



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201111390 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099124029

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 21 日

(51)Int. Cl. : C07F17/00 (2006.01)

C23C16/18 (2006.01)

C23C16/30 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/21 美國

61/227,123

(71)申請人：辛格瑪艾瑞契公司(美國) SIGMA-ALDRICH CO. (US)

美國

(72)發明人：海斯 彼得 尼可拉斯 HEYS, PETER NICHOLAS (GB)；歐迪德拉 雷傑西

ODEDRA, RAJESH (GB)；金斯利 安德瑞 KINGSLEY, ANDREW (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：45 項 圖式數：1 共 38 頁

(54)名稱

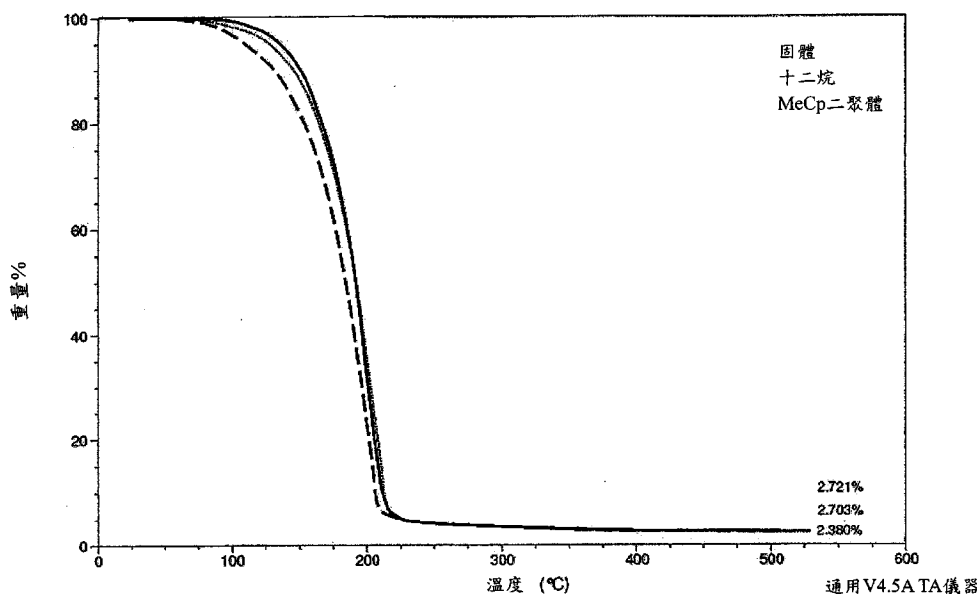
形成含鈦薄膜之組合物及其使用方法

COMPOSITIONS AND METHODS OF USE FOR FORMING TITANIUM-CONTAINING THIN FILMS

(57)摘要

本發明係關於一種形成含鈦薄膜之組合物及方法。該組合物包含選自由(甲基環戊二烯基)Ti(NMe₂)₃、(乙基環戊二烯基)Ti(NMe₂)₃、(異丙基環戊二烯基)Ti(NMe₂)₃、(甲基環戊二烯基)Ti(NEt₂)₃、(甲基環戊二烯基)Ti(NMeEt)₃、(乙基環戊二烯基)Ti(NMeEt)₃及(甲基環戊二烯基)Ti(OMe)₃組成之群之至少一種前驅體；及非該至少一種前驅體之至少一種液化共輔因子；其中該至少一種液化共輔因子係以足以與該至少一種前驅體共作用之量存在，及與該至少一種前驅體組合，形成液體組合物。

TIMCTA 對比





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201111390 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099124029

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 21 日

(51)Int. Cl. : C07F17/00 (2006.01)

C23C16/18 (2006.01)

C23C16/30 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/21 美國

61/227,123

(71)申請人：辛格瑪艾瑞契公司(美國) SIGMA-ALDRICH CO. (US)

美國

(72)發明人：海斯 彼得 尼可拉斯 HEYS, PETER NICHOLAS (GB)；歐迪德拉 雷傑西

ODEDRA, RAJESH (GB)；金斯利 安德瑞 KINGSLEY, ANDREW (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：45 項 圖式數：1 共 38 頁

(54)名稱

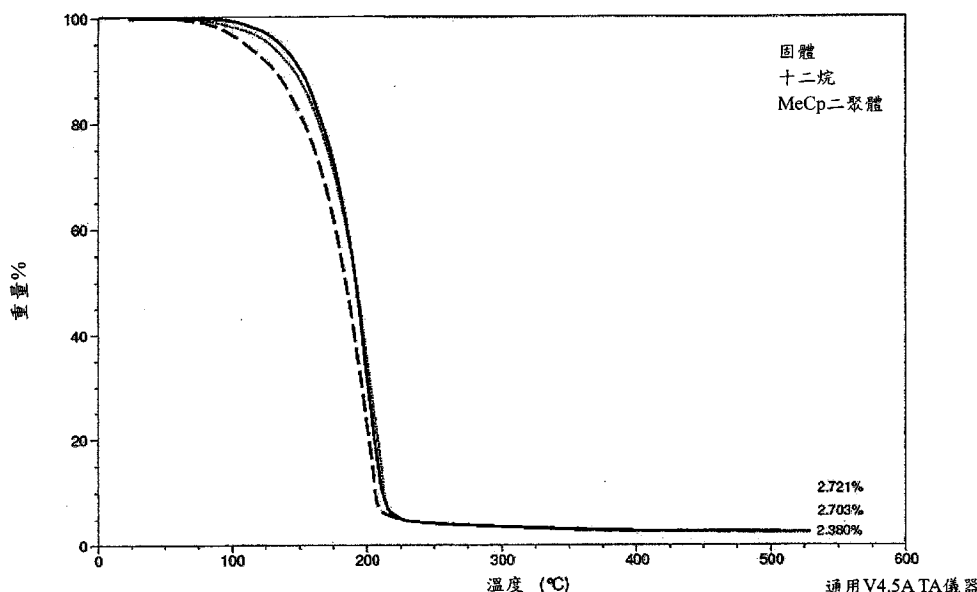
形成含鈦薄膜之組合物及其使用方法

COMPOSITIONS AND METHODS OF USE FOR FORMING TITANIUM-CONTAINING THIN FILMS

(57)摘要

本發明係關於一種形成含鈦薄膜之組合物及方法。該組合物包含選自由(甲基環戊二烯基)Ti(NMe₂)₃、(乙基環戊二烯基)Ti(NMe₂)₃、(異丙基環戊二烯基)Ti(NMe₂)₃、(甲基環戊二烯基)Ti(NEt₂)₃、(甲基環戊二烯基)Ti(NMeEt)₃、(乙基環戊二烯基)Ti(NMeEt)₃及(甲基環戊二烯基)Ti(OMe)₃組成之群之至少一種前驅體；及非該至少一種前驅體之至少一種液化共輔因子；其中該至少一種液化共輔因子係以足以與該至少一種前驅體共作用之量存在，及與該至少一種前驅體組合，形成液體組合物。

TIMCTA 對比



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含鈦組合物及其於薄膜沉積中之使用方法。

本專利案主張2009年7月21日申請之美國臨時申請案第61/227,123號之優先權。美國臨時申請案之揭示內容全文係以引用之方式併入。

【先前技術】

為用於半導體工業，使用各種有機金屬前驅體形成高 κ 介電金屬薄膜。使用各種沉積方法，如化學氣相沉積(CVD)或原子層沉積(ALD)，亦稱為原子層磊晶法，以形成此金屬膜。

CVD係一種將前驅體沉積於基板上以形成固體薄膜之化學方法。於典型CVD方法中，於低壓或周圍壓力反應腔內使前驅體跨越通過基板(晶圓)。前驅體會於基板表面上反應及/或分解，形成沉積材料薄膜。揮發性副產物係藉由流經該反應腔之氣流移除。沉積膜厚度難以控制，係因其取決於諸如溫度、氣壓、氣流體積及均勻度、化學耗盡效應及時間之諸多參數之協調。

ALD係一種於反應期間分離前驅體之化學方法。使第一前驅體跨越通過基板，於基板上形成單層。將任何過量未反應前驅體泵出反應腔。隨後使第二前驅體跨越通過基板並與第一前驅體反應，於基板表面上之首先形成之膜上形成第二單層膜。重複此循環以製造所需厚度之膜。ALD膜

生長為自限式且基於表面反應，形成可控制於奈米厚度等級之均勻沉積。

日本專利申請案第P2005-171291號揭示用於化學氣相沉積之基於鈦之前驅體。

歐洲公開案第0476671 A2揭示烯烴及用於製備烯烴之方法。

前驅體宜呈液態及於沉積方法中以單一材料形式發揮作用。一些前驅體之物理性質令其等於周圍溫度下呈固態及因此較不適於以可再現方式便捷處理及應用含鈦膜，如TiO₂及TiN薄膜之沉積。因此，液體組合物及液化此等固體前驅體之方法有利於薄膜沉積及當考慮大量製造及配送時，有利於製造、處理、儲存及轉移所得之液體前驅體組合物。

【發明內容】

於一實施例中，提供一種用於形成含鈦膜之組合物。該組合物包含選自由(甲基環戊二烯基)Ti(NMe₂)₃、(乙基環戊二烯基)Ti(NMe₂)₃、(異丙基環戊二烯基)Ti(NMe₂)₃、(甲基環戊二烯基)Ti(NEt₂)₃、(甲基環戊二烯基)Ti(NMeEt)₃、(乙基環戊二烯基)Ti(NMeEt)₃及(甲基環戊二烯基)Ti(OMe)₃組成之群之至少一種前驅體；及非該至少一種前驅體之至少一種含環戊二烯基液化共輔因子；其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係以足以與該至少一種前驅體共作用之量存在，及與該至少一種前驅體組合，形成液體組合物。

於另一實施例中，提供一種用於形成含鈦膜之組合物。該組合物包含 $\text{MeCpTi}(\text{NMe}_2)_3$ 及選自由 $(\text{MeCpH})_2$ 、 MeCpH 及其等組合組成之群之至少一種含環戊二烯基液化共輔因子，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係以約0.5%至約1%之量存在於組合物中以與 $\text{MeCpTi}(\text{NMe}_2)_3$ 共作用及與 $\text{MeCpTi}(\text{NMe}_2)_3$ 組合，形成液態。

於又一實施例中，提供一種液化用於氣相沉積方法之至少一種固體前驅體之方法。該至少一種固體前驅體係選自由(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 、(乙基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 、(異丙基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 、(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3$ 、(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMeEt})_3$ 、(乙基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMeEt})_3$ 及(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{OMe})_3$ 組成之群。該方法包含令該至少一種固體前驅體與非該至少一種前驅體之該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子接觸以形成液體組合物。

於另一實施例中，提供一種液化至少約99%純度固體(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 之方法。該方法包含將選自由 $(\text{MeCpH})_2$ 、 MeCpH 及其等組合組成之群之至少一種含環戊二烯基液化共輔因子添加至(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 以形成液體組合物，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係以基於液體組合物總重量之約0.5%至約1%之量添加。

於又一實施例中，提供一種液化至少約99%純固體(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 之方法。該方法包含以基於液體組

合物總重量之約0.5%至約5%之量添加具有7至20個碳原子之烴液化共輔因子以形成液體組合物。

於又一實施例中，提供一種液化至少約99%純固體(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 之方法。該方法包含以基於液體組合物總重量之約0.5%至約1%之量將甲苯添加至(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 中。

於又一實施例中，提供一種液化至少約99%純固體(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 之方法。該方法包含以基於液體組合物總重量之約1%至約5%之量將十二烷添加至(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 中以形成液體組合物。

於另一實施例中，提供一種藉由氣相沉積方法形成含鈦膜之方法。該方法包含使用液體前驅體組合物，其中該液體前驅體組合物包含(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 及選自由 $(MeCpH)_2$ 、 $MeCpH$ 及其等組合組成之群之至少一種含環戊二烯基液化共輔因子。

於又一實施例中，提供一種藉由氣相沉積方法形成含鈦膜之方法。該方法包含使用液體前驅體組合物，其中該液體前驅體組合物包含(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 及非(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 之烴液化共輔因子，其中該烴液化共輔因子係以基於液體前驅體組合物總重量之約0.5%至約5%之量存在於組合物中。

【實施方式】

於本發明之各態樣中，提供形成含鈦介電薄膜之組合物及方法。

於第一實施例中，提供一種用於形成含鈦膜之組合物，其包含選自由(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 、(乙基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 、(異丙基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 、(甲基環戊二烯基) $Ti(NEt_2)_3$ 、(甲基環戊二烯基) $Ti(NMeEt)_3$ 、(乙基環戊二烯基) $Ti(NMeEt)_3$ 及(甲基環戊二烯基) $Ti(OMe)_3$ 組成之群之至少一種前驅體；及至少一種液化共輔因子，其中該至少一種液化共輔因子係以足以與該至少一種前驅體共作用之量存在，及與該至少一種前驅體組合，形成液體組合物。

如本文所使用，術語「前驅體」係指可藉由諸如CVD或ALD之氣相沉積方法於基板上形成薄膜之有機金屬分子、錯合物及/或化合物。固體前驅體係指於本文所採用之高溫下之沉積處理遞送系統中可或不可維持固態，如晶態或半固態之於周圍溫度及氣壓下呈此態之前驅體。

術語「Cp」係指環戊二烯基(C_5H_5)配體，其鍵結至過渡金屬。如本文所使用，Cp配體中之5個所有碳原子均藉由 π 鍵以 η^5 配位鍵結至金屬中心。因此，本發明之前驅體係 π 錯合物。

於一實施例中，該至少一種前驅體係(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 。

於一些實施例中，組合物中僅存在一種前驅體。

於其他實施例中，組合物中存在兩或更多種前驅體。

許多可能之前驅體係固體且較不適用於薄膜沈積。因此，出乎意料地，發明者已發現存在於組合物中如本文所定義

之至少一種液化共輔因子與至少一種前驅體共同作用，以藉由液化該至少一種前驅體而形成液態。

當前驅體已製成超高純度時，其可為固態。因此，於一實施例中，待液化之該至少一種前驅體實質上係純淨的。「實質上純淨的」係指該至少一種前驅體為至少約99%純度，特定言之，至少約99.5%純度。即，該至少一種前驅體具有約1%或更少雜質。

如本文所使用，術語「液化共輔因子」係指可令特定固體前驅體，例如，高純度固體前驅體變成液體(即，液化固體前驅體)之少量化學添加劑。

以少量化學添加劑添加至固體前驅體之液化共輔因子之目的係提供一種執行實質上如用於ALD中之純固體前驅體之相同標準之含鈦環戊二烯基錯合物前驅體之液體源。

克服與固體前驅體有關之問題之許多早期嘗試需將大量溶劑添加至固體前驅體中。於此情況中，使用大量溶劑會獲得含有極少前驅體，例如，特定言之少於50%，少於30%，少於10%及更特定言之少於5%前驅體之最終液體組合物。於本發明中，此比例會被扭轉，以使例如，最終液體組合物中將存在約97%或更多之前驅體。已發現本發明之液化共輔因子適宜將特定固體前驅體轉化成在沉積方法中以實質上單一材料作用之液態。

於一些實施例中，液化共輔因子係不影響前驅體之期望可用存放期之化學添加劑。期望可用存放期一般為約2年至約5年。因此，於一實施例中，該至少一種共輔因子可

令該液體組合物維持液態達液體組合物自起始液化之實質上可用存放期。

於一些實施例中，液化共輔因子具有類似於所得液體組合物之揮發度及/或蒸氣壓。例如，液化共輔因子於約75°C之一般使用溫度下可具有較固體前驅體之揮發度及/或蒸氣壓低5%以內，特定言之，於75°C下低3%以內，及甚至更特定言之於75°C低2%以內。此甚為有利，以使當使用起泡技術時，不發生可能導致添加劑損失以致前驅體再固化之組成改變。因此，於另一實施例中，該至少一種共輔因子可基本上防止液體組合物中之前驅體於氣相沉積方法中使用載氣流期間再固化。「基本上防止」意指防止某一定量之前驅體固化，而此固化量會於氣相沉積方法中輸送期間實質阻塞所使用之管道。

此外，適宜液化共輔因子之大氣壓沸點相當於其蒸氣壓等於周圍大氣壓時之溫度且常稱為正常沸點。例如， $\text{MeCpTi}(\text{NMe}_2)_3$ 之沸點為約230°C。因此，於一些情況中，液化共輔因子宜具有介於約200°C至約260°C之間之沸點。例如，二異丙苯具有203°C之沸點，甲基環戊二烯二聚體 $[(\text{MeCpH})_2]$ 具有200°C之沸點及十四烷具有252°C之沸點，且其等均可用於本發明之實施中。

於一些實施例中，液化共輔因子係可液化固體前驅體之諸如烴材料之材料(稱為烴液化共輔因子)。烴液化共輔因子含有約7至約20個碳原子。例如可將諸如癸烷、十一烷、十四烷或十二烷之烴烴用作烴液化共輔因子。或可使

用諸如甲苯、二甲苯、四氫化萘、十氫萘、第三丁基苯及三甲苯之環烴系統。

於一些實施例中，液化共輔因子係化學上與前驅體不同之含環戊二烯基材料，如 $(\text{MeCpH})_2$ 、 MeCpH 、 $(\text{EtCpH})_2$ 、 EtCpH 或其等組合。如本文所使用，「Me」係指甲基及「Et」係指乙基。

可使用各種不同的共輔因子以形成液體組合物。

於一實施例中，液化共輔因子係 $(\text{MeCpH})_2$ 。

於另一實施例中，液化共輔因子係 MeCpH 。

於另一實施例中，液化共輔因子係甲苯。

於另一實施例中，液化共輔因子係十二烷。

於另一實施例中，液化共輔因子係 $(\text{MeCpH})_2$ 與 MeCpH 之組合。

於一具體實施例中，液化共輔因子係選自由 $(\text{MeCpH})_2$ 、 MeCpH 、 $(\text{EtCpH})_2$ 、 EtCpH 、甲苯、十二烷及其等任何組合組成之群。

於一些實施例中，組合物中僅存在一種液化共輔因子。

於其他實施例中，組合物中存在兩或更多種液化共輔因子。

該至少一種液化共輔因子應以一定量存在於組合物中以形成液體組合物。出乎意料地，已發現僅需少量液化共輔因子來液化前驅體。因此，於一實施例中，該至少一種液化共輔因子係以約0.05%至約5%之量存在於組合物中。於一具體實施例中，該至少一種液化共輔因子係以約0.1%至

約3%之量存在於組合物中。及於另一具體實施例中，該至少一種液化共輔因子係以約0.5%至約1%之量存在於組合物中。

於一實施例中，液化共輔因子係 $(\text{MeCpH})_2$ 、 MeCpH 、 $(\text{EtCpH})_2$ 、 EtCpH 、甲苯或其等任何組合，及該共輔因子係以約0.5%至約1%之量存在於組合物中。

於另一實施例中，液化共輔因子係十二烷及十二烷係以約1%至約10%，特定言之，約1%至約5%之量存在於組合物中。

於一具體實施例中，提供一種用於形成含鈦膜之組合物，其包含 $\text{MeCpTi}(\text{NMe}_2)_3$ 及選自由 $(\text{MeCpH})_2$ 、 MeCpH 、甲苯及其等任何組合組成之群之至少一種液化共輔因子，其中該液化共輔因子係以組合物之0.5%至約1%之量存在以與 $\text{MeCpTi}(\text{NMe}_2)_3$ 共作用並與 $\text{MeCpTi}(\text{NMe}_2)_3$ 組合形成液態。

於另一實施例中，提供一種液化選自由(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 、(乙基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 、(異丙基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 、(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3$ 、(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMeEt})_3$ 、(乙基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMeEt})_3$ 及(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{OMe})_3$ 組成之群之至少一種固體前驅體之方法。該方法包含令該至少一種固體前驅體與至少一種含環戊二烯基液化共輔因子接觸以形成液體組合物。

於一實施例中，該方法進一步包含(1)加熱該至少一種固體前驅體，隨後令其與共輔因子接觸，或(2)於令該至少

一種固體前驅體與共輔因子接觸期間及/或之後加熱該至少一種固體前驅體及共輔因子，或(3)兼此兩者。於一具體實施例中，採用選項2及其可包括將材料加熱至該至少一種固體前驅體或所存在之該至少一種共輔因子中之任一者之沸點之溫度。

於另一實施例中，該方法進一步包含於將該至少一種固體前驅體與液化共輔因子接觸後攪拌以保證充分混合以形成實質上均勻的液體組合物。

於一具體實施例中，該至少一種固體前驅體具有實質上如上定義之純度。

於另一實施例中，該至少一種液化共輔因子於約75°C下具有相對所得液體組合物之約5%內，特定言之約3%，及更特定言之約2%之蒸氣壓。

於另一實施例中，該至少一種液化共輔因子係選自由(MeCpH)₂、MeCpH、(EtCpH)₂、EtCpH及其等任何組合組成之群之含環戊二烯基液化共輔因子。

於另一實施例中，該至少一種液化共輔因子係以約0.05%至約5%，特定言之約0.1%至約3%及更特定言之約0.5%至約1%之量存在於組合物中。

因此，於一實施例中，該至少一種液化共輔因子係諸如(MeCpH)₂、MeCpH、(EtCpH)₂、EtCpH及其等任何組合之含環戊二烯基液化共輔因子；及該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係以約0.5%至約1%之量存在於組合物中。

於一具體實施例中，該方法係用於液化(甲基環戊二烯

基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 及該至少一種液化共輔因子係含環戊二烯基液化共輔因子， MeCpH 。

於另一實施例中，該方法係用於液化(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 及該至少一種液化共輔因子係含環戊二烯基液化共輔因子， $(\text{MeCpH})_2$ 。

於一具體實施例中，該方法進一步包含令該至少一種固體前驅體與甲苯接觸以形成液體組合物。例如，除含環戊二烯基液化共輔因子外另使用約2%至約5%甲苯以協助液化前驅體。

於另一實施例中，提供一種液化約99純度%固體(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 之方法。該方法包含將選自由 $(\text{MeCpH})_2$ 、 MeCpH 及其等組合之至少一種含環戊二烯基液化共輔因子添加至(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 中以形成液體組合物，其中以基於液體組合物總重量之約0.5%至約1%之量添加該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子。

於又一實施例中，提供一種液化約99純度%固體(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 之方法，該方法包含添加一定量之具有7至20個碳原子之烴液化共輔因子以形成液體組合物，其中該量係基於液體組合物總重量之約0.5%至約5%。

於又一實施例中，提供一種液化約99純度%固體(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 之方法，該方法包含將一定量之甲苯添加至(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 中以形成液體組合物，其中甲苯係以基於液體組合物總重量之約0.5%至約1%之量添加。

於又一實施例中，提供一種液化約99純度%固體(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 之方法，該方法包含將一定量之十二烷添加至(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 中以形成液體組合物，其中十二烷係以基於液體組合物總重量之約1%至約5%之量添加。

於本發明之另一實施例中，提供一種藉由氣相沉積方法形成含鈦膜之方法。該方法包含將液體前驅體組合物遞送至基板，其中該液體前驅體組合物包含選自由(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 、(乙基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 、(異丙基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 、(甲基環戊二烯基) $Ti(NEt_2)_3$ 、(甲基環戊二烯基) $Ti(NMeEt)_3$ 、(乙基環戊二烯基) $Ti(NMeEt)_3$ 及(甲基環戊二烯基) $Ti(OMe)_3$ 組成之群之前驅體；及選自由 $(MeCpH)_2$ 、 $MeCpH$ 、 $(EtCpH)_2$ 、 $EtCpH$ 及其等組合組成之群之至少一種含環戊二烯基液化共輔因子。

於一具體實施例中，形成含鈦膜之液體前驅體組合物進一步包含甲苯以液化前驅體。例如，亦可添加約2%至約5%甲苯以協助液化前驅體。

於另一具體實施例中，提供一種藉由氣相沉積方法形成含鈦膜之方法，該方法包含將液體前驅體組合物遞送至基板，其中該液體前驅體包含(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 及烴液化共輔因子，其中該烴液化共輔因子係以基於液體前驅體組合物總重量之約0.5%至約5%之量存在於組合物中。已於上文論述此等烴液化共輔因子之實例，如甲苯及十二烷。

如本文所使用，術語「高 κ 介電」係指當與二氧化矽(其具有約3.7之介電常數)比較時具有更高介電常數(κ)之材料，如含鈦膜。一般而言，於半導體製造製程中使用高 κ 介電膜以替代二氧化矽閘介電質。當介電膜係用作閘材料且具有至少比二氧化矽高之介電常數時，高 κ 介電膜可稱為具有「高 κ 閘特性」。

如本文所使用，術語「相對介電常數」係與介電常數(κ)同義。

如本文所使用，術語「氣相沉積方法」係用於指諸如CVD或ALD之任何類型之氣相沉積技術。於本發明之各實施例中，CVD可呈液體注入CVD之形式。於其他實施例中，ALD可為光輔助ALD或液體注入ALD。

本發明之氣相沉積方法，如ALD及CVD可用於在基板上利用本文所述之有機金屬前驅體中之至少一種者，特定言之，(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 形成各種含鈦薄膜，如金屬或金屬氧化物膜。該膜可獨立地藉由液體前驅體組合物或與共反應物(可稱為共前驅體)之組合形成。此等共反應物之實例包括，但非限於氫、氫電漿、氧、空氣、水、氮、肼、烷基肼、甲硼烷、矽烷、臭氧或其等任何組合。

於一實施例中，以與氧源脈衝交替之脈衝將液體前驅體組合物遞送至基板以形成金屬氧化物膜。此等氧源之實例包括，但非限於， H_2O 、 O_2 或臭氧。

可於本發明之方法中使用不同的基板。例如，可遞送液體前驅體組合物以沉積於諸如，但非限於，矽、氧化矽、

氮化矽、鈮、氮化鈮、或銅之基板上。

本發明之ALD及CVD方法涵蓋各類型的ALD及CVD方法，如，但非限於，習知方法、液體注入方法及光輔助方法。

於一實施例中，使用習知CVD方法以利用液體前驅體組合物形成含金屬薄膜。就習知CVD方法而言，參見，例如，Smith, Donald (1995). *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. McGraw-Hill。

於另一實施例中，使用液體注入CVD以利用液體前驅體組合物形成含金屬薄膜。

液體注入CVD生長條件之實例包括，但非限於：

(1)基板溫度：於Si(100)上為200至600°C

(2)蒸發器溫度：約200°C

(3)反應器氣壓：約5 mbar

(4)液體前驅體：固體前驅體與共輔因子

(5)注入速率：約30 cm³hr⁻¹

(6)氫氣流速：約200 cm³ min⁻¹

(7)氧流速：約100 cm³ min⁻¹

(8)進行時間：10分鐘

於另一實施例中，使用光輔助CVD以利用液體前驅體組合物形成含金屬薄膜。

於又一實施例中，使用習知ALD以利用液體前驅體組合物形成含金屬薄膜。就習知及/或脈衝注入ALD方法而言，參見，例如，George S. M.等人J. Phys. Chem. 1996.

100:13121-13131。

於另一實施例中，使用液體注入ALD以利用液體前驅體組合物形成含金屬薄膜，其中藉由直接液體注入將液體前驅體組合物與鼓泡器得到的蒸汽相反地遞送至反應室。就液體注入ALD方法而言，參見，例如，Potter R. J., 等人，**Chem. Vap. Deposition**. 2005. 11(3):159。

液體注入ALD生長條件之實例包括，但非限於：

- (1)基板溫度：於Si(100)上為160至300°C
- (2)蒸發器溫度：約175°C
- (3)反應器氣壓：約5 mbar
- (4)液體前驅體：固體前驅體與共輔因子
- (5)注入速率：約2.5 μl /脈衝(4脈衝/循環)
- (6)惰性氣體流速：約200 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
- (7)脈衝序列(sec.)(前驅體/清洗/ H_2O /清洗)：視反應室尺寸改變。
- (8)循環次數：視所需膜厚度改變。

於一實施例中，使用液體前驅體組合物以藉由液體注入ALD形成含鈦膜，其中該液體前驅體組合物係僅作為注入材料使用。此可用於獲得高生長速率及移除過量溶劑。

於另一實施例中，使用光輔助ALD以利用液體前驅體組合物形成含金屬薄膜。就光輔助ALD方法而言，參見，例如，美國專利案第4,581,249號。

於另一實施例中，可使用液體注入及光輔助ALD以利用本文所述之液體前驅體組合物形成含鈦膜。

於另一實施例中，可使用電漿輔助ALD以利用本文所述之液體前驅體組合物形成含鈦膜。

本發明之方法可用於利用液體前驅體組合物形成不同的含鈦膜。於一具體實施例中，藉由ALD形成鈦、氧化鈦或氮化鈦膜。

於另一實施例中，提供一種藉由氣相沉積方法形成「混合」金屬膜之方法，其係藉由遞送以沉積液體前驅體組合物及至少一種非鈦前驅體。例如，將該液體前驅體組合物及至少一種適宜非鈦前驅體，如鉛、鉛、鋯、鋁及/或銀前驅體遞送以沉積至基板以形成「混合」金屬膜。例如，於一具體實施例中，可將本發明之液體前驅體組合物與非鈦前驅體一起用於形成金屬鈦酸鹽膜，如鈦酸鋁、鈦酸銀或鈦酸鉛鋯(PZT)膜。

於一具體實施例中，可將該液體前驅體組合物用於摻雜金屬氧化物膜，如，但非限於，含鉛氧化物膜、含鋯氧化物膜、含鋁氧化物膜或其等任何組合。如本文所使用，當將液體前驅體組合物用於摻雜金屬氧化物膜時，鈦可於成膜晶格上取代或間雜。

於另一具體實施例中，可使用液體前驅體組合物以形成鐵電性鈦酸鉛鋯(PZT)膜。

藉由本發明之方法形成之薄膜可具有10至250，較佳至少25至40及更佳至少40至100之介電常數。此外，可將超高介電常數視為高於100之值。熟習本技術者應理解所得膜之介電常數係基於大量因素，如用於沉積之金屬、所形

成膜之厚度、生長及後續加工期間所採用之參數及基板。

於一具體實施例中，可使用液體前驅體組合物以形成具有100以上之超高介電常數(高- κ)之膜。

於具體實施例中，本發明之方法可用於諸如矽晶片之基板上之諸如用於記憶及邏輯應用之動態隨機儲存記憶(DRAM)及互補金屬氧化物半導體(CMOS)之設備。

實例

以下實例僅作說明之用，且在任一方面皆不限制本發明。所有操作均係利用手套箱及Schlenk線技術於惰性氬圍下實施。利用Schlenk技術於惰性氬圍下處理空氣-及水分-敏感性物質。將氮氣用作惰性氣體。所有Schlenk玻璃套均經由酸洗並以丙酮漂洗，隨後於80°C烘箱中乾燥過夜。

所有化學物質均獲自Sigma-Aldrich®且無需純化使用。MeCpH於80°C蒸餾溫度下裂解為其單體。所有溶劑瓶在使用前提前經氮氣清洗。

利用Bruker 250 MHz機器實施NMR分析。

實例 1

1. 粗液體產物製備

於手套箱中，將Ti(NMe₂)₄(896 g, 4.0莫耳)量入Schlenk中。隨後經由導管將其轉移至5 Lt圓底燒瓶中。隨後經由導管將無水甲苯(2 Lt)轉移至同一燒瓶中。於室溫下，於約2小時內添加裂解之MeCpH(160 g, 2.0莫耳)。隨後以自約60°C高至約100°C緩慢地加熱反應至回流之並隨後回流

過夜。冷卻燒瓶($<40^{\circ}\text{C}$)。於約2小時內添加第二批裂解之 MeCpH(160 g, 2.0 莫耳), 再次以自 60°C 高至 100°C 緩慢地加熱反應至回流並隨後回流過夜。於 40°C 真空(約 1 Torr) 下經由捕集-捕集移除溶劑。

不同運作之 NMR 積分顯示峰值為預期之 $5.8\text{ ppm}(\text{m}, 2\text{H}, \text{C}_5\text{H}_4)$, $5.68\text{ ppm}(\text{m}, 2\text{H}, \text{C}_5\text{H}_4)$, $3.05\text{ ppm}(\text{s}, 18\text{H}, \text{N}(\text{CH}_3)_2)$ 及 $2.0\text{ ppm}(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4)$, 然而觀察到積分值之微小變化。

製備物編號	Me-Cp	NMe ₂	備註
LKR130	1	3.38	所製備之液體產物, 未經蒸餾
LKR125	1	3.57	所製備之液體產物, 未經蒸餾

2. 產物純化及後續液化(1)

如以上詳述獲得之所得液體產物係利用於 90 至 115°C 下之高真空蒸餾(約 0.5 torr) 純化, 獲得 95% 產率, 分為 3 餾分, 深紅色液體(428 g), 深紅色液體(472 g) 及深紅色蠟質樹脂 171 g($\text{mp } 75$ 至 80°C)。由於餾分之不同的物理狀態及對獲得均勻液體產物之需求, 故利用 Schlenk 技術再合併所有餾分以形成深紅色固體/液體漿液。一起加熱至 80°C , 隨後於約 15 分鐘內添加新鮮裂解之 MeCpH(5 g, 0.06 莫耳, 0.5%) 並於高溫下將所得混合物維持一小時。靜止及冷卻後, 餾分維持液態。

製備物編號	Me-Cp	NMe ₂	備註
LKR118	1	3.69	合併餾分外添加一些MeCpH(0.5%)以形成液體產物

3. 產物純化及後續液化 (2)

如上文般製造及純化MeCpTi(NMe₂)₃，總共獲得950 g三個餾分(兩個固體及一個液體)。由於固體產物過多及對獲得均勻液體產物之需求，利用Schlenk技術再合併所有餾分以形成深紅色固體/液體漿液。一起加熱至80°C，隨後於約15分鐘內添加新鮮裂解之MeCpH(28 g，0.3莫耳，3%)，並將所得之混合物於高溫下維持一小時。靜置及冷卻後，餾分維持液態。

製備物編號	Me-Cp	NMe ₂	備註
SH36	1	3.00	合併餾分外添加一些MeCpH(3%)以形成液體產物

實例 2-對MeCpTi(NMe₂)₃添加(MeCpH)₂二聚體

對經由LKR125提供之粗液體材料實施渦輪真空蒸餾，並分離固體餾分。自此，實施加料實驗以考量需求多少百分比之未裂解(MeCpH)₂來促進樣品液化。於手套箱中，將MeCpTi(NMe₂)₃(1 g，3.86×10⁻³ mol)裝入dopak瓶。藉由簡單添加添加1%(0.01 g，6.23×10⁻⁵ mol)、2%(0.02 g，1.24×10⁻⁴ mol)、3%(0.03 g，1.87×10⁻⁴ mol)、4%(0.04 g，2.50×10⁻⁴ mol)及5%(0.05 g，3.12×10⁻⁴ mol)(MeCpH)₂二聚

體並手動振盪以保證良好混合。將樣品靜置過夜及記錄¹H NMR。

製備物編號	NMe ₂	Me-Cp	備註
SLH 44	1	0.285	渦輪真空分離之固體餾分
SLH 44	1	0.290	具有1%(MeCpH) ₂ 二聚體之固體餾分。變為液體。
SLH 44	1	0.300	具有2%(MeCpH) ₂ 二聚體之固體餾分。變為液體。
SLH 44	1	0.315	具有3%(MeCpH) ₂ 二聚體之固體餾分。變為液體。
SLH 44	1	0.310	具有4%(MeCpH) ₂ 二聚體之固體餾分。變為液體。
SLH 44	1	0.315	具有5%(MeCpH) ₂ 二聚體之固體餾分。變為液體。

總結為添加少量 (MeCpH)₂ 二聚體可完全液化固體 MeCpTi(NMe₂)₃ 產物。少至 1% 可獲得此目的。

實例 3-對 MeCpTi(NMe₂)₃ 添加 MeCpH 單體

對經由 LKR125 提供之粗液體材料實施渦輪真空蒸餾，並分離固體餾分。自此，實施加料實驗以考量需求多少百分比之裂解 MeCpH 單體來促進樣品液化。於手套箱中，將 MeCpTi(NMe₂)₃ (1 g, 3.86 × 10⁻³ mol) 裝入 dopak 瓶中。藉由簡單添加 1% (0.01 g, 1.24 × 10⁻⁴ mol)、2% (0.02 g,

2.46×10^{-4} mol)、3%(0.03 g, 3.70×10^{-4} mol)、4%(0.04 g, 4.93×10^{-4} mol)及5%(0.05 g, 6.17×10^{-4} mol)MeCpH單體並手動振盪以保證良好混合。將樣品靜置過夜及記錄 ^1H NMR。

製備物編號	NMe ₂	Me-Cp	備註
SLH 44	7.04	0.285	渦輪真空分離之固體餾分
SLH 44	7.45	0.305	具有1%MeCpH單體之固體餾分。變為半固體。
SLH 44	6.87	0.325	具有2%MeCpH單體之固體餾分。變為半固體。
SLH 44	6.25	0.360	具有3%MeCpH單體之固體餾分。變為液體。
SLH 44	6.43	0.345	具有4%MeCpH單體之固體餾分。變為液體。
SLH 44	6.29	0.355	具有5%MeCpH單體之固體餾分。變為液體。

總結為添加少量MeCpH單體可完全液化固體MeCpTi(NMe₂)₃產物。少至1%可獲得此目的，此量稍多於(MeCpH)₂二聚體實施此功能所需之量。

實例4-對MeCpTi(NMe₂)₃添加甲苯

對經由LKR125提供之粗液體材料實施渦輪真空蒸餾，並分離固體餾分。自此，實施加料實驗以考量需求多少百

分比之甲苯來促進樣品液化。於手套箱中，將 MeCpTi(NMe₂)₃ (1 g, 3.86×10⁻³ mol) 裝入 dopak 瓶中。藉由簡單添加加以 1% (0.01 g, 1.09×10⁻⁴ mol)、2% (0.02 g, 2.17×10⁻⁴ mol)、3% (0.03 g, 3.26×10⁻⁴ mol)、4% (0.04 g, 4.35×10⁻⁴ mol) 及 5% (0.05 g, 5.43×10⁻⁴ mol) 甲苯並手動振盪以保證良好混合。將樣品靜置過夜及記錄 ¹H NMR。

製備物編號	NMe ₂	Me-Cp	備註
SLH 44	7.04	0.290	藉由渦輪真空分離之固體餾分
SLH 44	6.80	0.320	具有1%甲苯之固體餾分。液體
SLH 44	6.54	0.335	具有2%甲苯之固體餾分。液體
SLH 44	6.65	0.320	具有3%甲苯之固體餾分。液體
SLH 44	7.16	0.305	具有4%甲苯之固體餾分。液體
SLH 44	7.08	0.315	具有5%甲苯之固體餾分。液體

總結為添加少量甲苯可完全液化固體 MeCpTi(NMe₂)₃ 產物。少至 1% 可獲得此目的，該量與 (MeCpH)₂ 二聚體一致。

實例 5-對 MeCpTi(NMe₂)₃ 添加十二烷

於手套箱中，將 11 g 固體 MeCpTi(NMe₂)₃ 置於標記十二烷之小 schlenk 中。將 10 g MeCpTi(NMe₂)₃ 添加至標記 MeCp 之另一 schlenk 中。將兩容器轉移至通風櫥。利用油浴將兩

shlenk加熱至80°C以熔融固體。將少量十二烷添加至一schlenk及將少量MeCp二聚體添加至另一者。使兩樣品攪拌2分鐘，然後自油浴移開及冷卻至25°C。於28至32°C下兩樣品均變為固體。重複以上步驟直至添加足量配體以使MeCpTi(NMe₂)₃於室溫下為液體。參見下表。

所添加之十二烷 (g)	所添加之MeCp (g)
0.163	0.22
0.156	0.231
0.197	0.12
總共 0.516	總共0.571
4.69%	5.70%

當以大於4.7重量%存在時，十二烷令固體MeCpTi(NMe₂)₃於室溫下變為液體。此量比MeCp所需之量低1%。十二烷可於室溫下將MeCpTi(NMe₂)₃轉化為液體，雜質含量比先前所使用之MeCp二聚體低。NMR顯示其不直接影響化合物之排列。

所有樣品於TGA中之殘餘係低於3%。參見圖1。MeCp衍生物之分解係於約65°C時開始。此溫度比固體十二烷衍生物之約82°C開始分解溫度低約16.25°C。MeCp係於比固體樣品低約10°C下分解，高達210°C後TGA曲線呈平穩狀態並獲得2.7%殘餘。十二烷樣品係與固體同時偏移，然而其趨於以較快速率開始分解，高達175°C時以與固體相同之速率分解並獲得2.7%之相同殘餘。所有樣品均於相同溫

度， $\sim 225^{\circ}\text{C}$ 下開始呈平穩狀態。TGA分析顯示將MeCp添加至固體前驅體中會導致化合物較純固體低 10°C 下失穩。此亦反映較低殘餘，說明於分析期間更易損失揮發性MeCp。具有十二烷添加物之 $\text{MeCpTi}(\text{NMe}_2)_3$ 之穩定性幾乎與純固體相同，其係由兩樣品中之相同殘餘說明。

實例6-使用 $(\text{MeCp})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3+(\text{MeCpH})$ 液體組合物之ALD

於非標準ALD反應器中沉積氧化鈦薄膜。將如實例1中製備之含 $(\text{MeCp})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 及MeCpH之液體組合物，及臭氧用作前驅體。將氧化鈦膜沉積於矽晶圓基板上。於沉積之前，藉由切割該晶圓(1英寸 \times 1/2英寸)，及以1% HF拋光製備晶圓基板。

生長溫度為 200 至 350°C 。生長氣壓為 0.5 至 1.5 torr。以 30 sccm乾氮氣持續清潔反應器。反應器中所有由電腦控制之閥門係來自Cajon之空氣操作之ALD VCR閥門。

鼓入過量臭氧。將鈦保存於不鏽鋼安瓶中。ALD閥門直接連接安瓶。此ALD閥門之輸出口係以Tee接至另一個用於氮氣注入之ALD閥門。將Tee出口支腳連接至 500 cm³不鏽鋼儲集器。將該儲集器之出口連接至第三個ALD閥門，稱為注入閥門，其出口直接通向反應器。利用氮氣注入於鈦注入閥門後建立起總氣壓，以使該氣壓較反應器生長氣壓高。利用 30 微米針孔VCR封墊密封注入氮氣。將所有閥門及安瓶置於爐狀密封件中，以將安瓶、閥門及管道均勻受熱至 50°C 至 250°C 。

於ALD生長操作期間，閥門係以以下方式依序操作。導

入鈦前驅體至活化矽表面。隨後氮氣清洗，其包括抽真空以移除未附著於表面之多餘反應物分子。隨後將臭氧以共反應物導入，接著以氮氣再次清洗。隨後再次注入臭氧以開始ALD循環。

總循環次數為100至400次，一般而言為300次。結果顯示沉積速率與鈦劑量無關，鈦劑量係隨其蒸氣壓變化，而此蒸氣壓又經由其蒸發溫度改變。此證明膜生長係以自限式方式進行，正如ALD之特性。

本文引用之所有專利案及公開案之全文係以引用之方式併入本文。

詞語「包含」係以包含性而非排他性詮釋。

【圖式簡單說明】

圖1係顯示重量%對溫度/時間之熱解重量分析(TGA)數據之圖示。TGA重疊對比使用(1)固體 $\text{MeCpTi}(\text{NMe}_2)_3$ 、(2) $\text{MeCpTi}(\text{NMe}_2)_3 + \text{MeCp}$ 二聚液體組合物、(3) $\text{MeCpTi}(\text{NMe}_2)_3 +$ 十二烷液體組合物之TGA數據。

發明專利說明書

99年11月19日	修正 補充
-----------	----------

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99124029

CIP 17/00 (2006.01)

※申請日：99.7.21

※IPC 分類：

(27C 16/18)

一、發明名稱：(中文/英文)

形成含鈦薄膜之組合物及其使用方法

(27C 16/30) (2006.01)

COMPOSITIONS AND METHODS OF USE FOR FORMING
TITANIUM-CONTAINING THIN FILMS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種形成含鈦薄膜之組合物及方法。該組合物包含選自由(甲基環戊二烯基)Ti(NMe₂)₃、(乙基環戊二烯基)Ti(NMe₂)₃、(異丙基環戊二烯基)Ti(NMe₂)₃、(甲基環戊二烯基)Ti(NEt₂)₃、(甲基環戊二烯基)Ti(NMeEt)₃、(乙基環戊二烯基)Ti(NMeEt)₃及(甲基環戊二烯基)Ti(OMe)₃組成之群之至少一種前驅體；及非該至少一種前驅體之至少一種液化共輔因子；其中該至少一種液化共輔因子係以足以與該至少一種前驅體共作用之量存在，及與該至少一種前驅體組合，形成液體組合物。

三、英文發明摘要：

Compositions and methods for forming titanium-containing thin films are provided. The compositions comprise at least one precursor selected from the group consisting of (methylcyclopentadienyl)Ti(NMe₂)₃, (ethylcyclopentadienyl)Ti(NMe₂)₃, (isopropylcyclopentadienyl)Ti(NMe₂)₃, (methylcyclopentadienyl)Ti(NEt₂)₃, (methylcyclopentadienyl)Ti(NMeEt)₃, (ethylcyclopentadienyl)Ti(NMeEt)₃ and (methylcyclopentadienyl)Ti(OMe)₃; and at least one liquification co-factor other than the at least one precursor; wherein the at least one liquification co-factor is present in amount sufficient to co-act with the at least one precursor, and in combination with the at least one precursor, forms a liquid composition.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於形成含鈦膜之組合物，其包含選自由(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 、(乙基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 、(異丙基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 、(甲基環戊二烯基) $Ti(NEt_2)_3$ 、(甲基環戊二烯基) $Ti(NMeEt)_3$ 、(乙基環戊二烯基) $Ti(NMeEt)_3$ 及(甲基環戊二烯基) $Ti(OMe)_3$ 組成之群之至少一種前驅體；及非該至少一種前驅體之至少一種含環戊二烯基液化共輔因子；其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係以足以與該至少一種前驅體共作用之量存在，及與該至少一種前驅體組合，形成液體組合物。
2. 如請求項1之組合物，其中該至少一種前驅體係(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 。
3. 如請求項1之組合物，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子於75°C下具有較所得之液體組合物低約5%以內的蒸氣壓。
4. 如請求項1之組合物，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子於75°C下具有較所得之液體組合物低約2%以下之蒸氣壓。
5. 如請求項1之組合物，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係選自由 $(MeCpH)_2$ 、 $MeCpH$ 、 $(EtCpH)_2$ 、 $EtCpH$ 及其等組合組成之群。
6. 如請求項1之組合物，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係以約0.05%至約5%之量存在於該組合物

中。

7. 如請求項1之組合物，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係以約0.1%至約3%之量存在於該組合物中。
8. 如請求項1之組合物，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係以約0.5%至約1%之量存在於該組合物中。
9. 如請求項1之組合物，其進一步包含甲苯。
10. 一種用於形成含鈦膜之組合物，其包含 $\text{MeCpTi}(\text{NMe}_2)_3$ 及選自由 $(\text{MeCpH})_2$ 、 MeCpH 及其等組合組成之群之至少一種含環戊二烯基液化共輔因子，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係以約0.5%至約1%之量存在於該組合物中，以與 $\text{MeCpTi}(\text{NMe}_2)_3$ 共作用及與 $\text{MeCpTi}(\text{NMe}_2)_3$ 組合形成液態。
11. 一種液化用於氣相沉積方法中之至少一種固體前驅體之方法，該至少一種固體前驅體係選自由(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 、(乙基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 、(異丙基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 、(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3$ 、(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMeEt})_3$ 、(乙基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMeEt})_3$ 及(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{OMe})_3$ 組成之群，該方法包含：

令該至少一種固體前驅體與非該至少一種前驅體之至少一種含環戊二烯基液化共輔因子接觸以形成液體組合物。
12. 如請求項11之方法，其中該至少一種固體前驅體具有至少約99.5%純度。

13. 如請求項11之方法，其中該至少一種固體前驅體具有至少約99.99%純度。
14. 如請求項11之方法，其進一步包含攪拌該至少一種固體前驅體及該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子以形成液體組合物。
15. 如請求項11之方法，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子於75°C下具有所得之液體組合物之約5%內之蒸氣壓。
16. 如請求項11之方法，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子於75°C下具有所得之液體組合物之約2%內之蒸氣壓。
17. 如請求項11之方法，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係選自由 $(\text{MeCpH})_2$ 、 MeCpH 、 $(\text{EtCpH})_2$ 、 EtCpH 及其等組合組成之群。
18. 如請求項11之方法，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係以約0.05%至約5%之量存在於該組合物中。
19. 如請求項11之方法，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係以約0.1%至約3%之量存在於該組合物中。
20. 如請求項11之方法，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係以約0.5%至約1%之量存在於該組合物中。
21. 如請求項11之方法，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係選自由 $(\text{MeCpH})_2$ 、 MeCpH 及其等組合組成之群；及該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係以約0.5%至約1%之量存在於該組合物中。

22. 如請求項11之方法，其中該至少一種固體前驅體係(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 。
23. 如請求項11之方法，其中該至少一種固體前驅體係(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ ，及該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係 MeCpH 。
24. 如請求項11之方法，其中該至少一種固體前驅體係(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ ，及該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係 $(\text{MeCpH})_2$ 。
25. 如請求項11之方法，其進一步包含令該至少一種固體前驅體與甲苯接觸以形成液體組合物。
26. 如請求項11之方法，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子使該液體組合物保持液態達液體組合物自起始液化開始之實質上可用存放期。
27. 如請求項11之方法，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子實質上防止該液體組合物中之該前驅體於氣相沉積方法中使用載氣流期間再固化。
28. 一種液化至少約99%純度固體(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 之方法，該方法包含將選自由 $(\text{MeCpH})_2$ 、 MeCpH 及其等組合組成之群之至少一種含環戊二烯基液化共輔因子添加至(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 以形成液體組合物，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子之存在量基於該液體組合物總重量係約0.5%至約1%。
29. 一種液化至少一種約99%純度固體(甲基環戊二烯基) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$ 之方法，該方法包含添加一定量之具有7至

20個碳原子之烴液化共輔因子以形成液體組合物，其中該烴液化共輔因子之存在量基於該液體組合物總重量係約0.5%至約5%。

30. 一種液化至少約99%純度固體(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 之方法，該方法包含將一定量之甲苯添加至(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 中以形成液體組合物，其中該甲苯之存在量基於該液體組合物總重量係約0.5%至約1%。
31. 一種液化至少約99%純度固體(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 之方法，該方法包含將一定量之十二烷添加至(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 中以形成液體組合物，其中該十二烷之存在量基於該液體組合物總重量係約1%至約5%。
32. 一種藉由氣相沉積方法形成含鈦膜之方法，該方法包含使用液體前驅體組合物，其中該液體前驅體組合物包含(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 及選自由 $(MeCpH)_2$ 、 $MeCpH$ 及其等組合組成之群之至少一種含環戊二烯基液化共輔因子。
33. 如請求項32之方法，其中該至少一種含環戊二烯基液化共輔因子係以約0.5%至約1.0%之量存在於該液體前驅體組合物中。
34. 如請求項32之方法，其中該氣相沉積方法係化學氣相沉積。
35. 如請求項34之方法，其中該化學氣相沉積係液體注入化

學氣相沉積。

36. 如請求項32之方法，其中該氣相沉積方法係原子層沉積。
37. 如請求項36之方法，其中該原子層沉積係液體注入原子層沉積。
38. 如請求項32之方法，其中將該液體前驅體組合物以與氧源脈衝交替之脈衝遞送至基板。
39. 如請求項38之方法，其中該氧源係選自 H_2O 、 O_2 或臭氧。
40. 如請求項32之方法，其進一步包含將除該液體前驅體組合物外之選自由氫、氫電漿、氧、空氣、水、氨、胼、烷基胼、硼烷、矽烷、臭氧及其等組合組成之群之至少一種共反應物遞送至基板。
41. 如請求項32之方法，其進一步包含將至少一種非鈦前驅體遞送至基板以形成混合金屬氧化物膜。
42. 如請求項32之方法，其中所形成之該混合金屬膜係選自由鈦酸鋇、鈦酸鋇、鈦酸鈣、鈦酸鋅及鈦酸鉛鋅組成之群。
43. 如請求項32之方法，其中該含鈦膜係用於記憶及/或邏輯應用之介電膜。
44. 如請求項32之方法，其中該液體前驅體組合物進一步包含甲苯。
45. 一種藉由氣相沉積方法形成含鈦膜之方法，該方法包含使用液體前驅體組合物，其中該液體前驅體組合物包含

(甲基環戊二烯基) $Ti(NMe_2)_3$ 及烴液化共輔因子，其中該烴液化共輔因子係以基於該液體前驅體組合物總重量之約0.5%至約5%之量存在於該組合物中。

八、圖式：

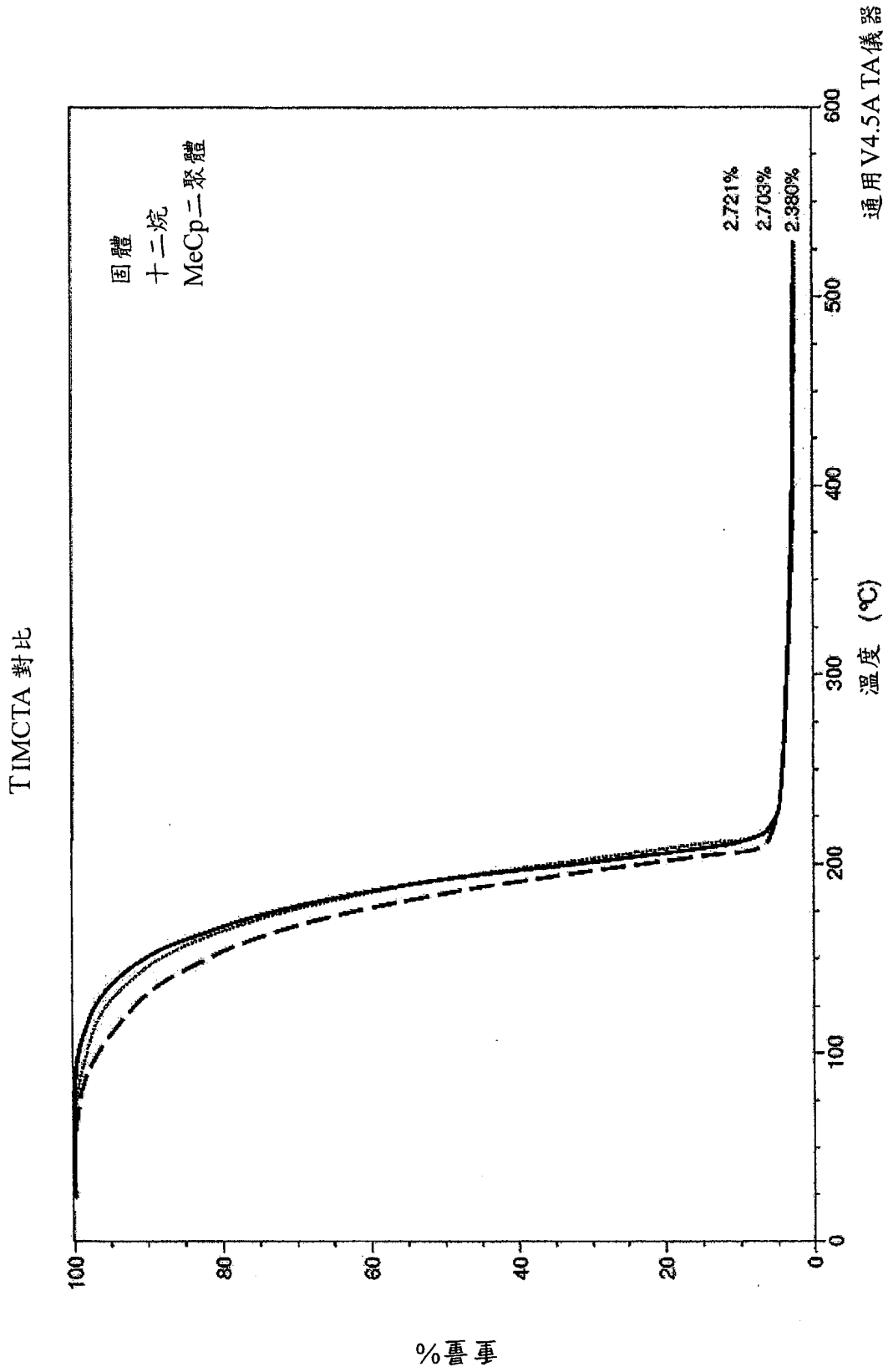


圖 1

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)