

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95133642

609 K 15/18

(2006.01)

※ 申請日期：95.9.12

※IPC 分類：C23C 16/40

(2006.01)

C07C 13/00

(2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

防止環烯烴衍生物降解之添加劑(一)

ADDITIVES TO PREVENT DEGRADATION OF CYCLIC ALKENE DERIVATIVES

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

富士軟片電子材料美國股份有限公司 / FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS

U. S. A., INC.

代表人：(中文/英文)

蓋比 菲力普 / GOUBY, PHILIPPE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國羅德島州北國王鎮·巡迴道 80 號

80 Circuit Drive, North Kingstown, RI 02852, U. S. A.

國籍：(中文/英文)

美國 / U. S. A.

## 三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 泰夫 丹尼爾 J. / TEFF, DANIEL J.

2. 查哥拉 約翰 L. / CHAGOLLA, JOHN L.

國籍：(中文/英文)

1. 美國 / U. S. A.

2. 美國 / U. S. A.

#### 四、聲明事項：

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

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、 2005/09/12、 60/716,283

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

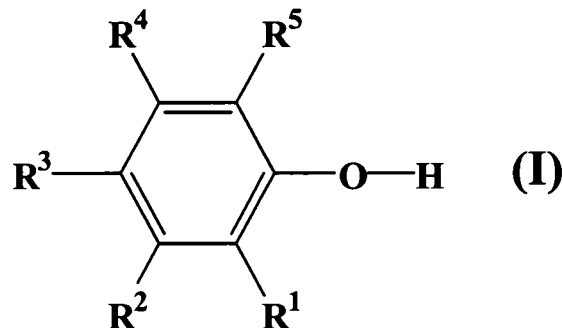
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

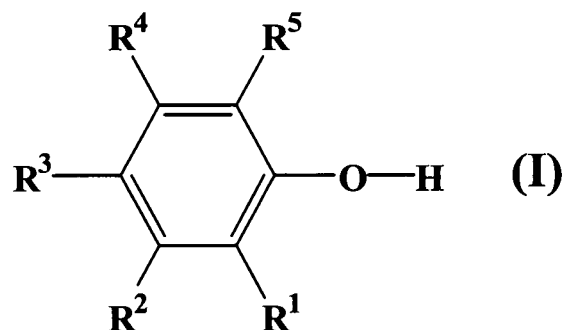
一種安定化的環烯烴組成物包含一種或多種環烯烴，以及至少一種具有式(I)之抗氧化劑化合物，



其中R<sup>1</sup>至R<sup>5</sup>各自分別為H、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>直鏈、分支或環狀烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>直鏈、分支或環狀烷氧基、或經取代或未經取代之芳基，以及其中該抗氧化劑化合物之存在量為1 ppm至200 ppm，以及其中該組成物係於導入意圖用來儲存或運送該組成物之容器後，該組成物經以至少一種惰性氣體淨化。一種形成一摻碳氧化矽層於一基材上之方法，該方法係使用該安定的矽組成物及一種含矽化合物。

## 六、英文發明摘要：

A stabilized cyclic alkene composition comprising one or more cyclic alkenes, and at least one antioxidant compound having the formula (I),



wherein R<sup>1</sup> through R<sup>5</sup> can each independently be H, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> linear, branched, or cyclic alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> linear, branched, or cyclic alkoxy or substituted or unsubstituted aryl, and wherein the antioxidant compound is present in an amount between 1 ppm and 200 ppm, and wherein said composition is purged with at least one inert gas after said composition is introduced to a container intended for storage or shipping of said composition. A method for forming a layer of carbon-doped silicon oxide on a substrate, which uses the stabilized alkene composition and a silicon containing compound.

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- |              |              |
|--------------|--------------|
| 1...容器       | 8...氣體輸送管線   |
| 2...化學品輸送管線  | 10...通風管線    |
| 3...氣化器裝置    | 11...薄膜沈積工具  |
| 4...沈積室      | 12...分開的容器   |
| 5...化學氣相處理管線 | 13...化學品輸送管線 |
| 6...基材       | 14...第二氣化器裝置 |
| 7...氣體來源槽    |              |

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

相關申請案之交互參照

本案請求美國臨時專利申請案第60/716,283號，申請日  
5 2005年9月12日之優先權。

發明領域大致上本揭示係有關具有長時間儲存之安定性之  
環烯烴組成物。更特別，本揭示係針對以一種或多種抗氧  
化劑化合物安定環烯烴衍生物，以及一種減少或消除組成  
物儲存過程中之殘餘物形成之淨化方法，以及使用該等組  
10 成物來形成介電薄膜之方法。

### 【先前技術】

發明背景

半導體業界需要多種不同類型的薄膜及厚膜來製備半  
導體裝置，其中多種膜係基於矽。此等薄膜之元素組成典  
15 型為矽及碳之某種組合帶有氧、氫及氟之各種組合。於美  
國專利第6,914,335號中，Andideh等人教示各層之差異如  
何，與如何用於不同目的，而於美國專利第6,846,515號中，  
Vrtis等人教示半導體產業偏好的介電薄膜之矽、氧、碳及  
氫之含量範圍。一種常用方法為化學氣相沉積方法，有多  
20 種此等組成變化。

於典型化學氣相沉積方法中，含矽化合物被導入含有  
欲塗覆之基材之沉積室。含矽化合物隨後接受化學變更或  
物理變更[亦即與另一種成分反應，或接受諸如輻射、熱(熱  
CVD)或電漿(PECVD)等能源施用]來沉積薄膜於基材上。只

含矽及氧之沉積薄膜(亦即氧化矽)於無孔隙存在下具有介電常數約為4, 而也含有碳(亦即摻碳氧化矽)及/或孔隙之薄膜經常具有低於4之介電常數。對較新半導體裝置而言, 以具有介電常數低於約2.7之薄膜為佳。於US6583048中, Vincent等人提供化學氣相沉積技術之實例、介電常數、及半導體產業期望之薄膜之實例。

沉積於基材上之沉積層之性質, 諸如介電常數、薄膜硬度、及折射率受饋至薄膜沉積工具及使用之方法等化學組成改變的影響。經由使用不同種流動氣體、經由使用一種或多種不同反應性氣體、或經由使用後沉積退火技術, 改變含矽化合物的身分, 可微調薄膜的性質。另一種影響層性質的手段係使用含矽化合物的組合, 或經由將含矽化合物與一種或多種添加劑化合物組合。此等技術可用來變更薄膜之化學組成, 調整薄膜中期望的性質。美國專利第6,633,076、6,2176,58、6,159,871、6,479,110及6,756,323號(以引用方式併入此處)舉出經由改變沉積參數或成分混合物如何影響薄膜的性質。

另一種添加劑化合物之使用方法係採用化合物其片段或原子只暫時駐在於薄膜。薄膜可經後處理來使用輻射或輻射與反應性氣體如氧氣的組合將片段或原子由薄膜中驅逐出, 來於所得的薄膜中形成餘隙。此種辦法影響沉積薄膜的性質(例如介電常數)。藉此方式採用的化合物被描述為成孔分子。

用於此型辦法的典型成孔分子主要係由碳或氫所組

成。其中若干感興趣作為成孔分子的環烯烴化合物之類別之實例說明於美國專利第6,846,515及6,756,323號。

高量產半導體製造對設備以及對於流過該設備的化學之純度及安定性上有嚴格限制。即使微量的污染物也可能降級沉積薄膜的性質。經由化學管線及氣化器裝置輸送的化學品預期可俐落地被轉運及氣化，而於長期使用期間極少留下或未留下任何殘餘物。於排程維修期或未排程維修期(諸如清潔被聚合物殘餘物所穢垢或所堵塞的化學管線或氣化器裝置)中間，設備可運作的時間愈長，則工具的生

10 產力愈高，讓工具愈具有成本效益。必須關機來進行清潔與維修的沉積工具對半導體製造顧客而言不具吸引力。如此期望有可連續且長期操作的設備。氣化器裝置包括數種不同類型的氣化裝置，包括但非限於加熱氣化器(參考美國專利第6,604,492、5,882,416、5,835,678號及其中引用之參

15 考文獻)、起泡器安甌(參考美國專利第4,979,545、5,279,338、5,551,309、5,607,002、5,992,830號及其中引用之參考文獻)、閃蒸氣化器(參考美國專利第5,536,323號及其中引用之參考文獻)及霧化裝置(參考美國專利第5,451,260、5,372,754、6,383,555號及其中引用之參考文獻)。

20 此等純度和安定性要求經常難以達成。多種材料可能氧化或聚合至某種程度。即使小量的此種副產物也為多種半導體應用用途所非期望。

1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷(TMCTS)屬於可用來製造低k介電薄膜之代表性含矽化合物，TMCTS屬於難以維持安定

的實例。建立可靠的製造方法之初期工作受到於沉積製程中的不同點，包括化學管線、蒸氣輸送管線、及沉積室內部的產物膠凝的阻礙。如此指出純TMCTS之安定性不足，Teff等人於美國專利申請公告案第2004/0127070號中研究多種添加劑。發現抗氧化劑可高度有效安定TMCTS對抗於周圍溫度或升高溫度暴露於空氣特別氧氣長時間。今日當經以抗氧化劑安定化的TMCTS用於半導體製造時，處理程序較為安定，沉積工具中之凝膠形成顯著減少。

原冰片二烯(NBDE)屬於用作為成孔分子感興趣的環狀二烯之實例，主要原因在於其結構中的鍵結應變，以及當加熱時傾向於進行熱反應而形成揮發性材料(參考美國專利第6,846,515、6,479,110、6,437,443及6,312,793號)。NBDE及類似之環烯烴衍生物可與氧氣反應來聚合或氧化，形成較高分子量、較低揮發性材料，其可能可溶解或非可溶解於環烯烴單體。此種反應即使於室溫中短暫暴露於空氣後，也可能隨著時間的經過造成環烯烴的顯著降解。

NBDE於外來空氣存在下形成高度可溶性的低揮發性固體產物，外來空氣於NBDE蒸發之前不容易於目測檢視時觀察到。如此可能導致隨著揮發性NBDE的蒸發去除，固體產物積聚於氣化器裝置。若氣化器裝置的表面積小，則少量殘餘物可能妨礙NBDE的蒸發，最終造成氣化器裝置被低揮發性固體所堵塞。若採用起泡器安甌作為氣化器裝置，則氧化產物將引發聚合過程，造成起泡器的全體內容物聚合，而阻斷流動氣體進氣管線。對於恆常加熱來輔助氣化



過程的起泡器而言特別為真。一旦氣化器裝置被固體所堵塞，唯一的補救之道係拆開氣化器裝置清潔或更換，如此極為耗時費事。若加壓化學管線和閥門被低揮發性固體所堵塞時也造成安全問題。

- 5 半導體產業需要有安定、可預測且可靠的產物，此種表現為高量半導體製造上所無法接受。因此需要找出一種手段來安定NBDE，確保產物由化學品供應商運送至終端處理程序期間，即使於暴露於各種狀況之下也不容易分解。但環烯烴化合物之化學與典型採用的含矽化合物之化學有
- 10 顯著差異，因此安定含矽化合物的相同化合物將可安定環矽化合物並非顯然易知。

- 相信TMCTS於氧氣存在下可開環及聚合。此外，TMCTS具有Si-H鍵，Si-H鍵與分子氧反應(參考美國專利申請公告案第2004/0127070號及專利案第6,858,697號)。相反
- 15 地，NBDE將於空氣存在下聚合，但NBDE不會膠凝，環結構於寡聚合過程中維持完好。若TMCTS於化學管線內部於暴露空氣時聚合成為凝膠，NBDE係形成高度可溶性的、中分子量至高分子量、低揮發性寡聚物，其於目測檢查時並非顯然易見，或藉氣相層析術(GC)而容易檢測。取而代之，
- 20 所得寡聚物係於揮發性NBDE被蒸發去除，而留下低揮發性寡聚物時可檢測。

NBDE及類似的材料偶爾係使用抗氧化劑，諸如丁基化羥基甲苯也稱作為2,6-二-第三丁基-4-甲基酚(BHT)來安定化(參考克萊恩(Clariant) LSM 171779原冰片二烯規格表和

亞利敘(Aldrich)型錄號碼B3,380-3)。此等抗氧化劑常係呈0.02 wt%至0.25 wt% (200 ppm至2,500 ppm)之濃度添加，但當製造商期望延長儲存壽命時，添加劑可超過此用量。由於BHT的成本低且容易取得，化學品製造商偏好使用BHT。但此等添加劑的濃度係高於半導體使用用途的期望濃度，高濃度抗氧化劑將對成孔分子組成物的純度造成不良影響。較高濃度也將留下較大量殘餘物於氣化設備上，造成化學氣相沉積過程的清潔與維修成本上的增加。

期望另一種安定含矽化合物的替代方法。於美國專利第5,556,999號中，Yamada等人證實使用CO<sub>2</sub>或SO<sub>2</sub>來淨化含矽化合物諸如甲基二乙氧基矽烷，可防止化合物於儲存期間分解。Yamada等人並未教示CO<sub>2</sub>或SO<sub>2</sub>可安定此等化合物的確切機轉，該方法用來安定半導體薄膜沉積用之環烯烴有效，並非顯然易知。雖然CO<sub>2</sub>與介電薄膜的形成程序可相容，但SO<sub>2</sub>中的硫含量與介電薄膜的形成程序不可相容。此外，由於SO<sub>2</sub>於微量水分存在下容易形成酸，酸可能引發環烯烴聚合物，故預期SO<sub>2</sub>與環烯烴不可相容。

如此，先前技術未曾說明可安定環烯烴類免於儲存期間的寡聚合或其它非期望反應之酚系添加劑及惰性氣體容器淨化方法。

## 【發明內容】

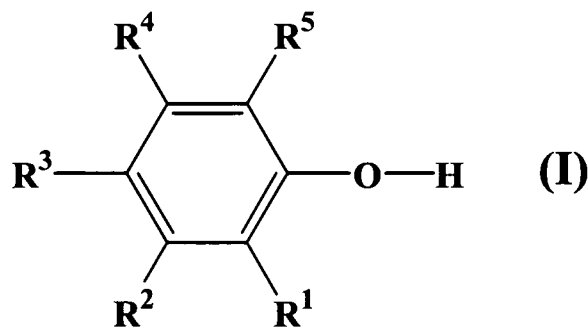
### 發明概要

本揭示提供一種安定化的環烯烴組成物，包含：

a) 一種或多種經取代之或未經取代之環烯烴類，以及

b) 包含至少一種式(I)化合物之抗氧化劑組成物，其中該抗氧化劑組成物係以1 ppm至200 ppm之濃度存在，以及其中R<sup>1</sup>至R<sup>5</sup>各自分別為H、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>直鏈、分支、或環狀烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>直鏈、分支或環狀烷氧基、或經取代或未經取代之芳基，

其中該組成物於導入意圖用於該組成物之儲存或運送用之容器內後，以包含選自於由氮、氬、氫、氦、氫、氫、氫、一氧化碳或二氧化碳所組成之組群之至少一種惰性氣體淨化。



10

本揭示進一步提供一種使用環烯烴組成物來於一晶圓上形成摻碳氧化矽層之方法。該方法包含下列步驟：

a) 提供環烯烴組成物於一容器內、含矽組成物於一容器內、薄膜沉積工具、於該薄膜沉積工具內部之薄膜沉積室、連接容器至該薄膜沉積工具內部之薄膜沉積室之裝置、載氣氣流來掃除環烯烴組成物及含矽化合物通過連接裝置進入薄膜沉積室內，以及於薄膜沉積工具之薄膜沉積室內之基材；

b) 將環烯烴組成物及含矽化合物之蒸氣導入載氣氣流內；

20

c) 將環烯烴組成物及含矽化合物之蒸氣導入薄膜沉積室內；以及

d) 使用一種或多種能量裝置，來於基材上形成摻碳氧化矽薄膜，

5 其中該環烯烴組成物包含：

1) 一種或多種經取代之或未經取代之環烯烴類，以及

2) 包含至少一種式(I)化合物之抗氧化劑組成物，其中該抗氧化劑組成物係以1 ppm至200 ppm之濃度存在，以及其中R<sup>1</sup>至R<sup>5</sup>各自分別為H、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>直鏈、分支、或環狀  
10 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>直鏈、分支或環狀烷氧基、或經取代或未經取代之芳基，

其中該組成物於導入意圖用於該組成物之儲存或運送用之容器內後，以包含選自於由氮、氬、氫、氦、氫、氫、氮、氮、一氧化碳或二氧化碳所組成之組群之至少一種惰性氣  
15 體淨化。

圖式簡單說明

第1圖顯示半導體產業用於根據本揭示之組成物所使用之薄膜沉積工具之代表圖，此處兩個分開氣化器裝置用於兩種分開前驅物。

20 第2圖顯示半導體產業用於根據本揭示之組成物所使用之薄膜沉積工具之代表圖，此處單一氣化器裝置用於兩種分開前驅物。

## 【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

半導體產業需要多種不同型別的薄膜和厚膜來製備半導體裝置。常用來製備此等薄膜之方法為化學氣相沉積，此種方法有多種變化。典型化學氣相沉積方法中，含矽化合物被導入內含欲塗覆的基材之一沉積室內。含矽化合物隨後經化學變更或物理變更[與另一種成分反應，或接受諸如輻射、熱(熱CVD)或電漿(PECVD)等能源的施加]來沉積薄膜於基材上。

高量產半導體製造對薄膜沉積設備以及對於流過該設備的化學之純度及安定性上有嚴格限制。即使微量的污染物也可能降級沉積薄膜的性質。經由化學管線及氣化器裝置輸送的化學品預期可俐落地被轉運及氣化，而於長期使用期間極少留下或未留下任何殘餘物。於排程維修期或未排程維修期(諸如清潔被聚合物殘餘物所穢垢或所堵塞的化學管線或氣化器裝置)中間，設備可運作的時間愈長，則工具的生產力愈高，讓工具愈具有成本效益。必須關機來進行清潔與維修的沉積工具對半導體製造顧客而言不具吸引力。如此期望有可連續且長期操作的設備。

此等純度與安定性的要求經常難以達成。多種材料可能氧化、聚合、或重排至某種程度。即使小量的副產物也是多種半導體應用上所非期望。如此，半導體產業使用的材料可能需要添加劑及淨化方法來防止於材料到達沉積室之前形成非期望的副反應。

環烯烴屬於化學氣相沉積感興趣的材料，環烯烴可形成半導體產業的低k介電薄膜，但需要添加劑來安定化。

可用於半導體產業之化學品包括添加劑典型係限於沸點低於300°C的物種。此外，半導體產業的特定用途可能要求前驅物必須具有額外性質。舉例言之，層間介電(ILD)薄膜的形成限制前驅物的選擇，由於與晶片中周圍層的相容性問題，限制只使用矽、氧、碳及氫。自由基抑制劑和淨化氣體的選擇也必須遵循此項基準，因此必須避免常用自由基抑制劑和抗氧化劑諸如卵磷脂及硫辛酸中常見的氮、硫及磷。

除了安定環烯烴之外，較佳係最小化環烯烴與所使用的安定劑間之沸點差異。例如，NBDE之沸點為89°C，而BHT之沸點為265°C。此項差異足夠於有小型氣化室的半導體沉積工具氣化器裝置中造成問題。

常見此等氣化器裝置係設定於最低可能溫度，來允許液體產物的完全氣化，同時避免熱沉積。也須平衡氣化器裝置的熱負載，來正確氣化產物，而未飽和蒸氣流。利用此等考量，可未添加過量熱量而達成氣化來源化學品的精密平衡。如此最常見的情況為較高分子量成分的氣化不良，或絲毫也未氣化，高分子量成分容易堆疊於氣化器裝置，最終堵塞氣化器裝置。因此理由故，期望縮小環烯烴衍生物與其安定劑間的沸點差異，且降低安定劑濃度至最低程度。但具有滿意的元素組成之較高揮發性添加劑可以低濃度來有效安定化環烯烴並非顯然易知。

當採用起泡器安瓿來作為氣化器裝置時，可忍受小量(於安瓿中至多約10%重量比化學品)堆疊的安定劑。原因在

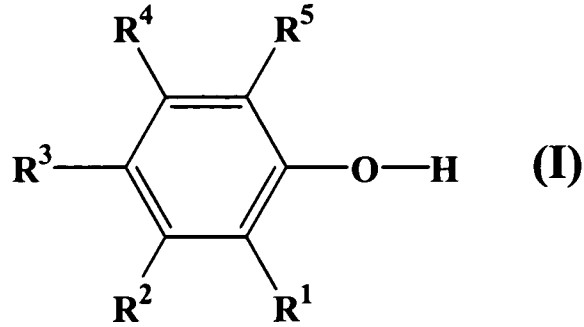
於起泡器安甌有遠較大的腔室，化學品於其中氣化，設計成以相當常規基準更換新鮮起泡器安甌，但較佳係儘可能不常更換起泡器安甌。

本揭示之組成物及淨化方法具有環烯烴產物之較高安定性、與顯著較長儲存壽命，允許此等產物於半導體製造之處理上有較大彈性。所得環烯烴的安定化可防止於運送容器、於化學品輸送管線、或於閥門或氣化器裝置中形成非期望的產物殘餘物(亦即固化)的可能。如此降低設備的維修與成本，縮短機器無法用於生產的時間。此外，減少較高分子量化合物的形成，允許產物的均勻氣化，而未考量有關於蒸氣輸送管線中逐漸沉積較高分子量化合物的問題，可獲得較為已知的高品質沉積薄膜。

於本揭示之一個實施例中，環烯烴組成物包含：

- a) 一種或多種經取代之或未經取代之環烯烴類，以及
- 15 b) 包含至少一種式(I)化合物之抗氧化劑組成物，其中該抗氧化劑組成物係以1 ppm至200 ppm之濃度存在，以及其中 $R^1$ 至 $R^5$ 各自分別為H、OH、 $C_1$ - $C_8$ 直鏈、分支、或環狀烷基、 $C_1$ - $C_8$ 直鏈、分支或環狀烷氧基、或經取代或未經取代之芳基，

20 其中該組成物於導入意圖用於該組成物之儲存或運送用之容器內後，以包含選自於由氮、氬、氫、氦、氙、氖、氫、一氧化碳或二氧化碳所組成之組群之至少一種惰性氣體淨化。



環烯烴於此處係定義為於非芳香環中具有非芳香族雙鍵之任一種碳環系化合物。環烯烴之類別實例包括但非限於環烯烴類、環二烯類、環三烯類、環四烯類、含芳香族環烯烴類、多環烯烴類、多環二烯類、多環三烯類、多環四烯類及其混合物。

較佳之環烯烴類別為通式  $C_nH_{2n-2x-y}R_y$  之單一不飽和環烯烴或多重不飽和環烯烴，此處  $n$  為一次環狀結構之碳數， $x$  為一次環狀結構之不飽和位置數目，及  $y$  為於一次環狀結構上的非氫取代基  $R$  數目。於此類環烯烴中， $n$  為 4 至 18 之整數， $x$  為整數且  $1 \leq x \leq n/2$ ， $y$  為整數且  $0 \leq y \leq 2n-2x$ ，各個  $R$  分別為  $C_1-C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷基、 $C_1-C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷氧基、或經取代或未經取代之芳基或經取代之含矽取代基。此類別之實例包括但非限於第三丁基環己烯、 $\alpha$ -松油烯、檸檬烯、 $\gamma$ -松油烯、1,5-二甲基-1,5-環辛二烯、乙烯基環己烯、環丁烯、甲基環丁烯、二甲基環丁烯、三甲基環丁烯、乙基環丁烯、二乙基環丁烯、三乙基環丁烯、甲氧基環丁烯、甲基甲氧基環丁烯、環己基環丁烯、異丙基環丁烯、異丙烯基環丁烯、環戊烯、甲基環戊烯、二甲基環戊烯、三甲基環戊烯、甲氧基環戊烯、



甲基甲氧基環戊烯、環己基環戊烯、異丙基環戊烯、異丙  
 烯基環戊烯、環戊二烯、甲基環戊二烯、二甲基環戊二烯、  
 三甲基環戊二烯、甲氧基環戊二烯、甲基甲氧基環戊二烯、  
 5 環己基環戊二烯、異丙基環戊二烯、異丙烯基環戊二烯、  
 環己烯、甲基環己烯、二甲基環己烯、三甲基環己烯、甲  
 氧基環己烯、甲氧基甲基環己烯、環己基環己烯、異丙基  
 環己烯、異丙烯基環己烯、環己二烯、甲基環己二烯、二  
 甲基環己二烯、三甲基環己二烯、甲氧基環己二烯、甲氧  
 基甲基環己二烯、環己基環己二烯、異丙基環己二烯、異  
 10 丙烯基環己二烯、環庚烯、甲基環庚烯、二甲基環庚烯、  
 三甲基環庚烯、甲氧基環庚烯、甲氧基甲基環庚烯、環己  
 基環庚烯、異丙基環庚烯、異丙烯基環庚烯、環庚二烯、  
 甲基環庚二烯、二甲基環庚二烯、三甲基環庚二烯、甲氧  
 基環庚二烯、甲氧基甲基環庚二烯、環己基環庚二烯、異  
 15 丙基環庚二烯、異丙烯基環庚二烯、

環庚三烯、甲基環庚三烯、二甲基環庚三烯、三甲基  
 環庚三烯、甲氧基環庚三烯、甲氧基甲基環庚三烯、環己  
 基環庚三烯、異丙基環庚三烯、異丙烯基環庚三烯、環辛  
 烯、甲基環辛烯、二甲基環辛烯、三甲基環辛烯、甲氧基  
 20 環辛烯、甲氧基甲基環辛烯、環己基環辛烯、異丙基環辛  
 烯、異丙烯基環辛烯、環辛二烯、甲基環辛二烯、二甲基  
 環辛二烯、三甲基環辛二烯、甲氧基環辛二烯、甲氧基甲  
 基環辛二烯、環己基環辛二烯、異丙基環辛二烯、異丙烯  
 基環辛二烯、環辛三烯、甲基環辛三烯、二甲基環辛三烯、

三甲基環三辛烯、甲氧基環辛三烯、甲氧基甲基環辛三烯、環己基環辛三烯、異丙基環辛三烯、異丙烯基環辛三烯、環辛四烯、甲基環辛四烯、二甲基環辛四烯、三甲基環辛四烯、甲氧基環辛四烯、甲氧基甲基環辛四烯、環己基環辛四烯、異丙基環辛四烯、異丙烯基環辛四烯、3-苯基-1-環己烯、3-(2-甲氧基苯基)-1-環己烯、3-環己烯基三甲基矽烷、3-環己烯基三甲氧基矽烷、[2-(3-環己烯基)乙基]三甲氧基矽烷、[2-(3-環己烯基)乙基]三乙氧基矽烷、第三丁基環辛烯、對薄荷-1-烯、菲蘭醛烯、及松油醇烯。

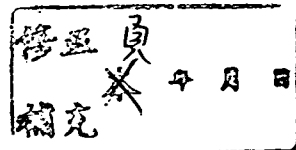
- 10 另一類較佳之適當環烯烴類為通式  $C_nH_{2n-(2x+2)-y}R_y$  之雙環烯烴類，此處  $n$  為一次雙環結構之碳數， $x$  為一次雙環結構之不飽和位置數目，及  $y$  為於一次雙環結構上的非氫取代基  $R$  數目。於此類環烯烴中， $n$  為 5 至 18 之整數， $x$  為整數且  $x \leq n/2$ ， $y$  為整數且  $0 \leq y \leq 2n-(2x+2)$ ，各個  $R$  分別為  $C_1-C_{18}$
- 15 直鏈、分支、不飽和或環狀烷基、 $C_1-C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷氧基、或經取代或未經取代之芳基或經取代之含矽取代基。此類環烯烴之實例包括但非限於 3-長松針烯、 $\alpha$ -松烯、原冰片烯、二環[2.2.2]辛-2,5,7-三烯、[(二環庚烯基)乙基]三甲氧基矽烷、六甲基dewar苯、二環[4.3.0]
- 20 壬-3,7-二烯、1,4,5,8-四氫萘、2,3-二甲基-1,4,5,8-四氫萘、二環[4.3.0]壬-3,7-二烯、二環[4.1.1]辛-3-烯、二環[4.2.0]辛-3-烯、二環[4.2.0]辛-3,4-二烯、5-(二環[2.2.1]庚-2-烯基)三乙氧基矽烷、二環[4.2.0]辛-2,7-二烯、二環[4.3.0]壬-3,6-二烯、5-乙烯基-2-原冰片烯及5-亞乙基-2-原冰片烯。

另一類較佳環烯烴為通式 $C_nH_{2n-(2x+4)-y}R_y$ 之參環烯烴，此處 $n$ 為一次參環結構之碳數， $x$ 為一次參環結構之不飽和位置數目，及 $y$ 為於一次參環結構上的非氫取代基 $R$ 數目。於此類環烯烴中， $n$ 為7至18之整數， $x$ 為整數且 $x \leq n/2$ ， $y$ 為整數且 $0 \leq y \leq 2n-(2x+4)$ ，各個 $R$ 分別為 $C_1$ - $C_{18}$ 直鏈、分支、不飽和或環狀烷基、 $C_1$ - $C_{18}$ 直鏈、分支、不飽和或環狀烷氧基、或經取代或未經取代之芳基或經取代之含矽取代基。其實例包括但非限於二環戊二烯、1,2,3,4,4A,5,8,8A-八氫-1,4-低甲基萘、八甲基三環[4.2.0.0(2,5)]辛-3,7-二烯、1,4-二氫-1,4-低甲基萘、及[4.2.2]propella-2,4,7,9-四烯。

於前述三類較佳環烯烴中各類 $R$ 之實例包括但非限於甲基、乙基、丙基、異丙基、異丙烯基、丁基、苯基、甲基苯基、三甲基矽烷基、環己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、異丙烯氧基、丁氧基、苯氧基、甲基苯氧基、三甲基矽烷氧基、或環己氧基。 $R$ 之較佳實例包括甲基、異丙基及異丙烯基。甲基、異丙基及異丙烯基為用於半導體用途之最佳 $R$ 。

較佳環烯烴類包括二戊烯、菲蘭醛烯、二環戊二烯、 $\alpha$ -松油烯、 $\gamma$ -松油烯、檸檬烯、 $\alpha$ -松烯、3-長松針烯、松油醇烯、原冰片烯、原冰片二烯、5-乙烯基-2-原冰片烯及5-亞乙基-2-原冰片烯。最佳環烯烴類為二環戊二烯、 $\alpha$ -松油烯、原冰片烯、原冰片二烯、5-乙烯基-2-原冰片烯及5-亞乙基-2-原冰片烯。

本揭示之適當酚系抗氧化劑係以式(I)作說明，此處 $R^1$



至 $R^5$ 各自分別為H、OH、 $C_1-C_8$ 直鏈、分支或環狀烷基、 $C_1-C_8$ 直鏈、分支或環狀烷氧基、或經取代之芳基或未經取代之芳基。適當 $R^1$ 至 $R^5$ 之實例包括但非限於H、OH、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、環己基、

5 甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、第三丁氧基、環己氧基、苯基或甲基苯基。式(I)中 $R^1$ 至 $R^5$ 之較佳實例包括H、OH、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、及第三丁基。 $R^1$ 至 $R^5$ 之最佳實例為H及甲氧基。

式(I)之適當實例包括但非限於酚、4-甲基酚、3-甲基

10 酚、2-甲基酚、4-乙基酚、4-丙基酚、4-異丙基酚、4-丁基酚、4-第二丁基酚、4-異丁基酚、4-第三丁基酚、4-甲氧基酚、3-甲氧基酚、2-甲氧基酚、4-乙氧基酚、2-(1-甲基丁基)酚、2-第三丁基-6-甲基酚及1,2-二羥基苯。較佳式(I)抗氧化劑包括酚、4-甲基酚、3-甲基酚、2-甲基酚、4-甲氧基酚、

15 3-甲氧基酚、2-甲氧基酚、2,4-二-第三丁基酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基酚(BHT)、1,3-二羥基苯、對苯二酚、2-(苄氧基)酚、3,4,5-三甲氧基酚、3-乙氧基-4-甲基酚、4-苄氧基酚、4-苄基-2,6-二-第三丁基酚、2-(2-丁烯基)酚、4-丙氧基酚、4-丁氧基酚、2-(4-甲基苄基)酚、2,4,6-參-苄氧基酚、2,4-

20 二環己基-5-甲基酚、及6-第三丁基-1,2-二羥基苯。最佳式(I)抗氧化劑為4-甲氧基酚(MHQ)及2,6-二-第三丁基-4-甲基酚(BHT)。

適當濃度之酚系添加劑可得自於一定濃度範圍諸如約1 ppm至約200 ppm。可經由適當濃度的下限及適當濃度的

上限來加以界定。

酚系添加劑之適當濃度範圍之下限可由約1 ppm至約50 ppm。下限濃度範圍之適當濃度包括但非限於約1 ppm、約5 ppm、約10 ppm、約25 ppm、及約50 ppm。

- 5 適當濃度範圍的上限對組成物的安定化而言並無特殊限制，但可受到沉積薄膜純度及酚系添加劑於環烯烴組成物中的溶解度之若干考量所限。上限酚系添加劑濃度之適當濃度範圍可由約100 ppm至約200 ppm。上限之適當濃度範圍包括但非限於約100 ppm、約125 ppm、約150 ppm、約10  
10 175 ppm、及約200 ppm。

適當濃度範圍可依據所使用之特定抗氧化劑及特定程序而改變。適當濃度範圍之實例包括約1 ppm至約200 ppm、約1 ppm至約150 ppm、約1 ppm至約100 ppm。其它適當濃度範圍包括由約10 ppm至約200 ppm、約10 ppm至約15  
15 175 ppm、約10 ppm至約125 ppm、及約10 ppm至約100 ppm。其它適當濃度範圍包括由約25 ppm至約200 ppm、約25 ppm至約175 ppm、約25 ppm至約125 ppm、及約25 ppm至約100 ppm。其它適當濃度範圍包括由約50 ppm至約200 ppm、約50 ppm至約175 ppm、約50 ppm至約150 ppm、約20  
20 50 ppm至約125 ppm、及約50 ppm至約100 ppm。

安定化的環烯烴組成物可包括單一具有式(I)之酚系添加劑或兩種或更多種酚系添加劑之混合物。兩種或多種酚系添加劑之混合物可以相對於彼此之任一種相對比例存在。

環烯烴類可由商業上獲得，或藉熟諳技藝人士已知之合成技術獲得。於商業材料上，環烯烴的化學製造商經常係以相對高濃度的BHT來安定其產物。由於大部分製造商並不適應製造高純度產物，其製品的處理技術相當差，於填裝前、填裝中或填裝後，空氣、水分、及其它污染物可能進入容器內部。此等污染物一旦被封閉於容器內部，若儲存長時間，可能造成產物的顯著降解。用於半導體目的，商業材料通常係藉蒸餾或昇華經純化來去除全部副產物及添加劑。

但為了維持於純化、儲存及運送期間的純度及安定性，所揭示之環烯烴及組成物必須於嚴格控制的條件下處理。此等條件包括：蒸餾前添加安定劑至產物接收器，一旦產物進入產物接收器內，產物立刻被安定化；於無水惰性氣氛下執行蒸餾及處理純化後的產物；於使用前嚴格清潔及乾燥容器；於填裝前及填裝後使用惰性氣氛淨化容器；使用密閉填裝技術來防止產物暴露於空氣；於潔淨室內填裝以免灰塵及微量金屬污染將成為聚合催化劑；以及明智選擇容器來防止暴露於空氣或其它不相容的材料。

多種半導體產業用之化學前驅物及前驅物組成物典型係封裝於不鏽鋼容器內來運送及儲存，來保有產品品質經歷最長時間。較佳於填裝前使用惰性氣體來淨化容器內部的空氣。但儘管於填裝前及填裝中於掃除過程中盡力排除空氣，但仍然有其它外來空氣及反應性氣體無可避免地進入容器內部。如此於容器填裝後而恰在密封容器之前，需

要對敏感性化學品例如環烯烴進行後填裝淨化處理週期。有效的淨化處理週期係設計成可從容器中置換大部分外來的空氣及其它反應性氣體，留下安定化的環烯烴組成物主要與惰性氣體於容器的頂上空間且溶解於組成物內。

- 5 較佳係於密封容器來進行儲存或運送前，使用惰性氣體淨化容器。有用的惰性氣體包括但非限於氮、氬、氫、氫、氬、氬、氬、一氧化碳或二氧化碳及其混合物。淨化容器用之較佳惰性氣體為氮、氬、氬、一氧化碳及二氧化碳。淨化容器用之更佳惰性氣體為氮、氬、及二氧化碳。
- 10 淨化容器用之最佳惰性氣體為二氧化碳。

- 較佳係恰在包裝後即刻淨化安定化的環烯烴組成物，來防止由於溶解的氣體或外來空氣造成分解。但組成物可於儲存或運送前的容器填裝後但於容器密封前的任何時間淨化。組成物可藉多種不同技術淨化，包括但非限於使用
- 15 管浸沒於組成物內讓淨化氣體通過組成物；淨化容器的頂上空間；使用真空將容器的頂上空間減壓且以淨化氣體再度填充頂上空間；以加壓的淨化氣體來加壓容器的頂上空間以及解除加壓；重複此等處理程序；以及此等處理程序的組合。最佳的淨化組成物之方法係使用浸沒於組成物內
- 20 部之管讓淨化氣體通過組成物。淨化技術視需要可導致於淨化週期後，蓄意加壓密封容器，來進一步防止外來空氣滲透入容器內部。較佳但非必要於淨化後加壓密封容器。

各自處理的淨化時間可依據期望的效果而異，推薦使用較長淨化時間來去除較多外來氣體。依據使用的流速而

定，淨化時間可為約數秒至數小時。例如淨化時間可能由10秒至5分鐘。

使用浸沒於組成物之管來淨化氣體通過組成物之技術，可額外包括使用擴散裝置來輔助淨化氣體的擴散入液體內部。擴散裝置為具有多於一個氣體出氣口來讓氣體逃出之組成，最佳為多孔擴散時鐘有大量出氣口。擴散裝置包括由玻璃、金屬或塑膠製成之有多孔之管或多孔擴散石。

所揭示之組成物可用於任一種需要環烯烴之適當化學氣相沉積過程。較佳方法為使用含矽化合物來沉積低介電常數薄膜之該等化學氣相沉積方法。適當方法實例包括但非限於美國專利案第6,815,373、6,596,627、6,756,323、6,541,398、6,479,110、6,846,515及6,583,048號所述方法，以引用方式併入此處。

本揭示進一步亦係關於一種使用環烯烴組成物來於一晶圓上形成摻碳氧化矽層之方法。該方法包含下列步驟：

a) 提供環烯烴組成物於一容器內、含矽組成物於一容器內、薄膜沉積工具、於該薄膜沉積工具內部之薄膜沉積室、連接容器至該薄膜沉積工具內部之薄膜沉積室之裝置、載氣氣流來掃除環烯烴組成物及含矽化合物通過連接裝置進入薄膜沉積室內，以及於薄膜沉積工具之薄膜沉積室內之基材；

b) 將環烯烴組成物及含矽化合物之蒸氣導入載氣氣流內；

c) 將環烯烴組成物及含矽化合物之蒸氣導入薄膜沉積



室內；以及

d) 使用一種或多種能量裝置，來於基材上形成摻碳氧化矽薄膜，

其中該環烯烴組成物包含：

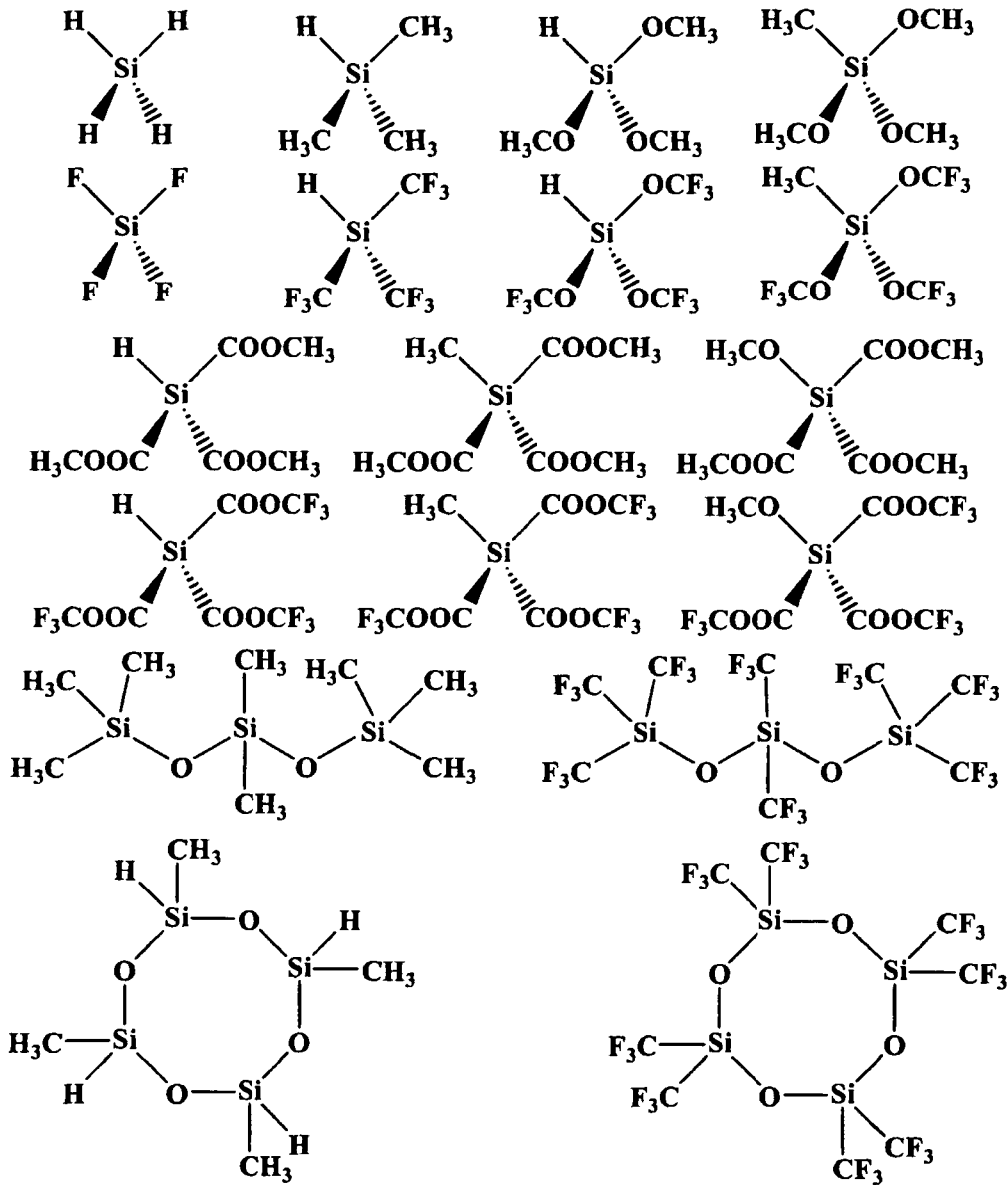
- 5 1) 一種或多種經取代之或未經取代之環烯烴類，以及
- 2) 包含至少一種式(I)化合物之抗氧化劑組成物，其中該抗氧化劑組成物係以1 ppm至200 ppm之濃度存在，以及其中R<sup>1</sup>至R<sup>5</sup>各自分別為H、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>直鏈、分支、或環狀烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>直鏈、分支或環狀烷氧基、或經取代或未經取  
10 代之芳基，

其中該組成物於導入意圖用於該組成物之儲存或運送用之容器內後，以包含選自於由氮、氬、氫、氦、氖、氫、氬、氮、一氧化碳或二氧化碳所組成之組群之至少一種惰性氣體淨化。

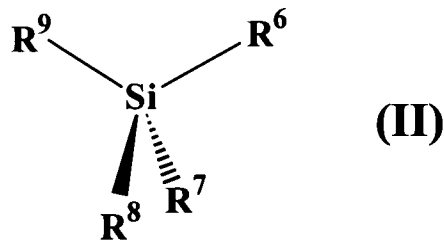
- 15 適合用於本揭示之環烯烴類係與前文說明相同(參見上文)。

適合用於本揭示之含矽化合物包括任何類別的含矽分子，諸如矽烷類、烷基矽烷類、烷氧基矽烷類、烷基烷氧基矽烷類、羧基矽烷類、烷基羧基矽烷類、烷氧基羧基矽  
20 烷類、烷基烷氧基羧基矽烷類、線性矽氧烷類、環狀矽氧烷類、氟化矽烷類、氟化烷基矽烷類、氟化烷氧基矽烷類、氟化烷基烷氧基矽烷類、氟化羧基矽烷類、氟化烷基羧基矽烷類、氟化烷氧基羧基矽烷類、及其混合物。前述各類別包括但非限於下圖1所示。

圖 1



本揭示之含矽化合物之適當實例為式(II)所示。式(II)中 $R^6$ 至 $R^9$ 各自分別為H、



F、OH、 $C_1-C_8$ 直鏈、分支或不飽和烷基、 $C_1-C_8$ 直鏈、  
分支或不飽和烷氧基、經取代之或未經取代之環基或環狀  
烷氧基、經取代之或未經取代之芳基或芳基烷氧基、經取  
代之含矽取代基、部分氟化或全氟化 $C_1-C_8$ 直鏈、分支或不  
5 飽和烷基、 $C_1-C_8$ 直鏈、分支或不飽和烷氧基、部分或全部  
氟化之經取代之或未經取代之環基或環狀烷氧基、經取代之  
或未經取代之芳基或芳基烷氧基、部分或全部氟化之經  
取代之含矽取代基、未經氟化、部分氟化或全部氟化之羧  
酸根配體或其混合物。式(II)中之 $R^6$ 至 $R^9$ 之實例包括但非限  
10 於H、F、OH、甲基、乙基、丙基、異丙基、異丙烯基、丁  
基、戊基、己基、環己基、甲基環己基、甲氧基、乙氧基、  
丙氧基、異丙氧基、丁氧基、戊氧基、甲基戊氧基、環己  
氧基、甲基環己氧基、三氟甲基、三氟乙基、五氟乙基、  
三氟丙基、五氟丙基、七氟丙基、異丙基、六氟異丙基、  
15 三氟異丙烯基、三氟丁基、五氟丁基、九氟丁基、三氟苯  
基、(三氟甲基)五氟苯基、十一氟環己基、(三氟甲基)十一  
氟環己基、三氟甲氧基、三氟乙氧基、五氟乙氧基、三氟  
丙氧基、五氟丙氧基、七氟丙氧基、六氟異丙氧基、七氟  
異丙氧基、三氟丁氧基、五氟丁氧基、九氟丁氧基、五氟  
20 苯氧基、(三氟甲基)四氟苯氧基、十一氟環己氧基、(三氟  
甲基)十氟環己氧基、二甲基矽烷氧基(於線性矽氧烷類之例  
中)、三甲基矽烷氧基、三甲基二矽烷氧基、五甲基二矽烷  
氧基、二乙基矽烷氧基、三乙基矽烷氧基、三乙基二矽烷  
氧基、五乙基二矽烷氧基、二甲氧基矽烷氧基、三甲氧基

二矽烷氧基、五甲氧基二矽烷氧基、二乙氧基矽烷氧基、三乙氧基二矽烷氧基、五乙氧基二矽烷氧基、 $\eta^2$ -三甲基三矽氧烷基(於環狀矽氧烷類之例，諸如四甲基環四矽氧烷)及 $\eta^2$ -六甲基三矽氧烷基(於環狀矽氧烷類之例，諸如八甲基環四矽氧烷)。R<sup>6</sup>至R<sup>9</sup>之較佳實例包括H、F、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、及矽氧烷基。用於式(II)，對用於半導體應用之R<sup>6</sup>至R<sup>9</sup>而言，以H、甲基、乙氧基、及經取代之矽烷氧基為最佳。

適合用於本文揭示之含矽化合物之實例包括但非限於矽烷、甲基矽烷、二甲基矽烷、三甲基矽烷、四甲基矽烷、乙基矽烷、二乙基矽烷、三乙基矽烷、四乙基矽烷、丙基矽烷、二丙基矽烷、三丙基矽烷、四丙基矽烷、異丙基矽烷、二異丙基矽烷、三異丙基矽烷、四異丙基矽烷、丁基矽烷、二丁基矽烷、三丁基矽烷、四丁基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、二甲基三甲氧基矽烷、三甲基三甲氧基矽烷、三甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、甲基甲氧基矽烷、甲基二甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、甲基乙氧基矽烷、甲基二乙氧基矽烷、甲基丙氧基矽烷、二甲基二丙氧基矽烷、三甲基丙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、二甲基二異丙氧基矽烷、三甲基異丙氧基矽烷、四甲基異丙氧基矽烷、甲基二異丙氧基矽烷、甲基苯基矽烷、甲基二苯基矽烷、甲基三苯基矽烷、二甲基二苯基矽烷、三甲基苯基矽烷、甲基(甲基苯基)矽烷、甲基二(甲基苯基)矽

烷、甲基三(甲基苯基)矽烷、甲基苯氧基矽烷、甲基二苯氧  
 基矽烷、二甲基二苯氧基矽烷、甲基(甲基苯氧基)矽烷、甲  
 基二(甲基苯氧基)矽烷、二甲基二(甲基苯氧基)矽烷、甲基  
 (環己基)矽烷、甲基二(環己基)矽烷、甲基三(環己基)矽烷、  
 5 二甲基二(環己基)矽烷、三甲基(環己基)矽烷、甲基(甲基環  
 己基)矽烷、甲基二(甲基環己基)矽烷、甲基三(甲基環己基)  
 矽烷、二甲基二(甲基環己基)矽烷、三甲基(甲基環己基)矽  
 烷、甲基(環己氧基)矽烷、甲基二(環己氧基)矽烷、甲基三  
 (環己氧基)矽烷、二甲基二(環己氧基)矽烷、甲基(甲基環己  
 10 氧基)矽烷、甲基二(甲基環己氧基)矽烷、甲基三(甲基環己  
 氧基)矽烷、二甲基二(甲基環己氧基)矽烷、四氟化矽、氟  
 三甲基矽烷、甲基參(三氟甲氧基)矽烷、三氟甲基參(三氟  
 甲氧基)矽烷、氟三乙氧基矽烷、三乙醯氧基矽烷、甲氧基  
 三乙醯氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基甲基二  
 15 乙醯氧基矽烷、三甲基矽烷基(三甲基矽烷基)丙炔酸酯、三  
 甲基矽烷基(三甲基矽烷基)乙酸酯、三甲基矽烷基三氟乙  
 酸酯、參(三氟甲基矽烷基)三氟乙烯酯、三乙基乙醯氧基矽  
 烷、三(三氟乙醯氧基)矽烷、甲基三(三氟乙醯氧基)矽烷、  
 甲氧基三(三氟乙醯氧基)矽烷、四(三氟乙醯氧基)矽烷、四  
 20 乙醯氧基矽烷、苯基三乙醯氧基矽烷、苯基二甲基乙醯氧  
 基矽烷、苯基二甲氧基乙醯氧基矽烷、苯基乙醯氧基三甲  
 基矽烷、1,1,1,3,3-五甲基-3-乙醯氧基二矽氧烷、甲基三乙  
 醯氧基矽烷乙基三乙醯氧基矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、  
 甲基丙烯醯氧基三乙醯氧基矽烷、乙基三乙醯氧基矽烷、

二甲基二乙醯氧基矽烷、二-第三丁氧基二乙醯氧基矽烷、  
 二苄氧基二乙醯氧基矽烷、貳(三甲基矽烷基)丙二酸酯、貳  
 (三甲基矽烷基)乙炔二羧酸酯、丙烯醯氧基三甲基矽烷、乙  
 醯氧基三甲基矽烷、乙醯氧基甲基二甲基乙醯氧基矽烷、  
 5 三乙基(三氟乙醯氧基)矽烷、苯基三(三氟乙醯氧基)矽烷、  
 苯基二(三氟甲基)乙醯氧基矽烷、(五氟苯基)二甲基乙醯氧  
 基矽烷、苯基二甲基(三氟乙醯氧基)矽烷、苯基(三氟乙醯  
 氧基)三甲基矽烷、(三氟苯基)乙醯氧基三甲基矽烷、苯基  
 乙醯氧基三(三氟甲基)矽烷、1,1,1,3,3-五(三氟甲基)-3-乙醯  
 10 氧基二矽氧烷、(三氟甲基)三乙醯氧基矽烷乙基三乙醯氧基  
 矽烷、(三氟甲基)三乙醯氧基矽烷、(三氟甲基)(三氟甲氧基)  
 二乙醯氧基矽烷、甲基丙烯醯氧基三(三氟甲基)矽烷、(三  
 氟乙基)三乙醯氧基矽烷、二(三氟甲基)二乙醯氧基矽烷、  
 二-(九氟-第三丁氧基)二乙醯氧基矽烷、二苄氧基二(三氟乙  
 15 醯氧基)矽烷、丙烯醯氧基三(三氟甲基)矽烷、乙醯氧基三  
 (三氟甲基)矽烷、乙醯氧基(三氟甲基)二甲基乙醯氧基矽  
 烷、(三氟甲基)矽烷、二(三氟甲基)矽烷、三(三氟甲基)矽  
 烷、四(三氟甲基)矽烷、(三氟乙基)矽烷、二(三氟乙基)矽  
 烷、三(三氟乙基)矽烷、四(三氟乙基)矽烷、(三氟丙基)矽  
 20 烷、二(三氟丙基)矽烷、三(三氟丙基)矽烷、四(三氟丙基)  
 矽烷、(六氟異丙基)矽烷、二(六氟異丙基)矽烷、三(六氟異  
 丙基)矽烷、四(六氟異丙基)矽烷、(三氟丁基)矽烷、二(三  
 氟丁基)矽烷、三(三氟丁基)矽烷、四(三氟丁基)矽烷、(三  
 氟甲基)三甲氧基矽烷、二(三氟甲基)二甲氧基矽烷、三(三

- 氟甲基)甲氧基矽烷、四(三氟甲氧基)矽烷、(三氟甲基)甲氧  
 基矽烷、(三氟甲基)二甲氧基矽烷、(三氟甲基)三乙氧基矽  
 烷、二(三氟甲基)二乙氧基矽烷、三(三氟甲基)甲氧基矽  
 5 烷、四(三氟乙氧基)矽烷、(三氟甲基)乙氧基矽烷、(三氟甲  
 基)二乙氧基矽烷、(三氟甲基)丙氧基矽烷、二(三氟甲基)  
 二丙氧基矽烷、三(三氟甲基)丙氧基矽烷、四(三氟丙氧基)  
 矽烷、(三氟甲基)三異丙氧基矽烷、二(三氟甲基)二異丙氧  
 基矽烷、三(三氟甲基)異丙氧基矽烷、四(三氟異丙氧基)矽  
 10 烷、(三氟甲基)二異丙氧基矽烷、(三氟甲基)苯基矽烷、(三  
 氟甲基)二苯基矽烷、(三氟甲基)三苯基矽烷、二(三氟甲基)  
 二苯基矽烷、三(三氟甲基)苯基矽烷、(三氟甲基)(甲基苯基)  
 矽烷、(三氟甲基)二(甲基苯基)矽烷、(三氟甲基)三(甲基苯  
 基)矽烷、(三氟甲基)苯氧基矽烷、(三氟甲基)二苯氧基矽  
 15 烷、二(三氟甲基)二苯氧基矽烷、(三氟甲基)(甲基苯氧基)  
 矽烷、(三氟甲基)二(甲基苯氧基)矽烷、二(三氟甲基)二(甲  
 基苯氧基)矽烷、(三氟甲基)(環己基)矽烷、(三氟甲基)二(環  
 己基)矽烷、(三氟甲基)三(環己基)矽烷、二(三氟甲基)二(環  
 己基)矽烷、三(三氟甲基)(環己基)矽烷、(三氟甲基)(甲基  
 環己基)矽烷、(三氟甲基)二(甲基環己基)矽烷、(三氟甲基)  
 20 三(甲基環己基)矽烷、二(三氟甲基)二(甲基環己基)矽烷、  
 三(三氟甲基)(甲基環己基)矽烷、(三氟甲基)(環己氧基)矽  
 烷、(三氟甲基)二(環己氧基)矽烷、(三氟甲基)三(環己氧基)  
 矽烷、二(三氟甲基)二(環己氧基)矽烷、(三氟甲基)(甲基環  
 己氧基)矽烷、(三氟甲基)二(甲基環己氧基)矽烷、(三氟甲

基)三(甲基環己氧基)矽烷、二(三氟甲基)二(甲基環己氧基)矽烷、三(三氟甲氧基)矽烷、甲基三(三氟甲氧基)矽烷、二甲基二(三氟甲氧基)矽烷、三甲基(三氟甲氧基)矽烷、甲基(三氟甲氧基)矽烷、甲基二(三氟甲氧基)矽烷、甲基三(三氟乙氧基)矽烷、二甲基二(三氟乙氧基)矽烷、三甲基(三氟甲氧基)矽烷、甲基(三氟乙氧基)矽烷、甲基二(三氟乙氧基)矽烷、甲基(三氟丙氧基)矽烷、二甲基二(三氟丙氧基)矽烷、三甲基(三氟丙氧基)矽烷、甲基三(六氟異丙氧基)矽烷、二甲基二(六氟異丙氧基)矽烷、三甲基(六氟異丙氧基)矽烷、甲基二(六氟異丙氧基)矽烷、甲基(五氟苯基)矽烷、甲基二(五氟苯基)矽烷、甲基三(五氟苯基)矽烷、二甲基(五氟苯基)矽烷、三甲基(五氟苯基)矽烷、甲基[(三氟甲基)苯基]矽烷、甲基二[(三氟甲基)苯基]矽烷、甲基三[(三氟甲基)苯基]矽烷、甲基(五氟苯氧基)矽烷、甲基二(五氟苯氧基)矽烷、二甲基二(五氟苯氧基)矽烷、甲基[(三氟甲基)苯氧基]矽烷、甲基二[(三氟甲基)苯氧基]矽烷、二甲基二[(三氟甲基)苯氧基]矽烷、甲基(十一氟環己基)矽烷、甲基二(十一氟環己基)矽烷、甲基三(十一氟環己基)矽烷、二甲基二(十一氟環己基)矽烷、三甲基(十一氟環己基)矽烷、甲基[(三氟甲基)環己基]矽烷、甲基二[(三氟甲基)環己基]矽烷、甲基三[(三氟甲基)環己基]矽烷、二甲基二[(三氟甲基)環己基]矽烷、三甲基[(三氟甲基)環己基]矽烷、甲基(十一氟環己氧基)矽烷、甲基二(十一氟環己氧基)矽烷、甲基三(十一氟環己氧基)矽烷、二甲基二(十一氟環己氧基)矽烷、甲基[(三氟甲



基)環己氧基]矽烷、甲基二[(三氟甲基)環己氧基]矽烷、甲基三[(三氟甲基)環己氧基]矽烷、二甲基二[(三氟甲基)環己氧基]矽烷、六甲基二矽氧烷、八甲基三矽氧烷、八(三氟甲基)三矽氧烷、三甲基三矽氧烷、二乙基三甲基三矽氧烷、

5 三甲基環三矽氧烷、四甲基環四矽氧烷、五甲基環五矽氧烷、四乙基環四矽氧烷、五乙基環五矽氧烷、六甲基環三矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、十甲基環五矽氧烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷、乙烯基甲基二甲氧基矽烷、三甲基矽烷基乙炔、二(三甲基矽烷基)乙炔、六(三氟甲基)二矽氧

10 烷、八(三氟甲基)三矽氧烷、參(三氟甲基)三矽氧烷、參(三氟甲基)環三矽氧烷、四(三氟甲基)環四矽氧烷、八(三氟甲基)環四矽氧烷、及其混合物。

式(II)中之含矽化合物之較佳實例包括三甲基環三矽氧烷、三乙基環三矽氧烷、四甲基環四矽氧烷、四乙基環

15 四矽氧烷、五甲基環五矽氧烷、五乙基環五矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、甲基三乙氧基矽烷、乙烯基甲基二甲氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷、三甲基矽烷基乙炔、貳(三甲基矽烷基)乙炔、甲基二甲氧基矽烷、及甲基二乙氧基矽烷。以四甲基環四矽氧烷、甲基二乙氧基矽烷、二甲基二

20 甲氧基矽烷及三甲基矽烷基乙炔用於半導體產業為最佳。

於需要至少兩種前驅物之典型化學氣相沉積方法中，有數種方法可組合各成分。參照第1圖和第2圖，顯示此種方法。一種前驅物(例如環烯烴)由容器(1)，經由化學品輸送管線(2)轉運至罩於薄膜沉積工具(11)內部的氟化器裝置

(3)。前驅物可從容器(1)藉多項技術，包括但非限於以惰性氣體加壓容器、使用機械泵送機制、重力饋送或其組合等技術，經由輸送管線(2)轉運至氣化器裝置(3)。第二前驅物(例如含矽化合物)由分開容器(12)，經由化學品輸送管線(13)轉運至罩於薄膜沉積工具(11)內部的氣化器裝置(14)。第二前驅物可從容器(12)藉多項技術，包括但非限於以惰性氣體加壓容器、使用機械泵送機制、重力饋送或其組合等技術，經由輸送管線(13)轉運至氣化器裝置(14)。

當第二前驅物(例如含矽化合物)於室溫為氣體時，或當第二前驅物被導入化學氣相處理管線(5)時，其實質上需要極少能量或無需能量來氣化，第二氣化器裝置(14)另外可呈閘、止回閘、擋板、擴散裝置等類似裝置形式，來將氣體輸送入管子或腔室內，而無需可氣化的裝置。

重要地須注意雖然期望至少有一個氣化器裝置(3)來附接於化學氣相處理管線(5)，但也可將至少一個氣化器裝置(3)直接連接至沉積室(4)，視需要可連接一個或多個額外第二氣化器裝置(14)至化學氣相處理管線(5)，或直接連接至沉積室(4)。此外，氣體輸送管線(8)視需要可直接連接至沉積室(4)。當並無氣化器裝置(3,14)或氣體輸送管線(8)連接至化學氣相處理管線(5)時，化學氣相處理管線變成視需要可附接至沉積室(4)的結構。

理想上，對各種前驅物使用分開的化學輸送管線和氣化器裝置，但當兩種前驅物為化學上可相容時，也可使用單一氣化器裝置來氣化兩種前驅物。當使用單一氣化器裝

置(3)時，兩種前驅物係通過部分化學輸送管線(15)而組合  
配送或分開配送至氣化器裝置(3)。如第2圖所示，當兩種前  
驅物係於氣化前組合時，處理程序單純涉及其組合於化學  
輸送管線(15)，接著於氣化器裝置(3)氣化兩種前驅物。當  
5 兩種前驅物係經由單一氣化器裝置(3)分開配送時，配送各  
前驅物的順序可單純涉及一種前驅物通過化學輸送管線  
(15)流至氣化器裝置(3)，接著為第二前驅物通過化學輸送  
管線(15)流至氣化器裝置(3)而無重複。另外，可能需要流  
過一種前驅物，流過第二前驅物，重複此等步驟直到形成  
10 所需層。使用的處理程序完全係依據期望的薄膜性質決  
定。當只使用一個氣化器裝置(3)時，無需使用第二氣化器  
裝置(14)。

於兩種不同前驅物流經分開化學品管線或氣化器裝置  
之方法中，各種前驅物之適當前驅物流速可於約0.01至約  
15 10毫升/分鐘之範圍。氣化器裝置(3,14)係作為將液體前驅  
物轉成蒸氣或霧之裝置，可使用多項技術例如熱、高壓氣  
體或其它裝置來完成此項工作。另外，氣化器裝置(3,14)  
可由容納定量液體容積所組成，惰性氣體通過氣化器裝置  
(3)流動作為(a)將前驅物由液體轉成氣體之裝置，以及(b)  
20 將前驅物氣體轉運至化學氣相處理管線(5)之裝置。與氣化  
器裝置(3,14)之設計無關，前驅物由液態轉成氣態可於氣化  
器裝置(3,14)或於化學氣相處理管線(5)進行。前驅物係以蒸  
氣或霧形式注入化學氣相處理管線(5)內部，常被加熱至約  
30°C至約120°C來防止管線(5)內部的前驅物蒸氣冷凝。依據

氣化器裝置(3,14)彼此的相對位置決定，前驅物成分的混合可於化學氣相處理管線(5)進行，或於沉積室(4)內部的不同位置進行。化學氣相處理管線(5)係連接至薄膜沉積工具(11)內部的沉積室(4)，而基材(6)係罩於沉積室(4)內部。沉積室(4)及化學氣相處理管線(5)可於周圍壓力(亦即760托耳)工作，但常見係於低於大氣壓，由約0.01托耳至約700托耳工作，來促進前驅物的氣化，且輔助維持前驅物呈氣相。

熟諳技藝人士須瞭解化學氣相處理管線(5)與沉積處理室(4)間的連接依據處理程序的需求而定可於各種沉積工具間改變。舉例言之，設計可能包括執行氣體於系統內部的混合、加熱、冷卻或分布的各種裝置。此等裝置包括由擋板來混合氣體、由加熱區段來加熱氣體、由冷卻區段來冷卻氣體、由腔室來允許壓力平衡、及由噴淋頭來將氣體分散於晶圓表面上方之裝置。設計例如可將化學蒸氣由化學氣相處理管線(5)通過有擋板的混合裝置、通過加熱區段、以及通過噴淋頭，隨後氣體送至沉積室(4)內部的基材(6)。由於基於處理驅動的需求於市場上可用設計及其變化複雜，各選項於此處只做一般說明。

於發明人之通例中，前驅物蒸氣藉流過氣化器裝置(3,14)之氣體流，通過化學氣相處理管線(5)而轉運至沉積室(4)內部的基材(6)。氣體流係由來源槽(7)供給，通過氣體輸送管線(8)而流至化學氣相處理管線(5)。氣體流具有流速為5 sccm至約10,000 sccm，氣體流常加熱來促進前驅物的氣化，輔助維持前驅物於氣相。使用之氣體可為惰性氣體，

諸如氮氣、氬氣或氫氣，單純選用作為轉運前驅物蒸氣至基材的手段，或氣體可為反應性氣體諸如氧、臭氧、氯、氧化亞氮、二氧化碳、一氧化碳、 $\text{SiH}_4$ 、矽烷類、四氟化矽、肼等來促進沉積處理程序。

5 當前驅物蒸氣轉運至基材(6)時，前驅物蒸氣除了於轉運氣體混合之外可混合一種或多種反應物來促進其沉積於基材上。反應物可為前述反應性氣體，或反應物可為其它化學前驅物，諸如胺類、胺基醇類、烷類、烯類、炔類、醇類、酯類、醛類、羧酸類等。反應物經小心選擇來促進

10 前驅物沉積於基材上，以及修改沉積於基材上之該層的化學身分及化學性質。依據期望效果而定，此等反應物可藉多種裝置以及於處理上的各個位置而被導入薄膜沉積工具(11)內部。最方便地係以氣體形式將反應物導入薄膜沉積工具(11)內部，如此於使用液體反應物的情況下，需要有額外

15 氣化器裝置。額外氣化器裝置或用來導入反應物之氣體輸送管線可設置於接近氣體輸送管線(8)會合化學氣相處理管線(5)該點，位在氣化器裝置上游或下游，直接進入電漿(9)或接近電漿(9)，及/或於薄膜沉積工具(11)的沉積室(4)的側邊、頂上或底部的某個位置。

20 前驅物蒸氣、可能的反應物、及惰性氣體、或反應性氣體也可置於其它條件下用來提升沉積，諸如加熱或電漿(9)。前驅物蒸氣於接觸基材前可被預熱至約 $50^\circ\text{C}$ 至約 $800^\circ\text{C}$ 來促進前驅物沉積於基材上。電漿也可用來增加能量至前驅物蒸氣，促進沉積。此外，電漿可以脈衝式開與關來

改變沉積薄膜的性質。電漿功率及脈衝時間經小心選擇，來促進前驅物沉積於基材上，且可修改沉積於基材上的該層化學身分及化學性質。電漿也可以一定的頻率範圍施加，此處高頻和低頻電漿功率係於0至約數千瓦之範圍。基材也可具有約0至約-400 VDC的偏壓來促進材料轉運至基材。基材可由約25°C加熱至約500°C來造成基材上前驅物的熱分解，或可用來促進前驅物沉積於基材上。未反應的材料可通過通風管線(10)通風去除。

薄膜的元素組成，以及薄膜性質可藉起始含矽化合物、所使用的含矽的選擇、以及於處理程序中使用或未使用的各種反應性氣體加以調整。

於薄膜沉積後，初始薄膜可接受固化步驟。固化步驟也可用來例如修改薄膜密度或薄膜的元素組成來改變薄膜性質，諸如薄膜強度、介電常數、及薄膜的若干其它性質。此等固化步驟包含經由多種加熱裝置諸如熱板、烤爐、紅外線、或微波中之一者施熱的熱處理。另外，固化包含電漿處理或薄膜之化學處理。依據初始薄膜的期望化學改變而定，此等固化步驟可於惰性氣氛(例如貴氣)、還原氣氛(例如氫或煙)、或氧化氣氛(例如氧、空氣、臭氧、氧化亞氮、二氧化碳)進行。此等處理係如技藝界說明且為熟諳技藝人士所已知。

實例

比較例1-7

設計一系列測試來比較純NBDE於各種條件下的分

解，且與已經使用添加劑安定化的NBDE做比較。於此等測試中，玻璃安瓿填裝約50毫升經安定化的或未經安定化的NBDE，留下約15毫升的頂上空間。樣本於氮氣淨化的手套箱內製備，以防於實驗前暴露於外來氣體。然後各容器的頂上空間以5秒鐘時間使用室內空氣淨化三次，隨後容器於周圍壓力下密封。

然後樣本暴露於60°C或80°C溫度歷24小時時間來模擬加速分解狀況。於實驗完成後，各安瓿內的揮發物於室溫真空去除，留下非揮發性分解產物。分解程度或殘餘物的形成係藉實驗後容器重量與實驗前容器重量比較判定。兩個重量差為於此等條件下導致樣本分解量。添加劑重量扣除，來獲得只表示發生分解的結果，最終重量乘以20來獲得於1升試樣中的固體含量。

表1摘述的結果顯示對純NBDE，當暴露於空氣24小時時觀察得顯著量分解。

表1 - NBDE之分解測試

實例#	T(C)	反應性氣體	安定劑	殘餘物(克/升)
比較例1	80	空氣	無	>3.00
比較例2	60	空氣	無	>3.00
比較例3	80	空氣	100ppm MHQ	0.61
比較例4	80	空氣	50 ppm MHQ	2.21
比較例5	80	空氣	25 ppm MHQ	2.63
比較例6	60	空氣	50 ppm MHQ	0.27
比較例7	60	空氣	25 ppm MHQ	1.15

當安定後的試樣暴露於空氣時，比較未經安定的試樣皆觀察到較少分解。但仍有改良的空間。

要緊地須注意典型用於半導體產業進行化學氣相沉積應用的氣化器裝置常使用熱作為一種氣化手段，但化學品駐在氣化器裝置的時間量常少於1秒。前文進行以24小時加熱時間進行的測試，係設計來測試於安定劑存在下的化學極限。此外設計測試，來加速於化學品使用前，於化學品輸送與儲存期間於遠較長時間(例如1年)可能發生的分解現象。

10 透過前述資料，提示以較高濃度安定劑為較佳，實際需要的濃度為化學品適當安定化(以較高濃度為較佳)與可能留下的殘餘物諸如安定劑本身的數量減少(以較低濃度為佳)間的精密平衡。經由使用25 ppm至50 ppm安定劑諸如MHQ來安定環烯烴，可滿足二者間的最佳平衡，此處濃度  
15 係依據使用的安定劑類別而定。

#### 實例1-4及比較例8-11

設計第二系列測試，來比較於有及無「外來氣體」存在下，使用不同的淨化氣體安定化的NBDE之分解。於此等測試中，玻璃安甌以約50毫升NBDE填補，以50 ppm MHQ  
20 安定化，留下約15毫升頂上空間。試樣係於氮化淨化之手套箱內製備來防止於實驗前暴露於外來氣體。然後各容器的頂上空間使用管子伸至容器底部而以淨化氣體淨化30秒。淨化氣體係以氣泡恆定上升通過液體的速率來起泡通過試樣。然後若干試樣於容器頂上空間接收約2毫升室內空



氣來近似於暴露於「外來空氣」。全部容器皆係於周圍壓力密封。

然後樣本暴露於60°C或80°C溫度歷24小時時間來模擬加速分解狀況。於實驗完成後，各安甌內的揮發物於室溫真空去除，留下非揮發性分解產物。分解程度或殘餘物的形成係藉實驗後容器重量與實驗前容器重量比較判定。兩個重量差為於此等條件下導致樣本分解量。添加劑重量扣除，來獲得只表示發生分解的結果，最終重量乘以20來獲得於1升試樣中的固體含量。

表2摘述的結果顯示對安定化NBDE而言，對暴露於「外來空氣」24小時之試樣，比較經淨化而不含「外來空氣」試樣，對前者觀察到較大量分解。

表2 - 經淨化之NBDE之分解測試

實例#	T(C)	淨化氣體	暴露的空氣	安定劑	殘餘物(克/升)
實例1	80	氮	否	50 ppm MHQ	0.14
比較例8	80	氮	是	50 ppm MHQ	1.94
實例2	60	氮	否	50 ppm MHQ	0.01
比較例9	60	氮	是	50 ppm MHQ	0.35
實例3	80	CO <sub>2</sub>	否	50 ppm MHQ	0.11
比較例10	80	CO <sub>2</sub>	是	50 ppm MHQ	0.76
實例4	60	CO <sub>2</sub>	否	50 ppm MHQ	0.00
比較例11	60	CO <sub>2</sub>	是	50 ppm MHQ	0.39

比較各資料顯示以CO<sub>2</sub>淨化的試樣無論是否存在有空氣，比較暴露於氮氣顯示約略相等分解或較少分解。此外，

於比較較高溫(亦即80°C)更低的溫度(亦即60°C)，出現較少分解。

由此獲得結論，初步於惰性氣氛下處理諸如氮氣下處理而未經淨化的容器(亦即最可能含有「外來空氣」的容器)

- 5 儘管環烯烴經過安定化仍然可能出現分解。以氮化淨化來去除任何外來空氣的容器比較未經淨化的容器較少分解。最後，使用氮氣淨化有幫助，但以CO<sub>2</sub>淨化，即使於外來空氣存在下，仍然可獲得較少分解之增上額外效果。

#### 實例5

- 10 以 50 ppm MHQ 安定化且使用 CO<sub>2</sub> 淨化的前驅物 NBDE，藉助於氮氣壓力，由不鏽鋼容器，通過化學品輸送管線，以1毫升/分鐘流速轉運至加熱的氣化器。前驅物係於加熱至80°C的化學氣相處理管線中氣化，使用50 sccm二氧化碳作為轉運氣體，系統基礎壓力維持於6托耳而被轉運
- 15 至基材。轉運至基材期間，前驅物蒸氣及轉運氣體與甲基二乙氧基矽烷(M-DEOS)以約60% M-DEOS對40% NBDE之比例混合。此氣體混合物暴露於250瓦之電漿功率。以基材偏壓-15 VDC將基材加熱至150°C。摻碳氧化矽薄膜使用此種條件沉積於基材上。

#### 20 實例6

以 50 ppm MHQ 安定化且使用 CO<sub>2</sub> 淨化的前驅物 NBDE，藉助於氮氣壓力，由不鏽鋼容器，通過化學品輸送管線，以1毫升/分鐘流速轉運至加熱的氣化器。前驅物係於加熱至80°C的化學氣相處理管線中氣化，使用50 sccm二

氧化碳作為轉運氣體，系統基礎壓力維持於6托耳而被轉運至基材。轉運至基材期間，前驅物蒸氣及轉運氣體與TMCTS以約60% TMCTS對40% NBDE之比例混合。此氣體混合物暴露於250瓦之電漿功率。以基材偏壓-15 VDC將基材加熱至150°C。摻碳氧化矽薄膜使用此種條件沉積於基材上。

#### 實例7

本實例採用實例5之處理程序，但摻碳氧化矽薄膜係藉後沉積固化步驟處理。薄膜於425°C於氮下退火4小時，來實質上去除全部留在薄膜上的NBDE部分。此項處理典型獲得具較低介電常數之略為較薄的薄膜。

#### 實例8

本實例採用實例6之處理程序，但摻碳氧化矽薄膜係藉後沉積固化步驟處理。薄膜於425°C於氮下退火4小時，來實質上去除全部留在薄膜上的NBDE部分。此項處理典型獲得具較低介電常數之略為較薄的薄膜。

#### 實例9

經由將0.84克MHQ加至16.8千克NBDE，來製備安定化之環烯烴組成物。所得混合物攪動至變成均質溶液，然後封裝於半導體產業用的5加侖不鏽鋼容器內。密封容器前，經由通過浸漬管(亦即通過液體伸入容器底部的管)藉將CO<sub>2</sub>通入容器內來淨化組成物。淨化氣體通過組成物起泡，淨化氣體及其它預備移除的外來氣體係於容器頂端以約250 sccm的速率從通風口排出5分鐘。一旦容器已經淨化，容器於周圍壓力下密封。所得淨化的容器內的材料用來根

據實例5、6、7、及8所述程序製備低k薄膜。

#### 實例10

經淨化的且經安定的烯組成物係如實例9所述製造，但容器係於5 psi壓力下密封。所得淨化的容器內的材料用來  
5 根據實例5、6、7、及8之程序製造低k薄膜。

#### 實例11

經淨化的且經安定的烯組成物係如實例9所述製造，但容器係使用一氧化碳替代二氧化碳淨化。所得淨化的容器內的材料用來根據實例5、6、7、及8之程序製造低k薄膜。

#### 10 實例12

經淨化的且經安定的烯組成物係如實例11所述製造，但容器係於5 psi壓力下密封。所得淨化的容器內的材料用來根據實例5、6、7、及8之程序製造低k薄膜。

雖然已經顯示及說明根據發明人之揭示之若干實施  
15 例，但顯然對熟諳技藝人士已知之多項變化為敏感。因此不欲受限於所示細節反而意圖顯示全部落入隨附之申請專利範圍內的變化及修改。

### 【圖式簡單說明】

第1圖顯示半導體產業用於根據本揭示之組成物所使  
20 用之薄膜沉積工具之代表圖，此處兩個分開氣化器裝置用於兩種分開前驅物。

第2圖顯示半導體產業用於根據本揭示之組成物所使用之薄膜沉積工具之代表圖，此處單一氣化器裝置用於兩種分開前驅物。

**【主要元件符號說明】**

- |              |              |
|--------------|--------------|
| 1...容器       | 9...電漿       |
| 2...化學品輸送管線  | 10...通風管線    |
| 3...氣化器裝置    | 11...薄膜沈積工具  |
| 4...沈積室      | 12...分開的容器   |
| 5...化學氣相處理管線 | 13...化學品輸送管線 |
| 6...基材       | 14...第二氣化器裝置 |
| 7...氣體來源槽    | 15...化學品輸送管線 |
| 8...氣體輸送管線   |              |

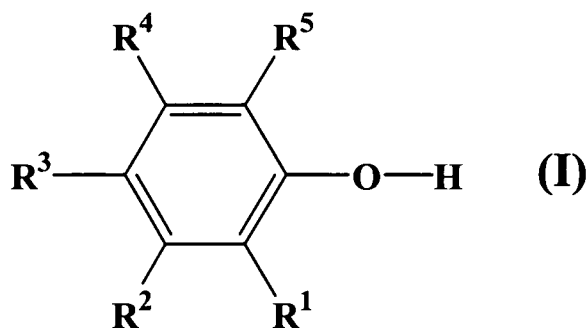
## 十、申請專利範圍：

1. 一種經安定化的環烯烴組成物，包含：

一種或多種環烯烴類，以及

至少一種式(I)抗氧化劑化合物

102年4月12日修正  
 登錄(本) P.46-57



其中R<sup>1</sup>至R<sup>5</sup>各自分別為H、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>直鏈、分支、或環狀烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>直鏈、分支或環狀烷氧基、或經取代或未經取代之芳基；以及

其中該抗氧化劑化合物之存在量為1 ppm至200 ppm；

以及

其中該組成物於導入意圖用於該組成物之儲存或運送用之容器內後，以自下列所組成之組群中至少一種氣體淨化：氮、氬、氫、氦、氫、氫、氮、一氧化碳及二氧化碳所組成之組群。

- 15 2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該抗氧化劑化合物為選自於由下列所組成之組群中之至少一種化合物：酚、4-甲基酚、3-甲基酚、2-甲基酚、4-乙基酚、4-丙基酚、4-異丙基酚、4-丁基酚、4-第二丁基酚、4-異丁基酚、4-第三丁基酚、4-甲氧基酚、3-甲氧基酚、2-甲氧基酚、4-乙氧基酚、  
 20 2-(1-甲基丁基)酚、2-第三丁基-6-甲基酚、1,2-二羥基苯、

第 95133642 號專利申請案 申請專利範圍修正本 102 年 4 月 12 日

2,4-二-第三丁基酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基酚(BHT)、1,3-二羥基苯、對苯二酚、3,4,5-三甲氧基酚、3-乙氧基-4-甲基酚、4-丙氧基酚、4-丁氧基酚、2,4-二環己基-5-甲基酚，及 6-第三丁基-1,2-二羥基苯。

- 5 3. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中該抗氧化劑化合物為選自於由下列所組成之組群中之至少一種化合物：4-甲氧基酚及2,6-二-第三丁基-4-甲基酚。
4. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該抗氧化劑化合物係以約1 ppm至約100 ppm之數量存在。
- 10 5. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該抗氧化劑化合物係以約100 ppm至約200 ppm之數量存在。
6. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該環烯烴具有通式  $C_nH_{2n-2x-y}R_y$ ，其中  $n$  為4至18之整數， $x$  為整數其中  $1 \leq x \leq n/2$ ， $y$  為整數其中  $0 \leq y \leq 2n-2x$ ，以及  $R$  為選自於下列所組成之組群中之至少一種成分： $C_1$ - $C_{18}$ 直鏈、分支、不飽和或環狀烷基、 $C_1$ - $C_{18}$ 直鏈、分支、不飽和或環狀烷氧基、經取代之芳基或未經取代之芳基、或經取代之含矽取代基。
- 15 7. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該環烯烴具有通式  $C_nH_{2n-(2x+2)-y}R_y$ ，其中  $n$  為5至18之整數， $x$  為整數其中  $x \leq n/2$ ， $y$  為整數其中  $0 \leq y \leq 2n-(2x+2)$ ，以及  $R$  為選自於下列所組成之組群中之至少一種成分： $C_1$ - $C_{18}$ 直鏈、分支、不飽和或環狀烷基、 $C_1$ - $C_{18}$ 直鏈、分支、不飽和或環狀烷氧基、經取代之芳基或未經取代之芳基、或經取代之含矽取代基。
- 20 8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該環烯烴具有通式

第 95133642 號專利申請案 申請專利範圍修正本 102 年 4 月 12 日

$C_nH_{2n-(2x+4)-y}R_y$ ，其中  $n$  為 7 至 18 之整數， $x$  為整數其中  $x \leq n/2$ ， $y$  為整數其中  $0 \leq y \leq 2n-(2x+4)$ ，以及  $R$  為選自於下列所組成之組群中之至少一種成分： $C_1-C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷基、 $C_1-C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷氧基、經

5 取代之芳基或未經取代之芳基、或經取代之含矽取代基。

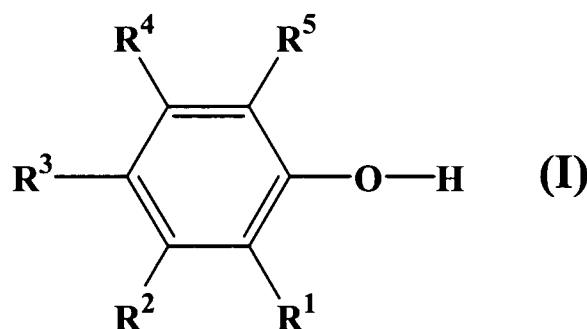
9. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該環烯烴為選自於由下列所組成之組群中之至少一者：二戊烯、菲蘭醛烯、二環戊二烯、 $\alpha$ -松油烯、 $\gamma$ -松油烯、檸檬烯、 $\alpha$ -松烯、3-長松針烯、松油醇烯、原冰片烯、原冰片二烯、5-乙烯基-2-原冰片烯及 5-亞乙基-2-原冰片烯。

10

10. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該環烯烴為選自於由下列所組成之組群中之至少一者：二戊烯、菲蘭醛烯、二環戊二烯、 $\alpha$ -松油烯、 $\gamma$ -松油烯、檸檬烯、 $\alpha$ -松烯、3-長松針烯、松油醇烯、原冰片烯、原冰片二烯、5-乙烯基-2-原冰片烯及 5-亞乙基-2-原冰片烯；以及其中該抗氧化劑化合物為選自於由下列所組成之組群中之至少一種化合物：4-甲氧基酚及 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚。

15

11. 一種安定化環烯烴之方法，該方法包含將至少一種式 (I) 抗氧化劑化合物添加至至少一種環烯烴，



20



第 95133642 號專利申請案 申請專利範圍修正本 102 年 4 月 12 日

其中  $R^1$  至  $R^5$  各自分別為 H、OH、 $C_1$ - $C_8$  直鏈、分支、或環狀烷基、 $C_1$ - $C_8$  直鏈、分支或環狀烷氧基、或經取代之芳基或未經取代之芳基，

5 其中該抗氧化劑化合物之存在量為約 1 ppm 至 200 ppm，以及

於該抗氧化劑化合物及該環烯烴被導入意圖用於儲存或運送該組成物之容器後，以選自於下列所組成之組群中之至少一種惰性氣體淨化該抗氧化劑化合物及該環烯烴：氮、氬、氫、氦、氙、氖、一氧化碳及二氧化碳。

10 12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該抗氧化劑化合物為至少一種選自於由下列所組成之組群中之至少一種化合物：酚、4-甲基酚、3-甲基酚、2-甲基酚、4-乙基酚、4-丙基酚、4-異丙基酚、4-丁基酚、4-第二丁基酚、4-異丁基酚、4-第三丁基酚、4-甲氧基酚、3-甲氧基酚、2-甲氧基酚、4-乙氧基酚、2-(1-甲基丁基)酚、2-第三丁基-6-甲基酚、1,2-二羥基苯、2,4-二-第三丁基酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基酚 (BHT)、1,3-二羥基苯、對苯二酚、3,4,5-三甲氧基酚、3-乙氧基-4-甲基酚、4-丙氧基酚、4-丁氧基酚、2,4-二環己基-5-甲基酚、及 6-第三丁基-1,2-二羥基苯。

20 13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該抗氧化劑化合物為選自於由下列所組成之組群中之至少一種化合物：4-甲氧基酚及 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚。

14. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該環烯烴具有通式  $C_nH_{2n-2x-y}R_y$ ，其中  $n$  為 4 至 18 之整數， $x$  為整數其中  $1 \leq x \leq$

第 95133642 號專利申請案 申請專利範圍修正本 102 年 4 月 12 日

$n/2$ ， $y$  為整數其中  $0 \leq y \leq 2n-2x$ ，以及  $R$  為選自於下列所組成之組群中之至少一種成分： $C_1-C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷基、 $C_1-C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷氧基、經取代之芳基或未經取代之芳基、或經取代之含矽取代基。

5 15. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該環烯烴具有通式  $C_nH_{2n-(2x+2)-y}R_y$ ，其中  $n$  為 5 至 18 之整數， $x$  為整數其中  $x \leq n/2$ ， $y$  為整數其中  $0 \leq y \leq 2n-(2x+2)$ ，以及  $R$  為選自於下列所組成之組群中之至少一種成分： $C_1-C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷基、 $C_1-C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷氧基、經  
10 取代之芳基或未經取代之芳基、或經取代之含矽取代基。

16. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該環烯烴具有通式  $C_nH_{2n-(2x+4)-y}R_y$ ，其中  $n$  為 7 至 18 之整數， $x$  為整數其中  $x \leq n/2$ ， $y$  為整數其中  $0 \leq y \leq 2n-(2x+4)$ ，以及  $R$  為選自於下列所組成之組群中之至少一種成分： $C_1-C_{18}$  直鏈、分支、不飽和  
15 或環狀烷基、 $C_1-C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷氧基、經取代之芳基或未經取代之芳基、或經取代之含矽取代基。

17. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該環烯烴為選自於由下列所組成之組群中之至少一者：二戊烯、菲蘭醛烯、二環戊二烯、 $\alpha$ -松油烯、 $\gamma$ -松油烯、檸檬烯、 $\alpha$ -松烯、3-  
20 長松針烯、松油醇烯、原冰片烯、原冰片二烯、5-乙烯基-2-原冰片烯及 5-亞乙基-2-原冰片烯。

18. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該環烯烴為選自於由下列所組成之組群中之至少一者：二戊烯、菲蘭醛烯、二環戊二烯、 $\alpha$ -松油烯、 $\gamma$ -松油烯、檸檬烯、 $\alpha$ -松烯、3-

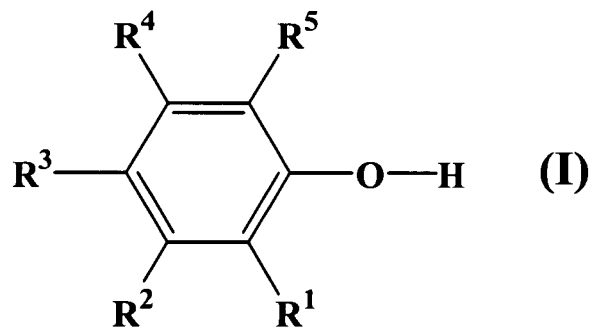
第 95133642 號專利申請案 申請專利範圍修正本 102 年 4 月 12 日

長松針烯、松油醇烯、原冰片烯、原冰片二烯、5-乙基-2-原冰片烯及5-亞乙基-2-原冰片烯；以及其中該抗氧化劑化合物為選自於由下列所組成之組群中之至少一種化合物：4-甲氧基酚及2,6-二-第三丁基-4-甲基酚。

5 19. 一種於一基材上形成一摻碳氧化矽層之方法，該方法包含下列步驟：

提供環烯烴組成物、第一含矽化合物及一基材；以及於該基材上形成該摻碳氧化矽層，其中該環烯烴組成物包含：

10 一種或多種環烯烴類；以及至少一種式(I)抗氧化劑化合物：



15 其中R<sup>1</sup>至R<sup>5</sup>各自分別為H、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>直鏈、分支、或環狀烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>直鏈、分支或環狀烷氧基、或經取代或未經取代之芳基；以及

其中該抗氧化劑化合物之存在濃度為1 ppm至200 ppm；以及

20 其中於該環烯烴組成物被導入第一容器後，該環烯烴組成物以自於下列所組成之群組中選出至少一種氣體淨化：氮、氖、氫、氬、氙、氫、氬、一氧化碳或二氧化碳。

第 95133642 號專利申請案 申請專利範圍修正本 102 年 4 月 12 日

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，進一步包含下列步驟：

提供該環烯烴組成物於該第一容器，該第一含矽化合物於一第二容器、一薄膜沉積工具、於該薄膜沉積工具內部之一薄膜沉積室、及一載氣流來將該環烯烴組成物及該  
5 第一含矽化合物通過該連接裝置而掃除進入薄膜沉積室內，其中該基材係設置於該薄膜沉積工具之該薄膜沉積室內部；

將該第一容器及第二容器連接至該薄膜沉積工具內部之該薄膜沉積室；

10 將環烯烴組成物及含矽化合物之蒸氣導入該載氣流內部；以及

將該環烯烴組成物及該含矽化合物之蒸氣轉運至該薄膜沉積室內部。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該環烯烴具有通式  
15  $C_nH_{2n-2x-y}R_y$ ，其中  $n$  為 4 至 18 之整數， $x$  為整數其中  $1 \leq x \leq n/2$ ， $y$  為整數其中  $0 \leq y \leq 2n-2x$ ，以及  $R$  為選自於下列所組成之組群中之至少一種成分： $C_1$ - $C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷氧基、經取代之芳基或未經取代之芳基、或經取代之含矽取代基。

20 22. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該環烯烴具有通式  $C_nH_{2n-(2x+2)-y}R_y$ ，其中  $n$  為 5 至 18 之整數， $x$  為整數其中  $x \leq n/2$ ， $y$  為整數其中  $0 \leq y \leq 2n-(2x+2)$ ，以及  $R$  為選自於下列所組成之組群中之至少一種成分： $C_1$ - $C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷氧基、經

## 第 95133642 號專利申請案 申請專利範圍修正本 102 年 4 月 12 日

取代之芳基或未經取代之芳基、或經取代之含矽取代基。

23. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該環烯烴具有通式  $C_nH_{2n-(2x+4)-y}R_y$ ，其中  $n$  為 7 至 18 之整數， $x$  為整數其中  $x \leq n/2$ ， $y$  為整數其中  $0 \leq y \leq 2n-(2x+4)$ ，以及  $R$  為選自於下列所組成之組群中之至少一種成分： $C_1$ - $C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷氧基、經取代之芳基或未經取代之芳基、或經取代之含矽取代基。
24. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該環烯烴為選自於由下列所組成之組群中之至少一者：二戊烯、菲蘭醛烯、二環戊二烯、 $\alpha$ -松油烯、 $\gamma$ -松油烯、檸檬烯、 $\alpha$ -松烯、3-長松針烯、松油醇烯、原冰片烯、原冰片二烯、5-乙烯基-2-原冰片烯及 5-亞乙基-2-原冰片烯。
25. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該抗氧化劑化合物為至少一種選自於由下列所組成之組群中之至少一種化合物：酚、4-甲基酚、3-甲基酚、2-甲基酚、4-乙基酚、4-丙基酚、4-異丙基酚、4-丁基酚、4-第二丁基酚、4-異丁基酚、4-第三丁基酚、4-甲氧基酚、3-甲氧基酚、2-甲氧基酚、4-乙氧基酚、2-(1-甲基丁基)酚、2-第三丁基-6-甲基酚、1,2-二羥基苯、2,4-二-第三丁基酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基酚 (BHT)、1,3-二羥基苯、對苯二酚、3,4,5-三甲氧基酚、3-乙氧基-4-甲基酚、4-丙氧基酚、4-丁氧基酚、2,4-二環己基-5-甲基酚、及 6-第三丁基-1,2-二羥基苯。
26. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中該抗氧化劑化合物為選自於由下列所組成之組群中之至少一種化合物：4-甲氧

第 95133642 號專利申請案 申請專利範圍修正本 102 年 4 月 12 日

基酚及 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚。

27. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該環烯烴為選自於由下列所組成之組群中之至少一者：二戊烯、菲蘭醛烯、二環戊二烯、 $\alpha$ -松油烯、 $\gamma$ -松油烯、檸檬烯、 $\alpha$ -松烯、3-長松針烯、松油醇烯、原冰片烯、原冰片二烯、5-乙基-2-原冰片烯及 5-亞乙基-2-原冰片烯；以及其中該抗氧化劑化合物為選自於由下列所組成之組群中之至少一種化合物：4-甲氧基酚及 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚。

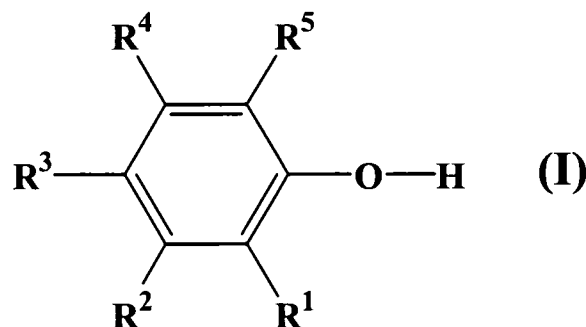
28. 如申請專利範圍第 19 項之方法，更包含提供一不同於該第一含矽化合物之第二含矽化合物。

29. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該氣體係選於由下列所組成之組群中之至少一種氣體：氮、氬、一氧化碳及二氧化碳。

30. 如申請專利範圍第 12 項，其中該氣體係選於由下列所組成之組群中之至少一種氣體：氮、氬、一氧化碳及二氧化碳。

31. 一種經安定化的環烯烴組成物，基本上由以下所構成：

一種或多種環烯烴類，以及  
至少一種式(I)抗氧化劑化合物



其中  $\text{R}^1$  至  $\text{R}^5$  各自分別為 H、OH、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  直鏈、分支或環

狀烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>直鏈、分支或環狀烷氧基、或經取代或未經取代之芳基；以及

至少一種選於由下列所組成之組群中的氣體：氮、氧、一氧化碳及二氧化碳，

5 其中該抗氧化劑化合物之存在量為 1 ppm 至 200 ppm。

32. 如申請專利範圍第 31 項之組成物，其中該氣體係選於由下列所組成之組群中之至少一種氣體：氮及一氧化碳。

33. 如申請專利範圍第 31 項之組成物，其中該抗氧化劑化合物為選自於由下列所組成之組群中之至少一種化合物：酚、  
10 4-甲基酚、3-甲基酚、2-甲基酚、4-乙基酚、4-丙基酚、4-異丙基酚、4-丁基酚、4-第二丁基酚、4-異丁基酚、4-第三丁基酚、4-甲氧基酚、3-甲氧基酚、2-甲氧基酚、4-乙氧基酚、2-(1-甲基丁基)酚、2-第三丁基-6-甲基酚、1,2-二羥基苯、2,4-二-第三丁基酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基酚(BHT)、  
15 1,3-二羥基苯、對苯二酚、3,4,5-三甲氧基酚、3-乙氧基-4-甲基酚、4-丙氧基酚、4-丁氧基酚、2,4-二環己基-5-甲基酚、及 6-第三丁基-1,2-二羥基苯。

34. 如申請專利範圍第 33 項之組成物，其中該抗氧化劑化合物為選自於由下列所組成之組群中之至少一種化合物：4-甲  
20 氧基酚及 2,6-二-第三丁基-4-甲基酚。

35. 如申請專利範圍第 31 項之組成物，其中該抗氧化劑化合物之存在量為約 1 ppm 至約 100 ppm。

36. 如申請專利範圍第 31 項之組成物，其中該抗氧化劑化合物之存在量為約 100 ppm 至 200 ppm。

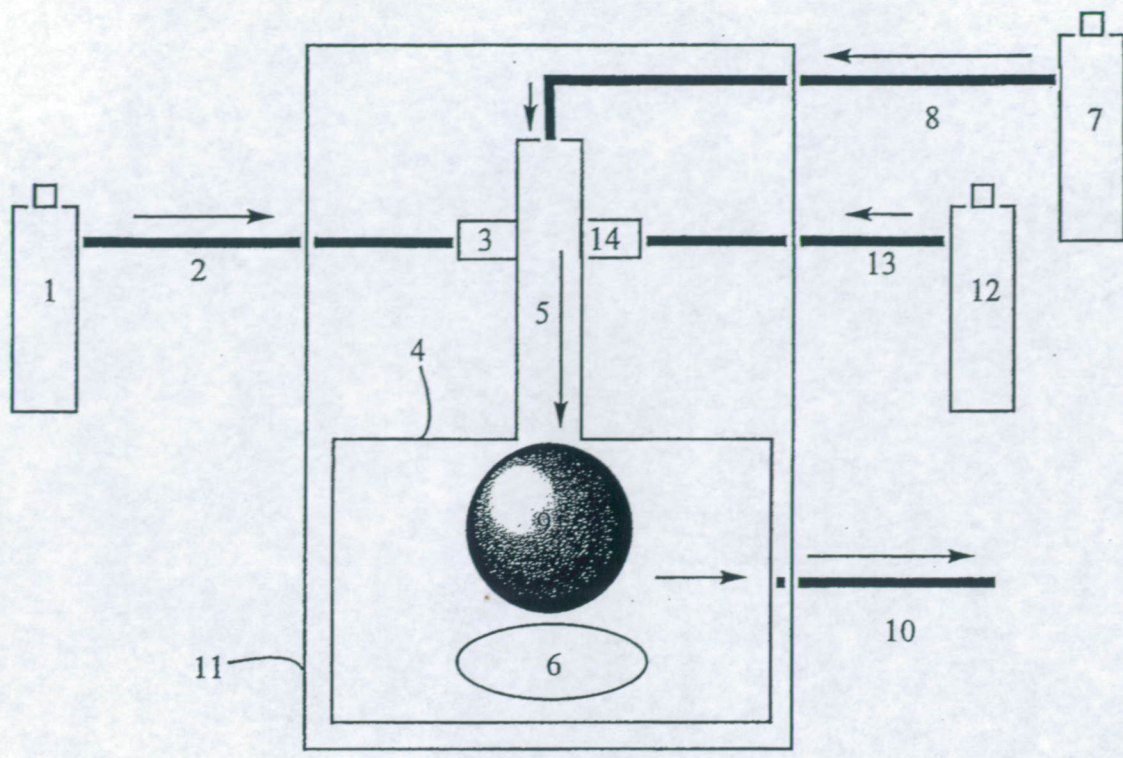
第 95133642 號專利申請案 申請專利範圍修正本 102 年 4 月 12 日

37. 如申請專利範圍第31項之組成物，其中該環烯烴具有通式  $C_nH_{2n-2x-y}R_y$ ，其中  $n$  為 4 至 18 之整數， $x$  為整數其中  $1 \leq x \leq n/2$ ， $y$  為整數其中  $0 \leq y \leq 2n-2x$ ，以及  $R$  為選自於下列所組成之組群中之至少一種成分： $C_1$ - $C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷氧基、經取代之芳基或未經取代之芳基、或經取代之含矽取代基。
38. 如申請專利範圍第31項之組成物，其中該環烯烴具有通式  $C_nH_{2n-(2x+2)-y}R_y$ ，其中  $n$  為 5 至 18 之整數， $x$  為整數其中  $x \leq n/2$ ， $y$  為整數其中  $0 \leq y \leq 2n-(2x+2)$ ，以及  $R$  為選自於下列所組成之組群中之至少一種成分： $C_1$ - $C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷氧基、經取代之芳基或未經取代之芳基、或經取代之含矽取代基。
39. 如申請專利範圍第31項之方法，其中該環烯烴具有通式  $C_nH_{2n-(2x+4)-y}R_y$ ，其中  $n$  為 7 至 18 之整數， $x$  為整數其中  $x \leq n/2$ ， $y$  為整數其中  $0 \leq y \leq 2n-(2x+4)$ ，以及  $R$  為選自於下列所組成之組群中之至少一種成分： $C_1$ - $C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  直鏈、分支、不飽和或環狀烷氧基、經取代之芳基或未經取代之芳基、或經取代之含矽取代基。
40. 一種經安定化的環烯烴組成物，包含：
- 一種或多種環烯烴類，以及
- 選自於下列所組成之組群中的至少一種抗氧化劑化合物：2-(苄氧基)酚、4-苄氧基酚、4-苄基-2,6-二-第三丁基酚、2-(2-丁烯基)酚、2-(4-甲基苄基)酚、及 2,4,6-參-苄氧基酚，
- 其中該組成物於導入意圖用於該組成物之儲存或運送

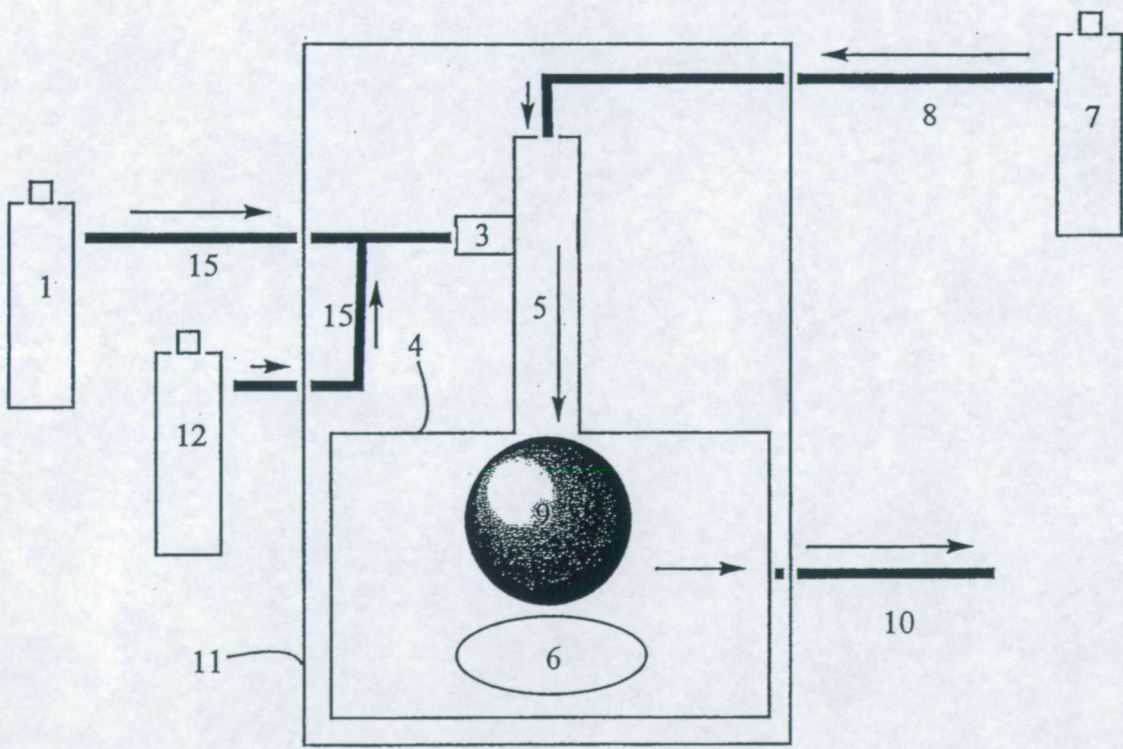


第 95133642 號專利申請案 申請專利範圍修正本 102 年 4 月 12 日

用之容器內後，以自下列所組成之組群中至少一種氣體淨化：氫、氖、氫、氬、氫、氬、氬、一氧化碳及二氧化碳所組成之組群。



第 1 圖



第 2 圖