



(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 I762809 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：108130790

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 28 日

(51)Int. Cl. : C23C16/40 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

C23C16/458 (2006.01)

C23C16/50 (2006.01)

C23C16/56 (2006.01)

H01J37/32 (2006.01)

H01L21/316 (2006.01)

(30)優先權：2018/08/29 美國

62/724,109

2019/08/27 美國

16/553,080

(71)申請人：美商慧盛材料美國責任有限公司 (美國) VERSUM MATERIALS US, LLC (US)
美國(72)發明人：雷 新建 LEI, XINJIAN (US)；錢德拉 哈里賓 CHANDRA, HARIPIN (ID)；金武
性 KIM, MOO-SUNG (KR)

(74)代理人：陳展俊

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

具有高碳含量的含矽膜的製造方法

(57)摘要

本發明揭示出一種組合物及將該組合物使用在電子裝置之製造的方法。本發明揭示出一種用以沉積低介電常數(>5.0)及高抗氧灰化性含矽膜諸如但不限於摻雜碳的氧化矽之化合物、組合物及方法。

A composition and method for using the composition in the fabrication of an electronic device are disclosed. Compounds, compositions and methods for depositing a low dielectric constant (>5.0) and high oxygen ash resistance silicon-containing film such as, without limitation, a carbon doped silicon oxide, are disclosed.



I762809

【發明摘要】

【中文發明名稱】

具有高碳含量的含矽膜的製造方法

【英文發明名稱】

METHODS FOR MAKING SILICON CONTAINING FILMS THAT HAVE
HIGH CARBON CONTENT

【中文】

本發明揭示出一種組合物及將該組合物使用在電子裝置之製造的方法。
本發明揭示出一種用以沉積低介電常數(<5.0)及高抗氧灰化性含矽膜諸如但
不限於摻雜碳的氧化矽之化合物、組合物及方法。

【英文】

A composition and method for using the composition in the fabrication of an
electronic device are disclosed. Compounds, compositions and methods for
depositing a low dielectric constant (<5.0) and high oxygen ash resistance
silicon-containing film such as, without limitation, a carbon doped silicon oxide, are
disclosed.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

具有高碳含量的含矽膜的製造方法

【英文發明名稱】

METHODS FOR MAKING SILICON CONTAINING FILMS THAT HAVE
HIGH CARBON CONTENT

【技術領域】

【0001】 相關申請案之相互參照

本申請案主張2018年8月29日提出的美國臨時專利申請62/724,109之優先權，其整體內容於此以參考之方式併入本文用於全部可允許的目的。

【0002】 發明領域

本發明係針對一種用於電子裝置之製造的組合物及方法。更特別是，本發明係針對一種用以沉積高抗氧灰化性的含矽膜之化合物、組合物及方法，其中該含矽膜有諸如但不限於碳化矽、摻雜碳的氧化矽膜及摻雜碳的氧氮化矽膜。

【先前技術】

【0003】 發明背景

美國專利案號8,575,033描述出一種用以在基材表面上沉積碳化矽膜的方法。該方法包括使用蒸氣相碳矽烷前驅物且可使用電漿輔助原子層沉積方法。

【0004】 美國公告案號2013/022496教導一種藉由原子層沉積法(ALD)在半導體基材上形成具有Si-C鍵的介電膜之方法，其包括下列步驟：(i)在一基材表面上吸附一前驅物；(ii)在該表面上，讓所吸附的前驅物與一反應物氣體反應；及(iii)重覆步驟(i)及(ii)，以在該基材上形成一具有至少Si-C鍵的介電膜。

【0005】 PCT公告案號WO 14134476A1描述出一種用以沉積包含SiCN及SiOCN的膜之方法。某些方法包括將一基材表面曝露至第一及第二前驅物，其

第1頁，共 30 頁(發明說明書)

中該該第一前驅物具有式 $(X_yH_{3-y}Si)_zCH_{4-z}$ 、 $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)(SiX_pH_{2-p})(CH_2)(SiX_yH_{3-y})$ 或 $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)_n(SiX_yH_{3-y})$ ，其中X係鹵素、y具有在1至3間的值、及z具有在1至3間的值、p具有在0至2間的值、及n具有在2至5間的值；及該第二前驅物包含一還原胺。某些方法亦包括將該基材表面曝露至一氧來源以提供一包括摻雜碳的氧化矽膜。

【0006】 美國公告案號2014/287596A描述出一種製造半導體裝置的方法，其包括進行預定數目的循環次數以在一基材上形成一包括矽、氧及碳之薄膜的步驟，該循環包括：將一包括矽、碳及鹵素元素且具有Si-C鍵的前驅物氣體與一第一催化氣體供應至該基材；及將一氧化氣體及一第二催化氣體供應至該基材。

【0007】 美國專利案號9,343,290B描述出一種製造半導體裝置的方法，其包括進行預定數目的循環次數以在一基材上形成一氧化物膜之步驟。該循環包括將一前驅物氣體供應至該基材；及將臭氧氣體供應至該基材。在供應該前驅物氣體的動作中，該前驅物氣體係以不會將催化氣體供應至該基材的狀態供應至該基材；及在供應臭氧氣體的動作中，該臭氧氣體係以會將以胺為基底的催化氣體供應至該基材之狀態供應至該基材。

【0008】 美國專利案號9,349,586B揭示出一種具有想要的抗蝕刻性及低介電常數之薄膜。

【0009】 美國公告案號2015/0044881A描述出一種具有高可控制性之形成包括高濃度碳的膜之方法。該製造半導體裝置的方法包括進行預定數目的循環次數以在一基材上形成一包括矽、碳及預定元素的膜。該預定元素係氮及氧之一。該循環包括將一每莫耳包含至少二個矽原子、碳及鹵素元素以便授予Si-C鍵之前驅物氣體供應至該基材，及將一包括預定元素的修改氣體供應至該基材。

【0010】 美國專利案號9,234,276揭示出一種用以提供SiC膜的方法及系統。可在使用一或多種具有 ≥ 1 個Si-H鍵及/或Si-Si鍵的含Si前驅物之製程條件下提供一SiC層。該含Si前驅物亦可具有 ≥ 1 個Si-O鍵及/或Si-C鍵。呈實質上低能量狀態的一或多個自由基物種可與該含Si前驅物反應而形成該SiC膜。該 ≥ 1 個自由基物種可在遠程電漿來源中形成。

【0011】 PCT公告案號WO 12039833A描述出一種用以在基材上形成碳化矽之方法。其描述出一種形成碳化矽的原子層沉積方法，其中相繼地將式 $\text{Si}_n\text{H}_a\text{X}_b$ 之第一反應物氣體，其中 $n=1-5$ ， $a+b=2n+2$ ， $a>0$ ，及 $\text{X}=\text{F}$ 、 Cl 、 Br 、 I ；及式 $\text{MR}_{3-b}\text{Y}_b$ 之第二反應物氣體，其中R係包括取代基的烴，Y係鹵化物、氫化物或其它配位基，及 $b=1-3$ ；沉積在一基材上，然後曝露至電漿。可重覆該製程多次以沉積複數層碳化矽層。

【0012】 美國專利案號9,455,138揭示出一種藉由電漿輔助原子層沉積法(PEALD)，在 ≥ 1 個製程循環下，於基材上之溝槽中形成介電膜的方法，其中每個製程循環包括(i)脈衝式進料一含矽前驅物；(ii)於缺乏含氮氣體下，以30~800 sccm之流速供應一含氫反應物氣體；(iii)將一惰性氣體供應至該反應空間；及(iv)於該反應物氣體及惰性氣體存在下及於缺乏任何前驅物下，在該反應空間中施加RF電源，以每循環少於一個原子層厚度之生長速率在該基材上形成一構成介電膜的單層。

【0013】 美國專利案號8,722,546揭示出一種藉由循環沉積在半導體基材上形成一具有Si--C鍵及/或Si--N鍵的介電膜之方法，及其包括下列步驟：(i)在一放置半導體基材的反應空間中，使用含Si前驅物及反應物氣體進行該循環沉積一或多個循環；及(ii)在步驟(i)前或後，對該反應空間施加RF電源脈衝，同時供應稀有氣體及處理氣體而沒有供應含Si前驅物，藉此在半導體基材上形成一具有Si--C鍵及/或Si--N鍵的介電膜。

【0014】 參考發表名稱「Highly Stable Ultrathin Carbosiloxane Films by Molecular Layer Deposition」，Han, Z.等人，Journal of Physical Chemistry C，117，19967(2013)教導使用1,2-雙[(二甲胺基)二甲基甲矽烷基]乙烷及臭氧來生長碳矽氧烷膜。熱穩定性顯示出該膜至最高40°C係穩定，而在60°C下有些微厚度損失。

【0015】 Liu等人，Jpn. J. Appl. Phys.，38，3482-3486(1999)教導在以旋壓技術來沉積聚矽倍半氧烷時使用H₂電漿。H₂電漿提供穩定的介電常數及改良膜熱穩定性及O₂灰化(電漿)處理。

【0016】 Kim等人的Journal of the Korean Physical Society，40，94(2002)教導在PECVD摻雜碳的氧化矽膜上進行H₂電漿處理以改良漏電流密度(4-5個級數大小)，同時介電常數增加2.2至2.5。該摻雜碳的氧化矽膜在H₂電漿後於氧灰化製程期間具有較少損傷。

【0017】 Posseme等人的Solid State Phenomena，103-104，337(2005)教導在摻雜碳的氧化矽PECVD膜上進行H₂/惰性電漿處理。該k在H₂電漿處理後不，其建議無本體改質。

【0018】 先前認定的專利、專利申請案及公告之揭示藉此以參考方式併入本文。

【0019】 在技藝中對提供一種用於電子設備工業的某些應用之組合物及使用其來沉積摻雜高碳含量的含矽膜之方法有需求。如藉由X射線光電子光譜(XPS)測量，對具有碳含量約10原子%或較多的此膜有進一步需求。

【發明內容】

【0020】 在一個考量下，上述需求係藉由提供一種經由電漿ALD方法來形成一摻雜碳的氧化矽膜之方法而滿足。根據該方法，將一包括表面構形的基材引進一反應器中。將該反應器加熱至最高約400°C的一或多個溫度範圍。該反應器的壓力可維持在100托耳或較低。將至少一種具有二個Si-C-Si鏈結的矽前驅物

第4頁，共 30 頁(發明說明書)

引進該反應器中以於該基材上形成一化學吸附層，其中該前驅物係選自於由下列所組成之群：1-氯-1,3-二矽雜環丁烷、1-溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三矽雜戊烷、及1,1,5,5-四氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1-碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1-二碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二碘-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1-氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1,5-二氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1-溴-1,3,5-三矽雜戊烷、1,5-二溴-1,3,5-三矽雜戊烷、1-碘-1,3,5-三矽雜戊烷、及1,5-二碘-1,3,5-三矽雜戊烷。

【0021】 使用合適的惰性氣體來吹洗掉該反應器之任何未被消耗的前驅物及/或反應副產物。將一包含氫的電漿引進該反應器中以與該具有化學吸附的矽、氯/溴/碘及碳物種之化學吸附層反應。範例性電漿包括但不限於氫、氫/氫、氫/氫、氫/氫或其組合，其係就地或遠程產生。

【0022】 其次，再次以合適的惰性氣體來吹洗掉該反應器之任何反應副產物。如需要，重覆該引進前驅物、如需要的話吹洗、引進電漿、及再次如需要的話吹洗之步驟，以將如所沉積的碳化矽膜帶至預定厚度。

【0023】 然後，在約周溫至1000°C，較佳為約100°至400°C之一或多個溫度範圍下，將所產生的碳化矽膜曝露至一氧來源以將氧引進該膜中而產生一摻雜碳的氧化矽膜。選擇性，將該摻雜碳的氧化矽膜曝露至選自於由氫、惰性氣體及其組合之混合物所組成之群的電漿。藉由這些步驟所製造之摻雜碳的氧化

矽膜具有碳含量範圍在約20原子%至約40原子%間，以XPS測量為基準及根據本發明的方法形成。

【0024】 本發明的進一步態樣係關於一種摻雜碳的氧化矽膜，其具有介電常數k係5或較小，較佳為4或較小，最佳為3或較小；及碳含量至少約20原子%，較佳為30原子%或較多，最佳為35原子%或較多，以XPS測量為基準及根據本發明的方法形成。

【0025】 本發明的另一個態樣係關於一種碳化矽膜，其具有介電常數k係9或較小，較佳為8或較小，最佳的7或較小；及碳含量至少約20原子%，較佳為30原子%或較多，最佳為35原子%或較多，以XPS測量為基準及根據本發明的方法形成。

【0026】 上述需求及其它係藉由一將碳化矽膜沉積到基材的至少一表面上之方法進一步滿足。根據該方法，將該基材提供至一反應器，及將該反應器加熱至約400°C至約600°C的一或多個溫度範圍。將至少一種選自於下列的前驅物引進該反應器中：1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二矽雜丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二矽雜丙烷、1,1,3,3,3-六氯-2,2-二甲基-1,3-二矽雜丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二矽雜丙烷、1-氯-1,3-二矽雜環丁烷、1-溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,5,5-四氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1-碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1-二碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四碘-1,3-二矽雜環丁烷、

第6頁，共 30 頁(發明說明書)

1,3-二碘-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1-氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1,5-二氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1-溴-1,3,5-三矽雜戊烷、1,5-二溴-1,3,5-三矽雜戊烷、1-碘-1,3,5-三矽雜戊烷及1,5-二碘-1,3,5-三矽雜戊烷。然後，將一包括氫來源的電漿引進該反應器中以與該前驅物的至少一部分反應而形成該碳化矽膜。

【0027】 上述需求及其它亦可藉由另一種方法，經由電漿輔助ALD方法來形成碳化矽或摻雜碳的氧化矽膜而滿足。根據該方法，將一包括表面構形的基材引進一反應器中。將該反應器加熱至最高約600°C的一或多個溫度範圍。該反應器的壓力可維持在100托耳或較低。將至少一種具有一個Si-C-Si鏈結且選自於由下列所組成之群的矽前驅物引進該反應器中以在該基材上形成一化學吸附層：1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二矽雜丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二矽雜丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2,2-二甲基-1,3-二矽雜丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二矽雜丙烷。

【0028】 以合適的惰性氣體吹洗掉該反應器之任何未被消耗的前驅物及/或反應副產物。將一包括氫的電漿引進該反應器中以與該化學吸附層反應而形成一碳化矽膜。

【0029】 其次，再次以合適的惰性氣體吹洗掉該反應器之任何反應副產物。如需要，重覆引進該前驅物、如需要的吹洗、引進電漿及再次如需要的吹洗之步驟，以將該碳化矽膜帶至預定厚度。

【0030】 然後，在約周溫至1000°C，較佳為約100°至400°C之一或多個溫度範圍下將所產生的碳化矽膜曝露至一氧來源，以將該碳化矽膜轉換成摻雜碳的氧化矽膜。然後，將該摻雜碳的氧化矽膜曝露至一包括氫的電漿。藉由這些步驟所製造之摻雜碳的氧化矽膜具有碳含量範圍在約20原子%至約40原子%間。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

【0031】 較佳實施例之詳細說明

遍及本說明，用語「ALD或類ALD」指為包括但不限於下列製程的方法：

a)將包括矽前驅物及反應性氣體的每種反應物相繼地引進反應器中，諸如單晶圓ALD反應器、半批次ALD反應器或批次爐ALD反應器；b)藉由將該基材移動或轉動至該反應器的不同區段，讓包括矽前驅物及反應性氣體的每種反應物曝露至該基材，及每個區段係由惰性氣體簾幕分開，即，空間式ALD反應器或捲繞式(roll to roll)ALD反應器。

【0032】 遍及本說明，用語「包含氫的電漿」指為經由電漿產生器就地或遠程產生之反應性氣體或氣體混合物。該氣體或氣體混合物係選自於由下列所組成之群：氫、氫與氮的混合物、氫與氧的混合物、氫與氫的混合物及其組合。

【0033】 遍及本說明，用語「惰性氣體電漿」指為經由電漿產生器就地或遠程產生之反應性惰性氣體或惰性氣體混合物。該惰性氣體或惰性氣體混合物係選自於由氮、氧、氫及其組合所組成之群。

【0034】 遍及本說明，用語「灰化」指為在半導體製造方法中使用包含氧來源的電漿來移除光阻或碳硬遮罩之方法，其中該電漿有諸如O₂/惰性氣體電漿、O₂電漿、CO₂電漿、CO電漿、H₂/O₂電漿或其組合。

【0035】 遍及本說明，用語「抗損傷性」指為在氧灰化製程後之膜性質。好或高的抗損傷性係定義為在氧灰化後之下列膜性質：膜介電常數低於4.5；與灰化前比較，在本體(進入膜中多於50埃深)中的碳含量係於5原子%內；藉由觀察在接近表面的膜(少於50埃深)與本體(多於50埃深)間之稀HF蝕刻速率差異，該膜的損傷係少於50埃。

【0036】 遍及本說明，用語「烷基烴」指為線性或分枝的C₁至C₂₀烴、環狀C₆至C₂₀烴。範例性烴包括但不限於庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、環辛烷、環壬烷、環癸烷。

【0037】 遍及本說明，用語「芳香烴」指為C₆至C₂₀芳香烴。範例性芳香烴包括但不限於甲苯、均三甲苯。

【0038】 遍及本說明，用語「觸媒」指為在蒸氣相中的路易士鹼，其可在熱ALD製程期間催化在烴基與Si-Cl鍵間之表面反應。範例性觸媒包括但不限於下列之至少一種：以環狀胺為基底的氣體，諸如胺基吡啶、甲基吡啶、二甲基吡啶、哌啶、吡咯、吡啶；或以有機胺為基底的氣體，甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、異丙胺、二丙胺、二異丙胺、三級丁胺。

【0039】 遍及本說明，用語「有機胺」指為具有C₁至C₂₀烴、環狀C₆至C₂₀烴的一級胺、二級胺、三級胺。範例性有機胺包括但不限於甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙基胺、丙胺、異丙胺、二丙胺、二異丙胺、三級丁胺。

【0040】 遍及本說明，用語「矽氧烷」指為具有至少一個Si-O-Si鏈及C₄至C₂₀個碳原子之線性、分枝或環狀液體化合物。範例性矽氧烷包括但不限於四甲基二矽氧烷、六甲基二矽氧烷(HMDSO)、1,1,1,3,3,5,5,5-八甲基三矽氧烷、八甲基環四矽氧烷(OMCTS)。

【0041】 遍及本說明，如於本文中所使用之用語「步階覆蓋」係定義為在具有通道或溝槽或二者的結構化或構形化基材中之二種沉積膜的厚度百分比，其中底部步階覆蓋係在該構形底部處的厚度除以在該構形頂端處的厚度之比率(以%計)；及中間步階覆蓋係在該構形側壁上的厚度除以在該構形頂端處的厚度之比率(以%計)。使用於本文中所描述的方法沉積之膜具有約80%或較大，或約90%或較大的步階覆蓋，此指示出該膜係保形。

於本文中描述出一種經由沉積方法諸如但不限於電漿輔助原子層沉積方法來沉積摻雜碳的(例如，具有碳含量約20原子%或較多，如藉由XPS測量)含矽膜之矽前驅物組合物，及包含此組合物之方法。使用於本文中所描述的組合物及方法沉積之膜具有極低的蝕刻速率，諸如蝕刻速率如在稀氫氟酸中測量係熱氧化矽之至多0.5倍(例如，在稀HF(0.5重量%)中約0.20埃/秒或較少，或約0.15埃/秒或較少)，或蝕刻速率係熱氧化矽的至多0.1倍、或蝕刻速率係熱氧化矽的至多0.05倍、或蝕刻速率係熱氧化矽的至多0.01倍；同時在其它可調整的性質上具有變化性，諸如但不限於密度、介電常數、折射率及元素組合物。

【0042】 在某些具體實例中，於本文中所描述的矽前驅物及其使用方法係以下列方式授予下列構形之一或多種。第一，使用包含至少一個Si-C-Si鏈結之矽前驅物前驅物及氮來源形成該如所沉積的反應性摻雜碳的氮化矽膜。不意欲由任何理論或解釋界限，咸信來自該矽前驅物的Si-C-Si鏈結會餘留在所產生之如所沉積的膜及提供至少10原子%或較多的高碳含量，如藉由XPS測量(例如，約25至約50原子%、約30至約40原子%，及在某些情況中，約40至約50原子%的碳)。第二，當將如所沉積的膜曝露至氧來源諸如水時，間歇地在沉積製程期間、如為沉積後處理或其組合，將在該膜中之至少一部分或全部的氮成分轉換成氧以提供一選自於摻雜碳的氧化矽或摻雜碳的氧氮化矽膜之膜。在如所沉積的膜中之氮被釋放出如為一或多種含氮副產物，諸如氨或胺基團。

【0043】 在此或其它具體實例中，最終的膜係多孔，或許主要由於低密度及具有密度約1.7克/立方公分(g/cc)或較小，及在0.5重量%的稀氟化氫中之蝕刻速率係0.20埃/秒或較少、在0.5重量%的稀氟化氫中之蝕刻速率係0.10埃/秒或較少、在0.5重量%的稀氟化氫中之蝕刻速率係0.05埃/秒或較少、在0.5重量%的稀氟化氫中之蝕刻速率係0.01埃/秒或較少。

【0044】 在一個態樣中，該用以沉積含矽膜的組合物包含：(a)至少一種具有一個Si-C-Si或二個Si-C-Si鏈結的矽前驅物化合物，其係選自於由下列所組成之群：1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二矽雜丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二矽雜丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2,2-二甲基-1,3-二矽雜丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二矽雜丙烷、1-氯-1,3-二矽雜環丁烷、1-溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,5,5-四氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1-碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1-二碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四碘-1,3-二矽雜環丁烷及1,3-二碘-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷；及(b)至少一種溶劑。

表1. 具有一個Si-C-Si鏈結的矽前驅物

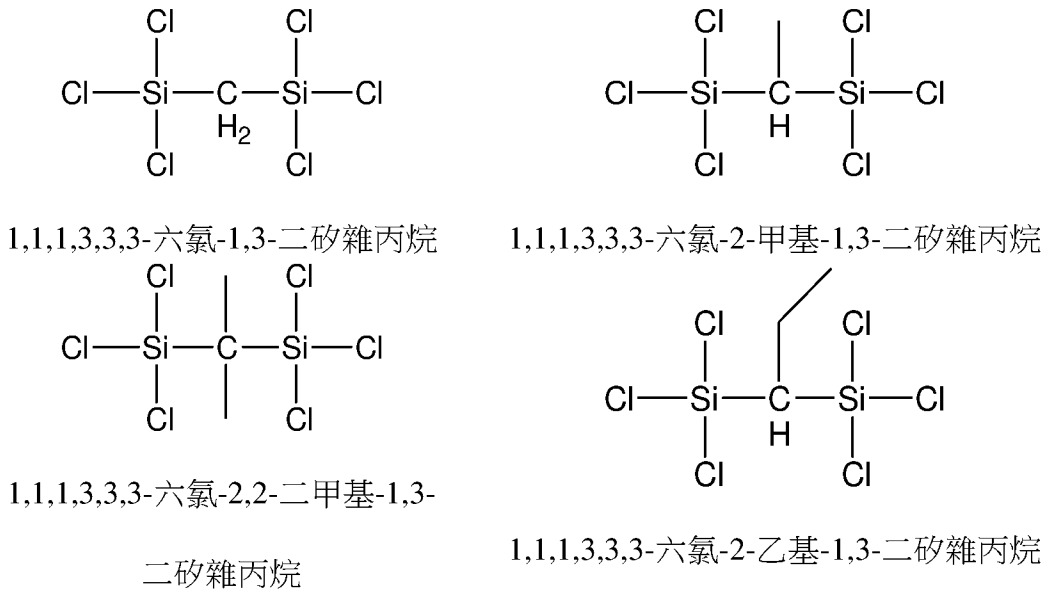
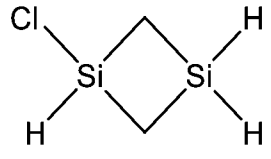
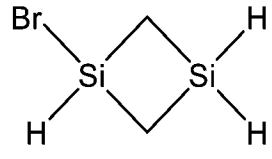


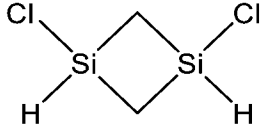
表2. 具有二個Si-C-Si鍵結的矽前驅物



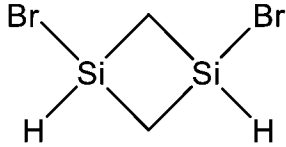
1-氯-1,3-二矽雜環丁烷



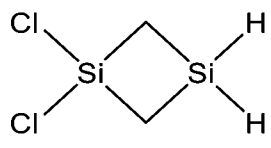
1-溴-1,3-二矽雜環丁烷



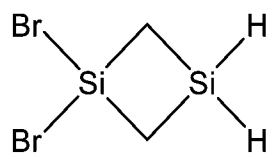
1,3-二氯-1,3-二矽雜環丁烷



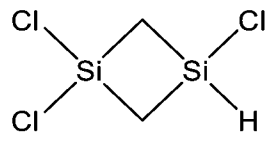
1,3-二溴-1,3-二矽雜環丁烷



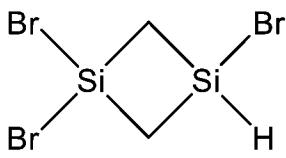
1,1-二氯-1,3-二矽雜環丁烷



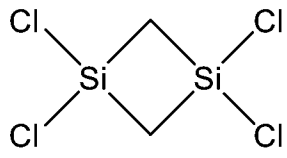
1,1-二溴-1,3-二矽雜環丁烷



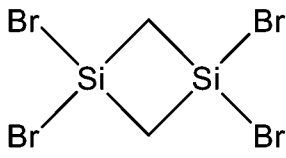
1,1,3-三氯-1,3-二矽雜環丁烷



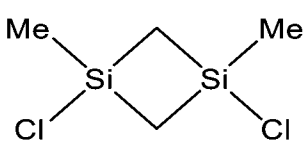
1,1,3-三溴-1,3-二矽雜環丁烷



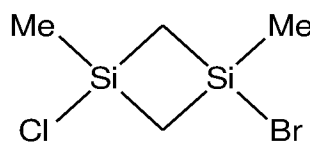
1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷



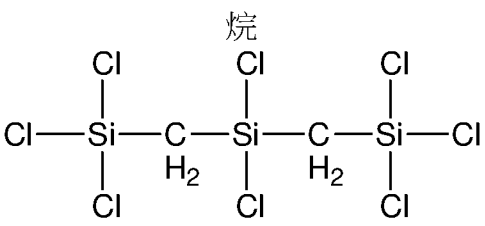
1,1,3,3-四溴-1,3-二矽雜環丁烷



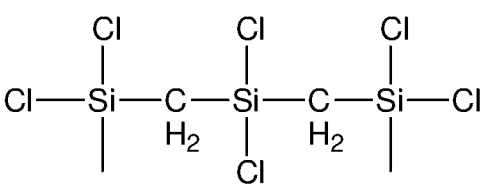
1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷



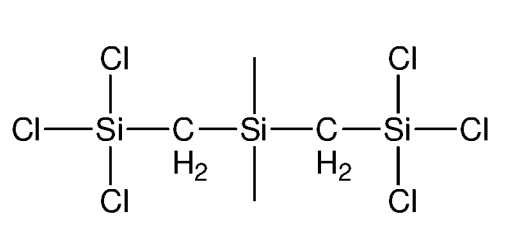
1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷



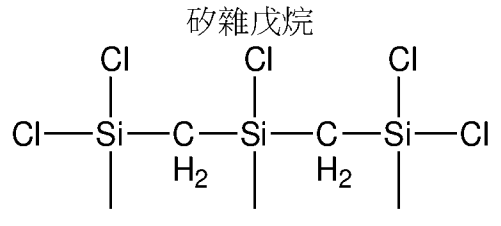
1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三矽雜戊烷



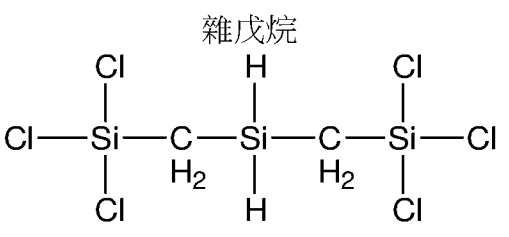
1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三



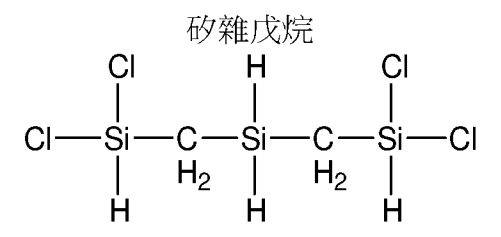
1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三矽



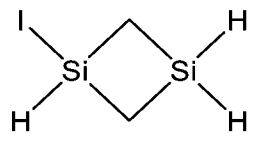
1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三



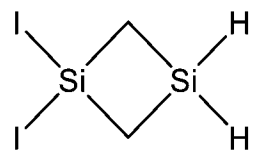
1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三矽雜戊烷



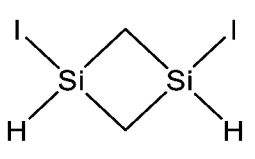
1,1,5,5-四氯-1,3,5-三矽雜戊烷



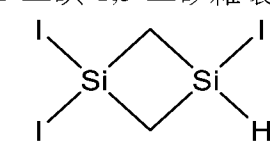
1-碘-1,3-二矽雜環丁烷



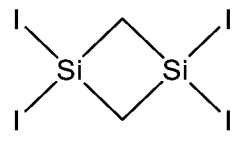
1,1-二碘-1,3-二矽雜環丁烷



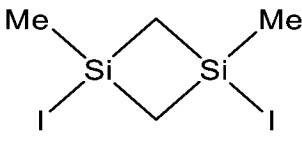
1,3-二碘-1,3-二矽雜環丁烷



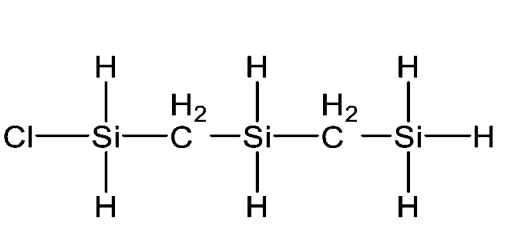
1,1,3-三碘-1,3-二矽雜環丁烷



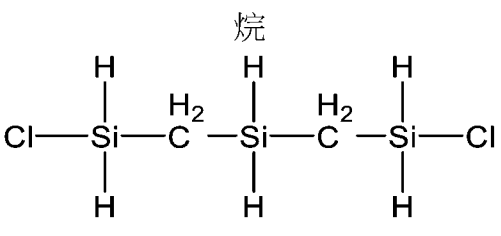
1,1,3,3-四碘-1,3-二矽雜環丁烷



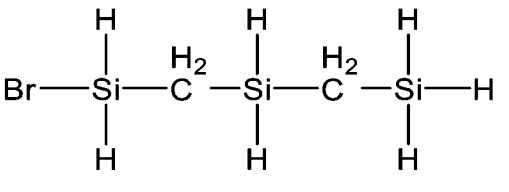
1,3-二碘-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁



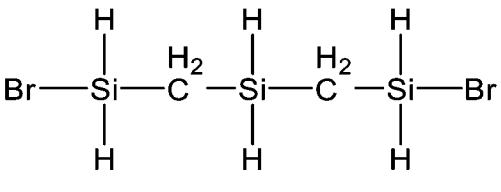
1-氯-1,3,5-三矽雜戊烷



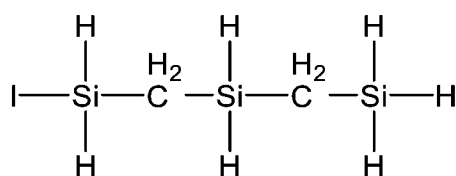
1,5-二氯-1,3,5-三矽雜戊烷



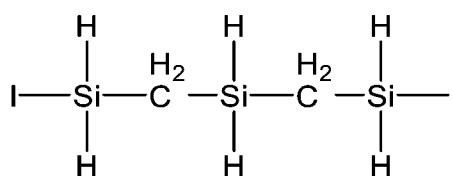
1-溴-1,3,5-三矽雜戊烷



1,5-二溴-1,3,5-三矽雜戊烷



1-碘-1,3,5-三矽雜戊烷



1,5-二碘-1,3,5-三矽雜戊烷

在本文所描述的組合物之某些具體實例中，範例性溶劑可包括但不限於醚、三級胺、烷基烴、芳香烴、三級胺基醚、矽氧烷及其組合。在某些具體實例中，於具有一個Si-C-Si或二個Si-C-Si鏈結的化合物之沸點與溶劑的沸點間之差異係40°C或較少。在該溶劑中的矽前驅物化合物之重量%可自1變化至99重量%、或10至90重量%、或20至80重量%、或30至70重量%、或40至60重量%、或50至50重量%。在某些具體實例中，該組合物可使用習知的直接液體注入設備及方法，經由直接液體注入來輸送進反應器艙中用於含矽膜。

【0045】 在本文所描述的方法之一個具體實例中，使用電漿輔助ALD方法來沉積一具有碳含量範圍20原子%至40原子%之碳化矽或摻雜碳的氧化矽膜。在此具體實例中，該方法包含：

- a. 將一或多個包含表面構形的基材放進一反應器中；
- b. 將該反應器加熱至周溫至約600°C的一或多個溫度範圍及選擇性將該反應器的壓力維持在100托耳或較低；
- c. 將至少一種具有一個Si-C-Si鏈結的矽前驅物引進該反應器中，其中該前驅物係選自於由下列所組成之群：1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二矽雜丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二矽雜丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2,2-二甲基-1,3-二矽雜丙烷及1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二矽雜丙烷；
- d. 以惰性氣體吹洗，因此移除未反應的矽前驅物及形成一包含該吹洗氣體及矽前驅物的組合物；

e.將一包含氫來源的電漿提供進該反應器中以與該表面反應而形成一碳化矽膜；

f.以惰性氣體吹洗以移除反應副產物；

g.重覆步驟c至f以提供一想要的碳化矽膜厚度；

h.選擇性就地或在另一個腔中，於約周溫至1000°C或約100°至400°C之一或多個溫度範圍下，以氧來源來沉積後處理該碳化矽膜，以將該碳化矽膜轉換成摻雜碳的氧化矽膜；及

i.選擇性將該摻雜碳的氧化矽膜沉積後曝露至一包含氫的電漿以改良膜性質而改良該膜性質之至少一種；

j.選擇性在溫度400至1000°C下或以UV光源熱退火或尖波退火來沉積後處理該摻雜碳的氧化矽膜。在此或其它具體實例中，該UV曝光步驟可在膜沉積期間或一旦已經完成沉積時進行。

【0046】 在一個具體實例中，該基材包括至少一種構形，其中該構形包含一具有縱深比率1：9或更大、開口180奈米或較小的圖案溝槽。

【0047】 在本文所描述的方法之具體實例中，使用電漿輔助ALD方法沉積一具有碳含量範圍20原子%至40原子%之碳化矽或摻雜碳的氧化矽膜。在此具體實例中，該方法包含：

a.將一或多個包含表面構形的基材放進一反應器中(例如，習知的ALD反應器)；

b.將該反應器加熱至周溫至約400°C的一或多個溫度範圍及選擇性將該反應器的壓力維持在100托耳或較低；

c.將至少一種具有二個Si-C-Si鍵結的矽前驅物引進該反應器中，其中該前驅物係選自於由下列所組成之群：1-氯-1,3-二矽雜環丁烷、1-溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二

矽雜環丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,5,5-四氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1-碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1-二碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四碘-1,3-二矽雜環丁烷、及1,3-二碘-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1-氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1,5-二氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1-溴-1,3,5-三矽雜戊烷、1,5-二溴-1,3,5-三矽雜戊烷、1-碘-1,3,5-三矽雜戊烷、及1,5-二碘-1,3,5-三矽雜戊烷；

d.以惰性氣體吹洗；

e.將一包含氫來源的電漿提供進該反應器中以與該表面反應而形成一碳化矽膜；

f.以惰性氣體吹洗以移除反應副產物；

g.重覆步驟c至f以提供一想要的碳化矽膜厚度；

h.選擇性就地或在另一個腔中，於約周溫至1000°C或約100°至400°C的一或多個溫度範圍下，以氧來源沉積後處理該碳化矽膜以將該碳化矽膜轉換成摻雜碳的氧化矽膜；

i.選擇性將該摻雜碳的氧化矽膜沉積後曝露至一包含氫的電漿以改良該膜的物理性質之至少一種；

j.選擇性在溫度400至1000°C下或以UV光源熱退火來沉積後處理該摻雜碳的氧化矽膜。在此或其它具體實例中，該UV曝光步驟可在膜沉積期間或一旦已經完成沉積時進行。

【0048】 在某些具體實例中，具有矽對碳1：1比率之矽前驅物對PEALD碳化矽係較佳。合適的矽前驅物包括但不限於：1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二矽雜丙烷、1-氯-1,3-二矽雜環丁烷、1-溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二矽雜環丁烷、1-碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1-二碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三碘-1,3-二矽雜環丁烷及1,1,3,3-四碘-1,3-二矽雜環丁烷。不由理論界限，咸信此等前驅物可具有較好的機會提供化學計量的碳化矽。

【0049】 在某些具體實例中，於曝露至氫電漿處理前，將所產生的摻雜碳的氧化矽膜曝露至具有Si-Me或Si-H或二者之有機胺基矽烷或氯矽烷以形成一疏水性薄層。合適的有機胺基矽烷包括但不限於：二乙基胺基三甲基矽烷、二甲基胺基三甲基矽烷、乙基甲基胺基三甲基矽烷、三級丁基胺基三甲基矽烷、異丙基胺基三甲基矽烷、二異丙基胺基三甲基矽烷、吡咯啉基三甲基矽烷、二乙基胺基二甲基矽烷、二甲胺基二甲基矽烷、乙基甲基胺基二甲基矽烷、三級丁基胺基二甲基矽烷、異丙基胺基二甲基矽烷、二異丙基胺基二甲基矽烷、吡咯啉基二甲基矽烷、雙(二乙基胺基)二甲基矽烷、雙(二甲基胺基)二甲基矽烷、雙(乙基甲基胺基)二甲基矽烷、雙(二異丙基胺基)二甲基矽烷、雙(異丙基胺基)二甲基矽烷、雙(三級丁基胺基)二甲基矽烷、二吡咯啉基二甲基矽烷、雙(二乙基胺基)二乙基矽烷、雙(二乙基胺基)甲基乙烯基矽烷、雙(二甲基胺基)甲基乙烯基矽烷、雙(乙基甲基胺基)甲基乙烯基矽烷、雙(二異丙基胺基)甲基乙烯基矽烷、雙(異丙基胺基)甲基乙烯基矽烷、雙(三級丁基胺基)甲基乙烯基矽烷、二吡咯啉基甲基乙烯基矽烷、2,6-二甲基哌啶基甲基矽烷、2,6-二甲基哌啶基二甲基矽烷、2,6-二甲基哌啶基三甲基矽烷、三(二甲基胺基)苯基矽烷、三(二甲基胺基)甲基矽烷、

二異丙基胺基矽烷、二二級丁基胺基矽烷、氯二甲基矽烷、氯三甲基矽烷、二氯甲基矽烷及二氯二甲基矽烷。

【0050】 在另一個具體實例中，於曝露至氫電漿處理前，將所產生的摻雜碳的氧化矽膜曝露至具有Si-Me或Si-H或二者的烷氧基矽烷或環狀烷氧基矽烷以形成一疏水性薄層。合適的烷氧基矽烷或環狀烷氧基矽烷包括但不限於二乙氧基甲基矽烷、二甲氧基甲基矽烷、二乙氧基二甲基矽烷、二甲氧基二甲基矽烷、2,4,6,8-四甲基環四矽氧烷或八甲基環四矽氧烷。不意欲由任何理論或解釋界限，咸信藉由該有機胺基矽烷或烷氧基矽烷或環狀烷氧基矽烷所形成之薄層可在電漿灰化製程期間轉換成緻密的摻雜碳的氧化矽，此進一步推升抗灰化性。

【0051】 在本文所描述的方法之另一個具體實例中，該使用電漿輔助ALD方法所沉積的碳化矽膜具有碳含量範圍30原子%至50原子%。在此具體實例中，該方法包含：

a.將一或多個包含表面構形的基材放進一反應器中(例如，習知的ALD反應器)；

b.將該反應器加熱至約400°C至約600°C的一或多個溫度範圍及選擇性將該反應器的壓力維持在100托耳或較低；

c.將至少一種具有二個Si-C-Si鍵結的矽前驅物引進該反應器中，其中該前驅物係選自於由下列所組成之群：1-氯-1,3-二矽雜環丁烷、1-溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三矽雜

戊烷、1,1,5,5-四氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1-碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1-二碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四碘-1,3-二矽雜環丁烷、及1,3-二碘-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1-氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1,5-二氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1-溴-1,3,5-三矽雜戊烷、1,5-二溴-1,3,5-三矽雜戊烷、1-碘-1,3,5-三矽雜戊烷、1,5-二碘-1,3,5-三矽雜戊烷、1-氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1,5-二氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1-溴-1,3,5-三矽雜戊烷、1,5-二溴-1,3,5-三矽雜戊烷、1-碘-1,3,5-三矽雜戊烷及1,5-二碘-1,3,5-三矽雜戊烷；

d.以惰性氣體吹洗；

e.將一包含氫來源的電漿提供進該反應器中以與該表面反應而形成一碳化矽膜；

f.以惰性氣體吹洗以移除反應副產物；

g.重覆步驟c至f以提供一想要的碳化矽膜厚度；

h.選擇性在溫度400至1000°C下或以UV光源或電漿沉積後處理該碳化矽膜以進一步緻密化如所沉積的碳化矽膜。在此或其它具體實例中，該UV曝光步驟可在膜沉積期間或一旦已經完成沉積時進行。

【0052】 在某些具體實例中，於該引進步驟中之反應器溫度係在約室溫(例如，20°C)至約600°C的一或多個溫度範圍下。該基材溫度的另一種範圍具有下列端點之一或多個：20、50、75、100、125、150、175、200、225、250、275、300、325、350、375、400、425、450、475及500°C。範例性溫度範圍包括下列：20至300°C、100至300°C或100至350°C。

【0053】 在另一個具體實例中，該用以沉積含矽膜的容器包括一或多種於本文中所描述之矽前驅物化合物。在一個特別的具體實例中，該容器係至少一種可加壓容器，較佳為具有諸如在美國專利案號US 7334595、US 6077356、US 5069244及US 5465766中所揭示出的設計之不銹鋼，此等揭示藉此以參考方式併

入本文。該容器可包含安裝有適合的閥及配件之玻璃(硼矽酸鹽或石英玻璃)或型式316、316L、304或304L不銹鋼合金(UNS標號S31600、S31603、S30400、S30403)，以允許將一或多種前驅物輸送至用於CVD或ALD方法的反應器。在此或其它具體實例中，該矽前驅物係提供在一包含不銹鋼的可加壓容器中及該前驅物之純度係合適於半導體應用的98重量%或較大、或99.5%或較大。該矽前驅物化合物較佳為實質上無金屬離子，諸如 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 離子。如於本文中所使用，用語「實質上無」當其係關於 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 時，其意謂著少於約5 ppm(以重量計)，較佳為少於約3 ppm，及更佳為少於約1 ppm，及最佳為約0.1 ppm，如藉由XPS測量。在某些具體實例中，若須要時，此容器亦可具有一用於混合該前驅物與一或多種額外的前驅物之工具。在這些或其它具體實例中，該容器的內容物可與額外的前驅物預混合。任擇地，可將該矽前驅物及/或其它前驅物維持在分別的容器中或在具有分隔工具的單一容器中，用以在儲存期間將該矽前驅物與其它前驅物維持成分開。

【0054】 將該含矽膜沉積在一基材諸如半導體基材之至少一表面上。在本文所描述的方法中，該基材可包含及/或塗佈多種在技藝中熟知的材料，包括矽膜諸如結晶矽或非晶矽、氧化矽、氮化矽、非晶碳、氧碳化矽、氧氮化矽、碳化矽、鍺、摻雜鍺的矽、摻雜硼的矽；金屬，諸如銅、鎢、鋁、鈷、鎳、鈹；金屬氮化物，諸如氮化鈦、氮化鈹；金屬氧化物；第III/V族金屬或類金屬，諸如GaAs、InP、GaP及GaN；及其組合。這些塗佈物可完全塗佈該半導體基材、可呈多種材料的多重層及可被部分蝕刻而曝露出下面材料層。該表面亦可在其上面具有一光阻材料，其已經使用圖案曝光及顯影而部分塗佈該基材。在某些具體實例中，該半導體基材包含至少一種選自於由孔洞、通道、溝槽及其組合所組成之群的表面構形。該含矽膜的潛在應用包括但不限於用於FinFET或奈米

片的低k間隔器、用於自我對準圖形化方法(諸如SADP、SAQP或SAOP)之犧牲用硬遮罩。

【0055】 該使用來形成含矽膜或塗佈物的沉積方法係沉積方法。合適於本文所揭示的方法之沉積方法的實施例包括但不限於化學氣相沉積或原子層沉積方法。如於本文中所使用，用語「化學氣相沉積方法」指為將一基材曝露至一或多種揮發性前驅物，讓該前驅物在該基材表面上反應及/或分解而產生想要的沉積之任何方法。如於本文中所使用，用語「原子層沉積方法」指為一自限制性(例如，在每個反應循環中所沉積之膜材料量固定)按特定順序的表面化學，其將不同組合物之材料膜沉積到基材上。雖然於本文中所使用之前驅物、試劑及來源有時可描述為「氣體」，要了解的是，該前驅物可係經由直接蒸發、吹泡或昇華且以或不以惰性氣體運送進該反應器中之液體或固體。在某些情況中，該蒸發的前驅物可通過一電漿產生器。

【0056】 在一個具體實例中，該含矽膜係使用ALD方法沉積。在另一個具體實例中，該含矽膜係使用CCVD方法沉積。在進一步具體實例中，該含矽膜係使用熱ALD方法沉積。如於本文中所使用，用語「反應器」包括但不限於反應艙或沉積艙。

【0057】 在某些具體實例中，於本文中所揭示出的方法避免前驅物因使用ALD或循環CVD方法而預反應，其中該等前驅物在引進至該反應器前及/或期間係分開。在這方面，使用諸如ALD或CCVD方法之沉積技術來沉積該含矽膜。在一個具體實例中，該膜係經由ALD方法，於典型的單晶圓ALD反應器、半批次ALD反應器或批次爐ALD反應器中，藉由將該基材表面任擇地曝露至該含矽前驅物、氧來源、含氮來源或其它前驅物或試劑之一或多種而沉積。該膜生長係藉由表面反應之自限制性控制、每種前驅物或試劑的脈衝長度及沉積溫度繼續。但是，一旦該基材表面飽和，膜生長會停止。在另一個具體實例中，藉由

將基材移動或轉動至該反應器的不同區段讓包括該矽前驅物及反應性氣體的每種反應物曝露至該基材，及其中該反應器的每個區段係由惰性氣體簾幕分開，即，空間式ALD反應器或捲繞式ALD反應器。

【0058】 在某些具體實例中，可依沉積方法而將於本文中所描述的矽前驅物及選擇性其它含矽前驅物以預定的莫耳體積或約0.1至約1000微莫耳引進該反應器中。在此或其它具體實例中，可將該前驅物引進該反應器中一段預定時間。在某些具體實例中，該時間週期範圍係約0.001至約500秒。

【0059】 可以至少一種氧來源形式將氧來源引進該反應器中，及/或其可附隨地存在於在該沉積方法中所使用之其它前驅物中。合適的氧來源氣體可包括例如空氣、水(H₂O)(例如，去離子水、純水、蒸餾水、水蒸氣、水蒸氣電漿、氧化的水、空氣、包含水及其它有機液體的組合物)、氧(O₂)、氧電漿、臭氧(O₃)、氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)、一氧化二氮(N₂O)、一氧化碳(CO)、過氧化氫(H₂O₂)、包含水的電漿、包含水及氫的電漿、過氧化氫、包含氫的組合物、包含氫及氧的組合物、二氧化碳(CO₂)、空氣及其組合。在某些具體實例中，該氧來源包含一氧來源氣體，其係以約1至約10000平方立方公分(sccm)或約1至約1000 sccm之流速範圍引進該反應器中。該氧來源可引進一段時間，其範圍係約0.1至約100秒。

【0060】 在該膜係藉由ALD或循環CVD方法沉積的具體實例中，該前驅物脈衝可具有脈衝週期大於0.01秒，及該氧來源可具有脈衝週期少於0.01秒，同時該水脈衝週期可具有脈衝週期少於0.01秒。

【0061】 在某些具體實例中，該氧來源係連續流入該反應器中，同時依次引進前驅物脈衝及電漿。該前驅物脈衝可具有脈衝週期大於0.01秒，同時該電漿週期範圍可在0.01秒至100秒間。

【0062】 於本文中所揭示出的沉積方法包括一或多個使用吹洗氣體自該反應器吹洗掉不想要或未反應的材料之步驟。該使用來吹洗掉未被消耗的反應物及/或反應副產物之吹洗氣體係不與該前驅物反應的惰性氣體。範例性吹洗氣體包括但不限於氬(Ar)、氮(N₂)、氦(He)、氖(Ne)、氫(H₂)及其組合。在某些具體實例中，以約10至約10000 sccm的流速範圍將諸如Ar之吹洗氣體供應進該反應器中約0.1至1000秒，因此吹洗掉可餘留在該反應器中之未反應的材料及任何副產物。

【0063】 供應該前驅物、含氫來源、及/或其它前驅物、來源氣體及/或試劑的各別步驟可藉由改變其供應時間來進行，以改變所產生的膜之化學計量組合物。

【0064】 對該前驅物、還原劑諸如氫電漿、其它前驅物或其組合之至少一種施加能量。此能量可藉由下列提供但不限於：熱、電漿、脈衝電漿、螺旋電漿、高密度電漿、誘導耦合電漿、X射線、E束、光子、遠程電漿方法及其組合。

【0065】 在某些具體實例中，可使用二次RF頻率來源來修改在該基材表面處之電漿特徵。在該沉積包括電漿的具體實例中，該電漿產生方法可包含直接電漿產生方法，其中該電漿係在該反應器中直接產生；或任擇地，遠程電漿產生方法，其中該電漿係在該反應器外產生及供應進該反應器中。

【0066】 可以多種方式將該矽前驅物及/或其它含矽前驅物輸送至該反應艙，諸如CVD或ALD反應器。在一個具體實例中，可使用液體輸送系統。在任擇的具體實例中，可使用結合的液體輸送及閃蒸製程單元，諸如例如，由MSP Corporation of Shoreview，MN製造之渦輪蒸發器，以便能夠容積地輸送低揮發性材料而導致可再現的運送及沉積而沒有該前驅物之熱分解。在液體輸送調配物中，於本文中所描述之前驅物可以純淨液體形式輸送，或任擇地，可以包含其之溶劑調配物或組合物使用。因此，在某些具體實例中，該前驅物調配物可

包括如可在所提供的末端用途應用中想要及優良之合適特徵的溶劑組分以於基材上形成一膜。

【0067】 在此或其它具體實例中，要了解的是，於本文中所描述的方法之步驟可以多種順序進行、可相繼或同時(例如，在另一個步驟的至少一部分期間)進行及其任何組合。供應該前驅物及含氮來源氣體的各別步驟可藉由變化其供應時間週期來進行，以改變所產生的含矽膜之化學計量組合物。

【0068】 在本文所描述的方法之又進一步具體實例中，讓該膜或如所沉積的膜接受一處理步驟。該處理步驟可在該沉積步驟的至少一部分期間、在該沉積步驟後及其組合進行。範例性處理步驟包括但不限於經由高溫熱退火處理、電漿處理、紫外光(UV)處理、雷射、電子束處理及其組合，以影響該膜的一或多種性質。當與使用先前揭示的矽前驅物在相同條件下沉積之膜比較時，使用於本文中所描述的具有一或二個Si-C-Si鏈結之矽前驅物所沉積的膜具有改良的性質，諸如但不限於溼式蝕刻速率，其係低於該膜在該處理步驟前之溼式蝕刻速率；或密度，其係高於在該處理步驟前之密度。在一個特別的具體實例中，於該沉積製程期間，間歇地處理如所沉積的膜。這些間歇或中間沉積處理可例如在每個ALD循環後、在某些次數的ALD後進行，諸如但不限於一個(1)ALD循環、二個(2)ALD循環、五個(5)ALD循環、或在每十個(10)或更多個ALD循環後。

【0069】 在該膜係以高溫退火步驟處理的具體實例中，該退火溫度係高於沉積溫度至少100°C或較高。在此或其它具體實例中，該退火溫度範圍係約400°C至約1000°C。在此或其它具體實例中，該退火處理可在真空(<760托耳)、惰性環境中或在含氧環境(諸如H₂O、N₂O、NO₂或O₂)中進行。

【0070】 在該膜係以UV處理進行處理之具體實例中，該膜係曝露至寬帶UV，或任擇地，具有波長範圍約150奈米(奈米)至約400奈米的UV來源。在一個

特別的具體實例中，於達到想要的膜厚度後，在與該沉積艙不同的艙中將如所沉積的膜曝露至UV。

【0071】 在該膜係以電漿處理的具體實例中，沉積一諸如摻雜碳的氧化矽之鈍化層以防止在隨後的電漿處理中來自滲透過該膜的氯及氮污染。該鈍化層可使用原子層沉積法或循環化學氣相沉積法沉積。

【0072】 在該膜係以電漿處理的具體實例中，該電漿來源係選自於由下列所組成之群：氫電漿、包含氫及氮的電漿、包含氫及氬的電漿。氫電漿會降低膜介電常數及推升對接下來的電漿灰化製程之抗損傷性，同時仍然保持在本體中的碳含量幾乎未改變。

【0073】 下列實施例闡明本發明的某些態樣及不限制所附加的申請專利範圍之範圍。

實施例

【0074】 在下列實施例中，除非其它方面有所描述，否則將自沉積到作為基材具有電阻率5-20 Ω -公分的矽晶圓上之樣品膜獲得性質。使用具有蓮蓬頭設計與13.56 MHz直接電漿的CN-1反應器進行全部的膜沉積。

【0075】 在典型的製程條件下，除非其它方面有所描述，否則艙壓係固定在約1至約5托耳之壓力範圍。使用額外的惰性氣體來維持艙壓。

【0076】 該膜沉積包含列在表2中的電漿輔助ALD步驟。在表2中的步驟a至d構成一個ALD或PEALD循環，及除非其它方面有具體指定，否則重覆總共100、或200、或300、或500次以獲得想要的膜厚度。

表2。在摻雜碳的氧化矽或碳化矽膜之PEALD中的沉積步驟

步驟	
a	將矽前驅物蒸氣引進至該反應器；使用額外的惰性氣體來維持艙壓以提供一化學吸附層
b	以惰性氣體自該反應器艙吹洗掉未反應的矽前驅物
c	引進一電漿來源以與該化學吸附層的表面反應及產生反應性位置
d	吹洗出反應副產物

【0077】 使用偏振光橢圓計來測量沉積膜的折射率(RI)及厚度。使用標準方程式來計算膜不均勻性：不均勻性%=((最大厚度-最小厚度)/(2*平均(avg)厚度))。使用Fourier轉換紅外線(FTIR)光譜及X射線光電子光譜(XPS)來分析膜結構及組合物。使用X射線反射儀(XRR)來測量膜的密度。使用約0.5重量%在去離子水中的氫氟(HF)酸進行溼式蝕刻速率。使用熱氧化物品圓作為每個批次的參照以確認溶液濃度。典型的熱氧化物品圓對0.5%在去離子水中的HF之溼式蝕刻速率係0.5埃/秒。

實施例1

使用1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷及氫電漿的PEALD碳化矽

【0078】 將矽晶圓負載進裝備有蓮蓬頭設計與13.56 MHz直接電漿之CN-1反應器中及加熱至500°C與艙壓2托耳。使用吹泡或蒸氣汲取，將1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷以蒸氣輸送進該反應器中。

【0079】 該ALD循環包含提供在表2中的製程步驟及使用下列製程參數：

a.將1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷蒸氣引進至該反應器

氬流：100 sccm通過前驅物容器

脈衝：2秒

氬流：500 sccm

b.吹洗

氬流：500 sccm

吹洗時間：5秒

c.引進氬電漿

氬流：500 sccm

脈衝：5秒

電漿功率：100瓦

d.吹洗

氬流：500 sccm

吹洗時間：5秒

重覆步驟a至d 500循環以提供具有想要的厚度與32.2原子%碳、62.7原子%矽及3.8原子%氧之組合物的碳化矽。具有少於5原子%氧建議該膜對諸如空氣的氧來源穩定。因此，可提供高品質碳化矽。

實施例2

使用1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷及氬/氬電漿的PEALD碳化矽

【0080】 將矽晶圓負載進裝備有蓮蓬頭設計與13.56 MHz直接電漿的CN-1反應器中及加熱至500°C與膛壓2托耳。使用吹泡或蒸氣汲取，將1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷以蒸氣輸送進該反應器中。

【0081】 該ALD循環包含提供在表2中的製程步驟及使用下列製程參數：

a.將1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷蒸氣引進至該反應器

第27頁，共 30 頁(發明說明書)

氬流：100 sccm通過前驅物容器

脈衝：2秒

氬流：100 sccm

氬流：500 sccm

b.吹洗

氬流：100 sccm

氬流：500 sccm

吹洗時間：5秒

c.引進氬電漿

氬流100 sccm

氬流：500 sccm

脈衝：5秒

電漿功率：100瓦

d.吹洗

氬流：100 sccm

氬流：500 sccm

吹洗時間：5秒

重複步驟a至d 500循環以提供具有想要的厚度與37.9原子%碳、52.4原子%矽及7.7原子%氧之組合物的碳化矽。此實驗闡明較高的沉積溫度可提供穩定的碳化矽及如所沉積的膜對諸如空氣的氧來源具較少反應性，因此在曝露至空氣後提供較少氧含量。

實施例3

使用1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷及氬/氮電漿之PEALD摻雜碳的氧化矽

第28頁，共 30 頁(發明說明書)

【0082】 將矽晶圓負載進裝備有蓮蓬頭設計與 13.56 MHz 直接電漿的 CN-1 反應器中及加熱至 300°C 與膛壓 2 托耳。使用吹泡或蒸氣汲取，將 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷以蒸氣輸送進該反應器中。

【0083】 該 ALD 循環包含提供在表 2 中的製程步驟及使用下列製程參數：

a) 將 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷蒸氣引進至該反應器

氫流：100 sccm

氫流：250 sccm

氮流：250 sccm

脈衝：3 秒

b) 吹洗

氫流：250 sccm

氮流：250 sccm

吹洗時間：5 秒

c) 引進氫電漿

氫流：250 sccm

氮流：250 sccm

脈衝：5 秒

電漿功率：300 瓦

d) 吹洗

氫流：250 sccm

氮流：250 sccm

吹洗時間：5 秒

【0084】 重覆步驟 a 至 d 300 循環以提供碳化矽厚度。將所產生的膜曝露至空氣及 XPS 測量提供 36.2 原子% 碳、36.3 原子% 矽及 20.3 原子% 氧之組合物。這些

實施例闡明如所沉積的碳化矽如在低沉積溫度(300°C)下沉積時不穩定及對諸如空氣之氧來源具反應性，未預期地允許形成具有碳含量高於30原子%之摻雜碳的氧化矽。

【0085】 雖然上述伴隨著參照某些特定具體實例及操作實施例進行闡明及描述，然而本發明不意欲受限於所顯示出的細節。而是，可在申請專利範圍的同等物之領域及範圍內於細節上製得多種修改而沒有離開本發明的精神。明確意欲的是，例如，在此文件中，於其領域中概括敘述的全部範圍包括落在該較寬範圍內之全部較窄範圍。

【符號說明】

(無)

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種經由電漿輔助ALD方法形成一摻雜碳的氧化矽膜之方法，該方法包含：

a)將一包含表面構形的基材提供在一反應器中；

b)將該反應器加熱至約20°C至約400°C範圍的一個溫度，及將該反應器的壓力維持在100托耳或較低；

c)將至少一種具有二個Si-C-Si鏈結的矽前驅物引進該反應器中以讓一化學吸附層錨定在該基材上，其中該前驅物係選自於由下列所組成之群：1-氯-1,3-二矽雜環丁烷、1-溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三矽雜戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三矽雜戊烷、及1,1,5,5-四氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1-碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1-二碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3-三碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,1,3,3-四碘-1,3-二矽雜環丁烷、1,3-二碘-1,3-二甲基-1,3-二矽雜環丁烷、1-氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1,5-二氯-1,3,5-三矽雜戊烷、1-溴-1,3,5-三矽雜戊烷、1,5-二溴-1,3,5-三矽雜戊烷、1-碘-1,3,5-三矽雜戊烷、及1,5-二碘-1,3,5-三矽雜戊烷；

d)以惰性氣體吹洗掉該反應器之任何未被消耗來自步驟c的前驅物及/或反應副產物；

e)將一選自於由氫、惰性氣體及其混合物所組成之群的電漿提供進該反應器中以與該化學吸附層反應而形成一碳化矽膜；

第1頁，共 4 頁(發明申請專利範圍)

(2022 年 2 月修正)

f)以惰性氣體吹洗掉該反應器之來自步驟e的任何反應副產物；

g)如需要，重覆步驟c至f以將該碳化矽膜帶至預定厚度；

h)在約周溫至1000°C之一或多個溫度範圍下，將所產生的碳化矽膜曝露至一氧來源以將該碳化矽膜轉換成一摻雜碳的氧化矽膜；

其中該摻雜碳的氧化矽膜具有碳含量範圍在約20原子%至約40原子%間。

【請求項2】 如請求項1之方法，其中該摻雜碳的氧化矽膜具有k係4或較小及碳含量係至少約30原子%。

【請求項3】 如請求項1或2之方法，其中該摻雜碳的氧化矽膜具有蝕刻速率如在約0.5重量%於去離子水中的氫氟酸中測量係不大於熱氧化矽的約0.5倍。

【請求項4】 如請求項3之方法，其中該摻雜碳的氧化矽膜具有蝕刻速率如在約0.5重量%於去離子水中的氫氟酸中測量係不大於熱氧化矽的約0.1倍。

【請求項5】 如請求項4之方法，其中該摻雜碳的氧化矽膜具有蝕刻速率如在約0.5重量%於去離子水中的氫氟酸中測量係不大於熱氧化矽的約0.05倍。

【請求項6】 如請求項5之方法形成的膜，其中該摻雜碳的氧化矽膜具有蝕刻速率如在約0.5重量%於去離子水中的氫氟酸中測量係不大於熱氧化矽的約0.01倍。

【請求項7】 如請求項1或2之方法，其中該摻雜碳的氧化矽膜之特徵為其在氧灰化製程後之損傷將係該摻雜碳的氧化矽膜之深度50埃或較淺。

【請求項8】 如請求項7之方法，其中該摻雜碳的氧化矽膜之特徵為其在氧灰化製程後之損傷將係深度20埃或較淺。

【請求項9】 如請求項8之方法，其中該摻雜碳的氧化矽膜之特徵為其在氧灰化製程後之損傷將係深度10埃或較淺。

【請求項10】 如請求項9之方法，其中該摻雜碳的氧化矽膜之特徵為其在氧灰化製程後之損傷將係深度5埃或較淺。

第2頁，共 4 頁(發明申請專利範圍)

(2022 年 2 月修正)

【請求項11】 如請求項1之方法，更包含在溫度300至1000°C下於該摻雜碳的氧化矽膜上進行熱退火。

【請求項12】 如請求項1之方法，更包含在25°C至600°C範圍間之一溫度下以惰性氣體電漿或氫/惰性電漿於該摻雜碳的氧化矽膜上進行電漿處理。

【請求項13】 一種經由電漿輔助ALD方法來形成一摻雜碳的氧化矽膜之方法，該方法包含：

a)將一包含表面構形的基材提供在一反應器中；

b)將該反應器加熱至最高約550°C範圍的一個溫度，及將該反應器的壓力維持在100托耳或較低；

c)將至少一種具有一個Si-C-Si鏈結且選自於由下列所組成之群的矽前驅物引進該反應器中以在該基材上形成一化學吸附層：1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二矽雜丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二矽雜丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2,2-二甲基-1,3-二矽雜丙烷、及1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二矽雜丙烷；

d)以惰性氣體吹洗掉該反應器之任何未被消耗來自步驟c的前驅物及/或反應副產物；

e)將一包含氫的電漿提供進該反應器中以與該化學吸附層反應而形成一碳化矽膜；

f)以惰性氣體吹洗該反應器之來自步驟e的任何反應副產物；

g)如需要，重覆步驟c至f以將該碳化矽膜帶至預定厚度；

h)在約周溫至1000°C範圍之一或多個溫度下，讓所產生的碳化矽膜曝露至一氧來源以將該碳化矽膜轉換成一摻雜碳的氧化矽膜；及

其中該摻雜碳的氧化矽膜具有碳含量範圍在約20原子%至約40原子%間。

【請求項14】 如請求項13之方法，其中在步驟h)中的溫度係介於100至400°C。

(2022 年 2 月修正)

【請求項15】 如請求項13或14之方法，更包含在溫度400至1000°C下以尖波退火處理該摻雜碳的氧化矽膜。

【請求項16】 如請求項13或14之方法，更包含讓該摻雜碳的氧化矽膜曝露至UV光源。

【請求項17】 如請求項1之方法，更包含讓該摻雜碳的氧化矽膜曝露至一具有Si-Me基團及Si-H基團之一或二者的有機胺基矽烷或氯矽烷。