



(21) 申請案號：108146158

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 26 日

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

C23C16/458 (2006.01)

C23C16/50 (2006.01)

H01L21/316 (2006.01)

(30) 優先權：2016/07/27 美國

62/367,260

2017/07/19 美國

15/654,426

(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：錢德拉 哈里賓 CHANDRA, HARIPIN (ID)；雷 新建 LEI, XINJIAN (US)；馬里
卡裘南 艾紐帕馬 MALLIKARJUNAN, ANUPAMA (IN)；金武性 KIM, MOO-
SUNG (KR)

(74) 代理人：陳展俊

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 54 頁

(54) 名稱

用於形成碳摻雜氧化矽膜的矽前驅物化合物及方法、使用及容納有該化合物的用途及容器

(57) 摘要

揭露一種用於製造電子裝置的組合物及其方法。揭露用於沉積一低介電常數(> 4.0)及高的氧灰化抗性的含矽膜例如，但不限於，碳摻雜的氧化矽之化合物及方法。

A composition and method for using the composition in the fabrication of an electronic device are disclosed. Compounds, and methods for depositing a low dielectric constant (> 4.0) and high oxygen ash resistance silicon-containing film such as, without limitation, a carbon doped silicon oxide, are disclosed.

指定代表圖：

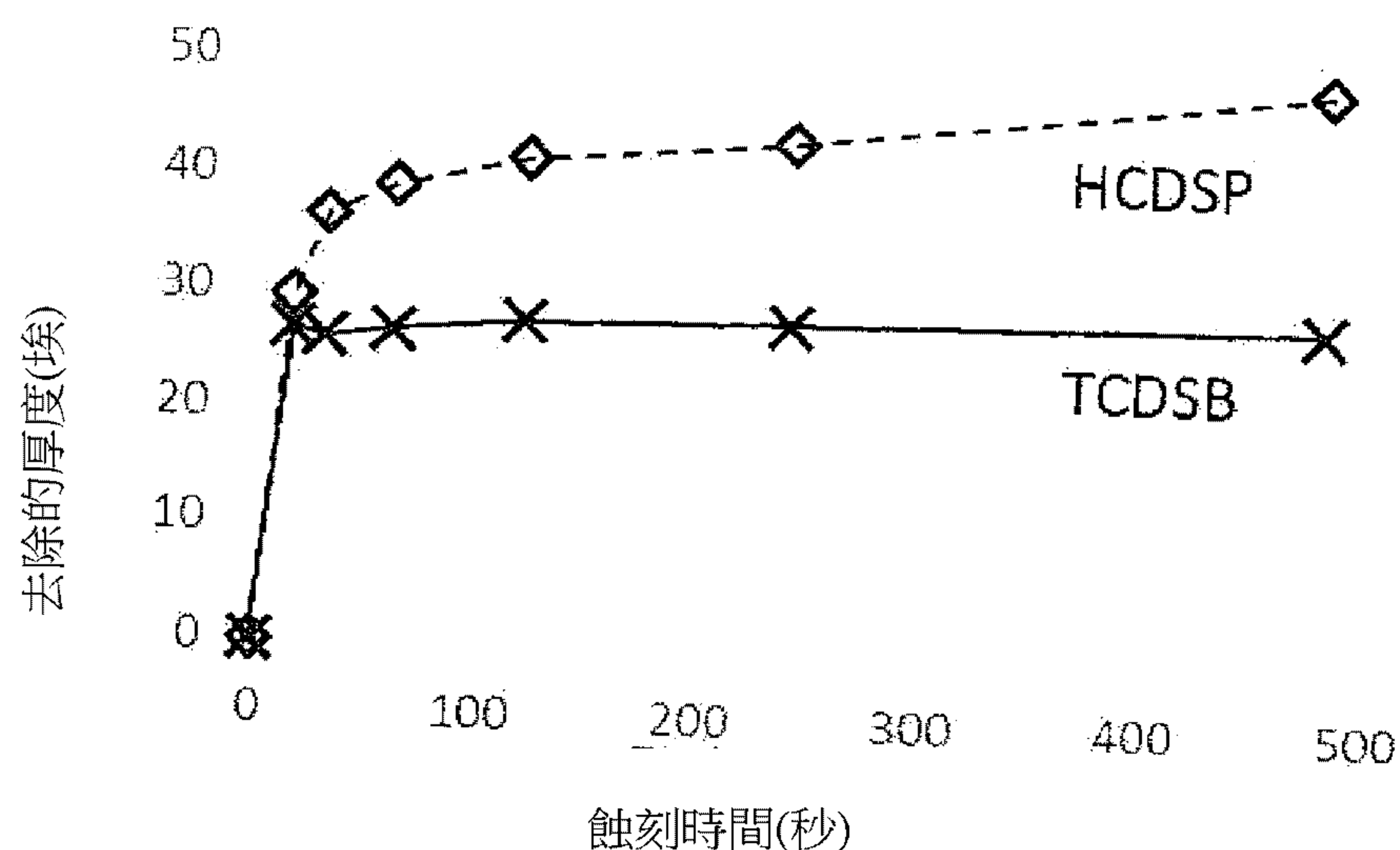


圖 1

【發明摘要】

【中文發明名稱】 用於形成碳摻雜氧化矽膜的矽前驅物化合物及方法、使用及容納有該化合物的用途及容器

【英文發明名稱】 SILICON PRECURSOR COMPOUND AND METHOD FOR FORMING CARBON DOPED SILICON OXIDE FILM, USE OF AND CONTAINER HOUSING THE COMPOUND

【中文】

揭露一種用於製造電子裝置的組合物及其方法。揭露用於沉積一低介電常數(< 4.0)及高的氧灰化抗性的含矽膜例如，但不限於，碳摻雜的氧化矽之化合物及方法。

【英文】

A composition and method for using the composition in the fabrication of an electronic device are disclosed. Compounds, and methods for depositing a low dielectric constant (< 4.0) and high oxygen ash resistance silicon-containing film such as, without limitation, a carbon doped silicon oxide, are disclosed.

【指定代表圖】 圖1

【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】 用於形成碳摻雜氧化矽膜的矽前驅物化合物及方法、使用及容納有該化合物的用途及容器

【英文發明名稱】 SILICON PRECURSOR COMPOUND AND METHOD FOR FORMING CARBON DOPED SILICON OXIDE FILM, USE OF AND CONTAINER HOUSING THE COMPOUND

【技術領域】

【0001】 相關申請案之交互參照

本案請求2016年7月27日申請的第62/367260號申請案之優先權。該第62/367260號申請案的揭示內容在此以引用的方式將其全文併入本文。

【0002】 此揭露之主題事物係有關於2016年2月4日提出的專利合作條約申請案第PCT/US2016/016514號。該第PCT/US2016/016514號申請案之揭示內容在此以引用的方式將其全文併入本文。

【0003】 本文所述的是用於製造電子裝置的組合物及方法。更明確地說，本文所述的是用於沉積一低介電常數(< 4.0)及高的氧灰化抗性的含矽膜例如，但不限於，摻碳的氧化矽、摻碳的氮化矽、摻碳的氧氮化矽之化合物及包含該等化合物的組合物及其方法。

【先前技術】

【0004】 對電子工業內的某些應用而言存在一種需求，即一種用於沉積高碳含量(例如，藉由 X-射線光電子光譜術(XPS)測量時約 10

原子%或更高的碳含量)含矽膜之組合物及其使用方法。

【0005】 美國專利第 8,575,033 號描述將碳化矽膜沉積於基材表面上的方法。該等方法包括氣相碳矽烷前驅物的用途而且可運用電漿強化原子層沉積製程。

【0006】 美國公開案第 2013/022496 號教導一種藉由原子層沉積 (ALD) 將具有 Si-C 鍵的介電膜形成於半導體基材上之方法，其包括：(i) 使前驅物吸附於基材表面上；(ii) 使該被吸附的前驅物與該表面上的反應物氣體反應；及(iii) 重複步驟(i)及(ii)以形成至少具有 Si-C 鍵的介電膜於該基材上。

【0007】 專利合作條約申請案第 WO14134476A1 號描述用於沉積包含 SiCN 及 SiCON 的膜之方法。標準方法涉及使基材表面暴露於第一及第二前驅物，該第一前驅物具有式 $(X_yH_{3-y}Si)_zCH_{4-z}$ 、 $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)(SiX_pH_{2-p})(CH_2)(SiX_yH_{3-y})$ 或 $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)_n(SiX_yH_{3-y})$ ，其中 X 係鹵素，y 具有介於 1 與 3 之間的值，且 z 具有介於 1 與 3 之間的值，p 具有介於 0 與 2 之間的值，且 n 具有介於 2 與 5 之間的值，且該第二前驅物包含還原胺。某些方法也包含使該基材表面暴露於氧來源以提供包含摻碳的氧化矽的膜。

【0008】 Hirose, Y., Mizuno, K., Mizuno, N., Okubo, S., Okubo, S., Yanagida, K. 及 Yanagita, K. (2014) 「半導體裝置、基材加工設備及記錄媒體的製造方法」美國申請案第 2014287596A 號描述一種半導體裝置的製造方法，包括藉由進行一預定次數之循環形成一含矽薄膜、氧及碳在一基材上，該循環包括：供給一包含矽、碳及一鹵素

和具有一 Si-C 鍵結之前驅物氣體，及一第一催化氣體至該基材；及供應一氧化氣體及一第二催化氣體至該基材。

【0009】 Hirose, Y., Mizuno, N., Yanagita, K. and Okubo, S. (2014) 「半導體裝置、基材加工設備及記錄媒體的製造方法」美國專利第 9,343,290 B 號描述一種半導體裝置的製造方法，包括藉由進行一預定次數之循環形成一氧化膜在一基材上。該循環包括：供給一前驅物氣體至該基材；及供應一臭氧氣體至該基材。於供應該前驅物氣體之行動中，該前驅物氣體以不供給一催化氣體至該基材之情況供給至該基材，以及於供應該臭氧氣體之行動中，臭氧以供給胺基催化氣體至該基材之情況供給至該基材。

【0010】 美國專利第 9,349,586 B 號揭露具有一所欲蝕刻抗性及低介電常數之一薄膜。

【0011】 美國公開案第 2015/0044881 A 號描述含添加以高控制能力形成之高濃度的碳之薄膜的形成方法。一種半導體裝置的製造方法，包括藉由進行一預定次數之循環形成一含矽薄膜、碳及一預定元素在一基材上，該預定元素係氮和氧其中之一。該循環包括：供給一包含每一莫耳至少兩個矽原子、碳及一鹵素和具有一 Si-C 鍵結之前驅物氣體至該基材，以及供應含有該預定元素之一改質氣體至該基材。

【0012】 題名為“Highly Stable Ultrathin Carbosiloxane Films by Molecular Layer Deposition”的參考資料，Han, Z.等人，Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117, 19967 教導使用 1,2-雙[(二甲基胺基)二甲基矽烷基]乙烷及臭氧來生長碳矽氧烷膜。熱安定性顯示膜安

定達 40°C 而且於 60°C 下僅有少許厚度損失。

【0013】 Liu et al, Jpn. J. Appl. Phys., 1999, Vol. 38, 3482–3486 教示使用旋上技術沉積的聚倍半矽氧烷上的 H₂ 電漿之使用。該 H₂ 電漿提供穩定的介電常數，及改良膜的熱穩定性及 O₂ 灰化（電漿）處理。

【0014】 Kim et al, Journal of the Korean Physical Society, 2002, Vol. 40, 94 教示 PECVD 碳摻雜氧化矽膜上的 H₂ 電漿處理可改善洩漏電流密度（4-5 數量級）同時介電常數自 2.2 增加至 2.5。經 H₂ 電漿處理之碳摻雜氧化矽膜於氧灰化製程期間具有較少的損壞。

【0015】 Posseme et al, Solid State Phenomena, 2005, Vol. 103-104, 337 教示碳摻雜氧化矽 PECVD 膜上的不同 H₂/惰性電漿處理。H₂ 電漿處理後，k 值未改善，此說明無大量的改善。

【0016】 先前指出的專利、專利申請案及公開案之揭示內容在此以引用方式將其全文併入本文。

【發明內容】

【0017】 本文所述的組合物及方法藉由提供用於沉積形成一共同含矽膜的一組合物或配方，克服先前技術的問題，此含矽膜具有一或多個下列性質：i) 如在稀氫氟酸中量測之蝕刻率小於熱氧化矽(例如 0.45 Å/s 在 1:99 稀 HF)至少 0.5 倍，及以 X 射線光譜測定術(XPS)量測大約碳含量 10 個原子重量百分比 (at. %) 或更大；ii) 氧灰化製程期間或暴露至氧電漿，介電常數及在稀 HF(dHF)之濕蝕刻率較少敏感至損壞，氧灰化抗性可藉由 O₂ 灰化後損壞厚度小於 50 Å 量化，以

dHF 浸泡量測，以及 O₂ 灰化後的膜介電常數低於 4.0；iii) 介電常數小於 4.0；及(iv)所得膜中氯不純物少於 2.0 at. %，較佳少於 1.0 at.%，最佳少於 0.5 at.%。能藉由本發明達成的所欲性質，更詳細說明於以下範例。

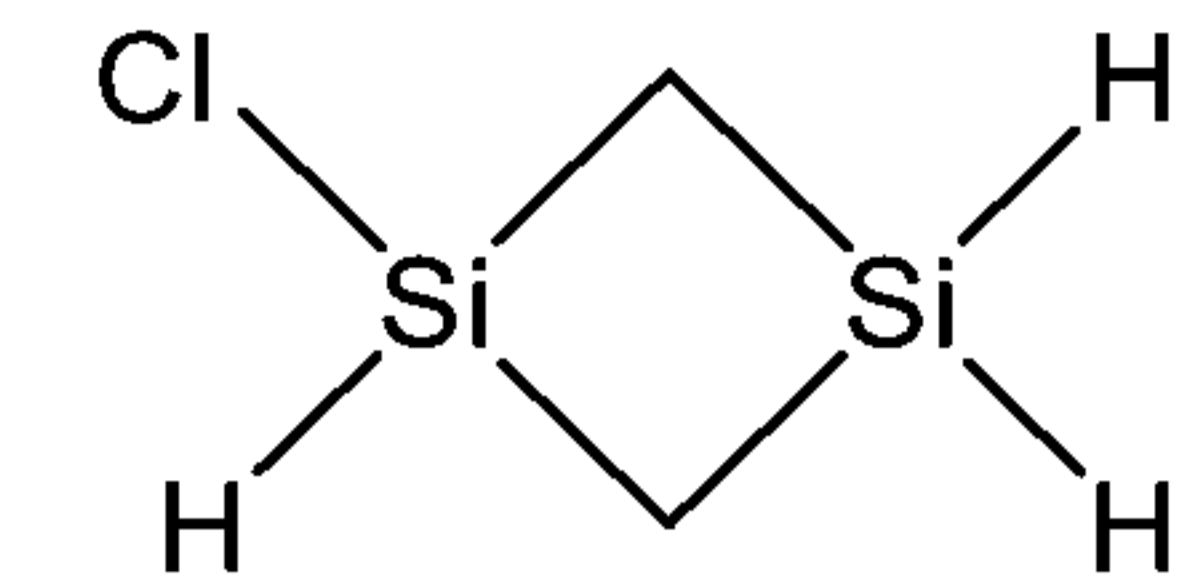
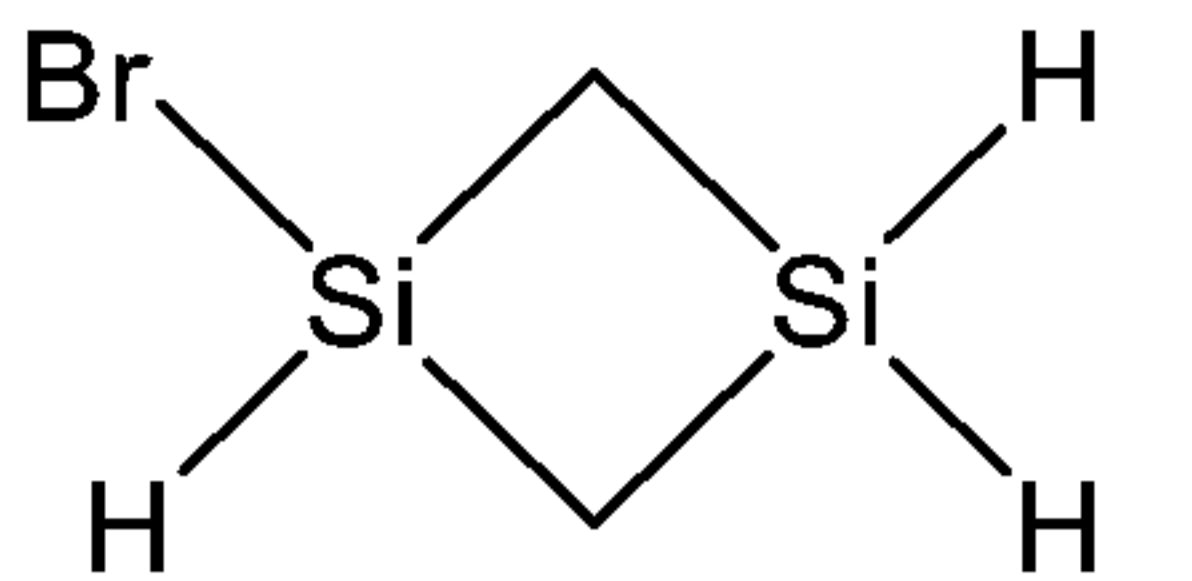
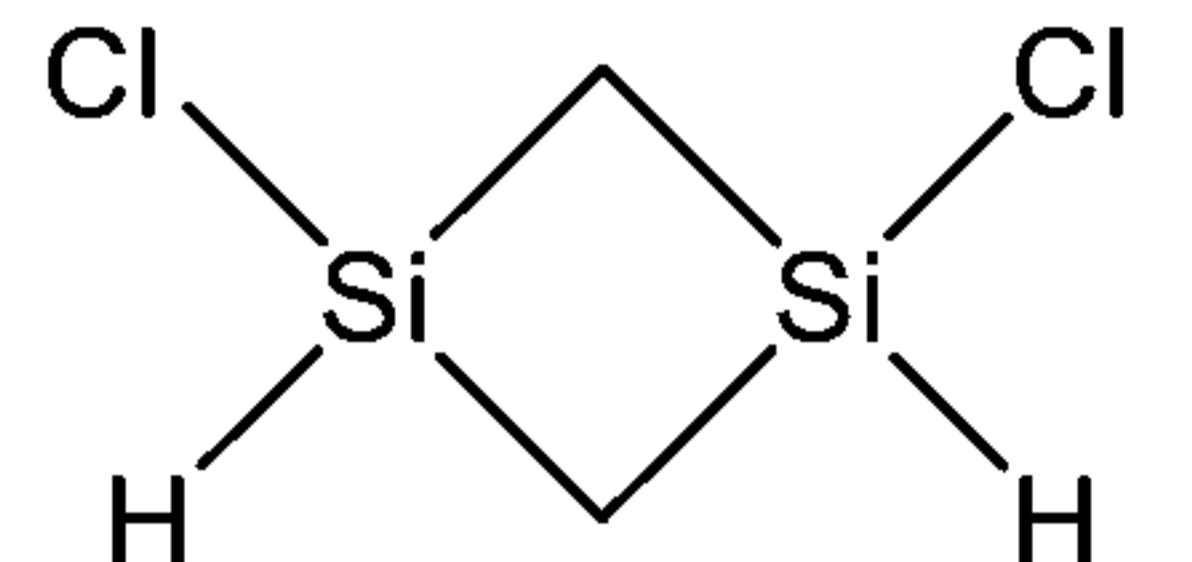
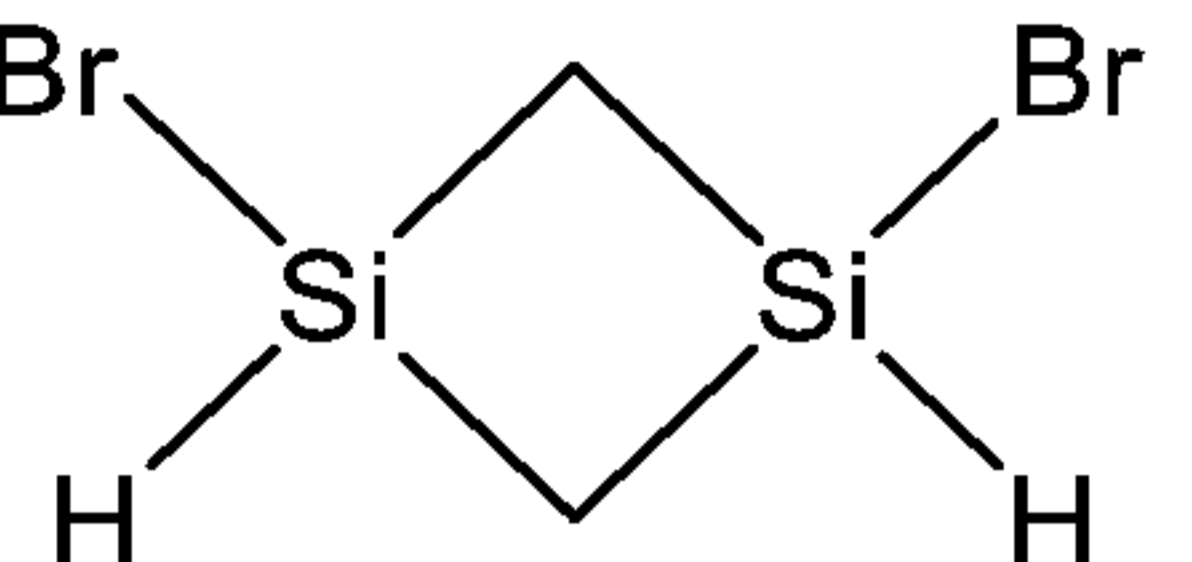
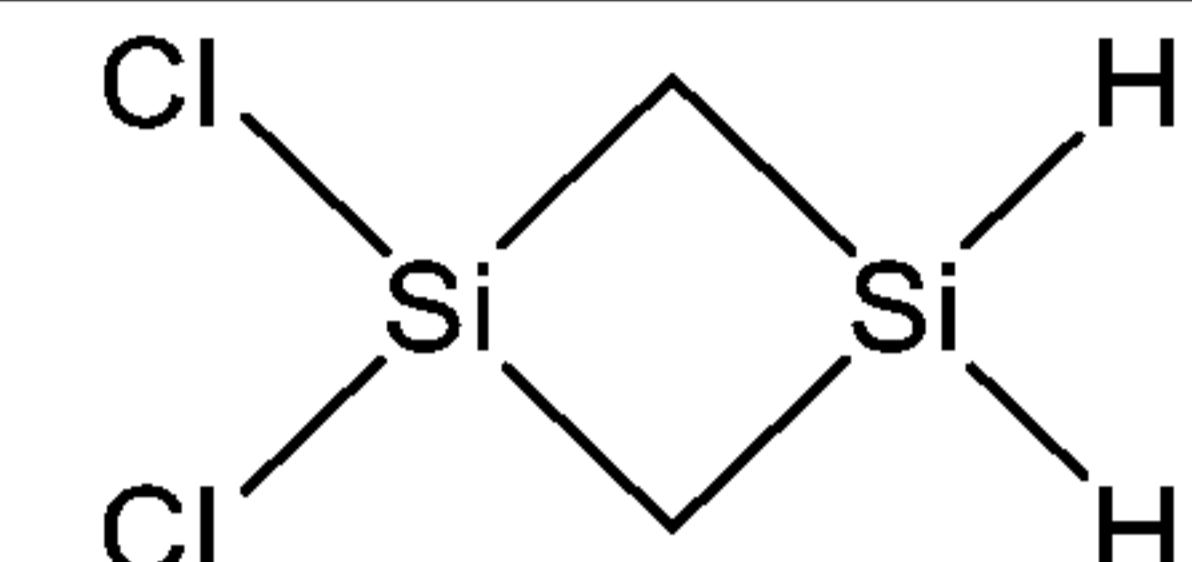
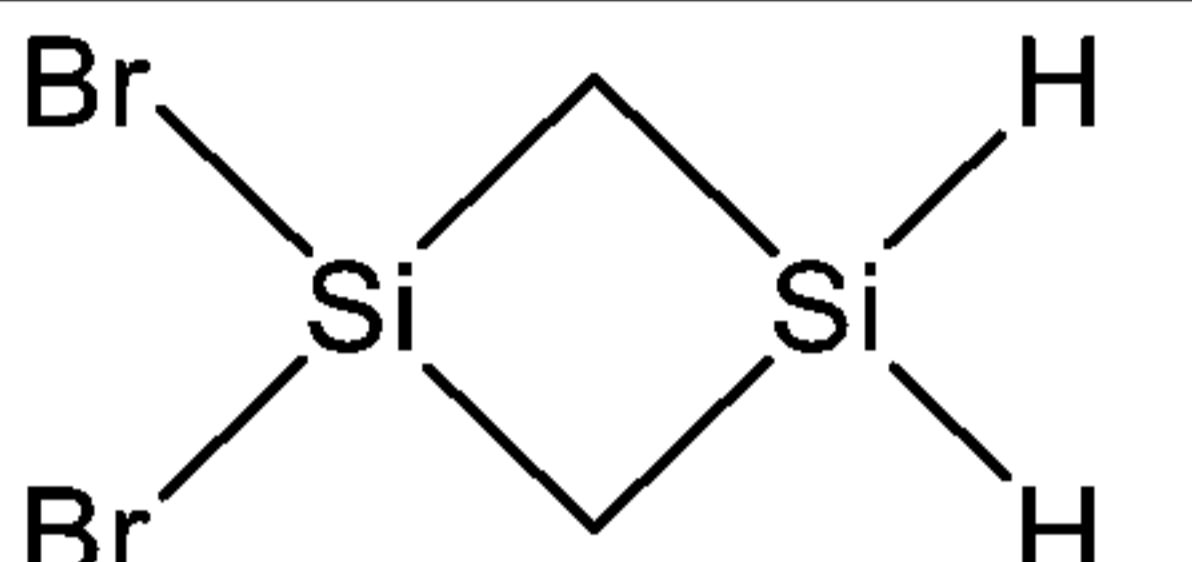
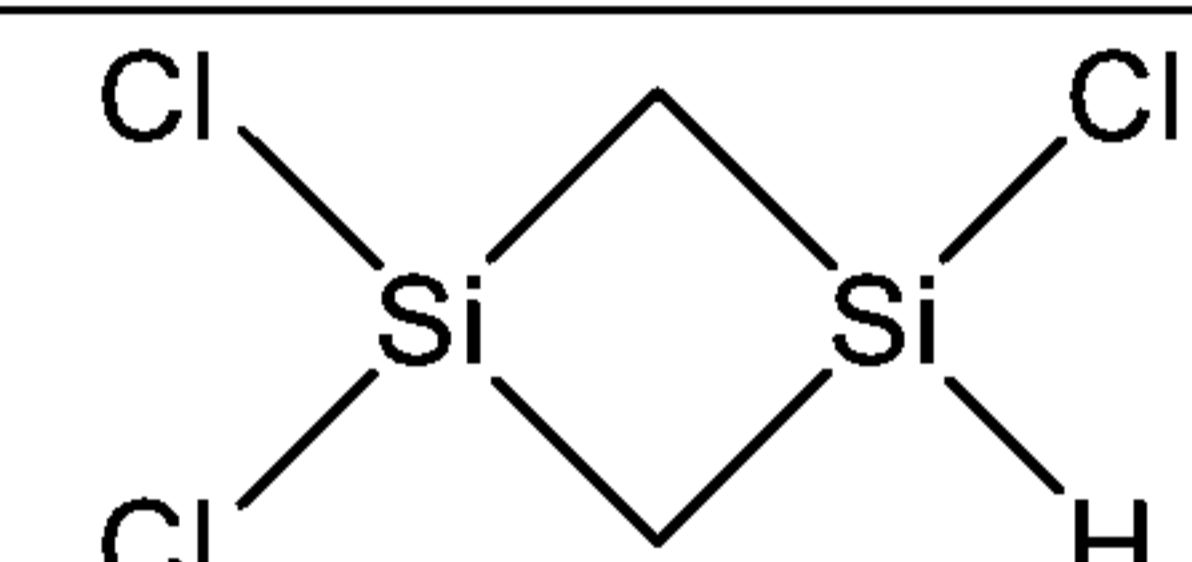
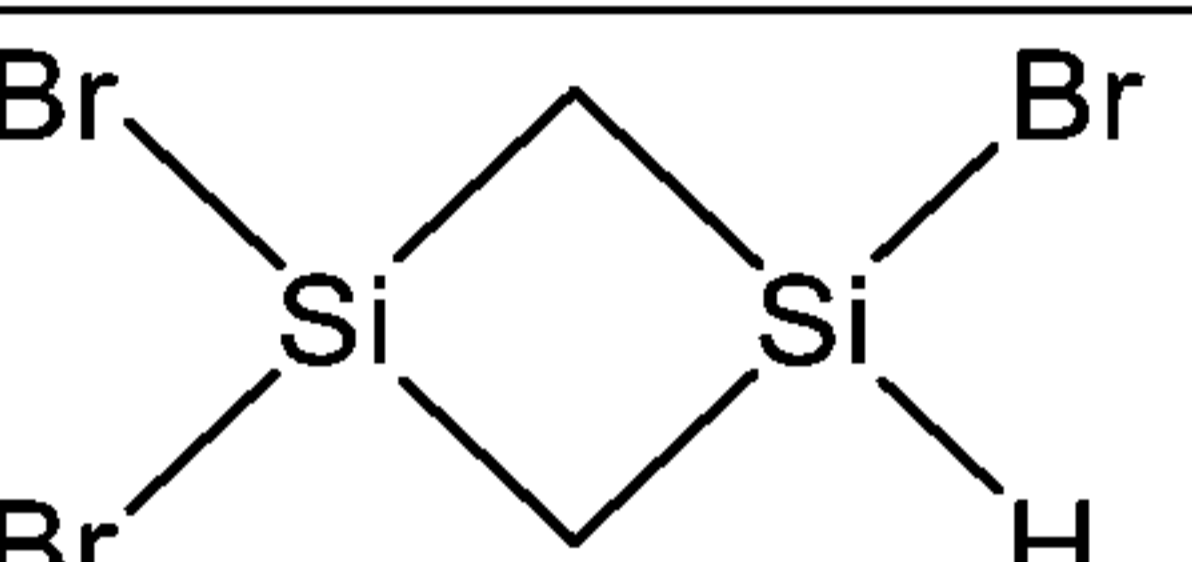
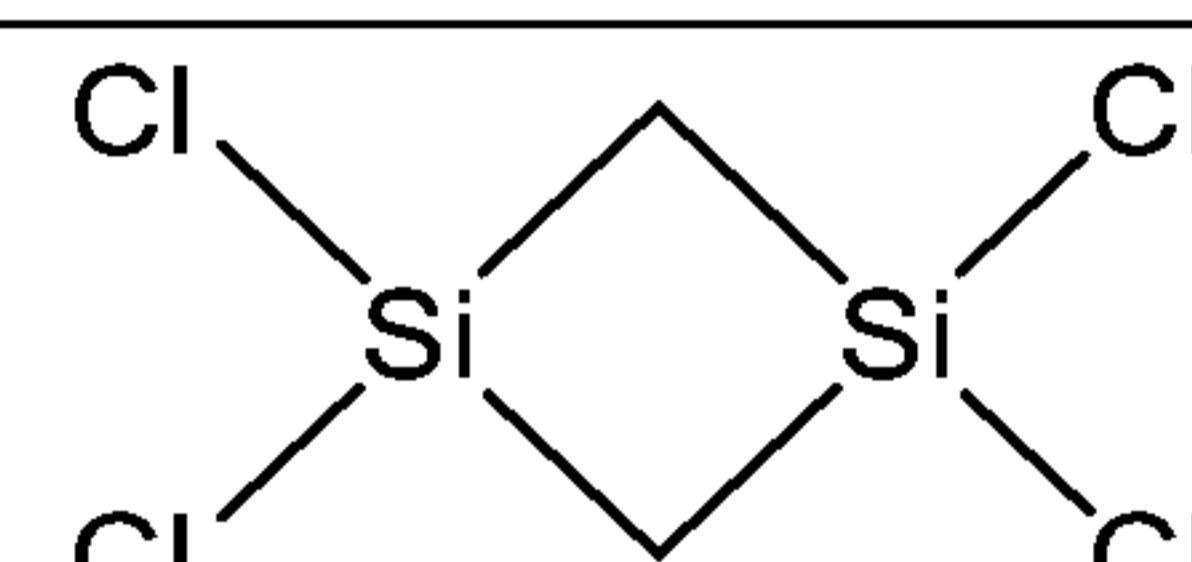
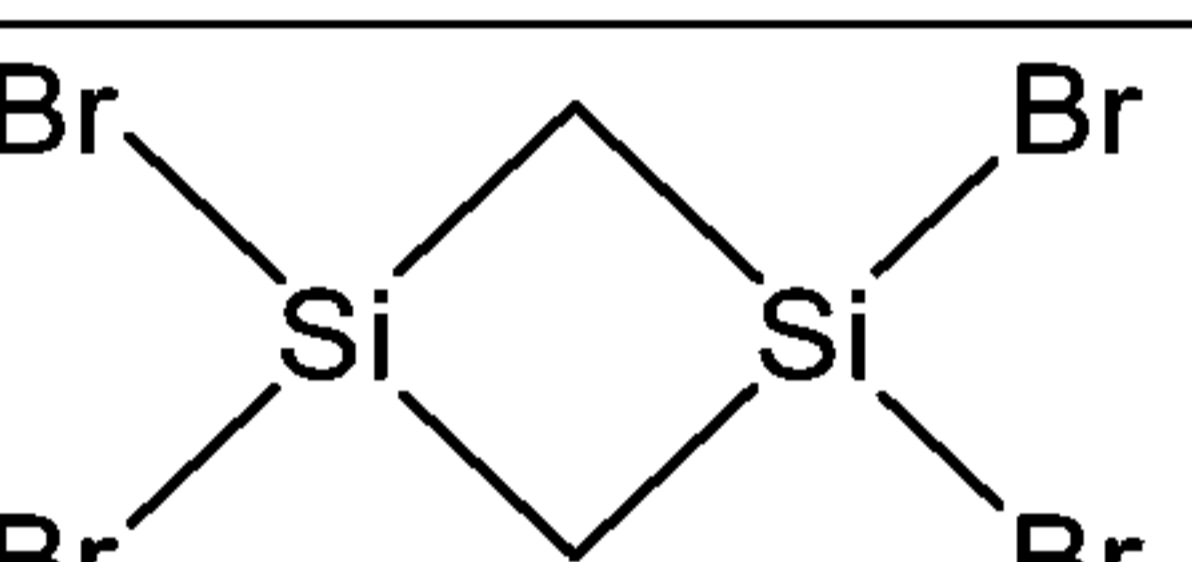
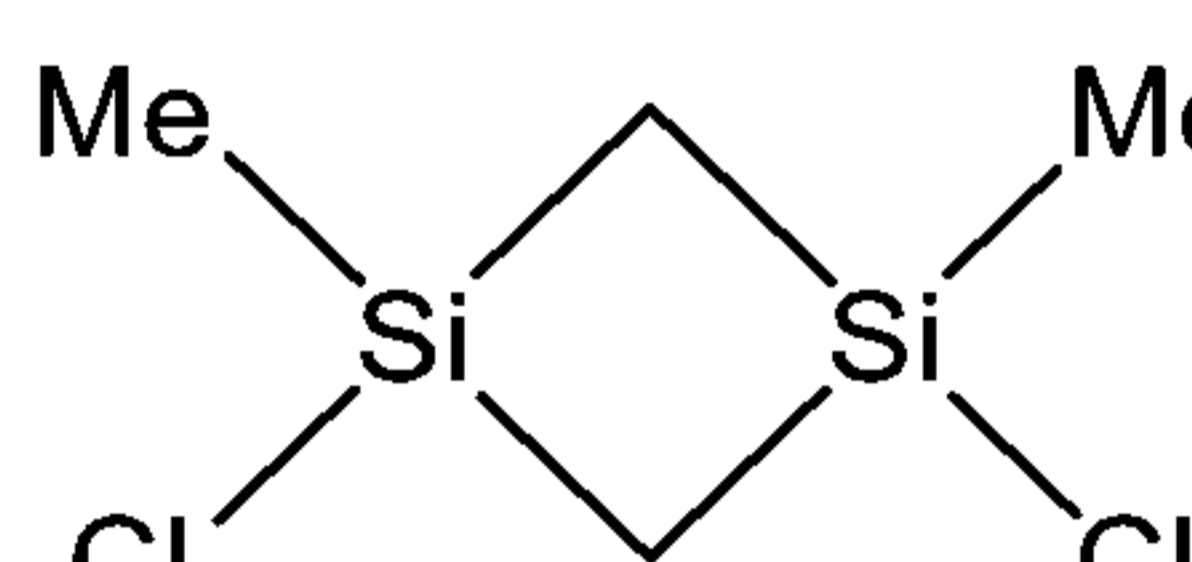
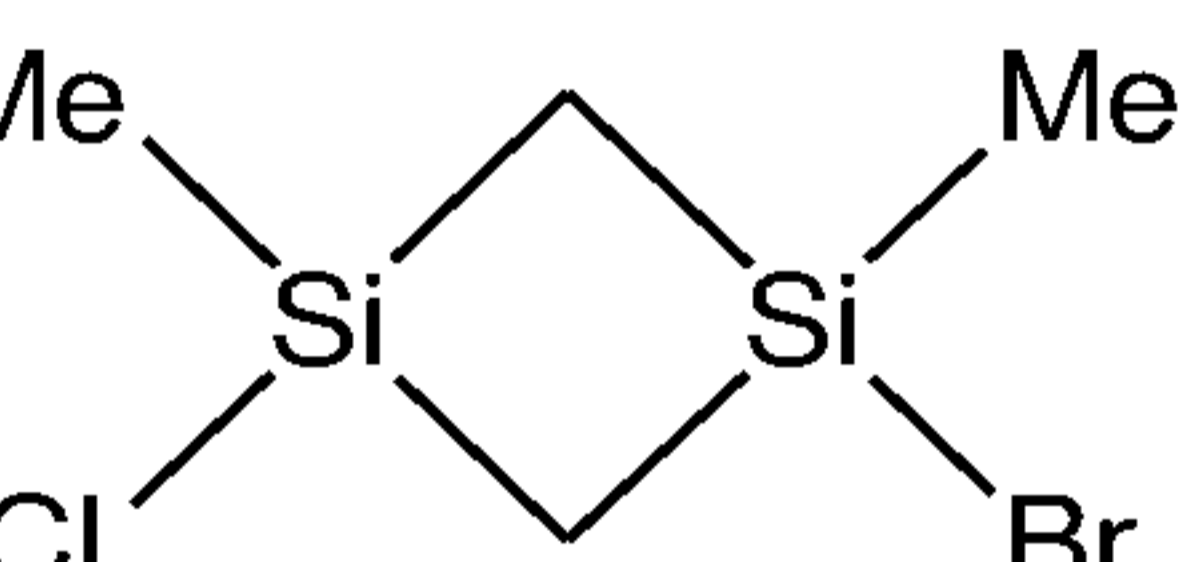
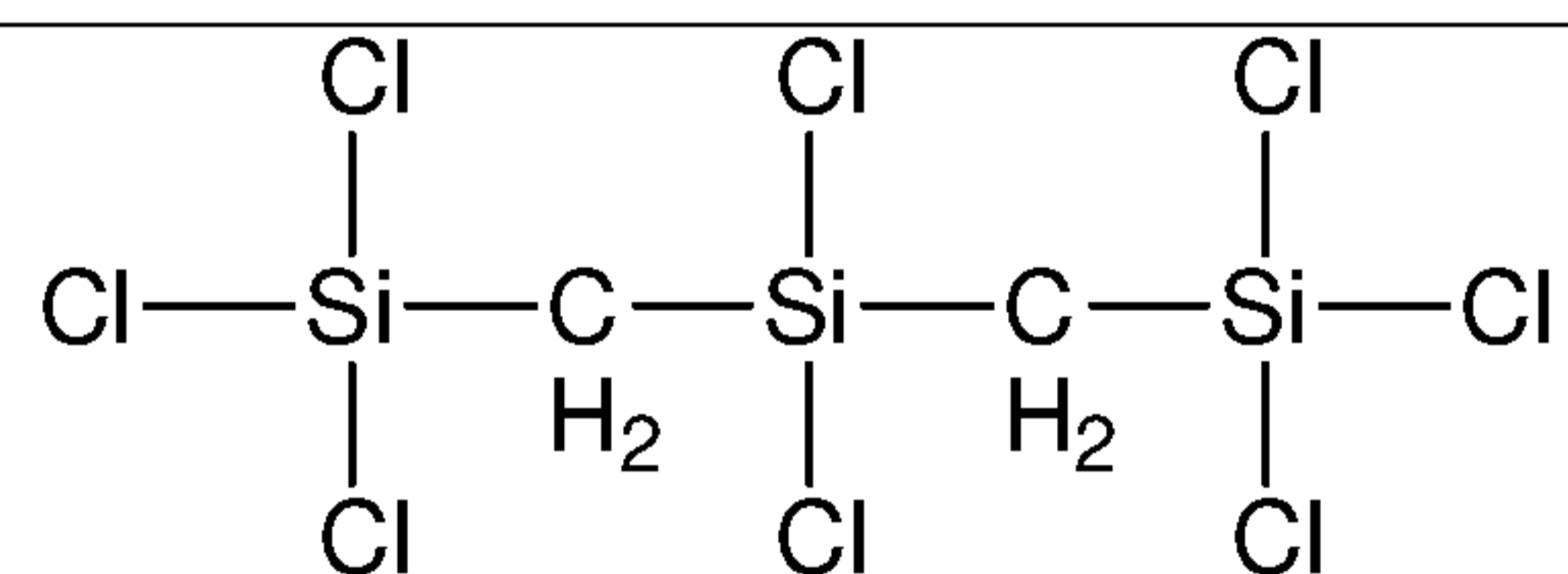
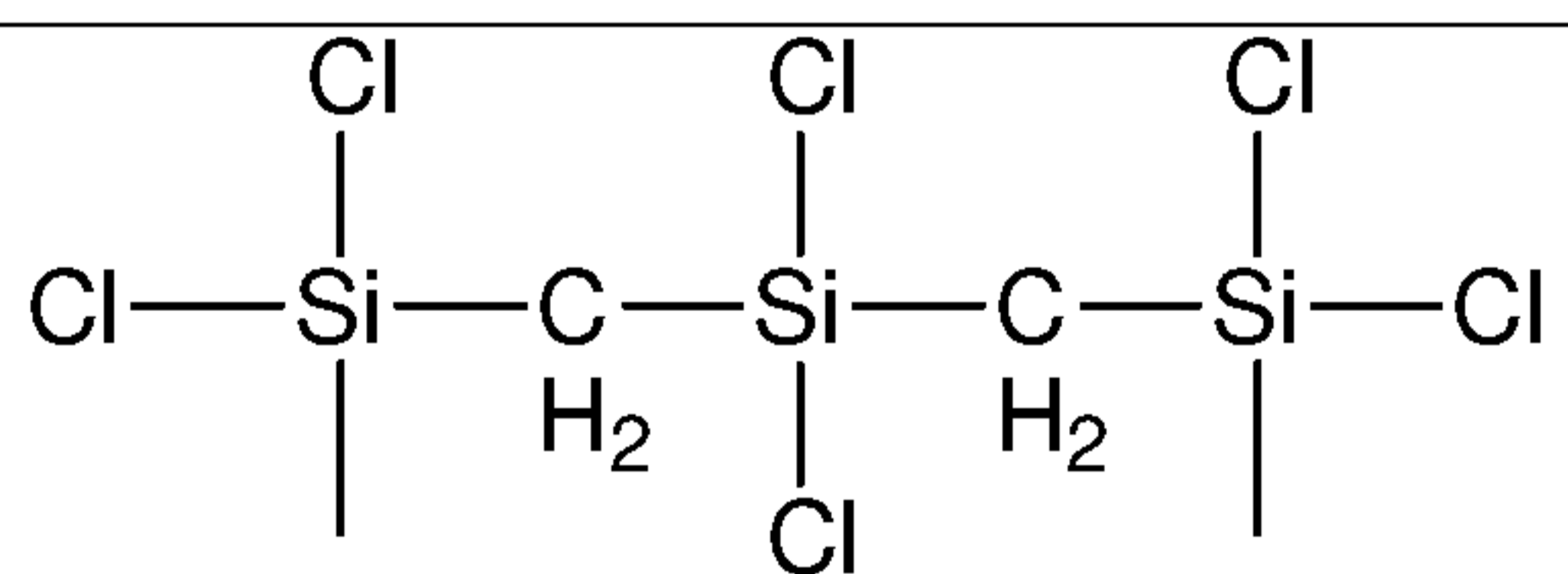
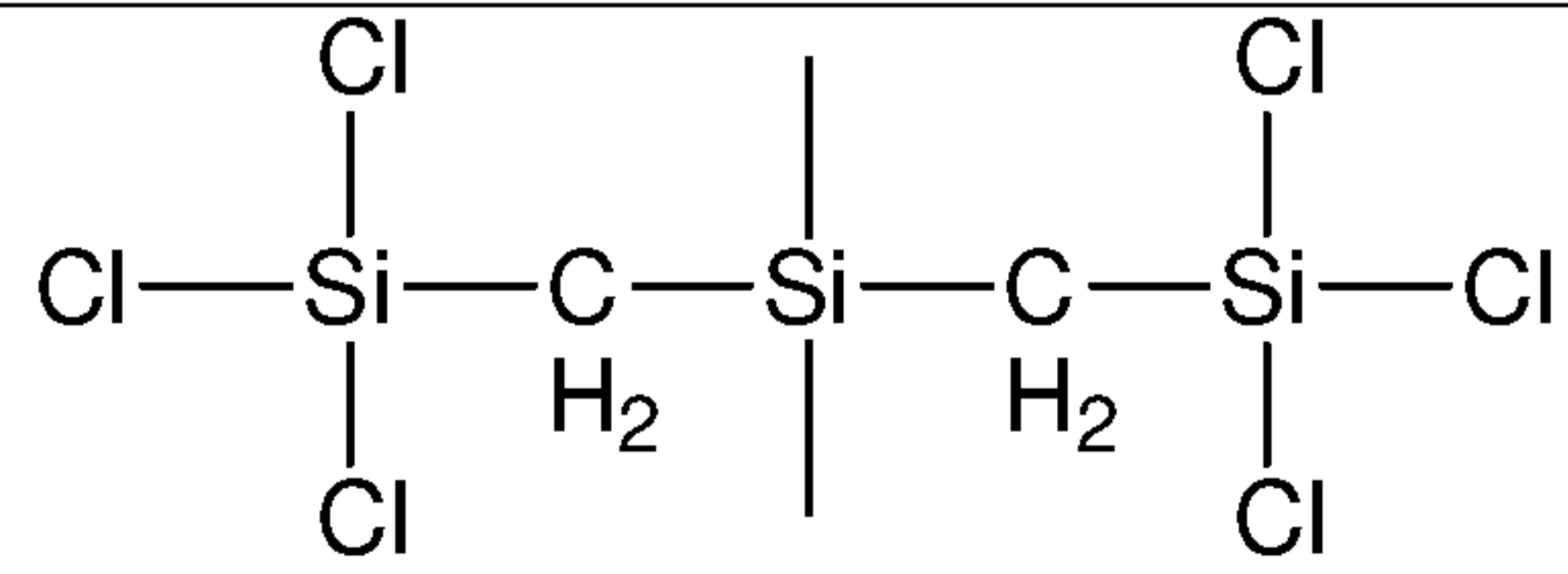
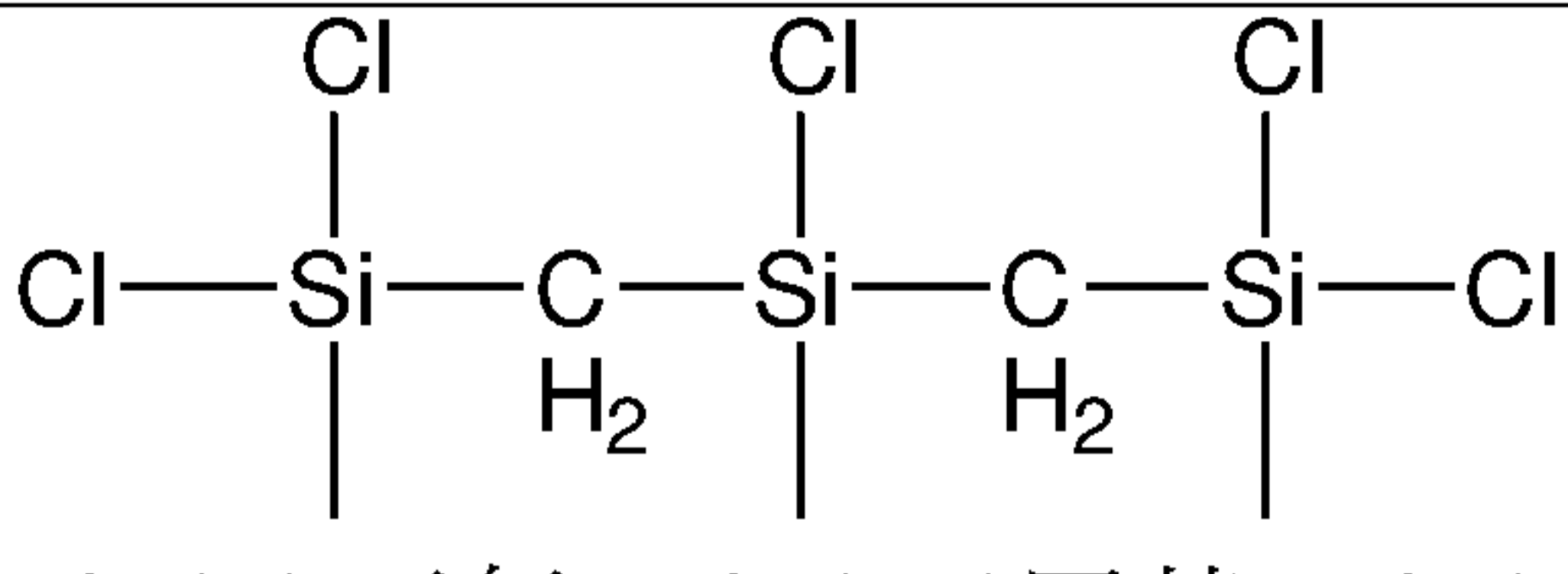
【0018】 在一特別具體例，本文所述之組合物可用於使用熱原子層沉積（ALD）沉積碳摻雜矽氧化膜的方法。

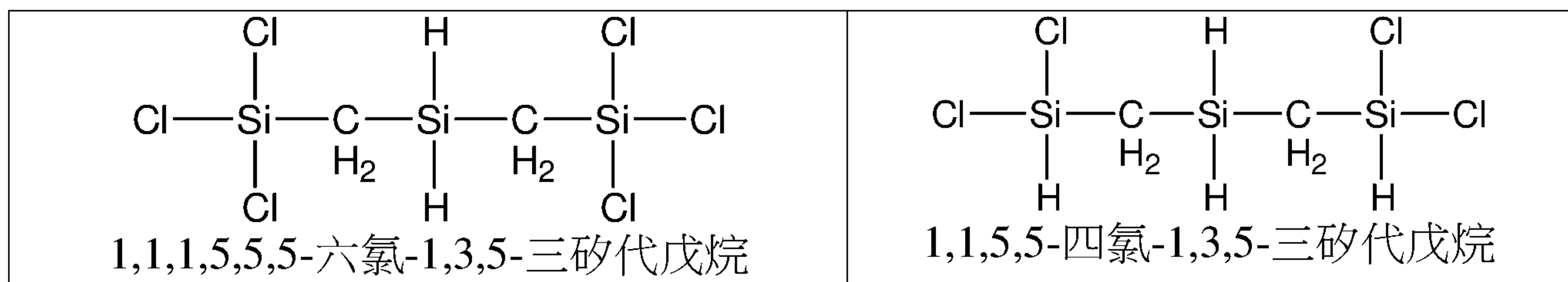
【0019】 在一態樣，用於沉積一含矽膜的組合物包括：（a）至少一具有一 Si-C-Si 或二 Si-C-Si 鍵聯的直鏈或環狀矽前驅物化合物，列在表 1 及表 2。

表 1. 具有一 Si-C-Si 鍵聯的矽前驅物

$\begin{array}{c} \text{Cl} & & \text{Cl} \\ & & \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-\text{Cl} \\ & \text{H}_2 & \\ \text{Cl} & & \text{Cl} \end{array}$ <p>1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二矽代丙烷</p>	$\begin{array}{c} \text{Cl} & & \text{Cl} \\ & & \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-\text{Cl} \\ & \text{H} & \\ \text{Cl} & & \text{Cl} \end{array}$ <p>1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二矽代丙烷</p>
$\begin{array}{c} \text{Cl} & & \text{Cl} \\ & & \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-\text{Cl} \\ & & \\ \text{Cl} & & \text{Cl} \end{array}$ <p>1,1,1,3,3,3-六氯-2,2-二甲基-1,3-二矽代丙烷</p>	$\begin{array}{c} \text{Cl} & & \text{Cl} \\ & & \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-\text{Cl} \\ & \text{H} & \\ \text{Cl} & & \text{Cl} \end{array}$ <p>1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二矽代丙烷</p>

表 2. 具有二 Si-C-Si 鍵聯的矽前驅物

 <p>1-氯-1,3-二矽代環丁烷</p>	 <p>1-溴-1,3-二矽代環丁烷</p>
 <p>1,3-二氯-1,3-二矽代環丁烷</p>	 <p>1,3-二溴-1,3-二矽代環丁烷</p>
 <p>1,1-二氯-1,3-二矽代環丁烷</p>	 <p>1,1-二溴-1,3-二矽代環丁烷</p>
 <p>1,1,3-三氯-1,3-二矽代環丁烷</p>	 <p>1,1,3-三溴-1,3-二矽代環丁烷</p>
 <p>1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷</p>	 <p>1,1,3,3-四溴-1,3-二矽代環丁烷</p>
 <p>1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二矽代環丁烷</p>	 <p>1-氯-3-溴-1,3-二甲基-1,3-二矽代環丁烷</p>
 <p>1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三矽代戊烷</p>	 <p>1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三矽代戊烷</p>
 <p>1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三矽代戊烷</p>	 <p>1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三矽代戊烷</p>



【0020】 以及本發明之至少一態樣，(b) 至少一溶劑。於本文所述組合物的某些具體例，範例性的溶劑可包括，但不限於，醚類、叔胺、烷基烴、芳香烴、矽氧烷、叔胺醚及其之組合。於某些具體例，矽化物沸點及該溶劑沸點之間的差異係 40°C 或更少，小於約 30°C 及於一些情況小於約 20°C，較佳小於 10°C。

【0021】 於另一態樣，提供一種用於沉積選自碳摻雜氮化矽膜及碳摻雜氮氧化矽膜之一膜在一基材的至少一表面上的方法，包括：放置該基材於一反應器中；加熱該反應器至範圍自約 25°C 至約 550°C 的一或多個溫度；將包括選自列在表 1 及表 2 的矽前驅物及其之組合之至少一化合物的一前驅物導入該反應器中；將氮源導入該反應器中與至少一部份的該前驅物反應以形成一碳摻雜氮化矽膜；及於範圍自約 25°C 至 1000°C 或自約 100°C 至 400°C 的一或多個溫度，使用一氧源處理該碳摻雜氮化矽膜，於條件下充分將該碳摻雜氮化矽膜轉換為該膜。於某些具體例，該碳摻雜氮氧化矽膜或該碳摻雜氮化矽膜具有以 XPS 量測大約 10 個原子重量百分比 (at. %) 或更大的一碳含量，及如在稀氫氟酸中量測之蝕刻率小於熱氧化矽至少 0.5 倍。

【0022】 假如需要，本發明更包含使用氫或氫/惰性電漿於 25°C 至 600°C 處理該碳摻雜含矽膜。

【0023】 本發明之一態樣係有關一種組合物，包括：

第7頁，共 48 頁(發明說明書)

(a) 至少一直鏈或環狀矽前驅物化合物具有一 Si-C-Si 或二 Si-C-Si 鍵聯選自由 1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二矽代丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二矽代丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2,2-二甲基-1,3-二矽代丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二矽代丙烷、1-氯-1,3-二矽代環丁烷、1-溴-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二氯-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二溴-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二矽代環丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二矽代環丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,5,5-四氯-1,3,5-三矽代戊烷組成的族群；及

(b) 至少一溶劑。

【0024】 本發明之另一態樣係有關一種用於形成碳摻雜氧化矽膜的方法，該碳摻雜氧化矽膜具有藉由熱原子層沉積製程形成範圍自 15 原子%至 30 原子%的碳含量，該方法包括：

- a) 放置包含有一表面特徵之一或多個基材於一反應器中；
- b) 加熱該反應器至範圍自環境溫度至約 550°C 的一或多個溫度，以及選擇性地維持該反應器於 100 托或更少之壓力；
- c) 將選自由以下至少一具有二 Si-C-Si 鍵聯的矽前驅物組成的族群導入該反應器中，1-氯-1,3-二矽代環丁烷、1-溴-1,3-二矽代環丁

烷、1,3-二氯-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二溴-1,3-二矽代環丁烷、
 1,1,3-三氯-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二矽代環丁烷、
 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二矽代環丁烷、
 1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二矽代環丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二矽
 代環丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,3,3,5,5-六氯-
 1,5-二甲基-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三
 矽代戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三矽代戊烷、
 1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,5,5-四氯-1,3,5-三矽代戊
 烷；

d) 使用一惰性氣體清洗；

e) 提供一氮源於該反應器中與該表面反應以形成一碳摻雜氮化
 矽膜；

f) 使用一惰性氣體清洗以去除反應的副產物；

g) 重複步驟 c 至 f 以提供該碳摻雜氮化矽膜之一所欲的厚度；

h) 於範圍自環境溫度至 1000°C 或自約 100°C 至 400°C 的一或
 多個溫度，使用一氧源處理所得的該碳摻雜氮化矽膜，將該碳摻雜氮
 化矽膜轉換為一碳摻雜氧化矽膜；及

i) 將該碳摻雜氧化矽膜暴露至一包含氫的電漿以提供後沉積。

【0025】 於本發明之一態樣，該基材包括矽或鍺摻雜矽或溴摻雜
 矽或高 k 材料，以及後續沉積發明的碳摻雜氧化矽膜，一膜包括沉積
 的氮化矽或氧化矽。

【0026】 本發明之又一態樣係有關具有小於約 4 的 k 值之一膜，

基於 XPS 量測，碳含量至少約 10 原子%，較佳 15 原子%或更大，最佳 20 原子%或更大及，於另一態樣，該發明的膜可根據任何的該發明方法形成。由於碳含量對於降低濕蝕刻率及增加灰化抗性係一重要因素，用於本發明之碳含量範圍以 XPS 量測係自 10 原子%至 40 原子%，較佳 15 原子%至 30 原子%，及最佳 20 原子%至 35 原子%。

【0027】 本發明之另一態樣係有關容納本發明組合物的不鏽鋼容器。

【0028】 本發明之具體例可以單獨使用或以彼此不同的組合使用。

【圖式簡單說明】

【0029】 圖1係電漿處理接著氧灰化之後之1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二矽代丙烷 (HCDSP) 及 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷 (TCDSB) 碳摻雜氧化矽膜的蝕刻量變曲線之比較，顯示來自TCDSB的碳摻雜氧化矽膜較HCDSP者提供更高的灰化抗性。

【實施方式】

【0030】 本文所述的是藉由一沉積製程來沉積摻碳(例如，藉由 XPS 測量時具有約 10 原子%或更高)的含矽膜之矽前驅物化合物及組合物及包含其的方法，該沉積製程例如，但不限於，熱原子層沉積製程。利用本文所述的組合物及方法所沉積之膜顯現極低蝕刻速率，於稀氫氟酸中測量的蝕刻速率係低於熱氧化矽至少 0.5 倍(例如，於稀

HF(0.5 wt.%)中約 0.20 Å/s 或更低或約 0.15 Å/s 或更低)，或低於熱氧化矽至少 0.1 倍的蝕刻速率，或低於熱氧化矽至少 0.01 倍的蝕刻速率，但另一方面顯現其他可調整性質例如，但不限於，密度、介電常數、折射率及元素組成的多變性。

【0031】 在某些具體實施例中，本文所述的矽前驅物及其使用方法依下列方式增添一或更多所述的特徵。首先，原沉積的反應性摻碳的氮化矽膜係利用包含 Si-C-Si 鍵聯及氮來源的矽前驅物形成。咸相信該矽前驅物的 Si-C-Si 鍵聯留在所產生的原沉積膜中並且提供藉由 XPS 測量時至少 10 原子%或更高的高碳含量（例如約 20 至約 30 原子%，約 10 至約 20 原子%，及某些情形下約 10 至約 15 原子%的碳）。其次，當該原沉積膜暴露於氧來源(例如水)時，無論是在該沉積製程期間間歇地、沉積後處理或其組合時，會將該膜中的至少一部分或全部氮含量轉化成氧以提供選自摻碳的氧化矽或摻碳的氧氮化矽膜中的一種膜。該原沉積膜中的氮係以一或更多含氮副產物例如氨或胺基般釋出。

【0032】 在此或其它具體實施例中，最終的膜係多孔性而且具有約 1.7 克/立方公分(g/cc)或更小的密度及於 0.5 wt.%稀氫氟酸中測量時 0.20 Å/s 或更小的蝕刻速率。

【0033】 於一具體例，用於沉積含矽膜之組合物，包括：(a) 至少一矽前驅物化合物具有一 Si-C-Si 或二 Si-C-Si 鍵聯選自由 1,1,1,3,3,3-六氟-1,3-二矽代丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-1,3-二矽代丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-二甲基-1,3-二矽代丙烷、1,1,1,3,3,3-

六氯-2-乙基-1,3-二矽代丙烷、1-氯-1,3-二矽代環丁烷、1-溴-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二氯-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二溴-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二溴-1,3-二甲基-1,3-二矽代環丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,5,5-四氯-1,3,5-三矽代戊烷組成的族群；及(b)至少一溶劑。於本文所述之組合物的某些具體例，範例性的溶劑可包括，但不限於，醚類、叔胺、烷基烴、芳香烴、叔胺醚類、矽氧烷及其之組合。於某些具體例，該具有一 Si-C-Si 或二 Si-C-Si 鍵聯之化合物沸點及該溶劑沸點之間的差異係 40°C 或更少。於溶劑中的矽前驅物化合物之重量%可自 1 至 99 重量%、或 10 至 90 重量%、或 20 至 80 重量%、或 30 至 70 重量%、或 40 至 60 重量%、或 50 至 50 重量%變化。於一些具體例，該組合物可使用傳統的直接液體注射設備及方法，藉由直接液體注射遞送至用於含矽膜之一反應器室。

【0034】 本文所述方法之一具體例，該具有範圍自 5 原子%至 20 原子%的碳含量的碳摻雜氧化矽膜係使用一熱原子層沉積製程沉積及包含氫之一電漿以改善膜性質。於此具體例，該方法包括：

- a. 放置包含有一表面特徵之一或多個基材於一反應器中；

- b. 加熱該反應器至範圍自環境溫度至約 550°C 的一或多個溫度，以及選擇性地維持該反應器於 100 托或更少之壓力；
- c. 將選自由以下至少一具有一 Si-C-Si 鍵聯的矽前驅物組成的族群導入該反應器中，1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二矽代丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二矽代丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2,2-二甲基-1,3-二矽代丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二矽代丙烷；
- d. 使用一惰性氣體清洗藉以去除未反應的矽前驅物，及形成包含該清洗氣體及矽前驅物之組合物；
- e. 提供一氮源於該反應器中與該表面反應以形成一碳氮化矽膜；
- f. 使用惰性氣體清洗以去除反應的副產物；
- g. 重複步驟 c 至 f 以提供該碳摻雜氮化矽膜之一所欲的厚度；
- h. 在現址或在另一室，於範圍自約環境溫度至 1000°C 或自約 100°C 至 400°C 的一或多個溫度，使用一氧源處理該碳摻雜氮化矽膜以提供後沉積處理，將該碳摻雜氮化矽膜轉換為一碳摻雜氧化矽膜；
及
- i. 將該碳摻雜氧化矽膜暴露至一包含氫的電漿以提供後沉積，改善膜性質或改善至少一膜性質；
- j. 於溫度自 400°C 至 1000°C 或一 UV 光源，使用一突發式退火選擇性地後沉積處理該碳摻雜氧化矽膜。於此或其他具體例，該 UV 暴露步驟可於膜沉積期間進行，或一旦沉積被完成便進行。

【0035】 於一具體例，該基材包括至少一特徵，其中該特徵包含具有高寬比 1:9、開口 180 奈米之一圖案溝渠。

【0036】 本文所述方法之一具體例，該具有範圍自 15 原子%至 30 原子%的碳含量的碳摻雜氧化矽膜係使用熱原子層沉積製程沉積及包含氫的電漿以改善膜性質。於此具體例，該方法包括：

a. 放置包含有一表面特徵之一或多個基材於一反應器中（例如，放入一傳統的原子層沉積製程反應器）；

b. 加熱該反應器至範圍自環境溫度至約 550°C 的一或多個溫度，以及選擇性地維持該反應器於 100 托或更少之壓力；

c. 將選自由以下至少一具有二 Si-C-Si 鍵聯的矽前驅物組成的族群導入該反應器中，1-氯-1,3-二矽代環丁烷、1-溴-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二氯-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二溴-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二矽代環丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二矽代環丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,5,5-四氯-1,3,5-三矽代戊烷；

d. 使用一惰性氣體清洗；

e. 提供一氮源進入該反應器中與該表面反應以形成一碳氮化

矽膜；

f. 使用惰性氣體清洗以去除反應的副產物；

g. 重複步驟 c 至 f 以提供該碳摻雜氮化矽膜之一所欲的厚

度；

h. 在現址或在另一室，於範圍自約環境溫度至 1000°C 或自約 100°C 至 400°C 的一或多個溫度，使用一氧源處理該碳摻雜氮化矽膜以提供後沉積處理，將該碳摻雜氮化矽膜轉換為一碳摻雜氧化矽

膜；

i. 將該碳摻雜氧化矽膜暴露至一包含氫的電漿以提供後沉積，改善至少一膜的物理性質。

j. 於溫度自 400°C 至 1000°C 或一 UV 光源，使用一熱退火選擇性地後沉積處理該碳摻雜氧化矽膜。於此或其他具體例，該 UV 暴露步驟可於膜沉積期間進行，或一旦沉積被完成便進行。

【0037】 本文所述方法之又一具體例，該含矽膜係使用一熱原子層沉積製程及包含氮或有機胺之一觸媒沉積。於此具體例，該方法包括：

a. 放置包含有一表面特徵之一或多個基材於一反應器中；

b. 加熱該反應器至範圍自環境溫度至約 150°C 的一或多個溫度，以及選擇性地維持該反應器於 100 托或更少之壓力；

c. 將選自以下群組的至少一具有一或二 Si-C-Si 鍵聯的矽前驅物及一觸媒導入該反應器中，該群組由 1,1,1,3,3,3-六氟-1,3-二矽代丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-1,3-二矽代丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-

2,2-二甲基-1,3-二矽代丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二矽代丙烷、1-氯-1,3-二矽代環丁烷、1-溴-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二氯-1,3-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二溴-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二矽代環丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二矽代環丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,5,5-四氯-1,3,5-三矽代戊烷所組成；

- d. 使用一惰性氣體清洗；
- e. 提供水的蒸氣進入該反應器中與前驅物及觸媒反應以形成一碳摻雜氧化矽原沉積膜；
- f. 使用惰性氣體清洗以去除反應的副產物；
- g. 重複步驟 c 至 f 以提供該碳摻雜氧化矽膜之一所欲的厚度；
- h. 將該加工膜暴露至一包含氫的電漿以提供後沉積，改善膜性質或改善至少一膜性質；
- i. 於溫度自 400°C 至 1000°C 或一 UV 光源，使用一突發式退火選擇性地後沉積處理該碳摻雜氧化矽膜。於此或其他具體例，該 UV 暴露步驟可於膜沉積期間進行，或一旦沉積被完成便進行。

【0038】 於此或其他具體例，該觸媒係選自諸如吡啶、呱嗪、

氨、三乙胺或其他有機胺類之一路易士鹼。該路易士鹼蒸氣的量係為於步驟 c 期間該矽前驅物蒸氣用量的至少一當量。

【0039】 於某些具體例，所得的碳摻雜氧化矽膜在暴露至氫電漿處理之前，係暴露至具有 Si-Me 或 Si-H 或兩者之有機胺矽烷或氯矽烷，以形成一疏水性薄膜。適當的有機胺矽烷包括，但不限於，二乙胺三甲基矽烷、二甲胺三甲基矽烷、乙甲胺三甲基矽烷、叔丁基胺三甲基矽烷、異丙基胺三甲基矽烷、二異丙基胺三甲基矽烷、吡咯烷三甲基矽烷、二乙胺二甲基矽烷、二甲胺二甲基矽烷、叔丁基胺二甲基矽烷、異丙基胺二甲基矽烷、二異丙基胺二甲基矽烷、吡咯烷二甲基矽烷、雙(二乙胺)二甲基矽烷、雙(二甲胺)二甲基矽烷、雙(乙甲胺)二甲基矽烷、雙(二異丙胺)二甲基矽烷、雙(異丙胺)二甲基矽烷、雙(叔丁基胺)二甲基矽烷、二吡咯烷二甲基矽烷、雙(二乙胺)二乙基矽烷、雙(二乙胺)甲基乙炔基矽烷、雙(乙甲胺)甲基乙炔基矽烷、雙(二異丙基胺)甲基乙炔基矽烷、雙(異丙基胺)甲基乙炔基矽烷、雙(叔丁基胺)甲基乙炔基矽烷、二吡咯烷甲基乙炔基矽烷、2,6-二甲基吡啶基甲基矽烷、2,6-二甲基吡啶基二甲基矽烷、2,6-二甲基吡啶基三甲基矽烷、三(二甲胺)苯基矽烷、三(二甲胺)甲基矽烷、二異丙胺矽烷、二仲丁基胺矽烷、氯二甲基矽烷、氯三甲基矽烷、二氯甲基矽烷及二氯二甲基矽烷。

【0040】 於另外的具體例，所得的碳摻雜氧化矽膜在暴露至氫電漿處理之前，係暴露至具有 Si-Me 或 Si-H 或兩者之烷氧基矽烷或環烷氧基矽烷，以形成一疏水性薄膜。適當的烷氧基矽烷或環烷氧基矽烷

包括，但不限於，二乙氧基甲基矽烷、二甲氧基甲基矽烷、二乙氧基二甲基矽烷、二甲氧基二甲基矽烷、2,4,6,8-四甲基環四矽氧烷或八甲基環四矽氧烷。不想受到任何理論或解釋的束縛，咸信藉由有基胺矽烷或烷氧基矽烷或環烷氧基矽烷形成的薄膜，於電漿灰化製程期間可轉換成緻密的碳摻雜氧化矽，進一步促進灰化抗性。

【0041】 於另一具體例，本文描述用於沉積包括一或多個矽前驅物化合物的含矽膜之一容器。於一特別具體例，該容器包括至少一可加壓容器（較佳具有諸如揭示於美國專利號 US7334595；US6077356；US5069244 及 US5465766 之一設計的不鏽鋼，揭示內容在此以引用的方式將其全文併入本文）。該容器可包括與適當的閥和配件接合，以允許一或多個前驅物遞送至用於 CVD 或 ALD 製程之反應器的玻璃（硼矽玻璃或石英玻璃）或 316、316L、304 或 304L 型不鏽鋼合金（UNS 名稱 S31600、S31603、S30400、S30403）。於此或其他具體例，提供該矽前驅物在包括不鏽鋼之一可加壓容器中，及該前驅物之純度係 98 重量%或更高、或 99.5 重量%或更高，其適用於半導體的應用。該矽前驅物化合物較佳實質上不含金屬離子諸如 Al^{3+} 離子、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 。如本文所使用，有關 Al^{3+} 離子、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 的「實質上不含」用語意味少於約 5 ppm（以重量計），較佳少於約 3 ppm 及更佳少於約 1 ppm 及最佳約 0.1 ppm。於某些具體例，假如需要，此容器亦可具有用於混合該些前驅物與一或多個額外前驅物的手段。於這些或其他具體例，容器的內容可與一額外前驅物預混合。或者，該矽前驅物及/或其他前驅物可被保持在分

開的容器中，或在儲存期間具有用於保持該矽前驅物及其他前驅物分開的分開手段之一單一容器。

【0042】 該含矽薄膜係沉積在諸如一半導體基材的一基材之至少一表面上。本文所述之方法，該基材可包含及/或塗佈本領域已知的各種材料，包含諸如結晶矽或非晶矽、氧化矽、氮化矽、非晶碳、碳氧化矽、氮氧化矽、碳化矽、鍺、鍺摻雜矽、硼摻雜矽之矽；諸如銅、鎢、鋁、鈷、鎳、鈹之金屬；諸如氮化鈦、氮化鈹之金屬氮化物；金屬氧化物、III/V 族金屬或金屬合金諸如砷化鎵、磷化銦、磷化鎵及氮化鎵及其之組合的膜。該些塗層可完全塗佈該半導體基材，可以多層不同材料及可以部份蝕刻以暴露材料的裡層。該表面上亦可具有已圖案曝光及顯影至部份塗佈該基材之一光阻材料。於某些具體例，該半導體基材包含至少一表面選自由孔、通孔、溝渠及其組合所組成之族群。含矽膜之潛在應用包括，但不限於，用於 FinFET 或奈米片的低 k 間隔物、用於自我對齊圖案化製程（諸如 SADP、SAQP 或 SAOP）的犧牲硬遮罩。

【0043】 用於形成含矽膜或塗層的沉積方法係沉積製程。用於本文揭示方法之適當的沉積製程範例包括，但不限於，化學氣相沉積或原子層沉積製程。如本文使用，「化學氣相沉積製程」用語係參考至任何製程，其中一基材係暴露至一或多個揮發性前驅物，其在該基材表面上反應及/或分解以產生所欲的沉積。如本文使用，「原子層沉積製程」用語係參考至沉積材料膜至各種不同組成的基材上之一自我限制（例如，每一反應循環中沉積的膜材料量係恆定的）、連續的表面

化學。如本文使用，「熱原子層沉積製程」用語係參考至基材溫度範圍自室溫至 600°C 而無現址或遠方的電漿之原子層沉積製程。雖然使用於本文之該前驅物、藥劑及源有時可能被描述為「氣態的」，可理解為該前驅物可為液態或固態，其經由直接氣化、鼓泡或昇華，使用或不使用惰性氣體輸送進入反應室。於一些情況，氣化的前驅物可通過一電漿產生器。

【0044】 於一具體例，該含矽膜係使用一 ALD 製程沉積。於另一具體例，該含矽膜係使用一 CCVD 製程沉積。於又一具體例，該含矽膜係使用一熱 ALD 製程沉積。使用於本文之「反應器」用語包括，而不限於反應室或沉積室。

【0045】 於某些具體例，本文揭示之方法藉由使用在前驅物導入至反應器之前及/或期間分開前驅物之 ALD 或 CCVD 方法，避免前驅物的預混合。於此連結，諸如 ALD 或 CCVD 製程之沉積技巧係使用來沉積該含矽膜。於一具體例，該膜係經由一 ALD 製程，在一典型單一晶圓 ALD 反應器、半批式 ALD 反應器或批式爐 ALD 反應器，藉由將該基材表面可替代地暴露至一或多個含矽前驅物、氧源、含氮源、或其他前驅物或藥劑沉積。膜成長係藉由表面反應的自我限制控制、每一前驅物或藥劑之脈衝長度、及沉積溫度進行。然而，一旦該基材的表面飽和，該膜成長停止。於另一具體例，包括矽前驅物及反應氣體之每一反應物係暴露至一基材，藉由移動或轉動該基材至反應器的不同部份及每一部份藉由惰性氣體簾幕分開，亦即空間性的 ALD 反應器或捲對捲 ALD 反應器。

【0046】 視沉積方法而定，於某些具體例，本文所述之矽前驅物及選擇性的其他含矽前驅物可以一預定的莫耳體積，或自約 0.1 至約 1000 微莫耳導入反應器中。於此或其他具體例，該前驅物可導入反應器中歷時一預定時間段。於某些具體例，該時間段範圍自約 0.001 至約 500 秒。

【0047】 於某些具體例，使用本文所述之方法沉積的含矽膜係在一觸媒存在下組合一氧源、藥劑或包含氧亦即水蒸氣之前驅物形成。一氧源可以至少一氧源形式導入反應器中及/或可以附帶地存在使用於沉積製程中的其他前驅物中。適當的氧源氣體可包括例如水 (H_2O) (例如去離子水、純水、蒸餾水、水蒸氣、水蒸氣電漿、氧化水、空氣、包括水及其他有機液體之一組合物)、氧 (O_2)、氧電漿、臭氧 (O_3)、一氧化氮 (NO)、二氧化氮 (NO_2)、一氧化碳 (CO)、包括水之一電漿、包括水和氫氣之一電漿、過氧化氫、包括氫之一組合物、包括氫和氧之一組合物、二氧化碳 (CO_2)、空氣及其之組合。於某些具體例，該氧源包括一氧源氣體，其以流率範圍自約 1 至約 10000 平方立方公分 (sccm) 或自約 1 至約 1000 sccm 導入該反應器中。該氧源可導入歷時自約 0.1 至約 100 秒的範圍。該觸媒係選自諸如吡啶、呱嗪、三甲胺、叔丁基胺、二乙胺、三甲胺、乙二胺、氨或其他有機胺類之一路易士鹼。

【0048】 於其中該膜係藉由一 ALD 或一循環 CVD 製程沉積之具體例，該前驅物脈衝可具有大於 0.01 秒的脈衝歷程，及該氧源可具有小於 0.01 秒的脈衝歷程，同時該水脈衝歷程可具有小於 0.01 秒之一脈

衝歷程。

【0049】 於某些具體例，該氧源係連續流入該反應器，同時前驅物脈衝及電漿係依序導入。該前驅物脈衝可具有大於 0.01 秒之脈衝歷程，同時該電漿歷程可介於 0.01 秒至 100 秒之間的範圍。

【0050】 於某些具體例，含矽膜包括矽及氮。於這些具體例，使用本文所述方法沉積的含矽膜係在含氮源存在下形成。一含氮源可以至少一氮源形式導入反應器中，及/或可附帶地存在用於沉積製程中的其他前驅物中。

【0051】 適當的含氮或氮源氣體可包括，例如氨、胼、單烷基胼、對稱或不對稱的二烷基胼、有機胺諸如甲胺、乙胺、乙二胺、乙醇胺、呱嗪、N,N'-二甲基乙二胺、咪唑啉啉、環三甲三胺、及其之組合。

【0052】 於某些具體例，該氮源以流率自約 1 至約 10000 平方立方公分 (sccm) 或自約 1 至約 1000 sccm 的範圍導入該反應器中。該氮源可導入歷時自約 0.1 至約 100 秒的範圍。於具體例，其中該膜係使用氮源及氧源，藉由一 ALD 或一循環 CVD 製程沉積，該前驅物脈衝可具有大於 0.01 秒的脈衝歷程，及該氮源可具有小於 0.01 秒的脈衝歷程，同時該水脈衝歷程可具有小於 0.01 秒之一脈衝歷程。於又一具體例，介於該些脈衝之間的清洗可以低至 0 秒或連續脈衝而之間無清洗。

【0053】 本文所述之沉積方法可涉及一或多個清洗氣體。用於清除未消耗的反應物及/或反應副產物的該清洗氣體係不會與該前驅物反

應的一惰性氣體。範例性清洗氣體包括，但不限於，氬(Ar)、氮(N₂)、氦(He)、氖、氫(H₂)及其之組合。於某些具體例，一清洗氣體諸如氬氣以流率自約 10 至約 10000sccm 的範圍供給進入反應器，歷時約 0.1 至 1000 秒，藉以清洗未反應材料及任何可殘留在反應器中的副產物。

【0054】 供給前驅物、氧源、含氮源及/或其他前驅物、源氣體及/或藥劑之個別步驟可藉由改變供給它們的時間，以改變所得膜之化學計量組成進行。

【0055】 能量係施加至至少一前驅物、含氮源、還原劑、其他前驅物或其之組成以誘發反應及形成該膜或塗層在該基材上。此一能量可藉由，但不限於，熱、電漿、脈衝電漿、螺旋電漿、高密度電漿、電感耦合電漿、X-射線、e-光束、光子、遠方電漿方法及其之組合。

【0056】 於某些具體例，一次要的 RF 頻率源可用於改良該基材表面處的電漿特徵。於其中該沉積涉及電漿的具體例，電漿產生製程可包括一直接電漿產生製程，其中電漿係直接在反應器中產生，或可替代地一遠方電漿產生製程，其中電漿係在反應器外面產生及供給進入該反應器。

【0057】 遍及此描述，「ALD 或 ALD 類」用語參考至一製程包括，但不限於，以下製程：a) 包括矽前驅物及反應氣體之每一反應物依序導入諸如一單一晶圓 ALD 反應器、半批式 ALD 反應器或批式爐 ALD 反應器之一反應器；b) 包括矽前驅物及反應氣體之每一反應物係暴露至一基材，藉由移動或轉動該基材至反應器的不同部份及每一部

份藉由惰性氣體簾幕分開，亦即空間性的 ALD 反應器或捲對捲 ALD 反應器。

【0058】 矽前驅物及/或其他含矽前驅物可以各種不同的方式遞送至反應室諸如 CVD 或 ALD 反應器。於一具體例，可使用一液體遞送系統。於一替代性具體例，可使用一組合液體遞送及閃蒸製程的單元諸如，例如由位於明尼蘇達州的岸景之 MSP 公司製造的渦輪蒸發器可使低揮發性材料以容積遞送，其導致可重複性的輸送及沉積而無前驅物之熱分解。於一液體遞送配方，本文描述之前驅物可以整潔的液體形式遞送，或可替代地可使用溶劑配方或包括前驅物之組合物。因此，於某些具體例，該前驅物配方可包括以一給定端用途應用之所希望及有利的適當特性的溶劑成份以形成在基材上的一膜。

【0059】 於此或其他具體例，可理解本所述之該方法的步驟可以各種不同的次序進行，可依序或同時進行（例如，於另一步驟之至少一部份期間），及任何其之組合。供給前驅物及含氮源氣體之個別步驟，可藉由改變供給它們的時間以改變所得含矽膜之化學計量組成進行。

【0060】 於本文所述方法之又另一具體例，該膜或該原沉積膜接受一處理步驟。該處理步驟可於沉積步驟之至少一部份期間、沉積步驟之後及其之組合進行。範例性的處理步驟包括，但不限於，經由高溫熱退火；電漿處理；紫外（UV）光處理；雷射；電子束處理及其之組合而影響該膜之一或多個性質。使用具有本文所述之一或二 Si-C-Si 鍵聯的矽前驅物沉積的膜，當相較於使用先前揭示的矽前驅物於相同

條件下具有諸如，但不限於，較在處理步驟之前的膜濕蝕刻率低的一濕蝕刻率或較在處理步驟之前的密度高的一密度之改善的性質。在一特別的具體例，在沉積製程期間，原沉積膜是間歇性處理。這些間歇性或沉積中期可在例如每一 ALD 循環之後、某些 ALD 數目之後，諸如，但不限於，一(1)ALD 循環、二(2)ALD 循環、五(5)ALD 循環、或每十(10)或更多 ALD 循環之後進行。

【0061】於其中該膜係使用一高溫退火步驟處理之一具體例，該退火溫度係至少 100°C 或大於沉積溫度。於此或其他具體例，該退火溫度係自約 400°C 至約 1000°C 的範圍。於此或其他具體例，該退火處理可於一真空 ($< 760 \text{ Torr}$)、惰性環境或在含氧環境 (諸如 H_2O 、 N_2O 、 NO_2 或 O_2) 進行。

【0062】於其中該膜係以 UV 處理進行處理之一具體例，膜係暴露至寬帶 UV 或可替代地具有一波長自約 150 奈米(nm)至約 400 奈米的範圍。於一特別具體例，該原沉積膜於到達一所欲膜厚之後係暴露至在一不同室的 UV 而不是該沉積室。

【0063】於其中該膜係使用電漿處理之一具體例，諸如 SiO_2 或碳摻雜 SiO_2 之鈍化層係沉積以避免後續電漿處理中氯及氫污染滲透膜。該鈍化層可使用原子層沉積或循環化學氣相沉積進行沉積。

【0064】於其中該膜係使用電漿處理之一具體例，電漿源係選自由氫電漿、包含氫及氫之電漿、包含氫及氫之電漿所組成之族群。氫電漿降低膜介電常數及增強對接著的電漿灰化製程損害抗性，而仍然保持整體中的碳含量幾乎不變。

【0065】 遍及此描述，「ALD 或 ALD 類」用語參考至一製程包括，但不限於，以下製程：a) 包括矽前驅物及反應氣體之每一反應物依序導入諸如一單一晶圓 ALD 反應器、半批式 ALD 反應器或批式爐 ALD 反應器之一反應器；b) 包括矽前驅物及反應氣體之每一反應物係暴露至一基材，藉由移動或轉動該基材至反應器的不同部份及每一部份藉由惰性氣體簾幕分開，亦即空間性的 ALD 反應器或捲對捲 ALD 反應器。

【0066】 遍及此描述，「灰化」用語係參考至使用包括諸如 O₂/ 惰性氣體電漿、O₂ 電漿、CO₂ 電漿、CO 電漿、H₂/O₂ 電漿或其之組合的氧源，於半導體製造過程中去除光阻或碳硬遮罩之一製程。

【0067】 遍及此描述，「損壞抗性」用語係參考至氧灰化製程之後的膜性質。良好或高損壞抗性被定義為氧灰化之後的以下膜性質：膜介電常數低於 4.5；整體中的碳含量（在深入膜內超過 50 Å 處）係灰化前的 5 原子%內；小於膜的 50 Å 被損壞，藉由觀察介於接近表面（小於 50 Å 深）之膜與整體（超過 50 Å 深）之間在稀 HF 中的蝕刻率的差異。

【0068】 遍及此描述，「烷基碳氫化合物」用語參考至直鏈或分支鏈 C₁ 至 C₂₀ 碳氫化合物、環狀 C₆ 至 C₂₀ 碳氫化合物。範例性的碳氫化合物包括，但不限於，庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、環辛烷、環壬烷及環癸烷。

【0069】 遍及此描述，「芳香族碳氫化合物」用語參考至 C₆ 至 C₂₀ 芳香族碳氫化合物。範例性的芳香族碳氫化合物包括，但不限於，

甲苯、三甲苯。

【0070】 遍及此描述，「觸媒」用語參考至可於熱 ALD 製程期間催化氫氧基與 Si-Cl 鍵之間的表面反應的一氣相路易士鹼。範例性的觸媒包括，但不限於，至少一環胺基氣體諸如氨基吡啶、甲基吡啶、二甲基吡啶、呱嗪、呱啶、吡啶或一有機胺基氣體甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、異丙胺、二丙胺、二異丙胺、叔丁胺。

【0071】 遍及此描述，「有機胺」用語參考至具有 C₁ 至 C₂₀ 碳氫化合物、環狀 C₆ 至 C₂₀ 碳氫化合物之一初級胺、二級胺、三級胺。範例性的有機胺包括，但不限於，甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、異丙胺、二丙胺、二異丙胺、叔丁胺。

【0072】 遍及此描述，「矽氧烷」用語參考至一直鏈、分支鏈、或環狀液體化合物具有至少一 Si-O-Si 鍵聯及 C₄ 至 C₂₀ 碳原子。範例性的矽氧烷包括，但不限於，四甲基二矽氧烷、六甲基二矽氧烷 (HMDSO)、1,1,1,3,3,5,5,5-八甲基三矽氧烷、八甲基環四矽氧烷 (OMCTS)。

【0073】 遍及此描述，本文所使用的「階梯覆蓋」用語被定義為具有通孔或溝渠或兩者的一結構化或特徵化基材中的該沉積膜兩個厚度的百分比，具有底部階梯覆蓋為比率（以%表示）：該特徵底部的厚度除以該特徵頂部的厚度，以及中間階梯覆蓋為比率（以%表示）：該特徵之一側壁的厚度除以該特徵頂部的厚度。使用本文所述方法沉積的膜顯現大約 80%或更高、或大約 90%或更高的階梯覆蓋，其指示該

膜係共形的。

【0074】 以下實施例說明本發明的某些態樣，及不限制後附的申請專利範圍的範圍。

實施例

一般膜沉積

【0075】 膜沉積係使用一矽前驅物及作為氮源氨的氨氣，於實驗室規模原子層沉積（ALD）反應器中進行。該 ALD 循環步驟及製程條件係提供於下表 3 中：

表 3: ALD 循環步驟及製程條件

步驟	描述	時間	註記
1	將 Si 基材插入一反應器中		
2	加熱基材至所欲溫度	~1-2 小時	T = 300-500°C
3	關閉節流閥	2 秒 (s)	節流閥係關閉以增加停留時間
4	遞送矽前驅物劑量	2 s	蒸氣吸取；蒸氣壓為 14-18 托
5	遞送矽前驅物劑量	2 s	
6	遞送矽前驅物劑量	2 s	矽前驅物 3 劑量之後
7	打開節流閥	2 s	
8	使 N ₂ 流動以清洗該反應器	6 s	N ₂ 流率係 5 lpm
9	使該反應器洩壓至基礎壓力	6 s	基礎壓力係 <1 mTorr
10	使 NH ₃ 流動	24 s	壓力設定至 5 Torr；NH ₃ 流率係 100 sccm
9	使 N ₂ 流動以清洗該反應器	6 s	N ₂ 流率係 5 lpm
10	使該反應器洩壓至基礎壓力	6 s	基礎壓力係 <1 mTorr
11	自該反應器去除 Si 樣品		

【0076】 於沉積期間，重複步驟 3 至 10 之數次循環上至 2000

次，以得到原沉積的碳摻雜氮化矽膜之一所欲厚度。該所得原沉積係接受現址（在反應器內的該原沉積膜上進行退火）或非現址退火（在外面或一分隔室中進行退火）以轉換該膜成一碳摻雜氧化矽膜。典型的退火條件進行如下：濕度退火係在真空狀態下於 30 Torr 進行；空氣退火係在一熱板上於環境溫度（例如，25°C）或大約 300°C 進行。

【0077】 使用標準含氫電漿處理一碳摻雜氧化矽膜。該 H₂ 處理電漿參數為：

a. 只有 H₂ 電漿：

電漿頻率 = 13.56 MHz

H₂ 流量 = 135 sccm

室壓 = 2 Torr

時間 = 5 分鐘

b. H₂/Ar 電漿

電漿頻率 = 13.56 MHz

H₂ 流量 = 65 sccm

Ar 流量 = 65 sccm

室壓 = 2 Torr

時間 = 5 分鐘

【0078】 折射率及厚度於沉積後使用一橢偏儀在 632.8 nm 直接測量。為了消除外來的碳之影響，整塊薄膜成份係利用 X-射線光電子光譜術(XPS)從表面往下數個奈米（2-5 奈米）特徵化。膜密度係使用 X-射線反射術（XRR）特徵化。

【0079】 濕蝕刻率在兩個不同濃度的稀氫氟酸（dHF）下進行，1:199 49% HF 和去離子水，以及 1:99 49% HF 和去離子水。稀 HF 濃度愈高愈可增加損壞層的測量精確度。於製程中，同時蝕刻一熱氧化矽膜以確保蝕刻溶液一致性。

【0080】 氧灰化製程係在室溫使用商業電漿灰化器 PVA TePLA M4L 進行。製程參數如下：功率 = 100-200W；He/O₂ = 1:3；壓力 = 600 mTorr。膜介電常數(k)係使用 MDC 802b 汞探針連接至 HP4284 LCR 計量器所量測的 C-V 曲線計算。量測係以一前接觸模式完成，其液態金屬（汞）係用以形成二導電接點。

實施例 1：經由熱 ALD 沉積之碳摻雜氧化矽膜的低介電常數及高氧灰化抗性。

【0081】 碳摻雜氧化矽膜係使用熱 ALD 製程，使用 1,1,3,3-四氯二矽代環丁烷(TCDSB)及 1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二矽代丙烷(HCDSP)及氮氣，於如表 3 中所描述 300°C 沉積。該膜沉積後，接著進一步在空氣中於 300°C 非現址處理 3 小時。

表 4. 以 XPS 量測來自 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及氮氣接著退火處理之沉積的碳摻雜氧化矽膜的膜成份

Si 前驅物	C	N	O	Si	Cl
1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二矽代丙烷(HCDSP)	9.5%	1.1%	56.8%	32.6%	未檢出
1,1,3,3-四氯二矽代環丁烷(TCDSB)	27.5%	1.2%	39.2%	40.3%	未檢出

【0082】 表 4 顯示來自 HCDSP 和 TCDSB 所沉積的膜之間的膜成份的比較。相較於 HCDSP，該 TCDSB 膜具有一相當大的碳含量，展示 TCDSM 係一較佳的矽前驅物，較 HCDSP 導入更多碳。

【0083】 熱氧化矽參考蝕刻率的該 dHF 蝕刻率係 0.48 ± 0.02 Å/s。HCDSP 和 TCDSB 膜之蝕刻率依序為 0.10 Å/s 和 < 0.02 Å/s。

【0084】 TCDSB 膜之蝕刻率係低於我們量測的偵測極限。較低的 TCDSB 膜之稀 HF 蝕刻率($>5x$ 低)與在該膜中較高的碳含量一致。

【0085】 來自 HCDSP 或 TCDSB 所沉積的碳摻雜氧化矽膜之膜介電常數係大於 5。

【0086】 來自 HCDSP 或 TCDSB 膜沉積所得的碳摻雜氧化矽膜進一步使用 300 奈米商業 PEALD 工具，使用 H_2/Ar 電漿，使用如前述條件，使用氫電漿處理。HCDSP 及 TCDSB 膜兩者在電漿處理後分別具有降低至 3.5 及 3.4 的介電常數，顯現包括氫的電漿係降低介電常數之一有效方式。

【0087】 該些膜接著暴露至標準氧灰化，接著浸入稀 HF 中以確定損壞。現在參考至圖 1，圖 1 顯示當浸入稀 HF 中，去除的膜厚為時間的函數。

【0088】 HCDSP 及 TCDSB 膜兩者顯示在減緩下來之前一開始快速的蝕刻率，指示來自氧灰化的表面損壞。氧灰化氧化來自該膜的碳，因此引起快速的蝕刻率。蝕刻率輪廓說明 TCDSB 膜之 27 Å 的損壞層和 HCDSP 膜之 39 Å 的損壞層，說明在相同的蝕刻條件下，TCDSB 膜較 HCDSP 膜更具有氧灰化抗性。

實施例 2. 來自 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷的碳摻雜氧化矽膜之階梯覆蓋

【0089】 圖案結構上的碳摻雜氧化矽膜係來自 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及氨氣在如表 3 所描述的 300°C 沉積，接著非現址處理至 300°C，在空氣環境持續 3 小時。

【0090】 掃描式電子顯微鏡 (SEM) 係在具有高寬比 1:9 及溝渠開口 180 奈米的溝渠結構上進行。

表 5. 來自 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷沉積的碳摻雜氧化矽膜之表面覆蓋

	頂部	從頂部算起 1/4	中間	從頂部算起 3/4	底部
厚度 (Å)	456 Å	476 Å	473 Å	456 Å	476 Å

【0091】 顯示在表 5 中來自 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷沉積的碳摻雜氧化矽膜的階梯覆蓋 > 99%。

實施例 3. 使用 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷，經由熱 ALD 沉積之含矽膜的沉積

【0092】 含矽膜係來自 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及氨氣在基材溫度 500°C，使用表 3 中所描述的製程步驟沉積，及儲存在環境中。

【0093】 膜性質諸如 XPS 及在稀氫氟酸中的濕蝕刻率係大約膜沉積後一週得到。這些測試結果被提供在表 6。

表 6. ALD 膜的膜成分及濕蝕刻率

溫度 (°C)	%O	%N	%C	%Cl	%Si	相對於熱氧化物之 dHF 濕蝕刻率
500	20.1	18.1	23.9	0.4	37.6	0.12

【0094】 參考至表 6，該 XPS 數據顯示該碳摻雜氧化矽具有少許氯含量（例如小於 0.5 原子%）。於 500 °C 沉積的膜相較於 300°C 具有較多的氯含量，同時在該膜中保持相似的碳含量。咸信於較低沉積溫度的 300°C，該製程可提供較多容易氧化的 Si-NH₂ 或 Si-NH-Si 碎片。另一方面，於較高 500°C 溫度的沉積，可提供足夠的能量以形成其係更抗氧化的一較強的 Si-N_x 網路。

實施例 4. 沉積自 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷的碳摻雜氧化矽膜的現址退火

【0095】 碳摻雜氧化矽膜係使用 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及氨氣，在如表 3 中所描述的 300°C 沉積。現址 H₂O 蒸氣處理係在膜上使用以下參數進行：

【0096】 吸取 H₂O 蒸氣；H₂O 罐溫度=50°C；室壓=30 托；
T=300°C。

【0097】 每循環之膜成長係 0.48 埃/循環。所得膜具有折射率 1.55 及密度 1.55 g/cc。以 XPS 測量膜成份係 O = 39.0%、N = 2.6%、C = 25.1% 及 Si = 33.2%。在該膜中未偵測到氯。

實施例 5. 使用 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及氨，接著熱退火及電漿處理，經由熱 ALD 沉積的碳摻雜氧化矽膜之氧灰化抗性

【0098】 碳摻雜氧化矽膜係使用 1,1,3,3-四氫-1,3-二矽代環丁烷及氮氣在如表 3 中所描述的 300°C 沉積，接著在空氣中 300°C 熱處理。該碳摻雜氧化矽膜係進一步在先前描述的 H₂/Ar 電漿處理之前，於 200-400°C、5 托在氮氣中加熱。

【0099】 該膜係接著暴露至氧灰化，接著稀氫氟酸蝕刻以確定損壞厚度。

【0100】 膜介電常數係顯示在表 7 中，同時 O₂ 灰化損壞厚度係顯示在表 8 中。

表 7. 以 H₂/Ar 電漿處理的碳摻雜氧化矽膜之介電常數

	H ₂ /Ar 電漿處理之後的介電常數 (O ₂ 灰化之前)
只有 H ₂ /Ar 電漿處理	3.6
在 H ₂ /Ar 電漿處理之前，進行 200°C 退火	2.8
在 H ₂ /Ar 電漿處理之前，進行 300°C 退火	2.8
在 H ₂ /Ar 電漿處理之前，進行 400°C 退火	3.2

表 8. 暴露至 O₂ 灰化之後的碳摻雜氧化矽膜之損壞厚度

	O ₂ 灰化(Å)之後的損壞厚度
只有 H ₂ /Ar 電漿處理	30
在 H ₂ /Ar 電漿處理之前，進行 200°C 退火	32
在 H ₂ /Ar 電漿處理之前，進行 300°C 退火	27
在 H ₂ /Ar 電漿處理之前，進行 400°C 退火	31

【0101】 在 H₂/Ar 電漿處理之前的額外退火顯示比只有使用 H₂/Ar 電漿處理之樣品的介電常數 (k = 3.6) 具有較低的介電常數 (k = 2.8 - 3.2)。該膜具有氧灰化損壞厚度 27-32 Å。

實施例 6. 使用 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及氨氣在 300°C 沉積，接著高溫退火的碳摻雜氧化矽膜

【0102】 碳摻雜氧化矽膜係使用作為矽前驅物的 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及氨氣，在 300°C 於使用 300 毫米商業橫流反應器之 ALD 模式沉積。重複顯示在表 9 中的 ALD 步驟 2 至 8 以得到所欲的厚度。

表 9. 碳摻雜氧化矽膜沉積之 ALD 步驟

步驟	描述	時間	註記
1	將 Si 基材插入一反應器中		
2	加熱基材至一所欲溫度	30 分鐘	T = 300 °C
3	使矽前驅物流動	1 秒 (s)	蒸氣吸取；蒸氣壓為 14-18 Torr；內室 Ar = 300 sccm、8 Torr；外室 Ar = 500 sccm、7.5 Torr
4	沉浸 Si 前驅物	3 s	停止氫氣及前驅物。關閉節流閥，同時保持室壓。
5	使 Ar 流動以清洗前驅物	10 s	內室 Ar = 300 sccm、8 Torr；外室 Ar = 500 sccm、7.5 Torr
6	使 NH ₃ 流動	25 s	NH ₃ = 100 sccm 內室 Ar = 300 sccm、8 Torr；外室 Ar = 500 sccm、7.5 Torr
7	使 Ar 流動以清洗前驅物	10 s	內室 Ar = 300 sccm、8 Torr；外室 Ar = 500 sccm、7.5 Torr
8	自該反應器去除 Si 樣品		

【0103】 該原沉積樣品留在環境中轉換成碳摻雜氧化矽膜。該些膜之每循環的成長（GPC）係 0.45 埃/循環。

【0104】 該碳摻雜氧化矽膜係進一步在 300°C 於氫氣氛圍下持續

1 小時，接著含氫電漿處理（只有 H₂ 電漿或 H₂/Ar 電漿），如先前所述。

【0105】電漿處理後，該膜暴露至氧灰化，接著稀氫氟酸以確定損壞厚度。氧灰化之後的介電常數及損壞厚度係顯示在表 10 中。

表 10. 碳摻雜氧化矽膜的介電常數及 O₂ 灰化後的損壞厚度

處理	處理前的介電常數(k)	電漿後 (O ₂ 灰化前) 的介電常數(k)	O ₂ 灰化及 dHF 蝕刻後的介電常數 (k)	O ₂ 灰化的損壞厚度 (Å)
只有 H ₂ 電漿	5.7	3.5	3.5	33 Å
H ₂ /Ar 電漿	5.7	2.8	3.2	31 Å

【0106】該製程展示碳摻雜氧化矽膜在氧灰化製程前及後具有高氧抗性及低 k。高氧抗性藉由氧灰化（k < 4.0）後的低損壞厚度及低 k 指示。

實施例 7. 含矽膜在電漿處理後的階梯覆蓋

【0107】碳摻雜氧化矽膜係使用 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及氨氣，在 300°C 於使用 300 毫米商業橫流反應器之 ALD 模式沉積，接著如實施例 6 中描述的 H₂/Ar 電漿處理。使用的基材係具有高寬比 1：9 及開口 180 奈米的圖案化晶圓。

【0108】穿透式電子顯微鏡（SEM）係用於確定表面覆蓋。表 11 顯示結構中各種不同位置的膜厚。

表 11. 自 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷沉積的碳摻雜氧化矽膜接著 H₂/Ar 電漿處理之厚度

頂部	從頂部算起 1/4	中間	從頂部算起 3/4	底部
355 Å	353 Å	360 Å	362 Å	345 Å

膜階梯覆蓋係 > 97%。

實施例 8. 自 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及氨氣沉積的含碳膜的化學處理

【0109】 自 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及氨氣在如表 9 中描述的 300°C 沉積的碳摻雜氧化矽膜係在 300°C 於惰性環境中退火 1 小時，接著暴露至使用二乙胺三甲基矽烷化學處理。化學處理參數係：T=300°C；時間=5 分鐘及 25 分鐘；室壓=1 托

【0110】 如控制，該膜只有在 300°C 退火，而無任何化學暴露。

【0111】 處理之後，測量膜介電常數及顯示在表 12 中。

表 12. 二乙胺三甲基矽烷處理後的膜介電常數

溫度 (°C)	時間 (分鐘)	介電常數 (k)
無化學處理，只有在 300°C 退火	25	5.5
300	5	2.9
300	25	2.7

【0112】 化學處理顯示膜介電常數之改善，自 5.5 至小於 3.0。

實施例 9. 使用在辛烷中的 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及氨氣的含碳矽膜之沉積

【0113】 在辛烷中的 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷的 20 重量

%溶液用於膜沉積。化學品係使用直接液體注射遞送（罐溫度=60°C，流過蒸發器的氬氣係 100 sccm。液體流率係大約 200 毫克/分鐘）。蒸發器溫度係 70°C。

【0114】 沉積製程包括以下步驟：

表 13. 用於使用 1,1,3,3-四氫-1,3-二矽代環丁烷溶液沉積含矽膜之步驟

步驟	描述	時間	註記
1	將 Si 基材插入一反應器中		
2	加熱基材至一所欲溫度	5 分鐘	T = 300°C
3	使在辛烷中的 1,1,3,3-四氫-1,3-二矽代環丁烷的 20 重量%溶液流動	2 秒	室壓 (Ch P) = 8~10 托
4	沉浸 Si 前驅物	5 秒	停止氬氣及前驅物流動。關閉節流閥，同時保持室壓。
5	使 Ar 流動以清洗前驅物	10 秒	
6	使 NH ₃ 流動	15 秒	NH ₃ = 500 sccm，室壓 = 15 托
7	沉浸 NH ₃	20 秒	停止 NH ₃ 流動。關閉節流閥
8	使 Ar 流動以清洗 NH ₃	10 秒	
9	使 H ₂ O 蒸氣流動	1 小時	300 °C，室壓 = ~30 托
10	自該反應器去除 Si 基材		

【0115】 在移動至步驟 5 之前，重複 5 次步驟 3 至 4，及重複步驟 3 至 8 多次以得到所欲厚度。以 XPS 分析膜成份係 Si = 35.7%；O = 36.5%；C = 23.0%；N = 4.5%；Cl = 0.3%。

【0116】 沉積膜係進一步在 300°C 於惰性環境退火 1 小時，接著 H₂/Ar 電漿處理。

【0117】 經處理的膜暴露至標準 O₂ 灰化及浸入稀 HF 以確定損

壞厚度。只用 H₂ 電漿處理的膜及用 H₂/Ar 電漿處理的膜在 O₂ 灰化之後的該損壞厚度依序係 38 埃及 37 埃。

實施例 10. 自現址加工之高碳含量 Si 氧化膜

【0118】 在辛烷中的 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷的 20 重量 % 溶液用於膜沉積。化學品係使用直接液體注射遞送（罐溫度=60°C，流過蒸發器的氬氣係 100 sccm。液體流率係大約 200 毫克/分鐘）。蒸發器溫度係 70°C。

【0119】 沉積製程包括以下步驟：

表 14. 用於使用 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷溶液沉積含矽膜之步驟

步驟	描述	時間	註記
1	將 Si 基材插入一反應器中		
2	加熱基材至一所欲溫度	5 分鐘	T = 300°C
3	使 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及吡啶流動，共注射	0.5 秒	室壓=5 托，前驅物溫度=70°C，Ar 載氣=25 sccm，用於壓力控制之氮氣=200 sccm，用於壓力控制之氬氣=50 sccm
4	使惰性氣體流動以清洗未反應的前驅物	15 秒	氮氣 = 200 sccm 氬氣 = 50 sccm
5	使 H ₂ O 及吡啶流動，共注射	3 秒	室壓= 5 托 水壓 = 17 托 用於壓力控制之氮氣=200 sccm， 用於壓力控制之氬氣=50 sccm
6	使惰性氣體流動用於清洗	15 秒	氮氣=200 sccm 氬氣=50 sccm
7	使 H ₂ O 蒸氣流動	1 小時	300°C，室壓 = 大約 30 托
8	使 N ₂ 流動用於乾燥	30 分鐘	300 – 500°C，室壓 = 5 托
9	開啟只有 H ₂ 電漿	5 分鐘	H ₂ =200 sccm；頻率=13.56 MHz， 室壓=2 托；功率=100 W
10	自反應器去除 Si 膜		

【0120】 在移動至步驟 5 之前，重複 5 次步驟 3 至 4，及重複步驟 3 至 6 多次以得到所欲厚度。步驟 8、9 及 10 係選擇性的以供比較。

表 15. 使用 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷現址加工的碳摻雜氧化矽膜之膜性質

	濕蝕刻 (Å/s)	密度 (g/cc)	Si 原子%	O 原子%	C 原子%	N 原子%	Cl 原子%
無額外製程	0.08	1.34	36.04	33.17	28.69	0.6	1.5
N ₂ 乾燥	<0.02	1.44	36.19	34.37	27.33	0.3	1.8
N ₂ 乾燥 + H ₂ 電漿	<0.02	1.58	36.39	35.43	25.68	0.54	1.9

【0121】 所得的膜具有表 15 中的膜性質，未退火之原沉積膜的膜蝕刻率非常低，亦即 0.12x 熱氧化。於額外加工（N₂ 乾燥、或 N₂ 乾燥及 H₂ 電漿）後，該蝕刻率下降至我們的偵測極限之下。

【0122】 原沉積膜的膜密度係 1.34 g/cc，使用額外的 N₂ 乾燥、或 N₂ 乾燥及 H₂ 電漿處理具有稍微緻密化，在所有情況下，該膜具有高的碳含量 25-29% 和低的氯含量 (< 2 %)。

實施例 11. 自 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及水/吡啶沉積的低介電常數之碳摻雜氧化矽膜

【0123】 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及水係用於膜沉積。吡啶係用於作為一反應觸媒。化學品（罐溫度=70°C）係使用 Ar 掃過該前驅物罐遞送。水溫係 17°C（蒸氣壓=15 托）及水蒸氣係以蒸汽吸取

遞送，及吡啶溫度係 25-35 °C（蒸氣壓=15-25 托）及吡啶蒸氣係使用蒸氣吸取遞送。主要的氮氣流率係 200 sccm，及氫氣流率係 50 sccm。

【0124】 沉積製程包括表 16 中描述的步驟。

表 16. 用於自 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及水/吡啶沉積的含矽膜的沉積步驟

步驟	描述	時間	註記
1	將 Si 基材插入一反應器中		
2	加熱基材至一所欲溫度	5 分鐘	T = 40°C
3	使 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及吡啶流動，共注射	0.5 秒	室壓=5 托，前驅物溫度=70°C，Ar 載氣=25 sccm，用於壓力控制之氮氣=200 sccm，用於壓力控制之氫氣=50 sccm
4	使惰性氣體流動以清洗未反應的前驅物	15 秒	氮氣= 200 sccm 氫氣=50 sccm
5	使 H ₂ O 及吡啶流動，共注射	3 秒	室壓= 5 托 水壓=17 托 用於壓力控制之氮氣=200 sccm，用於壓力控制之氫氣=50 sccm
6	使惰性氣體流動用於清洗	15 秒	氮氣=200 sccm 氫氣=50 sccm
7	自反應器去除 Si 基材		

【0125】 重複 500 次步驟 3 至 6 以得到所欲厚度。

【0126】 該原沉積膜具有折射率 1.53 及 GPC0.8 埃/循環。以 XPS 量測的膜成份係 Si = 35.3%、O = 34.0%、C = 28.9%、N = 0.6% 及 Cl = 1.3%。膜密度係 1.8 g/cc 及稀蝕刻率係 0.08 埃/秒。

【0127】 該膜然後於如先前所述的 300°C 接受標準非現址 H₂/Ar

電漿處理。該膜之介電常數係量測電漿處理之前和之後，自原沉積膜（ $k=6.1$ ）改善至 3.6。

實施例 12. 自現址加工之高碳含量 Si 氧化膜

【0128】 在辛烷中的 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷的 20 重量 % 溶液用於膜沉積。化學品係使用直接液體注射遞送（罐溫度 = 60°C，流過蒸發器的氬氣係 100 sccm。液體流率係大約 200 毫克/分鐘）。蒸發器溫度係 70°C。

【0129】 沉積製程包括表 17 中描述的步驟。

表 17. 用於使用 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷溶液沉積的含矽膜的沉積步驟

步驟	描述	時間	註記
1	將 Si 基材插入一反應器中		
2	加熱基材至一所欲溫度	5 分鐘	T = 300°C
3	使在辛烷中的 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷的 20 重量 % 溶液流動	2 秒	室壓 (Ch P) = 8 托
4	沉浸 Si 前驅物	5 秒	停止氬氣及前驅物流。關閉節流閥，同時保持室壓。
5	使 Ar 流動以清洗前驅物	10 秒	
6	使 NH ₃ 流動	15 秒	NH ₃ = 500 sccm，室壓 = 15 托
7	沉浸 NH ₃	20 秒	停止 NH ₃ 流動，關閉節流閥
8	使 Ar 流動以清洗 NH ₃	10 秒	
9	使 H ₂ O 蒸氣流動以轉換成 SiO ₂	1 小時	300°C，室壓 = 5 托
10	自反應器去除 Si		

【0130】 在移動至步驟 5 之前，重複 5 次步驟 3 至 4，及重複步

驟 3 至 8 多次以得到所欲厚度。對一些晶圓而言，步驟 9 是選擇性的，以便取得 H₂O 現址退火與在環境中轉換之間的比較。

【0131】 表 18 顯示對碳摻雜氧化矽在環境中轉換及使用現址 H₂O 處理者，以 XPS 量測之相似的膜成份。

表 18. 碳摻雜氧化矽之膜成份之比較

	Si	O	C	N	Cl
環境轉換	34.69	41.4	21.82	1.74	0.35
現址 H ₂ O	35.2	38.22	23.49	2.82	0.27

實施例 13. 碳摻雜氧化矽膜的高溫退火

【0132】 碳摻雜氧化矽膜係使用 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及氨氣，在 300°C 於使用 300 毫米商業橫流反應器之 ALD 模式沉積。重複顯示在表 8 中的 ALD 步驟以得到所欲的厚度。

【0133】 該原沉積碳摻雜氧化矽膜係在 500°C 至 800°C 於惰性環境中退火持續 1 小時。

【0134】 該膜介電常數顯示在表 19 中。

表 19. 使用 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及氨氣沉積的含矽膜熱退火後之介電常數

退火溫度 (°C)	退火後之介電常數 (k) (氧灰化之前)
無退火 (室溫)	5.7
500 °C	2.6
600 °C	2.3
700 °C	2.6
800 °C	3.9

【0135】 高溫退火於降低膜介電常數係有效的。

【0136】 比較例 1：使用二乙氧基甲基矽烷藉由 PECVD 沉積之碳摻雜氧化矽膜上的氫電漿處理及氧灰化的效果。

【0137】 碳摻雜氧化矽膜係使用二乙氧基甲基矽烷（DEMS）使用一 200 毫米之商業 PECVD 工具於 300°C 沉積。製程參數如下：功率 = 500W；壓力 = 9 托；Si 前驅物流 = 500 sccm；氮流 = 300 sccm；膜厚 = 500 埃。

【0138】 該原沉積膜具有顯示在表 20 中的成份。

表 20. 以 XPS 量測之使用 DEMS 使用 PECVD 製程之碳摻雜氧化矽膜的膜成份

量測深度 (Å)	C%	N	O	Si	Cl
0	21.8%	未檢出	44.8%	27.0%	未檢出
100	28.3%	未檢出	46.4%	32.7%	未檢出

【0139】 該膜密度係 1.48 g/cc。原沉積膜（氫電漿處理之前）在稀氫氟酸（1:99 49% HF 及去離子水）中之濕蝕刻率係在表 21 中。藉由低蝕刻率指示該膜顯示非常高的稀氫氟酸蝕刻抗性。

表 21. 自 PECVD 及 DEMS 原沉積的碳摻雜氧化矽膜之在稀氫氟酸（1:99，0.5 重量%）中之濕蝕刻率（氫電漿之前）。熱氧化矽參考蝕刻率係 0.48 ± 0.02 埃/秒。

蝕刻時間 (秒)	碳摻雜氧化矽膜的厚度 (Å)	蝕刻率 (Å/s)
0	515	N/A
15	513	0.16
195	512	0.03

【0140】 該膜然後於 300 W 及 300°C 使用氫電漿處理 5 分鐘。氫電漿處理之後，樣品暴露至氧灰化。氫電漿處理及氧灰化製程兩者係如同先前所述。

【0141】 表 22 顯示 PECVD 及 DEMS 樣品之介電常數量測

表 22. 氫電漿處理後及氫電漿處理接著氧灰化後之 PECVD 及 DEMS 的介電常數

介電常數(k)	氫電漿處理之前	5 分鐘氫電漿處理	5 分鐘氫電漿處理及氧灰化之後
PECVD	3.2	3.7	5.5
DEMS			

【0142】 氫電漿處理後之介電常數自 3.2 增加至 3.7，指示較高的損壞厚度。氧灰化進一步增加膜介電常數至 5.5。氫電漿處理接著氧灰化之後的稀氫氟酸（1:99 49% HF 及去離子水）特徵列表在表 17 中。

表 23. 自 PECVD 及 DEMS 的碳摻雜氧化矽膜於氫電漿處理接著氧灰化法灰化後之在稀氫氟酸（1:99）中之濕蝕刻率。熱氧化矽參考蝕刻率係 0.48 ± 0.02 埃/秒。

蝕刻時間 (秒)	碳摻雜氧化矽膜的厚度 (Å)	蝕刻率 (Å/s)
0	484	N/A
15	435	3.29
195	377	0.32

【0143】 該碳摻雜氧化矽膜清楚地顯示損壞層厚度大於 100 埃。膜於氧灰化後之膜蝕刻率遠高於 ($> 10x$) 原沉積膜。暴露至氧灰化製程後之高的膜介電常數係與來自氧灰化之厚的損壞層一致。

【0144】 比較例 2. 含矽膜控制而無後沉積處理。

【0145】 碳摻雜氧化矽膜係使用熱 ALD 製程使用 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷及氨氣，於如表 3 中所述之 300°C 沉積。膜沉積後，接著在空氣中的室溫下在 300°C 退火 3 小時。標準氧灰化係在該碳摻雜氧化矽膜上進行。稀氫氟酸被用於確定損壞厚度，顯示在表 24 中。

表 24. 碳摻雜氧化矽膜暴露至氧灰化後的稀氫氟酸蝕刻率

蝕刻時間 (秒)	碳摻雜氧化矽膜的厚度 (Å)	蝕刻率 (Å/s)
0	626	-
15	586	2.67
30	533	3.56
60	413	3.99
120	364	0.81
240	350	0.12
480	343	0.06

【0146】 最初蝕刻率自表面大約 260 埃顯示相較於原沉積膜非常高的蝕刻率（0.01 埃/秒）說明碳被去除。碳去除係與來自氧灰化之損壞膜一致。

實施例 10. 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷的配方

【0147】 表 25 總結 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷在各種不同溶劑中的溶解度作為潛在配方，用於經由直接液體注射之蒸氣遞送，由於 1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷於室溫係一固體。

溶劑	溶解度	
	重量%	莫耳 % (280 莫耳/總莫耳數)
八甲基環四矽氧烷 (OMCTS)	23.0	20.6
十二烷	26.2	18.3
六甲基二矽氧烷 (HMDSO)	30.5	24.0
辛烷	47.3	31.2
環辛烷	51.2	34.2
甲苯	57.7	35.7

【0148】 本發明已參考某些具體例描述，熟悉本領域技術者應理解各種不同的變化可被作成及元件可被置換成其之相等物，而不背離本發明之範圍。另外，許多改良可被作成以適應一特別情況或材料至本發明之教示，而不背離其之實質範圍。因此，意圖本發明不被限制至如設想用於進行此發明的最佳模式所揭示的特別具體例，但是本發明將包括落入後附申請專利範圍之範圍的所有具體例。

【符號說明】

【0149】 無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種矽前驅物化合物，其具有一個 Si-C-Si 或二個 Si-C-Si 鍵聯，其係選自：

1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二矽代丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2,2-二甲基-1,3-二矽代丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二矽代丙烷、1-氯-1,3-二矽代環丁烷、1-溴-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二氯-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二溴-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二矽代環丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二矽代環丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二矽代環丁烷、1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三矽代戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三矽代戊烷、及 1,1,5,5-四氯-1,3,5-三矽代戊烷所組成的族群。

【第2項】 如請求項1的矽前驅物化合物，其為1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二矽代丙烷。

【第3項】 一種使用如請求項1或2所述的矽前驅物化合物於形成碳摻雜氧化矽膜的方法，該碳摻雜氧化矽膜藉由熱原子層沉積製程形成且具有範圍自15原子%至30原子%的碳含量。

【第4項】 一種容納有如請求項1或2所述的矽前驅物化合物的不鏽鋼容器。

【第5項】一種用於形成碳摻雜氧化矽膜的方法，該碳摻雜氧化矽膜藉由熱原子層沉積製程形成且具有範圍自15原子%至30原子%的碳含量，該方法包括：

- a) 放置包含有一表面特徵之一或多個基材於一反應器中；
- b) 加熱該反應器至範圍自環境溫度至約 550°C 的一或多個溫度，以及選擇性地維持該反應器於 100 托或更少之壓力；
- c) 將至少一具有一個 Si-C-Si 鍵聯的矽前驅物導入該反應器，其係選自 1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二矽代丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2,2-二甲基-1,3-二矽代丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二矽代丙烷所組成的族群；
- d) 使用一惰性氣體清洗；
- e) 提供一氮源於該反應器中與該表面反應以形成一碳摻雜氮化矽膜；
- f) 使用一惰性氣體清洗以去除反應的副產物；
- g) 重複步驟 c 至 f 以提供該碳摻雜氮化矽膜之一所欲的厚度；
- h) 於範圍自環境溫度至 1000°C 或自約 100°C 至 400°C 的一或多個溫度，使用一氧源處理所得的該碳摻雜氮化矽膜，將該碳摻雜氮化矽膜轉換為一碳摻雜氧化矽膜；及
- i) 將該碳摻雜氧化矽膜暴露於一包含氫的電漿以提供後沉積。

【第6項】如請求項5的方法，其中該矽前驅物係1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二矽代丙烷。

【第7項】一種依請求項5的方法所形成的膜，其具有小於約4的介電常數，至少約10原子%的碳含量。

【第8項】一種依請求項5的方法所形成的膜，其具有低於熱氧化矽至少0.5倍的一蝕刻速率，其中該蝕刻速率係在稀氫氟酸中量測。

【第9項】一種依請求項5的方法所形成的膜，其具有低於熱氧化矽至少0.1倍的一蝕刻速率，其中該蝕刻速率係在稀氫氟酸中量測。

【第10項】一種依請求項5的方法所形成的膜，其具有低於熱氧化矽至少0.05倍的一蝕刻速率，其中該蝕刻速率係在稀氫氟酸中量測。

【第11項】一種依請求項5的方法所形成的膜，其具有低於熱氧化矽至少0.01倍的一蝕刻速率，其中該蝕刻速率係在稀氫氟酸中量測。

【第12項】一種依請求項5的方法所形成的膜，當其暴露於一氧灰化製程具有較少的損壞層， 50 \AA 或更少，其中該氧灰化製程係在室溫使用電漿灰化器進行，製程參數如下：功率 = 100-200W；He/O₂ = 1:3；壓力= 600 mTorr。

【第13項】一種依請求項5的方法所形成的膜，當其暴露於一氧灰化製程具有較少的損壞層， 20 \AA 或更少，其中該氧灰化製程係在室溫使用電漿灰化器進行，製程參數如下：功率 = 100-200W；He/O₂ = 1:3；壓力= 600 mTorr。

【第14項】一種依請求項5的方法所形成的膜，當其暴露於一氧灰化製程具有較少的損壞層， 10 \AA 或更少，其中該氧灰化製程係在室溫使用電漿灰化器進行，製程參數如下：功率 = 100-200W；He/O₂ = 1:3；壓力= 600 mTorr。

【第15項】一種依請求項5的方法所形成的膜，當其暴露於一氧灰化製程具有較少的損壞層， 5 \AA 或更少，其中該氧灰化製程係在室溫使用電漿灰化器進行，製程參數如下：功率 = 100-200W；He/O₂ = 1:3；壓力 = 600 mTorr。

【發明圖式】

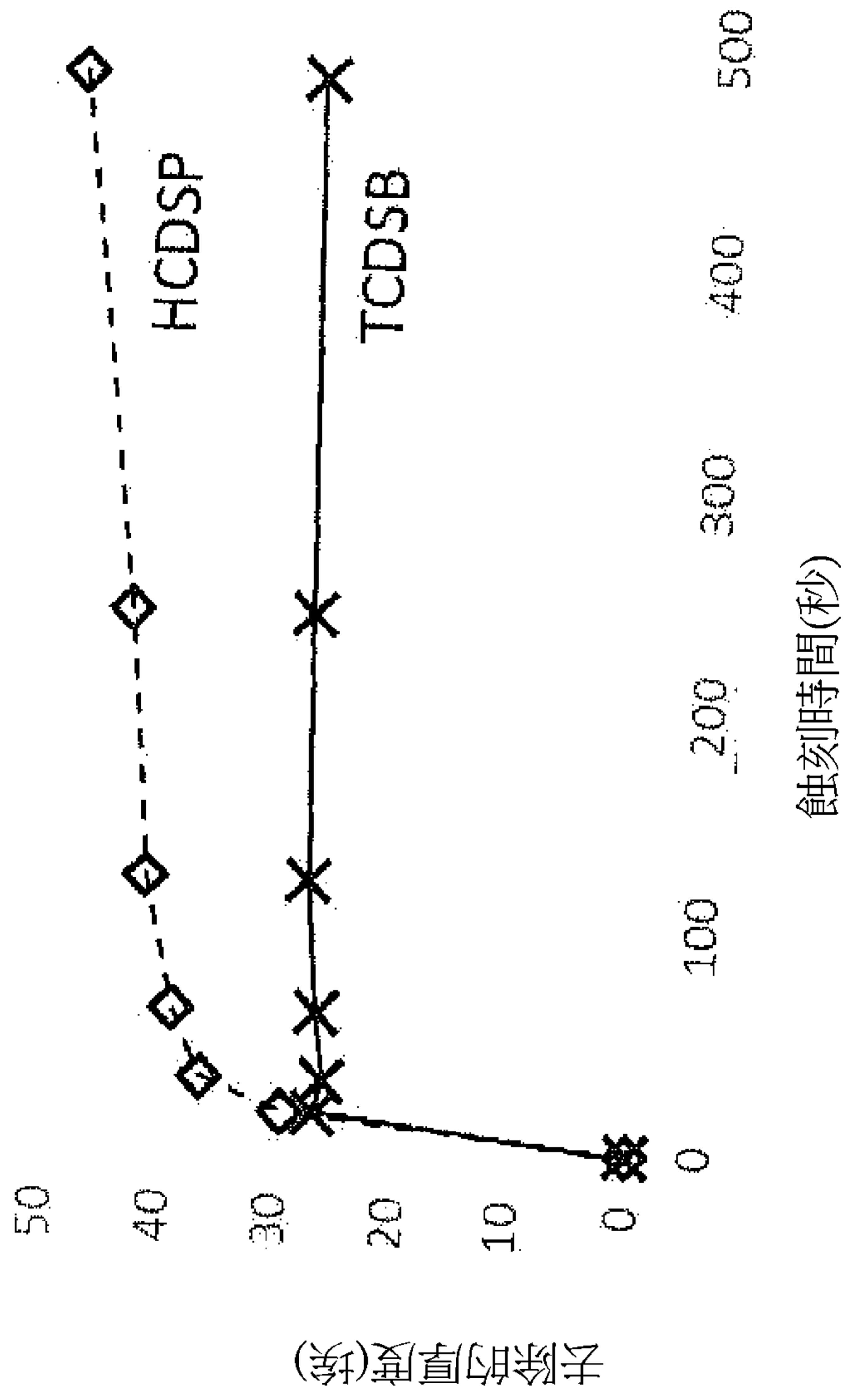


圖 1