



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101423929 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 07

(21) 申请号 200810174324. 1

(22) 申请日 2008. 10. 31

(30) 优先权数据

60/984, 370 2007. 10. 31 US

61/050, 179 2008. 05. 02 US

61/051, 274 2008. 05. 07 US

61/052, 018 2008. 05. 09 US

61/076, 428 2008. 06. 27 US

(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 陈世辉 威廉·亨克斯 陈天牛

马蒂亚斯·斯滕德 许从应

杰弗里·F·罗德 李卫民

(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.

C23C 16/18 (2006. 01)

C07F 7/30 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2006/0138393 A1, 2006. 06. 29, 全文.

US 2005/0266700 A1, 2005. 12. 01, 全文.

US 2004/0204483 A1, 2004. 10. 14, 全文.

US 2004/0209384 A1, 2004. 10. 21, 全文.

CN 1360343 A, 2002. 07. 24, 全文.

审查员 刘琼

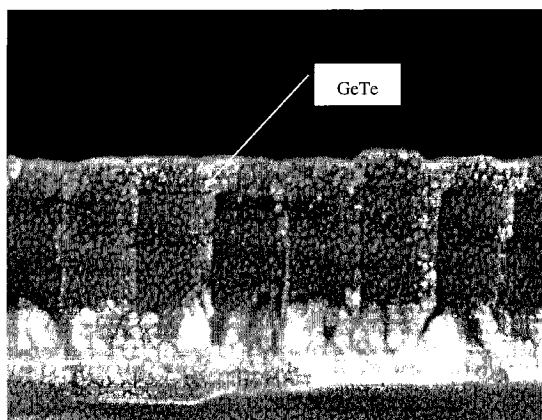
权利要求书 1 页 说明书 44 页 附图 11 页

(54) 发明名称

无定形 Ge/Te 的沉积方法

(57) 摘要

本发明涉及有效地利用锗、碲、和 / 或锑前体来形成含有锗、碲和 / 或锑的膜, 诸如 GeTe、GST、以及热电的含锗膜。还描述了用于使用这些前体以形成无定形膜的方法。进一步描述了 [{nBuC(iPrN)}₂Ge] 或丁基脒基锗的使用, 以形成 GeTe 平滑无定形膜, 用于相位变换存储器应用。



1. 一种用于在衬底上沉积平滑的无定形碲化铟锗膜的气相沉积方法,包括蒸发包括 $[\{n\text{BuC}(\text{iPrN})_2\}_2\text{Ge}]$ 的四氨基锗前体以形成含锗前体蒸气,蒸发有机铟前体以形成含铟前体蒸气,以及蒸发二烷基碲前体或二氨基碲前体以形成含碲前体蒸气,使所述含锗前体蒸气、含铟前体蒸气以及含碲前体蒸气与衬底在形成所述平滑的无定形碲化铟锗膜的条件下接触,并且在所述衬底上沉积所述平滑的无定形碲化铟锗膜。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述含碲前体是二丁基碲。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述含铟前体包括三烷基铟前体或三氨基铟前体化合物。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中含铟前体包括三(二甲基氨基)铟。

5. 一种通过权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的方法形成的碲化铟锗膜。

6. 一种包括权利要求 5 所述的碲化铟锗膜的相位变换存储器装置。

7. 一种生产相位转变随机存取存储器件的方法,所述相位转变随机存取存储器件包括碲化铟锗膜,其中所述碲化铟锗膜是通过权利要求 1 所述的气相沉积方法形成的。

无定形 Ge/Te 的沉积方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 根据 35 USC 119 的规定,在此要求享有 2008 年 5 月 7 日提交的美国临时专利申请 61/051, 274、2008 年 5 月 9 日提交的美国临时专利申请 61/052, 018、2008 年 6 月 27 日提交的美国临时专利申请 61/076, 428、2007 年 10 月 31 日提交的美国临时专利申请 60/984, 370 和 2008 年 5 月 2 日提交美国临时专利申请 61/050, 179 的优先权。所述美国临时专利申请 61/051, 274、美国临时专利申请 61/052, 018、美国临时专利申请 61/076, 428、美国临时专利申请 60/984, 370、美国临时专利申请 61/050, 179 通过引用将其各个全文结合于此以供各种目的的参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于在衬底上形成包括锗、碲和 / 或锑的无定形膜 (例如, 包括碲化锗 (GeTe) 和碲化锗锑 (GST) 膜) 的化学气相沉积法, 以及相位变换随机存取存储器装置 (phase change randomaccess memory device), 及其他包括该膜的装置。特别地, 本发明涉及由 CVD 方法形成的无定形 GeTe 和 GST 膜, 以及由这些膜形成的装置。

背景技术

[0004] 近来, 用于高度集成非易失性存储器装置的相位变换随机存取存储器 (PCRAM) 已经引起了大量的关注。在 PCRAM 电池中, 用于将 GST 材料从结晶态转换至无定形态所需要的高水平的复位电流 (reset current) 是 PCRAM 的进一步定标 (scaling) 的主要障碍。将锗、锑、和碲 (GST) 材料的合金封闭 (confining) 在接触插头中, 其极大降低了向周围材料的热耗散, 很大程度减小了复位电流。因此, 使用提供良好均匀性的方法, 诸如原子层沉积 (ALD) 或化学气相沉积 (CVD) 方法, 来沉积 GST 膜是必要的。该 ALD 方法非常耗费时间, 因为其是“一层挨一层”来形成该膜。相反的, 该 CVD 方法提供了高的沉积速率。遗憾的是, 该 CVD 方法容易产生结晶态 GeTe。该结晶态的 GeTe 明显地降低了 GST 膜的均匀性, 且通常会在接触插头内产生空隙。

[0005] 为形成 GST、GeTe、和其他无定形形式的膜提供新的方法是有利的, 但要有相对高的沉积速率。本发明提供了这种方法。

发明内容

[0006] 本发明披露了改进的化学气相沉积法, 其用于在衬底上形成无定形 GeTe 和 GST 膜, 用于诸如 PCRAM 高度集成非易失性存储器装置的应用。本文描述的锗和碲前体可以在还原环境下与氢反应, 或在一些实施方案中, 在氮气气氛中在受控的温度和压力下, 来产生无定形 GeTe。

[0007] 在一种实施方案中, 沉积的温度为 320℃ 以下, 且压力为 8 托以下。在另一种实施方案中, 温度为 350℃ 以下, 且压力为 0.8 托以下。Ge 从锗前体 (诸如 GeM 或脒基锗 (或锗的脒基化合物, Geamidinate)) 的沉积在低温下是快的。然而, Te 的引入需要相对高的沉积

温度和压力,这就易于造成结晶态 GeTe 的形成。通过控制温度和压力,可以得到无定形的 GeTe 膜。该无定形 GeTe 膜在结晶化之后仍保持相对平滑。该工艺还可以扩展至其他的二烷基碲前体,诸如二异丙基碲。

[0008] 在另一方面,本发明涉及一种用于通过化学气相沉积法由前体在衬底上进行沉积无定形 GeTe 材料的工艺,该前体进行蒸气化(或蒸发),以形成前体蒸气,然后使该前体蒸气与衬底相接触。用于沉积该无定形 GeTe 膜的代表性前体包括丁基脒基锗(GeBAMDn)和 $[\{\text{nBuC}(\text{iPrN})_2\}_2\text{Ge}]$,且本文中还表示为 GeM。

[0009] 在本发明的一个特定的方面,已经开发了丁基脒基锗或 GeM($\{\text{nBuC}(\text{iPrN})_2\}_2\text{Ge}$),和叔丁基 Te 一起,以便在 320°C 和 8 托压力下,和在 350°C 和 0.8 托压力下,使用氨共反应物来产生无定形 GeTe。

[0010] 在本发明的另一个方面,描述了用于使无定形 GeTe 膜结晶化以产生相对平滑 GeTe 膜的方法。Ge 从脒基锗或 GeM 的沉积在低温下是快的,而 Te 的引入则需要相对高的沉积温度和压力,这就易于造成结晶态 GeTe 的形成。结晶态 GeTe 形成的薄膜并不平滑。通过控制温度和压力,可以得到无定形的 GeTe 膜。该无定形 GeTe 膜在结晶化之后仍保持相对平滑。

[0011] 在本发明的另一个方面,该工艺还可以扩展至其他的二烷基碲前体,诸如二异丙基碲。

[0012] 在再一方面,本发明涉及一种在衬底上形成 GeTe、GST、锑、或其他这样的膜的方法,所述方法包括蒸发这里描述的锗、锑、或碲前体,以形成前体蒸气,将这样的前体蒸气与衬底相接触以便在其上形成含锗、锑、和 / 或碲的膜。

[0013] 在另一方面,本发明涉及用于形成含锗膜的前体组合物,包括 $[\{\text{nBuC}(\text{iPrN})_2\}_2\text{Ge}]$,这里还表示为 GeM。

[0014] 本发明的另一个方面涉及平滑无定形碲化锗或碲化锗锑膜。

[0015] 本发明的其他的方面涉及一种形成平滑无定形碲化锗膜的方法,包括蒸发 $[\{\text{nBuC}(\text{iPrN})_2\}_2\text{Ge}]$ 和二烷基(diakyl)碲前体以形成前体蒸气,并使前体蒸气与衬底相接触以便在衬底上形成平滑无定形碲化锗。

[0016] 在另一方面,本发明还涉及一种形成相位变换随机存取存储器装置的方法,包括形成具有无定形特性的碲化锗膜,包括从锗前体(包括 $[\{\text{nBuC}(\text{iPrN})_2\}_2\text{Ge}]$ 或丁基脒基锗)的锗的化学气相沉积。

[0017] 本发明在另一方面涉及一种制作 PCRAM 装置的方法,包括在衬底上形成 GeTe 或 GST 膜,以制造所述装置,其中,所述形成包括在衬底上由本文所描述的前体的蒸气来沉积膜层,使用了用于沉积这里所描述的无定形锗、碲和 / 或锑层的工艺。

[0018] 该前体可用于在衬底上形成 GST 膜,通过由包括该前体的蒸气来在衬底上沉积一种或多种本文所描述的含锑前体,连同一种或多种含锗和碲的前体。

[0019] 该前体还可用于形成 PCRAM 装置,通过在衬底上形成 GST 膜,用于制造如上所述的装置。

[0020] 在另一方面,本发明涉及本文所描述的前体在气相沉积工艺中的对抗(combating)预反应的方法,用于在衬底上形成膜,其中,该前体易于进行预反应,该预反应对膜有不利的影响,所述方法包括向所述工艺中引入预反应对抗剂

(pre-reaction-combating agent), 其选自由 (i) 杂原子 (O, N, S) 的有机路易斯碱化合物, (ii) 自由基抑制剂, 和 (iii) 含氘试剂组成的组。

[0021] 本发明的另一方面涉及一种本文所描述的前体在气相沉积工艺中的对抗预反应的方法, 其中, 将多个进料流 (feed stream) 流至沉积位置 (locus), 以便在衬底上形成膜, 其中, 至少一种所述多个进料流包括易于进行预反应的前体, 该预反应对膜有不利的影 响, 所述方法包括向至少一种所述多个进料流或向其供应的材料中、或向所述沉积位置引入预反应对抗剂 (pre-reaction-combating agent), 其选自由 (i) 杂原子 (O, N, S) 有机路易斯碱化合物, (ii) 自由基抑制剂, 和 (iii) 含氘试剂组成的组。

[0022] 本发明的再一方面涉及一种组合物, 包括前体和用于所述前体的预反应对抗剂 (pre-reaction-combating agent), 所述预反应对抗剂选自由 (i) 杂原子 (O, N, S) 有机路易斯碱化合物, (ii) 自由基抑制剂, 和 (iii) 含氘试剂组成的组。

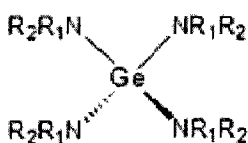
[0023] 在其他方面, 本发明涉及一种本文所描述的蒸气相前体的对抗预反应的方法, 该前体与衬底相接触, 用于在其上沉积膜成分, 该方法包括在所述蒸气相前体与所述衬底接触之前, 将所述衬底与预反应对抗剂相接触, 该预反应对抗剂选自由 (i) 杂原子 (O, N, S) 有机路易斯碱化合物, (ii) 自由基抑制剂, 和 (iii) 含氘试剂组成的组。

[0024] 在另一方面, 本发明涉及一种方法, 其中引入该预反应对抗试剂以便钝化生长膜的表面或减慢沉积速率, 随后, 使用可替换的前体或共反应物 (例如 H_2 、 NH_3 、等离子体、 H_2O 、硫化氢、砷化氢、二有机碲化物、二有机硫化物、二有机砷化物等) 进行再活化。在这种钝化 / 抑制之后, 进行再活化, 因此在 ALD 或类似 ALD 工艺中, 这种钝化 / 抑制可在可替换的重复性次序中进行, 重复性循环可如所希望的一样多。该预反应对抗剂选自由 (i) 杂原子 (O, N, S) 有机路易斯碱化合物, (ii) 自由基抑制剂, 和 (iii) 含氘试剂组成的组。

[0025] 本发明的另一方面涉及用于在衬底上形成膜的蒸气相沉积方法, 包括衬底与至少一种本文所描述的膜前体的循环接触, 这是在气相中不希望进行的预反应, 这种方法包括在所述膜的生长过程中, 向所述膜中引入预反应对抗试剂, 该预反应对抗试剂对于钝化所述膜的表面或是所述膜前体的沉积速率减慢是有效的, 在引入所述预反应对抗试剂之后, 利用不同膜前体将所述膜再活化。

[0026] 本发明涉及的又一方面提供一种通过气相沉积工艺在衬底上形成含锗膜的方法, 包括蒸发锗前体以形成锗前体蒸气, 可选使所述锗前体蒸气与选自由氨、氢、氦、氩、和氮构成的组中的组份化合, 并且使所述前体蒸气与用于在其上气相沉积所述含锗膜的衬底接触, 其中所述锗前体选自由以下锗合成物构成的组中:

[0027]

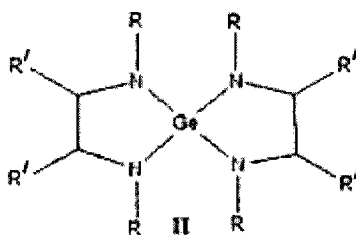


I

[0028] 其中:

[0029] R_1 和 R_2 可以彼此相同或不同, 并且独立选自 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、和 $-Si(R_3)_3$, 其中每个 R_3 独立选自 C_1-C_6 烷基;

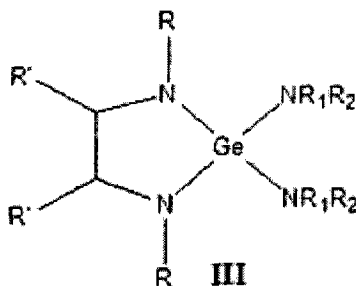
[0030]



[0031] 其中：

[0032] R 和 R' 可以彼此相同或不同，并且每个 R 和 R' 独立选自 H、C₁-C₆ 烷基、C₂-C₅ 烯基、C₅-C₁₀ 环烷基、C₆-C₁₀ 芳基、和 -Si(R₃)₃，其中每个 R₃ 独立选自 C₁-C₆ 烷基；

[0033]



[0034] 其中：

[0035] R、R'、R₁ 和 R₂ 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 H、C₁-C₆ 烷基、C₂-C₅ 烯基、C₅-C₁₀ 环烷基、C₆-C₁₀ 芳基、和 -Si(R₃)₃，其中每个 R₃ 独立选自 C₁-C₆ 烷基；

[0036] (R)_{4-n}Ge(NR₁R₂)_n

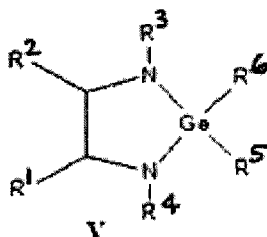
[0037] IV

[0038] 其中：

[0039] R、R₁ 和 R₂ 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 H、C₁-C₆ 烷基、C₂-C₅ 烯基、C₅-C₁₀ 环烷基、C₆-C₁₀ 芳基、和 -Si(R₃)₃，其中每个 R₃ 独立选自 C₁-C₆ 烷基；以及

[0040] n 是从 0 至 4 并包括边界的整数；

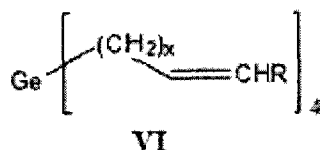
[0041]



[0042] 其中：

[0043] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 H、C₁-C₆ 烷基、C₂-C₅ 烯基、C₅-C₁₀ 环烷基、C₆-C₁₀ 芳基和 -Si(R₃)₃，其中每个 R₃ 独立选自 C₁-C₆ 烷基；

[0044]

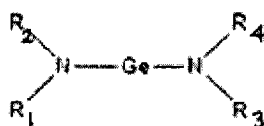


[0045] 其中：

[0046] R 选自 H、C₁-C₆ 烷基、和 C₆-C₁₀ 芳基；以及

[0047] x 是 0、1 或 2；

[0048]

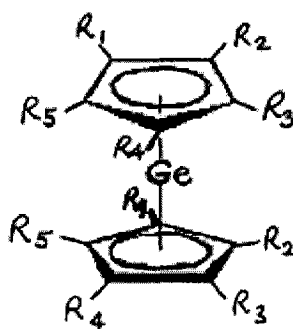


VII

[0049] 其中：

[0050] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、和 $-\text{Si}(R_3)_3$ ，其中每个 R_3 独立选自 C_1 - C_6 烷基；

[0051]

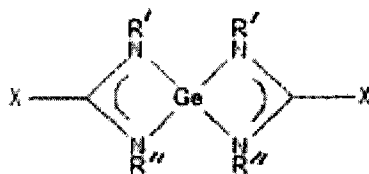


VIII

[0052] 其中：

[0053] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 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、 $-(\text{CH}_2)_x\text{NR}'\text{R}''$ 、和 $-(\text{CH}_2)_x\text{OR}'''$ ，其中 $x = 1, 2$ 或 3 ，而 R' 、 R'' 和 R''' 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 C_1 - C_6 烷基；

[0054]



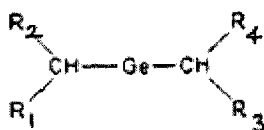
IX

[0055] 其中：

[0056] R' 和 R'' 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、和 $-\text{Si}(R^3)_3$ ，其中每个 R^3 选自 C_1 - C_6 烷基；以及

[0057] 每个 X 独立选自 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 、和 $-\text{C}(R^3)_3$ ，其中每个 R^1 、 R^2 和 R^3 独立选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、和 $-\text{Si}(R^4)_3$ ，其中每个 R^4 独立选自 C_1 - C_6 烷基；

[0058]

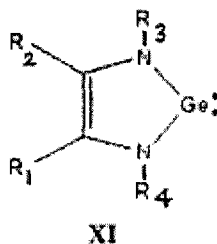


X

[0059] 其中：

[0060] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以彼此相同或不同,并且每个独立选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、和 $-\text{Si}(R^3)_3$,其中每个 R^3 独立选自 C_1 - C_6 烷基;

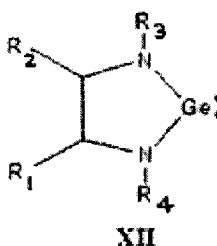
[0061]



[0062] 其中:

[0063] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以彼此相同或不同,并且每个独立选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、和 $-\text{Si}(R^3)_3$,其中每个 R^3 独立选自 C_1 - C_6 烷基;

[0064]



[0065] 其中:

[0066] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以彼此相同或不同,并且每个独立选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、和 $-\text{Si}(R^3)_3$,其中每个 R^3 独立选自 C_1 - C_6 烷基;

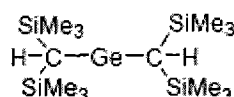
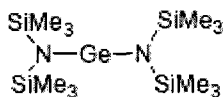
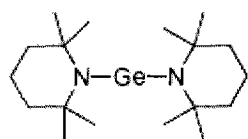
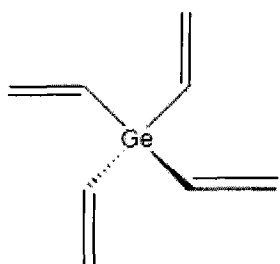
[0067] $R_1R_2R_3R_4\text{Ge}$

[0068] XVI

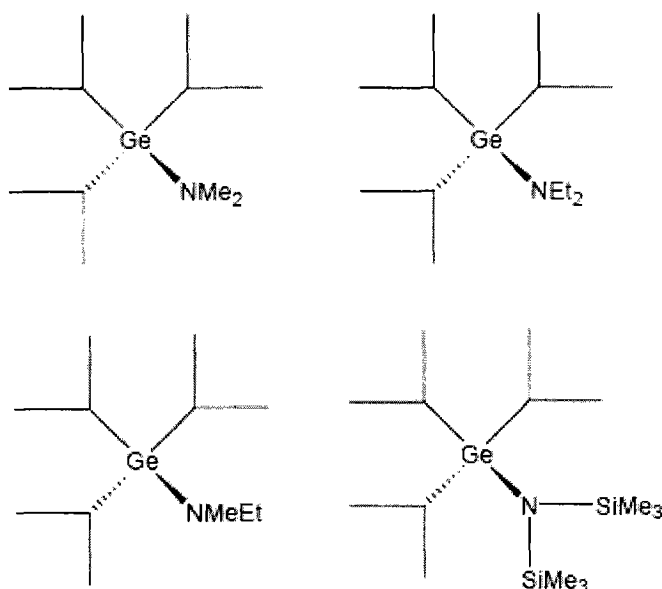
[0069] 其中:

[0070] R_1 、 R_2 、 R_3 、和 R_4 可以彼此相同或不同,并且每个独立选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、和 $-\text{Si}(R^3)_3$,其中每个 R^3 独立选自 C_1 - C_6 烷基,

[0071]



[0072]



[0073] $\text{Ge}(\text{NMe}_2)_4$ 、 $\text{Ge}(\text{NEtMe})_4$ 、 $\text{Ge}(\text{NEt}_2)_4$ 、 iPr_3GeCl 、 $\text{iPr}_3\text{GeNMe}_2$ 、 $\text{iPr}_3\text{GeNEtMe}$ 、 $\text{iPr}_3\text{GeNEt}_2$ 、丁基胺基锗、以及 $[\{\text{nBuC}(\text{iPrN})_2\}_2\text{Ge}]$ 。

[0074] 本发明的另一方面涉及一种锗前体，选自由上面列明的锗前体物种构成的组中。

[0075] 本发明的再一方面涉及一种平滑的无定形碲化锗或碲化锑锗膜，利用包括丁基胺基锗或 $[\{\text{nBuC}(\text{iPrN})_2\}_2\text{Ge}]$ 的锗前体，通过上面描述的方法形成。

[0076] 本发明的其它方面、特征和具体实施方式由后续的披露和所附的权利要求将会更加清楚和明确。

附图说明

[0077] 图 1 是在其一实施方案中的包含本发明的前体的材料存储和分配包装物的示意性表示。

[0078] 图 2 是碲化锗在 400°C 下在氮气气氛中退火一小时后的扫描电子显微镜图。

[0079] 图 3 是图 2 中的碲化锗膜的截面立式 SEM 图，示出了沉积在形成于二氧化硅衬底上的氮化钛层上的碲化锗膜的平滑特性。

[0080] 图 4 是碲化锗膜的 x-射线衍射 (XRD) 图，示出了其在 400°F 下退火之后的结晶态。

[0081] 图 5 是在 CVD 工艺中具有氮共反应物沉积的碲化锗膜的 XRD 图。

[0082] 图 6 是在 CVD 工艺中使用氮共反应物沉积的碲化锗膜的 XRD 图。

[0083] 图 7 是在 CVD 工艺中使用氮共反应物沉积的碲化锗膜的 XRD 图。

[0084] 图 8 是在 CVD 工艺中使用氢作为共反应物沉积形成的结晶态碲化锗膜的扫描电子显微镜图。

[0085] 图 9 是在 CVD 工艺中使用氮作为共反应物形成的结晶态碲化锗膜的扫描电子显微镜图。

[0086] 图 10 是在 50 纳米厚的氮化钛上形成的无定形碲化锗膜的扫描电子显微镜图。

[0087] 图 11 是图 10 中的碲化锗膜的截面立式图。

[0088] 图 12 是碲化锗和标准 GST 膜的 EDS 能谱图。

[0089] 图 13 是沉积在微电子器件（或装置）结构上的碲化锗膜的扫描电子显微镜图。

[0090] 图 14 是在 340°C 下沉积的结晶态碲化锗膜的扫描电子显微镜图。

[0091] 图 15 是图 14 中的碲化锗膜的 XRD 图。

[0092] 图 16 是多种碲化锗膜的 XRD 图,包括无定形膜、在 350℃ 下退火 10 分钟的膜、在 350℃ 下退火接着在 400℃ 下暴露 10 分钟的碲化锗膜。

[0093] 图 17 是无定形碲化锗膜的扫描电子显微镜图。

[0094] 图 18 是在 400℃ 下退火之后的碲化锗膜的扫描电子显微镜图。

[0095] 图 19 是微电子装置结构的扫描电子显微镜图,作为其上 GeTe 已经通过化学气相沉积而进行沉积的“活泼性 (aggressive)”衬底的实例,使用了丁基脒基锗前体和二烷基碲前体。

[0096] 图 20 是根据本发明的一种实施方案的气相沉积体系的示意性代表,其中,通过向气相沉积体系中的一种或多种进料流中添加预反应对抗试剂,可实现前体预反应的抑制。

具体实施方式

[0097] 本发明涉及多种锗、碲、和锑前体的应用,在用于形成含锗膜的方法中,可通过低温 (<300℃) 气相沉积工艺,诸如 CVD 和 ALD,用于形成高度一致的含锗膜。在其他方面,本发明涉及使用该方法形成的膜,以及引入这样的膜的微电子器件 (或装置) 产品。

[0098] 本文中所描述的前体可用于化学气相沉积中和原子层沉积工艺中,以便形成含锗膜,诸如 GeTe、GST 等的膜。该 GeTe 膜可以是 $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ 体系,如这些在 Scharnhorst 和 Riedl, “Photoconductivity in the amorphous Ge-rich $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ system,” Journal of Applied Physics, Vol. 45, p. 2971-2979 (1974) 中所定义的,或者 $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ 膜、如这些例如在 Tsu, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, Volume 17, Issue 4, July 1999, pp. 1854-1860 (1999) 中所描述的,两者的内容均引入于此作为参考。使用本文所描述的方法可有效地形成该膜,以形成基本上无定形的膜层。

[0099] 通过参考以下定义可更好地理解本发明。

[0100] 定义

[0101] 如本文所用的,术语“膜”是指具有厚度为低于 1000 微米的材料的沉积层,例如从这个值降至原子单层厚度值。在多种实施方案中,根据所涉及的特定应用,在本发明的实施中的沉积材料的层的膜厚度为例如低于 100、10 或 1 微米,或在多种薄膜体系 (regime) 中低于 200、100 或 50 纳米。如这里所用的,术语“薄膜”是指具有厚度低于 1 微米的材料的层。

[0102] 如本文所用的,除非上下文中有清楚的指示,否则单数形式“一个”、“一种”和“该”也包括复数的指代。

[0103] 如本文所用的,碳数目范围的限定,例如 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基,意在包括在该范围内的碳数目部分的各个成分,以便包括介于其间的碳数目及任意其他的表述或在该表述范围内的介于其间的碳数目数值,可以进一步理解,在特定的碳数目范围内的碳数目的次范围,可独立地被包括在更小的碳数目范围内,在本发明的范围内,特定排除的碳数目或多数的碳数目的该范围也包括于本发明内,且排除的特定范围的碳数目的一种或两种限制的次范围也包含于本发明内。因此, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基意在包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和十二烷基,包括这些类型的直链以及支链基团。因此,应该理解,区分碳数目范围,例如 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$,如可广泛地应用于取代基部分,能够在本发明的特定实施方案中

对碳数目范围进一步进行限制,作为具有处于取代基部分的更宽的说明 (specification) 范围内的碳数目的部分的次基团。例如,在本发明的特定的实施方案中,碳数目范围,例如 C_1-C_{12} 烷基,可进行更受限制的具体化,以便包括次范围,诸如 C_1-C_4 烷基、 C_2-C_8 烷基、 C_2-C_4 烷基、 C_3-C_5 烷基、或在该宽泛碳数目范围内的任意其他的次范围。

[0104] 在特定的实施方案中,本发明的前体可进一步具体化,条件或限制是对于本文所解释的多种说明以及范例,排除的特定的取代基、基团、部分或结构。因此,本发明涉及受限制地限定的合成物 (composition),例如一种这样的合成物,其中 R^i 是 C_1-C_{12} 烷基,条件是当 R^j 为甲硅烷基时, $R^i \neq C_4$ 烷基。

[0105] “烷基”,如本文所用的,包括但不限于,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、戊基和异戊基等等。“芳基”,如本文所用的,包括由苯或苯衍生物衍生得来的烃,其为具有 6 至 10 个碳原子的不饱和芳香族碳环基团。该芳基可具有单一的或多个环。术语“芳基”,如本文所用的,还包括取代的芳基。实例包括但不限于,苯基、萘基、二甲苯基、苯乙烷、取代的苯基、取代的萘基、取代的二甲苯基、取代的苯乙烷基等等。“环烷基”,如本文所用的,包括但不限于,环丙基、环丁基、环戊基、环己基等等。在本文所有的化学式中,可以认为碳数目的范围使一系列的连续的可选择的含碳部分具体化,并包括含碳原子的数目介于在特定范围内的碳数目的端值之间的所有部分,以及含有碳原子的数目等于特定范围端值的部分,例如, C_1-C_6 包括 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 和 C_6 ,且每个这样较宽的范围可按照这样的范围内的碳数目进一步进行限定性的具体化,作为其次范围。因此,例如,范围 C_1-C_6 可包括或进一步受到在更宽范围的幅度内的次范围的说明 (诸如 C_1-C_3 、 C_1-C_4 、 C_2-C_6 、 C_4-C_6 等) 的限制。

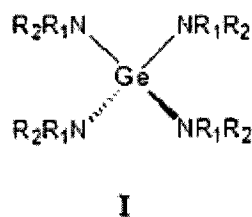
[0106] 如本文所进行的不同的描述,在特定的实施例,关于本发明的特征、方面和实施方案的构成,可包括一些或所有的特征、方面和实施方案,以及其要素和组成部分 (其集合起来,以便构成本发明的多种其他的实施例),由这些组成,或基本由这些组成。文中,按照本发明的多种特征和方面,在多种实施方案中对本发明进行了描述。在本发明的范围内,本发明考虑了这些特征、方面和和实施方案的多种变换和组合。因此,本发明还可具体化,包括这些特定特征、方面和实施方案的任意的这样的组合和变换,或选自其的一种或多种,由这些组成,或基本由这些组成。

[0107] I. 锗前体

[0108] 本发明的前体包括锗合成物的各个种类。在一个具体实施方式中,锗前体为 $[\{ nBuC(iPrN)_2 \}_2Ge]$,在文中也表示为 GeM。

[0109] 本发明的另一方面涉及对于在衬底上 CVD 和 ALD 沉积锗膜有用的锗前体,为下式 I-XVI:

[0110]

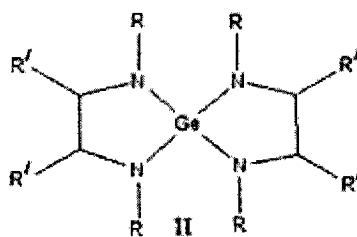


[0111] 其中:

[0112] R_1 和 R_2 可以彼此相同或不同,并且独立选自 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、和 $-Si(R_3)_3$, 其中每个 R_3 独立选自 C_1-C_6 烷基;

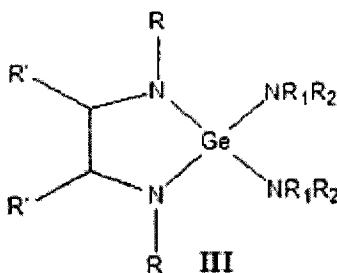
[0113]



[0114] 其中:

[0115] R 和 R' 可以彼此相同或不同, 并且每个 R 和 R' 独立选自 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、和 $-Si(R_3)_3$, 其中每个 R_3 独立选自 C_1-C_6 烷基;

[0116]



[0117] 其中:

[0118] R 、 R' 、 R_1 和 R_2 可以彼此相同或不同, 并且每个独立选自 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、和 $-Si(R_3)_3$, 其中每个 R_3 独立选自 C_1-C_6 烷基;

[0119] $(R)_{4-n}Ge(NR_1R_2)_n$

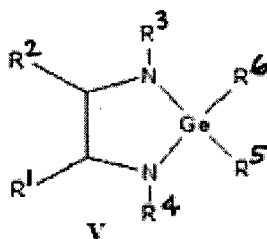
[0120] IV

[0121] 其中:

[0122] R 、 R_1 和 R_2 可以彼此相同或不同, 并且每个独立选自 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、和 $-Si(R_3)_3$, 其中每个 R_3 独立选自 C_1-C_6 烷基; 以及

[0123] n 是从 0 至 4 并包括边界的整数;

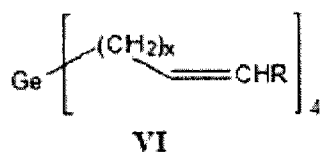
[0124]



[0125] 其中:

[0126] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 可以彼此相同或不同, 并且每个独立选自 H 、 C_1-C_6 烷基、 C_2-C_5 烯基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基和 $-Si(R_3)_3$, 其中每个 R_3 独立选自 C_1-C_6 烷基;

[0127]

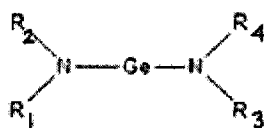


[0128] 其中：

[0129] R 选自 H、C₁-C₆ 烷基、和 C₆-C₁₀ 芳基；以及

[0130] x 是 0、1 或 2；

[0131]

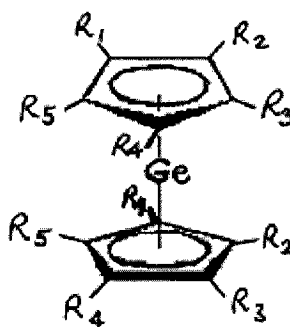


VII

[0132] 其中：

[0133] R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 H、C₁-C₆ 烷基、C₅-C₁₀ 环烷基、C₆-C₁₀ 芳基、和 -Si(R₃)₃，其中每个 R₃ 独立选自 C₁-C₆ 烷基；

[0134]

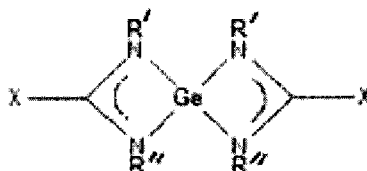


VIII

[0135] 其中：

[0136] R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 H、C₁-C₆ 烷基、甲硅烷基、-Si(R')₃、C₆-C₁₀ 环烷基、C₆-C₁₀ 芳基、-(CH₂)_xNR'R''、和 -(CH₂)_xOR'''，其中 x = 1、2 或 3，而 R'、R'' 和 R''' 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 C₁-C₆ 烷基；

[0137]



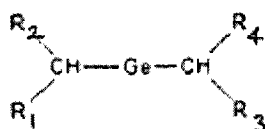
IX

[0138] 其中：

[0139] R' 和 R'' 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 H、C₁-C₆ 烷基、C₅-C₁₀ 环烷基、C₆-C₁₀ 芳基、和 -Si(R³)₃，其中每个 R³ 选自 C₁-C₆ 烷基；以及

[0140] 每个 X 独立选自 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、-NR¹R²、和 -C(R³)₃，其中每个 R¹、R² 和 R³ 独立选自 H、C₁-C₆ 烷基、C₅-C₁₀ 环烷基、C₆-C₁₀ 芳基、和 -Si(R⁴)₃，其中每个 R⁴ 独立选自 C₁-C₆ 烷基；

[0141]

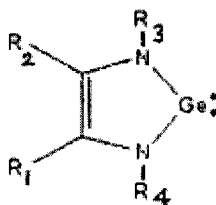


X

[0142] 其中：

[0143] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、和 $-Si(R^3)_3$ ，其中每个 R^3 独立选自 C_1 - C_6 烷基；

[0144]

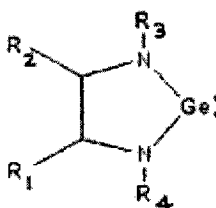


XI

[0145] 其中：

[0146] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、和 $-Si(R^3)_3$ ，其中每个 R^3 独立选自 C_1 - C_6 烷基；

[0147]



XII

[0148] 其中：

[0149] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、和 $-Si(R^3)_3$ ，其中每个 R^3 独立选自 C_1 - C_6 烷基；

[0150] $R_1R_2R_3R_4Ge$

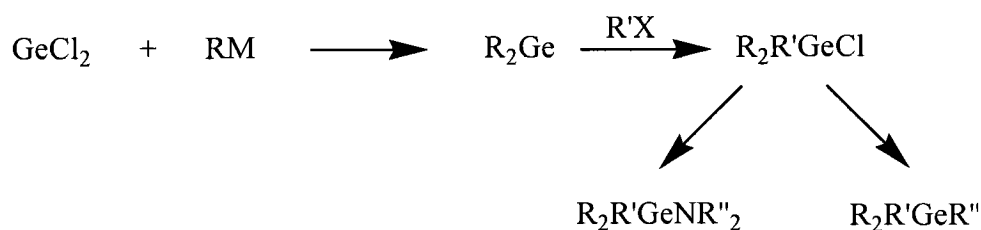
[0151] XVI

[0152] 其中：

[0153] R_1 、 R_2 、 R_3 、和 R_4 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、和 $-Si(R^3)_3$ ，其中每个 R^3 独立选自 C_1 - C_6 烷基。

[0154] 上面描述的锗前体的合成可以以现有的各种方式来实现，下面示出各种可利用的合成制备的类型。在每种情况下， $RMgCl$ 、 $RMgBr$ 、 $RMgI$ 、 RLi 、和 RNa 可以用作可选择的试剂。而且， $GeBr_4$ 可以用来代替 $GeCl_4$ ； $LiNR_2$ 可以被 $NaNR_2$ 或 KNR_2 代替；并且 $Na(C_5R_5)$ 可以用作 $K(C_5R_5)$ 的另一种选择。此外，也可以采用多步骤合成方案以通过对 $Ge(II)$ 络合物氧化加成产生 $Ge(IV)$ 前体来产生混合的烷基物种，如下所示：

[0155]

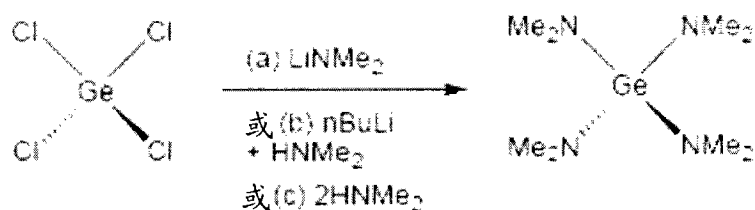


[0156] 其中：

[0157] R、R'、和 R'' 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 H、C₁-C₆ 烷基、C₂-C₆ 烯基、C₅-C₁₀ 环烷基、C₆-C₁₀ 芳基、和 -Si(R₃)₃，其中每个 R₃ 独立选自 C₁-C₆ 烷基，而 M 是 Li、Na、MgCl、MgBr、或 MgI。

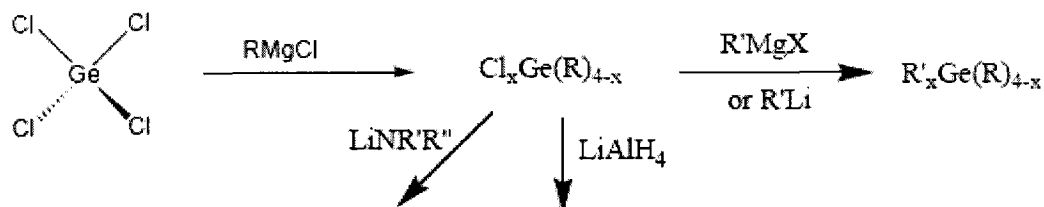
[0158] 用于 GST 膜的锗 (IV) 前体

[0159]

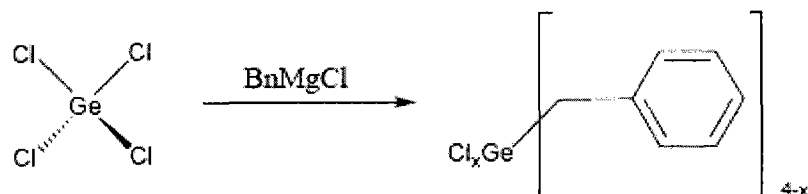


[0160] R = Me、Et、iPr、t-Bu 或组合

[0161]

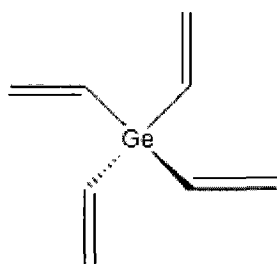


[0162]



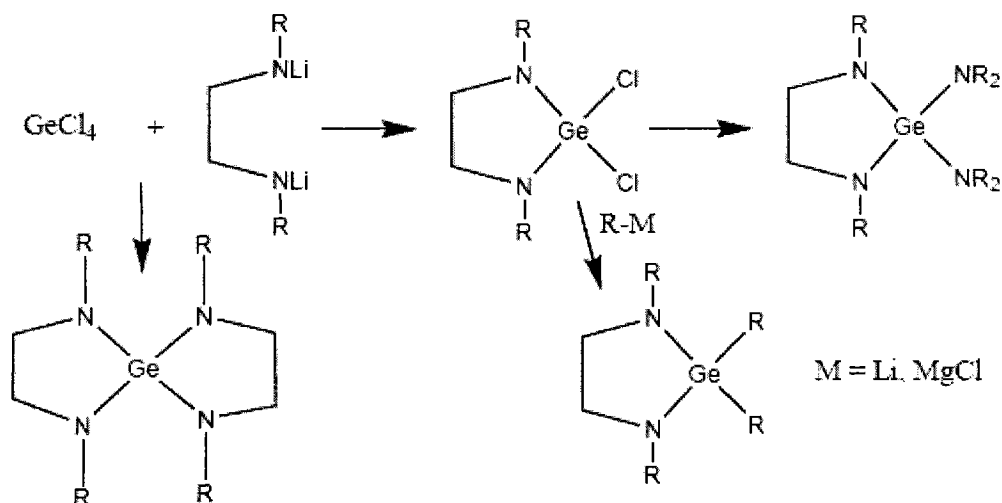
[0163] 以及相对应的四烷基锗络合物

[0164]



[0165] 可以由这样的四氯化锗起始原料利用对应的烯丙基格氏试剂 (Grignard reagent) R^*MgCl , 其中 R^* 为烯丙基

[0166]

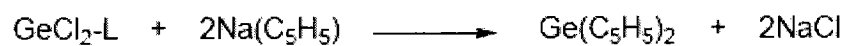


[0167] 用于 GST 膜的锗 (IV) 前体

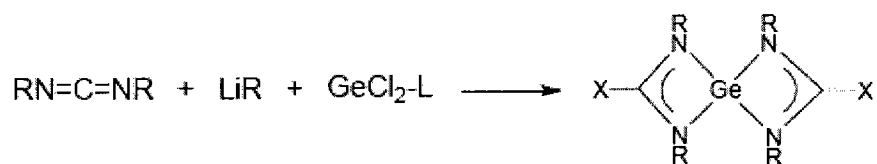
[0168]



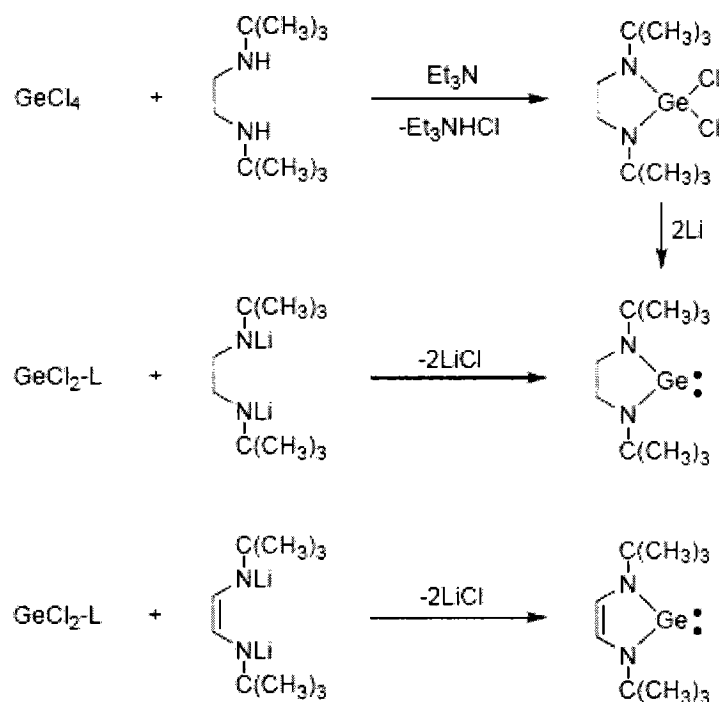
[0169]



[0170]

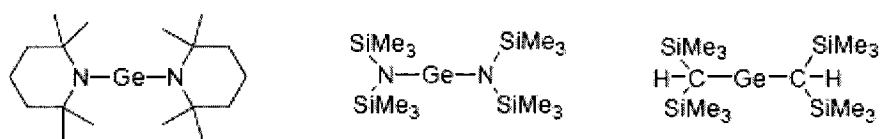


[0171]



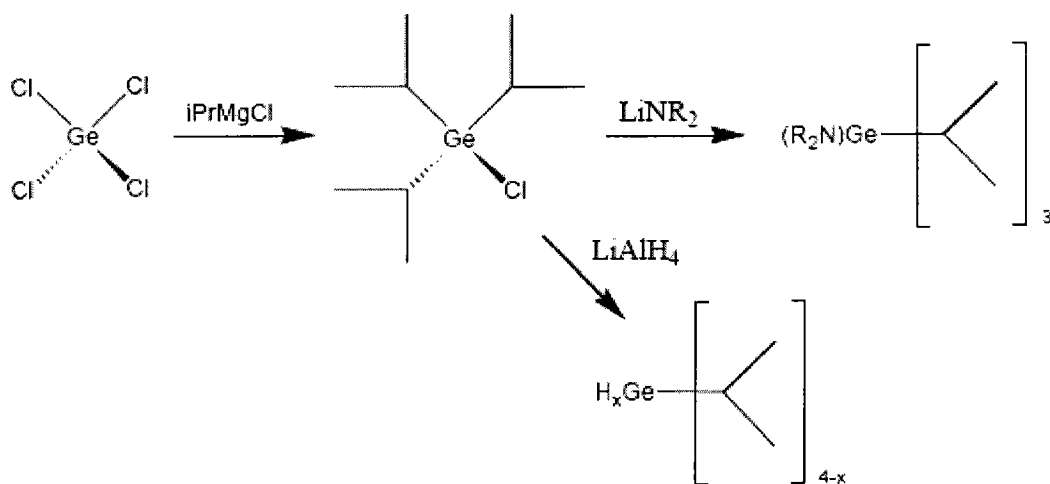
[0172] 可以被用于在 CVD 或 ALD 含锗膜中采用的示例性的 Ge(II) 化合物包括如下化合物：

[0173]



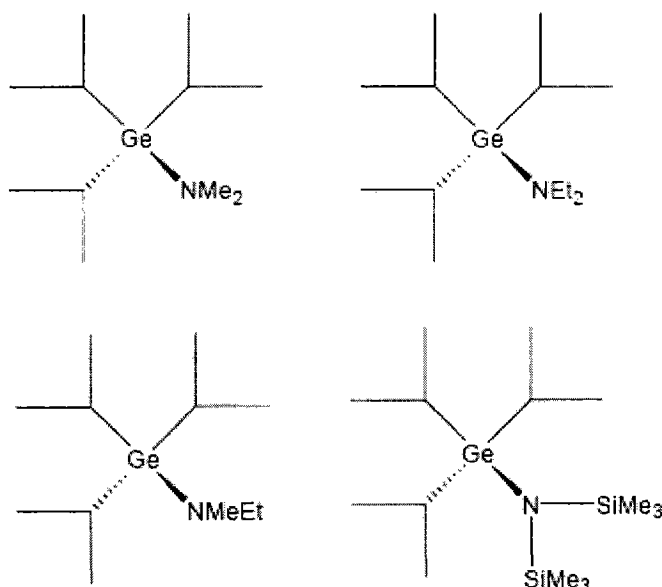
[0174] 在本发明的各种具体实施方式中，二烷基氨基异丙基锗烷前体被用于 CVD/ALD 形成 GST 薄膜。这样的前体可以通过如下所示的反应流程来合成：

[0175]



[0176] 用以形成锗络合物，如：

[0177]

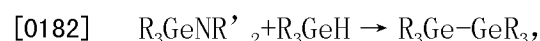


[0178] 上述的这前体被用于 CVD 和 ALD 应用场合,用以在衬底上沉积含锗膜。四氨基锗烷和三异丙胺被用于这种场合并用加热的鼓泡器传输,包括例如, $\text{Ge}(\text{NMe}_2)_4$ 、 $\text{Ge}(\text{NEtMe})_4$ 、 $\text{Ge}(\text{NEt}_2)_4$ 、 iPr_3GeCl 、 $\text{iPr}_3\text{GeNMe}_2$ 、 $\text{iPr}_3\text{GeNEtMe}$ 、和 $\text{iPr}_3\text{GeNEt}_2$ 。本发明的锗前体的挥发性可以通过 STA 热重技术很容易被测量(例如通过测定在大气压下物质在氩气中的转移)以及气相色谱(GC)分析。

[0179] 在特定的具体实施方式中,本发明的锗前体包括烷基取代基,在很多情况下异丙基取代基比甲基更优选,是由于异丙基取代基对于承受 β -氢消除的能力,从而促进了锗前体的低温分解过程而不产生显著的碳残留。

[0180] 本发明的含氮锗前体在很多用来介导在最终的膜中结合氮的应用场合具有固有的有益之处。在这个方面, Si- 和 N- 掺杂的 GST 材料具有更低的复位电流(reset current)从而能够发生低温相变。

[0181] 作为附加的优点,本发明的各种锗烷前体经历锗氢化偶联反应以形成 Ge-Ge 键,经过如下反应



[0183] 相对于单锗烷前体,用以产生二锗烷 CVD 前体能够实现高效的含锗膜沉积。

[0184] 本发明的锗前体可以含有宽范围的各种配体物种作为其中的部分。这样的配体可以例如包括,但不限于烯丙基、苄基、叔丁基、环戊二基、氢化物、苯基、和烷基。也可以使用二齿胺(例如 N, N- 二烷基亚乙基二胺)。

[0185] 锗前体可以以溶液形式递送或者利用合适的溶剂介质利用液体递送技术悬浮,或者可以通过固体递送技术倍递送用于含锗膜的气相沉积,例如如上所述的关于本发明的锗前体。

[0186] 在用作 CVD/ALD 的前体中, Ge 前体可以单独被沉积或者与其他前体例如与 Sb 和 Te 络合物,如 iPr_3Sb 、 $\text{Sb}(\text{NR}_2)_3$ 、 iPr_2Te 和 $\text{Te}(\text{NR}_2)_2$ 一起沉积以形成 GST 膜。

[0187] 本发明的一种示例性锗前体是 Ge(三异丙基)(甲基乙基胺),有时文中也表示为 GePNEM。这种前体可以被用来在合适的沉积工艺条件下在衬底上沉积锗,例如沉积温度在 300°C 至 450°C 的范围内、在从低于大气压到高于大气压的压力范围内(例如,在从约 0.5 托至 15 大气压或更高)。在下面的表 1 中列出了膜沉积率,以埃/分表示,在不同的温度和压

力条件下由 GePNEM 前体用于在衬底上沉积锗, 在 200 标准立方厘米每分钟的氢气载气流中被递送到衬底。

[0188] 表 1.

[0189] 在不同的温度和压力条件下被沉积的锗的膜沉积率

[0190]

温度(°C)	温度 1/T (K)	压力 0.8 托	压力 8 托
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
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	

[0191] 利用 200SCCM H₂ 的 GePNEM 沉积

[0192] 通过由 GePNEM 前体的沉积完成这锗的膜厚度的测定, 沉积在 16 分钟的期间进行, 并给出了下述结果: (i) 温度 = 400 °C, 压力 = 800 毫米汞柱, 反应物气体 H₂, 膜厚度 = 57 Å; (ii) 温度 = 400 °C, 压力 = 800 毫米汞柱, 反应物气体 NH₃, 膜厚度 = 94 Å; 以及 (iii) 温度 = 400 °C, 压力 = 8000 毫米汞柱, 反应物气体 H₂, 膜厚度 = 36 Å。这些结果证明了 GePNEM 通过气相沉积技术用于在衬底上形成锗或含锗薄膜的适用性。

[0193] 在这种特定的具体实施方式中, 本发明设计了一种包括锗前体、锑前体、和碲前体的前体混合物, 其中至少一种锗前体和锑前体包括选自上文中描述的式 (A)、(B)、(C)、(D) 和 (E) (I)-(XVI) 的金属络合物中的前体。

[0194] II. 锑前体

[0195] 为了形成含锑膜, 人们可以使用含锑前体, 例如下式 (A)、(B) 和 (C) 的锑前体:

[0196] $\text{Sb}(\text{NR}^1\text{R}^2)(\text{R}^3\text{N}(\text{CR}^5\text{R}^6)_m\text{NR}^4)$ (A)

[0197] 其中:

[0198] R¹、R²、R³、和 R⁴ 可以彼此相同或不同, 并独立选自 C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基、C₂-C₆ 烯基 (例如乙烯基、烯丙基等)、C₃-C₆ 烷基甲硅烷基、C₆-C₁₀ 芳基,

[0199] 每个 R⁵ 和 R⁶ 可以彼此相同或不同, 并独立选自氢、C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基、C₂-C₆ 烯基 (例如乙烯基、烯丙基等)、C₃-C₆ 烷基甲硅烷基、和 C₆-C₁₀ 芳基; 以及

[0200] m 是从 1 至 4 并包括边界的整数;

[0201] $\text{Sb}(\text{R}^1)(\text{R}^2\text{N}(\text{CR}^4\text{R}^5)_m\text{NR}^3)$ (B)

[0202] 其中:

[0203] R¹、R²、和 R³ 可以彼此相同或不同, 并独立选自 C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基、C₂-C₆ 烯基 (例如乙烯基、烯丙基等)、C₃-C₆ 烷基甲硅烷基和 C₆-C₁₀ 芳基;

[0204] 每个 R⁴ 和 R⁵ 可以彼此相同或不同, 并独立选自氢、C₁-C₆ 烷基、C₃-C₆ 环烷基、C₂-C₆ 烯基 (例如乙烯基、烯丙基等)、C₃-C₆ 烷基甲硅烷基和 C₆-C₁₀ 芳基; 以及

[0205] m 是从 1 至 4 并包括边界的整数；

[0206] $\text{Sb}(\text{R}^1)_{3-n}(\text{NR}^2\text{R}^3)_n$ (C)

[0207] 其中：

[0208] R^1 、 R^2 和 R^3 可以彼此相同或不同，并独立选自氢、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_2 - C_6 烯基（例如乙烯基、烯丙基等）、甲硅烷基、 C_3 - C_6 烷基甲硅烷基、 C_6 - C_{10} 芳基和 $-\text{NR}^4\text{R}^5$ ，其中每个 R^4 和 R^5 选自 H 和 C_1 - C_4 ；以及

[0209] n 是从 0 至 3 并包括边界的整数；

[0210] $(\text{R}^4)_n\text{Sb}(\text{E}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3))_{3-n}$ (D)

[0211] 其中：

[0212] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以彼此相同或不同，并独立选自 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_3 - C_6 烷基甲硅烷基 (arylsilyl)、 C_6 - C_{10} 芳基、和式 $-\text{NR}^5\text{R}^6$ 的烷基胺基，其中每个 R^5 和 R^6 独立选自 H 和 C_1 - C_4 烷基；

[0213] E 是硅 (Si) 或锗 (Ge)；以及

[0214] n 是 0 至 3 并包括边界的整数。

[0215] 前述的前体可以被用于用来形成 CVD 和 ALD Sb、Sb/Ge、Sb/Te 和 GST 膜。

[0216] 这样的前体也可以被用来在低温沉积场合利用减少的共反应物如氢、氢等离子体、胺、亚胺、肼、硅烷、甲硅烷基硫族元素化物（例如 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$ ）、锗烷（例如 GeH_4 ）、氨、烷烃、烯烃、和炔烃。

[0217] 当特定的前体是液态时，它们可以以纯液形式被用来用于液体递送。

[0218] 可选择地，当这样的前体是液态或固态时，它们可以在合适的溶剂中作为前体的溶液或悬浮液被采用。在特定的应用场合，用于这种目的的合适的溶剂包括烷烃（例如正己烷、庚烷、辛烷和戊烷）、芳烃溶剂（例如苯、甲苯）、胺（例如三乙胺、叔丁胺）、亚胺、肼和醚。

[0219] 用于特殊锑前体或用于特定锑前体与其他锗前体和碲前体组合的特定溶剂组成的选择在本文披露的本领域的技术的基础上可以很容易被确定，用以选择合适的单组分或多组分溶剂介质用于液体递送汽化器以及所涉及的特定前体组分的输送。

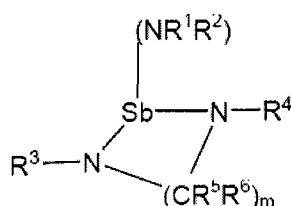
[0220] 在不同的具体实施方式中，其中锑前体是固态时，可以采用固体递送系统用于递送锑前体，例如由美国康涅狄格州的 ATMI 公司 (ATMI, Inc., Danbury, Connecticut, USA) 商购得到的 ProE-Vap® 固体递送和蒸发系统。

[0221] 本发明的锑前体可以通过选择合适的取代基在上文所列出的化学式中进行“精细调整 (fine-tuned)”，用以提供热稳定性、挥发性以及与其他共反应物或在多组分前体系统中其他各组分的相容性。

[0222] 本发明的锑前体通过下面描述的合成路线很容易被合成。

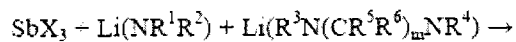
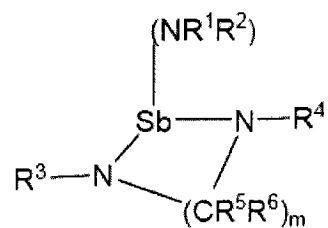
[0223] 通式 (A) 的锑前体：

[0224]



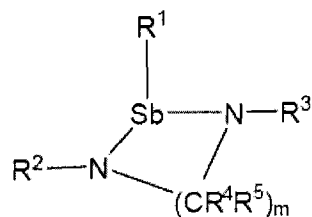
[0225] 可以例如根据下面的反应流程 (A) 来合成：

[0226]



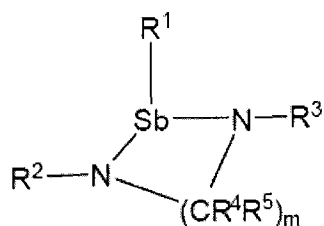
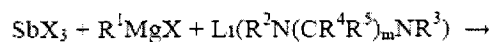
[0227] 以及通式 (B) 的锑前体：

[0228]



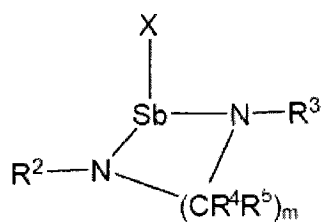
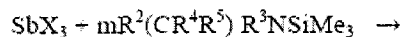
[0229] 可以例如根据下面的反应流程 (B) 来合成：

[0230]

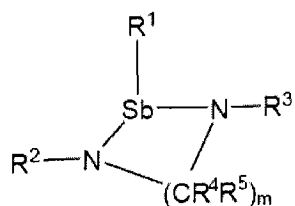
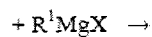


[0231] 或者通过下面的反应流程 (C)：

[0232]



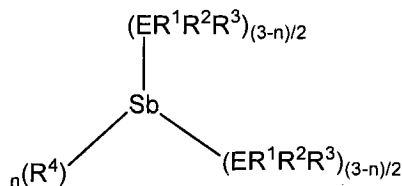
[0233]



[0234] 通式 (C) 的锑前体可以通过对应的方式来合成。

[0235] 通式 (D) 的锑前体具有如下结构：

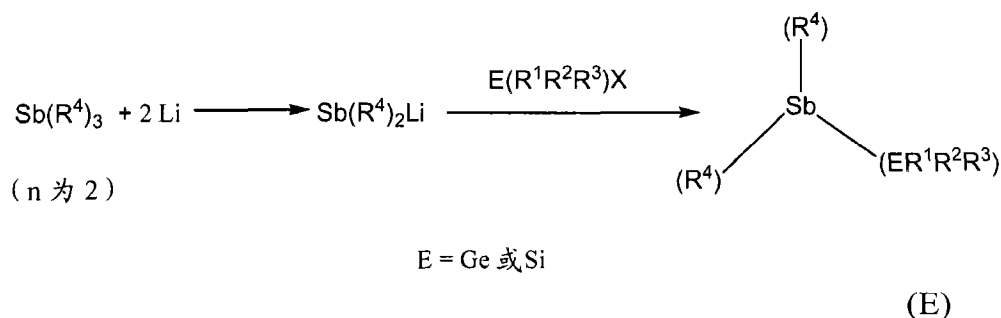
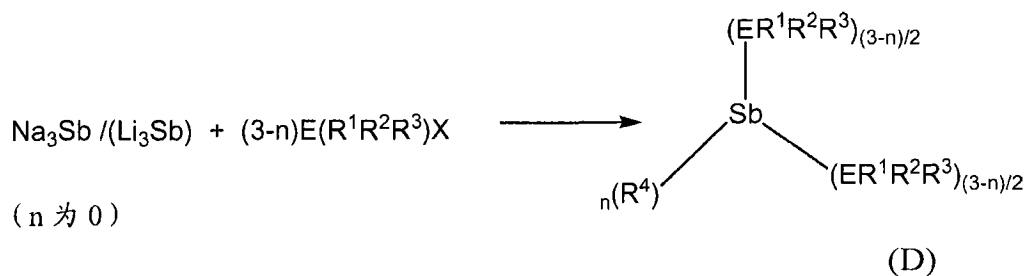
[0236]



[0237] E = Ge 或 Si

[0238] 例如可以当 n 为 0 时根据下面的反应流程 (D), 或者当 n 为 2 时根据下面的反应流程 (E) 来合成:

[0239]



[0240] 其中 X 是卤素 (氟、溴、氯、碘)。

[0241] 在前述的合成实例中, RMgX 和 RLi 可以被用作另一种可选择的合成试剂。

[0242] 作为本发明的前体的特定的示例性实例, 前体 $\text{Sb}(\text{NMeEt})_3$ 、 $\text{Sb}(\text{CH}=\text{CMe}_2)_3$ 、 $\text{Sb}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ 和 $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ 被合成和表征。确定了前体 $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ 和 $\text{Sb}(\text{NMeEt})_3$ 显示出光敏性, 因此需要储存在经保护不暴露在光线中的容器中或者储存在其他的避光包装中, 以避免由光诱导的分解。类似的考虑也可以应用于 $\text{Sb}(\text{CH}=\text{CMe}_2)_3$ 和 $\text{Sb}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ 。

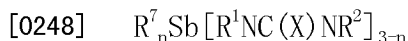
[0243] 图 1 示出了 $\text{Sb}(\text{NMeEt})_3$ 的核磁共振谱而图 2 示出了 $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ 的核磁共振谱。

[0244] 图 3 是用于这两种前体 $\text{Sb}(\text{NMeEt})_3$ 和 $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ 的同步热分析图 (STA), 其中绘出了热重百分比 (TG) 作为温度 (以摄氏度表示) 的函数的曲线。

[0245] 锑前体的其它种类也可以使用。这种锑前体适于与合适的锆前体及碲前体一起用于形成 GST 膜。

[0246] 这种锑前体的其它种类包括如下所限定的化学式 (F)、(G)、(H)、(I)、(J)、(K)、(L) 和 (M) 的那些前体:

[0247] (F) 下式的脒基化合物、胍基化合物和异脒化合物:



[0249] 其中每个 R^1 和 R^2 独立选自 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、和 $-\text{Si}(\text{R}^3)_3$, 其中每个 R^3 独立选自 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基;

[0250] 每个 X 独立选自 C_1-C_6 烷氧基、 $-NR^4R^5$ 、和 $-C(R^6)_3$ ，其中每个 R^4 、 R^5 和 R^6 独立选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、和 $-Si(R^3)_3$ ，其中每个 R^3 独立选自 C_1-C_6 烷基；

[0251] 每个 R^7 独立选自 C_1-C_6 烷氧基、 $-NR^8R^9$ 、和 $-C(R^{10})_3$ ，其中每个 R^8 、 R^9 和 R^{10} 独立选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 $-Si(R^3)_3$ 、和 $-Ge(R^3)_3$ ，其中每个 R^3 独立选自 C_1-C_6 烷基；以及

[0252] n 是从 0 至 3 的整数。

[0253] (G) 下式的四烷基胍基化合物：



[0255] 其中：

[0256] 每个 R^1 和 R^2 独立选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、和 $-Si(R^9)_3$ ，其中每个 R^9 独立选自 C_1-C_6 烷基；

[0257] 每个 R^3 和 R^4 独立选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、和 $-Si(R^9)_3$ ，其中每个 R^9 独立选自 C_1-C_6 烷基；

[0258] 每个 R^5 独立选自 C_1-C_6 烷氧基、 $-NR^6R^7$ 和 $-C(R^8)_3$ ，其中每个 R^6 、 R^7 和 R^8 独立选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 $-Si(R^9)_3$ 、和 $-Ge(R^9)_3$ ，其中每个 R^9 独立选自 C_1-C_6 烷基；以及

[0259] n 是从 0 至 3 的整数。

[0260] (H) 下式的氨基甲酸酯（盐）类或硫代氨基甲酸酯（盐）类：



[0262] 其中：

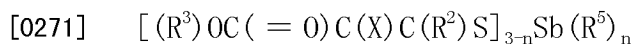
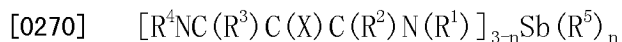
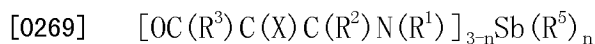
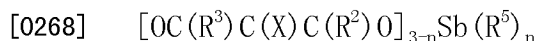
[0263] 每个 X 独立选自 C_1-C_6 烷氧基、 $-NR^1R^2$ 、和 $-C(R^3)_3$ ，其中每个 R^1 、 R^2 和 R^3 独立选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、和 $-Si(R^5)_3$ ，其中每个 R^5 独立选自 C_1-C_6 烷基；

[0264] 每个 R^4 独立选自 C_1-C_6 烷氧基、 $-NR^1R^2$ 、和 $-C(R^3)_3$ ，其中每个 R^1 、 R^2 和 R^3 独立选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、和 $-Si(R^5)_3$ 、 $-Ge(R^5)_3$ ，其中每个 R^5 独立选自 C_1-C_6 烷基；

[0265] E 是 O 或 S；以及

[0266] n 是从 0 至 3 的整数。

[0267] (I) 下式的 β -二酮化合物、二酮亚酰胺化合物、和二酮亚胺化合物：



[0272] 其中每个 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、和 $-Si(R^6)_3$ ，其中每个 R^6 独立选自 C_1-C_6 烷基；

[0273] 每个 X 独立选自 C_1-C_6 烷氧基、 $-NR^6R^7$ 、和 $-C(R^8)_3$ ，其中每个 R^6 、 R^7 和 R^8 独立选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、和 $-Si(R^6)_3$ ，其中每个 R^6 独立选自 C_1-C_6 烷基；

[0274] 每个 R^5 独立选自胍基化合物、脒基化合物、异脒化合物、烯丙基、 C_1-C_6 烷氧基、 $-NR^9R^{10}$ 、和 $-C(R^{11})_3$ ，其中每个 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 独立选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 $-Si(R^6)_3$ 、和 $-Ge(R^6)_3$ ，其中每个 R^6 独立选自 C_1-C_6 烷基；以及

[0275] n 是从 0 至 3 的整数。

[0276] (J) 下式的烯丙基化合物：

[0277] (i) : $R_n^4Sb[R^1NC(X)C(R^2R^3)]_{3-n}$

[0278] (ii) : $R_n^4Sb[(R^1O)NC(X)C(R^2R^3)]_{3-n}$

[0279] (iii) : $R_n^4Sb[(R^1R^5)NC(X)C(R^2R^3)]_{3-n}$

[0280] (iv) : $R^4Sb[(ONC(X)C(R^2R^3))]$

[0281] 其中每个 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^5 独立选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、和 $-Si(R^6)_3$ ，其中每个 R^6 独立选自 C_1 - C_6 烷基；

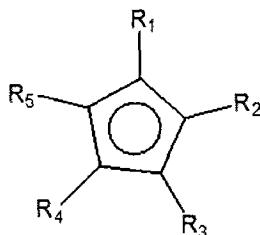
[0282] 每个 X 独立选自 C_1 - C_6 烷氧基、 $-NR^1R^2$ 、和 $-C(R^3)_3$ ，其中每个 R^1 、 R^2 和 R^3 独立选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、和 $-Si(R^6)_3$ ，其中每个 R^6 独立选自 C_1 - C_6 烷基；

[0283] 每个 R^4 独立选自胍基化合物、脒基化合物、和异脒化合物、 β -二酮化合物、二酮亚酰胺化合物、和二酮亚胺化合物、 C_1 - C_6 烷氧基、 $-NR^7R^8$ 、和 $-C(R^9)_3$ ，其中每个 R^7 、 R^8 和 R^9 独立选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 $-Si(R^6)_3$ 、和 $-Ge(R^6)_3$ ，其中每个 R^6 独立选自 C_1 - C_6 烷基；以及

[0284] n 是从 0 至 3 的整数。

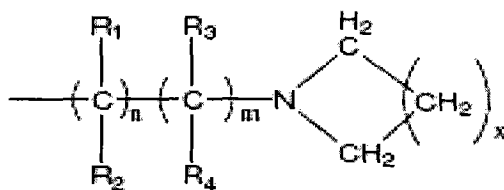
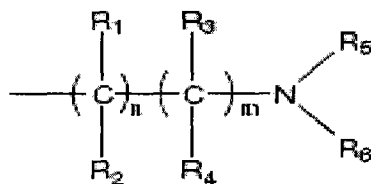
[0285] (L) 环戊二烯基 (Cp) 锑化合物，其中所述 Cp 部分为下式：

[0286]



[0287] 其中每个 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷基氨基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_3 - C_6 烷基甲硅烷基、 C_2 - C_{12} 烯基、 $R^1R^2NMR^3$ ，其中 R^1 、 R^2 和 R^3 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 C_1 - C_6 烷基，并且侧悬配体 (pendant ligand) 包括提供与所述锑中心原子进一步配位的官能团，并选自氨基烷基、烷氧基烷基、芳氧基烷基、酰亚胺基烷基、和乙酰基烷基，具有下式：

[0288]

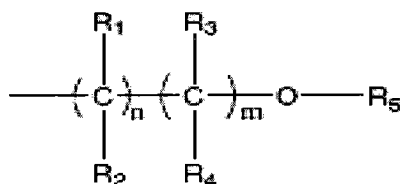


[0289] 氨基烷基类

[0290] 其中：亚甲基 ($-CH_2-$) 部分可选地是另外的二价烃基部分；每个 R_1 - R_4 彼此相同或

不同,并且每个独立选自氢、C₁-C₆ 烷基、和 C₆-C₁₀ 芳基;每个 R₅ 和 R₆ 彼此相同或不同,并且每个独立选自 C₁-C₆ 烷基;n 和 m 每一个独立选自从 0 至 4 的值,条件是 m 和 n 不能同时为 0,并且 x 选自 1 至 5;

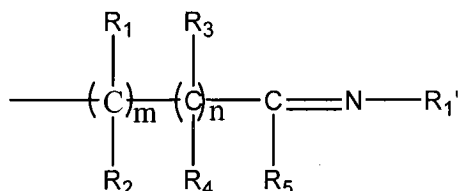
[0291]



[0292] 烷氧基烷基类和芳氧基烷基类

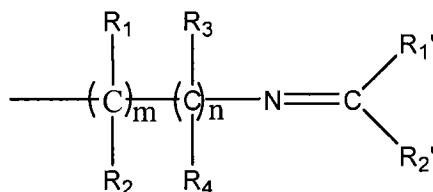
[0293] 其中每个 R₁-R₄ 彼此相同或不同,并且每个独立选自氢、C₁-C₆ 烷基、和 C₆-C₁₀ 芳基;R₅ 选自 C₁-C₆ 烷基、和 C₆-C₁₀ 芳基;并且 n 和 m 独立选自从 0 至 4 的值,条件是 m 和 n 不能同时为 0;

[0294]



[0295] 和

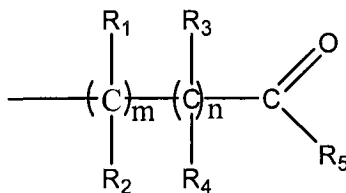
[0296]



[0297] 酰亚胺基烷基类

[0298] 其中每个 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 彼此相同或不同,并且每个独立选自氢、C₁-C₆ 烷基、和 C₆-C₁₀ 芳基;每个 R₁'、R₂' 彼此相同或不同,并且每个独立选自 C₁-C₆ 烷基、和 C₆-C₁₀ 芳基;并且 n 和 m 独立选自 0 至 4,条件是 m 和 n 不能同时为 0;

[0299]



[0300] 乙酰基烷基类

[0301] 其中每个 R₁-R₄ 彼此相同或不同,并且每个独立选自氢、C₁-C₆ 烷基、和 C₆-C₁₀ 芳基;R₅ 选自 C₁-C₆ 烷基、C₆-C₁₀ 芳基、和 C₁-C₅ 烷氧基;并且 n 和 m 独立选自 0 至 4,条件是 m 和 n 不能同时为 0;

[0302] 其中铈的 Cp 化合物的非 -Cp 配体可以可选包括选自由胍基化合物、脒基化合物、异脒化合物、烯丙基化合物、β-二酮化合物、二酮亚酰胺化合物、和二酮亚胺化合物构成的组中;以及

[0303] (M) 具有侧悬配体的下式烷基化合物、烷氧基化合物和甲硅烷基化合物：

[0304] (i) : $R_n^5 Sb[(R^1 R^2) N(CH_2)_m C(R^1 R^2)]_{3-n}$

[0305] (ii) : $R_n^5 Sb[(R^1 R^2) N(CH_2)_m Si(R^1 R^2)]_{3-n}$

[0306] (iii) : $R_n^5 Sb[(R^1 R^2) N(CH_2)_m O]_{3-n}$

[0307] 其中每个 R^1 和 R^2 独立选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 烷基、和 $-Si(R^3)_3$ ，其中每个 R^3 独立选自 C_1-C_6 烷基；

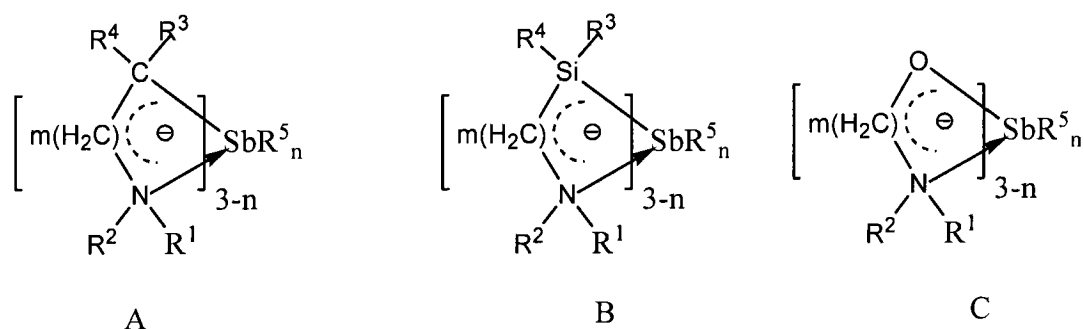
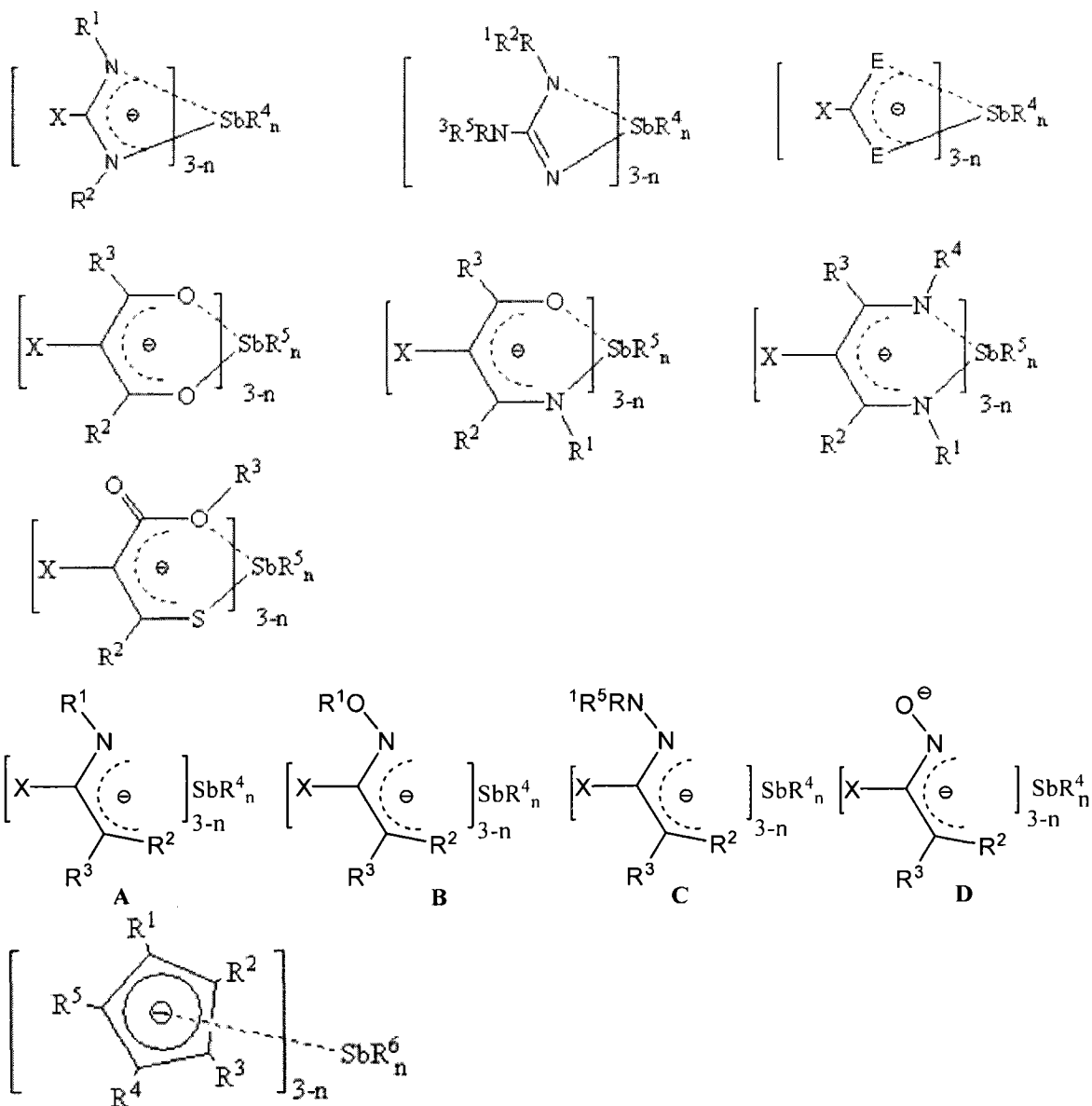
[0308] 每个 R^5 独立选自胍基化合物、脒基化合物、异脒化合物、 β -二酮化合物、二酮亚酰胺化合物、二酮亚胺化合物、 C_1-C_6 烷氧基、 $-NR^6 R^7$ 、和 $-C(R^8)_3$ ，其中每个 R^6 、 R^7 和 R^8 独立选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 $-Si(R^3)_3$ 、和 $-Ge(R^3)_3$ ，其中每个 R^3 独立选自 C_1-C_6 烷基；

[0309] n 是从 0 至 3 的整数；

[0310] m 是从 0 至 4 的整数。

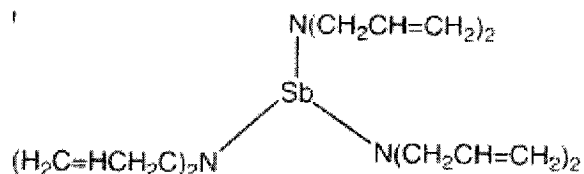
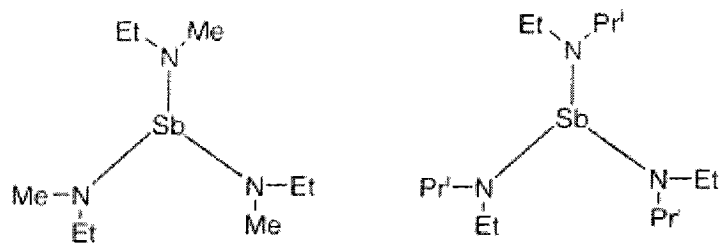
[0311] 在前述种类 (F)-(M) 中的锑前体的一般类型包括具有下述结构的前体，其中在这些结构中的不同的“R”基团在上述化学式中不必与相应的取代基编号精确对应，但是仍以一般方式反应了取代位置，其被理解为在相关分子的不同位置所提及的取代基定义。

[0312]



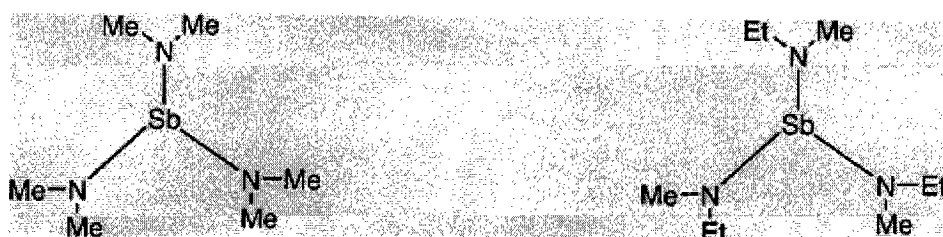
[0314] 包括以下示例性络合物：

[0315]



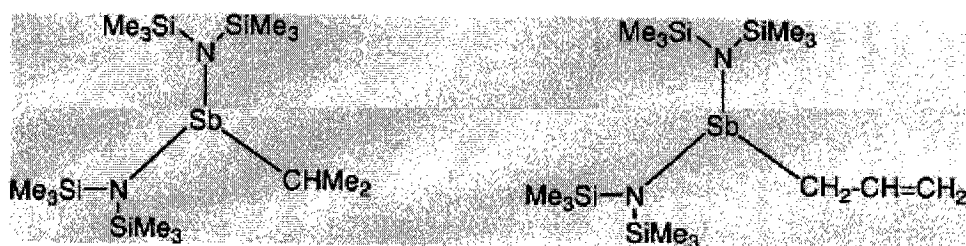
[0316] 下式的锑的氨基化合物

[0317]



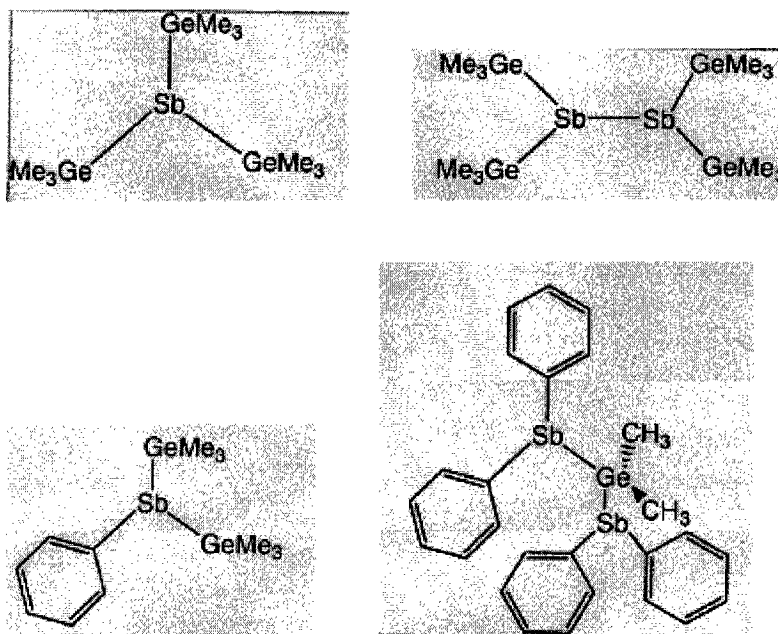
[0318] 下式的锑(III)烷基/氨基前体:

[0319]



[0320] 以及下式的带有锗阴离子的锑化物:

[0321]



[0322] 在前述种类 (F)–(M) 中的锑前体也可以被用来在低温沉积利用减少的共反应物如氢、氢 / 等离子体、胺、亚胺、肼、硅烷、甲硅烷基硫族元素化合物如 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$ 、锗烷如 GeH_4 、氨、烷烃、烯烃、和炔烃。

[0323] 当特定的前体是液态时,它们可以通过液体递送技术被递送用于这种沉积,其中是液体的前体可以以纯液形式被用来用于液体递送,并且是固体或液体的前体,可以与合适的溶剂一起以溶液或悬浮液形式递送,如烷烃(例如正己烷、庚烷、辛烷和戊烷)、芳烃溶剂(例如苯、甲苯)、胺(例如三乙胺、叔丁胺)、亚胺、和肼。用于特锑前体的特定溶剂组成可以很容易被确定,用以选择合适的单组分或多组分溶剂介质用于液体递送汽化器以及所采用的特定前体组分的输送。

[0324] 在本发明的另一方面,可以采用固体递送技术,其中固体前体被蒸发以形成前体蒸气,其被递送到用于在衬底上形成锑或含锑膜的沉积室内。固体前体可以被包装在合适特性的储存和分发包装中用于这样的使用,如由美国康涅狄格州的 ATMI 公司(ATMI, Inc., Danbury, CT, USA) 商购得到的 **ProE-Vap®** 固体递送和蒸发单元。

[0325] 前述的前体可以被用来用于 Sb、Sb/Ge、Sb/Te 和 GST 膜的 CVD 和 ALD。

[0326] 当特定的前体是液态时,它们可以以纯液形式被用来用于液体递送。

[0327] 可选择地,当这样的前体是液态或固态时,它们可以在合适的溶剂中作为前体的溶液或悬浮液被采用。在特定的应用场合,用于这种目的的合适的溶剂包括烷烃(例如正己烷、庚烷、辛烷和戊烷)、芳烃溶剂(例如苯、甲苯)、胺(例如三乙胺、叔丁胺)、亚胺、肼和醚。

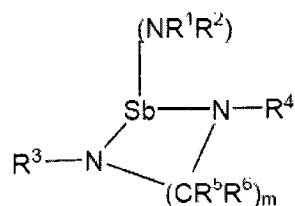
[0328] 用于特殊锑前体或用于特定锑前体与其他锗前体和碲前体组合的特定溶剂组成的选择在本文披露的本领域技术的基础上可以很容易被确定,用以选择合适的单组分或多组分溶剂介质用于液体递送汽化器以及所涉及的特定前体组分的输送。

[0329] 本发明的锑前体可以通过选择合适的取代基在上文所列出的化学式中进行“精细调整(fine-tuned)”,用以提供热稳定性、挥发性以及与其他共反应物或在多组分前体系统中其他各组分的相容性。

[0330] 本发明的锑前体通过包括在下面描述的这些合成路线很容易被合成。

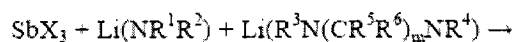
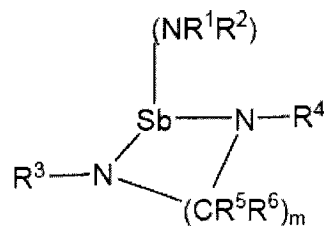
[0331] 通式 (A) 的锑前体：

[0332]



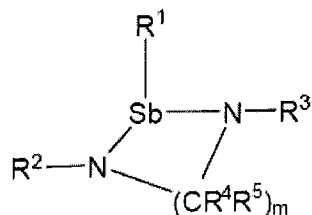
[0333] 可以例如根据下面的反应流程 (A) 来合成：

[0334]



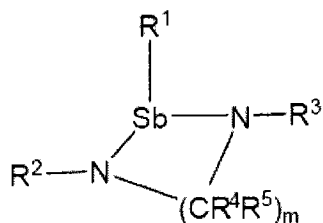
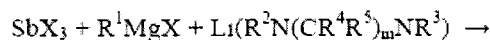
[0335] 以及通式 (B) 的锑前体：

[0336]



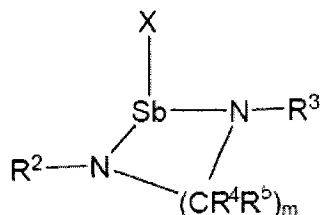
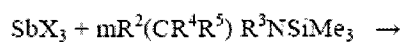
[0337] 可以例如根据下面的反应流程 (B) 来合成：

[0338]

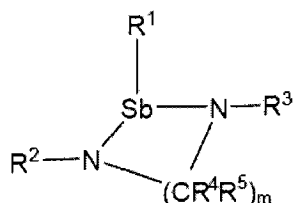
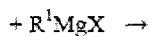


[0339] 或者通过下面的反应流程 (C)：

[0340]



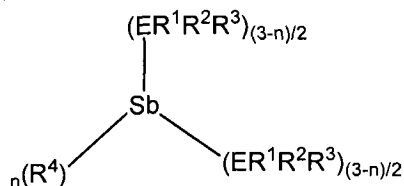
[0341]



[0342] 通式 (C) 的锑前体可以通过对应的方式来合成。

[0343] 通式 (D) 的锑前体具有如下结构：

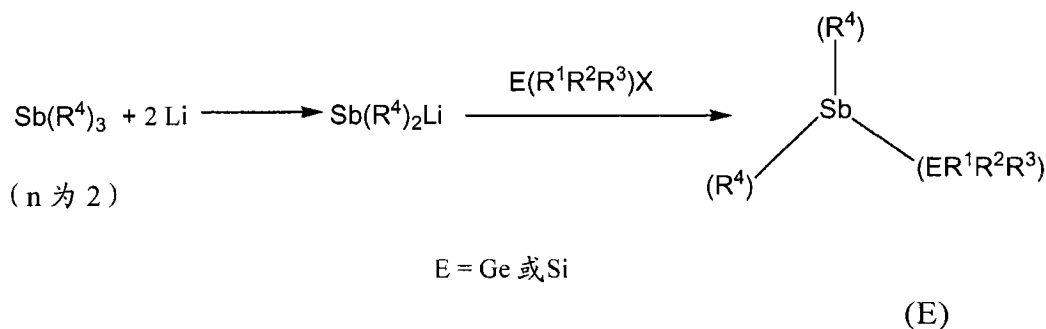
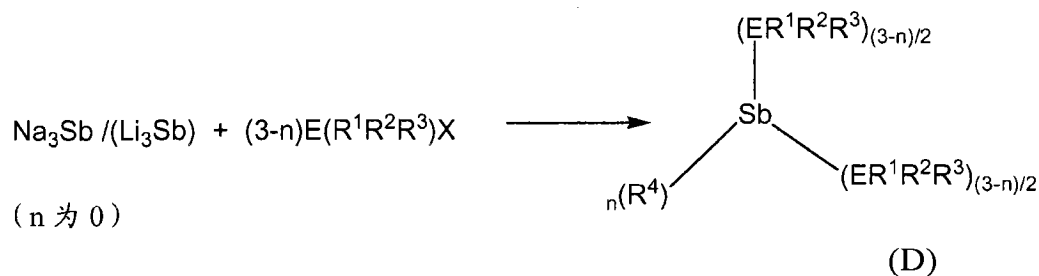
[0344]



[0345] E = Ge 或 Si

[0346] 例如可以当 n 为 0 时根据下面的反应流程 (D), 或者当 n 为 2 时根据下面的反应流程 (E) 来合成：

[0347]



[0348] 其中 X 是卤素 (氟、溴、氯、碘)。

[0349] 在前述的合成实例中, RMgX 和 RLi 可以被用作另一种可选择的合成试剂。

[0350] 作为本发明的前体的特定的示例性实例, 前体 $Sb(NMeEt)_3$ 、 $Sb(CH=CHMe)_3$ 、 $Sb(CH_2CH=CH_2)_3$ 和 $Sb(NMe_2)_3$ 被合成和表征。确定了前体 $Sb(NMe_2)_3$ 和 $Sb(NMeEt)_3$ 显示出光敏性, 因此需要储存在经保护不暴露在光线中的容器中或者储存在其他的避光包装中, 以避免由光诱导的分解。类似的考虑也可以应用于 $Sb(CH=CHMe)_3$ 和 $Sb(CH_2CH=CH_2)_3$ 。

[0351] 图 1 示出了 $Sb(NMeEt)_3$ 的核磁共振谱而图 2 示出了 $Sb(NMe_2)_3$ 的核磁共振谱。

[0352] 图 3 是用于这两种前体 $Sb(NMeEt)_3$ 和 $Sb(NMe_2)_3$ 的同步热分析图 (STA), 其中绘出

了热重百分比 (TG) 作为温度 (以摄氏度表示) 的函数的曲线。

[0353] III. 碲前体

[0354] 下面的代表性碲前体可以用于本文中所描述的方法中：

[0355] $R_1\text{TeR}_2$

[0356] XIII

[0357] 其中：

[0358] R_1 和 R_2 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、和 $-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ ，其中每个 R^3 独立选自 C_1-C_6 烷基；

[0359] $R_1\text{Te}(\text{NR}_2\text{R}_3)$

[0360] XIV

[0361] 其中：

[0362] R_1 、 R_2 和 R_3 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、和 $-\text{Si}(\text{R}_3)_3$ ，其中每个 R_3 独立选自 C_1-C_6 烷基；

[0363] $R_1\text{Te}-\text{TeR}_2$

[0364] XV

[0365] 其中：

[0366] R_1 和 R_2 可以彼此相同或不同，并且每个独立选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、和 $-\text{Si}(\text{R}^3)_3$ ，其中每个 R^3 独立选自 C_1-C_6 烷基；

[0367] 其他碲络合物包括带有 β -二酮亚胺配体的那些，其解决了很多用于沉积应用的碲前体对氧和光很敏感以及具有不良气味的问题。通过用 β -二酮亚胺进行碱稳定化，所获得的碲前体具有高度稳定的特性，改善了处理特性和储存特性，减少了气味，并且在沉积应用中具有足够的挥发性。

[0368] 本文披露的碲二酮亚胺络合物可以用于 CVD/ALD，以形成 Te 或含 Te 的膜。这些化合物可以与含 Ge 和 / 或 Sb 的化合物联合使用，以制备在各种合成物 (成分) 中的 Te-Ge-、Te-Sb- 或 Ge-Sb-Te 膜。现有文献中已经披露了合成二酮亚胺配体的通用方法，但是这样的方法是有缺陷的，因为在配位氮原子的芳基取代基需要体积很大。

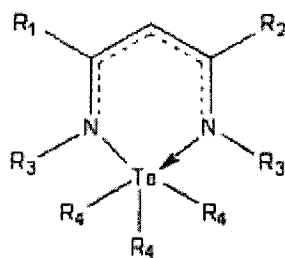
[0369] 相比之下，我们已经发现了较小的烷基配体，如异丙基、正丁基、叔丁基或氨基取代的烷基，例如亚乙基二甲胺，可以有利地用于制备更好的为 CVD/ALD 应用的碲二酮亚胺前体。在氮供体原子上的较小的取代基提供充分的挥发性，以便在低温下形成膜。

[0370] 配体 L 可以作为锂盐或者以不含亚胺的形式使用，以合成希望的 Te 络合物。该配体的锂盐可以与 TeX_4 (其中 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 反应，以通过盐消除来产生 LTex_3 ，后者再与锂试剂或者格氏 (Grignard) 试剂反应，产生 LTex_3 (其中 $\text{R} =$ 烷基、芳基、酰胺基、甲硅烷基)。

[0371] 作为替代，该不含亚胺形式的配体 L 可以与诸如 TeMe_4 的碲有机化合物反应，通过甲烷消除产生希望的 Te 物质 LTex_3 。这些二酮亚胺配体提供非常有效的反应性金属中心碲的碱稳定化。本发明因此提供了一类新的 Te 络合物，其提供更高的稳定性和储存寿命，同时保持足够的挥发性，用来在低温下通过 CVD/ALD 形成更好的 Te 膜。

[0372] 可以使用的其他碲配合物具有化学式 (I) 和 (II)：

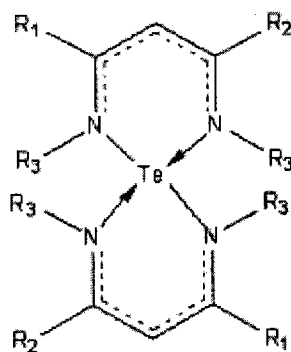
[0373]



(I)

[0374] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 它们可以彼此相同或不同,并且每个独立选自 C_1 - C_6 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、甲硅烷基和 C_1 - C_{12} 烷基胺 (其包括单烷基胺以及二烷基胺两者);以及

[0375]

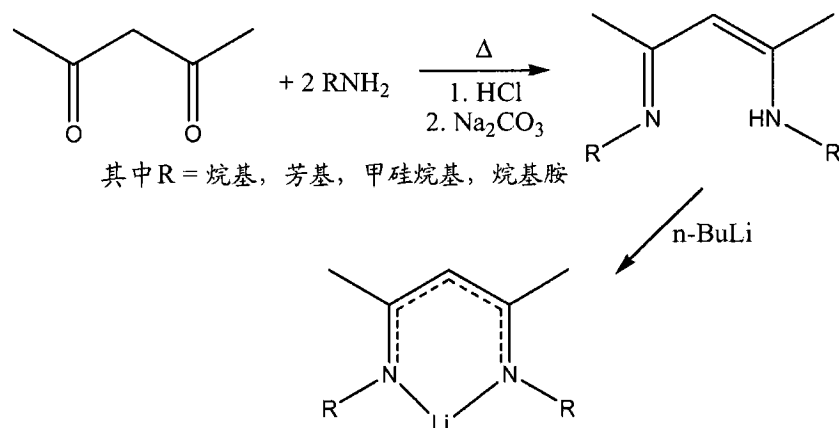


(II)

[0376] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 它们可以彼此相同或不同,并且每个独立选自 C_1 - C_6 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、甲硅烷基和 C_1 - C_{12} 烷基胺 (其包括单烷基胺以及二烷基胺两者)。

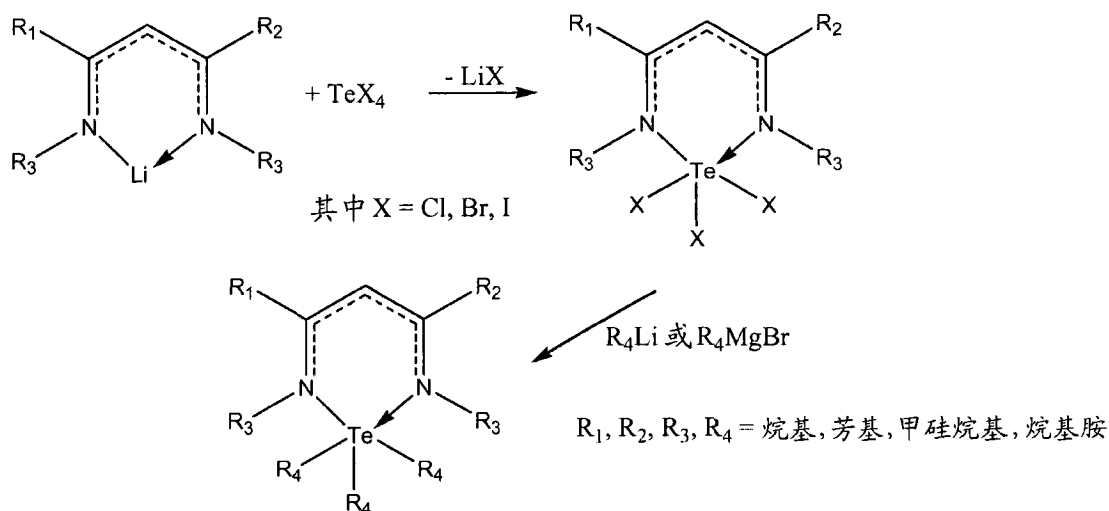
[0377] 这些 β -二酮亚胺配体可以通过例如下面的方法来合成:

[0378]



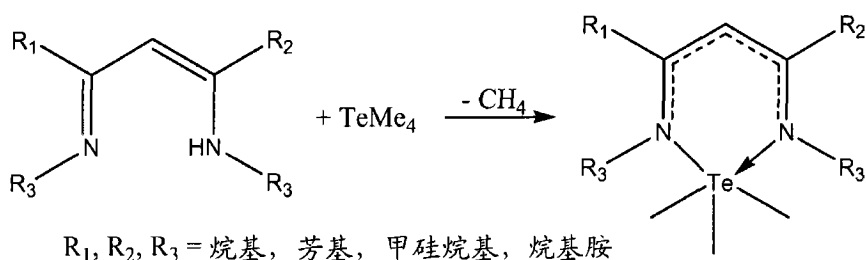
[0379] 然后,这些铈配合物可以通过下面的反应来合成:

[0380]



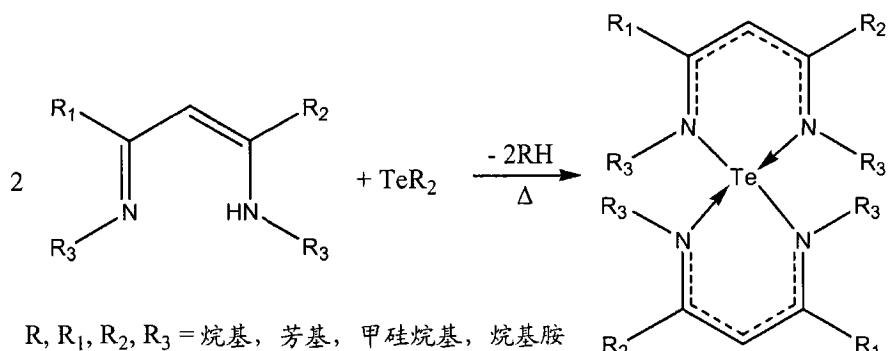
[0381] 或者作为替换,通过下面的合成反应:

[0382]



[0383] 或者通过下面的合成反应:

[0384]



[0385] 本文披露的碲配合物可以作为 CVD/ALD 前体用于含碲薄膜的沉积,例如通过纯前体材料的液体喷射、或者在有机溶剂中,或者通过直接蒸发。

[0386] IV. 形成膜

[0387] 本文披露的前体可以用于形成无定形含碲膜,以及晶体含碲膜,这取决于工艺条件、沉积室构造、衬底的成分等。这些工艺条件的确定可以很容易由本领域普通技术人员来进行,而无需过度劳动,他们可以根据本文的披露,进行适当的包括变化工艺条件和表征所得的膜的试验,来确立适合于具体膜形成应用的工艺条件。

[0388] 本文披露的碲化合物可以与适当的共反应物 (co-reactant) 以连续沉积模式 (CVD) 或者脉冲 / 原子层沉积模式 (ALD) 使用,以沉积出更好特性的膜。对于氧化物,优选的共反应物包括 O_2 和 N_2O (对于 CVD),以及更有反应活性的氧化剂 (对于脉冲沉积),例如 H_2O , 臭氧和 O_2 等离子体。对于金属类的膜,使用还原气氛是有利的。

[0389] 对于形成膜的 CVD 模式,优选使用还原剂,例如 H_2 和 NH_3 ,可以以数字的 (digital)

或者 ALD 模式使用这些共反应物的等离子体,其中,以脉冲串(群)并且基于本披露的内容,利用本领域通用的 CVD 和 ALD 技术将共反应物与前体分开。更活泼的还原剂也可以以数字的或 ALD 模式使用,因为共反应物可以分离出来,避免气相反应。对于 ALD 和在高纵横比结构中的正形覆盖(conformal coverage),该前体优选表现出在一种气氛中(例如惰性或者弱还原/氧化气体环境)自我限制(self-limiting)行为,并且表现出在另一种气氛中(例如,等离子体,强还原/氧化环境)的快速沉积以便形成希望的膜。

[0390] 对于 CVD 可以有利地使用类似的金属阳离子前体;同时在脉冲沉积中可以使用相异的物质(即不同的配体物质)。

[0391] 本文披露的前体可以作为低温沉积前体与还原性共反应物一起使用,这些共反应物例如氢气、 H_2 / 等离子体、胺、亚胺、肼、硅烷、甲硅烷基硫族元素化物例如 $(Me_3Si)_2Te$ 、锗化物例如 GeH_4 、氨、烷烃、烯烃和炔烃。可以使用液体输送制剂,其中,本身为液体的前体可以以纯液体形式使用,或者液态或固态前体可以在适当的溶剂中使用,这些溶剂包括例如烷烃溶剂(例如苯或甲苯)、胺(例如三乙胺、叔丁胺)、亚胺和肼。对于具体的锗前体的具体溶剂成分的采用很容易通过试验来确定,以便为液体输送蒸发(汽化)和被使用的具体锗前体的传输选择合适的单成分或者多成分溶剂介质。在本发明的固体前体的情况下,可以使用固体输送系统,例如采用 ProE-Vap 固体输送和蒸发器单元(可以从 ATMI, Inc., Danbury, CT, USA 商购)。

[0392] 一般来说,在本发明的实施中含金属层的厚度可以是任何合适的值。在本发明的一种具体实施方式中,该含金属层的厚度可以在 5nm 至 500nm 或更高的范围内。

[0393] 图 1 示意性地给出根据本发明一个具体实施例的含锗前体的物质储存和分配装置 100。

[0394] 该物质储存和分配装置 100 包括容器 102,其可以是例如如所示出的大致的圆柱形,限定出一个内腔 104。在该具体实施例中,该前体在环境温度条件下是固态,并且该前体可以被担载(或负载)在置于容器内腔 104 中的盘 106 的表面,这些盘具有使它们相互连通的流体通道 108,以便蒸气在容器中向上流动到阀头组件,用于在使用中的容器的分配。

[0395] 该固态前体可以涂覆在容器内腔的内表面,例如,在盘 106 和通道 108 的表面。该涂覆可以通过将前体以蒸气形式引入容器,进而该固态前体以膜形式浓缩在容器表面来实现。作为替换,该固态前体可以被溶解或悬浮在溶剂介质中并通过溶剂蒸发而沉积在容器的内腔表面。在另一种方法中,该前体可以被熔融并倒到容器内腔的表面。为此,该容器可以装有能在容器中提供额外表面以便负载它上面的前体的衬底颗粒或者元件。

[0396] 作为另一种替换,该固态前体可以以粒状或者细粉碎的形式提供,其被倒进容器以致被保留在容器中的各个盘 106 的支撑表面。

[0397] 容器 102 具有颈部 109,颈部 109 连接有阀头组件 110。在该示出的实施例中,该阀头组件配有手轮 112。阀头组件 110 包括一个分配端口 114,其被设置成配合至一个装置或者连接件,以连接通往该容器的流道。该流道在图 1 中以箭头 A 示意性地表示,并且该流道可以连接至下游的 ALD 或者化学气相沉积室(图 1 中未示出)。

[0398] 在使用中,容器 102 被加热,这种热输入用箭头 Q 示意性地表示,以致容器中的固态前体至少被部分蒸发以提供前体蒸气。当手轮 112 被旋转至一个打开的阀位时,该前体蒸气从容器放出,通过阀头组件 110 中的阀通道,然后从前体放出的蒸气被分配进箭头 A 示

意性表示的流道中。

[0399] 在前体的固态递送场所,该前体可以在溶剂介质中提供,形成一种溶液或者悬浮液。然后该含前体的溶剂组合物可以通过液体输送并被快速蒸发以产生前体蒸气。该前体蒸气在沉积条件下与衬底接触,以致金属在衬底上沉积成膜。

[0400] 在一种具体实施方式中,前体被溶解在离子液体介质中,在分配条件下前体蒸气从离子液体溶液中脱出。

[0401] 作为另一种替换,前体可以以被吸附在适宜的处于容器内腔的固态物理吸附储存介质中的吸附状态来保存。在使用时,前体蒸气在分配条件下从容器中分配出,包括被吸附的前体从该固态物理吸附储存介质的脱附。

[0402] 用于前体输送的供应容器可以是各种各样,可以使用诸如商购自 ATMI, Inc. (Danbury, Connecticut) 的商标为 SDS、SAGE、VAC、VACSorb、和 ProE-Vap 的那些,它们对于本发明的特定前体在已有的储存和分配应用中是适宜的。

[0403] 本发明的前体因此可以用来形成前体蒸气,以便与衬底接触而在上面沉积含锗薄膜。

[0404] 在一个优选的方面,本发明利用这些前体进行原子层沉积,产生具有很好正形性(conformality,保形)的 ALD 膜,其甚至在高纵横比的结构上可以均匀地涂覆在具有高度覆盖和正形性的衬底上。

[0405] 因此,本文披露的前体和方法可以制造出范围广泛的具有高质量含锗膜的微电子器件,例如半导体产品,平板显示器等。

[0406] 本文披露的前体化合物和方法可以用来与任何适宜的锗、碲前体结合以形成 GST 膜,例如通过 CVD 和 ALD 技术,用于诸如 PCRAM 器件制造的应用。为进行含 Sb 膜沉积的工艺条件可以很容易由本领域技术人员来确定,通过简单的方法,来选择性地变化输送和沉积工艺条件以及表征所得到的膜,确定最适合给定沉积应用的工艺条件数据极限(envelope)。

[0407] 在一些实施方式中,含锗膜被形成在衬底上,并且可以是例如 GST 膜、无定形 SbTe 膜、或者晶体 SbTe,并且可以例如利用原子层沉积或者化学气相沉积技术来施加。这种 SbTe (例如 Sb_2Te_3) 膜还可以在热电装置中使用。

[0408] 在本发明的另一方面,将丁基脒基锗(germanium butyl amidinate)与碲前体(例如二烷基碲前体,诸如二叔丁基碲)一起使用,以通过化学气相沉积或其他合适的方法生产无定形 GeTe。可以以任何适合的工艺条件形成无定形膜。可以理解,具体的工艺条件要根据具体的应用加以变化,而且在采用本发明的丁基脒基锗前体形成无定形 GeTe 时可以使用任何种类的沉积室。例如,可以在约 200°C 至约 400°C 的温度范围,在约 0.1 至约 20 托的压力范围由烷基脒基锗进行锗的气相沉积。在一个例举性的实施例中,在 320°C 的温度,8 托的压力下用丁基脒基锗和叔丁基碲形成无定形 GeTe 膜。在另一个例举性的实施例中,在 350°C 的温度,0.8 托的压力用丁基脒基锗和叔丁基碲与氨共反应物一起形成无定形 GeTe 膜。

[0409] 在低温下由丁基脒基锗沉积 Ge 是很快的,沉积速度超过 50 埃/分钟。当 Te 前体是通过鼓泡技术输送时,GeTe 沉积速率强烈取决于 Te 鼓泡器的承载流量,承载流量越高,产生更厚的更高 Te 含量的 GeTe 膜。然而,Te 的引入要求相对高的沉积温度和压力,其倾

向于导致晶体 GeTe 的形成。通过适当的温度和压力控制,可以得到化学计量的 GeTe 膜,其在结晶之后保持相对光滑。

[0410] 在本发明的多种实施方式中,光滑的无定形 GeTe 膜可以利用其他的二烷基 Te 前体例如二异丙基 Te 来形成。

[0411] 一般而言,在由丁基脒基锗 (GeBAMDN) 沉积 Ge 时,提高沉积温度能改善 Te 的沉积,而降低沉积压力能避免产生结晶。在一种优选的实施方式中,GeTe 膜是通过 CVD 由 Ge 前体形成,用氨作为共反应物,并用 $\text{Te}(\text{tBu})_2$ 作为 Te 前体。当这种 Ge 前体用适宜的 Te 前体(例如二烷基 Te 前体,例如 $\text{Te}(\text{tBu})_2$)一起使用,用于共沉积碲时,GeBAMDN 允许提高的沉积温度和降低的沉积压力,以克服产生结晶 GeTe 的问题。

[0412] 下面表 1 中的数据示出了利用氨作为共反应物时压力和碲输送对 GeTe 沉积的影响。这些数据是在试验的反应器系统中产生的,其包括一个温度保持在 100°C 的油浴, $\text{Te}(\text{tBu})_2$ 起泡器(或起泡器)保持在室温($\sim 21^\circ\text{C}$)。锗前体 GeBAMDN 的输送速率是 20 微摩尔/分钟,氨共反应物的流量保持在每分钟 200 标准立方厘米。该系统的压力为 800mtorr(毫托)。沉积时间固定为 8 分钟,衬底为 50 纳米厚的涂覆在硅基板的氮化钛(TiN)。

[0413] 表 1

[0414]

运行号 (Run) #	温度($^\circ\text{C}$)	起泡器承载流量 (sccm)	At% Ge	At% Te	沉积速率 (Å/min)
1170	350	25	81.4	18.3	34.4
1171	350	20	86.9	13.1	37.1
1173	350	15	88.1	11.6	29.4
1174	350	10	91.1	8.9	36.1
1167	320	35	86.5	13.4	25.8
1166	320	25	86.8	13.2	27.2
1168	280	35	90.8	9.0	30.5

[0415]

[0416] 表 1 中的数据显示,高的温度改善了所得膜针对碲的引入,它们的是无定形的。

[0417] 下面的表 2 给出了对于退火的 GeTe 膜的数据,该膜是在 8 托压力在 400°C 的氮气中退火 1 小时后沉积的,与 AS- 沉积相比。

[0418] 表 2

[0419]

	膜厚 (Å)	AT% GE	AT% TE
AS- 沉积	543.5	55.1	44.9
400°C , 1 小时 在中 N_2 退火	501.6	55.8	44.2

[0420] 表 2 中的数据显示,退火的和 as- 沉积的 GeTe 材料的膜厚度和成分特性是彼此一致的。

[0421] 图 2 是在 400°C 的氮气中退火 1 小时后,退火的 GeTe 膜的扫描电子显微图 (SEM),而图 3 是该膜的截面放大显微图,示出了 SiO_2 衬底、TiN 和 GeTe 层。图 3 显示该膜在热处理之后保持光滑。

[0422] 图 4 是经 400℃退火后表 2 的退火 GeTe 膜的结晶特性的 X-射线分散(色散)图。

[0423] 前述显示,丁基脒基锗 GeBAMDN 在低于 320℃,在 8 托压力下与氨共反应物,得到光滑的无定形 GeTe。

[0424] 这些试验还显示, GeTe 沉积速率强烈依赖于 Te 起泡器的承载流量,承载流量越大,与氨共反应物得到越厚的 GeTe 膜,但是与氨气共反应物得到较薄的 GeTe 膜和较少的碲引入。

[0425] 在 400℃氮气中退火使 GeTe 结晶。

[0426] 下面,进行沉积以测定使用氮气作为共反应物时温度、压力和碲输送速率对 GeTe 沉积的影响。

[0427] 该试验系统包括一个温度保持在 100℃的油浴,采用的 Te(tBu)₂ 起泡器保持在室温(~21.5℃),而锗前体 GeBAMDN 的输送速率是 20 微摩尔/分钟,氨共反应物的流量保持在每分钟 100 标准立方厘米。该系统的压力为 8000mtorr(毫托)。沉积时间为 8 分钟和 16 分钟,使用涂覆在硅衬底上的 50 纳米厚的氮化钛(TiN)。数据列在表 3 中。

[0428] 表 3

[0429]

运行号 #	温度 (℃)	起泡器承载流量 (sccm)	Ge 沉积 速率 (Å/min)	Te 沉积 速率 (Å/min)	结晶
1127	320	10	11.8	12.0	
1128	320	25	54.4	57.8	(003)
1131	320	40	53.3	57.5	
1129	280	25	0	0	
1130	280	40	2.7	2.5	

[0430] 表 3 的数据显示,高的碲输送速率提高了 GeTe 沉积速率。在 204℃没有发生沉积。在 320℃的沉积得到主衍射峰在 (003) 的 GeTe,如图 5 中的 X-射线色散图所示出的。

[0431] 下面的表 4 示出共反应物对 GeTe 结晶性的影响,其中,沉积是在 320℃的温度、8 托的压力,Ge BAMDN 输送速率为 20 毫摩尔/分钟,碲起泡器承载流速为 25 标准立方厘米/每分钟的条件下进行。

[0432] 如表 4 所示,只有氨作为共反应物得到光滑的膜,而用氮气和氢气作为共反应物的沉积则得到结晶的膜。

[0433] 表 4

[0434]

运行号 #	共反应物	AT% Ge	AT% Te	结晶性
1128	N ₂	48.3	51.3	结晶
1133	H ₂	48.4	51.2	结晶
1132	NH ₃	61.6	38.4	无定形

[0435] 图 6 和图 7 是在这些沉积中产生的膜的 X-射线色散图。图 6 中示出其曲线的膜是利用氮气作为共反应物,图 7 示出其曲线的膜是利用氨气作为共反应物。

[0436] 图 8 是利用氢气作为共反应物产生的膜的扫描电子显微图。

[0437] 图 9 是利用氮气作为共反应物产生的膜的扫描电子显微图。

[0438] 图 10 是在 50 纳米厚氮化钛层的上表面上产生的 25 纳米的膜厚度得到的无定形 GeTe 的扫描电子显微图。

[0439] 图 11 示出图 10 的光滑无定形 GeTe 膜的放大的横截面。

[0440] 图 12 是图 10 和 11 示出的 GeTe 膜的能量色散谱 (EDS) 图,以 50 纳米厚的 GST 样品作为标准。

[0441] 在下面的表 5 中列出了利用 GST 样品进行的定量 EDS 分析,以 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 作为标准。

[0442] 表 5

[0443]

样品	Ge		Sb		Te	
	% Wt	原子%	%Wt	原子%	%Wt	原子%
GST_标准	13.99	22.00	23.45	22.00	62.57	56.00
GT_1132	17.71	61.64	0	0	19.38	38.37

[0444] 为了创造 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 标准文件,假定锗 (Ge)、锑 (Sb) 和碲 (Te) 是存在的仅有元素,并且它们的各自重量百分比为 13.99、23.45 和 62.57。实际上,硅、碳和氧也是存在的,但是它们的峰不与所关注元素的峰重叠,因此认为它们在测定 GST 样品中的锗、锑和碲时不会干扰。

[0445] 图 13 是在微电子器件上的 GeTe 的扫描电子显微图,估计的厚度为约 300 埃,分析测得锗含量 68.4%,碲含量 31.4%。

[0446] 表 6 示出了用氨气共反应物沉积 GeTe 时温度对碲引入的影响的数据。该数据包括温度、沉积速率、锗百分比、碲百分比和产品膜的结晶性。

[0447] 表 6

[0448]

运行号 #	温度 (C)	沉积速率 (A/min)	AT% Ge	AT% Te	结晶性
1137	340	61.2	44.7	54.9	结晶
1136	320	29.2	60.3	39.5	无定形
1143	300	26.4	75.6	24.4	无定形
1138	280	24.5	83.3	26.6	无定形
1139	260	23.0	87.20	12.6	无定形

[0449] 表 6 中的数据显示,在低温下碲引入的效率降低,在 280℃ 下得到的膜中,碲降至 16.6%,在 260℃ 下得到的膜中,碲只有 12.6%。在低于 340℃ 的温度下得到无定形 GeTe。

[0450] 图 14 是在 340℃ 下沉积的 GeTe 膜的扫描电子显微图,显示出其结晶特性,这也反映在图 15 中的该膜的 XRD 图。

[0451] 表 7 示出了为在 320℃、8 托压力和在 16 分钟沉积过程中形成的无定形锗碲膜的退火的数据。退火是在氮气氛下在管式炉中进行,一次 10 分钟,温度为 350℃,然后升至 400℃。退火降低了膜中碲的原子百分比和膜的厚度。

[0452] 表 7

[0453]

	厚度 (A)	At% Ge	At% Te	结晶性
As- 沉积				无定形
350℃, 10min				
400℃, 10min	436.3	53.1	46.4	结晶

[0454] 表 7 中的数据显示, as- 沉积的膜是无定形的, 在 400℃退火 10 分钟诱导膜的结晶。

[0455] 图 16 是表 7 示出数据的这三种膜的 x- 射线色散图。该无定形膜的曲线被确定是样品 GT-1134A 的曲线。在 350℃退火 10 分钟的样品是样品 GT-1145A。经过 350℃然后在 400℃退火, 退火时间为 10 分钟的样品被确定为样品 G-1145B。数据显示在退火后 (202) 峰 $2\theta = 30^\circ$ 增大。

[0456] 图 17 是样品 GT-1134、无定形膜的扫描电子显微图, 图 18 是在 350℃接着在 400℃下退火的膜的扫描电子显微图, 显示出在该光滑膜的上表面的约 100 纳米大的微小结晶颗粒。

[0457] 下表 8 示出在 300℃下碲输送速率对 GeTe 沉积的影响, 针对在碲承载流量为每分钟 25 标准立方厘米、沉积速率每分钟 26.4 埃下进行的试验 (run#1143), 以及在碲承载流量为每分钟 40 标准立方厘米、沉积速率每分钟 23.0 埃下进行的试验 (run#1144)。该数据显示, 增大碲起泡器承载流量降低锗碲沉积速率和碲引入。

[0458] 表 8

[0459]

运行 #	Te 承载流量 (sccm)	沉积速率 (Å/min)	AT% Ge	AT% Te
1143	25	26.4	75.6	24.4
1144	40	23.0	68.7	31.2

[0460]

[0461] 下表 9 示出的数据反映了碲输送速率对在 280℃下的锗碲沉积的影响, 在 280℃进行三个试验, 压力为 8 托, 用氨气做共反应物。碲承载流量为: 第一次试验 25sccm, 第二次试验 40sccm, 第三次试验 50sccm, 它们产生分别为每分钟 24.5、28.5 和 24.2 埃的沉积速率。该数据显示, 将碲起泡器承载流量从 40sccm 增大至 50sccm 降低了碲引入和 GeTe 沉积速率。

[0462] 表 9

[0463]

运行 #	Te 承载流量 (sccm)	沉积速率 (Å/min)	AT% Ge	AT% Te
1138	25	24.5	83.3	16.6
1140	40	28.5	72.9	26.9
1141	50	24.2	78.3	21.5

[0464] 因此, 本发明通过在适宜的温度和压力条件下形成光滑的无定形 GeTe 而可以生产高度正形性的 GST 膜。通过控制温度和压力, 可以生产出无定形锗碲 (或碲化锗) 膜, 其在结晶之后保持较高的光滑度。同时证实, 对于丁基脒基锗 $\text{Ge}(\text{BAMDn})_2$ 和叔丁基碲 $\text{Te}(\text{tBu})_2$, 该锗前体还可以与其他二烷基碲前体, 例如 TeR_2 其中 R 为 $\text{C}_3\text{--C}_8$, 一起使用。作为碲源试剂, 二异丙基碲是适宜的对二叔丁基碲的二烷基碲前体。该锗前体可以有利地为 $[\{\text{nBuC}(\text{iPrN})_2\}_2\text{Ge}]$ 。

[0465] 本发明因此涉及使用 $[\{\text{nBuC}(\text{iPrN})_2\}_2\text{Ge}]$ 作为前体, 用于沉积无定形光滑锗碲膜, 在沉积过程中在高温和低压下用氨气作为共反应物。

[0466] 图 19 是一个微电子器件结构的扫描电子显微图, 作为一个上面已经通过化学气

相沉积,采用丁基脒基锗前体和二烷基碲前体沉积有 GeTe 的“活泼性”衬底的实例。该 GeTe 材料的特性使得相位转变随机存取存储器 (PCRAM) 器件可以采用无定形锗碲膜(利用本发明的锗 BAMDN 前体制造)来形成。

[0467] 通过例举型的实例,该 GeTe 膜可以在 320℃ 的温度、7 托的压力每分钟 5 毫摩尔的 GeBAMDN、20sccm 的承载流量通过 $\text{Te}(\text{tBu})_2$ 起泡器以及 50sccm 的氨气的条件下形成。一般而言,有利的工艺条件可以包括在约 280 至 350℃ 的范围温度,每分钟 1-10 毫摩尔 Ge 的流量,1-100sccm 的承载流量,1-1000sccm NH_3 和 1-20 托的压力范围。

[0468] 可以理解,有关采用本发明的 $[\{\text{nBuC}(\text{iPrN})_2\}_2\text{Ge}]$ 形成光滑的锗碲(或碲化锗)无定形膜的工艺条件在实际中是可以广泛变化的,本领域普通技术人员在本发明披露的基础上不需要过度劳动就可以轻易确定形成该无定形膜的具体工艺条件。

[0469] 预反应控制

[0470] 本发明的另一方面涉及使用控制剂来对抗本文所述的前体的气相预反应的应用,该气相预反应导致在衬底上的不均匀成核,沉积反应较长的培育时间,以及较低质量的产品膜。这种预反应例如可能在涉及硫族元素化合物(或硫属化合物)膜、相关原料(O、S、Se、Te、Ge、Sb、Bi 等)、和/或制造相位转变存储器(phase change memory)以及热电器件(thermoelectric device)的应用中特别成问题。

[0471] 如在化学气相沉积中,当本文所述的前体反应物被引入沉积室时,可能发生预反应,并且在原子层沉积(ALD)过程中,依赖于 ALD 循环步骤的特定安排以及涉及的特定反应物,也可能发生预反应。

[0472] 因此,本发明期望应用关于本文所述的前体的控制剂,由此抑制、减轻或消除有害的气相预反应,因而导致/促进在衬底表面上的沉积反应,并且有效地形成较高质量的膜。

[0473] 为此目的,关于本文所述的前体能够使用的控制剂包括选自(i)杂原子(O、N、S)有机路易斯碱化合物、(ii)自由基抑制剂、以及(iii)含氘反应物所组成的组中的试剂。

[0474] 可以使用这些试剂,通过各种方法来减少本文所述前体的有害的气相预反应,这些方法包括:

[0475] (1) 向前体组合物(或合成物)中添加预反应抑制剂,包括一种或多种杂原子(O、N、S)有机路易斯碱化合物如 1,4-二噁烷、噻噁烷、醚、聚醚、三乙胺(TEA)、三嗪、二胺、N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺、N,N,N'-三甲基亚乙基二胺、胺、亚胺、以及吡啶;

[0476] (2) 向前体组合物(或合成物)中添加自由基抑制剂,例如丁基化羟基甲苯(BHT)、氢醌、丁基化羟基茴香醚(BHA)、二苯胺、乙基香草醛等;

[0477] (3) 使用改良的硫族元素化合物(或硫属化合物)前体,其中氢取代基由氘取代基(D)所代替,从而提供用于气相沉积的氘化类似物;以及

[0478] (4) 向前体组合物(或合成物)中添加氘源(deuterium source),从而在原位氘化前体。

[0479] 可将上述预反应对抗剂(pre-reaction-combating agent)(抑制剂、自由基抑制剂、氘源和/或氘化前体)引入形成膜的气相沉积处理的任何原料流中。例如,可将这种预反应对抗剂引入一个或多个前体原料流、惰性载气流(硫属化合物前体或其他反应物相继加入其中而流入沉积室中)、流入沉积室的共反应剂原料流、和/或其他的任何流(其流入沉积室,并且其中预反应对抗剂对于减少或消除前体的过早反应是有益的,这种过早反应在

不存在这种试剂的其他情况下可能发生)。

[0480] 在具体的实施方式中,上述抑制剂,自由基抑制剂和 / 或氘源与前体,例如金属源反应物 (metal source reagent) 进行共注入,从而实现至少部分地减少涉及前体和反应物的预反应。

[0481] 可替换地,预反应对抗剂可定向地加入沉积位置,例如,沉积室 (将前体气相引入其中以与衬底反应从而将膜沉积于其上),从而抑制涉及前体和 / 或其他反应物的有害的气相预反应。

[0482] 作为另一种方法,在本发明的广泛实施中,可以将抑制剂、自由基抑制剂和 / 或氘源加入含前体和 / 或其他金属源反应物的溶液中,并且可以应用获得的溶液进行液体递送处理,其中液体流入蒸发器中以形成源蒸气,源蒸气用于与衬底接触以将沉积物沉积在衬底上。

[0483] 可替换地,如果前体和 / 或其他金属源试剂不在现有的溶液中,依赖于涉及材料各自的状态及其相容性 / 溶解性,可以加入抑制剂、自由基抑制剂和 / 或氘源,从而与前体和 / 或其他金属源试剂形成混合物或溶液。

[0484] 作为另一种方法,在衬底与前体和 / 或其他金属源试剂接触之前,可以应用抑制剂、自由基抑制剂和 / 或氘源对衬底进行表面处理。

[0485] 因此,本发明考虑了多种用于在衬底上形成膜的气相沉积组合物和方法,其中前体的预反应至少部分地被一种或多种预反应对抗剂所减弱,预反应对抗剂选自杂原子 (O、N、S) 有机路易斯碱化合物中,这里有时指抑制剂、自由基抑制剂、和 / 或氘源反应物。并且也考虑到使用预先合成的氘化前体或有机金属化合物作为可替代物从而用氘源进行原位氘化。通过用这些手段来抑制前体的预反应,能够有效地形成具有较高品质的产品膜。

[0486] 控制剂可以用来在多种原料流流至沉积位置以在衬底上形成膜的过程中对抗硫属化物的预反应,其中多种原料流中的至少一种包括前体,其易受有害影响膜的预反应影响,其中该方法涉及将控制剂引入这些多种原料流中的至少一种中或因而引入供应的材料中、或引入沉积位置中。

[0487] 可替换地,可将预反应对抗剂引入使生长硫属化物膜的表面钝化或者减慢沉积速率,然后使用可替代的前体或共反应物 (例如 H_2 、 NH_3 、等离子体、 H_2O 、硫化氢、硒化氢、二有机碲化物、二有机硫化物、二有机硒化物等) 进行再活化,从而例如按照交替重复的顺序在钝化 / 延迟后进行再活化步骤。在 ALD 或 ALD 类似过程中,这种在钝化 / 延迟后进行再活化的顺序,可以根据需要进行多次重复循环。该步骤可以在整个沉积操作中,或者在其中的某个初始、中间或最后的部分中进行。

[0488] 因此,本发明涉及包括前体和预反应对抗剂的前体组合物。在前述预反应对抗剂的范畴 (即, (i) 杂原子 (O、N、S) 有机路易斯碱化合物、(ii) 自由基抑制剂、以及 (iii) 含氘反应物) 内,基于本文所披露的内容,在本领域的技术中可容易地确定用于特定应用的合适的预反应对抗剂。

[0489] 杂原子 (O、N、S) 有机路易斯碱化合物可具有多种类型,例如,包含含氧 (-O-) 部分、氮环原子或侧悬氨基 (或侧氨基, pendant amino) 或酰胺取代、硫环原子或侧悬硫化物 (或侧硫化物)、磺酸盐或硫醇基,其在处理系统中对于至少部分地减少前体和其他有机金属反应物的预反应是有效的。在本发明的具体应用中使用的杂原子 (O、N、S) 有机路易斯碱

化合物的示例性实例包括,但不限于,1,4-二噁烷、噻噁烷、醚、聚醚、三乙胺 (TEA)、三嗪、二胺、N, N, N', N' - 四甲基亚乙基二胺、N, N, N' - 三甲基亚乙基二胺、胺、亚胺、吡啶等等。

[0490] 在本发明的各种具体实施方式中,杂原子 (O、N、S) 有机路易斯碱化合物可包括胍基化合物,例如, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C} = \text{NH}$ 。

[0491] 为此目的,杂原子 (O、N、S) 有机路易斯碱化合物的一种优选类型包括 R_3N 、 R_2NH 、 RNH_2 、 $\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2)_x\text{NR}_2$ 、 $\text{R}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{NR}_2$ 、 $\text{R}_2\text{N}(\text{CR}_2)_x\text{NR}_2$ 、以及环胺 $-\text{N}(\text{CH}_2)_x-$ 、咪唑、噻吩、吡咯、噻唑、脲、噁嗪、吡喃、呋喃、吡啶、三唑、三嗪、噻唑啉、噁唑、二噻烷、三噻烷、冠醚、1,4,7-三氮杂环丙烷、1,5,9-三氮杂环十二烷、环烯 (cyclen)、琥珀酰胺,以及上述物质的取代衍生物,其中 R 可以是氢或任意适合的有机部分,例如,氢、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_1 - C_8 烯基、 C_1 - C_8 炔基、以及 C_1 - C_8 羧基,并且其中 x 是值为 1 至 6 的整数。

[0492] 通过连续的沉积作用,主要凭经验进行确定,可以将杂原子 (O、N、S) 有机路易斯碱化合物以任何适合的浓度应用在前体组合物中 (其中杂原子 (O、N、S) 有机路易斯碱化合物浓度是可变化的) 并且评定获得的膜的特性,以确定适合的浓度。在各种实施方式中,杂原子 (O、N、S) 有机路易斯碱化合物可以以前体量的 1-300% 的浓度进行应用。基于本文所披露的内容,不需要过度的实验,即可对于特定种类的前体而确立杂原子 (O、N、S) 有机路易斯碱化合物在 0.01-3 等同范围内浓度值的特定子范围。

[0493] 预反应对抗剂可另外或可替换地包括自由基抑制剂,其对于降低前体和另一种有机金属反应物之间的预反应程度是有效的。这种自由基抑制剂可以具有任何适合的类型,并且例如可包括受阻酚 (hindered phenols)。示例性自由基抑制剂包括,但不限于,选自以下构成的组中的自由基清除剂:2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧自由基、2,6-二甲苯酚、2-叔丁基-4-羟基茴香醚、3-叔丁基-4-羟基茴香醚、3,4,5-三羟基-苯甲酸丙酯、2-(1,1-二甲基乙基)-1,4-苯二醇、二苯基-1-苦肟基、4-叔丁基邻苯二酚、N-甲基苯胺、2,6-二甲苯胺、p-甲氧基二苯胺、二苯胺、N, N' - 二苯基-p-苯二胺、p-羟基二苯胺、苯酚、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基)丙酸酯、四(亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯基)甲烷、吩噻嗪、烷基氨基异脲 (alkylamidonoisoureas)、硫代二乙烯 (thiodiethylene) 双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酸酯)、1,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基)肼、三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、环状新戊烷四基 (cyclic neopentane tetrayl) 双(十八烷基亚磷酸酯)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-m-甲酚、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-p-甲酚)、乙二酰双(苯亚甲基酰肼)以及它们的混合物。优选的自由基抑制剂包括 BHT、BHA、二苯胺、乙基香草醛等等。

[0494] 在各种具体的实施方式中,自由基抑制剂的有益浓度,以前体重量的重量计,可在 0.001 至约 0.10% 的范围内。更广泛地,可以采用自由基抑制剂的任何适合的量,其在膜形成过程中所涉及的递送和沉积操作中对于对抗前体的预反应是有效的。

[0495] 氘源化合物提供了另一种抑制硫属化物前体预反应的方法。这种氘源化合物可具有任何适合的类型,例如可包括氘化吡啶、氘化噻吩、氘化吡啶、氘化咪唑、氘化胺和酰胺化合物、氘化烷基反应物等,以及其他情况用作含氢或质子取代基的前体的氘化类似物。

[0496] 在本发明的全面实施中,氘化物作为预反应对抗剂是有益的,包括但不限于,具有式 $\text{R}_x\text{GeD}_{4-x}$ 和 $\text{R}_x\text{SbD}_{3-x}$ 的锗和锑化合物,其中 R 可以是氢或任何适合的有机部分 (organo

moieties),例如氢、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、 C_1-C_8 烯基、 C_1-C_8 炔基、以及 C_1-C_8 羧基,并且其中 x 是值为 1 至 6 的整数。

[0497] 氘源反应物可以以对于对抗前体的预反应有效的任何适合浓度进行使用。在本发明的具体实施方式中,示例性氘源反应物的浓度,基于前体的重量,以重量计可以在 0.01 至约 5% 的范围内。

[0498] 因此,可以将氘源化合物加入一种或多种至气相沉积处理的原料流中,和 / 或可首先将前体或其他原料流组分中的一种进行氘化。

[0499] 为了至少部分地消除前体的预反应,在本发明的实践中使用的预反应对抗剂的浓度,可以在本发明的大体实践中依赖于所涉及的温度、压力、流速以及具体组分而进行改变。因此,应当明了的是,本发明的预反应对抗剂的上述浓度范围仅作为示例性特征,基于本文所披露的内容,在本领域的技术范围内,能够容易地确定适用的浓度。

[0500] 将预反应对抗剂引入或加入至沉积处理的一种或多种原料流中的具体方式可进行相应地变化,并且例如可在正常的膜形成操作中,在连接预反应对抗剂来源与流至沉积处理的物流的流动循环中采用质量流量控制器、流量控制阀、定量注射器、或其他的控制或调节部件。如果对于给定的本发明的实施是必需或者适当的,处理系统可另外包括分析器、监控器、控制器、使用仪器等。

[0501] 代替将预反应对抗剂引入或加入一种或多种至气相沉积处理的原料流中,可以首先将预反应对抗剂与前体混合,作为用于处理的起始反应物材料。例如,可以在液体溶液中将预反应对抗剂与前体混合,以获得的前体溶液液态递送至蒸发器中,采用蒸发器来产生前体蒸气用于与衬底接触从而将膜沉积在衬底上。

[0502] 如所述的,可以将预反应对抗剂加入沉积位置中,从而提供对前体蒸气预反应的活性气相抑制作用,其在其他情况下易受这种有害的相互作用的影响。

[0503] 作为另一种可替代方式,预反应对抗剂在预先的表面处理时使用,随后前体和共反应物(例如 H_2 、 NH_3 、等离子体、 H_2O 、硫化氢、硒化氢、二有机碲化物、二有机硫化物、二有机硒化物等)被递送至衬底表面,从而在这样的表面上进行沉积。为此目的,在任何前体开始流动之前,可将预反应对抗剂引入一种或多种抵达沉积处理的流线(flow line)中,并流入沉积处理室中的衬底中。在使衬底与这种预反应对抗剂接触的必需时期结束之后,可开始将常规的原料流输送至沉积室中。

[0504] 通过以上描述可明了,在沉积系统中,能够以多种方式中的任一种将预反应对抗剂引入,从而实现前体预反应的减少。

[0505] 在本发明的一种实施方式中,预期的气相沉积系统包括:

[0506] 气相沉积室,适于容纳至少一个用于在其上沉积膜的衬底;

[0507] 化学反应物供应管,包含用于形成膜的反应物;

[0508] 第一流动循环,安排为从所述化学反应物供应管向气相沉积室递送所述反应物;

[0509] 预反应对抗剂供应管,包含预反应对抗剂;

[0510] 第二流动循环,安排为从预反应对抗剂供应管向第一流动循环、所述化学反应剂供应管和 / 或气相沉积室递送预反应对抗剂。

[0511] 再次参照附图,图 20 是其中的一种实施方式中的气相沉积系统 100 的示意性图示。

[0512] 在这种示例性系统中,预反应对抗剂包含在供应管 110 中。预反应对抗剂可包括预反应抑制剂、自由基抑制剂、氘源、或这种试剂和 / 或具有这种试剂类型的两种或多种的组合。

[0513] 预反应对抗剂供应管通过各自的流线 112、114 以及 116 连接至锆、铟以及碲反应物供应管中,分别标记为 " G "、" S " 以及 " T "。在管“G”中的锆前体可以是四烷基或四氨基锆化合物,例如四甲基锆、四乙基锆、四烯丙基锆、四(二甲基氨基)锆烷或其他有机锆化合物。此外,前体“G”可以是锆烯化合物,其中 Ge(II) 上的未共用电子对在不存在预反应抑制剂的情况下,可在气相中与硫属化物前体反应。管“S”中的铟前体可以是三烷基或三氨基铟化合物,例如三丁基铟、三异丙基铟、三(二甲基氨基)铟或其他有机铟化合物。在管“T”中的碲前体可以是二烷基或二氨基碲化合物,例如二异丙基碲、二丁基碲、双[双(三甲基甲硅烷基)氨基]碲或其他有机碲化合物。

[0514] 因此,可将预反应对抗剂通过相应的流线加入分别在“G”、“S”、以及“T”管中的锆、铟和 / 或碲前体中的任一种中,为此流线中可具有流动控制阀或其他流动部件。

[0515] 在示出的具体处理实施方式中,锆、铟和碲前体分别在注入线路 (feedline) 118、120 以及 122 中以液体形式流入混合室 124 中,然后获得的前体混合物在线路 126 中从混合室 124 流入蒸发器 128。在蒸发器中,液态前体混合物和预反应对抗剂被蒸发从而形成前体蒸气。前体蒸气随后在线路 130 中流入气相沉积室 132 中的莲蓬头扩散器 (showerhead disperser) 134 中,从而将前体混合物释放 (discharge) 至安装在沉积室中的基座上的晶片衬底 (wafer substrate) 136 上。

[0516] 与晶片衬底 136 接触的前体蒸气用于将锆、铟和碲金属沉积在衬底上,从而形成例如用于制造相位转变随机存取存储器件 (phase changerandom access memory device) 的锆 - 铟 - 碲 (GST) 材料的薄膜。

[0517] 接触的前体蒸气,当金属含量被耗尽时,在线路 140 中从气相沉积室 132 释放,并流入排出物清除单元 (effluent abatement unit) 142 中。在排出物清除单元 142 中,对释放的排出蒸气进行处理,例如,通过净化 (scrubbing)、催化氧化、电化学处理、或者以其他方式,从而产生可在线路 146 中从清除单元释放的最终排出物。

[0518] 将明了的是,在图 20 中示出的气相沉积系统的示意性图示仅具有示例性特征,并且多种其他的安排可用来调度和使用预反应对抗剂,包括本文先前示例性描述的那些。例如,可直接将预反应对抗剂引入混合室 124 中,在那里与各自的 GST 前体混合。可替换地,可将预反应对抗剂引入多支管 (manifold) 118、和其他混合室、搅拌机 (blender) 等中,从而与运送至沉积位置中的前体结合。

[0519] 在图 20 中示出的系统是采用各种前体的液体递送。应了解的是,如果采用固相前体,那么可采用固体递送技术,其中通过例如固态原料的升华作用,使固态前体蒸发。

[0520] 代替使用氘化剂作为图 20 系统中的预反应对抗剂,可以首先提供锆、铟和碲前体中的一种和多种作为有机锆、铟和碲前体的氘化类似物,其中有机部分 (organo moiety) 中的氢取代基被氘所替代。

[0521] 在本发明的广泛实践中,可以采用预反应对抗剂以产生用于制造半导体产品的改良的膜。一般而言,在具体应用中,本文所述的预反应对抗剂可以以各种组合进行使用,以抑制或消除前体的预反应并提供较好的成核作用及最终的膜特性。

[0522] 尽管本文已经参照本发明的具体方面、特征和示例性实施方式,对本发明进行描述,但应了解的是,基于本文所披露的内容,本发明的用途并不能因此得到限制,而是扩展至并包含多种其他的变化、修改以及可替代实施方式,本发明所属领域中的普通技术人员能够得到这样的启示。因此,以下权利要求所预保护的本发明旨在在其精神和范围内得到最宽广的解释和说明,包括所有的变化、修改和可替代实施方式。

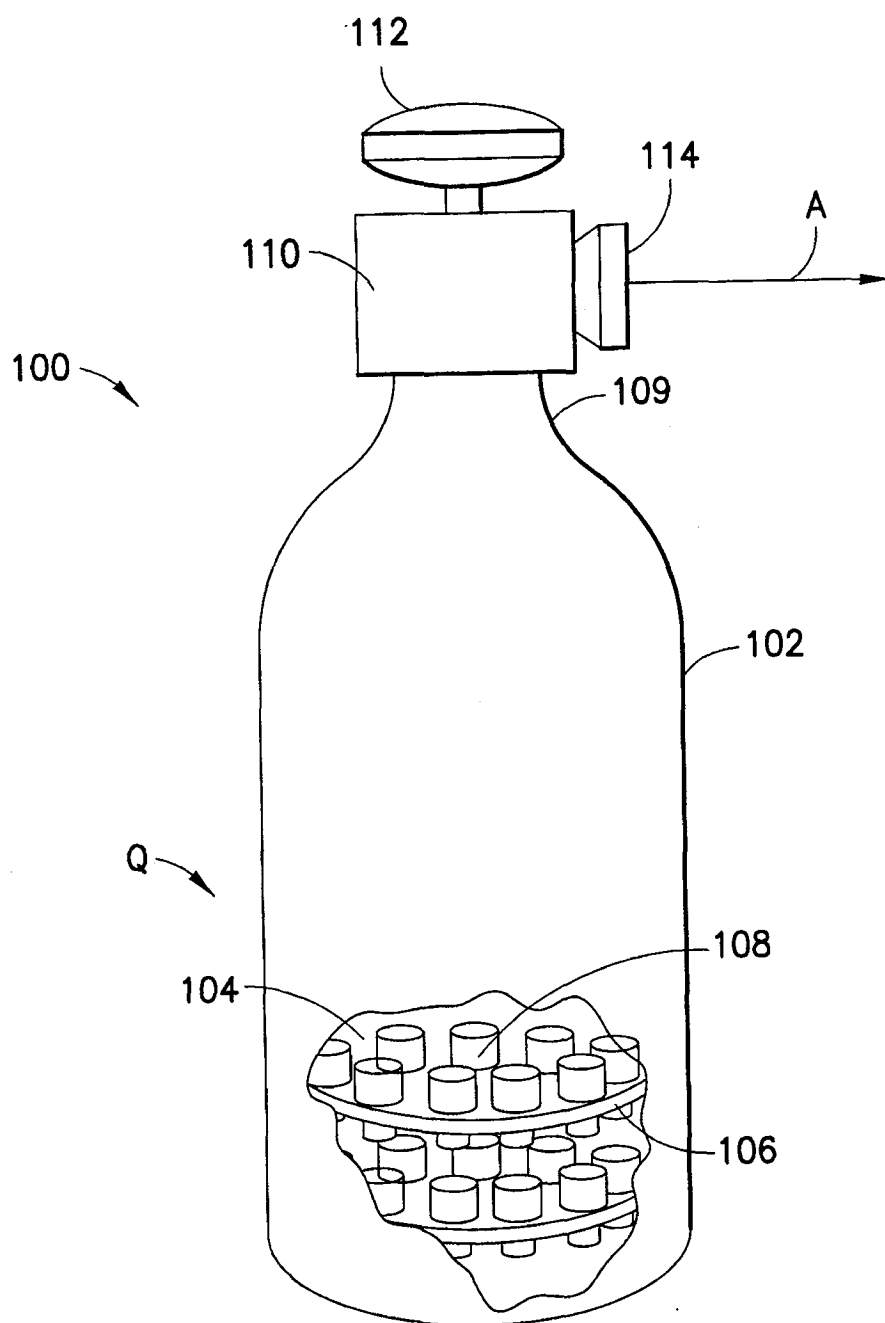


图 1

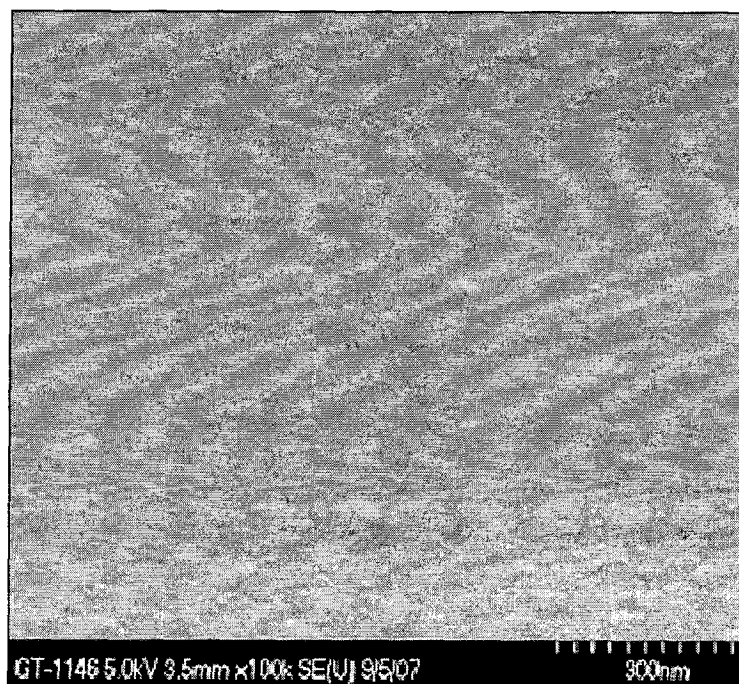


图 2

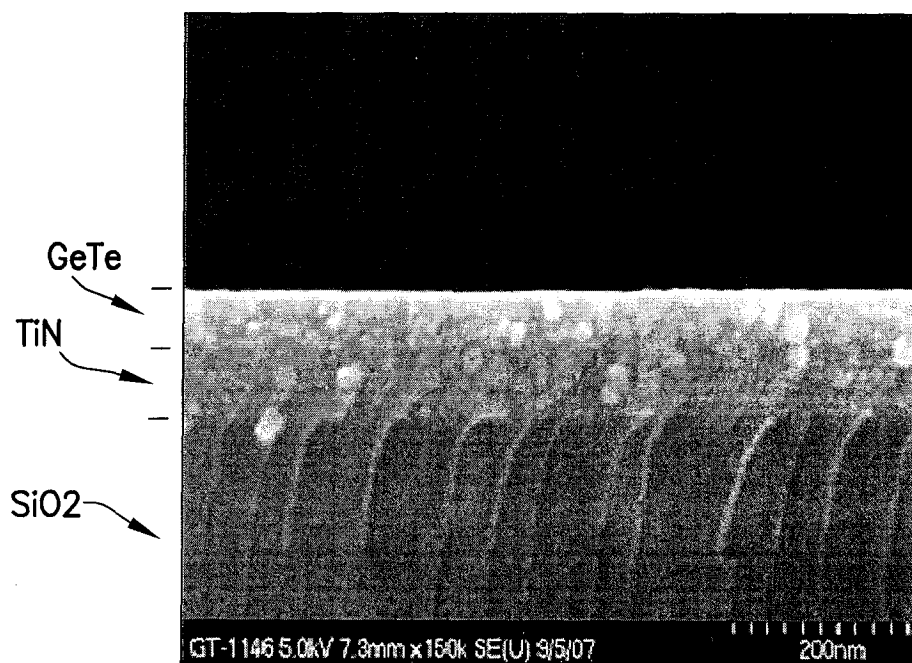


图 3

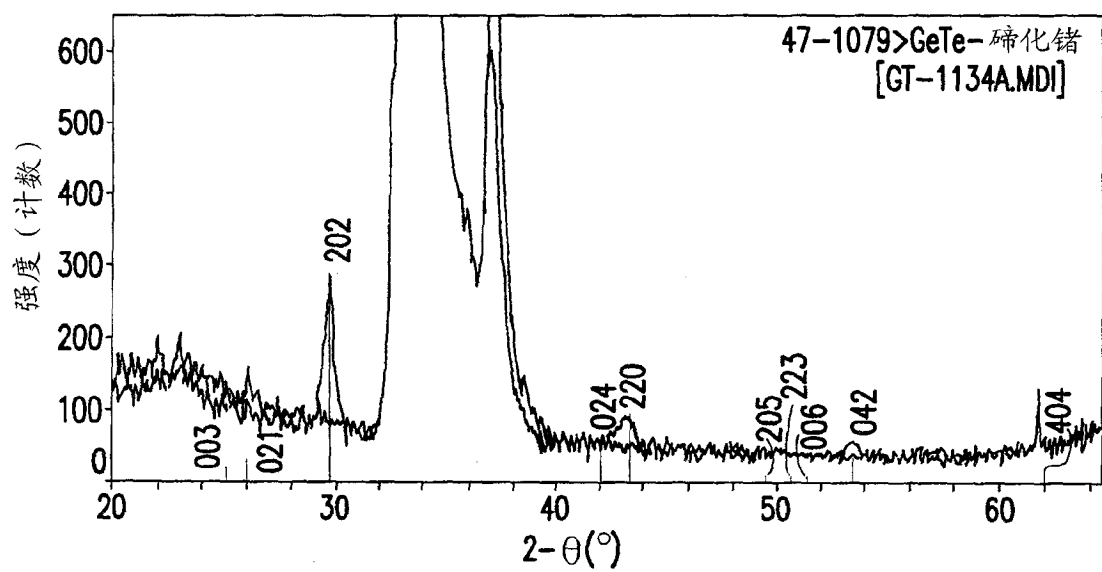


图 4

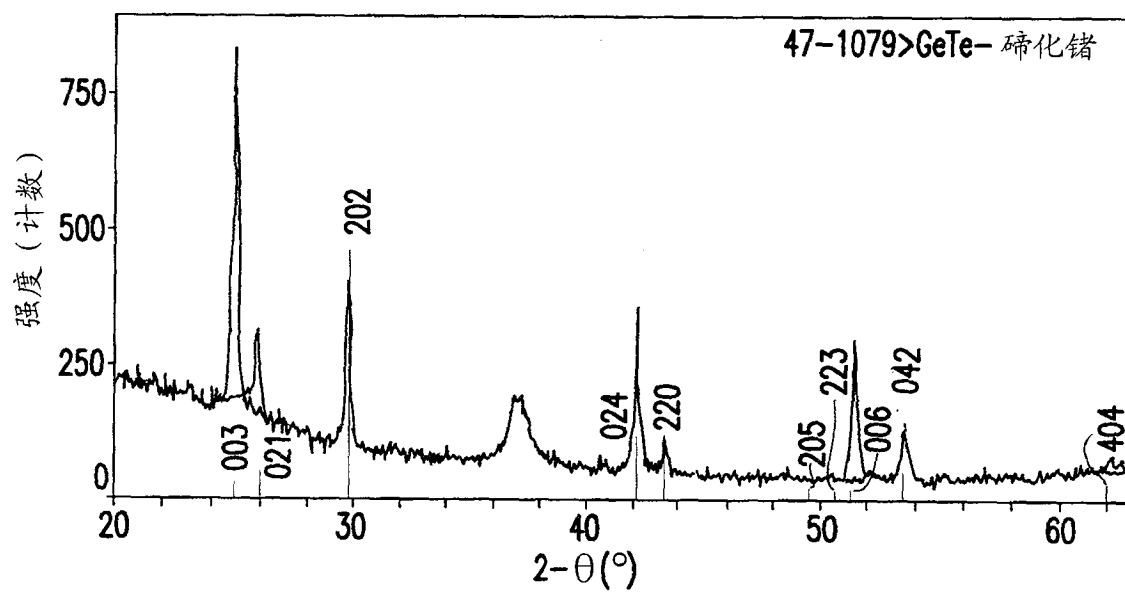


图 5

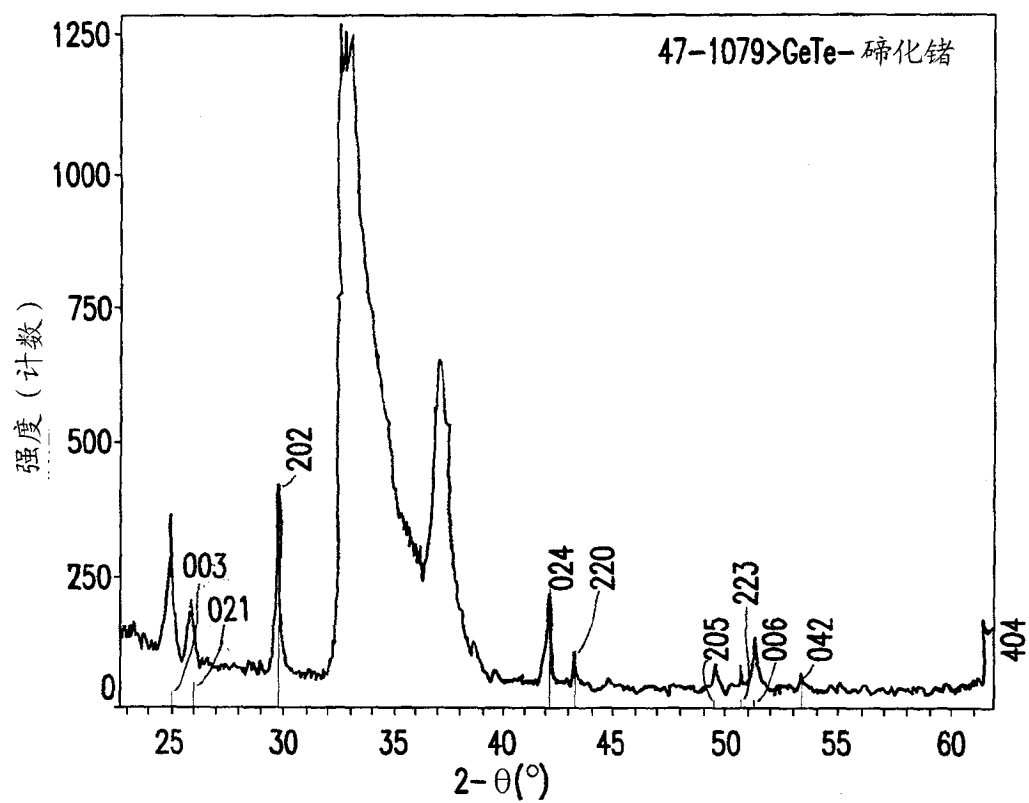


图 6

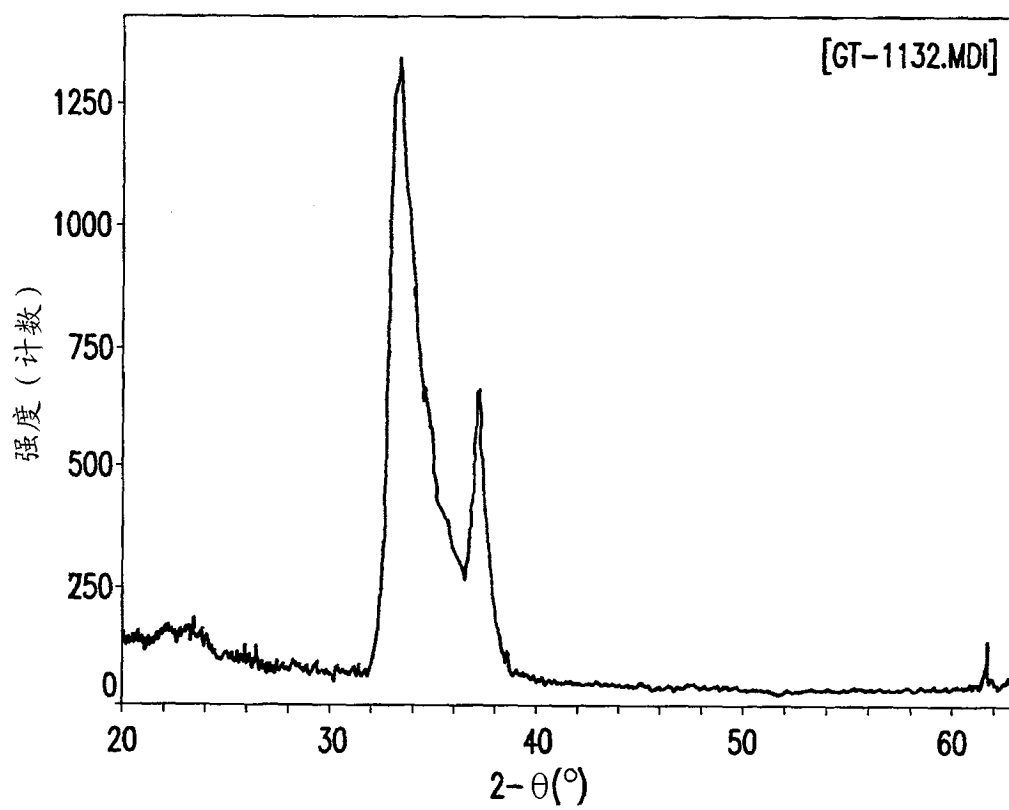


图 7

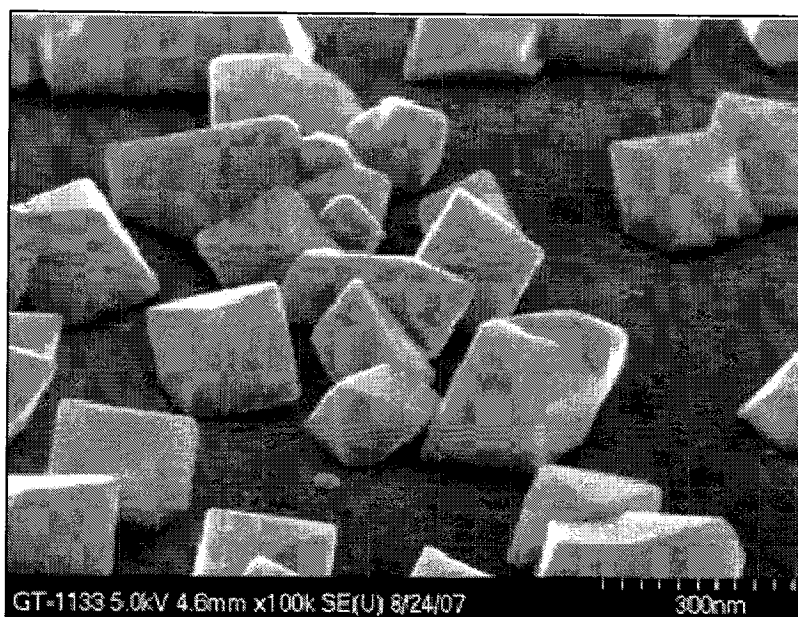


图 8

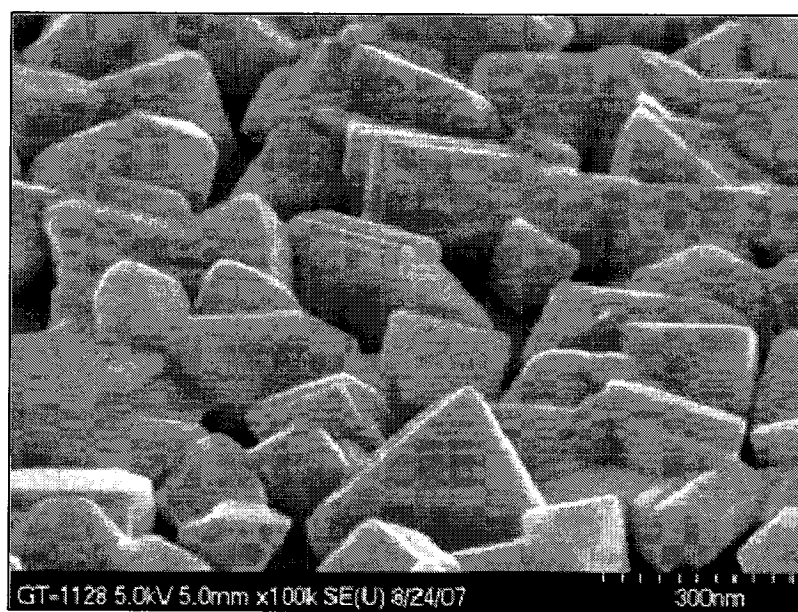


图 9

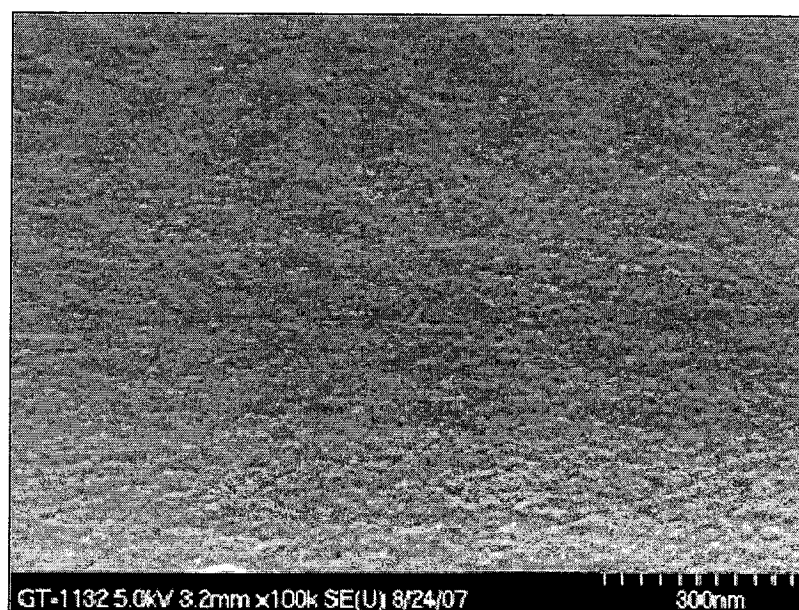


图 10



图 11

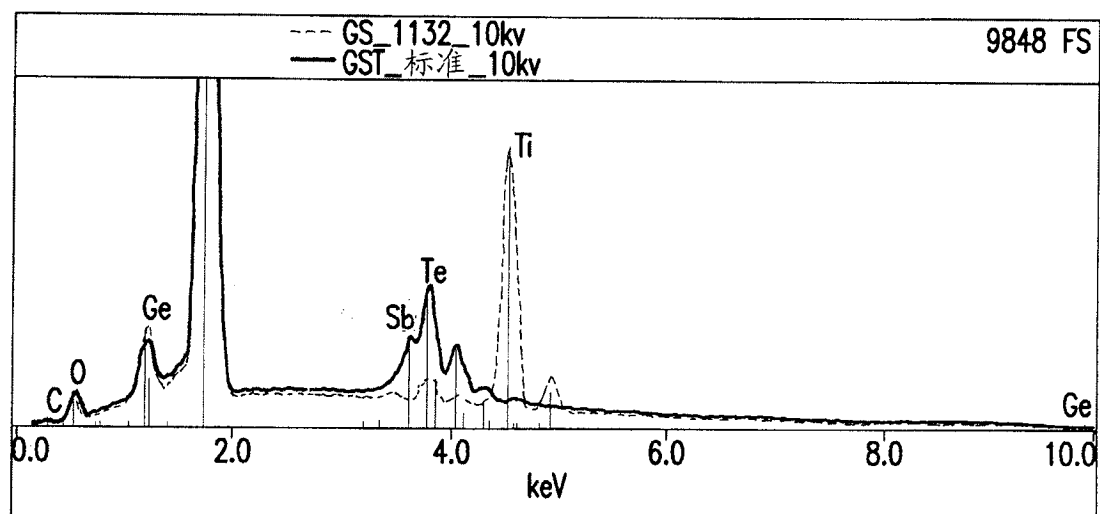


图 12

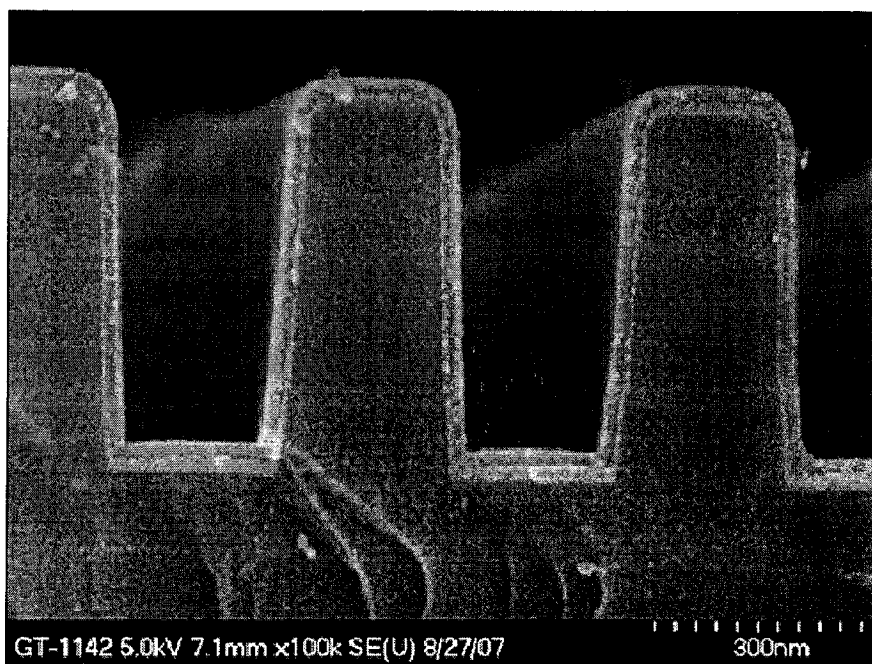


图 13

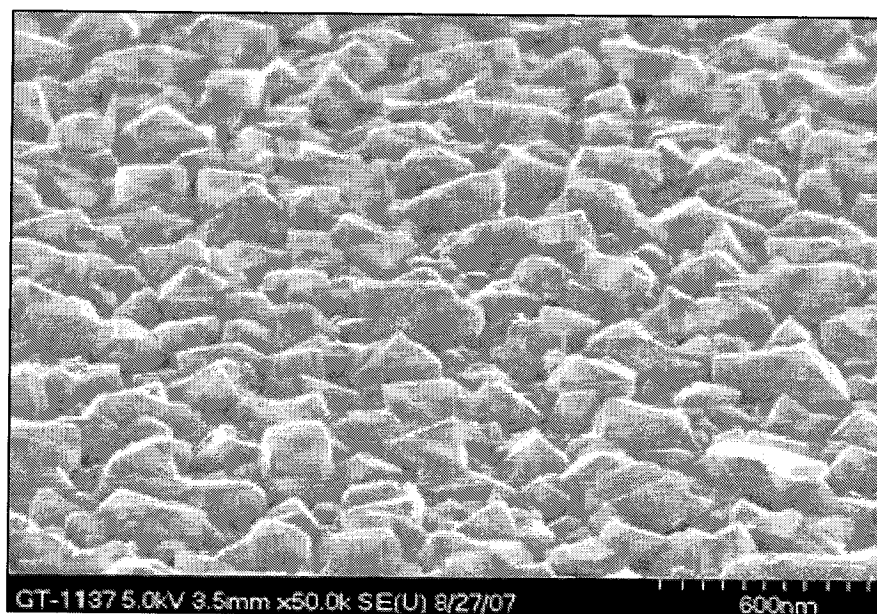


图 14

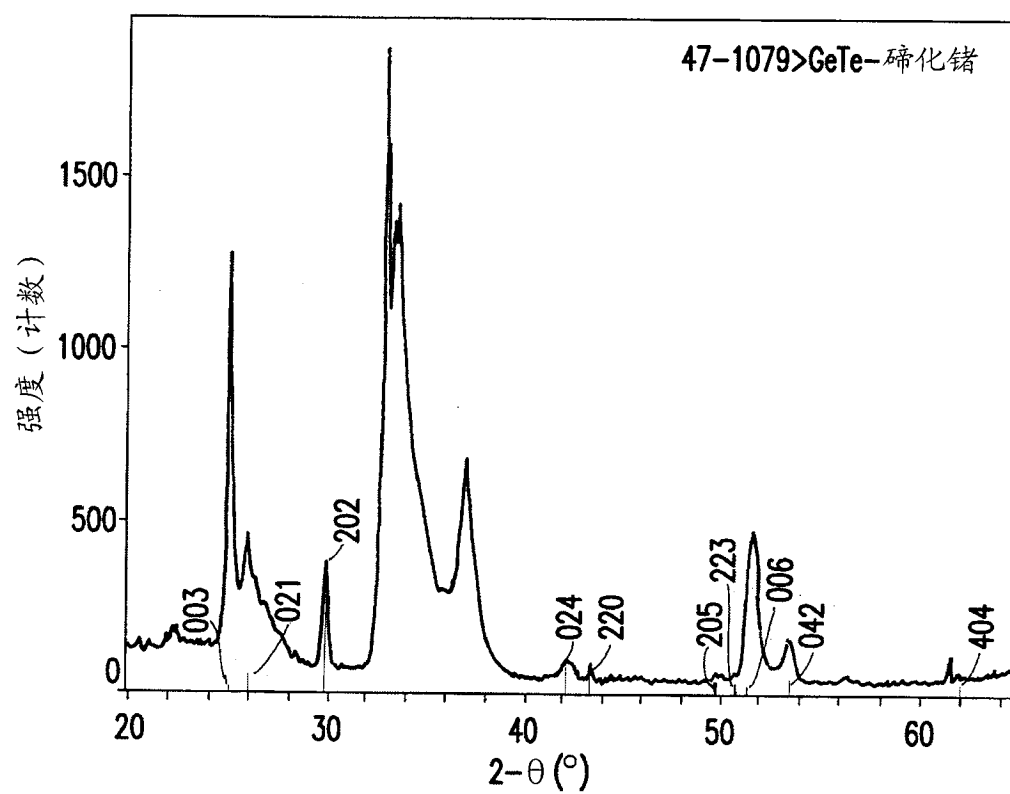


图 15

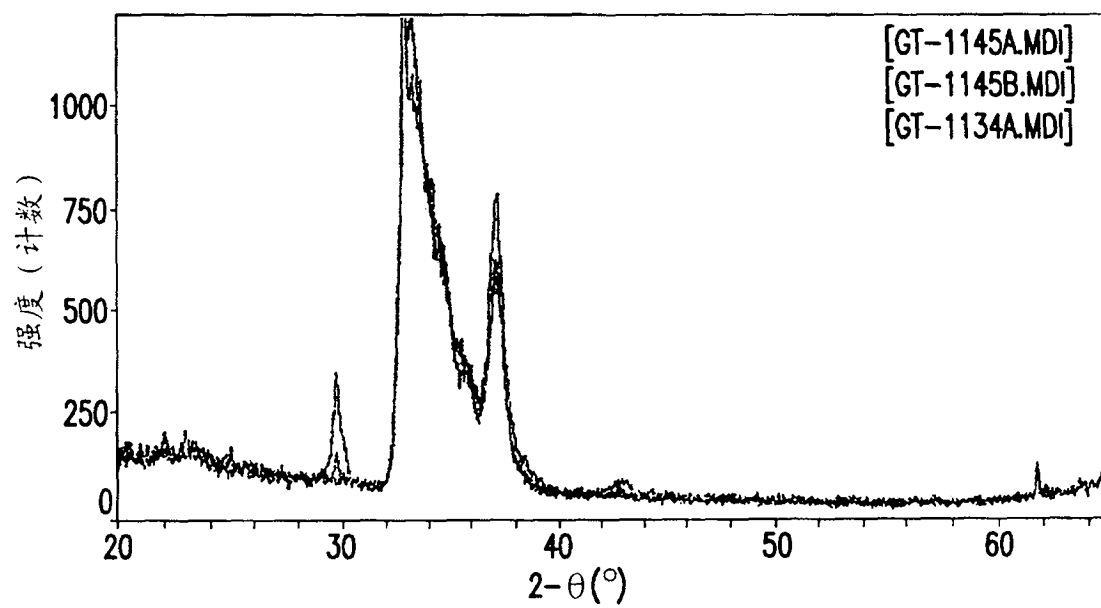


图 16

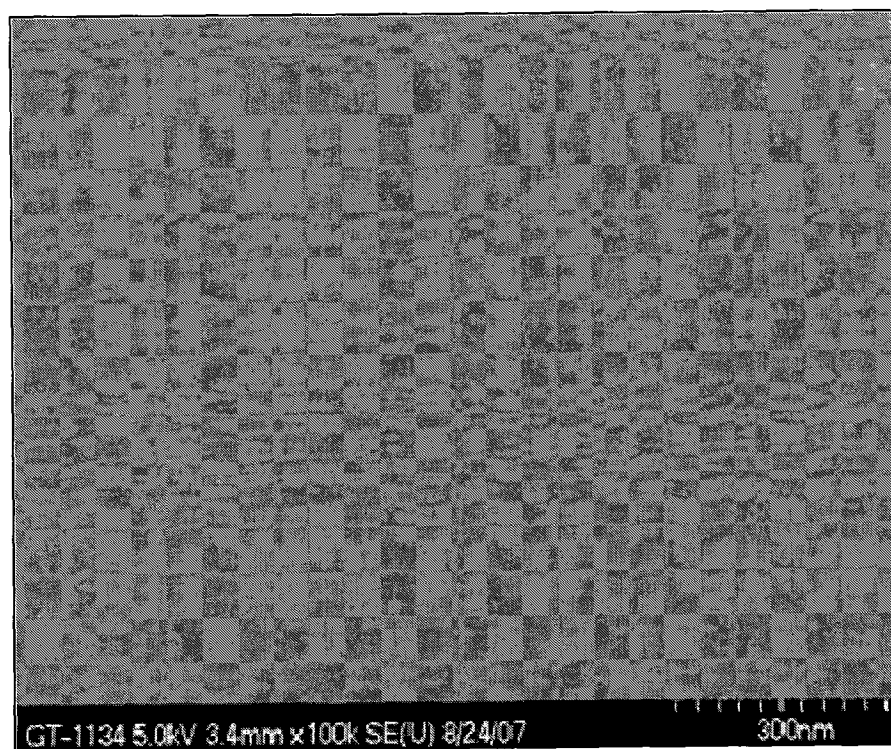


图 17

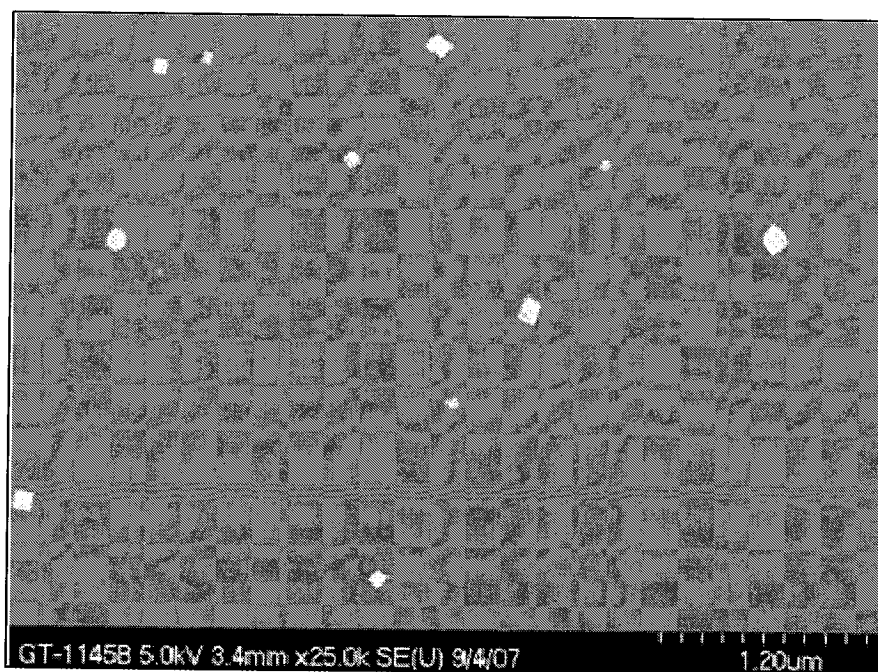


图 18

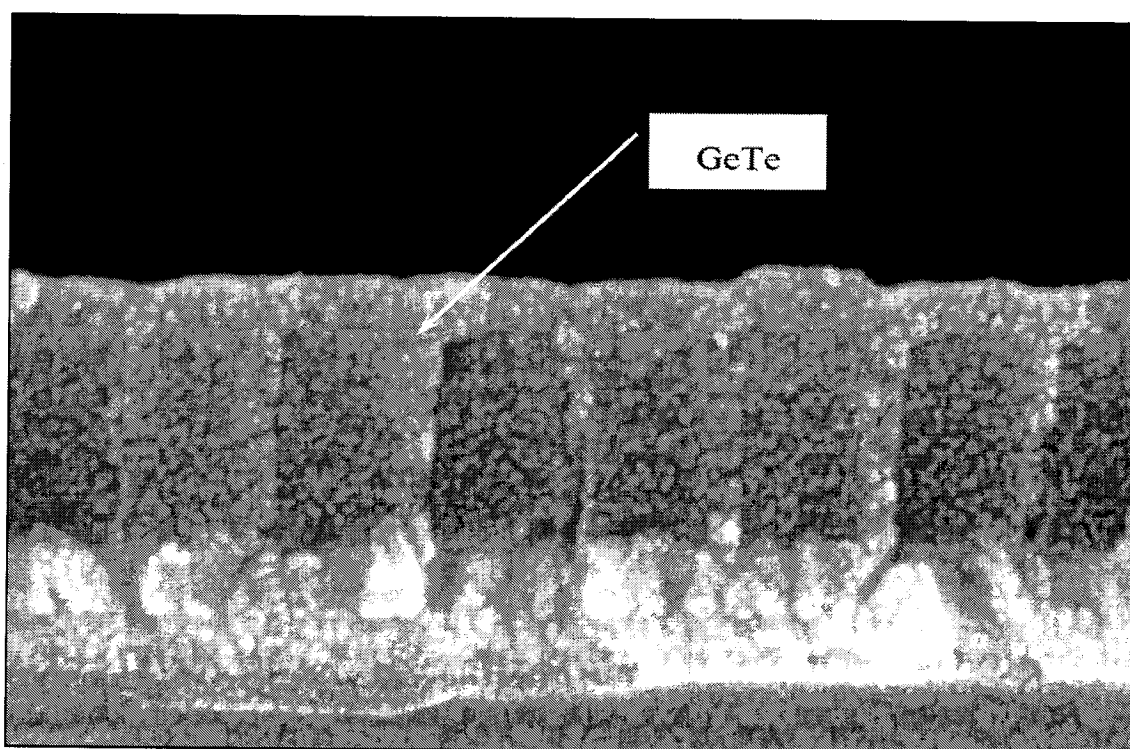


图 19

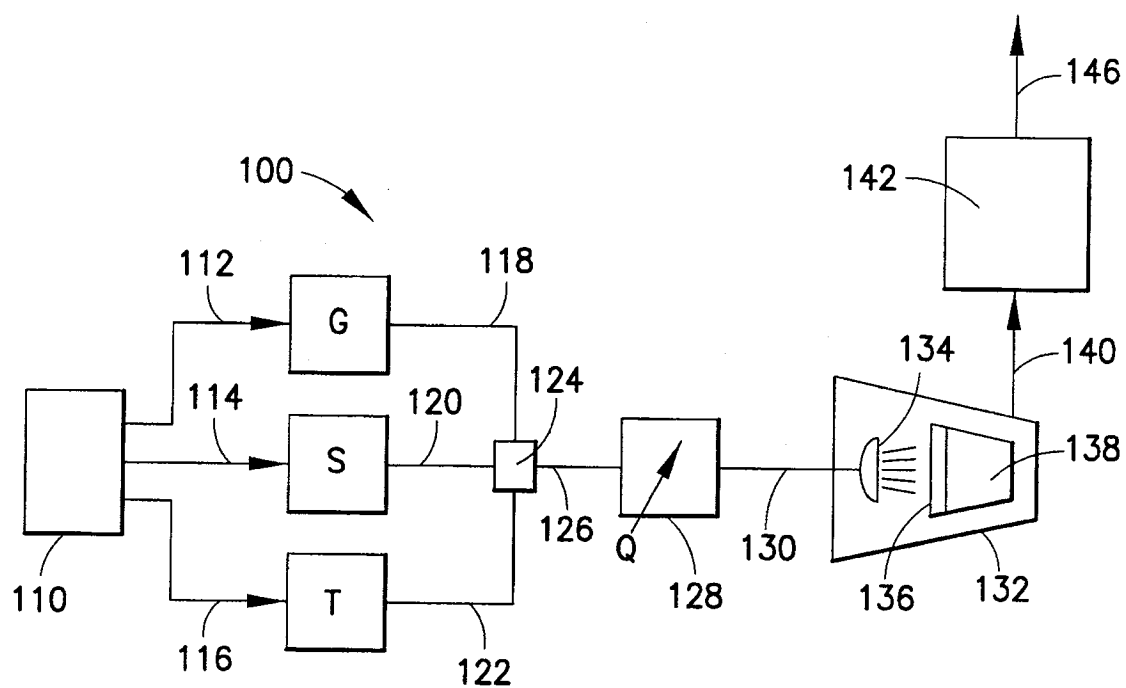


图 20