



(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 I680202 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：108122575

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 07 日

(51)Int. Cl. : C23C16/455 (2006.01)

C23C16/513 (2006.01)

C23C16/34 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/14 美國

13/830,084

(71)申請人：荷蘭商 A S M I P 控股公司 (荷蘭) ASM IP HOLDING B.V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：尼斯卡嫩 安提 J. NISKANEN, ANTTI J. (FI) ; 陳尚 CHEN, SHANG (CN) ; 波爾

維爾傑米 PORE, VILJAMI (FI)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

TW 201144475A1

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：6 共 66 頁

(54)名稱

沉積氮化矽薄膜的方法

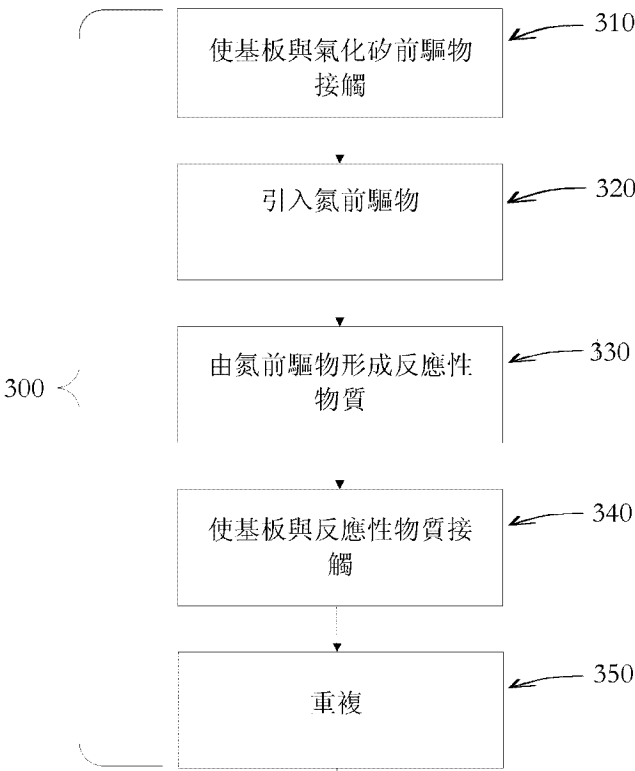
(57)摘要

提供用於藉由原子層沉積 (ALD) 來沉積氮化矽膜的方法以及前驅物。在一些實施例中，矽前驅物包括碘配位體。所述氮化矽膜在沉積至諸如 FinFET 或其他類型的多閘極 FET 的三維結構上時針對垂直部分與水平部分兩者具有相對均勻的蝕刻速率。在一些實施例中，本揭露的各種氮化矽膜針對稀釋的 HF (0.5%) 具有小於熱氧化物移除速率的一半的蝕刻速率。

Methods and precursors for depositing silicon nitride films by atomic layer deposition (ALD) are provided. In some embodiments the silicon precursors comprise an iodine ligand. The silicon nitride films may have a relatively uniform etch rate for both vertical and the horizontal portions when deposited onto three-dimensional structures such as FinFETs or other types of multiple gate FETs. In some embodiments, various silicon nitride films of the present disclosure have an etch rate of less than half the thermal oxide removal rate with diluted HF (0.5%).

指定代表圖：

符號簡單說明：
300：氮化矽沉積循環
310、320、330、
340、350：步驟



【圖 3】

【發明說明書】

【中文發明名稱】沉積氮化矽薄膜的方法

【英文發明名稱】METHOD OF DEPOSITING SILICON NITRIDE
THIN FILM

【技術領域】

【0001】 本揭露大體上是關於半導體元件製造的領域，且更特定言之，是關於氮化矽膜的低溫沉積以及用於氮化矽膜的沉積的前驅物。

【先前技術】

【0002】 間隔物(spacer)廣泛用於半導體製造中，作為用於防護後續處理步驟的結構。舉例而言，形成於閘電極旁邊的氮化物間隔物可用作罩幕以在摻雜或植入步驟期間保護下伏源極/汲極區域。

【0003】 隨著半導體元件的實體幾何尺寸縮小，閘電極間隔物變得愈來愈小。間隔物寬度受可在密集閘電極線上方共形地沉積的氮化物厚度限制。因此，氮化物間隔物蝕刻製程對於在已沉積時具有間隔物寬度與氮化物層厚度的高比率是較佳的。

【0004】 當前電漿加強原子層沉積(plasma-enhanced atomic layer deposition, PEALD)氮化矽製程通常在沉積於三維結構（諸如，渠溝結構）上時遭受各向異性蝕刻行為。換言之，沉積於渠溝或鰭

或另一三維特徵的側壁上的膜與所述特徵的頂部區域上的膜相比顯現次等膜(inferior film)性質。膜品質對於渠溝的頂部或結構化晶圓的平面區域上的目標塗覆可為充足的，但對於側壁或其他非水平或垂直表面上的目標塗覆則不充足。

【0005】 圖 1A 及圖 1B 說明可用於間隔物塗覆的氮化矽膜的典型實例。使用除本申請案中所描述的製程外的 PEALD 製程在 400°C 下沉積膜。圖 1A 說明在沉積於三維表面上之後但在被 HF 蝕刻之前的膜。接著，藉由將工件浸漬於 0.5% HF 中持續約 60 秒來執行蝕刻製程。圖 1B 說明氮化矽膜的垂直部分蝕刻的程度大於膜的水平部分的蝕刻的程度。膜厚度是以奈米為單位來指示。諸如此等結構的結構將在後續處理中（諸如，在 FinFET 間隔物塗覆中）不復存在。

【發明內容】

【0006】 在一些態樣中，提供形成氮化矽膜的原子層沉積（atomic layer deposition, ALD）方法。ALD 方法可為電漿增強 ALD 方法或熱 ALD 方法。所述方法實現具有所要品質（諸如，良好的階梯覆蓋及圖案負載效應）以及所要蝕刻特性的氮化矽膜的沉積。根據一些實施例，所述氮化矽膜在沉積至三維結構上時針對垂直部分與水平部分兩者具有相對均勻的蝕刻速率。此等三維結構可包含（例如，但不限於）FinFET 或其他類型的多閘極 FET。在一些實施例中，本揭露的各種氮化矽膜針對稀釋的 HF（0.5%）的蝕刻速

率小於熱氧化物移除速率的一半，其中熱氧化物移除速率為約 2 奈米/分至 3 奈米/分。

【0007】 在一些實施例中，在反應腔室中在基板上沉積氮化矽膜的方法包括：將氣相矽反應物引入至反應空間中，以使得矽前驅物吸附於基板表面上；移除過量的矽反應物；使所述所吸附的矽反應物與由電漿自氮前驅物產生的反應性物質接觸；以及移除過量的反應性物質以及反應副產物。重複此等步驟以達成所要厚度的氮化矽膜。

【0008】 在一些實施例中，矽前驅物包括如本文所述的式(1)至(8)的前驅物。在一些實施例中，矽前驅物是選自由以下各者組成的群組： HSiI_3 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{I}_4$ 、 $\text{H}_4\text{Si}_2\text{I}_2$ 及 $\text{H}_5\text{Si}_2\text{I}$ 。在一些實施例中，矽前驅物是 H_2SiI_2 。所述反應性物質可包括（例如）氫氣、氫原子、氫電漿、氫自由基、 N^* 、 NH^* 或 NH_2^* 自由基。

【0009】 在一些實施例中，所述氮化矽膜沉積於三維結構上。在一些實施例中，所述氮化矽膜展現至少約 80%的階梯覆蓋及圖案負載效應。在一些實施例中，所述結構包括側壁及頂部區域，且在 0.5% dHF(diluted HF, 稀釋的 HF)中，氮化矽膜的側壁濕式蝕刻速率(WER)與頂部區域 WER 的比率小於約 3。在一些實施例中，在 0.5% HF 水溶液中，所述氮化矽膜的蝕刻速率小於約 0.4 奈米/分。

【0010】 在一些實施例中，沉積氮化矽膜的方法包括：將包括至少一個三維特徵的基板裝載至反應空間中；將矽前驅物引入至所

述反應空間中，以使得所述矽前驅物吸附於所述基板的表面上；淨化所述反應空間以清除過量的矽前驅物；將氮前驅物引入至所述反應空間中；淨化所述反應空間以清除過量的氮前驅物；以及重複所述步驟以產生所要厚度的膜。在一些實施例中，所述膜在所述三維特徵上具有大於約 50%的階梯覆蓋。在一些實施例中，在 5% HF 水溶液中，所述氮化矽膜的濕式蝕刻速率小於約 5 奈米/分。在一些實施例中，三維結構的側壁中的所述氮化矽膜的蝕刻速率與頂表面上的蝕刻速率的比率小於約 4。在一些實施例中，所述階梯覆蓋為至少約 80%或 90%。

【0011】 在一些實施例中，在基板上沉積氮化矽膜的方法包括：將所述基板暴露於氣相矽前驅物，以使得所述矽前驅物吸附於所述基板的表面上；將所述基板暴露於淨化氣體及/或真空以自所述基板表面移除過量的前驅物以及反應副產物；使所述所吸附的矽前驅物與由氮電漿產生的物質接觸；將所述基板暴露於淨化氣體及/或真空以自所述基板表面以及所述基板表面附近移除含氮電漿物質以及反應副產物；以及重複所述步驟以產生所要厚度的膜。

【0012】 在一些實施例中，在基板上沉積氮化矽膜的方法包括：將所述基板暴露於氣相矽反應物，以使得所述矽反應物吸附於所述基板的表面上；將所述基板暴露於淨化氣體及/或真空以自所述基板表面移除過量的前驅物以及反應副產物；使所述所吸附的矽反應物與氮前驅物接觸；將所述基板暴露於淨化氣體及/或真空以自所述基板表面以及所述基板表面附近移除過量的氮前驅物以及

反應副產物；以及重複所述步驟以產生所要厚度的膜。

【0013】 在一些實施例中，所述矽前驅物包括碘或溴。在一些實施例中，所述膜具有大於約 50%的階梯覆蓋。在一些實施例中，在 0.5% HF 水溶液中，所述氮化矽的蝕刻速率小於約 5 奈米/分。在一些實施例中，三維結構的側壁上的所述氮化矽的蝕刻速率與所述三維結構的頂表面上的蝕刻速率的比率小於約 4。

【圖式簡單說明】

【0014】 將自實施方式及隨附圖式較佳地理解本發明，隨附圖式意欲說明而不是限制本發明。

圖 1A 及圖 1B 說明對氮化矽膜進行蝕刻製程的結果。

圖 2 為大體上說明根據本揭露的一些實施例的藉由 ALD 製程來形成氮化矽膜的方法的流程圖。

圖 3 為說明根據本揭露的一些實施例的藉由 PEALD 製程來形成氮化矽薄膜的方法的流程圖。

圖 4 為說明根據本揭露的一些實施例的藉由熱 ALD 製程來形成氮化矽薄膜的方法的流程圖。

圖 5A 至圖 5C 說明根據本揭露的一些實施例而沉積的各種氮化矽膜的場發射掃描電子顯微術 (field emission scanning electron microscopy, FESEM) 影像。

圖 6A 至圖 6C 說明在經受 2 分鐘 dHF 浸漬後的圖 5A 至圖 5B 的氮化矽膜的 FESEM 影像。

【實施方式】

【0015】 對於熟習此項技術者而言將顯而易見的是，氮化矽膜具有廣泛各種應用，諸如，用於平面邏輯、DRAM 以及「反及」快閃元件中。更具體言之，顯現均勻蝕刻行為的共形氮化矽薄膜具有廣泛各種應用，諸如，用於半導體產業中且亦用於半導體產業之外。根據本揭露的一些實施例，提供各種氮化矽膜及前驅物以及用於藉由原子層沉積 (ALD) 來沉積此等膜的方法。重要的是，在一些實施例中，所述氮化矽膜在沉積至三維結構上時針對垂直部分與水平部分兩者具有相對均勻的蝕刻速率。此等三維結構可包含 (例如，但不限於) FinFET 或其他類型的多閘極 FET。在一些實施例中，本揭露的各種氮化矽膜針對稀釋的 HF (0.5%) 的蝕刻速率小於熱氧化物移除速率的一半，其中熱氧化物移除速率為約 2 奈米/分至 3 奈米/分。

【0016】 包括氮化矽的薄膜層可藉由電漿增強原子層沉積 (plasma-enhanced atomic layer deposition, PEALD) 型製程或熱 ALD 製程來沉積。在一些實施例中，氮化矽薄膜藉由 PEALD 而沉積於基板上。在一些實施例中，氮化矽薄膜藉由熱 ALD 製程而沉積於基板上。在一些實施例中，氮化矽薄膜沉積於三維結構 (諸如，finFET 元件的形成中的鰭) 上方。

【0017】 為了便利及清楚起見，氮化矽的化學式在本文中大體上

稱為 SiN。然而，熟習此項技術者應理解，表示膜中的 Si:N 比率且排除氫或其他雜質的氮化矽的實際式可表示為 SiN_x ，其中只要形成一些 Si-N 鍵結，x 便為約 0.5 至約 2.0。在一些狀況下，x 可為約 0.9 至約 1.7，約 1.0 至約 1.5，或約 1.2 至約 1.4。在一些實施例中，形成了氮化矽，其中 Si 具有+IV 的氧化狀態，且材料中的氮化物的量可變化。

【0018】 ALD 型製程是以受控的、大體上自限制的表面反應為主。通常藉由使基板交替且依序與反應物接觸來避免氣相反應。氣相反應物（例如）藉由在反應物脈衝之間移除過量的反應物及/或反應物副產物而在反應腔室中彼此分離。可藉由淨化氣體及/或真空而自基板表面附近移除反應物。在一些實施例中，藉由（例如）以惰性氣體來淨化而自反應空間移除過量的反應物及/或反應物副產物。

【0019】 本文所呈現的方法實現基板表面上的 SiN 薄膜的沉積。由於 ALD 型製程的性質，幾何上有挑戰性的塗覆亦是可行的。根據一些實施例，ALD 型製程用於在諸如積體電路工件的基板上形成 SiN 薄膜，且在一些實施例中，在基板上的三維結構上形成 SiN 薄膜。

【0020】 圖 2 為大體上說明根據一些實施例的可用於沉積氮化矽薄膜的氮化矽 ALD 沉積循環的流程圖。根據某些實施例，氮化矽薄膜藉由包括多個氮化矽沉積循環的 ALD 型製程而形成於基板上，每一氮化矽沉積循環 200 包括：

【0021】 (1) 使基板與矽前驅物接觸 (210)，以使得矽前驅物吸附於基板表面上；

【0022】 (2) 使基板與氮前驅物接觸 (220)；以及

【0023】 (3) 重複步驟 210 及 220，重複次數為達成所要厚度以及組成的薄膜所需的次數。

【0024】 可 (例如) 藉由在每一接觸步驟之後以惰性氣體自反應空間淨化而自基板附近移除過量的反應物。下文的論述更詳細地解釋此等步驟中的每一者。

PEALD 製程

【0025】 在一些實施例中，電漿增強 ALD (PEALD) 製程用於沉積 SiN 膜。簡言之，基板或工件置放於反應腔室中且經受交替重複的表面反應。在一些實施例中，薄 SiN 膜藉由自限制的 ALD 循環的重複而形成。較佳地，為了形成 SiN 膜，每一 ALD 循環包括至少兩個不同階段。反應物的提供以及自反應空間的反應物的移除可被視為一階段。在第一階段中，包括矽的第一反應物得以提供，且在基板表面上形成不超過約一個單層。此反應物在本文中亦稱為「矽前驅物」、「含矽前驅物」或「矽反應物」，且可為 (例如) H_2SiI_2 。

【0026】 在第二階段中，包括反應性物質的第二反應物得以提供且可將所吸附的矽轉化為氮化矽。在一些實施例中，第二反應物包括氮前驅物。在一些實施例中，反應性物質包括所激發的物質。在一些實施例中，第二反應物包括來自含氮電漿的物質。在一些

實施例中，第二反應物包括氮自由基、氮原子及/或氮電漿。第二反應物可包括並非氮前驅物的其他物質。在一些實施例中，第二反應物可包括呈某種形式的氮的電漿、氮的自由基或原子氮。在一些實施例中，第二反應物可包括來自稀有氣體的物質，諸如，He、Ne、Ar、Kr 或 Xe，較佳為 Ar 或 He，例如，作為自由基、呈電漿形式或呈元素形式。來自稀有氣體的此等反應性物質未必對所沉積的膜貢獻材料，但在一些情形下，可促進膜生長且幫助形成及點燃電漿。在一些實施例中，用於形成電漿的氣體可遍及沉積製程恆定地流動，但僅間歇性地活化(activated intermittently)。在一些實施例中，第二反應物不包括來自稀有氣體的物質，諸如，Ar。因此，在一些實施例中，所吸附的矽前驅物不與由電漿自 Ar 產生的反應性物質接觸。

【0027】 視需要，可添加額外階段，且可移除階段，以調整最終膜的組成。

【0028】 可藉由載體氣體（諸如，Ar 或 He）來提供反應物中的一或多者。在一些實施例中，藉由載體氣體來提供矽前驅物以及第二反應物。

【0029】 在一些實施例中，所述階段中的兩者可重疊或組合。舉例而言，可按照部分或完全重疊的脈衝來同時提供矽前驅物以及第二反應物。此外，雖然被稱為第一階段及第二階段，以及第一反應物及第二反應物，但階段的次序可變化，且 ALD 循環可始於所述階段中的任一者。亦即，除非另有規定，否則反應物可按照

任何次序來提供，且所述製程可始於所述反應物中的任一者。

【0030】 如下文更詳細地論述，在一些實施例中，為了沉積氮化矽膜，一或多個沉積循環始於矽前驅物的提供，接著是第二前驅物的提供。在其他實施例中，沉積可始於第二前驅物的提供，接著是矽前驅物的提供。

【0031】 在一些實施例中，將需要進行沉積的基板（諸如，半導體工件）裝載至反應器中。反應器可為叢集工具的一部分，在所述叢集工具中，執行了在積體電路的形成的過程中的各種不同製程。在一些實施例中，利用流式反應器。在一些實施例中，利用蓮蓬頭式反應器。在一些實施例中，利用空間劃分式反應器。在一些實施例中，使用能夠大量製造的單晶圓 ALD 反應器。在其他實施例中，使用包括多個基板的分批式反應器。針對使用分批式 ALD 反應器的實施例，基板的數目較佳介於 10 至 200 的範圍中，更佳介於 50 至 150 的範圍中，且最佳介於 100 至 130 的範圍中。

【0032】 經特別設計而增強 ALD 製程的例示性單晶圓反應器可以商品名稱 Pulsar® 2000 及 Pulsar® 3000 購自 ASM 美國公司（AZ，菲尼克斯）（ASM America, Inc. (Phoenix, AZ)）以及以商品名稱 Eagle® XP、XP8 及 Dragon®購自日本 ASM 股份有限公司（日本東京）（ASM Japan K.K (Tokyo, Japan)）。經特別設計而增強 ALD 製程的例示性分批式 ALD 反應器可以商品名稱 A400™及 A412™購自 ASM 歐洲公司（荷蘭阿美雷）（ASM Europe B.V (Almere, Netherlands)）。

【0033】 在一些實施例中，必要時，可對工件的暴露表面預處理以提供與 ALD 製程的第一階段反應的反應性位置。在一些實施例中，不需要獨立預處理步驟。在一些實施例中，對基板預處理以提供所要表面終止狀態（surface termination）。在一些實施例中，以電漿來對基板預處理。

【0034】 若存在過量的反應物以及反應副產物，則在反應物脈衝之間，自基板附近，且尤其自基板表面移除過量的反應物以及反應副產物。在一些實施例中，在反應物脈衝之間，諸如藉由以惰性氣體進行淨化而淨化反應腔室。如同移除步驟，每一反應物的流率以及時間是可調諧的，從而實現膜的品質以及各種性質的控制。

【0035】 如上所述，在一些實施例中，在每一沉積循環期間或在整個 ALD 製程期間，氣體連續提供至反應腔室，且反應性物質藉由在反應腔室中或在反應腔室的上游在氣體中產生電漿而提供。

在一些實施例中，氣體包括氮氣。在一些實施例中，氣體為氮氣。在其他實施例中，氣體可包括氮氣或氫氣。在一些實施例中，氣體為氮氣或氫氣。流動氣體亦可充當第一及/或第二反應物（或反應性物質）的淨化氣體。舉例而言，流動氮氣可充當第一矽前驅物的淨化氣體，且亦充當第二反應物（作為反應性物質的來源）。在一些實施例中，氮氣、氫氣或氮氣亦可充當第一前驅物的淨化氣體，以及用於將矽前驅物轉化為氮化矽膜的所激發的物質的來源。在一些實施例中，產生電漿的氣體不包括氫氣，且所吸附的

矽前驅物不與由電漿自 Ar 產生的反應性物質接觸。

【0036】 重複循環，直至獲得所要厚度以及組成的膜為止。在一些實施例中，沉積參數（諸如，流率、流動時間、淨化時間及/或反應物自身）可在 ALD 製程期間在一或多個沉積循環中變化，以便獲得具有所要特性的膜。在一些實施例中，未在沉積循環或沉積製程中提供氫及/或氫電漿。

【0037】 術語「脈衝」可被理解為包括將反應物饋送至反應腔室中持續預定量的時間。術語「脈衝」不限制脈衝的長度或持續時間，且脈衝可為任何時間長度。

【0038】 在一些實施例中，首先提供矽反應物。在初始表面終止狀態之後，必要時，將第一矽反應物脈衝供應至工件。根據一些實施例，第一反應物脈衝包括載體氣流以及揮發性矽物質（諸如， H_2SiI_2 ），所述揮發性矽物質與所涉及的工件表面反應。因此，矽反應物吸附於此等工件表面上。第一反應物脈衝使工件表面自飽和，以使得第一反應物脈衝的任何過量的成分不進一步與此製程所形成的分子層反應。

【0039】 第一矽反應物脈衝較佳是以氣體形式供應。出於本說明書的目的，若物質在製程條件下展現足夠蒸氣壓力以在足以使暴露的表面飽和的濃度下將物質傳送至物件，則矽前驅物氣體被視為「揮發性的」。

【0040】 在一些實施例中，矽反應物脈衝為約 0.05 秒至約 5.0 秒、約 0.1 秒至約 3 秒，或約 0.2 秒至約 1.0 秒。最佳脈衝時間可容易

由熟習此項技術者基於特定情形來判定。

【0041】 在一些實施例中，選擇矽反應物消耗速率以將所要劑量的前驅物提供至反應空間。反應物消耗指自反應物源（諸如，反應物源瓶）消耗的反應物的量，且可藉由在某數目的沉積之前以及之後對反應物源稱重且將質量差除以循環的數目來判定。在一些實施例中，矽反應物消耗大於約 0.1 毫克/循環。在一些實施例中，矽反應物消耗為約 0.1 毫克/循環至約 50 毫克/循環、約 0.5 毫克/循環至約 30 毫克/循環，或約 2 毫克/循環至約 20 毫克/循環。在一些實施例中，最小較佳矽反應物消耗可至少部分藉由反應器尺寸（諸如，反應器的加熱表面積）來界定。在一些實施例中，在針對 300 毫米矽晶圓設計的蓮蓬頭反應器中，矽反應物消耗大於約 0.5 毫克/循環，或大於約 2.0 毫克/循環。在一些實施例中，在針對 300 毫米矽晶圓設計的蓮蓬頭反應器中，矽反應物消耗大於約 5 毫克/循環。在一些實施例中，在針對 300 毫米矽晶圓設計的蓮蓬頭反應器中，在低於約 400°C 的反應溫度下，矽反應物消耗大於約 1 毫克/循環，較佳大於 5 毫克/循環。

【0042】 在足以使分子層吸附於基板表面上的時間之後，接著自反應空間移除過量的第一矽反應物。在一些實施例中，藉由停止第一化學物的流動同時繼續使載體氣體或淨化氣體流動持續足以使過量的反應物以及反應物副產物（若存在）自反應空間擴散或清除的時間來清除過量的第一反應物。在一些實施例中，藉由遍及 ALD 循環而流動的惰性氣體（諸如，氮氣或氬氣）來清除過量

的第一前驅物。

【0043】 在一些實施例中，清除第一反應物持續約 0.1 秒至約 10 秒、約 0.3 秒至約 5 秒，或約 0.3 秒至約 1 秒。矽反應物的提供以及移除可被視為 ALD 循環的第一或矽階段。

【0044】 在第二階段中，將包括反應性物質的第二反應物（諸如，氮電漿）提供至工件。在一些實施例中，在每一 ALD 循環期間使氮氣（ N_2 ）連續流動至反應腔室。可藉由（例如）藉由使氮氣流經遠端電漿產生器而在反應腔室中或在反應腔室的上游在氮氣中產生電漿而形成氮電漿。

【0045】 在一些實施例中，可在流動的 H_2 及 N_2 氣體中產生電漿。在一些實施例中，在點燃電漿或形成氮及氫原子或自由基之前，將 H_2 及 N_2 提供至反應腔室。不限於任何理論，氮信氮可對配位體移除步驟具有有利影響，亦即，氮可移除剩餘配位體中的一些，或對膜品質具有其他有利影響。在一些實施例中，將 H_2 及 N_2 連續提供至反應腔室，且在需要時產生或供應含氮及氫的電漿、原子或自由基。

【0046】 通常，提供第二反應物（例如，包括氮電漿）持續約 0.1 秒至約 10 秒。在一些實施例中，提供第二反應物（諸如，氮電漿）持續約 0.1 秒至約 10 秒、0.5 秒至約 5 秒，或 0.5 秒至約 2.0 秒。然而，取決於反應物類型、基板類型以及其表面積，第二反應物脈衝時間可甚至高於約 10 秒。在一些實施例中，脈衝時間可為大致數分鐘。最佳脈衝時間可容易由熟習此項技術者基於特定情形

來判定。

【0047】 在一些實施例中，在兩個或兩個以上不同脈衝中提供第二反應物，而在所述兩個或兩個以上脈衝中的任何脈衝之間不引入另一反應物。舉例而言，在一些實施例中，在兩個或兩個以上（較佳兩個）連續脈衝中提供氮電漿，而在連續脈衝之間不引入 Si 前驅物。在一些實施例中，在氮電漿的提供期間，藉由以下方式來產生兩個或兩個以上連續電漿脈衝：提供電漿放電持續第一時段；停止電漿放電持續第二時段，例如，約 0.1 秒至約 10 秒、約 0.5 秒至約 5 秒或約 1.0 秒至約 4.0 秒；以及在引入另一前驅物或移除步驟之前，諸如，在 Si 前驅物或淨化步驟之前，再次激發電漿持續第三時段。可按照相同方式來引入額外電漿脈衝。在一些實施例中，在脈衝中的每一者中，點燃電漿持續相等時段。

【0048】 在一些實施例中，可藉由施加約 10 瓦至約 2000 瓦、較佳約 50 瓦至約 1000 瓦、更佳約 100 瓦至約 500 瓦的 RF 功率來產生氮電漿。在一些實施例中，RF 功率密度可為約 0.02 瓦/平方公分至約 2.0 瓦/平方公分，較佳約 0.05 瓦/平方公分至約 1.5 瓦/平方公分。RF 功率可施加至氮氣，所述氮氣在氮電漿脈衝時間期間流動，連續流經反應腔室及/或流經遠端電漿產生器。因此，在一些實施例中，在原位產生電漿，而在其他實施例中，在遠端產生電漿。在一些實施例中，利用蓮蓬頭反應器，且在基座（基板位於所述基座的頂部上）與蓮蓬頭板之間產生電漿。在一些實施例中，基座與蓮蓬頭板之間的間隙為約 0.1 公分至約 20 公分、約 0.5 公

分至約 5 公分，或約 0.8 公分至約 3.0 公分。

【0049】 在足以完全飽和且使先前吸附的分子層與氮電漿脈衝反應的時段之後，自反應空間移除任何過量的反應物以及反應副產物。與第一反應物的移除一樣，此步驟可包含停止反應性物質的產生且繼續使惰性氣體流動（諸如，氮氣或氬氣）持續足以使過量的反應性物質以及揮發性反應副產物自反應空間擴散及排除的時段。在其他實施例中，可使用獨立淨化氣體。在一些實施例中，淨化可為約 0.1 秒至約 10 秒、約 0.1 秒至約 4 秒，或約 0.1 秒至約 0.5 秒。在氮化矽原子層沉積循環期間，氮電漿提供以及移除一起表示第二反應性物質階段。

【0050】 兩個階段一起表示一個 ALD 循環，所述 ALD 循環重複以形成所要厚度的氮化矽薄膜。雖然 ALD 循環在本文中大體上被稱為始於矽階段，但預期在其他實施例中，所述循環可始於反應性物質階段。熟習此項技術者將認識到，第一前驅物階段通常與前一循環中的最後階段留下的終止狀態反應。因此，雖然若反應性物質階段為第一 ALD 循環中的第一階段，則可能先前未有反應物吸附於基板表面上或存在於反應空間中，但在後續循環中，反應性物質階段將實際上在矽階段之後。在一些實施例中，在沉積製程中提供一或多個不同 ALD 循環。

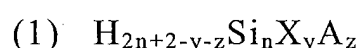
【0051】 根據本揭露的一些實施例，在範圍為約 25°C 至約 700°C、較佳約 50°C 至約 600°C、更佳約 100°C 至約 450°C 且最佳約 200°C 至約 400°C 的溫度下執行 PEALD 反應。在一些實施例中，最佳反

應器溫度可受最大允許熱預算限制。因此，在一些實施例中，反應溫度為約 300°C 至約 400°C。在一些應用中，最大溫度為約 400°C，且因此 PEALD 製程是在此反應溫度下執行。

【0052】 根據本揭露的一些實施例，處理期間的反應腔室的壓力維持為約 0.01 托至約 50 托，較佳約 0.1 托至約 10 托。

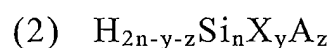
Si 前驅物

【0053】 許多適當矽前驅物可用於當前揭露的 PEALD 製程中。適當前驅物中的至少一些可具有以下通式：



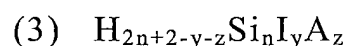
其中， $n=1$ 至 10， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-z$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-y$ ），X 為 I 或 Br，且 A 為除 X 以外的鹵素，較佳 $n=1$ 至 5，且更佳 $n=1$ 至 3，且最佳 1 至 2。

【0054】 根據一些實施例，矽前驅物可包括一或多種環狀化合物。此等前驅物可具有以下通式：



其中，式(2)化合物為環狀化合物， $n=3$ 至 10， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n-z$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $2n-y$ ），X 為 I 或 Br，且 A 為除 X 以外的鹵素，較佳 $n=3$ 至 6。

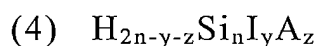
【0055】 根據一些實施例，矽前驅物可包括一或多種碘矽烷。此等前驅物可具有以下通式：



其中， $n=1$ 至 10， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-z$ ）， $z=0$ 或 0

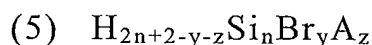
以上（且多達 $2n+2-y$ ），且 A 為除 I 以外的鹵素，較佳 $n=1$ 至 5，且更佳 $n=1$ 至 3，且最佳 1 至 2。

【0056】 根據一些實施例，一些矽前驅物可包括一或多種環狀碘矽烷。此等前驅物可具有以下通式：



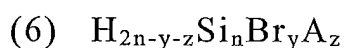
其中，式(4)化合物為環狀化合物， $n=3$ 至 10， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n-z$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $2n-y$ ），且 A 為除 I 以外的鹵素，較佳 $n=3$ 至 6。

【0057】 根據一些實施例，一些矽前驅物可包括一或多種溴矽烷。此等前驅物可具有以下通式：



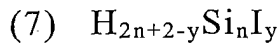
其中， $n=1$ 至 10， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-z$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-y$ ），且 A 為除 Br 以外的鹵素，較佳 $n=1$ 至 5，且更佳 $n=1$ 至 3，且最佳 1 至 2。

【0058】 根據一些實施例，一些矽前驅物可包括一或多種環狀溴矽烷。此等前驅物可具有以下通式：



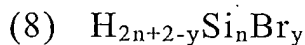
其中，式(6)化合物為環狀化合物， $n=3$ 至 10， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n-z$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $2n-y$ ），且 A 為除 Br 以外的鹵素，較佳 $n=3$ 至 6。

【0059】 根據一些實施例，較佳矽前驅物包括一或多種碘矽烷。此等前驅物可具有以下通式：



其中， $n=1$ 至 5 ， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2$ ），較佳 $n=1$ 至 3 ，且更佳 $n=1$ 至 2 。

【0060】 根據一些實施例，較佳矽前驅物包括一或多種溴矽烷。此等前驅物可具有以下通式：



其中， $n=1$ 至 5 ， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2$ ），較佳 $n=1$ 至 3 ，且更佳 $n=1$ 至 2 。

【0061】 根據 PEALD 製程的一些實施例，適當矽前驅物可至少包含具有通式(1)至(8)中的任一者的化合物。在通式(1)至(8)中，鹵化物/鹵素可包含 F、Cl、Br 及 I。在一些實施例中，矽前驅物包括 SiI_4 、 HSiI_3 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 Si_2I_6 、 HSi_2I_5 、 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{I}_4$ 、 $\text{H}_3\text{Si}_2\text{I}_3$ 、 $\text{H}_4\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 $\text{H}_5\text{Si}_2\text{I}$ 或 Si_3I_8 。在一些實施例中，矽前驅物包括以下各者中的一者： HSiI_3 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{I}_4$ 、 $\text{H}_4\text{Si}_2\text{I}_2$ 及 $\text{H}_5\text{Si}_2\text{I}$ 。在一些實施例中，矽前驅物包括 HSiI_3 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{I}_4$ 、 $\text{H}_4\text{Si}_2\text{I}_2$ 及 $\text{H}_5\text{Si}_2\text{I}$ 中的兩者、三者、四者、五者或六者，包含其任何組合。

【0062】 在某些實施例中，Si 前驅物是 H_2SiI_2 。

【0063】 在一些實施例中，下文的式(9)至(28)的 Si 前驅物可用於 PEALD 製程中。

N 前驅物

【0064】 如上文所論述，根據本揭露的 PEALD 製程中的第二反應物可包括氮前驅物，所述氮前驅物可包括反應性物質。適當電漿

組成包含呈某種形式的氮電漿、氮的自由基或原子氮。在一些實施例中，亦提供呈某種形式的氮電漿、氮的自由基或原子氮。且在一些實施例中，電漿亦可含有稀有氣體，諸如，He、Ne、Ar、Kr 或 Xe，較佳為 Ar 或 He，呈電漿形式、作為自由基或呈元素形式。在一些實施例中，第二反應物不包括來自含稀有氣體的任何物質，諸如，Ar。因此，在一些實施例中，電漿不產生於包括稀有氣體的氣體中。

【0065】 因此，在一些實施例中，第二反應物可包括由具有 N 與 H 兩者的化合物（諸如， NH_3 及 N_2H_4 、 N_2/H_2 的混合物或具有 N-H 鍵結的其他前驅物）形成的電漿。在一些實施例中，第二反應物可至少部分由 N_2 形成。在一些實施例中，第二反應物可至少部分由 N_2 及 H_2 形成，其中 N_2 及 H_2 是以約 20:1 至約 1:20、較佳約 10:1 至約 1:10、更佳約 5:1 至約 1:5 且最佳約 1:2 至約 4:1 且在一些狀況下 1:1 的流量比率（ N_2/H_2 ）提供。

【0066】 在一些實施例中，可遠離基板或反應空間經由電漿放電（「遠端電漿」）在遠端形成第二反應物。在一些實施例中，可在基板附近或直接在基板上方（「直接電漿」）形成第二反應物。

【0067】 圖 3 為大體上說明根據一些實施例的可用於沉積氮化矽薄膜的氮化矽 PEALD 沉積循環的流程圖。根據某一實施例，氮化矽薄膜藉由包括多個氮化矽沉積循環的 PEALD 型製程而形成於基板上，每一氮化矽沉積循環 300 包括：

【0068】 (1) 使基板與氮化矽前驅物接觸（310），以使得矽化合

物吸附於基板表面上；

【0069】 (2) 將氮前驅物引入至反應空間中 (320)；

【0070】 (3) 自氮前驅物產生反應性物質 (330)；以及

【0071】 (4) 使所述基板與所述反應性物質接觸 (340)，藉此將所吸附的矽化合物轉化為氮化矽。

【0072】 氮氣可遍及所述循環而連續流動，其中氮電漿在適當時間形成以將所吸附的矽化合物轉化為氮化矽。

【0073】 如上所述，在一些實施例中，基板可同時與矽化合物以及反應性物質接觸，而在其他實施例中，此等反應物可被獨立地提供。

【0074】 重複接觸步驟 (350)，直至獲得所要厚度以及組成的薄膜為止。可在每一接觸步驟 (亦即，接觸步驟 310 及 340) 之後自反應空間排除過量的反應物。

【0075】 根據一些實施例，諸如在 FinFET 應用中，在具有三維特徵的基板上使用 PEALD 製程而沉積氮化矽薄膜。所述製程可包括以下步驟：

【0076】 (1) 在反應空間中提供包括三維結構的基板；

【0077】 (2) 將含矽前驅物 (諸如， SiI_2H_2) 引入至反應空間中，以使得含矽前驅物被吸附至基板的表面；

【0078】 (3) 自反應空間移除過量的含矽前驅物以及反應副產物；

【0079】 (4) 將含氮前驅物 (諸如， N_2 、 NH_3 、 N_2H_4 或 N_2 及 H_2)

引入至反應空間中；

【0080】 (5) 自氮前驅物產生反應性物質；

【0081】 (6) 使基板與反應性物質接觸；以及

【0082】 (7) 移除過量的氮原子、電漿或自由基以及反應副產物；

【0083】 可重複步驟(2)至(7)，直至形成所要厚度的氮化矽膜為止。

【0084】 在一些實施例中，步驟(5)及(6)替換為遠端地形成氮原子、電漿或自由基且將其提供至反應空間的步驟。

【0085】 在一些實施例中，在約 200°C 至約 400°C、約 300°C 至約 400°C 或約 400°C 的溫度下執行 PEALD 製程。

熱 ALD 製程

【0086】 本文中所呈現的方法亦允許藉由熱 ALD 製程而在基板表面上沉積氮化矽膜。藉由此等熱製程，幾何上有挑戰性的塗覆（諸如，三維結構）亦可行。根據一些實施例，熱原子層沉積（ALD）型製程用於在諸如積體電路工件的基板上形成氮化矽膜。

【0087】 基板或工件置放於反應腔室中且經受交替重複的自限制的表面反應。較佳地，為了形成氮化矽膜，每一熱 ALD 循環包括至少兩個不同階段。反應物的提供以及自反應空間的反應物的移除可被視為一階段。在第一階段中，包括矽的第一反應物得以提供，且在基板表面上形成不超過約一個單層。此反應物在本文中亦稱為「矽前驅物」或「矽反應物」，且可為（例如） H_2SiI_2 。在第二階段中，包括含氮化合物的第二反應物得以提供且與所吸附

的矽前驅物反應以形成 SiN。此第二反應物亦可稱為「氮前驅物」或「氮反應物」。第二反應物可包括 NH₃ 或另一適當含氮化合物。視需要，可添加額外階段，且可移除階段，以調整最終膜的組成。

【0088】 可藉由載體氣體（諸如，Ar 或 He）來提供反應物中的一或多者。在一些實施例中，藉由載體氣體來提供矽前驅物以及氮前驅物。

【0089】 在一些實施例中，所述階段中的兩者可重疊或組合。舉例而言，可按照部分或完全重疊的脈衝來同時提供矽前驅物以及氮前驅物。此外，雖然被稱為第一階段及第二階段，以及第一反應物及第二反應物，但階段的次序以及反應物的提供的次序可變化，且 ALD 循環可始於所述階段中的任一者或所述反應物中的任一者。亦即，除非另有規定，否則反應物可按照任何次序來提供，且所述製程可始於所述反應物中的任一者。

【0090】 如下文更詳細地論述，在一些實施例中，為了沉積氮化矽膜，一或多個沉積循環通常始於矽前驅物的提供，接著是氮前驅物。在一些實施例中，一或多個沉積循環始於氮前驅物的提供，接著是矽前驅物。

【0091】 再者，可藉由載體氣體（諸如，Ar 或 He）來提供反應物中的一或多者。在一些實施例中，藉由載體氣體來提供氮前驅物。在一些實施例中，雖然被稱為第一階段及第二階段，以及第一反應物及第二反應物，但階段的次序以及因此反應物的提供的次序可變化，且 ALD 循環可始於所述階段中的任一者。

【0092】 在一些實施例中，需要進行沉積的基板（諸如，半導體工件）裝載至反應器中。反應器可為叢集工具的一部分，在所述叢集工具中，執行了在積體電路的形成的過程中的各種不同製程。在一些實施例中，利用流式反應器。在一些實施例中，利用蓮蓬頭式反應器。在一些實施例中，利用空間劃分式反應器。在一些實施例中，使用能夠大量製造的單晶圓 ALD 反應器。在其他實施例中，使用包括多個基板的分批式反應器。針對使用分批式 ALD 反應器的實施例，基板的數目較佳介於 10 至 200 的範圍中，更佳介於 50 至 150 的範圍中，且最佳介於 100 至 130 的範圍中。

【0093】 經特別設計而增強 ALD 製程的例示性單晶圓反應器可以商品名稱 Pulsar® 2000 及 Pulsar® 3000 購自 ASM 美國公司（AZ，菲尼克斯）（ASM America, Inc. (Phoenix, AZ)）以及以商品名稱 Eagle® XP、XP8 及 Dragon®購自日本 ASM 股份有限公司（日本東京）（ASM Japan K.K (Tokyo, Japan)）。經特別設計而增強 ALD 製程的例示性分批式 ALD 反應器可以商品名稱 A400™及 A412™購自 ASM 歐洲公司（荷蘭阿美雷）（ASM Europe B.V (Almere, Netherlands)）。

【0094】 在一些實施例中，必要時，可對工件的暴露表面預處理以提供與 ALD 製程的第一階段反應的反應性位置。在一些實施例中，不需要獨立預處理步驟。在一些實施例中，對基板預處理以提供所要表面終止狀態（surface termination）。

【0095】 在一些實施例中，若存在過量的反應物以及反應副產

物，則在反應物脈衝之間，自前驅物附近（諸如，自基板表面）移除過量的反應物以及反應副產物。在一些實施例中，藉由（例如）以惰性氣體在反應物脈衝之間淨化而自反應腔室移除過量的反應物及/或反應副產物。如同淨化步驟，每一反應物的流率以及時間是可調諧的，從而實現膜的品質以及性質的控制。在一些實施例中，移除過量的反應物及/或反應副產物包括移動基板。

【0096】 如上所述，在一些實施例中，在每一沉積循環期間或在整個 ALD 製程期間連續將氣體提供至反應腔室。在其他實施例中，氣體可為氮氣、氬氣或氫氣。

【0097】 重複 ALD 循環，直至獲得所要厚度以及組成的膜為止。在一些實施例中，沉積參數（諸如，流率、流動時間、淨化時間及/或前驅物自身）可在 ALD 製程期間在一或多個沉積循環中變化，以便獲得具有所要特性的膜。

【0098】 術語「脈衝」可被理解為包括將反應物饋送至反應腔室中持續預定量的時間。術語「脈衝」不限制脈衝的長度或持續時間，且脈衝可為任何時間長度。

【0099】 在一些實施例中，首先提供矽前驅物。在初始表面終止狀態之後，必要時，將第一矽反應物脈衝供應至工件。根據一些實施例，第一前驅物脈衝包括載體氣流以及揮發性矽物質（諸如， H_2SiI_2 ），所述揮發性矽物質與所涉及的工件表面反應。因此，矽前驅物吸附於工件表面上。第一前驅物脈衝使工件表面自飽和，以使得第一前驅物脈衝的任何過量的成分不實質上進一步與此製

程所形成的分子層反應。

【0100】 第一矽前驅物脈衝較佳是以氣體形式供應。出於本說明書的目的，若物質在製程條件下展現足夠蒸氣壓力以在足以使暴露的表面飽和的濃度下將物質傳送至物件，則矽前驅物氣體被視為「揮發性的」。

【0101】 在一些實施例中，矽前驅物脈衝為約 0.05 秒至約 5.0 秒、約 0.1 秒至約 3 秒，或約 0.2 秒至約 1.0 秒。在分批式製程中，矽前驅物脈衝可實質上較長，如熟習此項技術者可基於特定情形所判定。

【0102】 在足以使分子層吸附於基板表面上的時間之後，接著自反應空間移除過量的第一前驅物。在一些實施例中，藉由停止第一前驅物的流動同時繼續使載體氣體或淨化氣體流動持續足以使過量的反應物以及反應物副產物（若存在）自反應空間擴散或清除的時間來清除過量的第一前驅物。

【0103】 在一些實施例中，清除第一前驅物持續約 0.1 秒至約 10 秒、約 0.3 秒至約 5 秒，或約 0.3 秒至約 1 秒。矽前驅物的提供以及移除可被視為 ALD 循環的第一或矽階段。在分批式製程中，第一前驅物淨化可實質上較長，如熟習此項技術者可基於特定情形所判定。

【0104】 將第二氮前驅物脈衝至反應空間中以接觸基板表面。可藉由載體氣體來提供氮前驅物。氮前驅物可為（例如） NH_3 或 N_2H_4 。氮前驅物脈衝較佳亦是以氣體形式供應。出於本說明書的

目的，若物質在製程條件下展現足夠蒸氣壓力以在足以使暴露的表面飽和的濃度下將物質傳送至物件，則氮前驅物被視為「揮發性的」。

【0105】 在一些實施例中，氮前驅物脈衝為約 0.05 秒至約 5.0 秒、0.1 秒至約 3.0 秒，或約 0.2 秒至約 1.0 秒。在分批式製程中，氮前驅物脈衝可實質上較長，如熟習此項技術者可基於特定情形所判定。

● 【0106】 在足以使分子層在可用結合位置處吸附於基板表面上的時間之後，接著自反應空間移除第二氮前驅物。在一些實施例中，停止第二氮前驅物的流動，同時繼續使載體氣體流動持續足以使過量的反應物以及反應物副產物（若存在）自反應空間擴散或清除的時間，此較佳是與兩倍於反應腔室容積的淨化氣體、更佳是與三倍於反應腔室容積的淨化氣體一起進行。氮前驅物的提供以及移除可被視為 ALD 循環的第二或氮階段。

● 【0107】 在一些實施例中，清除氮前驅物持續約 0.1 秒至約 10.0 秒、約 0.3 秒至約 5.0 秒，或約 0.3 秒至約 1.0 秒。在分批式製程中，第一前驅物淨化可實質上較長，如熟習此項技術者可基於特定情形所判定。

【0108】 氮前驅物脈衝的流率及時間以及氮階段的移除或淨化步驟是可調諧的以在氮化矽膜中實現所要組成。雖然由於有限數目的結合位置，基板表面上的氮前驅物的吸附通常是自限制的，但脈衝參數可經調整以使得在一或多個循環中，吸附了不足單層的

氮。

【0109】 兩個階段一起表示一個 ALD 循環，所述 ALD 循環重複以形成所要厚度的氮化矽薄膜。雖然 ALD 循環在本文中大體上被稱為始於矽階段，但預期在其他實施例中，所述循環可始於氮階段。熟習此項技術者將認識到，第一前驅物階段通常與前一循環中的最後階段留下的終止狀態反應。在一些實施例中，在沉積製程中提供一或多個不同 ALD 循環。

【0110】 根據本揭露的一些實施例，在範圍為約 25°C 至約 1000°C、較佳約 100°C 至約 800°C、更佳約 200°C 至約 650°C 且最佳約 300°C 至約 500°C 的溫度下執行 ALD 反應。在一些實施例中，最佳反應器溫度可受最大允許熱預算限制。因此，反應溫度可為約 300°C 至約 400°C。在一些應用中，最大溫度為約 400°C，且因此所述製程是在此反應溫度下執行。

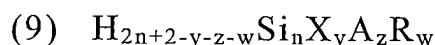
Si 前驅物

【0111】 許多適當矽前驅物可用於當前揭露的熱製程（諸如，熱 ALD 製程）中。在一些實施例中，此等前驅物亦可用於電漿 ALD 製程中，其中沉積具有所要品質（下文所述的所要 WER、WERR、圖案負載效應或/及階梯覆蓋特徵中的至少一者）的膜。

【0112】 根據一些實施例，一些矽前驅物包括碘，且藉由使用所述前驅物而沉積的膜具有至少一個所要性質，例如，下文所述的所要 WER、WERR、圖案負載效應或/及階梯覆蓋特徵中的至少一者。

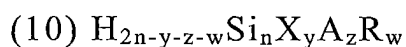
【0113】 根據一些實施例，一些矽前驅物包括溴，且藉由使用所述前驅物而沉積的膜具有至少一個所要性質，例如，下文所述的所要 WER、WERR、圖案負載效應或/及階梯覆蓋特徵中的至少一者。

【0114】 適當前驅物中的至少一些可具有以下通式：



其中， $n=1$ 至 10 ， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-z-w$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-y-w$ ）， $w=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-y-z$ ）， X 為 I 或 Br ， A 為除 X 以外的鹵素， R 為有機配位體且可獨立選自由烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、經取代烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組；較佳 $n=1$ 至 5 ，且更佳 $n=1$ 至 3 ，且最佳 1 至 2 。較佳地， R 為 C_1 - C_3 烷基配位體，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。

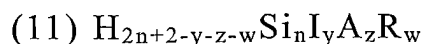
【0115】 根據一些實施例，一些矽前驅物包括一或多種環狀化合物。此等前驅物可具有以下通式：



其中， $n=3$ 至 10 ， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n-z-w$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $2n-y-w$ ）， $w=0$ 或 0 以上（且多達 $2n-y-z$ ）， X 為 I 或 Br ， A 為除 X 以外的鹵素， R 為有機配位體且可獨立選自由烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、經取代烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組；較佳 $n=3$ 至 6 。較佳地， R 為 C_1 - C_3 烷基配位體，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。

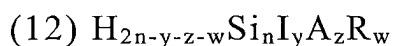
【0116】 根據一些實施例，一些矽前驅物包括一或多種碘矽烷。

此等前驅物可具有以下通式：



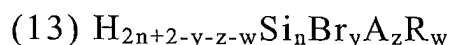
其中， $n=1$ 至 10 ， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-z-w$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-y-w$ ）， $w=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-y-z$ ）， A 為除 I 以外的鹵素， R 為有機配位體且可獨立選自由烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、經取代烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組；較佳 $n=1$ 至 5 ，且更佳 $n=1$ 至 3 ，且最佳 1 至 2 。較佳地， R 為 C_1 - C_3 烷基配位體，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。

【0117】 根據一些實施例，一些矽前驅物包括一或多種環狀碘矽烷。此等前驅物可具有以下通式：



其中， $n=3$ 至 10 ， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n-z-w$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $2n-y-w$ ）， $w=0$ 或 0 以上（且多達 $2n-y-z$ ）， A 為除 I 以外的鹵素， R 為有機配位體且可獨立選自由烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、經取代烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組；較佳 $n=3$ 至 6 。較佳地， R 為 C_1 - C_3 烷基配位體，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。

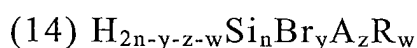
【0118】 根據一些實施例，一些矽前驅物包括一或多種溴矽烷。此等前驅物可具有以下通式：



其中， $n=1$ 至 10 ， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-z-w$ ）， $z=0$ 或

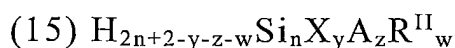
0 以上（且多達 $2n+2-y-w$ ）， $w=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-y-z$ ），A 為除 Br 以外的鹵素，R 為有機配位體且可獨立選自由烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、經取代烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組；較佳 $n=1$ 至 5，且更佳 $n=1$ 至 3，且最佳 1 至 2。較佳地，R 為 C_1-C_3 烷基配位體，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。

【0119】 根據一些實施例，一些矽前驅物包括一或多種環狀溴矽烷。此等前驅物可具有以下通式：



其中， $n=3$ 至 10， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n-z-w$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $2n-y-w$ ）， $w=0$ 或 0 以上（且多達 $2n-y-z$ ），A 為除 Br 以外的鹵素，R 為有機配位體且可獨立選自由烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、經取代烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組；較佳 $n=3$ 至 6。較佳地，R 為 C_1-C_3 烷基配位體，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。

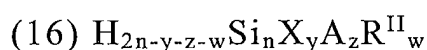
【0120】 根據一些實施例，一些矽前驅物包括碘或溴在化合物中未鍵結至矽的碘矽烷或溴矽烷。因此，一些適當化合物可具有經碘/溴取代的烷基。此等前驅物可具有以下通式：



其中， $n=1$ 至 10， $y=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-z-w$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-y-w$ ）， $w=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-y-z$ ），X 為 I 或 Br，A 為除 X 以外的鹵素， R^{II} 為含有 I 或 Br 的有機配位體且可獨立選自由經 I 或 Br 取代的烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、

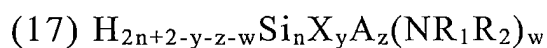
烷基胺以及不飽和烴組成的群組；較佳 $n=1$ 至 5 ，且更佳 $n=1$ 至 3 ，且最佳 1 至 2 。較佳地， R^{II} 為經碘取代的 C_1 - C_3 烷基配位體。

【0121】 根據一些實施例，一些矽前驅物包括一或多種環狀碘矽烷或溴矽烷。因此，一些適當環狀化合物可具有經碘/溴取代的烷基。此等前驅物可具有以下通式：



其中， $n=3$ 至 10 ， $y=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-z-w$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-y-w$ ）， $w=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-y-z$ ）， X 為 I 或 Br ， A 為除 X 以外的鹵素， R^{II} 為含有 I 或 Br 的有機配位體且可獨立選自由經 I 或 Br 取代的烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組；較佳 $n=3$ 至 6 。較佳地， R^{II} 為經碘取代的 C_1 - C_3 烷基配位體。

【0122】 根據一些實施例，一些適當矽前驅物可具有以下通式中的至少一者：



其中， $n=1$ 至 10 ， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-z-w$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-y-w$ ）， $w=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-y-z$ ）， X 為 I 或 Br ， A 為除 X 以外的鹵素， N 為氮，且 R_1 及 R_2 可獨立選自由氫、烷基、經取代烷基、矽烷基、烷基矽烷基以及不飽和烴組成的群組；較佳 $n=1$ 至 5 ，且更佳 $n=1$ 至 3 ，且最佳 1 至 2 。較佳地， R_1 及 R_2 為氫或 C_1 - C_4 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、異丁基、第二丁基以及正丁基。更佳地， R_1

及 R_2 為氫或 C_1 - C_3 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。
可彼此獨立地選擇 $(NR_1R_2)_w$ 配位體中的每一者。



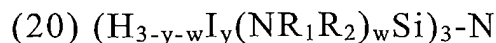
其中， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $3-z-w$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $3-y-w$ ）， $w=1$ 或 1 以上（且多達 $3-y-z$ ）， X 為 I 或 Br， A 為除 X 以外的鹵素， N 為氮，且 R_1 及 R_2 可獨立選自由氫、烷基、經取代烷基、矽烷基、烷基矽烷基以及不飽和烴組成的群組。較佳地， R_1 及 R_2 為氫或 C_1 - C_4 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、異丁基、第二丁基以及正丁基。更佳地， R_1 及 R_2 為氫或 C_1 - C_3 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。可彼此獨立地選擇 $(NR_1R_2)_w$ 配位體中的每一者。可彼此獨立地選擇三個 $H_{3-y-z-w}X_yA_z(NR_1R_2)_wSi$ 配位體中的每一者。

【0123】 在一些實施例中，一些適當前驅物可具有以下更具體式中的至少一者：



其中， $n=1$ 至 10， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-w$ ）， $w=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-y$ ）， N 為氮，且 R_1 及 R_2 可獨立選自由氫、烷基、經取代烷基、矽烷基、烷基矽烷基以及不飽和烴組成的群組；較佳 $n=1$ 至 5，且更佳 $n=1$ 至 3，且最佳 1 至 2。較佳地， R_1 及 R_2 為氫或 C_1 - C_4 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、異丁基、第二丁基以及正丁基。更佳地， R_1 及 R_2 為氫或 C_1 - C_3 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。可彼此獨立地

選擇 $(NR_1R_2)_w$ 配位體中的每一者。



其中， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $3-w$ ）， $w=1$ 或 1 以上（且多達 $3-y$ ）， N 為氮，且 R_1 及 R_2 可獨立選自由氫、烷基、經取代烷基、矽烷基、烷基矽烷基以及不飽和烴組成的群組。較佳地， R_1 及 R_2 為氫或 C_1 - C_4 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、異丁基、第二丁基以及正丁基。更佳地， R_1 及 R_2 為氫或 C_1 - C_3 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。可彼此獨立地選擇三個 $H_{3-y-w}I_y(NR_1R_2)_wSi$ 配位體中的每一者。

【0124】 根據一些實施例，一些適當矽前驅物可具有以下通式中的至少一者：



其中， $n=1$ 至 10， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-z-w$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-y-w$ ）， $w=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-y-z$ ）， X 為 I 或 Br ， A 為除 X 以外的鹵素， N 為氮， R_1 可獨立選自由氫、烷基、經取代烷基、矽烷基、烷基矽烷基以及不飽和烴組成的群組，且 R_2 可獨立選自由烷基、經取代烷基、矽烷基、烷基矽烷基以及不飽和烴組成的群組；較佳 $n=1$ 至 5，且更佳 $n=1$ 至 3，且最佳 1 至 2。較佳地， R_1 為氫或 C_1 - C_4 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、異丁基、第二丁基以及正丁基。更佳地， R_1 為氫或 C_1 - C_3 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。較佳地， R_2 為 C_1 - C_4 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、

第三丁基、異丁基、第二丁基以及正丁基。更佳地， R_2 為 C_1-C_3 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。可彼此獨立地選擇 $(NR_1R_2)_w$ 配位體中的每一者。



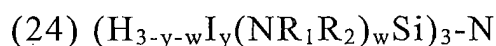
其中， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $3-z-w$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $3-y-w$ ）， $w=1$ 或 1 以上（且多達 $3-y-z$ ）， X 為 I 或 Br， A 為除 X 以外的鹵素， N 為氮， R_1 可獨立選自由氫、烷基、經取代烷基、矽烷基、烷基矽烷基以及不飽和烴組成的群組，且 R_2 可獨立選自由烷基、經取代烷基、矽烷基、烷基矽烷基以及不飽和烴組成的群組；較佳 $n=1$ 至 5，且更佳 $n=1$ 至 3，且最佳 1 至 2。較佳地， R_1 為氫或 C_1-C_4 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、異丁基、第二丁基以及正丁基。更佳地， R_1 為氫或 C_1-C_3 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。較佳地， R_2 為 C_1-C_4 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、異丁基、第二丁基以及正丁基。更佳地， R_2 為 C_1-C_3 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。可彼此獨立地選擇 $(NR_1R_2)_w$ 配位體中的每一者。

【0125】 在一些實施例中，一些適當前驅物可具有以下更具體式中的至少一者：



其中， $n=1$ 至 10， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-w$ ）， $w=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-y$ ）， N 為氮， R_1 可獨立選自由氫、烷基、經取

代烷基、矽烷基、烷基矽烷基以及不飽和烴組成的群組，且 R_2 可獨立選自由烷基、經取代烷基、矽烷基、烷基矽烷基以及不飽和烴組成的群組；較佳 $n=1$ 至 5，且更佳 $n=1$ 至 3，且最佳 1 至 2。較佳地， R_1 為氫或 C_1-C_4 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、異丁基、第二丁基以及正丁基。更佳地， R_1 為氫或 C_1-C_3 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。較佳地， R_2 為 C_1-C_4 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、異丁基、第二丁基以及正丁基。更佳地， R_2 為 C_1-C_3 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。可彼此獨立地選擇 $(NR_1R_2)_w$ 配位體中的每一者。



其中， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $3-w$ ）， $w=1$ 或 1 以上（且多達 $3-y$ ）， N 為氮， R_1 可獨立選自由氫、烷基、經取代烷基、矽烷基、烷基矽烷基以及不飽和烴組成的群組，且 R_2 可獨立選自由烷基、經取代烷基、矽烷基、烷基矽烷基以及不飽和烴組成的群組；較佳 $n=1$ 至 5，且更佳 $n=1$ 至 3，且最佳 1 至 2。較佳地， R_1 為氫或 C_1-C_4 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、異丁基、第二丁基以及正丁基。更佳地， R_1 為氫或 C_1-C_3 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。較佳地， R_2 為 C_1-C_4 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、異丁基、第二丁基以及正丁基。更佳地， R_2 為 C_1-C_3 烷基，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。可彼此獨立地選擇 $(NR_1R_2)_w$ 配位體中的每一者。

【0126】 根據熱 ALD 製程的一些實施例，適當矽前驅物可至少包含具有通式(9)至(24)中的任一者的化合物。在通式(9)至(18)中以及在通式(21)及(22)中，鹵化物/鹵素可包含 F、Cl、Br 及 I。

【0127】 在一些實施例中，矽前驅物包括以下各者中的一或多者： SiI_4 、 HSiI_3 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 Si_2I_6 、 HSi_2I_5 、 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{I}_4$ 、 $\text{H}_3\text{Si}_2\text{I}_3$ 、 $\text{H}_4\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 $\text{H}_5\text{Si}_2\text{I}$ 、 Si_3I_8 、 HSi_2I_5 、 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{I}_4$ 、 $\text{H}_3\text{Si}_2\text{I}_3$ 、 $\text{H}_4\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 $\text{H}_5\text{Si}_2\text{I}$ 、 MeSiI_3 、 Me_2SiI_2 、 Me_3SiI 、 MeSi_2I_5 、 $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{I}_4$ 、 $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{I}_3$ 、 $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{I}$ 、 HMeSiI_2 、 HMe_2SiI 、 HMeSi_2I_4 、 $\text{HMe}_2\text{Si}_2\text{I}_3$ 、 $\text{HMe}_3\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 $\text{HMe}_4\text{Si}_2\text{I}$ 、 H_2MeSiI 、 $\text{H}_2\text{MeSi}_2\text{I}_3$ 、 $\text{H}_2\text{Me}_2\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 $\text{H}_2\text{Me}_3\text{Si}_2\text{I}$ 、 $\text{H}_3\text{MeSi}_2\text{I}_2$ 、 $\text{H}_3\text{Me}_2\text{Si}_2\text{I}$ 、 $\text{H}_4\text{MeSi}_2\text{I}$ 、 EtSiI_3 、 Et_2SiI_2 、 Et_3SiI 、 EtSi_2I_5 、 $\text{Et}_2\text{Si}_2\text{I}_4$ 、 $\text{Et}_3\text{Si}_2\text{I}_3$ 、 $\text{Et}_4\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 $\text{Et}_5\text{Si}_2\text{I}$ 、 HEtSiI_2 、 HEt_2SiI 、 HEtSi_2I_4 、 $\text{HEt}_2\text{Si}_2\text{I}_3$ 、 $\text{HEt}_3\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 $\text{HEt}_4\text{Si}_2\text{I}$ 、 H_2EtSiI 、 $\text{H}_2\text{EtSi}_2\text{I}_3$ 、 $\text{H}_2\text{Et}_2\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 $\text{H}_2\text{Et}_3\text{Si}_2\text{I}$ 、 $\text{H}_3\text{EtSi}_2\text{I}_2$ 、 $\text{H}_3\text{Et}_2\text{Si}_2\text{I}$ 及 $\text{H}_4\text{EtSi}_2\text{I}$ 。

【0128】 在一些實施例中，矽前驅物包括以下各者中的一或多者： EtMeSiI_2 、 Et_2MeSiI 、 EtMe_2SiI 、 $\text{EtMeSi}_2\text{I}_4$ 、 $\text{Et}_2\text{MeSi}_2\text{I}_3$ 、 $\text{EtMe}_2\text{Si}_2\text{I}_3$ 、 $\text{Et}_3\text{MeSi}_2\text{I}_2$ 、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 $\text{EtMe}_3\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 $\text{Et}_4\text{MeSi}_2\text{I}$ 、 $\text{Et}_3\text{Me}_2\text{Si}_2\text{I}$ 、 $\text{Et}_2\text{Me}_3\text{Si}_2\text{I}$ 、 $\text{EtMe}_4\text{Si}_2\text{I}$ 、 HEtMeSiI 、 $\text{HEtMeSi}_2\text{I}_3$ 、 $\text{HEt}_2\text{MeSi}_2\text{I}_2$ 、 $\text{HEtMe}_2\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 $\text{HEt}_3\text{MeSi}_2\text{I}$ 、 $\text{HEt}_2\text{Me}_2\text{Si}_2\text{I}$ 、 $\text{HEtMe}_3\text{Si}_2\text{I}$ 、 $\text{H}_2\text{EtMeSi}_2\text{I}_2$ 、 $\text{H}_2\text{Et}_2\text{MeSi}_2\text{I}$ 、 $\text{H}_2\text{EtMe}_2\text{Si}_2\text{I}$ 、 $\text{H}_3\text{EtMeSi}_2\text{I}$ 。

【0129】 在一些實施例中，矽前驅物包括以下各者中的一或多者： HSiI_3 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{I}_4$ 、 $\text{H}_4\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 $\text{H}_5\text{Si}_2\text{I}$ 、 MeSiI_3 、 Me_2SiI_2 、 Me_3SiI 、 $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{I}_4$ 、 $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 HMeSiI_2 、 $\text{H}_2\text{Me}_2\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 EtSiI_3 、 Et_2SiI_2 、

Et_3SiI 、 $\text{Et}_2\text{Si}_2\text{I}_4$ 、 $\text{Et}_4\text{Si}_2\text{I}_2$ 及 HEtSiI_2 。在一些實施例中，矽前驅物包括選自 HSiI_3 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{I}_4$ 、 $\text{H}_4\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 $\text{H}_5\text{Si}_2\text{I}$ 、 MeSiI_3 、 Me_2SiI_2 、 Me_3SiI 、 $\text{Me}_2\text{Si}_2\text{I}_4$ 、 $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 HMeSiI_2 、 $\text{H}_2\text{Me}_2\text{Si}_2\text{I}_2$ 、 EtSiI_3 、 Et_2SiI_2 、 Et_3SiI 、 $\text{Et}_2\text{Si}_2\text{I}_4$ 、 $\text{Et}_4\text{Si}_2\text{I}_2$ 及 HEtSiI_2 中的兩種、三種、四種、五種、六種、七種、八種、九種、十種、十一種、十二種、十三種、十四種、十五種、十六種、十七種、十八種、十九種或十九種以上的化合物，包含其任何組合。在某些實施例中，矽前驅物是 H_2SiI_2 。

【0130】 在一些實施例中，矽前驅物包括鍵結至矽的三個碘及一個胺或烷基胺配位體。在一些實施例中，矽前驅物包括以下各者中的一或多者： $(\text{SiI}_3)\text{NH}_2$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NHMe}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NHEt}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NH}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NH}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NMe}_2$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NMeEt}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NMe}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NMe}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NEt}_2$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NEt}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NEt}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{N}^i\text{Pr}_2$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu}$ 及 $(\text{SiI}_3)\text{N}^t\text{Bu}_2$ 。在一些實施例中，矽前驅物包括選自 $(\text{SiI}_3)\text{NH}_2$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NHMe}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NHEt}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NH}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NH}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NMe}_2$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NMeEt}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NMe}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NMe}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NEt}_2$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NEt}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{NEt}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{N}^i\text{Pr}_2$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_3)\text{N}^t\text{Bu}_2$ 中的兩種、三種、四種、五種、六種、七種、八種、九種、十種、十一種、十二種、十三種、十四種、十五種或十五種以上的化合物，及其組合。在一些實施例中，矽前驅物包括鍵結至矽的兩個碘及兩個胺或烷基胺配位體。在一些實施例中，矽前驅物包括以下各者中的一或多者： $(\text{SiI}_2)(\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NHMe})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NHEt})_2$ 、

$(\text{SiI}_2)(\text{NH}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NMe}_2)_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NMeEt})_2$ 、
 $(\text{SiI}_2)(\text{NMe}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NMe}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NEt}_2)_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NEt}^i\text{Pr})_2$ 、
 $(\text{SiI}_2)(\text{NEt}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu})_2$ 及 $(\text{SiI}_2)(\text{N}^t\text{Bu})_2$ 。在
 一些實施例中，矽前驅物包括選自 $(\text{SiI}_2)(\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NHMe})_2$ 、
 $(\text{SiI}_2)(\text{NHEt})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NH}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NMe}_2)_2$ 、
 $(\text{SiI}_2)(\text{NMeEt})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NMe}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NMe}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NEt}_2)_2$ 、
 $(\text{SiI}_2)(\text{NEt}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NEt}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu})_2$ 、
 $(\text{SiI}_2)(\text{N}^t\text{Bu})_2$ 中的兩種、三種、四種、五種、六種、七種、八種、
 九種、十種、十一種、十二種、十三種、十四種、十五種或十五
 種以上的化合物，及其組合。

【0131】 在一些實施例中，矽前驅物包括鍵結至矽的兩個碘、一
 個氫及一個胺或烷基胺配位體。在一些實施例中，矽前驅物包括
 以下各者中的一或多者： $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NH}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NHMe}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NHEt}$ 、
 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NH}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NH}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMe}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMeEt}$ 、
 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMe}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMe}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NEt}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NEt}^i\text{Pr}$ 、
 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NEt}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{N}^i\text{Pr}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu}$ 及 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{N}^t\text{Bu}_2$ 。在一
 些實施例中，矽前驅物包括選自 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NH}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NHMe}$ 、
 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NHEt}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NH}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NH}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMe}_2$ 、
 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMeEt}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMe}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMe}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NEt}_2$ 、
 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NEt}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NEt}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{N}^i\text{Pr}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu}$ 、
 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{N}^t\text{Bu}_2$ 中的兩種、三種、四種、五種、六種、七種、八種、
 九種、十種、十一種、十二種、十三種、十四種、十五種或十五

種以上的化合物，及其組合。

【0132】 在一些實施例中，矽前驅物包括鍵結至矽的一個碘、一個氫及兩個胺或烷基胺配位體。在一些實施例中，矽前驅物包括以下各者中的一或多者： $(\text{SiIH})(\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NHMe})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NHtBu})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NHMe}_2)_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NHMeEt})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NHMe}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NHMe}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NEt}_2)_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NEt}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NEt}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu})_2$ 及 $(\text{SiIH})(\text{N}^t\text{Bu})_2$ 。在一些實施例中，矽前驅物包括選自 $(\text{SiIH})(\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NHMe})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NHtBu})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NHMe}_2)_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NHMeEt})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NHMe}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NHMe}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NEt}_2)_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NEt}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NEt}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu})_2$ 及 $(\text{SiIH})(\text{N}^t\text{Bu})_2$ 中的兩種、三種、四種、五種、六種、七種、八種、九種、十種、十一種、十二種、十三種、十四種、十五種或十五種以上的化合物，及其組合。

【0133】 在一些實施例中，矽前驅物包括鍵結至矽的一個碘、兩個氫及一個胺或烷基胺配位體。在一些實施例中，矽前驅物包括以下各者中的一或多者： $(\text{SiIH}_2)\text{NH}_2$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NHMe}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NHtBu}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NHMe}_2$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NHMeEt}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NHMe}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NHMe}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NEt}_2$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NEt}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NEt}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{N}^i\text{Pr}_2$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu}$ 及 $(\text{SiIH}_2)\text{N}^t\text{Bu}_2$ 。在一些實施例中，矽前驅物包括選自 $(\text{SiIH}_2)\text{NH}_2$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NHMe}$ 、

(SiIH₂)NHEt、(SiIH₂)NHⁱPr、(SiIH₂)NH^tBu、(SiIH₂)NMe₂、
 (SiIH₂)NMeEt、(SiIH₂)NMeⁱPr、(SiIH₂)NMe^tBu、(SiIH₂)NEt₂、
 (SiIH₂)NEtⁱPr、(SiIH₂)NEt^tBu、(SiIH₂)NⁱPr₂、(SiIH₂)NⁱPr^tBu、
 (SiIH₂)N^tBu₂ 中的兩種、三種、四種、五種、六種、七種、八種、
 九種、十種、十一種、十二種、十三種、十四種、十五種或十五
 種以上的化合物，及其組合。

【0134】 在一些實施例中，矽前驅物包括鍵結至矽的一個碘及三
 個胺或烷基胺配位體。在一些實施例中，矽前驅物包括以下各者
 中的一或多者：(SiI)(NH₂)₃、(SiI)(NHMe)₃、(SiI)(NHEt)₃、
 (SiI)(NHⁱPr)₃、(SiI)(NH^tBu)₃、(SiI)(NMe₂)₃、(SiI)(NMeEt)₃、
 (SiI)(NMeⁱPr)₃、(SiI)(NMe^tBu)₃、(SiI)(NEt₂)₃、(SiI)(NEtⁱPr)₃、
 (SiI)(NEt^tBu)₃、(SiI)(NⁱPr₂)₃、(SiI)(NⁱPr^tBu)₃ 及 (SiI)(N^tBu)₃。在一
 些實施例中，矽前驅物包括選自 (SiI)(NH₂)₃、(SiI)(NHMe)₃、
 (SiI)(NHEt)₃、(SiI)(NHⁱPr)₃、(SiI)(NH^tBu)₃、(SiI)(NMe₂)₃、
 (SiI)(NMeEt)₃、(SiI)(NMeⁱPr)₃、(SiI)(NMe^tBu)₃、(SiI)(NEt₂)₃、
 (SiI)(NEtⁱPr)₃、(SiI)(NEt^tBu)₃、(SiI)(NⁱPr₂)₃、(SiI)(NⁱPr^tBu)₃、
 (SiI)(N^tBu)₃ 中的兩種、三種、四種、五種、六種、七種、八種、
 九種、十種、十一種、十二種、十三種、十四種、十五種或十五
 種以上的化合物，及其組合。

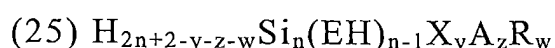
【0135】 在某些實施例中，矽前驅物包括鍵結至矽的兩個碘、氫
 及一個胺或烷基胺配位體或兩個碘及兩個烷基胺配位體，且其中
 胺或烷基胺配位體選自胺 NH₂-、甲基胺 MeNH-、二甲基胺 Me₂N-、

乙基甲基胺 EtMeN-、乙基胺 EtNH-及二乙基胺 Et₂N-。在一些實施例中，矽前驅物包括以下各者中的一或多者：(SiI₂H)NH₂、(SiI₂H)NHMe、(SiI₂H)NHEt、(SiI₂H)NMe₂、(SiI₂H)NMeEt、(SiI₂H)NEt₂、(SiI₂)(NH₂)₂、(SiI₂)(NHMe)₂、(SiI₂)(NHEt)₂、(SiI₂)(NMe₂)₂、(SiI₂)(NMeEt)₂及(SiI₂)(NEt₂)₂。在一些實施例中，矽前驅物包括選自(SiI₂H)NH₂、(SiI₂H)NHMe、(SiI₂H)NHEt、(SiI₂H)NMe₂、(SiI₂H)NMeEt、(SiI₂H)NEt₂、(SiI₂)(NH₂)₂、(SiI₂)(NHMe)₂、(SiI₂)(NHEt)₂、(SiI₂)(NMe₂)₂、(SiI₂)(NMeEt)₂、(SiI₂)(NEt₂)₂中的兩種、三種、四種、五種、六種、七種、八種、九種、十種、十一種、十二種或十二種以上的化合物，及其組合。

其他類型的含 I 或 Br 的 Si 前驅物

【0136】許多適當含氮的矽前驅物（諸如，經碘或溴取代的矽氮烷）或含硫的矽前驅物可用於當前揭露的熱 ALD 以及電漿 ALD 製程中。在一些實施例中，含氮的矽前驅物（諸如，經碘或溴取代的矽氮烷）可用於當前揭露的熱 ALD 以及電漿 ALD 製程中，其中將沉積具有所要品質（例如，下文所述的所要 WER、WERR、圖案負載效應或/及階梯覆蓋特徵中的至少一者）的膜。

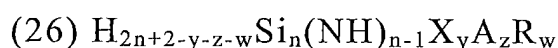
【0137】適當的經碘或溴取代的矽前驅物中的至少一些可具有以下通式：



其中， $n=2$ 至 10 ， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-z-w$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-y-w$ ）， $w=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-y-z$ ）， X

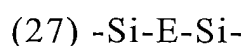
為 I 或 Br，E 為 N 或 S，較佳為 N，A 為除 X 以外的鹵素，R 為有機配位體且可獨立選自由烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、經取代烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組；較佳 $n=2$ 至 5，且更佳 $n=2$ 至 3，且最佳 1 至 2。較佳地，R 為 C_1-C_3 烷基配位體，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。

【0138】 適當的經碘或溴取代的矽氮烷前驅物中的至少一些可具有以下通式：



其中， $n=2$ 至 10， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $2n+2-z-w$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-y-w$ ）， $w=0$ 或 0 以上（且多達 $2n+2-y-z$ ），X 為 I 或 Br，A 為除 X 以外的鹵素，R 為有機配位體且可獨立選自由烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、經取代烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組；較佳 $n=2$ 至 5，且更佳 $n=2$ 至 3，且最佳為 2。較佳地，R 為 C_1-C_3 烷基配位體，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。

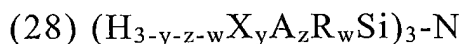
【0139】 在一些實施例中，矽前驅物包括含 I 或 Br 的 Si 化合物，諸如，雜環 Si 化合物。此等環狀前驅物可包括以下子結構：



其中 E 為 N 或 S，較佳為 N。

【0140】 在一些實施例中，矽前驅物包括根據式(27)的子結構，且此種化合物的實例為（例如）經碘或溴取代的環狀矽氮烷，諸如，經碘或溴取代的環狀三矽氮烷。

【0141】 在一些實施例中，矽前驅物包括含 I 或 Br 的 Si 化合物，諸如，基於矽烷基胺的化合物。此等基於矽烷基胺的 Si 前驅物具有以下通式：



其中， $y=1$ 或 1 以上（且多達 $3-z-w$ ）， $z=0$ 或 0 以上（且多達 $3-y-w$ ）， $w=0$ 或 0 以上（且多達 $3-y-z$ ），X 為 I 或 Br，A 為除 X 以外的鹵素，R 為有機配位體且可獨立選自由烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、經取代烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組。較佳地，R 為 C_1-C_3 烷基配位體，諸如，甲基、乙基、正丙基或異丙基。可彼此獨立地選擇三個 $H_{3-y-z-w}X_yA_zR_wSi$ 配位體中的每一者。

N 前驅物

【0142】 根據一些實施例，熱 ALD 製程中的第二反應物或氮前驅物可為 NH_3 、 N_2H_4 或具有 N-H 鍵結的任何數目的其他適當氮化合物。

【0143】 圖 4 為大體上說明根據一些實施例的可用於沉積氮化矽薄膜的氮化矽熱 ALD 沉積循環的流程圖。根據某些實施例，氮化矽薄膜藉由包括多個氮化矽沉積循環的 ALD 型製程而形成於基板上，每一氮化矽沉積循環 400 包括：

【0144】 (1) 使基板與氣化矽前驅物接觸（410），以使得矽化合物吸附於基板表面上；

【0145】 (2) 移除過量的矽前驅物以及任何副產物（420）；

【0146】 (3) 使基板與氮前驅物接觸（430）；以及

【0147】 (4) 移除過量的氮前驅物以及反應副產物 (440)。

【0148】 重複接觸步驟 (450)，直至獲得所要厚度以及組成的薄膜為止。如上所述，在一些實施例中，基板可同時與矽化合物以及氮前驅物接觸，而在其他實施例中，此等反應物可被獨立地提供。

【0149】 根據一些實施例，諸如在 FinFET 應用中，在具有三維特徵的基板上使用熱 ALD 製程而沉積氮化矽薄膜。所述製程可包括未必以此次序執行的以下步驟：

【0150】 (1) 將基板裝載至反應空間中；

【0151】 (2) 將含矽前驅物 (諸如， H_2SiI_2) 引入至反應空間中，以使得含矽前驅物被吸附至基板的表面；

【0152】 (3) 諸如藉由淨化而移除過量的含矽前驅物以及反應副產物；

【0153】 (4) 將含氮前驅物 (諸如， NH_3 或 N_2H_4) 引入至反應空間中以在基板上與含矽前驅物反應；

【0154】 (5) 諸如藉由淨化而移除過量的含氮前驅物以及反應副產物；以及

【0155】 (6) 可重複步驟(2)至(5)，直至形成所要厚度的氮化矽膜為止。

【0156】 在一些實施例中，在約 100°C 至約 800°C 、或約 200°C 至約 600°C 、或約 300°C 至約 500°C 的溫度下執行 ALD 製程。在一些應用中，反應溫度為約 400°C 。

SiN 膜特性

【0157】 根據本文所論述的實施例中的一些而沉積的氮化矽薄膜（無關於矽前驅物含有溴抑或碘）可達成低於約 3 原子%、較佳低於約 1 原子%、更佳低於約 0.5 原子%且最佳低於約 0.1 原子%的雜質含量或濃度。在一些薄膜中，不包含氫在內的總雜質含量可低於約 5 原子%、較佳低於約 2 原子%、更佳低於約 1 原子%且最佳低於約 0.2 原子%。且在一些薄膜中，氫含量可低於約 30 原子%、較佳低於約 20 原子%、更佳低於約 15 原子%且最佳低於約 10 原子%。

【0158】 在一些實施例中，所沉積的 SiN 膜不包括適當量的碳。然而，在一些實施例中，沉積包括碳的 SiN 膜。舉例而言，在一些實施例中，使用包括碳的矽前驅物來執行 ALD 反應，且沉積包括碳的薄氮化矽膜。在一些實施例中，使用包括烷基或另一含碳配位體的前驅物來沉積包括碳的 SiN 膜。在一些實施例中，呈式 (9)至(28)中的一者且包括烷基的矽前驅物用於如上所述的 PEALD 或熱 ALD 製程中，以沉積包括碳的 SiN 膜。不同烷基（諸如，Me 或 Et）或其他含碳配位體可由於不同反應機制而在膜中產生不同碳濃度。因此，可選擇不同前驅物以在所沉積的 SiN 膜中產生不同碳濃度。在一些實施例中，包括碳的薄 SiN 膜可用作（例如）低 k 間隔物。在一些實施例中，薄膜不包括氫。

【0159】 圖 5A 至圖 5B 展示根據本揭露而沉積的各種氮化矽薄膜的 FESEM 影像。在沉積所述膜之後，將其浸漬於 HF 中持續 2 分

鐘。圖 6A 至圖 6C 展示在 dHF 滴液程序(dip process)之後的相同氮化矽膜。可看到均勻蝕刻。

【0160】 根據一些實施例，氮化矽薄膜可展現大於約 50%、較佳大於約 80%、更佳大於約 90%且最佳大於約 95%的階梯覆蓋及圖案負載效應。在一些狀況下，階梯覆蓋及圖案負載效應可大於約 98%，且在某一狀況下，為約 100%（在測量工具或方法的精確度內）。可在大於 2 的縱橫比(aspect ratio)中，較佳在大於 3 的縱橫比中，更佳在大於 5 的縱橫比中，且最佳在大於 8 的縱橫比中達成此等值。

【0161】 如本文中所使用，「圖案負載效應」是根據其在此領域中的普通含義來使用。雖然可關於雜質含量、密度、電性質以及蝕刻速率來瞭解圖案負載效應，但除非另有指示，否則術語「圖案負載效應」在用於本文中指存在結構的基板的區域中的膜厚度的變化。因此，可將圖案負載效應給定為三維結構內的特徵的側壁或底部中的膜厚度與面向開放場（open field）的三維結構/特徵的側壁或底部上的膜厚度的比率。如本文中所使用，100%圖案負載效應（或比率 1）將表示遍及基板的大致完全均勻的膜性質，亦即，換言之，不存在圖案負載效應（在特徵與開放場中的特定膜性質（諸如，厚度）的變化）。

【0162】 在一些實施例中，將氮化矽膜沉積達約 3 奈米至約 50 奈米、較佳約 5 奈米至約 30 奈米、更佳約 5 奈米至約 20 奈米的厚度。在小於約 100 奈米、較佳約 50 奈米、更佳小於約 30 奈米、

最佳小於約 20 奈米且在一些狀況下小於約 15 奈米的特徵大小(寬度)中達成此等厚度。根據一些實施例，SiN 膜沉積於三維結構上，且側壁處的厚度可甚至略大於 10 奈米。

【0163】 根據一些實施例，可沉積具有各種濕式蝕刻速率 (WER) 的氮化矽膜。當使用 0.5% dHF 中的毯覆式 WER (奈米/分) 時，氮化矽膜可具有小於約 5、較佳小於約 4、更佳小於約 2 且最佳小於約 1 的 WER 值。在一些實施例中，WER 值可小於約 0.3。

【0164】 0.5% dHF 中的毯覆式 WER(奈米/分)與熱氧化物的 WER 的比率可小於約 3、較佳小於約 2、更佳小於約 1 且最佳小於約 0.5。

【0165】 且在一些實施例中，三維特徵 (諸如，鰭或渠溝) 的側壁 WER 與三維特徵 (諸如，鰭或渠溝) 的頂部區域 WER 的比率可小於約 4、較佳小於約 3、更佳小於約 2、最佳約 1。

【0166】 已發現，在使用本揭露的氮化矽薄膜時，由於改良的膜品質以及蝕刻特性，頂部與側面之間的厚度差對於一些應用而言可能並不是關鍵的。然而，在一些實施例中，沿著側壁的厚度梯度對於後續應用或製程可能極為重要。

【0167】 在一些實施例中，在 0.5% HF 浸漬程序中，根據本揭露的氮化矽膜的蝕刻的量可為針對熱 SiO₂ (TOX) 而觀察的蝕刻的量的約三分之一至二分之一 (例如，在移除約 2 奈米至約 3 奈米的 TOX 的程序中，當根據本文中所揭露的方法沉積時，移除了三分之一至二分之一的 SiN)。較佳氮化矽膜的 WER 可小於先前技術的熱氧化物膜的 WER。

SiN 膜的使用的特定情形

【0168】 本文所述的方法及材料不僅可針對具有水平源極/汲極 (S/D) 以及閘極表面的傳統橫向電晶體設計提供具有提高的品質以及改良的蝕刻性質的膜，而且可提供用於非水平（例如，垂直）表面上且用於複雜三維（3D）結構上的改良的 SiN 膜。在某些實施例中，在積體電路製造期間藉由所揭露的方法而在三維結構上沉積 SiN 膜。三維電晶體可包含（例如）雙閘極場效應電晶體（DG FET）以及其他類型的多閘極 FET，包含 FinFET。舉例而言，本揭露的氮化矽薄膜可用於諸如 FinFET 的非平面多閘極電晶體中，其中除了在閘極、源極及汲極區域的頂部上外，亦希望在垂直壁上形成矽化物。

【0169】 本文所教示的 SiN 沉積技術尤其適用的另一 3D 結構為如 Shifren 等人的美國專利公開案第 2009/0315120 A1 所教示的 3D 升起式源極/汲極結構，所述美國專利公開案的全部揭露內容以引用方式併入本文中。Shifren 等人教示包含垂直側壁的升起式源極/汲極結構。

實例 1

【0170】 根據本揭露，將 H_2SiI_2 用作矽烷前驅物且將 H_2+N_2 電漿用作氮前驅物，藉由 PEALD 製程而在 400°C 下沉積氮化矽薄膜。此膜展現兩種 ALD 反應類型的最佳品質中的一些的組合：PEALD SiN 膜的典型高品質以及熱 ALD 膜的各項同性蝕刻行為。雖然未完全理解此等結果，但膜性質以及蝕刻行為仍在高品質間隔物層

應用的規格內。

【0171】 對於此應用，具有縱橫比為 2 的渠溝結構上的階梯覆蓋及圖案負載效應應大於 95%，濕式蝕刻速率（WER）應小於熱氧化矽（ SiO_2 ，TOX）的 WER 的 50%，且蝕刻速率應在渠溝的水平壁及垂直壁上大致相同。最終，生長速率應大於 0.5 奈米/分，且雜質含量盡可能低。

【0172】 在 400°C 下，膜生長速率為 0.52 埃/循環，且厚度不均勻性為 6.2 % (1- σ)。折射率為 2.04，其中不均勻性為 0.7 % (1- σ)。每分鐘的生長速率尚未最佳化且為 0.13 奈米/分。

【0173】 平面膜的濕式蝕刻速率為 1.13 奈米/分，其為 Tox 的 WER（2.43 奈米/分）的 46.7%。在渠溝結構上，在已沉積時（在蝕刻之前），膜共形性為約 91.0%至約 93.1%，且圖案負載效應為約 95.7%至約 99.3%。在 2 分鐘稀釋的（0.5 %）HF 蝕刻之後，共形性的值為約 91.5%至約 94.6%，且圖案負載效應為約 97.4%至約 99.5% %。渠溝的頂部區域的濕式蝕刻速率為(A) 4.32 奈米/分，在渠溝側壁上為(B) 2.98 奈米/分，且在渠溝底部上為(C) 3.03 奈米/分。場區域展示(D) 2.63 奈米/分的蝕刻速率。

【0174】 不限於任何特定理論，咸信可能有利的是，在電漿放電之前完成碘或溴的配位體移除步驟。此可避免殘留的配位體分解且作為雜質而重新進入膜，且在鹵化物的狀況下，亦避免電漿活化的鹵化物的形成。

【0175】 藉由 HFS-RBS 來分析根據本揭露而沉積的氮化矽薄膜的

組成。結果展示於下文表 1 中。此外，獲得同一膜的 XRR 資料。膜的厚度被判定為約 117 奈米。質量密度被判定為 2.63 (± 0.1) 公克/立方公分。再者，表面 RMS 粗糙度被判定為 1.76 (± 0.1) 奈米。

元素	量/原子%	不確定性/原子%
Si	32.7	1
N	48.9	3
H	18.3	2
混合的雜質	~0.15	0.15
個別雜質的最大量	0.1	0.1

表 1：藉由 HFS-RBS 量測的膜組成

實例 2

【0176】 根據本揭露藉由 PEALD 製程而在直接電漿 ALD 蓮蓬頭反應器中沉積具有改良的蝕刻性質以及雜質含量（與實例 1 相比）的氮化矽薄膜。使用 200°C 及 400°C 的基座溫度。將 H_2SiI_2 用作矽前驅物，且將 H_2+N_2 電漿用作氮前驅物。電漿功率為約 200 瓦至約 220 瓦，且蓮蓬頭板與基座之間的間隙（亦即，產生電漿的空間）為 10 毫米。電漿不含有 Ar。氮氣用作載體氣體且遍及沉積製程而流動。 H_2SiI_2 消耗為約 9.0 毫克/循環。

【0177】 在 400°C 下，膜生長速率為 0.7 埃/循環，且所沉積的膜為共形的。折射率為 1.92 至 1.93。100:1 dHF 中的平面膜的濕式蝕刻速率（WER）為熱氧化物（ SiO_2 ）的 WER 的約 20%至 30%。在

渠溝結構上，渠溝側壁與渠溝頂部的膜濕式蝕刻速率比率為約 0.8 至約 1.0。

【0178】藉由 TXRF 來分析在 200°C 下沉積的氮化矽薄膜的雜質含量。膜每平方公分含有 8.43×10^{12} 個碘原子，其略少於除 $H_2 + N_2$ 電漿外亦使用含有 Ar 的電漿而沉積的膜的雜質含量（每平方公分 1.418×10^{13} 個碘原子）。此外，使用含 Ar 電漿而在 400°C 下沉積的膜具有作為雜質的 Ar（每平方公分 8.067×10^{13} 個氬原子），如 TXRF 分析所證實。不限於任何特定理論，咸信氬可被俘獲於膜內，且藉由使用不含有氬的電漿，可避免發生此情形。

【0179】熟習此項技術者將理解，可進行許多各種修改而不偏離本發明的精神。可按照任何合適方式來組合所描述的特徵、結構、特性以及前驅物。因此，應清楚理解，本發明的形式僅為說明性的，且不欲限制本發明的範疇。所有修改以及改變意欲落入隨附申請專利範圍所界定的本發明的範疇內。

【符號說明】

【0180】

200、300、400：氮化矽沉積循環

210~230、310~350、410~450：步驟



I680202

【發明摘要】



【中文發明名稱】沉積氮化矽薄膜的方法

【英文發明名稱】METHOD OF DEPOSITING SILICON NITRIDE
THIN FILM

【中文】提供用於藉由原子層沉積（ALD）來沉積氮化矽膜的方法以及前驅物。在一些實施例中，矽前驅物包括碘配位體。所述氮化矽膜在沉積至諸如 FinFET 或其他類型的多閘極 FET 的三維結構上時針對垂直部分與水平部分兩者具有相對均勻的蝕刻速率。在一些實施例中，本揭露的各種氮化矽膜針對稀釋的 HF（0.5%）具有小於熱氧化物移除速率的一半的蝕刻速率。

【英文】Methods and precursors for depositing silicon nitride films by atomic layer deposition (ALD) are provided. In some embodiments the silicon precursors comprise an iodine ligand. The silicon nitride films may have a relatively uniform etch rate for both vertical and the horizontal portions when deposited onto three-dimensional structures such as FinFETS or other types of multiple gate FETs. In some embodiments, various silicon nitride films of the present disclosure have an etch rate of less than half the thermal oxide removal rate with diluted HF (0.5%).

【指定代表圖】圖3。

【代表圖之符號簡單說明】

300：氮化矽沉積循環

310、320、330、340、350：步驟

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種在反應空間中在基板上沉積氮化矽薄膜的電漿增強原子層沉積方法，所述方法包括多個沉積循環，所述多個沉積循環中的每一者包括：

(a)將包括碘與氫的氣相矽反應物引入至所述反應空間中，以使得所述矽前驅物被吸附至所述基板的表面上；

(b)將所述基板暴露於淨化氣體及/或真空以移除過量的矽反應物以及反應副產物；

(c)將所述基板暴露於由電漿自氫前驅物產生的反應性物質接觸；

(d)將所述基板暴露於淨化氣體及/或真空以移除過量的反應性物質以及反應副產物；

其中形成包括所需厚度的氮化矽的薄膜；以及

其中在 0.5% HF 水溶液中的所述氮化矽薄膜的蝕刻速率小於在 0.5% HF 水溶液中的熱氧化矽的蝕刻速率的一半。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述矽反應物包括具有如下式的前驅物：



其中， $n=1$ 至 10 ， y 由 1 至多達 $2n+2-z-w$ ， z 由 0 至多達 $2n+2-y-w$ ， w 由 0 至多達 $2n+2-y-z$ ， A 為除 I 以外的鹵素，以及 R 為有機配位體且可獨立選自由烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、經取代烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組；



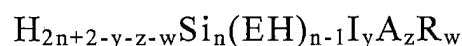
其中，所述矽前驅物為環狀化合物， $n=3$ 至 10 ， y 由 1 至多達 $2n-z-w$ ， z 由 0 至多達 $2n-y-w$ ， w 由 0 至多達 $2n-y-z$ ， A 為除 I 以外的鹵素，以及 R 為有機配位體且可獨立選自由烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、經取代烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組；



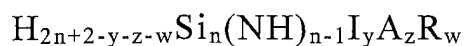
其中， X 鍵結至 Si ， $n=1$ 至 10 ， y 由 0 至多達 $2n+2-z-w$ ， z 由 0 至多達 $2n+2-y-w$ ， w 由 1 至多達 $2n+2-y-z$ ， A 為除 I 以外的鹵素，以及 R^{II} 為含有 I 或 Br 的有機配位體且可獨立選自由經 I 或 Br 取代的烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組；



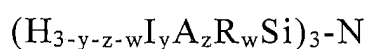
其中，所述矽前驅物為環狀化合物， $n=3$ 至 10 ， y 由 0 至多達 $2n+2-z-w$ ， z 由 0 至多達 $2n+2-y-w$ ， w 由 1 至多達 $2n+2-y-z$ ， A 為除 I 以外的鹵素，以及 R^{II} 為含有 I 或 Br 的有機配位體且可獨立選自由經 I 或 Br 取代的烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組；



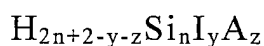
其中， $n=2$ 至 10 ， y 由 1 至多達 $2n+2-z-w$ ， z 由 0 至多達 $2n+2-y-w$ ， w 由 0 至多達 $2n+2-y-z$ ， E 為 N 或 S ， A 為除 I 以外的鹵素，以及 R 為有機配位體且可獨立選自由烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、經取代烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組；



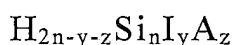
其中， $n=2$ 至 10 ， y =由 1 至多達 $2n+2-z-w$ ， z =由 0 至多達 $2n+2-y-w$ ， w =由 0 至多達 $2n+2-y-z$ ， A 為除 I 以外的鹵素，以及 R 為有機配位體且可獨立選自由烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、經取代烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組；



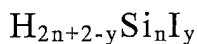
其中， y =由 1 至多達 $3-z-w$ ， z =由 0 至多達 $3-y-w$ ， w =由 0 至多達 $3-y-z$ ， A 為除 I 以外的鹵素，以及 R 為有機配位體且可獨立選自由烷氧化物、烷基矽烷基、烷基、經取代烷基、烷基胺以及不飽和烴組成的群組；



其中， $n=1$ 至 10 ， y =由 1 至多達 $2n+2-z$ ， z =由 0 至多達 $2n+2-y$ ，且 A 為除 I 以外的鹵素；



其中，所述矽前驅物為環狀化合物， $n=3$ 至 10 ， y =由 1 至多達 $2n-z$ ， z =由 0 至多達 $2n-y$ ，且 A 為除 I 以外的鹵素；以及



其中， $n=1$ 至 5 ， y =由 1 至多達 $2n+2-y$ 。

【第3項】如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述反應性物質包括氫氣、氫原子、氫電漿、氫自由基、 N^* 自由基、 NH^* 自由基或 NH_2^* 自由基。

【第4項】 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述反應性物質直接在所述基板上方產生。

【第5項】 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述反應性物質遠離所述基板產生。

【第6項】 如申請專利範圍第5項所述的方法，更包括用於產生所述反應性物質的遠端電漿產生器。

【第7項】 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述矽反應物是選自由以下各者組成的群組： HSiI_3 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{I}_4$ 、 $\text{H}_4\text{Si}_2\text{I}_2$ 及 $\text{H}_5\text{Si}_2\text{I}$ 。

【第8項】 如申請專利範圍第7項所述的方法，其中所述矽反應物為 H_2SiI_2 。

【第9項】 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述方法是在約 300°C 與約 400°C 之間的溫度下執行。

【第10項】 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述氮前驅物是選自 NH_3 、 N_2H_4 、 N_2/H_2 的混合物、 N_2 及其混合物。

【第11項】 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述氮前驅物是 N_2 或 N_2 及 H_2 的混合物。

【第12項】 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述氮化矽薄膜展現至少80%的階梯覆蓋及圖案負載效應。

【第13項】 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中在所述0.5% HF水溶液中，所述氮化矽薄膜的蝕刻速率小於1奈米/分。

【第14項】如申請專利範圍第1項所述的方法，其中所述氮化矽薄膜是在鰭狀場效電晶體(FinFET)的形成期間沉積。

【第15項】如申請專利範圍第1項所述的方法，其中在步驟(a)至步驟(d)期間，將包括氮氣的氣體連續提供至所述反應空間。

【第16項】一種在反應空間中在基板上的三維結構上沉積氮化矽薄膜的電漿增強原子層沉積方法，所述方法包括多個沉積循環：

(a)將 SiI_2H_2 的氣相脈衝提供至所述反應空間；

(b)使淨化氣體流動通過所述反應空間以移除過量的 SiI_2H_2 的氣相脈衝以及反應副產物；

(c)使氮氣流動至所述反應空間；

(d)在所述反應空間中的所述氮氣中產生電漿；

(e)使淨化氣體流動通過所述反應空間以移除過量的氮電漿以及反應副產物，

其中所述三維結構具有垂直部分與水平部分，

其中所述氮化矽薄膜在所述三維結構上具有大於 80% 的階梯覆蓋，以及

其中在所述三維結構的所述垂直部分與所述水平部分上的所述氮化矽薄膜具有均勻的蝕刻速率。

【第17項】如申請專利範圍第16項所述的方法，其中在步驟(b)中的所述淨化氣體包括氮氣。

【第18項】申請專利範圍第16項所述的方法，其中在步驟(e)中的所述淨化氣體包括氮氣。

【第19項】 如申請專利範圍第16項所述的方法，其中在步驟(a)至步驟(e)期間，將包括氮氣的氣體連續提供至所述反應空間。

【第20項】 如申請專利範圍第16項所述的方法，其中在步驟(d)中產生電漿包括提供電漿放電持續第一時段、停止電漿放電持續第二時段以及提供電漿放電持續第三時段。

【第21項】 如申請專利範圍第16項所述的方法，其中在0.5% HF水溶液中，所述氮化矽薄膜的蝕刻速率小於5奈米/分。

【第22項】 如申請專利範圍第16項所述的方法，其中在至少一個所述三維結構的所述垂直部分上的所述氮化矽薄膜在0.5% HF水溶液中的蝕刻速率與在至少一個所述三維結構的所述水平部分上的所述氮化矽薄膜在0.5% HF水溶液中的蝕刻速率的比率小於2。

【第23項】 如申請專利範圍第16項所述的方法，其中所述方法是在約300°C與約400°C之間的溫度下執行。

【第24項】 如申請專利範圍第16項所述的方法，其中所述氮化矽薄膜展現至少80%的階梯覆蓋及圖案負載效應。