(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118647624 A
(43)申请公布日 2024.09.13

(21)申请号 202280090253.5
(22)申请日 2022.12.15
(30)优先权数据
63/265,795 2021.12.21 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2022/081630 2022.12.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/122470 EN 2023.06.29
(71)申请人 弗萨姆材料美国有限责任公司
地址 美国亚利桑那州
(72)发明人 S·V·伊瓦诺维 M·T·萨沃 J·P·科伊尔
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 吴亦华 徐志明
(51)Int.Cl.
C07F 9/94(2006.01)
C23C 16/18(2006.01)
C23C 16/40(2006.01)

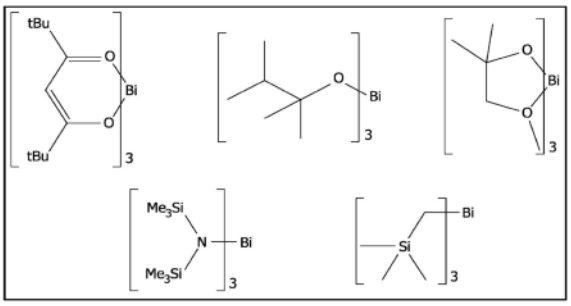
权利要求书9页 说明书18页 附图5页

(54)发明名称

用于沉积含铋膜的前体

(57)摘要

所公开和要求保护的主题涉及式$Bi(Ra)_x(Ar)_{3-x}$,其中x＝1或2的铋前体及其作为沉积含金属膜的前体的用途。



常规技术

CN 118647624 A

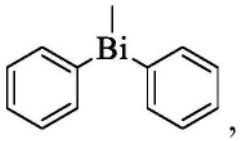
1.式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的前体,其中

(i)x＝1或2,

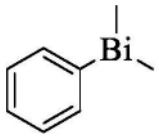
(ii)每个R^a独立地为未取代的直链C_1-C_6烷基、被一个或多个卤素取代的直链C_1-C_6烷基、被氨基取代的直链C_1-C_6烷基、未取代的支链C_3-C_6烷基、被一个或多个卤素取代的支链C_3-C_6烷基、被氨基取代的支链C_3-C_6烷基、未取代的胺、取代的胺和-$Si(CH_3)_3$中的一种,以及

(iii)每个Ar独立地为C_3-C_8未取代的芳族基团、被一个或多个卤素取代的C_3-C_8芳族基团、被氨基取代的C_3-C_8芳族基团、5元杂环和6元杂环中的一种;且

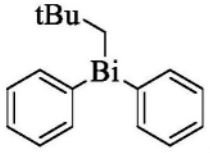
(iv)所述前体不包括:

a.

,

b.

, 和

c.

。

2.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括未取代的直链C_1-C_6烷基。

3.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括甲基。

4.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括乙基。

5.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括丙基。

6.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括丁基。

7.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括戊基。

8.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括己基。

9.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被一个或多个卤素取代的取代直链C_1-C_6烷基。

10.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被一个或多个卤素取代的甲基。

11.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被一个或多个卤素取代的乙基。

12.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被一个或多个卤素取代的丙基。

13.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被一个或多个卤素取代的丁基。

14.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被一个或多个卤素取代的戊基。

15.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被一个或多个卤素取代的己基。

16.根据权利要求9-15中任一项所述的前体,其中所述一个或多个卤素包括氟。

17.根据权利要求9-15中任一项所述的前体,其中所述一个或多个卤素包括氯。

18.根据权利要求9-15中任一项所述的前体,其中所述一个或多个卤素包括溴。

19.根据权利要求9-15中任一项所述的前体,其中所述一个或多个卤素包括碘。

20.根据权利要求1所述的前体,其中R^a是被氨基取代的取代直链C_1-C_6烷基。

21.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被氨基取代的甲基。

22.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被氨基取代的乙基。

23.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被氨基取代的丙基。

24.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被氨基取代的丁基。

25.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被氨基取代的戊基。

26.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被氨基取代的己基。

27.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括未取代的支链C_3-C_6烷基。

28.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括异丙基。

29.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括异丁基。

30.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括仲丁基。

31.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括叔丁基。

32.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括支链戊基。

33.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括新戊基。

34.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括支链己基。

35.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被一个或多个卤素取代的取代支链C_3-C_6烷基。

36.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被一个或多个卤素取代的异丙基。

37.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被一个或多个卤素取代的异丁基。

38.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被一个或多个卤素取代的仲丁基。

39.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被一个或多个卤素取代的叔丁基。

40.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被一个或多个卤素取代的支链戊基。

41.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被一个或多个卤素取代的新戊基。

42.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被一个或多个卤素取代的支链己基。

43.根据权利要求36-42中任一项所述的前体,其中所述一个或多个卤素包括氟。

44.根据权利要求36-42中任一项所述的前体,其中所述一个或多个卤素包括氯。

45.根据权利要求36-42中任一项所述的前体,其中所述一个或多个卤素包括溴。

46.根据权利要求36-42中任一项所述的前体,其中所述一个或多个卤素包括碘。

47.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被氨基取代的取代支链C_3-C_6烷基。

48.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被氨基取代的异丙基。

49.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被氨基取代的异丁基。

50.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被氨基取代的仲丁基。

51.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被氨基取代的叔丁基。

52.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被氨基取代的支链戊基。

53.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被氨基取代的新戊基。

54.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括被氨基取代的支链己基。

55.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括未取代的胺。

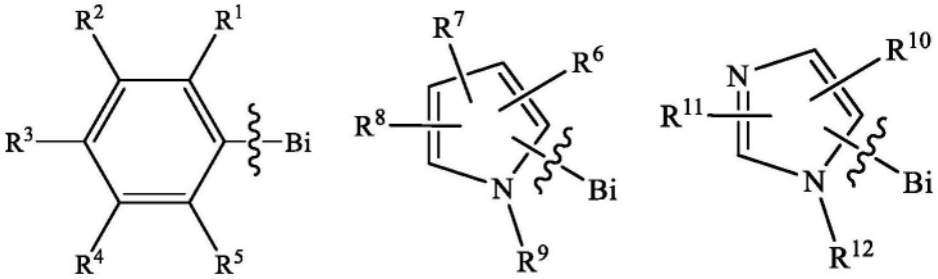
56.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括取代的胺。

57.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括-$Si(CH_3)_3$。

58.根据权利要求1所述的前体,其中R^a包括甲基、乙基、丙基、正丁基、正戊基、异丙基、

异丁基、异戊基、仲丁基、仲戊基、叔丁基和叔戊基中的一种或多种。

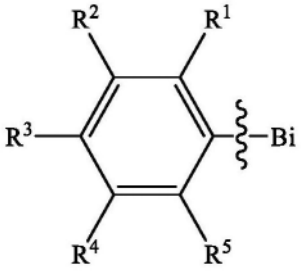
59.根据权利要求1所述的前体,其中每个Ar独立地包括以下之一:



Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3

其中R^1-R^{12}各自独立地为H或R^a,其中R^a如权利要求1中所定义。

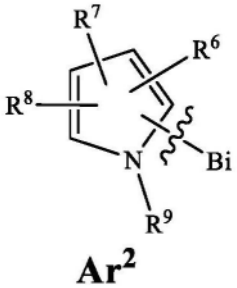
60.根据权利要求1所述的前体,其中每个Ar独立地包括:



Ar^1

其中R^1-R^5各自独立地为H或R^a,其中R^a如权利要求1中所定义。

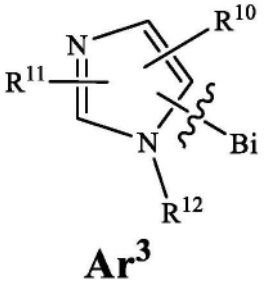
61.根据权利要求1所述的前体,其中每个Ar独立地包括:



Ar^2

其中R^6-R^9各自独立地为H或R^a,其中R^a如权利要求1中所定义。

62.根据权利要求1所述的前体,其中每个Ar独立地包括:



Ar^3

其中R^{10}-R^{12}各自独立地为H或R^a,其中R^a如权利要求1中所定义。

63.根据权利要求59-62中任一项所述的前体,其中R^1-R^{12}各自独立地为H。

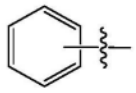
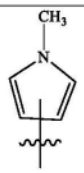
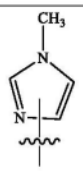
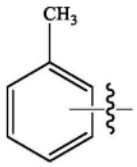
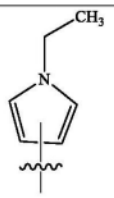
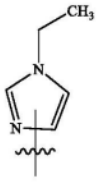
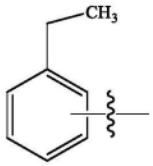
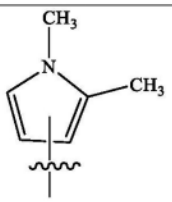
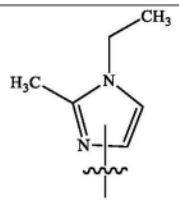
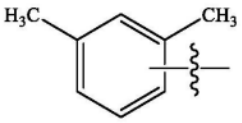
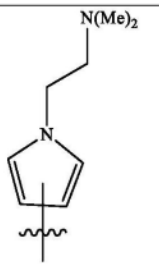
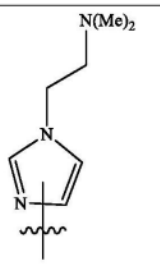
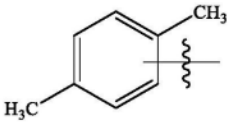
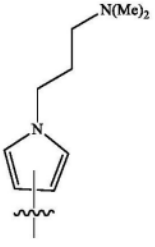
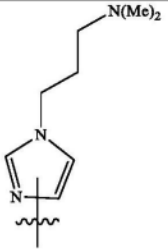
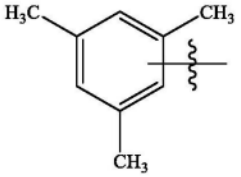
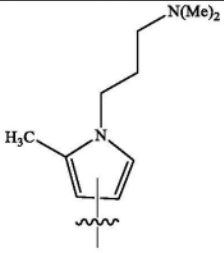
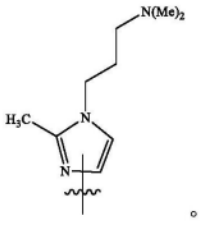
64.根据权利要求59-62中任一项所述的前体,其中R^1-R^{12}各自独立地为R^a。

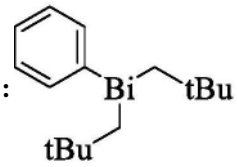
65.根据权利要求59-62中任一项所述的前体,其中R^1-R^{12}各自独立地为相同的R^a。

66.根据权利要求59-62中任一项所述的前体,其中R^1-R^{12}各自为未取代的直链C_1-C_6烷基。

67.根据权利要求59-62中任一项所述的前体,其中R^1-R^{12}各自为未取代的支链C_3-C_6烷基。

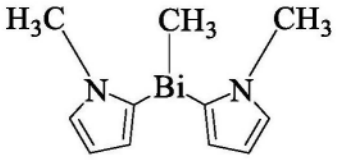
68.根据权利要求1所述的前体,其中每个Ar独立地包括以下之一:

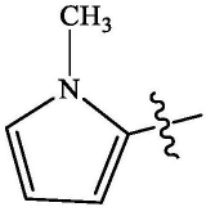
芳基 -Ar^1	吡咯基 -Ar^2	咪唑基 -Ar^3
		
		
		
		
		
		

69.根据权利要求1所述的前体,其具有以下结构:

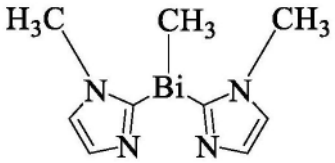
其中x＝2,每个R^a是新戊基,和Ar是苯基。

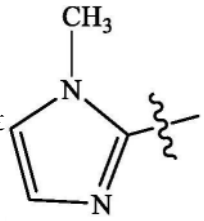
70.根据权利要求1所述的前体,其具有以下结构:



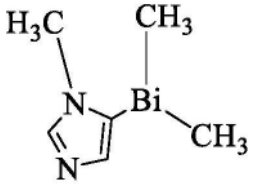
其中x＝1,R^a是甲基,和每个Ar是。

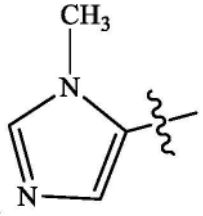
71.根据权利要求1所述的前体,其具有以下结构:



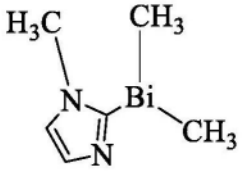
其中x＝1,每个R^a是甲基,和每个Ar是。

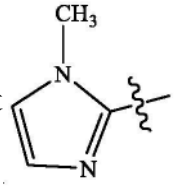
72.根据权利要求1所述的前体,其具有以下结构:



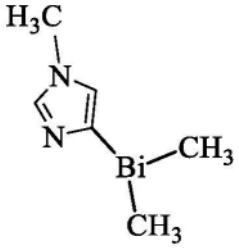
其中x＝2,每个R^a是甲基,和每个Ar是。

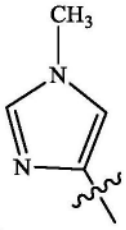
73.根据权利要求1所述的前体,其具有以下结构:



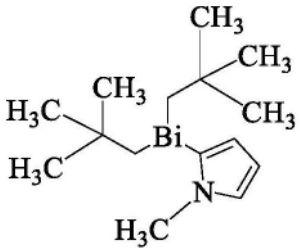
其中x＝2,每个R^a是甲基,和每个Ar是。

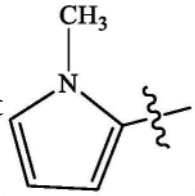
74.根据权利要求1所述的前体,其具有以下结构:



其中x＝2,每个R^a是甲基,和每个Ar是。

75.根据权利要求1所述的前体,其具有以下结构:



其中x＝2,每个R^a是新戊基,和Ar是。

76.一种用于在衬底的至少一个表面上形成含铋膜的方法,其包括:

a.在反应容器中提供具有该至少一个表面的所述衬底;

b.使用一种或多种式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的杂配铋前体作为用于原子层沉积(ALD)工艺的金属源化合物通过所述原子层沉积工艺在所述至少一个表面上形成含铋膜,其中

(i)x＝1或2,

(ii)每个R^a独立地为未取代的直链C_1-C_6烷基、被一个或多个卤素取代的直链C_1-C_6烷基、被氨基取代的直链C_1-C_6烷基、未取代的支链C_3-C_6烷基、被一个或多个卤素取代的支链C_3-C_6烷基、被氨基取代的支链C_3-C_6烷基、未取代的胺、取代的胺和-$Si(CH_3)_3$中的一种,以及

(iii)每个Ar独立地为C_3-C_8未取代的芳族基团、被一个或多个卤素取代的C_3-C_8芳族基团、被氨基取代的C_3-C_8芳族基团、5元杂环和6元杂环中的一种。

77.根据权利要求76所述的方法,其中所述杂配铋前体包括权利要求1-75中任一项所述的前体。

78.根据权利要求76所述的方法,其中所述杂配铋前体包括$BiPhNp_2$。

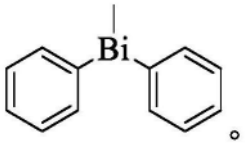
79.根据权利要求76所述的方法,其中所述杂配铋前体包括$BiPyr_2Me$。

80.根据权利要求76所述的方法,其中所述杂配铋前体包括$BiPyrNp_2$。

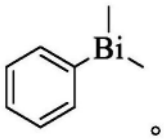
81.根据权利要求76所述的方法,其中所述杂配铋前体包括$BiImid_2Me$。

82.根据权利要求76所述的方法,其中所述杂配铋前体包括$BiImidMe_2$。

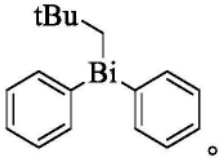
83.根据权利要求76所述的方法,其中所述杂配铋前体包括式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的杂配铋前体,其中x=1,R^a为甲基,和每个Ar为苯基("$BiPh_2Me$"):



84.根据权利要求76所述的方法,其中所述杂配铋前体包括式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的杂配铋前体,其中x=2,每个R^a为甲基,和Ar为苯基("$BiPhMe_2$"):



85.根据权利要求76所述的方法,其中所述杂配铋前体包括式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的杂配铋前体,其中x=1,R^a为新戊基,和每个Ar为苯基("$BiPh_2Np$"):



86.根据权利要求76所述的方法,进一步包括将至少一种反应物引入所述反应容器中。

87.根据权利要求76所述的方法,进一步包括向所述反应容器中引入至少一种选自以下的反应物:水、双原子氧、氧等离子体、臭氧、NO、N_2O、NO_2、一氧化碳、二氧化碳及其组合。

88.根据权利要求76所述的方法,进一步包括向所述反应容器中引入至少一种选自以下的反应物:氨、肼、单烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氢、氨等离子体、氮等离子体、氮/氢等离子体及其组合。

89.根据权利要求76所述的方法,进一步包括向所述反应容器中引入至少一种选自以下的反应物:氢、氢等离子体、氢和氦的混合物、氢和氩的混合物、氢/氦等离子体、氢/氩等离子体、含硼化合物、含硅化合物及其组合。

90.一种用于在衬底的至少一个表面上形成含铋膜的方法,所述方法包括:

a.在反应容器中提供衬底;

b.向所述反应容器中引入一种或多种式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的杂配铋前体,其中

(i)x=1或2,

(ii)每个R^a独立地为未取代的直链C_1-C_6烷基、被一个或多个卤素取代的直链C_1-C_6烷基、被氨基取代的直链C_1-C_6烷基、未取代的支链C_3-C_6烷基、被一个或多个卤素取代的支链C_3-C_6烷基、被氨基取代的支链C_3-C_6烷基、未取代的胺、取代的胺和-$Si(CH_3)_3$中的一种,以及

(iii)每个Ar独立地为C_3-C_8未取代的芳族基团、被一个或多个卤素取代的C_3-C_8芳族基团、被氨基取代的C_3-C_8芳族基团、5元杂环和6元杂环中的一种;

c.用第一吹扫气体吹扫所述反应容器;

d.向所述反应容器中引入源气体;

e.用第二吹扫气体吹扫所述反应容器;

f.顺序地重复步骤b至e,直到获得所需厚度的所述含铋膜。

91.根据权利要求90所述的方法,其中所述杂配铋前体包括权利要求1-75中任一项所述的前体。

92.根据权利要求90所述的方法,其中所述杂配铋前体包括$BiPhNp_2$。

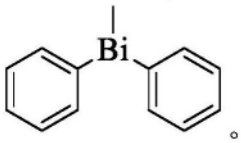
93.根据权利要求90所述的方法,其中所述杂配铋前体包括$BiPyr_2Me$。

94.根据权利要求90所述的方法,其中所述杂配铋前体包括$BiPyrNp_2$。

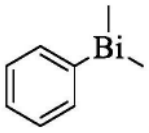
95.根据权利要求90所述的方法,其中所述杂配铋前体包括$BiImid_2Me$。

96.根据权利要求90所述的方法,其中所述杂配铋前体包括$BiImidMe_2$。

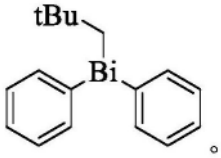
97.根据权利要求90所述的方法,其中所述杂配铋前体包括式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的杂配铋前体,其中x=1,R^a为甲基,和每个Ar为苯基(“$BiPh_2Me$”):



98.根据权利要求90所述的方法,其中所述杂配铋前体包括式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的杂配铋前体,其中x=2,每个R^a为甲基,和Ar为苯基(“$BiPhMe_2$”):



99.根据权利要求90所述的方法,其中所述杂配铋前体包括式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的杂配铋前体,其中x=1,R^a为新戊基,和每个Ar为苯基(“$BiPh_2Np$”):



100.根据权利要求90所述的方法,其中所述源气体是选自水、双原子氧、氧等离子体、臭氧、NO、N_2O、NO_2、一氧化碳、二氧化碳及其组合的一种或多种含氧源气体。

101.根据权利要求90所述的方法,其中所述源气体是选自氨、肼、单烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氢、氨等离子体、氮等离子体、氮/氢等离子体及其混合物的一种或多种含氮源气体。

102.根据权利要求90所述的方法,其中所述第一和第二吹扫气体各自独立地选自氩气、氮气、氦气、氖气及其组合中的一种或多种。

103.根据权利要求90所述的方法,还包括向所述杂配铋前体、所述源气体、所述衬底及其组合施加能量,其中所述能量是热、等离子体、脉冲等离子体、螺旋波等离子体、高密度等离子体、电感耦合等离子体、X射线、电子束、光子、远程等离子体方法及其组合中的一种或多种。

104.根据权利要求90所述的方法,其中步骤b还包括使用载气流将所述杂配铋前体的蒸气输送到所述反应容器中而将所述杂配铋前体引入所述反应容器中。

105.根据权利要求90所述的方法,其中步骤b还包括使用溶剂介质,所述溶剂介质包含甲苯、均三甲苯、异丙苯、4-异丙基甲苯、1,3-二异丙基苯、辛烷、十二烷、1,2,4-三甲基环己烷、正丁基环己烷和十氢化萘及其组合中的一种或多种。

106.根据权利要求76-105中任一项所述的方法,其中所述沉积产生表现自限式生长的膜。

107.一种前体供应包装,其包含容器和权利要求1-75中任一项所述的前体,其中所述容器适应于容纳和分配所述前体。

用于沉积含铋膜的前体

发明背景

技术领域

[0002] 所公开和要求保护的主题涉及式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的前体,其中x=1或2,以及其作为用于沉积含铋膜的前体的用途。

[0003] 相关技术

[0004] 含金属膜用于半导体和电子应用中。化学气相沉积(CVD)和原子层沉积(ALD)已被用作生产用于半导体器件的薄膜的主要沉积技术。这些方法使得能够通过含金属化合物(前体)的化学反应获得保形膜(金属、金属氧化物、金属氮化物、金属硅化物等)。化学反应发生在表面上,其可包括金属、金属氧化物、金属氮化物、金属硅化物和其他表面。在CVD和ALD中,前体分子在获得具有高保形性和低杂质的高质量膜中起着关键作用。CVD和ALD工艺中的衬底温度是前体分子选择中的重要考虑因素。在150至500摄氏度(℃)范围内的较高衬底温度促进了较高的膜生长速率。优选的前体分子在该温度范围内必须是稳定的。优选的前体能够以液相输送到反应容器中。前体的液相输送通常与固相前体相比向反应容器提供更均匀的前体输送。

[0005] CVD和ALD工艺越来越多地被使用,因为它们具有增强的组成控制、高膜均匀性和有效控制掺杂的优点。此外,CVD和ALD工艺在与现代微电子器件相关的高度非平面几何结构上提供了优异的保型台阶覆盖。

[0006] CVD是一种化学工艺,前体通过该工艺用于在衬底表面上形成薄膜。在典型的CVD工艺中,前体在低压或环境压力反应室中经过衬底(例如,晶片)的表面。前体在衬底表面上反应和/或分解,从而产生沉积材料的薄膜。等离子体可用于帮助前体反应或改善材料性能。挥发性副产物被流过反应室的气流去除。沉积的膜厚度可能难以控制,因为它取决于许多参数的协同,如温度、压力、气体流量和均匀性、化学耗竭效应及时间。

[0007] ALD是一种用于沉积薄膜的化学方法。它是一种基于表面反应的自限性、顺序、独特的膜生长技术,其可以提供精确的厚度控制并将由前体提供的保形材料薄膜沉积到不同组成的衬底表面上。在ALD中,前体在反应过程中分开。第一前体经过衬底表面,从而在衬底表面上产生单层。任何过量的未反应前体被泵送出反应室。然后使第二前体或共反应物经过衬底表面并与第一前体反应,从而在衬底表面上第一形成的膜单层上形成第二膜单层。等离子体可用于帮助前体或共反应物的反应或用于提高材料质量。重复该循环以产生所需厚度的膜。

[0008] 薄膜,尤其是含金属的薄膜具有多种重要的应用,如在纳米技术和半导体器件制造中。这类应用的实例包括电容器电极、栅电极、粘合剂扩散屏障和集成电路。

[0009] 三甲基铋($BiMe_3$)和三苯基铋($BiPh_3$)是挥发性的均配铋化合物,其在一定程度上用作ALD前体。尽管如此,它们并不是ALD应用的实用选项。其中,三甲基铋难以以安全的方式纯化和输送。参见Adv.Mater.Opt.Electron.,10,193(2000);Integr.Ferroelectr.,45,215(2002)。三甲基铋也是一种自燃液体,当在MOCVD应用中用作铋源时,其用二氧六环稳定以防止爆炸。虽然三甲基铋和三乙基铋用于MOCVD应用,但是由于非常低的热稳定性,其对

于原子层沉积不是可行的选项。参见Chem.Vap.Deposition,19,61-67(2013)。尽管三苯基铋具有良好的热稳定性并用于原子层沉积,但三苯基铋是一种蒸气压非常低的固体。参见Thin Solid Films,622,65-70(2017)和Chem.Vap.Deposition,6,139-145(2000)。这些缺点对于半导体器件的大量制造是有问题的,和因此妨碍了它们在需要对保形性和前体流量的高度控制的应用中的使用。

[0010] 除了考虑作为铋前体的均配物烷基和芳基化合物之外,其它铋化合物已知以有限的能力用于ALD中,如图1所示。参见Coord.Chem.Rev.,251,974-1006(2007);Coord.Chem.Rev.,257,3297-3322(2013);Organomet.Chem.,42,1-53(2019)。例如,三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酸)铋具有高分子量,并且需要高的源温度来用于输送前体。该前体具有275-300℃的窄ALD窗口。在较低的沉积温度下,观察到前体凝聚,而在较高的温度下,每循环的生长速率降低。参见J.Phys.Chem.C,116,3449-3456(2012)。

[0011] 铋醇盐化合物相对容易制备并且是挥发性的。使用铋醇盐前体的Bi_2O_3的ALD在加热到低于200℃的衬底上证明。然而,在高于200℃的温度下,特别是接近300℃时,由于高的热分解速率,铋醇盐不太可能适合于Bi_2O_3的ALD。参见J.Vac.Sci.Technol.A.,32(1),01A113(2014)。

[0012] 含硅的铋化合物对于臭氧-ALD工艺是有问题的。已经表明前体三(六甲基二硅氮烷)铋和三(三甲基甲硅烷基甲基)铋在基于臭氧的ALD中沉积硅酸铋薄膜。参见Chem.Vap.Deposition,11,362-367(2005)。

[0013] 铋化合物的使用也描述于:Thin Solid Films,622,65-70(2017);5,902,639号美国专利;7,618,681号美国专利;6,916,944号美国专利;10,186,570号美国专利;和美国专利申请公开号2010/0279011。这些或上述参考文献都没有描述通过采用本文公开和要求保护的具有芳基和烷基前体的杂配铋前体的工艺的可行的Bi_2O_3 ALD。

发明概述

[0015] 所公开和要求保护的主题涉及式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的铋前体,其中x=1或2,以及其作为前体在高通量工艺参数下沉积氧化铋薄膜的用途。此外,工艺参数与半导体制造中沉积高质量金属氧化物薄膜的现有技术方法相容。因此,用本发明的方法和组合物可以获得混合的金属氧化物薄膜。当两种或更多种工艺相容时,两种工艺都可以在单台设备上相继运行,而无需停机以切换参数(例如,改变衬底温度)。原子层沉积的高通量工艺参数目的在于短的循环时间。本发明的前体组合物能够实现高前体流量、短前体吹扫时间、在约200℃至约400℃的衬底温度下的自限式生长性能,并且在一些实施方式中使用臭氧作为第二前体。

[0016] 在一个实施方式中,所公开和要求保护的主题涉及式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的杂配铋化合物,其中

[0017] (i)x=1或2,

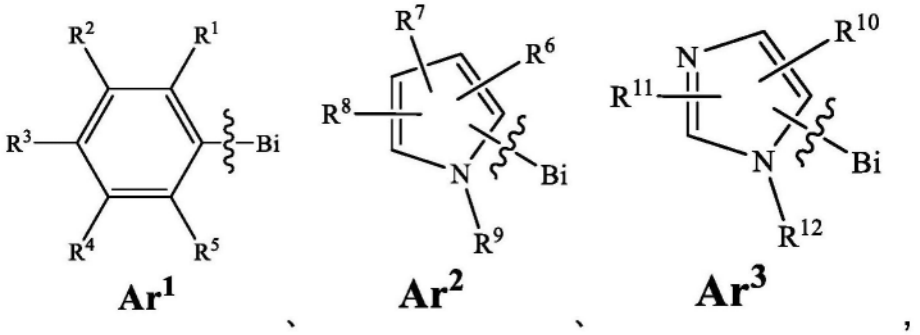
[0018] (ii)每个R^a独立地为未取代的直链C_1-C_6烷基、被一个或多个卤素取代的直链C_1-C_6烷基、被氨基取代的直链C_1-C_6烷基、未取代的支链C_3-C_6烷基、被一个或多个卤素取代的支链C_3-C_6烷基、被氨基取代的支链C_3-C_6烷基、未取代的胺、取代的胺和-$Si(CH_3)_3$中的一种,以及

[0019] (iii)每个Ar独立地为C_3-C_8未取代的芳族基团、被一个或多个卤素取代的C_3-C_8芳

族基团、被氨基取代的C_3-C_8芳族基团、5元杂环和6元杂环中的一种。

[0020] 已经表明,如此配制的铋化合物对于半导体器件制造中的原子层沉积工艺具有有利的热稳定性和蒸气压。

[0021] 在上述实施方式的一个方面,每个Ar独立地是以下之一:

[0022] 

[0023] 其中R^1-R^{12}各自独立地为H或R^a。在更具体的实施方式中,R^1-R^{12}各自独立地为H、未取代的直链C_1-C_6烷基和未取代的支链C_3-C_6烷基。

[0024] 在另一个实施方式中,所公开和要求保护的主题包括上述杂配铋化合物在ALD沉积工艺中的用途。

附图说明

[0025] 被包括以提供对所公开的主题的进一步理解并且被并入本说明书中和构成本说明书的一部分的附图示出了所公开的主题的实施方式,并且与说明书一起用于解释所公开的主题的原理。在附图中:

[0026] 图1示出了用于沉积含氧化铋薄膜的常规技术ALD铋前体;

[0027] 图2示出了$BiMe_3$、$BiPh_2Me$和$BiPh_3$的差示扫描量热分析,并比较了它们各自的热分解开始;

[0028] 图3示出了杂配铋前体的蒸气压曲线(包括用于比较的均配前体$BiMe_3$和$BiPh_3$的蒸气压曲线);

[0029] 图4示出了在各种不同脉冲时间下使用杂配和均配铋前体的Bi_2O_3薄膜的生长速率。杂配前体显示出表明ALD机制的更好饱和性能;和

[0030] 图5示出了氧化铋厚度对ALD循环数的相关性,以及可以实现自限式生长。

[0031] 发明详述

[0032] 本文引用的所有参考文献(包括公开出版物、专利申请和专利)均通过参考并入本文,如同每个参考文献都单独且具体地被指示以引用的方式并入本文并在本文中完整阐述一样。

[0033] 在描述所公开和要求保护的主题的上下文中(尤其是在所附权利要求的上下文中),术语“一”和“一个”以及“该”和类似指示词的使用应被解释为涵盖单数和复数,除非在此另有说明或与上下文明显矛盾。除非另有说明,否则术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”应理解为开放式术语(即,表示“包括但不限于”)。除非本文中另有说明,否则本文中数值范围的叙述仅旨在用作单独提及落入该范围内的每个单独值的速记方法,并且每一个单独的值都被并入到说明书中,如同其在本文中被单独叙述一样。本文描述的所有方法可以以任何合适的顺序执行,除非本文另有说明或与上下文明显矛盾。本文提供的任何和所有

实施例或示例性语言(例如,“如”)的使用仅旨在更好地说明所公开和要求保护的主题,除非另有要求,否则不对所公开和要求保护的主题的范围构成限制。说明书中的任何语言都不应被解释为指示任何未要求保护的元素对于实施所公开和要求保护的主题是必不可少的。说明书和权利要求中术语“包含”或者“包括”的使用包括“基本上由……组成”和“由……组成”的较窄的语言。

[0034] 本文描述了所公开和要求保护的主题的实施方式,包括发明人已知的用于实施所公开和要求保护的主题的最佳模式。本领域普通技术人员在阅读前述描述后,这些实施方式的变型将变得显而易见。发明人预期熟练的技术人员适当地采用这些变型,并且发明人旨在以不同于本文具体描述的方式实践所公开和要求保护的主题。因此,所公开和要求保护的主题包括适用法律所允许的所附权利要求中所述主题的所有修改和等同物。此外,上述元素在其所有可能变化中的任何组合都包含在所公开和要求保护的主题中,除非本文中另有说明或上下文明显矛盾。

[0035] 为了便于参考,“微电子器件”或“半导体器件”对应于在其上制造集成电路、存储器和其他电子结构的半导体晶片,以及平板显示器、相变存储器件、太阳能电池板和其他产品,包括太阳能基板、光伏器件和微电子机械系统(MEMS),其制造用于微电子、集成电路或计算机芯片应用。太阳能基板包括但不限于硅、非晶硅、多晶硅、单晶硅、CdTe、铜铟硒、铜铟硫化物和镓上砷化镓。太阳能基板可以是掺杂的或未掺杂的。应当理解,术语“微电子器件”或“半导体器件”并不意味着以任何方式进行限制,而是包括最终将成为微电子器件或微电子组件的任何衬底。

[0036] 如本文所定义的,术语“阻挡材料”对应于本领域中用于密封金属线(例如,铜互连)的任何材料,以最小化所述金属(例如,铜)向电介质材料中的扩散。优选的阻挡层材料包括钽、钛、钌、铪和其他难熔金属及其氮化物和硅化物。

[0037] “基本上不含”在本文中定义为小于0.001重量%。“基本上不含”还包括0.000重量%。术语“不含”是指0.000重量%。如本文所用,“大约”或“近似”旨在对应于所陈述值的±5%以内。

[0038] 在其中组合物的具体组分是参考包括零下限的重量百分比(或“重量%”)范围来讨论的所有这样的组合物中,应当理解,在组合物的各种具体实施方式中可以存在或不存在这样的组分,并且在存在这样的组分的情况下,基于其中使用这样的组分的组合物的总重量,它们可以以低至0.001重量%的浓度存在。注意,组分的所有百分比是重量百分比,并且基于组合物的总重量,即100%。对“一个或多个”或“至少一个”的任何提及包括“两个或更多个”和“三个或更多个”等等。

[0039] 在适用的情况下,除非另有说明,否则所有重量百分比都是“净”的,意味着它们不包括其在添加到组合物中时所存在于其中的水溶液。例如,“净”是指未稀释的酸或其他物质的重量%量(即包含100克的85%的磷酸构成85克酸和15克稀释剂)。

[0040] 此外,当以重量%提及本文所述的组合物时,应理解,在任何情况下所有组分(包括非必需组分如杂质)的重量%加起来不应超过100重量%。在“基本上由所述组分组成”的组合物中,这些组分可占组合物的最多100重量%或可以总计少于100重量%。当组分总计小于100重量%时,这种组合物可包含一些少量的非必需污染物或杂质。例如,在一个这样的实施方式中,制剂可以含有2重量%或更少的杂质。在另一个实施方式中,制剂可以含有1

重量%或更少的杂质。在进一步的实施方式中,制剂可以含有0.05重量%或更少的杂质。在其他这样的实施方式中,成分可以构成组合物的至少90重量%,更优选地至少95重量%,更优选地至少99重量%,更优选地至少99.5重量%,最优选地至少99.9重量%,并且可以包括不会实质影响组合物性能的其他成分。否则,如果不存在显著的非必需杂质组分,则应理解所有必需组成组分的组成基本上加起来达到100重量%。

[0041] 这里使用的标题不旨在是限制性的;相反,它们仅意图用于组织的目的。

[0042] 示例性实施方式

[0043] 如上所述,所公开和要求保护的主题涉及用作ALD前体的杂配铋化合物。

[0044] 所公开和要求保护的杂配铋前体

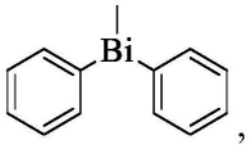
[0045] 在一个实施方式中,所公开和要求保护的主题涉及式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的杂配铋化合物,其中

[0046] (i)x=1或2,

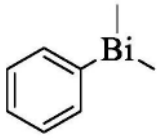
[0047] (ii)每个R^a独立地为未取代的直链C_1-C_6烷基、被一个或多个卤素取代的直链C_1-C_6烷基、被氨基取代的直链C_1-C_6烷基、未取代的支链C_3-C_6烷基、被一个或多个卤素取代的支链C_3-C_6烷基、被氨基取代的支链C_3-C_6烷基、未取代的胺、取代的胺和$-Si(CH_3)_3$中的一种,以及

[0048] (iii)每个Ar独立地为C_3-C_8未取代的芳族基团、被一个或多个卤素取代的C_3-C_8芳族基团、被氨基取代的C_3-C_8芳族基团、5元杂环和6元杂环中的一种;且

[0049] (iv)所述前体不包括:

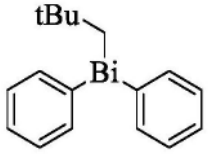
[0050] a. 

,

[0051] b. 

和

,

[0052] c. 

。

[0053] 已经表明,如此配制的铋化合物对于半导体器件制造中的原子层沉积工艺具有有利的热稳定性和蒸气压。

[0054] R^a烷基取代基

[0055] 如上所述,每个R^a独立地为未取代的直链C_1-C_6烷基、被一个或多个卤素取代的直链C_1-C_6烷基、被氨基取代的直链C_1-C_6烷基、未取代的支链C_3-C_6烷基、被一个或多个卤素取代的支链C_3-C_6烷基、被氨基取代的支链C_3-C_6烷基、未取代的胺、取代的胺和$-Si(CH_3)_3$中的一种。

[0056] 在一个实施方式中,R^a是未取代的直链C_1-C_6烷基。在该实施方式的一个方面,R^a是甲基。在该实施方式的一个方面,R^a是乙基。在该实施方式的一个方面,R^a是丙基。在该实施

方式的一个方面,R^a是丁基。在该实施方式的一个方面,R^a是戊基。在该实施方式的一个方面,R^a是己基。

[0057] 在一个实施方式中,R^a是被一个或多个卤素取代的取代直链C_1-C_6烷基。在该实施方式的一个方面,R^a是被一个或多个卤素取代的甲基。在该实施方式的一个方面,R^a是被一个或多个卤素取代的乙基。在该实施方式的一个方面,R^a是被一个或多个卤素取代的丙基。在该实施方式的一个方面,R^a是被一个或多个卤素取代的丁基。在该实施方式的一个方面,R^a是被一个或多个卤素取代的戊基。在该实施方式的一个方面,R^a是被一个或多个卤素取代的己基。在该实施方式的一个方面,一个或多个卤素包括氟。在该实施方式的一个方面,一个或多个卤素包括氯。在该实施方式的一个方面,一个或多个卤素包括溴。在该实施方式的一个方面,一个或多个卤素包括碘。

[0058] 在一个实施方式中,R^a是被氨基取代的取代直链C_1-C_6烷基。在该实施方式的一个方面,R^a是被氨基取代的甲基。在该实施方式的一个方面,R^a是被氨基取代的乙基。在该实施方式的一个方面,R^a是被氨基取代的丙基。在该实施方式的一个方面,R^a是被氨基取代的丁基。在该实施方式的一个方面,R^a是被氨基取代的戊基。在该实施方式的一个方面,R^a是被氨基取代的己基。

[0059] 在一个实施方式中,R^a是未取代的支链C_3-C_6烷基。在该实施方式的一个方面,R^a是异丙基。在该实施方式的一个方面,R^a是异丁基。在该实施方式的一个方面,R^a是仲丁基。在该实施方式的一个方面,R^a是叔丁基。在该实施方式的一个方面,R^a是支链戊基,例如新戊基,仲戊基或叔戊基。在该实施方式的一个方面,R^a是新戊基。在该实施方式的一个方面,R^a是支链己基。

[0060] 在一个实施方式中,R^a是被一个或多个卤素取代的取代支链C_3-C_6烷基。在该实施方式的一个方面,R^a是被一个或多个卤素取代的异丙基。在该实施方式的一个方面,R^a是被一个或多个卤素取代的异丁基。在该实施方式的一个方面,R^a是被一个或多个卤素取代的仲丁基。在该实施方式的一个方面,R^a是被一个或多个卤素取代的叔丁基。在该实施方式的一个方面,R^a是被一个或多个卤素取代的支链戊基。在该实施方式的一个方面,R^a是被一个或多个卤素取代的新戊基。在该实施方式的一个方面,R^a是被一个或多个卤素取代的支链己基。在该实施方式的一个方面,一个或多个卤素包括氟。在该实施方式的一个方面,一个或多个卤素包括氯。在该实施方式的一个方面,一个或多个卤素包括溴。在该实施方式的一个方面,一个或多个卤素包括碘。

[0061] 在一个实施方式中,R^a是被氨基取代的取代支链C_3-C_6烷基。在该实施方式的一个方面,R^a是被氨基取代的异丙基。在该实施方式的一个方面,R^a是被氨基取代的异丁基。在该实施方式的一个方面,R^a是被氨基取代的仲丁基。在该实施方式的一个方面,R^a是被氨基取代的叔丁基。在该实施方式的一个方面,R^a是被氨基取代的支链戊基。在该实施方式的一个方面,R^a是被氨基取代的新戊基。在该实施方式的一个方面,R^a是被氨基取代的支链己基。

[0062] 在一个实施方式中,R^a是未取代的胺。

[0063] 在一个实施方式中,R^a是取代的胺。

[0064] 在一个实施方式中,R^a为-$Si(CH_3)_3$。

[0065] 在一些实施方式中,R^a具有表1中所描述的结构:

[0066]

直链烷基	仲烷基	叔烷基

甲基	异丙基	叔丁基
乙基	异丁基	叔戊基
丙基	异戊基	
正丁基	仲丁基	
正戊基	仲戊基	

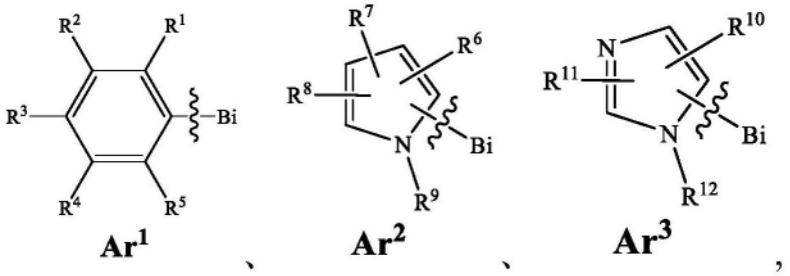
[0067] 表1

[0068] R^a取代基不限于表1中举例说明的那些。

[0069] Ar取代基

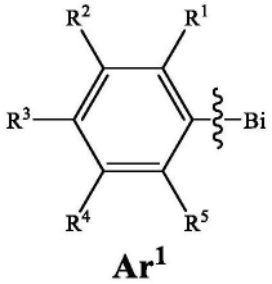
[0070] 如上所述,每个Ar独立地为C_3-C_8未取代的芳族基团、被一个或多个卤素取代的C_3-C_8芳族基团、被氨基取代的C_3-C_8芳族基团、5元杂环和6元杂环中的一种。

[0071] 在一个实施方式中,每个Ar独立地是以下之一:

[0072] 

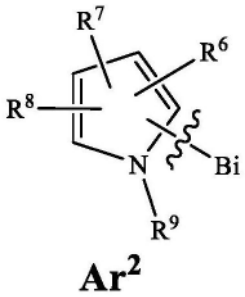
[0073] 其中R^1-R^{12}各自独立地为H或R^a。在更具体的实施方式中,R^1-R^{12}各自独立地是H。在更具体的实施方式中,R^1-R^{12}各自独立地是R^a。在更具体的实施方式中,R^1-R^{12}各自独立地是相同的R^a。在更具体的实施方式中,R^1-R^{12}各自是未取代的直链C_1-C_6烷基。在更具体的实施方式中,R^1-R^{12}各自是未取代的支链C_3-C_6烷基。

[0074] 在一个实施方式中,每个Ar是:

[0075] 

[0076] 其中R^1-R^5各自独立地为H或R^a。在一个更具体的实施方式中,R^1-R^5各自独立地为H。在更具体的实施方式中,R^1-R^5各自独立地是R^a。在更具体的实施方式中,R^1-R^5各自独立地是相同的R^a。在更具体的实施方式中,R^1-R^5各自是未取代的直链C_1-C_6烷基。在更具体的实施方式中,R^1-R^5各自是未取代的支链C_3-C_6烷基。

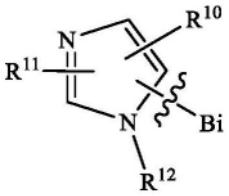
[0077] 在一个实施方式中,每个Ar是:

[0078] 

Ar²

[0079] 其中R^6-R^9各自独立地为H或R^a。在更具体的实施方式中,R^6-R^9各自独立地为H。在更具体的实施方式中,R^6-R^9各自独立地是R^a。在更具体的实施方式中,R^6-R^9各自独立地是相同的R^a。在更具体的实施方式中,R^6-R^9各自是未取代的直链C_1-C_6烷基。在更具体的实施方式中,R^6-R^9各自是未取代的支链C_3-C_6烷基。

[0080] 在一个实施方式中,每个Ar是:

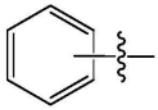
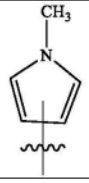
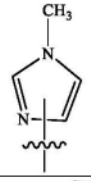
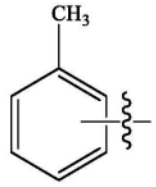
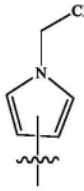
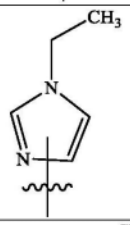
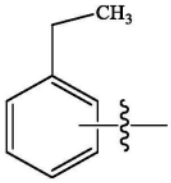
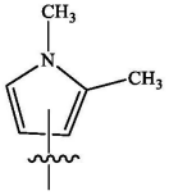
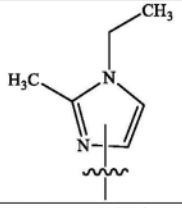
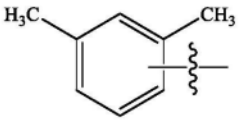
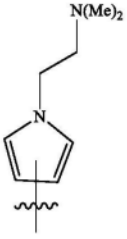
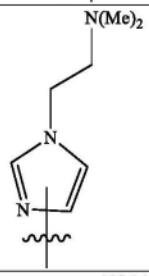
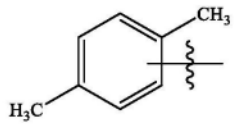
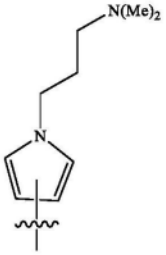
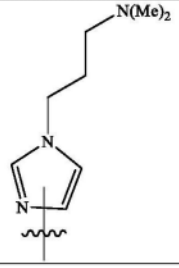
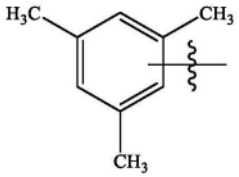
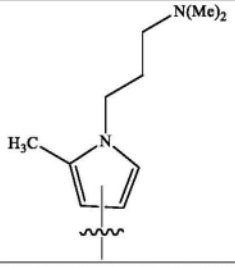
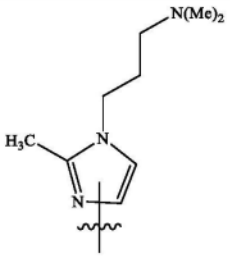
[0081] 

Ar³

[0082] 其中R^{10}-R^{12}各自独立地为H或R^a。在更具体的实施方式中,R^{10}-R^{12}各自独立地是H。在更具体的实施方式中,R^{10}-R^{12}各自独立地是R^a。在更具体的实施方式中,R^{10}-R^{12}各自独立地是相同的R^a。在更具体的实施方式中,R^{10}-R^{12}各自是未取代的直链C_1-C_6烷基。在更具体的实施方式中,R^{10}-R^{12}各自是未取代的支链C_3-C_6烷基。

[0083] 在一些实施方式中,Ar具有如表2中所示的结构:

[0084]

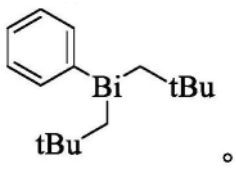
芳基-Ar^1	吡咯基-Ar^2	咪唑基-Ar^3
		
		
		
		
		
		

[0085] 表2

[0086] Ar取代基不限于表2中举例的那些。

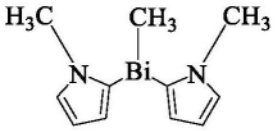
[0087] 示例性杂配铋前体

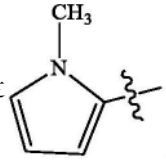
[0088] 在该实施方式的一个方面,杂配铋化合物是具有以下结构的“$BiPhNp_2$”:

[0089] 。

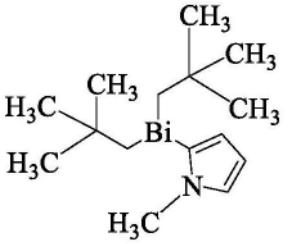
[0090] 在该实施方式中,在式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$中,x=2,每个R^a是新戊基,和Ar是苯基。

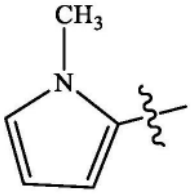
[0091] 在该实施方式的一个方面,杂配铋化合物是具有以下结构的“$BiPyr_2Me$”:

[0092] 

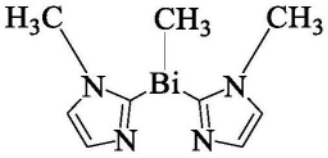
[0093] 其中x=1,R^a为甲基并且每个Ar是。

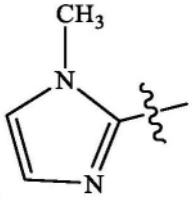
[0094] 在该实施方式的一个方面,杂配铋化合物是具有以下结构的“$BiPyrNp_2$”:

[0095] 

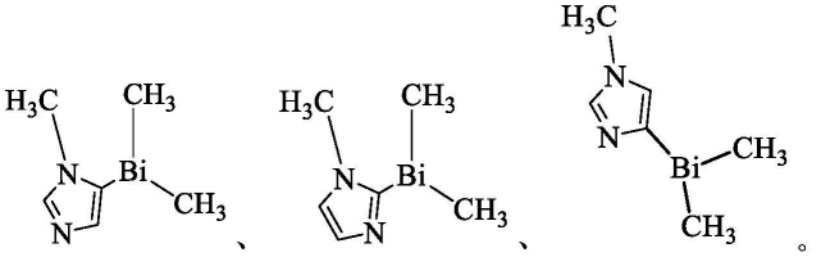
[0096] 其中x=2,R^a为新戊基且Ar为。

[0097] 在该实施方式的一个方面,杂配铋化合物是具有以下结构的“$BiImid_2Me$”或以下结构的异构体:

[0098] 

[0099] 其中x=1,R^a是甲基并且每个Ar是。

[0100] 在该实施方式的一个方面,杂配铋化合物是具有以下结构之一的“$BiImidMe_2$”或以下结构的异构体:

[0101] 

[0102] 使用方法

[0103] 所公开和要求保护的主题还包括式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的杂配铋化合物用于使用本领域技术人员已知的任何化学气相沉积工艺沉积含铋膜的用途,其中

[0104] (i)x=1或2,

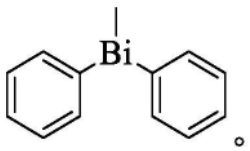
[0105] (ii)每个R^a独立地为未取代的直链C_1-C_6烷基、被一个或多个卤素取代的直链C_1-C_6烷基、被氨基取代的直链C_1-C_6烷基、未取代的支链C_3-C_6烷基、被一个或多个卤素取代的支链C_3-C_6烷基、被氨基取代的支链C_3-C_6烷基、未取代的胺、取代的胺和-$Si(CH_3)_3$中的一种,以及

[0106] (iii)每个Ar独立地为C_3-C_8未取代的芳族基团、被一个或多个卤素取代的C_3-C_8芳族基团、被氨基取代的C_3-C_8芳族基团、5元杂环和6元杂环中的一种。如本文所用,术语"化学气相沉积工艺"是指其中衬底暴露于一种或多种挥发性前体的任何工艺,所述前体在衬底表面上反应和/或分解以产生期望的沉积。

[0107] 在一个实施方式中,该方法包括杂配铋化合物用于使用原子层沉积工艺(ALD)沉积含铋膜的用途。如本文所用,术语"原子层沉积工艺"或ALD是指将材料膜沉积到不同组成的衬底上的自限式的(例如,在每一个反应循环中沉积的膜材料的量是恒定的)、顺序表面化学。尽管本发明中使用的前体、试剂和源有时可以被描述为"气态的",但是应当理解前体可以是液体或固体,它们在有或没有惰性气体的情况下通过直接蒸发、鼓泡或升华被输送到反应器中。在一些情况下,蒸发的前体可以通过等离子体发生器。本文使用的术语"反应器"包括但不限于反应室、反应容器或沉积室。

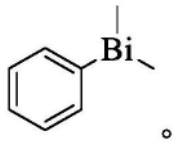
[0108] 在一个实施方式中,在所公开和要求保护的方法中用于沉积含铋膜的杂配铋化合物包括以上在"所公开和要求保护的杂配铋前体"部分中所描述的所公开和要求保护的杂配铋前体$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$,基本上由其组成或由其组成。在该实施方式的一个方面,杂配铋前体包括$BiPhNp_2$,基本上由其组成或由其组成。在该实施方式的一个方面,杂配铋前体包括$BiPyr_2Me$,基本上由其组成或由其组成。在该实施方式的一个方面,杂配铋前体包括$BiPyrNp_2$,基本上由其组成或由其组成。在该实施方式的一个方面,杂配铋前体包括$BiImid_2Me$,基本上由其组成或由其组成。在该实施方式的一个方面,杂配铋前体包括$BiImidMe_2$,基本上由其组成或由其组成。

[0109] 在另一个实施方式中,在所公开和要求保护的方法中用于沉积含铋膜的杂配铋化合物包括式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的杂配铋前体,基本上由其组成或由其组成,其中x=1,R^a为甲基且每个Ar为苯基("$BiPh_2Me$"):

[0110] 

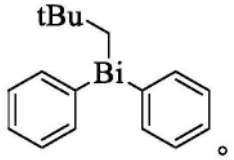
[0111] 在Organometallics,20(3),586-589(2001)和Chem.Ber.,118,1031-1038(1985)中描述了前体$BiPh_2Me$,但没有描述其在沉积工艺中的用途。

[0112] 在另一个实施方式中,在所公开和要求保护的方法中用于沉积含铋膜的杂配铋化合物包括式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的杂配铋前体,基本上由其组成或由其组成,其中x=2,每个R^a为甲基且Ar为苯基("$BiPhMe_2$"):

[0113] 

[0114] Z.Naturforsch.,B,40,1476(1985)中描述了前体$BiPhMe_2$,但没有描述其在沉积工艺中的用途。

[0115] 在另一个实施方式中,在所公开和要求保护的方法中用于沉积含铋膜的杂配铋化合物包括式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的杂配铋前体,基本上由其组成或由其组成,其中x=1,R^a为新戊基并且每个Ar为苯基(“$BiPh_2Np$”):

[0116] 

[0117] 在Organometallics,22(14),2929-2924(2003)中描述了前体$BiPh_2Np$,但没有描述其在沉积工艺中的用途。

[0118] 在另一个实施方式中,在所公开和要求保护的方法中用于沉积含铋膜的杂配铋化合物包括具有上述式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$的杂配铋前体,基本上由其组成或由其组成。

[0119] 可以使用所公开和要求保护的前体的化学气相沉积工艺包括但不限于用于制造半导体型微电子器件的那些工艺如ALD和等离子体增强ALD(PEALD)。例如,在一个实施方式中,使用ALD工艺沉积含金属膜。例如,在另一实施方式中,使用等离子体增强ALD(PEALD)工艺沉积含金属膜。

[0120] 可以在其上沉积所公开和要求保护的前体的合适衬底没有特别的限制,并且根据预期的最终用途而变化。例如,衬底可以选自氧化物,如HfO_2基材料、TiO_2基材料、ZrO_2基材料、稀土氧化物基材料、三元氧化物基材料等或者选自氮化物基膜。其他衬底可以包括固体衬底,如金属衬底(例如,Au、Pd、Rh、Ru、W、Al、Ni、Ti、Co、Pt和金属硅化物(例如,$TiSi_2$、$CoSi_2$和$NiSi_2$);含金属氮化物的衬底(例如,TaN、TiN、WN、TaCN、TiCN、TaSiN和TiSiN);半导体材料(例如,Si、SiGe、GaAs、InP、金刚石、GaN和SiC);绝缘体(例如,SiO_2、Si_3N_4、SiON、HfO_2、Ta_2O_5、ZrO_2、TiO_2、Al_2O_3和钛酸锶钡);它们的组合。优选的衬底包括HfO_2基材料、TiO_2基材料、ZrO_2基材料、稀土氧化物基材料和氧化硅基衬底。

[0121] 在这样的沉积方法和工艺中,可以使用氧化剂。氧化剂通常以气体形式引入。合适的氧化剂的实例包括但不限于氧气、水蒸气、臭氧、氧等离子体或其混合物。

[0122] 沉积方法和工艺还可以包括一种或多种吹扫气体。用于吹扫掉未消耗的反应物和/或反应副产物的吹扫气体是不与前体反应的惰性气体。示例性吹扫气体包括但不限于氩气(Ar)、氮气(N_2)、氦气(He)、氖气及其混合物。例如,吹扫气体如Ar以约10至约2000sccm范围的流速供应到反应器中约0.1至10000秒,从而吹扫可能残留在反应器中的未反应的材料和任何副产物。

[0123] 沉积方法和工艺需要向前体、氧化剂、其它前体或其组合中的至少一种施加能量以引发反应并在衬底上形成含金属的膜或涂层。这种能量可以通过但不限于热、等离子、脉冲等离子、螺旋波等离子、高密度等离子、电感耦合等离子、X射线、电子束、光子、远程等离子方法及其组合来提供。在一些工艺中,可以使用次级第二RF频率源来改变衬底表面处的

等离子体特性。当利用等离子体时,等离子体发生过程可以包括直接等离子体发生过程,其中等离子体直接在反应器中产生,或者可选地包括远程等离子体发生过程,其中等离子体在反应器外部产生并供应到反应器中。

[0124] 当在这些沉积方法和工艺中使用时,合适的前体—如目前公开和要求保护的那些—可以以多种方式输送到反应室如ALD反应器中。在某些情况下,可以使用液体输送系统。在其他情况下,可以使用组合的液体输送和闪蒸处理单元,如例如,由MSP Corporation of Shoreview,MN制造的涡轮蒸发器,以使低挥发性材料能够定量输送,这导致可再现的输送和沉积而没有前体的热分解。本文所述的前体组合物可以通过直接液体注射(DLI)有效地用作源试剂,以将这些金属前体的蒸气流提供到ALD反应器中。

[0125] 当在这些沉积方法和工艺中使用时,所公开和要求保护的前体可以与烃溶剂组合和包括烃溶剂,由于烃溶剂能够被干燥到亚ppm的水含量,因此烃溶剂是特别理想的。可用于前体的示例性烃溶剂包括但不限于,甲苯、均三甲苯、枯烯(异丙苯)、对伞花烃(4-异丙基甲苯)、1,3-二异丙基苯、辛烷、十二烷、1,2,4-三甲基环已烷、正丁基环已烷和十氢化萘(萘烷)。所公开和要求保护的前体也可以在不锈钢容器中储存和使用。在某些实施方式中,烃溶剂是高沸点溶剂或具有100摄氏度或更高的沸点。所公开和要求保护的前体还可以与其他合适的金属前体混合,并且该混合物用于同时输送两种金属以生长二元含金属膜。

[0126] 可以使用氩气和/或其他气体流作为载气,以帮助在前体脉冲期间将含有所公开和要求保护的前体中至少一种的蒸气输送到反应室。当输送前体时,反应室工艺压力在1至50托之间,优选地在5至20托之间。

[0127] 衬底温度可能是沉积高质量含金属膜的重要工艺变量。典型的衬底温度范围为约150℃至约550℃。较高的温度可以促进较高的膜生长速率。

[0128] 鉴于上述内容,本领域技术人员将认识到,所公开和要求保护的主题还包括如下在化学气相沉积工艺中使用所公开和要求保护的前体。

[0129] 在一个实施方式中,所公开和要求保护的主题包括在衬底的至少一个表面上形成含铋膜的方法,该方法包括以下步骤:

[0130] a.在反应容器中提供具有至少一个表面的衬底;

[0131] b.使用一种或多种所公开和要求保护的前体作为沉积工艺的金属源化合物,通过热原子层沉积(ALD)工艺在所述至少一个表面上形成含铋膜。

[0132] 在该实施方式的进一步方面,该方法包括将至少一种反应物引入反应容器中。在该实施方式的进一步方面,该方法包括将至少一种反应物引入反应容器中,其中该至少一种反应物选自水、双原子氧、氧等离子体、臭氧、NO、N_2O、NO_2、一氧化碳、二氧化碳及其组合。在该实施方式的另一方面,该方法包括将至少一种反应物引入反应容器中,其中该至少一种反应物选自氨、肼、单烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氢、氨等离子体、氮等离子体、氮/氢等离子体及其组合。在该实施方式的另一方面,该方法包括将至少一种反应物引入反应容器中,其中该至少一种反应物选自氢、氢等离子体、氢和氦的混合物、氢和氩的混合物、氢/氦等离子体、氢/氩等离子体、含硼化合物、含硅化合物及其组合。

[0133] 在一个实施方式中,所公开和要求保护的主题包括经由热原子层沉积(ALD)工艺或热ALD样工艺形成含铋膜的方法,所述方法包括以下步骤:

[0134] a.在反应容器中提供衬底;

[0135] b.向反应容器中引入一种或多种所公开和要求保护的前体;

[0136] c.用第一吹扫气体吹扫反应容器;

[0137] d.向反应容器中引入源气体;

[0138] e.用第二吹扫气体吹扫反应容器;

[0139] f.依次重复步骤b至e,直到获得所需厚度的含铋膜。

[0140] 在该实施方式的进一步方面,源气体是一种或多种含氧源气体,其选自水、双原子氧、臭氧、NO、N_2O、NO_2、一氧化碳、二氧化碳及其组合。在该实施方式的另一方面,源气体是选自氨、肼、单烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氢、氨等离子体、氮等离子体、氮/氢等离子体及其混合物的一种或多种含氮源气体。在该实施方式的进一步方面,第一和第二吹扫气体各自独立地选自氩气、氮气、氦气、氖气及其组合中的一种或多种。在该实施方式的进一步方面,该方法还包括向一种或多种前体、源气体、衬底及其组合施加能量,其中该能量是热、等离子体、脉冲等离子体、螺旋波等离子体、高密度等离子体、电感耦合等离子体、X射线、电子束、光子、远程等离子体方法及其组合中的一种或多种。在该实施方式的进一步方面,该方法的步骤b还包括使用载气流将前体蒸气输送到反应容器中而将前体引入反应容器中。在该实施方式的进一步方面,该方法的步骤b进一步包括使用包含甲苯、均三甲苯、异丙基苯、4-异丙基甲苯、1,3-二异丙基苯、辛烷、十二烷、1,2,4-三甲基环己烷、正丁基环己烷和十氢化萘及其组合中的一种或多种的溶剂介质。

[0141] 在本公开的一个方面,铋前体可用于共沉积多组分氧化物膜。多组分氧化物膜可以进一步包括选自镁、钙、锶、钡、铝、镓、铟、钛、锆、铪、钒、铌、钽、钼、钨、碲和锑的一种或多种元素的氧化物。

[0142] 在一个实施方式中,所公开和要求保护的主题包括一种在热原子层沉积(ALD)工艺或热ALD样工艺中形成含铋多组分氧化物膜的方法,该方法包括以下步骤:

[0143] a.在反应容器中提供衬底;

[0144] b.向反应容器中引入一种或多种所公开和要求保护的铋前体;

[0145] c.向反应容器中引入一种或多种包含铋以外的元素的共前体;

[0146] d.用第一吹扫气体吹扫反应容器;

[0147] e.向反应容器中引入源气体;

[0148] f.用第二吹扫气体吹扫反应容器;

[0149] g.依次重复步骤b至f,直到获得所需厚度的含铋多组分氧化物膜。

[0150] 在另一实施方式中,所公开和要求保护的主题包括一种在热原子层沉积(ALD)工艺或热ALD样工艺中形成含铋多组分氧化物膜的方法,该方法包括以下步骤:

[0151] a.在反应容器中提供衬底;

[0152] b.向反应容器中引入一种或多种所公开和要求保护的铋前体;

[0153] c.用第一吹扫气体吹扫反应容器;

[0154] d.向反应容器中引入源气体;

[0155] e.用第二吹扫气体吹扫反应容器;

[0156] f.向反应容器中引入一种或多种包含除铋以外的元素的共前体;

[0157] g.用第三吹扫气体吹扫反应容器;

[0158] h.向反应容器中引入源气体;

[0159] i.用第四吹扫气体吹扫反应容器;

[0160] j.依次重复步骤b至i,直到获得所需厚度的含铋多组分氧化物膜。

[0161] 共前体的实例包括但不限于三甲基铝、四(二甲基氨基)钛、四(乙基甲基氨基)锆、四(乙基甲基氨基)铪和三异丙基环戊二烯基镧。

[0162] 在另一实施方式中,含铋膜直接沉积在促进自限式生长的衬底上,即"SLG氧化物层"。SLG氧化物层是氧化物的薄层(也即氧化物的薄膜),其刺激含铋膜的自限式生长。在含铋膜的沉积速率随着循环次数的增加而显著下降的情况下和在此时,发生自限式生长。自限式生长对于在高纵横比特征上薄膜的保形沉积是期望的。不受理论的束缚,据信自限式生长是由于含铋膜在含铋膜上的沉积速率显著低于含铋膜在SLG氧化物层上的沉积速率。

[0163] SLG氧化物的实例可以包括但不限于氧化铝和氧化钛。SLG氧化物层的厚度优选为<5nm,更优选<3nm,且更优选<1nm。

实施例

[0164] 现在将参考本公开的更具体的实施方式和为这些实施方式提供支持的实验结果。下面给出的实施例更全面地说明了所公开和要求保护的主题,并且不应被解释为以任何方式限制所公开的主题。

[0165] 对于本领域技术人员来说显而易见的是,在不脱离所公开主题的精神或范围的情况下,可以对所公开主题和本文提供的具体实施例进行各种修改和变化。因此,意图是所公开的主题(包括由以下实施例提供的描述)涵盖在任何权利要求及其等同物的范围内的所公开主题的修改和变化。

[0166] 材料和方法:

[0167] 实施例中描述的所有反应和操作均在氮气氛下使用惰性气氛手套箱或标准Schlenk技术进行。所有化学品均来自Millipore-Sigma。

[0168] 具体实施例

[0169] 实施例1:$BiPh_2Cl$的合成

[0170] 将$BiCl_3$(34.23g)溶解在100mL四氢呋喃中。将$BiPh_3$(28.35g)溶解在200mL四氢呋喃中。在-10℃下经1.5小时将$BiCl_3$在四氢呋喃中的溶液滴加到$BiPh_3$的溶液中。将浑浊溶液在室温下搅拌过夜并过滤以除去少量不溶性固体。真空下除去溶剂以得到白色固体。将固体在60℃下真空干燥1小时,用乙醚洗涤,并再干燥。收集34.2g $BiPh_2Cl$,98%。

[0171] 分析:^1H NMR(C_6D_6,25℃):7.35(m,4H),7.62(t,4H),8.29(d,2H)。

[0172] 实施例2:$BiPh_2Me$的合成和纯化

[0173] $BiPh_2Me$的合成描述于Chem.Ber.,118,1031-1038(1985)中。重复该过程的尝试得到难以通过真空蒸馏纯化的低纯度材料。将反应溶剂改变为甲苯得到纯物质,其可通过真空蒸馏纯化。理论上,甲苯中的非均相反应混合物将产物与不溶性杂质分离。杂质(如果可溶)催化产物分解。

[0174] 将$BiPh_2Cl$(34.23g,85.9mmol)悬浮于250mL甲苯中并冷却至-78℃。通过套管滴加MeLi(60mL,Et_2O中1.6M,96mmol),且将混合物搅拌18小时,同时升温至室温。减压除去所有挥发性组分以得到浑浊油状物。将油用多份已烷(3×50mL)萃取。通过过滤收集每份已烷。合并滤液,减压浓缩以得到无色油状物(30.42g,99%)。通过分级真空蒸馏纯化油状物。在31℃/60mTorr下收集第一馏分,为无色油状物(3.5g,通过^1H NMR确认为$BiPhMe_2$。在98℃/

77mTorr下收集第二主要馏分(25.2g,78%)。

[0175] 分析:^{1}H NMR(C_6D_6,25℃):1.19(s,3H),7.08-7.13(m,3H),7.15-7.19(m,4H),7.67-7.70(m,4H)。

[0176] 实施例3:$BiPh(Np)_2$的合成

[0177] 将$BiPhCl_2$(37.63g,105.4mmol)悬浮于300mL甲苯中并冷却至-78℃。通过套管滴加新戊基MgCl(209mL,THF中1M,209mmol),将混合物搅拌18h,同时升温至RT。18小时后形成大量固体,使得磁力搅拌无效。加入200mL THF以溶解固体。继续搅拌24小时。减压除去所有挥发性组分以得到浅棕色固体。固体用几份己烷(3×150mL)萃取。通过过滤收集每份己烷。合并三个己烷滤液,减压浓缩,得到无色油状物。通过真空蒸馏纯化无色油状物(41.22g,91.3%)。

[0178] 分析:^{1}H NMR(C_6D_6,25℃):1.02(s,18H),2.15(d,2H),2.27(2,2H),7.13-7.17(m,1H),7.19-7.24(m,2H),7.81-7.84(m,2H)。

[0179] 实施例4:$BiPyr(Np)_2$的合成

[0180] 三(N-甲基-2-吡咯基)铋($BiPyr_3$)的合成通过三氯化铋和N-甲基-2-吡咯基锂的盐复分解来合成。来自Dalton Trans.,46,8269-8278(2017)的分析数据用于比较以证实合成。

[0181] 将溶解在50mL THF中的$BiPyr_3$(3.04g,6.77mmol)滴加到溶解在100mL THF中的$BiCl_3$(4.27g,13.54mmol)中。将溶液搅拌18小时。在冷却至-78℃的同时,通过套管滴加新戊基MgCl(40.6mL,THF中1M,40.6mmol)。将混合物搅拌18小时,同时升温至室温。在1托的减压下除去挥发性组分并将烧瓶温和加热至30℃。将粗物质用几份己烷(3x50mL)萃取。通过过滤收集每份己烷。合并滤液,减压浓缩以得到浑浊油状物(8.61g,98%)。在60mTorr下将油加热至70℃以升华三新戊基铋。然后将油在60mTorr下加热至110℃以蒸馏无色液体(2.17g,25%,b.p.=63℃/60mTorr)。

[0182] 分析:^{1}H NMR(C_6D_6,25℃):1.01(s,18H),2.20(d,2H),2.49(2,2H),3.23(s,3H),6.52-6.55(m,2H),6.65(t,1H)。

[0183] 实施例5:$Bi(Np)_3$的合成

[0184] 将$BiCl_3$(46.52g,116mmol)溶解在200mL的THF中,并冷却至-78℃。通过套管逐滴加入新戊基MgCl(350mL,THF中1M,350mmol),将混合物搅拌18小时,同时升温至室温。在减压下(1托,30℃)除去所有挥发性组分以得到浅灰色固体。用几份戊烷(4x200毫升)提取固体。通过过滤收集每份戊烷,合并,然后在减压(1托)下浓缩以得到白色固体。使固体在80℃和100毫托下升华出三-新戊基铋(48克,96%)。

[0185] 分析:^{1}H NMR(C_6D_6,25℃):1.09(s,27H),2.11(d,6H)。

[0186] 实施例6:杂配铋前体的热分析

[0187] 物理性质如热稳定性和挥发性由前体中的配体决定。铋芳基化合物具有低挥发性和高热稳定性。铋烷基化合物具有高挥发性和低热稳定性。令人惊奇的是,含有芳基和烷基配体的杂配铋前体相对于均配化合物具有中间的物理性质。使用杂配铋前体的原子层沉积可以沉积Bi_2O_3薄膜,而不受低挥发性和低热稳定性所施加的限制。杂配铋前体使得能够以适合于半导体和存储器件的大批量制造的方式进行Bi_2O_3的原子层沉积。

[0188] 图2说明了$BiMe_3$、$BiPh_2Me$和$BiPh_3$的热稳定性分析,其通过差示扫描量热法测量和

比较其相应的热分解起始。热稳定性的趋势取决于化合物中配体的类型。如表3所示，$BiMe_3$在约170℃开始分解，$BiPh_2Me$在约250℃开始分解，和$BiPh_3$在接近300℃的温度下分解。

[0189] 具体地，$BiPh_2Me$和$BiPh_3$分别在250℃和300℃开始分解。

[0190]

前体	分解温度	温度 (1 托蒸气压)
$BiMe_3$	170 °C	< 20 °C
$BiPh_2Me$	250°C	110 °C
$BiPh_3$	300 °C	175 °C

[0191] 表3

[0192] 图3说明了杂配铋前体的蒸气压曲线(包括用于比较的均配前体$BiMe_3$和$BiPh_3$的蒸气压曲线)。

[0193] 通过TGA收集几种杂配铋化合物的蒸发数据以确定产生1托蒸气压所需的温度。如表3所示，对于$BiPh_2Me$确定的温度为110℃。对于所有杂配化合物确定60-130℃的范围。为了比较，对于$BiPh_3$确定175℃的温度。关于$BiMe_3$的蒸气压数据，Fluid Phase Equilibria, 360,106-110(2013)报道了1托蒸气压所需的温度为<20℃。1托温度对于原子层沉积工艺是有意义的，因为该值代表前体容器的设定温度，以便以合理的方式运行该工艺。本发明的前体具有30℃至130℃之间的1托蒸气压。

[0194] 实施例7:含铋膜的沉积

[0195] 为了沉积Bi_2O_3薄膜，在沉积实验中测试了几种铋前体。以与ALD一致的方式进行实验(即，通过惰性气体吹扫将前体和氧化剂独立地输送到反应室中)。一般地，杂配铋前体需要约100℃的合理容器温度以输送气态前体的饱和脉冲。这是预期的，因为与均配铋前体相比，它们具有中等的挥发特性。三(新戊基)铋前体是挥发性的并且需要温和的容器加热以产生足够的蒸气压。对于三(苯基)铋的容器温度设定为高到160℃，以便每脉冲输送足够量的前体蒸气。将前体容器和输送管线均匀加热至约100℃而没有冷点是ALD设备中常用的加热夹套和加热带的可行任务。

[0196] 为了确定在反应器设置下的前体稳定性，进行“Bi CVD”实验。如表4所示，将前体脉冲到反应室中(没有O_3氧化剂)以确定由于热分解而沉积的铋的量。在280℃和320℃下100个脉冲之后，杂配前体沉积小于1 Å的铋。在400℃下，二(新戊基)苯基铋沉积3Å的铋，表明热分解的少量增加。三(新戊基)铋在400℃下沉积1542 Å的铋，而三苯基铋在所有三个温度下沉积可忽略量的铋。这些结果清楚地表明铋-芳基键的数目与热稳定性之间的关系。另外，杂配铋前体表现出足够的热稳定性以允许按照与ALD一致的方式受控地沉积Bi_2O_3。在接近饱和条件的优化前体脉冲时间下，二苯基甲基铋和二(新戊基)苯基铋的生长速率测量为0.13Å/循环。如图4所示，根据饱和曲线，二苯基-甲基铋和二(新戊基)苯基铋的前体脉冲时间选择为5s和2s以实现接近自限式生长性能。图4中的条件如下:280℃;对于$BiPh_2Me$，100个循环，5s O_3脉冲;对于$BiPh(Np)_2$和$BiNp_3$，2s O_3脉冲。值得注意的是，三(新戊基)铋不显示自限式生长，可能是由于前体的热分解。

[0197]

沉积参数		$BiPh_3$	$BiPh_2Me$	$BiPhNp_2$	$BiNp_3$
容器温度		160 °C	100 °C	90 °C	85 °C
Bi CVD (Å)	280 °C	0.45	1.19	0.84	1.24
	320 °C	-	-	1.26	1.95
	400 °C	0	1.12	3.05	1542.52
GPC，280 °C (Å/循环)		0.38	0.13	0.13	0.16
前体脉冲(sec)		20	5	2	2
臭氧脉冲(sec)		5	5	2	2
反应器类型		CN-1, 8”喷头			
反应器吹扫		1000 sccm, 氩气			
室压力		2 Torr			
管路吹扫		30 sccm, 氩气, 43 s			
O_2 流量		500 sccm			
O_3 脉冲		2-5 s 脉冲，290 g/Nm^3			
衬底		ZrO_2			

[0198] 表4

[0199] 实施例8:SLG氧化物层上含Bi膜的自限式生长

[0200] 在氧化铝SLG氧化物层上证明了含铋膜的自限式生长(SLG)。以与ALD一致的方式进行实验(即,通过惰性气体吹扫将前体和氧化剂独立地输送到反应室中)。通过三甲基铝/臭氧热ALD工艺在300℃下沉积SLG氧化物层。使用$BiPh_2Me$铋前体在280℃下使用以下ALD序列沉积氧化铋膜:$BiPh_2Me$/Ar吹扫/O_3/Ar吹扫=5秒/43秒/2秒/43秒。氧化铋ALD工艺中的循环数从20变化到250以确定是否可以实现自限式生长。图5示出氧化铋厚度对ALD循环数的相关性。结果表明,当氧化铝用作SLG氧化物层时,可以实现氧化铋膜的自限式生长,而在氧化锆上没有观察到自限式生长。

[0201] 预计所公开和要求保护的方法可与半导体制造场所常见的沉积设备结合使用,以产生用于逻辑应用和其他潜在功能的含钼层。

[0202] 前面的描述主要是意图为了说明的目的。尽管已经针对其示例性实施方式显示和描述了所公开和要求保护的主题,但是本领域技术人员应该理解,在不脱离所公开和要求保护的主题的精神和范围的情况下,可以对其形式和细节进行前述和各种其他改变、省略和添加。

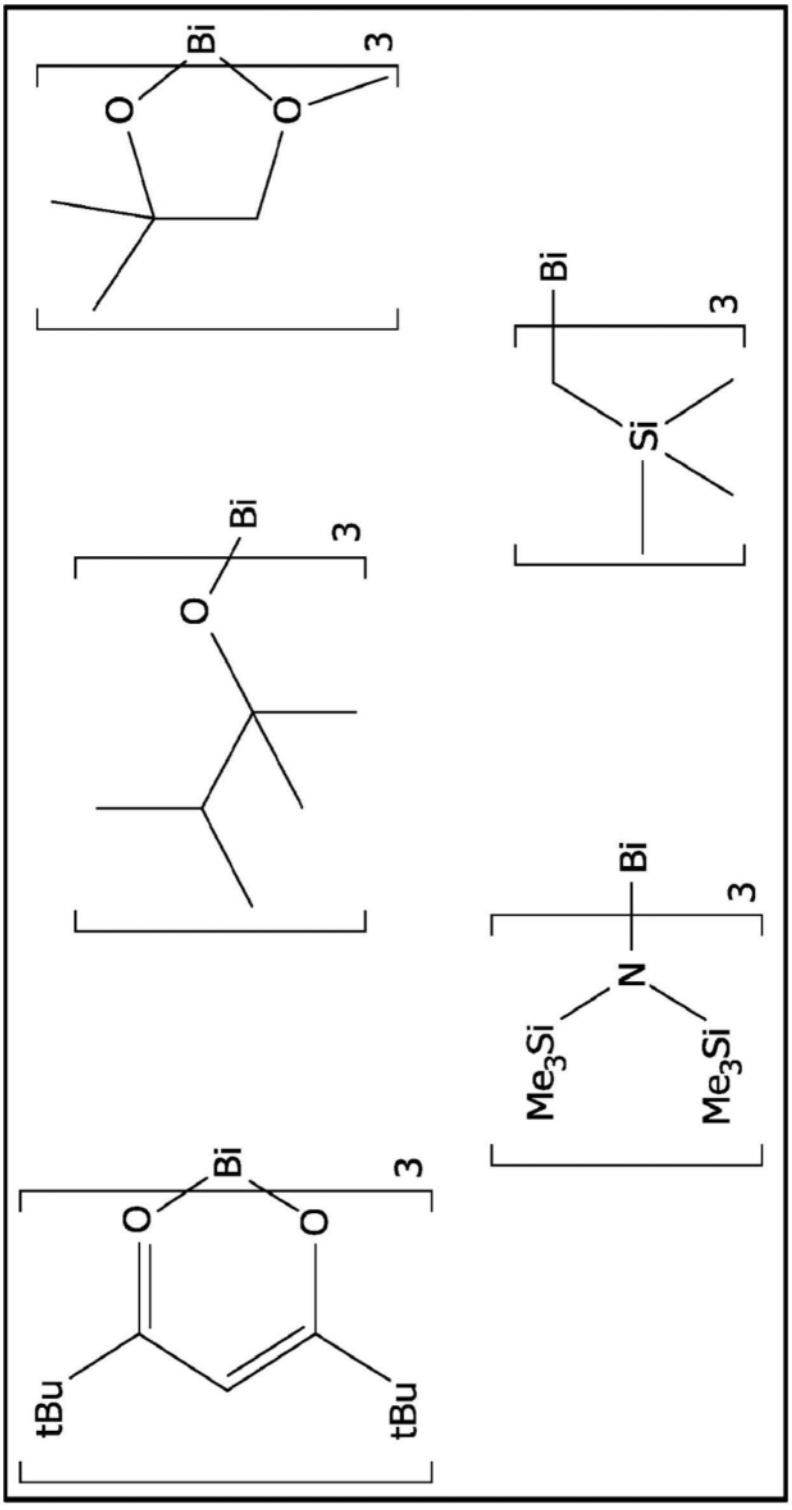


图1

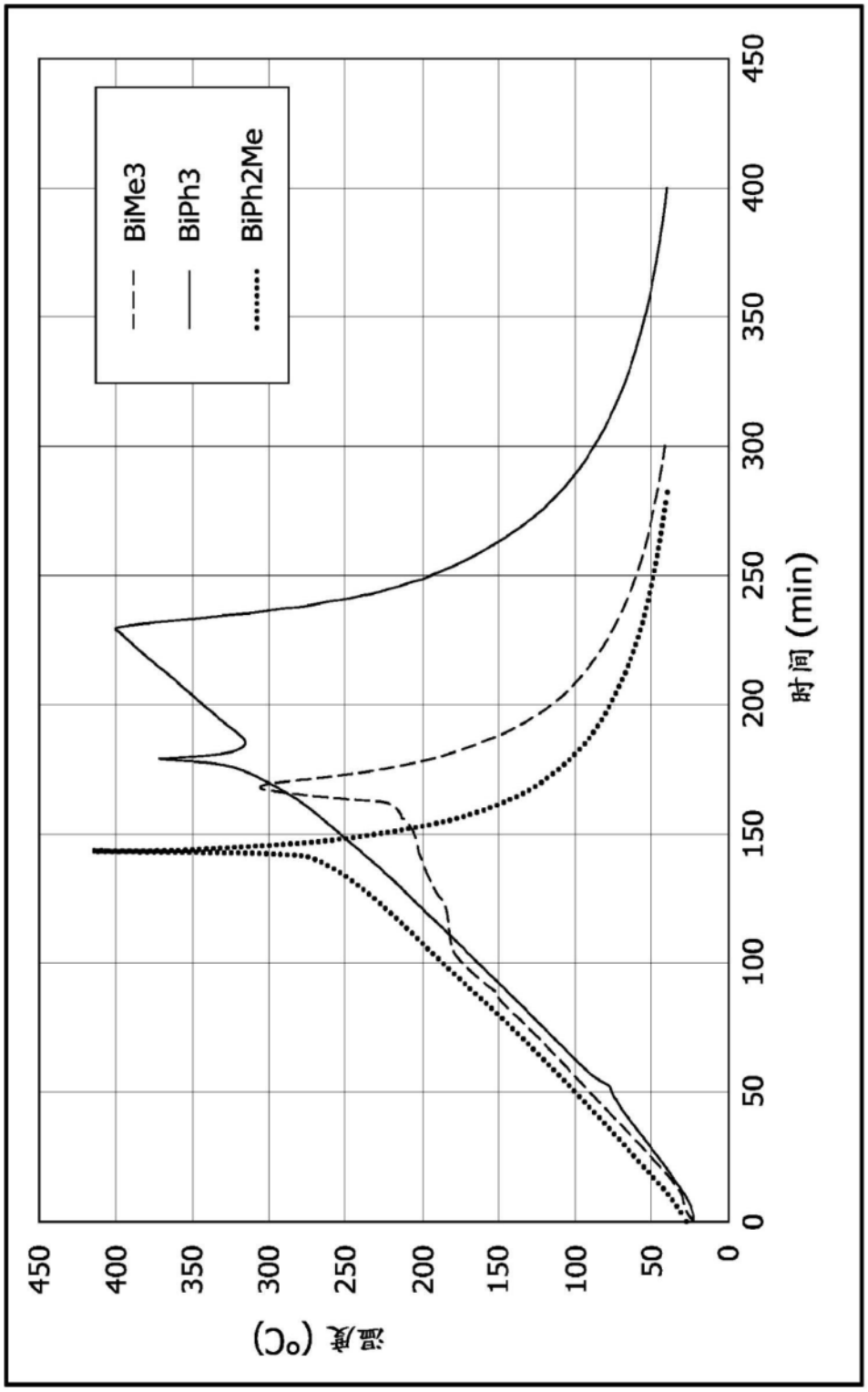

BiMe3
BiPh3
BiPh2Me
温度 (°C)
时间 (min)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450

图2

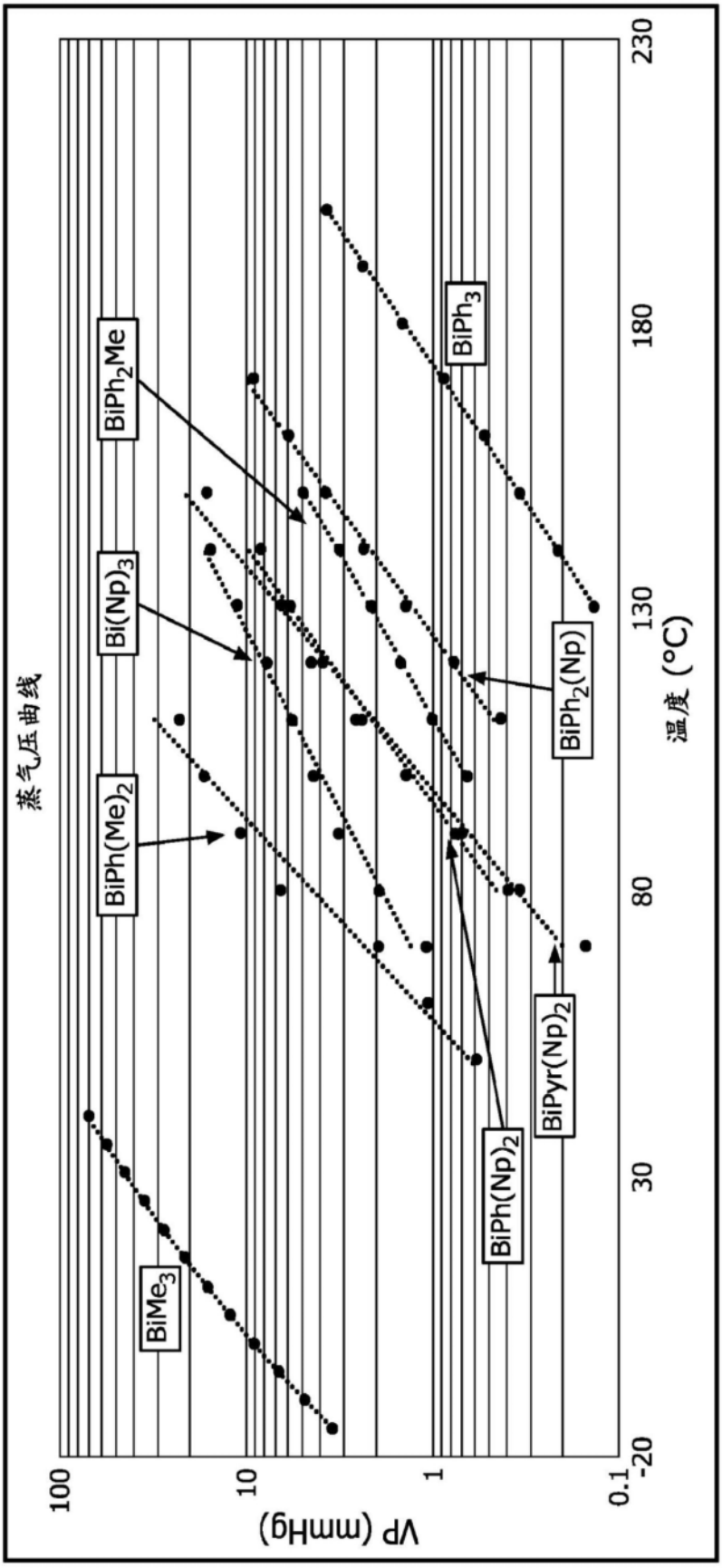

蒸气压曲线
VP (mmHg)
100
10
1
0.1
温度 (°C)
230
180
130
80
30
-20
BiMe3
BiPh(Me)2
Bi(Np)3
BiPh2Me
BiPh3
BiPh2(Np)
BiPh(Np)2
BiPyr(Np)2

图3

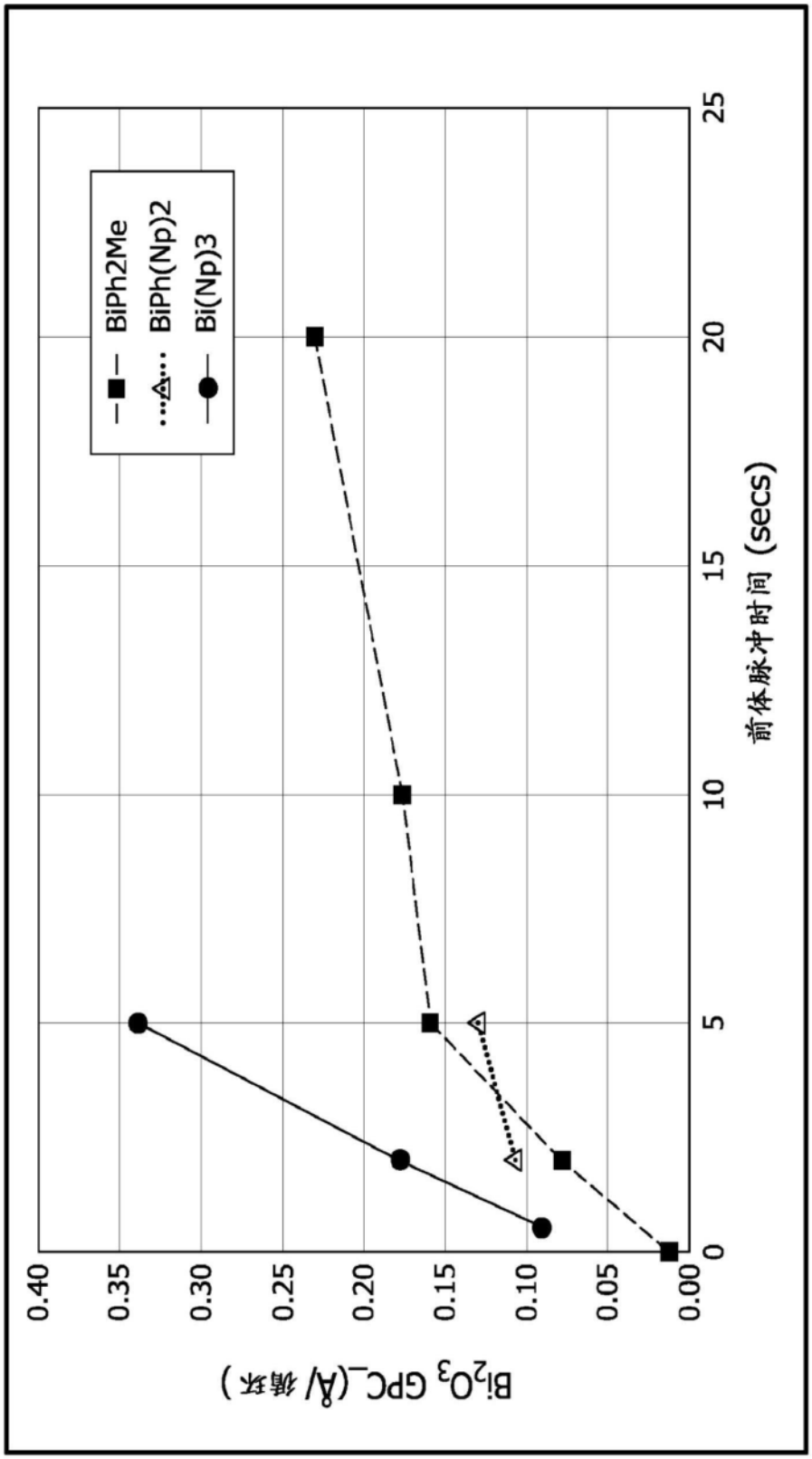

BiPh2Me
BiPh(Np)2
Bi(Np)3
前体脉冲时间 (secs)
Bi2O3 GPC_(Å/循环)
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
0.35
0.40
0
5
10
15
20
25

图4

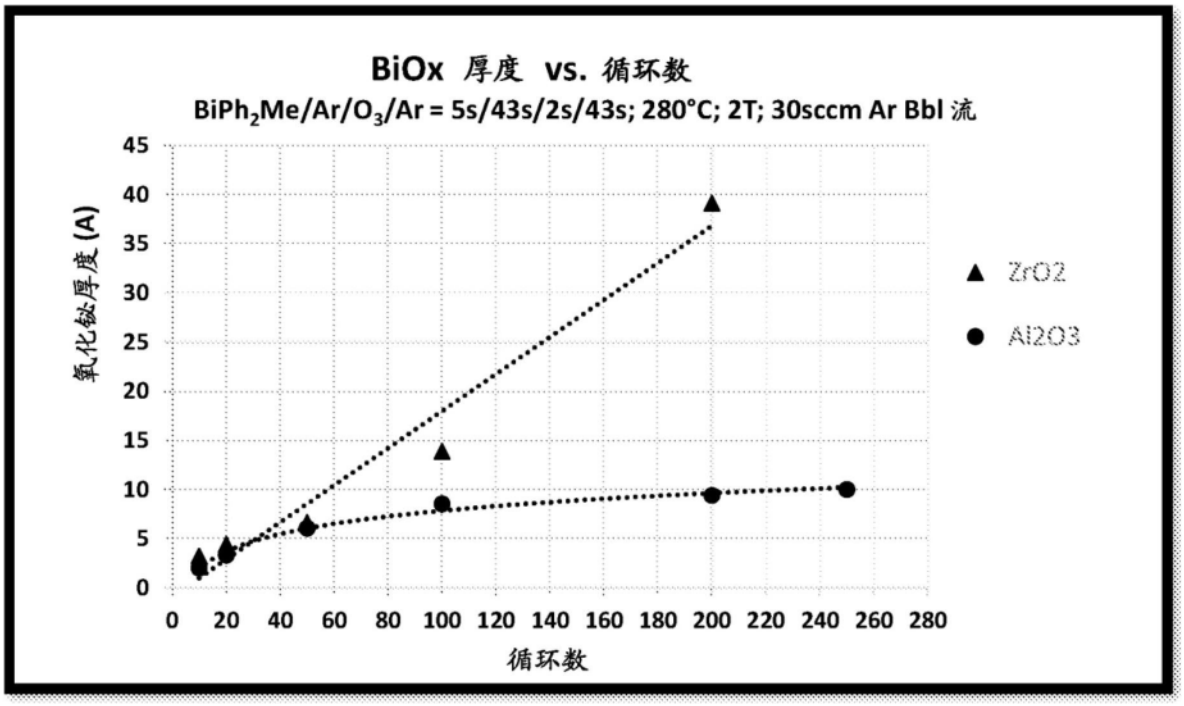

BiOx 厚度 vs. 循环数
BiPh2Me/Ar/O3/Ar = 5s/43s/2s/43s; 280°C; 2T; 30sccm Ar Bbl 流
氧化铋厚度 (A)
循环数
ZrO2
Al2O3
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280

图5