



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102076882 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 25

(21) 申请号 200980124332. 8

H01L 21/205(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 23

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

US 2008/0096386 A1, 2008. 04. 24, 权利要求

61/048, 077 2008. 04. 25 US

1.

61/112, 128 2008. 11. 06 US

Downs, A. j. Chemistry of

61/117, 896 2008. 11. 25 US

Aluminum, Gallium, Indium and Thallium. 《London:Chapman&Hall,》. 1993, 188.

(85) PCT申请进入国家阶段日

Downs, A. j. Chemistry of

2010. 12. 24

Aluminum, Gallium, Indium and Thallium. 《London:Chapman&Hall,》. 1993, 188.

(86) PCT申请的申请数据

Byung. Combined Atomic Layer and

PCT/US2009/041561 2009. 04. 23

Chemical Vapor Deposition, and Selective
Growth of Ge₂Sb₂T₂₅ Films on TiN/W Contact
Plug. 《Chemistry of Materials》. 2007, 第 19
卷 (第 18 期), 4387-4389.

(87) PCT申请的公布数据

U. Herzog. New chalcogen derivatives
of silicon possessing adamantane and
noradamantane structures. 《Journal of
Organometallic Chemistry》. 2001, 第 628 卷 (第
2 期), 133-140.

W02009/132207 EN 2009. 10. 29

(73) 专利权人 ASM 国际公司

审查员 张云志

地址 荷兰阿尔梅勒市

(72) 发明人 V·鲍尔 T·哈坦帕 M·瑞塔拉

M·来斯科拉

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 赵蓉民 杜艳玲

(51) Int. Cl.

C23C 16/44(2006. 01)

C23C 16/06(2006. 01)

C23C 16/16(2006. 01)

权利要求书4页 说明书21页 附图25页

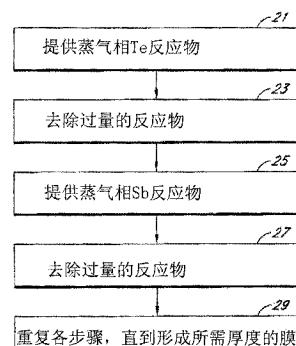
B 102076882 CN

(54) 发明名称

用于碲和硒薄膜的 ALD 的前体的合成和应用

(57) 摘要

提供了形成含 Te 薄膜的原子层沉积 (ALD) 方法, 所述含 Te 薄膜如 Sb-Te、Ge-Te、Ge-Sb-Te、Bi-Te 和 Zn-Te 薄膜。也提供了形成含 Se 薄膜的 ALD 法, 所述含 Se 薄膜如 Sb-Se、Ge-Se、Ge-Sb-Se、Bi-Se 和 Zn-Se 薄膜。优选使用式 (Te, Se) (SiR¹R²R³)₂ 的 Te 和 Se 前体, 其中 R¹、R² 和 R³ 是烷基基团。也提供了合成这些 Te 和 Se 前体的方法。也提供了在相变存储器设备中应用 Te 和 Se 薄膜的方法。



1. 在反应室中的基底上形成含 Te 或 Se 的薄膜的原子层沉积 (ALD) 方法, 所述方法包括多个沉积循环, 每一循环包括 :

向所述反应室中提供第一蒸气相反应物的脉冲, 以便在所述基底上形成不超过约单分子层的所述第一蒸汽相反应物, 其中所述第一蒸汽相反应物是金属反应物;

从所述反应室去除过量的第一反应物;

向所述反应室提供第二蒸气相 Te 或 Se 反应物的脉冲, 以使所述第二蒸气相反应物与所述基底上的所述第一蒸汽相反应物反应, 形成含 Te 或 Se 的薄膜, 其中所述 Te 或 Se 反应物是 $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ 或 $\text{Se}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 是具有一个或更多个碳原子的烷基基团; 以及

从所述反应室去除过量的第二反应物。

2. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述 Te 或 Se 反应物中的所述 Te 或 Se 没有结合氢原子。

3. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述 Te 或 Se 反应物中的所述 Te 或 Se 具有氧化态 -2。

4. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述 Te 或 Se 反应物是 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 、 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 、 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 或 $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ 。

5. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述第一蒸气相反应物包含 Sb, 其中所述第二蒸气相反应物包含 Te。

6. 权利要求 5 所述的方法, 其中所述沉积温度低于 80℃。

7. 权利要求 5 所述的方法, 其中所述第一蒸气相反应物是 SbCl_3 。

8. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述第一蒸气相反应物脉冲包含 Ge, 其中所述沉积薄膜包含 Ge-Te。

9. 权利要求 8 所述的方法, 其中所述第一蒸气相反应物是 GeBr_2 或 $\text{GeCl}_2-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 。

10. 权利要求 8 所述的方法, 进一步包括多个 Ge-Te 沉积循环, 其中所述 Ge-Te 沉积循环包括 :

向所述反应室中提供包含 Ge 前体的第一蒸气相反应物脉冲, 以便在所述基底上形成不超过约单分子层的所述 Ge 前体;

从所述反应室去除过量的第一反应物;

向所述反应室提供包含 Te 前体的第二蒸气相反应物脉冲, 以使所述 Te 前体与所述基底上的所述 Ge 前体反应, 其中所述 Te 前体具有所述式 $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 是烷基基团。

11. 权利要求 10 所述的方法, 其中以 1 : 1 的循环比率进行所述 Ge-Te 沉积循环和 Sb-Te 沉积循环。

12. 权利要求 10 所述的方法, 其中所述 Ge 前体包含 GeX_2 , 其中 X 是卤素或 $\text{GeCl}_2-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 。

13. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述第一蒸气相反应物包含 Bi, 其中所述沉积膜包含 Bi-Te。

14. 权利要求 13 所述的方法, 其中所述第一蒸气相反应物是 BiX_3 , 其中 X 是卤素。

15. 权利要求 13 所述的方法, 其中所述第一蒸气相反应物是 BiCl_3 。

16. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述第一蒸气相反应物包含 Zn, 其中所述沉积膜包含 Zn-Te。

17. 权利要求 16 所述的方法,其中所述第一蒸气相反应物是 ZnX_2 ,其中 X 是卤素。
18. 权利要求 16 所述的方法,其中所述第一蒸气相反应物是 $ZnCl_2$ 。
19. 权利要求 1 所述的方法,其中所述沉积膜包含相变存储器。
20. 权利要求 1 所述的方法,其中所述沉积膜包含 Sb-Te、Ge-Te、Ge-Sb-Te、Bi-Te 或 $Zn-Te$ 中的一个或更多个。
21. 权利要求 1 所述的方法,其中所述沉积膜包含 Ge-Sb-Te。
22. 权利要求 1 所述的方法,其中所述沉积薄膜包含下列中的一个或更多个 :掺入一个或更多个掺杂剂的 Sb-Te、Ge-Te、Ge-Sb-Te、Bi-Te 或 $Zn-Te$,所述掺杂剂包含 O、N、Si、S、In、Ag、Sn、Au、As、Bi、Zn、Se、Te、Ge、Sb 和 Mn。
23. 权利要求 1 所述的方法,其中所述沉积膜包含太阳能电池吸收剂。
24. 权利要求 1 所述的方法,其中所述第一蒸气相反应物包含 Bi,其中所述沉积膜包含 Bi-Se。
25. 权利要求 24 所述的方法,其中所述第一蒸气相反应物是 BiX_3 ,其中 X 是卤素。
26. 权利要求 24 所述的方法,其中所述第二蒸气相反应物是 $Se(SiEt_3)_2$ 。
27. 权利要求 1 所述的方法,其中所述第一蒸气相反应物包含 Cu,其中所述沉积膜包含 Cu-Se。
28. 权利要求 27 所述的方法,其中所述第二蒸气相反应物是 $Se(SiEt_3)_2$ 。
29. 权利要求 27 所述的方法,其中所述第一蒸气相反应物是 CuCl。
30. 权利要求 27 所述的方法,其进一步包括多个 In-Se 沉积循环,其中所述 In-Se 沉积循环包括 :

向所述反应室中提供包含 In 前体的第一蒸气相反应物脉冲,以便在所述基底上形成不超过约单分子层的所述 In 前体;

从所述反应室去除过量的第一反应物;

向所述反应室提供包含 Se 前体的第二蒸气相反应物脉冲,以使所述 Se 前体与所述基底上的所述 In 前体反应,其中所述 Se 前体具有所述式 $Se(SiR^1R^2R^3)_2$,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 是烷基基团。

31. 权利要求 30 所述的方法,其中以 1 : 1 的循环比率进行所述 In-Se 沉积循环和 Cu-Se 沉积循环。

32. 权利要求 30 所述的方法,其中所述 In 前体是 InX_3 ,其中 X 是卤素,并且所述 Se 前体是 $Se(SiEt_3)_2$ 。

33. 在反应室的基底上形成含 Sb 薄膜的原子层沉积 (ALD) 方法,所述方法包括多个沉积循环,每一循环包括 :

向所述反应室中提供第一蒸气相 Sb 反应物的脉冲,以便在所述基底上以自限制性方式形成不超过约单分子层的所述 Sb 反应物,其中所述 Sb 反应物包含 SbX_3 ,其中 X 是卤素;

从所述反应室去除过量的第一反应物;

向所述反应室提供第二蒸气相反应物的脉冲,以使所述第二蒸气相反应物与所述基底上的所述 Sb 反应物反应而形成含 Sb 薄膜;以及

从所述反应室去除过量的第二反应物。

34. 在反应室的基底上形成含 Ge 薄膜的方法,包括 :

向所述反应室中提供包含 Ge 前体的第一蒸气相反应物脉冲,以便在所述基底上形成不超过约单分子层的所述 Ge 前体,其中所述 Ge 前体具有式 GeX_2 ,其中 X 是卤根;

从所述反应室去除过量的第一反应物;

向所述反应室提供第二蒸气相反应物脉冲,以使所述第二蒸气相反应物与所述基底上的所述 Ge 前体反应;

从所述反应室去除过量的第二反应物;以及

重复所述提供和去除步骤,直到形成所需厚度的膜。

35. 形成含 Te 或 Se 的薄膜的原子层沉积方法,包括:

用包含第一反应物的蒸气相反应物脉冲和包含含 Te 或 Se 的第二前体的蒸气相反应物脉冲交替和相继地接触基底,其中所述第二前体包含结合两个 Si 原子的 Te 或 Se;以及

重复所述交替和相继的脉冲,直到得到所需厚度的薄膜。

36. 权利要求 35 所述的方法,其中所述第二前体中的所述 Te 或 Se 具有氧化态 -2。

37. 权利要求 35 所述的方法,其中所述第二前体中的所述 Te 或 Se 没有结合氢原子。

38. 权利要求 35 所述的方法,其中所述第二前体包含结合两个 Si 原子的 Te 或 Se,而不是 $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ 或 $\text{Se}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$,其中 R¹、R² 和 R³ 是具有一个或更多个碳原子的烷基基团。

39. 权利要求 35 所述的方法,其中所述第二前体具有式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}-\text{Si}-\text{A}-\text{Si}-\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{Si}-\text{A}-\text{Si}-\text{NR}^3\text{R}^4$ 或 $\text{R}^1-\text{O}-\text{Si}-\text{A}-\text{Si}-\text{O}-\text{R}^2$,其中 A 是 Te 或 Se,并且其中 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 选自烷基、氢、链烯基、炔基或芳基基团。

40. 权利要求 35 所述的方法,其中所述第二前体包含具有与 R 基团形成的双键的硅原子。

41. 权利要求 35 所述的方法,其中所述第二前体包含多于一个 Te 原子或多于一个 Se 原子。

42. 权利要求 35 所述的方法,其中所述第二前体包含含有 Te 或 Se 原子和多个 Si 原子的环或环状结构。

43. 制备 Te 或 Se 前体的方法,包括:

通过使 IA 族金属与包含 Te 或 Se 的物质反应而形成第一产物;和

随后添加含有结合卤素原子的硅原子的第二反应物,从而形成含有结合两个硅原子的 Te 或 Se 的化合物。

44. 权利要求 43 所述的方法,其中形成第一产物包括应用 THF 作为溶剂和萘作为催化剂。

45. 权利要求 43 所述的方法,其中所述第二反应物包含 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiX}$,其中 R¹、R² 和 R³ 是具有一个或更多个碳原子的烷基基团。

46. 权利要求 45 所述的方法,其中所述第二反应物包含 Et_3SiCl ,并且形成 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 。

47. 权利要求 45 所述的方法,其中所述第二反应物包含 ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiCl}$,并且形成 $\text{Te}(\text{SiBuMe}_2)_2$ 。

48. 权利要求 45 所述的方法,其中所述第二反应物包含 Me_3SiCl ,并且形成 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 。

49. 权利要求 43 所述的方法,其中所述 IA 族金属是 Li。

50. 权利要求 43 所述的方法,其中所述含有 Te 或 Se 的物质是单质 Te 或 Se。

51. 权利要求 43 所述的方法, 其中所述第二反应物包含 $[R^1R^2R^3Si]_3-Si-X$, $[R^1R^2N]_3-Si-X$ 或 $[R^1-O]_3-Si-X$, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 包括烷基、氢、链烯基、炔基或芳基基团。
52. 权利要求 43 所述的方法, 其中所述第二反应物包含在硅和 R 基团之一之间具有双键的 R^1R^2SiX 。
53. 权利要求 43 所述的方法, 其中所述第二反应物包含 $X_2-Si-R^1R^2$, 其中 R^1 和 R^2 是烷基、氢、链烯基、炔基或芳基基团。
54. 权利要求 43 所述的方法, 其中所述第二反应物包含 $X-Si-R-Si-X$, 其中 R 是烷基、氢、链烯基、炔基或芳基基团。
55. 权利要求 34 所述的方法, 其中所述卤根是 F、Cl、Br 或 I。
56. 权利要求 34 所述的方法, 进一步包括从所述反应室去除过量的反应副产物。

用于碲和硒薄膜的 ALD 的前体的合成和应用

[0001] 联合研究协议的缔约方

[0002] 本文所要求保护的发明产生于 University of Helsinki 和 ASM Microchemistry 于 2003 年 11 月 14 日签署的联合研究协议, 或代表所述协议和 / 或与所述协议有关。该协议在所要求保护的发明形成之日及之前有效, 并且所要求保护的发明作为协议范围内进行的行为的结果而形成。

[0003] 发明背景

发明领域

[0004] 本申请一般性地涉及通过原子层沉积而形成含碲 (Te) 或硒 (Se) 薄膜的方法和化合物。该膜例如在相变存储器 (PCM) 设备中和在光存储介质中可具有用途。

相关领域的说明

[0006] 含 Te 和 Se 的薄膜用于许多种不同的应用, 包括: 例如, 非挥发性相变存储器 (PCM)、太阳能电池和光存储材料。PCM 电池的运转基于活性材料的非晶态和晶态间的电阻率差异。可由许多种不同的相变合金得到大于三个数量级的电阻率差异。一般通过用适当的电流脉冲局部加热材料而完成 PCM 电池的开关, 取决于脉冲的强度, 所述脉冲使材料停留在晶态或非晶态。

[0007] 已报道多种不同的 PCM 电池结构, 其中的许多应用沟槽或孔样结构。一般在制备 PCM 材料中应用溅射法, 但更苛刻的电池结构将要求更好的正形性 (conformality) 和沉积方法的更大控制。溅射法能形成简单的孔和沟槽结构, 但未来的 PCM 应用将要求更复杂的 3-D 电池结构, 该结构无法应用溅射技术形成。将需要更高精度和更大控制的方法, 如原子层沉积 (ALD), 来形成这些复杂结构。应用原子层沉积方法在沉积上提供更高精度和更大控制, 包括沉积膜组成的更好的正形性和更好的控制。

[0008] 沉积含 Te 和 Se 的薄膜的原子层沉积方法一直部分地受到缺乏合适的前体的限制。

[0009] 因此, 对于通过 ALD 可控并可靠地形成含碲和硒的相变材料薄膜的方法存在需求。

发明概述

[0011] 本文公开的方法提供了可靠的原子层沉积 (ALD) 方法, 用以形成含碲的薄膜和用以制备可用于该方法的前体。

[0012] 根据本发明的一方面, 提供了形成含 Te 或 Se 薄膜的原子层沉积方法。在一些实施方式中, 该方法包括多个沉积循环。在一些实施方式中, 每一沉积循环包括: 向反应室中提供第一蒸气相反应物的脉冲, 以在基底上形成不超过约单分子层的第一反应物; 从反应室去除过量的第一反应物; 向反应室提供第二蒸气相 Te 或 Se 反应物的脉冲, 以使第二蒸气相反应物与基底上的第一反应物反应而形成含 Te 或 Se 的薄膜, 其中 Te 或 Se 反应物是 $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$ 或 $\text{Se}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 是具有一个或更多个碳原子的烷基基团; 以及如果存在过量的第二反应物和反应副产物, 则从反应室去除它们。

[0013] 根据本发明的另一方面，提供了在反应室中的基底上形成含 Sb 薄膜的 ALD 法。该方法包括多个沉积循环，每一循环包括：向反应室中提供第一蒸气相 Sb 反应物的脉冲，以在基底上形成不超过约单分子层的 Sb 反应物，其中 Sb 反应物包含 SbX_3 ，其中 X 是卤素；从反应室去除过量的第一反应物；向反应室提供第二蒸气相反应物的脉冲，以使第二蒸气相反应物与基底上的 Sb 反应物反应而形成含 Sb 薄膜；以及如果存在过量的第二反应物和反应副产物，则从反应室去除它们。

[0014] 根据本发明的另一方面，提供了在反应室中的基底上形成含 Ge 薄膜的 ALD 法。该方法包括：向反应室中提供含 Ge 前体的第一蒸气相反应物脉冲，在基底上形成不超过约单分子层的 Ge 前体，其中 Ge 前体具有式 GeX_2 ，其中 X 是卤根 (F、Cl、Br 或 I)；从反应室去除过量的第一反应物；向反应室提供第二蒸气相反应物脉冲，以使第二蒸气相反应物与基底上的 Ge 前体反应；以及如果存在过量的第二反应物和反应副产物，则从反应室去除它们；以及重复提供和去除步骤，直到形成所需厚度的膜。

[0015] 根据本发明的另一方面，提供了形成含 Te 或 Se 薄膜的 ALD 法。该方法包括：交替和相继地用包含第一前体的蒸气相反应物脉冲和包含含 Te 或 Se 的第二前体的蒸气相反应物脉冲接触基底，其中第二前体包含与两个 Si 原子结合的 Te 或 Se；以及重复该交替和相继脉冲，直到得到所需厚度的薄膜。

[0016] 根据本发明的另一方面，提供了制备 Te 或 Se 前体的方法。该方法包括：通过使 IA 族金属与含 Te 或 Se 的物质反应而形成第一产物；以及随后添加含有与卤素原子结合的硅原子的第二反应物，从而形成含有与两个硅原子结合的 Te 或 Se 的化合物。

[0017] 附图简述

[0018] 图 1 示例了不同类型 PCM 结构的示意性截面；

[0019] 图 2 是一般性地示例根据一个实施方式形成 Sb-Te 膜的方法的流程图；

[0020] 图 3 是在具有天然氧化物的硅上和在钨上每循环 Sb-Te 膜的平均沉积厚度对 Te 前体脉冲时长的图；

[0021] 图 4 是由能量色散 X 射线 (EDX) 分析测量的、在具有天然氧化物的硅上 Sb-Te 膜组成的图；

[0022] 图 5 是由 EDX 分析测量的钨上 Sb-Te 膜组成的图；

[0023] 图 6 是玻璃上 Sb-Te 薄膜的 X 射线衍射图；

[0024] 图 7 是一般性地示例根据一个实施方式形成 Ge-Te 膜的方法的流程图；

[0025] 图 8 是玻璃上 Ge-Te 薄膜的掠入射 X 射线衍射图；

[0026] 图 9 是一般性地示例根据一个实施方式形成 Ge-Sb-Te 膜的方法的流程图；

[0027] 图 10 是每循环 Ge-Sb-Te 膜的平均沉积厚度对 Ge 前体脉冲时长的图；

[0028] 图 11 是由 EDX 分析测量的 Ge-Sb-Te 膜组成的图；

[0029] 图 12 是随变化的 Ge 前体脉冲时长形成的玻璃上几种 Ge-Sb-Te 薄膜的 X 射线衍射图的集合；

[0030] 图 13 是玻璃上 Ge-Sb-Te 薄膜的掠入射 X 射线衍射图；

[0031] 图 14 是一般性地示例根据一个实施方式形成 Bi-Te 膜的方法的流程图；

[0032] 图 15 是 Bi-Te 薄膜的掠入射 X 射线衍射图；

[0033] 图 16 是一般性地示例根据一个实施方式形成 Zn-Te 膜的方法的流程图；

- [0034] 图 17 是 Zn-Te 薄膜的掠入射 X 射线衍射图 ; 以及
- [0035] 图 18 是一般性地示例根据一个实施方式形成 Te 和 Se 前体的方法的流程图。
- [0036] 图 19 是 Sb-Te 薄膜组成对膜生长温度的图。
- [0037] 图 20 是 Sb₂Te₃ 薄膜的每循环平均生长速率对钨基底和硅基底上温度的图。
- [0038] 图 21 是 Sb₂Te₃ 薄膜的每循环生长速率对 Sb 前体脉冲时长的图。
- [0039] 图 22 是 Sb₂Te₃ 薄膜的每循环生长速率对 Te 前体脉冲时长的图。
- [0040] 图 23 是跨越基底表面的 Ge-Sb-Te (GST) 薄膜组成的图。
- [0041] 图 24 是 GST 薄膜的每循环平均生长速率对 GeBr₂ 前体温度的图。
- [0042] 图 25 是对于不同的 GeBr₂ 前体温度, 跨越基底表面的 GST 薄膜每循环平均生长速率的图。
- [0043] 图 26 是以高长宽比沟槽样式沉积的 GST 薄膜的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 图像。
- [0044] 图 27 是 GST 薄膜的掠入射 X 射线衍射图。
- [0045] 图 28A+28B 分别是 GST 薄膜的组成对 GeCl₂- 二恶烷前体脉冲时长以及对 Ge-Te 循环比的图。
- [0046] 图 29 是由能量色散 X 射线 (EDX) 分析测量的 Cu-In-Se 膜组成的图。
- [0047] 优选实施方式详述
- [0048] 如上所述, 含 Te 和 Se 的膜用于多种应用, 包括相变存储器 (PCM)、太阳能电池和光存储材料。PCM 电池可具有多种不同的结构。一般地, PCM 电池在顶部金属触点和底部电阻电极之间包含晶体管和电阻。另外的 PCM 结构被公开, 例如 Lacaita 的 “Phase change memories :State-of-the-art, challenges and perspectives”, Solid-State Electronics 50 (2006) 24-31, 在此引入其全部作为参考。图 1 示例了 PCM 电池结构的三个示意性截面, 包括柱型电池、蘑菇型电池和孔型电池 (pillar cell, mushroom cell, and pore cell)。
- [0049] 太阳能电池吸收材料可包括多种不同的材料。最有前景的太阳能电池吸收材料中的一些是 CuInSe₂- 基黄铜矿材料。CuSe_x 也可用于太阳能电池。
- [0050] 在 PCM 的总体背景下论述本发明的实施方式时, 技术人员会理解, 本文教导的原理和优势将用于其它设备和应用。此外, 尽管本文公开了许多方法, 但本领域普通技术人员会理解该方法中的某些公开步骤的可用性——甚至在一些其它公开步骤缺失的情况下, 并且类似地可添加随后的、在前的和插入的步骤。
- [0051] 通过原子层沉积 (ALD) 型方法可在基底上沉积碲化锑 (包括 Sb-Te 和 Sb₂Te₃)、碲化锗 (包括 GeTe)、碲化锑锗 (GST ;Ge₂Sb₂Te₃)、碲化铋 BiTe (包括 Bi₂Te₃) 和碲化锌 (包括 ZnTe) 薄膜。ALD 型方法基于前体化学品的可控的自限制性表面反应。通过向反应室交替和相继地提供前体来避免气相反应。例如, 通过在反应物脉冲之间从反应室去除过量的反应物和 / 或反应副产物, 将蒸气相反应物在反应室中相互分离。
- [0052] 碲具有若干个氧化态, 包括 -2、0、+2、+4 和 +6。锑具有若干个氧化态, 包括 -3、+3、0 和 +5, 其中 +3 最普遍。Te 在氧化态 -2 的化学计量 Sb-Te 膜含有 Sb₂Te₃。锗 (Ge) 具有氧化态 0、+2 和 +4。
- [0053] Te 具有氧化态 -2 的碲 (Te) 化合物一般被称为碲化物 (tellurides)。Te 具有氧

化态 0 的碲化合物一般被称为碲化合物 (tellurium compounds)。但为了简便,如本文所用,含 Te 的薄膜被称为碲化物。因此,本文中被称为碲化物的膜可包含除 -2 外氧化态的 Te,例如,氧化态 0、+2、+4 和 +6。当意图特定的氧化态时,其对于技术人员是显而易见的。

[0054] 简要地,一般在降低的压力下将基底负载于反应室中,并加热至适当的沉积温度。维持沉积温度在反应物的热分解温度以下,但在足够高的水平上以避免反应物的冷凝并为所需的表面反应提供活化能。当然,任何给定 ALD 反应的合适温区将取决于表面终止和有关的反应种类。在此,温度取决于沉积膜的类型而变化,并优选在约 400°C 或约 400°C 以下,更优选在约 200°C 或约 200°C 以下,最优选在约 20°C 至约 200°C。

[0055] 第一反应物以蒸气相脉冲的形式向室中输入或脉冲,并接触基底的表面。优选地选择条件,以使不超过约一个单层的第一反应物以自限制性方式吸附在基底表面上。技术人员基于具体情况容易确定适当的脉冲时间。如果存在过量的第一反应物和反应副产物,则从反应室去除它们,例如通过用惰性气体吹扫而进行。

[0056] 吹扫反应室意味着从反应室去除蒸气相前体和 / 或蒸气相副产物,如通过用真空泵抽空反应室,和 / 或通过用如氩气或氮气的惰性气体取代反应器中的气体。一般的吹扫时间是约 0.05 至 20 秒,更优选在约 1 至 10 秒之间,还更优选在约 1 至 2 秒之间。但是,如有必要可应用其它的吹扫时间,例如,在需要极高长宽比结构或具有复杂表面形态的其它结构上的高正形台阶覆盖 (highly conformal step coverage) 的情况下。

[0057] 向反应室中脉冲第二气体反应物,所述反应物在反应室与结合于表面的第一反应物反应。如果存在表面反应的过量第二反应物和气体副产物,则从反应室去除它们,优选通过借助于惰性气体的吹扫和 / 或抽空而进行。重复脉冲和吹扫的步骤,直到在基底上已形成所需厚度的薄膜,且每一循环留下不超过分子单层。包含反应物的提供和反应空间的吹扫的另外阶段可被包括,以形成更复杂的材料,如三元材料。

[0058] 如上所述,每一循环的每一脉冲或阶段优选为自限制性的。在每一阶段提供过量的反应物前体,以饱和易感的结构表面。表面饱和保证了反应物占据所有可用的活性位点(例如,受到物理尺寸或“位阻”限制),并从而保证极好的台阶覆盖。

[0059] 去除过量的反应物可包括抽空反应空间的一些容量和 / 或用氦气、氮气或另外的惰性气体吹扫反应空间。在一些实施方式中,吹扫可包括关闭反应气体的流动,而继续使惰性载气向反应空间流动。

[0060] ALD 型方法中应用的前体在标准条件(室温和大气压)下可为固态、液态或气态物质,但是在将前体引入反应室并与基底表面接触前,该前体为蒸气相。“脉冲”蒸气前体到基底上意味着在受限的时间段将前体蒸气引入反应室。一般地,脉冲时间为约 0.05 至 10 秒。但是,取决于基底类型及其表面积,脉冲时间甚至可高于 10 秒。在某些情况下脉冲时间可近似数分钟。最佳脉冲时间可由技术人员基于具体情况确定。

[0061] 前体的质量流率也可由技术人员确定。在一些实施方式中,金属前体的流率优选在约 1 至 1000sccm 之间而没有限制,更优选在约 100 至 500sccm 之间。

[0062] 反应室中的压力一般为约 0.01 至约 20mbar,更优选约 1 至约 10mbar。但某些情况下压力会高于或低于该范围,如由技术人员在具体情况下可确定的。

[0063] 膜的沉积开始前,一般将基底加热至适当的生长温度。生长温度取决于所形成薄膜的类型、前体的物理性质等而改变。以下参考所形成薄膜的每一类型更详细地论述生长

温度。生长温度可低于沉积物的结晶温度，从而形成非晶态薄膜，或者其可高于结晶温度，从而形成晶态薄膜。优选的沉积温度可取决于许多种因素而改变，例如且没有限制地：反应物前体、压力、流率、反应器的安置、沉积薄膜的结晶温度以及基底的组成，该组成包括要被沉积于其上的材料的性质。可由技术人员选择具体的生长温度。

[0064] 可应用的适当反应器的实例包括市售的 ALD 设备，如 F-120[®] 反应器、Pulsar[®] 反应器和 Advance[®] 400 系列反应器，可购自 ASM America, Inc of Phoenix, Arizona 和 ASM Europe B. V., Almere, Netherlands。除这些 ALD 反应器外，可应用许多其它种类的能进行薄膜 ALD 生长的反应器，包括装备适当装置和用于脉冲前体的设备的 CVD 反应器。优选地，反应物在抵达反应室以前保持分离，以使前体的共同线路减到最少。然而，其它安置是可能的，如 2004 年 8 月 30 日提交的美国申请号 10/929,348 和 2001 年 4 月 16 日提交的美国申请号 09/836,674 所述的预反应室的应用，所述申请的公开内容在此引入作为参考。

[0065] 可在与丛式工具 (cluster tool) 连接的反应器或反应空间中任选地实施生长方法。在丛式工具中，由于每一反应空间被专用于一类方法，因此每一组件中反应空间的温度可保持恒定，其相比于在每一运转 (run) 前将基底加热至处理温度的反应器提高了生产能力。

[0066] 独立反应器 (stand-alone reactor) 可装备负载锁。在该情况下，不需要在各运转之间冷却反应空间。

[0067] 下列实例示例了本发明的一些优选实施方式。它们在由 ASM Microchemistry Oy, Espoo 提供的 F-120[™] ALD 反应器中实施。

用于原子层沉积的 Te 和 Se 前体

[0069] 下列前体中的任意可用于本文公开的各种 ALD 法中。特别地，公开了包含 Te 和 Se 的前体。

[0070] 在一些实施方式中，Te 或 Se 前体具有结合于两个硅原子的 Te 或 Se。例如，其可具有通式 A(SiR¹R²R³)₂，其中 A 是 Te 或 Se，以及 R¹、R² 和 R³ 是包含一个或更多个碳原子的烷基基团。可基于所需的前体物理性质如挥发性、蒸气压、毒性等，在各配体中相互独立地选择 R¹、R² 和 R³ 烷基基团。在一些实施方式中，R¹、R² 和 / 或 R³ 可以是氢、链烯基、炔基或芳基基团。在一些实施方式中，R¹、R²、R³ 可以是包含杂原子的任何有机基团，该杂原子如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I。在一些实施方式中，R¹、R²、R³ 可以是卤素原子。在一些实施方式中，Te 前体是 Te(SiMe₂tBu)₂，并且 Se 前体是 Se(SiMe₂tBu)₂。在其它实施方式中，前体是 Te(SiEt₃)₂、Te(SiMe₃)₂、Se(SiEt₃)₂ 或 Se(SiMe₃)₂。在更优选的实施方式中，前体具有 Te-Si 或 Se-Si 键，并且最优先 Si-Te-Si 或 Si-Se-Si 键结构。

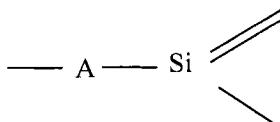
[0071] 在一些实施方式中，Te 或 Se 前体具有通式 [R¹R²R³X¹]₃-Si-A-Si-[X²R⁴R⁵R⁶]₃，其中 A 是 Te 或 Se；和其中可将 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 独立地选择为烷基、氢、链烯基、炔基或芳基基团。在一些实施方式中，R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 可以是同样包含杂原子的任何有机基团，该杂原子如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I。在一些实施方式中，R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 可以是卤素原子。在一些实施方式中，X¹ 和 X² 可以是 Si、N 或 O。在一些实施方式中，X¹ 和 X² 是不同的元素。在 X 是 Si 时的实施方式中，那么 Si 将结合三个 R 基团，例如 [R¹R²R³Si]₃-Si-A-Si-[SiR⁴R⁵R⁶]₃。在 X 是 N 时的实施方式中，那么氮将仅结合两个 R 基团 ([R¹R²N]₃-Si-A-Si-[NR³R⁴]₃)。在 X 是 O 时的实施方式中，氧将仅结合一个 R 基团，例如 [R¹-O]₃-Si-A-Si-[O-R²]₃。可基于所需

的前体物理性质如挥发性、蒸气压、毒性等，在各配体中相互独立地选择 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 基团。

[0072] 在一些实施方式中，Te 或 Se 前体选自 :R¹R²R³Si—Si—A—Si—SiR⁴R⁵R⁶ ;R¹R²N—Si—A—Si—NR³R⁴ ;R¹—O—Si—A—Si—O—R² ;或硅和 R 基团之一之间有双键的 R¹R²Si—A—SiR³R⁴。在其它实施方式中，Te 或 Se 前体包含：含有 Te 或 Se 原子和多个 Si 原子的环 (ring) 或环形 (cyclical) 结构；或者包含多于一个 Te 原子或多于一个 Se 原子。在这些实施方式中，A 是 Te 或 Se，并且 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 选自烷基、氢、链烯基、炔基或芳基基团。在一些实施方式中，Te 或 Se 前体不是 A(SiR¹R²R³)₂。

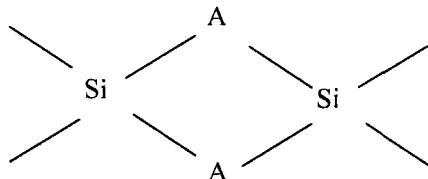
[0073] 在一些实施方式中，Te 或 Se 前体具有类似于上述式子的式子，但 Si 原子具有与配体中 R 基团之一形成的双键（例如，A—Si =），其中 A 是 Te 或 Se。例如，前体式的部分结构表示如下：

[0074]



[0075] 在一些实施方式中，前体包含多个 Si 和 Te 或 Se 原子。例如，一个实施方式中前体的部分结构表示如下，其中 A 是 Te 或 Se：

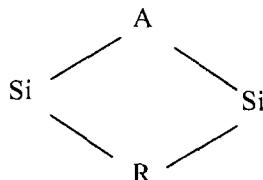
[0076]



[0077] 也可将以上图示的部分式中的 Si 原子结合到一个或更多个 R 基团。在一些实施方式中，可应用本文所述的任何 R 基团。

[0078] 在一些实施方式中，前体在环形或环结构中包含 Si—Te—Si 或 Si—Se—Si 键结构。例如，一个实施方式中前体的部分结构表示如下，其中 A 是 Te 或 Se。

[0079]



[0080] R 基团可包括烷基、链烯基、炔基、烷基甲硅烷基、烷基胺或醇盐 (alkoxide) 基团。在一些实施方式中，R 基团被取代或分支。在一些实施方式中，R 基团未被取代和 / 或未被分支。也可将以上图示的部分式中的 Si 原子结合于一个或更多个 R 基团。在一些实施方式中，可应用本文所述的任何 R 基团。

[0081] 结合本发明的 Te 或 Se 前体的 ALD 金属前体

[0082] 下列金属前体的任意种可用于本文公开的各种 ALD 法中。一些金属前体可与本文公开的 Te 和 Se 前体结合应用。特别地，优选其中金属结合于氮、氧或碳及能与硅成键的金属前体。

[0083] 在一些实施方式中，金属前体是金属 - 有机或有机金属前体。在一些实施方式中，金属前体是卤化物前体。在一些实施方式中，金属前体具有形成加合物的配体。

[0084] 优选的前体包括但不限于金属卤化物、烷基、醇盐 (alkoxides)、酰胺、甲硅烷基酰胺、脒盐 (amidinates)、环戊二烯、羧化物、 β -二酮盐 (β -二酮酸酯, β -diketonates) 和 β -二酮亚胺 (β -diketoimines)。

[0085] 金属前体中优选的金属包括但不限于 Sb、Ge、Bi、Zn、Cu、In、Ag、Au、Pb、Cd、Hg。

[0086] 更优选的 Sb 前体包括 Sb 卤化物, 如 $SbCl_3$ 、 $SbBr_3$ 和 SbI_3 ; Sb 醇盐, 如 $Sb(OEt)_3$ 和 Sb 酰胺。

[0087] 更优选的 Ge 前体包括 Ge 卤化物, 如 $GeCl_2$ 和 $GeBr_2$; $GeCl_2$ 和 $GeBr_2$ 的加合衍生物, 如 $GeCl_2$ -二恶烷。

[0088] 更优选的 Bi 前体包括 Bi 卤化物, 如 $BiCl_3$ 。

[0089] 更优选的 Zn 前体包括单质 (elemental) Zn、如 $ZnCl_2$ 的 Zn 卤化物和如 $Zn(Et)_2$ 或 $Zn(Me)_2$ 的烷基锌化合物。

[0090] 更优选的 Cu 化合物包括 Cu 羧化物, 如 Cu(II)-三甲基乙酸盐 (Cu(II)-新戊酸盐)、如 $CuCl$ 和 $CuCl_2$ 的 Cu 卤化物、如 $Cu(acac)_2$ 或 $Cu(thd)_2$ 的 Cu β -二酮盐和 Cu-脒盐。

[0091] 更优选的 In 化合物包括 In 卤化物如 $InCl_3$, 和 In 烷基化合物如 $In(CH_3)_3$ 。

[0092] 更优选的 Pb 化合物包括 Pb 烷基, 如四苯基铅 Ph_4Pb 或四乙基铅 Et_4Pb 。

ALD 循环中 Te 和 Se 化合物的脉冲顺序

[0094] 可由技术人员选择 ALD 循环中反应物的脉冲顺序。优选地, Te 或 Se 化合物前体脉冲在金属前体脉冲后, 并且在沉积循环中吹扫。但可应用 Te 和 Se 化合物的不同的脉冲方案。在一些实施方式中, 将 Te 或 Se 化合物作为第二前体脉冲。在一些实施方式中, 将 Te 或 Se 化合物作为第一前体脉冲。技术人员可确定用于含三种或更多种元素如 Ge-Sb-Te 的膜的沉积的适当脉冲方案。

Sb-Te 的原子层沉积

[0096] 在一些实施方式中, 通过 ALD 沉积 Sb_xTe_y 膜, 优选 Sb_2Te_3 膜, 优选不应用等离子体; 但如果需要的话, 在一些情况下可应用等离子体。例如, 如果需要单质 Te 膜或富 Te 膜, 可应用等离子体如氢等离子体、氢自由基或原子氢。等离子体的另一应用是膜的掺入, 例如可应用等离子体完成 O、N 或 Si 的掺入。在没有氢等离子体的情况下通过 ALD 形成 Sb-Te 薄膜的可靠方法是本领域中之前未知的。找到与 ALD 法兼容的合适的 Te 和 Sb 前体一直是挑战性的, 因为许多前体不引起膜生长或极具毒性。氢化物反应物 H_2Te 和 H_2Se 是高毒性气体, 并因此难以应用。含氢-Te 和氢-Se 键的其它反应物也被认为极具毒性。例如, 已知砷基化合物的毒性随氢-As 键的数量增加而增加。可能 Te 和 Se 化合物的毒性也随氢-Te 和氢-Se 键的数量增加而增加。烷基衍生物 R_2Te 和 R_2Se 具有较小毒性和较少挥发性; 但它们不那么具有反应性。本文所述的化合物中的一些可能具有一定毒性。但当可行时, 优选应用具有较低毒性、具有足够反应性的前体。

[0097] 图 2 是一般性地示例根据一个实施方式形成 Sb-Te 薄膜的方法的流程图 20。根据一些实施方式, 通过包含多个 Sb-Te 沉积循环的 ALD 型方法在反应室中的基底上形成 Sb_2Te_3 薄膜, 每一沉积循环包括:

[0098] 向反应室中提供包含 Te 前体的第一蒸气相反应物脉冲 21, 在基底上形成不超过约单分子层的 Te 前体;

- [0099] 从反应室去除过量的第一反应物 23；
- [0100] 向反应室提供包含 Sb 前体的第二蒸气相反应物脉冲 25，以使 Sb 前体与基底上的 Te 前体反应形成 Sb_2Te_3 ；以及
- [0101] 如果存在过量的第二反应物和反应副产物，从反应室去除它们 27。
- [0102] 这可被称为 Sb-Te 沉积循环。每个 Sb-Te 沉积循环一般形成至多约一个单层 Sb_2Te_3 。重复 Sb-Te 沉积循环，直到形成所需厚度的膜 29。在一些实施方式中，形成约 10 \AA 至约 2000 \AA ，优选约 50 \AA 至约 500 \AA 的 Sb-Te 膜。
- [0103] 虽然所述的 Sb-Te 沉积循环随 Te 前体的提供而开始，但在其它实施方式中，该沉积循环随 Sb 前体的提供而开始。
- [0104] 在一些实施方式中，可通过停止 Te 或 Sb 前体的流动、同时继续如氮气或氩气的惰性载气的流动，从反应室中去除反应物和反应副产物。
- [0105] 优选地，Te 前体具有式 $Te(SiR^1R^2R^3)_2$ ，其中 R^1 、 R^2 和 R^3 是含有一个或更多个碳原子的烷基基团。可基于所需的前体物理性质如挥发性、蒸气压、毒性等来选择 R^1 、 R^2 和 R^3 烷基基团。在一些实施方式中，Te 前体是 $Te(SiMe_2^tBu)_2$ 。在其它实施方式中，该前体是 $Te(SiEt_3)_2$ 或 $Te(SiMe_3)_2$ 。
- [0106] 在一些实施方式中，Sb 源是 SbX_3 ，其中 X 是卤素元素。更优选地，Sb 源是 $SbCl_3$ 或 SbI_3 。
- [0107] 在一些实施方式中，Te 前体是 $Te(SiEt_3)_2$ ，并且 Sb 前体是 $SbCl_3$ 。
- [0108] 在形成 Sb-Te 薄膜过程中，基底温度优选低于 250°C ，并且更优选低于 200°C ，甚至更优选低于 100°C 。如果需要非晶态薄膜，可降低温度甚至进一步低至约 90°C 或低于约 90°C 。在一些实施方式中，沉积温度可以低于约 80°C ，低于约 70°C ，或甚至低于约 60°C 。
- [0109] 反应器的压力可很大程度上取决于沉积所用的反应器而改变。一般地，反应器压力低于正常环境压力。
- [0110] 技术人员可基于所选前体的性质来确定最佳反应物汽化温度。可通过本文所述方法合成的 Te 前体的汽化温度一般为约 40°C 至 45°C ，所述前体如 $Te(SiMe_2^tBu)_2$ 和 $Te(SiEt_3)_2$ 。 $Te(SiMe_3)_2$ 比 $Te(SiMe_2^tBu)_2$ 或 $Te(SiEt_3)_2$ 具有稍高的蒸气压，从而 $Te(SiMe_3)_2$ 的汽化温度稍低，约 20 至 30°C 。 Sb 前体如 $SbCl_3$ 的汽化温度一般为约 30°C 至 35°C 。
- [0111] 技术人员可基于所选前体的性质和被沉积 Sb-Te 薄膜的所需性质，通过常规实验法确定最佳反应物脉冲时间。优选地，脉冲 Te 和 Sb 反应物约 0.05 至 10 秒，更优选约 0.2 至 4 秒，最优选约 1 至 2 秒。吹扫步骤——其中如果存在过量反应物和反应副产物则去除它们——的时长优选为约 0.05 至 10 秒，更优选约 0.2 至 4 秒，最优选为 1 至 2 秒。
- [0112] Sb-Te 薄膜的生长速率将取决于反应条件而变化。如下所述，在最初实验中，由于较高的反应温度，生长速率在约 0.019 和 0.025 \AA / 循环 之间变化。在较低的温度下观察到较高的生长速率。在 60°C 左右的较低温度下观察到约 0.65 \AA / 循环 的最大生长速率。
- [0113] 在一些实施方式中，将 Sb_2Te_3 薄膜沉积在基底上，并形成 PCM 电池中的活性物质。 Sb_2Te_3 薄膜优选具有约 10 \AA 至约 2000 \AA 的厚度。
- [0114] 实施例 1
- [0115] 应用交替和相继的 $SbCl_3$ 和 $Te(SiMe_2^tBu)_2$ 脉冲形成 Sb-Te 薄膜。 $SbCl_3$ 的脉冲和吹扫时长是 1 秒和 2 秒，以及 $Te(SiMe_2^tBu)_2$ 的脉冲和吹扫时长是 1 秒和 4 秒。使 Sb-Te 薄

膜在约 100°C 于硅表面、钠钙玻璃和铑上生长。将 Sb-Te 薄膜沉积为厚度在约 9nm 和约 12nm 之间。

[0116] 利用 FESEM(场发射扫描电子显微镜) 图像比较各个膜的形态。在 FESEM 图像中，在硅基底上形成的膜上有可见的孤立的岛。但钠钙玻璃和铑上生长的膜是连续的。

[0117] 实施例 2

[0118] 应用 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 作 Te 源和 SbCl_3 作 Sb 源在约 150°C 于硅上和钨上沉积 Sb-Te 膜。 SbCl_3 的脉冲时长为约 1 秒，并且吹扫时长为约 2 秒。 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 的脉冲时长在约 0.2 秒和 2.0 秒之间变化，而吹扫时长为约 2 秒。测量在变化的 Te 前体脉冲时长下形成的薄膜的生长速率和组成。图 3-5 示例了该结果，其也显示了估计与 EDX 测量技术相关的不确定性的各点的误差棒 (error bars)。如图 3 所示，取决于 Te 前体脉冲时长，在具有天然氧化物的硅上的每循环生长速率在约 0.019 至 0.025 Å / 循环的范围内，在钨上的每循环生长速率在约 0.023 至 0.073 Å / 循环的范围内。精确的膜组成也随着在具有天然氧化物的硅上 (图 4) 和钨上 (图 5) Te 前体的脉冲时长而变化。

[0119] 图 6 是应用沉积循环在 150°C 于钠钙玻璃上生长的 Sb-Te 膜的 X 射线衍射图，该沉积循环包括：

[0120] 1 秒 SbCl_3 脉冲；

[0121] 2 秒吹扫；

[0122] 2 秒 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 脉冲；和

[0123] 2 秒吹扫。

[0124] Sb_2Te_3 晶体反射 (图 6) 显示 Sb_2Te_3 薄膜中的高度结晶性和强 (001) 方向。

[0125] 实施例 3

[0126] 应用 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 作 Te 源和 SbCl_3 作 Sb 源，在变化的温度和变化的前体脉冲时长下，于基底上沉积 Sb-Te 膜。图 19 是在变化的生长温度下在钨基底上沉积的 Sb-Te 薄膜的组成的图。应用 1 秒 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 和 SbCl_3 反应物脉冲连同各反应物脉冲间的 2 秒吹扫，使 Sb-Te 薄膜沉积。温度约 100°C 及低于约 100°C 沉积的 Sb-Te 膜接近 Sb_2Te_3 的化学计量比。此外，由 EDX 分析没有检测出氯杂质。对于高于约 120°C 的较高温度，Sb-Te 膜含有比 Sb_2Te_3 的化学计量比稍多的锑。

[0127] 图 20 是 Sb-Te 的每循环平均生长速率对沉积在钨基底和硅基底上的 Sb-Te 的生长温度的图。应用 1 秒 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 和 SbCl_3 反应物的脉冲连同 2 秒各反应物脉冲间的吹扫，使 Sb-Te 薄膜沉积。观察到的生长速率在较低温度下更高，在温度约 70°C 下具有约 0.65 Å / 循环的最大平均生长速率。在高于约 120°C 的基底温度下，生长速率降至低于 0.1 Å / 循环。钨和硅基底上的生长速率呈现类似的趋势，但钨上观察到的生长速率稍高。

[0128] 图 21 和 22 分别是改变 Sb 和 Te 脉冲时长，在硅基底上 Sb-Te 薄膜沉积的每循环平均生长速率的图。 SbCl_3 和 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 分别用作 Sb 和 Te 源。薄膜在 60°C 温度下沉积。对不改变的反应物应用 1 秒的脉冲时长。前体脉冲间的吹扫时长为 2 秒。两图均图解了约 0.6 Å / 循环的饱和生长速率。

[0129] 实施例 4

[0130] 应用 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 作 Te 源和 SbCl_3 作 Sb 源，在约 90°C 于硅上和钨上沉积 Sb-Te 膜。 SbCl_3 的脉冲时长为约 1 秒，并且吹扫时长为约 2 秒。 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 的脉冲时长为约 2 秒，而

吹扫时长为约 2 秒。SbCl₃ 源温度为约 30℃，以及 Te(SiMe₃)₂ 在室温，约 22℃。2000 次循环后，由 EDX 分析膜，其显示该膜是 Sb₂Te₃。

[0131] Sb-Se 的原子层沉积

[0132] 在其它实施方式中，通过用 Se 前体替代 Te 前体，基本如上所述可形成 Sb_xSe_y 膜，优选 Sb₂Se₃ 膜。Se 前体优选具有式 Se(SiR¹R²R³)₂，其中 R¹、R² 和 R³ 是具有一个或更多个碳原子的烷基基团。技术人员可基于所需的前体物理性质如挥发性、蒸气压、毒性等选择 R¹、R² 和 R³ 烷基基团。在一些实施方式中，Se 前体是 Se(SiMe₂^tBu)₂。在其它实施方式中，Se 前体是 Se(SiEt₃)₂。形成 Sb-Se 薄膜的 ALD 工艺条件如温度、脉冲 / 吹扫时间等可如上对 Sb-Te 膜的沉积所述。

[0133] Ge-Te 的 ALD

[0134] 在其它实施方式中，通过没有应用等离子体的 ALD 形成 Ge_xTe_y 薄膜，优选 GeTe 薄膜。图 7 是一般性地示例根据一些实施方式形成 Ge-Te 薄膜的方法的流程图 70。通过包含多个 Ge-Te 沉积循环的 ALD 型方法在基底上形成 Ge-Te 薄膜，每一沉积循环包括：

[0135] 向反应室中提供包含 Te 前体的第一蒸气相反应物脉冲 71，在基底上形成不超过约单分子层的 Te 前体；

[0136] 从反应室去除过量的第一反应物 73；

[0137] 向反应室提供包含 Ge 前体的第二蒸气相反应物脉冲 75，以使 Ge 前体与基底上的 Te 前体反应；以及

[0138] 如果存在过量的第二反应物和反应副产物，从反应室去除它们 77。

[0139] 这可被称为 Ge-Te 沉积循环。每个 Ge-Te 沉积循环一般形成至多约一个单层 Ge-Te。重复 Ge-Te 沉积循环，直到形成所需厚度的膜 79。在一些实施方式中，形成约 10 Å 至约 2000 Å 的 Ge-Te 膜。

[0140] 虽然所述的 Ge-Te 沉积循环随 Te 前体的提供而开始，但在其它实施方式中，该沉积循环随 Ge 前体的提供而开始。

[0141] 在一些实施方式中，可通过停止 Te 或 Ge 前体的流动、同时继续如氮气或氩气的惰性载气的流动，从反应室中去除反应物和反应副产物。

[0142] 优选地，Te 前体具有式 Te(SiR¹R²R³)₂，其中 R¹、R² 和 R³ 优选为具有一个或更多个碳原子的烷基基团。技术人员可基于所需的前体物理性质如挥发性、蒸气压、毒性等选择 R¹、R² 和 R³ 烷基基团。在一些实施方式中，Te 前体是 Te(SiMe₂^tBu)₂。在其它实施方式中，Te 前体是 Te(SiEt₃)₂ 或 Te(SiMe₃)₂。

[0143] 优选地，Ge 源是 GeX₂ 或 GeX₄，其中 X 是卤素元素。在一些实施方式中，Ge 源是 GeBr₂。在一些实施方式中，Ge 源是具有配位配体的卤化锗，该配体如二恶烷配体。优选地，具有配位配体的 Ge 源是二卤化锗络合物，更优选二氯化锗二恶烷络合物 GeCl₂ · C₄H₈O₂。

[0144] Ge-Te 薄膜沉积过程中的基底温度优选低于约 300℃，并且更优选低于约 200℃，甚至更优选低于约 150℃。当 GeBr₂ 用作 Ge 前体时，处理温度一般高于约 130℃。

[0145] 但在一些实施方式中，Ge-Te 薄膜沉积过程中的基底温度优选低于 130℃。例如，当具有配位配体的卤化锗如 GeCl₂-C₄H₈O₂（氯化锗二恶烷）用作 Ge 前体时，处理温度可低为约 90℃。GeCl₂-C₄H₈O₂ 的汽化温度为 70℃ 左右，其可允许沉积温度低为约 90℃。

[0146] 技术人员可基于所选前体的性质、其它反应条件和所需的沉积薄膜性质来确定反

应物脉冲时间。优选地,Te 和 Ge 反应物脉冲的时长为约 0.05 至 10 秒,更优选反应物脉冲的时长为约 0.2 至 4 秒,并且最优选反应物脉冲的时长为约 1 至 2 秒。吹扫步骤时长优选为约 0.05 至 10 秒,更优选约 0.2-4 秒,并且最优选约 1 至 2 秒。

[0147] Ge-Te 薄膜的生长速率可取决于反应条件而变化,该条件包括前体脉冲的时长。如下所述,在最初实验中,在基底温度 150°C 左右下,于具有天然氧化物的硅上观察到 0.15 Å / 循环左右的生长速率。

[0148] 实施例 5

[0149] 应用 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 作 Te 源和 GeBr_2 作 Ge 源,在约 150°C 下于具有天然氧化物的硅上和玻璃基底上沉积 Ge-Te 薄膜。

[0150] 1 秒 GeBr_2 脉冲;

[0151] 2 秒吹扫;

[0152] 1 秒 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 脉冲;以及

[0153] 2 秒吹扫。

[0154] 在约 0.15 Å / 循环下计算每循环的生长速率。图 8 示例了玻璃上 GeTe 膜的 X 射线衍射图结果,表明该膜具有弱结晶性。能量色散 X 射线 (EDX) 分析表明该膜略微富含锗,约 56% 至约 58% Ge 和 42% 至 44% 碲。

[0155] 实施例 6

[0156] 应用 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 作 Te 源和 $\text{GeCl}_2-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 作 Ge 源,在约 90°C 下于基底上沉积 Ge-Te 薄膜。

[0157] 1 秒 $\text{GeCl}_2-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 脉冲;

[0158] 2 秒吹扫;

[0159] 1 秒 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 脉冲;以及

[0160] 2 秒吹扫。

[0161] 在约 0.42 Å / 循环下计算每循环的生长速率,其高于用 GeBr_2 实现的生长速率。X 射线衍射图结果表明该薄膜包含菱形 GeTe 和很大部分的非晶态相 GeTe。能量色散 X 射线 (EDX) 分析表明该膜略微富含锗,约 54% Ge 和 46% 碲。

[0162] 实施例 7

[0163] 应用 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 作 Te 源和 $\text{GeCl}_2-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 作 Ge 源,在约 90°C 下于硅上和钨上沉积 Ge-Te 膜。 $\text{GeCl}_2-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 的脉冲时长为约 1 秒,并且吹扫时长为约 2 秒。 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 的脉冲时长为约 2 秒,而吹扫时长为约 2 秒。 $\text{GeCl}_2-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 源温度为约 70°C,并且 $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ 在室温下,约 22°C。1000 次循环后,通过 EDX 分析膜,其显示该膜是 GeTe。

[0164] GeSe 的 ALD

[0165] 在其它实施方式中,可基本如上所述形成 Ge_xSe_y 膜,优选 GeSe 膜,但用 Se 前体替代 Te 前体。Se 前体优选具有式 $\text{Se}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$,其中 R¹、R² 和 R³ 优选为具有一个或更多个碳原子的烷基基团。技术人员可基于所需的前体物理性质如挥发性、蒸气压、毒性等选择 R¹、R² 和 R³ 烷基基团。在一些实施方式中,Se 前体是 $\text{Se}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 。在其它实施方式中,Se 前体是 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 。可由技术人员基于常规实验法选择形成 GeSe 薄膜的 ALD 工艺条件如温度、脉冲 / 吹扫时间等,并且基本如上形成 GeTe 薄膜所述。

[0166] Ge-Sb-Te 的 ALD

[0167] 根据一些实施方式,通过包含多个沉积循环的 ALD 型方法,在基底上形成 $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ 薄膜,优选 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) 薄膜。特别地,提供多个 Ge–Te 和 Sb–Te 沉积循环,以沉积具有所需化学计量和所需厚度的 GST 膜。Ge–Te 和 Sb–Te 循环可如上所述。技术人员会理解,在 Ge–Te 循环前可连续进行多个 Sb–Te 沉积循环,并且在随后的 Sb–Te 沉积循环前可连续进行多个 Ge–Te 沉积循环。可选择具体的循环比以得到所需的组成。在一些实施方式中,GST 沉积过程以 Ge–Te 沉积循环开始,在其它实施方式中,GST 沉积过程以 Sb–Te 沉积循环开始。同样,GST 沉积过程可以以 Ge–Te 沉积循环或 Sb–Te 沉积循环终结。

[0168] 在一些优选的实施方式中,以 1 : 1 比提供 Sb–Te 和 Ge–Te 循环,这意味着它们交替进行。在其它实施方式中,选择 Sb–Te 循环与循环总数(结合 Ge–Te 和 Sb–Te 循环)的比,以使沉积的 GST 薄膜中 Ge 和 Sb 的组成大约相同。在一些实施方式中,Sb–Te 循环与 Ge–Te 循环的比可以在约 100 : 1 和 1 : 100 之间。

[0169] 图 9 是一般性地示例根据一个这样的实施方式形成 Ge–Sb–Te (GST) 薄膜的方法的流程图 90。如图 9 所示,该方法包括:

[0170] 向反应室中提供包含 Te 前体的第一蒸气相反应物脉冲 91,在基底上形成不超过约单分子层的 Te 前体;

[0171] 从反应室去除过量的第一反应物 92;

[0172] 向反应室提供包含 Sb 前体的第二蒸气相反应物脉冲 93,以使 Sb 前体与基底上的 Te 前体反应;

[0173] 如果存在过量的第二反应物和反应副产物,从反应室去除它们 94;

[0174] 向反应室中提供包含 Te 前体的第三蒸气相反应物脉冲 95,在基底上形成不超过约单分子层的 Te 前体;

[0175] 从反应室去除过量的第三反应物 96;

[0176] 向反应室提供包含 Ge 前体的第四蒸气相反应物脉冲 97,以使 Ge 前体与基底上的 Te 前体反应;

[0177] 如果存在过量的第四反应物和反应副产物,从反应室去除它们 98。

[0178] 重复提供和去除步骤,直到形成所需厚度的膜 99。

[0179] 工艺条件——前体和脉冲 / 吹扫时间基本与上述那些类似。

[0180] 在一些实施方式中,GST 薄膜可以沉积为晶态。在其它实施方式中,沉积非晶态的 GST 薄膜。在一些实施方式中,可在如氮气的惰性气体存在下使非晶态薄膜退火。也可在退火步骤过程中在高于沉积温度的温度下加热基底和薄膜。优选地,退火步骤过程中的基底温度高于约 130°C。更优选地,退火步骤过程中的基底温度高于约 250°C。最优选地,退火步骤过程中的该温度高于 300°C。退火步骤可改变薄膜的结晶性。在一些实施方式中,非晶态薄膜可在退火步骤过程中结晶。在一些实施方式中,晶态 GST 薄膜的结晶性可在退火步骤过程中改变。

[0181] 实施例 8

[0182] 通过交替 Sb–Te 和 Ge–Te 的 ALD 循环,在基底上形成 Ge–Sb–Te 薄膜。Sb–Te : Ge–Te 的 ALD 循环比是 1 : 1。基底温度为约 150°C。反应物及脉冲和吹扫时长如下:

[0183] SbCl_3 1 秒;

[0184] 吹扫 2 秒;

- [0185] $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 1 秒；
- [0186] 吹扫 2 秒；
- [0187] GeBr_2 0.2 至 2 秒（变化）
- [0188] 吹扫 2 秒；
- [0189] $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 1 秒；和
- [0190] 吹扫 2 秒。

[0191] 图 10-13 中显示这些实验的结果。图 10 示例了每循环的平均沉积厚度，其通过总膜厚度除以 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 的脉冲数量而计算。每循环沉积的膜厚度在 0.05 和 0.15 \AA / 循环 之间变化。图 11 示例了沉积的 Ge-Sb-Te 薄膜的原子组成。对于 GeBr_2 的脉冲时长在 0.6 和 2.0 秒之间，Ge-Sb-Te 组成接近化学计量。这些结果表明 Sb-Te 沉积在 Ge-Te 上比在单独的 Sb-Te 上更有效，因为单独 Sb-Te 的膜生长速率为 0.025 \AA / 循环 左右。

[0192] Ge-Sb-Te 薄膜的形态和晶体结构也取决于 GeBr_2 脉冲时长而变化。图 12 显示了用 0.2s、1.0s 和 1.5s GeBr_2 脉冲形成的 Ge-Sb-Te 薄膜的 X 射线衍射图。用 0.2 秒 GeBr_2 脉冲形成的膜呈现这样的晶体结构：具有相应于 Sb_2Te_3 晶体结构的峰。随着 GeBr_2 脉冲时长增加，该膜形成更接近于 Ge-Sb-Te 的晶体结构。图 13 显示用 1 秒 GeBr_2 脉冲形成的膜的掠入射 X 射线衍射图。该膜呈 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶体反射。

[0193] 也研究了不同 GeBr_2 源温度的每循环生长速率。工艺条件如本实施例中上述， GeBr_2 脉冲时长为 1 秒。图 24 示例了每循环生长速率对 90°C 和 125°C 之间的 GeBr_2 源温度。每循环生长速率随温度增加而增加。

[0194] 也研究了跨越基底的 Ge-Sb-Te 薄膜的组成。图 23 是基底上不同位置的 Ge-Sb-Te 薄膜组成的图。平直的线表明 Ge-Sb-Te 薄膜的组成跨越基底是一致的。图 25 是对于基底沉积温度 90°C、100°C 和 120°C，基底上不同位置的每循环平均生长速率的图。每循环平均生长速率随温度增加而增加，并且跨越基底稍有变化。

[0195] 实施例 9

[0196] 通过交替 Sb-Te 和 Ge-Te 的 ALD 循环，在基底上形成 Ge-Sb-Te 薄膜。Sb-Te : Ge-Te 的 ALD 循环比是 1 : 1。 $\text{GeCl}_2-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 的物理性质允许较低的沉积温度。反应物以及脉冲和吹扫时长如下：

- [0197] SbCl_3 1 秒；
- [0198] 吹扫 2 秒；
- [0199] $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 1 秒；
- [0200] 吹扫 2 秒；
- [0201] $\text{GeCl}_2-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 1-6 秒（变化）
- [0202] 吹扫 2 秒；
- [0203] $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 1 秒；以及
- [0204] 吹扫 2 秒。

[0205] 图 26-28 中显示这些实验的结果。

[0206] 图 26 是以高长宽比沟槽结构沉积的 GST 薄膜的 FESEM 图像。沉积条件基本如实实施例中上述，但应用 $\text{Ge-Te}/(\text{Ge-Te}+\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ 循环比 0.33。FESEM 图像显示，约 65nm 的沟槽结构的膜厚度在该结构的不同部分实质上相同。该图像表明，应用这些前体的 ALD 法能沉

积均一和高正形性的高长宽比结构的薄膜,所述高长宽比结构如沟槽结构。

[0207] 图 27 是具有组成 23% Ge、28% Sb 和 49% Te, 经受高温 XRD 检测的 GST 薄膜的掠入射 X 射线衍射图。使 GST 薄膜在氮气流存在下退火, 并原位完成 XRD 检测。在温度约 90°C 下沉积的 GST 薄膜是非晶态。GST 薄膜在 130°C 开始结晶, 呈现属于亚稳定岩盐结构的反射。随退火温度逐渐增加, 晶体结构变为稳定的六角相。图 27 中明显区分立方相和六角相。

[0208] 图 28A 示例了用变化的 GeCl_2 -二恶烷脉冲时长沉积的 GST 薄膜的组成。图 28A 表明当所用的反应器中 GeCl_2 -二恶烷的脉冲时长少于约 4 秒时, 增加 GeCl_2 -二恶烷的脉冲时长提高 GST 薄膜中的 Ge 量和降低 GST 薄膜中的 Te 量。图 28A 也表明当所用的反应器中 GeCl_2 -二恶烷的脉冲时长多于约 4 秒时, 膜组成饱和。饱和可随不同的反应器中不同的 GeCl_2 -二恶烷脉冲时长而发生。图 28B 是对于不同的 $\text{Ge-Te}/(\text{Ge-Te}+\text{Sb-Te})$ 循环比的不同 GST 薄膜的组成的图。图 28B 表明约 0.35 的循环比应当造成 GST 薄膜具有大约等量组成的 Ge 和 Sb。

[0209] 实施例 10

[0210] 在生长温度 70°C 和 90°C 下, 通过用 SbCl_3 、 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 和 GeCl_2 -二恶烷作为前体, 于 Pulsar® 2000 反应器中 200mm 硅基底上沉积 Sb-Te 和 Ge-Sb-Te 膜。 SbCl_3 、 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 和 GeCl_2 -二恶烷的前体温度分别为 45°C、60°C 和 60°C。 SbCl_3 、 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 和 GeCl_2 -二恶烷的前体脉冲时间分别为约 0.5 秒、0.5 秒和约 5 至约 15 秒。 SbCl_3 、 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 和 GeCl_2 -二恶烷的前体吹扫时间在 1 秒至 20 秒的范围内变化。膜完全覆盖, 跨越 200mm 晶片具有相对良好的均一性。EDX 显示该膜为近似化学计量的 Sb_2Te_3 和 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 。

[0211] Ge-Sb-Se 的 ALD

[0212] 在其它实施方式中, 可通过用 Se 前体替代上述 Ge-Sb-Te 方法中的 Te 前体形成 $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Se}_z$ 膜, 优选 GeSbSe 膜。Se 前体优选具有式 $\text{Se}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$, 其中 R¹、R² 和 R³ 优选是具有一个或更多个碳原子的烷基基团。技术人员可基于所需的前体物理性质如挥发性、蒸气压、毒性等选择 R¹、R² 和 R³ 烷基基团。在一些实施方式中, Se 前体是 $\text{Se}(\text{SiMe}_2^\text{tBu})_2$, 而其它实施方式中是 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 。形成 Ge-Sb-Se 薄膜的 ALD 工艺条件基本如上形成 GST 膜所述, 并用 Sb-Se 沉积循环取代 Sb-Te 沉积循环以及用 Ge-Se 沉积循环取代 Ge-Te 沉积循环。

[0213] Bi-Te 的 ALD

[0214] 图 14 是一般性地示例根据一些实施方式形成 Bi-Te 薄膜的方法的流程图 140。通过包含多个 Bi-Te 沉积循环的 ALD 型方法在基底上形成 Bi_xTe_y 薄膜, 优选 BiTe 薄膜, 每一 Bi-Te 沉积循环包括:

[0215] 向反应室中提供包含 Te 前体的第一蒸气相反应物脉冲 141, 在基底上形成不超过约单分子层的 Te 前体;

[0216] 从反应室去除过量的第一反应物 143;

[0217] 向反应室提供包含 Bi 前体的第二蒸气相反应物脉冲 145, 以使 Bi 前体与基底上的 Te 前体反应; 以及

[0218] 如果存在过量的第二反应物和反应副产物, 从反应室去除它们 147。

[0219] 每个 Bi-Te 沉积循环一般形成至多约一个单层 Bi-Te。重复 Bi-Te 沉积循环, 直到

形成所需厚度的膜 149。在一些实施方式中,形成约10 Å至约2000 Å的Bi-Te 膜。

[0220] 虽然所述的Bi-Te 沉积循环随 Te 前体的提供而开始,但在其它实施方式中,该沉积循环随 Bi 前体的提供而开始。

[0221] 在一些实施方式中,可通过停止 Te 或 Bi 前体的流动、同时继续如氮气或氩气的惰性载气的流动,从反应室去除反应物和反应副产物。

[0222] 优选地,Te 前体具有式 $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$, 其中 R¹、R² 和 R³ 是含有一个或更多个碳原子的烷基基团。可基于所需的前体物理性质如挥发性、蒸气压、毒性等选择 R¹、R² 和 R³ 烷基基团。在一些实施方式中,Te 前体是 $\text{Te}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 。在其它实施方式中,该前体是 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 。

[0223] 优选地,Bi 前体具有式 BiX_3 , 其中 X 是卤素元素。在一些实施方式中,Bi 前体是 BiCl_3 。

[0224] Bi-Te 沉积循环过程中的处理温度优选低于 300°C, 并且更优选低于 200°C。脉冲和吹扫时间一般少于 5 秒, 并优选 1-2 秒左右。技术人员可基于具体情况选择脉冲 / 吹扫时间。

[0225] 实施例 11

[0226] 应用 BiCl_3 和 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 前体在温度约 175°C 下于硅和玻璃基底上沉积 Bi_2Te_3 膜。前体的脉冲和吹扫时间分别是 1 和 2 秒。每循环平均生长速率为约1.2 Å / 循环。膜分析显示该膜组成接近 Bi_2Te_3 的化学计量比。图 15 是 Bi_2Te_3 膜的掠入射 X 射线衍射图, 其显示膜是晶体, 并且相应于 Bi_2Te_3 的峰明显。

[0227] Bi-Se 的 ALD

[0228] 在其它实施方式中,可通过用 Se 前体替代上述 Bi-Te 的 ALD 法中的 Te 前体形成 Bi_xSe_y 膜, 优选 BiSe 膜。Se 前体优选具有式 $\text{Se}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$, 其中 R¹、R² 和 R³ 优选是含有一个或更多个碳原子的烷基基团。技术人员可基于所需的前体物理性质如挥发性、蒸气压、毒性等选择 R¹、R² 和 R³ 烷基基团。在一些实施方式中,Se 前体是 $\text{Se}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$, 而在其它实施方式中,Se 前体是 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 。可由技术人员选择形成 Bi-Se 薄膜的 ALD 工艺条件如温度、脉冲 / 吹扫时间等, 并基本如上针对 Bi-Te 所述。

[0229] Zn-Te 的 ALD

[0230] 图 16 是一般性地示例形成 Zn-Te 薄膜的方法的流程图 160。可通过包含多个 Zn-Te 沉积循环的 ALD 型方法在基底上形成 Zn_xTe_y 薄膜, 优选 ZnTe 薄膜, 每一 Zn-Te 沉积循环包括 :

[0231] 向反应室中提供包含 Te 前体的第一蒸气相反应物脉冲 161,

[0232] 在基底上形成不超过约单分子层的 Te 前体;

[0233] 从反应室去除过量的第一反应物 163;

[0234] 向反应室提供包含 Zn 前体的第二蒸气相反应物脉冲 165, 以使 Zn 前体与基底上的 Te 前体反应; 以及

[0235] 如果存在过量的第二反应物和反应副产物, 从反应室去除它们 167。

[0236] 重复 Zn-Te 循环, 直到形成所需厚度的膜 169。在一些实施方式中, 形成约10 Å至约2000 Å的 Zn-Te 膜。

[0237] 虽然所述的 Zn-Te 沉积循环随 Te 前体的提供而开始,但在其它实施方式中,该沉积循环随 Zn 前体的提供而开始。

[0238] 在一些实施方式中,可通过停止 Te 或 Zn 前体的流动、同时继续如氮气或氩气的惰性载气的流动,从反应室中去除反应物和反应副产物。

[0239] 优选地,Te 前体具有式 $\text{Te}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 优选是具有一个或更多个碳原子的烷基基团。技术人员可基于所需的前体物理性如挥发性、蒸气压、毒性等选择 R^1 、 R^2 和 R^3 烷基基团。在一些实施方式中,Te 前体是 $\text{Te}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$ 。在其它实施方式中,Te 前体是 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 。

[0240] 优选地,Zn 前体具有式 ZnX_2 , 其中 X 是卤素元素或烷基基团。在一些实施方式中,Zn 前体是 ZnCl_2 或 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 。

[0241] Zn-Te 沉积循环过程中的处理温度优选低于 500°C, 并且更优选约 400°C。脉冲和吹扫时间一般少于 5 秒, 优选约 0.2-2 秒, 并更优选约 0.2-1 秒。技术人员可基于具体情况选择适当的脉冲 / 吹扫时间。

[0242] 实施例 12

[0243] 应用 ZnCl_2 和 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 的交替和相继脉冲, 在沉积温度约 400°C 下于具有天然氧化物的硅上和玻璃基底上沉积 Zn-Te 膜。两种前体均分别应用 0.4 和 0.5 秒的脉冲和吹扫时长。

[0244] 每循环平均生长速率为约 0.6 Å / 循环。膜的 EDX 分析显示该膜接近化学计量, 具有 47% Zn 和 53% Te 的组成。图 17 是所形成的 Zn-Te 薄膜的 X 射线衍射图, 说明该膜是晶体, 具有立方构型。

[0245] Zn-Se 的 ALD

[0246] 在其它实施方式中,通过用 Se 前体替代上述沉积循环中的 Te 前体形成 Zn_xSe_y 膜, 优选 ZnSe 膜。Se 前体优选具有式 $\text{Se}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2$, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 优选是具有一个或更多个碳原子的烷基基团。技术人员可基于所需的前体物理性质如挥发性、蒸气压、毒性等选择 R^1 、 R^2 和 R^3 烷基基团。在一些实施方式中,Se 前体是 $\text{Se}(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2$, 而在其它实施方式中是 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 。可由技术人员选择形成 Zn-Se 薄膜的 ALD 工艺条件如温度、脉冲 / 吹扫时间等, 并基本如上针对 Zn-Te 的沉积所述。

[0247] 实施例 13

[0248] 应用反应物的交替和相继脉冲, 在沉积温度约 340°C 下, 于具有天然氧化物的硅基底上和玻璃基底上沉积 Cu-In-Se 膜。反应物是 CuCl 、 InCl_3 和 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$, 并且分别在 325°C、275°C 和 35°C 的源温度下。Cu-Se 循环包括 CuCl 和 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 的交替和相继脉冲。In-Se 循环包括 InCl_3 和 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 的交替和相继脉冲。 $(\text{Cu}-\text{Se})$ 循环和 $(\text{In}-\text{Se})$ 循环的脉冲比是 1 : 1。对所有前体分别应用 1 和 2 秒的脉冲和吹扫时长。图 29 显示了沉积的 Cu-In-Se 膜的 EDX 分析。EDX 分析显示该沉积膜由 Cu、In 和 Se 组成。

[0249] 含硒和碲化合物的 ALD

[0250] 表 1 示例了在不同工艺条件下于玻璃和硅基底上沉积的含硒或碲的不同薄膜。用 $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ 作碲源或 $\text{Se}(\text{SiEt}_3)_2$ 作硒源沉积表 1 中的薄膜。

[0251] 表 1 :

[0252]

材料	金属前体/汽化温度	生长温度	EDX 测量的生长速率(Å/循环)	EDX 测量的组成	XRD
ZnTe	ZnCl ₂ / 360°C	400°C	0.6	Zn 47.0 %, Te 53.0 %	ZnTe
Bi ₂ Te ₃	BiCl ₃ / 140°C	165°C	1.2	Bi 39.7 %, Te 60.3 %	Bi ₂ Te ₃
ZnSe	ZnCl ₂ / 360°C	400°C	0.55	Zn 47.8 %, Se 49.6 %, Te 2.6 % ¹	ZnSe
Bi ₂ Se ₃	BiCl ₃ / 140°C	165°C	0.97	Bi 41.1 %, Se 58.9 %	Bi ₂ Se ₃
In ₂ Se ₃	InCl ₃ / 285°C	295°C	0.55	In 40.6 %, Se 59.4 %	In ₂ Se ₃
CuSe	Cu(II)-三甲基乙酸盐 / 155°C	165°C	0.63	Cu 50.1 %, Se 49.9 %	CuSe
Cu _{2-x} Se	Cu(II)-三甲基乙酸盐 / 165°C	200°C	0.48	Cu 61.5 %, Se 38.5 %	Cu _{2-x} Se
Cu ₂ Se	Cu(II)-三甲基乙酸盐 / 165°C	300°C	0.16	Cu 69.2 %, Se 30.8 %	Cu ₂ Se
Cu ₂ Se	CuCl / 350°C	400°C	²	²	Cu ₂ Se

¹ 前面运转的 Te 污染物 ² 未测

[0253] 如表 1 所示,用于沉积一些膜的生长温度较高,因为金属前体具有较高的汽化温度。该结果确定可在较高温度下应用 Te(SiEt₃)₂ 和 Se(SiEt₃)₂ 前体,例如在约 300°C – 400°C 下。总体上,表 1 中形成的薄膜呈现良好的生长速率。进一步,薄膜中大多数的组成接近理论化学计量比。

[0254] 总体上,沉积的薄膜呈现良好的质量,跨越薄膜表面具有不明显的变化。

[0255] 沉积的铜 – 硒 (Cu-Se) 薄膜显示了 Cu(II)-三甲基乙酸盐作为铜前体的令人感兴趣的。沉积薄膜的化学计量随生长温度变化。CuSe 在生长温度 165°C 下沉积。Cu_{2-x}Se 在生长温度 200°C 下沉积。Cu₂Se 在生长温度 300°C 下沉积。

[0256] 在一些实施方式中,可通过向生长过程添加相应前体的脉冲,将相变存储器应用所需的掺杂剂掺入任何上述薄膜,该掺杂剂如 N、O、Si、S、In、Ag、Sn、Au、As、Bi、Zn、Se、Te、Ge、Sb 和 Mn。

[0257] 例如,对于太阳能电池吸收材料如 CuInSe₂,一些 In 可由例如 Ga 取代,并且一些 Se 可由例如 S 取代,以改善该膜的性质而实现所需的特性。

[0258] 在一些实施方式中,太阳能电池吸收材料可包含 Te。在一些实施方式中,太阳能电池吸收材料可包含 Se。

[0259] 在一些实施方式中,Cu-Se 薄膜可用作太阳能电池吸收材料。在其它实施方式中,可改性 Cu-Se 薄膜,形成太阳能电池吸收材料,例如,通过如上述掺入或 Cu-Se 薄膜特性的其它改性。在一些实施方式中,Cu-In-Se 薄膜可用作太阳能电池吸收材料。在一些实施方式中,将被掺杂以取代一些或全部 In 或 Se 原子的 Cu-In-Se 薄膜用作太阳能电池吸收材料。

[0260] 在一些实施方式中,上述任何薄膜可在任何种类的基底或表面上沉积,如硅、氧化硅、具有天然氧化物的硅、玻璃、半导体、氧化金属和金属。在一些情况下,金属表面如钨表面由于如图 3 中所示的较高生长速率而被优选。其它适合的金属表面包括但不限于 TiN、

TaN_x、Ti、Ta、Nb、NbN_x、MoN_x、Mo、WN_x、Cu、Co、Ni、Fe、Al 和贵金属。

[0261] Te(SiR¹R²R³)₂ 或 Se(SiR¹R²R³)₂ 具有在相对低的温度下合适的蒸气压和相对高的分解温度, 这是 ALD 法所需的。因此, 这些前体可用于除本申请所述的那些膜之外的其它膜的 ALD。

[0262] 前体合成

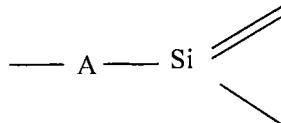
[0263] 提供了制备用于本文所述 ALD 法的一些前体的方法。在一些实施方式中, 包含 Te 或 Se 的前体具有结合于两个硅原子的 Te 或 Se 原子。特别是, 可合成这样的 Te 和 Se 前体: 具有式 Te(SiR¹R²R³)₂ 或 Se(SiR¹R²R³)₂, 其中 R¹、R² 和 R³ 优选是具有一个或更多个碳原子的烷基基团。在一些实施方式中, 合成的 Te 前体是 Te(SiMe₂^tBu)₂, 而在其它实施方式中是 Te(SiEt₃)₂。在一些实施方式中合成的 Se 前体是 Se(SiMe₂^tBu)₂, 而在其它实施方式中是 Se(SiEt₃)₂。

[0264] 在一些实施方式中, 合成的 Te 或 Se 前体具有通式 A(SiR¹R²R³)₂, 其中 A 是 Te 或 Se, 并且 R¹、R² 和 R³ 是含有一个或更多个碳原子的烷基基团。可基于所需的前体物理性质如挥发性、蒸气压、毒性等, 在各配体中相互独立地选择 R¹、R² 和 R³ 烷基基团。在一些实施方式中, R¹、R² 和 / 或 R³ 可以是氢、链烯基、炔基或芳基基团。在一些实施方式中, R¹、R²、R³ 可以是包含杂原子的任何有机基团, 该杂原子如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I。在一些实施方式中, R¹、R²、R³ 可以是卤素原子。在一些实施方式中, Te 前体是 Te(SiMe₂^tBu)₂, 并且 Se 前体是 Se(SiMe₂^tBu)₂。在其它实施方式中, 前体是 Te(SiEt₃)₂、Te(SiMe₃)₂、Se(SiEt₃)₂ 或 Se(SiMe₃)₂。在更优选的实施方式中, 前体具有 Te-Si 或 Se-Si 键, 而最优选 Si-Te-Si 或 Si-Se-Si 键结构。

[0265] 在一些实施方式中, 合成的 Te 或 Se 前体具有结合于两个硅原子的 Te 或 Se 原子。例如, 前体可具有通式 [R¹R²R³X¹]₃-Si-A-Si-[X²R⁴R⁵R⁶]₃, 其中 A 是 Te 或 Se; 并且其中可独立地将 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 选为烷基、基、链烯基、炔基或芳基基团。在一些实施方式中, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 可以是包含杂原子的任何有机基团, 该杂原子如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I。在一些实施方式中, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 可以是卤素原子。在一些实施方式中, X¹ 和 X² 可以是 Si、N 或 O。在一些实施方式中, X¹ 和 X² 是不同的元素。在 X 是 Si 时的实施方式中, 则 Si 将结合三个 R 基团, 例如 [R¹R²R³Si]₃-Si-A-Si-[SiR⁴R⁵R⁶]₃。在 X 是 N 时的实施方式中, 则氮将仅结合两个 R 基团 ([R¹R²N]₃-Si-A-Si-[NR³R⁴]₃)。在 X 是 O 时的实施方式中, 则氧将仅结合一个 R 基团, 例如 [R¹-O]₃-Si-A-Si-[O-R²]₃。可基于所需的前体物理性质如挥发性、蒸气压、毒性等, 在各配体中相互独立地选择 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 基团。

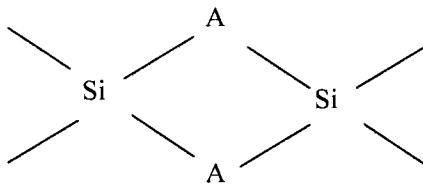
[0266] 在一些实施方式中, 合成的 Te 或 Se 前体具有与上述式子相似的式子, 但 Si 原子具有与配体中 R 基团之一形成的双键 (例如, A-Si =), 其中 A 是 Te 或 Se。例如, 前体式的部分结构表示如下:

[0267]



[0268] 在一些实施方式中, 合成的前体包含多个 Si 和 Te 或 Se 原子。例如, 一个实施方式中的前体的部分结构表示如下, 其中 A 是 Te 或 Se :

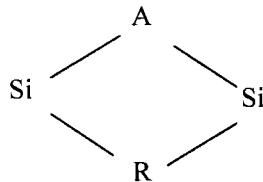
[0269]



[0270] 也可使以上图示的部分式中的 Si 原子结合于一个或更多个 R 基团。在一些实施方式中,可应用本文所述的任何 R 基团。

[0271] 在一些实施方式中,合成的前体在环状或环结构中包含 Si-Te-Si 或 Si-Se-Si 键结构。例如,一个实施方式中的前体的部分结构表示如下,其中 A 是 Te 或 Se。

[0272]



[0273] R 基团可包括烷基、链烯基、炔基、烷基甲硅烷基、烷基胺或醇盐基团。在一些实施方式中,R 基团被取代或分支。在一些实施方式中,R 基团未被取代和 / 或未被分支。也可使以上图示的部分式中的 Si 原子结合于一个或更多个 R 基团。在一些实施方式中,可应用本文所述的任何 R 基团。

[0274] 图 18 是一般性地示例形成 Te 或 Se 前体的方法的流程图 180。在一些实施方式中,制备 Te 或 Se 前体的方法包括:

[0275] 通过使 IA 族金属与含 Te 或 Se 的物质反应而形成第一产物 181;以及

[0276] 随后向第一产物添加含 $R^1R^2R^3SiX$ 的第二反应物,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 是具有一个或更多个碳原子的烷基基团,并且 X 是卤素原子 183,从而形成 $A(SiR^1R^2R^3)_2$,其中 A 是 Te 或 Se,185。

[0277] 在一些实施方式中,使 IA 组元素金属如 Li、Na、K 等与单质 Te 或 Se 结合。在一些实施方式中,含 Te 或 Se 的物质是单质 Te 或 Se。优选地,以粉末或薄片提供 IA 族元素,并以金属粉末提供单质 Te 或 Se。

[0278] 在一些实施方式中,向 IA 族金属及 Te 或 Se 添加溶剂,如四氢呋喃 ($(CH_2)_4O$)。优选地,向混合物添加萘 ($C_{10}H_8$),以促进 IA 金属的溶解性并从而也有助于减少 Te 或 Se。

[0279] 在一些实施方式中,加热混合物,并应用回流冷凝器使溶液在如氩气的惰性气体下回流,直到反应完成。在回流期间,溶液颜色从澄清和无色变为紫色(用锂作反应物,其它 IA 族元素产生不同的颜色),然后成为带有白色沉淀的澄清溶液。形成所需的中间产物后,可冷却该溶液。

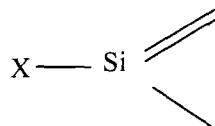
[0280] 在一些实施方式中,然后向混合物中添加含硅化合物。优选地,含硅化合物含有结合卤素原子的硅原子。优选地,含硅化合物具有式 $R^1R^2R^3SiX$,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 优选是具有一个或更多个碳原子的烷基基团,并且 X 优选是卤素原子。可基于终产物的所需前体性质来选择 R^1 、 R^2 和 R^3 ,该性质包括蒸气压、熔点等。在一些实施方式中, R^1 、 R^2 和 / 或 R^3 可以是氢、链烯基、炔基或芳基基团。在一些实施方式中, R^1 、 R^2 、 R^3 可以是包含杂原子的任何有机基团,该杂原子如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I。在一些实施方式中, R^1 、 R^2 、 R^3 可以是卤素原

子。在一些实施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 可以全部是相同的基团。在其它实施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 可以全部是不同的基团。在一些实施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 全部是乙基 (Et_3)。在其它实施方式中， R^1 和 R^2 是甲基，并且 R^3 是叔丁基 (Me_2^tBu)。在一些实施方式中， X 是 Cl。在一些优选的实施方式中，含硅化合物具有式 Et_3SiCl 或 tBuMe_2SiCl 。

[0281] 在一些实施方式中，含硅化合物具有通式 $[R^1R^2R^3X^1]_3-Si-X$ ，其中可将 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选择为烷基、氢、链烯基、炔基或芳基基团，并且 X 优选是卤素原子。在一些实施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 可以是包含杂原子的任何有机基团，该杂原子如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I。在一些实施方式中， R^1 、 R^2 和 R^3 可以是卤素原子。在一些实施方式中， X^1 可以是 Si、N 或 O。在 X^1 是 Si 时的实施方式中，则 Si 将结合三个 R 基团，例如 $[R^1R^2R^3Si]_3-Si-X$ 。在 X^1 是 N 时的实施方式中，则氮将仅结合两个 R 基团 ($[R^1R^2N]_3-Si-X$)。在 X^1 是 O 时的实施方式中，则氧将仅结合一个 R 基团，例如 $[R^1O]_3-Si-X$ 。可基于所需的前体物理性质如挥发性，蒸气压，毒性等，在各配体中相互独立地选择 R^1 、 R^2 和 R^3 基团。

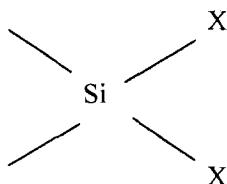
[0282] 在一些实施方式中，含硅化合物具有与上述式子相似的式子，但 Si 原子具有与配体中 R 基团之一形成的双键（例如，键结构 $X-Si=R$ ），其中可以将 R 独立地选为烷基、氢、链烯基、炔基或芳基基团，并且 X 优选是卤素原子。在一些实施方式中，R 可以是包含杂原子的任何有机基团，该杂原子如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I。例如，含硅化合物式子的部分结构表示如下：

[0283]



[0284] 在一些实施方式中，含硅化合物具有与上述式子相似的式子，但 Si 原子具有两个与硅连接的 X 原子（例如，键结构 $X_2-Si-R^1R^2$ ），其中可将 R^1 和 R^2 独立地选择为烷基、氢、链烯基、炔基或芳基基团，并且 X 优选是卤素原子。在一些实施方式中， R^1 和 R^2 可以是包含杂原子的任何有机基团，该杂原子如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I。例如，含硅化合物式子的部分结构表示如下：

[0285]



[0286] 在一些实施方式中，含硅化合物具有与上述式子相似的式子，但有两个 Si 原子通过 R 基团桥连（例如，键结构 $X-Si-R-Si-X$ ），其中 R 基团可包括烷基、链烯基、炔基、烷基甲硅烷基、烷基胺或醇盐基团。在一些实施方式中，R 基团被取代或分支。在一些实施方式中，R 基团未被取代和 / 或未被分支，并且 X 优选是卤素原子。在一些实施方式中，R 可以是包含杂原子的任何有机基团，该杂原子如 N、O、F、Si、P、S、Cl、Br 或 I。

[0287] 在一些实施方式中，含硅化合物选自： $R^1R^2R^3Si-Si-X$ 、 $R^1R^2N-Si-X$ 、 $R^1O-Si-X$ 、 R^1R^2Si-X ——硅和 R 基团之一之间具有双键，或包含 $R^1R^2-Si-X_2$ ；其中 R^1 、 R^2 和 R^3 选自烷基、氢、链烯基、炔基或芳基基团，并且 X 是卤素原子。在一些实施方式中，含硅化合物不是式

XSiR¹R²R³ 的化合物。

[0288] 连续搅拌混合物，直到反应完成。反应基本完成后，分离终产物，并与任何溶剂、副产物、过量的反应物或终产物中不需要的任何其它化合物隔离。在标准温度和压力下，产物可以是固体或液体。

[0289] 以下是合成 Te 化合物的实施例，但相似的合成方法可用于合成相应的 Se 化合物。

[0290] 实施例 14

[0291] 通过以下方法生成 Te(SiMe₂^tBu)₂。首先，在 600ml Schlenk 瓶中向 300ml 无水 THF 添加 1.15g 锂 (165.68mmol) 连同 10.58g (89.22mmol) Te 粉末和 0.7g (5.47mmol) 萍。将产生的混合物加热，并在瓶上安装回流冷凝器。在氩气氛下使该溶液回流约 4 小时。该溶液最初无色，带有不溶的固体 Li 和 Te。回流期间，混合物变为紫色，然后变回带有白色沉淀的澄清溶液。形成白色沉淀后，将溶液冷却至 0℃。

[0292] 接着，向混合物添加 25.00g 的 ^tBuMe₂SiCl (165.87mmol)。将混合物在室温下恒定地搅拌过夜。然后使混合物蒸发至干燥。向干燥的混合物添加 100ml 甲苯，以有助于混合物的过滤。然后过滤该甲苯溶液。然后使包含产物的滤液蒸发至干燥，并在真空下加热以去除粗产物中包含的任何残留萍。回收的产物称重为 27.34g，得到约 77% 的经计算的反应效率。通过核磁共振 (NMR)、质谱 (MS) 和单晶 X 射线衍射，验证产物的组成为 Te(SiMe₂^tBu)₂。产生的 Te(SiMe₂^tBu)₂ 是具有 44℃ 熔点的固体。

[0293] 实施例 15

[0294] 通过与实施例 14 所述方法相似的方法制备 Te(SiEt₃)₂。首先，在 600ml Schlenk 瓶中向 300ml 无水 THF 添加 0.23g 锂连同 2.12g Te 粉末和 0.3g 萍。将产生的混合物加热，并在瓶上安装回流冷凝器。在氩气氛下使溶液回流。该溶液最初无色，带有不溶的固体 Li 和 Te。回流期间，混合物变为紫色，然后变回带有白色沉淀的澄清溶液。形成白色沉淀后，将溶液冷却至 0℃。

[0295] 接着，向混合物添加 5.0g 的 Et₃SiCl。将混合物在室温下恒定地搅拌过夜。将终产物与其它反应物和任何副产物分离。回收的产物称重为 4.8g，得到约 80% 的反应效率。通过核磁共振 (NMR) 和质谱 (MS)，验证产物的组成为 Te(SiEt₃)₂。该化合物在室温下是棕色液体。

[0296] 本领域技术人员会理解，在不背离本发明的范围下可进行各种修改和改变。类似的其它修改和改变意为落入本发明的范围，如所附权利要求所限定。

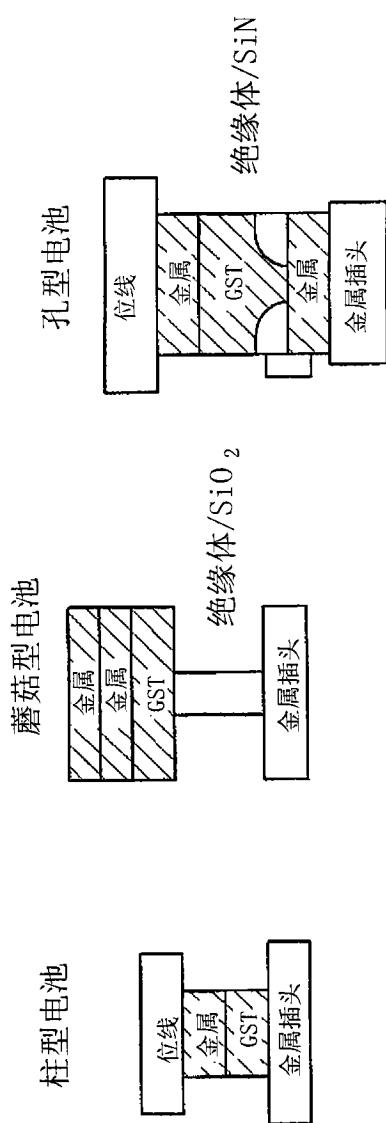


图 1

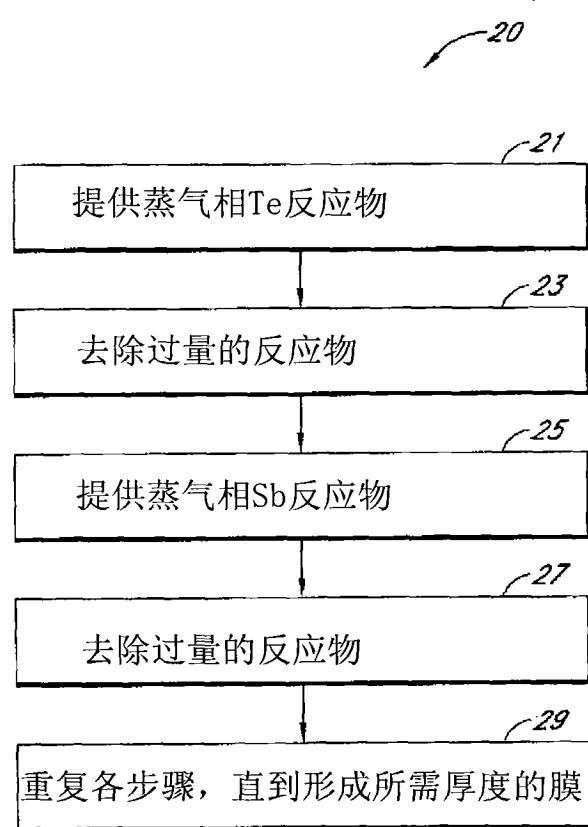


图 2

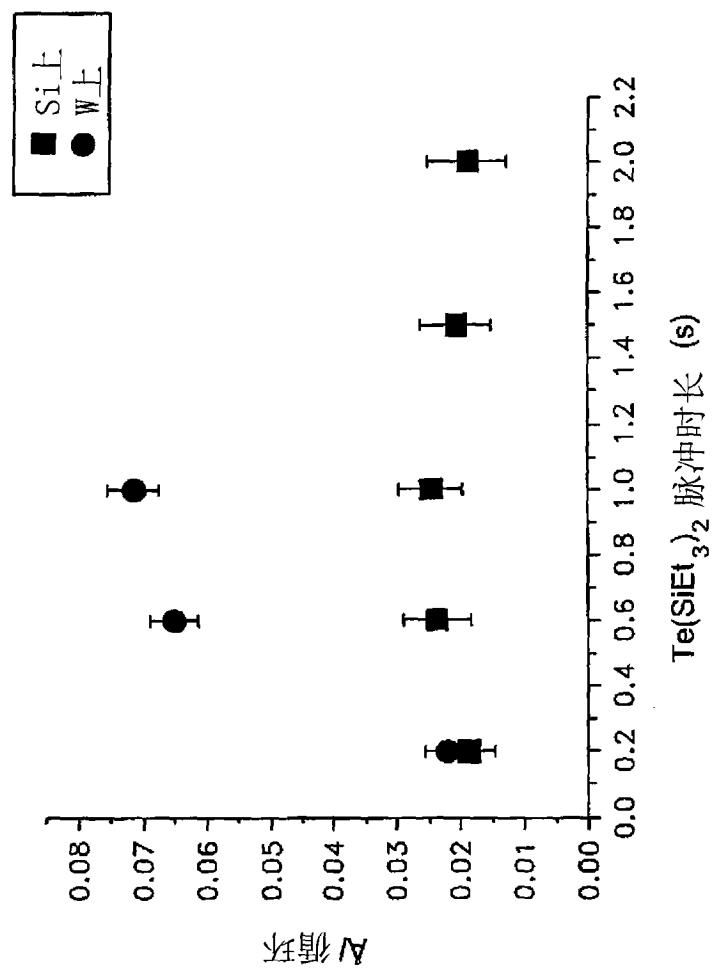


图 3

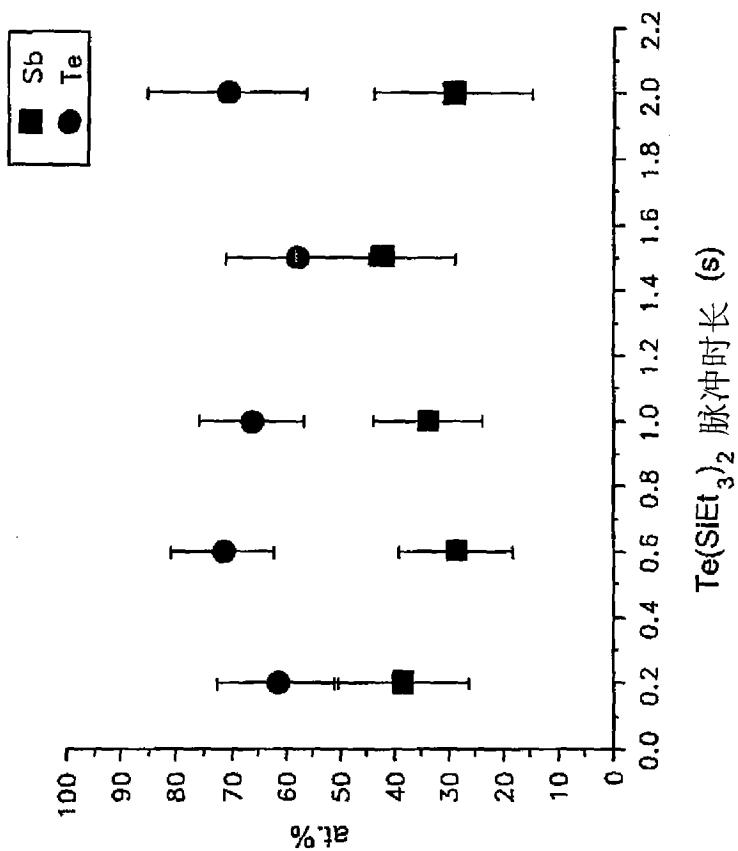


图 4

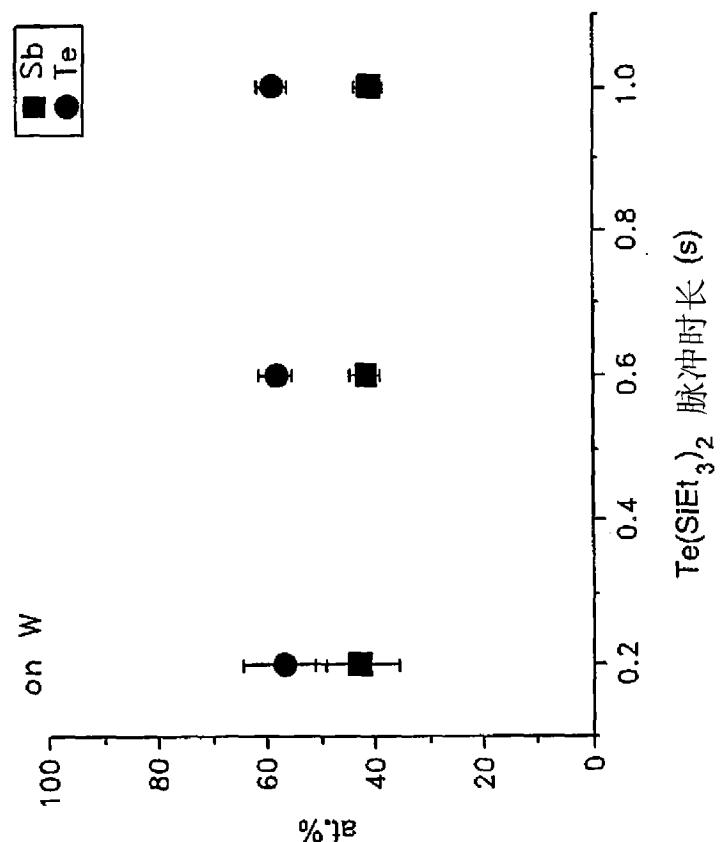


图 5

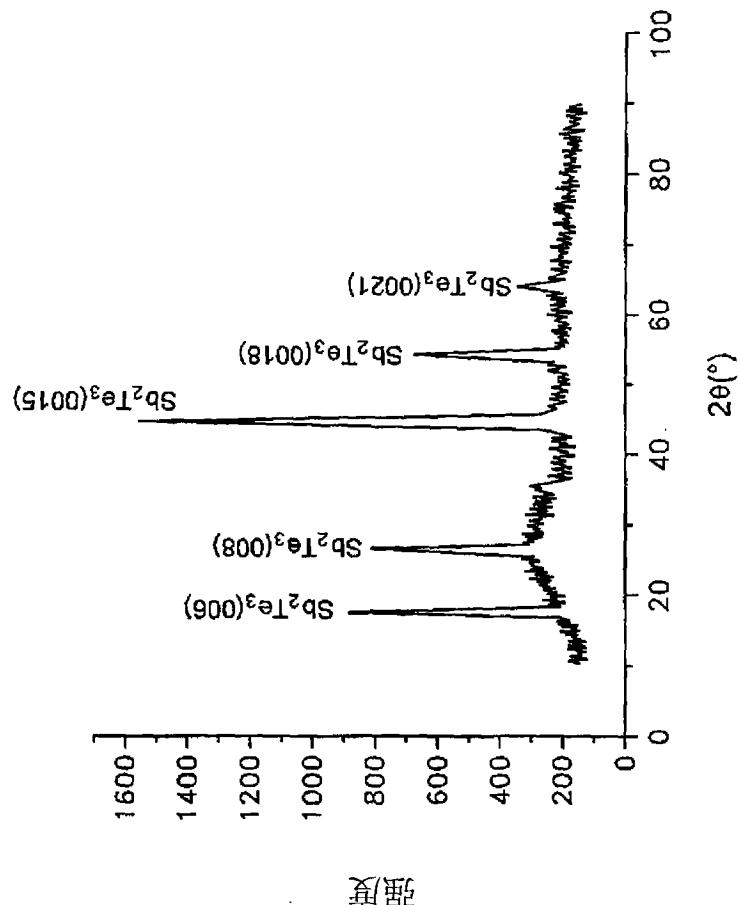


图 6

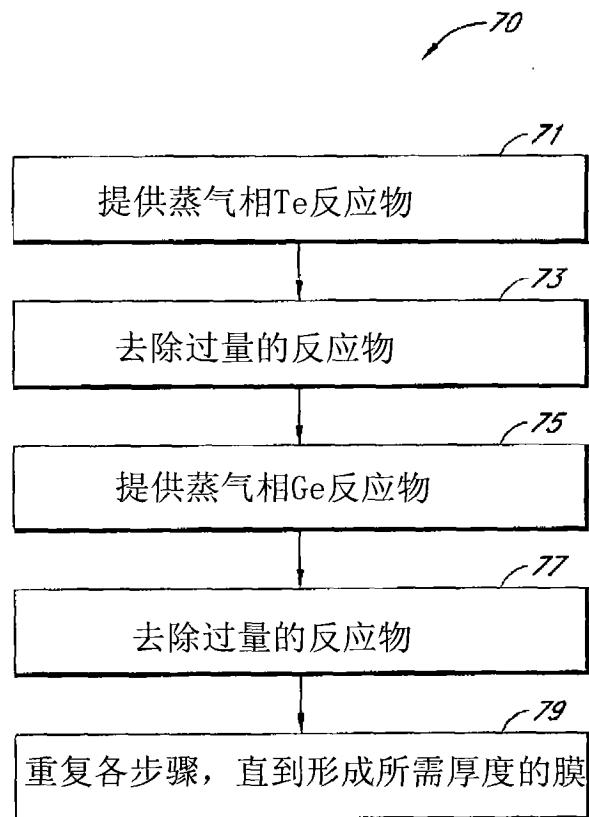


图 7

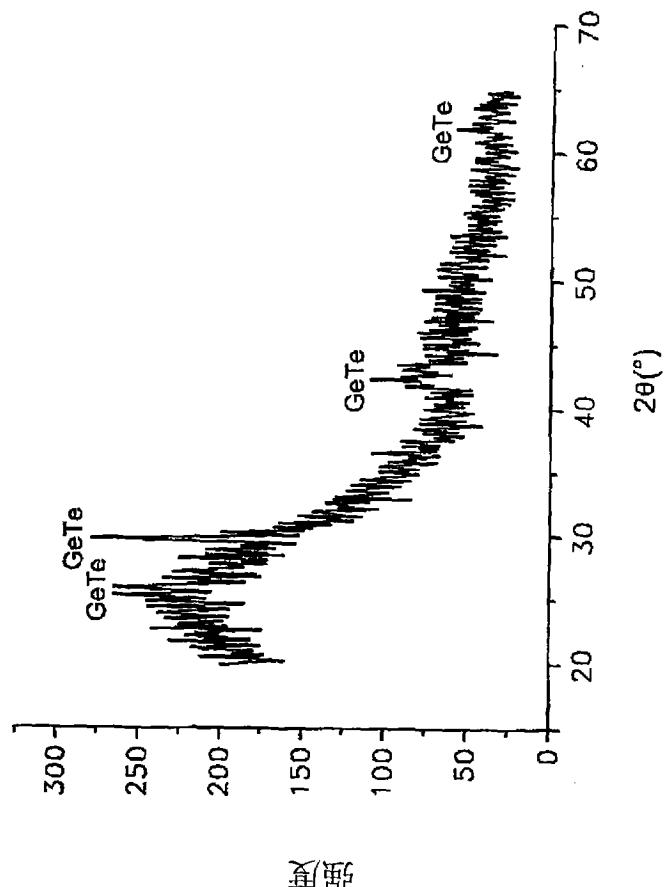


图 8

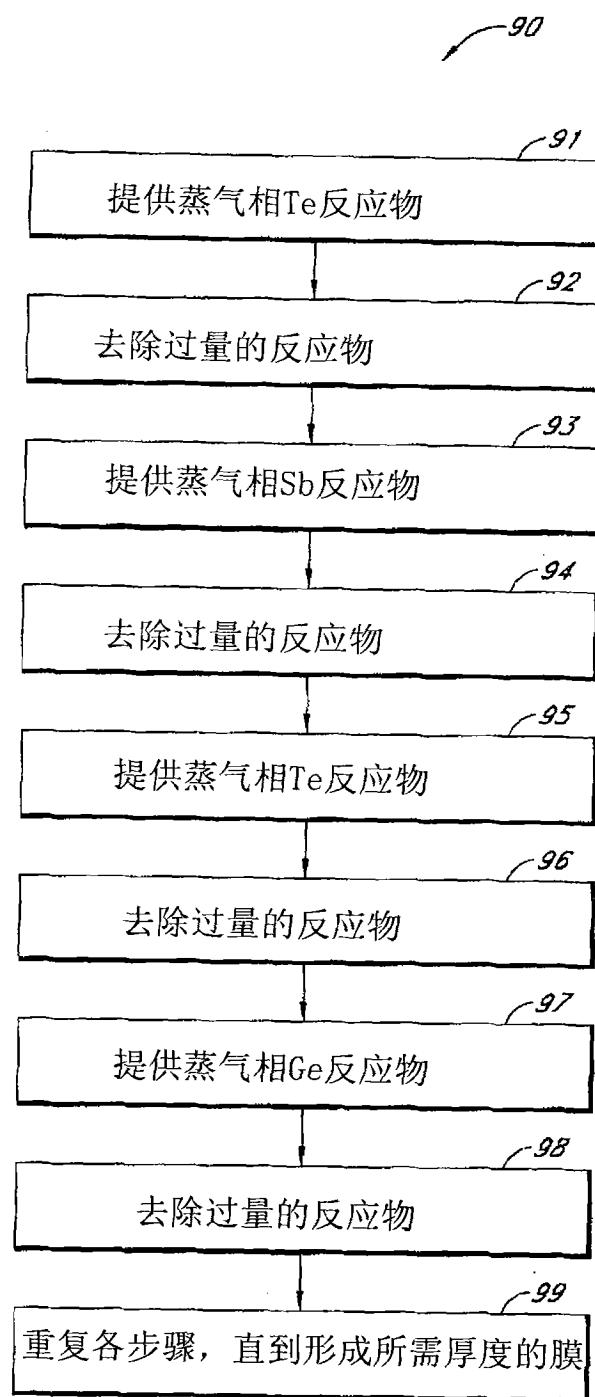


图 9

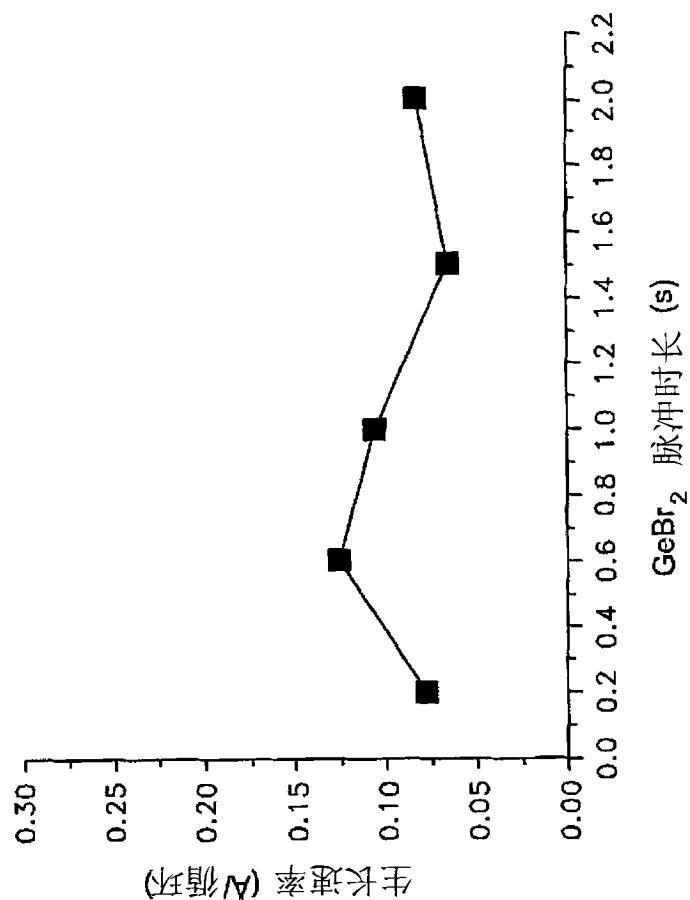


图 10

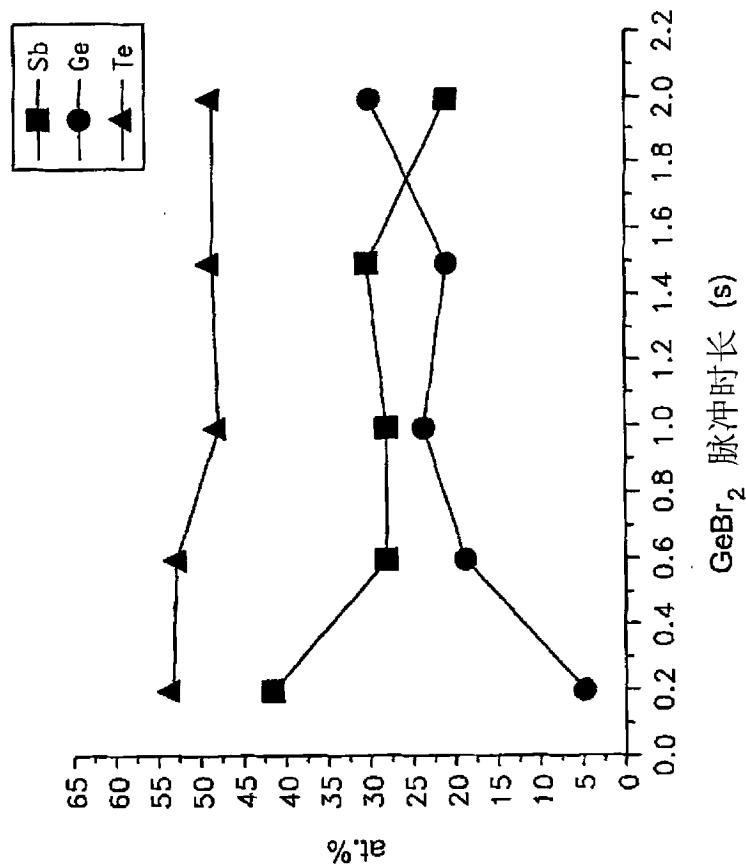


图 11

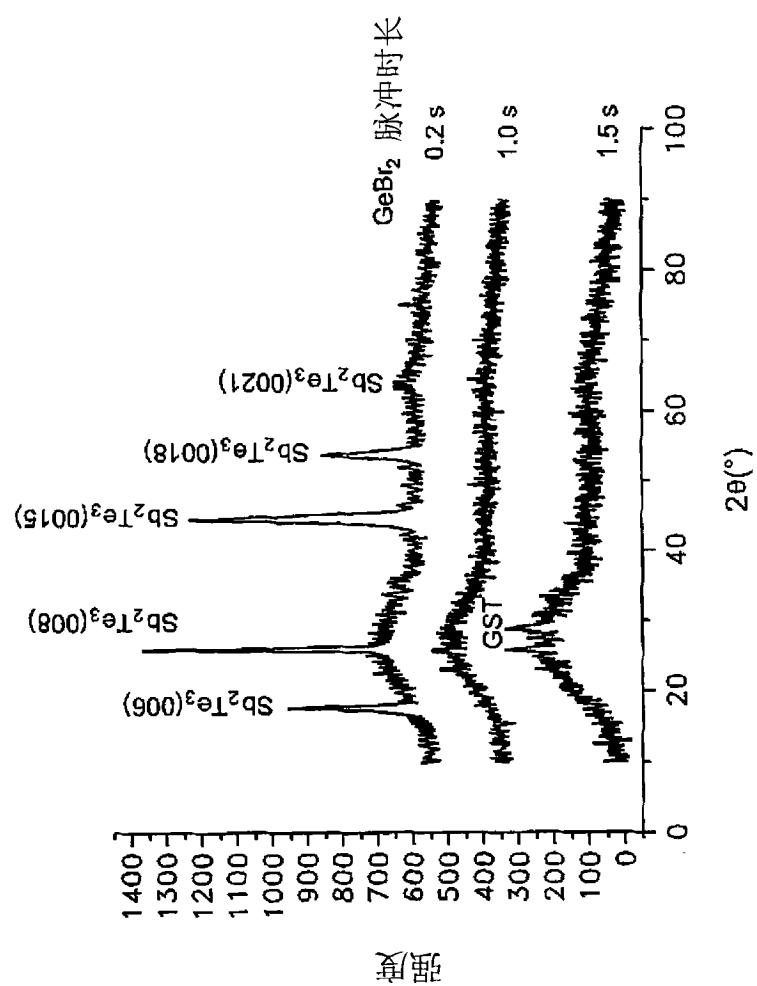


图 12

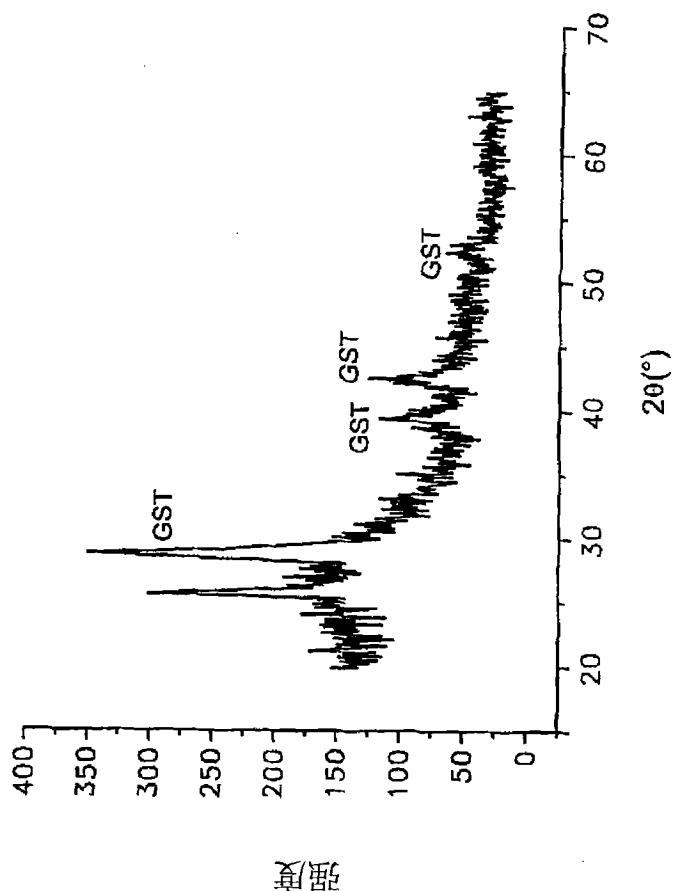


图 13

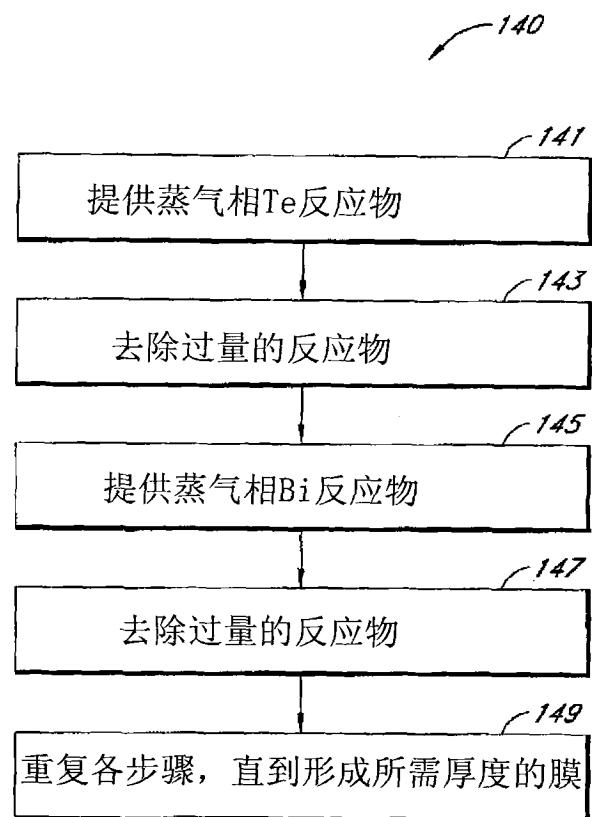


图 14

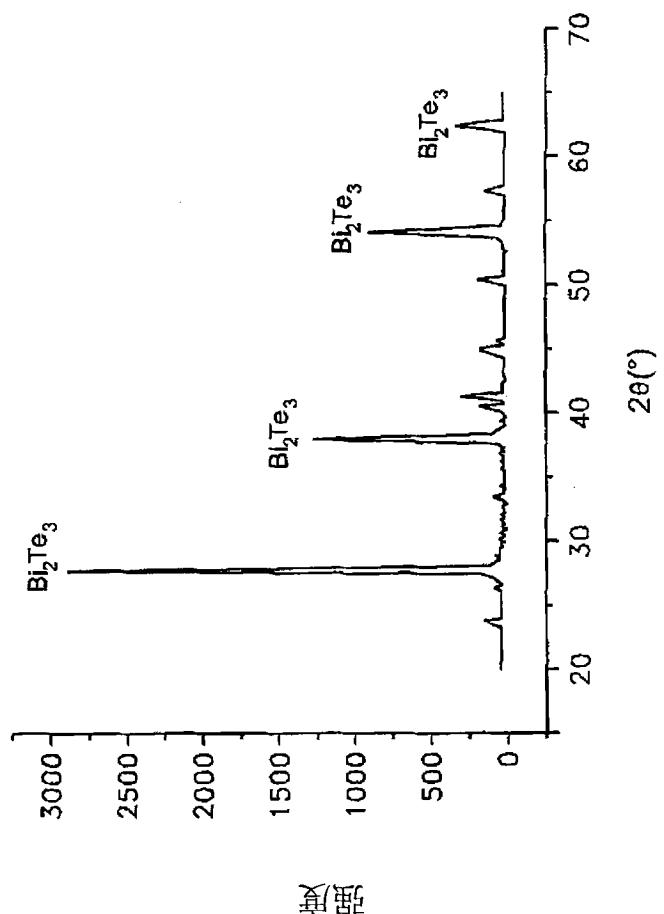


图 15

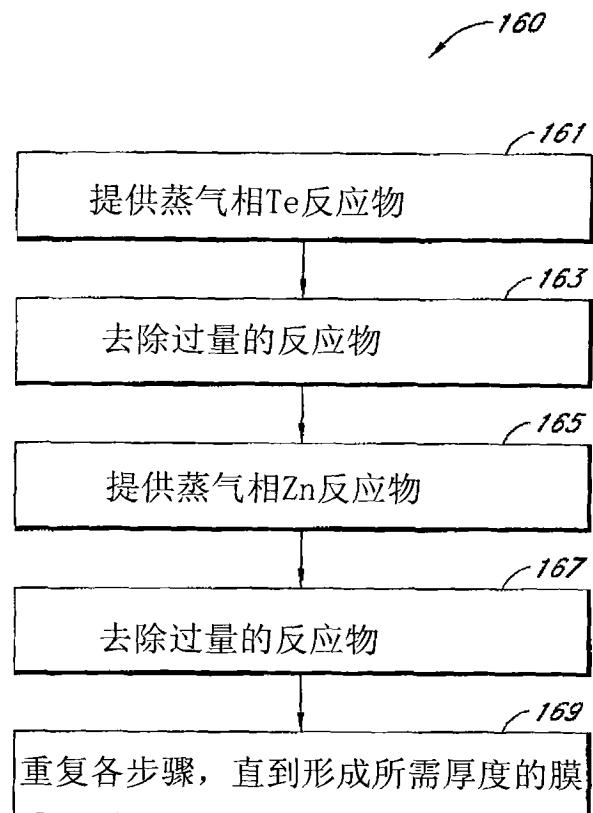


图 16

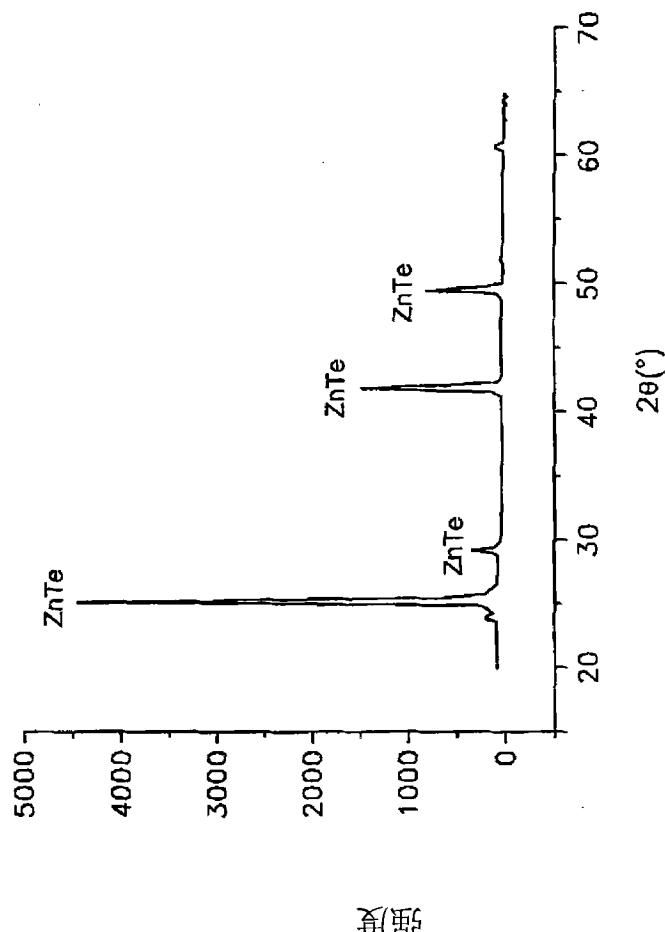


图 17

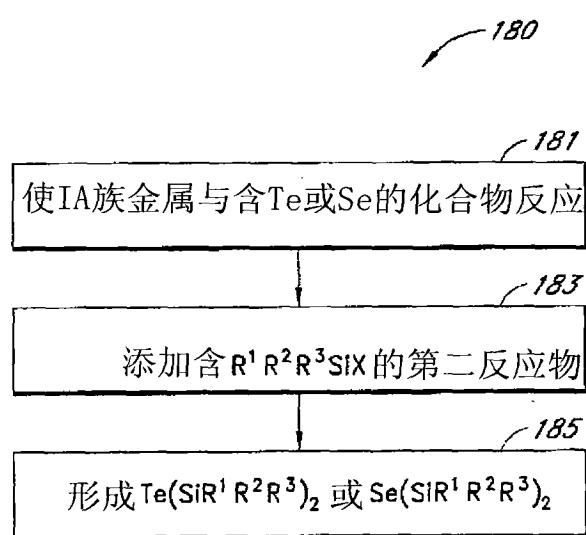


图 18

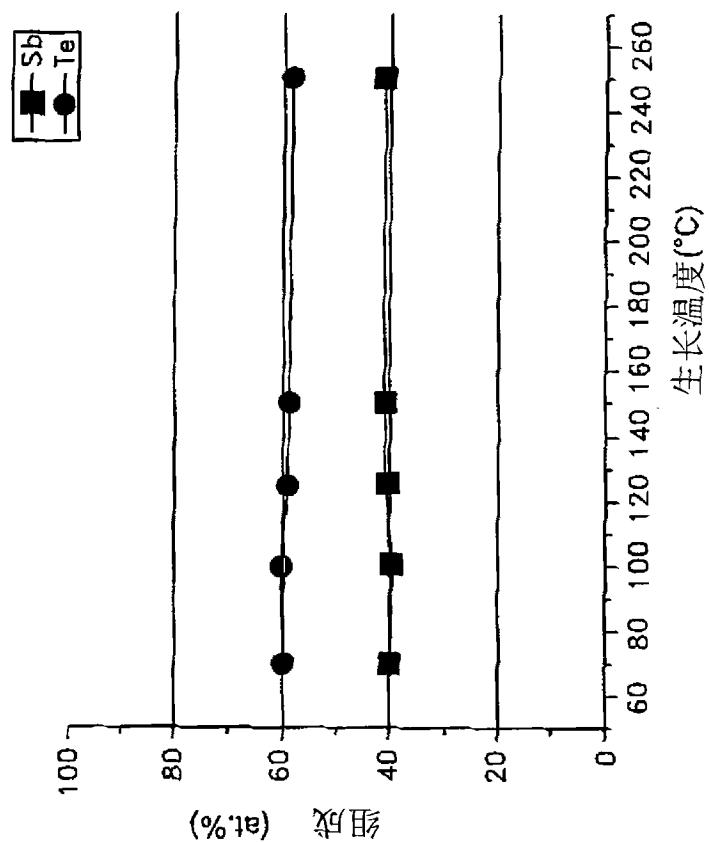


图 19

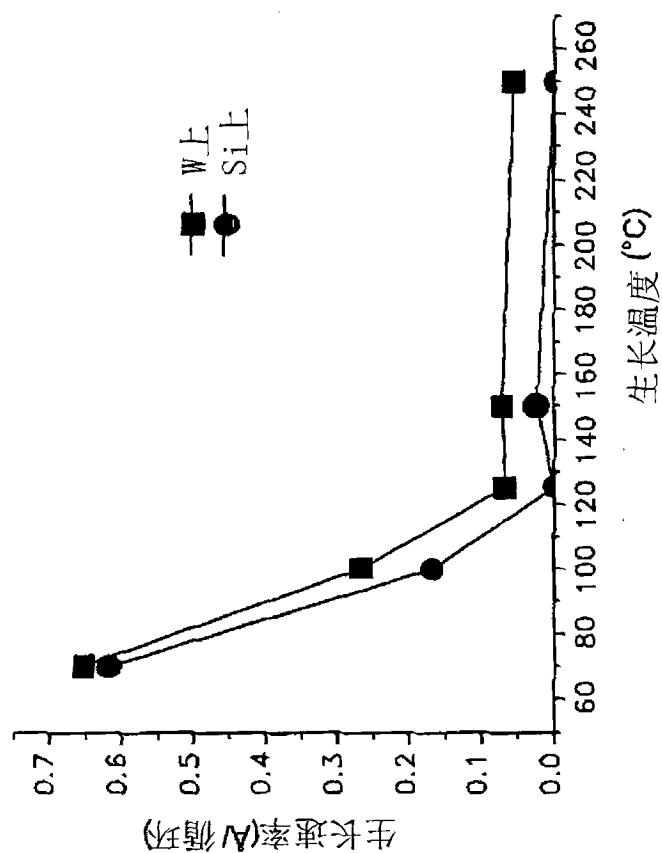


图 20

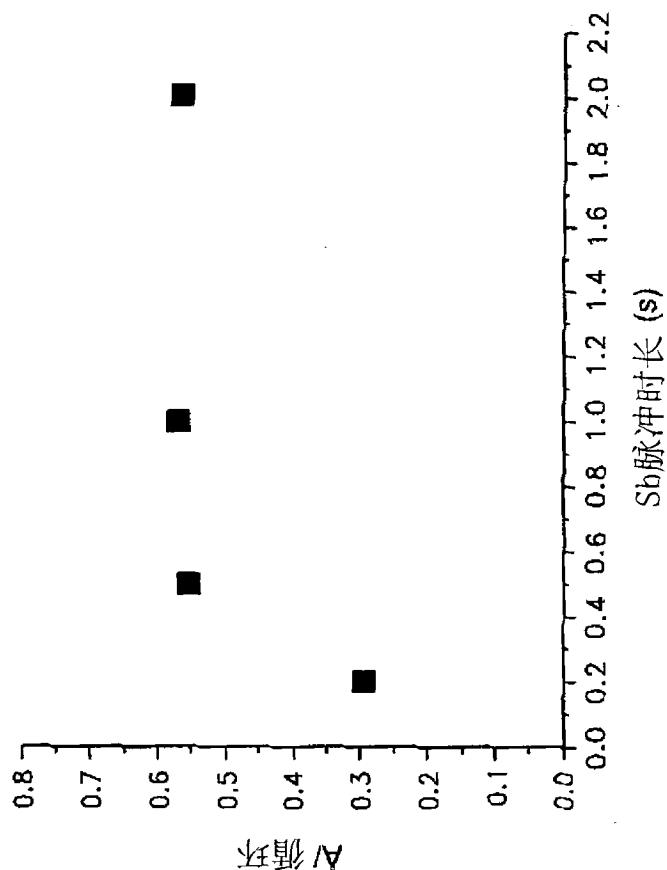


图 21

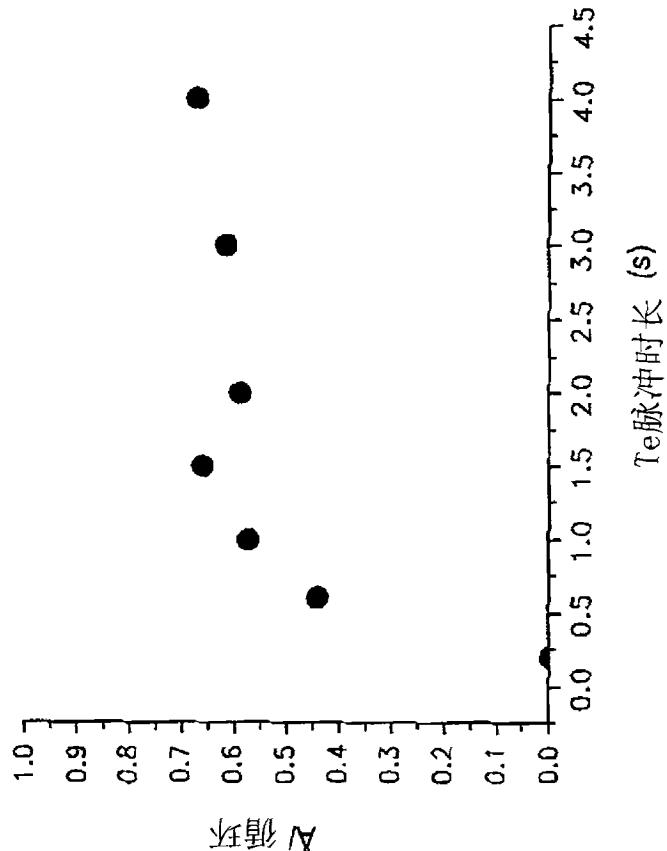


图 22

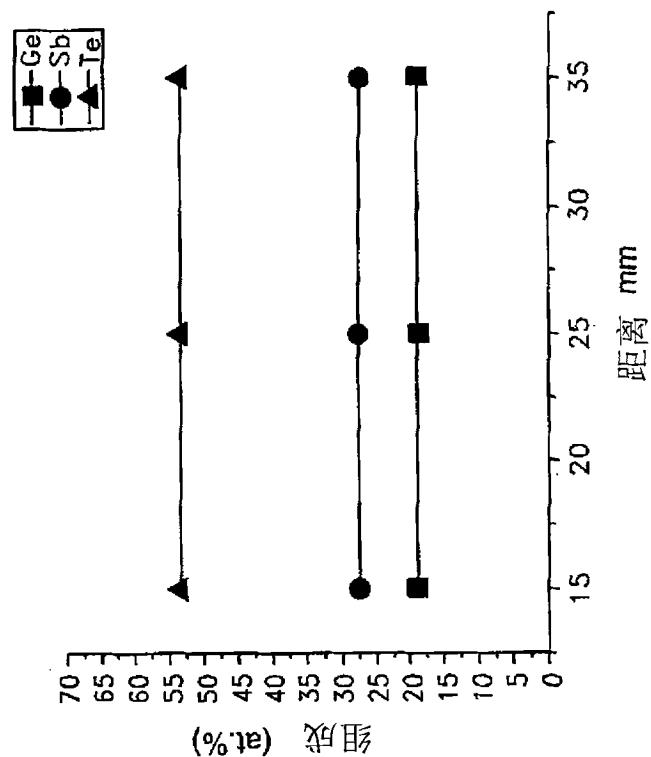


图 23

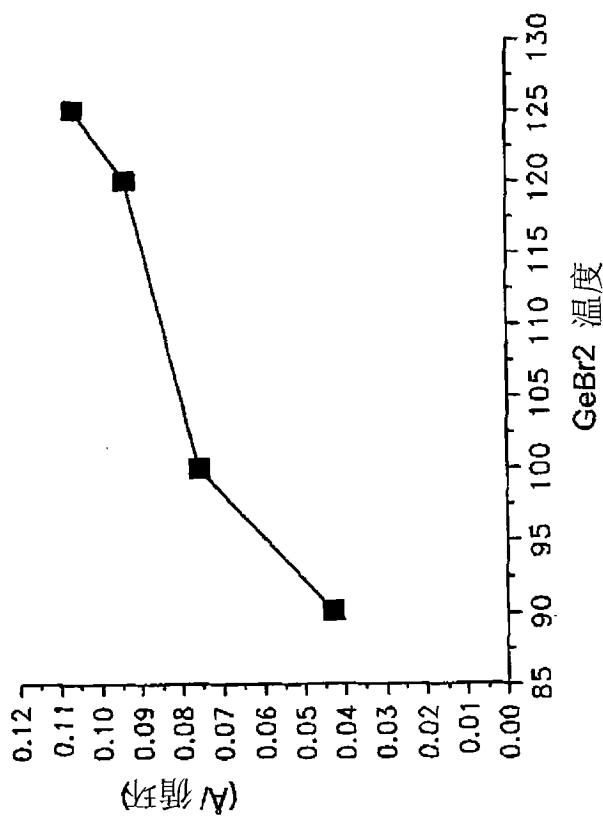


图 24

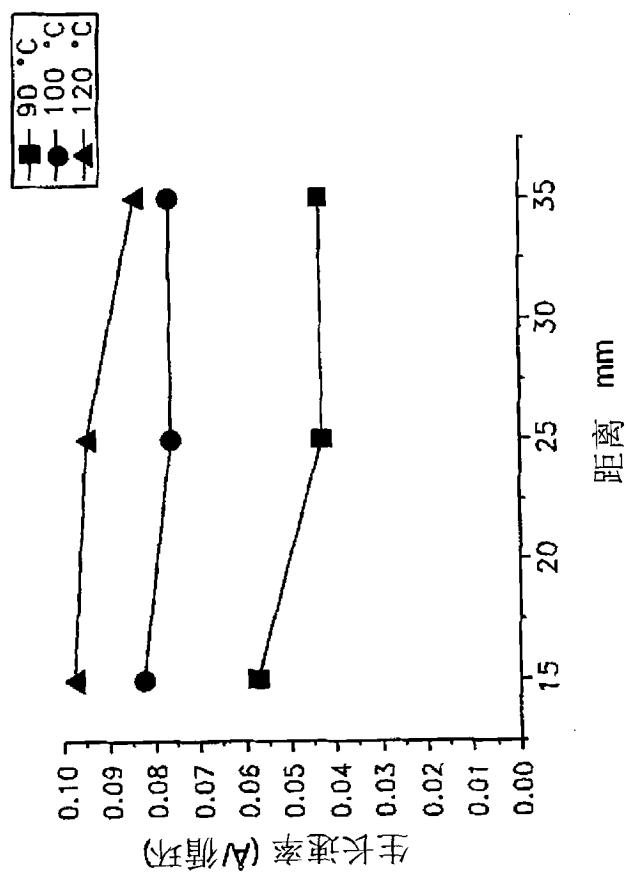


图 25

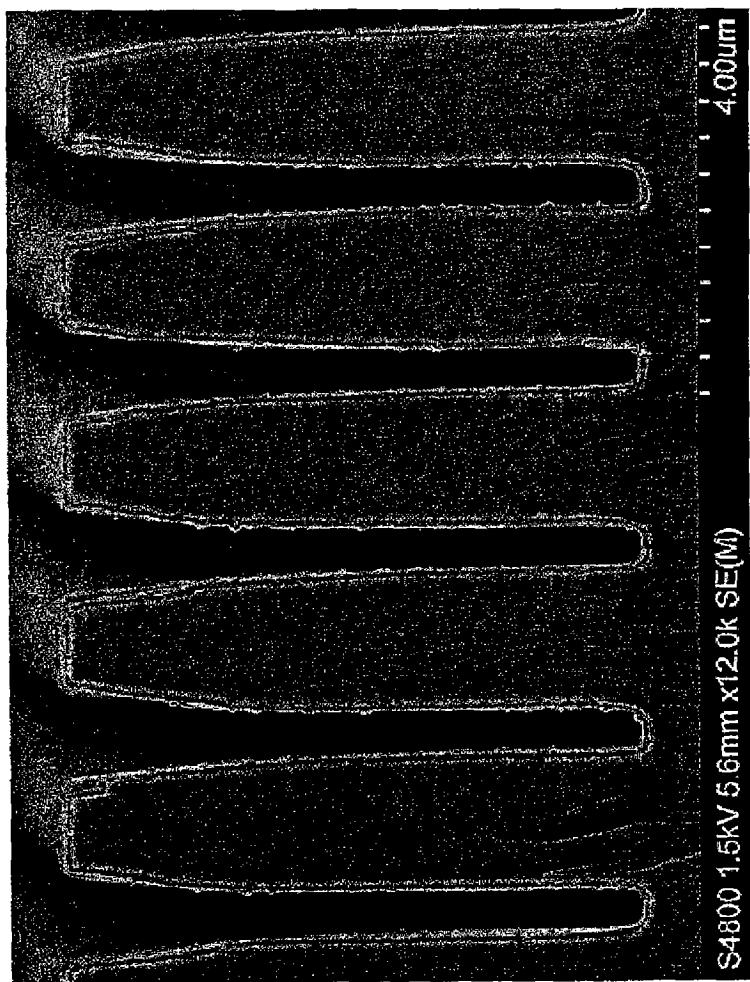


图 26

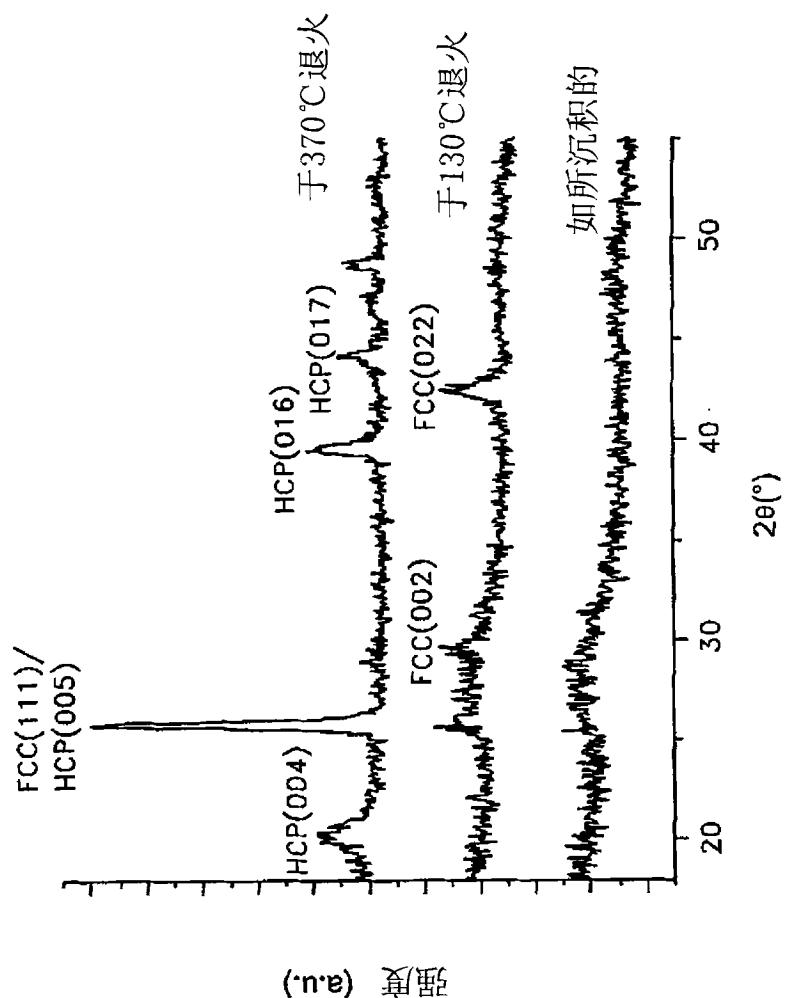


图 27

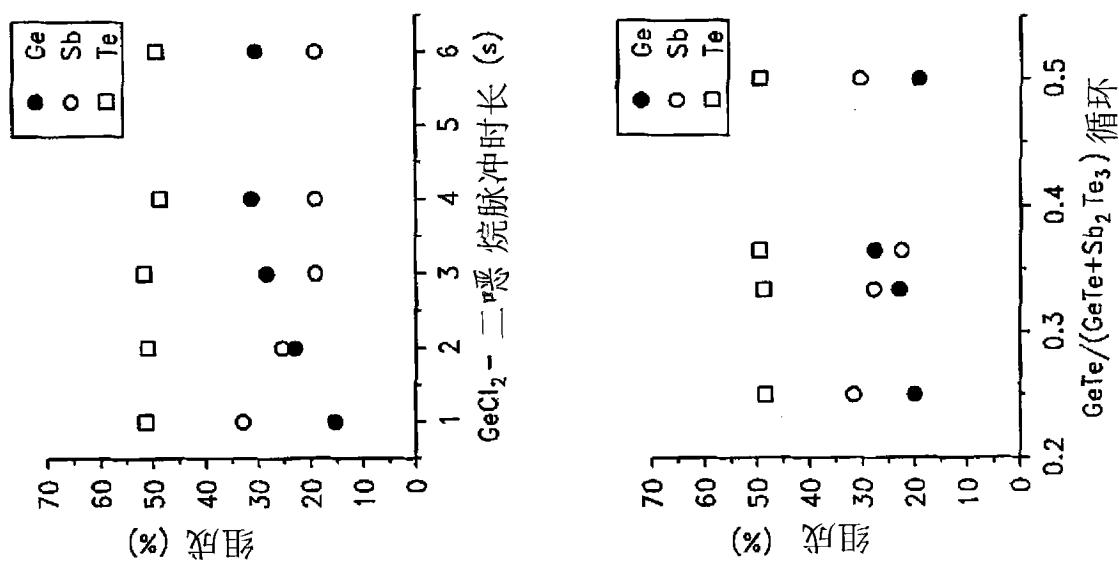


图 28A

图 28B

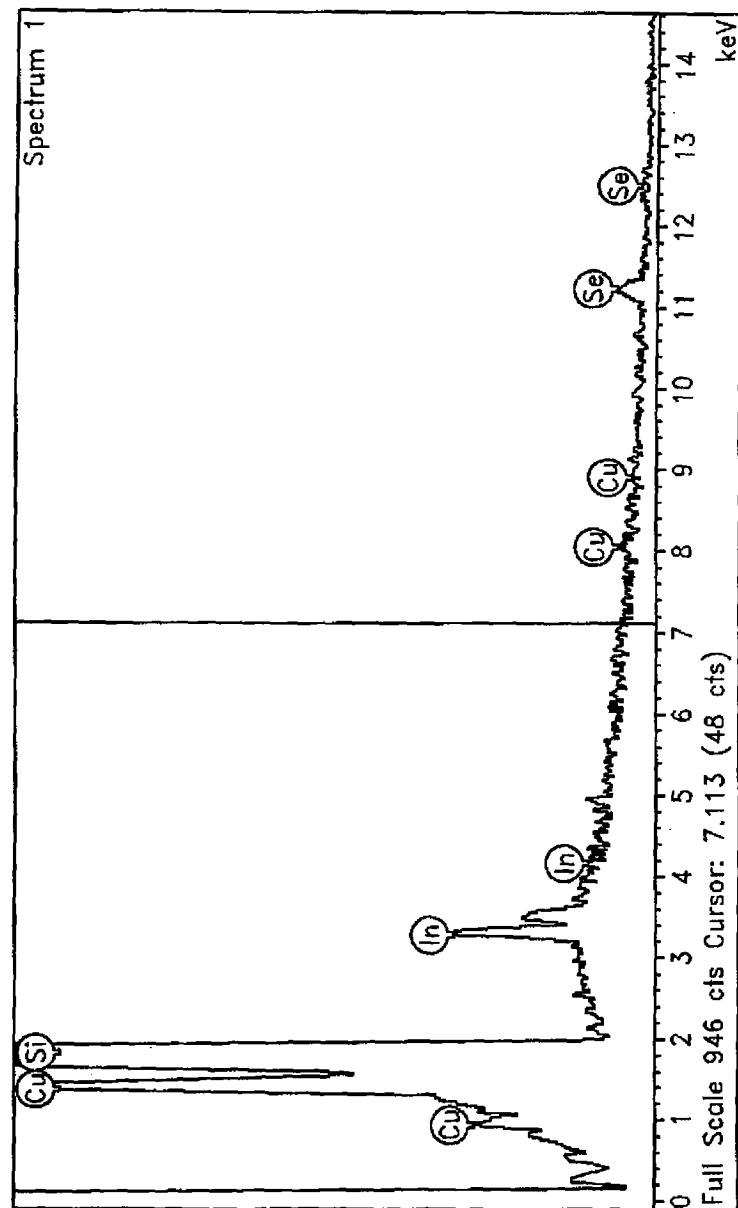


图 29