



(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 I761838 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：109116880

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 21 日

(51)Int. Cl. : C23C16/455 (2006.01)

C23C16/40 (2006.01)

(30)優先權：2019/05/21 美國

62/850717

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

(72)發明人：錢德拉 哈里賓 CHANDRA, HARIPIN (ID) ; 雷 新建 LEI, XINJIAN (US)

(74)代理人：陳展俊

(56)參考文獻：

TW 200707582A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

熱沉積含矽膜的組合物及方法

(57)摘要

一種組合物，其係使用在一使用沉積製程來沉積矽氧化物膜或摻雜碳的矽氧化物膜之方法中，其中該組合物包括至少一種具有由如於本文中所描述的式 I 所表示出之結構的矽前驅物。

A composition is used in a process for depositing a silicon oxide film or a carbon doped silicon oxide film using a deposition process, wherein the composition includes at least one silicon precursor having a structure represented by Formula I as described herein.



I761838

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】熱沉積含矽膜的組合物及方法

【英文發明名稱】COMPOSITIONS AND METHODS USING SAME FOR  
THERMAL DEPOSITION SILICON-CONTAINING FILMS

### 【中文】

一種組合物，其係使用在一使用沉積製程來沉積矽氧化物膜或摻雜碳的矽氧化物膜之方法中，其中該組合物包括至少一種具有由如於本文中所描述的式I所表示出之結構的矽前驅物。

### 【英文】

A composition is used in a process for depositing a silicon oxide film or a carbon doped silicon oxide film using a deposition process, wherein the composition includes at least one silicon precursor having a structure represented by Formula I as described herein.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 熱沉積含矽膜的組合物及方法

【英文發明名稱】 COMPOSITIONS AND METHODS USING SAME FOR  
THERMAL DEPOSITION SILICON-CONTAINING FILMS

### 【技術領域】

#### 【0001】 相關申請案之相互參照

本申請案主張 2019 年 5 月 21 日提出的美國臨時專利申請案 62/850,717 之優先權，其整體內容於此以參考之方式併入本文用於全部可允許的目的。

【0002】 於本文中描述出一種用於電子裝置之製造的組合物及方法。更特別是，於本文中描述出一種用以沉積含矽膜的化合物及包含其之組合物及方法，其中該含矽膜有諸如但不限於矽氧化物、摻雜碳的矽氧化物、摻雜碳的矽氮化物、摻雜碳的矽氧氮化物或矽碳化物膜。

### 【先前技術】

【0003】 在技藝中有需要提供一種使用未經鹵化的前驅物及溫和的氧化劑來沉積含矽膜諸如矽氧化物或摻雜碳的矽氧化物之組合物及方法，以用於半導體工業的某些應用。

【0004】 美國專利案號 7,084,076 及 6,992,019 描述出一種使用原子層沉積 (ALD) 來沉積二氧化矽膜的方法，其使用經鹵素或 NCO 取代的矽氧烷作為 Si 來源。

【0005】 美國公告案號 2013/022496 教導一種藉由 ALD 在半導體基材上形成一具有 Si-C 鍵的介電膜之方法，其包括：(i)在一基材的表面上吸附一前驅物；(ii)讓該已吸附的前驅物在該表面上與一反應物氣體反應；及(iii)重覆步驟(i)及(ii)以在該基材上形成一具有至少 Si-C 鍵的介電膜。

【0006】 美國公告案號 2014/302688 描述出一種用以在已圖形化的基材上形成一介電層之方法，其可包括在一化學氣相沉積艙內於一無電漿基材加工區域中結合一含矽及碳前驅物與一自由基氧前驅物。該含矽及碳前驅物與該自由基氧前驅物反應而在該已圖案化的基材上沉積該可流動的矽-碳-氧層。

【0007】 美國公告案號 2014/302690 描述出一種用以在基材上形成低 k 介電材料之方法。該方法可包括製造一自由基前驅物的步驟，其藉由讓一未被激發的前驅物流入一遠程電漿區域中，及讓該自由基前驅物與一氣相矽前驅物反應而在該基材上沉積一可流動膜。該氣相矽前驅物可包括至少一種含矽及氧化物與至少一種矽及碳連結劑。該可流動膜可經硬化而形成該低 k 介電材料。

【0008】 美國公告案號 2014/051264 描述出一種初始在基材上沉積一可流動介電膜之方法。該方法包括將一含矽前驅物引進至一包括該基材的沉積艙。該方法進一步包括使用一設置在該沉積艙外部的遠程電漿系統來產生至少一種經激發的前驅物，諸如，自由基氮或氧前驅物。亦將該經激發的前驅物引進至該沉積艙，於此，其會在一反應區域中與該含矽前驅物反應而於該基材上沉積該初始可流動膜。該可流動膜可在例如蒸氣環境中處理而形成一矽氧化物膜。

【0009】 PCT 公告案號 WO11043139A1 描述出一種用以形成含矽膜而包括三異氰酸酯矽烷( $\text{HSi}(\text{NCO})_3$ )的原料。

【0010】 PCT 公告案號 WO14134476A1 描述出一種用以沉積包含 SiCN 及 SiCON 的膜之方法。某些方法包括將一基材表面曝露至第一及第二前驅物，其中該第一前驅物具有式 $(X_yH_{3-y}Si)_zCH_{4-z}$ 、 $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)(SiX_pH_{2-p})(CH_2)(SiX_yH_{3-y})$ 或 $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)N(SiX_yH_{3-y})$ ，其中 X 係鹵素，y 具有在 1 至 3 間之值，z 具有在 1 至 3 間之值，p 具有在 0 至 2 間之值及 n 具有在 2 至 5 間之值；及該第二前驅物包含一還原胺。某些方法亦包含將該基材表面曝露至氧來源以提供一包含 SiCON 的膜。

【0011】 該發表名稱「Quasi-monolayer deposition of silicon dioxide」，Gasser，W，Z.等人，Thin Solid Films，1994，250，213 的參考揭示出一種 SiO<sub>2</sub>膜，其係自一新型矽來源氣體，即，四異氰酸酯矽烷(Si(NCO)<sub>4</sub>)逐層沉積。

【0012】 該發表名稱「Atomic-layer chemical-vapor-deposition of silicon dioxide films with an extremely low hydrogen content」，Yamaguchi，K.等人，Applied Surface Science，1998，130，212 之參考揭示出使用 Si(NCO)<sub>4</sub>與 N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>來原子層沉積一具有極低 H 含量的 SiO<sub>2</sub>。

【0013】 該發表名稱「Catalyzed Atomic Layer Deposition of Silicon Oxide at Ultra-low Temperature Using Alkylamine」，Mayangsari，T.等人之參考報導出使用 Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>O 及多種烷基胺之矽氧化物的催化型原子層沉積(ALD)。

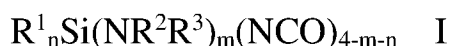
## 【發明內容】

【0014】 於本文中所描述出的組合物及方法克服先述技藝的問題，其提供一種沒有任何經鹵化的前驅物(即，氯矽烷)或強氧化劑諸如氧電漿或臭氧來沉積形成含矽膜的組合物或調配物。

【0015】 在一個態樣中，該沉積膜係一種含有雜質諸如氮及碳的矽氧化物，其中該雜質藉由 X 射線光電子光譜(XPS)係少於 1 原子%。該方法包括使用四異氰酸基矽烷(TICS)及水與觸媒，經由熱 ALD 來沉積矽氧化物。

【0016】 在另一個特別的具體實例中，於本文中描述出的組合物可使用在一使用熱 ALD 來沉積摻雜碳的矽氧化物膜之方法中，其中該膜具有碳含量範圍藉由 X 射線光電子光譜(XPS)在 1 至 15 原子%內。

【0017】 在一個態樣中，該用以沉積含矽膜的組合物包含一具有至少一個異氰酸基且由下列式 I 表示之矽化合物：



其中  $R^1$  係各自獨立地選自於氫、線性  $C_1$  至  $C_6$  烷基、分枝的  $C_3$  至  $C_6$  烷基、 $C_3$  至  $C_6$  環烷基、 $C_2$  至  $C_6$  烯基、 $C_3$  至  $C_6$  炔基及  $C_4$  至  $C_{10}$  芳基； $R^2$  及  $R^3$  各者係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、 $C_1$  至  $C_6$  線性烷基、分枝的  $C_3$  至  $C_6$  烷基、 $C_3$  至  $C_6$  環烷基、 $C_2$  至  $C_6$  烯基、 $C_3$  至  $C_6$  炔基及  $C_4$  至  $C_{10}$  芳基，及其可或可不連結以形成一環狀環結構； $n=0$ 、1 或 2；及  $m=0$ 、1、2 或 3，其中  $n+m=0$ 、1、2 或 3。

【0018】 在另一個態樣中，有提供一種用以將一選自於矽氧化物膜及摻雜碳的矽氧化物膜之膜沉積到一基材的表面上之方法，其包含：

a.將該基材放進一反應器中及將該反應器加熱至範圍約  $20^\circ\text{C}$ 至約  $600^\circ\text{C}$ 的至少一種溫度；

b.將根據上述式 I 的前驅物引進該反應器中，及選擇性將一觸媒引進該反應器中；

c.以吹洗氣體來吹洗該反應器；

d.將一氧來源及選擇性一觸媒提供進該反應器中以與該表面反應而形成如所沉積的膜，其中該觸媒包含路易士鹼；及

e.以吹洗氣體來吹洗該反應器；

其中重覆步驟b至e直到在該基材上沉積想要的厚度之矽氧化物或摻雜碳的矽氧化物作為該含矽膜。

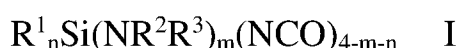
### 【圖式簡單說明】

無

### 【實施方式】

【0019】 本發明的一個具體實例係有關一種具有至少一個異氰酸基之矽化合物及包含其之組合物，其用以沉積一含矽膜諸如矽氧化物，較佳為具有碳或/及氮含量少於 1 原子%；或摻雜碳的矽氧化物，較佳為具有碳含量約 1 原子%至 15 原子%，如藉由 XPS 測量。本發明之另一個具體實例係有關一種使用該組合物所沉積的膜及於本文中所描述出的方法，其中該膜在稀 HF 中具有極低的蝕刻速率，較佳為約 0.20 埃/秒或較少或約 0.15 埃/秒或較少，同時在其它可調整的性質諸如但不限於密度、介電常數、折射率及元素組成上具有變化性。

【0020】 在一個態樣中，該用以沉積含矽膜的組合物包含一具有至少一個異氰酸基且具有下列式 I 之矽化合物：



其中  $R^1$  係各自獨立地選自於氫、線性  $C_1$  至  $C_6$  烷基、分枝的  $C_3$  至  $C_6$  烷基、 $C_3$  至  $C_6$  環烷基、 $C_2$  至  $C_6$  烯基、 $C_3$  至  $C_6$  炔基及  $C_4$  至  $C_{10}$  芳基； $R^2$  及  $R^3$  各者係各自

獨立地選自於由下列所組成之群：氫、 $C_1$  至  $C_6$  線性烷基、分枝的  $C_3$  至  $C_6$  烷基、 $C_3$  至  $C_6$  環烷基、 $C_2$  至  $C_6$  烯基、 $C_3$  至  $C_6$  炔基及  $C_4$  至  $C_{10}$  芳基，及其可或可不連結以形成一環狀環結構； $n=0$ 、1 或 2；及  $m=0$ 、1、2 或 3，其中  $n+m=0$ 、1、2 或 3。

【0021】該具有根據本發明的式 I 之矽化合物及包含該具有式 I 的矽前驅物化合物之組合物較佳為實質上無鹵化物。如於本文中所使用，用語「實質上無」當其係關於鹵離子(或鹵化物)，諸如例如，氯化物(即，含氯物種，諸如 HCl 或具有至少一個 Si-Cl 鍵的矽化合物)及氟化物、溴化物及碘化物時，其意謂著藉由離子層析法(IC)或誘導耦合電漿質譜儀(ICP-MS)測量少於 5 ppm(以重量計)，較佳為藉由 IC 或 ICP-MS 測量少於 3 ppm，及更佳為藉由 IC 或 ICP-MS 測量少於 1 ppm，及最佳為藉由 IC 或 ICP-MS 測量 0 ppm。氯化物已知作用為該具有式 I 的矽化合物之分解觸媒。在最後產物中明顯的氯化物程度可造成該矽前驅物化合物降解。該矽化合物的逐漸降解可直接衝擊該膜沉積製程，使得半導體製造商難以滿足膜規格。此外，該閑置壽命或穩定性係受該具有式 I 的矽化合物之較高降解速率負面衝擊，因此使得其難以保證 1-2 年的閑置壽命。因此，該具有式 I 的矽化合物之加速分解顯現出與這些易燃及/或可自燃的氣體副產物之形成相關的安全性及性能關心。該具有式 I 的矽化合物較佳為實質上無金屬離子，諸如  $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 。如於本文中所使用，用語「實質上無」當其係關於 Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Fe、Ni、Cr 時，其意謂著少於 5 ppm(以重量計)，較佳為少於 3 ppm，及更佳為少於 1 ppm，及最佳為 0.1 ppm，如藉由 ICP-MS 測量。在某些具體實例中，該具有式 I 的矽化合物係無金屬離子，諸如  $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、

$\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 。如於本文中所使用，用語「無」金屬雜質當其係關於 Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Fe、Ni、Cr；貴金屬，諸如來自在該合成中所使用的鈮或鉑觸媒之揮發性 Ru 或 Pt 錯合物時，其意謂著少於 1 ppm，較佳為 0.1 ppm(以重量計)，如藉由 ICP-MS 或用來測量金屬之其它分析方法測量。此外，該具有式 I 的矽化合物當使用作為前驅物來沉積該含矽膜時，其較佳為具有純度 98 重量%或較高，更佳為 99 重量%或較高，如藉由 GC 測量。

【0022】本發明的另一個具體實例包括一種使用至少一種具有式 I 的矽化合物來沉積具有碳或/及氮含量少於 1 原子%之矽氧化物膜的方法。根據較佳的具體實例，一種矽前驅物係四異氰酸基矽烷(TICS)，其係於觸媒及氧來源諸如水存在下進行沉積。在此或其它具體實例中，該觸媒係選自於路易士鹼，諸如吡啶、哌啶、氨或其它有機胺，包括一級胺  $\text{H}_2\text{NR}^2$ 、二級胺  $\text{HNR}^2\text{R}^3$  或三級胺  $\text{R}^1\text{NR}^2\text{R}^3$ ，其中  $\text{R}^{1-3}$  係如前述提及般定義及  $\text{R}^{1-3}$  不為氫。該有機胺的實施例包括但不限於甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、三正丙胺及三異丙胺。在某些具體實例中，該觸媒係使用不同氣體線傳遞進該反應器中，同時在其它具體實例中，該觸媒係與該氧來源預混合，其中該觸媒濃度範圍係 0.001 至 99.99 重量%；然後，經由直接液體注射(DLI)或吹泡或蒸氣汲取將其傳遞進該反應器中，較佳為 DLI。該氧來源諸如水在該觸媒中的量係在 0.001 重量%-99.99 重量%間。

【0023】在本文描述出的方法之一個具體實例中，該含矽膜係使用熱 ALD 或循環 CVD 方法沉積。在此具體實例中，該方法包含：

a.將該基材放進一反應器中及將該反應器加熱至範圍約 20°C至約 600°C的一或多種溫度；

b.將該包含至少一種具有至少一個異氰酸基的矽化合物，較佳為根據上述式 I 的化合物之前驅物引進該反應器中，及選擇性將一觸媒引進該反應器中；

c.以吹洗氣體來吹洗該反應器；

d.將一氧來源及選擇性一觸媒提供進該反應器中以與該表面反應而形成如所沉積的膜，其中該觸媒包含路易士鹼；及

e.以吹洗氣體來吹洗該反應器；

其中重複步驟 b 至 e 直到在該基材上沉積想要的厚度之矽氧化物或摻雜碳的矽氧化物作為該含矽膜；

選擇性在高於該加熱溫度的一或多種溫度下退火該如所沉積的膜，其中該退火步驟係在範圍約 400°C 至約 1000°C 的一或多種溫度下進行；

選擇性在範圍約周溫至約 1000°C，或約 100°C 至 400°C 的一或多種溫度下，以氧來源後沉積處理如所沉積的膜，以提供一具有較高密度的膜；

選擇性將該如所沉積的膜曝露至 UV 來源；及

選擇性以惰性氣體或包含氫的電漿來後沉積處理該經加工的膜。該氧來源係一溫和的氧化劑，即，其無法氧化基材諸如非晶相碳及係選自於由水、過氧化氫及其組合所組成之群。

**【0024】** 在用以沉積含矽膜諸如具有少於 1 原子%的碳或氮或二者之純矽氧化物的一個特別具體實例中，該矽化合物係一包括 100 ppm 氮化物或較少的四異氰酸基矽烷。在用以沉積含矽膜諸如具有少於 1 原子%的碳或氮或二者之矽氧化物的另一個特別具體實例中，該矽化合物係一具有至少一個有機胺基而選自於  $\text{Si}(\text{NR}^2\text{R}^3)_m(\text{NCO})_{4-m-n}$  的化合物，其中在式 I 中， $n=0$ ， $m=1、2、3$ 。範例性化合物包括但不限於二甲基胺基三異氰酸基矽烷、二乙基胺基三異氰酸基矽烷、

乙基甲基胺基三異氰酸基矽烷、二異丙基胺基三異氰酸基矽烷、雙二級丁基胺基三異氰酸基矽烷及吡咯啉基三異氰酸基矽烷。咸信具有有機胺基及異氰酸基二者的矽化合物係比僅具有異氰酸基的那些更具反應性，因此允許更多的矽碎片錨定，此提供較高的生長速率。更在用以沉積含矽膜諸如具有碳含量約 1 原子%至 15 原子%之摻雜碳的矽氧化物之另一個具體實例中，該矽化合物係選自於  $\text{MeSi}(\text{NR}^2\text{R}^3)_m(\text{NCO})_{4-m-n}$ ，其中在式 I 中， $n=1$ ， $m=0、1、2$ 。

【0025】 在某些具體實例中，於觸媒存在下進行一或多個方法步驟。在此或其它具體實例中，該觸媒係選自於路易士鹼，諸如吡啶、哌啶、氨或其它有機胺，包括一級胺  $\text{H}_2\text{NR}^2$ 、二級胺  $\text{HNR}^2\text{R}^3$  或三級胺  $\text{R}^1\text{NR}^2\text{R}^3$ ，其中  $\text{R}^{1-3}$  係如前述提及般定義及  $\text{R}^{1-3}$  不為氫。該有機胺的實施例包括但不限於甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、三正丙胺、三異丙胺。在某些具體實例中，該觸媒係使用不同氣體線傳遞進該反應器中；在其它具體實例中，該觸媒係與該氧來源預混合，且該觸媒濃度範圍係 0.01 ppm 至 99.9 重量%，然後經由直接液體注射(DLI)或吹泡或蒸氣汲取傳遞進該反應器中，較佳為 DLI。

【0026】 在上述式中及遍及本說明，用語「烷基」指示為具有 1 至 10 或 1 至 4 個碳原子之線性或分枝的官能基。範例性線性烷基包括但不限於甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基及己基。範例性分枝的烷基包括但不限於異丙基、異丁基、二級丁基、三級丁基、異戊基、三級戊基及異己基。在某些具體實例中，該烷基可具有一或多個官能基接附於此，諸如但不限於烷氧基、二烷基胺基或其組合。在其它具體實例中，該烷基不具有一或多個官能基接附於此。

【0027】 在上述式中及遍及本說明，用語「環烷基」指示為具有 3 至 10 或 4 至 10 個碳原子的環狀官能基。範例性環烷基包括但不限於環丁基、環戊基、環己基及環辛基。

【0028】 在上述式中及遍及本說明，用語「烯基」指示為一具有一或多個碳-碳雙鍵且具有 2 至 10 或 2 至 6 個碳原子的基團。範例性烯基包括但不限於乙烯基或烯丙基。

【0029】 在上述式中及遍及本說明，用語「炔基」指示為一具有一或多個碳-碳三鍵且具有 2 至 10 或 2 至 6 個碳原子的基團。

【0030】 在上述式中及遍及本說明，用語「芳基」指示為一具有 4 至 10 個碳原子、5 至 10 個碳原子或 6 至 10 個碳原子的芳香族環狀官能基。範例性芳基包括但不限於苯基、苄基、氯苄基、甲苯基、鄰-萘基、1,2,3-三唑基、吡咯基、及呋喃基、噻吩基、嘧啶基、吡嗪基及咪唑基。

【0031】 如先前提到，該含矽膜係沉積在基材諸如半導體基材之至少一表面上。在本文所描述的方法中，該基材可包含及/或塗佈以多種在技藝中熟知的材料，包括下列膜：矽、矽氧化物、矽氮化物、非晶相碳、矽氧碳化物、矽氧氮化物、矽碳化物、鍺、摻雜鍺的矽；金屬，諸如銅、鎢、鋁、鈷、鎳、鈹；金屬氮化物，諸如鈦氮化物、鈹氮化物；金屬氧化物；第 III/V 族金屬或類金屬，諸如 GaAs、InP、GaP 及 GaN；及其組合。這些塗層可完全被覆該半導體基材、可呈多種材料的多重層及可經部分蝕刻而曝露出在下面的材料層。該表面亦可在其上面具有一光阻材料，其已經使用一圖案曝光及顯影而部分被覆該基材。在某些具體實例中，該半導體基材包含至少一種選自於由下列所組成之群的表面構形：孔洞、通道、溝槽及其組合。

【0032】該使用來形成含矽膜或塗層之沉積方法係沉積製程。合適於本文所揭示的方法之沉積製程的實施例包括但不限於循環化學氣相沉積或原子層沉積製程。如於本文中所使用，用語「循環化學氣相沉積製程」指為將一基材曝露至一或多種揮發性前驅物，其在該基材表面上反應及/或分解而產生想要的沉積之任何製程。如於本文中所使用，用語「原子層沉積製程」指為一種自限制性(例如，在每個反應循環中所沉積的膜材料量固定)、連續性表面化學，其將材料的膜沉積到不同的組合物之基材上。雖然於本文中所使用的前驅物、試劑及來源有時可描述為「氣體」，要了解該前驅物可係液體或固體，其係經由直接蒸發、吹泡或昇華以或不以惰性氣體運送進該反應器中。在某些情況中，該蒸發的前驅物可通過一電漿產生器。

【0033】在一個具體實例中，該含矽膜係使用 ALD 製程沉積。在另一個具體實例中，該含矽膜係使用 CCVD 製程沉積。在進一步具體實例中，該含矽膜係使用熱 ALD 製程沉積。如於本文中所使用，用語「反應器」包括但不限於反應艙或沉積艙。

【0034】在某些具體實例中，於本文中揭示出的方法藉由使用 ALD 或 CCVD 方法來避免前驅物預反應，其中在引進至反應器前及/或期間分開該等前驅物。在這方面上，使用諸如 ALD 或 CCVD 製程的沉積技術來沉積該含矽膜。在一個具體實例中，該膜係經由 ALD 製程，在典型的單一晶圓 ALD 反應器、半批次 ALD 反應器或批次爐 ALD 反應器中，藉由將該基材表面任擇地曝露至該含矽前驅物、氧來源、含氮來源或其它前驅物或試劑之一或多種而沉積。膜生長係藉由表面反應的自限制性控制、每種前驅物或試劑的脈衝長度及沉積溫度繼續進行。但是，一旦該基材的表面飽和，該膜生長終止。在另一個具體實

例中，藉由將該基材移動或轉動至該反應器之不同區段及每個區段係藉由惰性氣體簾幕分開，即，空間式 ALD 反應器或輓對輓 ALD 反應器，將包括矽及反應性氣體的每種反應物曝露至該基材。

【0035】 依該沉積方法而定，在某些具體實例中，於本文中描述出的矽前驅物及選擇性其它含矽前驅物可以預定的莫耳體積或約 0.1 至約 1000 微莫耳引進該反應器中。在此或其它具體實例中，該前驅物可引進該反應器中一段預定的時間。在某些具體實例中，該時間週期範圍係約 0.001 至約 500 秒。

【0036】 在某些具體實例中，該使用於本文所描述的方法所沉積之含矽膜係於氧存在下，使用氧來源、包含氧的試劑或前驅物形成。該氧來源可以至少一種氧來源的形式引進該反應器中及/或可附隨地存在於在該沉積製程中所使用的其它前驅物中。合適的氧來源氣體可包括例如水(H<sub>2</sub>O)(例如，去離子水、純水、蒸餾水、水蒸氣、水蒸氣電漿、經氧化的水、包含水及其它有機液體諸如有機胺作為觸媒的組合物)、過氧化氫及其組合。在某些具體實例中，該氧來源包含一氧來源氣體，其係以約 1 至約 2000 平方立方公分(sccm)或約 1 至約 1000 sccm 之流速範圍引進該反應器中。該氧來源可引進一段約 0.1 至約 100 秒的時間範圍。

【0037】 在該膜係藉由 ALD 或循環 CVD 製程沉積的具體實例中，該前驅物脈衝可具有脈衝週期大於 0.01 秒，及該氧來源可具有脈衝週期少於 0.01 秒，同時該水脈衝週期可具有脈衝週期少於 0.01 秒。

【0038】 在某些具體實例中，該氧來源係連續流入該反應器中，同時依次引進前驅物脈衝及電漿。該前驅物脈衝可具有脈衝週期大於 0.01 秒，同時該電漿週期範圍可在 0.01 秒至 100 秒間。

【0039】 在某些具體實例中，該一或多個方法步驟係於觸媒存在下進行。在此或其它具體實例中，該觸媒係選自於路易士鹼，諸如吡啶、吡喃、氮或其它有機胺。

【0040】 於本文中揭示出的沉積方法可包括一或多種吹洗氣體。該使用來吹洗掉未消耗的反應物及/或反應副產物之吹洗氣體係一種不與該前驅物反應的惰性氣體。範例性吹洗氣體包括但不限於氬(Ar)、氮(N<sub>2</sub>)、氦(He)、氖、氫(H<sub>2</sub>)及其組合。在某些具體實例中，將諸如 Ar 之吹洗氣體以約 10 至約 2000 sccm 之流速範圍供應進該反應器中約 0.1 至 1000 秒，因此吹洗出可餘留在該反應器中之未反應的材料及任何副產物。

【0041】 供應該矽前驅物、氧來源、含氮來源及/或其它前驅物、來源氣體、及/或試劑的各別步驟可藉由改變其供應時間來進行，以改變所產生的膜之化學計量組合物。

【0042】 在某些具體實例中，可使用二次 RF 頻率來源來修改在基材表面處之電漿特徵。在該沉積包括電漿的具體實例中，該電漿產生方法可包含直接電漿產生方法，其中該電漿係直接在該反應器中產生；或任擇地，遠程電漿產生方法，其中該電漿在該反應器外部產生及供應進該反應器中。

【0043】 該矽前驅物及/或其它含矽前驅物可以多種方式傳遞至該反應艙，諸如 CVD 或 ALD 反應器。在一個具體實例中，可使用液體傳遞系統。在任擇的具體實例中，可使用結合的液體傳遞及閃蒸製程單元，諸如例如，由 MSP Corporation of Shoreview, MN 製造的渦輪蒸發器，以便能夠容積地傳遞低揮發性材料，此導致可再現性運送及沉積而沒有該前驅物之熱分解。在液體傳遞調配物中，於本文中描述出的前驅物可以純淨液體形式傳遞；或任擇地，可以溶

劑調配物或包含其之組合物使用。因此，在某些具體實例中，該前驅物調配物可包括如可在所提供的末端使用應用中想要及優良之合適特徵的溶劑組分，以於基材上形成一膜。

**【0044】** 在此或其它具體實例中，要了解於本文中所描述的方法之步驟可以多種順序進行、可相繼或同時地(例如，在另一個步驟的至少一部分期間)進行及其任何組合。供應該前驅物及含氮來源氣體的各別步驟可藉由變化其供應之週期時間進行，以改變所產生的含矽膜之化學計量組合物。

**【0045】** 在本文所描述的方法之仍然進一步具體實例中，該膜或如所沉積的膜係接受一處理步驟。該處理步驟可在該沉積步驟之至少一部分期間、在該沉積步驟後及其組合進行。範例性處理步驟包括但不限於經由高溫熱退火處理、電漿處理、紫外(UV)光處理、雷射、電子束處理及其組合以影響該膜的一或多種性質。當與使用先前揭示的矽前驅物在相同條件下所沉積之膜比較時，使用於本文中所描述的矽前驅物所沉積之膜具有改良的性質，諸如但不限於溼式蝕刻速率，其低於該膜在該處理步驟前之溼式蝕刻速率；或密度，其高於在該處理步驟前之密度。在一個特別的具體實例中，於該沉積製程期間，如所沉積的膜係經間歇地處理。這些間歇或中間沉積處理可例如在每個 ALD 循環後、在某些 ALD 循環數目諸如但不限於二個(2)ALD 循環、五個(5)ALD 循環後、或在每十個(10)或更多個 ALD 循環後進行。

**【0046】** 在該含矽膜係以高溫退火步驟處理之具體實例中，該退火溫度係高於該沉積溫度至少 100°C 或較高。在此或其它具體實例中，該退火溫度範圍係約 400°C 至約 1000°C。在此或其它具體實例中，該退火處理可在真空(<760 托耳)中於惰性環境或氧化環境下進行。

【0047】 在該含矽膜係以 UV 處理進行處理的具體實例中，該膜係曝露至寬帶 UV，或任擇地，具有波長範圍約 150 奈米(nm)至約 400 奈米的 UV 來源。在一個特別的具體實例中，該如所沉積的膜係在達到想要的膜厚度後，於與該沉積艙不同之艙中曝露至 UV。

【0048】 在該含矽膜係以電漿處理的具體實例中，該電漿來源係選自於由下列所組成之群：氮電漿、包含氮及氮的電漿、包含氮及氫的電漿、氮電漿、包含氮及氮的電漿、包含氮及氫的電漿、氮電漿、氫電漿、氮電漿、氫電漿、包含氮及氮的電漿、包含氮及氫的電漿、有機胺電漿、有機二胺電漿及其組合。在一個特別的具體實例中，該電漿包含一選自於由下列所組成之群的惰性氣體：氮、氬、氫、氮及其組合。

【0049】 在另一個具體實例中，該含矽膜係以具有通式  $R^1R^2NSiR^3R^4R^5$  的烷基胺基矽烷進行化學處理，其中  $R^{1-3}$  係如先前定義及  $R^{4-5}$  係各自獨立地選自於氫、線性  $C_1$  至  $C_6$  烷基、分枝的  $C_3$  至  $C_6$  烷基。實施例有二甲基胺基三甲基矽烷、二乙基胺基三甲基矽烷、二甲基胺基三乙基矽烷、二異丙基胺基三甲基矽烷、二異丙基胺基矽烷、雙二級丁基胺基矽烷。

## 實施例

### 通用膜沉積實施例

【0050】 在實驗室規模的熱原子層沉積(ALD)反應器中，使用具有至少一個異氰酸基的矽化合物及氧來源來進行膜沉積。使用四異氰酸基矽烷(TICS)作為該矽前驅物，及水、三乙胺(TEA)或二種之組合作為該氧來源。選擇性，水係在引進該反應器中前與三乙胺(TEA)混合。將該具有 TICS 的容器加熱至 50°C，同

時該氧來源係在室溫下傳遞。TICS 及氧來源二者係使用蒸氣汲取傳遞。該 ALD 循環步驟及製程條件係提供在下列表 I 中：

表 I. 熱 ALD 製程

| 步驟  | 製程            | 參數                         |  |
|-----|---------------|----------------------------|--|
| 1.  | 將基材樣品塞入沉積反應器中 |                            |  |
| 2.  | 將樣品加熱至想要的溫度   | T = 50 至 250°C             |  |
| 3.  | 關閉節流閥以隔離腔     |                            |  |
| 4.  | 流入 Si 前驅物     | 時間=120-180 秒               |  |
| 5.  | 打開節流閥         |                            |  |
| 6.  | 以氮吹洗          | 流動= 5 LPM<br>時間=10 秒       |  |
| 7.  | 將反應器排空至基礎壓力   |                            |  |
| 8.  | 流入氧來源         | 腔壓控制在 3 托耳<br>時間=120-180 秒 |  |
| 9.  | 以氮吹洗          | 流動= 5 LPM<br>時間=10 秒       |  |
| 10. | 將反應器排空至基礎壓力   |                            |  |
| 11. | 自沉積反應器取出樣品    |                            |  |

重覆步驟 4-9 多次以獲得想要的厚度。使用來自 Scientific Computing International (SCI)的 Filmtek 3000 PAR SE 偏振光橢圓計來測量膜厚度。

【0051】 比較例 1。使用四異氰酸基矽烷(TICS)及水來沉積含矽膜

【0052】 使用 TICS 作為矽前驅物及水作為氧來源，使用在表 I 中的條件，於 50-150°C的基材溫度下進行含矽膜之沉積。所使用的基材係具有自然氧化物的矽試料。TICS 流動設定為 180 秒及水流動係 120 秒。重覆 ALD 步驟 100 次。每循環的膜生長(GPC)係於列在表 II 中的不同溫度下，在進行於表 I 中的步驟 4 至 9 一循環後之沉積膜厚度：

表 II. 來自四異氰酸基矽烷(TICS)及水在不同溫度下的含矽膜 GPC

|   | 沉積溫度(°C) | 沉積厚度(埃) | GPC(埃/循環) |
|---|----------|---------|-----------|
| 1 | 50       | 134     | 1.34      |
| 2 | 100      | 8       | 0.08      |
| 3 | 150      | 0       | 0.00      |

在 50°C 下的膜生長係相對高及在較高溫度下顯示出非常些微/無生長。

**【0053】** 比較例 2。使用 TICS 及三乙胺來沉積含矽膜

**【0054】** 使用 TICS 作為矽前驅物及三乙胺作為觸媒，使用上述步驟，在 150°C 基材溫度下進行含矽膜之沉積。在三乙胺中的水含量係 80 ppm。所使用的基材係具有自然氧化物之矽試料。TICS 流動設定為 120 秒及三乙胺流動係 120 秒。重覆 ALD 步驟 100 次。獲得 31 埃的膜厚度以提供 0.31 埃/循環之 GPC。

**【0055】** 實施例 1。使用 TICS 及水/三乙胺進行含矽膜的沉積

使用 TICS 作為矽前驅物及水作為氧來源，在 150°C 基材溫度下進行含矽膜沉積，其中水係與觸媒混合。所使用的基材係具有自然氧化物的矽試料。選擇三乙胺作為觸媒。在沉積前，水以濃度 1 重量%於容器中與乾三乙胺混合。根據在表 I 中所描述的步驟進行沉積。重覆該 ALD 步驟 100 次以提供 90 埃的膜厚度，其中 GPC 係 0.90 埃/循環，此闡明水與三乙胺作為觸媒之組合明顯推升 GPC。

**【0056】** 實施例 2。使用 TICS 及水/三乙胺進行含矽膜之沉積

**【0057】** 使用 TICS 作為矽前驅物及水作為氧來源進行含矽膜沉積，其中水係與觸媒混合。選擇三乙胺作為觸媒。於該實驗中，在沉積前將具有濃度範圍於 80 ppm 至 10 重量%間之水混入三乙胺容器中。所使用的基材係具有自然氧化物的矽試料。沉積溫度設定為 150°C。TICS 流動設定為 120 秒及三乙胺/水溶

液流動係 120 秒。重覆該 ALD 步驟 100 次以獲得用於度量衡之想要的膜厚度。  
膜厚度與多種水濃度係表列在表 III 中。

表 III. 來自四異氰酸基矽烷(TICS)及三乙胺與多種水濃度在 150°C下之含矽膜

| GPC      |             |
|----------|-------------|
| 水濃度(重量%) | 膜 GPC(埃/循環) |
| 10.      | 0.82        |
| 1.       | 0.81 ± 0.15 |
| 0.1      | 0.81        |
| 8.E-03   | 0.31        |

表 III 清楚地顯露出在較高的水濃度(>80 ppm)下較高的膜生長(即，較高的膜 GPC)。在三乙胺中 80 ppm 水濃度下的 GPC 係 0.3 埃/循環，同時在三乙胺中較高的水濃度，即，>0.1 重量%提供約 0.8 埃/循環的含矽膜 GPC。

【符號說明】

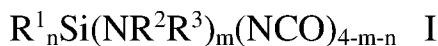
(無)

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種將含矽膜沉積到一基材上之方法，其包含：

a)在一反應器中提供一基材；

b)將至少一種具有至少一個異氰酸基且具有下列式 I 之矽化合物引進該反應器中：



其中  $\text{R}^1$  係各自獨立地選自於氫、線性  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_6$  烷基、分枝的  $\text{C}_3$  至  $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_3$  至  $\text{C}_6$  環烷基、 $\text{C}_2$  至  $\text{C}_6$  烯基、 $\text{C}_3$  至  $\text{C}_6$  炔基及  $\text{C}_4$  至  $\text{C}_{10}$  芳基； $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  各者係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、 $\text{C}_1$  至  $\text{C}_6$  線性烷基、分枝的  $\text{C}_3$  至  $\text{C}_6$  烷基、 $\text{C}_3$  至  $\text{C}_6$  環烷基、 $\text{C}_2$  至  $\text{C}_6$  烯基、 $\text{C}_3$  至  $\text{C}_6$  炔基及  $\text{C}_4$  至  $\text{C}_{10}$  芳基，及其可或可不連結以形成一環狀環結構； $n=0$ 、1 或 2；及  $m=0$ 、1、2 或 3，其中  $n+m=0$ 、1、2 或 3；

c)以吹洗氣體來吹洗該反應器；

d)將一氧來源及一觸媒引進該反應器中，以與該至少一種矽化合物反應及產生該矽氧化物膜，其中該氧來源佔 80 ppm 至 10 重量%，以該氧來源及該觸媒的總重量為基準；及

e)以吹洗氣體來吹洗該反應器；

其中重覆步驟 b 至 e 直到已在該基材上沉積想要的厚度之矽氧化物膜，其中該製程係在範圍 20 至 600°C 之一或多種溫度及範圍 50 毫托耳(mT)至 760 托耳之一或多種壓力下進行。

【請求項2】 如請求項 1 之方法，其中該氧來源係選自於由下列所組成之群：水蒸氣、過氧化氫及其混合物。

(2021 年 7 月修正)

【請求項3】 如請求項 1 之方法，其中該含矽膜係一矽氧化物或摻雜碳的矽氧化物膜。

【請求項4】 如請求項 1 之方法，其中該觸媒係選自於由下列所組成之群：吡啶、哌啶、氨、一級胺  $H_2NR^2$ 、二級胺  $HNR^2R^3$  及三級胺  $R^1NR^2R^3$ ，其中  $R^{1-3}$  係如在請求項 1 中所定義及  $R^{1-3}$  不為氫。

【請求項5】 如請求項 4 之方法，其中該觸媒係選自於由下列所組成之群：甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、三正丙胺及三異丙胺。

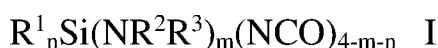
【請求項6】 如請求項 1 之方法，其中式 I 中的  $n=0$ 。

【請求項7】 如請求項 6 之方法，其中該至少一種矽化合物係選自於由下列所組成之群：二甲基胺基三異氰酸基矽烷、二乙基胺基三異氰酸基矽烷、二異丙基胺基三異氰酸基矽烷、雙二級丁基胺基三異氰酸基矽烷、吡咯啉基三異氰酸基矽烷及四異氰酸基矽烷。

【請求項8】 如請求項 1 之方法，其中在具有式 I 的該至少一種矽化合物中，其中  $R^1$  係甲基及  $n=1$ 。

【請求項9】 一種用於使用沉積方法來沉積含矽膜之系統，其中該系統包含：一反應器，於此進行該沉積製程；

一來源，其將一組合物提供至該反應器，其中該組合物包含至少一種具有至少一個異氰酸基且具有下列式 I 之矽化合物：



其中  $R^1$  係各自獨立地選自於氫、線性  $C_1$  至  $C_6$  烷基、分枝的  $C_3$  至  $C_6$  烷基、 $C_3$  至  $C_6$  環烷基、 $C_2$  至  $C_6$  烯基、 $C_3$  至  $C_6$  炔基及  $C_4$  至  $C_{10}$  芳基； $R^2$  及  $R^3$  各者係各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、 $C_1$  至  $C_6$  線性烷基、分枝的  $C_3$  至  $C_6$  烷基、

(2021 年 7 月修正)

C<sub>3</sub>至C<sub>6</sub>環烷基、C<sub>2</sub>至C<sub>6</sub>烯基、C<sub>3</sub>至C<sub>6</sub>炔基及C<sub>4</sub>至C<sub>10</sub>芳基，及其可或可不連結以形成一環狀環結構；n=0、1或2；及m=0、1、2或3，其中n+m=0、1、2或3；及

一氧來源與觸媒來源之混合物，其係在一與該反應器呈流體連通的容器中，其中該氧來源佔 80 ppm 至 10 重量%，以該混合物的總重量為基準；

其中該觸媒係選自於由下列所組成之群：吡啶、哌啶、氨、一級胺 H<sub>2</sub>NR<sup>2</sup>、二級胺 HNR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> 及三級胺 R<sup>1</sup>NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>，其中 R<sup>1-3</sup> 各者係各自獨立地選自於由下列所組成之群：C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>線性烷基、分枝的 C<sub>3</sub>至C<sub>6</sub>烷基、C<sub>3</sub>至C<sub>6</sub>環烷基、C<sub>2</sub>至C<sub>6</sub>烯基、C<sub>3</sub>至C<sub>6</sub>炔基及C<sub>4</sub>至C<sub>10</sub>芳基，及其可或可不連結以形成一環狀環結構。

【請求項10】 如請求項 9 之系統，其中該氧來源係選自於由下列所組成之群：水蒸氣、過氧化氫及其混合物。