



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I481739 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：098113682

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 24 日

(51)Int. Cl. : C23C16/44 (2006.01)

C23C16/30 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/25 美國

61/048,077

2008/11/06 美國

61/112,128

2008/11/25 美國

61/117,896

(71)申請人：A S M國際股份有限公司 (荷蘭) ASM INTERNATIONAL N.V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：波爾 維爾傑米 PORE, VILJAMI (FI)；哈塔帕 泰瑪 (FI)；里塔拉 邁可 RITALA, MIKKO (FI)；雷斯可拉 馬庫 (FI)

(74)代理人：詹銘文；蕭錫清

(56)參考文獻：

CN 101075632A

CN 101106177A

US 2007/0054475A1

Byung Joon Choi, etc., "Combined Atomic Layer and Chemical Vapor Deposition, and Selective Growth of Ge₂Sb₂Te₅ Films on TiN/W Contact Plug," Chemistry of Materials, Vol.19(18), pp. 4387~4389, 2007/08/14

審查人員：周志浩

申請專利範圍項數：54 項 圖式數：29 共 91 頁

(54)名稱

碲與硒薄膜之原子層沈積用的前驅物的合成與用途

SYNTHESIS AND USE OF PRECURSORS FOR ALD OF TELLURIUM AND SELENIUM THIN FILMS

(57)摘要

本發明提供用於形成含有 Te 之薄膜的原子層沈積(ALD)方法，所述含有 Te 之薄膜諸如為 Sb-Te、Ge-Te、Ge-Sb-Te、Bi-Te 及 Zn-Te 薄膜。亦提供用於形成含有 Se 之薄膜的 ALD 方法，諸如亦提供 Sb-Se、Ge-Se、Ge-Sb-Se、Bi-Se 及 Zn-Se 薄膜。較佳使用式(Te,Se)(SiR¹R²R³)₂ 之 Te 及 Se 前驅物，其中 R¹、R² 及 R³ 為烷基。亦提供用於合成此等 Te 及 Se 前驅物的方法。亦提供用於將所述 Te 及 Se 薄膜用於相變記憶體裝置中的方法。

Atomic layer deposition (ALD) processes for forming Te-containing thin films, such as Sb-Te, Ge-Te, Ge-Sb-Te, Bi-Te, and Zn-Te thin films are provided. ALD processes are also provided for forming Se-containing thin films, such as Sb-Se, Ge-Se, Ge-Sb-Se, Bi-Se, and Zn-Se thin films are also provided. Te and Se precursors of the formula (Te,Se)(SiR¹R²R³)₂ are preferably used, wherein R¹, R², and R³ are alkyl groups. Methods are also provided for synthesizing these Te and Se precursors. Methods are also provided for using the Te and Se thin films in phase change memory devices.

20 . . . 方法

21、23、25、27、

29 . . . 步驟標號

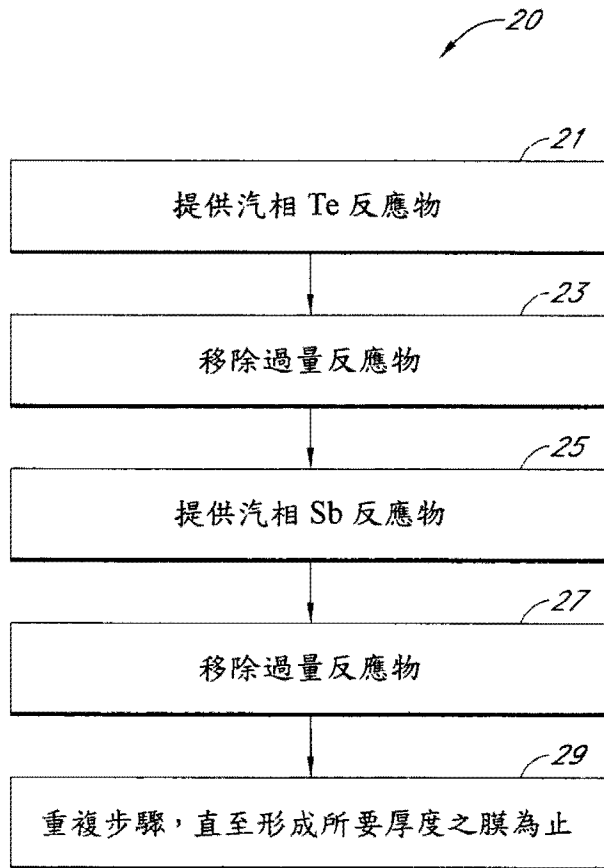
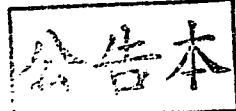


圖 2



31315pif2

為第 98113682 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:101 年 4 月 23 日

101 年 4 月 23 日

(不含圖式及
申請專利範圍)修正本
補充

發明專利說明書

(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：98113682

C73C 16/44 (2006.01)

※ 申請日期：98.4.24

※IPC 分類：C73C 16/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

碲與硒薄膜之原子層沈積用的前驅物的合成與用途

SYNTHESIS AND USE OF PRECURSORS FOR ALD
OF TELLURIUM AND SELENIUM THIN FILMS

二、中文發明摘要：

本發明提供用於形成含有 Te 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，所述含有 Te 之薄膜諸如為 Sb-Te、Ge-Te、Ge-Sb-Te、Bi-Te 及 Zn-Te 薄膜。亦提供用於形成含有 Se 之薄膜的 ALD 方法，諸如亦提供 Sb-Se、Ge-Se、Ge-Sb-Se、Bi-Se 及 Zn-Se 薄膜。較佳使用式 $(\text{Te,Se})(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ 之 Te 及 Se 前驅物，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 為烷基。亦提供用於合成此等 Te 及 Se 前驅物的方法。亦提供用於將所述 Te 及 Se 薄膜用於相變記憶體裝置中的方法。

三、英文發明摘要：

Atomic layer deposition (ALD) processes for forming Te-containing thin films, such as Sb-Te, Ge-Te, Ge-Sb-Te, Bi-Te, and Zn-Te thin films are provided. ALD processes

are also provided for forming Se-containing thin films, such as Sb-Se, Ge-Se, Ge-Sb-Se, Bi-Se, and Zn-Se thin films are also provided. Te and Se precursors of the formula $(\text{Te,Se})(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ are preferably used, wherein R^1 , R^2 , and R^3 are alkyl groups. Methods are also provided for synthesizing these Te and Se precursors. Methods are also provided for using the Te and Se thin films in phase change memory devices.

四、指定代表圖：

(一) 本案之指定代表圖：圖 2

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

20：方法

21、23、25、27、29：步驟標號

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。

六、發明說明：

【合作研發協定之各方】

本文所主張之本發明根據或代表且/或結合 Helsinki 大學與 ASM Microchemistry 之間於 2003 年 11 月 14 日簽署之合作研發協定而撰寫。所述協定在所主張之本發明撰寫之日及之前生效，且所主張之本發明因在所述協定之範疇內所進行之活動而撰寫。

【發明所屬之技術領域】

本申請案大體上是有關於用於藉由原子層沈積來形成包括碲 (Te) 或硒 (Se) 之薄膜的方法及化合物。此些膜可在 (例如) 相變記憶體 (phase change memory, PCM) 裝置中及光學儲存媒體中得到應用。

【先前技術】

包括 Te 和 Se 之薄膜用於許多不同應用中，包含 (例如) 非揮發性相變記憶體 (PCM)、太陽能電池及光學儲存材料。PCM 電池之操作是基於活性材料之非晶狀態與結晶狀態之間的電阻率差異的。可藉由許多不同相變合金來獲得大於三個數量級的電阻率差異。通常藉由用合適的電流脈衝 (其取決於脈衝之強度使所述材料保留於結晶或非晶狀態) 來局部加熱材料，來實現 PCM 電池中的切換。

已報告多種不同的 PCM 電池結構，其中的許多使用溝渠或微孔狀結構。在製備 PCM 材料之過程中通常使用濺鍍，但要求更高的電池結構將需要較佳的保形性及對沈積方法的更多控制。濺鍍能夠形成簡單的微孔及溝渠結

構，然而，未來的 PCM 應用將需要更複雜的 3-D 電池結構，其無法使用濺鍍技術來形成。將需要具有較大精度及控制之方法（諸如原子層沈積（atomic layer deposition，ALD））來製造此等複雜結構。使用原子層沈積方法提供較大的精度及對沈積的控制，包含所沈積膜的較佳保形性及對組成之較佳控制。

用於沈積含有 Te 及 Se 之薄膜的原子層沈積方法已部分地由於缺乏適當的前驅物而受限。

因此，需要用於藉由 ALD 來可控制地且可靠地形成含有碲和硒的相變材料薄膜的方法。

【發明內容】

本文所揭露之方法提供可靠的原子層沈積（ALD）方法，其用於形成包括碲之薄膜，且用於製造可在此些方法中使用的前驅物。

根據本發明之一態樣，提供用於形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積方法。在一些實施例中，所述方法包含多個沈積循環。在一些實施例中，每一沈積循環包括：將第一汽相反應物(first vapor phase reactant)脈衝提供至反應腔室中，以在基板上形成不多於約單一分子層之所述第一反應物；自反應腔室移除過量的第一反應物；將第二汽相 Te 或 Se 反應物脈衝提供至反應腔室，使得第二汽相反應物與基板上之第一反應物起反應，以形成含有 Te 或 Se 的薄膜，其中 Te 或 Se 反應物為 $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ 或 $\text{Se}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 為具有一或多個碳原子

的烷基；以及自反應腔室移除過量的第二反應物及反應副產物（若有的話）。

根據本發明另一態樣，提供用於在反應腔室中之基板上形成含有 Sb 之薄膜的 ALD 方法。所述方法包括多個沈積循環，每一循環包括：將第一汽相 Sb 反應物脈衝提供至反應腔室中，以在基板上形成不多於約單一分子層之所述 Sb 反應物，其中 Sb 反應物包括 SbX_3 ，其中 X 為鹵素；自反應腔室移除過量的第一反應物；將第二汽相反應物脈衝提供至反應腔室，使得第二汽相反應物與基板上之 Sb 反應物起反應，以形成含有 Sb 的薄膜；以及自反應腔室移除過量的第二反應物及反應副產物（若有的話）。

根據本發明另一態樣，提供用於在反應腔室中之基板上形成含有 Ge 之薄膜的 ALD 方法。所述方法包括：將含有 Ge 前驅物之第一汽相反應物脈衝提供至反應腔室中，以在基板上形成不多於約單一分子層之所述 Ge 前驅物，其中 Ge 前驅物具有式 GeX_2 ，其中 X 為鹵素（F、Cl、Br 或 I）；自反應腔室移除過量的第一反應物；將第二汽相反應物脈衝提供至反應腔室，使得第二汽相反應物與基板上之 Ge 前驅物起反應；自反應腔室移除過量的第二反應物及反應副產物（若有的話）；以及重複所述提供及移除步驟，直至形成所要厚度之膜為止。

根據本發明另一態樣，提供用於形成含有 Te 或 Se 之薄膜的 ALD 方法。所述方法包括：使基板交替且順序地與包括第一前驅物之汽相反應物脈衝及包括包含 Te 或 Se

之第二前驅物之汽相反應物脈衝接觸，其中第二前驅物包括與兩個 Si 原子鍵結之 Te 或 Se；以及重複交替且順序脈衝，直至獲得所要厚度之薄膜為止。

根據本發明另一態樣，提供用於製造 Te 或 Se 前驅物的方法。所述方法包括：藉由使 IA 族金屬與包括 Te 或 Se 之材料接觸來形成第一產物；以及隨後添加包括與鹵素原子鍵結之矽原子的第二反應物，從而形成包括與兩個矽原子鍵結之 Te 或 Se 的化合物。

為讓本發明之上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例，並配合所附圖式作詳細說明如下。

【實施方式】

如上文所論述，含有 Te 及 Se 之膜在多種應用中得以使用，包含相變記憶體（phase change memory, PCM）、太陽能電池及光學儲存材料。PCM 電池可具有多種不同組態。通常，PCM 電池在頂部金屬接點與底部電阻電極之間包含電晶體及電阻器。舉例而言，Lacaita 之 “Phase change memories: State-of-the-art, challenges and perspectives” (Solid-State Electronics 50 (2006) 24-31) 中揭露額外的 PCM 組態，上述文獻之全文以引用之方式併入本文中。圖 1 說明 PCM 電池之組態的三個示意性剖面面，包含柱型電池、蘑菇型電池及微孔型電池。

太陽能電池吸收體材料可包括多種不同材料。最有前途之太陽能電池吸收體材料中的一些材料為基於 CuInSe_2 之黃銅礦材料。 CuSe_x 亦可用於太陽能電池。

雖然大體在 PCM 之上下文中論述本發明之實施例，但熟習此項技術者將瞭解，本文所教示之原理及優點將具有對其他裝置及應用之應用。此外，雖然本文揭露若干方法，但熟習此項技術者將認識到所述方法中之所揭露步驟中的某些步驟即使在無其他所揭露步驟中之一些步驟的情況下的效用，且類似地可添加後續、先前及介入步驟。

可藉由原子層沈積 (ALD) 型方法將碲化銻 (包含 Sb-Te 及 Sb_2Te_3)、碲化鍺 (包含 GeTe)、碲化鍺銻 (GST; $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$)、碲化鉍 BiTe (包含 Bi_2Te_3) 及碲化鋅 (包含 ZnTe) 薄膜沈積於基板上。ALD 型方法可基於前驅化學物之受控、自我限制表面反應。藉由交替且順序地將前驅物饋入反應腔室中來避免氣相反應。舉例而言，藉由在反應物脈衝之間自反應腔室移除過量的反應物及/或反應物副產物來使汽相反應物在反應腔室中彼此分離。

碲具有若干氧化態，包含 -2、0、+2、+4 及 +6。銻具有若干氧化態，包含 -3、+3、0 及 +5，其中 +3 最常見。具有處於 -2 氧化態之 Te 的化學計量 Sb-Te 膜包括 Sb_2Te_3 。鍺 (Ge) 具有氧化態 0、+2 及 +4。

Te 具有氧化態 -2 之碲 (Te) 化合物通常被稱為碲化物。Te 具有氧化態 0 之碲化合物通常被稱為碲化合物。然而，為簡單起見，如本文所使用，包括 Te 之薄膜被稱為碲化物。因此，本文中被稱為碲化物之膜可含有具有除 -2 之外的氧化態，例如氧化態 0、+2、+4 及 +6 的 Te。熟習此項技術者將明瞭何時預期特定氧化態。

簡言之，將基板裝載至反應腔室中，並將其加熱至合適的沈積溫度，通常在降低之壓力下。使沈積溫度維持低於反應物之熱分解溫度，但處於足夠高之程度，以避免反應物凝結，且給所要表面反應提供活化能。當然，用於任何給定 ALD 反應之適當溫度窗將取決於所涉及之表面終止及反應物種類。此處，溫度視正沈積之膜之類型而變，且較佳處於或低於約 400°C，更佳處於或低於約 200°C，且最佳自約 20°C 至約 200°C。

將第一反應物以汽相脈衝之形式傳導或脈衝至腔室中，並使其與基板之表面接觸。較佳將條件選擇為使得第一反應物之不多於約一個單層以自我限制方式吸附於基板表面上。熟習此項技術者可基於特定情況而容易判定適當的脈衝時間。諸如藉由用惰性氣體沖洗來自反應腔室移除過量的第一反應物及反應副產物（若有的話）。

沖洗反應腔室意謂諸如藉由用真空泵排空腔室及/或藉由用諸如氫氣或氮氣之惰性氣體置換反應器內之氣體，自反應腔室移除汽相前驅物及/或汽相副產物。典型的沖洗時間為自約 0.05 秒至 20 秒，更佳在約 1 與 10 之間，且更佳在約 1 秒與 2 秒之間。然而，若有必要，則可利用其他沖洗時間，諸如需要在極高深寬比結構或其他具有複雜表面形態之結構上高度保形階梯覆蓋的情況下。

將第二氣態反應物脈衝至腔室中，其中所述反應物與結合至表面之第一反應物起反應。較佳藉由在惰性氣體之輔助下之沖洗及/或排空自反應腔室移除過量的第二反應

物及表面反應之氣態副產物(若有的話)。重複脈衝及沖洗之步驟，直至已在基板上形成所要厚度之薄膜，其中每一循環留下不多於一分子單層。可包含包括提供反應物及沖洗反應空間之額外階段，以形成更複雜的材料，諸如三元材料。

如上文所提及，每一脈衝或每一循環之脈衝較佳為自我限制的。在每一階段中供應過量反應物前驅物，以使易受影響結構表面飽和。表面飽和確保反應物佔用所有可用反應位點(受(例如)物理大小或“位阻”制約)，且因此確保極好的階梯覆蓋。

移除過量反應物可包含排空反應空間之內容物中的一些內容物，及/或用氫氣、氮氣或另一惰性氣體來沖洗反應空間。在一些實施例中，沖洗可包括切斷反應性氣體之流動，同時持續使惰性運載氣體流動至反應空間。

ALD 型方法中所使用之前驅物可為標準條件(室溫及大氣壓)下之固態、液態或氣態材料，其限制條件為所述前驅物在被傳導至反應腔室中並與基板表面接觸之前處於汽相。將經汽化之前驅物“脈衝”至基板上意謂將前驅物蒸汽傳導至腔室中，持續有限的時段。通常，脈衝時間為自約 0.05 秒至 10 秒。然而，視基板類型及其表面積而定，脈衝時間可甚至高於 10 秒。在一些情況下，脈衝時間可為大約數分鐘。熟習此項技術者可基於特定情況而判定最佳脈衝時間。

熟習此項技術者亦可判定前驅物之質量流率。在一些

實施例中，金屬前驅物之流率較佳在約 1 sccm 與 1000 sccm 之間（無限制），更佳在約 100 sccm 與 500 sccm 之間。

反應腔室中之壓力通常自約 0.01 mbar 至約 20 mbar，更佳自約 1 mbar 至約 10 mbar。然而，在一些情況下，壓力將高於或低於此範圍，如熟習此項技術者可在給定特定情況之情形下判定。

在開始沈積膜之前，通常將基板加熱至合適的生長溫度。所述生長溫度視所形成之薄膜之類型、前驅物之物理特性等而變。下文關於所形成之每一類型之薄膜而更詳細地論述生長溫度。生長溫度可小於所沈積材料之結晶溫度，使得形成非晶薄膜，或生長溫度可高於結晶溫度，使得形成結晶薄膜。較佳沈積溫度可視諸如（且不限於）反應物前驅物、壓力、流率、反應器之布置、所沈積薄膜之結晶溫度及基板之組成（包含待沈積於基板上之材料的性質）之許多因素而變。熟習此項技術者可選擇特定生長溫度。

可使用之合適反應器之實例包含可購得之 ALD 設備，諸如 F-120[®]反應器、Pulsar[®]反應器及 Advance[®]400 系列反應器，其可自 ASM 美國 Phoenix 公司（亞利桑那）及 ASM 歐洲 B.V.（Almere，荷蘭）購得。除此等 ALD 反應器之外，亦可使用許多其他類型之能夠進行薄膜之 ALD 生長之反應器，包含配備有用於脈衝前驅物之適當設備及構件的 CVD 反應器。較佳地，反應物在到達反應腔室之前保持分離，使得前驅物之共用線路最小化。然而，其他

布置為可能的，諸如使用如 2004 年 8 月 30 日申請之美國申請案第 10/929,348 號及 2001 年 4 月 16 日申請之美國申請案第 09/836,674 號中所描述之預反應腔室，所述申請案之揭露內容以引用之方式併入本文中。

可視情況在連接至群組工具 (cluster tool) 之反應器或反應空間中進行生長製程。在群組工具中，因為每一反應空間專用於一種類型之製程，因此可使每一模組中之反應空間的溫度保持恆定，此與在每一運作之前將基板加熱至高達製程溫度的反應器相比改良了生產量。

獨立反應器可配備有裝卸系統 (load-lock)。在所述情況下，不必在每一運作之間使反應空間冷卻下來。

以下實例說明本發明之某些較佳實施例。所述實施例在由 ASM Microchemistry Oy (Espoo) 供應之 F-120TM ALD 反應器中進行。

用於原子層沈積之 Te 及 Se 前驅物

任一以下前驅物中可用於本文所揭露之各種 ALD 方法中。明確而言，揭露包括 Te 及 Se 之前驅物。

在一些實施例中，Te 或 Se 前驅物具有與兩個矽原子鍵結之 Te 或 Se。舉例而言，其可具有通式 $A(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中 A 為 Te 或 Se，且 R^1 、 R^2 及 R^3 為包括一或多個碳原子之烷基。 R^1 、 R^2 及 R^3 烷基可基於前驅物之所要物理特性（諸如揮發性、蒸汽壓、毒性等）在每一配位體中獨立於彼此而選擇。在一些實施例中， R^1 、 R^2 及/或 R^3 可為氫、烯基、炔基或芳基。在一些實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 可為

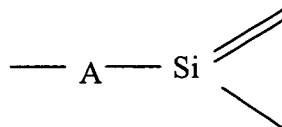
含有雜原子（諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I）之任何有機基團。在一些實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 可為鹵素原子。在一些實施例中，Te 前驅物為 $\text{Te}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ ，且 Se 前驅物為 $\text{Se}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 。在其他實施例中，前驅物為 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 、 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 、 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 或 $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ 。在更佳實施例中，前驅物具有 Te-Si 或 Se-Si 鍵，且最佳具有 Si-Te-Si 或 Si-Se-Si 鍵結構。

在一些實施例中，Te 或 Se 前驅物具有通式 $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}^1]_3\text{-Si-A-Si-}[\text{X}^2\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6]_3$ ，其中 A 為 Te 或 Se，且其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 可獨立地選擇為烷基、氫、烯基、炔基或芳基。在一些實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 可為亦含有雜原子（諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I）之任何有機基團。在一些實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 可為鹵素原子。在一些實施例中， X^1 及 X^2 可為 Si、N 或 O。在一些實施例中， X^1 及 X^2 為不同元素。在實施例中，當 X 為 Si 時，則 Si 將鍵結至三個 R 基團，例如 $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}]_3\text{-Si-A-Si-}[\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6]_3$ 。在實施例中，當 X 為 N 時，則氮將僅鍵結至兩個 R 基團 ($[\text{R}^1\text{R}^2\text{N}]_3\text{-Si-A-Si-}[\text{NR}^3\text{R}^4]_3$)。在實施例中，當 X 為 O 時，氧將僅鍵結至一個 R 基團，例如 $[\text{R}^1\text{-O}]_3\text{-Si-A-Si-}[\text{O-R}^2]_3$ 。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 基團可基於前驅物之所要物理特性（諸如揮發性、蒸汽壓、毒性等）而在每一配位體中獨立於彼此而選擇。

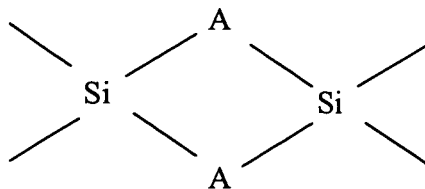
在一些實施例中，自由以下各項組成之群組選擇 Te

或 Se 前驅物： $R^1R^2R^3Si-Si-A-Si-SiR^4R^5R^6$ 、 $R^1R^2N-Si-A-Si-NR^3R^4$ 、 $R^1-O-Si-A-Si-O-R^2$ 或 $R^1R^2Si-A-SiR^3R^4$ ，其中在矽與 R 基團中之一者之間具有雙鍵。在其他實施例中，Te 或 Se 前驅物包括：環或環狀組態，包括 Te 或 Se 原子及多個 Si 原子；或包括多於一個 Te 原子或多於一個 Se 原子。在此等實施例中，A 為 Te 或 Se，且 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 選自由烷基、氫、烯基、炔基或芳基組成之群組。在一些實施例中，Te 或 Se 前驅物並非 $A(SiR^1R^2R^3)_2$ 。

在一些實施例中，Te 或 Se 前驅物具有類似於上文所述之式的式，然而，Si 原子在配位體中具有與 R 基團中之一者形成之雙鍵（例如 $A-Si=$ ），其中 A 為 Te 或 Se。舉例而言，以下表示前驅物式之局部結構：

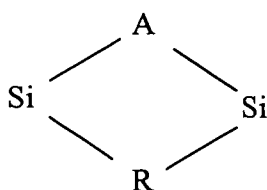


在一些實施例中，前驅物含有 Si 及 Te 或 Se 之多個原子。舉例而言，以下表示一個實施例中之前驅物的局部結構，其中 A 為 Te 或 Se：



上文所描繪的局部式中之 Si 原子亦可鍵結至一或多個 R 基團。在一些實施例中，可使用任一本文所述之 R 基團。

在一些實施例中，前驅物在環狀或環結構中含有 Si-Te-Si 或 Si-Se-Si 鍵結構。舉例而言，下文表示一個實施例中之前驅物的局部結構，其中 A 為 Te 或 Se。



R 基團可包括烷基、烯基、炔基、烷基矽烷基、烷基胺或醇鹽基團。在一些實施例中，R 基團經取代或分支。在一些實施例中，R 基團未經取代且/或不分支。上文所描繪之局部式中的 Si 原子亦可鍵結至一或多個 R 基團。在一些實施例中，可使用任一本文所描述之 R 基團。

結合本發明的 Te 或 Se 前驅物而用於 ALD 的金屬前驅物

任一以下金屬前驅物可用於本文所揭露之各種 ALD 方法中。本文揭露可結合 Te 及 Se 前驅物而使用之一些金屬前驅物。明確而言，其中金屬鍵結至氮、氧或碳且具有與矽形成鍵之能力的金屬前驅物為較佳。

在一些實施例中，金屬前驅物為金屬有機或有機金屬前驅物。在一些實施例中，金屬前驅物為鹵化物前驅物。在一些實施例中，金屬前驅物具有加合物形成配位體。

較佳前驅物包含（但不限於）金屬鹵化物、烷基、醇鹽、醯胺、矽烷基醯胺、醯胺酸鹽（amidinates）、環戊二烯基、羧酸鹽、 β -二酮酸鹽（ β -diketonates）及 β -二酮亞胺。

金屬前驅物中之較佳金屬包含（但不限於）Sb、Ge、Bi、Zn、Cu、In、Ag、Au、Pb、Cd、Hg。

更佳 Sb 前驅物包含：Sb 鹵化物，諸如 SbCl_3 、 SbBr_3 及 SbI_3 ；Sb 醇鹽，諸如 $\text{Sb}(\text{OEt})_3$ 及 Sb 醯胺。

更佳 Ge 前驅物包含：Ge 鹵化物，諸如 GeCl_2 及 GeBr_2 ； GeCl_2 及 GeBr_2 之加合衍生物，諸如 GeCl_2 -二噁烷。

更佳 Bi 前驅物包含 Bi 鹵化物，諸如 BiCl_3 。

更佳 Zn 前驅物包含元素 Zn、Zn 鹵化物（諸如 ZnCl_2 ）及烷基鋅化合物（諸如 $\text{Zn}(\text{Et})_2$ 或 $\text{Zn}(\text{Me})_2$ ）。

更佳 Cu 化合物包含 Cu 羧酸鹽（諸如特戊酸銅(II)）、Cu 鹵化物（諸如 CuCl 及 CuCl_2 ）、Cu β -二酮酸鹽（諸如雙（乙醯丙酮）化銅（ $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ）或雙（2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮）化銅（ $\text{Cu}(\text{thd})_2$ ））以及醯胺酸銅。

更佳 In 化合物包含 In 鹵化物（諸如 InCl_3 ）及 In 烷基化合物（諸如 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ ）。

更佳 Pb 化合物包含 Pb 烷基，諸如四苯基鉛 Ph_4Pb 或四乙基鉛 Et_4Pb 。

Te 及 Se 化合物在 ALD 循環中之脈衝次序

反應物在 ALD 循環中之脈衝次序可由熟習此項技術者選擇。較佳地，Te 或 Se 化合物前驅物脈衝在金屬前驅物脈衝之後，且在沈積循環中沖洗。然而，可使用 Te 及

Se 化合物之不同脈衝方案。在一些實施例中，將 Te 或 Se 化合物作為第二前驅物而脈衝。在一些實施例中，將 Te 或 Se 化合物作為第一前驅物而脈衝。熟習此項技術者可判定適當的脈衝方案，以沈積包括三個或三個以上元素（諸如 Ge-Sb-Te）之膜。

Sb-Te 之原子層沈積

在一些實施例中，較佳在不使用電漿之情況下藉由 ALD 來沈積 Sb_xTe_y ，較佳 Sb_2Te_3 膜；然而在一些情況下，若需要的話，可使用電漿。舉例而言，若需要元素 Te 膜或富 Te 膜，則可使用電漿，諸如氫電漿、氫自由基或原子氫。電漿之另一使用為膜之摻雜，例如可使用電漿來藉由 O、N 或 Si 摻雜。用於在無氫電漿之情況下藉由 ALD 形成 Sb-Te 薄膜之可靠方法在此項技術中先前是未知的。找出與 ALD 方法相容之合適 Te 及 Sb 前驅物已成為挑戰，因為許多前驅物並不導致膜生長或毒性極高。氫化物反應物 H_2Te 及 H_2Se 為毒性很高之氣體，且因此難以對其進行操作。其他含有氫-Te 或氫-Se 鍵之反應物亦被認為毒性極高。舉例而言，已知基於砷之化合物的毒性隨著氫-As 鍵之數目增加而增加。Te 及 Se 化合物之毒性亦有可能隨著氫-Te 及氫-Se 鍵之數目增加而增加。烷基衍生物 R_2Te 及 R_2Se 之毒性較小且揮發性較小；然而，其反應性不大。本文所描述之化合物中之一些化合物可能具有某種程度之毒性。然而，當可行時，使用具有較低毒性且足夠反應性之前驅物是較佳的。

圖 2 為大體上說明根據一實施例用於形成 Sb-Te 薄膜之方法 20 的流程圖。根據一些實施例， Sb_2Te_3 薄膜藉由包括多個 Sb-Te 沈積循環之 ALD 型方法而形成於反應腔室中之基板上，每一沈積循環包括：

將包括 Te 前驅物之第一汽相反應物脈衝提供至反應腔室中 (21)，以在基板上形成不多於約單一分子層之 Te 前驅物；

自反應腔室移除過量的第一反應物 (23)；

將包括 Sb 前驅物之第二汽相反應物脈衝提供至反應腔室中 (25)，使得 Sb 前驅物與基板上之 Te 前驅物起反應，以形成 Sb_2Te_3 ；以及

自反應腔室移除過量的第二反應物及反應副產物 (若有的話) (27)。

此循環可被稱為 Sb-Te 沈積循環。每一 Sb-Te 沈積循環通常形成至多約一個單層之 Sb_2Te_3 。重複 Sb-Te 沈積循環，直至形成所要厚度之膜為止 (29)。在一些實施例中，形成自約 10 Å 至約 2000 Å，較佳自約 50 Å 至約 500 Å 的 Sb-Te 膜。

儘管所說明之 Sb-Te 沈積循環以提供 Te 前驅物開始，但在其他實施例中，沈積循環以提供 Sb 前驅物開始。

在一些實施例中，可藉由停止 Te 或 Sb 前驅物之流動，同時持續惰性運載氣體 (諸如氮氣或氬氣) 之流動，來自反應腔室移除反應物及反應副產物。

較佳地，Te 前驅物具有式 $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中 R^1 、

R^2 及 R^3 為包括一或多個碳原子之烷基。可根據前驅物之所要物理特性（諸如揮發性、蒸汽壓、毒性等）來選擇 R^1 、 R^2 及 R^3 烷基。在一些實施例中，Te 前驅物為 $\text{Te}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 。在其他實施例中，前驅物為 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 或 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 。

在一些實施例中，Sb 源為 SbX_3 ，其中 X 為鹵族元素。更佳地，Sb 源為 SbCl_3 或 SbI_3 。

在一些實施例中，Te 前驅物為 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ，且 Sb 前驅物為 SbCl_3 。

形成 Sb-Te 薄膜期間之基板溫度較佳小於 250°C ，且更佳小於 200°C ，且甚至更佳低於 100°C 。若需要非晶薄膜，則甚至可進一步使溫度降低至處於或低於約 90°C 。在一些實施例中，沈積溫度可低於約 80°C ，低於約 70°C 或甚至低於約 60°C 。

反應器之壓力較多地取決於用於沈積之反應器而變化。通常，反應器壓力低於正常環境壓力。

熟習此項技術者可基於選定前驅物之特性而判定最優反應物蒸發溫度。Te 前驅物（諸如 $\text{Te}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 及 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ，其可藉由本文所描述之方法而合成）之蒸發溫度通常為與 40°C 至 45°C 。 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 之蒸汽壓稍高於 $\text{Te}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 或 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 之蒸汽壓，且因此 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 蒸發溫度稍低，自約 20°C 至 30°C 。Sb 前驅物（諸如 SbCl_3 ）之蒸發溫度通常約為 30°C 至 35°C 。

熟習此項技術者可基於選定前驅物之特性及所沈積

Sb-Te 薄膜之所要特性而判定常規實驗中之最優反應物脈衝時間。較佳脈衝 Te 及 Sb 反應物，持續約 0.05 秒至 10 秒，更佳約 0.2 秒至 4 秒，且最佳約 1 秒至 2 秒。移除過量反應物及反應副產物（若有的話）之沖洗步驟的長度較佳為約 0.05 秒至 10 秒，更佳為約 0.2 秒至 4 秒，且最佳為 1 秒至 2 秒。

Sb-Te 薄膜之生長速率將視反應條件而變。如下文所述，在初始實驗中，對於較高反應溫度，生長速率在 0.019 Å/循環與 0.025 Å/循環之間變化。在較低溫度處觀測到較高生長速率。在約 60°C 之較低溫度處觀測到約 0.65 Å/循環之最大生長速率。

在一些實施例中，Sb₂Te₃ 薄膜沈積於基板上，且形成 PCM 電池中之活性材料。Sb₂Te₃ 薄膜較佳具有約 10 Å 至約 2000 Å 之厚度。

實例 1

使用 SbCl₃ 及 Te(SiMe₂^tBu)₂ 之交替且順序脈衝來形成 Sb-Te 薄膜。脈衝及沖洗長度對於 SbCl₃ 而言為 1 秒及 2 秒，且對於 Te(SiMe₂^tBu)₂ 而言為 1 秒及 4 秒。Sb-Te 薄膜在近似 100°C 下在矽表面、鹼石灰玻璃及銦上生長。將 Sb-Te 薄膜沈積至介於約 9 nm 與約 12 nm 之間的厚度。

使用場發射掃描電子顯微鏡（field emission scanning electron microscope, FESEM）影像來比較每一膜之形態。在 FESEM 影像中，形成於矽基板上膜上存在可見的隔離島。然而，在鹼石灰玻璃及銦上生長之膜為連續的。

實例 2

在近似 150°C 下，使用 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 作為 Te 源且使用 SbCl_3 作為 Sb 源，在矽上及鎢上沈積 Sb-Te 膜。 SbCl_3 脈衝長度約為 1 秒，且沖洗長度約為 2 秒。 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 脈衝長度在約 0.2 秒與 2.0 秒之間變化，而沖洗長度約為 2 秒。針對用變化之 Te 前驅物脈衝長度形成之薄膜，量測生長速率及組成。圖 3 至圖 5 中說明結果，結果亦顯示每一點之估計與 EDX 量測技術相關聯之不確定性的誤差杠 (error bar)。如在圖 3 中可見，每一循環之生長速率的範圍在具有原生氧化物之矽上為自約 $0.019 \text{ \AA}/\text{循環}$ 至 $0.025 \text{ \AA}/\text{循環}$ ，且在鎢上為自約 $0.023 \text{ \AA}/\text{循環}$ 至 $0.073 \text{ \AA}/\text{循環}$ ，視 Te 前驅物脈衝長度而定。膜之確切組成亦隨具有原生氧化物之矽 (圖 4) 或鎢 (圖 5) 上之 Te 前驅物的脈衝長度而變。

圖 6 為在 150°C 下使用沈積循環在鹼石灰玻璃上生長之 Sb-Te 膜之 X 射線繞射圖，所述沈積循環包括：

- 1 秒脈衝之 SbCl_3 ；
- 2 秒沖洗；
- 2 秒脈衝之 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ；以及
- 2 秒沖洗。

Sb_2Te_3 結晶反射 (圖 6) 指示 Sb_2Te_3 薄膜中之高度結晶性及強 (001) 定向。

實例 3

在變化之溫度及變化之前驅物脈衝長度下，使用 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 作為 Te 源且使用 SbCl_3 作為 Sb 源，將 Sb-Te 膜

沈積於基板上。圖 19 為在變化之生長溫度下沈積於鎢基板上之 Sb-Te 薄膜的組成的曲線圖。使用 1 秒脈衝之 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 及 SbCl_3 反應物以及每一反應物脈衝之間的 2 秒沖洗來沈積 Sb-Te 薄膜。對於約 100°C 或低於 100°C 之溫度，所沈積 Sb-Te 膜接近 Sb_2Te_3 之化學計量比。另外，EDX 分析未偵測到氯雜質。對於較高溫度(高於約 120°C)，Sb-Te 膜含有稍多於 Sb_2Te_3 之化學計量比的銻。

圖 20 為 Sb-Te 之每循環之平均生長速率對沈積於鎢基板及矽基板上之 Sb-Te 的生長溫度的曲線圖。使用 1 秒脈衝之 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 及 SbCl_3 反應物以及每一反應物脈衝之間的 2 秒沖洗來沈積 Sb-Te 薄膜。觀測到之生長速率在較低溫度下較高，其中在約 70°C 之溫度下，具有約 $0.65 \text{ \AA}/\text{循環}$ 之最大平均生長速率。在高於約 120°C 之基板溫度下，生長速率減小至低於 $0.1 \text{ \AA}/\text{循環}$ 。鎢基板及矽基板上之生長速率展現出類似的趨勢，然而，在鎢上觀測到之生長速率稍高。

圖 21 及圖 22 分別為改變 Sb 及 Te 脈衝長度 Sb-Te 薄膜在矽基板上之沈積的每循環平均生長速率的曲線圖。分別將 SbCl_3 及 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 用作 Sb 源及 Te 源。在 60°C 之溫度下沈積薄膜。將未改變的 1 秒之脈衝長度用於反應物。前驅物脈衝之間的沖洗長度為 2 秒。兩個曲線圖均說明約 $0.6 \text{ \AA}/\text{循環}$ 之飽和生長速率。

實例 4

在近似 90°C 下，使用 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 作為 Te 源且使用

SbCl_3 作為 Sb 源，將 Sb-Te 膜沈積於矽上及鎢上。 SbCl_3 脈衝長度約為 1 秒，且沖洗長度約為 2 秒。 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 脈衝長度約為 2 秒，而沖洗長度約為 2 秒。 SbCl_3 源溫度約為 30°C ，且 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 處於室溫（約 22°C ）。在 2000 個循環之後，由 EDX 分析膜，其揭示所述膜為 Sb_2Te_3 。

Sb-Se 之原子層沈積

在其他實施例中，可本質上如上文所述，藉由使用 Se 前驅物而非 Te 前驅物來形成 Sb_xSe_y （較佳 Sb_2Se_3 ）膜。Se 前驅物較佳具有式 $\text{Se}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 為具有一或多個碳原子之烷基。熟習此項技術者可基於前驅物之所要物理特性（諸如揮發性、蒸汽壓、毒性等）而選擇 R^1 、 R^2 及 R^3 烷基。在一些實施例中，Se 前驅物為 $\text{Se}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 。在其他實施例中，Se 前驅物為 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 。用於形成 Sb-Se 薄膜之 ALD 製程條件（諸如溫度、脈衝/沖洗時間等）可如上文所述，以用於沈積 Sb-Te 膜。

Ge-Te 之 ALD

在其他實施例中，在不使用電漿之情況下，藉由 ALD 來形成 Ge_xTe_y （較佳 GeTe）薄膜。圖 7 為大體上說明根據一些實施例用於形成 Ge-Te 薄膜的方法 70 的流程圖。Ge-Te 薄膜藉由 ALD 型方法而形成於基板上，ALD 型方法包括多個 Ge-Te 沈積循環，每一沈積循環包括：

將包括 Te 前驅物之第一汽相反應物脈衝提供至反應腔室中（71），以在基板上形成不多於約單一分子層的 Te 前驅物；

自反應腔室移除過量的第一反應物 (73)；

將包括 Ge 前驅物之第二汽相反應物脈衝提供至反應腔室中 (75)，使得 Ge 前驅物與基板上之 Te 前驅物起反應；以及

自反應腔室移除過量的第二反應物及反應副產物 (若有的話) (77)。

此循環可被稱為 Ge-Te 沈積循環。每一 Ge-Te 沈積循環通常形成至多約一個單層之 Ge-Te。重複 Ge-Te 沈積循環，直至形成所要厚度之膜為止 (79)。在一些實施例中，形成自約 10 Å 至約 2000 Å 的 Ge-Te 膜。

儘管所說明之 Ge-Te 沈積循環以提供 Te 前驅物開始，但在其他實施例中，沈積循環以提供 Ge 前驅物開始。

在一些實施例中，可藉由停止 Te 或 Ge 前驅物之流動，同時持續惰性運載氣體 (諸如氮氣或氬氣) 之流動，來自反應腔室移除反應物及反應副產物。

較佳地，Te 前驅物具有式 $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 較佳為具有一或多個碳原子之烷基。熟習此項技術者可基於前驅物之所要物理特性 (諸如揮發性、蒸汽壓、毒性等) 來選擇 R^1 、 R^2 及 R^3 烷基。在一些實施例中，Te 前驅物為 $\text{Te}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 。在其他實施例中，Te 前驅物為 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 或 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 。

較佳地，Ge 源為 GeX_2 或 GeX_4 ，其中 X 為鹵族元素。在一些實施例中，Ge 源為 GeBr_2 。在一些實施例中，Ge 源為具有配位配位體 (諸如二噁烷配位體) 之鹵化鍍。較

佳地，具有配位配位體之 Ge 源為二鹵化鍺錯合物，更佳為二氯化鍺二噁烷錯合物 $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 。

沈積 Ge-Te 薄膜期間之基板溫度較佳小於約 300°C ，且更佳小於約 200°C ，且甚至更佳小於約 150°C 。當將 GeBr_2 用作 Ge 前驅物時，製程溫度通常高於約 130°C 。

然而，在一些實施例中，沈積 Ge-Te 薄膜期間之基板溫度較佳低於 130°C 。舉例而言，當將具有配位配位體之鹵化鍺（諸如 $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ，氯化鍺二噁烷）用作 Ge 前驅物時，製程溫度可低至約 90°C 。 $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 之蒸發溫度約為 70°C ，其可允許低至約 90°C 之沈積溫度。

熟習此項技術者可基於選定前驅物之特性、其他反應條件及所沈積薄膜之所要特性而判定反應物脈衝時間。較佳地，Te 及 Ge 反應物脈衝之長度為自約 0.05 秒至 10 秒，更佳地，反應物脈衝之長度為自約 0.2 秒至 4 秒，且最佳地，反應物脈衝之長度為自約 1 秒至 2 秒。沖洗步驟的長度較佳為約 0.05 秒至 10 秒，更佳為約 0.2 秒至 4 秒，且最佳為 1 秒至 2 秒。

Ge-Te 薄膜之生長速率將視包含前驅物脈衝之長度在內的反應條件而變。如下文所述，在初始實驗中，對於約 150°C 之基板溫度，在具有原生氧化物之矽上觀測到約 $0.15 \text{ \AA}/\text{循環}$ 的生長速率。

實例 5

在近似 150°C 下，使用 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 作為 Te 源且使用 GeBr_2 作為 Ge 源，來將 Ge-Te 薄膜沈積於具有原生氧化物

之矽及玻璃基板上。

- 1 秒 GeBr_2 脈衝；
- 2 秒沖洗；
- 1 秒 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 脈衝；以及
- 2 秒沖洗。

每循環之生長速率被計算為約 $0.15 \text{ \AA}/\text{循環}$ 。圖 8 說明玻璃上之 GeTe 膜之 X 射線繞射圖結果，指示所述膜為弱結晶。能量發散 X 射線（Energy dispersive x-ray, EDX）分析顯示，所述膜稍富含鍺，其中約 56% 至約 58% 為 Ge，且 42% 至 44% 為碲。

實例 6

在近似 90°C 下，使用 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 作為 Te 源且使用 $\text{GeCl}_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 作為 Ge 源，來將 Ge-Te 薄膜沈積於基板上。

- 1 秒 $\text{GeCl}_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 脈衝；
- 2 秒沖洗；
- 1 秒 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 脈衝；以及
- 2 秒沖洗。

每循環之生長速率被計算為約 $0.42 \text{ \AA}/\text{循環}$ ，其高於用 GeBr_2 所達成之生長速率。X 射線繞射圖結果指示所述薄膜包括菱面體 GeTe ，以及明顯部分之非晶相 GeTe 。能量發散 X 射線（EDX）分析顯示，所述膜稍富含鍺，其中約 54% 為 Ge，且 46% 為碲。

實例 7

在近似 90°C 下，使用 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 作為 Te 源且使用

$\text{GeCl}_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 作為 Ge 源，來將 Ge-Te 膜沈積於矽上及鎢上。 $\text{GeCl}_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 脈衝長度約為 1 秒，且沖洗長度約為 2 秒。 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 脈衝長度約為 2 秒，而沖洗長度約為 2 秒。 $\text{GeCl}_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 源溫度約為 70°C ，且 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 處於室溫，約 22°C 。在 1000 個循環之後，由 EDX 分析膜，其揭示所述膜為 GeTe。

GeSe 之 ALD

在其他實施例中，可本質上如上文所述，但使用 Se 前驅物而非 Te 前驅物來形成 Ge_xSe_y （較佳 GeSe）膜。Se 前驅物較佳具有式 $\text{Se}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 較佳為具有一或多個碳原子之烷基。熟習此項技術者可基於前驅物之所要物理特性（諸如揮發性、蒸汽壓、毒性等）來選擇 R^1 、 R^2 及 R^3 烷基。在一些實施例中，Se 前驅物為 $\text{Se}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 。在其他實施例中，Se 前驅物為 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 。用於形成 GeSe 薄膜之 ALD 製程條件（諸如溫度、脈衝/沖洗時間等）可由熟習此項技術者基於常規實驗而選擇，且本質上如上文用於形成 GeTe 薄膜所述。

Ge-Sb-Te 之 ALD

根據一些實施例，藉由包括多個沈積循環之 ALD 型方法在基板上形成 $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ （較佳 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ）（GST）薄膜。明確而言，提供許多 Ge-Te 及 Sb-Te 沈積循環，以便以所要化學計量及所要厚度而沈積 GST 膜。Ge-Te 及 Sb-Te 循環可如上文所述。熟習此項技術者將瞭解，在 Ge-Te 循環之前，可連續地執行多個 Sb-Te 沈積循環，且在隨後之

Sb-Te 沈積循環之前，可連續地執行多個 Ge-Te 沈積循環。可選擇循環之特定比率以達成所要組成。在一些實施例中，GST 沈積方法以 Ge-Te 沈積循環開始，且在其他實施例中，GST 沈積方法以 Sb-Te 沈積循環開始。類似地，GST 沈積方法可以 Ge-Te 沈積循環或 Sb-Te 沈積循環結束。

在一些較佳實施例中，以 1:1 比率來提供 Sb-Te 及 Ge-Te 循環，意謂交替地執行 Sb-Te 及 Ge-Te 循環。在其他實施例中，選擇 Sb-Te 循環與總循環數（經組合之 Ge-Te 及 Sb-Te 循環）之比率以使得所沈積之 GST 薄膜中之 Ge 及 Sb 之組成近似相同。在一些實施例中，Sb-Te 循環與 Ge-Te 循環之比率可在約 100:1 與 1:100 之間。

圖 9 為大體上說明根據一此實施例用於形成 Ge-Sb-Te (GST) 薄膜之方法 90 的流程圖。如圖 9 中所說明，所述方法包括：

將包括 Te 前驅物之第一汽相反應物脈衝提供至反應腔室中 (91)，以在基板上形成不多於約單一分子層的 Te 前驅物；

自反應腔室移除過量的第一反應物 (92)；

將包括 Sb 前驅物之第二汽相反應物脈衝提供至反應腔室中 (93)，使得 Sb 前驅物與基板上之 Te 前驅物起反應；

自反應腔室移除過量的第二反應物及反應副產物（若有的話）(94)；

將包括 Te 前驅物之第三汽相反應物脈衝提供至反應

腔室中 (95)，以在基板上形成不多於約單一分子層的 Te 前驅物；

自反應腔室移除過量的第三反應物 (96)；

將包括 Ge 前驅物之第四汽相反應物脈衝提供至反應腔室中 (97)，使得 Ge 前驅物與基板上之 Te 前驅物起反應；

自反應腔室移除過量的第四反應物及反應副產物 (若有的話) (98)。

重複提供及移除步驟，直至形成所要厚度之膜為止 (99)。

製程條件、前驅物及脈衝/沖洗時間大體上類似於上文所述之製程條件、前驅物及脈衝/沖洗時間。

在一些實施例中，GST 薄膜在沈積時可為結晶。在其他實施例中，沈積非晶 GST 薄膜。在一些實施例中，在存在惰性氣體 (例如氮氣) 之情況下，使非晶薄膜退火。亦可在退火步驟期間，在高於沈積溫度之溫度下，加熱基板及薄膜。較佳地，退火步驟期間之基板溫度高於約 130°C。更佳地，退火步驟期間之基板溫度高於約 250°C。最佳地，退火步驟期間之溫度高於 300°C。退火步驟可改變薄膜之結晶性。在一些實施例中，非晶薄膜可在退火步驟期間結晶。在一些實施例中，結晶 GST 薄膜之結晶性可在退火步驟期間改變。

實例 8

藉由 Sb-Te 及 Ge-Te 之交替 ALD 循環，在基板上形成

Ge-Sb-Te 薄膜。Sb-Te:Ge-Te ALD 循環之比率為 1:1。基板溫度約為 150°C。反應物以及脈衝及沖洗長度如下：

SbCl ₃	1 秒；
沖洗	2 秒；
Te(SiEt ₃) ₂	1 秒；
沖洗	2 秒；
GeBr ₂	0.2 至 2 秒（變化）
沖洗	2 秒；
Te(SiEt ₃) ₂	1 秒；以及
沖洗	2 秒。

圖 10 至圖 13 中繪示來自此等實驗之結果。圖 10 說明藉由使總的膜厚度除以 Te(SiEt₃)₂ 脈衝之數目而計算出之每循環之平均沈積厚度。每循環所沈積之膜厚度在 0.05 Å/循環與 0.15 Å/循環之間變化。圖 11 說明所沈積之 Ge-Sb-Te 薄膜的原子組成。Ge-Sb-Te 組成接近於 0.6 秒與 2.0 秒之間的 GeBr₂ 脈衝長度的化學計量。此等結果指示：Sb-Te 沈積在 Ge-Te 上比在單獨 Sb-Te 上更高效，因為對於單獨 Sb-Te，膜生長速率約為 0.025 Å/循環。

Ge-Sb-Te 薄膜之形態及晶體結構亦視 GeBr₂ 脈衝長度而變。圖 12 繪示以 0.2 s、1.0 s 及 1.5 s 之 GeBr₂ 脈衝形成之 Ge-Sb-Te 薄膜的 X 射線繞射圖。以 0.2 秒 GeBr₂ 脈衝形成之膜顯示結晶結構具有對應於 Sb₂Te₃ 結晶結構之峰值。隨著 GeBr₂ 之脈衝長度增加，膜形成較接近 Ge-Sb-Te 之結晶結構。圖 13 繪示以 1 秒 GeBr₂ 脈衝形成之膜的掠入射

(grazing incidence) X 射線繞射圖。所述膜展現 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶反射。

亦針對各種 GeBr_2 源溫度而研究每循環之生長速率。在此實例中，製程條件如上文所述，其中 GeBr_2 脈衝長度為 1 秒。圖 24 說明每循環之生長速率對 90°C 與 125°C 之間的 GeBr_2 源溫度的關係。每循環之生長速率隨著溫度增加而增加。

亦研究基板上之 Ge-Sb-Te 薄膜的組成。圖 23 為基板上各個位置處之 Ge-Sb-Te 薄膜的組成的曲線圖。平坦之線指示 Ge-Sb-Te 薄膜之組成在基板上為一致的。圖 25 為對於 90°C 、 100°C 及 120°C 之基板沈積溫度，基板上之不同位置處的每循環之平均生長速率的曲線圖。每循環之平均生長速率隨溫度增加而增加，且在基板上稍有不同。

實例 9

藉由 Sb-Te 及 Ge-Te 之交替 ALD 循環，在基板上形成 Ge-Sb-Te 薄膜。Sb-Te:Ge-Te ALD 循環之比率為 1:1。 $\text{GeCl}_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 之物理特性允許較低沈積溫度。反應物以及脈衝及沖洗長度如下：

SbCl_3	1 秒；
沖洗	2 秒；
$\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$	1 秒；
沖洗	2 秒；
$\text{GeCl}_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	1 至 6 秒（變化）
沖洗	2 秒；

$\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 1 秒；以及
沖洗 2 秒。

圖 26 至圖 28 中展示來自此等實驗之結果。

圖 26 為沈積於高深寬比溝渠結構中之 GST 薄膜的 FESEM 影像。沈積條件本質上如上文在實例中所述，然而，使用 0.33 之 $\text{Ge-Te}/(\text{Ge-Te}+\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ 循環比率。FESEM 影像顯示溝渠結構中約 65 nm 之膜厚度在所述結構之不同部分中實際上相同。所述影像顯示使用此等前驅物之 ALD 方法能夠在高深寬比結構（例如，溝渠結構）中沈積均勻且高度保形之薄膜。

圖 27 為經受高溫 XRD 量測之具有 23% Ge、28% Sb 及 49% Te 之組成的 GST 薄膜的掠入射 X 射線繞射圖。在存在氮氣流之情況下，使 GST 薄膜退火，其中 XRD 量測在原位進行。在約 90°C 之溫度下，GST 薄膜在沈積時為非晶。GST 薄膜在 130°C 下開始結晶，展現屬於介穩定岩鹽結構之反射。隨著退火溫度逐漸增加，結晶結構改變為穩定的六方相。圖 27 中清楚地區分立方相與六方相。

圖 28A 說明以變化之 GeCl_2 -二噁烷脈衝長度沈積之 GST 薄膜的組成。圖 28A 繪示：當 GeCl_2 -二噁烷脈衝長度在所使用之反應器中小於約 4 秒時，增加 GeCl_2 -二噁烷之脈衝長度將增加 GST 薄膜中之 Ge 的量且減少 Te 之量。圖 28A 亦繪示：當 GeCl_2 -二噁烷脈衝長度在所使用之反應器中大於約 4 秒時，膜組成飽和。飽和可發生在不同反應器之不同 GeCl_2 -二噁烷脈衝長度。圖 28B 為針對各種 $\text{Ge-Te}/$

(Ge-Te+Sb-Te)循環比率，各種 GST 薄膜之組成的曲線圖。圖 28B 繪示約 0.35 之循環比率應產生具有約相等組成之 Ge 及 Sb 的 GST 薄膜。

實例 10

在 70°C 及 90°C 之生長溫度下，藉由使用 SbCl_3 、 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 及 GeCl_2 二噁烷作為前驅物，在 Pulsar® 2000 反應器中將 Sb-Te 及 Ge-Sb-Te 膜沈積於 200 mm 矽基板上。 SbCl_3 、 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 及 GeCl_2 二噁烷之前驅物溫度分別為 45°C、60°C 及 60°C。 SbCl_3 、 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 及 GeCl_2 二噁烷之前驅物脈衝時間分別為約 0.5 秒、0.5 秒及自約 5 秒至約 15 秒。 SbCl_3 、 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 及 GeCl_2 二噁烷之前驅物沖洗時間在 1 秒至 20 秒之範圍內變化。膜以相對較佳之均勻性在 200 mm 晶圓上完全覆蓋。EDX 揭示所述膜近似為化學計量之 Sb_2Te_3 及 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 。

Ge-Sb-Se 之 ALD

在其他實施例中，可藉由在上文針對 Ge-Sb-Te 而描述之方法中使用 Se 前驅物而非 Te 前驅物來形成 $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Se}_z$ （較佳 GeSbSe）膜。Se 前驅物較佳具有式 $\text{Se}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 較佳為具有一或多個碳原子之烷基。熟習此項技術者可基於前驅物之所要物理特性（諸如揮發性、蒸汽壓、毒性等）來選擇 R^1 、 R^2 及 R^3 烷基。在一些實施例中，Se 前驅物為 $\text{Se}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ ，且在其他實施例中，為 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 。用於形成 Ge-Sb-Se 薄膜之 ALD 製程條件本質上如上文用於形成 GST 膜所述，其中用 Sb-Se 沈積

循環代替 Sb-Te 沈積循環，且用 Ge-Se 沈積循環代替 Ge-Te 沈積循環。

Bi-Te 之 ALD

圖 14 為大體上說明根據一些實施例用於形成 Bi-Te 薄膜之方法 140 的流程圖。 Bi_xTe_y (較佳 BiTe) 薄膜藉由包括多個 Bi-Te 沈積循環之 ALD 型方法而形成於基板上，每一 Bi-Te 沈積循環包括：

將包括 Te 前驅物之第一汽相反應物脈衝提供至反應腔室中 (141)，以在基板上形成不多於約單一分子層的 Te 前驅物；

自反應腔室移除過量的第一反應物 (143)；

將包括 Bi 前驅物之第二汽相反應物脈衝提供至反應腔室中 (145)，使得 Bi 前驅物與基板上之 Te 前驅物起反應；以及

自反應腔室移除過量的第二反應物及反應副產物 (若有的話) (147)。

每一 Bi-Te 沈積循環通常形成至多約一個單層 Bi-Te。重複 Bi-Te 沈積循環，直至形成所要厚度之膜為止 (149)。在一些實施例中，形成自約 10 Å 至約 2000 Å 之 Bi-Te 膜。

儘管所說明之 Bi-Te 沈積循環以提供 Te 前驅物開始，但在其他實施例中，沈積循環以提供 Bi 前驅物開始。

在一些實施例中，可藉由停止 Te 或 Bi 前驅物之流動，同時持續惰性運載氣體 (諸如氮氣或氬氣) 之流動，

來自反應腔室移除反應物及反應副產物。

較佳地，Te 前驅物具有式 $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 較佳為具有一或多個碳原子之烷基。可基於前驅物之所要物理特性（諸如揮發性、蒸汽壓、毒性等）來選擇 R^1 、 R^2 及 R^3 烷基。在一些實施例中，Te 前驅物為 $\text{Te}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 。在其他實施例中，所述前驅物為 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 。

較佳地，Bi 前驅物具有式 BiX_3 ，其中 X 為鹵族元素。在一些實施例中，Bi 前驅物為 BiCl_3 。

Bi-Te 沈積循環期間之製程溫度較佳小於 300°C ，且更佳小於 200°C 。脈衝及沖洗時間通常小於 5 秒，且較佳為約 1 至 2 秒。熟習此項技術者可基於特定情況而選擇脈衝/沖洗時間。

實例 11

在約 175°C 之溫度下，使用 BiCl_3 及 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 前驅物，在矽及玻璃基板上沈積 Bi_2Te_3 膜。前驅物之脈衝及沖洗時間分別為 1 秒及 2 秒。每循環之平均生長速率約為 $1.2 \text{ \AA}/$ 循環。對膜之分析顯示：膜組成接近於 Bi_2Te_3 之化學計量比。圖 15 為 Bi_2Te_3 膜之掠入射 X 射線繞射圖，其顯示所述膜為結晶，對應於 Bi_2Te_3 之峰值為顯著的。

Bi-Se 之 ALD

在其他實施例中，藉由在上文針對 Bi-Te 而描述之 ALD 方法中使用 Se 前驅物而非 Te 前驅物來形成 Bi_xSe_y （較佳 BiSe ）膜。Se 前驅物較佳具有式 $\text{Se}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 較佳為具有一或多個碳原子之烷基。熟習此

項技術者可基於前驅物之所要物理特性（諸如揮發性、蒸氣壓、毒性等）來選擇 R^1 、 R^2 及 R^3 烷基。在一些實施例中，Se 前驅物為 $\text{Se}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ ，且在其他實施例中，Se 前驅物為 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 。用於形成 Bi-Se 薄膜之 ALD 製程條件（諸如溫度、脈衝/沖洗時間等）可由熟習此項技術者選擇，且本質上如上文針對 Bi-Te 所述。

Zn-Te 之 ALD

圖 16 為大體上說明用於形成 Zn-Te 薄膜之方法 160 的流程圖。藉由包括多個 Zn-Te 沈積循環之 ALD 型方法，在基板上形成 Zn_xTe_y （較佳 ZnTe）薄膜，每一 Zn-Te 沈積循環包括：

將包括 Te 前驅物之第一汽相反應物脈衝提供至反應腔室中（161），以在基板上形成不多於約單一分子層的 Te 前驅物；

自反應腔室移除過量的第一反應物（163）；

將包括 Zn 前驅物之第二汽相反應物脈衝提供至反應腔室中（165），使得 Zn 前驅物與基板上之 Te 前驅物起反應；以及

自反應腔室移除過量的第二反應物及反應副產物（若有的話）（167）。

重複 Zn-Te 沈積循環，直至形成所要厚度之膜為止（169）。在一些實施例中，形成自約 10 Å 至約 2000 Å 之 Zn-Te 膜。

儘管所說明之 Zn-Te 沈積循環以提供 Te 前驅物開

始，但在其他實施例中，沈積循環以提供 Zn 前驅物開始。

在一些實施例中，可藉由停止 Te 或 Zn 前驅物之流動，同時持續惰性運載氣體（諸如氮氣或氬氣）之流動，來自反應腔室移除反應物及反應副產物。

較佳地，Te 前驅物具有式 $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 較佳為具有一或多個碳原子之烷基。熟習此項技術者可基於前驅物之所要物理特性（諸如揮發性、蒸汽壓、毒性等）來選擇 R^1 、 R^2 及 R^3 烷基。在一些實施例中，Te 前驅物為 $\text{Te}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 。在其他實施例中，Te 前驅物為 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 。

較佳地，Zn 前驅物具有式 ZnX_2 ，其中 X 為鹵族元素或烷基。在一些實施例中，Zn 前驅物為 ZnCl_2 或 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 。

Zn-Te 沈積循環期間之製程溫度較佳小於 500°C ，且更佳小於約 400°C 。脈衝及沖洗時間通常小於 5 秒，且較佳為約 0.2 至 2 秒，且更佳為約 0.2 至 1 秒。熟習此項技術者可基於特定情況而選擇適當的脈衝/沖洗時間。

實例 12

在約 400°C 之沈積溫度下，使用 ZnCl_2 與 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 之交替且順序脈衝，在具有原生氧化物之矽及玻璃基板上沈積 Zn-Te 膜。針對兩種前驅物分別使用 0.4 秒及 0.5 秒之脈衝及沖洗長度。

每循環之平均生長速率約為 $0.6 \text{ \AA}/\text{循環}$ 。對膜之 EDX 分析顯示：所述膜接近於具有 47% Zn 及 53% Te 之組成的化學計量。圖 17 為所形成之 Zn-Te 薄膜的 X 射線繞射圖，

其顯示所述膜為具有立方組態之結晶。

Zn-Se 之 ALD

在其他實施例中，藉由在上文所概述之沈積循環中使用 Se 前驅物代替 Te 前驅物來形成 Zn_xSe_y (較佳 ZnSe) 膜。Se 前驅物較佳具有式 $\text{Se}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 較佳為具有一或多個碳原子之烷基。熟習此項技術者可基於前驅物之所要物理特性（諸如揮發性、蒸汽壓、毒性等）來選擇 R^1 、 R^2 及 R^3 烷基。在一些實施例中，Se 前驅物為 $\text{Se}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ ，且在其他實施例中，為 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 。用於形成 Zn-Se 薄膜之 ALD 製程條件（諸如溫度、脈衝/沖洗時間等）可由熟習此項技術者選擇，且本質上如上文針對 Zn-Te 之沈積所述。

實例 13

在約 340°C 之沈積溫度下，使用交替且順序的反應物脈衝，在具有原生氧化物之矽基板及玻璃基板兩者上沈積 Cu-In-Se 膜。所述反應物為 CuCl 、 InCl_3 及 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ ，且源溫度分別為 325°C 、 275°C 及 35°C 。Cu-Se 循環包括 CuCl 與 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 之交替且順序的脈衝。In-Se 循環包括 InCl_3 與 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 之交替且順序的脈衝。(Cu-Se)循環與(In-Se)循環之脈衝比率為 1:1。針對所有前驅物使用分別為 1 秒及 2 秒之脈衝長度及沖洗長度。圖 29 繪示所沈積之 Cu-In-Se 膜的 EDX 分析。EDX 分析揭露所沈積之膜由 Cu、In 及 Se 組成。

包括硒化物及碲之化合物的 ALD

表 1 說明在各種製程條件下沈積於玻璃及矽基板上之包括碲或硒的各種薄膜。使用 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 作為碲源或 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 作為硒源來沈積表 1 中之薄膜。

表 1：

材料	金屬前驅物/ 蒸發溫度	生長 溫度	藉由 EDX 之生長 速率 ($\text{\AA}/\text{循環}$)	藉由 EDX 之組成	XRD
ZnTe	$\text{ZnCl}_2 / 360^\circ\text{C}$	400°C	0.6	Zn 47.0 %, Te 53.0 %	ZnTe
Bi_2Te_3	$\text{BiCl}_3 / 140^\circ\text{C}$	165°C	1.2	Bi 39.7 %, Te 60.3 %	Bi_2Te_3
ZnSe	$\text{ZnCl}_2 / 360^\circ\text{C}$	400°C	0.55	Zn 47.8 %, Se 49.6 %, Te 2.6 % ¹	ZnSe
Bi_2Se_3	$\text{BiCl}_3 / 140^\circ\text{C}$	165°C	0.97	Bi 41.1 %, Se 58.9 %	Bi_2Se_3
In_2Se_3	$\text{InCl}_3 / 285^\circ\text{C}$	295°C	0.55	In 40.6 %, Se 59.4 %	In_2Se_3
CuSe	特戊酸 Cu(II) / 155°C	165°C	0.63	Cu 50.1 %, Se 49.9 %	CuSe
Cu_{2-x}Se	特戊酸 Cu(II) / 165°C	200°C	0.48	Cu 61.5 %, Se 38.5 %	Cu_{2-x}Se
Cu_2Se	特戊酸 Cu(II) / 165°C	300°C	0.16	Cu 69.2 %, Se 30.8 %	Cu_2Se
Cu_2Se	$\text{CuCl} / 350^\circ\text{C}$	400°C	- ²	- ²	Cu_2Se

¹ 來自先前運作之 Te 污染 ² 無量測結果

如表 1 中所示，生長溫度對於沈積一些膜而言較高，因為金屬前驅物具有較高的蒸發溫度。結果證實 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 及 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 前驅物可在較高溫度下（例如在近似 300°C 至 400°C 下）使用。一般而言，表 1 中所形成之薄膜展現出良好的生長速率。另外，大多數薄膜之組成接近於理論化學計量比。

一般而言，所沈積之薄膜看起來具有良好品質，在薄

膜表面上具有較小的可見變化。

所沈積之銅-硒(Cu-Se)薄膜說明令人感興趣的結果，其中特戊酸 Cu(II)作為銅前驅物。所沈積之薄膜之化學計量隨生長溫度而變。CuSe 在 165°C 之生長溫度下沈積。Cu_{2-x}Se 在 200°C 之生長溫度下沈積。Cu₂Se 在 300°C 之生長溫度下沈積。

在一些實施例中，可藉由將對應前驅物之脈衝添加至生長過程，用相變記憶體應用所要之摻質（諸如 N、O、Si、S、In、Ag、Sn、Au、As、Bi、Zn、Se、Te、Ge、Sb 及 Mn）來摻雜任一上文所述之薄膜。

舉例而言，對於類似 CuInSe₂ 之太陽能電池吸收體材料，一些 In 可（例如）由 Ga 代替，且一些 Se 可由（例如）S 代替，以改變膜之特性以便達成所要特性。

在一些實施例中，太陽能電池吸收體材料可包括 Te。
在一些實施例中，太陽能電池吸收體材料可包括 Se。

在一些實施例中，可將 Cu-Se 薄膜用作太陽能電池吸收體材料。在其他實施例中，可（例如）藉由如上文所述之摻雜或對 Cu-Se 薄膜之特性的其他改變來改變 Cu-Se 薄膜以形成太陽能電池吸收體材料。在一些實施例中，可將 Cu-In-Se 薄膜用作太陽能電池吸收體材料。在一些實施例中，將經摻雜以替換一些或所有 In 或 Se 原子的 Cu-In-Se 薄膜用作太陽能電池吸收體材料。

在一些實施例中，任一上文所述之薄膜可沈積於任何種類之基板或表面上，諸如矽、氧化矽、具有原生氧化物

之矽、玻璃、半導體、金屬氧化物及金屬。在一些情況下，金屬表面（諸如鎢表面）為較佳，因為生長速率較高，如圖 3 中所示。其他合適金屬表面包含（但不限於）TiN、TaN_x、Ti、Ta、Nb、NbN_x、MoN_x、Mo、WN_x、Cu、Co、Ni、Fe、Al 及貴金屬。

Te(SiR¹R²R³)₂ 或 Se(SiR¹R²R³)₂ 在相對較低之溫度及相對較高之分解溫度下具有合適的蒸汽壓，其為 ALD 方法所需。因此，彼等前驅物可用於除本申請案中所描述之膜之外的膜的 ALD。

前驅物合成

亦提供用於製造一些本文所述之 ALD 方法中所使用之前驅物中的方法。在一些實施例中，包括 Te 或 Se 之前驅物具有鍵結至兩個矽原子的 Te 或 Se 原子。明確而言，可合成具有式 Te(SiR¹R²R³)₂ 或 Se(SiR¹R²R³)₂ 之 Te 及 Se 前驅物，其中 R¹、R² 及 R³ 較佳為具有一或多個碳原子之烷基。在一些實施例中，所合成之 Te 前驅物為 Te(SiMe₂^tBu)₂，且在其他實施例中為 Te(SiEt₃)₂。所合成之 Se 前驅物在一些實施例中為 Se(SiMe₂^tBu)₂，且在其他實施例中為 Se(SiEt₃)₂。

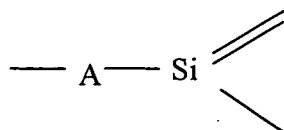
在一些實施例中，所合成之 Te 或 Se 前驅物具有通式 A(SiR¹R²R³)₂，其中 A 為 Te 或 Se，且 R¹、R² 及 R³ 為包括一或多個碳原子之烷基。可基於前驅物之所要物理特性（諸如揮發性、蒸汽壓、毒性等）來在每一配位體中獨立於彼此而選擇 R¹、R² 及 R³ 烷基。在一些實施例中，R¹、R² 及/

或 R^3 可為氫、烯基、炔基或芳基。在一些實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 可為含有雜原子（諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I）之任何有機基團。在一些實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 可為鹵素原子。在一些實施例中，Te 前驅物為 $\text{Te}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ ，且 Se 前驅物為 $\text{Se}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 。在其他實施例中，前驅物為 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 、 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 、 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 或 $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ 。在更佳實施例中，前驅物具有 Te-Si 或 Se-Si 鍵，且最佳具有 Si-Te-Si 或 Si-Se-Si 鍵結構。

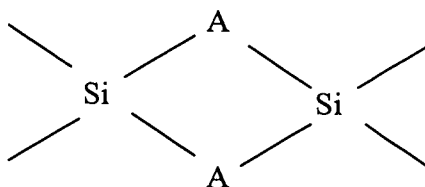
在一些實施例中，所合成之 Te 或 Se 前驅物具有鍵結至兩個矽原子的 Te 或 Se 原子。舉例而言，前驅物可具有通式 $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}^1]_3\text{-Si-A-Si-}[\text{X}^2\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6]_3$ ，其中 A 為 Te 或 Se，且其中可將 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 獨立地選擇為烷基、氫、烯基、炔基或芳基。在一些實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 可為含有雜原子（諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I）之任何有機基團。在一些實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 可為鹵素原子。在一些實施例中， X^1 及 X^2 可為 Si、N 或 O。在一些實施例中， X^1 及 X^2 為不同元素。在實施例中，當 X 為 Si 時，則 Si 將鍵結至三個 R 基團，例如 $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}]_3\text{-Si-A-Si-}[\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6]_3$ 。在實施例中，當 X 為 N 時，則氮將僅鍵結至兩個 R 基團 ($[\text{R}^1\text{R}^2\text{N}]_3\text{-Si-A-Si-}[\text{NR}^3\text{R}^4]_3$)。在實施例中，當 X 為 O 時，則氧將僅鍵結至一個 R 基團，例如 $[\text{R}^1\text{-O}]_3\text{-Si-A-Si-}[\text{O-R}^2]_3$ 。可基於前驅物之所要物理特性（諸如揮發性、蒸汽壓、毒性等）來在每一配位體中獨立於彼

此而選擇 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 基團。

在一些實施例中，所合成之 Te 或 Se 前驅物具有類似於上文所述之式的式，然而 Si 原子與配位體中之 R 基團中的一者具有雙鍵（例如 $A-Si=$ ），其中 A 為 Te 或 Se。舉例而言，以下表示前驅物式之局部結構：

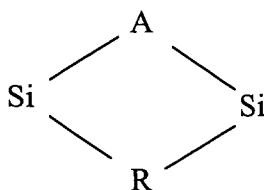


在一些實施例中，所合成之前驅物含有 Si 及 Te 或 Se 之多個原子。舉例而言，以下表示一個實施例之前驅物的局部結構，其中 A 為 Te 或 Se：



上文所描繪的局部式中之 Si 原子亦可鍵結至一或多個 R 基團。在一些實施例中，可使用任一本文所述之 R 基團。

在一些實施例中，所合成之前驅物在環狀或環結構中含有 Si-Te-Si 或 Si-Se-Si 鍵結構。舉例而言，以下表示一個實施例之前驅物的局部結構，其中 A 為 Te 或 Se。



R 基團可包括烷基、烯基、炔基、烷基矽烷基、烷基胺或醇鹽基團。在一些實施例中，R 基團經取代或分支。在一些實施例中，R 基團未經取代且/或不分支。上文所描繪之局部式中的 Si 原子亦可鍵結至一或多個 R 基團。在一些實施例中，可使用任一本文所描述之 R 基團。

圖 18 為大體上說明用於形成 Te 或 Se 前驅物之方法 180 的流程圖。在一些實施例中，用於製造 Te 或 Se 前驅物之方法包括：

藉由使 IA 族金屬與包括 Te 或 Se 之材料反應來形成第一產物 (181)；以及

隨後將包括 $R^1R^2R^3SiX$ 之第二反應物添加至第一產物中，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 為具有一或多個碳原子之烷基，且 X 為鹵素原子 (183)，從而形成 $A(SiR^1R^2R^3)_2$ ，其中 A 為 Te 或 Se (185)。

在一些實施例中 IA 族元素金屬 (諸如 Li、Na、K 等) 與元素 Te 或 Se 組合。在一些實施例中，包括 Te 或 Se 之材料為元素 Te 或 Se。較佳地，將 IA 族元素以粉末或薄片形式提供，且將元素 Te 或 Se 以金屬粉末形式提供。

在一些實施例中，將溶劑 (諸如四氫呋喃 (THF, $(CH_2)_4O$) 添加至 IA 族金屬及 Te 或 Se 中。較佳地，將萘

($C_{10}H_8$) 添加至混合物中以促進 IA 族金屬之溶解度，且因此亦有助於減少 Te 或 Se。

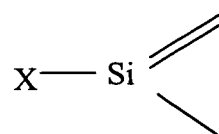
在一些實施例中，加熱混合物，且使用回流冷凝器來使溶液在惰性氣體（諸如氬氣）下回流，直至反應完成為止。在回流期間，溶液之顏色自澄清且無色變為紫色（以鋰作為反應物，其他 IA 族元素產生不同顏色），且接著變為具有白色沈澱的澄清溶液。在形成所要中間產物之後，可將溶液冷卻。

在一些實施例中，接著將含矽化合物添加至混合物。較佳地，所述含矽化合物包括鍵結至鹵素原子的矽原子。較佳地，所述含矽化合物具有式 $R^1R^2R^3SiX$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 較佳為具有一或多個碳原子之烷基，且 X 較佳為鹵素原子。可基於最終產物之所要前驅物特性（包含蒸汽壓、熔點等）來選擇 R^1 、 R^2 及 R^3 。在一些實施例中， R^1 、 R^2 及/或 R^3 可為氫、烯基、炔基或芳基。在一些實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 可為含有雜原子（諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I）之任何有機基團。在一些實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 可為鹵素原子。在一些實施例中， R^1 、 R^2 及 R^3 可均為同一基團。在其他實施例中， R^1 、 R^2 及 R^3 可均為不同基團。在一些實施例中， R^1 、 R^2 及 R^3 可均為乙基 (Et_3)。在其他實施例中， R^1 及 R^2 為甲基，且 R^3 為第三丁基 (Me_2^tBu)。在一些實施例中， X 為 Cl。在一些較佳實施例中，含矽化合物具有式 Et_3SiCl 或 tBuMe_2SiCl 。

在一些實施例中，含矽化合物具有通式

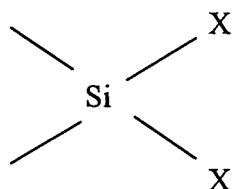
$[R^1R^2R^3X^1]_3-Si-X$ ，可將 R^1 、 R^2 及 R^3 獨立地選擇為烷基、氫、烯基、炔基或芳基，且 X 較佳為鹵素原子。在一些實施例中， R^1 、 R^2 及 R^3 可為含有雜原子（諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I）之任何有機基團。在一些實施例中， R^1 、 R^2 及 R^3 可為鹵素原子。在一些實施例中， X^1 可為 Si、N 或 O。在實施例中，當 X^1 為 Si 時，則 Si 將鍵結至三個 R 基團，例如 $[R^1R^2R^3Si]_3-Si-X$ 。在實施例中，當 X^1 為 N 時，則氮將僅鍵結至兩個 R 基團（ $[R^1R^2N]_3-Si-X$ ）。在實施例中，當 X^1 為 O 時，則氧將僅鍵結至一個 R 基團，例如 $[R^1-O]_3-Si-X$ 。可基於前驅物之所要物理特性（諸如揮發性、蒸汽壓、毒性等）來在每一配位體中獨立於彼此而選擇 R^1 、 R^2 及 R^3 基團。

在一些實施例中，含矽化合物具有類似於上文所述之式的式，然而，Si 原子與配位體中之 R 基團中的一者具有雙鍵（例如，鍵結構 $X-Si=R$ ），其中可將 R 獨立地選擇為烷基、氫、烯基、炔基或芳基，且 X 較佳為鹵素原子。在一些實施例中，R 可為含有雜原子（諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I）之任何有機基團。舉例而言，以下表示含矽化合物式的局部結構：



在一些實施例中，含矽化合物具有類似於上文所述之式的式，然而 Si 原子具有附接至矽的兩個 X 原子（例如，

鍵結構 $X_2-Si-R^1R^2$)，其中可將 R^1 及 R^2 獨立地選擇為烷基、氫、烯基、炔基或芳基，且 X 較佳為鹵素原子。在一些實施例中， R^1 及 R^2 可為含有雜原子（諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I）之任何有機基團。舉例而言，下文表示含矽化合物式之局部結構：



在一些實施例中，含矽化合物具有類似於上文所述之式的式，然而兩個 Si 原子經由 R 基團橋接（例如，鍵結構 $X-Si-R-Si-X$ ），其中 R 基團可包括烷基、烯基、炔基、烷基矽烷基、烷基胺或醇鹽基團。在一些實施例中，R 基團可經取代或分支。在一些實施例中，R 基團未經取代且/或不分支，且 X 較佳為鹵素原子。在一些實施例中，R 可為含有雜原子（諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I）之任何有機基團。

在一些實施例中，含矽化合物選自由以下各項組成之群組： $R^1R^2R^3Si-Si-X$ 、 $R^1R^2N-Si-X$ 、 $R^1-O-Si-X$ 、矽與 R 基團中的一者之間具有雙鍵的 R^1R^2Si-X ，或包括 $R^1R^2-Si-X_2$ ；其中 R^1 、 R^2 及 R^3 選自由烷基、氫、烯基、炔基或芳基組成之群組，且 X 為鹵素原子。在一些實施例中，含矽化合物並非為式 $XSIR^1R^2R^3$ 的化合物。

連續攪拌混合物，直至反應完成為止。在反應大體上

完成之後，分離最終產物，並使其與任何溶劑、副產物、過量反應物或最終產物中不需要的任何其他化合物隔離。所述產物在標準溫度及壓力下可為固體或液體。

以下為合成 Te 化合物之實例，但可使用類似合成方法來合成對應的 Se 化合物。

實例 14

藉由以下方法產生 $\text{Te}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 。首先，將 1.15 g 鋰 (165.68 mmol) 連同 10.58 g (89.22 mmol) Te 粉末及 0.7 g (5.47 mmol) 萘一起添加至 600 ml Schlenk 瓶中之 300 ml 無水 THF 中。加熱所得混合物，且將回流冷凝器安裝於瓶上。溶液在氬氣氛下回流，持續約四小時。溶液最初為無色，具有未溶解的固體 Li 及 Te。在回流期間，混合物變為紫色，且接著變回具有白色沈澱的澄清溶液。在白色沈澱形成之後，將溶液冷卻至 0°C。

接下來，將 25.00 g $^t\text{BuMe}_2\text{SiCl}$ (165.87 mmol) 添加至混合物中。在室溫下不斷地將所述混合物攪拌隔夜。接著使混合物蒸發至乾燥狀態。將 100 ml 甲苯添加至無水混合物中，以促進混合物之過濾。接著過濾甲苯溶液。接著使包含產物之濾液蒸發至乾燥狀態，且在真空下對其進行加熱，以移除粗產物中所含有之任何殘餘萘。重量為 27.34 g 之回收產物導致約 77% 之計算反應效率。藉由核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR)、質譜分析 (mass spectroscopy, MS) 及單晶 X 射線繞射，產物之組成驗證為 $\text{Te}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 。所產生之 $\text{Te}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 為具有 44°C 之

熔點的固體。

實例 15

藉由類似於實例 14 中所述之方法的方法來產生 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 。首先，將 0.23 g 鋰連同 2.12 g Te 粉末及 0.3 g 萘一起添加至 600 ml Schlenk 瓶中之 300 ml 無水 THF 中。加熱所得混合物，且將回流冷凝器安裝於瓶上。溶液在氬氣氛下回流。溶液最初為無色，具有未溶解的固體 Li 及 Te。在回流期間，混合物變為紫色，且接著變回具有白色沈澱的澄清溶液。在白色沈澱形成之後，將溶液冷卻至 0°C 。

接下來，將 5.0 g Et_3SiCl 添加至混合物。在室溫下不斷地將所述混合物攪拌隔夜。使最終產物與其他反應物及任何副產物隔離。重量為 4.8 g 之回收產物導致約 80% 之反應效率。藉由核磁共振 (NMR) 及質譜分析 (MS)，產物之組成驗證為 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 。所述化合物在室溫下為棕色液體。

熟習此項技術者將瞭解，可在不脫離本發明之範疇的情況下，作出各種修改及改變。希望類似的其他修改及改變落入如由申請專利範圍界定之本發明的範疇內。

【圖式簡單說明】

圖 1 說明各種類型之 PCM 結構的示意性剖面面。

圖 2 為大體上說明根據一實施例用於形成 Sb-Te 膜之方法的流程圖。

圖 3 為每循環之具有原生氧化物之矽上及鎢上之

Sb-Te 膜的平均沈積厚度對 Te 前驅物脈衝長度的關係圖。

圖 4 為如藉由能量發散 X 射線 (energy dispersive x-ray, EDX) 分析量測到之具有原生氧化物之矽上之 Sb-Te 膜的組成的圖。

圖 5 為如藉由 EDX 分析量測到之鎢上之 Sb-Te 膜的組成的圖。

圖 6 為玻璃上之 Sb-Te 薄膜的 x 射線繞射圖。

圖 7 為大體上說明根據一實施例用於形成 Ge-Te 膜之方法的流程圖。

圖 8 為玻璃上之 Ge-Te 薄膜的掠入射 (grazing incidence) x 射線繞射圖。

圖 9 為大體上說明根據一實施例用於形成 Ge-Sb-Te 膜之方法的流程圖。

圖 10 為每循環之 Ge-Sb-Te 膜之平均沈積厚度對 Ge 前驅物脈衝長度的關係圖。

圖 11 為如藉由 EDX 分析量測到之 Ge-Sb-Te 膜的組成的曲線圖。

圖 12 為玻璃上以變化之 Ge 前驅物脈衝長度形成之若干 Ge-Sb-Te 薄膜的 X 射線繞射圖之集合。

圖 13 為玻璃上之 Ge-Sb-Te 薄膜的掠入射 x 射線繞射圖。

圖 14 為大體上說明根據一實施例用於形成 Bi-Te 膜之方法的流程圖。

圖 15 為 Bi-Te 薄膜之掠入射 x 射線繞射圖。

圖 16 為大體上說明根據一實施例用於形成 Zn-Te 膜之方法的流程圖。

圖 17 為 Zn-Te 薄膜之掠入射 x 射線繞射圖。

圖 18 為大體上說明根據一實施例用於形成 Te 及 Se 前驅物之方法的流程圖。

圖 19 為 Sb-Te 薄膜之組成對膜生長溫度之關係圖。

圖 20 為 Sb_2Te_3 薄膜之每循環平均生長速率對鎢基板及矽基板上之溫度的關係圖。

圖 21 為 Sb_2Te_3 薄膜之每循環生長速率對 Sb 前驅物之脈衝長度的關係圖。

圖 22 為 Sb_2Te_3 薄膜之每循環生長速率對 Te 前驅物之脈衝長度的關係圖。

圖 23 為基板之表面上之 Ge-Sb-Te (GST) 薄膜之組成的曲線圖。

圖 24 為 GST 薄膜之每循環之平均生長速率對 GeBr_2 前驅物溫度的關係圖。

圖 25 為針對各種 GeBr_2 前驅物溫度之基板表面上之 GST 薄膜之每循環平均生長速率的曲線圖。

圖 26 為以高深寬比溝渠圖案沈積之 GST 薄膜之場發射掃描電子顯微鏡 (field emission scanning electron microscope, FESEM) 圖像。

圖 27 為 GST 薄膜之掠入射 X 射線繞射圖。

圖 28A 及圖 28B 為 GST 薄膜之組成分別對 GeCl_2 —二噁烷前驅物脈衝長度及對 Ge-Te 循環比率的關係圖。

圖 29 為如藉由能量發散 x 射線 (energy dispersive x-ray, EDX) 分析量測到之 Cu-In-Se 膜的組成的圖。

【主要元件符號說明】

20、70、90、140、160、180：方法

21、23、25、27、29、71、73、75、77、79、91、92、
93、94、95、96、97、98、99、141、143、145、147、149、
161、163、165、167、169、181、183、185：步驟標號

七、申請專利範圍：

1. 一種用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，包括多個沈積循環，每一循環包括：

將第一汽相反應物的脈衝提供至所述反應腔室中，以在所述基板上形成不多於約單一分子層之所述第一汽相反應物；

自所述反應腔室移除過量的所述第一汽相反應物；

將第二汽相 Te 或 Se 反應物的脈衝提供至所述反應腔室，使得所述第二汽相 Te 或 Se 反應物與所述基板上之所述第一汽相反應物起反應，以形成含有 Te 或 Se 之薄膜，其中所述第二汽相 Te 或 Se 反應物為 $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ 或 $\text{Se}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 為具有一或多個碳原子之烷基；以及

自所述反應腔室移除過量的所述第二汽相 Te 或 Se 反應物及反應副產物，若有的話。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述第二汽相 Te 或 Se 反應物中之所述 Te 或 Se 不鍵結至氫原子。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述第二汽相 Te 或 Se 反應物中之所述 Te 或 Se 具有氧化態-2。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述第二汽相 Te 或 Se 反應物為 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 、 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 、 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 或 $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述第一汽相反應物包括 Sb，且所述第二汽相 Te 或 Se 反應物包括 Te，藉此在 Sb-Te 沈積循環中沈積包含 Sb-Te 之薄膜。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中沈積溫度小於約 80°C 。

7. 如申請專利範圍第 5 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述第一汽相反應物為 SbCl_3 。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述第一汽相反應物的所述脈衝包括 Ge，且所沈積的所述薄膜包括 Ge-Te。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述第一汽相反應物為 GeBr_2 或 $\text{GeCl}_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 。

10. 如申請專利範圍第 5 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD)

方法，更包括多個 Ge-Te 沈積循環，其中所述 Ge-Te 沈積循環包括：

將包括 Ge 前驅物之第一汽相反應物的脈衝提供至所述反應腔室中，以在所述基板上形成不多於約單一分子層之所述 Ge 前驅物；

自所述反應腔室移除過量的所述第一汽相反應物；以及

將包括 Te 前驅物之第二汽相 Te 或 Se 反應物的脈衝提供至所述反應腔室，使得所述 Te 前驅物與所述基板上之所述 Ge 前驅物起反應，其中所述 Te 前驅物具有式 $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 為烷基。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積(ALD)方法，其中所述 Ge-Te 沈積循環及 Sb-Te 沈積循環以約 1:1 比率執行。

12. 如申請專利範圍第 10 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積(ALD)方法，其中所述 Ge 前驅物包括 GeX_2 ，其中 X 為鹵素或 $\text{GeCl}_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述第一汽相反應物包括 Bi，其中所沈積的所述薄膜包括 Bi-Te。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之用於在反應腔室

中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積(ALD)方法，其中所述第一汽相反應物為 BiX_3 ，其中 X 為鹵素。

15. 如申請專利範圍第 13 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積(ALD)方法，其中所述第一汽相反應物為 BiCl_3 。

16. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述第一汽相反應物包括 Zn，其中所沈積的所述薄膜包括 Zn-Te。

17. 如申請專利範圍第 16 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積(ALD)方法，其中所述第一汽相反應物為 ZnX_2 ，其中 X 為鹵素。

18. 如申請專利範圍第 16 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積(ALD)方法，其中所述第一汽相反應物為 ZnCl_2 。

19. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中所沈積的所述薄膜包括相變記憶體。

20. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中所沈積的所述薄膜包括 Sb-Te、Ge-Te、Ge-Sb-Te、Bi-Te、Zn-Te、Cu-Sb、Sb-Se、Ge-Se、Ge-Sb-Se、Cu-Se、Bi-Se 或 Zn-Se 中之一或更多者。

21. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在反應腔室中

之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中所沈積的所述薄膜包括 Ge-Sb-Te。

22. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中所沈積的所述薄膜包括以選自包括 O、N、Si、S、In、Ag、Sn、Au、As、Bi、Zn、Se、Te、Ge、Sb 及 Mn 在內之一或多種摻質摻雜之 Sb-Te、Ge-Te、Ge-Sb-Te、Bi-Te 或 Zn-Te 中的一或多者。

23. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中所沈積的所述薄膜包括太陽能電池吸收體。

24. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積方法，其中所述第一汽相反應物包括 Bi，且所述第二汽相 Te 或 Se 反應物包括 Se，藉此在 Bi-Se 沈積循環中沈積包含 Bi-Se 之薄膜。

25. 如申請專利範圍第 24 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述第一汽相反應物為 BiX_3 ，其中 X 為鹵素。

26. 如申請專利範圍第 24 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述第二汽相 Te 或 Se 反應物為 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 。

27. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積 (ALD)

方法，其中所述第一汽相反應物包括 Cu，且所述第二汽相 Te 或 Se 反應物包括 Se，藉此在 Cu-Se 沈積循環中沈積包含 Cu-Se 之薄膜。

28. 如申請專利範圍第 27 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積(ALD)方法，其中所述第二汽相 Te 或 Se 反應物為 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 。

29. 如申請專利範圍第 27 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積(ALD)方法，其中所述第一汽相反應物為 CuCl_2 。

30. 如申請專利範圍第 27 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積(ALD)方法，更包括多個 In-Se 沈積循環，其中所述 In-Se 沈積循環包括：

將包括 In 前驅物之第一汽相反應物的脈衝提供至所述反應腔室中，以在所述基板上形成不多於約單一分子層之所述 In 前驅物；

自所述反應腔室移除過量的所述第一汽相反應物；以及

將包括 Se 前驅物之第二汽相 Te 或 Se 反應物的脈衝提供至所述反應腔室，使得所述 Se 前驅物與所述基板上之所述 In 前驅物起反應，其中所述 Se 前驅物具有式 $\text{Se}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 為烷基。

31. 如申請專利範圍第 30 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積(ALD)

方法，其中所述 In-Se 沈積循環及 Cu-Se 沈積循環以約 1:1 比率執行。

32. 如申請專利範圍第 30 項所述之用於在反應腔室中之基板上形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積(ALD)方法，其中所述 In 前驅物為 InX_3 ，其中 X 為鹵素，且所述 Se 前驅物為 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 。

33. 一種用於在反應腔室中之基板上形成含有 Sb 之薄膜的原子層沈積 (ALD) 方法，包括多個沈積循環，每一循環包括：

將第一汽相 Sb 反應物的脈衝提供至所述反應腔室中，以在所述基板上形成不多於約單一分子層之所述第一汽相 Sb 反應物，其中所述第一汽相 Sb 反應物包括 SbX_3 ，其中 X 為鹵素；

自所述反應腔室移除過量的所述第一汽相 Sb 反應物；

將第二汽相反應物的脈衝提供至所述反應腔室，使得所述第二汽相反應物與所述基板上之所述第一汽相 Sb 反應物起反應，以形成含有 Sb 之薄膜，其中所述第二汽相反應物包含其中有 Te 或 Se 鍵結至兩個 Si 原子的前驅物；以及

自所述反應腔室移除過量的所述第二汽相反應物及反應副產物，若有的話。

34. 一種用於在反應腔室中之基板上形成含有 Ge 之薄膜的方法，包括：

將包括 Ge 前驅物之第一汽相反應物的脈衝提供至所

述反應腔室中，以在所述基板上形成不多於約單一分子層之所述 Ge 前驅物，其中所述 Ge 前驅物具有式 GeX_2 ，其中 X 為 F、Cl、Br 或 I 的鹵素；

自所述反應腔室移除過量的所述第一汽相反應物；

將第二汽相反應物的脈衝提供至所述反應腔室，使得所述第二汽相反應物與所述基板上之所述 Ge 前驅物起反應，其中所述第二汽相反應物包含其中有 Te 或 Se 鍵結至兩個 Si 原子的前驅物；

自所述反應腔室移除過量的所述第二汽相反應物及反應副產物，若有的話；以及

重複所述提供及移除步驟，直至形成所要厚度之薄膜為止。

35. 一種用於形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積方法，包括：

交替且順序地使基板與包括第一反應物之汽相反應物的脈衝及包括包含鍵結至兩個 Si 原子的 Te 或 Se 之第二前驅物之汽相反應物的脈衝接觸；以及

重複所述交替且順序的所述脈衝，直至形成所要厚度之薄膜為止。

36. 如申請專利範圍第 35 項所述之用於形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積方法，其中所述第二前驅物中之所述 Te 或 Se 具有氧化態-2。

37. 如申請專利範圍第 35 項所述之用於形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積方法，其中所述第二前驅物中之

所述 Te 或 Se 不鍵結至氫原子。

38. 如申請專利範圍第 35 項所述之用於形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積方法，其中所述第二前驅物並非 $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ 或 $\text{Se}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 為具有一或多個碳原子之烷基。

39. 如申請專利範圍第 35 項所述之用於形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積方法，其中所述第二前驅物具有式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si-Si-A-Si-SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{N-Si-A-Si-NR}^3\text{R}^4$ 或 $\text{R}^1\text{-O-Si-A-Si-O-R}^2$ ，其中 A 為 Te 或 Se，且其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 選自由烷基、氫、烯基、炔基或芳基組成之群組。

40. 如申請專利範圍第 35 項所述之用於形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積方法，其中所述第二前驅物包括與 R 基團具有雙鍵之矽原子。

41. 如申請專利範圍第 35 項所述之用於形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積方法，其中所述第二前驅物包括多於一個 Te 原子或多於一個 Se 原子。

42. 如申請專利範圍第 35 項所述之用於形成含有 Te 或 Se 之薄膜的原子層沈積方法，其中所述第二前驅物包括環(ring)或環狀(cyclical)組態，包括 Te 或 Se 原子及多個 Si 原子。

43. 一種用於製造 Te 或 Se 前驅物之方法，包括：

藉由使 IA 族金屬與包括 Te 或 Se 之化合物起反應來形成第一產物；以及

隨後添加包括鍵結至鹵素原子之矽原子的第二反應物，從而形成包括鍵結至兩個矽原子之 Te 或 Se 的化合物。

44. 如申請專利範圍第 43 項所述之用於製造 Te 或 Se 前驅物之方法，其中形成所述第一產物包括使用 THF 作為溶劑，且使用萘作為催化劑。

45. 如申請專利範圍第 43 項所述之用於製造 Te 或 Se 前驅物之方法，其中所述第二反應物包括 $R^1R^2R^3SiX$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 為具有一或多個碳原子之烷基。

46. 如申請專利範圍第 45 項所述之用於製造 Te 或 Se 前驅物之方法，其中所述第二反應物包括 Et_3SiCl ，且形成 $Te(SiEt_3)_2$ 。

47. 如申請專利範圍第 45 項所述之用於製造 Te 或 Se 前驅物之方法，其中所述第二反應物包括 $tBuMe_2SiCl$ ，且形成 $Te(SiBuMe_2)_2$ 。

48. 如申請專利範圍第 45 項所述之用於製造 Te 或 Se 前驅物之方法，其中所述第二反應物包括 Me_3SiCl ，且形成 $Te(SiMe_3)_2$ 。

49. 如申請專利範圍第 43 項所述之用於製造 Te 或 Se 前驅物之方法，其中所述 IA 族金屬為 Li。

50. 如申請專利範圍第 43 項所述之用於製造 Te 或 Se 前驅物之方法，其中所述包括 Te 或 Se 之化合物為元素 Te 或 Se。

51. 如申請專利範圍第 43 項所述之用於製造 Te 或 Se 前驅物之方法，其中所述第二反應物包括

$[R^1R^2R^3Si]_3-Si-X$ 、 $[R^1R^2N]_3-Si-X$ 或 $[R^1-O]_3-Si-X$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 包括烷基、氫、烯基、炔基或芳基。

52. 如申請專利範圍第 43 項所述之用於製造 Te 或 Se 前驅物之方法，其中所述第二反應物包括 R^1R^2SiX ，所述 R^1R^2SiX 在矽與所述 R 基團中之一者之間具有雙鍵的。

53. 如申請專利範圍第 43 項所述之用於製造 Te 或 Se 前驅物之方法，其中所述第二反應物包括 $X_2-Si-R^1R^2$ ，其中 R^1 及 R^2 為烷基、氫、烯基、炔基或芳基。

54. 如申請專利範圍第 43 項所述之用於製造 Te 或 Se 前驅物之方法，其中所述第二反應物包括 $X-Si-R-Si-X$ ，其中 R 為烷基、氫、烯基、炔基或芳基。

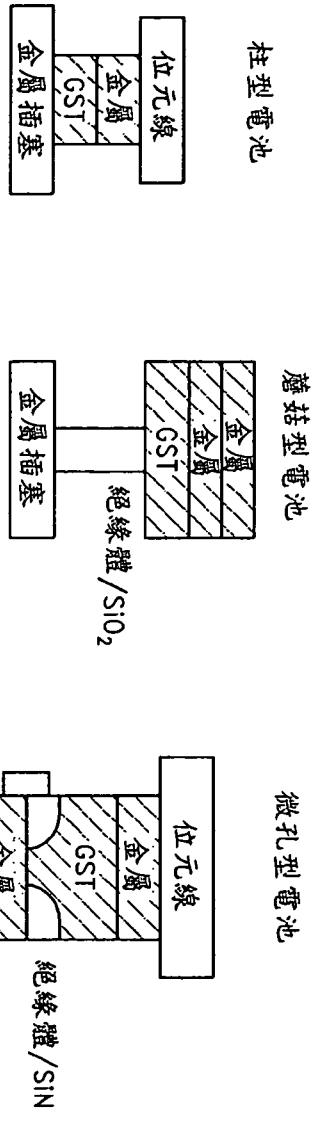


圖 1

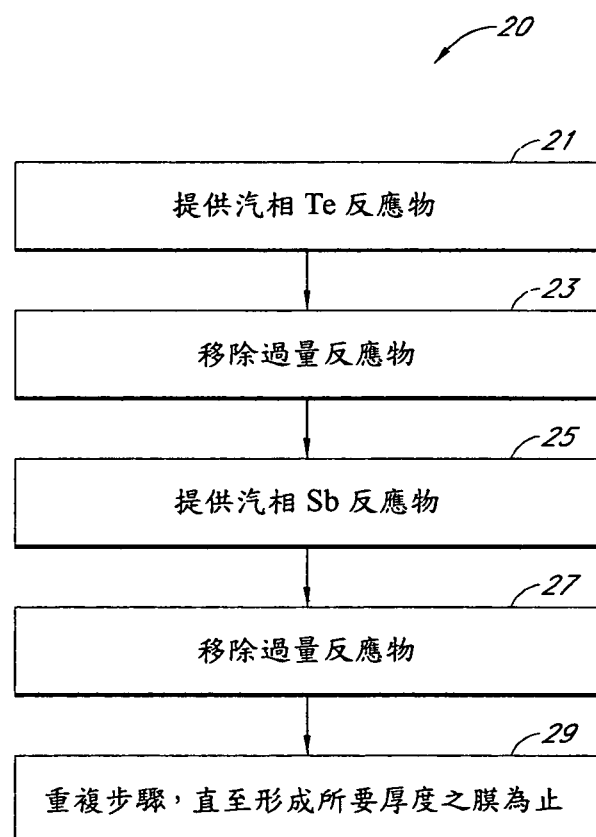


圖 2

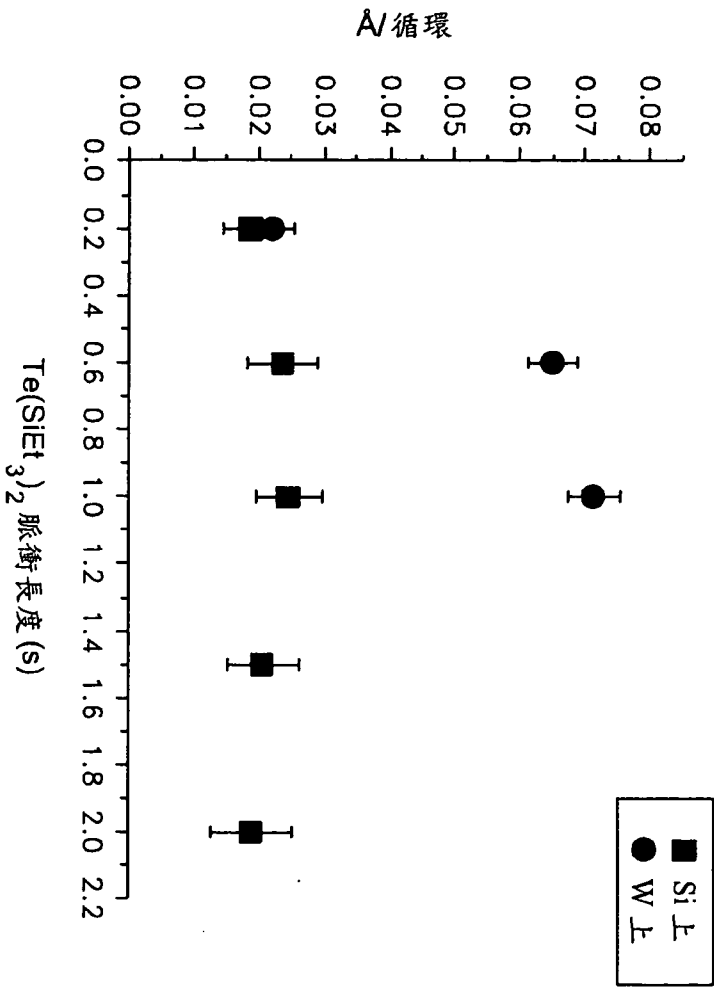


圖 3

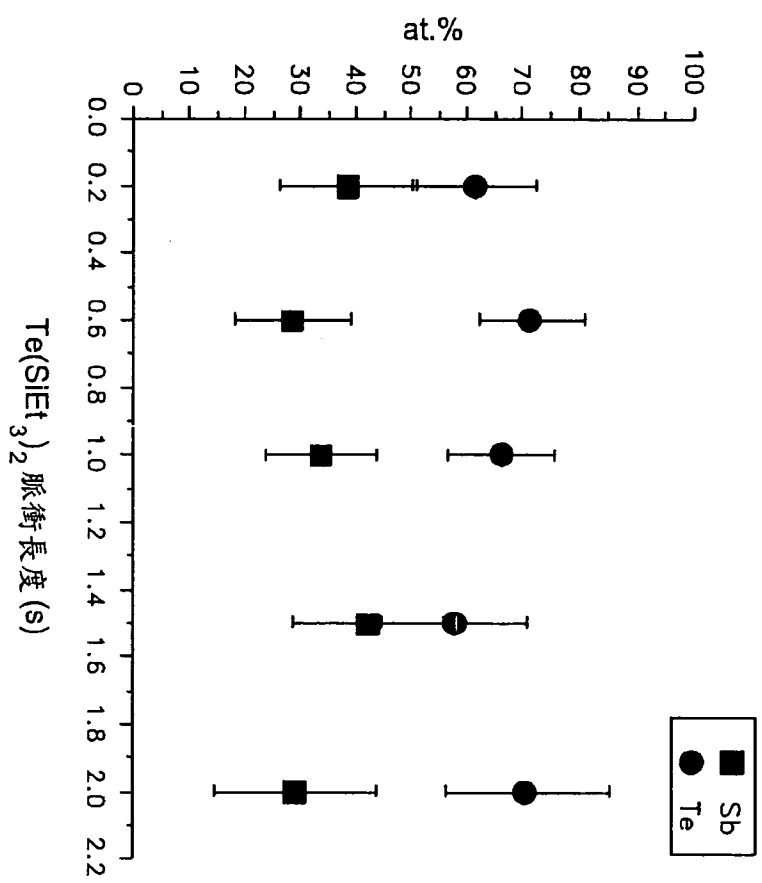


圖 4

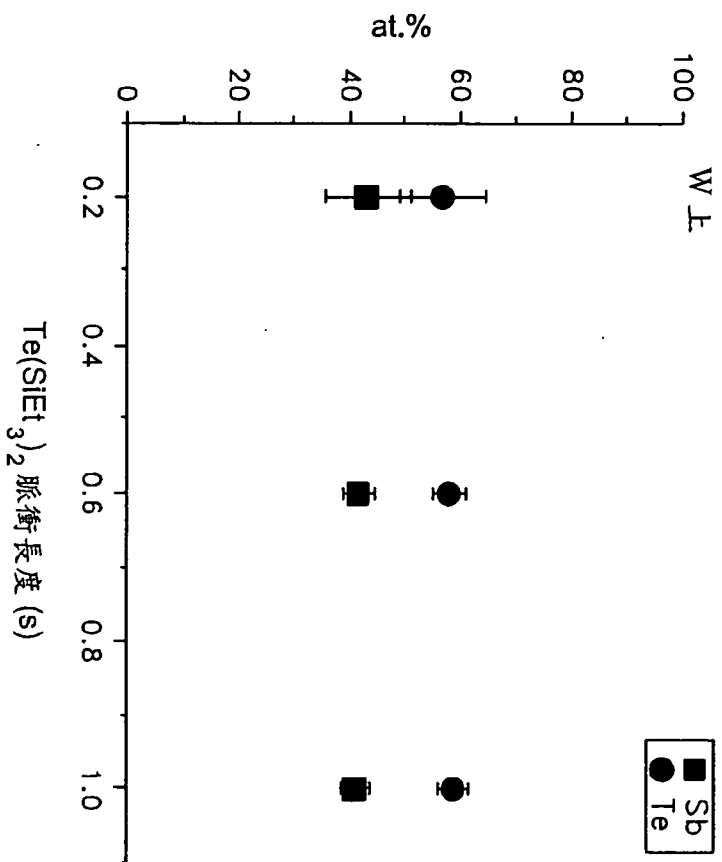


圖 5

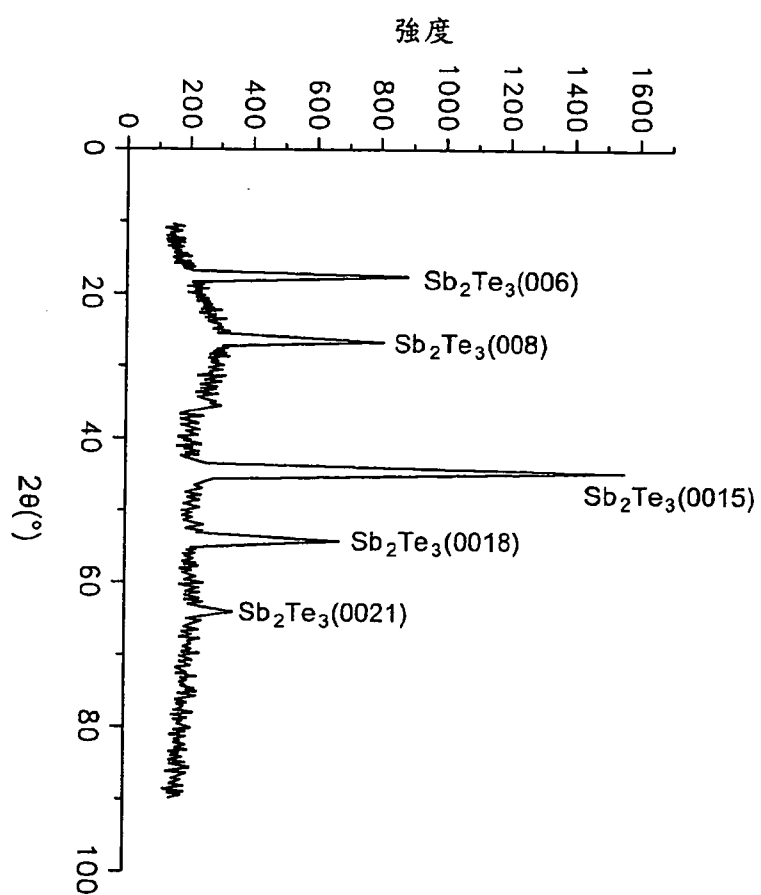


圖 6

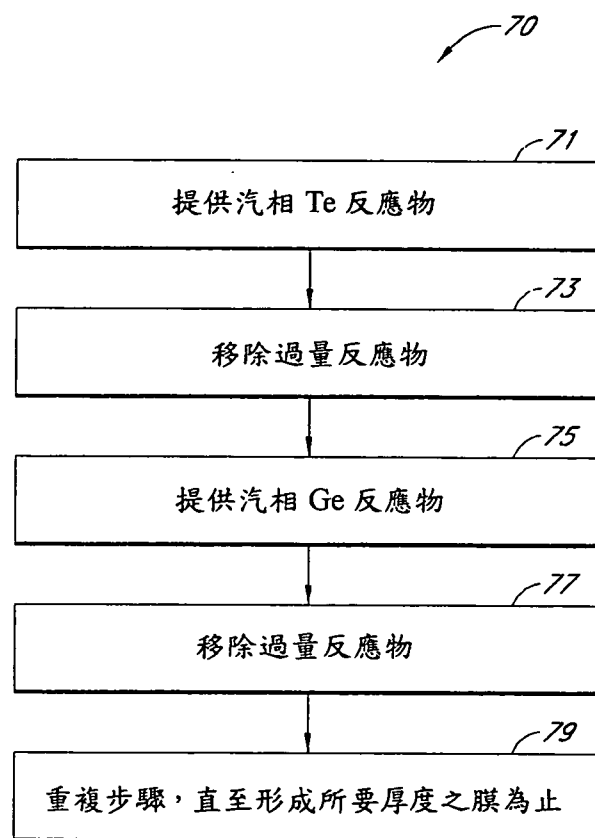


圖 7

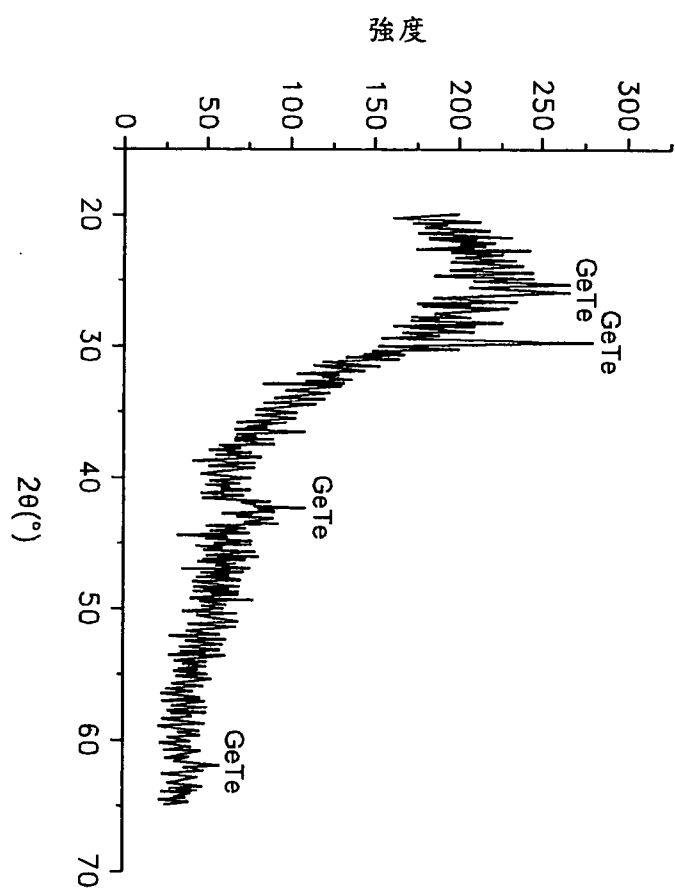


圖 8

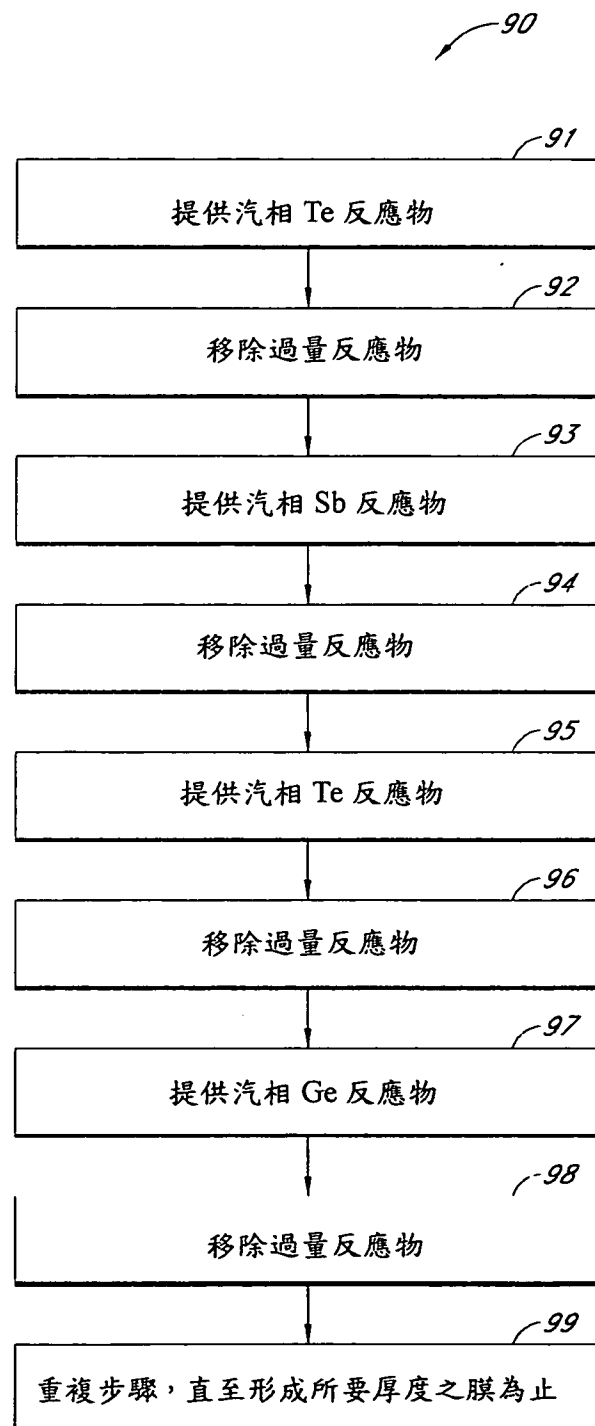


圖 9

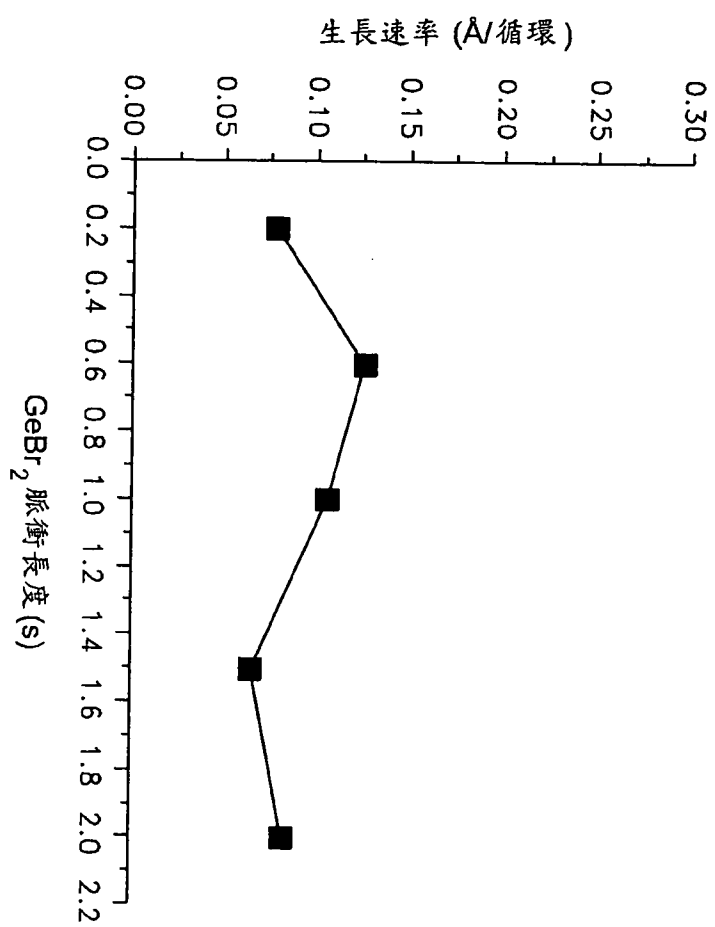


圖 10

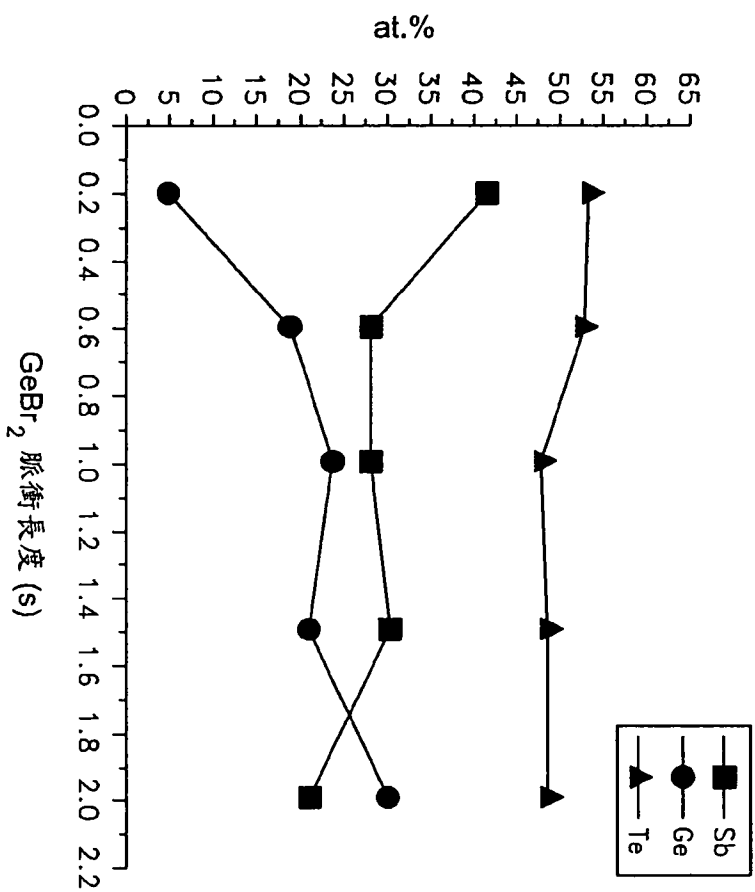


圖 11

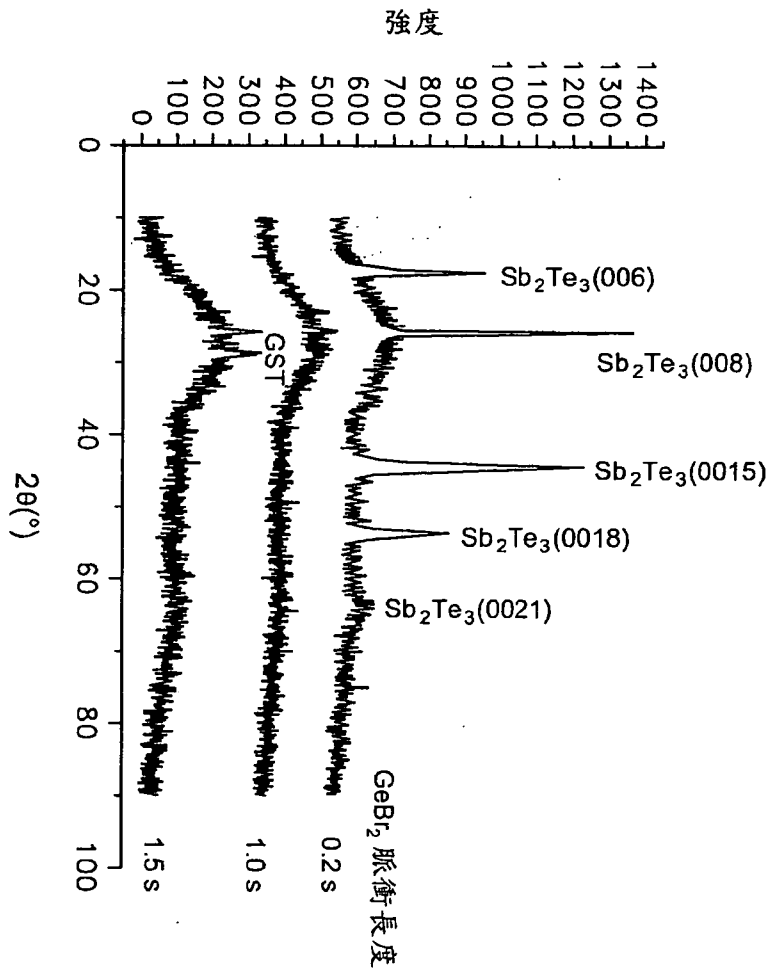


圖 12

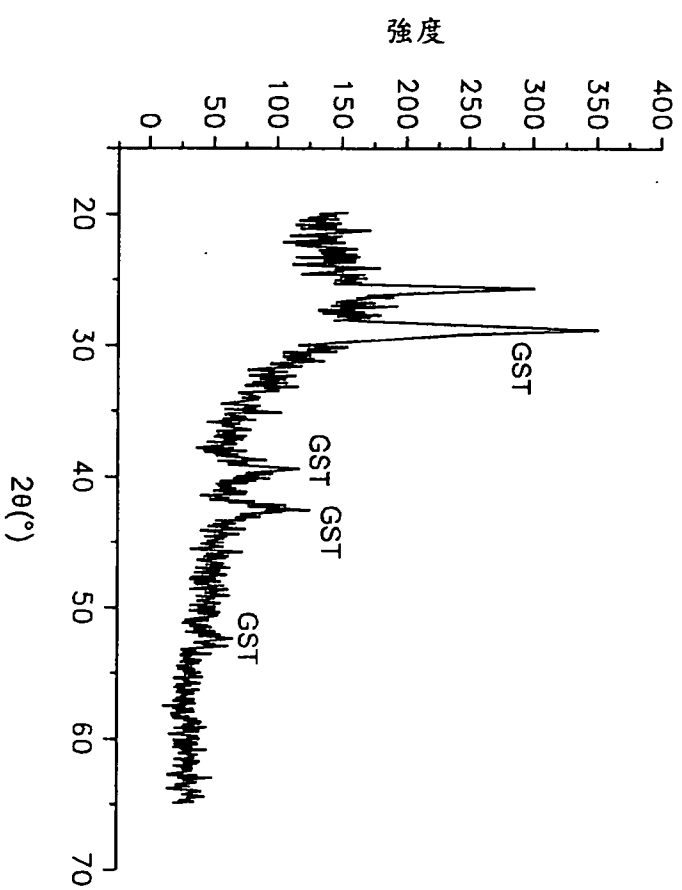


圖 13

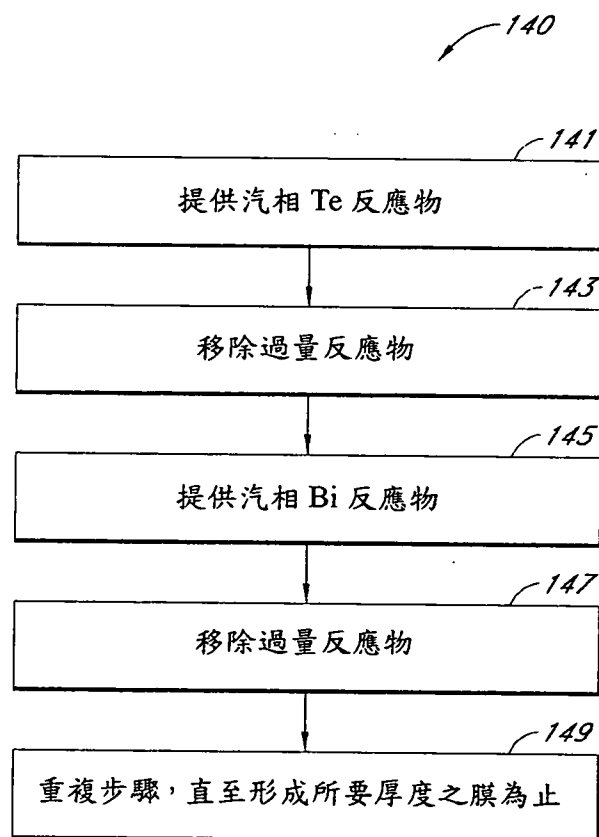


圖 14

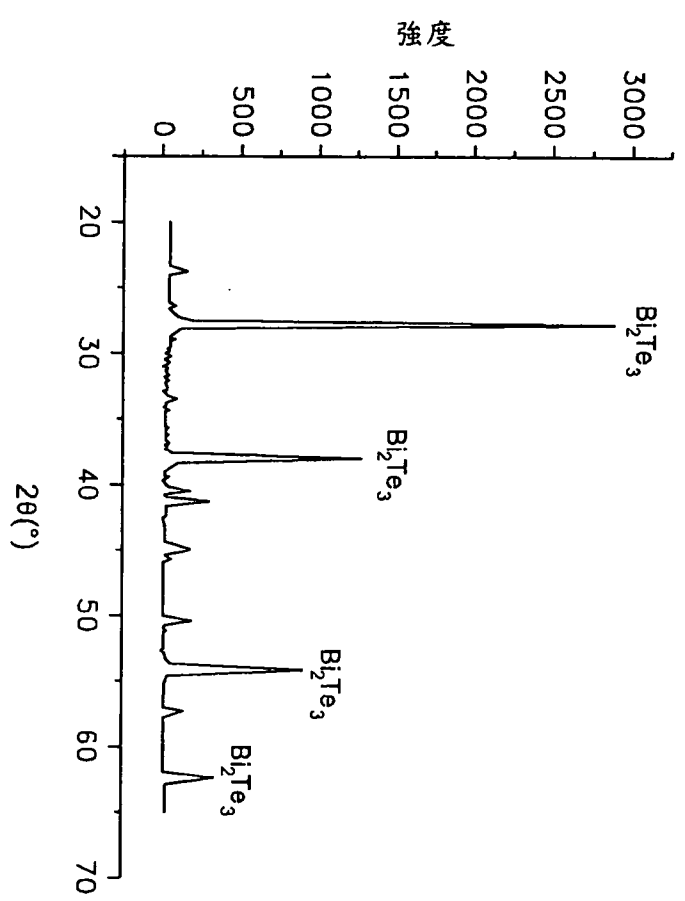


圖 15

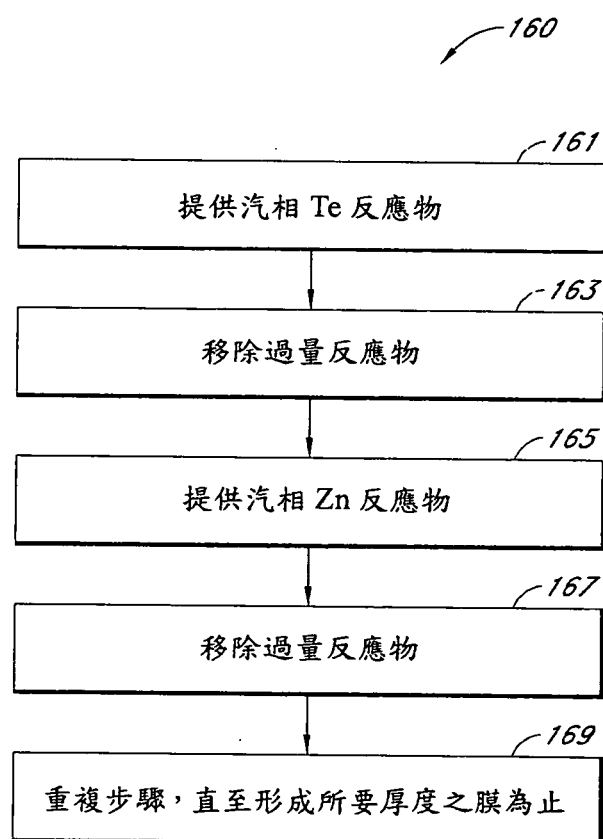


圖 16

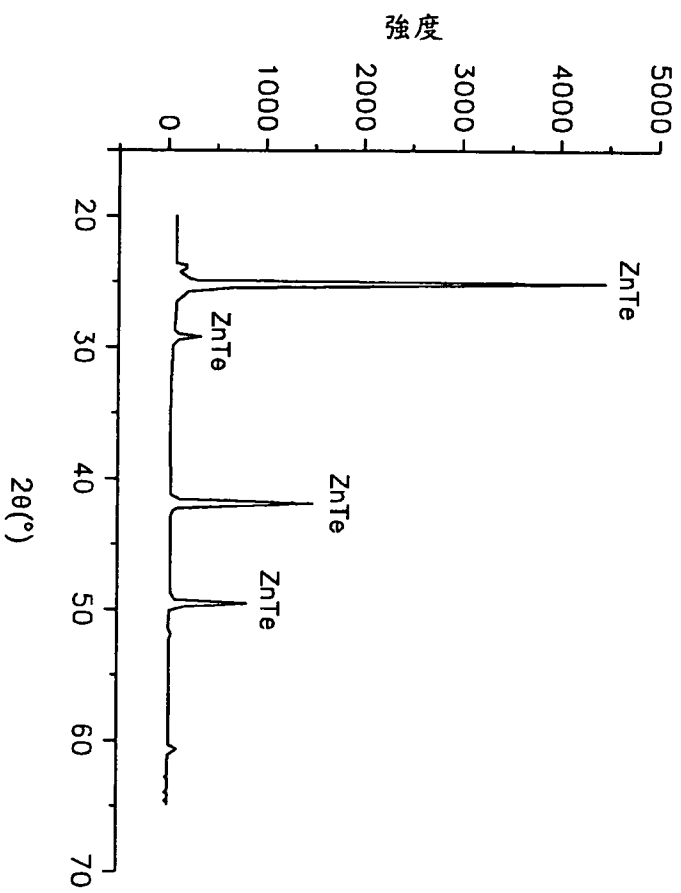


圖 17

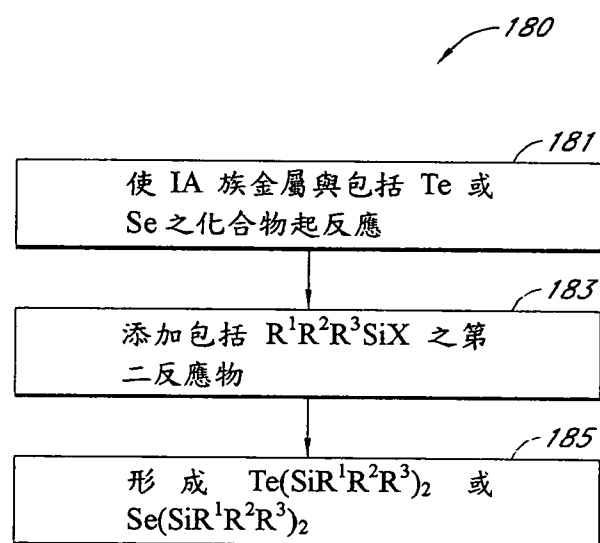


圖 18

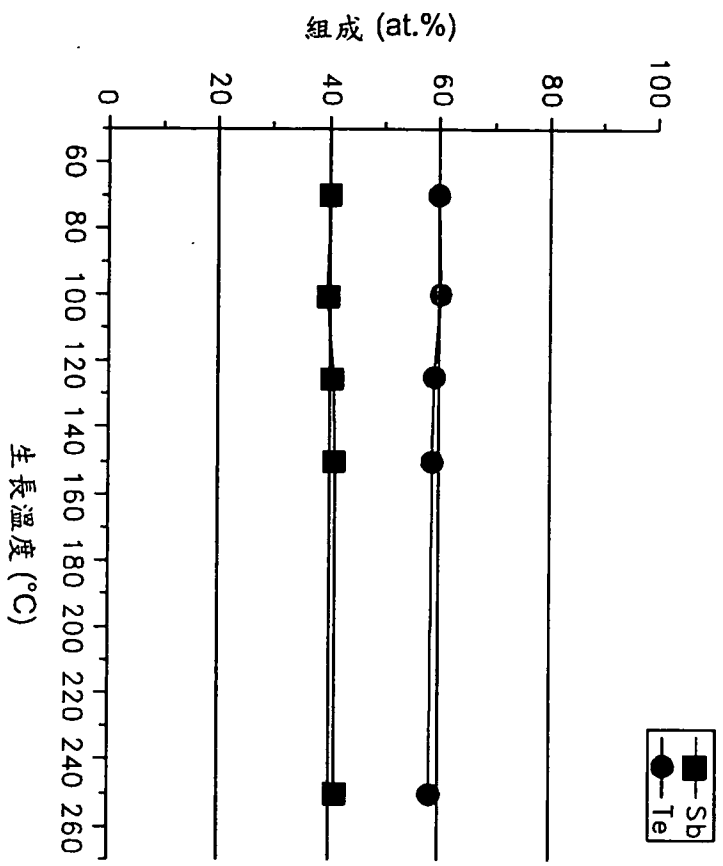


圖 19

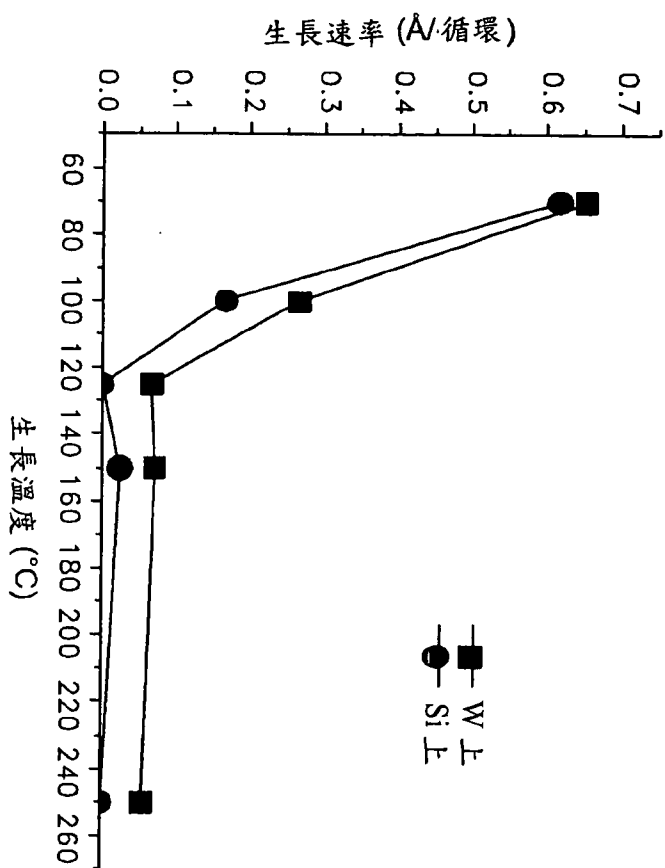


圖 20

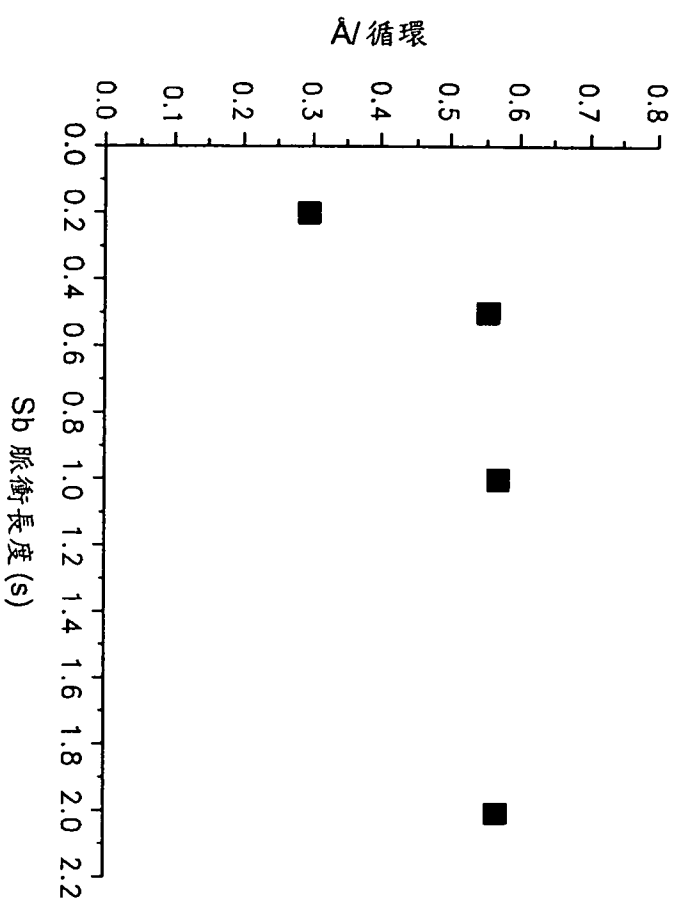


圖 21

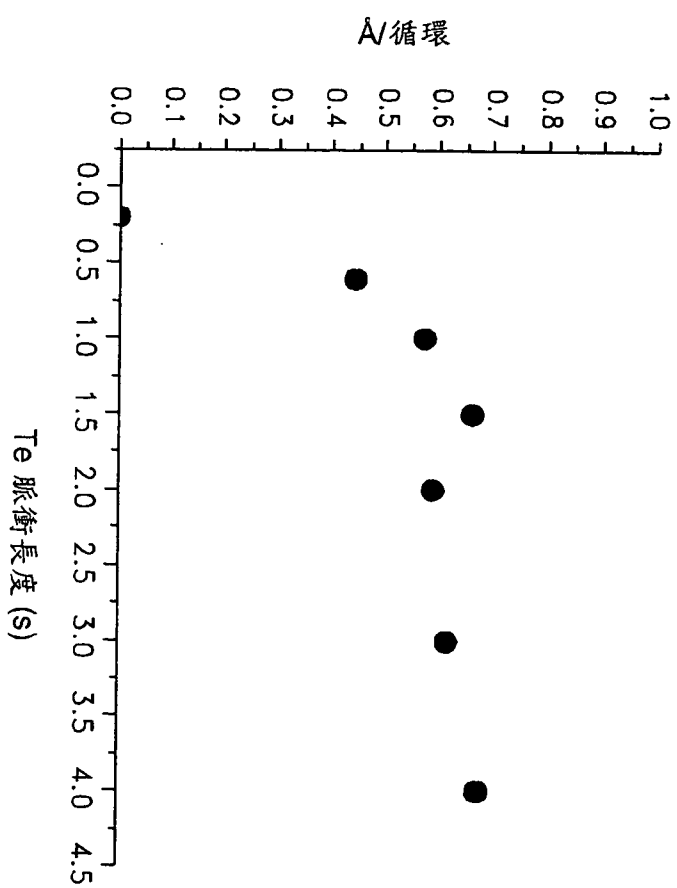


圖 22

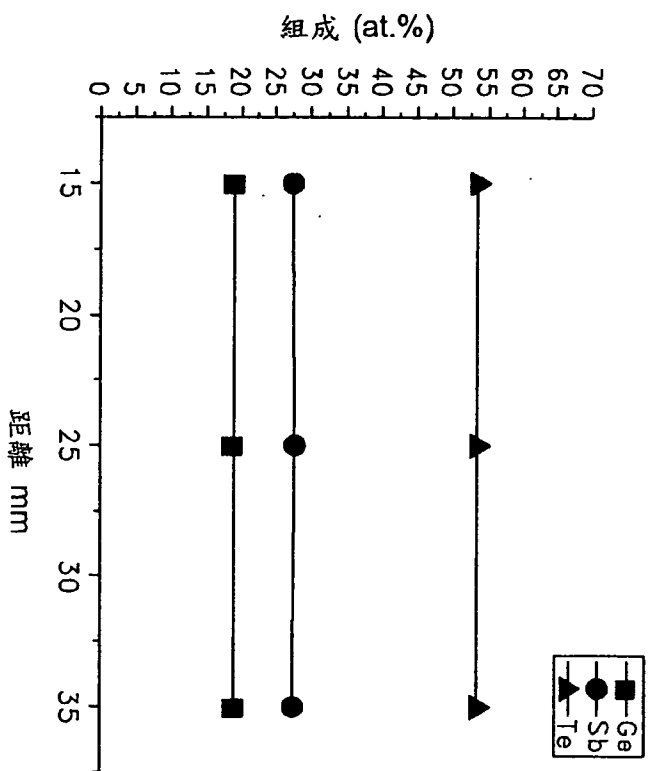


圖 23

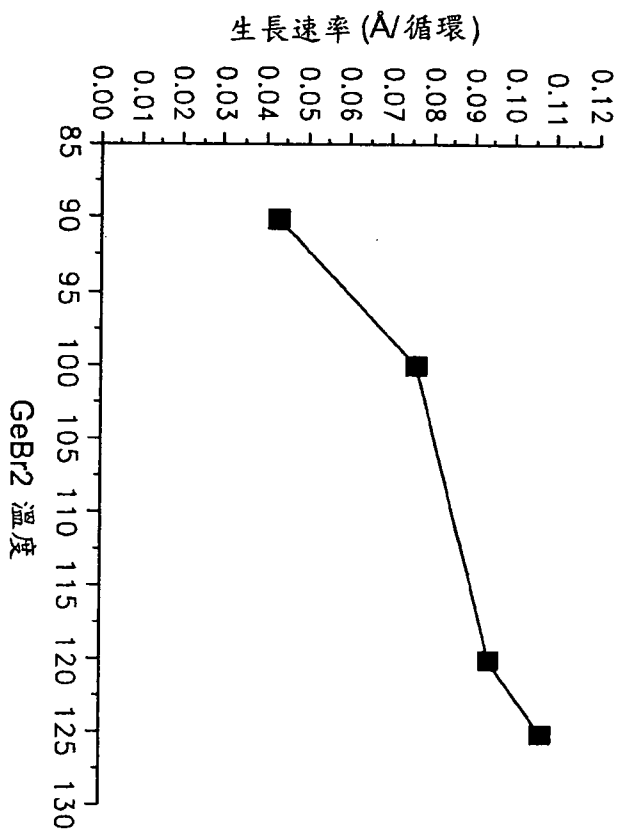


圖 24

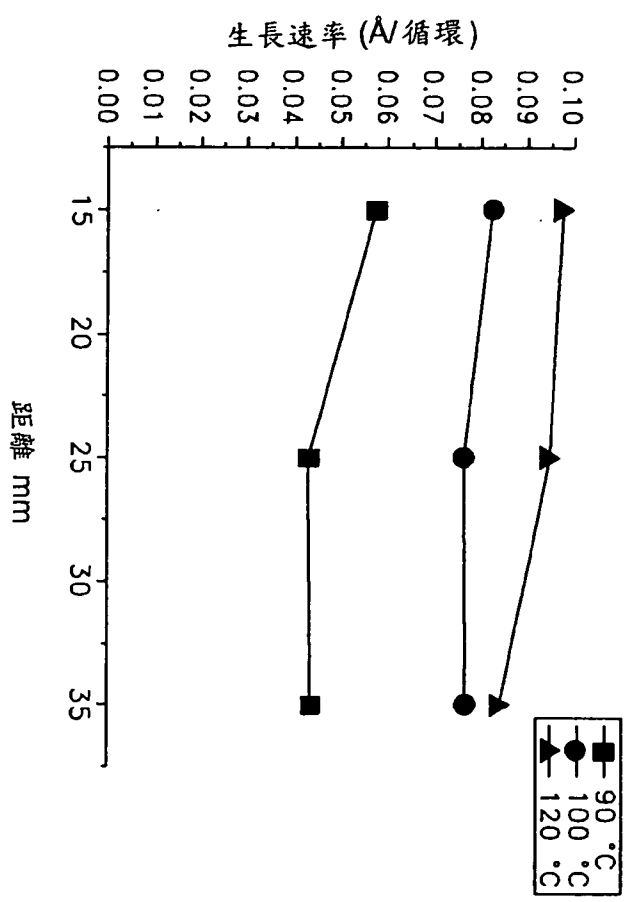


圖 25

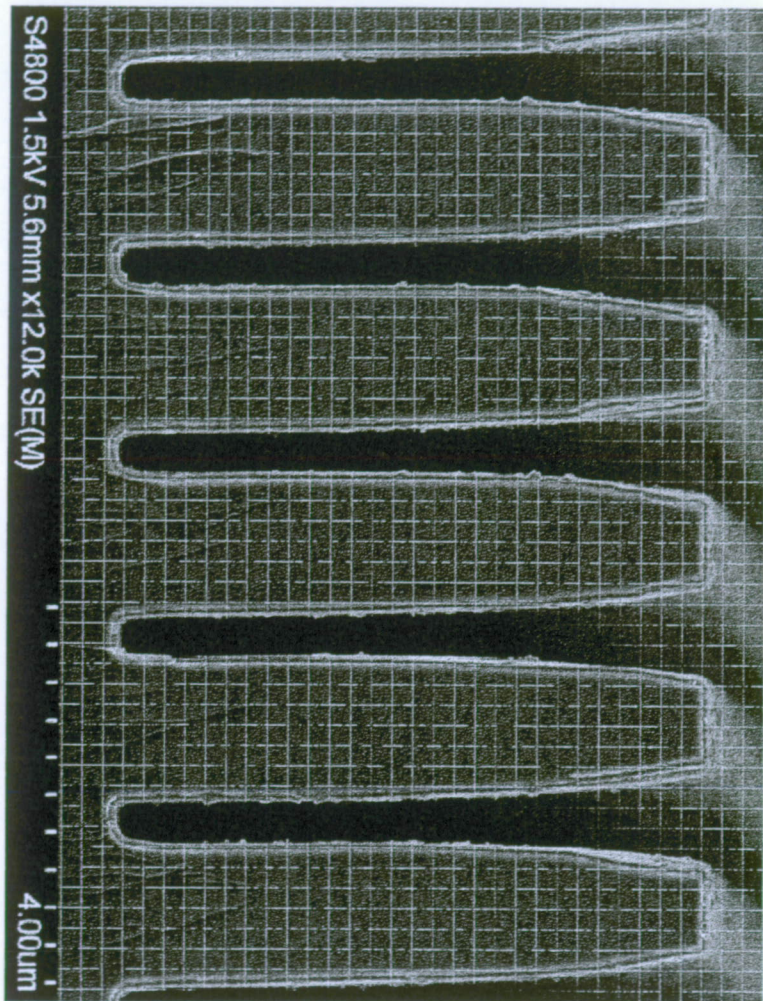


圖 26

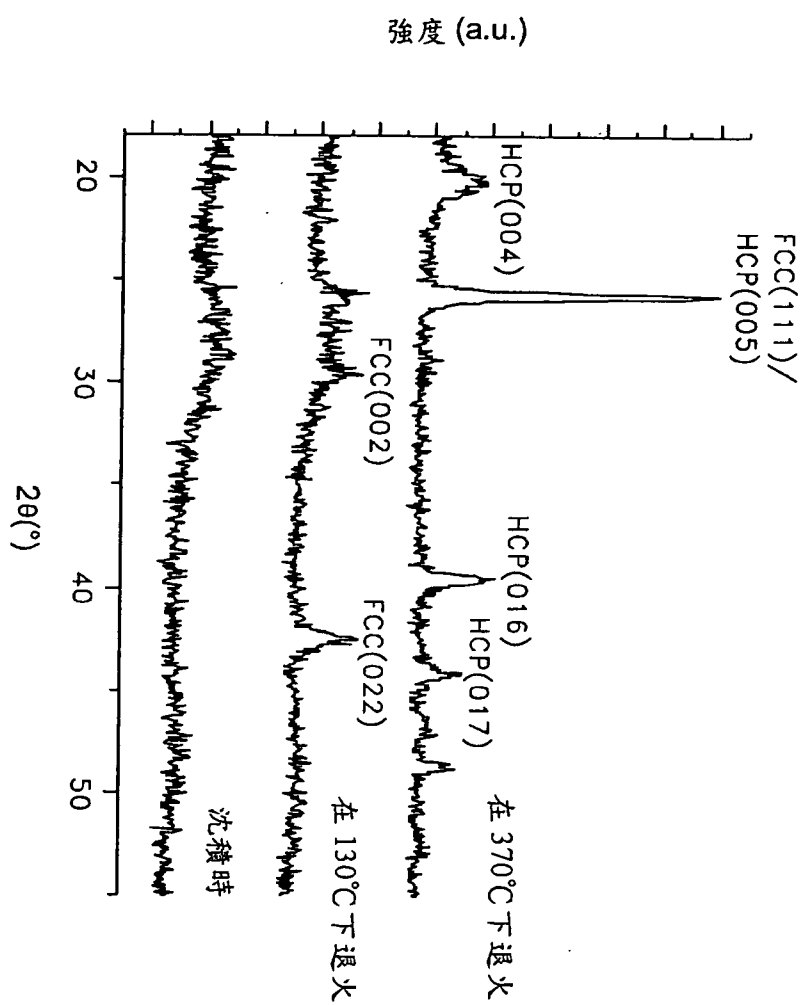


圖 27

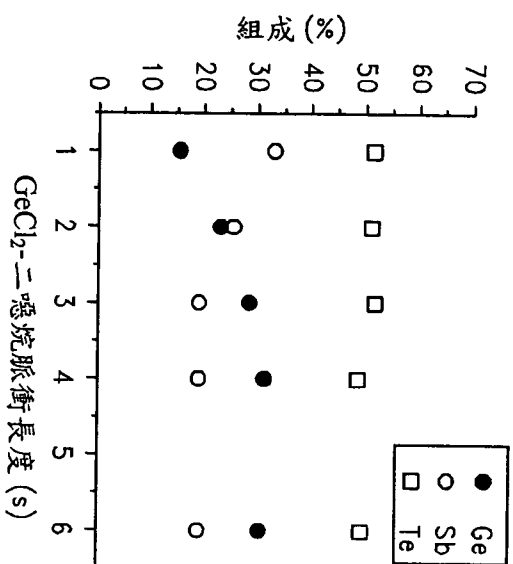


圖 28A

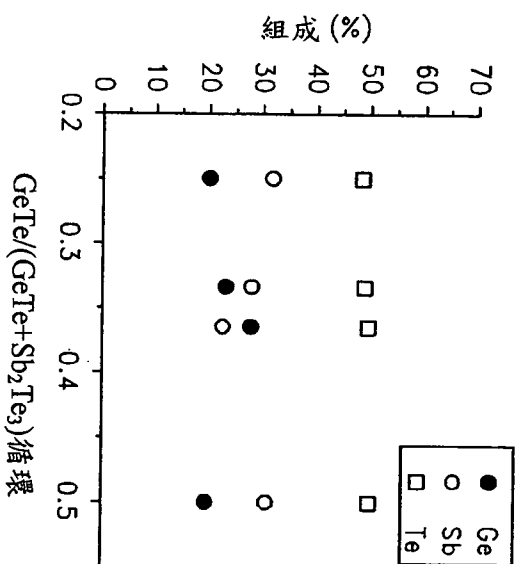


圖 28B

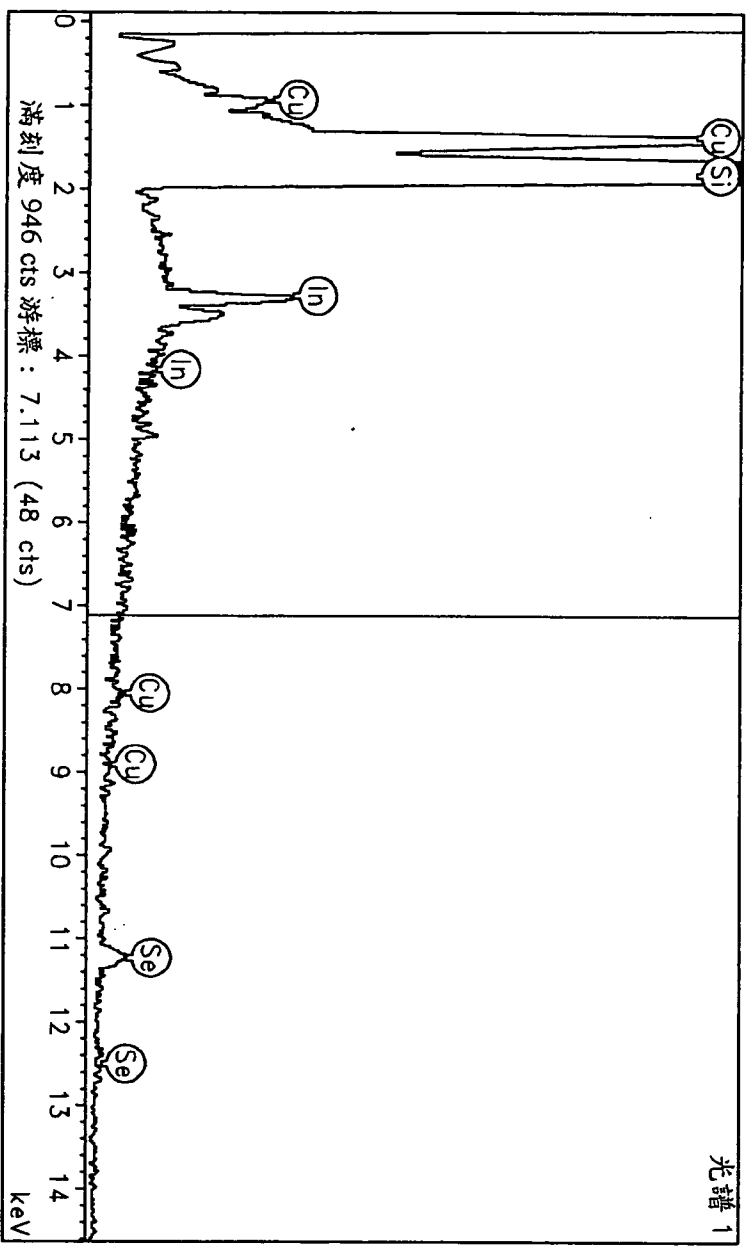


圖 29