



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202118769 A

(43) 公開日：中華民國 110 (2021) 年 05 月 16 日

(21) 申請案號：109139171

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 10 日

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

C23C16/02 (2006.01)

H01L21/02 (2006.01)

(30) 優先權：2019/11/11 南韓

10-2019-0143703

2020/11/04 南韓

10-2020-0145671

(71) 申請人：南韓商東進世美肯股份有限公司 (南韓) DONGJIN SEMICHEM CO., LTD. (KR)  
南韓(72) 發明人：金泰昱 KIM, TAE WOOK (KR)；李載禹 LEE, JAE WOO (KR)；卜喆圭 BOK,  
CHEOL KYU (KR)；金竣永 KIM, JUN YOUNG (KR)；余珧定 YEO, SO JEONG  
(KR)；韓萬浩 HAN, MAN HO (KR)

(74) 代理人：張仲謙

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：4 共 29 頁

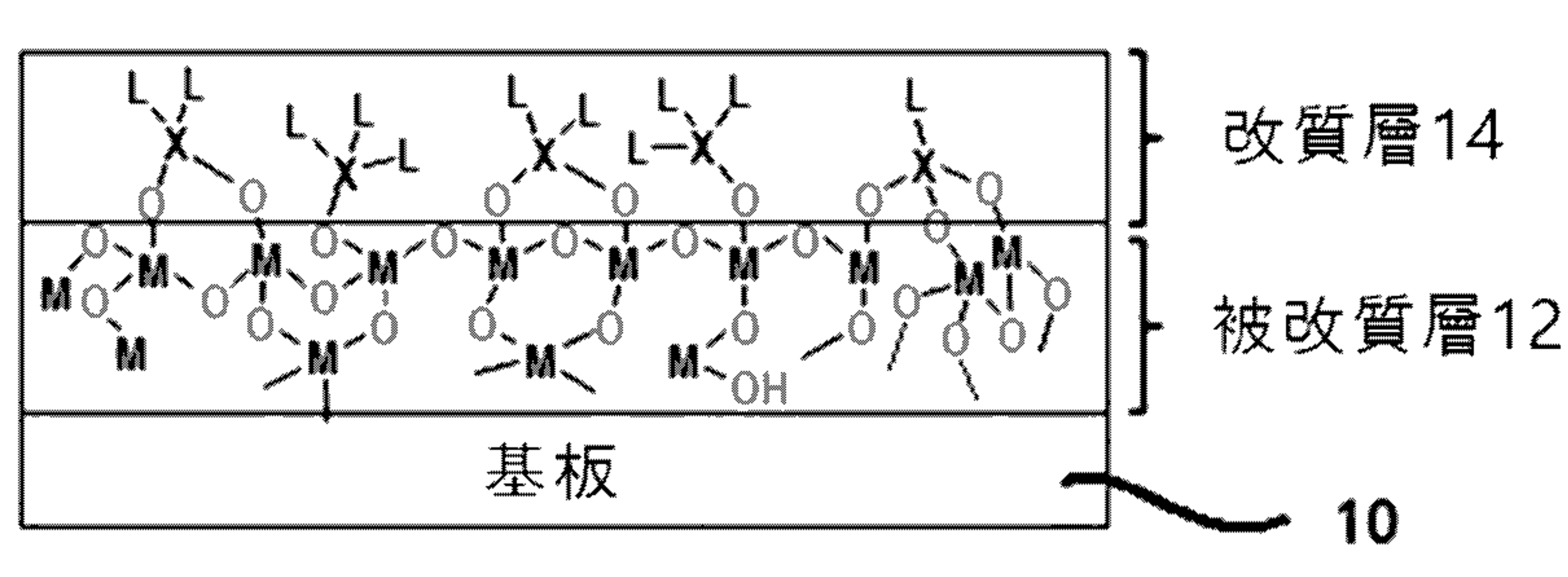
(54) 名稱

用於原子層沉積和氣相沉積的基板表面改質劑及利用該改質劑的基板表面改質方法

(57) 摘要

本發明揭露一種表面改質劑及利用該改質劑的基板表面改質方法，其用於將無機薄膜等基板表面利用原子層沉積或氣相沉積進行均勻改質。

指定代表圖：



第 1 圖



202118769

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】用於原子層沉積和氣相沉積的基板表面改質劑及利用該改質劑的基板表面改質方法

【英文發明名稱】SUBSTRATE SURFACE MODIFIER FOR ATOMIC LAYER DEPOSITION AND METHOD FOR MODIFYING SURFACE OF SUBSTRATE USING THE SAME

【中文】

本發明揭露一種表面改質劑及利用該改質劑的基板表面改質方法，其用於將無機薄膜等基板表面利用原子層沉積或氣相沉積進行均勻改質。

【指定代表圖】第1圖

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】用於原子層沉積和氣相沉積的基板表面改質劑及利用該改質劑的基板表面改質方法

【英文發明名稱】SUBSTRATE SURFACE MODIFIER FOR ATOMIC LAYER DEPOSITION AND METHOD FOR MODIFYING SURFACE OF SUBSTRATE USING THE SAME

### 【技術領域】

【0001】本申請案主張於2019年11月11日申請的韓國專利申請第10-2019-0143703號及2020年11月04日申請的韓國專利申請第10-2020-0145671號之優先權，其全部內容以引用的方式併入做為參考。

【0002】本發明有關於基板表面改質劑及利用該改質劑的基板表面改質方法。更詳細地，本發明係關於一種利用原子層沉積或氣相沉積以對無機薄膜等基板表面進行改質的表面改質劑及利用該改質劑的基板表面改質方法。

### 【先前技術】

【0003】高度發展的半導體製程涉及許多操作，這些操作用於生成具有各種物性和形狀的薄膜以及去除所生成的部分或全部薄膜。在生成薄膜時，必須考慮許多特性。例如，在製造半導體器件時，確保由不同物質製成的薄膜之間的結合力至關重要。具體地，當相鄰的有機膜與無機膜之間需要充分的結合力時，例如在光微影製程中，需要用結合促進劑如六甲基二矽氮烷(Hexamethyldisilazane：HMDS)塗佈無機膜的表面，以增加無機膜與有機膜之間

的結合力。對於這種無機膜的改質過程，通常藉由旋轉塗佈法將改質劑塗佈到無機膜的表面上。然而，如果使用常規的塗佈製程將改質劑塗佈到無機膜的表面上，則製程特性上存在侷限性，難以獲得厚度均勻及密度高的改質薄膜。近年來，隨著半導體製程的不斷小型化，對所使用的製程和材料的標準也變得越來越嚴格。因此，需要開發出能夠確保製程裕度的新製程。

**【0004】** 另一方面，在最近的薄膜沉積製程中，為了應對薄膜厚度的微調、複雜形狀等，要求高品質薄膜沉積，因此引進原子層沉積法(Atomic Layer Deposition, ALD)或氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition, CVD)的情形正在增加。在藉由原子層沉積法或氣相沉積法來沉積的薄膜中，當需要表面改質時，將沉積有薄膜的基板輸送到另外的改質層沉積設備(軌道製程)進行沉積改質層的過程。對於這種過程，因為製程複雜以及需要將基板從ALD或CVD設備移動到改質層沉積設備，所以存在消耗時間、基板污染等問題。

**【0005】** 此外，為了基板的改質，藉由執行旋轉塗佈等軌道製程，在基板上形成有機高分子膜。然而，由於現有表面改質用有機高分子膜採用物理表面改質法，因此在表面改質上存在局限以及微調也困難的問題。

**【0006】** 另外，習知CVD/ALD製程中用於表面改質的化合物主要使用液態高分子化合物。然而，由於該液態高分子化合物揮發性低以及黏性高，不僅無法進行CVD/ALD製程，而且設備受損會導致製程本身無法進行。

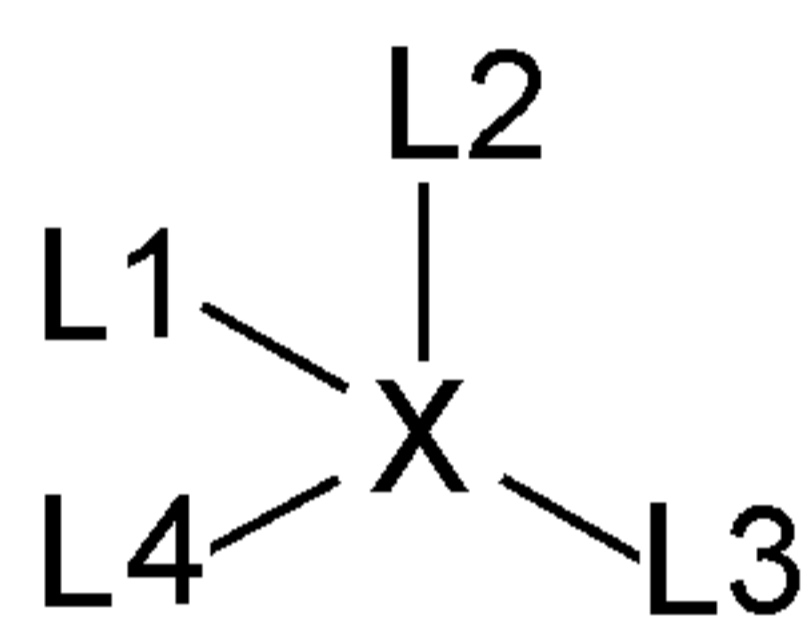
## **【發明內容】**

【0007】本發明之一目的係提供一種用於原子層沉積和氣相沉積的基板表面改質劑及利用該改質劑的基板表面改質方法，可以將基板表面更均勻地進行改質，而且更容易控制基板表面的改質製程。

【0008】本發明之另一目的係提供一種用於原子層沉積或氣相沉積的基板表面改質劑及利用該改質劑的基板表面改質方法，可以在相同設備中一併進行基於原子層沉積或氣相沉積的薄膜沉積製程和後續表面改質製程。

【0009】本說明書中提供一種用於原子層沉積或氣相沉積的基板表面改質劑，其由下列化學式1表示。

【0010】 [化學式1]



【0011】 在該化學式 1 中，

【0012】 X為Si、Ge、Ti、W、Co、Al、Ni、Ru、Cu、Ta、Sn、Hf、La、Mn、Ga、In或Zr，

【0013】 L1、L2、L3和L4為X的配體，該L1、L2、L3和L4中至少一個包含用於將基板表面改質的官能基，該L1、L2、L3和L4中至少另一個包含與基板表面結合的官能基。

【0014】 本說明書中還提供一種基板表面改質方法，其包含如下步驟：將基板置於沉積腔室，然後向該沉積腔室供給氣體形式的基板表面改質劑，以在基板表面上形成由該基板表面改質劑形成的表面改質層；以及向該沉積腔室供給吹掃用氣體，以清除餘量的基板表面改質劑。

【0015】 依據根據本發明的用於原子層沉積或氣相沉積的基板表面改質劑及利用該改質劑的基板表面改質方法，可以將基板表面更均勻地進行改質，而且更容易控制基板表面的改質製程。

【0016】 此外，本發明代替藉由習知旋轉塗佈等實現的用於表面改質的有機高分子膜，以無機膜為對象，從而可以容易形成表面改質層。再者，本發明使用揮發性高的單分子化合物作為表面改質劑，可適用半循環製程替代原子層沉積和氣相沉積製程中傳統的全循環製程，從而可以提高製程性能。

【0017】 另外，依據本發明，可以在相同設備中連續一併進行基於原子層沉積或氣相沉積的薄膜沉積製程和後續表面改質製程。

#### 【圖式簡單說明】

【0018】 第1圖係用於描述用根據本發明的基板表面改質劑將基板改質後的狀態的視圖。

第2圖係用於描述利用根據本發明的基板表面改質劑的基板表面改質方法的視圖。

第3圖係示出相對於矽基板的水接觸角實驗結果的照片。

第4圖係示出依據根據本發明的基板表面改質劑沉積回收的水接觸角實驗結果的圖表。

#### 【實施方式】

【0019】 在下文中，將參照圖式詳細描述本發明的表面改質劑及利用該改質劑的基板表面改質方法。

【0020】本說明書中使用的術語只是用於描述示例性實施例，並非意在限制本發明。除非上下文中有明顯不同的含義，否則單數形式包含複數形式。

【0021】在本說明書中，術語“包含”、“具備”或“具有”等意在表明存在所實施的特徵、數字、步驟、構成要素或它們的組合，並不是預先排除一個或更多的其他特徵或數字、步驟、構成要素或它們的組合存在或附加的可能性。

【0022】對於本發明，可以進行各種變更，而且可以具有各種形式，下面例示特定實施例進行詳細描述。應該理解，本發明不限於特定的公開形式，本發明包含技術思想和範圍內的所有變更、等效物或替代物。

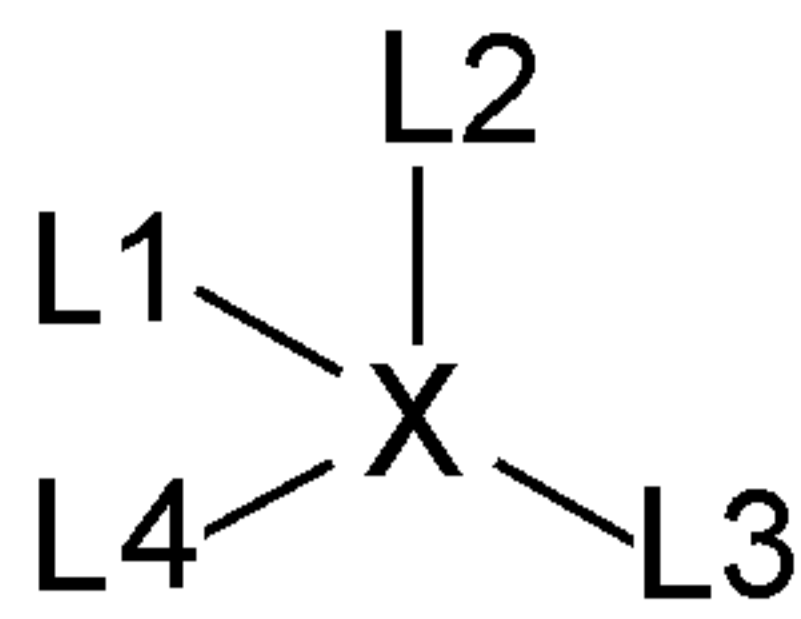
【0023】另外，在本說明書中，接觸角是指相對於水的基板表面的接觸角。亦即，對於該接觸角，針對接觸角測定對象基板或薄膜的最外圍表面，就相對於3 $\mu$ l水(超純水)的接觸角，可以利用圖像數位接觸角分析儀(KRUSS公司 DSA100)測定靜態接觸角(static contact angle method)。

【0024】另外，在本說明書中，全循環(full cycle)可指用於原子層沉積或氣相沉積的製程(CVD/ALD製程)中在沉積腔室進行四步驟製程，即供給前驅物、吹掃、供給反應物及吹掃。

【0025】另外，在本說明書中，半循環(half cycle)可指在包含準備表面改質的薄膜(基板)的沉積腔室進行兩步驟製程，即供給用於形成表面改質層的基板表面改質劑；以及供給用於清除剩餘基板表面改質劑的吹掃用氣體。

【0026】首先，本說明書中提供一種用於原子層沉積或氣相沉積的基板表面改質劑，其由化學式1表示。

【0027】 [化學式1]



【0028】 在該化學式1中，

【0029】 X為Si、Ge、Ti、W、Co、Al、Ni、Ru、Cu、Ta、Sn、Hf、La、Mn、Ga、In或Zr，

【0030】 L1、L2、L3和L4為X的配體，該L1、L2、L3和L4中至少一個包含用於將基板表面改質的官能基，該L1、L2、L3和L4中至少另一個包含與基板表面結合的官能基。

【0031】 利用現有表面改質用有機高分子膜時，物理表面改質法受到限制。

【0032】 因此，本發明的特徵在於，作為基板表面改質劑提供容易實現無機膜的上述由化學式1表示的單分子化合物(precursor)。此外，本發明的表面改質劑的用途不是現有簡單的薄膜，而是基板表面可以改質為疏水性或親水性。

【0033】 另外，本發明的特徵還在於提供一種新的表面改質方法，在非旋轉塗佈製程的原子層沉積或氣相沉積製程(CVD/ALD製程)中利用半循環製程。

【0034】 亦即，在半導體製程中，CVD/ALD製程一般為全循環，這種全循環製程作為SiO<sub>2</sub>或SiN等純薄膜沉積製程來使用，而不是用於表面改質。

【0035】 然而，本發明使用該化學式1的表面改質劑，藉由部分改變CVD/ALD製程的半循環製程進行表面改質，而不是藉由純薄膜沉積來進行，從而具有容易藉由無機膜可以適用表面改質的效果。

【0036】 這種根據本發明的化學式1的用於原子層沉積或氣相沉積的基板表面改質劑是藉由原子層沉積法(Atomic Layer Deposition, ALD)或氣相沉積法(Cheical Vapor Deposition, CVD)沉積到基板表面上改變基板表面物性的化合物。

【0037】 另外，該化學式1的基板表面改質劑作為氣態形式的單分子化合物，如上所述用於原子層沉積或氣相沉積。

【0038】 另外，該基板表面改質劑根據表面改質對象的親水性或疏水性程度可以調節包含表面改質層的表面接觸角( $^{\circ}$ )。具體地，根據表面改質對象的親水性或疏水性程度，該基板表面改質劑可以將包含表面改質層的基板表面接觸角調節成大於等於 $50^{\circ}$ 。此外，該基板表面改質劑可以將包含表面改質層的基板表面接觸角調節成小於 $50^{\circ}$ 。亦即，該基板表面改質劑根據基板的性質可以將表面接觸角調節成各種角度，而且可以調節基板的疏水性程度。

【0039】 具體地，當該基板表面改質劑使得包含表面改質層的基板表面接觸角小於 $50^{\circ}$ 時，可以調節成該接觸角小於 $50^{\circ}$ 或 $15^{\circ}$ 至 $50^{\circ}$ 或小於 $15^{\circ}$ 或 $5^{\circ}$ 至 $15^{\circ}$ 。

【0040】 另外，當該基板表面改質劑使得包含表面改質層的基板表面接觸角大於等於 $50^{\circ}$ 時，可以調節成該接觸角大於等於 $50^{\circ}$ 或 $50^{\circ}$ 至 $75^{\circ}$ 或 $75^{\circ}$ 至 $90^{\circ}$ 或 $90^{\circ}$ 至 $130^{\circ}$ 。

【0041】 因此，當使用該基板表面改質劑時，如果準備以親水性大的基板為對象將基板表面改質為疏水性，則可以選擇性地提供疏水性低的基板、疏水性中等的基板、疏水性高的基板。也就是說，在本說明書中，根據所希望的程度，可以在親水性至疏水性範圍內對基板做各種調節。

【0042】另外，本發明的表面改質劑還可以改善基板與光阻劑之間的黏著力。

【0043】具體地，在上述由化學式1表示的基板表面改質劑中，L1、L2、L3和L4分別為X的配體，用於將該基板表面改質的官能基可以是將基板表面改質為疏水性或親水性的配體。

【0044】該X的配體L1、L2、L3和L4各自獨立地為氫(H)；鹵素(Halogen)，具體可為I；C<sub>1-10</sub>之烴基，具體可為C<sub>1-6</sub>之烴基；C<sub>1-10</sub>之烷氧基，具體可為C<sub>1-6</sub>之烷氧基(alkoxy)；或C<sub>1-10</sub>之烷基胺基，具體可為C<sub>1-6</sub>之烷基胺基(alkylamino)。

【0045】另外，該L1、L2、L3和L4可以相同或不同。具體地，該L1、L2、L3和L4可以相同或至少一個不同。更具體地，該L1、L2、L3和L4中至少一個具有其他表面改質官能基會更優化作為表面改質劑的性能，可以將基板表面改質為疏水性或親水性。

【0046】該鹵素可以使用F、Cl、Cr、I等，更具體地可為I。

【0047】該烴基可包含脂肪烴或芳香烴，其實例有如烷基(alkyl)、烯基(alkenyl)、環戊二烯基(cyclopentadienyl)、芳基(aryl)等。該烴基的更具體的實例有異丁基、正丁基、乙烯基(vinyl)、烯丙基(allyl)、苯基(phenyl)、苄基(benzyl)、環戊二烯基(cyclopentadienyl)等。

【0048】另外，該烴基可以被鹵素原子取代，具體地烷基、烯基或芳基的烴基可以被鹵素具體被F取代。在此情況下，烴基的實例有-CF<sub>3</sub>或五氟苯基(-PhF<sub>5</sub>)。

【0049】該烷氧基的實例可以是如甲氧基、乙氧基，該烷基胺基的實例可以是如二甲胺基、二乙胺、二異丙胺基等。

【0050】 該X的配體可以是例如將基板表面改質為疏水性或親水性的配體、增加基板與光阻劑的黏著力的配體等。

【0051】 具體地，該L1、L2、L3和L4的至少一個可為C<sub>1-10</sub>之烴基，至少另一個可為C<sub>1-10</sub>之烷基胺基。在此情況下，該表面改質劑的配體包含至少一個烴基和至少一個烷基胺基作為疏水性官能基，從而可以提供疏水性高的基板，例如接觸角大於等於50°或75°至90°或90°至130°的基板。

【0052】 該L1、L2、L3和L4的至少一個可為C<sub>1-10</sub>之烴基，至少另一個可為鹵素。在此情況下，該表面改質劑的配體包含至少一個烴基作為疏水性官能基，並且包含至少一個鹵素作為親水性官能基，從而可以提供疏水性中等的基板，例如接觸角大於等於15°或15°至75°的基板。

【0053】 該L1、L2、L3和L4均可為C<sub>1-10</sub>之烴基或者均可為C<sub>1-10</sub>之烷氧基。在此情況下，該表面改質劑的配體包含疏水性官能基，從而可以提供疏水性高的基板，例如接觸角大於等於50°或75°至90°的基板。

【0054】 該烴基的至少一個可為被鹵素原子取代的烴基，具體可為被F取代的烴基。在此情況下，可以提供疏水性高的基板。

【0055】 該L1、L2、L3和L4的至少一個可為烷基胺基，其餘可為氫。在此情況下，該表面改質劑的配體包含至少一個烷基胺基或氫作為疏水性官能基，從而可以提供疏水性中等的基板，例如接觸角為15°至50°或50°至75°的基板。

【0056】 另外，如上所述，X可為Si、Ge、Ti、W、Co、Al、Ni、Ru、Cu、Ta、Sn、Hf、La、Mn、Ga、In或Zr，更具體地X可為Si。

【0057】 該化學式1的構成可以進一步提高改善基板表面改質以及與基板的黏著力的效果，不僅基板表面改質效果優秀，而且使得能夠相對於基板具有

所希望的表面接觸角。此外，對於包含該化學式1之配體的表面改質劑，即使暴露於空氣中的水分24小時以上，也可以保持改質效果的持續性。

【0058】 例如，在一個具體實施例中，將親水性大的氧化膜、氮化膜或氮氧化膜改質為疏水性時，根據所需要的基板表面的疏水性程度，可以選擇配體。

【0059】 當需要疏水性低的基板時(相對於水的接觸角小於 $15^\circ$ ，接觸角測定方法參見實施例)，表面改質用配體可以包含Cl、Br、I等鹵素作為親水性官能基。

【0060】 當需要疏水性中等的基板時(亦即，相對於水的接觸角大於等於 $15^\circ$ 小於等於 $75^\circ$ )，表面改質用配體可以包含氫(H)； $C_{1-6}$ 之烷氧基；或 $C_{1-6}$ 之烷基胺基等官能基。

【0061】 在此情況下，該 $C_{1-6}$ 之烷氧基有甲氧基、乙氧基、正丙氧基(propoxy)、異丙氧基、正丁氧基(butoxy)、叔丁氧基、仲丁氧基、環戊氧基(cyclopentyloxy)、環己氧基(cyclohexyloxy)等。該 $C_{1-6}$ 之烷基胺基有二甲胺基(dimethylamino)、二乙胺基(diethylamino)、甲乙胺基(methylethylamino)、二正丙胺基(di-n-propylamino)、二異丙胺基(di-iso-propylamino)、二叔丁胺基(di-t-butylamino)、二仲丁胺基(di-sec-Butylamino)、二正丁胺基(di-n-butylamino)、甲胺基(methylamino)、乙胺基(ethylamino)、正丙胺基(n-propylamino)、異丙胺基(iso-propylamino)、正丁胺基(n-butylamino)、仲丁胺基(sec-Butylamino)、叔丁胺基(t-butylamino)等。

【0062】 另外，當需要疏水性高的基板時(亦即，相對於水的接觸角大於等於 $75^\circ$ )，表面改質配體可以包含F(鹵素)； $C_{1-10}$ 之烷基，具體為 $C_{1-6}$ 之烷基； $C_{1-10}$ 之烯基，具體為 $C_{1-6}$ 之烯基；環戊二烯基；或 $C_{6-10}$ 之芳基等疏水性官能基。該 $C_{1-10}$

之烷基有甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基、異戊基、環己基等。該C<sub>1-10</sub>之烯基有乙烯基、烯丙基(allyl)等。該C<sub>6-10</sub>之芳基有苯基、苄基等。

【0063】上述由化學式1表示的表面改質劑例如有(二甲胺基)三甲基矽烷((dimethylamino)trimethylsilane, DMA-Si(Me)<sub>3</sub>)、雙(二乙胺基)二甲基乙基矽烷(bis(diethylamino)dimethylsilane, Et-Si(NMe<sub>2</sub>)(Me)<sub>2</sub>)、(二乙胺基)三甲基矽烷((diethylamino)trimethylsilane, DEA-Si(Me)<sub>3</sub>)、三(二甲胺基)苯基矽烷(tris(dimethylamino)phenylsilane, Ph-Si(N(Me)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)、(二甲胺基)二甲氧基苯基矽烷((diethylamino)dimethoxyphenylsilane, Ph-Si(OMe)<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>))、二(異丁基)(二甲胺基)苯基矽烷(di(iso-butyl)(dimethylamino)phenylsilane, Ph-Si(sBu)<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>))、二丁基(二甲胺基)乙烯基矽烷(dibutyl(dimethylamino)vinylsilane, Vinyl-Si(<sup>n</sup>Bu)<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>))、乙烯基(二甲胺基)二甲氧基矽烷(dimethoxy(dimethylamino)vinylsilane, Vinyl-Si(OMe)<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>))、正丁基二甲基(二甲胺基)矽烷(n-butyl dimethyl(dimethylamino)silane, <sup>n</sup>Bu-Si(OMe)<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>))、甲基三碘矽烷(methyltriiodosilane, CH<sub>3</sub>-Si-I<sub>3</sub>)、乙烯基三碘矽烷(vinyltriiodosilane, CH<sub>2</sub>=CH-Si-I<sub>3</sub>)、三甲基(三氟甲基)矽烷(trimethyl(trifluoromethyl)silane, CF<sub>3</sub>-Si-(Me)<sub>3</sub>)、三甲基(五氟苯基)矽烷(trimethyl(pentafluorophenyl)silane, F<sub>5</sub>Ph-SiMe<sub>3</sub>)、三(二甲胺基)(環戊二烯基)鋯(tris(dimethylamino)(cyclopentadienyl)zirconium, Zr(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(N(Me)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)、四(二甲胺基)鈦(tetrakis(dimethylamino)hafnium(IV), Hf(N(Me)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)、矽酸四甲酯(tetramethylorthosilicate, Si(OMe)<sub>4</sub>)、矽酸四乙酯(tetraethylorthosilicate, Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)。

【0064】更具體地，上述由化學式1表示的表面改質劑有(二乙胺基)三甲基矽烷((diethylamino)trimethylsilane，DEA-Si(Me)<sub>3</sub>)、三(二甲胺基)苯基矽烷(tris(dimethylamino)phenylsilane，Ph-Si(N(Me)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)、(二甲胺基)二甲氧基苯基矽烷((diethylamino)dimethoylphenylsilane，Ph-Si(OMe)<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>))、二(異丁基)(二甲胺基)苯基矽烷(di(iso-butyl)(dimethylamino)phenylsilane，Ph-Si(sBu)<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>))、二丁基(二甲胺基)乙烯基矽烷(dibutyl(dimethylamino)vinyilsilane, Vinyl-Si(<sup>n</sup>Bu)<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>))、乙烯基(二甲胺基)二甲氧基矽烷(dimethoxy(dimethylamino)vinyl silane，Vinyl-Si(OMe)<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>))、正丁基二甲基(二甲胺基)矽烷(n-butyl dimethyl(dimethylamino)silane，<sup>n</sup>Bu-Si(OMe)<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>))、甲基三碘矽烷(methyltriiodosilane，CH<sub>3</sub>-Si-I<sub>3</sub>)、乙烯基三碘矽烷(vinyltriiodosilane，CH<sub>2</sub>=CH-Si-I<sub>3</sub>)、三甲基(三氟甲基)矽烷(trimethyl(trifluoromethyl)silane，CF<sub>3</sub>-Si-(Me)<sub>3</sub>)、或三甲基(五氟苯基)矽烷(trimethyl(pentafluorophenyl)silane，F<sub>5</sub>Ph-SiMe<sub>3</sub>)。

【0065】這些例示的化合物可以更有效地形成基板表面改質層，將所需基板改質為疏水性或親水性，從而實現基板上的優秀的表面接觸角，並且可以提高基板與光阻劑之間的黏著力。此外，該化合物以無機膜為對象容易對基板進行表面改質。

【0066】在下文中，將參照圖式進一步詳細描述本發明的基板表面改質劑及利用該改質劑的基板表面改質方法。

【0067】第1圖係用於描述用根據本發明的基板表面改質劑將基板改質後的狀態的視圖。

【0068】如第1圖所示，根據需要被改質層12可位於基板10(substrate)的表面上，並且表面改質層14位於該基板10或被改質層12的上表面。亦即，對於本發明的表面改質後的基板，基板上形成表面改質層；或者形成於該基板上的被改質層的上表面可包含表面改質層，更佳地被改質層上可以形成表面改質層，如第1圖的構成。

【0069】該基板10係為上面可形成元件、電路或膜的任意底部材料。該被改質層12可以作為半導體製程上的各種用途形成在基板10上，例如可以藉由原子層沉積法或氣相沉積法沉積而形成。此外，在本發明中，該基板或被改質層可為需要表面改質的薄膜。

【0070】具體地，該表面改質層14係為藉由原子層沉積法或氣相沉積法沉積的單分子層，用以對下面的被改質層12表面賦予改質效果，並且使用由化學式1表示的基板表面改質劑形成。

【0071】對於該基板10或被改質層12與該基板表面改質劑的結合，表面改質劑與基板10或被改質層12可以藉由化學反應結合、或者可以藉由物理吸附結合。在第1圖中，X與化學式1中的定義相同，L表示化學式1之配體L1、L2、L3或L4，M與化學式1中對X的定義相同。在第1圖中，被改質層12係為氧化膜，但被改質層12不限於此，可以是藉由原子層沉積法形成的氮化膜、氮氧化膜等。

【0072】接下來，對使用根據本發明的基板表面改質劑的基板表面改質方法進行描述。

【0073】根據本發明的另一個具體實施例可以提供一種基板表面改質方法，其包含如下步驟：將基板置於沉積腔室，然後向該沉積腔室供給氣體形式

的基板表面改質劑，以在基板表面上形成由該基板表面改質劑形成的表面改質層；以及向該沉積腔室供給吹掃用氣體，以清除餘量的基板表面改質劑。

【0074】為了根據本發明對基板10表面進行改質包含如下步驟：將基板10置於原子層沉積或氣相沉積腔室，然後向該沉積腔室以氣體形式供給根據本發明的基板表面改質劑，以在基板10的表面上形成由該基板表面改質劑形成的表面改質層14。

【0075】另外，根據需要，可以在該基板10上藉由常規原子層沉積法或氣相沉積法進一步形成氧化膜、氮化膜、氮氧化膜等被改質層12。

【0076】該被改質層可為選自氧化膜、氮化膜和氮氧化膜中的任何一種無機膜。具體地，該被改質層可為 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等無機膜。除此之外，各種無機膜可以作為被改質層。

【0077】此時，對於形成該表面改質層的步驟，較佳地進行至少一次沉積製程。具體地，該表面改質劑的沉積製程可以重複進行至少一次以上，使得該表面改質層能夠完全覆蓋基板或被改質層的表面。具體地，該表面改質劑的沉積製程可以重複進行1次至10次。更具體地，該表面改質劑的沉積製程可以重複進行2次至10次或3次至10次。

【0078】另外，在該表面改質層形成之後，由於表面改質劑可能在表面改質反應結束後殘留，較佳地清除沉積腔室內的餘量的基板表面改質劑。例如，可以將吹掃用惰性氣體注入該沉積腔室內，以清除餘量的基板表面改質劑。

【0079】對於該被改質層，在形成表面改質層之前，可以藉由已知的方法形成在基板上。

【0080】 第2圖係用於描述利用根據本發明的基板表面改質劑的基板表面改質方法的視圖。

【0081】 具體地，第2圖繪示出利用第1圖之形成有被改質層的基板進行表面改質的方法。

【0082】 因此，本發明的基板表面改質方法包含如下步驟：基板上形成被改質層；以及在該被改質層表面上藉由上述的方法形成表面改質層。

【0083】 在該基板表面改質之前，基板上形成被改質層的方法可以使用該領域中已知的原子層沉積法。另外，表面改質層可以藉由該氣相沉積法形成。

【0084】 例如，在常規原子層沉積法中，藉由進行供給前驅物、吹掃、供給反應物及吹掃這四步驟製程(在本說明書中，將此稱為全循環(full cycle))，在基板10上形成分子層單元的被改質層12。根據這樣的全循環製程的重複次數，可以調節被改質層12的厚度。

【0085】 該被改質層可以藉由原子層沉積法來形成，該方法包含如下步驟：使基板表面改質劑吸附在位於該沉積腔室的基板上，該基板表面改質劑用於形成被改質層；向該沉積腔室供給惰性吹掃用氣體，以清除沒有吸附在基板上的餘量的基板表面改質劑；向該沉積腔室供給與該基板表面改質劑反應而形成被改質層的反應物，以形成被改質層；以及向該沉積腔室重新供給吹掃用氣體，以清除未反應的反應物。

【0086】 更具體地，為了藉由原子層沉積法形成被改質層12，通常如圖2之左側所示，將基板10置於沉積腔室內，作為一次原料向該沉積腔室供給用於形成被改質層12的前驅物(precursor)，以使前驅物吸附在該基板10上。接著，向該沉積腔室供給氮氣(N<sub>2</sub>)、氬氣(Ar<sub>2</sub>)等作為惰性吹掃(purge)用氣體，以清除沒有

吸附在基板10上的餘量前驅物。接下來，向該沉積腔室供給與該一次原料反應而形成氧化膜、氮化膜、氮氧化膜等被改質層12的二次原料(反應物)，以形成被改質層12。該反應物根據所使用的前驅物的種類和要生成的薄膜而不同，通常是含有O、N、H等的氣體或使用該氣體產生的電漿。接下來，向該沉積腔室重新供給吹掃用氣體，以清除未反應的二次原料(反應物)。

【0087】另外，該被改質層上形成表面改質層的方法包含注入氣體狀態的表面改質劑和吹掃用氣體的兩步驟製程，並不是上述的四步驟全循環。

【0088】亦即，根據本發明的基板表面改質方法執行兩步驟製程(在本說明書中，將此稱為半循環(half cycle))，將基板10置於沉積腔室後，如第2圖之右側所示，供給基板表面改質劑，以在基板10或被改質層12的表面上形成由該基板表面改質劑形成的表面改質層14，然後向該沉積腔室供給吹掃用氣體，以清除餘量的基板表面改質劑。該半循環可指該的表面改質劑的沉積製程。因此，本發明可以根據該半循環製程的重複次數調節表面改質層14的沉積程度和厚度。這種半循環製程可以重複進行2次至10次，具體為3次至7次。

【0089】另一方面，在表面改質劑的沉積製程中，如常規的原子層沉積法，當藉由最後注入反應物的全循環完成沉積時，存在表面的最上層即被改質層12因反應物而以表面能量低以及極性高的狀態形成的問題。

【0090】相比之下，當藉由半循環完成表面改質劑的沉積時，基板表面改質劑的配體L不會與反應物進行反應，而是殘留在基板10表面上，因此藉由篩選適當的配體L，可以將基板10表面進行改質，如調節表面能量和極性等。

【0091】另外，如上所述的根據本發明的被改質層的形成以及表面改質層的形成可以藉由連續製程來進行。

【0092】 如上所述，本發明利用被認為目前的薄膜沉積方法中最精確的原子層沉積法或氣相沉積法來形成表面改質層14，因此不僅可以獲得非常均勻以及高密度的單分子層表面改質層14，而且表面改質效果優於現有表面改質劑塗佈方法。此外，近來，由於在很多情況下改質對象被改質層12也是藉由原子層沉積法來形成，無需為了形成表面改質層14而變更設備，可以藉由相同的原子層沉積設備連續形成表面改質層14。因此，可以避免基板10不必要地暴露在外，由此可以獲得時間、費用、品質上的優點。

【0093】 在下文中，將藉由具體的實施例進一步詳細描述本發明。下述實施例旨在例示本發明，本發明不限於下述實施例。

【0094】 [實施例1] SiO<sub>2</sub>薄膜的表面改質

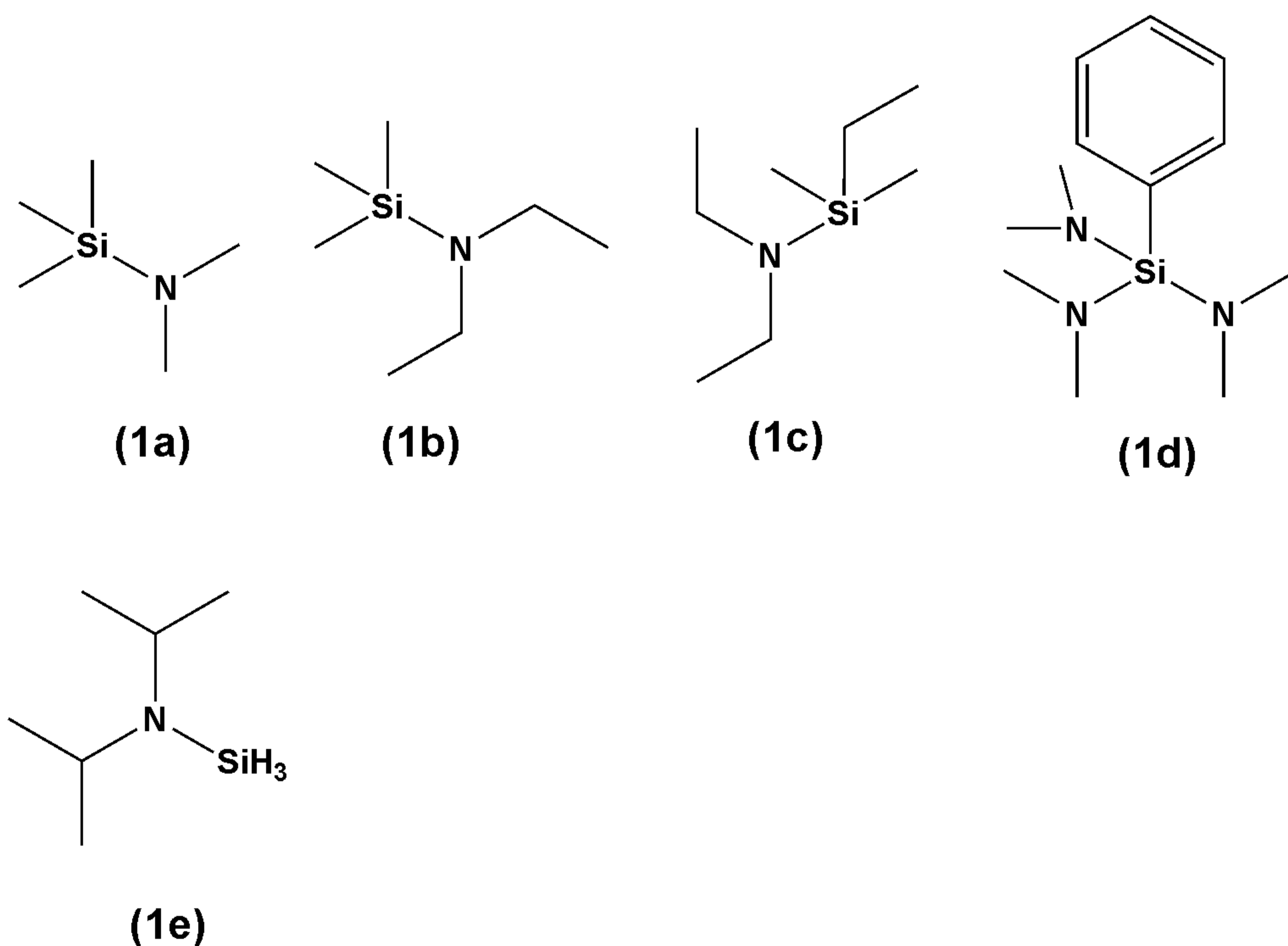
【0095】 使用行進(travelling)方式的4"原子層沉積設備(CN-1公司)在矽基板上依次沉積相對厚的被改質層(10nm)和分子層厚度的表面改質層(薄膜堆疊(stack))。為了防止暴露於大氣而造成的水分污染以及簡化製程，將矽基板始終保持在沉積設備的真空反應爐(chamber)內的狀態下，藉由原位(in-situ)處理方式連續一次性進行被改質層和表面改質層的沉積製程。具體的沉積過程如下。

【0096】 首先，將矽基板用10重量%的HF水溶液處理1分鐘去除表面的自然產生的氧化膜，然後用蒸餾水清洗並用氮氣乾燥，以準備用於原子層沉積的基板。為了形成SiO<sub>2</sub>薄膜作為被改質層，將基板置於反應爐後，依次重複進行如下四步驟單元製程：(1)作為用於原子層沉積的矽前驅物注入二異丙基胺基矽烷(diisopropylaminosilane, DIPAS)，(2)將用於清除剩餘前驅物和副產物的惰性氣體(N<sub>2</sub>)進行吹掃，(3)注入O<sub>3</sub>氣體作為反應物物料，(4)將用於清除剩餘反應物和副產物的惰性氣體(N<sub>2</sub>)進行吹掃，從而沉積出總厚度為10nm的SiO<sub>2</sub>薄膜。基板溫

度保持在 $300^{\circ}\text{C}$ ，各步驟的持續時間、吹掃氣體流量等依據實驗設備中的最佳條件。沉積反應所需的能量源只使用了基於基板加熱的熱能，並沒有使用電漿。

【0097】被改質層( $\text{SiO}_2$ 薄膜)沉積完後，在基板不暴露於外部而是保持在真空反應爐內的狀態下，將由下列化學式1a至化學式1f表示的六種化合物分別用作表面改質劑沉積出表面改質層。對於表面改質劑，因為僅沉積單一分子層，所以不同於常規四步驟的完整的原子層沉積，實施了表面改質劑注入以及後續吹掃的半循環沉積。這省略了被改質層沉積過程的四步驟製程中(3)和(4)過程。由於表面改質層的沉積製程為自我限制的反應，所以最多只有一個分子層形成在堆疊(stack)最上方。利用表面改質劑的沉積製程重複實施N次( $N=1、3、5、10$ )，使得能夠完全覆蓋被改質層表面。

【0098】 [表面改質劑：化學式1之例示化合物]



【0099】 [實施例2]  $\text{SiN}$ 薄膜的表面改質

【0100】 作為前驅物和反應物分別使用DIPAS和HCP(Hollow Cathode Plasma)  $\text{NH}_3$ 電漿沉積出厚度為10nm的SiN薄膜作為被改質層，並且作為表面改質劑分別使用由化學式1b和化學式1d表示的化合物，除此之外，藉由與實施例1相同的方法對SiN薄膜的表面進行改質。

【0101】 [實施例3] SiON薄膜的表面改質

【0102】 作為前驅物和反應物分別使用DIPAS和ICP(Inductively Coupled Plasma)  $\text{NH}_3$ 電漿沉積出厚度為10nm的SiON薄膜作為被改質層，並且作為表面改質劑分別使用由化學式1b和化學式1d表示的化合物，除此之外，藉由與實施例1相同的方法對SiON薄膜的表面進行改質。

【0103】 [實施例4]  $\text{SiO}_2$ 薄膜的表面改質

【0104】 作為前驅物和反應物分別使用四(二甲胺基)錫(IV)(Tetrakis(dimethylamino)tin(IV)，TDMA-Sn)和 $\text{H}_2\text{O}$ 沉積出厚度為10nm的 $\text{SiO}_2$ 薄膜作為被改質層，並且作為表面改質劑分別使用由化學式1b和化學式1d表示的化合物，除此之外，藉由與實施例1相同的方法對 $\text{SiO}_2$ 薄膜的表面進行改質。

【0105】 [實施例5]  $\text{HfO}_2$ 薄膜的表面改質

【0106】 作為前驅物和反應物分別使用四(乙基甲基胺基)鈦(IV)(Tetrakis(ethylmethyamido)hafnium(IV)，TEMA-Hf)和 $\text{H}_2\text{O}$ 沉積出厚度為10nm的 $\text{HfO}_2$ 薄膜作為被改質層，並且作為表面改質劑分別使用由化學式1b和化學式1d表示的化合物，除此之外，藉由與實施例1相同的方法對 $\text{HfO}_2$ 薄膜的表面進行改質。

【0107】 [實施例6]  $\text{ZrO}_2$ 薄膜的表面改質

【0108】 作為前驅物和反應物分別使用TEMA-Zr和H<sub>2</sub>O沉積出厚度為10nm的ZrO<sub>2</sub>薄膜作為被改質層，並且作為表面改質劑分別使用由化學式1b和化學式1d表示的化合物，除此之外，藉由與實施例1相同的方法對ZrO<sub>2</sub>薄膜的表面進行改質。

【0109】 [比較例1至6] 沒有表面改質的薄膜的沉積

【0110】 除了未執行表面改質過程之外，藉由分別與實施例1至6相同的方法在基板上沉積了被改質層。

【0111】 [實驗例1] 藉由測定水接觸角確認表面改質效果

【0112】 測定滴在基板上的水滴所形成的角度(水接觸角)，就可以知道基板表面的親水性程度，由此可知表面極性。

【0113】 因此，藉由測定實施例1至6和比較例1至6中製作的薄膜的水接觸角確認改質處理引起的極性變化，即改質與否和程度，其結果示於表1中。

【0114】 另一方面，具有自然產生的氧化膜的矽基板的接觸角為47.9°(第3圖之(a))，當用氫氟酸清洗自然產生的氧化膜徹底清除時，矽基板的接觸角為72.6°，具有疏水性表面(第3圖之(b))。矽基板本來無極性(疏水性)，但是基板表面被氧化形成自然產生的氧化膜時，基板表面的極性會相對增加(親水性)。

【0115】 【表1】

被改質層	實施方式	改質劑	接觸角(°) (deg, 立刻)	接觸角(°) (deg, 24H 後)
SiO <sub>2</sub>	比較例 1	沒有改質	12.4	13.1
	實施例 1	化學式 1a	79.7	78.7
		化學式 1b	79.3	79.5
		化學式 1c	80.1	79.9
		化學式 1d	84.7	84.6
		化學式 1e	69.8	69.6

SiN	比較例 2	沒有改質	22.1	22.6
	實施例 2	化學式 1b	80.4	79.6
		化學式 1d	85.1	85.4
SiON	比較例 3	沒有改質	15.4	14.8
	實施例 3	化學式 1b	79.6	80.2
		化學式 1d	84.4	84.9
SnO <sub>2</sub>	比較例 4	沒有改質	8.6	9.2
	實施例 4	化學式 1b	80.3	79.7
		化學式 1d	84.8	84.2
HfO <sub>2</sub>	比較例 5	沒有改質	15.3	14.7
	實施例 5	化學式 1b	81.1	80.7
		化學式 1d	85.3	85.1
ZrO <sub>2</sub>	比較例 6	沒有改質	14.6	14.8
	實施例 6	化學式 1b	80.2	80.5
		化學式 1d	84.9	85.5

【0116】如上表1所示，當藉由原子層沉積法沉積SiO<sub>2</sub>時，接觸角降低到接近10°左右，從而成為親水性表面(第3圖之(c)，比較例1)。亦即，當藉由原子層沉積形成比自然產生的氧化膜更密更厚的氧化膜時，基板表面的極性(親水性)變得比自然狀態的基板更大。如果基板表面的極性變大，則塗佈低極性薄膜時黏著力下降，因此在一般的半導體製程中，矽基板上沉積薄膜時，將六甲基二矽氮烷(Hexamethyldisilazane, HMDS)等結合促進劑塗佈在矽基板上，以增加矽基板的結合力。用HMDS塗佈的矽基板的水接觸角通常為70°左右(第3圖之(d))，這與清除自然產生的氧化膜的純矽基板基本相似。

【0117】相比之下，將厚度為10nm的原子層沉積的SiO<sub>2</sub>薄膜用由化學式1a表示的表面改質劑進行改質時(實施例1)，接觸角大致為80°左右(第3圖之(e))，與HMDS塗佈表面的接觸角相比大10°左右。由此可知，由化學式1a表示的表面改質劑具有至少高於HMDS的表面疏水化(低極性化)效果。

【0118】另外，當暴露於空氣中的水分時，為了確認改質效果的持續性，對實施例1從改質結束時刻起24小時後藉由相同的方式測定了接觸角。結果顯示，實施例1幾乎沒有發生接觸角變化(第3圖之(f))或者變化量少(化學式1e)，可知改質效果持續24小時以上。

【0119】根據上表1，在被改質層不同的情況下(實施例2至6、比較例2至6)，實施例1和比較例1也顯示出實際相同的結果。亦即，當使用由化學式1b表示的表面改質劑時，表面接觸角為約 $80^{\circ}$ ，當使用由化學式1d表示的表面改質劑時，表面接觸角為約 $85^{\circ}$ ，24小時後也保持接觸角。由此可知，改質後的基板表面的接觸角與被改質層的組分無關，根據表面改質劑的種類發生變化。

【0120】另一方面，將表面改質劑沉積N次( $N = 1、3、5、10$ )每次沉積一秒時的接觸角實驗結果示於第4圖中。如第4圖所示，將表面改質劑加入5次以上每次加入一秒時，接觸角變成飽和。

【0121】藉由該結果，本發明應用氣體狀態的化學式1的表面改質劑，從而可以實現半循環製程，相對於原子層沉積或氣相沉積用基板，可以將基板表面均勻地改質。另外，本發明可以將現有表面改質用有機高分子膜容易用無機膜代替，而且可以避免用於該製程的設備受損。

## 【符號說明】

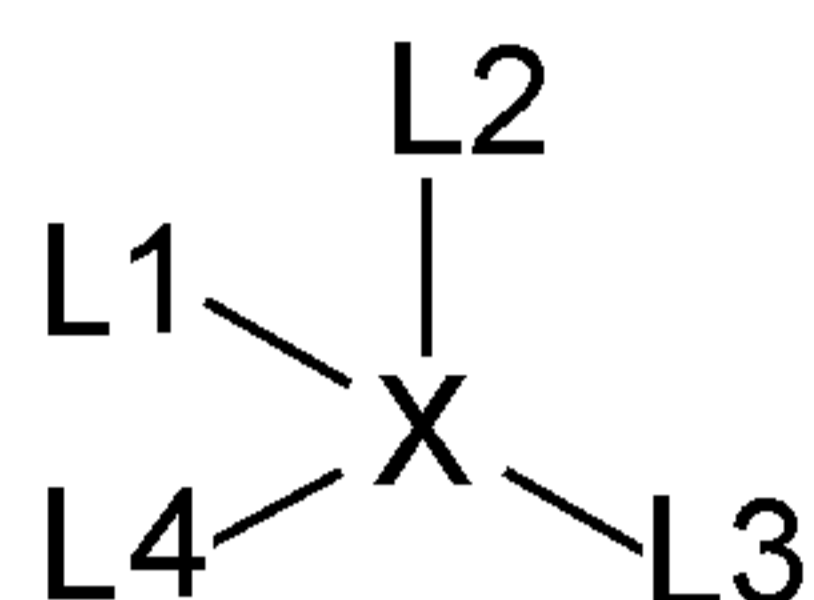
### 【0122】

無。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於原子層沉積或氣相沉積的基板表面改質劑，其由下列化學式 1 表示，

[化學式 1]



在該化學式 1 中，

X 為 Si、Ge、Ti、W、Co、Al、Ni、Ru、Cu、Ta、Sn、Hf、La、Mn、Ga、In 或 Zr，

L1、L2、L3 和 L4 為 X 的配體，該 L1、L2、L3 和 L4 中至少一個包含用於將基板表面改質的官能基，該 L1、L2、L3 和 L4 中至少包含另一個與基板表面結合的官能基。

【請求項2】 如請求項 1 所述之基板表面改質劑，其中，

將該基板表面進行改質的官能基係為將基板表面改質為疏水性或親水性的配體。

【請求項3】 如請求項 1 所述之基板表面改質劑，其中，

該基板表面改質劑調節成包含表面改質層的基板表面接觸角大於等於 50°。

【請求項4】 如請求項 1 所述之基板表面改質劑，其中，

該 L1、L2、L3 和 L4 各自獨立地為氫、鹵素、C<sub>1-10</sub> 之烴基、C<sub>1-10</sub> 之烷氧基、或 C<sub>1-10</sub> 之烷基胺基。

【請求項5】 如請求項 4 所述之基板表面改質劑，其中，

該烴基為烷基(alkyl)、烯基(alkenyl)、環戊二烯基(cyclopentadienyl)、或芳基(aryl)。

【請求項6】 如請求項 1 所述之基板表面改質劑，其中，

該 L1、L2、L3 和 L4 彼此相同或者至少一個不同。

【請求項7】 如請求項 1 所述之基板表面改質劑，其中，

該 L1、L2、L3 和 L4 的至少一個為 C<sub>1-10</sub> 之烴基，至少另一個為 C<sub>1-10</sub> 之烷基胺基。

【請求項8】 如請求項 1 所述之基板表面改質劑，其中，

該 L1、L2、L3 和 L4 的至少一個為 C<sub>1-10</sub> 之烴基，至少另一個為鹵素。

【請求項9】 如請求項 1 所述之基板表面改質劑，其中，

該 L1、L2、L3 和 L4 均為 C<sub>1-10</sub> 之烴基或者均為 C<sub>1-10</sub> 之烷氧基。

【請求項10】 如請求項 9 所述之基板表面改質劑，其中，

該烴基的至少一個為被鹵素原子取代的烴基。

【請求項11】 如請求項 1 所述之基板表面改質劑，其中，

該由化學式 1 表示的表面改質劑為選自(二甲胺基)三甲基矽烷、雙(二乙胺基)二甲基乙基矽烷、(二乙胺基)三甲基矽烷、三(二甲胺基)苯基矽烷、(二甲胺基)二甲氧基苯基矽烷、二(異丁基)(二甲胺基)苯基矽烷、二丁基(二甲胺基)乙基矽烷、乙基(二甲胺基)二甲氧基矽烷、正丁基二甲基(二甲胺

基)矽烷、甲基三碘矽烷、乙烯基三碘矽烷、三甲基(三氟甲基)矽烷、三甲基(五氟苯基)矽烷、三(二甲胺基)(環戊二烯基)鋁、四(二甲胺基)鉛、矽酸四甲酯和矽酸四乙酯中的任何一種。

**【請求項12】** 一種基板表面改質方法，其包含如下步驟：

將基板置於沉積腔室，然後向該沉積腔室供給氣體形式的基板表面改質劑，以在基板表面上形成由該基板表面改質劑形成的表面改質層；以及

向該沉積腔室供給吹掃用氣體，以清除餘量的基板表面改質劑。

**【請求項13】** 如請求項 12 所述之基板表面改質方法，其中，

該表面改質劑的供給和該吹掃用氣體的供給重複進行 2 次至 10 次。

**【請求項14】** 如請求項 12 所述之基板表面改質方法，其中，

該基板上進一步形成作為無機膜的被改質層。

**【請求項15】** 如請求項 14 所述之基板表面改質方法，其中，

該被改質層為選自氧化膜、氮化膜和氮氧化膜中的任何一種無機膜。

**【請求項16】** 如請求項 14 所述之基板表面改質方法，其中，

該被改質層係藉由原子層沉積法形成，該原子層沉積法包含如下步驟：

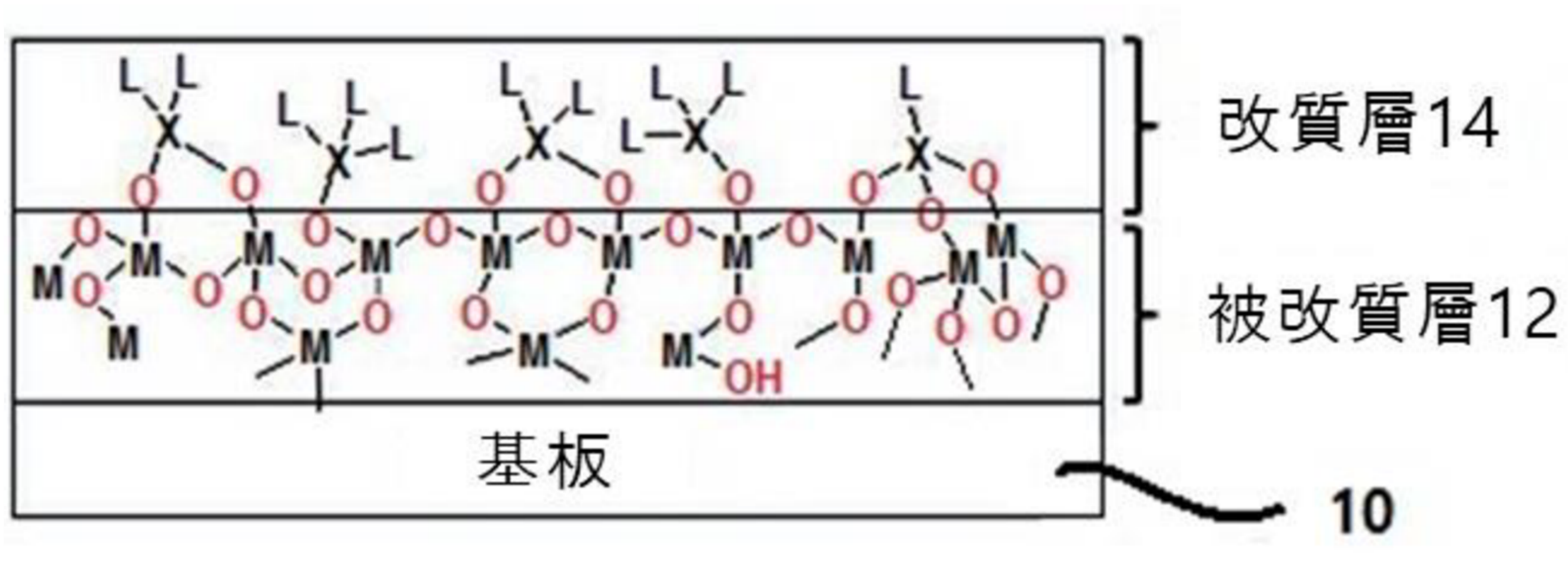
使基板表面改質劑吸附在位於該沉積腔室的基板上，該基板表面改質劑用於形成被改質層；

向該沉積腔室供給惰性吹掃用氣體，以清除沒有吸附在基板上的餘量的基板表面改質劑；

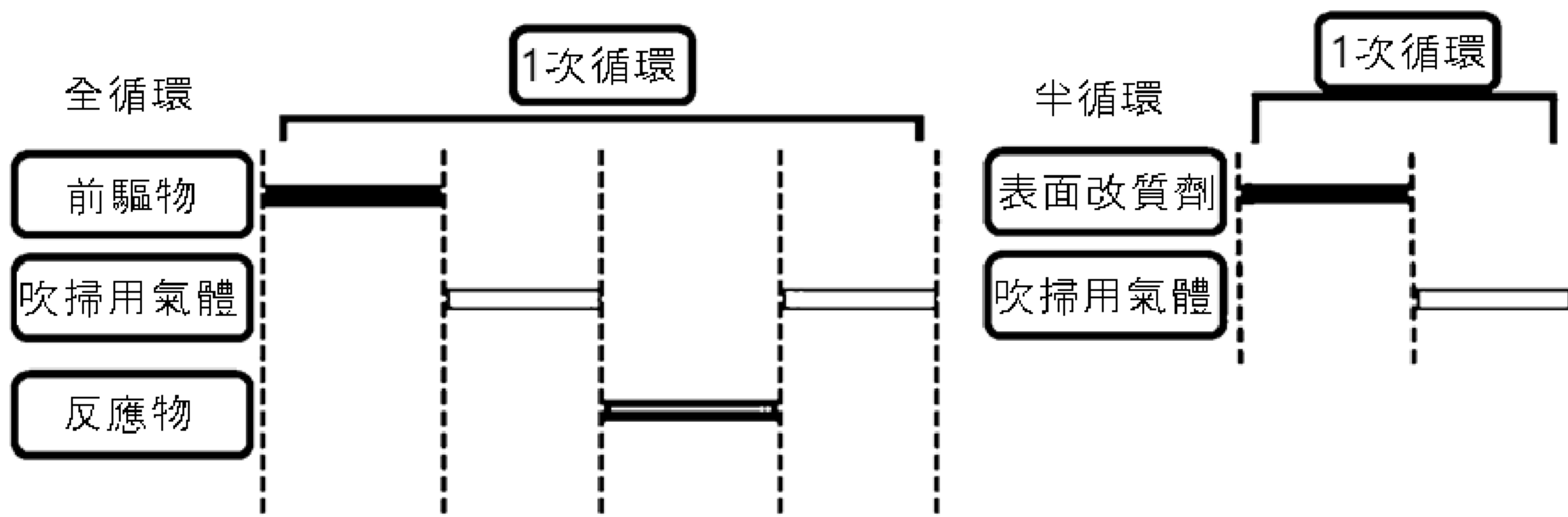
向該沉積腔室供給與該基板表面改質劑反應而形成被改質層的反應物，以形成被改質層；以及

向該沉積腔室重新供給吹掃用氣體，以清除未反應的反應物。

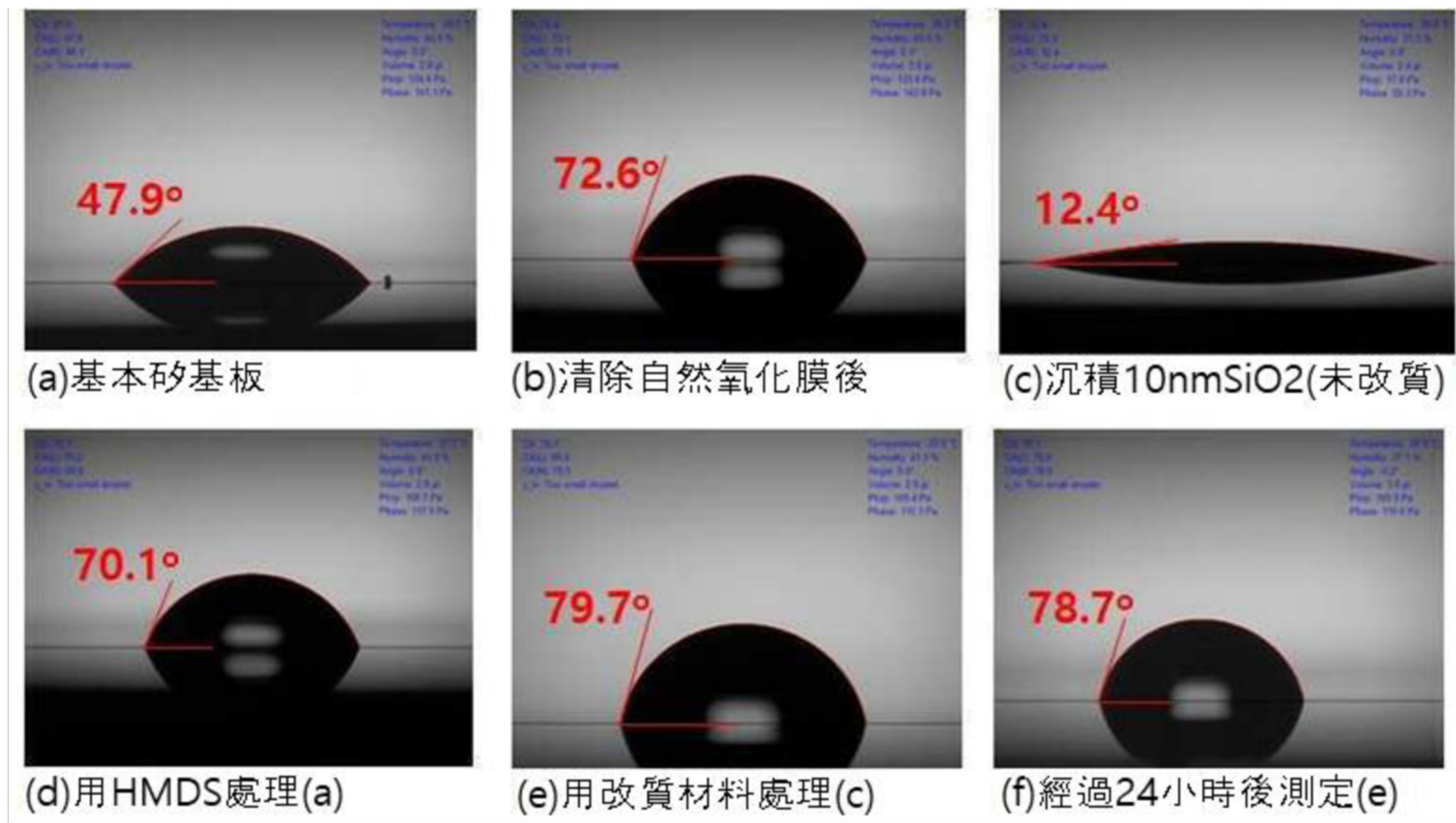
【發明圖式】



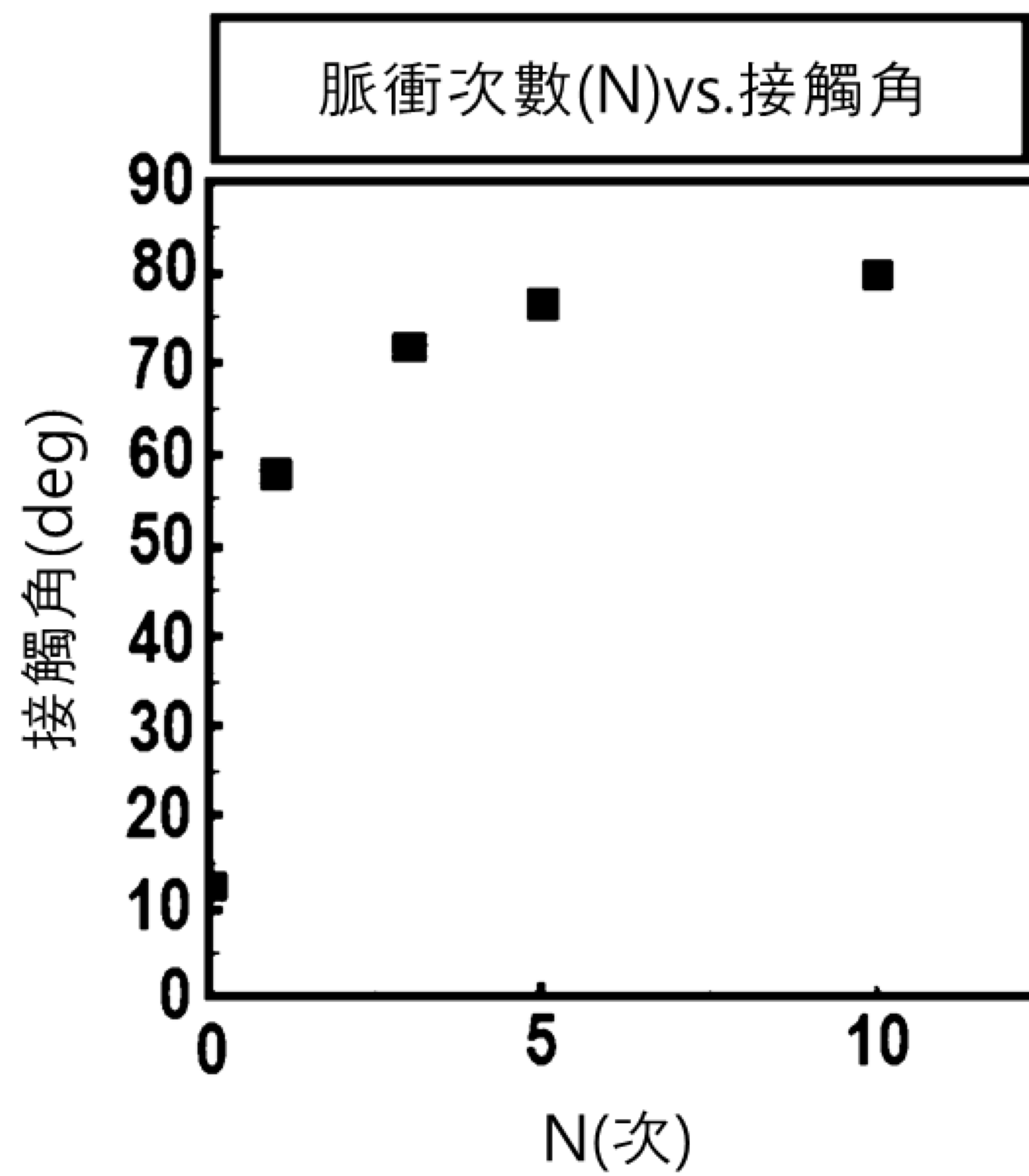
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖