



(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 I794133 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：111135604

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 09 日

(51)Int. Cl. : C23C16/42 (2006.01)

H01L21/033 (2006.01)

H01L21/02 (2006.01)

(30)優先權：2015/11/12 美國

14/939,984

2016/11/03 美國

15/342,943

(71)申請人：荷蘭商 A S M I P 控股公司 (荷蘭) ASM IP HOLDING B.V. (NL)
荷蘭

(72)發明人：鈴木 俊哉 SUZUKI, TOSHIYA (FI)；波爾 維爾傑米 J PORE, VILJAMI J. (FI)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

TW 201512210A

審查人員：李惟德

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：7 共 75 頁

(54)名稱

形成氮碳氧化矽薄膜的方法

(57)摘要

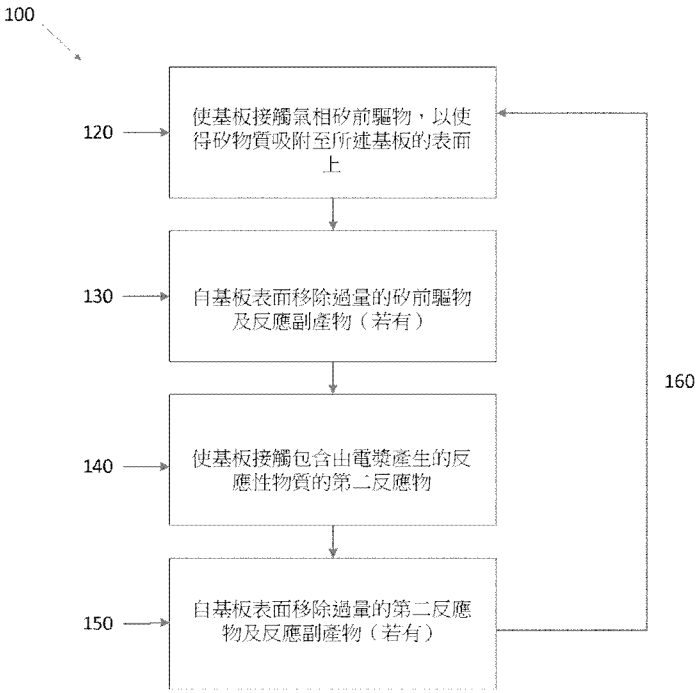
本發明提供用於在反應空間中在基板上沉積氮碳氧化矽 (SiOCN) 薄膜的方法。所述方法可包括至少一個電漿增強型原子層沉積 (PEALD) 循環，所述電漿增強型原子層沉積 (PEALD) 循環包括使基板交替地且依序地接觸矽前驅物及不包含氧的第二反應物。在某些實施例中所述方法使得能夠沉積具有改善的酸系耐濕蝕刻性的氮碳氧化矽膜。

Methods for depositing silicon oxycarbonitride (SiOCN) thin films on a substrate in a reaction space are provided. The methods can include at least one plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) cycle including alternately and sequentially contacting the substrate with a silicon precursor and a second reactant that does not include oxygen. In some embodiments the methods allow for the deposition of SiOCN films having improved acid-based wet etch resistance.

指定代表圖：

【發明圖式】

符號簡單說明：
100：PEALD 沉積製
程
120、130、140、
150、160：步驟



【圖1】



I794133

【發明摘要】

【中文發明名稱】形成氮碳氧化矽薄膜的方法

【英文發明名稱】METHOD OF FORMING SiOCN THIN FILM

【中文】本發明提供用於在反應空間中在基板上沉積氮碳氧化矽（SiOCN）薄膜的方法。所述方法可包括至少一個電漿增強型原子層沉積（PEALD）循環，所述電漿增強型原子層沉積（PEALD）循環包括使基板交替地且依序地接觸矽前驅物及不包含氧的第二反應物。在某些實施例中所述方法使得能夠沉積具有改善的酸系耐濕蝕刻性的氮碳氧化矽膜。

【英文】Methods for depositing silicon oxycarbonitride (SiOCN) thin films on a substrate in a reaction space are provided. The methods can include at least one plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) cycle including alternately and sequentially contacting the substrate with a silicon precursor and a second reactant that does not include oxygen. In some embodiments the methods allow for the deposition of SiOCN films having improved acid-based wet etch resistance.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

100：PEALD沉積製程

120、130、140、150、160：步驟

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】形成氮碳氧化矽薄膜的方法

【英文發明名稱】METHOD OF FORMING SiOCN THIN FILM

【技術領域】

【0001】 本申請案主張於 2016 年 11 月 3 日提出申請的作為於 2015 年 11 月 12 日提出申請的美國專利申請案第 14/939,984 號的部分連續申請案的美國專利申請案 15/342,943 號的優先權。

【0002】 本發明大體而言是有關於半導體裝置製造領域，且更具體而言，是有關於具有期望的耐化學性屬性的氮碳氧化矽（SiOCN）膜的形成。

【先前技術】

【0003】 對具有相對低的介電常數（k）值及相對低的酸系濕蝕刻速率的介電材料的需要日益增加。氮碳氧化矽可滿足該些要求中的某些要求。通常，氮碳氧化矽的沉積製程需要包含鹵化物及/或氧電漿的前驅物（precursor）。

【發明內容】

【0004】 在某些實施例中，提供電漿增強型原子層沉積（plasma enhanced atomic layer deposition，PEALD）製程，所述製程用於在反應空間中的基板上形成氮碳氧化矽（SiOCN）薄膜。在某些

實施例中，電漿增強型原子層沉積製程可包括至少一個沉積循環，沉積循環包括：使基板的表面接觸氣相矽前驅物，以在基板的表面上吸附矽物質；使所吸附的矽物質接觸由自不包含氧的氣體形成的電漿產生的至少一種反應性物質；以及可選地重覆進行各接觸步驟直至已形成具有期望厚度的氮碳氧化矽膜為止。在某些實施例中，在電漿增強型原子層沉積製程中使用的矽前驅物具有如以下通式中的一者所示的化學式：



其中 x 是為 1 至 4 的整數；

R^I 是獨立選擇的烷基；並且

R^{II} 是獨立選擇的烴；



其中 R^I 是獨立選擇的烷基；並且

R^{II} 是獨立選擇的烴；以及



其中 x 是為 1 至 4 的整數；

n 是為 1 至 5 的整數；並且

R^I 是獨立選擇的烷基。

【0005】 在某些實施例中，氮碳氧化矽薄膜的濕蝕刻速率對熱氧化矽的濕蝕刻速率的比率可小於約 5。在某些實施例中，氮碳氧化矽薄膜的濕蝕刻速率對熱氧化矽的濕蝕刻速率的比率可小於約 0.3。在某些實施例中，氮碳氧化矽薄膜的濕蝕刻速率對熱氧化矽

的濕蝕刻速率的比率可小於約 0.1。

【0006】 在某些實施例中，可在基板上在三維結構上沉積氮碳氧化矽薄膜。在某些實施例中，在稀釋的氫氟酸中，形成於三維結構的頂表面上的氮碳氧化矽的濕蝕刻速率對形成於三維結構的側壁表面上的氮碳氧化矽的濕蝕刻速率的濕蝕刻速率比率可為約 1:1、約 1:5 或小於約 2:1。

【0007】 在某些實施例中，氣相矽前驅物可不包含鹵素。在某些實施例中，矽前驅物可包含 (3-胺丙基)三甲氧基矽烷 ((3-aminopropyl)trimethoxysilane, APTMS)。在某些實施例中，反應性物質可包含氫電漿、氫原子、氫自由基或氫離子。在某些實施例中，反應性物質可自包含稀有氣體的第二反應物中產生。在某些實施例中，反應性物質可更包含氫電漿、氫原子、氫自由基或氫離子。在某些實施例中，可由源自包含氫的第二反應物的電漿產生反應性物質。在某些實施例中，第二反應物可包含 H_2 。

【0008】 在某些實施例中，基板表面可包含有機材料。在某些實施例中，有機材料包括光致抗蝕劑材料。

【0009】 在某些實施例中，所述方法可更包括在進行所期望數目的沉積循環之後施行的氫電漿處理循環，所述氫電漿處理循環包括使基板接觸由源自氫的電漿所產生的反應性物質。在某些實施例中，可在沉積製程期間將氫電漿處理循環施行多於一次。在某些實施例中，氫電漿處理循環對沉積循環的比率為約 1:1 至約 1:10。在某些實施例中，至少一種反應性物質包括由源自 N_2 的電

漿中產生的反應性物質。

【0010】 在某些實施例中，所述方法可更包括在已施行所期望數目的沉積循環之後執行的第二氫電漿沉積步驟，所述氫電漿沉積步驟包括至少一個循環，所述循環包括：使基板的表面接觸氣相矽前驅物，以在基板的表面上形成矽物質；使所吸附的矽物質接觸由自 H_2 形成的電漿產生的反應性物質；以及可選地重覆進行各接觸步驟直至已形成具有所期望厚度的氮碳氧化矽膜為止；其中矽前驅物具有如以下通式中的一者所示的化學式：



其中 x 是為 1 至 4 的整數；

R^I 是獨立選擇的烷基；並且

R^{II} 是獨立選擇的烴；



其中 R^I 是獨立選擇的烷基；並且

R^{II} 是獨立選擇的烴；



其中 x 是為 1 至 4 的整數；

n 是為 1 至 5 的整數；並且

R^I 是獨立選擇的烷基。

【0011】 在某些實施例中，所述方法用於在間隔壁界定雙重圖案化（spacer defined double patterning，SDDP）製程中在基板上形成氮碳氧化矽間隔壁。在某些實施例中，所述方法用於在間隔壁

界定四重圖案化（spacer defined quadruple patterning，SQDP）製程中在基板上形成氮碳氧化矽間隔壁。

【0012】 在某些實施例中，氮碳氧化矽薄膜可包含至少 20 原子%（at%）的氧。在某些實施例中，氮碳氧化矽薄膜可包含至少 5 原子%的碳。在某些實施例中，氮碳氧化矽薄膜可包含至少 5 原子%的氮。

【0013】 在某些實施例中，提供用於在反應空間中的基板上形成氮碳氧化矽（SiOCN）薄膜的製程。在某些實施例中，製程可包括多個沉積循環，至少一個沉積循環可包括使基板的表面交替地且依序地接觸矽前驅物及包含至少一種反應性物質的第二反應物。在某些實施例中，可將沉積循環重覆進行兩次或更多次，以形成氮碳氧化矽薄膜。在某些實施例中，矽前驅物可具有通式：



其中 n 是為 0 至 3 的整數，x 是為 1 至 4 的整數，y 是為 0 至 3 的整數，z 是為 0 至 3 的整數；並且 4-x-y-z-n 為 0 至 3；

R^I 是獨立選擇的烷基；

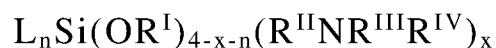
R^{II} 是獨立的烴；

R^{III} 及 R^{IV} 是獨立選擇的烷基及/或氫；並且

L 是獨立選擇的烷基或鹵素。

【0014】 在某些實施例中，可由自不包含氧的氣體所形成的電漿中產生至少一種反應性物質。

【0015】 在某些實施例中，矽前驅物可具有通式：



其中 n 是為 0 至 3 的整數， x 是為 1 至 3 的整數；

L 是獨立選擇的烷基或鹵素；

R^I 是獨立選擇的烷基；

R^{II} 是獨立選擇的烴；並且

R^{III} 及 R^{IV} 是獨立選擇的烷基及/或氫。

【0016】 在某些實施例中，矽前驅物可具有通式：



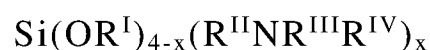
其中 x 是為 1 至 4 的整數， y 是為 0 至 3 的整數， z 是為 0 至 3 的整數；

R^I 是獨立選擇的烷基；

R^{II} 是獨立選擇的烴；並且

R^{III} 及 R^{IV} 是獨立選擇的烷基及/或氫。

【0017】 在某些實施例中，矽前驅物可具有通式：



其中 x 是為 1 至 4 的整數；

R^I 是獨立選擇的烷基；

R^{II} 是獨立選擇的烴；並且

R^{III} 及 R^{IV} 是獨立選擇的烷基及/或氫。

【0018】 在某些實施例中，矽前驅物可包含(3-胺丙基)三甲氧基矽烷。在某些實施例中，至少一個沉積循環可為電漿增強型原子層沉積循環。在某些實施例中，可藉由向第二反應物施加約 100 瓦

(W) 至約 1000 瓦的射頻功率 (RF power) 而產生反應性物質。在某些實施例中，可在約 300°C 至約 400°C 的製程溫度下施行沉積循環。在某些實施例中，可在小於約 100°C 的製程溫度下施行沉積循環。在某些實施例中，基板可包含有機材料。

【0019】 在某些實施例中，提供製程來在反應空間中的基板上沉積氮碳氧化矽 (SiOCN) 薄膜。在某些實施例中，此種製程可包括使基板的表面接觸矽前驅物，矽前驅物包含至少一個藉由碳而鍵接至矽原子且含有附接至碳鏈的 NH_2 基的配位體 (ligand) 及至少一個藉由氧原子而鍵接至矽原子且其中烷基鍵接至氧原子的配位體。在某些實施例中，製程可更包括：使基板暴露至吹洗氣體及/或真空，以移除過量的反應物及反應副產物 (若有)；使基板的表面接觸包含氮的第二反應物，其中第二反應物包含由電漿所產生的至少一種反應性物質；使基板暴露至吹洗氣體及/或真空，以移除過量的第二反應物及反應物副產物 (若有)；以及重覆進行各接觸步驟直至已形成具有期望厚度的氮碳氧化矽薄膜為止。

【圖式簡單說明】

【0020】 圖 1 是藉由根據本發明某些實施例的電漿增強型原子層沉積 (PEALD) 製程來沉積氮碳氧化矽 (SiOCN) 薄膜的製程流程圖。

【0021】 圖 2 說明根據本發明某些實施例而沉積的氮碳氧化矽薄膜的膜每循環成長率 (growth per cycle, GPC)、折射率及濕蝕刻

速率比率（wet etch rate ratio，WERR）隨第二反應物氣體混合物比率的變化。

【0022】圖 3 說明對於熱氧化物（thermal oxide，TOX）及根據本發明某些實施例而沉積的氮碳氧化矽薄膜的蝕刻量（稀釋氫氟酸濕蝕刻）與蝕刻時間的相對關係。

【0023】圖 4 是根據本發明某些實施例而沉積的氮碳氧化矽薄膜的合成 X 射線光電子光譜學（X-ray photoelectron spectroscopy，XPS）深度輪廓。

【0024】圖 5A 至圖 5B 說明根據本發明某些實施例而沉積的氮碳氧化矽薄膜在進行持續 2 分鐘的稀釋氫氟酸浸漬（dip）之前及之後的穿透式電子顯微鏡（transmission electron microscope，TEM）影像。

【0025】圖 5C 至圖 5D 說明根據本發明某些實施例而沉積的氮碳氧化矽薄膜在進行持續 2 分鐘的稀釋氫氟酸浸漬之前及之後的穿透式電子顯微鏡（TEM）影像。

【0026】圖 6 是大體說明利用 N 電漿及 O 電漿而形成的自對準間隔壁（self aligned spacer）的圖式。

【0027】圖 7 繪示根據某些實施例而沉積的樣本氮碳氧化矽膜在暴露至 0.5 重量%（wt%）稀釋氫氟酸 2 分鐘之前及之後的掃描式電子顯微圖。

【實施方式】

【0028】 如將對熟習此項技術者顯而易見，氮碳氧化矽（SiOCN）膜已例如在積體電路製作中得到廣泛應用。更具體而言，顯示出低的蝕刻速率的氮碳氧化矽膜在半導體行業內及半導體行業外均得到廣泛應用。氮碳氧化矽膜可有用地作為例如蝕刻停止層、犧牲層、低 k 間隔壁、抗反射層（anti-reflection layer，ARL）及鈍化層（passivation layer）。

【0029】 根據本發明某些實施例，提供各種氮碳氧化矽膜、前驅物及用於沉積所述膜的方法。在某些實施例中，氮碳氧化矽膜例如在稀釋氫氟酸中具有相對低的濕蝕刻速率。

【0030】 在某些實施例中，藉由電漿增強型原子層沉積（PEALD）製程而在基板上沉積氮碳氧化矽薄膜。在某些實施例中，不藉由液相方法來沉積氮碳氧化矽薄膜。在某些實施例中，在三維結構（例如，鰭型場效電晶體（fin-type field effect transistor，finFET）裝置的形成中的鰭）之上沉積氮碳氧化矽薄膜。

【0031】 為方便及簡潔起見，在本文中一般將氮碳氧化矽膜的化學式稱為 SiOCN。本文中使用的「SiOCN」並非旨在限制、約束、或界定所述膜中的 Si、O、C、N 中的任一者及/或任一其他元素的鍵接狀態或化學狀態（例如，氧化狀態）。此外，在某些實施例中，SiOCN 薄膜可包含除 Si、O、C、及/或 N 以外的一種或多種元素。在某些實施例中，所述 SiOCN 膜可包含 Si-C 鍵、Si-O 鍵及/或 Si-N 鍵。在某些實施例中，SiOCN 膜可包含 Si-C 鍵及 Si-O 鍵且可不包含 Si-N 鍵。在某些實施例中，SiOCN 膜可包含的 Si-O 鍵多於

Si-C 鍵，舉例而言，Si-O 鍵對 Si-C 鍵的比率可為約 1:1 至約 10:1。在某些實施例中，按原子基準（原子%），SiOCN 膜可包含約 0% 至約 10% 的氮。在某些實施例中，按原子基準，SiOCN 可包含約 0% 至約 30% 的碳。在某些實施例中，按原子基準，SiOCN 膜可包含約 0% 至約 60% 的氧。在某些實施例中，按原子基準，SiOCN 膜可包含約 0% 至約 50% 的矽。

【0032】 原子層沉積型製程是基於受控的、一般為自限制（self-limiting）的表面反應。通常藉由使基板交替地且依序地接觸反應物來避免氣相（gas phase）反應。舉例而言，藉由在反應物脈衝之間移除過量的反應物及/或反應物副產物而使氣相反應物在反應室中彼此分離。藉助吹洗氣體及/或真空，可自基板表面附近移除反應物。在某些實施例中，藉由例如利用惰性氣體進行吹洗、而自反應空間移除過量的反應物及/或反應物副產物。

【0033】 在某些實施例中，使用電漿增強型原子層沉積（PEALD）製程來沉積 SiOCN 膜。在某些實施例中，如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程不包含氧電漿。簡言之，將基板或工件放置於反應室中並使基板或工件經歷交替重覆進行的表面反應。在某些實施例中，藉由重覆進行自限制原子層沉積循環而形成薄的 SiOCN 膜。在某些實施例中，為形成 SiOCN 膜，每一原子層沉積循環包括至少兩個不同的階段。使反應物接觸基板並自基板移除反應物可被視為一階段。在第一階段中，包含矽的氣相第一反應物接觸基板且在基板表面上形成不多於約一個單層。在本文中亦

將此反應物稱作「矽前驅物」、「含矽前驅物」或「矽反應物」，且此反應物可為例如(3-胺丙基)三甲氧基矽烷 (APTMS)。

【0034】 在第二階段中，使包含反應性物質的第二反應物接觸基板且可將所吸附的矽轉換成 SiOCN 。在某些實施例中，所述第二反應物包含氫前驅物。在某些實施例中，反應性物質包括激發物質 (excited species)。在某些實施例中，第二反應物包含源自含氫電漿的物質。在某些實施例中，第二反應物包含氫自由基、氫原子及/或氫電漿。第二反應物可包含不是氫前驅物的其他物質。在某些實施例中，第二反應物可包含呈一種形式或另一種形式的氮電漿、氮自由基或原子氮。在某些實施例，所述第二反應物可包含源自舉例而言作為自由基、呈電漿形式或呈元素形式的例如 He、Ne、Ar、Kr 或 Xe 等稀有氣體的物質。該些源自稀有氣體的反應性物質未必貢獻材料至所沉積的膜，然而在某些情形中不但可對膜成長作出貢獻並且有助於形成及點燃電漿。在某些實施例中，用於形成電漿的氣體可在整個沉積製程中恆定地流動而僅被間歇地激活。在某些實施例中用於形成電漿的氣體不包含氧。在某些實施例中，所吸附的矽前驅物不接觸由源自氧的電漿產生的反應性物質。在某些實施例中，在不包含氧的氣體中產生包含反應性物質的第二反應物。舉例而言，在某些實施例中，第二反應物可包含在不包含氧的氣體中產生的電漿。在某些實施例中，可在包含小於約 1 原子% (at%) 的氧、小於約 0.1 原子%的氧、小於約 0.01 原子%的氧或小於約 0.001 原子%的氧的氣體中產生所述

第二反應物。

【0035】 在某些實施例中，可例如藉由以下來改變電漿增強型原子層沉積製程：針對一個或多個沉積循環，首先，使用包含呈一種形式或另一種形式的氫電漿、氫自由基或氫原子的第二反應物來形成具有所期望厚度的層；並且在已沉積具有所期望厚度的 SiOCN 層時接著使用包含氫自由基、氫原子及/或氫電漿的第二反應物。

【0036】 在某些實施例中，所述電漿增強型原子層沉積製程可針對一個或多個沉積循環使用包含由源自惰性氣體（例如，如 Ar 或 He 等稀有氣體）的電漿產生的反應性物質的第二反應物來形成具有所期望厚度的層，並且可在已沉積具有所期望厚度的 SiOCN 層時接著使用包含氫自由基、氫原子及/或氫電漿的第二反應物。

【0037】 在某些實施例中，可使用本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程在包含有機表面（例如，包含光致抗蝕劑材料的表面）的基板上沉積 SiOCN 薄膜。在某些實施例中，可使用如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程在包含對由氫電漿造成的劣化或變形敏感的表面（例如，光致抗蝕劑表面）的基板上沉積 SiOCN 薄膜。在某些實施例中，用於沉積 SiOCN 薄膜的製程可同時具有如本文中所闡述的兩種不同的電漿增強型原子層沉積製程。舉例而言，使用包含呈一種形式或另一種形式的氫電漿、氫自由基或原子氫的第二反應物的第一電漿增強型原子層沉積製程可在對氫電漿敏感的表面之上沉積厚到足以保護表面不受氫電漿

影響的 SiOCN 層。接著使用包含氫自由基、氫原子及/或氫電漿的第二反應物的第二電漿增強型原子層沉積製程可直接在最先的 SiOCN 層之上沉積具有期望厚度的另一 SiOCN 層。

【0038】 根據期望，可添加額外的階段且可移除階段來調整最終膜的組成。

【0039】 可藉助例如 Ar 或 He 等載氣 (carrier gas) 來提供反應物中的一種或多種反應物。在某些實施例中，藉助載氣來提供矽前驅物及第二反應物。

【0040】 在某些實施例中，所述階段中的二者可重疊或相結合。舉例而言，矽前驅物及第二反應物可在部分重疊或完全重疊的階段中同時接觸所述基板。另外，儘管稱作第一階段與第二階段以及第一反應物與第二反應物，然而階段的次序可有所變化，且原子層沉積循環可以階段中的任一者開始。亦即，除非明確規定，否則反應物可以任一次序接觸基板，且製程可以反應物中的任一者開始。

【0041】 如以下所更詳細論述，在某些實施例中，為沉積 SiOCN 膜，一個或多個沉積循環首先使基板接觸矽前驅物，隨後再使基板接觸第二前驅物。在其他實施例中，沉積可首先使基板接觸第二前驅物，隨後再使基板接觸矽前驅物。

【0042】 在某些實施例中，將期望在其上進行沉積的基板（例如，半導體工件）裝載至反應空間或反應器中。反應器可為在其中施行積體電路的形成中的多種不同製程的集簇型工具 (cluster tool)

的一部分。在某些實施例中，使用流動型（**flow-type**）反應器。在某些實施例中，使用噴淋頭型（**shower head type**）反應器。在某些實施例中，使用分區反應器（**space divided reactor**）。在某些實施例中，使用能夠大量製造的單個晶圓（**high-volume manufacturing-capable single wafer**）原子層沉積反應器。在其他實施例中，使用包括多個基板的批次反應器（**batch reactor**）。對於其中使用批次原子層沉積反應器的實施例，基板的數目處於 10 至 200 的範圍中、50 至 150 的範圍中或 100 至 130 的範圍中。

【0043】 可使用的適合的反應器的實例包括能夠自 ASM 美國有限公司（菲尼克斯，亞利桑那州）及 ASM 歐洲私人有限公司（ASM Europe B.V.）（阿爾梅勒，荷蘭）商業購得的裝備，例如普爾薩®（Pulsar®）反應器（例如普爾薩®2000 及普爾薩®3000）、艾莫拉德®（EmerALD®）反應器及高級®（Advance®）400 系列反應器。其他能夠商業購得的反應器包括能夠以商標名鷹格爾®（Eagle®）XP 及鷹格爾®XP8 自 ASM 日本有限公司（東京，日本）商業購得者。

【0044】 在某些實施例中，視需要，可對工件的暴露表面進行預處理來提供反應性部位（**reactive site**）以伴隨原子層沉積製程的第一階段而進行反應。在某些實施例中，不需要進行單獨的預處理步驟。在某些實施例中，對基板進行預處理以提供所期望的表面終止狀態（**surface termination**）。在某些實施例中，利用電漿對基板進行預處理。

【0045】 在某些實施例中，預處理步驟可包括在基板的表面的至

少一部分上沉積有機材料。然而，在某些實施例中，可提供已包含有機材料的基板。在某些實施例中，預處理步驟可包括在基板的表面的至少一部分上沉積聚合物（**polymer**）材料。舉例而言，在某些實施例中，預處理步驟可包括在基板的至少一部分上形成聚醯亞胺、聚醯胺、聚苯乙烯、聚脲、或其他此類聚合物材料。在某些實施例中，聚合物可包括二聚物、三聚物、聚胺甲酸酯、聚硫脲、聚酯、或聚胺。在某些實施例中，所形成的有機材料可包括以上材料的其他聚合形式或混合物。

【0046】 在某些實施例中，預處理步驟可包括沉積或形成包含例如光致抗蝕劑等抗蝕劑材料的層。亦即，在某些實施例中，預處理步驟可包括形成或沉積包含光敏性材料的層，所述光敏性材料能夠用於例如光刻（**photolithography**）製程或光雕（**photoengraving**）製程中。舉例而言，在某些實施例中，預處理步驟可包括形成或沉積能夠用於極紫外微影（**extreme ultraviolet lithography**）製程中的光致抗蝕劑材料（抑或稱作極紫外抗蝕劑）。在某些實施例中，預處理步驟可包括形成或沉積能夠用於浸沒微影（**immersion lithography**）製程中的光致抗蝕劑，例如能夠用於利用波長為 193 奈米的光的浸沒微影製程中的光致抗蝕劑（抑或稱作 193i 抗蝕劑）。

【0047】 在各反應物接觸階段之間自基板的鄰近之處、且具體而言自基板表面移除過量的反應物及反應副產物（若有）。在某些實施例中，藉由例如在各反應物接觸階段期間對反應室進行吹洗（例

如利用惰性氣體進行吹洗)而自基板表面移除過量的反應物及反應副產物(若有)。每一反應物的流動速率及接觸時間是能夠微調的，移除步驟亦是能夠微調的，此使得能夠對膜的品質及各種屬性進行控制。

【0048】 如上所述，在某些實施例中，在每一沉積循環期間或在整個原子層沉積製程期間連續地向反應室提供氣體，且藉由在位於反應室中或位於反應室上游的氣體中產生電漿來提供反應性物質。在某些實施例中，氣體包含氮。在某些實施例中，氣體是氮氣。在某些實施例中，氣體可包括例如氮氣或氬氣等稀有氣體。在某些實施例中，氣體是氮氣或氬氣。流動的氣體亦可充當第一反應物及/或第二反應物(或反應性物質)的吹洗氣體。舉例而言，流動的氮氣可充當第一矽前驅物的吹洗氣體且亦充當第二反應物(作為反應性物質的來源)。在某些實施例中，氮氣、氬氣或氦氣可充當第一前驅物的吹洗氣體及用於將矽前驅物轉換成 SiOCN 膜的激發物質的來源。在某些實施例中，在其中產生電漿的氣體不包含氮，且所吸附的矽前驅物不接觸由源自氮的電漿產生的反應性物質。在某些實施例中，在其中產生電漿的氣體不包含氧，且所吸附的矽前驅物不接觸由源自氧的電漿產生的反應性物質。

【0049】 重覆進行循環直至獲得具有期望厚度及組成的膜為止。在某些實施例中，可在原子層沉積製程期間，在一個或多個沉積循環中改變例如前驅物流動速率、接觸時間、移除時間等沉積參數及/或反應物自身，以獲得具有期望特性的膜。

【0050】 在某些實施例中，使基板的表面接觸反應物。在某些實施例中，提供反應物的脈衝至容納基板的反應空間。所述用語「脈衝」可被理解為包括以預定的時間量將反應物饋送至反應室中。所述用語「脈衝」不對脈衝的長度或持續時間進行約束且脈衝可為任何時間長度。在某些實施例中，將基板移動至容納反應物的反應空間。在某些實施例中，隨後將基板自容納第一反應物的反應空間移動至容納第二反應物的不同的第二反應空間。

【0051】 在某些實施例中，使基板首先接觸矽反應物。在最初表面終止狀態之後，若有必要或為所期望的，則使基板接觸第一矽反應物。在某些實施例中，向工件供應第一矽反應物脈衝。根據某些實施例，所述第一反應物脈衝包括載氣流及揮發性矽物質（例如(3-胺丙基)三甲氧基矽烷），第一反應物脈衝對於相關工件表面具有反應性。因此，矽反應物吸附於該些工件表面上。第一反應物脈衝使工件表面自飽和，以使得第一反應物脈衝的任何過量的成分不會進一步與藉由此製程而形成的分子層進行反應。

【0052】 可以氣態形式供應第一矽反應物脈衝。若物質在製程條件下展示出充足的氣壓（vapor pressure）以將物質以充足的濃度傳送至工件且使暴露的表面飽和，則出於本說明的目的將矽前驅物氣體視為「揮發性」。

【0053】 在某些實施例中，矽反應物接觸表面約 0.05 秒至約 5.0 秒、約 0.1 秒至約 3 秒或者約 0.2 秒至約 1.0 秒。熟悉此項技術者可基於特定情況輕易地確定最佳接觸時間。

【0054】 在分子層吸附於基板表面上達充足時間之後，自基板表面移除過量的第一矽反應物及反應副產物（若有）。在某些實施例中，移除過量的反應物及反應副產物（若有）可包括吹洗反應室。在某些實施例中，可藉由停止第一反應物的流動並使載氣或吹洗氣體繼續流動達一充足時間來吹洗反應室，充足時間足以使過量的反應物及反應物副產物（若有）自反應空間被擴散或吹洗。在某些實施例中，藉助在整個原子層沉積循環中流動的惰性氣體（例如氮氣或氬氣）來吹洗過量的第一前驅物。在某些實施例中，可將基板自容納第一反應物的反應空間移動至不同的第二反應空間。在某些實施例中，對第一反應物移除達約 0.1 秒至約 10 秒、約 0.3 秒至約 5 秒或約 0.3 秒至約 1 秒。接觸及移除矽反應物可視為原子層沉積循環的第一階段或矽階段。

【0055】 在第二階段中，向工件提供包含例如氫電漿等反應性物質的第二反應物。氫電漿可藉由以下方式形成：例如藉由使氫氣（ H_2 ）流經遠程電漿產生器而在位於反應室中或反應室上游的氫中產生電漿。

【0056】 在某些實施例中，在流動的 H_2 氣體中產生電漿。在某些實施例中，在點燃電漿之前向反應室提供 H_2 ，或者形成氫原子或氫自由基。在某些實施例中，連續地向反應室提供 H_2 且當需要時生成或供應含氫電漿、含氫原子或含氫自由基。

【0057】 通常，例如包含氫電漿的第二反應物接觸基板達約 0.1 秒至約 10 秒。在某些實施例中，例如含氫電漿等第二反應物接觸

基板達約 0.1 秒至約 10 秒、0.5 秒至約 5 秒、或 0.5 秒至約 2.0 秒。然而，視反應器類型、基板類型或基板表面面積而定，第二反應物接觸時間可甚至高於約 10 秒。在某些實施例中，接觸時間可為大約幾分鐘。熟悉此項技術者可基於特定情況輕易地確定最佳接觸時間。

【0058】 在某些實施例中，以兩個或更多個不同的脈衝來提供所述第二反應物，而不在兩個或更多個脈衝中的任一者之間引入另一反應物。舉例而言，在某些實施例中，以兩個或更多個依序的脈衝來提供例如含氫電漿等電漿，而不在依序的脈衝之間引入 Si 前驅物。在某些實施例中，在提供電漿期間，藉由以下方式產生兩個或更多個依序的電漿脈衝：以第一時間週期提供電漿放電（plasma discharge）；以第二時間週期消除電漿放電，所述第二時間週期例如為約 0.1 秒至約 10 秒、約 0.5 秒至約 5 秒、或約 1.0 秒至約 4.0 秒；及在引入另一前驅物或移除步驟之前（例如在 Si 前驅物或吹洗步驟之前）以第三時間週期再次激發電漿放電。可以相同的方式來引入額外的電漿脈衝。在某些實施例中，在各脈衝中的每一者中以相等的時間週期點燃電漿。

【0059】 在某些實施例中，可藉由施加為約 10 瓦至約 2000 瓦、約 50 瓦至約 1000 瓦或在某些實施例中為約 100 瓦至約 500 瓦的射頻功率來產生例如含氫電漿等電漿。在某些實施例中，用於產生含氫電漿的電漿功率可為約 500 瓦至約 1,500 瓦、700 瓦至約 1200 瓦或約 800 瓦至約 1,000 瓦。在某些實施例中，射頻功率密

度可為約 0.02 瓦/平方公分 (W/cm^2) 至約 2.0 瓦/平方公分，或為約 0.05 瓦/平方公分至約 1.5 瓦/平方公分。射頻功率可被施加至在電漿接觸時間期間流動的、連續地流徑所述反應室的及/或流徑遠程電漿產生器的第二反應物。因此，在某些實施例中，在原位 (*in situ*) 產生電漿，而在其他實施例中，則遠程地產生電漿。在某些實施例中，使用噴淋頭反應器，且在基座 (*susceptor*) (基板位於基座的頂部上) 與噴淋頭板 (*showerhead plate*) 之間產生電漿。在某些實施例中，基座與噴淋頭板之間間隙為約 0.1 公分至約 20 公分、約 0.5 公分至約 5 公分或約 0.8 公分至約 3.0 公分。

【0060】 在經過足以使預先所吸附的分子層完全飽和且使預先所吸附的分子層與電漿脈衝完全反應的一時間週期之後，自基板表面移除任何過量的反應物及反應副產物。

【0061】 在某些實施例中，移除過量的反應物及反應副產物 (若有) 可包括吹洗反應室。在某些實施例中，可藉由停止第二反應物的流動並使載氣或吹洗氣體繼續流動達一充足時間來吹洗反應室，以使過量的反應物及反應物副產物 (若有) 自反應空間被擴散或吹洗。在某些實施例中，藉助在整個原子層沉積循環中流動的惰性氣體 (例如氮氣或氬氣) 來吹洗過量的第二前驅物。在某些實施例中，可將基板自容納第二反應物的反應空間移動至不同的反應空間。在某些實施例中，所述移除可為約 0.1 秒至約 10 秒、約 0.1 秒至約 4 秒或約 0.1 秒至約 0.5 秒。反應性物質接觸與反應性物質移除一併地代表 SiOCN 原子層沉積循環中的第二反應性物

質階段。

【0062】 此兩個階段一併地代表一個原子層沉積循環，重覆進行原子層沉積循環以形成具有所期望厚度的 SiOCN 薄膜。儘管在本文中所述原子層沉積循環一般意指先進行矽階段，然而預期在其他實施例中，循環可先進行反應性物質階段。熟悉此項技術者將認識到第一前驅物階段一般與前一循環中的最末階段餘留的終止狀態進行反應。因此，儘管假設反應性物質階段為第一原子層沉積循環中的第一階段，則沒有反應物可被預先地吸附於基板表面上或存在於反應空間中，然而在後續的循環中，反應性物質階段將有效地跟隨矽階段。在某些實施例中，在沉積製程中提供一個或多個不同的原子層沉積循環。

【0063】 根據本發明的某些實施例，可在範圍為約 25°C 至約 700°C、約 50°C 至約 600°C、約 100°C 至約 450°C、或約 200°C 至約 400°C 的溫度下執行電漿增強型原子層沉積反應。在某些實施例中，最佳反應器溫度可能受最大容許熱預算限制。因此，在某些實施例中，反應溫度為約 300°C 至約 400°C。在某些應用中，最大溫度為約 400°C 左右，且因此，電漿增強型原子層沉積製程以此反應溫度運行。

【0064】 在其上沉積薄膜的基板可包含各種類型的材料。在某些實施例中，基板可包括積體電路工件。在某些實施例中，基板可包含矽。在某些實施例中，基板可包含氧化矽，例如熱氧化物。在某些實施例中，基板可包含高 k 介電材料。在某些實施例中，

基板可包含碳。舉例而言，基板可包含非晶碳層、石墨烯及/或碳奈米管。

【0065】 在某些實施例中，基板可包含金屬，金屬包括但不僅限於 W、Cu、Ni、Co 及/或 Al。在某些實施例中，基板可包含金屬氮化物，金屬氮化物包括但不僅限於 TiN 及/或 TaN。在某些實施例中，基板可包含金屬碳化物，金屬碳化物包括但不僅限於 TiC 及/或 TaC。在某些實施例中，基板可包含金屬硫屬化物，金屬硫屬化物包括但不僅限於 MoS₂、Sb₂Te₃ 及/或 GeTe。在某些實施例中，基板可包含將藉由進行氧電漿製程而非藉由如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程進行氧化的材料。

【0066】 在某些實施例中，在本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程中使用的基板可包含有機材料。舉例而言，所述基板可包含例如塑膠、聚合物、及/或光致抗蝕劑等有機材料。在某些實施例中，所述基板可包含聚醯亞胺、聚醯胺、聚苯乙烯、聚脲、或其他此類聚合物材料。

【0067】 在某些實施例中，基板可包含例如光致抗蝕劑等抗蝕劑材料。亦即，在某些實施例中，基板可包含能夠用於例如光刻製程或光雕製程中的光敏性材料。舉例而言，在某些實施例中，基板可包含能夠用於極紫外微影製程中的光致抗蝕劑材料（抑或稱作極紫外抗蝕劑）。在某些實施例中，基板可包含能夠用於浸沒微影製程中的光致抗蝕劑，例如能夠用於利用波長為 193 奈米的光的浸沒微影製程中的光致抗蝕劑（抑或稱作 193i 抗蝕劑）。

【0068】 在某些其中基板包含有機材料的實施例中，電漿增強型原子層沉積製程的反應溫度可小於有機材料可能劣化或斷裂（breakdown）的溫度。在某些其中基板包含有機材料的實施例中，電漿增強型原子層沉積製程的反應溫度可小於約 200°C。在某些實施例中，反應溫度可小於約 150°C、小於約 100°C、小於約 75°C 或小於約 50°C。

【0069】 在某些其中基板包含有機材料的實施例中，最大製程溫度可低至 100°C。在某些其中基板包含有機材料的實施例中，不存在由氧產生的電漿可使得能夠在有機材料上沉積 SiOCN 薄膜，否則在原本包含由氧產生的電漿的沉積製程中，有機材料可能劣化。在某些實施例中，如本文中所闡述的包含第二反應物（包含呈一種形式或另一種形式的氮電漿、氮自由基、或氮原子）的電漿增強型原子層沉積製程可使得能夠在有機材料上沉積 SiOCN 薄膜，否則在原本包含產生自氧或氫的電漿的沉積製程中，有機材料可能劣化。在某些實施例中，此種 SiOCN 薄膜可充當用於有機材料的保護層且可使得能夠藉由原本可能劣化或損壞有機材料的電漿增強型原子層沉積製程沉積另一 SiOCN 膜。

【0070】 根據本發明的某些實施例，反應室的壓力在加工期間維持在約 0.01 托（Torr）至約 50 托或約 0.1 托至約 10 托。在某些實施例中，反應室的壓力大於約 6 托或約 20 托。在某些實施例中，可在約 20 托至約 500 托、約 20 托至約 50 托或約 20 托至約 30 托的壓力下執行 SiOCN 沉積製程。

【0071】 在某些實施例中，SiOCN 沉積製程可包括多個沉積循環，其中至少一個沉積循環是在高壓機制（elevated pressure regime）中執行。舉例而言，電漿增強型原子層沉積製程的沉積循環可包括在高壓條件下使基板交替地且依序地接觸矽前驅物及第二反應物。在某些實施例中，可在約 6 托至約 500 托、約 6 托至約 50 托或約 6 托至約 100 托的製程壓力下執行電漿增強型原子層沉積製程的一個或多個沉積循環。在某些實施例中，可在大於約 20 托（包括約 20 托至約 500 托、約 30 托至約 500 托、約 40 托至約 500 托或約 50 托至約 500 托）的製程壓力下執行所述一個或多個沉積循環。在某些實施例中，可在約 20 托至約 30 托、約 20 托至約 100 托、約 30 托至約 100 托、約 40 托至約 100 托或約 50 托至約 100 托的製程壓力下執行一個或多個沉積循環。

SiOCN 的電漿增強型原子層沉積

【0072】 如上所述，且如以下所更詳細論述，在某些實施例中，可藉由電漿增強型原子層沉積（PEALD）製程而在反應空間中在基板上沉積 SiOCN 薄膜。根據某些實施例，利用電漿增強型原子層沉積製程在具有例如鰭型場效電晶體應用中的三維特徵的基板上沉積 SiOCN 薄膜。在某些實施例中，可在多種應用中使用如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程。舉例而言，可在硬遮罩層、犧牲層、保護層、或低 k 間隔壁的形成中使用本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程。可在例如記憶體裝置應用中使用如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程。

【0073】 在某些實施例中，可藉由如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程在無法不被損壞的情況下承受 O 電漿的基板（例如，包含有機材料及/或光致抗蝕劑材料的基板）上沉積 SiOCN 薄膜。

【0074】 參照圖 1 且根據某些實施例，藉由包括至少一個循環的 PEALD 沉積製程 100 在反應空間中在基板上沉積 SiOCN 薄膜，所述循環包括：

在步驟 120 中，使基板接觸氣相含矽前驅物，以使得矽物質吸附至所述基板的表面上；

在步驟 130 中，自基板表面移除過量的含矽前驅物及反應副產物（若有）；

在步驟 140 中，使基板接觸包含由電漿產生的反應性物質的第二反應物，由此將所吸附的矽物質轉換成 SiOCN；

在步驟 150 中，自基板表面移除過量的第二反應物及反應副產物（若有）；以及

在步驟 160 中，可選地重覆進行各接觸步驟及移除步驟，以形成具有期望厚度及組成的 SiOCN 薄膜。

【0075】 在某些實施例中，步驟 140 可包括在使基板接觸第二反應物之前遠程地產生或形成電漿或反應性物質。

【0076】 根據某些實施例，可使用 SiOCN 電漿增強型原子層沉積沉積循環來沉積 SiOCN 薄膜。在某些實施例中，藉由包括多個 SiOCN 沉積循環的原子層沉積型製程來在基板上形成 SiOCN 薄

膜，每一 SiOCN 沉積循環包括：

使基板接觸氣相矽反應物，以使得矽化合物吸附於基板表面上；

使基板暴露至吹洗氣體及/或真空；

使基板接觸反應性物質，反應性物質藉由在第二反應物中所形成的電漿而產生；以及

使基板暴露至吹洗氣體及/或真空；

可選地重覆進行各接觸步驟及暴露步驟直至獲得具有所期望厚度及組成的 SiOCN 薄膜為止。

【0077】 在某些實施例中，使基板暴露至吹洗氣體及/或真空的步驟可包括在停止前驅物或反應物的流動的同時使惰性載氣繼續流動。在某些實施例中，使基板暴露至吹洗氣體及/或真空的步驟可包括停止使前驅物及載氣向反應室中流動並例如藉由真空泵排空反應室。在某些實施例中，使基板暴露至吹洗氣體及/或真空的步驟可包括使基板自第一反應室移動至容納吹洗氣體的不同的第二反應室。在某些實施例中，使基板暴露至吹洗氣體及/或真空的步驟可包括使基板自第一反應室移動至處於真空狀態下的不同的第二反應室。

【0078】 根據某些實施例，藉由 PEALD 沉積製程而在反應空間中在基板上沉積 SiOCN 薄膜，PEALD 沉積製程包括至少一個循環，所述循環包括：

使基板接觸(3-胺丙基)三甲氧基矽烷 (APTMS)，以使得矽物

質吸附至基板的表面上；

自基板表面移除過量的(3-胺丙基)三甲氧基矽烷（APTMS）及反應副產物（若有）；

使基板接觸包含由電漿產生的反應性物質的第二反應物，其中反應性物質包含氫；

自基板表面移除過量的第二反應物及反應副產物（若有）；以及

可選地重覆進行各接觸步驟及移除步驟，以形成具有所期望厚度及組成的 SiOCN 薄膜。

【0079】 在某些實施例中，使基板接觸第二反應物可包括在使基板接觸第二反應物之前遠程地產生或形成電漿或反應性物質。

【0080】 在某些實施例中，藉由包括多個 SiOCN 沉積循環的原子層沉積型製程在基板上形成 SiOCN 薄膜，每一 SiOCN 沉積循環包括：使基板交替地且依序地接觸第一氣相矽前驅物及包含反應性物質的第二反應物。在某些實施例中，所述矽前驅物可包含(3-胺丙基)三甲氧基矽烷（APTMS）且所述第二反應性物質可包含氫。

【0081】 舉例而言，如以上所論述，在某些實施例中，可在表面（例如有機表面）上沉積 SiOCN，所述表面可能因如本文中所述的包含氫電漿來作為第二反應物的電漿增強型原子層沉積製程而劣化。因此，在某些實施例中，用於沉積 SiOCN 膜的電漿增強型原子層沉積製程可以一定數目的使用自含氮氣體及/或惰性氣體（例如稀有氣體）產生的電漿作為第二反應物的沉積循環開始，

以形成可用作有機表面的鈍化層或保護層的第一 SiOCN 層。可接著使用包含含有氫電漿的第二反應物的沉積循環來在第一 SiOCN 層上沉積另一 SiOCN 材料。

【0082】 在某些實施例中，可藉由包括以下的方法在反應空間中在基板上沉積 SiOCN 薄膜：

包括兩個或更多個沉積循環的第一電漿沉積製程，所述沉積循環包括：

使基板接觸氣相含矽前驅物，以使得矽物質吸附至基板的表面上；

自基板表面移除過量的含矽前驅物及反應副產物（若有）；

使基板接觸包含由源自例如含氮氣體及/或一種或多種稀有氣體等惰性氣體的電漿所產生的反應性物質的第二反應物；

自基板表面移除過量的第二反應物及反應副產物（若有）；以及

可選地重覆進行各接觸步驟及移除步驟，以形成具有所期望厚度及組成的第一 SiOCN 層；

以及包括兩個或更多個沉積循環的第二含氫電漿沉積製程，所述沉積循環包括：

使基板接觸氣相含矽前驅物，以使得矽物質吸附至基板的表面上；

自基板表面移除過量的含矽前驅物及反應副產物（若有）；

使基板接觸包含由電漿所產生的反應性物質的第二反應物，

其中反應性物質包含氫；

自基板表面移除過量的第二反應物及反應副產物（若有）；以及

可選地重覆進行各接觸步驟及移除步驟，以形成具有所期望厚度及組成的第二 SiOCN 層。

【0083】 在某些實施例中，第一 SiOCN 層及第二 SiOCN 層可不為單獨的層且可形成具有所期望厚度的連續的 SiOCN 膜。在某些實施例中，第一 SiOCN 層可以是與第二 SiOCN 層不同的層。在某些實施例中，第二 SiOCN 層可具有較第一 SiOCN 層低的密度。在某些實施例中，相較於藉由不包含 H₂ 電漿的方法而沉積的 SiOCN 膜，藉由包括第一電漿沉積製程及第二含氫電漿沉積製程的方法而沉積的 SiOCN 膜可具有更低的密度。

【0084】 在某些實施例中，第一電漿沉積製程不包含氫電漿且可包括任何數目的沉積循環。然而，在某些實施例中，第一電漿沉積製程可具有足夠的沉積循環來形成足夠厚的 SiOCN 層，以保護下面的材料不因第二含氫電漿沉積製程而劣化。舉例而言，在某些實施例中，藉由第一電漿沉積製程而沉積的第一 SiOCN 層的厚度可達約 20 奈米厚。在某些實施例中，第一 SiOCN 層可具有約 0.1 奈米至約 3 奈米的厚度。在某些實施例中，第一 SiOCN 層可具有大於或等於約 3 奈米、大於或等於約 4 奈米或大於或等於約 5 奈米的厚度。

【0085】 在某些實施例中，第一電漿沉積製程可包括大於或等於

約 5 個沉積循環、大於或等於約 10 個沉積循環、大於或等於約 20 個沉積循環、大於或等於約 50 個沉積循環、大於或等於約 100 個沉積循環或者大於或等於約 250 個沉積循環。在某些實施例中，第一電漿沉積製程可包括小於或等於約 500 個沉積循環、小於或等於約 250 個沉積循環、小於或等於約 100 個沉積循環、小於或等於約 50 個沉積循環、小於或等於約 30 個沉積循環或者小於或等於約 20 個沉積循環。

【0086】 在某些實施例中，含氫沉積製程可包括任何數目的沉積循環。在某些實施例中，可獨立選擇含氮電漿沉積製程中的沉積循環數目及含氫電漿沉積製程中的沉積循環數目。

【0087】 在某些實施例中，基板可包括有機表面。在某些實施例中，基板可包括聚合物表面。舉例而言，在某些實施例中，基板可包含聚醯亞胺、聚醯胺、聚苯乙烯、聚脲或其他此類聚合物。在某些實施例中，聚合物可包括二聚物、三聚物、聚胺甲酸酯、聚硫脲、聚酯或聚胺。在某些實施例中，有機表面可包括以上材料的其他聚合形式或混合物。在某些實施例中，有機材料可包括石墨烯或碳的另一形式。在某些實施例中，有機材料可包括非晶碳。在某些實施例中，非晶碳可含有氫。在某些實施例中，基板可包含光致抗蝕劑材料。在某些實施例中，不存在例如源自大氣的對基板表面的烴污染。

【0088】 在某些實施例中，基板表面可包含例如光致抗蝕劑等抗蝕劑。亦即，在某些實施例中，基板表面可包含能夠用於例如光

刻製程或光雕製程中的光敏性材料。舉例而言，在某些實施例中，基板表面可包含能夠用於極紫外微影製程中的光致抗蝕劑（抑或稱作極紫外抗蝕劑）。在某些實施例中，基板表面可包含能夠用於浸沒微影製程中的光致抗蝕劑，例如能夠用於利用波長為 193 奈米的光的浸沒微影製程中的光致抗蝕劑（抑或稱作 193i 抗蝕劑）。

【0089】 在某些其中基板可包含有機材料的實施例中，藉由第一電漿沉積製程而形成的第一 SiOCN 層可用作有機材料的保護層。亦即，在某些實施例中，第一 SiOCN 層可用於在後續製程期間（例如，在第二含氫電漿沉積製程期間）保護有機材料不被劣化或移除。在某些實施例中，第一 SiOCN 層可用於在第二含氫電漿沉積製程期間防止氫電漿接觸有機材料、使有機材料劣化或移除有機材料。

【0090】 在某些其中基板包括有機表面的實施例中，如依據有機表面的厚度而量測，包括第一電漿沉積製程及含氫電漿沉積製程的 SiOCN 沉積方法可能使有機表面的小於約 40%、小於約 30%、小於約 20%、小於約 10%、小於約 5% 或小於約 1% 被移除或劣化。在某些實施例中，沉積 SiOCN 的方法實質上可能不自有機表面移除任何材料或使任何材料劣化。

【0091】 在某些實施例，在反應空間中在基板上形成 SiOCN 薄膜的方法可包括多個沉積循環，沉積循環包括使基板交替地且依序地接觸氣相含矽前驅物及包含由源自含氮氣體及/或惰性氣體（例如稀有氣體）的電漿所產生的反應性物質的第二反應物。在某些

實施例中，所述方法可更包括氫電漿處理循環，氫電漿處理循環包括使基板接觸包含由電漿產生的反應性物質的第二反應物，其中所述反應性物質包含氫，其中可在進行所期望數目的沉積循環之後可選地執行氫電漿處理循環。在某些實施例中，可在氫電漿處理循環之後執行進一步的沉積循環。

【0092】 在某些實施例中，可每隔 n 個沉積循環執行一氫電漿處理循環，其中 n 是整數。在某些實施例中，可每隔 1 個、5 個、10 個、25 個、50 個、100 個、500 個、2000 個或更多個沉積循環執行一氫電漿處理循環。舉例而言，在某些實施例中，在包括 50 個沉積循環的 SiOCN 沉積方法中，可每隔 5 個沉積循環執行一個氫電漿處理循環。在某些實施例中，沉積循環可包含第二反應物，第二反應物包含由源自 N_2 的電漿產生的反應性物質。

【0093】 在某些實施例中，可在第一數目的沉積循環（例如，含氫電漿沉積循環）中執行一第一氫電漿處理循環，且可在不同的第二數目的沉積循環中執行一第二氫電漿處理循環。亦即，在某些實施例中，氫電漿處理循環對沉積循環的比率可為 1:1 至 1:2000、1:1 至 1:500、1:1 至 1:100、1:1 至 1:50、1:1 至 1:25、1:1 至 1:10、1:1 至 1:5 或 1:1 至 1:2。

【0094】 在某些實施例中，氫電漿處理循環可包括使基板接觸包含氫的反應性物質達約 0.1 秒至約 20 秒。在某些實施例中，所述包含氫的反應性物質接觸基板達約 0.1 秒至約 10 秒、0.5 秒至約 5 秒或 0.5 秒至約 2.0 秒。在某些實施例中，氫電漿處理循環可包括

使基板接觸包含氫的反應性物質達約 4 秒。然而，視反應器類型、基板類型及基板表面面積、所期望膜特性及其他因素而定，包含氫的反應性物質接觸時間可甚至高於約 20 秒。在某些實施例中，接觸時間可為大約幾分鐘。熟悉此項技術者可基於特定情況輕易地確定最佳接觸時間。

【0095】 在某些實施例中，含矽前驅物可包含(3-胺丙基)三甲氧基矽烷。在某些實施例中，沉積循環的第二反應物可包含由源自 N_2 的電漿產生的反應性物質。在某些實施例中，氫電漿處理循環的第二反應物可包含由源自 H_2 的電漿產生的物質。

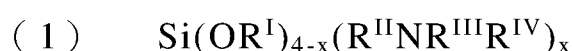
【0096】 在某些實施例中，在介於約 $100^{\circ}C$ 至約 $650^{\circ}C$ 、約 $100^{\circ}C$ 至約 $550^{\circ}C$ 、約 $100^{\circ}C$ 至約 $450^{\circ}C$ 、約 $200^{\circ}C$ 至約 $600^{\circ}C$ 之間的溫度下或在約 $200^{\circ}C$ 至約 $400^{\circ}C$ 的溫度下執行所述電漿增強型原子層沉積製程。在某些實施例中，溫度為約 $300^{\circ}C$ 。在某些例如其中基板包含有機材料（例如有機光致抗蝕劑）的實施例中，可在小於約 $100^{\circ}C$ 的溫度下執行電漿增強型原子層沉積製程。在某些實施例中，在小於約 $75^{\circ}C$ 或小於約 $50^{\circ}C$ 的溫度下執行電漿增強型原子層沉積製程。在某些實施例中，可藉由向第二反應物施加射頻功率來產生電漿。射頻功率可被施加至第二反應物以由此產生反應性物質。在某些實施例中，射頻功率可被施加至連續地流經反應室及/或流經遠程電漿產生器的第二反應物。因此，在某些實施例中，在原位產生電漿，而在其他實施例中，則遠程地產生所述電漿。在某些實施例中，被施加至第二反應物的射頻功率為約 10 瓦至約

2000 瓦、約 100 瓦至約 1000 瓦或約 200 瓦至約 500 瓦。在某些實施例中，被施加至第二反應物的射頻功率為約 200 瓦。在某些實施例中，用於產生含氮電漿的電漿功率可為約 500 瓦至約 1500 瓦、約 800 瓦至約 1200 瓦。

【0097】如以下所更詳細論述，在某些實施例中，為沉積 SiOCN 膜，一個或多個 PEALD 沉積循環首先提供矽前驅物，隨後再提供第二反應物。在其他實施例中，沉積可首先提供第二反應物，隨後再提供矽前驅物。熟悉此項技術者將認識到第一前驅物階段一般與前一循環中的最末階段餘留的終止狀態進行反應。因此，儘管若反應性物質階段為第一電漿增強型原子層沉積循環中的第一階段，則沒有反應物可被預先地吸附於基板表面上或存在於反應空間中，然而在後續的電漿增強型原子層沉積循環中，反應性物質階段將有效地跟隨矽階段。在某些實施例中，在用於形成 SiOCN 薄膜的製程中提供一個或多個不同的電漿增強型原子層沉積子循環。

Si 前驅物

【0098】在當前揭露的電漿增強型原子層沉積製程中可使用多種適合的 Si 前驅物。在某些實施例中，至少某些適合用於藉由電漿增強型原子層沉積製程沉積 SiOCN 的 Si 前驅物具有以下通式：

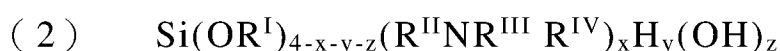


其中 $x=1$ 至 4 ， R^{I} 可為獨立選擇的烷基， R^{II} 可為獨立選擇的烴基，且 R^{III} 及 R^{IV} 可為獨立選擇的烷基及/或氫。在某些實施例

中， R^I 及 R^{II} 為例如甲基、乙基、正丙基或異丙基等 C_1 - C_3 烷基配位體。在某些實施例中， R^I 可為例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、或第三丁基等 C_1 - C_4 烷基配位體。在某些實施例中， R^{II} 不是 C_3 烴。在某些實施例中， R^{II} 是 C_1 - C_2 烴或 C_4 - C_6 烴。在某些實施例中， R^{II} 可為不飽和烴（例如含有一個或多個雙鍵的烴）。在某些實施例中， R^{II} 可為其中氫中的一者被移除的烷基。在某些實施例中， R^{III} 及 R^{IV} 為氫。在某些實施例中， R^I 為甲基， R^{II} 為正丙基， R^{III} 為氫， R^{IV} 為氫，且 $x=1$ 。

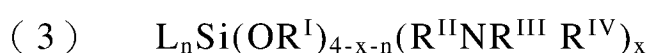
【0099】舉例而言，Si 前驅物可具有化學式（以更詳細的方式書寫來示出鍵接）： $(R^I-O-)_{4-x}Si(-R^{II}-NR^{III}R^{IV})_x$ ，其中 $x=1$ 至 4 ， R^I 可為獨立選擇的烷基， R^{II} 可為獨立選擇的烴，且 R^{III} 及 R^{IV} 可為獨立選擇的烷基及/或氫。

【0100】根據某些實施例，某些 Si 前驅物可具有以下通式：



其中 $x=1$ 至 4 ， $y=0$ 至 3 ，且 $z=0$ 至 3 ， R^I 及 R^{II} 可為獨立選擇的烷基， R^{II} 可為獨立選擇的烴，且 R^{III} 及 R^{IV} 可為獨立選擇的烷基及/或氫。在某些實施例中， R^{II} 可為不飽和烴（例如含有一個或多個雙鍵的烴）。在某些實施例中， R^{II} 可為其中氫中的一者被移除的烷基。

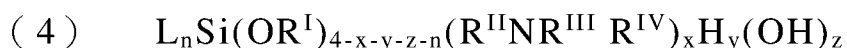
【0101】根據某些實施例，某些 Si 前驅物可具有以下通式：



其中 $n=1$ 至 3 ， $x=0$ 至 3 ， R^I 可為獨立選擇的烷基， R^{II} 可為

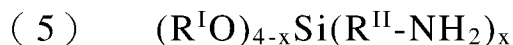
獨立選擇的烴，且 R^{III} 及 R^{IV} 可為獨立選擇的烷基及/或氫，且 L 為獨立選擇的烷基或鹵素。在某些實施例中， R^{II} 可為不飽和烴（例如含有一個或多個雙鍵的烴）。在某些實施例中， R^{II} 可為其中氫中的一者被移除的烷基。

【0102】 根據某些實施例，某些 Si 前驅物可具有以下通式：



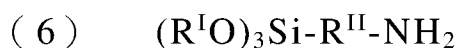
其中 $n=0$ 至 3 ， $x=1$ 至 4 ， $y=0$ 至 3 ， $z=0$ 至 3 ， R^I 可為獨立選擇的烷基， R^{II} 可為獨立選擇的烴，且 R^{III} 及 R^{IV} 可為獨立選擇的烷基及/或氫，且 L 為獨立選擇的烷基或鹵素。在某些實施例中， R^{II} 可為不飽和烴（例如含有一個或多個雙鍵的烴）。在某些實施例中， R^{II} 可為其中氫中的一者被移除的烷基。

【0103】 根據某些實施例，某些 Si 前驅物可具有以下通式：



其中 $x=1$ 至 4 ， R^I 可為獨立選擇的烷基，且 R^{II} 可為獨立選擇的烴。在某些實施例中， R^I 及 R^{II} 為例如甲基、乙基、正丙基或異丙基等 C_1 - C_3 烷基配位體。在某些實施例中， R^I 為甲基， R^{II} 為正丙基，且 $x=1$ 。在某些實施例中， R^{II} 可為不飽和烴（例如含有一個或多個雙鍵的烴）。在某些實施例中， R^{II} 可為其中氫中的一者被移除的烷基。

【0104】 根據某些實施例，某些 Si 前驅物可具有以下通式：



其中， R^I 可為獨立選擇的烷基，且 R^{II} 可為獨立選擇的烴。

在某些實施例中， R^I 及 R^{II} 為例如甲基、乙基、正丙基或異丙基等 C_1 - C_3 烷基配位體。在某些實施例中， R^{II} 可為不飽和烴（例如含有一個或多個雙鍵的烴）。在某些實施例中， R^{II} 可為其中氫中的一者被移除的烷基。

【0105】 根據某些實施例，某些 Si 前驅物可具有以下通式：



其中 $x=1$ 至 4 ， $n=1$ 至 5 ，且 R^I 可為獨立選擇的烷基。在某些實施例中， R^I 為例如甲基、乙基、正丙基或異丙基等 C_1 - C_4 烷基配位體。在某些實施例中， R^I 為甲基，且 $x=1$ 。

【0106】 在某些實施例中，矽前驅物不包含鹵素。在某些實施例中，矽前驅物可包含至少一個胺基烷基配位體。根據某些實施例，適合的矽前驅物可包含至少一個藉由碳而鏈接至矽且含有至少一個附接至碳鏈的 NH_2 基的配位體，例如胺基烷基配位體。根據某些實施例，適合的矽前驅物可包含至少一個藉由碳而鏈接至矽且含有附接至碳鏈的 NH_2 基的配位體，例如胺基烷基配位體，且亦可包含至少一個藉由氧原子而鏈接至矽且其中烷基鏈接至氧的配位體，例如醇鹽配位體。根據某些實施例，適合的矽前驅物可包含至少一個藉由碳而鏈接至矽且含有附接至碳鏈的至少一個 $NR^{III}R^{IV}$ 基的配位體，例如胺基烷基配位體，其中 R^{III} 及 R^{IV} 可為獨立選擇的烷基及/或氫。根據某些實施例，適合的矽前驅物可包含至少一個藉由碳而鏈接至矽的配位體，且在此配位體中至少一個氮鏈接至碳。此外，所述藉由碳而鏈接至矽的一個配位體且其

中至少一個氮鍵接至碳的此配位體可包含鍵接至氮的氫。根據某些實施例，除藉由碳而鍵接至矽的配位體以外，適合的矽前驅物亦可包含例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基或第三丁氧基配位體等烷氧基配位體。根據某些實施例，包括以上化學式中的某些化學式，適合的矽前驅物包含藉由碳而鍵接至矽的碳鏈，且其中存在附接至所述碳鏈的胺基（例如烷基胺基或-NH₂基）並且所述碳鏈為直鏈的、支鏈的、或環鏈的、僅含有碳及氫的 C₁-C₆ 烴、C₂-C₆ 烴、或 C₂-C₄ 烴。在某些實施例中，所述碳鏈可為不飽和的且含有碳碳雙鍵。在某些其他實施例中，所述碳鏈可含有除碳及氫之外的其他原子。

【0107】 根據某些實施例，適合的矽前驅物可至少包括具有通式（1）至（7）中的任一者的化合物。在某些實施例中，鹵化物/鹵素可包含 F、Cl、Br 及 I。在某些實施例中，矽前驅物可包含(3-胺丙基)三甲氧基矽烷（APTMS）。

【0108】 在某些實施例中，多於一種矽前驅物可在原子層沉積階段期間同時接觸基板表面。在某些實施例中，矽前驅物可包括多於一種本文中所述的矽前驅物。在某些實施例中，在第一原子層沉積循環中使用第一矽前驅物且在隨後的原子層沉積循環中使用不同的第二原子層沉積前驅物。在某些實施例中，可例如在單個原子層沉積階段期間使用多種矽前驅物，以使所沉積的 SiOCN 膜的某些屬性最佳化。在某些實施例中，僅一種矽前驅物可在沉積期間接觸基板。在某些實施例中，在沉積製程中可僅存在一種矽

前驅物及一種第二反應物或第二反應物的組成。在某些實施例中，在沉積製程中不存在金屬前驅物。在某些實施例中，不使用矽前驅物作為矽烷化劑（silylating agent）。在某些實施例中，選擇矽前驅物接觸步驟的沉積溫度及/或持續時間，以使得矽前驅物不分解。在某些實施例中，矽前驅物可在矽前驅物接觸步驟期間分解。在某些實施例中，矽前驅物不包含例如氯或氟等鹵素。

第二反應物

【0109】 如以上所論述，用於沉積根據本發明的 SiOCN 的第二反應物可包含氫前驅物，氫前驅物可包含反應性物質。在某些實施例中，反應性物質包括但不僅限於自由基、電漿及/或激發原子或物質。此類反應性物質可藉由例如電漿放電方法、熱線（hot-wire）方法或其他適合的方法來產生。在某些實施例中，反應性物質可遠離反應室遠程地（例如，在相對於反應室的上游）產生（「遠程電漿」）。在某些實施例中，反應性物質可產生於反應室中或基板的緊鄰之處或直接地產生於基板上方（「直接電漿」）。

【0110】 電漿增強型原子層沉積製程的適合的電漿組成包含氫反應性物質，即呈一種形式或另一種形式的氫電漿、氫自由基、或氫原子。在某些實施例中，第二反應物可包含至少部分地自 H₂ 形成的反應性物質。在某些實施例中，亦提供呈一種形式或另一種形式的氫電漿、氫自由基或原子氫的氫反應性物質。並且在某些實施例中，電漿亦可含有呈電漿形式、作為自由基或呈原子形式的例如 He、Ne、Ar、Kr 及 Xe 或者 Ar 或 He 等稀有氣體。在某些

實施例中，第二反應物不包含產生自氧的任何物質。因此，在某些實施例中，反應性物質並非產生自含氧氣體。在某些實施例中，包含反應性物質的第二反應物產生自不含有氧的氣體。舉例而言，在某些實施例中，第二反應物可含產生自不含有氧的氣體的電漿。在某些實施例中，第二反應物可產生自含有小於約 1 原子% (at%) 的氧、小於約 0.1 原子%的氧、小於約 0.01 原子%的氧或小於約 0.001 原子%的氧的氣體。在某些實施例中，第二反應物不包含 O_2 、 H_2O 或 O_3 。

【0111】 因此，在某些實施例中，第二反應物可包含由具有 N 及 H 二者的化合物（例如 NH_3 及 N_2H_4 ）、 N_2/H_2 的混合物或其他具有 N-H 鍵的前驅物而形成的反應性物質。在某些實施例中，第二反應物可至少部分地由 N_2 形成。在某些實施例中，所述第二反應物可至少部分地由 H_2 及 N_2 形成，其中 H_2 及 N_2 是以約 100:1 至約 1:100、約 20:1 至約 1:20、約 10:1 至約 1:10、約 5:1 至約 1:5、及/或約 2:1 至約 4:1 及在某些情形中約 1:1 的流動速率（ H_2/N_2 ）來提供。舉例而言，可以本文中所述的一個或多個速率利用 N_2 及 H_2 二者來產生用於沉積 SiOCN 的含氫電漿。

【0112】 在某些實施例中，氫電漿可無或實質上無含氮物質（例如，氮離子、氮自由基、氮原子）。舉例而言，含氮氣體不被用於產生氫電漿。在某些實施例中，含氮氣體（例如， N_2 氣體）不在氫電漿步驟期間流動至所述反應室中。

【0113】 在某些實施例中，第二反應物可包含由含 N 化合物形成

的反應性物質。在某些實施例中，第二反應物可由 N_2 形成。亦即，在某些實施例中，反應性物質產生自含氮氣體（例如 N_2 ）。在某些實施例中，第二反應物可包含產生自 N_2 的反應性物質。在某些實施例中，第二反應物為產生自 N_2 的反應性物質。

【0114】 在某些實施例中，第二反應物可包含由源自例如稀有氣體（例如 Ar 或 He）等惰性氣體的電漿而形成的反應性物質。在某些實施例中，第二反應物可包含由源自例如含氮氣體及稀有氣體（例如 Ar 或 He）等一種或多種氣體的電漿而形成的反應性物質。在某些實施例中，第二反應物不包含氮。在某些實施例中，所述第二反應物不包含由含 H 化合物形成的反應性物質。

【0115】 在某些實施例中，氮電漿可無或實質上無含氧物質（例如，氧離子、氧自由基、原子氧）。舉例而言，含氧氣體不被用於產生氮電漿。在某些實施例中，含氧氣體（例如， O_2 氣體）不在氮電漿步驟期間流動至所述反應室中。

【0116】 在某些實施例中，第二反應物不包含產生自氮的任何物質。因此，在某些實施例中，反應性物質並非產生自含氮氣體。在某些實施例中，包含反應性物質的第二反應物產生自不含有氮的氣體。舉例而言，在某些實施例中，第二反應物可包含產生自不含有氮的氣體的電漿。在某些實施例中，所述第二反應物可產生自含有小於約 1 原子%（at%）的氮、小於約 0.1 原子%的氮、小於約 0.01 原子%的氮或小於約 0.001 原子%的氮的氣體。在某些實施例中，第二反應物不包含 N_2 、 NH_3 或 N_2H_4 。

【0117】 在某些實施例中，含氧氣體不被用於產生氫電漿。在某些實施例中，含氧氣體（例如， O_2 氣體）不在氫電漿步驟期間流動至所述反應室中。

【0118】 在某些實施例中，用於產生例如電漿等反應性物質的氣體可本質上由氫氣組成。在某些實施例中，用於產生例如電漿等反應性物質的氣體可本質上由氫氣組成。在某些實施例中，用於產生例如電漿等反應性物質的氣體可本質上由氫氣或另一稀有氣體組成。在某些實施例中，用於產生含氫電漿的電漿功率可為約 10 瓦（W）至約 2,000 瓦、約 50 瓦至約 1000 瓦、約 100 瓦至約 1000 瓦或約 100 瓦至約 500 瓦。在某些實施例中，用於產生含氫電漿的電漿功率可為約 100 瓦至約 300 瓦。在某些實施例中，電漿功率可在一定數目的沉積循環期間逐漸地或遞增地增大或減小。舉例而言，在某些實施例中，對於第一數目的沉積循環，用於產生含氫電漿的電漿功率可為約 100 瓦，且對於第二數目的沉積循環，電漿功率可增大至 200 瓦，且對於第三數目的沉積循環，電漿功率可進一步增大至 400 瓦。

SiOCN 膜特性

【0119】 根據本文中所論述的實施例中的某些實施例而沉積的 SiOCN 薄膜可達成低於約 3 原子%、低於約 1 原子%、低於約 0.5 原子%或低於約 0.1 原子%的雜質能階（impurity level）或濃度。在某些薄膜中，除氫之外的總雜質能階可低於約 5 原子%、低於約 2 原子%、低於約 1 原子%或低於約 0.2 原子%。並且在某些薄膜

中，氫能階可低於約 30 原子%、低於約 20 原子%、低於約 15 原子%或低於約 10 原子%。本文中所使用的「雜質」可被視為除 Si、O、C 及/或 N 之外的任何元素。

【0120】 在某些實施例中，所沉積的 SiOCN 膜不包含可觀的量的氫。然而，在某些實施例中，沉積包含氫的 SiOCN 膜。在某些實施例中，所沉積的 SiOCN 膜包含小於約 30 原子%、小於約 20 原子%、小於約 15 原子%、小於約 10 原子%或小於約 5 原子%的氫。在某些實施例中，薄膜不包含氫。

【0121】 根據某些實施例，所述 SiOCN 薄膜可展示出大於約 50%、大於約 80%、大於約 90%或大於約 95%的階梯覆蓋率（step coverage）及圖案加載效應（pattern loading effect）。在某些情形中，階梯覆蓋率及圖案加載效應可大於約 98%，且在某些情形中為約 100%（在量測工具或量測方法的準確度之內）。在某些實施例中，階梯覆蓋率及圖案加載效應可大於約 100%、大於約 110%、大於約 120%、大於約 130%或大於約 140%。該些值可於具有為 2 或大於 2 的縱橫比、在某些實施例中以約 3 或大於 3 的縱橫比、在某些實施例中以約 5 或大於 5 的縱橫比且在某些實施例中以約 8 或大於 8 的縱橫比的特徵中達成。

【0122】 在某些實施例中，所述階梯覆蓋率可在約 50%與約 110%之間、約 80%與約 110%之間、約 90%與約 110%之間、約 95%與 110%之間、約 98%與 110%之間或約 100%與 110%之間。在某些實施例中，所述階梯覆蓋率可在約 50%與約 100%之間、約 80%與

約 100%之間、約 90%與約 100%之間、約 95%與 100%之間或約 98%與 100%之間。

【0123】 在某些實施例中，膜的成長速率為約 0.01 埃 (Å) /循環至約 5 埃/循環、約 0.05 埃/循環至約 2 埃/循環。在某些實施例中，膜的成長速率大於約 0.05 埃/循環、大於約 0.1 埃/循環、大於約 0.15 埃/循環、大於約 0.3 埃/循環、大於約 0.4 埃/循環。本文中所使用的「圖案加載效應」是根據此領域中的通常意義來使用。儘管可看出「圖案加載效應」是關於雜質含量、密度、電屬性、及蝕刻速率，然而除非另外指出，否則當在本文中使用時，用語「圖案加載效應」指代在基板的存在結構的區域中膜厚度的變化。因此，圖案加載效應可被表示為三維結構內的特徵的側壁或底部中的膜厚度相對於面對開放領域的三維結構/特徵的側壁或底部上的膜厚度的比值。本文中所使用的 100%圖案加載效應（或比率 1）將表示關於整個基板的完全均勻的膜屬性而不論特徵如何，即，換言之，不存在圖案加載效應（特徵中的特定膜屬性（例如厚度）相對於開放領域中的特定膜屬性（例如厚度）的變化）。

【0124】 在某些實施例中，SiOCN 膜被沉積至約 3 奈米至約 50 奈米、約 5 奈米至約 30 奈米、約 5 奈米至約 20 奈米的厚度。該些厚度可達成低於約 100 奈米、約 50 奈米、低於約 30 奈米、低於約 20 奈米，且在某些情形中低於約 15 奈米的特徵大小（寬度）。根據某些實施例，SiOCN 膜沉積於三維結構上且側壁處的厚度可甚至稍微大於 10 奈米。在某些實施例中，可沉積大於 50 奈米的

SiOCN 膜。在某些實施例中，可沉積大於 100 奈米的 SiOCN 膜。在某些實施例中，SiOCN 被沉積至大於約 1 奈米、大於約 2 奈米、大於約 3 奈米、大於約 5 奈米、大於約 10 奈米的厚度。根據某些實施例，可沉積具有各種濕蝕刻速率（wet etch rates，WER）的 SiOCN 膜。當使用在 0.5 重量%（wt%）的稀釋氫氟酸中的全面性（blanket）濕蝕刻速率（奈米/分鐘）時，SiOCN 膜可具有小於約 5、小於約 4、小於約 2 或小於約 1 的濕蝕刻速率值。在某些實施例中，SiOCN 膜可具有顯著地小於 1 的濕蝕刻速率值。在某些實施例中，SiOCN 膜可具有小於約 0.3、小於約 0.2、或小於約 0.1 的濕蝕刻速率值。在某些實施例中，SiOCN 膜可具有小於約 0.05、小於約 0.025 或小於約 0.02 的濕蝕刻速率值。

【0125】 0.5 重量%的稀釋氫氟酸中的全面性濕蝕刻速率（奈米/分鐘）相對於熱氧化物的濕蝕刻速率的比值可小於約 3、小於約 2、小於約 1 及小於約 0.5。在某些實施例中，0.5 重量%的稀釋氫氟酸中的全面性濕蝕刻速率相對於熱氧化物的濕蝕刻速率的比值可小於約 0.1。

【0126】 在某些其中在小於約 100°C 的溫度下施行電漿增強型原子層沉積製程的實施例中，0.5 重量%的稀釋氫氟酸中的全面性濕蝕刻速率（奈米/分鐘）相對於熱氧化物的濕蝕刻速率的比值可小於約 10、小於約 5、小於約 3、及小於約 2 或小於約 1。

【0127】 並且在某些實施例中，在 0.5 重量%的稀釋氫氟酸中，側壁蝕刻速率（例如，在三維特徵（例如鰭片或溝槽）上沉積的 SiOCN

膜的濕蝕刻速率) 相對於在三維特徵(例如鰭片或溝槽)的頂表面上沉積的 SiOCN 膜的蝕刻速率的比率可為約 1 至約 2、約 2 至約 5、約 5 至約 10、約 10 至約 20 或在某些情形中大於或等於約 20。在某些實施例中, 在三維特徵上沉積的 SiOCN 膜的濕蝕刻速率對在三維特徵的頂表面上沉積的 SiOCN 膜的濕蝕刻速率的比率可等於或大於約 2、等於或大於約 5、等於或大於約 10、等於或大於約 15 或者等於或大於約 20。

【0128】 在某些實施例中, 在三維特徵的實質上垂直的表面(例如側壁表面)上或三維特徵的實質上垂直的表面(例如側壁表面)中沉積的 SiOCN 膜的濕蝕刻速率對在三維特徵的實質上水平的表面(例如頂表面)上或三維特徵的實質上水平的表面(例如頂表面)中沉積的 SiOCN 膜的濕蝕刻速率的比率可為約 1 至約 0.5、約 0.5 至約 0.2、約 0.2 至約 0.1、約 0.1 至約 0.05 或在某些情形中小於約 0.05。在某些實施例中, 在三維特徵的實質上垂直的表面上沉積的 SiOCN 膜的濕蝕刻速率對在三維特徵的實質上水平的表面上沉積的 SiOCN 膜的濕蝕刻速率的比率可等於或小於約 0.5、等於或小於約 0.2、等於或小於約 0.1 或者等於或小於約 0.05。

【0129】 在某些實施例中, 根據本文中所闡述的製程而沉積的 SiOCN 的濕蝕刻速率對熱氧化物的濕蝕刻速率的比率可介於約 5 至約 10 之間、約 2 至約 5 之間、約 1 至約 2 之間、約 0.5 至約 1 之間或約 0.1 至約 0.5 之間。在某些實施例中, 根據本文中所闡述的製程而沉積的 SiOCN 的濕蝕刻速率對熱氧化物的濕蝕刻速率的

比率可大於或等於約 0.1、大於或等於約 0.5、大於或等於約 1、大於或等於約 2、大於或等於約 5 或者大於或等於約 10。

【0130】 在某些實施例中，根據本文中所闡述的一個或多個製程而形成的 SiOCN 例如在 0.5 重量%的稀釋氫氟酸中可有利地展現出為約 1 的實質上垂直的區的濕蝕刻速率對實質上水平的區的濕蝕刻速率的比率。舉例而言，形成於基板表面上的三維結構的實質上垂直的表面（例如，側壁表面）之上的 SiOCN 薄膜的濕蝕刻速率對形成於基板表面上的三維結構的實質上水平的表面（例如，頂表面）之上的 SiOCN 薄膜的濕蝕刻速率的比率可為相同的或實質上相同的。在某些實施例中，所述比率可為約 4 至約 0.5、約 2 至約 0.75、約 1.25 至約 0.8 或約 1.1 至約 0.9。該些比率可於具有約 2 或大於 2、約 3 或大於 3、約 5 或大於 5 或者甚至約 8 或大於 8 的縱橫比的特徵中達成。

【0131】 在某些實施例中，根據本發明的 SiOCN 膜的蝕刻量可較 0.5%氫氟酸浸漬製程中的熱 SiO₂（熱氧化物）的所觀察到的蝕刻量小約 1 倍、2 倍、5 倍、10 倍或更多倍（例如在其中約 2 奈米至約 3 奈米的熱氧化物被移除的製程中，當根據本文中所揭露的方法進行沉積時，移除小 1 倍、2 倍、5 倍、10 倍或更多倍的 SiOCN）。

【0132】 在某些實施例中，可在蝕刻時間為 5 分鐘的 0.5%氫氟酸浸漬製程中移除小於約 2 奈米的 SiOCN 膜。在某些實施例中，可在蝕刻時間為 60 分鐘的 0.5%氫氟酸浸漬製程中移除小於約 2 奈米的 SiOCN 膜。

【0133】 為簡潔起見且由於難以對氫進行準確地量化分析，因此除非另外指出，否則本文中所提供的所有原子百分比（即，原子%）值排除了氫。然而，在某些實施例中，若可能以合理的準確度來分析氫，則所述膜的氫含量小於約 20 原子%、小於約 10 原子%、或小於約 5 原子%。在某些實施例中，按原子基準（原子%），所沉積的 SiOCN 薄膜可含有達約 70%的氧。在某些實施例中，按原子基準，SiOCN 膜可包含約 10%至約 70%、約 15%至約 50%或約 20%至約 40%的氧。在某些實施例中，按原子基準，SiOCN 膜可包含至少約 20%、約 40%或約 50%的氧。

【0134】 在某些實施例中，按原子基準（原子%），所沉積的 SiOCN 薄膜可含有達約 40%的碳。在某些實施例中，按原子基準，SiOCN 膜可包含約 0.5%至約 40%、約 1%至約 30%或約 5%至約 20%的碳。在某些實施例中，按原子基準，SiOCN 膜可包含至少約 1%、約 10%或約 20%的碳。

【0135】 在某些實施例中，按原子基準（原子%），所沉積的 SiOCN 薄膜可含有達約 30%的氮。在某些實施例中，按原子基準，SiOCN 膜可含有約 0.51%至約 30%、約 1%至約 20%或約 3%至約 15%的氮。在某些實施例中，按原子基準，SiOCN 膜可包含至少約 1%、約 5%或約 10%的氮。

【0136】 在某些實施例中，按原子基準（原子%），所沉積的 SiOCN 薄膜可含有達約 50%的矽。在某些實施例中，按原子基準，SiOCN 膜可包含約 10%至約 50%、約 15%至約 40%或約 20%至約 35%的

矽。在某些實施例中，按原子基準，SiOCN 膜可包含至少約 15%、約 20%、約 25%或約 30%的矽。

【0137】 在某些實施例中，所沉積的 SiOCN 薄膜可包含約 30 原子%至約 40 原子%的矽、約 25 原子%至約 40 原子%的氧、約 10 原子%至約 20 原子%的碳及約 10 原子%的氮。在某些實施例中，所沉積的 SiOCN 膜可包含約 33%的矽及約 67%的氧。如以上所論述，在某些實施例中，SiOCN 膜可包含 Si-C 鍵、Si-O 鍵及/或 Si-N 鍵。在某些實施例中，SiOCN 膜可包含 Si-C 鍵及 Si-O 鍵且可不包含 Si-N 鍵。在某些實施例中，SiOCN 膜可包含 Si-N 鍵及 Si-O 鍵且可不包含 Si-C 鍵。在某些實施例中，SiOCN 膜可包含 Si-N 鍵及 Si-C 鍵且可不包含 Si-O 鍵。在某些實施例中，所述 SiOCN 膜可包含的 Si-O 鍵多於 Si-C 鍵，舉例而言，Si-O 鍵對 Si-C 鍵的比率可為約 1:1 至約 10:1。在某些實施例中，所沉積的 SiOCN 膜可包含 SiN、SiO、SiC、SiCN、SiON 及/或 SiOC 中的一者或多者。

【0138】 在某些實施例中，SiOCN 膜不是低 k 膜，舉例而言，SiOCN 膜不是多孔膜。在某些實施例中，SiOCN 是連續的膜。在某些實施例中，SiOCN 膜具有小於約 10 的 k 值。在某些實施例中，SiOCN 膜具有小於約 7 的 k 值。在某些實施例中，SiOCN 膜具有約 3.9 至約 10 的 k 值。在某些實施例中，SiOCN 膜具有小於約 5.5、小於約 5.0、小於約 4.8、小於約 4.6 的 k 值。在某些實施例中，SiOCN 膜具有約 3.8 至約 7、約 3.8 至約 5.5、約 3.8 至約 5.0、約 4.0 至約 4.8、約 4.1 至約 4.7 的 k 值。在某些實施例中，SiOCN 膜具有

較任何低 k 膜的 k 值大的 k 值。在某些實施例中，SiOCN 膜具有較純 SiO₂ 大的 k 值。

【0139】 在某些實施例中，根據本發明而沉積的 SiOCN 膜不包括積層（lamine）結構或奈米積層（nanolamine）結構。

【0140】 在某些實施例中，根據本發明而沉積的 SiOCN 膜不是自組裝單層（self-assembled monolayer，SAM）。在某些實施例中，根據本發明而沉積的 SiOCN 膜不由彼此不進行鏈接的單獨的個別分子組成。在某些實施例中，根據本發明而沉積的 SiOCN 膜包含實質上鏈接於一起或鏈接於一起的材料。在某些實施例中，根據本發明而沉積的 SiOCN 膜不是功能性層、不是胺基功能化的（amino-functionalized）及/或不被用作功能性表面。在某些實施例中，根據本發明而沉積的 SiOCN 膜不以-NH₂ 基終止。在某些實施例中，根據本發明而沉積的 SiOCN 膜不含有大量-NH₂ 基。

整合

【0141】 在某些實施例中，如本文中所闡述的 SiOCN 薄膜沉積製程可用於形成 SiOCN 薄膜，所述 SiOCN 薄膜用於例如在例如自對準圖案化（self-aligned patterning）製程等多重圖案化（multiple patterning）製程中使用。在某些實施例中，作為多重圖案化製程的一部分，可在包含有機材料的基板上形成或沉積 SiOCN 薄膜，有機材料例如為包含光致抗蝕劑的經圖案化有機材料。在某些實施例中，可使用如本文中所闡述的 SiOCN 沉積製程作為間隔壁界定雙重圖案化（spacer-defined double patterning，SDDP）製程的

或間隔壁界定四重圖案化 (spacer-defined quadruple patterning , SDQP) 製程的一部分。

【0142】 作為實例，在直接間隔壁界定雙重圖案化製程中，SiOCN 是藉由如本文中所闡述且根據某些實施例的電漿增強型原子層沉積製程而在反應空間中共形地沉積於包括圖案化抗蝕劑層（例如包含三維抗蝕特徵的圖案化光致抗蝕劑層）的基板上。藉由如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程而沉積的 SiOCN 膜具有平滑的邊界，平滑的邊界具有抗蝕特徵，且藉由如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程而沉積的 SiOCN 膜不顯著地損壞抗蝕特徵、使抗蝕特徵劣化或使抗蝕特徵變形。可接著定向地蝕刻共形的且平滑的 SiOCN 膜，以使得 SiOCN 自抗蝕特徵的表面及基板的水平表面被移除，而僅餘留沉積於抗蝕特徵的側壁上或自抗蝕特徵的側壁延伸的 SiOCN。可接著藉由蝕刻製程移除抗蝕劑，而餘留下所述 SiOCN 間隔壁。

【0143】 在某些實施例中，基板包括位於矽基板上的熱 SiO₂ 層。在某些實施例中，基板包括位於矽基板上的矽系層（例如 Si、SiO₂ 或 SiN_x 層）。在某些實施例中，基板包括犧牲層。在某些實施例中，基板包含聚合物或例如光致抗蝕劑材料等抗蝕劑材料。在某些實施例中，基板包括至少一個特徵，例如三維提升特徵（three-dimensional raised feature）。在實施例中，特徵包括抬升結構（elevated structure），抬升結構包括實質上垂直的側壁。在本發明的某些實施例中，所述特徵包括圖案化光致抗蝕劑膜的特徵。

【0144】 作為又一實例，在直接間隔壁界定四重圖案化製程中，第一 SiOCN 膜藉由根據某些實施例的電漿增強型原子層沉積製程而在反應空間中共形地沉積於包括圖案化抗蝕劑層（例如包括三維抗蝕特徵的圖案化光致抗蝕劑層）的基板上，電漿增強型原子層沉積製程包含第二反應物，第二反應物包含產生自 N_2 的反應性物質。然而，在某些實施例中，可藉由包括以下沉積循環的製程來沉積 SiOCN 膜：包含第二反應物的第一數目的沉積循環，第二反應物包含由源自含氮氣體及/或惰性氣體（例如稀有氣體）的電漿產生的反應性物質；以及包含氮電漿來作為第二反應物的第二數目的沉積循環。舉例而言，可藉由包括以下沉積循環的製程來沉積 SiOCN 膜：包含氮電漿來作為第二反應物的第一數目的沉積循環及包含氫電漿來作為第二反應物的第二數目的沉積循環。

【0145】 藉由如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程而沉積的第一 SiOCN 膜具有平滑的邊界，所述平滑的邊界具有所述抗蝕特徵，且藉由如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程而沉積的第一 SiOCN 膜不顯著地損壞所述抗蝕特徵、使所述抗蝕特徵劣化或使所述抗蝕特徵變形。可接著定向地蝕刻所述共形的且平滑的第一 SiOCN 膜，以使得 SiOCN 自所述抗蝕特徵的表面及基板的水平表面被移除，而僅餘留沉積於所述抗蝕特徵的側壁上或自抗蝕特徵的側壁延伸的所述 SiOCN。可接著藉由蝕刻製程移除抗蝕劑，而餘留下第一 SiOCN 間隔壁。

【0146】 可使此第一 SiOCN 特徵經歷化學機械拋光（chemical

mechanical polish，CMP)，以提供實質上平的頂表面。藉由根據某些實施例的電漿增強型原子層沉積製程而在反應空間中在包括第一 SiOCN 特徵的基板上共形地沉積第二 SiOCN 膜，電漿增強型原子層沉積製程包含第二反應物，第二反應物包含產生自 H_2 的反應性物質。可接著定向地蝕刻共形的且平滑的第二 SiOCN 膜，以使得 SiOCN 自第一 SiOCN 特徵的表面及基板的水平表面被移除，而僅餘留沉積於所述第一 SiOCN 特徵的側壁上或自第一 SiOCN 特徵的側壁延伸的 SiOCN。可接著移除第一 SiOCN 膜，而餘留下 SiOCN 間隔壁。

【0147】如圖 6 中所示，相較於藉由實質上相似的包含含氧電漿的電漿增強型原子層沉積製程而沉積的 SiOCN 膜 602，藉由如本文中所闡述且根據某些實施例的電漿增強型原子層沉積製程而在反應空間中共形地沉積於包括圖案化有機層（例如包含三維抗蝕特徵的圖案化光致抗蝕劑層）的基板上的 SiOCN 膜 601 可不顯著地損壞抗蝕特徵、使抗蝕特徵劣化或使抗蝕特徵變形。在某些實施例中，SiOCN 膜可沉積於有機材料（例如，三維抗蝕特徵）上而不實質上使所述三維抗蝕特徵的結構或形狀變形。舉例而言，可根據某些實施例來沉積 SiOCN 膜且可不會導致在其上沉積 SiOCN 膜的三維抗蝕特徵的邊緣的顯著圓化（rounding）。

實例 1

【0148】藉由如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程而沉積了示例性 SiOCN 薄膜。沉積溫度為 $300^{\circ}C$ 且使用了(3-胺丙基)

三甲氧基矽烷來作為矽前驅物。藉由向第二反應物施加 200 瓦的射頻功率而產生了電漿。使用了 H_2 與 N_2 的混合物來作為第二反應物，第二反應物被供應以 Ar 載氣。圖 2 說明相較於熱氧化物，藉由如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程而沉積的 SiOCN 膜的每循環成長率（埃/循環）、折射率及濕蝕刻速率比率隨第二反應物氣體比率的變化。第二反應物氣體比率沿圖 2 所示的 X 軸示出，且表示第二反應物中 N_2 對 H_2 及 N_2 二者的比率（ $\text{N}_2:(\text{H}_2+\text{N}_2)$ ）。

【0149】 如可在圖 2 中看出，SiOCN 膜的成長速率隨第二反應物中的 $\text{N}_2:(\text{H}_2+\text{N}_2)$ 比率的增大而增大。所沉積的膜的折射率隨第二反應物中的 $\text{N}_2:(\text{H}_2+\text{N}_2)$ 比率的增大而減小。觀察到所沉積的 SiOCN 膜的濕蝕刻速率對熱氧化物的濕蝕刻速率的比率（相對於 TOX 的 WERR）隨第二反應物中的 $\text{N}_2:(\text{H}_2+\text{N}_2)$ 比率的增大而增大。顯著地觀察到以為 50% 及 0%（第二反應物中不存在 N_2 ）的 $\text{N}_2:(\text{H}_2+\text{N}_2)$ 比率而沉積的 SiOCN 膜的相對於 TOX 的 WERR 小於 1。在不受任一理論束縛的條件下，據認為，第二反應物中存在 H_2 使得所沉積的 SiOCN 薄膜中具有高的耐濕化學性。

【0150】 圖 3 說明對於藉由如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程而沉積的 SiOCN 薄膜及熱氧化物二者的蝕刻量與蝕刻時間的相對關係。蝕刻製程為 0.5% 氫氟酸浸漬製程。如可在圖 3 中看出，所沉積的 SiOCN 所展示出的耐蝕刻性顯著大於熱氧化物。在 0.5% 氫氟酸中進行持續 60 分鐘的浸漬之後，移除了小於 2 奈米

的 SiOCN 膜。

【0151】 利用 X 射線光電子光譜學（X-ray photoelectron spectroscopy，XPS）對藉由如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程而沉積的 SiOCN 膜的組成進行了分析。沉積溫度為 300℃ 且使用了(3-胺丙基)三甲氧基矽烷作為矽前驅物。結果如以下表 1 中所示。辨識出兩種不同的 Si 鍵接能量，此指示在所沉積的膜中存在 Si-C 鍵及 Si-O 鍵。

深度 (Å)	O	N	C	Si _{SiC}	Si _{SiOCN}
0	46.3	5.3	18.6	5.3	24.5
25	41.4	9.0	11.5	6.7	31.5
50	41.5	8.8	11.0	7.0	31.7
75	41.0	8.9	11.0	5.3	33.8
100	41.9	8.9	10.7	6.3	32.3
125	42.0	9.3	10.0	5.9	32.8
150	43.0	8.1	10.7	5.7	32.5
175	43.9	8.3	9.7	4.7	33.4
200	44.5	8.2	9.0	5.9	32.4
225	45.0	8.3	9.1	5.2	32.4
250	46.0	7.9	8.4	4.1	33.6
275	47.3	7.5	8.3	5.0	31.8
300	47.8	7.4	7.5	4.6	32.8

表 1：藉由 X 射線光電子光譜學量測的膜組成

【0152】 圖 4 亦說明藉由如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程而沉積的示例性 SiOCN 膜的膜組成隨深度的變化。

實例 2

【0153】 圖 5A 及圖 5B 分別是示出形成於溝槽結構上的 SiOCN 膜在稀釋氫氟酸濕蝕刻溶液中進行持續 2 分鐘的浸漬之前及之後的剖視圖的掃描式電子顯微術 (scanning electron microscopy , SEM) 影像。根據如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程而形成了圖 5A 及圖 5B 所示的 SiOCN 膜。沉積溫度為 300°C 且使用了 (3-胺丙基)三甲氧基矽烷作為矽前驅物。藉由向包含 H₂ 的第二反應物施加 400 瓦的射頻功率而產生了電漿。電漿脈衝時間為 8 秒。圖 5C 及圖 5D 分別是示出形成於溝槽結構上的 SiOCN 膜在稀釋氫氟酸濕蝕刻溶液中進行持續 2 分鐘的浸漬之前及之後的剖視圖的掃描式電子顯微術 (SEM) 影像。根據如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程而形成了圖 5C 及圖 5D 所示的 SiOCN 膜。沉積溫度為 300°C 且使用了 (3-胺丙基)三甲氧基矽烷作為矽前驅物。藉由向包含 H₂ 及 N₂ 的第二反應物施加 400 瓦的射頻功率而產生了電漿。電漿脈衝時間為 8 秒。

【0154】 如圖 5A 及圖 5C 中所示，相較於利用使用包含 H₂ 及 N₂ 的第二反應物的電漿增強型原子層沉積製程而形成的 SiOCN 膜，利用使用不包含 N₂ 的第二反應物的電漿增強型原子層沉積製程而形成的 SiOCN 膜在進行所述濕蝕刻浸漬之前展現出改善的共形性。使用不包含 N₂ 的第二反應物而形成的 SiOCN 膜具有為 114% 至 136% 的階梯覆蓋率，而使用包含 H₂ 及 N₂ 的第二反應物而形成的 SiOCN 膜具有為 54% 的階梯覆蓋率。如圖 5B 及圖 5D 中所示，利用不包含 N₂ 的第二反應物而形成的 SiOCN 膜的共形性在所述

濕蝕刻浸漬後仍得以維持，而利用包含 H_2 及 N_2 的第二反應物而形成的 SiOCN 膜的共形性降低。

【0155】 另外，利用不包含 N_2 的第二反應物而形成的 SiOCN 膜在所述膜的水平區處所展現出的相對於熱氧化物的濕蝕刻速率比率（相對於 TOX 的 WERR ）為 0.2 且在所述膜的垂直區（側壁表面）處所展現出的相對於 TOX 的 WERR 為 1.0。利用包含 H_2 及 N_2 的第二反應物而形成的 SiOCN 膜在所述膜的沉積於溝槽結構的頂部上的水平區處所展現出的相對於熱氧化物的濕蝕刻速率比率（相對於 TOX 的 WERR ）為 2.0，在所述膜的沉積於溝槽結構的底部上的區處所展現出的相對於 TOX 的 WERR 為 1.4，且在所述膜的垂直區（側壁表面）處所展現出的相對於 TOX 的 WERR 為 1.6。

實例 3

【0156】 根據本文中所闡述的方法沉積了示例性 SiOCN 膜。藉由根據某些實施例的電漿增強型原子層沉積製程而沉積了 SiOCN 膜，所述電漿增強型原子層沉積製程包括多個沉積循環及在給定數目的沉積循環之後重覆進行的氫電漿循環，多個沉積循環包含 (3-胺丙基)三甲氧基矽烷來作為矽前驅物且包含第二反應物，所述第二反應物包含由源自 N_2 的電漿產生的反應性物質。氫電漿循環包括使基板接觸由源自 H_2 的電漿產生的反應性物質達約 4 秒。

【0157】 藉由上述方法製備了樣本 SiOCN 膜，上述方法包括在每隔 3 個沉積循環之後、每隔 5 個沉積循環之後及每隔 10 個沉積循環之後重覆進行一氫電漿循環。據發現，相較於藉由不包括氫電

漿循環的方法而沉積的膜，包括氫電漿循環使得總的膜厚度減小了約 20%至 40%。對樣本 SiOCN 膜的折射率進行了量測且發現相較於藉由不包括氫電漿循環的方法而沉積的膜，樣本 SiOCN 膜的折射率低了約 0.1 至 0.2。亦發現，每循環成長率（GPC）隨各氫電漿循環之間的沉積循環的數目的增大而近似線性地增大。

【0158】亦發現，樣本 SiOCN 膜較以根據相似的沉積方法（包含由源自 H₂的電漿產生的反應性物質的第二反應物但不包括氫電漿循環）而沉積的樣本 SiOCN 膜厚。

【0159】如上所述製備了另一樣本 SiOCN 膜，氫電漿循環所具有的接觸時間為 20 秒。據發現，此樣本具有較根據所包含的氫電漿接觸時間為 4 秒的方法而製備的樣本膜低的折射率（約 1.45）。

實例 4

【0160】在表面包含聚醯亞胺膜的基板上沉積了樣本 SiOCN 膜。藉由如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積方法而沉積了所述樣本 SiOCN 膜，電漿增強型原子層沉積方法包括第一含氫電漿沉積步驟及第二含氫電漿沉積步驟。第一含氫電漿沉積步驟使用(3-胺丙基)三甲氧基矽烷來作為矽前驅物且使用第二反應物來形成第一 SiOCN 層，所述第二反應物包含由源自 N₂的電漿產生的反應性物質。第二含氫電漿沉積步驟包含(3-胺丙基)三甲氧基矽烷來作為矽前驅物且包含第二反應物來形成第二 SiOCN 層，所述第二反應物包含由源自 H₂的電漿產生的反應性物質。

【0161】將樣本 SiOCN 膜的最終厚度與基於第一 SiOCN 層及第二

SiOCN 層直接在熱氧化矽上進行的單獨的樣本沉積的累積厚度而計算的厚度進行了比較。據發現，樣本 SiOCN 膜的所量測厚度隨第一含氮電漿沉積步驟循環的數目的增加而接近所計算厚度。據發現，使用 100 個第一含氮電漿沉積步驟循環而沉積的 SiOCN 樣本膜為所計算膜厚度的約 80%，同時發現使用 300 個第一含氮電漿沉積步驟循環而沉積的 SiOCN 樣本膜約為所計算膜厚度。對於使用 50 個或小於 50 個第一含氮電漿沉積步驟循環而沉積的樣本 SiOCN 膜，觀察到所計算膜厚度與樣本膜厚度之間存在大的不匹配，樣本膜所具有的厚度為所計算膜厚度的約 25%。

【0162】 在不受任一理論束縛的條件下，據認為，具有 50 或小於 50 個循環的含氮電漿沉積步驟會致使第一 SiOCN 層過薄而無法有效地保護有機基板表面不因第二含氮電漿沉積步驟而劣化，其中有機表面材料的損失導致所量測膜厚度減小。

【0163】 藉由包括第一含氮電漿沉積步驟及第二含氮電漿沉積步驟的方法製備了另一樣本 SiOCN 膜，第一含氮電漿沉積步驟具有 50 個循環，第二含氮電漿沉積步驟在以 100 瓦的電漿功率進行 100 個循環之後以 200 瓦的電漿功率進行 100 個循環且以 400 瓦的電漿功率進行 300 個循環。據發現，藉由逐漸增大第二含氮電漿沉積步驟的電漿功率，有機基板表面得到充分地保護而即便在具有相對薄的第一 SiOCN 層的情況下亦不因所述第二含氮電漿沉積步驟而劣化。

實例 5

【0164】 圖 7 示出藉由如本文中所闡述的電漿增強型原子層沉積製程而沉積於包括三維溝槽結構的基板上的樣本 SiOCN 膜 701，所述電漿增強型原子層沉積製程使用(3-胺丙基)三甲氧基矽烷來作為矽前驅物且使用包含由源自 H₂ 的電漿產生的反應性物質的第二反應物，H₂ 以 100 標況毫升每分 (sccm) 流動至反應室中。在沉積期間，反應室中的壓力為 4 托，溫度為 225°C，且藉由向第二反應物施加 200 瓦的射頻功率而產生了反應性物質。在每一沉積循環中，將矽前驅物脈衝至反應室中達 4 秒並吹洗達 4 秒，同時將第二反應物脈衝至反應室中達 4 秒並吹洗達 0.5 秒。

【0165】 接著將樣本 SiOCN 膜暴露至 0.5 重量%的稀釋氫氟酸中達 2 分鐘。經蝕刻的樣本 SiOCN 膜 702 所表現出的沉積於基板的垂直表面上的 SiOCN 膜的濕蝕刻速率對沉積於基板的水平表面上的 SiOCN 膜的濕蝕刻速率的比率為約 21。

【0166】 本文中使用的用語「約」可指代在給定值的 15%以內、10%以內、5%以內或 1%以內的值。

【0167】 為簡潔起見，本文中使用用語「膜」及「薄膜」。「膜」及「薄膜」意欲意指藉由本文中所揭露的方法而沉積的任何連續的或不連續的結構及材料。舉例而言，「膜」及「薄膜」可包括 2D 材料、奈米棒 (nanorod)、奈米管、或奈米顆粒、或甚至單個的局部分子層或整個分子層、或者局部原子層或整個原子層、或者原子及/或分子的集簇。「膜」及「薄膜」可包括具有引腳孔 (pinhole)、但仍至少局部連續的材料或層。

【0168】 熟習此項技術者將理解，可在不背離本發明的精神的條件下作出諸多各種各樣的潤飾。所闡述的特徵、結構、特性、及前驅物可以任何合適的方式進行組合。因此，應清楚地理解，本發明的形式僅為說明性的且不旨在限制本發明的範圍。所有潤飾及改變皆旨在落於由隨附申請專利範圍所界定的本發明的範圍內。

【符號說明】

【0169】

100：PEALD 沉積製程

120、130、140、150、160：步驟

601、602：SiOCN 膜

701：樣本 SiOCN 膜

702：經蝕刻的樣本 SiOCN 膜

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種在反應空間中的基板上形成氮碳氧化矽（SiOCN）薄膜的方法，所述氮碳氧化矽薄膜藉由電漿增強型原子層沉積（PEALD）製程來形成，

其中所述電漿增強型原子層沉積製程包括至少一個沉積循環，至少一個所述沉積循環包括：

使所述基板的表面與氣相矽前驅物進行接觸，由此在所述基板的所述表面上吸附矽物質；

使所吸附的所述矽物質與形成自不包括氧的氣體的電漿產生的至少一種反應性物質接觸；且

可選地重覆進行接觸的步驟直至已形成具有所期望厚度的所述氮碳氧化矽薄膜；以及

在進行所期望數量的所述沉積循環之後進行氫電漿處理循環，所述氫電漿處理循環包括使所述基板與自氫的電漿產生的反應性物質接觸，

其中所述矽前驅物是選自由具有以下通式組成的群組：



其中 x 是 1 至 4 的整數；

R^I 是獨立地選自由烷基組成的群組；以及

R^{II} 是獨立地選自由烴基組成的群組；



其中 R^I 是獨立地選自由烷基組成的群組；以及

R^{II} 是獨立地選自由烴基組成的群組；



其中 x 是為 1 至 4 的整數；

n 是為 1 至 5 的整數；以及

R^I 是獨立地選自由烷基組成的群組。

【請求項2】 如請求項1所述的方法，其中所述氮碳氧化矽薄膜沉積在所述基板上的三維結構上。

【請求項3】 如請求項2所述的方法，其中在0.5重量%的稀釋的氫氟酸中，形成於所述三維結構的實質垂直表面上的氮碳氧化矽的濕蝕刻速率對形成於所述三維結構的實質水平表面上的所述氮碳氧化矽的濕蝕刻速率的濕蝕刻速率比率大於約5:1。

【請求項4】 如請求項2所述的方法，其中在0.5重量%的稀釋的氫氟酸中，形成於所述三維結構的實質垂直表面上的氮碳氧化矽的濕蝕刻速率對形成於所述三維結構的實質水平表面上的所述氮碳氧化矽的濕蝕刻速率的濕蝕刻速率比率小於約1:2。

【請求項5】 如請求項1所述的方法，其中所述矽前驅物包括(3-胺丙基)三甲氧基矽烷（APTMS）。

【請求項6】 如請求項1所述的方法，其中所述至少一種反應性物質包括氫電漿、氫原子、氫自由基或氫離子。

【請求項7】 如請求項1所述的方法，其中所述至少一種反應性物質產生自包括稀有氣體的第二反應物。

【請求項8】 如請求項6所述的方法，其中所述至少一種反應性

物質更包括氮電漿、氮原子、氮自由基或氮離子。

【請求項9】 如請求項7所述的方法，其中所述第二反應物包括 H_2 。

【請求項10】 如請求項1所述的方法，其中所述基板的所述表面包括有機材料。

【請求項11】 如請求項10所述的方法，其中所述有機材料包括光致抗蝕劑材料。

【請求項12】 如請求項1所述的方法，其中在進行所期望數目的所述沉積循環之後，以一個或多個間隔進行的一個或多個所述氮電漿處理循環對所述沉積循環的比率為約1:1至約1:10。

【請求項13】 如請求項1所述的方法，其中形成自不包括氧的氣體的電漿產生的所述至少一種反應性物質包括自 N_2 的電漿產生的反應性物質。

【請求項14】 如請求項13所述的方法，更包括在進行所期望數量的所述沉積循環之後進行第二氮電漿沉積步驟，所述第二氮電漿沉積步驟包括至少一個沉積循環，所述至少一個沉積循環包括：

使所述基板的所述表面與所述基板的所述表面上的氣相所述矽前驅物進行接觸；

使所吸附的所述矽物質與形成自 H_2 的電漿產生的反應性物質接觸；以及

可選地重覆進行接觸的步驟直至已形成具有所期望厚度的所

述氮碳氧化矽薄膜，

其中所述矽前驅物具有以下通式的一者：



其中 x 是 1 至 4 的整數；

R^I 是獨立地選自由烷基組成的群組；以及

R^{II} 是獨立地選自由烴基組成的群組；



其中 R^I 是獨立地選自由烷基組成的群組；以及

R^{II} 是獨立地選自由烴基組成的群組；



其中 x 是為 1 至 4 的整數；

n 是為 1 至 5 的整數；以及

R^I 是獨立地選自由烷基組成的群組。

【請求項 15】 如請求項 14 所述的方法，其中所述方法用於在間隔壁界定雙重圖案化（SDDP）製程中在所述基板上形成氮碳氧化矽間隔壁。

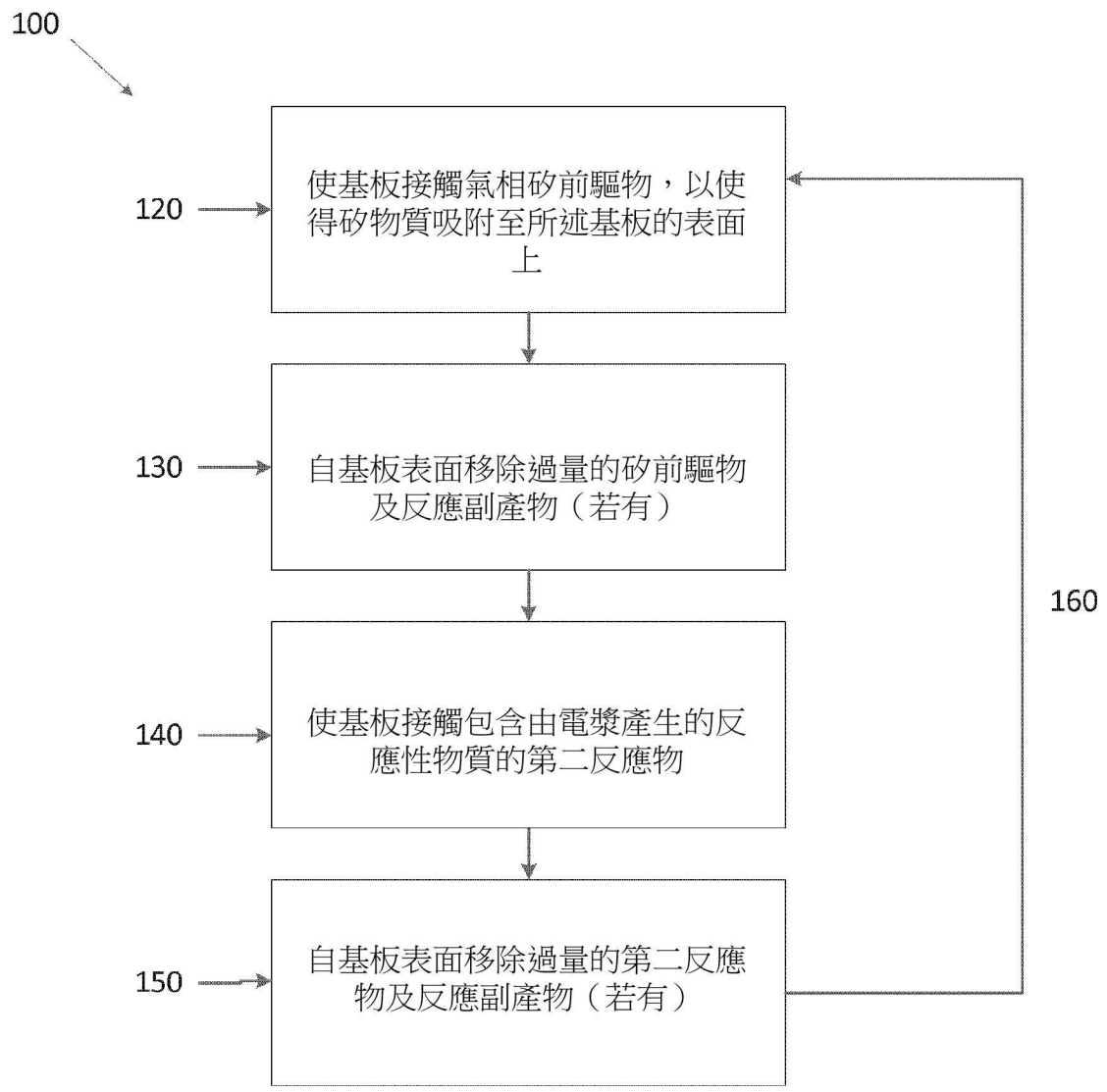
【請求項 16】 如請求項 14 所述的方法，其中所述方法用於在間隔壁界定四重圖案化（SQDP）製程中在所述基板上形成氮碳氧化矽間隔壁。

【請求項 17】 如請求項 7 所述的方法，其中藉由向所述第二反應物施加約 100 瓦至約 1000 瓦的射頻功率來產生所述至少一種反應性物質。

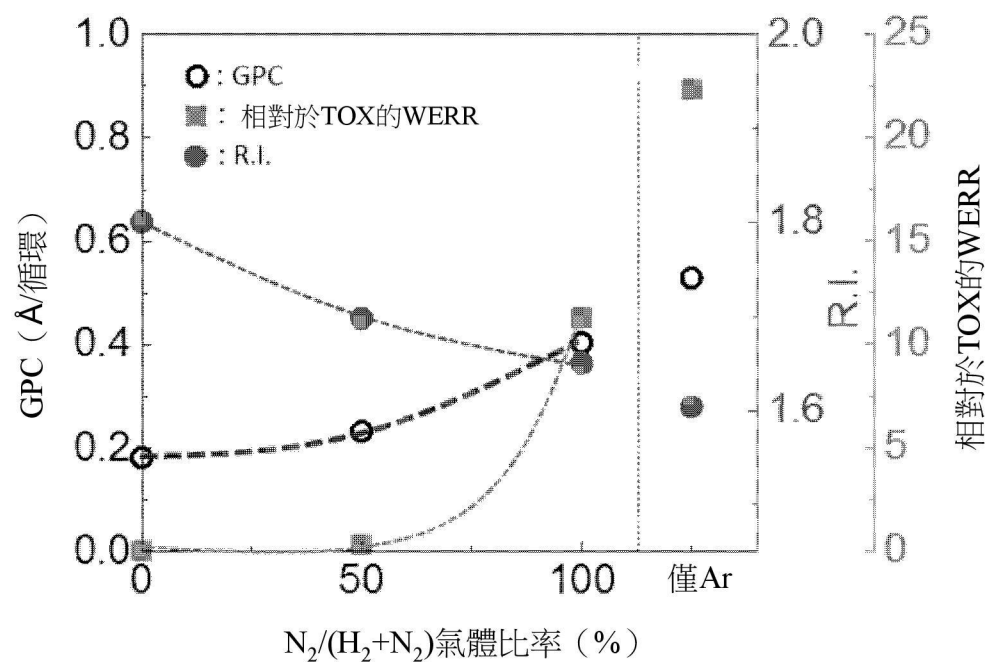
【請求項18】 如請求項1所述的方法，其中在約300°C至約400°C的製程溫度下施行所述沉積循環。

【請求項19】 如請求項1所述的方法，其中在小於約100°C的製程溫度下施行所述沉積循環。

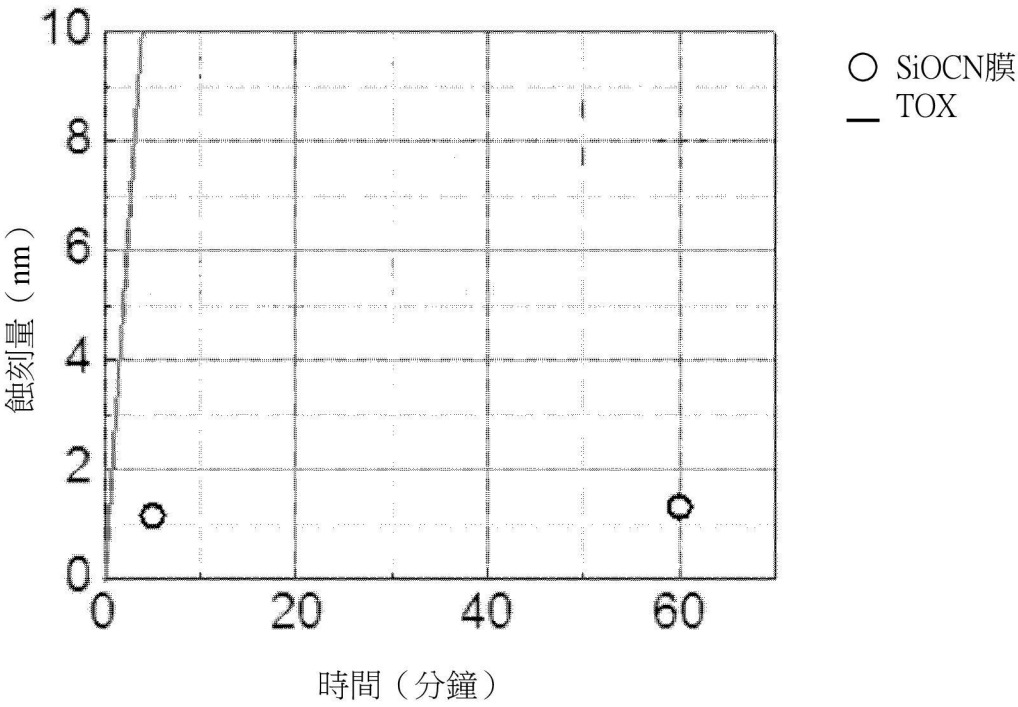
【發明圖式】



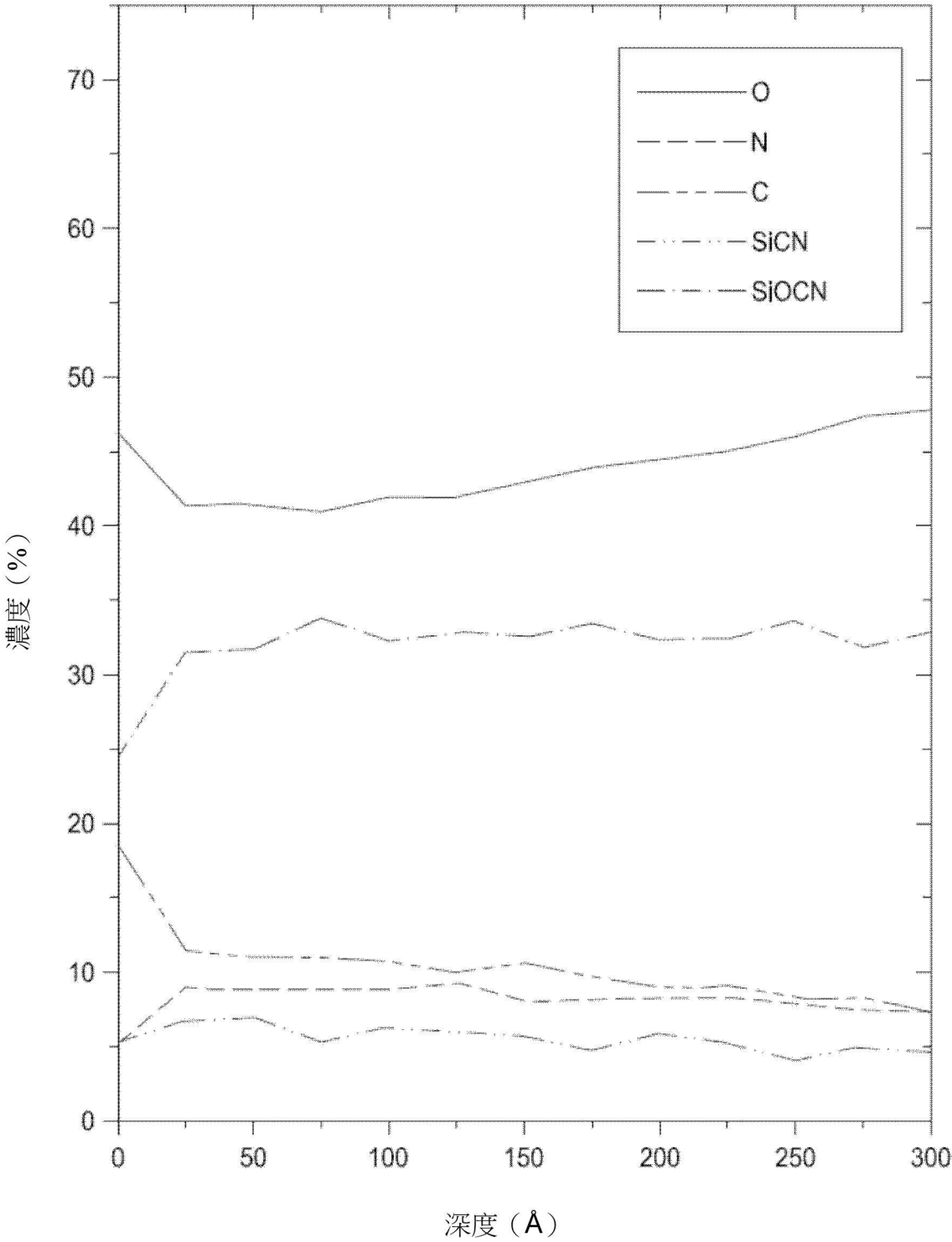
【圖1】



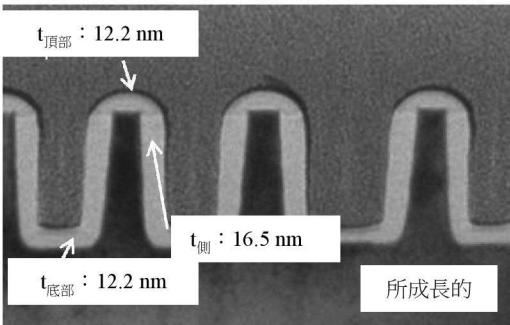
【圖2】



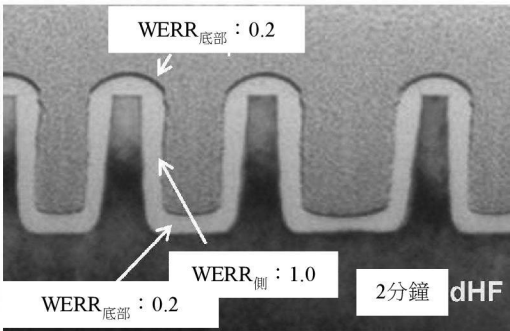
【圖3】



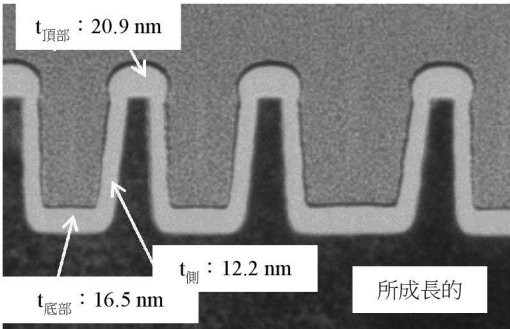
【圖4】



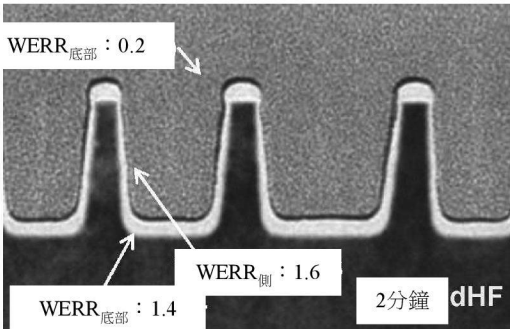
【圖5A】



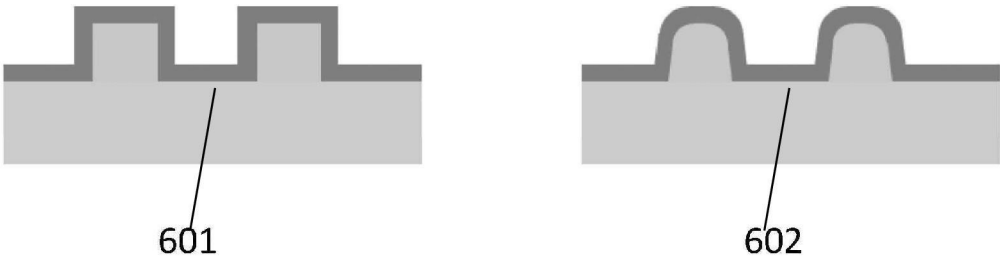
【圖5B】



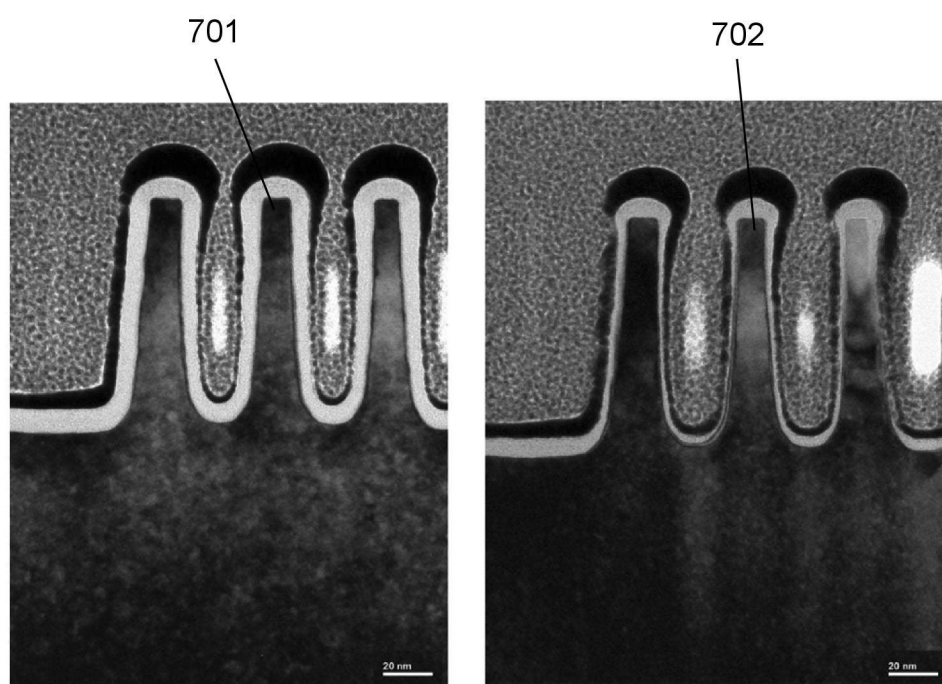
【圖5C】



【圖5D】



【圖6】



【圖7】