

(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2009-536986

(P2009-536986A)

(43) 公表日 平成21年10月22日 (2009. 10. 22)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 16/18 (2006. 01)	C 2 3 C 16/18	4 K O 3 O
H O 1 L 21/205 (2006. 01)	H O 1 L 21/205	5 F O 4 5
H O 1 L 27/105 (2006. 01)	H O 1 L 27/10 4 4 8	5 F O 8 3
H O 1 L 45/00 (2006. 01)	H O 1 L 45/00 Z	
H O 1 L 49/00 (2006. 01)	H O 1 L 49/00 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-509899 (P2009-509899)
 (86) (22) 出願日 平成19年3月12日 (2007. 3. 12)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年1月13日 (2009. 1. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/063832
 (87) 国際公開番号 W02007/133837
 (87) 国際公開日 平成19年11月22日 (2007. 11. 22)
 (31) 優先権主張番号 60/800, 102
 (32) 優先日 平成18年5月12日 (2006. 5. 12)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 599006351
 アドバンスド テクノロジー マテリアルズ、インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国、コネチカット州 06810、ダンブリー、コマー ス ドライブ 7
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (72) 発明者 ローダー、ジェフリー、エフ.
 アメリカ合衆国、コネチカット州 06804、ブルックフィールド、ロングメドウヒル ロード 4

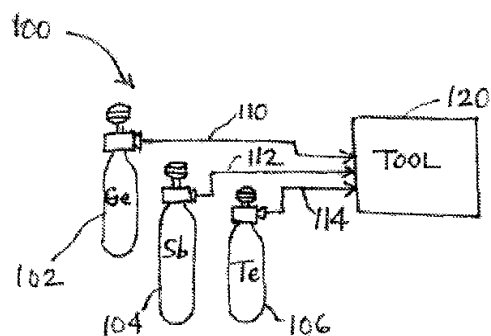
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相変化メモリ材料の低温堆積

(57) 【要約】

350 よりも低い温度で基板上に相変化メモリカルコゲニド合金の堆積を生じさせる条件下で相変化メモリカルコゲニド合金の前駆体に基板を接触させる、基板上に相変化メモリ材料を形成するシステム及び方法であって、接触が化学蒸着又は原子層堆積を介して行われるシステム及び方法。基板上にGST相変化メモリ膜を形成するために有用である種々のテルル前駆体、ゲルマニウム前駆体及びゲルマニウム - テルル前駆体が記載されている。

【選択図】 なし



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に相変化メモリカルコゲニド合金の堆積を生じさせる条件下で前記相変化メモリカルコゲニド合金の前駆体に前記基板を接触させるステップを含む、前記基板上に相変化メモリ材料を形成する方法であって、前記条件が 350 よりも低い温度を含み、前記接触するステップが化学蒸着又は原子層堆積を含む方法。

【請求項 2】

前記相変化メモリ材料を相変化メモリデバイスに作製するステップを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記接触するステップが化学蒸着を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記接触するステップが原子層堆積を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記前駆体が、

(i) 式 $R_x M H_{y-x}$ (式中、R はブチル又はプロピルであり、好ましくは、R は t - ブチル又はイソプロピルであり、M は酸化状態 y を有する金属であり、 $x > 1$ であり、 $(y-x)$ はゼロ値を有してもよい) のブチル置換及びプロピル置換アルキル水素化物；

(i i) 式 $R_x M X_{y-x}$ (式中、R はブチル又はプロピルであり、好ましくは、R は t - ブチル又はイソプロピルであり、X は、F、Cl 又は Br であり、M は酸化状態 y を有する金属であり、 $x > 1$ であり、 $(y-x)$ はゼロ値を有してもよい) のブチル置換及びプロピル置換アルキルハロゲン化物；

(i i i) 式 $Ge_2(R^1)_6$ (式中、 R^1 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^1 は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル及び $C_3 \sim C_8$ シクロフルオロアルキルの中から独立して選択される) のジゲルマン；

(i v) 式 $Ge_2(R^1)_4$ (式中、 R^1 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^1 は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル及び $C_3 \sim C_8$ シクロフルオロアルキルの中から独立して選択される) のジゲルマン；

(v) 環成分として Ge を含む環化合物；

(v i) 式 $Ge(Cp(R^2))_5)_2$ (式中、Cp は、シクロペンタジエニル環炭素原子上に R^2 置換基を有するシクロペンタジエニルであり、 R^2 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^2 は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルキルアミノ、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル及び $C_3 \sim C_8$ シクロフルオロアルキルの中から独立して選択される) の $Ge(I I)$ 化合物；

(v i i) 式 $Ge(R^3)_2$ (式中、 R^3 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^3 は、シリル、シリルアルキル及び置換シリルアルキルの中から独立して選択される) の $Ge(I I)$ 化合物；

(v i i i) 式 $Sb(R^4)_3$ (式中、 R^4 はフェニル又は置換フェニルであり、フェニル環上の前記置換フェニルの置換基は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキルの中から独立して選択される) の Sb 化合物；

(i x) ゲルマニウム化合物 (i i i)、(i v)、(v)、(v i) 及び (v i i) の Sb 及び Te 類似体；

(x) アンチモン化合物 (v i i i) の Ge 及び Te 類似体；並びに

(x i) GeI_4 、 SbI_3 及び TeI_2

からなる群より選択される少なくとも 1 種の前駆体を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記前駆体が、 Ge_2H_6 、 Ge_2Me_6 、 Ge_2Et_6 、 Ge_2iPr_6 、 Ge_2t

10

20

30

40

50

Bu₆、Ge₂(SiMe₃)₆、Ge₂Ph及びGe₂Ph₆(但し、Me = メチル、Et = エチル、iPr = イソプロピル、Bu = ブチル及びPh = フェニル)からなる群より選択されるジゲルマンを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記前駆体が、式Ge(R³)₂(式中、R³置換基は互いに同じか又は異なり、各R³は、シリル、シリルアルキル及び置換シリルアルキルの中から独立して選択される)のGe(II)化合物を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

各R³が、-CH(SiMe₃)₂である、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

前記前駆体が、式Sb(R⁴)₃(式中、R⁴はフェニル又は置換フェニルであり、フェニル環上の前記置換フェニルの置換基は、H、C₁~C₈アルキル及びC₁~C₈フルオロアルキルから独立して選択される)のアンチモン化合物を含む、請求項1に記載の方法。

10

【請求項10】

前記化合物が前記堆積中に放射線活性化に曝される、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記放射線が、可視光線を含む、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

前記放射線が、紫外線を含む、請求項10に記載の方法。

20

【請求項13】

前記前駆体を送り入れるチャンバ内で前記堆積を行う、請求項1に記載の方法。

【請求項14】

少なくとも1種の前記前駆体を非蒸気初期状態から蒸発させ、前記チャンバ内に送り入れる、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

少なくとも1種の前記前駆体を液体移送法によって前記チャンバ内に送り入れる、請求項13に記載の方法。

【請求項16】

前記基板がサセプター上の前記チャンバ内で加熱される、請求項13に記載の方法。

30

【請求項17】

前記前駆体の各々を別個のパブラーから前記チャンバに移送する、請求項13に記載の方法。

【請求項18】

前記チャンバへの前記前駆体の前記移送が、少なくとも1種の前記前駆体の液体注入を含む、請求項13に記載の方法。

【請求項19】

少なくとも1種の前記前駆体を純粋な形態で前記チャンバに移送する、請求項13に記載の方法。

40

【請求項20】

少なくとも1種の前記前駆体をキャリア媒体との混合物中で前記チャンバに移送する、請求項13に記載の方法。

【請求項21】

少なくとも1種の前記前駆体を前駆体/溶媒混合物において提供し、前記混合物を前記チャンバへの移送のために蒸発させる、請求項13に記載の方法。

【請求項22】

前記キャリア媒体が、溶媒媒体を含む、請求項20に記載の方法。

【請求項23】

前記キャリア媒体が、キャリアガス媒体を含む、請求項20に記載の方法。

【請求項24】

50

前記キャリアガス媒体が、還元性ガスを含む、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記キャリアガス媒体が、不活性ガスを含む、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記キャリアガス媒体が、水素を含む、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 7】

前記接触するステップが、原子層堆積を含み、前記前駆体が、水素プラズマを含む共反応物と交互に、前記接触するステップに繰り返し導入される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 8】

前記接触するステップが、原子層堆積を含み、前記前駆体が、プラズマ共反応物と交互に、前記接触するステップに繰り返し導入される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 9】

少なくとも 1 種の前記前駆体が、放射線によって活性化可能である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 0】

前記放射線が、可視光線及び紫外線からなる群より選択される、請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 1】

前記放射線が、前記基板の前記前駆体との前記接触の間、連続的である、請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 2】

前記接触するステップにより生じる気相反応を回避するように、前記放射線を前記接触するステップの間に導入する、請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記接触するステップが、原子層堆積を含み、 GeH_4 を含む還元性共反応物の導入を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 4】

前記接触するステップのために、少なくとも 1 種の前記前駆体を、物理吸着剤、ガス低圧調節器、伝熱構造体又はイオン性液体の少なくとも 1 種を含有する貯蔵・分配容器から移送する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 5】

減圧で前駆体を含有するように前記貯蔵・分配容器を適合させる、請求項 3 4 に記載の方法。

【請求項 3 6】

基板上に相変化メモリゲルマニウム - アンチモン - テルル合金の堆積を生じさせる条件下で前記相変化メモリゲルマニウム - アンチモン - テルル合金の前駆体に前記基板を接触させるステップを含む前記基板上にゲルマニウム - アンチモン - テルル相変化メモリ材料を形成する方法であって、前記条件が 3 5 0 よりも低い温度を含み、前記接触するステップが化学蒸着又は原子層堆積を含み、前記前駆体が少なくとも 1 種のハロゲン化物前駆体を含む方法。

【請求項 3 7】

少なくとも 2 種の前記前駆体が、対応するハロゲン化物前駆体を含む、請求項 3 6 に記載の方法。

【請求項 3 8】

前記前駆体のすべてが、対応するハロゲン化物前駆体を含む、請求項 3 6 に記載の方法。

【請求項 3 9】

ハロゲン化物前駆体ではない前記前駆体の各々が、アルキル前駆体である、請求項 3 6 に記載の方法。

【請求項 4 0】

10

20

30

40

50

前記ハロゲン化物前駆体の各々が、ヨウ化物前駆体を含む、請求項 36 に記載の方法。

【請求項 41】

前記前駆体が、 GeI_4 、 SbI_3 及び TeI_2 を含む、請求項 36 に記載の方法。

【請求項 42】

前記前駆体を固体前駆体移送によって前記接触するステップに移送する、請求項 41 に記載の方法。

【請求項 43】

前記前駆体が、 GeI_4 、 TeI_2 及び $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ を含む、請求項 36 に記載の方法。

【請求項 44】

前記接触するステップにおいて、ハロ - アルキル化学種を除去するために、前記アルキル前駆体が還元剤として機能することを前記条件が可能にする、請求項 39 に記載の方法。

【請求項 45】

前記基板が、シリコン、サファイア、ヒ化ガリウム、窒化ガリウム及び炭化シリコンからなる群より選択される材料を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 46】

前記基板が、シリコン、サファイア、ヒ化ガリウム、窒化ガリウム及び炭化シリコンからなる群より選択される材料を含む、請求項 36 に記載の方法。

【請求項 47】

パルス放射線曝露を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 48】

前記パルス放射線曝露が、少なくとも 1 種の前記前駆体の活性化のためのその前駆体の放射線曝露を含む、請求項 47 に記載の方法。

【請求項 49】

前記パルス放射線曝露が、前記前駆体のうちの少なくとも 1 種の前駆体の共反応物の放射線曝露を含む、請求項 47 に記載の方法。

【請求項 50】

前記パルス放射線曝露を連続接触工程の間に行う、請求項 47 に記載の方法。

【請求項 51】

前記接触中の前記前駆体と前記共反応物の前記少なくとも一方の放射線曝露を含む、前記前駆体のうちの少なくとも 1 種の前駆体の共反応物との前記基板の接触を更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 52】

前記前駆体が前記基板に接触していないとき、前記基板上に堆積した材料の放射線曝露を更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 53】

基板上に相変化メモリ材料を含む相変化メモリデバイスを作製するためのシステムであって、前記システムが前駆体供給パッケージから前駆体を受けるように適合した堆積ツールを含み、前記前駆体供給パッケージが前記基板上に相変化メモリカルコゲニド合金の堆積を生じさせる条件下で前記相変化メモリカルコゲニド合金を形成するための前駆体を含む、前記堆積ツールが 350 よりも低い堆積温度を含む条件下で化学蒸着操作又は原子層堆積操作に適合したシステム。

【請求項 54】

前記堆積ツールが、化学蒸着に適合している、請求項 53 に記載のシステム。

【請求項 55】

前記堆積ツールが、原子層堆積に適合している、請求項 53 に記載のシステム。

【請求項 56】

前記前駆体が、

(i) 式 R_xMH_y (式中、R はブチル又はプロピルであり、好ましくは、R は t

10

20

30

40

50

- ブチル又はイソプロピルであり、Mは酸化状態yを有する金属であり、 $x > 1$ であり、 $(y - x)$ はゼロ値を有してもよい)のブチル置換及びプロピル置換アルキル水素化物；

(ii)式 $R_x M X_{y-x}$ (式中、Rはブチル又はプロピルであり、好ましくは、Rはt-ブチル又はイソプロピルであり、Xは、F、Cl又はBrであり、Mは酸化状態yを有する金属であり、 $x > 1$ であり、 $(y - x)$ はゼロ値を有してもよい)のブチル置換及びプロピル置換アルキルハロゲン化物；

(iii)式 $Ge_2(R^1)_6$ (式中、 R^1 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^1 は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル及び $C_3 \sim C_8$ シクロフルオロアルキルの中から独立して選択される)のジゲルマン；

(iv)式 $Ge_2(R^1)_4$ (式中、 R^1 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^1 は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル及び $C_3 \sim C_8$ シクロフルオロアルキルの中から独立して選択される)のジゲルマン；

(v)環成分としてGeを含む環化合物；

(vi)式 $Ge(Cp(R^2)_5)_2$ (式中、Cpは、シクロペンタジエニル環炭素原子上に R^2 置換基を有するシクロペンタジエニルであり、 R^2 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^2 は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルキルアミノ、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル及び $C_3 \sim C_8$ シクロフルオロアルキルの中から独立して選択される)のGe(I)化合物；

(vii)式 $Ge(R^3)_2$ (式中、 R^3 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^3 は、シリル、シリルアルキル及び置換シリルアルキルの中から独立して選択される)のGe(I)化合物；

(viii)式 $Sb(R^4)_3$ (式中、 R^4 はフェニル又は置換フェニルであり、フェニル環上の前記置換フェニルの置換基は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキルの中から独立して選択される)のSb化合物；

(ix)ゲルマニウム化合物(ii)、(iv)、(v)、(vi)及び(vii)のSb及びTe類似体；

(x)アンチモン化合物(viii)のGe及びTe類似体；並びに

(xi) GeI_4 、 SbI_3 及び TeI_2

からなる群より選択される少なくとも1種の前駆体を含む、請求項53に記載のシステム。

【請求項57】

基板上にゲルマニウム-アンチモン-テルル相変化メモリ材料を含むゲルマニウム-アンチモン-テルル相変化メモリデバイスを作製するためのシステムであって、前記システムが前駆体供給パッケージから前駆体を受けるように適合した堆積ツールを含み、前記前駆体供給パッケージが前記基板上にゲルマニウム-アンチモン-テルル相変化メモリカルコゲニド合金の堆積を生じさせる条件下で前記ゲルマニウム-アンチモン-テルル相変化メモリカルコゲニド合金を形成するためのゲルマニウム前駆体、アンチモン前駆体及びテルル前駆体を含有し、前記堆積ツールが350よりも低い堆積温度を含む条件下で化学蒸着操作又は原子層堆積操作に適合し、前記前駆体供給パッケージの少なくとも1つがハロゲン化物前駆体を含有するシステム。

【請求項58】

前記前駆体の少なくとも2種が、対応するハロゲン化物前駆体を含む、請求項57に記載のシステム。

【請求項59】

前記前駆体のすべてが、対応するハロゲン化物前駆体を含む、請求項57に記載のシステム。

【請求項60】

10

20

30

40

50

ハロゲン化物前駆体ではない前駆体の各々が、アルキル前駆体である、請求項 57 に記載のシステム。

【請求項 61】

前記ハロゲン化物前駆体の各々が、ヨウ化物前駆体を含む、請求項 57 に記載のシステム。

【請求項 62】

前記前駆体が、 GeI_4 、 SbI_3 及び TeI_2 を含む、請求項 57 に記載のシステム。

【請求項 63】

前記前駆体が、 GeI_4 、 TeI_2 及び $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ を含む、請求項 57 に記載のシステム。

10

【請求項 64】

前記基板上に堆積した材料のパルス放射線曝露に適合した放射線源を含む、請求項 57 に記載のシステム。

【請求項 65】

前記放射線源が、少なくとも 1 種の前記前駆体の活性化のためのその前駆体の放射線曝露に適合している、請求項 57 に記載のシステム。

【請求項 66】

前記放射線源が、少なくとも 1 種の前記前駆体の共反応物の放射線曝露に適合している、請求項 57 に記載のシステム。

20

【請求項 67】

前記放射線源が、前記前駆体の前記基板との連続接触の間のパルス放射線曝露に適合している、請求項 57 に記載のシステム。

【請求項 68】

前記放射線源が、前記前駆体及び前記共反応物のうちの前記少なくとも 1 つの放射線曝露を含む、少なくとも 1 種の前記前駆体の共反応物との前記基板の接触に適合している、請求項 57 に記載のシステム。

【請求項 69】

前記前駆体が前記基板に接触していないとき、前記放射線源が前記基板上に堆積した材料の放射線曝露に適合している、請求項 57 に記載のシステム。

30

【請求項 70】

350 よりも低い温度で形成された相変化メモリカルコゲニド合金を含む相変化メモリ材料。

【請求項 71】

化学蒸着によって形成される、請求項 70 に記載の相変化メモリ材料。

【請求項 72】

原子層堆積によって形成される、請求項 70 に記載の相変化メモリ材料。

【請求項 73】

堆積ツールに連結するのに適合した前駆体供給パッケージを含む、相変化メモリカルコゲニド合金を形成するためのパッケージ化組成物であって、前記前駆体供給パッケージが

40

(i) 式 $\text{R}_x\text{MH}_{y-x}$ (式中、R はブチル又はプロピルであり、好ましくは、R は t-ブチル又はイソプロピルであり、M は酸化状態 y を有する金属であり、 $x > 1$ であり、 $(y-x)$ はゼロ値を有してもよい) のブチル置換及びプロピル置換アルキル水素化物；

(ii) 式 $\text{R}_x\text{MX}_{y-x}$ (式中、R はブチル又はプロピルであり、好ましくは、R は t-ブチル又はイソプロピルであり、X は、F、Cl 又は Br であり、M は酸化状態 y を有する金属であり、 $x > 1$ であり、 $(y-x)$ はゼロ値を有してもよい) のブチル置換及びプロピル置換アルキルハロゲン化物；

(iii) 式 $\text{Ge}_2(\text{R}^1)_6$ (式中、 R^1 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^1 は、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ フルオロアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ アリール、C

50

$C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル及び $C_3 \sim C_8$ シクロフルオロアルキルの中から独立して選択される)のジゲルマン;

(iv)式 $Ge_2(R^1)_4$ (式中、 R^1 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^1 は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル及び $C_3 \sim C_8$ シクロフルオロアルキルの中から独立して選択される)のジゲルマン;

(v)環成分としてGeを含む環化合物;

(vi)式 $Ge(Cp(R^2)_5)_2$ (式中、Cpは、シクロペンタジエニル環炭素原子上に R^2 置換基を有するシクロペンタジエニルであり、 R^2 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^2 は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルキルアミノ、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル及び $C_3 \sim C_8$ シクロフルオロアルキルの中から独立して選択される)のGe(II)化合物;

(vii)式 $Ge(R^3)_2$ (式中、 R^3 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^3 は、シリル、シリルアルキル及び置換シリルアルキルの中から独立して選択される)のGe(II)化合物;

(viii)式 $Sb(R^4)_3$ (式中、 R^4 はフェニル又は置換フェニルであり、フェニル環上の前記置換フェニルの置換基は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキルの中から独立して選択される)のSb化合物;

(ix)ゲルマニウム化合物(iii)、(iv)、(v)、(vi)及び(vii)のSb及びTe類似体;

(x)アンチモン化合物(viii)のGe及びTe類似体;並びに

(xi) GeI_4 、 SbI_3 及び TeI_2

からなる群より選択される少なくとも1種の前駆体を含む、パッケージ化組成物。

【請求項74】

PCM材料を形成するための組成物であって、前記組成物が、

(i)式 R_xMH_{y-x} (式中、Rはブチル又はプロピルであり、好ましくは、Rはt-ブチル又はイソプロピルであり、Mは酸化状態yを有する金属であり、 $x > 1$ であり、 $(y-x)$ はゼロ値を有してもよい)のブチル置換及びプロピル置換アルキル水素化物;

(ii)式 R_xMX_{y-x} (式中、Rはブチル又はプロピルであり、好ましくは、Rはt-ブチル又はイソプロピルであり、Xは、F、Cl又はBrであり、Mは酸化状態yを有する金属であり、 $x > 1$ であり、 $(y-x)$ はゼロ値を有してもよい)のブチル置換及びプロピル置換アルキルハロゲン化物;

(iii)式 $Ge_2(R^1)_6$ (式中、 R^1 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^1 は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル及び $C_3 \sim C_8$ シクロフルオロアルキルの中から独立して選択される)のジゲルマン;

(iv)式 $Ge_2(R^1)_4$ (式中、 R^1 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^1 は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル及び $C_3 \sim C_8$ シクロフルオロアルキルの中から独立して選択される)のジゲルマン;

(v)環成分としてGeを含む環化合物;

(vi)式 $Ge(Cp(R^2)_5)_2$ (式中、Cpは、シクロペンタジエニル環炭素原子上に R^2 置換基を有するシクロペンタジエニルであり、 R^2 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^2 は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルキルアミノ、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル及び $C_3 \sim C_8$ シクロフルオロアルキルの中から独立して選択される)のGe(II)化合物;

(vii)式 $Ge(R^3)_2$ (式中、 R^3 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^3 は、シリル、シリルアルキル及び置換シリルアルキルの中から独立して選択される)のGe

10

20

30

40

50

(I I) 化合物 ;

(v i i i) 式 $Sb(R^4)_3$ (式中、 R^4 はフェニル又は置換フェニルであり、フェニル環上の前記置換フェニルの置換基は、 H 、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキルの中から独立して選択される) の Sb 化合物 ;

(i x) ゲルマニウム化合物 (i i i)、(i v)、(v)、(v i) 及び (v i i) の Sb 及び Te 類似体 ;

(x) アンチモン化合物 (v i i i) の Ge 及び Te 類似体 ; 並びに

(x i) GeI_4 、 SbI_3 及び TeI_2

からなる群より選択される少なくとも 2 種の前駆体を含む組成物。

【請求項 75】

$GeSbTe$ 半導体を形成する方法であって、 $GeSbTe$ 半導体材料の膜を堆積させるステップと、前記膜を窒素でドーブするステップとを含む方法。

【請求項 76】

前記ドーブするステップが、反応性ガスの使用を含む、請求項 75 に記載の方法。

【請求項 77】

前記反応性ガスが、アンモニアを含む、請求項 76 に記載の方法。

【請求項 78】

前記ドーブするステップが、蒸発性液体の使用を含む、請求項 75 に記載の方法。

【請求項 79】

前記蒸発性液体が、アミン液を含む、請求項 78 に記載の方法。

【請求項 80】

前記反応性ガスを前記膜の形成中に前駆体との共反応物として導入する、請求項 76 に記載の方法。

【請求項 81】

前記反応性ガスを前記膜の形成中に前駆体のキャリアガスとして導入する、請求項 76 に記載の方法。

【請求項 82】

前記ドーブするステップが、任意にパルス間のパージと共に、窒素ドーパントのパルシングを含む、請求項 75 に記載の方法。

【請求項 83】

前記ドーブするステップが、膜の形成において窒素含有前駆体からの窒素の導入を含む、請求項 75 に記載の方法。

【請求項 84】

前記ドーブするステップが、アンモニアの使用を含む、請求項 75 に記載の方法。

【請求項 85】

配位されたベータジケチミネート配位子を有するテルルを含むテルル錯体。

【請求項 86】

テルル含有膜を形成する方法であって、請求項 85 に記載のテルル錯体の使用を含む方法。

【請求項 87】

CVD 又は ALD のための前駆体としての前記テルル錯体による前記 CVD 又は前記 ALD を含む、請求項 86 に記載の方法。

【請求項 88】

前記テルル含有膜が、ゲルマニウム及びアンチモンの少なくとも 1 つを含む、請求項 86 に記載の方法。

【請求項 89】

テルルジケチミネート前駆体を合成する方法であって、 TeX_4 (式中、 $X = Cl$ 、 Br 又は I) との反応において配位子 L のリチウム塩又は遊離イミンを用いて、塩除去によって $LTeX_3$ を生成させ、その後、リチウム又はグリニャール試薬のいずれかと反応させて、 $LTeX_3$ (式中、 $R =$ アルキル、アリール、アミド又はシリル) を生成すること

10

20

30

40

50

を含む方法。

【請求項 90】

前記配位子が、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基及びアミン-置換アルキル基からなる群より選択される、請求項 89 に記載の方法。

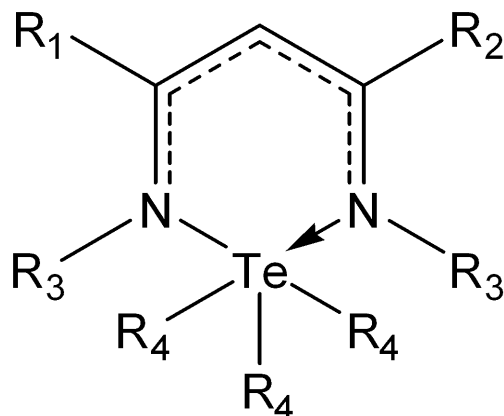
【請求項 91】

前記配位子が、エチレン-ジメチルアミンである、請求項 89 に記載の方法。

【請求項 92】

式 (I) 及び式 (II) :

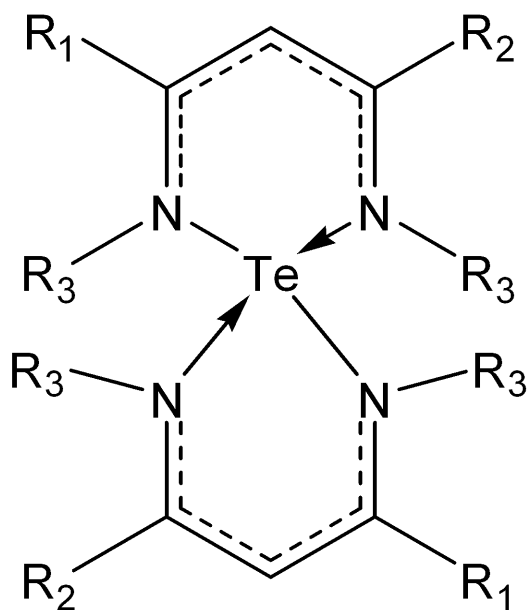
【化 1】



(I)

(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は互いに同じか又は異なり、各々は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、シリル及び $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミンから独立して選択される) ; 並びに

【化 2】



(II)

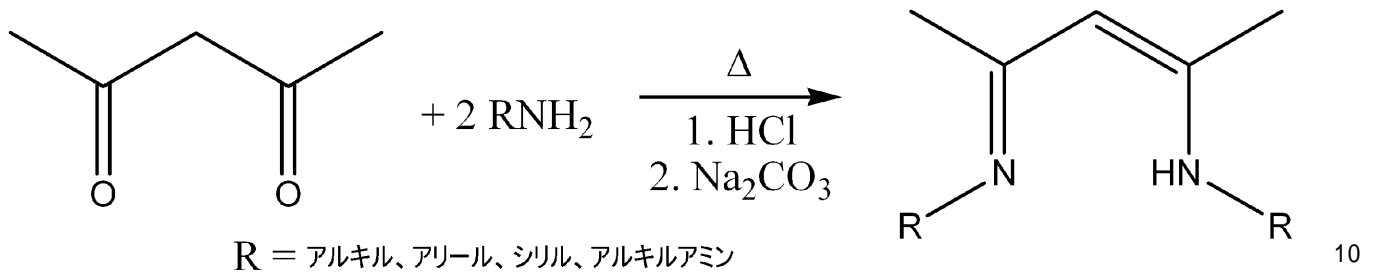
(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は互いに同じか又は異なり、各々は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、シリル及び $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミンから独立して選択される)

を有する錯体の中から選択されるテルル錯体。

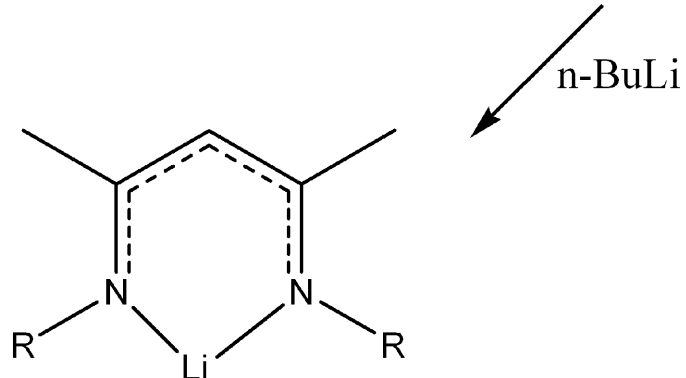
【請求項 9 3】

テルル錯体を製造する方法であって、以下の手順：

【化 3】



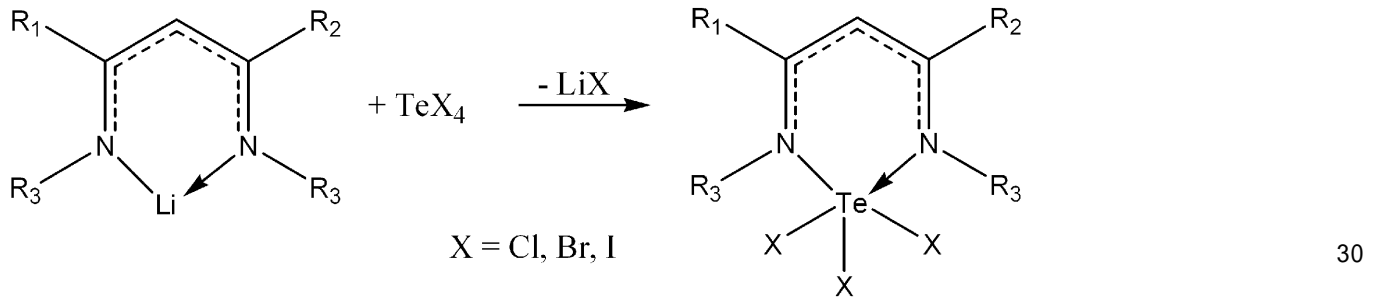
10



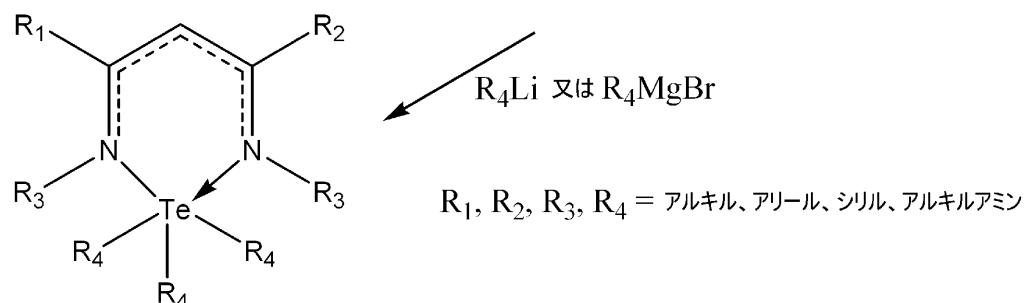
20

によってベータジケチミネート配位子を合成するステップと、以下の反応：

【化 4】



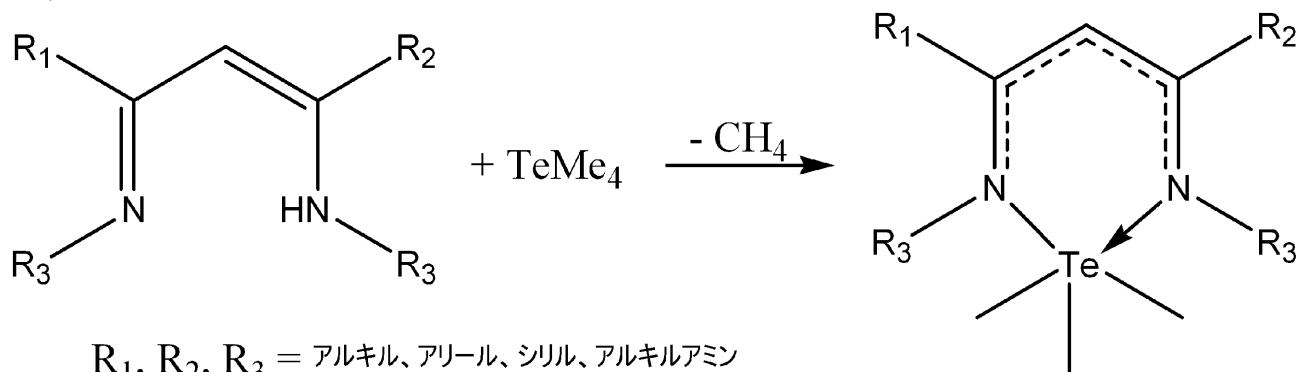
30



によって、又は代替的に以下の合成反応：

40

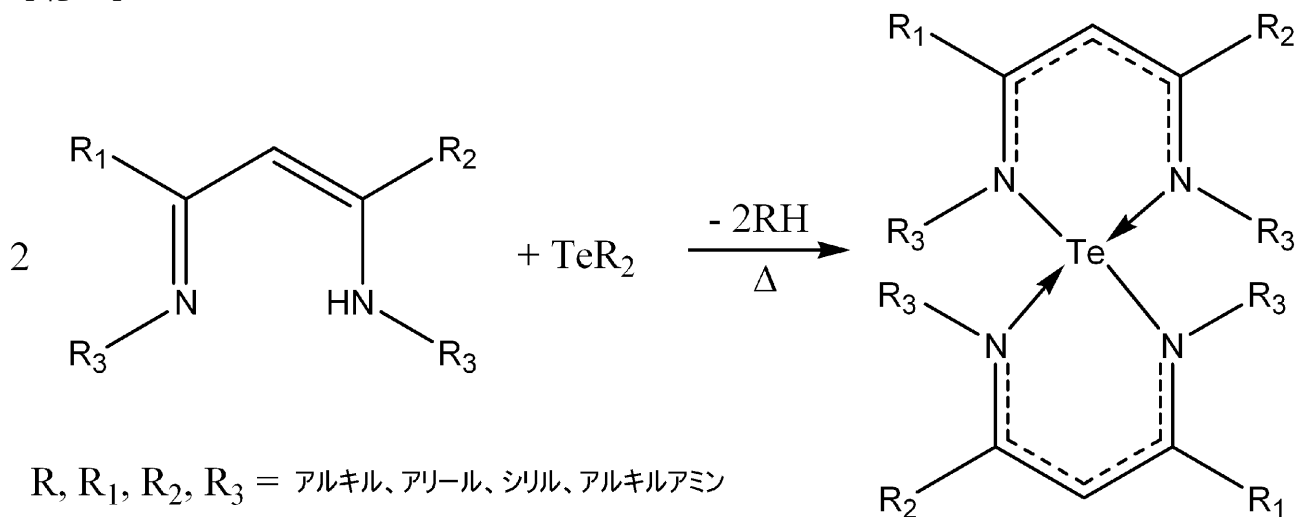
【化 5】



10

によって、若しくは以下の合成反応：

【化 6】

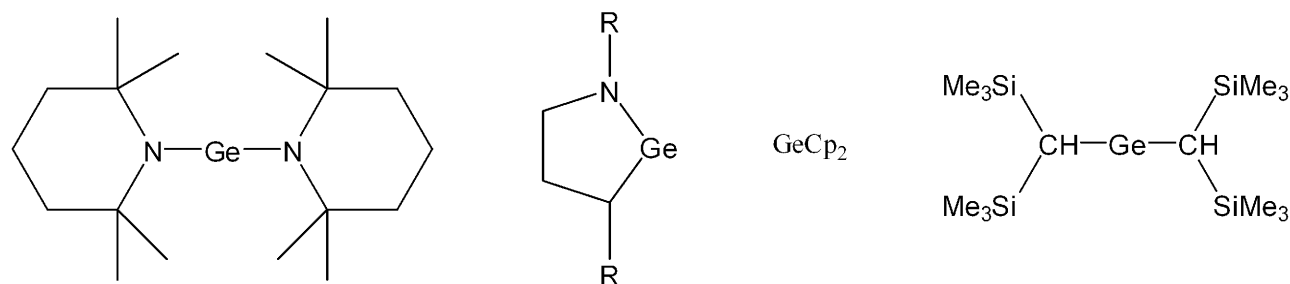


20

によって前記テルル錯体を合成するステップとを含む方法。

【請求項 9 4】

【化 7】



30

(式中、第 2 の式中の R 基は互いに同じか又は異なってもよく、各々は、H、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、ヘテロ原子基及び他の有機基の中から独立して選択される)

40

の中から選択されるゲルマニウム錯体。

【請求項 9 5】

基板上にゲルマニウム含有膜を形成する方法であって、300 よりも低い温度で行われる化学蒸着プロセス又は原子層堆積プロセスにおいてジゲルマン前駆体又は張力環ゲルマニウム前駆体の使用を含む方法。

【請求項 9 6】

基板上にゲルマニウム含有膜を形成する方法であって、300 よりも低い温度で行われる化学蒸着又は原子層堆積において、イソプロピル、イソブチル、ベンジル、アリル、アルキルアミノ、ニトリル及びイソニトリルからなる群より選択される配位子を含むゲル

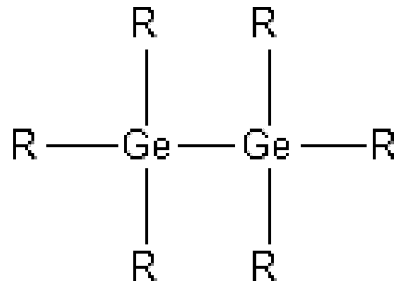
50

マニウム錯体の使用を含む方法。

【請求項 97】

(I) 式：

【化 8】

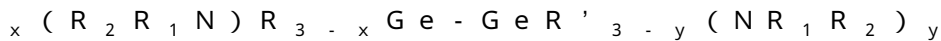


10

(式中、各 R は互いに同じか又は異なってもよく、各々は、イソプロピル、イソブチル、ベンジル、アリル、アルキルアミノ、ニトリル及びイソニトリルの中から独立して選択される)

のアルキルジゲルマン、

(II) 式：



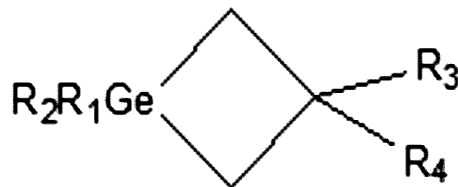
(式中、各 R は互いに同じか又は異なってもよく、各々は、イソプロピル、イソブチル、ベンジル、アリル、アルキルアミノ、ニトリル及びイソニトリルの中から独立して選択される)

20

のアルキル(ジアルキルアミノ)ゲルマン、及び

(III) 式：

【化 9】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の各々は互いに同じか又は異なってもよく、各々は、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル又はヘテロ原子基の中から独立して選択される)

30

の張力環ゲルマン錯体

の錯体の中から選択されるゲルマニウム錯体。

【請求項 98】

ジアルキルゲルマンテルロンを含む単一源ゲルマニウム-テルル前駆体。

【請求項 99】

ジアルキルゲルマンテルロンを製造する方法であって、ゲルマニウム(II)ジアルキルの元素テルル粉末との酸化付加反応を行うステップを含む方法。

【請求項 100】

テトラヒドロフランを含む溶媒媒体中で前記酸化付加反応を行う、請求項 99 に記載の方法。

40

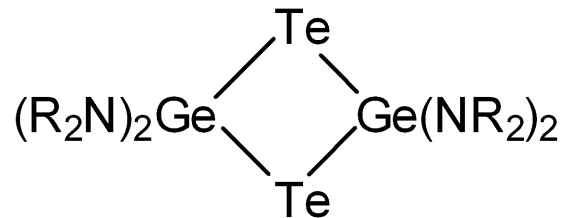
【請求項 101】

GST 膜を形成する方法であって、テルル化ゲルマニウム前駆体を用いる化学蒸着プロセス又は原子層堆積プロセスを行うステップを含む方法。

【請求項 102】

前記テルル化ゲルマニウム前駆体が、

【化 1 0】



(式中、R置換基の各々は互いに同じか又は異なってもよく、H、C₁～C₆アルキル、C₆～C₁₀アリール、C₃～C₈シクロアルキル、ヘテロ原子基及び他の有機基の中から独立して選択される)

10

を含む、請求項101に記載の方法。

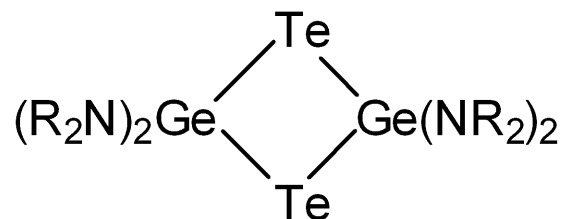
【請求項103】

前記化学蒸着プロセス又は原子層堆積プロセスを300よりも低い温度で行う、請求項101に記載の方法。

【請求項104】

式

【化 1 1】



20

(式中、R置換基の各々は互いに同じか又は異なってもよく、H、C₁～C₆アルキル、C₆～C₁₀アリール、C₃～C₈シクロアルキル、ヘテロ原子基及び他の有機基の中から独立して選択される)

を有するテルル化ゲルマニウム錯体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

[0001] 本発明は、超小型電子デバイス構造体を形成するための、化学蒸着及び原子層堆積などの堆積技術による相変化メモリ材料の低温堆積に関する。

【背景技術】

【0002】

[0002] 相変化メモリ(PCM)は、ヒーターを介して相変化を受け、カルコゲニド材料の電気抵抗に基づいて「0」又は「1」と読み出されるそれらの材料に基づく新規のメモリ技術を意味し、これは、セル中の相変化材料が結晶質相中にあるか、又は非晶質相中にあるか否かに対応して変化する。

【0003】

[0003] PCM中で用いられるカルコゲニド材料は、多くの金属及びメタロイドの多くの二元、三元及び四元合金を含む。例として、GeSbTe、GeSbInTe及び多くの他のものが挙げられる。本明細書に含まれる場合、関連する化学量論係数も化学量論値もないGeSbTe及びGeSbInTeなどの化合物の識別は、特定の元素を含有するこうした化合物のすべての形態を包含するとともに、すべての関連する化学量論係数又は化学量論値を包含する一般的表現として理解されたい。例えば、GeSbInTeと言えば、Ge₂Sb₂Te₅も含み、こうした化合物GeSbInTeの他のすべての化学量論形態も含む。

40

【0004】

[0004] PCMデバイスは、うまく組成が制御された比較的純粋なカルコニド材料合金を必要とする。PCMデバイスを製造する現在の方法は、これらのカルコゲニド材料の薄膜

50

を堆積させるために物理蒸着を用いている。現行世代の厚く平坦な構造は、PVDによって十分に供給されている。

【0005】

[0005] デバイスの形状寸法は収縮するので、相転移及び必要な熱伝達を制御するためにカルコゲニド材料をビアに堆積させなければならない。カルコゲニド材料のこうした実装は、小体積デバイスの信頼性を改善する際に有利でもある。

【0006】

[0006] 現行技術の主要な欠陥は、従来から用いられたアルキル（例えば、 Me_3Sb 、 Me_2Te ）又はハロゲン化物源に必要な高い堆積温度を必要とすることである。これらの温度は、通常、300 を十分に超過し、例えば、約500 の場合もある。こうした高温は、デバイス集積化のためのサーマルバジェット（thermal budget）を実質的に超過し、結果としてカルコゲニドの蒸発となり得、それにより製品PCMデバイスを不完全なものにするか、又は、意図した目的に対して無用にさえる。

【0007】

[0007] 当該技術は、製造技術の改善及びメモリデバイス構造を形成するために有用な改善された前駆体を含むPCMデバイスの技術の改善を追求し続けている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

[0008] 本発明は、相変化メモリデバイスの作製用の、基板上への相変化メモリ材料の堆積のためのシステム及び方法に関する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

[0009] 1つの態様において、本発明は、基板上に相変化メモリカルコゲニド合金の堆積を生じさせる条件下で上記カルコゲニド合金の前駆体に上記基板を接触させるステップを含む、上記基板上に相変化メモリ材料を形成する方法であって、上記条件が350 よりも低い温度を含み、上記接触するステップが化学蒸着又は原子層堆積を含む方法に関する。

【0010】

[0010] もう1つの態様において、本発明は、基板上に相変化メモリゲルマニウム - アンチモン - テルル合金の堆積を生じさせる条件下で上記相変化メモリゲルマニウム - アンチモン - テルル合金の前駆体に上記基板を接触させるステップを含む、上記基板上にゲルマニウム - アンチモン - テルル相変化メモリ材料を形成する方法であって、上記条件が350 よりも低い温度を含み、上記接触するステップが化学蒸着又は原子層堆積を含み、上記前駆体が少なくとも1種のハロゲン化物前駆体を含む方法に関する。

【0011】

[0011] 本発明の更にもう1つの態様は、基板上に相変化メモリ材料を含む相変化メモリデバイスを作製するためのシステムであって、上記システムが前駆体供給パッケージから前駆体を受容するように適合した堆積ツールを含み、上記前駆体供給パッケージが基板上に相変化メモリカルコゲニド合金の堆積を生じさせる条件下で上記相変化メモリカルコゲニド合金を形成するための前駆体を含有し、上記堆積ツールが350 よりも低い堆積温度を含む条件下で化学蒸着操作又は原子層堆積操作に適合したシステムに関する。

【0012】

[0012] 本発明の他の態様は、基板上にゲルマニウム - アンチモン - テルル相変化メモリ材料を含むゲルマニウム - アンチモン - テルル相変化メモリデバイスを作製するためのシステムであって、上記システムが前駆体供給パッケージから前駆体を受容するように適合した堆積ツールを含み、上記前駆体供給パッケージが基板上にゲルマニウム - アンチモン - テルル相変化メモリカルコゲニド合金の堆積を生じさせる条件下で上記ゲルマニウム - アンチモン - テルル相変化メモリカルコゲニド合金を形成するためのゲルマニウム前駆体、アンチモン前駆体及びテルル前駆体を含有し、上記堆積ツールが350 よりも低い堆

10

20

30

40

50

積温度を含む条件下で化学蒸着操作又は原子層堆積操作に適合し、上記前駆体供給パッケージの少なくとも１つがハロゲン化物前駆体を含有するシステムに関する。

【 0 0 1 3 】

【0013】 本発明の追加の態様は、より十分に以下に記載するような、本発明により形成されたPCM膜、対応するデバイス、テルル錯体、ゲルマニウム錯体、テルル化ゲルマニウム、及びGST膜を形成するためにテルル化ゲルマニウムを使用する方法、PCM膜を形成するための前駆体の組合せを含む組成物、及びこうした組成物を含む堆積ツールに連結するのに適合したパッケージ化(packaged)前駆体に関する。

【 0 0 1 4 】

【0014】 本発明の他の態様、特徴及び実施形態は、後述の開示及び添付した請求の範囲からより十分に明らかであろう。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図 1】 【0015】 本発明の１つの実施形態による基板上に形成された相変化メモリ材料膜を含む相変化メモリデバイスの概略図である。

【図 2】 【0016】 ゲルマニウム前駆体、アンチモン前駆体及びテルル前駆体のそれぞれの前駆体供給パッケージから本発明の１つの実施形態による基板上に相変化メモリ材料を堆積させるための堆積ツールを含むプロセス装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

20

【0017】 本発明はPCMデバイスを形成するための相変化メモリ材料の堆積に関する。

【 0 0 1 7 】

【0018】 より詳細には、１つの態様において、本発明はカルコゲニド合金に関し、そしてPCMデバイスを形成するための、例えば、化学蒸着(CVD)又は原子層堆積(ALD)によるカルコゲニド合金の低温堆積に関する。CVD及びALD法は、大面積ウェーハの拡張性を得るため、及び組成制御のために本発明の実施に用いられる。好ましいカルコゲニド合金としては、ゲルマニウム、アンチモン及びテルルの２種以上を含む合金が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

【0019】 本明細書で用いられる「低温」という用語は、350 よりも低い温度を意味する。PCM材料が堆積する温度は、好ましくは300 よりも低い、より好ましくは250 よりも低い、最も好ましくは225 よりも低い温度である。

30

【 0 0 1 9 】

【0020】 １つの態様において、本発明は、基板上に相変化メモリカルコゲニド合金の堆積を生じさせる条件下で上記相変化メモリカルコゲニド合金の前駆体に上記基板を接触させることを含む上記基板上に相変化メモリ材料を形成する方法であって、上記条件が350 よりも低い温度を含み、上記接触が化学蒸着又は原子層堆積を含む方法に関する。

【 0 0 2 0 】

【0021】 PCMデバイスの作製における低い堆積温度での化学蒸着及び原子層堆積の利点は、堆積したPCM材料の高い形状追従性(conformality)の結果として、小デバイスにおける読み取り/再書き込み時間の実質的な改善を含む。

40

【 0 0 2 1 】

【0022】 こうした方法は、上記相変化メモリ材料を相変化メモリデバイスに作製することを更に含むことができる。

【 0 0 2 2 】

【0023】 PCM膜及びPCMデバイスを形成するために有利に用いられるカルコゲニド金属及びカルコゲニド金属合金の前駆体には、

(i) 式 $R_x M H_{y-x}$ (式中、Rはブチル又はプロピルであり、好ましくは、Rはt-ブチル又はイソプロピルであり、Mは酸化状態yを有する金属、例えば、Ge、Sb又はTeであり、 $x > 1$ であり、 $(y-x)$ はゼロ値を有してもよい)のブチル置換及びブ

50

ロピル置換アルキル水素化物；

(i i) 式 $R_x M X_{y-x}$ (式中、R はブチル又はプロピルであり、好ましくは、R は t - ブチル又はイソプロピルであり、X は、F、Cl 又は Br であり、M は酸化状態 y を有する金属、例えば、Ge、Sb 又は Te であり、 $x > 1$ であり、 $(y - x)$ はゼロ値を有してもよい) のブチル置換及びプロピル置換アルキルハロゲン化物；

(i i i) 式 $Ge_2(R^1)_6$ (式中、 R^1 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^1 は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル及び $C_3 \sim C_8$ シクロフルオロアルキルの中から独立して選択される) のジゲルマン (例示的なジゲルマンとしては、 Ge_2H_6 、 Ge_2Me_6 、 Ge_2Et_6 、 Ge_2iPr_6 、 Ge_2tBu_6 、 $Ge_2(SiMe_3)_6$ 及び Ge_2Ph_6 (但し、Me = メチル、Et = エチル、iPr = イソプロピル、Bu = ブチル及び Ph = フェニル) が挙げられる) ；

(i v) 式 $Ge_2(R^1)_4$ (式中、 R^1 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^1 は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル及び $C_3 \sim C_8$ シクロフルオロアルキルの中から独立して選択される) のジゲルマン (例示的なジゲルマンとしては Ge_2Ph (但し、Ph = フェニル) が挙げられる) ；

(v) 環成分として Ge を含む環化合物、例えば、5 員環化合物；

(v i) 式 $Ge(Cp(R^2)_5)_2$ (式中、Cp は、シクロペンタジエニル環炭素原子上に R^2 置換基を有するシクロペンタジエニルであり、 R^2 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^2 は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルキルアミノ、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル及び $C_3 \sim C_8$ シクロフルオロアルキルの中から独立して選択される) の Ge (I I) 化合物；

(v i i) 式 $Ge(R^3)_2$ (式中、 R^3 置換基は互いに同じか又は異なり、各 R^3 は、シリル、シリルアルキル及び置換シリルアルキルの中から独立して選択される。例えば、各 R^3 は $-CH(SiMe_3)_2$ である) の Ge (I I) 化合物；

(v i i i) 式 $Sb(R^4)_3$ (式中、 R^4 はフェニル又は置換フェニルであり、フェニル環上の上記置換フェニルの置換基は、H、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び $C_1 \sim C_8$ フルオロアルキルの中から独立して選択される) の Sb 化合物；

(i x) ゲルマニウム化合物 (i i i)、(i v)、(v)、(v i) 及び (v i i) の Sb 及び Te 類似体；

(x) アンチモン化合物 (v i i i) の Ge 及び Te 類似体；並びに

(x i) GeI_4 、 SbI_3 及び TeI_2 が挙げられる。

成分金属化学種が、種々の上記化合物において異なる酸化状態を有することができることを理解されたい。

【 0 0 2 3 】

[0024] 上記ジゲルマン、ゲルマン環化合物及び Ge (I I) 化合物に関する前駆体の上記リストは、Ge が Sb 又は Te によって置き替えられている対応する類似体を更に含むことができる。同様に、上記 Sb 化合物に関する前駆体の上記リストは、Sb が Ge 又は Te によって置き替えられている対応する類似体を更に含むことができる。

【 0 0 2 4 】

[0025] 種々の上記化合物、例えば、群 (v i i i) のアンチモン化合物は、特性において感光性であり、PCM 堆積のための光 / UV - 活性化プロセスに適する。それ故、こうした化合物は、可視光曝露又は紫外線曝露を含め、堆積中に活性化のために放射線に曝露され得る。

【 0 0 2 5 】

[0026] 堆積は、PCM 製品の製造用に配置され適合した堆積ツールとして堆積反応器のチャンバ内で行ってもよい。本発明は、PCM 用途のための堆積した材料の特性を改善するドーパント化学種による堆積した PCM 材料のドーピングの提供を意図する。例えば、

酸素ドーピングを用いて、又は他の注入化学種によりドーピングして、優れた特性のPCM膜を提供することもできる。本発明は、基板上にPCM材料の形成の時点でのPCM材料のインシチュー（*in situ*）ドーピングも意図する。

【0026】

[0027] 本発明の更にもう1つの態様は、基板上に相変化メモリ材料を含む相変化メモリデバイスを作製するためのシステムであって、上記システムが前駆体供給パッケージから前駆体を受容するように適合した堆積ツールを含み、上記前駆体供給パッケージが基板上に相変化メモリカルコゲニド合金の堆積を生じさせる条件下で上記相変化メモリカルコゲニド合金の形成のための前駆体を含み、上記堆積ツールが350よりも低い堆積温度を含む条件下で化学蒸着操作又は原子層堆積操作に適合したシステムに関する。

10

【0027】

[0028] 上記カルコゲニド金属及び合金の前駆体は、物理蒸着技術を用いて今まで得ることができたものよりも、CVD又はALDプロセスにおいて低い堆積温度を採用してCVD及びALDプロセスに用いられるときに、優れた堆積を提供することが発見された。CVD及びALDプロセスにおけるこうしたより低い温度の堆積能力は、例えば、イソプロピル基及び/又はt-ブチル基が関与するCVD及びALD堆積プロセスにおけるベータ水素脱離反応を受けるカルコゲニド金属又は金属合金化合物の結果として実現される。ジゲルマン組成物はGe-Geの低い結合エネルギーの恩恵を受ける。Ge(II)化合物は、Ge(IV)化合物よりも還元するのが容易である。

20

【0028】

[0029] PCM材料堆積のためのカルコゲニド金属又は金属合金の前駆体は、関与する特定の前駆体に依りて固体、液体及び気体並びに多相組成物を含む任意の適切な形態で提供され得る。前駆体は、前駆体の相特性、必要な流速、温度などに応じて、任意の適切な移送技術によって、堆積チャンバ内でCVD又はALDを行うために堆積チャンバに移送することができる。共反応物を前駆体と共に用いてCVD又はALD操作を行ってもよい。

【0029】

[0030] 前駆体及び共反応物化学種は、関与する前駆体の相特性及び材料特性に応じて、任意の適切なタイプの材料貯蔵・分配パッケージから供給することができる。例えば、貯蔵・分配パッケージとして、SDS、VAC、SAGE又はProE-Vapという商標でATMI, Inc.社（米国コネチカット州、ダンベリー）から市販されているタイプの供給容器が挙げられる。好ましい実施における貯蔵・分配パッケージは、SDS、VAC及びSAGEという商標で入手することができる上記パッケージなどの従来の高圧材料源に関連して、所有者の改善された安全性及びコストを提供する減圧システムを含むことができる。

30

【0030】

[0031] こうしたシステム及び方法において、物理吸着剤、ガス低圧調節器、伝熱構造体又はイオン性液体の少なくとも1種を含む貯蔵・分配容器から、少なくとも1種の前駆体を接触のために移送することができる。貯蔵・分配容器は、有利には、減圧で前駆体を含むのに適合している。

【0031】

40

[0032] 例えば、前駆体が固体状又は液体状である場合、前駆体を蒸発させて前駆体の蒸気を形成することができ、その後、前駆体の蒸気は堆積チャンバに流入し、PCMデバイスがその上で作製されるべき基板に接触する。こうした場合、サセプター（*susceptor*）又は他の加熱装置によって基板を適切に加熱することができ、こうして前駆体の蒸気と基板との間の接触により、基板上に、例えば膜状のPCM材料が堆積する。このような文脈において用いられる場合、「膜」という用語は、厚さ1マイクロメートル未満であるPCM材料の層を意味する。

【0032】

[0033] 前駆体が液状であるCVD又はALDプロセスに関連した移送操作において、別個のバブラー（*separate bubbler*）又は他の移送装置を各前駆体に対し

50

て用いることができる。異なる前駆体の異なる揮発度を扱うと共に正確な体積流量の所望の組成を有する前駆体媒体を移送するために、前駆体の混合物の液体注入を有利に用いることができる。前駆体移送において、前駆体を純粋な (n e a t) 液体の形で利用してもよく、又は前駆体が相溶性溶媒に溶解又は懸濁されている前駆体 / 溶媒混合物を用いてもよい。こうした目的のために適する溶媒は、対象である前駆体の溶解度及び相溶性のデータによって、又は本明細書の開示に基づいて、当業者であれば通常の溶媒選定によって特定できる。

【 0 0 3 3 】

[0034] P C M 材料は本発明による C V D 又は A L D 技術によって基板上に堆積する。

【 0 0 3 4 】

[0035] 化学蒸着を用いて基板上に P C M 材料層を形成するとき、適した C V D 反応器チャンバ内で C V D 操作を行う熱モードの連続 C V D を用いてもよい。前駆体の蒸気、並びに、特定の用途において望ましい場合があるので、水素などのキャリアガス、又は他の還元ガス、又は不活性ガス、又は酸化剤を含むキャリアガス流中に前駆体の蒸気を移送することができる。

【 0 0 3 5 】

[0036] 原子層堆積又はパルス蒸着を用いるとき、前駆体の蒸気の導入を含む添加 (d o s e) 工程が、共反応物の堆積チャンバへの注入と交互に行われる。共反応物は、基板上に所望の特性の P C M 材料層を提供するために有効な、任意の適切なタイプであればよい。

【 0 0 3 6 】

[0037] 1 つの実施形態において、交互に導入された共反応物は水素プラズマ共反応物又は他のプラズマ共反応物である。

【 0 0 3 7 】

[0038] あるいは、紫外 (U V) 線、又は所望の P C M 材料の堆積を行うために前駆体に対して「調整」した他の光源などの、他の活性化技術を用いることができる。こうした目的のために用いられる光は、前駆体導入と共に連続的であってもよく、又は堆積チャンバに別個に照射して気相反応を回避してもよい。

【 0 0 3 8 】

[0039] 原子層堆積操作における堆積チャンバへの試薬のパルス導入は、金属前駆体又は金属合金前駆体の導入と交互して還元性共反応物の導入を含んでもよい。還元性共反応物は、例えば、 $G e H_4$ を含んでもよい。

【 0 0 3 9 】

[0040] 本発明は、放射線曝露によって活性化される還元性共反応物の使用を更に意図する。更に、本発明による A L D 法において、基板上の P C M 材料の形成のための前駆体は、堆積チャンバに交互にパルスされる。したがって、基板に接触させるためにパルス導入において P C M 材料を基板上に堆積させる場合、放射線を用いて P C M 材料及び / 又は共反応物を活性化して、例えば、放射線源をパルスして P C M 材料又は共反応物を活性化するようにすることは幾つかの実施形態において有利な場合がある。あるいは、P C M 材料と共反応物との両方が放射線により活性化可能である場合、堆積操作全体を通して放射線の発生及び曝露を維持することが望ましい場合がある。更にもう 1 つの変形として、前駆体を止める時に放射線源をパルスするように放射線をパルスすることは、場合によって望ましい場合がある。

【 0 0 4 0 】

[0041] 基板上に P C M 層を形成するために用いられる C V D 又は A L D 操作のための特定の堆積条件 (例えば、温度、圧力、流速、組成など) は、本明細書の開示に基づいて当業者が容易に決定することができる。本発明に一般に適用可能な C V D 及び A L D のシステム及び技術は、「 P R E C U R S O R C O M P O S I T I O N S F O R A T O M I C L A Y E R D E P O S I T I O N A N D C H E M I C A L V A P O R D E P O S I T I O N O F T I T A N A T E D I E L E C T R I C F I L M S 」と

10

20

30

40

50

して、2006年4月12日出願の米国仮特許出願第60/791,299号においてより十分に記載されている。この特許出願の開示は、その全体を参照により本明細書に組み込むものとする。

【0041】

[0042] もう1つの特定の態様において、本発明は、ハロゲン化物前駆体アプローチによる基板上へのゲルマニウム - アンチモン - テルル (Ge - Sb - Te、すなわち「GST」) 材料の低温堆積に関する。

【0042】

[0043] より詳細には、こうした態様における本発明は、基板上に相変化メモリゲルマニウム - アンチモン - テルル合金の堆積を生じさせる条件下で上記相変化メモリゲルマニウム - アンチモン - テルル合金の前駆体に上記基板を接触するステップを含む、上記基板上にゲルマニウム - アンチモン - テルル相変化メモリ材料を形成する方法であって、上記条件が350よりも低い温度を含み、上記接触するステップが化学蒸着又は原子層堆積を含み、上記前駆体が少なくとも1種のハロゲン化物前駆体を含む方法に関する。

10

【0043】

[0044] ハロゲン化ゲルマニウム、ハロゲン化アンチモン及びハロゲン化テルルは揮発性であり、GST薄膜を堆積させるために有用に用いられる。特に、それらのヨウ化物は揮発性であり、対応する金属 - ヨウ化物結合は弱い。したがって、例えば、固体前駆体移送技術を用いるCVD又はALDによるGST膜の形成のために、GeI₄、SbI₃及びTeI₂は好ましいハロゲン化物源試薬である。

20

【0044】

[0045] あるいは、それぞれの(Ge、Sb、Te)金属の1種又は2種をヨウ化物前駆体化合物又は他のハロゲン化物前駆体化合物から供給することができ、金属の他の1種又は複数種をアルキル金属化合物から供給することができる。例示的な特定の例として、前駆体は、基板上にGST層を形成するために、ハロゲン化物前駆体としてGeI₄及びTeI₂、並びにアルキル前駆体としてSb(CH₃)₃を含むことができる。こうしたハロゲン化物前駆体 / アルキル前駆体スキームにおいて、アルキルは還元剤として機能してヨードメタンを除去し、それにより清浄なGST膜を得ることが低温で可能となる。

【0045】

[0046] 前駆体の移送及び堆積の条件は、基板上への適したGST堆積物の形成のために用いられるべき適した温度、圧力、流速及び濃度を特定するための簡便な実験的決定によって、基板上にGST材料を形成する所与の用途のために適宜容易に決定することができる。

30

【0046】

[0047] したがって、本発明は、基板上にゲルマニウム - アンチモン - テルル相変化メモリ材料を含むゲルマニウム - アンチモン - テルル相変化メモリデバイスを作製するためのシステムであって、上記システムが前駆体供給パッケージから前駆体を受容するように適合した堆積ツールを含み、上記前駆体供給パッケージが基板上にゲルマニウム - アンチモン - テルル相変化メモリカルコゲニド合金の堆積を生じさせる条件下で上記ゲルマニウム - アンチモン - テルル相変化メモリカルコゲニド合金を形成するためのゲルマニウム前駆体、アンチモン前駆体及びテルル前駆体を含有し、上記堆積ツールが350よりも低い堆積温度を含む条件下で化学蒸着操作又は原子層堆積操作に適合し、上記前駆体供給パッケージの少なくとも1つがハロゲン化物前駆体を含有するシステムを意図する。

40

【0047】

[0048] 本発明の一般的な実施における基板として、任意の適切なタイプの基板を使用することができ、ドーピングされていてもドーピングされていなくてもよく、半導電性、半絶縁性であってもよく、又はPCM製品のデバイス構造に適した他の特性の基板であってもよい。特定の用途において有用な基板には、シリコン、サファイア、ヒ化ガリウム、窒化ガリウム及び炭化シリコンなどが挙げられる。

【0048】

50

[0049] ここで図面を参照すると、図 1 は、本発明の 1 つの実施形態による、基板 12 上に形成された相変化メモリ材料膜 14 を含む相変化メモリデバイス 10 の概略図である。膜 14 は、ゲルマニウム - アンチモン - テルル (G S T) 膜を含んでもよく、基板は、こうした膜に適合した任意の適切な基板を含むことができる。

【0049】

[0050] 図 2 は、(「Ge」と表示された容器 102 中の)ゲルマニウム前駆体、(「Sb」と表示された容器 104 中の)アンチモン前駆体、(「Te」と表示された容器 106 中の)テルル前駆体のそれぞれの前駆体供給パッケージ 102、104 及び 106 から、本発明の 1 つの実施形態により基板上に相変化メモリ材料を堆積させるための堆積ツール 120 を含むプロセス装置 100 の概略図である。前駆体供給パッケージの各々は、所望の流速で要求に応じて関連する前駆体を分配するために、手動又は自動で操作してもよい流量制御弁を含む弁ヘッドアセンブリを備えた貯蔵・分配容器を含む。

10

【0050】

[0051] 例示されたように、前駆体供給容器の各々は、分配された前駆体のツール 120 への移送のための流路により連結されている。したがって、ゲルマニウム前駆体供給パッケージ 102 はライン 110 によってツールに連結され、アンチモン前駆体供給パッケージ 104 はライン 112 によってツールに連結され、テルル前駆体供給パッケージ 106 はライン 114 によってツールに連結されている。ツールは、化学蒸着 (CVD) ツール、原子層堆積 (ALD) ツール、又はそれぞれの前駆体を受容するとともに対応する PCM デバイスの作製において基板上に PCM 合金膜を形成するように適合した適した他のツールを含んでもよい。

20

【0051】

[0052] 本発明のもう 1 つの態様は、多結晶形態で形成し、それにより典型的な半導体よりも広い範囲の化学量論比及びドーパントを収容することのできる Ge Sb Te 半導体中のドーパントに関する。数 10 分の 1 % から数 % までのレベルの窒素によるドーピングは、特定の用途におけるこうした材料の特性に有利であり得る。以下の議論は主にドーパント化学種としての窒素に関するが、本発明がこのように限定されず、他のドーパント化学種の使用にも亘ることを理解されたい。

【0052】

[0053] アンモニアなどの反応性ガス又はアミンなどの揮発性液体の使用によってドーピングを行って膜に窒素を導入してもよい。反応ガスは共反応物として別個に導入してもよく、又は前駆体のキャリアとして用いてもよい。この場合、反応ガスは前駆体の安定剤としても機能することができる。この反応性ガスが前駆体と気相において反応する場合、任意にパルス間のパージ工程と合わせて、前駆体と交互に反応性ガスをパルスすることが必要な場合がある。こうしたパルスング (pulsing) は、物理的 (粘着層) 目的又は電氣的 (フェルミ層調整) 目的のために 1 つ又は複数の電極に接触している異なるドーパント濃度を達成するために、非均質層を有することが望ましい場合に有利であり得る。

30

【0053】

[0054] ドーピングは、前駆体からの窒素の導入によって影響を受ける場合もある。反応器の圧力、温度及び / 又はガス流量の幾つかの「プロセスの窓」において堆積を行うなどのプロセス調整を用いて、導入された N の量を制御することができ、それによりドーピングパラメータの調整を可能にする。Ge 材料、Sb 材料及び Te 材料の 1 種又は複数種の特定制の前駆体を、こうした目的のために用いることもできる。

40

【0054】

[0055] もう 1 つのアプローチにおいて、特定の共反応物は、所望の N 導入レベルにつながる前駆体の 1 種又は複数種との反応経路に誘導するために用いられる。例として、共反応物として H_2 を用いるのとは比べて、より低い温度の堆積を可能にするとともに GST 層への N 導入を促進することができるよう、共反応物としての NH_3 の使用を採用してもよい。

【0055】

50

[0056] 本発明のもう１つの態様は、堆積用途に用いられる多くのテルル前駆体が非常に酸素過敏性で感光性であり、不快な臭気を有するという問題を克服する、ベータジケチミネート配位子を有するテルル錯体に関する。ベータジケチミネート配位子による塩基安定化によって、改善された取扱い特性及び保存寿命特性、減少した臭気、並びに堆積用途のために十分な揮発度、を伴う非常に安定な特性のテルル前駆体が得られる。

【 0 0 5 6 】

[0057] 本発明のテルルジケチミネート錯体を C V D / A L D に用いて、T e 膜又は T e 含有膜を形成することができる。これらの化合物を G e - 化合物及び / 又は S b - 化合物と組み合わせて用いて、異なる組成の T e - G e 膜、T e - S b 膜又は G e - S b - T e 膜を生成することができる。ジケチミネート配位子を合成するための一般手順は文献に記載されているが、こうした手順は不利である。配位性窒素原子上に非常に嵩張ったアリール置換基を必要とするからである。

10

【 0 0 5 7 】

[0058] それに反して、出願人らは、イソプロピル、n - ブチル、t - ブチル又はアミン置換アルキル基、例えば、エチレン - ジメチルアミンのようなより小さいアルキル配位子を有利に用いて、C V D / A L D 用途のための優れたテルルジケチミネート前駆体を生成できることを発見した。窒素ドナー原子上のより小さな置換基は、低温で良好な膜を形成するのに十分な揮発度を提供する。

【 0 0 5 8 】

[0059] 配位子 L は、所望の T e 錯体を合成するために、リチウム塩として、又は遊離イミンの状態を用いることができる。配位子のリチウム塩を T e X₄ (式中、X = C l、B r、I) と反応させて、塩除去によって L T e X₃ を生成させることができ、その後、それをリチウム又はグリニャール試薬のいずれかと反応させて、L T e R₃ (式中、R = アルキル、アリール、アミド、シリル) を生成することができる。

20

【 0 0 5 9 】

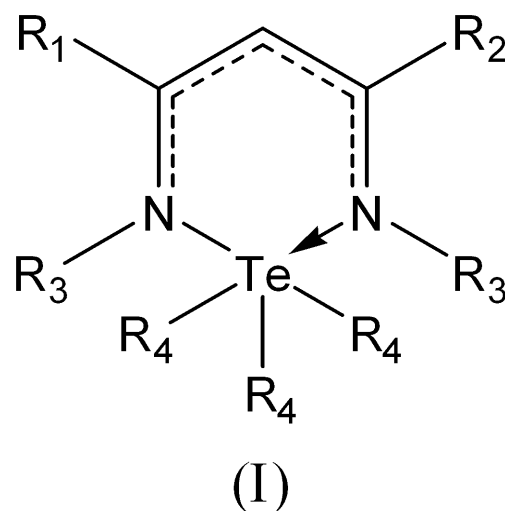
[0060] あるいは、配位子 L の遊離イミン形態を T e M e₄ などのテルル有機化合物と反応させて、メタン除去によって所望の T e 化学種 L T e M e₃ を生成することができる。ジケチミネート配位子は、反応性金属中心テルルの非常に有効な塩基安定化を提供する。したがって、本発明は、低温で C V D / A L D を介して優れた T e 膜を形成するのに十分な揮発度を保持しつつ、より高い安定性及び保存寿命を提供する T e 錯体の新種を提供する。

30

【 0 0 6 0 】

[0061] 本発明のテルル錯体は式 (I) 及び (I I) を有する。

【 化 1 】



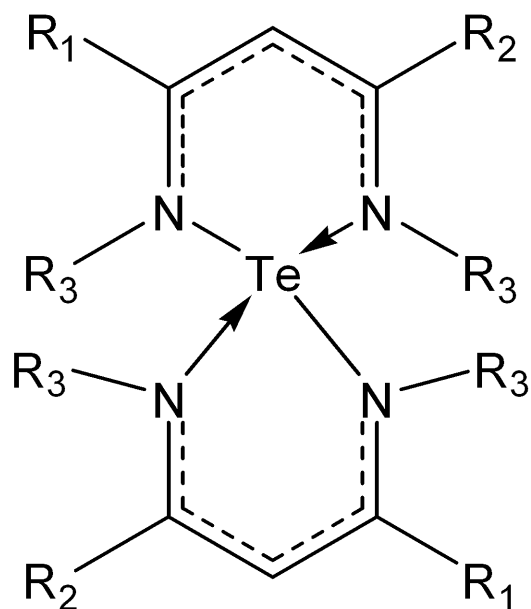
40

ここで、式中、R₁、R₂ 及び R₃ は互いに同じか又は異なり、各々は、C₁ ~ C₆ アルキル、C₆ ~ C₁₀ アリール、シリル及び (モノアルキルアミンとジアルキルアミンとの

50

両方を含む) $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミンから独立して選択される。

【化2】



10

(II)

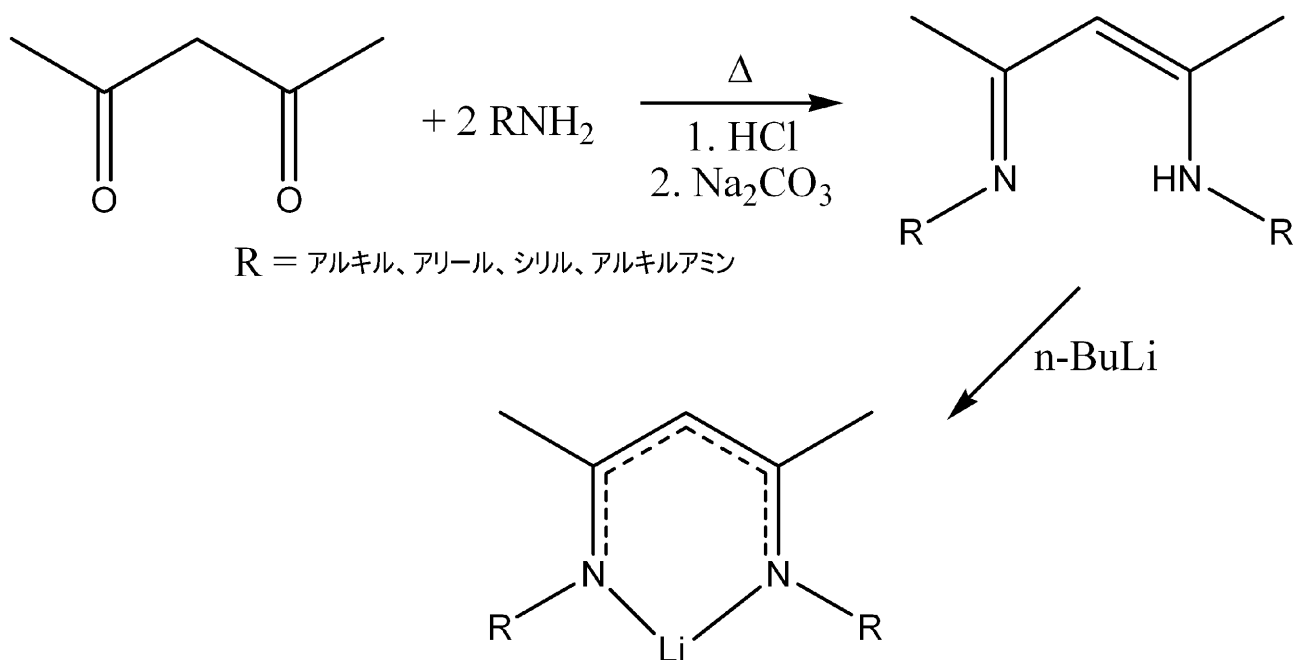
20

ここで、式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は互いに同じか又は異なり、各々は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、シリル及び (モノアルキルアミンとジアルキルアミンとの両方を含む) $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミンから独立して選択される。

【0061】

[0062] ベータジケチミネート配位子は、例えば、以下の手順によって合成することもできる。

【化3】



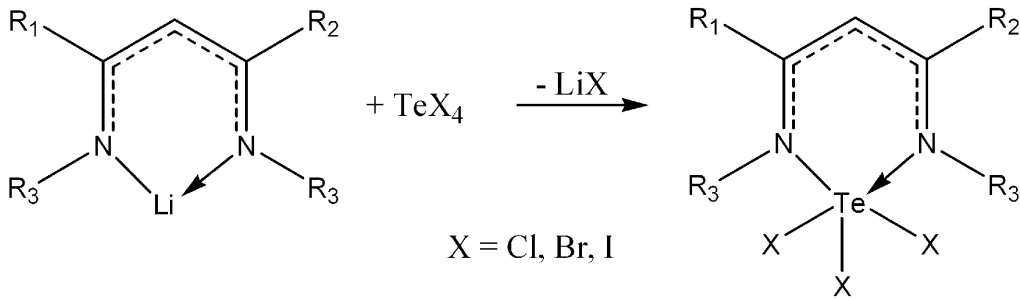
30

40

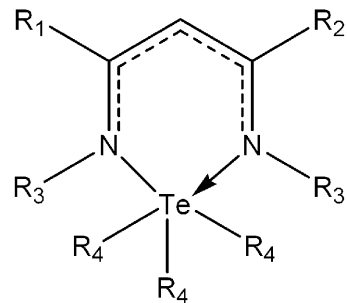
【0062】

[0063] その後、テルル錯体を以下の反応によって合成することができる。

【化 4】



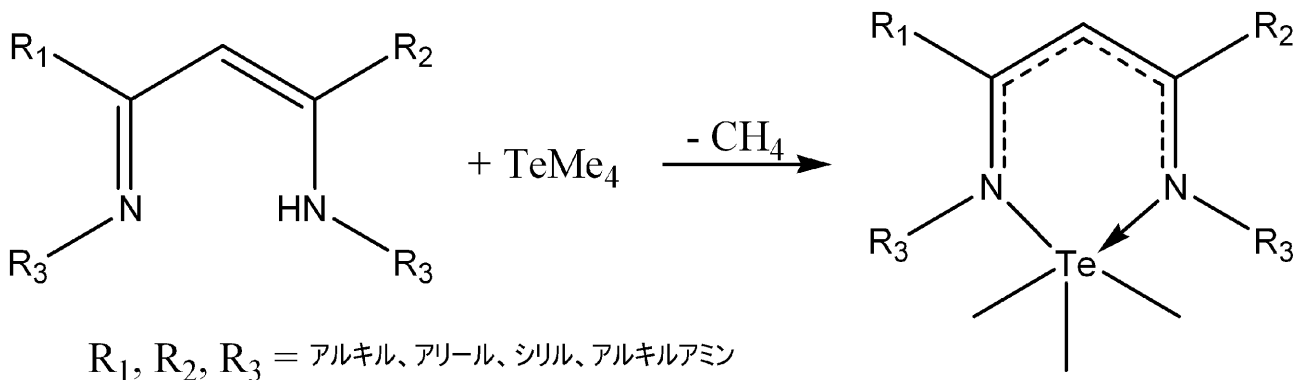
10

 $R_4\text{Li}$ 又は $R_4\text{MgBr}$ $R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{アルキル、アリール、シリル、アルキルアミン}$

【 0 0 6 3 】

[0064] 又は代替的にテルル錯体を以下の合成反応によって合成することができる。

【化 5】



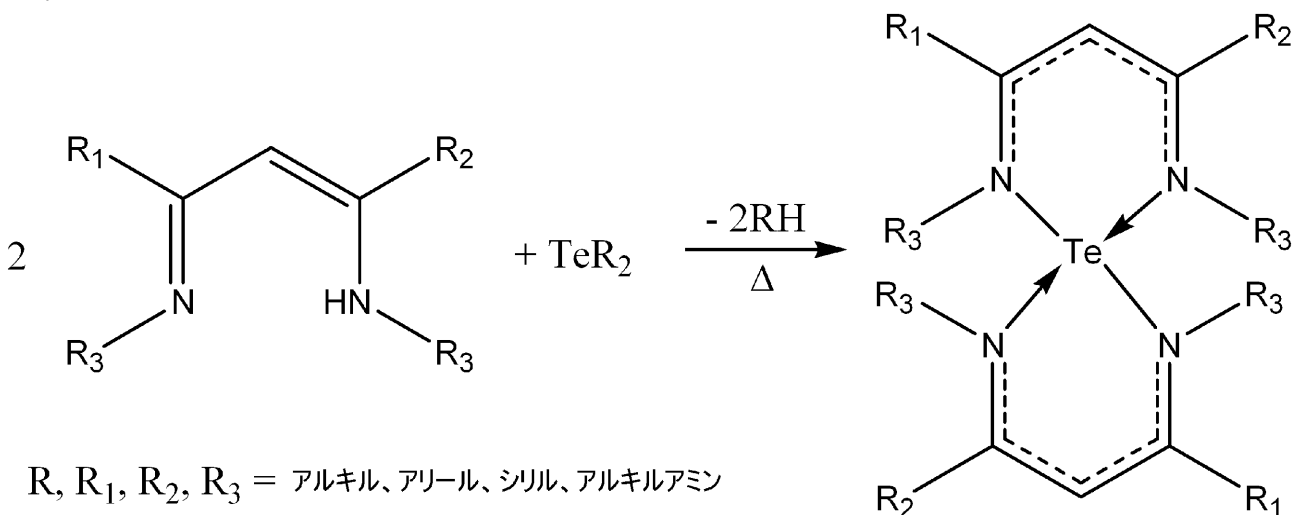
20

30

【 0 0 6 4 】

[0065] 又はテルル錯体を以下の合成反応によって合成することができる。

【化 6】



40

【 0 0 6 5 】

[0066] 本発明のテルル錯体は、例えば、純粋な前駆体材料の液体注入による、又は有機溶媒中での、若しくは直接蒸発による、テルル含有薄膜の堆積のための CVD / ALD 前

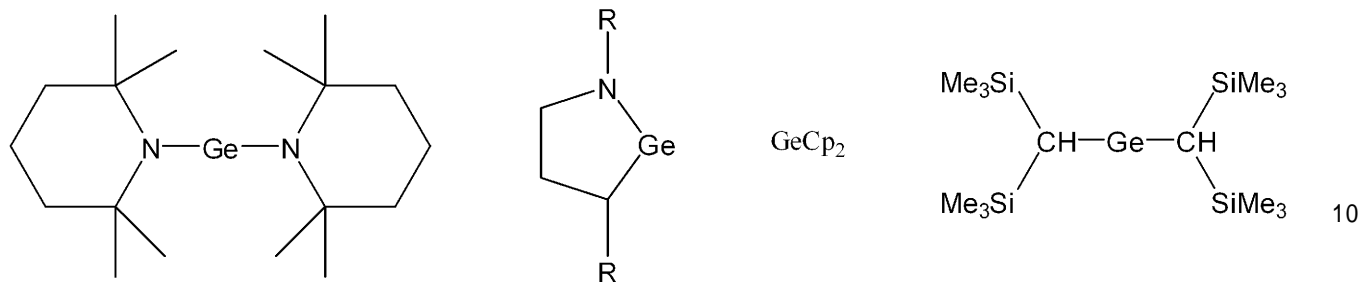
50

駆体として有用に用いられる。

【 0 0 6 6 】

[0067] もう 1 つの態様における本発明は、

【 化 7 】



の中から選択されるゲルマニウム錯体、及びゲルマニウム含有膜、例えば、G S T 膜を形成するための C V D / A L D におけるゲルマニウム錯体の用途に関する。

ここで、式中、第 2 の式中の R 基は互いに同じか又は異なってもよく、各々は、H、C₁ ~ C₆ アルキル、C₆ ~ C₁₀ アリール、C₃ ~ C₈ シクロアルキル、ヘテロ原子基及び他の有機基の中から独立して選択される。

【 0 0 6 7 】

[0068] 本発明のもう 1 つの態様は、ゲルマニウム含有薄膜の C V D / A L D のためのジゲルマン前駆体及び張力環 (s t r a i n e d r i n g) ゲルマニウム前駆体に関する。相変化メモリデバイスのための G S T (ゲルマニウム - アンチモン - テルル) 膜を形成するために用いられてきたゲルマンなど、以前に用いられたゲルマニウム前駆体は、非常に高い温度の堆積条件を必要とする。これは、次に、純 Ge₂ S b₂ T e₅ 相材料を形成することを難しくする。本発明は、300 よりも低い温度でゲルマニウム含有膜を堆積させるために有用である、周囲条件で高い蒸気圧を有する前駆体の供給という点でこの欠陥を克服する。

20

【 0 0 6 8 】

[0069] ゲルマニウム - ゲルマニウム結合は本質的に弱く (~ 1 8 8 k J / モル) 、塩素又は N M e₂ などの電子求引性置換基により、より安定でなくなる。こうした結合を容易に解離して、U V 光分解又は熱分解下で、又は過氧化物、オゾン、酸素又はプラズマを用いる化学酸化によって R₃ G e ラジカルを生成させることができる。市販されているジゲルマンは、分解のために高温を必要とする水素化物、メチル、フェニル又はエチル基を含み、得られた膜は炭素残渣によりしばしば汚染されている。

30

【 0 0 6 9 】

[0070] 出願人らは、低温で純粋なゲルマニウム金属膜の堆積を可能にした錯体を得るために、配位子としてイソプロピル、イソブチル、ベンジル、アリル、アルキルアミノ、ニトリル又はイソニトリルを用いるゲルマニウム錯体の供給によって、こうした欠陥を克服した。更に、本発明は、熱開環を受けて、ゲルミレン断片に容易に解離するジラジカル中間体を発生させ得る張力環ゲルマニウム錯体 (例えば、ゲルマシクロブタン) を意図する。歪んだ G e - C 結合の結合解離エネルギー (6 3 k c a l / モル) は、G e - C H₃ (8 3 k c a l / モル) よりもかなり低く、それにより上記従来のゲルマニウム前駆体により達成可能であったよりも低い温度のゲルマニウム膜堆積を達成できる。

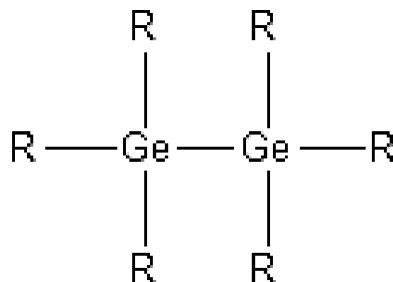
40

【 0 0 7 0 】

[0071] 本発明のゲルマニウム錯体は以下の式 (I) ~ (I I I) の錯体を含む。

(I) 式

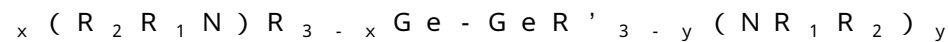
【化 8】



のアルキルジゲルマン、

ここで、式中、各 R は互いに同じか又は異なってもよく、各々は、イソプロピル、イソブチル、ベンジル、アリル、アルキルアミノ、ニトリル及びイソニトリルの中から独立して選択される。

(I I) 式

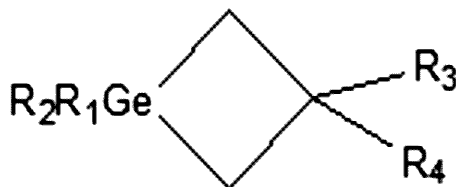


のアルキル (ジアルキルアミノ) ゲルマン

ここで、式中、各 R は互いに同じか又は異なってもよく、各々は、イソプロピル、イソブチル、ベンジル、アリル、アルキルアミノ、ニトリル及びイソニトリルの中から独立して選択される。

及び (I I I) 式

【化 9】



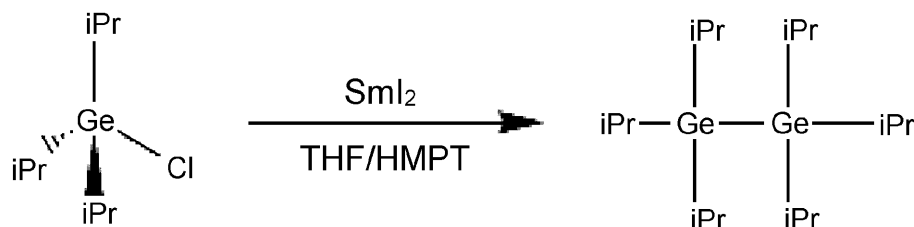
の張力環ゲルマン錯体

ここで、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の各々は互いに同じか又は異なってもよく、各々は、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ シクロアルキル又はヘテロ原子基の中から独立して選択される。

【0071】

[0072] 錯体 (I) を例として、以下の合成プロセスによって

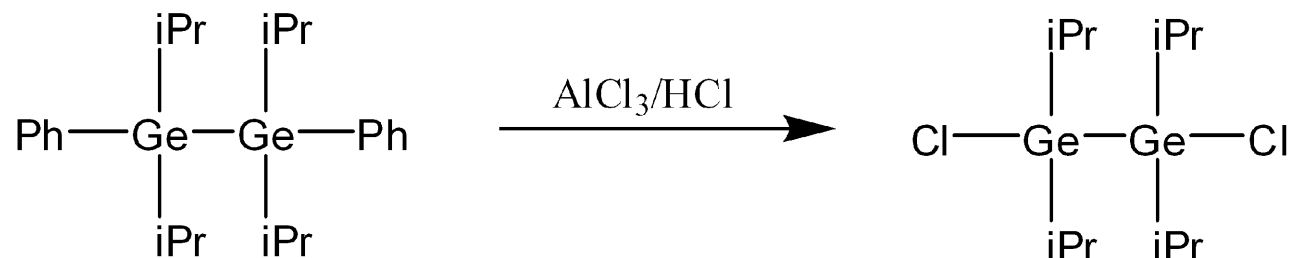
【化 10】



Na、Li又はMgも
Ge-Geカップリング
反応に用いることが
できる。

又は以下の合成によって、

【化 11】



又は以下のような合成によって、

10

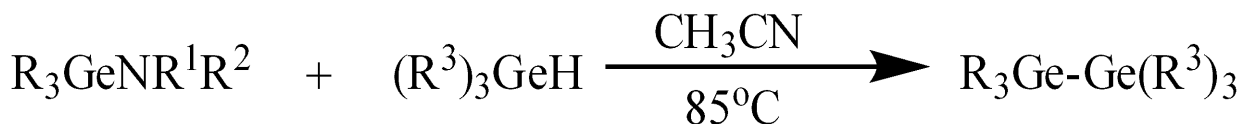
20

30

40

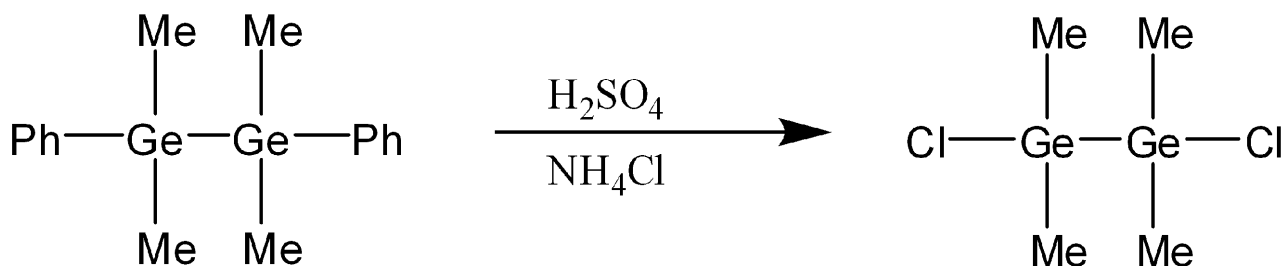
50

【化 1 2】



又は

【化 1 3】



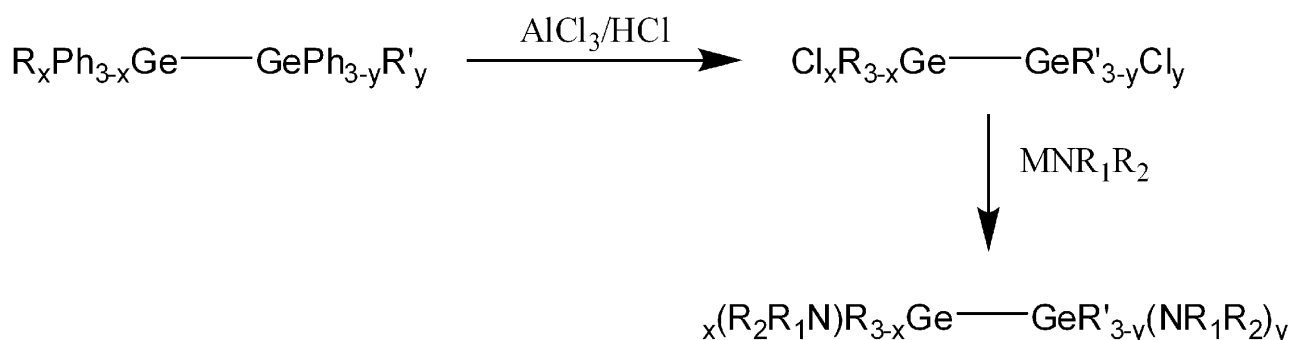
10

などの合成手順によって、合成することができる。

【0072】

[0073] 式 (I I) のゲルマニウム錯体は、以下の例示された手順によって形成することができる。

【化 1 4】



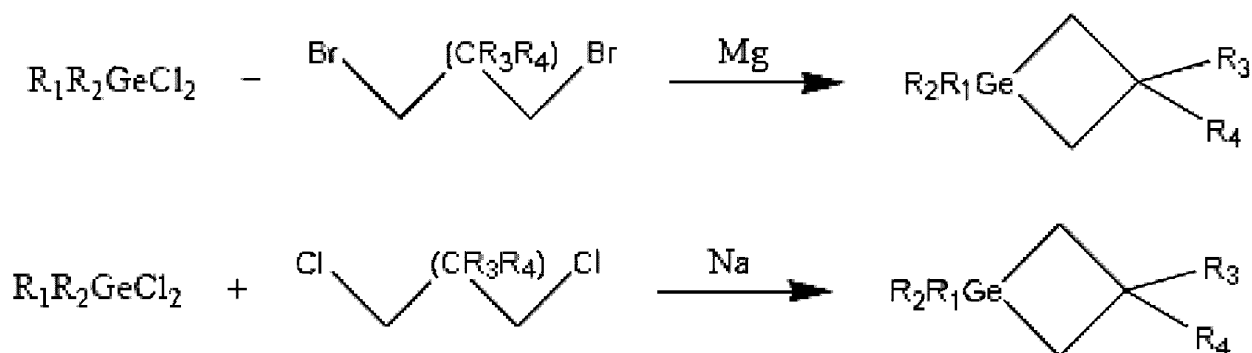
20

【0073】

[0074] 式 (I I I) のゲルマニウム錯体を形成するために用いられ得る例示的な合成プロセスは以下を含む。

30

【化 1 5】



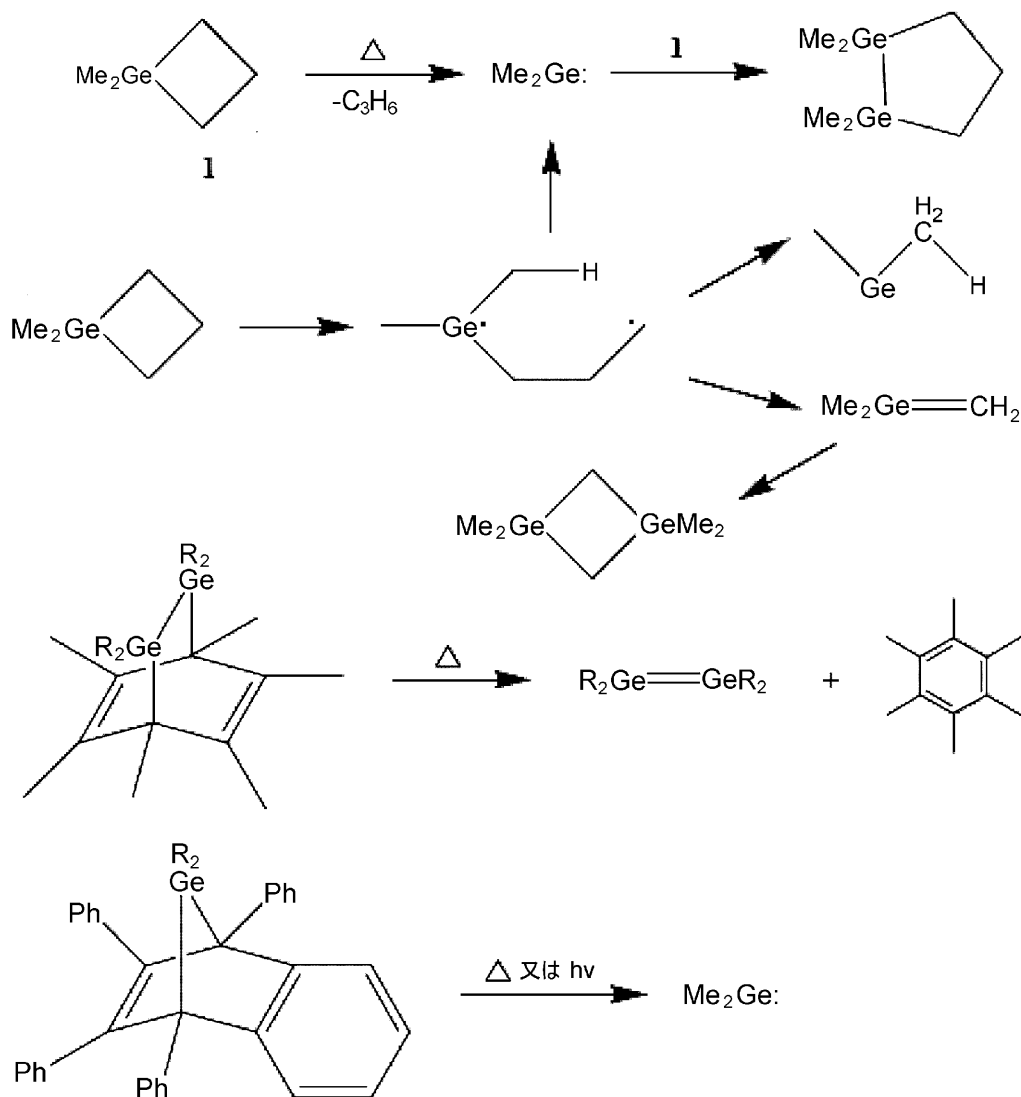
40

【0074】

[0075] 張力環アルキルゲルマンは、以下で例示的に示した反応などの反応が関与する基板上にゲルマニウム含有薄膜を形成するための C V D / A L D 前駆体として有用に用いられる。

【化 16】

金属薄膜のCVD/ALD前駆体としての張力環アルキルゲルマン



【0075】

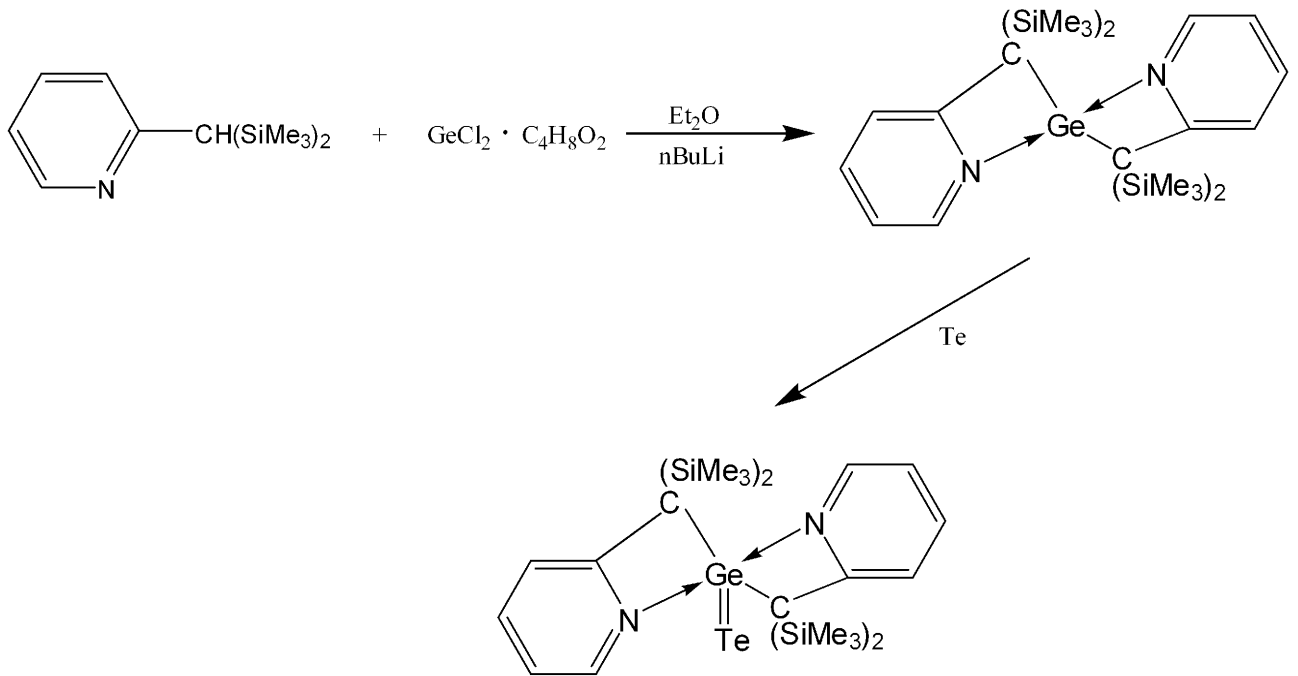
[0076] 本発明のもう1つの態様は、GST膜の形成において有用であるようなゲルマニウム及びテルルの単一源前駆体に関する。テルル化ゲルマニウム前駆体のこうした単一源は、任意に、所与の用途のために適切な化学量論比の膜を提供するのに望ましい場合がある共反応物と共に、GST膜形成のためのアンチモン前駆体と組み合わせて用いてもよい。

40

【0076】

[0077] 1つの態様における本発明のテルル化ゲルマニウム錯体はジアルキルゲルマンテルロンを含む。適したジアルキルゲルマンテルロンは、テトラヒドロフラン（THF）などの溶媒媒体の中でゲルマニウム（II）ジアルキルの元素テルル粉末との酸化付加反応によって合成することができる。場合によって、製品ゲルマニウム-テルル錯体の感光性に応じて、光の存在しない状態で反応を行うことが望ましい場合がある。例示的な合成手順を以下に記載する。

【化 1 7】



10

【 0 0 7 7 】

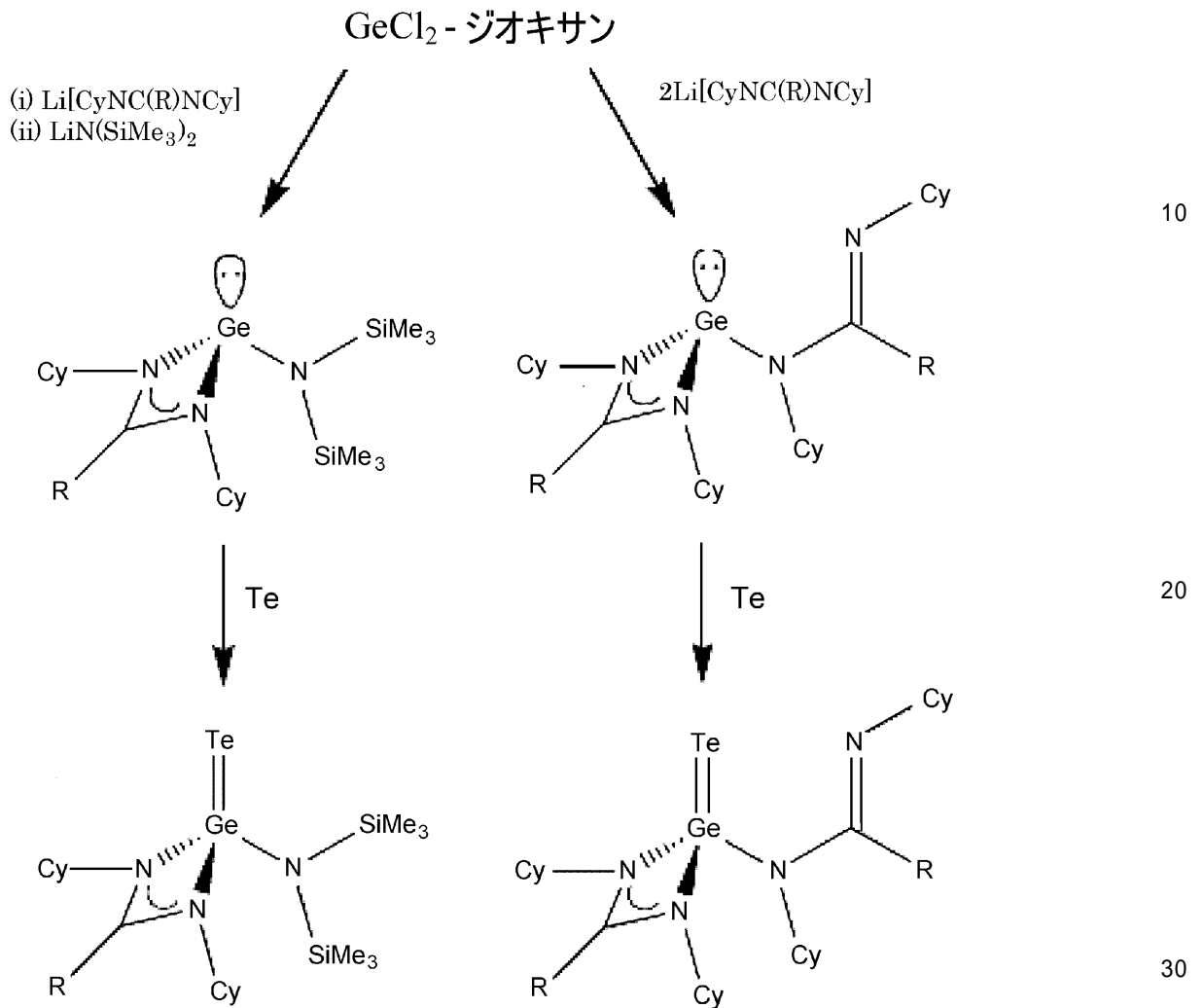
20

[0078] 本発明の単一源 Ge - Te 前駆体は、より低い温度の堆積プロセスを促進するために、又は特定の用途における GST 膜成長速度を高めるために、有利に用いることができる。

【 0 0 7 8 】

[0079] もう 1 つの実施形態において、本発明のテルル化ゲルマニウムは、以下の合成手順によって形成することができる。

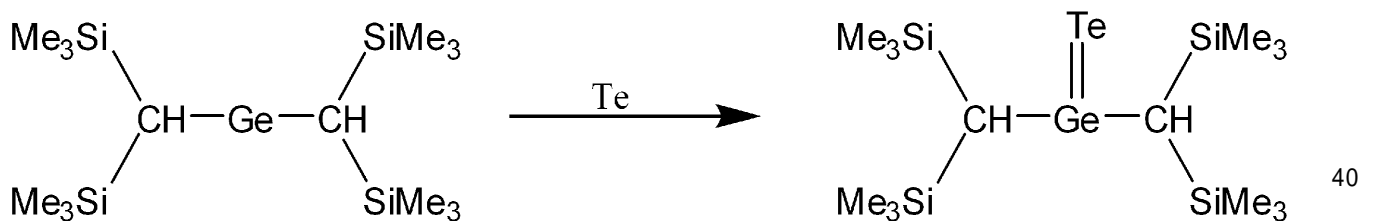
【化 1 8】

ゲルマニウムテルライド **ALD/CVD** 前駆体

【 0 0 7 9 】

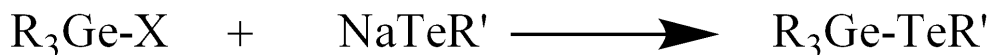
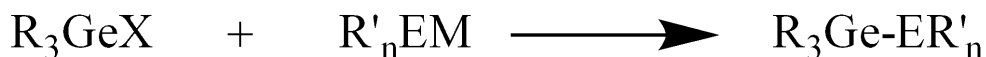
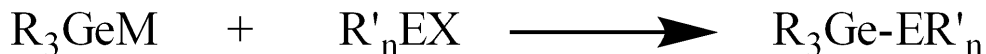
[0080] 他のテルル化ゲルマニウム錯体を以下の合成プロセスによって形成することができ、

【化 1 9】



又は以下の一般化された反応によって形成することができる。

【化 2 0】



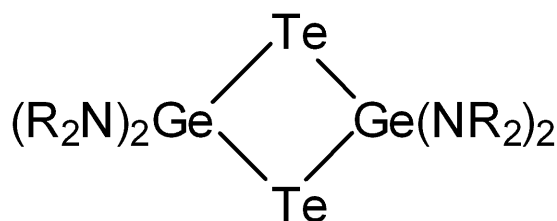
10

ここで、式中、Eはテルルであり、Mは、Li、Na又はKであり、Xは、塩素、臭素又はヨウ素であり、R基及びR'基は互いに同じか又は異なってもよく、各々は、H、C₁～C₆アルキル、C₆～C₁₀アリール、C₃～C₈シクロアルキル、ヘテロ原子基及び他の有機基の中から独立して選択される。

【0080】

[0081] 本発明の1種のGe-Te錯体は

【化 2 1】



20

である。

ここで、式中、R置換基の各々は互いに同じか又は異なってもよく、H、C₁～C₆アルキル、C₆～C₁₀アリール、C₃～C₈シクロアルキル、ヘテロ原子基及び他の有機基の中から独立して選択される。

【0081】

[0082] したがって、本発明は、相変化メモリ膜、例えば、GST膜を形成する際に用いるのに適した様々な前駆体を意図しており、本発明の種々の前駆体が、ゲルマニウム含有膜及びテルル含有膜を形成する際に実質的な利点を与えるGe-Te前駆体のみでなく、300よりも低い温度でCVD/ALD法を介して膜の堆積を可能にする前駆体も含むことが理解されるであろう。

30

【0082】

[0083] 本発明の特定の態様、特徴及び例示的な実施形態に関連して本発明を本明細書において記載してきた一方で、本発明の有用性がこのように限定されず、それどころか、本明細書の開示に基づいて当業者であれば容易に思い付くような多くの他の変形、修正及び代替の実施形態を含むとともに、それらを包含することを理解されたい。したがって、添付の特許請求の範囲に記載した本発明は、本発明の精神及び範囲内のこうしたすべての変形、修正及び代替の実施形態を含むように広義に解釈され、かつ解されるべきであろう。

40

【図 1】

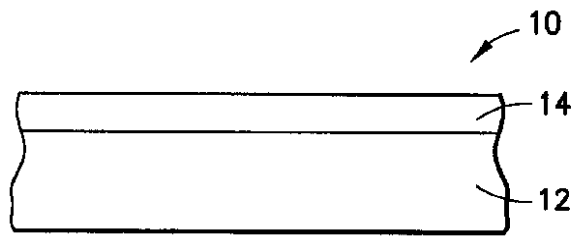
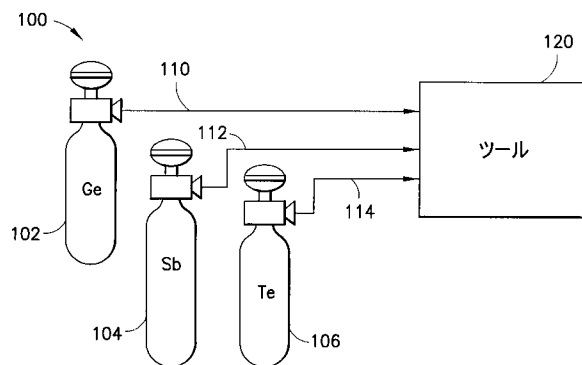


FIG.1

【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成21年1月14日(2009.1.14)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

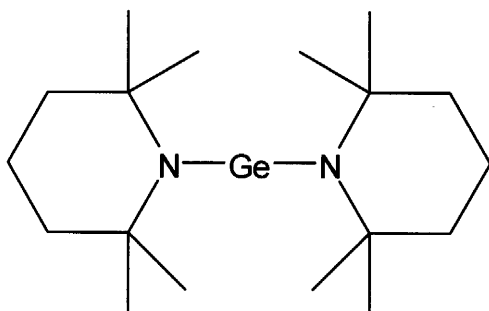
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A)

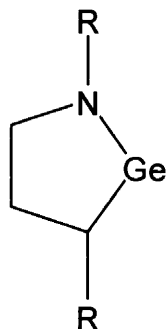
【化 1】



;

(B)

【化 2】

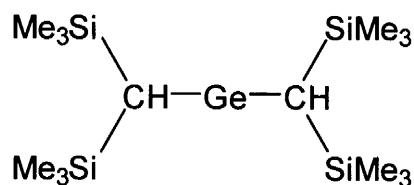


(式中、各 R は互いに同じか又は異なってもよく、各々は、H、C₁ ~ C₆ アルキル、C₆ ~ C₁₀ アリール、C₃ ~ C₈ シクロアルキル、ヘテロ原子基及び他の有機基の中から独立して選択される)；

(C) Cp が置換又は非置換のシクロペンタジエニルである Ge Cp₂；

(D)

【化 3】



；

(E) イソプロピル、イソブチル、ベンジル、アリル、アルキルアミノ、ニトリル及びイソニトリルからなる群より選択される配位子を含むゲルマニウム錯体；並びに

(F) ジオルガノゲルマンテルロン

の中から選択されるゲルマニウム前駆体。

【請求項 2】

前記 (A) である、請求項 1 に記載のゲルマニウム前駆体。

【請求項 3】

前記 (B) である、請求項 1 に記載のゲルマニウム前駆体。

【請求項 4】

前記 (C) である、請求項 1 に記載のゲルマニウム前駆体。

【請求項 5】

前記 (D) である、請求項 1 に記載のゲルマニウム前駆体。

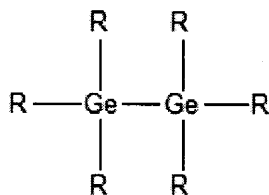
【請求項 6】

前記 (E) である、請求項 1 に記載のゲルマニウム前駆体。

【請求項 7】

(I) 式

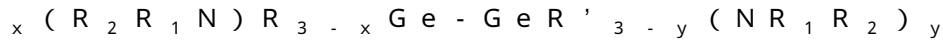
【化 4】



(式中、各 R は互いに同じか又は異なってもよく、各々は、イソプロピル、イソブチル、ベンジル、アリル、アルキルアミノ、ニトリル及びイソニトリルの中から独立して選択される)

のアルキルジゲルマン；

(I I) 式

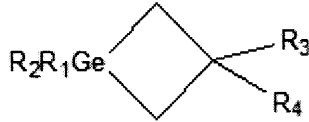


(式中、各 R は互いに同じか又は異なってもよく、各々は、イソプロピル、イソブチル、ベンジル、アリル、アルキルアミノ、ニトリル及びイソニトリルの中から独立して選択される)

のアルキル (ジアルキルアミノ) ゲルマン ; 及び

(I I I) 式

【化 5】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の各々は互いに同じか又は異なってもよく、各々は、H、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル又はヘテロ原子基の中から独立して選択される)

の張力環ゲルマン錯体

の錯体の中から選択される、請求項 6 に記載のゲルマニウム前駆体。

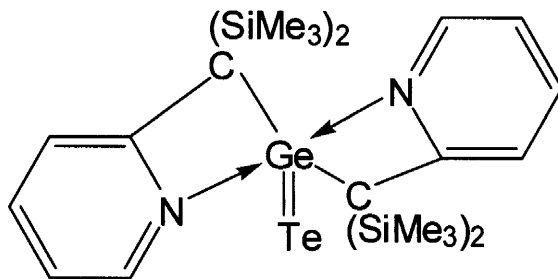
【請求項 8】

前記 (F) である、請求項 1 に記載のゲルマニウム前駆体。

【請求項 9】

ジアルキルゲルマンテルロン又は

【化 6】



を含む、請求項 8 に記載のゲルマニウム前駆体。

【請求項 10】

基板上にゲルマニウム含有膜を形成する方法であって、化学蒸着又は原子層堆積において、イソプロピル、イソブチル、ベンジル、アリル、アルキルアミノ、ニトリル及びイソニトリルからなる群より選択される配位子を含むゲルマニウム錯体の使用を含む方法。

【請求項 11】

前記化学蒸着又は原子層堆積が、350 よりも低い温度で行われる、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

Ge Sb Te 半導体を形成する方法であって、Ge Sb Te 半導体材料の膜を堆積させるステップと、前記膜を窒素でドーブするステップとを含む方法。

【請求項 13】

前記ドーブするステップが、反応性ガスの使用を含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記反応性ガスが、アンモニアを含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記ドーブするステップが、蒸発性液体の使用を含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】

前記蒸発性液体が、アミン液を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記反応性ガスを、前記膜の形成中に前駆体との共反応物として導入する、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記反応性ガスを、前記膜の形成中に前駆体のキャリアガスとして導入する、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記ドーブするステップが、任意にパルス間のパージと共に、窒素ドーバントのパルシングを含む、請求項 1 2 に記載の方法。


【請求項 2 0】

前記ドーブするステップが、前記膜の形成において窒素含有前駆体からの窒素の導入を含む、請求項 1 2 に記載の方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 07/63832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - G11C 11/00 (2007.10) USPC - 365/163 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) USPC - 365/163 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 257/E21.272; 365/163; 438/3, 240, 778, 780 - search terms below Google Scholar - search terms below Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) USPTO - WEST, Google Scholar. Search terms: activated, alloy, antimony, antimony, atomic, bubbler, butyl, carrier, chalcogen\$, chamber, deposition, digermans, ethyl, germanium, halide, heat, isopropyl, layer, memory, ovonic, phase, precursor, Purge, Purge, Quasi, radiation, selenium, silicon, silicon, silyl\$, solvent		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2006/0027451 A1 (Park et al.) 09 February 2006 (09.02.2006); para [0062]	16, 36-44, 46, 57-69
Y	US 2006/0006449 A1 (Jeong et al.) 12 January 2006 (12.01.2006); para [0031],	1-72
Y	US 2005/0208699 A1 (Furkay et al.) 22 September 2005 (22.09.2005); abstract, para [0044], [0090]	1-72
Y	US 2002/0090815 A1 (Kolke et al.) 11 July 2002 (11.07.2002); para [0005], [0011], [0048], [0099]	6, 13-28, 33-35, and 53-56
Y	US 2002/0004266 A1 (Hashimoto et al.) 10 January 2002 (10.01.2002); para [0019], [0032], [0067], [0077]	10-12, 29-32, 35, 47-52 and 64-69
Y	US 2004/0038808 A1 (Hampden-Smith et al.) 26 February 2004 (26.02.2004); para [0254], para [0296]; para [0152]; para [175]; para [270]	14, 15, 18-26, 34, 35, 53-69
Y	US 6,984,591 B1 (Buchanan et al.) 10 January 2006 (10.01.2006); abstract, col 6 ln 1-14, col 8 ln 52-65, col 9 ln 33-43	5, 7-9, 27, 28, 36-44, 46 and 56-69
Y	US 6,787,186 B1 (Hintermaier) 07 September 2004 (07.09.2004); fig 1, col 7 ln 23-28	17 and 44
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 application or patent 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 17 November 2007 (17.11.2007)		Date of mailing of the international search report 17 DEC 2007 Authorized officer:  Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 07/63832

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Group I, claims 1-72;
Group II, claims 73 and 74;
Group III, claims 75-84;
Group IV, claims 85-93;
Group V, claims 94-97;
Group VI, claims 98-100; and
Group VII, claims 101-104.

-- see extra sheet for details --

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-72

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/365 (2006.01) H 0 1 L 21/365

(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,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,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,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,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,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,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 バウム, トーマス, エイチ.
 アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 8 1 2, ニュー フェアフィールド, ハンドル レーン 2
 (72)発明者 ヘンドリックス, ブライアン, シー.
 アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 8 1 1, ダンベリー, キングスウッド ロード 4 2
 (72)発明者 シュタウ, グレゴリー, ティー.
 アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 7 7 6, ニュー ミルフォード, ドーセット ドライブ 1 7
 (72)発明者 スー, チョンユイン
 アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 7 7 6, ニュー ミルフォード, ヘザー コート 8
 (72)発明者 ハンクス, ウィリアム
 アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 7 0 5, ウォーターベリー, メリデン ロード 4 4 0, アpartment 4 0 9
 (72)発明者 チェン, チャンニュ
 アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 0 6 7, ロッキー ヒル, サンセット リッジ 1 4 6
 (72)発明者 ステンダー, マティアス
 アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 7 7 6, ニュー ミルフォード, プレザント ビュー ロード 4

F ターム(参考) 4K030 AA09 AA10 AA11 AA13 BA09 BA15 BA33 CA04 FA01 FA08
 FA10 HA01 JA10
 5F045 AA06 AA11 AA13 AA15 AB40 AC01 AC02 AC07 EE02 EE03
 EE19
 5F083 FZ10 GA27 GA29 JA60 PR21