



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101959897 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 26

(21) 申请号 200980106573. X

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(22) 申请日 2009. 02. 13

11247

代理人 林柏楠 彭飞

(30) 优先权数据

08305035. 1 2008. 02. 27 EP

(51) Int. Cl.

C07F 17/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C23C 12/00 (2006. 01)

2010. 08. 26

C23C 16/455 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C23C 16/40 (2006. 01)

PCT/EP2009/051683 2009. 02. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02009/106433 EN 2009. 09. 03

(71) 申请人 乔治洛德方法研究和开发液化空气

有限公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 S·伽蒂诺 C·迪萨拉 C·拉绍

N·布拉斯科 A·潘沙尔 Z·王

J-M·吉拉尔 A·曹纳

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

使用原子层沉积 (ALD) 法在基底上形成含钛层的方法

(57) 摘要

在基底上形成含钛层的方法, 该方法至少包括下述步骤 :a) 提供蒸气, 其包含至少一种式 $Ti(Me_3Cp)(OR)_3(I)$ 的前体化合物, 其中 R 选自自由甲基、乙基、异丙基组成的组 ;或至少一种式 $Ti(R^1Cp)(OR^2)_3(II)$ 的前体化合物, 其中 R^1 选自自由 H、甲基、乙基、异丙基组成的组, 且 R^2 独立地选自自由甲基、乙基、异丙基或叔丁基组成的组 ;b) 根据原子层沉积法, 使所述包含所述至少一种式 (I) 或 (II) 的化合物的蒸气与基底反应, 以在所述基底的至少一个表面上形成含钛的络合物层。

CN 101959897 A

1. 在基底上形成含钛层的方法,该方法至少包括下述步骤:

a) 提供蒸气,其包含至少一种式 $Ti(Me_5Cp)(OR)_3(I)$ 的前体化合物,其中 R 选自由甲基、乙基、异丙基组成的组;或至少一种式 $Ti(R^1Cp)(OR^2)_3(II)$ 的前体化合物,其中 R^1 选自由 H、甲基、乙基、异丙基组成的组,且 R^2 独立地选自由甲基、乙基、异丙基或叔丁基组成的组;

b) 根据原子层沉积法,使所述包含所述至少一种式 (I) 或 (II) 的化合物的蒸气与基底反应,以在所述基底的至少一个表面上形成含钛的络合物层。

2. 权利要求 1 的方法,进一步包括下述步骤:

c) 步骤 b) 中形成的络合物与选自另一金属源、还原性反应物和 / 或氯化反应物和 / 或氧化性反应物的试剂的反应。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中各 R 彼此不同。

4. 权利要求 1 至 3 之一的方法,其中在步骤 a) 中提供的蒸气进一步包含一种或多种金属 (M')-有机前体,以制造含有钛和 M' 的薄膜。

5. 权利要求 1 至 4 之一的方法,进一步包括提供至少一种反应气体,其中所述至少一种反应气体选自由下述物质组成的组:氢、硫化氢、硒化氢、碲化氢、一氧化碳、氨、有机胺、硅烷、二硅烷、高级硅烷、甲硅烷基胺、乙硼烷、肼、甲基肼、氯硅烷和氯聚硅烷、金属烷基、膦、三烷基硼、氧、臭氧、水、过氧化氢、一氧化二氮、一氧化氮、二氧化氮、醇、包含这些物质的片段的等离子体、及其组合,优选臭氧或水。

6. 权利要求 1 至 5 之一的方法,其中所述钛前体选自由下述物质组成的组:

$Ti(MeCp)(OEt)_3$; $Ti(MeCp)(OiPr)_3$; $Ti(MeCp)(OtBu)_3$; $Ti(EtCp)(OEt)_3$; $Ti(EtCp)(OiPr)_3$; $Ti(EtCp)(OtBu)_3$; $Ti(Cp)(OEt)_3$; $Ti(Cp)(OiPr)_3$; $Ti(Cp)(OtBu)_3$; $Ti(Me_5Cp)(OMe)_3$; $Ti(MeCp)(OMe)_3$; $Ti(MeCp)(OEt)_3$; $Ti(MeCp)(OiPr)_3$; $Ti(MeCp)(OtBu)_3$; $Ti(EtCp)(OMe)_3$; $Ti(EtCp)(OEt)_3$; $Ti(EtCp)(OiPr)_3$; $Ti(EtCp)(OtBu)_3$; $Ti(Cp)(OMe)_3$; $Ti(Cp)(OEt)_3$; $Ti(Cp)(OiPr)_3$; $Ti(Cp)(OtBu)_3$; $Ti(iPrCp)(OMe)_3$; $Ti(iPrCp)(OEt)_3$; $Ti(iPrCp)(OiPr)_3$; $Ti(iPrCp)(OtBu)_3$ 。

7. 权利要求 1 至 6 之一的方法,其中所述基底的温度为 $25^{\circ}C$ 至 $600^{\circ}C$,优选 $380^{\circ}C$ 至 $425^{\circ}C$,且其中含有所述基底的原子层沉积室具有 $0.133Pa$ 至 $133kPa$ 、优选低于 $27kPa$ 的压力。

8. 权利要求 1 至 7 之一的方法,进一步包括下述步骤:用选自由氢、氮、氩、氙及其混合物组成的组的惰性气体从所述基底上吹除包含所述至少一种式 (I) 的化合物的过量蒸气。

9. 制造半导体结构的方法,其包括权利要求 1 至 8 任一项中所述的方法的步骤,其中所述基底是半导体基底。

使用原子层沉积 (ALD) 法在基底上形成含钛层的方法

[0001] 本发明涉及使用 ALD (原子层沉积) 法在基底上形成含钛层的方法。

[0002] 对下一代半导体器件的尺寸的新要求导致开发具有高介电常数的新材料。在 CMOS 器件中需要高 k 电介质, 以代替典型厚度为 1 纳米的达到其物理极限的 SiO_2 。类似地, 在用于 RAM 用途的金属-绝缘体-金属构造中需要高 k 电介质。多种金属组合物已经被认为既满足材料要求 (k、漏电流、结晶温度、电荷俘获) 又满足集成要求 (例如, 界面上的热稳定性或干蚀刻可行性)。钛基氧化物属于最有前途的候选材料, 例如含 Ti 的混合氧化物膜、 TiO_2 、 SrTiO_3 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 、 TiLnO_x (Ln 选自镧系元素和稀土元素), 更通常 TiMO_x , M 是选自第 II 族、第 IIIa 和 IIIb 族或过渡金属的元素。

[0003] 此外, 铅、锆和钛金属组合物也可以被考虑用于电极和 / 或 Cu 扩散势垒用途, 例如用于 MIM 电极的 TiN 、 HfN 、 ZrN 、 HfSi 、 ZrSi 、 HfSiN 、 ZrSiN 。

[0004] 气相沉积是以合理生产量和可接受的纯度沉积薄膜的主要工业方式。这些技术可以是 MOCVD (金属-有机化学气相沉积) 或 ALD (原子层沉积)。这些沉积法需要金属-有机或金属-卤化物前体。多种铅、锆和钛金属-有机化合物已经被视为能够实现这种沉积的前体。

[0005] 卤化物, 例如 HfCl_4 、 ZrCl_4 , 常用作 Hf 或 Zr 前体并且已经广为描述。Triyoso 等人 [Journal of Applied Physics 97(2005)124107]、Kawahara 等人 [Japanese Journal of Applied Physics 43(2004)4129]、Caymax 等人 [Material Research Society symp proc Vol 765(2003)47] 评测了 HfCl_4 用于通过 ALD 沉积 HfO_2 。主要缺点是在沉积过程中生成一些副产物, 例如 HCl 或 Cl_2 。这些化合物会造成表面 / 界面粗糙, 这对最终性能有害。根据氧源, 其它可能的副产物可能是危险的。此外, 在高 k 氧化物的情况下, Cl 或 F 杂质对最终电性能非常有害。

[0006] 例如, Kukli 等人 [Chem. Mater. 15(2003)1722], 和 Potter 等人 [Chem. Vap. Dep. 11(2005)159] 已经评测了醇盐, 例如 $\text{Hf}(\text{OtBu})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{OtBu})_2(\text{mmp})_2$ 和 $\text{Hf}(\text{mmp})_4$ ($\text{mmp} = 1\text{-甲氧基-2-甲基-2-丙醇化物}$)。但是, 如 Potter 等人所暗示, 像烷氧基配体 (alkoxide ligand) 的 β -氢消除这样的因素会阻止 ALD 自限。 $\text{Hf}(\text{OtBu})_4$ 和 $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$ 之间的直接比较 (Senzaki 等人 [J. Vac. Sc. Techn. A 22(2004)1175]) 表明后一前体的氧化物膜中的杂质 (C, H) 含量低得多。

[0007] 已经广泛研究了烷基氨化物前体 ($\text{Hf}(\text{EMA})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{DMA})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{DEA})_4$)。Senzaki 等人 [J. Vac. Sc. Techn. A 22(2004)1175]、Kawahara 等人 [JJAP 43(2004)4129] 等研究了由 TEMAH 通过 ALD 沉积 HfO_2 。这些烷基氨化物适用于 ALD 和 MOCVD 法, 并具有对分配而言有意义的性质, 因为它们室温下是液体 (TDEAH 和 TEMAH) 并具有充足的挥发性。此外, 对于有限热预算法, 它们能够在低温下进行自限 ALD。第 IV 族烷基氨化物前体的缺点是它们有限的热稳定性, 特别是锆化合物, 因此, 它们可能在分配过程中轻微分解, 在沉积过程中产生粒子, 可能在深槽沉积法中带来不均匀组成且它们不允许大的自限 ALD 温度范围, 因此降低工艺操作范围。特别地, $\text{Zr}(\text{NEtMe})_4$ 可能在分配管道中分解, 并在高于 170°C (这是常见的分配温度) 产生粒子。 $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$ 更加热稳定, 但在高于 300°C 由于热分解而不提供

自限原子层沉积。

[0008] 在 WO 2007/055088 中,Thenappan 等人公开了胍合铪和锆的络合物及其用于气相沉积的用途。例举了 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2[(\text{NiPr}-\text{CNEt}_2)_2]$ 。但是,胍合铪和锆通常是挥发性非常有限的固体。如 WO2007/055088 热重分析中例证的那样,不能在热分解和之后粒子生成风险的情况下获得蒸气相 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_2((\text{NiPr}-\text{CNEt}_2)_2)$ 。

[0009] Lehn 等人 [CVD 12(2006)280] 介绍了新型四(三甲基 hydrazido) 锆和铪 $\text{Zr}(\text{NMeNMe}_2)_4$ 及其用于低温 CVD 的用途。例举的化合物具有可接受的挥发性(据报道,在 0.06Torr、90°C 升华),但具有在室温下是固体的缺点。

[0010] Carta 等人 (Electrochem Soc Proceedings, 260, 2005-09, 2005) 介绍了作为铪和锆烷基氨化物的替代物的新型 Zr 和 Hf 化合物:双(环戊二烯基)双二甲基铪、双(环戊二烯基)双二甲基锆。它们能够实现具有最多 400°C 的 ALD 操作范围的有效 ALD 和在最优化条件中用 H_2O 作为共反应物获得含少于 0.2% C 的薄膜。但是, HfCp_2Me_2 和 ZrCp_2Me_2 在室温下都是固体。 HfCp_2Me_2 熔点为 57.5°C。这妨碍 IC 制造者以工业方式使用这些前体,即使用离域容器填充,并带来简易化问题和工艺问题。Heys 等人最近在 WO2006/131751A1 中提出了液态二环戊二烯基衍生物。但是,它们仍具有挥发性有限的缺点,也具有大的位阻,这可能限制所实现的生长速率。

[0011] Heys 等人在 WO2006/131751A1 中介绍了双(环戊二烯基)双(甲氧基)合铪和锆类。但是, $\text{HfCp}_2(\text{OMe})_2$ 和 $\text{ZrCp}_2(\text{OMe})_2$ 的主要缺点是其为固体。它们具有热不稳定的缺点。热重分析显示在 310°C 下气化结束时 20% 残留物。以工业方式使用时的第二缺点是它们的固态。

[0012] 能在高纵横比结构中以合理生产量沉积高度均匀和共形的薄膜的主要工业选择是如 MOCVD(金属-有机化学气相沉积)或 ALD(原子层沉积)之类的技术。

[0013] 但是,通过 MOCVD 沉积的薄膜需要高的热预算,并通常遵循 Volmer-Weber 模型所述的 3D 生长机制。薄膜通过簇成核生长,且这类技术也造成不足的阶梯覆盖。

[0014] 典型的 ALD 法(如 RITALA M., LESKELA M., Atomic Layer Deposition, Handbook of thin films materials 中所述)涉及气态反应物,其通过被惰性气体吹扫隔开的脉冲引导到基底上。在 MOCVD 中,同时喷射气态反应物,并在 ALD 的同时通过热自沉积反应;通过与该基底上的表面基团反应,热诱发配体损失。在一定温度范围内,该表面反应是自限的,从而沉积高度均匀和共形的薄膜。前体必须足够挥发和稳定以便容易在不分解的情况下转移到反应室中。此外,它们必须与该表面的化学基团足够反应性以确保合理的生长速率。

[0015] 但是,常见的第 IV 或 V 族 (Ti、V、Nb、Ta) 基金属-有机前体不适合在不通过等离子技术辅助的热 ALD 法的情况下沉积。

[0016] 根据本发明,出乎意料地,据显示,在对最初提出用于化学气相沉积的分子应用原子层沉积技术时,能够获得非常好的 TiO_2 膜并解决上述不便。

[0017] 此外,在 600°C 通过 MOCVD 使用这类金属-有机前体不适合沉积高度均匀的共形薄膜。这类沉积造成过度碳污染,并在高纵横比结构中造成差的阶梯覆盖。

[0018] 但是,根据现有技术状况,就有意义的生长速率而言,MOCVD 法是最佳解决方案,因此从未实施其它方法。

[0019] 根据第一实施方案,本发明涉及在基底上形成含钛层的方法,该方法至少包括下

述步骤：

[0020] a) 提供蒸气,其包含至少一种式 $Ti(Me_5Cp)(OR)_3(I)$ 的前体化合物,其中 R 选自由甲基、乙基、异丙基组成的组;或至少一种式 $Ti(R^1Cp)(OR^2)_3(II)$ 的前体化合物,其中 R^1 选自由 H、甲基、乙基、异丙基组成的组,且 R^2 独立地选自由甲基、乙基、异丙基或叔丁基组成的组;

[0021] b) 根据原子层沉积法,使所述包含所述至少一种式 (I) 或 (II) 的化合物的蒸气与基底反应,以在所述基底的至少一个表面上形成含钛的络合物层。

[0022] 此外,本发明的另一些实施方案是:

[0023] - 本发明的方法进一步包括下述步骤:

[0024] c) 步骤 b) 中形成的络合物与选自另一金属源、还原性反应物和/或氯化反应物和/或氧化性反应物的试剂的反应。

[0025] - 在该方法中,在步骤 a) 中提供的蒸气进一步包含一种或多种金属 (M')-有机前体,以制造含有钛和 M' 的薄膜。 M' 独立地选自第 II、III-A、III-B 族、硫 (S)、过渡金属、镧系元素或稀土金属的任何其它元素。

[0026] - 该方法进一步包括提供至少一种反应气体,其中所述至少一种反应气体选自由下述物质组成的组:氢、硫化氢、硒化氢、碲化氢、一氧化碳、氨、有机胺、硅烷、二硅烷、高级硅烷、甲硅烷基胺、乙硼烷、肼、甲基肼、氯硅烷和氯聚硅烷 (chloropolysilane)、金属烷基、腓、膦、三烷基硼、氧、臭氧、水、过氧化氢、一氧化二氮、一氧化氮、二氧化氮、醇、包含这些物质的片段的等离子体、及其组合,优选臭氧或水。

[0027] - 在该方法中,式 (I) 或 (II) 的钛前体选自由下述物质组成的组:

[0028] $Ti(MeCp)(OEt)_3$; $Ti(MeCp)(OiPr)_3$; $Ti(MeCp)(OtBu)_3$; $Ti(EtCp)(OEt)_3$; $Ti(EtCp)(OiPr)_3$; $Ti(EtCp)(OtBu)_3$; $Ti(Cp)(OEt)_3$; $Ti(Cp)(OiPr)_3$; $Ti(Cp)(OtBu)_3$; $Ti(Me_5Cp)(OMe)_3$; $Ti(MeCp)(OMe)_3$; $Ti(MeCp)(OEt)_3$; $Ti(MeCp)(OiPr)_3$; $Ti(MeCp)(OtBu)_3$; $Ti(EtCp)(OMe)_3$; $Ti(EtCp)(OEt)_3$; $Ti(EtCp)(OiPr)_3$; $Ti(EtCp)(OtBu)_3$; $Ti(Cp)(OMe)_3$; $Ti(Cp)(OEt)_3$; $Ti(Cp)(OiPr)_3$; $Ti(Cp)(OtBu)_3$; $Ti(iPrCp)(OMe)_3$; $Ti(iPrCp)(OEt)_3$; $Ti(iPrCp)(OiPr)_3$; $Ti(iPrCp)(OtBu)_3$, 优选 $Ti(Me_5Cp)(OMe)_3$ 。

[0029] - 在该方法中,基底温度为 $25^{\circ}C$ 至 $600^{\circ}C$, 优选 $380^{\circ}C$ 至 $425^{\circ}C$, 且其中含有该基底的原子层沉积室具有 $0.133Pa$ 至 $133kPa$ 、优选低于 $27kPa$ 的压力。

[0030] - 该方法进一步包括用选自由氢、氮、氩、氙及其混合物组成的组的惰性气体从该基底上吹除包含所述至少一种式 (I) 的化合物的过量蒸气的步骤。

[0031] - 制造半导体结构的方法,其包括本发明中规定的方法的步骤,其中该基底是半导体基底。

[0032] 使用下述通式 $Ti(Me_5Cp)(OR)_3$ 所述的金属-有机前体作为材料源沉积含钛膜的新技术

[0033] 通过将载气引入含有所述金属源的被加热的容器来实现所述钛源的气化。优选在能使所述金属源达到充足蒸气压的温度下将该容器加热。所述载气可选自 Ar、He、 H_2 、 N_2 或它们的混合物。所述钛源可以在容器中与溶剂混合或与另一金属源混合或与它们的混合物混合。可以例如在 $25^{\circ}C$ - $300^{\circ}C$ 、优选低于 $150^{\circ}C$ 的温度将该容器加热。本领域技术人员认为,可以调节容器温度以控制气化的前体量。为了控制容器中的蒸发程度,可以改变容

器中的压力。通过降低容器中的压力,可以提高钛源的气化程度。可以例如在 0.133Pa 至 133kPa、优选低于 27kPa 的范围内改变该容器中的压力。

[0034] 也可以以液态将所述钛源送入气化器,在此将其气化。可以将所述金属源与溶剂混合。可以将所述钛源与另一金属源混合。可以将所述金属源混合物与溶剂或溶剂混合物混合。可以将所述钛源与稳定剂混合。所述溶剂可以选自链烷,例如己烷、庚烷、辛烷,芳族溶剂,例如苯、甲苯、1,3,5-三甲基苯、二甲苯,含硅溶剂,例如六甲基二硅氧烷、六甲基二硅氮烷、四甲基硅烷,含硫溶剂,例如二甲亚砷,含氧溶剂,例如四氢呋喃、二氧杂环己烷。

[0035] 然后将所述气化的钛源引入反应室,在此使其与基底表面接触。可以将该基底加热至足够的温度,从而以充足的生长速率和所需物理态和组成获得所需薄膜。典型温度为 150°C 至 600°C。该温度优选低于或等于 450°C。可以通过等离子技术辅助该方法。使用等离子技术能够将前体蒸气和 / 或用于形成自由基的反应物离子化,并由此改进所述气化金属源的反应性和 / 或该方法中所用的其它气态物质的反应性。

[0036] 本发明的方法是通过或不通过等离子技术辅助的在基底表面上沉积含钛膜的方法,其至少包括:使基底表面暴露于下述通式 (I) 或 (II) 所述的钛前体和选自还原性反应物、氧化性反应物和 / 或氮化反应物的试剂,以在该表面上制造含钛薄膜。试剂的实例可以选自下述名单: H_2 、 N_2H_2 、甲基胂、 NH_3 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、TSA、 Si_2Cl_6 或任何氯硅烷或氯聚硅烷、三甲基铝、 $ZnEt_2$ 或任何金属烷基、 BH_3 、 B_2H_6 、 PH_3 、 AsH_3 、三甲基硼、三乙基硼、CO、单胺、二胺、它们的混合物、或包含这些物质的片段的等离子体。氧化试剂的实例可以选自下述名单: O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、NO、 NO_2 、 N_2O 、 CH_3OH 或任何醇、它们的混合物、或包含这些物质的片段的等离子体。或者,氧化物质可以是含有金属-氧键的金属-有机化合物。

[0037] 由于可以使用较低温度和产生较高品质的薄膜,因此本发明的沉积方法改进了已知方法。

[0038] 此外,热稳定性提高:该 ALD 法可以使用较高温度。

[0039] 另一优点在于,通过本发明方法,生长速率达到了良好水平:0.6 埃 / 周期。

[0040] 在一个实施方案中,本发明方法包括将通式 (I) 或 (II) 所述的钛-有机前体交替地引入含试剂的反应室中。在取决于前体热稳定性和物理性质的温度范围内,所述钛-有机前体以自限方式与可不受限制地选择的基底表面上存在的化学键反应。优选地,从反应室中除去未沉积的钛-有机前体分子。引入的试剂也以自限方式反应。

[0041] 一旦基底表面上存在的所有络合物已与试剂反应,就用吹扫气体从反应室中除去物质。该吹扫气体可以例如选自 N_2 、Ar、He、 H_2 、它们的混合物。该吹扫气体可额外含有不改变该表面的化学反应性的其它气体。或者,可以通过真空实现吹扫。该方法可以按必要重复许多次以达到所需膜厚度。该试剂选自还原性反应物、氮化反应物、氧化性反应物或它们的混合物。试剂的实例可以选自下述名单: H_2 、 N_2H_2 、甲基胂、 NH_3 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、TSA、 Si_2Cl_6 或任何氯硅烷或氯聚硅烷、三甲基铝、 $ZnEt_2$ 或任何金属烷基、 BH_3 、 B_2H_6 、 PH_3 、 AsH_3 、三甲基硼、三乙基硼、CO、单胺、二胺、它们的混合物、或包含这些物质的片段的等离子体。氧化试剂的实例可以选自下述名单: O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、NO、 NO_2 、 N_2O 、 CH_3OH 或任何醇、它们的混合物、或包含这些物质的片段的等离子体,优选包含 H_2 、 NH_3 或 O_2 的等离子体。或者,氧化物质可以是含有金属-氧键的金属-有机化合物。

[0042] 在一个实施方案中,本发明的方法包括首先将通式 (I) 或 (II) 所述的钛-有机

前体交替地引入反应室,其次引入试剂或另一金属源。这种另一金属源独立地选自第 II、III-A、III-B 族、硫(S)、过渡金属、镧系元素或稀土金属中的任何其它元素。在取决于前体热稳定性和物理性质的温度范围内,所述金属-有机前体以自限方式与基底表面上存在的化学键反应。优选从反应室中除去未沉积的金属-有机前体分子。引入的试剂也以自限方式反应。

[0043] 在本发明的另一实施方案中,以液态将所述金属源送入气化器,在此将其气化。可以将所述金属源与另一金属源混合。可以将所述金属源混合物与溶剂或溶剂混合物混合。可以将所述金属源与稳定剂混合。所述溶剂可以选自例如由辛烷、己烷、戊烷、四甲基硅烷组成的组。

[0044] 将所述气化的金属源引入反应室,在此使其与基底接触。该基底可以选自含 Si、SiO₂、SiN、SiON、W 的薄膜和含其它金属的薄膜。可以将该基底加热至足够的温度,从而以充足的生长速率和所需物理态和组成获得所需薄膜。典型温度为 150°C 至 600°C。该温度优选低于或等于 450°C。控制反应室中的压力,从而以充足的生长速率获得所需含金属的薄膜。典型压力为 1m Torr (133.10⁻³Pa) 至 100Torr (133.10²Pa) 或更高。

[0045] 在本发明的一个实施方案中,在反应室之前,将所述金属源与反应物质混合。

[0046] 在该目标金属基薄膜含有氧(例如金属氧化物或金属氧氮化物)的本发明的一个实施方案中,所述反应物质包括下述氧源:其选自但不限于氧(O₂)、氧自由基(例如 O 或 OH)、例如通过远程等离子体生成的那些、臭氧(O₃)、NO、N₂O、NO₂、水分(H₂O)和 H₂O₂。

[0047] 在该目标金属基薄膜含有氮(例如金属氮化物或金属碳氮化物)的本发明的一个实施方案中,所述反应物质包括下述氮源:其选自但不限于氮(N₂)、氨、肼和烷基衍生物、含 N 的基团(例如 N、NH、NH₂)、NO、N₂O、NO₂、胺。

[0048] 在该目标金属基薄膜含有碳(例如金属碳化物或金属碳氮化物)的本发明的一个实施方案中,所述反应物质包括下述碳源:其选自但不限于甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯、丙烯、叔丁烯、异丁烯、CCl₄。

[0049] 在该目标金属基薄膜含有硅(例如金属硅化物、硅氮化物、硅酸盐、硅-碳-氮化物)的本发明的一个实施方案中,所述反应物质包括下述硅源:其选自但不限于 SiH₄、Si₂H₆、Si₃H₈、TriDMAS、BDMAS、BDEAS、TDEAS、TDMAS、TEMAS、(SiH₃)₃N、(SiH₃)₂O、三甲硅烷基胺、二硅氧烷、三甲硅烷基胺、二硅烷、三硅烷、烷氧基硅烷 SiH_x(OR³)_{4-x}、硅烷醇 Si(OH)_x(OR³)_{4-x};优选 Si(OH)(OR³)₃;更优选 Si(OH)(OtBu)₃、氨基硅烷 SiH_x(NR³R⁴)_{4-x}(其中 x 为 0 至 4;R³和 R⁴独立地为 H 或直链、支链或环状的 C1-C6 碳链);优选 TriDMAS SiH(NMe₂)₃、BTBAS SiH₂(NHtBu)₂、BDEAS SiH₂(NEt₂)₂及其混合物。或者,该目标薄膜可以含有锗。可以将上述含 Si 的源换成含 Ge 的源。

[0050] 按顺序将所述第一金属源、可能的所述第二金属源和反应物质引入反应室(原子层沉积)中。反应器压力在 1mTorr (133.10⁻³Pa) 至 100Torr (133.10²Pa) 的范围内选择。反应器压力优选为 1 至 10Torr (1330Pa)。在金属源脉冲和反应物质脉冲之间引入吹扫气体。该吹扫气体可以选自由 N₂、Ar、He 组成的组。该金属源、吹扫气体和反应物质脉冲持续时间为 0.1 至 100 秒。脉冲持续时间优选为 0.5 至 10 秒。

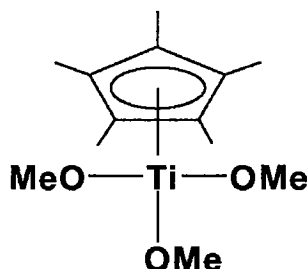
[0051] 在本发明的一个实施方案中,第二金属源是镧系元素和稀土金属源(Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd...)源,并选自但不限于由下述物质组成的组:稀土二酮配合物

$\text{Ln}(-\text{O}-\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2)-\text{C}(\text{R}^3)-\text{O}-)(-\text{O}-\text{C}(\text{R}^4)-\text{C}(\text{R}^5)-\text{C}(\text{R}^6)-\text{O}-)(-\text{O}-\text{C}(\text{R}^7)-\text{C}(\text{R}^8)-\text{C}(\text{R}^9)-\text{O}-)$ (其中各 R^i 独立地为 H 或直链、支链或环状的 C1-C6 碳链)、环戊二烯基 $\text{Ln}(\text{R}^1\text{Cp})(\text{R}^2\text{Cp})(\text{R}^3\text{Cp})$ (其中各 R^i 独立地为 H 或直链、支链或环状的 C1-C6 碳链)、 $\text{Ln}(\text{NR}^1\text{R}^2)(\text{NR}^3\text{R}^4)(\text{NR}^5\text{R}^6)$ 、及其混合物。所述另一金属源可以是铝源并选自但不限于由下述物质组成的组:三甲基铝、二甲基铝氢化物、烷氧基铝烷 $\text{AlR}_x(\text{OR}')_{3-x}$ (其中 x 为 0 至 2; R^1 和 R^2 独立地为 H 或直链、支链或环状的 C1-C6 碳链);优选 $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{OR}'$, 最优选 $\text{AlMe}_2(\text{OiPr})$ 、酰氨基铝烷 $\text{AlR}_x(\text{NR}'\text{R}'')_{3-x}$ (其中 x 为 0 至 2; R^1 和 R^2 独立地为 H 或直链、支链或环状的 C1-C6 碳链) 和其混合物。或者, 所述另一金属源可以是钨或钼源。所述另一金属源可以是钛源, 例如 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_4$ 或其它含醇盐的金属源、 $\text{M}(\text{NR}^1\text{R}^2)_4$ 或含有这些物质的加合物。所述第二金属源可以是二价金属源 (优选 Sr、Ba、Mg、Ca 和 Zn), 选自但不限于金属 β -二酮配合物、环戊二烯基或含有这些物质的加合物。

[0052] 实施例

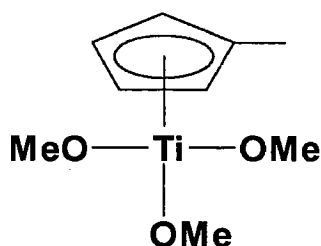
[0053] 五甲基环戊二烯基三甲氧基钛 $\text{Ti}(\text{Me}_5\text{Cp})(\text{OMe})_3$ 的合成

[0054]



[0055] 进行合成。获得黄色液体。通过 NMR 分析纯化的化合物。通过 TGA 分析一部分。50% 的物料在 205°C 蒸发, 该分子在 230°C 完全蒸发, 残留物的量可忽略不计 (参见图 1)。其显示出该分子直至完全蒸发温度之前的优异稳定性和该分子与 $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ 相比高得多的挥发性。甲基环戊二烯基三甲氧基钛 $\text{Ti}(\text{MeCp})(\text{OMe})_3$ 的合成:

[0056]



[0057] 进行合成。获得浅黄色液体。通过 NMR 分析纯化的化合物。通过 TGA 分析一部分。50% 的物料在 196°C 蒸发, 该分子在 218°C 完全蒸发, 残留物的量可忽略不计 (参见图 2)。其显示出该分子直至完全蒸发温度之前的优异稳定性和该分子与 $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ 相比高得多的挥发性。

[0058] 使用这种钛前体在 400°C 以上沉积 TiO_2 , 表明 $\text{Ti}(\text{MeCp})(\text{OMe})_3$ 比 $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ 高的稳定性。

[0059] 使用这种钛前体和 $\text{Sr}(\text{iPr}_3\text{Cp})_2$ 沉积 SrTiO_3 , 在 400°C 以上进行 THFx , 产生化学计量的薄膜。

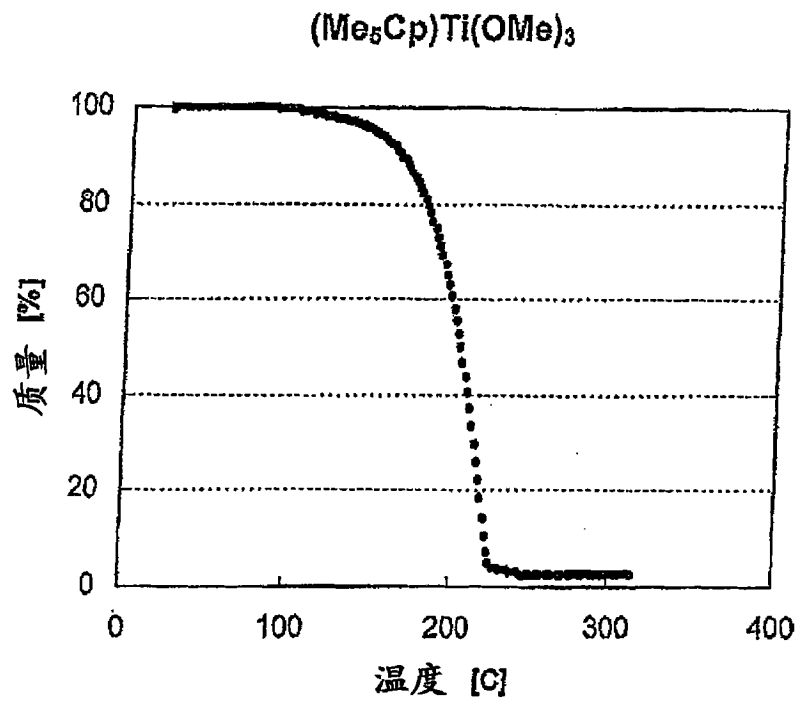


图 1

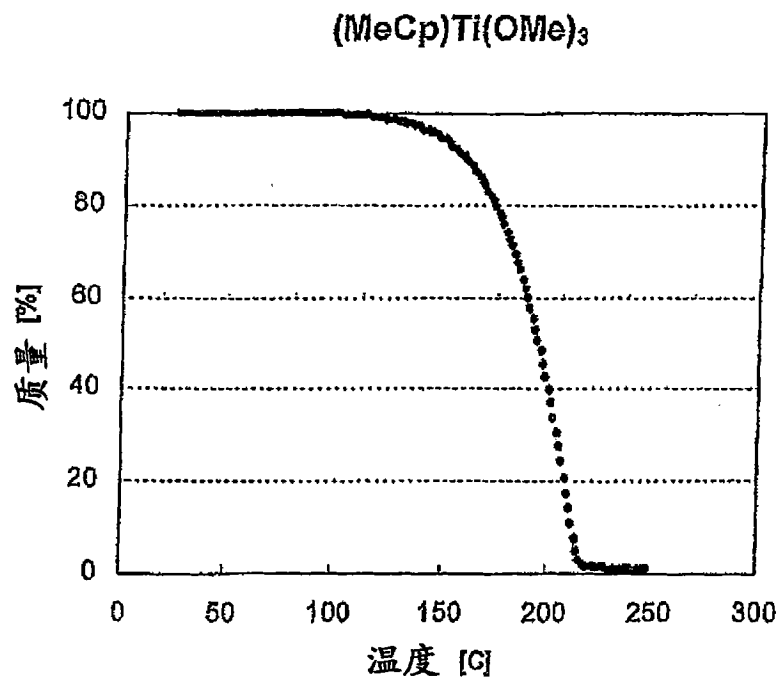


图 2