



(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 I663281 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：107103537

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 14 日

(51)Int. Cl. : C23C16/34 (2006.01)

C23C16/36 (2006.01)

C23C16/44 (2006.01)

(30)優先權：2015/06/16 美國

62/180,382

2015/06/18 美國

62/181,494

(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：雷 新建 LEI, XINJIAN (US)；李建恒 LI, JIANHENG (CN)；雷曼 約翰 法蘭西斯 LEHMANN, JOHN FRANCIS (CA)；庫波 艾倫 查理 COOPER, ALAN CHARLES (US)

(74)代理人：陳展俊

(56)參考文獻：

EP 2243745A2

US 2008/0099933A1

US 2014/0273528A1

Abedini et al., "Preparation of disilanyl chloride and disilanyl bromide by the reaction of disilane with hydrogen halide", J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 25, No.3, 1963, pp. 307-309

Bouyer et al., "Thermal plasma chemical vapor deposition of Si-based ceramic coatings from liquid precursors", Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2001, pp. 523-546, Springer, New York

審查人員：孫建文

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：1 共 39 頁

(54)名稱

鹵代矽烷化合物的製備方法、組合物及含有其的容器

PREPARATION AND COMPOSITION OF HALIDOSILANE COMPOUNDS, AND CONTAINER CONTAINING SAME

(57)摘要

本發明關於鹵代矽烷化合物、用於合成鹵代矽烷化合物的方法、包含鹵代矽烷前驅物的組合物及使用鹵代矽烷前驅物來沉積含矽膜(例如，矽、非晶矽、氧化矽、氮化矽、碳化矽、氧氮化矽、碳氮化矽、摻雜矽膜及金屬摻雜氮化矽膜)的方法。本文所述的鹵代矽烷前驅物化合物的實例包括，但不限於，單氯二矽烷(MCDS)、單溴二矽烷(MBDS)、單碘二矽烷(MIDS)、單氯三矽烷(MCTS)及單溴三矽烷(MBTS)、單碘三矽烷(MITS)。本文也有描述於約 500°C 或更低的一或更多沉積溫度下沉積含矽膜(例如，但不限於，矽、非晶矽、氧化矽、氮化矽、碳化矽、氧氮化矽、碳氮化矽、摻雜矽膜及金屬摻雜氮化矽膜)的方法。

Halidosilane compounds, processes for synthesizing halidosilane compounds, compositions comprising halidosilane precursors, and processes for depositing silicon-containing films (e.g., silicon, amorphous silicon, silicon oxide, silicon nitride, silicon carbide, silicon oxynitride, silicon carbonitride, doped silicon

films, and metal-doped silicon nitride films) using halidosilane precursors. Examples of halidosilane precursor compounds described herein, include, but are not limited to, monochlorodisilane (MCDS), monobromodisilane (MBDS), monoiododisilane (MIDS), monochlorotrisilane (MCTS), and monobromotrisilane (MBTS), monoiodotrisilane (MITS). Also described herein are methods for depositing silicon containing films such as, without limitation, silicon, amorphous silicon, silicon oxide, silicon nitride, silicon carbide, silicon oxynitride, silicon carbonitride, doped silicon films, and metal-doped silicon nitride films, at one or more deposition temperatures of about 500°C or less.

指定代表圖：

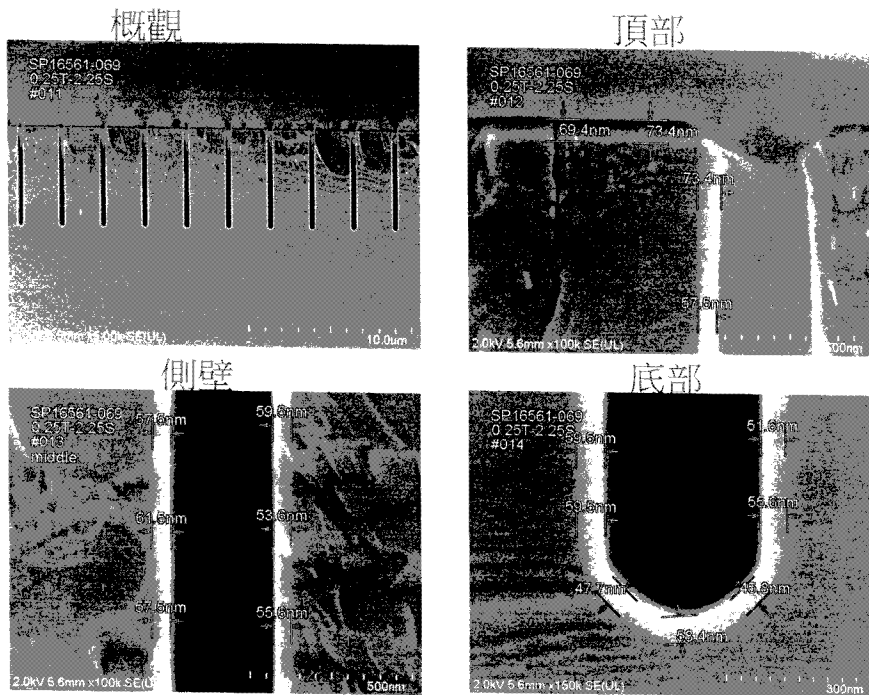


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

鹵代矽烷化合物的製備方法、組合物及含有其的容器

Preparation and Composition of Halidosilane Compounds,
and Container Containing Same

相關申請案之交互參照

【0001】 本案請求 2015 年 6 月 16 日申請的申請案第 62/180382 號及 2015 年 6 月 18 日申請的申請案第 62/181,494 號的權益。在此以引用的方式將申請案第 62/180382 及 62/181,494 號的揭示內容併入本文。

【技術領域】

【0002】 本文描述的是鹵代矽烷化合物、用於製造鹵代矽烷化合物的方法、包含鹵代矽烷化合物的組合物及使用鹵代矽烷化合物來沉積含矽膜(例如，矽、非晶矽、氧化矽、氮化矽、碳化矽、氧氮化矽、碳氮化矽等等)的方法。

【先前技術】

【0003】 含矽膜被廣泛用於半導體或電子裝置應用中。舉例來說，氮化矽的薄膜由於其獨特的物理、化學和機械性質已被廣泛用於各種不同應用中。在半導體裝置中，以氮化矽膜作為閘極絕緣體、擴散遮罩、側壁間隔物、鈍化物及封裝

件的用途。經常地，用於前端製程(Front End of Line；FEOL)的氮化矽膜目前係藉由低壓化學氣相沉積法(LPCVD)在熱壁反應器中於約 750°C 或更低的一或更多溫度下使用二氯矽烷及氮沉積。由於積體電路(IC)的側面和垂直尺寸持續縮小，對於在更低許多的溫度(550°C 或更低)下沉積氮化矽膜有越來越高的要求以避免該矽原子(Si)與金屬之間不想要的反應，而且實現具有精準摻雜規劃控制的超高積體裝置。這需要較好的前驅物以符合此需求。

【0004】 在此技藝中有許多用於製備含鹵素及矽烷的化合物之實例。舉例來說，該參考資料，"Preparation of disilanyl chloride and disilanyl bromide by the reaction of disilane with hydrogen halide", Abedini, M.等人, J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 25(No. 3)、pp. 307-309 (1963)，描述一種用於製備別稱為單氯二矽烷($\text{H}_3\text{SiSiH}_2\text{Cl}$)的乙矽烷基氯及別稱為單溴二矽烷($\text{H}_3\text{SiSiH}_2\text{Br}$)的乙矽烷基溴之方法，其係使 Si_2H_6 分別地與 HCl 或 HBr 於適當鹵化鋁觸媒存在的情形下反應。該參考資料，"Formation and identification of chlorodisilanes and monochlorotrisilane", Drake, J. E.等人, Inorg. Nucl. Chem. Lett., Vol. 4(7)、pp. 385-388 (1968)，描述一種用於製備氯二矽烷類及單氯三矽烷類之方法，其係藉由將 Si_2H_6 與 BCl_3 縮合，讓該反應混合物暖化至 0°，而且使該反應混合物保持於該溫度經過 8 小時而造成下列產物生成： B_2H_6 、 $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ 及 $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ 。美國專利第 8,206,676 號揭示該單氯矽烷之製法，其包含使矽烷及 HCl 與觸媒於足以提供

該最終產物的時間及溫度下接觸。

【0005】 在此以引用的方式將先前已識別的專利及出版品的揭示內容併入本文。

【發明內容】

【0006】 本文描述的是鹵代矽烷化合物、用於製造鹵代矽烷化合物的方法、包含鹵代矽烷前驅物的組合物及使用鹵代矽烷前驅物及基材來沉積含矽膜(例如，矽、非晶矽、氧化矽、氮化矽、碳化矽、氧氮化矽、碳氮化矽、金屬摻雜氮化矽膜等等)的方法，其中該等基材具有至少一沉積於其上面的含矽膜。本文所述的鹵代矽烷前驅物化合物的實例，包括，但不限於，單氯二矽烷(MCDS)、單溴二矽烷(MBDS)、單碘二矽烷(MIDS)、單氯三矽烷(MCTS)、單溴三矽烷(MBTS)及單碘三矽烷(MITS)。本文也有描述於約 500°C 或更低的一或更多沉積溫度下將含矽膜(例如，但不限於，氮化矽、氧氮化矽、氧化矽或矽膜)沉積於基材上的方法，其中該等基材具有至少一沉積於其上面的含矽膜。

【0007】 在一態樣中，提供一種將氮化矽膜沉積於基材的至少一部分上之方法，該方法包含：

- a. 將該基材裝備於反應器中；
- b. 使該基材與鹵代矽烷前驅物接觸，該鹵代矽烷前驅物係選自由單氯二矽烷(MCDS)、單溴二矽烷(MBDS)、單碘二矽烷(MIDS)、單氯三矽烷(MCTS)及單溴三矽烷(MBTS)、單碘三矽烷(MITS)及其組

合所組成的群組，(例如，在足以使該鹵代矽烷前驅物化學吸附的條件之下)；

- c. 洗淨未反應的鹵代矽烷前驅物；
- d. 使該已吸附鹵代矽烷前驅物的基材與含氮來源接觸以形成 Si-N-Si 鍵聯；
- e. 洗淨未反應的含氮來源；

其中該方法係電漿強化或熱沉積製程而且方法步驟 b.至 e.重複進行到獲得希望厚度的氮化矽膜為止。在某些具體實施例中，該含氮來源包含氮、肼、單烷基肼、二烷基肼、有機胺、有機二胺、氮電漿、氮/氫電漿、氮/氬電漿、氫/氮電漿、有機胺電漿、有機二胺電漿及其組合。

在使用有機胺電漿或有機二胺電漿作為含氮來源的具體實施例中，示範有機胺或有機二胺電漿包括，但不限於，二乙基胺電漿、二甲基胺電漿、三甲基電漿、三甲基胺電漿、烷氧基胺電漿、甲基胺、乙基胺、伸乙二胺、乙醇胺、六氫吡啶、N,N'-二甲基伸乙二胺、咪唑啉、三甲基環烯胺(cyclotrimethylenetriamine)及其組合。

用於本發明的前述態樣及其他態樣中的洗淨氣體能包含至少一組分選自由氮、氫和氬及其混合物所組成的群組，其中該洗淨氣體除去未反應的前驅物以及反應副產物。

【0008】 在另一態樣中，提供一種將氧化矽膜形成於基材的至少一部分上之方法，該方法包含：

- a. 將該基材裝備於反應器中；
- b. 使該基材與鹵代矽烷前驅物接觸，該鹵代矽烷前驅

物係選自由單氯二矽烷(MCDS)、單溴二矽烷(MBDS)、單碘二矽烷(MIDS)、單氯三矽烷(MCTS)及單溴三矽烷(MBTS)、單碘三矽烷(MITS)及其組合所組成的群組，(例如，在足以使該鹵代矽烷前驅物化學吸附的條件之下)；

- c. 洗淨未反應的鹵代矽烷前驅物；
- d. 使該已吸附鹵代矽烷前驅物的基材與含氧來源接觸以形成 Si-O-Si 鍵聯；
- e. 洗淨未反應的含氧來源；

其中該方法係電漿強化或熱沉積製程而且方法步驟 b.至 e.重複進行到獲得希望厚度的氧化矽膜為止。在某些具體實施例中，該含氧來源包含臭氧、水(H₂O) (例如，去離子水、純水及/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。

【0009】 在另一具體實施例中，提供一種將矽膜形成於基材的至少一部分上之方法，該方法包含：

- a. 將該基材裝備於反應器中；
- b. 使該基材與鹵代矽烷前驅物接觸，該鹵代矽烷前驅物係選自由單氯二矽烷(MCDS)、單溴二矽烷(MBDS)、單碘二矽烷(MIDS)、單氯三矽烷(MCTS)及單溴三矽烷(MBTS)、單碘三矽烷(MITS)及其組合所組成的群組，(例如，在足以使該鹵代矽烷前驅物化學吸附的條件之下)；
- c. 洗淨未反應的鹵代矽烷前驅物；

- d. 使該已吸附鹵代矽烷前驅物的基材與含氫來源任意地接觸以形成該矽膜；
- e. 洗掉反應副產物；

其中該方法係電漿強化或熱沉積製程而且方法步驟 b.至 e.重複進行到獲得希望厚度的非晶矽膜為止。在某些具體實施例中，該含氫來源係電漿來源，其包含氫電漿、氫電漿、氫電漿、氫電漿及其混合物。在其他具體實施例中，該含氫來源係選自由氫、氫/氫、氫/氫、氯化氫、氫/氯化氫及其混合物所組成的群組。

【0010】 在某些較佳具體實施例中，形成該含矽膜的沉積製程係選自由電漿強化原子層沉積(PEALD)、電漿強化化學氣相沉積(PECVD)及電漿強化循環式化學氣相沉積(PECCVD)所組成的群組。在這些具體實施例中，該沉積製程所用的電漿係現場產生的電漿、遠距產生的電漿或其組合。

【0011】 在本文所述的本發明之另一態樣中，提供一種用以製備鹵代矽烷化合物之方法，該鹵代矽烷化合物係選自由單氯二矽烷(MCDS)、單溴二矽烷(MBDS)、單碘二矽烷(MIDS)、單氯三矽烷(MCTS)、單溴三矽烷(MBTS)及單碘三矽烷(MITS)所組成的群組，該方法包含：提供選自由乙矽烷及丙矽烷所組成的群組的聚矽烷及選自由氯化氫、碘化氫及溴化氫所組成的群組的鹵化氫之反應混合物；及使該反應混合物與觸媒於能提供該鹵矽烷最終產物的溫度及時間下接觸，其中該觸媒包含選自分子篩、包含 $AlCl_3$ 的氧化矽支撐物、包含 $Al_nCl_{(3n+1)}$ (其中 $n \geq 1$) 的離子液體及其組合中之至少一

者。該反應將多於約 50%的聚矽烷前驅物轉化成鹵化矽烷產物，這些當中有多於約 75%係希望的單鹵矽烷類。超過約 50%的粗製生產率能藉由將該反應的競爭轉化率及選擇性分佈最適化而達成。該粗製產物接著最方便的是藉由真空蒸餾純化成多於約 98%的純度(例如，如下文所述)。

【0012】 在本文所述的本發明之另一態樣中，提供一種包含一體積量鹵代矽烷前驅物化合物之容器，該容器具有能以穩定狀態容納該鹵代矽烷前驅物化合物的內表面改質層，

其中該內表面係選自由以下所組成的群組：

- (a) 由機械拋光所引起的表面；
- (b) 由電鍍所引起的表面；
- (c) 由有機分子疏水保護層形成所引起的表面；
- (d) 由提供不銹鋼內表面所引起的表面；
- (e) 由提供鋁內表面所引起的表面；
- (f) 由提供鎳內表面所引起的表面；
- (g) 由聚合物塗層所引起的表面；
- (h) 具有氧化矽塗層的表面；
- (i) 具有以分子形式鍵結於該金屬的結晶性碳層的表面；
- (j) 具有金屬氟化物鈍化層的表面；
- (k) 具有藉由暴露於矽烷類而鍵結於金屬的矽烷鈍化層的表面；
- (l) 具有去活化羥基的表面；而且

其中該大量鹵代矽烷前驅物化合物係選自由單氯二矽

烷(MCDS)、單溴二矽烷(MBDS)、單氯三矽烷(MCTS)、單溴三矽烷(MBTS)、單碘三矽烷(MITS)及單碘二矽烷(MIDS)所組成的群組。用於將該容器內表面改質之方法係揭示於US8590705；在此以引用的方式併入本文。

【0013】 本發明的具體實施例皆能單獨或互相聯合應用。

【圖式簡單說明】

【0014】 圖 1 提供使用實施例 3 所述的類 PEALD 製程所沉積的氮化矽膜之 SEM 影像。

【實施方式】

【0015】 本文所述的是鹵代矽烷化合物、用於製造鹵代矽烷化合物的方法、包含鹵代矽烷前驅物的組合物及用於沉積含矽膜(例如，矽、非晶矽、氧化矽、氮化矽、碳化矽、氧氮化矽、碳氮化矽、摻雜矽膜及金屬摻雜氮化矽膜)的方法。在整個說明書中，該措辭“鹵基”表示具有鍵結於矽原子的鹵原子之化合物，其中該鹵原子係選自由氯基、溴基及碘基所組成的群組。本文所述的鹵代矽烷前驅物化合物實例包括，但不限於，單氯二矽烷(MCDS)、單溴二矽烷(MBDS)、單碘二矽烷(MIDS)、單氯三矽烷(MCTS)及單溴三矽烷(MBTS)、單碘三矽烷(MITS)。本文也有描述於約 500°C 或更低(例如，約 150°C 至約 200°C、約 200°C 至約 300°C 而且較佳地約 250 至約 400°C)的一或更多沉積溫度下沉積含矽膜例如，但不限於，矽、非晶矽、氧化矽、氮化矽、碳化矽、氧氮化矽、碳氮化矽、摻

雜矽膜及金屬摻雜氮化矽膜，之方法。

【0016】 儘管不欲為理論或說明所限，但是咸相信本文所述的鹵代矽烷前驅物例如，但不限於，單氯二矽烷(MCDS)、單溴二矽烷(MBDS)、單碘二矽烷(MIDS)、單氯三矽烷(MCTS)、單碘三矽烷(MITS)及單溴三矽烷(MBTS)，皆會在加熱時產生 H_2Si ：雙自由基或或 H_3Si · 自由基。再者咸相信這些自由基促進拋錨的含矽片斷，例如 SiH_2 或 SiH_3 ，形成於基材表面上。在該等鹵代矽烷前驅物用以沉積氮化矽或金屬摻雜氮化矽膜之具體實施例中，那些拋錨的 SiH_2 或 SiH_3 片斷能進一步分別地與氮電漿或氫/氮電漿交互作用而使 Si-NH 或 SiNH_2 物種形成於與該鹵基，或在某些具體實施例中含金屬前驅物，反應的表面上以形成 Si-N-Si 或 Si-N-金屬鍵聯 ，造成氮化矽或金屬摻雜氮化矽形成。

【0017】 如先前提及的，本文所述的鹵代矽烷前驅物化合物例如，但不限於，單氯二矽烷(MCDS)、單溴二矽烷(MBDS)、單碘二矽烷(MIDS)、單氯三矽烷(MCTS)及單溴三矽烷(MBTS)、單碘三矽烷(MITS)係用以沉積含矽膜。能使用該等鹵代矽烷前驅物沉積的含矽膜實例包括矽、非晶矽、氧化矽、氮化矽、碳化矽、氧氮化矽、碳氮化矽、摻雜矽膜(例如硼摻雜矽、磷摻雜矽、鍺摻雜矽)及金屬摻雜氮化矽膜(例如鋁摻雜氮化矽、硼摻雜氮化矽)。在一些具體實施例中，該摻雜劑係選自由碳、氧、硼、磷、鍺、鋁、鎵所組成的群組而且根據 XPS 測量結果介於 0.1 至 50 原子%。

【0018】 在一特定具體實施例中，該等鹵代矽烷前驅物化

合物係用以高品質氮化矽膜。該措辭“高品質”意指顯現下列特性中之一或多者的氮化矽膜：約 2.1 g/cc 或更高的密度(亦即 2.1 g/cc 至 3.0 g/cc、2.1 g/cc 至 2.8 g/cc、2.1 g/cc 至 2.6 g/cc、2.1 g/cc 至 2.4 g/cc、2.2 g/cc 至 3.0 g/cc、2.2 g/cc 至 2.8 g/cc、2.2 g/cc 至 2.6 g/cc、2.2 g/cc 至 2.4 g/cc)；於 1:100 稀釋的 HF (dHF) 酸溶液中測量時低於 2.5 Å/s 的濕式蝕刻速率(亦即 2.5 Å/s 或更低、2.4 Å/s 或更低、2.3 Å/s 或更低、2.2 Å/s 或更低、2.1 Å/s 或更低、2.0 Å/s 或更低、1.9 Å/s 或更低、1.8 Å/s 或更低、1.7 Å/s 或更低、1.6 Å/s 或更低、1.5 Å/s 或更低、1.0 Å/s 或更低、0.5 Å/s 或更低)；藉由 SIMS 測量時約 5×10^{20} at/cc 或更低的氫雜質(亦即 5×10^{20} at/cc 或更低、 4×10^{20} at/cc 或更低、 3×10^{20} at/cc 或更低、 1×10^{20} at/cc 或更低、 9×10^{19} at/cc 或更低、 8×10^{19} at/cc 或更低、 5×10^{19} at/cc 或更低)；及其組合。關於該蝕刻速率，熱生長的氧化矽膜於 1:100 Dhf 中具有 0.5 Å/s 蝕刻速率。

【0019】 如先前提及的，該含矽膜係利用沉積製程來沉積。配合本文所述方法應用的沉積製程包括化學氣相沉積(CVD)或原子層沉積(ALD)製程。在本文所述方法的某些具體實施例中，該沉積製程係以電漿為基礎或電漿強化製程，例如電漿強化原子層沉積(PEALD)、電漿強化化學氣相沉積(PECVD)及電漿強化循環式化學氣相沉積(PECCVD)。在各個不同沉積製程中，該電漿係於現場產生的電漿、遠距產生的電漿或其組合。在該沉積製程係 ALD 製程的具體實施例中，不同工業用 ALD 反應器例如單晶圓、半分批、批式熔爐或捲

軸式(roll to roll)反應器皆能用於沉積該含矽膜。

【0020】 在一態樣中，提供一種將氮化矽膜沉積於基材的至少一部分上之方法，該方法包含：

- a. 將該基材裝備於反應器中；
- b. 使該基材與鹵代矽烷前驅物接觸，該鹵代矽烷前驅物係選自由單氯二矽烷(MCDS)、單溴二矽烷(MBDS)、單碘二矽烷(MIDS)、單氯三矽烷(MCTS)及單溴三矽烷(MBTS)、單碘三矽烷(MITS)及其組合所組成的群組，使該鹵代矽烷前驅物化學吸附；
- c. 洗淨未反應的鹵代矽烷前驅物；
- d. 使該已吸附鹵代矽烷前驅物的基材與含氮來源接觸以形成 Si-N-Si 鍵聯；
- e. 洗淨未反應的含氮來源；

其中該方法係電漿強化或熱沉積製程而且方法步驟 b.至 e.重複進行到獲得希望厚度的氮化矽膜為止。在某些具體實施例中，該含氮來源包含氨、胼、單烷基胼、二烷基胼、有機胺、有機二胺、氮電漿、氮/氫電漿、氮/氫電漿、氫/氮電漿、有機胺電漿、有機二胺電漿及其組合。

【0021】 在另一態樣中，提供一種將氧化矽膜形成於基材的至少一部分上之方法，該方法包含：

- a. 將該基材裝備於反應器中；
- b. 使該基材與鹵代矽烷前驅物接觸，該鹵代矽烷前驅物係選自由單氯二矽烷(MCDS)、單溴二矽烷(MBDS)、單碘二矽烷(MIDS)、單氯三矽烷(MCTS)

及單溴三矽烷(MBTS)、單碘三矽烷(MITS)及其組合所組成的群組，使該鹵代矽烷前驅物化學吸附；

- c. 洗淨未反應的鹵代矽烷前驅物；
- d. 使該已吸附鹵代矽烷前驅物的基材與含氧來源接觸以形成 Si-O-Si 鍵聯；
- e. 洗淨未反應的含氧來源；

其中該方法係電漿強化或熱沉積製程而且方法步驟 b.至 e.重複進行到獲得希望厚度的氧化矽膜為止。在某些具體實施例中，該含氧來源包含臭氧、水(H₂O) (例如，去離子水、純水及/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。

【0022】 在另一具體實施例中，提供一種將矽膜形成於基材的至少一部分上之方法，該方法包含：

- a. 將該基材裝備於反應器中；
- b. 使該基材與鹵代矽烷前驅物接觸，該鹵代矽烷前驅物係選自由單氯二矽烷(MCDS)、單溴二矽烷(MBDS)、單碘二矽烷(MIDS)、單氯三矽烷(MCTS)及單溴三矽烷(MBTS)、單碘三矽烷(MITS)及其組合所組成的群組，使該鹵代矽烷前驅物化學吸附；
- c. 洗淨未反應的鹵代矽烷前驅物；
- d. 使該已吸附鹵代矽烷前驅物的基材與含氫來源任意地接觸以形成該矽膜；
- e. 洗掉反應副產物；

其中該方法係電漿強化或熱沉積製程而且方法步驟 b.至 e.重

複進行到獲得希望厚度的非晶矽膜為止。在某些具體實施例中，該含氮來源包含氮電漿、氮/氫電漿、氮/氬電漿、氮、氮/氬、氮/氫、氮/氯化氮、氯化氮及其混合物。

【0023】 在本文所述方法之一特定具體實施例中，該方法係用以將金屬摻雜氮化矽膜沉積於反應器中的基材的至少一部分上，該方法包含：

- a. 使該基材與含金屬前驅物接觸使該等含金屬前驅物化學吸附；
- b. 洗淨未反應的含金屬前驅物；
- c. 使該已吸附含金屬前驅物的基材與含氮來源接觸以形成金屬-NH 或金屬-NH₂；
- d. 洗淨未吸附的含氮來源；
- e. 引進鹵代矽烷前驅物使該含矽前驅物化學吸附；
- f. 洗淨未反應的鹵代矽烷前驅物；
- g. 使該已吸附鹵代矽烷前驅物的基材與含氮來源接觸以形成 Si-N-Si 鍵聯；及
- h. 洗淨未吸附的含氮來源；

其中該沉積製程係電漿強化或熱製程而且方法步驟 a 至 h 重複進行到達到希望的膜厚度為止。該含氮來源包含氮、肼、單烷基肼、二烷基肼、有機胺、有機二胺、氮電漿、氮/氫電漿、氮/氬電漿、氮/氬電漿及其組合。在一些具體實施例中，步驟 a 至 d 能在步驟 e 之前重複進行許多次以創造包含金屬摻雜氮化矽的奈米疊層結構。在各個不同具體實施例中，步驟 e 至 h 係重複多次以創造包含金屬摻雜氮化矽的奈米疊層

結構。在一特定具體實施例中，含鋁前驅物例如 AlCl_3 、三甲基鋁(TMA)或叁(二甲基胺基)鋁(TDMAA)皆能用作可助於沉積 10 nm 或更小的小特徵尺寸保形氮化矽膜之合金屬前驅物，因為 AlCl_3 、TMA 或 TDMAA 對該表面上的 NH 或 NH_2 更具反應性而且也可催化 Si-H 與該表面上的 NH 或 NH_2 之反應以提供當成半導體基材半成品中的溝槽或導孔底部的頂部、側壁。本文應用的保形沉積係定義成沉積於具有導孔或溝槽或二者的結構化或特徵化基材中的金屬摻雜氮化矽介電膜之二厚度的百分比，其中底部步階覆蓋率的比率為(以%表示)：該特徵底部處的厚度除以該特徵頂部處的厚度，而且中間步階覆蓋率的比率為(以%表示)：該特徵側壁的厚度除以該特徵頂部處的厚度。使用本文所述方法沉積的膜顯現約 60% 或更高、約 70%或更高、約 80%或更高或約 90%或更高的步階覆蓋率，其指示該等膜是保形的。

在另一具體實施例中，含硼前驅物例如 BCl_3 、三甲基硼烷(TMB)、三乙基硼烷(TEB)、或叁(二甲基胺基)硼烷(TDMAB)，皆能用作可助於沉積特徵尺寸為 10 nm 或更小的保形氮化矽膜之合金屬前驅物，因為 BCl_3 、TMB、TEB 或 TDMAB 對該表面上的 NH 或 NH_2 更具反應性而且也可催化 Si-H 與該表面上的 NH 或 NH_2 之反應以提供當成半導體基材半成品中的溝槽或導孔底部的頂部、側壁。

【0024】 在又另一具體實施例中，該方法係將高品質金屬摻雜氮化矽沉積於反應器中的基材上之製程，其包含：

- a. 使該基材與合金屬前驅物接觸使該等合金屬前驅

物化學吸附；

- b. 洗淨未反應的含金屬前驅物；
- c. 使該已化學吸附含金屬前驅物的基材與鹵代矽烷前驅物接觸使該等鹵代矽烷前驅物化學吸附；
- d. 洗淨未反應的鹵代矽烷前驅物；
- e. 使該已吸附含金屬前驅物而且已吸附鹵代矽烷前驅物的基材與含氮來源接觸以形成 Si-N-Si 以及金屬-N-Si 鍵聯；
- f. 洗淨未吸附的含氮來源；

其中該製程係電漿強化或熱製程而且方法步驟 a 至 f 重複進行到達到希望的膜厚度為止。在一些具體實施例中，該鹵代矽烷前驅物能在該含金屬前驅物之前加入。該含氮來源包含氨、胼、單烷基胼、二烷基胼、有機胺、有機二胺、氮電漿、氫/氮電漿、氮/氮電漿、氫/氮電漿及其組合。

【0025】 在該含矽膜摻雜金屬的具體實施例中，該等含金屬前驅物包含選自由烷基金屬、羰基金屬、金屬醯胺及其他揮發性含金屬化合物所組成的群組之金屬化合物，該金屬化合物能用於本文所述的沉積製程。示範的含金屬化合物包括，但不限於，烷基金屬類例如二乙基鋅、三甲基鋁(TMA)、三乙基鋁(TEA)、烷基類金屬(metalloid alkyl)例如三甲基硼烷(TMB)、三乙基硼烷(TEB)、(2,4-二甲基戊二烯)(乙基環戊二烯)鈦、雙(2,4-二甲基戊二烯)鈦、2,4-二甲基戊二烯(甲基環戊二烯)鈦、雙(乙基環戊二烯)鈦；羰基金屬例如六羰基第三丁基乙炔二鈷(CCTBA)或二羰基環戊二烯鈷(CpCo(CO)₂)、

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ；金屬醯胺類例如叁(二甲基胺基)鋁(TDMAA)、叁(二乙基胺基)鋁(TDEAA)、肆(二甲基胺基)鋇(TDMAZ)、肆(二乙基胺基)鋇(TDEAZ)、肆(乙基甲基胺基)鋇(TEMAZ)、肆(二甲基胺基)鈰(TDMAH)、肆(二乙基胺基)鈰(TDEAH)及肆(乙基甲基胺基)鈰(TEMAH)、肆(二甲基胺基)鈦(TDMAT)、肆(二乙基胺基)鈦(TDEAT)、肆(乙基甲基胺基)鈦(TEMAT)、第三丁基亞胺基叁(二乙基胺基)鉍(TBTDET)、第三丁基亞胺基叁(二甲基胺基)鉍(TBTDMT)、第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉍(TBTEMT)、乙基亞胺基叁(二乙基胺基)鉍(EITDET)、乙基亞胺基叁(二甲基胺基)鉍(EITDMT)、乙基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉍(EITEMT)、第三戊基亞胺基叁(二甲基胺基)鉍(TAIMAT)、第三戊基亞胺基叁(二乙基胺基)鉍、伍(二甲基胺基)鉍、第三戊基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉍、雙(第三丁基亞胺基)雙(二甲基胺基)鎢(BTBMW)、雙(第三丁基亞胺基)雙(二乙基胺基)鎢、雙(第三丁基亞胺基)雙(乙基甲基胺基)鎢；金屬鹵化物例如氯化鈦、氯化鋁(AlCl_3)、氯化硼(BCl_3)、四氯化鈰、五氯化鉍、六氯化鎢；類金屬氯化物例如氯化硼(BCl_3)、氯化鎘；及類金屬醯胺類例如叁(二甲基胺基)硼烷(TDMAB)、叁(二乙基胺基)硼烷(TDEAB)、叁(二甲基胺基)鎘(TDMAG)、叁(二乙基胺基)鎘(TDEAG)。

【0026】 在整個說明書中，該措辭“烷基”表示具有 1 至 10 或 1 至 6 個碳原子的線性或分支官能基。示範烷基包括，但不限於，甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基、第三戊基、己基、異己基及新己基。

在某些具體實施例中，該烷基可具有接附於彼的一或更多官能基例如，但不限於，烷氧基、二烷基胺基或其組合。在其他具體實施例中，該烷基沒有接附於彼的一或更多官能基。舉例來說，烷基金屬係具有至少一金屬-碳鍵的含金屬化合物例如三甲基鋁、三正丙基鋁、三異丙基鋁、三第二丁基鋁、三異丁基鋁；烷基類金屬例如三甲基硼烷(TMB)、三乙基硼烷(TEB)、三甲基鎵(TMGa)、三乙基鎵(TEGa)。

【0027】 在整個說明書中，該措辭“反應器”表示藉由使該基材表面輪流暴露於該含矽前驅物、氧來源、含氮來源或含氫來源中之其一或多者的典型單晶圓 ALD 反應器、半批次 ALD 反應器或批式爐 ALD 反應器。膜成長藉由表面反應的自限性控制、各前驅物或試劑的脈衝時間長度及沉積溫度來進行。然而，一旦該基材的表面達到飽和，便停止該膜生長。在另一具體實施例中，藉由將該基材移動或轉動至該反應器的不同段而且各段藉由惰性氣體帘幕分開，亦即空間 ALD 反應器或捲軸式 ALD 反應器，而使包括該鹵代矽烷前驅物及反應性氣體在內的各反應物暴露於基材。該類 ALD 或類 PEALD 製程在此係定義成循環式 CVD 或 PECVD 製程，其將高保形性氮化矽膜例如，氮化矽或碳氮化矽以下列至少一者所示的方式提供於基材上：藉由橢圓儀測量時約 5% 或更低的不均勻度百分比、1 Å/循環或更高的沉積速率或其組合。

【0028】 在整個說明書中，該措辭“含矽膜”表示選自由矽、非晶矽、多晶矽、微晶矽、硼摻雜矽、鍍摻雜矽、氧化矽、氮化矽、碳化矽、氧氮化矽、碳氮化矽、碳摻雜氮化矽、

鋁摻雜氮化矽、硼摻雜氮化矽、鎵摻雜氮化矽及其他金屬摻雜氮化矽所組成的群組之膜。

【0029】 在本文所述的沉積方法中，該沉積溫度使用下列溫度中的一或多者當成終點：100、125、150、175、200、225、250、275、300、325、350、375、400、425、450、475 及 500°C。示範沉積溫度範圍包括，但不限於下列者：約 100°C 至約 500°C；或約 200°C 至約 450°C。

【0030】 如先前提及的，本文所述的方法可用以將含矽膜沉積於一基材的至少一部分上。適合基材的實例包括但不限於，矽、 SiO_2 、 Si_3N_4 、有機矽酸鹽玻璃(OSG)、氟矽酸鹽玻璃(FSG)、碳化矽、氮化碳化矽、氮化矽、氮化氮化矽、碳氮化矽、氮化碳氮化矽、硼氮化物、抗反射塗層、光阻劑、鍍、含鍍、含硼、Ga/As、撓性基材、有機聚合物、多孔性有機和無機材料、金屬例如銅、鎢、鋁、鈷、鎳、鈹、擴散阻障層例如但不限於 TiN、Ti(C)N、TaN、Ta(C)N、Ta、W、WC、WCN 或 WN、金屬氧化物例如氧化鉛、氧化鈦、氧化鋯、III/V 族金屬類或類金屬類例如 GaAs、InP、GaP 及 GaN。該等膜與多變的後續處理步驟例如，舉例來說，化學機械平坦化(CMP)和各向異性蝕刻製程相容。

【0031】 所沉積的含矽膜具有多種應用，其包括，但不限於，電腦晶片、光學裝置、磁性資料儲存、於支撐材料或基材上的塗層、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)。結果產生的固態氧化矽或碳摻雜氧化矽

的可能用途包括，但不限於，淺溝絕緣層、層間介電質、鈍化層、蝕刻阻擋層、雙重間隔物(dual spacer)的零件及用於圖案化的犧牲層(sacrificial layer)。

【0032】 在某些具體實施例中，結果所得的氮化矽或含矽膜或塗層能暴露於沉積後處理例如，但不限於，電漿後處理例如氫電漿或氮電漿或氫電漿或其混合物、化學處理、紫外光曝光、電子束曝光及/或其他影響該膜的一或更多性質的處理。

【0033】 在一些特定具體實施例中，該等含矽膜係氮化矽或金屬摻雜氮化矽膜。在一些具體實施例中，該等膜具有 6 或更低的介電常數。在各個不同具體實施例中，該等膜能具有約 5 或更低、或約 4 或更低、或約 3.5 或更低的介電常數。特別是，該介電常數能介於約至約 2 約 6、約 3 至約 6 而且在某些案例中約 3 至約 5。然而，咸能想像具有其他介電常數的膜(例如，較高或較低)能依據該膜的期望最終用途形成。

【0034】 在另一具體實施例中，該含矽膜係矽或金屬摻雜矽膜。示範矽膜包括，但不限於，非晶矽、多晶矽、微晶矽、鍺摻雜矽、鍺摻雜多晶矽、硼摻雜矽或硼摻雜多晶矽。

【0035】 在另一具體實施例中，提供一種用於沉積含矽膜的容器，該含矽膜包含鹵代矽烷前驅物，該鹵代矽烷前驅物係選自由單氯二矽烷(MCDS)、單溴二矽烷(MBDS)、單碘二矽烷(MIDS)、單氯三矽烷(MCTS)及單溴三矽烷(MBTS)、單碘三矽烷(MITS)所組成的群組。在一特定具體實施例中，該容器包含至少一裝配適當閥和配件的可加壓容器(較佳由不銹鋼製

成)，以使一或更多前驅物能輸送至該反應器供 CVD 或 ALD 製程用。在各個不同具體實施例中，該等鹵代矽烷前驅物係供入包含不銹鋼的可加壓容器中，而且該前驅物的純度係 98 重量%或更高或 99.5%或更高，其適用於大多數半導體應用。在某些具體實施例中，這樣的容器也可具有用於混合該等前驅物必要的話還有一或更多其他前驅物的裝置。在各個不同具體實施例中，該(等)容器的內容物能與另一前驅物預先混合。在其他具體實施例中，該容器具有能以穩定狀態容納該含矽前驅物的內表面改質層以免佔存或使用期間任何潛在可能的分解，其中該內表面係選自由以下所組成的群組；

- (a) 由機械拋光所引起的表面；
- (b) 由電鍍所引起的表面；
- (c) 由有機分子疏水保護層形成所引起的表面；
- (d) 由提供不銹鋼內表面所引起的表面；
- (e) 由提供鋁內表面所引起的表面；
- (f) 由提供鎳內表面所引起的表面；
- (g) 由聚合物塗層所引起的表面；
- (h) 具有氧化矽塗層的表面；
- (i) 具有以分子形式鍵結於該金屬的結晶性碳層的表面
- (j) 具有金屬氟化物鈍化層的表面；
- (k) 具有藉由暴露於矽烷類而鍵結於金屬的矽烷鈍化層的表面；
- (l) 具有去活化羥基的表面。

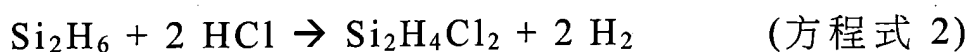
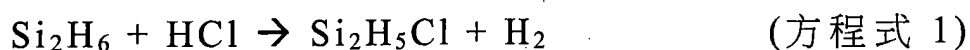
【0036】 在本文所述的發明的又另一態樣中，提供一種用

於製備具有式 $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (單氯二矽烷)或 $\text{Si}_3\text{H}_7\text{Cl}$ (單氯三矽烷) 的鹵代矽烷前驅物之製程，該等鹵代矽烷前驅物係由包含乙矽烷(Si_2H_6)或丙矽烷(Si_3H_8)及氯化氫(HCl)的反應混合物，在本文所述的一或更多觸媒存在的情形下製備。在使用乙矽烷當起始材料的具體實施例中，由於乙矽烷的一矽原子之多重氯化或乙矽烷的二矽原子之單一氯化的可行性，使二氯二矽烷的結構異構物以 1,1-二氯-及 1,2-二氯-形式存在。在一個此類具體實施例中，提供一種用於製備包含選自單氯二矽烷、1,1-二氯二矽烷、1,2-二氯二矽烷及其組合中之至少其一的最終產物之方法，其包含：提供乙矽烷和氯化氫的反應混合物；及使該反應混合物與觸媒於能提供最終產物的溫度及時間下接觸，其中該觸媒包含選自沸石、分子篩及惰性支撐物上承載的金屬氯化物中之至少其一。

【0037】 本文所述的製程克服了藉由乙矽烷與氯化氫在經選定的觸媒上面之反應依 20 莫耳%或更高或，更佳地，50 莫耳%或更高(以乙矽烷利用率為基礎)的生產率選擇性製備氯化二矽烷類例如單氯二矽烷、1,1-二氯二矽烷、1,2-二氯二矽烷或單氯二矽烷和二氯二矽烷類的組合物的可縮放方法不存在的情形。在一具體實施例中，該觸媒包含分子篩或沸石。本文所述的方法運用觸媒挑選、觸媒接觸時間、溫度、壓力及其組合選擇性地形成優先另一者之一氯二矽烷，而且使副產物濃度有利地適合下游的加工作業(亦即純化)。本文所述的製程因此能由大宗化學品及便宜觸媒於適於工業的規模直接合成單氯二矽烷、二氯二矽烷類或其組合而沒有先前技藝所

述方法用於製備氯化二矽烷類的複雜度(例如關於乙矽烷與元素氯直接反應的顯著安全問題)及缺點(例如氯化銀的高成本)。

【0038】 在一具體實施例中，該等最終產物單氯二矽烷或二氯二矽烷類能根據方程式 1 和 2 透過包含乙矽烷和無水氯化氫的反應混合物與酸性沸石觸媒之接觸製造。



在各個不同具體實施例中，本文所述的製程能藉由將該反應物氣體混合物與該觸媒之間於流動系統中的接觸時間最適化使前驅物消耗量最大化同時副產物形成最小化而伴隨著高選擇性和生產率連續運行。該最終產物消耗量和生產率能藉由變化下列條件中之一或多者而最適化：HCl/乙矽烷進料比、氣體-觸媒接觸(滯留時間)、觸媒組成(包括尺寸、孔隙率、支撐物及預處理程序)、溫度及壓力。

【0039】 在一具體實施例中，在填充床反應器或一系列填充床反應器中進行此反應而且該觸媒為固態酸。在一特定具體實施例中，該固態酸觸媒可包含分子篩或分子篩。適合沸石觸媒的實例包括，但不限於結構化沸石，例如 Y-型(FAU)、絲光沸石(MOR)、ZSM-5 (MFI)、ZSM-11 (MEL)、ZSM-12 (MTW)、MCM-22 (MWW)、 β -沸石(BEA)等等)、其他具有經界定的 Si/Al 比率者(例如，非晶形鋁矽酸鹽類)及其組合。該 Si/Al 比率能介於約 10 至約 200，或約 10 至約 100，但是較佳為介於約 10 與約 60 之間。

【0040】 與該等沸石相關的陽離子包括，但不限於，質子、鹼金屬陽離子、鹼土金屬陽離子、三價金屬陽離子及錯合物陽離子(例如，銨離子)。該觸媒性能的增進，就活性、選擇性及/或壽命的觀點來看，在某些具體實施例中也可藉由將一或更多其他的催化性金屬併入該觸媒中做到。在各種不同具體實施例中，可利用例如，但不限於，鉑、鈀或鐵的金屬內含物。

【0041】 在用於製備該等鹵代矽烷前驅物的方法之各個不同具體實施例中，於一或更多介於約 20°C 至約 200°C 的一或更多溫度下進行該合成反應。供此合成用的特定反應器溫度範圍實例包括包括但不限於，20°C 至 200°C 或 80°C 至 140°C。

【0042】 在本文所述合成方法的某些具體實施例中，此反應的壓力可介於約 0.1 至約 115 psia (1 至 800 kPa)或約 10 至約 45 psia (70 至 310 kPa)。在一特定具體實施例中，此反應係於介於約 15 至約 20 psia 的壓力進行。

【0043】 在該合成方法的某些較佳具體實施例中，該反應混合物中的試劑為氣態。在這些具體實施例中，該觸媒與反應混合物的接觸可藉由反應物(例如乙矽烷及 HCl)氣體流速來調整。該氣體-觸媒接觸時間可介於約 5 至約 200 秒。該反應性混合物與該觸媒接觸的示範時間包括具有下列終點之一或多者的範圍：5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190 或 200 秒。特定接觸時間範圍的實例包括但不限於，20 至 100 或 10

至 40 秒。

【0044】 在該反應混合物內的 HCl/乙矽烷進料比率可選在 0.5 至 3.5 的範圍，較佳地 0.5 至 2.0，而且較低值一般偏好單氯二矽烷產物而且較高值偏好氯化乙矽烷，其包括，但不限於，1,1-二氯二矽烷及 1,2-二氯二矽烷類。

【0045】 在某些具體實施例中，該觸媒孔隙率係挑選成偏好一種氯矽烷產物勝過其他可能的氯矽烷產物。舉例來說，具有較小孔徑的多孔性沸石將會產生單氯二矽烷勝過經更高度氯化的乙矽烷類。在另一具體實施例中，具有變化水準酸度的酸性沸石偏好產生一種氯矽烷產物勝過其他可能的氯矽烷產物。在另一具體實施例中，本發明包括調整酸部位(例如，具有變化的酸部位濃度或酸強度的酸性沸石會偏好產生一種氯矽烷產物勝過其他可能的氯矽烷產物)的濃度及強度。

【0046】 在一較佳具體實施例中，該氯化二矽烷產物係於一溫度的冷凝器中被捕集同時未反應的乙矽烷係於第二較低溫度下被捕集。該被捕集到的乙矽烷接著被再循環至該製程當成製造氯二矽烷類的原料。該氯二矽烷的溫度介於約 0°C 至約 -50°C。在一特定具體實施例中，該氯二矽烷的溫度係 -30°C。該乙矽烷冷凝器的溫度介於約 -50°C 至約 -120°C。在一特定具體實施例中，該乙矽烷冷凝器的溫度係 -80°C。在另一特定具體實施例中，本發明包括排洩 H₂ 及 HCl 同時使未反應的乙矽烷被捕集於第二冷卻凝器，其使未反應的 HCl 及 H₂ 副產物能通往洗滌系統。

【0047】 在一特定具體實施例中，該等最終產物鹵代矽烷

化合物實質上不含含鹵化物的雜質，例如但不限於，HCl、HBr、HI、金屬鹵化物及類金屬鹵化物。該措辭“實質上不含”意指該等最終產物鹵代矽烷化合物包含 2 重量百分比或更低、1 重量百分比或更低、0.5 重量百分比或更低、0.1 重量百分比或更低、每百萬份中 500 份(ppm)或更低、100 ppm 或更低、50 ppm 或更低、10 ppm 或更低及 5 ppm 或更低的一或更多鹵離子或鹵化氫。已知某些鹵離子，例如氯離子，扮作鹵代矽烷化合物的分解觸媒以及不利於電子裝置性能的潛在污染物。該等鹵代矽烷化合物的逐步降解可能直接衝擊該膜沉積製程，使該半導體製造商難以符合膜規格。除此之外，儲藏壽命或穩定性受到該等鹵代矽烷化合物的較高降解速率的負面衝擊，從而影響本發明化合物及組合物的使用壽命(例如，1 至 2 年儲藏壽命，其係於指定壓力下的材料降解函數)。當副產物氣體增加(例如，甲矽烷及乙矽烷)時該降解的產物壓力會實質上提高。因此，該等鹵代矽烷化合物的加速分解出現有關這些可燃性及/或熱解性氣態副產物例如甲矽烷的安全和性能問題。

【0048】 實質上不含鹵化物的根據本發明之組合物能藉由實施有效純化製程以從該粗製產物移除鹵化物達成，以致於該最終的純化產物實質上不含鹵化物、氯化氫、HBr、HI 及其他金屬鹵化物和類金屬鹵化物。該粗製產物也可藉由不同純化方法處理使該最終產物實質上不含鹵化物例如氯化物。這樣的方法在先前技藝中曾被充分描述過而且，可包括，但不限於，純化製程例如蒸餾、過濾或吸附。蒸餾常用以藉

由利用沸點的差異從期望產物分離出雜質。吸附也可用以利用該等組分的差異吸附性引起分離使該最終產物實質上不含鹵化物。吸附劑例如，舉例來說，市售可得的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 摻合物能用以移除鹵化物例如氯化氫(HCl)，其能用作起始材料或當副產物產生。

【0049】 在使用 HCl 當試劑合成該等鹵代矽烷化合物的具體實施例中，該等氯化二矽烷產物藉由使惰性氣體流通過該等氯化二矽烷產物處於液相的氯化二矽烷容器而純化。適合的惰性氣體包括，但不限於，氮、氬及氦。該容器中的氯化二矽烷產物溫度介於約 0°C 至約 -80°C 。在一特定具體實施例中，該等氯化二矽烷產物的溫度係 -30°C 。在另一具體實施例中，結果產生的含有該乙矽烷雜質的惰性氣體流可被捕集於冷凝器中而且當用於製造氯二矽烷類的原料再循環至該製程。在一些具體實施例中，乙矽烷能被再循環回該反應器中。

【0050】 在各個不同具體實施例中，該等氯化二矽烷產物係藉由分餾來純化。該分餾可在分離該等氯化二矽烷而產生純化產物例如單氯二矽烷的溫度和壓力條件之下進行。在一具體實施例中，該分餾係於藉由使惰性氣體流通過氯化二矽烷產物容器的初步純化之後進行。在一獨立具體實施例中，該分餾係於沒有該等氯化二矽烷的任何其他純化之情形下進行。為了限制該產物的降解，在某些具體實施例中該蒸餾在部分真空條件之下完成以使該等餾出餾分的沸點及再沸器中的粗製產物溫度降低。在其他具體實施例中，該蒸餾能在高於 1 大氣壓的壓力之下進行。該分餾壓力的適當壓力介於約

10 至約 1500 托耳，而且實例包括 50、100、200、300、400、500、600、700、800、900 及 1000 托耳。該再沸器溫度係經選定以在該選定壓力條件之下保持溫和迴流而且介於約 -80°C 至約 120°C 。在本發明之一具體實施例中，適當再沸器溫度的實例係 -78 、 -60 、 -40 、 -20 、 0 、 10 、 20 、 30 、 40 、 50 、 60 及 70°C 。在本發明之另一具體實施例中，該等蒸餾再沸器最後之物 (distillation reboiler heel) 包含選自由 $\text{Si}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ 、 $\text{Si}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$ 及 $\text{Si}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$ 所組成的群組中之至少一組分，藉以確保本發明的蒸餾方法能移除氯化、溴和碘雜質。

【0051】 本發明的某些態樣係由下列實施例來舉例說明。這些實施例不將不會限制後附申請專利範圍的範疇。

實施例

實施例 1：藉由 HCl 與乙矽烷的反應於填充沸石 H-ZSM-5/不銹鋼的管式反應器中連續合成單氯二矽烷

【0052】 把顆粒沸石 H-ZSM-5 (酸型沸石 ZSM-5 H-ZSM-5(Si/Al = 25)) 的 12" 床裝入具有 1" 內徑的管式反應器。把觸媒床裝入不銹鋼球 (2 mm 直徑) 濃度漸減的四區。從該觸媒床前端算起三區中的不銹鋼球/觸媒比係 3 : 1、2 : 1、1 : 1。把該第四區裝入未稀釋的觸媒。該觸媒在氮流動之下被加熱至 250°C 經過 8 小時使該觸媒脫水。在 HCl 加於該反應器之前開始乙矽烷 (50 sccm) 及氮 (50 sccm) 流動。將一系列實驗的數據彙總於表 1。在所有實驗中該反應器中的壓力為大

約 1 大氣壓。該第二塔的溫度對應該反應器的外殼溫度，以 $^{\circ}\text{C}$ 表示。被標示成第 1 至 3 區的塔中之數據係於觸媒床中的三位置處測量到以 $^{\circ}\text{C}$ 表示的溫度，其中第 1 區於該觸媒床的前端，第 2 區在該觸媒床的中心，而且第 3 區於該觸媒床的末端。氣體流量以每分鐘標準立芳釐米(sccm)表示測得。記錄的轉化率係被轉化成單氯二矽烷或經更高度氯化的乙矽烷類之乙矽烷百分比。選擇性係定義成包含單氯二矽烷的氯化二矽烷類的百分比。算出來的生產率係該轉化率乘以該選擇性。

表 1：藉由 HCl 與乙矽烷的反應於填充沸石 H-ZSM-5/不銹鋼的管式反應器中連續合成單氯二矽烷。

實驗	溫度	HCl 流量	Si ₂ H ₆ 流量	He 流量	第 1 區	第 2 區	第 3 區	轉化率(%)	MCDS 生產率(%)	選擇性(%)
1	100	75	75	100	103	105	95	72.2	57.5	79.6
2	100	75	75	50	112	112	97	70.9	56.8	80.1
3	100	100	75	50	114	115	98	81.3	60.2	74.1
4	100	125	75	50				85.7	57.7	67.3
5	100	125	75	0	116	116	100	82.8	58.2	70.2
6	100	75	75	0	113	112	85	61.7	45.8	74.2
7	100	100	100	0	117	113	81	61.9	50.3	81.2
8	100	125	125	0	123	116	80	60.8	50.1	82.4
9	100	150	150	0	119	113	77	58.9	48.5	82.4
10	100	75	100	50	102	115	105	79.2	60.9	76.9
11	100	75	100	50	102	116	105	78.9	58.7	74.3
12	100	75	100	50	100	116	103	78.0	57.8	74.2
13	100	75	100	50	98	115	104	77.8	57.4	73.7
14	100	75	100	50	97	115	101	76.7	56.9	74.1
15	100	75	100	50	97	114	101	74.7	55.5	74.3

【0053】 表 1 中的數據證實觸媒接觸時間(滯留時間)、氯

化氫/乙矽烷比率及溫度對使用該 H-ZSM-5 觸媒的 MCDS 生產率的影響。實驗 1 及 2 使人聯想到該氫稀釋流量的小變更對該 MCDS 生產率具有小影響。然而，實驗 6 至 9 顯示在沒有氫的情形下根據 HCl/乙矽烷的總流量變動滯留時間的確會影響轉化率及選擇性。該轉化率及選擇性的變化互相抵消，因為縮短滯留時間(增加流量)將改善乙矽烷選擇性(從 74.2% 增加至 82.4%)，但是卻會降低轉化率(從 61.7% 降至 58.9%)，造成被當成滯留時間函數的生產率的中度變化。實驗 4 及 5 證實運用較高 HCl/乙矽烷比將提高轉化率但是降低選擇性，得到與較低 HCl/乙矽烷比相同的有效單氯二矽烷生產率。實驗 6 至 9 產生的數據顯示觸媒床溫度對乙矽烷轉化率的影響。透過實驗 6 至 9，觸媒床溫度的小減量造成較低轉化率同時保持基本上恆定的選擇性，這造成於較低床溫度下的較低生產率。

實施例 2: 藉由 HCl 與乙矽烷的反應於填充沸石 HY 的管式反應器中連續合成單氯二矽烷

【0054】 把沸石 HY (酸型沸石 Y) 的 12" 床裝入具有 1" 內徑的管式反應器。該觸媒在氫流動之下被加熱至 250°C 經過 8 小時使該觸媒脫水。在 HCl 加於該反應器之前開始乙矽烷流 (50 sccm) 及氫流 (50 sccm)。將一系列實驗的數據彙總於表 2。在所有實驗中該反應器中的壓力為大約 1 大氣壓。該第二塔的溫度對應該反應器的外殼溫度，以 °C 表示。被標示成第 1 至 3 區的塔中之數據係於觸媒床中的三位置處測量到以 °C 表示的溫度，其中第 1 區於該觸媒床的前端，第 2 區在該觸媒

床的中心，而且第 3 區於該觸媒床的末端。乙矽烷及 HCl 的氣體流量從 25 sccm 改變至 150 sccm。在不同實驗中氮流量從 0 sccm 改變至 100 sccm。記錄的轉化率係被轉化成單氯二矽烷或經更高度氯化的乙矽烷類之乙矽烷百分比。選擇性係定義成包含單氯二矽烷的氯化二矽烷類的百分比。算出來的生產率係該轉化率乘以該選擇性。

表 2: 藉由 HCl 與乙矽烷的反應於填充沸石 HY 的管式反應器中連續合成單氯二矽烷

實驗	反應溫度	第 1 區	第 2 區	第 3 區	轉化率(%)	MCDS 生產率(%)	選擇性(%)
1	100	95	105	96	31.4	28.4	90.5
2	100	97	105	96	34.5	31.8	92.2
3	100	95	104	95	28.2	25.6	90.9
4	115	106	119	109	31.4	28.1	89.5
5	115	106	118	108	30.3	27.3	90.2

【0055】 關於單氯二矽烷對比於經更高度氯化的乙矽烷類之製造，實施例 2 的實驗 1 至 5 中的數據顯示沸石 HY 比 H-ZSM-5 具有更高許多的選擇性。然而，在類似反應條件之下的轉化率為沸石 HY 比 H-ZSM-5 更低。該床溫度提高大約 10 至 15 °C (實驗 4 及 5) 對 MCDS 生產率具有可忽略的衝擊。

實施例 3: 使用單氯二矽烷(MCDS)及氨(NH₃)電漿於 300°C 下沉積含矽及氮的膜

【0056】 實驗藉著 Applied Materials Precision 5000 系統於 200 mm DXL 艙中以循環方式進行以模擬 ALD 製程。該 PECVD 艙配備直接液體注射(DLI)運送能力及蒸氣抽取運送系統。在下列實施例中，該等前驅物皆藉著依據該等前驅物沸點的溫度藉由該蒸氣抽取系統運送。沉積條件如下：介於約 10 至約 100 標準立方釐米(sccm)的典型前驅物蒸氣流速；介於約 0.75 至約 3.5 瓦/平方釐米(W/cm^2)的電漿功率密度；及介於約 0.75 至約 15 托耳的壓力。藉由反射計(SCI-2000)及橢圓儀(J. A. Woollam M2000UI)來測量厚度及於 632 nm 的折射率(RI)。典型膜厚度介於 10 至 2000 nm。該等矽基礎膜的鍵結性質氫含量(Si-H、C-H 及 N-H)皆藉由 Nicolet 透射式傅利葉轉換紅外線光譜(FTIR)設備來測量並且分析。所有密度測量皆利用 X-射線反射率(XRR)完成。進行 X-射線光電子能譜(XPS)及二次離子質譜(SIMS)分析以測定該等膜的元素組成。採用水銀探針來測量電氣性質，包括介電常數、洩漏電流及擊穿電場。濕式蝕刻速率(WER)係於 1:100 的稀 HF 中測量。

【0057】 類電漿強化原子層沉積(PEALD)製程靠該 P-5000 DXL 艙來進行。在此實驗中，MCDS 係於 20 sccm 的速率下流動而且緊接著浸漬步驟及多重洗淨/泵抽步驟。接著，藉著 100 sccm He 及 100 sccm NH_3 流動 20 秒建立 600 W 電漿。該製程重複進行達 330 個周期。該製程晶圓溫度係 300°C。

【0058】 該膜厚係約 87 nm，指示該沉積速率或生長速率

係 2.6 埃/周期(/周期)。折射率為 1.83，指示該膜係一高品質氮化矽膜。在該 FT-IR 光譜中，該 Si-N 峰於 850 cm^{-1} 處既尖又窄。該膜密度係約 2.45 g/cm^3 。

【0059】 測量該洩漏電流及擊穿電場以評估膜性質。該洩漏電流係於 2 MV/cm 下 $1\text{E-}8\text{ A/cm}^2$ 而且於 4 MV/cm 下 $1\text{E-}6\text{ A/cm}^2$ 。該擊穿電場係大於 8 MV/cm 。

【0060】 另外將該 PEALD 膜沉積於具有寬度 250 奈米(nm) 及長寬比 20:1 的特徵之圖案化晶圓。圖 1 提供使用實施例 3 所述的方法沉積的氮化矽膜之掃描式電子顯微照片(SEM)，其顯示該膜的保形性大於 70%而且於該等特徵底部接近 100%。

【0061】 實施例 4：使用單氯二矽烷(MCDS)及氨(NH_3)電漿於 250°C 下沉積含矽及氮的膜

【0062】 [0060]類電漿強化原子層沉積(PEALD)製程靠該 P-5000 DXL 艙於 250°C 下藉著與實施例 3 相同的參數進行。該沉積速率係 2.2 /周期 而且該折射率為 1.75 至 1.76。該膜密度係 2.36 g/cm^3 。該截面 SEM 也指示該 250°C PEALD 氮化物提供良好的步驟覆蓋率。該膜覆蓋率在側壁上為大於 80%。

【0063】 實施例 5：使用單氯二矽烷(MCDS)於 500°C 下沉積非晶矽膜

【0064】 類熱原子層沉積(ALD)製程靠該 P-5000 DXL 艙進行。在此實驗中，MCDS 係於 20 sccm 的速率下流動 20 秒而且緊接著浸漬步驟及洗淨/泵抽步驟。該製程重複進行達 35 個周期。該製程晶圓溫度係 500°C 。

【0065】 在拉曼光譜(Raman spectrum)的 482 cm^{-1} 處的峰

指示有非晶矽膜形成。該膜密度係 2.20 g/cm^3 。從該截面 SEM 影像能見到該等特徵的頂部上比側壁上沉積更多膜。該製程中包括 CVD 組件在內，導致 RMS 為 1.6 nm 的粗糙表面。

【0066】 藉由 XPS 剖面勘測，在該非晶矽層的一些區域中偵測到某些氯信號。另外該膜含有僅稍微氧化的矽。

【0067】 實施例 6：使用單氯二矽烷(MCDS)於 390°C 下沉積非晶矽膜

【0068】 ALD 製程靠該 P-5000 DXL 艙於 390°C 下進行 319 個周期。在該矽基材上沉積 100 nm 的膜。在拉曼光譜的 479cm^{-1} 處的峰指示存在非晶矽膜。截面影像顯示該頂部上的沉積明顯減少了。該等膜具有更低許多的 RMS 粗糙度，換言之， 0.2 至 0.4 nm 。XPS 剖面勘測試驗在該膜中沒偵測到任何氯信號，指示形成的是純非晶矽膜。

【0069】 儘管本發明已經參照特定態樣或具體實施例描述過，咸了解熟悉此技藝者皆可完成不同變化而且可替換其元件而不會悖離本發明的範疇。除此之外可順應本發明的教導完成許多修飾而不會悖離其基本範疇。因此咸認為本發明不限於預期能進行本發明的最佳模式所揭示的特定具體實施例，而是本發明能將所有落在後附申請專利範圍以內的具體實施例皆包括在內。

【符號說明】

【0070】 無

I663281

發明摘要

公告本

※ 申請案號：107103537

※ 申請日：105.6.14

※IPC 分類：C23C 16/34 (2006.01)
C23C 16/36 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鹵代矽烷化合物的製備方法、組合物及含有其的容器

Preparation and Composition of Halidosilane Compounds,
and Container Containing Same

【中文】

本發明關於鹵代矽烷化合物、用於合成鹵代矽烷化合物的方法、包含鹵代矽烷前驅物的組合物及使用鹵代矽烷前驅物來沉積含矽膜(例如，矽、非晶矽、氧化矽、氮化矽、碳化矽、氧氮化矽、碳氮化矽、摻雜矽膜及金屬摻雜氮化矽膜)的方法。本文所述的鹵代矽烷前驅物化合物的實例包括，但不限於，單氯二矽烷(MCDS)、單溴二矽烷(MBDS)、單碘二矽烷(MIDS)、單氯三矽烷(MCTS)及單溴三矽烷(MBTS)、單碘三矽烷(MITS)。本文也有描述於約 500°C 或更低的一或更多沉積溫度下沉積含矽膜(例如，但不限於，矽、非晶矽、氧化矽、氮化矽、碳化矽、氧氮化矽、碳氮化矽、摻雜矽膜及金屬摻雜氮化矽膜)的方法。

【英文】

Halidosilane compounds, processes for synthesizing halidosilane compounds, compositions comprising halidosilane precursors, and processes for depositing silicon-containing films (e.g., silicon, amorphous silicon, silicon oxide, silicon nitride, silicon carbide, silicon oxynitride, silicon carbonitride, doped silicon films, and metal-doped silicon nitride films) using halidosilane precursors. Examples of halidosilane precursor compounds described herein, include, but are not limited to, monochlorodisilane (MCDS), monobromodisilane (MBDS), monoiododisilane (MIDS), monochlorotrisilane (MCTS), and monobromotrisilane (MBTS), monoiodotrisilane (MITS). Also described herein are methods for depositing silicon containing films such as, without limitation, silicon, amorphous silicon, silicon oxide, silicon nitride, silicon carbide, silicon oxynitride, silicon carbonitride, doped silicon films, and metal-doped silicon nitride films, at one or more deposition temperatures of about 500°C or less.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【無】

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

【無】

108年2月15日修正替換頁

(2019年2月修正)

申請專利範圍

1. 一種用於製備鹵代矽烷化合物之方法，該鹵代矽烷化合物係選自由單氯二矽烷(MCDS)、及單氯三矽烷(MCTS)所組成的群組，該方法包含：

提供選自由乙矽烷及丙矽烷所組成的群組的聚矽烷與氯化氫反應混合物；及

使該反應混合物與觸媒於能提供該鹵代矽烷最終產物的溫度及時間下接觸，其中該觸媒包含選自分子篩、包含 $AlCl_3$ 的氧化矽支撐物、包含 $Al_nCl_{(3n+1)}$ 的離子液體及其組合中之至少一者，其中 $n \geq 1$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分子篩包含選自由沸石 H-ZSM-5 及沸石 H-Y 所組成的群組中之至少一組分。

3. 一種包含一體積量鹵代矽烷前驅物化合物之容器，該容器具有能以穩定狀態容納該鹵代矽烷前驅物化合物的內表面改質層，

其中該內表面係選自由以下所組成的群組：

- (a) 由機械拋光所引起的表面；
- (b) 由電鍍所引起的表面；
- (c) 由有機分子疏水保護層形成所引起的表面；
- (d) 由提供不銹鋼內表面所引起的表面；
- (e) 由提供鋁內表面所引起的表面；
- (f) 由提供鎳內表面所引起的表面；

108年2月18日修正替換頁

(2019年2月修正)

- (g) 由聚合物塗層所引起的表面；
- (h) 具有氧化矽塗層的表面；
- (i) 具有以分子形式鍵結於該金屬的結晶性碳層的表面；
- (j) 具有金屬氟化物鈍化層的表面；
- (k) 具有藉由暴露於矽烷類而鍵結於金屬的矽烷鈍化層的表面；
- (l) 具有去活化羥基的表面；而且

其中該鹵代矽烷前驅物化合物係選自由單氯二矽烷(MCDS)、及單氯三矽烷(MCTS)所組成的群組。

4. 一種包含單氯二矽烷(MCDS)、或單氯三矽烷(MCTS)之組合物；其中該組合物實質上不含由鹵離子、鹵化氫或其組合所組成的至少一雜質。
5. 如申請專利範圍第 4 項之組合物，其中該組合物係實質上不含包含該鹵化氫的至少一雜質的單氯二矽烷(MCDS)。
6. 如申請專利範圍第 4 項之組合物，其中該組合物係單氯二矽烷(MCDS)，其中該鹵化氫係氯化氫。