



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115233183 B

(45) 授权公告日 2025.01.10

(21) 申请号 202210884734.5

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

(22) 申请日 2018.05.03

专利代理人 王冉

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115233183 A

(51) Int.CI.

C23C 16/40 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.10.25

C23C 16/30 (2006.01)

(30) 优先权数据

C23C 16/50 (2006.01)

62/507,078 2017.05.16 US

C23C 16/455 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

H01L 21/02 (2006.01)

201880032200.1 2018.05.03

(56) 对比文件

(73) 专利权人 ASM IP 控股有限公司

CN 110651064 B, 2022.08.16

地址 荷兰, 阿尔梅勒

US 2015380302 A1, 2015.12.31

(72) 发明人 E · 托伊斯 V · J · 鲍尔 S · 豪卡

审查员 吴高翔

T · 铃木 L · 贾 S · J · 吉姆

O · 马迪亚

权利要求书4页 说明书22页 附图3页

(54) 发明名称

电介质上氧化物的选择性PEALD



(57) 摘要

本发明的名称是电介质上氧化物的选择性PEALD。本申请提供了用于相对于金属表面选择性地在衬底的介电表面上沉积氧化物薄膜的方法。所述方法可包括至少一个等离子体增强原子层沉积(PEALD)循环，该循环包括使衬底与包含氧和待包括在氧化物中的物种如金属或硅的第一前体和第二等离子体反应物交替且依次地接触。在一些实施方案中，第二等离子体反应物包含在不包含氧的反应物气体中形成的等离子体。在一些实施方案中，第二等离子体反应物包含在包含氢的气体中生成的等离子体。

1. 一种用于相对于衬底的金属表面选择性地在所述衬底的介电表面上沉积金属氧化物的等离子体增强原子层沉积 (PEALD) 方法, 所述介电表面包含低k材料, 所述方法包括:

进行至少一个沉积循环, 所述至少一个沉积循环包括使所述衬底首先与第一金属前体接触, 并然后使所述衬底与包含来自在包含氢而不包含氧的气体中生成的等离子体的反应性物种的第二反应物接触,

其中所述第二反应物与所述金属表面反应以从所述金属表面去除氧。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述金属氧化物选自 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{TiO}(\text{CN})$ 、 WO_x 。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述第一金属前体具有式 $\text{M}(\text{OR}^{\text{I}})_{x-y}\text{R}^{\text{II}}_y$, 其中 R^{I} 是烃, M 是金属, 和 R^{II} 是包含碳、氢、氮、卤素和/或氧的配体。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中从所述金属表面去除氧包括从所述金属表面去除 OH^- 基团或氧桥。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述介电表面包含 SiO_2 。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述第二反应物通过在包含 H_2 和 Ar 的气体中产生等离子体形成。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 进一步包括在开始所述沉积循环之前, 使所述衬底与第三等离子体反应物接触。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述沉积循环重复 2 次或更多次, 以在所述介电表面上形成期望厚度的所述金属氧化物膜。

9. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述金属表面包含 Ru、Co、W、TiN、Cu、TaN 或 Ta。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述金属表面包括钝化层。

11. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中所述钝化层是有机钝化层。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中在开始第一沉积循环之前, 所述有机钝化层相对于所述介电表面被选择性地沉积在所述金属表面。

13. 一种通过等离子体增强原子层沉积 (PEALD) 方法, 相对于衬底的第二表面选择性地在所述衬底的第一表面上沉积金属氧化物薄膜的方法, 所述第二表面与所述第一表面不同, 所述方法包括: 使所述衬底首先与第一反应物接触, 并然后使所述衬底与包含在包含氢而不包含氧的气体中生成的等离子体的第二反应物接触, 其中所述第二反应物与所述金属表面反应以从所述金属表面去除氧。

14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中所述第二反应物通过在包含 H_2 和 Ar 的气体中产生等离子体形成。

15. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中所述第一表面是介电表面。

16. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中所述第二表面包含 Co、W、TiN、Cu、TaN₅ 或 Ta。

17. 根据权利要求 16 所述的方法, 其中所述第二表面包含金属氮化物表面。

18. 一种用于相对于衬底的 TiN 表面选择性地在所述衬底的包含低k材料的介电表面上沉积氧化物的等离子体增强原子层沉积 (PEALD) 方法, 所述方法包括:

进行至少一个沉积循环, 所述至少一个沉积循环包括使所述衬底与第一前体和包含来自在包含氢而不包含氧的气体中生成的等离子体的反应性物种的第二反应物交替且依次

地接触,所述第一前体包含氧和氧化物的组分。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述氧化物选自 SiOCN、SiOSC、SiO₂、SiOC、Al₂O₃、Nb₂O₅、Ta₂O₅、TiO₂、TiO(CN)、WO_x。

20. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述第一前体具有式 M(OR^I)_{x-y}R^{II}_y,其中 R^I是烃,M 是金属,和 R^{II}是包含碳、氢、氮、卤素和/或氧的配体。

21. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述第一前体包括 3-甲氧基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)。

22. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述第二反应物与所述 TiN 表面反应以还原所述表面上的任何金属氧化物。

23. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述第二反应物与所述 TiN 表面反应以从所述表面去除氧。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其中从所述 TiN 表面去除氧包括从所述 TiN 表面去除 OH- 基团或氧桥。

25. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述介电表面包含 SiO₂。

26. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述第二反应物通过在包含 H₂ 和 Ar 的气体中产生等离子体形成。

27. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述沉积循环以使所述衬底与所述第二反应物接触开始。

28. 根据权利要求 18 所述的方法,进一步包括在开始所述沉积循环之前,使所述衬底与第三等离子体反应物接触。

29. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述沉积循环重复 2 次或更多次,以在所述介电表面上形成期望厚度的氧化物。

30. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述 TiN 表面包括钝化层。

31. 根据权利要求 30 所述的方法,其中所述钝化层是有机钝化层。

32. 根据权利要求 31 所述的方法,其中在开始第一沉积循环之前,所述有机钝化层相对于所述介电表面被选择性地沉积在所述 TiN 表面。

33. 一种通过等离子体增强原子层沉积(PEALD)方法,相对于衬底的 TiN 表面选择性地在所述衬底的介电表面上沉积氧化物薄膜的方法,所述介电表面包含低k材料,所述方法包括:使所述衬底与第一反应物和第二反应物交替且依次地接触,其中所述第二反应物包含在包含氢而不包含氧的气体中生成的等离子体。

34. 根据权利要求 33 所述的方法,其中所述第二反应物通过在包含 H₂ 和 Ar 的气体中产生等离子体形成。

35. 根据权利要求 33 所述的方法,其中所述薄膜包含氧化物。

36. 根据权利要求 35 所述的方法,其中所述氧化物选自 SiOCN、SiOSC、SiOC、SiO₂、Al₂O₃、Nb₂O₅、Ta₂O₅、TiO₂、TiO(CN)、WO_x。

37. 一种用于相对于 TiN 表面选择性地在衬底的介电表面上沉积氧化物的等离子体增强原子层沉积(PEALD)方法,所述方法包括:

提供包括介电表面和 TiN 表面的衬底,所述介电表面包含低k材料;

进行至少一个沉积循环,所述至少一个沉积循环包括使所述衬底与包含氧的第一硅前

体和包含来自在包含氢而不包含氧的气体中生成的等离子体的反应性物种的第二反应物交替且依次地接触。

38. 根据权利要求37 所述的方法,其中所述第一硅前体吸附在所述衬底表面上和所述第二反应物与所述吸附的第一硅前体反应以相对于所述 TiN 表面选择性地在所述介电表面上形成氧化物。

39. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述第二反应物还与所述 TiN 表面反应以还原所述TiN表面上的任何金属氧化物。

40. 根据权利要求 38 所述的方法,其中所述第二反应物还与所述 TiN 表面反应以从所述TiN表面去除氧。

41. 根据权利要求 40 所述的方法,其中从所述 TiN 表面去除氧包括从所述TiN表面去除 OH⁻基团或氧桥。

42. 根据权利要求 37 所述的方法,其中所述介电表面包含 SiO₂。

43. 根据权利要求 37 所述的方法,其中所述氧化物是 SiO₂、SiOC 或 SiOCN。

44. 根据权利要求 37 所述的方法,其中所述氧化物包含金属和硅。

45. 根据权利要求 37 所述的方法,其中所述第一硅前体包含 3-甲氧基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)。

46. 根据权利要求 37 所述的方法,其中所述沉积循环以使所述衬底与所述第二反应物接触开始。

47. 根据权利要求 37 所述的方法,额外地包括在开始所述沉积循环之前,使所述衬底与第三等离子体反应物接触。

48. 根据权利要求 37 所述的方法,其中所述沉积循环重复 2 次或更多次,以在所述介电表面上形成期望厚度的所述氧化物膜。

49. 根据权利要求 37 所述的方法,其中所述 TiN 表面包括钝化层。

50. 根据权利要求 49 所述的方法,其中所述钝化层是有机钝化层。

51. 根据权利要求 50 所述的方法,其中在开始第一沉积循环之前,所述有机钝化层相对于所述介电表面被选择性地沉积在所述 TiN 表面。

52. 一种通过等离子体增强原子层沉积(PEALD)方法,相对于衬底的金属氮化物表面选择性地在所述衬底的介电表面上沉积 SiOC 薄膜的方法,所述方法包括:使所述衬底与包含硅和氧的第一反应物和包含在包含氢而不包含氧的气体中生成的等离子体的第二反应物交替且依次地接触。

53. 根据权利要求 52 所述的方法,其中所述第二反应物通过在包含 H₂ 和 Ar 的气体中产生等离子体形成。

54. 根据权利要求 53 所述的方法,其中所述金属氮化物表面包含 TiN 或 TaN。

55. 一种用于选择性地在衬底的介电表面上沉积氧化物的等离子体增强原子层沉积(PEALD)方法,所述方法包括:

提供包括第一介电表面和第二金属表面的衬底,所述第一介电表面包含低k材料;

进行至少一个沉积循环,所述至少一个沉积循环包括使所述衬底首先与包含氧的第一硅前体接触,然后使所述衬底与包含来自在包含氢而不包含氧的气体中生成的等离子体的反应性物种的第二反应物接触;

其中所述第一硅前体吸附在所述衬底表面上和所述第二反应物与所述吸附的第一硅前体反应以相对于所述第二金属表面选择性地在所述第一介电表面上形成氧化物；且

其中所述第二反应物与所述第二金属表面反应以从所述第二金属表面去除氧。

56. 根据权利要求 55 所述的方法，其中所述第二反应物还与所述第二金属表面反应以还原所述第二金属表面上的任何金属氧化物。

57. 根据权利要求 55 所述的方法，其中从所述金属表面去除氧包括从所述第二金属表面去除 OH⁻基团或氧桥。

58. 根据权利要求 55 所述的方法，其中所述介电表面包括 SiO₂。

59. 根据权利要求 55 所述的方法，其中所述金属表面包括 Ru、Co、Cu 或 W。

60. 根据权利要求 55 所述的方法，其中所述金属表面包括 TiN。

61. 根据权利要求 55 所述的方法，其中所述氧化物是 SiO₂、SiOC 或 SiOCN。

62. 根据权利要求 55 所述的方法，其中所述氧化物包括金属和硅。

63. 根据权利要求 60 所述的方法，其中所述第一硅前体包括 3-甲氧基丙基三甲氧基硅烷 (MPTMS)。

64. 根据权利要求 55 所述的方法，额外地包括在开始所述沉积循环之前，使所述衬底与第三等离子体反应物接触。

65. 根据权利要求 55 所述的方法，其中所述沉积循环重复 2 次或更多次，以在所述介电表面上形成期望厚度的氧化物膜。

66. 根据权利要求 55 所述的方法，其中所述金属表面包括钝化层。

67. 根据权利要求 66 所述的方法，其中所述钝化层是有机钝化层。

68. 根据权利要求 67 所述的方法，其中在开始第一沉积循环之前，所述有机钝化层相对于所述介电表面被选择性地沉积在所述第二金属表面。

69. 根据权利要求 66 所述的方法，其中在每个沉积循环期间，所述钝化层被第二等离子体反应物蚀刻。

70. 一种通过等离子体增强原子层沉积 (PEALD) 方法，相对于衬底的金属表面选择性地在所述衬底的介电表面上沉积 SiOC 薄膜的方法，所述方法包括：使所述衬底首先与包含硅和氧的第一反应物接触，并然后使所述衬底与包含在包含氢而不包含氧的气体中生成的等离子体的第二反应物接触，其中所述第二反应物与所述金属表面反应以从所述金属表面去除氧。

71. 根据权利要求 70 所述的方法，其中所述第二反应物通过在包含 H₂ 和 Ar 的气体中产生等离子体形成。

72. 根据权利要求 71 所述的方法，其中所述等离子体使用 30 至 200W 的功率产生。

73. 根据权利要求 70 所述的方法，其中所述等离子体增强原子层沉积 (PEALD) 方法在 50 至 300°C 的沉积温度下进行。

74. 根据权利要求 70 所述的方法，其中所述金属表面包括 Co、Ru、Ni、W、TiN、Cu 或 Ta。

电介质上氧化物的选择性PEALD

[0001] 本申请为分案申请,原申请的申请日是2018年5月3日、申请号是201880032200.1、发明名称为“电介质上氧化物的选择性PEALD”。

技术领域

[0002] 本公开总的涉及半导体器件制造领域,更特别地,涉及氧化物膜的选择性等离子体增强原子层沉积(PEALD)。

背景技术

[0003] 在半导体工业中,对选择性工艺的需求日益增加。例如,可能期望在一个表面上、而非第二个不同表面上进行膜生长。这两个不同的表面可包括不同材料,例如金属和介电质。良好的选择性工艺可减少工艺步骤数,从而节省时间和金钱。

发明内容

[0004] 本申请涉及氧化物通过等离子体增强原子层沉积(PEALD)在衬底上的选择性沉积。氧化物可包含例如 SiO_2 、 SiOC 、 SiOCN 或金属氧化物。在一些实施方案中,氧化物包含金属和硅两者。在一些实施方案中,氧化物被选择性地沉积在衬底的介电表面上。在一些实施方案中,PEALD工艺不利用氧等离子体或其他反应性氧物种。因此,在一些实施方案中,反应物之一包含来自在不包含氧的气体中生成的等离子体的反应性物种。

[0005] 在一些实施方案中,用于在衬底的介电表面上选择性地沉积氧化物的PEALD工艺包括提供包含第一介电表面和第二不同表面如金属表面的衬底。进行至少一个沉积循环,所述至少一个沉积循环包括使衬底与包含氧和氧化物的组分如硅或金属的第一前体和第二反应物交替且依次地接触。在一些实施方案中,第二反应物包含来自在不包含氧的气体中生成的等离子体的反应性物种。例如,第二反应物可包含氢等离子体。氢等离子体可在包含 H_2 的气体中生成。第二反应物与吸附在衬底表面上的第一前体反应以相对于第二金属表面选择性地在第一介电表面上形成氧化物。在一些实施方案中,第二反应物也与金属表面反应以还原金属表面上可能存在的金属氧化物。第二反应物还可去除金属表面上可能存在的OH基团。沉积循环可重复两次或更多次以在介电表面上形成所需厚度的氧化物。在一些实施方案中,首先提供第二反应物以使其与衬底的表面反应;或与介电表面反应,此时其可起到调节表面以便后续沉积的作用,或与来自先前沉积循环的被吸附第一反应物反应。

[0006] 在一些实施方案中,介电表面包含 SiO_2 。在一些实施方案中,介电表面包含低-k材料。金属表面可包含例如Co、W、TiN、Cu或Ta。

[0007] 在一些实施方案中,选择性地沉积的氧化物包含 SiO_2 、 SiOC 或 SiOCN 。在一些实施方案中,氧化物为金属氧化物,如氧化钛。在一些实施方案中,氧化物为可从含氧前体沉积的任何金属氧化物。在一些实施方案中,选择性地沉积的氧化物包含两种或更多种氧化物的混合物。在一些实施方案中,沉积的氧化物包含两种或更多种金属氧化物的混合物。在一些实施方案中,沉积的氧化物包含氧化硅和一种或多种金属氧化物的混合物。在一些实施

方案中，沉积包含金属和硅的氧化物，如 SiTiO_x 。在一些实施方案中，沉积硅酸盐。

[0008] 在一些实施方案中，第一前体为硅前体，如3-甲氧基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)。在一些实施方案中，第一前体为MPTMS，第二反应物包含氢等离子体。在一些实施方案中，第一前体为金属前体。

[0009] 在一些实施方案中，金属表面包含钝化层，如有机材料。在开始选择性氧化物沉积之前，可相对于介电表面选择性地在金属表面上沉积有机钝化层。在一些实施方案中，金属表面上的钝化层在氧化物沉积循环中被第二反应物蚀刻。

[0010] 在一些实施方案中，提供了相对于金属表面选择性地在衬底的介电表面上沉积氧化硅膜的方法。所述方法可以是PEALD方法，其包括沉积循环，其中衬底与包含硅和氧的第一反应物及不包含氧物种的第二等离子体反应物交替且依次地接触。在一些实施方案中，第二等离子体反应物包含在不包含氧的气体中生成的等离子体。在一些实施方案中，第二等离子体反应物包含在包含氢而不包含氧的气体中生成的等离子体。包含硅和氧的第一反应物的物种吸附在介电表面上并与第二等离子体反应物反应形成氧化硅。在一些实施方案中，第二等离子体反应物包含氢等离子体。

附图说明

[0011] 图1为一些实施方案的示意图，其中氧化物膜相对于金属表面被选择性地沉积在 SiO_2 上。在 SiOC 沉积在 SiO_2 上的过程中，金属表面可被同时还原。 SiOC 可通过MPTMS和氢等离子体沉积。

[0012] 图2A和2B示意了在125和200°C下MPTMS工艺的W和Cu之间的选择性。Y轴为原子%。

[0013] 图3示意了通过使用在67W的功率下生成的 H_2 等离子体的PEALD工艺， SiOC 相对于Cu表面在低-k表面上的选择性沉积。

[0014] 图4示意了通过使用在300W的功率下生成的 H_2 等离子体的PEALD工艺， SiOC 相对于Cu表面在低-k表面上的选择性沉积。

[0015] 图5A为示出使用不同的等离子体反应物用异丙醇钛(IV)沉积的 $\text{TiO}(\text{CN})$ 膜的折射率(R.I.)的图线。

[0016] 图5B为示出使用不同的等离子体反应物用异丙醇钛(IV)沉积的 $\text{TiO}(\text{CN})$ 膜的每个循环的生长速率的图线。

具体实施方式

[0017] 如对技术人员显而易见的，氧化物膜如碳氧化硅(SiOC)膜在例如集成电路制造中具有广泛的应用。

[0018] 根据本公开的一些实施方案，提供了各种介电膜(特别是氧化物膜)、前体和用于沉积此类膜的方法。

[0019] 在一些实施方案中，氧化物薄膜，例如介电膜如 SiO_2 、 SiOC 或其他基于 SiO 的介电膜或者金属氧化物膜，通过等离子体增强原子层沉积(PEALD)工艺选择性地沉积在衬底上。在一些实施方案中，氧化物膜通过PEALD工艺相对于衬底的第二不同金属或金属性表面选择性地沉积在衬底的第一介电表面上。例如， SiO_2 可通过PEALD相对于金属表面选择性地沉积在 SiO_2 表面上。图1示出了一些实施方案的示意图，其中氧化物膜相对于金属表面选择性

地沉积在SiO₂上。

[0020] 根据一些实施方案,使用PEALD工艺选择性地沉积氧化物膜,PEALD工艺包括使衬底与第一前体和等离子体反应物接触,如在包含氢的气体中生成的等离子体。例如,PEALD工艺可包括使衬底与包含硅和氧的第一前体及包含在包含Ar和H₂(本文称为Ar/H₂等离子体)但不包含氧的气体中生成的等离子体的第二前体接触。第一前体可含有氧和一种或多种待包括在氧化物中的元素如金属或硅。氧化物膜在第一表面如介电表面上生长。生长较少发生或不发生在第二表面如金属或金属性表面上。PEALD工艺中的等离子体反应物可用于两种功能。第一,它可在沉积过程中充当反应物,其中其与介电表面上先前吸附的前体反应应在该表面上形成所需的氧化物。第二,等离子体作用于金属表面以减少或抑制该表面上氧化物的形成。可例如通过还原金属表面上的金属氧化物(如果有的话)和/或通过从金属表面去除氧如通过从金属表面去除OH基团和/或金属-氧桥来抑制第二金属表面上的生长。等离子体不会像从第一介电表面如氧化硅介电表面那样容易地去除氧(如OH基团和/或金属-氧桥)。第一前体因此相对于具有较少OH-基团的经还原金属表面优先地反应并化学吸附到含有较大OH-基团浓度的介电表面。结果,氧化物相对于第二金属或金属性表面选择性地沉积在第一介电表面上。

[0021] 在一些实施方案中,使包含需要在其上沉积介电材料的第一表面和不需要在其上沉积的第二表面如金属表面的衬底与包含氧和一种或多种待包括在所沉积材料中的元素的前体和等离子体反应物交替且依次地接触。在一些实施方案中,等离子体反应物包含在不包含氧的气体中生成的等离子体。在一些实施方案中,等离子体反应物不包含氧物种。在一些实施方案中,除第一反应物外,不使用包含氧物种的反应物。在一些实施方案中,等离子体反应物包含在包含氢的气体中生成的等离子体。包含氧的前体和等离子体可以脉冲提供,各脉冲由吹扫分开,在吹扫中过量的反应物和反应副产物(如果有的话)从反应空间被去除。

[0022] 在一些实施方案中,沉积工艺始于等离子体脉冲,并且反应序列或沉积循环可被重复所需的次数(A) :

[0023] A x(RF/吹扫/前体/吹扫)

[0024] 在一些实施方案中,沉积循环始于前体脉冲,随后是等离子体脉冲。

[0025] 在一些实施方案中,可在开始沉积循环之前提供还原等离子体步骤。还原等离子体步骤可比沉积循环中暴露于等离子体反应物的时间更长。在一些实施方案中,还原等离子体步骤包括在沉积工艺中一个或多个时间间隔下。在一些实施方案中,还原等离子体步骤包括在两个或更多个沉积循环之前。在一些实施方案中,还原等离子体步骤包括在每个沉积循环之前。

[0026] 较长还原步骤中的等离子体可与沉积循环中使用的等离子体相同,或可不同。此还原等离子体步骤可从金属表面还原基本上所有金属氧化物并确保从金属表面去除基本上所有OH基团或金属氧化物桥:

[0027] (长脉冲/高功率RF)+A x(RF/吹扫/前体/吹扫)

[0028] 通过优化等离子体和其他工艺条件,可调整还原能力以使得获得所需的选择性水平。在一些实施方案中,可调整工艺条件如等离子体功率以使得生长不在金属表面上明显地进行,或甚至根本不进行。在一些实施方案中,还可使用等离子体功率来调整沉积的氧化

物膜的k值和耐湿法蚀刻性。

[0029] 在一些实施方案中,用于沉积循环中和/或用于还原等离子体步骤的等离子体是基于氢的。例如,等离子体可在包含氢的气体中如在H₂气中、H₂与惰性气体如Ar的混合物中或在包含H₂的另一气体中生成。在一些实施方案中,等离子体是基于氮的,或包含氮物种。例如,等离子体可在包含氮的气体如包含N₂的气体、或N₂与惰性气体如Ar的混合物中生成。在一些实施方案中,等离子体不包含氧物种。在一些实施方案中,等离子体在不包含氧的气体或气体混合物中生成。然而,在一些实施方案中,等离子体可在包含氧的气体中生成,或者可另外包含激发氧物种。在一些实施方案中,等离子体不包含氮物种。在一些实施方案中,具有更多还原能力的等离子体气体是优选的。在一些实施方案中,可单使用惰性气体来生成等离子体。因此,在一些实施方案中,等离子体在惰性气体如无任何其他组分的Ar气中生成。

[0030] 在一些实施方案中,等离子体,例如含氢等离子体,可通过施加约5W至约5000W、10W至约2000W、约20W至约1000W、约30W至500W或约50W至约200W的RF功率生成。在一些实施方案中,RF功率密度可为约0.02W/cm²至约2.0W/cm²,或约0.05W/cm²至约1.5W/cm²。RF功率可以施加到在等离子体接触时间期间流动的、连续流过反应室的和/或流过远程等离子体发生器的第二反应物。因此,在一些实施方案中,等离子体原位生成,而在其他实施方案中,等离子体远程生成。在一些实施例中,利用喷头反应器并在基座(衬底位于其上)和喷头板之间产生等离子体。

[0031] 在一些实施方案中,沉积SiOC膜。在一些实施方案中,沉积非SiOC的氧化物。在一些实施方案中,氧化物包含亲氧元素。例如,可通过本文公开的方法沉积的氧化物包括SiOCN、SiOSC、TiO₂、Al₂O₃、Nb₂O₅、Ta₂O₅和SiO₂。同样,在一些实施方案中,采用的前体既含有氧又含有氧化物中期望的第二元素如金属或硅。

[0032] 除非另外指明,否则如果表面在本文中被称为金属表面,则其可以是金属表面或金属性表面。在一些实施方案中,金属表面或含金属表面可以包含金属、金属氧化物和/或其混合物。在一些实施方案中,金属表面或含金属表面可以包含表面氧化。在一些实施方案中,金属或含金属表面的金属或含金属材料在具有或不具有表面氧化的情况下是导电的。在一些实施方案中,金属或含金属表面包含一种或多种过渡金属。在一些实施方案中,金属或含金属表面包含Al、Cu、Co、Ni、W、Nb、Fe中的一种或多种。在一些实施方案中,金属或金属性表面包含Cu。在一些实施方案中,金属或金属性表面包含一种或多种贵金属如Ru。在一些实施方案中,金属或含金属表面包含导电金属氧化物、氮化物、碳化物、硼化物或其组合。例如,金属或金属性表面可包含RuO_x、NbC_x、NbB_x、NiO_x、CoO_x、NbO_x和WNC_x中的一种或多种。在一些实施方案中,衬底可以包含金属氮化物,包括但不限于TiN和/或TaN。在一些实施方案中,金属表面可以包含金属碳化物,包括但不限于TiC和/或TaC。在一些实施方案中,金属表面可以包含金属硫族化物,包括但不限于MoS₂、Sb₂Te₃和/或GeTe。在一些实施方案中,金属表面是Tin表面。在一些实施方案中,金属表面是W表面。

[0033] 在一些实施方案中,金属表面可包含Zn、Fe、Mn或Mo。

[0034] 在一些实施方案中,金属表面包含Co、W、TiN、Ta或Cu。

[0035] 在一些实施方案中,介电表面可为例如氧化硅表面,如SiO₂表面。在一些实施方案中,介电表面可为低-k表面。

[0036] 在一些实施方案中,沉积之前在衬底上、如在金属表面上可能存在钝化层如有机层。在一些实施方案中,钝化层存在于金属表面上但不存在于介电表面上。

[0037] 在一些实施方案中,可在向介电表面上选择性沉积氧化物之前在金属表面上沉积钝化层。例如,在一些实施方案中,可在金属层上选择性地沉积钝化层。钝化层的选择性沉积可例如如下文所述及如美国专利申请号15/170,769或美国专利申请号15/486,124中所述进行,这些专利申请中的每一者以引用方式并入本文。

[0038] 在一些实施方案中,在沉积之前,钝化层可存在于金属表面和介电表面两者上。在一些实施方案中,金属表面上方的钝化层比介电表面上方的钝化层厚。

[0039] 沉积工艺中或沉积工艺之前等离子体处理中使用的等离子体反应物可蚀刻钝化层,使得钝化层从其上需要沉积的介电表面完全蚀刻掉,同时一些钝化层保留在金属表面上。可因此实现或增强沉积工艺在介电表面上相对于金属表面(包含钝化层)的选择性。在一些实施方案中,在氧化物的选择性沉积过程中发生钝化层的蚀刻,如通过等离子体反应物的活性。

[0040] 在一些实施方案中,可在沉积工艺过程中补充金属表面上方的钝化层以在沉积较厚的膜时实现更好的选择性。

[0041] 如果不存在钝化层,或钝化层被完全去除,则等离子体可如上所述用来使金属保持金属性,并去除OH-基团和/或金属氧化物,使得氧化物相对于金属或金属性表面选择性地沉积在介电表面如SiO₂或低-k表面上。

[0042] 如上文所提及,在一些实施方案中,衬底可包含有机钝化层。在衬底包含有机材料的一些实施方案中,PEALD方法的反应温度可以低于约200°C。在一些这样的实施方案中,反应温度可低于约150°C、低于约100°C、低于约75°C或低于约50°C。下文描述了不存在钝化层的情况下的沉积温度。

[0043] 在一些实施方案中,将其上需要沉积的衬底如半导体工件装载到反应空间或反应器中。反应器可以是聚类工具的一部分,其中进行集成电路形成过程中的各种不同方法。在一些实施例中,利用流动型反应器。在一些实施例中,利用喷头型反应器。在一些实施例中,利用空间分隔反应器。在一些实施例中,使用能够进行大批量制造的单晶片ALD反应器。在其他实施例中,使用包含多个衬底的分批反应器。对于使用间歇ALD反应器的实施方案,衬底的数量在10至200的范围内、在50至150的范围内或在100至130的范围内。

[0044] 可使用的合适反应器的实例包括市售设备,如F-120®反应器、F-450®反应器; Pulsar®反应器-如Pulsar® 2000和Pulsar® 3000; EmerALD®反应器和Advance® 400系列反应器,它们可得自ASM America, Inc (亚利桑那州凤凰城) 和ASM Europe B.V. (荷兰阿尔梅勒)。其它市售反应器包括来自ASM Japan K.K (日本东京(Tokyo, Japan)),商品名为Eagle® XP和XP8的反应器。

[0045] 在一些实施方案中,如果需要,可对工件的暴露表面进行预处理以提供与ALD工艺的第一阶段反应的反应位点。在一些实施例中,不需要单独的预处理步骤。在一些实施例中,对衬底进行预处理以提供所需的表面终止。在一些实施例中,用等离子体预处理衬底。

[0046] 选择性

[0047] 选择性可以百分比给出,所述百分比如下计算:[(第一表面上的沉积)-(第二表面

上的沉积)]/(第一表面上的沉积)。沉积可以利用多种方式中的任一种来测量。在一些实施方案中,沉积可以作为所沉积材料的测量厚度给出。在一些实施方案中,沉积可以作为所沉积材料的测量量给出。

[0048] 在一些实施方案中,选择性大于约10%、大于约50%、大于约75%、大于约85%、大于约90%、大于约93%、大于约95%、大于约98%、大于约99%或甚至大于约99.5%。在本文所述的实施方案中,选择率能够随着沉积的持续时间或厚度而改变。

[0049] 在一些实施方案中,氧化物的沉积仅发生在第一介电表面上而不发生在第二金属表面上。在一些实施方案中,衬底的第一表面上的沉积相对于衬底的第二表面具有至少约80%的选择性,这对于一些特定的应用来说可能是足够选择性的。在一些实施方案中,衬底的第一表面上的沉积相对于衬底的第二表面具有至少约50%的选择率,这对于一些特定的应用来说可能是足够选择性的。在一些实施方案中,衬底的第一表面上的沉积相对于衬底的第二表面具有至少约10%的选择率,这对于一些特定的应用来说可能是足够选择性的。

[0050] 钝化层的选择性沉积

[0051] 在一些实施方案中,钝化层相对于第二介电表面选择性地沉积在衬底的第一金属或金属性表面上以便促进或增强如本文所述氧化物在介电表面上相对于金属表面的后续选择性沉积。在钝化层的选择性沉积中,在一些实施方案中,第一有机反应物被汽化以形成第一反应物蒸气。被气化的反应物在标准温度和压力条件(室温和大气压)下可为液体或固体。在一些实施方案中,被气化的反应物包含有机前体,如胺,例如二胺,如1,6-二氨基己烷(DAH),或另一有机前体,如二酸酐,例如均苯四酸二酐(PMDA)。然后将衬底暴露于第一反应物蒸气并选择性地沉积有机膜。所述方法可包括额外的步骤,并可重复。例如,如下文所述,在一些实施方案中,采用两种反应物来相对于介电表面选择性地在金属表面上沉积钝化层。

[0052] 在一些实施方案中,有机膜包含聚合物。在一些实施方案中,沉积的聚合物为聚酰亚胺。在一些实施方案中,沉积的聚合物为聚酰胺。沉积的聚合物的其他实例包括二聚体、三聚体、聚氨酯、聚硫脲、聚酯、聚亚胺、其他聚合物形式或上述材料的混合物。

[0053] 在一些实施方案中,提供包含第一导电表面例如金属或金属性表面和第二介电表面的衬底并在沉积循环中交替且依次地暴露于第一气相反应物和第二气相反应物。

[0054] 在一些实施方案中,第一前体暴露时间为约0.01秒至约60秒、约0.05秒至约30秒、约0.1秒至约10秒或约0.2秒至约5秒。本领域技术人员可基于具体情况容易地确定最佳暴露时间。在其中可能使用间歇式反应器的一些实施方案中,可采用大于60秒的暴露时间。

[0055] 在一些实施方案中,第二前体暴露时间为约0.01秒至约60秒、约0.05秒至约30秒、约0.1秒至约10秒或约0.2秒至约5秒。本领域技术人员可基于具体情况容易地确定最佳暴露时间。在其中可能使用间歇式反应器的一些实施方案中,可采用大于60秒的暴露时间。

[0056] 在一些实施方案中,可重复沉积循环直至在金属表面上选择性地沉积了所需厚度的有机膜。

[0057] 上述工艺可使用各种反应物。例如,在一些实施方案中,第一前体或反应物为有机反应物如二胺,例如1,6-二氨基己烷(DAH),或具有两个反应性基团的任何其他单体。

[0058] 在一些实施方案中,第二反应物或前体也为能够在沉积条件下与第一反应物的吸附物种反应的有机反应物。例如,第二反应物可为酸酐,如呋喃-2,5-二酮(马来酸酐),或更

特别地二酐,例如均苯四酸二酐(PMDA),或具有两个将与第一反应物反应的反应性基团的任何其他单体。

[0059] 在一些实施方案中,使衬底在与第二前体接触之前与第一前体接触。因此,在一些实施方案中,使衬底在与另一前体接触之前与胺如二胺、例如1,6-二氨基己烷(DAH)接触。然而,在一些实施方案中,可使衬底在与第一前体接触之前与第二前体接触。因此,在一些实施方案中,使衬底在与另一前体接触之前与酸酐如呋喃-2,5-二酮(马来酸酐)或更特别地二酐例如均苯四酸二酐(PMDA)接触。

[0060] 尽管上述工艺始于使衬底与第一气相前体接触,但在其他实施方案中,工艺可始于使衬底与第二气相前体接触。技术人员应理解,衬底与第一前体和第二前体的接触在本文所述工艺中是可互换的。

[0061] 在一些实施方案中,可使用不同的反应物来调整膜性质。例如,可使用4,4'-氧二苯胺或1,4-二氨基苯代替1,6-二氨基己烷来沉积聚酰亚胺膜以获得具有更多芳香性和提高的耐干蚀刻性的更刚性结构。

[0062] 在一些实施方案中,反应物不含金属原子。在一些实施方案中,反应物不含半金属原子。在一些实施方案中,反应物之一包含金属或半金属原子。在一些实施方案中,反应物含有碳和氢及以下元素中的一种或多种:N、O、S、P或卤素如Cl或F。在一些实施方案中,第一反应物可包含例如己二酰氯(AC)。

[0063] 钝化层的沉积条件可随所选反应物而异并可在选择时优化。在一些实施方案中,反应温度可选自约80°C至约250°C的范围。在例如其中选择性地沉积的有机膜包含聚酰亚胺的一些实施方案中,反应温度可选自约170°C至约210°C的范围。在例如其中选择性地沉积的有机膜包含聚酰胺的一些实施方案中,反应温度可选自约80°C至约150°C的范围。在其中选择性地沉积的有机膜包含聚酰亚胺的一些实施方案中,反应温度可高于约160°C、180°C、190°C、200°C或210°C。在其中选择性地沉积的有机膜包含聚酰胺的一些实施方案中,反应温度可高于约80°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C或150°C。

[0064] 在一些实施方案中,选择性地沉积或形成的有机膜不含金属原子。在一些实施方案中,选择性地沉积或形成的有机膜不含半金属原子。在一些实施方案中,选择性地沉积或形成的有机膜含有金属或半金属原子。在一些实施方案中,选择性地沉积或形成的有机膜含有碳和氢及以下元素中的一种或多种:N、O、S或P。

[0065] 在一些实施方案中,用于形成有机钝化层的选择性沉积中的反应物可具有通式:

[0066] (1) $R^1(NH_2)_2$

[0067] 其中 R^1 可为包含1-5个碳原子、2-5个碳原子、2-4个碳原子、5个或更少碳原子、4个或更少碳原子、3个或更少碳原子、或2个碳原子的脂族碳链。在一些实施方案中,反应物或前体中的碳原子之间的键可为单键、双键、三键或它们的一些组合。因此,在一些实施方案中,反应物可包含两个氨基基团。在一些实施方案中,反应物的氨基基团可占据脂族碳链上的一个或两个末端位置。然而,在一些实施方案中,反应物的氨基基团可不占据脂族碳链上的任一末端位置。在一些实施方案中,反应物可包含二胺。在一些实施方案中,反应物可包含选自1,2-二氨基乙烷(1)、1,3-二氨基丙烷(1)、1,4-二氨基丁烷(1)、1,5-二氨基戊烷(1)、1,2-二氨基丙烷(1)、2,3-丁二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺(1)的有机前体。

[0068] 在一些实施方案中,用于形成有机钝化层的选择性沉积工艺中的反应物可具有通

式：



[0070] 其中 R^2 可为包含1-3个碳原子、2-3个碳原子、或者3个或更少碳原子的脂族碳链。在一些实施方案中，反应物或前体中的碳原子之间的键可为单键、双键、三键或它们的一些组合。在一些实施方案中，反应物可包含氯化物。在一些实施方案中，反应物可包含二酰氯。在一些实施方案中，反应物可包含选自草酰氯(I)、丙二酰氯和富马酰氯的有机前体。

[0071] 在一些实施方案中，反应物包含选自1,4-二异氰酸根合丁烷或1,4-二异氰酸根合苯的有机前体。在一些实施方案中，反应物包含选自对苯二甲酰二氯、烷基二酰二氯如己二酰二氯、辛二酰二氯、壬二酰二氯、癸二酰二氯或对苯二甲酰二氯的有机前体。在一些实施方案中，反应物包含选自1,4-二异硫氰酸根合苯或对苯二甲醛的有机前体。在一些实施方案中，被气化的反应物也可为二胺，如1,4-二氨基苯、癸烷-1,10-二胺、4-硝基苯-1,3-二胺、4,4'-氧二苯胺或乙二胺。在一些实施方案中，反应物可为羧酸，例如烷基-、烯基-、烷二烯基-二羧酸或三羧酸，如乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸或丙烷-1,2,3-三羧酸。在一些实施方案中，反应物可为芳族羧酸或二羧酸，如苯甲酸、苯-1,2-二羧酸、苯-1,4-二羧酸或苯-1,3-二羧酸。在一些实施方案中，反应物可包含一个或多个键合到烃的OH-基团。在一些实施方案中，反应物可选自二醇、三醇、氨基苯酚如4-氨基苯酚、苯-1,4-二醇或苯-1,3,5-三醇。在一些实施方案中，反应物可为8-喹啉醇。在一些实施方案中，反应物可包含烯基氯硅烷，像烯基三氯硅烷，如7-辛烯基三氯硅烷。

[0072] 在金属表面上选择性沉积有机钝化层之后，可如本文所述相对于金属表面选择性地在介电表面上沉积氧化物。

[0073] SiOC和SiOCN的沉积

[0074] 如上文所提及，在一些实施方案中，相对于金属或金属性表面选择性地在介电表面上沉积SiOC。可例如如本文所述或如美国专利申请号15/588,026中所述沉积SiOC，该专利申请以引用方式并入本文。

[0075] 在一些实施方案中，相对于金属或金属性表面选择性地在介电表面上沉积SiOCN。可例如如本文所述或如美国专利申请号14/939,984或15/342,943中所述沉积SiOCN，这些专利申请中的每一者以引用方式并入本文。

[0076] 在一些实施方案中，相对于金属或金属性表面选择性地在介电表面上沉积SiOSC。可例如如本文所述或如美国专利申请号62/502,118中所述沉积SiOSC，该专利申请以引用方式并入本文。

[0077] 为方便和简单起见，碳氧化硅膜的化学式在本文中通常以SiOC提及。如本文所用，SiOC无意限制、约束或限定键合或化学状态，例如膜中Si、O、C和/或任何其他元素中任一种的氧化态。进一步地，在一些实施方案中，SiOC薄膜可包含除Si、O和C外的一种或多种元素。例如，在一些实施方案中，按原子计(at %)，可沉积包含约0%至约10%氮的SiOCN膜。在一些实施方案中，按原子计，可沉积包含约0至约20%硫的SiOSC膜。

[0078] 在一些实施方案中，按原子计，SiOC可包含约0%至约30%的碳。在一些实施方案中，按原子计，SiOC膜可以包含约0%至约70%的氧。在一些实施方案中，按原子计，SiOC膜可以包含约0%至约50%的硅。

[0079] 为简单起见,除非另有指明,否则本文所提供的所有原子百分比(即at%)值不包括氢,因为难以准确地以定量方式分析氢。然而,在一些实施方案中,如果有可能以合理的精确度分析氢,那么膜的氢含量小于约20at%、小于约10at%或小于约5at%。在一些实施方案中,按原子计(at%),沉积的SiOC薄膜可以包含最高约70%的氧。在一些实施方案中,按原子计,SiOC膜可以包含约10%至约70%、约15%至约50%或约20%至约40%的氧。在一些实施方案中,按原子计,SiOC膜可以包含至少约20%、约40%或约50%的氧。

[0080] 在一些实施方案中,按原子计(at%),沉积的SiOC薄膜可含有至多约40%的碳。在一些实施方案中,按原子计,SiOC膜可以包含约0.1%至约40%、约0.5%至约40%、约1%至约30%或约5%至约20%的碳。在一些实施方案中,按原子计,SiOC膜可以包含至少约1%、约10%或约20%的碳。

[0081] 在一些实施方案中,按原子计(at%),沉积的SiOC薄膜可含有至多约50%的硅。在一些实施方案中,按原子计,SiOC膜可以包含约10%至约50%、约15%至约40%或约20%至约35%的硅。在一些实施方案中,按原子计,SiOC膜可以包含至少约15%、约20%、约25%或约30%的硅。

[0082] 在一些实施方案中,按原子计(at%),沉积的SiOC薄膜可含有至多约40%的硫。在一些实施方案中,按原子计,SiOC膜可以包含约0.01%至约40%、约0.1%至约40%、约0.5%至约30%或约1%至约20%的硫。在一些实施方案中,按原子计,SiOC膜可包含至少约1%、约10%或约20%的硫。在一些实施方案中,沉积的SiOC膜不含可观量的氮。然而,在一些实施方案中,沉积包含氮的SiOC膜。在一些实施方案中,沉积的SiOC膜包含小于约30at%、小于约20at%、小于约15at%、小于约10at%、小于约5at%的氮、小于约1%的氮或小于约0.1at%的氮。在一些实施方案中,SiOC薄膜不含氮。

[0083] 如上文所讨论,在一些实施方案中,SiOC膜可包含Si-C键和/或Si-O键。在一些实施方案中,SiOC膜可以另外包含Si-N键。在一些实施方案中,SiOC膜可以另外包含Si-S键。在一些实施方案中,SiOC膜可以包含Si-C键和Si-O键并且可以不含Si-N键。在一些实施方案中,SiOC膜可以包含Si-N键和Si-O键并且可以不含Si-C键。在一些实施方案中,SiOC膜可以包含Si-N键和Si-C键并且可以不含Si-O键。在一些实施方案中,SiOC膜可以包含Si-S键、Si-C键和Si-O键并且可以不含Si-N键。在一些实施方案中,SiOC膜可以包含Si-S键和Si-C键,并且可以不含Si-O键。在一些实施方案中,SiOC膜可以包含Si-S键和Si-O键并且可以不含Si-C键。在一些实施方案中,SiOC膜可以包含比Si-C键更多的Si-O键,例如Si-O键与Si-C键之比可以是约1:1至约10:1。在一些实施方案中,沉积的SiOC膜可以包含SiN、SiO、SiC、SiCN、SiON、SiOSC、SiSC、SiOS和/或SiOC中的一种或多种。

[0084] 在一些实施方案中,使用等离子体增强ALD(PEALD)工艺来沉积SiOC膜。如上文所提及,在一些实施方案中,PEALD工艺不包含氧等离子体或包含氧物种的等离子体。简言之,将衬底或工件置于反应室中并经受交替重复的表面反应。在一些实施方案中,通过重复自限性ALD循环来形成SiOC薄膜。在一些实施方案中,为了形成SiOC膜,每个ALD循环包括至少两个不同的阶段。反应物与衬底的接触和从衬底的去除可被视为一个阶段。

[0085] 在第一阶段,包含硅的气相第一反应物接触衬底并在介电表面上形成不超过约一个单层。这种反应物在本文中也称为“硅前体”、“含硅前体”或“硅反应物”并可以是例如(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷(APTMS)、双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷(BTESE)或3-甲氧基丙基三

甲氧基硅烷(MPTMS)。在一些实施方案中,第一反应物既包含硅又包含氧。

[0086] 在第二阶段,包含反应性物种的第二反应物接触衬底并可在介电表面上将吸附的硅转化为SiOC。如上文所讨论,在一些实施方案中,第二反应物包含氢等离子体,如H₂/Ar等离子体、氮等离子体和/或在惰性气体中生成的等离子体。

[0087] 在一些实施方案中,第二反应物包含氢自由基、氢原子和/或氢等离子体。第二反应物可包含不为氢前体的其他物种。在一些实施方案中,第二反应物可包含一种形式或另一形式的氮等离子体、氮自由基或原子氮。在一些实施方案中,第二反应物可包含来自惰性气体如He、Ne、Ar、Kr或Xe的物种,例如呈自由基的形式、以等离子体形式或以元素形式。来自稀有气体的这些反应性物质不一定会将材料加到所沉积的膜上,但是在一些情况下可以有助于膜生长以及有助于等离子体的形成和点火。

[0088] 在一些实施方案中,用来形成等离子体的气体可在整个沉积过程中不断地流动但仅间歇地活化。

[0089] 在一些实施方案中,用来形成等离子体的气体不包含氧。在一些实施方案中,吸附的硅前体不与由来自氧的等离子体生成的反应性物质接触。在一些实施方案中,包含反应性物质的第二反应物在不含氧的气体中生成。例如,在一些实施方案中,第二反应物可以包括在不含氧的气体中生成的等离子体。在一些实施方案中,第二反应物可在包含不到约1原子%(at%)的氧、不到约0.1at%的氧、不到约0.01at%的氧、或不到约0.001at%的氧的气体中生成。

[0090] 在一些实施方案中,用来形成等离子体的气体不包含氮。在一些实施方案中,吸附的硅前体不与由来自氮的等离子体生成的反应性物质接触。在一些实施方案中,包含反应性物质的第二反应物在不含氮的气体中生成。例如,在一些实施方案中,第二反应物可以包括在不含氮的气体中生成的等离子体。

[0091] 然而,在一些实施方案中,用来形成等离子体的气体可包含氮。在一些其他实施方案中,第二反应物可以包含氮自由基、氮原子和/或氮等离子体。在一些实施方案中,第二反应物可以在包含低于约25原子%(at%)的氮、低于约20at%的氮、低于约15at%的氮、低于约10at%的氮、低于约5at%的氮、低于约1at%的氮、低于约0.1at%的氮、低于约0.01at%的氮或低于约0.001at%的氮的气体中生成。在一些实施方案中,第二反应物可以在包含氢和氮的气体中生成,例如第二反应物可以包含H₂和N₂。在一些实施方案中,第二反应物可以在具有小于约20%、小于约10%或小于约5%的N₂与H₂比(N₂/H₂)的气体中生成。

[0092] 在一些实施方案中,用来形成等离子体的气体不包含氮或氧。在一些实施方案中,吸附的硅前体不与由来自氮或氧的等离子体生成的反应性物质接触。在一些实施方案中,包含反应性物质的第二反应物在不含氮或氧的气体中生成。例如,在一些实施方案中,第二反应物可以包括在不含氮或氧的气体中生成的等离子体。

[0093] 可根据需要增加另外的阶段并可去除阶段以调节选择性地沉积在介电表面上的最终膜的组成。

[0094] 在用于沉积SiOC膜的一些实施方案中,一个或多个沉积循环通过使衬底与硅前体、然后是第二等离子体反应物接触开始。在其他实施方案中,沉积可通过使衬底与第二等离子体反应物、然后是硅前体接触开始。

[0095] 过量的反应物和反应副产物(如果有的话)在反应物接触阶段之间从衬底附近、特

别是从衬底表面去除。在一些实施方案中,通过例如在反应物接触阶段之间吹扫反应室,例如通过用惰性气体吹扫,而从衬底表面去除过量的反应物和反应副产物(如果有的话)。每种反应物的流量和接触时间都是可调的,就像去除步骤一样,从而使得可以控制膜的质量和各种性质。

[0096] 在一些实施方案中,在每个沉积循环过程中或在整个PEALD工艺过程中连续地向反应室提供气体,并通过在反应室中或反应室上游的气体中生成等离子体来提供反应性物种。在一些实施方案中,气体包含氢。在一些实施例中,所述气体包含氮气。在一些实施方案中,该气体可以包括惰性气体,例如氦或氩。流动的气体还可以用作第一反应物的吹扫气体和/或第二反应物(或反应性物质)。

[0097] 重复沉积循环直至在介电表面上获得具有所需厚度的SiOC膜。在一些实施方案中,沉积参数,如前体流率、接触时间、去除时间和/或反应物本身,可在PEALD工艺过程中的一个或多个沉积循环中变化以获得具有所需特性的膜。

[0098] 在一些实施方案中,使衬底的表面与反应物接触。在一些实施方案中,向含有衬底的反应空间提供反应物的脉冲。术语“脉冲”可以理解为包括将反应物供给到反应室中持续预定的时间量。术语“脉冲”不限制脉冲的长度或持续时间,并且脉冲可以是任何时间长度。在一些实施方案中,将衬底移到含有反应物的反应空间。在一些实施方案中,随后将衬底从含有第一反应物的反应空间移动到含有第二反应物的第二不同反应空间。

[0099] 在一些实施方案中,首先使衬底与硅反应物接触。在初始表面终止之后,如果需要或期望的话,则使衬底与第一硅反应物接触。根据一些实施方案,第一反应物脉冲包含载气流和与介电表面反应性的挥发性硅物种,如APTMS或MPTMS。相应地,硅物种吸附到介电表面上。

[0100] 在一些实施方案中,硅反应物与表面接触约0.05秒至约5.0秒、约0.1秒至约3秒或约0.2秒至约1.0秒。本领域技术人员可以基于特定情况容易地确定最佳接触时间。

[0101] 在使约一分子层的含硅物种吸附在衬底表面上的足够时间后,从衬底表面去除过量的第一硅反应物和反应副产物(如果有的话)。在一些实施方案中,去除过量的反应物和反应副产物(如果有的话)可以包括吹扫反应室。在一些实施方案中,反应室可以通过以下方式吹扫:停止第一反应物的流动,同时继续使载气或吹扫气体流动足够的时间以扩散或吹扫反应空间中的过量反应物和反应物副产物(如果有的话)。在一些实施方案中,借助于惰性气体如氮气或氩气吹扫过量的第一前体。在一些实施方案中,可将衬底从包含第一反应物的反应空间移动到第二不同的反应空间。在一些实施方案中,去除第一反应物持续约0.1秒至约10秒、约0.3秒至约5秒或约0.3秒至约1秒。硅反应物的接触和去除可被认为是PEALD循环的第一阶段或硅阶段。

[0102] 在第二阶段,向工件提供包含反应性物种如氢等离子体的第二反应物。等离子体可在反应室中或在远程等离子体发生器中生成并提供给反应室。例如,氢等离子体可通过在反应室中或在反应室上游在氢中生成等离子体而形成,例如通过使氢(H_2)流过远程等离子体发生器。

[0103] 在一些实施方案中,在流动的 H_2 气中生成等离子体。在一些实施方案中, H_2 流量可为约0.1至约0.4s1pm。如上文所提及,在一些实施方案中,还可引入惰性气体,如Ar。在一些实施方案中,Ar共流可例如为约2s1pm。

[0104] 在一些实施方案中,在等离子体被点燃或者形成氢原子或自由基之前向反应室提供H₂。在一些实施方案中,将H₂连续地提供给反应室,并且在需要时产生或供应含氢等离子体、原子或自由基。

[0105] 在一些实施方案中,在流动的N₂气中生成等离子体。在一些实施方案中,N₂流量可为约0.1至约0.4s1pm。如上文所提及,在一些实施方案中,还可引入惰性气体,如Ar。在一些实施方案中,Ar共流可例如为约2s1pm。

[0106] 在一些实施方案中,在等离子体被点燃或者形成氢原子或自由基之前向反应室提供N₂。在一些实施方案中,向反应室连续地提供N₂并在需要时产生或供应含氮等离子体、原子或自由基。

[0107] 通常,例如包含氢等离子体的第二反应物与衬底接触约0.1秒至约10秒。在一些实施方案中,第二反应物(例如含氢等离子体)与衬底接触约0.1秒至约10秒、0.5秒至约5秒或0.5秒至约2.0秒。然而,取决于反应器类型、衬底类型及其表面积,第二反应物接触时间可以甚至长于约10秒。在一些实施方案中,接触时间可以是分钟级的。本领域技术人员可以基于特定情况容易地确定最佳接触时间。

[0108] 在一些实施方案中,第二反应物以两个或更多个不同的脉冲提供,而不在任何两个或更多个脉冲之间引入另一反应物。例如,在一些实施方案中,以两个或更多个顺序脉冲提供诸如含氢等离子体的等离子体,而不在顺序脉冲之间引入Si前体。在一些实施方案中,在提供等离子体期间,通过以下方式来产生两个或更多个顺序等离子体脉冲:提供第一时间段的等离子体放电;将等离子体放电熄灭第二时间段,例如约0.1秒至约10秒、约0.5秒至约5秒或约1.0秒至约4.0秒;以及在引入另一前体或在去除步骤之前,例如在Si前体或吹扫步骤之前,再次激发等离子体放电第三时间段。另外的等离子体脉冲可以按相同的方式引入。在一些实施方案中,在每个脉冲中等离子体被点燃等同的时间段。

[0109] 在一些实施方案中,等离子体例如含氢或氮的等离子体可通过在一些实施方案中施加约10W至约5000W、约10W至约2000W、约50W至约1000W、约300W至约500W、约100W至约500W、或约30W至约100W的RF功率来生成。在一些实施方案中,用于生成含氮等离子体的等离子体功率可为约10W至约5000W、约50W至约1,500W、约70W至约1200W、约80W至约1,000W、约10W至约500W、或约300W至约500W。在一些实施方案中,RF功率密度可以是约0.02W/cm²至约2.0W/cm²,或约0.05W/cm²至约1.5W/cm²。RF功率可以施加到在等离子体接触时间期间流动的、连续流过反应室的和/或流过远程等离子体发生器的第二反应物。因此,在一些实施方案中,等离子体原位生成,而在其他实施方案中,等离子体远程生成。在一些实施例中,利用喷头反应器并在基座(衬底位于其上)和喷头板之间产生等离子体。在一些实施方案中,基座和喷头板之间的距离为约0.1cm至约20cm、约0.5cm至约5cm或约0.8cm至约3.0cm。

[0110] 在足以使先前吸附的分子层为等离子体脉冲完全饱和并与之反应的时间之后,从衬底表面去除任何过量的反应物和反应副产物。

[0111] 在一些实施方案中,去除过量的反应物和反应副产物(如果有的话)可包括吹扫反应室。在一些实施方案中,反应室可以通过以下方式吹扫:停止第二反应物的流动,同时继续使载气或吹扫气体流动足够的时间以扩散或吹扫反应空间中的过量反应物和反应物副产物(如果有的话)。在一些实施方案中,借助于在整个PEALD循环中流动的惰性气体如氮气或氩气来吹扫过量的第二前体。在一些实施方案中,可将衬底从包含第二反应物的反应空

间移动到不同的反应空间。在一些实施方案中,去除可以为约0.1秒至约10秒、约0.1秒至约4秒或约0.1秒至约0.5秒。反应性物种接触和去除一起为SiOCN原子层沉积循环中的第二反应性物种阶段。

[0112] 这两个阶段一起为一个ALD循环,重复该循环以形成具有所需厚度的SiOC薄膜。

[0113] 根据本公开的一些实施方案,PEALD反应可在约25°C至约700°C、约50°C至约600°C、约20°C至约200°C、约75°C至约450°C、或约90°C至约300°C的范围内的温度下进行。在一些实施方案中,沉积温度为约100°C至约200°C。在一些实施例中,最佳反应器温度可能受最大允许热预算限制。因此,在一些实施方案中,反应温度为约300°C至约400°C。在一些应用中,最高温度在约400°C左右,并因此PEALD工艺在该反应温度下运行。

[0114] 根据本公开的一些实施方案,加工过程中反应室的压力保持在约0.01托至约50托或约0.1托至约10托下。在一些实施方案中,反应室的压力大于约6托或约20托。在一些实施方案中,SiOCN沉积工艺可在约1托至约500托、约1托至约20托、约2托至约10托、约20托至约50托、或约20托至约30托的压力下进行。

[0115] 在一些实施方案中,在约0.1托或更大、或1托或更大的压力下进行氧化物沉积。在一些实施方案中,压力可至高约760托、至高约500托或至高约50托。

[0116] 根据一些实施方案,通过包括至少一个循环的PEALD沉积工艺在反应空间中选择性地在衬底上的介电表面上沉积SiOC或SiOCN薄膜,其中所述循环包括:

[0117] 使衬底与硅反应物接触使得硅物种吸附到衬底的表面上;

[0118] 从衬底表面去除过量的硅反应物和反应副产物(如果有的话);

[0119] 使衬底与包含由等离子体生成的反应性物种如包含氢或氮的反应性物种的第二反应物接触;

[0120] 从衬底表面去除过量的第二反应物和反应副产物(如果有的话);和

[0121] 任选地重复所述接触和去除步骤以形成所需厚度和组成的SiOC或SiOCN薄膜。

[0122] 在当前公开的用于形成SiOC和SiOCN的PEALD工艺中可使用多种不同的合适的Si前体。

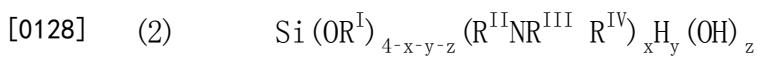
[0123] 在一些实施方案中,适于通过PEALD工艺沉积SiOCN的至少一些Si前体具有以下通式:

[0124] (1) $\text{Si}(\text{OR}^{\text{I}})_{4-\text{x}}(\text{R}^{\text{II}}\text{NR}^{\text{III}}\text{R}^{\text{IV}})^{\text{x}}$

[0125] 其中,x=1-4,R^I可以是独立地选择的烷基基团,R^{II}可以是独立地选择的烃基团,R^{III}和R^{IV}可以是独立地选择的烷基基团和/或氢。在一些实施方案中,R^I和R^{II}为C₁-C₃烷基配体,如甲基、乙基、正丙基或异丙基。在一些实施方案中,R^I可以是C₁-C₄烷基配体,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基或叔丁基。在一些实施方案中,R^{II}不是C₃烃。在一些实施方案中,R^{II}是C₁-C₂烃或C₄-C₆烃。在一些实施方案中,R^{II}可以是不饱和烃,如含有一个或多个双键的烃。在一些实施方案中,R^{II}可以是其中一个氢被去除的烷基。在一些实施方案中,R^{III}和R^{IV}是氢。在一些实施方案中,R^I是甲基,R^{II}是正丙基,R^{III}是氢,R^{IV}是氢,并且x=1。

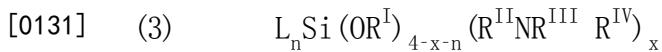
[0126] 例如,Si前体可具有下式(以更详细的方式书写以显示键合):(R^I-O-)_{4-x}Si(-R^{II}-NR^{III}R^{IV})_x,其中x=1-4,R^I可以是独立选择的烷基,R^{II}可以是独立选择的烃,并且R^{III}和R^{IV}可以是独立选择的烷基和/或氢。

[0127] 根据一些实施方案,一些Si前体可具有以下通式:



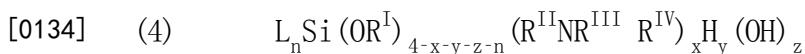
[0129] 其中, $\text{x}=1-4$, $\text{y}=0-3$, 并且 $\text{z}=0-3$, R^{I} 和 R^{II} 可以是独立地选择的烷基基团, R^{II} 可以是独立地选择的烃基团, R^{III} 和 R^{IV} 可以是独立地选择的烷基基团和/或氢。在一些实施方案中, R^{II} 可以是不饱和烃, 如含有一个或多个双键的烃。在一些实施方案中, R^{II} 可以是其中一个氢被去除的烷基。

[0130] 根据一些实施方案, 一些Si前体可具有以下通式:



[0132] 其中, $n=1-3$, $\text{x}=0-3$, R^{I} 可以是独立地选择的烷基基团, R^{II} 可以是独立地选择的烃, R^{III} 和 R^{IV} 可以是独立地选择的烷基基团和/或氢, L 是独立地选择的烷基基团或卤素。在一些实施方案中, R^{II} 可以是不饱和烃, 如含有一个或多个双键的烃。在一些实施方案中, R^{II} 可以是其中一个氢被去除的烷基。

[0133] 根据一些实施方案, 一些Si前体可具有以下通式:



[0135] 其中, $n=0-3$, $\text{x}=1-4$, $\text{y}=0-3$, $\text{z}=0-3$, R^{I} 可以是独立地选择的烷基基团, R^{II} 可以是独立地选择的烃, R^{III} 和 R^{IV} 可以是独立地选择的烷基基团和/或氢, L 是独立地选择的烷基基团或卤素。在一些实施方案中, R^{II} 可以是不饱和烃, 如含有一个或多个双键的烃。在一些实施方案中, R^{II} 可以是其中一个氢被去除的烷基。

[0136] 根据一些实施方案, 一些Si前体可具有以下通式:



[0138] 其中, $\text{x}=1-4$, R^{I} 可以是独立地选择的烷基基团, R^{II} 可以是独立地选择的烃。在一些实施方案中, R^{I} 和 R^{II} 为 C_1-C_3 烷基配体, 如甲基、乙基、正丙基或异丙基。在一些实施方案中, R^{I} 是甲基, R^{II} 是正丙基并且 $\text{x}=1$ 。

[0139] 在一些实施方案中, R^{II} 可以是不饱和烃, 如含有一个或多个双键的烃。在一些实施方案中, R^{II} 可以是其中一个氢被去除的烷基。

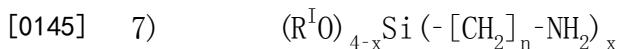
[0140] 根据一些实施方案, 一些Si前体可具有以下通式:



[0142] 其中, R^{I} 可以是独立地选择的烷基基团, R^{II} 可以是独立地选择的烃。

[0143] 在一些实施方案中, R^{I} 和 R^{II} 为 C_1-C_3 烷基配体, 如甲基、乙基、正丙基或异丙基。在一些实施方案中, R^{II} 可以是不饱和烃, 如含有一个或多个双键的烃。在一些实施方案中, R^{II} 可以是其中一个氢被去除的烷基。

[0144] 根据一些实施方案, 一些Si前体可具有以下通式:



[0146] 其中, $\text{x}=1-4$, $\text{n}=1-5$, R^{I} 可以是独立地选择的烷基基团。在一些实施方案中, R^{I} 是 C_1-C_4 烷基配体, 例如甲基、乙基、正丙基或异丙基。在一些实施方案中, R^{I} 是甲基, 并且 $\text{x}=1$ 。

[0147] 在一些实施方案中, 硅前体不包含卤素。在一些实施方案中, 硅前体可以包含至少一个氨基烷基配体。

[0148] 根据一些实施方案, 合适的硅前体可包含至少一个通过碳与硅键合并含有至少一个附连至碳链的 NH_2 -基团的配体, 例如氨基烷基配体。根据一些实施方案, 合适的硅前体可以包含至少一个通过碳与硅键合并且含有附连至碳链的 NH_2 基团的配体, 例如氨基烷基配

体，并且还可以包含至少一个通过氧原子键合到硅并且其中烷基键合到氧的配体，例如醇盐配体。根据一些实施方案，合适的硅前体可包含至少一个通过碳与硅键合并含有至少一个NR^{III}R^{IV}-基团的配体，其中R^{III}和R^{IV}可以是独立地选择的附连至碳链的烷基基团和/或氢，例如氨基烷基配体。根据一些实施方案，合适的硅前体可以包含至少一个通过碳与硅键合的配体，并且在该配体中，至少一个氮与碳键合。此外，通过碳与硅键合并且其中至少一个氮与碳键合的一个配体可以包含与氮键合的氢。根据一些实施方案，除了通过碳与硅键合的配体之外，合适的硅前体还可以包含烷氧基配体，例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基或叔丁氧基配体。根据包括上述一些式的一些实施方案，合适的硅前体包含通过碳与硅键合的碳链，并且其中存在附连至碳链的氨基例如烷基氨基或-NH₂基团，并且碳链是直链、支链或环状的仅含碳和氢的C1-C6烃、C2-C6烃或C2-C4烃。在一些实施方案中，碳链可以是不饱和的并且包含双碳-碳键。在一些其他实施方案中，碳链可以包含除碳和氢之外的其他原子。

[0149] 在当前公开的用于形成SiOC的PEALD工艺中可使用多种不同的合适的Si前体。在一些实施方案中，合适的Si前体可不包含氮。在一些实施方案中，合适的Si前体可以包含硅烷。

[0150] 在一些实施方案中，用于形成SiOC的合适的Si前体可包含通过至少一个烃基团连接或键合到至少一个烃基团的两个Si原子。在一些实施方案中，合适的Si前体可以包含通过至少一个烷基连接或键合到至少一个烷基的两个Si原子。在一些实施方案中，合适的Si前体可以包含通过至少一个烷氧基连接或键合到至少一个烷氧基的两个Si原子。在一些实施方案中，合适的Si前体可以包含通过至少一个甲硅烷基连接或键合到至少一个甲硅烷基的两个Si原子。在一些实施方案中，合适的Si前体可以包含通过至少一个甲硅烷基醚基团连接或键合到至少一个甲硅烷基醚基团的两个Si原子。在一些实施方案中，合适的Si前体可以包含至少一个-SH基团，其中-SH可以键合到烷基链或硅原子。在一些实施方案中，合适的Si前体可以包含至少一个巯基。在一些实施方案中，合适的Si前体可以包含至少一个-R-SH结构，其中R可以是C₁-C₅烷基。在一些实施方案中，合适的Si前体可以包含烷基链上的至少一个-SH基团和键合到硅原子的一个或多个烷氧基。

[0151] 在一些实施方案中，合适的Si前体可包含至少一个附连或键合到一个或多个烷氧基基团的Si原子。在一些实施方案中，合适的Si前体可以包含至少一个附连或键合到一个或多个烷基的Si原子。在一些实施方案中，合适的Si前体可以包含至少一个附连或键合到至少烷基和烷氧基的Si原子。

[0152] 在一些实施方案中，适于通过PEALD工艺沉积SiOC的至少一些Si前体可包含具有以下通式的桥连烷氧基硅烷：

[0153] (1) (R^{II}O)₃Si-R^I-Si(OR^{II})₃

[0154] 其中，R^I和R^{II}中的每一个可以是独立地选择的烷基基团。在一些实施方案中，R^I和R^{II}中的每一个是独立地选择的C₁-C₅烷基配体，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基或戊基。

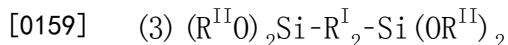
[0155] 根据一些实施方案，一些Si前体可包含具有以下通式的桥连烷氧基烷基硅烷：

[0156] (2) R^{III}_y(OR^{II})_xSi-R^I-Si(OR^{II})_xR^{III}_y

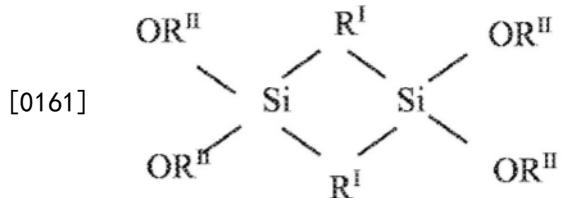
[0157] 其中，R^I、R^{II}和R^{III}中的每一个可以是独立地选择的烷基基团，并且x+y=3。在一些

实施方案中, R^I 和 R^{II} 中的每一个是独立地选择的 C_1-C_5 烷基配体, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基或戊基。在一些实施方案中, R^{III} 可以是独立选择的 C_1-C_8 烷基配体。

[0158] 根据一些实施方案, 一些 Si 前体可包含具有以下通式的环状烷氧基硅烷:

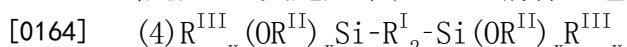


[0160] 式(3)可另选地由以下结构式表示:

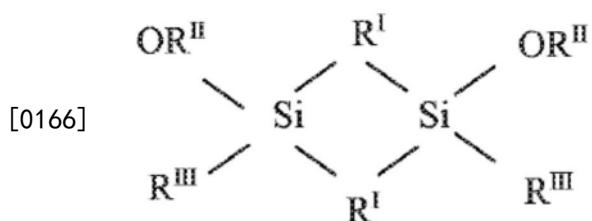


[0162] 其中, R^I 和 R^{II} 中的每一个可以是独立地选择的烷基基团。在一些实施方案中, R^I 和 R^{II} 中的每一个是独立地选择的 C_1-C_5 烷基配体, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基或戊基。

[0163] 根据一些实施方案, 一些 Si 前体可包含具有以下通式的环状烷氧基烷基硅烷:

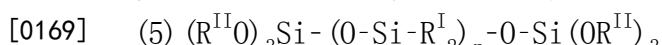


[0165] 式(4)可另选地由以下结构式表示:



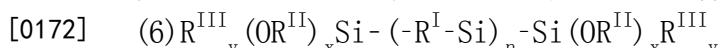
[0167] 其中, R^I 、 R^{II} 和 R^{III} 中的每一个可以是独立地选择的烷基基团, 并且 $x+y=2$ 。在一些实施方案中, R^I 和 R^{II} 中的每一个是独立地选择的 C_1-C_5 烷基配体, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基或戊基。在一些实施方案中, R^{III} 可以是独立选择的 C_1-C_8 烷基配体。

[0168] 根据一些实施方案, 一些 Si 前体可包含具有以下通式的线性烷氧基硅烷:



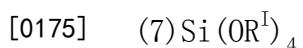
[0170] 其中, R^I 可以是独立地选择的烷基基团或氢, R^{II} 可以是独立地选择的烷基基团, 并且 $n=1-4$ 。在一些实施方案中, R^I 和 R^{II} 中的每一个是独立地选择的 C_1-C_5 烷基配体, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基或戊基。在一些实施方案中, R^I 可以是氢并且 R^{II} 可以是独立选择的 C_1-C_5 烷基配体。

[0171] 根据一些实施方案, 一些 Si 前体可包含具有以下通式的线性烷氧基硅烷:



[0173] 其中, R^I 、 R^{II} 和 R^{III} 中的每一个可以是独立地选择的烷基基团, $x+y=2$, 并且 n 可大于或等于 1。在一些实施方案中, R^I 和 R^{II} 独立地选自 C_1-C_5 烷基配体, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基或戊基。在一些实施方案中, R^{III} 可以是独立选择的 C_1-C_8 烷基配体。

[0174] 根据一些实施方案, 一些 Si 前体可包含具有以下通式的烷氧基硅烷:



[0176] 其中, R^I 可以是独立地选择的烷基基团。在一些实施方案中, R^I 可以是独立选择的 C_1-C_5 烷基配体, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基或戊基。

[0177] 根据一些实施方案,一些Si前体可包含具有以下通式的烷氧基烷基硅烷:

[0178] (8) $\text{Si}(\text{OR}^{\text{I}})_{4-x}\text{R}^{\text{II}}_x$

[0179] 其中, R^{I} 和 R^{II} 中的每一个可以是独立地选择的烷基基团, 并且 $x=1-3$ 。在一些实施方案中, R^{I} 可以是独立选择的 C_1-C_5 烷基配体, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基或戊基。在一些实施方案中, R^{II} 可以是独立选择的 C_1-C_8 烷基配体。

[0180] 根据一些实施方案,一些Si前体可包含不包含氮且具有以下通式的烷氧基硅烷:

[0181] (9) $\text{Si}(\text{OR}^{\text{I}})_{4-x}\text{R}^{\text{II}}_x$

[0182] 其中, R^{I} 可以是独立地选择的烷基基团, R^{II} 可以是包含碳、氢和/或氧但不包含氮的任何配体, 并且 $x=1-3$ 。在一些实施方案中, R^{I} 可以是独立选择的 C_1-C_5 烷基配体, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基或戊基。在一些实施方案中, R^{II} 可以包含例如烯基、炔基、苯基、羰基、醛、酯、醚、羧基、过氧基、氢过氧基、硫醇、丙烯酸根或甲基丙烯酸根配体。

[0183] 根据一些实施方案,一些Si前体可具有以下通式:

[0184] (10) $\text{Si}(\text{OR}^{\text{I}})_{4-x}\text{R}^{\text{II}}_x$

[0185] 其中, $x=0-3$, R^{I} 可以是独立地选择的 C_1-C_7 或 C_1-C_5 烷基配体, R^{II} 可以是独立地选择的由碳和/或氢和/或氧组成的配体。例如, 在一些实施方案中, R^{II} 可以是烷氧基烷基。在一些实施方案中, R^{II} 可以是例如烯基、炔基、苯基、羰基、醛、酯、醚、羧基、过氧基或氢过氧基。在一些实施方案中, 例如, R^{I} 是甲基, R^{II} 是3-甲氧基丙基配体, 并且 x 是1。

[0186] 根据一些实施方案,一些Si前体可具有以下通式:

[0187] (11) $(\text{R}^{\text{I}}\text{O})_{4-x}\text{Si}-(\text{R}^{\text{II}}-\text{O}-\text{R}^{\text{III}})_x$

[0188] 其中, $x=0-3$, R^{I} 和 R^{II} 中的每一个可以是独立地选择的 C_1-C_7 或 C_1-C_5 烷基配体, R^{III} 可以是独立地选择的由碳和/或氢和/或氧组成的配体。例如, 在一些实施方案中, R^{III} 可以是例如烯基、炔基、苯基、羰基、醛、酯、醚、羧基、过氧基或氢过氧基。在一些实施方案中, 例如, R^{I} 、 R^{II} 和 R^{III} 可各自为独立地选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基和叔丁基的基团。

[0189] 根据一些实施方案,一些Si前体可具有以下通式:

[0190] (12) $\text{Si}(\text{R}^{\text{I}})_{4-x-y}\text{R}^{\text{II}}_x\text{R}^{\text{III}}_y$

[0191] 其中, $x+y=0-4$, R^{I} 为具有1至5个碳原子的醇盐配体、或卤化物, R^{II} 为包含硫的任何配体, R^{III} 由巯基、硫化物、二硫化物、亚磺酰基、磺酰基、亚磺基、磺基、硫氰酸根、异硫氰酸根或硫代羰基官能团中的一个组成。在一些实施方案中, R^{I} 、 R^{II} 和 R^{III} 可以各自独立地选择。在一些实施方案中, R^{I} 可包含甲氧基配体, R^{II} 可包含3-巯基丙基, $x=1$ 且 $y=0$ 。也就是说, 在一些实施方案中, 一些Si前体可以包含 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{C}_3\text{H}_6\text{SH}$ 。在一些实施方案中, Si前体可包含巯基甲基甲基二乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷和/或3-巯基丙基三乙氧基硅烷。

[0192] 在一些实施方案中, 硅前体不包含卤素。在一些实施方案中, 硅前体不含氮。在一些实施方案中, 碳链可以是不饱和的并且包含双碳-碳键。在一些其他实施方案中, 碳链可以包含除碳和氢之外的其他原子。

[0193] 在一些实施方案中, 硅前体可包含双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷(BTESE)。在一些实施方案中, 硅前体可以包含3-甲氧基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS或 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$)。在一些实施方案中, 硅前体可包含(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷。

[0194] 在一些实施方案中，在ALD阶段期间，多于一种硅前体可同时接触衬底表面。在一些实施方案中，硅前体可包含多于一种的本文所述的硅前体。在一些实施方案中，在第一ALD循环中使用第一硅前体，并且在稍后的ALD循环中使用第二不同的ALD前体。在一些实施方案中，可在单个ALD阶段期间使用多种硅前体，例如以优化所沉积的膜的某些性质。在一些实施方案中，在沉积期间仅有一种硅前体可以接触衬底。在一些实施方案中，在沉积过程中可能只有一种硅前体和一种第二反应物或第二反应物的组合物。在一些实施方案中，在沉积过程中不存在金属前体。在一些实施方案中，硅前体不用作甲硅烷基化剂。在一些实施方案中，选择硅前体接触步骤的沉积温度和/或持续时间，使得硅前体不分解。在一些实施方案中，硅前体可能在硅前体接触步骤期间分解。在一些实施方案中，硅前体不含卤素，例如氯或氟。

[0195] 在一些实施方案中，第二反应物可包含由既具有N又具有H的化合物如NH₃和N₂H₄、N₂/H₂的混合物或具有N-H键的其他前体形成的反应性物种。在一些实施方案中，第二反应物可至少部分地由N₂形成。在一些实施方案中，第二反应物可以至少部分地由H₂和N₂形成，其中H₂和N₂以约100:1至约1:100、约20:1至约1:20、约10:1至约1:10、约5:1至约1:5和/或约2:1至约4:1并且在一些情况下1:1的流量比(H₂/N₂)提供。例如，用来沉积SiOCN的含氢等离子体可使用本文所述的一种或多种比率的N₂和H₂来生成。

[0196] 在一些实施方案中，第二反应物可由含有不到约1原子% (at %) 的氮、不到约0.1at %的氮、不到约0.01at %的氮、或不到约0.001at %的氮的气体生成。在一些实施方案中，第二反应物不含N₂、NH₃或N₂H₄。

[0197] 金属氧化物的沉积

[0198] 如上文所提及，在一些实施方案中，金属氧化物相对于金属或金属性表面选择性地沉积在介电表面上。金属氧化物可例如如本文所述或如美国专利申请号62/502,118中所述沉积，该专利申请以引用方式并入本文。

[0199] 在一些实施方案中，包含非SiOC的材料的薄膜可通过如本文所述的工艺选择性地沉积。例如，在一些实施方案中，金属氧化物膜可通过不包括氧等离子体或激发氧物种的PEALD工艺来选择性地沉积，基本上如上文针对SiOC和SiOCN所述但使用不同的第一前体。在这些实施方案中，使用不同的金属前体代替如本文所述的方法中的硅前体。在一些实施方案中，氧化钛、氧化铌、氧化钽、氧化钨、氧化铝或其他金属氧化物薄膜可通过如本文所述的PEALD工艺选择性地沉积。

[0200] 在一些实施方案中，金属氧化物膜可包含多于一种金属氧化物。不同的金属可以由相同的前体或者通过在一个或多个沉积循环中提供的两种或更多种不同的金属前体来提供。

[0201] 在一些实施方案中，既包含硅又包含金属的氧化物膜可如本文所述通过不包括氧等离子体或激发氧物种的PEALD工艺来选择性地沉积。在一些实施方案中，选择性地沉积既包含金属又包含硅的氧化物。在一些实施方案中，氧化物膜可以包含金属氧化物和氧化硅的混合物。在一些实施方案中，氧化物膜可以包含金属硅酸盐。例如，膜可包含氧化硅和一种或多种过渡金属氧化物，如ZrO₂、HfO₂或TiO₂、Al₂O₃、镧系元素 (+Sc+Y) 氧化物、Ta₂O₅或Nb₂O₅。

[0202] 在一些实施方案中，在如本文所述的工艺中使用金属前体连同硅前体。在一些实

施方案中,用于沉积金属氧化物的沉积循环和用于沉积氧化硅的沉积循环可在沉积工艺中以所选的比率提供以选择性地沉积具有所需组成的膜。

[0203] 在一些实施方案中,选择性沉积工艺可包括单个沉积循环,该单个沉积循环包括使衬底与第一金属前体、第二硅前体和第三等离子体反应物交替且依次地接触。金属和硅前体以及第三反应物可以如本文所述用于金属氧化物和硅氧化物的沉积。沉积循环可以从提供金属反应物、提供硅反应物或提供第三反应物开始。如本文所述,每种反应物的提供可由吹扫步骤分开,在吹扫步骤中从反应空间去除过量的反应物和反应副产物。在一些实施方案中,选择和/或调节金属前体和硅前体的比率以提供具有所需组成的混合金属氧化物膜。

[0204] 在一些实施方案中,用来通过本文所述的工艺沉积包含金属的氧化物膜的金属前体可包含挥发性化合物,所述挥发性化合物包含所需的金属和氧。表1中提供了通过如本文所述的不包括氧等离子体或激发氧物种的PEALD工艺来沉积金属氧化物膜所使用的示例性金属前体的列表。

[0205]

前体化合物	膜材料
乙醇铝(III)	Al_2O_3
乙醇铌(V)	Nb_2O_5
乙醇钽(V)	Ta_2O_5
乙醇钛(IV)	TiO_2
甲醇钛(IV)	TiO_2
异丙醇钛(IV) (TTIP)	$\text{TiO}(\text{CN})$
三甲氧基五甲基环戊二烯基钛	TiO_2
W(thd) 4	WO_x

[0206] 表1:用于沉积金属氧化物薄膜的前体

[0207] 在一些实施方案中,用来通过本文所述的工艺沉积金属氧化物膜的金属前体可包含下式的挥发性化合物:

[0208] $M(\text{OR}^I)_{x-y}\text{R}^{II}_y$

[0209] 其中, R^I 可以是独立地选择的烃基团,并且其中M为金属或Ge,例如过渡金属或Ge、Al、Ga、In、Sn、Pb、Bi、Sb,其中 $x+y$ 等于氧化态或金属原子的键数,例如3、4、5或6。在其中存在金属原子的双键或三键的一些实施方案中,当确定 $x+y$ 的值时,每个双键或三键可以被计算两次或三次。

[0210] 在一些实施方案中, R^{II} 可以是包含碳、氢、氮、卤素和/或氧的任何配体。在一些实施方案中,M是选自以下各项的过渡金属:Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Au、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir和Pt。

[0211] 在一些实施方案中,M为选自以下的过渡金属:Cu、Fe、Co、Ni。在一些实施方案中,M是选自以下各项的过渡金属:Au、Pt、Ir、Pd、Os、Ag、Re、Rh和Ru。

[0212] 在一些实施方案中, R^I 可以是独立地选择的C1-C5烷基配体,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基或戊基配体。在一些实施方案中, R^I 可以包含氧或氮或另一种杂原子。

[0213] 在一些实施方案中, R^{II} 可包含例如烯基、炔基、环烃、胺、烷基胺、苯基、羰基、醛、酯、醚、羧基、过氧基、氢过氧基、硫醇、丙烯酸根或甲基丙烯酸根配体。

[0214] 在一些实施方案中,上式的至少一种配体包含氧。在一些实施方案中,M也可以是1或2族金属元素。

[0215] 在一些实施方案中,用来通过本文所述的工艺沉积金属氧化物膜的金属前体可包含下式的挥发性化合物:

[0216] $M(OR^I)_x$,

[0217] 其中, R^I 可以是独立地选择的烷基基团,并且其中M为金属或Ge,例如过渡金属或Ge、Al、Ga、In、Sn、Pb、Bi、Sb,并且其中x等于氧化态或金属原子的键数,例如3、4、5或6。

[0218] 在其中存在金属原子的双键或三键的一些实施方案中,当确定x的值时,每个双键或三键可被计算两次或三次。

[0219] 在一些实施方案中, R^I 可以是独立地选择的C1-C5烷基配体,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基或戊基配体。

[0220] 在一些实施方案中,M为选自以下的过渡金属:Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Au、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir和Pt。在一些实施方案中,M是选自以下各项的过渡金属:Cu、Fe、Co、Ni。在一些实施方案中,M是选自以下各项的过渡金属:Au、Pt、Ir、Pd、Os、Ag、Re、Rh和Ru。在一些实施方案中,M可以是稀土元素,例如Sc、Y、La、Ce或Nd。

[0221] 在一些实施方案中,用来通过本文所述的工艺沉积金属氧化物膜的金属前体可包含至少一种多齿配体,如二齿配体,例如 β -二酮配体(acac、thd)或通过至少一个氧与金属原子键合的另一种多齿/二齿配体。在一些实施方案中,用于通过本文所述的方法沉积金属氧化物膜的金属前体可以包含环状配体,例如环戊二烯基配体。

[0222] 在一些实施方案中,用来通过本文所述的工艺沉积金属氧化物膜的金属前体可包含醇盐前体或醇盐配体。在一些实施方案中,用于通过本文所述的方法沉积金属氧化物膜的金属前体包含至少一个金属-氧键。在一些实施方案中,用于通过本文所述的方法沉积金属氧化物膜的金属前体不含金属-氧键,但在配体中包含氧。在一些实施方案中,金属前体包含金属或Ge,例如过渡金属或Ge、Al、Ga、In、Sn、Pb、Bi、Sb。在一些实施方案中,金属前体包含第1族或第2族金属元素。在一些实施方案中,M可以是稀土元素,例如Sc、Y、La、Ce或Nd。

[0223] 在一些实施方案中,根据本文所述的工艺,金属氧化物膜可被沉积在包含光刻胶或其他有机材料的衬底上。在一些实施方案中,可以将金属氧化物膜沉积在衬底上,否则该衬底可能会被包括氧等离子体的PEALD方法破坏。

[0224] 在一些实施方案中,金属氧化物膜相对于包含钝化层如有机钝化层的第二表面选择性地沉积在第一表面上。在一些实施方案中,金属氧化物沉积还可用来去除一些或全部钝化层。例如,金属氧化物膜可相对于金属或金属性表面选择性地沉积在第一介电表面上,其中所述金属或金属性表面可包含钝化层,如有机钝化层。

[0225] 在一些实施方案中,根据如本文所述的PEALD工艺沉积的金属氧化物膜可具有比通过包括氧等离子体或激发氧物种的PEALD工艺沉积的类似金属氧化物膜的耐湿法蚀刻性高的耐湿法蚀刻性。如本文所述,在一些实施方案中,可以通过在PEALD方法中从一定范围(例如,如本文关于SiOC的沉积所描述的范围)内选择等离子体功率来控制金属氧化物膜的形成,以便实现期望的阶梯覆盖率和/或WERR。也就是说,在一些实施方案中,用于控制如本文所述的SiOC膜形成的方法条件可用于控制金属氧化物膜的形成。

[0226] 在一些实施方案中,用于沉积金属氧化物薄膜的PEALD工艺中使用的第二反应物

与本文关于SiOC的沉积所述的第二反应物相同。在一些实施方案中，第二反应物包括在包含惰性气体如Ar的气体中生成的等离子体。如上所述，在一些实施方案中，第二反应物是在不含氧的气体中生成的等离子体。在一些实施方案中，第二反应物包括在Ar中生成的等离子体、在Ar和N₂中生成的等离子体或者在Ar和H₂中生成的等离子体。在一些实施方案中，可以选择第二反应物来控制金属氧化物膜的特定组分的量，例如碳和/或氮的量。另外，可以控制等离子体功率以调节膜的组成。

[0227] 在一些实施方案中，包含钛的金属氧化物通过不使用氧等离子体或其他氧反应物的PEALD工艺沉积。例如，可以使用异丙醇钛(IV) (TTIP)与非氧等离子体的组合通过PEALD方法来沉积氧化钛膜。在一些实施方案中，TTIP与在Ar中生成的等离子体、在包含Ar和氮的气体中生成的等离子体或者在包含Ar和氢的气体中生成的等离子体相结合地用于PEALD方法。在一些实施方案中，包含碳的氧化钛膜通过PEALD方法沉积，其中诸如TTIP的钛反应物与在惰性气体中(例如在纯Ar气体中)生成的等离子体组合使用。碳的量可以通过改变等离子体功率来调整。在一些实施方案中，包含碳和氮的氧化钛膜(TiO(CN))使用钛反应物例如TTIP和在包含氮的气体中(例如在包含Ar和N₂的气体中)生成的等离子体的组合通过PEALD方法沉积。

[0228] 实施例

[0229] 使用3-甲氧基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)和H₂/Ar等离子体在SiOC PEALD工艺中于200和125°C下进行实验。使用Natox、W和Cu作为表面来研究选择性。施加25、50和200个循环，其后记录XPS谱图。图2表明，在两个温度下，W上的Si均比Cu上的Si多。在200°C下100个循环后，在Cu上未检测到Si。这种选择性也可在natox和Cu之间实现。

[0230] 也在包含Cu和低k表面的衬底上包含聚酰亚胺钝化层的衬底上沉积SiOC。SiOC自MPTMS和H₂等离子体沉积并形成碳浓度小于10at %的SiOC膜。在67或300瓦的功率下提供0.5秒等离子体。采用4.7托的压力。如图3和4中所示，在两种功率设置下都在低k表面上但未在Cu表面上观察到SiOC生长。

[0231] 在其他实验中，在200°C至300°C的沉积温度下通过PEALD自MPTMS和H₂/Ar等离子体沉积SiOC，H₂流量为0.1至0.4s1pm(在2s1pm Ar共流上方)，等离子体功率为30至100W。将SiOC膜沉积在包含化学氧化物以及TiN和W表面的硅衬底上。在氧化硅上，可调整工艺条件以产生具有非常低的k值(<3.5)和非常低的湿法蚀刻速率(在dHF 0.7%中,<1nm/min)的SiOC膜。在约300°C下使用0.2s1pm H₂流量和70W功率观察到最小k值和湿法蚀刻速率。在这样的条件下，发现沉积的SiOC层具有约4的k值和1nm/min的湿法蚀刻速率。还观察到SiOC的沉积对多种材料是选择性的，包括W和TiN。在500个循环之后，该工艺在W上产生小于1nm但在SiO₂上约10.5nm的膜。

[0232] 还观察到，较低的温度增强TiN上SiOC的生长，如下表1中可见。在200°C下500个循环的情况下在TiN上沉积了约6.3nm的SiOC，而在300°C下500个循环的情况下在TiN上几乎未见生长。相比之下，在200°C下500个循环的情况下在SiO₂上沉积了约10nm的SiOC并在300°C下约5.5nm。

沉积温度	TiN	天然氧化物
300°C	~1nm/500个循环	~5.5nm/500个循环
200°C	~6.5nm/500个循环	~10nm/500个循环

[0234] 表2

[0235] 使用异丙醇钛(IV) (TTIP)作为钛前体,通过无氧PEALD工艺在直接等离子体PEALD反应器中沉积氧化钛薄膜。TTIP由在70°C下加热的源瓶提供。TTIP反应物与三种不同的等离子体反应物交替且依次地提供。在Ar、Ar和N₂以及Ar和H₂中生成等离子体。实验在200°C的沉积温度下进行。图5A示出了所得膜的折射率。就含H₂的等离子体而言,折射率非常接近于TiO₂的折射率。然而,含N₂等离子体和纯Ar等离子体显示出不同的折射率,表明不同的膜组成。图5B示出了使用三种不同的等离子体反应物的氧化钛膜的生长速率。

[0236] 下表3示出了源自RBS和XPS的组成数据。XPS和RBS都表明由含H₂等离子体沉积了TiO₂膜。通过XRD测量未见晶体结构。表明沉积了无定形TiO₂。在0.5% dHF溶液中相对于热氧化硅(TOX)的湿法蚀刻速率比(WERR)约为0.5。该低WERR使得膜可用于某些图案化应用。四点探针电阻率测量表明沉积的TiO₂膜具有极高的电阻率。

[0237] 当使用纯Ar等离子体作为等离子体反应物时,所得膜为富含碳的TiOC膜。碳含量可以通过调整等离子体功率来修改。另外,含N₂的等离子体将氮引入膜中,从而产生TiOCN膜。

[0238] TTIP+AR等离子体

	Ti (%)	O (%)	C (%)	N (%)
RBS	5.6	12.5	81.9	-
XPS	4.3	14.0	81.7	-

[0240] TTIP+AR&H等离子体

	Ti (%)	O (%)	C (%)	N (%)
RBS	35	65	-	-
XPS	33.9	66.1		

[0242] TTIP+AR&N等离子体

	Ti (%)	O (%)	C (%)	N (%)
RBS	9.6	21.5	34.2	34.7
XPS	9.2	20.8	28.9	36.1

[0244] 表3

[0245] 本领域技术人员应理解,可作许多和各种修改而不偏离本发明的精神。所述特点、结构、特征和前体可以按照任何合适的方式组合。因此,应清楚地理解,本发明的形式仅为说明性的,并且不打算限制本发明的范围。希望所有修改和变化属于本发明的范围内,如所附权利要求书所限定。



图1

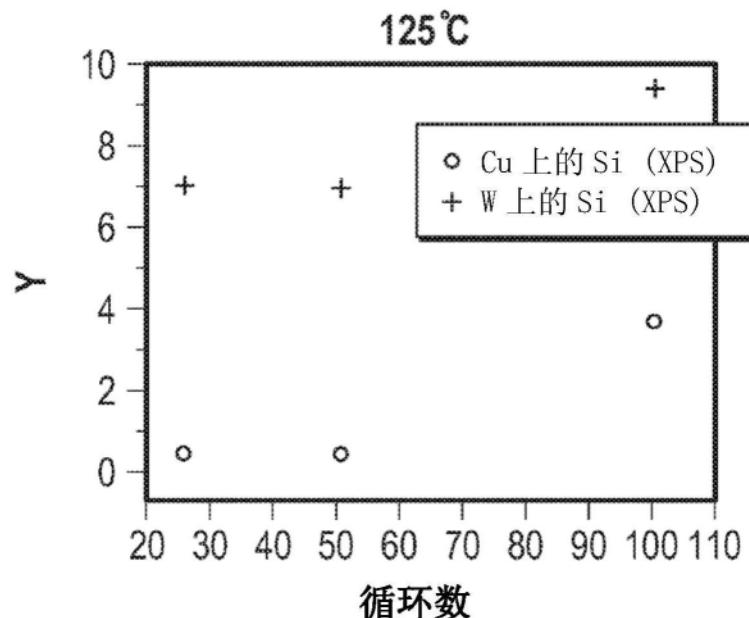


图2A

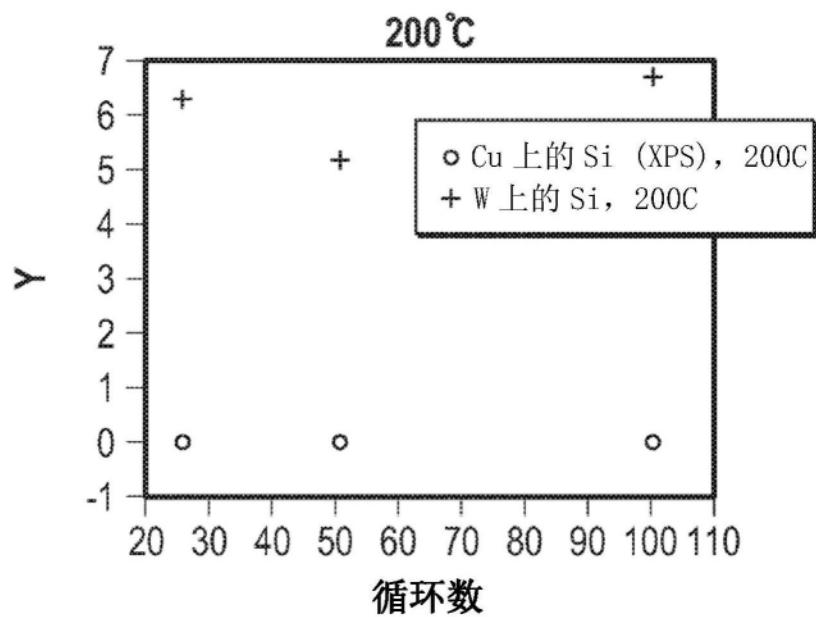


图2B

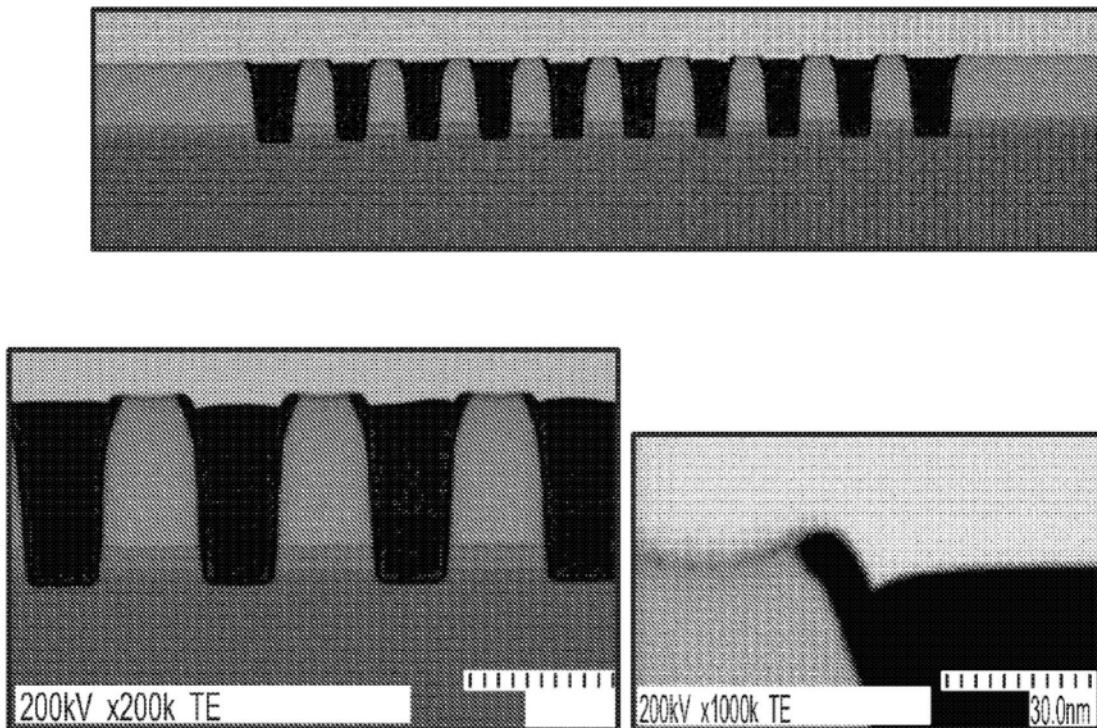
67W

图3

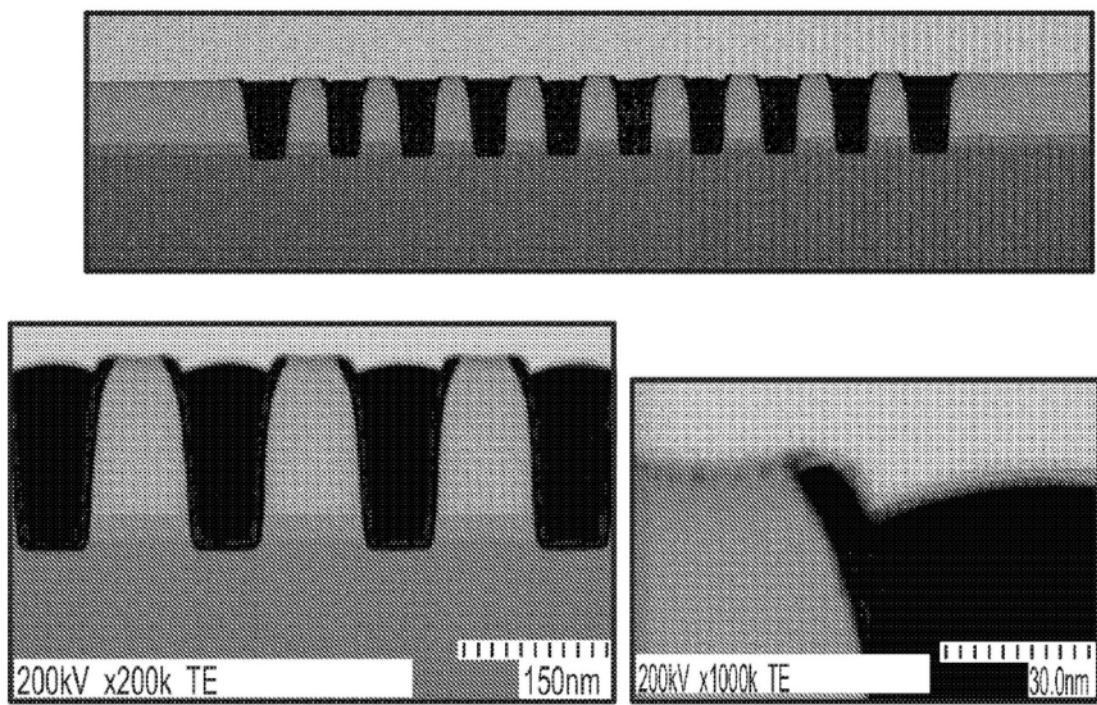
300W

图4

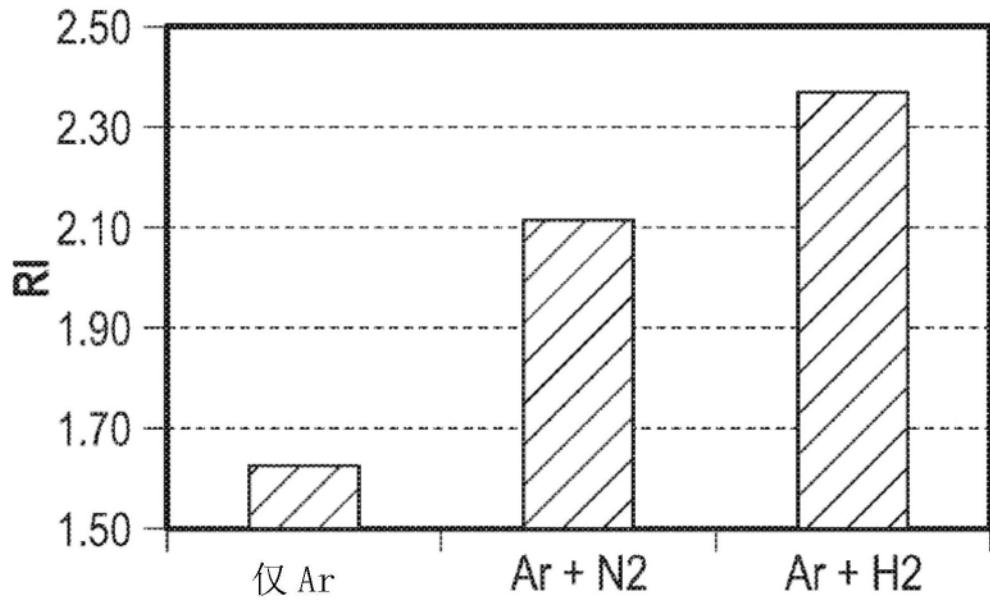


图5A

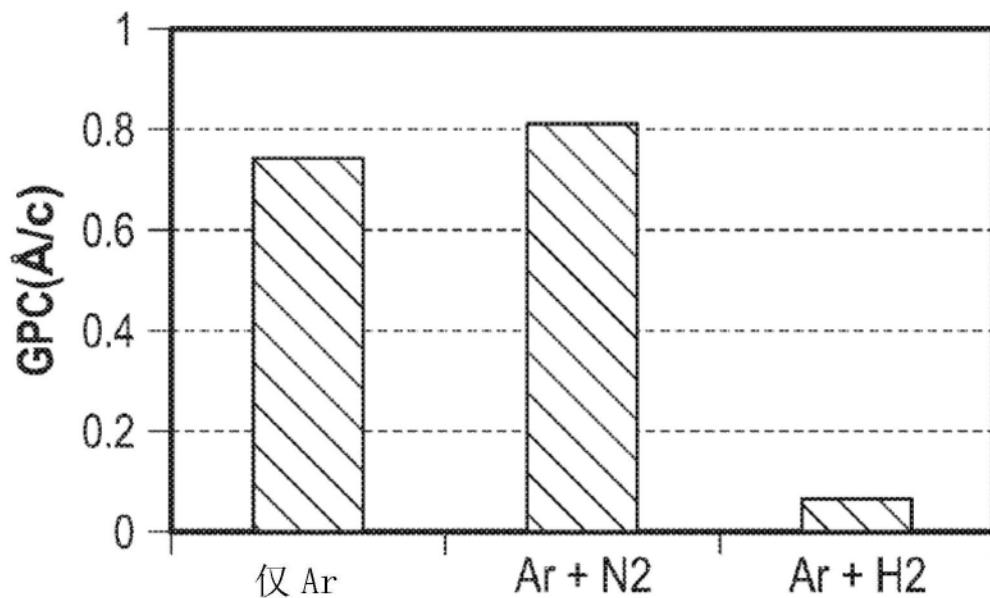


图5B