



(21) 申請案號：110133249

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 06 日

(51) Int. Cl. : C23C16/44 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

(30) 優先權：2015/10/09 美國

14/879,962

2016/03/15 美國

15/070,594

(71) 申請人：荷蘭商 ASM IP 控股公司 (荷蘭) ASM IP HOLDING B.V. (NL)
荷蘭(72) 發明人：波爾 維爾傑米 J. PORE, VILJAMI J. (FI)；圖敏南 馬可 TUOMINEN, MARKO
(FI)；霍它利 哈努 HUOTARI, HANNU (FI)

(74) 代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：12 共 55 頁

(54) 名稱

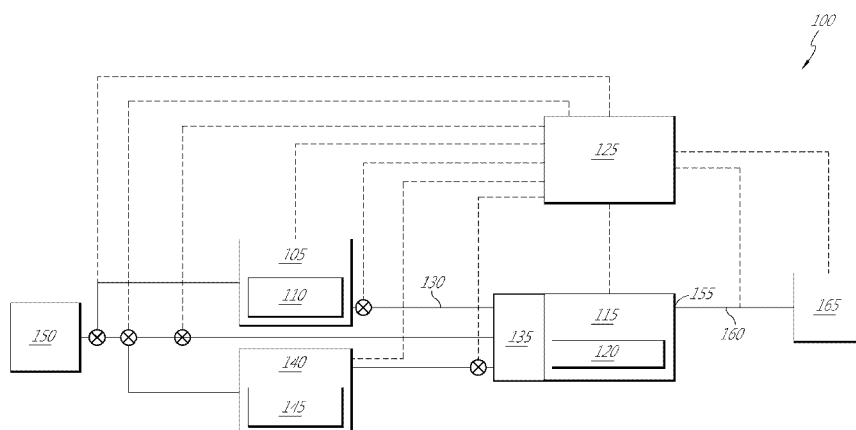
形成有機膜的方法

(57) 摘要

用於有機膜的氣相沈積的方法以及設備經設置以在第一溫度下氣化有機反應物，將蒸氣輸送至容納基板的反應腔室，並且將所述基板維持在低於氣化溫度的溫度下。所述基板與所述有機反應物以及第二反應物以依序沈積順序的交替接觸可致使以藉由其他方式難以達成的方式藉由有機膜自下而上填充空隙以及溝槽。提供有助於沈積有機膜的沈積反應器。

Methods and apparatus for vapor deposition of an organic film are configured to vaporize an organic reactant at a first temperature, transport the vapor to a reaction chamber housing a substrate, and maintain the substrate at a lower temperature than the vaporization temperature. Alternating contact of the substrate with the organic reactant and a second reactant in a sequential deposition sequence can result in bottom-up filling of voids and trenches with organic film in a manner otherwise difficult to achieve. Deposition reactors conducive to depositing organic films are provided.

指定代表圖：



【圖 2A】

符號簡單說明：

100:設備

105:第一反應物容器

110:第一反應物

115:反應空間

120:基板

125:控制系統

130:氣體管線

135:入口歧管

140:第二反應物容器

145:第二反應物

150:惰性氣體源

155:排氣出口

160:排氣管線

165:真空泵

【發明摘要】

【中文發明名稱】 形成有機膜的方法

【英文發明名稱】 METHOD OF FORMING ORGANIC FILMS

【中文】 用於有機膜的氣相沈積的方法以及設備經設置以在第一溫度下氣化有機反應物，將蒸氣輸送至容納基板的反應腔室，並且將所述基板維持在低於氣化溫度的溫度下。所述基板與所述有機反應物以及第二反應物以依序沈積順序的交替接觸可致使以藉由其他方式難以達成的方式藉由有機膜自下而上填充空隙以及溝槽。提供有助於沈積有機膜的沈積反應器。

【英文】 Methods and apparatus for vapor deposition of an organic film are configured to vaporize an organic reactant at a first temperature, transport the vapor to a reaction chamber housing a substrate, and maintain the substrate at a lower temperature than the vaporization temperature. Alternating contact of the substrate with the organic reactant and a second reactant in a sequential deposition sequence can result in bottom-up filling of voids and trenches with organic film in a manner otherwise difficult to achieve. Deposition reactors conducive to depositing organic films are provided.

【指定代表圖】 圖2A。

【代表圖之符號簡單說明】

100：設備

- 105：第一反應物容器
- 110：第一反應物
- 115：反應空間
- 120：基板
- 125：控制系統
- 130：氣體管線
- 135：入口歧管
- 140：第二反應物容器
- 145：第二反應物
- 150：惰性氣體源
- 155：排氣出口
- 160：排氣管線
- 165：真空泵

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 形成有機膜的方法

【英文發明名稱】 METHOD OF FORMING ORGANIC FILMS

【技術領域】

【0001】 本發明是關於藉由氣相沈積形成有機薄膜。

[相關申請案的參考]

本申請案為 2015 年 10 月 9 日申請的美國專利申請案第 14/879,962 號的部分接續申請案。

【先前技術】

【0002】 有機薄膜具有寶貴的光、熱、電以及機械性質，且被廣泛地用於電子、醫學工程、國防、醫藥以及微技術以及奈米技術行業中。微電子以及光子學行業中的聚合物包含：用於微影圖案化的光子或電子可固化/可降解聚合物；以及用於封裝的聚醯亞胺、層間介電質以及可撓性電路板，以及其他實例。Norrman 等人, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, 2005, 101, 174-201。

【0003】 聚醯亞胺膜的價值特別在於其熱穩定性以及對機械應力以及化學物質的耐受性。聚醯亞胺薄膜可用作未來 V-NAND 結構所需的非晶碳膜或層的半導體應用中的起始點。聚醯亞胺膜可(例如)用作抗反射層以改良圖案清晰度且減少微影步驟中的未對準，用作多重圖案化(例如，SDDP、SDQP)中的層，用作層間介電材料的絕緣材料，或用作全有機薄膜電晶體中的閘極介電質。

【0004】 傳統上經由旋塗技術製造聚合物薄膜。旋塗方法藉由用液體材料塗佈旋轉圓盤並燒結所述液體來形成高度功能化的聚合物膜。然而，旋塗膜的定製出於若干原因而受到限制。舉例而言，均勻薄膜在基板上的形成難以控制，此部分地因為起始液體的黏度，且可能難以填充極小特徵的間隙（例如，金屬線之間的溝槽或間隙）而在固化之後不產生空隙。並且，在相對於所要層厚度的高構形上方的旋塗可能導致不連續以及非保形的沈積。隨著半導體晶片大小繼續縮小，需要具有更可調的形態的更薄且強度更高的膜。

【0005】 最近，諸如化學氣相沈積（chemical vapor deposition；CVD）、氣相沈積聚合（vapor deposition polymerization；VDP）、分子層沈積（molecular layer deposition；MLD）之氣相沈積製程以及諸如原子層沈積（atomic layer deposition；ALD）以及循環CVD之依序沈積製程已應用於聚合物薄膜的形成。在CVD中，當反應物在基板表面上反應時，沈積膜。將一或多種反應物的氣體遞送至反應腔室中的一或多個基板。在熱CVD中，反應物氣體在熱基板上與彼此反應以形成薄膜，其中生長速率受溫度及供應的反應物的量影響。在電漿增強CVD中，可在遠端電漿產生器中或就地活化一或多種反應物。在ALD中，經由循環執行的自飽和表面反應來累積膜。交替且重複地將氣相反應物供應至基板或晶圓以在晶圓上形成材料的薄膜。在典型製程中，一種反應物在自限制製程中吸附於晶圓上。不同的隨後經脈衝反應物與第一反應物的經吸附物質反應以形成所要材料的不多於一個分子層。經由重複的生長循環產生較厚膜，直至達成目標厚度為止。ALD的電漿

增強變體以及混合式 ALD/CVD 製程（例如，准許反應物的一些重疊）亦為已知的。

【發明內容】

【0006】 在一個態樣中，提供一種用於藉由氣相沈積沈積有機膜的方法。所述方法包括在溫度 A 下在氣化器中氣化第一有機反應物以形成第一反應物蒸氣。在溫度 B 下將反應空間中的基板暴露於第一反應物蒸氣，溫度 B 低於氣化第一有機反應物的溫度 A。將有機膜沈積於基板上。

【0007】 在一些實施例中，有機膜包括聚合物。在一些實施例中，聚合物為聚醯亞胺。在一些實施例中，有機膜包括聚醯胺酸。在一些實施例中，聚醯胺酸進一步轉換成聚醯亞胺。在一些實施例中，第一有機反應物在室溫以及大氣壓下為固體。在一些實施例中，第一有機反應物為二酐，且更特定而言，在一些實施例中，第一有機反應物為 PMDA。

【0008】 以克耳文為單位的溫度 A 對溫度 B 的比率大於 1。在一些實施例中，以克耳文為單位的溫度 A 對溫度 B 的比率可小於 1.8，在約 1 與 1.25 之間，在約 1.01 與 1.10 之間及/或在其他前述值中的任何者之間。

【0009】 在一些實施例中，溫度 A 可高於 120°C，低於 200°C，在約 120°C 與 250°C 之間，在約 140°C 與 190°C 之間，及/或在其他前述值中的任何者之間。

【0010】 在一些實施例中，溫度 B 比溫度 A 低約 5°C 與約 50°C 之間，比溫度 A 低約 10°C 與約 30°C 之間，及/或比溫度 A 低其他前

述值中的任何者之間。

【0011】 在一些實施例中，溫度 B 可高於 20°C，低於 250°C，在約 20°C 與 250°C 之間，在約 100°C 與 200°C 之間，在約 120°C 與 180°C 之間，及/或在其他前述值中的任何者之間。

【0012】 在一些實施例中，所述方法進一步包含移除過量的第一反應物蒸氣以不與基板接觸。隨後將基板暴露於第二反應物，使得第一反應物蒸氣與第二反應物蒸氣不實質上混合，且移除過量的第二反應物以不與基板接觸。在一些實施例中，在多個循環中重複將基板暴露於第一反應物蒸氣以及將基板暴露於第二反應物的步驟，使得第一反應物蒸氣與第二反應物蒸氣不實質上混合。在一些實施例中，第二反應物為二胺，且更特定而言，在一些實施例中，第二反應物為 1,6-二胺基己烷（1,6-diaminohexane；DAH）。在一些實施例中，移除過量的第一反應物蒸氣以及移除過量的第二反應物蒸氣中的每一者發生在多於 1 秒、少於 10 秒、在約 1 秒與約 10 秒之間及/或在其他前述值中的任何者之間的時間段內。

【0013】 在一些實施例中，當第一反應物蒸氣暴露於基板時，經由氣體管線將第一反應物蒸氣自氣化器輸送至反應空間。在一些實施例中，氣體管線在溫度 C 下，溫度 C 高於氣化第一有機反應物的溫度 A。

【0014】 在一些實施例中，基板包括非平坦構形，且經沈積有機膜包括在基板的較低特徵上形成第一厚度以及在基板的上部場區上沈積第二厚度，其中第一厚度大於第二厚度。

【0015】 在另一態樣中，提供一種用於控制經沈積有機膜的平坦

度的方法。所述方法包括：在溫度 A 下在氣化器中氣化第一有機反應物以形成第一反應物蒸氣；在溫度 B 下將反應空間中的基板暴露於第一反應物蒸氣，溫度 B 低於溫度 A；以及在一時間段內移除過量的第一反應物蒸氣以不與基板接觸，其中減少所述時間段增加經沈積有機膜的平坦度。在一些實施例中，經沈積有機膜具有小於約 20%、小於約 10%、小於約 5%、小於約 2%、小於約 1% 以及小於約 0.5% 的厚度非均一性 (1σ)。在一些實施例中，基板為半導體晶圓，諸如 200 mm 或 300 矽 mm 晶圓或玻璃基板。

【0016】 在一些實施例中，所述方法進一步包括：將基板暴露於第二反應物，使得第一反應物蒸氣與第二反應物不實質上混合；移除過量的第二反應物以不與基板接觸；以及在多個循環中重複將基板暴露於第一反應物蒸氣以及將基板暴露於第二反應物，使得第一反應物蒸氣與第二反應物不實質上混合。

【0017】 在另一態樣中，一種有機膜沈積設備包括：容器，其經設置以用於氣化第一有機反應物以形成第一反應物蒸氣；反應空間，其經設置以容納基板且與容器選擇性流體連通；以及控制系統。在較佳實施例中，控制系統經設置以將容器中的反應物維持在溫度 A 或更高溫度下，將基板維持在低於溫度 A 的溫度 B 下，將第一反應物蒸氣自容器輸送至基板，且在基板上沈積有機膜。

【0018】 在一些實施例中，所述設備經設置以沈積聚合物。在一些實施例中，聚合物包括聚醯亞胺。在一些實施例中，所述設備經設置以沈積聚醯胺酸。在一些實施例中，聚醯胺酸可轉換成聚醯亞胺。

【0019】 在一些實施例中，所述設備進一步包括將容器流體連接

至反應空間的氣體管線，其中控制系統進一步經設置以將氣體管線維持在高於溫度 A 的溫度 C 下。

【0020】 在一些實施例中，控制系統進一步經設置以在依序沈積製程中交替地將第二反應物蒸氣與第一反應物蒸氣輸送至基板。

【0021】 在一些實施例中，所述設備進一步包括連接至反應空間的出口管線以及惰性氣體源，且控制系統進一步經設置以在第一反應物蒸氣的供應與第二反應物蒸氣的供應之間移除過量反應物蒸氣以及副產物。

【0022】 在另一態樣中，提供一種用於減小基板上的三維結構的縱橫比的方法。所述方法包含氣化第一反應物以形成第一反應物蒸氣。在反應空間中將基板暴露於第一反應物蒸氣，基板包含具有三維結構的構形。將有機膜沈積於基板上方，與構形的較高特徵相比優先沈積於構形的較低特徵上方，使得在有機膜沈積時，有機膜減小基板上的三維結構的縱橫比。沈積包含將基板暴露於第一反應物蒸氣。

【0023】 在另一態樣中，提供一種用於形成有機膜的方法。所述方法包含在氣化器中氣化第一反應物以形成第一反應物蒸氣。將反應空間中的基板暴露於第一反應物蒸氣以及第二反應物蒸氣。在基板上形成來自第一反應物蒸氣以及第二反應物蒸氣的聚醯胺酸膜。

【圖式簡單說明】

【0024】

圖 1A 至圖 1B 為說明有機膜的氣相沈積方法的流程圖。

圖 2A 至圖 2D 為可用於本文中所描述的沈積製程的氣相沈積設備的實例的示意性表示。

圖 3A 至圖 3B 為說明在用於氣相沈積有機膜的方法的不同階段的溫度的曲線圖。

圖 4A 至圖 4E 為根據用於氣相沈積有機膜的方法的溝槽的自下而上填充的表示。

圖 5A 至圖 5D 為分別藉由沈積溫度高於氣化容器的方法以及藉由使用高於沈積溫度的氣化溫度的沈積製程來沈積的膜的厚度圖。

圖 6A 至圖 6B 為根據用於氣相沈積有機膜的方法的溝槽的自下而上填充的表示。

圖 7 為根據本文中所描述的某些實施例的氣相沈積設備的示意性側視截面圖。

圖 8 為根據某些實施例的具有經加熱蒸氣分佈區塊的氣相沈積設備的示意性側視截面圖。

圖 9 為根據某些實施例的具有兩個經加熱蒸氣源以及至經加熱蒸氣分佈區塊的兩個蒸氣饋源 (feed) 的氣相沈積設備的示意性俯視平面圖。

圖 10 為具有供結合圖 8 或圖 9 的實施例使用的分開的反應物的分開分佈的氣體分佈區塊的實例的示意性俯視平面圖。

圖 11 為併有圖 10 的氣體分佈區塊的氣相沈積設備的示意性側視截面圖。

圖 12 為具有分開的反應物的共同分佈路徑的氣相沈積設備的示意性側視截面圖。

【實施方式】

【0025】 氣相沈積技術可應用於有機膜以及聚合物，諸如聚醯亞胺膜、聚醯胺膜、聚脲膜、聚胺基甲酸酯膜、聚噻吩膜以及更多。與塗佈液體前驅體相比，聚合物膜的 CVD 可產生較大厚度控制、機械可撓性、保形覆蓋以及生物相容性。聚合物的依序沈積處理可在小型研究規模反應器中產生高生長速率。類似於 CVD，依序沈積製程可產生較大厚度控制、機械可撓性以及保形性。術語「依序沈積 (sequential deposition)」以及「循環沈積 (cyclical deposition)」在本文中用以應用於基板交替或依序地暴露於不同前驅體的製程，無論反應機制是否相似於 ALD、CVD、MLD 或其混合體。

【0026】 然而，出於多種原因，有機薄膜的氣相沈積可具有挑戰性。舉例而言，用於製造有機膜的反應物趨向於具有低蒸氣壓以及揮發性，且因此需要高源溫度來氣化。可能難以在避免熱分解的同時確保產生足夠的蒸氣壓以允許氣相沈積恰當地發生。另外，基板溫度通常高於氣化器以驅動沈積反應，但用以增大前驅體的蒸氣壓的高氣化溫度不僅有過早熱分解的風險，且亦可導致過高的沈積速率以及隨之發生的非保形沈積。

【0027】 舉例而言，可藉由使二酐與二胺反應來沈積聚醯亞胺膜，且通常用於此製程的二酐為苯均四酸二酐 (pyromellitic dianhydride ; PMDA)。在室溫以及大氣壓下，PMDA 為具有相當低的蒸氣壓的固體，且因此，其需要加熱以氣化。未能控制聚醯亞胺膜的 CVD/VDP 中的氣化溫度可導致裂紋形成，且儘管在小型

研究規模具有潛力，聚醯亞胺的生產規模依序沈積仍面對可製造性的眾多困難（例如，粒子、較差可重複性、氣體管線的堵塞、較差均一性、低生長速率）。

【0028】 歸因於對反應物揮發性以及生長溫度的嚴格要求，使用習知氣相沈積技術來獲得高品質有機膜是具有挑戰性的。因此，需要用於有機薄膜的氣相沈積的經改良方法。

【0029】 在本文中所描述的實施例中，基板處的生長溫度可低於反應物源溫度。此溫度輪廓（temperature profile）允許足夠高的蒸氣壓以氣化反應物（例如，用於有機膜沈積的前驅體，諸如PMDA），足夠低的生長溫度以避免過熱的問題，以及實現高生長速率製程。本文中所教示的沈積製程可達成高生長速率以及處理量，且產生高品質有機薄膜。

【0030】 圖 1A 為用於有機膜的氣相沈積的方法的簡化流程圖。在第一說明區塊 10 中，在溫度 A 下氣化第一有機反應物以形成第一反應物蒸氣。經氣化的反應物可在標準溫度以及壓力條件（室溫以及大氣壓）下為液體或固體。在一些實施例中，經氣化的反應物包括有機前驅體，諸如二酐，例如，苯均四酸二酐（pyromellitic dianhydride；PMDA）。在區塊 20 中，在低於溫度 A 的溫度 B 下將基板暴露於第一反應物蒸氣，且在區塊 30 中，沈積有機膜。所述方法可包含額外步驟，且可重複，但無需按所說明順序執行，在重複的情況下亦不必在每一重複中按相同順序執行，且可易於擴展至更複雜的氣相沈積技術。

【0031】 在一些實施例中，有機膜包括聚合物。在一些實施例中，經沈積的聚合物為聚醯亞胺。在一些實施例中，經沈積的聚合物

為聚醯胺。在一些實施例中，經沈積的聚合物為聚脲。經沈積聚合物的其他實例包含二聚體、三聚體、聚胺基甲酸酯、聚硫脲、聚酯、聚亞胺、以上材料的其他聚合形式或混合物。

【0032】 在一些實施例中，有機膜包括聚合物膜的前驅體材料，前驅體材料可藉由處理製程轉換或聚合成聚合物膜。舉例而言，所沈積有機膜包括聚醯胺酸。在一些實施例中，聚醯胺酸轉換成聚醯亞胺。詳言之，聚醯胺酸為可經環化或亞胺化以形成聚醯亞胺的常見聚醯亞胺前驅體。在實驗中已發現，對於使用二酐以及二胺的氣相沈積，所沈積膜的組成取決於基板溫度。舉例而言，在實驗中，若低於約 130°C，則發現所沈積膜主要為聚醯胺酸。若在約 130°C 與 160°C 之間，則膜為聚醯胺酸與聚醯亞胺的混合物。若高於約 160°C，則膜主要為聚醯亞胺（聚合物）。在多種技術中，聚醯胺酸可轉換成聚醯亞胺，所述技術包含退火、電漿（例如，使用惰性或稀有氣體）、化學處理（例如，使用酸酐）、UV 處理以及其他沈積後處理。

【0033】 術語「約（about）」在本文中用於意謂在標準量測準確度內。

【0034】 本文中所教示的技術可應用於氣相沈積技術，包含廣泛多種反應器組態中的 CVD、VPD、ALD 以及 MLD。圖 1B 為依序沈積製程的簡化流程圖，且圖 2A 至圖 2D 說明例示性反應器組態的示意性表示。

【0035】 圖 1B 的流程圖說明用於有機膜的氣相沈積的依序沈積方法。在區塊 10 中，在溫度 A 下氣化第一有機反應物以形成第一反應物蒸氣。在區塊 40 中，在高於溫度 A 的溫度 C 下經由氣體管

線將第一反應物蒸氣輸送至基板。在實施例中，第一反應物或其物質以自飽和或自限制方式化學吸附於基板上。氣體管線可為將第一反應物蒸氣自源傳輸至基板的任何管道。在區塊 20 中，在低於溫度 A 的溫度 B 下將基板暴露於第一反應物蒸氣。在區塊 45 中，移除過量的第一反應物蒸氣（以及任何揮發性反應副產物）以不與基板接觸。此移除可藉由（例如）沖洗、抽空、使基板移動遠離其暴露於第一反應物的腔室或區或其組合來實現。在區塊 50 中，將基板暴露於第二反應物蒸氣。在實施例中，第二反應物可與基板上的第一反應物的經吸附物質反應。在區塊 60 中，移除過量的第二反應物蒸氣（以及任何揮發性反應副產物）以不與基板接觸，使得第一反應物蒸氣與第二反應物蒸氣不混合。在一些實施例中，有機膜的氣相沈積製程不使用電漿及/或自由基，且可被視為熱氣相沈積製程。

【0036】 各種反應物可用於此等製程。舉例而言，在一些實施例中，第一反應物為有機反應物（諸如，酸酐，例如二酐，例如苯均四酸二酐（*pyromellitic dianhydride*；PMDA）），或具有兩個反應性基團的任何其他單體。在一些實施例中，第一反應物可為酸酐，諸如呋喃-2,5-二酮（順丁烯二酸酐）。在一些實施例中，第二反應物亦為能夠在沈積條件下與第一反應物的經吸附物質反應的有機反應物。舉例而言，第二反應物可為二胺（例如，1,6-二胺基己烷（*1,6-diaminohexane*；DAH），或具有將與第一反應物反應的兩個反應性基團的任何其他單體。在一些實施例中，不同反應物可用於調節膜性質。舉例而言，可使用 4,4'-氧基二苯胺或 1,4-二胺基苯代替 1,6-二胺基己烷來沈積聚醯亞胺膜及/或聚醯亞胺前驅

體材料（例如，聚醯胺酸）膜以得到具有更多芳香性以及增加的乾式蝕刻耐受性的更剛性結構。在一些實施例中，反應物不含有金屬原子。在一些實施例中，反應物不含有半金屬原子。在一些實施例中，反應物中的一者包括金屬原子或半金屬原子。在一些實施例中，反應物含有碳及氫以及以下元素中的至少一或多種：N、O、S、P 或鹵化物，諸如 Cl 或 F。沈積條件可取決於所選反應物而有所不同，且可在選擇之後被最佳化。對於在單一晶圓沈積工具中使用 PMDA 以及 DAH 的聚醯亞胺的依序沈積，基板溫度可自約 100°C 至約 250°C 的範圍中選出，且壓力可自約 1 毫托至約 760 托、更特定而言在約 100 毫托與約 100 托之間的範圍中選出。在一些實施例中，經氣化的反應物包括自 1,4-二異氰酸丁烷或 1,4-二異氰酸苯酯的群中選出的有機前驅體。在一些實施例中，經氣化的反應物包括自對酞醯二氯、烷二醯二氯（諸如，己二醯二氯、辛二醯二氯、壬二醯二氯、癸二醯二氯）或對酞醯二氯的群中選出的有機前驅體。在一些實施例中，經氣化的反應物包括自 1,4-二異硫氰酸苯酯或對苯二醛的群中選出的有機前驅體。在一些實施例中，經氣化的反應物亦可為二胺，諸如 1,4-二胺基苯、癸烷-1,10-二胺、4-硝基苯-1,3-二胺或 4,4'-氧基二苯胺。在一些實施例中，經氣化的反應物可為對苯二甲酸雙(2-羥乙基)酯。在一些實施例中，經氣化的反應物可為羧酸，例如，烷基二羧酸或三羧酸、烯基二羧酸或三羧酸、鏈二烯基二羧酸或三羧酸，諸如乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸或丙-1,2,3-三羧酸。在一些實施例中，經氣化的反應物可為芳族羧酸或二羧酸，諸如苯甲酸、苯-1,2-二羧酸、苯-1,4-二羧酸或苯-1,3-二羧酸。在一些實施例中，經氣化

的反應物可自二醇、三醇、胺基苯酚的群中選出，諸如，4-胺基苯酚、苯-1,4-二醇或苯-1,3,5-三醇。在一些實施例中，經氣化的反應物可為 8-喹啉醇。在一些實施例中，經氣化的反應物可包括烯基氯矽烷，如烯基三氯矽烷，諸如 7-辛烯基三氯矽烷。

【0037】 在區塊 30 中，沈積有機膜。熟習此項技術者將瞭解，區塊 30 可表示區塊 10、區塊 40、區塊 20、區塊 45、區塊 50 以及區塊 60 的結果而非單獨動作。區塊 10 至區塊 60 共同定義循環，循環可重複直至基板上留有足夠厚度的膜（區塊 80）為止，且結束沈積（區塊 90）。循環可包含額外步驟，所述步驟無需按相同順序或在每一重複中以相同方式執行，且可易於擴展至更複雜的氣相沈積技術。舉例而言，循環可包含額外反應物供應區塊，諸如在每一循環中或在所選循環中供應以及移除額外反應物。儘管未示，但製程可另外包括處理經沈積膜以形成聚合物（例如，UV 處理、退火等）。

【0038】 在一些實施例中，有機膜不含有金屬原子。在一些實施例中，有機膜不含有半金屬原子。在一些實施例中，有機膜含有金屬原子或半金屬原子。在一些實施例中，有機膜含有碳及氫以及以下元素中的至少一或多種：N、O、S 或 P。

【0039】 圖 2A 為用於有機膜的氣相沈積的設備 100 的簡化示意性表示。所述設備包含第一反應物容器 105，第一反應物容器 105 經設置以用於將有機的第一反應物 110 氣化成第一反應物蒸氣。反應腔室界定經設置以容納至少一個基板 120 的反應空間 115。控制系統 125 經設置以將第一反應物容器 105 中的第一反應物 110 維持在溫度 A 下，且經設置以將反應空間 115 中的基板 120 維持

在溫度 B 下，其中溫度 B 低於溫度 A。

【0040】 氣體管線 130 將第一反應物容器 105 流體連接至反應空間 115，且經設置以選擇性地將第一反應物蒸氣自第一反應物容器 105 輸送至通往反應空間 115 的入口歧管 135。在實施例中，控制系統 125 或單獨溫度控制經設置以將氣體管線 130 維持在溫度 C 下，其中溫度 C 高於溫度 A。

【0041】 設備 100 包含第二反應物容器 140，第二反應物容器 140 容納第二反應物 145。在一些實施例中，第二反應物 145 天然地為氣態；在其他實施例中，第二反應物容器 140 亦經設置以將第二反應物 145 自天然液態或固態氣化。第二反應物容器與入口歧管 135 選擇性流體連通。入口歧管可包含跨越腔室寬度的共用分佈氣室，或可維持至反應空間 115 的用於分開的反應物的分開路徑。對於依序沈積實施例，可需要保持反應物入口路徑分開直至引入至反應空間 115 為止，以便避免沿多個反應物的共同流動路徑的表面發生反應，此可導致粒子產生。在一些實施例中，所述設備可包含用於供應額外反應物的額外容器。

【0042】 一或多個惰性氣體源 150 與第一反應物容器 105 以及反應空間 115 選擇性流體連通。惰性氣體源 150 亦可與第二反應物容器 140（如所示）以及任何其他所要反應物容器選擇性流體連通以充當運載氣體。根據本文中所描述的沈積方法，控制系統 125 與氣體分佈系統的閥通信。對於依序沈積處理，閥以交替且重複地將基板暴露於反應物的方式操作，而對於習知 CVD 製程中反應物的同時供應，閥可經操作以將基板同時暴露於彼此具反應性的反應物。

【0043】 來自反應空間 115 的排氣出口 155 經由排氣管線 160 與真空泵 165 連通。控制系統 125 經設置以操作真空泵 165 以維持所要操作壓力且經由排氣出口 155 排出過量反應物蒸氣以及副產物。

【0044】 圖 2B 示意性說明可用於如本文中所描述的有機膜的氣相沈積的噴頭反應腔室 200 的實例。反應器包含噴頭 204，其經設置以接收並跨越基板支撐件 208 上的基板 206 的分佈反應物蒸氣。雖然說明為單一基板腔室，但熟習此項技術者將瞭解，噴頭反應器亦可容納多個基板。反應空間 209 界定於噴頭 204 與基板 206 之間。第一入口 210 與第一反應物的源連通，且第二入口 212 與第二反應物的源連通。可為惰性氣體及/或額外反應物的分開的源提供額外入口(未繪示)，且噴頭 204 亦可具備單獨排氣裝置(未繪示)以在依序沈積(例如，ALD)製程的階段之間加速移除反應物。雖然第一入口 210 以及第二入口 212 均繪示為與噴頭 204 的單一氣室連通，但將理解，在其他配置中，入口可獨立地將反應物饋送至反應空間且無需共用噴頭氣室。以圍繞基板支撐件 208 的基底的排氣環的形式所示的排氣出口 214 與真空泵 216 連通。

【0045】 圖 2C 說明可用於如本文中所描述的有機膜的氣相沈積的反應腔室 230 的不同組態，其中用類似參考數字指代在功能上與圖 2B 的特徵類似的特徵。通常被稱為水平流動反應器的反應腔室 230 經組態有第一入口 210 以及第二入口 212，以及排氣出口 214。雖然說明為單一基板腔室，但熟習此項技術者將瞭解，水平流動反應器亦可容納多個基板。可為惰性氣體及/或額外反應物的分開的源提供額外入口(未繪示)。如對於依序沈積反應器通常較

佳，繪示了分開的第一入口 210、第二入口 212 以使反應空間 209 的上游的沈積反應最小化，但將理解，在其他配置中，可經由共同入口歧管提供不同反應物，特別是對於 CVD 處理。雖然第二入口 212 被說明為自遠端電漿單元 202 饋送，但熟習此項技術者將瞭解，對於熱沈積製程可省略 RPU 或不對其供電。熟習此項技術者將瞭解，在其他類型的水平流動反應器中，亦可自腔室的不同側提供不同反應物，其中分開的排氣裝置交替地在不同側上操作，使得第一反應物可在一個方向上流動且第二反應物可以分開的脈衝在另一方向上流動。

【0046】圖 2D 說明可用於有機膜的氣相沈積的反應腔室 240 的另一實例。所說明腔室經設置以用於經空間劃分的依序沈積反應，而非經時間劃分的反應。經空間劃分的反應使用不同區，此處為區 A、區 B、區 C 以及區 D，基板穿過所述區移動。替代地，注氣系統（gas injection system）可相對於基板移動，且基板可靜止或旋轉。所述區由障壁 242 分離，障壁 242 可為使區 A 至區 D 間的蒸氣相互作用最小化的實體壁、惰性氣體簾幕、排氣裝置或其組合。基板支撐件 208 可呈旋轉平台的形式，如所繪示，或用於經線性排列區的傳送帶（未繪示）。在一個實例中，區 A 可經裝設管道以及經操作以不斷地供應有第一反應物（諸如，吸附於基板上的前驅體），區 B 以及區 D 可經裝設管道以及經操作以供應有惰性或沖洗氣體，且區 C 可經裝設管道以及經操作以供應有與第一反應物的經吸附物質反應的第二反應物。基板 206（繪示四個）移動穿過所述區以依序暴露於第一反應物（區 A）、惰性氣體（區 B）、第二反應物（區 C）以及惰性氣體（區 D），之後重複該循環。在

經空間劃分的電漿依序沈積的情況下，反應物的駐留時間可取決於反應物穿過區的速度以及基板支撐件 208 的移動速率兩者。在一些情況下，基板靜止或旋轉，且氣體供應系統（諸如，氣體注入器）在基板上方旋轉。注入器或基板的旋轉速度亦可影響氣體駐留時間。在經空間劃分的依序沈積的變化中，經空間劃分與經時間劃分的依序沈積的組合可在不同時間將不同反應物供應至同一區，同時基板移動穿過所述區。每一區可供應分開的反應物，且可藉由提供由較大數目個區劃分的較大平台或藉由提供穿過較大數目個區的較長傳送機來添加額外區。

【0047】 雖然未繪示，但熟習此項技術者將易於瞭解，本文中所教示的原理以及優點適用於其他類型的氣相沈積反應器，包含分批反應器，諸如在 CVD 以及依序沈積（例如，ALD、循環 CVD 以及混合體）處理的領域中已知的垂直爐。

【0048】 圖 3A 至圖 3B 的曲線圖說明在用於氣相沈積有機膜的方法的不同階段的溫度。圖 3A 說明根據實施例的沿反應物路徑的溫度輪廓。在溫度 A 下氣化反應物的源。反應腔室或至少基板保持在溫度 B 下，溫度 B 低於溫度 A。圖 3B 說明一些實施例的溫度輪廓，其中在高於溫度 A 的溫度 C 下在氣體管線中將反應物蒸氣自氣化容器輸送至反應腔室。較高溫度氣體管線減少冷凝以及隨之發生的污染及/或氣體管線堵塞的風險。

【0049】 所說明溫度輪廓可應用於涉及低蒸氣壓反應物及/或生長溫度限制的廣泛多種氣相沈積製程。每一反應中的特定溫度將取決於多個因素，包含反應物、所要膜性質、沈積機制以及反應器組態。所述實施例特別適用於氣化有機前驅體以用於氣相有機膜

沈積。

【0050】 前驅體冷凝或多層吸附可能導致可重複性以及製程穩定性的問題。冷凝或多層吸附可出現在源溫度高於沈積溫度時。在一些實施例中，源容器以及源管線中的壓力高於發生沈積的反應腔室或區中的壓力。此負壓力差可減小前驅體冷凝以及多層吸附的概率。此負壓力差可應用於氣相沈積製程的反應物中的一或多種，包含經受圖 3A 中所說明的溫度輪廓的反應物以及不經受圖 3A 中所說明的溫度輪廓的反應物兩者。在實驗中，PMDA 源管線在 45 托至 50 托下，而反應腔室在約 2 托至 10 托下。在一些實施例中，源管線與發生沈積的反應腔室或區之間的壓力差可大於 1 毫托，小於 760 托，在約 1 毫托與 760 托之間，在約 5 毫托與 300 托之間，在約 10 托與 200 托之間，及/或在其他前述值中的任何者之間。在一些實施例中，以托為單位的源管線壓力對發生沈積的反應腔室或區的壓力的比率可大於 1.01，小於 1000，在約 2 與 100 之間，在約 3 與 50 之間，在約 5 與 25 之間，及/或在其他前述值中的任何者之間。

【0051】 在本發明的一些實施例中，溫度 A 可大於 120°C，小於 250°C，在約 120°C 與 200°C 之間，在約 140°C 與 190°C 之間，及/或在其他前述值中的任何者之間。在一些實施例中，溫度 B 比溫度 A 低約 5°C 與約 50°C 之間，比溫度 A 低約 10°C 與約 30°C 之間，及/或比溫度 A 低其他前述值中的任何者之間。在一些實施例中，溫度 C 比溫度 A 高約 0.1°C 與約 300°C 之間，比溫度 A 高約 1°C 與約 100°C 之間，比溫度 A 高約 2°C 與約 75°C 之間，比溫度 A 高約 2°C 與約 50°C 之間，及/或比溫度 A 高其他前述值中的任何者之

間。在一些實施例中，以克耳文為單位的溫度 A 對溫度 C 的比率可在約 1.001 與約 2.0 之間，在約 1.001 與約 1.5 之間，在約 1.001 與約 1.25 之間，及/或在約 1.001 與約 1.10 之間。在一些實施例中，溫度 C 可低於溫度 A，但高於溫度 B。在一些實施例中，溫度 C 可比溫度 A 低約 0.1°C 與約 200°C 之間，約 0.1°C 與約 50°C 之間，約 0.1°C 與約 30°C 之間，但高於溫度 B。然而，在一些實施例中，溫度 C 可大致與溫度 A 相同，但高於溫度 B。在一些實施例中，溫度 A、溫度 B 以及溫度 C 可大致相同。

【0052】 除了反應物的低蒸氣壓以外，固體反應物的精細微粒形式亦可能在氣相沈積期間造成問題。舉例而言，若在沈積的脈衝期間的壓力差過大，則粒子可易於被吹送或運載至基板。雖然過濾器可用於減少被吹送或運載至基板的微粒，但過濾器可被堵塞，且可嚴重減小氣體管線傳導性，使得劑量變得過低。因此，較佳將沈積期間的壓力差限制為小於約 80 托，且更特定而言限制為小於約 50 托，且無需過濾器。

【0053】 已發現，使用本文中所描述的實施例來沈積有機膜有助於定製膜形態。在一些實施例中，藉由使用對反應物以及設備的交替脈衝以及與前驅體源容器或氣化器相比更低的沈積溫度，減小三維結構的縱橫比的理想地非保形膜可沈積於非平坦基板上。在一些實施例中，非平坦基板包括溝槽或介層孔或其他三維結構。可以在基板的較低特徵上達成比基板上部場區更厚的膜的方式沈積膜。此自下而上沈積出人意料，因為習知氣相沈積通常在上部場區域上生長更快（諸如，習知 CVD），從而導致在溝槽的頂部處捏合且「鑰孔（keyhole）」形成，不然就為保形的（諸如，

習知依序沈積製程)。

【0054】圖 4A 至圖 4C 為根據一些實施例的減小基板的三維結構的縱橫比的氣相沈積製程的示意性表示。圖 4A 說明具有呈溝槽 410 形式的三維 (three dimensional; 3D) 特徵的圖案基板 400 的橫截面的示意性表示。在其他實施例中，基板可具有不同表面構形。3D 特徵可相當小、具有高縱橫比，此通常使得難以藉由沈積達至底部以及填充特徵中的間隙或溝槽而不形成空隙。在所說明的實施例中，3D 特徵可具有 5 nm 至 10 μm 、更特定而言約 5 nm 至約 500 nm，或約 10 nm 至約 200 nm 的橫向尺寸。同時，所說明實施例的 3D 特徵或溝槽 410 的高度對寬度的比率或縱橫比可在約 0.25 與 1000 之間、約 0.5 與約 100 之間、更特定而言約 1.0 與 75 之間、且甚至更特定而言約 2.0 與約 50 之間的範圍內。圖 4B 說明基板 400 的橫截面，其中經沈積的聚合物 420 展現溝槽 410 的縱橫比的減小，此是因為與大多數氣相沈積技術形成對比，在自下而上填充製程中沈積有利於 3D 特徵的底部。圖 4C 說明基板 400 的橫截面，其中經沈積聚合物 420 已均勻地填充溝槽 410 而在顯微圖中不見任何縫隙且無空隙。在一些實施例中，經沈積有機膜使三維結構的縱橫比減小了大於約 1.5 倍，大於約 5 倍，大於約 15 倍以及大於約 25 倍，或在一些實施例中，減小了大於約 100 倍。在一些實施例中，經沈積有機膜減小基板的縱橫比，使得在沈積有機膜之後不再存在實質性縱橫比。在一些實施例中，經沈積有機物填充三維結構 (諸如，介層孔或溝槽)，三維結構的體積的至少約 50%、至少約 75%、至少約 90%、至少約 95% 而在經填充體積中不具有任何實質性縫隙或空隙。在一些實施例中，經沈

積有機物完全填充三維結構（諸如，介層孔或溝槽），及/或在基板中的三維結構的頂部層級之上存在有機且實質上平坦的膜。經沈積有機膜可包括聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚脲、聚胺基甲酸酯、聚噻吩以及其混合物。

【0055】 圖 4D 至圖 4E 為繪示負溫度差實驗的結果的電子顯微圖，其中在依序沈積製程中將 PMDA 以及 DAH 交替且依序地提供至基板以沈積聚醯亞胺膜。在 150°C 的溫度下氣化第一反應物 PMDA，將 PMDA 氣體管線維持在 155°C 下，且將基板維持在 127°C 下。使用 450 sccm 的管線流量、2 托的泵管線壓力以及 40 托至 100 托的源管線壓力。分別對 PMDA 以及 DAH 使用 11/8.1 秒以及 4.7/9 秒的脈衝/沖洗長度。圖 4D 說明在 20 個循環之後已藉由自下而上填充溝槽 410 而沈積聚合物 420 的基板 400 的橫截面。圖 4E 說明在 60 個循環之後已藉由自下而上填充溝槽 410 而沈積聚合物 420 的基板 400 的橫截面。圖 4E 的經沈積膜展現與初始溝槽的構形相比相對平坦的表面。

【0056】 在一些實施例中，可基於移除過量反應物蒸氣以不與基板接觸的時間段的長度而定製膜的平坦度。減少移除過量反應物的時間段增加經沈積有機膜的平坦度。在一些實施例中，移除過量的第一反應物蒸氣以及移除過量的第二反應物蒸氣中的每一者發生在多於 1 秒、少於 10 秒、在約 1 秒與約 10 秒之間及/或在其他前述值中的任何者之間的時間段內。

實例 1

【0057】 圖 5A 至圖 5D 繪示將使用自氣化器至基板的負溫度差（圖 5A 以及圖 5B）與使用自氣化器至基板的正溫度差（圖 5C 以

及圖 5D) 的類似依序沈積製程比較的實驗的結果。所有實驗在由 ASM International, N.V. (阿爾梅勒, 荷蘭 (Almere, The Netherlands)) 供應的 PULSAR 3000™ beta ALD 工具中使用 300 mm 晶圓。與具有正差的製程相比, 負溫度差在超過三倍的生長速率下沈積膜, 且產生具有更高的厚度均一性的膜。

【0058】 對於負溫度差實驗, 在依序沈積製程中將 PMDA 以及 DAH 交替且依序地提供至基板以沈積聚醯亞胺膜。在 150°C 的溫度下氣化第一反應物 PMDA, 將 PMDA 氣體管線維持在 153°C 下, 且將基板維持在 127°C 下。將第二反應物 DAH 保持在 45°C 下。使用 450 sccm 的管線流量, 且分別對 PMDA 以及 DAH 使用 11/8.066 秒以及 4.68/9 秒的脈衝/沖洗長度。針對 PMDA 將脈衝壓力差設置成約 45 托, 且不使用管線過濾器。應用 60 個沈積循環, 且藉由光譜橢圓偏振量測法分析所得膜。圖 5A 及圖 5B 繪示分別在 200 mm 晶圓映射大小以及 300 mm 晶圓映射大小上獲得的厚度圖, 在兩種情況下皆使用 3 mm 邊緣排除 (edge exclusions)。生長速率為每循環 5.1 Å, 且使用 200 mm 映射大小以及 300 mm 映射大小的 1σ 厚度非均一性分別為 0.6% 以及 1.4%。

【0059】 對於正溫度差實驗, 在 140°C 的溫度下氣化第一反應物 PMDA, 將 PMDA 氣體管線維持在 143°C 下, 且將基板維持在 150°C 下。將第二反應物 DAH 保持在 45°C 下。使用 450 sccm 的管線流量, 且分別對 PMDA 以及 DAH 使用 5/5 秒以及 2/5 秒的脈衝/沖洗長度。針對 PMDA 將脈衝壓力差設置成約 45 托, 且不使用管線過濾器。應用 165 個沈積循環, 且藉由光譜橢圓偏振量測法分析所得膜。圖 5C 及圖 5D 繪示使用 200 mm 晶圓映射大小 (wafer

mapping size) 以及 300 mm 晶圓映射大小來獲得的厚度圖，在兩種情況下皆應用 3 mm 邊緣排除。生長速率為每循環 1.6 Å，且使用 200 mm 映射大小以及 300 mm 映射大小的 1σ 厚度非均一性分別為 1.1% 以及 6.0%。

實例 2

【0060】 在於圖案化有溝槽的晶圓上進行的另一負溫度差實驗中，在依序製程中使 PMDA 與 DAH 反應以在具有溝槽圖案的基板上沈積聚醯亞胺膜。溝槽具有 40 nm 至 50 nm 的可變間距以及 25 nm 至 35 nm 開口。在 150°C 的溫度下氣化第一反應物 PMDA，將 PMDA 氣體管線維持在 153°C 下，且將基板維持在 127°C 下。將第二反應物 DAH 保持在 45°C 下。使用 450 sccm 的管線流量，且分別對 PMDA 以及 DAH 使用 11/8.066 秒以及 4.68/9 秒的脈衝/沖洗長度。藉由穿隧電子顯微法 (tunneling electron microscopy; TEM) 分析所得膜。在 20 個循環之後，TEM 影像顯示膜在溝槽底部區域上較厚，且在溝槽的側壁上較薄。使用相同參數生長的平坦晶圓上的膜厚度為 7 nm，一些溝槽的底部上的膜厚度為約 11 nm，且一些溝槽的側面上的膜厚度為約 4 nm。因此生長在溝槽的底部區域中進行得更快，從而指示自下而上填充。在 60 個沈積循環之後，TEM 分析顯示藉由聚醯亞胺對溝槽的無縫、自下而上間隙填充。頂部表面相對平滑，從而展現某種自平坦化性能。

實例 3

【0061】 在另一負溫度差實驗中，在依序沈積製程中使 PMDA 與 DAH 反應以在具有溝槽圖案的基板上沈積聚醯亞胺膜。使用不同的沖洗時間長度。在一個膜中，對 PMDA 使用 8.066 秒的沖洗長

度且對 DAH 使用 9.0 秒的沖洗長度，在另一膜中，對 PMDA 以及 DAH 中的每一者使用 15 秒的沖洗長度，且在另一膜中，對 PMDA 以及 DAH 中的每一者使用 25 秒的沖洗長度。藉由 TEM 分析所得膜。沖洗長度確實似乎影響間隙填充效能。然而，較短沖洗導致結構頂部上的膜更平坦。沖洗長度可因此用作定製膜的最終形態的因子。

實例 4

【0062】 在另一負差實驗中，在不同溫度下在兩個分開的替代以及依序沈積製程中使 PMDA 與 DAH 反應。在第一實驗中，在 150°C 下氣化 PMDA，且將基板維持在 127°C 下。在第二實驗中，在 180°C 下氣化 PMDA，且將基板維持在 160°C 下。在第一實驗中沈積的膜主要為聚醯胺酸，且在第二實驗中經沈積的膜主要為聚醯亞胺。當反應物為 PMDA 以及 DAH 時，沈積溫度看起來影響經沈積膜的組成。較低沈積溫度看起來導致聚醯胺酸的比例較大，且較高沈積溫度看起來導致聚醯亞胺的比例較大。

實例 5

【0063】 在另一負溫度差實驗中，將經沈積聚醯胺膜退火以形成聚醯亞胺。當使 PMDA 與 DAH 反應時，在較低沈積溫度下以較大比例沈積聚醯胺酸。藉由 FTIR 光譜法確認轉換成聚醯亞胺，在不同溫度下退火的四個聚醯胺膜的資料如下：

表 I

膜	在 127°C 下沈積的聚醯胺膜			退火	經退火膜		
	平均厚度 (nm)	厚度非均一性 (1 σ)	折射率	溫度 (°C)	平均厚度 (nm)	厚度非均一性 (1 σ)	折射率
1	32.898	1.44	1.578	200	22.707	1.99	1.6099
2	31.048	1.87	1.5719	250	20.438	2.89	1.6119
3	31.183	1.65	1.572	300	20.385	2.11	1.6149

4	30.665	1.81	1.5642	350	19.426	2.39	1.6056
---	--------	------	--------	-----	--------	------	--------

實例 6

【0064】 在另一負溫度差實驗中，在不同溫度下沈積有機膜。藉由光譜測電法（spectroscopic electrometry；SE）以及 X 射線反射率（X-ray reflectivity；XRR）分析及量測厚度。亦量測密度以及 RMS 粗糙度。四個膜的資料如下：

表 II

膜	沈積溫度	退火	SE 厚度 (nm)	XRR 厚度 (nm)	密度 (g/cm ³)	粗糙度 (nm)
1	127°C	無	32.6	33.4	1.419	0.338
2	127°C	200°C	24.6	24.6	1.434	0.449
3	150°C	無	25.2	25.9	1.472	0.377
4	160°C	無	38.2	39.4	1.401	0.400

實例 7

【0065】 在另一負溫度差實驗中，使用水來蝕刻經沈積膜以確認自聚醯胺酸至更耐蝕刻聚合物（諸如，聚醯亞胺）的轉換。聚醯胺酸為水溶性的，且可由水蝕刻。相比之下，聚醯亞胺不是水溶性的，且無法由水蝕刻。在 127°C 下沈積第一膜，且因此第一膜主要為聚醯胺酸。在 160°C 下沈積第二膜，且因此第二膜主要為聚醯亞胺。在 127°C 下沈積第三膜，且隨後藉由氬電漿處理以將經沈積聚醯胺酸轉換成聚醯亞胺。在暴露於水之前以及之後量測膜的厚度且比較所述厚度以判定藉由水蝕刻的程度。以下資料顯示在 127°C 下沈積的聚醯胺膜被水蝕刻，且在 160°C 下沈積的聚醯亞胺膜以及在 127°C 下沈積且隨後經固化以形成聚醯亞胺的聚醯胺酸膜未被水蝕刻：

表 III

在 127°C 下沈積			
在 H ₂ O 中的時間 (s)	開始厚度 (nm)	結束厚度 (nm)	Δ (nm)
1	33.20	7.10	26.10

5	33.12	9.27	23.85
10	33.07	7.52	25.55

表 IV

在 160°C 下沈積			
在 H ₂ O 中的時間 (s)	開始厚度 (nm)	結束厚度 (nm)	Δ (nm)
10	41.10	40.87	0.23
20	40.72	39.89	0.83
60	40.18	40.63	-0.45

表 V

在 127°C 下沈積，後接續藉由氬電漿處理 (200W, 2 min)			
在 H ₂ O 中的時間 (s)	開始厚度 (nm)	結束厚度 (nm)	Δ (nm)
10	40.05	41.33	-1.28
120	39.96	40.85	-0.89
300	39.40	41.02	-1.62

實例 8

【0066】 在於圖案化有溝槽的晶圓上進行的另一負溫度差實驗中，在依序製程中使對 1,4-苯二異氰酸酯 (phenylenediisocyanate; PDIC) 與 DAH 反應以在具有溝槽圖案的基板上沈積聚脲膜。溝槽具有 40 nm 及 50 nm 的可變間距以及 25 nm 至 35 nm 開口。在 75°C 的溫度下氣化第一反應物 PDIC，將 PDIC 氣體管線維持在 85°C 下，且將基板維持在 40°C 下。將第二反應物 DAH 保持在 45°C 下。使用 450 sccm 的管線流量，且分別對 PDIC 以及 DAH 使用 3/2 秒以及 8/7 秒的脈衝/沖洗長度。藉由穿隧電子顯微法 (tunneling electron microscopy; TEM) 分析所得膜。在 50 個循環之後，TEM 影像顯示膜在溝槽底部區域上較厚，且在溝槽的側壁上較薄 (圖 6A)。使用相同參數生長的平坦晶圓上的膜厚度為 7 nm，一些溝槽的底部上的膜厚度為約 10 nm，且一些溝槽的側面上的膜厚度為約 3 nm。因此生長在溝槽的底部區域中進行得更快，從而指示自下而上填充。在 215 個沈積循環之後，TEM 分析 (圖 6B) 顯示藉由聚脲對溝槽的無縫、自下而上間隙填充。三維特徵的縱橫比減小，

從而展現某種自平坦化性能。

【0067】圖 7 至圖 9 為經設置以用於自反應空間的側面提供反應物蒸氣饋通件而不管頂置式氣體分佈系統的氣相沈積設備的高階示意圖。側饋通件的使用導致自有機前驅體氣化器至氣體分佈區塊的路徑與至（例如）噴頭氣室的習用頂置式、對稱饋送相比更短。較短反應物路徑可有利於操作並維護用於有機膜的氣相沈積的設備，如上文所描述。為簡單起見，不繪示氣相沈積設備的其他特徵，諸如第二反應物源、反應物入口、入口歧管、排氣出口以及控制系統，但可如關於（例如）圖 2A 所描述。

【0068】圖 7 為根據本文中所描述的某些實施例的氣相沈積設備 700 的示意性側視截面圖。第一反應物容器 705 可為經加熱反應物源，諸如適合於如上文所描述的有機膜的 ALD 的有機反應物的氣化器。內部反應腔室界定可支撐一或多個基板的反應空間 715。亦加熱自第一反應物容器 705 通至反應空間 715 的氣體管線 730。分開的外部真空腔室 732 圍繞內部反應腔室。溫度輪廓可遵循圖 3B 的溫度輪廓，使得氣體管線 730 的溫度高於反應物容器 705 或反應空間 715 中的基板溫度；且反應物容器 705 的溫度高於反應空間 715 中的基板溫度。

【0069】圖 8 繪示氣相沈積設備 700，其中用類似參考數字指代與圖 7 的部分類似的部分。在圖 8 中，內部反應腔室繪示為包含兩個部分：經加熱區塊 735 以及反應空間 715。經加熱區塊 735 的溫度可高於經加熱氣體管線 730 的溫度，使得溫度可自反應物容器 705 至通往經加熱區塊 735 的氣體管線 730 增加，其中反應空間 715 中的基板的溫度低於反應物容器 705 的溫度。經加熱區塊 735

可用以跨越反應空間 715 中所容納的基板均勻地分佈反應物蒸氣。舉例而言，經加熱區塊 735 可表示在反應空間 715 中的基板支撐件（例如，晶座）上方的噴頭。

【0070】 在圖 7 以及圖 8 中，經加熱反應物容器 705 以及饋送至反應腔室中的經加熱氣體管線 730 皆位於腔室的側上。此配置有助於反應器維修，且腔室可易於自頂部敞開。相比之下，典型噴頭反應器經由腔室的頂部對稱地相對於分佈穿孔饋送反應物。此頂置式饋送延長反應物的路徑，且亦使得更難以敞開腔室以用於維修，特別對於有機膜沈積而言。而且，氣體管線 730（特定而言經由反應腔室饋送的部分）的加熱當氣體管線在側上時更容易，且經加熱氣體管線 730 的饋通件部分的長度可製造得極小。此配置使得其更高效且更容易自管線消除冷點。亦可藉由較短饋通管線達成較佳傳導性，因此允許較大前驅體劑量。

【0071】 雖然圖 7 以及圖 8 出於說明的目的僅繪示一個經加熱反應物容器以及經加熱氣體管線，但熟習此項技術者將瞭解，取決於有機膜沈積配方中的前驅體的數目以及類型，經加熱源以及經加熱管線的數目可多於一個。

【0072】 圖 9（例如）為根據某些實施例的具有兩個經加熱反應物容器 705A 以及 705B 以及穿過外部真空腔室 732 饋送至經加熱區塊 735 的兩個經加熱氣體管線 730A 以及 730B 的氣相沈積設備 700 的示意性俯視平面圖。經加熱區塊 735 可為在反應空間 715 上方的氣體分佈區塊（例如，噴頭），反應空間 715 可包含基板支撐件。基板支撐件可包括附接至升降機的圓形晶座板，以易於在外部真空腔室 732 內轉移晶圓。

【0073】 經加熱區塊 735 可自反應物容器 705A 以及 705B 均勻地跨越反應空間 715 內所容納的基板分佈前驅體氣體。經加熱區塊 735 可具有多種設計。在一個實施例中，所有入口氣體饋通件被引導至同一空間（例如，共同噴頭氣室），且前驅體自同一通道（例如，至反應空間 715 中的基板的噴頭穿孔）流動。在另一實施例中，不同前驅體氣體經由不同通道引導至基板，使得反應空間 715 為不同反應物會合的第一位置。此配置較佳用於某些 ALD 配方以避免在經加熱區塊 735 內部出現彼此具反應性的元素之間的反應，且因此避免粒子形成。在一個實例中，可使用雙反應物噴頭，其為分開的反應物提供分開的氣室以及分開的穿孔。在另一實例中，可為分開的反應物提供分開的穿孔管道。反應物應保持分離或是穿過共同分佈氣室取決於沈積配方的實際反應物以及反應溫度。

【0074】 圖 10 為供結合圖 8 或圖 9 的實施例使用的具有分開的反應物的分開分佈的氣體分佈區塊 735 的實例的示意性俯視平面圖。將理解，在示意性表示中未按比例繪製尺寸。在圖 10 中，經加熱氣體管線 730A 以及 730B 延伸至具有在基板 706 之上的穿孔的經加熱反應物分佈管 730A' 以及 730B' 中，基板 706 支撐於所述管之下的反應空間中。分佈管 730A' 以及 730B' 借助於分別可控制閥 717A 以及 717B 引導至排氣裝置 716。閥 717A 以及 717B 可控制前驅體流量以及在反應物階段之間自經加熱分佈管 730A' 以及 730B' 的沖洗。

【0075】 圖 11 為併有圖 10 的氣體分佈區塊 735 的氣相沈積設備的示意性側視截面圖。經加熱反應物容器 705A 以及 705B 饋送經

加熱氣體管線 730A 以及 730B，經加熱氣體管線 730A 以及 730B 又延伸至經加熱氣體分佈管 730A'以及 730B'中。閥 717A、717B 控制自氣體分佈管 730A'以及 730B'至排氣裝置 716 的流量，以便在操作中控制反應物流量以及沖洗。分佈管 730A'以及 730B'延伸至內部反應腔室的覆蓋區塊 750 中。外部真空腔室 732 以及內部反應腔室界定其之間的真空空間 752。基板 706 繪示為支撐於基板支撐件 708 上，且在支撐基板 706 的位置周圍提供排氣裝置 714。氣體分佈管 730A'以及 730B'的排氣裝置 716 以及反應空間 715 的排氣裝置 714 可連接至相同或不同的真空源。覆蓋區塊 750 與基板支撐件 708 之間的時間隔件 754 輔助密封反應空間 715。

【0076】圖 10 以及圖 11 繪示經加熱氣體分佈區塊 735 的內部部分的一個可能設計。兩個迷路（labyrinthine）管（分佈管 730A' 以及 730B'）繪示為在基板 706 上方呈 z 形。第一反應物自第一分佈管 730A'中的孔擴散跨越基板 706，且第二反應物自第二分佈管 730B'的孔分佈。分佈管 730A'以及 730B'兩者引導至泵排氣裝置 716。在將第一反應物供應至基板期間，惰性運載氣體可用於促進反應物流動至第一分佈管 730A'。可保持反應空間 715 中的壓力低於分佈管 730A'中的壓力，且因此前驅體自分佈管 730A'流動至基板 706 的表面。在 ALD 程序中，在反應物脈衝之間的沖洗期間，停止反應物流動，且僅運載氣體在第一分佈管 730A'中流動。可高效沖洗分佈管 730A'，因為其亦引導至排氣裝置 716。可在反應物提供期間關閉閥 717A 以及 717B 以促進反應物流動至反應空間 715，且在沖洗期間再次打開閥 717A 以及 717B。噴頭狀氣體分佈系統的此類型具有噴頭的益處，但其可被更有效地沖洗以減少粒

子形成。管中的孔大小可藉由常規實驗最佳化。分佈管 730A'以及 730B'在覆蓋區塊 750 內延伸以使逃脫至外部真空腔室 732 的反應物最小化，從而導致較大的前驅體消耗效率。

【0077】 如上文所描述，溫度梯度可自反應物容器 705A 以及 705B 至其各別氣體管線 730A 以及 730B 增加，且繼續向分佈區塊 735 的分佈管 730A'以及 730B'增加。基板支撐件 708 以及支援於其上的基板 706 的溫度可低於反應物容器 705A 以及 705B 的溫度，且因此亦可低於經加熱氣體管線 730A 以及 730B 以及分佈區塊 735 的溫度。換言之，系統控制可控制氣化溫度 A、基板溫度 B、氣體管線溫度 C 以及氣體分佈區塊溫度 D，使得 $B < A < C < D$ 。

【0078】 在圖 11 的沈積設備 700 中，反應空間 715 具有其自身的排氣裝置 714。在所說明的實施例中，排氣裝置 714 均勻地圍繞基板（例如，晶圓），且自基板周圍抽汲氣體。

【0079】 圖 10 以及圖 11 繪示氣體分佈區塊的一個實例。在其他實施例中，分佈管 730A'以及 730B'可製成不同形狀，諸如螺旋形。較佳地，流動路徑不具有尖銳轉角或隅角，使得氣體流體地流動且具有極小湍流。

【0080】 圖 12 為具有分開的反應物的共同分佈路徑的氣相沈積設備的示意性側視截面圖，其中用類似參考數字指代與圖 11 的部分類似的部分。圖 12 的實施例不同於圖 11 的實施例，此是因為傳統噴頭 760 代替圖 11 的管充當經加熱分佈區塊 735。溫度可自第一反應物容器 705A 至對應經加熱氣體管線 730A 至對應饋通管線（分佈管 730A'）至噴頭 760 增加。類似地，溫度可自第二反應物容器 705B 至對應經加熱氣體管線 730B 至對應饋通管線（分佈管

730B') 至噴頭 760 增加。在噴頭 760 下方的反應空間 715 中的基板 706 的溫度可低於反應物容器 705A 以及 705B 以及沿流動路徑的介入特徵的溫度。換言之，系統控制可針對每一反應物控制氣化溫度 A、基板溫度 B、氣體管線溫度 C、氣體饋通件溫度 D 以及氣體分佈區塊溫度 E，使得 $B < A < C < D < E$ 。類似於圖 11 的閥 717A、717B，閥 717C 可控制反應物流量以及在反應物脈衝之間的噴頭 760 的沖洗。

【0081】 在其他實施例中，分佈區塊可類似於美國專利公開案第 US2004216665 號、第 US20030075273 號以及第 US2004216668 號的氣體分佈系統，所述美國專利公開案的全部揭露內容出於所有目的以引用的方式併入本文中。在此等實施例以及圖 7 至圖 12 的實施例中，與水平或交叉流動反應腔室相比，可自頂上分佈氣體以用於跨越基板更均勻地分佈反應物。

【0082】 然而，不同於傳統噴頭或雙噴頭氣體分佈系統，側饋通件 (side feedthrough) 提供至分佈區塊的較短且較不複雜的流動路徑。傳統噴頭系統不通常適合於低蒸氣壓前驅體，諸如，用於有機膜沈積的有機前驅體，如本文中所描述。其趨向於具有藉由許多接頭連接至噴頭的頂部的長前驅體管道，且閥趨向於削弱溫度控制效率，且可歸因於冷點而導致粒子產生。除了有助於在沈積操作之間進行維護以及清潔以外，所說明側饋通件亦更易於藉由經適當定位的加熱器以及溫度感測器均勻地加熱。

【0083】 此外，沈積設備可具備就地清潔系統。不同於無機膜，可沿本文中所描述的沈積反應器的氣體分佈路徑形成的有機膜以及前驅體殘餘物可相對易於藉由氧化反應清潔。因此，可藉由將

含氧蒸氣提供至氣體管線或直接地藉由單獨供應至氣體分佈區塊 735 來實現就地清潔。舉例而言， O_2 可提供至氣體分佈區塊 735 或向上游提供至經加熱氣體管線或經加熱氣體饋通件。更佳地，供應活化氧化劑（諸如， O_3 氣體或 O 電漿產物）以用於週期性地在沈積或沈積操作之間進行就地清潔循環。

【0084】 儘管已論述某些實施例以及實例，但熟習此項技術者將理解，本發明申請專利範圍的範疇延伸超出特定揭露的實施例而至其他替代性實施例及/或用途以及其顯而易見的修改以及等效物。

【符號說明】

【0085】

10、20、30、40、45、50、60、80、90： 區塊

100 設備

105：第一反應物容器

110：第一反應物

115：反應空間

120：基板

125：控制系統

130：氣體管線

135：入口歧管

140：第二反應物容器

145：第二反應物

150：惰性氣體源

- 155：排氣出口
- 160：排氣管線
- 165：真空泵
- 200：噴頭反應腔室
- 202：遠端電漿單元
- 204：噴頭
- 206：基板
- 208：基板支撐件
- 209：反應空間
- 210：第一入口
- 212：第二入口
- 214：排氣出口
- 216：真空泵
- 230：反應腔室
- 240：反應腔室
- 242：障壁
- 400：基板
- 410：溝槽
- 420：聚合物
- 700：氣相沈積設備
- 705：反應物容器
- 705A：反應物容器
- 705B：反應物容器
- 706：基板

708：基板支撐件
714：排氣裝置
715：反應空間
716：排氣裝置
717A：閥
717B：閥
717C：閥
730：氣體管線
730A：氣體管線
730B：氣體管線
730A'：分佈管
730B'：分佈管
732：外部真空腔室
735：區塊
750：覆蓋區塊
752：真空空間
754：間隔件
760：噴頭
A、B、C：溫度

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種形成有機膜的方法，包括：

在氣化器中氣化第一反應物以形成第一反應物蒸氣；

於反應空間中，暴露半導體基板於所述第一反應物蒸氣以及第二反應物蒸氣，其中所述半導體基板在暴露期間維持在約 100°C 與約 150°C 之間的溫度下；以及

在所述半導體基板上自所述第一反應物蒸氣以及所述第二反應物蒸氣沈積聚醯胺酸膜，其中所述聚醯胺酸膜主要包括聚醯胺酸。

【請求項2】 如申請專利範圍第 1 項所述的形成有機膜的方法，其進一步包括將所述聚醯胺酸膜轉換成聚醯亞胺。

【請求項3】 如申請專利範圍第 1 項所述的形成有機膜的方法，其中所述第一反應物蒸氣包括二酐。

【請求項4】 如申請專利範圍第 3 項所述的形成有機膜的方法，所述二酐包括苯均四酸二酐（PMDA）。

【請求項5】 如申請專利範圍第 4 項所述的形成有機膜的方法，其中所述第二反應物蒸氣包括二胺，所述二胺包括 1,6-二胺基己烷（DAH）。

【請求項6】 如申請專利範圍第 1 項所述的形成有機膜的方法，其中暴露所述半導體基板於所述第一反應物蒸氣以及所述第二反應物蒸氣包括將所述半導體基板維持在約 130°C 以下。

【請求項7】 如申請專利範圍第 1 項所述的形成有機膜的方法，其中所述第二反應物蒸氣包括二胺。

【請求項8】 如申請專利範圍第 7 項所述的形成有機膜的方法

法，其中所述二胺包括 1,6-二胺基己烷（DAH）。

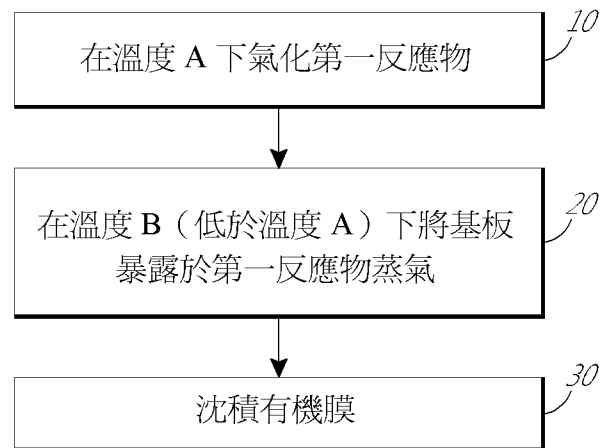
【請求項9】 如申請專利範圍第 1 項所述的形成有機膜的方法，其中暴露所述半導體基板於所述第一反應物蒸氣以及所述第二反應物蒸氣包括交替且依序地暴露所述半導體基板於所述第一反應物蒸氣以及所述第二反應物蒸氣。

【請求項10】 如申請專利範圍第 1 項所述的形成有機膜的方法，其中所述半導體基板在所述暴露期間維持的所述溫度較氣化的溫度低約 5°C 至約 50°C 之間。

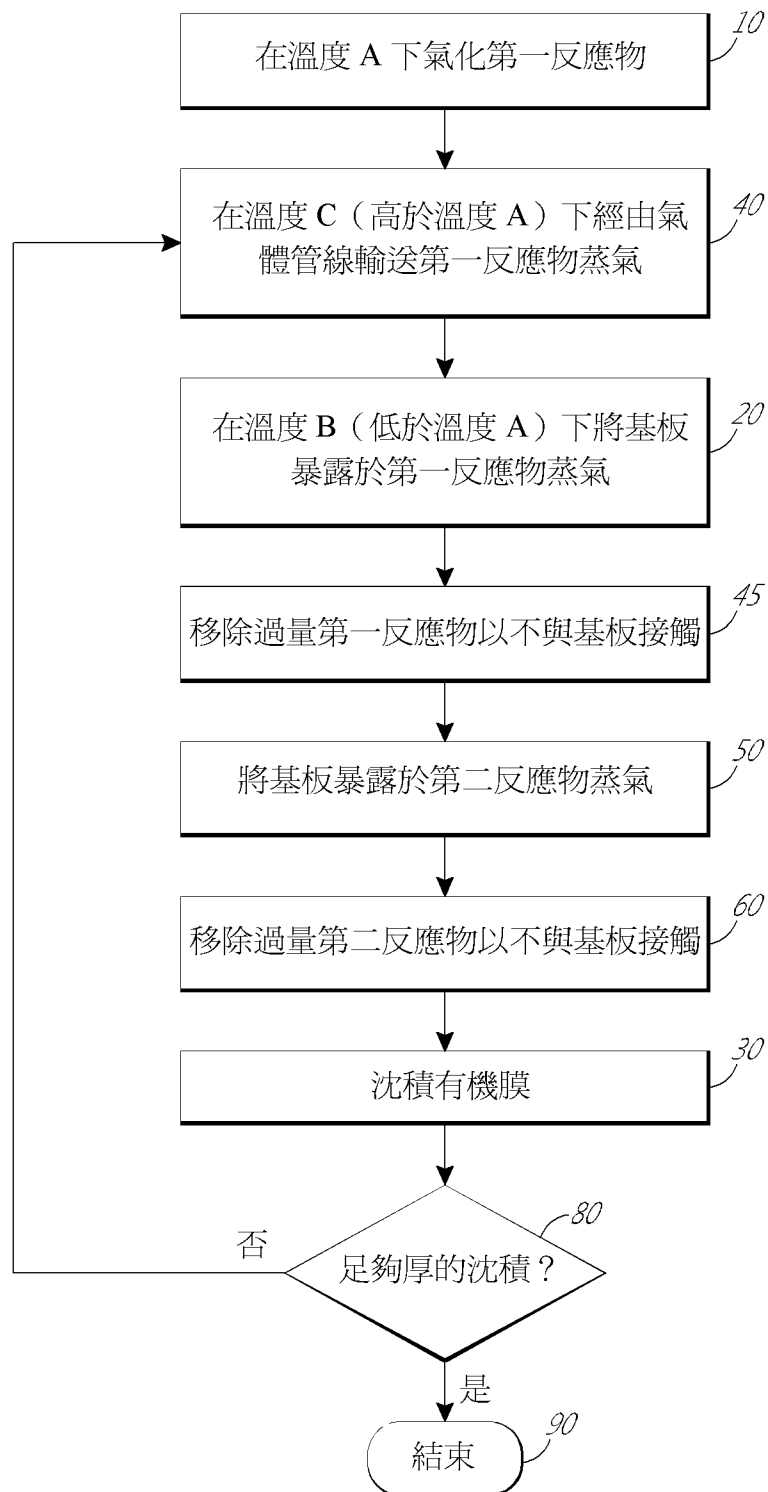
【請求項11】 如申請專利範圍第 1 項所述的形成有機膜的方法，其中所述半導體基板在所述暴露期間維持的所述溫度較氣化的溫度低約 10°C 至約 30°C 之間。

【請求項12】 如申請專利範圍第 1 項所述的形成有機膜的方法，更包括經由氣體管線將所述第一反應物蒸氣輸送至所述反應空間，所述氣體管線維持的溫度高於氣化的溫度，其中氣化的所述溫度高於所述半導體基板在所述暴露期間維持的所述溫度。

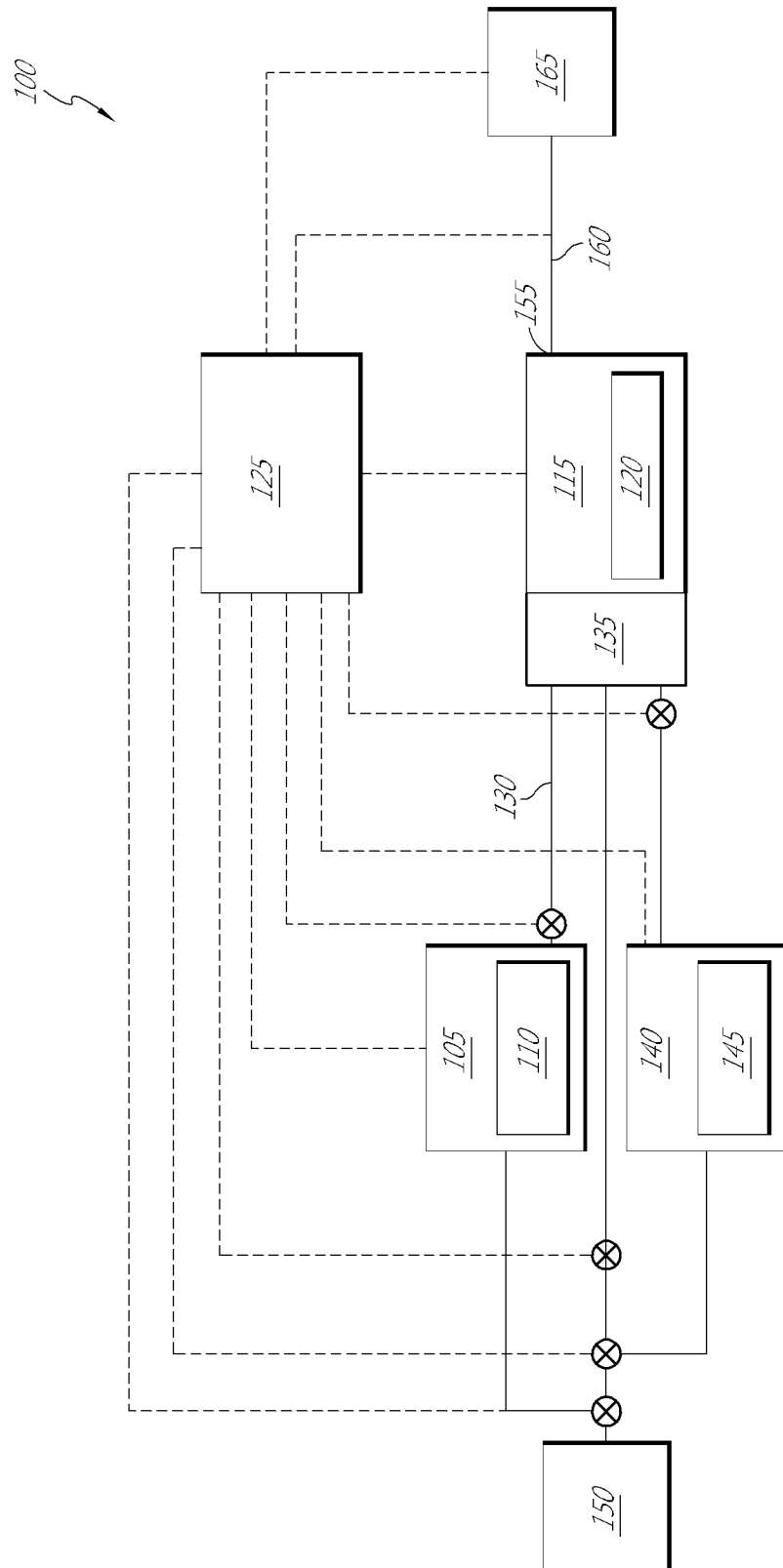
【發明圖式】



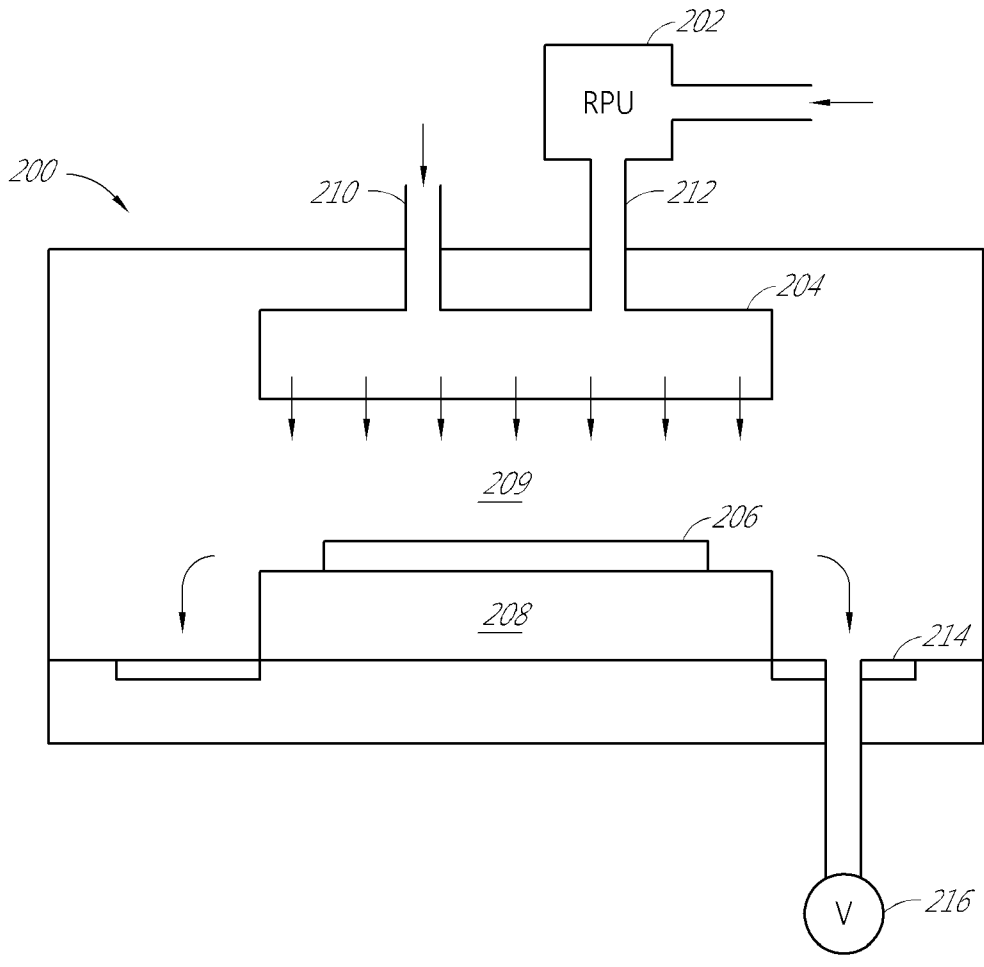
【圖1A】



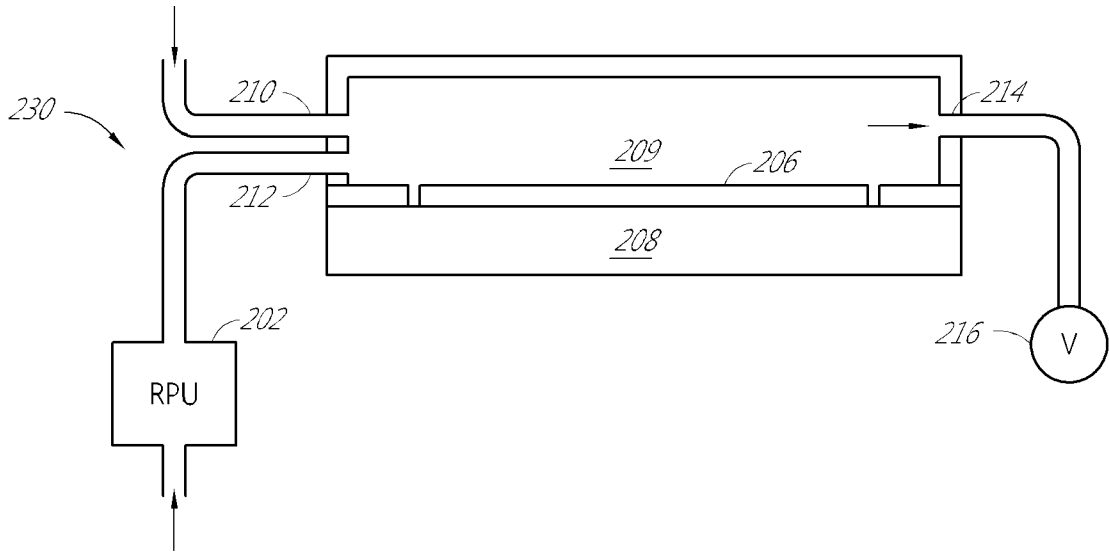
【圖1B】



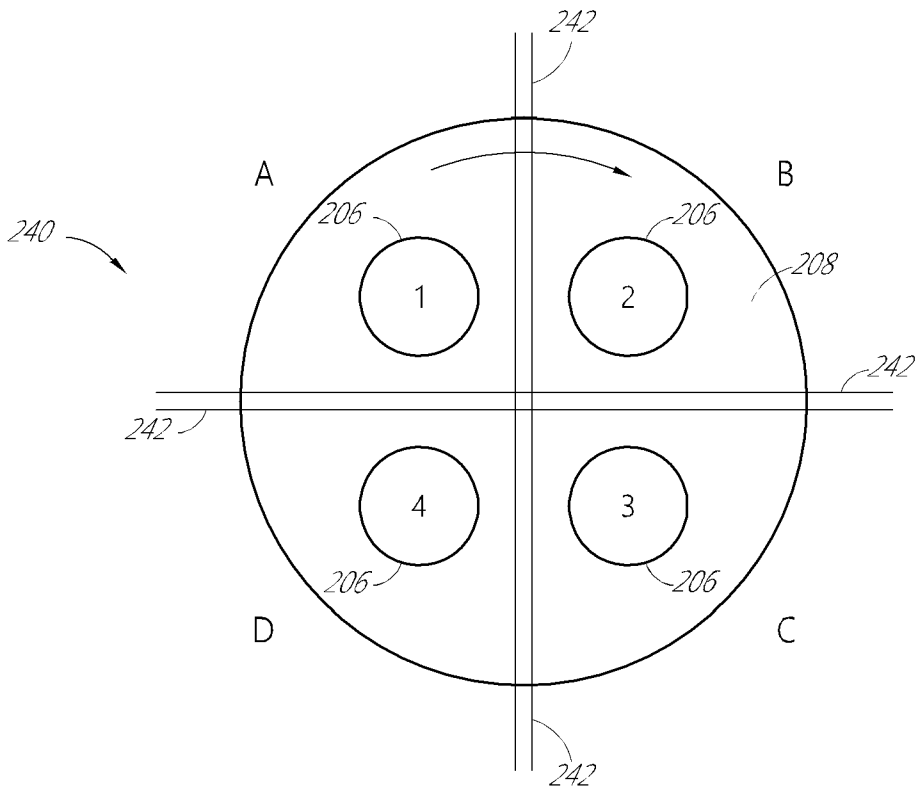
【圖 2A】



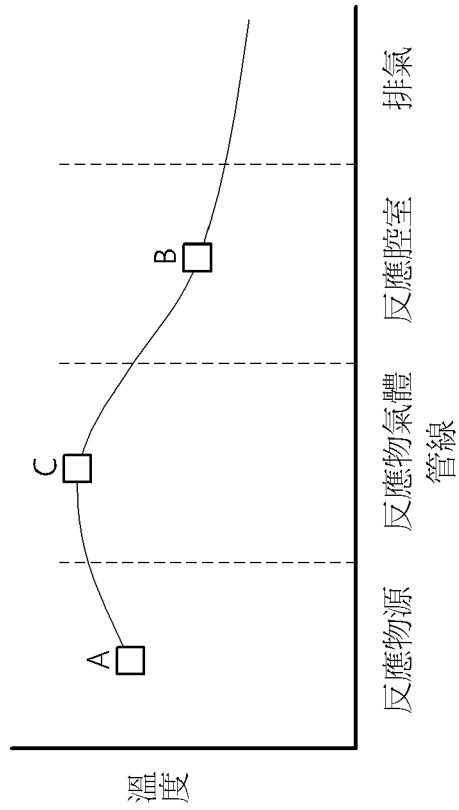
【圖2B】



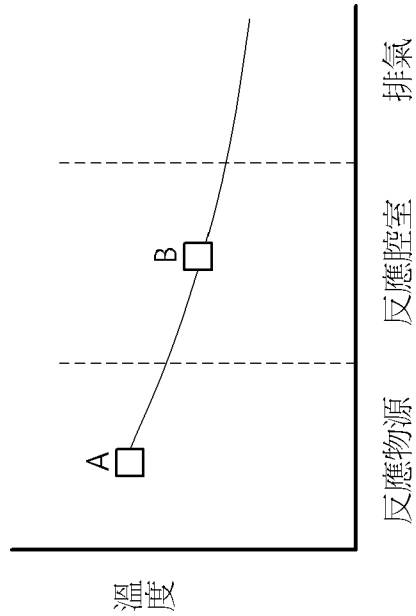
【圖2C】



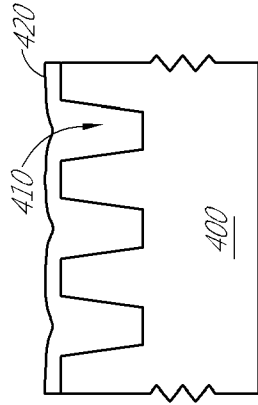
【圖2D】



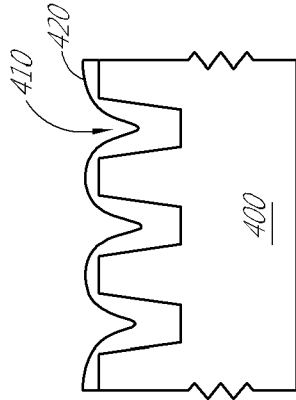
【圖 3B】



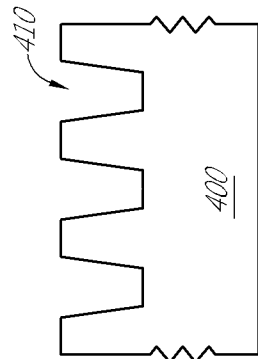
【圖 3A】



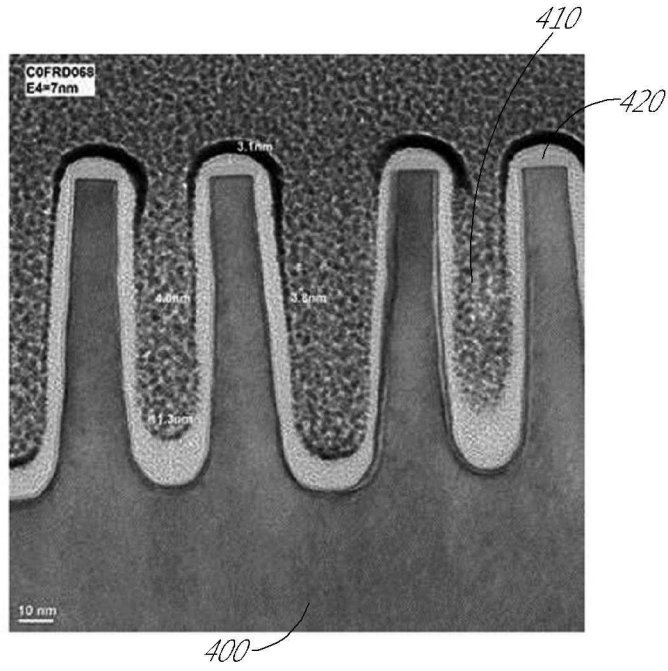
【圖 4C】



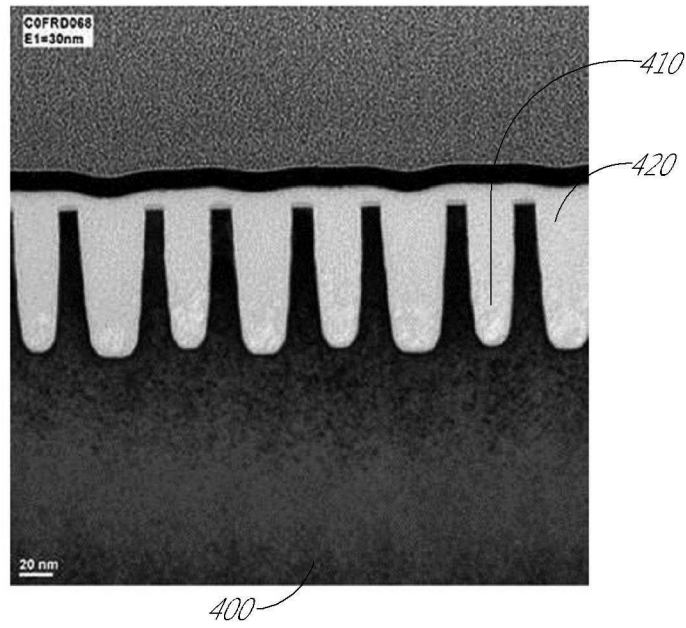
【圖 4B】



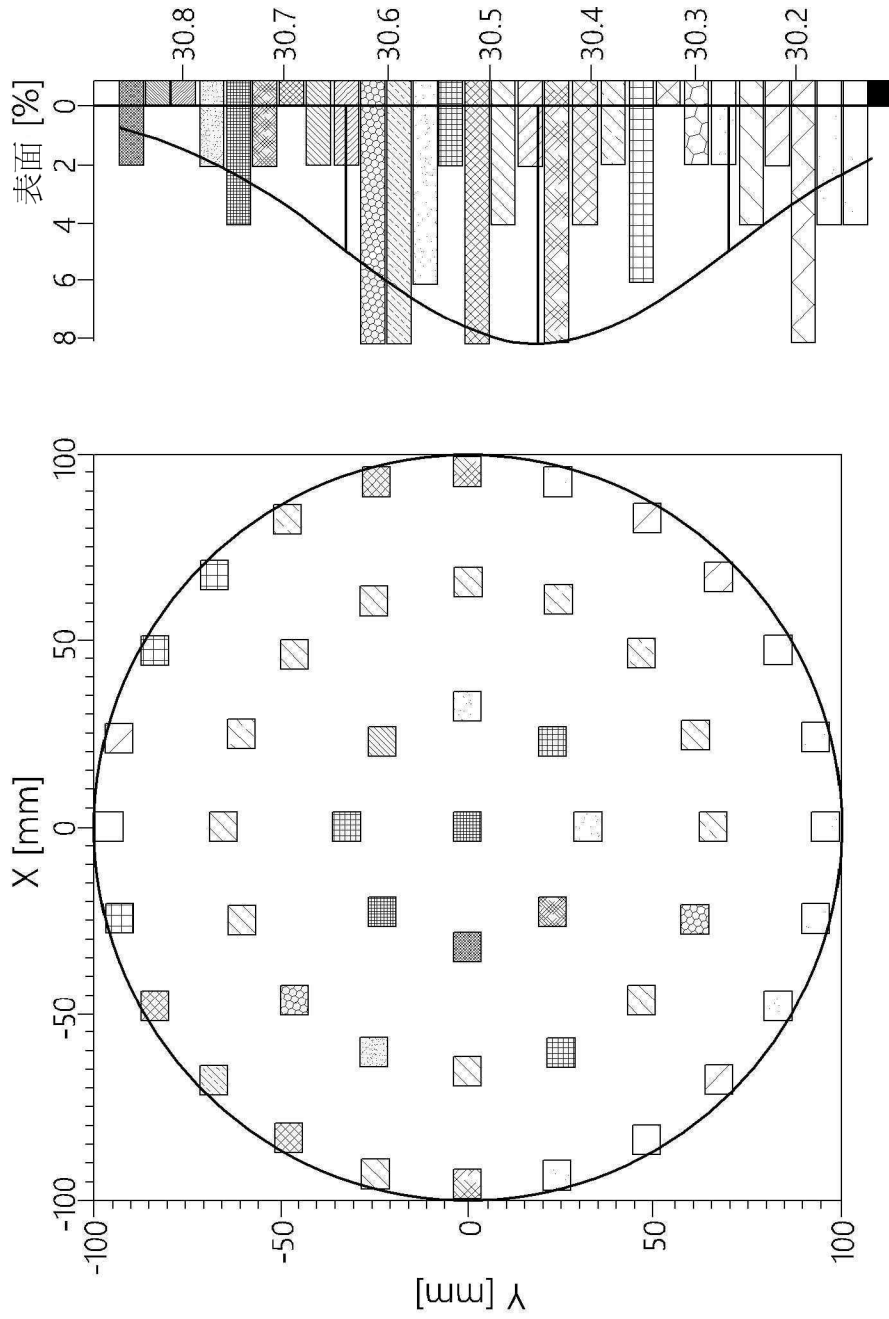
【圖 4A】



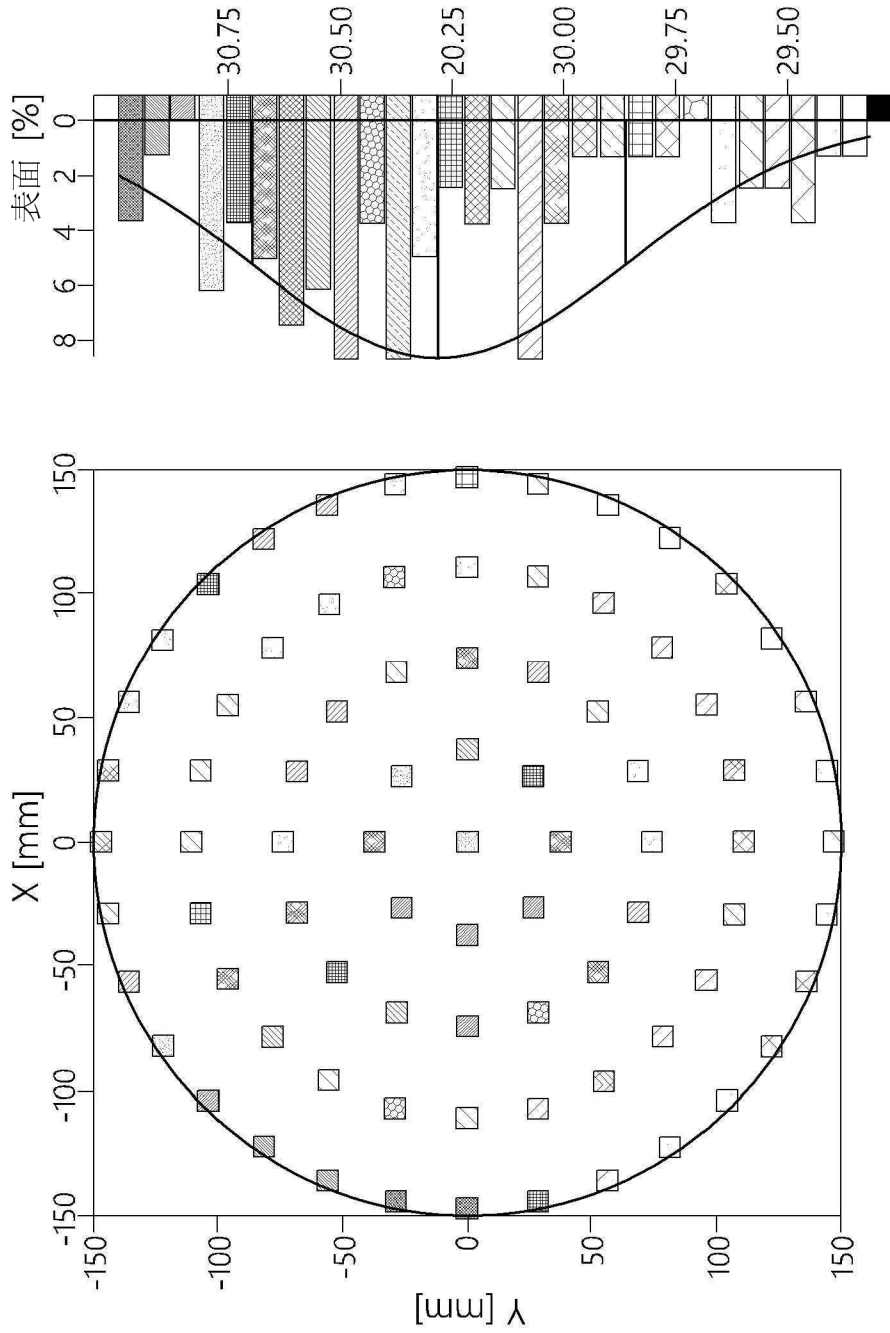
【圖4D】



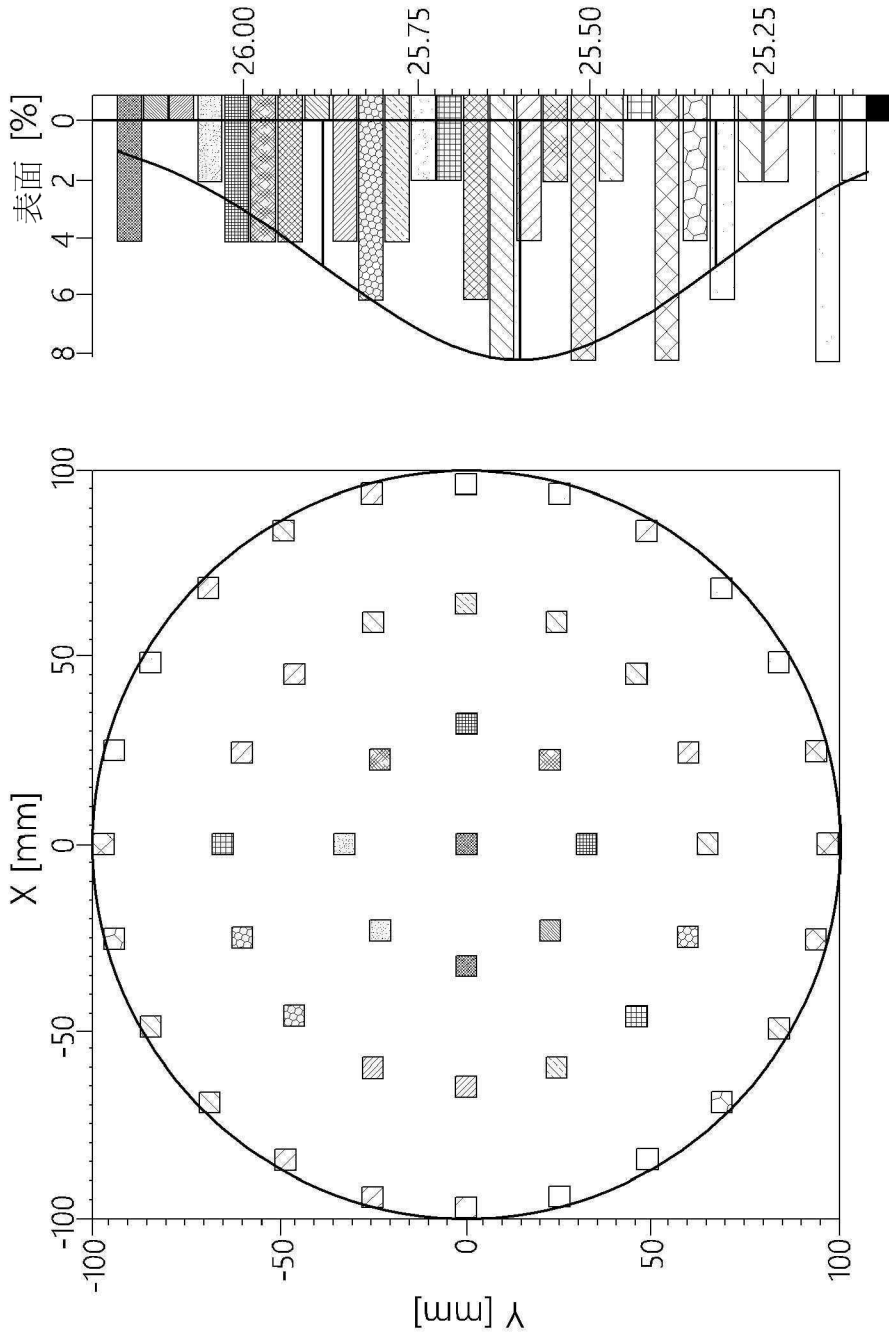
【圖4E】



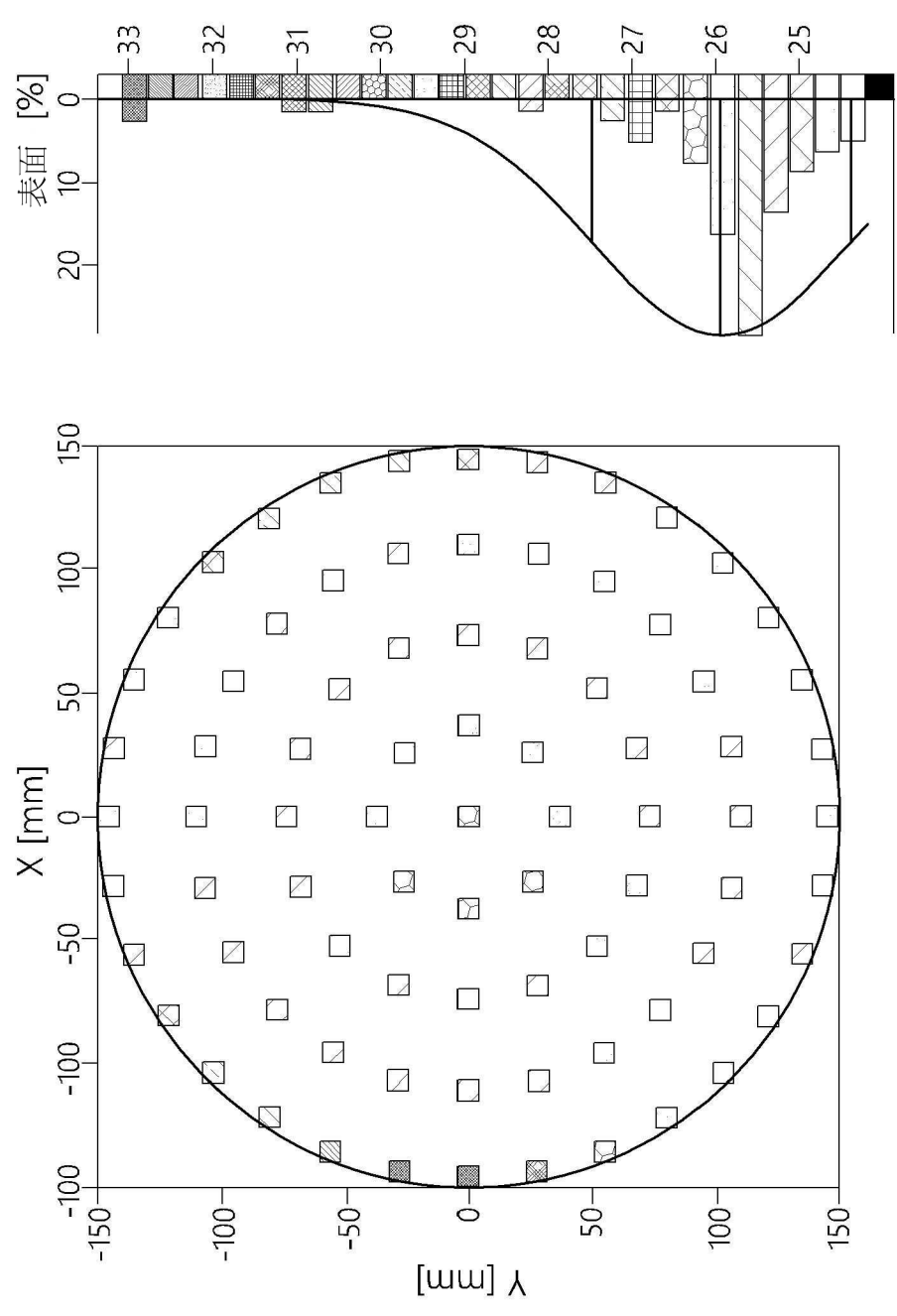
【圖 5A】



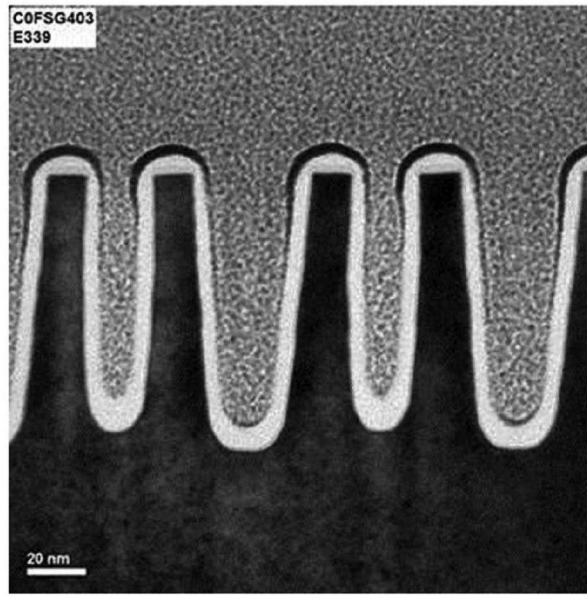
【圖 5B】



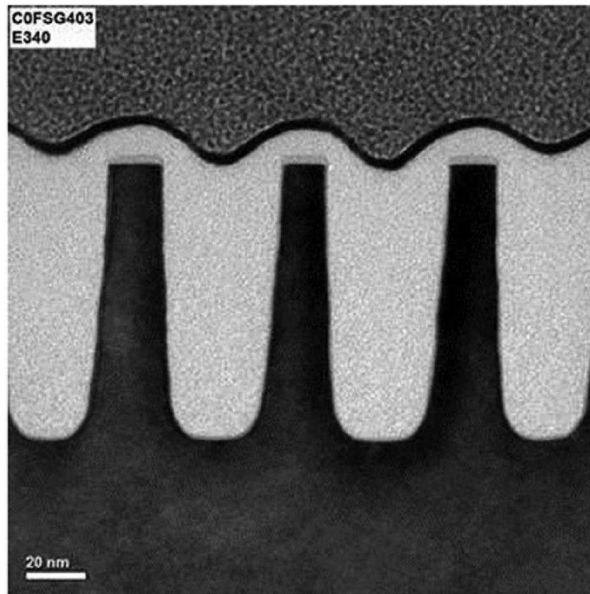
【圖 5C】



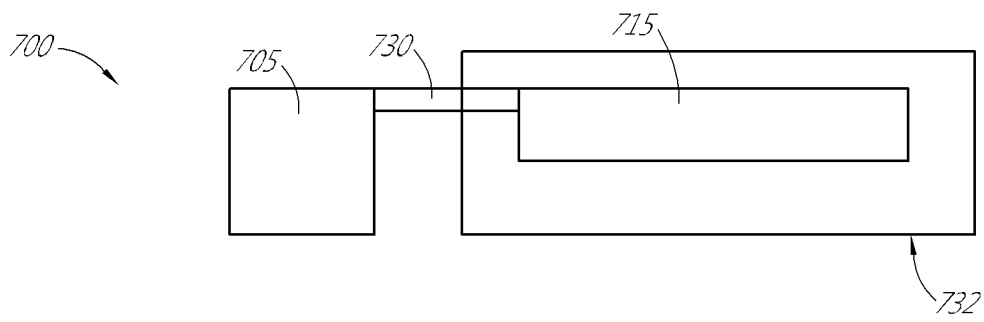
【圖 5D】



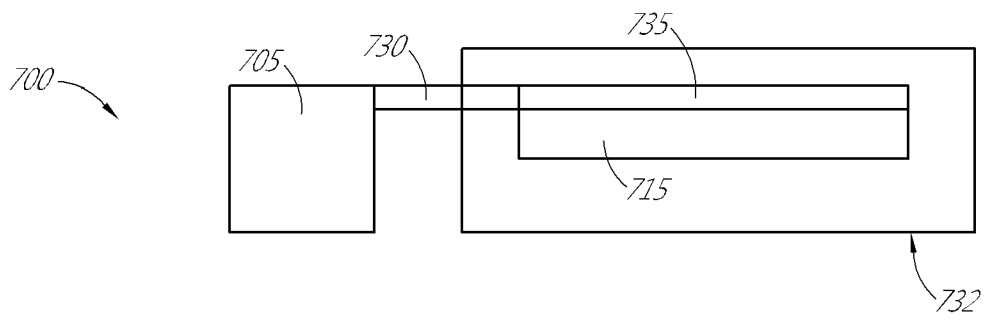
【圖6A】



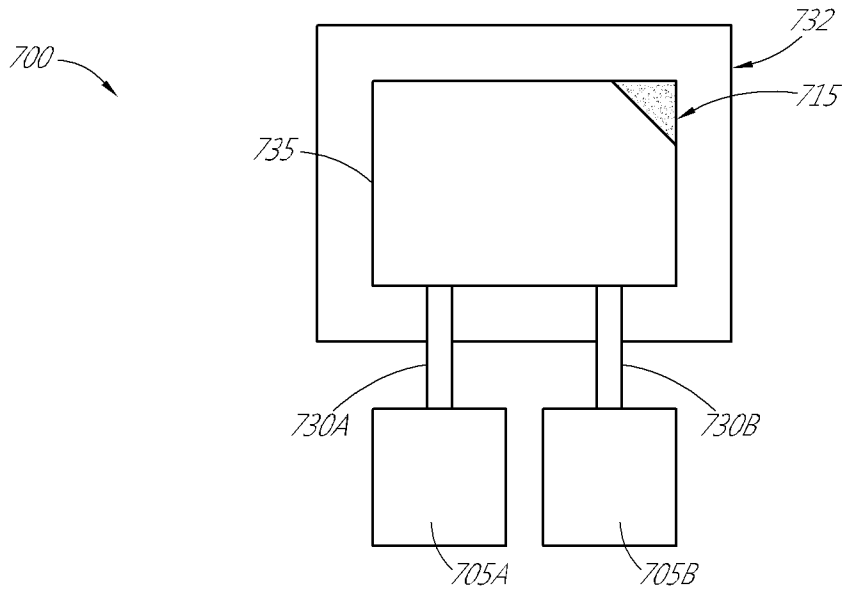
【圖6B】



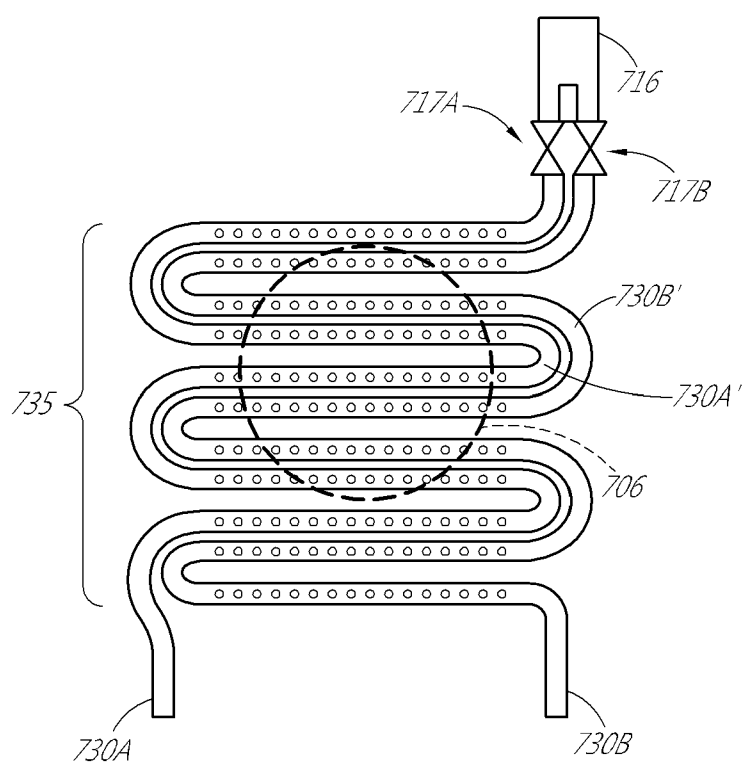
【圖7】



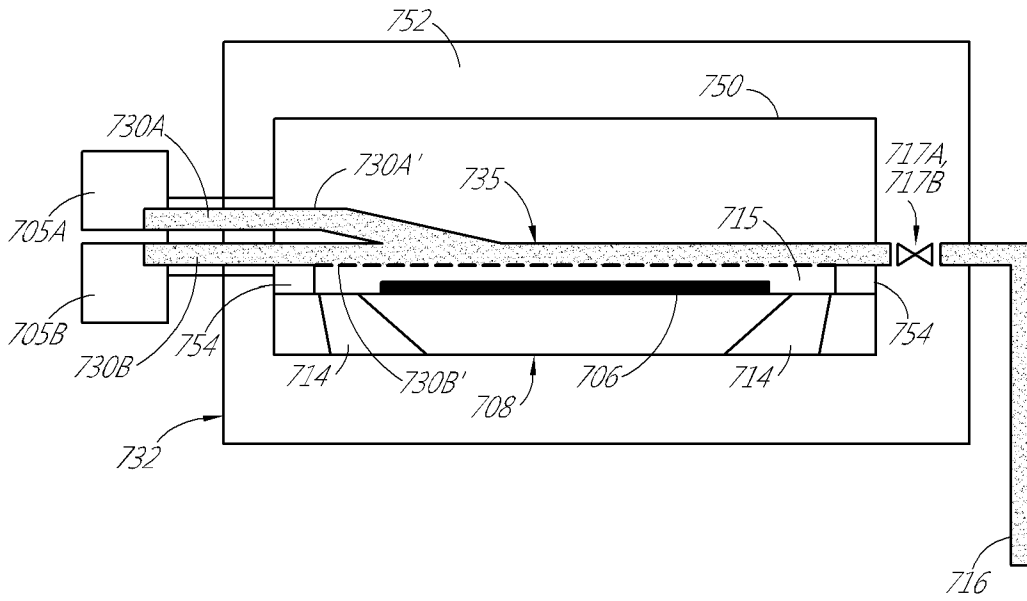
【圖8】



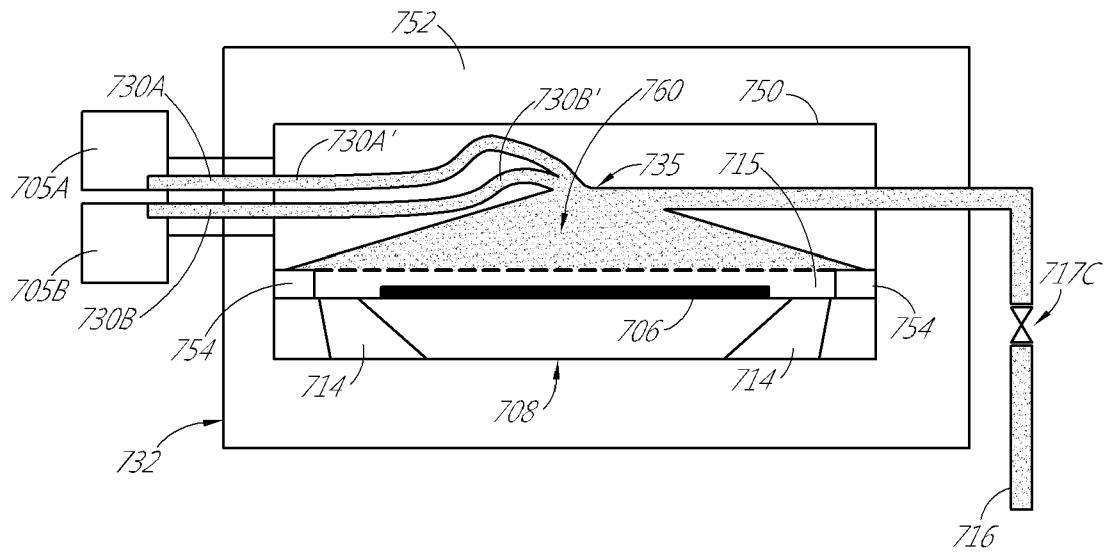
【圖9】



【圖10】



【圖11】



【圖12】