



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I516632 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：099136501

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 26 日

(51)Int. Cl. : C23C16/455 (2006.01)

C23C16/14 (2006.01)

C23C16/18 (2006.01)

H01L21/205 (2006.01)

(30)優先權：2009/10/26 美國

61/255,055

2010/02/26 美國

61/308,793

2010/09/15 美國

61/383,143

(71)申請人：A S M國際股份有限公司 (荷蘭) ASM INTERNATIONAL N.V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：波爾 薇加蜜 PORE, VILJAMI (FI)；哈坦帕 堤摩 HATANPAA, TIMO (FI)；里

塔那 米可 RITALA, MIKKO (FI)；雷凱拉 馬克 LESKELA, MARKKU (FI)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

(56)參考文獻：

CN 101213322A

CN 101476112A

CN 101495672A

US 2003/0024471A1

審查人員：周志浩

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：22 共 108 頁

(54)名稱

含 V A 族元素之薄膜之原子層沈積用的前驅物之合成與使用

SYNTHESIS AND USE OF PRECURSORS FOR ALD OF GROUP VA ELEMENT CONTAINING THIN FILMS

(57)摘要

本發明提供用於形成含 VA 族元素之薄膜(例如 Sb 薄膜、Sb-Te 薄膜、Ge-Sb 薄膜及 Ge-Sb-Te 薄膜)之原子層沈積(ALD)方法，以及相關之成分及結構。較佳使用化學式為  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$  之 Sb 前驅物，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為烷基。本發明亦闡述 As 前驅物、Bi 前驅物及 P 前驅物。另外，亦提供用於合成該些 Sb 前驅物之方法。並且，亦提供用於在相變記憶體元件中使用 Sb 薄膜之方法。

Atomic layer deposition (ALD) processes for forming Group VA element containing thin films, such as Sb, Sb-Te, Ge-Sb and Ge-Sb-Te thin films are provided, along with related compositions and structures. Sb precursors of the formula  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$  are preferably used, wherein  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , and  $\text{R}^3$  are alkyl groups. As, Bi and P precursors are also described. Methods are also provided for synthesizing these Sb precursors. Methods are also provided for using the Sb thin films in phase change memory devices.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10 . . . 方法

11~19 . . . 步驟

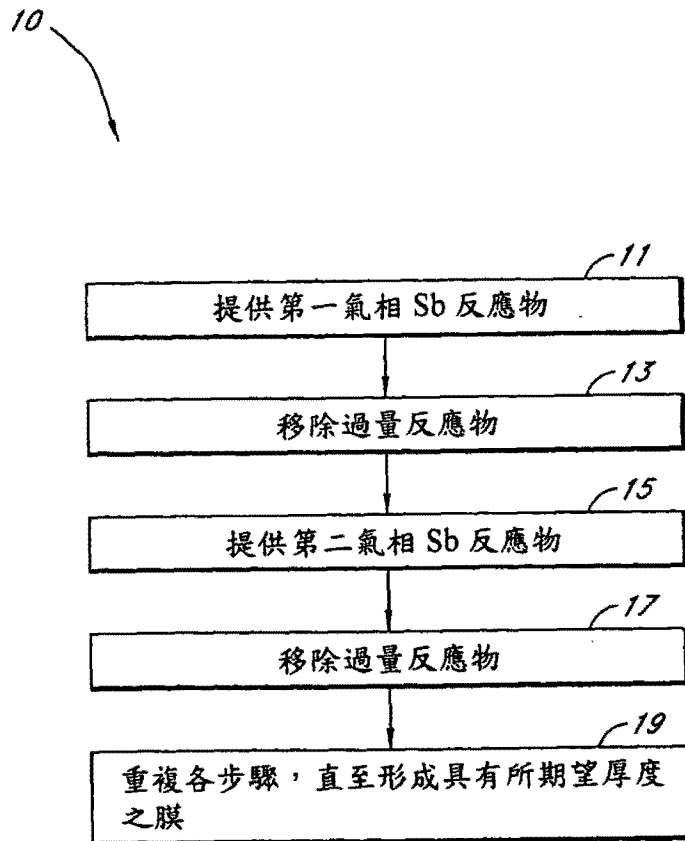


圖 1

公告本

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：099136501

C23C 16/45 (2006.01)

※ 申請日期：99.10.26

※IPC 分類：

C23C 16/14 (2006.01)

C23C 16/18 (2006.01)

H01L 21/205 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

含 VA 族元素之薄膜之原子層沈積用的前驅物之合成與  
使用/SYNTHESIS AND USE OF PRECURSORS FOR  
ALD OF GROUP VA ELEMENT CONTAINING THIN  
FILMS

## 二、中文發明摘要：

本發明提供用於形成含 VA 族元素之薄膜(例如 Sb 薄膜、Sb-Te 薄膜、Ge-Sb 薄膜及 Ge-Sb-Te 薄膜)之原子層沈積(ALD)方法，以及相關之成分及結構。較佳使用化學式為  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$  之 Sb 前驅物，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為烷基。本發明亦闡述 As 前驅物、Bi 前驅物及 P 前驅物。另外，亦提供用於合成該些 Sb 前驅物之方法。並且，亦提供用於在相變記憶體元件中使用 Sb 薄膜之方法。

## 三、英文發明摘要：

Atomic layer deposition (ALD) processes for forming Group VA element containing thin films, such as Sb, Sb-Te, Ge-Sb and Ge-Sb-Te thin films are provided, along with related compositions and structures. Sb precursors of the

formula  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$  are preferably used, wherein  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , and  $\text{R}^3$  are alkyl groups. As, Bi and P precursors are also described. Methods are also provided for synthesizing these Sb precursors. Methods are also provided for using the Sb thin films in phase change memory devices.



#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10：方法

11～19：步驟

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

## 六、發明說明：

### 【聯合研究協定之各方】

本發明是藉由 Helsinki 大學與 ASM Microchemistry 雙方於 2008 年 11 月 21 日所簽定之聯合研究協定或代表此聯合研究協定及/或與此聯合研究協定相關地作出。此協定是於本發明之發明日期之前生效，並且本發明是作為在此協定之範疇內所進行之活動的結果而作出。

### 【發明所屬之技術領域】

本申請案概言之是有關於藉由原子層沈積 (atomic layer deposition) 而形成含 VA 族元素 (Sb, As, Bi, P) 之薄膜的方法。這些膜可應用於例如相變記憶體 (phase change memory, PCM) 元件及光學儲存媒體中。

### 【先前技術】

含 VA 族元素之薄膜被用於許多不同之應用中，包括例如用於非揮發性相變記憶體 (PCM)、太陽電池 (solar cell)、III-V 化合物及光學儲存材料中。III-V 化合物半導體可用於許多不同之應用領域，包括電晶體、光電子學 (optoelectronics) 及其他應用領域，舉例而言，用於雙極電晶體 (bipolar transistor)、場效電晶體 (field effect transistor)、雷射、紅外 (Infrared, IR) 偵測器、LED、寬帶隙 (band gap) 半導體、太陽電池中或單晶微波積體電路 (monolithic microwave integrated circuit) 中。PCM 單元 (cell) 之運作是基於活性材料之非晶態與晶態之間的電阻率差別。可藉由許多不同之相變合金而獲得大於三個數

量級之電阻率差別。PCM 單元之切換一般是藉由以適宜之電流脈衝局部地加熱此材料，進而根據脈衝之強度而使材料處於晶態或非晶態來達成。

已報導有各種各樣之不同 PCM 單元結構，其中之許多是使用溝槽或孔狀結構。在製備 PCM 材料時通常使用濺鍍 (sputtering)，但要求更高之單元結構則需要沈積製程以具有更佳之共形性 (conformality) 及更大之可控性。濺鍍可能可以形成簡單之孔及溝槽結構，然而未來之 PCM 應用將需要更複雜之三維 (3-D) 單元結構，而這些更複雜之三維 (3-D) 單元結構卻無法使用濺鍍技術來形成。因此，將需要以諸如原子層沈積 (atomic layer deposition, ALD) 等具有更高精度及更大可控性之製程來製作這些複雜結構。使用原子層沈積製程能提供更高之精度及更大之沈積可控性，包括所沈積膜之更佳共形性及所沈積膜之成分之更佳可控性。

然而，用於沈積含 Sb 之薄膜之原子層沈積製程卻已部分地受限於缺乏適宜之前驅物 (precursor)。

因此，需要提供由氣相反應物藉由 ALD 而可控及可靠地形成含銻之相變材料之薄膜的方法。

### 【發明內容】

本申請案概言之是有關於藉由原子層沈積而形成含 VA 組元素 (Sb, As, Bi, P) 之薄膜的方法。

本文亦揭露用於合成各種含  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$  之銻前驅物之方法及成分，其中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為具有一或多個碳

原子之烷基。

本文亦揭露用於沈積含銻之薄膜之 ALD 方法以及相關之成分及結構。這些方法大體包括：提供第一氣相反應物之脈衝至反應室中，以於基板上形成此反應物的不大於約單個分子層；自反應室移除過量之第一反應物；提供第二氣相反應物之脈衝至反應室，以使第二氣相反應物與基板上之第一反應物反應而形成含 Sb 之薄膜，其中第二氣相反應物包含  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ ，其中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為具有一或多個碳原子之烷基。在某些實施例中，第一反應物包含銻。在某些實施例中，第一反應物不包含氧。

本文亦揭露用於沈積含以下物質之薄膜的 ALD 方法：Sb-Te、Ge-Te、Ge-Sb、Ge-Sb-Te、Al-Sb、In-Sb、Ga-Sb、Zn-Sb、Co-Sb、Ga-As、As-Te、As-Se、In-As、In-Ga-As、As-S、Al-As、Bi、Bi-Te、Bi-Se、In-Bi、Sb-Bi、Ga-Bi、Al-Bi、P-Te、P-Se、In-P、Ga-P、Cu-P、Al-P 及其組合，以及揭露相關之成分及結構。

在某些實施例中，可形成包含本文所揭露材料之奈米積層體（nanolaminate）膜。在某些實施例中，藉由利用多個 ALD 循環沈積第一膜且再利用多個 ALD 循環形成成分不同於第一膜之第二膜來形成奈米積層體。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

#### 【實施方式】

如上文所述，含 Sb 之膜用於各種應用中，包括用於相變記憶體 (PCM)、太陽電池及光學儲存材料。PCM 單元可具有各種不同之組態。通常，PCM 單元包括位於頂部金屬觸點與底部電阻性電極之間的電阻器及電晶體。其他 PCM 組態揭露於例如「Phase change memories: State-of-the-art, challenges and perspectives」(Lacaita 著, Solid-State Electronics 50 (2006) 24-31) 中，此文獻之全部揭露內容均併入本案供參考。元素態銻亦可用作相變材料。元素態銻亦可在超高解析度近場結構 (super-resolution near-field structure, super-RENS) 中用作光學材料。

儘管在本文中為清楚起見使用「VA 族」這一術語，然而 IUPAC 命名法現在所用之術語為「第 15 族」。本文所述之「VA 族」涵蓋第 15 族之元素。儘管在本文中為清楚起見使用「III 或 IIIA 族」這一術語，然而 IUPAC 命名法現在所用之術語為「第 13 族」。本文所述之「III 或 IIIA 族」涵蓋第 13 族之元素。術語「III-V 族半導體」涵蓋具有第 15 族元素及第 13 族元素之半導體。

為簡明起見，在本文中亦使用術語「膜」及「薄膜」。「膜」及「薄膜」旨在表示藉由本文所揭露之方法沈積而成之任何連續或不連續結構。舉例而言，「膜」及「薄膜」可包括奈米棒 (nanorod)、奈米管 (nanotube) 或奈米粒子 (nanoparticle)。

儘管是在 PCM 之大體上下文中論述本文所揭露之實施例，然而熟習此項技術者應理解，本文所教示之原理及

優點亦將應用於其他元件及應用。此外，儘管本文揭露多個製程，然而此項技術中之一般技術者將知，亦可在甚至缺少某些其他所揭露步驟之情況下使用該些製程中之某些所揭露步驟，且同樣也可在後面、前面或中間添加步驟。

可藉由原子層沈積 (ALD) 型製程而於基板上沈積碲化銻 (包括  $\text{Sb}_2\text{Te}$  及  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) 薄膜、碲化鍺 (包括  $\text{GeTe}$ ) 薄膜、碲化鍺銻 (GST;  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ) 薄膜、碲化鉍 Bi-Te (包括  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) 薄膜及碲化鋅 (包括  $\text{ZnTe}$ ) 薄膜。用於沈積含 Te 及 Se 之薄膜之方法及前驅物揭露於 2008 年 4 月 25 日提出申請之第 61/048,077 號申請案、2008 年 11 月 6 日提出申請之第 61/112,128 號申請案、2008 年 11 月 25 日提出申請之第 61/117,896 號申請案及 2009 年 4 月 23 日提出申請之第 12/429,133 號申請案中，這些申請案之全部揭露內容均併入本案供參考。

期望對含 Sb 之薄膜之成分進行更精確之控制。本文所揭露之方法闡述用於沈積元素態銻膜之 ALD 循環。元素態銻循環可與其他 ALD 循環一起使用以沈積具有精確之銻成分之薄膜，藉以獲得具有所期望特性之薄膜。

銻具有多種氧化態，包括 -3、+3、0 及 +5，其中 +3 最為常見。碲具有多種氧化態，包括 -2、0、+2、+4 及 +6。具有為 -2 氧化態之 Te 的化學計量比 (stoichiometric) Sb-Te 膜包含  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 。鍺 (Ge) 具有為 0、+2 及 +4 之氧化態。

碲 (Te) 之氧化態為 -2 之碲化合物一般稱為碲化物。Te 之氧化態為 0 之碲化合物一般稱為碲化合物。許多 Te

化合物中之這些氧化態可僅僅是名義或形式上的表達，實際情形可能更為複雜。然而，為簡明起見，將本文所述之含 Te 之薄膜稱為碲化物。因此，在本文中被稱為碲化物之膜可包含具有除 -2 以外之各氧化態之 Te，例如氧化態為 0、+2、+4 及 +6 之 Te。當表示特定之氧化態時對於熟習此項技術者將顯而易見。

ALD 型製程是基於前驅化學品之受控的自我限制表面反應。藉由將各前驅物交替地依序饋送入反應室中而避免發生氣相反應。舉例而言，藉由在各反應物脈衝之間移除反應室中之過量反應物及/或反應副產物而使各氣相反應物在反應室中相互隔離。

簡言之，將基板載入反應室中並一般在降低之壓力下加熱至適宜之沈積溫度。使沈積溫度維持低於反應物之熱分解溫度，但處於足以避免反應物冷凝且足以為所期望之表面反應提供活化能量之溫度水準。當然，任何給定 ALD 反應之恰當溫度窗口皆將取決於所涉及之表面終止狀態（surface termination）及反應物種類。此處，溫度因所沈積之膜之類型而異，且較佳為處於或低於約 400°C，更佳為處於或低於約 200°C，最佳為自約 20°C 至約 200°C。

將第一反應物以氣相脈衝之形式引導或脈衝施加（pulsed）至反應室中並接觸基板之表面。條件較佳被選擇成使得以自我限制方式於基板表面上吸附第一反應物之不大於約一個單層。熟習此項技術者可根據特定狀況而輕易地確定恰當之脈衝施加時間。自反應室中移除過量之第

一反應物及反應副產物(若有),例如藉由以惰性氣體進行吹掃(purging)。

吹掃反應室意謂例如藉由以真空幫浦(vacuum pump)抽空反應室及/或藉由以諸如氫氣或氮氣之惰性氣體置換反應器內之氣體而移除反應室中之氣相前驅物及/或氣相副產物。典型之吹掃時間為自約 0.05 秒至 20 秒,更佳為約 1 秒至 10 秒,尤其更佳為約 1 秒至 2 秒。然而,若需要,亦可採用其他吹掃時間,例如當需要在具有極高縱橫比之結構或其他具有複雜表面形態之結構上進行極其共形之階梯覆蓋(step coverage)時。

將第二氣態反應物以脈衝形式施加至反應室中,以在反應室中與結合至表面上的第一反應物反應。自反應室中移除過量之第二反應物及表面反應之氣態副產物(若有),較佳是藉由使用惰性氣體及/或抽空進行吹掃而移除。重複進行脈衝施加及吹掃之步驟,直至已於基板上形成具有所期望厚度之薄膜,其中每一循環皆留下不大於一分子單層。亦可包含其他包括提供反應物以及吹掃反應空間之階段,以形成更複雜之材料(例如三元(ternary)材料)。

如上所述,每一循環之每一脈衝或階段皆較佳為自我限制性的。在每一階段中皆提供過量之反應物前驅物,以使敏感之結構表面飽和。表面飽和會確保反應物佔據所有可用之反應位點(例如,服從物理尺寸或「空間位阻(steric hindrance)」約束),並進而確保獲得優異之階梯覆蓋。通常,每一循環沈積不到一個材料分子層,然而在某些實施



例中，則在循環期間沈積多於一個分子層。

移除過量之反應物可包括抽空反應空間之內含物其中之某些及/或以氦氣、氮氣或另一惰性氣體吹掃反應空間。在某些實施例中，吹掃可包括關閉反應氣體流同時繼續使惰性載氣流入至反應空間。

在 ALD 型製程中所用之前驅物在標準條件（室溫及常壓）下可為固體、液體或氣態材料，其限制條件為這些前驅物在被導入反應室中並與基板表面接觸之前為氣相。將氣化之前驅物「脈衝施加」至基板上意謂前驅物蒸氣被導入反應室中有限之時間段。通常，脈衝施加時間為約 0.05 秒至 10 秒。然而，視基板類型及其表面積而定，脈衝施加時間可甚至大於 10 秒。在某些情形中，脈衝施加時間可處於分鐘數量級。熟習此項技術者可根據特定狀況而確定最佳之脈衝施加時間。

熟習此項技術者亦可確定前驅物之質量流率（mass flow rate）。在某些實施例中，金屬前驅物之流率較佳不受限制地介於約 1 sccm 與 1000 sccm 之間，更佳介於約 100 sccm 與 500 sccm 之間。

反應室中之壓力通常為約 0.01 毫巴至約 20 毫巴，更佳為約 1 毫巴至約 10 毫巴。然而，在某些情形中，壓力將高於或低於此範圍，此可由熟習此項技術者根據特定狀況而確定。

在開始膜之沈積之前，通常將基板加熱至適宜之生長溫度。生長溫度因所形成薄膜之類型、前驅物之物理性質

等而異。下文將結合所形成薄膜之每一類型而更詳細地論述生長溫度。生長溫度可低於所沈積材料之結晶溫度以形成非晶態薄膜，或者其可高於結晶溫度以形成晶態薄膜。較佳之沈積溫度可視諸多因素而異，例如但不限於：反應物前驅物、壓力、流率、反應器之排列、所沈積薄膜之結晶溫度以及基板之成分（包括欲沈積於基板上之材料之性質）。熟習此項技術者可選擇具體之生長溫度。

可使用的適宜反應器之實例包括可商購獲得之 ALD 設備，例如可購自 ASM America Inc (Phoenix, Arizona) 及 ASM Europe B.V. (Almere, Netherlands) 之 F-120<sup>®</sup> 反應器、Pulsar<sup>®</sup> 反應器及 Advance<sup>®</sup> 400 系列反應器。除這些 ALD 反應器外，亦可採用能夠進行薄膜之 ALD 生長的許多其他類型之反應器，包括配備有用於施加前驅物脈衝之恰當設備及裝置的 CVD 反應器。在某些實施例中，使用流式 ALD 反應器 (flow type ALD reactor)。較佳地，使各反應物在到達反應室之前保持分離，俾使各前驅物之共用管線最小化。然而，亦可具有其他排列方式，例如使用如在 2004 年 8 月 30 日提出申請之美國申請案第 10/929,348 號及 2001 年 4 月 16 日提出申請之美國申請案第 09/836,674 中所述之預反應室 (pre-reaction chamber)，這些美國申請案之揭露內容均併入本案供參考。

可視需要在連接至集群式工具 (cluster tool) 之反應器或反應空間中執行生長製程。在集群式工具中，因每一反應空間皆專用於一種類型之製程，故每一模組中反應空

間之溫度可保持恆定，相較於其中在每一次運轉之前皆將基板加熱至製程溫度之反應器，此可提高生產量。

獨立之反應器可配備有真空鎖 (load lock)。在此種情形中，不需要在每一運轉之間冷卻反應空間。

本文所述之實例闡釋某些較佳實施例。這些實例是在由 ASM Microchemistry Oy, Espoo 所提供之 F-120<sup>TM</sup> ALD 反應器中進行。

用於原子層沈積之 Sb 前驅物

在本文所揭露之各種 ALD 製程中，可使用以下前驅物其中之任一者。具體而言，揭露含 Sb 之前驅物。

在某些實施例中，Sb 前驅物包括諸如  $\text{SbCl}_3$  及  $\text{SbI}_3$  之鹵化銻、諸如  $\text{Sb}(\text{OEt})_3$  之銻烷氧化物以及銻醯胺。

在某些實施例中，Sb 前驅物具有結合至三個矽原子之 Sb。舉例而言，其通式可為  $\text{Sb}(\text{AR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ ，其中 A 為 Si 或 Ge，且  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而於每一配體 (ligand) 中相互獨立地加以選擇。在某些實施例中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及/或  $\text{R}^3$  可為氫、烯基、炔基或芳基。在某些實施例中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  可為任何含有諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I 之雜原子之有機基團。在某些實施例中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  可為鹵素原子。在某些實施例中，Sb 前驅物之通式為  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ ，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、

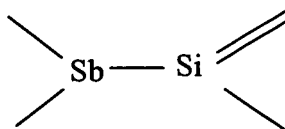
蒸氣壓力、毒性等)而於每一配體中相互獨立地加以選擇。在某些實施例中，Sb 前驅物為  $\text{Sb}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_3$ 。在其他實施例中，前驅物為  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  或  $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ 。在更佳之實施例中，前驅物具有 Sb-Si 鍵，且最佳是具有三 Si-Sb 鍵結構。

在某些實施例中，Sb 前驅物之通式為  $\text{Sb}[\text{A}^1(\text{X}^1\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3][\text{A}^2(\text{X}^2\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6)_3][\text{A}^3(\text{X}^3\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9)_3]$ ，其中  $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$  可被獨立地選擇為 Si 或 Ge，且其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  及  $\text{R}^9$  可被獨立地選擇為烷基、氫、烯基、炔基或芳基。在某些實施例中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  及  $\text{R}^9$  可為任何亦包含諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I 之雜原子之有機基團。在某些實施例中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  及  $\text{R}^6$  可為鹵素原子。在某些實施例中， $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及  $\text{X}^3$  可為 Si、Ge、N 或 O。在某些實施例中， $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及  $\text{X}^3$  為不同之元素。在 X 為 Si 之實施例中，Si 將結合至三個 R 基，例如  $\text{Sb}[\text{Si}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3][\text{Si}(\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6)_3][\text{Si}(\text{SiR}^7\text{R}^8\text{R}^9)_3]$ 。在 X 為 N 之實施例中，氮將僅結合至兩個 R 基， $\text{Sb}[\text{Si}(\text{NR}^1\text{R}^2)_3][\text{Si}(\text{NR}^3\text{R}^4)_3][\text{Si}(\text{NR}^5\text{R}^6)_3]$ 。在 X 為 O 之實施例中，氧將僅結合至一個 R 基，例如  $\text{Sb}[\text{Si}(\text{OR}^1)_3][\text{Si}(\text{OR}^2)_3][\text{Si}(\text{OR}^3)_3]$ 。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  及  $\text{R}^9$  可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而於每一配體中相互獨立地加以選擇。

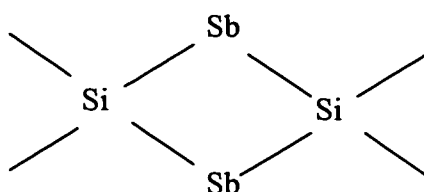
在某些實施例中，Sb 前驅物選自由下列所組成之群：

在矽與 R 基其中之一之間具有雙鍵之  
 $\text{Sb}[\text{Si}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3][\text{Si}(\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6)_3][\text{Si}(\text{SiR}^7\text{R}^8\text{R}^9)_3]$ 、  
 $\text{Sb}[\text{Si}(\text{NR}^1\text{R}^2)_3][\text{Si}(\text{NR}^3\text{R}^4)_3][\text{Si}(\text{NR}^5\text{R}^6)_3]$ 、  
 $\text{Sb}[\text{Si}(\text{OR}^1)_3][\text{Si}(\text{OR}^2)_3][\text{Si}(\text{OR}^3)_3]$  及  
 $\text{Sb}[\text{SiR}^1\text{R}^2][\text{SiR}^3\text{R}^4][\text{SiR}^5\text{R}^6]$ 。在其他實施例中，Sb 前驅物  
 包括：包含 Sb 原子及多個 Si 原子之環或環狀組態；或包  
 含多於一個 Sb 原子。在這些實施例中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、  
 $\text{R}^5$  及  $\text{R}^6$  是選自由烷基、氫、烯基、炔基和芳基所組成之  
 群。

在某些實施例中，Sb 前驅物之化學式類似於上述化學  
 式，但 Si 原子與配體中其中之一 R 基存在雙鍵（例如  
 $\text{Sb-Si=}$ ）。舉例而言，前驅物化學式之部分結構被表示為：

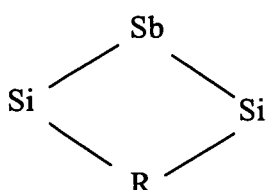


在某些實施例中，前驅物包含多個 Si 及 Sb 原子。舉  
 例而言，在一個實施例中，前驅物之部分結構被表示為：



上面所示之部分化學式中之 Si 及 Sb 原子亦可結合至一或多個 R 基。在某些實施例中，可使用本文所述之 R 基其中之一者。

在某些實施例中，前驅物包含呈環狀或環結構形式之 Si-Sb-Si 鍵結構。舉例而言，在一個實施例中，前驅物之部分結構被表示為：



R 基可包括烷基、烯基、炔基、烷基矽基 (alkylsilyl)、烷基胺 (alkylamine) 或烷氧基。在某些實施例中，R 基是經取代的或具分支鏈的。在某些實施例中，R 基則是未經取代的及/或不具分支鏈的。上面所示部分化學式中之 Si 及 Sb 原子亦可結合至一或多個 R 基。在某些實施例中，可使用本文所述之 R 基其中之一者。

用於原子層沈積之 As 前驅物

可使用與本文所述含 Sb 之前驅物類似的含 As 之前驅物。在本文所述之化合物中，As 在形式上具有 -III 之氧化態。

在某些實施例中，As 前驅物具有結合至三個矽原子之 As。舉例而言，其通式可為  $\text{As}(\text{AR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ ，其中 A 為 Si

或 Ge，且  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而於每一配體中相互獨立地加以選擇。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$  及/或  $R^3$  可為氫、烯基、炔基或芳基。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  可為任何含有諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I 之雜原子之有機基團。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  可為鹵素原子。在某些實施例中，As 前驅物之通式為  $As(SiR^1R^2R^3)_3$ ，其中  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而於每一配體中相互獨立地加以選擇。在更佳之實施例中，前驅物具有 As-Si 鍵，且最佳是具有三 Si-As 鍵結構。在某些實施例中，As 前驅物為  $As(SiMe_2^tBu)_3$ 。在其他實施例中，前驅物為  $As(SiEt_3)_3$  或  $As(SiMe_3)_3$ 。舉例而言， $As(SiMe_3)_3$  可商購獲得並可用於某些實施例中。

在某些實施例中，As 前驅物之通式為  $As[A^1(X^1R^1R^2R^3)_3][A^2(X^2R^4R^5R^6)_3][A^3(X^3R^7R^8R^9)_3]$ ，其中  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$  可被獨立地選擇為 Si 或 Ge，且其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及  $R^9$  可被獨立地選擇為烷基、氫、烯基、炔基或芳基。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及  $R^9$  可為任何亦包含諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I 之雜原子之有機基團。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及  $R^6$  可為鹵素原子。在某些實施例中， $X^1$ 、 $X^2$  及  $X^3$  可為 Si、Ge、N 或 O。在某些實

施例中， $X^1$ 、 $X^2$  及  $X^3$  為不同之元素。在  $X$  為 Si 之實施例中，Si 將結合至三個 R 基，例如  $As[Si(SiR^1R^2R^3)_3][Si(SiR^4R^5R^6)_3][Si(SiR^7R^8R^9)_3]$ 。在  $X$  為 N 之實施例中，氮將僅結合至兩個 R 基  $As[Si(NR^1R^2)_3][Si(NR^3R^4)_3][Si(NR^5R^6)_3]$ 。在  $X$  為 O 之實施例中，氧將僅結合至一個 R 基，例如  $As[Si(OR^1)_3][Si(OR^2)_3][Si(OR^3)_3]$ 。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及  $R^9$  可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而於每一配體中相互獨立地加以選擇。

#### 用於原子層沈積之 Bi 前驅物

可使用與本文所述含 Sb 之前驅物類似的含 Bi 之前驅物。在本文所述之化合物中，Bi 之氧化態在形式上可為 -III 或 +III，乃因 Bi 之電負性接近 Si 之電負性。須強調者，如在 As 之情形中一樣，氧化態值只是形式上的。

在某些實施例中，Bi 前驅物具有結合至三個矽原子之 Bi。舉例而言，其通式可為  $Bi(AR^1R^2R^3)_3$ ，其中 A 為 Si 或 Ge，且  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而於每一配體中相互獨立地加以選擇。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$  及/或  $R^3$  可為氫、烯基、炔基或芳基。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  可為任何含有諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I 之雜原子之有機基團。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  可為鹵素原子。在某些



實施例中，Bi 前驅物之通式為  $\text{Bi}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ ，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而於每一配體中相互獨立地加以選擇。在更佳之實施例中，前驅物具有 Bi-Si 鍵，且最佳是具有三 Si-Bi 鍵結構。在某些實施例中，Bi 前驅物為  $\text{Bi}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_3$ 。在其他實施例中，前驅物為  $\text{Bi}(\text{SiEt}_3)_3$  或  $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ 。

在某些實施例中，Bi 前驅物之通式為  $\text{Bi}[\text{A}^1(\text{X}^1\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3][\text{A}^2(\text{X}^2\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6)_3][\text{A}^3(\text{X}^3\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9)_3]$ ，其中  $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$  可被獨立地選擇為 Si 或 Ge，且其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  及  $\text{R}^9$  可被獨立地選擇為烷基、氫、烯基、炔基或芳基。在某些實施例中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  及  $\text{R}^9$  可為任何亦包含諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I 之雜原子之有機基團。在某些實施例中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  及  $\text{R}^6$  可為鹵素原子。在某些實施例中， $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及  $\text{X}^3$  可為 Si、Ge、N 或 O。在某些實施例中， $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  及  $\text{X}^3$  為不同之元素。在 X 為 Si 之實施例中，Si 將結合至三個 R 基，例如  $\text{Bi}[\text{Si}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3][\text{Si}(\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6)_3][\text{Si}(\text{SiR}^7\text{R}^8\text{R}^9)_3]$ 。在 X 為 N 之實施例中，氮將僅結合至兩個 R 基  $\text{Bi}[\text{Si}(\text{NR}^1\text{R}^2)_3][\text{Si}(\text{NR}^3\text{R}^4)_3][\text{Si}(\text{NR}^5\text{R}^6)_3]$ 。在 X 為 O 之實施例中，氧將僅結合至一個 R 基，例如  $\text{Bi}[\text{Si}(\text{OR}^1)_3][\text{Si}(\text{OR}^2)_3][\text{Si}(\text{OR}^3)_3]$ 。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  及  $\text{R}^9$  基可根據前驅物之所期望物理性質（例

如揮發性、蒸氣壓力、毒性等) 而於每一配體中相互獨立地加以選擇。

用於原子層沈積之 P 前驅物

可使用與本文所述含 Sb 之前驅物類似的含 P 之前驅物。在本文所述之化合物中, P 在形式上具有 -III 之氧化態。

在某些實施例中, P 前驅物具有結合至三個矽原子之 P。舉例而言, 其通式可為  $P(AR^1R^2R^3)_3$ , 其中 A 為 Si 或 Ge, 且  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質(例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等) 而於每一配體中相互獨立地加以選擇。在某些實施例中,  $R^1$ 、 $R^2$  及/或  $R^3$  可為氫、烯基、炔基或芳基。在某些實施例中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  可為任何含有諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I 之雜原子之有機基團。在某些實施例中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  可為鹵素原子。在某些實施例中, P 前驅物之通式為  $P(SiR^1R^2R^3)_3$ , 其中  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質(例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等) 而於每一配體中相互獨立地加以選擇。在更佳之實施例中, 前驅物具有 P-Si 鍵, 且最佳是具有三 Si-P 鍵結構。在某些實施例中, P 前驅物為  $P(SiMe_2^tBu)_3$ 。在其他實施例中, 前驅物為  $P(SiEt_3)_3$  或  $P(SiMe_3)_3$ 。舉例而言,  $P(SiMe_3)_3$  可商購獲得並可用於某些實施例中。

在某些實施例中, P 前驅物之通式為  $P[A^1(X^1R^1R^2R^3)_3][A^2(X^2R^4R^5R^6)_3][A^3(X^3R^7R^8R^9)_3]$ , 其中

$A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$  可被獨立地選擇為 Si 或 Ge，且其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及  $R^9$  可被獨立地選擇為烷基、氫、烯基、炔基或芳基。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及  $R^9$  可為任何亦包含諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I 之雜原子之有機基團。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及  $R^6$  可為鹵素原子。在某些實施例中， $X^1$ 、 $X^2$  及  $X^3$  可為 Si、Ge、N 或 O。在某些實施例中， $X^1$ 、 $X^2$  及  $X^3$  為不同之元素。在 X 為 Si 之實施例中，Si 將結合至三個 R 基，例如  $P[Si(SiR^1R^2R^3)_3][Si(SiR^4R^5R^6)_3][Si(SiR^7R^8R^9)_3]$ 。在 X 為 N 之實施例中，氮將僅結合至兩個 R 基  $P[Si(NR^1R^2)_3][Si(NR^3R^4)_3][Si(NR^5R^6)_3]$ 。在 X 為 O 之實施例中，氧將僅結合至一個 R 基，例如  $P[Si(OR^1)_3][Si(OR^2)_3][Si(OR^3)_3]$ 。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及  $R^9$  基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而於每一配體中相互獨立地加以選擇。

用於原子層沈積之含 VA 族元素之前驅物之概述

在某些實施例中，含 VA 族元素之前驅物具有結合至三個矽原子之 VA 族元素。舉例而言，其通式可為  $L(AR^1R^2R^3)_3$ ，其中 L 為 Sb、As、Bi 或 P，其中 A 為 Si、Sn 或 Ge，且  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。在某些實施例中，A 可為 Sn。 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）

而於每一配體中相互獨立地加以選擇。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$  及/或  $R^3$  可為氫、烯基、炔基或芳基。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  可為任何含有諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I 之雜原子之有機基團。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  可為鹵素原子。在某些實施例中，含 VA 族元素之前驅物之通式為  $L(SiR^1R^2R^3)_3$ ，其中 L 為 Sb、As、Bi 或 P，並且其中  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而於每一配體中相互獨立地加以選擇。在某些實施例中，VA 前驅物之化學式為  $L(SiMe_2^tBu)_3$ 。在其他實施例中，前驅物為  $L(SiEt_3)_3$  或  $L(SiMe_3)_3$ 。

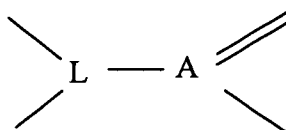
在某些實施例中，含 VA 族元素之前驅物包含結合至 Si、Ge 及 Sn 中其之一或多者之 VA 族元素。在某些實施例中，含 VA 族元素之前驅物具有結合至一個、兩個或三個選自 Si、Ge 及 Sn 之原子之 VA 族元素。在某些實施例中，含 VA 族元素之前驅物包含結合至兩個或三個選自 Si、Ge 及 Sn 之原子之 VA 族元素，其中有至少兩個選自 Si、Ge、及 Sn 的不同之原子。在某些實施例中，含 VA 族元素之前驅物包含結合至一或多個 Si 原子之 VA 族元素。舉例而言，其通式可為  $L(AR^1R^2R^3)_xR_{3-x}$ ，其中 x 為 1 至 3，L 為 Sb、As、Bi 或 P，其中 A 為 Si、Sn 或 Ge，且  $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。在某些實施例中，A 可為 Sn。 $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  烷基可根據前驅物之所期望物

理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而於每一配體中相互獨立地加以選擇。在某些實施例中， $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  及/或  $R^3$  可為氫、烯基、炔基或芳基。在某些實施例中， $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  可為任何含有諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I 之雜原子之有機基團。在某些實施例中， $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  可為鹵素原子。在某些實施例中， $R$  可為胺基。在某些實施例中，配體  $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  其中之至少一者選自直鏈、具分支鏈或環狀  $C_1$ - $C_5$  烷基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、異戊基、第三戊基。

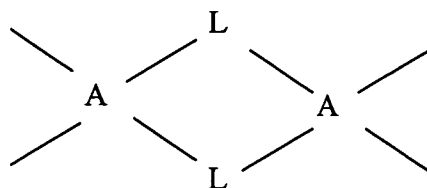
在某些實施例中，含 VA 族元素之前驅物之通式為  $L(SiR^1R^2R^3)_xR_{3-x}$ ，其中  $L$  為 Sb、As、Bi 或 P，並且其中  $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而於每一配體中相互獨立地加以選擇。在某些實施例中，VA 前驅物之化學式為  $L(SiMe_2^tBu)_3$ 。在其他實施例中，前驅物為  $L(SiEt_3)_3$  或  $L(SiMe_3)_3$ 。在某些實施例中，配體  $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  其中之至少一者選自直鏈、具分支鏈或環狀  $C_1$ - $C_5$  烷基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、異戊基、第三戊基。

在某些實施例中，類似於上述 Sb 前驅物，含 VA 族元素之前驅物包含以雙鍵結合至一或多個選自 Si、Ge、Sn 之原子之 VA 族元素。

在某些實施例中，含 VA 族元素之前驅物之化學式類似於上述化學式，但在下式中以 A 表示之 Si 或 Ge 原子與配體中其中之一 R 基存在雙鍵（例如 L-A=）。舉例而言，前驅物化學式之部分結構被表示為：

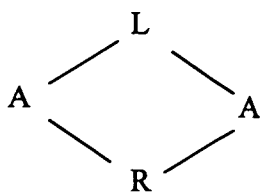


在某些實施例中，前驅物包含多個 Si 或 Ge 原子。舉例而言，在一個實施例中，前驅物之部分結構被表示為：



上面所示之部分化學式中之 Si 或 Ge 及 VA 族元素原子亦可結合至一或多個 R 基。在某些實施例中，可使用本文所述之 R 基其中之一者。

在某些實施例中，前驅物包含呈環狀或環結構形式之 A-L-A 鍵結構，其中 A 為 Si 或 Ge，並且其中 L 為 VA 族元素原子。舉例而言，在一個實施例中，前驅物之部分結構被表示為：



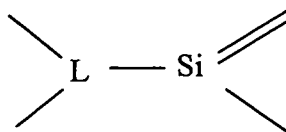
R 基可包括烷基、烯基、炔基、烷基矽基、烷基胺或烷氧基。在某些實施例中，R 基是經取代的或具分支鏈的。在某些實施例中，R 基則是未經取代的及/或不具分支鏈的。上面所示部分化學式中之 A 及 L 原子亦可結合至一或多個 R 基。在某些實施例中，可使用本文所述之 R 基其中之一者。

在某些實施例中，含 VA 族元素前驅物之通式為  $L[A^1(X^1R^1R^2R^3)_3][A^2(X^2R^4R^5R^6)_3][A^3(X^3R^7R^8R^9)_3]$ ，其中 L 為 Sb、As、Bi 或 P 且其中  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$  可被獨立地選擇為 Si、Sn 或 Ge，且其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及  $R^9$  可被獨立地選擇為烷基、氫、烯基、炔基或芳基。在某些實施例中， $A^1$ 、 $A^2$  及/或  $A^3$  可被獨立地選擇為 Sn。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及  $R^9$  可為任何亦包含諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I 之雜原子之有機基團。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及  $R^6$  可為鹵素原子。在某些實施例中， $X^1$ 、 $X^2$  及  $X^3$  可為 Si、Ge、N 或 O。在某些實施例中， $X^1$ 、 $X^2$  及  $X^3$  為不同之元素。在 X 為 Si 之實施例中，Si 將結合至三個 R 基，例如  $L[Si(SiR^1R^2R^3)_3][Si(SiR^4R^5R^6)_3][Si(SiR^7R^8R^9)_3]$ 。在 X 為 N 之實施例中，氮將僅結合至兩個 R 基

$L[Si(NR^1R^2)_3][Si(NR^3R^4)_3][Si(NR^5R^6)_3]$ 。在 X 為 O 之實施例中，氧將僅結合至一個 R 基，例如  $L[Si(OR^1)_3][Si(OR^2)_3][Si(OR^3)_3]$ 。L 為 Sb、As、Bi 或 P，且  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及  $R^9$  基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而於每一配體中相互獨立地加以選擇。

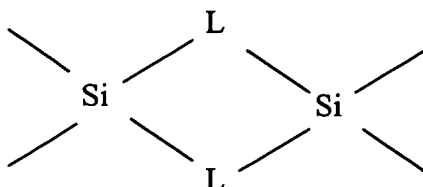
在某些實施例中，含 VA 族元素之前驅物選自由下列所組成之群：在矽與 R 基其中之一之間具有雙鍵之  $L[Si(SiR^1R^2R^3)_3][Si(SiR^4R^5R^6)_3][Si(SiR^7R^8R^9)_3]$ 、  
 $L[Si(NR^1R^2)_3][Si(NR^3R^4)_3][Si(NR^5R^6)_3]$ 、  
 $L[Si(OR^1)_3][Si(OR^2)_3][Si(OR^3)_3]$  及  
 $L[SiR^1R^2][SiR^3R^4][SiR^5R^6]$ 。在其他實施例中，L 前驅物包括：包含 L 原子及多個 Si 原子之環或環狀組態；或包含多於一個 L 原子。在這些實施例中，L 為 Sb、As、Bi 或 P，且  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及  $R^6$  是選自由烷基、氫、烯基、炔基或芳基所組成之群。

在某些實施例中，含 VA 族元素前驅物之化學式類似於上述化學式，但 Si 原子與配體中其中之一 R 基存在雙鍵（例如  $L-Si=$ ）。L 選自由 Sb、As、Bi 或 P 所組成之群。舉例而言，前驅物化學式之部分結構被表示為：



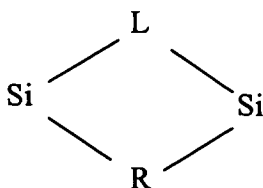


在某些實施例中，前驅物包含多個 Si 及 L 原子。L 選自由 Sb、As、Bi 或 P 所組成之群。舉例而言，在一個實施例中，前驅物之部分結構被表示為：



上面所示之部分化學式中之 Si 及 L 原子亦可結合至一或多個 R 基。在某些實施例中，可使用本文所述之 R 基其中之一者。

在某些實施例中，前驅物包含呈環狀或環結構形式之 Si-L-Si 鍵結構。L 選自由 Sb、As、Bi 或 P 所組成之群。舉例而言，在一個實施例中，前驅物之部分結構被表示為：



R 基可包括烷基、烯基、炔基、烷基矽基、烷基胺或烷氧基。在某些實施例中，R 基是經取代的或具分支鏈的。在某些實施例中，R 基則是未經取代的及/或不具分支鏈的。上面所示部分化學式中之 Si 及 L 原子亦可結合至一或多個 R 基。L 選自由 Sb、As、Bi 或 P 所組成之群。在某

些實施例中，可使用本文所述之 R 基其中之一者。

在某些實施例中，欲與本文所述含 VA 族元素之前驅物結合使用之第二前驅物不是氧來源 (oxygen source)。術語「氧來源」包括在用於沈積金屬氧化物之 ALD 中通常所用之氧前驅物，例如水、臭氧、醇類、氧原子、氧電漿及氧自由基。在較佳實施例中，第二前驅物不是水、臭氧或醇類。在某些實施例中，不使用電漿。

在其他實施例中，欲與本文所述含 VA 族元素之前驅物結合使用之第二前驅物亦可包含相同之 VA 族元素，俾使所沈積之膜為含 VA 族元素之元素態膜。舉例而言，第二前驅物可為 VA 族元素之鹵化物，例如氯化物、氟化物、溴化物或碘化物。在某些實施例中，第二前驅物為  $\text{SbCl}_3$  或  $\text{BiCl}_3$ ，且所沈積之膜分別為元素態 Sb 膜或元素態 Bi 膜。

含 VA 族元素之薄膜之原子層沈積

在某些實施例中，可使用本文所揭露之前驅物其中之一者來沈積含 VA 族元素之薄膜。

在某些實施例中，沈積元素態的 VA 族元素。在某些實施例中，則沈積元素態的 Sb、As、Bi 或 P。

在某些實施例中，所沈積的含 VA 族元素之膜包含一或多種其他元素。在某些實施例中，在所沈積的含 VA 族元素之薄膜中亦可包含金屬、非金屬或類金屬 (metalloid)。

在某些實施例中，在沈積含 VA 族元素之薄膜時，基

板溫度為約 20°C 至約 500°C。在某些實施例中，此溫度為約 50°C 至約 400°C。在某些實施例中，此溫度為約 50°C 至約 300°C。

在沈積含 VA 族元素之薄膜時，每循環之生長速率可因所用前驅物及反應器製程條件而異。本文所述「每循環之生長速率」是指每循環之平均生長速率，其中循環包括提供兩種不同反應物之一脈衝。在某些實施例中，每循環之平均生長速率為約 0.05 埃/循環至約 2.5 埃/循環。在某些實施例中，每循環之平均生長速率為約 0.1 埃/循環至約 1.5 埃/循環。在某些實施例中，每循環之平均生長速率為約 0.2 埃/循環至約 1.0 埃/循環。

在某些實施例中，含 VA 族元素之薄膜被摻雜以一或多種摻雜劑 (dopant)，此一或多種摻雜劑是選自但不限於由下列所組成之群：O、N、C、Si、Sn、Ag、Al、Ga、P、Fe、Ge、In、Se、Te 或 Bi。

含 Sn 之 VA 族前驅物

在某些實施例中，含 VA 族元素之前驅物包含結合至三個錫 (Sn) 原子之 VA 族元素。舉例而言，含 VA 族元素之前驅物之通式可為  $L(\text{SnR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ ，其中 L 為 Sb、As、Bi 或 P，且  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而於每一配體中相互獨立地加以選擇。在某些實施例中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及/或  $\text{R}^3$  可為氫、烯基、炔基或芳基。在某些實施例中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  可為任何

含有諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I 之雜原子之有機基團。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  可為鹵素原子。在某些實施例中，含 VA 族元素之前驅物之通式為  $L(SnR^1R^2R^3)_3$ ，其中 L 為 Sb、As、Bi 或 P，並且其中  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而於每一配體中相互獨立地加以選擇。在某些實施例中，VA 前驅物之化學式為  $L(SnMe_2^tBu)_3$ 。在其他實施例中，前驅物為  $L(SnEt_3)_3$  或  $L(SnMe_3)_3$ 。

### Sb 之原子層沈積

在某些實施例中，藉由較佳不使用電漿之 ALD 來沈積元素態銻（Sb）膜。

用於沈積元素態銻之 ALD 沈積循環可用於各種應用中。舉例而言，銻可用於包括光學儲存材料、半導體混合物（化合物、三元及四元混合物）及非揮發性相變記憶體之許多應用中。

供用於不利用電漿之 ALD 製程的適宜 Sb 前驅物之發現使得能夠沈積元素態的銻。在某些實施例中，可使用元素態的銻作為相變材料。在某些實施例中，亦可將 Sb 沈積循環與其他材料之沈積循環結合使用。可選擇各循環之比率，以控制所沈積膜中之化學計量比（包括 Sb 含量），藉以獲得具有所期望之成分及結構之膜。舉例而言，可沈積含 Sb-Te、Ge-Sb-Te 及 Ge-Sb 之相變記憶體膜。

圖 1 是大體繪示根據一個實施例的用於形成 Sb 薄膜

之方法 10 的流程圖。根據某些實施例，藉由包含多個 Sb 沈積循環之 ALD 型製程，於反應室中在基板上形成元素態 Sb 薄膜，每一沈積循環包括：

提供包含第一 Sb 前驅物之第一氣相反應物脈衝（步驟 11）至反應室中，以於基板上形成此 Sb 前驅物的不大於約單個分子層；

自反應室中移除過量之第一反應物（步驟 13）；

提供包含第二 Sb 前驅物之第二氣相反應物脈衝（步驟 15）至反應室，俾使第二 Sb 前驅物與基板上之第一 Sb 前驅物反應而形成 Sb；以及

自反應室中移除過量之第二反應物及反應副產物（若有）（步驟 17）。

此可被稱為 Sb 沈積循環。每一 Sb 沈積循環通常形成至多約一個 Sb 單層。重複進行 Sb 沈積循環，直至形成所期望厚度之膜（步驟 19）。在某些實施例中，形成約 10 埃至約 2000 埃、較佳為約 50 埃至約 500 埃之 Sb 膜。

儘管所示之 Sb 沈積循環是首先提供第一 Sb 前驅物，然而在其他實施例中，沈積循環亦可首先提供第二 Sb 前驅物。

在某些實施例中，可藉由停止 Sb 前驅物流、同時使惰性載氣（例如氮氣或氬氣）繼續流動，而自反應室中移除反應物及反應副產物。

在某些實施例中，可使用本文所述之 Sb 前驅物其中之一者作為第一 Sb 前驅物。較佳地，第一 Sb 前驅物之

化學式為  $\text{SbX}_3$ ，其中 X 為鹵素元素。更佳地，Sb 來源為  $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{SbBr}_3$  或  $\text{SbI}_3$ 。

在某些實施例中，欲與本文所述  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$  前驅物結合使用之第二反應物不是氧來源。術語「氧來源」包括在用於沈積金屬氧化物之 ALD 中通常所用的含氧之反應物，例如水、臭氧、醇類、氧原子、氧電漿及氧自由基。在較佳實施例，第二前驅物則不是水、臭氧或醇類。

較佳地，第二反應物是化學式為  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$  之 Sb 前驅物，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而加以選擇。在某些實施例中，第一 Sb 前驅物為  $\text{Sb}(\text{SiMe}_2\text{Bu})_3$ 。在其他實施例中，第一 Sb 前驅物為  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  或  $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ 。

在某些實施例中，第一 Sb 前驅物為  $\text{SbCl}_3$ ，第二 Sb 前驅物則為  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$ 。

在形成 Sb 薄膜沈積過程中，基板溫度較佳為低於  $250^\circ\text{C}$ ，更佳為低於  $200^\circ\text{C}$ ，甚至更佳為低於  $150^\circ\text{C}$ 。

反應器之壓力可視用於沈積之反應器而迥異。通常，反應器壓力低於正常環境壓力。

熟習此項技術者可根據所選前驅物之性質而確定最佳之反應物蒸發溫度。可藉由本文所述方法而合成之第二 Sb 前驅物（例如  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$ ）之蒸發溫度通常為約  $85^\circ\text{C}$ 。第一 Sb 前驅物之蒸發溫度（例如  $\text{SbCl}_3$ ）則通常為約  $30^\circ\text{C}$  至  $35^\circ\text{C}$ 。

熟習此項技術者可根據所選前驅物之性質以及所沈積 Sb 薄膜之所期望性質，藉由例行實驗而確定最佳反應物脈衝時間。較佳地，第一 Sb 反應物及第二 Sb 反應物之脈衝施加時間為約 0.05 秒至 10 秒，更佳為約 0.2 秒至 4 秒，最佳為約 1 秒至 2 秒。用以移除過量反應物及反應副產物（若有）之吹掃步驟之長度較佳為約 0.05 秒至 10 秒，更佳為約 0.2 秒至 4 秒，最佳為 1 秒至 2 秒。

元素態 Sb 薄膜之生長速率將視反應條件而異。如下文所述，在初始實驗中，生長速率在約 0.3 埃/循環與約 0.5 埃/循環之間變化。

在某些實施例中，Sb 薄膜沈積於基板上並形成 PCM 單元中之活性材料。在某些實施例中，Sb 薄膜沈積於基板上並用於超高 RENS（super-RENS）元件中。Sb 薄膜之厚度較佳為約 10 埃至約 2000 埃。

在某些實施例中，於膜內引入一或多種選自由下列所組成之群之摻雜劑：O、N、C、Si、Sn、Ag、Al、Ga、P、Fe、Ge、In、Se、Te 或 Bi，但並不僅限於此。包含摻雜劑之前驅物較佳（但不必一定）與本文所述之 Sb 前驅物反應。

#### 實例 1

利用  $\text{SbCl}_3$  及  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  之交替且依序之脈衝形成元素態 Sb 薄膜。應用 1000 個循環。於城石灰玻璃（soda lime glass）及具有自然氧化物之矽基板上形成元素態 Sb 薄膜。 $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  在室溫下為液體，並在  $85^\circ\text{C}$  之溫度下自開口舟

皿 (open boat) 中蒸發。在沈積過程中，基板溫度為  $95^{\circ}\text{C}$ 。 $\text{SbCl}_3$  前驅物之脈衝長度及吹掃長度分別為 1 秒及 2 秒。 $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  之脈衝長度在 0.5 秒與 2.0 秒之間變化，吹掃長度則為 2 秒。圖 3 顯示在 0.5 秒、1.0 秒及 2.0 秒之  $(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{Sb}$  脈衝長度下所沈積 Sb 膜的每循環之平均生長速率。圖 3 顯示最大生長速率為約  $0.45 \text{ \AA}/\text{循環}$ 。在沈積後，銻膜是透明的並且像鏡子一般。

圖 4 顯示結合圖 3 所述使用 1.0 秒之  $(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{Sb}$  脈衝長度所沈積之 Sb 膜的低掠角 x 射線繞射圖 (grazing incidence x-Ray Diffractogram, GIXRD) 圖案。

此 GIXRD 圖案顯示多晶 Sb 膜，其中所有之反射皆被辨識為菱形 Sb (鐵黑, PDF 00-035-0732)。亦藉由能量色散 x 射線 (energy dispersive x-Ray, EDX) 量測對所沈積膜進行了研究。EDX 量測證實，這些膜是由銻組成，且在所沈積膜中不存在氯。膜厚度為約 45 奈米。

#### 對照實例 1

在  $100^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$  及  $300^{\circ}\text{C}$  下使用  $(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{Sb} + \text{CH}_3\text{OH}$  進行沈積實驗。 $(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{Sb}$  及  $\text{CH}_3\text{OH}$  之脈衝/吹掃時間分別為 2.0/2.0 秒及 1.0/2.0 秒。當在 F-120<sup>TM</sup> 反應器中應用 1000 個循環時，在堿石灰基板或自然氧化物  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上未沈積有膜。亦使用配備有石英晶體微量天平 (quartz crystal microbalance) 及質譜儀之原位 (in situ) ALD 反應器對此製程進行了研究。這些研究之結果表明，在 F-120<sup>TM</sup> 反應器中無法達成使用  $(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{Sb} + \text{CH}_3\text{OH}$  之 ALD 型膜生長。



在 150°C 下使用  $(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$  進行沈積實驗。在 2000 個沈積循環之後，在城石灰或自然氧化物  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  上未發生膜生長。使用  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te} + \text{H}_2\text{O}$  進行之類似實驗亦未獲成功。

儘管  $(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{Sb}$  可在常壓下大量地與水及醇類發生反應，然而 ALD 製程條件顯然不適合於藉由這些類型之反應而進行生長。頒予 Xiao 之美國專利公開案第 2009-0191330 號揭露各種矽基銻 (silylantimony) 前驅物之合成。然而，實驗僅顯示在燒瓶中使三 (三甲基矽基) 銻與甲醇反應。我們的結果顯示，在流式反應器中的 ALD 製程條件下，使用  $(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{Sb}$  及  $\text{CH}_3\text{OH}$  未形成膜。

與本文所揭露之 Sb、As、Bi 及 P 前驅物相結合之 ALD 用前驅物

在本文所揭露之各種 ALD 製程中可使用以下金屬前驅物其中之一者。

在某些實施例中，金屬前驅物是金屬有機 (metal-organic) 或有機金屬 (organometallic) 前驅物。在某些實施例中，金屬前驅物是鹵化物前驅物。在某些實施例中，金屬前驅物是加成物 (adduct)。

較佳之前驅物包括 (但不限於) 金屬鹵化物、烷基化合物、烷氧化物、醯胺、矽基醯胺 (silylamide)、脒基化合物 (amidinate)、環戊二烯基、羧酸根、 $\beta$ -二酮基化合物 (betadiketonate) 及  $\beta$ -二酮亞胺 (betadiketoimine)。

金屬前驅物中之較佳金屬包括 (但不限於) Ga、Al、

Ge、Bi、Zn、Cu、In、Ag、Au、Pb、Cd、Hg、Sn、Co、Ni、Si。在某些情形中，較佳之金屬可能為稀土或鹼性稀土金屬。

更佳之 Sb 前驅物包括以下中之任一者：本文所述之 Sb 前驅物；Sb 鹵化物，例如  $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{SbBr}_3$  及  $\text{SbI}_3$ ；Sb 烷氧化物，例如  $\text{Sb}(\text{OEt})_3$  及 Sb 鹽胺。

更佳之 Ge 前驅物包括：Ge 的鹵化物，例如  $\text{GeCl}_2$  及  $\text{GeBr}_2$ ； $\text{GeCl}_2$ 、 $\text{GeF}_2$  及  $\text{GeBr}_2$  之加成衍生物，例如  $\text{GeCl}_2$ -二噁烷。較佳地，Ge 之氧化態為+II。

更佳之 Al 前驅物包括：Al 的鹵化物，例如  $\text{AlCl}_3$ ；以及 Al 烷基化合物，例如三甲基鋁（trimethylaluminum，TMA）。

更佳之 Bi 前驅物包括 Bi 的鹵化物，例如  $\text{BiCl}_3$ 。

更佳之 Ga 前驅物包括：Ga 的鹵化物，例如  $\text{GaCl}_3$ ；以及 Ga 烷基化合物，例如三甲基鎵（trimethylgallium，TMG）。

更佳之 Zn 前驅物包括：元素態的 Zn；Zn 鹵化物，例如  $\text{ZnCl}_2$ ；以及鋅烷基化合物，例如  $\text{Zn}(\text{Et})_2$  或  $\text{Zn}(\text{Me})_2$ 。

更佳之 Cu 化合物包括：羧酸 Cu，例如新戊酸 Cu(II)；Cu 鹵化物，例如  $\text{CuCl}$  或  $\text{CuCl}_2$ ； $\beta$ -二酮銅，例如  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  或  $\text{Cu}(\text{thd})_2$  及脒銅。

更佳之 In 化合物包括：In 的鹵化物，例如  $\text{InCl}_3$ ；以及 In 之烷基化合物，例如  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ 。

更佳之 Pb 化合物包括：Pb 烷基化合物，例如四苯基

鉛  $\text{Ph}_4\text{Pb}$  或四乙基鉛  $\text{Et}_4\text{Pb}$ 。

更佳之 Si 前驅物包括：Si 的鹵化物，例如  $\text{SiCl}_4$ ；以及胺基矽烷。

更佳之 Sn 前驅物包括：Sn 的鹵化物，例如  $\text{SnCl}_4$ 。

更佳之 Ni 前驅物包括金屬有機 Ni 化合物，例如  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  或  $\text{Ni}(\text{Cp})_2$ 。

更佳之 Co 前驅物包括金屬有機 Co 化合物，例如  $\text{Co}(\text{acac})_2$  或  $\text{Co}(\text{thd})_2$ 。

用於原子層沈積之 Te 及 Se 前驅物

Te 及 Se 前驅物揭露於 2009 年 4 月 23 日提出申請且名稱為「Synthesis and Use of Precursors for ALD of Tellurium and Selenium Thin Films」之美國申請案第 12/429,133 號中。此美國申請案之全部揭露內容均併入本案供參考。

在本文所揭露之各種 ALD 製程中，可使用以下前驅物其中之任一者。具體而言，揭露含 Te 及 Se 之前驅物。

在某些實施例中，Te 或 Se 前驅物具有結合至兩個矽原子之 Te 或 Se。舉例而言，其通式可為  $\text{A}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中 A 為 Te 或 Se，且  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而於每一配體中相互獨立地加以選擇。在某些實施例中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及/或  $\text{R}^3$  可為氫、烯基、炔基或芳基。在某些實施例中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  可為任何含有諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I

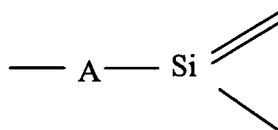
之雜原子之有機基團。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  可為鹵素原子。在某些實施例中，Te 前驅物為  $\text{Te}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ ，並且 Se 前驅物為  $\text{Se}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 。在其他實施例中，前驅物為  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 、 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 、 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$  或  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ 。在更佳之實施例中，前驅物具有 Te-Si 或 Se-Si 鍵，且最佳是具有 Si-Te-Si 或 Si-Se-Si 鍵結構。

在某些實施例中，Te 或 Se 前驅物之通式為  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}^1]_3\text{-Si-A-Si-}[\text{X}^2\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6]_3$ ，其中 A 為 Te 或 Se，且其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及  $R^6$  可被獨立地選擇為烷基、氫、烯基、炔基或芳基。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及  $R^6$  可為任何亦包含諸如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I 之雜原子之有機基團。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及  $R^6$  可為鹵素原子。在某些實施例中， $X^1$ 、 $X^2$  可為 Si、N 或 O。在某些實施例中， $X^1$ 、 $X^2$  為不同之元素。在 X 為 Si 之實施例中，Si 將結合至三個 R 基，例如  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}]_3\text{-Si-A-Si-}[\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6]_3$ 。在 X 為 N 之實施例中，氮將僅結合至兩個 R 基 ( $[\text{R}^1\text{R}^2\text{N}]_3\text{-Si-A-Si-}[\text{NR}^3\text{R}^4]_3$ )。在 X 為 O 之實施例中，氧將僅結合至一個 R 基，例如  $[\text{R}^1\text{-O}]_3\text{-Si-A-Si-}[\text{O-R}^2]_3$ 。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及  $R^6$  基團可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而於每一配體中相互獨立地加以選擇。

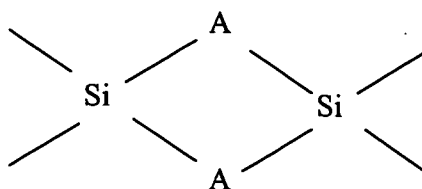
在某些實施例中，Te 或 Se 前驅物選自由下列所組成之群：在矽與 R 基其中之一之間具有雙鍵之  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si-Si-A-Si-SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{N-Si-A-Si-NR}^3\text{R}^4$ 、

$R^1-O-Si-A-Si-O-R^2$  或  $R^1R^2Si-A-SiR^3R^4$ 。在其他實施例中，Te 或 Se 前驅物包括：包含 Te 或 Se 原子及多個 Si 原子之環或環狀組態；或包含多於一個 Te 原子或多於一個 Se 原子。在這些實施例中，A 為 Te 或 Se，且  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及  $R^6$  是選自由烷基、氫、烯基、炔基或芳基所組成之群。在某些實施例中，Te 或 Se 前驅物不為  $A(SiR^1R^2R^3)_2$ 。

在某些實施例中，Te 或 Se 前驅物之化學式類似於上述化學式，但 Si 原子與配體中其中之一 R 基存在雙鍵（例如  $A-Si=$ ），其中 A 為 Te 或 Se。舉例而言，前驅物化學式之部分結構被表示為：



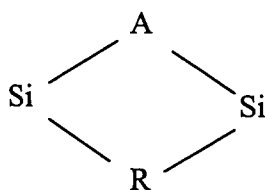
在某些實施例中，前驅物包含多個 Si 及 Te 或 Se 原子。舉例而言，在一個實施例中，前驅物之部分結構被表示為（其中 A 為 Te 或 Se）：



上面所示之部分化學式中之 Si 原子亦可結合至一或

多個 R 基。在某些實施例中，可使用本文所述之 R 基其中之一者。

在某些實施例中，前驅物包含呈環狀或環結構形式之 Si-Te-Si 或 Si-Se-Si 鍵結構。舉例而言，在一個實施例中，前驅物之部分結構被表示為（其中 A 為 Te 或 Se）：



R 基可包括烷基、烯基、炔基、烷基矽基、烷基胺或烷氧基。在某些實施例中，R 基是經取代的或具分支鏈的。在某些實施例中，R 基則是未經取代的及/或不具分支鏈的。上面所示部分化學式中之 Si 原子亦可結合至一或多個 R 基。在某些實施例中，可使用本文所述之 R 基其中之一者。

#### Sb-Te 之原子層沈積

使用 Te 前驅物形成 Sb-Te 薄膜之方法揭露於 2009 年 4 月 23 日提出申請且名稱為「Synthesis and Use of Precursors for ALD of Tellurium and Selenium Thin Films」之美國申請案第 12/429,133 號中。此美國申請案之全部揭露內容均併入本案供參考。

在某些實施例中，藉由 ALD 在較佳不使用電漿之條件下沈積 Sb-Te（較佳為  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ），然而在某些情形中，若

需要，亦可使用電漿。舉例而言，若期望得到元素態 Te 膜或富含 Te 之膜，則可使用電漿，諸如氫電漿、氫自由基或氫原子。電漿之另一用途是對膜進行摻雜，例如可使用電漿達成以 O、N 或 Si 進行之摻雜。

根據某些實施例，藉由包含多個 Sb-Te 沈積循環之 ALD 型製程，於反應室中在基板上形成  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜，每一沈積循環包括：

提供包含 Sb 前驅物之第一氣相反應物脈衝至反應室中，以於基板上形成 Sb 前驅物的不大於約單個分子層；

自反應室中移除過量之第一反應物；

提供包含 Te 前驅物之第二氣相反應物脈衝至反應室，俾使 Te 前驅物與基板上之 Sb 前驅物反應而形成  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ；以及

自反應室中移除過量之第二反應物及反應副產物（若有）。

此可被稱為 Sb-Te 沈積循環。每一 Sb-Te 沈積循環通常形成至多約一個  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  單層。在某些實施例中，重複進行 Sb-Te 沈積循環，直至形成所期望厚度之膜。

儘管所示之 Sb-Te 沈積循環是首先提供 Sb 前驅物，然而在其他實施例中，沈積循環亦可首先提供 Te 前驅物。

在某些實施例中，可藉由停止 Te 或 Sb 前驅物流、同時使惰性載氣（例如氮氣或氬氣）繼續流動，而自反應室中移除反應物及反應副產物。

在某些實施例中，Sb 來源為  $\text{SbX}_3$ ，其中 X 為鹵素元

素。更佳地，Sb 來源為  $\text{SbCl}_3$  或  $\text{SbI}_3$ 。

較佳地，Te 前驅物之化學式為  $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而加以選擇。在某些實施例中，Te 前驅物為  $\text{Te}(\text{SiMe}_2\text{Bu})_2$ 。在其他實施例中，前驅物為  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  或  $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 。在某些實施例中，Te 前驅物為  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  且 Sb 前驅物為  $\text{SbCl}_3$ 。

在某些實施例中，於膜內引入一或多種選自由下列所組成之群之摻雜劑：O、N、C、Si、Sn、Ag、Al、Ga、P、Fe、Ge、In、Se、Te 或 Bi，但並不僅限於此。包含摻雜劑之前驅物較佳（但不必一定）與本文所述之 Te 前驅物反應。

熟習此項技術者可根據所選前驅物之性質以及所沈積膜之期望性質而選擇特定之製程條件。

使用 Sb 及 Sb-Te 循環進行 Sb-Te 之原子層沈積

在某些實施例中，可使用 Sb 及 Sb-Te 循環來沈積具有所期望成分之  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  膜。

可改變 Sb-Te 循環對總循環數目（例如 Sb 循環與 Sb-Te 循環之數目）之比率，俾以所期望之成分沈積  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  膜。變數 x 及 y 可被表達為原子比率、原子百分比或每一分子之原子組成。x 及 y 之表達之單位對於熟習此項技術者而言應顯而易見。

在某些實施例中，Sb 循環對 Sb-Te 循環之比率介於約 1:100 與 100:1 之間。較佳地，Sb-Te 循環對 Sb 及 Sb-Te



循環之比率經選擇以沈積具有所期望成分之  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  薄膜。在某些實施例中，是沈積  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 。

在某些實施例中， $x$  較佳介於約 30%與約 50%之間。在某些實施例中， $x$  較佳介於約 35%與 45%之間。

在某些實施例中， $y$  較佳介於約 50%與 70%之間。在某些實施例中， $y$  較佳介於約 55%與 65%之間。

在某些實施例中， $x$  較佳約為 2。在某些實施例中， $y$  介於 0 與約 3 之間。在某些實施例中， $x$  為 2 且  $y$  為 1。在某些實施例中，Sb 膜被摻雜以 Te，因此  $y$  為自約 1%至約 10%且  $x$  為自約 99%至 90%。

在某些實施例中，Sb-Te 薄膜在沈積之後為晶態。在某些實施例中，Sb-Te 薄膜在沈積之後為非晶態。在某些實施例中，可對薄膜進行退火以將非晶態薄膜轉變為晶態薄膜。

在某些實施例中，可使用本文所述之製程條件其中之任一者。舉例而言，可對 Sb 沈積循環或 Sb-Te 沈積循環使用本文所述之反應物、反應物流率及濃度、溫度等。

在某些實施例中，於 Sb-Te 膜內引入一或多種選自由下列所組成之群之摻雜劑：O、N、C、Si、Sn、Ag、Al、Ga、P、Fe、Ge、In、Se、Te 或 Bi，但並不僅限於此。在某些實施例中，Sb-Te 膜被摻雜以 Ag 及 In，並具有近似為  $\text{Ag}_{0.055}\text{In}_{0.065}\text{Sb}_{0.59}\text{Te}_{0.29}$  之成分。

## 實例 2

利用 Sb 沈積循環及  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  沈積循環來生長  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$

膜。在沈積循環過程中，基板溫度為約  $95^{\circ}\text{C}$ 。使用包括下列過程之沈積循環以  $\text{SbCl}_3$  及  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  來沈積  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ：

- 1 秒之  $\text{SbCl}_3$  脈衝；
- 2 秒之吹掃；
- 1 秒之  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  脈衝；以及
- 2 秒之吹掃。

使用包括下列過程之 Sb 沈積循環以  $\text{SbCl}_3$  及  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_2$  來沈積 Sb：

- 1 秒之  $\text{SbCl}_3$  脈衝；
- 2 秒之吹掃；
- 2 秒之  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_2$  脈衝；以及
- 2 秒之吹掃。

藉由改變 Sb 對  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  之比率，沈積成不同成分之膜。資料顯示於圖 5 至圖 7 中。

圖 5 顯示所沈積膜之成分與  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  循環對 Sb 及  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  循環總數目之比率之間的關係。在圖 5 中示出了純 Sb 及  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  之成分作為參照。圖 5 顯示具有兩個具有不同斜率之線性區域。比率為 0 至約 0.66 之第一區域具有第一斜率。對於循環比率為約 0.66 至 1 之第二線性區域，斜率發生變化。圖 5 中之資料表明，可根據 Sb 循環對  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  循環之比率而定製所沈積 Sb-Te 膜之成分。

圖 6 繪示每循環之平均生長速率與  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  循環對 Sb 及  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  循環總數目之比率之間的關係。Sb 沈積循環之平均生長速率為約 0.45 埃/循環。 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  沈積循環之平均生長

速率為約 0.15 埃/循環。圖 6 顯示每循環之平均生長速率接近在循環比率為約 0.66 時每循環之  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  生長速率。

亦藉由 GIXRD 對結晶性進行了量測。圖 7 繪示包括  $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ 、 $\text{Sb}_{83}\text{Te}_{17}$  及  $\text{Sb}_{86}\text{Te}_{14}$  之不同成分之 Sb-Te 膜之 GIXRD 資料。圖 7 所示之所有三個膜皆為晶態。對所沈積膜進行之 EDX 量測未檢測到氯。

#### Ge-Sb 之原子層沈積

在某些實施例中，在不使用電漿之條件下藉由 ALD 形成  $\text{Ge}_x\text{Sb}_y$  薄膜。圖 2 是大體繪示根據一個實施例的用於形成 Ge-Sb 薄膜之方法 20 的流程圖。藉由包括多個 Ge-Sb 沈積循環之 ALD 型製程而於基板上形成 Ge-Sb 薄膜，其中每一沈積循環皆包括：

提供包含 Ge 前驅物之第一氣相反應物脈衝(步驟 21)至反應室中，以於基板上形成 Ge 前驅物的不大於約單個分子層；

自反應室中移除過量之第一反應物(步驟 23)；

提供包含 Sb 前驅物之第二氣相反應物脈衝 25 至反應室，俾使 Sb 前驅物與基板上之 Ge 前驅物反應；以及

自反應室中移除過量之第二反應物及反應副產物(若有)(步驟 27)。

此可被稱為 Ge-Sb 沈積循環。每一 Ge-Sb 沈積循環通常形成至多約一個 Ge-Sb 單層。重複進行 Ge-Sb 沈積循環，直至形成所期望厚度之膜(步驟 29)。在某些實施例中，形成自約 10 埃至約 2000 埃之 Ge-Sb 膜。

$\text{Ge}_x\text{Sb}_y$  膜之  $x$  值及  $y$  值以及成分可有所變化。在某些實施例中， $x$  及  $y$  小於 1。在某些實施例中， $x$  與  $y$  之和等於約 1，或者若  $x$  值及  $y$  值被表達為百分比形式則  $x$  與  $y$  之和等於 100。

儘管所示之 Ge-Sb 沈積循環是首先提供 Ge 前驅物，然而在其他實施例中，沈積循環亦可首先提供 Sb 前驅物。

在某些實施例中，可藉由停止 Ge 或 Sb 前驅物流、同時使惰性載氣（例如氮氣或氬氣）繼續流動，而自反應室中移除反應物及反應副產物。

較佳地，Ge 來源為  $\text{GeX}_2$  或  $\text{GeX}_4$ ，其中 X 為鹵素元素。Ge 之氧化態較佳為 +II。在某些實施例中，Ge 來源為  $\text{GeBr}_2$ 。在某些實施例中，Ge 來源為具有配位之配體（例如二噁烷配體）之鹵化鍺。較佳地，具有配位之配體之 Ge 來源為二鹵化鍺錯合物，更佳地為二鹵化鍺二噁烷錯合物  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 。

Sb 前驅物可為本文所述 Sb 前驅物其中之任一者。較佳地，第二 Sb 前驅物之化學式為  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而加以選擇。在某些實施例中，第一 Sb 前驅物為  $\text{Sb}(\text{SiMe}_2\text{Bu})_2$ 。在其他實施例中，第一 Sb 前驅物為  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_2$  或  $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2$ 。

在形成 Ge-Sb 薄膜過程中，基板溫度較佳為低於  $250^\circ\text{C}$ ，更佳為低於  $200^\circ\text{C}$ ，甚至更佳為低於  $100^\circ\text{C}$ 。若期

望獲得非晶態薄膜，溫度甚至可更降低至約 90°C 或以下。在某些實施例中，沈積溫度可低於 80°C，低於約 70°C，或甚至低於約 60°C。

熟習此項技術者可根據所選前驅物之性質而確定最佳反應物蒸發溫度。

熟習此項技術者可根據所選前驅物之性質以及所沈積 Ge-Sb 薄膜之所期望性質，藉由例行實驗而確定最佳反應物脈衝時間。

較佳地，Ge 及 Sb 反應物之脈衝施加時間為約 0.05 秒至 10 秒，更佳為約 0.2 秒至 4 秒，最佳為約 1 秒至 4 秒。用以移除過量反應物及反應副產物（若有）之吹掃步驟較佳為約 0.05 秒至 10 秒，更佳為約 0.2 秒至 4 秒。在某些情形中（比如在批次式 ALD 反應器中），脈衝時間及吹掃時間可變化更大，且可使用甚至為分鐘級之更長脈衝時間。

在某些實施例中，所沈積之 Ge-Sb 薄膜為非晶態。在某些實施例中，所沈積之 Ge-Sb 薄膜為晶態。

在某些實施例中，可對所沈積之 Ge-Sb 膜進行退火。

在某些實施例中，於 Ge-Sb 膜內引入一或多種選自由下列所組成之群之摻雜劑：O、N、C、Si、Sn、Ag、Al、Ga、P、Fe、Ge、In、Se、Te 或 Bi，但並不僅限於此。

### 實例 3

利用包括下列過程之沈積循環，以  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  作為 Sb 來源並以  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  作為 Ge 來源，在大約 95°C 下於基板上沈積 Ge-Sb 膜：

4 秒之  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  脈衝；

6 秒之吹掃；

2 秒之  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  脈衝；以及

2 秒之吹掃。

計算出每循環之生長速率為約 0.23 埃/循環。x 射線繞射圖結果表明，所沈積之膜為非晶態。能量色散 x 射線 (EDX) 分析則顯示所沈積膜為  $\text{Ge}_{0.82}\text{Sb}_{0.18}$  (82 原子%之 Ge 及 18 原子%之 Sb)。

使用 Sb 及 Ge-Sb 沈積循環進行 Ge-Sb 之原子層沈積

在某些實施例中，可使用 Sb 及 Ge-Sb 循環來沈積具有期望成分之  $\text{Ge}_x\text{Sb}_y$  膜。

可改變 Ge-Sb 循環對總循環數目 (例如 Sb 循環與 Ge-Sb 循環之數目) 之比率，俾以所期望之成分沈積  $\text{Ge}_x\text{Sb}_y$  膜。變數 x 及 y 可被表達為原子比率、原子百分比或每一分子之原子組成。x 及 y 之表達之單位對於熟習此項技術者而言應顯而易見。

在某些實施例中，Sb 循環對 Ge-Sb 循環之比率介於約 1:100 與 100:1 之間。較佳地，Sb 對 Sb 及 Ge-Sb 之比率經選擇以沈積具有期望成分之 Ge-Sb 薄膜。

在某些實施例中，x 較佳介於約 5%與約 20%之間。在某些實施例中，y 較佳介於約 80%與 95%之間。在一個實施例中，沈積具有共晶成分  $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$  之膜。在某些實施例中，Sb 膜被摻雜以 Ge，因此 y 為自約 1%至約 10%且 x 為自約 99%至 90%。

在某些實施例中，Ge-Sb 薄膜在沈積之後為晶態。在某些實施例中，Ge-Sb 薄膜在沈積之後為非晶態。在某些實施例中，可對薄膜進行退火以將非晶態薄膜轉變為晶態薄膜。

在某些實施例中，可使用本文所述之製程條件其中之任一者。舉例而言，可對 Sb 沈積循環或 Ge-Sb 沈積循環使用本文所述之反應物、反應物流率及濃度、溫度等。

在某些實施例中，於膜內引入一或多種選自由下列所組成之群之摻雜劑：O、N、C、Si、Sn、Ag、Al、Ga、P、Fe、Ge、In、Se、Te 或 Bi，但並不僅限於此。

#### 實例 4

使用 Sb 沈積循環及 Ge-Sb 沈積循環來沈積不同成分之 Ge-Sb 膜。藉由包括下列過程的使用  $\text{SbCl}_3$  及  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  之 Sb 沈積循環來沈積 Sb：

- 1 秒之  $\text{SbCl}_3$  脈衝；
- 2 秒之吹掃；
- 2 秒之  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  脈衝；以及
- 2 秒之吹掃。

使用包括下列過程之沈積循環，以  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  作為 Sb 來源並以  $\text{GeCl}_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  作為 Ge 來源來沈積 Ge-Sb 膜：

- 4 秒之  $\text{GeCl}_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  脈衝；
- 6 秒之吹掃；
- 2 秒之  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  脈衝；以及
- 2 秒之吹掃。

圖 8 及圖 9 繪示所沈積 Ge-Sb 膜之成分及生長速率與 Ge-Sb 循環對總循環數目之比率之間的關係。

圖 8 繪示 Ge-Sb 循環對總循環數目之比率與所沈積膜之成分之間的線性關係。圖 9 亦繪示每循環之平均生長速率與 Ge-Sb 循環對總循環之比率之間的線性關係。

藉由 EDX 分析而確定出  $\text{Ge}_{0.23}\text{Sb}_{0.77}$  膜及  $\text{Ge}_{0.82}\text{Sb}_{0.18}$  膜之特徵。 $\text{Ge}_{0.23}\text{Sb}_{0.77}$  膜及  $\text{Ge}_{0.82}\text{Sb}_{0.18}$  膜在沈積之後為非晶態。EDX 分析亦發現，在所沈積 Ge-Sb 膜中存在一定量之氯。氯之量隨存在於所沈積膜中之 Ge 的量而增大。可能是氯來自於  $\text{GeCl}_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  前驅物。對於使用 Ge 含量相對低之 Ge-Sb 膜（例如  $\text{Ge}_{0.15}\text{Sb}_{0.85}$ ）之 PCM 應用， $\text{GeCl}_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  前驅物所貢獻之氯不會不利地影響元件效能。

使用 Sb、Sb-Te、Ge-Te 及 Ge-Sb 沈積循環進行 Ge-Sb-Te 之原子層沈積

根據某些實施例，藉由包括多個沈積循環之 ALD 型製程，於基板上形成  $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$  (GST) 薄膜。

在某些實施例中，提供 Sb、Sb-Te、Ge-Te 及 Ge-Sb 沈積循環，以沈積具有所期望化學計量比及所期望厚度之 GST 薄膜。可選擇特定之循環比率及循環次序以獲得所期望之成分。

在某些實施例中，沈積化學式為  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  之 GST 薄膜。在某些實施例中，沈積富含 Sb 之 GST 膜，例如  $\text{Ge}_3\text{Sb}_6\text{Te}_5$ 。在某些實施例中，沈積化學式為  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  之



薄膜。在某些實施例中，沈積化學式為  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$  之薄膜。

熟習此項技術者將理解，Sb、Sb-Te、Ge-Te 及 Ge-Sb 沈積循環可按任意次序執行。在某些實施例中，GST 沈積製程首先進行 Sb 沈積循環，而在其他實施例中，GST 沈積製程則首先進行 Sb-Te 沈積循環、Ge-Te 或 Ge-Sb 循環。

熟習此項技術者亦將理解，可於 Sb-Te 或 Ge-Sb 循環之前連續地執行多個 Sb 沈積循環，可於下一 Sb 或 Ge-Sb 沈積循環之前連續地執行多個 Sb-Te 沈積循環，並可於下一 Sb、Ge-Te 或 Sb-Te 沈積循環之前連續地執行多個 Ge-Sb 沈積循環。

在某些實施例中，可使用本文所述製程條件其中之任一者。舉例而言，可對 Sb、Ge-Sb、Sb-Te、Ge-Te 沈積循環使用本文所述之反應物、反應物流率及濃度、溫度等。

在某些實施例中，GST 薄膜在沈積之後可為晶態。在其他實施例中，沈積非晶態 GST 薄膜。在某些實施例中，可在諸如氮氣之惰性氣體之存在下對非晶態薄膜進行退火。在退火步驟中，亦可在高於沈積溫度之溫度下加熱基板及薄膜。較佳地，退火步驟中之基板溫度高於約  $130^\circ\text{C}$ 。更佳地，退火步驟中之基板溫度高於約  $250^\circ\text{C}$ 。最佳地，退火步驟中之溫度高於  $300^\circ\text{C}$ 。退火步驟可改變薄膜之結晶性。在某些實施例中，非晶態薄膜可在退火步驟期間結晶。在某些實施例中，晶態 GST 薄膜之結晶性可在退火步驟期間發生改變。

Al-Sb 之原子層沈積

在某些實施例中，在不使用電漿之條件下藉由 ALD 形成  $\text{Al}_x\text{Sb}_y$  薄膜。藉由包括多個 Al-Sb 沈積循環之 ALD 型製程而於基板上形成 Al-Sb 薄膜，其中每一沈積循環皆包括：

提供包含 Al 前驅物之第一氣相反應物脈衝至反應室中，以於基板上形成 Al 前驅物的不大於約單個分子層；

自反應室中移除過量之第一反應物；

提供包含 Sb 前驅物之第二氣相反應物脈衝至反應室，俾使 Sb 前驅物與基板上之 Al 前驅物反應；以及

自反應室中移除過量之第二反應物及反應副產物（若有）。

此可被稱為 Al-Sb 沈積循環。每一 Al-Sb 沈積循環通常形成至多約一個 Al-Sb 單層。重複進行 Al-Sb 沈積循環，直至形成所期望厚度之膜。在某些實施例中，形成自約 10 埃至約 2000 埃之 Al-Sb 膜。

$\text{Al}_x\text{Sb}_y$  膜之  $x$  值及  $y$  值以及成分可有所變化。在某些實施例中， $x$  及  $y$  小於 1。在某些實施例中， $x$  與  $y$  之和等於約 1，或者若  $x$  值及  $y$  值被表達為百分比形式則  $x$  與  $y$  之和等於 100。

儘管所示之 Al-Sb 沈積循環是首先提供 Al 前驅物，然而在其他實施例中，沈積循環亦可首先提供 Sb 前驅物。

在某些實施例中，可藉由停止 Al 或 Sb 前驅物流、同時使惰性載氣（例如氮氣或氬氣）繼續流動，而自反應室中移除反應物及反應副產物。

較佳地，Al 來源為  $AlX_3$ ，其中 X 為鹵素元素。在某些實施例中，Al 來源為  $AlCl_3$ 。在某些實施例中，Al 來源為鋁烷基化合物，例如三甲基鋁（TMA）。

Sb 前驅物可為本文所述 Sb 前驅物其中之任一者。較佳地，第二 Sb 前驅物之化學式為  $Sb(SiR^1R^2R^3)_3$ ，其中  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而加以選擇。在某些實施例中，第一 Sb 前驅物為  $Sb(SiMe_2Bu)_3$ 。在其他實施例中，第一 Sb 前驅物為  $Sb(SiEt_3)_3$  或  $Sb(SiMe_3)_3$ 。

在形成 Al-Sb 薄膜過程中，基板溫度較佳為低於  $500^\circ\text{C}$ ，更佳為低於  $350^\circ\text{C}$ ，甚至更佳為低於  $200^\circ\text{C}$ 。若期望獲得非晶態薄膜，溫度甚至可更降低至約  $90^\circ\text{C}$  或以下。在某些實施例中，沈積溫度可低於  $80^\circ\text{C}$ ，低於約  $70^\circ\text{C}$ ，或甚至低於約  $60^\circ\text{C}$ 。

熟習此項技術者可根據所選前驅物之性質而確定最佳反應物蒸發溫度。

熟習此項技術者可根據所選前驅物之性質以及所沈積 Al-Sb 薄膜之所期望性質，藉由例行實驗而確定最佳反應物脈衝時間。

較佳地，施加 Al 及 Sb 反應物之脈衝約 0.05 秒至 10 秒，更佳為約 0.2 秒至 4 秒。用以移除過量反應物及反應副產物（若有）之吹掃步驟較佳為約 0.05 秒至 10 秒，更佳為約 0.2 秒至 4 秒。在某些情形中（比如在批次式 ALD

反應器中)，脈衝時間及吹掃時間可變化更大，且可使用甚至為分鐘級之更長脈衝時間。

在某些實施例中，所沈積之 Al-Sb 薄膜為非晶態。在某些實施例中，所沈積之 Al-Sb 薄膜為晶態。

在某些實施例中，可對所沈積之 Al-Sb 膜進行退火。

#### In-Sb 之原子層沈積

在某些實施例中，在不使用電漿之條件下藉由 ALD 形成  $\text{In}_x\text{Sb}_y$  薄膜。藉由包括多個 In-Sb 沈積循環之 ALD 型製程而於基板上形成 In-Sb 薄膜，其中每一沈積循環皆包括：

提供包含 In 前驅物之第一氣相反應物脈衝至反應室中，以於基板上形成 In 前驅物的不大於約單個分子層；

自反應室中移除過量之第一反應物；

提供包含 Sb 前驅物之第二氣相反應物脈衝至反應室，俾使 Sb 前驅物與基板上之 In 前驅物反應；以及

自反應室中移除過量之第二反應物及反應副產物（若有）。

此可被稱為 In-Sb 沈積循環。每一 In-Sb 沈積循環通常形成至多約一個 In-Sb 單層。重複進行 In-Sb 沈積循環，直至形成所期望厚度之膜。在某些實施例中，形成自約 10 埃至約 2000 埃之 In-Sb 膜。

$\text{In}_x\text{Sb}_y$  膜之  $x$  值及  $y$  值以及成分可有所變化。在某些實施例中， $x$  及  $y$  小於 1。在某些實施例中， $x$  與  $y$  之和等於約 1，或者若  $x$  值及  $y$  值被表達為百分比形式則  $x$  與  $y$

之和等於 100。

儘管所示之 In-Sb 沈積循環是首先提供 In 前驅物，然而在其他實施例中，沈積循環亦可首先提供 Sb 前驅物。

在某些實施例中，可藉由停止 In 或 Sb 前驅物流、同時使惰性載氣（例如氮氣或氬氣）繼續流動，而自反應室中移除反應物及反應副產物。

較佳地，In 來源為  $\text{InX}_3$ ，其中 X 為鹵素元素。在某些實施例中，In 來源為  $\text{InCl}_3$ 。在某些實施例中，In 來源為銦烷基化合物，例如三甲基銦（trimethylindium，TMI）。在某些實施例中，In 來源為  $\beta$ -二酮銦，例如乙醯丙酮銦  $\text{In}(\text{acac})_3$ 。在某些實施例中，In 來源為  $\text{InCp}$  或其經取代之 Cp 衍生物。

Sb 前驅物可為本文所述 Sb 前驅物其中之任一者。較佳地，第二 Sb 前驅物之化學式為  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ ，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而加以選擇。在某些實施例中，第一 Sb 前驅物為  $\text{Sb}(\text{SiMe}_2\text{Bu})_3$ 。在其他實施例中，第一 Sb 前驅物為  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  或  $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ 。

在形成 In-Sb 薄膜過程中，基板溫度較佳為低於  $500^\circ\text{C}$ ，更佳為低於  $350^\circ\text{C}$ ，甚至更佳為低於  $200^\circ\text{C}$ 。若期望獲得非晶態薄膜，溫度甚至可更降低至約  $90^\circ\text{C}$  或以下。在某些實施例中，沈積溫度可低於  $80^\circ\text{C}$ ，低於約  $70^\circ\text{C}$ ，或甚至低於約  $60^\circ\text{C}$ 。

熟習此項技術者可根據所選前驅物之性質而確定最佳反應物蒸發溫度。

熟習此項技術者可根據所選前驅物之性質以及所沈積 In-Sb 薄膜之所期望性質，藉由例行實驗而確定最佳反應物脈衝時間。

較佳地，施加 In 及 Sb 反應物之脈衝約 0.05 秒至 10 秒，更佳為約 0.2 秒至 4 秒。用以移除過量反應物及反應副產物（若有）之吹掃步驟較佳為約 0.05 秒至 10 秒，更佳為約 0.2 秒至 4 秒。在某些情形中（比如在批次式 ALD 反應器中），脈衝時間及吹掃時間可變化更大，且可使用甚至為分鐘級之更長脈衝時間。

在某些實施例中，所沈積之 In-Sb 薄膜為非晶態。在某些實施例中，所沈積之 In-Sb 薄膜為晶態。

在某些實施例中，可對所沈積之 In-Sb 膜進行退火。

#### Ga-Sb 之原子層沈積

在某些實施例中，在不使用電漿之條件下藉由 ALD 形成  $\text{Ga}_x\text{Sb}_y$  薄膜。藉由包括多個 Ga-Sb 沈積循環之 ALD 型製程而於基板上形成 Ga-Sb 薄膜，其中每一沈積循環皆包括：

提供包含 Ga 前驅物之第一氣相反應物脈衝至反應室中，以於基板上形成 Ga 前驅物的不大於約單個分子層；

自反應室中移除過量之第一反應物；

提供包含 Sb 前驅物之第二氣相反應物脈衝至反應室，俾使 Sb 前驅物與基板上之 Ga 前驅物反應；以及

自反應室中移除過量之第二反應物及反應副產物（若有）。

此可被稱為 Ga-Sb 沈積循環。每一 Ga-Sb 沈積循環通常形成至多約一個 Ga-Sb 單層。重複進行 Ga-Sb 沈積循環，直至形成所期望厚度之膜。在某些實施例中，形成自約 10 埃至約 2000 埃之 Ga-Sb 膜。

$Ga_xSb_y$  膜之  $x$  值及  $y$  值以及成分可有所變化。在某些實施例中， $x$  及  $y$  小於 1。在某些實施例中， $x$  與  $y$  之和等於約 1，或者若  $x$  值及  $y$  值被表達為百分比形式則  $x$  與  $y$  之和等於 100。

儘管所示之 Ga-Sb 沈積循環是首先提供 Ga 前驅物，然而在其他實施例中，此沈積循環亦可首先提供 Sb 前驅物。

在某些實施例中，可藉由停止 Ga 或 Sb 前驅物流、同時使惰性載氣（例如氮氣或氬氣）繼續流動，而自反應室中移除反應物及反應副產物。

較佳地，Ga 來源為  $GaX_3$ ，其中 X 為鹵素元素。在某些實施例中，Ga 來源為  $GaCl_3$ 。在某些實施例中，Ga 來源為鎵烷基化合物，例如三甲基鎵（trimethylgallium, TMG）。在某些實施例中，Ga 來源為  $\beta$ -二酮鎵。

Sb 前驅物可為本文所述 Sb 前驅物其中之任一者。較佳地，第二 Sb 前驅物之化學式為  $Sb(SiR^1R^2R^3)_3$ ，其中  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、

毒性等) 而加以選擇。在某些實施例中, 第一 Sb 前驅物為  $\text{Sb}(\text{SiMe}_2\text{Bu})_3$ 。在其他實施例中, 第一 Sb 前驅物為  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  或  $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ 。

在形成 Ga-Sb 薄膜過程中, 基板溫度較佳為低於  $500^\circ\text{C}$ , 更佳為低於  $350^\circ\text{C}$ , 甚至更佳為低於  $200^\circ\text{C}$ 。若期望獲得非晶態薄膜, 溫度甚至可更降低至約  $90^\circ\text{C}$  或以下。在某些實施例中, 沈積溫度可低於  $80^\circ\text{C}$ , 低於約  $70^\circ\text{C}$ , 或甚至低於約  $60^\circ\text{C}$ 。

熟習此項技術者可根據所選前驅物之性質而確定最佳反應物蒸發溫度。

熟習此項技術者可根據所選前驅物之性質以及所沈積 Ga-Sb 薄膜之所期望性質, 藉由例行實驗而確定最佳反應物脈衝時間。

較佳地, 施加 Ga 及 Sb 反應物之脈衝約 0.05 秒至 10 秒, 更佳為約 0.2 秒至 4 秒。用以移除過量反應物及反應副產物(若有)之吹掃步驟較佳為約 0.05 秒至 10 秒, 更佳為約 0.2 秒至 4 秒。在某些情形中(比如在批次式 ALD 反應器中), 脈衝時間及吹掃時間可變化更大, 且可使用甚至為分鐘級之更長脈衝時間。

在某些實施例中, 所沈積之 Ga-Sb 薄膜為非晶態。在某些實施例中, 所沈積之 Ga-Sb 薄膜為晶態。

在某些實施例中, 可對所沈積之 Ga-Sb 膜進行退火。使用 Sb 前驅物來沈積含 Sb 及 Co 之材料的 ALD 製程

已對諸如  $\text{CoSb}_3$ 、 $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  及  $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  之



方鈷礦 (skutterudite) 作為熱電材料 (thermoelectric material) 之潛在應用進行了研究。

在某些實施例中，在不使用電漿之條件下藉由 ALD 形成含 Co 及 Sb 之薄膜。藉由包括多個沈積循環之 ALD 型製程而於基板上形成含 Co 及 Sb 之薄膜，其中每一沈積循環皆包括：

提供包含 Co 前驅物之第一氣相反應物脈衝至反應室中，以於基板上形成 Co 前驅物的不大於約單個分子層；

自反應室中移除過量之第一反應物；

提供包含 Sb 前驅物之第二氣相反應物脈衝至反應室，俾使 Sb 前驅物與基板上之 Co 前驅物反應；以及

自反應室中移除過量之第二反應物及反應副產物（若有）。

此可被稱為 Co-Sb 沈積循環。每一 Co-Sb 沈積循環通常形成至多約一個 Co-Sb 單層。重複進行 Co-Sb 沈積循環，直至形成所期望厚度之膜。在某些實施例中，形成自約 10 埃至約 2000 埃之 Co-Sb 膜。

$\text{Co}_x\text{Sb}_y$  膜之  $x$  值及  $y$  值以及成分可有所變化。在某些實施例中， $x$  及  $y$  小於 1。在某些實施例中， $x$  與  $y$  之和等於約 1，或者若  $x$  值及  $y$  值被表達為百分比形式則  $x$  與  $y$  之和等於 100。

儘管所示之 Co-Sb 沈積循環是首先提供 Co 前驅物，然而在其他實施例中，沈積循環亦可首先提供 Sb 前驅物。

在某些實施例中，可藉由停止 Sb 或 Co 前驅物流、同

時使惰性載氣（例如氮氣或氬氣）繼續流動，而自反應室中移除反應物及反應副產物。

較佳地，Co 來源為脒鈷或 $\beta$ -二酮鈷，例如  $\text{Co}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Co}(\text{thd})_2$  或  $\text{Co}(\text{thd})_3$ 。

Sb 前驅物可為本文所述 Sb 前驅物其中之任一者。較佳地，第二 Sb 前驅物之化學式為  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ ，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而加以選擇。在某些實施例中，第一 Sb 前驅物為  $\text{Sb}(\text{SiMe}_2\text{Bu})_3$ 。在其他實施例中，第一 Sb 前驅物為  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  或  $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ 。

可包含於 Co-Sb 沈積循環中之其他材料或摻雜劑包括過渡金屬，例如 Fe、La 或 Ce。亦可於膜內引入選自由下列所組成之群之其他摻雜劑：O、N、C、Si、Sn、Ag、Al、Ga、P、Fe、Ge、In、Se、Te 或 Bi，但並不僅限於此。

在形成 Co-Sb 薄膜過程中，基板溫度較佳為低於  $500^\circ\text{C}$ ，更佳為低於  $350^\circ\text{C}$ ，甚至更佳為低於  $200^\circ\text{C}$ 。若期望獲得非晶態薄膜，溫度甚至可更降低至約  $90^\circ\text{C}$  或以下。在某些實施例中，沈積溫度可低於  $80^\circ\text{C}$ ，低於約  $70^\circ\text{C}$ ，或甚至低於約  $60^\circ\text{C}$ 。

熟習此項技術者可根據所選前驅物之性質而確定最佳反應物蒸發溫度。

熟習此項技術者可根據所選前驅物之性質以及所沈積 Co-Sb 薄膜之所期望性質，藉由例行實驗而確定最佳反應

物脈衝時間。

較佳地，施加 Co 及 Sb 反應物之脈衝約 0.05 秒至 10 秒，更佳為約 0.2 秒至 4 秒。用以移除過量反應物及反應副產物（若有）之吹掃步驟較佳為約 0.05 秒至 10 秒，更佳為約 0.2 秒至 4 秒。在某些情形中（比如在批次式 ALD 反應器中），脈衝時間及吹掃時間可變化更大，且可使用甚至為分鐘級之更長脈衝時間。

在某些實施例中，所沈積之 Co-Sb 薄膜為非晶態。在某些實施例中，所沈積之 Co-Sb 薄膜為晶態。

在某些實施例中，可對所沈積之 Co-Sb 膜進行退火。使用 Sb 前驅物來沈積 Zn-Sb 之 ALD 製程

亦對 ZnSb 作為熱電材料之潛在應用進行了研究。在某些實施例中，在不使用電漿之條件下藉由 ALD 形成含 Zn-Sb 之薄膜。藉由包括多個 Zn-Sb 沈積循環之 ALD 型製程而於基板上形成 Zn-Sb 薄膜，其中每一沈積循環皆包括：

提供包含 Zn 前驅物之第一氣相反應物脈衝至反應室中，以於基板上形成 Zn 前驅物的不大於約單個分子層；

自反應室中移除過量之第一反應物；

提供包含 Sb 前驅物之第二氣相反應物脈衝至反應室，俾使 Sb 前驅物與基板上之 Zn 前驅物反應；以及

自反應室中移除過量之第二反應物及反應副產物（若有）。

此可被稱為 Zn-Sb 沈積循環。每一 Zn-Sb 沈積循環通常形成至多約一個 Zn-Sb 單層。重複進行 Zn-Sb 沈積循環，

直至形成所期望厚度之膜。在某些實施例中，形成自約 10 埃至約 2000 埃之 Zn-Sb 膜。

$\text{Zn}_x\text{Sb}_y$  膜之  $x$  值及  $y$  值以及成分可有所變化。在某些實施例中， $x$  及  $y$  小於 1。在某些實施例中， $x$  與  $y$  之和等於約 1，或者若  $x$  值及  $y$  值被表達為百分比形式則  $x$  與  $y$  之和等於 100。

儘管所示之 Zn-Sb 沈積循環是首先提供 Zn 前驅物，然而在其他實施例中，沈積循環亦可首先提供 Sb 前驅物。

在某些實施例中，可藉由停止 Zn 或 Sb 前驅物流、同時使惰性載氣（例如氮氣或氬氣）繼續流動，而自反應室中移除反應物及反應副產物。

較佳地，Zn 來源為  $\text{ZnX}_2$ ，其中 X 為鹵素元素。在某些實施例中，Zn 來源為  $\text{ZnCl}_2$ 。在某些實施例中，Zn 來源為鋅烷基化合物，例如二甲基鋅或二乙基鋅。

Sb 前驅物可為本文所述 Sb 前驅物其中之任一者。較佳地，第二 Sb 前驅物之化學式為  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ ，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為包含一或多個碳原子之烷基。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  烷基可根據前驅物之所期望物理性質（例如揮發性、蒸氣壓力、毒性等）而加以選擇。在某些實施例中，第一 Sb 前驅物為  $\text{Sb}(\text{SiMe}_2\text{Bu})_3$ 。在其他實施例中，第一 Sb 前驅物為  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  或  $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ 。

在形成 Zn-Sb 薄膜過程中，基板溫度較佳為低於  $500^\circ\text{C}$ ，更佳為低於  $350^\circ\text{C}$ ，甚至更佳為低於  $200^\circ\text{C}$ 。若期望獲得非晶態薄膜，溫度甚至可更降低至約  $90^\circ\text{C}$  或以下。

在某些實施例中，沈積溫度可低於 80°C，低於約 70°C，或甚至低於約 60°C。

熟習此項技術者可根據所選前驅物之性質而確定最佳反應物蒸發溫度。

熟習此項技術者可根據所選前驅物之性質以及所沈積 Zn-Sb 薄膜之所期望性質，藉由例行實驗而確定最佳反應物脈衝時間。

較佳地，施加 Zn 及 Sb 反應物之脈衝約 0.05 秒至 10 秒，更佳為約 0.2 秒至 4 秒。用以移除過量反應物及反應副產物（若有）之吹掃步驟較佳為約 0.05 秒至 10 秒，更佳為約 0.2 秒至 4 秒。在某些情形中（比如在批次式 ALD 反應器中），脈衝時間及吹掃時間可變化更大，且可使用甚至為分鐘級之更長脈衝時間。

在某些實施例中，所沈積之 Zn-Sb 薄膜為非晶態。在某些實施例中，所沈積之 Zn-Sb 薄膜為晶態。

在某些實施例中，可對所沈積之 Zn-Sb 膜進行退火。使用含 As、Bi 及 P 之 VA 族前驅物之 ALD 製程

在某些實施例中，可使用含 As、Bi 或 P 之前驅物代替本文所述之 Sb 前驅物其中之任一者。在某些實施例中，As 前驅物為  $\text{As}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_3$ 、 $\text{As}(\text{SiEt}_3)_3$  或  $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ 。在某些實施例中，Bi 前驅物為  $\text{Bi}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_3$ 、 $\text{Bi}(\text{SiEt}_3)_3$  或  $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ 。在某些實施例中，P 前驅物為  $\text{P}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_3$ 、 $\text{P}(\text{SiEt}_3)_3$  或  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ 。

在某些實施例中，可製作含 As 之薄膜，包括：As-Te、

As-Se、In-As、Ga-As、In-Ga-As、As-S 及 Al-As。本文所述之前驅物及化合物其中之任一者皆可與這些 As 前驅物一起使用。在某些較佳實施例中，As 前驅物為  $\text{As}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_3$ 、 $\text{As}(\text{SiEt}_3)_3$  或  $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ 。

在某些實施例中，可製作含 Bi 之薄膜，包括：元素態 Bi、Bi-Te、Bi-Se、In-Bi、Sb-Bi、Ga-Bi 及 Al-Bi。本文所述之前驅物及化合物其中之任一者皆可與這些 Bi 前驅物一起使用。在某些較佳實施例中，Bi 前驅物為  $\text{Bi}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_3$ 、 $\text{Bi}(\text{SiEt}_3)_3$  或  $\text{Bi}(\text{SiMe}_3)_3$ 。

在某些實施例中，可製作含 P 之薄膜，包括：P-Te、P-Se、In-P、Ga-P、Cu-P 及 Al-P。本文所述之前驅物及化合物其中之任一者皆可與這些 P 前驅物一起使用。在某些較佳實施例中，P 前驅物為  $\text{P}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_3$ 、 $\text{P}(\text{SiEt}_3)_3$  或  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ 。

在某些實施例中，使用  $\text{GaCl}_3$  及  $\text{As}(\text{SiH}_3)_3$  作為前驅物來沈積 Ga-As 膜。

在某些實施例中，沈積包括三元 III-V 族化合物半導體之膜，其化學式為  $(\text{M}^1, \text{M}^2, \text{M}^3)(\text{A}^1, \text{A}^2, \text{A}^3)$ ，即  $\text{M}_x^1\text{M}_y^2\text{M}_z^3\text{A}_p^1\text{A}_k^2\text{A}_l^3$ ，其中 M 可選自 Al、Ga 或 In，且 A 可選自 P、As、Sb。在某些實施例中，三元 III-V 族化合物半導體膜為 (Ga, Al)As、(Ga, In)As 或 (Ga, In)(As, P) 膜。

#### 實例 5

使用  $\text{GaCl}_3$  及  $\text{As}(\text{SiEt}_3)_3$  作為前驅物來沈積 Ga-As 膜。使用 500 個 Ga-As 循環在具有自然氧化物之矽基板上沈積

Ga-As。反應溫度為  $100^{\circ}\text{C}$  及  $120^{\circ}\text{C}$ 。As(SiEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 來源溫度為約  $50^{\circ}\text{C}$  至約  $70^{\circ}\text{C}$ 。使 GaCl<sub>3</sub> 保持於室溫下。每一 Ga-As 循環皆為：

0.5 秒之 GaCl<sub>3</sub> 脈衝；

2 秒之吹掃；

1 秒之 As(SiEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 脈衝；以及

2 秒之吹掃。

藉由 EDX 分析而確定出 Ga-As 膜之特徵為 Ga<sub>0.58</sub>As<sub>0.42</sub>。Ga<sub>0.58</sub>As<sub>0.42</sub> 膜之生長速率近似為自約 0.5 埃/循環至約 0.7 埃/循環。EDX 分析亦發現，在所沈積之 Ga-As 膜中存在一定量之氯及氧。應注意，這些製程並非最佳化的，因此在薄膜中存在某些雜質並不為奇怪。

奈米積層體

控制具有三種或以上元素（三元或更多元）之材料之成分可能較為困難。然而，控制藉由 ALD 所沈積之二元材料之成分則較為容易。

在某些實施例中，可利用多個 ALD 循環而沈積第一膜，接著再利用多個 ALD 循環而形成成分不同於第一膜之第二膜。在某些實施例中，使用兩個或以上之循環沈積第一膜。在某些實施例中，使用兩個或以上之循環沈積第二膜。

可藉由改變第二循環之比率而精確地控制所得膜之化學計量比。可藉由選擇 ALD 循環之數目而控制每一沈積層之厚度。

在某些實施例中，可使用多個 ALD 循環而沈積約 1 奈米或以上之第一膜或第二膜。在某些實施例中，較佳沈積約 1 奈米至 6 奈米之材料。

在某些實施例中，形成多個第一膜及第二膜。舉例而言，可交替進行第一循環及第二循環，以形成第一膜及第二膜之交替薄膜。

在某些實施例中，可使用三個或以上具有不同成分之膜來形成具有所期望成分、晶體結構及其他物理性質之膜。

第一膜及第二膜可為本文所述之材料其中之任一者。較佳地，所沈積之膜可包含以下中之一或多者：Sb、Sb-Te、GeTe、Ge-Sb-Te、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}$ 、Ge-Sb、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ 、Bi-Te、Bi-Se、Zn-Te、ZnSe、 $\text{CuInSe}_2$  及  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ 。在某些實施例中，在膜內引入一或多種選自由下列所組成之群之摻雜劑：O、N、C、Si、Sn、Ag、Al、Ga、P、Fe、Ge、In、Se、Te 或 Bi，但並不僅限於此。

在某些實施例中，薄膜可包含介電材料。在某些實施例中，介電材料可包括  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  及  $\text{HfO}_2$ 。在某些實施例中，介電材料可與本文所揭露之相變材料相結合地形成。舉例而言，在一個實施例中，可與 Ge-Sb-Te 薄膜一起沈積  $\text{SiO}_2$ 。使介電層與相變材料一起使用可改變所沈積膜之結晶溫度、電阻率、穩定性及其他特性。

亦可使用此項技術中所知之其他沈積製程來沈積奈米積層體材料，例如使用 CVD、RTCVD 等等。

在某些實施例中，使用 Sb-Te 及 Ge-Te 循環來沈積交



替之  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  層及 Ge-Te 層。可藉由改變 Sb-Te 循環與 Ge-Te 循環之比率而精確地控制所得膜之化學計量比。可藉由選擇 Sb-Te 循環與 Ge-Te 循環之數目而控制每一沈積層之厚度。

在某些實施例中，使用 Sb、Sb-Te 及 Ge-Te 循環來沈積交替之 Sb 層、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  層及 Ge-Te 層。

在某些實施例中，使用 Sb-Se 及 Ge-Se 循環來沈積交替之  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  層及 Ge-Se 層。

在某些實施例中，使用 Sb、Sb-Se 及 Ge-Se 循環來沈積交替之 Sb 層、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  層及 Ge-Se 層。

在某些實施例中，薄膜在沈積之後為晶態的。在某些實施例中，薄膜在沈積之後為非晶態的。

在某些實施例中，可在諸如氮氣之惰性氣體之存在下對薄膜進行退火。在某些實施例中，退火可改變所沈積薄膜之晶體結構。

奈米積層體薄膜可具有優於整體膜 (bulk film) 之性質。舉例而言，各別層為 2 奈米至 6 奈米厚之奈米積層體可較具有相同總厚度之整體 GST 膜表現出較低之程式化電流以及較快之工作時間。

#### 實例 6

藉由應用共 1000 個循環，在  $80^\circ\text{C}$  下製備 GeTe/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (GT/ST) 奈米積層體樣本。使用下列循環序列：(A)  $250 \times (2\text{GT} + 2\text{ST})$ 、(B)  $100 \times (5\text{GT} + 5\text{ST})$ 、(C)  $50 \times (10\text{GT} + 10\text{ST})$ 、(D)  $10 \times (50\text{GT} + 50\text{ST})$ 、(E)

5×(100GT+100ST)及 (F) 2×(250GT+250ST)。亦製備使用 500×(GT+ST)之序列之對照 GST 膜。在沈積之後，膜 D、E 及 F 為具有立方結構之晶體。所有其他膜則皆為非晶態。藉由 EDX 對成分進行了研究。圖 11 顯示膜成分隨所應用子循環之變化。可以看出，隨著子循環之數目增大，Sb 含量減小且 Ge 含量增大。

在氮氣流之存在下在不同溫度下進行退火之後，對奈米積層體樣本以及 GeTe、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 及 GST 樣本之電阻率進行量測（圖 12）。晶體樣本已如預期的一般處於高導電率狀態。而非晶態奈米積層體樣本則在 125°C 至 150°C 之間結晶而致使其電阻率降低 4 個至 5 個數量級。GeTe 樣本之結晶溫度介於 150°C 與 175°C 之間。

對於樣本 A 至樣本 E，在氮氣之存在下在 405°C 下進行了高溫 XRD（HTXRD）量測。樣本 D 及 E 在量測過程中仍保持為立方結構。使用較小子循環數目之樣本 A 至樣本 C 在開始時在 150°C 下結晶為立方相，隨後在 350°C 下結晶為穩定之六方相（圖 13A 及圖 13B）。

總之，藉由使用奈米積層體，可定製膜之成分、晶體結構及電阻率。

在自室溫至 405°C 下對樣本 D（圖 13A）及樣本 C（圖 13B）進行了 HTXRD 量測。掃描編號 1-20 表示自室溫至 405°C 之加熱，掃描編號 21-31 則表示冷卻回至室溫。

#### VA 族前驅物合成

本發明亦提供用於製作在本文所述 ALD 製程中所用

之 VA 族前驅物其中之某些的方法。在某些實施例中，VA 族元素為 As、Sb、Bi 或 P。在某些實施例中，合成化學式為  $L(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$  之前驅物，其中 L 為 As、Sb、Bi 或 P， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  較佳為具有一或多個碳原子之烷基。所合成之 VA 族前驅物之化學式在某些實施例中為  $L(\text{SiMe}_3)_3$ ，在其他實施例中則為  $L(\text{SiEt}_3)_3$ ，其中 L 為 As、Sb、Bi 或 P。

具體而言，可合成化學式為  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$  之 Sb 前驅物，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  較佳為具有一或多個碳原子之烷基。所合成之 Sb 前驅物在某些實施例中為  $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ ，在其他實施例中則為  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$ 。

圖 10 是大體繪示用於形成 Sb 前驅物之方法之流程圖。在某些實施例中，用於製作 Sb 前驅物之製程包括：

藉由使 IA 族金屬與含 Sb 之化合物(較佳為元素態 Sb)反應，形成第一產物；以及

隨後添加含  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiX}$  之第二反應物至第一產物，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為具有一或多個碳原子之烷基且 X 為鹵素原子，藉此形成  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ 。

在某些實施例中，將諸如 Li、Na、K 等 IA 族元素態金屬與元素態 Sb 相結合。較佳地，IA 族元素是以粉末或片狀形式提供，而元素態 Sb 是以金屬粉末形式提供。

在某些實施例中，添加溶劑至 IA 族金屬及 Sb，此溶劑較佳為烴，既可為芳香族化合物，亦可為非芳香族化合物，且具有適宜之沸點，例如為四氫呋喃 (THF,  $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ ) 或二甲氧基乙烷 (DME,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ )。較佳地，

添加萘 ( $C_{10}H_8$ ) 至此混合物，例如其可有利於 IA 金屬之溶解性，並因此亦有助於減少 Sb。在某些實施例中，可使用氮取代萘來催化反應。在某些實施例中，溶劑為甲苯或二甲苯。在某些實施例中，溶劑為具有適宜沸點之醚。

在某些實施例中，加熱混合物並使用回流冷凝器 (reflux condenser) 在諸如氬氣之惰性氣體之存在下使溶液回流，直至反應結束。亦可使用被加熱至所期望溫度之壓力容器取代回流冷凝器。在形成所期望之中間產物後，可冷卻溶液。

在某些實施例中，接著添加含矽之化合物至此混合物。較佳地，含矽之化合物之化學式為  $R^1R^2R^3SiX$ ，其中  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  較佳為具有一或多個碳原子之烷基，且 X 較佳為鹵素原子。 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  可根據最終產物之所期望前驅物性質（包括蒸氣壓力、熔點等）進行選擇。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  可皆為相同之基團。在其他實施例中， $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  可皆為不同之基團。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  皆為乙基 (Et)。在某些實施例中， $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  皆為甲基 (Me)。在其他實施例中， $R^1$  及  $R^2$  為甲基，而  $R^3$  為第三丁基 ( $Me_2^tBu$ )。在某些實施例中，X 為 Cl。在某些較佳實施例中，含矽之化合物之化學式為  $Et_3SiCl$  或  $Me_3SiCl$ 。

持續攪拌此混合物，直至反應完成。在某些實施例中，在惰性氣體之存在下回流或加熱此混合物，直至反應完成。在反應實質完成後，將最終產物與任何溶劑、副產物、

過量反應物或最終產物中所不期望之任何其他化合物分離並隔離。產物在標準溫度及壓力下可為固體或液體。

亦可使用其他方法形成 Sb 前驅物。在某些實施例中，可藉由使  $R_3SiH$  與  $SbR_3$  化合物反應而形成  $(R_3Si)_3Sb$  化合物。在某些實施例中，則可藉由使  $R_3SiLi$  與  $SbCl_3$  化合物反應而形成  $(SiR_3)_3Sb$  化合物。

#### 實例 7

藉由下列製程形成  $Sb(SiMe_3)_3$ 。首先，添加 2.02 克之鈉至 200 毫升之乾態 THF。在 350 毫升之抽氣反應瓶 (Schlenk bottle) 中添加 3.56 克之 Sb 粉末及 0.1 克 (5.47 毫莫耳) 之萘至鈉與 THF 之混合物。攪拌及回流所得之混合物 48 小時。然後，冷卻混合物至室溫。

接著，添加 9.55 克之  $Me_3SiCl$  至此混合物。攪拌及回此該混合物 48 小時。利用真空移除未反應之  $Me_3SiCl$  及溶劑。添加 100 毫升之甲苯此該混合物，以利於混合物之過濾。接著，過濾甲苯溶液。然後，將包含產物之濾液蒸發至乾燥狀態。

回收後之產物稱重為約 2.5 克，因而計算出反應效率為約 25%。藉由核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 及質譜分析 (mass spectroscopy, MS) 證實產物之成分為  $Sb(SiMe_3)_3$ 。所形成之  $Sb(SiMe_3)_3$  在 2 托之壓力下之沸點約為  $88^\circ C$ 。

#### 實例 8

藉由類似於實例 5 中所述之製程來形成  $Sb(SiEt_3)_3$ 。首

先，在 350 毫升之抽氣反應瓶中，添加 0.45 克之鋰至 300 毫升之乾態 THF 以及 2.60 克之 Sb 粉末及 0.1 克之萘中。攪拌及回流所得之混合物 48 小時。然後，冷卻混合物至室溫。

接下來，添加 9.68 克之  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  至此混合物中。將混合物回流 48 小時。利用真空移除未反應之  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  及未反應之溶劑。添加 100 毫升之甲苯至此混合物，以利於混合物之過濾。接著，過濾甲苯溶液。然後，將包含產物之濾液蒸發至乾燥狀態。

回收後之產物稱重為約 0.5 克，因而計算出反應效率為約 5%。藉由核磁共振 (NMR) 及質譜分析 (MS) 證實產物之成分為  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$ 。所形成之  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  在 1 托之壓力下之沸點為約  $148^\circ\text{C}$  至  $153^\circ\text{C}$ 。

#### 實例 9

藉由類似於實例 5 中所述之製程來形成  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$ 。首先，在 600 毫升之抽氣反應瓶中，添加 4.2 克之鈉至 200 毫升之乾態 DME (二甲氧基乙烷,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) 以及 7.4 克之 Sb 粉末及 0.4 克之萘中。攪拌及回流所得之混合物約 70 小時。然後，冷卻混合物至室溫。

接下來，添加 30.0 克之  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  至此混合物中。將混合物回流 96 小時。利用真空移除未反應之  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  及溶劑。添加 100 毫升之己烷至此混合物，以利於混合物之過濾。接著，過濾己烷溶液。然後，將包含產物之濾液蒸發至乾燥狀態。

回收後之產物稱重為約 21.3 克，因而收率為 77.5%。藉由核磁共振 (NMR) 及質譜分析 (MS) 證實產物之成分為  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$ 。所形成之  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  在 1 托之壓力下之沸點為約  $150^\circ\text{C}$ 。

含 VA 族元素之前驅物及合成

使用與本文針對 Sb 所述之方法相似之方法，亦可合成含 As、Bi 及 P 之前驅物，例如  $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{As}$ 、 $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{P}$  及  $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{Bi}$ 。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 是大體繪示根據一個實施例的用於形成 Sb 膜之方法的流程圖。

圖 2 是大體繪示根據一個實施例的用於形成 Ge-Sb 膜之方法的流程圖。

圖 3 是 Sb 薄膜之每循環之平均生長速率與前驅物脈衝長度之間關係的圖式。

圖 4 是 Sb 薄膜之低掠角 x 射線繞射圖。

圖 5 是藉由能量色散 x 射線 (EDX) 分析而測得的 Sb-Te 膜之成分之圖式。

圖 6 是 Sb-Te 薄膜之每循環之平均生長速率與 Sb-Te 循環對 Sb 循環之循環比率之間關係的圖式。

圖 7 是各種成分之 Sb-Te 薄膜之低掠角 x 射線繞射圖。

圖 8 是藉由 EDX 分析而測得的在各種 Ge-Sb 對 Sb 循環比率條件下各種 Ge-Sb 膜之成分的圖式。

圖 9 是 Ge-Sb 薄膜之每循環之平均生長速率與 Ge-Sb 循環對 Sb 循環之循環比率之間關係的圖式。

圖 10 是大體繪示根據一個實施例的用於合成化學式為  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$  之化合物之方法的流程圖。

圖 11 為奈米積層體成分與 GeTe 及  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  子循環數量之間關係的圖式。

圖 12 為 GeTe、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、GST 及奈米積層體之電阻率與退火溫度之間關係的圖式。

圖 13A 及圖 13B 是在自室溫至  $405^\circ\text{C}$  下對樣本 D (圖 13A) 及 C (圖 13B) 之 HTXRD 量測之圖式。

圖 14 是 Sb 薄膜之每循環之平均生長速率與沈積溫度之間關係的圖式。

圖 15 是對在  $100^\circ\text{C}$  下藉由 ALD 所沈積之 Sb 膜進行之飛行時間彈性反衝偵測分析 (time-of-flight elastic recoil detection analysis, TOF-ERDA) 之圖式。

圖 16 的(a)繪示沈積於高縱橫比溝槽結構上之 Sb 膜，圖 16 的(b)至圖 16 的(d)則繪示 Sb 奈米管。

圖 17 是繪示藉由各種 ALD 製程所形成之 Ge-Te-Sb 薄膜之各種成分之圖式。

圖 18 是 Ga-Sb 薄膜之每循環之平均生長速率與  $\text{GaCl}_3$  前驅物脈衝長度之間關係的圖式。



圖 19 是 Ga-Sb 薄膜之每循環之平均生長速率與  $(\text{Et}_3\text{Si})_3\text{Sb}$  前驅物脈衝長度之間關係的圖式。

圖 20 是藉由 EDX 分析所量測之 Al-Sb 膜之成分之圖式。

圖 21 是藉由 ALD 所沈積之  $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{78}$  薄膜之 TOF-ERDA 深度分佈圖。

圖 22 是經過合成之  $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ 、 $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$ 、 $\text{As}(\text{SiEt}_3)_3$  及  $\text{Bi}(\text{SiEt}_3)_3$  的熱解重量分析 (thermal gravimetric analysis, TGA) 圖。

【主要元件符號說明】

10、20、180：方法

11~19、21~29、181~185：步驟

## 七、申請專利範圍：

1. 一種原子層沈積製程，用於在反應室中於基板上形成含 VA 族元素之薄膜，所述原子層沈積製程包括多個 VA 族元素沈積循環，每一循環皆包括：

提供第一氣相反應物之脈衝至所述反應室中，以於所述基板上形成所述第一氣相反應物之不大於單個分子層；

自所述反應室移除過量之第一氣相反應物；

提供第二氣相反應物之脈衝至所述反應室，以使所述第二氣相反應物與所述基板上之所述第一氣相反應物反應而形成含 VA 族元素之薄膜，其中所述第二氣相反應物包含 VA 族原子，所述 VA 族原子鍵結至 Si、Ge、或 Sn 其中之一或多者，且其中所述 VA 族元素為 Sb、As、Bi 或 P；以及

若有反應副產物存在，自所述反應室中移除過量之所述第二氣相反應物及所述反應副產物，

其中所述第一氣相反應物不是醇類、水或臭氧。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之原子層沈積製程，其中所述第一氣相反應物為  $\text{GeBr}_2$ 、 $\text{GeCl}_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 、 $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$  或  $\text{InCl}_3$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之原子層沈積製程，其中所述第二氣相反應物包括  $\text{Sb}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ ，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為含有一或多個碳原子之烷基。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之原子層沈積製程，其中所述第一反應物包含銻。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之原子層沈積製程，其中所述第二氣相反應物為  $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$  或  $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ 。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之原子層沈積製程，其中在所述提供步驟中，所述基板之溫度低於  $150^\circ\text{C}$ 。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之原子層沈積製程，更包括 Sb-Te 沈積循環，所述 Sb-Te 沈積循環包括：

提供包含 Sb 前驅物之所述第一氣相反應物的脈衝至所述反應室中，以形成所述第一氣相反應物之不大於單個分子層；

自所述反應室移除過量之第一氣相反應物；

提供包含 Te 前驅物之所述第二氣相反應物的脈衝至所述反應室，以使所述 Te 前驅物與所述基板上之所述 Sb 前驅物反應，其中所述 Te 前驅物之化學式為  $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為烷基；以及

若有反應副產物存在，自所述反應室中移除過量之所述第二氣相反應物及所述反應副產物。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之原子層沈積製程，其中所述 Te 前驅物為  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之原子層沈積製程，更包括 Ge-Sb 沈積循環，所述 Ge-Sb 沈積循環包括：

提供包含 Ge 前驅物之所述第一氣相反應物的脈衝至所述反應室中，以於所述基板上形成所述 Ge 前驅物之不大於單個分子層；

自所述反應室移除過量之第一氣相反應物；

提供包含 Sb 前驅物之所述第二氣相反應物的脈衝至所述反應室，以使所述 Sb 前驅物與所述基板上之所述 Ge 前驅物反應；以及

若有反應副產物存在，自所述反應室中移除過量之所述第二氣相反應物及所述反應副產物。

10. 如申請專利範圍第 4 項所述之原子層沈積製程，更包括：

多個含 Te 之沈積循環，每一循環皆包括第三前驅物與含 Te 之第四前驅物的交替且依序之脈衝；以及

多個含 Ge 之沈積循環，每一循環皆包括第五前驅物與含 Ge 之第六前驅物的交替且依序之脈衝。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之原子層沈積製程，其中所述第一氣相反應物為鹵化銻，所述第三前驅物為鹵化銻，所述含 Ge 之第六前驅物為鹵化鍺，所述含 Te 之第四前驅物包含  $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ ，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為具有一或多個碳原子之烷基。

12. 如申請專利範圍第 10 項所述之原子層沈積製程，其中所述薄膜包含  $\text{Ge}_3\text{Sb}_6\text{Te}_5$  或  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述之原子層沈積製程，其中所述第二氣相反應物包含  $\text{X}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ ，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  為具有一或多個碳原子之烷基，且 X 為 Sb、As、Bi 或 P。

14. 如申請專利範圍第 1 項所述之原子層沈積製程，其中所述第二氣相反應物包含  $\text{As}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_3$ ，且其中  $\text{R}^1$ 、

$R^2$  及  $R^3$  為具有一或多個碳原子之烷基。

15. 如申請專利範圍第 1 項所述之原子層沈積製程，其中所述第二氣相反應物包含  $Sb(GeR^1R^2R^3)_3$ ，且  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  為具有一或多個碳原子之烷基，其中形成含 Sb 薄膜。

16. 如申請專利範圍第 1 項所述之原子層沈積製程，其中所述第一氣相反應物為鹵化物。

17. 一種用於製作 Sb 前驅物之方法，包括：

藉由使 IA 族金屬與元素 Sb 反應而形成第一產物；以及

隨後添加含  $R^1R^2R^3SiX$  之第二反應物至所述第一產物，其中  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  為具有一或多個碳原子之烷基，且 X 為鹵素原子，藉此形成化學式為  $Sb(SiR^1R^2R^3)_3$  之化合物。

18. 如申請專利範圍第 17 項所述之用於製作 Sb 前驅物之方法，其中所述第二反應物包括  $Et_3SiCl$ ，且形成  $Sb(SiEt_3)_3$ 。

19. 如申請專利範圍第 17 項所述之用於製作 Sb 前驅物之方法，其中所述第二反應物包括  $Me_3SiCl$ ，且形成  $Sb(SiMe_3)_3$ 。

20. 如申請專利範圍第 17 項所述之用於製作 Sb 前驅物之方法，其中在形成所述第一產物的反應中，二甲氧基乙烷、四氫呋喃、甲苯及/或二甲苯做為溶劑。

21. 如申請專利範圍第 17 項所述之用於製作 Sb 前驅物之方法，其中將萘或氨添加至形成所述第一產物的反應。

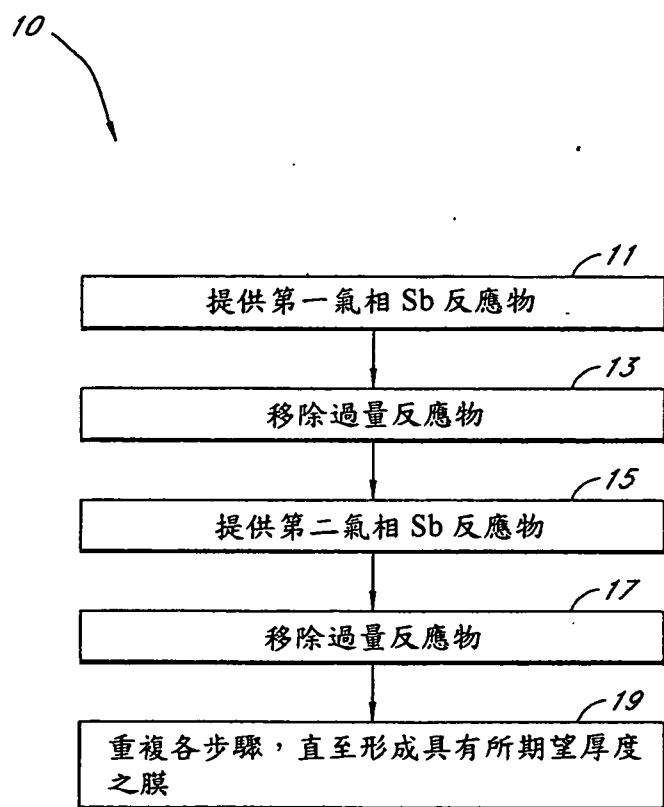


圖 1

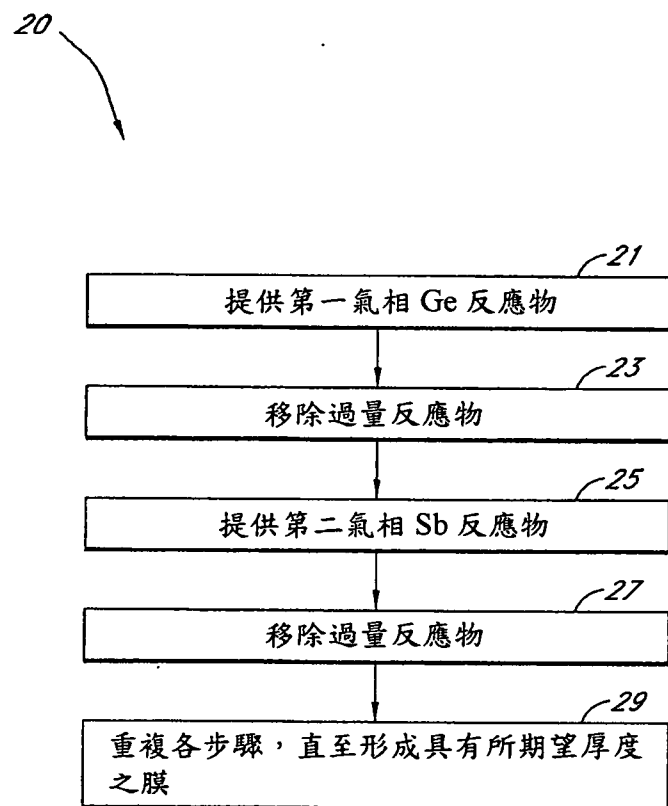


圖 2

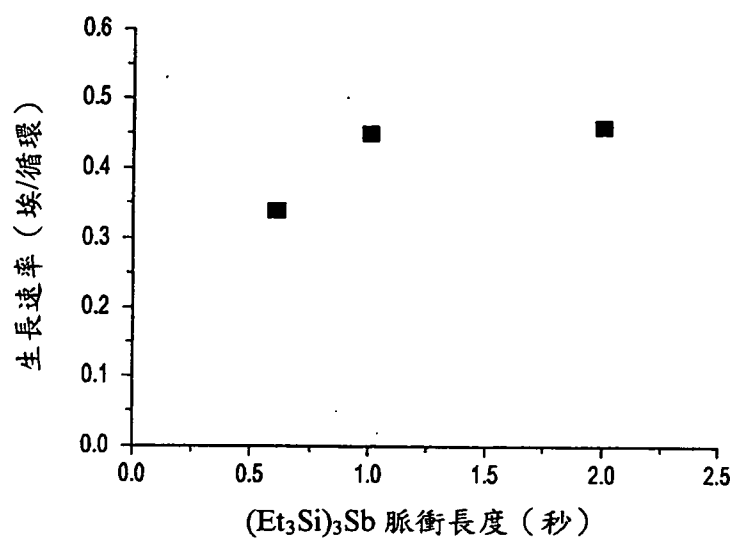


圖 3



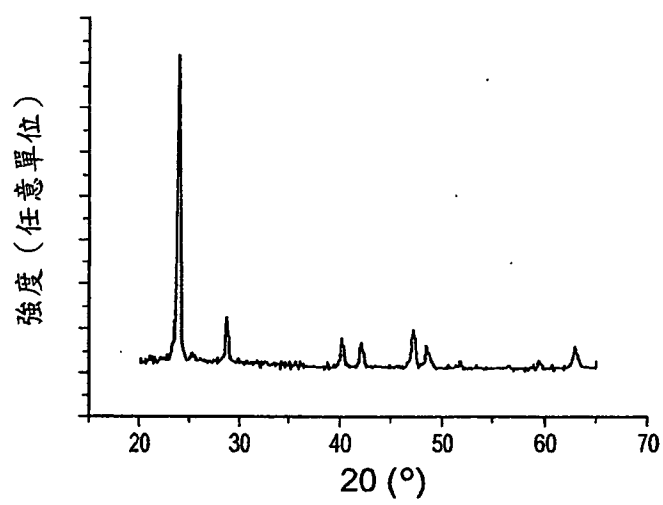


圖 4

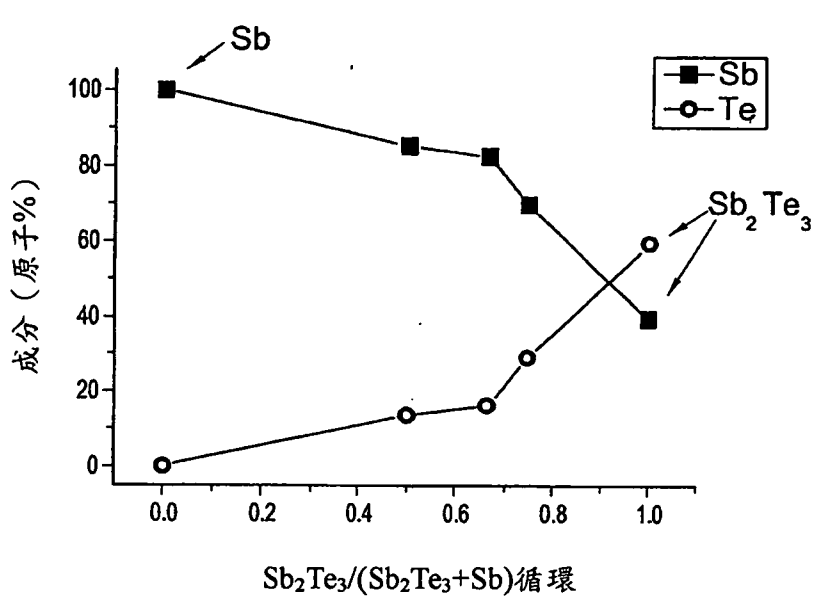


圖 5

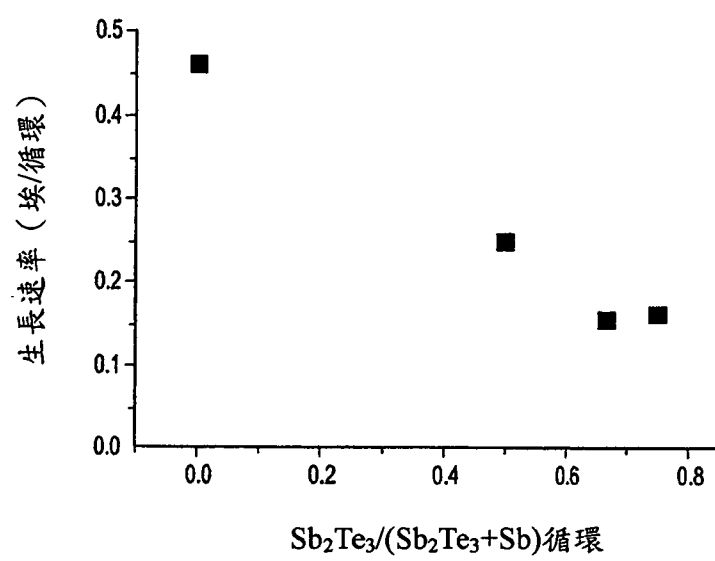


圖 6

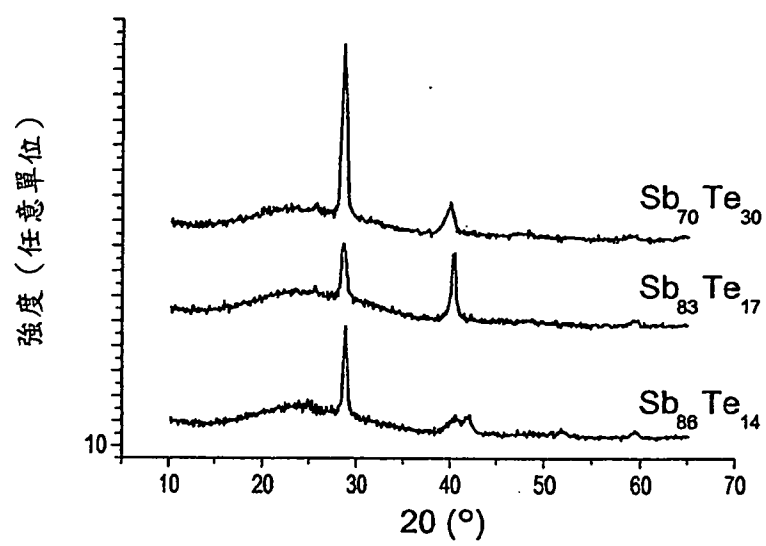


圖 7

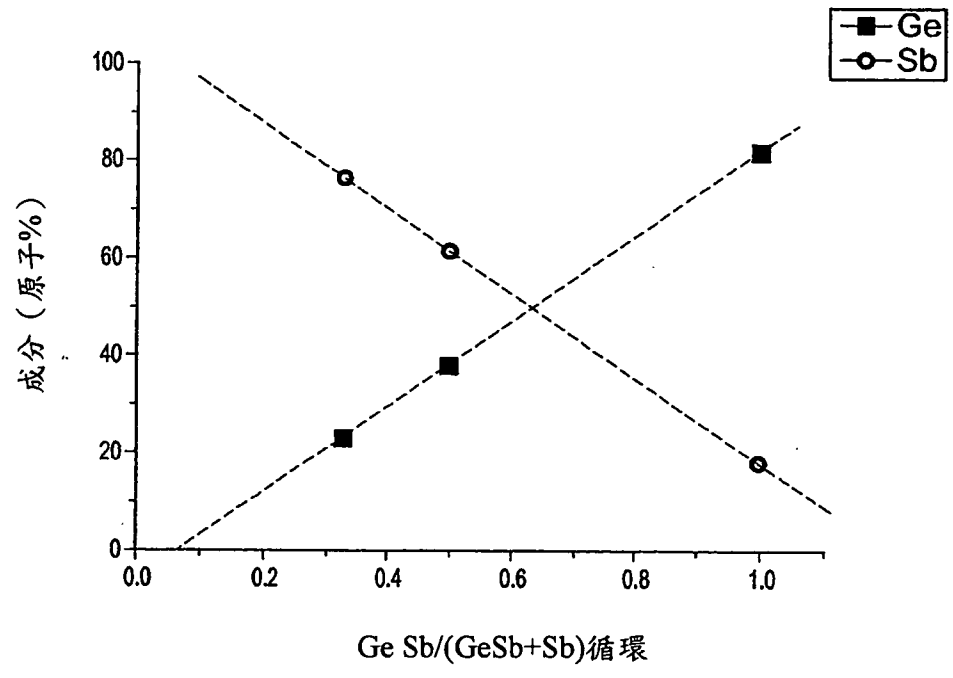


圖 8

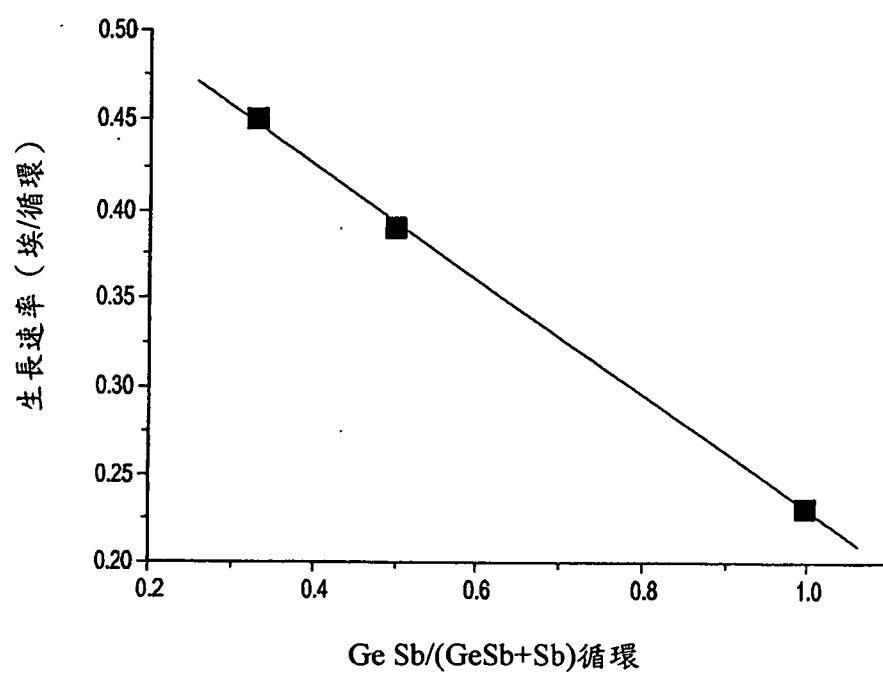


圖 9

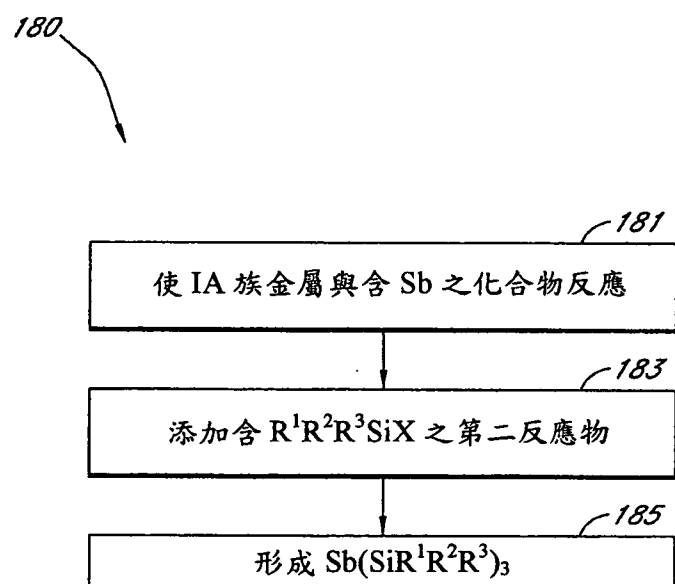


圖 10

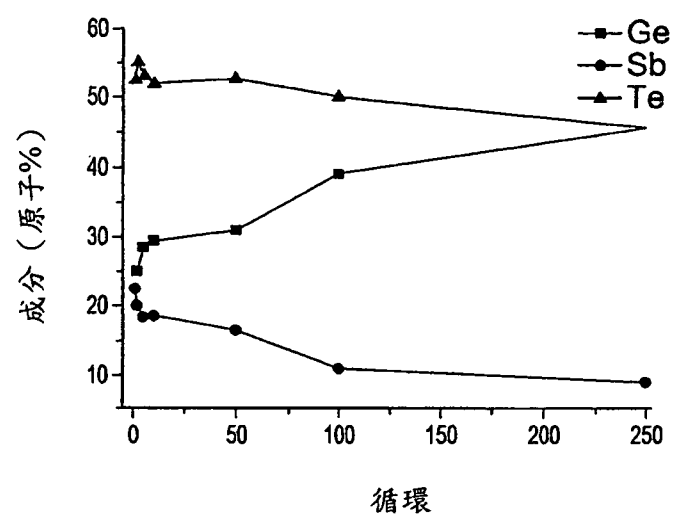


圖 11



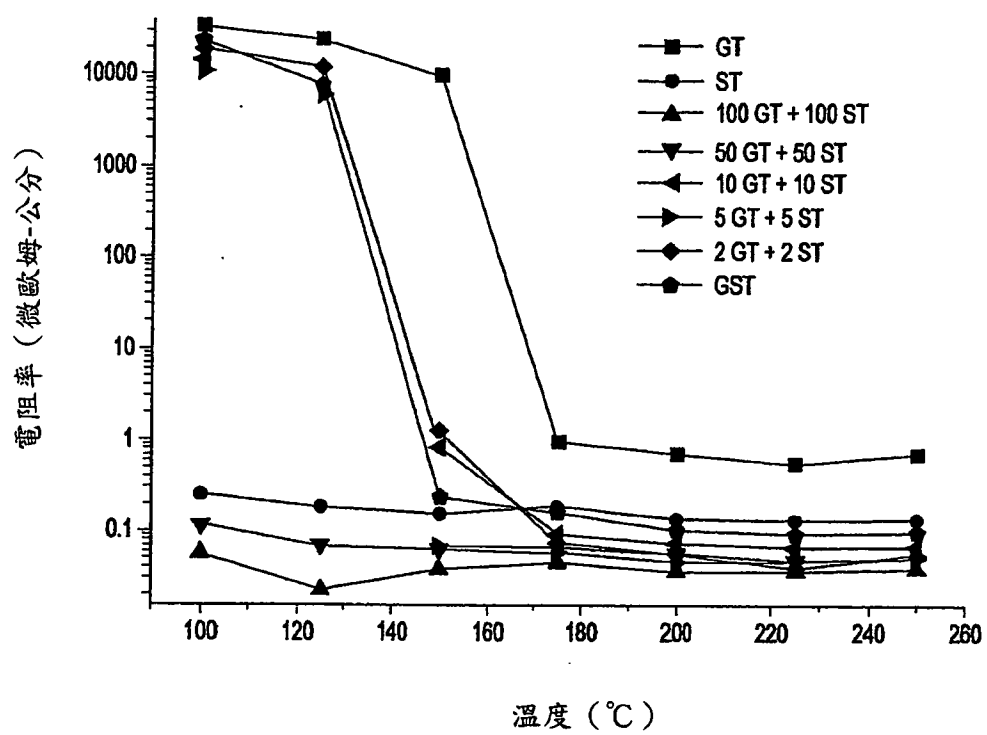


圖 12

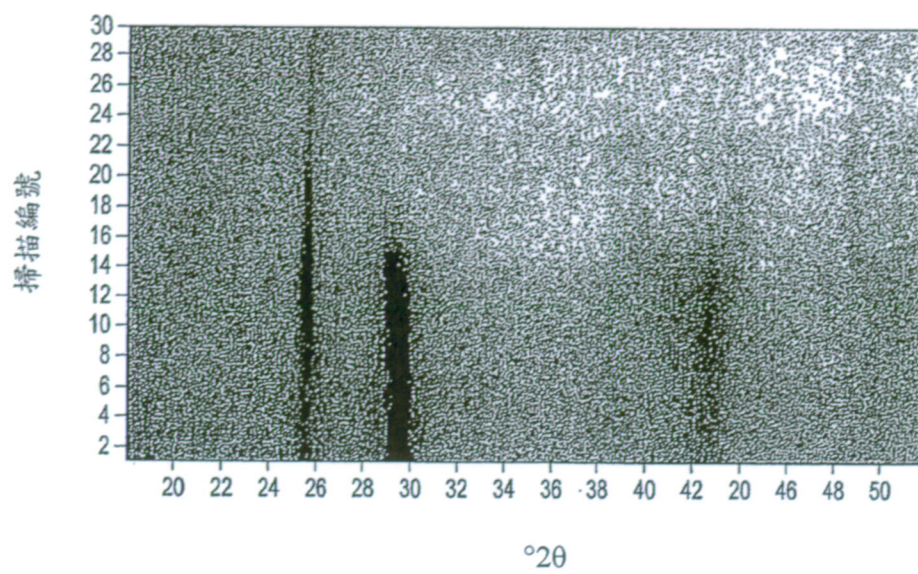


圖 13A

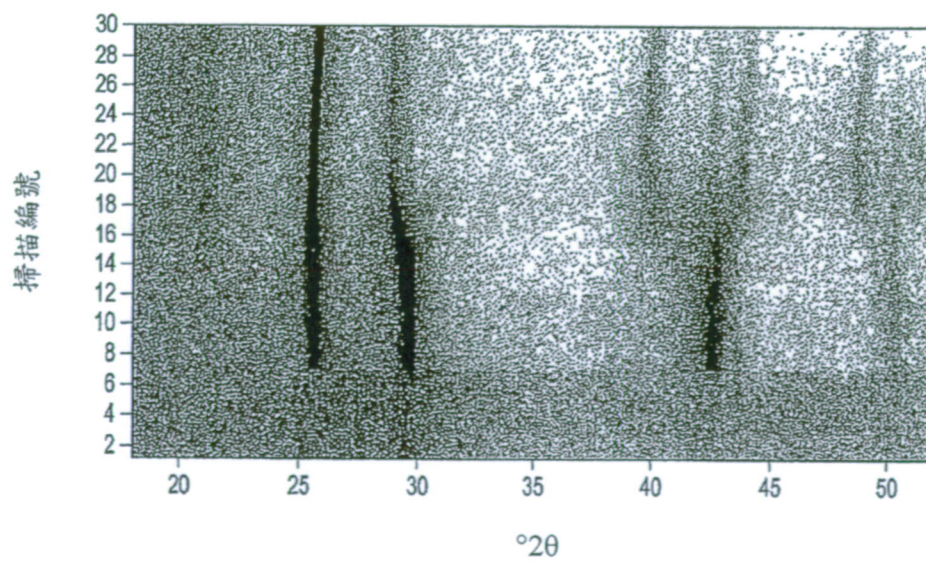


圖 13B

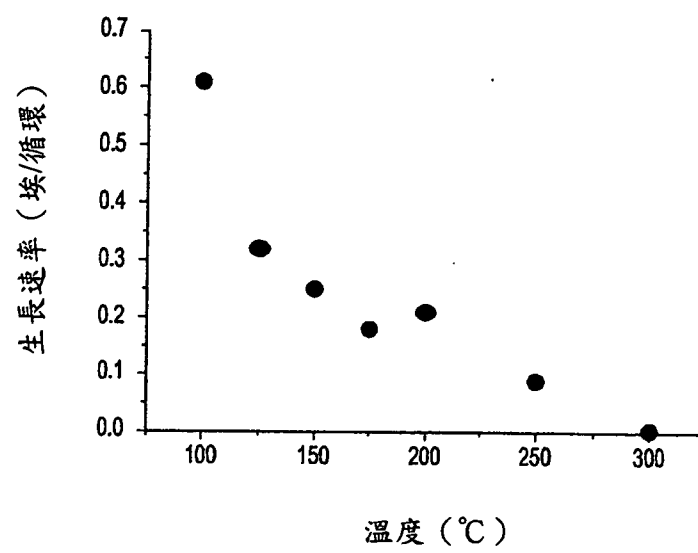


圖 14

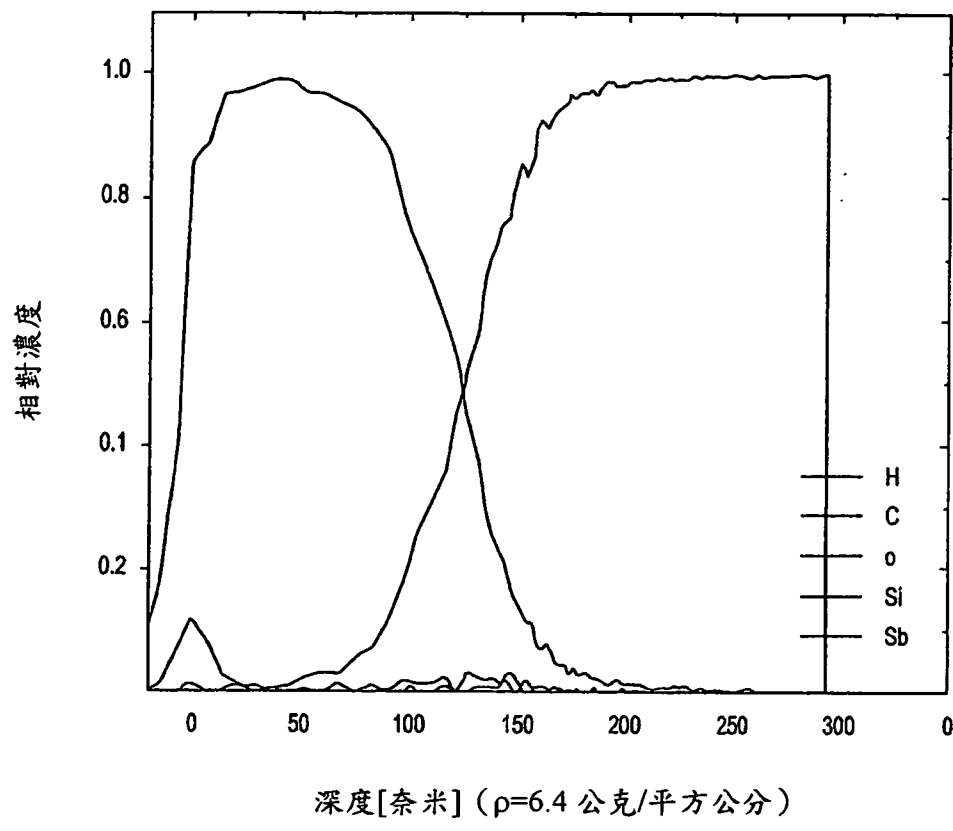


圖 15

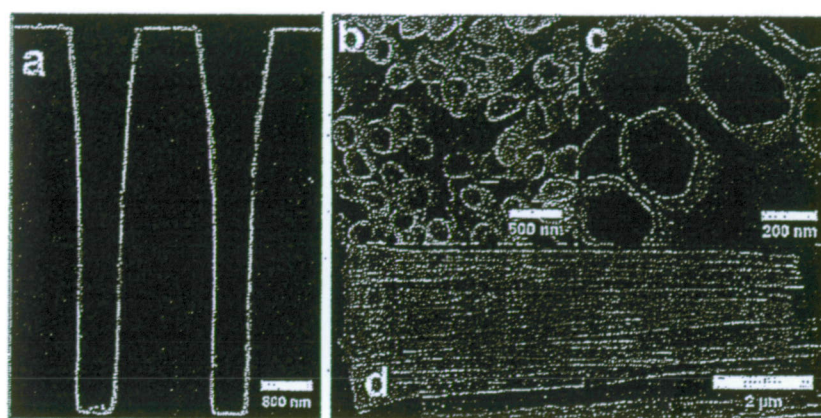


圖 16

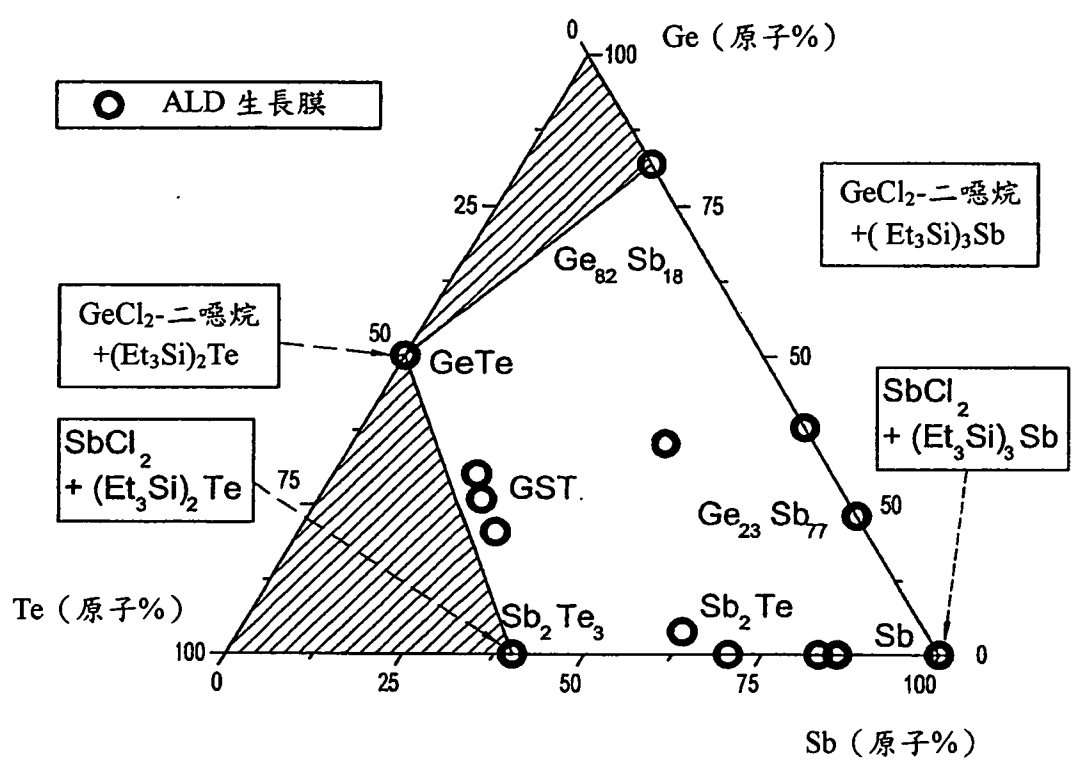


圖 17

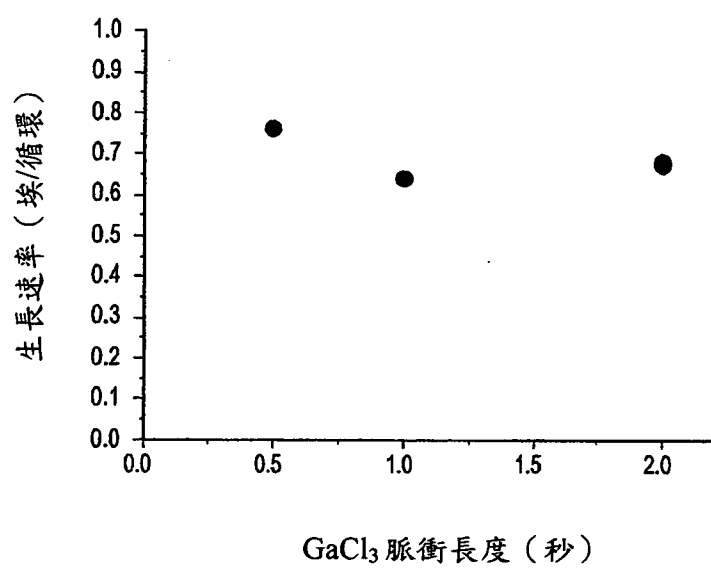


圖 18

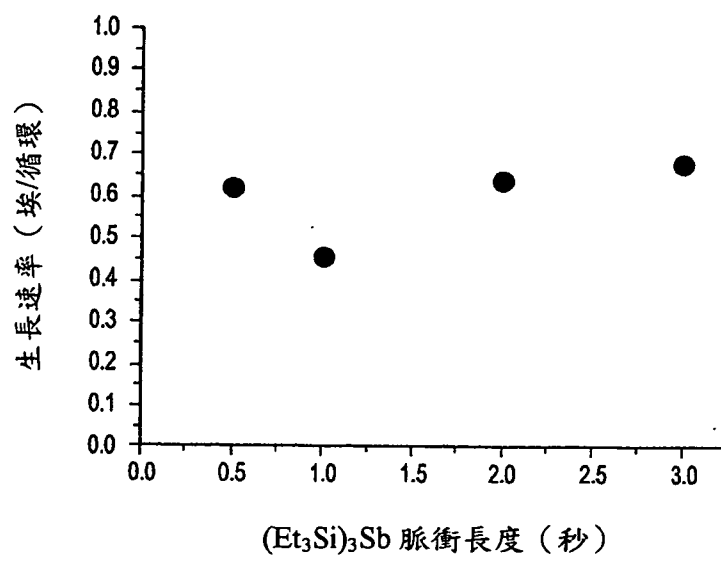


圖 19



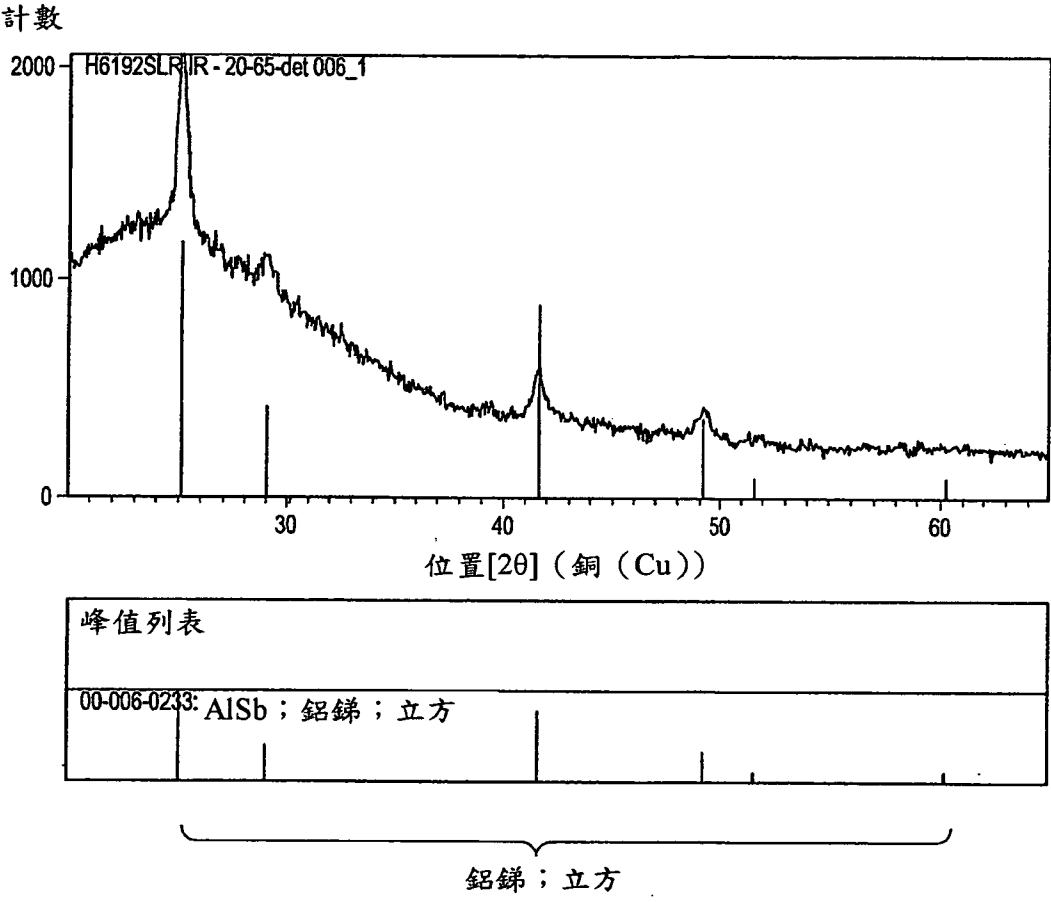


圖 20

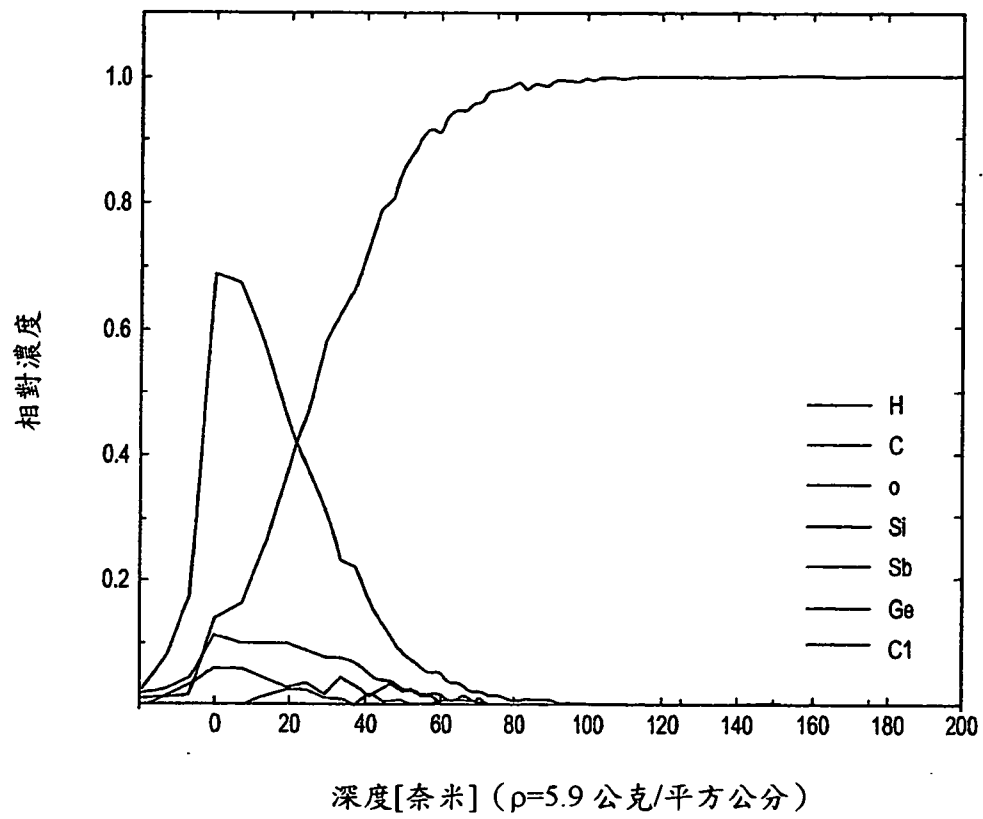


圖 21

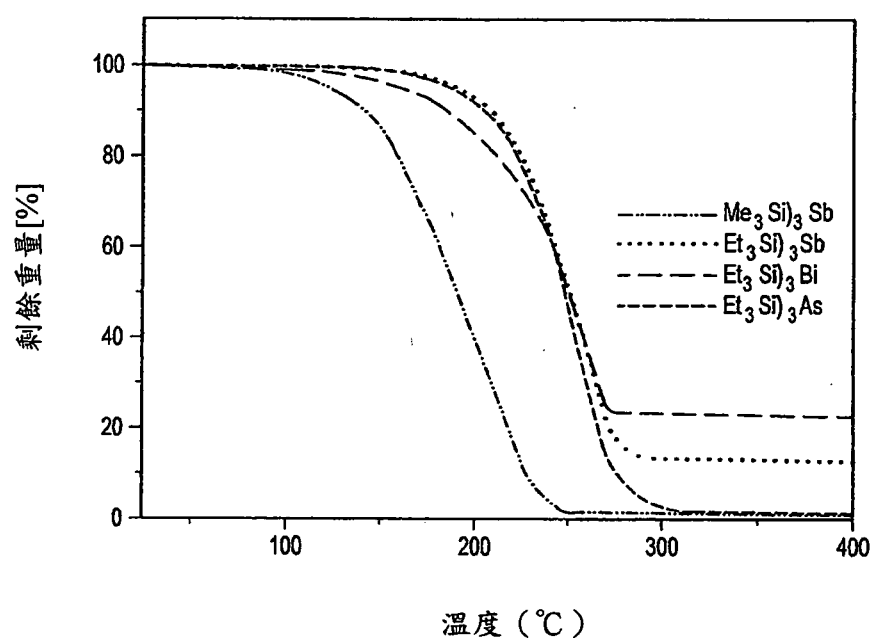


圖 22