



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I636988 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：104142370

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 19 日

(51)Int. Cl. : C07F7/10 (2006.01)

C23C16/22 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

C23C16/513 (2006.01)

B65D13/00 (2006.01)

(30)優先權：2013/09/20 美國

61/880,261

2014/09/11 美國

14/483,751

(71)申請人：慧盛材料美國責任有限公司(美國) VERSUM MATERIALS US, LLC (US)  
美國

(72)發明人：歐尼爾 馬克 李納德 O'NEILL, MARK LEONARD (CA)；蕭 滿超 XIAO, MANCHAO (US)；雷 新建 LEI, XINJIAN (US)；何 理查 HO, RICHARD (US)；錢德拉 哈里賓 CHANDRA, HARIPIN (ID)；麥當勞 馬修 R MACDONALD, MATTHEW R. (US)；王美良 WANG, MEILIANG (CN)

(74)代理人：陳展俊

(56)參考文獻：

Mitzel et al., "Synthesis of Volatile Cyclic Silylamines and the Molecular Structures of Two 1-Aza-2,5-disilacyclopentane Derivatives", Inorganic Chemistry, 1997, 36(20), pp 4360-4368.

Die unterschiedliche Reaktivität von 1,4-Disilabutan und n-

Tetrasilan gegenüber sekundären Aminen 1990 年 6 月 8 日 說明書 1679 頁

審查人員：官速貞

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：1 共 85 頁

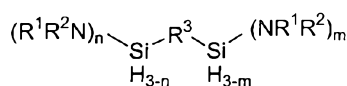
(54)名稱

有機胺基矽烷化合物於原子層沉積及電漿強化原子層沉積中來形成一含矽膜的用途

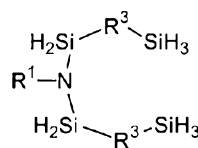
USE OF AN ORGANOSILANE COMPOUND IN ATOMIC LAYER DEPOSITION PROCESS OR PLASMA ENHANCED ATOMIC LAYER DEPOSITION PROCESS FOR FORMING A SILICON CONTAINING FILM

(57)摘要

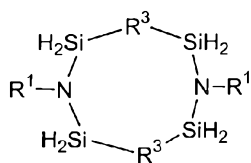
本文描述的是用於形成含矽膜的前驅物及方法。在一態樣中，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



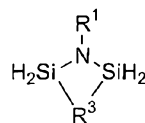
A



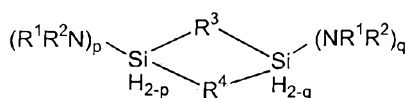
B



C



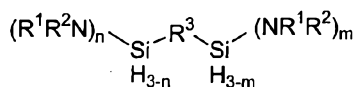
D



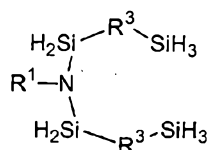
E

在一特定具體實施例中，該等有機胺基矽烷前驅物能有效用於含矽膜之低溫(例如，350°C 或更低)、原子層沉積(ALD)或電漿強化原子層沉積(PEALD)。另外，本文描述的是一種包含本文所述之有機胺基矽烷的組合物，其中該有機胺基矽烷實質上不含選自胺類、鹵化物(例如 Cl、F、I、Br)、較高分子量物種及微量金屬的至少一者。

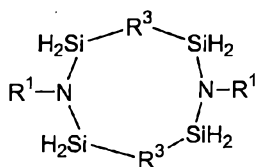
Described herein are precursors and methods for forming silicon-containing films. In one aspect, the precursor comprises a compound represented by one of following Formulae A through E below:



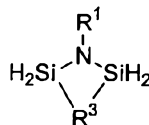
A



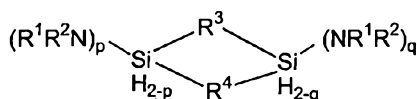
B



C



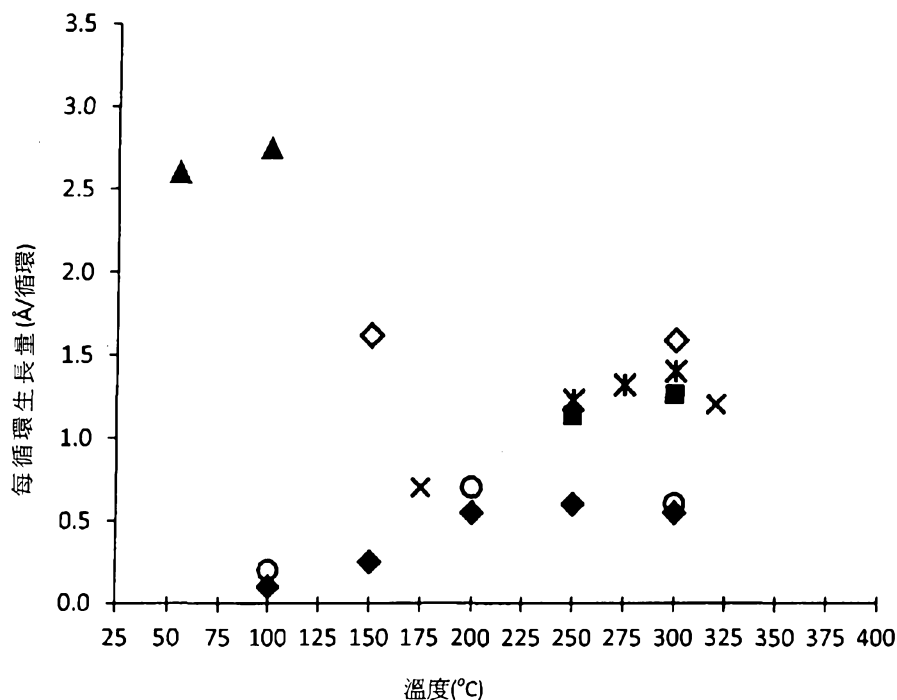
D



E

In one particular embodiment, the organoaminosilane precursors are effective for a low temperature (e.g., 350°C or less), atomic layer deposition (ALD) or plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) of a silicon-containing film. In addition, described herein is a composition comprising an organoaminosilane

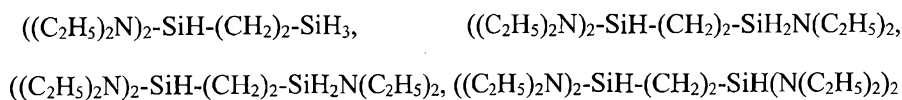
指定代表圖：



- ◆ 二第二丁基胺基矽烷 (Mallikarjunan, 2013)
- ✕ 雙(第三丁基胺基)矽烷 (O'Neill 2011)
- 雙(二乙基胺基)矽烷 : (O'Neill 2011)
- ✕ 雙(乙基甲基胺基)矽烷 (Won, 2012)
- ◆ 雙(二乙基胺基)矽烷 : (Suzuki, 2007)
- ▲ 1-二異丙基胺基-1,4-二矽雜丁烷
- 叁(二甲基胺基)矽烷 (Han, 2013)

圖 1

特徵化學式：



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

有機胺基矽烷化合物於原子層沉積及電漿強化原子層沉積中來形成一含矽膜的用途

Use of an organosilane compound in atomic layer deposition process or plasma enhanced atomic layer deposition process for forming a silicon containing film

## 【技術領域】

相關申請案之相互參照

【0001】 本案請求 2013 年 9 月 20 日申請的美國臨時申請案第 61/880,261 號之優先權。在此以引用的方式將此臨時申請案之揭示內容的全文併入本文。

【0002】 本文描述的是能用於沉積含矽膜的前驅物，特別是有機胺基矽烷，及其組合物，其包括但不限於，非晶矽、結晶矽、氮化矽、氧化矽、摻碳的氧化矽、碳氮化矽及氧氮化矽膜。在又另一態樣中，本文所述的是該前驅物在製造積體電路裝置時用於沉積含矽膜之用途。在各個不同態樣中，該等有機胺基矽烷前驅物可用於各種不同的沉積方法，其包括但不限於，原子層沉積(“ALD”)、化學氣相沉積(“CVD”)、電漿強化化學氣相沉積(“PECVD”)、低壓化學氣相沉積(“LPCVD”)及大氣壓力化學氣相沉積。

**【先前技術】**

**【0003】** 有數類化合物能當成含矽膜的前驅物使用，例如，但不限於，氧化矽、摻碳的氧化矽或氮化矽膜。適於當前驅物使用的這些化合物之實例包括矽烷類、氯矽烷類、聚矽氮烷類、胺基矽烷類及疊氮基矽烷類。惰性載送氣體或稀釋劑例如，但不限於，氫、氬、氮等等，也用以運送該等前驅物至反應艙。

**【0004】** 低壓化學氣相沉積(LPCVD)方法是半導體業沉積含矽膜所用的更廣為接受的方法之一。使用氮的低壓化學氣相沉積(LPCVD)可能需要高於  $750^{\circ}\text{C}$  的沉積溫度以獲得適度的生長速率及均勻度。較高的沉積溫度通常係用以提供改善的膜性質。生長氮化矽或其他含矽膜更常見的工業方法之一是透過低壓化學氣相沉積於熱壁反應器中於  $>750^{\circ}\text{C}$  的溫度下使用該等前驅物甲矽烷、二氯矽烷及/或氮。然而，使用此方法有數個缺點。舉例來說，某些前驅物，例如甲矽烷係自燃性。這可能存在處理和使用的問題。另外，由甲矽烷和二氯矽烷沉積的膜可能含有某些雜質。舉例來說，使用二氯矽烷沉積的膜可能含有某些雜質，例如氯及氯化銨，其係依沉積過程中的副產物之形式生成。使用甲矽烷沉積的膜可能含有氫。

**【0005】** 沉積氮化矽膜使用用的前驅物例如 BTBAS 及氯矽烷類一般於高於  $550^{\circ}\text{C}$  的溫度下沉積該等膜。半導體裝置微型化及低熱預算的趨勢需要較低製程溫度及較高沉積速率。該等矽膜沉積用的溫度要降低以防止晶格中的離子擴

散，特別是包含金屬化層及在許多 III-V 族和 II-VI 族裝置上的那些基材。因此，此技藝中必須要提供用於沉積含矽膜，例如氧化矽、摻碳的氧化矽、氧氮化矽或氮化矽膜的前驅物，該等前驅物具有充分化學反應性以便能經由 CVD、ALD 或其他方法於 550°C 或更低或甚至於室溫下沉積。

【0006】 美國專利公開第 2013/224964 號描述一種藉由原子層沉積(ALD)將具有 Si-C 鍵的介電膜形成於半導體基材上之方法，包括：(i) 使前驅物吸附於基材表面上；(ii) 使被吸附的前驅物和反應物氣體於該表面上反應；及(iii) 重複步驟(i)和(ii)以形成至少具有 Si-C 鍵的介電膜於該基材上。該前驅物的分子中具有 Si-C-Si 鍵，且該反應物氣體不含氧而且不含鹵素而且係至少由稀有氣體構成。

【0007】 日本專利第 JP2002158223 號描述使用具有下式的 Si- 型材料形成的絕緣體膜： $\{R^3(R^4)N\}_3Si-\{C(R^1)R^2\}_n-Si\{N(R^5)R^6\}_3$ ，其中  $R^1$ 、 $R^2 = H$ 、烴基，或經 X (鹵原子)-取代的烴基( $R^1$  和  $R^2$  可能相同)， $n = 1$  至 5 整數， $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^4$  和  $R^6 = H$ ，烴基或經 X (鹵原子)-取代的烴基( $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  可能相同)。該等絕緣體膜可能藉由 CVD 形成於基材上。

【0008】 美國專利第 7,125,582 號描述一種涉及於達於 550°C 的溫度下合併 Si 來源前驅物和氮(N)來源前驅物並且形成氮化矽膜的方法及系統。

【0009】 標題為 "Synthesis of Volatile Cyclic Silylamines and the Molecular Structures of Two

1-Aza-2,5-disilacyclopentane Derivatives", Mitzel、N. W.等人, Inorg. Chem., Vol 36(20) (1997), 第 4360 至 4368 頁的參考資料描述一種製造  $\alpha,\omega$ -雙(溴矽烷基)烷類的合成方法,  $\text{BrH}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{SiH}_2\text{Br}$  (而且  $n = 2$  及  $3$ )。在該參考資料中, 1,2-雙(溴矽烷基)乙烷與氨反應以得到 1,4-雙(1-氮雜-2,5-二矽雜環戊烷-1-yl)-1,4-二矽雜丁烷、微量的 1,6-二氮雜-2,5,7,10,11,14-六矽雜二環[4.4.4]十四烷及非揮發性產物。

【0010】 標題為 "Differences in reactivity of 1,4-disilabutane and n-tetrasilane towards secondary amines", Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. FIELD Full Journal  
Title: Zeitschrift fuer Naturforschung, B : Chemical Sciences  
45(12): 第 1679 至 1683 頁的參考資料描述一種使用 1,4-二矽雜丁烷  $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$  (I) 及正-四矽烷  $\text{H}_3\text{SiSiH}_2\text{SiH}_2\text{SiH}_3$  製造胺基矽烷類的合成方法。

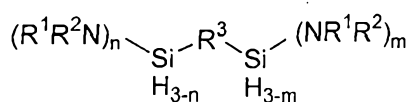
### 【發明內容】

【0011】 本文描述的是有機胺基矽烷前驅物、包含該等前驅物之組合物及使用該等前驅物將包含矽的膜, 例如, 但不限於, 非晶矽、結晶矽、氧化矽、摻碳的氧化矽、氮化矽、氧氮化矽、碳化矽、碳氮化矽及其組合, 形成於基材的至少一部分上之方法。在一特定具體實施例中, 該等有機胺基矽烷前驅物能有效用於氧化矽或摻碳的氧化矽膜之低溫(例如,  $350^\circ\text{C}$  或更低)的原子層沉積(ALD)或電漿強化原子層沉積(PEALD)。另外, 本文描述的是一種包含本文所述之有機胺基

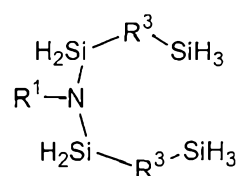
矽烷的組合物，其中該有機胺基矽烷實質上不含選自胺類、鹵化物(例如 Cl、F、I、Br)、較高分子量物種及微量金屬的至少一者。在各個不同具體實施例中，該組合物可能另外包含溶劑。另外本文描述的是將包含矽的膜或塗層形成於待加工的物體，例如，舉例來說，半導體晶圓，之方法。在本文所述的方法之一具體實施例中，使用有機胺基矽烷前驅物和含氧來源在處於將氧化矽、摻碳的氧化矽膜產生於該基材上的條件之下的沉積艙中將包含矽和氧的膜沉積於基材上。本文所述的方法之另一具體實施例中，使用有機胺基矽烷前驅物和含氮前驅物在處於將氮化矽膜產生於該基材上的條件之下的沉積艙中將包含矽和氧的膜沉積於基材上。在另一具體實施例中，本文所述的有機胺基矽烷前驅物也能使用供含金屬膜，例如但不限於，金屬氧化物膜或金屬氮化物膜，用的摻雜劑。在本文所述的組合物及方法中，使用具有本文描述的化學式之有機胺基矽烷當成該等含矽前驅物中的至少一者。

**【0012】** 在一態樣中，本文所述的有機胺基矽烷前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：

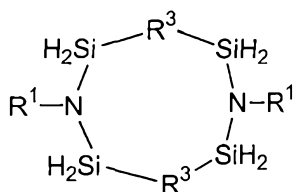




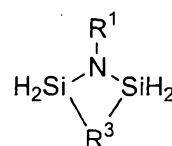
A



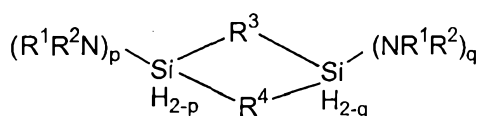
B



C



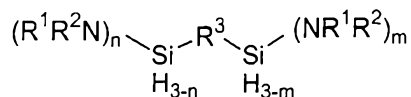
D



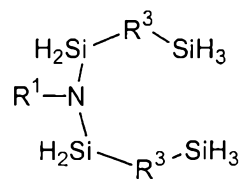
E

其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；而且式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2。

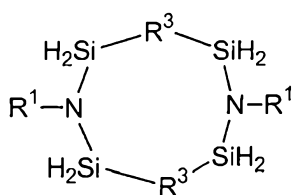
【0013】 在另一態樣中，提供一種組合物，其包含：(a) 至少一有機胺基矽烷前驅物，其包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



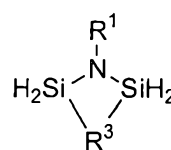
A



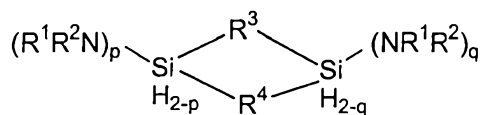
B



C



D



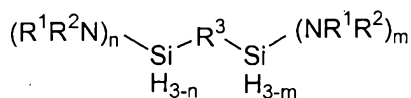
E

其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$

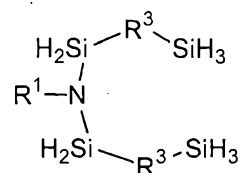
等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；及(b) 溶劑。在本文所述的組合物的某些具體實施例中，示範的溶劑能包括，但不限於，醚、三級胺、烷基烴、芳香族烴、三級胺基醚及其組合。在某些具體實施例中，該有機胺基矽烷的沸點與該溶劑的沸點之間的差異係  $40^{\circ}\text{C}$  或更低。

【0014】 在另一態樣中，提供一種將含矽膜形成於至少一基材表面上之方法：

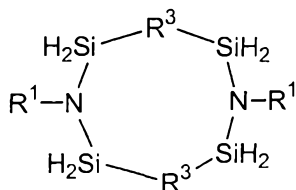
將該基材的至少一表面提供於反應艙中；而且藉由選自化學氣相沉積製程和原子層沉積製程的沉積製程使用至少一有機胺基矽烷前驅物將該含矽膜形成於該至少一表面上，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



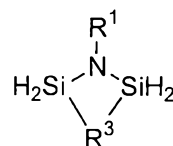
A



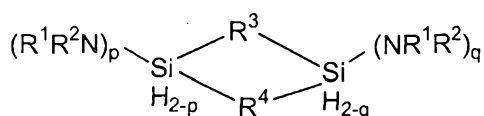
B



C



D

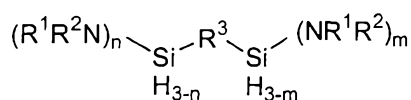


E

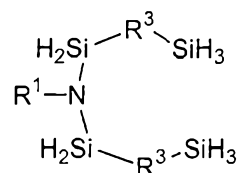
其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環。在某些具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  相同。在其他具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  不同。在各個不同具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  可能連在一起形成一環。在另外的具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  沒連在一起形成一環。

**【0015】** 在另一態樣中，提供一種經由原子層沉積製程或類似 ALD 的製程形成氧化矽、摻碳的氧化矽膜膜之方法，該方法包含以下步驟：

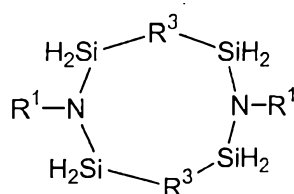
- a. 將基材提供於反應器中；
- b. 將至少一有機胺基矽烷前驅物引進該反應器，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



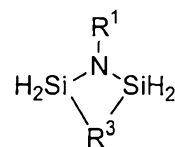
A



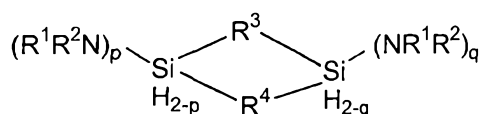
B



C



D



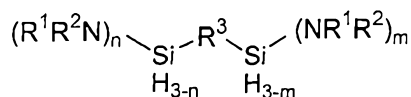
E

其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；

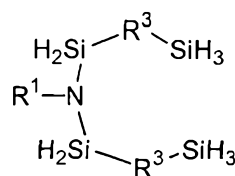
- c. 以洗淨氣體洗淨該反應器；
- d. 將含氧來源提供於該反應器中；及
- e. 以洗淨氣體洗淨該反應器；其中重複步驟 b 至 e 直到獲得預期的膜厚度為止。

【0016】 在另一態樣中，提供一種使用 CVD 製程將氧化矽膜和摻碳的氧化矽膜形成於至少一基材表面上之方法，其包含：

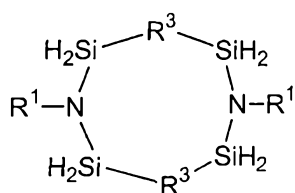
- a. 將基材提供於反應器中；
- b. 將至少一有機胺基矽烷前驅物引進該反應器，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



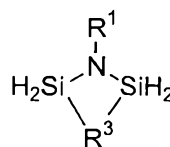
A



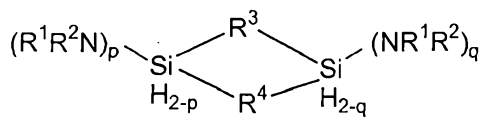
B



C



D



E

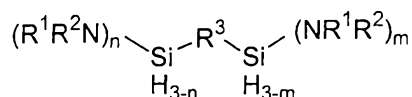
其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至

$C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；及

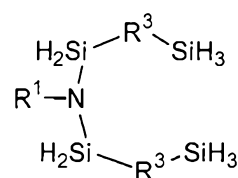
c. 提供含氧來源以將該膜沉積於該至少一表面。在該方法的某些具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  相同。在其他具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  不同。在各個不同具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  可能連在一起形成一環。在又另外的具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  沒連在一起形成一環。

**【0017】** 在另一態樣中，提供一種經由原子層沉積製程形成氮化矽或碳氮化矽膜之方法，該方法包含以下步驟：

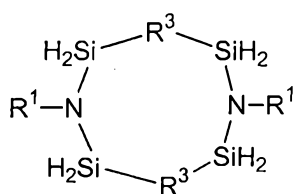
- a. 將基材提供於反應器中；
- b. 將至少一有機胺基矽烷前驅物引進該反應器，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



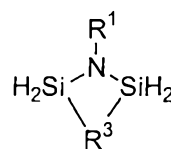
A



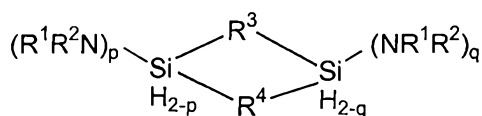
B



C



D



E

其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至



少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；

c. 以洗淨氣體洗淨該反應器；

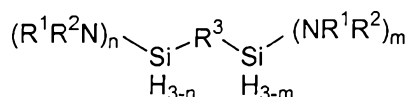
d. 將含氮來源提供於該反應器中；

e. 以洗淨氣體洗淨該反應器；而且其中重複步驟 b 至 e 直到獲得預期的膜厚度為止。在某些具體實施例中，式 A 至 E 中的  $R^1$  和  $R^2$  相同。在其他具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  不同。在各個不同具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  可能連在一起形成一環。在又另外的具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  沒連在一起形成一環。

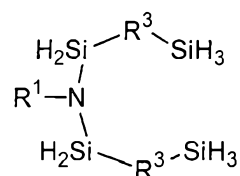
**【0018】** 在另一態樣中，提供提供一種使用 CVD 製程將氮化矽膜和碳氮化矽膜形成於至少一基材表面上之方法，其包含：

a. 將基材提供於反應器中；

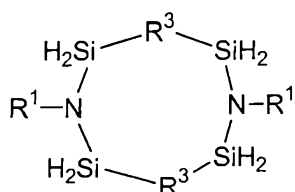
b. 將至少一有機胺基矽烷前驅物引進該反應器，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



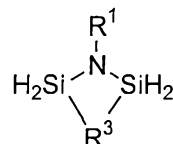
A



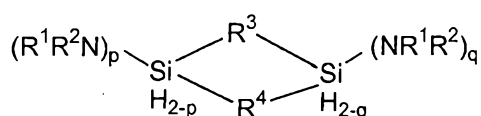
B



C



D



E

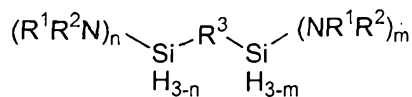
其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；

c. 提供含氮來源，其中該至少一有機胺基矽烷前驅物和該含氮來源反應以將該膜沉積於該至少一表面上。在某些具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  相同。在其他具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  不同。在各個不同具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  可能連在一起形成一環。在又另外的具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  沒連在一起形成一環。

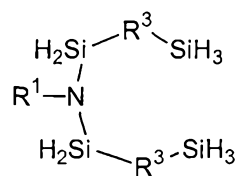
【0019】 在本文所述的方法之另一具體實施例中，該製程沉積的是非晶性或結晶性矽膜。在此具體實施例中，該方法包含：

將一或更多基材置於被加熱至介於約周遭溫度至約  $700^\circ\text{C}$  的一或更多溫度之反應器中；

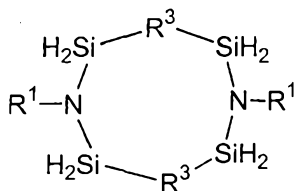
引進至少一有機胺基矽烷前驅物，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



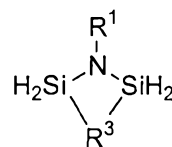
A



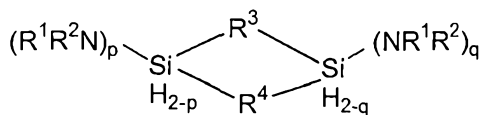
B



C



D



E

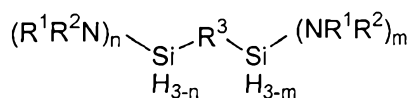
其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；而且

將還原劑提供於該反應器中以與該至少一有機胺基矽烷前驅物至少部分反應並且將含矽膜沉積於該一或更多基材上。該還原劑係選自由氫、氫電漿或氯化氫所組成的群組。在該 CVD 方法的某些具體實施例中，該反應器在該引進步驟時係保持於介於 10 毫托耳至 760 托耳的壓力。以上的步驟界定本文所述的方法的一個循環，而且該步驟的循環可能重複到獲得預期的膜厚度為止。在某些具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  相同。在其他具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  不同。在各個不同具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  可能連在一起形成一環。在又另外的具體實施例中， $R^1$  和  $R^2$  沒連在一起形成一環。

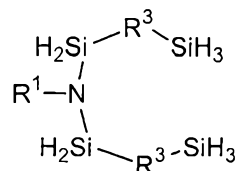
**【0020】** 在另一態樣中，提供一種經由原子層沉積或循環式化學氣相沉積製程沉積非晶性或結晶性矽膜之方法，該方

法包含以下的步驟：

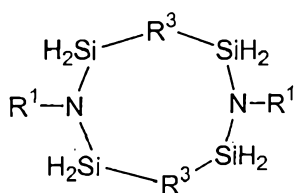
- a. 將基材提供於反應器中；
- b. 將至少一有機胺基矽烷前驅物引進該反應器，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



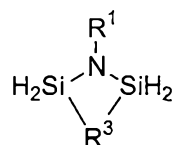
A



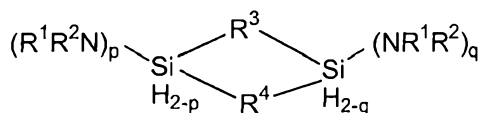
B



C



D



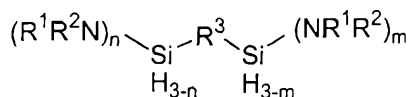
E

其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環

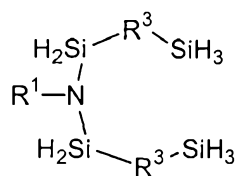
烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環，其中步驟 b 係重複到獲得預期的膜厚度為止。在某些具體實施例中，該膜的厚度可能是  $1\text{\AA}$  或更大，或 1 至  $10,000\text{\AA}$ ，或 1 至  $1000\text{\AA}$ ，或 1 至  $100\text{\AA}$ 。

【0021】 在另一態樣中，本文描述的是一種用於沉積包含一或更多有機胺基矽烷前驅物的含矽膜之容器，該前驅物具有式 A、B、C、D 或 E 中的任一者或式 A、B、C、D 或 E 所示的一或更多前驅物的組合。在一特定具體實施例中，該容器包含裝配適當閥和配件的至少一可加壓容器(較佳為不銹鋼製)以使一或更多前驅物能運送至供 CVD 或 ALD 製程用的反應器。

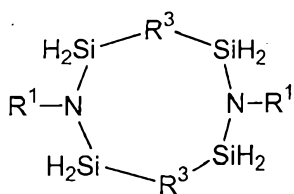
【0022】 在又另一態樣中，提供一種製備有機胺基矽烷之方法，該有機胺基矽烷包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



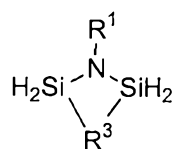
A



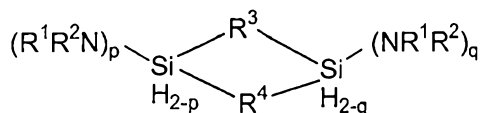
B



C



D



E

其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；其中式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；在式 E 中  $p$  加  $q$  等於 1 或 2 而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至

少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環，該方法包含以下的步驟：

使具有選自  $R^1R^2NH$  和  $R^1NH_2$  的化學式之胺，其中該胺中的  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中該胺中的  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基，與包含選自以下的至少一化合物之矽來源在觸媒存在的情形下在足以使至少一部分矽來源和至少一部分胺反應並且提供該有機胺基矽烷的反應條件作用之下反應：



其中該矽來源中的  $R^3$  和  $R^4$  係獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基。

### 【圖式簡單說明】

【0023】 圖 1 顯示本文所述的有機胺基矽烷，1-二異丙基胺基-1,4-二矽雜丁烷，與參考論文所提供的其他有機胺基矽烷例如雙(二乙基胺基)矽烷(BDEAS)、雙(第三丁基胺基)矽烷(BTBAS)、雙(乙基甲基胺基)矽烷(BEMAS)、叁(二甲基胺基)



矽烷(TRDMAS)及二第二丁基胺基矽烷(DSBAS)之沉積速率相比的相對沉積速率。

### 【實施方式】

【0024】 本文描述的有機胺基矽烷係當前驅物使用以形成化學計量及非化學計量的含矽膜例如，但不限於，非晶性矽、富矽的碳氮化矽(silicon-rich carbonitride)、結晶性矽、氧化矽、氧碳化矽、氮化矽、氧氮化矽及氧碳氮化矽。這些前驅物也能當成，舉例來說，含金屬膜的摻雜劑使用。用於半導體製程的有機胺基矽烷前驅物通常為高純度揮發性液態前驅物化學藥品，其係汽化並且以氣體形式運送至沉積艙或反應器以藉由關於半導體裝置的 CVD 或 ALD 製程沉積含矽膜。用於沉積的前驅物材料選擇取決於所欲產生的含矽材料或膜。舉例來說，前驅物材料可就其化學元素含量、該等化學元素的化學計量比及/或在 CVD 作用之下所生成的含矽膜或塗層。該前驅物材料也可就多個不同其他特性例如成本、相對低毒性、處理特性、使液相保持於室溫下的能力、揮發性、分子量及/或其他考量因素做選擇。在某些具體實施例中，本文所述的前驅物能藉由任何數目的裝置運送至該反應器系統，較佳地使用裝配適當閥及配件的可加壓不銹鋼容器，以便能將液相前驅物運送至沉積艙或反應器。

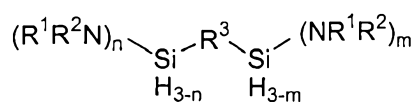
【0025】 本文所述的有機胺基矽烷前驅物顯現使其非常適合當成微電子裝置製程中的 CVD 或 ALD 前驅物的反應性和安定性之均衡。關於反應性，某些前驅物可能具有太高而

無法被汽化並且運送至該反應器以便以膜形式沉積於基材上的沸點。具有相對較高沸點的前驅物要求該運送容器及管道必須於該前驅物的沸點或以上在指定真空度之下加熱以防止凝結或粒子形成於該容器、管道或二者中。關於安定性，當其他前驅物降解時其可能生成甲矽烷 ( $\text{SiH}_4$ ) 或二矽烷 ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )。甲矽烷於室溫下具有自燃性或其能自發性地燃燒而出現安全和處理上的問題。再者，甲矽烷或二矽烷及其他副產物的形成使該前驅物的純度水準降低而且就可靠的半導體製造而言小到像 1 至 2% 般的化學純度變化可能就被視為不能接受。在某些具體實施例中，本文所述的具有式 A 至 E 的有機胺基矽烷前驅物在儲存經過 6 個月或更久，或 1 年或更久以後包含 2 重量%或更小，或 1 重量%或更小，或 0.5 重量%或更小的副產物，那表示具有貯藏安定性。除了前述優點以外，在某些具體實施例中，例如利用 ALD、類似 ALD、PEALD 或 CCVD 沉積方法沉積氧化矽或氮化矽或矽膜的具體實施例，本文所述的有機胺基矽烷前驅物可能於較低溫度下沉積高密度材料，例如， $500^\circ\text{C}$  或更低或  $400^\circ\text{C}$  或更低， $300^\circ\text{C}$  或更低， $200^\circ\text{C}$  或更低， $100^\circ\text{C}$  或更低或  $50^\circ\text{C}$  或更低。在一特定具體實施例中，該有機胺基矽烷前驅物可能用以藉著 ALD 或 PEALD 於低到像  $50^\circ\text{C}$  或更低般的溫度下或於周遭或室溫(例如， $25^\circ\text{C}$ )下沉積含矽膜。

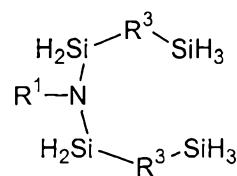
**【0026】** 在一具體實施例中，本文所述的是一種用於形成含矽膜的組合物，其包含：本文所述的具有式 A 至 E 的有機胺基矽烷及溶劑。不欲受任何理論所束縛，咸相信本文所述

的組合物比起純有機胺基矽烷可提供一或更多優點。這些優點包括：該有機胺基矽烷於半導體製程中較好的應用、經歷長時期儲存較好的安定性、藉由閃蒸較乾淨的汽化及/或總體更安定的直接液體注射(DLI)化學氣相沉積製程。該組合物中的有機胺基矽烷重量百分比能介於 1 至 99%，剩下部分為溶劑，其中該溶劑不會與該有機胺基矽烷反應而且具有類似於該有機胺基矽烷的沸點。關於後者，該組合物中的有機胺基矽烷與溶劑的沸點之間的差異係 40°C 或更小，更佳地 20 °C 或更小或 10 °C 或更小。示範溶劑包括，但不限於，己烷類、辛烷、甲苯、乙基環己烷、癸烷、十二烷、雙(2-二甲基胺基乙基)醚。

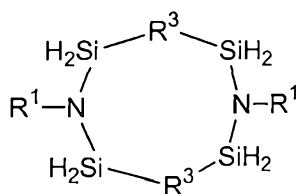
【0027】 在一態樣中，提供至少一有機胺基矽烷，其包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



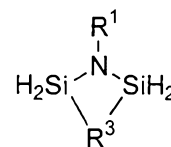
A



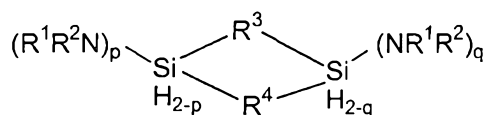
B



C



D



E

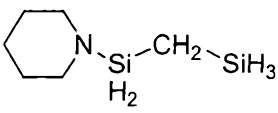
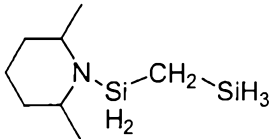
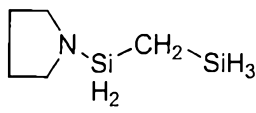
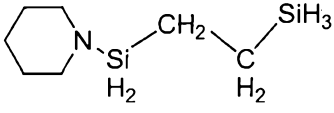
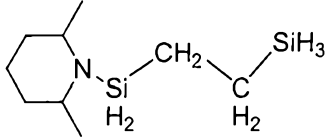
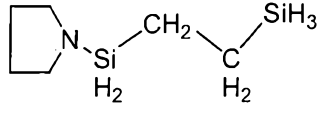
其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環。

**【0028】** 在該等式子中及整個說明中，該措辭“烷基”表示具有 1 至 10 或 1 至 6 個碳原子的線性或分支官能基。示範烷基包括，但不限於，甲基(Me)、乙基(Et)、丙基(Prn)、異丙基(Pri)、丁基(Bun)、異丁基(Bui)、第二丁基(Bus)、第三丁基(But)、戊基、異戊基、第三戊基(Amt)、己基、異己基及新己基。在某些具體實施例中，該烷基可能有一或更多接附於彼的官能基例如，但不限於，烷氧基、二烷基胺基或其組合。在其他具體實施例中，該烷基沒有一或更多接附於彼的官能基。具有式 A 且具有烷基當  $R^1$  和  $R^2$  (若存在的話)和伸烷基例如亞甲基- $CH_2$ -或伸乙基- $CH_2CH_2$ -當  $R^3$  的有機胺基矽烷包括，但不限於：

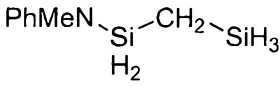
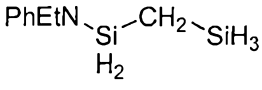
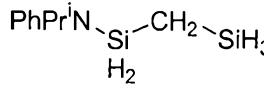
|  |   |   |
|--|---|---|
| $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3 \\   \\ \text{H}_2 \end{array}$ <p>1-二甲基胺基-1,3-<br/>二矽雜丙烷</p>   | $\begin{array}{c} \text{Pr}^i_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3 \\   \\ \text{H}_2 \end{array}$ <p>二異丙基胺基-1,3-<br/>二矽雜丙烷</p>   | $\begin{array}{c} \text{Bu}^s_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3 \\   \\ \text{H}_2 \end{array}$ <p>1-二第二丁基胺基<br/>-1,3-二矽雜丙烷</p>  |
| $\begin{array}{c} \text{Bu}^i_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3 \\   \\ \text{H}_2 \end{array}$ <p>1-二異丁基胺基<br/>-1,3-二矽雜丙烷</p>  | $\begin{array}{c} \text{Am}^t_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3 \\   \\ \text{H}_2 \end{array}$ <p>1-二第三戊基胺基<br/>-1,3-二矽雜丙烷</p>  | $\begin{array}{c} \text{Et}_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3 \\   \\ \text{H}_2 \end{array}$ <p>1-二乙基胺基-1,3-<br/>二矽雜丙烷</p>  |
| $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{SiH}_3 \\   \qquad \qquad   \\ \text{H}_2 \qquad \qquad \text{H}_2 \end{array}$ <p>1-二甲基胺基-1,4-<br/>二矽雜丁烷</p>                 | $\begin{array}{c} \text{Et}_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{SiH}_3 \\   \qquad \qquad   \\ \text{H}_2 \qquad \qquad \text{H}_2 \end{array}$ <p>1-二乙基胺基-1,4-<br/>二矽雜丁烷</p>                  | $\begin{array}{c} \text{Pr}^i_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{SiH}_3 \\   \qquad \qquad   \\ \text{H}_2 \qquad \qquad \text{H}_2 \end{array}$ <p>1-二異丙基胺基<br/>-1,4-二矽雜丁烷</p>               |
| $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{NMe}_2 \\   \qquad \qquad   \\ \text{H}_2 \qquad \qquad \text{H}_2 \end{array}$ <p>1,3-雙(二甲基胺<br/>基)-1,3-二矽雜丙<br/>烷</p>      | $\begin{array}{c} \text{Pr}^i_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{NPr}^i_2 \\   \qquad \qquad   \\ \text{H}_2 \qquad \qquad \text{H}_2 \end{array}$ <p>1,3-雙(二異丙基胺<br/>基)-1,3-二矽雜丙<br/>烷</p>  | $\begin{array}{c} \text{Bu}^s_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{NBu}^s_2 \\   \qquad \qquad   \\ \text{H}_2 \qquad \qquad \text{H}_2 \end{array}$ <p>1,3-雙(二第二丁基<br/>胺基)-1,3-二矽雜丙<br/>烷</p> |
| $\begin{array}{c} \text{Bu}^i_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{NBu}^i_2 \\   \qquad \qquad   \\ \text{H}_2 \qquad \qquad \text{H}_2 \end{array}$ <p>1,3-雙(二異丁基胺<br/>基)-1,3-二矽雜丙<br/>烷</p> | $\begin{array}{c} \text{Am}^t_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{NAm}^t_2 \\   \qquad \qquad   \\ \text{H}_2 \qquad \qquad \text{H}_2 \end{array}$ <p>1,3-雙(二第三戊基<br/>胺基)-1,3-二矽雜<br/>丙烷</p> | $\begin{array}{c} \text{Et}_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{NEt}_2 \\   \qquad \qquad   \\ \text{H}_2 \qquad \qquad \text{H}_2 \end{array}$ <p>1,3-雙(二乙基胺<br/>基)-1,3-二矽雜丙烷</p>            |

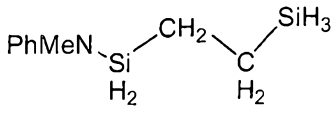
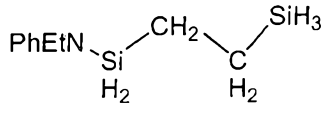
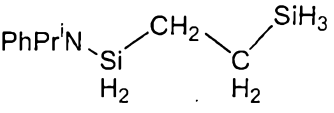
|  |   |  |
|--|---|--|
| $\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{Si}-\text{NMe}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{H}_2 \quad \quad \text{H}_2 \end{array}$ <p>1,4-雙(二甲基胺基)-1,4-二矽雜丁烷</p>       | $\begin{array}{c} \text{Et}_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{Si}-\text{NEt}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{H}_2 \quad \quad \text{H}_2 \end{array}$ <p>1,4-雙(二乙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷</p>      | $\begin{array}{c} \text{Pr}^i_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{Si}-\text{NPr}^i_2 \\   \quad \quad   \\ \text{H}_2 \quad \quad \text{H}_2 \end{array}$ <p>1,4-雙(二異丙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷</p>                      |
| $\begin{array}{c} \text{Bu}^s_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{Si}-\text{NBu}^s_2 \\   \quad \quad   \\ \text{H}_2 \quad \quad \text{H}_2 \end{array}$ <p>1,4-雙(二第二丁基胺基)-1,4-二矽雜丁烷</p> | $\begin{array}{c} \text{Bu}^i_2\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{Si}-\text{NBu}^i_2 \\   \quad \quad   \\ \text{H}_2 \quad \quad \text{H}_2 \end{array}$ <p>1,4-雙(二異丁基胺基)-1,4-二矽雜丁烷</p> | $\begin{array}{c} \text{Pr}^n\text{Pr}^i\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{Si}-\text{NPr}^i\text{Pr}^n \\   \quad \quad   \\ \text{H}_2 \quad \quad \text{H}_2 \end{array}$ <p>1,4-雙(異丙基-正丙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷</p> |
| $\begin{array}{c} \text{EtMeN}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3 \\   \\ \text{H}_2 \end{array}$ <p>1,3-雙(乙基甲基胺基)-1,3-二矽雜丙烷</p>   | $\begin{array}{c} \text{EtMeN}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{Si}-\text{NMeEt} \\   \quad \quad   \\ \text{H}_2 \quad \quad \text{H}_2 \end{array}$ <p>1,4-雙(乙基甲基胺基)-1,4-二矽雜丁烷</p>            |  |

【0029】 在該等式子中及整個說明中，該措辭“環狀烷基”表示具有 3 至 10 或 4 至 10 個碳原子或 5 至 10 個碳原子的環狀官能基。示範環狀烷基包括，但不限於，環丁基、環戊基、環己基及環辛基。具有式 A 且具有環烷基當  $R^1$  和  $R^2$  (若存在的話)和伸烷基例如亞甲基- $\text{CH}_2$ -或伸乙基- $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -當  $R^3$  的示範有機胺基矽烷包括，但不限於：

|  |   |   |
|--|---|---|
| <br>1-六氫吡啶基-1,3-<br>二矽雜丙烷 | <br>1-2,6-二甲基六氫<br>吡啶基-1,3-二矽雜<br>丙烷 | <br>1-吡咯啶基-1,3-二<br>矽雜丙烷 |
| <br>1-六氫吡啶基-1,4-<br>二矽雜丁烷 | <br>1-2,6-二甲基六氫<br>吡啶基-1,4-二矽雜<br>丁烷 | <br>1-吡咯啶基-1,4-二<br>矽雜丁烷 |

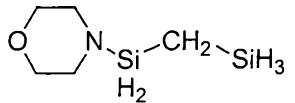
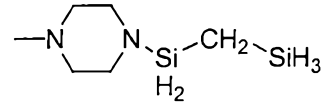
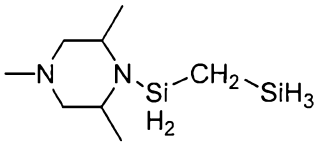
【0030】 在該等式子中及整個說明中，該措辭“芳基”表示具有 5 至 12 個碳原子或 6 至 10 個碳原子的芳香族環狀官能基。示範芳基包括，但不限於，苯基(Ph)、苯甲基、氯苯甲基、甲苯基及鄰-二甲苯基。具有式 A 且具有芳基當  $R^1$  和  $R^2$  (若存在的話)和伸烷基例如亞甲基- $CH_2$ -或伸乙基- $CH_2CH_2$ -當  $R^3$  的示範有機胺基矽烷包括：

|   |   |   |
|---|---|---|
| <br>1-苯基甲基胺基<br>-1,3-二矽雜丙烷 | <br>1-苯基乙基胺基<br>-1,3-二矽雜丙烷 | <br>1-苯基-異丙基胺基<br>-1,3-二矽雜丙烷 |
|---|---|---|

|   |   |   |
|---|---|---|
|  |  |  |
| 1-苯基甲基胺基<br>-1,4-二矽雜丁烷  | 1-苯基乙基胺基<br>-1,3-二矽雜丁烷  | 1-苯基-異丙基胺基<br>-1,4-二矽雜丁烷  |

【0031】 在某些具體實施例中，式 A 至 E 中的烷基、烯基、炔基及/或芳基中的一或更多者可能被取代或具有一或更多原子或原子團被取代以代替，舉例來說，氫原子。示範取代基包括，但不限於，氧、硫、鹵素原子(例如，F、Cl、I 或 Br)、氮及磷。在其他具體實施例中，式 A 至 E 中的烷基、烯基、炔基及/或芳基中的一或更多者可能未經取代。

【0032】 在該等式子中及整個說明中，該環狀烷基有被取代或係雜環族烷基。該措辭“雜環族烷基”表示具有 3 至 10 或 4 至 10 個碳原子或 5 至 10 個碳原子以及至少一氧原子或氮原子或二者的環狀官能基。示範環狀烷基包括，但不限於，環丁基、環戊基、環己基及環辛基。具有式 A 而且具有雜環族烷基當  $R^1$  和  $R^2$  (若存在的話)及伸烷基亞甲基- $\text{CH}_2$ -當  $R^3$  的示範有機胺基矽烷包括，但不限於：

|   |   |  |
|---|---|--|
|  |  |  |
| 1-嗎啉基-1,3-二<br>矽雜丙烷   | 1-1-甲基六氫吡嗪<br>基-1,3-二矽雜丙烷   | 1-1-甲基-3,5-二甲<br>基-六氫吡嗪基<br>-1,3-二矽雜丙烷   |



【0033】 在該等式子中及整個說明中，該芳基有被取代或係雜芳基。該措辭“雜芳基”表示具有 3 至 10 或 4 至 10 個碳原子或 5 至 10 個碳原子以及至少一氧原子或氮原子或二者的芳基官能基。在該等式子中及整個說明中，該措辭“烯基”表示具有一或更多碳-碳雙鍵並且具有 3 至 10 或 3 至 6 或 3 至 4 個碳原子的基團。

【0034】 在該等式子中及整個說明中，該措辭“炔基”表示具有一或更多碳-碳叁鍵並且具有 3 至 10 或 3 至 6 或 3 至 4 個碳原子的基團。

【0035】 在該等式子中及整個說明中，該措辭“伸烷基”表示具有 1 至 10 或 4 至 10 個碳原子或 5 至 10 個碳原子而且連至二矽原子的烴基。示範伸烷基包括，但不限於，亞甲基(-CH<sub>2</sub>-)、伸乙基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、伸丙基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)及伸異丙基(-CH(Me)CH<sub>2</sub>-)。

【0036】 在該等式子中及整個說明中，該措辭“伸芳基”表示具有 5 至 12 個碳原子或 6 至 10 個碳原子的芳香族環狀官能基，較佳為該二矽原子係鍵結於伸芳基的 1,2-部位或 1,4-部位。

【0037】 在該等式子中及整個說明中，該措辭“伸雜芳基”表示具有 5 至 12 個碳原子或 6 至 10 個碳原子的芳香族環狀官能基，較佳為該二矽原子係鍵結於伸雜芳基的 1,2-部位。

【0038】 在某些具體實施例中，式 D 中的 R<sup>3</sup> 可能連接形成一環結構。示範有機胺基矽烷包括，但不限於：

PECVD、光子輔助 CVD、電漿-光子輔助 CVD (“PPECVD”)、低溫化學氣相沉積、化學輔助氣相沉積、熱絲極化學氣相沉積、液態聚合物前驅物的 CVD、由超臨界流體沉積及低能 CVD (LECVD)。在某些具體實施例中，該等含金屬膜係藉由原子層沉積(ALD)、電漿強化 ALD (PEALD)或電漿強化循環式 CVD (PECCVD)製程沉積。如本文所用的，該措辭“化學氣相沉積製程”表示基材暴露於一或更多揮發性前驅物，該前驅物於該基材表面上反應及/或分解以產生預期沉積作用的任何製程。如本文所用的，該措辭“原子層沉積製程”表示將材料的膜沉積於多變組成的基材上之自限性(例如，各反應周期中沉積的膜材料量恆定)的連續表面化學。儘管本文所用的前驅物、試劑及來源有時候可能被描述成“氣態”，但是咸了解該等前驅物可能是液態或固態，該等前驅物經由直接汽化、起泡或昇華利用或沒用惰性氣體轉移至該反應器中。在一些案例中，該等經汽化的前驅物能通過電漿產生器。在一具體實施例中，該含矽膜係利用 ALD 製程來沉積。在另一具體實施例中，該含矽膜係利用 CCVD 製程來沉積。在另一具體實施例中，該含矽膜係利用熱 CVD 製程來沉積。本文所用的措辭“反應器”包括，但不限於，反應艙或沉積艙。

【0041】 在某些具體實施例中，本文所揭露的方法藉由使用在引進該反應器以前及/或期間分開該等前驅物的 ALD 或 CCVD 方法避免該等前驅物的預反應。關此，利用沉積技術例如 ALD 或 CCVD 方法來沉積該含矽膜。在一具體實施例中，該膜係經由 ALD 製程藉由使該基材表面輪流暴露於該含矽前

驅物、含氧來源、含氮來源或其他前驅物或試劑中的其一或更多者而沉積。膜成長藉由表面反應的自限性控制、各前驅物或試劑的脈衝時間長度及沉積溫度來進行。然而，一旦該基材的表面達到飽和，便停止該膜生長。

【0042】 在某些具體實施例中，本文所述的方法另外包含具有以上式 A 至 E 的有機胺基矽烷前驅物以外之一或更多其他含矽前驅物。其他含矽前驅物的實例包括，但不限於，單胺基矽烷(例如，二異丙基胺基矽烷、二第二丁基胺基矽烷、苯基甲基胺基矽烷)；有機矽化合物例如三甲矽烷基胺(TSA)；矽氧烷類(例如六甲基二矽氧烷(HMDSO)和二甲基矽氧烷(DMSO))；有機矽烷類(例如，甲基矽烷、二甲基矽烷、二乙基矽烷、乙烯基三甲基矽烷、三甲基矽烷、四甲基矽烷、乙基矽烷、二甲矽烷基甲烷、2,4-二矽雜戊烷、1,4-二矽雜丁烷、2,5-二矽雜己烷、2,2-二甲矽烷基丙烷、1,3,5-三矽雜環己烷及這些化合物的氟化衍生物)；含苯基的有機矽化合物(例如，二甲基苯基矽烷和二苯基甲基矽烷)；含氧的有機矽化合物，例如，二甲基二甲氧基矽烷；1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷；1,1,3,3-四甲基二矽氧烷；1,3,5,7-四矽雜-4-側氧基-庚烷；2,4,6,8-四矽雜-3,7-二側氧基-壬烷；2,2-二甲基-2,4,6,8-四矽雜-3,7-二側氧基-壬烷；八甲基環四矽氧烷；[1,3,5,7,9]-五甲基環五矽氧烷；1,3,5,7-四矽雜-2,6-二側氧基-環辛烷；六甲基環三矽氧烷；1,3-二甲基二矽氧烷；1,3,5,7,9-五甲基環五矽氧烷；六甲氧基二矽氧烷及這些化合物的氟化衍生物。

【0043】 依據該沉積方法，在某些具體實施例中，該一或

更多含矽前驅物可以預定莫耳體積或約 0.1 至約 1000 微莫耳引進該反應器。在各個不同具體實施例中，該含矽及/或有機胺基矽烷前驅物可經歷預定時期引進該反應器。在某些具體實施例中，該時期介於約 0.001 至約 500 秒。

【0044】 在某些具體實施例中，利用本文所述的方法沉積的含矽膜係於氧存在的情形下使用包含氧的氧來源、試劑或前驅物形成。含氧來源可依照至少一氧來源的形式引進該反應器及/或可能附帶地存在於該沉積製程所用的其他前驅物中。適合的含氧來源氣體可包括，舉例來說，水( $\text{H}_2\text{O}$ ) (例如，去離子水、純水及/或蒸餾水)、氧( $\text{O}_2$ )、氧電漿、水電漿、臭氧( $\text{O}_3$ )、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 、一氧化碳( $\text{CO}$ )、二氧化碳( $\text{CO}_2$ )、二氧化碳電漿及其組合。在某些具體實施例中，該含氧來源包含於介於約 1 至約 2000 標準立方釐米(sccm)或約 1 至約 1000 sccm 的流速下引進該反應器的含氧來源氣體。該含氧來源能引進經歷介於約 0.1 至約 100 秒的時間。在一特定具體實施例中，該含氧來源包含具有  $10^\circ\text{C}$  或更高溫度的水。在藉由 ALD 或循環式 CVD 製程沉積該膜的多數具體實施例中，該前驅物脈衝可具有大於 0.01 秒的脈衝時期，而且該含氧來源可具有小於 0.01 秒的脈衝時期，而該水脈衝時期可具有小於 0.01 秒的脈衝時期。在又另一具體實施例中，介於該等脈衝之間的洗淨時期可能小到 0 秒或連續地脈衝而於其間沒有洗淨。該含氧來源或試劑係依照對該矽前驅物小於 1:1 的比率的莫耳量提供，以致於至少一些碳留在原沉積的含矽膜(as deposited silicon-containing film)中。

**【0045】** 在某些具體實施例中，該等含矽膜包含矽和氮。在這些具體實施例中，利用本文所述的方法沉積的含矽膜係於含氮來源存在之下形成。含氮來源可依照至少一含氮來源的形式引進該反應器及/或可能附帶地存在於該沉積製程所用的其他前驅物中。適合的含氮來源氣體可能包括，舉例來說，氨、肼、單烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氫、氮電漿、氮電漿、氮/氫電漿、氮/氮電漿、氮/氫電漿及其混合物。在某些具體實施例中，該含氮來源包含於介於約 1 至約 2000 標準立方釐米(sccm)或約 1 至約 1000 sccm 的流速下引進該反應器的氮電漿或氫/氮電漿或氮/氫電漿來源氣體。該含氮來源能引進經歷介於約 0.1 至約 100 秒的時間。在藉由 ALD 或循環式 CVD 製程沉積該膜的多數具體實施例中，該前驅物脈衝可具有大於 0.01 秒的脈衝時期，而且該含氮來源可具有小於 0.01 秒的脈衝時期，而該水脈衝時期可具有小於 0.01 秒的脈衝時期。在又另一具體實施例中，介於該等脈衝之間的洗淨時期可能小到 0 秒或連續地脈衝而於其間沒有洗淨。

**【0046】** 本文所揭露的沉積方法可能涉及一或更多洗淨氣體。該洗淨氣體，其係用以洗掉沒消耗的反應物及/或反應副產物，係不會與該等前驅物反應的惰性氣體。示範洗淨氣體包括，但不限於，氬(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)、氮(N<sub>2</sub>)、氦(He)、氖、氫(H<sub>2</sub>)及其混合物。在某些具體實施例中，洗淨氣體例如 Ar 係於介於約 10 至約 2000 sccm 的流速下供入該反應器經歷約 0.1 至 1000 秒，藉以洗淨該未反應的材料和可能留在該反應器中的任何副產物。

【0047】 供應該等前驅物、含氧來源、該含氮來源、及/或其他前驅物、來源氣體、及/或試劑的分別步驟可藉由變化供應彼等的時期來進行以改變所得含矽膜的化學計量組成。

【0048】 把能量施加於該前驅物、含氮來源、還原劑、其他前驅物或其組合中的至少其一以引發反應並且將該含矽膜或塗層形成於該基材上。此能量可藉由，但不限於，熱、電漿、脈衝電漿、螺旋電漿、高密度電漿、誘導耦合電漿、X-射線、電子束、光子、遠距電漿方法及其組合，來提供。在某些具體實施例中，二次射頻頻率來源可用以變更該基材表面處的電漿特徵。在該沉積涉及電漿的具體實施例中，該電漿產生的製程可能包含該電漿直接在該反應器中產生的直接電漿產生製程，或者電漿在該反應器外部產生並且供應至該反應器內的遠距電漿產生方法。

【0049】 該等有機胺基矽烷前驅物及/或其他含矽前驅物可依各式各樣的方式輸送給該反應艙，例如 CVD 或 ALD 反應器。在一具體實施例中，可利用液體輸送系統。在一可供選用的具體實施例中，可運用合併液體輸送和閃蒸的處理單元，例如，舉例來說，明尼蘇達州，肖爾維市的 MSP 股份有限公司製造的渦輪汽化器，以使低揮發性材料能依體積輸送，導致可再現的輸送和沉積而不會使該前驅物熱分解。在液體輸送配方中，本文所述的前驅物可以純液體形式輸送，或者，可依溶劑配方或其組合物方式運用。因此，在某些具體實施例中，該等前驅物配方可包括可能想要的適合特性和在特定最終用途應用中有優點的溶劑組分以於基材上形成

膜。

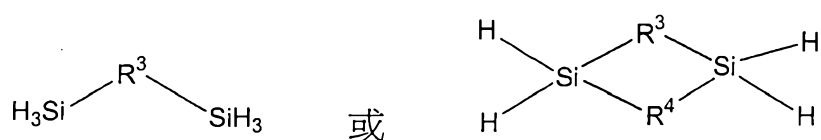
**【0050】** 關於在包含溶劑及具有本文所述的式 A 至 E 的有機胺基矽烷前驅物之組合物中使用具有式 A 至 E 的前驅物的那些具體實施例中，所挑選的溶劑或其混合物不會與該有機胺基矽烷起反應。在該組合物中以重量百分比計的溶劑量介於 0.5 重量%至 99.5%或 10 重量%至 75%。在各個不同具體實施例中，該溶劑具有類似於式 A 至 E 的有機胺基矽烷的沸點之沸點(b.p.)或介於該溶劑的沸點與該氮雜-多矽烷的沸點之間的差異係 40°C 或更低，30°C 或更低，或 20°C 或更低，或 10°C。或者，該等沸點之間的差異介於以下端點之任一或更多者：0、10、20、30 或 40°C。沸點差異的適合範圍的實例包括，但不限於，0 至 40°C、20°至 30°C 或 10°至 30°C。該等組合物中的適合溶劑的實例包括，但不限於，醚(例如 1,4-二噁烷、二丁基醚)、三級胺(例如吡啶、1-甲基六氫吡啶、1-乙基六氫吡啶、N,N'-二甲基六氫吡啶、N,N,N',N'-四甲基伸乙二胺)、腈(例如苯甲腈)、烷基烴(例如辛烷、壬烷、十二烷、乙基環己烷)、芳香族烴(例如甲苯、均三甲苯)、三級胺基醚(例如雙(2-二甲基胺基乙基)醚)或其混合物。

**【0051】** 在另一具體實施例中，本文描述的是用於沉積含矽膜的容器，該含矽膜包含一或更多具有式 A 至 E 的有機胺基矽烷前驅物。在一特定具體實施例中，該容器包含至少一裝配適當閥和配件的可加壓容器(較佳由不銹鋼製成)，以使一或更多前驅物能輸送至該反應器供 CVD 或 ALD 製程用。在各個不同具體實施例中，該具有式 A 至 E 的有機胺基矽烷前

驅物係供入包含不銹鋼的可加壓容器中，而且該前驅物的純度係 98 重量%或更高或 99.5%或更高，其適用於大多數半導體應用。在某些具體實施例中，這樣的容器也可具有用於混合該等前驅物與必要的話還有一或更多其他前驅物的裝置。在各個不同具體實施例中，該(等)容器的內容物能與另一前驅物預先混合。或者，該有機胺基矽烷前驅物及/或其他前驅物能保持於獨立容器或具有分離裝置的單一容器中，該分離裝置係用於使該有機胺基矽烷前驅物與其他前驅物在儲存的期間保持分開。

【0052】 在又另一具體實施例中，提供一種用於製備有機胺基矽烷例如本文所述的具有式 A 至 E 的有機胺基矽烷之方法，其中該方法包含以下步驟：

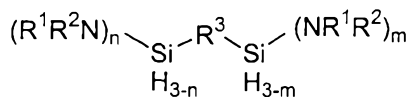
使具有  $R^1R^2NH$  或  $R^1NH_2$  的化學式之胺，其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基，與屬於選自具有以下結構的化合物中之至少其一的矽來源，在觸媒存在的情形下在足以使該矽來源和胺在無論有無有機溶劑的情形反應並且提供有機胺基矽烷前驅物的反應條件作用之下反應：



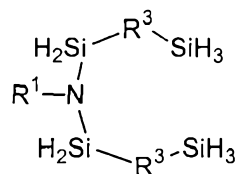
其中  $R^3$  和  $R^4$  係獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線



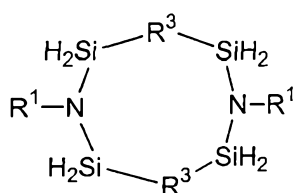
性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基，該有機胺基矽烷前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



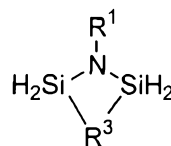
A



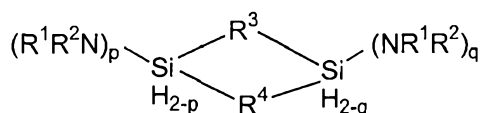
B



C



D



E

式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；在式 E 中  $p$  加  $q$  等於 1 或 2 而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環。示範觸媒包括，但不限於，叁(五氟苯基)硼烷、 $BR^3$  (其中  $R$  係選自線性、分支或環狀  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  芳基或  $C_1$  至  $C_{10}$  烷氧基)、1,3-二異丙基-4,5-二甲基咪唑-2-亞基、2,2'-聯吡啶、啡啉、 $Mg[N(SiMe_3)_2]_2$ 、[叁(4,4-二甲基-2-噁唑啉基)苯基硼酸] $MgMe$ 、[叁(4,4-二甲基-2-噁唑啉基)苯基硼

酸] $\text{MgH}$ 、三甲基鋁、三乙基鋁、氯化鋁、 $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、二  
 苯甲基鈣、 $\{\text{CH}[\text{CMeNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2]_2\}\text{CaH}$ 、十二羧基三釐、  
 $\{\text{CH}[\text{CMeNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2]_2\}\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ 、雙(環戊二烯基)  
 二烷基鈦(IV)、二硫化雙(環戊二烯基)鈦(IV)、二氯化雙(環戊  
 二烯基)鈦(IV)、二氫化雙(環戊二烯基)鈦(IV)、 $\text{TiMe}_2(\text{dmpe})_2$   
 $[\text{dmpe} = 1,2\text{-雙(二甲基膦基)乙烷}]$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OAr})_2$  [ $\text{Ar} =$   
 $(2,6\text{-}(^i\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3)]$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SiHRR}')\text{PMe}_3$  [其中  $\text{R}$ 、 $\text{R}'$ 係各自  
 獨立地選自氫原子( $\text{H}$ )、甲基( $\text{Me}$ )及苯基( $\text{Ph}$ )]、雙(苯)鉻(0)、  
 六羰基鉻、十羰基二錳、 $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}]_2$ 、五羰基鐵、  
 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$ 、八羰基二鈷、乙酸鎳(II)、氯化鎳(II)、  
 $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  [ $\text{dippe} = 1,2\text{-雙(二異丙基膦基)乙烷}]$ 、 $(\text{R}\text{-}\eta\text{-}$   
 基) $\text{Ni}(\text{PR}'_3)\text{Me}$  [其中  $\text{R}$ 係選自  $1\text{-}^i\text{Pr}$ 、 $1\text{-SiMe}_3$  及  
 $1,3\text{-(SiMe}_3)_2$ ；其中  $\text{R}'$ 係選自甲基( $\text{Me}$ )及苯基( $\text{Ph}$ )]、  
 $[\{\text{Ni}(\eta\text{-CH}_2\text{:CHSiMe}_2)_2\text{O}\}_2\{\mu\text{-(}\eta\text{-CH}_2\text{:CHSiMe}_2)_2\text{O}\}]$ 、乙醯基丙  
 酮酸鎳(II)、(環辛二烯) $_2$ 鎳、氟化銅(II)、氯化銅(I)、氯化銅  
 (II)、溴化銅(I)、溴化銅(II)、碘化銅(I)、乙酸銅(I)、  
 $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 、氯化鋅、[叁(4,4-二甲基-2-噁唑啉基)苯基硼  
 酸] $\text{ZnH}$ 、 $\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、雙(環戊二烯基)二烷基鋇(IV)、二氟  
 化雙(環戊二烯基)鋇(IV)、二氯化雙(環戊二烯基)鋇(IV)、二  
 氫化雙(環戊二烯基)鋇(IV)、 $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Ru}(2,6\text{-二均三甲苯基吩噻}$   
 酸)][ $\text{B}[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4$ ]、 $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{R}^3\text{P})_x(\text{NCMe})_{3-x}]^+$  (其中  
 $\text{R}$ 係選自線性、分支或環狀  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{10}$  烷基及  $\text{C}_5$  至  $\text{C}_{10}$  芳基； $x$   
 $= 0, 1, 2, 3$ )、羰基氫化叁(三苯基膦)銻(I)、二- $\mu$ -氯-四羰基  
 二銻(I)、氯化叁(三苯基膦)銻(I) (威爾金森觸媒(Wilkinson's

Catalyst))、六羰基六銻、羰基氫化叁(三苯基膦)銻(I)、羰基氫化雙(三苯基膦)銻(I)、 $[\text{RhCl}(\text{環辛二烯})]_2$ 、叁(二亞苯甲基丙酮)二鈮(0)、肆(三苯基膦)鈮(0)、乙酸鈮(II)、氯化鈮(II)、碘化鈮(II)、碳酸銻、 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{SmH}$ 、 $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmH}$ 、 $(\text{NHC})\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  [NHC = 1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)咪唑-2-亞基]、六羰基鎢、十羰基二釕、十二羰基三鐵、十二羰基四銻、(乙醯基丙酮酸)二羰基銻(I)、 $(\text{POCOP})\text{IrHCl}$  [ $(\text{POCOP}) = 2,6-(\text{R}^2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3$  (R 係選自異丙基( $^i\text{Pr}$ )、正丁基( $^n\text{Bu}$ )及甲基(Me))、 $\text{Ir}(\text{Me})_2(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{L}$  [其中 L 係選自  $\text{PMe}_3$  及  $\text{PPh}_3$ ]、 $[\text{Ir}(\text{環辛二烯})\text{OMe}]_2$ 、鉑(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷(卡斯特觸媒(Karstedt's Catalyst))、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (氯鉑酸)、雙(第三丁基膦)鉑(0)、 $\text{PtO}_2$  及  $\text{Pt}(\text{環辛二烯})_2$ 。

**【0053】** 在本文所述的方法之一具體實施例中，循環式沉積製程例如 CCVD、ALD 或 PEALD 均可運用，其中運用的是至少一選自本文所述的式之有機胺基矽烷前驅物的含矽前驅物及任意地含氮來源例如，舉例來說，氨、肼、單烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氫、氮電漿、氮電漿、氮/氫電漿、氮/氫電漿、氮/氫電漿、有機胺類(例如甲基胺、乙基胺、異丙基胺、第三丁基胺)及/或衍生自有機胺的電漿。

**【0054】** 在某些具體實施例中，從該前驅物藥罐連至該反應艙的氣體管道係依據製程要求加熱至一或更多溫度而且具有本文所述的式 A 至 E 之有機胺基矽烷前驅物的容器係維持於能供起泡的一或更多溫度。在其他具體實施例中，把包含至少一具有本文所述的式子的含矽前驅物之溶液注入保持於

一或更多供直接液體注射用的溫度下之汽化器。

【0055】 氫及/或其他氣體流可當成載送氣體運用以協助在該前驅物脈衝的期間將該至少一有機胺基矽烷前驅物的蒸氣輸送至該反應艙。在某些具體實施例中，該反應艙程序壓力係約 10 托耳或更低，較佳為約 1 托耳。

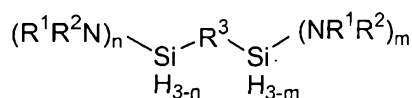
【0056】 在典型的 ALD 或 CCVD 方法中，在最初暴露於該含矽前驅物的反應艙之加熱器段上加熱基材例如，但不限於，氧化矽、摻碳的氧化矽、撓性基材或金屬氮化物基材以便使該有機胺基矽烷能以化學方式吸附於該基材表面上。洗淨氣體例如氮、氫或其他惰性氣體從該加工艙洗掉沒被吸附的過量有機胺基矽烷。經過充分洗淨以後，含氧來源可引進反應艙以與被吸附的表面反應，接著另一氣體洗淨以從該艙移除反應副產物。此加工周期能重複進行以達成希望的膜厚度。在其他具體實施例中，在真空之下抽排能用以從該加工艙移除沒被吸附的過量有機胺基矽烷，等到在抽排作用之下充分抽空以後，含氧來源可引進反應艙以與被吸附的表面反應，接著另一氣體洗淨以從該艙移除反應副產物。在又另一具體實施例中，該有機胺基矽烷及該含氧來源能一起流入反應艙以在該基材表面上反應以沉積氧化矽、摻碳的氧化矽。在循環式 CVD 的某具體實施例中，沒使用洗淨步驟。

【0057】 在各個不同具體實施例中，咸了解本文所述的方法的步驟可依照多變的順序進行，可依序地或同時地進行(例如，於另一步驟的至少一部分的期間)，及依其任何組合進行。供應該等前驅物和該等含氮來源氣體的分別步驟可藉由變化

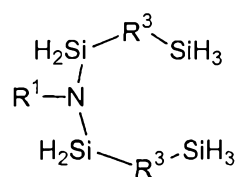
供應彼等的時期來進行以改變所得含矽膜的化學計量組成。

【0058】 在本文所揭示的方法之另一具體實施例中，同時含矽和氮的膜係利用 ALD、PEALD、CCVD 或 PECCVD 沉積方法形成，其包含以下步驟：

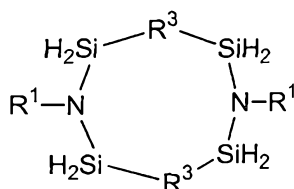
- a. 將基材提供於 ALD 反應器中；
- b. 將至少一有機胺基矽烷前驅物引進該該 ALD 反應器，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



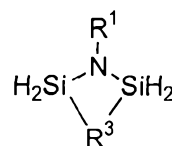
A



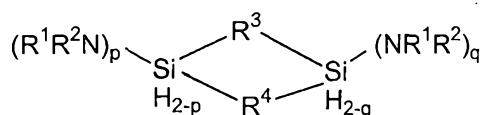
B



C



D



E

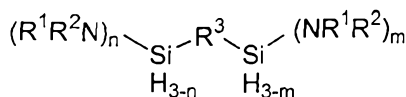
其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至

$C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；

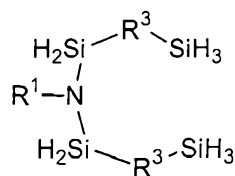
- c. 使該至少一有機胺基矽烷前驅物化學吸附於基材上；
- d. 使用洗淨氣體洗掉未反應之至少一有機胺基矽烷前驅物；
- e. 將含氮來源提供給在受熱基材上的有機胺基矽烷前驅物以與被吸附的至少一有機胺基矽烷前驅物反應；而且
- f. 任意洗掉或抽排任何未反應的含氮來源。

**【0059】** 在另一態樣中，提供一種藉著 PEALD 或 PECCVD 沉積製程形成選自氧化矽和摻碳的氧化矽膜的膜之方法，該方法包含以下步驟：

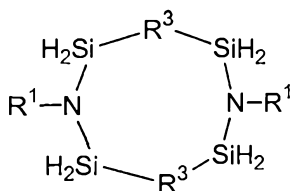
- a. 將基材提供於反應器中；
- b. 將氧與至少一有機胺基矽烷前驅物一同引進該反應器，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



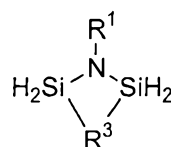
A



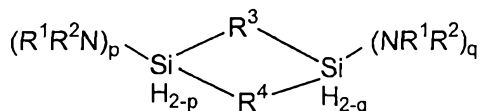
B



C



D



E

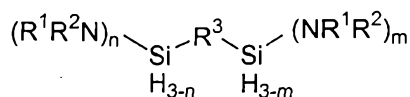
其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至

少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；

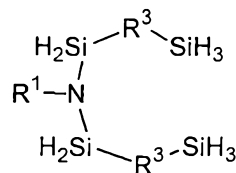
- c. 利用洗淨氣體與氧一同洗淨該反應器；
- d. 施加射頻電漿；
- e. 以洗淨氣體洗淨該反應器或抽排該反應器以移除未反應的有機胺基矽烷及任何反應副產物；及其中重複進行步驟 b 至 e 直到獲得預期的膜厚度為止。

【0060】 在本文所揭示的方法之另一具體實施例中，該等含矽膜係利用 ALD 沉積方法形成，其包含以下步驟：

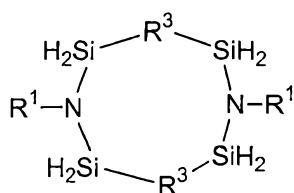
- a. 將基材提供於反應器中；
- b. 將至少一有機胺基矽烷前驅物引進該反應器，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



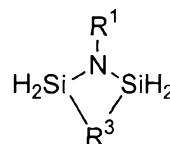
A



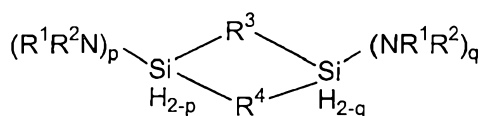
B



C



D



E



其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；

- c. 使該至少一有機胺基矽烷前驅物化學吸附於基材上；
- d. 利用洗淨氣體洗掉未反應的至少一有機胺基矽烷前驅物；
- e. 提供含氧來源給受熱基材上的有機胺基矽烷前驅物以與該被吸附的至少一有機胺基矽烷前驅物反應；及
- f. 任意地洗掉或抽排任何未反應的含氧來源。

**【0061】** 在另一態樣中，提供一種藉著 PEALD 或 PECCVD 沉積製程形成氮化矽或碳氮化矽膜之方法，該方法包含以下步驟：

- a. 將基材提供於反應器；
  - b. 將含氮來源與至少一有機胺基矽烷前驅物引進該反應器，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：
- 其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至

$C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；

- c. 以洗淨氣體與該含氮來源一同洗淨該反應器；
- d. 施加射頻電漿；及
- e. 以洗淨氣體洗淨該反應器或抽排該反應器以移除未反應的有機胺基矽烷及任何反應副產物；及其中重複進行步驟 b 至 e 直到獲得預期的膜厚度為止。

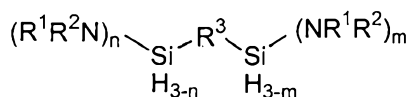
**【0062】** 以上的步驟定義本文所述的方法的一個循環；而且該循環可重複進行直到獲得預期的含矽膜厚度為止。在各個不同具體實施例中，咸了解本文所述的方法的步驟可以多變的順序進行，可依序地或同時地(例如，於另一步驟的至少一部分期間)及其任何組合進行。供應該等前驅物和含氧來源的分別步驟可藉由變化供應彼等的時期來進行以改變所產生的含矽膜的化學計量組成，但是總是使用少於可利用的矽的化學計量的氧。

**【0063】** 關於多組分含矽膜，其他前驅物例如含矽前驅

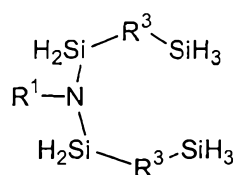
物、含氮前驅物、還原劑或其他試劑可輪流引進該反應艙。

【0064】 在本文所述的方法的另一具體實施例中，該含矽膜係利用熱 CVD 方法來沉積。在此具體實施例中，該方法包含：

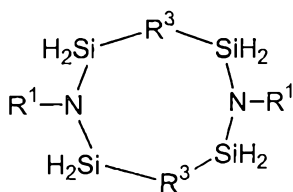
- a. 把一或更多基材置於一反應器中，該反應器被加熱至介於周遭溫度至約 700°C 的一或更多溫度；
- b. 引進至少一有機胺基矽烷前驅物，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



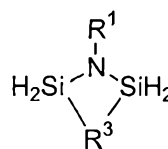
A



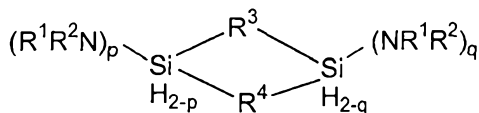
B



C



D



E

其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、

線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；而且

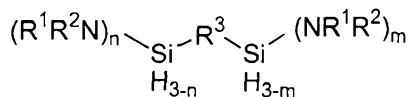
c. 把含氧來源供入該反應器以與該至少一有機胺基矽烷前驅物至少部分反應並且將含矽膜沉積於該一或更多基材上。在該 CVD 方法的某些具體實施例中，該反應器係於該引進步驟期間保持於介於 10 毫托耳至 760 托耳的壓力。以上的步驟定義了本文所述方法的一個循環；而且該循環能重複進行到獲得預期的膜厚度為止。在各個不同具體實施例中，咸了解本文所述的方法的步驟可依照多變的順序進行，可依序地或同時地進行(例如，於另一步驟的至少一部分的期間)，及依其任何組合進行。供應該等前驅物和該等含氧來源的分別步驟可藉由變化供應彼等的時期來進行以改變所得含矽膜的化學計量組成，但是始終使用相對於可取得的矽低於化學計量的氧。

**【0065】** 在本文所述的另一具體實施例中，利用本文所述的式 A 至 E 前驅物來沉積非晶性或結晶性矽膜。在此具體實施例中，該方法包含：

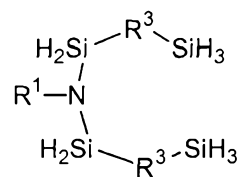
a. 將一或更多基材置於被加熱至介於周遭溫度至約  $700^{\circ}\text{C}$

的一或更多溫度的反應器中；

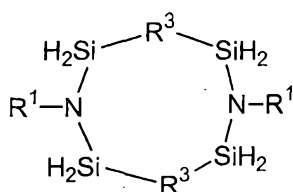
b. 引進至少一有機胺基矽烷前驅物，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



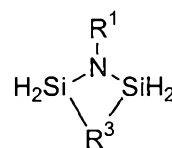
A



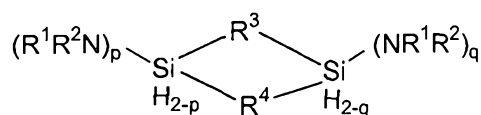
B



C



D



E

其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等

於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；而且

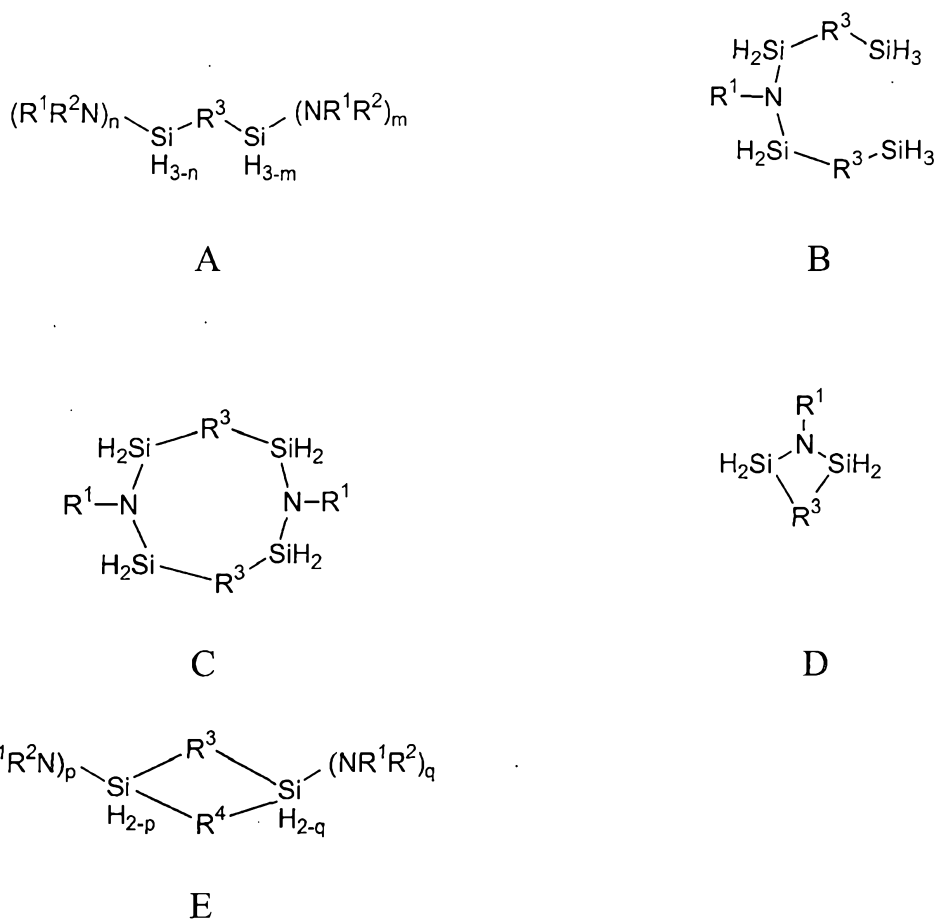
c. 將還原劑來源供入該反應器以與該至少一有機胺基矽烷前驅物至少部分反應並且將含矽膜沉積於該一或更多基材上。該還原劑係選自由以下所組成的群組：氫、氫電漿、氯化氫。在該 CVD 方法的某些具體實施例中，該反應器係於該引進步驟期間保持於介於 10 毫托耳至 760 托耳的壓力。以上的步驟定義了本文所述方法的一個循環；而且該循環能重複進行到獲得預期的含矽膜厚度為止。

【0066】 關於多組分含矽膜，其他前驅物例如含矽前驅物、含氮前驅物、含氧來源、還原劑及/或其他試劑可輪流引進該反應艙。

【0067】 在本文所述的方法的另一具體實施例中，該含矽膜係利用熱 CVD 方法來沉積。在此具體實施例中，該方法包含：

a. 將一或更多基材置於被加熱至介於周遭溫度至約  $700^{\circ}\text{C}$  的一或更多溫度的反應器中；

b. 引進至少一有機胺基矽烷前驅物，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至

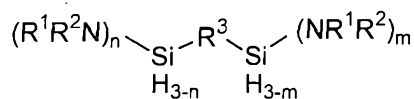
少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；而且

c. 把含氮來源供入該反應器以與該至少一有機胺基矽烷前驅物至少部分反應並且將含矽膜沉積於該一或更多基材上。在該 CVD 方法的某些具體實施例中，該反應器係於該引進步驟期間保持於介於 10 毫托耳至 760 托耳的壓力。

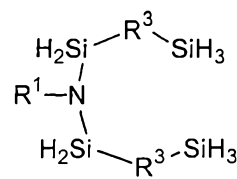
【0068】 在本文所述的另一具體實施例中，利用該等有機胺基矽烷前驅物來沉積屬於非晶性膜、結晶性矽膜或其混合物的含矽膜。在這些具體實施例中，該等含矽膜係利用選自 ALD 或循環式 CVD 的沉積方法形成，該方法包含以下步驟：

將基材置於被加熱至介於周遭溫度至約 700°C 的一或更多溫度並且保持於 1 托耳或更低的壓力之反應器中；

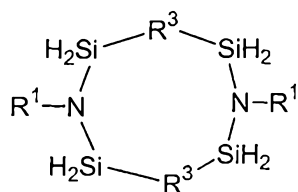
引進至少一有機胺基矽烷前驅物，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



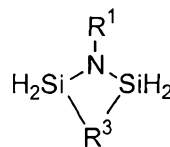
A



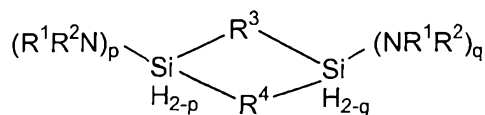
B



C



D



E

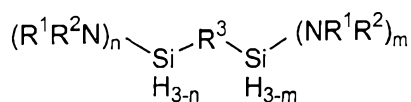


其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；

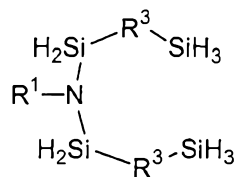
將還原劑供入該反應器以與該至少一有機胺基矽烷前驅物至少部分反應並且將含矽膜沉積於該一或更多基材上，其中該還原劑係選自由以下所組成的群組中之至少一者：氫、氫電漿或氯化氫。以上的步驟定義了本文所述方法的一個循環；而且該循環能重複進行到獲得預期的含矽膜厚度為止。該膜的預期厚度能介於  $1\text{\AA}$  至  $10,000\text{\AA}$ 。

**【0069】** 在另一態樣中，選自電漿強化原子層(PEALD)製程和電漿強化循環式化學氣相沉積(PECCVD)製程的沉積製程將含矽膜形成於至少一基材表面上之方法，該方法包含：

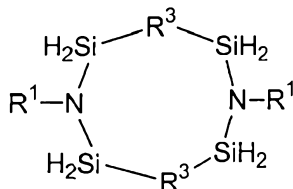
- a. 將基材提供於 ALD 反應器中；
- b. 將至少一有機胺基矽烷前驅物提供於該 ALD 反應器中，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



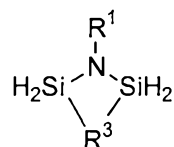
A



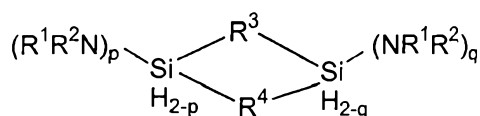
B



C



D



E

其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；

c. 以惰性氣體洗淨該 ALD 反應器；

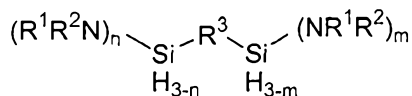
d. 將電漿來源提供於該 ALD 反應器；

e. 以惰性氣體洗淨該 ALD 反應器；而且其中重複步驟 b 至 e 直到獲得預期厚度的含矽膜為止。該電漿來源係選自由以下所組成的群組：氫電漿、氫電漿、氮電漿、氬電漿、氬電漿及其混合物。該含矽膜係選自由以下所組成的群組。碳氮化矽、碳化矽、氮化矽、碳氮化矽及羧氮化矽。

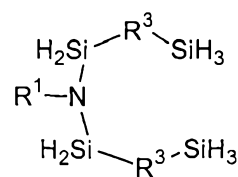
【0070】 在又另一態樣中，提供一種經由原子層沉積或循環式化學氣相沉積製程或化學氣相沉積於比習用矽前驅物更低的溫度下沉積非晶性或結晶性矽膜之方法，該方法包含以下步驟：

a. 將基材提供於反應器中；

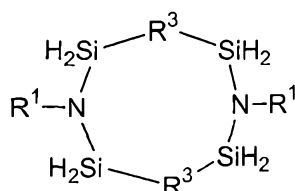
b. 將至少一有機胺基矽烷前驅物引進該 ALD 反應器中，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



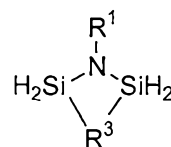
A



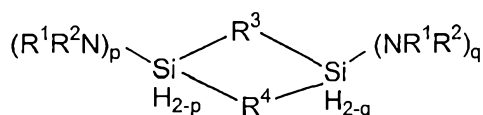
B



C



D



E

其中  $R^1$  係選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基；其中  $R^2$  係選自氫、線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_{10}$  炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  環烷基及  $C_5$  至  $C_{10}$  芳基， $R^3$  和  $R^4$  係各自獨立地選自線性或分支  $C_1$  至  $C_{10}$  伸烷基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸烯基、線性或分支  $C_3$  至  $C_6$  伸炔基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸環烷基、 $C_3$  至  $C_{10}$  伸雜環烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  伸芳基及  $C_5$  至  $C_{10}$  伸雜芳基；式 A 中的  $n$  等於 1 或 2；式 A 中的  $m$  等於 0、1、2 或 3；式 E 中的  $p$  加  $q$  等於 1 或 2；而且任意地其中式 D 中的  $R^3$  與該二矽原子和至少一氮原子一起形成選自四員、五員或六員環的環；

c. 以洗淨氣體洗淨該反應器，其中重複進行步驟 b 至 c 直到獲得預期的矽膜厚度為止。

**【0071】** 咸相信式 A 至 E 前驅物會在加熱後產生  $H_2Si$ ：雙基(di-radical)或  $H_3Si$  基，其會促進含 Si-Si 鍵的寡聚物形成或在基材表面上的拋錨作用。那些寡聚物或拋錨的  $SiH_2$  或  $SiH_3$  會進一步形成非晶性矽膜。在各個不同具體實施例中，那些寡聚物擔任後繼矽或氧化矽膜沉積的晶種層。

**【0072】** 在某些具體實施例中，本文所述的具有式 A 至 E 的有機胺基矽烷前驅物也能當含金屬膜，例如但不限於，金屬氧化物膜或金屬氮化物膜，的摻雜劑使用。在這些具體實施例中，該含金屬膜係利用 ALD 或 CVD 製程例如本文所述的那些製程使用金屬烷氧化物、金屬醯胺化物或揮發性有機金屬前驅物來沉積。可配合本文所揭示的方法一起使用的適

當金屬烷氧化物前驅物的實例包括，但不限於，第 3 至 6 族金屬烷氧化物、兼具經烷氧基和烷基取代的環戊二烯基配位子的第 3 至 6 族金屬錯合物、兼具經烷氧基和烷基取代的吡咯基配位子的第 3 至 6 族金屬錯合物、兼具經烷氧基和二酮酸根配位子的第 3 至 6 族金屬錯合物；兼具經烷氧基和酮酯配位子的第 3 至 6 族金屬錯合物。可配合本文所揭示的方法一起使用的適當金屬鹽胺前驅物的實例包括，但不限於，肆(二甲基胺基)鋯(TDMAZ)、肆(二乙基胺基)鋯(TDEAZ)、肆(乙基甲基胺基)鋯(TEMAZ)、肆(二甲基胺基)鈣(TDMAH)、肆(二乙基胺基)鈣(TDEAH)及肆(乙基甲基胺基)鈣(TEMAH)、肆(二甲基胺基)鈦(TDMAT)、肆(二乙基胺基)鈦(TDEAT)、肆(乙基甲基胺基)鈦(TEMAT)、第三丁基亞胺基三(二乙基胺基)鋇(TBTDET)、第三丁基亞胺基三(二甲基胺基)鋇(TBTDMT)、第三丁基亞胺基三(乙基甲基胺基)鋇(TBTEMT)、乙基亞胺基三(二乙基胺基)鋇(EITDET)、乙基亞胺基三(二甲基胺基)鋇(EITDMT)、乙基亞胺基三(乙基甲基胺基)鋇(EITEMT)、第三戊基亞胺基三(二甲基胺基)鋇(TAIMAT)、第三戊基亞胺基三(二乙基胺基)鋇、伍(二甲基胺基)鋇、第三戊基亞胺基三(乙基甲基胺基)鋇、雙(第三丁基亞胺基)雙(二甲基胺基)鎢(BTBMW)、雙(第三丁基亞胺基)雙(二乙基胺基)鎢、雙(第三丁基亞胺基)雙(乙基甲基胺基)鎢及其組合。可配合本文所揭示的方法一起使用的適當有機金屬前驅物的實例包括，但不限於，第 3 族金屬環戊二烯基或烷基環戊二烯基。示範第 3 至 6 族金屬在此包括，但不限於，Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、

Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Yb、Lu、Ti、Hf、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo 及 W。

【0073】 在某些具體實施例中，所產生的含矽膜或塗層能暴露於沉積後處理例如，但不限於，電漿處理、化學處理、紫外光曝光、電子束曝光及/或其他處理以引發該膜的一或更多性質。

【0074】 在某些具體實施例中，本文所述的含矽膜具有 6 或更低的介電常數。在各個不同具體實施例中，該等膜具有約 5 或更低，或約 4 或更低，或約 3.5 或更低的介電常數。然而，能想像具有其他介電常數(例如，更高或更低)的膜能依據該膜的預期最終用途形成。利用本文所述的有機胺基矽烷前驅物和方法所形成的含矽膜之實例具有此配方  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z\text{N}_v\text{H}_w$ ，其中 Si 介於約 10%至約 40%；O 介於約 0%至約 65%；C 介於約 0%至約 75%或約 0%至約 50%；N 介於約 0%至約 75%或約 0%至 50%；而且 H 介於約 0%至約 50 原子百分比重量%，其中舉例來說藉由 XPS 或其他裝置測定時， $x+y+z+v+w = 100$  個原子重量百分比。

【0075】 如先前提及的，本文所述的方法可用以將含矽膜沉積於基材的至少一部位上。適合基材的實例包括但不限於，矽、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、OSG、FSG、碳化矽、氮化碳化矽、氮化矽、氮化氮化矽、碳氮化矽、氮化碳氮化矽、硼氮化物、抗反射塗層、光阻劑、撓性基材、有機聚合物、多孔性有機和無機材料、金屬類例如銅和鋁，及擴散阻障層例如但不限於 TiN、Ti(C)N、TaN、Ta(C)N、Ta、W 或 WN。該等膜與多

變的後續處理步驟例如，舉例來說，化學機械平坦化(CMP)和各向異性蝕刻製程均相容。

【0076】 所沉積的膜具有多種應用，其包括，但不限於，電腦晶片、光學裝置、磁性資料儲存、於支撐材料或基材上的塗層、微電機系統(MEMS)、奈米電機系統、薄膜電晶體(TFT)、發光二極體(LED)、有機發光二極體(OLED)、IGZO及液晶顯示器(LCD)。

【0077】 以下的實例舉例說明用於製備有機胺基矽烷前驅物及沉積本文所述的含矽膜之方法而且不欲依任何方式限制彼。

### 實施例

【0078】 在以下實施例中，除非另行指明，否則均由沉積於中等電阻率( $8^{-12} \Omega\text{cm}$ )單晶矽晶圓基材上的樣品膜獲得性質。

#### 實施例 1：1-二異丙基胺基-1,4-二矽雜丁烷的合成

【0079】 在配備機械攪拌器、冷凝器及加液漏斗的三頸圓底燒瓶中，以冷浴將 1 當量 1,4-二矽雜丁烷於己烷中的溶液冷卻至 -20 °C。配合攪拌，透過該加液漏斗逐滴添加 0.5 當量的二異丙基醯胺鋰於四氫呋喃(THF)中的溶液。等到添加完成之後，令該反應混合物暖化至室溫。使該反應混合物於室溫下攪拌過夜，接著過濾。把反應生成的白色沉澱物，氫化鋰，當成副產物過濾掉。藉由蒸餾來移除濾液中的溶劑及過量的

1,4-二矽雜丁烷。藉由真空蒸餾獲得產物，1-二異丙基胺基-1,4-二矽雜丁烷。氣體層析法(GC)顯示其係>98 %純度的 1-二異丙基胺基-1,4-二矽雜丁烷。GC-MS 顯示以下的峰：189 (M<sup>+</sup>)、188 (M-1)、174 (M-15)、159、144、130、102。

#### 實施例 2：1-第三丁基-1-氮雜-2-5-二矽雜環戊烷的合成

【0080】 在配備機械攪拌器、冷凝器及加液漏斗的三頸圓底燒瓶中，以冷浴將 1 當量 1,4-二矽雜丁烷於己烷中的溶液冷卻至 -20 °C。配合攪拌，透過該加液漏斗逐滴添加 0.5 當量的第三丁基醯胺鋰於 THF 中的溶液。等到添加完成之後，令該反應混合物暖化至室溫。使該反應混合物於室溫下攪拌過夜，接著過濾。把反應生成的白色沉澱物，氫化鋰，當成副產物過濾掉。藉由蒸餾來移除濾液中的溶劑及過量的 1,4-二矽雜丁烷。藉由真空蒸餾獲得產物，1-第三丁基-1-氮雜-2-5-二矽雜環戊烷。氣體層析法(GC)顯示其純度>98 %。GC-MS 顯示以下的峰：159 (M<sup>+</sup>)、158 (M-1)、144 (M-15)、128、114、100。

#### 實施例 3：1,4-雙(二異丙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷的合成

【0081】 在配備機械攪拌器、冷凝器及加液漏斗的三頸圓底燒瓶中，以冷浴將 0.5 當量 1,4-二矽雜丁烷於己烷中的溶液冷卻至 -20 °C。配合攪拌，透過該加液漏斗逐滴添加 1 當量的二異丙基醯胺鋰於 THF 中的溶液。等到添加完成之後，令該反應混合物暖化至室溫。使該反應混合物於室溫下攪拌過



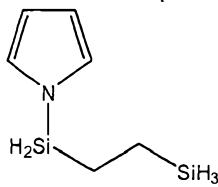
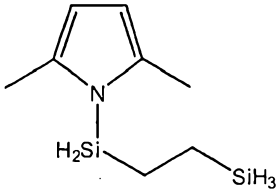
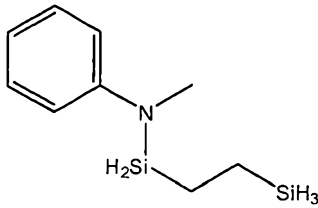
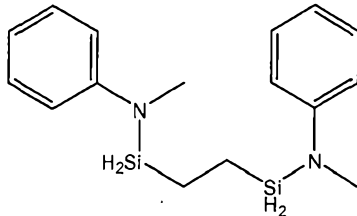
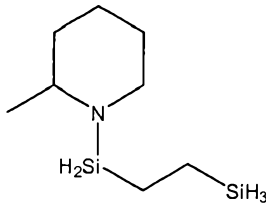
夜，接著過濾。把反應生成的白色沉澱物，氫化鋰，當成副產物過濾掉。藉由蒸餾來移除濾液中的溶劑。藉由真空蒸餾獲得產物，1,4-雙(二異丙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷。沸點 124°C/1 托耳。GC-MS 顯示以下的峰：288 (M<sup>+</sup>)、287 (M-1)、243、229、207、188、144、130。<sup>1</sup>H NMR：4.59 (s、4H)、3.03 (m、4H)、1.08 (d、24H)、0.73 (t、4H)。<sup>13</sup>C NMR：47.76、24.42、7.76。

實施例 4：1-二乙基胺基-1,4-二矽雜丁烷和 1,4-雙(二乙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷的合成

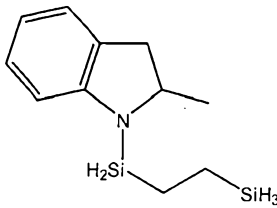
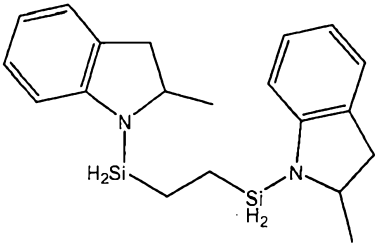
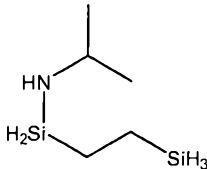
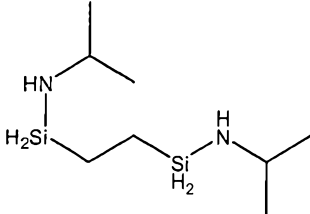
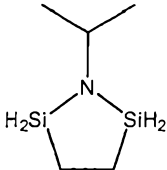
【0082】 在閃爍瓶(scintillation vial)中，合併 2 當量 1,4-二矽雜丁烷和 1 當量二乙基胺。對此，按照於 THF 中的溶液之形式添加 1 莫耳%的十二羰基三釷觸媒，並且將混合物攪拌過夜。在溶液中觀察到的二主要產物係 1-二乙基胺基-1,4-二矽雜丁烷和 1,4-雙(二乙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷。GC-MS 顯示以下峰：(a) 1-二乙基胺基-1,4-二矽雜丁烷：161 (M<sup>+</sup>)、146 (M-15)、130、116、102、89、72；(b) 1,4-雙(二乙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷：232 (M<sup>+</sup>)、217 (M-15)、203、187、173、160、146、130、116。

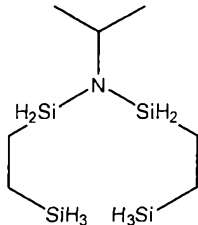
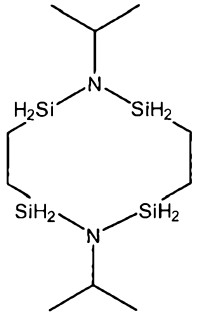
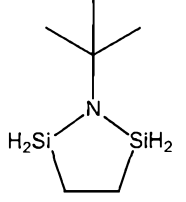
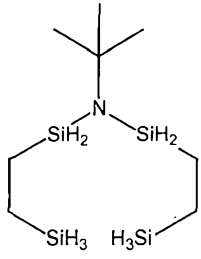
【0083】 其他式 A 至 E 的有機胺基矽烷前驅物係藉著實施例 1 至 4 的類似方式製造而且藉由質譜儀(MS)描述其特徵。將各有機胺基矽烷前驅物之分子量(MW)、結構及對應的主要 MS 片斷峰列於表 1 以確認其身份。

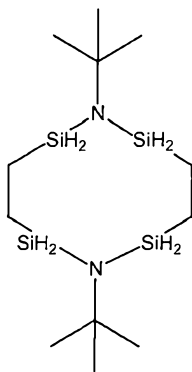
表 1. 具有式 A、B、C、D 及 E 的有機胺基矽烷。

|    |                          |        |  |  |
|----|--------------------------|--------|--|--|
| 23 | 1-吡咯基-1,4-二矽雜丁烷          | 155.35 |    | 155, 140, 124, 112, 96, 86                       |
| 24 | 1-(2,5-二甲基吡咯基)-1,4-二矽雜丁烷 | 183.40 |    | 183, 168, 154, 136, 124, 110                     |
| 25 | 1-(苯基甲基胺基)-1,4-二矽雜丁烷     | 195.41 |   | 195, 180, 165, 149, 137, 119, 107, 193           |
| 26 | 1,4-雙(苯基甲基胺基)-1,4-二矽雜丁烷  | 300.55 |  | 300, 285, 271, 255, 242, 226, 208, 193, 180, 165 |
| 27 | 1-(2-甲基六氫吡啶基)-1,4-二矽雜丁烷  | 187.43 |  | 187, 172, 156, 141, 128, 113, 100, 84            |

|    |                             |        |  |   |
|----|-----------------------------|--------|--|---|
| 28 | 1,4-雙(2-甲基六氫吡啶基)-1,4-二矽雜丁烷  | 284.59 |  | 284, 269, 254,<br>240, 226, 208,<br>185, 173, 157,<br>143 |
| 29 | 1-(2,6-二甲基六氫吡啶基)-1,4-二矽雜丁烷  | 201.46 |  | 201, 186, 171,<br>155, 143, 130,<br>116, 102              |
| 30 | 1,4-二甲基-1,4-二氮雜-5,8-二矽雜環辛烷  | 174.39 |  | 174, 160, 143,<br>130, 115, 100,<br>86, 72                |
| 31 | 1-(2,6-二甲基嗎啉基)-1,4-二矽雜丁烷    | 203.43 |  | 203, 188, 173,<br>161, 145, 130,<br>116, 102              |
| 32 | 1,4-雙(2,6-二甲基嗎啉基)-1,4-二矽雜丁烷 | 316.59 |  | 316, 301, 286,<br>274, 258, 244,<br>232, 216, 203,<br>188 |

|    |                           |        |  |   |
|----|---------------------------|--------|--|---|
| 33 | 1-(2-甲基吡啶啉基)-1,4-二矽雜丁烷    | 221.45 |    | 221, 206,<br>191, 176,<br>161, 146,<br>132, 117,<br>105                   |
| 34 | 1,4-雙(2-甲基吡啶啉基)-1,4-二矽雜丁烷 | 352.63 |    | 352, 337,<br>324, 308,<br>394, 280,<br>264, 250,<br>235, 221,<br>207, 191 |
| 35 | 1-異丙基胺基-1,4-二矽雜丁烷         | 147.37 |  | 147, 132,<br>116, 100, 88,<br>72  |
| 36 | 1,4-雙(異丙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷    | 204.46 |  | 204, 189,<br>172, 160,<br>144, 130,<br>117, 102                           |
| 37 | 1-異丙基-1-氮雜-2,5-二矽雜環戊烷     | 145.35 |  | 145, 130,<br>114, 100, 86   |

|    |  |        |  |  |
|----|--|--------|--|--|
| 38 | 5-異丙基-5-氮雜<br>-1,4,6,9-四矽雜壬烷             | 235.62 |    | 235, 220,<br>205, 191,<br>177, 159,<br>147, 130,<br>116, 102 |
| 39 | 1,6-二異丙基-1,6-二<br>氮雜-2,5,7,10-四矽<br>雜環癸烷 | 290.70 |    | 290, 275,<br>260, 246,<br>232, 218,<br>202, 190,<br>174, 159 |
| 40 | 1-第三丁基-1-氮雜<br>-2,5-二矽雜環戊烷               | 159.38 |  | 159, 158,<br>144, 128,<br>114, 100                           |
| 41 | 5-第三丁基-5-氮雜<br>-1,4,6,9-四矽雜壬烷            | 249.65 |  | 249, 234,<br>228, 215,<br>192, 176,<br>158, 144,<br>132, 117 |

|    |                                   |        |  |  |
|----|-----------------------------------|--------|--|--|
| 42 | 1,6-二第三丁基-1,6-二氮雜-2,5,7,10-四矽雜環癸烷 | 318.76 |  | 318, 303,<br>287, 271,<br>261, 247,<br>229, 213,<br>203, 187 |
|----|-----------------------------------|--------|--|--|

實施例 5：利用 1-二異丙基胺基-1-4-二矽雜丁烷及臭氧進行含矽膜的原子層沉積

【0084】 於二溫度條件：55°C 及 100°C，下藉由實驗室級 ALD 處理設備進行以下沉積。藉由蒸氣吸引(vapor draw)將矽前驅物運送至該艙。相應地在進入該沉積區以前將所有氣體(例如，洗淨和反應物氣體或前驅物和氧來源)預熱。配合高速致動以 ALD 膜片閥控制氣體和前驅物流速。沉積時用的基材係 12 吋長的矽長條。將熱電耦裝設於樣品夾持具以確認沉積期間的基材溫度。利用臭氧(6 至 19 重量%)當氧來源氣體進行沉積。

【0085】 典型的 ALD 循環包含以下步驟：

- 將基材提供於 ALD 反應器中；
- 將至少一有機胺基矽烷前驅物提供於該 ALD 反應器中經過 6 秒；
- 以惰性氣體洗淨該 ALD 反應器經過 6 秒；
- 將臭氧提供於該 ALD 反應器經過 4 秒；

e. 以惰性氣體洗淨該 ALD 反應器經過 6 秒；

重複進行步驟 b 至 e 直到獲得預期的膜厚度為止。藉由將該膜的反射數據擬合於預定物理模型(例如，Lorentz Oscillator 模型)使用 FilmTek 2000SE 橢圓儀來測量膜的厚度及折射率。使用 49%氫氟(HF)酸於去離子水中的 1%溶液來測量濕式蝕刻速率。使用熱氧化物晶圓當各批次的參考物以確認溶液濃度。對 1% HF 於水中的溶液之典型熱氧化物晶圓濕式蝕刻速率為 0.5 Å/s。使用蝕刻前後的膜厚度計算濕式蝕刻速率。使用以下方程式使用 6 點測量來計算厚度不均勻度：不均勻度 % = ((最大值-最小值)/(2\*平均值))。藉由 X-射線光電子光譜學(XPS)來描述膜元素組成及密度。藉由產生的膜厚度除以總循環數求得生長速率(GPC)。

表 2. 使用 1-二異丙基胺基-1-4-二矽雜丁烷和臭氧的含矽膜之製程參數、每循環生長量(GPC)及折射率

| 樣品標識               | 沉積溫度(°C) | 臭氧濃度(重量%) | 每循環生長量(Å/循環) | 折射率   |
|--------------------|----------|-----------|--------------|-------|
| 示範膜 1              | 100      | 14        | 2.7          | 1.480 |
| 示範膜 2              | 100      | 6         | 2.4          | 1.467 |
| 示範膜 3              | 100      | 19        | 2.8          | 1.466 |
| 示範膜 4              | 55       | 14        | 2.6          | 1.486 |
| 示範膜 5 <sup>a</sup> | 100      | 14        | 2.7          | 1.465 |

<sup>a</sup> 示範膜 5 在該有機胺基矽烷前驅物給藥之後使用 60 秒的抽空時間。

表 3. 使用 1-二異丙基胺基-1-4-二矽雜丁烷和臭氧的含矽膜之 XPS 測量的膜組成

| 樣品標識               | %O   | %C  | %Si  | dHF WER (Å/s) |
|--------------------|------|-----|------|---------------|
| 示範膜 1              | 67.6 | 0.8 | 32.1 | 3.3           |
| 示範膜 2              | 62.2 | 5.0 | 32.7 | 1.9           |
| 示範膜 3              | 66.8 | 1.0 | 32.2 | 4.1           |
| 示範膜 4              | 55.0 | 9.6 | 33.3 | 1.6           |
| 示範膜 5 <sup>a</sup> | 66.5 | 0.9 | 32.6 | 不適用           |

【0086】圖 1 提供關於該等 1-二異丙基胺基-1,4,-二矽雜丁烷膜(於 100°C 下的示範膜 1、3、5 的平均值)和示範膜 4 以及藉著熱 ALD 製程使用以下有機胺基矽烷所沉積的膜之每循環的生長速率對溫度之關係：雙(二乙基胺基)矽烷(BDEAS：I. Suzuki, K. Yanagita, and C. Dussarrat, ECS Trans.3 (15), 119 (2007) and M.W. O'Neill, H. R. Bowen, A. Derecskei-Kovacs, K.S. Cuthill, B. Han and M. Xiao, Electrochemistry Society Interface Winter 2011, 33 (2011))、雙(第三丁基胺基)矽烷(BTBAS：M.W. O'Neill, H. R. Bowen, A. Derecskei-Kovacs, K.S. Cuthill, B. Han and M. Xiao, Electrochemistry Society Interface Winter 2011, 33 (2011))、雙(乙基甲基胺基)矽烷(BEMAS：S.J.Won, H-S. Jung, S. Suh, Y. J. Choi, N.-I. Lee, C. S. Hwang, H. J. Kim, J. Vac. Sci. Technol. A 30(1), 01A126 (2012))、叁(二甲基胺基)矽烷(TRDMAS：L. Han, and Z. Chen, Z. ECS Journal of Solid State Science and Technology 2(11)：



N228-N236 (2013))、二第二丁基胺基矽烷 (DSBAS : A. Mallikarjunan, A. Derecskei-kovacs, H. Chandra, B. Han, M. Xiao, X. Lei, M.L.O. Neill, H. Liang, H. Bo, Z. Qingfan, H. Cheng, 13th International Conference on Atomic Layer Deposition (2013))。如圖 1 所示，使用本文所述的有機胺基矽烷沉積的含矽膜相對於其他參考用的有機胺基矽烷前驅物顯現較高生長速率。另外，沉積溫度可能展開至低於 100°C 的一或更多溫度，例如於 55°C 的溫度下沉積的示範膜 4。該膜中的碳濃度根據臭氧濃度介於 0.3 重量%至 9.6 重量%，其暗示可以調整產生的含矽膜的物性。

實施例 6：使用 1-二異丙基胺基-1-4-二矽雜丁烷和氮/氬電漿的含矽膜之電漿強化原子層沉積

**【0087】** 使用 1-二異丙基胺基-1-4-二矽雜丁烷和氮/氬電漿來進行含矽膜的沉積。將該矽晶圓分別加熱至 100°C 或 300°C。使用 300 mm 製造設備，ASM Stellar 3000，應用以下加工條件重複進行 1000 次來進行沉積製程：

- a. 將基材提供於 ALD 反應器中；
- b. 引進有機胺基矽烷前驅物：1-二異丙基胺基-1,4-二矽雜丁烷

運送條件：Ar 載送氣體 200 sccm，使前驅物容器維持於室溫

艙壓：2 托耳

前驅物脈衝：1 秒

## c. 惰性氣體洗淨

氬流量：300 sccm

艙壓：2 托耳

洗淨時間：2 秒

## d. 氮/氬電漿

氬流量：500 sccm

氮流量：200 sccm

艙壓：2 托耳

電漿功率：500W

電漿時間：5 秒

## e. 洗淨電漿

氬流量：300 sccm

艙壓：2 托耳

洗淨時間：0.5 秒

【0088】 以下將沉積速率、折射率、密度以及產生的膜在稀 HF 中的濕式蝕刻速率列於表 4。參照表 4 中的數據，咸相信當樣品送去做 XPS 分析時，氧來自於沉積以後的空氣暴露。

表 4. 使用 1-二異丙基胺基-1-4-二矽雜丁烷和氮/氬電漿的沉積速率、沉積膜的折射率及膜性質

| 晶圓溫度( $^{\circ}\text{C}$ ) | 沉積速率( $\text{\AA}/\text{循環}$ ) | 折射率  | C (%) | O 含量 (%) | 密度( $\text{g/cc}$ ) | WER in dHF ( $\text{\AA}/\text{s}$ ) |
|----------------------------|--------------------------------|------|-------|----------|---------------------|--------------------------------------|
| 100                        | 0.41                           | 1.73 | 9.6   | 16.3     | 2.0                 | >33                                  |
| 300                        | 0.15                           | 2.02 | 4.9   | 2.4      | 2.9                 | 0.8                                  |

實施例 7：使用 1-二異丙基胺基-1-4-二矽雜丁烷和氬電漿的含矽膜之電漿強化原子層沉積

【0089】 使用 1-二異丙基胺基-1-4-二矽雜丁烷和氬電漿來進行含矽膜的沉積。將該矽晶圓分別加熱至 100°C 或 300°C。使用 300 mm 製造設備，ASM Stellar 3000，應用以下加工條件重複進行 1000 次來進行沉積製程：

- a. 將基材提供於 ALD 反應器中；
- b. 引進有機胺基矽烷前驅物：1-二異丙基胺基-1,4-二矽雜丁烷

運送條件：Ar 載送氣體 200 sccm，使前驅物容器維持於室溫

艙壓：2 托耳

前驅物脈衝：1 秒

- c. 惰性氣體洗淨

氬流量：300 sccm

艙壓：2 托耳

洗淨時間：2 秒

- d. 氬電漿

氬流量：500 sccm

艙壓：2 托耳

電漿功率：500W

電漿時間：5 秒

## e. 洗淨電漿

氬流量：300 sccm

艙壓：2 托耳

洗淨時間：2 秒

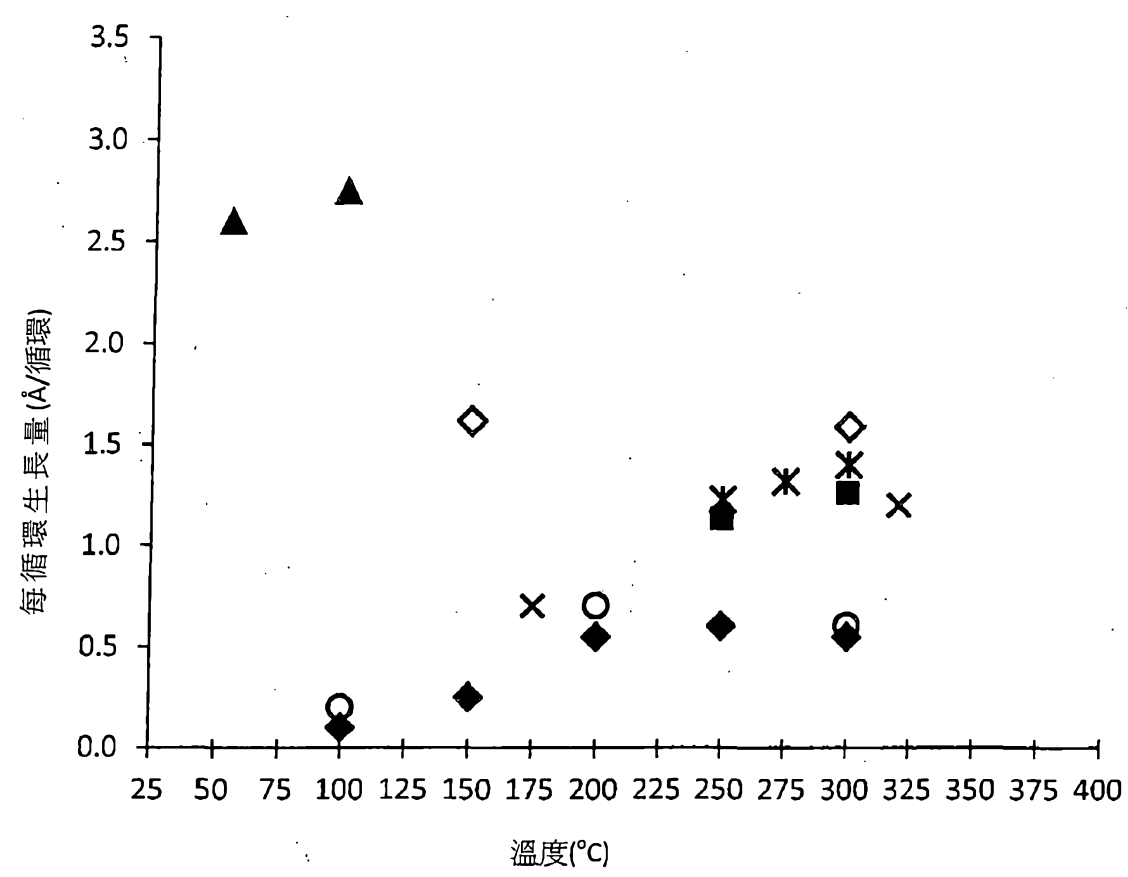
【0090】 以下將沉積速率、折射率、膜組成、密度以及產生的膜在稀 HF 中的濕式蝕刻速率列於表 5。參照表 5 中的數據，咸相信當樣品送去做 XPS 分析時，氧來自於沉積以後的空氣暴露。

表 5. 使用 1-二異丙基胺基-1-4-二矽雜丁烷和氬電漿的沉積速率、沉積膜的折射率及膜性質

| 晶圓溫度( $^{\circ}\text{C}$ ) | 沉積速率( $\text{\AA}/\text{循環}$ ) | 折射率  | C (%) | O (%) | N (%) | Si (%) | 密度(g/cc) | WER in dHF ( $\text{\AA}/\text{s}$ ) |
|----------------------------|--------------------------------|------|-------|-------|-------|--------|----------|--------------------------------------|
| 100                        | 0.18                           | 1.96 | 50.4  | 9.4   | 19.8  | 20.5   | 1.88     | <0.05                                |
| 300                        | 0.21                           | 2.01 | 61.9  | 8.0   | 12.7  | 17.4   | 1.92     | <0.05                                |

【0091】 在稀 HF 中的濕式蝕刻速率小於  $0.05 \text{ \AA}/\text{s}$ ，其比在相同條件之下的典型熱氧化物膜的濕式蝕刻速率( $0.5 \text{ \AA}/\text{s}$ )更小許多，證明本文所述的有機胺基矽烷影響由彼沉積的含矽膜所得的性質。

圖式

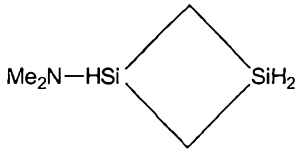
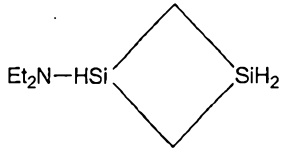
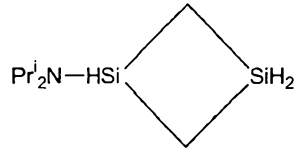
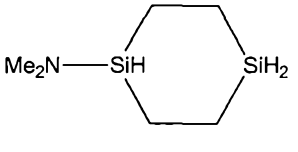
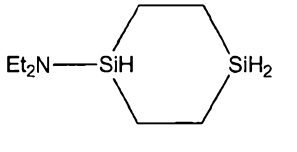
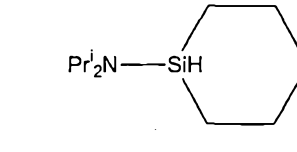
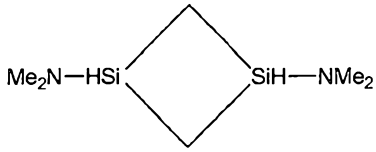
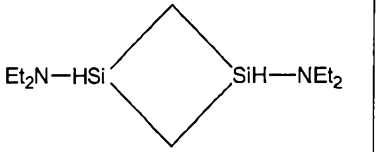
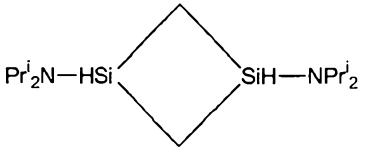
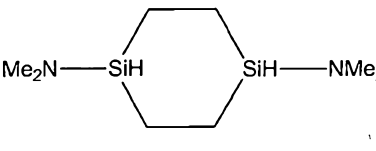
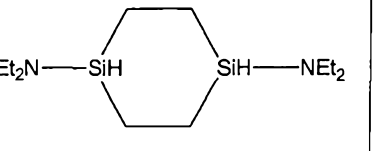
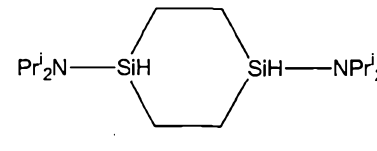


- ◆ 二(二丁基胺基)矽烷 (Mallikarjunan, 2013)
- ✕ 雙(第三丁基胺基)矽烷 (O'Neill 2011)
- 雙(二乙基胺基)矽烷 (O'Neill 2011)
- ✕ 雙(乙基甲基胺基)矽烷 (Won, 2012)
- ◆ 雙(二乙基胺基)矽烷 (Suzuki, 2007)
- ▲ 1-二異丙基胺基-1,4-二矽雜丁烷
- 三(二甲基胺基)矽烷 (Han, 2013)

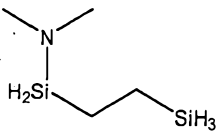
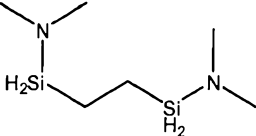
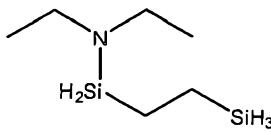
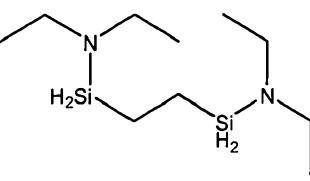
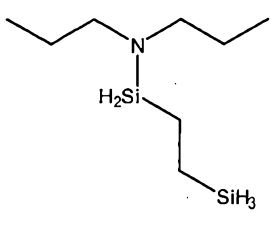
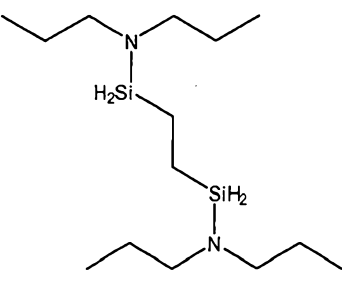
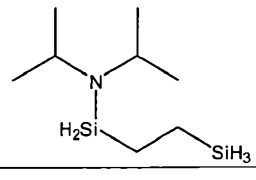
圖 1

|                                    |                                    |                              |
|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| <br>1-第三丁基-1-氮<br>雜-2,5-二矽雜環<br>戊烷 | <br>1-第三戊基-1-氮<br>雜-2,5-二矽雜環戊<br>烷 | <br>1-苯基-1-氮雜<br>-2,5-二矽雜環戊烷 |
| <br>1-第三丁基-1-氮<br>雜-2,6-二矽雜環<br>己烷 | <br>1-第三戊基-1-氮<br>雜-2,6-二矽雜環己<br>烷 | <br>1-苯基-1-氮雜<br>-2,6-二矽雜環己烷 |

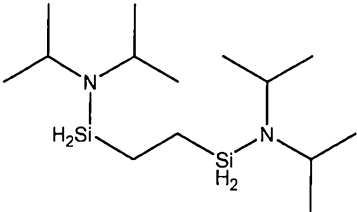
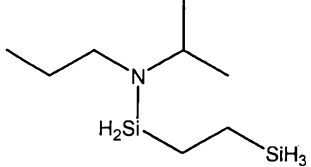
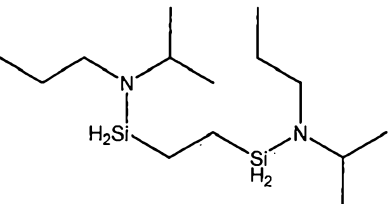
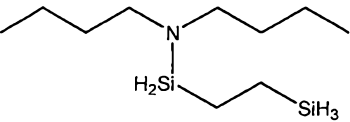
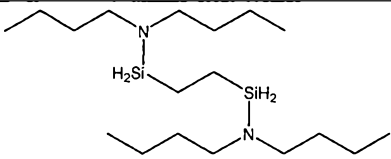
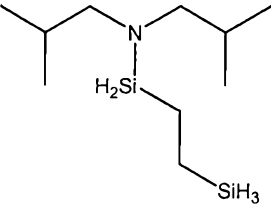
【0039】 在又另一具體實施例中，式 E 中的  $R^3$  和  $R^4$  各自為亞甲基- $CH_2$ -或，也可能，各伸乙基- $CH_2CH_2$ -。示範有機胺基矽烷包括，但不限於：

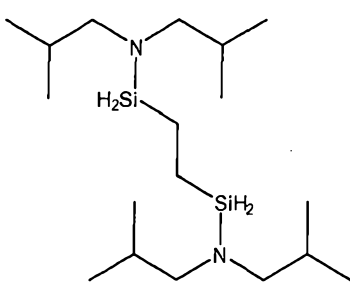
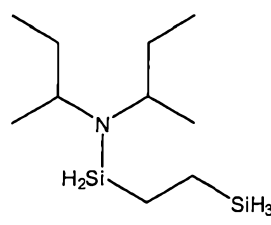
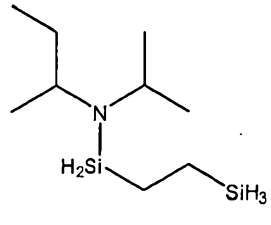
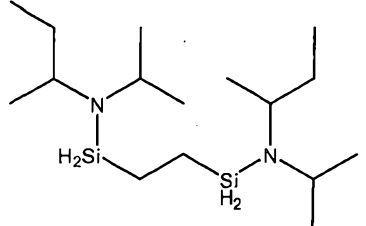
|  |  |  |
|--|--|--|
| <br>1-二甲基胺基-1,4-<br>二矽雜環丁烷            | <br>1-二乙基胺基)-1,4-<br>二矽雜環丁烷           | <br>1-二異丙基胺基<br>-1,4-二矽雜環丁烷            |
| <br>1-二甲基胺基-1,4-<br>二矽雜環己烷            | <br>1-二乙基胺基-1,4-<br>二矽雜環己烷            | <br>1-二異丙基胺基<br>-1,4-二矽雜環己烷            |
| <br>1,4-雙(二甲基胺<br>基)-1,4-二矽雜環<br>丁烷  | <br>1,4-雙(二乙基胺<br>基)-1,4-二矽雜環<br>丁烷  | <br>1,4-雙(二異丙基胺<br>基)-1,4-二矽雜環丁<br>烷  |
| <br>1,4-雙(二甲基胺<br>基)-1,4-二矽雜環<br>己烷 | <br>1,4-雙(二乙基胺<br>基)-1,4-二矽雜環<br>己烷 | <br>1,4-雙(二異丙基胺<br>基)-1,4-二矽雜環己<br>烷 |

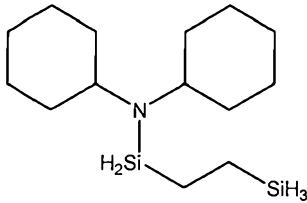
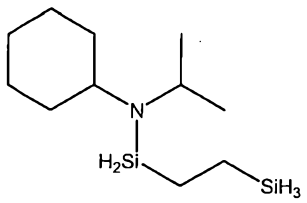
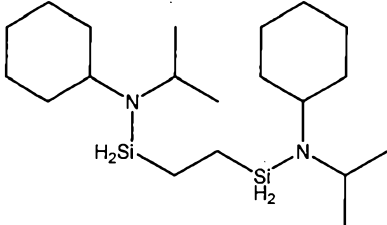
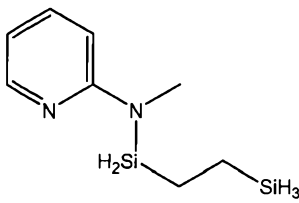
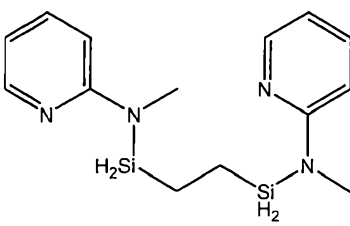
【0040】 用以形成該等含矽膜或塗層的方法係沉積製程。用於本文所揭示的方法之適當沉積製程的實例包括，但不限於，循環式 CVD (CCVD)、MOCVD (Metal Organic CVD)、熱化學氣相沉積、電漿強化氣相沉積(“PECVD”)、高密度

| 編號 | 前驅物名稱                  | MW     | 結構   | MS 峰  |
|----|------------------------|--------|--|---|
| 1  | 1-二甲基胺基-1,4-二矽雜丁烷      | 133.34 |    | 133, 116, 105,<br>86, 74, 58, 44                  |
| 2  | 1,4-雙(二甲基胺基)-1,4-二矽雜丁烷 | 176.41 |    | 176, 161, 145,<br>132, 116, 100,<br>89, 74        |
| 3  | 1-二乙基胺基-1,4-二矽雜丁烷      | 161.41 |    | 161, 146, 130,<br>116, 102, 89,<br>72             |
| 4  | 1,4-雙(二乙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷 | 232.52 |   | 232, 217, 203,<br>187, 173, 160,<br>146, 130, 116 |
| 5  | 1-二丙基胺基-1,4-二矽雜丁烷      | 189.45 |  | 189, 174, 161,<br>144, 131, 116,<br>100, 89       |
| 6  | 1,4-雙(二丙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷 | 288.63 |  | 288, 273, 260,<br>230, 189, 174,<br>161, 145, 128 |
| 7  | 1-二異丙基胺基-1,4-二矽雜丁烷     | 189.45 |  | 189, 188, 174,<br>159, 144, 130,<br>102           |



|    |                           |        |  |   |
|----|---------------------------|--------|--|---|
| 8  | 1,4-雙(二異丙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷   | 288.63 |    | 288, 287, 243,<br>229, 207, 188,<br>144, 130                        |
| 9  | 1-(丙基-異丙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷    | 189.45 |    | 189, 174, 160,<br>144, 130, 116,<br>102, 86                         |
| 10 | 1,4-雙(丙基-異丙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷 | 288.63 |   | 288, 274, 260,<br>244, 230, 216,<br>201, 188, 173,<br>160, 144, 128 |
| 11 | 1-二丁基胺基-1,4-二矽雜丁烷         | 217.50 |  | 217, 202, 189,<br>175, 159, 145,<br>132, 116, 102,<br>89            |
| 12 | 1,4-雙(二丁基胺基)-1,4-二矽雜丁烷    | 344.73 |  | 345, 330, 314,<br>302, 286, 217,<br>202, 175, 159,<br>116, 102      |
| 13 | 1-二異丁基胺基-1,4-二矽雜丁烷        | 217.50 |  | 217, 202, 175,<br>159, 143, 116                                     |

|    |                             |        |  |  |
|----|-----------------------------|--------|--|--|
| 14 | 1,4-雙(二異丁基胺基)-1,4-二矽雜丁烷     | 344.73 |    | 344, 329, 302,<br>286, 217, 202,<br>187, 175                   |
| 15 | 1-二第二丁基胺基-1,4-二矽雜丁烷         | 217.50 |    | 217, 202, 189,<br>172, 158, 144,<br>132, 114, 102              |
| 16 | 1-(第二丁基-異丙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷    | 203.48 |   | 203, 188, 174,<br>158, 144, 130,<br>119, 102                   |
| 17 | 1,4-雙(第二丁基-異丙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷 | 316.68 |  | 316, 301, 281,<br>257, 243, 229,<br>215, 202, 186,<br>172, 158 |

|    |                             |        |  |  |
|----|-----------------------------|--------|--|--|
| 18 | 1-(二環己基胺基)-1,4-二矽雜丁烷        | 269.58 |    | 269, 254, 239,<br>227, 211, 199,<br>187, 129, 116              |
| 19 | 1-(環己基-異丙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷     | 229.51 |    | 229, 214, 199,<br>187, 171, 159,<br>145, 131, 116,<br>102      |
| 20 | 1,4-雙(環己基-異丙基胺基)-1,4-二矽雜丁烷  | 368.76 |   | 368, 353, 340,<br>327, 229, 185,<br>171, 159, 145,<br>130, 116 |
| 21 | 1-(2-吡啶基-甲基胺基)-1,4-二矽雜丁烷    | 196.40 |  | 196, 181, 165,<br>151, 137, 121,<br>108                        |
| 22 | 1,4-雙(2-吡啶基-甲基胺基)-1,4-二矽雜丁烷 | 302.53 |  | 302, 287, 274,<br>258, 244, 223,<br>210, 196, 180,<br>166      |

I636988

## 發明摘要

公告本

5年10月4日修正

※ 申請案號：104142370 (由 103132507 合案)

※ 申請日：103.9.19

※ IPC 分類：C07F 7/0 (2006.01)

C23C 16/22 (2006.01)

C23C 16/455 (2006.01)

C23C 16/513 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

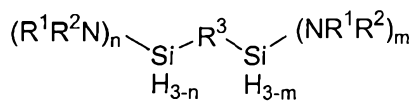
有機胺基矽烷化合物於原子層沉積及電漿強化原子層沉積中來形成一含矽膜的用途

B65D 13/00 (2006.01)

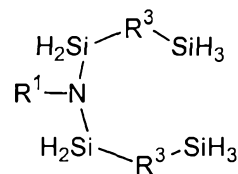
Use of an organosilane compound in atomic layer deposition process or plasma enhanced atomic layer deposition process for forming a silicon containing film

## 【中文】

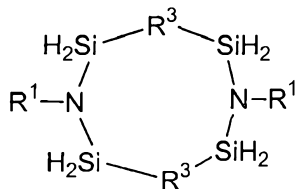
本文描述的是用於形成含矽膜的前驅物及方法。在一態樣中，該前驅物包含由以下式 A 至 E 中的一者所示之化合物：



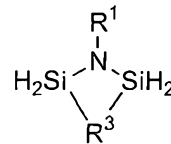
A



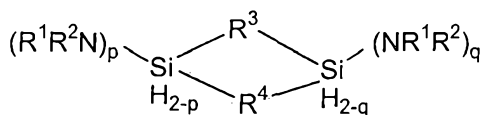
B



C



D

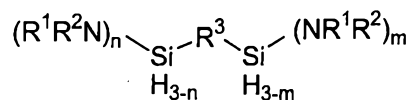


E

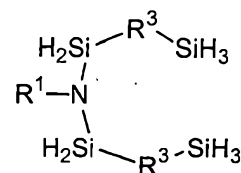
在一特定具體實施例中，該等有機胺基矽烷前驅物能有效用於含矽膜之低溫(例如， $350^{\circ}\text{C}$  或更低)、原子層沉積(ALD)或電漿強化原子層沉積(PEALD)。另外，本文描述的是一種包含本文所述之有機胺基矽烷的組合物，其中該有機胺基矽烷實質上不含選自胺類、鹵化物(例如 Cl、F、I、Br)、較高分子量物種及微量金屬的至少一者。

## 【英文】

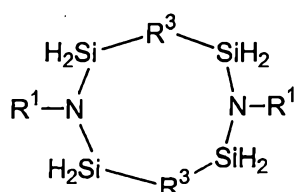
Described herein are precursors and methods for forming silicon-containing films. In one aspect, the precursor comprises a compound represented by one of following Formulae A through E below:



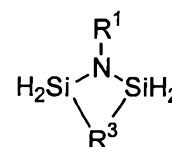
A



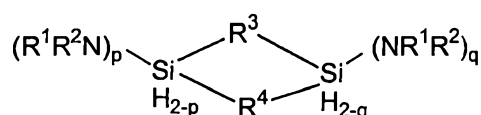
B



C



D



E

In one particular embodiment, the organoaminosilane precursors are effective for a low temperature (e.g., 350°C or less), atomic layer deposition (ALD) or plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) of a silicon-containing film. In addition, described herein is a composition comprising an organoaminosilane described herein wherein the organoaminosilane is substantially free of at least one selected from the amines, halides (e.g., Cl, F, I, Br), higher molecular weight species, and trace metals.

## 申請專利範圍

1. 一種使用選自下列群組的一有機胺基矽烷化合物於原子層沉積方法或電漿強化原子層沉積方法中來形成一含矽膜的用途，該群組由  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{SiH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{SiH}_3$ ，及 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSiH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{SiH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 所組成。
2. 如請求項 1 的用途，該有機胺基矽烷化合物為  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSiH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{SiH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 。
3. 如請求項 1 的用途，該有機胺基矽烷化合物為  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSiH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{SiH}_3$ 。
4. 一種藉由原子層沉積方法或電漿強化原子層沉積方法及使用選自下列群組的一有機胺基矽烷化合物作為該沉積方法的前驅物所形成的含矽膜，該群組由  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{SiH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{SiH}_3$ ，及 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSiH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{SiH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 所組成。
5. 如請求項 4 的含矽膜，該有機胺基矽烷化合物為  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSiH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{SiH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 。
6. 如請求項 4 的含矽膜，該有機胺基矽烷化合物為  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSiH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{SiH}_3$ 。

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

**【無】**

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

