



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101495672 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 07

(21) 申请号 200780026664. 3

(22) 申请日 2007. 03. 12

(30) 优先权数据

60/864, 073 2006. 11. 02 US

60/887, 249 2007. 01. 30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 01. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/063830 2007. 03. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02008/057616 EN 2008. 05. 15

(73) 专利权人 高级技术材料公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 威廉·杭克斯 陈天牛 许从应

杰弗里·F·罗德 托马斯·H·鲍姆

梅利莎·A·彼特鲁斯卡

马蒂亚斯·斯滕德 陈世辉

格雷戈里·T·施陶夫

布赖恩·C·亨德里克斯

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240

代理人 章社杲 张英

(51) Int. Cl.

*G23C 16/00* (2006. 01)

*H01L 21/20* (2006. 01)

*H01L 31/20* (2006. 01)

审查员 付花荣

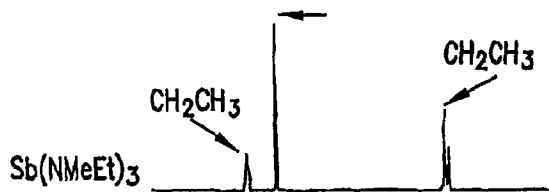
权利要求书 2 页 说明书 55 页 附图 5 页

(54) 发明名称

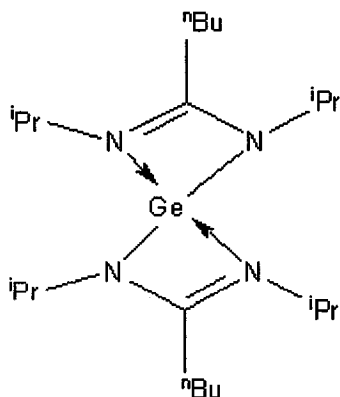
对于金属薄膜的 CVD/ALD 有用的铟及锗复合物

(57) 摘要

本发明描述了对于相应含金属薄膜的 CVD/ALD 有用的铟、锗及碲前体；以及包含这样的前体的组合物；这样的前体的制造方法；及使用这样的前体制造的薄膜及微电子器件产品；以及相应的制造方法。本发明的前体对于形成锗-铟-碲 (GST) 薄膜及包含这样的薄膜的微电子器件产品如相变存储设备很有用。

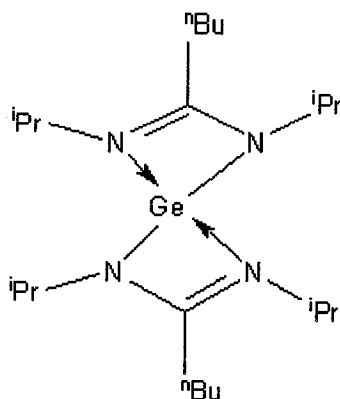


1. 一种锗前体组合物,包含下式的二(正丁基,N,N-二异丙基脒)锗,



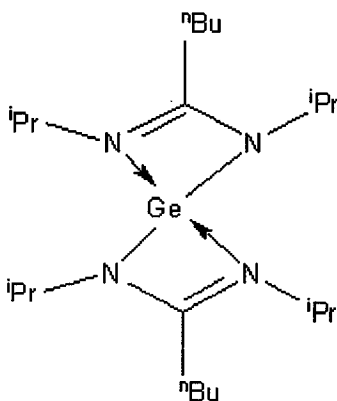
其中,<sup>i</sup>Pr = 异丙基,而 <sup>n</sup>Bu = 正丁基。

2. 根据权利要求 1 所述的锗前体组合物,进一步包含溶剂介质。
3. 根据权利要求 2 所述的锗前体组合物,其中,所述溶剂介质包含选自由烷溶剂、醚、芳基溶剂、四氢呋喃、胺、胍、脒和胂组成的组中的至少一种溶剂物种。
4. 根据权利要求 2 所述的锗前体组合物,其中,所述溶剂介质包含至少一种烷溶剂。
5. 根据权利要求 2 所述的锗前体组合物,其中,所述溶剂介质包含己烷。
6. 根据权利要求 2 所述的锗前体组合物,其中,所述溶剂介质包含辛烷。
7. 根据权利要求 2 所述的锗前体组合物,其中,所述溶剂介质包含甲苯。
8. 根据权利要求 2 所述的锗前体组合物,其中,所述溶剂介质包含醚。
9. 根据权利要求 2 所述的锗前体组合物,其中,所述溶剂介质包含四氢呋喃。
10. 根据权利要求 1 所述的锗前体组合物,为蒸气状态。
11. 根据权利要求 1 所述的锗前体组合物,进一步包括选自由锑前体和铋前体组成的组中的至少一种另外的前体。
12. 根据权利要求 11 所述的锗前体组合物,包含二叔丁基碲化物。
13. 根据权利要求 11 所述的锗前体组合物,包含三(二甲胺基)铋。
14. 根据权利要求 2 所述的锗前体组合物,其中,所述溶剂介质包含庚烷。
15. 根据权利要求 2 所述的锗前体组合物,其中,所述溶剂介质包含戊烷。
16. 根据权利要求 2 所述的锗前体组合物,其中,所述溶剂介质包含苯。
17. 根据权利要求 2 所述的锗前体组合物,其中,所述溶剂介质包含三乙胺。
18. 根据权利要求 2 所述的锗前体组合物,其中,所述溶剂介质包含叔丁胺。
19. 根据权利要求 2 所述的锗前体组合物,其中,所述溶剂介质包含亚胺。
20. 一种在基板上沉积锗的方法,包括在蒸气沉积条件下使所述基板与下式的二(正丁基,N,N-二异丙基脒)锗的蒸气接触,



其中,  $^i\text{Pr}$  = 异丙基, 而  $^n\text{Bu}$  = 正丁基。

21. 根据权利要求 20 所述的方法, 进一步包括在所述基板上沉积锑和碲中的至少一种。
22. 根据权利要求 20 所述的方法, 在相变存储设备的制造中实施。
23. 根据权利要求 20 所述的方法, 包括二(正丁基, N, N'-二异丙基脒)锗的鼓泡器传递。
24. 根据权利要求 20 所述的方法, 包括二(正丁基, N, N'-二异丙基脒)锗的固体传递。
25. 根据权利要求 20 所述的方法, 包括二(正丁基, N, N'-二异丙基脒)锗的液体传递。
26. 根据权利要求 20 所述的方法, 其中, 所述接触在氨存在下进行。
27. 一种前体储存和分配包装, 包括包含下式的二(正丁基, N, N'-二异丙基脒)锗的包装,



其中,  $^i\text{Pr}$  = 异丙基, 而  $^n\text{Bu}$  = 正丁基。

## 对于金属薄膜的 CVD/ALD 有用的锑及锗复合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及对于金属薄膜的 CVD/ALD 有用的锑及锗复合物、包含这样的复合物的组合物及利用这样的复合物和组合物将金属薄膜沉积于基板上的方法。

### 背景技术

[0002] 锑化物被用于红外检测器、高速数字电路、量子阱结构中,且近来与锗 (Ge) 及碲 (Te) 一起作为在利用锗 - 锑 - 碲 ( $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ) 薄膜的相变硫属化物非易失性存储技术中的关键成分。

[0003] 基于 Ge-Sb-Te (GST) 薄膜的相变随机存取存储 (PRAM) 设备利用与该薄膜材料的电阻率变化相关联的结晶态至非晶态的可逆转变。基于高速商业制造及性能的理由,期望薄膜材料本身是使用诸如化学气相沉积 (CVD) 及原子层沉积 (ALD) 的技术形成的。

[0004] 尽管它们有希望,但在低温下通过 CVD 及原子层沉积 ALD 来生长可再现的高质量锑化物、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  及 GST 薄膜的努力仍面临实质性的挑战。这些挑战包括以下方面:

[0005] (1) 目前仅可获得非常有限数量的锑 CVD/ALD 前体,其大多数基于烷基的化合物如  $\text{Me}_3\text{Sb}$ 、 $\text{Et}_3\text{Sb}$ 、 $(i\text{Pr})_3\text{Sb}$  及  $\text{Ph}_3\text{Sb}$ ,或基于氢化物的化合物如  $\text{SbH}_3$ ,且这些前体存在包括低热稳定性、低挥发性、合成困难及高传递温度的各种缺陷;

[0006] (2) 并不确定这样的目前可利用的锑前体与锗或碲前体就它们可再现地生长微电子器件质量 GST 薄膜的能力而言的相容性,且锑化物薄膜的生长具有相关的工艺困难,包括对 V/III 比及分解温度的敏感性;以及

[0007] (3) 由这样的前体形成的沉积金属薄膜易受到源自前体的碳或杂原子污染,这可导致低生长速率、不良形态及薄膜的组成变化。

[0008] 在用于沉积 GST 薄膜的合适锗前体的可获得性及选择上,以及在用于形成外延生长的应变硅薄膜(例如,  $\text{SiGe}$  薄膜)的锗前体的使用中,会遭遇到类似的问题。

[0009] 传统地使用锗烷 ( $\text{GeH}_4$ ) 来形成锗薄膜,但需要高于  $500^\circ\text{C}$  的沉积温度以及严格的安全控制及设备。其它可利用的 Ge 前体需要高于  $350^\circ\text{C}$  的温度以沉积 Ge 薄膜,否则表现出不足的蒸气压以传输或产生低薄膜生长速率。理想地,锗前体可在  $300^\circ\text{C}$  及以下左右的低温下用于 CVD/ALD 工艺中,以在高沉积速率下形成 GST 合金薄膜,且在所得的薄膜中具有低碳杂质含量。

[0010] 因此,本领域继续寻求用于通过 CVD 及 ALD 技术来沉积相应的金属及金属合金薄膜的新颖锑及锗前体。

### 发明内容

[0011] 本发明涉及用于相应含金属薄膜的 CVD/ALD 的锑及锗前体、包含这样的前体的组合物、这样的前体的制造方法、及使用这样的前体制得的薄膜和微电子器件产品、以及相应的制造方法。

[0012] 在一个方面,本发明涉及一种选自化学式 (A)、(B)、(C)、(D) 及 (E) (I)-(E) (XVI)

的复合物中的金属复合物：

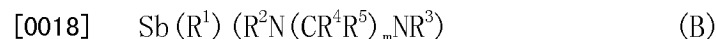


[0014] 其中：

[0015]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及  $\text{R}^4$  可彼此相同或不同，且独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  环烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$  烯基（例如，乙烯基、烯丙基等等）、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  烷基硅烷基（烷基甲硅烷基，alkylsilyl）、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基；

[0016]  $\text{R}^5$  及  $\text{R}^6$  各自可彼此相同或不同，且独立地选自氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  环烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$  烯基（例如，乙烯基、烯丙基等等）、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  烷基硅烷基、及  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基；以及

[0017]  $m$  是 1 至 4 的整数（包括端值）；

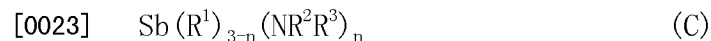


[0019] 其中：

[0020]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、及  $\text{R}^3$  可彼此相同或不同，且独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  环烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$  烯基（例如，乙烯基、烯丙基等等）、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  烷基硅烷基、及  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基；

[0021]  $\text{R}^4$  及  $\text{R}^5$  各自可彼此相同或不同，且独立地选自氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  环烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$  烯基（例如，乙烯基、烯丙基等等）、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  烷基硅烷基、及  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基；以及

[0022]  $m$  是 1 至 4 的整数（包括端值）；



[0024] 其中：

[0025]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  可彼此相同或不同，且独立地选自氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  环烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$  烯基（例如，乙烯基、烯丙基等等）、甲硅烷基（silyl）、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  烷基硅烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基及  $-\text{NR}^4\text{R}^5$ ，其中  $\text{R}^4$  及  $\text{R}^5$  各自选自 H 及  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ；以及

[0026]  $n$  是 0 至 3 的整数（包括 0 和 3）；



[0028] 其中：

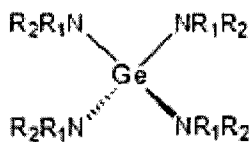
[0029]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及  $\text{R}^4$  可彼此相同或不同，且独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  环烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  烷基硅烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、及化学式  $-\text{NR}^5\text{R}^6$  的烷氨基，其中  $\text{R}^5$  及  $\text{R}^6$  各自独立地选自 H 及  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基；

[0030] E 是硅 (Si) 或锗 (Ge)；以及

[0031]  $n$  是 0 至 3 的整数（包括 0 和 3）；

[0032] (E) 以下化学式 I-XVI 的锗前体：

[0033]

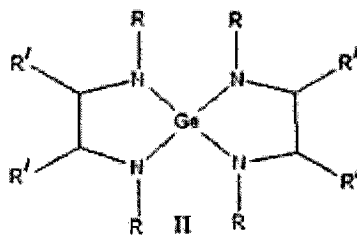


I

[0034] 其中：

[0035]  $\text{R}_1$  及  $\text{R}_2$  可彼此相同或不同，且独立地选自 H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  烯基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}_3)_3$ ，其中各个  $\text{R}_3$  独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基；

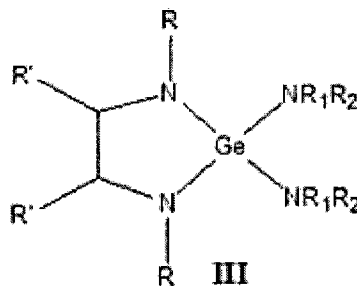
[0036]



[0037] 其中：

[0038] R 及 R' 可彼此相同或不同，且各个 R 及 R' 独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 烯基、C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、及 -Si(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub>，其中各个 R<sub>3</sub> 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；

[0039]



[0040] 其中：

[0041] R、R'、R<sub>1</sub> 及 R<sub>2</sub> 可彼此相同或不同，且各自独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 烯基、C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、及 -Si(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub>，其中各个 R<sub>3</sub> 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；

[0042] (R)<sub>4-n</sub>Ge(NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

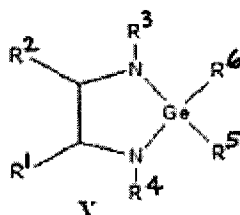
[0043] IV

[0044] 其中：

[0045] R、R<sub>1</sub> 及 R<sub>2</sub> 可彼此相同或不同，且各自独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 烯基、C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、及 -Si(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub>，其中各个 R<sub>3</sub> 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；以及

[0046] n 是 0 至 4 的整数（包括端值）；

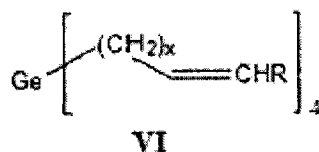
[0047]



[0048] 其中：

[0049] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 及 R<sup>6</sup> 可彼此相同或不同，且各自独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 烯基、C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、及 -Si(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub>，其中各个 R<sub>3</sub> 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；

[0050]

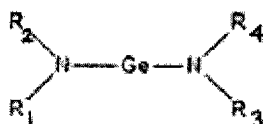


[0051] 其中：

[0052] R 选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、及 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基；以及

[0053] x 为 0、1 或 2；

[0054]

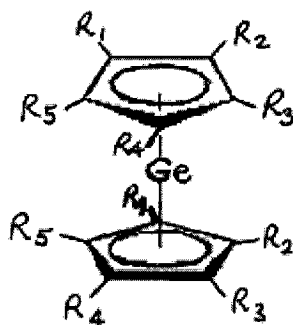


VII

[0055] 其中：

[0056]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  可彼此相同或不同，且各自独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(R_3)_3$ ，其中各个  $R_3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基；

[0057]

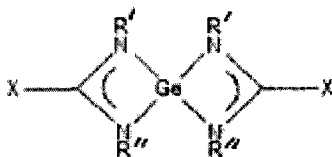


VIII

[0058] 其中：

[0059]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及  $R_5$  可彼此相同或不同，且各自独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、甲硅烷基、 $-\text{Si}(R')_3$ 、 $C_6$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、 $-(\text{CH}_2)_x\text{NR}'\text{R}''$ 、及  $-(\text{CH}_2)_x\text{OR}'''$ ，其中  $x = 1, 2$  或  $3$ ，而  $R'$ 、 $R''$  及  $R'''$  可彼此相同或不同，且各自独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基；

[0060]



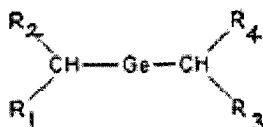
IX

[0061] 其中：

[0062]  $R'$  及  $R''$  可彼此相同或不同，且独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(R^3)_3$ ，其中各个  $R^3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基；以及

[0063] 各个 X 独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_1$ - $C_6$  烷氧基、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 、及  $-\text{C}(R^3)_3$ ，其中  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  各自独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(R^4)_3$ ，其中各个  $R^4$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基；

[0064]

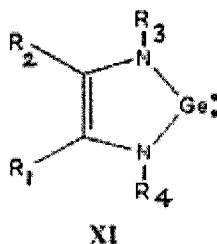


X

[0065] 其中：

[0066]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  可彼此相同或不同,且独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ , 其中各个  $\text{R}^3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基;

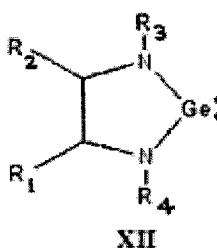
[0067]



[0068] 其中:

[0069]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  可彼此相同或不同,且独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ , 其中各个  $\text{R}^3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基;

[0070]



[0071] 其中:

[0072]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  可彼此相同或不同,且独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ , 其中各个  $\text{R}^3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基;

[0073]  $\text{R}_1\text{TeR}_2$

[0074] XIII

[0075] 其中:

[0076]  $R_1$  及  $R_2$  可彼此相同或不同,且独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ , 其中各个  $\text{R}^3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基;

[0077]  $\text{R}_1\text{Te}(\text{NR}_2\text{R}_3)$

[0078] XIV

[0079] 其中:

[0080]  $R_1$ 、 $R_2$  及  $R_3$  可彼此相同或不同,且独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ , 其中各个  $\text{R}^3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基;

[0081]  $\text{R}_1\text{Te}-\text{TeR}_2$

[0082] XV

[0083] 其中:

[0084]  $R_1$  及  $R_2$  可彼此相同或不同,且独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ , 其中各个  $\text{R}^3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基;以及

[0085]  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{Ge}$

[0086] XVI

[0087] 其中:

[0088]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  可彼此相同或不同,且独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$



芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ , 其中各个  $\text{R}^3$  独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基。

[0089] 在另一方面, 本发明涉及一种前述金属复合物的蒸气。

[0090] 在另一方面, 本发明涉及一种包含锗前体、铟前体及碲前体的前体混合物, 其中锗前体及铟前体中的至少一种包括选自以上化学式 (A)、(B)、(C)、(D) 及 (E) (I)-(XVI) 的金属复合物的前体。

[0091] 在又一方面, 本发明涉及包含在溶剂介质中的本发明的金属复合物的前体组合物。

[0092] 本发明的又一方面涉及将金属沉积到基板上的方法, 包括使基板与包含本发明的金属复合物的蒸气的蒸气接触。

[0093] 本发明的另外方面涉及制造本发明的前体的方法。

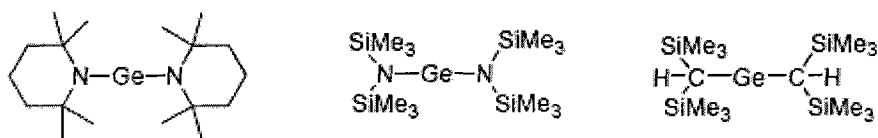
[0094] 本发明的又一方面涉及  $\text{Sb}(\text{NMeEt})_3$ 、 $\text{Sb}(\text{CH}=\text{CMe}_2)_3$  及  $\text{Sb}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ 。

[0095] 在另一方面, 本发明涉及一种封装的前体供给系统, 其包括容纳 (或包含) 本发明的金属复合物的包装。

[0096] 本发明的又一方面涉及一种锗复合物, 其结构及性质在后文更充分地进行论述。

[0097] 在另一方面, 本发明涉及一种将锗沉积到基板上的方法, 包括使基板与包含选自下列的锗 (II) 复合物的蒸气的蒸气的前体蒸气接触:

[0098]



[0099] 本发明的另一方面涉及一种将锗沉积到基板上的方法, 包括使基板与包含二烷氨基三异丙基锗烷的蒸气的蒸气的前体蒸气接触。

[0100] 在本发明的另一方面中, 本发明还涵盖一种包含二烷氨基三异丙基锗烷的蒸气的蒸气的前体蒸气。

[0101] 本发明的一个方面涉及一种将锗沉积到基板上的方法, 包括使基板与包含锗复合物的蒸气的蒸气的前体蒸气接触, 其中, 该锗复合物包括选自烯丙基、苄基、叔丁基、环戊二烯基、氢化物、苯基、烷基、二齿胺 (bidentate amine) 及  $\text{N}, \text{N}$ -二烷基乙二胺中的配位体。

[0102] 本发明的另一方面涉及在基板上形成 GST 薄膜, 包括使基板与包含本发明的锗复合物的蒸气、铟复合物的蒸气、及碲复合物的蒸气的蒸气的前体蒸气接触。

[0103] 本发明的另一方面涉及一种二烷氨基三异丙基锗烷复合物, 例如, 二乙氨基三异丙基锗烷和乙基甲氨基三异丙基锗烷。

[0104] 本发明的又一方面涉及一种在基板上形成含锗薄膜的方法, 包括使基板与包含二乙氨基三异丙基锗烷或乙基甲氨基三异丙基锗烷的蒸气的蒸气的前体蒸气接触。

[0105] 本发明的又一方面涉及一种制造微电子器件的方法, 包括从包含如本文所述的至少一种前体的蒸气的蒸气的前体蒸气而在基板上化学气相沉积或原子层沉积含金属薄膜。

[0106] 当在描述相应的化学部分 (moiety) 中而在本文中提供一个碳数的范围时, 应明了在本发明中涵盖各个中间的碳数及在该所述范围内的任何其它所述或中间的碳数值, 例如,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基应理解为包括甲基 ( $\text{C}_1$ )、乙基 ( $\text{C}_2$ )、丙基 ( $\text{C}_3$ )、丁基 ( $\text{C}_4$ )、戊基 ( $\text{C}_5$ ) 及己基 ( $\text{C}_6$ ), 且该化学基团可为任何构象, 例如, 直链或支链, 进一步应明了在本发明的范畴内, 在

指定碳数范围内的碳数的子范围可独立地以较小的碳数范围包含,且本发明中包括明确排除一个或多个碳数的碳数范围,且本发明中还包括排除指定范围的碳数端值中的任一个或两个的子范围。

[0107] 如本文所使用的,术语“薄膜”指具有低于 1000 微米的厚度(例如,自该值低至原子单层厚度值)的一层沉积材料。在各种具体实施方式中,在本发明实施中的沉积材料层的薄膜厚度可根据相关的特定应用而为,例如,低于 100、10、或 1 微米,或在各种薄膜体中,低于 200、100、或 50 纳米。

[0108] 应注意,除非文中清楚地另作指示,否则如本文中及所附权利要求中所使用的,单数形式“一个”、“一种”、及“该”包括复数含义。

[0109] 本发明的其它方面、特征及具体实施方式根据随后的披露内容及所附的权利要求将更加明显。

### 附图说明

[0110] 图 1 示出了  $\text{Sb}(\text{NMeEt})_3$  的核磁共振光谱。

[0111] 图 2 示出了  $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$  的核磁共振光谱。

[0112] 图 3 是  $\text{Sb}(\text{NMeEt})_3$  及  $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$  的同时热分析(STA)图,其中将热重分析(TG)的百分比作为温度( $^{\circ}\text{C}$ )的函数作图。

[0113] 图 4(a) 是这种乙基甲氨基三异丙基锑烷产物的气相色谱(GC)光谱,而图 4(b) 是该 GC 光谱的峰值数据的相应列表。图 4(c) 是乙基甲氨基三异丙基锑烷产物的质谱。图 4(d) 示出了  $\text{iPr}_3\text{GeNEtMe}$  的核磁共振光谱。

[0114] 图 5 是乙基甲氨基三异丙基锑烷产物的 STA 光谱,其示出了作为温度的函数的差扫描量热(DSC)数据及热重分析(TG)数据。

[0115] 图 6 是沉积速率(单位: $\text{\AA}/\text{min}$ ,埃/分钟)作为开氏温度(绝对温度)倒数的函数的阿累尼乌斯曲线图,其示出了利用氨共反应物的 Ge 沉积的改良。

[0116] 图 7 是沉积速率(单位: $\text{\AA}/\text{min}$ ,)作为在沉积操作中引入的氨的体积百分比的函数的曲线图。

[0117] 图 8 是 GST 器件(装置)结构的示意图。

### 具体实施方式

[0118] 本发明涉及用于相应含金属薄膜的 CVD/ALD 的锑及锑前体、包含这样的前体的组合物、制造这样的前体的方法、及使用这样的前体制得的薄膜和微电子器件产品、以及相应的制造方法。

[0119] 本发明的一方面涉及以下化学式(A)、(B)及(C)的新颖类别的锑前体:



[0121] 其中:

[0122]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及  $\text{R}^4$  可彼此相同或不同,且独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  环烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$  烯基(例如,乙烯基、烯丙基等等)、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  烷基硅烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基,

[0123]  $\text{R}^5$  及  $\text{R}^6$  各自可彼此相同或不同,且独立地选自氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  环烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$  烯基(例如,乙烯基、烯丙基等等)、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  烷基硅烷基、及  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基;以及

[0124] m 是 1 至 4 的整数（包括端值）；

[0125]  $\text{Sb}(\text{R}^1)(\text{R}^2\text{N}(\text{CR}^4\text{R}^5)_m\text{NR}^3)$  (B)

[0126] 其中：

[0127]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、及  $\text{R}^3$  可彼此相同或不同，且独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  环烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$  烯基（例如，乙烯基、烯丙基等等）、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  烷基硅烷基、及  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基；

[0128]  $\text{R}^4$  及  $\text{R}^5$  各自可彼此相同或不同，且独立地选自氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  环烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$  烯基（例如，乙烯基、烯丙基等等）、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  烷基硅烷基、及  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基；以及

[0129] m 是 1 至 4 的整数（包括端值）；

[0130]  $\text{Sb}(\text{R}^1)_{3-n}(\text{NR}^2\text{R}^3)_n$  (C)

[0131] 其中：

[0132]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  可彼此相同或不同，且独立地选自氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  环烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$  烯基（例如，乙烯基、烯丙基等等）、甲硅烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  烷基硅烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基及  $-\text{NR}^4\text{R}^5$ ，其中  $\text{R}^4$  及  $\text{R}^5$  各自选自 H 及  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ；以及

[0133] n 是 0 至 3 的整数（包括 0 和 3）。

[0134] 本发明的另一方面涉及化学式 (D) 的锆烷基及硅烷基锑前体：

[0135]  $(\text{R}^4)_n\text{Sb}(\text{E}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3))_{3-n}$  (D)

[0136] 其中：

[0137]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及  $\text{R}^4$  可彼此相同或不同，且独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  环烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  烷基硅烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、及化学式  $-\text{NR}^5\text{R}^6$  的烷氨基，其中  $\text{R}^5$  及  $\text{R}^6$  各自独立地选自 H 及  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基；

[0138] E 是硅 (Si) 或锆 (Ge)；以及

[0139] n 是 0 至 3 的整数（包括端值）；

[0140] 前述前体可有效用于 Sb、Sb/Ge、Sb/Te 及 GST 薄膜的 CVD 及 ALD。

[0141] 这样的前体也可用于利用诸如氢、氢等离子体、胺、亚胺、胂、硅烷、甲硅烷基硫属化物（例如， $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$ ）、锆烷（例如， $\text{GeH}_4$ ）、氨、烷烃、烯烃及炔烃的还原性共反应物的低温沉积应用。

[0142] 当特定前体呈液态时，它们可以纯液态用于液体传递。

[0143] 可替换地，当这样的前体呈液态或固态时，它们可在适当溶剂中作为前体的溶液或悬浮液使用。在特定应用中，用于这样的目的的适当溶剂包括烷烃（例如，己烷、庚烷、辛烷及戊烷）、芳基溶剂（例如，苯、甲苯）、胺（例如，三乙胺、叔丁胺）、亚胺、胂及醚。

[0144] 用于特定锑前体或用于特定锑前体与其它锆及碲前体的组合的特定溶剂组合物的选择，基于本文中的披露内容，本领域技术人员易于确定，以对相关的特定前体成分的液体传递蒸发及输送选择适当的单一成分或多个成分溶剂介质。

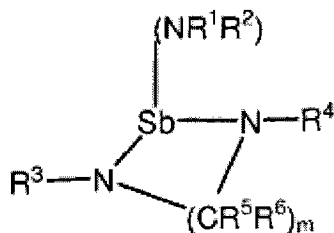
[0145] 在各种具体实施方式中，当锑前体呈固态时，可利用固体传递系统以传递锑前体，其例如是可购自 ATMI, Inc. (Danbury, Connecticut, USA) 的 ProE-Vap<sup>®</sup> 固体传递及蒸发器系统。

[0146] 本发明的锑前体可通过在上文提出的宽广化学式内选择合适取代基加以“微调 (fine-tuned)”，以提供期望的热稳定性、挥发性及与多成分前体系统中的其它辅试剂或成分的相容性的特性。

[0147] 本发明的铟前体可通过包括以下所述的合成途径而容易地合成。

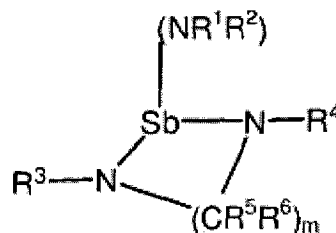
[0148] 通式 (A) 的铟前体：

[0149]



[0150] 可例如根据以下的反应方案 (A) 合成得到：

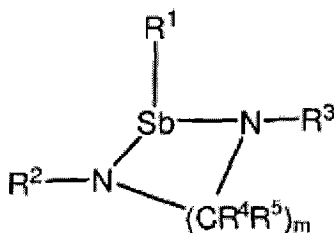
[0151]



;

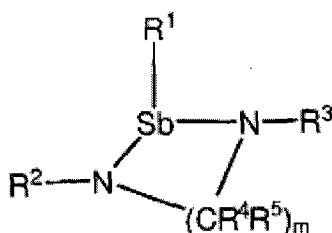
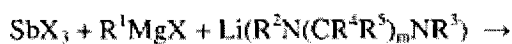
[0152] 且通式 (B) 的铟前体：

[0153]



[0154] 可根据以下的反应方案 (B) 合成得到：

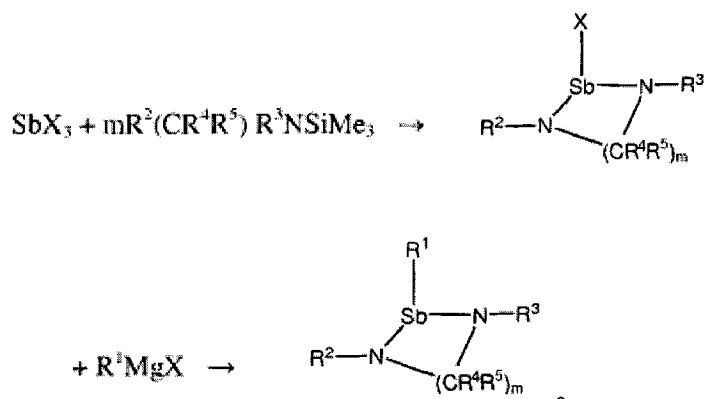
[0155]



;

[0156] 或由以下的反应方案 (C) 合成得到：

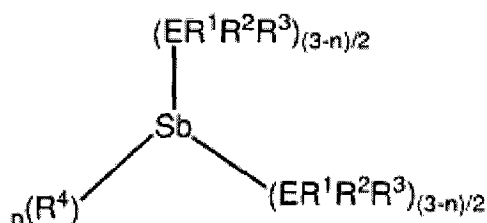
[0157]



[0158] 通式 (C) 的锑前体可以相应方式通过合成而形成。

[0159] 具有以下结构的通式 (D) 的锑前体：

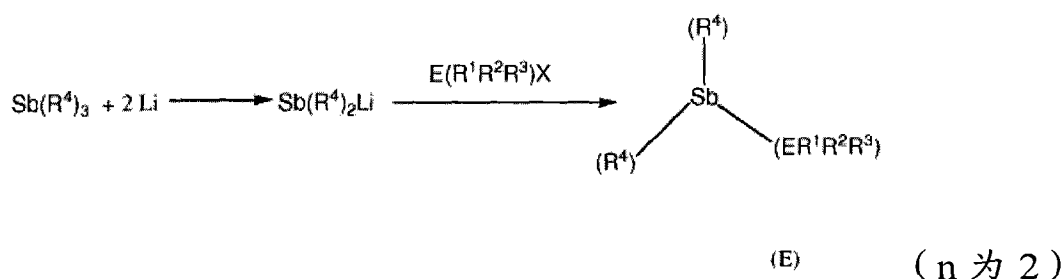
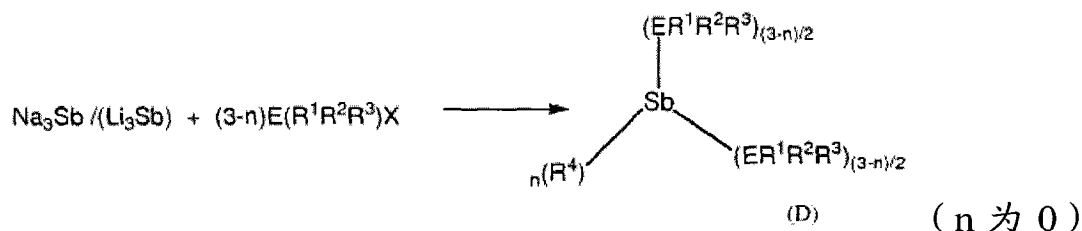
[0160]



[0161] E = Ge 或 Si

[0162] 可例如根据以下的反应方案 (D) (当 n 为 0 时) 或 (E) (当 n 为 2 时) 合成得到：

[0163]



[0164] E = Ge 或 Si

[0165] 其中 X 为卤基 (氟、溴、氯、碘)。

[0166] 在前述的合成实例中,可使用  $\text{RMgX}$  及  $\text{RLi}$  作为可替换的合成试剂。

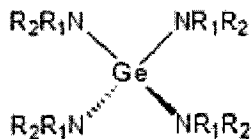
[0167] 作为说明本发明的前体的具体实例,合成和表征了前体  $\text{Sb}(\text{NMeEt})_3$ 、 $\text{Sb}(\text{CH}=\text{CMe}_2)_3$ 、 $\text{Sb}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$  及  $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ 。经确定,前体  $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$  及  $\text{Sb}(\text{NMeEt})_3$  呈现感光性 (光敏性),因此其需储存在受到保护以防止光暴露的容器中或其它耐光包装中,以避免其的光所引发的分解。类似的考虑适用于  $\text{Sb}(\text{CH}=\text{CMe}_2)_3$  及  $\text{Sb}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ 。

[0168] 图 1 示出了  $\text{Sb}(\text{NMeEt})_3$  的核磁共振光谱而图 2 示出了  $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$  的核磁共振光谱。

[0169] 图 3 是这两种前体 ( $\text{Sb}(\text{NMeEt})_3$  及  $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ ) 的同时热分析 (STA) 图, 其中将热重分析 (TG) 的百分比作为温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) 的函数作图。

[0170] 本发明的另一方面涉及以下化学式 I-XVI 的用于锗薄膜在基板上的 CVD 及 ALD 沉积的锗前体:

[0171]

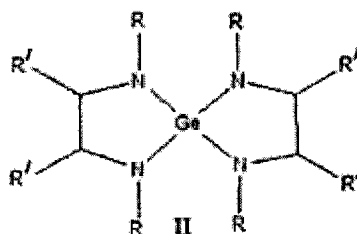


I

[0172] 其中:

[0173]  $\text{R}_1$  及  $\text{R}_2$  可彼此相同或不同, 且独立地选自 H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  烯基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}_3)_3$ , 其中各个  $\text{R}_3$  独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基;

[0174]

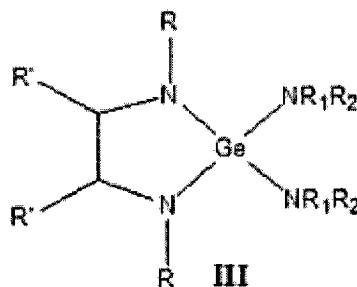


II

[0175] 其中:

[0176]  $\text{R}$  及  $\text{R}'$  可彼此相同或不同, 且各个  $\text{R}$  及  $\text{R}'$  独立地选自 H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  烯基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}_3)_3$ , 其中各个  $\text{R}_3$  独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基;

[0177]



III

[0178] 其中:

[0179]  $\text{R}$ 、 $\text{R}'$ 、 $\text{R}_1$  及  $\text{R}_2$  可彼此相同或不同, 且各自独立地选自 H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  烯基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}_3)_3$ , 其中各个  $\text{R}_3$  独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基;

[0180]  $(\text{R})_{4-n}\text{Ge}(\text{NR}_1\text{R}_2)_n$

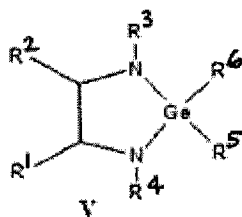
[0181] IV

[0182] 其中:

[0183]  $\text{R}$ 、 $\text{R}_1$  及  $\text{R}_2$  可彼此相同或不同, 且各自独立地选自 H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  烯基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}_3)_3$ , 其中各个  $\text{R}_3$  独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基; 以及

[0184]  $n$  是 0 至 4 的整数 (包括端值);

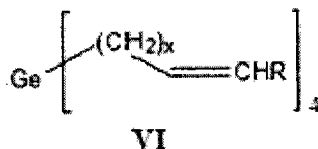
[0185]



[0186] 其中：

[0187]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及  $R^6$  可彼此相同或不同，且各自独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_2$ - $C_5$  烯基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(R_3)_3$ ，其中各个  $R_3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基；

[0188]

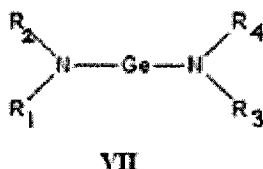


[0189] 其中：

[0190] R 选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、及  $C_6$ - $C_{10}$  芳基；以及

[0191] x 为 0、1 或 2；

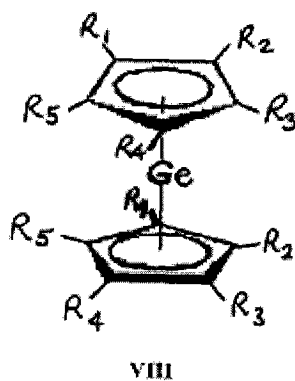
[0192]



[0193] 其中：

[0194]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  可彼此相同或不同，且各自独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(R_3)_3$ ，其中各个  $R_3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基；

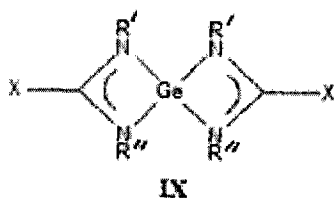
[0195]



[0196] 其中：

[0197]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及  $R_5$  可彼此相同或不同，且各自独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、甲硅烷基、 $-\text{Si}(R')_3$ 、 $C_6$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、 $-(\text{CH}_2)_x\text{NR}'\text{R}''$ 、及  $-(\text{CH}_2)_x\text{OR}'''$ ，其中  $x = 1, 2$  或  $3$ ，而  $R'$ 、 $R''$  及  $R'''$  可彼此相同或不同，且各自独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基；

[0198]

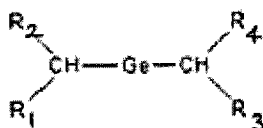


[0199] 其中：

[0200] R' 及 R'' 可彼此相同或不同，且独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、及 -Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>，其中各个 R<sup>3</sup> 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；以及

[0201] 各个 X 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>、及 -C(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>，其中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 各自独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、及 -Si(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub>，其中各个 R<sup>4</sup> 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；

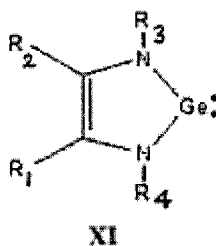
[0202]



[0203] 其中：

[0204] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及 R<sub>4</sub> 可彼此相同或不同，且独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、及 -Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>，其中各个 R<sup>3</sup> 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；

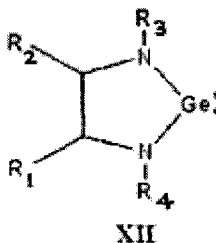
[0205]



[0206] 其中：

[0207] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及 R<sub>4</sub> 可彼此相同或不同，且独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、及 -Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>，其中各个 R<sup>3</sup> 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；

[0208]



[0209] 其中：

[0210] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及 R<sub>4</sub> 可彼此相同或不同，且独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、及 -Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>，其中各个 R<sup>3</sup> 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；

[0211] R<sub>1</sub>TeR<sub>2</sub>

[0212] XIII



[0213] 其中：

[0214]  $R_1$  及  $R_2$  可彼此相同或不同，且独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ ，其中各个  $\text{R}^3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基；

[0215]  $\text{R}_1\text{Te}(\text{NR}_2\text{R}_3)$

[0216] XIV

[0217] 其中：

[0218]  $R_1$ 、 $R_2$  及  $R_3$  可彼此相同或不同，且独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}_3)_3$ ，其中各个  $\text{R}_3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基；

[0219]  $\text{R}_1\text{Te}-\text{TeR}_2$

[0220] XV

[0221] 其中：

[0222]  $R_1$  及  $R_2$  可彼此相同或不同，且独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ ，其中各个  $\text{R}^3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基；以及

[0223]  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{Ge}$

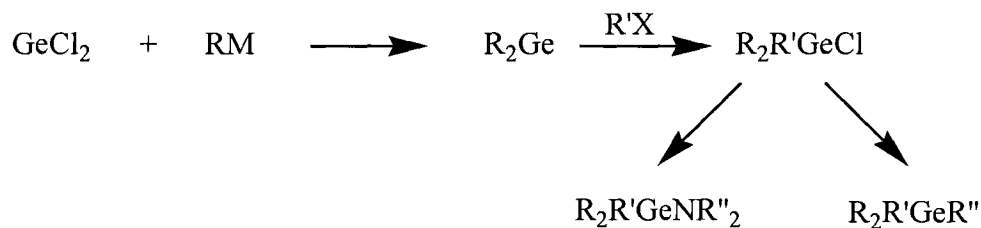
[0224] XVI

[0225] 其中：

[0226]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  可彼此相同或不同，且独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ ，其中各个  $\text{R}^3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基。

[0227] 前述锗前体的合成可利用以不同方式示于以下的合成制备类型，以即用方式不同地进行。在各种情况中，可使用  $\text{RMgCl}$ 、 $\text{RMgBr}$ 、 $\text{RMgI}$ 、 $\text{RLi}$ 、及  $\text{RNa}$  作为可选替换的试剂。而且，可使用  $\text{GeBr}_4$  替代  $\text{GeCl}_4$ ；可以  $\text{NaNR}_2$  或  $\text{KNR}_2$  替代  $\text{LiNR}_2$ ；且可使用  $\text{Na}(\text{C}_5\text{R}_5)$  作为  $\text{K}(\text{C}_5\text{R}_5)$  的替代。此外，可使用多步骤合成方法通过氧化加成至  $\text{Ge}(\text{II})$  复合物以产生  $\text{Ge}(\text{IV})$  前体而产生混合烷基物种，如下所示：

[0228]

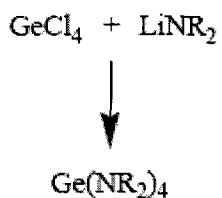
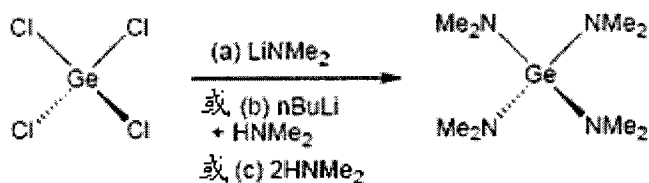


[0229] 其中：

[0230]  $\text{R}$ 、 $\text{R}'$ 、及  $\text{R}''$  可彼此相同或不同，且各自独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_2$ - $C_6$  烯基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}_3)_3$ ，其中各个  $\text{R}_3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基，且 M 为 Li、Na、 $\text{MgCl}$ 、 $\text{MgBr}$ 、或  $\text{MgI}$ 。

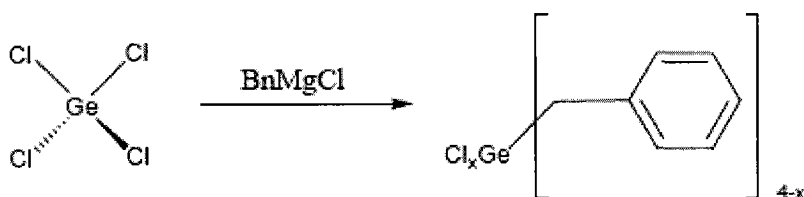
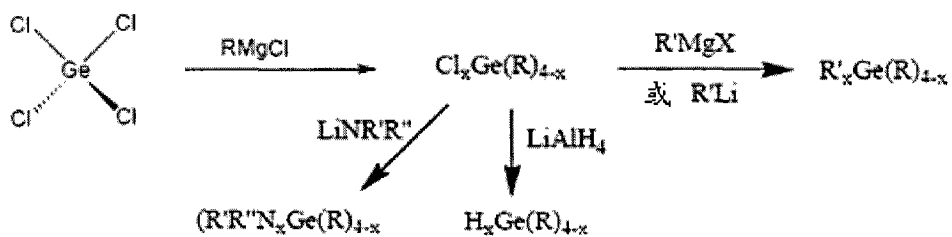
[0231] 用于 GST 薄膜的锗 (IV) 前体

[0232]



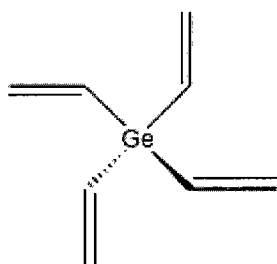
[0233] R = Me、Et、iPr、t-Bu 或组合

[0234]



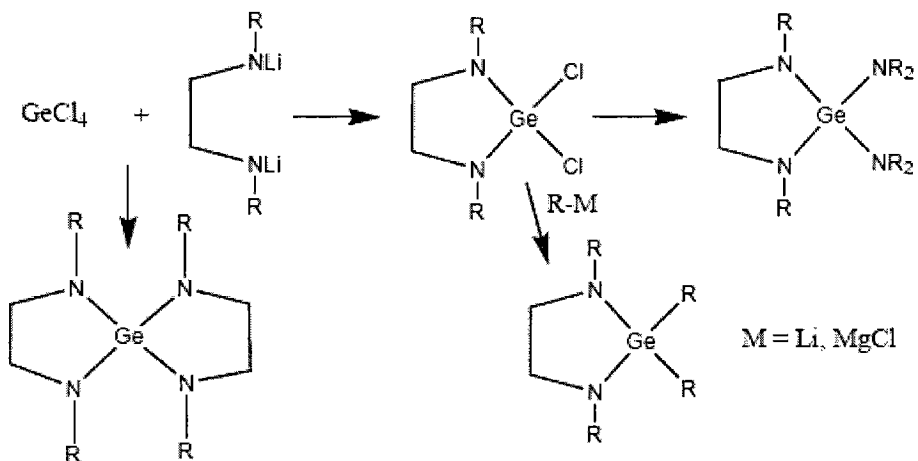
[0235] 且相应地，四烯丙基锗复合物

[0236]



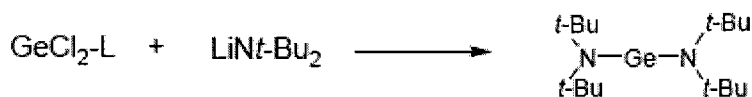
[0237] 可使用相应的烯丙基格利雅 (Grignard) 试剂 R\*MgCl (其中 R\* 为烯丙基) 从四氯锗起始物料形成：

[0238]



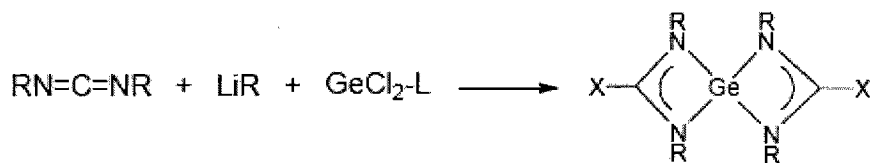
[0239] 用于 GST 薄膜的 Ge 前体

[0240]

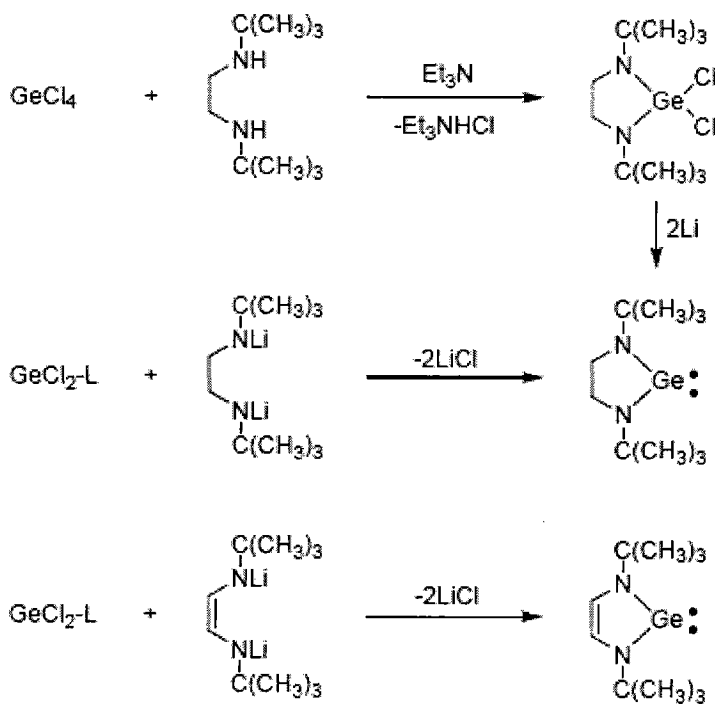


[0241]  $\text{GeCl}_2\text{-L} + 2\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5) \rightarrow \text{Ge}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + 2\text{NaCl}$

[0242]

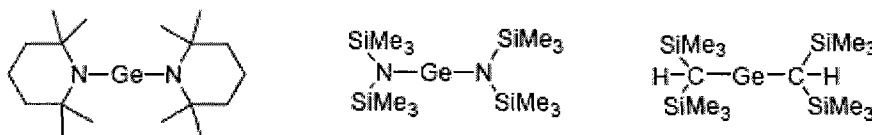


[0243]



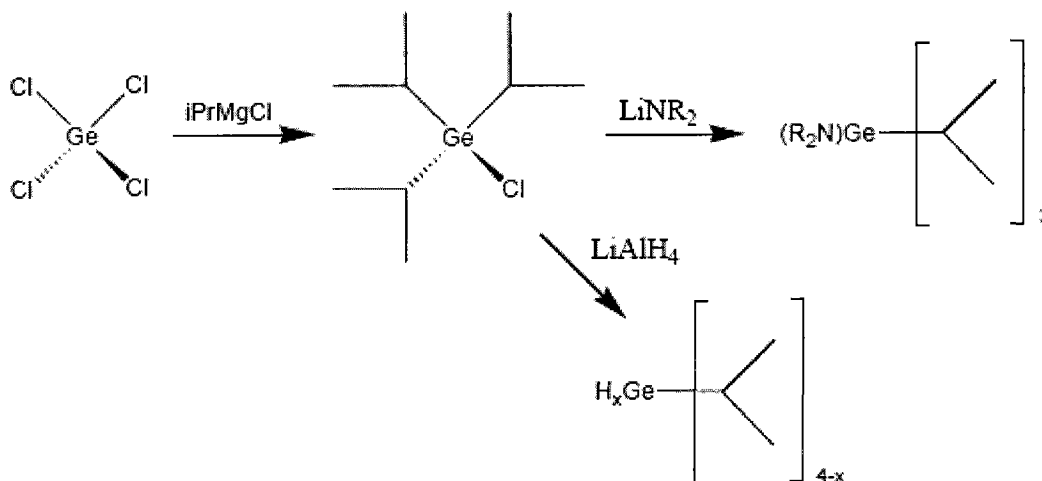
[0244] 可有效用于含锗薄膜的 CVD 或 ALD 的示例性 Ge(II) 化合物包括下列：

[0245]



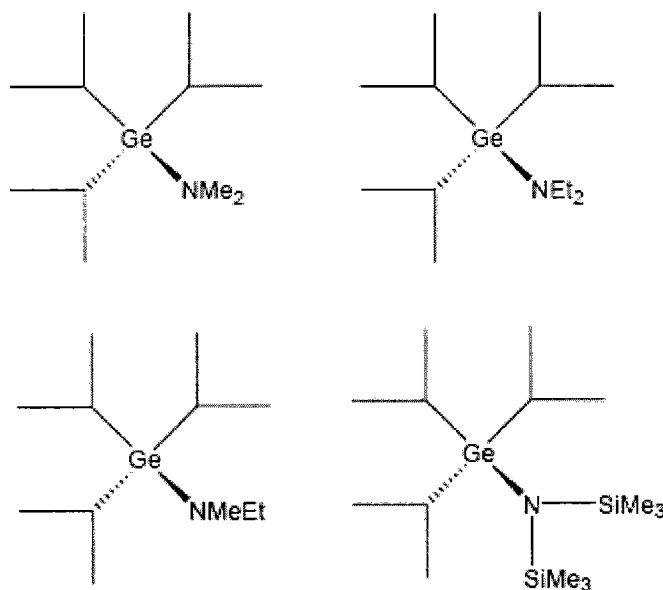
[0246] 在本发明的各种具体实施方式中,使用二烷氨基异丙基锗烷前体用于 GST 薄膜的 CVD/ALD 形成。这样的前体可通过诸如以下所示的反应方案进行合成:

[0247]



[0248] 以形成诸如以下的锗复合物:

[0249]

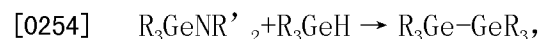


[0250] 前述的锗前体有用于 CVD 及 ALD 应用,以在基板上沉积含锗薄膜。对于这样的应用有用且易于利用经加热的鼓泡器输送的四酰氨基锗烷及三异丙基胺包括,例如,  $\text{Ge}(\text{NMe}_2)_4$ 、 $\text{Ge}(\text{NEtMe})_4$ 、 $\text{Ge}(\text{NEt}_2)_4$ 、 $\text{iPr}_3\text{GeCl}$ 、 $\text{iPr}_3\text{GeNMe}_2$ 、 $\text{iPr}_3\text{GeNMeEt}$ 、及  $\text{iPr}_3\text{GeNEt}_2$ 。本发明的锗前体的挥发性可利用 STA 热重分析技术(例如,通过在氩气中、在大气压力下测定材料输送)及 GC 分析而容易地测量。

[0251] 在含有烷基取代基的本发明的锗前体的特定实施方式中,异丙基取代基在许多情况中相对于甲基是优选的,因为异丙基取代基可经历  $\beta$ -氢消除反应的能力,从而有利于锗前体的低温分解加工,而不会产生显著的碳残留物。

[0252] 本发明的含氮锗前体本质有利于促成一些氮加入到最终薄膜中的许多应用。在该方面,掺杂 Si 及 N 的 GST 材料具有较低的复位电流(reset current),因而能够发生较低温的相变。

[0253] 作为额外的优点,本发明的各种锗烷前体可经由以下反应而经历加氢锗解(hydrogermolysis) 偶合反应以形成 Ge-Ge 键:



[0255] 从而相对于单锗烷前体,产生需要实现的高度有效含锗薄膜沉积的二锗烷 CVD 前体。

[0256] 本发明的锗前体可包含种类宽广的配位体物种作为其部分。这样的配位体可以例如包括,但不限于,烯丙基、苄基、叔丁基、环戊二烯基、氢化物、苯基、及烷基。也可使用二齿胺(例如, N, N-二烷基乙二胺)。

[0257] 锗前体可以液体传递技术,使用合适的溶剂介质在溶液或悬浮液中传递,或可通过固体传递技术(例如,如前文关于本发明的锑前体所述)传递以用于气相沉积含锗薄膜。

[0258] 在作为 CVD/ALD 前体的使用时,Ge 前体可单独沉积或与其它前体(例如,与 Sb 及 Te 复合物,如  $iPr_3Sb$ 、 $Sb(NR_2)_3$ 、 $iPr_2Te$  及  $Te(NR_2)_2$ ) 结合以形成 GST 薄膜。

[0259] 本发明的一个示例性的锗前体为 Ge(三异丙基)(甲基乙基酰胺),其在后文有时称为 GePNEM。可使用该前体以在基板上在适当的沉积工艺条件下,例如,在 300°C 至 450°C 范围内的沉积温度,及在从低于大气压至超过大气压范围内的压力下(例如,在从约 0.5 托(torr) 至 15 大气压或以上的范围内)沉积锗。下表 I 中列出了在不同温度及压力条件下,从在每分钟 200 标准立方厘米的氢气递送气体流量中传递至基板的 GePNEM 前体将锗沉积于基板上的薄膜沉积速率(单位:Å/min) 的列表。

[0260] 表 I:在不同温度及压力条件下沉积的锗薄膜沉积速率

[0261]

温度(°C)	温度 1/T(K)	压力 0.8 托尔	压力 8 托尔
300	0.001745201	0.14 Å/min	0.35 Å/min
320	0.001686341	0.45 Å/min	
340	0.001631321	1.32 Å/min	0.8 Å/min
360	0.001579779	1.48 Å/min	1.28 Å/min 钟
380	0.001531394	2.4 Å/min	2.7 Å/min
400	0.001485884	3.4 Å/min	2.3 Å/min
420	0.001443001	6.8 Å/min	10.5 Å/min
440	0.001403	6.5 Å/min	

[0262] 利用 200 SCCM  $H_2$  的 GePNEM 沉积

[0263] 在另一种通过从 GePNEM 前体的沉积所实现的锗薄膜厚度的测定中,进行 16 分钟期间的沉积得到以下结果:(i) 温度 = 400°C, 压力 = 800 毫托, 反应物气体  $H_2$ , 薄膜厚度 = 57 Å; (ii) 温度 = 400°C, 压力 = 800 毫托, 反应物气体  $NH_3$ , 薄膜厚度 = 94 Å; 及 (iii) 温度 = 400°C, 压力 = 8000 毫托, 反应物气体  $H_2$ , 薄膜厚度 = 36 Å。这些结果证实, GePNEM 对于利用气相沉积技术在基板上形成锗或含锗薄膜的适用性。

[0264] 在各种特定实施方式中,本发明涵盖一种包含锗前体、锑前体及碲前体的前体混合物,其中锗前体及锑前体中的至少一种包括选自前文所述化学式 (A)、(B)、(C)、(D) 及

(E) (I)-(XVI) 的金属复合物中的前体。

[0265] 在另一方面,本发明涵盖其它种类的锑前体。这样的锑前体适用于结合使用合适的锗及碲前体而形成 GST 薄膜。

[0266] 这样的其它种类的锑前体包括如以下所定义的化学式 (F)、(G)、(H)、(I)、(J)、(K)、(L) 及 (M) 的那些前体:

[0267] (F) 以下化学式的脒盐 (aminidate)、胍盐 (guanidate) 及异脒盐 (isoureate):



[0269] 其中:

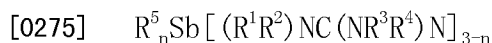
[0270] 各个  $R^1$  及  $R^2$  独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(R^3)_3$ , 其中各个  $R^3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基;

[0271] 各个 X 独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷氧基、 $-\text{NR}^4\text{R}^5$ 、及  $-\text{C}(R^6)_3$ , 其中各个  $R^4$ 、 $R^5$  及  $R^6$  独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(R^3)_3$ , 其中各个  $R^3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基;

[0272] 各个  $R^7$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷氧基、 $-\text{NR}^8\text{R}^9$ 、及  $-\text{C}(R^{10})_3$ , 其中各个  $R^8$ 、 $R^9$  及  $R^{10}$  独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、 $-\text{Si}(R^3)_3$ 、及  $-\text{Ge}(R^3)_3$ , 其中各个  $R^3$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基; 以及

[0273] n 是 0 至 3 的整数;

[0274] (G) 以下化学式的四烷基胍盐:



[0276] 其中:

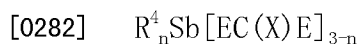
[0277] 各个  $R^1$  及  $R^2$  独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(R^9)_3$ , 其中各个  $R^9$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基;

[0278] 各个  $R^3$  及  $R^4$  独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(R^9)_3$ , 其中各个  $R^9$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基;

[0279] 各个  $R^5$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷氧基、 $-\text{NR}^6\text{R}^7$ 、及  $-\text{C}(R^8)_3$ , 其中各个  $R^6$ 、 $R^7$  及  $R^8$  独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、 $-\text{Si}(R^9)_3$ 、及  $-\text{Ge}(R^9)_3$ , 其中各个  $R^9$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基; 以及

[0280] n 是 0 至 3 的整数。

[0281] (H) 以下化学式的氨基甲酸盐及硫代氨基甲酸盐:



[0283] 其中:

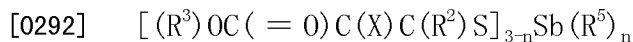
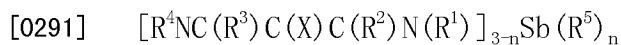
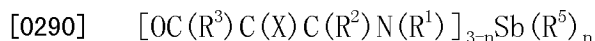
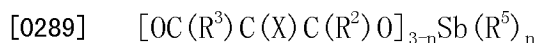
[0284] 各个 X 独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷氧基、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 、及  $-\text{C}(R^3)_3$ , 其中各个  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(R^5)_3$ , 其中各个  $R^5$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基;

[0285] 各个  $R^4$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷氧基、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 、及  $-\text{C}(R^3)_3$ , 其中各个  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  独立地选自 H、 $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_5$ - $C_{10}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(R^5)_3$ 、 $-\text{Ge}(R^5)_3$ , 其中各个  $R^5$  独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基;

[0286] E 为 O 或 S; 以及

[0287] n 是 0 至 3 的整数;

[0288] (I) 以下化学式的  $\beta$ -二酮盐 (beta-diketonate)、二酮基亚胺盐 (diketoimines)、及二烯酮亚胺盐 (diketiimines) :



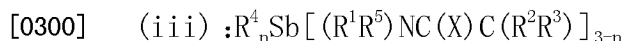
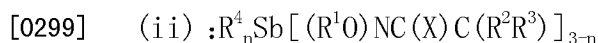
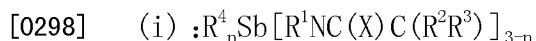
[0293] 其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  各自独立地选自 H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}^6)_3$ , 其中各个  $\text{R}^6$  独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基;

[0294] 各个 X 独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷氧基、 $-\text{NR}^6\text{R}^7$ 、及  $-\text{C}(\text{R}^8)_3$ , 其中各个  $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  独立地选自 H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}^6)_3$ , 其中各个  $\text{R}^6$  独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基;

[0295] 各个  $\text{R}^5$  独立地选自胍盐 (胍盐基, guanidinate)、脒盐 (脒盐基, aminidate)、异脒盐 (异脒盐基, isoureate)、烯丙基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷氧基、 $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、及  $-\text{C}(\text{R}^{11})_3$ , 其中各个  $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$  及  $\text{R}^{11}$  独立地选自 H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、 $-\text{Si}(\text{R}^6)_3$ 、及  $-\text{Ge}(\text{R}^6)_3$ , 其中各个  $\text{R}^6$  独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基; 以及

[0296] n 是 0 至 3 的整数。

[0297] (J) 以下化学式的烯丙基:



[0302] 其中各个  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及  $\text{R}^5$  独立地选自 H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}^6)_3$ , 其中各个  $\text{R}^6$  独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基;

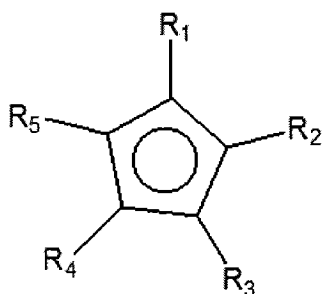
[0303] 各个 X 独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷氧基、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 、及  $-\text{C}(\text{R}^3)_3$ , 其中各个  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  独立地选自 H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}^6)_3$ , 其中各个  $\text{R}^6$  独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基;

[0304] 各个  $\text{R}^4$  独立地选自胍盐、脒盐、异脒盐、 $\beta$ -二酮盐 ( $\beta$ -二酮盐基, beta-diketonate)、二酮基亚胺盐 (二酮基亚胺盐基, diketoiminate)、二烯酮亚胺盐 (二烯酮亚胺盐基, diketiiminate)、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷氧基、 $-\text{NR}^7\text{R}^8$ 、及  $-\text{C}(\text{R}^9)_3$ , 其中各个  $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  及  $\text{R}^9$  独立地选自 H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、 $-\text{Si}(\text{R}^6)_3$ 、及  $-\text{Ge}(\text{R}^6)_3$ , 其中各个  $\text{R}^6$  独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基; 以及

[0305] n 是 0 至 3 的整数。

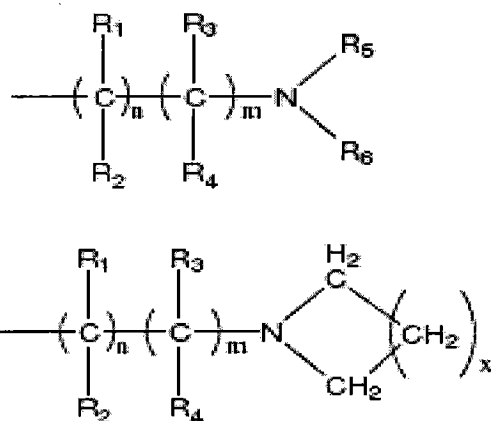
[0306] (L) 环戊二烯基 (Cp) 锑化合物, 其中 Cp 部分为以下化学式:

[0307]



[0308] 其中各个  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及  $R_5$  可彼此相同或不同,且各自独立地选自氢、 $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷氨基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基、 $C_3$ - $C_6$  烷基硅烷基、 $C_2$ - $C_{12}$  烯基、 $R^1R^2NNR^3$ , 其中  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  可彼此相同或不同,且各自独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基,以及具有以下化学式的包括提供进一步配位至铈中心原子的官能团,且选自氨烷基、烷氧烷基、芳氧烷基、亚胺烷基、及乙酰烷基的侧配位体 (pendant ligand):

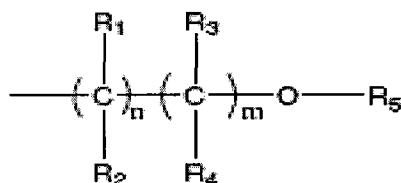
[0309]



[0310] 氨烷基

[0311] 其中:亚甲基 ( $-CH_2-$ ) 部分可替代地为另一个二价烃基团;  $R_1$ - $R_4$  各自彼此相同或不同,且各自独立地选自氢、 $C_1$ - $C_6$  烷基及  $C_6$ - $C_{10}$  芳基;各个  $R_5$  及  $R_6$  彼此相同或不同,且各自独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基;  $n$  及  $m$  各自经独立地选择为具有 0 至 4 的值,其限制条件为  $m$  及  $n$  不可同时为 0,且  $x$  选自 1 至 5;

[0312]

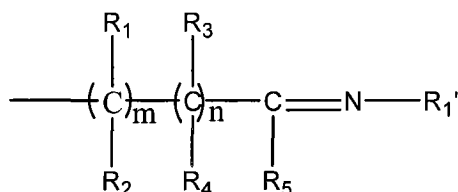


[0313] 烷氧烷基及芳氧烷基

[0314] 其中  $R_1$ - $R_4$  各自彼此相同或不同,且各自独立地选自氢、 $C_1$ - $C_6$  烷基、及  $C_6$ - $C_{10}$  芳基;  $R_5$  选自  $C_1$ - $C_6$  烷基、及  $C_6$ - $C_{10}$  芳基;及  $n$  及  $m$  经独立地选择为具有 0 至 4 的值,其限制条件为  $m$  及  $n$  不可同时为 0;

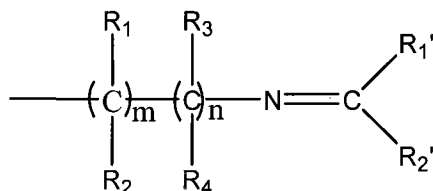
[0315]





[0316] 及

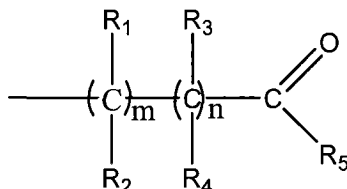
[0317]



[0318] 亚胺烷基

[0319] 其中各个  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  彼此相同或不同,且各自独立地选自氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、及  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基;各个  $\text{R}_1'$ 、 $\text{R}_2'$  彼此相同或不同,且各自独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、及  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基;以及  $n$  和  $m$  独立地选自 0 至 4,其限制条件为  $m$  及  $n$  不可同时为 0;

[0320]



[0321] 乙酰烷基

[0322] 其中  $\text{R}_1$ - $\text{R}_4$  各自彼此相同或不同,且各自独立地选自氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、及  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基; $\text{R}_5$  选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、及  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  烷氧基;以及  $n$  和  $m$  独立地选自 0 至 4,其限制条件为  $m$  和  $n$  不可同时为 0;

[0323] 其中锑  $\text{Cp}$  化合物的非  $-\text{Cp}$  配位体可选地包括选自由胍盐、脒盐、异脒盐、烯丙基、 $\beta$ -二酮盐、二酮基亚胺盐、及二烯酮亚胺盐所组成的组中的配位体;以及

[0324] (M) 以下化学式的具有侧配位体的烷基、烷氧化物及甲硅烷基:

[0325] (i) :  $\text{R}_n^5 \text{Sb} [(\text{R}^1 \text{R}^2) \text{N} (\text{CH}_2)_m \text{C} (\text{R}^1 \text{R}^2)]_{3-n}$

[0326] (ii) :  $\text{R}_n^5 \text{Sb} [(\text{R}^1 \text{R}^2) \text{N} (\text{CH}_2)_m \text{Si} (\text{R}^1 \text{R}^2)]_{3-n}$

[0327] (iii) :  $\text{R}_n^5 \text{Sb} [(\text{R}^1 \text{R}^2) \text{N} (\text{CH}_2)_m \text{O}]_{3-n}$

[0328] 其中各个  $\text{R}^1$  及  $\text{R}^2$  独立地选自  $\text{H}$ 、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、及  $-\text{Si} (\text{R}^3)_3$ ,其中各个  $\text{R}^3$  独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基;

[0329] 各个  $\text{R}^5$  独立地选自胍盐、脒盐、异脒盐、 $\beta$ -二酮盐、二酮基亚胺盐、二烯酮亚胺盐、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷氧基、 $-\text{NR}^6 \text{R}^7$ 、及  $-\text{C} (\text{R}^8)_3$ ,其中各个  $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  独立地选自  $\text{H}$ 、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、 $-\text{Si} (\text{R}^3)_3$ 、及  $-\text{Ge} (\text{R}^3)_3$ ,其中各个  $\text{R}^3$  独立地选自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基;

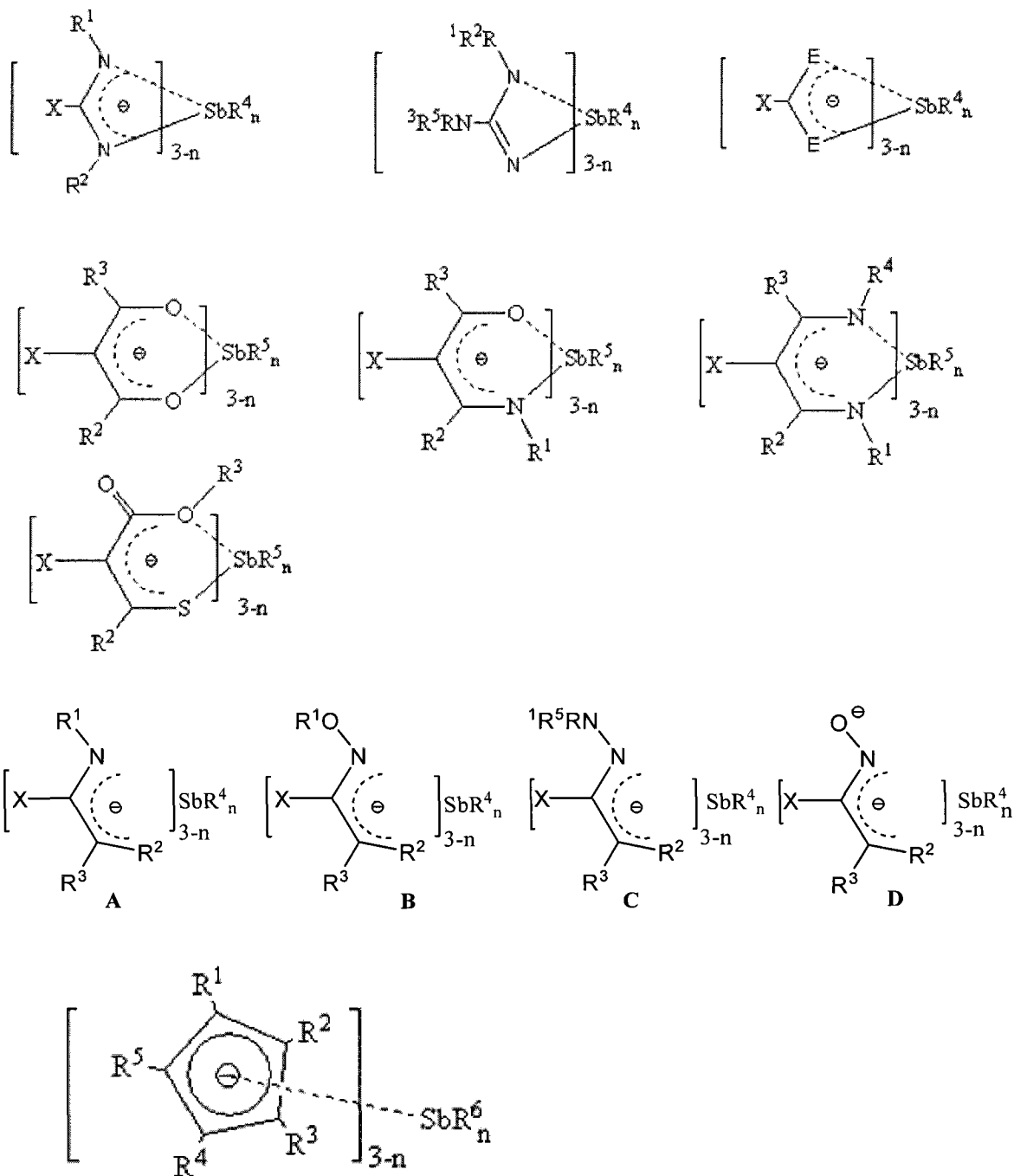
[0330]  $n$  是 0 至 3 的整数;

[0331]  $m$  是 0 至 4 的整数。

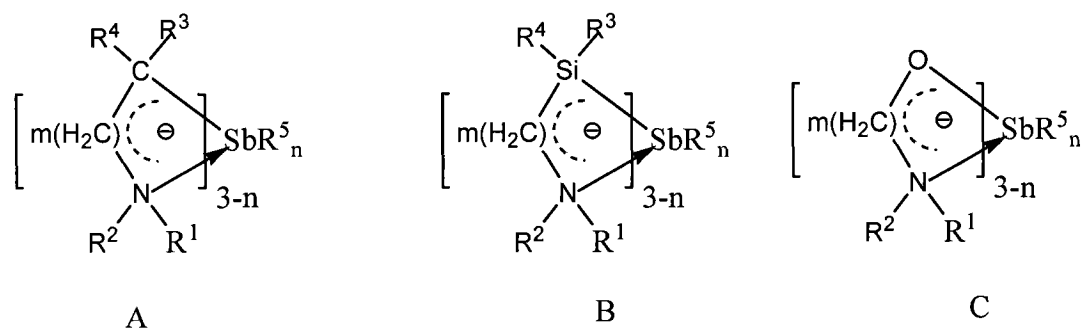
[0332] 在前述类别 (F)-(M) 内的一般类型的锑前体包括具有以下结构的前体,其中这些结构中的各种“R”基团并不一定完全对应于以上化学式中的取代基编号而编号,然而其以一般方式反映取代位置,其应当参照以上在相关分子各个位置的取代基的定义加以理

解。

[0333]

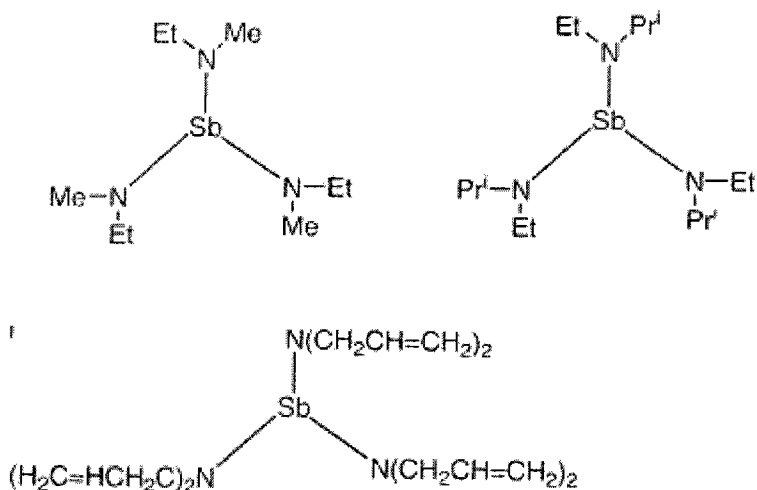


[0334]



[0335] 包括以下的示例性复合物：

[0336]



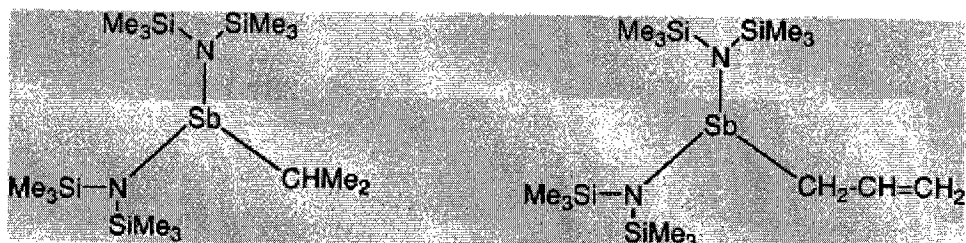
[0337] 以下化学式的酰胺锑

[0338]



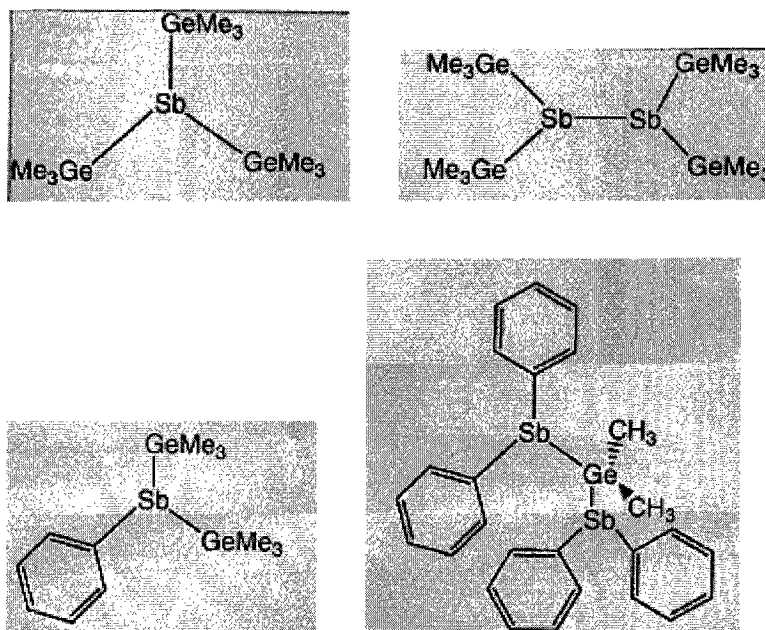
[0339] 以下化学式的烷基 / 氨基锑 (III) 前体 :

[0340]



[0341] 及以下化学式的具有锑阴离子的三烷基锑 (stibene) :

[0342]



[0343] 类别 (F)-(M) 的锑前体可有效用于在低温下利用还原性共反应物 (例如, 诸如氢、 $H_2$ / 等离子体、胺、亚胺、肼、硅烷、甲硅烷基硫属化物如  $(Me_3Si)_2Te$ 、锗烷如  $GeH_4$ 、氨、烷烃、烯烃、及炔烃的反应物) 沉积锑。

[0344] 锑前体可经由液体传递技术传递以进行所述沉积, 其中为液体的前体可以纯液态使用, 而为固体或液体的前体可与诸如下列的适当溶剂结合而在溶液或悬浮液中传递: 烷溶剂 (例如, 己烷、庚烷、辛烷、及戊烷)、芳基溶剂 (例如, 苯或甲苯)、胺 (例如, 三乙胺、叔丁胺)、亚胺及肼。对于特定锑前体的特定溶剂组合物的利用可容易地以经验确定, 以对所使用的特定锑前体的液体传递蒸发及输送选择适当的单组分或多组分溶剂介质。

[0345] 在本发明的另一方面中, 可采用固体传递技术, 其中使固体前体挥发, 以形成前体蒸气, 该前体经传递至沉积室而在基板上形成锑或含锑薄膜。固体前体可包装在适当特性的储存及分配包装, 如可购自 ATMI, Inc. (Danbury, CT, USA) 的 ProE-Vap 固体传递及蒸发器装置中用于这种用途。

[0346] 本发明还涵盖单独使用本发明的锑、锗及碲前体用于分别沉积含锑薄膜、含锗薄膜、及含碲薄膜。因此, 可使用本发明的锑前体来沉积含锑薄膜。在另一实施方式中, 可使用本发明的锗前体来形成含锗薄膜。在另一实施方式中, 可使用本发明的碲前体来形成含碲薄膜。在又一实施方式中, 可利用本发明的锑前体及本发明的锗前体来形成锑 / 锗薄膜。在又一实施方式中, 可利用本发明的锑前体与碲前体结合, 以形成锑 / 碲薄膜。本发明的另一实施方式涉及使用本发明的锗前体与碲前体结合, 以形成锗 / 碲薄膜。

[0347] 可在相变存储设备的制造中使用本发明的锑和 / 或锗前体, 以在适当的微电子器件的基板上沉积  $Ge_2Sb_2Te_5$  薄膜。

[0348] 这样的 GST 薄膜可通过连续 CVD 或 ALD 技术使用适当的锗、锑及碲前体进行制造, 其中锗及锑前体中的至少一种包含本发明的金属复合物。前体可以适当比例供应, 以产生期望特性的 GST 薄膜。举例来说, ALD 可通过使前体 (Ge、Sb、Te) 以控制所得薄膜的组成的方式脉冲而进行, 例如, 重复地进行包括按 Te-Ge-Te-Sb-Te-Ge-Te-Sb-Te 的顺序连续引入前体物种的脉冲循环, 直至达到期望的薄膜厚度为止。

[0349] 作为可有利地用于利用本发明的前体形成含锑和 / 或锗的薄膜的沉积技术的另一变形,可在沉积操作中加入其它共反应物种,以改变所得薄膜的组成。其实例包括使用共反应物以在组成上改变薄膜的氧和 / 或氮加入,例如,利用极小量的  $N_2O$ 、 $O_2$  及  $NO$ 。

[0350] 在其它实施方式中,可采用原子层沉积 (ALD) 及快速气相沉积 (RVD) 技术以利用本发明的前体来沉积含锑和 / 或锗的薄膜。举例来说,可采用快速表面催化气相沉积,使用 ALD,其中使第一前体蒸气与基板接触以形成前体的饱和表面层,随后暴露于第二前体蒸气,之后再暴露于第三前体蒸气,其中在各个前体蒸气接触步骤之间进行惰性气体吹洗,其中第一、第二及第三前体中的至少一种包含本发明的锑和 / 或锗前体,且其中重复进行前体接触及插入的吹洗步骤,直至达到预定的沉积薄膜材料厚度为止。

[0351] 更一般而言,本发明涵盖相当多种类的可用于形成相应含 Sb 及 Ge 薄膜的锑及锗复合物。因此,本发明的前体复合物及组合物可在特定用途中发生改变,且可包括特定金属源试剂、或这样的特定试剂与其它前体物种,由它们所组成,或基本上由它们所组成。而且,在某些应用中可能希望使用本发明的多种前体物种相互组合和 / 或其它前体物种组合。

[0352] 本发明还涵盖在特定实施方式中的前体复合物的特定结构定义和 / 或明确说明,且排除在特定实施方式中的特定部分、配位体及元素物种。作为一个示例性实例,在本发明的均配型 (homoleptic) 三 (二烷酰胺基) 锑复合物及四 (二烷酰胺基) 锗复合物中,烷基取代基可排除甲基。作为另一实例,在本发明的特定实施方式中可排除四二烷酰胺基锗烷。作为又一实例,在本发明的锗烷基及硅烷基锑复合物中,可例如排除三甲锗烷基及三甲硅烷基物种。因此,应当理解,本发明在本发明的各种特定实施方式中容许界定的复合物及组成特征,以鉴定对于本发明在特定应用中的实现优选的前体复合物及其类别。

[0353] 现在描述乙基甲氨基三异丙基锗烷的合成,以显示制备本发明的示例性锗前体的细节。

[0354] 实例 1 :乙基甲氨基三异丙基锗烷的合成

[0355] 将  $nBuLi$  (2M 的己烷溶液, 26.34mL, 42.14mmol) 的溶液缓慢添加至乙基甲基胺 (3.98mL, 46.35mmol) 在乙醚 (100mL) 中的经冰冷冷却的溶液中。将所得的白色混合物搅拌 2 小时。逐滴添加三异丙基氯锗烷 (9.16mL, 42.14mmol), 且使反应混合物缓慢升温至室温。将混合物搅拌过夜,使溶剂在真空下蒸发,且以戊烷 (100mL) 洗涤残留物。将混合物在氮气中过滤通过介质玻料,且在真空下蒸发溶剂而得到 10.7g、98% 的无色液体。经由分馏 (40°C, 75mtor) 纯化产物。 $^1H$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  2.87 (q, 2H,  $^3J = 6.9Hz$ ,  $NCH_2CH_3$ ), 2.62 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 1.36 (m,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.18 (d, 18H,  $^3J = 7.2Hz$ ,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.11 (t, 3H,  $^3J = 6.9Hz$ ,  $NCH_2CH_3$ )。  $^{13}C$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  48.42, 38.22 ( $NCH_2CH_3$ ,  $NCH_3$ ), 20.19 ( $CH(CH_3)_2$ ), 16.20, 15.79 ( $NCH_2CH_3$ ,  $CH(CH_3)_2$ )。

[0356] 图 4(a) 是该乙基甲氨基三异丙基锗烷产物的气相色谱 (GC) 光谱,而图 4(b) 是该 GC 光谱的峰值数据的相关列表。图 4(c) 是乙基甲氨基三异丙基锗烷产物的质谱。图 4(d) 示出了乙基甲氨基三异丙基锗烷产物的核磁共振光谱。

[0357] 图 5 是乙基甲氨基三异丙基锗烷产物的 STA 光谱,其示出了作为温度的函数的示差扫描量热 (DSC) 数据及热重分析 (TG) 数据。

[0358] 本发明的另一方面涉及具有  $\beta$ -二烯酮亚胺盐配位体的碲复合物,其克服在沉积应用中所使用的许多碲前体对氧及光相当敏感,且具有令人不悦的气味的问题。通过

$\beta$ -二烯酮亚胺盐配位体的碱稳定化作用,获得具有改良处理及储存寿命特性、降低气味、及对于沉积应用的足够挥发性的高度稳定特性的碲前体。

[0359] 本发明的二烯酮亚胺碲复合物可用于 CVD/ALD 以形成 Te 或含 Te 薄膜。这些化合物可与 Ge 和 / 或 Sb 化合物结合使用,以生产不同组成的 Te-Ge-、Te-Sb- 或 Ge-Sb-Te 薄膜。文献中已描述了合成二烯酮亚胺盐配位体的一般程序,但该程序由于需要位于配位氮原子上的相当庞大的芳基取代基而是不利的。

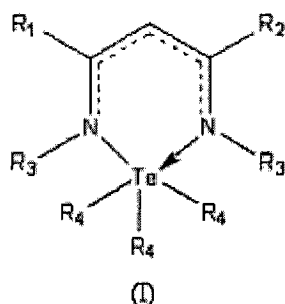
[0360] 相反,本发明发明人已发现可有利地使用较小的烷基配位体如异丙基、正丁基、叔丁基或胺取代的烷基,例如亚乙基-二甲胺,在制造供 CVD/ALD 应用的优异二烯酮亚胺碲前体。氮供体原子上的较小取代基提供足够的挥发性,而可在低温下形成良好的薄膜。

[0361] 配位体 L 可以锂盐或游离亚胺形式使用,以合成期望的 Te 复合物。配位体的锂盐可与  $\text{TeX}_4$  (其中  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 反应而通过盐消除作用生成  $\text{LTeX}_3$ ,其随后可与锂或格利雅试剂反应而生成  $\text{LTeR}_3$  (其中  $R = \text{烷基}, \text{芳基}, \text{酰胺}, \text{甲硅烷基}$ )。

[0362] 可替换地,配位体 L 的游离亚胺形式可与诸如  $\text{TeMe}_4$  的碲有机化合物反应,以通过甲烷脱去作用而产生期望的 Te 物种  $\text{LTeMe}_3$ 。二烯酮亚胺配位体提供相当有效的反应性金属中心碲的碱稳定化作用。因此,本发明提供一类新的 Te 复合物,其提供较大的稳定性及储存寿命,同时仍维持足够的挥发性,以经由 CVD/ALD 在低温下形成优异的 Te 薄膜。

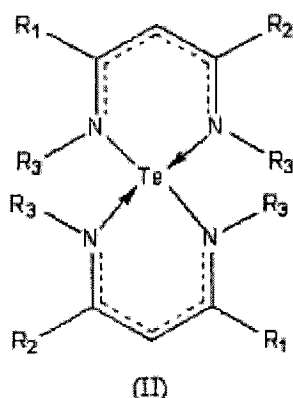
[0363] 本发明的碲复合物具有化学式 (I) 及 (II) :

[0364]



[0365] 其中  $R_1, R_2$  及  $R_3$  可彼此相同或不同,且各自独立地选自  $C_1-C_6$  烷基、 $C_6-C_{10}$  芳基、甲硅烷基及  $C_1-C_{12}$  烷基胺 (其包括单烷基胺以及二烷基胺两者);以及

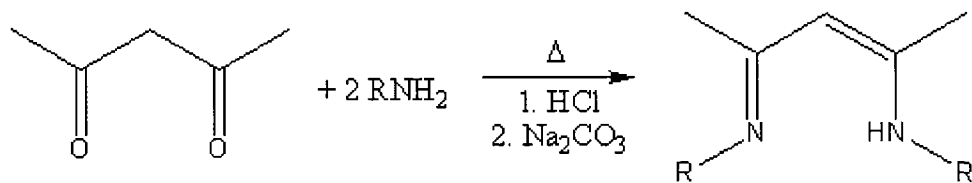
[0366]



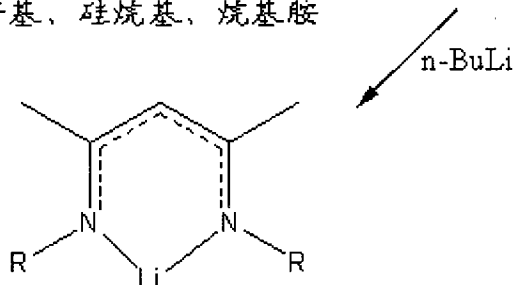
[0367] 其中  $R_1, R_2$  及  $R_3$  可彼此相同或不同,且各自独立地选自  $C_1-C_6$  烷基、 $C_6-C_{10}$  芳基、甲硅烷基及  $C_1-C_{12}$  烷基胺 (其包括单烷基胺以及二烷基胺两者)。

[0368]  $\beta$ -二烯酮亚胺盐配位体可例如通过以下的程序合成得到:

[0369]

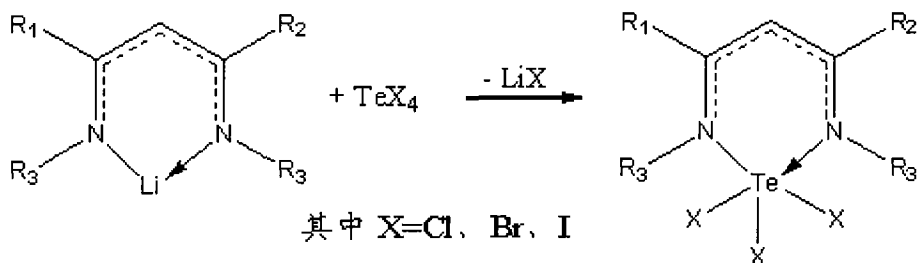


其中 R=烷基、芳基、硅烷基、烷基胺

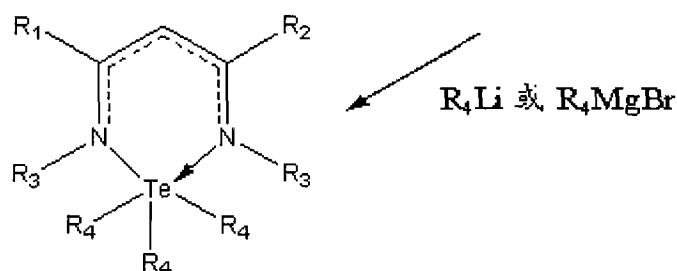


[0370] 碲复合物随后可通过以下的反应合成得到：

[0371]



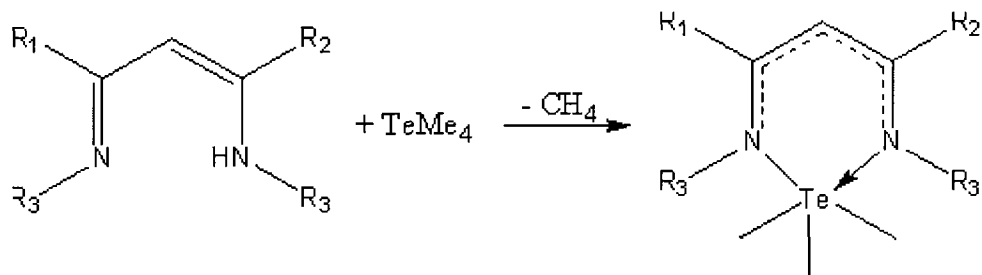
其中 X=Cl、Br、I



[0372] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> = 烷基、芳基、甲硅烷基、烷基胺

[0373] 或可替换地, 通过以下的合成反应：

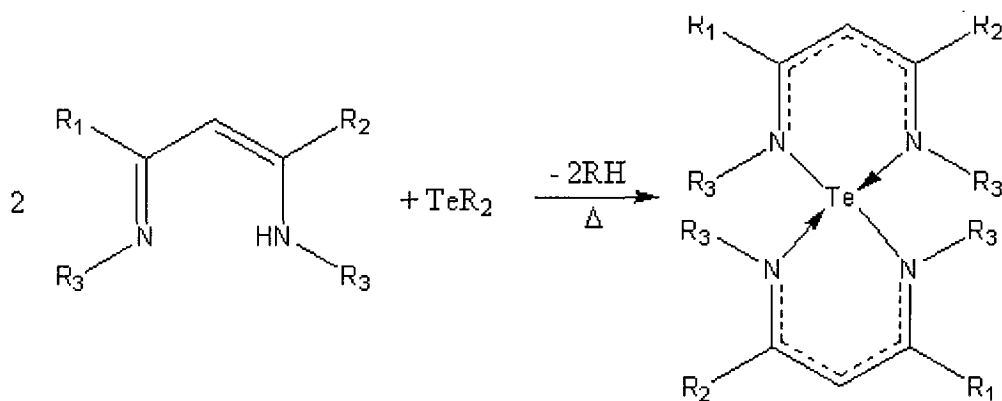
[0374]



[0375] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> = 烷基、芳基、甲硅烷基、烷基胺

[0376] 或者, 通过以下的合成反应：

[0377]

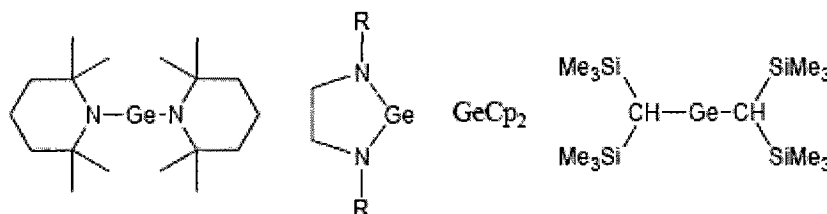


[0378] R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> = 烷基、芳基、甲硅烷基、烷基胺

[0379] 本发明的碲复合物可有效用作沉积含碲薄膜用的 CVD/ALD 前体，例如，通过液体注射纯前体材料，或溶于有机溶剂中或通过直接蒸发。

[0380] 本发明的另一方面涉及锗复合物及其在 CVD/ALD 中用于形成含锗薄膜（例如，GST 薄膜）的用途，其中该锗复合物选自：

[0381]



[0382] 其中第二个化学式中的 R 基团可彼此相同或不同，且各自独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 环烷基、杂原子基、及其它有机基团。

[0383] 本发明的另一方面涉及用于含锗薄膜的 CVD/ALD 的二锗烷 (digermanium) 及应变环锗前体 (strained ring germanium)。先前所使用的用于形成相变存储设备用的 GST (锗-锑-碲) 薄膜的锗前体如锗烷需要非常高温的沉积条件。该又使得 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 相材料的形成困难。本发明基于提供在环境条件下具有高蒸气压的前体（其适用于在低于 300°C 的温度下沉积含锗薄膜）而克服该缺陷。

[0384] 锗-锗键本身较弱（~ 188kJ/mol），且其会由于吸电子取代基如氯或 NMe<sub>2</sub> 而变得较不稳定。这样的键在 UV 光解作用或热解作用下，或通过使用过氧化物、臭氧、氧或等离子体的化学氧化作用而容易地解离，形成 R<sub>3</sub>Ge 自由基。市售的二锗烷包括需要高温进行分解的氢化物、甲基、苯基、或乙基，且所得的薄膜经常会受到碳残留物的污染。

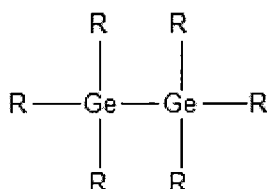
[0385] 本发明发明人通过提供使用异丙基、异丁基、苄基、烯丙基、烷氨基、腈、或异腈作为配位体的锗复合物而获得可在低温下沉积纯锗金属薄膜的复合物，从而克服该缺陷。此外，本发明涵盖可经历热开环作用以生成可轻易解离成亚锗烷基 (germylene) 片段的二自由基中间体的应变环锗复合物（例如，锗环丁烷 (germacyclobutane)）。应变 Ge-C 键的键解离能 (63kcal/mol) 显著低于 Ge-CH<sub>3</sub> (83kcal/mol)，因而相比于利用前述的传统锗前体，可实现更低温度的锗薄膜沉积。

[0386] 本发明的锗复合物包括以下化学式 (I)-(III) 的那些：

[0387] (I) 以下化学式的烷基二锗烷

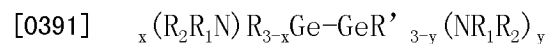
[0388]





[0389] 其中各 R 可彼此相同或不同,且各自独立地选自异丙基、异丁基、苄基、烯丙基、烷基氨基、腈、及异腈;

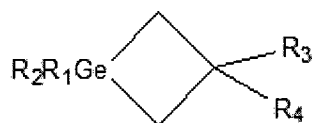
[0390] (II) 以下化学式的烷基(二烷基氨基)锗烷



[0392] 其中各个 R 可彼此相同或不同,且各自独立地选自异丙基、异丁基、苄基、烯丙基、烷基氨基、腈、及异腈;以及

[0393] (III) 以下化学式的应变环锗烷复合物:

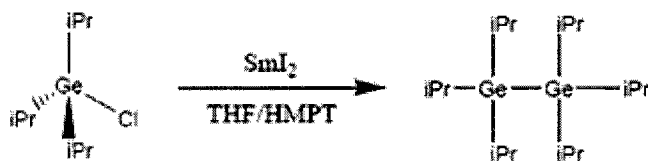
[0394]



[0395] 其中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及  $\text{R}_4$  各自可彼此相同或不同,且各自独立地选自 H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$  环烷基、或杂原子基。

[0396] 复合物 (I) 可例如根据以下的合成工艺合成得到:

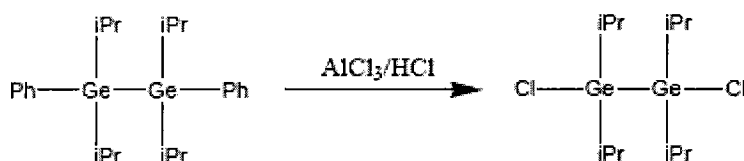
[0397]



[0398] Na、Li、或 Mg 也可用于 Ge-Ge 偶合反应

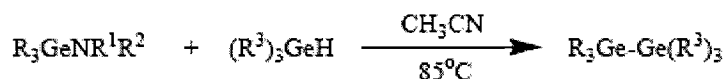
[0399] 或通过以下的合成:

[0400]



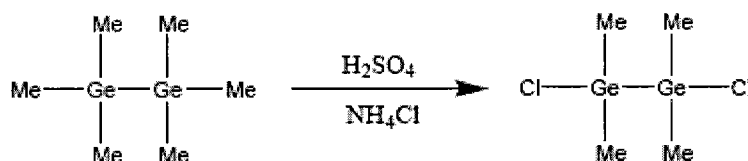
[0401] 或通过诸如以下的合成:

[0402]



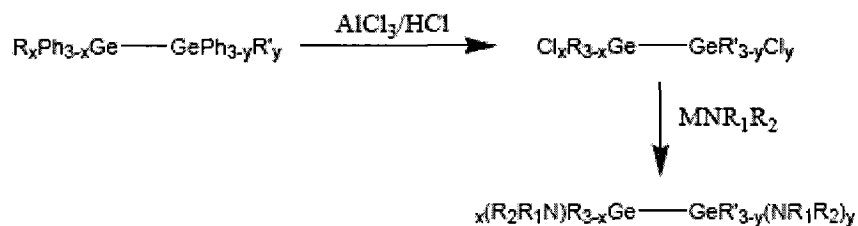
[0403] 或诸如以下的合成程序:

[0404]



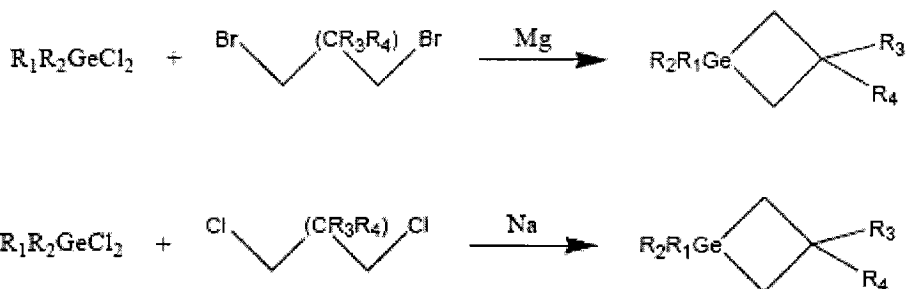
[0405] 化学式 (II) 的锗复合物可通过以下的举例说明的程序形成:

[0406]



[0407] 可用于形成化学式 (III) 的锗复合物的示例性合成程序包括下列：

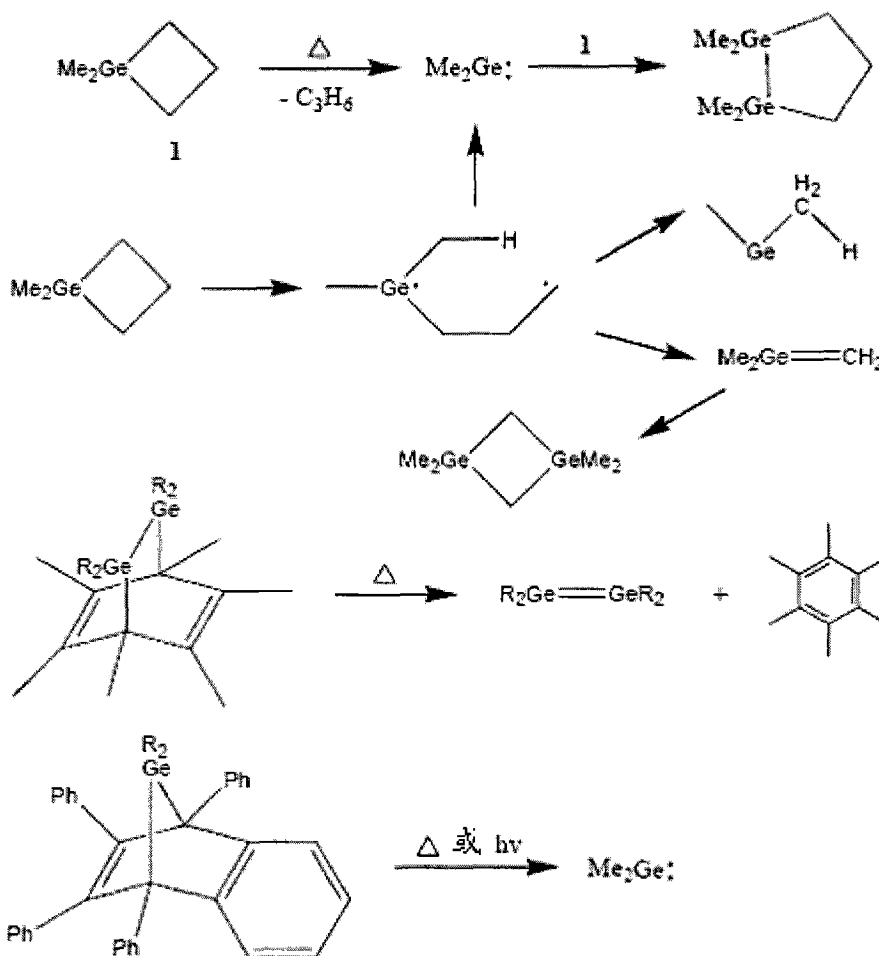
[0408]



[0409] 应变环烷基锗烷可有效作用于涉及诸如以下示例性示出的那些反应而在基板上形成含锗薄膜的 CVD/ALD 前体。

[0410] 作为金属薄膜的 CVD/ALD 前体的应变环烷基锗烷

[0411]

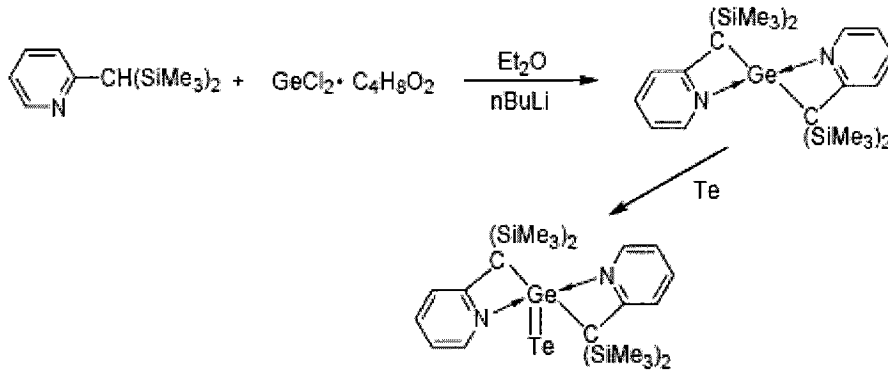


[0412] 本发明的另一方面涉及一种用于形成 GST 薄膜的锗及碲的单一来源前体。这样的

碲化锗前体的单一来源可与用于 GST 薄膜形成的锗前体结合使用,可选地与为提供用于指定应用的适当化学计量的薄膜可能需要的共反应物结合使用。

[0413] 本发明的一方面的碲化锗复合物包括二烷基锗烷碲酮(dialkylgermanetellurone)。适当的二烷基锗烷碲酮可通过二烷基锗(II)与元素(单质)碲粉末在诸如四氢呋喃(THF)的溶剂介质中的氧化加成反应而合成得到。因此,在一些情况中,可能需要视产物锗-碲复合物的感光性而在不存在光的下进行反应。一个示例性合成程序提供如下:

[0414]

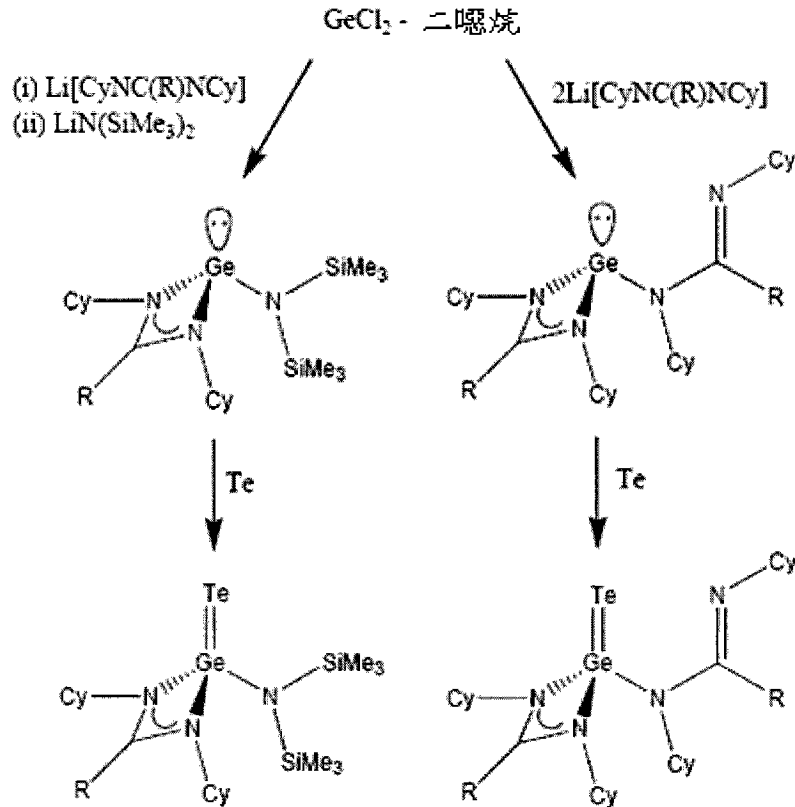


[0415] 本发明的单一来源 Ge-Te 前体可有利地用于促进较低温的沉积工艺,或在特定应用中提高 GST 薄膜生长速率。

[0416] 在另一实施方式中,本发明的碲化锗可通过以下的合成程序形成:

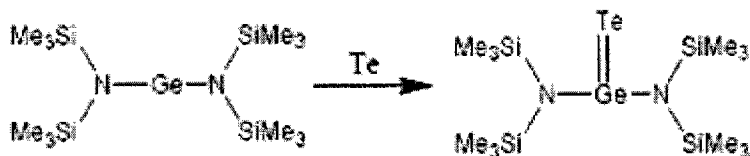
[0417] 碲化锗 ALD/CVD 前体

[0418]

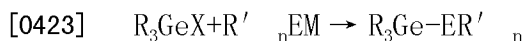
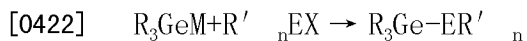


[0419] 其它的碲化锗复合物可通过以下的合成工艺形成:

[0420]

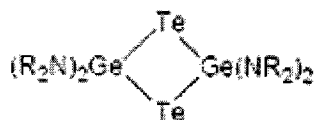


[0421] 或通过以下的一般化反应：

[0425] 其中 E 为碲；M 为 Li、Na 或 K；X 为氯、溴或碘；而 R 及 R' 基可彼此相同或不同，且各自独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 环烷基、杂原子基、及其它有机基团。

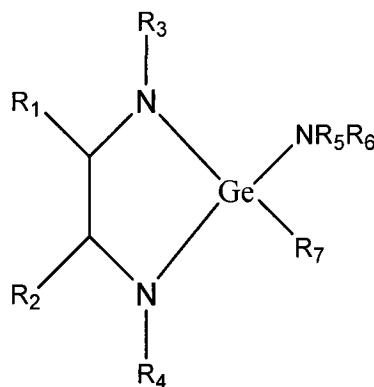
[0426] 本发明的一种 Ge-Te 复合物为：

[0427]

[0428] 其中各个 R 取代基可彼此相同或不同，且独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 环烷基、杂原子基、及其它有机基团。[0429] 本发明的另一方面涉及基于酰胺配位体的高度不对称的锗复合物，其用于利用 CVD 或 ALD 工艺的锗-锑-碲 (Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>) 薄膜的低温（低于 300℃）沉积。这些复合物选自化学式 (I) 及 (II) 的复合物：

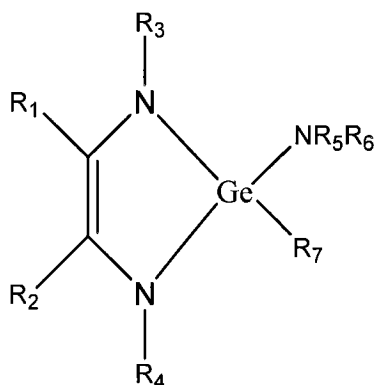
[0430] 化学式 (I)：

[0431]



[0432] 化学式 (II)：

[0433]

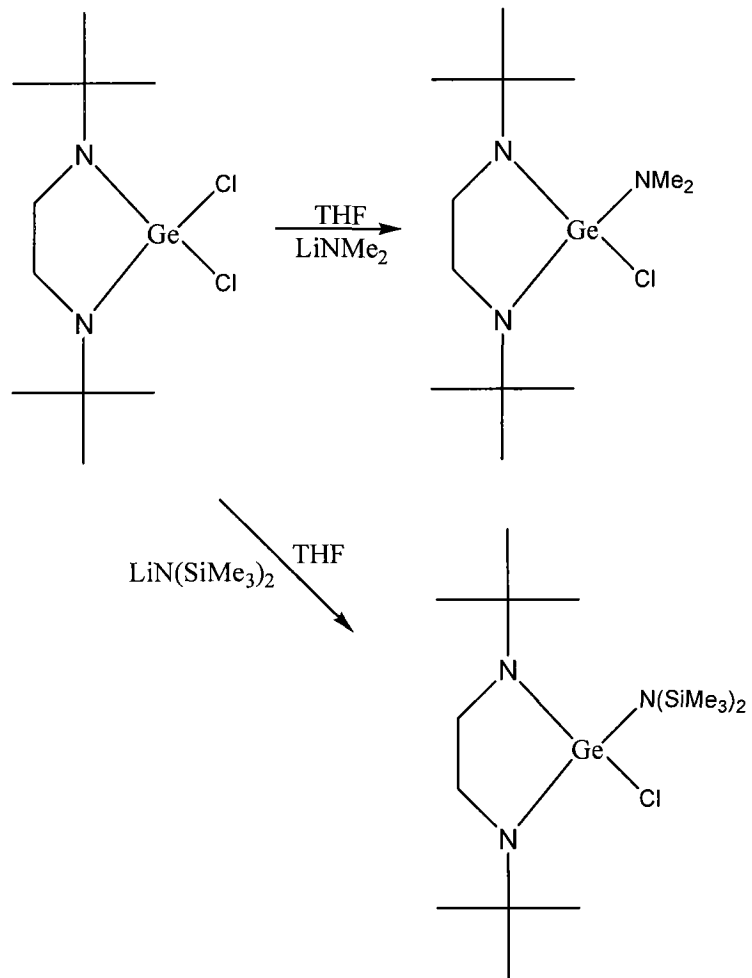


[0434] 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  及  $R_7$  可彼此相同或不同,且各自独立地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、甲硅烷基、烷基硅烷基(例如,三甲硅烷基)、氢及卤素所组成的组,或其中代替  $-NR_5R_6$ ,配位至锗中心原子的取代基替代地选自  $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_3$ - $C_8$  环烷基、 $C_6$ - $C_{13}$  芳基、或卤化物所组成的组。

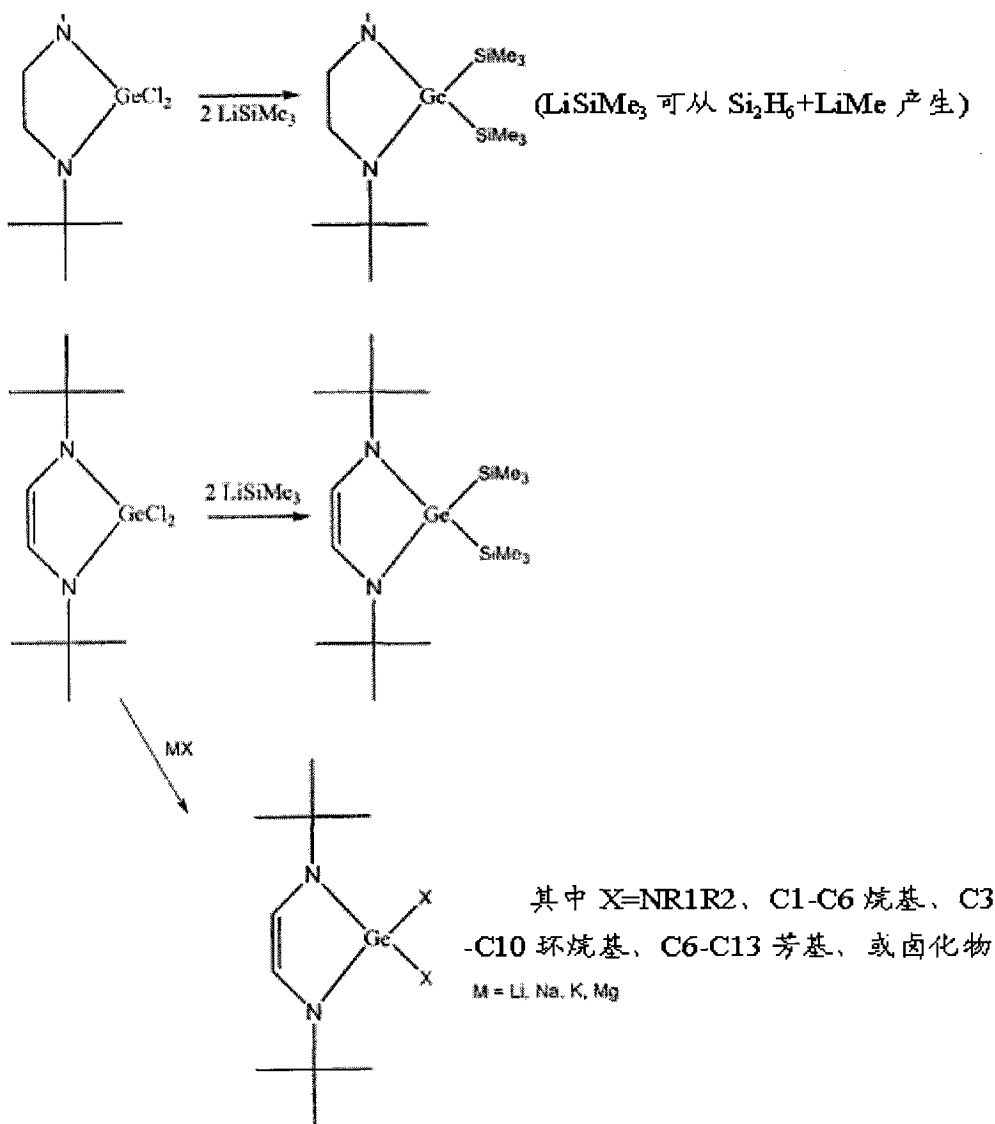
[0435] 化学式 (I) 及 (II) 的前体可通过液体传递技术传递至 CVD 或 ALD 室,其中将前体溶解或悬浮在适当的溶剂介质中。可用于广泛实现本发明的溶剂介质的实例是选自烷烃(例如,己烷、庚烷、辛烷及戊烷)、芳族溶剂(例如,苯或甲苯)、或胺(例如,三乙胺或叔丁胺)的溶剂。前体也可以纯液体传递,或者通过固体传递技术,利用用于挥发及分配的适当包装。一个优选的固体传递包装为购自 ATMI, Inc. (Danbury, Connecticut, USA) 的 ProE-Vap™ 固体传递及蒸发器装置(单元)。

[0436] 在示例性实施方式中,化学式 (I) 及 (II) 的锗复合物可根据以下的合成方案合成得到。

[0437]



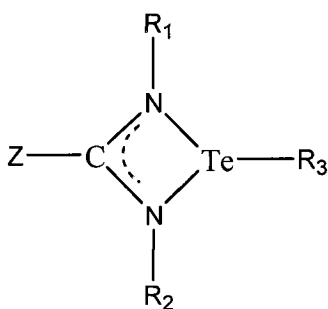
[0438]



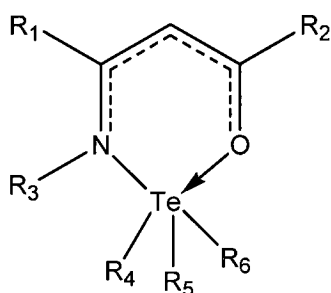
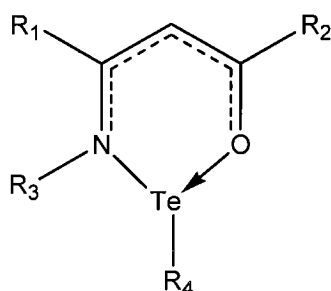
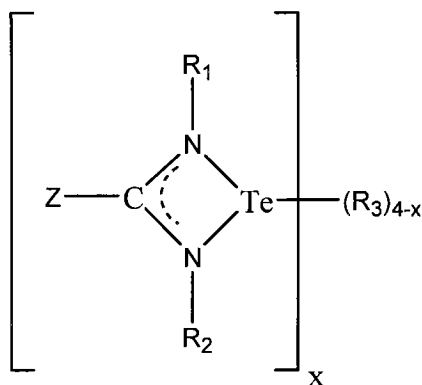
[0439] 本发明的另一方面涉及其中的碲中心原子配位至氮原子以构成 Te-N 配位复合物的碲复合物。

[0440] 这样的 Te-N 配位复合物的示例是以下的碲复合物：

[0441]



[0442]



[0443] 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  及  $Z$  可彼此相同或不同,且各自独立地选自由  $C_1$ - $C_6$  烷基、 $C_3$ - $C_8$  环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳基、甲硅烷基、烷基硅烷基(例如,三甲硅烷基)、氢及卤素所组成的组,且其中  $x$  是具有 1 至 3 的值的整数。

[0444] 在另一方面中,本发明涉及基于硫属化物材料的用于相变存储设备制造的锗前体,其当加热时经历相变化且基于其电阻率而读出为“0”或“1”,其无论存储单元中的相变材料为结晶或非晶态都会改变。硫属化物材料包含许多金属及类金属的大量二元、三元、及四元合金,例如,GeSbTe、GeSbInTe 等等。

[0445] 相变存储设备需要具有良好控制组成的相当纯的合金。目前的工艺利用物理气相沉积来沉积这些材料的薄膜。CVD 及 ALD 方法由于其具有可放大至大面积晶圆及用于组成控制的特性而为期望的方法。现有技术中的主要缺点为现有烷基(例如,  $Me_3Sb$ 、 $Me_2Te$ ) 或卤化物来源所需的高沉积温度,其典型地大大超过  $300^\circ C$  且可能高至  $500^\circ C$ ,这超过器件集成所容许的热预算(thermal budget),且会导致硫属化物材料的蒸发。

[0446] 本发明的另一方面涉及能够实现硫属化物合金的低温沉积的各种材料及方法。

[0447] 在一种化学方法中,使用经丁基及丙基(尤其叔丁基及异丙基)取代的烷基氢化物作为前体复合物,例如,化学式  $iPr_xMH_{y-x}$  的复合物,其中  $x > 1$ ;  $y$  = 金属(M)中心的氧化态;且  $y-x$  可 = 0。



[0448] 在另一种化学方法中,使用经丁基及丙基(尤其叔丁基及异丙基)取代的烷基卤化物作为前体复合物,例如,化学式  $iPr_xMX_{y-x}$  的复合物,其中: $X = F, Cl, Br$ ;  $x > 1$ ;  $y =$  金属(M)中心的氧化态;且  $y-x$  可 = 0。

[0449] 这样的前体可经由  $\beta$  氢脱除作用而增进在较低温度下的沉积。

[0450] 在另一实施方式中,使用二锗烷来降低锗的加入温度。在这个方面的有用化合物包括  $Ge_2H_6$ 、 $Ge_2Me_6$ 、或  $Ge_2Et_6$ 、 $Ge_2iPr_6$  及  $Ge_2tBu_6$ 、以及  $Ge_2(SiMe_3)_6$  及  $Ge_2Ph_6$ , 其中 Me = 甲基, Et = 乙基, iPr = 异丙基, tBu = 叔丁基, 而 Ph = 苯基。

[0451] 更一般而言,可使用化学式  $Ge_2R_6$  的化合物,其中各个 R 可彼此相同或不同,且各自独立地选自 H、 $C_1-C_8$  烷基、 $C_1-C_8$  氟烷基、 $C_6-C_{12}$  芳基、 $C_6-C_{12}$  氟芳基、 $C_3-C_8$  环烷基、 $C_3-C_8$  环氟烷基。此外,包括  $Ge_2Ph_4$  的  $Ge_2R_4$  化合物可有效地供这种用途,其中各个 R 基团可如以上所定义。可利用包括在环中具有 Ge 的 5 员环复合物的其它复合物。Ge(II) 复合物也有效地用于特定应用,如化学式  $Ge(CpR_5)_2$  的环戊二烯基化合物,其中 Cp 为环戊二烯基且各个 R 可彼此相同或不同,且各自独立地选择如上。可有效用于相变内存应用的另一锗化合物为  $Ge(CH(SiMe_3))_2$ 。

[0452] 在另一方面中,GST 薄膜的锑成分可由诸如三苯基锑的前体供应,其具有廉价及感光特性,且可用于光/UV 活化的沉积工艺。

[0453] 用于前体传递以实现硫属化物合金的低温沉积的传递方法包括对相变存储薄膜的各种前体使用单独的鼓泡器,作为管理数种前体的不同挥发度特性的方法的前体混合物的液体注入以实现在期望组成下的精确体流量的传递,及使用纯液体或前体/溶剂组合物的混合物作为可用于特定应用的各种技术。

[0454] 用于硫属化物合金的低温沉积的薄膜沉积方法包括:使用热模式的连续 CVD,可选地利用诸如氢的还原气体;使用脉冲或原子层沉积以从诸如氢等离子体的共反应物中分离剂量步骤;使用对前体作“调节”的活化技术如 UV 或其它光源,其中光对前体计量是连续,或分开计量的,以避免气相反应;及使用有利地从低于大气压的传递系统(如购自 ATMI, Inc. (Danbury, Connecticut, USA) 的 SAGE<sup>®</sup> 分配包装)分配的可替换还原性共反应物如锗烷( $GeH_4$ ),以增进安全性及降低沉积源气体的拥有成本。

[0455] 本发明的又一方面涉及使用基于脒盐的前体的低温氮化锗沉积工艺,经发现其对于在低温下形成氮化锗有效。图 6 是作为  $1/T$  的函数的对数沉积速率(单位:  $\text{\AA}/\text{min}$ ) 的阿累尼乌斯(Arrhenius)图,其示出了对于甲基脒锗( $GeMAMDN$ ),利用氨共反应物的 Ge 沉积的改良。

[0456] 利用氨共反应物,该前体在  $280^\circ\text{C}$  下以约  $2 \text{\AA}/\text{min}$  的沉积速率产生非晶形 Ge 薄膜。当将共反应物转变为氨时,沉积速率大大地提高。在大约  $240^\circ\text{C}$  下观察到 100 倍因子的沉积速率,而在  $200^\circ\text{C}$  下达到  $75 \text{\AA}/\text{min}$  的沉积速率。此外,利用氨共反应物的沉积薄膜变为透明,表明形成氮化锗。图 7 示出了氨共反应物对沉积速率的主导作用。

[0457] 本发明的又一方面涉及用于在低温下沉积锗金属薄膜的 N、S、O-杂环锗 CVD/ALD 前体。这样的前体的示例为  $[MeC(iPrN)_2]_2Ge$ 、 $[Me_2N(iPrN)]_2Ge$ 、 $[nBuC(iPrN)]_2Ge$ 、及  $[MeC(NCy)]_2Ge$ 。在一特定实施方式中,前体  $[MeC(iPrN)_2]_2Ge$  可在甲苯的溶液中提供作为锗金属薄膜的 CVD 前体。

[0458] 在 GST 薄膜的形成中,需要级别在  $400-500 \text{\AA}/\text{min}$  的 GST 合金及  $100 \text{\AA}/\text{min}$  的

Ge 的高沉积速率,连同薄膜中的低碳及杂原子杂质含量。需要高度挥发性的前体。液态前体为优选,然而,也可配合经加热的鼓泡器系统( $\sim 50^{\circ}\text{C}$ )使用低熔点及挥发性的固体。可接受低于 10% 的杂原子杂质(Si、O、N)。

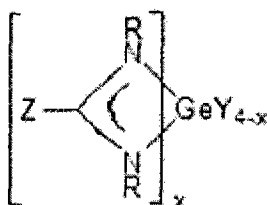
[0459] 本发明的该方面涵盖使用具有以下配位体的 Ge(II) 及 Ge(IV) 前体:脒盐、胍盐、异脒盐、二酮盐、二酮基亚胺盐、二烯酮亚胺盐、氨基甲酸盐、硫代氨基甲酸盐、甲硅烷基、氨基妥普尼亚胺盐(aminotroponimate)。也包括具有以上配位体的组合,或与烷基、二烷基、氢基、或卤基组合的混合配位前体。

[0460] 锗前体可单独使用,以加热地沉积金属锗薄膜,或与共反应物或  $i\text{Pr}_2\text{Te}$  或其它适当的碲前体共同使用,以沉积 GeTe 层。同样地,可使用适当的铟前体以形成三元 GST 合金。可与这样的前体共同有效使用的共反应物气体/液体包括氢、氨、等离子体、烷基胺、硅烷、及锗烷。

[0461] 本发明的锗前体包括:

[0462] (1) 以下化学式的 Ge(IV) 脒盐、胍盐、及异脒盐:

[0463]

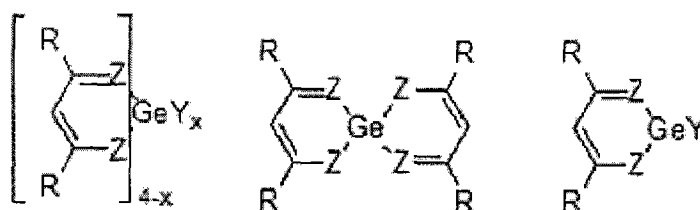


[0464] 其中各个 R 基团独立地选自 H、 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{13}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}')_3$ , 其中各个 R' 独立地选自  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基;而各个 Z 独立地选自  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷氧基、 $-\text{NR}_1\text{R}_2$ 、H、 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{13}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}_4)_3$ , 其中各个  $\text{R}_4$  独立地选自  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基;

[0465] 各个 Y 基独立地选自  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷氧基、 $-\text{NR}_1\text{R}_2$ 、及  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基、 $\text{Si}(\text{R}_4)_3$ 、及卤化物(Cl、Br、I),且其中 x 为 0 至 4 的整数;

[0466] (2) 以下化学式的 Ge  $\beta$ -二酮盐、二酮基亚胺盐、二烯酮亚胺盐:

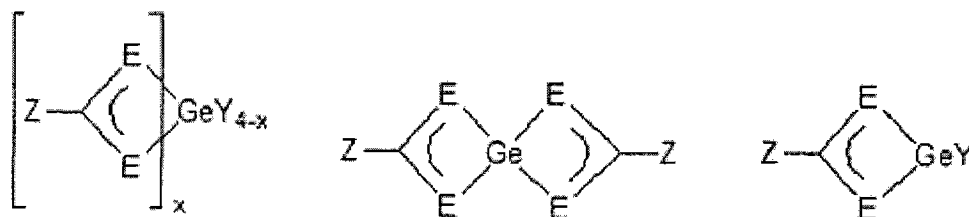
[0467]



[0468] 其中各个 R 基团独立地选自 H、 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{13}$  芳基、及  $-\text{Si}(\text{R}')_3$ ;各个 Y 基独立地选自  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{13}$  芳基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷氧基、 $-\text{NR}_1\text{R}_2$ 、 $\text{Si}(\text{R}_4)_3$ 、及卤化物(Cl、Br、I);x 为 0 至 4 的整数;Z 原子相同或不同,其选自 O、S、及 NR;R 选自  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$  环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{13}$  芳基、 $\text{Si}(\text{R}')_3$ , R' 是  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{13}$  芳基;

[0469] (3) 以下化学式的 Ge 氨基甲酸盐、硫代氨基甲酸盐:

[0470]



[0471] 其中各个 Z 独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> 芳基、及 -Si(R<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 其中各个 R<sub>4</sub> 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或芳基; 各个 Y 基独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> 芳基、Si(R<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、及卤化物 (Cl、Br、I), x 为 0 至 4 的整数, 而 E 是 O 或 S;

[0472] (4) 以下化学式的甲硅烷基锗烷:

[0473]



[0474] R<sub>4-x</sub>Ge(TMS)<sub>x</sub>

[0475] (NRR')<sub>4-x</sub>Ge(TMS)<sub>x</sub>

[0476] 其中 TMS 为 Si(R'')<sub>3</sub>; 各个 R 基独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 芳基, 及 x 是 0 至 4 的整数;

[0477] (5) 以下化学式的混合环戊二烯基锗烷:

[0478] R<sub>4-x</sub>GeCp<sub>x</sub>                      RGeCp

[0479] (RR' N)<sub>4-x</sub>GeCp<sub>x</sub>            RR' NGeCp

[0480] CpGe(脘盐)                      CpGe(胍盐)

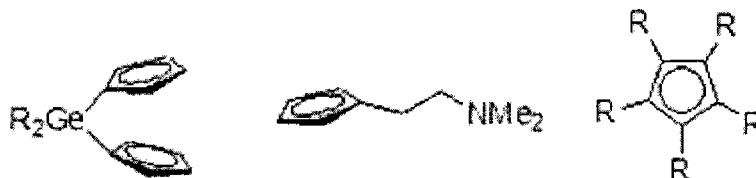
[0481] CpGe(β-二烯酮亚胺盐)

[0482] CpGe(β-二酮盐)

[0483] CpGe(异脘盐)

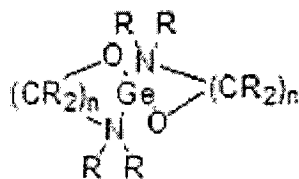
[0484] 其中各个 R 基独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> 芳基、及 -Si(R')<sub>3</sub>, 其中各个 R' 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基; 且各个 Y 基独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> 芳基、Si(R<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、及卤化物 (Cl、Br、I), x 是具有 0 至 4 的值的整数, 且 Cp 配位体也可包括:

[0485]



[0486] (6) 以下化学式的 Ge(II) 氨基-烷氧化物:

[0487]

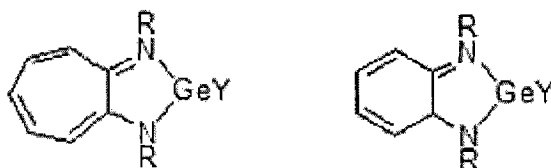


[0488] 其中各个 R 基独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> 芳基、及 -Si(R')<sub>3</sub>,

其中各个 R' 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基, 及 n 是具有 2 至 6 的值的整数;

[0489] (7) 以下化学式的其它 N-杂环亚锗烷基:

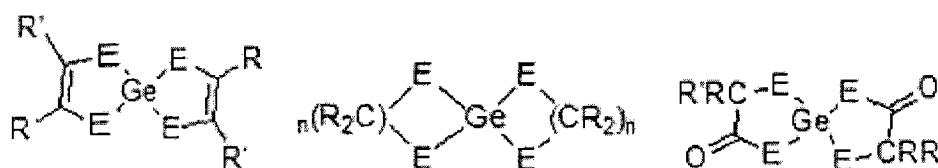
[0490]



[0491] 其中各个 R 基独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> 芳基、及 -Si(R')<sub>3</sub>, 其中各个 R' 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基; 且各个 Y 基独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>、H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> 芳基、Si(R<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、或卤化物 (Cl、Br、I);

[0492] (8) 以下化学式的氧化物、二硫醇盐 (dithiolate)、硫代碳酸盐:

[0493]

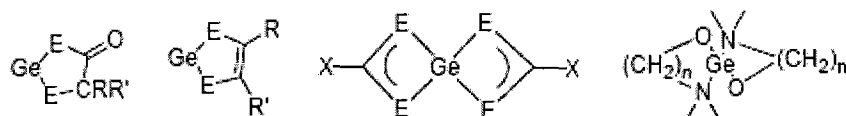


[0494] 其中各个 R、R' 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> 芳基、及 -Si(R<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 其中各个 R<sub>4</sub> 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或芳基、及卤化物 (Cl、Br、I), 且 E 为 O 或 S。

[0495] 前述的 ALD/CVD 前体 (1)-(8) 可使用适当溶剂如烷烃 (例如, 己烷、庚烷、辛烷、及戊烷)、芳族溶剂 (例如, 苯或甲苯)、或胺 (例如, 三乙胺、叔丁胺) 制备成液体传递制剂。前体也可使用适当的固体传递及蒸发器装置 (如可购自 ATMI, Inc. (Danbury, CT, USA) 的 ProE-Vap™ 固体传递及蒸发器装置) 以纯液体或以固体传递。

[0496] 以下提供本发明的各种特定锗前体的鉴定。

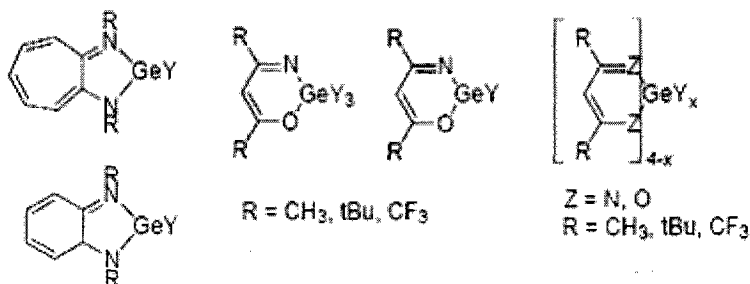
[0497]



[0498] E = O、S;

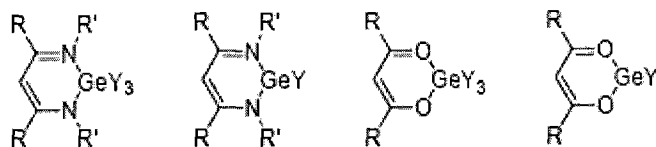
[0499] X = C1-C8 烷基、氟烷基、芳基、二烷基胺、烷氧基

[0500]



[0501] Y = 烷基、二烷基胺、H

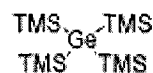
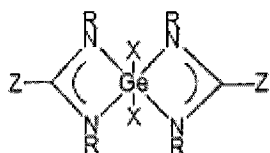
[0502]



[0503] R = CH<sub>3</sub>, tBu, CF<sub>3</sub>

[0504] Y = 烷基、二烷基胺、H

[0505]



[0506] 其中 R = iPr、Et、tBu、TMS；

[0507] X = 二烷基酰胺、氢化物、C1-8 烷基；

[0508] Z = 二烷基酰胺、烷氧化物、C1-8 烷基

[0509] R<sub>4-x</sub>GeCp<sub>x</sub>                  RGeCp

[0510] (RR' N)<sub>4-x</sub>GeCp<sub>x</sub>    RR' NGeCp

[0511] 其中 Cp 代表 Cp, Cp\*, 及其它经 C1-C6 烷基取代的环戊二烯基配位体, 且包括柄型-桥连错烷及烷基(二烷基胺)[实例示于下]。

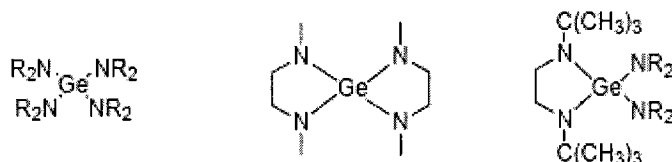
[0512]



[0513] Ge CVD/ALD 前体

[0514] Ge(IV) 前体：

[0515]

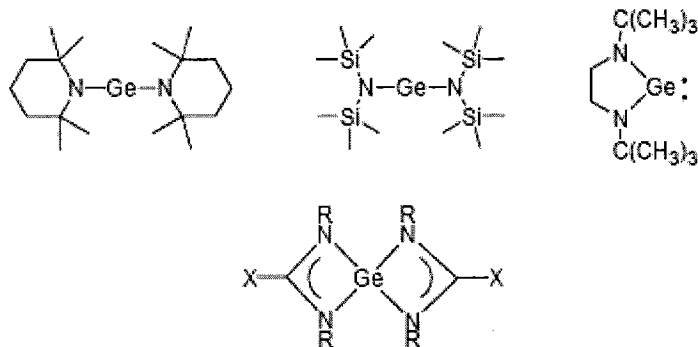


[0516] R = Me, Et, iPr, TMS

R = Me, Et, iPr, TMS

[0517] Ge(II) 前体：

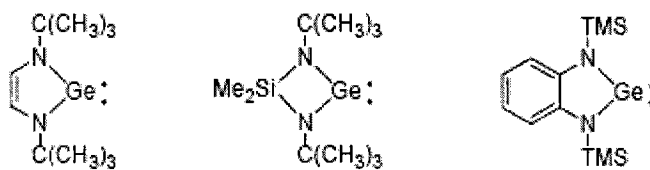
[0518]



[0519] 其中 X = 亲核剂 (例如, CH<sub>3</sub>、MeO、NR<sub>2</sub>)；

[0520] R = Me、Et、iPr、TMS

[0521]



[0522] 本发明的又一方面涵盖用于薄膜的 CVD 及 ALD 沉积的各种金属甲硅烷基酰胺。

[0523] 本发明的该方面涵盖具有二甲硅烷基-氮杂环烷基配位体的类别的金属前体 ( $R_5nM\{N[(R_1R_2)Si(CH_2)_mSi(R_3R_4)]\}_{ox-n}$ ) 的合成及表征;尤其在硅烷酰胺基配位体中具有不对称元素的金属甲硅烷基酰胺,  $R_5nM\{R_4N[Si(R_1R_2R_3)]\}_{ox-n}$ ;与这些甲硅烷基酰胺的碳二酰亚胺基插入反应以产生相应的胍盐复合物,其也可用作 CVD/ALD 前体。

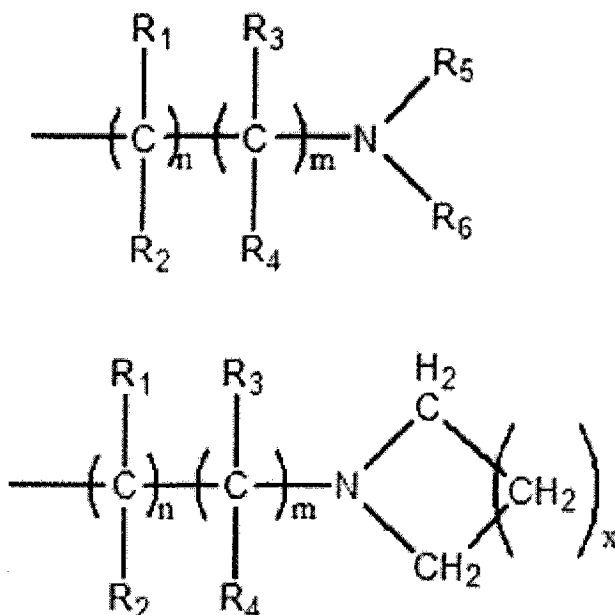
[0524] 具有相同实验式的上述单体的“寡聚物”包括  $[R_5nM\{N[(R_1R_2)Si(CH_2)_mSi(R_3R_4)]\}_{ox-n}]_x$  或  $[R_5nM\{R_4N[Si(R_1R_2R_3)]\}_{ox-n}]_x$ , 其中 x 是具有 2、3 等值的整数。

[0525] 本发明也涵盖具有开放结构硅氮烷配位体的前体,其中至少一个 R 具有诸如酰胺基、烷氧基、硅氧烷基及噻吩基的官能团:  $R_5nM\{(R_4R_5R_6)SiN[Si(R_1R_2R_3)]\}_{ox-n}$ , 及其的相应的胍盐。

[0526] 具有相同经验式的上述单体的“低聚物”包括  $[R_5nM\{(R_4R_5R_6)SiN[Si(R_1R_2R_3)]\}_{ox-n}]_x$ , 其中 x 是具有 2、3 等等的值的整数。

[0527] 相关化学式中的各个  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及  $R_6$  独立地选自 H、C1-C6 烷基、C3-C10 环烷基、C6-C10 芳基、 $-Si(R_8)_3$  及  $-Ge(R_8)_3$ , 其中各个  $R_8$  独立地选自 C1-C6 烷基;及  $-Si(R_9)_3$ , 其中各个  $R_9$  独立地选自 C1-C6 烷基;当适当时,连接至上述  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及  $R_6$  的侧配位体包括提供进一步配位至金属中心的官能团,例如,氨烷基、烷氧烷基、芳氧烷基、亚胺烷基、及乙酰烷基,其中这些种类中的合适基团包括以下化学式的基团:

[0528]

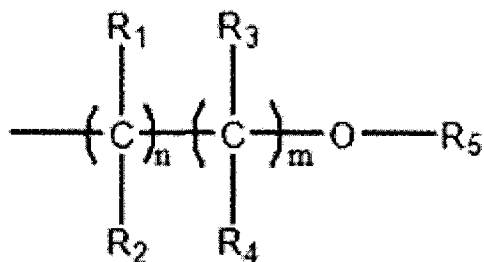


[0529] 氨烷基

[0530] 其中  $R_1$ - $R_4$  各自彼此相同或不同,且各自独立地选自氢及 C1-C6 烷基;各个  $R_5$  及

R6 彼此相同或不同,且各自独立地选自 C1-C6 烷基;n 及 m 各自独立地选自 0 至 4,其限制条件为 m 及 n 不可同时为 0,且 x 选自 1 至 5;

[0531]



[0532] 烷氧烷基及芳氧烷基

[0533] 其中 R1-R4 各自彼此相同或不同,且各自独立地选自氢、C1-C6 烷基、及 C6-C10 芳基;R5 选自 C1-C6 烷基、及 C6-C10 芳基;而 n 及 m 独立地选自 0 至 4,其限制条件为 m 及 n 不可同时为 0。

[0534] 在这些金属前体中,各个 R5 可独立地选自 H、C1-C6 烷基、C3-C6 环烷基、C1-C6 烷氧基、-NR1R2、及 -C(R3)3、-Si(R8)3 及 -Ge(R8)3,其中各个 R3 独立地选自 C1-C6 烷基;且各个 R8 及 R8 独立地选自 H、C1-C6 烷基、C5-C10 环烷基、C6-C10 芳基、及 -Si(R9)3,其中各个 R4 独立地选自 C1-C6 烷基。

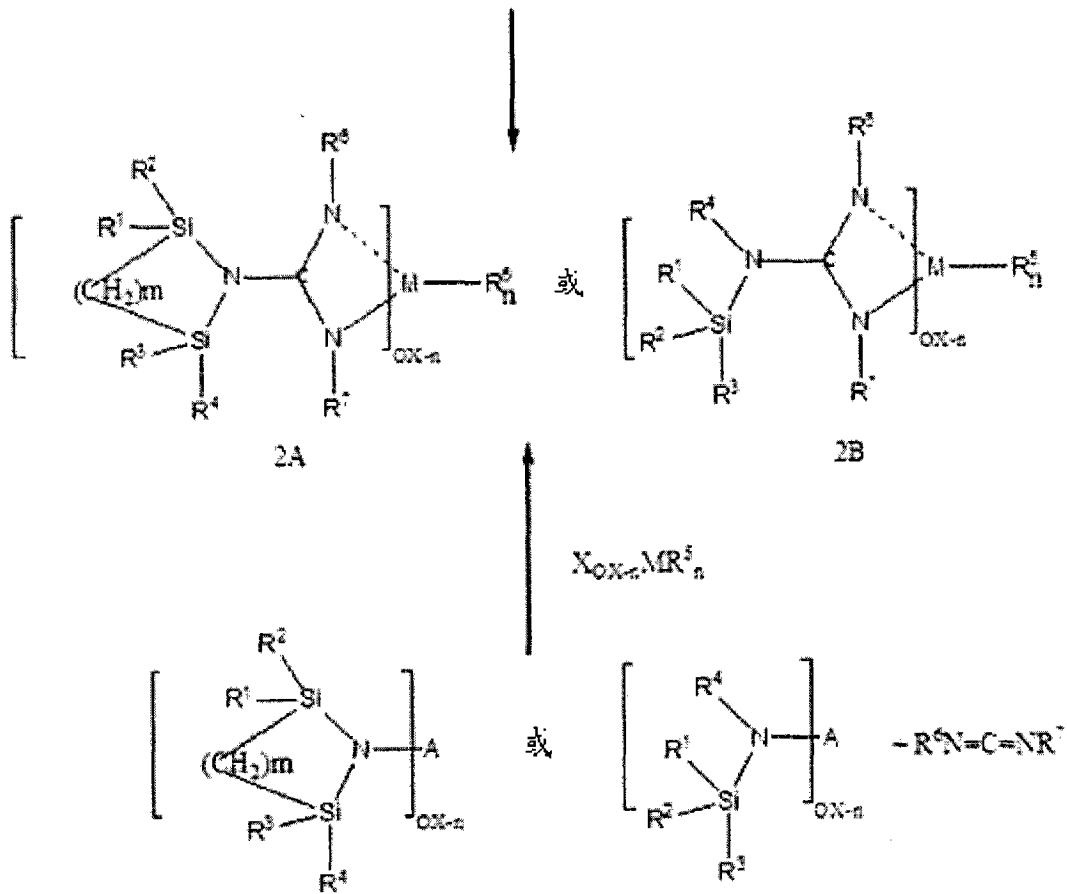
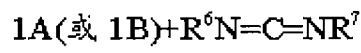
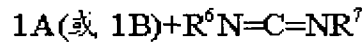
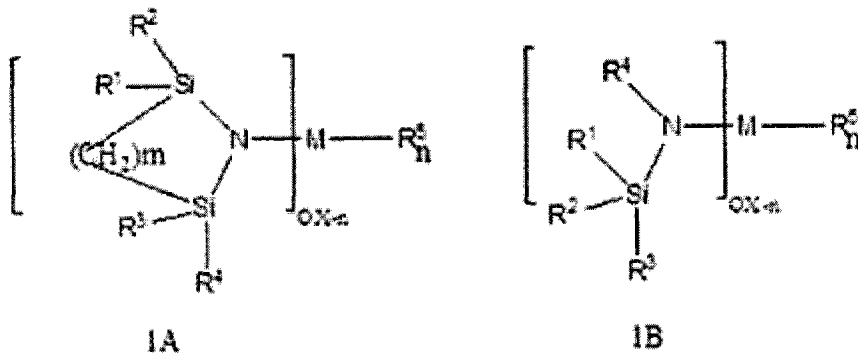
[0535] 在这样的金属前体中,M 可为以上所提及的任何金属 (Ta、V、Ti、Nb、Pb、Ni、W、Ca、Ba、In、Y、La、Zr、Hf、Ir、Ru、Pt、Cr、Mo、Ge;Al、Si、Ga、Sc、V、Cr、Fe、Sb、镧金属、Mn、Co、Ni、Zn、Cd、Te、Hg、Au、Cu、Ag、Sr、Ru),但并不仅限于此;ox 是金属 M 容许的氧化态;n 是具有从 0 至 ox 的值的整数;及 X 卤素。

[0536] 前述的前体材料可使用作为利用诸如氢、H2/ 等离子体、胺、亚胺、肼、硅烷、甲硅烷基硫属化物如 (Me3Si)2Te、锆烷如 GeH4、氨、烷烃、烯烃、醚、胍、硼烷及其衍生物/加成物以及炔烃的还原共反应物的低温沉积前体。前体可以液体传递制剂使用,且为液体的前体可以纯液体形态使用,其中液体或固体前体视需要在包括烷溶剂(例如,己烷、庚烷、辛烷、及戊烷)、芳基溶剂(例如,苯或甲苯)、胺(例如,三乙胺、叔丁胺)、亚胺、胍、脒及醚的合适溶剂中使用。

[0537] 对于特定前体的特定溶剂组合物的利用可容易地通过经验判定,以对液体传递蒸发选择适当的单组分或多组分溶剂介质。可使用本文前述类型的固体传递系统。

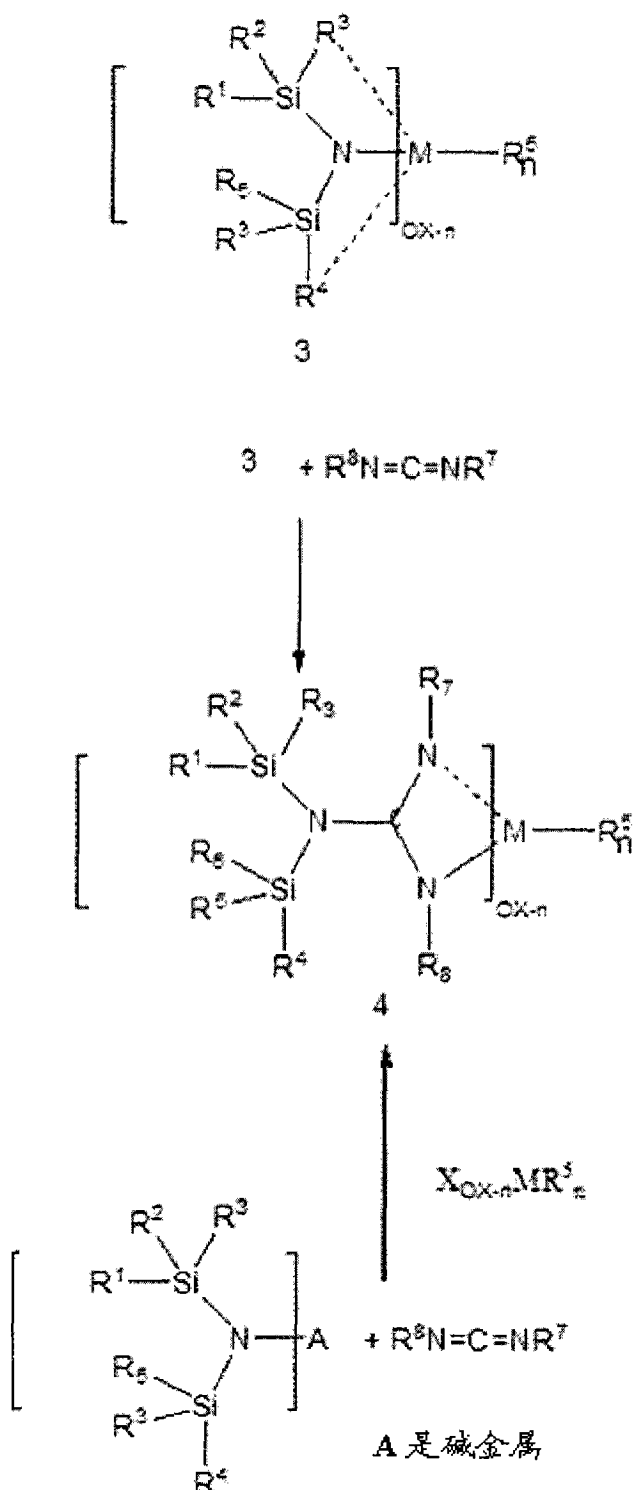
[0538] 前述前体以不同方式显示于下。

[0539]



[0540]





[0541] 本发明的又一方面涉及用作 CVD 及 ALD 前体的四烷基胍盐及烯酮亚胺盐复合物, 包括具有四烷基胍配位体类别的金属前体, 例如, 以配位模式 (R<sub>5</sub>)<sub>n</sub>M{N = C[(NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)(NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>)]} ox-n 及半不稳配位模式。在特殊情况下, 理论上两种配位模式可共同存在。

[0542] 所有这样的复合物都可从相应的碱金属盐与金属卤化物或烷基或混合卤化物 / 烷基 / 酰胺合成得到, 或在诸如 NEt<sub>3</sub> 的 HX 吸收剂存在下从四烷基胍与金属卤化物之间的直接反应合成得到。

[0543] 具有相同实验式的这种单体的“低聚物”包括 [(R<sub>5</sub>)<sub>n</sub>M{N = C[(NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)(NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>)]} ox-n]<sub>x</sub>, 其中 x 是具有 2、3 等等的值的整数。

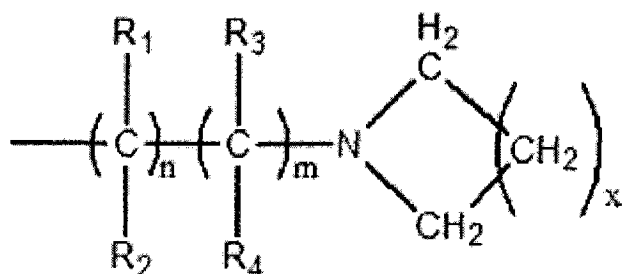
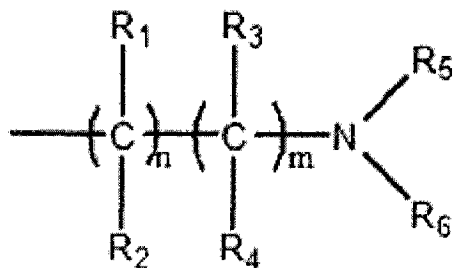
[0544] 已合成及表征了四种示例性的 Ge(IV) 前体。它们都表现出具有前景的热行为,且  $\text{TMG}_2\text{Ge}(\text{NMe}_2)_2$  在室温下为黏性液体。

[0545] 本发明还涵盖相应的胍盐复合物  $\text{R}_5\text{nM}\{\text{R}_6\text{NC}\{\text{N}=\text{C}\{(\text{NR}_1\text{R}_2)(\text{NR}_3\text{R}_4)\}\}\text{NR}_7\}\text{ox-n}$ 。具有相同实验式的这种单体的“低聚物”包括  $[\text{R}_5\text{nM}\{\text{R}_6\text{NC}\{\text{N}=\text{C}\{(\text{NR}_1\text{R}_2)(\text{NR}_3\text{R}_4)\}\}\}\text{NR}_7}\text{ox-n}]_x$ , 其中  $x$  是具有 2、3 等等的值的整数。

[0546] 本发明进一步涵盖与金属酰胺的四烷基胍插入反应以产生相应的胍盐复合物,其也可用作 CVD/ALD 前体,以及化学式  $(\text{R}_5)_\text{nM}\{\text{N}=\text{C}\{(\text{R}_1\text{R}_2)\}\}\text{ox-n}$  的烯酮亚胺盐及其化学式  $\text{R}_5\text{nM}\{\text{R}_6\text{NC}\{\text{N}=\text{C}(\text{R}_1\text{R}_2)\}\}\text{ox-n}$  的相应胍盐复合物。具有相同实验式的这种单体的“低聚物”包括  $[\text{R}_5\text{nM}\{\text{R}_6\text{NC}\{\text{N}=\text{C}(\text{R}_1\text{R}_2)\}\}\text{ox-n}]_x$ , 其中  $x$  是具有 2、3 等等的值的整数。

[0547] 在前述的金属复合物中,各个  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_6$  及  $\text{R}_7$  独立地选自 H、C1-C6 烷基、C3-C10 环烷基、C6-C10 芳基、 $-\text{Si}(\text{R}_8)_3$  及  $-\text{Ge}(\text{R}_8)_3$ , 其中各个  $\text{R}_8$  独立地选自 C1-C6 烷基; 及  $-\text{Si}(\text{R}_9)_3$ , 其中各个  $\text{R}_9$  独立地选自 C1-C6 烷基; 当适当时,连接至上述  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_6$  及  $\text{R}_7$  的侧配位体包括提供进一步配位至金属中心的官能团,例如,氨烷基、烷氧烷基、芳氧烷基、亚胺烷基、及乙酰烷基,其中这样的类别中的合适基团包括以下化学式的基团:

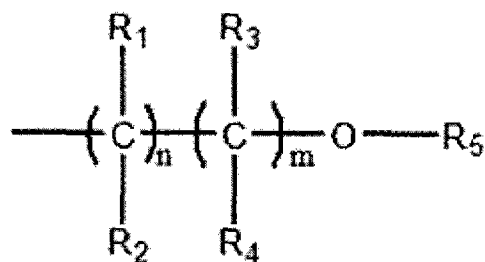
[0548]



[0549] 氨烷基

[0550] 其中  $\text{R}_1$ - $\text{R}_4$  各自彼此相同或不同,且各自独立地选自氢及 C1-C6 烷基;各个  $\text{R}_5$  及  $\text{R}_6$  彼此相同或不同,且各自独立地选自 C1-C6 烷基; $n$  及  $m$  各自独立地选自 0 至 4,其限制条件为  $m$  及  $n$  不可同时为 0,且  $x$  选自 1 至 5;

[0551]



[0552] 烷氧烷基及芳氧烷基

[0553] 其中 R1-R4 各自彼此相同或不同,且各自独立地选自氢、C1-C6 烷基、及 C6-C10 芳基;R5 选自 C1-C6 烷基、及 C6-C10 芳基;而 n 及 m 独立地选自 0 至 4,其限制条件为 m 及 n 不可同时为 0。

[0554] 在金属前体中,各个 R5 可独立地选自 H、C1-C6 烷基、C3-C6 环烷基、C1-C6 烷氧基、-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>、及 -C(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、-Si(R<sub>8</sub>)<sub>3</sub> 及 -Ge(R<sub>8</sub>)<sub>3</sub>,其中各个 R<sub>3</sub> 独立地选自 C1-C6 烷基;且各个 R<sub>8</sub> 及 R<sub>8</sub> 独立地选自 H、C1-C6 烷基、C5-C10 环烷基、C6-C10 芳基、及 -Si(R<sub>9</sub>)<sub>3</sub>,其中各个 R<sub>4</sub> 独立地选自 C1-C6 烷基。

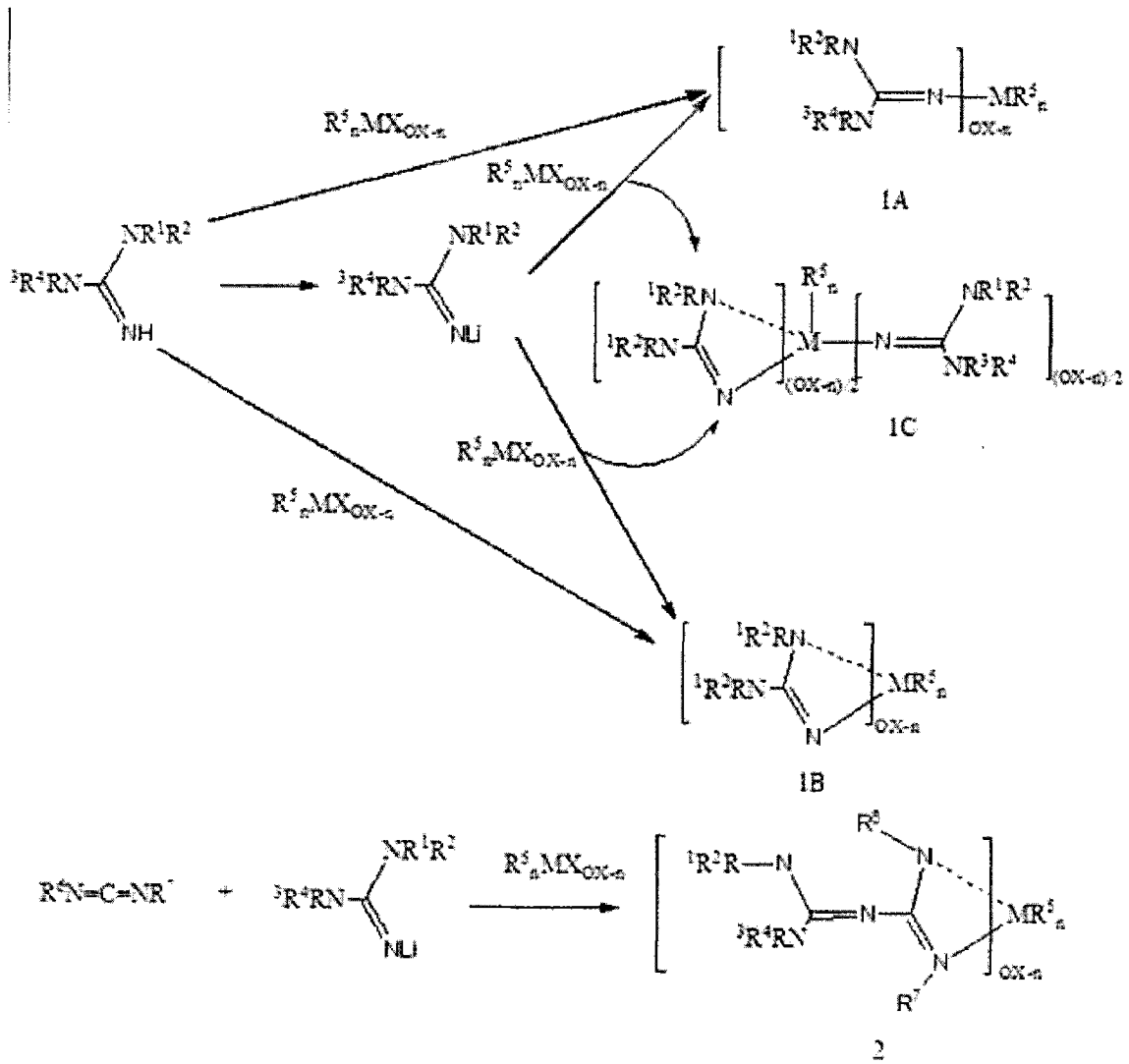
[0555] 在这样的金属前体中,M 可为以上所提及的任何金属 (Ta、V、Ti、Nb、Pb、Ni、W、Ca、Ba、In、Y、La、Zr、Hf、Ir、Ru、Pt、Cr、Mo、Ge;Al、Si、Ga、Sc、V、Cr、Fe、Sb、镧金属、Mn、Co、Ni、Zn、Cd、Te、Hg、Au、Cu、Ag、Sr、Ru),但并不仅限于此;ox 是金属 M 的容许氧化态;n 是具有从 0 至 ox 的值的整数;以及 X 卤素。

[0556] 前述的前体材料可用作利用诸如氢、H<sub>2</sub>/ 等离子体、胺、亚胺、肼、硅烷、甲硅烷基硫属化物如 (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Te、锗烷如 GeH<sub>4</sub>、氨、烷烃、烯烃、醚、胍、硼烷及其衍生物 / 加成物及炔烃的还原共反应物的低温沉积前体。前体可以液体传递制剂使用,且为液体的前体可以纯液体形态使用,其中液体或固体前体视需要在包括烷溶剂 (例如,己烷、庚烷、辛烷、及戊烷)、芳基溶剂 (例如,苯或甲苯)、胺 (例如,三乙胺、叔丁胺)、亚胺、胍、脒及肼的合适溶剂中使用。

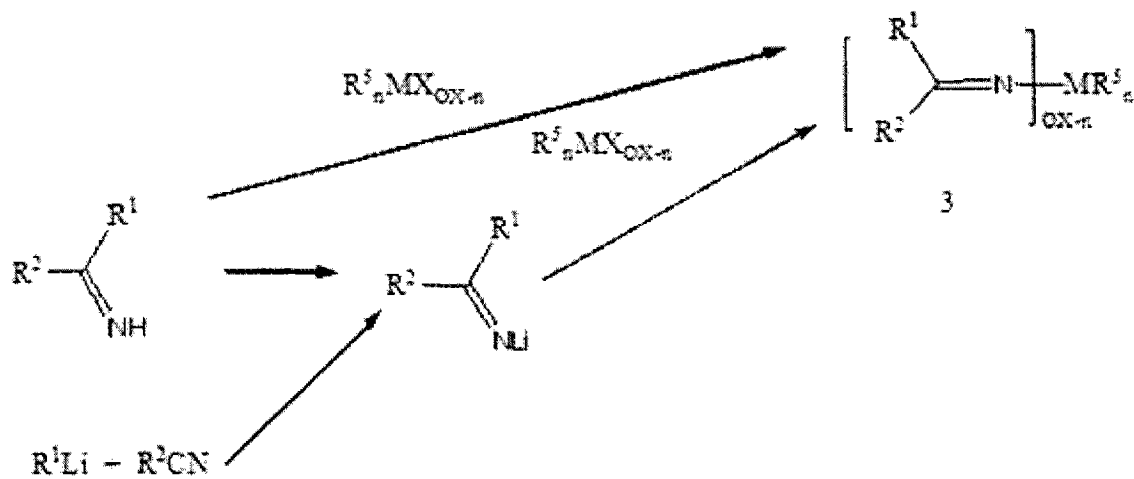
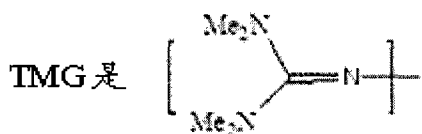
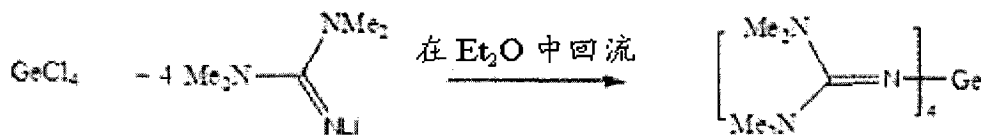
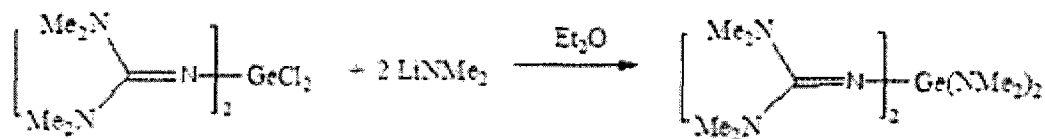
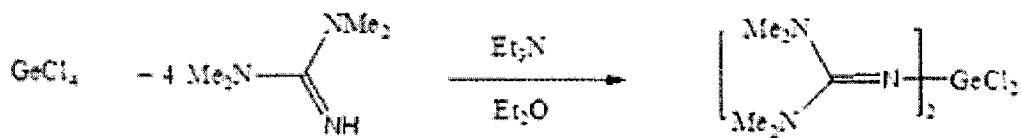
[0557] 对于特定前体的特定溶剂组合物的利用可经实验容易地判定,以对液体传递蒸发选择适当的单组分或多组分溶剂介质。可使用本文前述类型的固体传递系统。

[0558] 前述前体以不同方式显示于下。

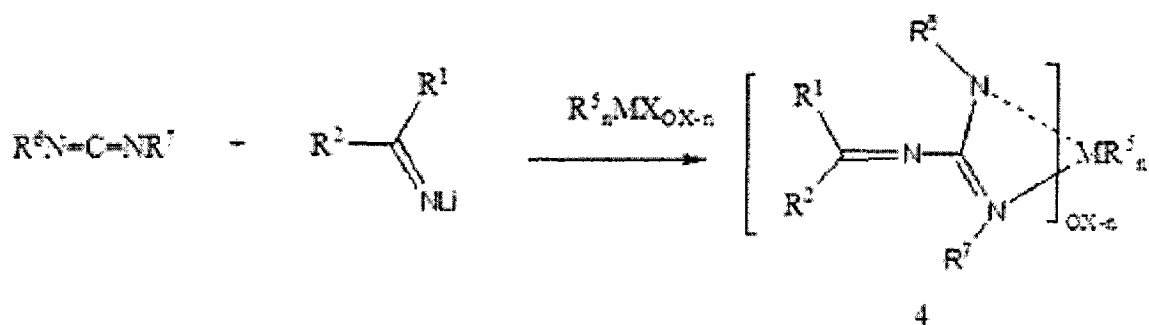
[0559]



[0560]



[0561]



[0562] 对先前提及为经表征的四种示例性前体,热及元素分析列于下表。

[0563]

前体	STA		元素分析				备注
	T <sub>50</sub> (°C)	残留物 (%)		C(%)	H(%)	N(%)	
GeTMG <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	230	3.2	计算	32.29	6.51	22.6	NMR
			实测	31.12	6.29	21.69	
GeTMG <sub>3</sub> Me <sub>2</sub>	182	1.0	计算				NMR
			实测				
GeTMG <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (室温下为液体)	219	2.9	计算				NMR
			实测				
GeTMG <sub>4</sub>	255	1.1	计算				NMR X-射线
			实测				

[0564] 前述前体以不同方式显示于下。

[0565] 本发明的又一方面涉及用于 CVD 及 ALD 的二阴离子整合胍盐配位体,且包括具有化学式 (R<sub>4</sub>)<sub>n</sub>M{(R<sub>1</sub>)N=C[(R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)]}(ox-n)/2 的二阴离子整合胍盐配位体类别的金属前体。

[0566] 所有这样的前体都可从相应的碱金属盐与金属卤化物或烷基或混合卤化物/烷基合成得到,或在诸如 NEt<sub>3</sub> 的 HX 吸收剂存在下从胍与金属卤化物之间的直接反应合成得到。胍盐配位体的合成可从相应的碳二酰亚胺及伯胺进行。

[0567] 具有相同实验式的上述单体的“低聚物”包括 [(R<sub>4</sub>)<sub>n</sub>M{(R<sub>1</sub>)N=C[(R<sub>2</sub>)(R<sub>3</sub>)]}(ox-n)/2]<sub>x</sub>, 其中 x 是具有 2、3 等等的值的整数,其中各个 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 独立地选自 H、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳基、-Si(R<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 及 -Ge(R<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, 其中各个 R<sub>8</sub> 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基;及 -Si(R<sub>6</sub>)<sub>3</sub>, 其中各个 R<sub>9</sub> 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基;且当适当时,连接至上述 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 的侧配位体包括提供进一步配位至金属中心的官能团,例如,氨基、烷氧烷基、芳氧烷基、亚胺烷基、及乙酰烷基,其中这些类别中的合适基团包括以下化学式的基团:

[0568]

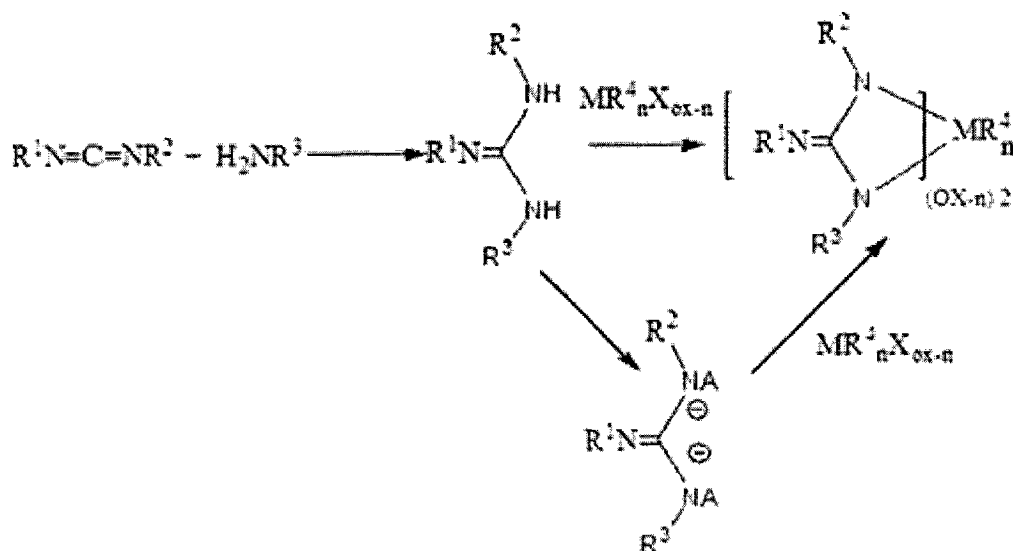


芳基溶剂（例如，苯或甲苯）、胺（例如，三乙胺、叔丁胺）、亚胺、胍、脒及胼的合适溶剂中使用。

[0577] 对于特定前体的特定溶剂组合物的利用可经实验容易地判定，以对液体传递蒸发选择适当的单组分或多组分溶剂介质。可使用本文前述类型的固体传递系统。

[0578] 前述前体以不同方式显示于下。

[0579]



[0580] A 是碱金属，X 是卤素及 ox 是 M 的容许氧化态

[0581] 以下合成及表征一个示例性配位体  $PriN = C(PriNH)_2$ 。

[0582] 实施例

[0583] 在  $0^\circ\text{C}$  下在装入 12.6g  $PriNCNPri$  (0.1mol) 及 100mL 甲苯的 250mL 烧瓶中缓慢加入 5.9g  $PriNH_2$  (0.1mol)。然后使所得混合物在  $100^\circ\text{C}$  下回流过夜。在处理后，获得 11.5g 固体  $PriN = C(PriNH)_2$ 。(62%产率)。对于  $C_{10}H_{23}N_3$  的分析计算值：C：64.81%；H：12.51%；N：22.68%。实测值：C：64.73%；H：12.39%；N：22.48%。

[0584] 选定键长：[ Å ]

[0585] C(1)-N(3) 1.287(3)

[0586] C(1)-N(2) 1.358(3)

[0587] C(1)-N(1) 1.378(3)

[0588] 本发明的又一方面涉及一种高度选择性的锆沉积方法。虽然本文主要参照锆作论述，但该方法也可应用于其它的其中薄膜沉积工艺依赖晶核生成工艺的薄膜沉积应用，例如，钪沉积。

[0589] 相变存储器 (PCM) 基于其具有减小尺寸多个级别的潜力，因而目前被视为永久存储器的主要竞争者。基于集成 GST 的 PCM 设备以具有“插塞”电极的大平面层的形式制得。金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 方法开发用于制造这样的薄膜，由于当设备几何形体缩小时，所以需要以 3D 的几何形体进行沉积。在未来世代中，将需要将该操作的规模减小，以使整个相变硫属化物部分成为在诸如氧化硅、氮化硅或低 k 介电质的绝缘材料的通道内的插塞。

[0590] 这样的一个实例可见于图 8，其是 GST 设备结构的示意图，其示出了 GST 插塞、顶部



电极、底部电极、层间介电质及设备的相关层。由于这种材料的蚀刻及 CMP 都未充分确立，需要相当厚的层以容许以电阻率变化的形式储存信息的整体相变化，因而使得该插塞并非无用。希望仅在通道中以“由下而上”的方式生长材料，而不涂布其余的结构。为产生这种结果，沉积工艺必需具有高度选择性，在期望表面上快速地生长而在其它表面上缓慢生长或完全不生长。

[0591] 也可能希望使 PCM 材料与通道的侧壁具有不良接触，以降低相邻晶格（单元）之间的热接触及串扰。因此，可能希望在不同表面上具有不同的粘着系数及晶核生成可能性。

[0592] 还需要开发在 300°C 或以下的温度下制造这样的薄膜的低温 MOCVD 工艺，由于一些成分具有足够的挥发性，以致在高于该温度下的化学计量控制变得困难。

[0593] 在本发明发明人对 PCM 的 Ge 前体的研究过程中，发现酰胺基前体基于在其上成长的基板的表面状态而具有相当强的选择性。该前体 (Ge(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>) 在仅 10-15°C 的极狭窄温度范围内，即经历接近 1000 倍的沉积速率变化。这实质上是独特的行为，且本发明发明人尚不知晓有其它化合物具有这种行为。

[0594] 对于这种要发生的强烈作用，似乎有可能是由于沉积表面的变化及某种自催化作用所致。这样的薄膜沉积在 TiN 上，该 TiN 在超过一年前购得且分裂成片以供这样的实验用。Ti 及 TiN 从暴露与大气起就快速生成氧化物，且无疑地插入至反应器中的晶核生成表面是一些形式的 Ti 氧化物或氧化物氮化物混合物。然而，Ti 在各种次氧化物如 TiO<sub>2</sub> 与 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间易于改变，因此其有可能在还原条件如在基板上加热时流经反应器的生成气体，或甚至在其中发生沉积的氢气下，表面在特定的转化温度下以相当突然的方式改变。在所有实验中从室温加热都固定为 4 分钟。这可说明以上观察的行为，其中沉积速率在 10-15°C 的范围内从数 Å/min 增加至 1000 Å/min，且该范围的位置可基于反应物气体及存在气体的分压而变化数十度。

[0595] 为验证该理论，在 SiO<sub>2</sub> 基板上，及在 10 分钟过程中冷却至沉积温度之前先在 8T 氢气中加热至 400°C 的一片 TiN 上进行沉积。结果包括在 280°C 下约 3 Å/min 的沉积在先经暴露至空气随后再置于基座上的 TiN 上的沉积速率。在 SiO<sub>2</sub> 基板上的沉积速率接近 0.3 Å/min，其低一个数量级。同时，在先经预热至 400°C 随后再在反应器中在还原气氛中冷却的基板上，在 280°C 下的沉积速率接近 600 Å/min，且速率在低温下实质上较高。经预热的基板是最接近标准工艺的模拟，其中 TiN 或类似电极将沉积在集束型设备 (cluster tool) 的一部分中，之后将基板转移至 CVD 沉积模块而没有任何空气暴露。在经预热 TiN 与 SiO<sub>2</sub> 上的沉积速率间的 200 : 1 的比率足以在如该表面的任何组合上获得相当高的选择性。预期对于清洁、“原位”沉积的 TiN 及 SiO<sub>2</sub>，该比率将进一步提高。

[0596] 该前体的独特行为最直接的潜在效益是由下而上地填充通孔，以制造硫属化物相变记忆（存储，memory）材料的插塞。可使用 Ge 起始层作为完整前体组合的更为有利的成长部位，以帮助防止插塞中的“接缝”或空隙。

[0597] 如果期望，也可具有对侧壁接触不良的 PCM 材料的插塞，而在相邻 PCM 单元之间提供较佳的热隔离及较低的串扰。缓慢的沉积及不良的晶核生成会产生在靠近表面处具有孔隙的粘附不良的层。

[0598] 一个更间接的益处是对其他晶核生成敏感性材料产生半导体兼容的晶核生成表面。例如，熟知 Ru 金属很难在纯还原气氛中成长；其具有对于大多数的 CVD 前体在其附近

需要一些氧的倾向。此外,很难将其均匀地沉积在 SiO<sub>2</sub> 表面上。可使用该 Ge 前体在沟道或通孔的底部在 Si 上形成一个晶核生成层,以致由于 Ge 不会如 Si 一样强烈地键结至氧,而可使用轻度氧化工艺,或可使用更易沉积在清洁金属上的还原工艺。该方法可扩展至沉积除 Ru 外的材料,其限制条件为其具有一些可被利用的表面化学敏感度。

[0599] 在一个更为复杂的方法中,表面、金属、氮化物和 / 或 Ge 的表面化学可通过反应物气体改变 (例如从氧化物至金属),以对于从该前体的沉积作开关。这又允许可能具有经暴露而具有不同表面的多种材料的芯片表面相对于 Ge 沉积进行开关,这取决于层材料及共反应物。Ge 随后可用作保护层供进一步化学修饰用,例如,作为硬掩模、牺牲层等。在找到具有这种对表面及沉积温度的强烈敏感度的适当前体后,该原理可扩展至不同于 Ge 的元素。

[0600] 其它可能展现这种行为的化学物质及化学族包括 N- 配位锗酰胺、脒盐、胍盐、及 N- 杂环亚锗烷基 (germylene)。所述的方法也适用于包含选自下列的金属的金属有机 CVD 或 ALD 前体 :Ge、Sb、Te、Be、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hg、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Sn、Pb、As、P、Bi、Al、Ga、In、Tl、及 Si,其中有至少一个选自下列的弱配位配位体与其键接 :卤素、B- 二烯酮亚胺盐、脒、异脒、氨基妥普尼亚胺盐 (aminotroponimate)、羰基、磷酰基、酰亚胺基、胺、吡啶、脒盐、胍盐、亚硝酰基、甲硅烷基、三烷基锑 (R<sub>3</sub>Sb)、硫化物、及环戊二烯基。

[0601] 在一宽的方面,本发明涵盖化学式 MA<sub>y</sub>B<sub>x</sub> 的金属前体,其中 M 是选自 Ge、Sb 及 Te 的金属,及 A 是选自由本文中披露的所有配位体所组成的组中的配位体,且 y+x 等于金属 M 上的氧化态。

[0602] 虽然本发明已参照本发明的特定方面、特征及示例性实施方式在本文中进行描述,但应当明了,本发明的应用并不因此受限,而是可延伸至涵盖如本领域技术人员基于本文中的披露内容可明白的许多其它变化、修改及可替换实施方式。相应地,如所要求保护的本发明应广义地解释及诠释为包括在其精神及范围内的所有这样的变化、修改及可替换实施方式。

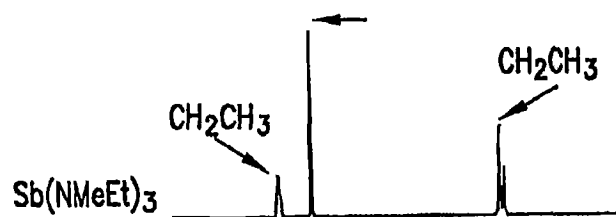


图 1

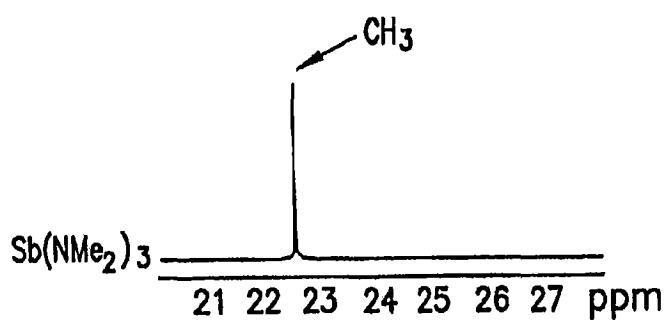
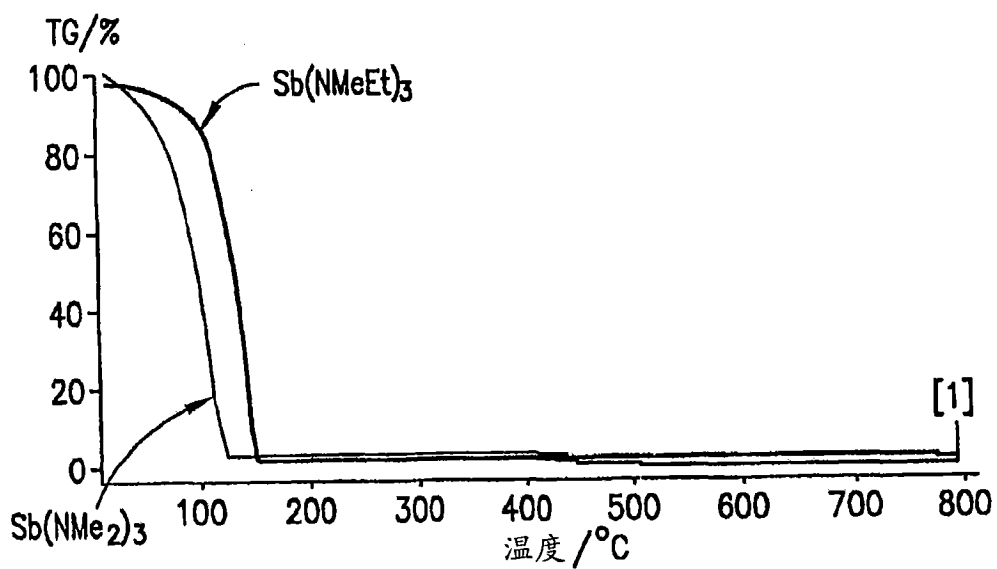


图 2



$\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ : 9.92 mg, 其中  $T_{90}$  为  $98.5^\circ\text{C}$  及 1.5 质量 % 残留;  
 $\text{Sb}(\text{NEtMe})_3$ : 6.67 mg, 其中  $T_{90}$  为  $131.8^\circ\text{C}$  及 0.2 质量 % 残留

图 3

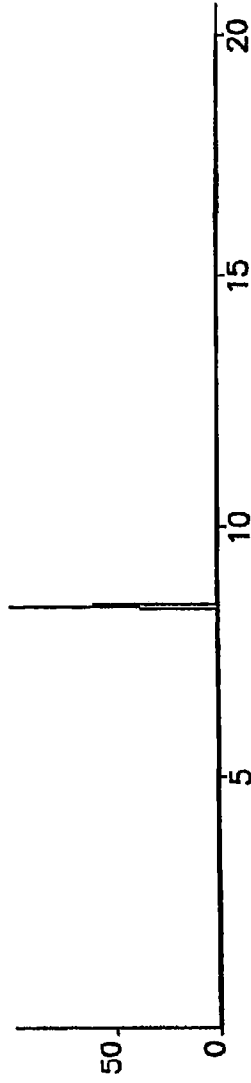


图 4a

PKNO	R.时间	I.时间	F.时间	A/H(sec)	面积	高度	总计%	名称
1	8.413	8.375	8.500	1.769	2040327	1153310	99.85	
2	8.585	8.575	8.608	1.117	3009	2693	0.15	

图 4b

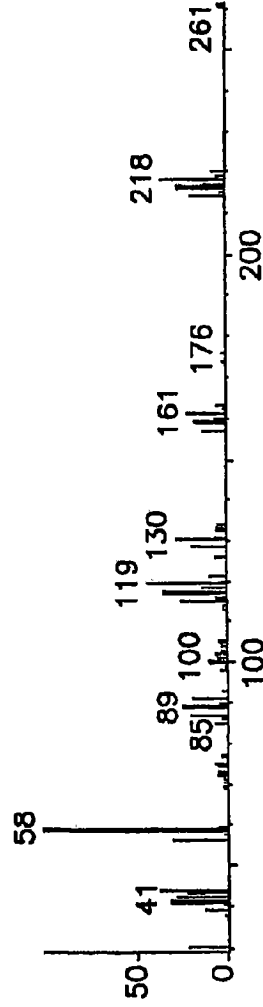


图 4c

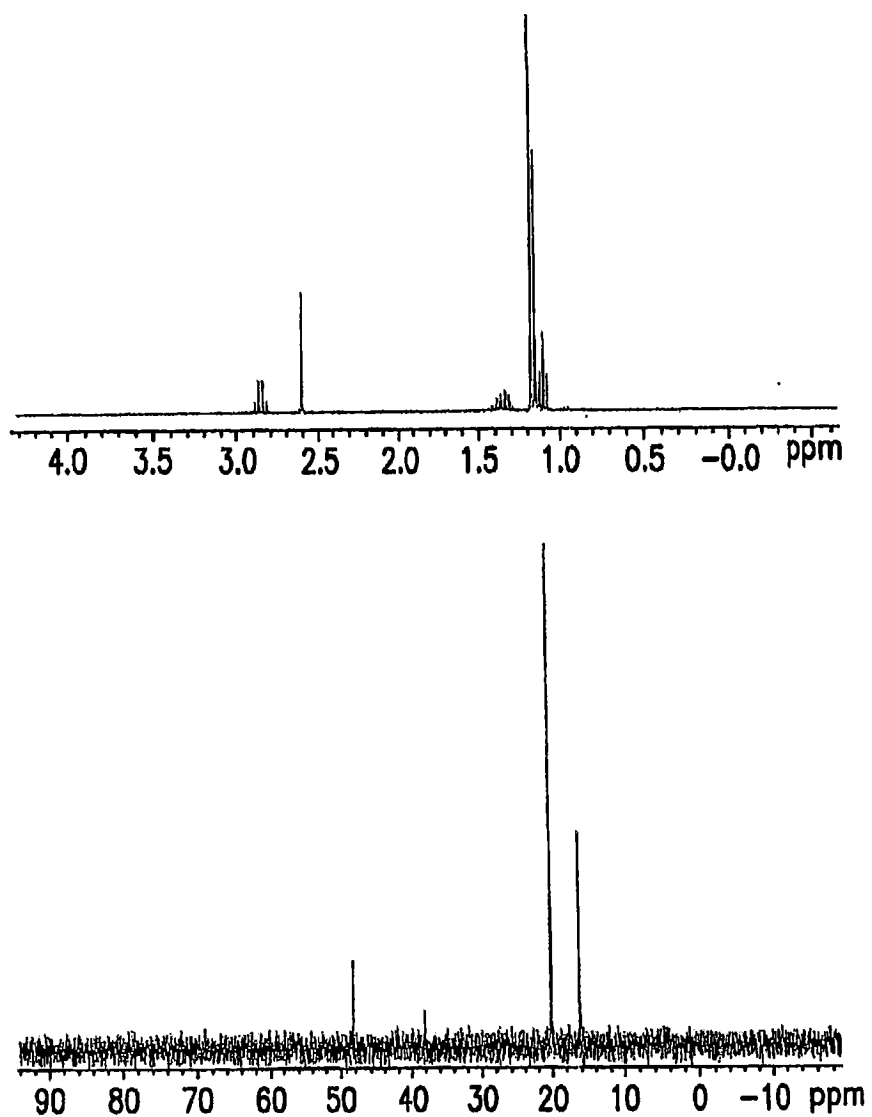


图 4d

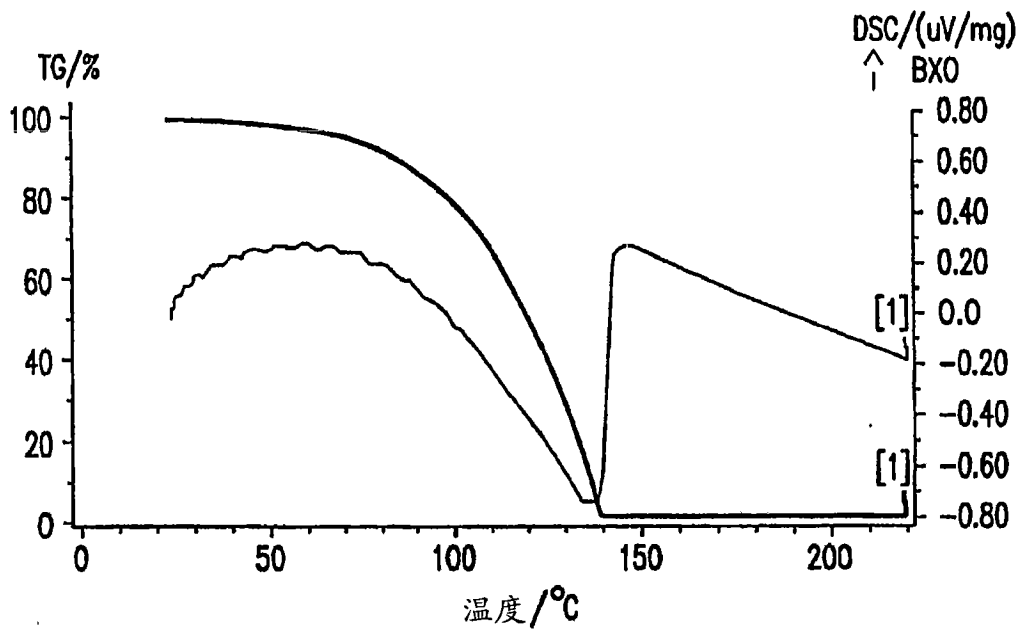


图 5

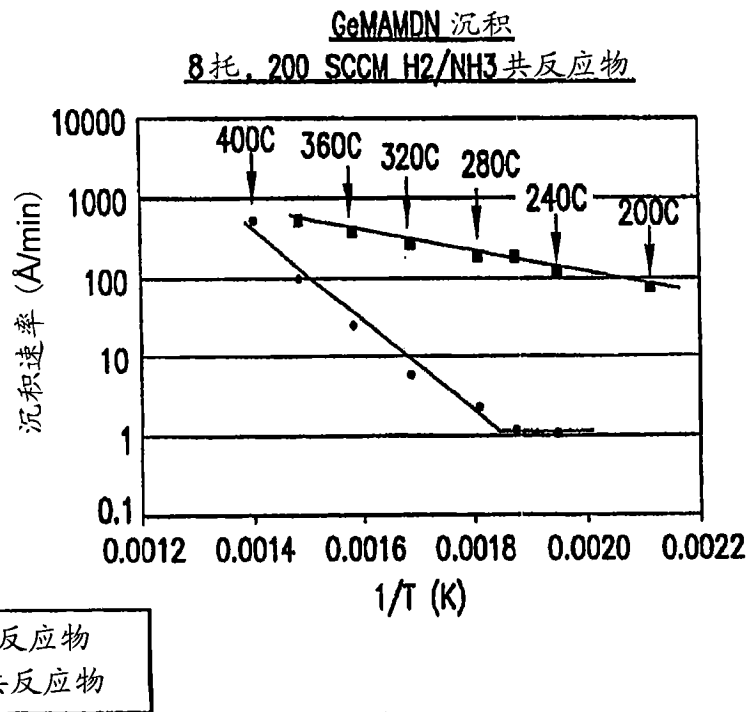


图 6

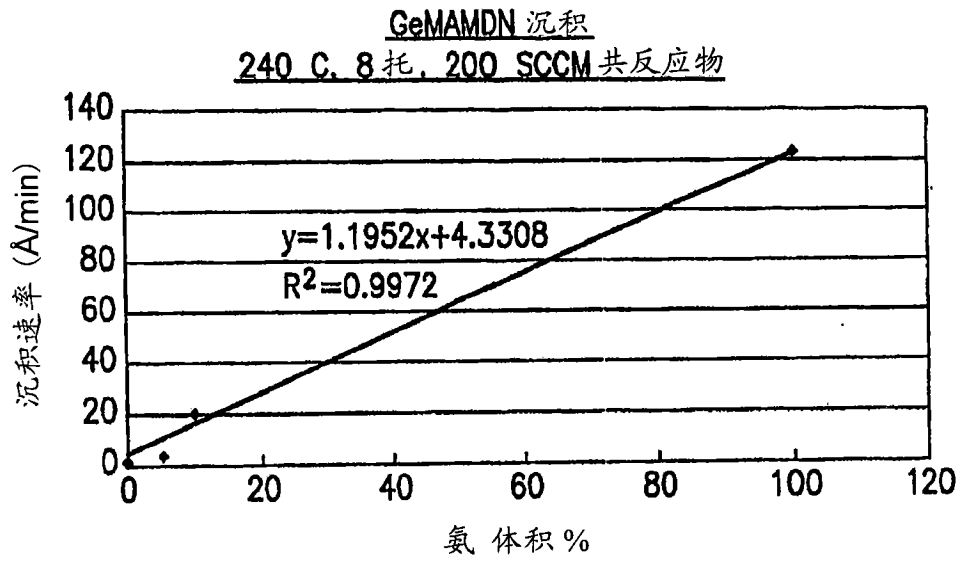


图 7

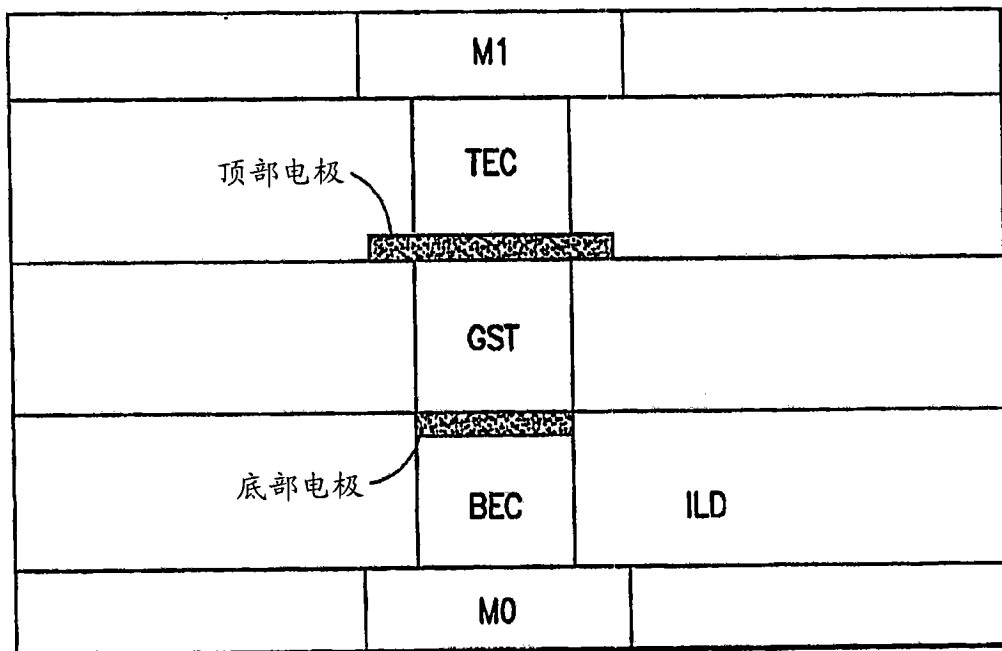


图 8