



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I791477 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：106141626

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 29 日

(51)Int. Cl. : C23C16/42 (2006.01)

C07F7/02 (2006.01)

(30)優先權：2016/12/11 美國

62/432,666

2017/07/27 美國

15/661,576

(71)申請人：法商液態空氣喬治斯克勞帝方法研究開發股份有限公司 (法國) L'AIR LIQUIDE,
SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES
GEORGES CLAUDE (FR)

法國

(72)發明人：桑切斯 安東尼奧 SANCHEZ, ANTONIO (ES)；伊托伏 根納帝 ITOV, GENNADIY
(US)；坎德維爾 曼尼席 KHANDELWAL, MANISH (IN)；張 鵬 ZHANG, PENG
(US)；吉拉德 珍 馬克 GIRARD, JEAN-MARC (FR)；佩沙雷西 雷諾
PESARESI, RENO (US)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201615880A

TW 201641505A

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 29 頁

(54)名稱

形成含矽膜之組成物及藉由化學氣相沉積法在基板上沉積含矽膜的方法

(57)摘要

本發明揭示用於高純度薄膜沉積的無 Si-C 揮發性矽氮烷前驅物。

Disclosed are Si-C free and volatile silazane precursors for high purity thin film deposition.

指定代表圖：

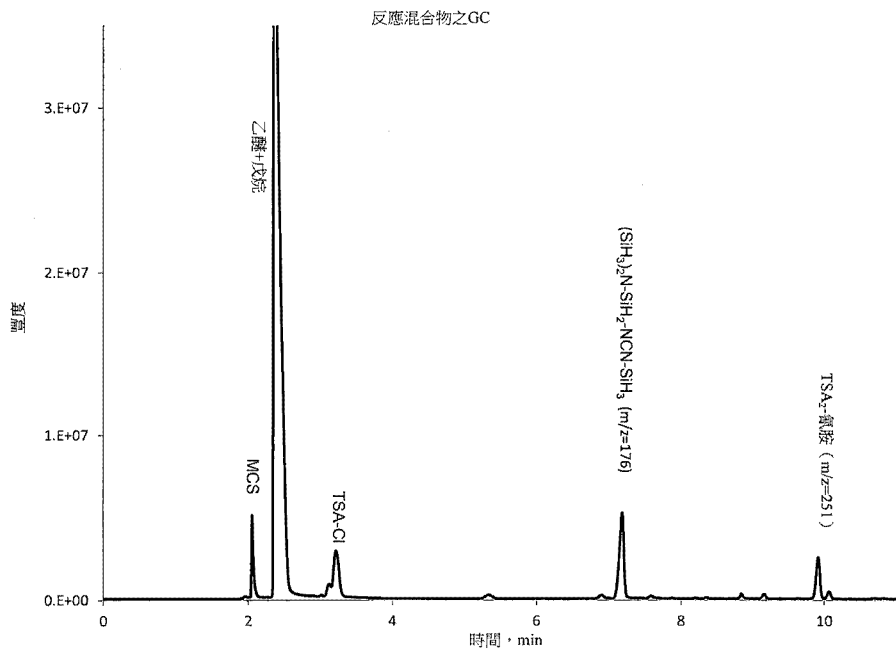


圖 1

特徵化學式：

- (a) $[(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2]_m\text{-NH}_{2-m}\text{-C}\equiv\text{N}$
- (b) $[(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2]_n\text{-NL}_{3-n}$
- (c) $(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2\text{-O-SiH}_2\text{N}(\text{SiH}_3)_2$
- (d) $(\text{SiR}'_3)_2\text{N-SiH}_2\text{-N}(\text{SiR}'_3)_2$



I791477

發明摘要

【發明名稱】

形成含矽膜之組成物及藉由化學氣相沉積法在基板上沉積含矽膜的方法

SILICON-CONTAINING FILM FORMING COMPOSITION AND
METHOD OF DEPOSIT A SILICON-CONTAINING FILM ON A
SUBSTRATE BY A CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD

【中文】

本發明揭示用於高純度薄膜沉積的無 Si-C 揮發性矽氮烷前驅物。

【英文】

Disclosed are Si-C free and volatile silazane precursors for high purity thin film deposition.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

- (a) $[(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2]_m\text{-NH}_{2-m}\text{-C}\equiv\text{N}$
- (b) $[(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2]_n\text{-NL}_{3-n}$
- (c) $(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2\text{-O-SiH}_2\text{N}(\text{SiH}_3)_2$
- (d) $(\text{SiR}'_3)_2\text{N-SiH}_2\text{-N}(\text{SiR}'_3)_2$

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

形成含矽膜之組成物及藉由化學氣相沉積法在基板上沉積含矽膜的方法

SILICON-CONTAINING FILM FORMING COMPOSITION AND
METHOD OF DEPOSIT A SILICON-CONTAINING FILM ON A
SUBSTRATE BY A CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD

【相關申請案之交叉引用】

【0001】 本申請案主張 2017 年 7 月 27 日申請之美國申請案第 15/661,576 號，及 2016 年 12 月 11 日申請之美國臨時申請案第 62/432,666 號的權益，兩者出於所有目的以全文引用的方式併入本文中。

【技術領域】

【0002】 揭示形成含矽膜之組成物，其包含無 Si-C 的揮發性含矽氮烷前驅物。組成物可用於沉積高純度薄膜。

【先前技術】

【0003】 隨著半導體裝置按比例縮小，需要新材料。如氮化矽或氧化矽之常見材料需要在愈加苛刻的條件下進行沉積。舉例而言，氮化矽沉積之一般趨勢為在最低可能溫度下進行化學氣相沉積（Chemical Vapor Deposition，CVD）或原子層沉積（Atomic Layer Deposition，ALD），同時保持高沉積速率、高膜品質。關於該等製程，前驅物分子對獲得具有低雜質且具有適合保形性特性（自一些應用之高度保形至其他應用之自底部向上填滿）的高品質膜起關鍵作用。

【0004】 Sanchez 等人之美國專利申請公開案第 2015/047914 號揭示無鹵素的胺經取代的三矽基胺及三二矽基胺化合物以及其製備方法，其係經由相應未經取代之三矽基胺與胺之間，藉由過渡金屬催化劑催化的脫氫偶合來製備。

【0005】 Girard 等人之 US2015/376211 揭示單取代之 TSA 前驅物、形成含矽膜之組成物。

【0006】 Li 等人之 US2016/0049293 揭示藉由提供額外介電薄膜密封多孔低介電常數層之孔的方法及包含其之組成物。

【0007】 Li 等人之 US2016/0225616 揭示包含複數個含矽層的設備，其中含矽層選自氧化矽及氮化矽層或膜。

【0008】 Lei 等人之 WO2016/065221 揭示組成物及使用該等組成物形成含矽膜或含矽材料的方法。

【0009】 已知缺乏 Si-C 直接鍵之分子產生的膜比具有該等直接鍵之分子產生的膜純，因為 Si-C 鍵之反應性低且熱穩定性高。

【0010】 此外，藉由原子層沉積，具有烷氧基之矽烷很少展現恰當的自限制生長，且因為氧正常依然留在膜中，所以不允許形成氮化矽膜，且因此在可能的薄膜沉積應用方面不如具有 Si-N 鍵之胺基矽烷通用。然而，雖然烷氧基沒有表現為適合原子層沉積中之表面反應的官能基，但是已提出且可使用具有 Si-O-Si（矽氧烷）橋鍵的無 Si-C 分子。

【0011】 已提出且在工業上用於氧化矽及氮化矽薄膜沉積的典型無 Si-C 矽烷前驅物為

a- 鹵矽烷，諸如二氯矽烷、單氯矽烷、六氯二矽烷、八氯三矽烷、二

碘矽烷、五氯二矽烷等

- b- 全氫化(聚)矽烷，諸如 SiH_4 、 Si_2H_6 或 Si_3H_8
- c- 具有通式 $\text{SiH}_x(\text{NR}_1\text{R}_2)_{4-x}$ 之胺基矽烷，諸如雙-二乙胺基矽烷、參-二甲胺基矽烷、二異丙胺基矽烷、雙(乙基甲胺基)矽烷、肆(乙胺基)矽烷
- d- 胺基-二矽烷，諸如六(乙胺基)二矽烷、二異丙胺基矽烷、二乙胺基二矽烷。
- e- 矽氧烷，諸如二矽氧烷、六氯二矽氧烷
- f- 三矽基胺，其可用於各種沉積製程，諸如可流動 CVD、熱低壓 CVD、電漿增強 CVD、ALD 及電漿增強 ALD。
- g- 最近，已提出其他富矽分子，諸如 TSA-Cl 或 BDSASi。舉例而言，已報道 BDSASi 藉由 PEALD 產生每個週期高生長的 SiN。

【0012】 然而，仍在尋求在維持高膜純度的同時，能夠藉由無論是 ALD、CVD、可流動 CVD 或其他形式之氣相沉積來在低溫下實現較高生長速率的分子，以進一步獲得製程生產率，或能夠在比正常前驅物低的溫度條件下沉積。

【發明內容】

【0013】 揭示形成含矽膜之組成物。形成含矽膜之組成物包含選自由以下組成之群的前驅物：

- (a) $[(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2]_n\text{-NL}_{3-n}$ ，其中 $n=2$ 或 3 ；
- (b) $(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2\text{-O-SiH}_2\text{N}(\text{SiH}_3)_2$
- (c) $(\text{SiR}'_3)_2\text{N-SiH}_2\text{-N}(\text{SiR}'_3)_2$ ；及
- (d) $[(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2]_m\text{-NH}_{2-m}\text{-C}\equiv\text{N}$ ，其中 $m=1$ 或 2 ；

其中

- 各 R 獨立地選自 H、具有式-NR¹R²之二烷基胺基或脒基(amidinate)，
- 各 R'獨立地選自 H、具有式-NR¹R²之二烷基胺基或脒基，其條件為所有 R'不為 H，
- R¹及 R²獨立地選自 H 或 C₁-C₁₂ 烴基，其條件為 R¹及 R²不能同時等於 H，且若 R¹為 H，則 R²為 C₂-C₁₂ 烴基，且 NR¹R²可一起形成含 N 雜環配位基，且
- L 選自 H 或 C₁-C₆ 烴基。

【0014】 所揭示之形成含矽膜之組成物可包含以下態樣中之一或多者：

- 前驅物為[(SiH₃)₂NSiH₂]₂NH；
- 前驅物為[(SiH₃)₂NSiH₂]₃N；
- 前驅物為(SiH₃)₂N-SiH₂-N(SiH₃)(SiH₂NR¹R²)；
- 前驅物為(SiH₃)₂NSiH₂-O-SiH₂N(SiH₃)₂；
- 前驅物為[(SiH₃)₂NSiH₂]-NH-C≡N；
- 前驅物為[(SiH₃)₂NSiH₂]₂N-C≡N；
- 前驅物為(SiH₃)₂N-SiH₂-N(SiH₃)(SiH₂NMe₂)；
- 前驅物為(SiH₃)₂N-SiH₂-N(SiH₃)(SiH₂NEt₂)；
- 前驅物為(SiH₃)₂N-SiH₂-N(SiH₃)(SiH₂NEtMe)；
- 前驅物為(SiH₃)₂N-SiH₂-N(SiH₃)(SiH₂NiPr₂)；
- 前驅物為(SiH₃)₂N-SiH₂-N(SiH₃)(SiH₂NtBu₂)；
- 前驅物為(SiH₃)₂N-SiH₂-N(SiH₃)(SiH₂NnBu₂)；

- 前驅物為 $(\text{SiH}_3)_2\text{N-SiH}_2\text{-N}(\text{SiH}_3)(\text{SiH}_2\text{NsecBu}_2)$ ；
- 前驅物為 $(\text{SiH}_3)_2\text{N-SiH}_2\text{-N}(\text{SiH}_3)(\text{SiH}_2\text{NHtBu})$ ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 95% w/w 與大約 100% w/w 之間的前驅物；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 5% w/w 與大約 50% w/w 之間的前驅物；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Al；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 As；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Ba；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Be；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Bi；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Cd；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Ca；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Cr；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Co；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Cu；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Ga；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Ge；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Hf；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Zr；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 In；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Fe；

- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Pb ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Li ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Mg ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Mn ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 W ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Ni ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 K ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Na ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Sr ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Th ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Sn ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Ti ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 U ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 V ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Zn ；
- 形成含矽膜之有機矽烷組成物包含大約 0 ppmw 與大約 500 ppmw 之間的 Cl ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppmw 與大約 500 ppmw 之間的 Br ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0 ppmw 與大約 500 ppmw 之間的 I ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的 TSA ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的 $(\text{SiH}_3)_2\text{-N-SiH}_2\text{X}$ ，其中 X 為 Cl、Br 或 I ；

- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的 $(\text{SiH}_3)_2\text{-N-SiHX}_2$ ，其中 X 為 Cl、Br 或 I；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的 SiH_4 ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的 SiH_3X ，其中 X 為 Cl、Br 或 I；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的 SiH_2X_2 ，其中 X 為 Cl、Br 或 I；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的 SnX_2 ，其中 X 為 Cl、Br 或 I；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的 SnX_4 ，其中 X 為 Cl、Br 或 I；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的 HX ，其中 X 為 Cl、Br 或 I；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的 NH_3 ；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的 NH_4X ，其中 X 為 Cl、Br 或 I；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的 ROH ，其中 R 為 C1-C4 烷基；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的 NH_2R ，其中 R 為 C1-C4 烷基；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的 NR_2H ，其中 R 為 C1-C4 烷基；

- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的 HN=R，其中 R 為 C1-C4 烷基；

- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的四氫呋喃（THF）；

- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的乙醚；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的戊烷；
- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的環己烷；

- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的庚烷；

或

- 形成含矽膜之組成物包含大約 0.0% w/w 與 0.1% w/w 之間的甲苯。

【0015】 揭示藉由化學氣相沉積法將含矽膜沉積於基板上的方法。將以上所揭示之形成含矽膜之組成物中之任一者的蒸氣引入含有基板之反應器中。使用化學氣相沉積製程，將前驅物之至少一部分沉積於基板上，於基板上形成含矽膜。所揭示之方法可包括以下態樣中之一或多者：

- 化學氣相沉積法為原子層沉積製程；
- 化學氣相沉積法為電漿增強原子層沉積製程；
- 將包含第二前驅物之蒸氣引入反應器中；
- 第二前驅物之元素選自由第 2 族、第 13 族、第 14 族、過渡金屬、鑰系元素及其組合組成之群；

- 第二前驅物之元素選自 As、B、P、Si、Ge、Al、Zr、Hf、Ti、Nb、Ta 或鑰系元素；

- 將反應物引入反應器中；
- 反應物選自由以下組成之群： O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 NO 、 NO_2 、羧酸、醇、二醇、其基團及其組合；
- 反應物為經電漿處理之氧；
- 含矽膜為氧化矽膜；
- 含矽膜為氮化矽膜；
- 基板為矽晶圓；
- 基板為玻璃；
- 基板為有機材料；
- 對含矽層進行熱退火；
- 在反應氣氛下對含矽層進行熱退火；
- 對含矽層進行 UV 固化；及
- 對含矽層進行電子束固化。

記法及命名法

【0016】 某些縮寫、符號及術語貫穿以下說明書及申請專利範圍使用且包括：

【0017】 如本文所用，不定冠詞「一 (a/an)」意謂一或多個。

【0018】 如本文所用，術語「大約」或「約」意謂所述值之 $\pm 10\%$ 。

【0019】 如本文所用，術語「獨立地 (independently)」在描述 R 基團之上下文中使用時，應理解為表示目標 R 基團不僅相對於帶有相同或不同下標或上標之其他 R 基團獨立地選擇，而且相對於該相同 R 基團之任何其他物種獨立地選擇。舉例而言，在式 $MR^1_x (NR^2R^3)_{(4-x)}$ 中，其中 x 為 2 或

3, 兩個或三個 R^1 基團可彼此相同或與 R^2 或 R^3 相同, 但不一定如此。另外, 應理解, 除非另外特定陳述, 否則當用於不同式中時 R 基團之值彼此獨立。

【0020】 如本文所用, 術語「**烴基 (hydrocarbyl group)**」係指含有碳及氫之官能基; 術語「**烷基 (alkyl group)**」係指僅含有碳及氫原子之飽和官能基。烴基可為飽和或不飽和的。任一術語係指直鏈、分支鏈或環基。直鏈烷基之實例包括 (但不限於) 甲基、乙基、丙基、丁基等。分支鏈烷基之實例包括 (但不限於) 第三丁基。環烷基之實例包括 (但不限於) 環丙基、環戊基、環己基等。

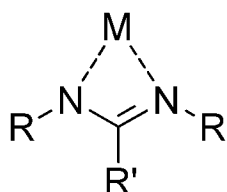
【0021】 如本文所用, 「**無碳 (C-free)**」意謂起始反應物沒有 Si-C 鍵。

【0022】 如本文所用, 縮寫「**Me**」係指甲基; 縮寫「**Et**」係指乙基; 縮寫「**Pr**」係指丙基; 縮寫「**nPr**」係指「**正 (normal)**」丙基或直鏈丙基; 縮寫「**iPr**」係指異丙基; 縮寫「**Bu**」係指丁基; 縮寫「**nBu**」係指「**正 (normal)**」丁基或直鏈丁基; 縮寫「**tBu**」係指第三丁基, 亦稱為 **1,1-二甲基乙基**; 縮寫「**sBu**」係指第二丁基, 亦稱為 **1-甲基丙基**; 縮寫「**iBu**」係指異丁基, 亦稱為 **2-甲基丙基**; 術語「**戊基 (amyl)**」係指戊基 (**amyl**) 或戊基 (**pentyl**) (亦即, **C5 烷基**); 術語「**第三戊基 (tAmyl)**」係指第三戊基 (**tert-amyl**), 亦稱為 **1,1-二甲基丙基**。

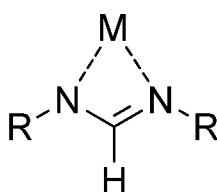
【0023】 術語「**鹵化物 (halide)**」係指鹵素陰離子 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 及 I^- ; 術語「**矽基 (silyl)**」係指 R_3Si -配位基, 其中各 R 獨立地為 H 或 **C1-C4 烷基**。術語「**鹵化物鹽 (halide salt)**」係指含有鹵離子之離子化合物。

【0024】 如本文所用, 縮寫「 **$N^{R,R'}R''$ -amd**」或 $R=R'$ 時之 **$N^R R''$ -amd** 係指脒基配位基 $[R-N-C(R'')=N-R']$, 其中 R 、 R' 及 R'' 為 H 或已定義之烷基,

諸如 Me、Et、nPr、iPr、nBu、iBu、sBu 或 tBu；縮寫「 $N^{R,R'}\text{-fmd}$ 」或 $R=R'$ 時之 $N^R\text{-fmd}$ 係指甲脒基（formamidinate）配位基 $[R-N-C(H)=N-R']$ ，其中 R 及 R' 為已定義之烷基，諸如 Me、Et、nPr、iPr、nBu、iBu、sBu 或 tBu。總體而言，將脒基系列（family）中所選之配位基縮寫為「AMD」。



i) 脒基配位基



ii) 甲脒基配位基

【0025】 本文中使用元素週期表之元素的標準縮寫。應理解，可用此等縮寫來表示元素（例如 Mn 係指錳，Si 係指矽，C 係指碳，等等）。此外，第 3 族係指週期表之第 3 族（亦即，Sc、Y、La 或 Ac）。同樣地，第 4 族係指週期表之第 4 族（亦即，Ti、Zr 或 Hf）且第 5 族係指週期表之第 5 族（亦即，V、Nb 或 Ta）。

【0026】 本文所列舉的任何及所有範圍均包括其端點（亦即， $x=1$ 至 4 或 x 在 1 至 4 之範圍內包括 $x=1$ ， $x=4$ ，及 x =其間的任何數值），無論是否有使用術語「包括端點（inclusively）」。

【0027】 請注意，所沉積之膜或層，諸如氧化矽或氮化矽，可貫穿說明書及申請專利範圍列出，而不提及其正確的化學計算量（亦即， SiO_2 、 SiO_3 、 Si_3N_4 ）。層可包括純（Si）層、碳化物（ Si_oC_p ）層、氮化物（ Si_kN_l ）層、氧化物（ Si_nO_m ）層或其混合物，其中 k 、 l 、 m 、 n 、 o 及 p 在 1 至 6 之範圍內，包括端點。舉例而言，氧化矽為 Si_nO_m ，其中 n 在 0.5 至 1.5 之範圍內且 m 在 1.5 至 3.5 之範圍內。更佳地，氧化矽層為 SiO_2 或 SiO_3 。此等

膜亦可含有氫，典型地 0 at% 至 15 at%。然而，因為不是常規地量測，所以除非另外明確地規定，否則所給出的任何膜組成均忽略其 H 含量。

【0028】 基板理解為要在上面沉積膜的主要固體材料。應理解，膜可沉積於本身就在基板上之層堆疊之上。基板典型地（但不限於）為矽、玻璃、石英、藍寶石、GaN、AsGa、Ge 之晶圓。基板可為薄板，典型地金屬、玻璃、有機材料之薄板，如聚碳酸酯、PET、ABS、PP、HDPE、PMMA 等。基板可為類似材料之三維（three-dimensional, 3D）物體。在矽晶圓上，在基板上之典型的層可為 Ge、SiGe、氧化矽、氮化矽、金屬（諸如 Cu、Co、Al、W、Ru、Ta、Ti、Ni）、金屬矽化物及合金、金屬氮化物，諸如 TaN、TiN、VN、NbN、HfN、VN；摻碳二氧化矽膜，無論是緻密的或多孔的，碳氮化矽、非晶形碳、氮化硼、碳氮化硼、有機材料，諸如旋塗碳、聚醯亞胺、光阻劑及抗反射層；金屬氧化物，諸如 Ti、Hf、Zr、Ta、Nb、V、Mo、W、Al 之氧化物，及鑰系元素。基板可具有如孔或溝槽之表面形態，典型地具有在 5 nm 至 100 μm 範圍內且通常在 20 nm 與 1 μm 之間的開口，及至多 1:1000，更通常在 1:2 至 1:100 範圍內的縱橫比。

【實施方式】

【0029】 揭示形成含矽膜之組成物，其包含至少具有三矽基胺主鏈的短鏈（Si 在 3 至 10 之範圍內）寡聚矽氮烷，三矽基胺主鏈選自以下系列：

- (1) $[(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2]_n\text{-NL}_{3-n}$ ，其中 $n=2$ 或 3
- (2) $(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2\text{-O-SiH}_2\text{N}(\text{SiH}_3)_2$
- (3) $(\text{SiR}'_3)_2\text{N-SiH}_2\text{-N}(\text{SiR}'_3)_2$
- (4) $[(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2]_m\text{-NH}_{2-m}\text{-C}\equiv\text{N}$ ，其中 $m=1$ 或 2

其中

- 各 R 獨立地選自 H、具有式-NR¹R²之二烷基胺基或脒基；
- 各 R'獨立地選自 H、具有式-NR¹R²之二烷基胺基或脒基，其條件為所有 R'不為 H，
- R¹及 R²獨立地選自 H 或 C₁-C₁₂ 烴基，其條件為 R¹及 R²不能同時等於 H，且若 R¹為 H，則 R²為 C₂ 烴基或更長鏈烴基，
- NR¹R²可形成含 N 雜環配位基，且
- L 選自 H 或 C₁-C₆ 烴基。

【0030】 以上化合物之較佳具體實例包括：

- 系列（1）之分子，其中所有 R=H，L=H 且 n=2： $[(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2]_2\text{NH}$
- 系列（1）之分子，其中所有 R=H，L=C₁-C₆ 烴基且 n=2：

$[(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2]_2\text{NL}$

○ 以上分子，其中 L 選自甲基、乙基、異丙基、正丙基、第三丁基、第二丁基、正丁基、己基、乙烯基、烯丙基，

- 系列（1）之分子，其中所有 R=H 且 n=3： $[(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2]_3\text{N}$
- 系列（3）之分子，其中除一個 R'=H 及一個 R'為 NR¹R²之外全都如

上文所定義： $(\text{SiH}_3)_2\text{N-SiH}_2\text{-N}(\text{SiH}_3)(\text{SiH}_2\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2))$

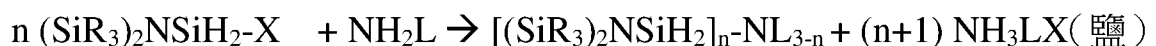
- 以上分子，其中 R¹=R²=Et
- 以上分子，其中 R¹=R²=iPr
- 以上分子，其中 R¹=R²=Me
- 以上分子，其中 R¹=Me 且 R²=Et
- 以上分子，其中 R¹=R²=tBu

- 以上分子，其中 $R^1=R^2=n\text{-Bu}$
- 以上分子，其中 $R^1=R^2=\text{secBu}$
- 以上分子，其中 $R^1=\text{H}$ 且 $R^2=\text{tBu}$
- 以上分子，其中 NR^1R^2 為吡咯、吡咯啉、哌啉、咪唑或氮丙啶
- 系列 (4) 之分子，為 $[(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2]_2\text{N-C}\equiv\text{N}$
- 系列 (4) 之分子，為 $[(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2]\text{-NH-C}\equiv\text{N}$

【0031】 此外，本發明包含自以下合成方法**合成**系列 (1)、(2)、(3) 及 (4) 之化合物：

系列 1

(1) 根據以下反應， $(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2\text{-X}$ 與一級胺 NH_2L 反應，X 選自 Cl、Br、I、SCN 或 NCO：

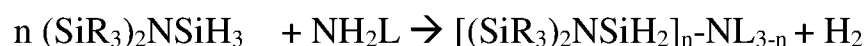


- 該反應較佳在無水及非質子性溶劑或溶劑混合物中進行，諸如（但不限於） $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ 烴溶劑、甲苯、苯、乙醚、乙腈或四氫呋喃（THF）。
- 該反應在 -40°C 與 100°C 之間的溫度下，較佳在室溫下進行。
- 視情況，自反應混合物過濾所形成之鹽且藉由蒸餾分離剩餘液體組成物之組分。
- 視情況，藉由蒸餾純化系列 (1) 之化合物以達到 $>98\%$ 、更佳或 $>99\%$ 且甚至更佳 $>99.5\%$ 的分析，其於半導體級前驅物而言係典型的。
- 視情況，可進一步處理系列 (1) 之產物以減少所溶解之 NH_3LX 鹽的含量，例如藉由將產物暴露於固體吸附劑中，諸如活性碳、經乾燥之 Amberlyst 樹脂或其他此類離子交換樹脂。

- 視情況，可過濾產物以達到半導體行業中所用產品的典型規範。

- $(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2\text{-X}$ 反應物可如同在申請中美國專利申請公開案第 2015/0376211 號中所揭示般合成，更具體而言係藉由 $\text{SnX}_4 + \text{N}(\text{SiR}_3)_3 \rightarrow \text{N}(\text{SiR}_3)_2(\text{SiR}_2\text{X}) + \text{SnX}_2\downarrow + \text{HX}$ ，其中 X 為 Cl、Br 或 I（參見 *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 第 1624 頁）。或者，二鹵基矽烷 $[\text{SiR}_2\text{X}_2]$ ，其中 X 為 Cl、Br 或 I 及單鹵基矽烷 $[\text{SiR}_3\text{X}]$ ，其中 X 為 Cl、Br 或 I 可在室溫下、以 1/20 至 1/4 比率、與 400 sccm 之 NH_3 一起以氣相連續引入流過式管式反應器中，如 Miller 在美國專利第 US 8,669,387 號中所述。 NH_3 與 2 當量單鹵基矽烷反應，主要產生二矽基胺（disilylamine，DSA）。DSA 接著與二鹵基矽烷反應形成 $(\text{SiH}_3)_2\text{-N-SiH}_2\text{X}$ 及 HX ，其中 X 為 Cl、Br 或 I。一般技術者將認識到，反應可以一個或兩個步驟發生（首先自單鹵基矽烷及 NH_3 形成 DSA 且其次添加二鹵基矽烷）或以一個步驟發生（在一個步驟中組合單鹵基矽烷、二鹵基矽烷及 NH_3 ）。

(2) 根據以下反應， $(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_3$ 與 NH_2L 在催化劑存在下直接脫氫偶合反應，如美國專利申請公開案第 2015/0094470 號中所述：



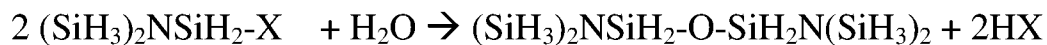
- 反應係進行或純的或在非質子性溶劑中，非質子性溶劑諸如（但不限於）C3-C24 烴溶劑、甲苯、苯、乙醚、乙腈或 THF。
- 該反應在室溫與 150°C 之間的溫度下，較佳在 30-60°C 下進行。
- 視情況，自反應混合物過濾催化劑且藉由蒸餾分離剩餘液體組成物之組分。
- 視情況，用使催化劑去活化的試劑處理反應混合物，該試劑選自（但

不限於) 三級胺或配位化合物, 諸如 XNR_4 ($\text{X}=\text{F}$ 、 Cl 、 Br 、 I ; $\text{R}=\text{烷基}$)、 R-CN 、 R_2S 或 PR_3 。

- 視情況, 藉由蒸餾純化系列(1)之化合物以達到>98%、更佳或>99%且甚至更佳>99.5%的分析, 其於半導體級前驅物而言係典型的。
- 視情況, 可過濾產物以達到半導體行業中所用產品的典型規範。

系列 2

(3) 根據以下反應, $(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2\text{-X}$ 與 H_2O 反應物反應, 其中 X 選自 Cl 、 Br 、 I 、 SCN 、 NCO 或 NR^1R^2 基團, 且 NR^1R^2 如上文所定義:



- 該反應較佳在無水或非質子性溶劑或溶劑混合物中進行, 諸如(但不限於) $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ 烴溶劑、甲苯、苯、乙醚、乙腈或 THF。
- 將 H_2O 緩慢添加至含有矽烷之組成物中以在整個反應過程中維持矽烷部分持續過量。
- 該反應在 -40°C 與 100°C 之間的溫度下, 較佳在 -20°C 至室溫之間的溫度下進行。
- 視情況, 將水以載氣中之蒸氣形式添加在液面下
- 視情況, 添加在極性非質子性溶劑中稀釋的水, 典型地 1% 至 50%, 更佳 5% 至 30%
- 視情況且優先地, 當 X 為鹵素時, 包含鹵化物清除劑之反應混合物的量以莫耳計高於所期望釋放的 HX , 鹵化物清除劑諸如(但不限於)吡啶、三烷基胺。鹵化物清除劑可用作溶劑。可接著過濾反應混合物以移除所形成之 HX -清除劑鹽, 隨後進行最終產物分離。

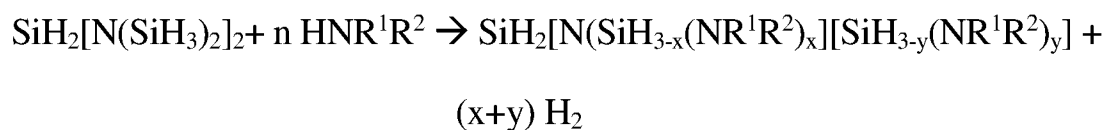
- 視情況，藉由真空蒸餾純化系列（2）之化合物以達到>98%、更佳或>99%且甚至更佳>99.5%的分析，其於半導體級前驅物而言係典型的。

- 視情況，可進一步處理系列（2）之產物以減少所溶解之鹽的含量，例如藉由將產物暴露於固體吸附劑中，諸如活性碳、經乾燥之 Amberlyst 樹脂或其他此類離子交換樹脂。

- 視情況，可過濾產物以達到半導體行業中所用產品的典型規範。

系列 3

【0032】 系列 3 之化合物優先根據如美國專利申請公開案第 2015/0094470 號中所述相同的方案，藉由脫氫偶合自 $(\text{SiH}_3)_2\text{N-SiH}_2\text{-N}(\text{SiH}_3)_2$ （BDSASi）與胺的直接反應合成。



其中 $x=0$ 至 3， $y=1$ 至 3

- 反應係純的或在非質子性溶劑中進行，非質子性溶劑諸如（但不限於）C3-C24 烴溶劑、甲苯、苯、乙醚、乙腈或 THF。

- 該反應在室溫與 150°C 之間的溫度下，較佳在 30-60°C 下進行。

- 視情況，自反應混合物過濾催化劑且藉由蒸餾分離剩餘液體組成物之組分。

- 視情況，用使催化劑去活化的試劑處理反應混合物，該試劑選自（但不限於）三級胺或配位化合物，諸如 XNR_4 （ $\text{X}=\text{F}$ 、 Cl 、 Br 、 I ； $\text{R}=\text{烷基}$ ）、 R-CN 、 R_2S 、 PR_3 。

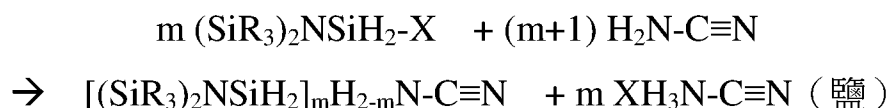
- 視情況，藉由蒸餾純化系列（3）之化合物以達到>98%、更佳或>99%

且甚至更佳>99.5%的分析，其於半導體級前驅物而言係典型的。

- 視情況，可過濾產物以達到半導體行業中所用產品的典型規範。
- $(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2\text{-X}$ 反應物可如同在申請中美國專利申請申請案第 62/432,592 號中所揭示般合成，更具體而言藉由混合三矽基胺與催化劑，諸如 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、 BPh_3 、 PdCl_2 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 或沸石 Y (H) Si:Al，不需要 NH_3 反應物或加熱。

系列 4

【0033】 根據以下反應， $(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2\text{-X}$ 與氰胺基 $\text{H}_2\text{N-C}\equiv\text{N}$ 反應，X 選自 Cl、Br、I、SCN 或 NCO：



- 該反應較佳在無水及非質子性溶劑或溶劑混合物中進行，諸如（但不限於） $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ 烴溶劑、甲苯、苯、乙醚、乙腈或 THF。
- 該反應在 -40°C 與 100°C 之間的溫度下，較佳在室溫下進行。
- 視情況，自反應混合物過濾所形成之鹽且藉由蒸餾分離剩餘液體組成物之組分。
- 視情況，藉由真空蒸餾純化系列（4）之化合物以達到>98%、更佳或>99%且甚至更佳>99.5%的分析，其於半導體級前驅物而言係典型的。
- 視情況，可進一步處理系列（4）之產物以減少所溶解之 $\text{XH}_3\text{N-C}\equiv\text{N}$ 鹽的含量，例如藉由將產物暴露於固體吸附劑中，諸如活性碳、經乾燥之 Amberlyst 樹脂或其他此類離子交換樹脂。

【0034】 為了確保製程可靠性，所揭示之形成含矽膜之組成物在使用

之前可藉由連續或分批式分餾法純化至純度在大約 95% w/w 至大約 100% w/w 之範圍內，較佳在大約 98% w/w 至大約 100% w/w 之範圍內。一般技術者將認識到，純度可藉由 $^1\text{H NMR}$ 或氣相或液相層析聯合質譜分析測定。形成含矽膜之組成物可含有以下雜質中之任一者：鹵化物(X_2)、三矽基胺、單鹵基三矽基胺、二鹵基三矽基胺、 SiH_4 、 SiH_3X 、 SnX_2 、 SnX_4 、 HX 、 NH_3 、 NH_3X 、單氯矽烷、二氯矽烷、醇、烷基胺、二烷基胺、烷基亞胺、THF、乙醚、戊烷、環己烷、庚烷或甲苯，其中 X 為 Cl、Br 或 I。此等雜質之總量較佳低於 0.1% w/w。經純化之組成物可藉由再結晶、昇華、蒸餾及/或使氣體或液體通過適合吸附劑產生，適合吸附劑諸如 4A 分子篩或基於碳之吸附劑（例如活性碳）。

【0035】 經純化之單取代 TSA 前驅物組成物中之各溶劑（諸如 THF、乙醚、戊烷、環己烷、庚烷及/或甲苯）的濃度可在大約 0% w/w 至大約 5% w/w 之範圍內，較佳在大約 0% w/w 至大約 0.1% w/w 之範圍內。溶劑可用於前驅物組成物之合成中。若溶劑與前驅物組成物具有類似沸點，則可能難以分離溶劑與前驅物組成物。冷卻混合物可在液態溶劑中產生固體前驅物，其可藉由過濾分離。亦可使用真空蒸餾，限制條件為該前驅物組成物不加熱至大約高於其分解點。

【0036】 所揭示之形成含矽膜之組成物含有小於 5% v/v、較佳小於 1% v/v、更佳小於 0.1% v/v 且甚至更佳小於 0.01% v/v 之其單、雙或參類似物或其他反應產物中的任一者。此具體實例可提供較佳製程重複性。此具體實例可藉由蒸餾形成含矽膜之組成物產生。

【0037】 所揭示之形成含矽膜之組成物的純化亦可使得痕量金屬及

類金屬之濃度在大約 0 ppbw 至大約 500 ppbw 之範圍內，且更佳在大約 0 ppbw 至大約 100 ppbw 之範圍內。此等金屬或類金屬雜質包括（但不限於）鋁（Al）、砷（As）、鋇（Ba）、铍（Be）、鉍（Bi）、鎘（Cd）、鈣（Ca）、鉻（Cr）、鈷（Co）、銅（Cu）、鎵（Ga）、鍮（Ge）、鈹（Hf）、鋯（Zr）、銦（In）、鐵（Fe）、鉛（Pb）、鋰（Li）、鎂（Mg）、錳（Mn）、鎢（W）、鎳（Ni）、鉀（K）、鈉（Na）、銦（Sr）、釷（Th）、錫（Sn）、鈦（Ti）、鈾（U）、釷（V）及鋅（Zn）。經純化之單取代 TSA 前驅物組成物中之 X（其中 X=Cl、Br、I）的濃度可在大約 0 ppmw 與大約 100 ppmw 之範圍內且更佳在大約 0 ppmw 至大約 10 ppmw 之範圍內。

【0038】 視情況，可過濾產物以達到半導體行業中所用產品的典型規範。

【0039】 包含系列（1）至（4）之產品中之任一者的組成物中之任一者可用於含矽薄膜之化學氣相沉積（CVD），用於半導體、平板顯示器、光伏打應用且更一般而言用於基於矽之塗料。應理解，術語「CVD」涵蓋使氣相前驅物與基板接觸，在基板上沉積矽薄膜的所有具體實例。因此，術語 CVD 可意謂低壓化學氣相沉積（LPCVD）、次大氣壓化學氣相沉積（SA-CVD）、大氣壓化學氣相沉積（AP-CVD）、可流動化學氣相沉積（F-CVD）、原子層沉積（ALD）、分子層沉積（MLD）、脈衝化學氣相沉積（P-CVD）、流動調節化學氣相沉積（FM-CVD）。此等技術中之每一者可藉由前驅物或反應物活化技術輔助，諸如原位電漿（「電漿增強」，或 PE）、遠程電漿（RP）、熱線（hot wire，HW）及光子（UV）。

【0040】 系列（1）至（4）之前驅物可結合共反應物使用，共反應物

典型地將選自以下：

- 用於沉積含氧化矽膜之 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 $HCOOH$ 、 CO_2 、其基團、離子及混合物
- 用於沉積含氮化矽膜之 N_2 、 H_2 、 NH_3 、肼、一級、二級或三級胺、二胺、乙醇胺、其基團、離子及混合物

【0041】 系列(1)至(4)之前驅物可結合另一金屬或類金屬揮發性前驅物使用來沉積含矽膜。該等膜之實例包括(但不限於) $SiTiO$ 、 $SiAlO$ 、 $SiZrO$ 、 $SiHfO$ 、 $SiBO$ 、 $SiPO$ 、 $SiAsO$ 、 $SiBPO$ 、 $SiGeO$ 、 $SiBN$ 、 $SiAlN$ 、 $SiTiN$ 、 $CoSiN$ 、 $NiSiN$ 、 $TaSiN$ 、 $WSiN$ ，應理解，組成物不考慮可能存在的來自於前驅物及配位基的低含量碳雜質，典型地 $<5\%$ 且較佳 $<2\%$ 。

【0042】 週期表中幾乎每一種元素都公開有多種揮發性前驅物且可供使用，且典型地包括以下配位基或配位基組合中之至少一者以達成足夠的穩定性及揮發性：氫、鹵化物(Cl 、 Br 、 I 、 F)、烷基、烷氧基、二烷基胺基、羰基、環戊二烯基及其他二烯、二氮雜二烯、脒基、硼氫化物、胺基硼烷、異氰酸酯、乙醯氧基、烷基矽烷氧基、矽基、雙(三烷基矽基)醯胺。

【0043】 系列(1)、(2)及(4)之化合物具有可水解官能基，如 NR^1R^2 、 $N-C\equiv N$ 或 $-Si-NH-Si$ ，尤其適用於基於氧化矽或氮化矽之膜的 ALD 或 PE-ALD，因為其為前驅物提供與基板表面上之羥基($-OH$)或 $-NH_2$ 基反應的反應性位點且與其化學結合。其亦具有 >3 之矽原子數，因此可期望產生相對於現有分子而言較高的每個週期的生長。

【0044】 所有系列之化合物由於其高矽含量及接近氮化矽陶瓷前體(pre-ceramic)之結構，亦尤其適用於 LPCVD、PECVD 及 FCVD。

【0045】 此等化合物具有相當低的蒸氣壓且適用於藉由冷凝沉積（C-CVD）於基板上（藉由在沉積設備中將基板維持在低於前驅物之露點的溫度下）。為了將經冷凝之矽氮烷組成物轉化為二氧化矽膜，熱冷凝組成物接著可進一步藉由較佳在 0°C 與 900°C 之間、更佳在 300°C 與 800°C 之間的溫度下暴露於諸如 O₂、O₃、蒸汽或 H₂O₂ 蒸氣、其混合物及電漿之氧化氣氛中來處理，可能按若干步驟進行以避免組成物於基板上再蒸發。該等製程尤其適用於將介電膜沉積於細小的溝槽或孔中（空隙填充）。

【0046】 類似地，可將膜較佳在 100°C 與 1100°C 之間、更佳在 300°C 與 900°C 之間的溫度下暴露於氮化氣氛（N₂、NH₃、肼及其電漿）中，以將短鏈聚矽氮烷前驅物轉化為大鏈聚矽氮烷及 SiN 陶瓷前體。

【0047】 系列 1 至 4 之化合物且較佳系列 1 及 2 之完全無 C 化合物亦可適用於供液相沉積之配製品，液相沉積諸如旋塗、浸塗或噴塗，或作為用於合成該等配製品之中間體及成分。作為成分，此等化合物可聚合以提高矽氮烷之分子量，用胺或醇官能化以將一些 Si-H 鍵轉換為反應性更大的烷氧基或烷胺基鍵。其可藉由矽氫化，較佳在催化劑存在下，與含有 C=C、C=N 或 C=O 不飽和度之化合物反應，形成 Si-C 鍵。其可與氨、胺或多元胺反應，在 Si 原子之間產生矽氮烷橋。

實施例

【0048】 以下實施例說明結合本文中之揭示內容進行之實驗。該實施例並不意欲包括所有且並不意欲限制本文所述之發明範圍。

【0049】 在手套工作箱內，混合 0.35 g (2.7 mmol) 的 (H₃Si)₂-N-SiH₂Cl (TSA-Cl)* 與 0.39 g 戊烷。向 0.5 g 乙醚中之 0.1 g (2.4 mmol) 氰胺 (H₂N-CN)

中添加該混合物。立刻出現白色沉澱。將溶液過濾兩次。最初澄清的濾液兩次均變混濁。

【0050】 假定反應為 $2(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2\text{-Cl} + 4\text{H}_2\text{N-CN} \rightarrow [(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2]_2\text{-NCN} + 2\text{H}_2\text{N-CN*HCl}$

【0051】 氣相層析 (Gas Chromatographic, GC) 分析指示存在單氯矽烷、乙醚及戊烷、未反應的 TSA-Cl、 $(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2\text{-N-C}\equiv\text{N-SiH}_3$ 或 $[(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2]_2\text{-N-C}\equiv\text{N}$ (TSA₂-氰胺)。存在許多其他較小的未鑑別的峰。混合物之 GC 譜圖顯示於圖中。一般技術者將認識到，適合蒸餾塔將能夠分離 TSA₂-氰胺與 $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{-N-SiH}_2\text{-NCN-SiH}_3$ 。

【0052】 *具有初始約 85% 的純度，如藉由 GC 所測定。申請者咸信，圖中所示的單氯矽烷為 TSA-Cl 反應物中之雜質。

【圖式簡單說明】

【0053】 為進一步理解本發明之性質及目標，應結合附圖參考以下實施方式，其中：

圖 1 為實施例之全氫化聚矽氮烷油狀物之氣相層析譜圖。

【0054】 雖然已展示且描述本發明之具體實例，但熟習此項技術者可在不脫離本發明之精神或教示之情況下對其進行修改。本文所述之具體實例僅具例示性而無限制性。可對組成物及方法進行諸多變更及修改且此等變更及修改屬於本發明之範圍內。因此，保護範圍不限於本文所述之具體實例，而僅受隨附申請專利範圍限制，該範圍應包括申請專利範圍之主題的所有等效物。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種形成含矽膜之組成物，其包含選自由以下組成之群的前驅物：

(a) $[(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2]_m\text{-NH}_{2-m}\text{-C}\equiv\text{N}$ ，其中 $m=1$ 或 2 ；及

(b) $[(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2]_3\text{N}$ ；

其中

- 各 R 獨立地選自 H 、具有式 $\text{-NR}^1\text{R}^2$ 之二烷基胺基或脒基(amidinate)；
- R^1 及 R^2 獨立地選自 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烴基，其條件為 R^1 及 R^2 不能同時等於 H ，且若 R^1 為 H ，則 R^2 為 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烴基，且 NR^1R^2 可一起形成含 N 雜環配位基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之形成含矽膜之組成物，其中該前驅物為

$[(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2]\text{-NH-C}\equiv\text{N}$ 或 $[(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2]_2\text{N-C}\equiv\text{N}$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之形成含矽膜之組成物，其中該前驅物為

$[(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2]_3\text{N}$ 。

4. 一種藉由化學氣相沉積法在基板上沉積含矽膜的方法，該方法包含向含有基板之反應器中引入包括如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之形成含矽膜之組成物的蒸氣；

使用化學氣相沉積法將該前驅物之至少一部分沉積於該基板上，於該基板上形成該含矽膜。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該化學氣相沉積法為原子層沉積法或電漿增強原子層沉積法。

6. 如申請專利範圍第 4 項或第 5 項之方法，其中該含矽膜為氧化矽膜。

7. 如申請專利範圍第 4 項或第 5 項之方法，其中該含矽膜為氮化矽膜。

8. 如申請專利範圍第 4 項或第 5 項之方法，其中該基板為矽晶圓。
9. 如申請專利範圍第 4 項或第 5 項之方法，其中該基板為玻璃。
10. 如申請專利範圍第 4 項或第 5 項之方法，其中該基板為有機材料。

圖式

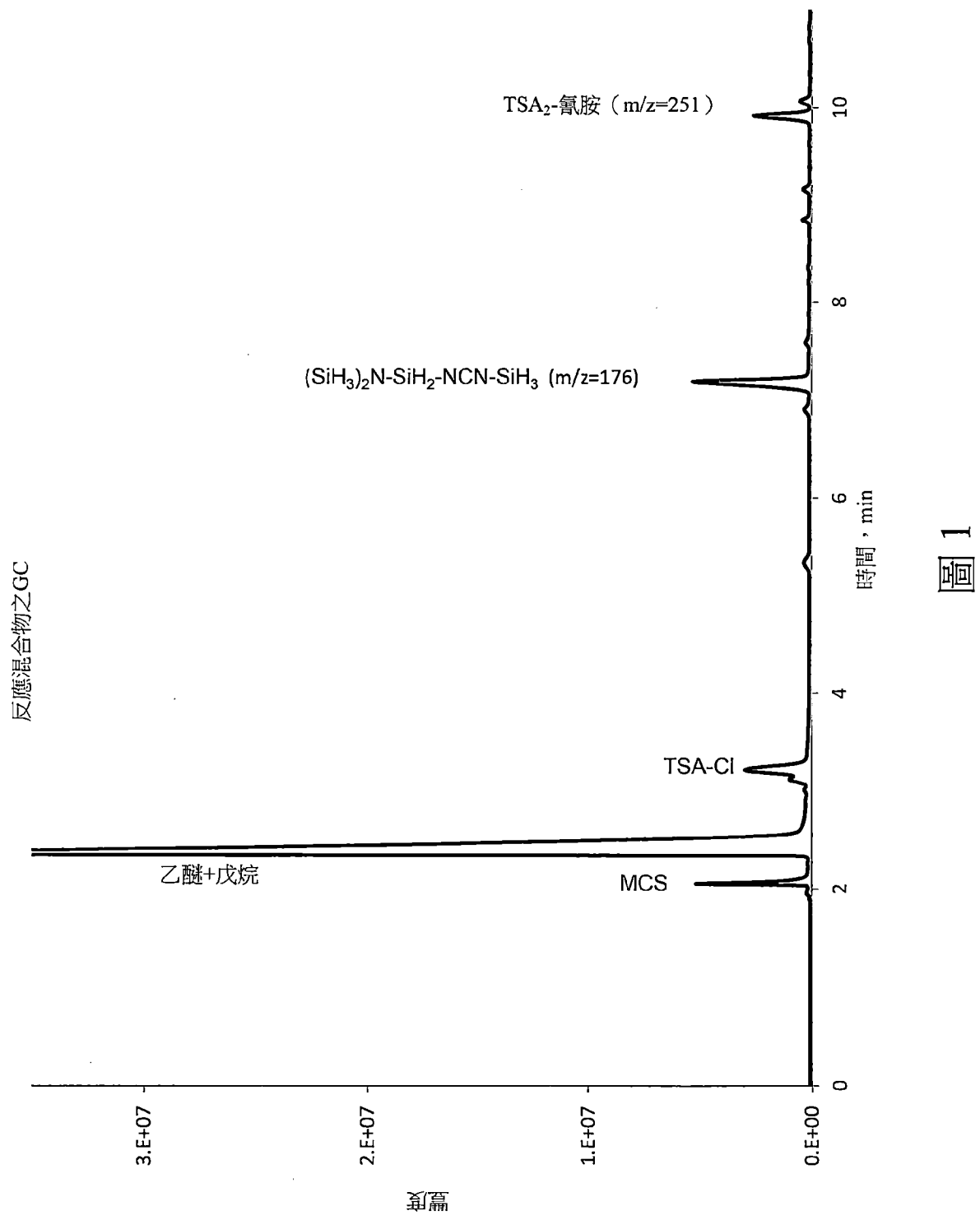


圖 1