

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-522120

(P2011-522120A)

(43) 公表日 平成23年7月28日(2011.7.28)

(51) Int.Cl.
C23C 16/18 (2006.01)

F I
C23C 16/18

テーマコード (参考)
4K030

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2011-511113 (P2011-511113)
 (86) (22) 出願日 平成21年5月29日 (2009. 5. 29)
 (85) 翻訳文提出日 平成23年1月25日 (2011. 1. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2009/008067
 (87) 国際公開番号 W02010/055423
 (87) 国際公開日 平成22年5月20日 (2010. 5. 20)
 (31) 優先権主張番号 61/057, 128
 (32) 優先日 平成20年5月29日 (2008. 5. 29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 12/475, 204
 (32) 優先日 平成21年5月29日 (2009. 5. 29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591036572
 レール・リキード・ソシエテ・アノニム・
 ブール・レテュード・エ・レクスプロワタ
 シオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロ
 ード
 フランス国、75007 パリ、カイ・ド
 ルセイ 75
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100109830
 弁理士 福原 淑弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜堆積用のテルル前駆体

(57) 【要約】

基板上へのテルル含有膜の堆積のための方法および組成物を開示している。リアクタおよびこのリアクタ内に配置された少なくとも1つの基板を準備する。テルル含有前駆体を供給してリアクタへ導入し、少なくとも100の温度に維持する。テルルを堆積プロセスにより基板上に堆積させて基板上に薄膜を形成する。

【選択図】 図1

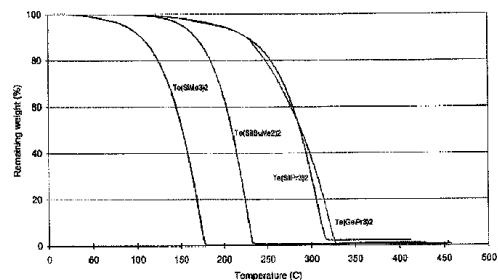


Figure 1

【特許請求の範囲】

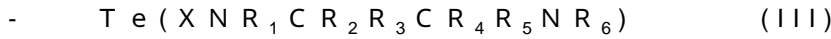
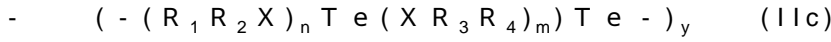
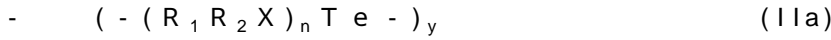
【請求項 1】

基板上にテルル含有膜を形成する方法であって：

a) リアクタおよびその中に配置された少なくとも 1 つの基板を準備し；

b) テルル前駆体を前記リアクタへ導入し、ここで前記テルル前駆体は以下の一般式の

1 つを有し：



10

ここで：

- X は炭素、シリコンまたはゲルマニウムであり；

- n および m は 0、1 および 2 から選択される整数であり；

- 式 (IIa) および (IIb) において、y は 2、3 および 4 から選択される整数であり；

- 式 (IIc) において、y は 1、2 および 3 から選択される整数であり；

- R_{1-6} の各々は独立して H、C1 - C6 アルキル、C1 - C6 アルコキシ、C1 - C6 アルキルシリル、C1 - C6 ペルフロオロカーボン、C1 - C6 アルキルシロキシ、C1 - C6 アルキルアミノ、アルキルシリルアミノ、およびアミノアミドの中から選択され；

20

c) 前記リアクタを少なくとも約 100 の温度に維持し；

d) 前記テルル前駆体を前記基板上へ分解して、テルル含有膜を形成する

ことを含む方法。

【請求項 2】

前記リアクタを約 100 と約 500 の間の温度に維持することをさらに含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記リアクタを約 150 と約 350 の間の温度に維持することをさらに含む請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記リアクタを約 1 Pa と約 10^5 Pa の間の圧力に維持することをさらに含む請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 5】

前記リアクタを約 25 Pa と約 10^3 Pa の間の圧力に維持することをさらに含む請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記リアクタへ少なくとも 1 種の還元性ガスを導入することをさらに含み、ここで前記還元性ガスは： H_2 ； NH_3 ； SiH_4 ； Si_2H_6 ； Si_3H_8 ；水素ラジカル；およびこれらの混合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記テルル前駆体および前記還元性ガスを実質的に同時にまたは逐次的にチャンバへ導入する請求項 6 に記載の方法。

40

【請求項 8】

前記還元性ガスおよび前記テルル前駆体を実質的に同時に前記チャンバへ導入し、前記チャンバは化学気相堆積のために構成されている請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記還元性ガスおよび前記テルル前駆体を逐次的に前記チャンバへ導入し、前記チャンバは原子層堆積のために構成されている請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記テルル前駆体は前記一般式 (I) の前駆体を含む請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 1 1】

前記テルル前駆体は： $\text{Te}(\text{GeMe}_3)_2$ ； $\text{Te}(\text{GeEt}_3)_2$ ； $\text{Te}(\text{GeiPr}_3)_2$ ； $\text{Te}(\text{Ge}t\text{Bu}_3)_2$ ； $\text{Te}(\text{Ge}t\text{BuMe}_2)_2$ ； $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ ； $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ； $\text{Te}(\text{SiiPr}_3)_2$ ； $\text{Te}(\text{SitiBu}_3)_2$ ； $\text{Te}(\text{SitiBuMe}_2)_2$ ； $\text{Te}(\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3)_2$ ； $\text{Te}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2$ ； $\text{Te}(\text{GeMe}_3)(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)$ ；および $\text{Te}(\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3)_2$ からなる群より選択される少なくとも1種を含む請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記テルル前駆体は $\text{Te}(\text{GeMe}_3)(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)$ である請求項 1 1 に記載の方法。

10

【請求項 1 3】

前記テルル前駆体は一般式 (IIa)、(IIb) または (IIc) の前駆体を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記テルル前駆体は： $((\text{GeMe}_2)\text{Te}-)_3$ ； $((\text{GeEt}_2)\text{Te}-)_3$ ； $((\text{GeMeEt})\text{Te}-)_3$ ； $((\text{GeiPr}_2)\text{Te}-)_4$ ； $((\text{SiMe}_2)\text{Te}-)_3$ ； $((\text{SiEt}_2)\text{Te}-)_3$ ； $((\text{SiMeEt})\text{Te}-)_3$ ； $((\text{SiiPr}_2)\text{Te}-)_4$ ； $((\text{GeMe}_2)_2\text{Te}(\text{GeMe}_2)_2\text{Te}-)$ ； $((\text{GeMe}_2)_3\text{Te}-)_2$ ； $((\text{SiMe}_2)_3\text{Te}-)_2$ ； $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_2\text{TeGeMe}_2-$ ；および $\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{GeMe}_2\text{TeGeMe}_2-$ からなる群より選択される少なくとも1種を含む請求項 1 3 に記載の方法。

20

【請求項 1 5】

前記テルル前駆体は前記一般式 (III) または (IV) の前駆体を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記テルル前駆体は： $\text{Te}(\text{Ge}Nt\text{BuCH}_2\text{CH}_2Nt\text{Bu})$ ； $\text{Te}(\text{Ge}Nt\text{BuCH}=\text{CH}Nt\text{Bu})$ ； $\text{Te}((\text{Ge}Nt\text{BuCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)Nt\text{Bu}))$ ； $\text{Te}(\text{Si}Nt\text{BuCH}_2\text{CH}_2Nt\text{Bu})$ ； $\text{Te}(\text{Si}Nt\text{BuCH}=\text{CH}Nt\text{Bu})$ ；および $\text{Te}((\text{Si}Nt\text{BuCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)Nt\text{Bu}))$ からなる群より選択される少なくとも1種を含む請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 7】

少なくとも1種のゲルマニウム含有前駆体および少なくとも1種のアンチモン含有前駆体を前記リアクタへ導入し；前記ゲルマニウム含有前駆体および前記アンチモン含有前駆体の少なくとも一部を前記基板上に堆積させてゲルマニウム、テルルおよびアンチモン含有膜を形成することをさらに含む請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 1 8】

請求項 1 に記載の方法の製品を含むテルル含有薄膜で被覆された基板。

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

背景

40

発明の分野

本発明は一般的に半導体、光電池、フラットパネルまたはLCD-TFTデバイスの製造の分野に関する。

【0002】

発明の背景

相変化材料は標準的なバルクシリコン技術において不揮発性メモリデバイスのメモリ素子を形成するのに使用される。相変化材料は少なくとも2つの異なる状態を示し、1つはアモルファスであり他は結晶質である。アモルファス状態は結晶性がないこと、すなわち長距離秩序の欠如によって特徴付けられ、長距離秩序によって特徴付けられる結晶状態と対照的である。したがって、多数回繰り返されるユニットセルの秩序は材料全体の典型で

50

ある。

【0003】

不揮発性メモリデバイスの各メモリセルは、相変化材料のアモルファス状態と結晶状態に対応する高抵抗率状態と低抵抗率状態の間を可逆的に変化する可変抵抗とみなすことができる。各々の状態は数桁の大きさの伝導度の差によって特徴付けることができるので、これらの状態を同定できる。これらのデバイスにおいて、メモリ素子の相変化は高いプログラミング電流による相変化材料の直接加熱によって行われる。従来、相変化材料を直接加熱することによって高いプログラミング電流を伝えるのにバイポーラトランジスタが使用されている。この高電流は相変化材料の直接加熱を生じさせ、繰り返し行われるプログラミング処理にわたって相変化材料を劣化させることがあり、それによってメモリデバイスの性能を低下させる。

10

【0004】

今日実用されている材料のうち、大部分はゲルマニウムを含有している。これらの材料のうち、最も広範囲に研究されている材料は $Ge_2Sb_2Te_5$ である。堆積は通常プラズマ気相堆積 (PVD) 技術たとえばスパッタリング、化学気相堆積 (CVD) および原子層堆積 (ALD)、ならびにパルス CVD、リモートプラズマ CVD、プラズマアシスト CVD、プラズマ強化 ALD などの関連技術によって行うことができるが、複数のトレンチからなるものを含む複雑な構造への堆積という課題を克服するために、様々な材料が現在研究されている。たとえば、 $Ge(tBu)_4$ 、 $Sb(iPr)_3$ および $Te(iPr)_2$ の使用が報告されている。しかし、ゲルマニウム - アンチモン - テルル (GST) 材料の堆積のためにこのような分子を使用することはいくつかの困難を引き起こす。たとえば、多くのゲルマニウム含有前駆体は再現性のあるプロセスにとって熱的安定性が不十分である。当該技術には著しい進歩があるけれども、改善された安定性をもつ前駆体化合物の設計および使用に継続的な関心がある。

20

【0005】

したがって、低温での堆積を可能にするのに十分に安定なテルル含有前駆体に対する必要性が存在する。

【0006】

簡単な概要

本発明は基板上へのテルル含有膜またはゲルマニウムアンチモンテルル化合物 (「GST」) 膜の堆積のための新規な方法および組成物を提供する。ある実施形態において、基板上にテルルまたは GST タイプの膜を堆積させる方法は、リアクタと、前記リアクタ内に配置された少なくとも 1 つの基板とを準備することを含む。テルル含有前駆体が供給され、前記前駆体は以下の一般式の 1 つを有する：

30

- $(X R_1 R_2 R_3) T e (X R_4 R_5 R_6)$ (I)
- $(- (R_1 R_2 X)_n T e -)_y$ (IIa)
- $(- (R_1 R_2 X)_n T e (X R_3 R_4)_m -)_y$ (IIb)
- $(- (R_1 R_2 X)_n T e (X R_3 R_4)_m T e -)_y$ (IIc)
- $T e (X N R_1 C R_2 R_3 C R_4 R_5 N R_6)$ (III)
- $T e (X N R_1 C R_2 = C R_3 N R_4)$ (IV)

40

ここで、 R_{1-6} の各々は独立して H、C1 - C6 アルキル、C1 - C6 アルコキシ、C1 - C6 アルキルシリル、C1 - C6 ペルフルオロカーボン、C1 - C6 アルキルシロキシ、C1 - C6 アルキルアミノ、アルキルシリルアミノ、およびアミノアミドの中から選択され；X は炭素、シリコンまたはゲルマニウムであり；n および m は 0、1 および 2 から選択される整数であり；式 (IIa) および (IIb) において、y は 2、3 および 4 から選択される整数であり；式 (IIc) において、y は 1、2 および 3 から選択される整数である。テルル含有前駆体はリアクタへ導入される。リアクタは少なくとも 100 の温度に保たれ、前駆体の少なくとも一部は基板上に堆積されてテルル含有膜を形成する。

【0007】

ある実施形態において、テルル前駆体は以下の一般式の 1 つを有する前駆体を含む：

50

- $(X R_1 R_2 R_3) T e (X R_4 R_5 R_6)$ (I)
- $(- (R_1 R_2 X)_n T e -)_y$ (IIa)
- $(- (R_1 R_2 X)_n T e (X R_3 R_4)_m -)_y$ (IIb)
- $(- (R_1 R_2 X)_n T e (X R_3 R_4)_m) T e -)_y$ (IIc)
- $T e (X N R_1 C R_2 R_3 C R_4 R_5 N R_6)$ (III)
- $T e (X N R_1 C R_2 = C R_3 N R_4)$ (IV)

ここで、 R_{1-6} の各々は独立してH、C1-C6アルキル、C1-C6アルコキシ、C1-C6アルキルシリル、C1-C6ペルフロオロカーボン、C1-C6アルキルシロキシ、C1-C6アルキルアミノ、アルキルシリルアミノ、およびアミノアミドの中から選択され；Xは炭素、シリコンまたはゲルマニウムであり；nおよびmは0、1および2から選択される整数であり；式(IIa)および(IIb)において、yは2、3および4から選択される整数であり；式(IIc)において、yは1、2および3から選択される整数である。

10

【0008】

本発明の他の実施形態は、限定なしに、以下の特徴のうち1つ以上を含んでいてもよい：

- リアクタを約100 と約500 の間、好ましくは約150 と約350 の間の温度に維持する；

- リアクタを約1 Paと約 10^5 Paの間、好ましくは約25 Paと約 10^3 Paの間の圧力に維持する；

- リアクタへ少なくとも1種の還元性ガスを導入する。ここで前記還元性ガスは水素；アンモニア；シラン；ジシラン；トリシラン；水素ラジカル；およびこれらの混合物の少なくとも1種である；

20

- テルル前駆体および還元性ガスを実質的に同時にまたは逐次的にチャンバへ導入する；

- テルル前駆体および還元性ガスを実質的に同時にチャンバへ導入し、このチャンバは化学気相堆積のために構成されている；

- テルル前駆体および還元性ガスを逐次的にチャンバへ導入し、このチャンバは原子層堆積のために構成されている；

- テルル含有薄膜で被覆された基板；

- 少なくとも1種のゲルマニウム含有前駆体および少なくとも1種のアンチモン含有前駆体を導入し；ゲルマニウム含有前駆体およびアンチモン含有前駆体の少なくとも一部を基板上に堆積させてゲルマニウム、テルルおよびアンチモン(GST)含有膜を形成する；ならびに

30

- テルル前駆体は $T e (G e M e_3)_2$ ； $T e (G e E t_3)_2$ ； $T e (G e i P r_3)_2$ ； $T e (G e t B u_3)_2$ ； $T e (G e t B u M e_2)_2$ ； $T e (S i M e_3)_2$ ； $T e (S i E t_3)_2$ ； $T e (S i i P r_3)_2$ ； $T e (S i t B u_3)_2$ ； $T e (S i t B u M e_2)_2$ ； $T e (G e (S i M e_3)_3)_2$ ； $T e (S i (S i M e_3)_3)_2$ ； $T e (G e M e_3) (S i (S i M e_3)_3)$ 、 $T e (G e (S i M e_3)_3)_2$ ； $((G e M e_2) T e -)_3$ ； $((G e E t_2) T e -)_3$ ； $((G e M e E t) T e -)_3$ ； $((G e i P r_2) T e -)_4$ ； $((S i M e_2) T e -)_3$ ； $((S i E t_2) T e -)_3$ ； $((S i M e E t) T e -)_3$ ； $((S i i P r_2) T e -)_4$ ； $((G e M e_2)_2 T e (G e M e_2)_2 T e -)$ ； $((G e M e_2)_3 T e -)_2$ ； $((S i M e_2)_3 T e -)_2$ ； $C H_2 C H_2 G e M e_2 T e G e M e_2 -$ ； $S i M e_2 S i M e_2 G e M e_2 T e G e M e_2 -$ ； $T e (G e N t B u C H_2 C H_2 N t B u)$ ； $T e (G e N t B u C H = C H N t B u)$ ； $T e ((G e N t B u C H (C H_3) C H (C H_3) N t B u)$ ； $T e (S i N t B u C H_2 C H_2 N t B u)$ ； $T e (S i N t B u C H = C H N t B u)$ ；および $T e ((S i N t B u C H (C H_3) C H (C H_3) N t B u)$ の少なくとも1種である。

40

【0009】

前述では以下の発明の詳細な説明がより十分に理解されうるように、本発明の特徴および技術的な利点をかなり広く概説した。本発明の追加の特徴および利点を以下に説明するが、これらは本発明の特許請求の範囲の主題を形成する。開示された概念および特定の実

50

施形態は、本発明の同じ目的を行うために他の構成を変更または設計するための基礎として容易に利用されうることは当業者によって理解されるはずである。また、このような等価な構成が添付の特許請求の範囲に記載された本発明の精神および範囲から逸脱しないことは当業者によって理解されるはずである。

【0010】

表記法および命名法

様々な成分および構成部材に言及するために、いくつかの用語を以下の説明および特許請求の範囲を通じて使用している。本文書は機能ではなく名称において異なる成分の間を区別することを意図していない。

【0011】

ここで使用される限りにおいて、用語「アルキル基」はもっぱら炭素原子および水素原子を含む飽和官能基を表す。さらに、用語「アルキル基」は直鎖状、分枝状、または環式のアルキル基を表すことがある。直鎖アルキル基の例は、限定なしに、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などを含む。分枝アルキル基の例は、限定なしに、*t*-ブチルを含む。環式アルキル基の例は、限定なしに、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを含む。

【0012】

ここで使用される限りにおいて、略語「Me」はメチル基を表し；略語「Et」はエチル基を表し；略語「*t*Bt」はターシャルブチル基を表し；略語「*i*Pr」はイソプロピル基を表す。

【0013】

ここで使用される限りにおいて、用語「独立して」は、R基について説明している文脈において使用される場合、当該R基が、異なる上付きまたは下付きをもつ他のR基に対して独立して選択されるだけでなく、同じR基の任意の追加の種に対して独立して選択されることを意味すると理解されるべきである。たとえば、*x*が2または3である式 $MR^1_x(NR^2R^3)_{(4-x)}$ において、2つまたは3つのR¹基は、必要ではないが、互いに同じでもよいし、またはR²もしくはR³と同じでもよい。さらに、特別に述べない限り、R基の価数は、異なる式において使用される場合、互いに独立していると理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0014】

本発明の性質および対象のさらなる理解のために、以下の詳細な説明を、添付の図面とともに参照されたい。図面において、類似の要素は同じまたは類似の参照番号が与えられている。

【図1】図1は、本発明の実施形態に係るいくつかのテルル前駆体の熱重量分析を图示している。

【0015】

好ましい実施形態の説明

一般的に、本発明の実施形態は基板上へのテルルおよびGSTタイプの膜の堆積のための方法および組成物に関する。ある実施形態において、テルル前駆体は以下の一般式の1つを有する前駆体を含む：

- $(XR_1R_2R_3)Te(XR_4R_5R_6)$ (I)
- $(-(R_1R_2X)_nTe-)_y$ (IIa)
- $(-(R_1R_2X)_nTe(XR_3R_4)_m-)_y$ (IIb)
- $(-(R_1R_2X)_nTe(XR_3R_4)_m)Te-)_y$ (IIc)
- $Te(XNR_1CR_2R_3CR_4R_5NR_6)$ (III)
- $Te(XNR_1CR_2=CR_3NR_4)$ (IV)

ここで、R₁₋₆の各々は独立してH、C1-C6アルキル、C1-C6アルコキシ、C1-C6アルキルシリル、C1-C6ペルフロオロカーボン、C1-C6アルキルシロキシ、C1-C6アルキルアミノ、アルキルシリルアミノ、およびアミノアミドの中から選択され；Xは炭素、シリコンまたはゲルマニウムであり；nおよびmは0、1および2から選択される整

10

20

30

40

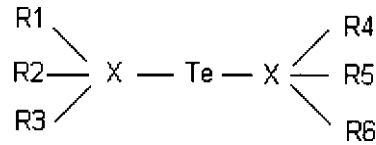
50

数であり；式(IIa)および(IIb)において、 y は2、3および4から選択される整数であり；式(IIc)において、 y は1、2および3から選択される整数である。

【0016】

テルル前駆体が一般式(I)を有する実施形態において、前駆体は直鎖状であり、概略的に以下のように示すことができる：

【化1】



10

(I)

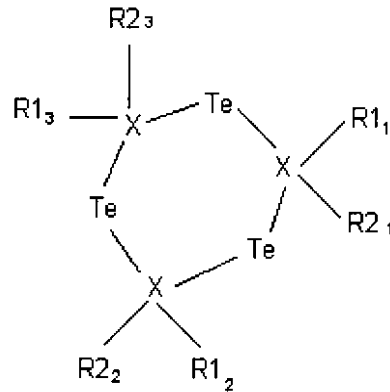
【0017】

式(I)によってカバーされる前駆体の例は以下のものを含むが、これらに限定されない： $Te(GeMe_3)_2$ ； $Te(GeEt_3)_2$ ； $Te(Ge iPr_3)_2$ ； $Te(Ge tBu_3)_2$ ； $Te(Ge tBuMe_2)_2$ ； $Te(SiMe_3)_2$ ； $Te(SiEt_3)_2$ ； $Te(Si iPr_3)_2$ ； $Te(Si tBu_3)_2$ ； $Te(Si tBuMe_2)_2$ ； $Te(Ge(SiMe_3)_3)_2$ ； $Te(Si(SiMe_3)_3)_2$ ； $Te(GeMe_3)(Si(SiMe_3)_3)$ および $Te(Ge(SiMe_3)_3)_2$ 。

【0018】

テルル前駆体が一般式(IIa)を有する実施形態において、前駆体は環状であり、 $y = 3$ および $n = 1$ である場合を概略的に以下のように示すことができる：

【化2】



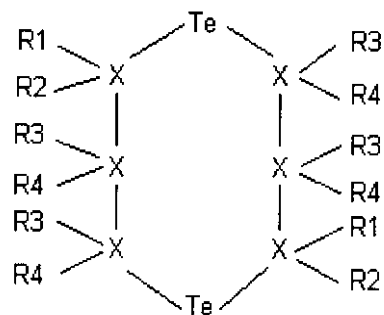
30

(IIa)

【0019】

テルル前駆体が一般式(IIb)を有する実施形態において、前駆体は環状であり、 $y = 2$ 、 $n = 1$ 、および $m = 2$ である場合は概略的に以下のように示すことができる：

【化3】



40

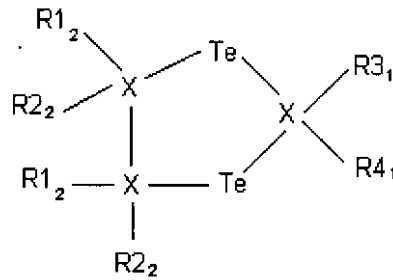
(IIb)

50

【0020】

テルル前駆体が一般式(IIc)を有する実施形態において、前駆体は環状であり、 $y = 1$ 、 $n = 2$ 、および $m = 1$ である場合は概略的に以下のように示すことができる：

【化4】



10

(IIc)

【0021】

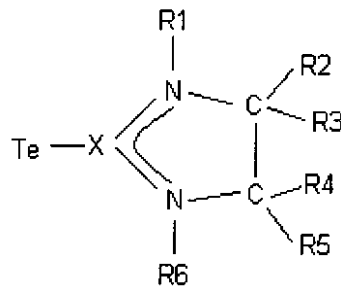
一般式(IIa)、(IIb)および(IIc)によってカバーされる前駆体の例は以下のものを含むが、これらに限定されない： $((GeMe_2)Te-)_3$ ； $((GeEt_2)Te-)_3$ ； $((GeMeEt)Te-)_3$ ； $((GeiPr_2)Te-)_4$ ； $((SiMe_2)Te-)_3$ ； $((SiEt_2)Te-)_3$ ； $((SiMeEt)Te-)_3$ ； $((SiiPr_2)Te-)_4$ ； $((GeMe_2)_2Te(GeMe_2)_2Te-)$ ； $((GeMe_2)_3Te-)_2$ ； $((SiMe_2)_3Te-)_2$ ； $CH_2CH_2GeMe_2TeGeMe_2-$ ；および $SiMe_2SiMe_2GeMe_2TeGeMe_2-$ 。

20

【0022】

テルル前駆体が一般式(III)を有する実施形態において、前駆体は概略的に以下のように示すことができる：

【化5】



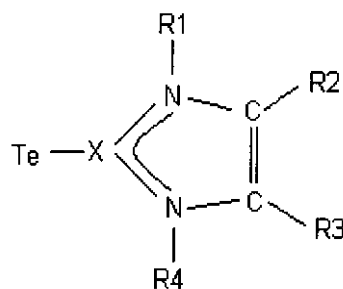
30

(III)

【0023】

テルル前駆体が一般式(IV)を有する実施形態において、前駆体は概略的に以下のように示すことができる：

【化6】



40

(IV)

【0024】

一般式(III)および(IV)によってカバーされる前駆体の例は以下のものを含むが、これらに限定されない： $Te(GeNtBuCH_2CH_2NtBu)$ ； $Te(GeNtBu$

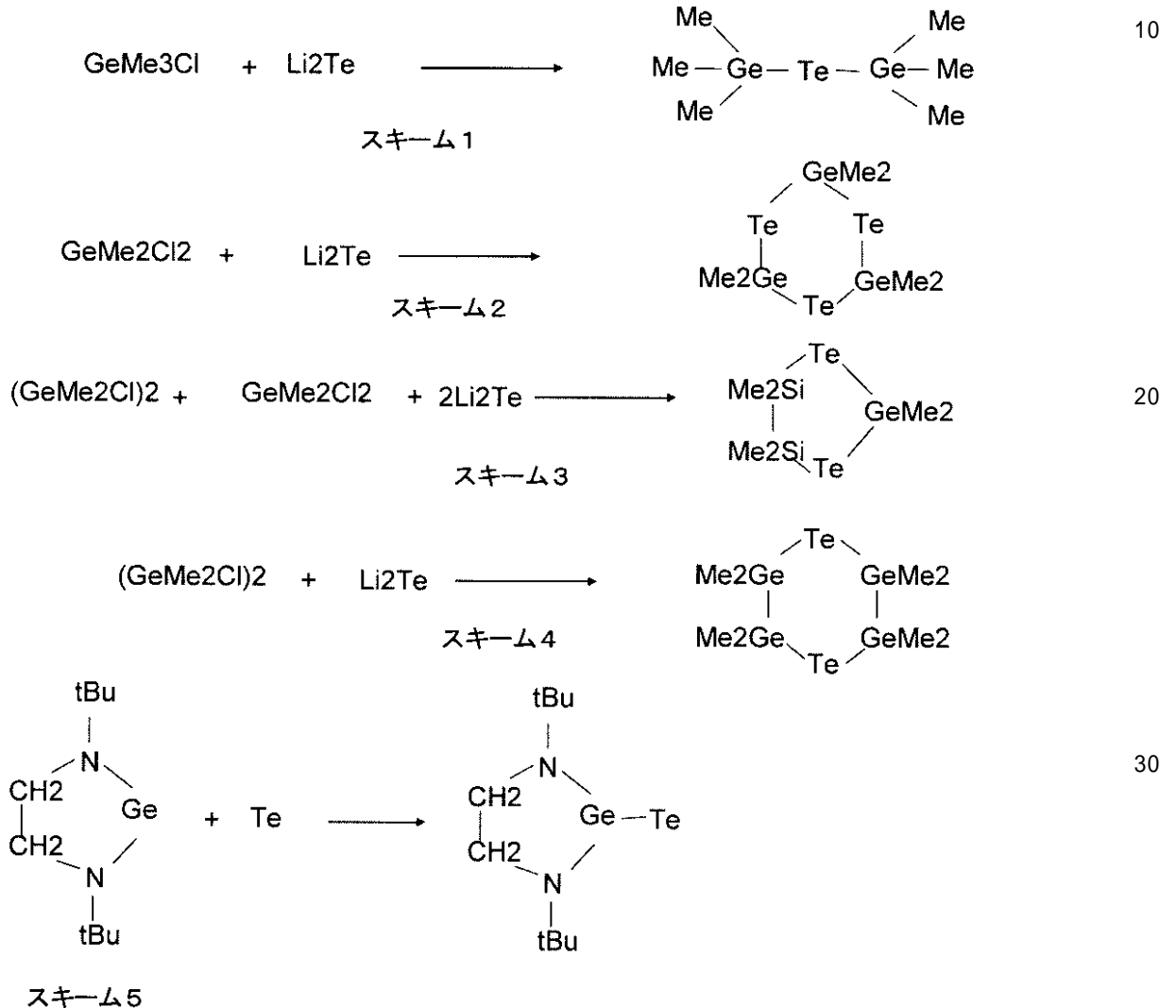
50

$\text{CH}=\text{CHNtBu}$); $\text{Te}((\text{GeNtBuCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NtBu})$; $\text{Te}(\text{SiNtBuCH}_2\text{CH}_2\text{NtBu})$; $\text{Te}(\text{SiNtBuCH}=\text{CHNtBu})$; および $\text{Te}(\text{SiNtBuCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NtBu})$ 。

【0025】

テルル前駆体の実施形態は、本発明によると、様々な方法で合成されるであろう。テルル前駆体の合成の例は、以下に示す合成スキーム1-5を含むが、これらに限定されない：

【化7】



【0026】

開示した前駆体は当業者に知られている任意の堆積方法を使用して薄膜を形成するように堆積されるであろう。適切な堆積方法の例は、限定なしに、通常のCVD、原子層堆積(ALD)、およびパルス化学気相堆積(P-CVD)を含む。いくつかの実施形態では、熱CVD堆積が好ましい。

【0027】

ある実施形態では、蒸気の形態にある前駆体リアクタへ導入される。蒸気の形態にある前駆体を、液体前駆体溶液を通常の気化工程たとえば直接気化、蒸留により気化させることによって製造してもよいし、または不活性ガス(たとえば N_2 、 He 、 Ar など)を前駆体溶液中にバブリングして不活性ガスに前駆体を加えた混合物を前駆体蒸気溶液としてリアクタへ供給することによって製造してもよい。また、不活性ガスによるバブリングは前駆体溶液中に存在するいくらかの溶存酸素を除去するであろう。

【 0 0 2 8 】

一般的に、リアクタはその上に薄膜が堆積される1つ以上の基板を收容する。1つ以上の基板は半導体、光電池、フラットパネル、またはLCD-TFTデバイスの製造において使用される任意の好適な基板であろう。好適な基板の例は、限定なしに、シリコン基板、シリカ基板、窒化シリコン基板、酸化窒化シリコン基板、タングステン基板、またはこれらの組み合わせを含む。加えて、タングステンまたは貴金属（たとえば、白金、パラジウム、ロジウム、または金）を含む基板を使用してもよい。基板は前の製造工程から存在するであろう材料の1つ以上の追加層を含んでいてもよい。絶縁層および導電層がこれらの例である。

【 0 0 2 9 】

リアクタまたは堆積チャンバは、その中に配置された少なくとも1つの基板を有する加熱容器であろう。リアクタは出口を有し、これは真空ポンプに接続されて副生物をチャンバから除去することを可能にしたり、またはリアクタ内の圧力を変更もしくは調節することを可能にしたりしてもよい。チャンバ内の温度は、通常、実行しようとする堆積プロセスのタイプに好適な温度に維持される。場合によっては、たとえば基板自体を直接加熱する場合、または堆積を助けるように他のエネルギー源（たとえば、プラズマまたは高周波源）を設ける場合には、チャンバをより低い温度に維持してもよい。リアクタの例は、限定なしに、コールドウォールタイプリアクタ、ホットウォールタイプリアクタ、枚葉式リアクタ、マルチウェハリアクタ、または前駆体を反応させて層を形成するのに適した条件下にある他のタイプの堆積システムを含む。

【 0 0 3 0 】

特定のプロセスパラメータに応じて、堆積を可変の長さの時間行ってもよい。一般的に、必要な特性をもつ膜を製造するのに望ましい限り、堆積が続けられるであろう。典型的な膜厚は、特定の堆積プロセスに応じて、数百オングストロームから数百ミクロンまで変わるであろう。

【 0 0 3 1 】

いくつかの実施形態において、堆積チャンバは約100 よりも高い温度に維持される。いくつかの実施形態において、この温度は約100 と約500 の間、好ましくは約150 の間に維持される。同様に、堆積チャンバ内の圧力は約1 Paと約 10^5 Paの間、好ましくは約25 Paと約 10^3 Paの間の圧力に維持される。

【 0 0 3 2 】

いくつかの実施形態においては、還元性ガスも反応チャンバへ導入する。還元性ガスは水素；アンモニア；シラン；ジシラン；トリシラン；水素ラジカル；およびこれらの混合物の1種でありうる。堆積の形態が化学気相堆積である場合、ゲルマニウム前駆体および還元性ガスを実質的に同時に反応チャンバへ導入してもよい。堆積の形態が原子層堆積である場合、ゲルマニウム前駆体および還元性ガスを逐次導入してもよく、場合によっては、前駆体と還元性ガスの間に不活性ガスパーズを導入してもよい。

【 0 0 3 3 】

いくつかの実施形態では、ゲルマニウムおよびアンチモンを含有するさらなる前駆体も供給して基板上へ堆積してもよい。ゲルマニウム、テルル、およびアンチモンを含有する前駆体を供給することにより、カルコゲナイドガラスタイプの膜、たとえばGeTe-SB₂Te₃またはGe₂Sb₂Te₅が基板上に形成されるであろう。

【 0 0 3 4 】

前駆体および任意の反応物質または前駆体を、逐次的（ALDの場合）または同時（CVDの場合）に反応チャンバへ導入してもよい。いくつかの実施形態では、前駆体の導入と反応物質の導入との間に不活性ガスにより反応チャンバをパーズする。1つの実施形態において、反応物質および前駆体をとともに混合して反応物質/前駆体混合物を形成した後、混合物の形態でリアクタへ導入してもよい。

【 0 0 3 5 】

いくつかの実施形態において、前駆体蒸気溶液および反応ガスを逐次または同時（たと

10

20

30

40

50

えばパルスCVD)にリアクタへパルスしてもよい。前駆体の各パルスは約0.01秒から約10秒まで、あるいは約0.3秒から約3秒まで、あるいは約0.5秒から約2秒までに及ぶ時間間隔にわたって持続するであろう。別の実施形態においては、反応ガスもリアクタへパルスしてもよい。このような実施形態では、各ガスのパルスは約0.01秒から約10秒まで、あるいは約0.3秒から約3秒まで、あるいは約0.5秒から約2秒までに及ぶ時間間隔にわたって持続するであろう。

【0036】

例

以下の非制限的な例は本発明の実施形態をさらに説明するために与えられる。しかし、これらの例は包括的であることを意図していないし、ここに説明した発明の範囲を制限することを意図していない。

10

【0037】

例1:

本発明のいくつかの実施形態に係るテルル前駆体の熱特性評価を行った。

【0038】

全ての熱重量分析を不活性雰囲気中で行って分子と空気および水分との反応を避けた(堆積プロセスで遭遇するのと同じ雰囲気)。実験を大気圧で行った。

【0039】

$\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 、 $\text{Te}(\text{SiPr}_3)_2$ 、 $\text{Te}(\text{Si}t\text{BuMe}_2)_2$ 、 $\text{Te}(\text{GeiPr}_3)_2$ の熱重量分析の結果を図1に示す。有意な残渣を残すことなく、これらの分子の全てを気化できたことが観察された。これは、分子の分解は起こらなかったが、分子のうちの一部は比較的高温(>300)で加熱されたことを立証している。また、これらTGAから分子の揮発性を評価できる。 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ は、 180 で完全に気化したので、より揮発性の前駆体のようである。 $\text{Te}(\text{Si}t\text{BuMe}_2)_2$ は、約 240 で完全に気化し、揮発性に関して2番目にランクされる。 $\text{Te}(\text{SiPr}_3)_2$ および $\text{Te}(\text{GeiPr}_3)_2$ は大体同じ気化パターンを示し、 $\text{Te}(\text{GeiPr}_3)_2$ はわずかに揮発性が低く、これはシリコンに対するゲルマニウムの重い重量のせいであろう。これらの分子の全ての揮発性および気化パターンはCVD/ALD分子の基準に適合する。

20

【0040】

本発明の実施形態を示して説明してきたが、当業者は本発明の精神または教示から逸脱することなくその変更を行うことができる。ここで説明した実施形態は例示的なだけで限定的ではない。組成物および方法の多くの変形および変更が可能であり、本発明の範囲内にある。したがって、保護の範囲はここで説明した実施形態に限定されないが、以下の特許請求の範囲によってのみ限定され、その範囲は特許請求の範囲に内容の全ての等価物を含むであろう。

30

【 図 1 】

図 1

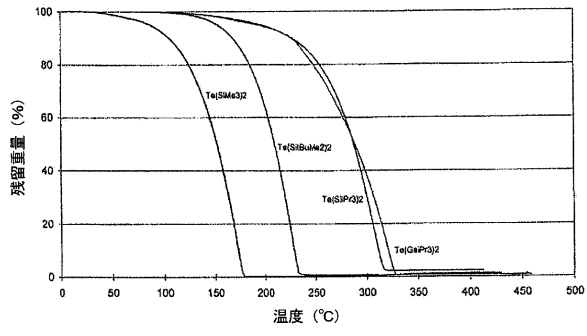


Figure 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2009/008067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C23C16/30 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GROSHENS T J ET AL: "Low temperature MOCVD growth of V/VI materials via a Me ₃ SiNMe ₂ elimination reaction" THERMOELECTRICS, 1996., FIFTEENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON PASADENA, CA, USA 26-29 MARCH 1996, NEW YORK, NY, USA, IEEE, US LNKD-DOI:10.1109/ICT.1996.553521, 26 March 1996 (1996-03-26), pages 430-434, XP010198912 ISBN: 978-0-7803-3221-8 abstract; table 1	1-4,10,11,18
X	US 4 141 778 A (DOMRACHEV GEORGY A ET AL) 27 February 1979 (1979-02-27) column 2, line 48 - line 50; example 13 ----- -/-	1-3,10,11,18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 May 2010		Date of mailing of the international search report 01/06/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kudelka, Stephan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2009/008067

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/108174 A1 (PARK HYE-YOUNG [KR] ET AL) 8 May 2008 (2008-05-08) paragraphs [0069] - [0071], [0082]	1-9,17, 18
X	WO 2008/057616 A2 (ADVANCED TECH MATERIALS; HUNKS WILLIAM [US]; CHEN TIANNIU [US]; XU CHO) 15 May 2008 (2008-05-15) abstract; claims 122-124	1-3,13, 17,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2009/008067

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4141778	A	27-02-1979	CA 1082424 A1 29-07-1980 DE 2703873 A1 25-08-1977 GB 1518264 A 19-07-1978 JP 52125478 A 21-10-1977 SU 570239 A1 10-02-1979
US 2008108174	A1	08-05-2008	KR 20080041460 A 13-05-2008
WO 2008057616	A2	15-05-2008	EP 2078102 A2 15-07-2009 KR 20090091107 A 26-08-2009 US 2009305458 A1 10-12-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100075672

弁理士 峰 隆司

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(72)発明者 大窪 清吾

茨城県つくば市春日スカイハイツ春日ナンバー 3 0 2

(72)発明者 柳田 和孝

茨城県つくば市要 1 8 7 - 4

(72)発明者 ガティノー、ジュリアン

茨城県土浦市西根西 1 - 5 - 2 4

Fターム(参考) 4K030 AA06 AA11 AA13 AA17 BA01 BA09 BA15 BA35 CA02 CA04
CA17 FA10 HA01 JA09 JA10