



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101680085 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 05

(21) 申请号 200880016811. 3

C23C 16/30 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 05. 21

C07F 15/06 (2006. 01)

C23C 16/34 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/939, 269 2007. 05. 21 US

12/124, 376 2008. 05. 21 US

(56) 对比文件

US 5130172 A, 1992. 07. 14, 说明书第 3 栏第 21 行至第 4 栏第 59 行 .

US 2006/062917 A1, 2006. 03. 23, 全文 .

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009. 11. 20

审查员 孙玉静

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/IB2008/052012 2008. 05. 21

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/142653 EN 2008. 11. 27

(73) 专利权人 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 C·迪萨拉

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C23C 16/18 (2006. 01)

C23C 16/40 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

用于半导体领域的钴前体

(57) 摘要

本发明公开了在一个或多个基底上沉积含钴膜的方法和组合物。将钴前体 (包含至少一个与钴偶合的环戊二烯基配体以利于热稳定性) 引入装有一个或多个基底的反应室中, 并使该钴前体沉积, 以在基底上形成含钴膜。

1. 在一个或多个基底上沉积含钴膜的方法,包括:

a) 将钴前体引入装有一个或多个基底的反应室中,其中所述钴前体包含选自如下的化合物:CoCp(乙烯)₂、Co(MeCp)(乙烯)₂、Co(EtCp)(乙烯)₂、Co(iPrCp)(乙烯)₂、CoCp(丙烯)₂、Co(MeCp)(丙烯)₂、Co(EtCp)(丙烯)₂、Co(iPrCp)(丙烯)₂、CoCp(1-丁烯)₂、Co(MeCp)(1-丁烯)₂、Co(EtCp)(1-丁烯)₂、Co(iPrCp)(1-丁烯)₂、CoCp(2-丁烯)₂、Co(MeCp)(2-丁烯)₂、Co(EtCp)(2-丁烯)₂、Co(iPrCp)(2-丁烯)₂、CoCp(丁二烯)₂、Co(MeCp)(丁二烯)₂、Co(EtCp)(丁二烯)₂、Co(iPrCp)(丁二烯)₂、CoCp(环丁二烯)₂、Co(MeCp)(环丁二烯)₂、Co(EtCp)(环丁二烯)₂、Co(iPrCp)(环丁二烯)₂、CoCp(1,3-环己二烯)₂、Co(MeCp)(1,3-环己二烯)₂、Co(EtCp)(1,3-环己二烯)₂、Co(iPrCp)(1,3-环己二烯)₂、CoCp(1,4-环己二烯)₂、Co(MeCp)(1,4-环己二烯)₂、Co(EtCp)(1,4-环己二烯)₂、Co(iPrCp)(1,4-环己二烯)₂、CoCp(乙炔)₂、Co(MeCp)(乙炔)₂、Co(EtCp)(乙炔)₂、Co(iPrCp)(乙炔)₂、CoCp(三甲基甲硅烷基乙炔)₂、Co(MeCp)(三甲基甲硅烷基乙炔)₂、Co(EtCp)(三甲基甲硅烷基乙炔)₂、Co(iPrCp)(三甲基甲硅烷基乙炔)₂、CoCp(双(三甲基甲硅烷基)乙炔)₂、Co(MeCp)(双(三甲基甲硅烷基)乙炔)₂、Co(EtCp)(双(三甲基甲硅烷基)乙炔)₂、Co(iPrCp)(双(三甲基甲硅烷基)乙炔)₂、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(乙烯)₂、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(丙烯)₂、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(1-丁烯)₂、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(2-丁烯)₂、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(丁二烯)₂、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(环丁二烯)₂、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(1,3-环己二烯)₂、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(1,4-环己二烯)₂、Co(己二烯基)(乙炔)₂、Co(己二烯基)(三甲基甲硅烷基乙炔)₂、Co(己二烯基)(双(三甲基甲硅烷基)乙炔)₂、Co(己二烯基)(乙烯)₂、Co(己二烯基)(丙烯)₂、Co(己二烯基)(1-丁烯)₂、Co(己二烯基)(2-丁烯)₂、Co(己二烯基)(丁二烯)₂、Co(己二烯基)(环丁二烯)₂、Co(己二烯基)(1,3-环己二烯)₂、Co(己二烯基)(1,4-环己二烯)₂、Co(己二烯基)(乙炔)₂、Co(己二烯基)(三甲基甲硅烷基乙炔)₂、Co(己二烯基)(双(三甲基甲硅烷基)乙炔)₂、及其混合物;和

b) 使钴前体沉积,以在一个或多个基底上形成含钴膜。

2. 在一个或多个基底上沉积含钴膜的方法,包括:

a) 将钴前体引入装有一个或多个基底的反应室中,其中所述钴前体包含选自如下的化合物:CoCp(丁二烯)₂、Co(MeCp)(丁二烯)₂、Co(EtCp)(丁二烯)₂、Co(iPrCp)(丁二烯)₂、CoCp(环丁二烯)₂、Co(MeCp)(环丁二烯)₂、Co(EtCp)(环丁二烯)₂、Co(iPrCp)(环丁二烯)₂、及其混合物;和

b) 使钴前体沉积,以在一个或多个基底上形成含钴膜。

3. 在一个或多个基底上沉积含钴膜的方法,包括:

a) 将钴前体引入装有一个或多个基底的反应室中,其中所述钴前体包含选自如下的化合物:CoCp(1,3-环己二烯)₂、Co(MeCp)(1,3-环己二烯)₂、Co(EtCp)(1,3-环己二烯)₂、Co(iPrCp)(1,3-环己二烯)₂、CoCp(1,4-环己二烯)₂、Co(MeCp)(1,4-环己二烯)₂、Co(EtCp)(1,4-环己二烯)₂、Co(iPrCp)(1,4-环己二烯)₂、及其混合物;和

b) 使钴前体沉积,以在一个或多个基底上形成含钴膜。

4. 在一个或多个基底上沉积含钴膜的方法,包括:

a) 将钴前体引入装有一个或多个基底的反应室中,其中所述钴前体包含选自如下的化

合物:Co(2,4-二甲基戊二烯基)(乙烯)₂、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(丙烯)₂、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(1-丁烯)₂、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(2-丁烯)₂、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(丁二烯)₂、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(环丁二烯)₂、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(1,3-环己二烯)₂、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(1,4-环己二烯)₂、及其混合物;和

b) 使钴前体沉积,以在一个或多个基底上形成含钴膜。

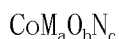
5. 根据权利要求 1-4 任一项的方法,进一步包括:

a) 将含有任何金属或半金属元素的第一金属前体引入反应室中;

b) 将至少一种反应流体引入反应室中,其中所述反应流体选自含氢的流体、含氧的流体、含氮的流体、以及含氧和氮的流体组成的组;

c) 使所述钴前体与反应流体反应;和

d) 在 100 至 500°C 的温度在基底上形成含钴膜,其中该含钴膜具有下述通式:



其中

-M 是金属或半金属元素;

-Co 是钴原子, O 是氧原子, N 是氮原子;

- $0 \leq a < 2$;

- $0 \leq b \leq 2$;和

- $0 \leq c \leq 1$ 。

6. 根据权利要求 5 的方法,其中 M 是金属或半金属元素,包括选自镁 (Mg)、钙 (Ca)、锌 (Zn)、硼 (B)、铝 (Al)、镧 (La)、稀土金属、硅 (Si)、锗 (Ge)、锡 (Sn)、钛 (Ti)、锆 (Zr)、铪 (Hf)、钒 (V)、铌 (Nb) 和钽 (Ta) 组成的组中的至少一种。

7. 根据权利要求 6 的方法,其中稀土金属选自钪 (Sc)、钇 (Y) 和镧 (La) 组成的组。

8. 根据权利要求 5 的方法,其中所述含钴膜在 150°C 至 350°C 的温度形成于基底上。

9. 根据权利要求 5 的方法,其中所述反应流体包含选自自由 H₂、H₂O、H₂O₂、N₂、NH₃、肼和其烷基或芳基衍生物、任何含有 Si-H 键的分子、二甲基铝、含氢的自由基、以及它们的混合物组成的组中的至少一种。

10. 根据权利要求 9 的方法,其中所述含氢的自由基选自 H[·]、OH[·]、NH[·]、NH₂[·]、和它们的混合物。

11. 根据权利要求 5 的方法,其中所述反应流体包含选自自由 O₂、O₃、H₂O、H₂O₂、含氧的自由基、N₂、NH₃、肼和其烷基或芳基衍生物、含有氮的自由基、和它们的混合物组成的组中的至少一种。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中所述含氧的自由基选自 O[·]、OH[·]、和它们的混合物,且含有氮的自由基选自 N[·]、NH[·]、NH₂[·]、和它们的混合物。

13. 根据权利要求 5 的方法,其中所述反应流体包含选自自由 NO、NO₂、N₂O、N₂O₅、N₂O₄、和它们的混合物组成的组中的至少一种。

14. 根据权利要求 5 的方法,其中反应室中的压力为 1Pa 至 100,000Pa。

15. 根据权利要求 5 的方法,其中所述第一金属前体包含熔点低于 50°C 的金属前体。

16. 根据权利要求 5 的方法,其中所述第一金属前体包含选自含有硅的金属前体、含有锗的前体、含有铝的前体、含有铌的前体和含有钽的前体组成的组中的至少一种金属前

体。

17. 根据权利要求 16 的方法,其中所述第一金属前体包含在室温为液体的金属前体,并且其中所述第一金属前体包含选自由二硅氧烷、三甲硅烷基胺、硅烷、二硅烷、三硅烷、双(叔丁基氨基)硅烷(BTBAS)、双(二乙基氨基)硅烷(BDEAS)、三(二乙基氨基)硅烷(TriDMAS)、和它们的混合物组成的组中的至少一种,或者其中第一金属前体包含选自由二锆氧烷、三甲锆烷基胺、二锆烷和三锆烷、和它们的混合物组成的组中的至少一种,或者其中所述第一金属前体包含选自由三甲基铝、二甲基氢化铝、氨基铝烷 $\text{AlR}^1_x(\text{NR}^2\text{R}^3)_{3-x}$ 、和它们的混合物组成的组中的至少一种,在 $\text{AlR}^1_x(\text{NR}^2\text{R}^3)_{3-x}$ 中, x 为 0 至 3 的整数; R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为 H 或直链、支链或环状 C1-C6 碳链,或者其中所述第一金属前体包含选自由 $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{NEt}_2)_4$ 、 $\text{Ta}(\text{NEt}_2)_5$ 、 $\text{Ta}(=\text{NR}^1)(\text{NR}^2\text{R}^3)_3$ 、和它们的混合物组成的组中的至少一种,在 $\text{Ta}(=\text{NR}^1)(\text{NR}^2\text{R}^3)_3$ 中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为 H 或直链、支链或环状 C1-C6 碳链,且其中氨基配体可以具有不同的取代基,或者其中所述第一金属前体包含选自由 $\text{Nb}(\text{NMe}_2)_5$ 、 $\text{Nb}(\text{NEt}_2)_4$ 、 $\text{Nb}(\text{NEt}_2)_5$ 、 $\text{Nb}(\text{NMe}_2)_4$ 、 $\text{Nb}(\text{NMeEt})_4$ 、 $\text{Nb}(\text{NMeEt})_5$ 、 $\text{Nb}(=\text{NR}^1)(\text{NR}^2\text{R}^3)_3$ 、和它们的混合物组成的组中的至少一种,在 $\text{Nb}(=\text{NR}^1)(\text{NR}^2\text{R}^3)_3$ 中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为 H 或直链、支链或环状 C1-C6 碳链,且其中氨基配体可以具有不同的取代基。

18. 根据权利要求 9 的方法,其中所述任何含有 Si-H 键的分子选自二乙基硅烷、三甲硅烷基胺、硅烷、二硅烷、苯基硅烷以及它们的混合物组成的组。

用于半导体领域的钴前体

技术领域

[0001] 概括而言,本发明涉及半导体制造领域。更具体地,本发明涉及用于在基底上沉积含钴膜的前体。

[0002] 背景技术

[0003] 硅化钴是可用于电子领域、特别是有关集成电路和微电子器件的制造的化合物。随着器件规模逐渐减小,因硅化钴良好的热和化学稳定性、低电阻率、宽的加工范围和与硅晶体晶格的小的不匹配(这使得硅化钴可以在硅上取向附生地生长),对于硅化钴的关注日增。

[0004] 相较于其它沉积方法,例如,物理气相沉积(PVD)法,例如溅射、分子束取向附生和离子束植入,ALD(原子层沉积)和CVD(化学气相沉积)是沉积金属和金属硅化物膜的特别有用的技术。ALD和CVD还可用于在制造电子装置的设计中提供灵活性,包括减少提供合意产物所需的加工阶段的数的可能。

[0005] 众多金属的ALD和CVD因为缺乏合适的前体化合物而受阻。例如,常规钴有机金属前体,例如 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ (acac:乙酰基丙酮配体)、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (二茂钴)、 $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ 和 $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$,未曾被证实具有用于形成装置质量的硅化钴膜的令人满意的性质。其它前体(例如 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 和 $\text{Co}(\text{acac})_3$)的蒸气压低,并因此需要高温来制造足以支持CVD或ALD的蒸气流。含有羰基的分子有可能发生分解,特别是在暴露于光或热期间,这会导致非常有害的有毒CO分子释出。含磷的分子因为相同的原因而不合格。有机磷非常危险,而 PF_3 具有毒性且可能会导致不合意的磷污染及氟诱发的腐蚀/损害。这样的化学品可能会因此而受到严格的限制。例如, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 是挥发性的,并且可以在不添加还原剂的情况下制造钴金属涂层,但因为过于热不安定,在储存期间内(甚至在真空下或在惰性气氛中)发生竞争性副反应和分解,以致于无法成为实用的CVD前体。类似地,当沉积在低于 350°C 进行或采用低于500标准立方厘米(sccm)的氢流进行时, $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ 可使得所得的钴和硅化钴层遭受无法接受的碳和氧的污染。二茂钴可用于沉积钴膜,但这样的膜会有严重的碳和氧污染问题,即使使用氢作为还原剂也是这样。

[0006] 因此,需要适于ALD和CVD应用的钴前体。

[0007] 发明概要

[0008] 本文描述了用于沉积含钴膜的方法和前体。概括而言,所公开的前体化合物利用与钴耦合的戊二烯基或环戊二烯基配体来提高热稳定性。所述方法和组合物可用于多种沉积法中,并且所述组合物具有数个优点,例如,在室温下的热稳定性,和不存在有毒的磷化合物。此方法和组合物的其它方面将更详细地描述于下文。

[0009] 在一个实施方案中,用于在一个或多个基底上沉积含钴膜的方法包括将钴前体引入装有一个或多个基底的反应室中。所述钴前体具有下述通式:

[0010] $(\text{R}_y\text{OP})_x(\text{R}_t\text{Cp})_z\text{CoR}'_u$

[0011] 其中

[0012] $-\text{R}_y\text{OP}$ 是被取代或未被取代的戊二烯基(OP)配体,其中独立选择的y个R配体在

戊二烯基配体上任何位置中；

[0013] $-R_tCp$ 是被取代或未被取代的环戊二烯基 (Cp) 配体, 其中独立选择的 t 个 R 配体在环戊二烯基配体上任何位置中；

[0014] $-R$ 是配体, 独立地选自具有 1 至 4 个碳原子的烷基、氢基、烷基酰胺、烷氧基、烷基甲硅烷基酰胺、脞基 (amidinate)、异腈和羰基组成的组, 且其中各 R 可与另一个 R 相同或不同；

[0015] $-R'$ 是配体, 选自具有偶数个 π 键的具有 1 至 4 个碳原子的烷基组成的组, 且其中各 R' 可与另一个 R' 相同或不同；

[0016] $-y$ 是 0 至 7 的整数, 优选 $y = 2$ 和各 R 是甲基；

[0017] $-x$ 是 0 至 1 的整数；

[0018] $-t$ 是 0 至 5 的整数, 优选 $t = 1$, 和各 R 是甲基；

[0019] $-z$ 是 0 至 1 的整数；和

[0020] $-u$ 是 1 至 2 的整数。

[0021] 然后使所述钴前体沉积以在反应室中的基底上形成含钴膜。

[0022] 在另一实施方案中, 还将第一金属前体和至少一种反应流体引入反应室中。所述反应流体选自含氢的流体、含氧的流体、含氮的流体、以及含氧和氮的流体。在约 100 和 500°C 的温度使钴前体与反应流体反应, 在基底上形成含钴膜。此含钴膜具有通式：

[0023] $CoM_aO_bN_c$

[0024] 其中

[0025] $-M$ 是金属或半金属元素；

[0026] $-Co$ 是钴原子, O 是氧原子, N 是氮原子；

[0027] $-0 \leq a < 2$ ；

[0028] $-0 \leq b \leq 2$, 优选 $0.5 \leq b \leq 1.5$ ；和

[0029] $-0 \leq c \leq 1$, 优选 $0 \leq c \leq 0.5$ 。

[0030] 本发明的其它实施方式可包括但不限于下述特征的一个或多个：

[0031] $-$ 含钴膜中的 M 是镁 (Mg)、钙 (Ca)、锌 (Zn)、硼 (B)、铝 (Al)、镧 (La)、铪 (Hf)、钪 (Sc)、钇 (Y)、镧 (La)、稀土金属、硅 (Si)、锗 (Ge)、锡 (Sn)、钛 (Ti)、锆 (Zr)、铪 (Hf)、钒 (V)、铌 (Nb) 和钽 (Ta) 之一；

[0032] $-$ 含钴膜在约 150°C 至约 350°C 的温度形成于基底上；

[0033] $-$ 反应流体是 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、含有氧的自由基 (例如, O^{\cdot} 和 OH^{\cdot})、和其混合物之一；

[0034] $-$ 反应流体是 N_2 、 NH_3 、肼和其烷基或芳基衍生物、含有氮的自由基 (例如, N^{\cdot} 、 NH^{\cdot} 、 NH_2^{\cdot})、和其混合物之一；

[0035] $-$ 反应流体是 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 N_2O_5 、 N_2O_4 、和其混合物之一；

[0036] $-$ 反应室中的压力为约 1Pa 至约 100,000Pa, 优选约 25Pa 至约 1000Pa；

[0037] $-$ 所述第一金属前体的熔点低于约 50°C, 优选低于约 35°C, 更优选地, 其熔点使得此金属前体在室温 (即, 约 25°C) 为液体；

[0038] $-$ 所述第一金属前体选自含有硅的金属前体、含有锗的前体、含有铝的前体、含有铌的前体和含有钽的前体；

[0039] - 所述第一金属前体选自二硅氧烷、三甲硅烷基胺、二硅烷、三硅烷、和其混合物；

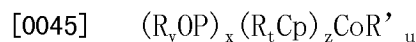
[0040] - 所述第一金属前体选自二锗氧烷 (digermoxane)、三甲锗烷基胺 (trigermylamine)、二锗烷 (digermane)、三锗烷 (trigermane)、和其混合物；

[0041] - 所述第一金属前体选自三甲基铝、二甲基氢化铝和式 $AlR^1_x(NR^2R^3)_{3-x}$ 的氨基铝烷 (amidoalane), 其中 x 为 0 至 4; R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为 H 或直链、支链或环状 C1-C6 碳链、和其混合物；

[0042] - 所述第一金属前体选自 $Ta(NMe_2)_5$ 、 $Ta(NEt_2)_4$ 、 $Ta(NEt_2)_5$ 、 $Ta(=NR^1)(NR^2R^3)_3$ (其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为 H 或直链、支链或环状 C1-C6 碳链, 且其中的氨基配体可以具有不同的取代基)、和其混合物；

[0043] - 第一金属前体选自 $Nb(NMe_2)_5$ 、 $Nb(NEt_2)_4$ 、 $Nb(NEt_2)_5$ 、 $Nb(NMe_2)_4$ 、 $Nb(NMeEt)_4$ 、 $Nb(NMeEt)_5$ 、 $Nb(=NR^1)(NR^2R^3)_3$ (其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为 H 或直链、支链或环状 C1-C6 碳链, 且其中的氨基配体可以具有不同的取代基)、和其混合物。

[0044] 在一个实施方案中, 用于在一个或多个基底上沉积含钴膜的前体具有下述通式:



[0046] 其中

[0047] $-R_yOP$ 是被取代或未被取代的戊二烯基 (Op) 配体, 其中独立选择的 y 个 R 配体在戊二烯基配体上任何位置中；

[0048] $-R_tCp$ 是被取代或未被取代的环戊二烯基 (Cp) 配体, 其中独立选择的 t 个 R 配体在环戊二烯基配体上任何位置中；

[0049] $-R$ 是配体, 独立地选自由具有 1 至 4 个碳原子的烷基、氢基、烷基酰胺、烷氧基、烷基甲硅烷基酰胺、脞基 (amidinate)、异腈和羰基组成的组, 且其中各 R 可与另一个 R 相同或不同；

[0050] $-R'$ 是配体, 选自由具有偶数个 π 键的具有 1 至 4 个碳原子的烷基组成的组, 且其中各 R' 可与另一个 R' 相同或不同；

[0051] $-y$ 是 0 至 7 的整数, 优选 $y = 2$ 和各 R 是甲基；

[0052] $-x$ 是 0 至 1 的整数；

[0053] $-t$ 是 0 至 5 的整数, 优选 $t = 1$, 和各 R 是甲基；

[0054] $-z$ 是 0 至 1 的整数；和

[0055] $-u$ 是 1 至 2 的整数。

[0056] 上文相当宽泛地描述了本发明的特征和技术优点, 以便能够更好地理解下文关于本发明的详述。下文将描述本发明的其它特征和优点, 它们构成本发明权利要求的主题。本领域技术人员应当认识到, 所公开的观点和特定具体实施方式可以容易地用作改变或设计用于实施本发明相同目的其它结构的基础。本领域技术人员还应当理解, 这些对等的构架没有背离所附权利要求中所示的本发明的实质和范围。

[0057] 标记和命名

[0058] 在整个下面的描述和权利要求书中使用某些术语指示特别的系统组成部分。本文无意于区别名称不同但非功能不同的组成部分。

[0059] 在下述讨论和权利要求书中, 术语“包括”和“包含”以开放式使用, 并因此应解释为“包括, 但不限于”。同样地, “偶合”是指间接的或直接的化学键。因此, 如果第一分子与

第二分子偶合,则此连接可以通过直接键,或通过经由其它官能团或键的间接键。此键可以是任何已知的化学键,例如,但不限于,共价键、离子键、静电键、偶极-偶极等。

[0060] 在本文中,术语“烷基”是指仅含有碳和氢原子的饱和官能团。此外,术语“烷基”是指直链、支链或环状烷基。直链烷基的例子包括但不限于 甲基、乙基、丙基、丁基等。支链烷基的例子包括但不限于叔丁基。环烷基的例子包括但不限于环丙基、环戊基、环己基等。

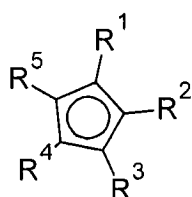
[0061] 在本文中,缩写“Me”指甲基,缩写“Et”指乙基,缩写“Pr”指丙基,缩写“iPr”指异丙基。

[0062] 优选实施方案的详细描述

[0063] 在一个实施方案中,使用具有前述通式 $(R_yOP)_x(R_tCp)_zCoR'_u$ 的钴前体形成前述通式 $CoM_aO_bN_c$ 的含钴膜。

[0064] 根据一个实施方案,Cp 配体可具有下式:

[0065]

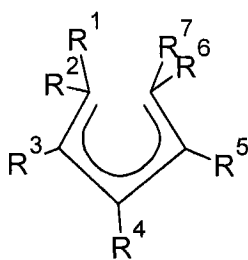


(1)

[0066] 或者,Cp 配体可以以式 CpR^{1-5} 表示。 R^1-R^5 各自可以独立地为氢基、C1-C4 直链或支链烷基、烷基酰胺基、烷氧基、烷基甲硅烷基酰胺基、脞基、羰基、或其组合。 R^{1-5} 可以彼此相同或不同。适当 Cp 配体的例子包括,但不限于,甲基环戊二烯基、乙基环戊二烯基、异丙基环戊二烯基、和其组合。在至少在一个实施方案中,式 (1) 中所示 Cp 配体中的 R^{1-5} 中的至少 4 个是氢基(即,未被取代)。

[0067] 在一个实施方案中,Op 配体可具有下式:

[0068]

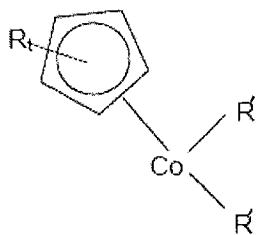


(2)

[0069] Op 配体也可以以式 OpR^{1-7} 表示。 R^1-R^7 各自可以独立地为氢基、卤素(例如,Cl、Br 等)、C1-C4 直链或支链烷基、烷基酰胺基、烷氧基、烷基甲硅烷基酰胺基、脞基、羰基、或其组合。 R^{1-7} 可以彼此相同或不同。Op 配体的例子包括,但不限于,1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、3-甲基-1,4-戊二烯、2,4-二甲基-1,3-戊二烯、2,4-二甲基-1,4-戊二烯、3-乙基-1,3-戊二烯、1,5-双三甲氧基甲硅烷基-1,3-戊二烯、1,5-双三甲氧基甲硅烷基-1,4-戊二烯和其组合。至少在一个实施方案中,式 (2) 中所示 Op 配体的 R^{1-7} 中的至少 5 个是氢基(即,未被取代)。

[0070] 在一个实施方案中,钴前体可以为具下述通式的钴化合物:

[0071]

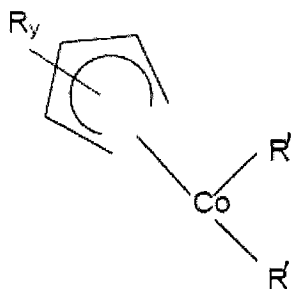


(3)

[0072] 在该实施方案中, x 等于 0。即, 该钴前体仅包含环戊二烯基配体、 t 个 R 配体和 u 个 R' 配体。可以有一个 R' 配体, 或如图 (3) 所示具有 2 个 R' 配体。Cp 可以被甲基或乙基取代。在一个实施方案中, 钴前体是 $\text{Co}(\text{RCp})(\text{乙烯})_2$ 。

[0073] 在一个实施方案中, 钴前体可以为具有下述通式的钴化合物:

[0074]



(4)

[0075] 在该实施方案中, z 等于 0。即, 此钴前体仅包含开链戊二烯基配体、 y 个 R 配体和 u 个 R' 配体。可以仅有一个 R' 配体, 或如图 (4) 所示具有 2 个 R' 配体存在。Op 可以被甲基或乙基取代。在一个实施方案中, 钴前体是 $\text{Co}(2,4\text{-}R_2\text{Op})(\text{乙烯})_2$ 。另在一个实施方案中, 此前体可以为二亚乙基双(2,4-二甲基戊二烯基)钴。

[0076] 通常, 所公开的钴前体具有低熔点。在至少一个实施方案中, 钴前体在室温(例如, 约 25°C) 为液体。特别地, 这些前体的具体实例的熔点可低于约 50°C , 或者低于约 40°C , 或者低于约 35°C 。

[0077] 所公开的钴前体的例子包括, 但不限于, $\text{CoCp}(\text{乙烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{MeCp})(\text{乙烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{EtCp})(\text{乙烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{iPrCp})(\text{乙烯})_2$ 、 $\text{CoCp}(\text{丙烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{MeCp})(\text{丙烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{EtCp})(\text{丙烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{iPrCp})(\text{丙烯})_2$ 、 $\text{CoCp}(1\text{-丁烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{MeCp})(1\text{-丁烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{EtCp})(1\text{-丁烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{iPrCp})(1\text{-丁烯})_2$ 、 $\text{CoCp}(2\text{-丁烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{MeCp})(2\text{-丁烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{EtCp})(2\text{-丁烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{iPrCp})(2\text{-丁烯})_2$ 、 $\text{CoCp}(\text{丁二烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{MeCp})(\text{丁二烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{EtCp})(\text{丁二烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{iPrCp})(\text{丁二烯})_2$ 、 $\text{CoCp}(\text{环丁二烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{MeCp})(\text{环丁二烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{EtCp})(\text{环丁二烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{iPrCp})(\text{环丁二烯})_2$ 、 $\text{CoCp}(1,3\text{-环己二烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{MeCp})(1,3\text{-环己二烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{EtCp})(1,3\text{-环己二烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{iPrCp})(1,3\text{-环己二烯})_2$ 、 $\text{CoCp}(1,4\text{-环己二烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{MeCp})(1,4\text{-环己二烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{EtCp})(1,4\text{-环己二烯})_2$ 、 $\text{Co}(\text{iPrCp})(1,4\text{-环己二烯})_2$ 、 $\text{CoCp}(\text{乙炔})_2$ 、 $\text{Co}(\text{MeCp})(\text{乙炔})_2$ 、 $\text{Co}(\text{EtCp})(\text{乙炔})_2$ 、 $\text{Co}(\text{iPrCp})(\text{乙炔})_2$ 、 $\text{CoCp}(\text{三甲基甲硅烷基乙炔})_2$ 、 $\text{Co}(\text{MeCp})(\text{三甲基甲硅烷基乙炔})_2$ 、 $\text{Co}(\text{EtCp})(\text{三甲基甲硅烷基乙炔})_2$ 、 $\text{Co}(\text{iPrCp})(\text{三甲基甲硅烷基乙炔})_2$ 、 $\text{CoCp}(\text{双(三甲基甲硅烷基)乙炔})_2$ 、 $\text{Co}(\text{MeCp})(\text{双(三甲基甲硅烷基)乙炔})_2$ 、 $\text{Co}(\text{EtCp})(\text{双(三甲基甲硅烷基)乙炔})_2$ 、 $\text{Co}(\text{iPrCp})(\text{双(三甲基甲硅烷基)乙炔})_2$ 、 $\text{Co}(2,4\text{-二甲基戊二烯基})(\text{乙烯})_2$ 、 $\text{Co}(2,4\text{-二甲基戊二烯基})(\text{丙烯})_2$ 、 $\text{Co}(2,4\text{-二甲基戊二烯基})(1\text{-丁烯})_2$ 、 $\text{Co}(2,4\text{-二甲基戊二烯基})(2\text{-丁烯})_2$ 、 $\text{Co}(2,4\text{-二甲基戊二烯基})(\text{乙炔})_2$ 、 $\text{Co}(2,4\text{-二甲基戊二烯基})(\text{三甲基甲硅烷基乙炔})_2$ 、 $\text{Co}(2,4\text{-二甲基戊二烯基})(\text{双(三甲基甲硅烷基)乙炔})_2$ 。

基)(丁二烯)2、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(环丁二烯)2、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(1,3-环己二烯)2、Co(2,4-二甲基戊二烯基)(1,4-环己二烯)2、Co(己二烯基)(乙炔)2、Co(己二烯基)(三甲基甲硅烷基乙炔)2、Co(己二烯基)(双(三甲基甲硅烷基)乙炔)2、Co(己二烯基)(乙烯)2、Co(己二烯基)(丙烯)2、Co(己二烯基)(1-丁烯)2、Co(己二烯基)(2-丁烯)2、Co(己二烯基)(丁二烯)2、Co(己二烯基)(环丁二烯)2、Co(己二烯基)(1,3-环己二烯)2、Co(己二烯基)(1,4-环己二烯)2、Co(己二烯基)(乙炔)2、Co(己二烯基)(三甲基甲硅烷基乙炔)2、Co(己二烯基)(双(三甲基甲硅烷基)乙炔)2、和它们的组合。

[0078] 在一些实施方案中,通式 $\text{CoM}_a\text{O}_b\text{N}_c$ 的含钴膜是纯钴金属膜,其中 $a = 0, b = 0$, 且 $c = 0$, 且其中钴前体是 $\text{CoCp}(\text{CO})_2$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CH-CtBu})$ 、 $\text{Co}(\text{RCp})_2$ 和其混合物之一。

[0079] 在一些实施方案中,通式 $\text{CoM}_a\text{O}_b\text{N}_c$ 的含钴膜是氧化钴合金膜,其中 $a = 0, 0 \leq b < 2$, 且 $c = 0$, 且其中钴前体是 $\text{CoCp}(\text{CO})_2$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CH-CtBu})$ 、 $\text{Co}(\text{RCp})_2$ 和其混合物之一。

[0080] 在一些实施方案中,通式 $\text{CoM}_a\text{O}_b\text{N}_c$ 的含钴膜是含有氮化钴的介电膜,其中 $a = 0, b = 0$, 且 $0 < c \leq 0.5$, 且其中钴前体是 $\text{CoCp}(\text{CO})_2$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CH-CtBu})$ 、 $\text{Co}(\text{RCp})_2$ 和其混合物之一。

[0081] 在一些实施方案中,通式 $\text{CoM}_a\text{O}_b\text{N}_c$ 的含钴膜是含有氮氧化钴的介电膜,其中 $a = 0, 1.5 \leq b \leq 2.5$, 且 $0 < c \leq 0.5$, 且其中钴前体是 $\text{CoCp}(\text{CO})_2$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CH-CtBu})$ 、 $\text{Co}(\text{RCp})_2$ 和其混合物之一。

[0082] 在一些实施方案中,通式 $\text{CoM}_a\text{O}_b\text{N}_c$ 的含钴膜是钴合金膜,其中 $0 \leq a < 1, b = 0$, 且 $c = 0$, 且其中钴前体是 $\text{CoCp}(\text{CO})_2$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CH-CtBu})$ 、 $\text{Co}(\text{RCp})_2$ 和其混合物之一, M 是 Si、Ge 和 / 或 Ta 之一。

[0083] 可以使用本领域技术人员已知的任何沉积法沉积所公开的钴化合物。适当的沉积法包括但不限于常规 CVD、低压化学气相沉积 (LPCVD)、原子层沉积 (ALD)、脉冲化学气相沉积 (P-CVD)、等离子体增进的原子层沉积 (PE-ALD)、或其组合。在一个实施方案中,可以将第一前体引入反应室中。此反应室可以是进行沉积法的装置中的任何封闭体或腔室,例如,但不限于,冷壁型反应器、热壁型反应器、单晶片反应器、多晶片反应器,或是在适于导致前体反应而形成层的条件下的其它类型沉积系统。可以如下所述将第一前体引入反应室中:将惰性气体(例如, N_2 、He、Ar 等)鼓泡通入前体中,并向反应器提供惰性气体及前体混合物。

[0084] 通常,反应室装有一个或多个基底,在所述基底上将沉积金属层或膜。所述一个或多个基底可以是任何适用于半导体制造的基底。适当的基底的例子包括,但不限于,硅基底、二氧化硅基底、氮化硅基底、氮氧化硅基底、钨基底、或其组合。此外,可以使用包含钨或贵金属(例如,铂、钯、铑或金)的基底。

[0085] 在一个实施方案中,在基底上沉积钴膜的方法可以进一步包括将第一金属前体引入反应室中。该第一金属前体可以是含有任何金属或半金属元素的金属前体,且特别地,其可以是除了第 11 族金属以外的一种或多种金属。例如,该第一金属前体可以包含,但不限于, Mg、Ca、Zn、B、Al、In、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、或其组合。金属的其它例子包括稀土金属和镧族金属。该第一金属前体可包含硅和 / 或锗。特别地,适当的第一金属前体的例子包括,但不限于,三甲硅烷基胺、硅烷、二硅烷、三硅烷、双(叔丁基氨基)硅

烷 (BTBAS)、双(二乙基氨基)硅烷 (BDEAS)、二锗氧烷 (digermoxane)、三甲锗烷基胺 (trigermylamine)、二锗烷 (digermane) 和三锗烷 (trigermane)、或其组合。此外,该第一金属前体可以是具有式 $\text{SiH}_x(\text{NR}^1\text{R}^2)_{4-x}$ 的氨基硅烷。下标 x 是 0 至 4 的整数。 R^1 和 R^2 可以各自独立地为氢基或直链、支链或环状的 C1-C6 烷基。 R^1 和 R^2 可以彼此相同或不同。在一个实施方案中,该第一金属前体是三(二乙基氨基)硅烷 (TriDMAS)。

[0086] 在另一实施方案中,该第一金属前体可以是铝源。适当的铝源的例子包括,但不限于,三甲基铝、二甲基氢化铝、或其组合。此外,铝源可以是具有式 $\text{AlR}_x^1(\text{NR}^2\text{R}^3)_{3-x}$ 的氨基铝烷。下标 x 是 0 至 3 的整数。 R^1 、 R^2 和 R^3 可以各自独立地为氢基或直链、支链或环状 C1-C6 烷基,并且可以各自彼此相同或不同。

[0087] 在另一实施方案中,该第一金属前体可以是钽和 / 或铌源,其选自由 MCl_5 和相应的加合物、 $\text{M}(\text{NMe}_2)_5$ 、 $\text{M}(\text{NEt}_2)_4$ 、 $\text{M}(\text{NEt}_2)_5$ 、或其组合组成的组。 M 代表钽或铌。此外,所述钽和 / 或铌源可以是具有下式的含氨基的钽和 / 或铌源: $\text{M}(=\text{NR}^1)(\text{NR}^2\text{R}^3)_3$ 。 R^1 、 R^2 和 R^3 可以各自独立地为氢基或直链、支链或环状 C1-C6 烷基。

[0088] 通常,引入反应室中的第一金属前体与钴前体的重量比可以为大约 100 : 1 至约 1 : 100,或者为约 50 : 1 至约 1 : 50,或者为大约 1 : 1 至约 10 : 1。

[0089] 在一些实施方案中,反应室可以保持在约 1Pa 至约 100,000Pa、或者约 10Pa 至约 10,000Pa、或者约 25Pa 至约 1000Pa 的压力范围。此外,反应室内的温度可以为约 100°C 至约 500°C,或者为约 120°C 至约 450°C,或者为约 150°C 至约 350°C。此外,可以在存在反应流体的情况下进行金属膜的沉积。该反应流体可为流体或气体,可为氢源、氧源、氮源或氧 / 氮源。

[0090] 适当的氢源的例子包括,但不限于, H_2 、 H_2O 、 H_2O_2 、 N_2 、 NH_3 、肼和其烷基或芳基衍生物、二乙基硅烷、三甲硅烷基胺、硅烷、二硅烷、苯基硅烷和任何含有 Si-H 键的分子、二甲基氢化铝、含有氢的自由基(例如, H^\cdot 、 OH^\cdot 、 N^\cdot 、 NH^\cdot 、 NH_2^\cdot)、或其组合。

[0091] 适当的氧源的例子包括,但不限于, O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、含有氧的自由基(例如, O^\cdot 和 OH^\cdot)、和其混合物。

[0092] 适当的氮源的例子包括,但不限于, N_2 、 NH_3 、肼和其烷基或芳基衍生物、含有氮的自由基(例如, N^\cdot 、 NH^\cdot 、 NH_2^\cdot)、和其混合物。

[0093] 适当的氧 / 氮源的例子包括,但不限于, NO 、 NO_2 、 N_2O 、 N_2O_5 、 N_2O_4 、和其混合物。

[0094] 在一些实施方案中,可以将惰性气体引入反应室中。惰性气体的例子包括,但不限于, He、Ar、Ne、或其组合。

[0095] 在一些实施方案中,可以将钴前体和第一金属前体先后(如在 ALD 中那样)或者同时(如在 CVD 中那样)引入反应室中。在一个实施方案中,可以将第一和第二前体以脉冲方式先后或同时(例如,脉冲的 CVD)加入反应室中,并将氧化或氮化气体连续引入反应室中。钴和 / 或第一金属前体的各个脉冲可持续约 0.01 秒至约 10 秒、或约 0.3 秒至约 3 秒、或约 0.5 秒至约 2 秒的时间。在另一实施方案中,还可以将反应流体和 / 或惰性气体以脉冲方式加入反应室中。在这些实施方案中,各气体的脉冲可以可持续约 0.01 秒至约 10 秒、或者约 0.3 秒至约 3 秒、或者约 0.5 秒至约 2 秒的时间。

[0096] 已显示和描述了本发明的实施方案,本领域技术人员能够在不背离本发明的实质和教导的情况下作出改变。本文描述的实施方案和提供的实例仅是示例性的,而不是出

于限制的目的。可作出本文所公开的发明的许多改变和变化,且其属本发明的范围内。因此,保护的范
围非受限于前文的描述,而是仅受限于下述的权利要求,此范围包括权利要求主题的所有对等物。