



(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 I749067 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：106132149

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 19 日

(51)Int. Cl. : C01B21/088 (2006.01)

C01B33/107 (2006.01)

C07F7/08 (2006.01)

(30)優先權：2016/09/22 美國

62/398,174

(71)申請人：美商道康寧公司 (美國) DOW CORNING CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：雷肯 布萊恩 D REKKEN, BRIAN D. (US)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201326188A1

TW 201605874A

JP 8-277292A

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

無 SiH 之乙烯基二矽烷

(57)摘要

一種不含(沒有)矽鍵結氫原子的無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物。使用該無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物或這類化合物之集合體作為用於合成或製造矽雜原子化合物的起始材料或前驅體。從其合成的該等矽雜原子化合物；含有該等矽雜原子化合物之膜與裝置；製造該等無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物、矽雜原子化合物、膜及裝置的方法；以及該等無 SiH 之乙烯基二矽烷、矽雜原子化合物、膜及裝置的用途。

A SiH-free vinyl-disilane compound, which is free of (lacks) a silicon-bonded hydrogen atom. The use of the SiH-free vinyl-disilane compound, or a collection of such compounds, as a starting material or precursor for synthesizing or making silicon-heteroatom compounds. The silicon-heteroatom compounds synthesized therefrom; films of and devices containing the silicon-heteroatom compounds; methods of making the SiH-free vinyl-disilane compound, silicon-heteroatom compounds, films, and devices; and uses of the SiH-free vinyl-disilanes, silicon-heteroatom compounds, films, and devices.

I749067

發明摘要

※ 申請案號：106132149

※ 申請日：106/09/19※IPC分類：

【發明名稱】 無SiH之乙烯基二矽烷

SIH-FREE VINYLDISILANES

【中文】

一種不含（沒有）矽鍵結氫原子的無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物。使用該無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物或這類化合物之集合體作為用於合成或製造矽雜原子化合物的起始材料或前驅體。從其合成的該等矽雜原子化合物；含有該等矽雜原子化合物之膜與裝置；製造該等無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物、矽雜原子化合物、膜及裝置的方法；以及該等無 SiH 之乙烯基二矽烷、矽雜原子化合物、膜及裝置的用途。

【英文】

A SiH-free vinyldisilane compound, which is free of (lacks) a silicon-bonded hydrogen atom. The use of the SiH-free vinyldisilane compound, or a collection of such compounds, as a starting material or precursor for synthesizing or making silicon-heteroatom compounds. The silicon-heteroatom compounds synthesized therefrom; films of and devices containing the silicon-heteroatom compounds; methods of making the SiH-free vinyldisilane compound, silicon-heteroatom

compounds, films, and devices; and uses of the SiH-free vinylsilanes, silicon-heteroatom compounds, films, and devices.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【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】：無

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】 無SiH之乙烯基二矽烷

SIH-FREE VINYLDISILANES

【技術領域】

【0001】 無 SiH 之乙烯基二矽烷；從其合成的矽雜原子化合物；含有該等矽雜原子化合物之膜與裝置；製造該等無 SiH 之乙烯基二矽烷、矽雜原子化合物、膜及裝置的方法；以及該等無 SiH 之乙烯基二矽烷、矽雜原子化合物、膜及裝置的用途。

【先前技術】

【0002】 矽雜原子化合物之膜可作為電子裝置或微機電系統 (MEMS) 中的介電層、阻障層或應力源層。在組件存在下，藉由進行一或多種適合的前驅體化合物之膜沉積方法，可在需要這類作用的電子裝置或 MEMS 之組件的表面上形成膜。前驅體化合物係在組件之表面上蒸發並與之反應或分解的小分子、寡聚物、或巨分子，以這種方式在其上形成矽雜原子化合物之薄的適形塗層。為了形成表現令人滿意地膜，現有前驅體化合物可能需要在高溫下（例如，600°至 1,000 °C）加熱。

【發明內容】

【0003】 我們（本案發明人）已發現了現有前驅體化合物的問題。一些現有含雜質的前驅體化合物將污染電子裝置或 MEMS。為了形成令人滿意的矽雜原子化合物膜，一些現有的前驅體化合物必需在

所塗覆組份之熱敏性特徵降級的溫度下加熱。此外，一些膜可能係有缺陷的，例如，非所欲的厚度或密度或沒有令人滿意的均勻性。

【0004】 我們為一或多個這些問題提供技術解決方案。我們的技術解決方案包含不含（沒有）矽鍵結氫原子之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物。該技術解決方案進一步包含使用該無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物或這類化合物之集合體作為合成或製造矽雜原子化合物（其組成和結構與無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物不同）的起始材料或前驅體。該技術解決方案進一步包含從其合成的矽雜原子化合物；含有該等矽雜原子化合物之膜與裝置；製造該等無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物、矽雜原子化合物、膜及裝置的方法；以及該等無 SiH 之乙烯基二矽烷、矽雜原子化合物、膜及裝置的用途。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0005】 發明內容及摘要以引用方式併入此處。如本文中所使用，形容詞「無 SiH (SiH-free)」意指沒有矽鍵結氫原子的分子、或這類分子的集合體。用語「無 SiH 之乙烯基二矽烷 (SiH-free vinyl disilane compound)」意指由兩個矽原子與六個矽鍵結取代基所組成的分子，該等取代基之至少一者為矽鍵結乙烯基；或這類分子之集合體，它們係獨立地相同或不同。本發明係以說明性方式藉由揭示複數個代表性、非限制性實施例及實例而描述於本文中。在一些實施例中，本發明係以下編號態樣中任一者。

【0006】 態樣 1.一種無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其獨立地由 6 個矽鍵結取代基所組成，該等矽鍵結取代基選自 1 至 5 個矽鍵結乙烯基與 5 至 1 個分別獨立地選自矽鍵結氯原子與矽鍵結二烷基胺基之矽鍵結取代基；限制條件為當只有 1 個矽鍵結乙烯基時，至少有 1 個矽鍵結二烷基胺基。

【0007】 態樣 2.如態樣 1 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其中該等矽鍵結取代基分別由 1 至 5 個矽鍵結乙烯基及 5 至 1 個矽鍵結氯原子所組成。

【0008】 態樣 3.如態樣 2 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其係分別由 2 或 3 個矽鍵結乙烯基與 4 或 3 個矽鍵結氯原子所組成之全(氯，乙烯基)二矽烷。

【0009】 態樣 4.如態樣 2 或 3 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其係分別選自下列之全(氯，乙烯基)二矽烷：1,1-二乙烯基-1,2,2,2-四氯二矽烷、1,2-二乙烯基-1,1,2,2-四氯二矽烷、1,1,1-三氯-2,2,2-三乙烯基二矽烷、以及 1,1,2-三氯-1,2,2-三乙烯基二矽烷。即， $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-)_2\text{SiClSiCl}_3$ 、 $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-)\text{SiCl}_2\text{Si}(\text{Cl})_2(-(\text{H})\text{C}=\text{CH}_2)$ 、 $\text{Cl}_3\text{SiSi}(-(\text{H})\text{C}=\text{CH}_2)_3$ 、以及 $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-)\text{SiCl}_2\text{SiCl}(-(\text{H})\text{C}=\text{CH}_2)_2$ 。

【0010】 態樣 5.如態樣 1 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其中該等矽鍵結取代基分別由 1 至 5 個矽鍵結乙烯基、4 至 0 個矽鍵結氯原子、以及 5 至 1 個矽鍵結二烷基胺基所組成。

【0011】 態樣 6.如態樣 5 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其中該等矽鍵結取代基分別由 1 至 5 個矽鍵結乙烯基及 5 至 1 個矽鍵結二烷基胺基所組成。

【0012】 態樣 7.如態樣 5 或 6 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其中各二烷基胺基係獨立地選自 N,N-二乙基胺基、N-乙基-N-(1-甲基乙基)胺基、以及 N,N-二(1-甲基乙基)胺基。

【0013】 態樣 8.如態樣 6 或 7 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其係全(二烷基胺基，乙烯基)二矽烷，其中該等矽鍵結取代基由 4 個矽鍵結乙烯基及 2 個矽鍵結二烷基胺基所組成。

【0014】 態樣 9.如態樣 8 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其係分別獨立地選自以下之全(二烷基胺基，乙烯基)二矽烷：1,2-雙(N,N-二乙基胺基)-1,1,2,2-四乙烯基二矽烷及 1,2-雙(N,N-二(1-甲基乙基)胺基)-1,1,2,2-四乙烯基二矽烷。即， $[(CH_3CH_2)_2N-](H_2C=C(H)-)_2SiSi-(H)C=CH_2)_2[-N(CH_2CH_3)_2]$ 及 $[(CH_3)_2CH)_2N-](H_2C=C(H)-)_2SiSi-(H)C=CH_2)_2[-N(CH(CH_3)_2)_2]$ 。

【0015】 態樣 10.如態樣 5 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其中該等矽鍵結取代基分別由 1 至 4 個矽鍵結乙烯基、4 至 1 個矽鍵結氯原子、以及 4 至 1 個矽鍵結二烷基胺基所組成。

【0016】 態樣 11.如態樣 10 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其中各二烷基胺基係獨立地選自 N,N-二乙基胺基、N-乙基-N-(1-甲基乙基)胺基、以及 N,N-二(1-甲基乙基)胺基。

【0017】 態樣 12.如態樣 10 或 11 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其係由 1 至 3 矽鍵結乙烯基、4 至 1 個矽鍵結氯原子、以及 2 至 1 個矽鍵結二烷基胺基所組成之全(氯，二烷基胺基，乙烯基)二矽烷。

【0018】 態樣 13.如態樣 12 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其係分別獨立地選自下列之全(氯，二烷基胺基，乙烯基)二矽烷：1,2-雙(N,N-二乙基胺基)-1,1-二氯-2,2-二乙烯基二矽烷、1-(N,N-二(1-甲基乙基)胺基)-1,1,2,2-四氯-2-乙烯基二矽烷、1-(N,N-二(1-甲基乙基)胺基)-1,1,2-三氯-2,2-二乙烯基二矽烷、以及 1-(N,N-二(1-甲基乙基)胺基)-1,1-二氯-2,2,2-三乙烯基二矽烷。即，
 $[(CH_3CH_2)_2N-](H_2C=C(H)-)_2SiSiCl_2[-N(CH_2CH_3)_2]$ 、
 $[((CH_3)_2CH)_2N-SiCl_2SiCl_2(-H)C=CH_2]$ 、 $[((CH_3)_2CH)_2N-SiCl_2SiCl(-H)C=CH_2)_2]$ 、以及
 $[((CH_3)_2CH)_2N-SiCl_2Si(-H)C=CH_2)_3]$ 。

【0019】 態樣 14.一種製造無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物的方法，該化合物獨立地由 6 個矽鍵結取代基所組成，該等矽鍵結取代基選自 1 至 5 個矽鍵結乙烯基與 5 至 1 個分別獨立地選自矽鍵結氯原子及矽鍵結二烷基胺基之矽鍵結取代基；限制條件為當只有 1 個矽鍵結乙烯基時，至少有 1 個矽鍵結二烷基胺基，該方法包含使無 SiH 之氯二矽烷化合物（其獨立地由 6 個選自 1 至 6 個矽鍵結氯原子及 5 至 0 個矽鍵結二烷基胺基所組成之矽鍵結取代基所組成）與自 1 至 5 莫耳當量之乙烯基氯化鎂或與自 0.5 至 2.5 莫耳當量之二乙烯基鎂接觸，以給出包含無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物之反應產物。用語「無 SiH 之

氯二矽烷化合物 (SiH-free chlorodisilane compound)」意指由兩個矽原子與六個矽鍵結取代基所組成之分子，該等取代基之至少一者為矽鍵結氯原子；或這類分子之集合體，它們係獨立地相同或不同。

【0020】 態樣 15.如態樣 14 之方法，其中該無 SiH 之氯二矽烷化合物係 1,1,1,2,2,2-六氯二矽烷及態樣 2 至 4 中任一者之無 SiH 之乙烯基二矽烷。藉由調整乙烯基氯化鎂或二乙烯基鎂之莫耳數對 1,1,1,2,2,2-六氯二矽烷之莫耳數的莫耳比，本態樣之方法可能有利地用於合成該全(氯，乙烯基)二矽烷之各種位置異構物。可製備二或更多種位置異構物之不同混合物，混合物可接著進行分餾或氣相層析術以使位置異構物彼此分離，以給出不同經純化之全(氯，乙烯基)二矽烷化合物。為說明之用，使 1,1,1,2,2,2-六氯二矽烷與 0.2 莫耳當量之乙烯基氯化鎂或 0.1 莫耳當量之二乙烯基鎂接觸，可給出 1,1,1,2,2-五氯-2-乙烯基二矽烷、1,1-二乙烯基-1,2,2,2-四氯二矽烷、及 1,2-二乙烯基-1,1,2,2-四氯二矽烷之主要混合物。可替代地，使 1,1,1,2,2,2-六氯二矽烷與過量莫耳當量之乙烯基氯化鎂或前述過量莫耳當量之一半之二乙烯基鎂接觸，可給出 1,1,1,2,2,2-六乙烯基二矽烷、1-氯-1,1,2,2,2-五乙烯基二矽烷、1,1-二氯-1,2,2,2-四乙烯基二矽烷、1,2-二氯-1,1,2,2-四乙烯基二矽烷、及 1,1,1,2,2,2-六乙烯基二矽烷之主要混合物。可替代地，使用 3 莫耳當量之乙烯基氯化鎂或 1.5 莫耳當量之二乙烯基鎂，可給出 1,1-二乙烯基-1,2,2,2-四氯二矽烷、1,2-二乙烯基-1,1,2,2-四氯二矽烷、1,1,1-三氯-2,2,2-三乙烯基二矽烷、1,1,2-三氯-1,2,2-三乙烯基二矽烷、1,1-二氯-1,2,2,2-四乙烯基二矽烷、及 1,2-二

氯-1,1,2,2-四乙基二矽烷之主要混合物。將來自混合物之各者的位置異構物彼此分離，以給出選自下列複數個經純化之全(氯，乙基)二矽烷化合物：1,1,1,2,2-五氯-2-乙基二矽烷、1,1-二乙基-1,2,2,2-四氯二矽烷、1,2-二乙基-1,1,2,2-四氯二矽烷、1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二矽烷、1,1,2-三氯-1,2,2-三乙基二矽烷、1,1-二氯-1,2,2,2-四乙基二矽烷、1,2-二氯-1,1,2,2-四乙基二矽烷、1-氯-1,1,2,2,2-五乙基二矽烷、以及 1,1,1,2,2,2-六乙基二矽烷。

【0021】 態樣 16.如態樣 14 之方法，其中該無 SiH 之氯二矽烷化合物係全(二烷基胺基，氯)二矽烷及態樣 5 至 13 中任一者之無 SiH 之乙基二矽烷。在一些態樣中，該全(二烷基胺基，氯)二矽烷係 1-二烷基胺基-1,1,2,2,2-五氯二矽烷或 1,2-雙(二烷基胺基)-1,1,2,2-四氯二矽烷。

【0022】 一般而言，使用乙基氯化鎂或二乙基鎂的反應係在無水、未經取代之二烷基醚溶劑（諸如二乙基醚）中進行。未經取代的環狀醚（諸如無水四氫呋喃(THF)或 1,4-二氧六環）係不利的，因為咸信它們可非所欲的與 1,1,1,2,2,2-六氯二矽烷反應。市售格任亞(Grignard)溶液（配於未經取代的環狀醚中）可以藉由任何適合的手段溶劑交換成未經取代的二烷基醚。舉例而言，乙基氯化鎂之含 THF 溶液可在真空下經乾燥以給出基本上由乙基氯化鎂所組成的殘留物且不含（沒有）THF，並且接著將該殘留物溶解或懸浮在無水二乙基醚中以給出乙基氯化鎂在二乙基醚中的無 THF 溶液或漿液。一般而言，使用乙基氯化鎂或二乙基鎂的反應係在自 -80° 至 $+10^{\circ}\text{C}$ 之反應

溫度進行，該反應可在惰性氛圍（諸如無水分子氮氣體、無水氮氣或無水氫氣）中施行。

【0023】 態樣 17.如態樣 16 之方法，其中在後續的步驟中，藉由使具有（多個）矽鍵結二烷基胺基之無 SiH 之乙烯基二矽烷與二莫耳當量之氯化氫（對每莫耳當量之（多個）矽鍵結二烷基胺基）接觸，將該無 SiH 之乙烯基二矽烷之各矽鍵結二烷基胺基改轉換矽鍵結氯原子，以給出對應的全(氯，乙烯基)二矽烷。此處製成的對應的全(氯，乙烯基)二矽烷可以係態樣 2 至 4 中之任一者。本態樣之方法可有利地用於合成不對稱的全(氯，乙烯基)二矽烷及全(氯，二烷基胺基，乙烯基)二矽烷化合物，該全(氯，乙烯基)二矽烷或全(氯，二烷基胺基，乙烯基)二矽烷在一個矽原子上具有 1 至 3 個乙烯基，而另一個矽原子上沒有乙烯基。為說明之用，使 1-二(1-甲基乙基)胺基-1,1,2,2,2-五氯二矽烷與 3 莫耳當量的乙烯基氯化鎂接觸，給出 1-二(1-甲基乙基)胺基-1,1-二氯-2,2,2-三乙烯基二矽烷： $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2 + 3 \text{H}_2\text{C}=\text{CHMgCl} \rightarrow (\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_3\text{SiSiCl}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ 。必要時，使該 1-二(1-甲基乙基)胺基-1,1-二氯-2,2,2-三乙烯基二矽烷與二莫耳當量之氯化氫接觸，給出乾淨地 1,1,1-三氯-2,2,2-三乙烯基二矽烷： $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_3\text{SiSiCl}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow (\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_3\text{SiSiCl}_3$ 。

【0024】 一般而言，使用氯化氫的反應係在未經取代之烴類溶劑（諸如烷烴或異烷烴）中進行。該反應係通常在自-80°至+10°C之反應溫度下進行。該反應可在惰性氛圍（諸如無水分子氮氣、無水氮氣或無水氫氣）中施行。

【0025】 態樣 18.如態樣 14 至 17 中任一者之方法進一步包含純化所製成之無 SiH 之乙烷基二矽烷，以給出其含有 70 至 100 面積百分比（氣相層析術）（「面積%(GC)」）的其主體形式。可藉由任何合宜的手段（諸如氣相層析術或分餾）完成中間體與產物之純化。該純化可在真空下（例如，真空中）或在惰性氛圍（諸如無水分子氮氣體、無水氬氣或無水氦氣）中施行。

【0026】 態樣 19.一種處理一基材之一初始表面的方法，該方法包含第一接觸步驟，其包含使該基材之初始表面與選自以下的無 SiH 之乙烷基二矽烷化合物的蒸氣接觸：六乙烷基二矽烷、1,1,1,2,2-五氯-2-乙烷基二矽烷之無 SiH 之乙烷基二矽烷化合物、或態樣 1 至 13 中任一者之該無 SiH 之乙烷基二矽烷化合物，使用第一沉積方法，在該基材上給出包含一經處理之表面之產物。在第一接觸步驟之前，該基材之初始表面係準備好接收矽雜原子化合物且可能需要介電層、阻障層或應力源層。基材之初始表面與基材之經處理之表面在組成物、反應性或功能性之至少一者不同。

【0027】 態樣 20.一種製造矽雜原子化合物的方法，該方法包含第一接觸步驟，其包含使該基材之該初始表面與選自六乙烷基二矽烷、1,1,1,2,2-五氯-2-乙烷基二矽烷之無 SiH 之乙烷基二矽烷化合物、或如態樣 1 至 13 中任一者之該無 SiH 之乙烷基二矽烷化合物的蒸氣接觸，使用第一沉積方法在該基材上給出一經處理之表面；以及第二接觸步驟，其包含使該基材之該初始表面或該經處理之表面與含（多個）氮原子、（多個）氧原子、（多個）碳原子、或其任二或更多個原

子之組合的前驅體材料之蒸汽或電漿接觸，使用第二沉積方法，以給出與該基材之初始或經處理之表面、或在該基材之初始或經處理之表面之上所形成的包含矽雜原子化合物之產物。在第一接觸步驟之前，該基材之初始表面係準備好接收矽雜原子化合物且可能需要介電層、阻障層或應力源層。基材之初始表面與基材之經處理之表面在組成物、反應性或功能性之至少一者不同。第一沉積方法與第二沉積方法可相同或不同。第一沉積方法與第二沉積方法之一或二者可以係成膜方法。矽雜原子化合物之組成物與基材之經處理之表面以及基材之初始表面之組成物不同。在基材之初始表面上，該矽雜原子化合物可經製造作為膜、微粒固體、或經設計之結構。

【0028】 在態樣 19 或 20 的方法中，該無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物係分子或分子之集合體，其中各分子係獨立地與另一分子相同或不同。在該無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物之一些實施例中係六乙烯基二矽烷、可替代地 1,1,1,2,2-五氯-2-乙烯基二矽烷、可替代地如態樣 1 至 13 中任一者之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物。

【0029】 態樣 21.如態樣 20 之方法，其中含（多個）氮原子之前驅體材料係分子氮、氨、肼、有機肼、氫化疊氮、一級胺、或二級胺；含（多個）氧原子之前驅體材料係分子氧、臭氧、水、一氧化二氮(N_2O)、或過氧化氫；以及含（多個）碳原子之該前驅體材料係甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、氯甲基矽烷、具有自 1 至 5 個 Si 原子之全甲基矽烷、或具有 1 至 5 個 Si 原子之甲基氫矽烷。

【0030】 態樣 22.如態樣 20 或 21 之方法，其中該前驅體材料進一步含有（多個）矽原子、（多個）氫原子、（多個）氯原子、或其任二或更多個原子之組合。

【0031】 態樣 23.如態樣 20 至 22 中任一者之方法，其中(i)在施行第二接觸步驟之前完成第一接觸步驟，使得第二接觸步驟包含使該基材之經處理之表面與前驅體材料之該蒸汽或電漿接觸；或(ii)該方法包含原子層沉積；或(iii)同時係(i)和(ii)。在一些態樣中，該方法係(i)、可替代地(ii)、可替代地(iii)。該原子層沉積可以係電漿增強式。

【0032】 態樣 24.如態樣 20 至 22 中任一者之方法，其中(i)第一與第二接觸步驟係同時地施行，使得第二接觸步驟包含使該基材之初始表面與前驅體材料之該蒸汽或電漿接觸；或(ii)該方法包含化學氣相沉積；或(iii)同時係(i)和(ii)。在一些態樣中，該方法係(i)、可替代地(ii)、可替代地(iii)。該化學氣相沉積可以係電漿增強式。

【0033】 態樣 25.如態樣 20 至 24 中任一者之方法，其中(i)所製成的矽雜原子化合物係碳化矽、氮化矽、二氧化矽、氧氮化矽、碳氮化矽、氧碳化矽或氧碳氮化矽；或(ii)所製成的矽雜原子化合物在基材之初始表面上呈膜的形狀；或(iii)同時係(i)和(ii)。

【0034】 態樣 26.如態樣 20 至 25 中任一者之方法，其進一步包含自該基材產物分離出該矽雜原子化合物產物之步驟，如此以給出經分離之矽雜原子化合物作為獨立主體形式。

【0035】 態樣 27.一種矽雜原子化合物，其係藉由如態樣 20 至 26 中任一者之方法所製成。

【0036】 態樣 28.一種製成物品，其包含藉由如態樣 19 至 26 中任一項之方法所製成的產物或如態樣 27 之矽雜原子化合物。該製成物品可以係一電子裝置或一微機電系統(MEMS)，其中該產物係該電子裝置或 MEMS 之一組件。

【0037】 在一些態樣中，在本文中所述之各矽鍵結二烷基胺基係獨立地為式 $(R^N)_2N-$ ，其中各 R^N 獨立地係 (C_1-C_4) 烷基、可替代地 (C_1-C_3) 烷基、可替代地 (C_2-C_4) 烷基、可替代地 (C_2-C_3) 烷基、可替代地甲基、可替代地乙基、可替代地 (C_3) 烷基、可替代地 (C_4) 烷基。

【0038】 我們對幾個問題提出技術解決方案。一個技術解決方案係前驅體，即用於形成矽雜原子化合物的態樣 1 至 13 中任一者之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物。

【0039】 另一個技術解決方案係處理基材之表面的方法。該基材之表面係需要處理。

【0040】 另一個技術解決方案係形成矽雜原子化合物的方法，該新方法包含使用態樣 1 至 13 中任一者之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物作為前驅體。

【0041】 另一個技術解決方案係將沉積溫度降低至 600°C 之下的方式。

【0042】 全(二烷基胺基，氯)二矽烷（諸如 1-二烷基胺基-1,1,2,2,2-五氯二矽烷或 1,2-雙(二烷基胺基)-1,1,2,2-四氯二矽烷）可藉由任何適合的方法來合成，該方法包含使（多種）二烷基胺基的來源與六氯二矽烷（ $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$ ，也寫為 $\text{ClSiCl}_2\text{SiCl}_3$ ）反應。為說明之

用，該 1-二烷基胺基-1,1,2,2,2-五氯二矽烷可藉由此處所示的反應合成：二烷基胺（例如， $[(CH_3)_2CH]_2NH + Cl_3SiSiCl_3 \rightarrow [(CH_3)_2CH]_2NSiCl_2SiCl_3 + \text{「HCl」}$ ，其中「HCl」表示正式反應的副產物，其通常與除酸劑反應（如下所述）以產生鹽。當該二烷基胺基係二(1-甲基乙基)胺基時，也稱為二異丙基胺基，正式製程之一個實例為： $2 [(CH_3)_2CH]_2NH + Cl_3SiSiCl_3 \rightarrow [(CH_3)_2CH]_2NSiCl_2SiCl_3 + [(CH_3)_2CH]_2NH_2Cl$ 。 $[(CH_3)_2CH]_2NH_2Cl$ 鹽可在反應中沉澱，並可從該反應中分離（諸如經由過濾或傾析）。製程可包含在烴媒劑中，使六氯二矽烷與二烷基胺基的來源接觸，以給出 1-二烷基胺基-1,1,2,2,2-五氯二矽烷；其中，相對於六氯二矽烷，該二烷基胺基之來源為 0.50 至 1.19 莫耳當量的金屬二烷基醯胺[例如， $(i\text{-Pr})_2N]_mM^A$ ，其中下標 m 係 1 或 2，其中當 m 係 1 時， M^A 係元素週期表的 I 族元素，且當 m 係 2 時， M^A 係元素週期表的 II 族元素]，或者該二烷基胺基之來源為 1.0 至 2.39 莫耳當量之二烷基胺（例如， $[(CH_3)_2CH]_2NH$ ），或者該二烷基胺基之來源為 0.50 至 1.19 莫耳當量之二烷基胺（例如， $[(CH_3)_2CH]_2NH$ ）與 0.50 至 1.19 莫耳當量之吡啶化合物或三烷基胺 ($Alkyl_3N$) 之混合物，其中各烷基獨立地為 $(C_2\text{-}C_{10})$ 烷基。吡啶化合物的實例為吡啶和 2,6-二甲基吡啶。

【0043】 為進一步說明之用，該 1,2-雙(二烷基胺基)-1,1,2,2-四氯二矽烷（其中各二烷基胺基係相同）可用合成 1-二烷基胺基-1,1,2,2,2-五氯二矽烷所描述的類似方式來合成（除了其中二烷基胺基之來源對六氯二矽烷之莫耳比係加倍的）。舉例而言，相對於六氯二矽

烷，該二烷基胺基之來源為自 1.00 至 2.38 莫耳當量的金屬二烷基醯胺，[例如， $(\text{Et})_2\text{N}]_m\text{M}^A$ ，其中下標 m 係 1 或 2，其中當 m 係 1 時， M^A 係元素週期表 I 族元素，且當 m 係 2 時， M^A 係元素週期表 II 族元素]，或者該二烷基胺基之來源為自 2.0 至 4.78 莫耳當量之二烷基胺（例如， $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH}$ ），或者該二烷基胺基之來源為自 1.00 至 2.38 莫耳當量之二烷基胺（例如， $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}]$ ）與自 1.00 至 2.38 莫耳當量之吡啶化合物或三烷基胺(Alkyl_3N)之混合物，其中每個烷基獨立地為 $(\text{C}_2\text{-C}_{10})$ 烷基。

【0044】 為進一步說明之用，該 1,2-雙(二烷基胺基)-1,1,2,2-四氯二矽烷（其中該二烷基胺基係不同）可首先自第一個二烷基胺基之來源（例如自 1.0 至 2.39 莫耳當量的 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH}$ ）合成 1-二烷基胺基-1,1,2,2,2-五氯二矽烷的類似方式來合成，以給出 1-二烷基胺基-1,1,2,2,2-五氯二矽烷（例如，1-二(1-甲基乙基胺基)-1,1,2,2,2-五氯二矽烷）的中間體。接著使該中間體與第二個二烷基胺基（例如，二乙基胺基，其與第一個二烷基胺基不同）之來源接觸以給出 1,2-雙(二烷基胺基)-1,1,2,2-四氯二矽烷，其中該等二烷基胺基係不同（例如，1-二乙基胺基-2-二(1-甲基乙基)胺基-1,1,2,2-四氯二矽烷）。

【0045】 合成全(二烷基胺基，氯)二矽烷的製程可在烴媒劑或醚媒劑中實行。醚媒劑可包含二矽基醚、二烴基醚、或烷二醇二烷基醚、或其任二或更多者之混合物。二烴基醚可以是直鏈醚、環醚、或二芳基醚、或其任二或更多者之混合物。醚媒劑的實例為二乙基醚、二甲基醚、四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、四乙二醇二甲基醚。烷二

醇二烷基醚可為伸丁二醇二(C₁-C₄)烷基醚、丙二醇二(C₂-C₄)烷基醚、乙二醇二(C₃ 或 C₄)烷基醚、或其任二或更多者之混合物。烴媒劑可包含具有至少 5 個碳原子之烷烴、具有至少 5 個碳原子之環烷、具有至少 6 個碳原子之芳烴、或其任二或更多者之混合物。烴媒劑可包含戊烷、己烷、己烷、環己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯、或其任二或更多者之混合物。

【0046】 烴媒劑的組成物可經設想以優化接觸步驟（例如，選擇具有用於達到所欲反應溫度的沸點的烴媒劑或缺乏溶解反應副產物的能力的烴媒劑使得後者可被沈澱）。除此之外或可替代地，烴媒劑的組成物可經設想以優化可選的分離步驟（例如，選擇具有所欲沸點的烴媒劑，使得能夠在不蒸發全(二烷基胺基，氯)二矽烷的情況下實現其蒸發）。烴媒劑可由碳和氫原子組成或可為由碳、氫和鹵素原子組成的鹵化烴媒劑。由 C 和 H 原子組成的烴媒劑可為烷烴、芳烴、及其任二或更多者之混合物。烷烴可為己烷、環己烷、庚烷、異烷烴、或其任二者或更多者之混合物。芳烴可為甲苯、二甲苯、或其任二者或更多者之混合物。鹵化烴媒劑可為二氯甲烷或氯苯。具有不同烴媒劑組成物的製程可以在至少一種結果、性質、功能、及/或用途中彼此不同。不同烴媒劑組成物可為全(二烷基胺基，氯)二矽烷、（多種）二烷基胺基的來源、反應副產物、或其任二或更多者之組合提供不同的溶解性。

【0047】 根據本文中所描述的合成方法，六氯二矽烷可使用作為起始材料以合成無 SiH 之乙炔基二矽烷之任何實施例。六氯二矽烷可

購自商業來源諸如 Dow Corning Corporation (The Dow Chemical Company 之全資子公司)，或者可藉由適合的方法合成。

【0048】 所製備主體形式的無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物可以具有足夠的純度以用於製造矽雜原子化合物之方法中。在一些實施例中，所製備的無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物之主體形式可能需要純化。無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物之合成可進一步包含純化其之主體形式（諸如藉由分餾或氣相層析術）。

【0049】 無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物之主體形式以及其他前驅體材料之純度可藉由 ^{29}Si -NMR、逆相液相層析術、或更可能的是藉由如後所述的氣相層析術(GC)來測定。例如，由 GC 測定的純度可以自 60 面積%至 $\leq$ 100 面積%(GC)、可替代地自 70 面積%至 $\leq$ 100 面積%(GC)、可替代地自 80 面積%至 $\leq$ 100 面積%(GC)、可替代地自 90 面積%至 $\leq$ 100 面積%(GC)、可替代地自 93 面積%至 $\leq$ 100 面積%(GC)、可替代地自 95 面積%至 $\leq$ 100 面積%(GC)、可替代地自 97 面積%至 $\leq$ 100 面積%(GC)、可替代地自 99.0 面積%至 $\leq$ 100 面積%(GC)。各 $\leq$ 100 面積%(GC)可獨立地如先前所定義。

【0050】 矽雜原子化合物由矽與至少一個選自碳、氮及氧的雜原子所組成。矽雜原子化合物可由以下所組成：碳化矽(Si 與 C 原子)、氮化矽(Si 與 N 原子)、二氧化矽(Si 與 O 原子)、碳氮化矽(Si、C、與 N 原子)、氧碳化矽(Si、C、與 O 原子)、氧碳氮化矽(Si、C、N、與 O 原子)、或氧氮化矽(Si、N、與 O 原子)。該矽雜原子化合物之主體形式（二或更多種分子之集合體）可能不含另外的元素或，可選地，可進

一步含有一或多種摻雜物及/或一或多種雜質。摻雜物係除 Si、C、N、與 O 之外的元素，其係有意地以測量的量加至主體形式中以增強在特別應用中該主體材料之性質。雜質係除 Si、C、N、與 O 以及污染主體形式的摻雜物之外的元素，其中（多種）雜質元素濃度越低越好。理想地矽雜原子化合物之主體形式係不含雜質（即（多種）雜質元素濃度為 0%）。

【0051】 製造矽雜原子化合物的方法包含第一與第二沉積方法。在本文中可使用的沉積方法不特別限制且包括眾所周知之任一種沉積技術、沉積裝置、以及用於將矽雜原子化合物沉積到基材上之操縱前驅體材料的相關操作條件。適合使用於製造矽雜原子化合物之方法中的沉積技術、裝置與它們相關的操作條件通常係本領域眾所周知的。沉積方法通常涉及將基材放置在沉積裝置之反應腔室中；抽空容納該基材的反應腔室；在反應腔室中加熱該基材；在反應腔室外產生一或多種前驅體；將（多種）前驅體進料到反應腔室中，其中當使用二或更多種前驅體時，其可以依序地或同時地進料；並且或允許（多種）前驅體經吸附在加熱的基材之表面上（其中它們可分解以形成矽雜原子化合物）；或進行化學反應以給出呈蒸汽形式之矽雜原子化合物（隨後吸附在加熱的基材之表面上）；停止（多種）前驅體之進料，冷卻該基材並將其自反應腔室移出以給出產物。

【0052】 在某些實施例中，各沉積方法獨立地包含物理氣相沉積、原子層沈積(ALD)、或化學氣相沈積(CVD)。該物理氣相沉積方法可包含濺鍍。適合的濺鍍方法包括直流(DC)磁控濺射法、離子束濺

鍍法、反應濺鍍法、以及離子輔助濺鍍法。一般而言，該沉積方法包含 ALD 或 CVD。

【0053】 適合的 ALD 方法包括電漿增強原子層沉積法 (PEALD)、空間原子層沉積法(SALD)以及熱原子層沉積法(TALD)。當用 PEALD 方法時，該電漿可以係前述電漿之任一者。該電漿可以可選地進一步包含載氣諸如分子氮或氬氣體。電漿係由電漿形成氣體所形成，其可包含分子氮與分子氬之混合物。

【0054】 適合的 CVD 方法包括以下之方法：簡單熱氣相沉積、電漿增強化學氣相沉積(PECVD)、電子迴旋共振(ECRCVD)、大氣壓化學氣相沉積(APCVD)、低壓化學氣相沉積(LPCVD)、超高真空化學氣相沉積(UHVCVD)、氣溶膠輔助化學氣相沉積(AACVD)、直接液體注入化學氣相沉積(DLICVD)、微波電漿輔助化學氣相沉積(MPCVD)、遠端電漿增強化學氣相沉積(RPECVD)、原子層化學氣相沉積(ALCVD)、熱絲化學氣相沉積(HWCVD)、混合物理化學氣相沉積(HPCVD)、快速熱化學氣相沉積(RTCVD)、及氣相磊晶化學氣相沉積(vapor-phase epitaxy chemical vapor deposition, VPECVD)、光輔助化學氣相沉積(photo-assisted chemical vapor disposition, PACVD)及火焰輔助化學氣相沉積(FACVD)。

【0055】 CVD 方法可使用 CVD 裝置進行，其係可流動化學氣相裝置、熱化學氣相沉積裝置、電漿增強化學氣相沉積裝置、光化學氣相沉積裝置、電子迴旋共振裝置、感應耦合電漿裝置、磁約束電漿裝置、低壓化學氣相沉積裝置、或噴射氣相沉積裝置。在某些實施例

中，該 CVD 技術與裝置包含電漿增強化學氣相沉積，可替代地低壓化學氣相沉積。適合的 CVD 技術與裝置係循環式 CVD 技術與循環式 CVD 裝置。

【0056】 濺鍍、ALD、或 CVD 沉積裝置之反應腔室係容積式地封閉空間。該反應腔室可主控操作條件並容納形成該矽雜原子化合物的基材。在沉積方法期間，將無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物、前驅體材料以及任何其他沉積材料（例如，惰性氣體或反應性物種）進料到反應腔室中。該進料可係依序的或同時的。用於形成矽雜原子化合物膜的蒸汽、氣體、或電漿可在反應腔室中混合與反應。該反應形成蒸氣狀態之適當膜元素或分子。接著該元素或分子沉積在基材（例如，半導體晶圓）上並積累以形成膜。在所有其他條件同等的情況下，元素或分子允許積累的時間越長，膜的厚度越大。

【0057】 用於製造矽雜原子化合物之方法並獲得不同膜厚的技術、裝置、及操作條件係可優化的。優化可基於諸如具體的無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物及/或前驅體材料，以及用在該方法中之任何其他材料之考量、製得的矽雜原子化合物之特定組成、矽雜原子化合物之所欲純度、基材之幾何組態、意在併入或使用矽雜原子化合物的裝置或應用、以及經濟（成本）考量。額外考量為在反應腔室中的溫度與壓力、無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物之氣體相濃度、任何額外反應物氣體濃度（例如，任何碳前驅物材料、氮前驅物材料、及/或氧前驅物材料之氣體濃度）、總氣體流、基材溫度、以及基材安定性。氧前驅物材料，臭氧，可以在空氣中自 > 0 體積/體積百分比(v/v%)至 5 v/v%之

濃度或在分子氧中自 > 0 v/v%至 14 v/v%之濃度遞送。無論優化與否，該操作條件藉由在反應腔室中產生化學反應（諸如無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物與任何其他前驅體材料之熱解、氧化、還原、水解、胺解（例如，胺化）、碳化、或其任二或更多者之組合）導致矽雜原子化合物的形成。

【0058】 沉積方法通常需要對反應腔室添加能量，諸如在無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物、前驅體材料及任何其他沉積材料進料到其中之前，將反應腔室抽空並對反應腔室與容納在其中的基材加熱。沉積方法可在低於大氣壓力（諸如 1 至 $13,000$ 帕斯卡(Pa)、可替代地 1 至 $1,300$ Pa、可替代地 10 至 $1,300$ Pa、可替代地 130 至 $1,300$ Pa）下進行。該沉積方法實行的溫度可以是恆溫的或是動態的。習知沉積方法（不使用無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物）通常需要顯著較高的溫度，諸如大於 600°C 、例如 600° 至 1000°C 。然而，咸信該無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物可以在遠遠較低溫度的沉積方法中利用，例如自 100° 至 700°C 、可替代地自 200° 至 700°C 、可替代地自 200° 至 $< 600^{\circ}\text{C}$ 、可替代地自 200° 至 500°C 、可替代地自 200° 至 400°C 、可替代地自 100° 至 300°C 。

【0059】 製造矽雜原子化合物的方法之一些實施例可進一步包括包含一氧化二氮(N_2O)的反應性環境。在這些實施例中，在一氧化二氮存在下，該方法通常涉及分解該無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物。這類方法通常描述於 US 5,310,583。相對於不包括一氧化二氮的方法之實施例，一氧化二氮可以修飾實施例所製得矽雜原子化合物之組成。

【0060】 製造矽雜原子化合物的方法之一些態樣可進一步包括惰性氣體，其可與該無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物及/或前述前驅體材料之任一者組合使用。惰性氣體的實例係氮、氬、及其混合物。舉例而言，氮可與無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物及/或含碳前驅物、含氮前驅物、以及含氧前驅物之任一者在該方法之實施例中組合使用，其中所形成之該矽雜原子化合物分別係矽碳化合物、矽氮化合物、或矽氧化合物。

【0061】 基材一般使用在方法中以提供矽雜原子化合物合成或在其合成後沉積的地方。該基材在組成或形狀上不特別限制。在某些實施例中，在操作條件（諸如沉積裝置之反應腔室中的溫度與反應性環境）下該基材具有足夠的熱及/或化學安定性。適合的基材可以係由矽酸鹽玻璃、金屬、塑膠、陶瓷、或半導體材料所組成。半導體材料可以係元素矽（例如，單晶矽、多晶矽、或非晶矽）。沉積矽雜原子化合物的基材之表面可以係平坦（平面的）或經圖案化。該經圖案化表面可具有以下範圍之寬高比特徵：自 1 至 500、替代地自 1 至 50、替代地自 10 至 50。該沉積方法可形成適形地塗覆基材之平坦或經圖案化表面的膜。該基材之經圖案化表面的圖案是可以被這樣設計的，即於其上形成的矽雜原子化合物膜具有設計好的互補形狀。

【0062】 沉積方法一般形成矽雜原子化合物作為膜。該膜在一個維度受到限制，其可稱作厚度。該膜可以係非晶或結晶材料。該膜可以係磊晶。矽雜原子化合物膜可以係矽碳膜、矽氮膜、或矽氧膜。（例如氮化矽、碳氮化矽、氧氮化矽、或氧碳氮化矽膜），或者是矽氮膜、

或矽氧膜（如氮化矽、氧化矽）。本方法所形成之矽碳膜含有 Si 及 C 原子以及可選地 N 及/或 O 原子。本方法所形成之矽氮膜含有 Si 及 N 原子以及可選地 C 及/或 O 原子。本方法所形成之矽氧膜含有 Si 及 O 原子以及可選地 C 及/或 N 原子。在一些態樣中，該膜係經沉積在矽晶圓上。在一些態樣中，矽雜原子化合物係氮化矽、可替代地碳化矽、可替代地二氧化矽、可替代地氧氮化矽、可替代地碳氮化矽、可替代地氧碳化矽、可替代地氧碳氮化矽。

【0063】 可使用不同沉積方法或操作條件來形成具不同厚度之矽雜原子化合物膜。特定的沉積方法以及操作條件將對膜之結構與性質有所影響。通常，控制膜結構的定向、膜聚結之方式、膜的均勻性、以及膜的結晶/非結晶結構係可能的。特定膜之厚度可以係均勻，並且可對膜之不同預期最終用途製造具有不同厚度的不同膜。舉例來說，矽雜原子化合物膜的一個實施例可具有數奈米的厚度，而另一個實施例可具有數微米的厚度，且又另一個實施例可具有更大或更小的厚度或落在這些值之間的厚度。在一些實施例中，該膜具有自 0.01 至 1,000 奈米(nm)之厚度、可替代地 0.1 至 100 nm、可替代地 1 至 100 nm。

【0064】 一旦形成，該矽雜原子化合物（例如，其膜）被當作（即）未覆蓋狀態使用。該膜可以於當其沉積在基材上的時候使用，或者在使用膜之前可將膜自基材分離。

【0065】 可替代地，矽雜原子化合物（例如，其膜）可選地被一或多種頂塗層覆蓋。各頂塗層可獨立地由矽雜原子化合物之實施例或不同材料組成，並且可獨立地藉由製造矽雜原子化合物之方法或藉由

不同（非本發明）的方法來形成。非本發明的方法可以使用不同於無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物的前驅體材料。可覆蓋矽雜原子化合物（之膜）的頂塗層之實例係 SiO₂ 塗層、SiO₂/改質陶瓷氧化物層、含矽塗層、含矽碳塗層、含碳化矽塗層、含矽氮塗層、含氮化矽塗層、含矽氮碳塗層、含矽氧氮塗層、及/或類鑽石碳塗層。此等頂塗層及適合的製造方法通常係所屬技術領域中已知。

【0066】 因為無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物含有兩個 Si-N 鍵，在一些實施例中，可利用該無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物去形成氮化矽膜而不使用含氮前驅體。可替代地，必要時，也可以使用含氮前驅體。

【0067】 該矽雜原子化合物可用於電子或光伏裝置與應用。這類用途包括呈膜之形狀、複數個粒子、或經設計之結構的矽雜原子化合物；無論該化合物係沉積在基材上或係獨立的；且無論化合物係未覆蓋狀態或如上述係頂覆蓋狀態。該矽雜原子化合物可使用作為介電、阻障或應力源材料。矽雜原子化合物之氮化矽膜實施例在電容器之多晶矽層之間可充當絕緣層、鈍化層、或介電層。

【0068】 此外，該沉積方法之操作條件可經調整以控制該方法是形成元素 Si 膜還是諸如 SiN 膜之矽雜原子化合物。在一額外的態樣中，本發明進一步包括形成不含雜原子 N、C、與 O 之元素矽膜的方法，該方法包含態樣 3 之第一接觸步驟。

【0069】 此描述係有意寫出，以使得任一所述之實例特徵或限制、任一所述之馬庫西次屬或種類、或任一所述之範圍次範圍數字皆可獲得憑藉，並對於修改申請專利範圍提供適當支持。

【0070】 除非本文中另有定義，本文中所使用化學技術用語的意義可見於 IUPAC。Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (「金皮書」)。編譯者為 A. D. McNaught and A. Wilkinson。Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997)。XML 線上修正版本：<http://goldbook.iupac.org> (2006-)，建立者為 M. Nic, J. Jirat, B. Kosata；更新編譯者為 A. Jenkins。ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook. *Hawley's CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY*, 11th, N. Irving Sax & Richard J. Lewis, Sr., 1987 (Van Nostrand Reinhold)可能有 IUPAC 未定義的用語。

【0071】 除非本文中另有定義，本文中所使用通常用語的意義可見於此處。可替代地(alternatively)用於介紹相異之實施例。冠詞「一(a, an)」及「該(the)」各自係指一或多者。化學元素或原子、化學元素之族應指由 IUPAC 於元素週期表（版本日期 2013 年 5 月 1 日）中所發表者。任何比較例係僅供說明目的，而不應意指先前技術。合成的產物可具有之結構可視用於製造其之特定反應物及合成條件而定。該可變更性並非不受限制，而是根據反應物之結構及合成化學與條件而受限。不含(free of)或沒有(lacks)意指完全不存在；可替代地無法偵測到，例如利用核磁共振(NMR)光譜法（例如 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、或 ^{29}Si -NMR）或傅立葉轉換紅外線(FT-IR)光譜法無法偵測到。發明

(invention)與發明性(inventive)意指實施例，且不應解讀為構成整體發明。IUPAC 係國際純化學和應用化學聯合會(International Union of Pure and Applied Chemistry) (IUPAC Secretariat, Research Triangle Park, North Carolina, USA)。馬庫西群組包含二或更多個成員之屬。成員 A 及 B 之馬庫西群組可等效表示為：「選自 A 及 B 之成員(a member selected from A and B)」；「選自由 A 及 B 所組成之群組的成員(a member selected from the group consisting of A and B)」；或「成員 A 或 B (a member A or B)」。各成員可獨立地係該屬之次屬或種類。可(may)代表允許有選擇性，而非必要性。操作性(operative)意指功能上可行或有效。可選（地）(optional(ly))意指不存在（或排除），可替代地存在（或包括）。性質係使用標準測試方法及用於該測量的條件來測量。數字的範圍包括其中所涵蓋的端點、子範圍、及整數及/或分數值，例外的是，整數的範圍不包括分數值。自多種組分之混合物移除一種組分，不包括選擇性使該組分衍生/反應以形成衍生物/產物，除非該衍生物/產物在實體上與該混合物的其他組分分離。媒劑(vehicle)意指作為載劑、分散劑、稀釋劑、儲存介質、上清液、或用於另一種材料之溶劑的液體，該材料可或不可溶於其中。

【0072】 本文中的任何化合物包括所有其同位素形式，其包括天然豐度形式與同位素濃化形式。在一些態樣中，同位素形式係天然豐度形式，可替代地係同位素濃化形式。同位素濃化形式可具有額外用途，諸如醫學或防偽應用，其中同位素濃化化合物的偵測有助於治療或檢測。

【0073】 在一些態樣中，本文所述之任何組成物可含有元素週期表第 1 至 18 族之化學元素中之任何一或多者。在一些態樣中，至少一個此類化學元素特別自組成物排除，例外不排除的係 Si、O、H、C、N、以及 Cl。在一些態樣中，特別排除的化學元素可為：(i)來自第 2 至 13 及 18 族中任一者之至少一個化學元素，包括鑼系元素及錒系元素；(ii)來自元素週期表第三至第六列中任一者之至少一個化學元素，包括鑼系元素及錒系元素；或(iii) (i)及(ii)兩者，例外的是不排除 Si、O、H、C、N、以及 Cl。

【0074】 藉由以下的非限制性實例來進一步說明本發明，並且本發明實施例可以包括以下限制性實例之特徵和限制的任意組合。環境溫度為約 23°C，除非另有指明。

實例

【0075】 氣相層析術-火焰離子化偵測器(GC-FID)條件：長度 30 公尺、內徑 0.32 mm 的毛細管柱，並且在該毛細管柱的內表面上含有塗層形式的 0.25 μm 厚固定相，其中該固定相由苯基甲基矽氧烷所組成。載氣是以每分鐘 105 mL 的流速使用的氦氣。GC 儀器是 Agilent 型號 7890A 氣相層析儀。入口溫度係 150°C。GC 實驗溫度曲線係由下列所組成：在 50°C 持溫（保持）2 分鐘、以 15°C/分鐘的速率升溫到 250°C、然後在 250°C 持溫（保持）10 分鐘。

【0076】 GC-MS 儀器和條件：藉由電子撞擊離子化及化學離子化氣相層析-質譜法(EI GC-MS 及 CI GC-MS)分析樣本。Agilent 6890

GC 條件包括具有 30 公尺(m)× 0.25 毫米(mm)× 0.50 微米(μm)膜組態的 DB-1 管柱。烘箱程式為在 50°C 持溫 2 分鐘、以 15°C/分鐘升溫至 250°C、然後在 250°C 持溫 10 分鐘。氮載氣流量為 70 mL/分鐘的恆定流速和 50 : 1 的分離噴射。Agilent 5973 MSD 條件包括自 15 至 800 道耳頓之 MS 掃描範圍、EI 離子化，及 CI 離子化（使用混合 5% NH_3 及 95% CH_4 之訂製 CI 氣體）。

【0077】 ^{29}Si -NMR 儀器及溶劑：使用 Varian 400 MHz 汞光譜儀。使用 C_6D_6 做為溶劑

【0078】 ^1H -NMR 儀器及溶劑：使用 Varian 400 MHz 汞光譜儀。使用 C_6D_6 做為溶劑

【0079】 製備 1：合成 1,2-雙(二乙基胺基)-1,1,2,2-四氯二矽烷：使用 Schuh, Heinz、Schlosser, Thomas、Bissinger, Peter、Schmidbaur, Hubert 的程序；*Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1993; 619(8): 1347-1352。

【0080】 實例 1：使用乙烯基氯化鎂合成全(氯，乙烯基)二矽烷之混合物。將約 20.0 毫升(mL)的乙烯基氯化鎂（1.6 莫耳(M)，配於 THF 中）添加至 100 mL 的 Schlenk 燒瓶中，並且在真空下移除揮發性組分以給出第一殘留物。將 10 mL 的無水二乙基醚加至該殘留物中，攪動所得混合物 5 分鐘，並在真空下移除揮發物以給出第二殘留物。將 5 mL 的戊烷添加至第二殘留物中，攪動 5 分鐘，並在真空下移除揮發物以給出第三殘留物。將 45 mL 的無水二乙基醚添加至第三殘留物中，並攪動以給出漿液。在不同的 Schlenk 燒瓶中充填入 5.91 克(g)的

1,1,1,2,2,2-六氯二矽烷(HCDS)與 8.9 g 的二乙基醚，並將所得 HCDS 溶液冷卻至約-15℃，在 15 分鐘內對先前形成的漿液加入 HCDS 溶液。攪拌所得反應混合物（溶液）15 分鐘，接著將其溫熱至環境溫度（約 23℃）。在真空下剝除所得反應產物以給出 2.27 g 的氯乙烯基二矽烷之混合物（產率 41%）。

【0081】 實例 2：使用二乙烯基鎂合成 1,1,1,2,2,2-六乙烯基二矽烷與全(氯，乙烯基)二矽烷之混合物。將約 20.0 mL 的乙烯基氯化鎂（1.6 M，配於 THF 中）添加至 100 mL 的 Schlenk 燒瓶中。添加約 25 mL 的 1,2-二甲氧基乙烷(DME)，得到自發形成的沉澱物。在減壓下移除所有揮發性組分以給出第一殘留物。將 20 mL 的無水二乙基醚添加至第一殘留物，攪動該混合物，並在真空下移除揮發性組分以給出第二殘留物。將約 75 mL 的二乙基醚添加至第二殘留物以給出漿液。在不同的 100 mL 的 Schlenk 燒瓶中添加 4.30 g 的 HCDS。在 30 分鐘內將先前製備的漿液添加至 HCDS 中，並允許所得反應混合物攪拌 15 分鐘以給出全(氯，乙烯基)二矽烷、1,1,1,2,2,2-六乙烯基二矽烷、與未反應之 HCDS（配於二乙基醚中）的粗製混合物。從鎂鹽與二乙基醚中蒸餾出全(氯，乙烯基)二矽烷以給出經蒸餾之全(氯，乙烯基)二矽烷。

【0082】 實例 3（預示）：在不同的實驗中純化實例 1 與 2 之全(氯，乙烯基)二矽烷以給出複數個經純化之全(氯，乙烯基)二矽烷化合物。

【0083】 實例 4：合成 1-二異丙基胺基-1,1-二氯-2,2,2-三乙基二矽烷。將 355.9 g 的 1-二(1-甲基乙基胺基)-1,1,2,2,2-五氯二矽烷 (DPDC) 裝入 5 公升(L)的 3-頸燒瓶中，添加 2 L 無水二乙基醚，並使所得到的混合物冷卻至-18℃。在劇烈攪拌下，在 3 小時內對該冷卻的混合物添加 2 L 的乙基氯化鎂 (1.6 M，配於 THF 中)，並攪拌所得到的溶液 12 小時。將 200 g 的 DME 添加至溶液中，然後混合所得溶液以沉澱鎂鹽並自該鎂鹽釋放任何配位胺。過濾該所得到的產物以給出濾渣(residue/filter)與濾液。以 200 g 無水二乙基醚清洗濾渣以給出沖洗液(rinsate)。合併濾液與沖洗液 (液體部分)，並在真空下濃縮所得組合物以給出 247.74 g 之粗製的 1-二異丙基胺基-1,1-二氯-2,2,2-三乙基二矽烷 (產率 75.3%)。

【0084】 實例 5 (預示)：蒸餾 1-二異丙基胺基-1,1-二氯-2,2,2-三乙基二矽烷。通過 15 公分(cm)長之 Vigreux 管柱，蒸餾來自實例 4 之粗製的 1-二異丙基胺基-1,1-二氯-2,2,2-三乙基二矽烷，以給出具有 ≥ 95 面積% (GC)之純度的 1-二異丙基胺基-1,1-二氯-2,2,2-三乙基二矽烷。

【0085】 實例 6：合成 1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二矽烷。將 21.10g 的 1-二異丙基胺基-1,1-二氯-2,2,2-三乙基二矽烷 (來自實例 4) 溶解在 190g 的戊烷中，並將所得溶液冷卻至-22.0℃。在 2 小時內在劇烈攪拌下，對該冷卻的戊烷溶液添加約 225 mL 的 HCl (0.5 M，配於二乙基醚中)。大量的白色固體沉澱 (推測為二異丙胺鹽酸鹽)。

冷過濾該反應混合物（於 0℃ 以下）並去除該濾液以給出 15.54 g 的粗製 1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二矽烷（純度 $\geq$ 80 面積% (GC)）。

【0086】 實例 7（預示）：純化 1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二矽烷。通過 Oldershaw 蒸餾管柱，在真空下蒸餾實例 6 之粗製的 1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二矽烷，以給出具有 $\geq$ 97 面積% (GC)之純度的 1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二矽烷。

【0087】 實例 8：合成 1,2-雙(N,N-二乙基胺基)-1,1,2,2-四乙基二矽烷。

【0088】 實例 A（預示）：使用 1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二矽烷與含氮原子前驅體材料（例如，氨、分子氮、或分子氮與分子氫之混合物）製備氮化矽膜。本製備使用 PEALD 方法且裝置包含 PEALD 反應器、含有 1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二矽烷之罐（「鼓泡器」）、用於維持該罐溫度的手段、以及該含氮原子前驅體材料之來源。該 PEALD 反應器包含反應器腔室和與其連通之電漿產生器。當有需要時，該反應器腔室係配置為與該含氮原子前驅體之來源及該罐獨立且分開流體連通。該鼓泡器（含有 1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二矽烷）係保持在室溫。將複數個水平排列且間隔開之具暴露表面的矽晶圓裝入反應器腔室，並且以吹掃氣體（分子氮氣）吹掃所得的裝載反應器腔室。將吹掃的反應器腔室加熱至自 350°至 500℃的反應器溫度，其中該反應器溫度對於不同操作（實驗）係不同。接著鼓泡載氣（分子氮氣體），使其流過在罐中的 1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二矽烷，產生包含 1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二矽烷與 N₂(g)之蒸汽狀混合物。將該蒸汽狀混合物

進料到吹掃的反應器腔室。停止這類蒸汽狀混合物之進料，並且接著再次以分子氮氣體吹掃該反應器腔室，以從其移除任何殘留的1,1,1-三氯-2,2,2-三乙基二矽烷的蒸氣。接下來，接通該 PEALD 反應器之電漿產生器電源，並且使該含氮原子前驅體材料自其來源流入該反應器腔室中。停止電漿之產生，並且接著再次以分子氮氣體吹掃該反應器腔室以移除任何藉由電漿產生的殘留反應性物種。重複前述步驟次序（不包括裝載步驟）直到在晶圓之暴露表面上形成具有所欲厚度之適形氮化矽膜。在所有其他條件同等的情況下，重複次序越多次，該適形氮化矽膜越厚。以一秒含氮原子前驅體材料的進料（1 秒前驅物用量）、接著 30 秒氮氣吹掃、接著 15 秒電漿處理、接著 30 秒氮吹掃的一個順序進行一個成膜循環。

【0089】 以下的申請專利範圍係以引用方式併入本文中，並且用語「請求項(claim)」係以用語「態樣(aspect)」取代。本發明之實施例也包括這些所得編號態樣。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其由 2 個矽原子及 6 個矽鍵結取代基所組成，該等矽鍵結取代基分別選自 1 至 5 個矽鍵結乙烯基、4 至 0 個矽鍵結氯原子、以及 5 至 1 個矽鍵結二烷基胺基。
2. 如請求項 1 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其中該等矽鍵結取代基分別由 1 至 5 個矽鍵結乙烯基及 5 至 1 個矽鍵結二烷基胺基所組成。
3. 如請求項 2 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其係獨立地選自 1,2-雙(N,N-二乙基胺基)-1,1,2,2-四乙烯基二矽烷及 1,2-雙(N,N-二(1-甲基乙基)胺基)-1,1,2,2-四乙烯基二矽烷之全(二烷基胺基，乙烯基)二矽烷。
4. 如請求項 1 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其中該等矽鍵結取代基分別由 1 至 4 個矽鍵結乙烯基、4 至 1 個矽鍵結氯原子、以及 4 至 1 個矽鍵結二烷基胺基所組成。
5. 如請求項 4 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其係獨立地選自以下的全(氯，二烷基胺基，乙烯基)二矽烷：1,2-雙(N,N-二乙基胺基)-1,1-二氯-2,2-二乙烯基二矽烷、1-(N,N-二(1-甲基乙基)胺基)-1,1,2,2-四氯-2-乙烯基二矽烷、1-(N,N-二(1-甲基乙基)胺基)-1,1,2-三氯-2,2-二乙烯基二矽烷、以及 1-(N,N-二(1-甲基乙基)胺基)-1,1-二氯-2,2,2-三乙烯基二矽烷。

6. 如請求項 1 之無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物，其中該等矽鍵結取代基由以下所組成：在一個矽原子上具有 1 至 3 個矽鍵結乙烯基，而另一個矽原子上沒有矽鍵結乙烯基。
7. 一種製造無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物的方法，該化合物由 2 個矽原子及 6 個矽鍵結取代基所組成，該等矽鍵結取代基分別選自 1 至 5 個矽鍵結乙烯基、4 至 0 個矽鍵結氯原子、以及 5 至 1 個矽鍵結二烷基胺基，該方法包含使無 SiH 之氯二矽烷化合物（其由 2 個矽原子及 6 個矽鍵結取代基所組成，該等矽鍵結取代基選自 1 至 6 個矽鍵結氯原子及 5 至 1 個矽鍵結二烷基胺基）與 1 至 5 莫耳當量之乙烯基氯化鎂或與 0.5 至 2.5 莫耳當量之二乙烯基鎂接觸，以給出包含無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物之反應產物。
8. 一種處理基材之初始表面的方法，該方法包含第一接觸步驟，其包含使該基材之該初始表面與藉由如請求項 7 之方法所製成的無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物的蒸氣接觸，使用第一沉積方法在該基材上給出包含經處理表面之產物。
9. 一種製造矽雜原子化合物的方法，該方法包含第一接觸步驟，其包含使該基材之該初始表面與藉由如請求項 7 之方法所製成的無 SiH 之乙烯基二矽烷化合物的蒸氣接觸，使用第一沉積方法在該基材上給出經處理之表面；以及第二接觸步驟，其包含使該基材之該初始表面或該經處理之表面與含（多個）氮原子、（多個）氧原子、（多個）碳原子、或其任二或更多個原子之組合的前驅體材料之蒸汽或電漿接觸，使用第二沉積方法以給出與該基材之初始或經處理之表

面、或在該基材之初始或經處理之表面之上所形成的包含矽雜原子化合物之產物。

10. 如請求項 9 之方法，其中含（多個）氮原子之該前驅體材料係分子氮、氨、肼、有機肼、氫化疊氮、一級胺、或二級胺；含（多個）氧原子之該前驅體材料係分子氧、臭氧、水、一氧化二氮(N_2O)、或過氧化氫；以及含（多個）碳原子之該前驅體材料係甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、氯甲基矽烷、具有 1 至 5 個 Si 原子之全甲基矽烷、或具有 1 至 5 個 Si 原子之甲基氫矽烷。
11. 如請求項 9 或 10 之方法，其進一步包含自該產物之該基材分離出該產物之該矽雜原子化合物之步驟，如此以給出該經分離之矽雜原子化合物作為獨立主體形式。