



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103451619 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201310220937. 5

G23C 16/44(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 06. 03

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/654, 508 2012. 06. 01 US

13/902, 375 2013. 05. 24 US

(73) 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 萧满超 雷新建 D·P·斯彭斯

H·钱德拉 M·L·奥内尔

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华

(51) Int. Cl.

G23C 16/22(2006. 01)

C07F 7/10(2006. 01)

G23C 16/24(2006. 01)

G23C 16/30(2006. 01)

G23C 16/40(2006. 01)

G23C 16/34(2006. 01)

G23C 16/36(2006. 01)

JP 特开 2000-195801 A, 2000. 07. 14,

JP 特开 2000-195801 A, 2000. 07. 14,

WO 2005/045899 A2, 2005. 05. 19,

Marcus Soldner, et al.. 1,2-Disilanediy1 Bis(triflate), F3CSO3-SiH2SiH2-O3SCF3, as the Key Intermediate for a Facile Preparation of Open-Chain and Cyclic 1,1- and 1,2-Diaminodisilanes. 《Inorganic Chemistry》. 1997, 第 36 卷 (第 9 期),

Heinz Schuh, et al.. Disilanyl-amines—Compounds Comprising the Structural Unit Si—Si—N, as Single-Source Precursors for Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition (PE-CVD) of Silicon Nitride. 《Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie》. 1993, 第 619 卷

审查员 龙巧云

权利要求书8页 说明书23页

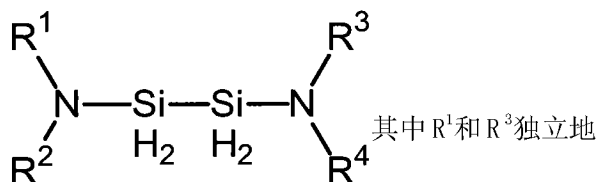
(54) 发明名称

有机氨基乙硅烷前体和包含该前体的薄膜沉积的方法

R³或者 R²和 R⁴中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成环。

(57) 摘要

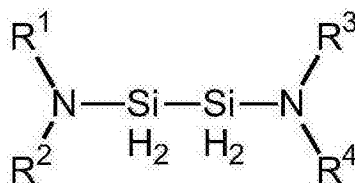
本文描述的是用于形成含硅薄膜的前体和方法。在一个方面中, 存在如下式 I 的前体:



I

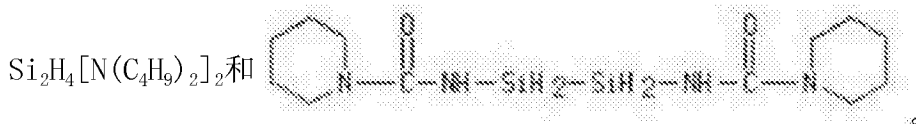
选自直链或支链 C₃-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基; R²和 R⁴独立地选自氢、直链或支链 C₃-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基; 并且其中 R¹和 R²、R³和 R⁴、R¹和

1. 有机氨基乙硅烷前体, 其为苯基乙基氨基乙硅烷或包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂ 基团的有机氨基乙硅烷前体, 其由如下的式 I 表示:



I

其中 R¹和 R³各自独立地选自直链或支链 C₃-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基; R²和 R⁴各自独立地选自氢、直链或支链 C₁-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基; 并且其中 R¹和 R²、R³和 R⁴、R¹和 R³或 R²和 R⁴中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环; 条件是 R¹、R²、R³和 R⁴不是异丙基, 且条件是所述有机氨基乙硅烷前体不是 Si₂H₄[N(C₃H₇)₂]₂,



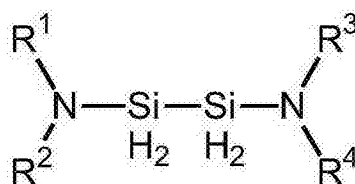
2. 权利要求 1 的有机氨基乙硅烷前体, 其中 R¹和 R²、R³和 R⁴、R¹和 R³或 R²和 R⁴中的任一组或全部选自直链或支链 C₃-C₆烷基并且连接以形成环状环; 或者其中 R¹、R²、R³和 R⁴相同但不是甲基、乙基或异丙基; 或者其中 R¹、R²、R³和 R⁴不同。

3. 权利要求 1 或 2 的有机氨基乙硅烷前体, 包含选自 1, 2-双(二-仲丁基氨基)乙硅烷、苯基乙基氨基乙硅烷、1-(二-异丙基氨基)-2-(2, 6-二甲基哌啶子基)乙硅烷、1, 2-双(2, 6-二甲基哌啶子基)乙硅烷和 1, 2-双(吡咯烷基)乙硅烷中的至少一种。

4. 权利要求 1 或 2 的有机氨基乙硅烷前体, 包含选自 1, 2-双(二-仲丁基氨基)乙硅烷、苯基乙基氨基乙硅烷和 1, 2-双(2, 6-二甲基哌啶子基)乙硅烷中的至少一种。

5. 一种组合物, 其包含:

(a) 至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体, 其由如下的式 I 表示:



I

其中 R¹和 R³各自独立地选自直链或支链 C₃-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基; R²和 R⁴各自独立地选自氢、直链或支链 C₁-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基; 并且其中 R¹和 R²、R³和 R⁴、R¹和 R³或 R²和 R⁴中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环; 和

(b) 溶剂, 其中所述溶剂具有沸点, 并且所述溶剂的沸点和所述有机氨基乙硅烷的沸点

之间的差异是 40℃或更小。

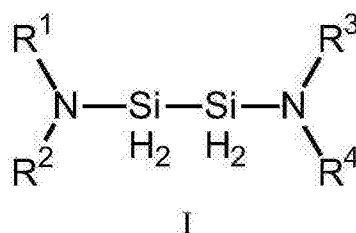
6. 权利要求 5 的组合物, 包含选自 1, 2- 双(二-异丙基氨基)乙硅烷、1, 2- 双(二-仲丁基氨基)乙硅烷、1, 2- 双(2, 6- 二甲基哌啶子基)乙硅烷和 1, 2- 双(吡咯烷基)乙硅烷中的至少一种有机氨基乙硅烷前体。

7. 权利要求 5 或 6 组合物, 其中所述溶剂包含选自醚、叔胺、烷烃、芳烃和叔胺基醚中的至少一种。

8. 一种通过选自化学气相沉积工艺和原子层沉积工艺的沉积工艺在衬底的至少一个表面上形成含硅薄膜的方法, 所述方法包括:

在反应室中提供所述衬底的至少一个表面;

引入至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂ 基团的有机氨基乙硅烷前体, 其由如下的式 I 表示:



其中 R¹ 和 R³ 各自独立地选自直链或支链 C₃-C₁₀ 烷基、直链或支链 C₃-C₁₀ 烯基、直链或支链 C₃-C₁₀ 炔基、C₁-C₆ 二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀ 芳基; R² 和 R⁴ 各自独立地选自氢、直链或支链 C₁-C₁₀ 烷基、直链或支链 C₃-C₁₀ 烯基、直链或支链 C₃-C₁₀ 炔基、C₁-C₆ 二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀ 芳基; 并且其中 R¹ 和 R²、R³ 和 R⁴、R¹ 和 R³ 或 R² 和 R⁴ 中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环;

将含氮源引入到反应器中, 其中所述至少一种有机氨基乙硅烷前体和所述含氮源反应以在所述至少一个表面上提供所述含硅薄膜。

9. 权利要求 8 的方法, 其中所述至少一种有机氨基乙硅烷前体选自 1, 2- 双(二-异丙基氨基)乙硅烷、1, 2- 双(二-仲丁基氨基)乙硅烷、1, 2- 双(吡咯烷基)乙硅烷和 1, 2- 双(2, 6- 二甲基哌啶子基)乙硅烷。

10. 权利要求 8 或 9 的方法, 其中所述至少一种有机氨基乙硅烷前体包含选自 1, 2- 双(二-异丙基氨基)乙硅烷、1, 2- 双(二-仲丁基氨基)乙硅烷和 1, 2- 双(2, 6- 二甲基哌啶子基)乙硅烷中的至少一种。

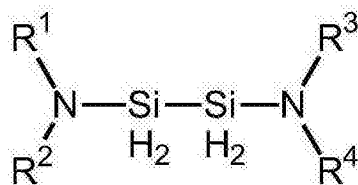
11. 权利要求 8 或 9 的方法, 其中所述含氮源选自氨、肼、单烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氢、氮等离子体、氮等离子体、氮/氢等离子体及其混合物。

12. 权利要求 8 或 9 的方法, 其中所述含硅薄膜选自氮化硅和碳氮化硅。

13. 一种通过原子层沉积 (ALD) 沉积工艺形成含硅薄膜的方法, 所述方法包括如下步骤:

a. 在 ALD 反应器中提供衬底;

b. 在所述 ALD 反应器中提供至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂ 基团的有机氨基乙硅烷前体, 其由如下的式 I 表示:



I

其中 R^1 和 R^3 各自独立地选自直链或支链 C_3 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基； R^2 和 R^4 各自独立地选自氢、直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基；并且其中 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；

c. 用惰性气体吹扫所述 ALD 反应器；
 d. 在所述 ALD 反应器中提供含氮源；和
 e. 用惰性气体吹扫所述 ALD 反应器；其中重复步骤 b 至 e 直到得到期望厚度的所述含硅薄膜。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述至少一种有机氨基乙硅烷前体选自 1,2-双（二-异丙基氨基）乙硅烷、1,2-双（二-仲丁基氨基）乙硅烷、1,2-双（吡咯烷基）乙硅烷和 1,2-双（2,6-二甲基哌啶子基）乙硅烷。

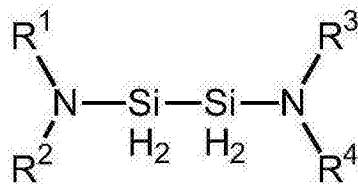
15. 权利要求 13 或 14 的方法，其中所述至少一种有机氨基乙硅烷前体包含选自 1,2-双（二-异丙基氨基）乙硅烷、1,2-双（二-仲丁基氨基）乙硅烷和 1,2-双（2,6-二甲基哌啶子基）乙硅烷中的至少一种。

16. 权利要求 13 或 14 的方法，其中所述含氮源选自氨、肼、单烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氢、氮等离子体、氮等离子体、氮/氢等离子体及其混合物。

17. 权利要求 13 或 14 的方法，其中所述含硅薄膜选自氮化硅和碳氮化硅。

18. 一种使用等离子体增强原子层沉积（PEALD）法将含硅薄膜形成到衬底的至少一个表面上的方法，所述方法包括如下步骤：

a. 在 ALD 反应器中提供衬底；
 b. 在所述 ALD 反应器中提供至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂ 基团的有机氨基乙硅烷前体，其由如下的式 I 表示：



I

其中 R^1 和 R^3 各自独立地选自直链或支链 C_3 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基； R^2 和 R^4 各自独立地选自氢、直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基；并且其中 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；

c. 用惰性气体吹扫所述 ALD 反应器 ;

d. 在所述 ALD 反应器中提供等离子体含氮源 ;和

e. 用惰性气体吹扫所述 ALD 反应器 ;其中重复步骤 b 至 e 直到得到期望厚度的所述含硅薄膜。

19. 权利要求 18 的方法, 其中所述至少一种有机氨基乙硅烷前体选自 1,2-双(二-异丙基氨基)乙硅烷、1,2-双(二-仲丁基氨基)乙硅烷、1,2-双(吡咯烷基)乙硅烷和 1,2-双(2,6-二甲基哌啶子基)乙硅烷。

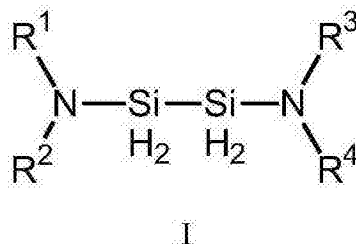
20. 权利要求 18 或 19 的方法, 其中所述至少一种有机氨基乙硅烷前体包含选自 1, 2-双(二-异丙基氨基)乙硅烷、1, 2-双(二-仲丁基氨基)乙硅烷和 1, 2-双(2, 6-二甲基嘧啶子基)乙硅烷中的至少一种。

21. 权利要求 18 或 19 的方法, 其中所述含氮源选自氨、胍、单烷基胍、二烷基胍、氮、氮 / 氢、氮等离子体、氮等离子体、氮 / 氢等离子体及其混合物。

22. 权利要求 18 或 19 的方法, 其中所述含硅薄膜选自氮化硅和碳氮化硅。

23. 一种在衬底上形成氧化硅薄膜的方法,其包括:

在气相沉积工艺中使含氧源与包含至少一种含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体的前体反应以在衬底上形成氧化硅薄膜,所述有机氨基乙硅烷前体由如下的式 I 表示:



其中 R¹和 R³各自独立地选自直链或支链 C₃-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基；R²和 R⁴各自独立地选自氢、直链或支链 C₁-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基；并且其中 R¹和 R²、R³和 R⁴、R¹和 R³或 R²和 R⁴中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环。

24. 权利要求 23 的方法,其中所述气相沉积是选自化学气相沉积和原子层沉积中的至少一种。

25. 权利要求 23 的方法, 其中所述气相沉积是选自低压气相沉积、等离子体增强化学气相沉积、循环化学气相沉积、等离子体增强循环化学气相沉积和等离子体增强原子层沉积中的至少一种。

26. 权利要求 23-25 中任一项的方法, 其中所述至少一种有机氨基乙硅烷前体选自 1, 2- 双 (二 - 异丙基氨基) 乙硅烷、1, 2- 双 (二 - 仲丁基氨基) 乙硅烷、1, 2- 双 (吡咯烷基) 乙硅烷和 1, 2- 双 (2, 6- 二甲基哌啶子基) 乙硅烷。

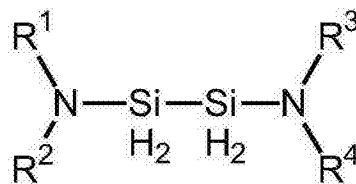
27. 权利要求 23-25 中任一项的方法,其中所述反应在 200℃或更低的温度下进行。

28. 权利要求 23-25 中任一项的方法,其中所述反应在 100℃或更低的温度下进行。

29. 权利要求 23-25 中任一项的方法,其中所述反应在 50℃或更低的温度下进行。

30. 一种在衬底上形成氧化硅薄膜的方法,其包括:

从包含至少一种含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体的组合物通过气相沉积在所述衬底上形成所述氧化硅膜,所述有机氨基乙硅烷前体由如下的式 I 表示:



I

其中 R¹和 R³各自独立地选自直链或支链 C₃-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基;R²和 R⁴各自独立地选自氢、直链或支链 C₁-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基;并且其中 R¹和 R²、R³和 R⁴、R¹和 R³或 R²和 R⁴中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环;其中所述气相沉积是选自化学气相沉积和原子层沉积中的至少一种。

31. 权利要求 30 的方法,其中所述气相沉积是选自低压气相沉积、等离子体增强化学气相沉积、循环化学气相沉积、等离子体增强循环化学气相沉积和等离子体增强原子层沉积中的至少一种。

32. 权利要求 30 或 31 的方法,其中所述至少一种有机氨基乙硅烷前体选自 1,2-双(二-异丙基氨基)乙硅烷、1,2-双(二-仲丁基氨基)乙硅烷、1,2-双(吡咯烷基)乙硅烷和 1,2-双(2,6-二甲基哌啶子基)乙硅烷。

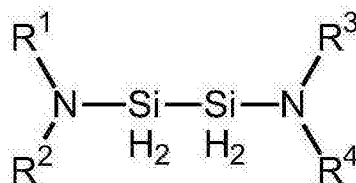
33. 权利要求 30 或 31 的方法,其中所述气相沉积在 200℃或更低的温度下进行。

34. 权利要求 30 或 31 的方法,其中所述气相沉积在 100℃或更低的温度下进行。

35. 权利要求 30 或 31 的方法,其中所述气相沉积在 50℃或更低的温度下进行。

36. 一种在衬底上形成氧化硅薄膜的方法,其包括:

将至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体引入到反应器中,所述有机氨基乙硅烷前体由如下的式 I 表示:



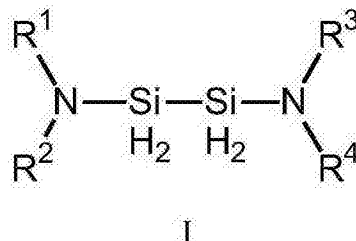
I

其中 R¹和 R³各自独立地选自直链或支链 C₃-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基;R²和 R⁴各自独立地选自氢、直链或支链 C₁-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基;并且其中 R¹和 R²、R³和 R⁴、R¹和 R³或 R²和 R⁴中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环;和

将至少一种含氧源引入到所述反应器中,其中所述至少一种含氧源与所述有机氨基乙硅烷反应以在所述衬底上提供所述氧化硅薄膜。

37. 一种在衬底上形成氧化硅薄膜的方法,所述薄膜具有一定厚度,所述方法包括:

a. 引入至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体,其由如下的式 I 表示:



其中 R¹和 R³各自独立地选自直链或支链 C₃-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基;R²和 R⁴各自独立地选自氢、直链或支链 C₁-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基;并且其中 R¹和 R²、R³和 R⁴、R¹和 R³或 R²和 R⁴中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环;

b. 将所述至少一种有机氨基乙硅烷前体化学吸附到所述衬底上;

c. 使用吹扫气体吹扫掉未反应的所述至少一种有机氨基乙硅烷前体;

d. 将氧源提供至在所述衬底上的所述有机氨基乙硅烷前体,以与所吸附的至少一种有机氨基乙硅烷前体反应;和

e. 任选地吹扫掉任何未反应的含氧源。

38. 权利要求 37 的方法,其中重复步骤 a 至 d 和任选的步骤 e,直到建立所述厚度的薄膜。

39. 权利要求 37 或 38 的方法,其中所述至少一种有机氨基乙硅烷前体选自 1,2-双(二-异丙基氨基)乙硅烷、1,2-双(二-仲丁基氨基)乙硅烷、1,2-双(吡咯烷基)乙硅烷和 1,2-双(2,6-二甲基哌啶子基)乙硅烷。

40. 权利要求 37 或 38 的方法,其中所述方法在 200℃或更低的温度下进行。

41. 权利要求 37 或 38 的方法,其中所述方法在 100℃或更低的温度下进行。

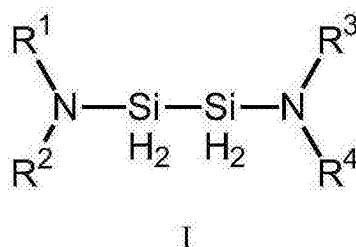
42. 权利要求 37 或 38 的方法,其中所述方法在 50℃或更低的温度下进行。

43. 权利要求 37 或 38 的方法,其是原子层沉积工艺或等离子体增强循环化学气相沉积工艺。

44. 一种使用选自 ALD 沉积工艺或循环 CVD 沉积工艺的沉积工艺形成含硅薄膜的方法,其包括以下步骤:

a. 将衬底置入加热至 25℃至 700℃范围内的一个或多个温度的反应器中;

b. 引入至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体,其由如下的式 I 表示:



其中 R^1 和 R^3 各自独立地选自直链或支链 C_3 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基； R^2 和 R^4 各自独立地选自氢、直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基；并且其中 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；

c. 使用吹扫气体吹扫掉未反应的所述至少一种有机氨基乙硅烷前体；

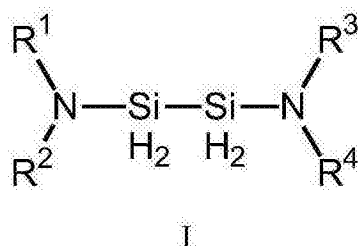
d. 任选地将还原剂提供至所述反应器中以至少部分地与所述至少一种有机氨基乙硅烷前体反应和吹扫掉任何未反应的还原剂，其中重复步骤 b 至 c 和任选的步骤 d 直到得到期望厚度的含硅薄膜。

45. 权利要求 44 的方法，其中所述还原剂是选自氢、氢等离子体或氯化氢中的至少一种。

46. 一种使用选自原子层沉积或循环化学气相沉积和化学气相沉积的沉积工艺沉积硅薄膜的方法，所述方法包括以下步骤：

a. 在反应器中提供衬底；

b. 将至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂ 基团的有机氨基乙硅烷前体引入到所述反应器中，所述有机氨基乙硅烷前体由如下的式 I 表示：

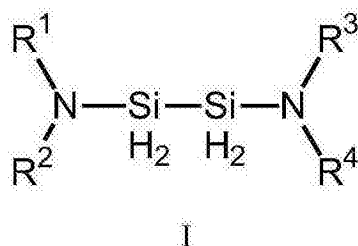


其中 R^1 和 R^3 各自独立地选自直链或支链 C_3 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基； R^2 和 R^4 各自独立地选自氢、直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基；并且其中 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；和

c. 任选地用吹扫气体吹扫所述反应器或抽吸所述反应器，其中重复步骤 b 至 c 直到得到期望厚度的硅薄膜。

47. 一种容器，其中所述容器用于输送用于沉积含硅薄膜的前体，所述容器包含：

至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂ 基团的有机氨基乙硅烷前体，其由如下的式 I 表示：



其中 R^1 和 R^3 各自独立地选自直链或支链 C_3 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基； R^2 和 R^4 各自独立地选自氢、

直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基；并且其中 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；和其中所述前体的纯度为 98%或更高。

48. 权利要求 47 的容器，其中所述容器由不锈钢构成。

有机氨基乙硅烷前体和包含该前体的薄膜沉积的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2012 年 6 月 1 日提交的美国临时申请号 61/654, 508 的优先权和利益，其整体以引用的方式并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 本文描述了可以用于沉积含硅薄膜的前体（特别是有机氨基乙硅烷）及其组合物，所述含硅薄膜包括但不限于，无定形硅、晶体硅、氮化硅、氧化硅、碳氮化硅和氮氧化硅薄膜。本文还描述了用于含硅薄膜沉积的这些有机氨基乙硅烷前体在制造集成电路器件中的用途。本文描述的有机氨基乙硅烷前体可以用于各种沉积工艺，包括但不限于原子层沉积（“ALD”）、化学气相沉积（“CVD”）、等离子体增强化学气相沉积（“PECVD”）、低压化学气相沉积（“LPCVD”）和常压化学气相沉积。

[0005] 几类化合物可用作含硅薄膜（例如，但不限于，氧化硅或氮化硅薄膜）的前体。适合作为前体的这些化合物的实例包括硅烷类、氯代硅烷类、聚硅氮烷类、氨基硅烷类和叠氮基硅烷类。惰性载气或稀释剂（例如，但不限于，氦、氢、氮等）也可与前体一起使用以用于输送前体到反应室中。

[0006] 低压化学气相沉积（LPCVD）工艺是半导体工业用于沉积含硅薄膜所用的较广泛接受的方法之一。使用氨的低压化学气相沉积（LPCVD）可能需要高于 750°C 的沉积温度以获得合理的生长速率和均匀度。更高的沉积温度通常用于提供更好的薄膜性能。更常见的用于生长氮化硅或其它含硅薄膜的工业方法之一是在高于 750°C 温度下的热壁反应器中使用前体硅烷、二氯硅烷和 / 或氨的低压化学气相沉积。但是，使用这种方法存在几种缺陷。例如，某些前体（例如硅烷）是易燃的。这可能产生操作和使用中的问题。而且，由硅烷和二氯硅烷沉积的薄膜可能包含某些杂质。例如，使用二氯硅烷沉积的薄膜可能包含某些杂质如氯和氯化铵，它们是在沉积过程中作为副产物形成的。使用硅烷沉积的薄膜可能包含氢。

[0007] 用于沉积氮化硅薄膜的前体（如 BTBAS 和氯代硅烷类）通常在高于 550°C 的温度下沉积薄膜。半导体器件小型化的趋势和低的热预算需要更低的处理温度和更高的沉积速率。应当降低含硅薄膜进行沉积的温度以防止晶格中的离子扩散，特别是对于包含金属化层的那些衬底和在许多 III-V 族和 II-VI 族器件上。因此，本领域中需要提供具有充分的化学反应性以允许通过 CVD、ALD 或其它工艺在 550°C 或更低的温度下或甚至在室温下沉积的用于沉积含硅薄膜（例如氧化硅、氮氧化硅或氮化硅薄膜）的前体。

[0008] 题为“Disilanyl-amines-Compounds Comprising the Structure Unit Si-Si-N, as Single-Source Precursors for Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PE-CVD) of Silicon Nitride”的参考文献，Schuh 等，Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie, 619(1993)，第 1347-52 页描述了潜在的用于氮化硅薄膜的 PECVD 的单一源前体，其中所述前体具有结构单元 Si-Si-N，例如 $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{HSi-SiH}_3$ 、 $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{HSi-SiH}(\text{NEt}_2)_2[(\text{i-Pr})_2\text{N}]\text{H}_2\text{Si-SiH}_3$ 和 $[(\text{i-Pr})_2\text{N}]\text{H}_2\text{Si-SiH}_2[\text{N}(\text{i-Pr})_2]$ 。前体 1,2-双（二异丙基氨基）乙硅烷（BIPADS）用于氮化硅薄膜的

PECVD 沉积。由 BIPADS 前体获得的薄膜具有 1.631-1.814 的折射率并具有低的碳含量和极低的氧含量,但具有高的 Si 结合氢含量。

[0009] 题为“1,2-Disilanediy1 Bis(triflate), $F_3CSO_3-SiH_2-SiH_2-O_3SCF_3$, as the Key Intermediate for a Facile Preparation of Open-Chain and Cyclic 1,1-and 1,2-Diaminodisilanes”的参考文献, Sölder 等, Inorganic Chemistry, 36(1997), 第 1758-63 页描述了具有完全氢化的 Si 键的几种开链和环状二氨基乙硅烷的高产率合成。

[0010] 美国专利 No. 5,660,895 描述了在低温下在采用乙硅烷 (Si_2H_6) 和一氧化二氮在 PECVD 工艺中沉积高质量 SiO_2 薄膜。

[0011] 美国专利 No. 7,019,159 和 7,064,083 描述了制备不含氯并具有通式 $(R)(HN)_3-Si-Si-(NH(R))_3$ 的硅烷化合物或六(单烷基氨基)乙硅烷的组合物和方法,其中 R 独立地代表 C_1 到 C_4 烷基。所述六(单烷基氨基)乙硅烷前体用于沉积氮化硅或氮氧化硅薄膜。

[0012] 美国专利 No. US 8,153,832 描述了具有式 $Si_2(NMe_2)_5Y$ 的五(二甲基氨基)乙硅烷化合物,其中 Y 选自 H、Cl 或氨基,及其在制备 SiN 或 SiON 的门控含硅薄膜 (gate silicon-containing film) 或蚀刻停止含硅薄膜中的用途。

[0013] 美国专利申请公开 No. 2009/0209081A 描述了采用六(单烷基氨基)乙硅烷例如六(乙基氨基)乙硅烷作为硅源和臭氧作为氧化剂在衬底上沉积含二氧化硅的薄膜的方法。生长率为约 $1.1 \text{ \AA}/\text{循环}$ 。

[0014] 美国专利 No. 7,077,904 描述了采用六氯乙硅烷作为硅源和水作为氧化剂在催化剂例如吡啶的存在下在衬底上沉积含二氧化硅的薄膜的方法。在 $50-140^\circ\text{C}$ 的衬底温度下的生长率为 $2.6-0.6 \text{ \AA}/\text{循环}$ 。

[0015] 美国专利申请公开 No. 2013/0109155 描述了采用具有两个 Si 原子的基于氨基硅烷的气体例如六乙烷氨基乙硅烷 ($C_{12}H_{36}N_6Si_2$) 形成薄膜的晶种层的方法。也可以使用其他具有下式的氨基硅烷: (1) $(R_1R_2)N_nSi_2H_{6-nm}(R_3)_m \dots n$: 氨基数目, m: 烷基数目; 或 (2) $(R_1)NH_nSi_2H_{6-nm}(R_3)_m \dots n$: 氨基数目, m: 烷基数目。在式 (1) 和 (2) 中, $R_1, R_2, R_3 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$, $R_1 = R_2 = R_3$ 或彼此可以不同, $n = 1-6$ 的整数且 $m = 0$ 和 $1-5$ 。

[0016] 美国专利 No. 7,446,217; 7,531,679; 7,713,346; 7,786,320; 7,887,883 和 7,910,765 描述了包含至少一种完全被烷基氨基和/或二烷基氨基官能团取代的乙硅烷衍生物的硅烷前体。除了以上所述,本领域已经报告了一些单二烷基氨基乙硅烷,例如二甲基氨基乙硅烷 (CAS#14396-26-0P)、二乙基氨基乙硅烷 (CAS# 132905-0-5) 和二异丙基氨基乙硅烷 (CAS#151625-25-1)。

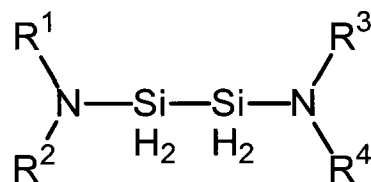
[0017] 发明简述

[0018] 本文描述了具有本文描述的式 I 的包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂ 基团的有机氨基乙硅烷前体、包含具有式 I 的有机氨基乙硅烷前体的组合物及其用于在衬底的至少一部分上形成含硅薄膜的方法,所述薄膜诸如但不限于无定形硅、晶体硅、氧化硅、碳掺杂的氧化硅、氮化硅、氧氮化硅、碳化硅、碳氮化硅及其组合。此外,本文描述了包含本文所述的有机氨基乙硅烷的组合物,其中所述有机氨基乙硅烷基本上不含选自胺、卤化物、较高分子量物质和金属中的至少一种。在这些或其他实施方式中,所述组合物可以进一步包含溶剂。本文还公开了在待加工的物体(例如,举例来说,半导体晶片)上使用本文描述的具有式 I

的有机氨基乙硅烷前体形成含硅薄膜或含硅涂层的方法。在本文所述方法的一个实施方式中,包含硅和氧的薄膜在衬底上生成氧化硅薄膜的条件下,在沉积室中使用本文所述的具有式 I 的有机氨基乙硅烷前体和含氧源沉积含硅和氧的薄膜到衬底上。在本文所述方法的另一个实施方式中,在衬底上生成氮化硅薄膜的条件下,包含硅和氮的薄膜在沉积室中使用具有式 I 的有机氨基乙硅烷前体和含氮前体沉积到衬底上。在进一步的实施方式中,本文所述的具有式 I 的有机氨基乙硅烷前体也可以用作含金属薄膜(例如,但不限于,金属氧化物薄膜或金属氮化物薄膜)的掺杂剂。在本文描述的组合物和方法中,使用本文所描述的具有式 I 的有机氨基乙硅烷作为至少含硅前体之一。

[0019] 一个方面,本文描述的有机氨基乙硅烷前体包含至少一种如下的式 I 表示的包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₃基团的有机氨基乙硅烷前体:

[0020]

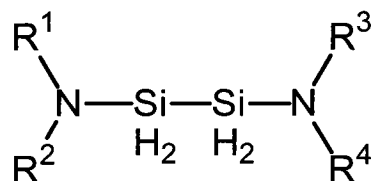


I

[0021] 其中 R¹和 R³各自独立地选自直链或支链 C₃-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基；R²和 R⁴各自独立地选自氢、直链或支链 C₁-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基；并且其中 R¹和 R²、R³和 R⁴、R¹和 R³或 R²和 R⁴中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环。在如式 I 的某些实施方式中，R¹、R²、R³和 R⁴相同，只要它们不能都是异丙基。在其他实施方式中，R¹、R²、R³和 R⁴不同。在一个实施方式中，R¹和 R²、或 R³和 R⁴、或 R¹和 R³、或 R²和 R⁴中的任一组或全部选自直链或支链 C₃-C₆烷基并且连接以形成环状环。在再进一步的实施方式中，R¹和 R²、R³和 R⁴、R¹和 R³及 R²和 R⁴中没有一组连接形成环。

[0022] 另一个方面,提供了一种组合物,其包含:(a)至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₃基团的有机氨基乙硅烷前体,其由如下的式 I 表示:

[0023]



I

[0024] 其中 R^1 和 R^3 各自独立地选自直链或支链 C_3-C_{10} 烷基、直链或支链 C_3-C_{10} 烯基、直链或支链 C_3-C_{10} 炔基、 C_1-C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6-C_{10} 芳基； R^2 和 R^4 各自独立地选自氢、直链或支链 C_1-C_{10} 烷基、直链或支链 C_3-C_{10} 烯基、直链或支链 C_3-C_{10} 炔基、 C_1-C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6-C_{10} 芳基；并且其中 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；和 (b) 溶剂。在如式 I 的某些实施方式中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同，只要它们不能都是异丙基。

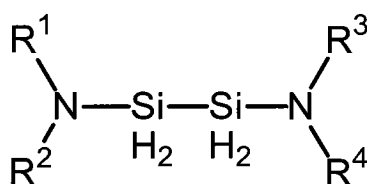
在其他实施方式中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 不同。在一个实施方式中, R^1 和 R^2 、或 R^3 和 R^4 、或 R^1 和 R^3 、或 R^2 和 R^4 中的任一组或全部选自直链或支链 C_3 - C_6 烷基并且连接以形成环状环。在再进一步的实施方式中, R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 及 R^2 和 R^4 中没有一组连接形成环。在本文描述的组物的某些实施方式中, 示例性的溶剂可以包括而限于醚、叔胺、烷烃、芳烃、叔胺基醚及其组合。在某些实施方式中, 溶剂的沸点和有机氨基乙硅烷的沸点之间的差异是 40°C 或更小。

[0025] 另一个方面, 提供了在衬底的至少一个表面形成含硅薄膜的方法, 其包括:

[0026] 在反应室中提供所述衬底的至少一个表面; 和

[0027] 通过选自化学气相沉积工艺和原子层沉积工艺的沉积工艺, 在所述的至少一个表面上采用至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和和 Si- H_2 基团的有机氨基乙硅烷前体形成含硅薄膜, 所述有机氨基乙硅烷前体由如下的式 I 表示:

[0028]



I

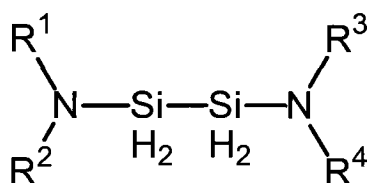
[0029] 其中 R^1 和 R^3 各自独立地选自直链或支链 C_3 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基; R^2 和 R^4 各自独立地选自氢、直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基; 并且其中 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环。

[0030] 另一个方面, 提供了通过原子层沉积 (ALD) 工艺或 ALD 样工艺形成含硅薄膜的方法, 所述方法包括如下步骤:

[0031] a. 在反应器中提供衬底;

[0032] b. 将至少一种有机氨基乙硅烷前体引入到所述反应器中, 所述有机氨基乙硅烷前体选自至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si- H_2 基团的有机氨基乙硅烷前体, 其由如下的式 I 表示:

[0033]



I

[0034] 其中 R^1 和 R^3 各自独立地选自直链或支链 C_3 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基; R^2 和 R^4 各自独立地选自氢、直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基; 并且其中 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环;

[0035] c. 用惰性气体吹扫所述反应器；

[0036] d. 将含氧源引入所述反应器；

[0037] e. 任选地用吹扫气体吹扫所述反应器;和

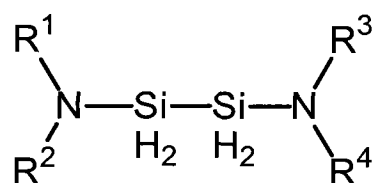
[0038] 其中重复步骤 b 至 e 直到得到期望厚度的所述薄膜。

[0039] 另一方面,提供了通过等离子体增强原子层沉积工艺形成氧化硅薄膜的方法,所述方法包括以下步骤:

[0040] a. 在反应器中提供衬底：

[0041] b. 将氧源和至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体引入所述反应器中,所述有机氨基乙硅烷前体由如下的式 I 表示:

[0042]



I

[0043] 其中 R¹和 R³各自独立地选自直链或支链 C₃-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基；R²和 R⁴各自独立地选自氢、直链或支链 C₁-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基；并且其中 R¹和 R²、R³和 R⁴、R¹和 R³或 R²和 R⁴中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；

[0044] c. 用吹扫气体与含氧源一起吹扫所述反应器；

[0045] d. 施加 RF 等离子体：

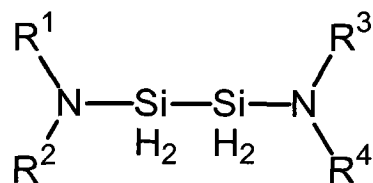
[0046] e. 用吹扫气体吹扫所述反应器或抽吸所述反应器以移除反应副产物 ;并且其中重复步骤 b 至 e 直到得到期望厚度的薄膜。

[0047] 另一个方面,提供了使用 CVD 工艺将氧化硅薄膜形成在衬底的至少一个表面上的方法,其包括:

[0048] a. 在反应器中提供衬底；

[0049] b. 将至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体引入到反应器中,所述有机氨基乙硅烷前体由如下的式 I 表示:

[0050]



I

[0051] 其中 R^1 和 R^3 各自独立地选自直链或支链 C_3 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基； R^2 和 R^4 各自独立地选自氢、直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基；并且其中 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组、全

部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；
和

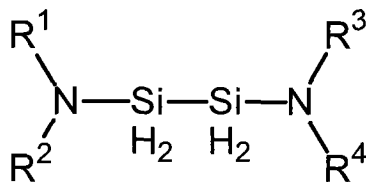
[0052] c. 同时提供含氧源以将氧化硅薄膜沉积到衬底的至少一个表面上。

[0053] 另一个方面,提供了通过原子层沉积或 ALD 样工艺形成氮化硅薄膜的方法,所述方法包括以下步骤:

[0054] a. 在反应器中提供衬底；

[0055] b. 将至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体引入到所述反应器中,所述有机氨基乙硅烷前体由如下的式 I 表示:

[0056]



I

[0057] 其中 R¹和 R³各自独立地选自直链或支链 C₃-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基；R²和 R⁴各自独立地选自氢、直链或支链 C₁-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基；并且其中 R¹和 R²、R³和 R⁴、R¹和 R³或 R²和 R⁴中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；

[0058] c. 用吹扫气体吹扫反应器：

[0059] d. 将含氮源引入到反应器中；

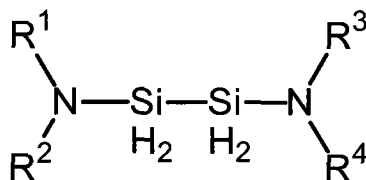
[0060] e. 用吹扫气体吹扫反应器 ; 并且其中重复步骤 b 至 e 直到得到期望厚度的氮化硅薄膜。

[0061] 另一个方面,提供了通过等离子体增强原子层沉积或等离子体增强 ALD 样工艺形成氮化硅薄膜的方法,所述方法包括以下步骤:

[0062] a. 在反应器中提供衬底：

[0063] b. 将含氮源与至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体一起引入到所述反应器中,所述有机氨基乙硅烷前体由如下的式 I 表示:

[0064]



I

[0065] 其中 R^1 和 R^3 各自独立地选自直链或支链 C_3-C_{10} 烷基、直链或支链 C_3-C_{10} 烯基、直链或支链 C_3-C_{10} 炔基、 C_1-C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6-C_{10} 芳基； R^2 和 R^4 各自独立地选自氢、直链或支链 C_1-C_{10} 烷基、直链或支链 C_3-C_{10} 烯基、直链或支链 C_3-C_{10} 炔基、 C_1-C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6-C_{10} 芳基；并且其中 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；

[0066] c. 用吹扫气体与含氮源一起吹扫反应器；

[0067] d. 施加 RF 等离子体；

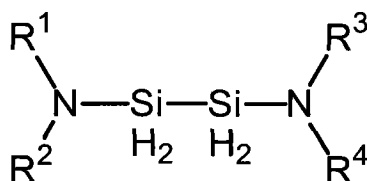
[0068] e. 用吹扫气体吹扫反应器或抽吸反应器以移除反应副产物；并且其中重复步骤 b 至 e 直到得到期望厚度的薄膜。

[0069] 在进一步的方面中，提供了使用 CVD 工艺将氮化硅薄膜形成在衬底的至少一个表面上的方法，其包括：

[0070] a. 在反应器中提供衬底；

[0071] b. 将至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体引入到反应器中，所述有机氨基乙硅烷前体由如下的式 I 表示：

[0072]



I

[0073] 其中 R¹和 R³各自独立地选自直链或支链 C₃-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基；R²和 R⁴各自独立地选自氢、直链或支链 C₁-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基；并且其中 R¹和 R²、R³和 R⁴、R¹和 R³或 R²和 R⁴中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；和

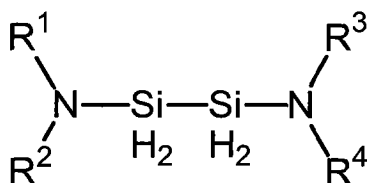
[0074] c. 提供含氮源，其中该至少一种有机氨基乙硅烷前体和含氮源反应以将包含硅和氮二者的薄膜沉积到该至少一个表面上。

[0075] 在本文描述方法的进一步实施方式中，所述工艺是使用循环 CVD 法沉积无定形或晶体硅薄膜。在该实施方式中，所述方法包括：

[0076] a. 将一个或多个衬底置于加热至从环境温度至约 700℃ 范围内的一个或多个温度的反应器中；

[0077] b. 引入至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体，其由如下的式 I 表示：

[0078]



I

[0079] 其中 R¹和 R³各自独立地选自直链或支链 C₃-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基；R²和 R⁴各自独立地选自氢、直链或支链 C₁-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基；并且其中 R¹和 R²、R³和 R⁴、R¹和 R³或 R²和 R⁴中的任一组、全

部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；
和

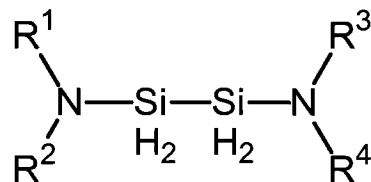
[0080] c. 任选地将还原剂提供至反应器中,以至少部分地与所述至少一种有机氨基乙硅烷前体反应并将含硅薄膜沉积至所述一个或多个衬底上。在其中使用还原剂的实施方式中,还原剂选自氢、氢等离子体和氯化氢。在该方法的某些实施方式中,在沉积工艺过程中反应器维持在 10mTorr 至 760Torr 范围的压力下。上述步骤限定了用于本文描述的方法的一个循环,且该步骤的循环可以重复直到获得期望厚度的薄膜。

[0081] 另一个方面,提供了通过原子层沉积或 ALD 样或循环化学气相沉积工艺沉积无定形或晶体硅薄膜的方法,所述方法包括以下步骤:

[0082] a. 在反应器中提供衬底；

[0083] b. 将至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体引入到所述反应器中,所述有机氨基乙硅烷前体由如下的式 I 表示:

[0084]



I

[0085] 其中 R¹和 R³各自独立地选自直链或支链 C₃-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基 ;R²和 R⁴各自独立地选自氢、直链或支链 C₁-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基 ;并且其中 R¹和 R²、R³和 R⁴、R¹和 R³或 R²和 R⁴中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环 ;
和

[0086] c. 用吹扫气体吹扫反应器或抽吸反应器以移除未反应的有机氨基乙硅烷和副产物, 其中重复步骤 b 至 c 直到得到期望厚度的硅薄膜。在这个或其他实施方式中, 硅薄膜的厚度可以大于 $1\text{ \AA}$ 、或为 $1\text{ \AA}$ 至 $10,000\text{ \AA}$ 、或为 $1\text{ \AA}$ 至 $1000\text{ \AA}$ 、或为 $1\text{ \AA}$ 至 $100\text{ \AA}$ 。

[0087] 另一个方面,本文描述了用于沉积含硅薄膜的容器,所述容器包含一种或多种具有式 I 的有机氨基乙硅烷前体。在一个具体的实施方式中,所述容器包含至少一种配备有适当的阀和配件的可加压容器(优选不锈钢容器),以允许将一种或多种前体输送至用于 CVD 或 ALD 工艺的反应器。

[0088] 发明详述

[0089] 本文描述的有机氨基乙硅烷用作形成化学计量的和非化学计量的含硅薄膜（例如，但不限于，无定形硅、晶体硅、氧化硅、氧碳化硅、氮化硅、氧氮化硅和氧碳氮化硅薄膜）的前体。这些前体也可以用作例如含金属薄膜的掺杂剂。用于半导体工艺中的有机氨基乙硅烷前体通常是高纯度的挥发性液体前体化学物质，其作为气体蒸发和输送到沉积室或反应器以通过用于半导体器件的 CVD 或 ALD 工艺沉积含硅薄膜。用于沉积的前体材料的选择取决于希望得到的含硅材料或薄膜。例如，前体材料可以针对其化学元素的含量、其化学元素的化学计量比和 / 或在 CVD 下形成的最终含硅薄膜或涂层而进行选择。前体材料也可以

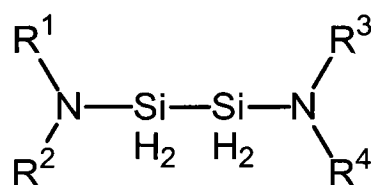
针对各种其它特征如成本、相对低的毒性、操作性能、在室温下保持液相的能力、挥发性、分子量和 / 或其它因素而进行选择。在某些实施方式中, 本文所述的前体可以通过多种方式输送到反应器系统, 优选使用配备有适当的阀和配件的可加压不锈钢容器, 以允许将液相前体输送至沉积室或反应器。

[0090] 本文所述的有机氨基乙硅烷前体表现出反应性和稳定性的平衡, 这使得它们理想地适合在微电子设备制造工艺中用作 CVD 或 ALD 前体。关于反应性, 某些前体可能具有过高的沸点而不能被蒸发和输送到反应器以在衬底上沉积为薄膜。具有较高相对沸点的前体要求输送容器和管线在给定的真空下被加热至前体的沸点或以上以防止在容器、管线或两者中冷凝或形成颗粒。关于稳定性, 其它前体可能随着其降解而形成硅烷 (SiH_4) 或乙硅烷 (Si_2H_6)。硅烷在室温下是易燃的或它可以自发燃烧, 这产生安全性和操作的问题。另外, 硅烷或乙硅烷和其它副产物的形成降低了前体的纯度水平, 而对于可靠的半导体制造来说, 小至 1-2% 的化学纯度的变化都可能被认为是不可接受的。在某些实施方式中, 具有本文所述式 I 的有机氨基乙硅烷前体在储存 6 个月或更长或者一年或更长的时间后包含 2 重量% 或更低, 或者 1 重量% 或更低, 或者 0.5 重量% 更低的副产物 (如相应的双乙硅烷副产物), 这是稳定储存的指示。除了前述的优势外, 在例如使用 ALD、ALD 样、PEALD 或 CCVD 沉积方法沉积氧化硅或氮化硅或硅薄膜的某些实施方式中, 本文所述的有机氨基乙硅烷前体可能能够在相对低的沉积温度 (例如, 500°C 或更低, 或者 400°C 或更低, 300°C 或更低, 200°C 或更低, 100°C 或更低, 或者 50°C 或更低) 下沉积高密度材料。在一个具体的实施方式中, 所述有机氨基乙硅烷前体, 例如二异丙基氨基乙硅烷、二仲丁基氨基乙硅烷或 2,6-二甲基哌啶子基乙硅烷可用于在低至 50°C 或更低或在室温 (例如 25°C 下) 的温度下通过 ALD 或 PEALD 沉积含硅薄膜。

[0091] 在一个实施方式中, 本文描述的是用于形成含硅薄膜的组合物, 其包含: 具有本文所述的式 I 的有机氨基乙硅烷和溶剂。不被任何理论束缚, 据信本文描述的组合物可以提供一种或多种与纯有机氨基乙硅烷相比的优点。这些优点包括: 有机氨基乙硅烷在半导体工艺中更好的应用、长期储存中的较好稳定性、通过闪蒸的更清洁的蒸发和 / 或总体更稳定的直接液体喷射 (DLI) 化学气相沉积过程。所述组合物中有机氨基乙硅烷的重量百分比可以为 1-99%, 其余量为溶剂, 其中所述溶剂不与有机氨基乙硅烷反应, 且具有与有机氨基乙硅烷类似的沸点。对于后者, 所述组合物中有机氨基乙硅烷和溶剂的沸点之间的差异为 40°C 或更小、更优选 20°C 或更小或者 10°C 或更小。示例性的组合物包括但不限于: 二异丙基氨基乙硅烷 (沸点为约 157°C) 和辛烷 (沸点为 $125-126^\circ\text{C}$) 的混合物、二异丙基氨基乙硅烷 (沸点为约 157°C) 和乙基环己烷 (沸点为 $130-132^\circ\text{C}$) 的混合物、二异丙基氨基乙硅烷 (沸点为约 157°C) 和甲苯 (沸点为 115°C) 的混合物、二仲丁基氨基乙硅烷和癸烷 (沸点为 174°C) 的混合物、二仲丁基氨基乙硅烷和癸烷的混合物、二仲丁基氨基乙硅烷和 2,2'-氧基双 (N,N-二甲基乙胺) (沸点为 189°C) 的混合物。

[0092] 一个方面, 提供了某些前体或如下的式 I 表示的包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si- H_2 基团的有机氨基乙硅烷前体:

[0093]



I

[0094] 其中 R^1 和 R^3 各自独立地选自直链或支链 $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ 烷基、直链或支链 $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ 烯基、直链或支链 $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ 炔基、 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 二烷基氨基、吸电子基团和 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳基； R^2 和 R^4 各自独立地选自氢、直链或支链 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 烷基、直链或支链 $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ 烯基、直链或支链 $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ 炔基、 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 二烷基氨基、吸电子基团和 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳基；并且其中 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或取代或未取代脂族环的环；在式 I 的某些实施方式中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同，只要它们不能都是异丙基。在其他实施方式中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 不同。在一个实施方式中， R^1 和 R^2 、或 R^3 和 R^4 、或 R^1 和 R^3 、或 R^2 和 R^4 中的任一组或全部选自直链或支链 $\text{C}_3\text{--C}_6$ 烷基并且连接以形成环状环。在可选的实施方式中， R^1 和 R^2 、或 R^3 和 R^4 、或 R^1 和 R^3 、或 R^2 和 R^4 不连接在一起形成环。

[0095] 在本文描述的式中和整个说明书中，术语“烷基”表示具有 1-10 个或 1-6 个碳原子的直链或支链官能团。示例性的烷基包括，但不限于，甲基 (Me)、乙基 (Et)、正丙基 (n-Pr)、异丙基 (iso-Pr 或 ^iPr)、丁基 (n-Bu)、异丁基 (^sBu)、仲丁基 (^sBu)、叔丁基 (^tBu)、戊基、异戊基、叔戊基 (amy1)、己基、异己基和新己基。在某些实施方式中，烷基可以具有一个或多个与其连接的官能团，例如，但不限于，烷氧基、二烷基氨基或其组合。在其它实施方式中，烷基不具有与其连接的一个或多个官能团。

[0096] 在本文描述的式中和整个说明书中，术语“环烷基”表示具有 3-10 或 4-10 个碳原子或 5-10 个碳原子的环状官能团。示例性的环烷基包括，但不限于，环丁基、环戊基、环己基和环辛基。

[0097] 在本文描述的式中和整个说明书中，术语“芳基”表示具有 5-12 个碳原子或 6-10 个碳原子的芳族环状官能团。示例性的芳基包括，但不限于，苯基、苄基、氯代苄基、甲苯基和邻二甲苯基。

[0098] 在本文描述的式中和整个说明书中，术语“烯基”表示具有一个或多个碳-碳双键并具有 3-10 或 3-6 或 3-4 个碳原子的基团。

[0099] 在本文描述的式中和整个说明书中，术语“炔基”表示具有一个或多个碳-碳三键并具有 3-10 或 3-6 或 3-4 个碳原子的基团。

[0100] 在本文描述的式中和整个说明书中，术语“烷氧基”表示连接至氧原子且可以具有 1-10 或 1-6 或 1-4 个碳原子的烷基（例如， R-O ）。示例性的烷氧基包括，但不限于，甲氧基 ($-\text{OCH}_3$)、乙氧基 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)、正丙氧基 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 和异丙氧基 ($-\text{OCHMe}_2$)。

[0101] 在本文描述的式中和整个说明书中，术语“二烷基氨基”表示具有两个连接至氮原子的烷基并具有 1-10 或 2-6 或 2-4 个碳原子的基团。

[0102] 在本文描述的式中和整个说明书中，本文所述的“吸电子基团”描述了起到吸引电子离开 Si-N 键的作用的原子或其基团。适当的吸电子基团或取代基的实例包括，但不限于，腈 (CN)。在某些实施方式中，吸电子取代基可以在式 I 的任何一个中邻接或接近 N。吸电子基团的进一步的非限制性实例包括 F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、RSO 和 / 或 RSO_2 ，其中 R 可以

是 C_1 - C_{10} 烷基, 例如但不限于甲基或另一基团。

[0103] 在上面的式中和整个说明书中, 本文所用的术语“不饱和的”意指官能团、取代基、环或桥具有一个或多个碳双或三键。不饱和环的实例可以是但不限于芳族环例如苯环。术语“饱和的”意指官能团、取代基、环或桥不具有一个或多个双或三键。

[0104] 在某些实施方式中, 式 I 中的烷基、烯基、炔基、烷氧基、二烷基氨基、芳基和 / 或吸电子基团中的一个或多个可以被取代或者以一个或多个原子或原子团替代例如氢原子。示例性的取代基包括, 但不限于, 氧、硫、卤素原子 (例如, F、Cl、I 或 Br)、氮和磷。在其它实施方式中, 式 I 中的烷基、烯基、炔基、烷氧基、二烷基氨基、芳基和 / 或吸电子基团中的一个或多个可以是未取代的。在某些实施方式中, 具有式 I 的有机氨基乙硅烷前体具有一个或多个含氧原子的取代基。在这些实施方式中, 可以避免在沉积过程中需要含氧源。在其他实施方式中, 具有一个或多个含氧原子的取代基的该至少一种具有式 I 的有机氨基乙硅烷前体也用作含氧源。在这个或其他实施方式中, 取代基 R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 或 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一个组或多个组通过式 I 中的氧原子连接以形成环结构。

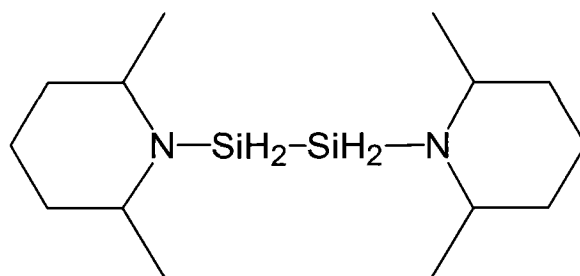
[0105] 在某些实施方式中, R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 或 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组或全部在式 I 中连接以形成环结构。在这些实施方式中, R^2 、 R^4 或二者不是氢。例如在其中 R^1 和 R^2 连接在一起以形成环的实施方式中, R^2 可以包括用于连接至 R^1 的键 (而不是氢取代基)。因此, 在上述实例中, R^2 可以选自 C_1 - C_{10} 烯基部分或者直链或支链 C_1 - C_{10} 炔基部分。在这些实施方式中, 环结构可是饱和的, 例如环状烷基环, 或不饱和的, 例如芳香环。进一步地, 在这些实施方式中, 环结构也可以是取代的或未取代的。在一个具体的实施方式中, 有机氨基乙硅烷包含脂族的、取代的环, 例如具有 5-10 个碳原子和至少一个氮原子的杂原子环状官能团。这些具体的实施方式的实例包括, 但不限于, 1,2-双(吡咯烷基)乙硅烷 (其中 R^1 = 丙基和 R^2 = Me); 1,2-双(哌啶子基)乙硅烷 (其中 R^1 = 丙基和 R^2 = Et); 2,6-二甲基哌啶子基乙硅烷 (R^1 = 异丙基和 R^2 = 仲丁基); 和 2,5-二甲基吡咯烷基乙硅烷 (R^1 = 异丙基和 R^2 = 异丙基)。

[0106] 在其他实施方式中, R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 或 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中没有一组在式 I 中连接。

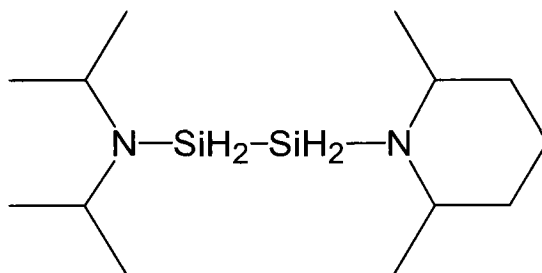
[0107] 下面的表 1 提供了具有式 I 的有机氨基乙硅烷的某些实施方式的一些非限制性实例:

[0108] 表 1: 示例性的具有式 I 的有机氨基乙硅烷

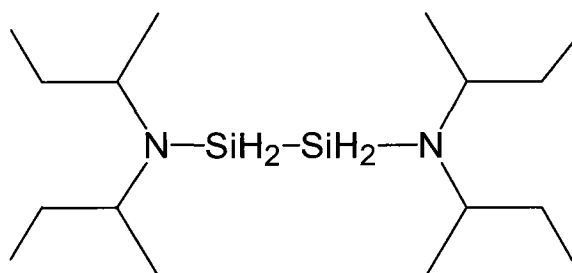
[0109]



1,2-双(2,6-二甲基哌啶子基)乙硅烷



1-(二-异丙基氨基)-2-(2,6-二甲基哌啶子基)乙硅烷

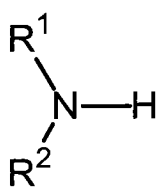


1,2-双(二-仲丁基氨基)乙硅烷

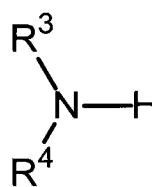
[0110] 不希望受理论所束缚,据信具有本文描述的式 I 的包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂ 基团的有机氨基乙硅烷前体优于已知的仅含 Si-N 键和 Si-Si 键的有机氨基乙硅烷前体,因为其具有五个 Si-H 基和一个 Si-Si 键,这使得它们更具反应性,从而使得沉积温度比常规前体(例如氯代硅烷、六氯代乙硅烷或有机氨基乙硅烷)更低,例如低于 400℃。

[0111] 在某些实施方式中,具有式 I 的有机氨基乙硅烷可以通过使 1,2-二氯代乙硅烷与具有下式 II 或 III 的胺反应来制备。

[0112]



II

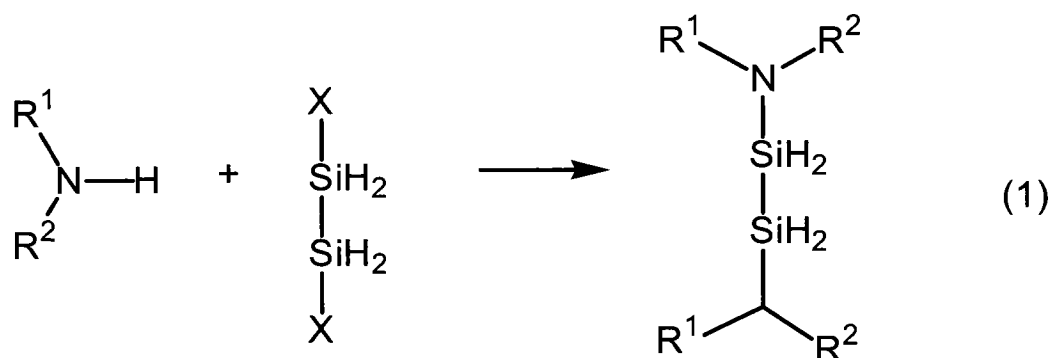


III

[0113] 在式 II 或 III 中, R¹、R²、R³和 R⁴与上述式 I 中所述的取代基相同。下面的反应

式 1 提供了可以用于制备本文描述的具有式 I 的有机氨基乙硅烷的反应方案或合成路径的非限制性实例。反应式 1 中的反应可以在有（例如，在其存在下）或没有（例如，在其不存在下）有机溶剂的情况下进行。在其中使用有机溶剂的实施方式中，适合的有机溶剂的实施包括，但不限于烃例如己烷、辛烷、甲苯和醚如二乙醚和四氢呋喃（THF）。在这些或其他实施方式中，反应温度在从约 -70°C 至所采用溶剂（如果使用溶剂的话）的沸点的范围内。所得的有机氨基乙硅烷可以进行纯化，例如，在去除所有的副产物以及任何溶剂（如果存在的话）后通过真空蒸馏进行纯化。

[0114]



[0115] 上面的反应式 1 是制备具有式 I 的有机氨基乙硅烷的合成路径的一个实例，其包括 1,2-二卤代乙硅烷 ($\text{XSiH}_2\text{SiH}_2\text{X}$, 其中 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 与式 II 表示的仲胺之间的反应。也可以采用其他的合成路径来制备本文描述的有机氨基乙硅烷，例如，用金属氢化物还原二氨基四氯乙硅烷或歧化二氨基氯代乙硅烷或使乙硅烷与仲胺在催化剂存在下反应。

[0116] 用于形成含硅薄膜或涂层的方法是沉积工艺。用于本文公开的方法的合适沉积工艺的例子包括，但不限于，循环 CVD (CCVD)、MOCVD (金属有机 CVD)、热化学气相沉积、等离子体增强化学气相沉积 (“PECVD”)、高密度 PECVD、光子辅助 CVD、等离子体 - 光子辅助的增强化学气相沉积 (“PPECVD”)、低温化学气相沉积、化学物质辅助的气相沉积、热丝化学气相沉积、液体聚合物前体的 CVD、超临界流体的沉积和低能量 CVD (LECVD)。在某些实施方式中，含金属的薄膜通过原子层沉积 (ALD)、等离子体增强 ALD (PEALD) 或等离子体增强循环 CVD (PECCVD) 工艺沉积。如本文所用，术语“化学气相沉积工艺”指其中衬底暴露于一种或多种与衬底表面反应或在衬底表面上分解以产生希望的沉积的挥发性前体的任何工艺。如本文所用，术语“原子层沉积工艺”是指将材料的薄膜沉积到具有不同组成的衬底上的自限式 (self-limiting) (例如，在各反应循环中沉积的薄膜材料的量是恒定的) 顺序表面化学作用。虽然本文中使用的、前体、试剂和源有时可以描述为“气态的”，但应理解该前体可以通过直接蒸发、鼓泡或升华在利用或不利用惰性气体的条件下转运到反应器中的液体或固体。在一些情况中，蒸发的前体可以经过等离子体发生器。在一个实施方式中，使用 ALD 工艺沉积含硅薄膜。在另一实施方式中，使用 CCVD 工艺沉积含硅薄膜。在进一步的实施方式中，使用热 CVD 工艺沉积含硅薄膜。本文使用的术语“反应器”包括，但不限于反应室或沉积室。

[0117] 在某些实施方式中，本文公开的方法通过使用在引入反应器之前和 / 或过程中分隔前体的 ALD 或 CCVD 方法避免了前体的预反应。在这一方面，如 ALD 或 CCVD 工艺的沉积技术用于沉积含硅薄膜。在一个实施方式中，通过将衬底表面交替地暴露于一种或多种含硅前体、含氧源、含氮源或其它前体或试剂而经由 ALD 工艺沉积薄膜。薄膜生长通过表面反

应的自限式控制、各前体或试剂的脉冲长度和沉积温度进行。但是,一旦衬底表面饱和,薄膜生长停止。本文将 ALD 样工艺定义为循环 CVD,其通过 5%或更低的不均一性百分比、每循环 1 Å 或更大的沉积速率或二者而如所示的在衬底上提供高保形含硅薄膜(例如无定形硅、氧化硅、碳掺杂氧化硅、碳氮化硅、氮化硅)。

[0118] 在某些实施方式中,本文描述的方法进一步包括除了具有上述式 I 的有机氨基乙硅烷前体之外的一种或多种另外的含硅前体。另外的含硅前体的例子包括,但不限于,单氨基硅烷类(例如,二-异丙基氨基硅烷、二-仲丁基氨基硅烷、苯基甲基氨基硅烷)、有机硅化合物如三甲硅烷基胺(TSA)、单氨基硅烷类(例如,二-异丙基氨基硅烷、二-仲丁基氨基硅烷、苯基甲基氨基硅烷)、硅氧烷类(例如,六甲基二硅氧烷(HMDSO)和二甲基硅氧烷(DMSO))、有机硅烷类(例如,甲基硅烷、二甲基硅烷、二乙基硅烷、乙烯基三甲基硅烷、三甲基硅烷、四甲基硅烷、乙基硅烷、二甲硅烷基甲烷、2,4-二硅杂戊烷、1,4-二硅杂丁烷、2,5-二硅杂己烷、2,2-二甲硅烷基丙烷、1,3,5-三硅杂环己烷和这些化合物的氟代衍生物)、含苯基的有机硅化合物(例如,二甲基苯基硅烷和二苯基甲基硅烷)、含氧有机硅化合物,例如二甲基二甲氧基硅烷、1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四硅杂-4-氧代-庚烷、2,4,6,8-四硅杂-3,7-二氧代-壬烷、2,2-二甲基-2,4,6,8-四硅杂-3,7-二氧代-壬烷、八甲基环四硅氧烷、[1,3,5,7,9]-五甲基环五硅氧烷、1,3,5,7-四硅杂-2,6-二氧代-环辛烷、六甲基环三硅氧烷、1,3-二甲基二硅氧烷、1,3,5,7,9-五甲基环五硅氧烷、六甲氧基二硅氧烷和这些化合物的氟代衍生物。

[0119] 取决于沉积方法,在某些实施方式中,一种或多种含硅前体可以以预定的摩尔量或大约 0.1- 大约 1000 微摩尔引入反应器中。在这一实施方式或其它实施方式中,含硅和/或有机氨基乙硅烷前体可以以预定的时间长度引入反应器中。在某些实施方式中,该时间长度为大约 0.001- 大约 500 秒。

[0120] 在某些实施方式中,在含氧源或含氧前体存在下形成使用本文描述的方法沉积的含硅薄膜。含氧源可以以至少一种含氧源的形式引入反应器中和/或可以附带地存在于用于沉积工艺中的其它前体中。合适的含氧源气体可以包括,例如,水(H₂O)(例如,去离子水、纯化水和/或蒸馏水)、氧(O₂)、氧等离子体、臭氧(O₃)、NO、N₂O、NO₂、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)及其组合。在某些实施方式中,含氧源包含以大约 1- 大约 2000 标准立方厘米/分钟(square cubic centimeter)(sccm)或大约 1- 大约 1000sccm 的流速引入反应器中的含氧源气体。含氧源可以引入大约 0.1- 大约 100 秒的时间。在一个特别的实施方式中,含氧源包含具有 10℃或更高的温度的水。在其中薄膜通过 ALD 或循环 CVD 工艺沉积的实施方式中,前体脉冲可以具有大于 0.01 秒的脉冲持续时间,且含氧源可以具有小于 0.01 秒的脉冲持续时间,而水的脉冲持续时间可以具有小于 0.01 秒的脉冲持续时间。在再另一实施方式中,脉冲之间的吹扫持续时间可以低至 0 秒或者连续地进行脉冲而没有脉冲之间的吹扫。

[0121] 在某些实施方式中,含硅薄膜包含硅和氮。在这些实施方式中,使用本文描述的方法沉积的含硅薄膜在含氮源的存在下形成。含氮源可以以至少一种氮源的形式同时或顺序地引入反应器中和/或可以附带地存在于用于沉积工艺中的其它前体中。合适的含氮源气体可以包括,例如,氨、肼、单烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氢、氨等离子体、氮等离子体、氮/氢等离子体及其混合物。在某些实施方式中,含氮源包含以大约 1 至大约 2000 标准立方厘米/分钟(sccm)或大约 1 至大约 1000sccm 的流速引入反应器中的氨等离子体或氢/氮等离

子体源气体。含氮源可以引入大约 0.1 至大约 100 秒的时间。在其中薄膜通过 ALD 或循环 CVD 工艺沉积的实施方式中,前体脉冲可以具有大于 0.01 秒的脉冲持续时间,且含氮源可以具有小于 0.01 秒的脉冲持续时间,而水的脉冲持续时间可以具有小于 0.01 秒的脉冲持续时间。在再另一实施方式中,脉冲之间的吹扫持续时间可以低至 0 秒或连续地进行脉冲而没有脉冲之间的吹扫。

[0122] 本文公开的沉积方法可以包括一种或多种吹扫气体。用于吹扫掉未消耗的反应物和 / 或反应副产物的吹扫气体是不与前体发生反应的惰性气体。示例性的吹扫气体包括,但不限于,氩 (Ar)、氮 (N₂)、氦 (He)、氖、氢 (H₂) 及其混合物。在某些实施方式中,吹扫气体如 Ar 或氮以大约 10 至大约 2000sccm 的流速供应到反应器中大约 0.1-1000 秒,从而吹扫可能残留在反应器中的未反应物质和任何副产物。

[0123] 供应前体、含氧源、含氮源和 / 或其它前体、源气体和 / 或试剂的相应步骤可以通过改变供应这些物质的时间以改变所获得的含硅薄膜的化学计量组成或通过改变步骤的顺序来进行。

[0124] 能量供应给前体、含氮源、还原剂、其它前体或其组合中的至少一种以诱导反应和在衬底上形成含硅薄膜或涂层。这种能量可以通过 (但不限于) 热、等离子体、脉冲等离子体、螺旋波等离子体 (helicon plasma)、高密度等离子体、电感耦合等离子体、X 射线、电子束、光子、远程等离子体方法及其组合提供。在某些实施方式中,第二 RF 射频源可以用于改变衬底表面处的等离子体特性。在其中沉积涉及到等离子体的实施方式中,等离子体发生过程可以包括直接等离子体发生过程 (其中等离子体在反应器中直接发生) 或可选地远程等离子体发生过程 (其中等离子体在反应器外发生并供应到反应器中)。

[0125] 具有式 I 的有机氨基乙硅烷前体和 / 或其它含硅前体可以以多种方式输送到反应室如 CVD 或 ALD 反应器。在一个实施方式中,可以利用液体输送系统。在替代的实施方式中,可以采用综合的液体输送和闪蒸处理单元,例如,举例来说,由 Shoreview, MN 的 MSP Corporation 制造的涡轮蒸发器 (turbo vaporizer),以使得低挥发性的物质能够定量地输送,这导致可重现的输送和沉积而没有前体的热分解。在液体输送方式中,本文描述的前体可以以纯液体形式输送,或者可选择地,可以以包含前体的溶剂制剂或组合物形式使用。因此,在某些实施方式中,当可能在给定的终端应用中希望和有利时,前体制剂可以包括具有适当特性的溶剂成分以在衬底上形成薄膜。

[0126] 对于涉及包含溶剂和具有本文描述的式 I 的有机氨基乙硅烷前体的组合物的那些实施方式,所选择的溶剂或其混合物不与有机氨基乙硅烷反应。组合物中溶剂以重量百分比计的量的范围是从 0.5 重量%到 99.5 重量%或者从 10 重量%到 75 重量%。在这一或其他实施方式中,所述的溶剂具有和式 I 的有机氨基乙硅烷的沸点 (b. p.) 相似的沸点或者溶剂的沸点与式 I 的有机氨基乙硅烷的沸点之间的差异是 40℃或更小、30℃或更小、20℃或更小或者 10℃。或者,沸点之间的差异范围具有下面任意一个或多个端点:0、10、20、30 或 40℃。沸点差异的合适范围的实例包括,但不限于 0-40℃、20-30℃或 10-30℃。组合物中合适的溶剂的实例包括,但不限于:醚 (例如 1,4- 二氧杂环己烷、二丁基醚)、叔胺 (例如吡啶、1- 甲基哌啶、1- 乙基哌啶、N, N' - 二甲基哌嗪、N, N, N', N' - 四甲基乙二胺)、腈 (例如苯基腈)、烷烃 (如辛烷、壬烷、十二烷、乙基环己烷)、芳族烃 (例如甲苯、均三甲苯)、叔氨基醚 (例如双 (2- 二甲基氨基乙基) 醚) 或者它们的混合物。一些非限制性的示例组合

物包括,但不限于:包含二异丙基氨基乙硅烷(沸点约 157℃)和辛烷(沸点 125-126℃)的组合物、包含二异丙基氨基乙硅烷(沸点约 157℃)和乙基环己烷(沸点 130-132℃)的组合物、包含二异丙基氨基乙硅烷(沸点约 157℃)和甲苯(沸点 115℃)的组合物、包含二仲丁基氨基乙硅烷和癸烷(沸点 174℃)的组合物、包含二仲丁基氨基乙硅烷和 2,2'-氧基双(N,N-二甲基乙胺)(沸点 189℃)的组合物。

[0127] 在另一实施方式中,本文描述了用于沉积含硅薄膜的容器,其包含一种或多种具有式 I 的有机氨基乙硅烷前体。在一个特别的实施方式中,容器包含至少一个配备有适当的阀和配件的可加压容器(优选由不锈钢制成),以允许一种或多种前体输送到用于 CVD 或 ALD 工艺的反应器。在这一实施方式或其它实施方式中,具有任何式 I 的有机氨基乙硅烷前体在由不锈钢构成的可加压容器中提供,且前体的纯度为 98%重量或更高或者 99.5%或更高,这适合于大多数的半导体应用。在某些实施方式中,这类容器也可以具有用于混合所述前体和一种或多种另外的前体(如果需要)的装置。在这些实施方式或其它实施方式中,容器的内容物可以与另外的前体预混合。可选择地,有机氨基乙硅烷前体和/或其它前体可以保持在独立的容器中或在具有用于在储存期间保持有机氨基乙硅烷前体和其它前体隔离的分隔装置的单一容器中。

[0128] 在本文描述的方法的一个实施方式中,可以采用循环沉积工艺如 CCVD、ALD 或 PEALD,其中采用选自具有本文所描述的式的有机氨基乙硅烷前体的至少一种含硅前体和任选地采用含氮源(例如,举例来说,氨、肼、单烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氢、氨等离子体、氮等离子体、氮/氢等离子体)。

[0129] 在某些实施方式中,连接前体罐到反应室的气体管线根据工艺要求加热到一个或多个温度,且具有本文描述的式 I 的有机氨基乙硅烷前体的容器保持在一个或多个温度下进行鼓泡。在其它实施方式中,将包含至少一种具有本文描述的式的含硅前体的溶液注入到保持在一个或多个温度下的蒸发器中用于直接液体注射。

[0130] 氩和/或其它气体的气流可以用作载气以在前体脉冲期间帮助输送该至少一种有机氨基乙硅烷前体的蒸气到反应室。

[0131] 在典型的 ALD 或 CCVD 工艺中,衬底(例如硅或金属氮化物衬底或柔性衬底)在反应室中的加热台上加热,所述反应室初始暴露于含硅前体以使得有机氨基乙硅烷化学吸附到衬底表面上。吹扫气体(如氮气、氩气)从处理室吹扫掉未吸附的过量有机氨基乙硅烷。在充分吹扫后,含氧源可以被引入反应室中以与吸附的表面反应,随后进行另一气体吹扫以从该室除去反应副产物。处理循环可以重复以获得希望的薄膜厚度。在其他实施方式中,可以使用真空下的抽吸以从处理室除去未吸附的过量有机氨基乙硅烷,在抽吸下充分排空后,含氧源可以被引入反应室中以与吸附的表面反应,随后进行另一个抽吸吹扫(pumping down purge)以从该室除去反应副产物。在再另一实施方式中,有机氨基乙硅烷和含氧源可以共流入到反应室中以在衬底表面反应而沉积氧化硅。

[0132] 在这一实施方式或其它实施方式中,可以理解,本文描述的方法的步骤可以以多种顺序进行,可以顺序地或同时地(例如,在另一步骤的至少一部分时间内)进行,和以上述方式的任何组合方式进行。供应前体和含氮源气体的相应步骤可以通过改变供应这些物质的时间长度来进行,以改变所产生的含硅薄膜的化学计量组成。

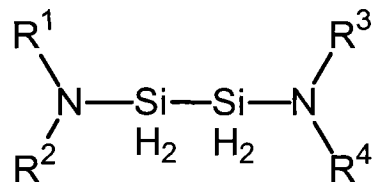
[0133] 在本文公开的方法的另一种实施方式中,使用 ALD、PEALD、CCVD 或 PECCVD 沉积方

法形成包含硅和氮的薄膜,所述方法包括以下步骤:

[0134] a. 在 ALD 反应器中提供衬底；

[0135] b. 将至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂ 基团的有机氨基乙硅烷前体引入所述 ALD 反应器中, 所述有机氨基乙硅烷前体由如下的式 I 表示:

[0136]



I

[0137] 其中 R¹和 R³各自独立地选自直链或支链 C₃-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基；R²和 R⁴各自独立地选自氢、直链或支链 C₁-C₁₀烷基、直链或支链 C₃-C₁₀烯基、直链或支链 C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和 C₆-C₁₀芳基；并且其中 R¹和 R²、R³和 R⁴、R¹和 R³或 R²和 R⁴中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；

[0138] c. 将所述至少一种有机氨基乙硅烷前体化学吸附到所述衬底上；

[0139] d. 使用吹扫气体吹扫掉未反应的所述至少一种有机氨基乙硅烷前体；

[0140] e. 将含氮源提供至在加热的衬底上以与所吸附的至少一种有机氨基乙硅烷前体反应;和

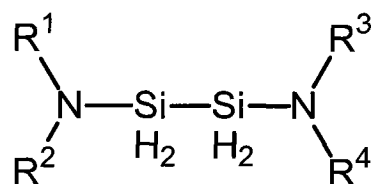
[0141] f. 任选地吹扫掉任何未反应的含氮源。在本文描述的方法的某些实施方式中,重复步骤 b 至 f 直到得到期望厚度的薄膜。

[0142] 在本文公开的方法的另一种实施方式中,使用 ALD 沉积方法形成含硅薄膜,所述方法包括以下步骤:

[0143] a. 在反应器中提供衬底：

[0144] b. 将至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体引入所述反应器中,所述有机氨基乙硅烷前体由如下的式 I 表示:

[0145]



I

[0146] 其中R¹和R³各自独立地选自直链或支链C₃-C₁₀烷基、直链或支链C₃-C₁₀烯基、直链或支链C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和C₆-C₁₀芳基；R²和R⁴各自独立地选自氢、直链或支链C₁-C₁₀烷基、直链或支链C₃-C₁₀烯基、直链或支链C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和C₆-C₁₀芳基；并且其中R¹和R²、R³和R⁴、R¹和R³或R²和R⁴中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；

[0147] c. 将所述至少一种有机氨基乙硅烷前体化学吸附到所述衬底上；

[0148] d. 使用吹扫气体或抽吸吹扫掉未反应的所述至少一种有机氨基乙硅烷前体；

[0149] e. 将含氧源或氮源提供至在所述加热的衬底上, 以与所吸附的至少一种有机氨基乙硅烷前体反应; 和

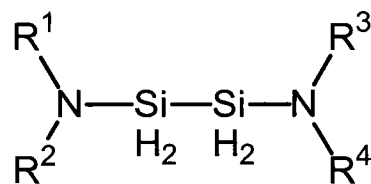
[0150] f. 任选地吹扫掉任何未反应的含氧源或氮源。在本文描述的方法的某些实施方式中,重复步骤 b 至 f 直到得到期望厚度的薄膜。

[0151] 在另一个方面,提供了通过等离子体增强原子层沉积工艺形成含硅薄膜,所述方法包括以下步骤:

[0152] a. 在反应器中提供衬底：

[0153] b. 将氧与至少一种有机氨基乙硅烷前体一起引入所述反应器中,所述有机氨基乙硅烷前体选自至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体,其由如下的式 I 表示:

[0154]



I

[0155] 其中R¹和R³各自独立地选自直链或支链C₃-C₁₀烷基、直链或支链C₃-C₁₀烯基、直链或支链C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和C₆-C₁₀芳基；R²和R⁴各自独立地选自氢、直链或支链C₁-C₁₀烷基、直链或支链C₃-C₁₀烯基、直链或支链C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和C₆-C₁₀芳基；并且其中R¹和R²、R³和R⁴、R¹和R³或R²和R⁴中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；

[0156] c. 用吹扫气体与氧一起吹扫所述反应器；

[0157] d. 施加 RF 等离子体：

[0158] e. 用吹扫气体吹扫所述反应器或抽吸所述反应器以移除反应副产物 ;并且其中重复步骤 b 至 e 直到得到期望厚度的薄膜。

[0159] 上述步骤限定了用于本文描述的方法的一个循环,且该循环可以重复直到获得期望厚度的含硅薄膜。在这一实施方式或其它实施方式中,可以理解,本文描述的方法的步骤可以以多种顺序进行,可以顺序地或同时地(例如,在另一步骤的至少一部分时间内)进行,和以其任何组合方式进行。供应前体和含氧源或氮源的相应步骤可以通过改变供应这些物质的时间长度来进行,以改变所产生的含硅薄膜的化学计量组成,虽然总是以低于相对于可用的硅的化学计量的量使用氢。

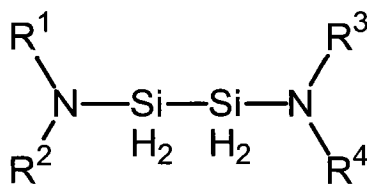
[0160] 对于多成分含硅薄膜,其它前体如含硅前体、含氮前体、还原剂或其它试剂可以交替地引入反应室中。

[0161] 在本文描述的方法的进一步实施方式中,使用热 CVD 法沉积含硅薄膜,在该实施方式中,所述方法包括:

[0162] a. 将一个或多个衬底置于加热至从环境温度（例如 25℃）至约 700℃ 范围内的一个或多个温度的反应器中；

[0163] b. 引入至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体,其由如下的式 I 表示:

[0164]



I

[0165] 其中 R^1 和 R^3 各自独立地选自直链或支链 C_3 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基； R^2 和 R^4 各自独立地选自氢、直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基；并且其中 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；和

[0166] c. 同时将含氧源提供至所述反应器中以至少部分地与所述至少一种有机氨基乙硅烷前体反应并将含硅薄膜沉积至所述一个或多个衬底上。

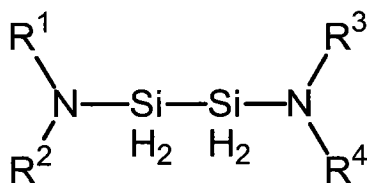
[0167] 在 CVD 方法的某些实施方式中，在沉积工艺过程中将反应器维持在 10mTorr 至 760Torr 范围的压力下。上述步骤限定了用于本文描述的方法的一个循环，且该循环可以重复直到获得期望厚度的含硅薄膜。在这一实施方式或其它实施方式中，可以理解，本文描述的方法的步骤可以以多种顺序进行，可以顺序地或同时地（例如，在另一步骤的至少一部分时间内）进行，和以其任何组合方式进行。供应前体和含氧源的相应步骤可以通过改变供应这些物质的时间长度来进行，以改变所产生的含硅薄膜的化学计量组成，虽然总是以低于相对于可用的硅的化学计量的量使用氧。

[0168] 在本文描述的方法的进一步实施方式中，所述方法是沉积无定形或晶体硅薄膜，在该实施方式中，所述方法包括：

[0169] a. 将一个或多个衬底置于加热至从环境温度至约 700°C 范围内的温度下的反应器中；

[0170] b. 引入至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂ 基团的有机氨基乙硅烷前体，其由如下的式 I 表示：

[0171]



I

[0172] 其中 R^1 和 R^3 各自独立地选自直链或支链 C_3 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基； R^2 和 R^4 各自独立地选自氢、直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基；并且其中 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；和

[0173] c. 将还原剂提供至所述反应器中以至少部分地与所述至少一种有机氨基乙硅烷前体反应并将含硅薄膜沉积至所述一个或多个衬底上。在这些实施方式中,还原剂选自氢、氢等离子体和氯化氢。

[0174] 在 CVD 方法的某些实施方式中,在沉积工艺过程中将反应器维持在 10mTorr 至 760Torr 范围的压力下。上述步骤限定了用于本文描述的方法的一个循环,且该循环可以重复直到获得期望的薄膜厚度。

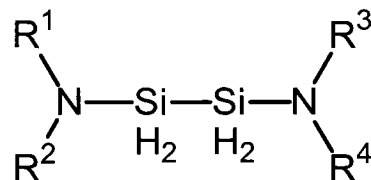
[0175] 对于多成分含硅薄膜,其它前体如含硅前体、含氮前体、含氧源、含氮源、还原剂和/或其它试剂可以交替地引入反应室中。

[0176] 在本文描述的方法的进一步实施方式中,使用热 CVD 工艺沉积含硅薄膜,在该实施方式中,所述方法包括:

[0177] a. 将一个或多个衬底置于加热至从环境温度至约 700℃ 范围内的温度的反应器中；

[0178] b. 引入至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体,其由如下的式 I 表示:

[0179]



I

[0180] 其中 R^1 和 R^3 各自独立地选自直链或支链 C_3-C_{10} 烷基、直链或支链 C_3-C_{10} 烯基、直链或支链 C_3-C_{10} 炔基、 C_1-C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6-C_{10} 芳基； R^2 和 R^4 各自独立地选自氢、直链或支链 C_1-C_{10} 烷基、直链或支链 C_3-C_{10} 烯基、直链或支链 C_3-C_{10} 炔基、 C_1-C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6-C_{10} 芳基；并且其中 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；和

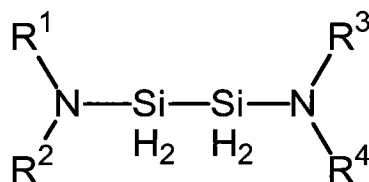
[0181] c. 将含氮源提供至所述反应器中以至少部分地与所述至少一种有机氨基乙硅烷前体反应并将含硅薄膜沉积至所述一个或多个衬底上。在 CVD 方法的某些实施方式中,在沉积工艺过程中反应器维持在 10mTorr 至 760Torr 范围的压力下。

[0182] 在本文描述的方法的进一步实施方式中,有机氨基乙硅烷前体用于沉积含硅薄膜,所述含硅薄膜为无定形薄膜、晶体硅膜或其混合物。在这些实施方式中,使用选自 ALD 或循环 CVD 的沉积方法形成所述含硅薄膜,所述方法包括以下步骤:

[0183] a. 将衬底置于加热至从环境温度至约 700°C 范围内的温度的反应器中；

[0184] b. 引入至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂基团的有机氨基乙硅烷前体,其由如下的式 I 表示:

[0185]



I

[0186] 其中 R^1 和 R^3 各自独立地选自直链或支链 C_3 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基； R^2 和 R^4 各自独立地选自氢、直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基；并且其中 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；

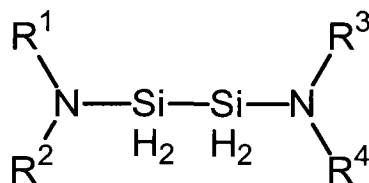
[0187] c. 将还原剂提供至所述反应器中以至少部分地与所述至少一种有机氨基乙硅烷前体反应并将含硅薄膜沉积至所述一个或多个衬底上，其中还原剂为选自氢、氢等离子体和氯化氢中的至少一种。上述步骤限定了用于本文描述的方法的一个循环，且该循环可以重复直到获得期望厚度的含硅薄膜。所述薄膜的期望厚度可以为 $1\text{\AA}$ 至 $10,000\text{\AA}$ 的范围。

[0188] 在另一个方面，提供通过原子层沉积或循环化学气相沉积工艺或化学气相沉积在低于常规硅前体的温度下沉积无定形或晶体硅薄膜的方法，所述方法包括以下步骤：

[0189] a. 在反应器中提供衬底；

[0190] b. 将至少一种包含 Si-N 键、Si-Si 键和 Si-H₂ 基团的有机氨基乙硅烷前体引入所述反应器中，所述有机氨基乙硅烷前体其由如下的式 I 表示：

[0191]



I

[0192] 其中 R^1 和 R^3 各自独立地选自直链或支链 C_3 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基； R^2 和 R^4 各自独立地选自氢、直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基；并且其中 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^3 或 R^2 和 R^4 中的任一组、全部或没有一组连接在一起以形成选自取代或未取代芳族环或者取代或未取代脂族环的环；

[0193] c. 用吹扫气体吹扫所述反应器；并且其中重复步骤 b 至 c 直到得到期望厚度的硅薄膜。

[0194] 据信，本文描述的式 I 前体在加热时可以产生 H₂Si : 二基，其可以促进含 Si-Si 键的低聚物的形成或锚定在衬底表面上。这些低聚物或锚定的 H₂Si 可以进一步形成无定形硅薄膜，并且重要的是它们可以起着硅或氧化硅薄膜的后续沉积的晶种层的作用。

[0195] 在某些实施方式中，具有本文描述的式 I 的有机氨基乙硅烷前体也可以用作含金属薄膜（例如，但不限于，金属氧化物薄膜或金属氮化物薄膜）的掺杂剂。在这些实施方式中，使用 ALD 或 CVD 工艺（如本文描述的那些工艺），利用金属醇盐、金属氨基化物或挥发性

有机金属前体沉积含金属薄膜。可以用于本文描述的方法中的合适的金属醇盐前体的例子包括,但不限于,3-6 族金属醇盐、具有烷氧基和烷基取代的环戊二烯基配体的 3-6 族金属络合物、具有烷氧基和烷基取代的吡咯基配体的 3-6 族金属络合物、具有烷氧基和二酮根(diketonate)配体的 3-6 族金属络合物、具有烷氧基和酮酯配体的 3-6 族金属络合物;可以用于本文描述的方法的合适金属氨基化物前体的例子包括,但不限于,四(二甲基氨基)锆(TDMAZ)、四(二乙基氨基)锆(TDEAZ)、四(乙基甲基氨基)锆(TEMAZ)、四(二甲基氨基)钪(TDMAH)、四(二乙基氨基)钪(TDEAH)和四(乙基甲基氨基)钪(TEMAH)、四(二甲基氨基)钛(TDMAT)、四(二乙基氨基)钛(TDEAT)、四(乙基甲基氨基)钛(TEMAT)、叔丁基亚氨基三(二乙基氨基)钽(TBTDET)、叔丁基亚氨基三(二甲基氨基)钽(TBTDMT)、叔丁基亚氨基三(乙基甲基氨基)钽(TBTMT)、乙基亚氨基三(二乙基氨基)钽(EITDET)、乙基亚氨基三(二甲基氨基)钽(EITDMT)、乙基亚氨基三(乙基甲基氨基)钽(EITMT)、叔戊基亚氨基三(二甲基氨基)钽(TAIMAT)、叔戊基亚氨基三(二乙基氨基)钽、五(二甲基氨基)钽、叔戊基亚氨基三(乙基甲基氨基)钽、二(叔丁基亚氨基)双(二甲基氨基)钽(BTBMW)、二(叔丁基亚氨基)双(二乙基氨基)钽、二(叔丁基亚氨基)双(乙基甲基氨基)钽及其组合。可以用于本文公开的方法的合适的有机金属前体的例子包括,但不限于,3 族金属环戊二烯基化物或烷基环戊二烯基化物。本文的示例性 3-6 族金属包括,但不限于, Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Yb、Lu、Ti、Hf、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo 和 W。

[0196] 在某些实施方式中,所产生的含硅薄膜或涂层可以进行沉积后处理,例如,但不限于,等离子体处理、化学处理、紫外光照射、电子束照射和/或影响薄膜的一种或多种性质的其它处理。

[0197] 在某些实施方式中,本文描述的含硅薄膜具有 6 或更低的介电常数。在这些实施方式或其它实施方式中,薄膜可以具有大约 5 或更低的或者大约 4 或更低的或者大约 3.5 或更低的介电常数。但是,可以预想的是,可以根据薄膜的预期终端用途形成具有其它(例如,更高或更低)介电常数的薄膜。使用本文描述的有机氨基乙硅烷前体和方法形成的含硅薄膜的实例具有式 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z\text{N}_w\text{H}_v$, 其中 Si 的范围为大约 10% 至大约 40%, O 的范围为大约 0% 至大约 65%, C 的范围为大约 0% 至大约 75% 或大约 0% 至大约 50%, N 的范围为大约 0% 至大约 75% 或大约 0% 至大约 50%, 和 H 的范围为大约 0% 至大约 50%, 以上百分比为原子重量百分比,其中 $x+y+z+v+w = 100$ 原子重量百分比,如例如通过 XPS 或其它方法测定的。

[0198] 如前所述,本文描述的方法可以用于在衬底的至少一部分上沉积含硅薄膜。合适的衬底的例子包括,但不限于,硅、 SiO_2 、 Si_3N_4 、OSG、FSG、碳化硅、氢化的碳化硅、氮化硅、氢化的氮化硅、碳氮化硅、氢化的碳氮化硅、硼氮化物(boronitride)、抗反射涂层、光致抗蚀剂、有机聚合物、多孔有机和无机材料、柔性衬底、金属(如铜和铝)及扩散屏障层(例如,但不限于, TiN、Ti(C)N、TaN、Ta(C)N、Ta、W 或 WN)。薄膜与多种后续的处理步骤相容,例如,举例来说,化学机械抛光(CMP)和各向异性蚀刻处理。

[0199] 沉积的薄膜具有包括,但不限于,计算机芯片、光学器件、磁信息存储、支撑材料或衬底上的涂层、微机电系统(MEMS)、纳米机电系统、薄膜晶体管(TFT)、发光二极管(LED)、有机发光二极管(OLED)、IGZO 和液晶显示器(LCD)的应用。

[0200] 以下实施例举例说明了本文描述的制备有机氨基乙硅烷前体的方法以及本文描

述的沉积的含硅薄膜的方法,但不意图以任何方式限制本发明。

实施例

[0201] 实施例 1:合成 1,2-双(二-仲丁基氨基)乙硅烷

[0202] 在配备有机械搅拌器、冷凝器和加液漏斗的 3 颈圆底烧瓶中,用冷浴将 1 当量 1,2-二氯乙硅烷在己烷中的溶液冷却到 -10℃。在搅拌下将 4 当量的二-仲丁基胺通过加液漏斗滴加。添加完成后,使得反应混合物升温到室温。反应混合物在室温下搅拌 2 小时,然后过滤。蒸馏从滤液中去除溶剂己烷。通过真空蒸馏得到产物 1,2-双(二-仲丁基氨基)乙硅烷。气相色谱 (GC) 显示其为 > 99% 纯的 1,2-双(二-仲丁基氨基)乙硅烷。

[0203] 实施例 2:合成 1,2-双(顺-2,6-二甲基哌啶子基)乙硅烷

[0204] 在配备有机械搅拌器、冷凝器和加液漏斗的 3 颈圆底烧瓶中,用冷浴将 1 当量 1,2-二氯乙硅烷在己烷中的溶液冷却到 -10℃。在搅拌下将 4 当量的顺-2,6-二甲基哌啶通过加液漏斗滴加。添加完成后,使得反应混合物升温到室温。反应混合物在室温下搅拌 2 小时,然后过滤。蒸馏从滤液中去除溶剂己烷。通过真空蒸馏得到产物 1,2-双(顺-2,6-二甲基哌啶子基)乙硅烷。气相色谱 (GC) 显示其为 > 99% 纯的 1,2-双(顺-2,6-二甲基哌啶子基)乙硅烷。