



(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 I680982 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：107117473

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 23 日

(51)Int. Cl. : C07F7/21 (2006.01)

C23C16/40 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

(30)優先權：2017/05/24 美國

62/510506

2018/05/22 美國

15/986030

(71)申請人：美商慧盛材料美國責任有限公司(美國) VERSUM MATERIALS US, LLC (US)
美國(72)發明人：蕭 滿超 XIAO, MANCHAO (US)；麥當勞 馬修 R MACDONALD, MATTHEW
R. (US)

(74)代理人：陳展俊

(56)參考文獻：

TW 201341570A

TW 201615880A

TW 201706439A

US 5424095

Cyril Brochon et al., "Equilibrium Anionic Ring-Opening
Polymerization of a Six-Membered Cyclosiloxazane", Macromolecules,
40 (10), 2007, Pages 3547-3553.

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 61 頁

(54)名稱

作為高成長速率含矽膜的前驅物的官能化環矽氮烷

(57)摘要

於本文中描述出一種官能化環矽氮烷前驅物化合物及包含其之組成物及方法，其中經由熱原子層沈積(ALD)或電漿輔助原子層沈積(PEALD)方法或其組合來沈積一含矽膜，諸如但不限於氧化矽、氮化矽、氧氮化矽、碳氮化矽、氧碳氮化矽或摻雜碳的氧化矽。

Described herein are functionalized cyclosilazane precursor compounds and compositions and methods comprising same to deposit a silicon-containing film such as, without limitation, silicon oxide, silicon nitride, silicon oxynitride, silicon carbonitride, silicon oxycarbonitride, or carbon-doped silicon oxide via a thermal atomic layer deposition (ALD) or plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) process, or a combination thereof.

【發明說明書】

【中文發明名稱】

作為高成長速率含矽膜的前驅物的官能化環矽氮烷

【英文發明名稱】

FUNCTIONALIZED CYCLOSILAZANES AS
PRECURSORS FOR HIGH GROWTH RATE
SILICON-CONTAINING FILMS

【技術領域】

【0001】 相關申請案之相互參照

本申請案在35 U.S.C. §119(e)下主張2017年5月24日提出的美國臨時專利申請案案號62/510,506之優先權，其全文以參考之方式併入本文。

【0002】 發明領域

本文描述出一種官能化環矽氮烷前驅物化合物、及包含其之組成物及方法，其中經由熱原子層沈積(ALD)或電漿輔助原子層沈積(PEALD)方法或其組合來沈積一含矽膜，諸如但不限於氧化矽、氮化矽、氧氮化矽、碳氮化矽、氧碳氮化矽或摻雜碳的氧化矽。更特別是，本文描述出一種組成物及方法，其用以在約600°C或較低的一或多種沈積溫度，包括例如約25°C至約300°C下，形成化學計量或非化學計量含矽膜或材料。

【先前技術】

【0003】 發明背景

原子層沈積法(ALD)及電漿輔助原子層沈積法(PEALD)係一種使用來在低溫(<500°C)下沈積例如氧化

矽保形膜之方法。在ALD及PEALD方法二者中，分別脈衝前驅物及反應性氣體(諸如氧或臭氧)某一循環數以在每個循環形成單層氧化矽。但是，使用這些方法在低溫下沈積的氧化矽可包括一定程度在某些半導體應用中可有害之雜質，諸如但不限於氮(N)。為了補救此，一種可能的解決方案為將沈積溫度增加至500°C或較高。但是，在這些較高溫度下，由半導體工業所使用的習知前驅物趨向於自反應、熱分解及以化學氣相沈積(CVD)模式而非ALD模式進行沈積。與ALD沈積比較，特別對許多需要高縱深比率結構的半導體應用來說，CVD模式沈積已減低保形性。此外，CVD模式沈積具有比ALD模式沈積少的膜或材料厚度控制性。

【0004】發表名稱「Some New Alkylaminosilanes」，Abel, E.W.等人，J. Chem. Soc., (1961), vol. 26, PP.1528-1530的參考論文描述出從三甲基氯矽烷(Me_3SiCl)與適當的胺之直接交互作用所製備的多種胺基矽烷化合物，諸如 $\text{Me}_3\text{SiNHBu-iso}$ 、 $\text{Me}_3\text{SiNHBu-sec}$ 、 $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Pr-iso})_2$ 及 $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Bu-sec})_2$ ，其中Me=甲基、Bu-sec=二級丁基及Pr-iso=異丙基。

【0005】發表名稱「 SiO_2 Atomic Layer Deposition Using Tris(dimethylamino)silane and Hydrogen Peroxide Studied by in Situ Transmission FTIR Spectroscopy」，Burton, B.B.等人，The Journal of

Physical Chemistry (2009), Vol. 113, PP.8249-57的參考論文描述出使用多種矽前驅物與 H_2O_2 作為氧化劑之二氧化矽(SiO_2)的原子層沈積(ALD)。該矽前驅物係(N,N-二甲基胺基)三甲基矽烷 $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ 、乙烯基三甲氧基矽烷 $\text{CH}_2\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、三乙烯基甲氧基矽烷 $(\text{CH}_2\text{CH})_3\text{SiOCH}_3$ 、四(二甲基胺基)矽烷 $\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ 及三(二甲基胺基)矽烷(TDMAS) $\text{SiH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ 。TDMAS經確定係這些前驅物的最有效者。但是，額外的研究確定來自TDMAS的 SiH^* 表面物種難以僅使用 H_2O 移除。隨後研究使用TDMAS及 H_2O_2 作為氧化劑並探索在 $150\text{-}550^\circ\text{C}$ 之溫度範圍內的 SiO_2 ALD。該曝露需要TDMAS及 H_2O_2 表面反應以便達到完成及使用現場FTIR光譜進行監視。在TDMAS曝露後之FTIR振動光譜顯示出O-H伸縮振動的吸收損失及C-Hx與Si-H伸縮振動的吸收增益。在 H_2O_2 曝露後之FTIR振動光譜顯示出C-Hx與Si-H伸縮振動的吸收損失及O-H伸縮振動的吸收增加。該 SiH^* 表面物種僅有在溫度 $>450^\circ\text{C}$ 下才能完全移除。觀察在 $1000\text{-}1250\text{公分}^{-1}$ 間的 SiO_2 整體振動模式，及其隨著TDMAS及 H_2O_2 反應循環數目逐漸成長。在溫度 $150\text{-}550^\circ\text{C}$ 間，於 ZrO_2 奈米粒子上進行50個TDMAS及 H_2O_2 反應循環後，進行穿透式電子顯微鏡(TEM)。使用TEM確定在每種溫度下的膜厚度以獲得該 SiO_2 ALD成長速率。每循環的成長從在 150°C 下之0.8埃/循環改變至在 550°C 下之1.8埃/循環及其與 SiH^* 表面物種的移除相互相關。使用TDMAS及 H_2O_2 的 SiO_2 ALD應該

對在溫度 $>450^{\circ}\text{C}$ 下之 SiO_2 ALD有用。

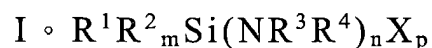
【0006】JP 2010275602及JP 2010225663揭示出藉由化學氣相沈積(CVD)方法，使用一原料在 $300\text{-}500^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍下形成含Si薄膜，諸如氧化矽。該原料係一由下式表示的有機矽化合物：(a) $\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{R}^1)(\text{NR}^2\text{R}^3)$ ，其中， R^1 代表 NR^4R^5 或 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基， R^2 與 R^4 各者代表 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基或氫原子，及 R^3 與 R^5 各者代表 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基；或(b) $\text{HSiCl}(\text{NR}^1\text{R}^2)(\text{NR}^3\text{R}^4)$ ，其中 R^1 與 R^3 各自獨立地代表具有1至4個碳原子的烷基或氫原子，及 R^2 與 R^4 各自獨立地代表具有1至4個碳原子的烷基。該有機矽化合物包括H-Si鍵。

【0007】US 5,424,095描述出一種減低在煙的工業裂解期間之焦炭形成速率的方法，該反應器之內部表面係塗佈一均勻的陶瓷材料層，該層係藉由在含蒸氣的氣體環境中熱分解一呈蒸氣相之未烷氧基化的有機矽前驅物進行沈積來形成氧化物陶瓷。

【0008】US 2012/0291321描述出一種用以在積體電路基材的介電膜與金屬連接器間形成高品質碳氮化Si阻障介電膜之PECVD方法，其步驟包括：提供一具有介電膜或金屬連接器的積體電路基材；讓該基材與一包含 $\text{R}_x\text{R}_y(\text{NRR}')_z\text{Si}$ 的阻障介電膜前驅物接觸，其中R、R'、R及R'各者各別選自於H、線性或分枝的飽和或不飽和烷基、或芳香基團，其中 $x+y+z=4$ ， $z=1$ 至3，但是R、R'二者不可皆為H；及若 $z=1$ 或2時，則x及y各者係至少1；在該積體電路基材上形成具有C/Si比率 >0.8 及N/Si比率

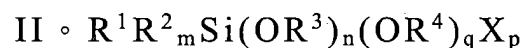
>0.2之碳氮化Si阻障介電膜。

【0009】US 2013/0295779A描述出一種在沈積溫度>500°C下，使用具有下列式的矽前驅物來形成氧化矽膜之原子層沈積(ALD)方法：



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 各者各自獨立地選自於氫、線性或分枝的 C_1 至 C_{10} 烷基及 C_6 至 C_{10} 芳基； R^4 係選自於線性或分枝的 C_1 至 C_{10} 烷基、及 C_6 至 C_{10} 芳基、 C_3 至 C_{10} 烷基甲矽基；

其中 R^3 與 R^4 係連結而形成一環狀環結構，或 R^3 與 R^4 未連結形成環狀環結構；X 係一選自於由 Cl、Br 及 I 所組成之群的鹵化物；m 係 0 至 3，n 係 0 至 2 及 p 係 0 至 2，及 $m+n+p=3$ ；及



其中 R^1 及 R^2 各者各自獨立地選自於氫、線性或分枝的 C_1 至 C_{10} 烷基及 C_6 至 C_{10} 芳基； R^3 及 R^4 各者各自獨立地選自於線性或分枝的 C_1 至 C_{10} 烷基及 C_6 至 C_{10} 芳基；

其中 R^3 與 R^4 係連結而形成一環狀環結構，或 R^3 與 R^4 未連結形成環狀環結構；X 係選自於由 Cl、Br 及 I 所組成之群的鹵化物原子；m 係 0 至 3，n 係 0 至 2，q 係 0 至 2 及 p 係 0 至 2，及 $m+n+q+p=3$ 。

【0010】US 7,084,076 揭示出一種經鹵化的矽氧烷，諸如六氯二矽氧烷(HCDSO)，其與作為低於500°C之ALD沈積觸媒的吡啶相關連使用來形成二氧化矽。

【0011】US 6,992,019揭示出一種用於觸媒輔助原子層沈積(ALD)，以在半導體基材上形成具有優異性質的二氧化矽層之方法，其係一起使用由具有至少二個矽原子的矽化合物組成之第一反應物組分，或使用三級脂肪族胺作為觸媒組分，或二者之組合，與相關的清洗方法及順序來進行。所使用的前驅物係六氯二矽烷。該沈積溫度係在25-150℃間。

【0012】WO 2015/0105337揭示出一種新穎的三甲矽基胺衍生物及用以形成含矽薄膜的方法，其中該三甲矽基胺衍生物具有熱安定性、高揮發性及高反應性，且在室溫及可處理的壓力下係以液體狀態呈現，其可藉由多種沈積方法形成一具有優良的物理及電性質之高純度含矽薄膜。

【0013】WO 2015/0190749揭示出一種新穎的胺基-甲矽基胺化合物， $(\text{Me}_2\text{NSiR}^3\text{R}^4)\text{N}(\text{SiHR}^1\text{R}^2)_2$ ($\text{R}^1\text{-R}^4=\text{C}_{1-3}$ 烷基、 C_{2-3} 烯基、 C_{2-3} 炔基、 C_{3-7} 環烷基、 C_{6-12} 芳基等等)，及包含Si-N鍵的介電膜之方法。因為根據本發明之胺基-甲矽基胺化合物係一熱安定及高揮發性化合物，其可在室溫下處理及於室溫及壓力下以液體狀態化合物使用，本發明提供一種甚至在低溫及電漿條件下，使用原子層沈積法(PEALD)形成包括Si-N鍵的高純度介電膜之方法。

【0014】US 9,245,740提供一種新穎的胺基-甲矽基胺化合物、其製備方法及使用其之含矽薄膜，其中該胺基-

甲矽基胺化合物具有熱安定性及高揮發性，且於室溫及處理容易之壓力下維持在液體狀態，因此可藉由多種沈積方法形成一具有高純度及優良的物理及電性質之含矽薄膜。

【0015】US 2015/0376211A揭示出一種經單取代的TSA前驅物、揭示出一種含Si膜形成組成物。該前驅物具有式 $(\text{SiH}_3)_2\text{N-SiH}_2\text{-X}$ ，其中X係選自於鹵素原子、異氰酸基、胺基、含N的 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 飽和或不飽和雜環、或烷氧基。亦揭示出一種使用所揭示之經單取代的TSA前驅物來形成含Si膜的方法。

【0016】US 3,444,127描述出一種連結聚合物芳烴的聚矽氧之合成，其係藉由讓官能化的1,3-二氧雜-5-吡-三矽環己烷類與連結芳烴的矽烷醇反應及將該混合物加熱至高如 180°C 。

【0017】US 5,413,813及US 5,424,095描述出以陶瓷材料，使用不同的六甲基環三矽氮烷類及其它矽氮烷，於高溫下塗佈在反應器艙內的金屬或金屬氧化物表面，以防止在包括烴裂解的隨後反應器方法中焦炭化。

【0018】US 2015126045A1描述出使用遠程電漿及六甲基環三矽氮烷或其它胺基矽烷，以電漿輔助CVD方法，在溫度低於 300°C 下，在基材上沈積氮化矽層。

【0019】US 2016379819A1描述出包含不同矽氮烷，包括六甲基環三矽氮烷的UV輔助式光化學蒸氣之用途，其係使用來孔洞密封多孔低介電膜之目的。

【0020】US 20130330482A1描述出經由電漿輔助

CVD方法，使用經乙烷基取代的環三矽氮烷類或其它矽氮烷作為前驅物來沈積摻雜碳的氮化矽膜。

【0021】US 20160032452A1 描述出一種ALD方法，其中讓至少一種金屬有機來源分子與氫基團及另一種來源氣體反應來製造一合金屬膜。

【0022】先前認定的專利、專利申請案及公告藉此以參考方式併入本文。

【0023】在此技藝中，有需要一種使用較便宜、具反應性及更安定的矽前驅物化合物，以熱原子層沈積、電漿輔助原子層沈積(ALD)方法或電漿輔助類ALD方法來形成具有至少一或多種下列屬性之均勻及保形含矽膜諸如氧化矽的方法：密度約2.1克/立方公分或較大、成長速率2.0埃/循環或較大、低化學雜質及/或高保形性。

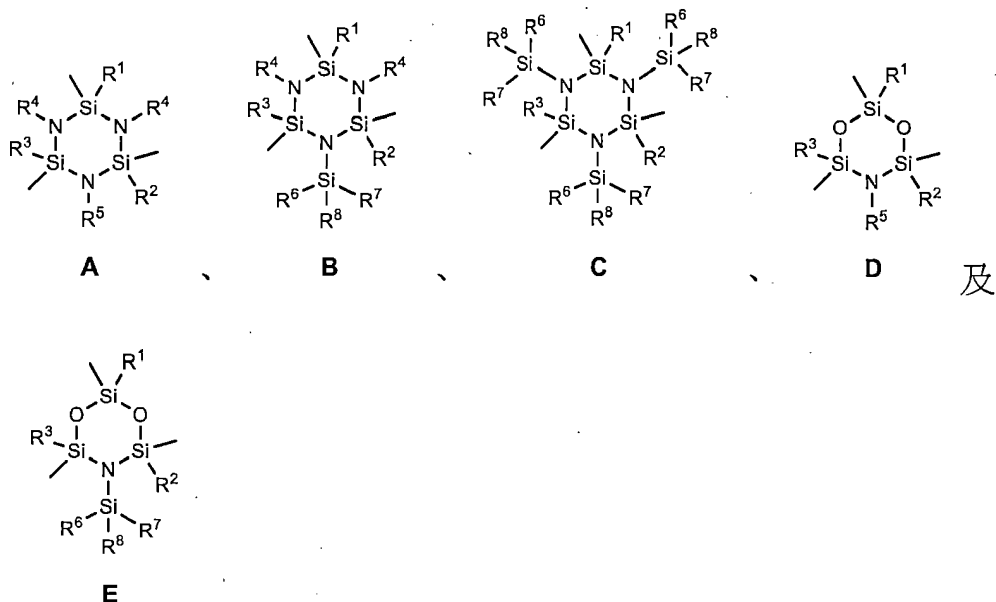
【發明內容】

【0024】發明概要

本發明藉由下列方式解決在此技藝中的需求：提供一種組成物及方法，在相當低溫度下，例如，在600℃或較低之一或多種溫度下，使用下列沈積方法：電漿輔助ALD、電漿輔助循環化學氣相沈積(PECCVD)、流動式化學氣相沈積(FCVD)、電漿輔助流動式化學氣相沈積(PEFCVD)、電漿輔助類ALD方法或ALD方法；與含氧反應物來源、含氮反應物來源或其組合來沈積一化學計量或非化學計量含矽材料或膜，諸如但不限於氧化矽、摻雜碳的氧化矽、氧氮化矽膜、氮化矽、摻雜碳的氮化矽或摻雜

碳的氧氮化矽膜。

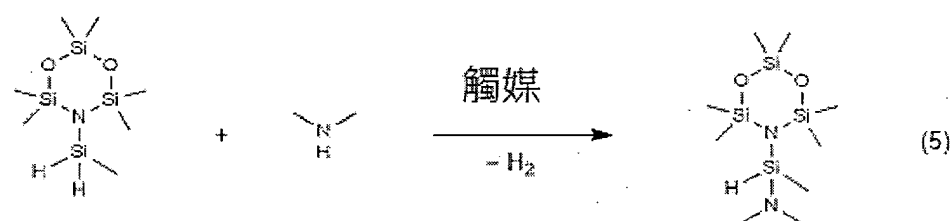
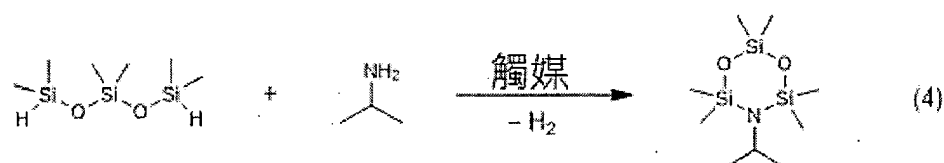
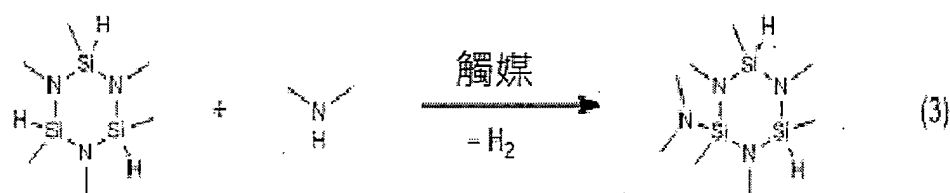
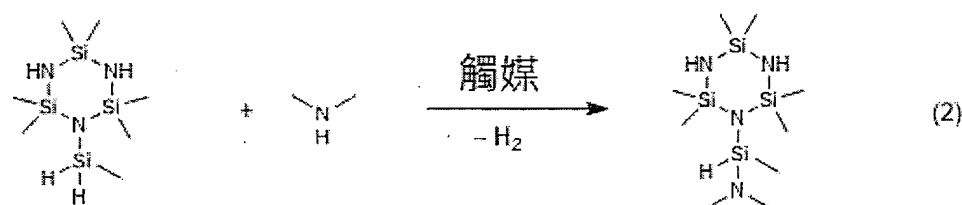
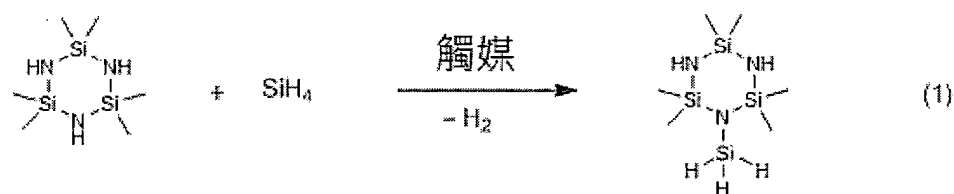
【0025】在一個態樣中，有提供一種如式A、B、C、D或E之一的矽前驅物化合物：



其中 R^{1-3} 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、甲基及有機胺基($NR'R''$)，其中 R' 及 R'' 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、 C_{1-10} 線性烷基、 C_{3-10} 分枝烷基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{4-10} 芳基及 C_{4-10} 雜環基團，附帶條件為 R' 及 R'' 二者不可皆為氫； R^4 及 R^5 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、 C_{1-10} 線性烷基、 C_{3-10} 分枝烷基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{4-10} 芳基及 C_{4-10} 雜環基團； R^{6-8} 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、甲基、如上述定義的有機胺基($NR'R''$)、 C_{3-10} 分枝烷基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{4-10} 芳基及 C_{4-10} 雜環基團，附帶條件為 R' 及 R'' 二者不可皆為氫，其中取代基 R^{1-8} 、 R' 及 R'' 之二或更多個可連結而形成經取代或未經取代之飽

和或不飽和的環狀基團，及其中 R^{6-8} 之至少一個必需係氫，及 R^{6-8} 之至少二個必需不是甲基。

【0026】除了習知的矽氮烷分子合成方法，諸如讓氯矽烷類與胺或金屬鹽胺反應以形成Si-N鍵外，具有式A至E的化合物可例如藉由在有機胺、線性矽氮烷或環矽氮烷部分之至少一個N-H鍵間與具有至少一個Si-H基團的氫化矽烷(hydridosilane)的催化性脫氫耦合來合成(例如，方程式1-5)。



【0027】範例性脫氫耦合觸媒包括但不限於三(五氟苯基)硼烷、 BR_3 (其中R係選自於線性、分枝或環狀 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_5 至 C_{10} 芳基或 C_1 至 C_{10} 烷氧基)、1,3-二異丙基-4,5-二甲基咪唑-2-亞基、2,2'-雙吡啶基、啡啉、 $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、[三(4,4-二甲基-2-呋唑啉基)苯基硼酸鹽] MgMe 、[三(4,4-二甲基-2-呋唑啉基)苯基硼酸鹽] MgH 、三甲基鋁、三乙基鋁、氯化鋁、 $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、二苳基鈣、 $\{\text{CH}[\text{CMeNC}_6\text{H}_3-2,6-\text{iPr}_2]_2\}\text{CaH}$ 、十二羰基三鈦、 $\{\text{CH}[\text{CMeNC}_6\text{H}_3-2,6-\text{iPr}_2]_2\}\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ 、雙(環戊二烯基)二烷基鈦(IV)、二氟化雙(環戊二烯基)鈦(IV)、二氯化雙(環戊二烯基)鈦(IV)、二氫化雙(環戊二烯基)鈦(IV)、 $\text{TiMe}_2(\text{dmpe})_2$ [dmpe=1,2-雙(二甲基膦基)乙烷]、 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OAr})_2$ [Ar=(2,6-(iPr) $_2\text{C}_6\text{H}_3$)]、 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SiHRR}')\text{PMe}_3$ [其中R、R'各者各自獨立地選自於氫原子(H)、甲基(Me)及苯基(Ph)]、雙(苯)鉻(0)、六羰基鉻、十羰基二錳、 $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}]_2$ 、五羰基鐵、 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$ 、八羰基二鈷、醋酸鎳(II)、氯化鎳(II)、 $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ [dippe=1,2-雙(二異丙基膦基)乙烷]、 $(\text{R-}\eta\text{-基})\text{Ni}(\text{PR}'_3)\text{Me}$ [其中R係選自於1- i-Pr 、1- SiMe_3 及1,3- $(\text{SiMe}_3)_2$ ，其中R'係選自於甲基(Me)及苯基(Ph)]、 $[\{\text{Ni}(\eta\text{-CH}_2:\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}\}]_2\{\mu\text{-(}\eta\text{-CH}_2:\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}\}]$ 、乙醯丙酮酸鎳(II)、 $\text{Ni}(\text{環辛二烯})_2$ 、氟化銅(II)、氯化銅(I)、氯化銅(II)、溴化銅(I)、溴化銅(II)、碘化銅(I)、醋酸銅(I)、 $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 、氯化鋅、[三(4,4-

二甲基-2-噁唑啉基)苯基硼酸鹽] ZnH 、 $\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、
 雙(環戊二烯基)二烷基鋇(IV)、二氟化雙(環戊二烯基)鋇
 (IV)、二氯化雙(環戊二烯基)鋇(IV)、二氫化雙(環戊二烯
 基)鋇(IV)、 $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Ru}(2,6\text{-二均三甲苯基苯硫酚}$
 鹽)][$\text{B}[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4$]、

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{R}_3\text{P})_x(\text{NCMe})_{3-x}]^+$ (其中R係選自於線性、分
 枝或環狀 C_1 至 C_{10} 烷基及 C_5 至 C_{10} 芳基； $x=0$ 、 1 、 2 、 3)、
 氫化三(三苯膦)羰基銻(I)、二- μ -氯-四羰基二銻(I)、氯化
 三(三苯膦)銻(I)(Wilkinson氏觸媒)、十六羰基六銻、氫化
 三(三苯膦)羰基銻(I)、氯化雙(三苯膦)羰基銻(I)、

$[\text{RhCl}(\text{環辛二烯})]_2$ 、三(二亞苄基丙酮)二鈀(0)、四(三苯
 膦)鈀(0)、醋酸鈀(II)、氯化鈀(II)、碘化鈀(II)、碳酸銻、
 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{SmH}$ 、 $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmH}$ 、 $(\text{NHC})\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$
 $[\text{NHC}=1,3\text{-雙}(2,4,6\text{-三甲基苯基})\text{咪唑-2-亞基}]$ 、六羰基
 鎢、十羰基二銻、十二羰基三鐵、十二羰基四銻、(乙醯丙
 酮根)二羰基銻(I)、 $(\text{POCOP})\text{IrHCl}$

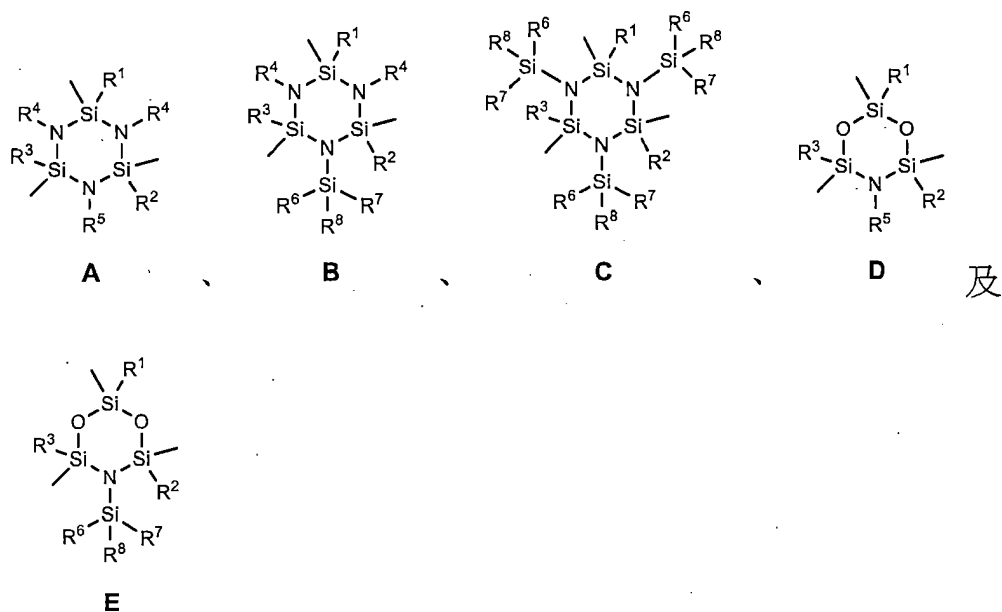
$[(\text{POCOP})=2,6\text{-(R}_2\text{PO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ，R係選自於異丙基($i\text{Pr}$)、
 正丁基($n\text{Bu}$)及甲基(Me)]、 $\text{Ir}(\text{Me})_2(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{L}$ [其中L係選
 自於 PMe_3 及 PPh_3]、 $[\text{Ir}(\text{環辛二烯})\text{OMe}]_2$ 、鉑(0)-1,3-二
 乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷(Karstedt氏觸媒)、
 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (鉑氯酸)、雙(三三級丁基膦)鉑(0)、 PtO_2
 及 $\text{Pt}(\text{環辛二烯})_2$ 。

【0028】該觸媒亦可呈現為固定至支撐物。該支撐物
 係具有高表面積的固體。典型的支撐材料包括但不限於：

氧化鋁、MgO、沸石、碳、單塊堇青石 (Monolith cordierite)、矽藻土、矽凝膠、二氧化矽/氧化鋁、ZrO及TiO₂。較佳的支撐物有碳(例如，鉑在碳上、鈀在碳上、銻在碳上、釩在碳上)、氧化鋁、二氧化矽及MgO。該觸媒的金屬負載範圍在約0.01重量百分比至約50重量百分比間。較佳範圍係約0.5重量百分比至約20重量百分比。更佳範圍係約0.5重量百分比至約10重量百分比。需要活化的觸媒可藉由一些已知方法活化。在真空下加熱該觸媒係較佳方法。該觸媒可在加入至反應容器前，或在加入該反應物前於該反應容器中活化。該觸媒可包括一促進劑。該促進劑係一本身非為觸媒的物質，而是當以小量與該活性觸媒混合時，會增加其效率(活性及/或選擇性)。該促進劑通常係金屬，諸如Mn、Ce、Mo、Li、Re、Ga、Cu、Ru、Pd、Rh、Ir、Fe、Ni、Pt、Cr、Cu及Au及/或其氧化物。它們可分別加入至該反應器容器，或它們可係該觸媒本身的部分。例如，Ru/Mn/C(藉由錳促進的釩在碳上)或Pt/CeO₂/Ir/SiO₂(藉由二氧化鈾及銻促進的鉑在二氧化矽上)。某些促進劑本身可作用為觸媒，但是其與主觸媒組合著使用時可改良主觸媒的活性。一觸媒可作用為其它觸媒的促進劑。在此上下文中，該觸媒可稱為雙金屬(或多金屬)觸媒。例如，Ru/Rh/C可稱為釩及銻在碳上雙金屬觸媒或藉由銻促進的釩在碳上。活性觸媒係一在特定化學反應中作用為觸媒的材料。

【0029】在另一個具體實例中，有提供一種用以將含

矽膜沈積到一基材上之方法，其包含下列步驟：在一反應器中提供一基材；將至少一種矽前驅物化合物引進該反應器中，該至少一種矽前驅物化合物包含如式A、B、C、D或E之一：



其中 R^{1-3} 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、甲基及有機胺基($NR'R''$)，其中 R' 及 R'' 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、 C_{1-10} 線性烷基、 C_{3-10} 分枝烷基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{4-10} 芳基及 C_{4-10} 雜環基團，附帶條件為 R' 及 R'' 二者不可皆為氫； R^4 及 R^5 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、 C_{1-10} 線性烷基、 C_{3-10} 分枝烷基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{4-10} 芳基及 C_{4-10} 雜環基團； R^{6-8} 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、甲基、如上述定義的有機胺基($NR'R''$)、 C_{3-10} 分枝烷基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{4-10} 芳基及 C_{4-10} 雜環基團，附帶條件為 R' 及 R'' 二者不可皆為氫，其中取代基 R^{1-8} 、 R'

及R”之二或更多個可連結而形成經取代或未經取代之飽和或不飽和的環狀基團，及其中R⁶⁻⁸之至少一個必需係氫，及R⁶⁻⁸之至少二個必需不是甲基；以清洗氣體清洗該反應器；將含氧或含氮來源(或其組合)引進該反應器中；及以一清洗氣體清洗該反應器，其中重覆該等步驟直到沈積出想要的膜厚度；及其中在範圍約25°C至600°C之一或多種溫度下進行該方法。

【0030】在某些具體實例中，於該方法中所使用的含氧來源係選自於由下列所組成之群的來源：氧電漿、臭氧、水蒸氣、水蒸氣電漿、含或不含惰性氣體的氮氧化物(例如，N₂O、NO、NO₂)電漿、氧化碳(例如，CO₂、CO)電漿及其組合。在某些具體實例中，該氧來源進一步包含惰性氣體。在這些具體實例中，該惰性氣體係選自於由氫、氮、氫、氫及其組合所組成之群。在任擇的具體實例中，該氧來源不包含惰性氣體。在更另一個具體實例中，該含氧來源包含氮，其在電漿條件下與該試劑反應而提供一氮氧化矽膜。

【0031】在某些具體實例中，該含氮來源可以至少一種含氮來源之形式引進該反應器中，及/或其可附隨地存在於在該沈積方法中所使用的其它前驅物中。合適的氮來源氣體可包括例如氮、肼、單烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氫、氮/氫電漿、氮/氮電漿、氮電漿、氮電漿、氮/氫電漿；有機胺，諸如三級丁胺、二甲基胺、二乙胺、異丙胺、二乙胺電漿、二甲基胺電漿、三甲基電漿、三甲胺電漿、乙

二胺電漿；及烷氧基胺，諸如乙醇胺電漿；及其混合物。在某些具體實例中，該含氮來源包含氮電漿、包含氮及氫的電漿、包含氮及氫的電漿或包含氮及氮來源氣體的電漿。

【0032】在上述具體實例中及遍及本發明，該惰性氣體係選自於由氫、氮、氫、氫或其組合所組成之群。在任擇的具體實例中，該含氧電漿來源不包含惰性氣體。

【0033】本發明的一個具體實例係關於一種具有至少一或多種下列屬性之均勻及保形性含矽膜，諸如氧化矽：密度約2.1克/立方公分或較大、成長速率2.0埃/循環或較大、低化學雜質及/或高保形性，其係使用較便宜、具反應性及更安定的矽前驅物化合物，以熱原子層沈積、電漿輔助原子層沈積(ALD)方法或電漿輔助類ALD方法進行沈積。

【0034】本發明的具體實例可單獨或彼此組合著使用。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

【0035】較佳實施例之詳細說明

於本文中所引用，包括公告、專利申請案及專利的全部參考資料藉此以參考方式併入本文，至如若每篇參考各別及特別指示出以參考方式併入本文及其全文係於本文中提出般相同的程度。

【0036】在描述出本發明的上下文中(特別在下列申

請專利範圍的上下文中)，除非其它方面於本文中有指示出或上下文有明確矛盾，否則用語「一」及「一種」及「該」及類似指涉之使用欲推斷為涵蓋單數及複數二者。除非其它方面有提到，否則用語「包含(comprising)」、「具有(having)」、「包括(including)」及「包括(containing)」欲推斷為開放式用語(即，意謂著「包括但不限於」)。除非其它方面於本文中有指示出，否則於本文中所列舉的值範圍全然意欲提供作為各別指出落在該範圍內的每個分別值之速記方法，及每個分別值係併入本專利說明書中如若其各別於本文中敘述般。於本文中所描述的全部方法皆可以任何合適的順序進行，除非其它方面於本文中有指示出或其它方面上下文有明確矛盾。除非其它方面有主張，否則於本文中所提供的任何及全部實施例或範例性文字(例如，「諸如」)之使用全然意欲較好闡明本發明及不引起本發明範圍之限制。在本專利說明書中並無文字應該推斷為指示出任何未主張的元素作為實行本發明之基本。

【0037】於本文中描述出本發明的較佳具體實例，其係闡明性及應該不限制本發明之範圍。可由一般熟悉此技藝之人士在讀取前述說明後明瞭那些較佳具體實例的變化。本發明家預計熟練人士可如適當地使用此變化，及本發明家意欲與如於本文所特別描述不同般來實行本發明。此外，本發明包括在到此為止所附加如由管轄法律所准許的申請專利範圍中所敘述之主題的全部改質及同等物。再者，除非其它方面於本文中有指示出或其它方面上下文有

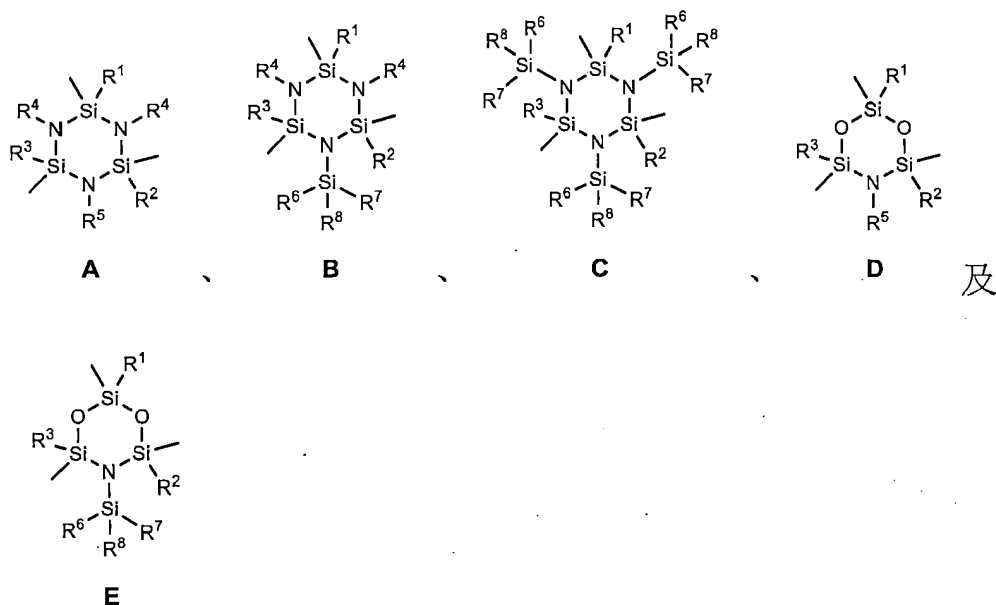
明確矛盾，否則本發明包括上述元素在其全部可能的變化內之任何組合。

【0038】於本文中描述出一種與在約600℃或較低，或約25℃至約600℃，及在某些具體實例中，25℃至約300℃之一或多種溫度下形成化學計量或非化學計量含矽膜或材料相關的方法，其中該膜或材料有諸如但不限於氧化矽、摻雜碳的氧化矽膜、氧氮化矽、氮化矽、摻雜碳的氮化矽、摻雜碳的氧氮化矽膜或其組合。於本文中所描述的膜係以一沈積方法進行沈積，諸如原子層沈積法(ALD)或類ALD方法，諸如但不限於電漿輔助ALD(PEALD)或電漿輔助循環化學氣相沈積方法(PECCVD)、流動式化學氣相沈積(FCVD)或電漿輔助流動式化學氣相沈積(PEFCVD)。於本文中描述出的低溫沈積(例如，範圍約周溫至600℃之一或多種沈積溫度)方法提供具有至少一或多個下列優點的膜或材料：密度約2.1克/立方公分或較大、低化學雜質；在熱原子層沈積、電漿輔助原子層沈積(ALD)方法或電漿輔助類ALD方法中之高保形性；調整在所產生的膜中之碳含量的能力；及/或當在0.5重量%的稀HF中進行測量時，該膜具有每秒5埃(埃/秒)或較少的蝕刻速率。對摻雜碳的氧化矽膜來說，除了其它特徵諸如但不限於密度約1.8克/立方公分或較大或約2.0克/立方公分或較大之外，想要有多於1%的碳，以便將在0.5重量%的稀HF中之蝕刻速率調整至低於2埃/秒的值。

【0039】本發明可使用技藝中已知的設備實行。例

如，本發明之方法可使用在半導體製造技藝中習知的反應器。

【0040】在一個具體實例中，於本文中描述出之矽前驅物組成物包含至少一種具有下列式A、B、C、D或E的官能化環矽氮烷：



其中 R^{1-3} 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、甲基及有機胺基($NR'R''$)，其中 R' 及 R'' 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、 C_{1-10} 線性烷基、 C_{3-10} 分枝烷基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{4-10} 芳基及 C_{4-10} 雜環基團，附帶條件為 R' 及 R'' 二者不可皆為氫； R^4 及 R^5 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、 C_{1-10} 線性烷基、 C_{3-10} 分枝烷基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{4-10} 芳基及 C_{4-10} 雜環基團； R^{6-8} 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、甲基、如上述定義的有機胺基($NR'R''$)、 C_{3-10} 分枝烷基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{4-10} 芳基及 C_{4-10} 雜環基團，

附帶條件為R'及R''二者不可皆為氫，其中取代基R¹⁻⁸、R'及R''之二或更多個可連結而形成經取代或未經取代之飽和或不飽和的環狀基團，及其中R⁶⁻⁸之至少一個必需係氫，及R⁶⁻⁸之至少二個必需不是甲基。

【0041】在本文所描述的組成物之某些具體實例中，進一步包含一溶劑。範例性溶劑可包括但不限於醚、三級胺、烷基烴、芳香烴、三級胺基醚及其組合。在某些具體實例中，於矽前驅物沸點與溶劑沸點間之差異係40℃或較低。

【0042】在上述式中及遍及本說明，用語「烷基」指示為具有1至10個碳原子的線性或分枝官能基。範例性線性烷基包括但不限於甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基。範例性分枝烷基包括但不限於異丙基、異丁基、二級丁基、三級丁基、異戊基、三級戊基、異己基及新己基。在某些具體實例中，該烷基可具有一或多個向那裏接附的官能基，諸如但不限於向那裏接附烷氧基、二烷基胺基或其組合。在其它具體實例中，該烷基不具有一或多個向那裏接附的官能基。該烷基可係飽和，或任擇地，不飽和。

【0043】在上述式中及遍及本說明，用語「環烷基」指示為具有3至10個碳原子的環狀官能基。範例性環烷基包括但不限於環丁基、環戊基、環己基及環辛基。

【0044】在上述式中及遍及本說明，用語「烯基」指示為具有一或多個碳-碳雙鍵且具有2至10或2至6個碳原子的基團。

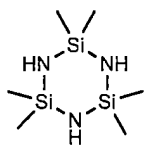
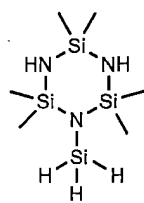
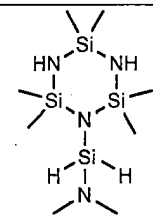
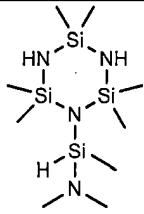
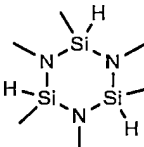
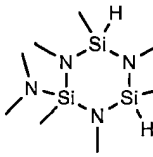
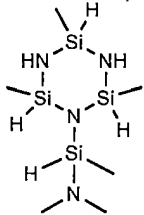
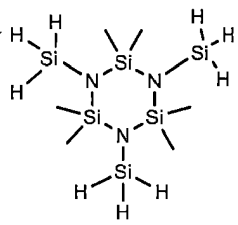
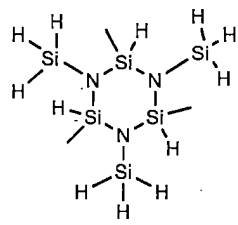
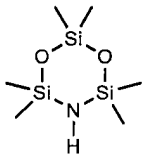
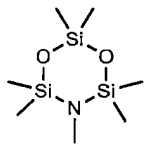
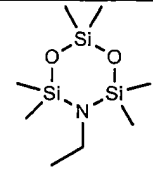
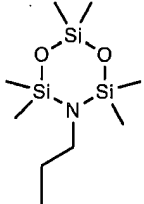
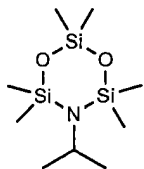
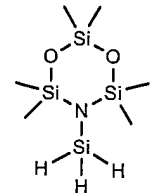
【0045】在本文描述的式中及遍及本說明，用語「二烷基胺基或烷基胺基」指示為具有二個烷基鍵結至氮原子或一個烷基鍵結至氮原子且具有1至10或2至6或2至4個碳原子之基團。實施例包括但不限於HNMe、HNBu^t、NMe₂、NMeEt、NEt₂、NPrⁱ₂。

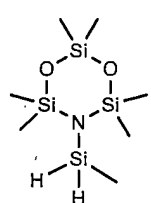
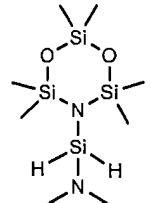
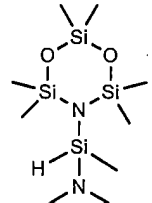
【0046】在上述式中及遍及本說明，用語「芳基」指示為具有4至10個碳原子、5至10個碳原子或6至10個碳原子的芳香族環狀官能基。範例性芳基包括但不限於苯基、苄基、氯苄基、甲苯基、鄰-苳基、1,2,3-三唑基、吡咯基及呋喃基。

【0047】在上述式中及遍及本說明，用語「雜環」意謂著約3至約10個環原子，較佳為約5至約10個環原子之非芳香族飽和單環或多環環系統，其中在該環系統中的一或多個原子係除了碳外的元素，例如氮、氧或硫。較佳的雜環包括約5至約6個環原子。在雜環前之字首吡、氧雜或噻意謂著各別存在至少一氮、氧或硫原子作為環原子。該雜環基團係選擇性經取代。

【0048】範例性官能化環矽氮烷前驅物係列在表1中：

表1。

 <p>2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷</p>	 <p>1-甲矽基-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷</p>	 <p>1-(二甲基胺基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷</p>
 <p>1-(二甲基胺基-甲基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷</p>	 <p>1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷</p>	 <p>2-二甲基胺基-1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷</p>
 <p>1-(二甲基胺基-甲基甲矽基)-2,4,6-三甲基環三矽氮烷</p>	 <p>1,2,3-三甲矽基-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷</p>	 <p>1,2,3-三甲矽基-2,4,6-三甲基環三矽氮烷</p>
 <p>2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷</p>	 <p>2,2,4,4,5,6,6-七甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷</p>	 <p>5-乙基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷</p>
 <p>5-正丙基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷</p>	 <p>5-異丙基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷</p>	 <p>5-甲矽基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷</p>

 <p>5-甲基甲矽基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷</p>	 <p>5-(二甲基胺基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷</p>	 <p>5-(二甲基胺基-甲基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷</p>
--	---	--

【0049】在本發明的另一個具體實例中，於此描述出一種用以在基材的至少一個表面上沈積一含矽膜之方法，其中該方法包含下列步驟：

- a. 在一反應器中提供一基材；
- b. 將至少一種具有如上述定義的式A至E之矽前驅物引進該反應器中；
- c. 以清洗氣體清洗該反應器；
- d. 將包含電漿的含氧來源引進該反應器中；及
- e. 以清洗氣體清洗該反應器。

【0050】在此方法中，重覆步驟b至e直到在該基材上沈積一想要的膜厚度。

【0051】本發明之方法係經由ALD方法進行，其使用包含電漿的臭氧或含氧來源，其中該電漿可進一步包含一惰性氣體，諸如下列一或多種：含或不含惰性氣體的氧電漿、含或不含惰性氣體的水蒸氣電漿、含或不含惰性氣體的氧化氮(例如， N_2O 、 NO 、 NO_2)電漿、含或不含惰性氣體的氧化碳(例如， CO_2 、 CO)電漿、及其組合。

【0052】該含氧電漿來源可原地，或任擇地，遠距產

生。在一個特別的具體實例中，該含氧來源包含氧及在方法步驟b至d期間係與其它試劑諸如但不限於至少一種矽前驅物及選擇性惰性氣體一起流動或引進。

【0053】在某些具體實例中，具有根據本發明的式A至E之矽前驅物化合物及包含具有根據本發明的式A至E之矽前驅物化合物的組成物較佳為實質上無鹵化物離子。如於本文中所使用，用語「實質上無」當其係關於鹵化物離子(或鹵化物)，諸如例如，氯化物及氟化物、溴化物及碘化物時，其意謂著少於5 ppm(以重量計)，較佳為少於3 ppm，及更佳為少於1 ppm，及最佳為0 ppm，如藉由ICP-MS測量。含氯化物雜質已知作用為具有式A至E之矽前驅物化合物的分解觸媒。在某些情況中，於最後產物中明顯的氯化物程度可造成該矽前驅物化合物降解。該矽前驅物化合物之逐漸降解可直接衝擊該膜沈積方法，使得半導體製造商難以符合膜規格。此外，該閑置壽命或安定性受該矽前驅物化合物之較高降解速率負面衝擊，因此使得其難以保證1-2年的閑置壽命。因此，該矽前驅物化合物之加速分解存在有與這些易燃及/或可自燃的氣體副產物之形成相關的安全性及性能關心。

【0054】對將至少一種具有式A至E的矽前驅物使用在包含溶劑之組成物中的那些具體實例來說，所選擇的溶劑或其混合物不與該矽前驅物反應。在該組成物中之溶劑量範圍以重量百分比計係0.5重量%至99.5重量%或10重量%至75重量%。在此或其它具體實例中，該溶劑具有沸

點(b.p.)類似於式A至E之矽前驅物的b.p.，或在該溶劑之b.p.與式A至E之矽前驅物的b.p.間之差異係40°C或較少，30°C或較少，或20°C或較少，或10°C。任擇地，在沸點間之差異範圍係下列終點的任何一或多種：0、10、20、30或40°C。合適的b.p.差異範圍之實施例包括但不限於0至40°C、20°至30°C或10°至30°C。在該組成物中，合適的溶劑之實施例包括但不限於醚(諸如1,4-二氧六環、二丁基醚)、三級胺(諸如吡啶、1-甲基哌啶、1-乙基哌啶、N,N'-二甲基哌啶、N,N,N',N'-四甲基乙二胺)、腈(諸如苯甲腈)、烷基烴(諸如辛烷、壬烷、十二烷、乙基環己烷)、芳香烴(諸如甲苯、均三甲苯)、三級胺基醚(諸如雙(2-二甲基胺基乙基)醚)或其混合物。

【0055】遍及本說明，用語「ALD或類ALD」指為一包括但不限於下列方法之方法：a)將包括矽前驅物及反應性氣體的每種反應物相繼引進一反應器中，諸如單晶圓ALD反應器、半批次ALD反應器或批次爐ALD反應器；b)藉由將該基材移動或轉動至該反應器之不同部分，及每個部分係由惰性氣體簾幕分開，即，空間式ALD反應器或捲繞式(roll-to-roll)ALD反應器，將包括矽前驅物及反應性氣體的每種反應物曝露至該基材。

【0056】在某些具體實例中，使用於本文中所描述的方法沈積之氧化矽或摻雜碳的氧化矽膜係於含氧來源存在下形成，其中該含氧來源包含臭氧、水(H₂O)(例如，去離子水、純化器水及/或蒸餾水)、氧(O₂)、氧電漿、NO、N₂O、

NO₂、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)及其組合。讓該含氧來源通過例如原地或遠程電漿產生器以提供一包含氧的含氧電漿來源，諸如氧電漿、包含氧及氫的電漿、包含氧及氮的電漿、臭氧電漿、水電漿、一氧化二氮電漿或二氧化碳電漿。在某些具體實例中，該含氧電漿來源包含氧來源氣體，其係以約1至約2000標準立方公分(sccm)或約1至約1000 sccm之流速範圍引進該反應器中。該含氧電漿來源可引進一段約0.1至約100秒的時間範圍。在一個特別的具體實例中，該含氧電漿來源包含具有溫度10°C或較高的水。在該膜係藉由PEALD或電漿輔助循環CVD方法沈積的具體實例中，該前驅物脈衝可依該ALD反應器的體積而具有脈衝週期大於0.01秒(例如，約0.01至約0.1秒，約0.1至約0.5秒，約0.5至約10秒，約0.5至約20秒，約1至約100秒)，及該含氧電漿來源可具有脈衝週期少於0.01秒(例如，約0.001至約0.01秒)。

【0057】於本文中所揭示出的沈積方法可包括一或多種清洗氣體。該使用來清洗掉未消耗的反應物及/或反應副產物之清洗氣體係不與該前驅物反應的惰性氣體，因此形成一包含前述的組成物。範例性清洗氣體包括但不限於氬(Ar)、氮(N₂)、氦(He)、氖、氫(H₂)及其混合物。在某些具體實例中，以約10至約2000 sccm之流速範圍將諸如Ar的清洗氣體供應進該反應器中約0.1至1000秒，因此清洗出可餘留在該反應器中的未反應材料及其任何副產物。

【0058】可藉由改變供應該前驅物、氧來源及/或其它

前驅物、來源氣體及/或試劑的各別步驟之供應時間來改變所產生的介電膜之化學計量組成物。

【0059】將能量施加至式A至E的矽前驅物、含氧來源或其組合之至少一種以引發反應及在該基材上形成該介電膜或塗層。此能量可藉由下列方式提供，但不限於：熱、電漿、脈衝電漿、螺旋電漿、高密度電漿、誘導耦合電漿、X射線、e-束、光子、遠程電漿方法及其組合。在某些具體實例中，可使用二次RF頻率來源來修改在基材表面處的電漿特徵。在該沈積包括電漿的具體實例中，該電漿產生方法可包含電漿直接在該反應器中產生之直接電漿產生方法，或任擇地，電漿在反應器外產生並供應進該反應器中之遠距電漿產生方法。

【0060】該至少一種矽前驅物可以多種方法傳遞至反應艙，諸如電漿輔助循環CVD或PEALD反應器或批次爐型式反應器。在一個具體實例中，可使用液體傳遞系統。在任擇的具體實例中，可使用結合的液體傳遞及閃蒸製程單元，諸如例如，由MSP Corporation of Shoreview，MN製造的渦輪蒸發器，以便能夠容積地傳遞低揮發性材料，此導致該前驅物之可再生性運輸及沈積而沒有熱分解。在液體傳遞調配物中，於本文中描述出的前驅物可以純淨的液體形式進行傳遞，或任擇地，可以包含其之溶劑調配物或組成物使用。因此，在某些具體實例中，該前驅物調配物可包括如可在所提供的末端使用應用中想要及優良的合適特徵之溶劑組分，以在基材上形成一膜。

【0061】如先前提到，該至少一種矽前驅物的純度程度足夠高而足以由可信賴的半導體製造接受。在某些具體實例中，於本文中描述出的至少一種矽前驅物包含少於2重量%，或少於1重量%，或少於0.5重量%之一或多種下列雜質：自由態胺、自由態鹵化物或鹵素離子及較高分子量物種。可透過純化、吸附及/或蒸餾之一或多種方法獲得較高純度程度之於本文中描述的矽前驅物。

【0062】在本文描述的方法之一個具體實例中，可使用電漿輔助循環沈積方法，諸如類PEALD或PEALD，其中該沈積係使用至少一種矽前驅物及氧電漿來源進行。類PEALD方法係定義為電漿輔助循環CVD方法，但是仍然提供高保形性含矽及氧膜。

【0063】在某些具體實例中，依該製程需求將連接該前驅物罐與反應艙的氣體線加熱至一或多種溫度，及將該至少一種矽前驅物之容器保持在一或多種溫度下用以吹泡。在其它具體實例中，將包含至少一種矽前驅物的溶液注射進保持在一或多種溫度下之蒸發器中用於直接液體注射。

【0064】可使用氬及/或其它氣體流作為載體氣體以幫助在該前驅物脈衝期間將該至少一種矽前驅物的蒸氣傳遞至該反應艙。在某些具體實例中，該反應艙製程壓力係約50毫托耳至10托耳。在其它具體實例中，該反應艙製程壓力可係最高760托耳(例如，約50毫托耳至約100托耳)。

【0065】在典型的PEALD或類PEALD方法諸如

PECCVD方法中，於反應艙之加熱器階段加熱該基材，諸如氧化矽基材，於此初始曝露至該矽前驅物以允許該錯合物化學吸附到該基材之表面上。

【0066】清洗氣體諸如氫將從該製程艙清除掉未吸附的過量錯合物。在充分清洗後，可將氧來源引進反應艙中以與已吸附的表面反應，接著另一種氣體清洗以從該艙移除反應副產物。可重覆該製程循環以達成想要的膜厚度。在某些情況中，可進行抽泵來置換以惰性氣體清洗，或可使用二者來移除未反應的矽前驅物。

【0067】在此或其它具體實例中，要了解於本文所描述的方法之步驟可以多種順序進行、可相繼地進行、可同時進行(例如，在另一個步驟的至少一部分期間)及其任何組合。例如，可藉由變化供應該前驅物及氧來源氣體的各別步驟之供應時間週期以改變所產生的介電膜之化學計量組成物。同樣地，在前驅物或氧化劑步驟後之清洗時間可最小化至 <0.1 秒，以便改良生產量。

【0068】在一個特別的具體實例中，於本文中描述出的方法會在基材上沈積一高品質含矽膜，諸如例如，含矽及氧膜。該方法包含下列步驟：

- a. 在一反應器中提供一基材；
- b. 將至少一種具有於本文中描述的式A至E之矽前驅物引進該反應器中；
- c. 以清洗氣體清洗該反應器以移除至少部分之未吸附的前驅物；

- d.將含氧電漿來源引進該反應器中；及
- e.以清洗氣體清洗該反應器以移除至少一部分未反應的氧來源；

其中重覆步驟b至e直到沈積出想要的含矽膜厚度。

【0069】另一種於本文中揭示出的方法係使用具有由如上述定義的式A至E表示之化學結構的矽前驅物化合物加上氧來源來形成一摻雜碳的氧化矽膜。

【0070】如下描述出另一種範例性方法：

- a.在一反應器中提供一基材；
- b.讓其與從至少一種具有由如上述定義的式A至E表示之結構的矽前驅物化合物產生之蒸氣接觸，含或不含共流的氧來源，以在該經加熱的基材上化學吸附該前驅物；
- c.清洗掉任何未吸附的前驅物；
- d.在該經加熱的基材上引進氧來源以與該吸附的前驅物反應；及
- e.清洗掉任何未反應的氧來源；

其中重覆步驟b至e直到達成想要的厚度。

【0071】在另一個特別的具體實例中，於本文中描述的方法會在基材上沈積一高品質含矽膜，諸如例如，氮化矽膜。該方法包含下列步驟：

- a.在一反應器中提供一基材；
- b.將至少一種具有於本文中描述的式A至E之矽前驅物引進該反應器中；
- c.以清洗氣體清洗該反應器以移除至少一部分未吸附

的前驅物；

d.將含氮電漿來源引進該反應器中；及

e.以清洗氣體清洗該反應器以移除至少一部分未反應的氮來源；

其中重覆步驟b至e直到沈積出想要的含矽膜厚度。

【0072】如下描述出另一種範例性方法：

a.在一反應器中提供一基材；

b.讓其與從至少一種具有由如上述定義的式A至E表示之結構的矽前驅物化合物產生之蒸氣接觸，含或不含共流的氮來源，以在該經加熱的基材上化學吸附該前驅物；

c.清洗掉任何未吸附的前驅物；

d.在該經加熱的基材上引進氮來源以與已吸附的前驅物反應；及

e.清洗掉任何未反應的氮來源；

其中重覆步驟b至e直到達成想要的厚度。

【0073】可使用多種商業ALD反應器諸如單晶圓、半批次、批次爐或捲繞式反應器來沈積固體氧化矽、氮化矽、氧氮化矽、摻雜碳的氮化矽、摻雜碳的氧氮化矽或摻雜碳的氧化矽。

【0074】用於本文描述的方法之製程溫度係使用下列一或多種溫度作為終點：0、25、50、75、100、125、150、175、200、225、250、275、300℃、325℃、350℃、375℃、400℃、425℃、450℃、500℃、525℃、550℃。範例性溫度範圍包括但不限於下列：約0℃至約300

℃；或約25℃至約300℃；或約50℃至約290℃；或約25℃至約250℃；或約25℃至約200℃。

【0075】在另一個態樣中，有提供一種經由流動式化學氣相沈積(FCVD)來沈積含矽膜的方法，該方法包含：

將一包含表面特徵的基材放進一反應器中，其中該基材係維持在範圍約-20℃至約400℃之一或多種溫度下及將該反應器壓力維持在100托耳或較低；

引進至少一種選自於由式A至E所組成之群的化合物；

將一氧來源提供進該反應器中，以與該至少一種化合物反應而形成一膜及覆蓋至少一部分的表面特徵；

在約100℃至1000℃之一或多種溫度下退火該膜以塗佈該表面特徵的至少一部分；及

在範圍約20℃至約1000℃之一或多種溫度下以一氧來源處理該基材，以在該表面特徵的至少一部分上形成該含矽膜。

【0076】在另一個態樣中，有提供一種經由流動式化學氣相沈積(FCVD)來沈積含矽膜之方法，該方法包含：

將一包含表面特徵的基材放進一反應器中，其中該基材係維持在範圍約-20℃至約400℃之一或多種溫度下，及該反應器的壓力係維持在100托耳或較低；

引進至少一種選自於由式A至E所組成之群的化合物；

將一氮來源提供進該反應器中，以與該至少一種化合物反應而形成一膜及覆蓋該表面特徵的至少一部分；

在約100℃至1000℃之一或多種溫度下退火該膜以塗

佈該表面特徵的至少一部分；及

在範圍約20℃至約1000℃之一或多種溫度下以一氧來源處理該基材，以在該表面特徵的至少一部分上形成該含矽膜。

【0077】在某些具體實例中，該氧來源係選自於由下列所組成之群：水蒸氣、水電漿、臭氧、氧、氧電漿、氧/氮電漿、氧/氫電漿、氧化氮電漿、二氧化碳電漿、過氧化氫、有機過氧化物及其混合物。在其它具體實例中，該氮來源係選自於由下列所組成之群，例如：氮、肼、單烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氫、氮/氫電漿、氮/氮電漿、氮電漿、氮電漿、氮/氫電漿；有機胺，諸如三級丁胺、二甲基胺、二乙胺、異丙胺、二乙胺電漿、二甲基胺電漿、三甲基電漿、三甲胺電漿、乙二胺電漿；及烷氧基胺，諸如乙醇胺電漿；及其混合物。在更其它具體實例中，該含氮來源包含氮電漿、包含氮及氫的電漿、包含氮及氮的電漿或包含氫及氮來源氣體的電漿。在此或其它具體實例中，重覆該方法步驟直到該表面特徵係填充該含矽膜。在使用水蒸氣作為氧來源的具體實例中，該基材溫度範圍係約-20℃至約40℃或約-10℃至約25℃。

【0078】在本文描述的方法之又進一步具體實例中，讓從ALD、類ALD、PEALD、類PEALD或FCVD沈積之膜或如所沈積的膜接受一處理步驟(沈積後)。該處理步驟可在該沈積步驟之至少一部分期間、在該沈積步驟後及其組合進行。範例性處理步驟包括但不限於經由高溫熱

退火處理、電漿處理、紫外光(UV)處理、雷射、電子束處理及其組合，以影響該膜之一或多種性質。

【0079】當與使用先前揭示之矽前驅物在相同條件下沈積的膜比較時，以具有本文描述的式A至E之矽前驅物沈積的膜具有改良的性質，諸如但不限於溼蝕刻速率係低於該膜在該處理步驟前之溼蝕刻速率，或密度係高於在該處理步驟前之密度。在一個特別的具體實例中，於該沈積方法期間，間歇地處理如所沈積的膜。例如，可在每個ALD循環後；在每一定ALD次數後，諸如但不限於一個(1)ALD循環、二個(2)ALD循環、五個(5)ALD循環；或在每十(10)或更多個ALD循環後進行這些間歇或中間沈積處理。

【0080】式A至E之前驅物具有成長速率1.0埃/循環或較大，較佳為成長速率1.5埃/循環或較大，最佳為成長速率2.0埃/循環或較大。

【0081】在以高溫退火步驟處理該膜之具體實例中，該退火溫度係高於沈積溫度至少100℃或較高。在此或其它具體實例中，該退火溫度範圍係約400℃至約1000℃。在此或其它具體實例中，可在真空(<760托耳)、惰性環境中或在含氧環境(諸如H₂O、N₂O、NO₂或O₂)中進行該退火處理。

【0082】在該膜係以UV處理進行處理的具體實例中，該膜係曝露至寬帶UV，或任擇地，具有波長範圍約150奈米(奈米)至約400奈米的UV來源。在一個特別的具體實例中，於到達想要的膜厚度後，如所沈積的膜係在與

沈積艙不同的艙中曝露至UV。

【0083】在以電漿處理該膜的具體實例中，於隨後的電漿處理中沈積一鈍化層諸如 SiO_2 或摻雜碳的 SiO_2 ，以防止氯及氮污染物滲透進該膜中。該鈍化層可使用原子層沈積法或循環化學氣相沈積法進行沈積。

【0084】在以電漿處理該膜的具體實例中，該電漿來源係選自於由下列所組成之群：氫電漿、包含氫及氮的電漿、包含氫及氧的電漿。氫電漿會降低膜介電常數及提高對接著的電漿灰化方法之耐損傷性，同時仍然保持整體碳含量幾乎無變化。

【0085】不意欲由特別的理論界限，威信具有由如上述定義的式A至E表示之化學結構的矽前驅物化合物可經由斷裂Si-N鍵、有機胺基甲矽基或矽氮烷基團與在基材表面上的羥基而錨定以提供Si-O-Si'斷片，其中該Si'斷片係鍵結至包含至少二個額外的矽原子之6員環部分的氮原子，因此，與僅具有一個矽原子的習知矽前驅物諸如雙(三級丁基胺基)矽烷或雙(二乙基胺基)矽烷比較，其增加氧化矽或摻雜碳的氧化矽之成長速率。使用具有式A至E的官能化環矽氮烷，每分子可在矽前驅物脈衝步驟期間有多如3至6個矽原子錨定至該基材。

【0086】在某些具體實例中，亦可使用具有如上述定義的式A至E之矽前驅物作為含金屬膜的摻雜物，諸如但不限於金屬氧化物膜或金屬氮化物膜。在這些具體實例中，該含金屬膜係使用ALD或CVD方法諸如於本文中描述出

那些方法，使用金屬醇鹽、金屬醯胺或揮發性有機金屬前驅物進行沈積。可與本文揭示出的方法使用之合適的金屬醇鹽前驅物之實施例包括但不限於第3至6族金屬醇鹽、具有經烷氧基及烷基取代的環戊二烯基配位基二者之第3至6族金屬錯合物、具有經烷氧基及烷基取代的吡咯基配位基二者之第3至6族金屬錯合物、具有烷氧基及二酮酯配位基二者之第3至6族金屬錯合物、具有烷氧基及酮酯配位基二者之第3至6族金屬錯合物。

【0087】可與本文揭示出的方法使用之合適的金屬醯胺前驅物之實施例包括但不限於四(二甲基胺基)鋇(TDMAZ)、四(二乙基胺基)鋇(TDEAZ)、四(乙基甲基胺基)鋇(TEMAZ)、四(二甲基胺基)鈣(TDMAH)、四(二乙基胺基)鈣(TDEAH)及四(乙基甲基胺基)鈣(TEMAH)、四(二甲基胺基)鈦(TDMAT)、四(二乙基胺基)鈦(TDEAT)、四(乙基甲基胺基)鈦(TEMAT)、三級丁基亞胺基三(二乙基胺基)鋇(TBTDET)、三級丁基亞胺基三(二甲基胺基)鋇(TBTDMT)、三級丁基亞胺基三(乙基甲基胺基)鋇(TBTMT)、乙基亞胺基三(二乙基胺基)鋇(EITDET)、乙基亞胺基三(二甲基胺基)鋇(EITDMT)、乙基亞胺基三(乙基甲基胺基)鋇(EITEMT)、三級戊基亞胺基三(二甲基胺基)鋇(TAIMAT)、三級戊基亞胺基三(二乙基胺基)鋇、五(二甲基胺基)鋇、三級戊基亞胺基三(乙基甲基胺基)鋇、雙(三級丁基亞胺基)雙(二甲基胺基)鎢(BTBMW)、雙(三級丁基亞胺基)雙(二乙基胺基)鎢、雙(三級丁基亞胺基)雙

(乙基甲基胺基)鎢及其組合。可與本文揭示出的方法使用之合適的有機金屬前驅物之實施例包括但不限於第3族金屬環戊二烯基類或烷基環戊二烯基類。於本文中的範例性第3至6族金屬包括但不限於Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Yb、Lu、Ti、Hf、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo及W。

【0088】在某些具體實例中，於本文中描述出的含矽膜具有介電常數6或較少，5或較少，4或較少，及3或較少。在這些或其它具體實例中，該膜可具有介電常數約5或低於，或約4或低於，或約3.5或低於。但是，設想可依該膜之想要的末端用途來形成具有其它介電常數(例如，較高或較低)的膜。使用本文描述之具有式A至E前驅物的矽前驅物及方法所形成之含矽膜的實施例具有調配物 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z\text{N}_v\text{H}_w$ ，其中Si範圍約10%至約40%；O範圍約0%至約65%；C範圍約0%至約75%或約0%至約50%；N範圍約0%至約75%或約0%至50%；及H範圍約0%至約50%，以原子重量百分比%計，其中 $x+y+z+v+w=100$ 原子重量百分比，如例如藉由XPS或其它方法確定。使用本文描述的式A至E之矽前驅物及方法所形成的含矽膜之另一個實施例有碳氮化矽，其中該碳含量藉由XPS測量係1原子%至80原子%。在更另一個實施例中，使用本文描述之具有式A至E的矽前驅物及方法所形成之含矽膜係非晶矽，其中該氮及碳含量二者的總和藉由XPS測量係<10原子%，較佳為<5原子%，最佳為<1原子%。

【0089】如先前提到，可使用本文描述的方法在一基材之至少一部分上沈積含矽膜。合適的基材之實施例包括但不限於矽、 SiO_2 、 Si_3N_4 、OSG、FSG、碳化矽、氮化的碳化矽、氮化矽、氮化的氮化矽、碳氮化矽、氮化的碳氮化矽、硼氮化物、抗反射塗層、光阻、鍍、含鍍、含硼、Ga/As、可撓基材、有機聚合物、多孔有機及無機材料；金屬，諸如銅及鋁；及擴散障蔽層，諸如但不限於TiN、Ti(C)N、TaN、Ta(C)N、Ta、W或WN。該膜係與多個隨後的加工步驟相容，諸如例如，化學機械式平面化(CMP)及各向異性蝕刻方法。

【0090】所沈積的膜具有應用，其包括但不限於電腦晶片、光學裝置、磁性信息儲存裝置、在支撐材料或基材上的塗佈物、微電機系統(MEMS)、奈米電機系統、薄膜電晶體(TFT)、發光二極體(LED)、有機發光二極體(OLED)、IGZO及液晶顯示器(LCD)。所產生的固體氧化矽或摻雜碳的氧化矽之有潛力的用途包括但不限於淺溝絕緣體、內層介電質、鈍化層、蝕刻停止層、雙間隔器的部分及用於圖形化的犧牲層。

【0091】於本文中描述出的方法提供一種高品質氧化矽、氮化矽、氧氮化矽、摻雜碳的氮化矽、摻雜碳的氧氮化矽或摻雜碳的氧化矽膜。用語「高品質」意謂著一具有一或多種下列特徵的膜：密度約2.1克/立方公分或較大，2.2克/立方公分或較大，2.25克/立方公分或較大；溼蝕刻速率2.5埃/秒或較少，2.0埃/秒或較少，1.5埃/秒或較

少，1.0埃/秒或較少，0.5埃/秒或較少，0.1埃/秒或較少，0.05埃/秒或較少，0.01埃/秒或較少，如在1：100之HF對水的稀HF(0.5重量% dHF)酸溶液中測量；漏電約1或較少 e-8 安培/平方公分至最高6百萬伏特/公分；氫雜質約 5×10^{20} 原子/立方公分或較少，如藉由SIMS測量；及其組合。關於該蝕刻速率，熱成長的氧化矽膜在0.5重量%HF中具有蝕刻速率0.5埃/秒。

【0092】在某些具體實例中，可使用一或多種具有於本文中描述出的式A至E之矽前驅物來形成含矽及氧膜，其係固體及無孔或實質上無孔。

【0093】下列實施例闡明用以沈積於本文中描述出的氧化矽膜之方法及不意欲限制所附加的申請專利範圍。

實施例

【0094】在實驗室規模ALD加工工具上進行氧化矽膜的熱原子層沈積。藉由蒸氣汲取將該矽前驅物傳遞至該艙。在進入沈積區域前，將全部氣體(例如，清洗及反應物氣體或前驅物及氧來源)預熱至 100°C 。以ALD膜片閥與高速致動來控制氣體及前驅物流速。使用來沈積的基材係12英吋長的矽長條。將溫度計接附在樣品支架上以確認基材溫度。使用臭氧作為氧來源氣體進行沈積。正常沈積方法及參數係顯示在表2中。

表2：在實驗室規模ALD加工工具上，使用臭氧作為氧來源之氧化矽膜的熱原子層沈積方法。

步驟 1	6 秒	排空反應器	<100 mT
步驟 2	可變	注入矽前驅物	典型反應器壓力<2 托耳
步驟 3	6 秒	以氫清洗反應器	氣流 1.5 slpm N ₂
步驟 4	6 秒	排空反應器	<100 mT
步驟 5	可變	注入氧來源，臭氧	
步驟 6	6 秒	以氫清洗反應器	氣流 1.5 slpm N ₂

【0095】在裝備有27.1 MHz直接電漿能力與電極間3.5毫米固定間隔之商業橫向流動式反應器(由ASM製造之300毫米PEALD工具)中進行電漿輔助ALD(PEALD)。該層流艙設計使用具有各自獨立的壓力設定之外及內艙。內艙係沈積反應器，其中全部反應物氣體(例如，前驅物、氫)係在歧管中混合及傳遞至該製程反應器。在外艙中使用氫氣來維持反應器壓力。該前驅物係維持在不銹鋼起泡器中的液體並以Ar載體氣體(典型設定在200 sccm氣流)傳遞至該艙。在此研究中，所報導的全部沈積係在8-12歐姆-公分之包括天然氧化物的Si基材上完成。該膜的厚度及折射率係使用FilmTek 2000SE偏振光橢圓計測量。藉由將所產生的氧化矽膜之所測量的厚度除以總ALD/PEALD循環數目來計算每循環的成長速率(GPC)。

實施例1。1-(二甲基胺基甲基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷(預示)之合成。

【0096】在圓底燒瓶中，結合1-甲基甲矽基-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷與在THF溶劑中的二甲基

胺。當攪拌時，加入1莫耳% $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 觸媒。在室溫下攪拌該反應混合物1天，同時允許排出 H_2 氣體副產物。藉由真空蒸餾來純化該反應混合物，以提供1-(二甲基胺基甲基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷。

實施例2。2-二甲基胺基-1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷之合成。

【0097】於6小時進程內，以分別3個部分，對在1升圓底燒瓶中攪拌之1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷(200克，0.91毫莫耳)與 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 觸媒(1.45克，0.00227莫耳)的混合物，加入二甲基胺(230毫升2.0M在THF中的溶液，0.46莫耳)。在室溫下攪拌該反應混合物1天，同時允許排出 H_2 氣體副產物。以燒瓶對燒瓶設備且將接收燒瓶冷凝至 -78°C 來進行揮發物的真空轉移。藉由真空蒸餾來純化凝結的揮發物以提供2-二甲基胺基-1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷。GC-MS顯示出下列波峰：262(M⁺)，247(M-15)，231，218，202，189，175，159，145，131，118，102，88，72。

實施例3。1,2,3-三甲矽基-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷(預示)之合成。

【0098】結合2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷與3當量在己烷類溶劑中的三乙基胺及冷凝至 -50°C 。然後，將3當量的單氯矽烷慢慢凝結進反應容器中，同時在 -50°C 下攪

拌。允許將所產生的料漿慢慢加溫至室溫，同時攪拌。經由過濾移除固體，及在減壓下移除溶劑及其它低沸點物。經由真空蒸餾來純化粗產物以提供1,2,3-三甲矽基-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷。

實施例4。2,2,4,4,5,6,6-七甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷(預示)之合成。

【0099】於催化量的吡啶存在下，結合1,1,1,2,3,3,3-七甲基二矽氮烷與1當量的1,5-二氯-1,1,3,3,5,5-六甲基三矽氧烷。在藉由GC分析確定該反應係完成後，藉由真空蒸餾來純化該粗產物反應混合物以提供2,2,4,4,5,6,6-七甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷。

實施例5。5-(二甲基胺基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷(預示)之合成。

【0100】將2.0M在THF中的二甲基胺溶液加入至5-甲矽基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷與0.1莫耳% $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 觸媒的攪拌混合物。允許在室溫下攪拌該混合物1天，允許排出 H_2 氣體副產物。藉由真空蒸餾來純化該反應混合物以提供5-(二甲基胺基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷。

實施例6。5-異丙基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡

-2,4,6-三矽環己烷之合成。

【0101】將在戊烷(5毫升)中的1,5-二氯-1,1,3,3,5,5-六甲基三矽氧烷(0.5克, 0.0018莫耳)溶液逐滴加入至在戊烷(4毫升)中的異丙胺(0.40克, 0.0068莫耳)攪拌溶液。允許攪拌所產生的白色料漿過夜。藉由過濾移除固體及所產生的濾出液藉由GC-MS分析確定包括5-異丙基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷作為產物之一。GC-MS顯示出下列波峰: 262(M⁺), 248, 234, 218, 207, 193, 177, 160, 147, 133, 119, 110, 96, 88, 73。

實施例7。5-正丙基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷之合成。

【0102】將在己烷類(4毫升)中的正丙基胺(0.30克, 0.0051莫耳)溶液逐滴加入至在己烷類(4毫升)中的5-二氯-1,1,3,3,5,5-六甲基三矽氧烷(0.5克, 0.0018莫耳)與三乙基胺(0.40, 0.0020莫耳)之攪拌混合物。攪拌所產生的料漿過夜。藉由過濾移除固體及所產生的濾出液藉由GC-MS確定包括5-正丙基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷作為產物之一。GC-MS顯示出下列波峰: 262(M⁺), 248, 234, 218, 207, 193, 177, 160, 147, 133, 119, 110, 96, 88, 73。

實施例8。1-(二-異丙基胺基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環

三矽氮烷之合成。

【0103】在氮環境之保護下，於-30℃下，將116毫升丁基鋰溶液(2.5M在己烷類中，0.29莫耳)逐滴加入至在己烷類(140毫升)中的2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷(66克，0.30莫耳)攪拌溶液。在完成加入後，允許將該反應加溫至室溫及攪拌2小時。然後，將所產生的反應混合物冷凝至-30℃。經由添加漏斗，在-30℃下對此混合物逐滴加入(二異丙基胺基)氯矽烷(48克，0.29莫耳)。允許將該反應混合物加溫至室溫，同時攪拌。經由過濾移除白色固體及在減壓下移除溶劑。藉由真空蒸餾來純化粗產物以提供想要的產物，1-(二異丙基胺基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷。GC-MS顯示出下列波峰：349(M+)，334(M-15)，318，306，292，276，248，234，218，203，188，175，159，142，130，116，100，86，73。

實施例9-11：額外的官能化環矽氮烷前驅物化合物之合成。

【0104】經由類似於實施例8之方式製得額外的官能化環矽氮烷前驅物化合物，及藉由GC-MS標出其特徵。在表3中提供每種化合物之分子量(MW)、結構及相應的主要MS斷片波峰以證實其鑑別。

表3。

實施例	前驅物名稱	MW	結構	MS 波峰
9	1-(二甲基胺基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷	292.68		291, 277, 261, 248, 234, 218, 203, 189, 174, 160, 143, 131, 116, 100, 86, 73
10	1-(異丙基胺基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷	306.71		306, 291, 275, 261, 248, 234, 218, 203, 188, 174, 159, 146, 138, 130, 116, 100, 86, 73
11	1-(甲基胺基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷	278.65		277, 263, 248, 234, 219, 203, 189, 174, 160, 143, 131, 116, 100, 86, 74

比較例12a：使用六甲基二矽氮烷(HMDSZ)之氧化矽膜的熱原子層沈積

【0105】使用HMDSZ作為矽前驅物進行氧化矽膜之原子層沈積。在實驗室規模ALD加工工具中進行沈積。藉由蒸氣汲取將該矽前驅物傳遞至該腔。沈積方法及參數係

提供在表2中。重覆步驟1至6許多循環直到達到想要的厚度。沈積的製程參數及結果係提供在表4中。

表4。使用HMDSZ之熱ALD沈積參數及沈積結果

沈積溫度(°C)	前驅物脈衝(秒)	臭氧時間(秒)	GPC(埃/循環)
600	8 秒	4	0.42
600	16 秒	4	0.62

比較例12b。在具有27.1 MHz電漿之層流反應器中，使用六甲基二矽氮烷(HMDSZ)的PEALD氧化矽

【0106】使用HMDSZ作為矽前驅物及O₂電漿，在表5所提供之條件下進行沈積。藉由100 sccm Ar載體氣體將HMDSZ傳遞至該腔。重覆步驟b至e許多次以獲得用於度量衡之想要的厚度之氧化矽。膜沈積參數及沈積GPC及晶圓均勻性係顯示在表6中。沈積晶圓顯示出差的均勻性及非常低的GPC。

表5。在商業橫向流動式PEALD反應器中，使用HMDSZ之PEALD氧化矽沈積方法

步驟		
a	將 Si 晶圓引進至反應器	沈積溫度=100℃
b	將矽前驅物引進至反應器	前驅物脈衝=1 秒 載體氣體=100 sccm Ar ; 製程氣體氫氣流=600 sccm 反應器壓力=3 托耳
c	以惰性氣體(氫)清洗矽前驅物	氫氣流=600 sccm 氫氣流時間=4 秒 反應器壓力=3 托耳
d	使用電漿氧化	氫氣流=600 sccm 氧氣流=100 sccm 電漿功率=800 瓦 電漿時間=1 秒 反應器壓力=3 托耳
e	清洗 O ₂ 電漿	關掉電漿 氫氣流=600 sccm 氫氣流時間=2 秒 反應器壓力=3 托耳

表6。藉由HMDSZ之PEALD氧化矽膜沈積參數及沈積GPC

沈積溫度(℃)	反應器壓力(托耳)	前驅物氣流(秒)	O ₂ 電漿時間(秒)	O ₂ 電漿功率(瓦)	GPC(埃/循環)	均勻性(%)
100	3	1	1	800	0.26	24

實施例13：使用2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷之氧化矽膜的熱原子層沈積。

【0107】使用2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷作為矽前驅物進行氧化矽膜的原子層沈積。在實驗室規模ALD加工工具中進行沈積。藉由蒸氣汲取將該矽前驅物傳遞至該

艙。沈積方法及參數係提供在表2中。重覆步驟1至6許多次直到達到想要的厚度。沈積的製程參數及結果係提供在表7中。

表7。使用2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷之熱ALD沈積參數及沈積結果

沈積溫度(°C)	前驅物脈衝(秒)	臭氧時間(秒)	GPC(埃/循環)
500	12	24	1.69
500	24	24	1.89
600	24	24	2.06

實施例14。在具有27.1 MHz電漿之層流反應器中，使用2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷的PEALD氧化矽。

【0108】使用2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷作為矽前驅物及O₂電漿，在如於表8中所描述之條件下進行沈積。以200 sccm之載體氣體Ar氣流將該前驅物傳遞至該艙。重覆步驟b至e許多次以獲得用於度量衡之想要的厚度之氧化矽。該膜沈積參數及沈積GPC係顯示在表9中。可看見GPC顯示出8秒及較長的前驅物脈衝呈飽和。

表 8。在商業橫向流動式 PEALD 反應器中，使用 2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷之 PEALD 氧化矽沈積方法

步驟		
A	將 Si 晶圓引進至反應器	沈積溫度=100℃或 300℃
B	將矽前驅物引進至反應器	前驅物脈衝=可變的秒數 載體氣體=200 sccm Ar; 製程氣體氫氣流=300 sccm 反應器壓力=3 托耳
C	以惰性氣體(氬)清洗矽前驅物	氬氣流=300 sccm 氬氣流時間=10 秒 反應器壓力=3 托耳
D	使用電漿氧化	氬氣流=300 sccm 氧氣流=100 sccm 電漿功率=200 瓦 電漿時間=5 秒 反應器壓力=3 托耳
E	清洗 O ₂ 電漿	關掉電漿 氬氣流=300 sccm 氬氣流時間=2 秒 反應器壓力=3 托耳

表 9。藉由 2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷之 PEALD 氧化矽膜沈積參數及沈積 GPC

製程 條件	沈積 溫度 (℃)	反應器 壓力(托 耳)	前驅物 氣流 (秒)	氧電漿 時間 (秒)	氧電漿 功率 (瓦)	GPC(埃/循 環)	均勻 性 (%)
1	300	3	1	5	200	0.92	5.2
2	300	3	2	5	200	1.14	3.4
3	300	3	4	5	200	1.34	2.6
4	300	3	8	5	200	1.50	2.6
5	300	3	16	5	200	1.64	1.7
6	300	3	32	5	200	1.57	1.4

實施例 15。在具有 27.1 MHz 電漿之層流反應器中，使用 1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷之 PEALD 氧化矽。

【0109】使用1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷作為矽前驅物及O₂電漿，在如上述表8中所描述之條件下進行沈積。以200 sccm之載體氣體Ar氣流將該前驅物傳遞至該腔。重覆步驟b至e許多次以獲得用於度量衡之想要的厚度之氧化矽。膜沈積參數及沈積GPC係顯示在表10中。

表10。藉由1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷之PEALD氧化矽膜沈積參數及沈積GPC

製程 條件	沈積 溫度 (°C)	反應器 壓力(托 耳)	前驅物 氣流 (秒)	氧電漿 時間 (秒)	氧電漿 功率 (瓦)	GPC(埃/循 環)	均勻 性 (%)
1	300	3	1	5	200	1.20	2.3
2	300	3	2	5	200	1.38	1.9
3	300	3	4	5	200	1.56	1.8
4	300	3	8	5	200	1.67	1.6
5	100	3	1	5	200	1.60	1.5
6	100	3	2	5	200	1.68	1.7
7	100	3	4	5	200	1.77	1.9
8	100	3	8	5	200	1.87	1.5

實施例16。在具有27.1 MHz電漿之層流反應器中，使用1-二甲基胺基-1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷之PEALD氧化矽

【0110】使用1-二甲基胺基-1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷作為矽前驅物及O₂電漿，在如上述表8中所描述之條件下進行沈積。以200 sccm的載體氣體Ar氣流將該前驅物傳遞至該腔。重覆步驟b至e許多次以獲得用於度量衡之

想要的厚度之氧化矽。膜沈積參數及沈積GPC係顯示在表11中。

表11。藉由1-二甲基胺基-1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷之PEALD氧化矽膜沈積參數及沈積GPC

製程 條件	沈積 溫度 (°C)	反應器 壓力(托 耳)	前驅物 氣流 (秒)	氧電漿 時間 (秒)	氧電漿 功率 (瓦)	GPC(埃/循 環)	均勻 性 (%)
1	300	3	1	5	200	1.12	4.2
2	300	3	2	5	200	1.30	3.4
3	300	3	4	5	200	1.47	2.4
4	300	3	8	5	200	1.62	1.5
5	100	3	1	5	200	1.55	2.3
6	100	3	2	5	200	1.72	2.8
7	100	3	8	5	200	1.95	2.0

實施例17。使用1-二甲基胺基-1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷及Ar/N₂電漿之PEALD氮化矽。

【0111】使用1-二甲基胺基-1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷作為矽前驅物及Ar/N₂電漿來沈積含矽膜。使用100 sccm Ar載體氣體，從保持在55°C的容器中傳遞出該矽前驅物。將載盤溫度設定為300°C，及該反應器裝備有平行板原地電極。電漿頻率及功率各別為13.56 MHz及200瓦。如在表12中所描述般進行沈積製程步驟，其中重覆步驟b至e許多次以獲得用於度量衡之想要的厚度之氧化矽。

表12。在商業橫向流動式PEALD反應器中，使用1-二甲基胺基-1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷之PEALD氮化矽沈積方法。

步驟		
a	將 Si 晶圓引進至反應器	沈積溫度=300℃
b	將矽前驅物引進至反應器	前驅物脈衝=1 秒 載體氣體=100 sccm Ar ; 製程氣體氫氣流=500 sccm 反應器壓力=2 托耳
c	以惰性氣體(氬)清洗矽前驅物	氫氣流=500 sccm 氫氣流時間=10 秒 反應器壓力=2 托耳
d	使用 Ar/N ₂ 電漿氮化	氫氣流=125 sccm 氮氣流=375 sccm 電漿功率=200 瓦 電漿時間=5 秒 反應器壓力=2 托耳
e	清洗 Ar/N ₂ 電漿	關掉電漿 氫氣流=500 sccm 氫氣流時間=10 秒 反應器壓力=2 托耳

所產生的沈積膜具有GPC 0.24埃/循環與折射率1.97。

【0112】 前述說明主要意欲用於闡明的目的。雖然本發明已經顯示及描述出其相關的典型具體實例，應該要由熟習該項技術者了解的是，可在其形式及細節中製得前述及多種其它改變、省略及加入而沒有離開本發明之精神及範圍。

【符號說明】

(無)



I680982

【發明摘要】



【中文發明名稱】

作為高成長速率含矽膜的前驅物的官能化環矽氮烷

【英文發明名稱】

FUNCTIONALIZED CYCLOSILAZANES AS PRECURSORS FOR HIGH GROWTH RATE SILICON-CONTAINING FILMS

【中文】

於本文中描述出一種官能化環矽氮烷前驅物化合物及包含其之組成物及方法，其中經由熱原子層沈積(ALD)或電漿輔助原子層沈積(PEALD)方法或其組合來沈積一含矽膜，諸如但不限於氧化矽、氮化矽、氧氮化矽、碳氮化矽、氧碳氮化矽或摻雜碳的氧化矽。

【英文】

Described herein are functionalized cyclosilazane precursor compounds and compositions and methods comprising same to deposit a silicon-containing film such as, without limitation, silicon oxide, silicon nitride, silicon oxynitride, silicon carbonitride, silicon oxycarbonitride, or carbon-doped silicon oxide via a thermal atomic layer deposition (ALD) or plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) process, or a combination thereof.

【指定代表圖】 圖(無)

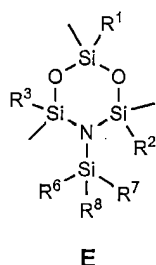
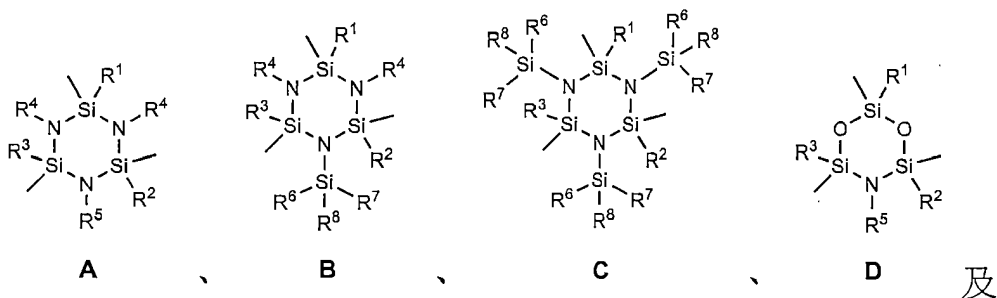
【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種如式A、B、C、D或E之一的矽前驅物化合物：



其中

R^{1-3} 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、甲基及有機胺基($NR'R''$)，其中 R' 及 R'' 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、 C_{1-10} 線性烷基、 C_{3-10} 分枝烷基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{4-10} 芳基及 C_{4-10} 雜環基團，附帶條件為 R' 及 R'' 二者不可皆為氫；

R^4 及 R^5 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、 C_{1-10} 線性烷基、 C_{3-10} 分枝烷基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{4-10} 芳基及 C_{4-10} 雜環基團；

R^{6-8} 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、甲基、如上述定義的有機胺基($NR'R''$)、 C_{3-10} 分枝烷基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{4-10} 芳基及 C_{4-10} 雜環基團，附

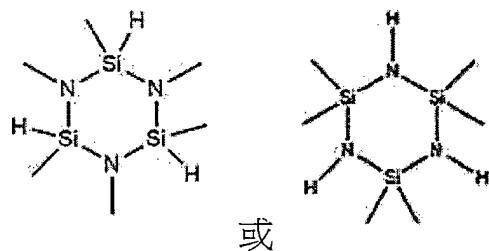
帶條件為R'及R"二者不可皆為氫；

其中取代基R¹⁻⁸、R'及R"之二或更多個可連結而形成經取代或未經取代之飽和或不飽和的環狀基團；

其中R⁶⁻⁸之至少一個必需係氫，及R⁶⁻⁸之至少二個必需不是甲基；

其中當式D的R1-3均為甲基時，R5不可以為甲基或氫；及

其中當該矽前驅物化合物具有式A的結構時，該矽前驅物化合物不可以為：

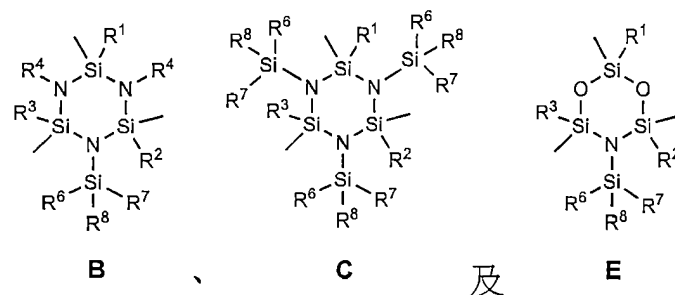


【第2項】 一種組成物，其包含至少一種如請求項1之矽前驅物化合物及更包含至少一種清洗氣體。

【第3項】 如請求項1之矽前驅物化合物，其中該矽前驅物化合物係選自於由下列所組成之群：1-甲矽基-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷、1-(異丙基胺基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷、1-(二甲基胺基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷、1-(異丙基胺基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷、1-(甲基胺基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷、1-(二甲基胺基甲基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷、2-二甲基胺基-1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷、1-(二甲基胺基-甲基甲

矽基)-2,4,6-三甲基環三矽氮烷、1,2,3-三甲矽基-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷、1,2,3-三甲矽基-2,4,6-三甲基環三矽氮烷、5-乙基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷、5-正丙基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷、5-異丙基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷、5-甲矽基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷、5-甲基甲矽基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷、5-(二甲基胺基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷及5-(二甲基胺基甲基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷。

【第4項】一種組成物，其包含至少一種選自於式B、C或E之一的矽前驅物化合物：



其中

R^{1-3} 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、甲基及有機胺基($NR'R''$)，其中 R' 及 R'' 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、 C_{1-10} 線性烷基、 C_{3-10} 分枝烷基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{4-10} 芳基及 C_{4-10} 雜環基團，

附帶條件為R'及R''二者不可皆為氫；

R⁴及R⁵各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：
氫、C₁₋₁₀線性烷基、C₃₋₁₀分枝烷基、C₃₋₁₀環烷基、C₂₋₁₀烯基、C₄₋₁₀芳基及C₄₋₁₀雜環基團；

R⁶⁻⁸各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、
甲基、如上述定義的有機胺基(NR'R'')、C₃₋₁₀分枝烷基、
C₃₋₁₀環烷基、C₂₋₁₀烯基、C₄₋₁₀芳基及C₄₋₁₀雜環基團，附
帶條件為R'及R''二者不可皆為氫；

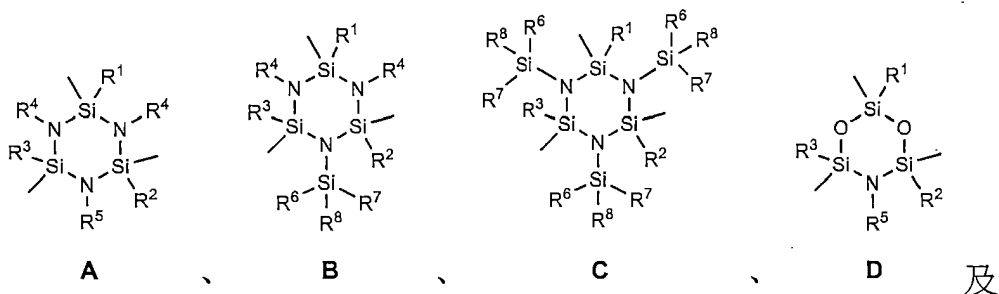
其中取代基R¹⁻⁸、R'及R''之二或更多個可連結而形成
經取代或未經取代之飽和或不飽和的環狀基團；及

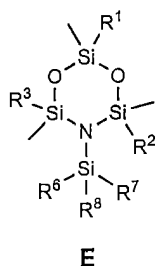
其中R⁶⁻⁸之至少一個必需係氫，及R⁶⁻⁸之至少二個必
需不是甲基。

【第5項】 一種將含矽膜沈積到基材上之方法，該方
法其步驟包括：

a)在一反應器中提供一基材；

b)將至少一種如式A、B、C、D或E之一的矽前驅物
化合物引進該反應器中：





其中

R^{1-3} 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、甲基及有機胺基($NR'R''$)，其中 R' 及 R'' 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、 C_{1-10} 線性烷基、 C_{3-10} 分枝烷基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{4-10} 芳基及 C_{4-10} 雜環基團，附帶條件為 R' 及 R'' 二者不可皆為氫；

R^4 及 R^5 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、 C_{1-10} 線性烷基、 C_{3-10} 分枝烷基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{4-10} 芳基及 C_{4-10} 雜環基團；

R^{6-8} 各者各自獨立地選自於由下列所組成之群：氫、甲基、如上述定義的有機胺基($NR'R''$)、 C_{3-10} 分枝烷基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{4-10} 芳基及 C_{4-10} 雜環基團，附帶條件為 R' 及 R'' 二者不可皆為氫；

其中取代基 R^{1-8} 、 R' 及 R'' 之二或更多個可連結而形成經取代或未經取代之飽和或不飽和的環狀基團；

其中 R^{6-8} 之至少一個必需係氫，及 R^{6-8} 之至少二個必需不是甲基；

c)以清洗氣體清洗該反應器；

d)將含氧或含氮來源或其組合引進該反應器中；及

e)以清洗氣體清洗該反應器；

其中重覆步驟b至e直到沈積出想要的膜厚度；及

其中該方法係在範圍約25°C至600°C之一或多種溫度下進行。

【第6項】 如請求項5之方法，其中該至少一種矽前驅物化合物係選自於由下列所組成之群：2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷、1-甲矽基-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷、1-(異丙基胺基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷、1-(二甲基胺基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷、1-(異丙基胺基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷、1-(甲基胺基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷、1-(二甲基胺基甲基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷、1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷、2-二甲基胺基-1,2,3,4,5,6-六甲基環三矽氮烷、1-(二甲基胺基-甲基甲矽基)-2,4,6-三甲基環三矽氮烷、1,2,3-三甲矽基-2,2,4,4,6,6-六甲基環三矽氮烷、1,2,3-三甲矽基-2,4,6-三甲基環三矽氮烷、2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷、2,2,4,4,5,6,6-七甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷、5-乙基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷、5-正丙基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷、5-異丙基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷、5-甲矽基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷、5-甲基甲矽基-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷、5-(二甲基胺基甲矽

基)-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷、5-(二甲基胺基甲基甲矽基)-2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3-二氧雜-5-吡-2,4,6-三矽環己烷。

【第7項】 如請求項5之方法，其中該含氧來源係選自於由下列所組成之群：臭氧、氧電漿、包含氧及氫的電漿、包含氧及氮的電漿、臭氧電漿、水電漿、一氧化二氮電漿、二氧化碳電漿及其組合。

【第8項】 如請求項5之方法，其中該含氮來源係選自於由下列所組成之群：氮、肼、單烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氫、氮/氫電漿、氮/氮電漿、氮電漿、氮電漿、氮/氫電漿；有機胺，諸如三級丁胺、二甲基胺、二乙胺、異丙胺、二乙胺電漿、二甲基胺電漿、三甲基電漿、三甲胺電漿、乙二胺電漿；及烷氧基胺，諸如乙醇胺電漿；及其混合物。

【第9項】 如請求項5之方法，其中該含氧來源及/或含氮來源包含電漿。

【第10項】 如請求項9之方法，其中該電漿係原地產生。

【第11項】 如請求項9之方法，其中該電漿係遠距產生。

【第12項】 如請求項5之方法，其中該膜的密度係約2.1克/立方公分或較大。

【第13項】 如請求項5之方法，其中該膜進一步包含碳。

【第14項】如請求項5之方法，其中該膜的密度係約1.8克/立方公分或較大。

【第15項】如請求項5之方法，其中該膜的碳含量係0.5原子重量百分比(原子%)或較多，如藉由X射線光譜儀測量。

【第16項】一種膜，其係藉由如請求項5之方法形成。

【第17項】一種膜，其係藉由如請求項9之方法形成。