



(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 I524389 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：103111746

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 28 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/205 (2006.01)**

(30)優先權：2013/09/09 日本

2013-186482

(71)申請人：日立國際電氣股份有限公司 (日本) HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC. (JP)
日本(72)發明人：野田孝曉 NODA, TAKAAKI (JP)；島本聡 SHIMAMOTO, SATOSHI (JP)；野原慎
吾 NOHARA, SHINGO (JP)；廣瀨義朗 HIROSE, YOSHIRO (JP)；前田喜世彦
MAEDA, KIYOHICO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201203363A

TW 201243950A

TW 201250044A

TW 201316411A

TW 201322336A

TW 201326452A

TW 201330060A

審查人員：郭德豐

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：16 共 128 頁

(54)名稱

製造半導體裝置的方法、基板處理設備、及記錄媒體

METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE, SUBSTRATE PROCESSING
APPARATUS, AND RECORDING MEDIUM

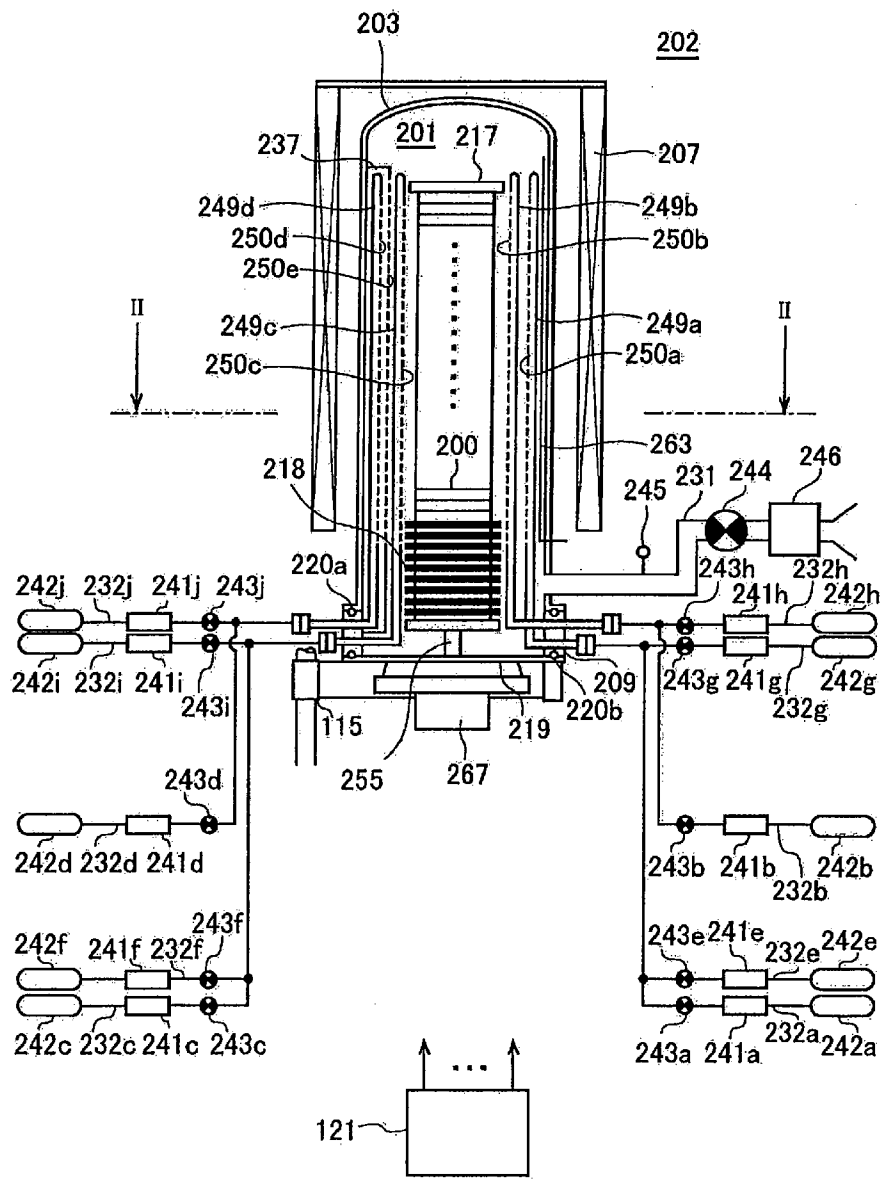
(57)摘要

一種製造半導體裝置的方法，包括藉由實施預定次數的循環以將包含矽、氧、及碳的薄膜或包含矽、氧、碳、及氮的薄膜形成在基板上。該循環包括將用作為矽源及碳源的前驅物氣體或用作為矽源但不是碳源的前驅物氣體、及第一觸媒氣體供應至該基板；將氧化氣體及第二觸媒氣體供應至該基板；且將包含選自由碳及氮組成之群組中的至少一者的改質氣體供應至該基板。

A method of manufacturing a semiconductor device, includes forming a thin film containing silicon, oxygen and carbon or a thin film containing silicon, oxygen, carbon and nitrogen on a substrate by performing a cycle a predetermined number of times. The cycle includes supplying a precursor gas serving as a silicon source and a carbon source or a precursor gas serving as a silicon source but no carbon source, and a first catalyst gas to the substrate; supplying an oxidizing gas and a second catalyst gas to the substrate; and supplying a modifying gas containing at least one selected from the group consisting of carbon and nitrogen to the substrate.

指定代表圖：

圖 1



- 符號簡單說明：
- 115 . . . 船形皿升降器
 - 200 . . . 晶圓
 - 201 . . . 處理室
 - 202 . . . 垂直處理爐
 - 203 . . . 反應管
 - 207 . . . 加熱器
 - 209 . . . 歧管
 - 217 . . . 船形皿
 - 218 . . . 隔熱板
 - 219 . . . 密封蓋
 - 220a、220b . . . 圓形墊圈
 - 231 . . . 排氣管線
 - 232a、232b、232c、232d、232e、232f、232g、232h、232i、232j . . . 氣體供應管線
 - 237 . . . 緩衝室
 - 241a、241b、241c、241d、241e、241f、241g、241h、241i、241j . . . 質量流動控制器(MFC)
 - 242a . . . (SiCl₃)₂CH₂(BTCSM)氣體供應源
 - 242b . . . H₂O 氣體供應源
 - 242c . . . C₅H₅N(吡啶)氣體供應源
 - 242d . . . NH₃ 氣體供應源
 - 242e . . . Si₂Cl₆ (HCDS)氣體供應源
 - 242f . . . C₃H₆ 氣體供應源

242g、242h、242i、
242j . . . N₂ 氣體供
應源
243a、243b、243c、
243d、243e、243f、
243g、243h、243i、
243j . . . 閥
244 . . . 自動壓力控
制器(APC)閥
245 . . . 壓力感測器
246 . . . 真空泵
249a、249b、249c、
249d . . . 噴嘴
250a、250b、250c、
250d、250e . . . 氣
體供應孔
255 . . . 旋轉軸
263 . . . 溫度感測器
267 . . . 旋轉機制
121 . . . 控制器

發明摘要

※申請案號：103111746

※申請日：103 年 03 月 28 日

※IPC 分類：

H01L21/205 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

製造半導體裝置的方法、基板處理設備、及記錄媒體

Method of manufacturing semiconductor device, substrate processing apparatus, and recording medium

【中文】

一種製造半導體裝置的方法，包括藉由實施預定次數的循環以將包含矽、氧、及碳的薄膜或包含矽、氧、碳、及氮的薄膜形成在基板上。該循環包括將用作為矽源及碳源的前驅物氣體或用作為矽源但不是碳源的前驅物氣體、及第一觸媒氣體供應至該基板；將氧化氣體及第二觸媒氣體供應至該基板；且將包含選自由碳及氮組成之群組中的至少一者的改質氣體供應至該基板。

【英文】

A method of manufacturing a semiconductor device, includes forming a thin film containing silicon, oxygen and carbon or a thin film containing silicon, oxygen, carbon and nitrogen on a substrate by performing a cycle a predetermined number of times. The cycle includes supplying a precursor gas serving as a silicon source and a carbon source or a precursor gas serving as a silicon source but no carbon source, and a first catalyst gas to the substrate; supplying an oxidizing gas and a second catalyst gas to the substrate; and supplying a modifying gas containing at least one selected from the group consisting of carbon and nitrogen to the substrate.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

115：船形皿升降器	200：晶圓
201：處理室	202：垂直處理爐
203：反應管	207：加熱器
209：歧管	217：船形皿
218：隔熱板	219：密封蓋
220a、220b：圓形墊圈	231：排氣管線
232a、232b、232c、232d、232e、232f、232g、232h、232i、232j：氣體供應管線	
237：緩衝室	
241a、241b、241c、241d、241e、241f、241g、241h、241i、241j：質量流動控制器(MFC)	
242a： $(\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$ (BTCSM)氣體供應源	
242b： H_2O 氣體供應源	
242c： $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (吡啶)氣體供應源	
242d： NH_3 氣體供應源	
242e： Si_2Cl_6 (HCDS)氣體供應源	
242f： C_3H_6 氣體供應源	
242g、242h、242i、242j： N_2 氣體供應源	
243a、243b、243c、243d、243e、243f、243g、243h、243i、243j：閥	
244：自動壓力控制器(APC)閥	
245：壓力感測器	246：真空泵
249a、249b、249c、249d：噴嘴	
250a、250b、250c、250d、250e：氣體供應孔	
255：旋轉軸	263：溫度感測器
267：旋轉機制	
121：控制器	

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

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】(中文/英文)

製造半導體裝置的方法、基板處理設備、及記錄媒體

Method of manufacturing semiconductor device, substrate processing apparatus, and recording medium

【技術領域】

[0001] 本揭示發明相關於製造半導體裝置的方法、基板處理設備、及記錄媒體。

【先前技術】

[0002] 可在製造半導體裝置期間實施藉由將包含矽或其他元素(等)的前驅物氣體、及氧化氣體等供應至基板以將薄膜，諸如，氧化矽薄膜等，形成在該基板上的程序。在此情形中，例如，藉由使用觸媒氣體而在相對低溫下形成薄膜，從而改善半導體裝置的熱歷史。

[0003] 當將上文提及的膜形成在基板上時，能藉由將元素，諸如，碳等，加至該薄膜而改善對氫氟酸(HF 水溶液)等之濕蝕刻的抗性。

[0004] 然而，在相對低溫條件下，不會將充份的碳量引入該膜中，其可導致難以得到具有高蝕刻抗性的膜。此外，加有碳的膜可具有低灰化抗性。

【發明內容】

[0005] 本揭示發明提供製造半導體裝置之方法的一些具體實施例，其能形成具有高蝕刻抗性及高灰化抗性的膜。

[0006] 根據一些具體實施例，提供一種製造半導體裝置的方法，包括：藉由實施預定次數的循環以將包含矽、氧、及碳的薄膜或包含矽、氧、碳、及氮的薄膜形成在基板上，該循環包括：將用作為矽源及碳源的前驅物氣體或用作為矽源但不是碳源的前驅物氣體、及第一觸媒氣體供應至該基板；將氧化氣體及第二觸媒氣體供應至該基板；且將包含選自由碳及氮組成之群組中的至少一者的改質氣體供應至該基板。

[0007] 根據一些具體實施例，提供一種基板處理設備，其包括：將基板容納於其中的處理室；建構成將用作為矽源及碳源的前驅物氣體或用作為矽源但不是碳源的前驅物氣體供應至該處理室中的前驅物氣體供應系統；建構成將氧化氣體供應至該處理室中的氧化氣體供應系統；建構成將第一及第二觸媒氣體供應至該處理室中的觸媒氣體供應系統；建構成將包含選自由碳及氮組成之群組中的至少一者的改質氣體供應至處理室中的改質氣體供應系統；及建構成控制該前驅物氣體供應系統、該氧化氣體供應系統、該觸媒氣體供應系統、及該改質氣體供應系統，使得藉由實施預定次數的循環以將包含矽、氧、及碳的薄膜或包含矽、氧、碳、及氮的薄膜形成在基板上的控制單

元，該循環包括：將該前驅物氣體及該第一觸媒氣體供應至該處理室內的該基板；將該氧化氣體及該第二觸媒氣體供應至該處理室內的該基板；且將該改質氣體供應至該處理室內的該基板。

[0008] 根據一些具體實施例，提供一種非暫時電腦可讀取的記錄媒體，而該記錄媒體儲存可使電腦執行藉由實施預定次數的循環以將包含矽、氧、及碳的薄膜或包含矽、氧、碳、及氮的薄膜形成在處理室內的基板上之方法的程式，該循環包括：將用作為矽源及碳源的前驅物氣體或用作為矽源但不是碳源的前驅物氣體、及第一觸媒氣體供應至該處理室內的該基板；將氧化氣體及第二觸媒氣體供應至該處理室內的該基板；且將包含選自由碳及氮組成之群組中的至少一者的改質氣體供應至該處理室內的該基板。

【圖式簡單說明】

[0009] 圖 1 係描繪根據第一具體實施例之基板處理設備的垂直處理爐之配置的概要圖，其中該處理爐的一部分以縱向剖面圖顯示。

[0010] 圖 2 係描繪根據第一具體實施例之基板處理設備的垂直處理爐之配置的概要圖，其中該處理爐的一部分以沿著圖 1 中之線 II-II 取得的剖面圖顯示。

[0011] 圖 3 係描繪根據第一具體實施例之基板處理設備的控制器之配置的概要圖，其中該控制器的控制系統

以方塊圖顯示。

[0012] 圖 4 係描繪根據第一具體實施例之膜形成順序中的膜形成流程的圖。

[0013] 圖 5A 及 5B 係分例描繪根據第一具體實施例之膜形成順序中的氣體供應時序及該膜形成順序之修改中的氣體供應時序的圖。

[0014] 圖 6A 及 6B 係描繪根據第一具體實施例的膜形成順序之另一修改中的膜形成流程的圖，圖 6A 顯示形成 SiOC 膜的程序且圖 6B 顯示改質 SiOC 膜的程序。

[0015] 圖 7 係描繪根據第二具體實施例之膜形成順序中的膜形成流程的圖。

[0016] 圖 8A 及 8B 係分別描繪根據第二具體實施例之膜形成順序中的氣體供應及 RF 電源供應時序及該膜形成順序之修改中的氣體供應及 RF 電源供應時序的圖。

[0017] 圖 9 係描繪根據第三具體實施例之膜形成順序中的膜形成流程的圖。

[0018] 圖 10A 及 10B 係分例描繪根據第三具體實施例之膜形成順序中的氣體供應時序及該膜形成順序之修改中的氣體供應時序的圖。

[0019] 圖 11 係描繪根據第三具體實施例的膜形成順序之另一修改中的膜形成流程的圖。

[0020] 圖 12A 及 12B 係分別描繪根據第三具體實施例的膜形成順序之另一修改中的氣體供應及 RF 電源供應時序及該膜形成順序之又另一修改中的氣體供應及 RF 電

源供應時序的圖。

[0021] 圖 13A 及 13B 係描繪根據第一具體實施例之膜形成順序中的觸媒反應的圖，圖 13A 係描繪步驟 1a 中的觸媒反應的圖且圖 13B 係描繪步驟 2a 中的觸媒反應的圖。

[0022] 圖 14 係顯示用作為觸媒氣體之各種胺的名稱、化學組成式、化學結構式、及酸解離常數的表。

[0023] 圖 15A 至 15E 係顯示用作為前驅物氣體之各種矽烷的化學結構式的圖，圖 15A 至 15E 分別顯示 BTCSM、BTCSE、TCDMDS、DCTMDS、及 MCPMDS 的化學結構式。

[0024] 圖 16 係顯示在實例及比較例的各種條件下所形成之膜的濕蝕刻速率的圖。

【實施方式】

<第一具體實施例>

[0025] 現在將參考圖式描述第一具體實施例。

(1)基板處理設備的通常配置

[0026] 圖 1 係描繪根據一些具體實施例之基板處理設備的垂直處理爐 202 之配置的概要圖，其中垂直處理爐 202 的一部分以縱向剖面圖顯示。圖 2 係描繪根據第一具體實施例之基板處理設備的垂直處理爐之配置的概要圖，其中該處理爐的一部分以沿著圖 1 中之線 II-II 取得的剖面圖顯示。如圖 1 所示，垂直處理爐 202 具有加熱器 207

作為加熱單元(加熱機制)。加熱器 207 具有圓柱形狀並由作為支撐板的加熱基座(未圖示)所支撐以垂直地配置。加熱器 207 亦用作活化機制(激發單元)，以用熱活化(激發)氣體，如將於下文描述的。

[0027] 將反應管 203 沿著加熱器 207 以同心形式設置在加熱器 207 內側。反應管 203 係以耐熱材料製造，諸如，石英(SiO_2)或碳化矽(SiC)，並具有其上端封閉且其下端開放的圓柱形形狀。將歧管(入口凸緣)209 沿著反應管 203 以同心形式設置在反應管 203 之下。歧管 209 係以，例如，金屬製造，諸如，不銹鋼，並具有其上及下端開放的圓柱形形狀。將歧管 209 的頂側建構成以與反應管 203 的底側接合的方式支撐反應管 203。也將圓形墊圈 220a 作為密封構件插於歧管 209 及反應管 203 之間。當歧管 209 藉由加熱器基座支撐時，反應管 203 保持垂直態勢。處理容器(反應容器)主要藉由反應管 203 及歧管 209 建構。將處理室 201 設置在反應管 203 的空洞圓柱部分中並建構成容納複數個晶圓 200。將晶圓 200 水平地堆疊成多級以在船形皿 217 的垂直方向上對齊，其將於下文描述。

[0028] 將噴嘴 249a 至 249d 設置在處理室 201 中，以穿透反應管 203 的下部。將氣體供應管線 232a 至 232d 分別連接至噴嘴 249a 至 249d。將氣體供應管線 232e 連接至氣體供應管線 232a。將氣體供應管線 232f 連接至氣體供應管線 232c。以此方式，將四個噴嘴 249a 至 249d 及複數個氣體供應管線 232a 至 232f 設置在反應管 203 中，以

容許將複數種類的氣體供應至處理室 201 中。

[0029] 將用作為前驅物氣體源的 $(\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$ (BTCSM)氣體源 242a 連接至氣體供應管線 232a 的上游端部。將用作為前驅物氣體源的 Si_2Cl_6 (HCDS)氣體源 242a 連接至氣體供應管線 232e 的上游端部。將用作為氧化氣體源的 H_2O 氣體源 242b 連接至氣體供應管線 232b 的上游端部。將用作為觸媒氣體源的 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (吡啶)氣體源 242c 連接至氣體供應管線 232c 的上游端部。將用作為含碳改質氣體源的 C_3H_6 氣體源 242f 連接至氣體供應管線 232f 的上游端部。將用作為含氮改質氣體源的 NH_3 氣體源 242d 連接至氣體供應管線 232d 的上游端部。將用作為惰性氣體源的 N_2 氣體源 242g 至 242j 分別連接至氣體供應管線 232g 至 232j 的上游端部，氣體供應管線 232g 至 232j 分別連接至氣體供應管線 232a 至 232d。將用作為流動率控制器的質量流動控制器(MFC)241a 至 241j(流動率控制單元)及用作為開/關閥的閥 243a 至 243j 依此次序從上游方向分別安裝在氣體供應管線 232a 至 232j 中。此外，將氣體供應管線 232g 至 232j 的下游端部分別在閥 243a 至 243d 的下游側連接至氣體供應管線 232a 至 232d。將氣體供應管線 232e 及 232f 的下游端部分別在閥 243a 及 243c 的下游側連接至氣體供應管線 232a 及 232c。

[0030] 將上文提及的噴嘴 249a 至 249c 分別連接至氣體供應管線 232a 至 232c 的前端部。如圖 2 所示，噴嘴

249a 至 249c 分別沿著反應管 203 的內壁垂直地設置在反應管 203 的內壁及晶圓 200 之間的圓弧形空間中。亦即，將噴嘴 249a 至 249c 設置在配置晶圓 200 之晶圓配置區域的側面中。將各噴嘴 249a 至 249c 建構為 L-狀長噴嘴並已將其水平部設置成穿透歧管 209 的側壁且其垂直部設置成從晶圓配置區域的至少一端朝向其另一端上昇。將經由其供應氣體的氣體供應孔 250a 至 250c 分別設置在噴嘴 249a 至 249c 的側表面。如圖 2 所示，氣體供應孔 250a 至 250c 的開口朝向反應管 203 的中心，以將氣體供應至晶圓 200。氣體供應孔 250a 至 250c 以預定開口間距從反應管 203 的下部設置至上部。氣體供應孔 250a 至 250c 具有相同開口面積。

[0031] 將上文提及的噴嘴 249d 連接至氣體供應管線 232d 的前端部。將噴嘴 249b 安裝在作為氣體擴散空間的緩衝室 237 內側。將緩衝室 237 安裝在反應管 203 的內壁及晶圓 200 之間的弧形空間中。將緩衝室 237 在晶圓 200 的堆疊方向上沿著反應管 203 的內壁垂直地設置。亦即，將緩衝室 237 安裝在將晶圓 200 配置於其中之晶圓配置區域的側面。將經由其供應氣體的複數個氣體供應孔 250e 形成在相鄰於晶圓 200 之緩衝室 237 的壁的端部中。氣體供應孔 250e 的開口朝向反應管 203 的中央，以朝向晶圓 200 供應氣體。氣體供應孔 250e 以預定開口間距從反應管 203 的下部設置至上部。氣體供應孔 250e 具有相同開口面積。

[0032] 如圖 2 所示，將噴嘴 249d 沿著反應管 203 的內壁安裝在與氣體供應孔 250e 形成於其中之緩衝室 237 的端部相對的端部中，以在晶圓 200 的堆疊方向上朝上昇高。亦即，將噴嘴 249d 安裝在將晶圓 200 配置於其中之晶圓配置區域的側面。將噴嘴 249d 建構為 L-型長噴嘴，且已將其水平部安裝成穿透反應管 203 的下側壁並已將其垂直部安裝成從晶圓配置區域的一端部朝向其另一端部上昇。將氣體通過其而供應的複數個氣體供應孔 250d 形成在噴嘴 249d 的側表面中。如圖 2 所示，氣體供應孔 250d 的開口朝向緩衝室 237 的中央。氣體供應孔 250d 以與緩衝室 237 之氣體供應孔 250e 相同的方式以預定開口間距從反應管 203 的下部設置至上部。當緩衝室 237 的內部及處理室 201 的內部之間的壓力差小時，複數個氣體供應孔 250d 可具有相同開口面積及從上游側(下部)至下游側(上部)的相同開口間距。然而，當壓力差大時，可將在下游側的各氣體供應孔 250d 的開口面積設定成比上游側更大並將在下游側的氣體供應孔 250d 的開口間距設定成比上游側更小。

[0033] 在此具體實施例中，藉由如上文所述地從上游側至下游側調整各氣體供應孔 250d 的開口面積或開口間距，儘管有流動速度差，氣體可用實質相同的流動率從個別氣體供應孔 250d 洩出。此外，首先將從個別氣體供應孔 250d 洩出的氣體引入緩衝室 237 中，且氣體的流動速度差在緩衝室 237 中變得均勻。亦即，從個別氣體供應

孔 250d 洩出至緩衝室 237 中的氣體的粒子速度在緩衝室 237 中下降，然後從個別氣體供應孔 250e 洩出至處理室 201 中。因此，從個別氣體供應孔 250d 洩出至緩衝室 237 中的氣體在該等氣體從個別氣體供應孔 250e 洩出至處理室 201 中時具有均勻流動率及流動速度。

[0034] 在根據本具體實施例之使用長噴嘴供應氣體的方法中，氣體可經由設置在藉由反應管 203 的內壁及堆疊晶圓 200 之端部界定的弧形縱向空間中的噴嘴 249a 至 249d 及緩衝室 237 轉移。氣體首先經由分別開口在噴嘴 249a 至 249d 及緩衝室 237 中的氣體供應孔 250a 至 250e 洩入接近晶圓 200 的反應管 203 中。因此，氣體在反應管 203 中的主流在平行於晶圓 200 之表面的方向，亦即，水平方向前進。使用此配置，氣體可均勻地供應至個別晶圓 200，且因此，形成在各晶圓 200 上之薄膜的膜厚度能係均勻的。此外，在晶圓 200 之表面上流動後的氣體，亦即，反應後的殘餘氣體，朝向排氣口，亦即，待於下文描述的排氣管線 231，流動，但殘餘氣體的流動方向並未限制在垂直方向而可藉由排氣口的位置適當地調整。

[0035] 將以含亞甲基之氯矽烷為底質的前驅物氣體包含，例如，Si、亞甲基作為伸烷基、及氯基作為鹵基的前驅物氣體作為包含矽(Si)、碳(C)、及鹵素元素[氟(F)、氯(Cl)、或溴(Br)等]並具有 Si-C 鍵結的前驅物氣體，從氣體供應管線 232a 經由 MFC 241a、閥 243a、及噴嘴 249a 供應至處理室 201 中。如本文所使用的，術語「以含亞甲

基之氯矽烷為底質的前驅物氣體」係指包含亞甲基及氯基之以矽烷為底質的前驅物氣體，亦即，包含至少 Si、含 C 之亞甲基、及 Cl 作為鹵素元素的前驅物氣體。從氣體供應管線 232a 供應之以含亞甲基之氯矽烷為底質的前驅物氣體的實例可包括亞甲基雙(三氯矽烷)氣體，亦即，雙(三氯矽基)甲烷 $((\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$ ，縮寫：BTCSM)氣體。

[0036] 如圖 15A 所示，BTCSM 在其化學結構式中(在一分子中)包含亞甲基作為伸烷基。包含在 BTCSM 中的亞甲基具有二個與 Si 結合的鍵結，因此形成 Si-C-Si 鍵結。在前驅物氣體中的 Si-C 鍵結係包含在 BTCSM 中之 Si-C-Si 鍵結的一部分，且包含在 BTCSM 中的亞甲基包含構成此 Si-C 鍵結的 C。

[0037] 包含 Si、C 及鹵素元素並具有 Si-C 鍵結的前驅物氣體可包括，例如，以含伸乙基之氯矽烷為底質的前驅物氣體，其係包含，例如，Si、伸乙基作為伸烷基、及氯基作為鹵基的前驅物氣體。從氣體供應管線 232a 供應之以含伸乙基之氯矽烷為底質的前驅物氣體可包括伸乙基雙(三氯矽烷)氣體，亦即，1,2-雙(三氯矽烷)乙烷 $[(\text{SiCl}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$ ，縮寫：BTCSE]氣體。

[0038] 如圖 15B 所示，BTCSE 在其化學結構式中(在一分子中)包含伸乙基作為伸烷基。包含在 BTCSE 中的伸乙基具有二個與 Si 結合的鍵結，因此形成 Si-C-C-Si 鍵結。在前驅物氣體中的 Si-C 鍵結係包含在 BTCSE 中之 Si-C-C-Si 鍵結的一部分，且包含在 BTCSE 中的伸乙基包

含構成此 Si-C 鍵結的 C。

[0039] 如本文所使用的，術語「伸烷基」係指從藉由常式： C_nH_{2n+2} 表示的鏈狀飽和烴(烷)移除二氫(H)原子所形成的官能基。亦即，伸烷基係藉由常式 C_nH_{2n} 表示的原子聚集物。除了上文提及的亞甲基及伸乙基外，伸烷基的實例可包括伸丙基、及伸丁基等。因此，包含 Si、C、及鹵素元素並具有 Si-C 鍵結的前驅物氣體包括包含 Si、伸烷基、及鹵素元素之以伸烷基鹵矽烷為底質的前驅物氣體。也可將以伸烷基鹵矽烷為底質的前驅物氣體稱為具有將許多鹵元素與以鹵矽烷為底質的前驅物氣體中的 Si 鍵結結合的方式將伸烷基引入在，例如，Si-Si 鍵結之間的結構之含伸烷基的鹵矽烷氣體。以伸烷基鹵矽烷為底質的前驅物氣體包括 BTCSM 氣體及 BTCSE 氣體。

[0040] 包含 Si、C、及鹵素元素並具有 Si-C 鍵結的前驅物氣體可包括，例如，以含甲基之氯矽烷為底質的前驅物氣體，其係包含，例如，Si、甲基作為烷基、及氯基作為鹵基的前驅物氣體。術語「以含甲基之氯矽烷為底質的前驅物氣體」係指包含甲基及氯基之以矽烷為底質的前驅物氣體，亦即，包含至少 Si、含 C 之甲基、及 Cl 作為鹵素元素的前驅物氣體。以含甲基之氯矽烷為底質的前驅物氣體的實例可包括 1,1,2,2-四氯-1,2-二甲基二矽烷 $[(CH_3)_2Si_2Cl_4]$ ，縮寫：TCDMDS]氣體、1,2-二氯-1,1,2,2-四甲基二矽烷 $[(CH_3)_4Si_2Cl_2]$ ，縮寫：DCTMDS]氣體、及 1-一氯-1,1,2,2,2-五甲基二矽烷 $((CH_3)_5Si_2Cl)$ ，縮寫：

MCPMDS)氣體等。

[0041] 如圖 15C 所示，TCDMDS 在其化學結構式中(在一分子中)包含二個甲基作為烷基。包含在 TCDMDS 中的二個甲基具有與 Si 結合的鍵結，因此形成 Si-C 鍵結。包含在前驅物氣體中的 Si-C 鍵結係在，例如，TCDMDS 中的 Si-C 鍵結，且包含在 TCDMDS 中的二個甲基分別包含構成此 Si-C 鍵結的 C。

[0042] 如圖 15D 所示，DCTMDS 在其化學結構式中(在一分子中)包含四個甲基作為烷基。包含在 DCTMDS 中的四個甲基具有與 Si 結合的鍵結，因此形成 Si-C 鍵結。包含在前驅物氣體中的 Si-C 鍵結係在，例如，DCTMDS 中的 Si-C 鍵結，且包含在 DCTMDS 中的四個甲基分別包含構成此 Si-C 鍵結的 C。

[0043] 如圖 15E 所示，MCPMDS 在其化學結構式中(在一分子中)包含五個甲基作為烷基。包含在 MCPMDS 中的五個甲基具有與 Si 結合的鍵結，因此形成 Si-C 鍵結。包含在前驅物氣體中的 Si-C 鍵結係在，例如，MCPMDS 中之 Si-C 鍵結的一部分，且包含在 MCPMDS 中的五個甲基分別包含構成此 Si-C 鍵結的 C。與諸如上文提及之 BTCSM 氣體、BTCSE 氣體、TCDMDS 氣體、及 DCTMDS 氣體的前驅物氣體不同，MCPMDS 氣體具有圍繞 Si 之甲基及氯基的配置在 MCPMDS 分子中(在其化學結構式中)為不對稱之非對稱結構。因此，此具體實施例不僅可利用顯示於圖 15A 至 15D 中之具有對稱化學結構

式的前驅物氣體，也可利用顯示於圖 15E 中之具有非對稱化學結構式的前驅物氣體。

[0044] 如本文所使用的，術語「烷基」係指從藉由常式： C_nH_{2n+2} 表示的鏈狀飽和烴(烷)移除一氫(H)原子所形成的官能基。亦即，烷基係藉由常式 C_nH_{2n+1} 表示的原子聚集物。除了上文提及的甲基外，烷基的實例可包括丙基、及丁基等。因此，包含 Si、C、及鹵素元素並具有 Si-C 鍵結的前驅物氣體包括包含 Si、烷基、及鹵素元素之以烷基鹵矽烷為底質的前驅物氣體。以烷基鹵矽烷為底質的前驅物氣體也可指具有以烷基取代以鹵矽烷為底質的前驅物氣體中之部分烷基的結構之含烷基的鹵矽烷氣體。以烷基鹵矽烷為底質的前驅物氣體包括 TCDMDS 氣體、DCTMDS 氣體、及 MCPMDS 氣體。

[0045] BTCSM 氣體、BTCSE 氣體、TCDMDS 氣體、DCTMDS 氣體、及 MCPMDS 氣體可指在一分子中包含鹵素元素(Cl)及至少二個 Si 原子並具有 Si-C 鍵結的前驅物氣體。此等氣體也可指用作為矽(Si)源及碳(C)源二者的前驅物氣體。如將於下文描述的，此等種類之前驅物氣體的使用使以高濃度將 C 引入待形成膜中變得可能。另一方面，如將於下文描述的，HCDS 氣體(在氣體分子中不包含 C 之以鹵矽烷為底質的前驅物氣體)及 BTBAS 氣體(包含 C 但不包含 Si-C 鍵結之以胺矽烷為底質的前驅物氣體)係用作為 Si 源但不是 C 源的前驅物氣體。如將於下文描述的，此等種類之前驅物氣體的使用提供將 C 引入待形成膜

中的些微可能性。

[0046] 將在氣體分子中包含 Si 及氯基作為鹵素元素但不包含 C 之以氯矽烷為底質的前驅物氣體作為包含矽 (Si) 及鹵素元素的前驅物氣體，亦即，在氣體分子中不包含 C 之以鹵矽烷為底質的前驅物氣體，從氣體供應管線 232e 經由 MFC 241e、閥 243e、氣體供應管線 232a、及噴嘴 249a 供應至處理室 201 中。如上文所述，在氣體分子中不包含 C 之以氯矽烷為底質的前驅物氣體係用作為 Si 源但不是 C 源的前驅物氣體。在氣體分子中不包含 C 並從氣體供應管線 232e 供應之以氯矽烷為底質的前驅物氣體的實例可包括六氯基二矽烷 (Si_2Cl_6 ，縮寫：HCDS) 氣體。

[0047] 如本文所使用的，術語「前驅物氣體」係指氣體前驅物，例如，藉由汽化在室溫及大氣壓力下保持液態的前驅物而得到的氣體，或在室溫及大氣壓力下呈氣態的前驅物。在本說明書中，術語「前驅物」包括「液化前驅物」、「氣體前驅物」、或二者。因此，在本說明書中，術語「以鹵矽烷為底質的前驅物(以氯矽烷為底質的前驅物)」包括「以液化鹵矽烷為底質的前驅物(以氯矽烷為底質的前驅物)」、「以氣體鹵矽烷為底質的前驅物氣體(以氯矽烷為底質的前驅物氣體)」、或二者。此外，當使用在正常溫度及壓力下呈液態的液體前驅物時，諸如，BTCSM、BTCSE、TCDMDS、DCTMDS、MCPMDS、或 HCDS，液體前驅物係藉由汽化系統汽化，諸如，汽化器

或起泡器，並供應為前驅物氣體(諸如，BTCSM 氣體、BTCSE 氣體、TCDMDS 氣體、DCTMDS 氣體、MCPMDS 氣體、或 HCDS 氣體)。

[0048] 將氧化氣體，亦即，包含氧(O)的氣體(含氧氣體)，從氣體供應管線 232b 經由 MFC 241b、閥 243b、及噴嘴 249b 供應至處理室 201 中。從氣體供應管線 232b 供應的氧化氣體可包括，例如，可藉由混合供應至外部燃燒設備(未圖示)之氧(O₂)氣體及氫(H₂)氣體而產生的蒸汽(H₂O 氣體)。

[0049] 將用作為具有 1 至 11，更具體地說，5 至 11，或更加具體地說，5 至 7 之酸解離常數(pKa)的觸媒氣體之具有孤電子對的含氮(N)氣體(以氮為底質的氣體)從氣體供應管線 232c 經由 MFC 241c、閥 243c、及噴嘴 249c 供應至處理室 201 中。此處，酸解離常數(pKa)係一種定量地指示酸強度的指標，並藉由負常用對數表示將氫離子從酸釋放之解離反應中的平衡常數(Ka)。包含具有孤電子對之 N 的觸媒氣體係用於弱化晶圓 200 之表面或氧化氣體，諸如，H₂O 氣體，的 O-H 鍵結力，以促進前驅物氣體解離及 H₂O 氣體的氧化反應。包含具有孤電子對之 N 的以氮為底質之氣體的實例可包括具有以烷基，諸如，烴基，取代氮(NH₃)中的氮原子之至少一者的胺之以胺為底質的氣體。從氣體供應管線 232c 供應之觸媒氣體的實例可包括其係以胺為底質之氣體的吡啶(C₅H₅N)氣體。

[0050] 如圖 14 所示，除了吡啶(C₅H₅N，pKa=5.67)

外，用作為觸媒氣體之各種胺的實例可包括胺基吡啶 ($C_5H_6N_2$ ， $pK_a=6.89$)、甲基吡啶 (C_6H_7N ， $pK_a=6.07$)、二甲基吡啶 (C_7H_9N ， $pK_a=6.96$)、嘧啶 ($C_4H_4N_2$ ， $pK_a=1.30$)、喹啉 (C_9H_7N ， $pK_a=4.97$)、哌啶 ($C_4H_{10}N_2$ ， $pK_a=9.80$)、及哌啶 ($C_5H_{11}N$ ， $pK_a=11.12$)等。圖 14 所示的各種胺可係具有環烴基的環胺。此等環胺也可指具有藉由數種元素，諸如，C 及 N，形成之環形結構的雜環化合物，亦即，含氮雜環化合物。作為觸媒氣體之此等以胺為底質的氣體也可指以胺為底質的觸媒氣體。

[0051] 如本文所使用的，術語「以胺為底質的氣體」係指氣體胺氣體，例如，藉由汽化在室溫及大氣壓力下保持液態的胺而得到的氣體，或在室溫及大氣壓力下呈氣態的胺。在本說明書中，術語「胺」包括「液化胺」、「氣體胺」、或二者。當使用在正常溫度及壓力下呈液態的胺，諸如，吡啶、胺基吡啶、甲基吡啶、二甲基吡啶、嘧啶、喹啉、哌啶、或哌啶，時，液體胺係藉由汽化系統，諸如，汽化器或起泡器，汽化並供應為以胺為底質的氣體(諸如，吡啶氣體、胺基吡啶氣體、甲基吡啶氣體、二甲基吡啶氣體、嘧啶氣體、喹啉氣體、哌啶氣體、或哌啶氣體)。相反地，當使用在正常溫度及壓力下呈氣態的胺，諸如，待於下文描述的三甲胺 ($(CH_3)_3N$ ，縮寫：TMA)，時，該胺可供應為以胺為底質的氣體而不藉由汽化系統，諸如，汽化器或起泡器，汽化。

[0052] 將包含選自由碳(C)及氮(N)所組成的群組中之

至少一者的改質氣體，諸如，含碳(C)氣體，從氣體供應管線 232f 經由 MFC 241f、閥 243f、氣體供應管線 232c、及噴嘴 249c 供應至處理室 201 中。含 C 氣體可包括以烴為底質的氣體。該烴可係飽和烴、不飽和烴、鏈烴、或環烴。從氣體供應管線 232f 供應之含 C 氣體的實例可包括丙烯(C_3H_6)氣體，其係包含一個雙鍵結之鏈狀不飽和烴之以烴為底質的氣體。

[0053] 將包含選自由 C 及 N 所組成的群組中之至少一者的改質氣體，諸如，含氮(N)氣體，從氣體供應管線 232d 經由 MFC 241d、閥 243d、噴嘴 249d、及緩衝室 237 供應至處理室 201 中。含 N 氣體可包括非以胺為底質的氣體。從氣體供應管線 232d 供應之含 N 氣體的實例可包括其係非以胺為底質之氣體的 NH_3 氣體。

[0054] 將惰性氣體，諸如，氮(N_2)氣體，從氣體供應管線 232g 至 232j 經由個別 MFC 241g 至 241j、個別閥 243g 至 243j、個別氣體供應管線 232a 至 232d、個別噴嘴 249a 至 249d、及緩衝室 237 供應至處理室 201 中。用作為惰性氣體的 N_2 氣體係用作沖洗氣體。從氣體供應管線 232j 供應的 N_2 氣體可作用為輔助電漿點燃的輔助氣體(點燃氣體)。

[0055] 當上文提及的氣體如上文所述地流自個別氣體供應管線時，用於供應前驅物氣體的前驅物氣體供應系統主要藉由氣體供應管線 232a 及 232e、MFC 241a 及 241e、及閥 243a 及 243e 建構。可將噴嘴 249a、BTCSM

氣體源 242a、及 HCDS 氣體源 242e 視為包括在前驅物氣體供應系統中。前驅物氣體供應系統也可稱為前驅物供應系統。可將前驅物氣體供應系統視為用於供應作為不同元素源之數種前驅物氣體及具有不同分子結構的數種前驅物氣體之多條供應線路(供應系統)的集合體。亦即，可將前驅物氣體供應系統視為主要藉由氣體供應管線 232a、MFC 241a、及閥 243a 建構之 BTCSM 氣體供應線路及主要藉由氣體供應管線 232e、MFC 241e、及閥 243e 建構之 HCDS 氣體供應線路的集合體。可將噴嘴 249a 及對應的前驅物氣體源 242a 及 242e 視為包括在各供應線路中。

[0056] 氧化氣體供應系統主要藉由氣體供應管線 232b、MFC 241b、及閥 243b 建構。可將噴嘴 249b 及 H₂O 氣體源 242b 視為包括在氧化氣體供應系統中。

[0057] 觸媒氣體供應系統主要藉由氣體供應管線 232c、MFC 241c、及閥 243c 建構。可將噴嘴 249c 及吡啶氣體源 242c 視為包括在觸媒氣體供應系統中。也可將觸媒氣體供應系統稱為以胺為底質的觸媒氣體供應系統。

[0058] 用於供應包含選自由 C 及 N 所組成之群組中的至少一者之改質氣體的改質氣體供應系統主要藉由氣體供應管線 232d 及 232f、MFC 241d 及 241f、及閥 243d 及 243f 建構。可將噴嘴 249d、緩衝室 237、NH₃ 氣體源 242d、及 C₃H₆ 氣體源 242f 視為包括在改質氣體供應系統中。可將改質氣體供應系統視為用於供應作為不同元素源之數種改質氣體及具有不同分子結構的數種改質氣體之

多條供應線路(供應系統)的集合體。亦即，可將改質氣體供應系統視為主要藉由氣體供應管線 232d、MFC 241d、及閥 243d 建構之 NH_3 氣體供應線路及主要藉由氣體供應管線 232f、MFC 241f、及閥 243f 建構之 C_3H_6 氣體供應線路的集合體。可將對應噴嘴 249d 及 249c、對應改質氣體源 242d 及 242f、及緩衝室 237 視為包括在各供應線路中。

[0059] 惰性氣體供應系統主要藉由氣體供應管線 232g 至 232j、MFC 241g 至 241j、及閥 243g 至 243j 建構。可將從與氣體供應管線 232g 至 232j 之連接點開始的氣體供應管線 232a 至 232d 的下游側、噴嘴 249a 至 249d、緩衝室 237、及 N_2 氣體源 242g 至 242j 視為包括在惰性氣體供應系統中。惰性氣體供應系統亦用作沖洗氣體供應系統。也可將用於供應作為輔助氣體之 N_2 氣體的氣體供應管線 232j、MFC 241j、及閥 243j 稱為輔助氣體供應系統。可將噴嘴 249d、緩衝室 237、及 N_2 氣體源 242j 視為包括在輔助氣體供應系統中。

[0060] 此外，可將用於供應具有不同分子結構之數種氣體的多條供應線路(供應系統)提供為前驅物氣體供應系統及改質氣體供應系統以外的供應系統，諸如，氧化氣體供應系統及觸媒氣體供應系統。

[0061] 在緩衝室 237 中，如圖 2 所描繪的，將二狹長導電桿形電極 269 及 270 設置成在晶圓 200 的堆疊方向上從反應管 203 的下部延伸至上部。將各個桿形電極 269

及 270 設置成平行於噴嘴 249d。各個桿形電極 269 及 270 係以用於將各電極從上部保護至下部的電極保護管 275 所覆蓋。將桿形電極 269 及 270 之一者經由匹配器 272 連接至高頻電源 273，並將另一者連接至對應於基準電位的接地。藉由將高頻電力從高頻電源 273 經由匹配器 272 施加在桿形電極 269 及 270 之間，電漿在桿形電極 269 及 270 之間的電漿產生區 224 產生。用作為電漿源的電漿產生器(電漿產生單元)主要藉由桿形電極 269 及 270 及電極保護管 275 建構。匹配器 272 及高頻電源 273 也可包括在電漿源中。電漿源亦用作為將氣體活化(激發)成電漿態的活化機制(激發單元)。

[0062] 電極保護管 275 具有容許在各個桿形電極 269 及 270 與緩衝室 237 的內部氣氛絕緣的狀態下將個別桿形電極 269 及 270 插入緩衝室 237 中的結構。此處，當電極保護管 275 的內部氧濃度約等於周圍空氣(大氣)中的氧濃度時，插入電極保護管 275 中的各個桿形電極 269 及 270 藉由加熱器 207 產生的熱而氧化。因此，藉由以惰性氣體，諸如，氮氣，填充電極保護管 275 的內側，或藉由使用惰性氣體沖洗機制以惰性氣體，諸如，氮氣體，沖洗電極保護管 275 的內側，電極保護管 275 的內部氧濃度降低，因此防止桿形電極 269 及 270 氧化。

[0063] 將用於排氣處理室 201 之內部氣氛的排氣管線 231 安裝在反應管 203。將真空排氣裝置，例如，真空泵 246，經由壓力感測器 245(其係用於偵測處理室 201 之

內部壓力的壓力偵測器(壓力偵測部))、及自動壓力控制器(APC)閥 244(其係壓力調整器(壓力調整部))，連接至排氣管線 231。將 APC 閥 244 建構成基於藉由壓力感測器 245 偵測的壓力資訊，藉由使用經致動真空泵 246 開/關閥而在處理室 201 中執行/停止真空排氣，並藉由使用經致動真空泵 246 調整該閥的開啟程度而進一步調整處理室 201 的內部壓力。排氣系統主要藉由排氣管線 231、APC 閥 244、及壓力感測器 245 所建構。真空泵 246 也可包括在排氣系統中。排氣管線 231 並未受限於安裝在反應管 203 中，而可像噴嘴 249a 至 249d，安裝在岐管 209 中。

[0064] 將用作為氣密地密閉岐管 209 之下端開口的爐口罩的密封蓋 219 安裝在反應管 203 之下。將密封蓋 219 建構成在垂直方向上從下方接觸岐管 209 的下端。密封蓋 219 係以金屬，諸如，不銹鋼，製造並具有碟形。將係與反應管 203 的下端部接觸之密封構件的圓形墊圈 220b 安裝在密封蓋 219 的上表面。將建構成旋轉待於下文描述之船形皿 217 的旋轉機制 267 安裝在密封蓋 219 之下。旋轉機制 267 的旋轉軸 255 通過密封蓋 219 以連接至船形皿 217。將旋轉機制 267 建構成藉由旋轉船形皿 217 旋轉晶圓 200。

[0065] 將密封蓋 219 建構成藉由其係垂直地設置在反應管 203 外側之昇降機制的船形皿昇降器 115 垂直地昇降。將船形皿昇降器 115 建構成藉由昇降密封蓋 219 以致能將船形皿 217 載入處理室 201 中或從該處理室卸載。亦

即，將船形皿升降器 115 建構成將船形皿 217，亦即，晶圓 200，轉移入及轉移出處理室 201 的轉移裝置(轉移機制)。

[0066] 使用作為基板支撐的船形皿 217 係由耐熱材料製造，諸如，石英或碳化矽，並建構成以同軸地對齊晶圓 200 之中央的狀態支撐水平地堆疊成多級的晶圓 200。此外，將以耐熱材料，諸如，石英或碳化矽，形成的隔熱板 218 安裝在船形皿 217 的下部，並建構成使得來自加熱器 207 的熱不能轉移至密封蓋 219。可將以耐熱材料，諸如，石英或碳化矽，製造的管狀隔熱構件取代隔熱板 218 安裝在船形皿 217 的下部。

[0067] 將係溫度偵測器的溫度感測器 263 安裝在反應管 203 中。基於藉由溫度感測器 263 偵測的溫度資訊，調整加熱器 207 的導電狀態，使得處理室 201 的內部具有期望溫度分佈。將溫度感測器 263 建構成與噴嘴 249a 至 249d 相似的 L-形並沿著反應管 203 的內壁安裝。

[0068] 如圖 3 描繪的，將係控制單元(控制機構)的控制器 121 建構成包括中央處理單元(CPU)121a、隨機存取記憶體(RAM)121b、記憶體裝置 121c、及 I/O 埠 121d 的電腦。將 RAM 121b、記憶體裝置 121c、及 I/O 埠 121d 建構成經由內部匯流排 121e 與 CPU 121a 交換資料。將包括，例如，觸控面板等的輸入/輸出裝置 122 連接至控制器 121。

[0069] 記憶體裝置 121c 係藉由，例如，快閃記憶

體、或硬碟驅動器(HDD)等所建構。將用於控制基板處理設備之操作的控制程式或將於下文描述之用於處理基板的順序或條件寫於其中的程序操作法可讀地儲存在記憶體裝置 121c 中。程序操作法的功能也如同用於控制器 121 以執行將於下文描述之基板處理製程中的各順序，以得到預定結果的程式。在下文中，通常可將程序操作法或控制程式稱為「程式」。當術語「程式」使用在本文中時，其也可包括僅包括程序操作法的情形、僅包括控制程式的情形、或包括程序操作法及控制程式二者的情形。此外，將 RAM 121b 建構成將由 CPU 121a 讀取的程式或資料暫時儲存於其中的記憶體區(工作區)。

[0070] 將 I/O 埠 121d 連接至 MFC 241a 至 241j、閥 243a 至 243j、壓力感測器 245、APC 閥 244、真空泵 246、溫度感測器 263、加熱器 207、匹配器 272、高頻電源 273、旋轉機制 267、及船形皿升降器 115 等。

[0071] 將 CPU 121a 建構成從記憶體裝置 121c 讀取及實行控制程式。根據從輸入/輸出裝置 122 輸入的操作命令，CPU 121a 從記憶體裝置 121c 讀取程序操作法。此外，將 CPU 121a 建構成根據所讀取之程序操作法的內容藉由 MFC 241a 至 241j 控制各種類氣體的流動率控制操作、控制閥 243a 至 243j 的開/關操作、基於壓力感測器 245 藉由 APC 閥 244 控制 APC 閥 244 的開/關操作及壓力調整操作、控制開始及停止真空泵 246 的操作、基於溫度感測器 263 控制加熱器 207 的溫度調整操作、藉由旋轉機

制 267 控制船形皿 217 的旋轉及旋轉速度調整操作、藉由船形皿昇降器 115 控制船形皿 217 的昇降操作、控制匹配器 272 的阻抗調整操作、及藉由高頻電源 273 控制供應電力的操作等。

[0072] 再者，控制器 121 並未受限於建構為專用電腦，而可建構為通用電腦。例如，根據本具體實施例的控制器 121 可藉由準備將程式儲存於其中的外部記憶體裝置 123(例如，磁帶、磁碟，諸如，軟碟或硬碟、光碟，諸如，CD 或 DVD、磁光碟，諸如，MO、半導體記憶體，諸如，USB 記憶體或記憶體卡)，並使用外部記憶體裝置 123 將程式安裝在通用電腦上而建構。用於將程式供應至電腦的機構也未受限於程式經由外部記憶體裝置 123 供應的情形。例如，程式可使用通訊機構供應，諸如，網際網路或專線，而非經由外部記憶體裝置 123。也將記憶體裝置 121c 或外部記憶體裝置 123 建構成非暫時電腦可讀記錄媒體。在下文中，用於供應程式的該機構將簡單地稱為「記錄媒體」。此外，當術語「記錄媒體」使用在本文中時，其可包括僅包括記憶體裝置 121c 的情形、僅包括外部記憶體裝置 123 的情形、或包括記憶體裝置 121c 及外部記憶體裝置 123 二者的情形。

(2)薄膜形成程序

[0073] 其次，將描述將薄膜形成在基板上之順序的實例，其係藉由使用上述基板處理設備的處理爐 202 製造

半導體裝置之程序之一。此外，在以下描述中，構成基板處理設備之個別部分的操作係由控制器 121 所控制。

[0074] 在本具體實施例的膜形成順序中，

藉由實施預定次數的循環以將包含矽(Si)、氧(O)、及碳(C)的薄膜或包含矽(Si)、氧(O)、碳(C)、及氮(N)的薄膜形成在作為基板的晶圓 200 上，該循環包括：

將用作為矽(Si)源及碳(C)源的前驅物氣體或用作為矽源但不是碳源的前驅物氣體、及第一觸媒氣體供應至晶圓 200；

將氧化氣體及第二觸媒氣體供應至晶圓 200；且

將包含選自由碳(C)及氮(N)組成之群組中的至少一者的改質氣體供應至晶圓 200。

[0075] 此處，該循環包括「供應前驅物氣體及觸媒氣體的步驟」、「供應氧化氣體及觸媒氣體的步驟」、及「供應改質氣體的步驟」，並將各步驟包括在一循環中一或多次。在一循環中，各步驟可實施一次或該等步驟的至少一者可實施數次。在一循環中，各步驟可實施相同或不同次數。該等步驟在循環中的實施次序可隨機決定。以此方式，藉由適當地改變步驟的次數、次序、及組合，能形成具有不同膜品質、膜組成物、及組成比的薄膜。此外，片語「實施預定次數的循環」意謂著實施一或多次的循環，亦即，實施一次循環或重複數次循環。

[0076] 例如，在此具體實施例中，一個循環包括：藉由實施預定次數的一組步驟將包含至少 Si 及 O 的第一

薄膜形成在晶圓 200 上，該組步驟包括：將前驅物氣體及觸媒氣體供應至晶圓 200；及將氧化氣體及觸媒氣體供應至晶圓 200；及藉由供應改質氣體至晶圓 200 將第一薄膜改質成進一步包含 C 的第二薄膜、包含 C 且進一步包含 N 的第二薄膜、或進一步包含 C 及 N 的第二薄膜。

[0077] 此外，在本具體實施例中，各步驟可在非電漿氣氛下實施。

[0078] 再者，在本具體實施例中，為將待形成薄膜的組成比形成為化學計量組成或與化學計量組成不同之另一預定組成比，控制包含構成該待形成膜之複數種元素的複數種氣體的供應條件。例如，將供應條件控制成使得構成該待形成薄膜之複數種元素的至少一元素在化學計量上超過另一元素。在下文中，將描述形成膜並同時控制構成該待形成薄膜之複數種元素的比率，亦即，膜的組成比，之順序的實例。

[0079] 在下文中，將參考圖 4 及 5A 描述本具體實施例的膜形成順序。

[0080] 將描述在其中實施預定次數，例如，一次，之循環的實例，該循環包括：藉由實施預定(n)次數的一組步驟而將碳氧化矽(SiOC)膜作為包含 Si、O、及 C 之第一膜形成在晶圓 200 上，該組步驟包括：將包含矽(Si)、碳(C)、及鹵素元素並具有 Si-C 鍵結的 BTCSM 氣體作為用作為矽(Si)源及碳(C)源的前驅物氣體、及吡啶氣體作為第一觸媒氣體供應至晶圓 200(步驟 1a)；及將 H₂O 氣體作

為氧化氣體及吡啶氣體作為第二觸媒氣體供應至晶圓 200(步驟 2a)；及將 SiOC 膜改質為作為包含 C 且進一步包含 N 之第二薄膜的氮碳氧化矽(SiOCN)膜。

[0081] 根據此膜形成順序，將作為包含 Si、O、C、及 N 之薄膜的 SiOCN 膜，亦即，摻雜(加)有 N 之 SiOC 膜，形成在晶圓 200 上。此外，此 SiOCN 膜可指摻雜(加)有 C 的氮氧化矽(SiON)膜或摻雜(加)有 C 及 N 的氧化矽(SiO₂)膜(在下文中，有時稱為 SiO 膜)。

[0082] 在本說明書中，術語「晶圓」企圖包括「晶圓自身」及「晶圓及形成於其上之層或膜的層壓體(聚集體)(亦即，晶圓包括形成於晶圓之表面上的層或膜)」。如在本文中所使用的，術語「晶圓表面」企圖包括「晶圓表面自身」及「形成在作為層壓體之晶圓的最外側表面上的層或膜的表面」。

[0083] 在本說明書中，片語「將預定氣體供應至晶圓」企圖包括「將預定氣體直接供應至晶圓自身的(暴露)表面」及「將預定氣體供應至形成在層壓體之晶圓的最外側表面上的層或膜」。在本說明書中，片語「將層(或膜)形成在晶圓上」企圖包括「將層(或膜)直接形成在晶圓自身的(暴露)表面上」及「將層(或膜)形成在形成在作為層壓體之晶圓的最外側表面上的層或膜上」。

[0084] 在本說明書中，術語「基板」在本文中使用時可與術語「晶圓」同義，且在此情形中，術語「晶圓」及「基板」可在以上描述中互換地使用。

(晶圓裝填及船形皿載入)

[0085] 當將複數個晶圓 200 裝填在船形皿 217(晶圓裝填)上時，如圖 1 所描繪的，支撐複數個晶圓 200 的船形皿 217 藉由船形皿昇降器 115 提昇以載入處理室 201 中(船形皿載入)。在此狀態中，密封蓋 219 經由圓形墊圈 220b 密封反應管 203 的下端。

(壓力調整及溫度調整)

[0086] 藉由真空泵 246 將處理室 201 的內部抽真空至期望壓力(真空度)。此處，處理室 201 的內部壓力係藉由壓力感測器 245 量測，且 APC 閥 244 係基於經量測壓力資訊受反饋控制(壓力調整)。又，真空泵 246 將正規操作狀態至少維持至晶圓 200 的處理終止。另外，藉由加熱器 207 加熱處理室 201，使得晶圓 200 到達期望溫度。此處，加熱器 207 的導電狀態係基於由溫度感測器 263 偵測的溫度資訊受反饋控制，直到處理室 201 的內部到達期望溫度分佈(溫度調整)。此外，將藉由加熱器 207 對處理室 201 之內部的加熱至少持續實施至晶圓 200 的處理終止。然而，如將於下文描述的，若晶圓 200 的處理在室溫執行，可不執行藉由加熱器 207 對處理室 201 之內部的加熱。其次，船形皿 217 及晶圓 200 開始藉由旋轉機制 267 旋轉(晶圓旋轉)。此外，將藉由旋轉機制 267 之船形皿 217 及晶圓 200 的旋轉至少持續實施至晶圓 200 的處理終止。

(形成 SiOC 膜的程序)

[0087] 之後，循序地實施下列二步驟(步驟 1a 及 2a)。

[步驟 1a]

(BTCSM 氣體及吡啶氣體的供應)

[0088] 將閥 243a 開啟以使 BTCSM 氣體流入氣體供應管線 232a 中。BTCSM 的流動率係藉由 MFC 241a 調節。將具有其流動率經調節的 BTCSM 氣體從氣體供應孔 250a 供應至處理室 201 中並從排氣管線 231 排氣。在此時，將 BTCSM 氣體供應至晶圓 200(BTCSM 氣體供應)。在同時，將閥 243g 開啟以使惰性氣體，諸如， N_2 氣體，流入氣體供應管線 232g 中。 N_2 氣體的流動率係藉由 MFC 241g 調節。將具有其流動率經調節的 N_2 氣體連同 BTCSM 氣體供應至處理室 201 中，並從排氣管線 231 排氣。

[0089] 在此時，將閥 243c 開啟以使吡啶氣體流入氣體供應管線 232c 中。吡啶氣體的流動率係藉由 MFC 241c 調節。將具有其流動率經調節的吡啶氣體從氣體供應孔 250c 供應至處理室 201 中並從排氣管線 231 排氣。在此時，將吡啶氣體供應至晶圓 200(吡啶氣體供應)。在同時，將閥 243i 開啟以使惰性氣體，諸如， N_2 氣體，流入氣體供應管線 232i 中。 N_2 氣體的流動率係藉由 MFC 241i 調節。將具有其流動率經調節的 N_2 氣體連同吡啶氣體供應至處理室 201 中，並從排氣管線 231 排氣。

[0090] 在此時，為防止 BTCSM 氣體及吡啶氣體引入噴嘴 249b 及 249d 中，將閥 243h 及 243j 開啟以使 N_2 氣體流入氣體供應管線 232h 及 232j 中。 N_2 氣體係經由氣體供應管線 232b 及 232d、噴嘴 249b 及 249d、及緩衝室 237 供應至處理室 201 中，並從排氣管線 231 排氣。

[0091] 在此時，APC 閥 244 受適當調節以將處理室 201 的內部壓力設定成落在，例如，1 至 13300 帕，更具體地說，133 至 2666 帕的範圍內。將由 MFC 241a 控制之 BTCSM 氣體的流動率設定成落在，例如，1 至 2000sccm，更具體地說，10 至 1000sccm 的範圍內。將由 MFC 241c 控制之吡啶氣體的流動率設定成落在，例如，1 至 2000sccm，更具體地說，10 至 1000sccm 的範圍內。將藉由 MFC 241g 至 241j 控制之 N_2 氣體的流動率設定成落在，例如，100 至 10000sccm 的範圍內。將 BTCSM 氣體及吡啶氣體供應至晶圓 200 之間的時間週期，亦即，氣體供應時間(照射時間)，設定成落在，例如，1 至 100 秒，更具體地說，5 至 60 秒的範圍內。

[0092] 在此時，設定加熱器 207 的溫度使得將晶圓 200 的溫度設定成落在，例如，從室溫至 150°C ，更具體地說，從室溫至 100°C ，更加具體地說，從 50 至 100°C 的範圍內。若不使用觸媒氣體，當晶圓 200 的溫度少於 250°C 時，難以將 BTCSM 化學吸附在晶圓 200 上，其可導致難以得到實際的膜形成速率。如在此具體實施例中，將吡啶氣體用作為觸媒氣體可消除此困難，甚至在晶圓 200 的

溫度少於 250°C 時。根據吡啶氣體的存在，當晶圓 200 的溫度等於或少於 150°C，更具體地說，等於或少於 100°C 時，施加至晶圓 200 的熱量可降低，從而提供對晶圓 200 所經受之熱歷史的良好控制。此外，根據吡啶氣體的存在，當晶圓 200 的溫度等於或多於室溫時，能將 BTCSM 充份地吸附在晶圓 200 上以得到充份的膜形成速率。因此，可將晶圓 200 的溫度設定在從室溫至 150°C，更具體地說，室溫至 100°C，或更加具體地說，50 至 100°C 的範圍內。

[0093] 在以上條件下，當將 BTCSM 氣體供應至晶圓 200 時，將包含 C 及 Cl 並具有，例如，少於一個原子層至數個原子層的厚度之含矽(Si)層形成為晶圓 200 之表面(基層)上的第一層。包含 C 及 Cl 的含 Si 層可係包含 C 及 Cl 的矽(Si)層、BTCSM 氣體吸附層、或二者。

[0094] 在此實例中，包含 C 及 Cl 之含 Si 層通常指以 Si 製造並包含 C 及 Cl 的連續或不連續層，或包含 C 及 Cl 並藉由層壓此等連續及不連續層而形成的矽(Si)薄膜。以 Si 製造並包含 C 及 Cl 的連續層有時可稱為包含 C 及 Cl 的 Si 薄膜。此外，構成包含 C 及 Cl 之 Si 層的 Si 包括其至 C 及 Cl 的鍵結完全裂斷的 Si 以及其至 C 及 Cl 的鍵結未完全裂斷的 Si。

[0095] BTCSM 氣體吸附層包括 BTCSM 氣體分子的連續吸附層及不連續吸附層。亦即，BTCSM 氣體吸附層包括具有由 BTCSM 分子構成的一個分子層或更少之厚度的

吸附層。構成 BTCSM 吸附層的 $\text{BTCSM}((\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2)$ 分子不僅包括圖 15A 之化學結構式所示的此等分子，也包括在其中 Si 部分地與 C 去偶合的該等分子及在其中 Si 部分地與 Cl 去偶合的該等分子。亦即，BTCSM 氣體吸附層包括 BTCSM 分子化學吸附層及 BTCSM 分子物理吸附層。

[0096] 如本文所使用的，片語「具有少於一個原子層之厚度的層」意謂著不連續地形成的原子層，且片語「具有一個原子層之厚度的層」意謂著連續地形成的原子層。相似地，片語「具有少於一個分子層之厚度的層」意謂著不連續地形成的分子層，且片語「具有一個分子層之厚度的層」意謂著連續地形成的分子層。雖然包含 C 及 Cl 之含 Si 層可包括包含 C 及 Cl 之 Si 層及 BTCSM 氣體吸附層二者，如上文所述，將諸如「一個原子層」、及「數個原子層」的表示用於包含 C 及 Cl 之含 Si 層。

[0097] 若作為形成在晶圓 200 上的第一層之包含 C 及 Cl 之含 Si 層的厚度超過數個原子層，將於下文描述之步驟 2a 中的氧化反應不會施用至全體第一層。能形成在晶圓 200 上的第一層的最小厚度少於一個原子層。因此，可將第一層的厚度設定成落在少於一個原子層至數個原子層的範圍內。當第一層的厚度不多於一個原子層時，亦即，一個原子層或更少，將於下文描述之步驟 2a 中的氧化反應能相對加速並能縮短步驟 2a 中之氧化反應所需的時間。也能縮短步驟 1a 中之形成第一層所需的時間。結果，能縮短每一組步驟的處理時間，且因此能縮短總處理

時間。換言之，可增加膜形成速率。此外，當第一層的厚度不多於一個原子層時，能改善均勻膜厚度的可控制性。

[0098] 在 BTCSM 氣體自溶(熱解)的條件下，亦即，在 BTCSM 氣體的熱解反應發生的條件下，Si 沈積在晶圓 200 上，因此形成包含 C 及 Cl 的 Si 層。在 BTCSM 氣體未自溶(熱解)的條件下，亦即，BTCSM 氣體的熱解反應未發生的條件下，將 BTCSM 氣體吸附在晶圓 200 上，因此形成 BTCSM 氣體吸附層。將包含 C 及 Cl 的 Si 層形成在晶圓 200 上能有利地提供比將 BTCSM 氣體吸附層形成在晶圓 200 上更高的膜形成速率。然而，在此具體實施例中，因為將晶圓 200 的溫度設定成，例如，150℃ 或更少，將 BTCSM 氣體吸附層形成在晶圓 200 上可具有提供比將包含 C 及 Cl 的 Si 層形成在晶圓 200 上更高之膜形成速率的可能性。此外，若未供應觸媒氣體，較弱的物理吸附變得比在將 BTCSM 分子鍵結至基層，諸如，晶圓 200 的表面，時的強化學吸附或 BTCSM 氣體吸附層中的 BTCSM 分子之間的鍵結更有優勢。亦即，若未供應觸媒氣體，BTCSM 氣體吸附層可能大多由 BTCSM 氣體的物理吸附層形成。

[0099] 此處，用作為觸媒氣體的吡啶氣體弱化晶圓 200 之表面的 O-H 鍵結力以加速 BTCSM 氣體的解離及藉由 BTCSM 分子的化學吸附形成第一層。亦即，如圖 13A 所示，例如，用作為觸媒氣體的吡啶氣體作用在存在於晶圓 200 之表面上的 O-H 鍵結以弱化 O-H 鍵結力。當具有

經弱化鍵結力的氫(H)與 BTCSM 氣體的 Cl 反應時，產生及脫附氯化氫(HCl)氣體並將不具有 Cl 的 BTCSM 分子(鹵化物)化學吸附在晶圓 200 的表面上。亦即，將 BTCSM 氣體的化學吸附層形成在晶圓 200 的表面上。吡啶氣體弱化 O-H 鍵結力的原因係吡啶分子中之具有孤電子對的 N 原子具有吸引 H 的作用。酸解離常數(pKa)可係包含 N 原子等的特定化合物吸引 H 之作用的大小的指示器。

[0100] 如上文所述，pKa 係藉由負常用對數代表在從酸釋放氫離子的解離反應中之平衡常數(Ka)的常數。具有較大 pKa 的化合物具有較強之吸引 H 的力。

[0101] 例如，當將具有 5 或更多之 pKa 的化合物用作為觸媒氣體時，驅使 BTCSM 氣體分解以加速第一層的形成。另一方面，若觸媒氣體的 pKa 太大，從 BTCSM 分子吸出的 Cl 與觸媒氣體結合，且因此藉由此種結合產生的鹽(離子化合物)，諸如，氯化銨(NH₄Cl)，可作用為粒子源。為防止此，可將觸媒氣體的 pKa 設定成不多於 11，更具體地說，不多於 7。具有約 5.67 之相對大 pKa 的吡啶氣體具有對 H 的強吸引力。又，因為吡啶氣體不多於 7，粒子幾乎不產生。

[0102] 如上文所述，藉由供應吡啶氣體作為觸媒氣體及 BTCSM 氣體，甚至在，例如，150℃或更少的低溫條件下，第一層能藉由加速 BTCSM 氣體的分解而形成，使得主要形成 BTCSM 氣體化學吸附層，而非 BTCSM 氣體物理吸附層。

[0103] 此外，如上文所述，藉由將 BTCSM 氣體用作為包含 Si、C、及鹵素元素並具有 Si-C 鍵結的前驅物氣體，甚至在，例如，150℃或更少的相對低溫的條件下，能將 C 引入第一層中。包含 C 的第一層能在後續實施的步驟 2a 中氧化，從而形成包含高濃度之 C 的碳氧化矽 (SiOC) 層或包括 SiOC 層之堆疊並包含高濃度之 C 的 SiOC 膜。此外，能用高精確度控制 SiOC 層或 SiOC 膜中的 C 濃度。

(殘餘氣體移除)

[0104] 在將包含 C 及 Cl 之含 Si 層形成為晶圓 200 上的第一層之後，將閥 243a 關閉以停止 BTCSM 氣體的供應。此外，將閥 243c 關閉以停止吡啶氣體的供應。在此時，隨著排氣管線 231 之 APC 閥 244 開啟，處理室 201 的內部藉由真空泵 246 抽真空，並將處理室 201 中之未反應或在第一層形成之後殘留的 BTCSM 氣體及吡啶氣體從處理室 201 排除(殘餘氣體移除)。在此時，隨著閥 243g 至 243j 開啟，維持將作為惰性氣體之 N₂ 氣體供應至處理室 201 中。N₂ 氣體係用作為沖洗氣體，且因此，能有效地將處理室 201 中之未反應或在包含 C 及 Cl 之含 Si 層形成之後殘留的 BTCSM 氣體及吡啶氣體從處理室 201 移除。

[0105] 處理室 201 中的殘餘氣體不會被完全排除，且處理室 201 的內部不會被完全沖洗。若處理室 201 中的

殘餘氣體的量非常小，此對後續步驟 2a 沒有不利效果。在此情形中，沒有必要提供高流動率之供應至處理室 201 中的 N_2 氣體。例如，可將與反應管 203(處理室 201)幾乎相同體積的 N_2 氣體供應至處理室 201 中以沖洗處理室 201 的內部，使得在步驟 2a 中沒有不利效果產生。以此方式，當處理室 201 的內部未受完全沖洗時，可將沖洗時間縮短，從而改善處理量。此也能將 N_2 氣體的消耗限制至最小必要。

[0106] 除了 BTCSM 氣體外，包含 Si、C、及鹵素元素並具有 Si-C 鍵結之前驅物氣體的實例可包括 BTCSE 氣體、TCDMDS 氣體、DCTMDS 氣體、及 MCPMDS 氣體等。除了吡啶氣體外，觸媒氣體的實例可包括胺基吡啶氣體、甲基吡啶氣體、二甲基吡啶氣體、嘧啶氣體、喹啉氣體、哌啶氣體、及哌啶氣體等。除了 N_2 氣體外，惰性氣體的實例可包括稀有氣體，諸如，Ar 氣體、He 氣體、Ne 氣體、及 Xe 氣體等。

[步驟 2a]

(H_2O 氣體及吡啶氣體的供應)

[0107] 在步驟 1a 完成並將殘餘氣體從處理室 201 移除之後，將閥 243b 開啟以容許 H_2O 氣體流入氣體供應管線 232b 中。 H_2O 氣體的流動率係藉由 MFC 241b 調節。將具有其流動率經調節的 H_2O 氣體從氣體供應孔 250b 供應至處理室 201 中並從排氣管線 231 排氣。在此時，在非

電漿氣氛下將 H_2O 氣體供應至晶圓 200(H_2O 氣體供應)。在同時，將閥 243h 開啟以容許 N_2 氣體作為惰性氣體流入氣體供應管線 232h 中。 N_2 氣體的流動率係藉由 MFC 241h 調節。將具有其流動率經調節的 N_2 氣體連同 H_2O 氣體供應至處理室 201 中，並從排氣管線 231 排氣。

[0108] 此外，與步驟 1a 中之吡啶氣體的供應相似，將吡啶氣體供應至晶圓 200(吡啶氣體供應)。

[0109] 在此時，為防止 H_2O 氣體及吡啶氣體引入噴嘴 249a 及 249d 及緩衝室 237 中，將閥 243g 及 243j 開啟以容許 N_2 氣體流入氣體供應管線 232g 及 232j 中。 N_2 氣體係經由氣體供應管線 232a 及 232d、噴嘴 249a 及 249d、及緩衝室 237 供應至處理室 201 中，並從排氣管線 231 排氣。

[0110] 在此時，APC 閥 244 受適當調節以將處理室 201 的內部壓力設定成落在，例如，1 至 13300 帕，更具體地說，133 至 2666 帕的範圍內。將由 MFC 241b 控制之 H_2O 氣體的流動率設定成落在，例如，1000 至 10000sccm，更具體地說，10 至 1000sccm 的範圍內。將由 MFC 241c 控制之吡啶氣體的流動率設定成落在，例如，1 至 2000，更具體地說，10 至 1000 的範圍內。將藉由 MFC 241g 至 241j 控制之 N_2 氣體的流動率設定成落在，例如，100 至 10000sccm 的範圍內。將 H_2O 氣體及吡啶氣體供應至晶圓 200 之間的時間週期，亦即，氣體供應時間(照射時間)，設定成落在，例如，1 至 100 秒，更

具體地說，5 至 60 秒的範圍內。設定加熱器 207 的溫度使得將晶圓 200 的溫度設定成落在與晶圓 200 在步驟 1a 中相同的溫度範圍內，例如，從室溫至 150℃，更具體地說，從室溫至 100℃，更加具體地說，從 50 至 100℃ 的範圍。

[0111] 供應至處理室 201 中的 H_2O 氣體係藉由熱而活化並從排氣管線 231 排氣。在此時，將經熱活化的 H_2O 氣體供應至晶圓 200。亦即，流入處理室 201 中的氣體係經熱活化 H_2O 氣體而不是 HCDS 氣體。因此，將不導致任何氣體反應之經熱活化 H_2O 氣體供應至晶圓 200 並與在步驟 1a 中形成在晶圓 200 上的第一層(包含 C 及 Cl 之含 Si 層)的至少一部分反應。此容許第一層用非電漿熱氧化以改變成包含 Si、O、及 C 的第二層，亦即，SiOC 層。

[0112] 此處，吡啶氣體作為觸媒氣體弱化 H_2O 氣體的 O-H 鍵結力，以加速 H_2O 氣體的解離及 H_2O 氣體及第一層之間的反應。亦即，如圖 13B 所示，吡啶氣體作為觸媒氣體作用在 H_2O 氣體的 O-H 鍵結上以弱化 O-H 鍵結力。當具有經弱化鍵結力的 H 與包含在形成在晶圓 200 上的第一層中的 Cl 反應時，產生並脫附氯化氫(HCl)氣體，且喪失 H 之 H_2O 中的 O 與第一層中的 Si 結合，從而 Cl 與至少一部分第一層中存留的 C 一起自第一層脫附。

[0113] 此外，在供應 H_2O 氣體及吡啶氣體的程序中，吡啶氣體的供應量可取決於期望膜組成物等適當地調

節。若吡啶氣體的供應量增加，吡啶氣體的效果增加以改善 H_2O 氣體的氧化能力且 Si-C 鍵結易於裂斷以脫附 C ，其導致 SiOC 層中的 C 濃度下降。若吡啶氣體的供應量下降，吡啶氣體的效果弱化以降低 H_2O 氣體的氧化能力且 Si-C 鍵結易於維持，其導致 SiOC 層中的 C 濃度增加。因此，藉由適當地調整吡啶氣體的供應量，可能以相對方式改變 SiOC 層及由 SiOC 層之堆疊形成的 SiOC 膜中的 C 濃度、矽(Si)濃度、及氧(O)濃度。

[0114] 此外，在供應氧化氣體及觸媒氣體的程序中所供應之觸媒氣體的供應量可與在供應前驅物氣體及觸媒氣體的程序中所供應之觸媒氣體的供應量無關地調整。亦即，觸媒氣體在二個程序中的供應量可調整成彼此相等或不同。

[0115] 此外，可準備將觸媒氣體之供應量或流動率設定成不同數值的複數個程序操作法(在其中描述程序次序及程序條件的程式)。

[0116] 此外，在，例如， 150°C 或更少的低溫條件下， SiOC 層可能包含相對大量的水(H_2O)。因此，由 SiOC 層之堆疊形成的 SiOC 膜可包括大量的水。包含在 SiOC 層及 SiOC 膜中的水係得自，例如，用作為氧化氣體的 H_2O 氣體。

(殘餘氣體移除)

[0117] 在步驟 2a 後，將閥 243b 關閉以停止 H_2O 氣

體的供應。此外，將閥 243c 關閉以停止吡啶氣體的供應。在此時，隨著排氣管線 231 之 APC 閥 244 開啟，處理室 201 的內部藉由真空泵 246 抽真空，並將處理室 201 中之未反應或在該反應之後殘留的 H_2O 氣體及吡啶氣體、或反應產物從處理室 201 排除(殘餘氣體移除)。在此時，隨著閥 243g 至 243j 開啟，維持將作為惰性氣體之 N_2 氣體供應至處理室 201 中。 N_2 氣體係用作為沖洗氣體，以進一步改善從處理室 201 排除處理室 201 中之未反應或在第二層形成之後殘留的 H_2O 氣體及吡啶氣體、或反應副產物之效果。

[0118] 處理室 201 中的殘餘氣體不會被完全排除，且處理室 201 的內部不會被完全沖洗。若處理室 201 中的殘餘氣體的量非常小，此對後續步驟 1a 沒有不利效果。在此情形中，沒有必要提供高流動率之供應至處理室 201 中的 N_2 氣體。例如，可將與反應管 203(處理室 201)幾乎相同體積的 N_2 氣體供應至處理室 201 中以沖洗處理室 201 的內部，使得在步驟 1a 中沒有不利效果產生。以此方式，當處理室 201 的內部未受完全沖洗時，可將沖洗時間縮短，從而改善處理量。此也能將 N_2 氣體的消耗限制至最小必要。

[0119] 除了 H_2O 氣體外，氧化氣體的實例可包括過氧化氫(H_2O_2)氣體、氫(H_2)+氧(O_2)氣體、及氫(H_2)+臭氧(O_3)氣體等。除了吡啶氣體外，觸媒氣體的實例可包括上文提及之各種以胺為底質的觸媒氣體。除了 N_2 氣體外，

惰性氣體的實例可包括上文提及的各種稀有氣體。

(實施預定次數)

[0120] 當實施一或多次(亦即，預定(n)次數)包括上述步驟 1a 及 2a 的一組步驟時，可能將具有預定組成物及預定膜厚度的 SiOC 膜作為第一膜形成在晶圓 200 上。該一組步驟可重複數次。亦即，將每組步驟形成的 SiOC 層的厚度設定成小於期望厚度且將該一組步驟重複數次直到 SiOC 層到達期望厚度。

[0121] 在此時，當控制每步驟中的程序條件，諸如，處理室 201 的內部壓力、及氣體供應時間等時，SiO 層中的元素組份(亦即，Si、O、及 C 組份)的百分比，亦即，Si、O、及 C 組份的濃度，能受精細調整且 SiOC 膜的組成比可受更緊密控制。

[0122] 當將該組步驟實施數次時，在至少二組步驟之後的每個步驟中的片語「將預定氣體供應至晶圓 200」意謂著「將預定氣體供應至形成在晶圓 200 上的層，亦即，至作為層壓體之晶圓 200 的最外側表面」。片語「將層形成在晶圓 200 上」意謂著「將層形成在形成在晶圓 200 上的層上，亦即，在作為層壓體之晶圓 200 的最外側表面上」。此與上文相同並相等地施用至將於下文描述之修改及其他具體實施例中之實施一組步驟或循環數次的描述上。

(SiOC 膜改質程序)

[0123] 如上文形成的 SiOC 膜雖然係在，例如 150°C 或更少的低溫條件下形成，其具有優異蝕刻抗性及低介電常數。然而，SiOC 膜可具有低灰化抗性。因此，在此具體實施例中，實施使用 NH₃ 氣體作為改質氣體將 SiOC 膜改質為 SiOCN 膜的程序以形成具有高蝕刻抗性及高灰化抗性的薄膜。

(壓力調整及溫度調整)

[0124] 藉由真空泵 246 將處理室 201 的內部抽真空至期望壓力(真空度)並同時反饋控制 APC 閥 244(壓力調整)。也藉由加熱器 207 加熱處理室 201，使得晶圓 200 到達期望溫度。此處，加熱器 207 的導電狀態係基於由溫度感測器 263 偵測的溫度資訊受反饋控制，直到處理室 201 的內部到達期望溫度分佈(溫度調整)。在此處理中，持續實施藉由旋轉機制 267 之船形皿 217 及晶圓 200 的旋轉。

(NH₃ 氣體供應)

[0125] 將閥 243d 開啟以容許 NH₃ 氣體流入氣體供應管線 232d 中。NH₃ 氣體的流動率係藉由 MFC 241d 調節。將具有其流動率受調節的 NH₃ 氣體從氣體供應孔 250d 供應至處理室 201 中並從氣體供應孔 250e 供應至處理室 201 中並從排氣管線 231 排氣。在此時，將 NH₃ 氣體供應至晶圓 200(NH₃ 氣體供應)。在同時，將閥 243j 開啟以容

許惰性氣體，諸如， N_2 氣體，流入氣體供應管線 232j 中。 N_2 氣體的流動率係藉由 MFC 241j 調節。將具有其流動率經調節的 N_2 氣體連同 NH_3 氣體供應至處理室 201 中，並從排氣管線 231 排氣。

[0126] 在此時，為防止將 NH_3 氣體引入噴嘴 249a 至 249c 中，將閥 243g 至 243i 開啟以容許 N_2 氣體流入氣體供應管線 232g 至 232i 中。將 N_2 氣體經由氣體供應管線 232a 至 232c 及噴嘴 249a 至 249c 供應至處理室 201 中，並從排氣管線 231 排氣。

[0127] 在此時，將 APC 閥 244 適當地調節成將處理室 201 的內部壓力設定成落在，例如，少於大氣壓力，更具體地說，1 至 13300 帕(0.0075 至 100 托)，或更加具體地說，133 至 2666 帕(1 至 20 托)的範圍內。將由 MFC 241d 控制之 NH_3 氣體的流動率設定成落在，例如，1 至 2000sccm，更具體地說，10 至 1000sccm 的範圍內。將藉由 MFC 241g 至 241j 控制之 N_2 氣體的流動率設定成落在，例如，100 至 10000sccm 的範圍內。將 NH_3 氣體供應至晶圓 200 之間的時間週期設定成落在，例如，1 至 120 分鐘，更具體地說，10 至 120 分鐘的範圍內。

[0128] 在此時，設定加熱器 207 的溫度使得將晶圓 200 的溫度設定成高於晶圓 200 在上述形成 SiOC 膜之程序中的溫度。具體地說，將晶圓 200 的溫度設定成落在，例如，200 至 900°C，更具體地說，200 至 700°C，或更加具體地說，200 至 600°C 的範圍內。此溫度範圍鑒於晶圓

200 所承受的熱負載及熱歷史而決定。亦即，若晶圓 200 的溫度超過 900°C ，熱負載可太大，其可對形成在晶圓 200 上之半導體裝置的電特徵有影響。當將晶圓 200 的溫度設定成至少 900°C 或更少時，可能限制熱負載對電特性的影響。具體地說，在待受熱處理之 SiOC 膜係形成於其上的晶圓 200 準備用於記憶體裝置的情形中，晶圓 200 能承受約 900°C 的溫度。甚至當晶圓 200 準備用於邏輯裝置時，晶圓 200 能承受高達 700°C 的溫度。當將晶圓 200 的溫度設定成 600°C 或更少時，易於更可靠地避免對裝置結構的熱損壞。另一方面，若將晶圓 200 的溫度設定成少於 200°C ，SiOC 膜的改質效果降低且 NH_3 氣體供應時間(亦即，改質時間)加長，其導致生產力退化。當將晶圓 200 的溫度設定成 200°C 或更多時，SiOC 膜的改質受適當促進，從而將改質時間保持在實際的處理時間內。結果，可將晶圓 200 的溫度設定成 200 至 900°C ，更具體地說，200 至 700°C ，或更加具體地說，200 至 600°C 。

[0129] 供應至處理室 201 中的 NH_3 氣體係藉由熱而活化並從排氣管線 231 排氣。在此時，將經熱活化的 NH_3 氣體供應至晶圓 200。亦即，流入處理室 201 中的氣體係經熱活化 NH_3 氣體而不是 BTCSM 氣體、 H_2O 氣體、及吡啶氣體。因此，將不導致任何氣體反應的經熱活化 NH_3 氣體供應至晶圓 200 並與藉由實施預定次數的步驟 1a 及 2a 而形成在晶圓 200 上的第一膜(SiOC 膜)的至少一部分反應。此容許 SiOC 膜藉由非電漿熱改質並改變為包含 Si、

O、C、及 N 的第二膜，亦即，SiOCN 膜。

[0130] 在此時，因為將晶圓 200 的溫度設定成如上述的相對高溫，促進 NH_3 氣體及 SiOC 膜的反應，使得能將 N 組份引入 SiOC 膜中。此外，因為將晶圓 200 的溫度設定成高於晶圓 200 在上述形成 SiOC 膜之程序中的溫度，若 SiOC 膜如上述地包含大量的水，水易於從該膜脫附。微細孔(或空間)產生在 SiOC 膜中的缺水部分中，因此使 SiOC 膜多孔。當 N 進入不含水的孔中時，甚至更可能將 N 組份引入 SiOC 膜中，且因此改質在實質整體的 SiOC 膜上實施。在此時，引入 SiOC 膜中之至少一部分的 N 組份可與 SiOC 膜中的 Si 形成 Si-N 鍵結。

[0131] 此外，SiOC 膜改質係在藉由上述溫度調整將晶圓 200 的溫度增加並穩定地保持在期望溫度之後實施。亦即，改質 SiOC 膜的程序指示在將晶圓 200 的溫度保持在預定溫度的狀態中將 NH_3 氣體供應至晶圓 200 的持續時間。然而，當晶圓 200 的溫度在上述調整晶圓 200 之溫度的程序中增加時，SiOC 膜改質可藉由在特定時序開始將 NH_3 氣體供應至晶圓 200 而開始。或者，在將於下文描述之沖洗處理室 201 之內部的程序中實施晶圓 200 之溫度的降低可在 NH_3 氣體供應期間開始，然後 SiOC 膜改質可在降低晶圓 200 之溫度的同時繼續。以此方式， NH_3 氣體的供應係在調整(增加)晶圓 200 之溫度的程序及降低晶圓 200 之溫度的程序的至少部分週期中實施，且此等週期可包括在改質 SiOC 膜的程序中。然而，如上文所述之將晶

圓 200 的溫度調整至其的期望溫度係可適於將 N 引入 SiOC 膜中的溫度。因此，當增加或降低晶圓 200 的溫度時，在低於該期望溫度的溫度，將 N 引入 SiOC 膜可受限制或完全不發生，且改質將受限制或完全不發生。因此，改質以將晶圓 200 的溫度保持在期望溫度的方式在特定溫度實施。此容許使 N 引入 SiOC 膜的速率或量穩定，因此實現具有更高品質及更穩定特性的薄膜。

(殘餘氣體移除及沖洗)

[0132] 之後，將閥 243d 關閉以停止 NH_3 氣體的供應。在此時，隨著排氣管線 231 之 APC 閥 244 開啟，藉由真空泵 246 將處理室 201 的內部真空抽空並將殘留在處理室 201 中的未反應 NH_3 氣體、或在該反應之後殘留的 NH_3 氣體、或反應副產物從處理室 201 排除(殘餘氣體移除)。在此時，隨著閥 243g 至 243j 開啟，維持將作為惰性氣體之 N_2 氣體供應至處理室 201 中。 N_2 氣體係用作為沖洗氣體(沖洗)，以進一步改善將殘留在處理室 201 中的未反應 NH_3 氣體、或在 SiOC 膜之形成後殘留的 NH_3 氣體、或反應副產物從處理室 201 排除之效果。

[0133] 作為含 N 的改質氣體，除了 NH_3 氣體外，包含選自由 C 及 N 所組成的群組中之至少一者的改質氣體的實例可包括包含 N 及 H 之二元素的非以胺為底質的氣體，諸如，二亞胺(N_2H_2)氣體、肼(N_2H_4)氣體、及 N_3H_8 氣體等。除了 N_2 氣體外，惰性氣體的實例可包括上文提及

的各種稀有氣體。

(回到大氣壓力)

[0134] 在處理室 201 的內部藉由惰性氣體沖洗之後，隨著閥 243g 至 243j 開啟，當作為惰性氣體的 N_2 氣體繼續從各氣體供應管線 232g 至 232j 供應至處理室 201 中時，處理室 201 的內部氣氛為惰性氣體所取代(惰性氣體取代)且處理室 201 的內部壓力回到大氣壓力(回到大氣壓力)。

[0135] 此外，將晶圓 200 的溫度降低至少於 $200^{\circ}C$ ，更具體地說，約在室溫(溫度降低程序)。亦即，藉由調整加熱器 207 的導電狀態或停止加熱器 207 的導電而降低晶圓 200 的溫度。藉由與沖洗及大氣壓力返回平行地實施晶圓 200 的此種溫度降低，能在更短時間中藉由沖洗氣體，諸如， N_2 氣體，的冷卻效果將晶圓 200 的溫度降低至預定溫度。然而，如上文所述，降低晶圓 200 之溫度的溫度降低程序可在 NH_3 氣體供應程序的週期期間開始。甚至在此情形中，能藉由 NH_3 氣體的冷卻效果在更短時間中將晶圓 200 的溫度降低至預定溫度。

(船形皿卸載及晶圓卸料)

[0136] 之後，密封蓋 219 藉由船形皿昇降器 115 而降下以開啟反應管 203 的底部並同時以晶圓 200 藉由船形皿 217 支撐的方式將經處理的晶圓 200 從歧管 209 的底部

運載出反應管 203(船形皿卸載)。之後，將經處理的晶圓 200 從船形皿 217 卸料(晶圓卸料)。

(3)特殊優點

[0137] 此具體實施例提供如下的一或多個優點。

[0138] (a)根據此具體實施例的膜形成順序，在 SiOC 膜形成程序的步驟 1a 中，將 BTCSM 氣體作為前驅物氣體供應至晶圓 200。以此方式，藉由使用包含 Si、C、及 Cl 並具有 Si-C 鍵結的前驅物氣體，特別係在一個分子中包含 C、Cl、及至少二個 Si 並具有 Si-C 鍵結的前驅物氣體，可能形成包含高濃度之 C 的膜，亦即，具有高 C 濃度的 SiOC 膜。因此，可能得到具有高蝕刻抗性及低介電常數的 SiOC 膜。

[0139] 在低溫條件下使用觸媒氣體以形成薄膜，諸如，SiO 膜的情形中，易於形成對，例如，1%濃度之氫氟酸(1%HF 水溶液)具有高濕蝕刻速率(WER)的膜，亦即，具有低蝕刻抗性的膜。雖然若將 C 包含在膜中可增加該膜的蝕刻抗性，當該膜在，例如，150℃或更少的溫度下形成時，難以將 C 引入 SiO 膜中。

[0140] 因此，此具體實施例利用包含 Si、C、及 Cl 並具有 Si-C 鍵結的前驅物氣體，諸如，BTCSM 氣體。因此，在將第一層形成為晶圓 200 上之最初層的步驟中，因為能將 C 引入第一層，能形成具有充份 C 濃度的 SiOC 膜。此外，能用高精確度控制 SiOC 膜中的 C 濃度。

[0141] 因此，可能得到具有高蝕刻抗性及低介電常數的 SiOC 膜。

[0142] (b)根據此具體實施例的膜形成順序，在 SiOC 膜改質程序中，將 NH_3 氣體供應至晶圓 200 並將 SiOC 膜改質為 SiOCN 膜。因此，可能得到具有高蝕刻抗性及高灰化抗性的薄膜。

[0143] 包含 C 的 SiOC 膜可具有低灰化抗性及低乾蝕刻抗性。因此，SiOC 膜對 HF 的蝕刻抗性可藉由使用 O_2 電漿等的灰化或乾蝕刻而降低。據信此係因為 O_2 電漿的強氧化能力進一步氧化 SiOC 膜並在該膜中形成許多 C-O 鍵結。與 O 偶合的 C 變成 CO 氣體或 CO_2 氣體並易於從 SiOC 膜脫附。因此，據信 SiOC 膜中的 C 濃度由於灰化等因素而降低，導致具有低蝕刻抗性的膜。

[0144] 因此，在此具體實施例中，將 NH_3 氣體用作為改質氣體並將 N 引入 SiOC 膜中。以此方式，藉由將新元素，諸如，N，引入 SiOC 膜中，Si、O、及 C 各者的鍵結狀態變得與改質前之 SiOC 膜中的狀態不同。因此，可能在使用 O_2 電漿的灰化等中防止 C-O 鍵結在膜中形成或防止 C 從該膜脫附。因此，可能改善在改質前在 SiOC 膜上方之該膜的灰化抗性，亦即，氧化抗性。亦即，可能防止膜對 HF 的蝕刻抗性由於灰化等而退化。結果，可能得到具有高蝕刻抗性及高灰化抗性的薄膜。

[0145] (c)根據此具體實施例的膜形成順序，能得到具有高蝕刻抗性及高灰化抗性的薄膜。因此，當將此種薄

膜應用至各種類的半導體裝置時，訊號延遲較不可能產生，因此實現以高速操作的高積集半導體裝置。

[0146] 近期對包括記憶體裝置，諸如，快閃記憶體、DRAM(動態隨機存取記憶體)、及 SRAM(靜態隨機存取記憶體)等、及邏輯裝置等的半導體裝置有高積集度的需求。為滿足此需求，已提議藉由減少對應於圖案寬度及圖案間隔之總和的間距(pitch)而將圖案小型化並降低個別半導體裝置之尺寸的方法。

[0147] 因此，例如，針對電晶體的小型化，已對將低電常數薄膜用作為其係閘極電極之周邊結構的側壁間隔器(SWS)作回顧評論。多層佈線層也能高度有助於半導體裝置的高積集度。在此情形中，常將低介電常數(低-k)薄膜用作為中間絕緣膜以使精細圖案彼此絕緣、或使 3D 結構，諸如，多層佈線層，中的裝置或佈線層彼此絕緣。以此方式，藉由將低-k 薄膜用作為 SWS 或層間絕緣膜，可能限制可由靜電感應等所導致的訊號延遲。

[0148] 在此具體實施例中，藉由形成且然後改質 SiOC 膜，將 SiOC 膜改質成 SiOCN 膜。因此，能得到具有高蝕刻抗性及高灰化抗性的薄膜，其能導致高速及高積集的半導體裝置。

[0149] (d)此具體實施例的基板處理設備可包括用於各種氣體，諸如，前驅物氣體、觸媒氣體、氧化氣體、及改質氣體等，並也可建構成供應選自具有不同分子結構的多種氣體之一或多種氣體的複數條氣體供應線路。使用此

配置，易於依據期望膜組成物等供應選自多種氣體的特定前驅物氣體、觸媒氣體、氧化氣體、或改質氣體。因此，可能使用單一基板處理設備以高重現性形成具有不同組成率及膜品質的通用薄膜。此外，可能針對氣體物種的加入及替換確保設備可操作性的自由度。

[0150] (e)在此具體實施例的基板處理設備中，可針對不同種類的氣體，亦即，不同氣體系統，準備用於膜形成的複數個程序操作法(描述程序次序及程序條件的程式)。此外，在此具體實施例的基板處理設備中，可針對不同程序條件準備複數個程序操作法，諸如，將各氣體，諸如，觸媒氣體，的供應量或流動率設定成不同數值。使用此等程序操作法，易於依據期望膜組成物、膜品質、或膜厚度等從多種氣體選擇特定前驅物氣體、觸媒氣體、氧化氣體、或改質氣體並選擇彼等的流動率等。操作者可依據期望膜組成物等根據選自複數個程序操作法的合適程序而操作膜形成程序。因此，可能使用單一基板處理設備以高重現性形成具有不同組成率及膜品質的通用薄膜。此外，能降低操作者的操作負擔(輸入程序步驟及程序條件的負擔)，且因此，基板的處理可迅速地啟動，同時避免操控錯誤。

(4)具體實施例的修改

[0151] 其次，將參考圖 5B、6A、及 6B 描述此具體實施例的修改。

(修改)

[0152] 在上述 SiOC 膜改質程序中，例如，藉由選擇不同種類的待供應改質氣體，可將 N 以外的元素選擇為待加至 SiOC 膜的元素。

[0153] 亦即，在 SiOC 膜改質程序中，能藉由從包含不同元素的多種改質氣體(亦即，包含選自由 C 及 N 所組成的群組中之至少一者的多種改質氣體)選擇及供應特定改質氣體(含碳(C)改質氣體、含氮(N)改質氣體、或含 C 及 N 的改質氣體)而選擇待包含在 SiOC 膜中的元素。

[0154] 為從多種改質氣體選擇及供應特定改質氣體，特定改質氣體能藉由從用於供應包含不同元素的多種改質氣體或具有不同分子結構之多種改質氣體的複數條供應線路選擇特定改質氣體而供應。如上文所述，在圖 4 及 5A 所示之膜形成順序的實例中，藉由選擇 NH_3 氣體供應線路將 NH_3 氣體供應為特定改質氣體。此外，如圖 5B 所示，在本具體實施例之修改的膜形成順序的實例中，藉由選擇 C_3H_6 氣體供應線路將 C_3H_6 氣體供應為特定改質氣體。以此方式，藉由將 C_3H_6 氣體取代 NH_3 氣體用作為改質氣體，可能得到進一步包含 C 的 SiOC 膜，亦即，具有甚至比改質前之 SiOC 膜中的 C 濃度更高之 C 濃度的 SiOC 膜，與在上述具體實施例中得到的 SiOCN 膜不同。此處，可將進一步包含 C 的 SiOC 膜稱為摻雜(加)有 C 的 SiOC 膜。

[0155] 在此修改中，取代上述 NH_3 氣體供應程序，

實施包括將 C_3H_6 氣體供應至晶圓 200 之程序的 SiOC 膜改質程序。將於下文描述將 C_3H_6 氣體供應至晶圓 200 的順序。

(C_3H_6 氣體供應)

[0156] 在藉由實施預定次數之與上述步驟 1a 及 2a 相同的步驟而將 SiOC 膜形成在晶圓 200 上，然後產生壓力調整及溫度調整之後，將閥 243f 開啟以容許 C_3H_6 氣體流入氣體供應管線 232f 中。 C_3H_6 氣體的流動率係藉由 MFC 241f 調節。將具有其流動率經調節的 C_3H_6 氣體從氣體供應孔 250c 經由氣體供應管線 232c 供應至處理室 201 中並從排氣管線 231 排氣。在此時，將 C_3H_6 氣體供應至晶圓 200(C_3H_6 氣體供應)。在同時，將閥 243i 開啟以容許惰性氣體，諸如， N_2 氣體，流入氣體供應管線 232i 中。 N_2 氣體的流動率係藉由 MFC 241i 調節。將具有其流動率經調節的 N_2 氣體連同 C_3H_6 氣體供應至處理室 201 中，並從排氣管線 231 排氣。

[0157] 供應至處理室 201 中的 C_3H_6 氣體係藉由熱而活化並從排氣管線 231 排氣。在此時，將經熱活化的 C_3H_6 氣體供應至晶圓 200。亦即，流入處理室 201 中的氣體係經熱活化 C_3H_6 氣體而不是 BTCSM 氣體、 H_2O 氣體、及吡啶氣體。因此，將不導致任何氣體反應的經熱活化 C_3H_6 氣體供應至晶圓 200 並與藉由實施預定次數之與步驟 1a 及 2a 相同的步驟而形成在晶圓 200 上的 SiOC 膜的

至少一部分反應。此容許 SiOC 膜藉由非電漿熱改質並改變為包含 Si、O、及 C 的薄膜，亦即，進一步包含 C 的 SiOC 膜。

[0158] 在此時，藉由將晶圓 200 的溫度設定成相對高溫，促進 C_3H_6 氣體與 SiOC 膜的反應，使得能將 C_3H_6 氣體中的 C 組份引入 SiOC 膜中。此外，藉由將晶圓 200 的溫度設定成高於晶圓 200 在形成 SiOC 膜之程序中的溫度，若 SiOC 膜包含大量的水，水易於從該膜脫附。微細孔(或空間)產生在 SiOC 膜中的缺水部分中，因此使 SiOC 膜多孔。當 C 進入不含水的孔中時，甚至更可能將 C 組份引入 SiOC 膜中，且因此對實質上整體的 SiOC 膜實施改質。在此時，引入 SiOC 膜中之至少一部分的 C 組份可與膜中的 Si 形成 Si-C 鍵結。

[0159] 以此方式，藉由將所形成的 SiOC 膜改質為進一步包含 C 的 SiOC 膜，可能得到具有高灰化抗性的薄膜。此係因為當改質後的 SiOC 膜比改質前的 SiOC 膜具有更高的 C 濃度時，即使由於，例如，灰化而將特定量的 C 從前者脫附，前者中的 C 濃度仍能保持在比後者更高的含量。當 SiOC 膜進一步包含 C 以取代 N 時，能改善對熱磷酸的濕蝕刻速率。當 SiOC 膜進一步包含 C 以取代 N 時，介電常數能比改質前的 SiOC 膜更低。

[0160] 在將所形成的 SiOC 膜改質為進一步包含 C 的 SiOC 膜後，將閥 243f 關閉以停止 C_3H_6 氣體的供應。

[0161] 在此時，程序條件，諸如，處理室 201 的內

部壓力、氣體的供應量及供應時間，諸如，改質氣體及 N_2 氣體、及晶圓 200 的溫度等，可與圖 4 及 5A 之上述順序的程序條件相同。當供應 C_3H_6 氣體時，與上述具體實施例相似，實施 N_2 氣體的供應以防止 C_3H_6 氣體引入目前未使用的噴嘴 249a、249b、及 249d 及緩衝室 237 中。

[0162] 作為含 C 的改質氣體，除了 C_3H_6 氣體外，包含選自由 C 及 N 所組成的群組之至少一者的改質氣體的實例可包括以烴為底質的氣體，諸如，乙烯(C_2H_4)氣體及甲烷氣體(CH_4)、及甲矽烷(CH_3SiH_3)氣體等。除了 N_2 氣體外，惰性氣體的實例可包括上文提及的各種稀有氣體。

[0163] 或者，可使用包含 C 及 N 的其他改質氣體。在此情形中，可形成進一步包含 C 及 N 的 SiOCN 膜。包含 C 及 N 之改質氣體的實例可包括含 C 的氣體，諸如， C_3H_6 氣體、含 N 的氣體，諸如， NH_3 氣體、及含 C 及 N 的氣體，諸如，以胺為底質的氣體等。以胺為底質之氣體的實例可包括三乙胺($(C_2H_5)_3N$ ，縮寫：TEA)氣體、二乙胺($(C_2H_5)_2NH$ ，縮寫：DEA)氣體、單乙胺($(C_2H_5)NH_2$ ，縮寫：MEA)氣體、三甲胺($(CH_3)_3N$ ，縮寫：TMA)氣體、及單甲胺($(CH_3)NH_2$ ，縮寫：MMA)氣體等。

[0164] 以此方式，藉由使用包含 C 及 N 的改質氣體以形成進一步包含 C 及 N 的 SiOCN 膜，C 濃度可更高於改質前之 SiOC 膜中的 C 濃度且藉由新引入的 N 改變該膜中之各元素的鍵結狀態，因此得到具有甚至更高之灰化抗性的膜。

[0165] 如上文所述之藉由改變供應至晶圓 200 的氣體種類而改變膜組成物等的方法也能應用至，例如，形成 SiOC 膜的程序。

[0166] 亦即，在上述供應前驅物氣體及觸媒氣體的程序中，藉由從所供應的前驅物氣體(例如，BTCSM 氣體、BTCSE 氣體、TCDMDS 氣體、DCTMDS 氣體、及 MCPMDS 氣體)選擇合適氣體，能控制 SiOC 層並進一步控制由 SiOC 層之堆疊形成的 SiOC 膜中的 C 濃度。換言之，在供應前驅物氣體及觸媒氣體的程序中，藉由從具有不同分子結構的多種前驅物氣體選擇特定前驅物氣體，能控制 SiOC 層及 SiOC 膜中的 C 濃度。

[0167] SiOC 膜中的 C 濃度可藉由所擇取的前驅物氣體的種類而受控制，因為前驅物氣體之分子結構中的 C 配置彼此不同。在一分子中具有 Si-C-Si 鍵結及 Si-C-C-Si 鍵結之以伸烷基鹵矽烷為底質的前驅物氣體，諸如，BTCSM 氣體或 BTCSE 氣體，具有 C 插入在 Si 之間的分

子結構。因此，此前驅物氣體維持將許多 Cl 與殘留的 Si 鍵結部結合的狀態。例如，在 BTCSM 氣體及 BTCSE 氣體中，Cl 與四個 Si 鍵結部中的三者結合。據信包括在一分子中的許多 Cl 改善 BTCSM 氣體及 BTCSE 氣體的反應性。因此，當使用 BTCSM 氣體或 BTCSE 氣體時，例如，SiOC 膜的沈積率改善。經改善的沈積率導致使用 BTCSM 氣體或 BTCSE 氣體之膜形成程序的可用條件範圍(處理窗)擴大。以此方式，因為用於得到期望 C 濃度的膜形成

條件能從擴大的處理窗選擇，易於增加 SiOC 膜中的 C 濃度。也能改善 SiOC 膜中之 C 濃度的可控制性。包括在 SiOC 膜中的 C 的數量小於 TCDMDS 氣體等中的 C 的數量。然而，據信此對 SiOC 膜中之 C 濃度的改善有不利作用。本發明人已依據 C 濃度的改善證實 BTCSM 氣體優於 TCDMDS 氣體。

[0168] 具有與 Si 結合的烷基，諸如，甲基，之以烷基鹵矽烷為底質的前驅物氣體，諸如，TCDMDS 氣體、DCTMDS 氣體、或 MCPMDS 氣體，具有以甲基取代以氯矽烷為底質之前驅物氣體的部分氯基的分子結構。當儘可能地降低氣體分子中的 Cl 的數量時，TCDMDS 氣體、DCTMDS 氣體、或 MCPMDS 氣體的反應相對緩慢地進展，其更可能得到更緊密的 SiOC 膜。因此，具有受適當限制之 C 濃度的 SiOC 膜甚至可能維持高蝕刻抗性。在 TCDMDS 氣體及 DCTMDS 氣體之間的比較中，已證實在其分子中包括甲基，亦即，許多 C，的 DCTMDS 氣體在將 C 引入該膜上具有有利作用。

[0169] 相似地，在供應氧化氣體及觸媒氣體的程序中，能依據期望膜組成物等適當地選擇所供應之觸媒氣體的種類。例如，據信具有不同分子結構的觸媒氣體具有不同的觸媒作用強度。也據信此種不同的觸媒作用係藉由經選擇種類的觸媒氣體以控制 SiOC 膜中的膜組成物之可控制性的因子。例如，若選擇具有作為觸媒作用之指標的大 pKa 值的觸媒氣體，氧化氣體的氧化能力增強、Si-C 鍵結

裂斷、且因此 C 濃度傾向於降低。若選擇具有小 pKa 值的觸媒氣體，氧化氣體的氧化能力弱化、Si-C 鍵結仍維持、且因此 C 濃度傾向於增加。可將各種因子視為控制 SiOC 膜中的膜組成物之可控制性的另一因子，包括與各種觸媒氣體的觸媒反應、及所產生的鹽等有關之各種材料的蒸汽壓力中的不同、及 pKa 值中的不同等、及彼等的組合。以此方式，藉由從具有不同分子結構之多種觸媒氣體選擇及供應特定觸媒氣體，可能控制 SiOC 層及 SiOC 膜中的 C 濃度。

[0170] 在供應氧化氣體及第二觸媒氣體的程序中所供應之觸媒氣體的種類可與在供應前驅物氣體及第一觸媒氣體的程序中所供應之觸媒氣體的種類相同或不同。

[0171] 當選擇前驅物氣體及觸媒氣體的種類時，Si 濃度及 O 濃度可藉由控制 SiOC 膜的 C 濃度而相對地改變。亦即，SiOC 膜的組成物可整體地改變，或替代地，前驅物氣體及觸媒氣體的種類可針對全面控制 SiOC 膜之組成物的目的地而選擇。

[0172] 當將步驟 1a 及 2a 的上述該組步驟實施數次時，前驅物氣體及觸媒氣體的種類可在實施期間改變。當將步驟 1a 及 2a 的該組步驟實施數次時，觸媒氣體的供應量可在實施期間改變。因此，SiOC 膜中的 C 膜厚度可在膜厚度方向上改變。

(其他修改)

[0173] 已在上述具體實施例中說明 SiOC 膜形成程序及 SiOC 膜改質程序係在將待處理的晶圓 200 容納在相同處理室 201 中的狀態下實施。在此修改中，SiOC 膜形成程序及 SiOC 膜改質程序係在將待處理的晶圓 200 容納於其中的不同處理室中實施。

[0174] 具體地說，如圖 6A 及 6B 所示，例如，與上述具體實施例相似，SiOC 膜形成程序係在顯示於圖 1 及 2 中之基板處理設備(在下文中稱為第一基板處理部)的處理室 201(在下文中稱為第一處理室)中實施。構成第一基板處理部之不同組件的操作係由控制器 121(在下文中稱為第一控制部)控制。然後，在將包括與上述步驟 1a 及 2a 相同之步驟 1b 及 2b 的一組步驟實施預定次數之後，在該處理室中循序地實施沖洗、回到大氣壓力、船形皿卸載、及晶圓卸料。

[0175] 隨後，在與處理室 201 不同的另一處理室中實施將形成在從船形皿 217 卸載之晶圓 200 上的 SiOC 膜改質的程序。此另一處理室(在下文中稱為第二處理室)使用在分離的處理基板設備中(在下文中稱為第二基板處理部)，其與使用在上述具體實施例中的基板處理設備相似，但與在其中實施 SiOC 膜形成程序的該基板處理設備不同。構成第二基板處理部之不同組件的操作係由第二控制部控制。在第二基板處理部中，循序實施晶圓裝填及船形皿載入，與用於第一基板處理部之上述具體實施例中相似。此外，與上述具體實施例的 SiOC 膜改質程序相似，

實施壓力調整、溫度調整、 NH_3 氣體供應、及殘餘氣體移除。之後，與上述具體實施例相似，循序地實施沖洗、回到大氣壓力、船形皿卸載、及晶圓卸料。

[0176] 在上述程序中，基板處理系統主要係由用於形成 SiOC 膜的第一基板處理部及用於改質 SiOC 膜的第二基板處理部建構。

[0177] 如上文所述，SiOC 膜形成程序及 SiOC 膜改質程序可在相同處理室 201 中(亦即，原處)或在不同處理室中(第一處理室及第二處理室)(亦即，異處)實施。當二個程序原處實施時，晶圓 200 能在將晶圓 200 置於真空下而不暴露於空氣中的狀態下一致地處理。因此，膜形成程序能以較高穩定度實施。當二個程序於異處實施時，能將各處理室的內部溫度預定成各程序中的處理溫度或接近處理溫度的溫度，從而縮短溫度調整所需要的時間。因此，可能增加良率。

[0178] 用於改質 SiOC 膜的處理室可係包括用於熱處理的熱處理爐及用於擴散之擴散爐的處理室，與上述具體實施例的處理基板設備不同。可將基板處理系統建構為如上文所述之其中第一基板處理部與第二處理部分離的獨立型設備的群組，或在其中將第一及第二基板處理部載置在相同平板上的單叢集型設備。此基板處理系統也能在與圖 4 及 5A 所示之順序中的程序條件相同的程序條件下形成薄膜。

<第二具體實施例>

[0179] 其次，將描述本揭示發明的第二具體實施例。

(1)膜形成程序

[0180] 已在上述具體實施例中說明 SiOC 膜係藉由實施預定次數之包括步驟 1a 及 2a 的該組步驟而形成，然後 SiOC 膜係藉由改質氣體而改質。在第二具體實施例中，SiOCN 膜係藉由實施預定次數的循環而形成，該循環包括將藉由與上述步驟 1a 及 2a 相同之步驟 1c 及 2c 而形成的 SiOC 膜改質為進一步包含 N 的 SiOCN 層。在第二具體實施例中，與第一具體實施例相似，使用顯示於圖 1 及 2 中的基板處理設備。在以下描述中，構成基板處理設備之各種元件的操作係由控制器 121 控制。

[0181] 如圖 7 及 8A 所示，在第二具體實施例中，將描述在其中藉由實施預定次數的循環而將 SiOCN 膜作為包含 Si、O、C、及 N 的薄膜形成在晶圓 200 上的實例，該循環包括：將 BTCSM 氣體作為前驅物氣體及吡啶氣體作為第一觸媒氣體供應至晶圓 200(步驟 1c)；將 H₂O 氣體作為氧化氣體及吡啶氣體作為第二觸媒氣體供應至晶圓 200(步驟 2c)；將含 N 之 NH₃ 改質氣體作為包含選自由 C 及 N 所組成之群組中的至少一者的改質氣體供應至晶圓 200(步驟 3c)。

[0182] 在此情形中，在供應 NH₃ 氣體至晶圓 200 的

步驟中，將經電漿激發的 NH_3 氣體供應至晶圓 200。

[0183] 此順序與第一具體實施例之膜形成順序的不同在於供應經電漿激發的 NH_3 氣體的步驟 3c 及步驟的實施次序。此順序的步驟 1c 及 2c 與第一具體實施例中的步驟相同。將於下文描述此具體實施例的步驟 3c 及步驟實施次序。

[步驟 3c]

(NH_3 氣體供應)

[0184] 在步驟 2c 終結以將殘餘氣體從處理室 201 移除之後，將閥 243d 開啟以使 NH_3 氣體流入氣體供應管線 232d 中。 NH_3 氣體的流動率係藉由 MFC 241d 調節。將具有其流動率受調節之 NH_3 氣體從氣體供應孔 250d 供應至緩衝室 237 中。在此時，藉由將高頻(RF)電力從高頻電源 273 經由匹配器 272 供應至桿形電極 269 及 270 之間，供應至緩衝室 237 中的 NH_3 氣體受電漿激發。將作為活性物種的經電漿激發的 NH_3 氣體從氣體供應孔 250e 供應至處理室 201 中並從排氣管線 231 排氣。此時，將經電漿活化(激發)的 NH_3 氣體供應至晶圓 200(NH_3 氣體供應)。同時，將閥 243j 開啟以使 N_2 氣體流入氣體供應管線 232j 中。 N_2 氣體的流動率係藉由 MFC 241j 調節。將具有流動率經調節的 N_2 氣體連同 NH_3 氣體供應至處理室 201 中，並從排氣管線 231 排氣。此時，與第一具體實施例相似，適當地實施 N_2 氣體供應以防止 NH_3 氣體引入目前未使用

的噴嘴 249a 至 249c 等中。

[0185] 此時，將 APC 閥 244 適當地調節成將處理室 201 的內部壓力設定成落在，例如，少於大氣壓力，更具體地說，1 至 13300 帕(0.0075 至 100 托)，或更加具體地說，133 至 2666 帕(1 至 20 托)的範圍內。將由 MFC 241d 控制之 NH_3 氣體的流動率設定成落在，例如，1 至 2000sccm，更具體地說，10 至 1000sccm 的範圍內。將藉由 MFC 241g 至 241j 控制之 N_2 氣體的流動率設定成落在，例如，100 至 10000sccm 的範圍內。將 NH_3 氣體供應至晶圓 200 之間的時間週期設定成落在，例如，1 至 100 秒，更具體地說，5 至 60 秒的範圍內。

[0186] 將加熱器 207 的溫度設定成使得將晶圓 200 的溫度設定成與晶圓 200 在步驟 1c 及 2c 中的溫度相同的範圍，亦即，從室溫至 150°C ，更具體地說，室溫至 100°C 、或更加具體地說，50 至 100°C 之範圍內的溫度。將從高頻電源 273 施用在桿形電極 269 及 270 之間的高頻電力設定成落在，例如，50 至 1000W 的範圍內。

[0187] 在此時，流入處理室 201 中的氣體係經電漿激發的 NH_3 氣體並包含，例如， N 離子(N^*)的活性物種。此外，BTCSM 氣體、 H_2O 氣體、及吡啶氣體未流入處理室 201 中。因此，將未導致任何氣態反應的經活化的 NH_3 氣體供應至晶圓 200。作為在步驟 1c 及 2c 中形成在晶圓 200 上之第二層的 SiOC 層主要係藉由此活性物種改質。此活性物種的能量高於第一具體實施例中之經熱活化的

NH_3 氣體的能量。因此，藉由將活性物種的能量提供至 SiOC 層，包括在 SiOC 層中的至少一部分 Si-O 鍵結及 Si-C 鍵結裂斷。作為活性物種的 N^* 與不同於與 O 或 C 鍵結的殘餘 Si 鍵結部偶合。以此方式，據信引入 SiOC 層中的至少一部分 N 形成 Si-N 鍵結。此外，部分的 N 可與殘餘的 O 或 C 鍵結偶合，以形成 N-O 鍵結或 N-C 鍵結。

[0188] 以此方式，將作為第二層的 SiOC 層改變(改質)為包含 N 的第三層，亦即， SiOCN 層。

(殘餘氣體移除)

[0189] 在將 SiOCN 層作為第三層形成在晶圓 200 上之後，停止將高頻電力從高頻電源供應至桿形電極 269 及 270 之間。此外，將閥 243d 關閉以停止 NH_3 氣體的供應。在此時，以與第一具體實施例相同的次序將殘餘氣體從處理室 201 移除。

[0190] 作為含 N 的改質氣體，除了 NH_3 氣體外，包含選自由 C 及 N 所組成的群組中之至少一者的改質氣體的實例可包括上文提及的含 N 之氣體。除了 N_2 氣體外，惰性氣體的實例可包括上文提及的各種稀有氣體。

(實施預定次數)

[0191] 當實施一或多次(亦即，預定(n)次數)包括步驟 1c、2c、及 3c 的一循環時，可能將具有預定組成物及預定膜厚度的 SiOCN 膜形成在晶圓 200 上。該一循環可

重複數次。亦即，可將每一循環形成的 SiOCN 層的厚度設定成小於期望厚度且將該一循環重複數次直到 SiOCN 層到達期望厚度。

[0192] 之後，以與第一具體實施例相同的次序實施沖洗、回到大氣壓力、船形皿卸載、及晶圓卸料，然後第二具體實施例的膜形成程序結束。

(2)特殊優點

[0193] 除了第一具體實施例的優點外，第二具體實施例提供一或多個下列優點。

[0194] (a)根據此具體實施例的膜形成順序，在步驟 3c 中，將經電漿激發的 NH_3 氣體供應至晶圓 200。因此，該 NH_3 氣體比經熱活化的 NH_3 氣體保持更多活性，且可異常地增強 NH_3 氣體在 SiOC 層上的改質作用。作為引入 SiOC 層中之活性物種的 N^* 大多與 Si 等結合，並更穩健及穩定地包含在 SiOC 層中。亦即，藉由此改質程序得到的 SiOCN 層能係包含許多 Si-N 鍵結之更穩健及穩定的層。因此，所產生的 SiOCN 膜能係更高品質的薄膜。

[0195] (b)根據此具體實施例的膜形成順序，在步驟 3c 中，將經電漿激發的 NH_3 氣體供應至晶圓 200。SiOC 層上的改質作用能藉由經電漿激發的 NH_3 氣體而異常地增強。

[0196] 因此，能充份地實施 SiOC 層改質，甚至在，例如，150 或更少的低溫條件下，其可導致晶圓 200 所承

受之熱歷史的進一步改善。

[0197] 例如，低熔點金屬材料已漸增地使用在電晶體的閘極周圍。因此，用作為 SWS(側壁間隔器)或中間層絕緣膜的低-k 薄膜必需在，例如，150°C 或更少，有時，100°C 或更少的低溫條件下形成。

[0198] 在此具體實施例中，SiOCN 膜係藉由在，例如，150°C 的低溫條件下實施 SiOC 膜形成程序及 SiOC 膜改質程序而形成。因此，能得到具有高蝕刻抗性及高灰化抗性的薄膜，其能導致高速及高積集的半導體裝置。

[0199] (c)根據此具體實施例的膜形成順序，將晶圓 200 在步驟 3c 中的溫度設定成等於晶圓 200 在步驟 1c 及 2c 中的溫度。因此，例如，當實施預定次數之包括步驟 1c、2c、及 3c 的循環時，各步驟能不在途中調整溫度的情況下實施。因此，能節省增加或降低晶圓 200 之溫度所需要的時間以降低每一循環的處理時間，且因此降低總處理時間。

(3)修改

[0200] 其次，將描述此具體實施例的修改。

[0201] 如圖 8B 所示，在一修改中，可將包含 C 及 N 的改質氣體取代包含 N 的改質氣體用於 SiOC 層改質程序。可將包含含 C 之氣體及含 N 之氣體的氣體用作為含 C 及 N 的改質氣體。例如，可將 C₃H₆ 氣體及 NH₃ 氣體並行地電漿激發並供應至晶圓 200。在此情形中，C₃H₆ 氣體可

藉由供應至處理室 201 中之 NH_3 氣體的電漿而在處理室 201 中間接激發。或者，例如，可將作為含 C 及 N 的改質氣體之以胺為底質的氣體電漿激發並供應至晶圓 200。在此情形中，以胺為底質的氣體可從安裝在緩衝室 237 外側但在處理室 201 內的噴嘴供應，並可在處理室 201 中藉由供應至處理室 201 中的惰性氣體，諸如， N_2 氣體，間接激發。因此，能得到進一步包含 C 及 N 的 SiOCN 膜。

[0202] 在另一修改中，可將包含 C 的改質氣體取代包含 N 的氣體用於 SiOC 層改質程序。例如，作為含 C 的改質氣體， C_3H_6 氣體可藉由輔助氣體電漿激發並供應至晶圓 200。因此，能得到進一步包含 C 的 SiOC 膜。

[0203] 在另一修改中，針對 SiOC 層改質程序，作為含 C 的改質氣體，取代將經電漿激發的 C_3H_6 氣體供應至晶圓 200，可將非電漿激發的 C_3H_6 氣體連同吡啶氣體作為觸媒氣體供應至晶圓 200。當共同供應非電漿激發的 C_3H_6 氣體及吡啶氣體時，在，例如， 150°C 或更少的低溫條件下， C_3H_6 氣體能活化且 SiOC 層的改質能藉由經活化的 C_3H_6 氣體實施。此外，晶圓 200 在 SiOC 層改質程序中的溫度可等於晶圓 200 在 SiOC 層形成程序中的溫度，並能降低每一循環的處理時間。

[0204] 在此等修改中，程序條件，諸如，處理室 201 的內部壓力、氣體的供應量及供應時間，諸如，改質氣體及 N_2 氣體、及晶圓 200 的溫度等，可與圖 7 及 8A 之上述順序的程序條件相同。若使用觸媒氣體，可將觸媒氣體的

流動率設定成落在 1 至 2000sccm，更具體地說，10 至 1000sccm 的範圍內。當供應各氣體時，如同上述具體實施例，實施 N_2 氣體的供應以防止各氣體引入目前未使用的噴嘴 249a 至 249d 及緩衝室 237 中。

[0205] 在第二具體實施例及其修改中，實施預定次數之包括循序地實施將數種氣體供應至晶圓 200 之程序的循環。然而，如同第一具體實施例，藉由實施預定次數之包括與步驟 1a 及 2a 相同之步驟的一組步驟，可首先將 SiOC 膜形成在晶圓 200 上。然後，可將改質氣體電漿激發並供應至晶圓 200，或可將 C_3H_6 氣體作為改質氣體連同吡啶氣體供應至晶圓 200。以此方式，可將 SiOC 膜改質為進一步包含 C 及/或 N 的 SiOC 膜或 SiOCN 膜。甚至在此情形中，程序條件可與圖 7 及 8A 之順序的程序條件相同。

[0206] 然而，在藉由將 C_3H_6 氣體連同吡啶氣體供應至晶圓 200 而將 SiOC 膜改質的情形中，可將晶圓 200 的溫度設定成高於晶圓 200 在 SiOC 膜形成程序中的溫度。具體地說，可將晶圓 200 的溫度設定成等於晶圓 200 在第一具體實施例之 SiOC 膜改質程序中的溫度。若晶圓 200 在 SiOC 膜改質程序中的溫度幾乎等於晶圓 200 在圖 4 及 5A 所示之順序的 SiOC 膜形成程序中的溫度，雖然可實現至少改質 SiOC 膜之表面的效果，仍有 C_3H_6 氣體的改質未實施在整體膜的可能性。當將晶圓 200 在 SiOC 膜改質程序中的溫度設定成高於晶圓 200 在 SiOC 膜形成程序中的

溫度， C_3H_6 氣體的改質能實施在整體 SiOC 膜，從而得到更均勻薄膜。此外，水能輕易地從 SiOC 膜脫附，且 C 能輕易地引入缺水孔中。

[0207] 在將改質氣體電漿激發並供應至晶圓 200 以改質 SiOC 膜的情形中，可將晶圓 200 的溫度設定成等於晶圓 200 在與步驟 1a 及 2a 相同之步驟中的溫度。因為經電漿激發的改質氣體保持更多活性，改質氣體的改質能實施在整體 SiOC 膜，即使在低溫時。然而，甚至在使用電漿的情形中，可將晶圓 200 的溫度設定成高於晶圓 200 在與步驟 1a 及 2a 相同之步驟中的溫度，或可設定成 $500^{\circ}C$ 或更少。當以 $500^{\circ}C$ 的上限增加晶圓 200 的溫度時，水能輕易地從 SiOC 膜脫附且 C 及 N 能輕易地引入缺水孔中。若晶圓 200 的溫度超過 $500^{\circ}C$ ，水脫附及引入 C 及 N 的效果不會再有任何增強。因此，當將晶圓 200 的溫度設定成 $500^{\circ}C$ 或更少時，從 SiOC 膜脫附水及將 C 及 N 引入 SiOC 膜中的效果能增強而不使晶圓 200 的熱歷史退化。特別當將晶圓 200 的溫度設定成 300 至 $500^{\circ}C$ ，更具體地說，300 至 $400^{\circ}C$ 時，此效果能進一步增強。

<第三具體實施例>

[0208] 其次，將描述本揭示發明的第三具體實施例。

(1)膜形成程序

[0209] 已在上述具體實施例中說明使用用作為 Si 源及 C 源的前驅物氣體，諸如，BTCSM 氣體等，以形成 SiOC 膜且 SiOC 膜藉由改質氣體而改質。在第三具體實施例中，使用用作為 Si 源但不是 C 源的前驅物氣體以形成 SiO 膜且該 SiO 膜藉由改質氣體而改質。在第三具體實施例中，與第一及第二具體實施例相似，使用顯示於圖 1 及 2 中的基板處理設備。在以下描述中，構成基板處理設備之各種元件的操作係由控制器 121 控制。

[0210] 如圖 9 及 10A 所示，在第三具體實施例中，將描述在其中藉由實施預定(n)次數的一組步驟而將 SiO 膜作為包含 Si 及 O 的第一膜形成在晶圓 200 上的實例，該組步驟包括：將包含 Si 及鹵素元素的 HCDS 氣體用作為 Si 源但不是 C 源的前驅物氣體及作為第一觸媒氣體的吡啶氣體供應至晶圓 200(步驟 1d)；及將作為氧化氣體的 H₂O 氣體及作為第二觸媒氣體的吡啶氣體供應至晶圓 200(步驟 2d)，及藉由將含 C 及 N 之 C₃H₆ 氣體及 NH₃ 氣體作為包含選自由 C 及 N 所組成之群組中的至少一者之改質氣體供應至晶圓 200 而將 SiO 膜改質為作為進一步包含 C 及 N 之第二膜的 SiOCN 膜。

(SiO 膜形成程序)

[0211] 與第一及第二具體實施例相似，在實施晶圓裝填、船形皿載入、壓力調整、及溫度調整之後，循序地實施下列步驟，亦即，步驟 1d 及 2d。

[步驟 1d]

(HCDS 氣體及吡啶氣體的供應)

[0212] 將閥 243e 開啟以容許 HCDS 氣體流入氣體供應管線 232e 中。HCDS 氣體的流動率係藉由 MFC 241e 調節。將具有流動率經調節的 HCDS 氣體從氣體供應孔 250a 供應至處理室 201 中並從排氣管線 231 排氣。在此時，將 HCDS 氣體供應至晶圓 200(HCDS 氣體供應)。在同時，將閥 243g 開啟以容許惰性氣體，諸如， N_2 氣體，流入氣體供應管線 232g 中。 N_2 氣體的流動率係藉由 MFC 241g 調節。將具有流動率經調節的 N_2 氣體連同 HCDS 氣體供應至處理室 201 中，並從排氣管線 231 排氣。

[0213] 與上述吡啶氣體的供應相似，將吡啶氣體供應至晶圓 200。當供應各氣體時，與第一及第二具體實施例相似，實施 N_2 氣體的供應以防止各氣體引入目前未使用的噴嘴 249b 及 249d 及緩衝室 237 中。

[0214] 以此方式，當將 HCDS 氣體供應至晶圓 200 時，將包含 C 並具有，例如，少於一個原子層至數個原子層的厚度之含 Si 層形成為晶圓 200 之表面(基層)上的第一層。包含 C 的含 Si 層可係包含 C 的 Si 層、HCDS 氣體吸附層、或二者。

[0215] 包含 C 的 Si 層通常指以 Si 製造並包含 C 的連續層或不連續層，或包含 C 並藉由層壓此等連續及不連續層而形成的 Si 薄膜。以 Si 製造並包含 C 的連續層有時可指包含 C 的 Si 薄膜。包含 C 之 Si 層中的 Si 不僅也包

括未完全與 Cl 去耦合的 Si，也包括完全與 Cl 去耦合的 Si。

[0216] HCDS 氣體吸附層包括 HCDS 氣體分子連續吸附層及 HCDS 氣體分子不連續吸附層。亦即，HCDS 氣體吸附層包括具有由 HCDS 分子構成的一個分子層或更少之厚度的吸附層。構成 HCDS 氣體吸附層的 HCDS(Si_2Cl_6)分子包括在其中 Si 部分地與 Cl 去耦合的分子。亦即，HCDS 氣體吸附層包括 HCDS 分子化學吸附層及 HCDS 分子物理吸附層。

[0217] 作為觸媒氣體的吡啶氣體弱化晶圓 200 之表面的 O-H 鍵結力以加速 HCDS 氣體的解離及藉由分子化學吸附促進第一層的形成。亦即，例如，用作為觸媒氣體的吡啶氣體作用在存在於晶圓 200 之表面上的 O-H 鍵結以弱化 O-H 鍵結力。當具有經弱化鍵結力的氫(H)與 HCDS 氣體的 Cl 反應時，產生及脫附氯化氫(HCl)氣體並將不具有 Cl 的 HCDS 分子(鹵化物)化學吸附在晶圓 200 的表面上。亦即，將 HCDS 氣體化學吸附層形成在晶圓 200 的表面上。以此方式，作為 HCDS 氣體之觸媒氣體的吡啶氣體顯示與作為 Si 源及 C 源之前驅物氣體，諸如，上述 BTCSM 氣體，相同的觸媒作用。

[0218] 在此時，程序條件，諸如，處理室 201 的內部壓力、氣體的供應量及供應時間，諸如，前驅物氣體、觸媒氣體、及 N_2 氣體、及晶圓 200 的溫度等，可與圖 4 及 5A 之上述順序的程序條件相同。

(殘餘氣體移除)

[0219] 在將包含 Cl 之含 Si 層形成為晶圓 200 上的第一層之後，將閥 243e 關閉以停止 HCDS 氣體的供應。此外，以與第一及第二具體實施例相同的次序將吡啶氣體的供應停止並將殘餘氣體從處理室 201 移除。

[0220] 作為包含 Si 及鹵素元素的前驅物氣體，除了 HCDS 氣體外，用作為 Si 源但不是 C 源之前驅物氣體的實例可包括在氣體分子中不包含 C 之以氯矽烷為底質的前驅物氣體，諸如，四氯化矽(SiCl_4 ，縮寫：STC)氣體、三氯矽烷(SiHCl_3 ，縮寫：TCS)氣體、二氯矽烷(SiH_2Cl_2 ，縮寫：DCS)氣體、及單氯矽烷(SiH_3Cl ，縮寫：MCS)氣體等。

[0221] 除了吡啶氣體外，觸媒氣體的實例可包括上文提及之各種以胺為底質的觸媒氣體。除了 N_2 氣體外，惰性氣體的實例可包括上文提及的各種稀有氣體。

[步驟 2d]

(H_2O 氣體及吡啶氣體的供應)

[0222] 完成在步驟 1d 以將殘餘氣體從處理室 201 移除之後，以與第一及第二具體實施例相同的次序，將 H_2O 氣體及吡啶氣體供應至晶圓 200。當供應 H_2O 氣體及吡啶氣體時，與第一及第二具體實施例相似，實施 N_2 氣體的供應以防止各氣體引入目前未使用的噴嘴 249a 及 249d 及緩衝室 237 中。

[0223] 當將藉由熱而活化的 H_2O 氣體供應至晶圓 200 時， H_2O 氣體與在步驟 1d 中形成在晶圓 200 上之第一層(包含 Cl 之含 Si 層)的至少一部分反應，且第一層能用非電漿熱氧化並改變為包含 Si 及 O 的第二層，亦即， SiO 層。

[0224] 作為觸媒氣體的吡啶氣體作用在 H_2O 氣體的 O-H 鍵結上，以弱化 H_2O 氣體的 O-H 鍵結力。當具有經弱化鍵結力的 H 與包含在形成在晶圓 200 上的第一層中的 Cl 反應時，產生並脫附 HCl 氣體，且喪失 H 之 H_2O 中的 O 與 Cl 自其脫附之第一層中的 Si 結合。以此方式，作為用於包含 Cl 之含 Si 層的改質之觸媒氣體的吡啶氣體顯示與上述包含 C 及 Cl 之含 Si 層的改質相同的觸媒作用。

[0225] 在此時，程序條件，諸如，處理室 201 的內部壓力、氣體的供應量及供應時間，諸如，氧化氣體、觸媒氣體、及 N_2 氣體、及晶圓 200 的溫度等，可與圖 4 及 5A 之上述順序的程序條件相同。

[0226] 例如，甚至在 150°C 或更少的低溫條件下，能輕易地形成包含相對大量的水(H_2O)的 SiO 層及由該等 SiO 層之堆疊形成的 SiO 膜。包含在 SiO 層及 SiO 膜中的水係得自，例如，用作為氧化氣體的 H_2O 氣體。

(殘餘氣體移除)

[0227] 在將第二層形成在晶圓 200 上之後，以與第一及第二具體實施例相同的次序，將 HCDS 氣體及吡啶氣

體的供應停止並將殘餘氣體從處理室 201 移除。

[0228] 除了 H_2O 氣體外，氧化氣體的實例可包括上述各種氣體。除了吡啶氣體外，觸媒氣體的實例可包括上文提及之各種以胺為底質的觸媒氣體。除了 N_2 氣體外，惰性氣體的實例可包括上文提及的各種稀有氣體。

(實施預定次數)

[0229] 當實施一或多次(亦即，預定(n)次數)包括上述步驟 1d 及 2d 的一組步驟時，可能將具有預定組成物及預定膜厚度的 SiO 膜作為第一膜形成在晶圓 200 上。該一組步驟可重複數次。亦即，可將每一組步驟形成的 SiO 層的厚度設定成小於期望厚度且將該一組步驟重複數次直到 SiO 層到達期望厚度。

[0230] 在此時，當控制每步驟中的程序條件，諸如，處理室 201 的內部壓力、及氣體供應時間等時， SiO 層中的元素組份(亦即，Si 及 O 組份)的百分比，亦即，Si 及 O 組份的濃度，能受精細調整且 SiO 膜的組成比可受控制。

(SiO 膜改質程序)

[0231] 如上文所述，當將在氣體分子中不包含 C 的 HCDS 氣體用作為前驅物氣體時，形成至少不包含得自前驅物氣體之 C 的上述 SiO 膜。在 SiO 膜改質程序中，將 C_3H_6 氣體作為含 C 氣體及 NH_3 氣體作為含 N 氣體用作為

包含 C 及 N 的改質氣體以改質 SiO 膜。

(C₃H₆ 氣體及 NH₃ 氣體的供應)

[0232] 在以與第一具體實施例相同的次序實施壓力調整及溫度調整之後，以與上述供應 C₃H₆ 氣體及 NH₃ 氣體相同的次序將 C₃H₆ 氣體及 NH₃ 氣體供應至晶圓 200。

[0233] 當將藉由熱而活化的 C₃H₆ 氣體及 NH₃ 氣體供應至晶圓 200 時，C₃H₆ 氣體及 NH₃ 氣體與藉由實施預定次數的步驟 1d 及 2d 而形成在晶圓 200 上的第一膜(SiO 膜)的至少一部分反應。因此，第一膜能用非電漿熱改質並改變為包含 Si、O、C、及 N 的第二膜，亦即，SiOCN 膜。

[0234] 在此時，藉由將晶圓 200 的溫度設定成相對高溫，促進 C₃H₆ 氣體及 NH₃ 氣體與 SiO 膜的反應，使得能將 C 及 N 組份引入 SiO 膜中。此外，藉由將晶圓 200 的溫度設定成高於晶圓 200 在上述 SiO 膜形成程序中的溫度，如上文所述，若 SiO 膜包含大量的水，該水易於從膜脫附。微細孔(或空間)產生在 SiO 膜中的缺水部分中，因此使 SiO 膜多孔。當 C 及 N 進入不含水的孔中時，甚至更可能將 C 及 N 組份引入 SiO 膜中，且因此改質可在實質整體的 SiO 膜上實施。在此時，引入 SiO 膜中的至少一部分的 C 及 N 可與該膜中的 Si 形成 Si-C 鍵結或 Si-N 鍵結。

[0235] 在此時，程序條件，諸如，處理室 201 的內

部壓力、氣體的供應量及供應時間，諸如，改質氣體及 N_2 氣體、及晶圓 200 的溫度等，可與圖 4 及 5B 之上述順序的程序條件相同。此外，當供應 C_3H_6 氣體及 NH_3 氣體時，與上述具體實施例相似，實施 N_2 氣體的供應以防止各氣體引入目前未使用的噴嘴 249a 及 249b 中。

(殘餘氣體移除及沖洗)

[0236] 在將 SiOCN 膜作為第二膜形成在晶圓 200 上之後，以與上述圖 4、5A、及 5B 之順序相同的次序停止 C_3H_6 氣體及 NH_3 氣體的供應。在此時，以與上述具體實施例相同的次序實施殘餘氣體從處理室 201 的移除及處理室 201 之內部的沖洗。

[0237] 之後，以與圖 4 及 5A 之上述順序相同的次序實施回到大氣壓力、船形皿卸載、及晶圓卸料，然後此具體實施例的膜形成程序結束。

[0238] 除了 C_3H_6 氣體及 NH_3 氣體外，含 C 及 N 之改質氣體的實例可包括上述各種含 C 氣體及含 N 氣體及上述各種以胺為底質的氣體。

[0239] 雖然已於上文說明使用含 C 及 N 的改質氣體以形成 SiOCN 膜，例如，與顯示於圖 10B 中的修改相似，可熱活化及使用含 C 的改質氣體，諸如， C_3H_6 氣體，以取代含 C 及 N 的改質氣體。因此，能將 SiO 膜改質為包含 Si、O、及 C 的 SiOC 膜。此外，可熱活化及使用含 N 的改質氣體，諸如， NH_3 氣體，以取代含 C 及 N

的改質氣體。以此方式，SiO 膜也能藉由含 N 的改質氣體改質為包含 Si、O、及 N 的 SiON 膜。也可將 SiON 膜稱為含 N 的 SiO 膜或 N 摻雜(添加)SiO 膜。在此等情形中，程序條件可與圖 9 及 10A 之順序中的程序條件相同。

(2)特殊優點

[0240] 除了第一及第二具體實施例的優點外，第三具體實施例提供一或多個下列優點。

[0241] (a)根據此具體實施例的膜形成順序，在步驟 1d 及 2d 中形成 SiO 膜之後，藉由含 C 及 N 的改質氣體將 SiO 膜改質為 SiOCN 膜。因此，可使用氣體分子中不包含 C 之以氯矽烷為底質的前驅物氣體以得到 SiOCN 膜。亦即，可使用較簡單及較便宜的氣體系統以得到具有高蝕刻抗性及高灰化抗性的薄膜。

[0242] (b)根據此具體實施例的膜形成順序，在步驟 1d 及 2d 中形成 SiO 膜之後，藉由含 C 的改質氣體將 SiO 膜改質為 SiOC 膜。在此時，例如，藉由加長 SiO 膜改質程序的時間，也可能得到具有比藉由使用上述前驅物氣體作為 Si 源及 C 源而形成的 SiOC 膜中的 C 濃度更高之 C 濃度的 SiOC 膜。以此方式，藉由增加該膜中的 C 濃度，在灰化後可能將薄膜的中 C 濃度保持高濃度並提供具有高灰化抗性的薄膜。例如，可使用較簡單及較便宜的氣體系統以得到具有高蝕刻抗性及高灰化抗性的薄膜。

(3)修改

[0243] 其次，將描述此具體實施例的修改。

[0244] 除了顯示於圖 10B 中的修改外，如圖 11 及 12A 所示，在不同修改中，將 C_3H_6 氣體及 NH_3 氣體經電漿激發以改質 SiO 層。

[0245] 亦即，可藉由實施預定次數的循環而將 SiOCN 膜作為含 Si、O、C、及 N 的薄膜形成在晶圓 200 上，該循環包括：將 HCDS 氣體作為前驅物氣體及吡啶氣體作為第一觸媒氣體供應至晶圓 200(步驟 1e)；將 H_2O 作為氧化氣體及吡啶氣體作為第二觸媒氣體供應至晶圓 200(步驟 2e)；及使用受電漿激發的 C_3H_6 氣體及 NH_3 氣體，將 C_3H_6 氣體及 NH_3 氣體作為含 C 及 N 的氣體以供應至晶圓 200(步驟 3e)。

[0246] NH_3 氣體能輕易地在自身中電漿激發並在電漿中保持活化。難以單獨將 C_3H_6 氣體電漿激發，但當其在處理室 201 中藉由供應至處理室 201 中的 NH_3 氣體的電漿間接激發時其可能在電漿中活化。以此方式，能藉由經活化的 C_3H_6 及 NH_3 氣體將在步驟 1e 及 2e 中形成在晶圓 200 上的 SiO 層改質為 SiOCN 層。

[0247] 除了 C_3H_6 氣體及 NH_3 氣體外，含 C 及 N 之改質氣體的實例可包括上述各種含 C 氣體及含 N 氣體及上述各種以胺為底質的氣體。若變得難以單獨電漿激發所擇取之以胺為底質的氣體，則以胺為底質的氣體可使用輔助氣體而被電漿激發。

[0248] 此外，如圖 12B 所示，在此具體實施例的另一修改中，取代 C_3H_6 氣體及 NH_3 氣體，可將 C_3H_6 氣體電漿激發以將 SiO 層改質為 $SiOC$ 層。在此時，如將下文描述的，可使用輔助氣體。此外，在此具體實施例的另一修改中，取代 C_3H_6 氣體及 NH_3 氣體，可將 NH_3 氣體電漿激發以將 SiO 層改質為 $SiON$ 層。以此方式，包含 Si 、 O 、及 N 的 $SiON$ 膜能藉由使用含 N 的改質氣體而形成。

[0249] 如上文所述，可能難以單獨電漿激發 C_3H_6 氣體。另一方面，例如， N_2 氣體具有相對低的游離能量並能藉由自身電漿激發。將 N_2 氣體用作為輔助電漿點燃的輔助氣體。亦即，在開始供應 C_3H_6 氣體的同時，將閥 243j 開啟以容許 N_2 氣體流入氣體供應管線 232j 中。 N_2 氣體的流動率係藉由 MFC 241j 調節。將具有其流動率受調節之 N_2 氣體從氣體供應孔 250d 供應至緩衝室 237 中。當將高頻(RF)電力施加在桿形電極 269 及 270 之間時， N_2 氣體受電漿激發。當供應至處理室 201 中的 C_3H_6 氣體藉由供應至處理室 201 中的 N_2 氣體間接激發時， C_3H_6 氣體在電漿中活化。在此時，例如， N_2 氣體的供應可比 C_3H_6 氣體的供應更早開始。亦即，首先將經電漿激發的 NH_3 氣體供應至處理室 201 中，然後可供應 C_3H_6 氣體。因此， C_3H_6 氣體係在經電漿激發之 N_2 氣體氣氛下供應，並能更輕易地受電漿激發。此外， N_2 氣體可作用為輔助 C_3H_6 氣體在電漿中解離的輔助氣體。

[0250] SiO 層能藉由經活化的 C_3H_6 氣體改質為 $SiOC$

層。當 SiO 層藉由在電漿中活化的 C₃H₆ 氣體改質時，例如，可能得到具有甚至比藉由上述熱活化的 C₃H₆ 氣體而得到之 SiOC 膜中的 C 濃度更高之 C 濃度的 SiOC 層或 SiOC 膜。

[0251] 除了 N₂ 氣體外，輔助電漿點燃之輔助氣體的實例可包括稀有氣體，諸如，Ar 氣體、He 氣體、Ne 氣體、及 Xe 氣體等。

[0252] 此外，在此具體實施例的另一修改中，可將 C₃H₆ 氣體連同吡啶氣體作為觸媒氣體供應至晶圓 200，以改質 SiO 層。SiO 層能藉由經吡啶氣體活化的 C₃H₆ 氣體改質為 SiOC 層。

[0253] 在此等修改中，程序條件，諸如，處理室 201 的內部壓力、氣體的供應量及供應時間，諸如，改質氣體及 N₂ 氣體、及晶圓 200 的溫度等，可與圖 7、8A、及 8B 之上述順序的程序條件相同。可將 N₂ 氣體作為輔助氣體的供應流動率設定成落在，例如，100 至 10000sccm 的範圍內。當供應各氣體時，如同上述具體實施例，實施 N₂ 氣體的供應以防止各氣體引入目前未使用的噴嘴 249a 至 249d 及緩衝室 237 中。

[0254] 在此等修改中，實施預定次數之包括循序地實施將數種氣體供應至晶圓 200 之程序的循環。然而，與顯示於圖 9 及 10A 中的上述順序相似，藉由實施預定次數之包括與步驟 1d 及 2d 相同之步驟的一組步驟，可首先將 SiO 形成在晶圓 200 上。然後，可將改質氣體電漿激發並

供應至晶圓 200，或可將 C_3H_6 氣體作為改質氣體連同吡啶氣體供應至晶圓 200。以此方式，可將 SiO 膜改質為進一步包含 C 及/或 N 的 SiOC 膜或 SiOCN 膜。當 SiO 膜藉由經電漿激發的改質氣體改質時，可將溫度條件設定成等於上述步驟 1d 及 2d 中的溫度條件，並可將晶圓 200 的溫度設定成，例如， $500^{\circ}C$ 或更少。當 SiO 膜藉由觸媒氣體活化的 C_3H_6 氣體改質時，可將溫度條件設定成等於在圖 9、10A、及 10B 所示之上述順序的改質程序中的溫度條件。

<其他具體實施例>

[0255] 雖然已詳細描述本揭示發明的特定具體實施例，本揭示發明並未受限於其，而可能不脫離本揭示發明的精神及範圍以不同方式改變。

[0256] 例如，雖然已在第一具體實施例中說明將包括實施預定次數的步驟 1a 及 2a 並改質 SiOC 膜的循環實施一次，該循環可重複數次。此外，雖然已在第二具體實施例中說明將包括循序地逐一實施步驟 1c、2c、及 3c 的循環實施預定次數，可將包括將步驟 1c 及 2c 重複數次及實施步驟 3c 的循環實施預定次數。此可施用於將包括實施預定次數的步驟 1d 及 2d 並改質 SiOC 膜之循環實施預定次數的第三具體實施例，且在其改質中將包括循序地逐一實施步驟 1e、2e、及 3e 的循環實施預定次數。

[0257] 已於上述具體實施例中說明將改質氣體供應

程序與前驅物氣體及氧化氣體供應程序分開實施。然而，改質氣體供應程序可在前驅物氣體及觸媒氣體供應程序期間或氧化氣體及觸媒氣體供應程序期間實施。此外，改質氣體供應程序可插入在前驅物氣體及觸媒氣體供應程序及氧化氣體及觸媒氣體供應程序之間。在此情形中，程序條件可與圖 7 及 8A 之順序中的程序條件相同。

[0258] 已於上述具體實施例中說明將 C_3H_6 氣體從安裝在緩衝室 237 外側的噴嘴 249c 供應至處理室 201 內而不通過緩衝室 237。然而， C_3H_6 氣體可從安裝在緩衝室 237 內的噴嘴經由緩衝室 237 供應至處理室 201 中。在此情形中，供應至緩衝室 237 中的 C_3H_6 氣體可藉由補助氣體，諸如， N_2 氣體，的電漿間接激發。

[0259] 已在上述具體實施例中說明將在氣體分子中不包含 C 之以氯矽烷為底質的前驅物氣體，諸如，包含 Si 及鹵素元素的 HCDS 氣體，用作為 Si 源但不是 C 源的前驅物氣體。然而，用作為 Si 源但不是 C 源的前驅物氣體並未受限於此。例如，可將包含 Si 及胺基之以胺矽烷為底質的前驅物氣體用作為包含 Si、C、及 N 並具有 Si-N 鍵結的前驅物氣體。以胺矽烷為底質的前驅物氣體係包含胺基之以矽烷為底質的前驅物氣體，並也係包含包括至少 Si、C、及 N 之胺基的有機前驅物氣體。以胺矽烷為底質的前驅物氣體在氣體分子中包含 C 但不具有 Si-C 鍵結。甚至當使用此種前驅物氣體時，較不可能將得自前驅物氣體的 C 作為待形成之膜的組份引入膜中。以胺矽烷為底質

之前驅物氣體的實例可包括雙(三級丁胺基)矽烷($\text{SiH}_2[\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$ ，縮寫：BTBAS)氣體、肆(二甲胺基)矽烷($\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ ，縮寫：4DMAS)氣體、參(二甲胺基)矽烷($\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}$ ，縮寫：3DMAS)氣體、雙(乙基甲胺基)矽烷($\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)]_2\text{H}_2$ ，縮寫：BEMAS)氣體、及雙(二乙胺基)矽烷($\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{H}_2$ ，縮寫：BDEAS)氣體等。

[0260] 可將此等以胺矽烷為底質的前驅物氣體用作為前驅物氣體以形成 SiO 層或 SiO 膜，然後可實施改質程序以形成進一步包含 C 及/或 N 的 SiOC 膜或 SiOCN 膜。將以胺矽烷為底質的前驅物氣體供應至晶圓 200 而不供應觸媒氣體，諸如，吡啶氣體。因此，將含 Si 層形成為第一層。之後，使用含氧(O)的氣體作為氧化氣體，諸如，經電漿激發的 O_2 氣體，以氧化第一層，以得到 SiO 層作為第二層。將經電漿激發之含 O 的氣體用作為氧化氣體能應用至將上文提及之以伸烷基鹵矽烷為底質的前驅物氣體、以烷基鹵矽烷為底質的前驅物氣體、或以鹵矽烷為底質的前驅物氣體(以氯矽烷為底質的氣體)用作為前驅物氣體的情形。然而，在將以伸烷基鹵矽烷為底質的前驅物氣體或以烷基鹵矽烷為底質的前驅物氣體用作為前驅物氣體的情形中，當供應氧化氣體時必需將高頻電力設定成具有低值。其原因係容許氧化反應相對平滑地進展，以防止 C 從 SiOC 層或 SiOC 膜脫附。甚至在使用此等以胺矽烷為底質的前驅物氣體時，程序條件可與在上述具體實施例之順序的一者中的程序條件相同。

[0261] 雖然已於上述具體實施例中說明將特定 SiOC 膜、或 SiOCN 膜等形成為膜，可形成具有與此等特定膜不同之組成的膜的層壓體或此等特定膜及具有與此等特定膜的組成不同之組成物的膜的層壓體。層壓膜的實例可包括 SiOC 膜及 SiOCN 膜的層壓、SiO 膜及 SiOC 膜的層壓體、及 SiO 膜及 SiOCN 膜的層壓體。以此方式，藉由形成具有不同蝕刻抗性、不同介電常數、及不同灰化抗性的複數層層壓膜，可能增強層壓膜之一般特性的可控制性。

[0262] 雖然已於上述具體實施例中說明改質氧化矽膜，諸如，SiO 膜及 SiOC 膜，本揭示發明並未受限於其而可應用至氮化矽膜，諸如，SiN 膜。在低溫形成的 SiN 膜包含氧作為雜質，並可受改質以改善其膜品質。

[0263] 當將根據上述具體實施例及修改形成之膜用作為側壁間隔器時，可能提供具有小漏電流及優異工作能力的裝置形成技術。

[0264] 此外，當將根據上述具體實施例及修改形成之膜用作為蝕刻停止器時，可能提供具有優異工作能力的裝置形成技術。

[0265] 根據除了第二具體實施例、其修改、及第三具體實施例之修改以外的上述具體實施例及修改，可能不使用電漿形成具有理想化學計量的膜。此外，因為能不使用電漿以形成膜，上述具體實施例及修改可應用至對電漿損壞有顧慮的程序，諸如，形成 DPT 的 SADP 膜。

[0266] 上述具體實施例的改質程序並未受限於以 Si

為底質的膜，諸如，SiOC 膜及 SiOCN 膜，而可應用至以金屬為底質的膜，諸如，包含 C 及金屬元素，諸如，鈦 (Ti)、鋯 (Zr)、鈦 (Hf)、鉭 (Ta)、鋁 (Al)、及鉬 (Mo)等，之金屬碳化物膜及金屬碳氧化物膜。

[0267] 此外，用於形成此等不同種類之膜的複數個程序操作法(描述程序步驟及程序條件的程式)可根據基板處理的內容(待形成之膜的種類、組成比、品質、厚度)獨立地準備。此外，在開始基板處理時，可根據基板處理內容從複數個程序操作法中選擇適當的程序操作法。具體地說，可將根據基板處理內容獨立地準備的複數個程序操作法經由電信線路儲存(安裝)在基板處理設備的記憶體裝置 121c 或儲存程序操作法的記錄媒體(外部記憶體裝置 123)中。此外，在開始基板處理時，基板處理設備的 CPU 121a 可根據基板處理內容從儲存在記憶體裝置 121c 中的複數個程序操作法選擇適當的程序操作法。

[0268] 此配置容許單一基板處理設備針對通用目的並以高重現性形成具有不同組成比、品質、及厚度的膜。此外，此配置能降低操作者的操作負擔(輸入程序步驟及程序條件的負擔)，從而避免操控錯誤並迅速地開始基板處理。

[0269] 例如，上文提及的程序操作法不需受限於新準備的程序操作法，可藉由修改已安裝在基板處理設備中的既存程序操作法而準備。當修改程序操作法時，可經由電信線路將經修改程序操作法安裝在基板處理設備或儲存

程序操作法的記錄媒體中。此外，已安裝在既存基板處理設備中的既存程序操作法可藉由操作基板處理設備的輸入/輸出裝置 122 而直接修改。

[0270] 在上述具體實施例的膜形成順序中，已描述形成 SiOC 膜、及 SiO 膜等及在室溫改質此等膜的實例。在此情形中，沒有必要使用加熱器 207 加熱處理室 201 的內部。因此，可沒有加熱器安裝在基板處理設備中。因此，因為基板處理設備的加熱系統能簡化，基板處理設備能以更便宜及更簡單的結構建構。在此情形中，當 SiOC 膜或 SiO 膜在高溫改質時，改質程序可在與形成 SiOC 膜或 SiO 膜之處理室不同的處理室中異處實施。

[0271] 此外，雖然已在上述具體實施例中描述使用一次處理複數個基板之批次型基板處理設備以形成膜，本揭示發明並未受限於此，而可適當地應用至使用一次處理單一基板或數個基板的單一晶圓型基板處理設備的膜形成。此外，雖然已於上述具體實施例中說明使用包括熱壁型處理爐的基板處理設備以形成膜，本揭示發明並未受限於此，而可適當地應用至使用包括冷壁型處理爐的基板處理設備以形成膜的情形。甚至在此等基板處理設備中，程序條件可與在上述具體實施例之順序的一者中的程序條件相同。

[0272] 此外，上述具體實施例及其修改可用合適組合使用。

[實例]

[0273] 作為本揭示發明之實例及比較例，使用上述具體實施例的基板處理設備以在晶圓上形成特定膜並評估此等膜的灰化抗性。作為第一實例，膜(SiOC 膜)根據顯示於圖 5B 中的膜形成順序而形成並受熱改質。作為第二實例，膜(SiOCN 膜)根據顯示於圖 4 及 5A 中的膜形成順序而形成並受熱改質。作為第三實例，膜(SiOCN 膜)根據顯示於圖 7 及 8A 中的膜形成順序而形成並藉由電漿改質。作為比較例，膜(SiOC 膜)藉由僅將顯示於圖 4 及 5A 中的膜形成序的步驟 1a 及 2a 實施預定次數而形成且未受改質。在使用 O_2 電漿將此等膜灰化後，量測 1%HF 水溶液的濕蝕刻速率(WER)。針對該比較例，也在灰化之前量測 WER。

[0274] 圖 16 係顯示實例及比較例之膜的 WER 的圖。在該圖中，垂直軸代表 WER(a.u.)且水平軸代表評估範例，從左側依此次序顯示比較例(灰化前)、比較例(灰化後)、及第一至第三實例(灰化後)。能從圖 16 看出未受改質之比較例的膜(灰化前)具有低 WER，但比較例的膜(灰化後)具有非常高的 WER，且因此具有低劣的蝕刻抗性。另一方面，能看出第一至第三實例的經改質膜具有低 WER 並因此具有良好蝕刻抗性。也能看出受熱改質以進一步包含 C 之第一實例的膜具有低 WER，並因此具有比受熱改質以進一步包含 N 之第二實例的膜更高的蝕刻抗性。也能看出受電漿改質之第三實例的膜具有較低的

WER，並因此具有比受熱改質之第一及第二實例的膜更高的蝕刻抗性。可從以上觀察看出在形成膜期間或形成膜之後受改質的膜，諸如，SiOC 膜，具有高蝕刻抗性 & 高灰化抗性。特別能看出藉由電漿改質的膜甚至具有更高的蝕刻抗性 & 灰化抗性。

<本揭示發明的態樣>

[0275] 在下文中，將額外陳述本揭示發明的部分態樣。

(補充說明 1)

[0276] 本揭示發明的態樣提供一種製造半導體裝置的方法，包括：藉由實施預定次數的循環以將包含矽、氧、及碳的薄膜或包含矽、氧、碳、及氮的薄膜形成在基板上，該循環包括：將用作為矽源及碳源的前驅物氣體或用作為矽源但不是碳源的前驅物氣體、及第一觸媒氣體供應至該基板；將氧化氣體及第二觸媒氣體供應至該基板；且將包含選自由碳及氮組成之群組中的至少一者的改質氣體供應至該基板。

(補充說明 2)

[0277] 該供應該前驅物氣體及該第一觸媒氣體的步驟及該供應該氧化氣體及該第二觸媒氣體的步驟係在非電漿氣氛下實施。

(補充說明 3)

[0278] 在該供應該前驅物氣體及該第一觸媒氣體的步驟及該供應該氧化氣體及該第二觸媒氣體的步驟中，將該基板的溫度設定成室溫至 150°C。

(補充說明 4)

[0279] 該循環包括：藉由實施預定次數的一組步驟以將包含矽、氧、及碳的第一膜或包含矽及氧的第一膜形成在該基板上，該組步驟包括：供應該前驅物氣體及該第一觸媒氣體；及供應該氧化氣體及該第二觸媒氣體；及藉由實施該供應該改質氣體的步驟，將該第一膜改質為進一步包含碳的第二膜、進一步包含氮的第二膜、或進一步包含碳及氮的第二膜。

(補充說明 5)

[0280] 該形成該第一膜的步驟及該改質該第一膜的步驟係在將該基板容納在該相同處理室中的狀態下實施。

(補充說明 6)

[0281] 該形成該第一膜的步驟及該改質該第一膜的步驟係在將該基板容納在不同處理室中的狀態下實施。

(補充說明 7)

[0282] 該供應該前驅物氣體及該第一觸媒氣體的步

驟、該供應該氧化氣體及該第二觸媒氣體的步驟、及該供應該改質氣體的步驟以此次序實施。

(補充說明 8)

[0283] 在該供應該改質氣體的步驟時之基板的溫度係設定成等於在該供應該前驅物氣體及該第一觸媒氣體的步驟及該供應該氧化氣體及該第二觸媒氣體的步驟時之基板的溫度。

(補充說明 9)

[0284] 在該供應該改質氣體的步驟中，將該基板的溫度設定成室溫至 500℃。

(補充說明 10)

[0285] 在該供應該改質氣體的步驟中，將該基板的溫度設定成 200 至 900℃，更具體地說，200 至 700℃、或更加具體地說，200 至 600℃。

(補充說明 11)

[0286] 該供應該改質氣體的步驟係在非電漿氣氛下實施。

(補充說明 12)

[0287] 在該供應該改質氣體的步驟中，該改質氣體

係在電漿激發狀態中供應至該基板。

(補充說明 13)

[0288] 本揭示發明的另一態樣提供一種製造半導體裝置的方法，包括：藉由實施預定次數的循環以將包含矽、氧、及碳的薄膜或包含矽、氧、碳、及氮的薄膜形成在基板上，該循環包括：將包含矽、碳、及鹵素元素並具有 Si-C 鍵結的前驅物氣體、及第一觸媒氣體供應至該基板；將氧化氣體及第二觸媒氣體供應至該基板；且將包含選自由碳及氮組成之群組中的至少一者的改質氣體供應至該基板。

(補充說明 14)

[0289] 該前驅物氣體包含選自由烷基及伸烷基組成之群組中的至少一者。

(補充說明 15)

[0290] 該含伸烷基的該前驅物氣體具有選自由 Si-C-Si 鍵結及 Si-C-C-Si 鍵結所組成之群組的至少一者。

(補充說明 16)

[0291] 該改質氣體包括選自由含碳氣體、含氮氣體、及在一分子中包含碳及氮的氣體組成之群組中的至少一者。

(補充說明 17)

[0292] 本揭示發明的另一態樣提供一種製造半導體裝置的方法，包括：藉由實施預定次數的循環以將包含矽、氧、及碳的薄膜或包含矽、氧、碳、及氮的薄膜形成在基板上，該循環包括：將包含矽及鹵素元素的前驅物氣體、及第一觸媒氣體供應至該基板；將氧化氣體及第二觸媒氣體供應至該基板；且將包含選自由碳及氮組成之群組中的至少一者的改質氣體供應至該基板。

(補充說明 18)

[0293] 該前驅物氣體包括包含矽及氯(氯基)之以氯矽烷為底質的前驅物氣體。

(補充說明 19)

[0294] 該改質氣體包括選自由含碳氣體、含碳氣體及含氮氣體二者、及在一分子中包含碳及氮的氣體組成之群組中的至少一者。

(補充說明 20)

[0295] 該改質氣體包括選自由以烴為底質的氣體、以胺為底質的氣體、及非以胺為底質的氣體組成之群組中的至少一者。

(補充說明 21)

[0296] 該第一及第二觸媒氣體包含以胺為底質的觸媒氣體。

(補充說明 22)

[0297] 本揭示發明的另一態樣提供一種處理基板的方法，包括：藉由實施預定次數的循環以將包含矽、氧、及碳的薄膜或包含矽、氧、碳、及氮的薄膜形成在基板上，該循環包括：將用作為矽源及碳源的前驅物氣體或用作為矽源但不是碳源的前驅物氣體、及第一觸媒氣體供應至該基板；將氧化氣體及第二觸媒氣體供應至該基板；且將包含選自由碳及氮組成之群組中的至少一者的改質氣體供應至該基板。

(補充說明 23)

[0298] 本揭示發明的另一態樣提供一種基板處理設備，其包括：將基板容納於其中的處理室；建構成將用作為矽源及碳源的前驅物氣體或用作為矽源但不是碳源的前驅物氣體供應至該處理室中的前驅物氣體供應系統；建構成將氧化氣體供應至該處理室中的氧化氣體供應系統；建構成將第一及第二觸媒氣體供應至該處理室中的觸媒氣體供應系統；建構成將包含選自由碳及氮組成之群組中的至少一者的改質氣體供應至該處理室中的改質氣體供應系統；及建構成控制該前驅物氣體供應系統、該氧化氣體供應系統、該觸媒氣體供應系統、及該改質氣體供應系統，

使得藉由實施預定次數的循環以將包含矽、氧、及碳的薄膜或包含矽、氧、碳、及氮的薄膜形成在基板上的控制單元，該循環包括：將該前驅物氣體及該第一觸媒氣體供應至該處理室內的該基板；將該氧化氣體及該第二觸媒氣體供應至該處理室內的該基板；且將該改質氣體供應至該處理室內的該基板。

(補充說明 24)

[0299] 本揭示發明的另一態樣提供一種基板處理系統，包括：建構成將第一膜形成在基板上的第一基板處理部，及建構成改質該第一膜的第二基板處理部，該第一基板處理部包括：將該基板容納於其中的第一處理室；建構成將用作為矽源及碳源的前驅物氣體或用作為矽源但不是碳源的前驅物氣體供應至該第一處理室中的前驅物氣體供應系統；建構成將氧化氣體供應至該第一處理室中的氧化氣體供應系統；建構成將第一及第二觸媒氣體供應至該第一處理室中的觸媒氣體供應系統；及建構成控制該前驅物氣體供應系統、該氧化氣體供應系統、及該觸媒氣體供應系統使得藉由實施預定次數的循環將包含矽、氧、及碳的薄膜或包含矽及氧的薄膜形成在該基板上的第一控制單元，該循環包括：將該前驅物氣體及該第一觸媒氣體供應至在該第一處理室內的該基板；及將該氧化氣體及該第二觸媒氣體供應至在該第一處理室內的該基板，且該第二基板處理部包括：將該第一膜形成於其上的該基板容納於其

中的第二處理室；建構成將包含選自由碳及氮所組成之群組中的至少一者之改質氣體供應至該第二處理室中的改質氣體供應系統；及建構成控制該改質氣體供應系統使得藉由將該改質氣體供應至在該第二處理室內的該基板而將該第一膜改質為包含矽、氧、及碳的第二膜或包含矽、氧、碳、及氮之第二膜的第二控制單元。

(補充說明 25)

[0300] 本揭示發明的另一態樣提供一種非暫時電腦可讀取的記錄媒體，而該記錄媒體儲存可使電腦執行藉由實施預定次數的循環以將包含矽、氧、及碳的薄膜或包含矽、氧、碳、及氮的薄膜形成在處理室內的基板上之方法的程式，該循環包括：將用作為矽源及碳源的前驅物氣體或用作為矽源但不是碳源的前驅物氣體、及第一觸媒氣體供應至該處理室內的該基板；將氧化氣體及第二觸媒氣體供應至該處理室內的該基板；且將包含選自由碳及氮組成之群組中的至少一者的改質氣體供應至該處理室內的該基板。

[0301] 根據本揭示發明，在一些具體實施例中，可能提供製造半導體裝置的方法，其能形成具有高蝕刻抗性 & 高灰化抗性的膜。

[0302] 在已然描述特定具體實施例的同時，此等具體實施例僅已藉由例示方式呈現，且未企圖限制本揭示發明的範圍。實際上，本文描述的新穎方法及設備可能以各

種其他形式具現；此外，可能無須脫離本揭示發明的精神而以本文描述之該等具體實施例的形式產生各種省略、組合、替代、及改變。隨附之申請專利範圍及彼等的等效範圍意圖涵蓋落在本揭示發明之範圍及精神內的此種形式或修改。

【符號說明】

[0303]

- 115：船形皿昇降器
- 121：控制器
- 121a：中央處理單元(CPU)
- 121b：隨機存取記憶體(RAM)
- 121c：記憶體裝置
- 121d：I/O 埠
- 121e：內部匯流排
- 122：輸入/輸出裝置
- 123：外部記憶體裝置
- 200：晶圓
- 201：處理室
- 202：垂直處理爐
- 203：反應管
- 207：加熱器
- 209：歧管
- 217：船形皿

218：隔熱板

219：密封蓋

220a、220b：圓形墊圈

224：電漿產生區

231：排氣管線

232a、232b、232c、232d、232e、232f、232g、232h、
232i、232j：氣體供應管線

237：緩衝室

241a、241b、241c、241d、241e、241f、241g、241h、
241i、241j：質量流動控制器(MFC)

242a： $(\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$ (BTCSM)氣體供應源

242b： H_2O 氣體供應源

242c： $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (吡啶)氣體供應源

242d： NH_3 氣體供應源

242e： Si_2Cl_6 (HCDS)氣體供應源

242f： C_3H_6 氣體供應源

242g、242h、242i、242j： N_2 氣體供應源

243a、243b、243c、243d、243e、243f、243g、243h、
243i、243j：閥

244：自動壓力控制器(APC)閥

245：壓力感測器

246：真空泵

249a、249b、249c、249d：噴嘴

250a、250b、250c、250d、250e：氣體供應孔

255：旋轉軸

263：溫度感測器

267：旋轉機制

269、270：桿形電極

272：匹配器

273：高頻電源

275：電極保護管

申請專利範圍

1. 一種製造半導體裝置的方法，包含：

藉由實施預定次數的循環以將包含矽、氧、及碳的薄膜或包含矽、氧、碳、及氮的薄膜形成在基板上，該循環包括：

將用作為矽源及碳源的前驅物氣體或用作為矽源但不是碳源的前驅物氣體、及第一觸媒氣體供應至該基板；

將氧化氣體及第二觸媒氣體供應至該基板；且

將包含選自由碳及氮組成之群組中的至少一者的改質氣體供應至該基板。

2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該供應該前驅物氣體及該第一觸媒氣體的步驟及該供應該氧化氣體及該第二觸媒氣體的步驟係在非電漿氣氛下實施。

3. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中，在該供應該前驅物氣體及該第一觸媒氣體的步驟及該供應該氧化氣體及該第二觸媒氣體的步驟中，將該基板的溫度設定成室溫至 150℃。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該循環包括：

藉由實施預定次數的一組步驟以將包含矽、氧、及碳的第一膜或包含矽及氧的第一膜形成在該基板上，該組步驟包括：供應該前驅物氣體及該第一觸媒氣體；及供應該氧化氣體及該第二觸媒氣體；及

藉由實施該供應該改質氣體的步驟，將該第一膜改質為進一步包含碳的第二膜、進一步包含氮的第二膜、或進一步包含碳及氮的第二膜。

5. 如申請專利範圍第 4 項的方法，其中該形成該第一膜的步驟及該改質該第一膜的步驟係在將該基板容納在該相同處理室中的狀態下實施。

6. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該形成該第一膜的步驟及該改質該第一膜的步驟係在將該基板容納在不同處理室中的狀態下實施。

7. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中供應該前驅物氣體及該第一觸媒氣體係在供應該氧化氣體及該第二觸媒氣體之前實施，且供應該改質氣體係在供應該氧化氣體及該第二觸媒氣體之後實施。

8. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中在該供應該改質氣體的步驟時之基板的溫度係設定成等於在該供應該前驅物氣體及該第一觸媒氣體的步驟及該供應該氧化氣體及該第二觸媒氣體的步驟時之基板的溫度。

9. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中，在該供應該改質氣體的步驟中，將該基板的溫度設定成室溫至 500℃。

10. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中，在該供應該改質氣體的步驟中，將該基板的溫度設定成 200 至 900℃。

11. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該供應該改

質氣體的步驟係在非電漿氣氛下實施。

12. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中，在該供應該改質氣體的步驟中，該改質氣體係在電漿激發狀態中供應至該基板。

13. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該前驅物氣體包含矽、碳、及鹵素元素並具有 Si-C 鍵結。

14. 如申請專利範圍第 13 項的方法，其中該前驅物氣體包含選自由烷基及伸烷基組成之群組中的至少一者。

15. 如申請專利範圍第 13 項的方法，其中該前驅物氣體具有選自由 Si-C-Si 鍵結及 Si-C-C-Si 鍵結組成之群組中的至少一者。

16. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該改質氣體包括選自由含碳氣體、含氮氣體、及在一分子中包含碳及氮的氣體組成之群組中的至少一者。

17. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該改質氣體包括選自由以烴為底質的氣體、以胺為底質的氣體、及非以胺為底質的氣體組成之群組中的至少一者。

18. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該第一及第二觸媒氣體包含以胺為底質的觸媒氣體。

19. 一種基板處理設備，其包含：

處理室，將基板容納於其中；

前驅物氣體供應系統，其係建構成將用作為矽源及碳源的前驅物氣體或用作為矽源但不是碳源的前驅物氣體供應至該處理室中；

氧化氣體供應系統，其係建構成將氧化氣體供應至該處理室中；

觸媒氣體供應系統，其係建構成將第一及第二觸媒氣體供應至該處理室中；

改質氣體供應系統，其係建構成將包含選自由碳及氮組成之群組中的至少一者的改質氣體供應至處理室中；及

控制單元，其係建構成控制該前驅物氣體供應系統、該氧化氣體供應系統、該觸媒氣體供應系統、及該改質氣體供應系統，使得藉由實施預定次數的循環以將包含矽、氧、及碳的薄膜或包含矽、氧、碳、及氮的薄膜形成在基板上，該循環包括：

將該前驅物氣體及該第一觸媒氣體供應至該處理室內的該基板；

將該氧化氣體及該第二觸媒氣體供應至該處理室內的該基板；且

將該改質氣體供應至該處理室內的該基板。

20. 一種非暫時電腦可讀取的記錄媒體，而該記錄媒體儲存可使電腦執行藉由實施預定次數的循環以將包含矽、氧、及碳的薄膜或包含矽、氧、碳、及氮的薄膜形成在處理室內的基板上之方法的程式，該循環包括：

將用作為矽源及碳源的前驅物氣體或用作為矽源但不是碳源的前驅物氣體、及第一觸媒氣體供應至該處理室內的該基板；

將該氧化氣體及該第二觸媒氣體供應至該處理室內的

該基板；且

將包含選自由碳及氮組成之群組中的至少一者的改質氣體供應至該處理室內的該基板。

圖式

圖 1

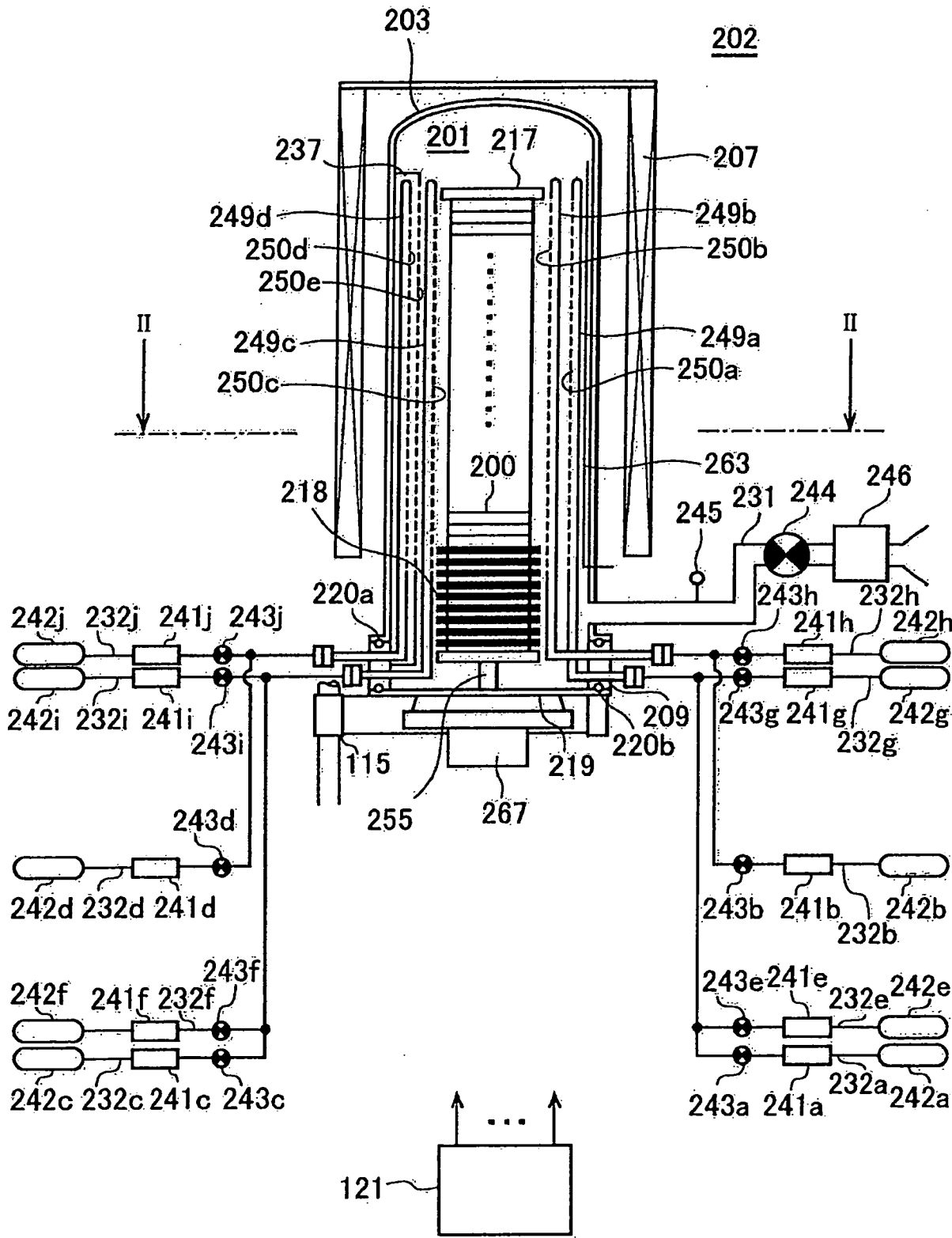


圖 2

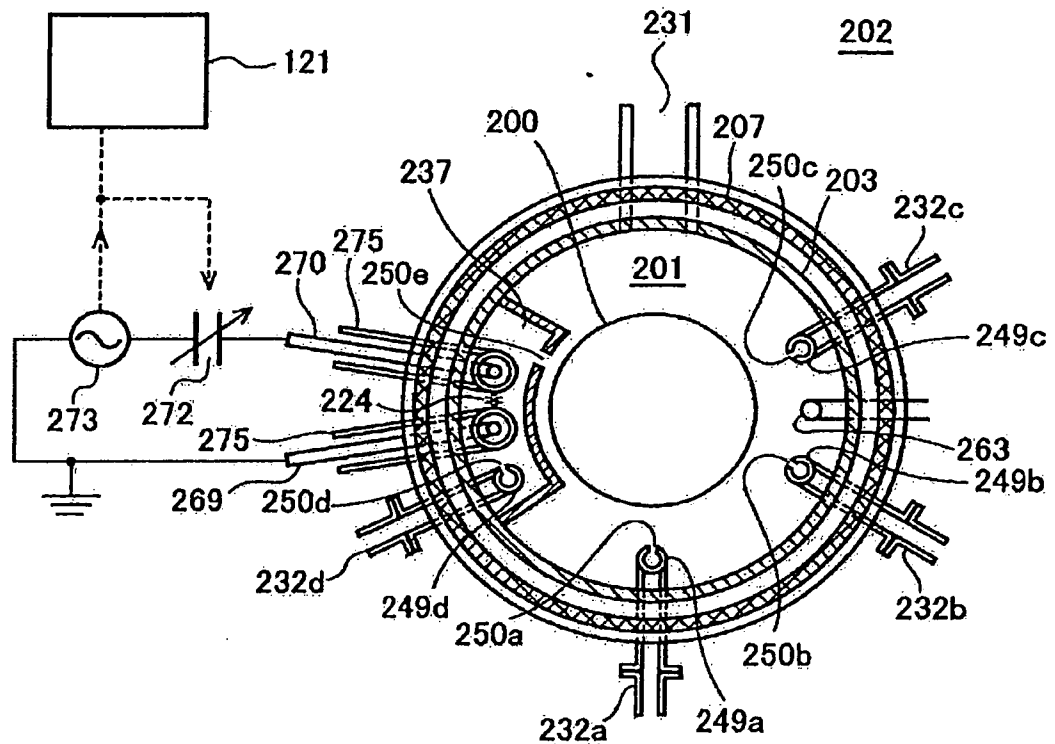


圖 3

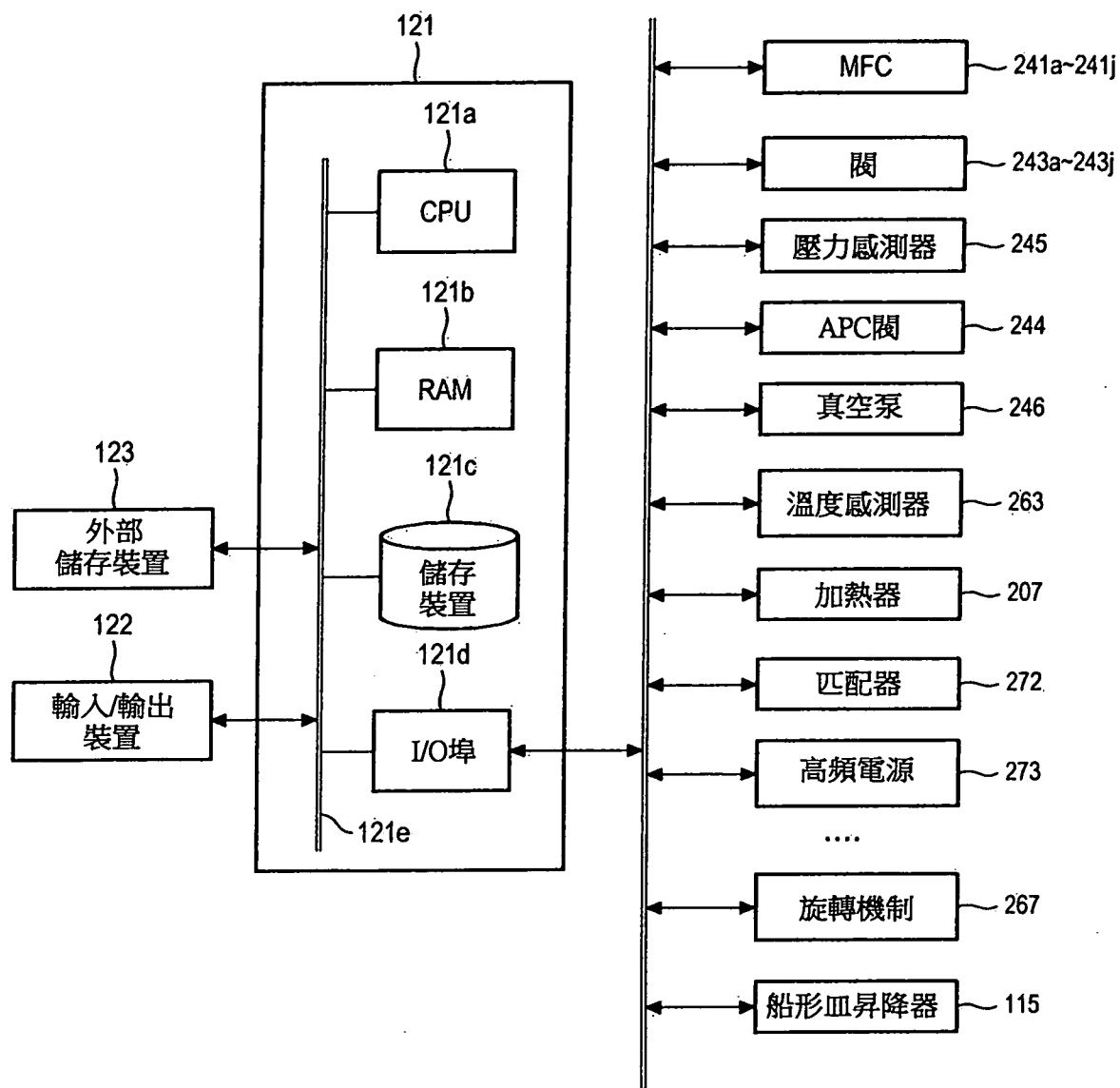


圖 4

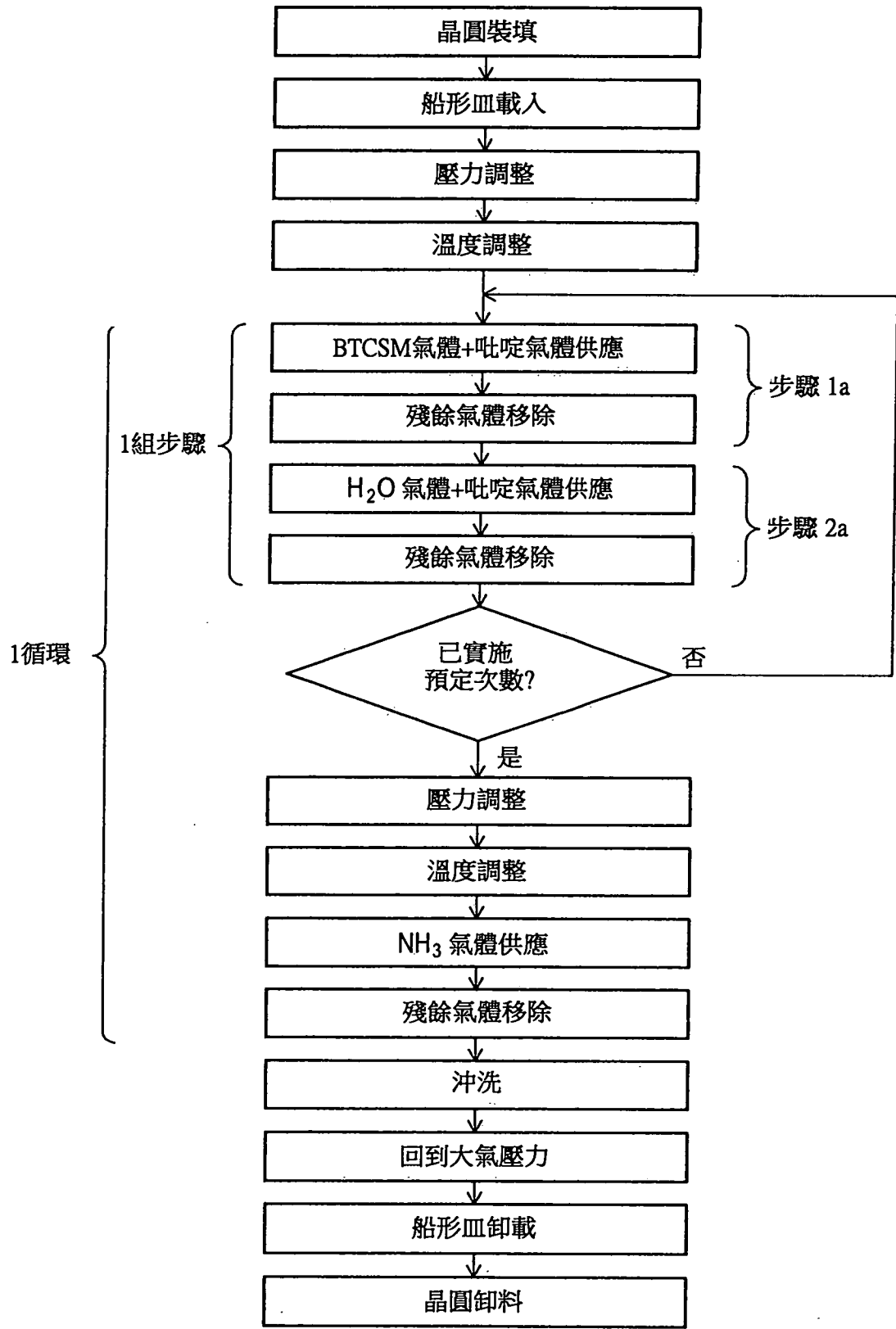


圖 5A

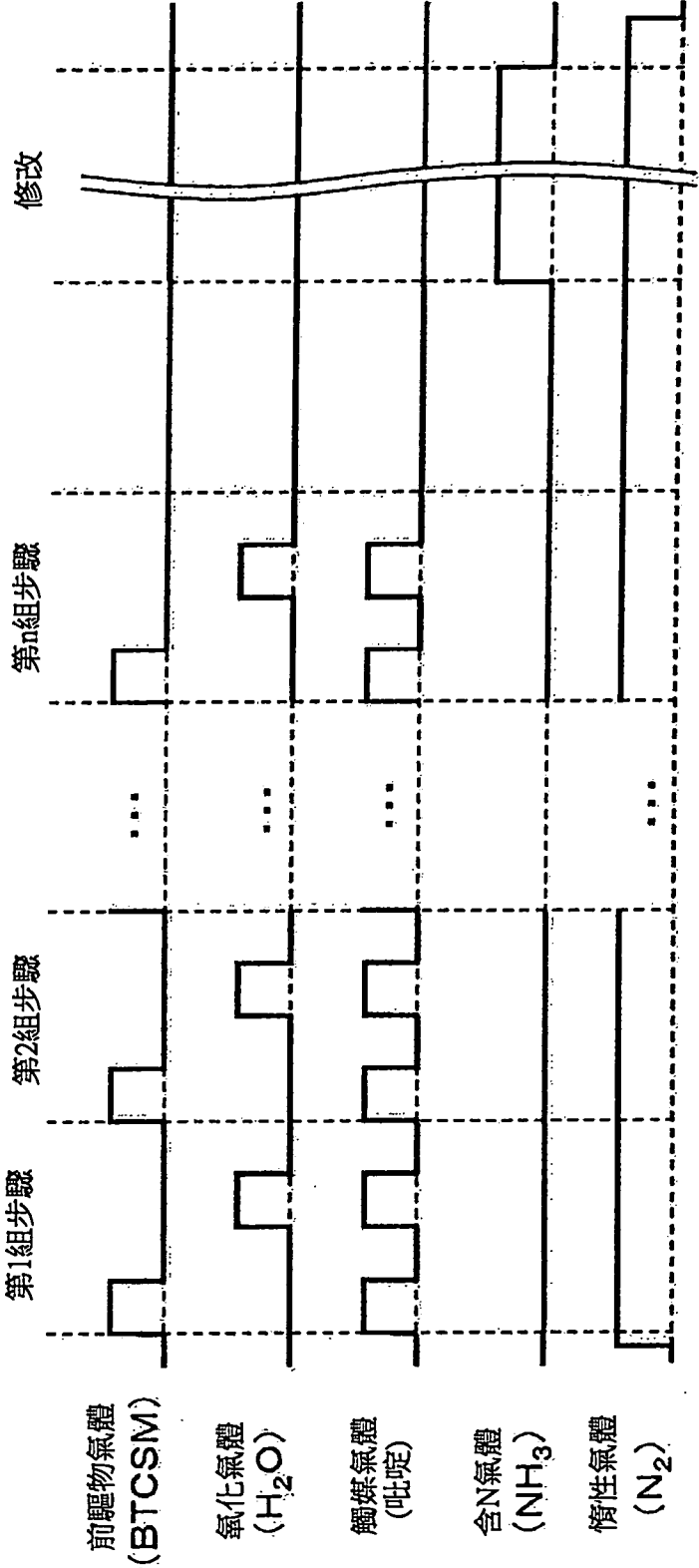


圖 5B

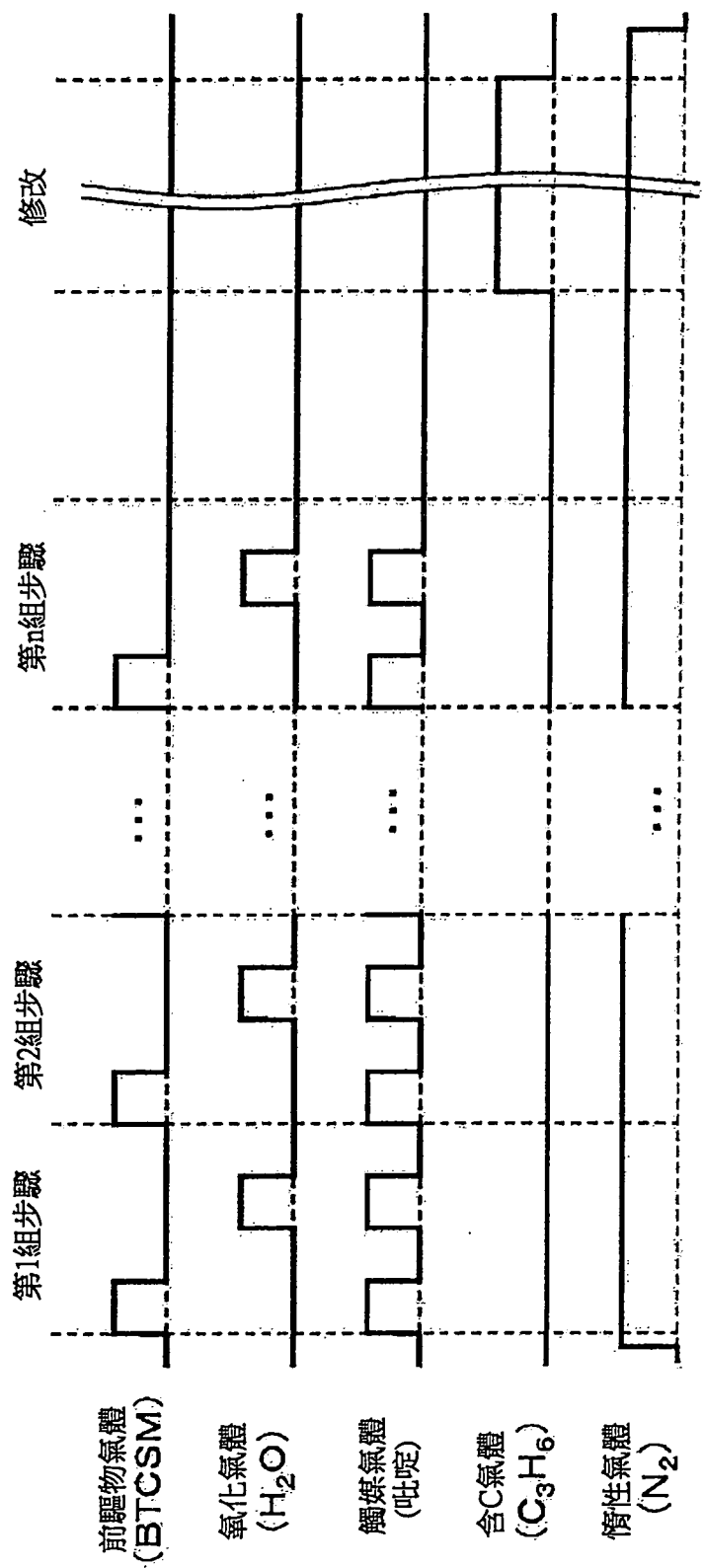


圖 6A

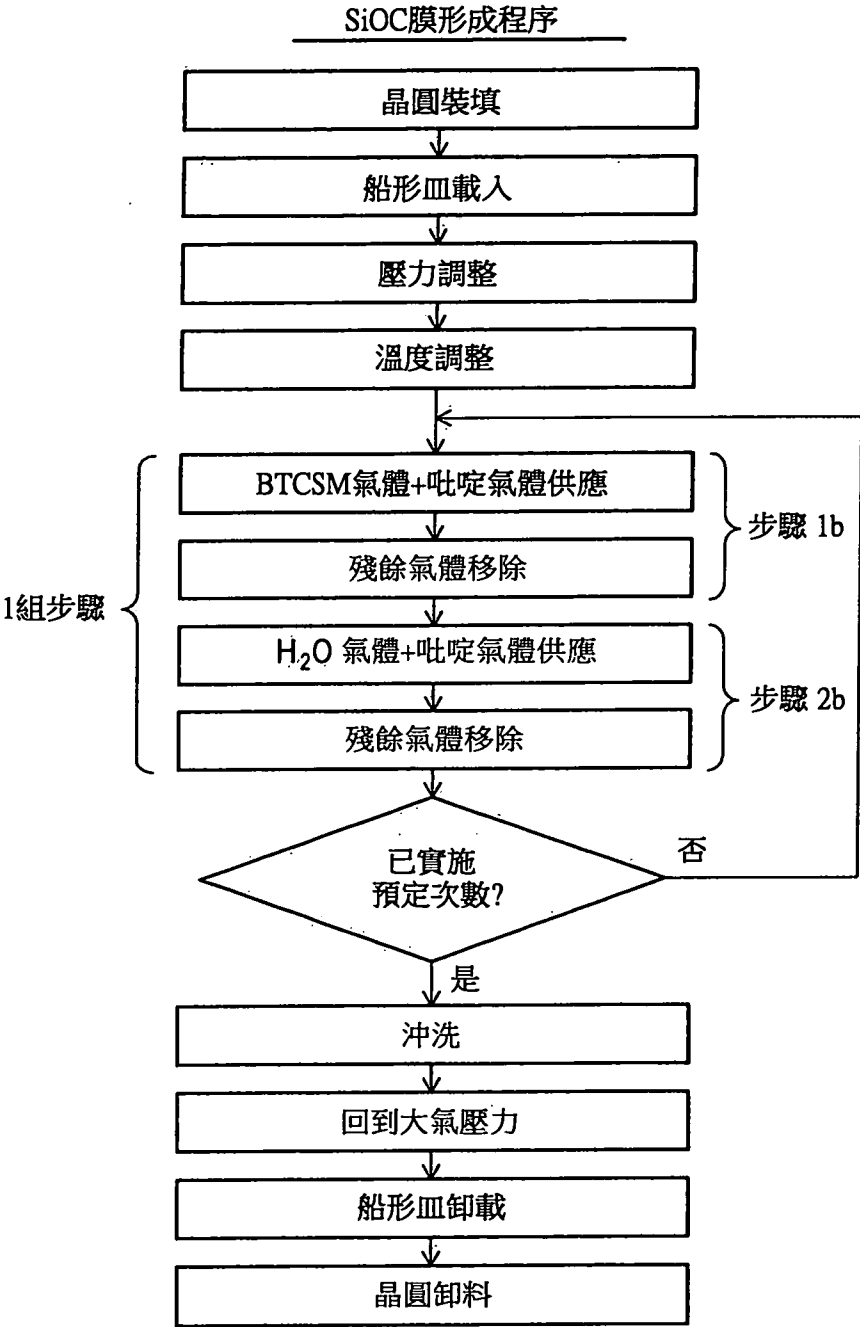


圖 6B

SiOC膜改質程序

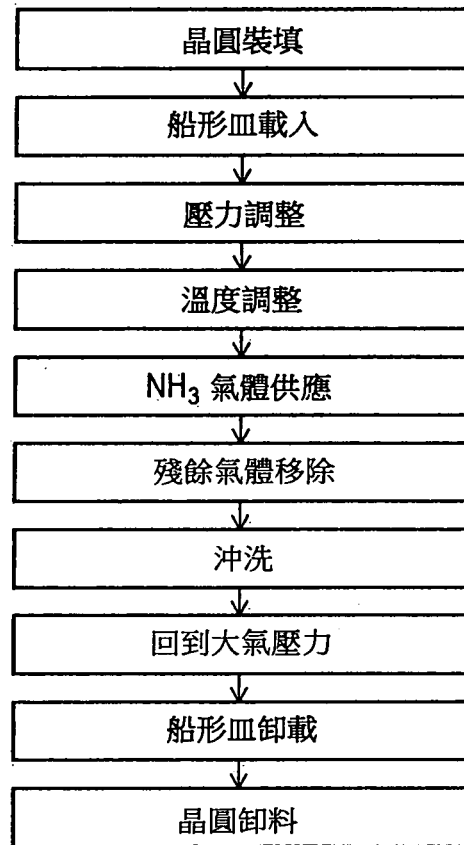


圖 7

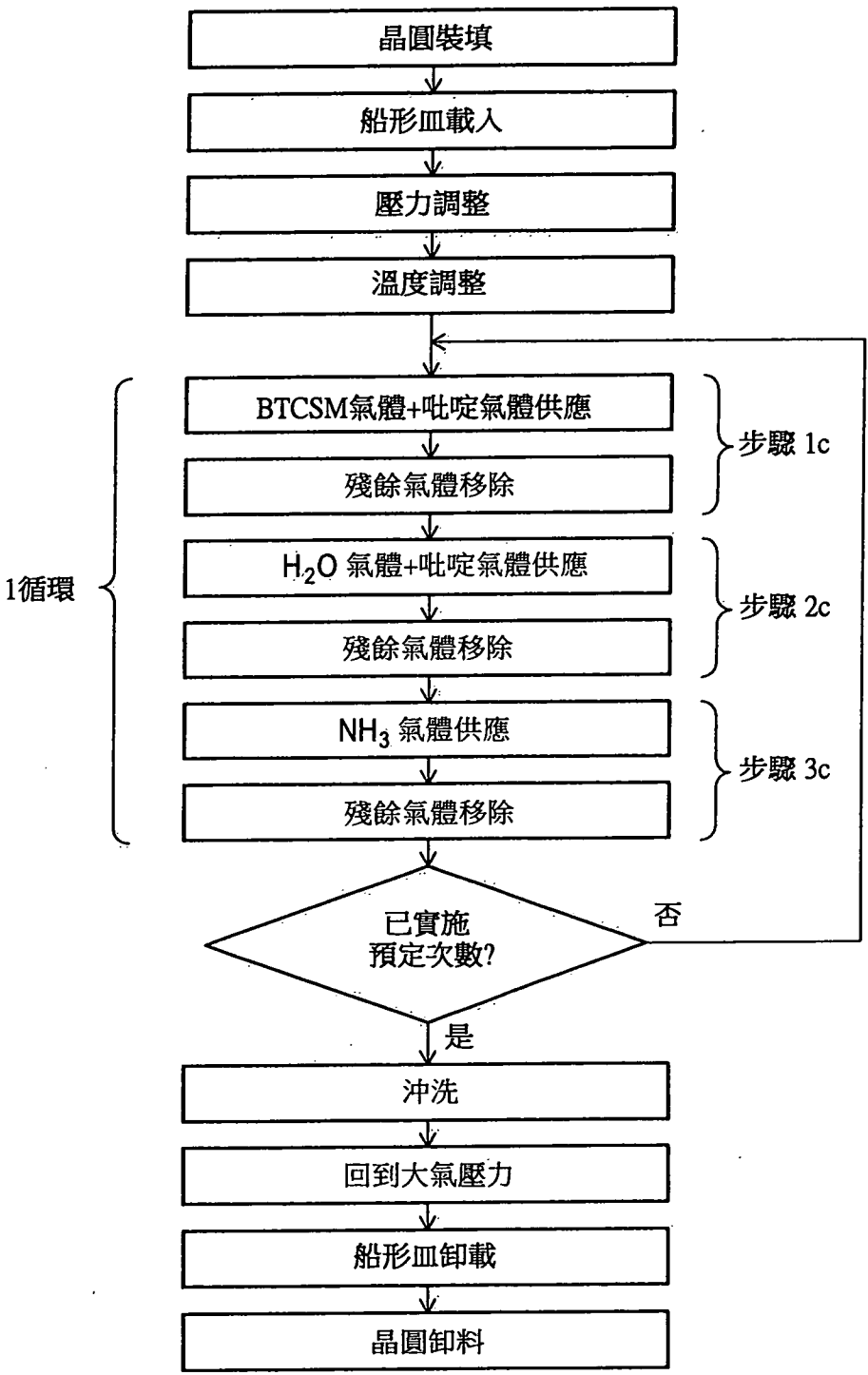


圖 8A

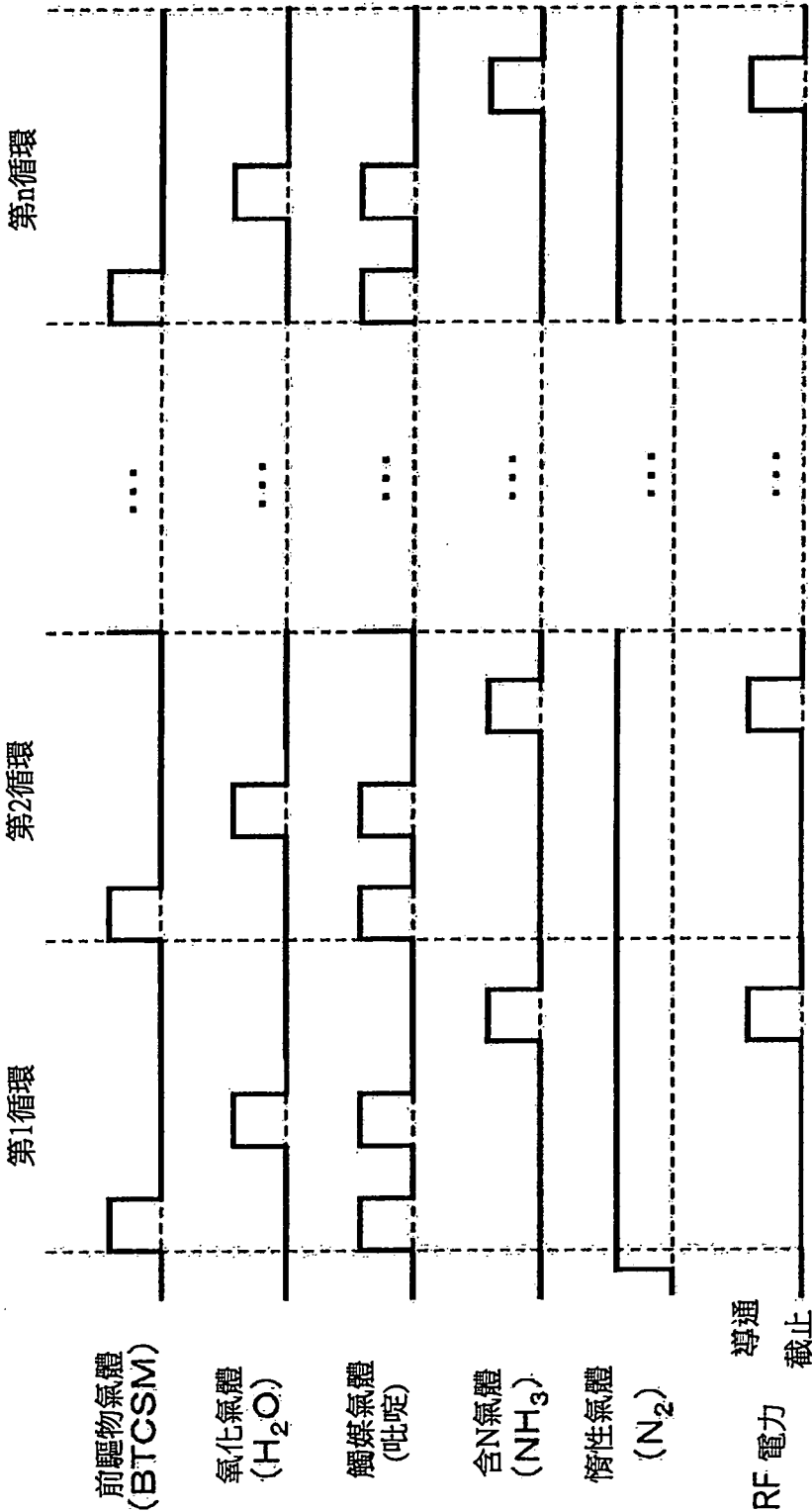


圖 8B

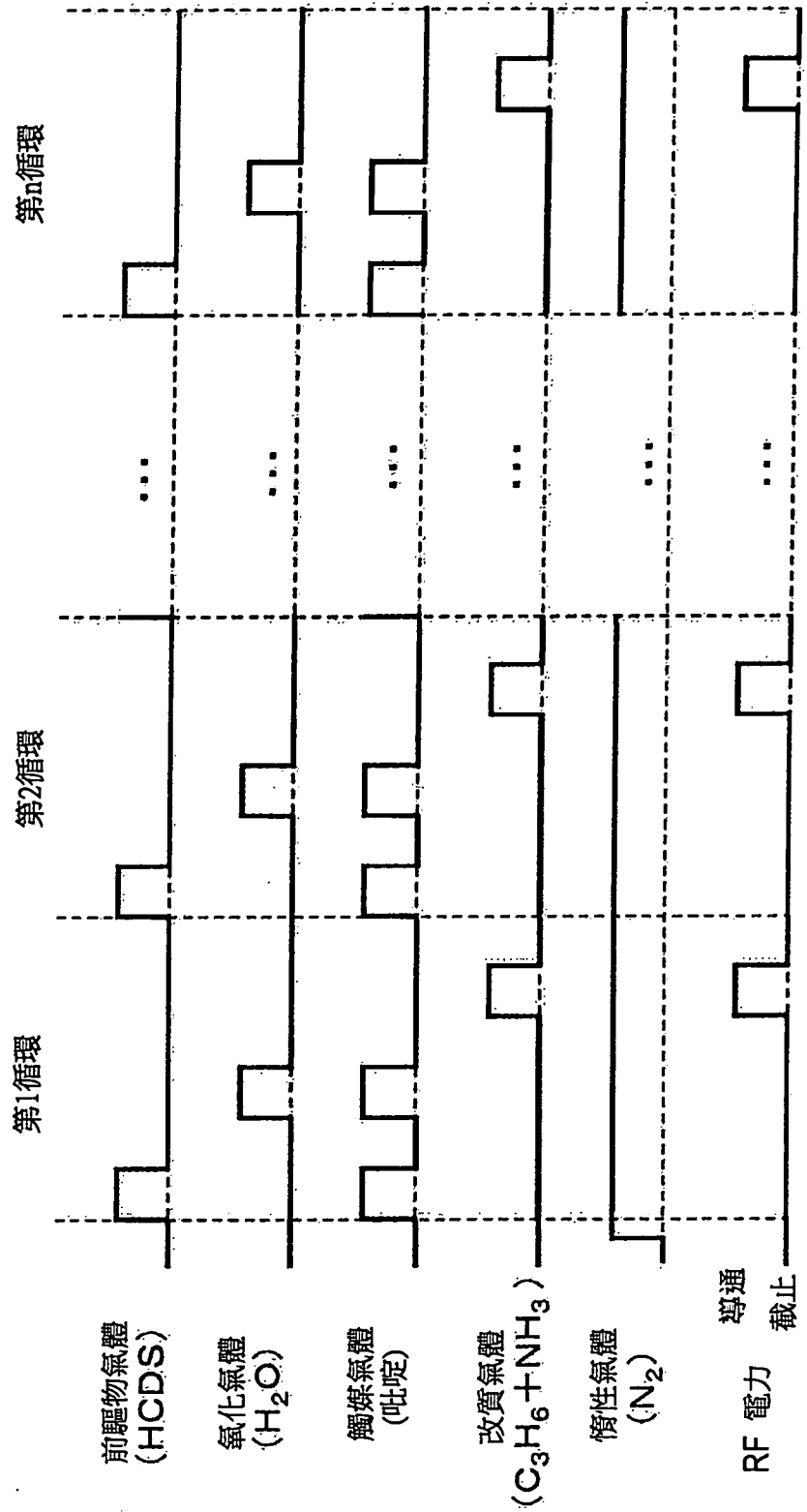


圖 9

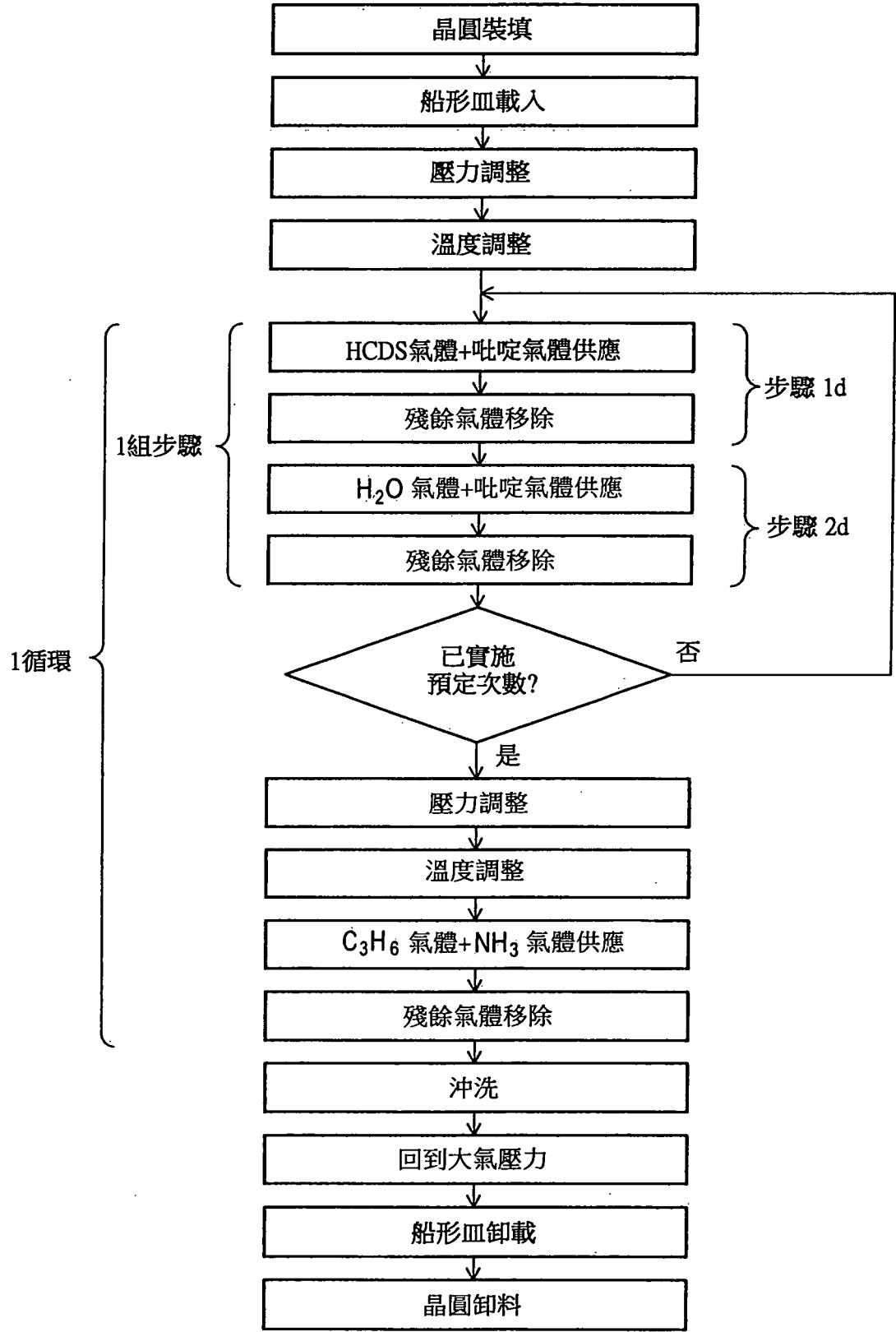


圖 10A

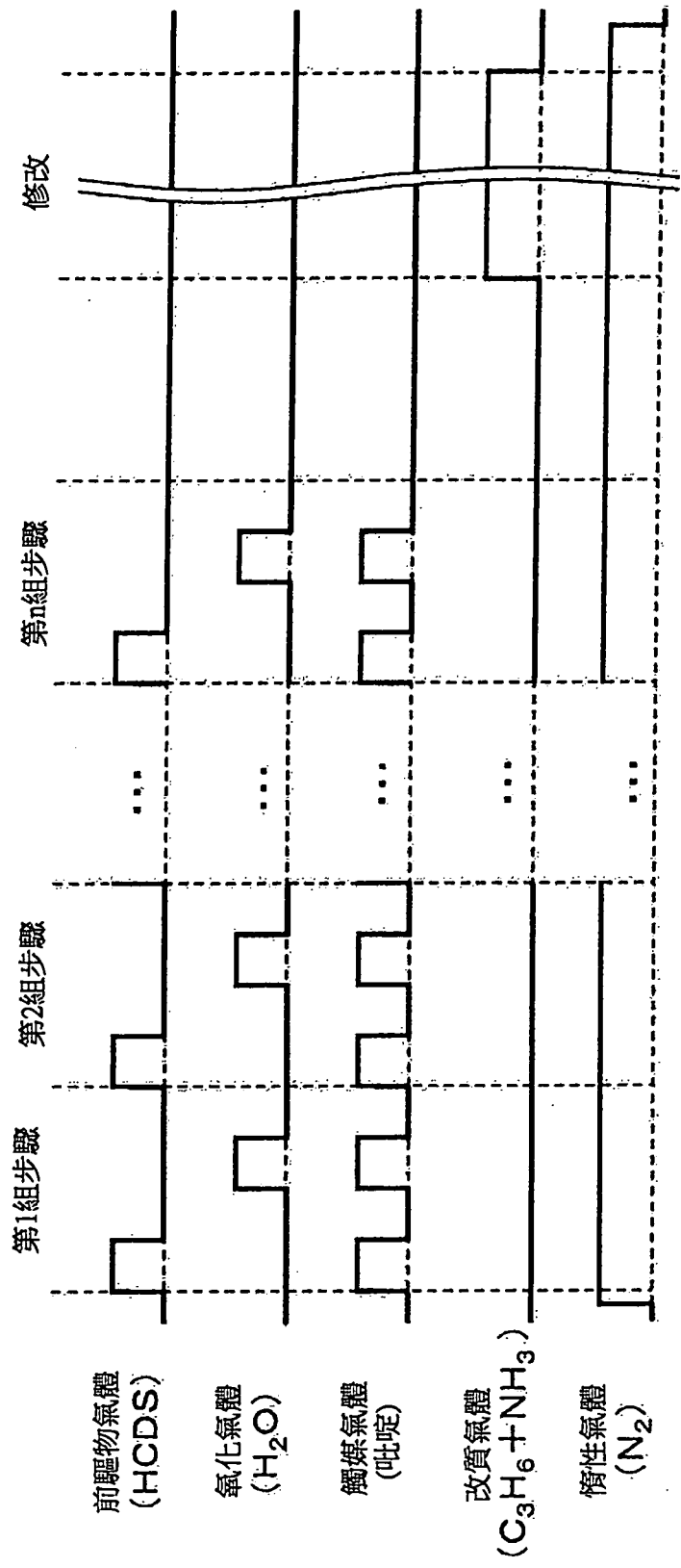


圖 10B

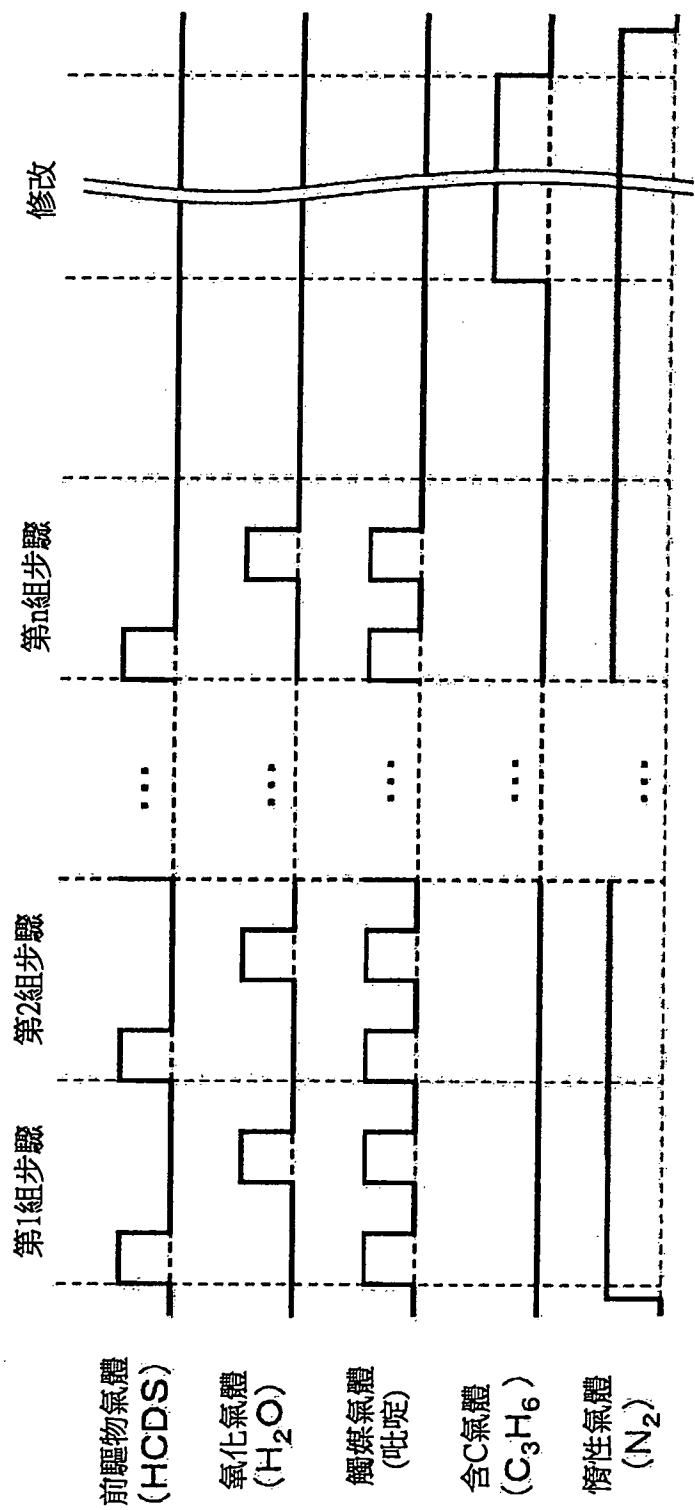


圖 11

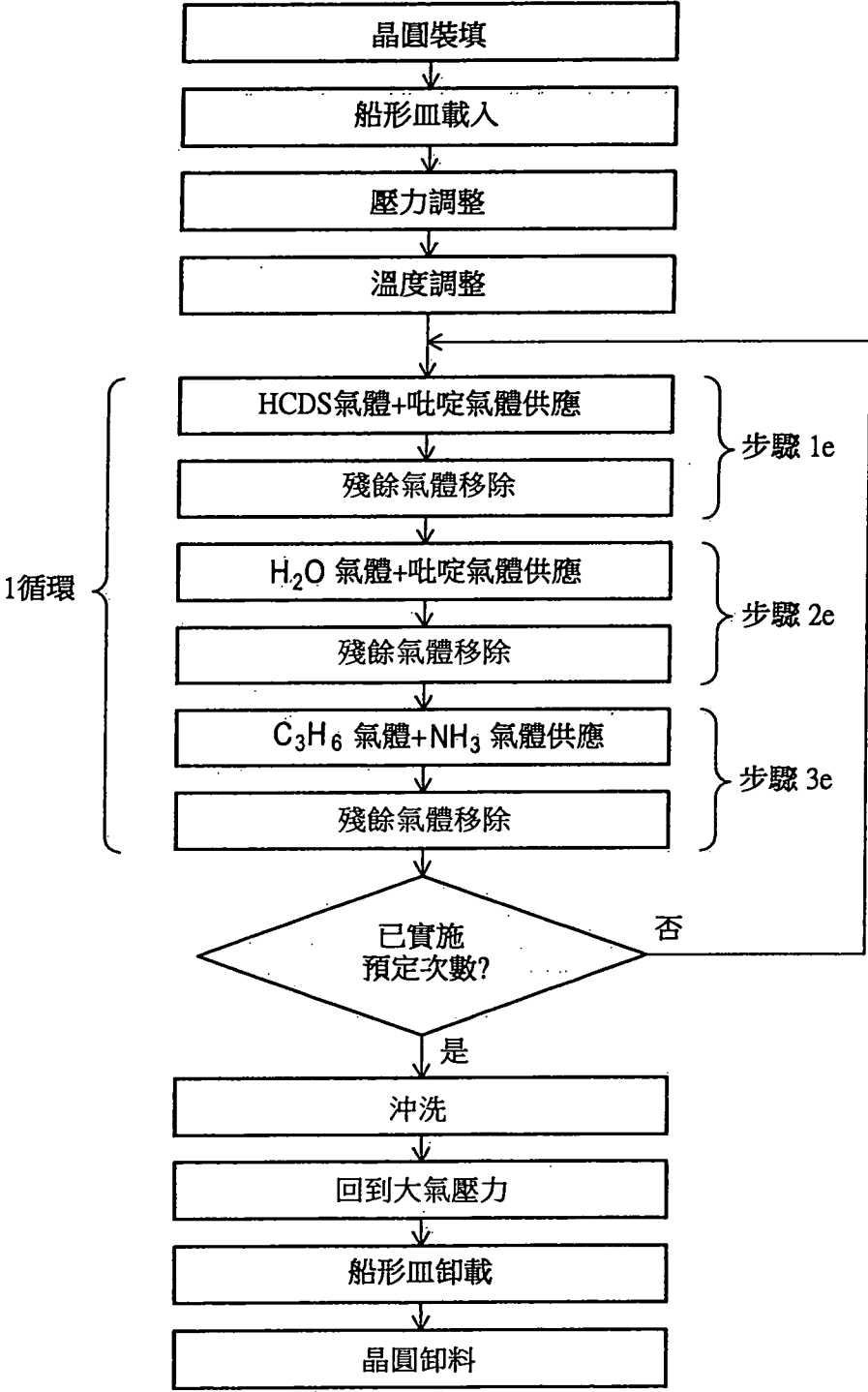


圖 12A

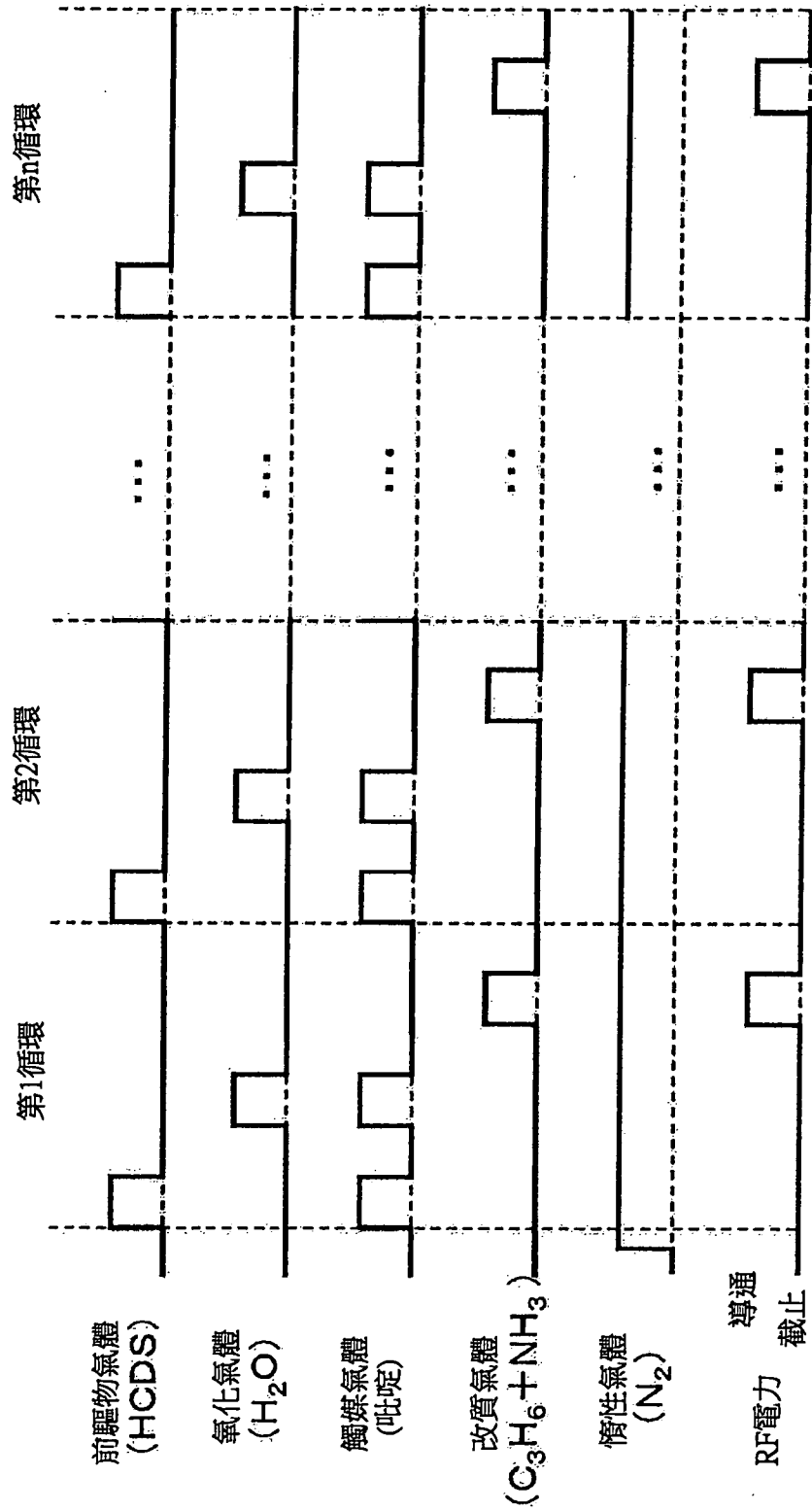


圖 12B

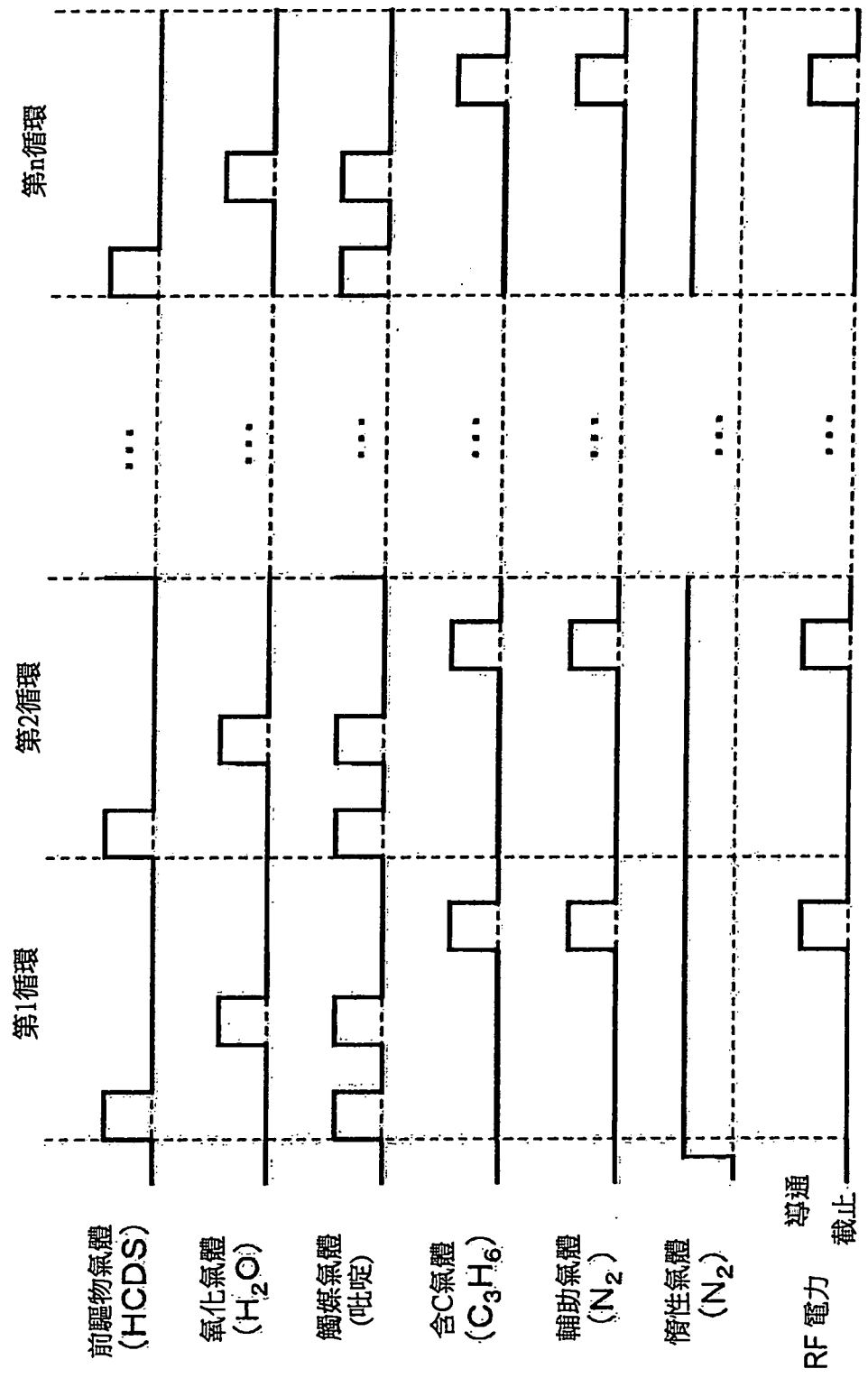


圖 13A

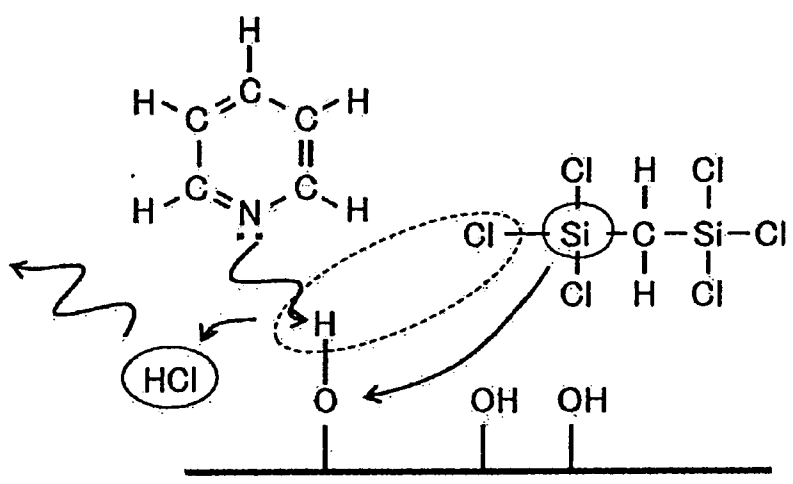


圖 13B

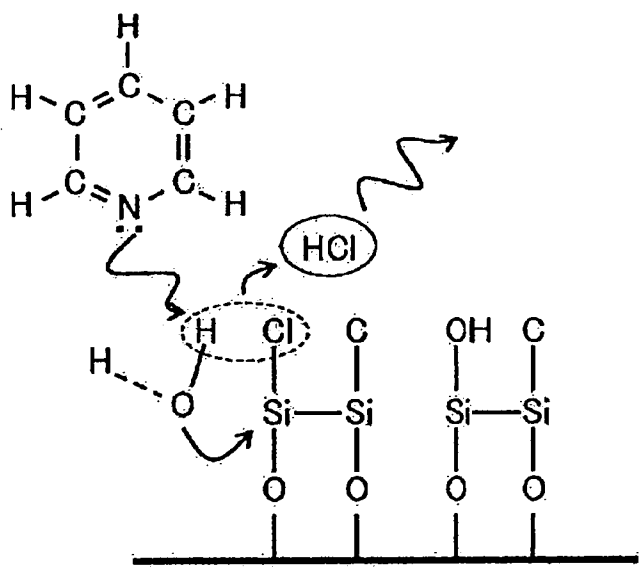
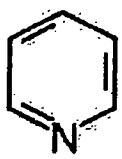
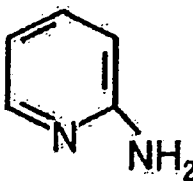
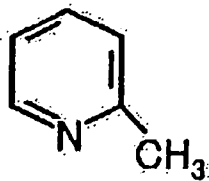
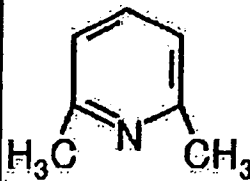


圖 14

名稱	吡啶	胺基吡啶	甲基吡啶	二甲基吡啶
組成式	C_5H_5N	$C_5H_6N_2$	C_6H_7N	C_7H_9N
結構式				
酸解離常數 (pKa)	5.67	6.89	6.07	6.96

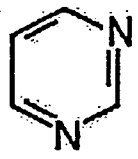
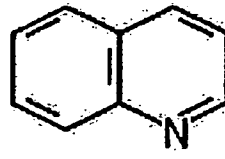
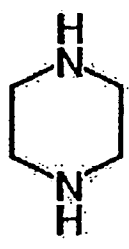
名稱	嘧啶	喹啉	哌啶	哌啶
組成式	$C_4H_4N_2$	C_9H_7N	$C_4H_{10}N_2$	$C_5H_{11}N$
結構式				
酸解離常數 (pKa)	1.30	4.97	9.80	11.12

圖 15A

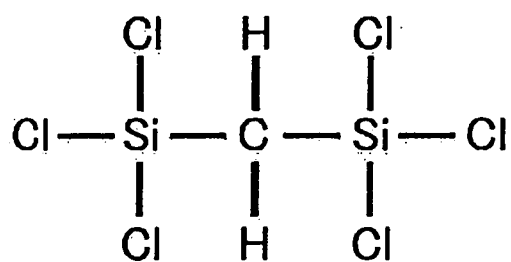


圖 15B

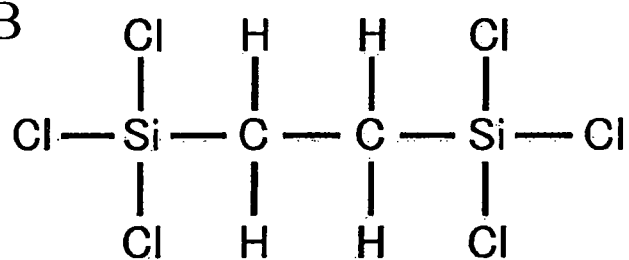


圖 15C

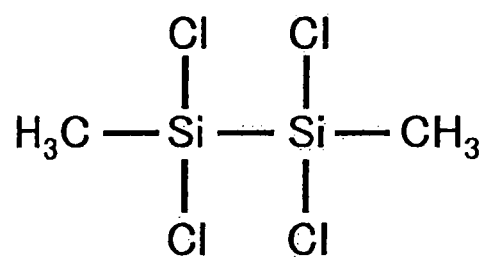


圖 15D

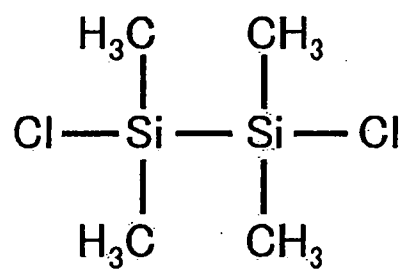


圖 15E

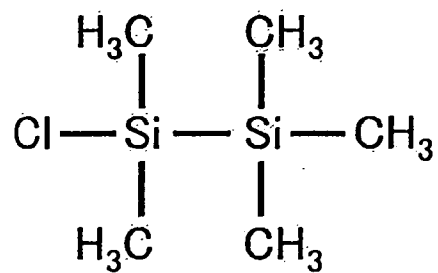


圖 16

