



(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 I507562 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：103113480

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 11 日

(51)Int. Cl. : C23C18/31 (2006.01)

H01L21/208 (2006.01)

H01L31/032 (2006.01)

(30)優先權：2013/04/11 美國

61/810,919

2014/04/04 美國

14/245,403

(71)申請人：氣體產品及化學品股份公司(美國) AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (US)
美國(72)發明人：蕭滿超 XIAO, MANCHAO (US)；布坎南 伊安 BUCHANAN, IAIN (GB)；金武
性 KIM, MOO-SUNG (KR)；伊瓦諾夫 塞基 烏拉底米諾維奇 IVANOV, SERGEI
VLADIMIROVICH (RU)；雷新建 LEI, XINJIAN (US)；黃哲成 HWANG, CHEOL
SEONG (KR)；權泰弘 KWON, TAE HONG (KR)

(74)代理人：陳展俊；林聖富

(56)參考文獻：

TW 200822356A

US 2009/162973A1

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：7 共 33 頁

(54)名稱

多成分膜的製作方法

METHOD OF MAKING A MULTICOMPONENT FILM

(57)摘要

在此所述的是用於沉積多成分膜的方法及前驅物組合物。在一具體實施例中，在此所述的方法及組合物係用以沉積經由原子層沉積法(ALD)所得的含鍺膜例如鍺碲、銻鍺及鍺銻碲(GST)膜及/或其他用於相變化記憶體及光伏打裝置之以鍺、碲及硒為基礎的金屬化合物。在各個不同具體實施例中，所用的鍺前驅物包含三氯鍺烷。

Described herein is a method and precursor composition for depositing a multicomponent film. In one embodiment, the method and composition described herein is used to deposit a germanium-containing film such as Germanium Tellurium, Antimony Germanium, and Germanium Antimony Tellurium (GST) films via an atomic layer deposition (ALD) and/or other germanium, tellurium and selenium based metal compounds for phase change memory and photovoltaic devices. In this or other embodiments, the Ge precursor used comprises trichlorogermane.

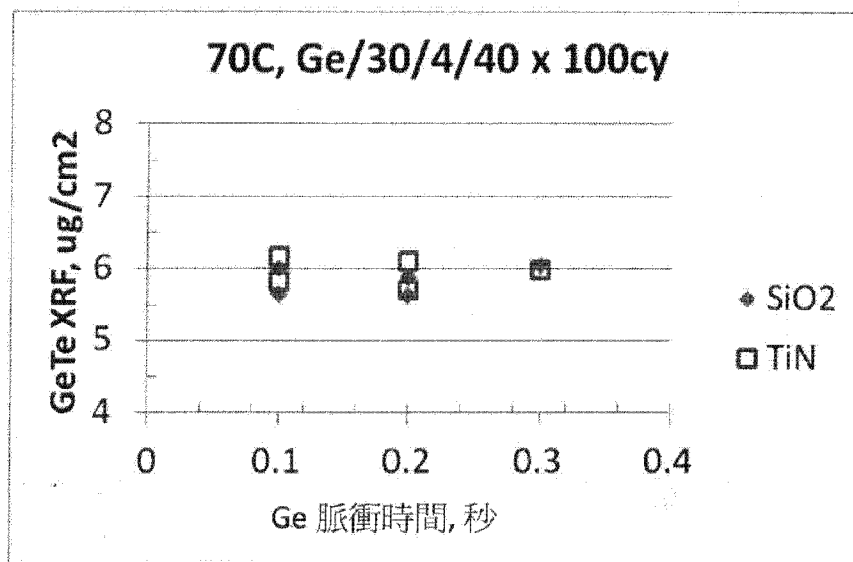


圖 1

發明摘要

※ 申請案號：103113480

※ 申請日：103.4.11.

※IPC 分類：C23C18/31(2006.01)
H01L21/208(2006.01)
H01L31/032(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

多成分膜的製作方法

Method of Making a Multicomponent Film

【中文】

在此所述的是用於沉積多成分膜的方法及前驅物組合物。在一具體實施例中，在此所述的方法及組合物係用以沉積經由原子層沉積法(ALD)所得的含鍺膜例如鍺碲、銻鍺及鍺銻碲(GST)膜及/或其他用於相變化記憶體及光伏打裝置之以鍺、碲及硒為基礎的金屬化合物。在各個不同具體實施例中，所用的鍺前驅物包含三氯鍺烷。

【英文】

Described herein is a method and precursor composition for depositing a multicomponent film. In one embodiment, the method and composition described herein is used to deposit a germanium-containing film such as Germanium Tellurium, Antimony Germanium, and Germanium Antimony Tellurium (GST) films via an atomic layer deposition (ALD) and/or other germanium, tellurium and selenium based metal compounds for phase change memory and photovoltaic devices. In this or other embodiments, the Ge precursor used comprises trichlorogermane.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【無】

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

【無】

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

多成分膜的製作方法

Method of Making a Multicomponent Film

【技術領域】

相關申請案之相互參照

【0001】 本案請求 2013 年，4 月 11 日申請的美國專利申請案第 61/810919 號的權益。在此以引用的方式將該申請案第 61/810919 號的揭示內容併入本文。

【0002】 在此揭示的是用於沉積多成分膜的方法，各多成分膜可能是化學計量的或非化學計量的例如，但不限於，銻碲(GT)、銻銻(GSG)、銻銻碲(GST)、氧化銻、氮化銻。在此也考慮到使用本文所述的方法沉積該多成分膜的前驅物組合物或其混合物。

【先前技術】

【0003】 某些合金例如但不限於，GST (銻銻碲合金)及 GeTe (銻碲合金)係用以裝配電子裝置，包括相變化隨機存取記憶體(PCRAM)。相變化材料根據溫度依照結晶態或非晶態存在。相變化材料依照結晶態比非晶態具有更有序的原子排列及較低電阻。相變化材料能根據操作溫度從該結晶態可逆地轉變成非晶態。這樣的特徵，也就是說，可逆的相變化及不同狀態的不同阻抗，適於新近提出的電子裝置、新型非揮

發性記憶體裝置、相變化隨機存取記憶體(PCRAM)裝置。該 PCRAM 的電阻可根據彼內包括的相變化材料的狀態(例如，結晶性、非晶性等等)變化。

【0004】 用於記憶體裝置的各種不同類型相變化材料當中，最常用的是第 14 族和第 15 族元素的三元硫族化合物(chalcogenide)，例如各種不同組成的銻銻碲化合物，包括但不限於 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ，而且常被縮寫成 GST。該 GST 的固態能藉著加熱或冷卻循環從結晶態快速變成非晶態，或反之亦然。該非晶性 GST 具有相對較高電阻，而該結晶性 GST 具有相對較低電阻。

【0005】 關於具有小於 20 奈米(nm)的設計要求的相變化隨機存取記憶體(PCRAM)之裝配，因為就優良步階覆蓋率、精準厚度及膜組合物控制而言 ALD 是最適合的沉積方法，所以對於供 GeSbTe 原子層沉積法(ALD)用的良好前驅物的要求逐漸提高。GST 最廣為研究的組成存在於該 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 擬二元結線(tie line)上。然而，這些組合物的 ALD 沉積由於 Ge^{+4} 前驅物比 Ge^{+2} 前驅物的安定性更高而有困難而且 Ge^{+4} 傾向於生成 GeTe_2 而非 GeTe 。在這些情況之下將會生成 $\text{GeTe}_2\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 組合物膜。因此，需要用於形成 GT 及 GST 膜的前驅物及相關製造方法，其能生產具有高保形性及化學組成均一性的膜，特別是利用 ALD 沉積方法。

【發明內容】

【0006】 在此所述的是用於沉積含銻膜的方法、前驅物及

其混合物。關此，三氯鍺烷(HGeCl_3)能於較低溫下輕易地解離成 HCl 及 GeCl_2 。此性質使 HGeCl_3 成為能在沉積過程中原地產生二價鍺物種的適合前驅物。在一特定具體實施例中，當其他前驅物 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$ 及 $(\text{EtO})_3\text{Sb}$ 用於沉積方法時，與常用的鍺前驅物例如 $(\text{MeO})_4\text{Ge}$ 相比， HGeCl_3 可能提高 GST 合金中的鍺組成。 HGeCl_3 當成鍺前驅物讓人能解決前述其他先前鍺前驅物的問題並且達成某些具體實施例中想要的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 組成。

【0007】 用於將多成分膜沉積於至少一部分基材上的方法之一具體實施例包含以下步驟：

- a) 使該基材與包含 HGeCl_3 的鍺前驅物接觸以與該基材反應並且提供包含 Ge 的第一塗層；
- b) 引進洗淨氣體以移除任何未反應的鍺前驅物；
- c) 使該包含 Ge 的第一塗層與 Te 前驅物接觸，其中至少一部分 Te 前驅物與彼內所包含的 Ge 反應以提供包含 Ge 和 Te 的第二塗層；
- d) 引進洗淨氣體以移除任何未反應的 Te 前驅物；
- e) 使該包含 Ge 和 Te 的第二塗層與 Sb 前驅物接觸，其中至少一部分 Sb 前驅物與至少一部分彼內所包含的 Ge 和 Te 反應以提供包含 Ge、Te 和 Sb 的第三塗層；及
- f) 引進洗淨氣體以移除任何未反應的 Sb 前驅物。

【0008】 在某些具體實施例中，其中步驟(a)至(f)係重複進行許多次直到達到所欲的塗層厚度為止以提供該多成分膜。在各個不同具體實施例中，該等步驟可依照以下順序進行：

e → f → → a → b → c → d。

【0009】 在另一具體實施例中，提供一種將多成分膜沉積於至少一部分基材上之方法，其包含以下步驟：

- a. 使該基材與包含 HGeCl_3 的鍺前驅物接觸以與該基材反應並且提供包含 Ge 的第一塗層；
- b. 引進洗淨氣體以移除任何未反應的鍺前驅物；
- c. 使該包含 Ge 的第一塗層與 Te 前驅物接觸，其中至少一部分 Te 前驅物與彼內所包含的 Ge 反應以提供包含 Ge 和 Te 的第二塗層；及
- d. 引進洗淨氣體以移除任何未反應的 Te 前驅物；

其中步驟(a)至(d)係重複進行以形成許多塗層並且提供該膜。

【0010】 在另一具體實施例中，提供一種將含鍺膜沉積於至少一部分基材上之方法，其包含以下步驟：將該基材提供於反應器中；在足以與該基材反應以提供含鍺膜的沉積條件之下將包含 HGeCl_3 的鍺前驅物引進該反應器。在各個不同具體實施例中，該引進另外包含氧來源或氮來源。在此或另一具體實施例中，該含鍺膜另外包含氧來源以提供氧化鍺 (GeO_x ； $x=1,2$) 膜。運用的示範性氧來源包括，但不限於，氧 (O_2)、氧電漿、臭氧 (O_3)、過氧化氫、空氣、一氧化氮、水電漿及水。在又另一具體實施例中，該含鍺膜另外包含氮來源以提供氮化鍺 (GeN 或 Ge_3N_4) 膜。示範性氮來源包括但不限於氨、氨電漿、氮/氫電漿及氮電漿。在此或又另一具體實施例中，該含鍺膜包含經由引進氫電漿得到的純鍺膜。在此或又另一具體實施例中，該鍺膜另外包含使用氮電漿或氨電漿或

氮/氫電漿來氮化以轉化成氮化鎢膜。

【0011】 在任何前述具體實施例中，咸了解在此所述的方法的步驟可依照各種順序進行，可依序地或同時地(例如，在另一步驟中的至少一部分的期間)，及其任何組合進行。在某些具體實施例中，在此所述的步驟係依序地進行以免生成沉澱物。

【圖式簡單說明】

【0012】

圖 1 給實施例 1 中沉積於該 SiO_2 和 TiN 基材上的那些膜提供該 GeTe XRF 與 Ge 脈衝時間(秒)所作的比較。

圖 2 給實施例 2 中沉積於該 SiO_2 和 TiN 基材上的那些膜提供該 GeTe XRF 與 Ge 脈衝時間(秒)所作的比較。

圖 3 給實施例 3 中沉積於該 SiO_2 和 TiN 基材上的那些膜提供該 GeTe XRF 與 Ge 脈衝時間(秒)所作的比較。

圖 4 給實施例 4 中沉積於該 SiO_2 和 TiN 基材上的那些膜提供該 GeTe XRF 與 Ge 脈衝時間(秒)所作的比較。

圖 5 給實施例 5 中沉積於該 SiO_2 和 TiN 基材上的那些膜提供該 GeTe XRF 與 Ge 脈衝時間(秒)所作的比較。

圖 6a 提供應用 50 個 ALD 循環的 GeSbTe XRF，該 ALD 循環由在實施例 6 的氧化矽基材上的 1 個 GeTe 程序及 1 個 SbTe 程序組成。

圖 6b 提供應用 50 個 ALD 循環的 GeSbTe XRF，該 ALD 循環由在實施例 6 的氮化鈦基材上的 1 個 GeTe 程序及 1 個

SbTe 程序組成。

圖 7a 給實施例 7 中沉積於該氧化矽基材上的那些膜提供該 GeSbTe XRF 與循環次數所作的比較。

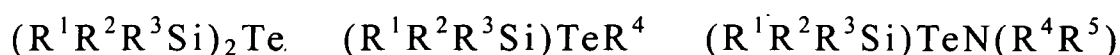
圖 7b 給實施例 7 中沉積於氮化鈦基材上的那些膜提供該 GeSbTe XRF 與循環次數所作的比較。

【實施方式】

【0013】 爲了裝配高密度電子裝置例如相變化記憶體 (PCRAM) 或光伏打材料，原子層沉積法 (ALD) 係將膜，例如金屬硫族化合物膜，均勻地沉積於基材表面上的小尺寸結構上的較佳技術。在某些具體實施例中，該膜包含金屬硫族化合物膜。在此所用的措辭“金屬硫族化合物”表示含有一或更多第 16 族離子 (硫族化合物) 及至少一正電性元素的膜。硫族化合物材料的實例包括，但不限於，硫化物、硒化物及碲化物。習用的 ALD 技術涉及經常在真空之下及提高溫度下運用的 ALD 反應器。也有人要求該等前驅物係揮發性且熱安定性化合物以便依照蒸氣相運送至該反應器艙。ALD 係用於薄膜高度控制沉積的類型之化學氣相沉積法。其係自限性 (例如各反應循環所沉積的膜材料量恆常) 且依順序的 (例如，該等前驅物蒸氣係輪流地來到該等基材上，一次一種，由惰性氣體的洗淨期間分開) 方法。咸認爲 ALD 係用於生產非常薄的保形膜而且可能將該等膜的厚度和組成控制於原子程度最有機會的沉積方法。使用 ALD，膜厚度僅取決於反應循環的數目，其使得厚度控制準確而且簡單。

【0014】 在此所述的是用於含鍺膜的方法及前驅物，該等含鍺膜係多組成膜例如但不限於 GeTe 及 GeTeSb 膜。在此所述的方法之示範沉積溫度包括具有一或更多以下端點的範圍：500、400、300、200、195、190、185、180、175、170、165、160、155、150、145、140、135、130、125、120、115、110、105、100、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25 及/或 20°C。特定溫度範圍的實例包括，但不限於，約 20 至約 200°C 或約 50 至約 100°C。

【0015】 在某些具體實施例中，該等含鍺膜另外包含碲而且係使用碲前驅物來沉積。示範性碲前驅物能選自具有以下一般結構的二矽烷基碲、矽烷基烷基碲、矽烷基胺基碲：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 係獨立地選自氫；無論有無雙鍵之線性、分支或環狀的 1 至 10 碳的烷基；或 C_3 至 C_{10} 芳基。

【0016】 在 ALD 方法中，依照任何順序依照循環方式藉由蒸氣抽引或直接液體注射(DLI)將該等碲前驅物、醇類、鍺及銻前驅物，例如 $(Me_2N)_4Ge$ 及 $(Me_2N)_3Sb$ 引進沉積艙。該沉積溫度較佳為介於 25°至 500° C。

【0017】 用於將多成分膜沉積於至少一部分基材上的方法之一具體實施例包含以下步驟：

- a) 使該基材與包含 $HGeCl_3$ 的鍺前驅物接觸以與該基材反應並且提供包含 Ge 的第一塗層；
- b) 引進洗淨氣體以移除任何未反應的鍺前驅物；
- c) 使該包含 Ge 的第一塗層與 Te 前驅物接觸，其中至少

一部分 Te 前驅物與彼內所包含的 Ge 反應以提供包含 Ge 和 Te 的第二塗層；

- d) 引進洗淨氣體以移除任何未反應的 Te 前驅物；
- e) 使該包含 Ge 和 Te 的第二塗層與 Sb 前驅物接觸，其中至少一部分 Sb 前驅物與至少一部分彼內所包含的 Ge 和 Te 反應以提供包含 Ge、Te 和 Sb 的第三塗層；及
- f) 引進洗淨氣體以移除任何未反應的 Sb 前驅物。

【0018】 在某些具體實施例中，其中步驟(a)至(f)係重複進行許多次直到達到所欲的塗層厚度為止以提供該多成分膜。在各個不同具體實施例中，該等步驟可依照以下順序進行：

e → f → → a → b → c → d。

【0019】 用於將多成分膜沉積於至少一部分基材上的方法之另一具體實施例包含以下步驟：

- a) 引進 HGeCl_3 以與基材反應而使該基材表面覆蓋著 Ge-Cl 片斷；
- b) 利用惰性氣體洗淨；
- c) 引進 Te 前驅物以提供 Te 層；及
- d) 利用惰性氣體洗淨以移除任何反應副產物。

該 ALD 循環係重複進行一定的次數直到達成所欲的膜厚度為止。在以上具體實施例中，下一個 ALD 循環以步驟 a)至 d) 開始而且該等步驟係重複持續直到獲得所欲的膜厚度為止。

【0020】 在用於將多成分膜沉積於至少一部分基材上的方法之又另一具體實施例包含以下步驟：

- a) 引進 Sb 前驅物以將包含胺基銻的 Sb 層形成於該基材

表面上；

- b) 利用惰性氣體洗淨以移除任何反應副產物；
- c) 引進 Te 前驅物以與胺基銻層反應而與包含矽烷基的 Te 層形成 Sb-Te；
- d) 利用惰性氣體洗淨以移除任何反應副產物；
- e) 引進包含 HGeCl_3 的鍺前驅物以與碲層上剩下的矽烷基反應而與包含 HGe-Cl 基團的 Ge 層生成 Te-Ge 鍵；
- f) 利用惰性氣體洗淨；
- g) 引進 Te 前驅物以與胺基銻層反應而與包含矽烷基的 Te 層形成 Sb-Te；及
- h) 利用惰性氣體洗淨以移除任何反應副產物，

【0021】 該 ALD 循環係重複進行一定的次數直到達成所欲的膜厚度為止。在以上具體實施例中，下一個 ALD 循環以步驟 a)至 h)開始，其係接著重複持續直到獲得所欲的膜厚度為止。在各個不同具體實施例中，該等步驟可依照以下順序進行：

$e \rightarrow f \rightarrow g \rightarrow h \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ 。

在某些具體實施例中，該步驟 a)至 h)的順序能輪流進行以達成所需的 GST 膜例如 Ge 對 Sb 或 Ge 對 Te 的比率。

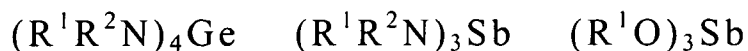
【0022】 在此所述的方法所用的示範性矽烷基碲化合物具有下式：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 係各自獨立地選自氫原子；線性、分支或環狀的 1 至 10 碳的烷基；或帶有 4 至 10 個碳的芳香

族基團。

【0023】 在此所述的方法中的示範性胺基銻烷類、胺基銻及烷氧化銻具有下式：



其中 R^1 及 R^2 係各自獨立地為線性、分支或環狀的 1 至 10 碳的烷基。

【0024】 在上式和此說明內容各處中，該措辭“aryl”表示具有 4 至 10 個碳原子，5 至 10 個碳原子或 6 至 10 個碳原子的芳香環族或芳香雜環族基團。示範性芳基包括，但不限於，吡咯基、苯基、苯甲基、氯苯甲基、甲苯基及鄰-二甲苯基。

【0025】 在一具體實施例中，該多成分膜係利用 ALD 方法來沉積。本文所述的方法能用於沉積設備中提供薄膜。該沉積設備由以下零件組成。

- 放置基材的反應器，前驅物蒸氣起反應並且生成膜。該反應器壁及基材固持器可於相同或不同溫度下加熱；
- 一或更多液態或固態前驅物容器。必要的話也可以加熱該等容器；
- 一或更多閥，其可能開啓或關閉從該等前驅物容器送往該反應器的蒸氣流。質流控制器(MFC)單元係用以控制閥 3 和 4 何時開關及開關多少；
- 從該反應器抽出空氣或前驅物蒸氣的真空泵。開/關該泵送管道的閥；
- 測量該反應器內的壓力位準的真空計；及
- 經由閥打開或關閉的惰性或洗淨氣體(Ar 或 N_2)。

【0026】 在典型的 ALD 方法中，該反應器透過入口填滿惰性氣體(例如，Ar 或 N₂)並且接著使用真空泵 8 抽至低於 20 mTorr 的真空度。該反應器接著再填滿入口氣體(inlet gas)並且在該沉積開始時將該反應器壁及基材固持器加熱至介於 25°C 至 500°C 之間的溫度。從被加熱至一定溫度範圍的前驅物容器放出該銻前驅物。使溫度在沉積的期間保持恆定。從被加熱至介於 25°C 至 500°C 之間的溫度的前驅物容器放出該前驅物。該溫度在沉積的期間也保持恆定。該循環的數目根據預定的膜厚度預設。該等 GST 膜藉由分別重複進行 Ge 和 Sb 的過程而生成。用於 Ge 和 Sb 生長的方法與 Te 類似。

【0027】 從烷氧基銻烷類、烷氧基銻及矽烷基碲製作 GST 膜的現行 ALD 方法產生組成爲(GeTe₂)_x(Sb₂Te₃)_y，而且代表式爲 Ge₂Sb₂Te₇ 的 GST 膜，其中銻係四價。工業上偏好的 GST 材料係依照(GeTe)_x(Sb₂Te₃)_y 組成群組的 Ge₂Sb₂Te₅，其中銻係二價。爲了提高該膜中的銻含量以達成 Ge₂Sb₂Te₅，必須使用二價銻前驅物。大部分的二價銻化合物不安定或在沉積方法例如 ALD 中較不具揮發性。本文所述的方法提供，但是不受理論束縛，原地產生二價銻的方法，該二價銻當作將二價銻沉積於膜表面上的中間物使用。在某些具體實施例中，該三氯銻烷前驅物係用以沉積含銻膜，例如但不限於，二元膜類 GeTe 以及三元膜類例如 Ge₂Sb₂Te₅。在此所述的是使用三氯銻烷當含銻膜，例如用於 PRAM 應用的 GST 膜，的 ALD 和 CVD 沉積用的前驅物來沉積多成分膜的方法。三氯銻烷在該沉積腔內產生二氯銻烯(dichlorogermylene)。二氯銻烯與二矽烷基

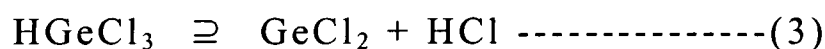
碲反應生成 GeTe，其進一步與 Sb₂Te₃ 結合生成供相變化記憶分配用的相變化材料 Ge₂Sb₂Te₅。

【0028】 在本文所述的方法之一具體實施例中，該鍺前驅物 HGeCl₃ 係藉由 ALD 沉積法用於組成爲 1：1 的 GeTe 膜沉積。使用該碲前驅物例如 (Si Me₃)₂Te 當 Te 前驅物，便能按照以下方程式(1)及(2)生成 GeTe。



副產物或方程式(2)，Me₃SiCl 具有揮發性，能沉積純 GeTe 膜。

【0029】 在本文所述的方法之另一具體實施例中，該鍺前驅物 HGeCl₃ 係藉由 ALD 沉積法用於組成爲 1：1 的 GeSe 膜沉積。使用矽烷基硒前驅物例如 (Me₃Si)₂Se 當 Se 前驅物，便能按照以下方程式(3)及(4)生成 GeSe。



副產物或方程式(4)，Me₃SiCl 具有揮發性，能沉積純 SeTe 膜。

【0030】 碲前驅物或 Te 前驅物的實例可包含二矽烷基碲、矽烷基烷基碲或具有以下一般結構的化合物：
(R¹R²R³Si)₂Te 及 (R¹R²R³Si)R⁴Te。硒或 Se 前驅物的實例可包含二矽烷基硒、矽烷基烷基硒或具有以下一般結構的化合物：
(R¹R²R³Si)₂Se 或 (R¹R²R³Si)R⁴Se。在前述式中，取代基 R¹、R²、R³ 及 R⁴ 係各自獨立地爲：氫；線性、分支或不飽和 C₁₋₁₀ 烷基；及 C₄₋₁₀ 環烷基或 C₄₋₁₂ 芳香族基團。在用所用的措辭“烷基”係選自由以下所組成的群組：線性、分支或不飽

和 C_{1-10} 烷基；及 C_{4-10} 環烷基，較佳為 1 至 6 個碳原子，更佳為 1 至 3 個碳原子，選擇性地為 3 至 5 個碳原子，又選擇性地為 4 至 6 個碳原子，或前述範圍的變化。示範性烷基包括，但不限於，甲基(Me)、乙基(Et)、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、環戊基及環己基。該措辭“烷基”也適於其他基團例如鹵烷基、烷芳基或芳烷基中所含的烷基部分。在某些具體實施例中，在此討論的一些基團可能被一或更多其他元素例如，舉例來說，鹵原子或其他雜原子例如 O、N、Si 或 S 所取代。

【0031】 該矽烷基碲前驅物的實例包括，但不限於，雙(三甲基矽烷基)碲、雙(二甲基矽烷基)碲、雙(三乙基矽烷基)碲、雙(二乙基矽烷基)碲、雙(苯基二甲基矽烷基)碲、雙(第三丁基二甲基矽烷基)碲、二甲基矽烷基甲基碲、二甲基矽烷基苯基碲、二甲基矽烷基-正丁基碲、二甲基矽烷基-第三丁基碲、三甲基矽烷基甲基碲、三甲基矽烷基苯基碲、三甲基矽烷基-正丁基碲及三甲基矽烷基-第三丁基碲。

【0032】 該矽烷基硒前驅物的實例包括，但不限於，雙(三甲基矽烷基)硒、雙(二甲基矽烷基)硒、雙(三乙基矽烷基)硒、雙(二乙基矽烷基)硒、雙(苯基二甲基矽烷基)硒、雙(第三丁基二甲基矽烷基)硒、二甲基矽烷基甲基硒。

【0033】 能依據在上所述的方法製作的沉積膜係選自由鍺碲(GT)、銻鍺(SG)、鍺銻碲(GST)、氧化鍺及氮化鍺所組成的群組。

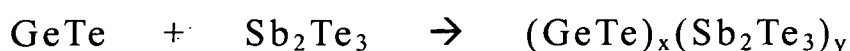
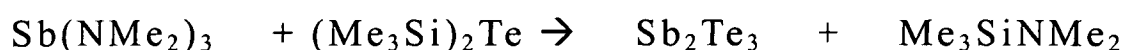
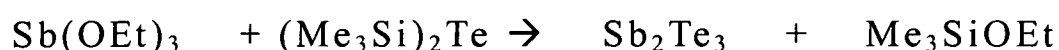
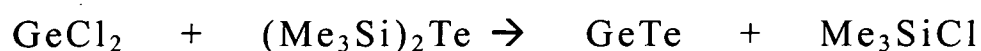
【0034】 在一特定具體實施例中，該 GST 膜係利用三氯鍺

烷來沉積。三氯鍺烷具有獨特的性質。其與二氯鍺及 HCl 於室溫下處於平衡狀態(參見方程式(3))。



二氯鍺及 HCl 生成鬆散鍵結的錯合物。此錯合物能在大氣壓力之下被餾出而不會分解(沸點 75°C)。另一方面，此錯合物能藉由高真空度於低溫下被拉開並且產生固體純二氯化鍺。

【0035】 在此所述的方法係使用三氯鍺烷當 GST 膜用的鍺前驅物。三氯鍺烷係依照蒸氣相輸送至 ALD 反應器艙中。藉由低壓將分子分解成二氯化鍺及 HCl 以令二氯化鍺拋錨於該基材表面上，而且其後在 ALD 循環中與二矽烷基碲反應以生成 GT 膜例如 GeTe 膜，或與二矽烷基碲和當銻(Sb)前驅物的烷氧化銻例如乙氧化銻或胺基銻例如叁(二甲基胺基)銻反應以生成 GST 膜。



二氯化鍺也與三矽烷基銻反應而生成 Ge₃Sb₂ 膜。



【0036】 該胺基銻的實例包括，但不限於，叁(二甲基胺基)銻、叁(二乙基胺基)銻，叁(二異丙基胺基)銻、叁(二正丙基胺基)銻、叁(二第二丁基胺基)銻及叁(二第三丁基胺基)銻。

【0037】 該烷氧化銻的實例包括，但不限於，乙氧化銻((EtO)₃Sb)、甲氧化銻((MeO)₃Sb)、異丙氧化銻((iPrO)₃Sb)、正丙氧化銻((nPrO)₃Sb)、第二丁氧化銻((sBuO)₃Sb)、第三丁氧化銻((tBuO)₃Sb)。

【0038】 三矽烷基銻前驅物的實例包括，但不限於，叁(三甲基矽烷基)銻、叁(二甲基矽烷基)銻、叁(三乙基矽烷基)銻、叁(二乙基矽烷基)銻、叁(苯基二甲基矽烷基)銻、叁(第三丁基二甲基矽烷基)銻。

【0039】 前述實例僅爲了例示，而且不會依任何方式限制此揭示內容。儘管該方法及前驅物組合物已經引用特定實例及其具體實施例詳細描述過，但是熟悉此技藝者將顯而易見能於彼內完成各種不同變化及修飾而不會悖離其精神及範疇。

實施例

實施例 1：GeTe 膜的沉積

【0040】 沉積係於帶有加裝負載鎖的噴灑頭型 PEALD 艙之 Quoros 反應器所製作的 ALD 反應器中進行，該負載鎖能握持一個 4 吋晶圓。樣品及膜的相轉變性質係藉由能量分散式 X-射線分析來描述其特徵。

【0041】 GeTe 膜係依照以下方式獲得。HGeCl₃ 藥罐溫度係大約 1°C，而且(Me₃Si)₂Te 藥罐溫度係處於 40°C。典型晶圓溫度係 70°C，典型的 Ar 氣體流速係 500 sccm，而且該反應器壓力係控制於 3 Torr。該等膜係於晶圓裝在該反應器中的受

熱接受器上而且 Ar 氣體流入該反應器中經過數分鐘以後依照以下方式沉積。

- a) 鍺前驅物脈衝步驟：使用蒸氣抽取法(vapor draw method)將 HGeCl_3 蒸氣引進該反應器經過通常 0.1 秒。在此所用的蒸氣抽取法意指該前驅物蒸氣來自藥罐而不需任何載氣的協助，所以脈衝步驟時僅打開該藥罐的出口閥。
- b) Ar (Ge)脈衝步驟：使 Ar 氣體流入該反應器經過數秒以移除任何未反應的 Ge 物種及反應副產物。
- c) Te 前驅物脈衝步驟：藉由流過該 Te 藥罐的 Ar 載體(50 sccm)將 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$ 蒸氣引進該反應器經過數秒。
- d) Ar (Te)洗淨步驟：使 Ar 氣體流入該反應器經過數秒以移除任何未反應的 Te 物種及反應副產物。

將步驟 a)至 d)重複進行 100 次以獲得所需的膜厚度。

【0042】 使用上述程序、氧化矽和氮化鈦二者當基材、三氯鍺烷當鍺前驅物及雙(三甲基矽烷基)碲當 Te 前驅物，試驗在各循環中依照以下順序沉積 GeTe 膜：(1)各個不同秒數的 Ge 脈衝；(2) 30 秒的 Ar 洗淨；(3) 4 秒的 Te 脈衝；及(4) 40 秒的 Ar 洗淨。XRF 指示該 Ge/Te 原子比率係 1：1。圖 1 給沉積於該 SiO_2 和 TiN 基材上的那些膜提供該 GeTe XRF 與 Ge 脈衝時間(秒)所作的比較。當該 Te 前驅物脈衝步驟能先被運用而非鍺前驅物脈衝步驟時便能獲得相同結果。

實施例 2 ALD 飽和曲線：Te 前驅物脈衝時間對 GeTe 沉積速率

【0043】 使用類似於實施例 1 所述的程序及氧化矽和氮化鈦當基材、三氯鍺烷當 Ge 前驅物及雙(三甲基矽烷基)碲當 Te 前驅物，經由 ALD 來沉積 GeTe 膜。試驗在各循環中依照以下順序進行 100 個 ALD 循環：(1) 0.1 秒的 Ge 脈衝；(2) 20 秒的 Ar 洗淨；(3) 各個不同秒數的 Te 脈衝；及(4) 20 秒的 Ar 洗淨。XRF 指示該 Ge/Te 原子比率係 1：1。圖 2 給沉積於該 SiO₂ 和 TiN 基材上的那些膜提供該 GeTe XRF 與 Te 脈衝時間(秒)所作的比較。

實施例 3 ALD 飽和曲線：Ge 前驅物脈衝時間對 GeSb 沉積速率

【0044】 使用類似於實施例 1 所述的程序及氧化矽和氮化鈦當基材、三氯鍺烷當鍺前驅物及叁(三甲基矽烷基)銻當 Sb 前驅物而非 Te 前驅物，經由 ALD 來沉積 GS 膜。試驗在各循環中依照以下順序進行 100 個 ALD 循環：(1) 各個不同秒數的鍺前驅物脈衝；(2) 30 秒的 Ar 洗淨；(3) 3 秒的 Sb 前驅物脈衝；及(4) 30 秒的 Ar 洗淨。XRF 指示該 Ge/Sb 原子比率係 1：1。圖 3 給沉積於該 SiO₂ 和 TiN 基材上的那些膜提供該 GeSb XRF 與 Sb 脈衝時間(秒)所作的比較。

實施例 4 ALD 飽和曲線：Sb 前驅物脈衝時間對 GeSb 沉積速率

【0045】 使用類似於實施例 1 所述的程序及氧化矽和氮化鈦當基材、三氯鍺烷當 Ge 前驅物及叁(三甲基矽烷基)銻當 Sb

前驅物而非 Te 前驅物，經由 ALD 來沉積 GeSb 膜。試驗在各循環中依照以下順序進行 100 個 ALD 循環：(1) 0.1 秒的銻前驅物脈衝；(2) 20 秒的 Ar 洗淨；(3) 各個不同秒數的 Sb 前驅物脈衝；及(4) 20 秒的 Ar 洗淨。XRF 指示該 Ge/Sb 原子比率係 1：1。圖 4 給沉積於該 SiO₂ 和 TiN 基材上的那些膜提供該 GeSb XRF 與 Sb 脈衝時間(秒)所作的比較。

實施例 5 GeTe 沉積速率對基材溫度

【0046】 使用上述程序、氧化矽和氮化鈦二者當基材、三氯銻烷當銻前驅物及雙(三甲基矽烷基)碲當 Te 前驅物。試驗在各循環中依照以下順序進行 100 個 ALD 循環：(1) 0.1 秒的銻前驅物脈衝；(2) 30 秒的 Ar 洗淨；(3) 4 秒的 Te 前驅物脈衝；及(4) 40 秒的 Ar 洗淨。所得的數據顯示當該溫度範圍從 50 提高至 110 °C 時 GeTe 沉積速率降低。圖 5 給沉積於該 SiO₂ 和 TiN 基材上的那些膜提供該 GeTe XRF 與基材溫度(攝氏度)所作的比較。

【0047】 上述實施例顯示 GeTe 膜在上述 ALD 沉積條件之下顯示 1：1 的組成。將這些前驅物調節至飽和，而且於 70°C 下的 GeTe 沉積速率係 1.16 埃/循環。沉積速率隨著基材溫度的提高逐漸降低。XPS 結果顯示該 GeTe 膜中有非常少的 Cl 及 C 雜質。

實施例 6 GeSbTe 三元膜的沉積

【0048】 Ge-Sb-Te 三元膜沉積係於 6 吋晶圓規模的噴灑

頭型 ALD 反應器(CN-1, Atomic-premium)中於介於 50°C 至 120°C 的溫度下使用 HGeCl_3 當銻前驅物、 $\text{Sb}(\text{OEt})_3$ 當 Sb 前驅物及 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 當 Te 前驅物來沉積。該 HGeCl_3 藥罐溫度係大約 1°C, $\text{Sb}(\text{OEt})_3$ 藥罐溫度係於 40°C, 而且 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 藥罐溫度係於 40°C。膜組成係由 XRF 測定。

【0049】 除了先引進銻前驅物以外, 使用類似於實施例 1 所述的程序及氧化矽和氮化鈦當基材、雙(三甲基矽烷基)碲當 Te 前驅物及乙氧化銻當 Sb 前驅物而非銻前驅物, 經由 ALD 來沉積 SbTe 膜。聯合 SbTe 沉積程序及 GeTe 沉積程序(來自實施例 1)能藉由重複 a)至 d)步驟在程序中使用 Sb/Te 或 Ge/Te 前驅物(分別叫做 GeTe 程序及 SbTe 程序)來沉積 GeSbTe 膜。圖 6a 及 6b 使用 50 個 ALD 循環提供該 GeSbTe XRF, 該 ALD 循環由分別在氧化矽基材及氮化鈦基材上的 1 個 GeTe 程序及 1 個 SbTe 程序組成。全體層密度於該 SiO_2 基材上係 4.31 $\mu\text{g cm}^{-2}$ 而且於該 TiN 基材上係 4.84 $\mu\text{g cm}^{-2}$ 。在一個 ALD 循環中的各程序次數均能調整以改變膜的組成。

實施例 7 GeSbTe 三元膜生長對循環

【0050】 使用類似於實施例 6 所述的程序及氧化矽和氮化鈦當基材、三氯銻烷當銻前驅物、乙氧化銻當 Sb 前驅物及雙(三甲基矽烷基)碲當 Te 前驅物, 來沉積 GeSbTe 三元膜。在各循環中依照以下順序試驗各個不同數目的循環: (a) 3 秒的 Sb 前驅物脈衝; (b) 15 秒的 Ar 洗淨; (c) 1 秒的 Te 前驅物脈衝; (d) 15 秒的 Ar 洗淨; (e) 5 秒的 Ge 前驅物脈衝; (f) 15 秒的

Ar 洗淨；(g) 1 秒的 Te 前驅物脈衝；及(h) 15 秒的 Ar 洗淨。
圖 7a 及 7b 分別給中沉積於該氧化矽及氮化鈦基材上的那些
膜提供該 GeSbTe XRF 與循環次數所作的比較。藉由該程序，
沉積得到 Ge : Sb : Te 比率為 15 : 35 : 50 的膜。

申請專利範圍

1. 一種將多成分膜沉積於至少一部分基材上之方法，其包含以下步驟：

- a) 使該基材與包含 HGeCl_3 的鍺前驅物接觸以與該基材反應並且提供包含 Ge 的第一塗層；
- b) 引進洗淨氣體以移除任何未反應的鍺前驅物；
- c) 使該包含 Ge 的第一塗層與 Te 前驅物接觸，其中至少一部分 Te 前驅物與彼內所包含的 Ge 反應以提供包含 Ge 和 Te 的第二塗層；
- d) 引進洗淨氣體以移除任何未反應的 Te 前驅物；
- e) 使該包含 Ge 和 Te 的第二塗層與 Sb 前驅物接觸，其中至少一部分 Sb 前驅物與至少一部分彼內所包含的 Ge 和 Te 反應以提供包含 Ge、Te 和 Sb 的第三塗層；
- f) 引進洗淨氣體以移除任何未反應的 Sb 前驅物；

其中步驟(a)至(f)係重複進行以形成許多塗層並且提供該膜。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 Te 前驅物包含選自由以下所組成的群組之矽烷基碲：具有以下通式的二矽烷基碲： $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si})_2\text{Te}$ ；具有以下通式的烷基矽烷基碲： $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si})\text{TeR}^4$ ；及其混合物，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係各自獨立地選自由以下所組成的群組：氫；線性、分支或不飽和 C_{1-10} 烷基； C_{4-10} 環烷基；及 C_{4-12} 芳香族基團。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該 Te 前驅物包含具有下式的二矽烷基碲： $(R^1R^2R^3Si)_2Te$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 係獨立地選自由以下所組成的群組：氫；線性、分支或不飽和 C_{1-10} 烷基； C_{4-10} 環烷基；及 C_{4-12} 芳香族基團。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該 Te 前驅物包含雙(三甲基矽烷基)碲。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 Sb 前驅物包含選自由以下所組成的群組之化合物：具有一般結構 $(RO)_3Sb$ 的化合物；具有一般結構 $(R^1R^2R^3Si)_3Sb$ 的化合物；及具有一般結構 $(R^1R^2R^3Si)_2R^4Sb$ 的化合物，其中取代基 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係各自獨立地為：氫；線性、分支或不飽和 C_{1-10} 烷基；及 C_{4-10} 環烷基和 C_{4-12} 芳香族基團。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 Sb 前驅物包含具有下式的化合物： SbX_n ，其中 X 係選自由以下所組成的群組的親核性基團： OR (烷氧基)、 F (氟)、 Cl (氯)、 Br (溴)、 NR^2 (胺基)、 CN (氰基)、 OCN (氰酸根)、 SCN (硫氰酸根)、二酮酸根、羧基及其混合物； n 等於 Sb 的氧化態；而且 R 係如以上所定義。
7. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該 Sb 前驅物包含叁(三甲基矽烷基)銻或 $Sb(OEt)_3$ 。

8. 一種將多成分膜沉積於至少一部分基材上之方法，其包含以下步驟：

a) 使該基材與包含 HGeCl_3 的銻前驅物接觸以與該基材反應並且提供包含 Ge 的第一塗層；

b) 引進洗淨氣體以移除任何未反應的銻前驅物；

c) 使該包含 Ge 的第一塗層與 Te 前驅物接觸，其中至少一部分 Te 前驅物與彼內所包含的 Ge 反應以提供包含 Ge 和 Te 的第二塗層；及

d) 引進洗淨氣體以移除任何未反應的 Te 前驅物；

其中步驟(a)至(d)係重複進行以形成許多塗層並且提供該膜。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其另外包含：

e) 使該包含 Ge 和 Te 的第二塗層與 Sb 前驅物接觸，其中至少一部分 Sb 前驅物與至少一部分彼內所包含的 Ge 和 Te 反應以提供包含 Ge、Te 和 Sb 的第三塗層；

f) 引進洗淨氣體以移除任何未反應的 Sb 前驅物；

其中步驟(a)至(f)係重複進行以形成許多塗層並且提供該 GST 膜。

10. 一種將含銻膜沉積於至少一部分基材上之方法，其包含以下步驟：

將該基材提供於反應器中；及

將

在足以與該基材反應並且提供該膜的沉積條件之下將包含 HGeCl_3 的銻前驅物引進該反應器。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該方法另外包含將氧來源引進該反應器以與該銻前驅物反應並且提供氧化銻膜。
12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該等氧來源包含至少一選自由氧(O_2)、氧電漿、臭氧(O_3)、過氧化氫、空氣、一氧化氮、水電漿及水所組成的群組者。
13. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該方法另外包含將氮來源引進該反應器以與該銻前驅物反應並且提供氮化銻膜。
14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該氮來源包含至少一選自由氮、氮電漿、氮/氫電漿及氮電漿所組成的群組者。
15. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該方法另外包含將氫電漿引進該反應器以與該銻前驅物反應並且提供銻膜。
16. 一種將多成分膜沉積於至少一部分基材上之方法，其包含以下步驟：

- a) 引進 Sb 前驅物以將包含胺基銻層的 Sb 層形成於該基材表面上；
 - b) 利用惰性氣體洗淨以移除任何反應副產物；
 - c) 引進 Te 前驅物以與該胺基銻層反應而與包含矽烷基的 Te 層形成 Sb-Te；
 - d) 利用惰性氣體洗淨以移除任何反應副產物；
 - e) 引進包含 HGeCl_3 的鍺前驅物以與碲層上剩下的矽烷基反應而與包含 HGe-Cl 基團的 Ge 層生成 Te-Ge 鍵；
 - f) 利用惰性氣體洗淨；
 - g) 引進 Te 前驅物以與胺基銻層反應而與包含矽烷基的 Te 層形成 Sb-Te；及
 - h) 利用惰性氣體洗淨以移除任何反應副產物，
- 其中步驟 a)至 h)係重複進行以形成許多塗層並且提供 GST 膜。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該 Te 前驅物包含選自由以下所組成的群組之矽烷基碲：具有以下通式的二矽烷基碲： $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si})_2\text{Te}$ ；具有以下通式的烷基矽烷基碲： $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si})\text{TeR}^4$ ；及其混合物，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係各自獨立地選自由以下所組成的群組：氫；線性、分支或不飽和 C_{1-10} 烷基； C_{4-10} 環烷基；及 C_{4-12} 芳香族基團。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該 Te 前驅物包含具有下式的二矽烷基碲： $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si})_2\text{Te}$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3

係獨立地選自由以下所組成的群組：氫；線性、分支或不飽和 C_{1-10} 烷基； C_{4-10} 環烷基；及 C_{4-12} 芳香族基團。

19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該 Te 前驅物包含雙(三甲基矽烷基)碲。

20. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該 Sb 前驅物包含選自由以下所組成的群組之化合物：具有一般結構 $(RO)_3Sb$ 的化合物；具有一般結構 $(R^1R^2R^3Si)_3Sb$ 的化合物；及具有一般結構 $(R^1R^2R^3Si)_2R^4Sb$ 的化合物，其中取代基 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係各自獨立地為：氫；線性、分支或不飽和 C_{1-10} 烷基；及 C_{4-10} 環烷基和 C_{4-12} 芳香族基團。

圖式

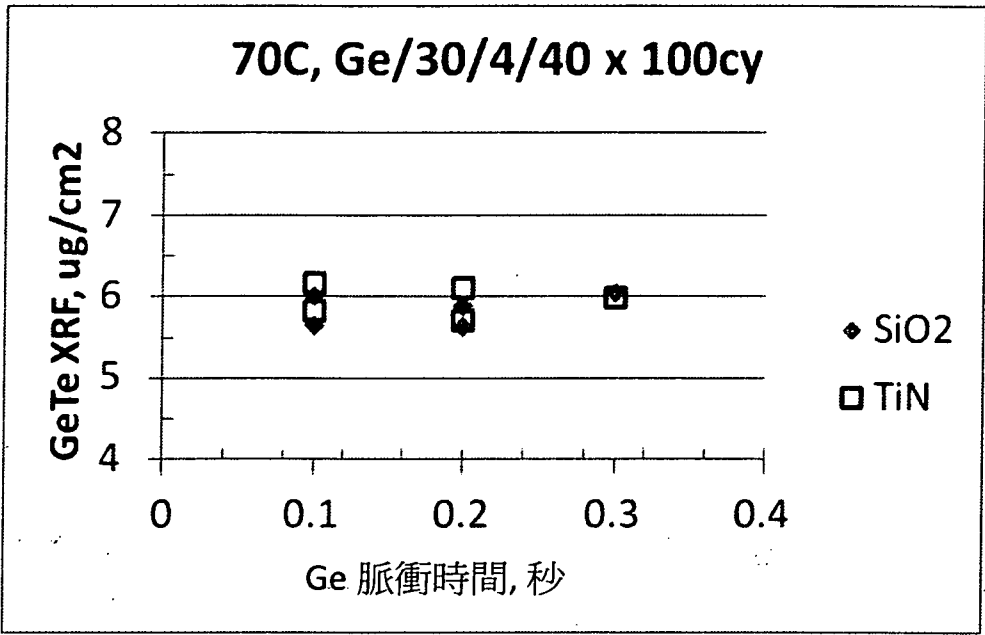


圖 1

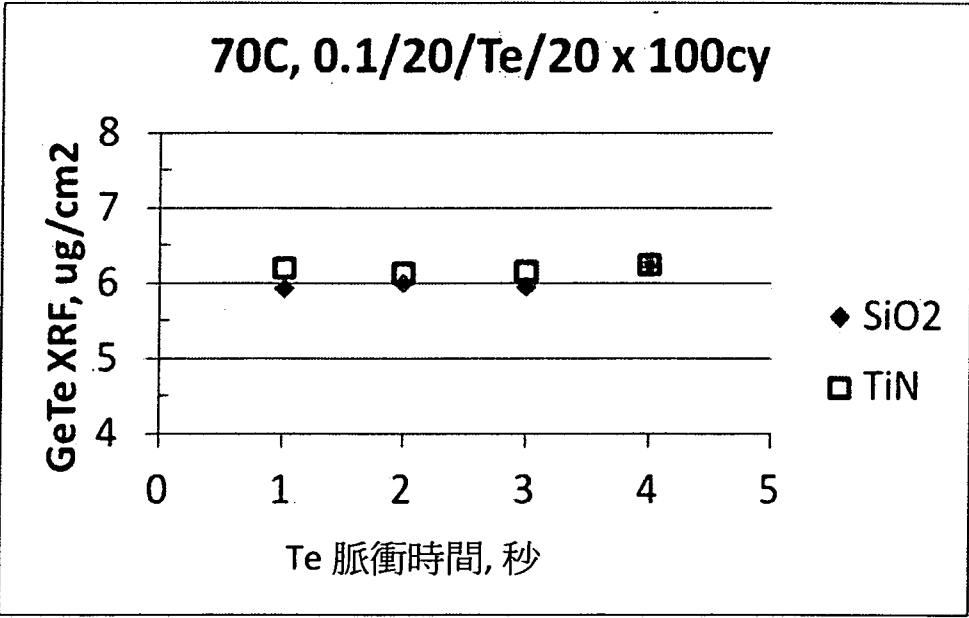


圖 2

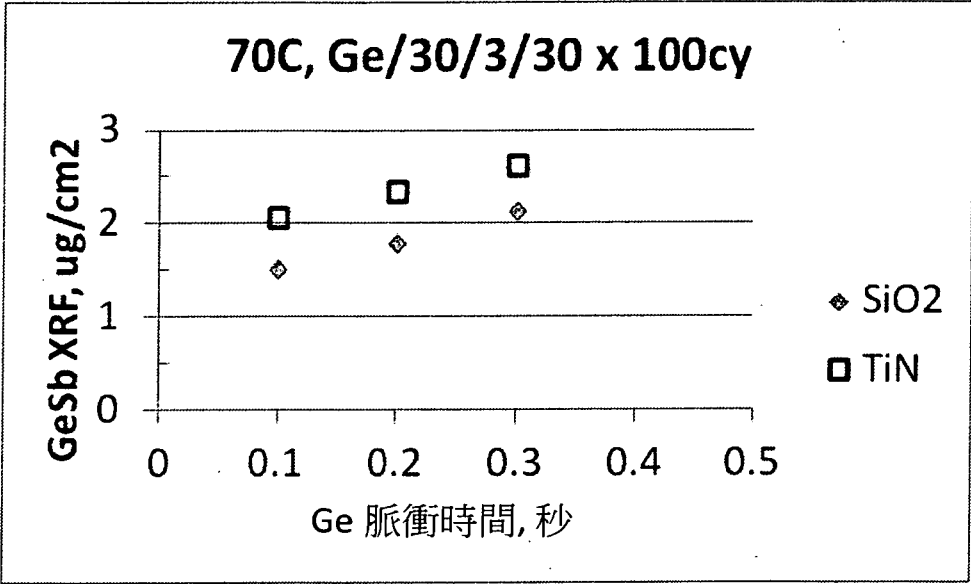


圖 3

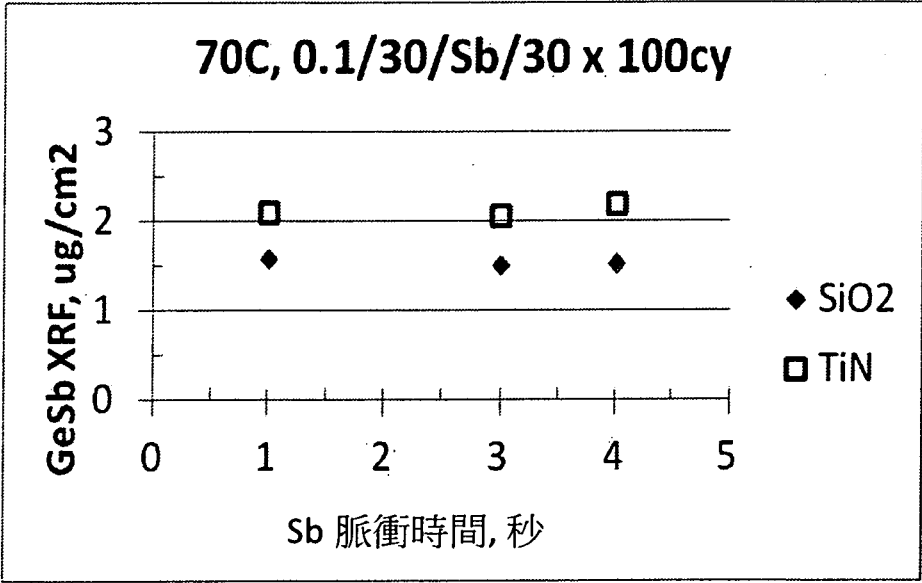


圖 4

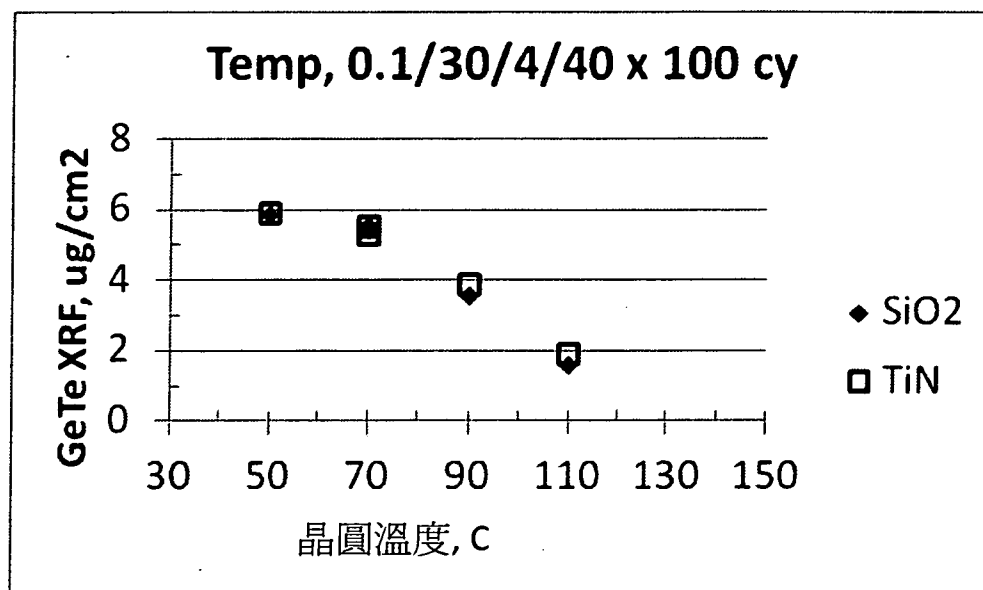


圖 5

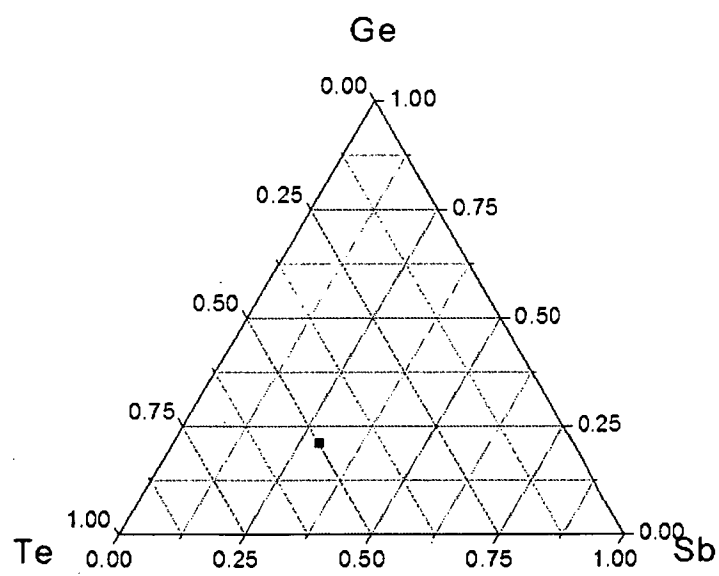


圖 6a

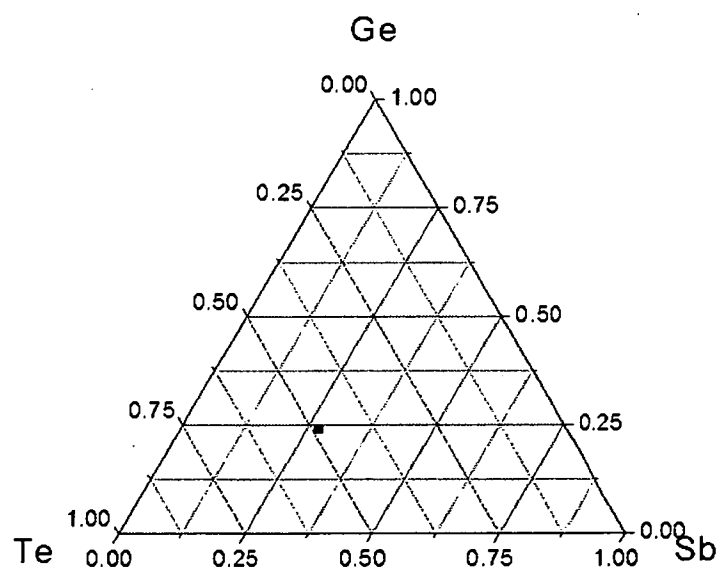


圖 6b

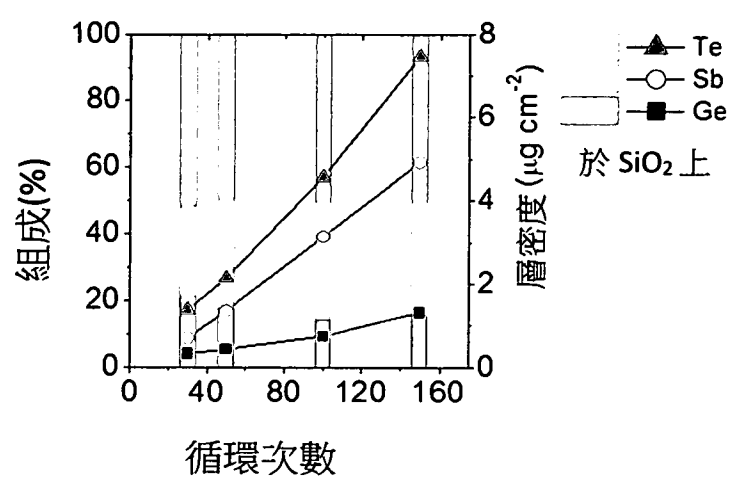


圖 7a

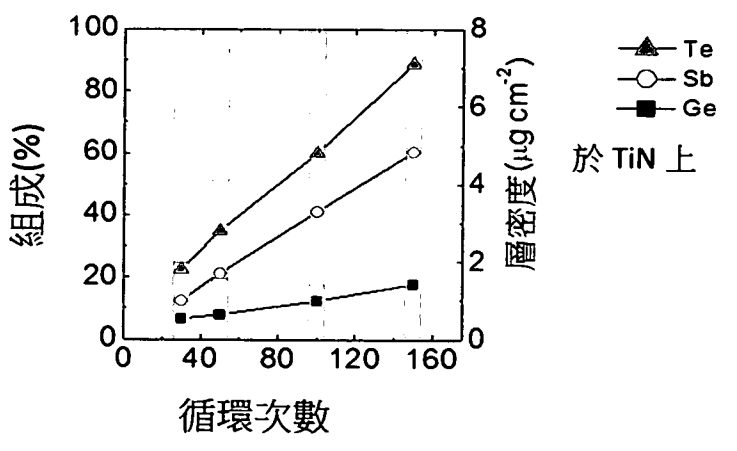


圖 7b