



(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 I859743 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：112106526

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 13 日

(51)Int. Cl. : C23C16/04 (2006.01)

H01L21/312 (2006.01)

H01L21/314 (2006.01)

C23C16/54 (2006.01)

(30)優先權：2017/02/14 美國

62/458,952

2017/04/04 美國

62/481,524

2017/11/28 美國

62/591,724

(71)申請人：荷蘭商 A S M I P 私人控股有限公司 (荷蘭) ASM IP HOLDING B.V. (NL)

荷蘭阿爾梅勒市,維斯特克路 8 號,郵編 1322AP

(72)發明人：多益斯 艾娃 E TOIS, EVA E. (FI)；賀加 蘇維 P HAUKKA, SUVI P. (FI)；梅特羅 雷傑 H MATERO, RAIJA H. (FI)；凡 艾琳娜 (FI)；隆吉 戴芬 LONGRIE, DELPHINE (FI)；末盛 秀美 SUEMORI, HIDEMI (FI)；梅斯 強 威廉 MAES, JAN WILLEM (BE)；圖敏南 馬可 TUOMINEN, MARKO (FI)；鄧 紹仁 DENG, SHAOREN (BE)；拉吉馬克斯 艾翁 約翰尼斯 RAAIJMAKERS, IVO JOHANNES (NL)；伊利貝里 安德莉亞 ILLIBERI, ANDREA (IT)

(74)代理人：洪澄文

(56)參考文獻：

CN 105556644A

審查人員：傅國恩

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：24 共 85 頁

(54)名稱

選擇性沉積之方法

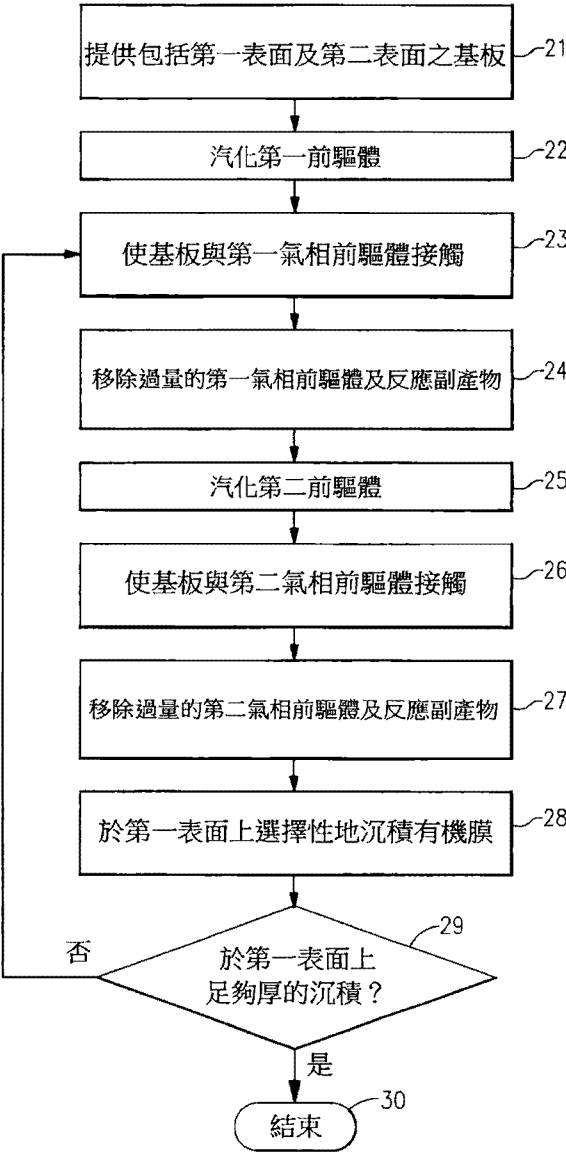
(57)摘要

本發明提供用於選擇性沉積之方法。將材料相對於不同材料組成之第二表面選擇性地沉積於基板的第一表面上。在第一表面上自氣相反應物選擇性地形成鈍化層，同時留下沒有鈍化層的第二表面。在第二表面上相對於鈍化層自氣相反應物選擇性地沉積一相關層。第一表面可為金屬性同時第二表面係介電性，或第二表面係介電性同時第二表面係金屬性。因此，可使用文中描述之技術將諸如介電質之材料相對於另一類型表面選擇性地沉積於金屬性或介電性表面上。亦揭示用來控制層邊緣相對於下方不同材料間之邊界之定位及形狀的技術及所得結構。

Methods for selective deposition are provided. Material is selectively deposited on a first surface of a substrate relative to a second surface of a different material composition. A passivation layer is selectively formed from vapor phase reactants on the first surface while leaving the second surface without the passivation layer. A layer of interest is selectively deposited from vapor phase reactants on the second surface relative to the passivation layer. The first surface can be metallic while the second surface is dielectric, or the second surface is dielectric while the second surface is metallic. Accordingly, material, such as a dielectric, can be selectively deposited on either metallic or dielectric surfaces relative to the other type of surface using techniques described herein. Techniques and resultant structures are also disclosed for control of positioning and shape of layer edges relative to boundaries between underlying disparate materials.

指定代表圖：

符號簡單說明：
21、22、23、24、
25、26、27、28、
29、30:方塊



【圖4B】

I859743

【發明摘要】**【中文發明名稱】**選擇性沉積之方法**【英文發明名稱】**METHODS FOR SELECTIVE DEPOSITION

【中文】本發明提供用於選擇性沉積之方法。將材料相對於不同材料組成之第二表面選擇性地沉積於基板的第一表面上。在第一表面上自氣相反應物選擇性地形成鈍化層，同時留下沒有鈍化層的第二表面。在第二表面上相對於鈍化層自氣相反應物選擇性地沉積一相關層。第一表面可為金屬性同時第二表面係介電性，或第二表面係介電性同時第二表面係金屬性。因此，可使用文中描述之技術將諸如介電質之材料相對於另一類型表面選擇性地沉積於金屬性或介電性表面上。亦揭示用來控制層邊緣相對於下方不同材料間之邊界之定位及形狀的技術及所得結構。

【英文】Methods for selective deposition are provided. Material is selectively deposited on a first surface of a substrate relative to a second surface of a different material composition. A passivation layer is selectively formed from vapor phase reactants on the first surface while leaving the second surface without the passivation layer. A layer of interest is selectively deposited from vapor phase reactants on the second surface relative to the passivation layer. The first surface can be metallic while the second surface is dielectric, or the second surface is dielectric while the second surface is metallic. Accordingly, material, such as a dielectric, can be selectively deposited on either metallic or dielectric surfaces relative to the other type of surface using techniques described herein. Techniques

and resultant structures are also disclosed for control of positioning and shape of layer edges relative to boundaries between underlying disparate materials.

【指定代表圖】圖4B。

【代表圖之符號簡單說明】

21、22、23、24、25、26、27、28、29、30：方塊

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】選擇性沉積之方法

【英文發明名稱】METHODS FOR SELECTIVE DEPOSITION

【技術領域】

【0001】 [優先權申請案]

本申請案主張 2017 年 2 月 14 日提出申請之美國臨時申請案第 62/458,952 號、2017 年 4 月 4 日提出申請之第 62/481,524 號、及 2017 年 11 月 28 日提出申請之第 62/591,724 號的優先權。

【0002】 [將任何優先權申請案以引用方式併入]

將於與本申請案共同提出申請之申請資料表中指出國外或國內優先權申請專利範圍的任何及所有申請案以引用的方式併入。

【0003】 本揭示內容大致係關於將材料相對於不同材料組成之第二表面選擇性沉積於基板之第一表面上。

【先前技術】

【0004】 半導體製造中逐漸減小的裝置尺寸需要新穎創新的加工方法。習知半導體加工中之圖案化涉及減法製程，其中沉積毯覆層，藉由光微影技術遮蔽，及通過遮罩中之開口蝕刻。亦知曉加成圖案化，其中在沉積相關材料之前進行遮蔽步驟，諸如使用剝離 (lift-off) 技術或鑲嵌加工之圖案化。在大多數情況中，應用昂貴的多步驟微影技術來進行圖案化。

【0005】 圖案化可藉由選擇性沉積來簡化，其已於半導體製造者間獲得愈來愈多的利益。選擇性沉積將以多種方式高度有利。值得注意地，其可容許減少微影步驟，從而降低加工成本。選擇性沉積亦可實現於狹窄結構

中的增進縮放，諸如藉由實現底部成長型填充（bottom up fill）。電化學沉積係選擇性沉積的一種形式，因可將金屬選擇性地形成於傳導性元件上。化學氣相沉積（chemical vapor deposition，CVD）及原子層沉積（atomic layer deposition，ALD）係表面敏感性技術氣相沉積技術，且因此已經研究作為選擇性沉積的良好候選技術。選擇性 ALD 係，例如，於 U.S. 6,391,785 中提出。

【0006】 選擇性沉積的其中一項挑戰係沉積製程的選擇性通常並非高至足以達成選擇性的目標。表面預處理有時可用來抑制或促進在一或兩個表面上的沉積，但該等處理本身通常要求微影術已施行處理或僅保留於待處理之表面上。

【0007】 因此，需要用來達成選擇性沉積之更實際的製程。

【發明內容】

【0008】 在一態樣中，提供一種相對於一部件之第一表面選擇性地沉積於該部件之第二表面上的方法，其中該等第一表面及第二表面具有不同組成。該方法包括在該第一表面上自氣相反應物選擇性地形成鈍化層，同時留下該第二表面沒有該鈍化層。該方法進一步包括在該第二表面上相對於該鈍化層自氣相反應物選擇性地沉積一相關層。

【0009】 在一些具體例中，選擇性地形成鈍化層之方法進一步包括自第二表面蝕刻任何聚合物，同時於第一表面上留下一些聚合物。在一些具體例中，該方法包括使相關層之邊緣與第一和第二表面之間的邊界對齊。在一些具體例中，該方法包括使相關層與第一表面重疊。在一些具體例中，該方法包括使第一表面高起於第二表面。在一些具體例中，於移除鈍化層後，該方法包括在相關層之邊緣與第一和第二表面之間的邊界之間存在一

暴露第二表面的間隙。在一些具體例中，該方法進一步包括於該間隙中選擇性地蝕刻第二表面以形成一空腔。在一些具體例中，該方法進一步包括以於該空腔內留下一氣隙的方式沉積空腔填充材料。

【0010】 在另一態樣中，提供一種用於有機層沉積之設備。該設備包括經構造用來汽化第一有機反應物以形成一反應物蒸氣之第一容器及經構造用來汽化第二有機反應物以形成一反應物蒸氣之第二容器。該設備進一步包括與氫氣及惰性氣體源連通之電漿源及經構造以容納基板並與第一容器及第二容器選擇性流體連通之反應空間。控制系統係經構造以藉由自第一容器及第二容器傳送蒸氣來將有機層沉積於基板上，及藉由操作電漿源來回蝕有機層。

【0011】 在另一態樣中，提供一種積體電路金屬化結構。該結構包括至少部分嵌入於低 k 材料內之金屬性特徵、低 k 材料、及介電性蝕刻止停材料。該結構進一步包括設置於低 k 材料內且鄰接金屬性特徵之橫向側設置之氣隙。

【0012】 在另一態樣中，提供一種積體電路金屬化結構。該結構包括低 k 材料及至少部分嵌入該低 k 材料內之金屬性特徵。該結構進一步包括上覆該低 k 材料之介電性蝕刻止停材料，其中該介電性蝕刻止停材料包含選擇性沉積材料之邊緣輪廓特徵。

【圖式簡單說明】

【0013】 圖 1A 係根據第一具體例之具有不同組成之第一表面及第二表面之基板之一部分的示意性橫截面。

【0014】 圖 1B 係圖 1A 之基板於第一表面之選擇性鈍化後的示意性橫截面。

【0015】 圖 1C 係圖 1B 之基板於選擇性沉積於第二表面上之後的示意性橫截面。

【0016】 圖 1D 係圖 1C 之基板於自第一表面移除鈍化材料後的示意性橫截面。

【0017】 圖 2A 係根據第二具體例之具有不同組成之第一表面及第二表面之基板之一部分的示意性橫截面，其具有形成於第二表面上之鈍化阻擋材料。

【0018】 圖 2B 係圖 2A 之基板於第一表面之選擇性鈍化後的示意性橫截面。

【0019】 圖 2C 係圖 2B 之基板於自第二表面移除鈍化阻擋材料後的示意性橫截面。

【0020】 圖 2D 係圖 2C 之基板於選擇性沉積於第二表面上之後的示意性橫截面。

【0021】 圖 2E 係圖 2D 之基板於自第一表面移除鈍化材料後的示意性橫截面。

【0022】 圖 3A 係根據第三具體例之圖 2D 之基板於將另一材料選擇性沉積於第二表面上方之後的示意性橫截面。

【0023】 圖 3B 係圖 3A 之基板於自第一表面移除鈍化材料後的示意性橫截面。

【0024】 圖 4A 係大致繪示用來選擇性沉積有機鈍化層之製程的流程圖。

【0025】 圖 4B 係大致繪示用來選擇性沉積有機層之原子層沉積（ALD）製程的流程圖。

【0026】 圖 5 係繪示於天然氧化物表面上相對於聚合物表面之氧化鋯原子層沉積（ALD）製程之選擇性的圖。

【0027】 圖 6 係繪示針對氧化鈦 ALD 製程，於天然氧化物上方之氧化鈦厚度成循環數目及沉積溫度之函數的圖。

【0028】 圖 7 係繪示針對氧化鈦 ALD 製程，於聚合物上方之氧化鈦厚度成循環數目及沉積溫度之函數的圖。

【0029】 圖 8 係繪示含硫自組裝單層 (self-assembly monolayer, SAM) 之水接觸角相對暴露至氣相前驅體之時間的長條圖。

【0030】 圖 9 係繪示在於氫氯酸 (HCl) 預處理後形成之含硫 SAM 上之水接觸角的顯微照片。

【0031】 圖 10 係繪示在於甲酸 (HCOOH) 預處理後形成之含硫 SAM 上之水接觸角的顯微照片。

【0032】 圖 11 係繪示在暴露至含硫 SAM 及/或聚合物之沉積製程後於銅表面上之水接觸角的長條圖。

【0033】 圖 12 係繪示於暴露至聚合物沉積製程後，各種材料藉由 XPS 分析之材料組成的長條圖。

【0034】 圖 13 係繪示在暴露至含硫 SAM 之沉積製程後於銅表面上之水接觸角的顯微照片。

【0035】 圖 14 係繪示在暴露至含硫 SAM 之沉積製程後於無機介電性表面上之水接觸角的顯微照片。

【0036】 圖 15 係經構造用來選擇性沉積聚合物層及自不期望表面原位 (*in situ*) 回蝕之設備的示意性圖式。

【0037】 圖 16 係大致繪示根據具體例之於利用有機材料選擇性鈍化第一表面後於第二表面上選擇性沉積介電層之製程的流程圖。

【0038】 圖 17 係利用具有不同組成之第一表面及第二表面之基板之一部分之示意性橫截面的流程圖，及大致繪示於鈍化材料上之回蝕程度對所形

成之介電層與第一表面及第二表面之界面之關係的影響。

【0039】 圖 18 係利用具有不同組成之第一表面及第二表面之基板之一部分之示意性橫截面的流程圖，及大致繪示鈍化層厚度對所形成之介電層與第一表面及第二表面之界面之關係的影響。

【0040】 圖 19 係利用具有不同組成之第一表面及第二表面之基板之一部分之示意性橫截面的流程圖，及大致繪示介電質厚度對所形成之介電層與第一表面及第二表面之界面之關係的影響。

【0041】 圖 20A 係具有不同組成之齊平的第一表面及第二表面（其分別具有選擇性地沉積於其上之鈍化及介電層）之基板之一部分的示意性橫截面。

【0042】 圖 20B 係具有不同組成之第一表面及第二表面（其中第一表面相對於第二表面內凹）及分別選擇性地沉積於其上之鈍化及介電層之基板之一部分的示意性橫截面。

【0043】 圖 20C 係具有不同組成之第一表面及第二表面（其中第一表面相對於第二表面高起）及具有分別選擇性沉積於其上之鈍化及介電層之基板之一部分的示意性橫截面。

【0044】 圖 20D 係具有不同組成之第一表面及第二表面（其中第一表面相對於第二表面內凹）及具有分別選擇性沉積於其上之鈍化及介電層之基板之一部分的示意性橫截面。

【0045】 圖 21A 係具有嵌入式金屬特徵之基板之一部分的示意性橫截面。

【0046】 圖 21B 係圖 21A 之基板於形成金屬帽以界定第一表面後的示意性橫截面。

【0047】 圖 21C 係圖 21B 之基板於選擇性鈍化沉積及回蝕，從而於金屬

帽上方留下一鈍化膜並暴露出金屬帽之邊緣後的示意性橫截面。

【0048】 圖 21D 係圖 21C 之基板於在基板之低 k 表面上方選擇性沉積介電性材料後的示意性橫截面，其中經沉積的介電質抵抗低 k 材料之蝕刻並與金屬帽重疊。

【0049】 圖 21E 係圖 21D 之基板於移除鈍化層後的示意性橫截面。

【0050】 圖 22A 係顯示具有不同組成之第一表面及第二表面之基板之一部分之示意性橫截面的流程圖，及大致繪示第一表面之選擇性鈍化、以留下與第二表面重疊之鈍化之方式回蝕、及於剩餘的第二表面上選擇性沉積介電性蝕刻遮罩。

【0051】 圖 22B 係圖 22A 之基板於移除鈍化層，從而於第一表面與介電性蝕刻遮罩之間留下間隙，選擇性蝕刻暴露於間隙中之低 k 材料，及沉積以於基板內留下氣隙後的示意性橫截面。

【0052】 圖 23 係繪示使用 O_3 作為蝕刻劑針對三種不同蝕刻溫度之聚合物厚度成蝕刻脈衝之函數的圖。

【0053】 圖 24 係繪示針對 O_3 蝕刻聚合物，蝕刻速率成溫度倒數函數之阿瑞尼斯（Arrhenius）圖的圖。

【實施方式】

【0054】 揭示用於相對於第一表面在第二表面上方選擇性地沉積材料之方法及設備，其中該等第一表面及第二表面具有材料差異。例如，其中一表面可包括金屬性材料且另一表面可包括無機介電性材料。在文中描述的具體例中，將有機鈍化層相對於第二表面選擇性地沉積於第一表面上。在一些具體例中，第一表面係金屬性及第二表面係介電性；在其他具體例中，第一表面係介電性及第二表面係金屬性。隨後，將相關層相對於有機

鈍化層選擇性地沉積於第二表面上。可將其他層相對於有機鈍化層選擇性地沉積於第二表面上方的相關層上。

【0055】 在一具體例中，第一表面包括金屬性表面，諸如元素金屬或金屬合金，同時第二表面包括無機介電性表面，諸如低 k 材料。低 k 材料的實例包括基於氧化矽的材料，包括經成長或沉積的二氧化矽、經摻雜及/或多孔的氧化物、矽上天然氧化物等。將聚合物鈍化層相對於無機介電性表面選擇性地沉積於金屬性表面上。隨後，將相關層選擇性地沉積於無機介電性表面上。該相關層可包括金屬元素。相關層的實例包括介電質，諸如氧化鋯（例如， ZrO_2 ）、氧化鈺（例如， HfO_2 ）及氧化鈦（例如， TiO_2 ）。提供將該等材料相對於聚合物表面選擇性地沉積於基於氧化矽之表面上的製程。

【0056】 在第二具體例中，第一表面包括無機介電性表面，諸如低 k 材料，同時第二表面包括金屬性表面，諸如元素金屬或金屬合金。低 k 材料的實例包括基於氧化矽的材料，包括經成長或沉積的二氧化矽、經摻雜及/或多孔的氧化物、矽上天然氧化物等。將聚合物鈍化層相對於金屬性表面選擇性地沉積於無機介電性表面上。在沉積聚合物鈍化層之前，金屬性表面可具有鈍化阻擋層，諸如自組裝單層（SAM）。鈍化阻擋層有利於針對在無機介電性表面上之聚合物沉積的選擇性，且可於其後移除，以容許將相關層相對於聚合物鈍化層選擇性沉積於金屬性表面上。相關層可包括金屬元素。相關層的實例包括金屬層（例如，參見 2015 年 2 月 17 日發證之美國專利第 8,956,971 號及 2015 年 8 月 18 日發證之美國專利第 9,112,003 號）及金屬氧化物層（例如，氧化鋯、氧化鈺、氧化鈦）。提供將該等材料相對於聚合物表面選擇性地沉積於金屬性表面上的製程。

【0057】 在第三具體例中，進行第二具體例之製程，以相對於經聚合物

鈍化的無機介電性表面選擇性地於金屬性表面上方提供相關層。其後，於該相關層上方選擇性地沉積另一相關層，同時該聚合物仍維持鈍化該無機介電性表面。例如，該相關層可包括金屬層，同時該另一相關層包括金屬氧化物層（例如，氧化鋯、氧化鉛、氧化鈦）。提供將該等材料相對於聚合物表面選擇性地沉積於金屬性表面上的製程。

【0058】 該聚合物鈍化層可於將該（等）相關層選擇性沉積於第二表面上方之後自第一表面移除。例如，氧化製程可選擇性地移除聚合物材料。選擇條件以避免損壞基板上的周圍材料。

【0059】 亦提供用來控制相對於基板上之其他特徵（諸如下方金屬性及介電性表面之間的邊界）選擇性地沉積層之邊緣輪廓及邊緣位置的具體例。因此，無需昂貴的微影圖案化來對選擇性層邊緣的相對定位提供控制。實施例說明針對該控制的應用，包括使選擇性層與其上之沉積經最小化之材料重疊的實施例；選擇性層與來自其上之沉積經最小化之材料之層形成有間隙間隔的實施例；及選擇性層之邊緣與兩不同下方材料間之邊界對齊的實施例。

基板表面

【0060】 根據本揭示內容之一些態樣，可使用選擇性沉積來相對於第一表面優先地於第二表面上沉積相關膜。兩表面可具有不同材料性質以容許於其上選擇性形成有機材料，諸如使聚合物層相對於第二表面選擇性沉積於第一表面上，其繼而容許隨後將相關層相對於經有機鈍化之第一層選擇性沉積於第二表面上。

【0061】 例如，在文中描述的具體例中，其中一表面可為基板的傳導性（例如，金屬或金屬性）表面，同時另一表面可為基板的非傳導性（例如，無機介電性）表面。在一些具體例中，非傳導性表面包含-OH 基，諸如基

於氧化矽的表面（例如，低 k 材料，包括經成長及沉積的氧化矽材料及矽上天然氧化物）。在一些具體例中，非傳導性表面可另外包含-H 終端，諸如經 HF 浸漬的 Si 或經 HF 浸漬的 Ge 表面。在該等具體例中，相關表面將被視為包括-H 終端及在-H 終端下方之材料兩者。

【0062】 針對上文指出的任何實施例，兩表面間的材料差異係使得氣相沉積方法可將有機鈍化層相對於第二表面選擇性地沉積於第一表面上。在一些具體例中，使用循環氣相沉積，例如，使用循環 CVD 或原子層沉積（ALD）製程。在一些具體例中，可達成針對有機鈍化層的選擇性而不用在表面上的鈍化/阻擋劑以接收較少有機層；及/或不用在表面上的催化劑以接收較多有機層。例如，在第一表面係金屬性及第二表面係介電性的具體例中，聚合物可相對於無機介電性表面直接選擇性地沉積於金屬性表面上。在第一表面係介電性及第二表面係金屬性的其他具體例中，先處理第二表面以抑制聚合物於其上的沉積。例如，可先將鈍化阻擋自組裝單層（SAM）相對形成於金屬性表面上方，從而有利於聚合物鈍化層相對於經 SAM 覆蓋之第二金屬性表面於介電性表面（諸如無機介電性表面）上的選擇性沉積。於完成有機鈍化的選擇性沉積後，可相對於經鈍化的第一表面於未經鈍化的第二表面上進行相關材料（諸如金屬氧化物或金屬層）的進一步選擇性沉積。

【0063】 對於一表面包含金屬而另一表面不包含的具體例，除非另外指示，否則若在文中將一表面稱為金屬表面，則其可為金屬表面或金屬性表面。在一些具體例中，金屬或金屬性表面可包含金屬、金屬氧化物、及/或其混合物。在一些具體例中，金屬或金屬性表面可包含表面氧化。在一些具體例中，金屬或金屬性表面的金屬或金屬性材料係具有或不具有表面氧化的導電性。在一些具體例中，金屬或金屬性表面包含一或多種過渡金

屬。在一些具體例中，金屬或金屬性表面包含 Al、Cu、Co、Ni、W、Nb、Fe、或 Mo 中之一或多者。在一些具體例中，金屬性表面包含氮化鈦。在一些具體例中，金屬或金屬性表面包含一或多種貴金屬，諸如 Ru。在一些具體例中，金屬或金屬性表面包含傳導性金屬氧化物、氮化物、碳化物、硼化物、或其組合。例如，金屬或金屬性表面可包含 RuO_x 、 NbC_x 、 NbB_x 、 NiO_x 、 CoO_x 、 NbO_x 、 MoO_x 、 WO_x 、 WNC_x 、TaN、或 TiN 中之一或多者。

【0064】 在一些具體例中，金屬或金屬性表面包含鈷 (Co)、銅 (Cu)、鎢 (W) 或鉬 (Mo)。在一些具體例中，金屬或金屬性表面可為任何可視具體例而定接受於如文中所述之有機鈍化層或相關層之選擇性沉積製程中所使用之第一或第二前驅體或與其配位的表面。

【0065】 在一些具體例中，將有機鈍化材料相對於其他表面選擇性地沉積於金屬氧化物表面上。金屬氧化物表面可為，例如， WO_x 、 TiO_x 表面。在一些具體例中，金屬氧化物表面係金屬性材料的經氧化表面。在一些具體例中，金屬氧化物表面係藉由使用氧化合物（諸如包含 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 O_2 之化合物、氧原子、電漿或自由基或其混合物）氧化金屬性材料之至少該表面來產生。在一些具體例中，金屬氧化物表面係形成於金屬性材料上之天然氧化物。

【0066】 在一些具體例中，第二表面可包含其上包括鈍化阻擋層的金屬表面。換言之，在一些具體例中，第二表面可包含金屬表面，該金屬表面包含抑制鈍化層沉積於其上的材料，例如自組裝單層 (SAM)。

【0067】 在一些具體例中，將有機鈍化材料相對於第二介電性表面選擇性地沉積於第一金屬氧化物表面（其係金屬性材料的經氧化表面）上。

【0068】 在一些具體例中，第一表面及第二表面中之一者係基板的金屬

或金屬性表面及另一表面係基板的介電性表面。術語介電性在文中說明中係用來簡單地與另一表面(即金屬或金屬性表面)作區分。熟悉技藝人士當明瞭並非所有非傳導性表面皆係介電性表面，反之，並非所有金屬性表面皆係傳導性。例如，金屬或金屬性表面可包含非導電性或具有相當高電阻率的經氧化金屬表面。文中教示的選擇性沉積製程可在於經鈍化的介電性表面上具有最少沉積的情況下沉積於該等非傳導性金屬性表面上，及類似地，選擇性沉積製程可在於經鈍化的非傳導性金屬性表面上具有最少沉積的情況下沉積於介電性表面上。

【0069】 在一些具體例中，可在選擇性沉積製程之前或在開始時預處理或清潔基板。在一些具體例中，可在選擇性沉積製程之前或在開始時使基板經歷電漿清潔製程。在一些具體例中，電漿清潔製程可不包括離子轟擊，或可包括相當少量的離子轟擊。例如，在一些具體例中，可在選擇性鈍化層沉積製程之前或在開始時使基板表面暴露至電漿、自由基、受激發物種、及/或原子物種。在一些具體例中，可在選擇性鈍化層沉積製程之前或在開始時使基板表面暴露至氫電漿、自由基、或原子物種。在一些具體例中，可在與選擇性沉積製程相同的反應室中進行預處理或清潔製程，然而，在一些具體例中，可在另外的反應室中進行預處理或清潔製程。

選擇性

【0070】 熟悉技藝人士當明瞭選擇性沉積可為完全選擇性或部分選擇性。部分選擇性製程可藉由自表面 B 上方移除所有沉積材料而不自表面 A 上方移除所有沉積材料的沉積後蝕刻來產生完全選擇性層。由於簡單的回蝕製程可無需昂貴的遮蔽製程以留下完全選擇性結構，因此選擇性沉積無需為完全選擇性來獲得期望效益。

【0071】 相對於表面 B 沉積於表面 A 上的選擇性可給定為藉由[(於表面 A

上之沉積)-(於表面 B 上之沉積)]/(於表面 A 上之沉積)所計算之百分比。沉積可以各種方式的任何方式測量。例如，沉積可給定為沉積材料的測量厚度，或可給定為沉積材料的測量量。在文中描述的具體例中，可相對於第二表面（表面 B）於第一表面（表面 A）上進行有機鈍化層的選擇性沉積。隨後，相對於第一表面上方的有機鈍化層（表面 B）於第二表面（表面 A）上選擇性地沉積相關層。

【0072】 在一些具體例中，於第一表面上（相對於第二表面）選擇性沉積鈍化層之選擇性及/或相關層於第二表面上（相對於第一表面上之鈍化層）之選擇性係大於約 10%，大於約 50%，大於約 75%，大於約 85%，大於約 90%，大於約 93%，大於約 95%，大於約 98%，大於約 99%或甚至大於約 99.5%。在文中所述之具體例中，有機鈍化層沉積之選擇性可隨沉積之持續時間或厚度改變。驚人地，已發現選擇性隨文中所述之氣相聚合物層沉積的沉積持續時間而增加。相對地，基於在不同表面上之差別晶核生成的典型選擇性沉積傾向於隨較大的沉積持續時間或厚度而變為較低選擇性。

【0073】 在一些具體例中，沉積僅發生在第一表面上而不發生在第二表面上。在一些具體例中，在基板之表面 A 上相對於基板之表面 B 的沉積係至少約 80%選擇性，其對於一些特定應用可能係足夠的選擇性。在一些具體例中，在基板之表面 A 上相對於基板之表面 B 的沉積係至少約 50%選擇性，其對於一些特定應用可能係足夠的選擇性。在一些具體例中，在基板之表面 A 上相對於基板之表面 B 的沉積係至少約 10%選擇性，其對於一些特定應用可能係足夠的選擇性。熟悉技藝人士當明瞭部分選擇性製程可藉由自表面 B 上方移除所有沉積材料而不自表面 A 上方移除所有沉積材料的沉積後蝕刻來產生完全選擇性結構層。此外，沉積後蝕刻亦可幫助調整選擇性沉積層的位置及/或輪廓，如將自以下圖 17 至圖 23B 的說明更加明

瞭。

【0074】 在一些具體例中，沉積於基板之第一表面上的有機層可具有小於約 50 nm、小於約 20 nm、小於約 10 nm、小於約 5 nm、小於約 3 nm、小於約 2 nm、或小於約 1 nm 之厚度，同時沉積於基板之第一表面上相對於基板之第二表面的材料比率可為大於或等於約 200:1、大於或等於約 100:1、大於或等於約 50:1、大於或等於約 25:1、大於或等於約 20:1、大於或等於約 15:1、大於或等於約 10:1、大於或等於約 5:1、大於或等於約 3:1、或大於或等於約 2:1。

【0075】 在一些具體例中，文中描述之選擇性沉積製程的選擇性可取決於界定基板之第一表面及/或第二表面之材料的材料組成。例如，在一些具體例中，當第一表面包含經 BTA 鈍化的 Cu 表面及第二表面包含天然或化學二氧化矽表面時，選擇性可大於約 8:1 或大於約 15:1。在一些具體例中，當第一表面包含金屬或金屬氧化物及第二表面包含天然或化學二氧化矽表面時，選擇性可大於約 5:1 或大於約 10:1。

於介電質上之選擇性沉積

【0076】 圖 1A 至圖 1D 示意性地繪示相對於第二表面選擇性鈍化第一表面，隨後再相對於經鈍化的第一表面選擇性沉積於第二表面上的第一具體例。在所繪示的具體例中，第一表面包括金屬性材料，第二表面包括無機介電性材料；及沉積於第二表面上的相關材料包括介電性材料。

【0077】 圖 1A 繪示具有材料上不同之暴露表面的基板。例如，第一表面可包含諸如鈷 (Co)、銅 (Cu)、鎢 (W) 或鉬 (Mo) 的金屬或由其所界定。第二表面可包含無機介電質，諸如低 k 層 (通常係基於氧化矽之層) 或其上形成有天然氧化物 (亦為一種形式的氧化矽) 的矽表面或由其所界定。

【0078】 圖 1B 顯示於將鈍化層選擇性沉積於第一表面上方之後的圖 1A

基板。例如，鈍化層可為選擇性地沉積於第一層之金屬性表面上的聚合物層。藉由氣相沉積技術選擇性地沉積聚合物層之方法揭示於 2016 年 6 月 1 日提出申請之美國專利申請案第 15/170,769 號中，將其全部揭示內容以引用的方式併入本文中供所有用途用。以下提供充作鈍化層之聚合物層之選擇性沉積的進一步資訊及實例。

【0079】 在一些具體例中，經選擇性沉積的聚合物係聚醯亞胺。在一些具體例中，經沉積的聚合物係聚醯胺。經沉積聚合物的其他實例包括二聚物、三聚物、聚脲層、聚噻吩聚胺基甲酸酯、聚硫脲、聚酯、聚亞胺、上述材料的其他聚合形式或混合物。氣相沉積有機材料包括聚醯胺酸，其可為聚合物形成的前驅體。選擇性沉積層可為包括聚合物及聚醯胺酸之混合物，其就本揭示內容之目的而言將被視為聚合物。

【0080】 如前所述，沉積於第二表面（在此實例中為無機介電性表面）上之任何有機材料可藉由回蝕製程移除。在一些具體例中，在選擇性沉積有機層後的蝕刻製程可自基板之第一表面及第二表面兩者移除經沉積的有機材料。在一些具體例中，蝕刻製程可為各向同性的。

【0081】 在一些具體例中，蝕刻製程可自第一表面及第二表面移除相同量或厚度的材料。換言之，在一些具體例中，沉積於第一表面上之有機材料的蝕刻速率可實質上與沉積於第二表面上之有機材料的蝕刻速率相似。歸因於文中描述之沉積製程的選擇性特性，沉積於基板之第二表面上之有機材料的量實質上小於沉積於基板之第一表面上之材料量。因此，蝕刻製程可自基板之第二表面完全地移除經沉積的有機材料，同時經沉積的有機材料可保留於基板之第一表面上。用來蝕刻聚合物之適宜製程參照圖 1D 描述於下文。

【0082】 圖 1C 顯示於將相關層 X 相對於第一表面（在此實例中為金屬性

表面)上之鈍化層選擇性沉積於第二表面(在此實例中為無機介電性表面)上之後之圖 1B 基板。相關層 X 可為介電性材料,特定言之金屬氧化物諸如氧化鋅、氧化鉛或氧化鈦。使用疏水性前驅體來促進相對於有機鈍化層之選擇性的藉由氣相沉積技術選擇性地沉積該等金屬氧化物層之方法揭示於 2016 年 5 月 5 日提出申請之美國臨時專利申請案第 62/332,396 號中,將其全部揭示內容以引用的方式併入本文中供所有用途用。以下提供金屬氧化物及其他相關層之選擇性沉積的進一步資訊及實例。

【0083】如前所述,沉積於第一表面上方之鈍化層上的任何用於相關層 X 的材料可藉由回蝕製程移除。由於相關層係選擇性地沉積於第二表面上,因此留在鈍化表面上之任何用於相關層 X 的材料將較形成於金屬性表面上之鈍化層薄。因此,可控制回蝕製程以移除鈍化層上方之所有用於相關層 X 的材料,而不自介電性表面上方移除所有相關層。以此方式重複地選擇性沉積及回蝕可導致於介電質上之用於相關層 X 的材料的厚度隨各循環的沉積及蝕刻而增加。以此方式重複地選擇性沉積及回蝕亦可導致用於相關層 X 的材料於介電質上之總體選擇性增加,因各循環的沉積及蝕刻環留下於其上方選擇性相關層 X 沉積不良地生成晶核的乾淨鈍化層。或者,可於鈍化層的隨後移除期間移除任何用於相關層 X 的材料,其實例條件參照以下圖 1D 以剝離製程作說明。如技藝中所知曉,剝離製程藉由利用移除下方材料底切來移除上覆材料。在短暫選擇性沉積製程中形成於鈍化層上之任何用於相關層 X 的材料傾向於係非連續的,從而容許蝕刻劑到達待移除的下方材料。剝離蝕刻無需完全地移除鈍化層以自鈍化層表面移除所有不期望的用於相關層 X 的材料,以致可使用直接蝕刻或剝離方法來於循環選擇性沉積及移除中自鈍化層表面移除用於相關層 X 的材料。

【0084】圖 1D 顯示於自第一表面移除鈍化層後之圖 1C 基板。在一些具

體例中，蝕刻製程可包括使基板暴露至電漿。在一些具體例中，電漿可包括氧原子、氧自由基、氧電漿、或其組合。在一些具體例中，電漿可包括氫原子、氫自由基、氫電漿、或其組合（參見，例如，實施例 2 關於以下鈍化層之選擇性沉積）。在一些具體例中，電漿亦可包含鈍氣物質，例如 Ar 或 He 物質。在一些具體例中，電漿可基本上由鈍氣物質所組成。在一些實例中，電漿可包含其他物質，例如氮原子、氮自由基、氮電漿、或其組合。在一些具體例中，蝕刻製程可包括使基板暴露至包含氧的蝕刻劑，例如 O₃。在一些具體例中，基板可在介於約 30°C 與約 500°C 之間，較佳介於約 100°C 與約 400°C 之間之溫度下暴露至蝕刻劑。在一些具體例中，蝕刻劑可以一個連續脈衝供應或可以多個較短脈衝供應。如前所述，可使用鈍化層移除來於循環選擇性沉積及移除中以完全移除鈍化層或以部分移除鈍化層自鈍化層上方剝離任何剩餘的 X 材料。

【0085】 如前所述，在一些具體例中，可於蝕刻製程中使用 O₃（例如，O₃/N₂）來移除有機鈍化層。在一些具體例中，蝕刻製程可於約 20°C 至約 500°C 之基板溫度下進行。在一些具體例中，蝕刻製程可於約 50°C 至約 300°C 之基板溫度下進行。在一些具體例中，蝕刻製程可於約 100°C 至約 250°C 之基板溫度下進行。在一些具體例中，蝕刻製程可於約 125°C 至約 200°C 之基板溫度下進行。在一些具體例中，蝕刻製程可於約 0.05 nm/min（奈米/分鐘）至約 50.0 nm/min 之速率下進行。在一些具體例中，蝕刻製程可於約 0.1 nm/min 至約 5.0 nm/min 之速率下進行。在一些具體例中，蝕刻製程可於約 0.2 nm/min 至約 2.5 nm/min 之速率下進行。在一些具體例中，針對單晶圓或小批量（例如，5 個晶圓或以下）加工，可使用低 O₃ 濃度蝕刻製程，其中該低 O₃ 濃度蝕刻製程係在 0.01 托（Torr）至 200 托，更特定言之約 0.1 托至 100 托（例如，2 托）下進行。蝕刻劑脈衝可介於 0.01 秒與

20 秒之間，特定言之介於 0.05 秒與 10 秒之間，再更特定言之介於 0.1 秒與 2 秒之間（例如，0.5 秒脈衝/0.5 秒 O₃ 沖洗）。O₃ 流量可在 0.01 slm 至 1 slm 之範圍內，更特定言之 0.01 slm 至 0.250 slm。惰性（例如，N₂）載氣流量可在 0.1 slm 至 20 slm 之範圍內，更特定言之 0.5 slm 至 5 slm（例如，1.2 slm）。在一些具體例中，可使用高 O₃ 濃度蝕刻製程，其中該高 O₃ 濃度蝕刻製程係在 1-100 托，更特定言之 5-20 托（例如，9 托）下進行，每個循環具有較長的暴露。例如，O₃ 暴露時間可介於 0.1 秒與 20 秒之間，更特定言之介於 0.5 秒與 5 秒之間（例如，1 秒脈衝/1 秒 O₃ 沖洗）。用於該高 O₃ 濃度製程之 O₃ 流量可介於 0.1 slm 與 2.0 slm 之間，更特定言之介於 0.5 slm 與 1.5 slm 之間（例如，750 sccm），利用 0.1 slm 至 20 slm，更特定言之 0.5 slm 至 5 slm（例如，1.2 slm）之惰性（例如，N₂）稀釋流量。O₃ 蝕刻製程之進一步描述參照圖 24 及 25 提供於下文。

【0086】 可在前述製程之前、之後或之間進行諸如熱或化學處理的額外處理。例如，處理可改變表面或移除於製程之各個階段暴露之金屬、氧化矽、聚合物鈍化及金屬氧化物表面的部分。在一些具體例中，可在選擇性沉積製程之前或在開始時預處理或清潔基板。在一些具體例中，可在選擇性沉積製程之前或在開始時使基板經歷電漿清潔製程。在一些具體例中，電漿清潔製程可不包括離子轟擊，或可包括相當少量的離子轟擊。例如，在一些具體例中，可在選擇性沉積製程之前或在開始時使基板表面暴露至電漿、自由基、受激發物種、及/或原子物種。在一些具體例中，可在選擇性沉積製程之前或在開始時使基板表面暴露至氫電漿、自由基、或原子物種。在一些具體例中，可在與選擇性沉積製程相同的反應室中進行預處理或清潔製程，然而，在一些具體例中，可在另外的反應室中進行預處理或清潔製程。

於金屬上的選擇性沉積

【0087】 圖 2A 至圖 2E 示意性地繪示相對於第二表面選擇性鈍化第一表面，隨後再相對於經鈍化的第一表面選擇性沉積於第二表面上的第二具體例。在所繪示的具體例中，第一表面包括無機介電性材料，第二表面包括金屬性材料；及沉積於第二表面上的相關材料包括介電性材料或金屬。

【0088】 圖 2A 繪示與圖 1A 相似的基板，其具有材料上不同的表面。然而，針對此具體例，表面係以相反的命名來描述。特定而言，第二表面可包含金屬性材料，諸如鈷（Co）、銅（Cu）、鎢（W）或鉬（Mo）或由其所界定。第一表面可包含無機介電質，諸如低 k 層（通常係基於氧化矽之層）或其上形成有天然氧化物（亦為一種形式的氧化矽）的矽表面。將鈍化阻擋層形成於第二表面上方。注意術語「阻擋」並不欲意指隨後鈍化層的選擇性沉積完全地被鈍化阻擋層所阻擋。反之，第二表面上方的鈍化阻擋層僅需抑制鈍化層之沉積，以相對於在第一表面上方之生長速率具有較低生長速率。

【0089】 在一具體例中，鈍化阻擋層包含自組裝單層（SAM）。較佳地，SAM 可選擇性地形成於第二（金屬性）表面上方，而不形成於第一（介電性）表面上。有利地，已發現含硫 SAM 對於使鈍化層於其上之沉積最小化尤其有效，如以下參照圖 11 至圖 12 及表 1 所論述。關於使用經蒸氣傳送之 1-十二烷硫醇（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ ）形成含硫 SAM 的進一步細節參照圖 8 至圖 10 及圖 13 至圖 14 論述於下。

【0090】 圖 2B 顯示相對於第二表面上方之鈍化阻擋層於第一表面（在此情況為無機介電層）上方選擇性形成鈍化層（例如，有機鈍化層）。如於以上併入之 2016 年 6 月 1 日提出申請之專利申請案第 15/170,769 號中所述，其中描述之氣相沉積製程能夠於無機介電質上沉積聚合物，且甚至可於不

同類型的氧化矽上方選擇性地（即，以不同的沉積速率）沉積。在本具體例中，含硫 SAM 抑制聚合物沉積於其上，使得聚合物可選擇性地形成於第一表面上方，且可充作抵抗隨後沉積的鈍化層。

【0091】 圖 2C 顯示於自第二表面上方移除鈍化阻擋層之後的圖 2B 基板。例如，含硫 SAM 材料可藉由在溫度低於將移除聚合物層（如聚醯亞胺）之溫度下的熱處理來移除。因此，鈍化層選擇性地保留於第一表面上方，同時第二表面被暴露出來。該結構類似於圖 1B 之結構，僅除了在此具體例中第一鈍化表面係無機介電質，及第二表面係金屬性表面。

【0092】 圖 2D 顯示於將相關層 X 相對於第一表面上方之鈍化層選擇性沉積於第二表面上之後的圖 2C 基板。如參照第一具體例所指出，及述於以上經併入之於 2016 年 5 月 5 日提出申請之臨時專利申請案第 62/332,396 號中，金屬氧化物可使用氣相沉積技術及疏水性前驅體選擇性地沉積，以有助於相對於有機鈍化層於許多不同表面上的選擇性。以下提供金屬氧化物及其他相關層之選擇性沉積的進一步資訊及實例。

【0093】 或者，相關層 X 為金屬層。2015 年 2 月 17 日發證之美國專利第 8,956,971 號及 2015 年 8 月 18 日發證之美國專利第 9,112,003 號（其全部揭示內容以引用的方式併入本文中供所有用途用）教示將金屬性材料相對於其他材料表面（包括有機表面）選擇性沉積於金屬性表面上之製程。

【0094】 圖 2E 顯示於自第一表面移除鈍化層，從而於金屬或金屬/金屬上留下選擇性地形成之介電質之後的圖 2D 基板。鈍化層可如以上參照第一具體例所述來移除，諸如藉由 O₃ 蝕刻。

【0095】 圖 3A 至圖 3B 繪示相對於第二表面選擇性鈍化第一表面，隨後再相對於經鈍化的第一表面選擇性沉積於第二表面上的第三具體例。在所繪示的具體例中，首先進行圖 2A 至圖 2D 之製程。

【0096】 圖 3A 顯示於另一選擇性沉積之後的圖 2D 基板。在相關層 X 係金屬性材料的情況中，該另一選擇性沉積可相對於有機鈍化層於第一相關層上方選擇性地形成作為第二相關層 Y 的介電性材料。如以上參照第一具體例及第二具體例所指出，及述於以上經併入之於 2016 年 5 月 5 日提出申請之臨時專利申請案第 62/332,396 號中，金屬氧化物可使用氣相沉積技術及疏水性前驅體選擇性地沉積，以有助於相對於有機鈍化層於許多不同表面上的選擇性。以下提供金屬氧化物及其他相關層之選擇性沉積的進一步資訊及實例。

【0097】 圖 3B 顯示於自第一表面移除鈍化層，從而於金屬上留下選擇性地形成之介電質之後的圖 3A 基板。鈍化層可如以上參照第一具體例所述來移除，諸如藉由 O_3 蝕刻。

【0098】 第二具體例及第三具體例，如同第一具體例，可涉及在前述製程之前、之後或之間進行的額外處理，諸如熱或化學處理。

鈍化層的選擇性沉積

【0099】 如於經併入之於 2016 年 6 月 1 日提出申請之美國專利申請案第 15/170,769 號中所揭示，可對諸如聚醯亞胺層、聚醯胺層、聚脲層、聚胺基甲酸酯層、聚噻吩層等等的有機鈍化層及聚合物應用氣相沉積技術。聚合物層之 CVD 可相較於施用液體前驅體產生較大的厚度控制、機械靈活度、仿形覆蓋率、及生物相容性。聚合物的依序沉積加工可於小型研究規模的反應器中產生高生長速率。與 CVD 相似，依序沉積製程可產生較大的厚度控制、機械靈活度、及仿形性。術語「依序沉積」及「循環沉積」在文中係用來應用至使基板交替或依序暴露至不同前驅體的製程，而不管反應機制是否類似於 ALD、CVD、MLD 或其組合。

【0100】 參照圖 4A 且於一些具體例中，於方塊 11 提供包含第一表面及

第二表面之基板。第一表面及第二表面可如文中所論述具有不同材料性質。在一些具體例中，第一表面可為傳導性表面，例如金屬或金屬性表面，且第二表面可為介電性表面（參見，例如，圖 1A 至圖 1D）。在一些具體例中，第一表面可為介電性表面及第二表面可為第二個不同的介電性表面。在一些具體例中，第一表面可為介電性表面，例如基於氧化矽的材料，及第二表面可為鈍化阻擋材料諸如 SAM（參見，例如，圖 2A 至圖 3B）。

【0101】 在一些具體例中，第一前驅體可在第一溫度下汽化以形成第一氣相前驅體。在一些具體例中，第一前驅體蒸氣係在第二溫度下通過氣體管線輸送至基板。在一些具體例中，第二輸送溫度係高於第一汽化溫度。在一些具體例中，在方塊 12，使基板與第一氣相前驅體、或反應物接觸達第一暴露期間。在一些具體例中，基板可在高於第一溫度之第三溫度下與第一氣相前驅體接觸。

【0102】 在一些具體例中，第一前驅體暴露期間係約 0.01 秒至約 60 秒，約 0.05 秒至約 30 秒，約 0.1 秒至約 10 秒或約 0.2 秒至約 5 秒。熟習此項技術者可基於特定情形輕易地決定最佳暴露期間。在一些具體例中，當可使用批式反應器時，可使用大於 60 秒之暴露期間。

【0103】 在一些具體例中，在方塊 13，使基板與第二氣相前驅體、或反應物接觸達第二暴露期間。在一些具體例中，第二前驅體可在第四溫度下汽化以形成第二氣相前驅體。在一些具體例中，第二反應物蒸氣係在第二溫度下通過氣體管線輸送至基板。在一些具體例中，第五輸送溫度係高於第一汽化溫度。在一些具體例中，基板可在高於第四溫度之第六溫度下與第二氣相前驅體接觸。在一些具體例中，第六溫度可與第一氣相前驅體接觸基板之第三溫度實質上相同。

【0104】 在一些具體例中，第二前驅體暴露期間係約 0.01 秒至約 60 秒，約 0.05 秒至約 30 秒，約 0.1 秒至約 10 秒或約 0.2 秒至約 5 秒。熟習此項技術者可基於特定情形輕易地決定最佳暴露期間。在一些具體例中，當可使用批式反應器時，可使用大於 60 秒之暴露期間。

【0105】 在方塊 14，將有機層相對於第二表面選擇性地沉積於第一表面上。熟習此項技術者當明瞭有機層之選擇性沉積係上述接觸行動方塊 12 至方塊 13 的結果，而非個別的行動。在一些具體例中，可將上述接觸行動（方塊 12 至方塊 13），視為一沉積循環。可重複此一選擇性沉積循環，直至於基板上留下一足夠厚度之層為止（方塊 15），並結束沉積（方塊 16）。選擇性沉積循環可包括額外的行動，並不需在各次重覆中以相同順序及相同地進行，且可輕易地擴展至更複雜的氣相沉積技術。例如，選擇性沉積循環可包括額外的反應物供應過程，諸如於各循環中或於選定循環中供應及移除（相對於基板）額外反應物。儘管未顯示，然而製程可另外包括處理沉積層以形成聚合物（例如，UV 處理、退火等）。經選擇性形成的有機層可充作鈍化層以抑制於其上的沉積，並如上所述，增加於相關層之隨後選擇性沉積中的選擇性。

【0106】 參照圖 4B，在一些具體例中，圖 4A 之氣相沉積製程可包括原子層沉積製程。於方塊 21 提供包含第一表面及第二表面之基板。第一表面及第二表面可具有不同材料性質。在一些具體例中，第一表面可為傳導性表面，例如金屬或金屬性表面，且第二表面可為介電性表面（參見，例如，圖 1A 至圖 1D）。在一些具體例中，第一表面可為介電性表面及第二表面可為第二個不同的介電性表面。在一些具體例中，第一表面可為介電性表面，例如基於氧化矽的材料，及第二表面可為鈍化阻擋材料諸如 SAM（參見，例如，圖 2A 至圖 3B）。

【0107】 在一些具體例中，用於有機鈍化層之選擇性氣相沉積的依序沉積方法包括於方塊 22，在第一溫度下汽化第一有機前驅體以形成第一前驅體蒸氣。在一些具體例中，第一前驅體蒸氣係在第二溫度下通過氣體管線輸送至基板。在一些具體例中，第二輸送溫度係高於第一汽化溫度。在一些具體例中，在方塊 23，使基板與氣相第一前驅體接觸達第一暴露期間。在一些具體例中，第一前驅體、或其物種以自飽和或自限制方式化學吸附於基板上。氣體管線可為任何將第一前驅體蒸氣自來源輸送至基板之導管。在一些具體例中，基板可在高於第一溫度之第三溫度下暴露至第一前驅體蒸氣。

【0108】 在一些具體例中，第一前驅體暴露期間係約 0.01 秒至約 60 秒，約 0.05 秒至約 30 秒，約 0.1 秒至約 10 秒或約 0.2 秒至約 5 秒。熟習此項技術者可基於特定情形輕易地決定最佳暴露期間。在一些具體例中，當可使用批式反應器時，可使用大於 60 秒之暴露期間。

【0109】 然後可於方塊 24 將過量的第一前驅體蒸氣（及任何揮發性反應副產物）自與基板的接觸移除。該移除可藉由，例如，沖洗、泵吸、移動基板離開於其中暴露至第一反應物的腔室或區、或其組合來完成。在一些具體例中，第一前驅體移除期間，例如沖洗期間，係約 0.01 秒至約 60 秒，約 0.05 秒至約 30 秒，約 0.1 秒至約 10 秒或約 0.2 秒至約 5 秒。熟習此項技術者可基於特定情形輕易地決定最佳移除期間。在一些具體例中，當可使用批式反應器時，可使用大於 60 秒之移除期間。

【0110】 在一些具體例中，於方塊 25，可使第二前驅體在第四溫度下汽化以形成第二氣相前驅體。在一些具體例中，第二反應物蒸氣係在第二溫度下通過氣體管線輸送至基板。在一些具體例中，第五輸送溫度係高於第一汽化溫度。在一些具體例中，基板可在高於第四溫度之第六溫度下與第

二氣相前驅體接觸。在一些具體例中，第六溫度可與第一氣相前驅體接觸基板之第三溫度實質上相同。在一些具體例中，在方塊 26，可使基板暴露至第二前驅體蒸氣達第二暴露期間。在一些具體例中，第二反應物可與基板上之第一反應物的經吸附物種反應。

【0111】 在一些具體例中，第一前驅體暴露期間係約 0.01 秒至約 60 秒，約 0.05 秒至約 30 秒，約 0.1 秒至約 10 秒或約 0.2 秒至約 5 秒。熟習此項技術者可基於特定情形輕易地決定最佳暴露期間。在一些具體例中，當可使用批式反應器時，可使用大於 60 秒之暴露期間。

【0112】 在一些具體例中，於方塊 27 將過量的第二前驅體蒸氣（及任何揮發性反應副產物）自與基板的接觸移除，使得第一反應物蒸氣與第二反應物蒸氣不相混合。在一些具體例中，有機層之氣相沉積製程不使用電漿及/或自由基，且可被視為熱氣相沉積製程。在一些具體例中，第二前驅體移除期間，例如沖洗期間，係約 0.01 秒至約 60 秒，約 0.05 秒至約 30 秒，約 0.1 秒至約 10 秒或約 0.2 秒至約 5 秒。熟習此項技術者可基於特定情形輕易地決定最佳移除期間。在一些具體例中，當可使用批式反應器時，可使用大於 60 秒之移除期間。

【0113】 於方塊 28 將有機層相對於第二表面選擇性地沉積於第一表面上。熟習此項技術者當明瞭有機層之選擇性沉積係上述接觸行動的結果，而非個別的行動。在一些具體例中，可將上述接觸及移除（及/或停止供應）行動（方塊 23 至方塊 27），視為一沉積循環。在一些具體例中，可重複沉積循環，直至選擇性地沉積期望厚度之有機層為止。可重複此一選擇性沉積循環（方塊 29），直至於基板上留下一足夠厚度之層為止，並結束沉積（方塊 30）。選擇性沉積循環可包括額外的行動，並不需在各次重覆中以相同順序及相同地進行，且可輕易地擴展至更複雜的氣相沉積技術。例

如，選擇性沉積循環可包括額外的反應物供應過程，諸如於各循環中或於選定循環中供應及移除額外反應物。儘管未顯示，然而製程可另外包括處理沉積層以形成聚合物（例如，UV 處理、退火等）。

【0114】 可將各種反應物用於上述製程。例如，在一些具體例中，第一前驅體或反應物係有機反應物諸如二胺，例如，1,6-二胺基己烷（diaminohexane，DAH）、或任何其他具有兩個反應性基團之單體。在一些具體例中，第二反應物或前驅體亦為可在沉積條件下與第一反應物之經吸附物種反應的有機反應物。例如，第二反應物可為酐，諸如呋喃-2,5-二酮（順丁烯二酸酐）。酐可包括二酐，例如，焦蜜石酸二酐（pyromellitic dianhydride，PMDA）、或任何其他將與第一反應物反應之具有兩個反應性基團之單體。

【0115】 在一些具體例中，基板在與第二前驅體接觸之前先與第一前驅體接觸。因此，在一些具體例中，基板在與另一前驅體接觸之前先與胺（諸如二胺，例如 1,6-二胺基己烷（DAH））接觸。然而，在一些具體例中，基板可在與第一前驅體接觸之前先與第二前驅體接觸。因此，在一些具體例中，基板在與另一前驅體接觸之前先與酐（諸如呋喃-2,5-二酮（順丁烯二酸酐））、或更特定言之二酐（例如，焦蜜石酸二酐（PMDA））接觸。

【0116】 在一些具體例中，可使用不同反應物來調整層性質。例如，可使用 4,4'-氧二苯胺或 1,4-二胺基苯替代 1,6-二胺基己烷來沉積聚醯亞胺層，以得到具更高芳香性及經增加之抗乾蝕刻性的更為剛性之結構。

【0117】 在一些具體例中，反應物不包含金屬原子。在一些具體例中，反應物不包含半金屬原子。在一些具體例中，其中一種反應物包含金屬或半金屬原子。在一些具體例中，反應物包含碳及氫及以下元素中之一或多者：N、O、S、P 或鹵化物，諸如 Cl 或 F。在一些具體例中，第一反應物

可包含，例如，己二醯氯（adipoyl chloride，AC）。

【0118】 沉積條件可視所選反應物而異且可根據選擇來最佳化。在一些具體例中，反應溫度可選自約 80°C 至約 250°C 之範圍。在一些具體例中，反應腔室壓力可為約 1 毫托至約 1000 托。在一些具體例中，例如，當經選擇性沉積之有機層包含聚醯胺時，反應溫度可選自約 80°C 至約 150°C 之範圍。在一些具體例中，當經選擇性沉積之有機層包含聚醯胺時，反應溫度可大於約 80°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C、或 150°C。在一些具體例中，當經選擇性沉積之有機層包含聚醯亞胺時，反應溫度可大於約 160°C、180°C、190°C、200°C、或 210°C。

【0119】 例如，就在單一晶圓沉積工具中使用 PMDA 及 DAH 依序沉積聚醯亞胺而言，基板溫度可選自約 150°C 至約 250°C、或約 170°C 至約 210°C 之範圍，及壓力可選自約 1 毫托至約 760 托、更特定言之介於約 100 毫托至約 100 托之間之範圍。

【0120】 在一些具體例中，用於文中描述之選擇性沉積製程的反應物可具有以下通式：



其中 R^1 可為包含 1-5 個碳原子、2-5 個碳原子、2-4 個碳原子、5 個或更少個碳原子、4 個或更少個碳原子、3 個或更少個碳原子、或 2 個碳原子的脂族碳鏈。在一些具體例中，反應物或前驅體中之碳原子間的鍵可為單鍵、雙鍵、參鍵、或其一些組合。因此，在一些具體例中，反應物可包含兩個胺基。在一些具體例中，反應物之胺基可佔據脂族碳鏈上的一或兩個末端位置。然而，在一些具體例中，反應物之胺基可不佔據脂族碳鏈上的任一末端位置。在一些具體例中，反應物可包含二胺。在一些具體例中，反應物可包含選自以下之群的有機前驅體：1,2-二胺基乙烷(I)、1,3-二胺基

丙烷(I)、1,4-二胺基丁烷(I)、1,5-二胺基戊烷(I)、1,2-二胺基丙烷(I)、2,3-丁二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺(I)。

【0122】 在一些具體例中，用於文中描述之選擇性沉積製程的反應物可具有以下通式：



其中 R^2 可為包含 1-3 個碳原子、2-3 個碳原子、或 3 個或更少個碳原子的脂族碳鏈。在一些具體例中，反應物或前驅體中之碳原子間的鍵可為單鍵、雙鍵、參鍵、或其一些組合。在一些具體例中，反應物可包含氯化物。在一些具體例中，反應物可包含二醯基氯。在一些具體例中，反應物可包含選自以下之群的有機前驅體：草醯氯(I)、丙二醯氯、及反丁烯二醯氯。

【0124】 在一些具體例中，反應物包含選自以下之群的有機前驅體：1,4-二異氰酸丁烷或 1,4-二異氰酸苯。在一些具體例中，反應物包含選自以下之群的有機前驅體：對苯二甲醯二氯、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、或對苯二甲醯二氯。在一些具體例中，反應物包含選自以下之群的有機前驅體：1,4-二異硫氰酸苯或對苯二甲酸酐。在一些具體例中，經汽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、4,4'-氧基二苯胺、或乙二胺。在一些具體例中，反應物可為對苯二甲酸雙(2-羥乙基)酯。在一些具體例中，反應物可為羧酸，例如，烷基-、烯基-、烷二烯基-二羧酸或三羧酸，諸如乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸或丙烷-1,2,3-三羧酸。在一些具體例中，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。在一些具體例中，反應物可包括一或多個鍵結至羥的 OH-基。在一些具體例中，反應物可選自以下之群：二醇、三

醇、胺基酚諸如 4-胺基酚、苯-1,4-二醇或苯-1,3,5-三醇。在一些具體例中，反應物可為 8-喹啉酚。在一些具體例中，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。

【0125】 在一些具體例中，反應物可在約 20°C 或室溫之溫度下具有大於約 0.5 托、0.1 托、0.2 托、0.5 托、1 托或更大之蒸氣壓。在一些具體例中，反應物可具有低於約 400°C、低於 300°C、低於約 250°C、低於約 200°C、低於約 175°C、低於約 150°C、或低於約 100°C 之沸點。

實施例 1：鈍化層之選擇性沉積

【0126】 根據文中描述之選擇性沉積製程將樣品聚醯亞胺薄層沉積於若干基板上。使用具有與氧化矽表面交替之鎢（W）特徵的 200 mm（毫米）矽晶圓作為基板。鎢特徵之寬度為 250 nm（奈米）且間距大約為 600 nm。聚醯亞胺沉積製程係在與 PRI 群集工具連接之 Pulsar 3000®交叉流 ALD 反應器中進行。

【0127】 根據文中描述之製程使用 DAH 作為第一氣相反應物及 PMDA 作為第二氣相反應物來沉積第一批樣品聚醯亞胺層。DAH 第一反應物係在 45°C 下藉由具有 450 sccm 之流率的 N₂載氣來供應。DAH 脈衝時間為 5 秒及 DAH 沖洗時間為 4 秒。PMDA 第二反應物係在 180°C 下藉由具有 450 sccm 之流率的 N₂載氣供應至反應腔室。PMDA 脈衝時間為 11 秒及 PMDA 沖洗時間為 4 秒。反應或基板溫度為 160°C。使用 25 至 100 個沉積循環來沉積聚醯亞胺層。

【0128】 根據文中描述之製程使用與第一批實質上相似的條件，但具有 190°C 之反應溫度，來沉積第二批樣品聚醯亞胺層。使用 250 至 1000 個沉積循環來沉積聚醯亞胺層。

【0129】 使用掃描穿透式電子顯微術來測量聚醯亞胺層樣品之厚度。經

測得第一批聚醯亞胺層之厚度介於針對具有 25 個沉積循環之製程的 5 nm 與針對具有 100 個沉積循環與約 4-6 Å/循環之生長速率之製程的 40 nm 之間。沉積於基板之 W 表面上的聚醯亞胺量實質上與沉積於氧化矽表面上的聚醯亞胺量相同。因此，就此配方而言，在 160°C 之反應溫度下的沉積不具選擇性。

【0130】 在 W 表面上，經測得第二批聚醯亞胺層之厚度在針對具有 250 個循環之製程的約 7 nm 至針對具有 1000 個循環之製程之約 28 nm 的範圍內。在氧化矽表面上之聚醯亞胺層厚度在針對具有 250 個循環之製程之約 4 nm 至針對具有 1000 個循環之製程之約 6 nm 的範圍內。因此，聚醯亞胺沉積在 190°C 之反應溫度下具選擇性。在 W 表面上之生長速率係約 0.2-1 Å/循環。

實施例 2：鈍化層之選擇性沉積

【0131】 根據文中描述之製程使用 DAH 作為第一氣相反應物及 PMDA 作為第二氣相反應物將樣品聚醯亞胺層選擇性地沉積於具有與氧化矽表面交替之圖案化鎢（W）特徵的 200 mm 矽晶圓上。DAH 第一反應物係在 45°C 下藉由具有 450 sccm 之流率的 N₂ 載氣來供應。DAH 脈衝時間為 5 秒及 DAH 沖洗時間為 4 秒。PMDA 第二反應物係在 180°C 下藉由具有 450 sccm 之流率的 N₂ 載氣供應至反應腔室。PMDA 脈衝時間為 11 秒及 PMDA 沖洗時間為 4 秒。反應溫度為 190°C。使用 1000 個沉積循環來沉積聚醯亞胺樣品層。聚醯亞胺係以約 30 nm 之層厚度沉積於 W 表面上。實質上較少量的聚醯亞胺沉積於氧化矽表面上，約 4 nm。

【0132】 然後在 300°C 之溫度下利用使用 100W 所產生之 H₂ 電漿蝕刻樣品聚醯亞胺層 40 秒。H₂ 氣體之流率為 100 sccm。聚醯亞胺完全自氧化矽表面完全移除，然而在 W 表面上留下厚度約 9 nm 之聚醯亞胺層。

相對於有機表面選擇性沉積相關層

【0133】 如於經併入之於 2016 年 5 月 5 日提出申請之美國臨時專利申請案第 62/332,396 號中所揭示，金屬性材料，及特定言之金屬氧化物，相對於有機材料（諸如文中揭示之鈍化層）的選擇性沉積可藉由使用疏水性反應物來促進。在一些具體例中，於在第一表面上選擇性地形成鈍化層後，藉由使基板交替及依序地與包含金屬氧化物之金屬及包含氧之第二反應物的第一疏水性反應物接觸來將金屬氧化物選擇性地沉積於第二表面上。在一些具體例中，該第二反應物係水。在一些具體例中，類似於圖 4A 之順序，使基板依序與第一反應物及第二反應物接觸，僅除了將非有機層選擇性地沉積於第二表面上或上方（參見，例如，圖 1A 至圖 3B）。

【0134】 該疏水性反應物包括一或多個疏水性配位體。在一些具體例中，該疏水性反應物包括二至四個疏水性配位體。在疏水性反應包含具有 n 之價數/氧化態之金屬的情況中，在一些具體例中，疏水性前驅體包括 $n-1$ 或 $n-2$ 個疏水性配位體。

【0135】 在一些具體例中，至少一個疏水性配位體僅包含 C 及 H。在一些具體例中，至少一個疏水性配位體包含 C、H 及 Si 或 Ge，而無其他元素。

【0136】 在一些具體例中，疏水性配位體包括下列中之一或多者：

· C1-C10 烴（單鍵、雙鍵或三鍵結）

○ 烷基

■ C1-C5 烷基

· Me、Et、Pr、ⁱPr、Bu、^tBu

○ 烯基

■ C1-C6 烯基

- 環烴

- C3-C8

- 環戊二烯基

- 環庚二烯基

- 環庚三烯基

- 環己基

- 彼等之衍生物

- 芳族

- C6 芳族環及彼等之衍生物

【0137】 在一些具體例中，疏水性反應物不包含親水性配位體。然而，在一些具體例中，疏水性反應物可包含一或兩個親水性配位體。在一些具體例中，親水性配位體包含氮、氧及/或鹵素基。

【0138】 在一些具體例中，親水性配位體係烷基胺(-NR₂，其中各 R 可為烷基、氫)。在一些具體例中，親水性配位體可為-NMe₂、-NEtMe、或 -NEt₂。

【0139】 在一些具體例中，親水性配位體為烷氧化物，例如 -OMe、-OEt、-OⁱPr、-O^tBu。

【0140】 在一些具體例中，親水性配位體包含鹵化物，諸如氯化物、氟化物或其他鹵化物。

【0141】 在一些具體例中，疏水性前驅體包含下式：

- L_nMX_y，其中

- 在一些具體例中，n 係 1-6；

- 在一些具體例中，n 係 1-4 或 3-4。

- 在一些具體例中，y 係 0-2；

- 在一些具體例中，y 係 0-1。
- L 係疏水性配位體；
 - 在一些具體例中，L 係 Cp 或 C1-C4 烷基配位體。
- X 係親水性配位體；
 - 在一些具體例中，X 係烷基胺、烷氧化物或鹵化物配位體。
- M 係金屬（包括第 13 族元素、B、Ga）；
 - 在一些具體例中，M 具有+I 至+VI 之氧化態。
 - 在一些具體例中，M 具有+IV 至+V 之氧化態。
 - 在一些具體例中，M 可為過渡金屬。
 - 在一些具體例中，M 係 Ti、Ta、Nb、W、Mo、Hf、Zr、V、或 Cr。
 - 在一些具體例中，M 係 Hf、Zr、Ta 或 Nb。
 - 在一些具體例中，M 係 Zr。
 - 在一些具體例中，M 係 Co、Fe、Ni、Cu、或 Zn。
 - 在一些具體例中，金屬不為 W 或 Mo。
 - 在一些具體例中，M 可為稀土金屬。
 - 在一些具體例中，M 係 La、Ce、或 Y。
 - 在一些具體例中，M 可為來自第 2-13 族之金屬。
 - 在一些具體例中，M 係 Ba、Sr、Mg、Ca、或 Sc。
 - 在一些具體例中，M 不為貴金屬。

【0142】 更一般而言，在一些具體例中，選擇性 ALD 製程使用金屬前驅體。在一些具體例中，金屬前驅體之金屬可選自包括以下之群：Al、Ti、Ta、Nb、W、Mo、Hf、Zr、V、Cr、Co、Fe、Ni、Cu、Zn、La、Ce、

Y、Ba、Sr、Mg、Ca、或 Sc、或其混合物。在一些具體例中，金屬可為 Al。

【0143】 在一些具體例中，疏水性反應物係雙(甲基環戊二烯基)甲氧甲基鋯(IV) ((CpMe)₂-Zr-(OMe)Me)。

【0144】 在一些具體例中，疏水性反應物係雙(甲基環戊二烯基)甲氧甲基鈦(IV) ((CpMe)₂-Hf-(OMe)Me)。

【0145】 在其他具體例中，選擇性 ALD 製程使用 Al 前驅體。Al 前驅體之實例包括三甲基鋁 (TMA)、三氯化鋁 (AlCl₃) 及三乙基鋁 (TEA)。

【0146】 在一些具體例中，第二反應物貢獻一或多個元素給經選擇性沉積的材料。例如，第二反應物可為用來沉積金屬氧化物的氧前驅體或用來沉積金屬氮化物的氮前驅體。

【0147】 在一些具體例中，第二反應物包括氧前驅體。

【0148】 在一些具體例中，第二反應物包含 H₂O。

【0149】 在一些具體例中，第二反應物包含 O₃。

【0150】 在一些具體例中，第二反應物包含 H₂O₂。

【0151】 在一些具體例中，第二反應物包含氧電漿、離子、自由基、原子 O 或氧的受激發物種。

【0152】 在一些具體例中，第二反應物包含氮前驅體。

【0153】 在一些具體例中，第二反應物包括 NH₃。

【0154】 在一些具體例中，第二反應物包含 N₂H₄。

【0155】 在一些具體例中，第二反應物包括含氮電漿、離子、自由基、原子 N 或包含 N 的受激發物種。在一些具體例中，氮反應物可包括與對應氮物種的混合物。

【0156】 在一些具體例中，可利用向經沉積材料貢獻除 N 或 O 外之元素

的其他反應物。此等反應物可在 N 或 O 第二反應物之外使用，或其本身可充作第二反應物。例如，在一些具體例中，可使用硫反應物來沉積硫化物，可使用碳反應物來沉積碳或可使用矽反應物來沉積矽化物。

【0157】 在一些具體例中，可使用有助於沉積金屬或金屬性膜（諸如元素金屬膜）的第二（或額外）反應物。例如，在一些具體例中，可使用氫反應物。

【0158】 或者，如參照圖 2D 所述，可將相關金屬性傳導性膜相對於有機鈍化層選擇性地沉積於第二表面（特定言之金屬性表面）上。例如，2015 年 2 月 17 日發證之美國專利第 8,956,971 號及 2015 年 8 月 18 日發證之美國專利第 9,112,003 號（其全部揭示內容以引用的方式併入本文中供所有用途用）教示將金屬性材料相對於非金屬性表面（包括有機材料）選擇性沉積於金屬性表面上之製程。亦如以上參照圖 3A 所述，可在移除有機鈍化層之前將另一介電層（特定言之金屬氧化物材料）選擇性地形成於經選擇性形成的金屬性材料層上方。

實施例：選擇性金屬氧化物沉積

【0159】 圖 5 至圖 7 說明金屬氧化物可相對於有機鈍化層選擇性地沉積於無機介電質上。在實驗中，無機鈍化層包括沉積聚合物，特定言之聚醯亞胺，其可如上所述選擇性地形成。

【0160】 在 Pulsar[®] 2000 反應器中進行藉由 ALD 在各種基板上及於各種反應條件下沉積 ZrO_2 。在 ALD 製程中使用雙(甲基環戊二烯基)甲氧甲基鋇(IV) $((\text{CpMe})_2\text{-Zr-(OMe)Me})$ 及 H_2O 來沉積 ZrO_2 膜。在包括具有 SAM 層（三氯(十八基)矽烷）之表面或聚醯亞胺表面的基板上未觀察到 ZrO_2 的沉積。參見圖 4 至 5。

【0161】 在圖 5 中，可看到 ZrO_2 生長於天然氧化物（氧化矽）上，但未顯

著地生長於聚醯亞胺上。即使於將將近 25 nm 的 ZrO_2 沉積於天然氧化物 (SiO_2) 表面上之後，於聚醯亞胺表面上亦沒有顯著的 ZrO_2 ，儘管於聚醯亞胺之表面上存在親水性表面基團，如 C-NH_2 。

【0162】 利用 XPS 分析於 100 至 760 個 ZrO_2 循環後在天然氧化物、聚醯亞胺表面、以及在經 H-電漿損壞的聚醯亞胺表面及經 O-電漿損壞的聚醯亞胺表面上的聚醯亞胺樣品。雙(甲基環戊二烯基)甲氧甲基鋇(IV) ($(\text{CpMe})_2\text{-Zr-(OMe)Me}$) 在 ALD 順序中於 300°C 下與水 (H_2O) 交替。即使於 760 個循環後於聚醯亞胺表面上亦僅偵測到相當少量的 Zr 或 ZrO_2 。H 電漿損壞的表面亦抑制 ZrO_2 生長，但 O-電漿損壞的聚醯亞胺充分地容許顯著沉積，儘管低於在天然氧化物上的沉積。

【0163】 於 ALD 順序中自與水 (H_2O) 交替之雙(甲基環戊二烯基)甲氧甲基鈺(IV) ($(\text{CpMe})_2\text{-Hf-(OMe)Me}$) 沉積之 HfO_2 類似地抑制在天然氧化物上相對於利用兩種不同類型之循環沉積順序 (PMDA-LAST 及 DAH-LAST) 沉積之聚醯亞胺的高選擇性。利用任一循環沉積順序即使於 750 個循環的 HfO_2 沉積後於聚醯亞胺表面上亦未偵測到 HfO_2 ，然而天然氧化物即使於較少數循環後亦顯示可測量的沉積。

【0164】 XPS 數據亦於 150-750 個雙(甲基環戊二烯基)甲氧甲基鈺(IV) ($(\text{CpMe})_2\text{-Hf-(OMe)Me}$) 與水 (H_2O) 交替的 ALD 循環後於聚醯亞胺上偵測到可忽略的 Hf。

【0165】 圖 6 顯示氧化鈦 (TiO_2) 膜在相當低溫下於天然氧化物上輕易地生長，及事實上相較於高溫在低溫下以較高速率生長。膜係使用 TiCl_4 與水交替的 ALD 順序沉積。

【0166】 相對地，圖 7 顯示用來在聚醯亞胺表面上沉積 TiO_2 的相同 ALD 順序，同時展現在較低溫度下較高生長速率的類似趨勢，顯示在任何給定

溫度下顯著較低的沉積速率，使得製程即使在較低溫度下亦於天然氧化物上相對於聚醯亞胺相當具選擇性。此外，在 250°C 或以上的溫度下，於聚醯亞胺上測得可忽略的沉積，使得沉積看來係完全選擇性。

【0167】 總言之，來自實驗的數據指示針對以下各項，在各種溫度條件下金屬氧化物於天然氧化物上相對於聚醯亞胺之 ALD 的高度選擇性：

- 在 275-325°C 之溫度下，自雙(甲基環戊二烯基)甲氧甲基鋇(IV)與水 (H_2O) 交替沉積之 ZrO_2 ，相對於聚醯亞胺的選擇性在天然氧化物上方維持超過 25 nm
- 自 TiCl_4 與水交替沉積之 TiO_2 ，相對於聚醯亞胺的選擇性在 250°C 下維持約 100 個循環，及在 300°C 下維持甚大於 100 個循環
- 在 280°C 之溫度下，自雙(甲基環戊二烯基)甲氧甲基鈺(IV)與水 (H_2O) 交替沉積之 HfO_2 ，相對於聚醯亞胺的選擇性在天然氧化物上方維持超過 25 nm

【0168】 熟悉技藝人士當明瞭前述係呈現可展示選擇性的非限制性條件，且選擇性可在多種其他未測試的條件下維持。然而，藉由在自 50-230°C 之溫度下使 TMA 與水交替所沉積之氧化鋁，及來自雙(甲基環戊二烯基)甲氧甲基鋇(IV)與臭氧 (O_3) 交替之 ZrO_2 ，並未展現在天然氧化物上相對於聚醯亞胺的良好選擇性。

鈍化阻擋層

【0169】 如前所述，自組裝單層 (SAM) 可用來抑制有機鈍化層之沉積，因此有利於有機鈍化層於其他表面上的選擇性沉積。因此，術語「阻擋」僅係一稱號，而無需意指有機鈍化層沉積的 100% 鈍化。如文中他處所指出，即使係不完全的選擇性亦可充分地在回蝕製程之後獲得完全選擇性的結構。

【0170】 在一具體例中，形成於第二表面上以抑制沉積之鈍化阻擋層包括含硫 SAM。在一具體例中，第二表面係金屬性表面。在一具體例中，金屬性表面在 SAM 形成之前經酸處理作預處理。

【0171】 於小型研發工具（F-120®反應器）中對含硫 SAM 之氣相沉積進行實驗。於各種實驗中使用 3.5%甲酸水溶液及 3.5% HCl 水溶液使具有經暴露之金屬性表面（包括於實驗中之經電化學沉積之銅）的基板暴露至液體酸預處理持續 30 秒；或於 10 個十秒脈衝中暴露至氣相甲酸。在自 75°C 至 150°C 範圍內之不同溫度下向基板提供含硫單體，即 1-十二烷硫醇（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ ）（其可被稱為硫醇 SAM 前驅體或單體）持續各種暴露時間。暴露係藉由使各 5 秒的氣相接觸期與移除期交替來進行。例如，15 分鐘暴露係以 180 個五秒脈衝與五秒沖洗交替的形式來提供。

【0172】 圖 8 顯示於 75°C 下之暴露時間的影響。於暴露至氣相含硫單體 15 分鐘或更長後，測得的水接觸角大於 100°，指示形成有效的 SAM 層。在光滑的銅表面上，於具有 $-\text{CH}_3$ 表面基團之 SAM 上的水接觸角係約 110°，而於粗糙銅表面上的水接觸角甚至更高。

【0173】 於銅上方具有含硫 SAM 之樣品的 FTIR 分析顯示 SAM 係藉由如上所述的氣相沉積形成，其中單體源容器經加熱至 55°C，且沉積溫度在 75-150°C 範圍內。FTIR 分析指示存在 $-\text{CH}_2$ 表面基團，但無 S-C 表面基團，儘管 XPS 分析顯示於銅表面上有 5-6 原子%的硫。因此，單體使含硫基團與銅配位，並呈現疏水性烴表面基團，如由高的水接觸角所指示。

【0174】 圖 9 至圖 10 展示在利用兩種 HCl 液體預處理（112°，圖 9）及 HCOOH 氣相預處理（117°，圖 10）形成之 SAM 上的高水接觸角結果。

相對於鈍化阻擋層的選擇性鈍化層沉積

【0175】 圖 11 至圖 15 說明鈍化阻擋層可有利於有機鈍化層在介電性材料

上相對於鈍化阻擋層的選擇性形成。

【0176】 圖 11 顯示使用文中描述之製程於銅及含硫 SAM 表面上沉積聚合物層（特定言之聚醯亞胺）的實驗結果。聚醯亞胺層係於 160°C 下沉積達 20 個循環，該製程於天然氧化物上方沉積約 4.4 nm 的聚醯亞胺。如所示，當使鈍化阻擋 SAM 暴露至聚醯亞胺沉積製程時，水接觸角幾乎未改變，而當使裸銅表面暴露至聚醯亞胺沉積製程時，水接觸角增大。

【0177】 圖 12 顯示 SAM 表面、暴露至聚醯亞胺沉積製程之 SAM 表面、暴露至聚醯亞胺沉積製程之裸銅表面、及暴露至聚醯亞胺製程之天然氧化物表面的 XPS 分析結果。於暴露至聚醯亞胺沉積製程後，於 SAM 表面上偵測得的硫量未改變。SAM 表面不具有可偵測的氮量，及於暴露至聚醯亞胺沉積製程後極少氮（0.6 原子%）。相對地，裸銅及天然氧化物表面皆顯示顯著的氮含量（約 10 原子%）。圖 11 及圖 12 皆展示含硫 SAM 抑制有機鈍化層於其上的沉積。

【0178】 表 1 顯示於使各種表面暴露至各種循環數目之如文中所述之有機鈍化層沉積後之表面的 XPS 分析。在表 1 之實驗中，於 190°C 下進行聚醯亞胺的各種循環。鈍化阻擋層係於 F-120®反應器中自氣相單體沉積的含硫 SAM。XPS 分析顯示 SAM 抑制聚醯亞胺於其上生長，然而聚醯亞胺於裸銅及天然氧化物上生長。另外，SAM 之水接觸角於暴露至聚醯亞胺沉積製程之前為 120°，於暴露至 100 個循環的聚醯亞胺沉積製程之後為 100°，及於暴露至 250 個循環的聚醯亞胺沉積製程之後為 95°。

【0179】 表 1

元素	100 循環 的 PI 於 SAM 上	100 循環 的 PI 於參 考 Cu 上	100 循環 的 PI 於天 然氧化物 上	250 循環 的 PI 於 SAM 上	250 循環 的 PI 於參 考 Cu 上	250 循環 的 PI 於天 然氧化物 上

Si	0.61	0.25	16.58	0.70	0.3	7.34
S	5.83	0.46	4.34	6.16	0.12	1.91
C	58.62	69.76	53.75	54.82	70.04	64.92
N	0.74	8.68	7.06	2.62	9.1	8.41
O	24.91	18.44	18.21	24.43	18.24	17.38
Cu	9.29	2.41	0.06	11.28	2.20	0.04
注	5.8at-%S 經偵測， 低 N	PI 生長於 Cu 上	PI 生長於 天然氧化 物上	6.2at-%S 經偵測， 低 N	PI 生長於 Cu 上	PI 生長於 天然氧化 物上

【0180】 圖 13 及圖 14 顯示可將含硫 SAM 相對於介電性表面選擇性地形成於金屬性表面上。特定言之，於使銅暴露至含硫氣相單體後，表面上的水接觸角係約 117°。相對地，在天然氧化物表面上方水接觸角保持低（約 26°）且未改變。

沉積設備

【0181】 可用於文中描述之選擇性沉積製程中之適宜反應器的實例包括市售 ALD 設備，諸如可獲自 ASM America, Inc. (Phoenix, Ariz.) 及 ASM Europe B.V. (Almere, Netherlands) 之 F-120®反應器、Pulsar®反應器（諸如 Pulsar 3000®或 Pulsar 2000®）、及 Advance® 400 系列反應器。除了此等 ALD 反應器外，可使用許多其他種類之可生長有機鈍化層之反應器，包括 CVD 反應器、VDP 反應器、及 MLD 反應器。

【0182】 文中針對圖 1A 至圖 1D 描述之於介電質上的選擇性介電質沉積可以至多五個製程進行。(1) 預處理；(2) 於第一表面上之選擇性有機鈍化層沉積；(3) 自第二表面上方部分回蝕（亦稱為「清潔」蝕刻）任何有機材料；(4) 於第二表面上之選擇性介電質沉積；及(5) 自第一表面上方

移除有機鈍化層。

【0183】 於一具體例中，用於該順序之工具可藉由將（2）選擇性有機鈍化層沉積及（3）部分回蝕組合於一腔室中，及使用群集腔室來進行（4）於第二表面上之選擇性介電質沉積而最小化。預處理可於另一平台（例如，濕式工作台）上進行或通過調整特定配方來省略。有機鈍化層移除可於個別的灰化工具（諸如通常用於移除光阻劑及其他有機材料之工具）、或於沉積腔室中使用與用來部分回蝕有機材料者相同或相似的化學物質進行。因此，沉積階段及介於中間的回蝕可於包括 2 個反應器（包括 4 或 8 個用於聚醯亞胺沉積及回蝕之加工站）；及 2 個反應器（包括 4 或 8 個用於選擇性介電質沉積之加工站）的平台中進行。

【0184】 參照圖 15，提供用來於原位（*in situ*）進行聚合物沉積及有機材料回蝕的設備 100。設備 100 包括界定經構造用來容納至少一個基板 120 之反應空間 115 的反應腔室。設備 100 亦包括經構造用來汽化第一反應物 110 以形成第一反應物蒸氣的第一反應物容器 105。氣體管線 130 將第一反應物容器 105 流體連接至其中可容納基板 120 的反應空間 115。氣體管線 130 係經構造以將第一反應物蒸氣自第一反應物容器 105 選擇性地輸送至通向反應空間 115 的入口歧管 135。設備 100 亦包括收容第二反應物 145 的第二反應物容器 140。在一些具體例中，第二反應物 145 係自然地處於氣態；在其他具體例中，第二反應物容器 140 亦係經構造以使第二反應物 145 自天然液態或固態汽化。第二反應物容器 140 係與入口歧管 135 選擇性流體連通。入口歧管 135 可包括跨越腔室寬度呈蓮蓬頭或交叉流構造的共用分配充氣室，或可針對個別反應物維持通向反應空間 115 的個別路徑。針對依序沉積具體例，可能希望使反應物入口路徑在引入至反應空間 115 之前保持分開，以避免多種反應物沿共同流動路徑之表面反應，從而可能導致

顆粒產生。在一些具體例中，設備可包括用來供應額外反應物的額外容器。

【0185】 所繪示的設備 100 亦包括電漿源 147。雖然經示意性繪示為如同附接至反應空間 115，但熟悉技藝人士當明瞭電漿源可為在反應空間 115 外部的遠距電漿源，或可為用來在反應空間 115 內直接電漿產生（例如，電容式耦接）的原位（*in situ*）電漿產生器。或者或另外地，可使用臭氧產生器來移除有機材料，如下文參照圖 24 至圖 25 所述（例如，用於在選擇性沉積有機材料之後的部分回蝕，以移除有機鈍化層、及/或用於腔室清潔）。

【0186】 一或多個額外氣體源 150 與第一反應物容器 105、反應空間 115 及電漿源 147 選擇性流體連通（至與反應空間 115 分開的程度）。氣體源 150 可包括可充作沖洗氣體及載氣之惰性氣體、及用於電漿回蝕之其他氣體（例如，Ar/H₂）。來自氣體源的惰性氣體供應亦可如圖所示與第二反應物容器 140、及任何其他期望的反應物容器選擇性流體連通，以充作載氣。

【0187】 控制系統 125 根據文中描述之有機鈍化層沉積及回蝕方法與氣體分佈系統之閥連通。控制系統 125 通常包括經程式化用於期望加工的至少一個處理器及記憶體。針對依序沉積加工，閥係以使基板交替及重複地暴露至反應物的方式操作，而針對在習知 CVD 製程中反應物之同時供應，可操作閥以使基板同時暴露至相互反應性反應物。

【0188】 來自反應空間 115 之排氣出口 155 通過排氣管線 160 與真空泵 165 連通。控制系統 125 係經構造以操作真空泵 165 來維持期望的操作壓力及通過排氣出口 155 排除過量的反應物蒸氣及副產物。

【0189】 控制系統 125 亦可控制設備 100 之各種組件中的壓力及溫度。例

如，控制系統可經程式化以使基板 120 維持在適合於所進行製程的溫度下。在一具體例中，控制系統 125 亦經構造以使第一反應物容器 105 中之第一反應物 110 維持在溫度 X 下，及經構造以使反應空間 115 中之基板 120 維持在溫度 Y 下，其中溫度 Y 係低於溫度 X。在一具體例中，控制系統 125 或個別的溫度控制亦經構造以使氣體管線 130 維持在溫度 Z 下，其中溫度 Z 係高於溫度 X。

【0190】 因此，設備 100 包括用來汽化及供應上文所述用於聚合物沉積之反應物的源容器（第一反應物容器 105、第二反應物容器 140）（例如，一個容器用於二胺及一個容器用於二酐前驅體）。電漿源 147 與包括 H₂ 及惰性氣體（例如，鈍氣，特定言之氬氣）之來源的氣體源 150 連通。另外，設備 100 包括經程式化來以進行文中所述之聚合物沉積、以及氬電漿回蝕之方式供應氣體並操作電漿源的控制系統 125。控制系統 125 較佳將基板 120 維持於 180°C 至 220°C、更特定言之約 190°C 至 210°C 之範圍內，以致聚合物沉積及回蝕可在相同溫度下依序進行，而不用將基板 120 自反應空間 115 移出。回蝕可為 1-20 秒，特定言之 5-15 秒。舉例來說，經發現使用 Ar/H₂ 電漿於 200°C 下的 10 秒蝕刻得到聚醯亞胺層的~4.5 nm 蝕刻。作為另一實例，與如下文參照圖 23 及圖 24 所述用來移除鈍化層及腔室清潔之高 O₃ 濃度蝕刻製程類似地，可將脈衝臭氧(O₃)蝕刻製程用於回蝕製程。如熟悉技藝人士所當明瞭，可修改製程條件用於較緩慢及更受控的蝕刻，以進行部分回蝕來最小化第一表面上之期望鈍化層的過度蝕刻。例如，可相對於下文參照圖 23 所述之聚合物移除製程降低脈衝持續時間、或單一脈衝可能即足夠、可降低 O₃ 濃度、及/或可降低溫度。例如，圖 23 之 125°C 製程可能足夠溫和而可用來自欲使其上之有機材料最少化之表面部分回蝕任何有機材料。實際上，圖 24 展示蝕刻速率如何強烈地取決於用來 O₃ 蝕刻聚合物

的蝕刻溫度。將鈍化層之選擇性沉積與部分回蝕組合並不會使單一腔室的製程時間增加過多，因蝕刻製程通常相當短暫。

【0191】 亦可將相同設備及蝕刻劑用來移除鈍化層。例如，可使用高 O_3 濃度蝕刻製程，其中該高 O_3 濃度蝕刻製程係在 9 托下進行，其中如圖 23 中所見，發現 O_3 之 1 秒脈衝/1 秒沖洗、750 sccm 之 O_3 流量、及 1.2 slm 之 N_2 稀釋流量、在 125 °C 下得到聚醯亞胺層之~0.3 nm/min 蝕刻。舉例來說，可使用高 O_3 濃度蝕刻製程，其中該高 O_3 濃度蝕刻製程係在 9 托下進行，其中如圖 23 中所見，發現 O_3 之 1 秒脈衝/1 秒沖洗、750 sccm 之 O_3 流量、及 1.2 slm 之 N_2 稀釋流量、在 150 °C 下得到聚醯亞胺層之~2.4 nm/min 蝕刻。自圖 23 所示之圖，針對使用 O_3/N_2 之聚醯亞胺層蝕刻計算得 ~0.4 eV 之活化能，如圖 24 之阿瑞尼斯圖所示。

【0192】 亦可將 Ar/H_2 電漿或 O_3 蝕刻用作腔室蝕刻以使反應空間 115 保持乾淨。舉例來說，腔室蝕刻係在 ASM Pulsar 3000 腔室中使用約 48 小時之 O_3/N_2 暴露與 1.2 slm 之 O_3 流量、約 9 托之內部腔室壓力、1 slm 之 O_2 流量（即，2.5 V）、0.020 slm 之 N_2 流量（0.5V）及 250 g/Nm³ 之 O_3 濃度設定點（功率約為最大值的 24%）進行。可藉由最佳化 O_3 濃度及進入腔室中之 O_3 注入點來縮短用於此一腔室蝕刻的加工時間。

【0193】 經構造用於聚合物沉積及回蝕之設備 100 可為具有用於 DAH（具有約 40°C 之汽化溫度）及 PMDA（具有約 170°C 之汽化溫度）之固體源容器的蓮蓬頭反應器。在一具體例中，電漿源 147 包括具有用於原位回蝕之氫氣及 H_2 供應的原位直接電漿（例如，電容式耦接）設備。在另一具體例中，設備 100 可為交叉流反應器而非蓮蓬頭反應器，但仍具有以上所指的固體源容器（第一反應物容器 105、第二反應物容器 140）及直接電漿能力。在另一具體例中，包括遠距電漿的電漿源 147 耦接至反應空間 115，以供

應產生自 Ar/H₂ 電漿的電漿。在另一具體例中，電漿源 147 可經耦接至反應空間 115 的臭氧產生器替代。遠距電漿或臭氧產生器可，例如，連接至蓮蓬頭反應器。

【0194】 聚合物沉積設備 100 理想地包括自清潔能力，以使反應空間 115 及排氣管線 160 於多次沉積之後保持乾淨。在一些具體例中，以上所指用於回蝕之原位或遠距 Ar/H₂ 電漿源 147 可經調適用於可能於較高功率或溫度下的定期腔室清潔，因其可在不存在製造基板下且僅定期地(而非每個晶圓地)操作。或者，聚合物沉積腔室可設有經供應 NF₃ 蝕刻的遠距電漿、或臭氧供應以進行定期腔室清潔，如以上參照圖 23 及圖 24 所述。在一些具體例中，O₃/N₂ 供應可經調適用於定期腔室清潔，可能相較於聚合物部分回蝕或移除製程於較高功率或溫度下，因腔室清潔製程係在不存在製造基板下且僅定期地（而非每個晶圓地）操作。

線邊緣位置

【0195】 參照圖 16 且於一些具體例中，如前所述，於第二表面上之選擇性沉積可藉由選擇性鈍化第一表面，隨後將介電質（諸如 ZrO₂）選擇性沉積於第二表面上來完成。在所繪示的流程圖中，第一表面可為金屬性（例如，於積體電路層間介電質（或 interlevel dielectric，ILD）中之嵌入式金屬特徵），及第二表面可為介電性（例如，ILD）。鈍化可包括於步驟 1 中相對於部件之第二表面選擇性地沉積於第一表面上的聚合物或其他有機材料。隨後，於步驟 2 中進行聚合物回蝕（有時稱為「清潔」蝕刻）來移除可能已沉積於第二表面上之聚合物，而不自第一表面移除所有聚合物，以使選擇性完全。由於聚合物充作鈍化層，因此於步驟 3 中將介電性材料選擇性地沉積於第二表面上。於步驟 3 中可使用任何數目的適宜介電性材料。在一些具體例中，介電性材料可選自 ZrO₂ 及其他金屬氧化物，諸如過渡金

屬氧化物或氧化鋁，或其他介電性氧化物，包括對基於 SiO_2 之材料具有蝕刻選擇性或於蝕刻基於 SiO_2 之材料之情況中具有緩慢蝕刻速率的混合物。儘管一些該等金屬氧化物可具有高 k 值，特定言之高於 5 或甚至高於 10，但其厚度薄，係位在於金屬化結構中避免顯著寄生電容的位置中，且有利地容許遮蔽表面以防止選擇性蝕刻氧化矽材料。在其他具體例中，介電質可為基於氧化矽的材料，但可較厚以充作如文中所述的蝕刻遮罩。在圖 16 的步驟 4 中，將聚合物鈍化自第一表面移除。

【0196】 圖 17 繪示回蝕時間對於自其上已形成介電層之第二表面移除鈍化（例如，聚合物或其他有機層）的影響。更明確言之，可藉由選擇中間聚合物回蝕製程之程度來相對於下方金屬性與介電性表面之間的邊界控制經選擇性形成之介電層之邊緣的位置。在一具體例中，如先前述於圖 16 之步驟 1 中，如圖 17 中之繪示之第 1 列所見，聚合物相對於部件之第二表面沉積於第一表面上。如沉積得之聚合物繪示中所見，聚合物於第一表面上之優先沉積於第一表面上方產生較厚的聚合物層表面，於第二表面上方具有相對薄的聚合物層，因此具有在第一-第二表面邊界處自第一表面至第二表面向下傾斜的聚合物厚度。隨後，可進行如先前於圖 16 之步驟 2 中所述之聚合物回蝕持續不同的持續時間（或以不同蝕刻速率持續相同持續時間，諸如藉由不同溫度或蝕刻劑濃度，或持續不同的持續時間及不同蝕刻速率），以控制聚合物層之厚度及形狀，如圖 17 之繪示之第一欄的第 2 列至第 6 列中所見。回蝕可為各向同性或各向異性的。在一些具體例中，聚合物蝕刻時間係最少的，及聚合物蝕刻未移除足以使第二表面暴露的聚合物，如圖 17 之繪示的第 2 列所見。在此情況，隨後的選擇性介電性沉積未作用，因第一表面及第二表面皆經鈍化層覆蓋，且即使有少量的介電性沉積物，其將會藉由剝離製程藉由移除鈍化層而移除。在一些具體例中，選

擇聚合物蝕刻時間以自第二表面移除大部分的形成聚合物，但留下於第一-第二表面邊界上方延伸至第二表面上的聚合物層前緣，如圖 17 之繪示的第 3 列所見。在此情況，隨後的介電質選擇性沉積及移除聚合物於經沉積的介電性邊緣與第一-第二表面邊界之間留下一間隙。在一些具體例中，選擇聚合物蝕刻時間以自第二表面移除聚合物，且留下與第一-第二表面邊界對齊的聚合物層邊緣，如圖 17 之繪示的第 4 列所見。在此情況，隨後的介電質選擇性沉積及移除聚合物留下與第一-第二表面邊界對齊的經沉積介電質之底表面邊緣。在一些具體例中，選擇聚合物蝕刻時間以自第二表面移除聚合物及自第一表面移除一部分聚合物，且在聚合物層前緣與第一-第二表面邊界之間存在第一間隙，如圖 17 之繪示的第 5 列所見。在此情況，隨後的介電質選擇性沉積及移除聚合物留下於第一-第二表面邊界上方延伸且與第一表面重疊的經沉積介電質。若聚合物蝕刻時間係經進行延長時期且聚合物蝕刻自第一表面及第二表面兩者完全地移除聚合物，如圖 17 之繪示的第 6 列所見，則隨後的介電質沉積不具選擇性。

【0197】 因此，可進行如先前於圖 16 之步驟 3 及步驟 4 中所述的選擇性介電質選擇性沉積及部分聚合物回蝕，以視於其選擇性沉積後之鈍化回蝕程度而定，於第二表面上之經選擇性沉積之介電層之邊緣與第一和第二表面間之界面之間產生各種關係，如圖 16 之繪示之第三欄之第 2 列至第 6 列的最右邊影像所見。在一些具體例中，由於聚合物層鈍化第二表面，因而未形成介電層，如圖 17 之繪示的第 2 列所見。在一些具體例中，於第二表面上的介電質與第一表面之間存在一間隙，如圖 17 之繪示的第 3 列所見。在一些具體例中，介電層邊緣與第一-第二表面邊界對齊，如圖 17 之繪示的第 4 列所見。在一些具體例中，介電層與第一表面重疊，如圖 17 之繪示的第 5 列所見。在一些具體例中，由於沒有聚合物層鈍化第一表面，因此

介電層形成於第一表面及第二表面兩者上，如圖 17 之繪示的第 6 列所見。

【0198】 圖 18 繪示鈍化層沉積厚度對所形成之介電層的影響。更明確言之，可藉由選擇中間聚合物鈍化層之厚度來相對於下方金屬性與介電性表面之間的邊界控制經選擇性形成之介電層之邊緣的位置。隨著鈍化層沉積厚度增加，在第一表面及第二表面兩者上的鈍化層厚度增加。然而，由於鈍化層係選擇性地沉積於第一表面上，因此於第二表面上方的鈍化厚度增加地較第一表面上方的鈍化層厚度小。因此，鈍化回蝕、介電質沉積及鈍化移除將產生相對於第一-第二表面邊界具有不同位置的選擇性介電層。在一些具體例中，沉積鈍化層，其於經選擇性沉積的介電層邊緣與第一-第二表面邊界之間產生一間隙，如圖 18 之繪示的第 1 欄所見。在一些具體例中，沉積較厚的聚合物層，其於經選擇性沉積的介電層邊緣與第一表面之間產生一較大間隙，如圖 18 之繪示的第 2 欄所見。

【0199】 圖 19 繪示經選擇性沉積的介電質厚度對所形成介電層與第一-第二表面邊界之相對位置的影響。更明確言之，可藉由選擇選擇性介電層之厚度來控制經選擇性形成之介電層之邊緣相對於下方金屬性與介電性表面之間之邊界的位置。隨著選擇性地沉積於第二表面上之介電質沉積厚度的增加，介電質懸掛邊緣逐漸進一步延伸通過第一-第二表面邊界。在一些具體例中，沉積介電層，其產生特定的懸掛結構，如圖 19 之繪示的第 1 欄所見。在一些具體例中，沉積較厚的介電層，其產生較大的懸掛，如圖 19 之繪示的第 2 欄所見。在一些具體例中，沉積再更厚的介電層，其於第一表面上方產生再更大的介電質懸掛，如圖 19 之繪示的第 3 欄所見。針對特定的後續製程，諸如各向同性加工（例如，各向同性反應性離子蝕刻），懸掛程度可遮蔽第一表面之部分並針對後續加工提供保護。

【0200】 因此，在一些具體例中，儘管類似於圖 1D 大致選擇性地形成於

介電性表面上方，但介電層係經選擇性地沉積以產生懸掛及/或與金屬性特徵重疊。在一些具體例中，介電層不包括懸掛或重疊，且於介電質上之經選擇性沉積介電質的邊緣可與金屬性特徵之邊緣對齊或可於經選擇性沉積之介電層與金屬性特徵之邊緣之間存在一間隙。由於文中教示的選擇性沉積技術，經選擇性沉積的介電層可不使用傳統遮蔽及蝕刻來將介電層圖案化即具有作為選擇性沉積之特性的特徵。例如，介電層之邊緣可以低於 45 度之斜率傾斜，而非如光微影圖案化層所典型的具有垂直或陡峭傾斜的側壁。無論是否使經選擇性沉積層經歷清潔蝕刻、或部分回蝕，此特性蝕刻輪廓皆可保持。

【0201】 圖 20A 至圖 20D 繪示表面形態可如何影響經選擇性沉積之介電質與第一表面和第二表面間之邊界之間的關係。

【0202】 圖 20A 繪示導致經選擇性沉積之介電層 2502 之邊緣與第一-第二表面邊界對齊的平面結構。經鈍化層 2504（例如聚合物材料）鈍化之第一表面可由金屬性材料 2506（諸如嵌入式金屬）所界定，及第二表面可由低 k 介電性材料 2508（諸如層間介電質（ILD））所界定。鈍化層 2504 係選擇性地沉積於第一表面上方及介電層 2502 係選擇性地沉積於第二表面上方，其中介電層 2502 之邊緣與第一-第二表面邊界對齊。

【0203】 圖 20B 繪示相對於第二表面內凹的第一表面。如前，第一表面可包含經嵌入及內凹於界定第二表面之低 k 介電性材料 2508 中的金屬性材料 2506。鈍化層 2504 係選擇性地形成於凹部內的第一表面上方。介電層 2502 係設置於第二表面上方及凹部壁之上，其中介電層 2502 之邊緣與鈍化層 2504 之表面會合。移除鈍化層 2504 將導致介電層 2502 選擇性地形成於第二表面上但與第一表面（例如，金屬性材料 2506）重疊。

【0204】 圖 20C 繪示相對於第二表面高起的第一表面。第一表面可由經

嵌入及突出於第二表面（其可為低 k 介電性材料 2508）之上的金屬性材料 2506 所界定。鈍化層 2504 係設置於第一表面（包括突出側壁）上方，且因此至少部分地設置於第二表面上方。介電層 2502 係設置於第二表面上方，但藉由在側壁上之鈍化層 2504 的厚度與第一表面隔開。因此，於移除鈍化層 2504 後，在介電層 2502 與第一表面（例如，突出的金屬性材料 2506）之間存在一間隙。

【0205】 圖 20D 繪示與圖 20B 相似之一些具體例的內凹第一表面，但其具有填充凹部的較厚鈍化層 2504。在此情況，於移除鈍化層 2504 後，在第二表面上之經選擇性沉積之介電層 2502 與第一表面之間留下一間隙。在此情況，間隙係呈第二表面之垂直側壁的形式，其隨後暴露至後續加工。

【0206】 因此，圖 17 至圖 20D 繪示可經調整以調節經選擇性沉積之介電質 2502（例如，於介電性第二表面上）相對於第一表面與第二表面之間（例如，於金屬性材料 2506 與低 k 介電性材料 2508 之間）之界面之位置的變數。特定言之，圖 17 顯示用於鈍化層回蝕的程度或時間可如何影響相對位置；圖 18 顯示選擇性沉積鈍化層之厚度可如何影響相對位置；圖 19 顯示選擇性沉積介電層之厚度可如何影響相對位置；及圖 20A 至圖 20D 顯示第一表面及第二表面之表面形態可如何影響相對位置。因此，可調整此等變數以影響第二表面上之選擇性沉積介電質是否與第一表面對齊、相對於其具有一間隙、或與其重疊。

實例應用

【0207】 圖 21A 至圖 21E 繪示在一些具體例中具有經改良之電隔離的裝置及製作裝置之製程。圖 21A 繪示類似於圖 20A 中顯示之平面結構之經部分製造的積體電路，其具有界定第一表面之嵌入式金屬性材料 2606，該第一表面與由周圍低 k 介電性材料 2608 所界定之第二表面齊平。該金屬性特

徵包括設置於第一低 k 介電性材料 2608 內之第一材料，其進一步包括 Cu 2610 及 TaN 障壁材料 2612。

【0208】 圖 21B 繪示在於第一材料上方之傳導性障壁層 2614 後的圖 21A 裝置。在一些具體例中，障壁層 2614 可為 W。雖然經繪示為突出，但在一些具體例中，在 Cu 2610 線或通孔上方之障壁層 2614 可嵌入於周圍低 k 介電性材料 2608 中並與其齊平。

【0209】 圖 21C 繪示於在現由金屬性障壁層 2614 (W) 所界定之第一表面上方選擇性沉積鈍化層 2604 之後的圖 22B 裝置，其中第一表面之邊緣被暴露出來。在一些具體例中，鈍化層 2604 可為有機材料，諸如聚合物。在一些具體例中，在選擇性沉積鈍化層 2604 之後接著充分回蝕鈍化層材料以使一些金屬性第一表面暴露。

【0210】 圖 21D 繪示在選擇性沉積介電層 2602 於第二表面上方，並與金屬性第一表面重疊之後的圖 21C 裝置。在一些具體例中，介電層 2602 可為高 k 材料。在一些具體例中，高 k 材料可為 ZrO_2 。在一些具體例中，選擇性介電層 2602 可為低 k 材料，諸如 SiOC 、 Al_2O_3 、及 SiN 。在一些具體例中，經選擇性沉積的介電層 2602 可充作針對後續通過低 k 介電性材料 2608 之蝕刻的蝕刻止停，以打開暴露金屬性障壁層 2614 的溝槽或通孔。

【0211】 圖 21E 繪示於移除聚合物鈍化層 2604，藉此暴露下方金屬層表面（在此情況為障壁層 2614）之後的圖 22D 裝置。選擇性介電層 2602 與由障壁層 2614 所界定之金屬性第一表面重疊，並降低當後續於其上形成金屬性特徵（例如，上覆的金屬線或通孔）時的短路風險。特定言之，將低 k 材料沉積於圖 21E 之結構上方，並製作開口及填充金屬。開口係藉由遮蔽及選擇性低 k 蝕刻來製作，且蝕刻終止於經選擇性沉積的介電質（例如， ZrO_2 ）上。由在鈍化、回蝕、介電質沉積及/或表面形態期間選擇條件所產

生之經選擇性沉積之介電層 2602 與由障壁層 2614 所界定之金屬性特徵的重疊提供防止對不準的保護。因此，該重疊防止與相鄰的金屬性特徵接觸或不期望地蝕刻下方的低 k 介電性材料 2608。注意經選擇性沉積之介電層 2602 可留在最終的積體電路裝置中，充作 ILD 層之間的蝕刻止停。雖然在金屬化製程中一般避免高 k 材料，但寄生電容為最小。最小的寄生電容係歸因於高 k 材料在低 k 材料上方的主要位置，高 k 材料之薄度歸因於其功能，及針對在高 k 材料上方之此介電性覆蓋層之高選擇性的優勢超越由材料選擇所引起之輕微寄生電容。當然，利用待選擇性地沉積於 ILD 上之較低 k 材料亦可達成高蝕刻選擇性。

【0212】 圖 22A 至圖 22B 繪示在一些具體例中具有氣隙之裝置及製作裝置之製程，該等氣隙針對各種理由可能係期望的，諸如降低積體電路中緊密間隔金屬性特徵（例如，金屬線）間之寄生電容。圖 22A 繪示與先前顯示於圖 20A 中之裝置類似之一些具體例之經部分製造之積體電路的平面表面。起始結構可為被由介電性材料 2708（例如，低 k ILD）界定之第二表面所包圍之由金屬性特徵 2706（例如，具有介電性及障壁襯料之 Cu 線）所界定的第一表面。將鈍化層 2704 選擇性地沉積於第一表面上方，並以於第一表面上方及部分地於第二表面上方留下鈍化層 2704 之方式進行回蝕來暴露第二表面。將介電質 2702 選擇性地沉積於第二表面上方，其中該介電層邊緣在第二表面上與第一-第二表面邊界間隔開。圖 22B 繪示於移除鈍化層 2704 以暴露第一表面及部分地暴露先前被第一材料覆蓋之第二表面，從而於經選擇性沉積之介電性材料與第一表面（金屬性特徵 2706）之間留下間隙 2710 之後的圖 22A 裝置。隨後，選擇性地蝕刻經暴露的第二材料，從而在緊鄰金屬性特徵的該等間隙 2710 中形成空腔 2712。在一些具體例中，經選擇性蝕刻的第二材料係 SiO。在一些具體例中，選擇性蝕刻係 HBr 乾

式蝕刻。HBr 乾式蝕刻可以約 6-8 nm/min 選擇性地蝕刻氧化矽，而某些其他材料係以較低速率蝕刻，諸如氮化矽 (< 0.3 nm/min) 及氧化鋯 (< 0.3 nm/min)，及同樣地不利用氯 (例如，Cl₂) 或六氟化硫 (例如，SF₆) 將不會蝕刻鎢。以足夠低的仿形性沉積第三材料 2714 (諸如標準低 k 材料) 在鄰近金屬性特徵 2706 之橫向側的低 k 介電性材料 2708 內留下氣隙 2716。如技藝中所知曉，空氣空腔降低 ILD 之總 k 值並降低金屬性特徵之間的寄生電容。

【0213】 雖然已論述某些具體例及實施例，但熟悉技藝人士當明瞭申請專利範圍之範疇延伸超過經明確揭示的具體例至其他替代具體例及/或用途及其明顯修改及等效物。

【符號說明】

【0214】

11、12、13、14、15、16：方塊

21、22、23、24、25、26、27、28、29、30：方塊

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
147：電漿源
150：氣體源
155：排氣出口
160：排氣管線
165：真空泵
2502、2602：介電層
2504、2604、2704：鈍化層
2506、2606：金屬性材料
2508、2608：低 k 介電性材料
2610：Cu
2612：TaN 障壁材料
2614：障壁層
2702：介電質
2706：金屬性特徵
2708：低 k 材料
2710：間隙
2712：空腔
2714：第三材料
2716：氣隙
X、Y：相關層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種相對於一部件之第一表面選擇性地沉積於該部件之第二表面上的方法，其中該第一表面及該第二表面具有不同組成，該方法包括：

在不用催化劑的情況下在該第一表面上選擇性地形成包括一聚合物的鈍化層於該第一表面上，同時留下該第二表面沒有該鈍化層，其中該第一表面包括一金屬性材料與該第二表面包括一無機介電性材料； 以及

在該第二表面上相對於該鈍化層自氣相反應物選擇性地沉積一相關層，其中該相關層為介電層、金屬層、或金屬氧化物層。

【請求項2】如請求項1所述之方法，其中選擇性地沉積該相關層包括將一介電性材料沉積於該第二表面上。

【請求項3】如請求項2所述之方法，其中該相關層的邊緣輪廓係呈錐形。

【請求項4】如請求項1所述之方法，其中選擇性地沉積該相關層包括將金屬氧化物沉積於該第二表面上。

【請求項5】如請求項1所述之方法，其中選擇性地沉積該相關層包括將氧化鋯、氧化鈺或氧化鈦沉積於該第二表面上。

【請求項6】如請求項1之方法，其中選擇性地沉積該相關層包括以一疏水性金屬前驅體使該鈍化層及該第二表面接觸。

【請求項7】如請求項1之方法，其中該無機介電性材料包括一氧化矽。

【請求項8】如請求項1之方法，其中該金屬性材料包括至少一鈷、銅、鎢或鉬。

【請求項9】如請求項1之方法，進一步包括於選擇性地沉積該相關層在該第二表面而不移除該相關層之後，自該第一表面選擇性地移除該鈍化層。

【請求項10】如請求項9之方法，其中移除包括將一基板暴露至一電漿。

【請求項11】如請求項9之方法，其中移除包括將該鈍化層暴露至一氧化製程。

【請求項12】如請求項9之方法，其中移除包括將一基板暴露至約100°C與約400°C之間的一溫度的一蝕刻劑。

【請求項13】如請求項1之方法，其中選擇性地形成該鈍化層包括原子層沉積。

【請求項14】如請求項1之方法，其中選擇性地形成該鈍化層包括：

在該第一表面沉積比該第二表面一更大量的鈍化層；以及
自該第二表面蝕刻任何聚合物，同時留下一些聚合物於該第一表面上。

【請求項15】如請求項1之方法，其中該相關層與該第一表面重疊。

【請求項16】如請求項15之方法，其中該第一表面係高起於該第二表面之上。

【請求項17】如請求項1之方法，其中該聚合物包括一聚醯亞胺。

【請求項18】如請求項1之方法，其中該聚合物包括一聚醯胺。

【請求項19】如請求項1所述之方法，進一步包括於選擇性地沉積該相關層在該第二表面而不移除該相關層之後，自該第一表面選擇性地移除該鈍化層，其中該鈍化層直接沉積在第一表面上，且在選擇性去除該鈍化層後，保留直接沉積有該鈍化層的該第一表面的材料。

【請求項20】如請求項1所述之方法，其中選擇性地形成該鈍化層包括交替地且依序地將該第一表面和該第二表面暴露於第一氣相反應物和第二氣相反應物。

【發明圖式】

介電性	金屬性
-----	-----

【圖1A】

	鈍化
介電性	金屬性

【圖1B】

x	鈍化
介電性	金屬性

【圖1C】

x	
介電性	金屬性

【圖1D】

	鈍化阻擋
介電性	金屬性

【圖2A】

鈍化	鈍化阻擋
介電性	金屬性

【圖2B】

鈍化	
介電性	金屬性

【圖2C】

鈍化	x
介電性	金屬性

【圖2D】

	x
介電性	金屬性

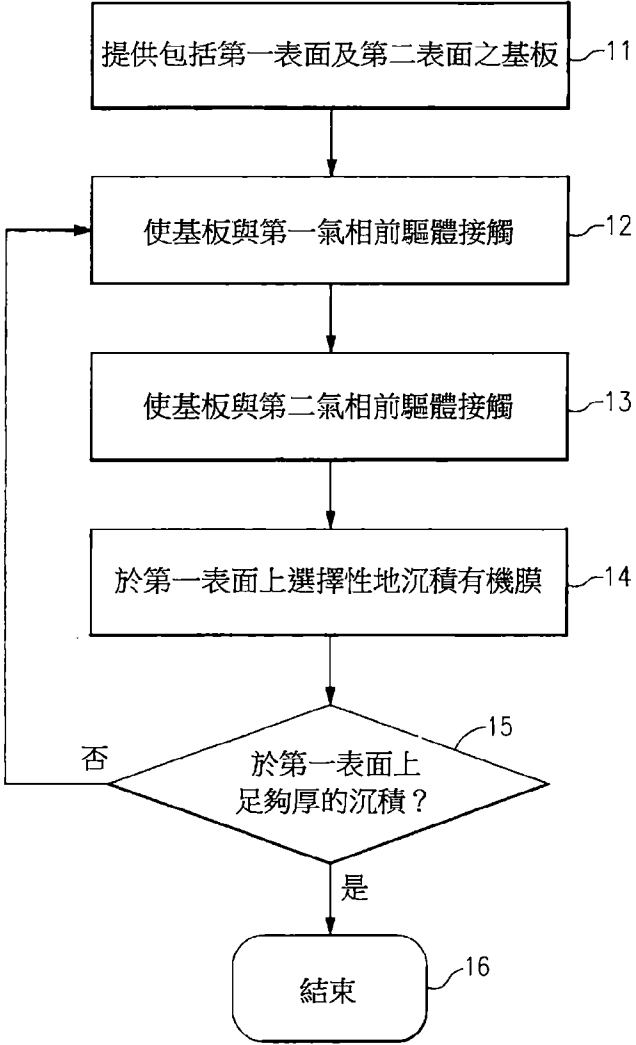
【圖2E】

	Y
鈍化	X
介電性	金屬性

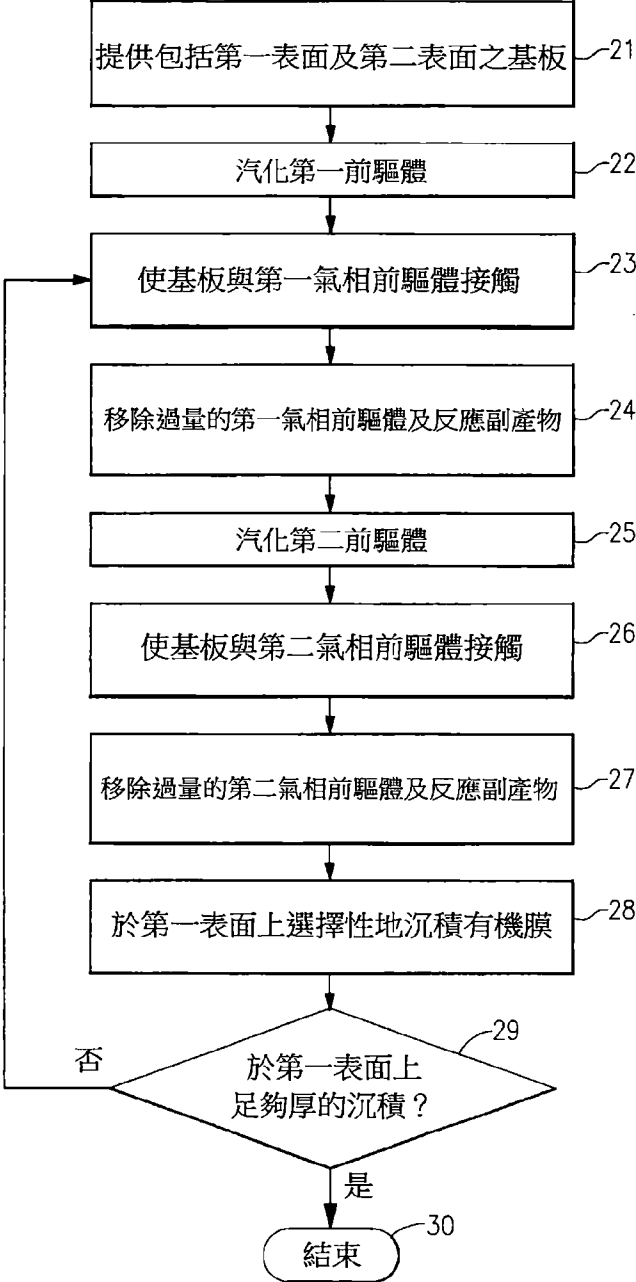
【圖3A】

	Y
	X
介電性	金屬性

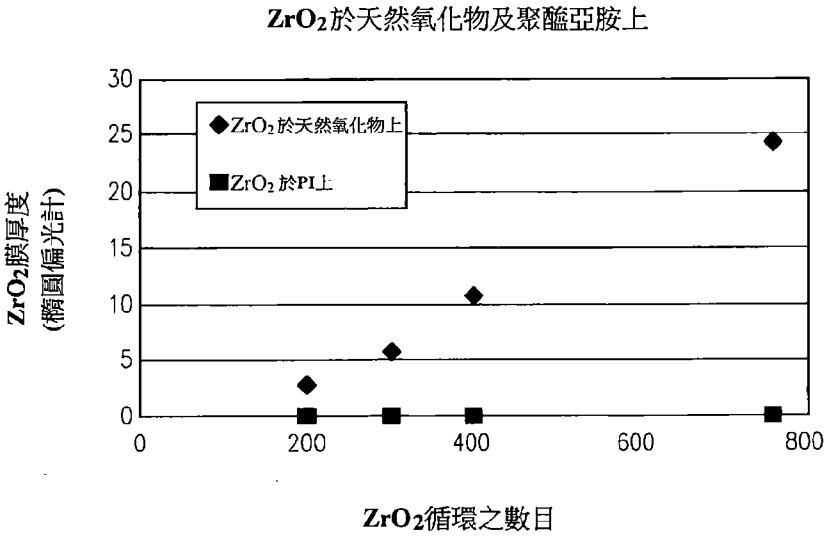
【圖3B】



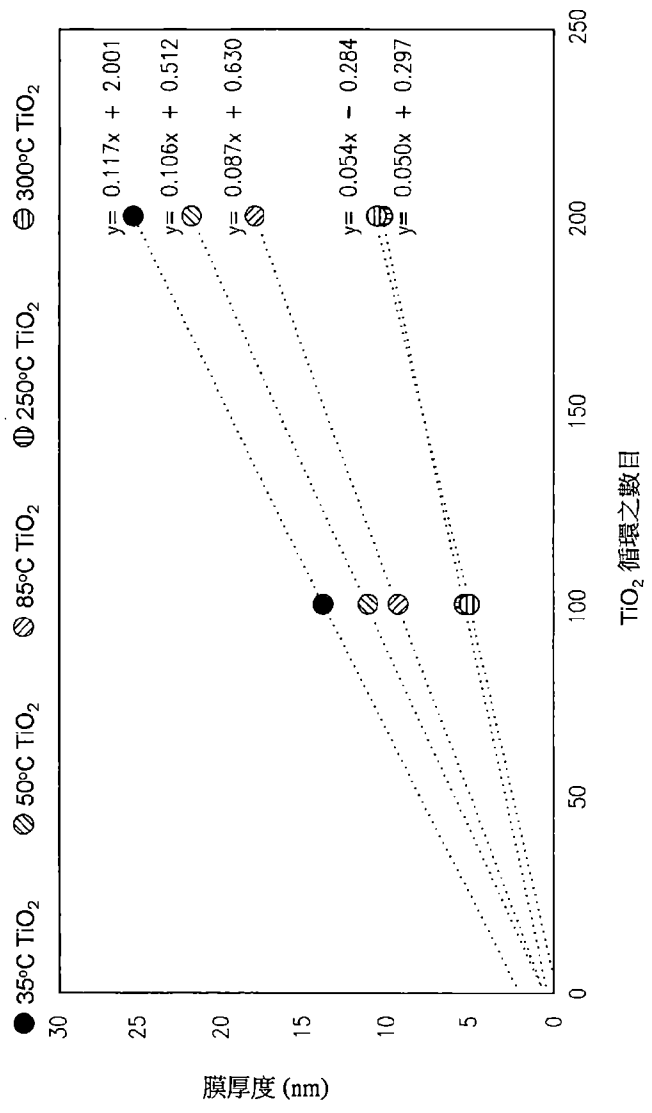
【圖4A】



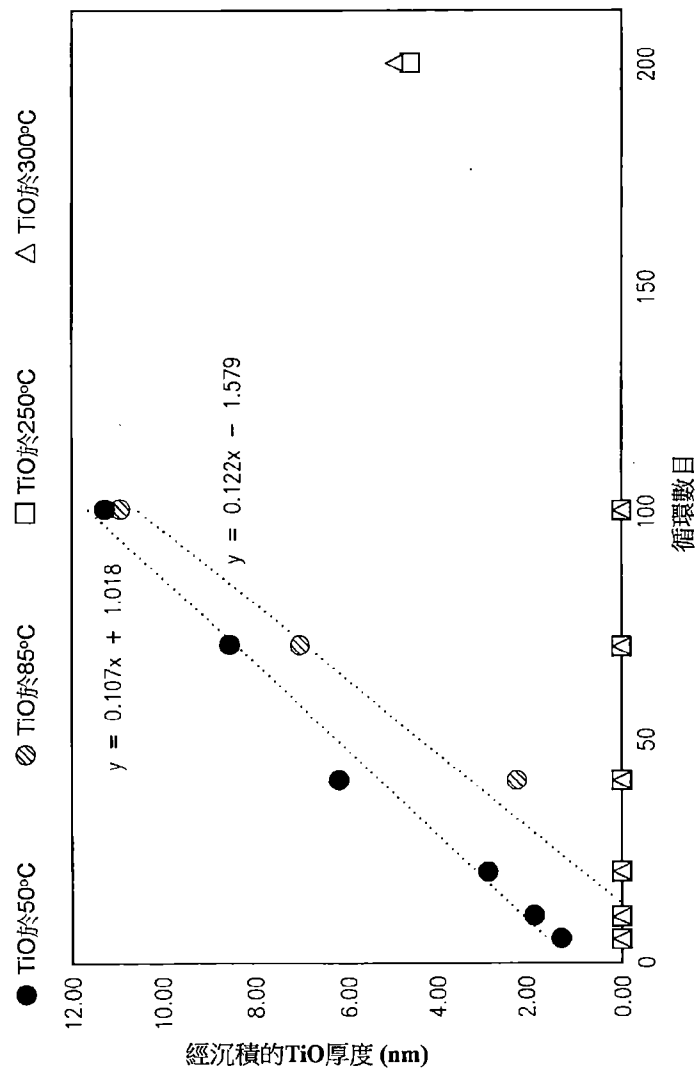
【圖4B】



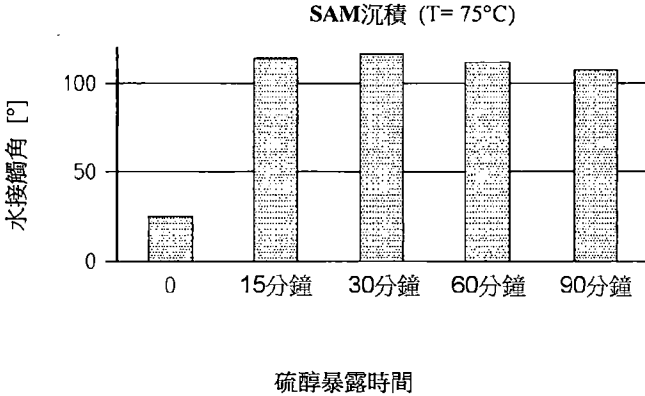
【圖5】



【圖6】



【圖7】



【圖8】

CA 左: 112.0°
CA 右: 111.9°

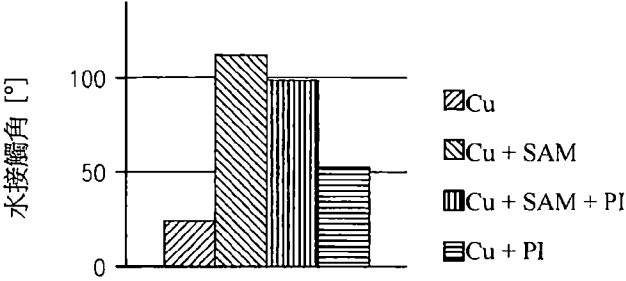


【圖9】

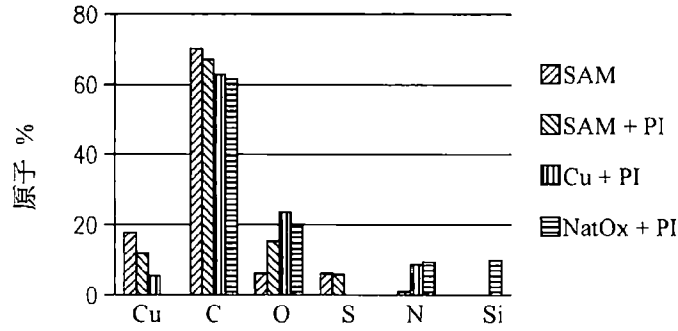
CA 左: 116.9°
CA 右: 116.9°



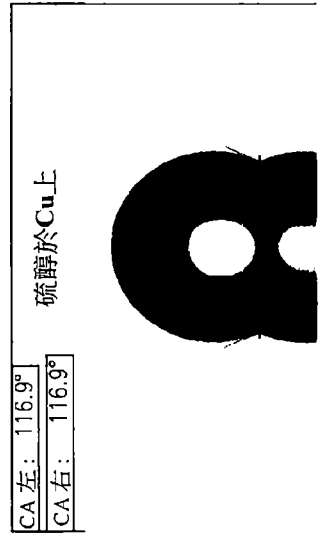
【圖10】



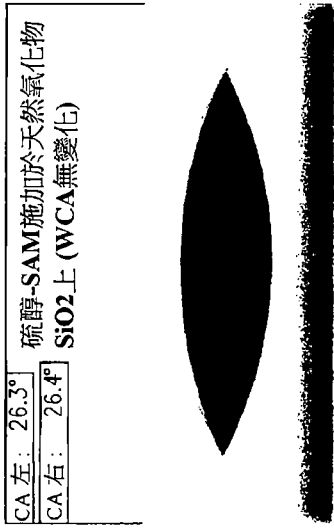
【圖11】



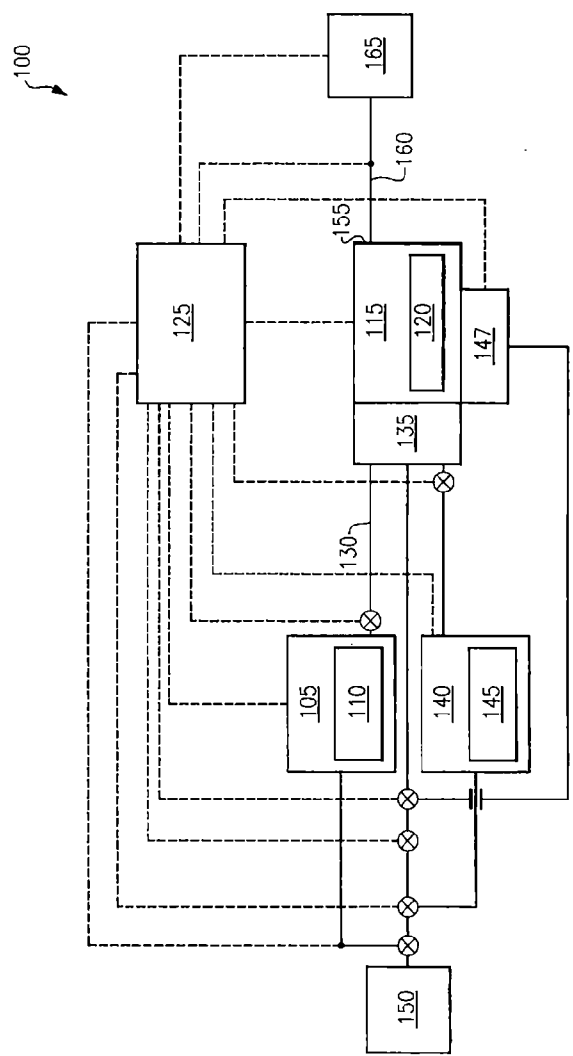
【圖12】



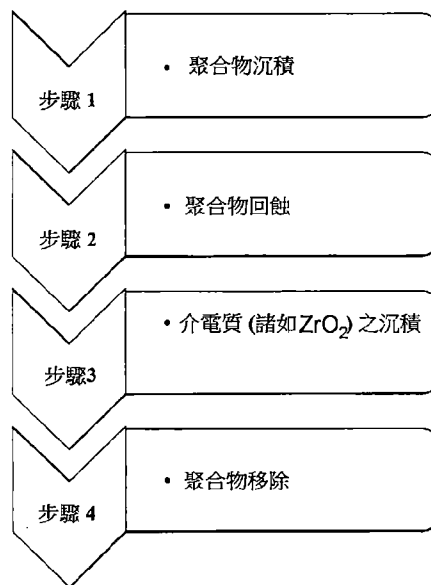
【圖13】



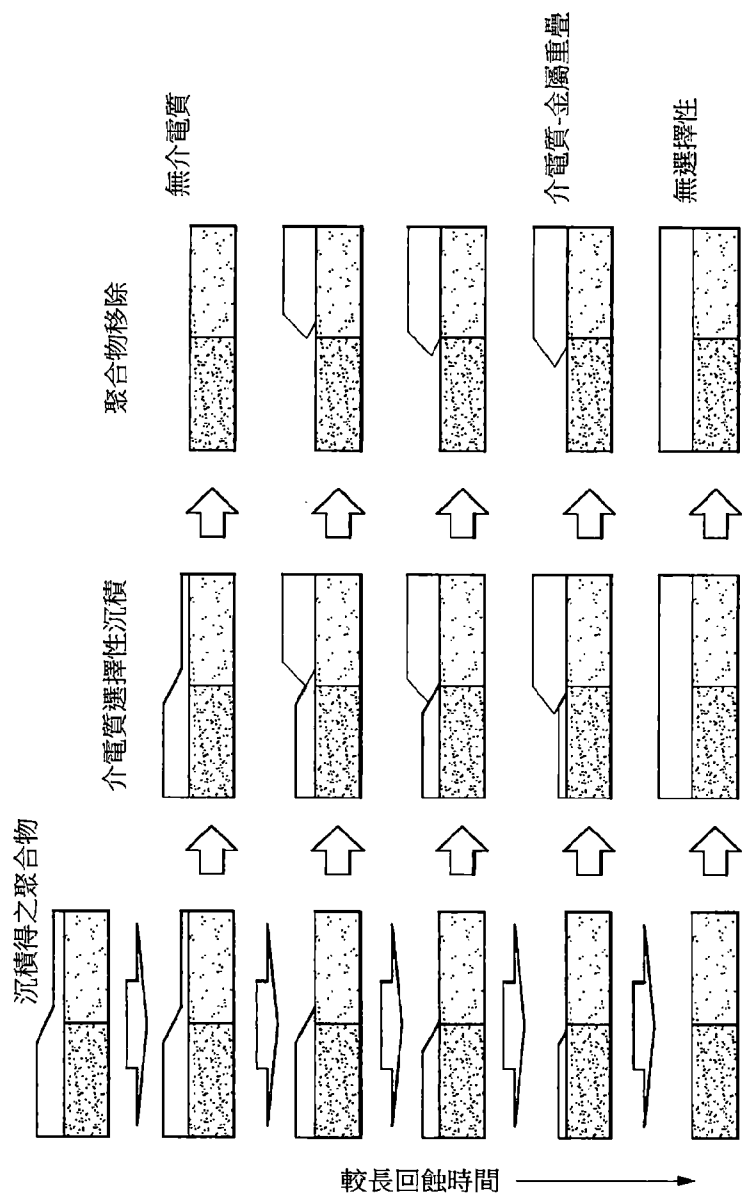
【圖14】



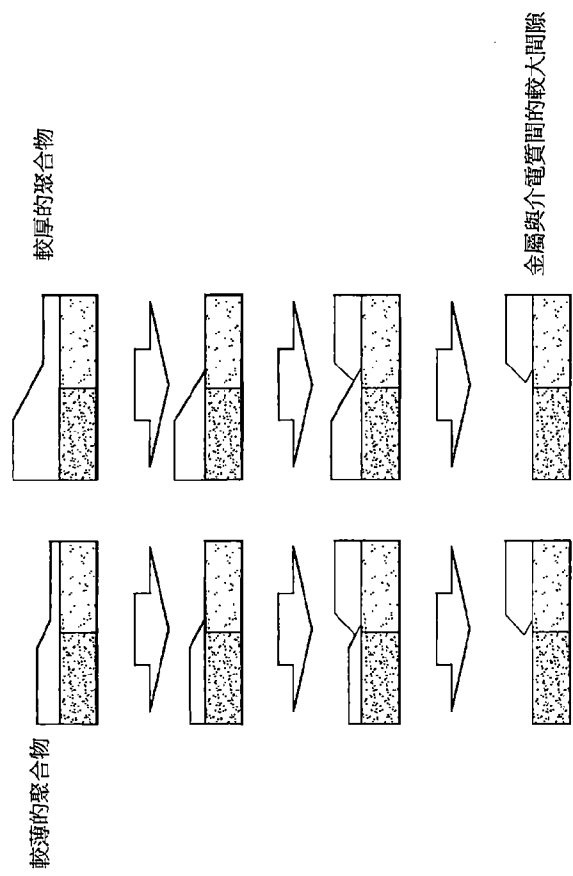
【圖15】



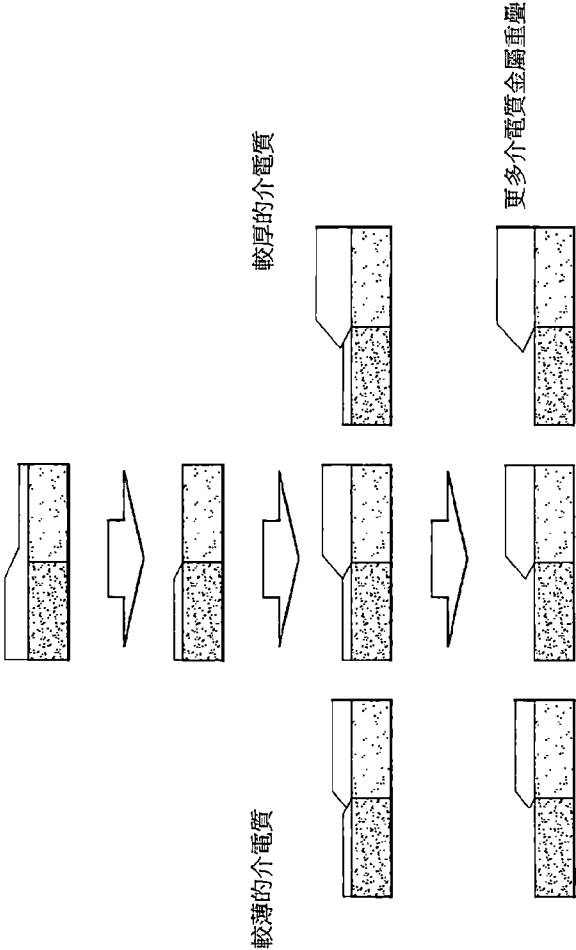
【圖16】



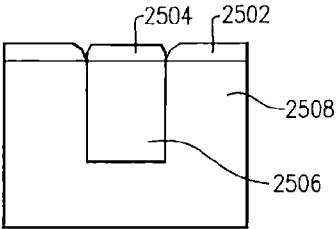
【圖17】



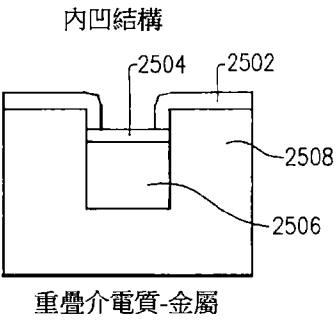
【圖18】



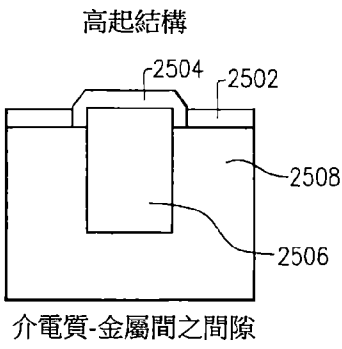
【圖19】



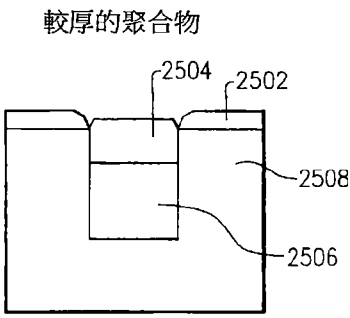
【圖20A】



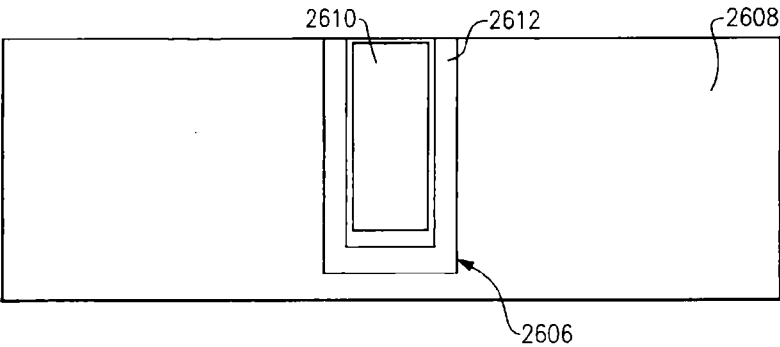
【圖20B】



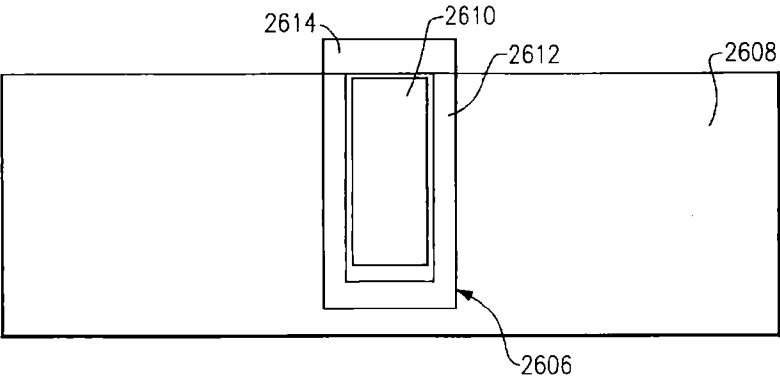
【圖20C】



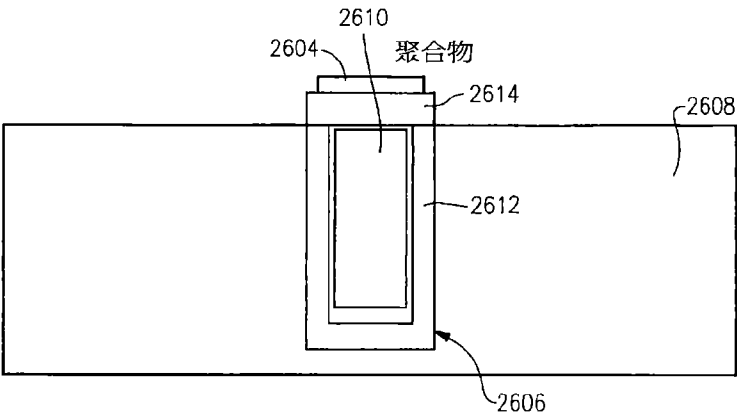
【圖20D】



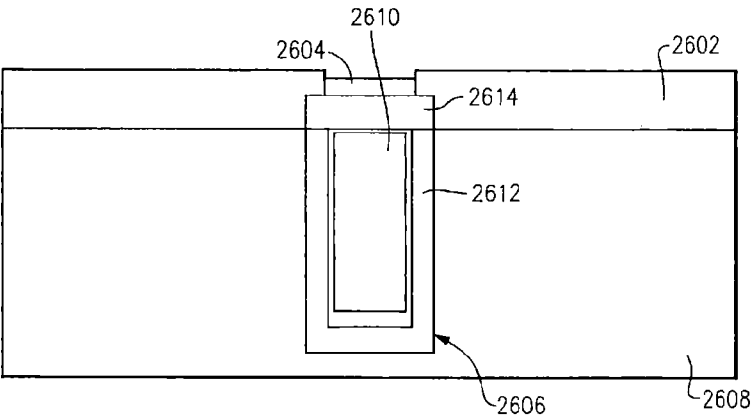
【圖21A】



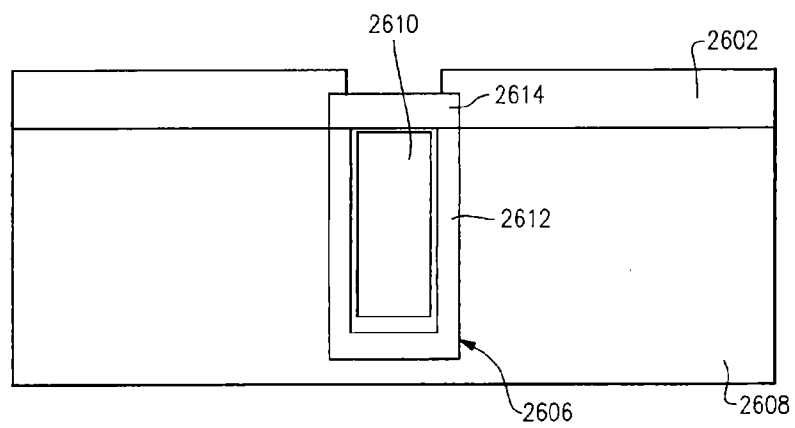
【圖21B】



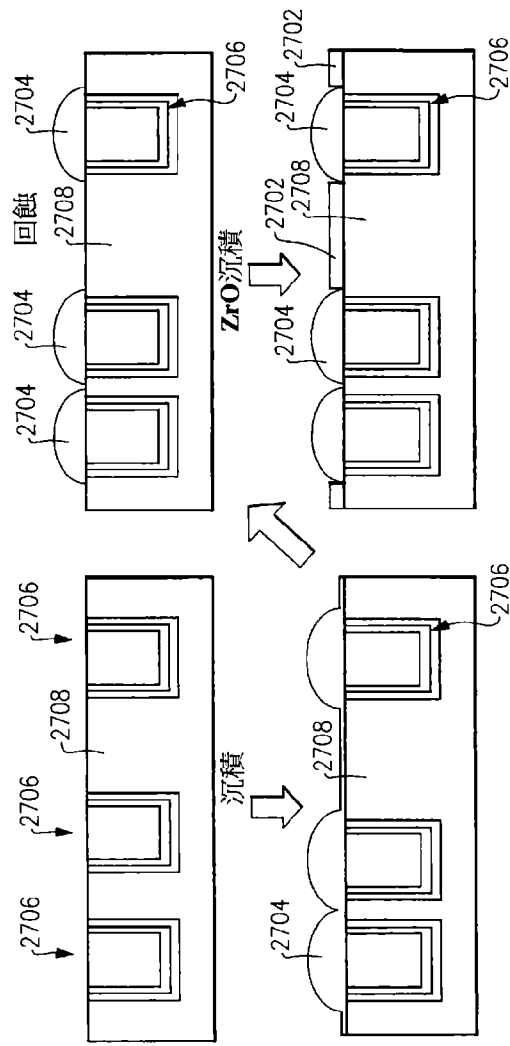
【圖21C】



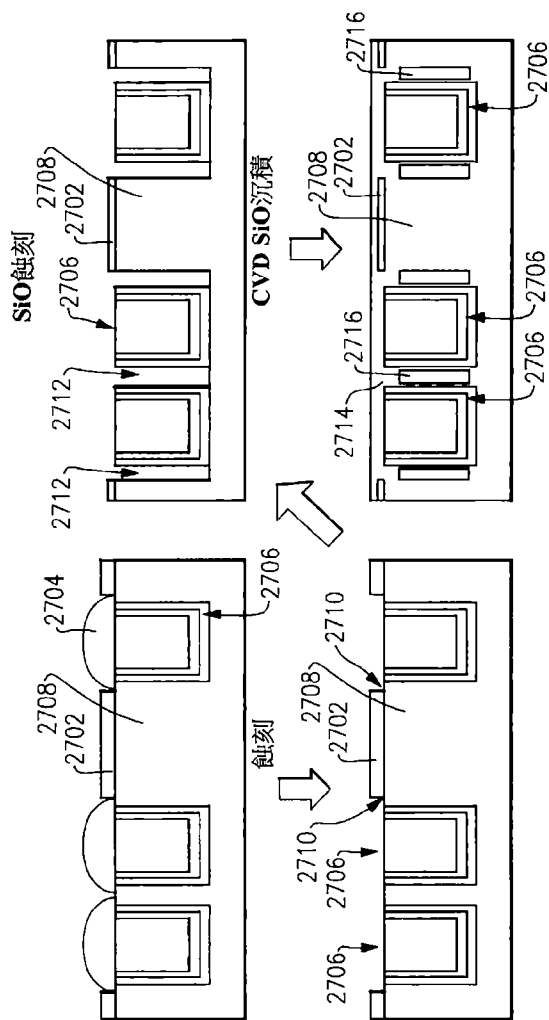
【圖21D】



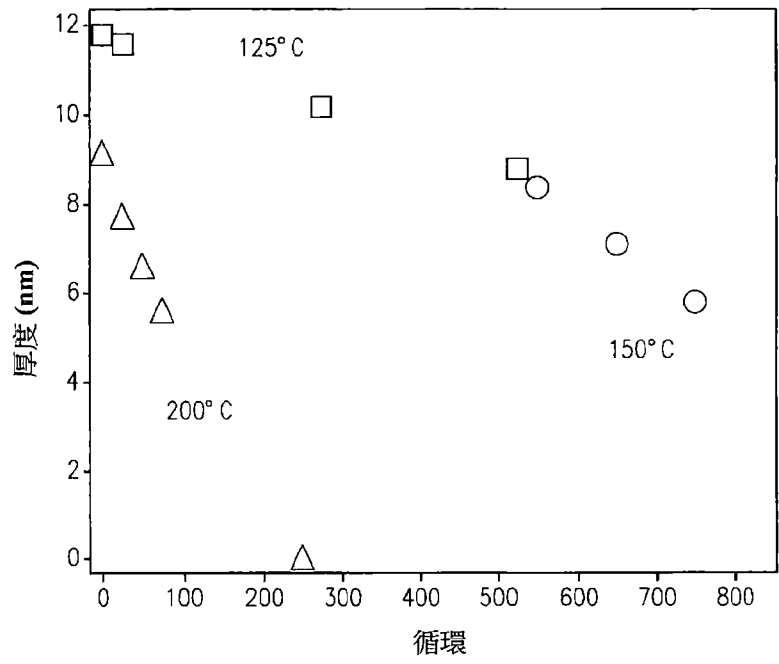
【圖21E】



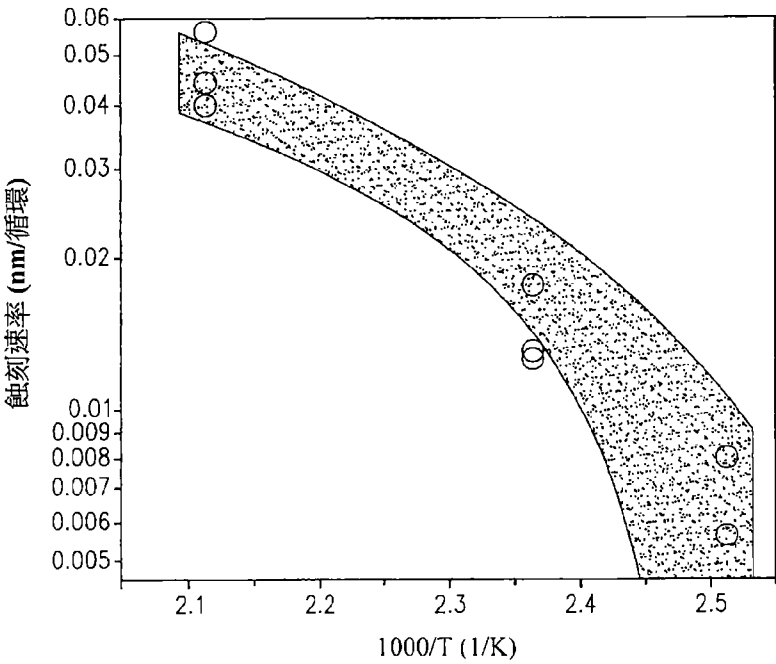
【圖22A】



【圖22B】



【圖23】



【圖24】