

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97136919

※申請日期：97.9.25

※IPC 分類：C23C 16/45(2006.01)

H01L 21/335 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

無機材料的選擇性區域沈積之方法

PROCESS FOR SELECTIVE AREA DEPOSITION OF INORGANIC  
MATERIALS

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商柯達公司

EASTMAN KODAK COMPANY

代表人：(中文/英文)

潘蜜拉 R 庫克

CROCKER, PAMELA R.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州羅徹斯特市史谷特街343號

343 STATE STREET ROCHESTER, N.Y. 14650, U. S. A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 楊承  
YANG, CHENG
2. 琳 瑪莉 爾文  
IRVING, LYN MARIE
3. 大衛 豪爾 李維  
LEVY, DAVID HOWARD
4. 彼得 傑洛米 考德里-柯文  
COWDERY-CORVAN, PETER JEROME
5. 戴安 卡羅 弗瑞曼  
FREEMAN, DIANE CAROL

國 籍：(中文/英文)

1. 加拿大 CANADA
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.
5. 美國 U.S.A.

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年09月26日；11/861,658

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明一般係關於薄膜金屬、金氧材料及類似者之選擇性區域沈積。更特定言之，本發明係關於一種使用一薄膜材料至一基板上的原子層沈積之方法。特定言之，本發明係關於一種製造此類材料之一圖案化薄膜以施加於電子及光電裝置(例如薄膜電晶體及光伏打電池)中之方法。

### 【先前技術】

現今的電子元件需要電性或光學活性材料之多個圖案化層，有時係在一相對較大的基板上。諸如射頻識別(RFID)標籤、光伏打電池、光學及化學感測器之類的電子元件皆需要在其電子電路中之一定位準的圖案化。諸如液晶顯示器或電致發光顯示器(如OLED)之類的平板顯示器依賴精確圖案化的循序層來形成底板之薄膜組件。此等組件包括電容器、電晶體及功率匯流排。該產業一直在尋求材料沈積及層圖案化之新方式以兼獲效能增益與成本減小。

可將薄膜電晶體(TFT)視為針對許多薄膜組件的電子及製造問題之代表。TFT係廣泛用作電子元件中(例如，主動矩陣液晶顯示器、智慧卡及各種其他電子裝置及其組件中)的切換元件。該薄膜電晶體(TFT)係一場效電晶體(FET)之一範例。FET之最為人知的範例係MOSFET(金氧半導體FET)，即如今用於高速度應用之慣用的切換元件。對於其中需要將一電晶體施加於一基板之應用，一般使用一薄膜電晶體。製造該薄膜電晶體之一關鍵步驟涉及將一

半導體沈積到該基板上。目前，大多數薄膜裝置係藉由使用真空沈積的非晶矽作為該半導體來製造，其係藉由使用傳統的微影蝕刻方式來圖案化。

非晶矽作為一半導體用於TFT中仍有其缺點。在電晶體之製造期間，非晶矽之沈積需要相對較難或複雜的方法，例如電漿增強型化學汽相沈積與高溫(一般係 $360^{\circ}\text{C}$ )，以實現足夠用於顯示應用之電性特徵。此類高處理溫度不允許在特定塑膠製成的基板上之沈積，在諸如撓性顯示器之類應用中可能需要此沈積。

在塑膠或撓性基板上沈積薄膜半導體越來越引起人們的興趣，特定言之係由於此等支撐件會具有更大的機械強固性、更輕的重量，並(例如)因允許繞卷式處理而允許更經濟的製造。撓性基板之一可用範例係聚對苯二甲酸乙二酯。但是，此類塑膠將裝置處理限制為低於 $200^{\circ}\text{C}$ 。

儘管撓性基板具有潛在優點，但在慣用製造期間使用傳統的微影蝕刻時存在與塑膠支撐件相關聯的許多問題，從而使得難以橫跨最寬達一米或更寬的典型基板寬度實行電晶體組件之對齊。該基板之最大處理溫度、溶劑電阻、尺寸穩定性、水及溶劑膨脹、塑膠支撐件一般比玻璃低劣之所有關鍵參數可能對傳統的微影蝕刻方法及設備造成嚴重影響。

使用較低成本的沈積方法很重要，此等方法不涉及與採用微影蝕刻的真空處理及圖案化相關聯之費用。在典型的真空處理中，需要一較大的金屬室及複雜的真空抽取系統

以便提供所需要的環境。在典型的微影蝕刻系統中，移除沈積於該真空室中的材料之大部分。該等沈積與微影蝕刻項目具有高資金成本，並排除容易地使用連續的基於腹板之系統。

在過去十年中，各種材料作為一非晶矽的可能替代物用於薄膜電晶體的半導體通道中已受到關注。需要處理起來更簡單的半導體材料，尤其係該些能夠藉由相對較簡單的方法施加於大區域之材料。可在低溫下沈積之半導體材料會開啟一更寬範圍的用於撓性電子裝置之半導體材料，包括塑膠。可容易地處理並圖案化之介電材料亦係低成本及撓性電子裝置的成功之關鍵所在。

作為當前基於矽的技術之一替代物的實際無機半導體之發現亦已成為大量研究努力之主題。例如，吾等習知金氧半導體裝置，其組成採用或不採用額外的摻雜元素(包括金屬，例如鋁)來沈積之氧化鋅、氧化銦、氧化鎳銦鋅、氧化錫或氧化鎘。其為透明之此類半導體材料針對特定應用可具有一額外優點，如下所述。此外，金氧介電質(例如氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )及 $\text{TiO}_2$ )可用於實際電子元件應用以及光學應用，例如干擾濾波器。

儘管已藉由噴濺技術來製造電子裝置中的成功薄膜，但很清楚需要對反應氣體成分(例如氧含量)進行很精確的控制以生產良好品質的裝置。其中將兩個反應氣體混合以形成所需膜材料之化學汽相沈積(CVD)技術可以係用於實現高品質膜生長之可用途徑。原子層沈積("ALD")係一替代

性膜沈積技術，與其CVD前任技術相比，其可提供提高的厚度解析度及保形能力。該ALD方法將慣用CVD的慣用薄膜沈積方法分成單一的原子層沈積步驟。

ALD可用作一製造步驟，用以形成若干類型的薄膜電子裝置，包括半導體裝置及支撐電子組件(例如電阻器及電容器、絕緣體、匯流排線及其他導電結構)。ALD尤其適合用來形成在電子裝置的組件中之金氧薄層。可藉由ALD沈積之一般類型的功能材料包括導體、介電質或絕緣體及半導體。

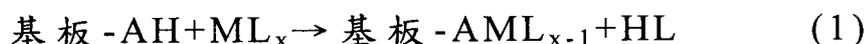
可用半導體材料之範例係化合物半導體，例如砷化鎵、氮化鎵、硫化鎘、氧化鋅及硫化鋅。

可藉由上述功能層來製造若干裝置結構。由於在兩個導體之間放置一介電質而產生一電容器。由於在兩個導電電極之間放置互補載子類型的兩個半導體而產生一二極體。亦可以在互補載子類型的半導體之間佈置一固有半導體區域，固有半導體區域指示該區域具有較少的自由電荷載子。亦可藉由在兩個導體之間放置一單一的半導體來構造一二極體，其中該導體/半導體介面中之一產生在一方向上對電流流動有較強阻礙之一蕭特基(Schottky)阻障。由於在一導體(閘極)上放置一絕緣層及隨後放置一半導體層而產生一電晶體。若將一或多個額外的導體電極(源極與汲極)間隔開而與頂部半導體層接觸，則可形成一電晶體。可以各種組態來產生上述裝置之任何裝置，只要產生關鍵介面即可。

有利的係，ALD步驟係自行終止，而在實施多達或超過

自行終止暴光次數時可精確地沈積一原子層。一原子層之範圍一般係從0.1至0.5個分子單層，而典型尺寸之等級不超過數個埃。在ALD中，一原子層之沈積係一反應分子先驅物與該基板之間的一化學反應之結果。在每一分離的ALD反應沈積步驟中，淨反應沈積所需要的原子層且實質上消除原先包括於該分子先驅物中的"額外"原子。在其最純的形式中，ALD涉及在完全沒有該反應的另一或其他先驅物之情況下該等先驅物之各先驅物之吸收及反應。實務上，在任何方法中皆難以避免該等不同先驅物之一定的直接反應，此直接反應產生少量的化學汽相沈積反應。據稱用於實行ALD的任何方法之目的係獲得與一ALD方法相稱之裝置效能及屬性而同時識別可容許少量的CVD反應。

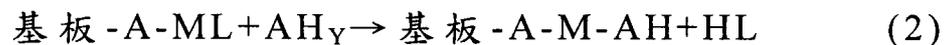
在ALD應用中，一般在分離的階段中將兩個分子先驅物引入該ALD反應器。例如，一金屬先驅物分子 $ML_x$ 包含鍵結至一原子或分子配位基L之一金屬元素M。例如，M可能係但並非限於Al、W、Ta、Si、Zn等。當該基板表面係製備成與該分子先驅物直接反應時，該金屬先驅物與該基板反應。例如，該基板表面一般係製備成包括含氫配位基AH或類似者，該等配位基與該金屬先驅物反應。硫(S)、氧(O)及氮(N)係某些典型的A物種。該等氣態先驅物分子與在該基板表面上的所有配位基有效地反應，從而產生該金屬之一單一原子層之沈積：



其中HL係一反應副產物。在該反應期間，消耗初始的表

面配位基AH，而該表面變成覆蓋有無法與金屬先驅物 $ML_x$ 進一步反應之 $AML_{x-1}$ 配位基。因此，當在該表面上的所有初始AH配位基係替換為 $AML_{x-1}$ 物種時，該反應自行終止。繼該反應階段之後一般係一惰性氣體沖洗階段，其在分離地引入另一先驅物之前從該室消除多餘的金屬先驅物及HL副產物物種。

接著使用一第二分子先驅物來恢復該基板朝金屬先驅物之表面反應。此係(例如)藉由移除該等L配位基並重新沈積AH配位基來實行。在此情況下，該第二先驅物一般包含所需要的(一般係非金屬)元素A(即，O、N、S)及氫(即， $H_2O$ 、 $NH_3$ 、 $H_2S$ )。下一反應係如下：



此將該表面轉換回到其受AH覆蓋狀態。(在此，為簡單起見，並不平衡該等化學反應。)將所需要的額外元素A併入該膜，而將不合需要的配位基L作為揮發性副產物而消除。再一次，該反應消耗反應部位(此時係L終止部位)並在完全耗盡在該基板上的反應部位時自行終止。接著藉由在一第二沖洗階段中讓惰性沖洗氣體流動而從該沈積室移除該第二分子先驅物。

總之，在此情況下，一ALD方法需要按順序交替化學品至該基板之通量。如上所述，代表性的ALD方法係具有四個不同操作階段之一循環：

1.  $ML_x$ 反應；
2.  $ML_x$ 沖洗；

3.  $AH_y$ 反應；以及

4.  $AH_y$ 沖洗，而接著返回階段1。

交替的表面反應與先驅物移除之此重複序列(以及插入的沖洗操作)係一典型的ALD沈積循環，其將該基板表面恢復至其初始反應狀態。ALD操作之一關鍵特徵係將該基板恢復至其初始表面化學狀況。藉由使用此組重複的步驟，可將一膜以計量相等的層分層至該基板上，該等層在化學動力、每一循環之沈積、成分及厚度方面皆相同。

由於工程容限及流程限制或與表面佈局(即，沈積成三維、高縱橫比結構)相關，自飽和表面反應使得ALD對傳輸非均勻性不敏感，此原本可能損害表面均勻性。作為一一般規則，在一反應方法中之一不均勻的化學品通量一般導致在不同區域不同的耗盡時間。但是，在ALD情況下，允許該等反應之每一反應在整個基板表面上完成。因此，完成動力的差異不會對均勻性施加損害。此係由於將首先完成該反應之區域自行終止該反應；其他區域能夠一直繼續到經完全處理的表面經歷所期望的反應。

一般地，一ALD方法在一單一的ALD循環中(藉由先前所列出的編號步驟1至4)沈積0.1至0.2 nm之一膜。必須達到一可用而在經濟上可行的循環時間，以便針對許多或大多數半導體應用提供在從3 nm至300 nm之一範圍內之一均勻的膜厚度，以及針對其他應用之甚至更厚的膜。產業產量標準指示在2分鐘至3分鐘內處理基板，此意味著ALD循環時間必須在從0.6秒至6秒之一範圍內。

一ALD方法必須能夠在許多循環中高效率且可靠地執行此排序，以便允許以節約成本的方式塗布許多基板。在使得一ALD反應達到自行終止所需要的時間最小化之一努力中，在任何給定的反應溫度，一途徑係藉由使用一所謂的"脈衝式"方法使得流入該ALD反應器之化學品通量最小化。在該脈衝式ALD方法中，一基板位於一室中且係曝露於上述序列之氣體，因其允許一第一氣體進入該室，接下來係一抽取循環以移除該氣體，接下來將一第二氣體引入該室，接下來係一抽取循環以移除該第二氣體。可以任何頻率及氣體類型及/或濃度之變化來重複此序列。淨效果係整個室經歷氣體成分隨時間之一變化，而因此可將此類ALD稱為時間相依的ALD。絕大多數現有的ALD方法係時間相依的ALD。

為使得進入該ALD反應器的化學品通量最大化，有利的係在惰性氣體的最小稀釋與高壓之條件下將該等分子先驅物引入該ALD反應器。但是，此等措施之運作與達到較短循環時間及從該ALD反應器快速移除此等分子先驅物之需要相悖。快速移除進而指示令該ALD反應器內的氣體駐留時間最小化。

現有的ALD途徑已對縮短反應時間的需要與提高化學品利用效率以及另一方面與令沖洗氣體駐留及化學品移除時間最小化的需要之間的平衡作出妥協。克服時間相依的ALD系統之固有限制之一途徑係連續地提供每一反應物氣體並讓該基板連續移動穿過每一氣體。在此等系統中，存

在一相對較恆定的氣體成分，但其係定位於該處理系統之特定區域或空間。因此，此等系統將係稱為空間相依的ALD系統。

例如，頒予Yudovsky之名稱為"用於循環層沈積之氣體分配系統"的美國專利案第6,821,563號說明一空間相依的ALD處理系統，其在真空下具有用於先驅物與沖洗氣體之分離的氣體埠，其與在各氣體埠之間的真空幫浦埠交替。每一氣體埠垂直向下朝一基板引導其氣體串流。壁或隔板分離該等氣體流，而採用真空幫浦來抽空在每一氣體串流的兩側上之氣體。每一隔板之一下部部分延伸成接近該基板，例如離該基板表面0.5 mm或更遠。以此方式，將該等隔板的下部部分與該基板表面分離一距離，該距離足以允許在該等氣體串流與該基板表面反應後該等氣體串流在該等下部部分周圍朝該等真空埠流動。

一旋轉的轉盤或其他傳輸裝置係提供用以固持一或多個基板晶圓。藉由此配置，該基板係穿梭於該等不同的氣體串流下方，由此實現ALD沈積。在一具體實施例中，該基板係在穿過一室之一線性路徑中移動，在此路徑中將該基板來回傳遞數次。

頒予Suntola等人的名稱為"實行化合物薄膜的生長之方法"之美國專利案第4,413,022號顯示使用連續氣體流之空間相依的ALD之另一途徑。一氣體流陣列具備交替的來源氣體開口、載體氣體開口及真空排放開口。同樣，該基板在該陣列上的往復運動實現ALD沈積，而無需脈衝操作。

在圖 13 及 14 之具體實施例中，特定言之，藉由該基板在來源開口之一固定陣列上之一往復運動來進行一基板表面與反應蒸汽之間循序的相互作用。藉由在排放開口之間的一載體氣體開口形成擴散阻障。Suntola 等人提出，結合此一具體實施例之操作即使在大氣壓力下亦可行，但關於該方法的細節提供得極少甚或未提供。

儘管諸如在 '563 Yudovsky 與 '022 Suntola 等人的專利案中說明方法之類的方法可避免脈衝式氣體方法所固有的某些困難，但此等方法具有其他缺點。例如，可能很難在一陣列中的不同點保持一均勻的真空以及在互補壓力下保持同步的氣體流與真空，從而損及向該基板表面提供的氣體流之均勻性。該 '563 Yudovsky 專利案的氣體流輸送單元與該 '022 Suntola 等人的氣體流陣列皆不可在與該基板更緊密接近超過 0.5 mm 之情況下使用。

頒予 Selitser 的美國專利公告案第 2005/0084610 號揭示一大氣壓力原子層化學汽相沈積方法。Selitser 提出藉由將操作壓力改變為大氣壓力來獲得反應速率之異常增加，此舉將涉及反應物濃度增加數個等級，而結果增強表面反應物速率。Selitser 之具體實施例涉及用於該方法的各階段之分離的室，但圖 10 顯示其中移除室壁之一具體實施例。一系列分離的注射器係間隔於一旋轉的圓形基板支架軌道周圍。每一注射器併入獨立操作的反應物、沖洗及排氣歧管及控制器，並在該方法中每一基板從其下面經過時用作針對該每一基板之一完整的單層沈積及反應物沖洗循環。

Selitser對該等氣體注射器或歧管之特定細節說明得極少甚或未說明，但其提出該等注射器之間隔係選擇成使得藉由沖洗氣體流及併入每一注射器的排氣歧管而防止來自相鄰注射器之交叉污染。

可藉由以下專利案中更詳細說明的其他設備或系統來實現一空間相依的ALD方法：共同讓渡之美國申請案序列號11/392,007；美國申請案序列號11/392,006；美國序列號11/620,740，其皆係在上文中引用；以及美國申請案序列號11/620,744，其係由Levy申請於2007年1月8日，而名稱為"使用藉由氣體壓力與一基板分離之一施配頭的沈積系統及方法。"此等系統嘗試克服一空間ALD系統之較難方面之一方面，其係連續流動的互相反應氣體之不合需要的互混。特定言之，美國申請案序列號11/392,007採用一新穎的橫向流動圖案來防止互混，而美國申請案序列號11/620,744採用藉由該方法的反應氣體之壓力而部分輕浮之一塗布頭來實現改良的氣體分離。

將ALD與一稱為選擇性區域沈積或SAD之技術組合越來越引起人們的興趣。顧名思義，選擇性區域沈積涉及將一基板之部分處理成使得一材料僅沈積於該些所需要或選定的區域中。Sinha等人(真空協會科技期刊(J. Vac. Sci. Technol.) B 24 6 2523-2532 (2006年))已述及，選擇性區域ALD需要遮罩或"保護"一表面之指定區域以防止在該些選定區域中的ALD反應，從而確保該ALD膜成核而僅在所需要的未遮罩區域上生長。還可以具有其中以一使得該膜

僅沈積於活化區域上之方式來"活化"該表面區域之選定區域或對其進行表面修改之SAD方法。選擇性區域沈積技術存在許多可能的優點，例如消除用於膜圖案化之蝕刻方法、減少所需要的清潔步驟之數目以及將難以蝕刻之材料圖案化。Conley等人的名稱為"實行氧化鋅的選擇性原子層沈積之方法"之美國專利案第7,160,819號中顯示用於組合圖案化與沈積該半導體之一途徑。Conley等人說明用於將矽晶圓上的氧化鋅圖案化之材料。關於其他基板的使用或針對其他金屬氧化物的結果，未提供任何資訊。

### 【發明內容】

本發明係關於一種形成一圖案化薄膜之原子層沈積方法，其包含：

- (a) 提供一基板；
- (b) 將包含一沈積抑制劑材料之一成分施加於該基板，其中該沈積抑制劑材料係一有機化合物或聚合物，其可以係視需要而交聯；
- (c) 在步驟(b)後或在施加該沈積抑制劑材料之同時將該沈積抑制劑材料圖案化，以有效地提供不具有該沈積抑制劑材料之該基板的選定區域；以及
- (d) 將一無機薄膜沈積於該基板上，其包含沿伸長之實質上平行的伸長輸出開口同時引導一系列氣體，其中該系列氣體流包含(按順序)至少一第一反應氣態材料、一惰性沖洗氣體及一第二反應氣態材料，視需要將此舉重複數次，其中該第一反應氣態材料能夠與藉由該第二

反應氣態材料處置之一基板表面反應以形成該無機薄膜，其中該第一反應氣態材料係一揮發性有機金屬先驅物化合物；其中該方法實質上係在大氣壓力或高於大氣壓力而該基板在沈積期間的溫度低於 $300^{\circ}\text{C}$ 之條件下實施，而其中該無機薄膜材料實質上係僅沈積於不具有該沈積抑制劑材料的該基板之選定區域中。

在該方法之一具體實施例中，藉由沈積一沈積抑制劑材料之均勻層並隨後將該層圖案化，來施加該沈積抑制劑材料並將其圖案化。在另一具體實施例中，該沈積抑制劑材料係以圖案方式沈積於該基板上。

本發明之一優點係在與一與空間相依的ALD系統組合之一方法中使用金屬氧化物及其他材料之選擇性沈積。

本發明之一優點係其可調適用以沈積於一腹板或其他移動基板上，包括沈積至一大面積基板上。

本發明之另一優點係其允許在較佳具體實施例中在大氣壓力條件下操作。

本發明之另一優點係其可用於大氣壓力下的低溫方法，該等方法可以係實施於向環境大氣開放之一未密封的環境中。

結合顯示及說明本發明之一解說性具體實施例的附圖，在閱讀下面的詳細說明後，熟習此項技術者將明白本發明之目的、特徵及優點。

### 【實施方式】

可在低於 $300^{\circ}\text{C}$ 的最大支撐件溫度、較佳的係低於 $250$

°C、甚或在室溫左右(25°C至70°C)的溫度之條件下實施本發明之製造薄膜的方法。一旦常握本文所包含的本發明之知識，則該溫度選擇一般取決於此項技術中習知的支撐件及處理參數。此等溫度遠低於傳統的積體電路及半導體處理溫度，從而致能使用各種相對較便宜的支撐件之任何支撐件，例如撓性聚合支撐件。

因此，本發明致能生產包含具有明顯改良效能的薄膜電晶體之相對較便宜的電路。

對於下文之說明，術語"氣體"或"氣態材料"在廣義上係用於涵蓋一系列蒸發或氣態元素、化合物或材料之任一者。本文使用的其他術語，例如反應物、先驅物、真空及惰性氣體，皆具有其慣用意義，熟習該材料沈積技術者會清楚地瞭解此點。所提供之圖式並非按比例繪製而係期望顯示本發明之某些具體實施例之整體功能及結構配置。

辭令"沈積抑制劑材料"在此表示向該基板施加之材料以及由任何視需要的後續交聯或其他修改該材料的反應(其可在藉由原子層沈積將一無機薄膜沈積於該基板上之前發生)產生之材料。可在該圖案化步驟之前或期間，在將該聚合物施加至該基板上後交聯一聚合的沈積抑制劑材料。

該沈積抑制劑材料可以係一化合物或聚合物，其在施加後係隨後聚合及/或交聯。在一具體實施例中，該沈積抑制劑材料係在該基板上形成一自我組裝的單層之一化合物或聚合物。聚合物較佳的係加成聚合物，例如一聚(甲基丙烯酸全氟烷基)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸

環己酯)、聚(甲基丙烯酸苜酯)、聚(異丁烯)、聚(9,9-二辛基鄰二苯撐-2,7-雙基)、聚苯乙烯、聚(乙烯醇)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸六氟丁酯)及其共聚物，其中該烷基具有一至六個碳原子。較佳的係，該沈積抑制劑材料在使用期間呈現一至少50Å、更佳的係至少100Å、最佳的係至少300Å的抑制力，此係依據下面的範例來測量。

在施加至該基板之表面上後，可使用交聯來使一聚合沈積抑制劑材料不溶解。該交聯可在圖案化之前發生或可在圖案化期間發生，以便對該圖案化步驟作出貢獻，例如藉由採用光化學輻射及隨後移除非交聯聚合物(例如，藉由溶劑)來起始並圖案化的交聯。

在一具體實施例中，該沈積抑制劑材料包含一有機矽氧烷聚合物。該等有機矽氧烷一般係定義為包括實質上在其化學結構中包含以下成分之化合物：由交替的Si與O原子組成之一骨架或配基，其中至少一(宜係兩個)有機基團係在-O-Si-O-重複單元之任一側上附著於該Si原子。該等有機基團可具有各種取代基，例如鹵素，包括氟。更佳的係該等有機基團係獨立取代或未取代的烷基、苯基或環烷基團(其具有1至6個碳原子，較佳的係1至3個碳原子)，較佳的係取代或未取代的甲基。

有機矽氧烷聚合物係定義為包括聚合物、預聚物或具有至少20個矽氧烷重複單元之巨單體。最好的是在施加至該基板上及任何交聯或分子間反應後不可溶解的沈積抑制劑材料。此類有機矽氧烷聚合物包括隨機或嵌段及/或交聯

聚合物。

視需要，功能基團可存在於諸如端基(亦稱為端蓋)之類的有機矽氧烷聚合物上。交聯基團及/或功能基團亦可存在(例如)位於一矽氧烷骨幹之一側鏈上。

有機矽氧烷之範例包括(例如)聚(烷基矽氧)、聚(芳基矽氧)、聚(烷基芳基矽氧)及聚(烷基(芳基)矽氧)，其視需要具有功能基團。

此類功能化的聚(矽氧烷)包括環氧功能化、羧基功能化、聚醚功能化、苯酚功能化、氨基功能化、烷氧基功能化、甲基功能化、甲醇功能化、羥基功能化、乙烯基功能化、丙烯酸功能化、矽烷功能化、三氟功能化或含硫基功能化的聚(有機矽氧烷)。亦可採用嵌段共聚物，前提係包含實質上的矽氧烷重複單元。此類聚合物可以係如眾多專利案及公告案中所述而製備，或者可從(例如)General Electric、Dow Corning及Petrarch購得。

包括隨機或嵌段共聚物之較佳的聚(有機矽氧烷)聚合物包含有機基團(附著於該等矽原子)，該等有機基團獨立的係：氫；烷基，其具有從1至18個碳，例如甲基、乙烷基、丙基、丁基及類似者；一芳基團，其具有6至18個碳，較佳的係6至8個碳原子，例如甲基、苄基、萘基及類似者；一巰基烷基團，其具有從1至18個碳，例如巰丙基；一氮烷基團，其具有從1至18個碳，例如氮丙基或氮異丙基；三氟烷基，其具有1至18個碳，例如三氟甲基；或三氟甲基，其具有6至18個碳，例如三氟甲基苯基。針

對該等聚(有機矽氧烷)聚合物之較佳的重均平均分子量範圍在未交聯的情況下係200至140,000，較佳的係4,000至120,000。較佳的係，烷基團具有1至6個碳原子，更佳的係1至3個碳原子。一尤佳的有機矽氧烷聚合物包含一交聯的端乙烯基矽氧烷。

本發明之方法藉由採用將氣態材料輸送至一基板表面之一系統而提供相對於用來製造薄膜的慣用方法之一明顯偏離，該系統可經調適用以在較大且基於腹板的基板上沈積並能夠以提高的通量速度實現一極均勻的薄膜沈積。本發明之方法採用一連續的空間相依之ALD(相對於與脈衝式或時間相依的ALD)氣態材料分配。本發明之方法允許在大氣或接近大氣壓力時操作且能夠在一未密封或露天環境中操作。本發明之方法經調適成使得材料僅沈積於一基板之選定區域中。

可在本發明中使用原子層沈積來沈積作為金屬或包含一合金屬化合物之各種無機薄膜。此類合金屬化合物包括，例如(相對於週期表)一第V族或第VI族陰離子。此類合金屬的化合物可(例如)包括鋅、鋁、鈦、鉛、銦或錒之氧化物、氮化物、硫化物或磷化物或其組合。金屬包括(例如)銅、鎢、鋁、鎳、鈦或銻。

參考圖1，顯示依據本發明用於原子層沈積至一基板20上之一施配頭10之一具體實施例之一斷面側視圖。施配頭10具有：一氣體入口導管14，其用作一用以接受一第一氣態材料的入口埠；一氣體入口導管16，其係用於接收一第

二氣態材料之一入口埠；以及一氣體入口導管18，其係用於接收一第三氣態材料之一入口埠。此等氣體係經由輸出通道12在一輸出面36發出，該等輸出通道具有一可包括一擴散器之結構配置，如隨後之說明。圖1中的虛線箭頭表示從施配頭10至基板20之氣體輸送。圖1中，虛線箭頭X亦指示用於氣體排放之路徑(此圖中顯示為方向向上)及與提供一排放埠之一排放導管24流通之排放通道22。由於該等排放氣體可仍包含大量未反應的先驅物，因此可能不需要允許主要包含一反應物種之排放流與一主要包含另一物種之排放流混合。因此，吾等明白該施配頭10可包含數個獨立的排放埠。

在一具體實施例中，氣體入口導管14與16經調適用以接受在該基板表面上依序反應以實現ALD沈積之第一與第二氣體，而氣體入口導管18接收相對於該等第一及第二氣體係惰性之一沖洗氣體。施配頭10係與基板20間隔開一距離D，其可以係提供於一基板支撐件上，如隨後更詳細之說明。可藉由基板20之移動、藉由施配頭10之移動或藉由基板20與施配頭10兩者之移動在基板20與施配頭10之間提供往復運動。在圖1所示之特定具體實施例中，基板20係藉由橫跨輸出面36之一基板支撐件96以往復方式移動，如箭頭A及在基板右與左側的虛線輪廓所示。應注意，對於使用施配頭10的薄膜沈積，並不始終需要往復運動。亦可提供在基板20與施配頭10之間的其他類型之相對運動，例如基板20或施配頭10在一或多個方向上之移動。

圖2係針對藉由使用選定區域沈積(SAD)與ALD之一組合來製造一圖案化薄膜的本發明之一方法之一具體實施例之一示意性步驟圖。如步驟100所示，將一基板供應進該系統內。在步驟105中，沈積一沈積抑制劑材料。該沈積抑制劑材料一般可以係令該材料沈積受到抑制之任何材料。在一具體實施例中，該沈積抑制劑材料係專門針對欲沈積的材料而選擇。在其他具體實施例中，該沈積抑制劑材料具有一給定的抑制力；該抑制力係定義為該沈積抑制劑材料係有效時所處或所低於之層厚度。步驟105中該沈積抑制劑材料之沈積可以係採取一圖案化方式，例如使用噴墨、撓性印刷、凹版印刷、微接觸印刷、偏移微影術、貼片塗布、網版印刷或從一施體薄片轉移。在一替代性具體實施例中，步驟105可沈積該沈積抑制劑材料之一均勻層，而可視需要採用步驟110來形成該沈積抑制劑材料之一圖案化的層。

接續圖2，步驟120藉由一原子層沈積(ALD)方法來沈積所需要的薄膜材料。一般地，此沈積可以係使用任何空間相依的ALD系統。該薄膜材料係僅沈積於不存在沈積抑制劑材料之該基板的區域中。取決於該薄膜材料之使用，該沈積抑制劑材料可保持於該基板上以作後續處理，或者可以係如圖2之步驟130所示而移除。

圖3係一製造該薄膜之一ALD方法120之一較佳具體實施例的一般化步驟圖，其中使用兩個反應氣體，即一第一分子先驅物與一第二分子先驅物。氣體係從一氣體源供應並

可以係輸送至該基板，例如經由一沈積裝置。可使用將氣態材料提供給該沈積裝置之計量及閥設備。

如步驟1所示，用於該方法之一連續的氣態材料供應係提供用以將一材料薄膜沈積於一基板上。序列15中的步驟係依序應用。在步驟2中，相對於該基板之一給定區域(稱為通道區域)，引導一第一分子先驅物或反應氣態材料在一第一通道中流動於該基板之通道區域上並與之反應。在步驟3中，發生該基板與在該系統中的多通道流之相對移動，其設定針對步驟4之階段，在此階段中具有惰性氣體之第二通道(沖洗)流發生於該給定通道區域上。接著，在步驟5中，該基板與該等多通道流之相對移動設定針對步驟6之階段，在此階段中讓該給定通道區域經受原子層沈積，其中現在該基板的給定通道區域上之一第二分子先驅物與在該基板上之先前層反應以(在理論上)產生一所需材料之一單層。一第一分子先驅物係採用氣體形式，例如一諸如二乙基鋅或三甲基鋁之類的有機金屬化合物。在此一具體實施例中，該第二分子先驅物亦採用氣體形式，且可以係(例如)一非金屬的氧化化合物。該方法可包含正交朝向該基板、橫向橫跨該基板的面之氣態材料流或兩類流之某一組合。較佳的係，該等通道包含或係連接至在用於薄膜沈積的至少一施配頭之輸出面中之一系列實質上平行的伸長開口。

在步驟7中，該基板與該等多通道流之相對移動接著設定針對步驟8之階段，在此階段中再次使用一惰性氣體，

此次係用於掃除由前一步驟6產生的來自給定通道區域之多餘的第二分子先驅物。在步驟9中，再次發生該基板與該等多通道之相對移動，其設定針對一重複序列之階段，其返回至步驟2。將該循環重複建立一所需膜所需要的次數。在本方法之此具體實施例中，相對於該基板之一給定的通道區域(其對應於受一流通道覆蓋之區域)重複該等步驟。同時，在步驟1中將所需要的氣態材料供應給各種通道。在圖1中方塊15的序列之同時，正在處理其他相鄰通道區域，從而導致多個平行的通道流，如整個步驟11中所示。如上所示，平行的流可以係與該沈積裝置之輸出面實質上正交或實質上平行。

該第二分子先驅物之主要目的係將該基板表面朝與該第一分子先驅物的反應向後調節。該第二分子先驅物亦提供來自該分子氣體之材料以與該表面處的金屬組合，而與新沈積的含鋅先驅物形成一氧化物。

此特定具體實施例無需使用一真空沖洗以在將一分子先驅物施加於該基板後將其移除。多數研究者預期沖洗步驟係在ALD方法中係最重要的通量限制步驟。

例如，假定針對圖3中的兩個反應物氣體而使用AX與BY。當供應該反應氣體AX流並令其流動於一給定基板區域上時，將該反應氣體AX之原子以化學方式吸收於一基板上，而產生一A層與配位基X之一表面(相聯化學吸收)(步驟2)。接著，藉由一惰性氣體來沖洗其餘的反應氣體AX(步驟4)。接著，發生反應氣體BY之流以及AX(表面)

與BY(氣體)之間的一化學反應，從而在該基板上產生AB之一分子層(分離化學吸收)(步驟6)。沖洗其餘氣體BY及該反應之副產物(步驟8)。可藉由將該方法循環重複(步驟2至9)多次來增加該薄膜之厚度。

由於可以一次一單層的方式沈積該膜，因此其趨向於保形且具有均勻的厚度。

可藉由使用本發明之方法來製造的氧化物包括但不限於：氧化鋅(ZnO)、氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化鈣、氧化銦、氧化錫及類似者。可藉由使用本發明之方法來製造的混合結構氧化物可包括(例如)InZnO。可藉由使用本發明之方法來製造的經摻雜材料可包括(例如)ZnO:Al、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 及LiZnO。

可藉由使用本發明之方法來製造的金屬包括但不限於：銅、鎢、鋁、鎳、鈦及銻。熟習此項技術者會明白，可沈積兩個、三個或更多金屬之合金，可藉由兩個、三個或更多組分來沈積化合物，而亦可產生諸如分級膜及奈米層壓物等類似物。

此等變種僅係在交替的循環中使用本發明之特定具體實施例之變種。在本發明之精神及範疇內存在許多其他變種，因此本發明僅受隨附申請專利範圍之限制。

對於各種揮發性含鋅先驅物、先驅物組合及可用於ALD薄膜方法之反應物，參考由Glocker及Shah編輯的薄膜方法技術手冊第1卷(費城物理協會(IOP)出版社1995年)第B1.5:1至B1.5:16頁，其係引用於此；以及由Nalwa編輯的

薄膜材料手冊第1卷第103至159頁，其係引用於此，包括前一參考之表V1.5.1。

儘管氧化物基板提供用於ALD沈積之基團，但可藉由合適的表面處置來使用塑膠基板。

現在參考圖4，顯示依據本發明可在本方法中用於原子層沈積至一基板20上之一施配頭10之一具體實施例之一斷面側視圖。施配頭10具有用以接受一第一氣態材料之一氣體入口埠14、用以接受一第二氣態材料之一氣體入口埠16及用以接受一第三氣態材料之一氣體入口埠18。此等氣體係經由輸出通道12在一輸出面36發出，其具有隨後說明之一結構配置。圖4及後續圖式6A及6B中的箭頭表示從一輸出通道接收的氣態材料之擴散傳輸(而非該流)。在此特定具體實施例中，該流實質上係從該圖式頁面向外引導，如下面之進一步說明。

在一具體實施例中，氣體入口埠14與16經調適用以接受在該基板表面上依序反應以實現ALD沈積之第一與第二氣體，而氣體入口埠18接收相對於該等第一及第二氣體係惰性之一沖洗氣體。施配頭10係與基板20間隔開一距離D，其係提供於一基板支撐件上，如隨後更詳細之說明。可藉由基板20之一移動、藉由施配頭10之移動或藉由基板20與施配頭10兩者之移動在基板20與施配頭10之間提供往復運動。在圖4所示之特定具體實施例中，基板20係以往復方式橫跨輸出面36而移動，如圖4中箭頭R及在基板20的右與左側之虛線輪廓所示。應注意，對於使用施配頭10的薄膜

沈積，並不始終需要往復運動。亦可提供在基板20與施配頭10之間的其他類型之相對運動，例如基板20或施配頭10在一或多個方向上之移動，如隨後之更詳細的說明。

圖5之斷面圖顯示在施配頭10的輸出面36之一部分上發出的氣體流。在此特定配置中，每一輸出通道12(藉由隔板13分離)係與圖4所示的氣體入口埠14、16或18之一者形成氣態流流通。每一輸出通道12一般輸送一第一反應物氣態材料O或一第二反應物氣態材料M或一第三惰性氣態材料I。

圖5顯示一相對較基本或簡單的氣體配置。吾等構思在一薄膜單一沈積中可在各種埠處依序輸送複數個非金屬沈積先驅物(如材料O)或複數個含金屬的先驅物材料(如材料M)。或者，當製造複雜的薄膜材料(例如具有交替的金屬層或具有較少數量之混合於一金屬氧化物材料中的摻雜劑)時可在一單一輸出通道處施加反應物氣體之一混合物，例如金屬先驅物材料之一混合物或金屬與非金屬先驅物之一混合物。標記為I之通道間串流將任何反應物通道分離，在該等反應物通道中該等氣體可能彼此反應。第一與第二反應物氣態材料O與M彼此反應以實施ALD沈積，但反應物氣態材料O或M皆不與惰性氣態材料I反應。圖5及下文所使用的術語表明某些典型類型的反應物氣體。例如，第一反應物氣態材料O可能係一氧化氣態材料，第二反應物氣態材料M可能係一有機金屬化合物。在一替代性具體實施例中，O可表示用以形成氮化物及硫化物之一含

氮或硫的氣態材料。惰性氣態材料I可能係氮、氫、氬或一般在ALD方法中用作沖洗氣體之其他氣體。惰性氣態材料I相對於第一或第二反應物氣態材料O及M係惰性。在一具體實施例中，第一與第二反應物氣態材料之間的反應可能形成一金屬氧化物或其他二進制化合物，例如氧化鋅ZnO。兩個以上的反應物氣態材料之間的反應可能形成其他材料，例如一三元化合物，如ZnAlO。

圖6A及6B之斷面圖以簡化的示意形式顯示當基板20在輸送反應物氣態材料O與M時沿施配頭10的輸出面36經過時實行的ALD塗布操作。圖6A中，基板20之表面首先從指定為輸送第一反應物氣態材料O的輸出通道12接收一氧化材料。該基板之表面現包含一已部分反應形式的材料O，此形式之材料O容易與材料M反應。接著，當基板20傳遞進第二反應物氣態材料M之金屬化合物之路徑時，發生與M之反應，而形成一金屬氧化物或可由兩個反應物氣態材料形成之某一其他薄膜材料。

如圖6A及6B所示，在每一交替輸出通道12中於第一與第二反應物氣態材料O與M的流之間提供惰性氣態材料I。循序的輸出通道12係相鄰，即共享一共同邊界，該共同邊界係藉由在所示具體實施例中的隔板13形成。在此，藉由與基板20的表面成直角而延伸之隔板13來界定輸出通道12並將其彼此分離。

如上所述，在此特定具體實施例中，不存在散佈於該等輸出通道12之間的真空通道，即在輸送氣態材料之一通道

的任一側上皆無真空或排放通道用於汲出在該等隔板周圍的氣態材料。此有利、緊密的配置因所使用的創新性氣體流而可行。在一具體實施例中，氣體輸送陣列可對著該基板施加實質上垂直(即，成直角)的氣體流，但接著必須在相反的垂直方向上汲去已用過的氣體，因此在此情況下需要排放通道。針對每一反應物及惰性氣體沿該表面引導一氣體流(在一具體實施例中較佳的係實質上為層流)之一施配頭10可更容易地以一不同方式處置已用過的氣體及反應副產物，如隨後之說明。因此，在一較佳具體實施例中，沿該基板表面之表面且一般與其平行地引導該氣體流。換言之，該氣體流實質上係與一基板之平面成橫向而非與所處置的基板成直角。

圖7顯示從該輸出面36(即，從相對於圖4至6B的底側)觀看可用於此方法的施配頭10之一此類具體實施例的一透視圖。在此具體實施例中界定並分離相鄰輸出通道12之隔板13係表示為部分切除，以允許從氣體出口埠24流動的氣體流具有更佳的可見性。圖7亦顯示在此揭示內容之圖式中使用的參考x,y,z座標軸指定。輸出通道12實質上係平行且在對應於x座標軸之一長度方向上延伸。在使用此座標指定之條件下，基板20之往復運動或相對於基板20之運動係在該y座標方向上。

圖7顯示在此具體實施例之情況下針對從施配頭10輸送的各種氣態材料之氣體流 $F_I$ 、 $F_O$ 及 $F_M$ 。氣體流 $F_I$ 、 $F_O$ 及 $F_M$ 係在該x方向上，即沿伸長輸出通道12之長度。

圖 8A 及 8B 之斷面圖係與圖 4 至 6B 的斷面圖正交而取，並顯示在從此視圖起之一方向上的氣體流。在每一輸出通道 12 內，對應的氣態材料從一氣體輸出埠 24 流動，圖 8A 及 8B 的視圖中係以虛線顯示。在圖 8A 之具體實施例中，氣體流 F1 沿輸出通道 12 之長度而橫跨基板 20 引導該氣態材料，如參考圖 7 之說明。在此配置中流 F1 繼續並超過施配頭 10 之邊緣，向外流入環境，或者若需要則流向一氣體收集歧管(未顯示)。圖 8B 顯示針對氣體流 F2 之一替代性具體實施例，其中輸出通道 12 亦提供用以重新引導或汲去該氣體流之一排放埠 26。儘管單向流係較佳，但可發生一定程度的混合，而此混合甚至可能在一定程度上有利，此係取決於在一特定應用中涉及的流速及其他情況。

一特定的施配頭 10 可使用藉由使用該等氣體流組態或其組合之任一者來組態之輸出通道 12，該等氣體流組態或其組合之任一者即圖 8A 之 F1 流、圖 8B 之 F2 流或某一其他變種(其中將氣態材料引導為沿輸出通道 12 橫跨基板 20 而流動，較佳的係以一實質上為層流或平滑的方式且對混合加以控制)。在一具體實施例中，針對輸送一反應物氣態材料之每一輸出通道 12 而提供一或多個排放埠 26。例如，參考圖 7，用於第一及第二反應物氣態材料之輸出通道 12(標記為 O 與 M)經組態為具有排放埠 26 排出或汲去該等反應物物質，其遵循流 F2 之圖案(圖 8B)。此允許材料之一定的再循環並防止在該歧管之端附近不合需要的混合及反應。用於惰性氣態材料之輸出通道 12(標記為 I)不使用排放埠 26 而

因此遵循流F1之圖案(圖8A)。儘管在某些具體實施例中層流係較佳，但可發生一定程度的混合，而此混合甚至可能在一定程度上有利，此係取決於在一特定應用中涉及的流速及其他狀況。

排放埠26在慣用意義上並非一真空埠，而僅係提供用以汲去在其對應輸出通道12中的氣體流，從而促進在該通道內之一均勻的氣體流圖案。一負向汲取僅略小於在氣體輸出埠24處的氣體壓力之反作用力，其可輔助促進一有序的氣體流。該負向汲取可(例如)在0.9與1.0大氣壓之間的一壓力下操作，而一典型真空係(例如)低於0.1大氣壓。可提供一可選的檔板58(如圖8B中的虛線輪廓所示)用以將該流圖案重新引導進排放埠26。

由於不需要圍繞隔板13流向一真空排放裝置的氣體流，因此可將輸出面36定位成與該基板表面十分接近而相距不到1密耳(約0.025 mm)。相比而言，諸如先前引用之頒予Yudovsky的美國專利案第6,821,563號中所述者之一先前方法需要圍繞通道側壁的邊緣之氣體流而因此係限於離該基板表面0.5 mm或更大距離。在本發明中較佳的係將該施配頭10定位成更接近該基板表面。在一較佳具體實施例中，離該基板的表面之距離D可以係與該沈積裝置的輸出面或提供該等流通道的導引壁之底部相距0.4 mm或更小，較佳的係不超過0.3 mm，更佳的係不超過0.25 mm。

為沿輸出通道12的長度提供平滑流，可令氣體輸出埠24以一角度傾斜遠離法線，如圖8A及8B所示。視需要，亦

可以採用某一類型的氣體流重新引導結構以重新引導來自氣體輸出埠24之一向下的流而使其形成實質上平行於輸出面36而行進之一氣體流。

如參考圖6A及6B所特別說明，施配頭10需要相對基板20的表面之移動以便實行其沈積功能。可以若干方式獲得此相對移動，包括移動施配頭10與基板20之任一者或兩者，例如藉由提供一基板支撐件之一方法的移動。移動可以係振盪或往復，或者可能係連續的移動，此係取決於需要多少沈積循環。亦可使用一基板之旋轉，特定言之係在一分批方法中，但較佳的係連續的方法。

一般地，ALD需要多個沈積循環，隨每一循環而累積一受控制的膜深度。藉由使用先前給定的針對氣態材料類型之術語，一單一循環可(例如在一簡單的設計中)提供第一反應物氣態材料O之一施加與第二反應物氣態材料M之一施加。

用於O與M反應物氣態材料的輸出通道之間的距離決定用於往復移動以完成每一循環之所需距離。對於一範例，將需要每一輸出通道12的寬度W為一0.034英寸的標稱通道寬度、往復運動(如本文中之使用，沿y軸)為至少0.20英寸之施配頭10。對於此範例，會將基板20之一區域曝露於第一反應物氣態材料O與第二反應物氣態材料M，而在此距離上移動。在某些情況下，對均勻性的考量可能需要以每一循環中的往復運動數量來對隨機性作一測量，例如用以減小邊緣效應或沿往復行程的極點之累積。

一施配頭10可僅具有足以提供一單一循環的輸出通道12。或者，施配頭10可具有多個循環之一配置，而致能其覆蓋一較大沈積區域或致能其在一距離上的往復運動，此一距離允許在該往復運動距離之一橫越中的兩個或兩個以上沈積循環。

在一具體實施例中，該基板之一給定區域係曝露於在一通道中之一氣體流不到500毫秒，較佳的係不到100毫秒。在振盪期間該基板相對於一通道之移動係採用一至少0.1公分/秒之速度，而在該等通道中的氣體流係至少1公分/秒。較佳的係，在沈積期間該基板之溫度係低於300°C，更佳的係低於250°C。

例如，在一特定應用中，頃發現每一O至M循環在 $\frac{1}{4}$ 的經處至表面上形成一原子直徑之一層。因此，在此情況下，需要四個循環來形成在該經處理表面上之一1原子直徑的均勻層。同樣，在此情況下為形成一10個原子直徑的均勻層，則將需要40個循環。

針對在本方法之一具體實施例中使用之一施配頭10而使用的往復運動之一優點係其允許沈積至一基板20上，該基板20之區域超過輸出面36之區域。圖9示意性顯示如何可藉由使用沿該y軸的往復運動(如箭頭R所示)以及還有與該往復運動正交或成橫向的移動(相對於該x軸)來實現此較寬區域的覆蓋。同樣，必須強調在x或y方向上的運動(如圖9所示)可以係藉由施配頭10的移動或藉由具備一基板支撐件74(其提供移動)的基板20之移動或藉由施配頭10與基板

20兩者之移動來實現。

圖9中，該施配頭10與該基板20之相對運動係彼此垂直。亦可以讓此相對運動平行。在此情況下，該相對運動需要具有表示該振盪之一非零頻率成分與表示該基板20的位移之一零頻率成分。可藉由以下項目來實現此組合：與該施配頭10在一固定基板20上的位移組合之一振盪；與該基板20相對於一固定基板20施配頭10的位移組合之一振盪；或其中藉由基板20與該施配頭10兩者的移動而提供振盪及固定運動之任何組合。

在一較佳具體實施例中，可在大氣壓力或接近大氣壓力及一較寬範圍的環境及基板溫度(較佳的係在低於300°C之一溫度)之條件下實行ALD。較佳的係，需要一相對較清潔的環境來使得污染的可能性最小化；但是，在使用本發明之方法之較佳具體實施例時無需完全"清潔室"條件或一經惰性氣體填充的包覆物來獲得良好效能。

圖10顯示一原子層沈積(ALD) 60方法，其係用以製造一以氧化鋅為主的半導體，其具有用以提供一受相對較佳控制而無污染的環境之一室50。氣體供應28a、28b及28c透過供應線32向施配頭10提供該等第一、第二及第三氣態材料。視需要使用撓性供應線32來促進容易地移動施配頭10。為簡單起見，一可選的真空蒸氣恢復方法及其他支撐組件並未顯示於圖10中，但亦可供使用。一傳輸子系統54提供沿施配頭10的輸出面36傳遞基板20之一基板支撐件，從而提供在x方向上的移動，此係使用在本揭示內容中採

用的座標軸系統。可藉由一控制邏輯處理器56(例如一電腦或專用微處理器裝配件)來提供運動控制以及閥與其他支撐組件的整體控制。在圖10之配置中，控制邏輯處理器56控制一驅動器30以向施配頭10提供往復運動且還控制傳輸子系統54之一傳輸馬達52。

圖11顯示用以在一腹板配置中沈積一薄膜之一原子層沈積(ALD)系統70，其使用一固定施配頭10，在該施配頭10中該等流圖案係與圖10之組態正交而定向。在此配置中，腹板輸送器62本身之運動提供ALD沈積所需要之移動。在此環境中亦可使用往復運動，例如藉由令一腹板滾筒的旋轉方向重複反向來使得腹板基板66相對於施配頭10而向前與向後移動。亦可藉由允許該沈積裝置橫跨一弧(其軸與滾筒軸一致)之一往復運動來獲得往復運動，而同時令該腹板基板66在一恆定運動中移動。在另一具體實施例中，施配頭10之至少一部分具有一輸出面36，該輸出面36具有一定的曲率(未顯示)，此可能對某些腹板塗布應用有利。可提供凸出或凹陷曲率。

視需要，可藉由以下專利案中更詳細說明的其他設備或系統來實現此方法：共同讓渡之美國申請案序列號11/392,007；美國申請案序列號11/392,006；美國申請案序列號11/620,740；其係在上文中引用，以及美國申請案序列號11/620,744，其係由Levy申請於2007年1月8日，而名稱為"使用藉由氣體壓力與一基板分離之一施配頭的沈積系統及方法"。

在後三個申請案中的具體實施例中，一種具有用以提供薄膜材料沈積到一基板上之氣態材料之一輸出面的輸送裝置包含在三個群組之伸長發出通道之至少一群組(即，下述至少一群組)之伸長發出通道中的伸長發出通道：(i)一或多個第一伸長發出通道；(ii)一或多個第二伸長通道；以及(iii)複數個第三伸長通道，其能夠相對於該輸送裝置之輸出面而分別引導該第一氣態材料、第二氣態材料及該第三氣態材料之至少一者之流，該氣態材料流能夠直接或間接地從該至少一群組中的每一伸長發出通道被實質上正交地提供至該基板之表面。

在一具體實施例中，孔徑板係實質上平行於該輸出面而佈置，而在該等孔徑板之至少一者上的孔徑形成該等第一、第二及第三伸長發出通道。在一替代性具體實施例中，該等孔徑板係相對於該輸出面實質上垂直地佈置。

在一此類具體實施例中，該沈積裝置包含排放通道，例如用於將薄膜材料沈積到一基板上之一輸送裝置，其包含：(a)複數個入口埠，其包含至少一第一入口埠、一第二入口埠及一第三入口埠，其能夠接收分別針對一第一反應氣態材料、一第二反應氣態材料及一第三(惰性沖洗)氣態材料之一共同供應；(b)至少一排放埠，其能夠接收來自薄膜材料沈積之排放氣體，以及至少兩個伸長排放通道，該等伸長排放通道之每一者能夠與該至少一排放埠形成氣態流體流通；(c)至少三個複數個伸長輸出通道；(i)一第一複數個第一伸長輸出通道；(ii)一第二複數個第二伸長輸出

通道；以及(iii)一第三複數個第三伸長輸出通道，該等第一、第二及第三伸長輸出通道之每一者能夠分別與該等對應之第一入口埠、第二入口埠及第三入口埠之一者進行氣態流體流通；其中該等第一、第二及第三伸長輸出通道之每一者與該等伸長排放通道之每一者在一長度方向上實質上平行地延伸；其中每一第一伸長輸出通道係藉由一相對較近的伸長排放通道及一相對不太近的第三伸長輸出通道，在其至少一伸長側上與一最近的第二伸長輸出通道分離；而其中每一第一伸長發出通道與每一第二伸長發出通道係位於相對較近的伸長排放通道之間與相對沒那麼近的伸長發出通道之間。

其他具體實施例可包含與三個群組的伸長發出通道之至少一群組相關聯之一氣體擴散器，而使得該第一、第二及第三氣態材料之至少一者在薄膜材料沈積至該基板上期間分別能夠在從該輸送裝置輸送至該基板之前穿過該氣體擴散器，而其中該氣體擴散器保持來自在該至少一群組的伸長發出通道中之每一伸長發出通道的第一、第二及第三氣態材料下游之至少一者之流隔離。

在一具體實施例中，此一氣體擴散器能夠提供大於 $1 \times 10^2$ 之一針對從中穿過的氣態材料之摩擦因數，從而提供背部壓力並在該至少一第一、第二及第三氣態材料之流退出該輸送裝置之情況下增進壓力之等化。在本發明之一具體實施例中，該氣體擴散器包含該第一、第二及第三氣態材料之至少一者從中穿過之一多孔材料。在本發明之一

第二具體實施例中，該氣體擴散器包含一以機械方式形成的裝配件，其包含至少兩個元件，該等至少兩個元件包含互連通路，例如，在該等互連通路中將噴嘴連接至藉由在該等兩個元件中的平行表面區域之間的一纖細空間提供之一流路徑。

在一具體實施例中，來自該等沈積裝置的氣體流之一或多者提供至少對該基板的表面與該施配頭的面分離作出貢獻之一壓力，從而提供一"浮動頭"或"氣浮"型沈積頭，其可輔助使得該等氣體流穩定並限制該等氣體流之混合。

本發明之方法之有利之處在於其在一較寬範圍的溫度(在某些具體實施例中包括室溫或接近室溫)實行向一基板上的沈積之能力。本發明之方法可在一真空環境中操作，但尤其十分適用於在大氣壓力或接近大氣壓力下操作。

本發明之目的係提供一種不僅經由一ALD方法沈積而且藉由使用選擇性區域沈積(SAD)材料及方法來同時圖案化之圖案化薄膜。如上所述，SAD方法使用一沈積抑制劑化合物以便抑制在該非選定區域中該薄膜之ALD生長。可參考圖12A至12E來更好地理解此方法。圖12A顯示在施加該沈積抑制劑材料210之前的一基板200。儘管該基板200係解說為一裸基板，但熟習此項技術者會明白基板200可能包含多個經圖案化或未經圖案化的材料層以按需要用於電性、光學或機械之任何目的。圖12B顯示在沈積抑制劑材料210之一均勻沈積後之一基板200。圖12C解說在將該沈積抑制劑材料210圖案化進沈積遮罩225之步驟後的基板

200。可藉由此項技術中習知的任何方法來實行該圖案化，包括使用正或負性作用光阻的微影蝕刻、雷射切除或其他扣減方法。如圖所示，沈積遮罩225包含沈積抑制劑材料之區域210及用於沈積之基板區域215。圖12D解說在該所需薄膜材料的原子層沈積之步驟後的基板200。如圖所示，薄膜材料220係僅沈積於該基板200上無沈積抑制劑材料210之處。該薄膜材料220不在沈積抑制劑材料210上形成任何可觀的薄膜。圖12E解說在移除該沈積抑制劑材料210後之一經圖案化的薄膜材料200。熟習此項技術者會瞭解，在某些實例中會需要移除該沈積抑制劑材料210。

應分別結合12A、12D及12E之說明來理解圖13A、13C及13D。圖13B解說藉由該沈積抑制劑材料210的圖案化沈積形成之一沈積遮罩225。可藉由使用包括但不限於以下方法之任何添加印刷方法來實行圖案化沈積：噴墨、凹版印刷、撓性印刷、貼片塗布、網版印刷、施體轉移、微接觸印刷或偏移微影術。

## 範例

### 塗布設備之說明

所有以下薄膜範例皆採用如圖14所示之一流設置。將經淨化的氮氣流81供應給該流設置，以將氧及水污染移除至低於1 ppm。藉由一歧管將該氣體轉向至數個流量計，該等流量計控制沖洗氣體及透過起泡器轉向的氣體之流量以選擇反應先驅物。除該氮供應外，還將氣流90輸送至該設備。對該空氣進行預處理以移除濕氣。

將以下各流輸送至該ALD塗布設備：金屬(鋅)先驅物流92，其包含在氮氣中稀釋的金屬先驅物；含氧化劑的流93，其包含稀釋於氮氣中的非金屬先驅物或氧化劑；氮沖洗流95，其係僅由該惰性氣體組成。如下所述控制此等流之成分及流量。

氣體起泡器83包含液體二甲基異丙醇鋁(DMAI)，而氣體起泡器82包含二乙基鋅(DEZ)。流量計86與流量計85將純氮流輸送至該等氣體起泡器。該起泡器之輸出現包含飽和個別先驅物溶液之氮氣。將該輸出流與從流量計87輸送之一氮氣稀釋流混合，以產生金屬先驅物流92之整個流。在以下範例中，用於該介電材料之流將係如下：

流量計86：至二甲基異丙醇鋁起泡器流

流量計87：至金屬先驅物稀釋流

氣體起泡器84包含室溫下的純水。流量計88將一純氮流輸送至氣體起泡器84，其輸出代表飽和水蒸汽之一串流。藉由流量計91來控制一氣流。該水起泡器輸出與空氣串流係與來自流量計89的稀釋串流混合以產生含氧化劑流93的整個流，該流93具有一可變的水蒸汽成分、氮成分及總流量。在以下範例中，該等流將係如下：

流量計88：至水起泡器。

流量計89：至氧化劑稀釋流

流量計91：至氣流

流量計94控制欲輸送至該塗布設備之純氮流。

接著將串流或流92、93及95輸送至一大氣壓力塗布頭，

在此大氣壓力塗布頭中將其引導出該等通道或微室槽，如圖 15 所示。在該等伸長通道與該基板 97 之間存在約 0.15 mm 至 30 微米之一間隙 99。該等微室約為 2.5 mm 高、0.86 mm 寬而行經該塗布頭之 76 mm 長度。在此組態中的反應物材料係輸送至該槽之中部而從該前部及背部流出。

為實行一沈積，將該施配頭 10 定位於該基板 97 之一部分上而接著令其以一往復方式移動於該基板 97 上，如該箭頭 98 所示。該往復循環之長度為 32 mm。該往復循環之運動速率為 30 mm/秒。

#### **所使用的材料：**

- (1) Si 晶圓基板，其係切割為 2.5×2.5" 的方塊，先前在食人魚 (Piranha) 溶液中經清潔，經蒸餾水、乙醇試劑之清洗，並經乾燥。
- (2) 二甲基異丙醇鋁 (可從 Strem 化學公司購得)。
- (3) 各種 SAD 聚合物。

DEHESIVE 944 係由 Wacker 化學公司供應之一乙烯基端二甲基矽氧烷聚合物。交聯劑 V24 係由 Wacker 供應之一甲基氫聚矽氧烷。觸媒 OL 係在二甲基聚矽氧烷中之一有機鉑錯合物，其同樣係由 Wacker 供應。交聯劑 V24 與觸媒 OL 係用於乙烯基端矽氧烷聚合物 (例如 DEHESIVE 944) 之額外固化。

FMV-4031 及 PDV-1625 分別係部分氟化而部分苯代的乙烯基端二甲基矽氧烷聚合物。SIP6830.3 (在二甲基聚矽氧烷中之一有機鉑錯合物溶液) 與 HMS-301 (一甲基氫矽氧烷

與二甲基矽氧烷共聚物)分別係用於乙炔基端矽氧烷聚合物(例如 FMV-4031 及 PDV-1625)的額外固化之一觸媒及一交聯劑。FMV-4031、PDV-1625、HMS-301 及 SIP6830.3 係由 Gelest 公司供應。

十七氟代-1,1,2,2-四氫癸基三氯矽烷係從 Gelest 公司購買。

950 PMMA 係一以聚(甲基丙烯酸甲酯)為主的正性工作光阻，其係由 MicroChem 供應。

CT2000L 係由 Fuji 光化學公司供應之一光阻。

聚(四氟甲基丙烯酸丙酯)、聚(六氟甲基丙烯酸丁酯)、聚(甲基丙烯酸環己酯)、聚(甲基丙烯酸苄酯)、聚苯乙烯及聚(丙烯酸)係從 Sigma-Aldrich 購買之試劑。

### 比較範例 1

藉由使用大氣壓力 ALD 方法來製備  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介電層

此範例說明在一 Si 晶圓基板上之一  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層之一薄膜塗層的製備。美國專利申請案第 11/627,525 號已詳細說明用於製備該等  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及 ZnO 層之裝置。將一  $2.5 \times 2.5$  平方英寸 ( $62.5 \text{ mm}^2$ ) Si 晶圓定位於此裝置之壓板上，藉由一真空輔助將其固持於適當位置並加熱至  $200^\circ\text{C}$ 。具有 Si 基板之壓板係定位於該塗布頭下，該塗布頭引導該等活性先驅物氣體的流。藉由使用一測微計將該 Si 晶圓基板與該塗布頭之間的時間調整為 30 微米。

該塗布頭具有隔離的通道，下列氣體(水蒸汽)經由該等通道而流動：(1)惰性氮氣；(2)氮、空氣及水蒸汽之一混

合物；以及(3)在氮中的活性烷基金屬蒸汽(DMAI)之一混合物。藉由個別的層流控制計讓氮透過包含於一氣密起泡器中的純液體DMAI而起泡來控制該活性烷基金屬蒸汽之流速。由於在室溫下DMAI之相對較低的蒸汽壓力，因此將該DMAI起泡器及向該塗布頭的輸送線加熱至60°C。亦將該塗布頭之溫度保持於60°C。藉由調整在一起泡器中穿過純水的氮之起泡速率來控制該水蒸汽流。在將該等個別氣體之流速調整為下面範例1表1中所示設定之條件下，藉由針對所指定的循環數目讓該塗布頭橫跨該基板而振盪來起始該塗布方法。所完成的塗布係具有一1125Å的平均厚度之一完全均勻的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>沈積。

表格 1

樣本	層	Me <sub>2</sub> Al-iOPr *	Et <sub>2</sub> Zn	水	具有烷基金屬之N <sub>2</sub> 載體氣體	用於水的N <sub>2</sub> 載體氣體	N <sub>2</sub> 惰性沖洗	循環	基板溫度，°C
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	0	15	45	90	644	400	200
2	ZnO	0	13	15	45	90	644	300	200

\*以sccm (標準立方釐米/分鐘)計之流量值

### 比較範例 2

#### 藉由使用大氣壓力ALD方法來製備ZnO半導體層

此範例說明在一Si晶圓基板上之一ZnO層之一薄膜塗層的製備。將一2.5×2.5平方英寸(62.5 mm<sup>2</sup>) Si晶圓定位於該ALD裝置之壓板上，藉由一真空輔助將其固持於適當位置並加熱至200°C。將具有Si基板之壓板定位於該塗布頭

下，該塗布頭引導該等活性先驅物氣體的流。藉由使用一測微計將該Si晶圓基板與該塗布頭之間間隔調整為30微米。

該塗布頭具有隔離的通道，下列氣體(水蒸汽)經由該等通道而流動：(1)惰性氮氣；(2)氮、空氣及水蒸汽之一混合物；以及(3)在氮中的活性烷基金屬蒸汽(二乙基鋅，DEZ)之一混合物。藉由個別的層流控制計讓氮透過包含於一氣密起泡器中的純液體DEZ而起泡來控制該活性烷基金屬蒸汽之流速。藉由調整在一起泡器中穿過純水的氮之起泡速率來控制該水蒸汽流。在將該等個別氣體之流速調整為下面範例2表1中所示設定之條件下，藉由針對所指定的循環數目讓該塗布頭橫跨該基板而振盪來起始該塗布方法。所完成的塗布係具有一565Å的平均厚度之一完全均勻的ZnO沈積。

### 範例1

藉由矽氧烷聚合物對 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 介電層之選擇性區域沈積(SAD)

依據表2所指定的公式藉由將各成分溶解於甲苯與庚烷之一混合物中來製備DEHESIVE 944乙烯基端二甲基矽氧烷聚合物("矽氧烷聚合物")之部分A與部分B之溶液。接著混合等量的部分A與B，並藉由使用甲苯與庚烷(33/48比率)之一混合物來將其稀釋10倍，以形成該矽氧烷聚合物之儲備溶液。

表格 2

成分	部分A	部分B
矽氧烷聚合物(30%為固體)	90.0	90.0
交聯劑V24	0.1	0.0
觸媒OL	0.0	3.0
甲苯	2000.0	2000.0
庚烷	2910.0	2910.0

接著以該矽氧烷聚合物儲備溶液來塗布一 Si 晶圓之一半來測試該矽氧烷聚合物對  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 SAD 能力。藉由透明膠帶以一聚醯亞胺 (Kapton) 薄片將該 Si 晶圓的一半黏上膠帶，而將該矽氧烷聚合物儲備溶液旋塗到未黏上膠帶的一半上 (1分鐘 3000 RPM)。移除該膠帶及聚醯亞胺聚合物薄片及膠帶，並藉由甲醇來擦拭該晶圓以移除膠帶殘餘物 (經矽氧烷聚合物塗布的側未經擦拭)。接著在讓該晶圓經受一  $\text{Al}_2\text{O}_3$  沈積之前在  $120^\circ\text{C}$  下將其加熱 2 分鐘，此係使用 DMAI 先驅物，遵循與比較範例 1 所說明者相同的程序。在 300 個沈積循環後，在該晶圓之不受保護的側上形成具有一  $960\text{\AA}$  的平均厚度之一均勻的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜，但在受矽氧烷聚合物覆蓋的側上未找到可偵測的沈積。

### 範例 2

藉由矽氧烷聚合物對 ZnO 半導體層之選擇性區域沈積 (SAD)

令一半側係塗布有一 DEHESIVE 944 矽氧烷聚合物的薄

層(如範例1之說明)之一Si晶圓經受遵循與比較範例2中所述者相同之程序的ZnO沈積。在300個沈積循環後，在不受保護的側上形成具有一565Å的平均厚度之一均勻的ZnO膜，但在受矽氧烷聚合物保護的側上未找到可偵測的ZnO沈積。

### 範例3

**藉由矽氧烷聚合物對IZO半導體層之選擇性區域沈積(SAD)**

令一半側係塗布有一DEHESIVE 944矽氧烷聚合物的薄層(如範例1中所述)之一Si晶圓經受InZnO (IZO)沈積，其遵循與比較範例2中所述者相同的程序，不同之處係將一三甲基錫蒸氣流與該二乙基鋅流組合。該固體三甲基錫(TMI)先驅物係包含於一玻璃起泡器中，而在一氮流中將其蒸汽帶走。進入該DEZ與TMI起泡器的氮流之相對比率分別係13與80 sccm。將該Si晶圓保持於一240°C之溫度。在300個沈積循環後，在不受保護的側上沈積具有一565Å的平均厚度之一均勻的IZO膜，但在受矽氧烷聚合物保護的側上未找到可偵測的IZO沈積。

### 範例4

**藉由氟化矽氧烷聚合物對ZnO半導體層之選擇性區域沈積(SAD)**

依據下表3所指定的公式藉由將各成分溶解於甲苯與庚烷之一混合物中來製備FMV-4031部分氟化的乙烯基端二甲基矽氧烷聚合物之部分A與部分B之溶液。接著混合等

量的部分A與B，並藉由使用甲苯與庚烷(33/48比率)之一混合物來將其稀釋10倍，以形成該氟化矽氧烷聚合物之儲備溶液。

表格3

成分	部分A	部分B
氟化矽氧烷FMV-4031	49.0	45.0
SIP6830.3	0.1	0.0
HMS301	0.0	5.0
甲苯	2017.0	1996.0
庚烷	2934.0	2904.0

接著，藉由與比較範例2所說明者相同之程序來測試該氟化矽氧烷聚合物FMV-4031對ZnO之SAD能力。在300個沈積循環後，在該晶圓之不受保護的側上形成具有一415Å的平均厚度之一均勻的ZnO膜，但在受該部分氟化的矽氧烷聚合物覆蓋之側上未找到可偵測的沈積。

#### 範例5

藉由苯代矽氧烷聚合物對ZnO半導體層之選擇性區域沈積(SAD)

依據下表4所指定的公式藉由將各成分溶解於甲苯與庚烷之一混合物中來製備部分苯代的乙烯基端二甲基矽氧烷聚合物PDV-1625之部分A與部分B之溶液。接著混合等量的部分A與B，並藉由使用甲苯與庚烷(33/48比率)之一混合物來將其稀釋10倍，以形成部分苯代的乙烯基端二甲基氟化矽氧烷聚合物之儲備溶液。

表格 4

成分	部分A	部分B
苯代矽氧烷聚合物 PDV-1625	49.0	45.0
SIP6830.3	0.1	0.0
HMS301	0.0	5.0
甲苯	2017.0	1996.0
庚烷	2934.0	2904.0

接著，藉由與比較範例 2 所說明者相同之程序來測試氟化矽氧烷聚合物對 ZnO 之 SAD 能力。在 300 個沈積循環後，在該晶圓之不受保護的側上形成具有一 425Å 的平均厚度之一均勻的 ZnO 膜，但在受 PDV-1625 矽氧烷覆蓋的側上未找到可偵測的沈積。

#### 範例 6 至 20

藉由其他材料對 ZnO、IZO 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層之選擇性區域沈積 (SAD)

大量材料已就其引導藉由本文所述空間 ALD 方法製造的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO 及 IZO(銻 ZnO) 層之能力而接受測試。藉由透明膠帶將該 Si 晶圓之一半貼上膠帶，而將在適當溶劑中的引導材料(一般係 0.1 至 1%)之一稀釋溶液旋塗至該未貼膠帶的一半上(1 分鐘 2000 RPM)。接著移除該膠帶並藉由甲醇來擦試該晶圓以移除膠帶殘餘物(引導材料未經擦拭)。該晶圓係沈積有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 ZnO，而實行橢圓光度法來決定針對每一候選引導材料之抑制程度。為簡化報告，將抑制力

定義為在該沈積抑制劑表面上實質上不形成任何薄膜時所處或所低於之層厚度。因此，在下表5中報告的抑制力值係形成於該沈積抑制劑材料表面上的薄膜與形成於該基板上的膜之間的差。對於生長至大於該抑制力之一厚度的膜，在該引導材料上觀察到某一薄膜形成。表5列出選擇性結果作為範例6至20。

表格5

範例編號	金屬氧化物	沈積抑制劑材料	抑制力(Å)
6	ZnO	聚(四氟甲基丙烯酸丙酯)	>470
7	ZnO	聚(六氟甲基丙烯酸丁酯)	>395
8	ZnO	CT2000L光阻	181
9	ZnO	聚(甲基丙烯酸甲酯)	374
10	ZnO	聚(甲基丙烯酸環己酯)	267
11	ZnO	聚(甲基丙烯酸苜酯)	322
12	ZnO	聚(異丁烯)	320
13	ZnO	聚(9,9-二辛基鄰二苯撐-2,7-雙基)	181
14	ZnO	聚苯乙烯	124
15	ZnO	聚(乙烯醇)，98%水解	110
16 (比較性)	ZnO	聚(丙烯酸)	0
17	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	聚(甲基丙烯酸甲酯)	733
18	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	聚(六氟甲基丙烯酸丁酯)	791
19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CT2000L光阻	67
20	IZO	聚(甲基丙烯酸甲酯)	329

## 範例21

使用大氣壓力ALD方法藉由一SAD聚合物來製備一圖案化的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介電層

此範例說明一圖案化的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層之一薄膜塗層(樣本2)的製備，該圖案化的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層包含由一Si晶圓基板、一SAD聚合物之一圖案化層、在該SAD聚合物不覆蓋的區域中沈積之一 $1100\text{\AA}$ 厚度的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 介電層。

依據以下步驟來製備一沈積抑制聚合物之圖案化層：

- (1) 以3000 rpm旋塗5份在苯甲醚/甲苯中0.4%的950 PMMA溶液與1份在甲苯/庚烷中的DEHESIVE 944聚矽氧烷。
- (2) 在 $120$ 至 $180^\circ\text{C}$ 下加熱1至2分鐘後，在氮存在的條件下透過一柵格線圖案化的光罩將經塗布的樣本曝露於深紫外線下5至15分鐘。
- (3) 接著藉由甲苯將所曝露的樣本顯影45至90秒，接下來進行3次沖洗。在該顯影步驟期間移除所曝露的區域。

接著讓具有一圖案化的沈積抑制聚合物層之基板經受 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 沈積。以與上述比較範例1中的程序相同之方式製備圖案化的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 塗層。完成的圖案化塗層呈現為 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 線之一清晰的柵格線圖案。圖6係已完成的範例21之一照片；該圖案化薄膜220係 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，而可將該沈積抑制材料210視為開放的空間。

## 範例22

使用大氣壓力ALD方法藉由一SAD聚合物來製備一圖案化的ZnO半導體層

此範例說明一圖案化的ZnO層之一薄膜塗層的製備，該

圖案化的 ZnO 層包含一 Si 晶圓基板、一 SAD 聚合物之一圖案化層、在該 SAD 聚合物不覆蓋的區域中沈積之一 1000Å 厚度的 ZnO 介電層。

一 SAD 聚合物之圖案化層係依據範例 21 中說明的程序來製備。

接著讓具有一圖案化的 SAD 聚合物層之基板經受 ZnO 沈積。以與上述比較範例 2 中的程序相同之方式製備圖案化的 ZnO 塗層。完成的圖案化塗層呈現為 ZnO 線之一清晰的柵格線圖案。

### 範例 23

此範例解說一圖案化的氧化鋅塗層之形成。將一沈積抑制劑材料印刷於一矽晶圓上。藉由使用一大氣壓力 ALD 塗布頭來實現氧化鋅之沈積，從而引起在不具有該沈積抑制劑材料的區域中該氧化鋅膜之選擇性生長。

藉由在一 70% 硫酸溶液與一 30% 過氧化氫的 30% 溶液 (保持於約 100°C) 中進行處理將一矽晶圓清洗 10 分鐘，而接著在氧電漿中對其作 3 分鐘的處理。藉由使用一觸點毛細管向 5 cc 的癸烷添加該沈積抑制劑材料 (十七氟代 1,1,2,2-四氫癸基) 三氯矽烷之一液滴。將所得溶液之一薄層施加至在其表面中具有一圖案化凸版結構之一聚 (二甲基矽氧烷) (PDMS) 彈性壓印器。將該凸版固持於流動的氮下直至其呈現為乾燥，而接著令該壓印器接觸到經清潔的矽晶圓並將其固持三分鐘。藉由使用此程序，使用該 PDMS 凸版結構之凸起部分將該沈積抑制劑材料之分子傳輸至該基板

之表面而形成一沈積抑制劑材料圖案。在印刷後，藉由使用一大氣壓力ALD塗布頭將一氧化鋅塗層施加於該基板。所產生的氧化鋅膜以一圖案生長，而將氧化鋅選擇性地沈積於未藉由該沈積抑制劑材料層處理之區域上。所得樣本之光學檢查顯示該氧化膜係優先沈積於未藉由該沈積抑制劑材料處理之區域上。該圖案化區域之輪廓測量顯示該印刷沈積抑制劑材料具有一200Å之抑制力。

#### 範例24

範例24及25解說藉由使用一直接印刷方法來沈積該沈積抑制劑材料而形成圖案化的氧化鋅與氧化鋁塗層。將該沈積抑制劑材料之一圖案印刷於一矽晶圓上。藉由使用一大氣壓力ALD塗布頭來沈積氧化鋁。此引起該氧化物膜在該沈積抑制劑材料未覆蓋的區域中之選擇性生長。

藉由在一70%硫酸溶液與一30%過氧化氫的30%溶液(保持於約100°C)中進行處置將一矽晶圓清洗10分鐘，而接著在氧電漿中對其作3分鐘的處置。如範例1所述而製備一沈積抑制劑材料溶液。將此溶液之一薄層施加至在其表面中具有一圖案化凸版結構之一聚(二甲基矽氧烷)(PDMS)彈性壓印器。將該凸版在流動的氮下固持1分鐘，而接著令該壓印器接觸到經清潔的矽晶圓並將其固持三分鐘。從該樣本移除該壓印器，而接著在120°C下於一熱板上將該樣本加熱2分鐘。藉由使用此程序，使用該PDMS凸版結構之凸起部分將該沈積抑制劑材料之分子傳輸至該基板之表面而形成一沈積抑制劑材料圖案。在印刷後，如比較範例1中

所述，藉由使用一大氣壓力ALD塗布頭將一氧化鋁塗層施加於該基板。所得之氧化鋁膜以一圖案生長，而在藉由該沈積抑制劑材料層處理之區域上不會有可偵測的氧化鋁沈積。

### 範例 25

以與針對範例 24 所述者相同的方式來製備一樣本，不同之處係將一氧化鋅塗層沈積於圖案化的沈積抑制劑材料層上。所得之氧化鋁膜以一圖案生長，而在藉由該沈積抑制劑材料層處理之區域上不會有可偵測的氧化鋁沈積。

### 範例 26

使用噴墨印刷的SAD聚合物及使用噴墨印刷的銀奈米粒子形成該等閘極、源極及汲極電汲而藉由氧化鋅與氧化鋁的受引導生長來製備一以氧化鋅為主的TFT陣列

此範例解說藉由使用一噴墨印刷的SAD聚合物來引導氧化鋁及氧化鋅膜的沈積而使用噴墨印刷的銀奈米粒子來形成該等閘極、源極及汲極電極來製備之一以氧化鋅為主的TFT陣列之形成。

噴墨印刷的膜係藉由使用由受一組X與Y轉換平臺支撐之一樣本壓板、受一Z轉換平臺支撐之一壓電需求模式印刷頭組成之一系統來控制此等組件而製備。此噴墨系統之印刷頭適合用於分配在20至60微微升(picoliter)範圍內的小液滴。將約2 cc的欲印刷流體放置於一樣本匣中，接著將該樣本匣用螺絲固定至該印刷固定裝置。藉由使用加壓氮來以墨水給該印刷頭塗底漆。一墨匣係載有一包含籠狀

(ca.) 30 nm 奈米粒子的銀奈米粒子分散液，其係從 Cabot(新墨西哥州 Albuquerque 市)購得。在 60°C 下將一清潔的玻璃基板放置於該樣本支架上，而噴墨印刷銀奈米粒子之一圖案，其係由分開 2 mm 之均勻間隔的列組成。在空氣中於 200°C 將所得樣本加熱 10 分鐘以形成該等 TFT 之導電閘極線。繼此方法之後，一墨匣係載有一 SAD 聚合物，該 SAD 聚合物係由在苯甲醚中之一 1% 的 PMMA (75 K) 溶液組成。將該樣本放置於該噴墨印刷系統之樣本支架上，而將該 SAD 聚合物印刷為 2 mm 間隔的水平與垂直列之一圖案。借助一俯視相機使得該等閘極線在此柵格圖案內居中。當該印刷步驟完成時，遵循與針對比較範例 1 所說明的實驗程序相同之程序來沈積一 ALD 氧化鋁塗層。光學顯微鏡方法指示此方法引起氧化鋁在該 SAD 聚合物未覆蓋的區域中之選擇性沈積，從而直接形成用於該 TFT 陣列的介電質膜之所需圖案。將所產生的樣本放置於該噴墨印刷系統之樣本支架上，而以與該第一組 SAD 聚合物柵格線均勻間隔的水平及垂直列之一圖案印刷該 SAD 聚合物，從而在每一介電膜上界定針對該半導體膜之一邊界區域與一內部區域。當該印刷步驟完成時，遵循與針對比較範例 2 所說明的實驗程序相同之程序來沈積一 ALD 氧化鋅塗層。ZnO 在該等內部區域(即，該 SAD 聚合物未覆蓋之該些區域)中的選擇性沈積直接形成用於該 TFT 陣列的 ZnO 膜之所需圖案。在此方法後，將該樣本放置於上述噴墨印刷系統之樣本支架上。藉由使用與在製造該閘極時所採用者相同的銀奈米粒

子墨水，將源極與汲極電極之所需圖案印刷於該樣本上，而借助一俯視相機使其與該等閘極電極對齊。當該印刷步驟完成時，在200°C下對該樣本進行十分鐘的退火。此刻，在該陣列中的每一TFT係由以下幾項組成：(a)一閘極電極，其係從經退火的銀奈米粒子衍生；(b)一氧化鋁膜，其係在該閘極電極上居中；(c)一較小的ZnO膜，其係在該氧化鋁膜上居中；以及(d)一源極及汲極電極，其係從在該閘極電極上居中之經退火的銀奈米粒子衍生而得。所得樣本之電性測試指示該等氧化鋅與氧化鋁膜選擇性地生長於未受所印刷的SAD聚合物覆蓋之該些區域上，因為藉由使用此程序來形成電性隔離之以氧化鋅為主的電晶體。此指示該等氧化物膜之選擇性沈積成功地將該薄膜電晶體圖案化。

### 【圖式簡單說明】

雖然本說明書結束時會在申請專利範圍中特別指出標的並清楚地主張本發明之標的，但鹹信可從以上說明並結合附圖來更好地瞭解本發明，其中：

圖1係針對本發明之一具體實施例用於原子層沈積之一施配頭之一斷面側視圖；

圖2係說明本方法之一具體實施例之步驟之一流程圖；

圖3係說明用於在本發明之一具體實施例中使用之一ALD方法的步驟之一流程圖；

圖4係用於可在本方法中使用的原子層沈積之一沈積裝置之一具體實施例之一斷面側視圖；

圖 5 係在氣態材料之一範例性系統之情況下將氣態材料分配至一經受薄膜沈積的基板之一具體實施例之一斷面側視圖；

圖 6A 及 6B 係一氣態材料系統之分配之一具體實施例的斷面側視圖，其示意性顯示隨附的沈積操作；

圖 7 係從輸出面側觀看沈積裝置之一具體實施例之一部分(其顯示輸出通道相對於該基板之方向)以及往復運動(其顯示在該沈積裝置中的氣體流之一範例性配置)之一透視圖；

圖 8A 及 8B 係與前面圖式 4 至 6B 之斷面圖正交所取之斷面圖，其顯示在各項具體實施例中針對輸出通道之氣體流動方向；

圖 9 係顯示用於往復及正交移動之一替代性運動圖案之一示意圖；

圖 10 係使用依據本發明的方法之一沈積系統之一具體實施例之一方塊圖；

圖 11 係顯示依據本方法向一移動腹板施加的沈積系統之另一具體實施例之一方塊圖，而該沈積裝置係固定；

圖 12A 至 12E 顯示在依據本發明之一方法之一具體實施例中在一基板上形成於不同點的層；

圖 13A 至 13D 顯示在本方法之另一具體實施例中在一基板上處於不同點之層；

圖 14 係在一範例性方法中使用之一沈積裝置之一斷面側視圖，其顯示向經受該等範例的薄膜沈積方法之一基板提

供的氣態材料之配置；

圖 15 係在圖 14 之方法中使用之一沈積裝置之一斷面側視圖，其顯示向經受該等範例的薄膜沈積方法之一基板提供的氣態材料之配置；

圖 16 係藉由本發明之一具體實施例製造之一圖案化薄膜的一照片。

### 【主要元件符號說明】

- |            |                         |
|------------|-------------------------|
| 1          | 針對系統之連續的氣態材料供應          |
| 2          | 在基板的通道區域上之第一分子先驅物的第一通道流 |
| 3          | 基板與多通道流之相對移動            |
| 4          | 在通道區域上具有惰性氣體的第二通道流      |
| 5          | 基板與多通道流之相對移動            |
| 6          | 在通道區域上第二分子先驅物的第三通道流     |
| 7          | 基板與多通道流之相對移動            |
| 8          | 在通道區域上具有惰性氣體之第四通道流      |
| 9          | 基板與多通道流之相對移動            |
| 10         | 施配頭                     |
| 11         | 平行的多通道流                 |
| 12         | 輸出通道                    |
| 13         | 隔板                      |
| 14, 16, 18 | 氣體入口埠                   |

15	序列
20	基板
22	排放通道
24	氣體輸出埠
26	排放埠
28a, 28b, 28c	氣體供應
30	驅動器
32	供應線
36	輸出面
50	室
52	傳輸馬達
54	傳輸子系統
56	控制邏輯處理器
58	檔板
60	原子層沈積 (ALD) 方法
62	腹板輸送器
66	腹板基板
70	原子層系統
74	基板支撐件
81	氮氣流
82, 83, 84	氣體起泡器
85, 86	流量計
87, 88	流量計
89, 91, 94	流量計

90	氣流
92	金屬先驅物流
93	含氧化劑流
95	氮沖洗流
96	基板支撐件
97	範例性基板
98	箭頭
99	間隙
100	提供一基板
105	施加該沈積抑制劑材料
110	將該沈積抑制劑材料圖案化
120	ALD
130	移除該沈積抑制劑材料
200	基板
210	沈積抑制劑材料
215	用於沈積之基板部分
220	經圖案化的薄膜材料
225	沈積遮罩
A	箭頭
D	距離
F1、F2	氣體流
F <sub>I</sub> 、F <sub>O</sub> 、F <sub>M</sub>	氣體流
I	惰性氣態材料
M	第二反應氣態材料

O	第一反應氣態材料
R	箭頭
X	箭頭

## 五、中文發明摘要：

本發明揭示一種形成一圖案化薄膜之原子層沈積方法，其包含：提供一基板；將一沈積抑制劑材料施加於該基板，其中該沈積抑制劑材料係一有機化合物或聚合物；以及在步驟(b)後或在施加該沈積抑制劑材料的同時，將該沈積抑制劑材料圖案化，以有效地提供不具有該沈積抑制劑材料之該基板的選定區域。一無機薄膜材料實質上係僅沈積於不具有該沈積抑制劑材料之該基板的選定區域中。

## 六、英文發明摘要：

An atomic-layer-deposition process for forming a patterned thin film comprising providing a substrate, applying a deposition inhibitor material to the substrate, wherein the deposition inhibitor material is an organic compound or polymer; and patterning the deposition inhibitor material either after step (b) or simultaneously with applying the deposition inhibitor material to provide selected areas of the substrate effectively not having the deposition inhibitor material. An inorganic thin film material is substantially deposited only in the selected areas of the substrate not having the deposition inhibitor material.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種形成一圖案化薄膜的原子層沈積方法，其包含：
  - (a) 提供一基板；
  - (b) 將包含一沈積抑制劑材料之一成分施加於該基板，其中該沈積抑制劑材料係一有機化合物或聚合物，該聚合物可以係視需要而交聯；
  - (c) 在步驟(b)後或在施加該沈積抑制劑材料的同時，將該沈積抑制劑材料圖案化，以有效地提供不具有該沈積抑制劑材料之該基板的選定區域；
  - (d) 將一無機薄膜沈積於該基板上，其包含同時沿實質上平行的伸長輸出開口引導一系列氣體流，其中該系列氣體流包含(按順序)至少一第一反應氣態材料、一惰性沖洗氣體及一第二反應氣態材料，視需要將此舉重複數次，其中該第一反應氣態材料能夠與藉由該第二反應氣態材料處置之一基板表面反應以形成該無機薄膜，其中該第一反應氣態材料係一揮發性有機金屬先驅物化合物；其中該方法係實質上在大氣壓力或高於大氣壓力且該基板在沈積期間的溫度低於300°C的條件下實施，且其中該無機薄膜材料實質上係僅沈積於不具有該沈積抑制劑材料之該基板的該等選定區域中。
2. 如請求項1之方法，其中該無機薄膜係一金屬或包含一含金屬化合物。
3. 如請求項2之方法，其中該含金屬化合物包含一第V族或第VI族陰離子。

4. 如請求項2之方法，其中該含金屬化合物係一氧化物、氮化物、硫化物或磷化物。
5. 如請求項2之方法，其中該含金屬化合物包含鋅、鋁、鈦、鉛、銻或銻。
6. 如請求項2之方法，其中該金屬係銅、鎢、鋁、鎳、鈦或銻。
7. 如請求項1之方法，其中該沈積抑制劑材料係一化合物或聚合物，該化合物或聚合物係在施加於該基板表面後接著交聯。
8. 如請求項1之方法，其中該沈積抑制劑材料係在該基板上形成一自我組裝之單層之一化合物或聚合物。
9. 如請求項1之方法，其中該沈積抑制劑材料係選自由以下項目所組成之群：聚(甲基丙烯酸全氟烷基)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸環己酯)、聚(甲基丙烯酸苄酯)、聚(異丁烯)、聚(9,9-二辛基鄰二苯撐-2,7-雙基)、聚苯乙烯、聚(乙烯醇)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸六氟丁酯)及其共聚物，其中每一該烷基具有一至六個碳原子。
10. 如請求項1之方法，其中該沈積抑制劑材料具有一至少50Å之抑制力。
11. 如請求項1之方法，其中施加該沈積抑制劑材料並將其圖案化之該方法包含沈積一均勻的沈積抑制劑材料層，且隨後將該層圖案化。
12. 如請求項11之方法，其中該層係均勻沈積且隨後係藉由

微影蝕刻圖案化。

13. 如請求項1之方法，其中施加該沈積抑制劑材料並將其圖案化之該等方法包含以圖案方式沈積該沈積抑制劑材料。
14. 如請求項13之方法，其中該圖案方式的沈積係藉由噴墨印刷、凹版印刷、撓性印刷、微接觸印刷、偏移微影術。
15. 如請求項1之方法，其中該系列氣體流係藉由一沈積裝置提供，該沈積裝置包含(在平面圖中面對該基板觀之)在一原子層沈積施配頭之一輸出面中之一系列實質上平行的伸長輸出開口，該輸出面係定位於該基板上並與其緊密接近，該沈積裝置之該輸出面與該基板表面之間隔不超過1 mm。
16. 如請求項15之方法，其中在用於該第一反應氣態材料與該第二反應氣態材料的伸長輸出開口之間，存在伸長的排放通道。
17. 如請求項1之方法，其中將該基板之一給定區域曝露於一伸長輸出開口中之一氣體流不到100毫秒。
18. 如請求項1之方法，其中該基板相對於一沈積裝置之移動係採用一至少0.1公分/秒之速度。
19. 如請求項1之方法，其中該系列氣體流係採用一至少1公分/秒之速度。
20. 如請求項1之方法，其中在沈積期間該基板之該溫度係低於200°C。

21. 如請求項1之方法，其中該第二反應氣態材料係一非金屬化合物。

22. 如請求項1之方法，其中該方法係用於製造一薄膜電晶體中之一半導體，其中一薄膜包含一以氧化鋅為主的材料，該方法包含在一 $250^{\circ}\text{C}$ 的基板溫度下於一基板上形成一以氧化鋅為主之材料的至少一層。

其中該以氧化鋅為主的材料係至少兩個反應氣體之一反應產物，即包含一有機鋅先驅物化合物之一第一反應氣體與包含一含氧氣態材料之一第二反應氣體。

23. 如請求項1之方法，其中該基板或一用於該基板之支撐件包含一移動腹板，其中用於該基板之該支撐件將該基板之一表面與一沈積裝置之一輸出面保持一不超過0.3 mm的分離距離。

24. 如請求項1之方法，進一步包含使用該方法來製造在一n型以氧化鋅為主之薄膜半導體中之至少一薄膜。

25. 如請求項24之方法，其中該薄膜係一閘極電極材料、在一閘極電極材料上之一介電層、在該閘極介電質上之一n型以氧化鋅為主之薄膜半導體，及/或與該n型以氧化鋅為主之薄膜半導體鄰近之一源極電極與一汲極電極。

十一、圖式：

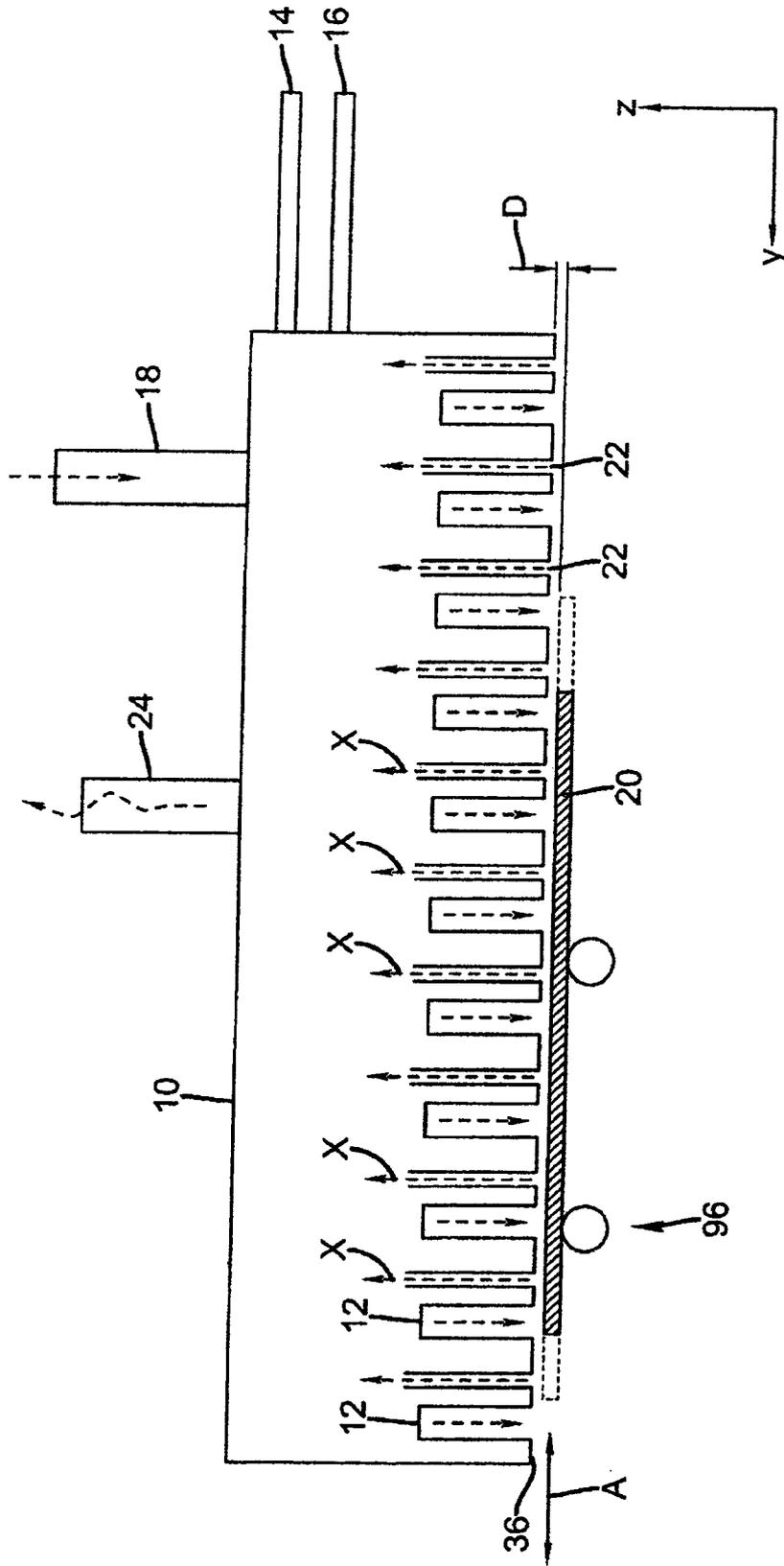


圖 1

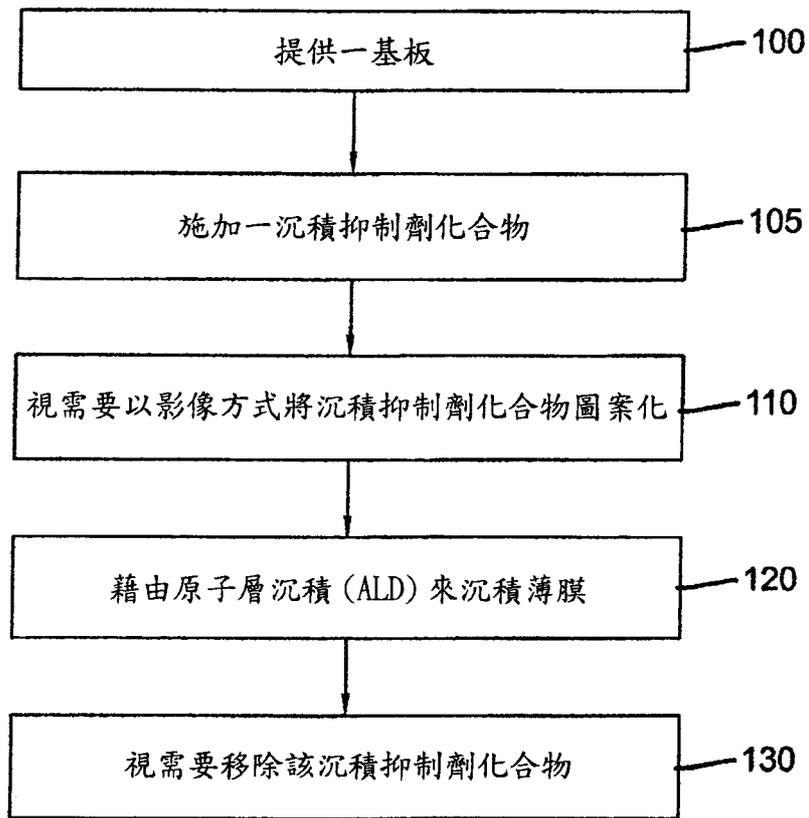


圖 2

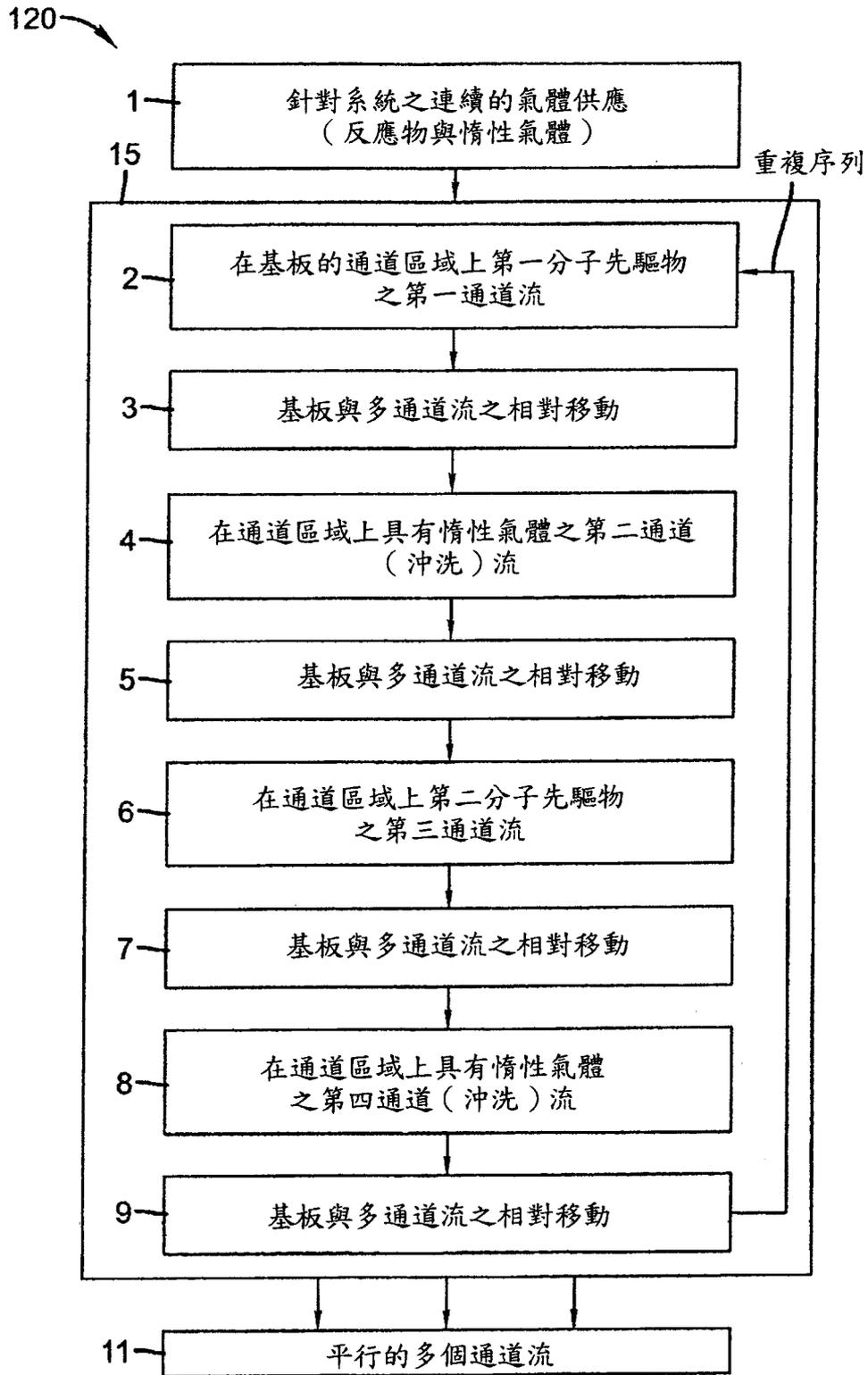


圖 3

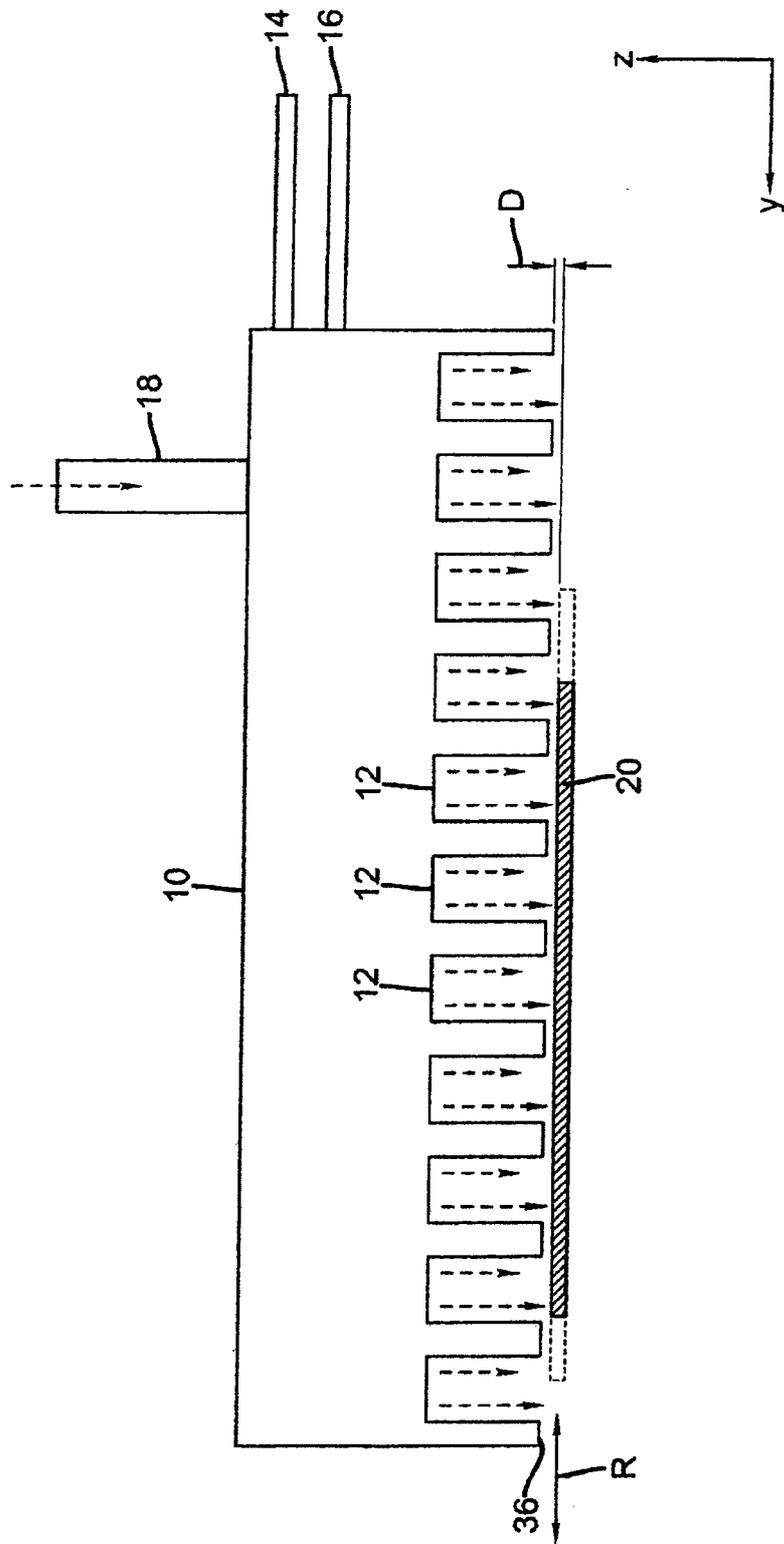


圖 4

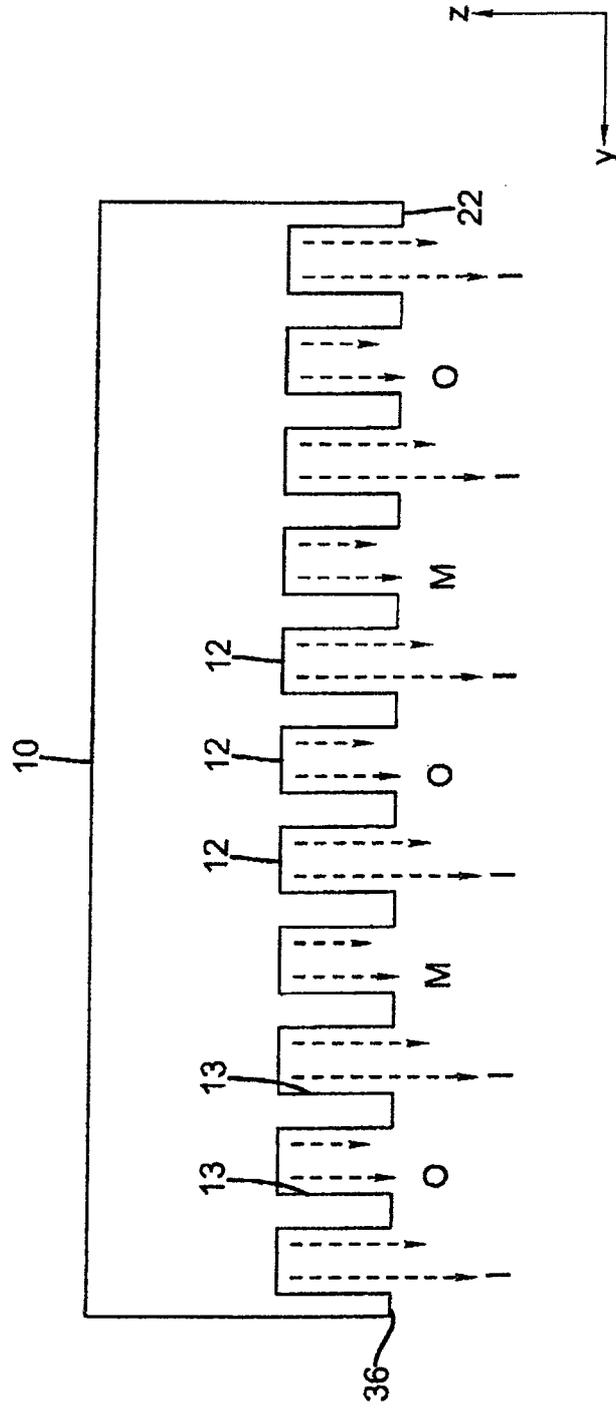


圖 5

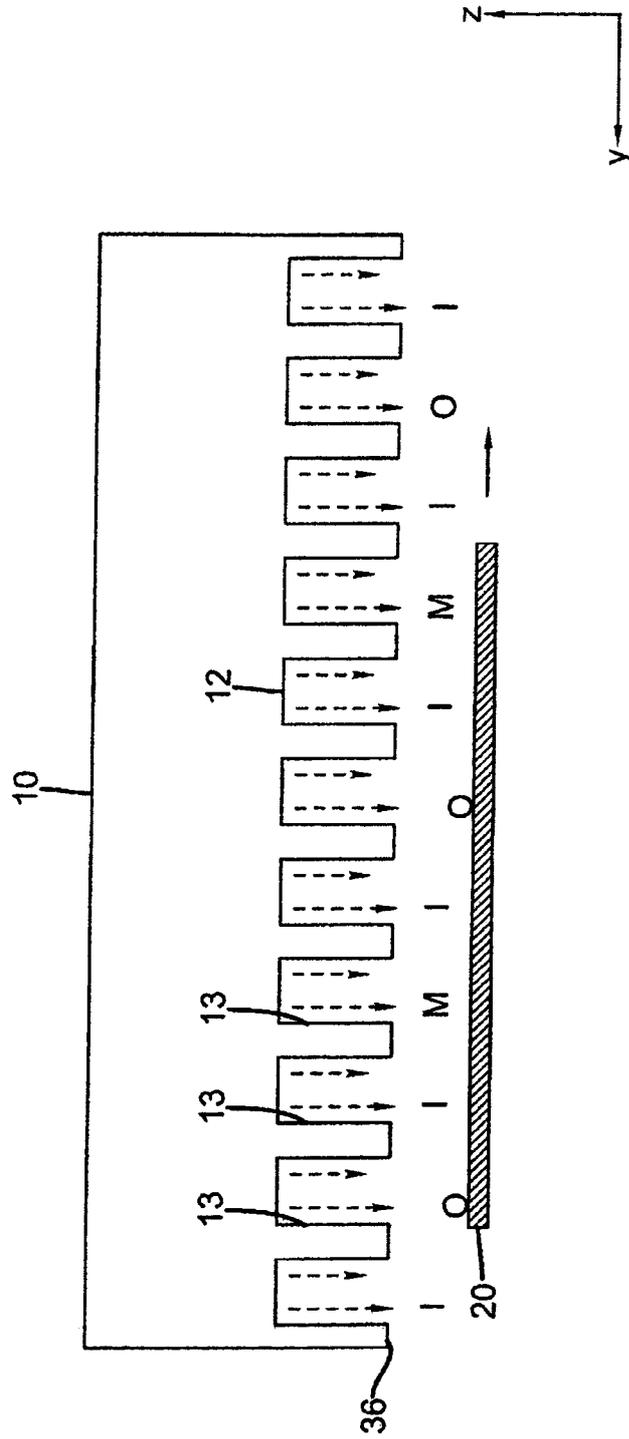


圖 6A

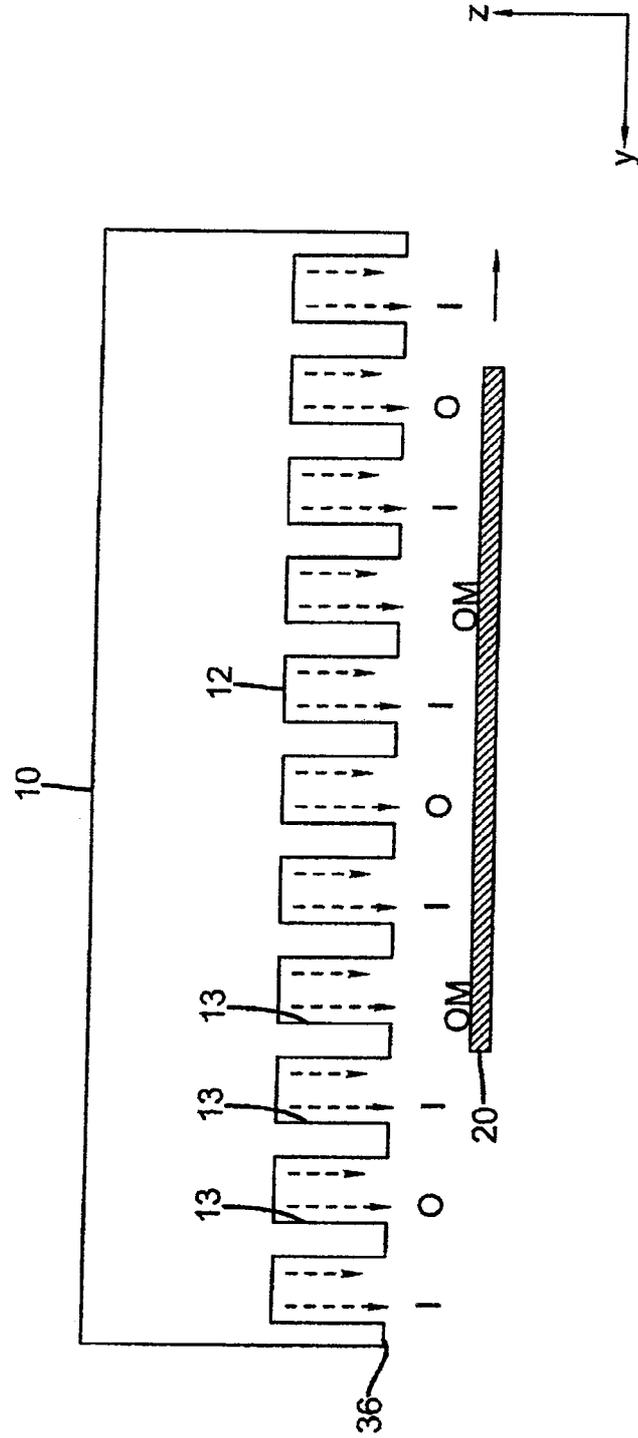


圖 6B

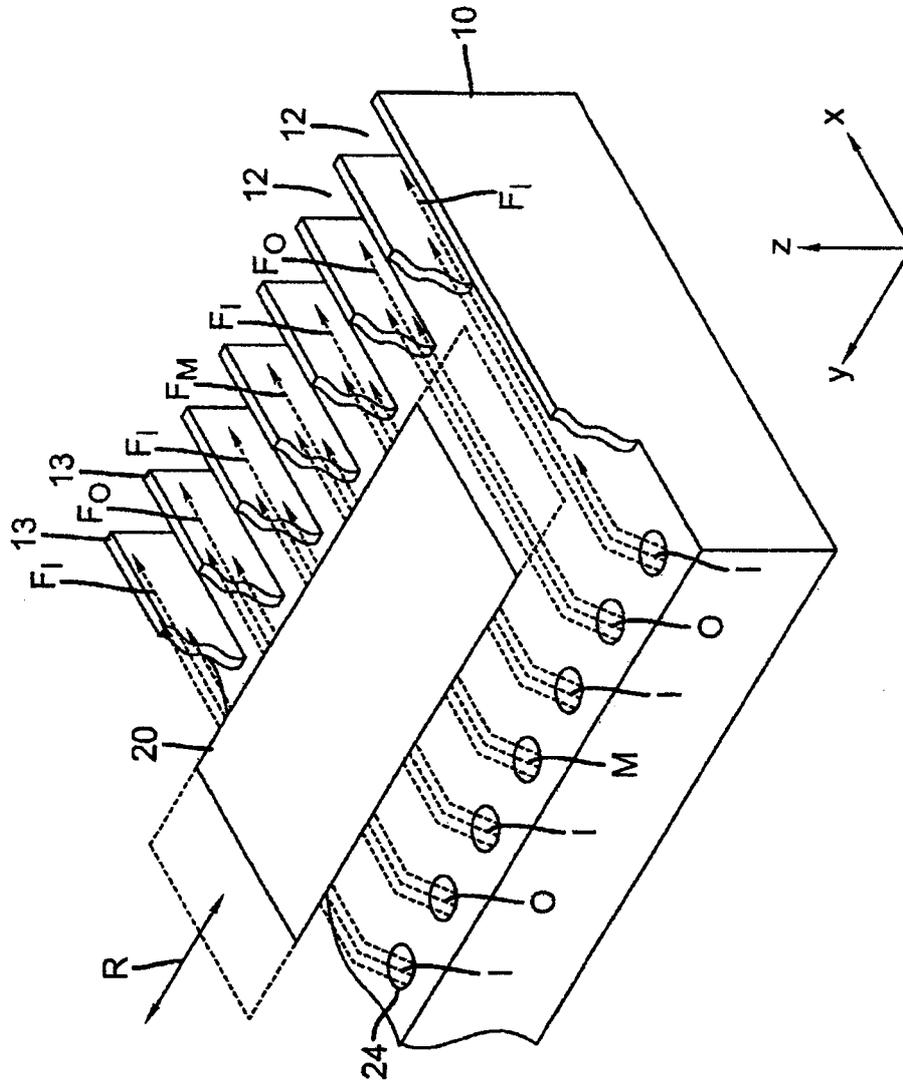


圖 7

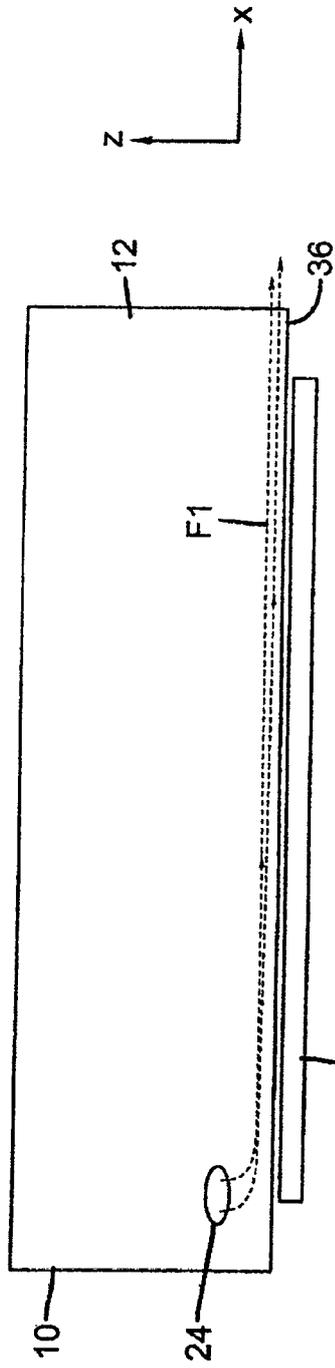


圖 8A

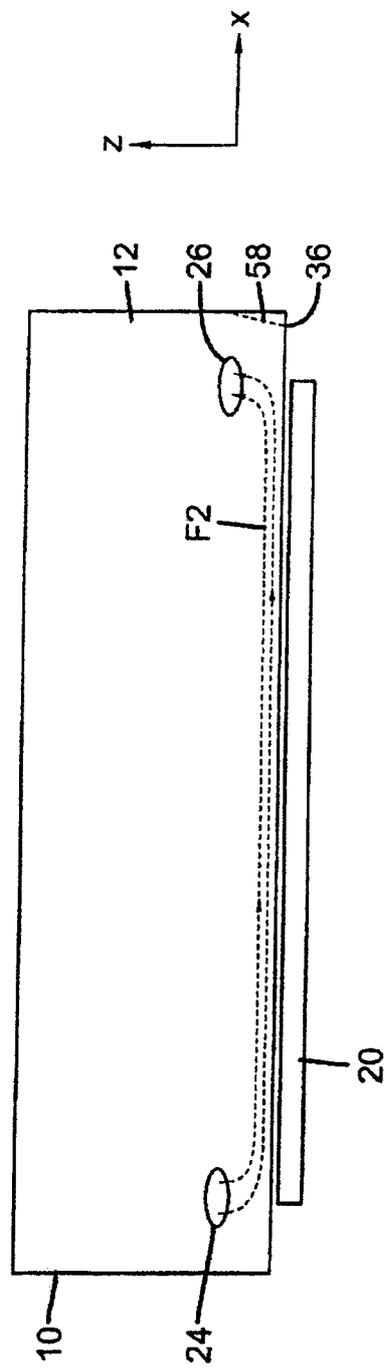


圖 8B

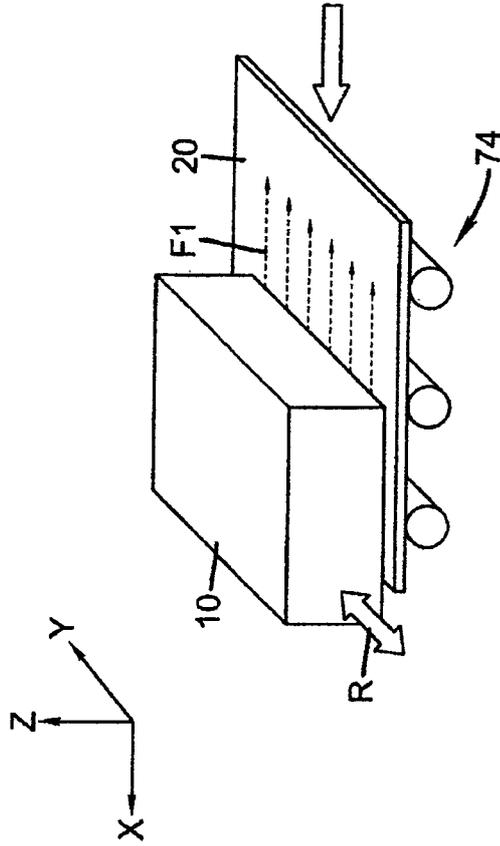


圖9

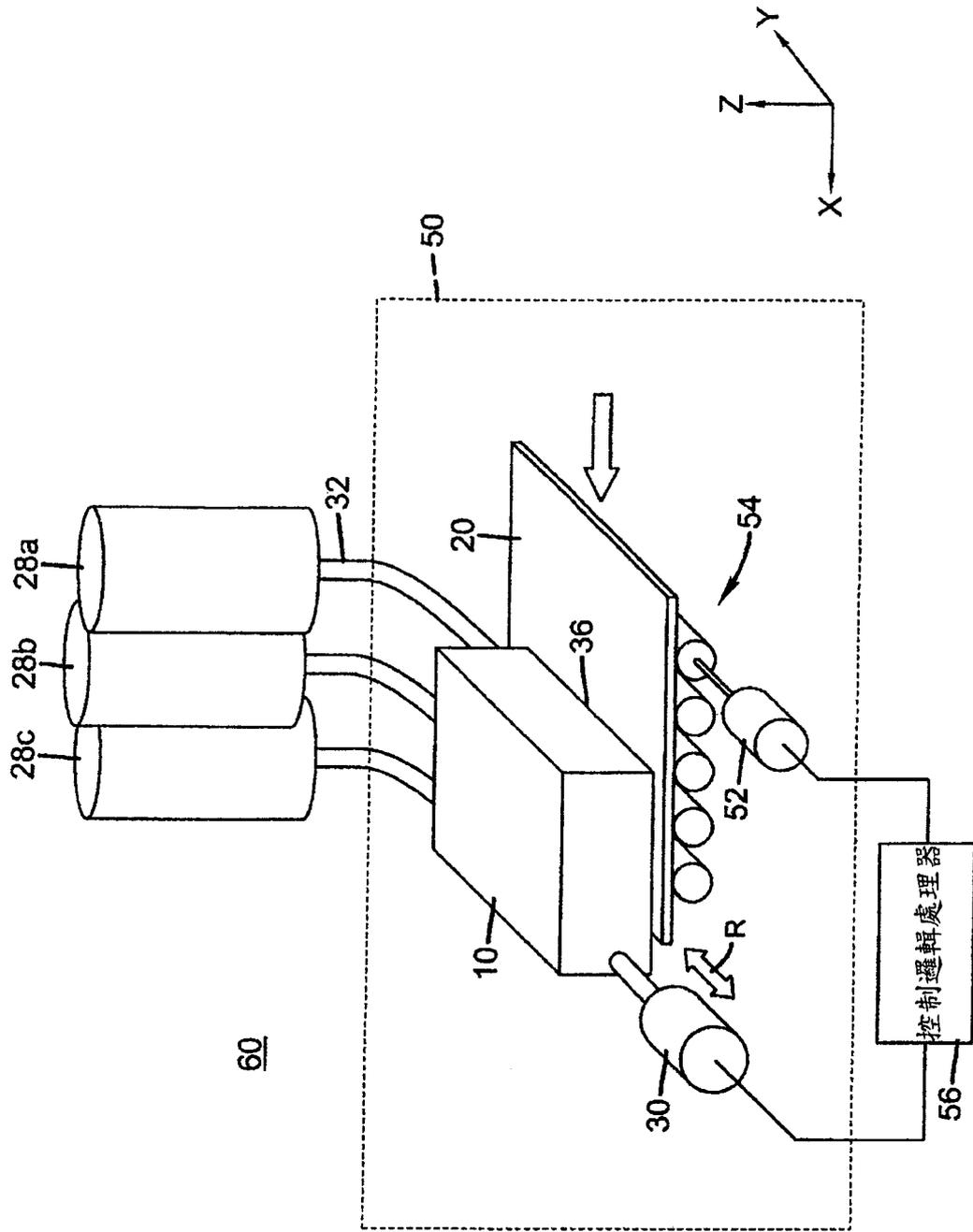


圖 10

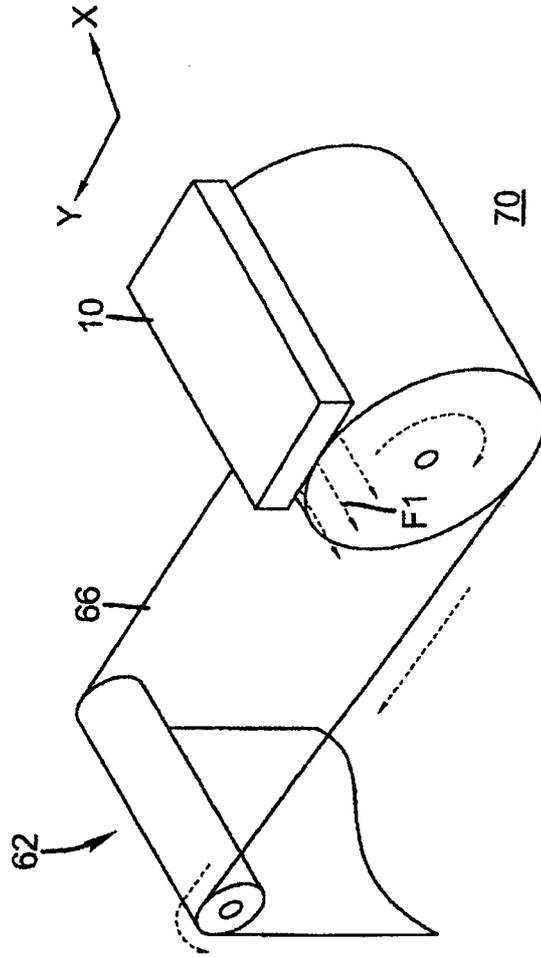


圖 11

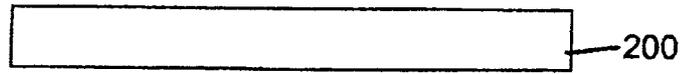


圖 12A



圖 12B

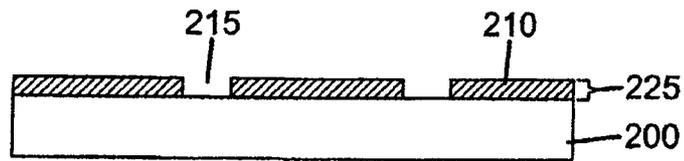


圖 12C

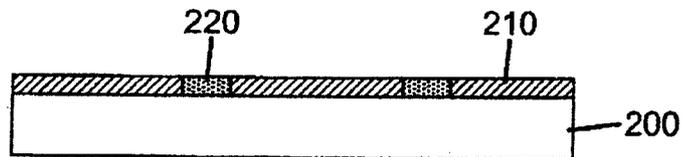


圖 12D

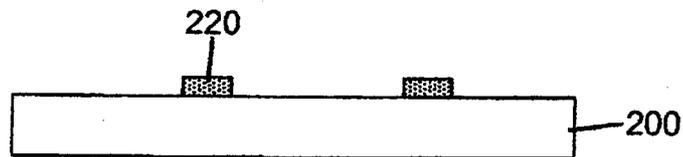


圖 12E

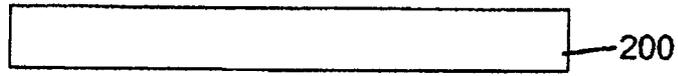


圖 13A

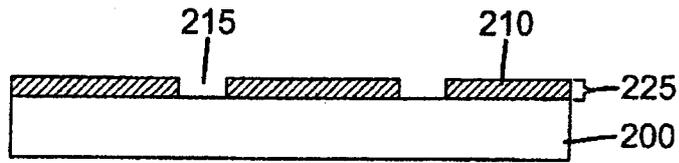


圖 13B

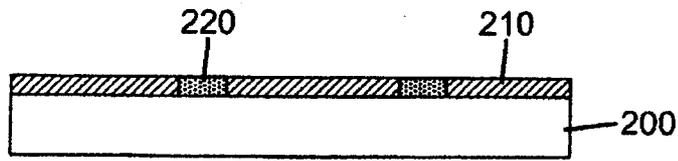


圖 13C

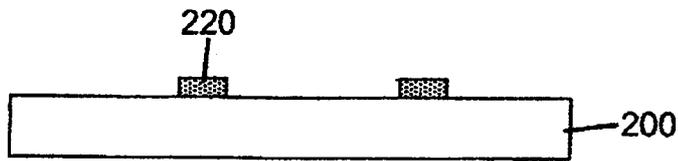


圖 13D

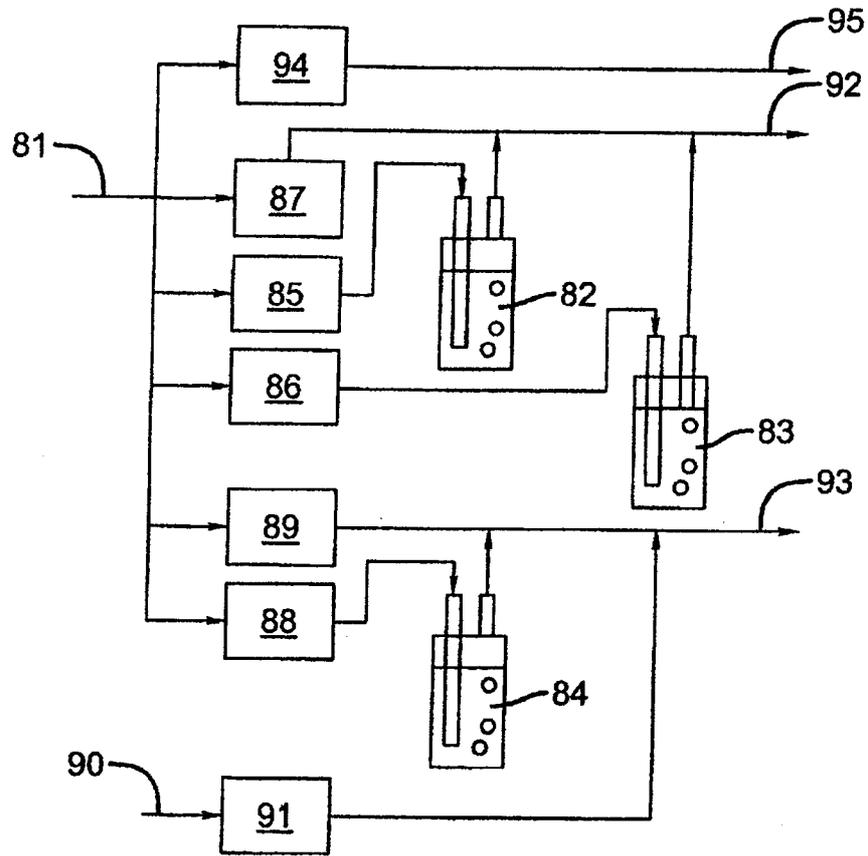


圖 14

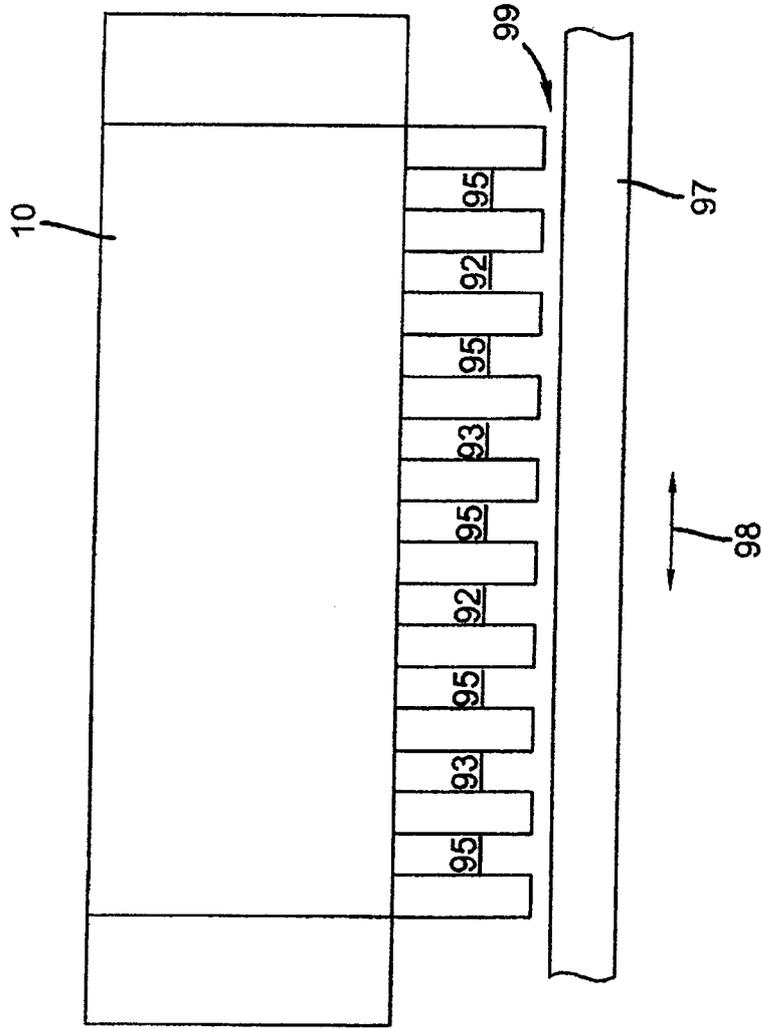


圖 15

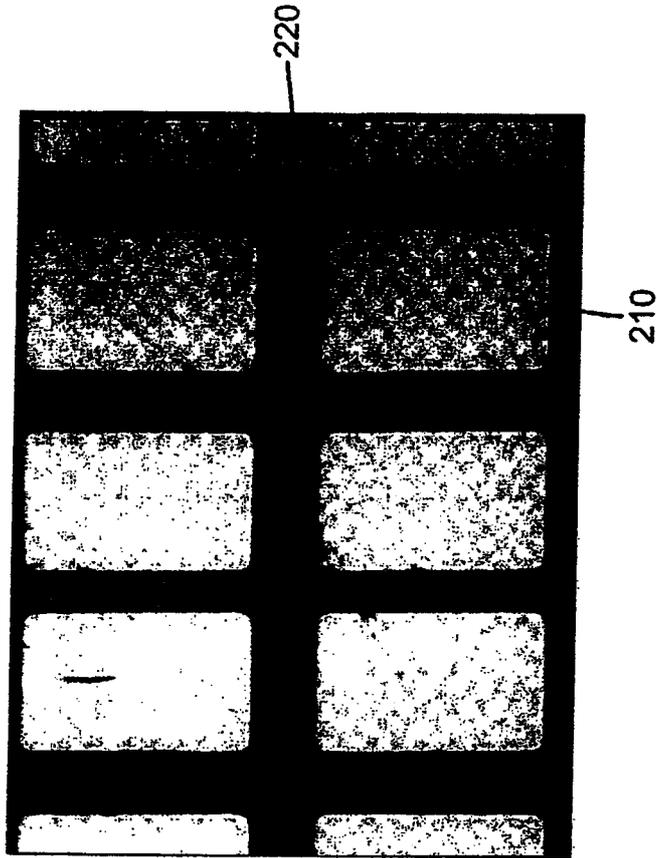


圖 16

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	施配頭
12	輸出通道
14	氣體入口埠
16	氣體入口埠
18	氣體入口埠
20	基板
22	排放通道
24	氣體輸出埠
36	輸出面
96	基板支撐件
A	箭頭
D	距離
X	箭頭

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

(無)