(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103147062 A
(43)申请公布日 2013.06.12

(21)申请号 201110448392.4
(22)申请日 2008.09.10
(30)优先权数据
60/972,451 2007.09.14 US
(62)分案原申请数据
200880106859.3 2008.09.10
(71)申请人 西格玛-奥吉奇有限责任公司
地址 美国密苏里州
(72)发明人 P·N·黑斯 A·金斯里 宋福全
P·威廉姆斯 T·利斯
H·O·戴维斯 R·奥德拉
(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 杨勇
(51)Int.Cl.
C23C 16/18(2006.01)
C07F 7/00(2006.01)

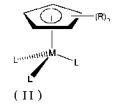
权利要求书3页 说明书13页 附图4页

(54)发明名称

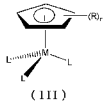
采用单环戊二烯基三烷氧基铪和锆前体通过原子层沉积制备薄膜的方法

(57)摘要

提供了通过原子层沉积形成含金属的膜的方法。该方法包含将至少一种前体基材送递到基材，其中所述至少一种前体在结构上对应于式(II)：其中：M是Hf或Zr；R是C_1-C_6-烷基；n是零、1、2、3、4或5；L是C_1-C_6-烷氧基。提供了通过液体注射原子层沉积形成含金属的膜的其它方法。这些方法包含将至少一种前体送递到基材，其中所述至少一种前体在结构上对应于式(III)：其中M是Hf或Zr；R是C_1-C_6-烷基；n是零、1、2、3、4或5；L是氨基，其中所述氨基任选地、独立地被C_1-C_6-烷基取代1或2次。



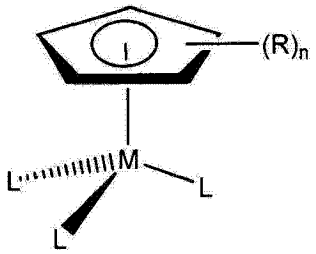
(II)



(III)

CN 103147062 A

1. 通过原子层沉积形成含金属的膜的方法，该方法包含将至少一种前体送递到基材，其中所述至少一种前体在结构上对应于式 II：



（式 II）

其中：

M 是 Hf 或 Zr；

R 是 C_1-C_6- 烷基；

n 是零、1、2、3、4 或 5；

L 是 C_1-C_6- 烷氧基。

2. 权利要求 1 的方法，其中

M 是 Hf

R 是甲基、乙基或丙基；

n 是零、1 或 2；和

L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组。

3. 权利要求 1 的方法，其中

M 是 Hf

R 是甲基或乙基；

n 是 1 或 2；和

L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组。

4. 权利要求 1 的方法，其中

M 是 Hf

R 是甲基或乙基；

n 是 1；和

L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组。

5. 权利要求 1 的方法，其中

M 是 Zr；

R 是甲基、乙基或丙基；

n 是零、1 或 2；和

L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组。

6. 权利要求 1 的方法，其中

M 是 Zr；

R 是甲基或乙基；

n 是 1 或 2；和

L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组。

7. 权利要求 1 的方法，其中

M 是 Zr ；

R 是甲基或乙基 ；

n 是 1 ；和

L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种在结构上对应于式 II 的前体选自由下列组成的组 ：

（甲基环戊二烯基）$Hf(OMe)_3$ ；

（乙基环戊二烯基）$Hf(OMe)_3$ ；

（丙基环戊二烯基）$Hf(OMe)_3$ ；

（甲基环戊二烯基）$Hf(OEt)_3$ ；

（乙基环戊二烯基）$Hf(OEt)_3$ ；

（丙基环戊二烯基）$Hf(OEt)_3$ ；

（甲基环戊二烯基）$Hf(OiPr)_3$ ；

（乙基环戊二烯基）$Hf(OiPr)_3$ ；

（丙基环戊二烯基）$Hf(OiPr)_3$ ；

（甲基环戊二烯基）$Hf(OtBu)_3$ ；

（乙基环戊二烯基）$Hf(OtBu)_3$ ；

（丙基环戊二烯基）$Hf(OtBu)_3$ ；

（甲基环戊二烯基）$Zr(OMe)_3$ ；

（乙基环戊二烯基）$Zr(OMe)_3$ ；

（丙基环戊二烯基）$Zr(OMe)_3$ ；

（甲基环戊二烯基）$Zr(OEt)_3$ ；

（乙基环戊二烯基）$Zr(OEt)_3$ ；

（丙基环戊二烯基）$Zr(OEt)_3$ ；

（甲基环戊二烯基）$Zr(OiPr)_3$ ；

（乙基环戊二烯基）$Zr(OiPr)_3$ ；

（丙基环戊二烯基）$Zr(OiPr)_3$ ；

（甲基环戊二烯基）$Zr(OtBu)_3$ ；

（乙基环戊二烯基）$Zr(OtBu)_3$ ；和

（丙基环戊二烯基）$Zr(OtBu)_3$。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种在结构上对应于式 II 的前体选自由（甲基环戊二烯基）$Hf(OtBu)_3$ 和（甲基环戊二烯基）$Zr(OtBu)_3$ 组成的组。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述原子层沉积包含光辅助的原子层沉积。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述原子层沉积包含液体注射原子 层沉积。

12. 权利要求 1 的方法，其中以脉冲的形式将所述前体沉积到所述基材，与氧源的脉冲交替进行。

13. 权利要求 12 的方法，其中所述氧源选自 H_2O、O_2 或臭氧。

14. 权利要求 1 的方法，进一步包含沉积至少一种适当的共反应剂，所述共反应剂选

自由下列组成的组：氢、氢等离子体、氧、空气、水、氨、肼、烯丙基肼、硼烷、硅烷、臭氧及其组合。

15. 权利要求 1 的方法，其中将至少两种在结构上对应于式 II 的前体送递到所述基材，以便通过原子层沉积形成含金属的膜。

16. 权利要求 1 的方法，进一步包含将至少一种共前体送递到所述基材，以便通过原子层沉积形成混合金属膜。

17. 权利要求 16 的方法，其中形成的混合金属膜选自由铪、锆、钛、镧和任何其它镧系金属的氧化物和氮化物、以及锆酞酸铅组成的组。

18. 权利要求 1 的方法，其中将所述含金属的膜用于存储器和 / 或逻辑应用。

采用单环戊二烯基三烷氧基铪和锆前体通过原子层沉积制备薄膜的方法

[0001] 本申请是 2008 年 9 月 10 日提交的标题为“采用单环戊二烯基三烷氧基铪和锆前体通过原子层沉积制备薄膜的方法”的中国专利申请 200880106859.3 的分案申请。

[0002] 交叉参照的申请

[0003] 本申请要求享有 2007 年 9 月 14 日提交的美国临时申请系列号 60/972,451 的优先权，该临时申请的公开内容以参照的方式全文并入本文。2007 年 9 月 14 日提交的共同未决的美国临时申请系列号 60/972,488 的公开内容以参照的方式全文并入本文，并不是承认这样的公开内容构成本发明的现有技术。

发明领域

[0004] 本发明涉及采用基于铪和 / 或锆的前体通过原子层沉积 (ALD) 制备薄膜的方法。

[0005] 发明背景

[0006] ALD 是用于薄膜的沉积的已知方法。它是基于表面反应的、自限制、顺序性的独特膜生长技术，所述表面反应可以提供原子层控制和将由前体提供的材料的共形薄膜沉积到各种组成的基材上。在 ALD 中，在反应过程中分离各前体。使第一前体经过所述基材，在基材上产生一个单层。从反应室泵抽出任何过量的、未反应的前体。然后，使第二前体经过所述基材并与所述第一前体反应，在基材表面上形成单层膜。重复这个循环，以便产生所需厚度的膜。

[0007] ALD 过程在纳米技术和半导体装置（例如电容器电极、门电极、粘附扩散势垒区和集成电路）的制造中有各种应用。此外，具有高介电常数（电容率）的介电薄膜在微电子学和光电子学的很多分领域中是必要的。微电子元件尺寸的不断缩小已经增加了对采用这类介电膜的需要。

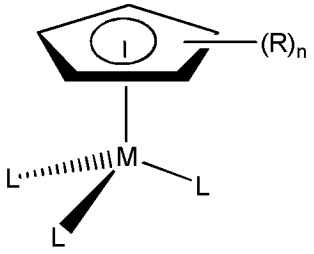
[0008] 日本专利申请 No.P2005-171291 报道了用于化学蒸气沉积的基于钛的前体。

[0009] 目前用于 ALD 的前体不能提供实现制造下一代装置例如半导体的新工艺所要求的性能。例如，需要改进的热稳定性、更高的挥发性或提高的沉积速率。

[0010] 发明概述

[0011] 现提供了通过原子层沉积形成含金属的膜的方法。该方法包含将至少一种前体送递到基材，其中所述至少一种前体对应于式 II：

[0012]



[0013] （式 II）

[0014] 其中：

[0015] M 是 Hf 或 Zr ;

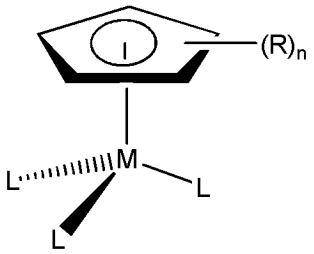
[0016] R 是 C_1-C_6- 烷基 ;

[0017] n 是零、1、2、3、4 或 5 ;

[0018] L 是 C_1-C_6- 烷氧基。

[0019] 在另一个实施方案中，提供了通过液体注射原子层沉积形成含金属的膜的方法，其中该方法包含将至少一种前体送递到基材，其中所述至少一种前体在结构上对应于式 III :

[0020]



[0021] (式 III)

[0022] 其中 :

[0023] M 是 Hf 或 Zr ;

[0024] R 是 C_1-C_6- 烷基 ;

[0025] n 是零、1、2、3、4 或 5 ;

[0026] L 是氨基，其中所述氨基任选地、独立地被 C_1-C_6- 烷基取代 1 或 2 次。

[0027] 根据下文的详细描述，其它实施方案、包括上文总结的实施方案的特定方面将是显而易见的。

[0028] 附图简述

[0029] 图 1 是热重量分析 (TGA) 数据的图示，显示了 (MeCp)Hf(OtBu)$_3$ 的 mg vs. 温度 / 时间。

[0030] 图 2 是 TGA 数据的图示，显示了 (MeCp)Hf(NMe_2)$_3$ 的 mg vs. 温度 / 时间。

[0031] 图 3 是 TGA 数据的图示，显示了 (MeCp)Zr(OtBu)$_3$ 的 mg vs. 温度 / 时间。

[0032] 图 4 是 TGA 数据的图示，显示了 (MeCp)Zr(NMe_2)$_3$ 的 mg vs. 温度 / 时间。

[0033] 发明详述

[0034] 在本发明的各个方面，提供了利用基于铪和 / 或基于锆的前体通过 ALD 形成各种含铪的和 / 或含锆的膜的方法。

[0035] 用本发明的方法产生或生长显示出高介电常数的含钛薄膜。本文所用的“介电薄膜”是指具有高电容率的薄膜。本文中通过 ALD 产生的膜是介电薄膜。

[0036] 虽然不是承认作为现有技术，但是 2007 年 6 月 14 日公开的、TriChemical Laboratories 的国际专利公开 No.WO2007/066546 报道了基于铪的前体，用于通过化学蒸气沉积过程或原子层沉积过程形成基于铪的膜。

[0037] 虽然不是承认作为现有技术，但是 2007 年 12 月 13 日公开的、Air Liquide Societe 的国际公开 No.WO2007/141059 报道了形成介电膜例如铪或锆氧化物膜的方法。

[0038] 此外，虽然不是承认作为现有技术，但是**Niinistö** J. 等人的题为“ALD of ZrO_2 Thin Films Exploiting Novel Mixed Alkylamido-Cyclopentadienyl Precursors”的摘

要（参见 http://science24.com/paper/11894）报道了采用 (EtCp)Zr(NMe$_2$)$_3$ 通过 ALD 形成金属氧化物膜。

[0039] A. 定义

[0040] 本文所用的术语“前体”是指有机金属分子、配合物和 / 或化合物，它被送递到用于沉积的基材而通过 ALD 形成薄膜。

[0041] 本发明的有机金属前体具有至少一个包含过渡金属（“M”）的金属中心。特别是，存在一个金属中心且 M 是铪或锆。

[0042] 表述“Cp”是指与过渡金属结合的环戊二烯基 (C_5H_5) 配位体。如本文所用的，Cp 配位体的所有五个碳原子通过 π 键合以 η^5- 配位的形式结合到金属中心上，因此，本发明的前体是 π 配合物。

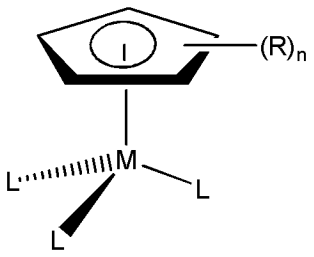
[0043] 术语“烷基”是指长度为 1 至约 6 个碳原子的饱和烃链，例如，但不限于甲基、乙基、丙基和丁基。所述烷基可以是直链或支链的。例如，如本文所用的，丙基既包括正丙基，也包括异丙基；丁基包括正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基。此外，如本文中所用的，“Me”是指甲基，而“Et”是指乙基。

[0044] 这里的术语“氨基”是指任选地被取代的一价氮原子（即，-NR^{1}R^2，其中 R^1 和 R^2 可以相同或不同）。本发明所包括的氨基的实例包括但不限于 —N(Me)$_2$ 和 —N(Et)$_2$ 和 —N(Et)(Me)。此外，这个氨基的氮原子共价结合到所述金属中心上，它们可以一起称为“氨化物”基团（即 —M—N(R^1)(R^2)）。这可以进一步称为“含氨”基团或者无机氨化物，例如 —Hf—N(R^1)(R^2) 或 —Zr—N(R^1)(R^2)。

[0045] B. 使用方法

[0046] 在第一个实施方案中，提供了通过原子层沉积形成含金属的膜的方法。该方法包含将至少一种前体送递到基材，其中所述至少一种前体在结构上对应于式 I：

[0047]



[0048] （式 I）

[0049] 其中：

[0050] M 是 Hf 或 Zr；

[0051] R 是 C_1-C_6- 烷基；

[0052] n 是零、1、2、3、4 或 5；

[0053] L 是 C_1-C_6- 烷氧基或氨基，其中所述氨基任选地、独立地被 C_1-C_6- 烷基取代 1 或 2 次。

[0054] 在一个实施方案中，所述至少一种前体在结构上对应于式 I，其中

[0055] M 是 Hf

[0056] R 是甲基、乙基或丙基；

[0057] n 是零、1 或 2；和

[0058] L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、二甲基氨基、乙基甲基氨基和二乙基氨基组成的组。

[0059] 在另一个实施方案中，所述至少一种前体在结构上对应于式 I，其中

[0060] M 是 Hf

[0061] R 是甲基或乙基；

[0062] n 是 1 或 2；和

[0063] L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、二甲基氨基、乙基甲基氨基和二乙基氨基组成的组。

[0064] 在另一个实施方案中，所述至少一种前体在结构上对应于式 I，其中

[0065] M 是 Hf

[0066] R 是甲基或乙基；

[0067] n 是 1；和

[0068] L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组。

[0069] 在另一个实施方案中，所述至少一种前体在结构上对应于式 I，其中

[0070] M 是 Zr；

[0071] R 是甲基、乙基或丙基；

[0072] n 是零、1 或 2；和

[0073] L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、二甲基氨基、乙基甲基氨基和二乙基氨基组成的组。

[0074] 在另一个实施方案中，所述至少一种前体在结构上对应于式 I，其中

[0075] M 是 Zr；

[0076] R 是甲基或乙基；

[0077] n 是 1 或 2；和

[0078] L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、二甲基氨基、乙基甲基氨基和二乙基氨基组成的组。

[0079] 在另一个实施方案中，所述至少一种前体在结构上对应于式 I，其中

[0080] M 是 Zr；

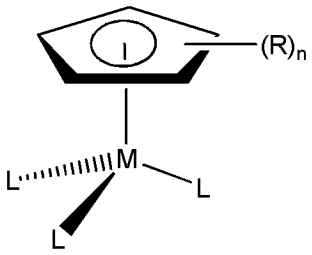
[0081] R 是甲基或乙基；

[0082] n 是 1；和

[0083] L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组。

[0084] 在另一个实施方案中，提供了通过原子层沉积形成含金属的膜的方法，其中该方法包含将至少一种前体送递到基材，其中所述至少一种前体在结构上对应于式 II：

[0085]



[0086] （式 II）

[0087] 其中：

[0088] M 是 Hf 或 Zr；

[0089] R 是 C_1-C_6- 烷基；

[0090] n 是零、1、2、3、4 或 5；

[0091] L 是 C_1-C_6- 烷氧基。

[0092] 在一个实施方案中，所述至少一种前体在结构上对应于式 II，其中

[0093] M 是 Hf

[0094] R 是甲基、乙基或丙基；

[0095] n 是零、1 或 2；和

[0096] L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组。

[0097] 在一个实施方案中，所述至少一种前体在结构上对应于式 II，其中

[0098] M 是 Hf

[0099] R 是甲基或乙基；

[0100] n 是 1 或 2；和

[0101] L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组。

[0102] 在一个实施方案中，所述至少一种前体在结构上对应于式 II，其中

[0103] M 是 Hf

[0104] R 是甲基或乙基；

[0105] n 是 1；和

[0106] L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组。

[0107] 在一个实施方案中，所述至少一种前体在结构上对应于式 II，其中

[0108] M 是 Zr；

[0109] R 是甲基、乙基或丙基；

[0110] n 是零、1 或 2；和

[0111] L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组。

[0112] 在一个实施方案中，所述至少一种前体在结构上对应于式 II，其中

[0113] M 是 Zr；

[0114] R 是甲基或乙基；

[0115] n 是 1 或 2；和

[0116] L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组。

[0117] 在一个实施方案中，所述至少一种前体在结构上对应于式 II，其中

[0118] M 是 Zr；

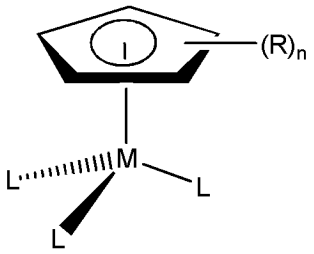
[0119] R 是甲基或乙基；

[0120] n 是 1 ;和

[0121] L 选自由甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基组成的组。

[0122] 在另一个实施方案中,提供了通过原子层沉积形成含金属的膜的方法,其中该方法包含将至少一种前体送递到基材,其中所述至少一种前体在结构上对应于式 III :

[0123]



[0124] (式 III)

[0125] 其中 :

[0126] M 是 Hf 或 Zr ;

[0127] R 是 C_1-C_6- 烷基 ;

[0128] n 是零、1、2、3、4 或 5 ;

[0129] L 是氨基,其中所述氨基任选地、独立地被 C_1-C_6- 烷基取代 1 或 2 次。

[0130] 在一个实施方案中,所述至少一种前体在结构上对应于式 III,其中

[0131] M 是 Hf 或 Zr ;

[0132] R 是 C_1-C_6- 烷基 ;

[0133] n 是零、1 或 2 ;

[0134] L 是氨基,其中所述氨基任选地、独立地被 C_1-C_6- 烷基取代 1 或 2 次。

[0135] 在另一个实施方案中,所述至少一种前体在结构上对应于式 III,其中

[0136] M 是 Hf 或 Zr ;

[0137] R 是 C_1-C_6- 烷基 ;

[0138] n 是 3、4 或 5 ;

[0139] L 是氨基,其中所述氨基任选地、独立地被 C_1-C_6- 烷基取代 1 或 2 次。

[0140] 在一个实施方案中,所述至少一种前体在结构上对应于式 I、II 或 III,其中丁基选自由正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基组成的组。在一个特定的实施方案中,丁基是叔丁基。

[0141] 在一个实施方案中,所述至少一种前体在结构上对应于式 I、II 或 III,其中丙基选自由正丙基和异丙基组成的组。在一个特定的实施方案中,丙基是异丙基。

[0142] 在本发明的一个实施方案中,所述至少一种在结构上对应于式 I、II 或 III 的前体选自由下列组成的组 :

[0143] (甲基环戊二烯基)Hf$(NMe_2)_3$;

[0144] (乙基环戊二烯基)Hf$(NMe_2)_3$;

[0145] (丙基环戊二烯基)Hf$(NMe_2)_3$;

[0146] (甲基环戊二烯基)Hf$(NEt_2)_3$;

[0147] (乙基环戊二烯基)Hf$(NEt_2)_3$;

[0148] (丙基环戊二烯基)Hf$(NEt_2)_3$;

[0149] (甲基环戊二烯基)Hf(NMeEt)$_3$；

[0150] (乙基环戊二烯基)Hf(NMeEt)$_3$；

[0151] (丙基环戊二烯基)Hf(NMeEt)$_3$；

[0152] (甲基环戊二烯基)Hf(OMe)$_3$；

[0153] (乙基环戊二烯基)Hf(OMe)$_3$；

[0154] (丙基环戊二烯基)Hf(OMe)$_3$；

[0155] (甲基环戊二烯基)Hf(OEt)$_3$；

[0156] (乙基环戊二烯基)Hf(OEt)$_3$；

[0157] (丙基环戊二烯基)Hf(OEt)$_3$；

[0158] (甲基环戊二烯基)Hf(OiPr)$_3$；

[0159] (乙基环戊二烯基)Hf(OiPr)$_3$；

[0160] (丙基环戊二烯基)Hf(OiPr)$_3$；

[0161] (甲基环戊二烯基)Hf(OtBu)$_3$；

[0162] (乙基环戊二烯基)Hf(OtBu)$_3$；

[0163] (丙基环戊二烯基)Hf(OtBu)$_3$；

[0164] (甲基环戊二烯基)Zr(NMe_2)$_3$；

[0165] (乙基环戊二烯基)Zr(NMe_2)$_3$；

[0166] (丙基环戊二烯基)Zr(NMe_2)$_3$；

[0167] (甲基环戊二烯基)Zr(NEt_2)$_3$；

[0168] (乙基环戊二烯基)Zr(NEt_2)$_3$；

[0169] (丙基环戊二烯基)Zr(NEt_2)$_3$；

[0170] (甲基环戊二烯基)Zr(NMeEt)$_3$；

[0171] (乙基环戊二烯基)Zr(NMeEt)$_3$；

[0172] (丙基环戊二烯基)Zr(NMeEt)$_3$；

[0173] (甲基环戊二烯基)Zr(OMe)$_3$；

[0174] (乙基环戊二烯基)Zr(OMe)$_3$；

[0175] (丙基环戊二烯基)Zr(OMe)$_3$；

[0176] (甲基环戊二烯基)Zr(OEt)$_3$；

[0177] (乙基环戊二烯基)Zr(OEt)$_3$；

[0178] (丙基环戊二烯基)Zr(OEt)$_3$；

[0179] (甲基环戊二烯基)Zr(OiPr)$_3$；

[0180] (乙基环戊二烯基)Zr(OiPr)$_3$；

[0181] (丙基环戊二烯基)Zr(OiPr)$_3$；

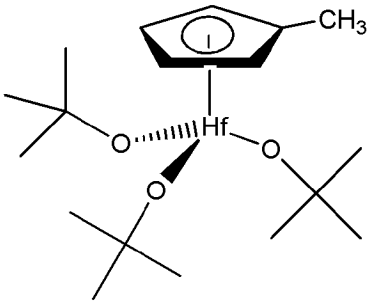
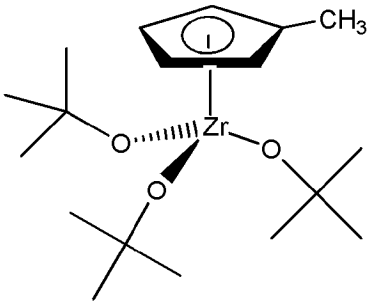
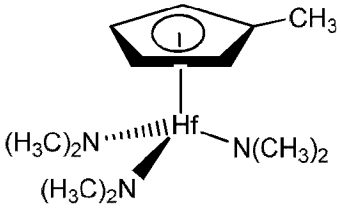
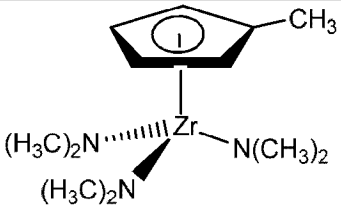
[0182] (甲基环戊二烯基)Zr(OtBu)$_3$；

[0183] (乙基环戊二烯基)Zr(OtBu)$_3$；和

[0184] (丙基环戊二烯基)Zr(OtBu)$_3$。

[0185] 在一个特定的实施方案中，所述至少一种对应于式I、II或III的前体选自由下列组成的组：

[0186]

 (甲基环戊二烯基)Hf(OtBu)$_3$;	 (甲基环戊二烯基)Zr(OtBu)$_3$;
 (甲基环戊二烯基)Hf(NMe$_2$)$_3$; 和	 (甲基环戊二烯基)Zr(NMe$_2$)$_3$。

[0187] C. 含金属的膜的类型

[0188] 本发明的方法可以用于采用至少一种式 I-III 的有机金属前体形成各种各样的含金属的膜。在一个特定的实施方案中，通过 ALD 形成如下物质的膜：铪、二氧化铪、氮化铪、锆、氧化锆、氮化锆或其组合。

[0189] 在一个特定的实施方案中，将铪和 / 或氧化锆膜沉积到基材上。可以以脉冲的形式将至少一种根据式 I-III 的前体为进行沉积而送递到基材上，与适当的氧源（例如 H_2O、O_2 和 / 或臭氧）的脉冲交替进行。

[0190] 在另一个实施方案中，可以通过为进行沉积而送递至少一种根据式 I-III 的前体来形成含金属的膜，所述前体可以是单独的或者是与共反应剂组合的。这类共反应剂的实例包括，但不限于：氢、氢等离子体、氧、空气、水、H_2O_2、氨、肼、烯丙基肼、硼烷、硅烷、臭氧或其任意组合。

[0191] 在另一个实施方案中，提供了一种通过 ALD 形成“混合”金属膜的方法。本文所用的术语“混合”金属膜是指，至少两种不同的金属构成所述膜。

[0192] 在一个实施方案中，通过为进行沉积而送递至少两种根据式 I-III 的前体、借助 ALD 来形成混合金属膜。这类膜的非限制性的实例包括铪锆氧化物和铪锆氮化物膜。

[0193] 在另一个实施方案中，通过为进行沉积而送递至少一种根据式 I-III 的前体和至少一种共前体、借助 ALD 来形成混合金属膜，其中所述共前体在式 I-III 的范围之外。例如，可以为进行沉积而将至少一种根据式 I-III 的铪和 / 或锆前体和至少一种适当的共前体（例如铅、钛、锶和 / 或钡前体）送递到基材以产生混合金属膜。例如，在一个特定的实施方案中，可以用至少一种根据式 I-III 的前体和至少一种共前体来产生镧酸铪 (hafnium lanthanate)、钛酸铪、锆酸镧 (lanthanum zirconate)、和 / 或钛酸锆 (zirconium titanate) 膜。

[0194] 在一个特定的实施方案中，形成的混合金属膜选自由铪、锆、钛、镧和任何其它镧

系金属的氧化物和氮化物组成的组。在另一个特定的实施方案中，所述用至少一种根据式 I-III 的前体形成铁电性的锆酞酸铅 (PZT) 膜。

[0195] 在一个特定的实施方案中，可以用所述至少一种根据式 I-III 的前体来掺杂金属氧化物膜，例如但不限于铪镧氧化物、铪钛氧化物、镧锆氧化物、锆钛氧化物和铪铈氧化物。如本文中使用的，当用至少一种根据式 I-III 的前体来掺杂金属氧化物膜时，所述铪和 / 或锆在成膜格上可以是替位的或填隙的。

[0196] D. 电容率

[0197] 采用本发明方法产生的薄膜的电容率可以在 10 与 250 之间，优选至少 25 至 40，更优选至少 40 至 100。此外，可以认为超高电容率是高于 100 的值。本领域技术人员能理解的是，得到的膜电容率取决于一些因素，例如用于沉积的金属、产生的膜的厚度、生长和随后的处理中采用的参数和基材。

[0198] 在一个特定的实施方案中，可以用所述至少一种根据式 I-III 的前体来形成具有高于 100 的超高电容率（高 -κ）的金属钛酸盐膜。

[0199] E. 基材

[0200] 各种各样的基材可以用于本发明的方法。例如，可以为进行沉积而将根据式 I-III 的前体送递到基材，例如，但不限于，硅、氧化硅、氮化硅、钽、氮化钽或铜。

[0201] F. ALD 类型

[0202] 本发明的 ALD 方法包含各种类型的 ALD 方法。例如，在一个实施方案中，用常规的 ALD 形成本发明的含金属的膜。关于常规的和 / 和脉冲注射 ALD 方法，参见例如 George S. M. 等人，J. Phys. Chem. 1996. 100 :13121-13131。

[0203] 在另一个实施方案中，用液体注射 ALD 形成含金属的膜，其中利用直接液体注射将液体前体送递到反应室，与（常规的）通过鼓泡器吸引蒸气相反。关于液体注射 ALD 方法，参见，例如 Potter R. J.，等人，Chem. Vap. Deposition. 2005. 11(3) :159。

[0204] 在一个特定的实施方案中，用至少一种结构上对应于式 I 的前体通过液体注射 ALD 形成含金属的膜。

[0205] 在一个特定的实施方案中，用至少一种结构上对应于式 II 的前体通过液体注射 ALD 形成含金属的膜。

[0206] 在一个特定的实施方案中，用至少一种结构上对应于式 III 的前体通过液体注射 ALD 形成含金属的膜。

[0207] 液体注射 ALD 生长条件的实例包括，但不限于 :

[0208] (1) 基材温度 :160-300℃在 Si(100) 上

[0209] (2) 蒸发器温度 :约 175℃

[0210] (3) 反应器压力 :约 5mbar

[0211] (4) 溶剂 :甲苯，或上文提到的任何溶剂

[0212] (5) 溶液浓度 :约 0.05M

[0213] (6) 注射速率 :约 2.5μl 脉冲 $^{-1}$(4 脉冲循环 $^{-1}$)

[0214] (7) 惰性气体流速 :约 200cm^{3}min^{-1}

[0215] (8) 脉冲序列 (sec.)(前体 / 清洗 /H_2O/ 清洗) :将根据室尺寸而变。

[0216] (9) 循环数 :将根据所需膜厚度而变。

[0217] 在一个实施方案中，用至少一种在结构上对应于式 I-III 的前体通过液体注射 ALD 来形成含金属的膜，其中将所述至少一种在结构上对应于式 I-III 的前体在送递到所述基材之前溶于溶剂。可以将所述前体溶于适当的烃或胺溶剂。适当的烃溶剂包括，但不限于脂族烃，例如己烷、庚烷和壬烷；芳烃，例如甲苯和二甲苯；脂族和环状的醚，例如二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚 (tetraglyme)。适当胺溶剂的实例包括，但不限于辛胺和 N,N- 二甲基十二烷胺。例如，可以将所述前体溶于甲苯以产生 0.05-1M 溶液。

[0218] 在另一个实施方案中，可以将至少一种在结构上对应于式 I-III 的前体“在未掺杂的状态下”（没有用载气稀释过）送递到所述基材。

[0219] 在另一个实施方案中，用光辅助的 ALD 形成含金属的膜。关于光辅助的 ALD 方法，参见，例如 U.S. 专利 No.4,581,249。

[0220] 在一个特定的实施方案中，用至少一种在结构上对应于式 I 的前体通过光辅助的 ALD 形成含金属的膜。

[0221] 在一个特定的实施方案中，用至少一种在结构上对应于式 II 的前体通过光辅助的 ALD 形成含金属的膜。

[0222] 在一个特定的实施方案中，用至少一种在结构上对应于式 III 的前体通过光辅助的 ALD 形成含金属的膜。

[0223] 在另一个实施方案中，可以用液体注射和光辅助的 ALD 两者采用至少一种在结构上对应于式 I-III 的前体形成含金属的膜。

[0224] 于是，用于这些方法的、在结构上对应于式 I-III 的有机金属前体可以是液体、固体或气体。特别地，所述前体在环境温度下是具有高蒸气压的液体，用于始终如一地向工艺室输送蒸气。

[0225] ALD 实质上依赖于化学反应性而不是热分解。因此，在合适的前体所需的特征方面存在基本的区别。所述前体在采用的温度下必须是热稳定的，而且应当是充分挥发性的从而能沉积到所述基材上。此外，当沉积金属氧化物或金属氮化物膜时，在所述金属前体与所述氧化物或氮化物源之间的快速、完全的化学反应是必需的。然而，所述反应应当仅仅发生在基材表面处，从而不会损害在下面的结构，而副产物（例如碳和氢）应当从所述表面轻易地脱除。

[0226] 已经发现，所述 Cp 环的取代情况和三个与金属中心连接的相同的配体的变化证明了对 ALD 过程的有用的、改进的性质。例如，式 I-III 的前体提供了提高的能力，即，能够在一定的生长速率下通过 ALD 来沉降金属氧化物膜，所述生长速率接近于对于简单金属氨化物的生长速率但是由于提高的热稳定性而可以在更高的温度下操作，所述热稳定性导致改进的产品质量。

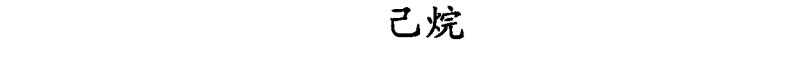
[0227] 在特定的实施方案中，将本发明的方法用于各种应用，例如用于存储器和逻辑应用的动态随机存取存储器 (DRAM) 和互补金属氧化物半导体 (CMOS)，在基材例如硅片上。

实施例

[0228] 如下实施例仅是阐释性的，且不以任何方式限制本公开内容。所有的操作都是在惰性气氛中，采用手套箱和 Schlenk 管技术进行的。NMR 分析是采用 Bruker 250MHz 机器进行的。

[0229] 实施例 1-(MeCp)Zr(NMe$_2$)$_3$ 的合成

[0230]



[0231] 向 Schlenk 烧瓶装入 Zr(NMe$_2$)$_4$(26.7g,0.1mole) 和无水己烷 (50mls)。然后,在 10 分钟内将新裂化的 MeCpH(7.9g,0.1mole) 加到在室温下搅拌的所述溶液中。安装一个冷凝器,将混合物回流 2 小时,然后在减压下脱除溶剂。在 90℃、0.001Torr 下蒸馏粗物料,得到纯的 (MeCp)Zr(NMe$_2$)$_3$,为浅黄色的油,～ 90％收率。

[0232] NMR(C_6D_6) :5.95(m,2H,$C_5\underline{H}_4$,)5.85(m,2H,$C_5\underline{H}_4$,),2.9(s,18H,N($C\underline{H}_3$)$_2$),2.05(s,3H,$C\underline{H}_3$Cp)

[0233] C,H,N : C H N

[0234] 预计的 47.59 8.26 13.88

[0235] 实际的 45.0 7.76 12.9

[0236] 实施例 2-(MeCp)Zr(OtBu)$_3$ 的合成

[0237]



[0238] 向一个 Schlenk 烧瓶装入 (MeCp)Zr(NMe$_2$)$_3$(30.3g,0.1mole) 和无水己烷 (50mls)。向第二个 Schlenk 烧瓶装入 tBuOH(22.2g,0.3mole) 并溶于无水己烷 (20mls)。然后,在 30 分钟内将所述无水溶液加到在室温下搅拌的锆溶液,并且将混合物搅拌 4 小时。然后,在减压下脱除溶剂。在 70℃、0.001Torr 下蒸馏粗物料,得到纯的 (MeCp)Zr(OtBu)$_3$,为浅黄色油,～ 90％收率。

[0239] NMR(C_6D_6) :6.2(m,2H, $C_5\underline{H}_4$,),6.1(m,2H, $C_5\underline{H}_4$,),2.2(s,3H, $C\underline{H}_3$Cp),1.2(s,27H, C($C\underline{H}_3$)$_3$。

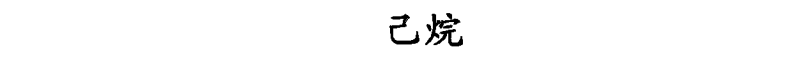
[0240] C,H,N : C H N

[0241] 预计的 55.43 8.72 0

[0242] 实际的 54.85 8.75 0

[0243] 实施例 3-(MeCp)Hf(NMe$_2$)$_3$ 的合成

[0244]



[0245] 向 Schlenk 烧瓶装入 Hf(NMe$_2$)$_4$(35.5g,0.1mole) 和无水己烷 (50mls)。然后,在 10 分钟内将新裂化的 MeCpH(7.9g,0.1mole) 加到在室温下搅拌的所述溶液中。安装一个冷凝器,使混合物回流 2 小时,然后在减压下脱除溶剂。在 90℃、0.001Torr 下蒸馏粗物料,得到纯的 (MeCp)Hf(NMe$_2$)$_3$,为浅黄色的油,～ 90％收率。

[0246] NMR(C_6D_6) :5.95(m,2H, $C_5\underline{H}_4$,)5.8(m,2H, $C_5\underline{H}_4$,),2.95(s,18H, N($C\underline{H}_3$)$_2$),2.1(s,3H, $C\underline{H}_3$Cp)

[0247] C,H,N : C H N

[0248] 预计的 36.93 6.41 10.77

[0249] 实际的 36.8 6.46 10.45

[0250] 实施例 4-(MeCp)Hf(OtBu)$_3$ 的合成

[0251]

己烷

$$(MeCp)Hf(NMe_2)_3 + 3tBuOH \longrightarrow (MeCp)Hf(O^tBu)_3$$

[0252] 向一个Schlenk烧瓶装入 (MeCp)Hf(NMe$_2$)$_3$(39.0g,0.1mole) 和无水己烷 (50mls)。向第二个 Schlenk 烧瓶装 tBuOH(22.2g,0.3mole),并溶于无水己烷 (20mls)。然后,在 30 分钟内将无水溶液加到在室温下搅拌的铪溶液中,将所述混合物搅拌 4 小时。然后在减压下脱除溶剂。在 70℃、0.001Torr 下蒸馏所述粗物料,得到纯的 (MeCp)Hf(OtBu)$_3$,为浅黄色的油,～ 90％收率。

[0253] NMR(C_6D_6) :6.2(m,2H, $C_5\underline{H}_4$,),6.05(m,2H, $C_5\underline{H}_4$,),2.2(s,3H, $C\underline{H}_3Cp$),1.2(s,27H, $C(C\underline{H}_3)_3$。

[0254] C,H,N : C H N

[0255] 预计的 45.29 7.13 0

[0256] 实际的 46.85 7.39 0.3

[0257] 实施例 5-(MeCp)Zr(OtBu)$_3$ 的 ALD

[0258] 在定制的 ALD 反应器中沉积氧化锆薄膜。把 (MeCp)Zr(OtBu)$_3$ 和臭氧用作前体。将氧化锆膜沉积在硅片基材。在沉积之前,通过切割硅片 (1 英寸 x 1/2 英寸) 来预备所述硅片基材,并且 1％ HF 抛光。

[0259] 生长温度是 200-350℃。生长压力是 0.5-1.5Torr。用 30sccm 的干燥氮气连续清洗所述反应器。反应器中所有计算机控制的阀都是得自 Cajon 的空气操作的 ALD VCR 阀。

[0260] 过度地清洗臭氧。将所述锆储存于不锈钢安瓿。直接与所述安瓿相连的是 ALD 阀。这个 ALD 阀的输出是 Tee′ d,而另一个 ALD 阀用于氮注射。所述 Tee 出口支管连接到 500cm^3 不锈钢储器。所述储器的出口连接到被称为注射阀的第三 ALD 阀,该阀的出口直接通到所述反应器。采用氮气注射来增加锆注射阀后面的总压力,以使所述压力高于反应器生长压力。采用 30 微米针孔 VCR 垫片完成注射的氮气。所有的阀和安瓿都被放入炉状的罩内,该罩使所述安瓿、阀和管道能被均匀地加热到 50℃至 250℃。

[0261] 在所述 ALD 生长操作期间,按照下面的方式给所述那些阀安排次序。将锆前体引入活化硅表面。然后发生氮清洗,这包括抽空以脱除没有附着到所述表面上的过剩反应剂分子。然后引入作为共反应剂物种的臭氧,接着用氮气进行附加清洗。然后注射臭氧以再次开始所述 ALD 循环。

[0262] 循环的总数通常是 300。结果表明,沉积速率不依赖于所述锆剂量,所述剂量通过其蒸气压而变化,而蒸气压又通过其蒸发温度而变化。这证明了,膜生长以一种自限制的方式进行,这是 ALD 的特征。

[0263] 实施例 6-(MeCp)Hf(OtBu)$_3$ 的 ALD

[0264] 在定制的 ALD 反应器中沉积二氧化铪薄膜。把 (MeCp)Hf(OtBu)$_3$ 和臭氧用作前体。将二氧化铪膜沉积在硅片基材。在沉积之前,通过切割硅片 (1 英寸 x 1/2 英寸) 来预备所述硅片基材,并且 1％ HF 抛光。

[0265] 生长温度是200-350℃。生长压力是0.5-1.5Torr。用30sccm的干燥氮气连续清洗所述反应器。反应器中所有计算机控制的阀都是得自Cajon的空气操作的ALD VCR阀。

[0266] 过度地清洗臭氧。将所述铪储存于不锈钢安瓿。直接与所述安瓿相连的是ALD阀。这个ALD阀的输出是Tee′ d,而另一个ALD阀用于氮注射。所述Tee出口支管连接到500cm^3不锈钢储器。所述储器的出口连接到被称为注射阀的第三ALD阀,该阀的出口直接通到所述反应器。采用氮气注射来增加铪注射阀后面的总压力,以使所述压力高于反应器生长压力。采用30微米针孔VCR垫片完成注射的氮气。所有的阀和安瓿都被放入炉状的罩内,该罩使所述安瓿、阀和管道能被均匀地加热到50℃至250℃。

[0267] 在所述ALD生长操作期间,按照下面的方式给所述那些阀安排次序。将铪前体引入活化硅表面。然后发生氮清洗,这包括抽空以脱除没有附着到所述表面上的过剩反应剂分子。然后引入作为共反应剂物种的臭氧,接着用氮气进行附加清洗。然后注射臭氧以再次开始所述ALD循环。

[0268] 循环的总数通常是300。结果表明,沉积速率不依赖于所述铪剂量,所述剂量通过其蒸气压而变化,而蒸气压又通过其蒸发温度而变化。这证明了,膜生长以一种自限制的方式进行,这是ALD的特征。

[0269] 本文引用的所有专利和出版物都以参照的方式全文引入本申请。

[0270] 表述“包含”要做包容性的解释而非排他性的解释。

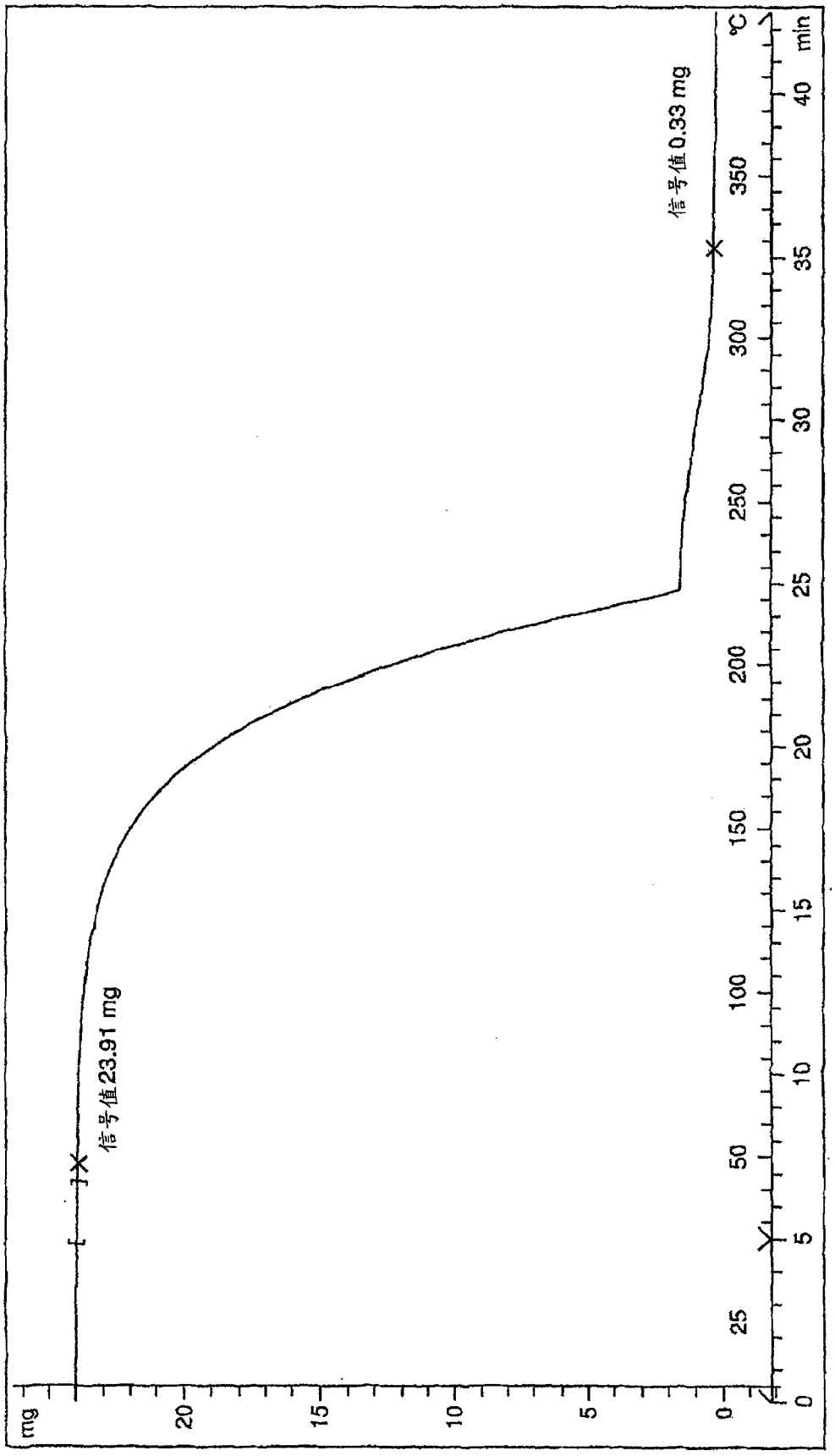

mg
20
15
10
5
0
信号值23.91 mg
信号值0.33 mg
0
25
50
100
150
200
250
300
350
℃
5
10
15
20
25
30
35
40
min

图 1

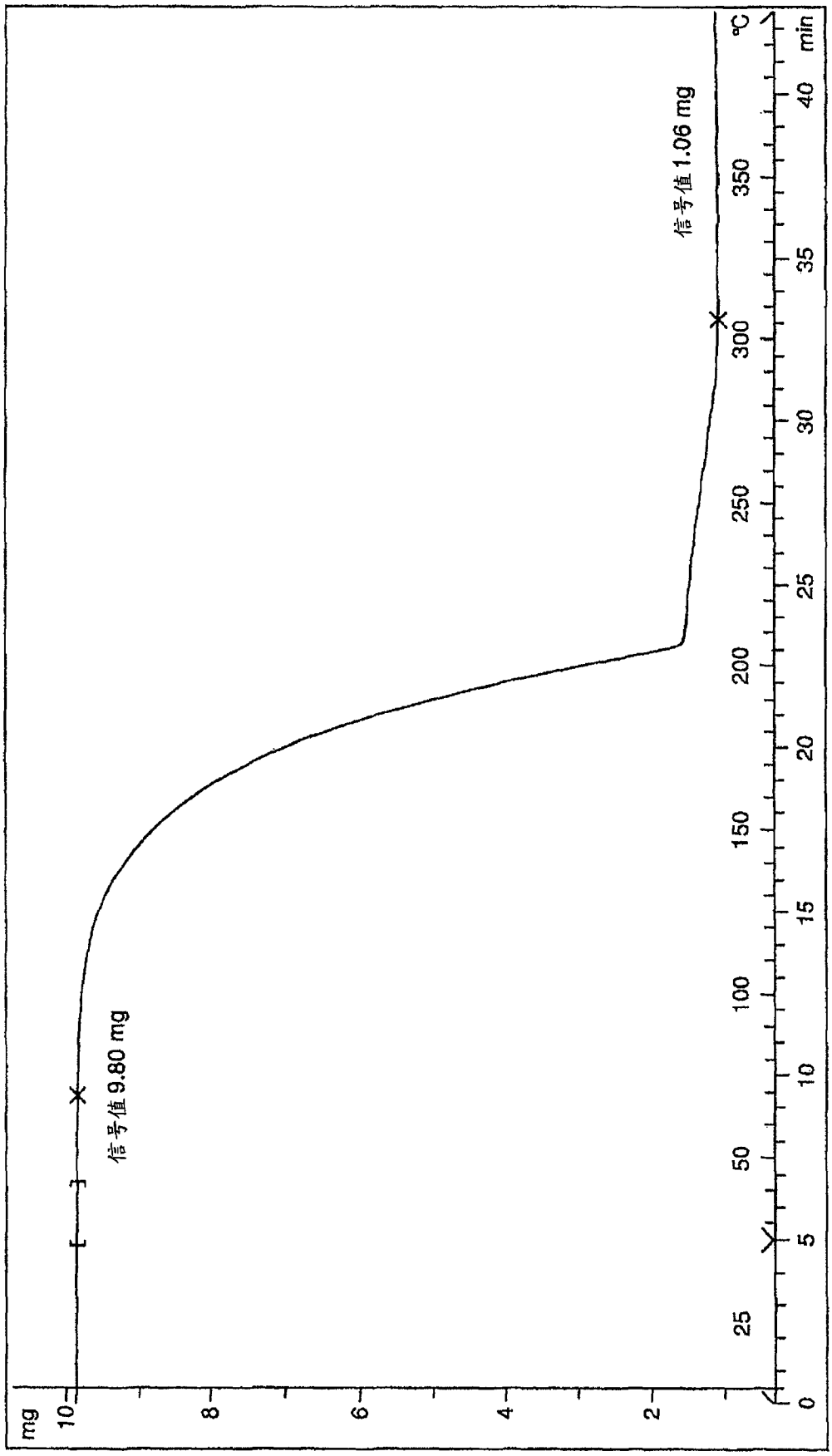

mg
10
8
6
4
2
0
25
50
100
150
200
250
300
350
℃
5
10
15
20
25
30
35
40
min
信号值9.80 mg
信号值1.06 mg

图 2

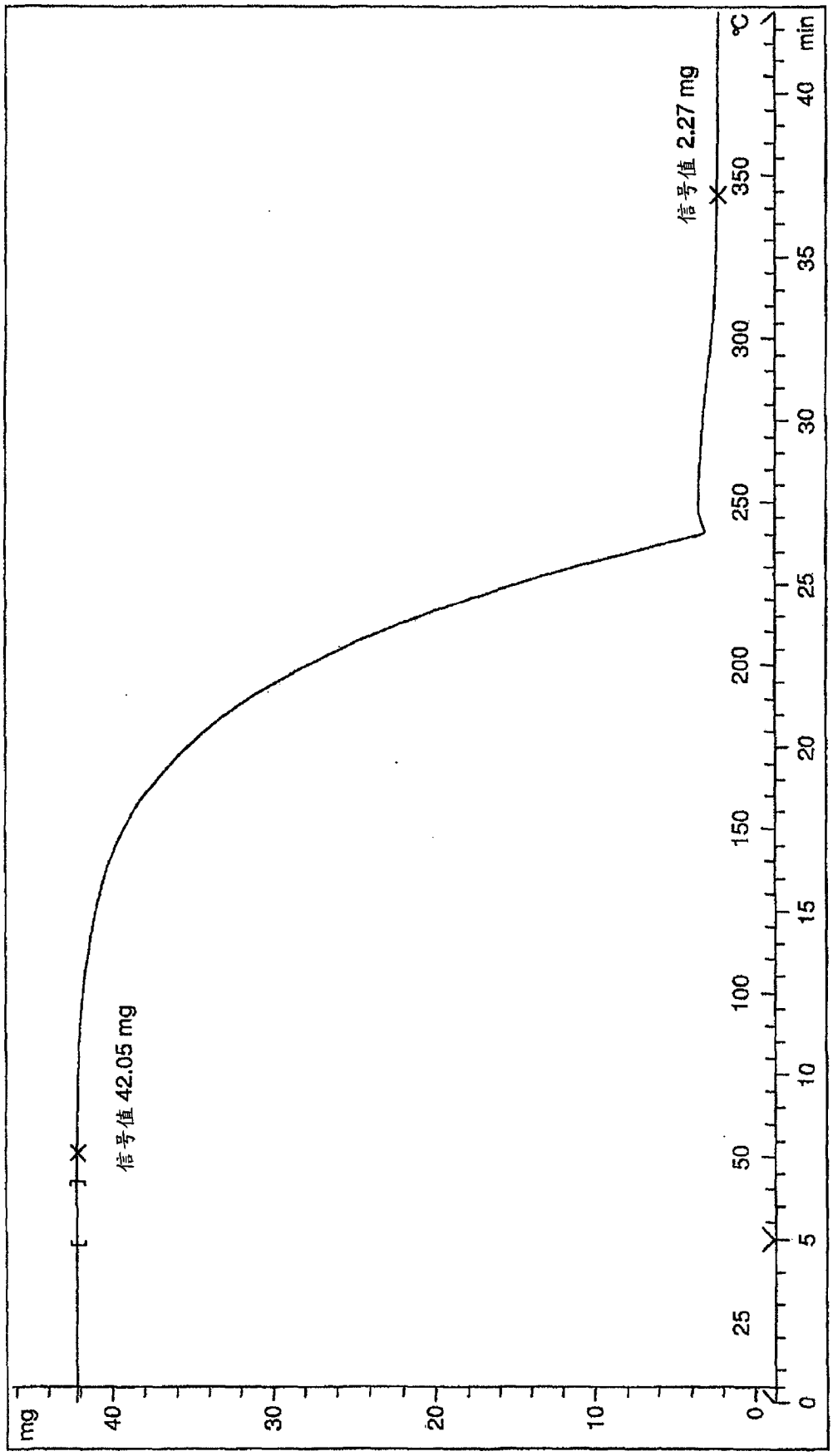

mg
40
30
20
10
0
信号值 42.05 mg
信号值 2.27 mg
0
5
25
50
100
150
200
250
300
350
℃
10
15
20
25
30
35
40
min

图 3

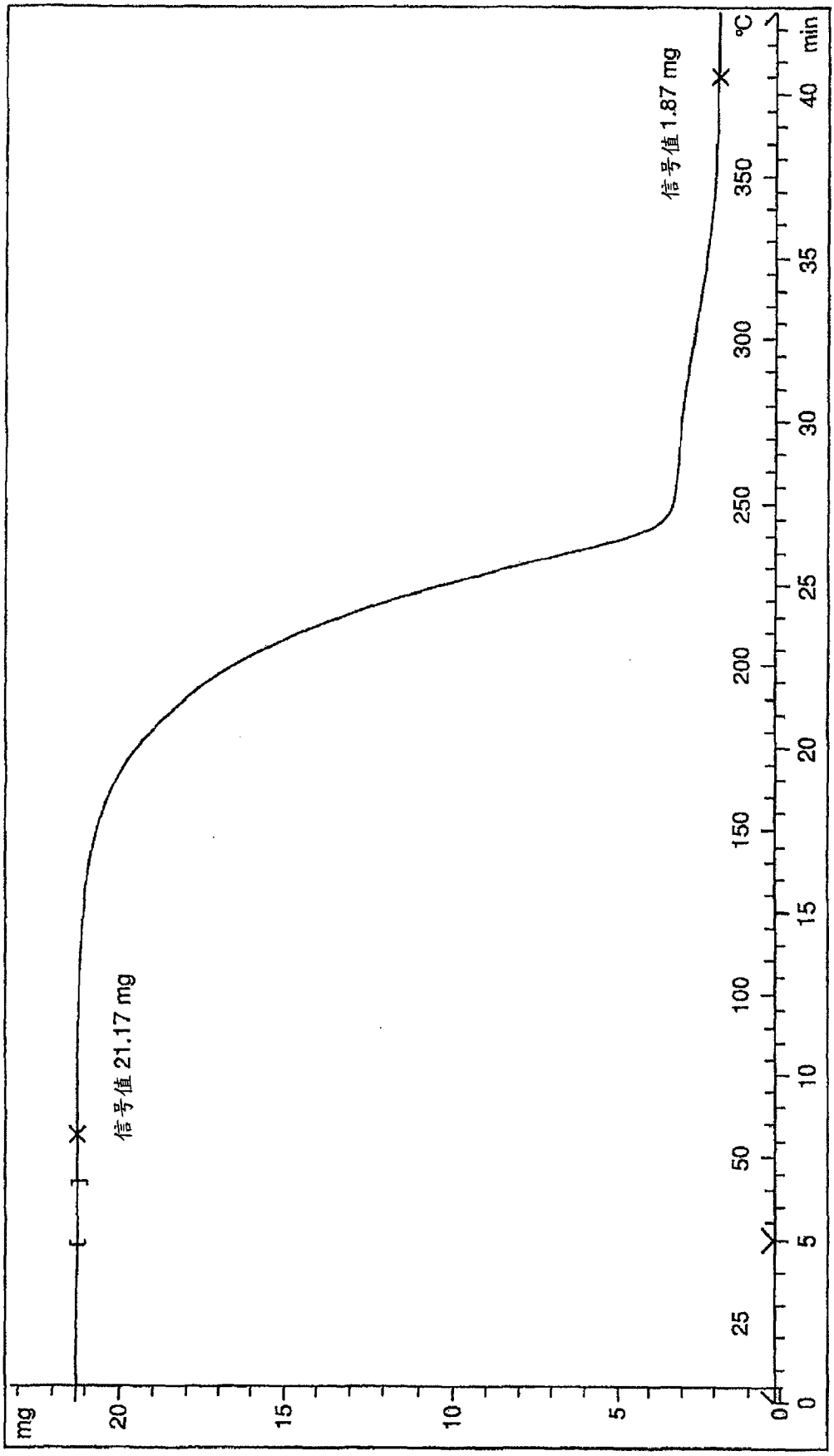

mg
20
15
10
5
0
信号值21.17 mg
信号值1.87 mg
0
25
50
100
150
200
250
300
350
℃
5
10
15
20
25
30
35
40
min

图 4