



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201335417 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：102100099

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 03 日

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

C07F7/10 (2006.01)

(30)優先權：2012/01/19 美國

61/588,619

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

法國

(72)發明人：杜薩拉特 克里斯均 DUSSARRAT, CHRISTIAN (FR)；庫亨拜瑟爾 葛藍 KUCHENBEISER, GLENN (US)；帕雷姆 凡卡特斯瓦拉 R PALLEM, VENKATESWARA R. (IN)；歐馬吉 維森M OMARJEE, VINCENT M. (FR)；畢山康 布萊恩 BESANCON, BRIAN (US)；汪紫雲 WANG, ZIYUN (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 31 頁

(54)名稱

用於ALD沈積金屬矽酸鹽膜之含矽化合物

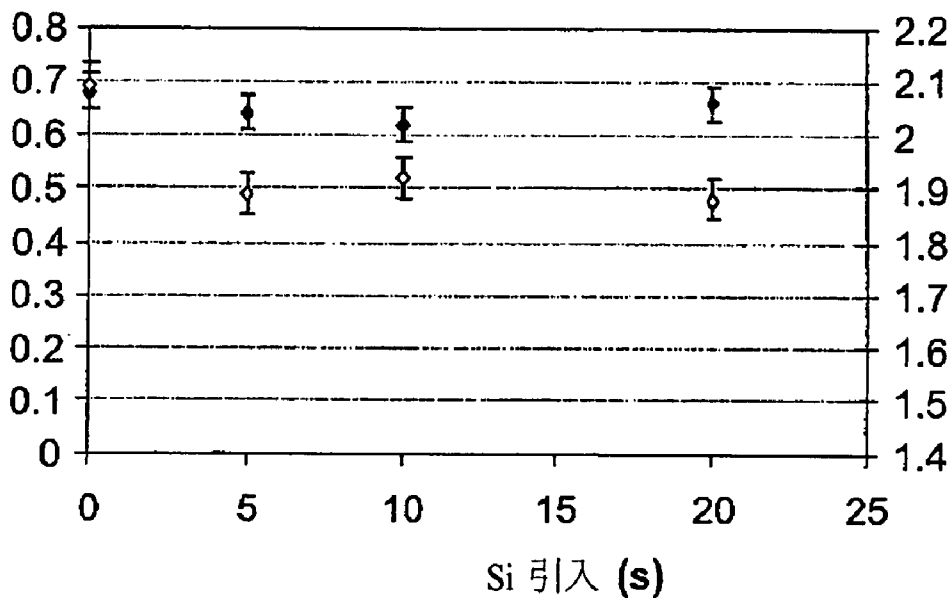
SILICON CONTAINING COMPOUNDS FOR ALD DEPOSITION OF METAL SILICATE FILMS

(57)摘要

揭示含矽化合物及其在具有所欲矽濃度之矽酸鉛膜之氣相沈積方法中的用途。更特定言之，藉由使用水分及所揭示之含矽化合物進行原子層沈積來沈積矽酸鉛膜產生具有所欲矽濃度之膜。

沈積速率 (Å/cy) ◆

◆ 折射率





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201335417 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：102100099

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 03 日

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

C07F7/10 (2006.01)

(30)優先權：2012/01/19 美國

61/588,619

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

法國

(72)發明人：杜薩拉特 克里斯均 DUSSARRAT, CHRISTIAN (FR)；庫亨拜瑟爾 葛藍 KUCHENBEISER, GLENN (US)；帕雷姆 凡卡特斯瓦拉 R PALLEM, VENKATESWARA R. (IN)；歐馬吉 維森M OMARJEE, VINCENT M. (FR)；畢山康 布萊恩 BESANCON, BRIAN (US)；汪紫雲 WANG, ZIYUN (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 31 頁

(54)名稱

用於ALD沈積金屬矽酸鹽膜之含矽化合物

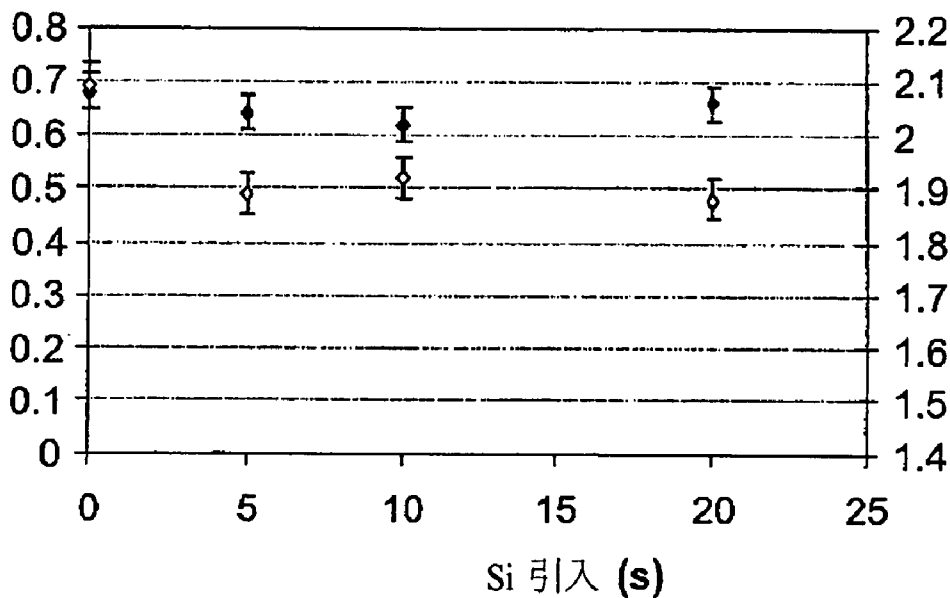
SILICON CONTAINING COMPOUNDS FOR ALD DEPOSITION OF METAL SILICATE FILMS

(57)摘要

揭示含矽化合物及其在具有所欲矽濃度之矽酸鉛膜之氣相沈積方法中的用途。更特定言之，藉由使用水分及所揭示之含矽化合物進行原子層沈積來沈積矽酸鉛膜產生具有所欲矽濃度之膜。

沈積速率 (Å/cy) ◆

◆ 折射率



發明摘要

※ 申請案號： 102100099

※ 申請日： 102. 1. 3

※IPC 分類： C23C16/42 (2006.01)
C07F7/10 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於 ALD 沈積金屬矽酸鹽膜之含矽化合物

SILICON CONTAINING COMPOUNDS FOR ALD DEPOSITION OF METAL SILICATE FILMS

【中文】

揭示含矽化合物及其在具有所欲矽濃度之矽酸鉛膜之氣相沈積方法中的用途。更特定言之，藉由使用水分及所揭示之含矽化合物進行原子層沈積來沈積矽酸鉛膜產生具有所欲矽濃度之膜。

【英文】

Disclosed are silicon containing compounds and their use in vapor deposition methods of hafnium silicate films having a desired silicon concentration. More particularly, deposition of hafnium silicate films by atomic layer deposition using moisture and the disclosed silicon containing compounds produce films having a desired silicon concentration.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

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)

用於 ALD 沈積金屬矽酸鹽膜之含矽化合物

SILICON CONTAINING COMPOUNDS FOR ALD DEPOSITION OF
METAL SILICATE FILMS

【技術領域】

【0001】 揭示含矽化合物及其在具有所欲矽濃度之金屬矽酸鹽膜之氣相沈積方法中的用途。更特定言之，藉由使用水分及所揭示含矽化合物進行原子層沈積來沈積矽酸鉛膜產生具有所欲矽濃度之膜。

【先前技術】

【0002】 半導體工業所面臨之挑戰之一為開發用於 DRAM 及電容器之新穎閘極介電材料。二氧化矽 (SiO_2) 作為可靠介電質已達數十年，但隨著電晶體尺寸持續縮小且隨著技術由「全 Si」電晶體發展為「金屬閘極/高 k」電晶體，基於 SiO_2 之閘極介電質之可靠性及能力到達其物理極限。一種解決方案為使用其他材料（諸如基於鉛之金屬氧化物且亦即矽酸鉛）作為閘極介電質。正是在此情形下，在獲得相同閘極電容之情況下，可使此等高 k 材料（由於其高介電常數而如此命名）比 SiO_2 厚得多。高 k 材料亦可用作層間絕緣膜或間隔膜。

【0003】 形成閘極介電質、層間絕緣膜及間隔膜之一種方法為 ALD（原子層沈積），其已鑑別為一種用於微電子製造之重要薄膜生長技術。ALD 依賴於交替施用之前驅物的順次及飽和表面反應，其中交替施用前驅物藉由惰性氣體吹洗而分隔。ALD 之表面控制性質使得可在準確厚度控制下生長具有高保形性及均勻性之薄膜。

【0004】 HfO_2 可藉由使用各種反應物（諸如臭氧、氧氣或水分）進行

ALD 而容易地沈積。然而，用臭氧進行 HfO_2 之 ALD 沈積會在臭氧脈波期間引起基板上之氧化作用（『中間層（interface layer）』），從而顯著影響所得膜之電學特性。已進行諸多嘗試來抑制矽基板之氧化作用。一種該嘗試為在 ALD 製程中使用水分替代臭氧。然而，據證明使用水分進行含矽膜之 ALD 沈積具有挑戰性。另外，沈積具有低矽濃度之矽酸鉛膜亦證明具有挑戰性。參見例如 Wajda 及 Besancon 等人之 WO2011/031591，文摘號 1546, 218th ECS Meeting of the Electrochemical Society 2010。

【0005】 仍需要能夠控制藉由使用水分進行 ALD 沈積之矽酸鉛膜中矽之量。

【發明內容】

【0006】 記法及命名法

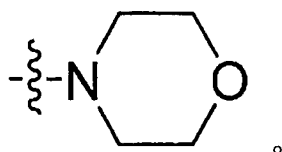
【0007】 特定縮寫、符號及術語用於以下實施方式及申請專利範圍中且包括：

【0008】 本文中使用的元素週期表之元素的標準縮寫。應瞭解，元素可藉由此等縮寫提及（例如 Si 指矽，Hf 指鈦，Zr 指鋯，Pd 指鈀，Co 指鈷等）。

【0009】 如本文所用之術語「獨立地（independently）」在描述 R 基團之情形下使用時應理解為表示所指 R 基團不僅相對於具有相同或不同下標或上標之其他 R 基團獨立地選擇，而且相對於任何其他種類之相同 R 基團獨立地選擇。舉例而言，在式 $\text{H}_x\text{Si}(\text{NR}_2)_{4-x}$ （其中 x 為 2 或 3）中，兩個或三個 R 基團彼此可（但並非必需）相同。此外，應瞭解，除非另外特別陳述，否則當用於不同式中時 R 基團之含義彼此獨立。

【0010】 如本文所用之術語「烷基（alkyl group）」指僅含有碳及氫原子之飽和官能基，其可為直鏈、分支鏈或環狀基團。直鏈烷基之實例包括（但不限於）甲基、乙基、丙基、丁基等。分支鏈烷基之實例包括（但不限於）異丙基及第三丁基。環狀烷基之實例包括（但不限於）環丙基、環戊

基、環己基等。如本文所用之縮寫「Me」指甲基；縮寫「Et」指乙基；縮寫「Pr」指一般丙基；縮寫「nPr」指正丙基；縮寫「iPr」指異丙基；縮寫「Bu」一般指丁基；縮寫「nBu」指正丁基；縮寫「iBu」指異丁基；縮寫「tBu」指第三丁基；縮寫「sBu」指第二丁基；縮寫「Am」一般指戊基 (amyl/pentyl)；縮寫「nAm」指正戊基；縮寫「iAm」指異戊基；縮寫「tAm」指第三戊基 (tertiary amyl) (亦稱作第三戊基 (tert-amyl) 或新戊基)；縮寫 Cp 指環戊二烯基；且縮寫「morph」或「N-嗎啉基」指以下環狀結構：



【0011】 揭示具有式 $H_xSi(NR^1R^2)_{4-x}$ 之含矽化合物，其中 $x = 1$ 或 2 ； R^1 選自由異丁基、正丁基、第二丁基及第三戊基組成之群；且 R^2 為 H 或 C1-C6 烷基。所揭示含矽化合物可具有一或多個以下態樣：

- $x = 1$ ；
- $x = 2$ ；
- R^1 及 R^2 為異丁基；
- R^1 及 R^2 為正丁基；
- R^1 為異丁基；
- R^1 為第二丁基；
- R^1 為正丁基；且
- R^2 選自由 Me、Et、iPr 及 nPr 組成之群。

【0012】 亦揭示具有式 $H_xSi(N\text{-嗎啉基})_{4-x}$ 之含矽化合物，其中 $x = 2$ 或 3 。

【0013】 亦揭示具有式 $H_{4-x-y}Si(N\text{-嗎啉基})_x(NR^1R^2)_y$ 之含矽化合物，其中 $x = 1、2、3$ ； $y = 1、2、3$ ； $x+y \leq 4$ ；且 R^1 及 R^2 獨立地為 H 或 C1-C6 烷基。

所揭示含矽化合物可具有一或多個以下態樣：

- $x = 1$ 且 $y = 1$ ；
- $x = 1$ 且 $y = 2$ ；
- $x = 1$ 且 $y = 3$ ；
- $x = 2$ 且 $y = 1$ ；
- $x = 2$ 且 $y = 2$ ；
- $x = 3$ 且 $y = 1$ ；
- R^1 及 R^2 為異丁基；
- R^1 及 R^2 為正丁基；
- R^1 為異丁基；
- R^1 為第二丁基；
- R^1 為正丁基；
- R^2 選自由 Me、Et、iPr 及 nPr 組成之群；且
- R^1 及 R^2 選自由 Me、Et、iPr 及 nPr 組成之群。

【0014】 亦揭示提供具有所欲矽濃度之矽酸鉛膜之原子層沈積 (ALD) 方法。將含鉛前驅物引入含有一或多個基板之腔室中。使含鉛前驅物之至少一部分吸附在一或多個基板上，得到經吸附含鉛層。選擇含矽前驅物以在矽酸鉛膜中提供所欲矽濃度。將所選含矽前驅物引入腔室中與經吸附含鉛層反應，提供具有所欲矽濃度之矽酸鉛膜。含矽前驅物可為上文所揭示之任何含矽前驅物。所揭示方法可包括一或多個以下態樣：

- 化學吸附含鉛前驅物之至少一部分後向腔室中引入反應物；
- 引入所選含矽前驅物後向腔室中引入反應物；
- 化學吸附含鉛前驅物之至少一部分後且引入所選含矽前驅物後向腔室中引入反應物；
- 該反應物為 H_2O ；

- 提高含鉛前驅物與含矽前驅物之比率以進一步降低矽濃度；
- 將矽酸鉛膜退火；
- 所選含矽前驅物為雙(二異丁基胺基)矽烷且所欲矽濃度係介於約 7 原子%及約 50 原子%之間；
- 所選含矽前驅物為雙(二正丁基胺基)矽烷且所欲矽濃度係介於約 18 原子%及約 44 原子%之間；
- 所選含矽前驅物為雙(二乙基胺基)矽烷且所欲矽濃度係介於約 39 原子%及約 56 原子%之間；
- 所選含矽前驅物為雙(二異丙基胺基)矽烷且所欲矽濃度係介於約 21 原子%及約 57 原子%之間；及
- 所選含矽前驅物為雙(異丙基第三丁基胺基)矽烷且所欲矽濃度係介於約 15 原子%及約 40 原子%之間。

【0015】 亦揭示藉由增加具有式 $H_xSi(NR^1R^2)_{4-x}$ 之含矽化合物中之碳鏈長度來降低矽酸鉛膜中矽濃度之方法，其中 x 為 1 或 2 且 R^1 及 R^2 獨立地選自由 H、Me、Et、nPr、iPr、nBu、iBu、tBu、sBu 及 tAm 組成之群。所揭示方法可具有一或多個以下態樣：

- 化學吸附含鉛前驅物之至少一部分後向腔室中引入反應物；
- 引入含矽化合物後向腔室中引入反應物；
- 化學吸附含鉛前驅物之至少一部分後且引入所選含矽化合物後向腔室中引入反應物；
- 該反應物為 H_2O ；
- 提高含鉛前驅物與含矽化合物之比率以進一步降低矽濃度；
- 所選含矽化合物為雙(二異丁基胺基)矽烷且所欲矽濃度係介於約 7 原子%及約 50 原子%之間；
- 所選含矽化合物為雙(二正丁基胺基)矽烷且所欲矽濃度係介於約 18

原子%及約 44 原子%之間；

- 所選含矽化合物為雙(二乙基胺基)矽烷且所欲矽濃度係介於約 39 原子%及約 56 原子%之間；

- 所選含矽化合物為雙(二異丙基胺基)矽烷且所欲矽濃度係介於約 21 原子%及約 57 原子%之間；及

- 所選含矽化合物為雙(異丙基第三丁基胺基)矽烷且所欲矽濃度為約 15 原子%及約 40 原子%之間。

【圖式簡單說明】

【0016】 為進一步理解本發明之性質及目的，應結合隨附圖式參考以下實施方式，且其中：

圖 1 為展示矽酸鉛膜之沈積速率及折射率相對於雙(二異丁基胺基)矽烷脈波時間的圖。

【實施方式】

【0017】 揭示含矽化合物、其合成方法及其使用方法。

【0018】 所揭示含矽化合物具有式 $H_xSi(NR^1R^2)_{4-x}$ ，其中 $x = 1$ 或 2 ； R^1 選自由異丁基、正丁基、第二丁基及第三戊基組成之群；且 R^2 為 H 或 C1-C6 烷基。C1-C6 烷基包括具有 1 至 6 個碳原子之任何直鏈、分支鏈或環狀烷基，包括（但不限於）Me、tBu 或環己基。在一個替代方案中， x 較佳為 2。在另一替代方案中， x 較佳為 1。 R^2 較佳為 Me、Et、iPr、nPr。

【0019】 亦揭示具有式 $H_xSi(N\text{-嗎啉基})_{4-x}$ 之含矽化合物，其中 $x = 2$ 或 3。

【0020】 亦揭示具有式 $H_{4-x-y}Si(N\text{-嗎啉基})_x(NR^1R^2)_y$ 之含矽化合物，其中 $x = 1, 2, 3$ ； $y = 1, 2, 3$ ； $x+y \leq 4$ ；且 R^1 及 R^2 獨立地為 H 或 C1-C6 烷基。

【0021】 選擇所揭示含矽化合物以在原子層沈積製程中使用 H_2O 作為反應物得到金屬矽膜。金屬可為 Ti、Zr 或 Hf。所揭示含矽前驅物含有具

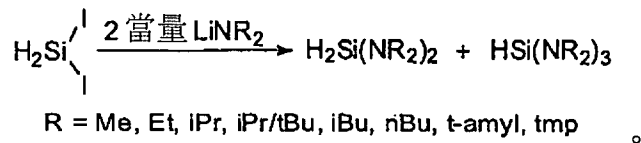
有 4 個碳或大於 4 個碳之長烷基鏈。長烷基鏈阻礙化學吸附，從而降低所得含矽膜中之矽含量。

【0022】 例示性含矽化合物包括 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Bu}_2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Bu}_2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^{\text{sec}}\text{Bu}_2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^t\text{Am}_2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Am}_2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n \text{己基 } 2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NH}^i\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NH}^n\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NH}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NH}^t\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NH}^n\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NH}^n \text{己基})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NMe}^i\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NMe}^n\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NMe}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NMe}^t\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NMe}^n\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NMe}^n \text{己基 } 2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NEt}^i\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NEt}^n\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NEt}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NEt}^t\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NEt}^n\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NEt}^n \text{己基 } 2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NiPr}^i\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NiPr}^n\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NiPr}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NiPr}^t\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NiPr}^n\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{NiPr}^n \text{己基 } 2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Pr}^i\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Pr}^n\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Pr}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Pr}^t\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Pr}^n\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Pr}^n \text{己基 } 2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Bu}^i\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Bu}^n\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Bu}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Bu}^t\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Bu}^n\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Bu}^n \text{己基 } 2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Bu}^i\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Bu}^n\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Bu}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Bu}^t\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Bu}^n\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Bu}^n \text{己基 } 2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^{\text{sec}}\text{Bu}^i\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^{\text{sec}}\text{Bu}^n\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^{\text{sec}}\text{Bu}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^{\text{sec}}\text{Bu}^t\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^{\text{sec}}\text{Bu}^n\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^{\text{sec}}\text{Bu}^n \text{己基 } 2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^t\text{Bu}^i\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^t\text{Bu}^n\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^t\text{Bu}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^t\text{Bu}^t\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^t\text{Bu}^n\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^t\text{Bu}^n \text{己基 } 2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Am}^i\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Am}^n\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Am}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Am}^t\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Am}^n\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Am}^n \text{己基 } 2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Am}^i\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Am}^n\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Am}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Am}^t\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Am}^n\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Am}^n \text{己基 } 2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Am}^i\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Am}^n\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Am}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Am}^t\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Am}^n\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^i\text{Am}^n \text{己基 } 2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n \text{己基 } ^i\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n \text{己基 } ^n\text{Bu})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n \text{己基 } ^{\text{sec}}\text{Bu})_3$ 、 $\text{Si}(\text{N}^n \text{己基 } ^i\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n \text{己基 } ^n\text{Am})_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n \text{己基 } ^n \text{己基 } 2)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Bu}_2)_2(\text{N}^i\text{Bu}_2)$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^{\text{sec}}\text{Bu}_2)_2(\text{N}^i\text{Bu}_2)$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^t\text{Am}_2)_2(\text{N}^i\text{Bu}_2)$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n\text{Am}_2)_2(\text{N}^i\text{Bu}_2)$ 、 $\text{HSi}(\text{N}^n \text{己基 } 2)_2(\text{N}^i\text{Bu}_2)$ 、 $\text{HSi}(\text{NH}^i\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Bu}_2)$ 、 $\text{HSi}(\text{NH}^n\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Bu}_2)$ 、 $\text{HSi}(\text{NH}^{\text{sec}}\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Bu}_2)$ 、 $\text{HSi}(\text{NH}^t\text{Am})_2(\text{N}^i\text{Bu}_2)$ 、 $\text{HSi}(\text{NH}^n\text{Am})_2(\text{N}^i\text{Bu}_2)$ 、 $\text{HSi}(\text{NH}^n \text{己基})_2(\text{N}^i\text{Bu}_2)$ 、 $\text{HSi}(\text{NMe}^i\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Bu}_2)$ 、

$\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^1\text{Am}_2)$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^n\text{Am}_2)$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^n \text{己基})_2$ 、
 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NH}^1\text{Bu})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NH}^n\text{Bu})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NH}^{\text{sec}}\text{Bu})$ 、
 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NH}^1\text{Am})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NH}^n\text{Am})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NH}^n \text{己基})$ 、
 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NMe}^1\text{Bu})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NMe}^n\text{Bu})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NMe}^{\text{sec}}\text{Bu})$ 、
 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NMe}^1\text{Am})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NMe}^n\text{Am})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NMe}^n \text{己基})$ 、
 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NEt}^1\text{Bu})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NEt}^n\text{Bu})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NEt}^{\text{sec}}\text{Bu})$ 、
 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NEt}^1\text{Am})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NEt}^n\text{Am})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NEt}^n \text{己基})$ 、
 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NiPr}^1\text{Bu})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NiPr}^n\text{Bu})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NiPr}^{\text{sec}}\text{Bu})$ 、
 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NiPr}^1\text{Am})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NiPr}^n\text{Am})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{NiPr}^n \text{己基})$ 、
 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^n\text{Pr}^1\text{Bu})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^n\text{Pr}^n\text{Bu})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^n\text{Pr}^{\text{sec}}\text{Bu})$ 、
 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^n\text{Pr}^1\text{Am})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^n\text{Pr}^n\text{Am})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^n\text{Pr}^n \text{己基})$ 、
 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^1\text{Bu}^1\text{Bu})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^1\text{Bu}^n\text{Bu})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^1\text{Bu}^{\text{sec}}\text{Bu})$ 、
 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^1\text{Bu}^1\text{Am})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^1\text{Bu}^n\text{Am})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^1\text{Bu}^n \text{己基})$ 、
 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^n\text{Bu}^1\text{Bu})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^n\text{Bu}^n\text{Bu})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^n\text{Bu}^{\text{sec}}\text{Bu})$ 、
 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^n\text{Bu}^1\text{Am})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^n\text{Bu}^n\text{Am})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^n\text{Bu}^n \text{己基})$ 、
 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^{\text{sec}}\text{Bu}^1\text{Bu})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^{\text{sec}}\text{Bu}^n\text{Bu})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^{\text{sec}}\text{Bu}^{\text{sec}}\text{Bu})$ 、
 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^{\text{sec}}\text{Bu}^1\text{Am})$ 、 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^{\text{sec}}\text{Bu}^n\text{Am})$ 及 $\text{HSi(morph)}_2(\text{N}^{\text{sec}}\text{Bu}^n \text{己基})$ 。

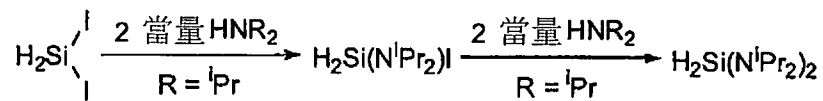
【0023】 當需要具有低矽濃度之膜時，含矽前驅物較佳為 $\text{H}_2\text{Si}(\text{N}^1\text{Bu}_2)_2$ 、 $\text{H}_2\text{Si}(\text{N}^n\text{Bu}_2)_2$ 或 $\text{H}_2\text{Si}(\text{N}^1\text{Pr}^1\text{Bu}_2)_2$ 。當需要具有高矽濃度之膜時，含矽膜較佳為 $\text{H}_2\text{Si}(\text{N}^1\text{Pr}_2)_2$ 及 $\text{H}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$ 。

【0024】 所揭示前驅物可藉由使 H_2SiX_2 (其中 X 為 F、Cl、Br 或 I) 與 2 當量 LiNR_2 (其中 R 為如上文所定義之 R^1 及 R^2 、或 morph) 反應得到下
 示 $\text{H}_2\text{Si}(\text{NR}_2)_2$ 及 $\text{HSi}(\text{NR}_2)_3$ 、或 $\text{H}_2\text{Si}(\text{morph})_2$ 及 $\text{HSi}(\text{morph})_3$ 來合成：



產物混合物視 R 基團而變化。

【0025】 或者，所揭示前驅物可藉由使 H_2SiX_2 （其中 X 為 F、Cl、Br 或 I）與 2 當量 HNR_2 （其中 R 為如上文所定義之 R^1 及 R^2 、或 morph）反應得到 $\text{H}_2\text{Si}(\text{NR}_2)\text{X}$ 或 $\text{H}_2\text{Si}(\text{morph})\text{X}$ 來合成。隨後使 $\text{H}_2\text{Si}(\text{NR}_2)\text{X}$ 或 $\text{H}_2\text{Si}(\text{morph})\text{X}$ 與 2 當量 HNR_2 反應，得到 $\text{H}_2\text{Si}(\text{NR}_2)_2$ 或 $\text{H}_2\text{Si}(\text{morph})_2$ 。下文說明反應流程，其中 $\text{R} = \text{iPr}$ 。



實施例中提供其他合成詳情。

【0026】 亦揭示使用所揭示含矽化合物進行氣相沈積方法的方法。所揭示方法提供含矽化合物用於沈積含矽膜之用途。所揭示方法可適用於製造半導體、光伏裝置、LCD-TFT 或平板型裝置。方法包括：提供基板；提供包括所揭示含矽化合物中之至少一者的蒸氣；及使蒸氣與基板接觸（且典型地將蒸氣引向基板）以在基板之至少一個表面上形成含矽層。

【0027】 所揭示含矽化合物可用於使用熟習此項技術者已知之任何沈積方法沈積含矽膜。適合沈積方法之實例包括（但不限於）習知化學氣相沈積（CVD）、低壓化學氣相沈積（LPCVD）、原子層沈積（ALD）、脈波化學氣相沈積（P-CVD）、電漿增強型原子層沈積（PE-ALD）、空間 ALD 或其組合。沈積方法較佳為 ALD、空間 ALD 或 PE-ALD。

【0028】 將含矽前驅物之蒸氣引入含有至少一個基板之反應室中。將反應室內之溫度及壓力及基板之溫度保持在適合條件下，使得含矽前驅物與基板之間的接觸可在基板之至少一個表面上形成含 Si 層。亦可使用反應物輔助形成含 Si 層。

【0029】 反應室可為其中發生沈積方法之裝置之任何外殼或腔室，諸如（但不限於）平行板型反應器、冷壁型反應器、熱壁型反應器、單晶圓反應器、多晶圓反應器或其他該等類型之沈積系統。所有此等例示性反應室能夠充當 ALD 反應室。反應室可維持在約 0.1 毫托（mTorr）至約 100 托（Torr）、較佳約 0.1 托至約 10 托範圍內之壓力下。另外，反應室內之溫度可在約 150°C 至約 400°C、較佳約 200°C 至約 350°C 範圍內。一般技術者應認識到溫度及壓力可僅經由實驗最佳化而獲得所欲結果。

【0030】 可藉由控制基板固持器之溫度或控制反應器壁之溫度來控制反應室之溫度。用於加熱基板之裝置為此項技術中已知。可將反應器壁加熱至足夠溫度以獲得具有足夠生長速率且具有所欲物理狀態及組成的所欲膜。反應器壁可加熱獲得之非限制性例示性溫度範圍包括約 200°C 至約 600°C。當使用電漿沈積製程時，沈積溫度可在約 150°C 至約 350°C 範圍內。或者，當執行熱製程時，沈積溫度可在約 200°C 至約 400°C 範圍內。

【0031】 或者，可將基板加熱至足夠溫度以獲得具有足夠生長速率且具有所欲物理狀態及組成的所欲含矽膜。基板可加熱獲得之非限制性例示性溫度範圍包括 150°C 至 600°C。基板之溫度較佳保持小於或等於 400°C。

【0032】 上面將沈積含矽膜之基板的類型視所欲最終用途而變化。在一些具體實例中，基板可選自：用作閘極、MIM、DRAM 或 FeRam 技術中之介電材料的氧化物（例如，基於 HfO_2 之材料、基於 TiO_2 之材料、基於 ZrO_2 之材料、基於稀土氧化物之材料、基於三元氧化物之材料等）或用作銅與低 k 層之間的氧障壁的基於氮化物之膜（例如，TaN）。其他基板可用於製造半導體、光伏裝置、LCD-TFT 或平板裝置。該等基板之實例包括（但不限於）：固體基板，諸如，含金屬氮化物之基板（例如，TaN、TiN、WN、TaCN、TiCN、TaSiN 及 TiSiN）；絕緣體（例如， SiO_2 、 Si_3N_4 、SiON、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 及鈦酸鋇鋇）；或包括此等材料之任何數目之組合

的其他基板。所利用之實際基板亦可取決於所利用之特定前驅物具體實例。在諸多情況下，所用較佳基板選自 Si 基板、SiGe 基板、SiGe(Sn)基板、SiGe(C)基板、SiC 基板、III-V 基板（諸如 GaAs、GaN、(Al,Ga)(As,P)）及 II-VI 基板（諸如 ZnSe 基板）。

【0033】 可將含矽前驅物以液態饋入汽化器中，在該汽化器中其進行汽化，隨後將其引入反應室中。在含鈦前驅物汽化前，可視情況將其與一或多種溶劑、一或多種金屬源及一或多種溶劑與一或多種金屬源之混合物混合。溶劑可選自由以下組成之群：甲苯、乙苯、二甲苯、均三甲苯、癸烷、十二烷、辛烷、己烷、戊烷或其他。所得濃度可在約 0.05 M 至約 2 M 範圍內。金屬源可包括現今已知或後續開發之任何含金屬前驅物。

【0034】 或者，含矽前驅物可藉由將載氣通入含有含矽前驅物之容器中或藉由使載氣在含矽前驅物中鼓泡來汽化。隨後將載氣及含矽前驅物以蒸氣形式引入反應室中。載氣可包括（但不限於）Ar、He、N₂ 及其混合物。可視情況將含矽前驅物在容器中與一或多種溶劑、含金屬前驅物或其混合物混合。必要時，可將容器加熱至使含矽前驅物呈液相且具有足夠蒸氣壓的溫度。容器可維持在例如約 0°C 至約 150°C 範圍內之溫度下。熟習此項技術者應認識到容器之溫度可以已知方式調節以控制汽化之含矽前驅物之量。

【0035】 除引入反應室中之前視情況混合含矽前驅物與溶劑、含金屬前驅物及穩定劑以外，含矽前驅物可與反應室內之反應物混合。例示性反應物包括（但不限於）含金屬前驅物，諸如，含鋇前驅物、含鋇前驅物、含鋁前驅物（諸如 TMA）及其任何組合。可將少量此等或其他含金屬前驅物作為摻雜劑或作為所得膜（諸如 BST 及 STO）中之第二或第三金屬而併入所得膜中。

【0036】 可在含鉛前驅物吸附於基板上後、引入所選含矽前驅物後或

在兩者之後將反應物引入腔室中。在空間 ALD 中，反應物可與含鉛前驅物及含矽前驅物同時但在不同位置引入。適合反應物包括 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、乙酸、福馬林、多聚甲醛及其組合。然而，如先前所述，為防止形成中間層，較佳使用 H_2O 作為反應物。

【0037】 可藉由電漿來處理反應物以將反應物分解成其自由基形式。電漿可產生或存在於反應室自身內。或者，電漿一般可位於遠離反應室之位置，例如在遠端定位之電漿系統中。熟習此項技術者應瞭解適用於該電漿處理之方法及設備。

【0038】 舉例而言，可將反應物引入直接電漿反應器（其在反應室中產生電漿）中，以在反應室中產生經電漿處理之反應物。例示性直接電漿反應器包括由 Trion Technologies 生產之 Titan™ PECVD 系統。可在電漿處理之前將反應物引入且固持於反應室中。或者，電漿處理可與反應物引入同時進行。原位電漿典型地為 13.56 MHz RF 電容耦合電漿，其產生於噴淋頭（showerhead）與基板固持器之間。視是否發生正離子碰撞而定，基板或噴淋頭可為供電電極。原位電漿發生器中之典型施加功率為約 100 W 至約 1000 W。對於相同功率輸入，使用原位電漿所達成之反應物的解離典型地小於使用遠端電漿源所達成者，因此在反應物解離方面不如遠端電漿系統有效，遠端電漿系統可有利於在易由電漿損壞之基板上沈積含金屬-氮化物之膜。

【0039】 或者，可在反應室外部產生經電漿處理之反應物。可使用 MKS Instruments 之 ASTRON®i 活性氣體產生器處理反應物，隨後通入反應室中。在 2.45 GHz、7 kW 電漿功率及在約 3 托至約 10 托範圍內之壓力下操作，可將反應物 O_3 分解成三個 O 自由基。較佳地，可用在約 1 kW 至約 10 kW、更佳約 2.5 kW 至約 7.5 kW 範圍內之功率產生遠端電漿。

【0040】 含矽前驅物與一或多種反應物可同時（化學氣相沈積）、依序（原子層沈積）或以其他組合引入反應器中。舉例而言，含矽化合物可



在一個脈波中引入且兩種其他前驅物可在各別脈波中一起引入[改良原子層沈積]。或者，在引入含矽化合物之前反應器可能已含有反應物。或者，含矽化合物可連續引入反應器中而其他反應物藉由脈波引入（脈波化學氣相沈積）。反應物可通過定位於反應器中或在反應器遠端之電漿系統且分解為自由基。在各實施例中，可在脈波之後進行吹洗或排空步驟以移除所引入之過量組分。在各實施例中，脈波可持續在約 0.01 秒至約 10 秒、或者約 0.3 秒至約 3 秒或者約 0.5 秒至約 2 秒範圍內之時段。在另一替代方案中，含矽化合物與一或多種反應物可同時自噴淋頭噴灑，固持數個晶圓之基座在該噴淋頭下旋轉（空間 ALD）。

【0041】 在一個具體實例中，將所揭示含矽化合物用於原子層沈積（ALD）方法中，提供具有所欲矽濃度之金屬矽酸鹽膜，且更佳提供矽酸鉛膜。在此具體實例中，將含鉛前驅物引入含有一或多個基板之腔室中。使含鉛前驅物之至少一部分吸附在基板上，得到經吸附含鉛層。選擇含矽前驅物以在矽酸鉛膜中提供所欲矽濃度。將所選含矽前驅物引入腔室中與經吸附含鉛層反應，提供具有所欲矽濃度之矽酸鉛膜。

【0042】 因為使用水分難以進行氧化矽 ALD，故申請者認為先前沈積之鉛（或鈦或鋇）氧化層中之金屬充當促進 SiO 層之 ALD 沈積的催化劑。申請者認為鉛（或鈦或鋇）氧化層增強表面上矽源之吸附及反應，使得可形成矽酸鹽從而形成矽酸鉛（或鈦或鋇）。

【0043】 含鉛前驅物可選自由以下組成之群：烷基胺基鉛前驅物，諸如 $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ 或 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ ；具有式 $\text{Hf}(\text{R}_x\text{Cp})(\text{NR}_2)_3$ 之環戊二烯基烷基胺基鉛前驅物，其中 x 為 0-5 且 R 為 C1-C6 烷基，諸如 $\text{HfCp}(\text{NMe}_2)_3$ 、 $\text{Hf}(\text{MeCp})(\text{NMe}_2)_3$ 及 $\text{Hf}(\text{Me}_5\text{Cp})(\text{NMe}_2)_3$ ； $\text{Hf}(\text{EtCp}_2)\text{Me}_2$ ；(三甲基環己二烯基)參(二甲基胺基)鉛； $\text{Hf}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ ； HfCl_4 ；或其組合。含鉛前驅物較佳為 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 或 $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$ 。含鉛前驅物可以與含矽前驅物相同之形式供應至反應器中。

換言之，藉由以下方法提供蒸氣形式之含鉛前驅物：以液態饋入汽化器中，在該汽化器中汽化含鉛前驅物；將載氣通入含有含鉛前驅物之容器中；使載氣在含鉛前驅物中鼓泡；或使用昇華器汽化固體前驅物，諸如 WO2009/087609 中所揭示之昇華器，該案之全文以引用的方式併入本文中。含鉛前驅物亦可與一或多種溶劑、一或多種金屬源及一或多種溶劑與一或多種金屬源之混合物混合。

【0044】 金屬矽酸鹽膜可沈積在先前所列之相同基板上。金屬矽酸鹽膜較佳沈積在 Si 基板、SiGe 基板、SiGe(Sn)基板、SiGe(C)基板、SiC 基板、III-V 基板（諸如 GaAs、GaN、(Al,Ga)(As,P)）及 II-VI 基板（諸如 ZnSe 基板）上。反應器內之溫度及壓力條件與先前所列相同。

【0045】 反應器內之此等條件使得含鉛前驅物之至少一部分可吸附在基板上。咸信 ALD 製程產生化學吸附。然而，化學吸附（chemisorption/chemical adsorption）與物理吸附（physisorption/physical adsorption）之間不存在明確區分且兩種現象可同時發生。化學吸附為含鉛前驅物與基板之表面發生化學反應之吸附。前驅物之經吸附部分由價鍵連接於基板且佔據表面上之某些吸附位點。因此，形成一個化學吸附分子層（其產生 ALD 之自限制性質）。物理吸附為含鉛前驅物與基板之表面發生物理反應之吸附。前驅物之經吸附部分藉由分子間力（凡得瓦爾力（van der Waals force））連接於基板，該等分子間力不會使前驅物之電子軌道模式發生改變。

【0046】 矽酸鉛膜中之所欲矽濃度由應用決定。舉例而言，若矽酸鉛膜為間隔膜，則矽酸鉛膜中之矽濃度可為約 20 原子%至約 50 原子%、較佳約 35 原子%至約 45 原子%。或者，若矽酸鉛膜為閘極介電質，則矽酸鉛膜中之矽濃度可為約 5 原子%至約 25 原子%、較佳約 10 原子%至約 20 原子%。

【0047】 矽酸鉛膜中之矽濃度可藉由增加所揭示含矽化合物之碳鏈

長度而降低。舉例而言，為提供具有低矽濃度之金屬矽酸鹽膜，所選含矽前驅物為 $\text{H}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu}_2)_2$ 、 $\text{H}_2\text{Si}(\text{N}^n\text{Bu}_2)_2$ 或 $\text{H}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Pr}^i\text{Bu}_2)_2$ 。當需要具有高矽濃度之金屬矽酸鹽膜時，所選含矽膜為 $\text{H}_2\text{Si}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ 及 $\text{H}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$ 。

【0048】 金屬矽酸鹽膜之矽濃度可藉由提高含鉛前驅物與含矽前驅物之比率而進一步降低。舉例而言，含鉛前驅物與含矽前驅物比率為 1:1 時所產生之矽酸鉛膜中的矽濃度應高於含鉛前驅物與含矽前驅物比率為 4:1 時所產生之矽酸鉛膜中的矽濃度。一般技術者應認識到比率可藉由增加任一前驅物之脈波長度或脈波數來調節。

【0049】 亦可使用所揭示方法用適合含鋇或含鈦前驅物提供矽酸鋇及矽酸鈦膜。適合含鋇或含鈦前驅物包括所揭示含鉛前驅物之類似物。其他適合含鈦前驅物揭示於美國專利申請公開案第 WO2011/127122 號中，其具有式 $\text{Ti}(\text{R}_1\text{-N-C}(\text{R}_3)\text{-N-R}_2)_u(\text{OR}_4)_x(\text{NR}_5\text{R}_6)_y(\text{O}_2\text{CR}_7)_z$ 或 $\text{Ti}(\text{R}_1\text{-N-C}(\text{R}_3)_2\text{-N-R}_2)_v(\text{OR}_4)_x(\text{NR}_5\text{R}_6)_y(\text{O}_2\text{CR}_7)_z$ ，其中 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 及 R_7 獨立地選自由 H 及 C1-C6 烷基組成之群； $\text{R}_3 = \text{H}$ 、C1-C6 烷基或 NMe_2 ； R_4 為 C1-C6 烷基； $m = 2-4$ ； $u = 0-2$ ； $v = 0-1$ ； $x = 1-3$ ； $y = 0-2$ ； $z = 0-1$ ； $u+x+y+z = 4$ 或 $2v+x+y+z = 4$ ；且 u 、 v 或 $z \geq 1$ ，且更尤其 $\text{Ti}(\text{iPr-N-C}(\text{Me})\text{-N-iPr})_1(\text{OiPr})_3$ 、 $\text{Ti}(\text{iPr-N-(CH}_2)_2\text{-N-iPr})_1(\text{OiPr})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{iPr-N-C}(\text{H})\text{-N-iPr})_2(\text{OiPr})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{iPr-N-C}(\text{Me})\text{-N-iPr})(\text{OiPr})_2(\text{NMe}_2)$ 、 $\text{Ti}(\text{iPr-N-C}(\text{Me})\text{-N-iPr})(\text{OiPr})_2(\text{O}_2\text{CMe})$ 、 $\text{Ti}(\text{Et-N-C}(\text{Me})\text{-N-Et})(\text{OiPr})_2(\text{O}_2\text{CMe})$ 、 $\text{Ti}(\text{iPr-N-(CH}_2)_2\text{-N-iPr})(\text{OiPr})(\text{O}_2\text{CMe})$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{O}_2\text{CMe})_2$ 或 $\text{Ti}(\text{OiPr})_3(\text{O}_2\text{CMe})$ 。

【0050】 獲得所欲膜厚度後，可對膜進行進一步處理，諸如熱退火、熔爐退火、快速熱退火、UV 或 e 束固化及/或電漿氣體暴露。熟習此項技術者知曉用於執行此等其他處理步驟之系統及方法。舉例而言，含矽膜可在惰性氛圍、含 H 氛圍、含 N 氛圍、含 O 氛圍或其組合下暴露於在約 200°C 至約 1000°C 範圍內之溫度達在約 0.1 秒至約 7200 秒範圍內之時間。最佳地，

在含 H 氛圍下暴露於 400°C 之溫度達 3600 秒。所得膜可含有較少雜質，因此可具有改良之密度，從而產生改良之漏電流。退火步驟可在執行沈積製程之相同反應室中執行。或者，可自反應室中移出基板，而在各別設備中執行退火/快速退火製程。以上任何後處理方法（但尤其熱退火）預期可有效降低含鹼金屬膜之任何碳及氮污染。此又預期改良膜之電阻率。

【0051】 實施例

【0052】 提供以下非限制性實施例以進一步說明本發明之具體實例。然而，該等實施例不欲包括所有且不欲限制本文所述發明之範疇。

【0053】 實施例 1 合成雙(二異丁基胺基)矽烷

【0054】 將 2.5 M 正丁基鋰之己烷溶液 (112.4 mL, 0.281 mol) 逐滴添加至二異丁胺 (49.1 mL, 0.281 mol) 於戊烷 (200 mL) 中之 -40°C 溶液中。完成添加後，使懸浮液升溫至環境溫度，同時攪拌 2 小時。隨後經由套管將二碘矽烷 (30.0 g, 0.106 mol) 於戊烷 (100 mL) 中之溶液緩慢轉移至胺基鋰之經冷卻 -40°C 溶液 (上述) 中，立即形成無色沈澱物。使懸浮液緩慢升溫至環境溫度，同時攪拌隔夜。次日，停止攪拌以使沈澱物沉降，且經中孔玻璃粉用矽藻土床過濾上清液溶液。隨後用 2×70 mL 戊烷萃取沈澱物，合併萃取物且用上述方法過濾，得到混濁淺黃色溶液。在 70°C 及大氣壓力下蒸餾出溶劑 (戊烷及己烷)。添加新接收瓶且所欲產物呈無色液體狀在 80°C / 約 60 毫托下蒸餾得到 (29 g, 72%)。沸點 302°C; ¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz) δ (ppm) = 4.82 (s, 2H, Si-H), 2.65 (d, 8H, N-CH₂), 1.80 (多重峰, 4H, CH₂-CH), 0.89 (d, 24H, CH-CH₃)。

【0055】 實施例 2 合成雙(二(正丁基)胺基)矽烷

【0056】 將 2.5 M 正丁基鋰之己烷溶液 (56.4 mL, 0.141 mol) 逐滴添加至二(正丁基)胺 (23.6 mL, 0.140 mol) 於戊烷 (200 mL) 中之 0°C 溶液中。完成添加後，使懸浮液升溫至環境溫度，同時攪拌 3 小時。隨後經由套管

將胺基鋰溶液緩慢轉移至二碘矽烷 (20.0 g, 0.070 mol) 於戊烷 (200 mL) 中之 0°C 溶液中，立即形成無色沈澱物。使懸浮液緩慢升溫至環境溫度，同時攪拌隔夜。次日，停止攪拌以使沈澱物沈降，且經中孔玻璃粉用矽藻土床過濾上清液溶液。隨後用 2×50 mL 戊烷萃取沈澱物，合併萃取物且用上述方法過濾，得到混濁淺黃色溶液。在 70°C 及大氣壓力下蒸餾出溶劑 (戊烷及己烷)。添加新接收瓶且所欲產物呈無色液體狀在 85-90°C/60-70 毫托下蒸餾得到 (8.6 g, 43%)。沸點 320°C；¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz) δ (ppm) = 4.84 (s, 2H, Si-H), 2.88 (t, 8H, N-CH₂), 1.47 (m, 8H, CH₂-CH₂), 1.30 (m, 8H, CH₂-CH₃), 0.92 (t, 12H, CH₂-CH₃)。

【0057】 實施例 3 合成雙(N-第三(丁基)異丙基胺基)矽烷

【0058】 將 2.5 M 正丁基鋰之己烷溶液 (101.0 mL, 0.253 mol) 逐滴添加至 N-第三丁基-異丙胺 (40.0 mL, 0.252 mol) 於戊烷 (200 mL) 中之 -40°C 溶液中。完成添加後，使懸浮液升溫至環境溫度，同時攪拌 2 小時。隨後經由套管將二碘矽烷 (35.0 g, 0.123 mol) 於戊烷 (100 mL) 中之溶液緩慢轉移至胺基鋰之經冷卻 -40°C 溶液 (上述) 中，立即形成無色沈澱物。使懸浮液緩慢升溫至環境溫度，同時攪拌隔夜。次日，停止攪拌以使沈澱物沈降，且經中孔玻璃粉用矽藻土床過濾上清液溶液。隨後用 2×70 mL 戊烷萃取沈澱物，合併萃取物且用上述方法過濾，得到混濁淺黃色溶液。在 70°C 及大氣壓力下蒸餾出溶劑 (戊烷及己烷)。添加新接收瓶且所欲產物呈無色半結晶固體狀在 68-70°C/約 100 毫托下蒸餾得到 (10.8 g, 34%)。熔點 28°C；沸點 298°C；¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz) δ (ppm) = 5.12 (s, 2H, Si-H), 3.24 (m, 2H, N-CH), 1.29 (d, 12H, CH-CH₃), 1.26 (s, 18H, C-CH₃)。

【0059】 實施例 4 合成雙(二異丙基胺基)矽烷

【0060】 使用類似製程得到呈無色液體狀之雙(二異丙基胺基)矽烷。

【0061】 (11.3 g, 47%)。熔點 -12°C；沸點 281°C；¹H NMR (C₆D₆, 400

MHz) δ (ppm) = 4.91 (s, 2H, Si-*H*), 3.26 (七重峰, 4H, N-*CH*), 1.14 (d, 24H, CH-*CH*3)。

【0062】 實施例 5

【0063】 使用肆(二乙基胺基)鉛 (TDEAH) · H₂O 及下表中所列之含矽化合物執行 ALD 沈積。

分子	1:1 Hf/Si		2:1 Hf/Si		3:1 Hf/Si		4:1 Hf/Si		可調諧性 (%)
	A	B	A	B	A	B	A	B	
N(SiH ₃) ₃	0								0
SiH ₃ (NiPr ₂)	0								0
Si(N=C=O) ₄	40		33						33-40
H ₂ Si(NEt ₂) ₂	56	45	55	39					39-56
H ₂ Si(NiPr ₂) ₂	53	57	29	42	32	21			21-57
H ₂ Si(NiBu ₂) ₂	19	29	13	23	9	16	7	15	7-50
H ₂ Si(NnBu ₂) ₂	26	37	24	34	18	28	22	32	18-44
H ₂ Si(NtBuiPr) ₂	35	45	22	32	15	23	16	26	15-40

【0064】 藉由在 30 秒濺鍍 (管柱 A) 下進行 X 射線光電子光譜學 (XPS) 及自表面量測 (管柱 B) 測定矽含量。所提供之可調諧性結果不包括未列比率情況下之矽原子%。實際可調諧性結果可比所表明結果寬。此外，若需要較高矽濃度，則可逆轉 Hf:Si 比率以引入比含鉛前驅物多之含矽前驅物 (亦即，4:1 Si/Hf)。

【0065】 如可見，可選擇雙(二乙基胺基)矽烷及雙(二異丙基胺基)矽烷以沈積具有較高矽含量之矽酸鉛膜。較高矽含量可對層間絕緣膜或間隔膜有利。

【0066】 如亦可見，可選擇雙(二異丁基胺基)矽烷及雙(異丙基丁基胺基)矽烷以沈積具有較低矽含量之矽酸鉛膜。較低矽含量可對閘極介電質有利。

【0067】 藉由選擇適當含矽前驅物，可得到具有所欲矽含量之矽酸鉛膜。矽含量可藉由調節含鉛前驅物與含矽前驅物之比率而進一步調節。

【0068】 實施例 6

【0069】 使用 TDEAH·H₂O 及雙(二異丁基胺基)矽烷執行 ALD 沈積。反應器壓力為約 2.3 托。反應器溫度為約 250°C 至約 300°C。將 TDEAH 引入反應器中歷時約 15 秒，繼而進行約 10 秒氮氣吹洗。將 H₂O 引入反應器中歷時約 1 秒，繼而進行約 10 秒氮氣吹洗。將雙(二異丁基胺基)矽烷引入歷時 5、10 或 20 秒，繼而進行 10 秒氮氣吹洗。將 H₂O 引入反應器中歷時 1.5 秒，繼而進行約 10 秒氮氣吹洗。如圖 1 所示，隨著雙(二異丁基胺基)矽烷脈波時間增加，沈積速率及折射率保持穩定。相較於 250°C，在 300°C 下觀察到略微較高生長速率、略微較低矽含量及略微較高雜質含量。矽酸鉛膜中之碳及氮併入低於約 1 原子%偵測極限。在 300°C 下較高含量之雜質可由 TDEAH 分解產生。

【0070】 實施例 7

【0071】 使用 TDEAH·H₂O 及雙(二正丁基胺基)矽烷執行 ALD 沈積。反應器壓力為約 0.2 托。反應器溫度為約 300°C。將 TDEAH 引入反應器中歷時約 15 秒，繼而進行約 10 秒氮氣吹洗。將 H₂O 引入反應器中歷時約 1 秒，繼而進行約 10 秒氮氣吹洗。將雙(二正丁基胺基)矽烷引入歷時 10 秒，繼而進行 10 秒氮氣吹洗。將 H₂O 引入反應器中歷時 1.5 秒，繼而進行約 10 秒氮氣吹洗。在含鉛前驅物:含矽前驅物之比率為 3:1 之情況下產生具有約 18 原子%矽之矽酸鉛膜。

【0072】 實施例 8

【0073】 使用 TDEAH·H₂O 及雙(二異丙基胺基)矽烷執行 ALD 沈積。在含鉛前驅物:含矽前驅物之比率為 3:1 之情況下產生具有約 18 原子%矽之矽酸鉛膜。使用雙(二異丙基胺基)矽烷獲得之矽酸鉛膜中的矽濃度廣泛變化，從而相較於其他胺基矽烷，其為針對可保持性之極佳前驅物。

【0074】 比較實施例 1

【0075】 在 250°C 下使用 TDEAH·H₂O 及 Si(N=C=O)₄ 執行 ALD 沈積。所產生之矽酸鉛膜具有約 33 原子%矽（在含 Hf 前驅物:含 Si 前驅物比率為 1:1 情況下產生）至約 40 原子%矽（在含 Hf 前驅物:含 Si 前驅物比率為 2:1 情況下產生），兩種情況均在 30 秒 XPS 濺鍍下量測。矽酸鉛膜亦含有約 3 原子%至約 4 原子%氮。

【0076】 比較實施例 2

【0077】 在 300°C 下使用 TDEAH·H₂O 及 N(SiH₃)₃ 執行 ALD 沈積。所沈積之膜的折射率接近於純 HfO₂。沈積速率亦接近於 TDEAH 及 H₂O。XPS 結果表明未併入 Si+4，僅自基板併入 Si2p。

【0078】 比較實施例 3

【0079】 在 300°C 下使用 TDEAH·H₂O 及 SiH₃(NiPr₂) 執行 ALD 沈積。所沈積之膜的折射率接近於純 HfO₂。沈積速率亦接近於 TDEAH 及 H₂O。XPS 結果表明未併入 Si+4，僅自基板併入 Si2p。

【0080】 應瞭解，熟習此項技術者可在如隨附申請專利範圍所表示之本發明之原理及範疇內對本文中已描述及說明以解釋本發明性質之詳情、材料、步驟及部件配置作出諸多其他改變。因此，本發明不欲限於上文及/或隨附圖式中給出之實施例中的特定具體實例。

【符號說明】

【0081】

無

申請專利範圍

1. 一種提供具有所欲矽濃度之矽酸鉛膜之原子層沈積 (ALD) 方法，該方法包含：
 - a) 將含鉛前驅物引入含有一或多個基板之腔室中；
 - b) 使該含鉛前驅物之至少一部分吸附在該一或多個基板上，得到經吸附含鉛層；
 - c) 選擇含矽前驅物以在該矽酸鉛膜中提供所欲矽濃度，該含矽前驅物具有式 (a) $H_xSi(NR^1R^2)_{4-x}$ ，其中 x 為 1 或 2 且 R^1 及 R^2 獨立地選自由 H、Me、Et、nPr、iPr、nBu、iBu、tBu、sBu 及 tAm 組成之群；或式 (b) $H_xSi(\text{嗎啉基})_{4-x}$ ，其中 x 為 2 或 3；及
 - d) 將該所選含矽前驅物引入該腔室中與該經吸附含鉛層反應，提供具有該所欲矽濃度之該矽酸鉛膜。
2. 如申請專利範圍第 1 項之 ALD 方法，其進一步包含化學吸附該含鉛前驅物之至少一部分後及/或引入該所選含矽前驅物後將反應物引入該腔室中。
3. 如申請專利範圍第 2 項之 ALD 方法，其中該反應物為 H_2O 。
4. 如申請專利範圍第 1 項之 ALD 方法，其中該所選含矽前驅物為雙(二異丁基胺基)矽烷且該所欲矽濃度係介於約 7 原子%及約 50 原子%之間。
5. 如申請專利範圍第 1 項之 ALD 方法，其中該所選含矽前驅物為雙(二正丁基胺基)矽烷且該所欲矽濃度係介於約 18 原子%及約 44 原子%之間。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之 ALD 方法，其進一步包含提高含鉛前驅物與含矽前驅物之比率以進一步降低該矽濃度。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之 ALD 方法，其進一步包含使該矽酸鉛膜退火。
8. 一種降低矽酸鉛膜中之矽濃度的方法，其係藉由增加具有式

$H_xSi(NR^1R^2)_{4-x}$ 之含矽前驅物中之碳鏈長度達成，其中 x 為 1 或 2 且 R^1 及 R^2 獨立地選自由 H、Me、Et、nPr、iPr、nBu、iBu、tBu、sBu 及 tAm 組成之群。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該含矽前驅物為雙(二異丁基胺基)矽烷且該矽濃度係介於約 7 原子%及約 50 原子%之間。
10. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該含矽前驅物為雙(二正丁基胺基)矽烷且該矽濃度係介於約 18 原子%及約 44 原子%之間。
11. 如申請專利範圍第 8 項至第 10 項中任一項之方法，其進一步包含提高含鉛前驅物與該含矽前驅物之比率以進一步降低該矽濃度。
12. 一種具有式 $H_xSi(NR^1R^2)_{4-x}$ 之含矽化合物，其中 $x = 1$ 或 2 ； R^1 選自由異丁基、正丁基、第二丁基及第三戊基組成之群；且 R^2 為 H 或 C1-C6 烷基。
13. 如申請專利範圍第 12 項之含矽化合物，其中 $x = 2$ 。
14. 如申請專利範圍第 13 項之含矽化合物，其中 R^1 及 R^2 為異丁基。
15. 如申請專利範圍第 13 項之含矽化合物，其中 R^1 及 R^2 為正丁基。
16. 如申請專利範圍第 13 項之含矽化合物，其中 R^1 為異丁基且 R^2 選自由 Me、Et、iPr 及 nPr 組成之群。
17. 如申請專利範圍第 13 項之含矽化合物，其中 R^1 為第二丁基且 R^2 選自由 Me、Et、iPr 及 nPr 組成之群。
18. 如申請專利範圍第 13 項之含矽化合物，其中 R^1 為正丁基且 R^2 選自由 Me、Et、iPr 及 nPr 組成之群。
19. 一種具有式 $H_xSi(N\text{-嗎啉基})_{4-x}$ 之含矽化合物，其中 $x = 2$ 或 3 。

圖式

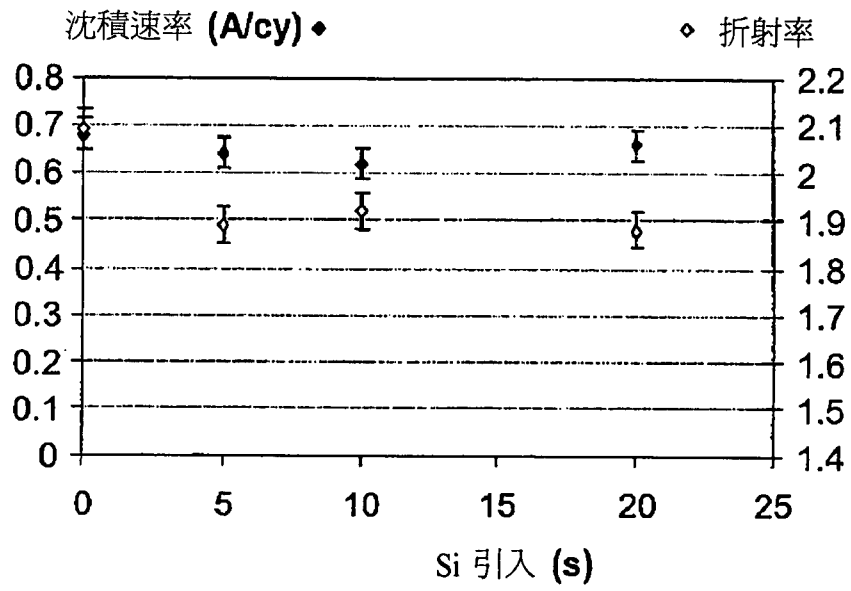


圖1