



(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 I803270 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：111112710

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 04 日

(51)Int. Cl. : C23C16/455 (2006.01)

C23C16/32 (2006.01)

C23C16/40 (2006.01)

H01L21/02 (2006.01)

(30)優先權：2017/05/16 美國

62/507,078

(71)申請人：荷蘭商 A S M I P 控股公司 (荷蘭) ASM IP HOLDING B.V. (NL)
荷蘭(72)發明人：多益斯 艾娃 TOIS, EVA (FI)；波爾 維爾傑米 J PORE, VILJAMI J. (FI)；賀
加 蘇維 HAUUKA, SUVI (FI)；鈴木俊哉 SUZUKI, TOSHIYA (JP)；賈 凌云 JIA,
LINGYUN (FI)；金 仙子 KIM, SUN JA (FI)；馬迪亞 歐利斯特 MADIA, ORESTE
(IT)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

TW 201534749A

TW 201614769A

CN 103451619A

US 9455138B1

US 2015/0162214A1

審查人員：鄭宇辰

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：5 共 63 頁

(54)名稱

PEALD 製程和通過其來選擇性地於基板的介電表面上沉積氧化物的方法

(57)摘要

本發明提供將氧化物薄膜相對於金屬表面選擇性地沉積於基板之介電表面上的方法。該等方法可包括至少一個電漿增強型原子層沉積(PEALD)循環，其包括使基板交替及依序地與包含氧及待包含於氧化物中之物種(諸如金屬或矽)之第一前驅物及第二電漿反應物接觸。在一些具體例中，第二電漿反應物包含於不含氧之反應物氣體中形成的電漿。在一些具體例中，第二電漿反應物包含於含氫氣體中產生之電漿。

A PEALD process and a method of selectively depositing an oxide on a dielectric surface of a substrate by PEALD process are provided. The methods can include at least one plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) cycle including alternately and sequentially contacting the substrate with a first precursor comprising oxygen and a species to be included in the oxide, such as a metal or silicon, and a second plasma reactant. In some embodiments the second plasma reactant comprises a plasma formed in a reactant gas that does not comprise oxygen. In some embodiments the second plasma reactant comprises plasma generated in a gas comprising hydrogen.

指定代表圖：



【圖1】

I803270

【發明摘要】

【中文發明名稱】 PEALD製程和通過其來選擇性地於基板的介電表面上沉積氧化物的方法

【英文發明名稱】 PEALD PROCESS AND METHOD OF
SELECTIVELY DEPOSITING AN OXIDE ON A DIELECTRIC
SURFACE OF A SUBSTRATE BY PEALD PROCESS

【中文】本發明提供將氧化物薄膜相對於金屬表面選擇性地沉積於基板之介電表面上的方法。該等方法可包括至少一個電漿增強型原子層沉積(PEALD)循環，其包括使基板交替及依序地與包含氧及待包含於氧化物中之物種(諸如金屬或矽)之第一前驅物及第二電漿反應物接觸。在一些具體例中，第二電漿反應物包含於不含氧之反應物氣體中形成的電漿。在一些具體例中，第二電漿反應物包含於含氫氣體中產生之電漿。

【英文】A PEALD process and a method of selectively depositing an oxide on a dielectric surface of a substrate by PEALD process are provided. The methods can include at least one plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) cycle including alternately and sequentially contacting the substrate with a first precursor comprising oxygen and a species to be included in the oxide, such as a metal or silicon, and a second plasma reactant. In some embodiments the second plasma reactant comprises a plasma formed

第 1 頁，共 2 頁(發明摘要)

078811-1pif

in a reactant gas that does not comprise oxygen. In some embodiments the second plasma reactant comprises plasma generated in a gas comprising hydrogen.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 PEALD製程和通過其來選擇性地於基板的介電表面上沉積氧化物的方法

【英文發明名稱】 PEALD PROCESS AND METHOD OF
SELECTIVELY DEPOSITING AN OXIDE ON A DIELECTRIC
SURFACE OF A SUBSTRATE BY PEALD PROCESS

【技術領域】

【0001】 本揭示內容大致是有關於製造半導體裝置的領域，且更特定而言是有關於氧化物膜之選擇性電漿增強型原子層沉積 (PEALD)。

【先前技術】

【0002】 在半導體工業中，對於選擇性製程存在漸增的需求。舉例來說，可能希望在一表面上，但不在第二、不同表面上的膜生長。此兩不同表面可包含不同材料，例如金屬及介電質。良好的選擇性製程可減少製程步驟之數目，因此節省時間及金錢。

【發明內容】

【0003】 本申請案是關於藉由電漿增強型原子層沉積(plasma enhanced atomic layer deposition，PEALD)於基板上選擇性沉積氧化物。氧化物可包含，例如， SiO_2 、 SiOC 、 SiOCN 或金屬氧化物。在一些具體例中，氧化物同時包含金屬及矽。在一些具體例中，

氧化物是選擇性地沉積於基板之介電表面上。在一些具體例中，PEALD 製程不利用氧電漿或其他反應性氧物種。因此，在一些具體例中，其中一種反應物包含來自於不包含氧之氣體中產生之電漿的反應性物種(reactive species)。

【0004】 在一些具體例中，用於將氧化物選擇性地沉積於基板之介電表面上的 PEALD 製程包括提供基板，該基板包括第一介電表面及不同的第二表面，諸如金屬表面。進行至少一個沉積循環，其包括使基板交替及依序地與包含氧及氧化物之組分(諸如矽或金屬)的第一前驅物及第二反應物接觸。在一些具體例中，第二反應物包含來自在不包含氧之氣體中產生之電漿的反應性物種。舉例來說，第二反應物可包含氫電漿。氫電漿可於包含 H_2 之氣體中產生。第二反應物與吸附於基板表面上之第一前驅物反應，進而將氧化物選擇性地形成於與第二金屬表面相對的第一介電表面上。在一些具體例中，第二反應物亦與金屬表面反應，從而將可能存在於金屬表面上之金屬氧化物還原。第二反應物亦可移除可能存在於金屬表面上之 OH 基。可將沉積循環重複二或更多次，以於介電表面上形成期望厚度之氧化物。在一些具體例中，首先提供第二反應物，使得第二反應物與基板表面反應，其與介電表面反應可用來調理表面以供後續沉積用；或者與來自先前沉積循環之經吸附第一反應物反應。

【0005】 在一些具體例中，介電表面包括 SiO_2 。在一些具體例中，介電表面包含低介電常數(low-k)材料。金屬表面可包含，例如，

Co、W、TiN、Cu 或 Ta。

【0006】 在一些具體例中，經選擇性沉積之氧化物包含 SiO_2 、 SiOC 或 SiOCN 。在一些具體例中，氧化物為金屬氧化物，諸如氧化鈦。在一些具體例中，氧化物為可自含氧前驅物沉積之任何金屬氧化物。在一些具體例中，經選擇性沉積之氧化物包含兩種或更多種氧化物之混合物。在一些具體例中，經沉積之氧化物包含兩種或更多種金屬氧化物之混合物。在一些具體例中，經沉積之氧化物包含氧化矽及一或多種金屬氧化物之混合物。在一些具體例中，沉積包含金屬及矽之氧化物，諸如 SiTiO_x 。在一些具體例中，沉積矽酸鹽。

【0007】 在一些具體例中，第一前驅物是矽前驅物，諸如 3-甲氧丙基三甲氧矽烷(3-methoxypropyltrimethoxysilane, MPTMS)。在一些具體例中，第一前驅物是 MPTMS 且第二反應物包含氫電漿。在一些具體例中，第一前驅物是金屬前驅物。

【0008】 在一些具體例中，金屬表面包含鈍化層，諸如有機材料。有機鈍化層可在開始選擇性氧化物沉積之前相對於介電表面選擇性地沉積於金屬表面上。在一些具體例中，金屬表面上之鈍化層藉由氧化物沉積循環中之第二反應物來蝕刻。

【0009】 在一些具體例中，提供將氧化矽膜相對於金屬表面選擇性地沉積於基板之介電表面上之方法。該等方法可為 PEALD 方法，其包括其中使基板交替及依序地與包含矽及氧之第一反應物及不包含氧物種之第二電漿反應物接觸的沉積循環。在一些具體

例中，第二電漿反應物包含在不含氧之氣體中產生之電漿。在一些具體例中，第二電漿反應物包含在含氫且不含氧之氣體中產生之電漿。包含矽及氧之第一反應物之物種吸附於介電表面上並與第二電漿反應物反應形成氧化矽。在一些具體例中，第二電漿反應物包含氫電漿。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖 1 是一些具體例之示意圖，其中氧化物膜選擇性地沉積於 SiO_2 （相對於金屬表面）上。金屬表面可於 SiOC 沉積於 SiO_2 上期間同時經還原。 SiOC 可藉由 MPTMS 及氫電漿來沉積。

圖 2A 及圖 2B 說明在 125°C 及 200°C 下之 MPTMS 製程之 W 及 Cu 間的選擇性。Y 軸是以原子%為單位。

圖 3 說明藉由 PEALD 製程使用在 67W 功率下產生之 H_2 電漿，在相對於 Cu 表面而於低介電常數表面上選擇性沉積 SiOC 。

圖 4 說明藉由 PEALD 製程使用在 300W 功率下產生之 H_2 電漿在相對於 Cu 表面而於低介電常數表面上選擇性沉積 SiOC 。

圖 5A 是顯示使用異丙醇鈦(IV)使用不同電漿反應物沉積之 $\text{TiO}(\text{CN})$ 膜之折射率(R.I.)的圖。

圖 5B 是顯示使用異丙醇鈦(IV)使用不同電漿反應物沉積之 $\text{TiO}(\text{CN})$ 膜之每循環之生長速率的圖。

【實施方式】

【0011】 如熟悉技藝人士所將明瞭，氧化物膜，諸如氧碳化矽 (SiOC) 膜，具有相當多樣的應用，例如於積體電路製造中。

【0012】 根據本揭示內容之一些具體例，提供各種介電膜（特定言之氧化物膜）、前驅物及沉積該等膜之方法。

【0013】 在一些具體例中，藉由電漿增強型原子層沉積 (PEALD) 製程將氧化物薄膜或金屬氧化物膜選擇性地沉積於基板上，上述的氧化物薄膜例如是介電膜，諸如 SiO_2 、SiOC 或其他 SiO 類介電膜。在一些具體例中，藉由 PEALD 製程將氧化物膜選擇性地沉積於與基板的第二表面不同金屬或金屬性之基板的第一介電表面上。舉例來說， SiO_2 可藉由 PEALD 在相對於金屬表面而選擇性地沉積於 SiO_2 表面上。圖 1 顯示一些具體例之示意圖，其中氧化物膜在相對於金屬表面而選擇性地沉積於 SiO_2 上。

【0014】 根據一些具體例，氧化物膜是使用 PEALD 製程選擇性地沉積，其包括使基板與第一前驅物及電漿反應物 (諸如於含氫氣體中產生之電漿) 接觸。舉例來說，PEALD 製程可包括使基板與包含矽及氧之第一前驅物及包括包含 Ar 及 H_2 但不含氧之氣體中產生之電漿 (文中稱為 Ar/ H_2 電漿) 的第二前驅物接觸。第一前驅物可同時包含氧及一或多種待包含於氧化物中之元素，諸如金屬或矽。氧化物膜於第一表面 (諸如介電表面) 上生長。在第二表面 (諸如金屬或金屬性表面) 上之生長較少或未發生。PEALD 製程中之電漿反應物可提供兩種功能。首先，電漿反應物可當作沉積製程中的反

應物而與先前吸附於介電表面上的前驅物反應，從而於該表面上形成期望的氧化物。其次，電漿作用於金屬表面上，從而減少或抑制氧化物於該表面上的形成。於第二金屬表面上之生長可例如藉由還原金屬氧化物（若金屬表面上有金屬氧化物）及/或藉由自金屬表面移除氧，諸如藉由自金屬表面移除 OH 基及/或金屬-氧橋（metal-oxygen bridge）來抑制。電漿不容易從第一介電表面(諸如氧化矽介電表面)移除氧(諸如 OH 基及/或金屬-氧橋)。相對於具有較少 OH 基之經還原的金屬表面，第一前驅物因此優先與含有較大 OH 基濃度的介電表面反應並化學吸附至其上。如此一來，相對於第二金屬或金屬性表面，氧化物選擇性地沉積於第一介電表面上。

【0015】 在一些具體例中，使包含希望於其上沉積介電材料之第一表面(諸如介電表面)及不希望於其上沉積之第二表面(諸如金屬表面)的基板，交替及依序地與包含氧及一或多種待包含於沉積材料中之元素的前驅物及電漿反應物接觸。在一些具體例中，電漿反應物包括於不包含氧之氣體中產生之電漿。在一些具體例中，電漿反應物不包含氧物種。在一些具體例中，除第一反應物外，未使用包含氧物種之反應物。在一些具體例中，電漿反應物包括於包含氫的氣體中產生之電漿。包含氧之前驅物及電漿可藉由吹掃（purge）分開的脈衝提供，且將過量反應物及反應副產物（如果有的話）自反應空間中移除。

【0016】 在一些具體例中，沉積製程始於電漿脈衝，且反應順序

或沉積循環可經重複期望次數(A)：

$A \times (\text{RF/吹掃/前驅物/吹掃})$

【0017】 在一些具體例中，沉積循環始於前驅物脈衝，接著為電漿脈衝。

【0018】 在一些具體例中，可於開始沉積循環之前提供還原電漿步驟。還原電漿步驟可較長於沉積循環中暴露至電漿反應物。在一些具體例中，還原電漿步驟是以一或多個間隔包括於沉積製程中。在一些具體例中，還原電漿步驟是包括於兩個或更多個沉積循環之前。在一些具體例中，還原電漿步驟是包括於每個沉積循環之前。

【0019】 於較長還原步驟中之電漿可與沉積循環中所使用的電漿相同，或可不同。此還原電漿步驟可自金屬表面實質上還原所有金屬氧化物及確保自金屬表面移除實質上所有 OH 基或金屬-氧橋：

$(\text{較長脈衝/高功率 RF}) + A \times (\text{RF/吹掃/前驅物/吹掃})$

【0020】 藉由最佳化電漿及其他製程條件，可調整還原功率，以致獲得期望程度的選擇性。在一些具體例中，可調整製程條件(諸如電漿功率)，以致不會在金屬表面上明顯地進行生長，或甚至完全不會生長。在一些具體例中，亦可使用電漿功率來調整所沉積之氧化物膜的介電常數值(k 值)及耐濕式蝕刻性。

【0021】 在一些具體例中，使用於沉積循環及/或用於還原電漿步驟的電漿是以氫為主。舉例來說，電漿可在包含氫(諸如於 H_2 氣

體、 H_2 與惰性氣體(諸如 Ar)之混合物中) 的氣體或者於另一包含 H_2 之氣體中產生。在一些具體例中，電漿是以氮為主，或包含氮物種。舉例來說，電漿可於包含氮的氣體(諸如含 N_2 之氣體或 N_2 與惰性氣體(諸如 Ar)之混合物) 中產生。在一些具體例中，電漿不包含氧物種。在一些具體例中，電漿是於不含氧的氣體或氣體混合物中產生。然而，在一些具體例中，電漿可於包含氧的氣體或可另外包含經激發的氧物種中產生，。在一些具體例中，電漿不包含氮物種。在一些具體例中，具有更高還原力的電漿氣體為較佳。在一些具體例中，可單獨使用惰性氣體(noble gas) 來產生電漿。因此，在一些具體例中，電漿是於不具有任何其他組分的惰性氣體(諸如 Ar 氣體)中產生。

【0022】 在一些具體例中，可藉由施加約 5W 至約 5000W、約 10W 至約 2000W、約 20W 至約 1000W、約 30W 至 500W 或約 50W 至約 200W 之 RF 功率(power) 來產生電漿，例如含氮電漿。在一些具體例中，RF 功率密度可為約 0.02 W/cm^2 至約 2.0 W/cm^2 或約 0.05 W/cm^2 至約 1.5 W/cm^2 。可將 RF 功率施加至在電漿接觸時間的期間流動、連續流動通過反應室及/或流動通過遠端電漿產生器的第二反應物。因此，在一些具體例中，電漿是於原位(in-situ) 產生，而在其他具體例中，電漿是於遠端產生。在一些具體例中，利用噴淋頭(showerhead) 反應器，且在基座(基板安置於其頂部) 與噴淋頭板之間產生電漿。

【0023】 在一些具體例中，沉積 SiOC 膜。在一些具體例中，沉積

除 SiOC 外之氧化物。在一些具體例中，氧化物包括親氧性元素。舉例來說，可藉由文中揭示方法沉積的氧化物包括 SiOCN、SiOSC、TiO₂、Al₂O₃、Nb₂O₅、Ta₂O₅ 及 SiO₂。同樣地，在一些具體例中，所利用之前驅物同時包含氧及氧化物中所期望的第二元素，諸如金屬或矽。

【0024】 除非另外指示，否則若於文中將表面稱為金屬表面，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是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 中之一或多者。在一些具體例中，金屬或金屬性表面包含 Cu。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、WNC_x 中之一或多者。在一些具體例中，基板可包含金屬氮化物，包括，但不限於，TiN 及/或 TaN。在一些具體例中，基板表面可包含金屬碳化物，包括，但不限於，TiC 及/或 TaC。在一些具體例中，金屬表面可包含金屬硫屬化物，包括，但不限於，MoS₂、Sb₂Te₃ 及/或 GeTe。在一些具體例中，金屬表面是 TiN 表面。在一些具體

例中，金屬表面是 W 表面。

【0025】 在一些具體例中，金屬表面可包含 Zn、Fe、Mn 或 Mo。

【0026】 在一些具體例中，金屬表面包括 Co、W、TiN、Ta 或 Cu。

【0027】 在一些具體例中，介電表面可為，例如，氧化矽表面，諸如 SiO₂ 表面。在一些具體例中，介電表面可為低介電常數表面。

【0028】 在一些具體例中，鈍化層，諸如有機層，可在沉積前存在於基板上，諸如於金屬表面上。在一些具體例中，鈍化層存在於金屬表面上但不存在於介電表面上。

【0029】 在一些具體例中，可在選擇性沉積氧化物於介電表面上之前，將鈍化層沉積於金屬表面上。舉例來說，在一些具體例中，可將鈍化層選擇性地沉積於金屬層上。鈍化層之選擇性沉積可例如下文所述，亦即如美國專利申請案第 15/170,769 號或美國專利申請案第 15/486,124 號(其各以引用的方式併入本文)中所述來進行。

【0030】 在一些具體例中，鈍化層可在沉積之前存在於金屬表面及介電表面兩者上。在一些具體例中，鈍化層在金屬表面上方較在介電表面上方厚。

【0031】 用於沉積製程中的電漿反應物或於沉積製程前之電漿處理中的電漿反應物會蝕刻鈍化層，使得鈍化層從期望沉積之介電表面上完全蝕刻掉，同時一些鈍化層殘留於金屬表面上。如此可達成或增進相對於金屬表面(包含鈍化層)於介電表面上之沉積製程的選擇性。在一些具體例中，鈍化層之蝕刻是於氧化物的選擇

性沉積期間，諸如通過電漿反應物之活性來發生。

【0032】 在一些具體例中，當沉積較厚的膜時，可於沉積製程期間補充金屬表面上方之鈍化層，以達成較佳的選擇性。

【0033】 若不存在鈍化層或鈍化層完全被移除，則電漿可如上文所述用來使金屬保持金屬性，並移除 OH 基及/或金屬氧化物，使得氧化物相對於金屬或金屬性表面選擇性地沉積於介電表面(諸如 SiO₂ 或低介電常數表面)上。

【0034】 如前所述，在一些具體例中，基板可包含有機鈍化層。在一些具體例中，當基板包含有機材料時，PEALD 製程之反應溫度可低於約 200°C。在一些該等具體例中，反應溫度可為低於約 150°C、低於約 100°C，低於約 75°C 或低於約 50°C。在不存在鈍化層時的沉積溫度說明於下。

【0035】 在一些具體例中，將期望於其上沉積之基板(諸如半導體工件)載入至反應空間或反應器中。反應器可為於其中進行積體電路形成中之各種不同製程之群集工具的一部分。在一些具體例中，利用流動型反應器。在一些具體例中，利用噴淋頭型反應器。在一些具體例中，利用空間分割反應器 (space divided reactor)。在一些具體例中，使用能夠進行大量製造的單晶圓 ALD 反應器。在其他具體例中，使用包括多個基板的批式反應器。就其中使用批式 ALD 反應器的具體例而言，基板數目是在 10 至 200 之範圍內、在 50 至 150 之範圍內或在 100 至 130 之範圍內。

【0036】 可使用的合適反應器之實例包括市售設備，諸如可購自

ASM America, Inc. (亞利桑那州鳳凰城(Phoenix, Arizona)) 及 ASM Europe B.V. (荷蘭阿爾梅勒(Almere, Netherlands)) 之 F-120[®] 反應器、F-450[®] 反應器、Pulsar[®] 反應器 - 諸如 Pulsar[®]2000 及 Pulsar[®]3000 - EmerALD[®] 反應器及 Advance[®] 400 系列反應器。其他市售反應器包括來自 ASM Japan K.K. (日本東京) 商品名為 Eagle[®] XP 及 XP8 之彼等反應器。

【0037】 在一些具體例中，若需要，可預處理工件之經暴露表面以提供與 ALE 製程之第一階段反應的反應性部位。在一些具體例中，不需要個別的預處理步驟。在一些具體例中，預處理基板以提供期望的表面終端。在一些具體例中，利用電漿預處理基板。

選擇性

【0038】 選擇性可被給定為藉由[(於第一表面上之沉積)-(於第二表面上之沉積)]/(於第一表面上之沉積)所計算之百分比。沉積可以各種方式中的任何方式測量。在一些具體例中，可將沉積給定為沉積材料之測量厚度。在一些具體例中，可將沉積給定為所沉積材料之測量量。

【0039】 在一些具體例中，選擇性是大於約 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，選擇性可隨沉積之持續時間或厚度改變。

【0040】 在一些具體例中，氧化物之沉積僅發生在第一介電表面上而不發生在第二金屬表面上。在一些具體例中，在基板之第一

表面上相對於基板之第二表面的沉積至少約為 80%選擇性，其對於一些特定應用可能是足夠的選擇性。在一些具體例中，在基板之第一表面上相對於基板之第二表面的沉積至少約為 50%選擇性，其對於一些特定應用可能是足夠的選擇性。在一些具體例中，在基板之第一表面上相對於基板之第二表面的沉積至少約為 10%選擇性，其對於一些特定應用可能是足夠的選擇性。

鈍化層之選擇性沉積

【0041】 在一些具體例中，鈍化層是相對於第二介電表面選擇性地沉積於基板之第一金屬或金屬性表面上，以促進或增進隨後氧化物在相對於金屬表面而於介電表面上的選擇性沉積，如文中所述。在鈍化層的選擇性沉積中，在一些具體例中，使第一有機反應物汽化以形成第一反應物蒸氣。經汽化的反應物在標準溫度及壓力條件(室溫及大氣壓力)下可是液體或固體。在一些具體例中，經汽化的反應物包含有機前驅物，諸如胺（例如二胺，諸如 1,6-二胺基己烷(DAH)），或者經汽化的反應物包含另一有機前驅物，諸如二酐（例如焦蜜石酸二酐(PMDA)）。然後使基板暴露至第一反應物蒸氣及選擇性地沉積有機膜。該方法可包括額外的步驟，且可經重複。舉例來說，如下文於一些具體例中所述，利用兩種反應物來於相對於介電表面的金屬表面上選擇性地沉積鈍化層。

【0042】 在一些具體例中，有機膜包含聚合物。在一些具體例中，經沉積的聚合物是聚醯亞胺。在一些具體例中，經沉積的聚合物是聚醯胺。經沉積聚合物的其他實例包括二聚物、三聚物、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。

【0043】 在一些具體例中，提供包含第一傳導性表面(例如金屬或金屬性表面)及第二介電表面的基板，並於沉積循環中交替及依序地暴露至第一氣相反應物及第二氣相反應物。

【0044】 在一些具體例中，第一前驅物暴露期間是約 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。

【0045】 在一些具體例中，第二前驅物暴露期間是約 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。

【0046】 在一些具體例中，可重複沉積循環，直至將期望厚度的有機膜選擇性地沉積於金屬表面上為止。

【0047】 可將各種反應物用於上述製程。例如，在一些具體例中，第一前驅物或反應物是有機反應物諸如二胺，例如，1,6-二胺基己烷(DAH)或任何其他具有兩個反應性基團之單體。

【0048】 在一些具體例中，第二反應物或第二前驅物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。舉例來

說，第二反應物可為酐，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)，或任何其他具有兩個將與第一反應物反應之反應性基團的單體。

【0049】 在一些具體例中，基板在與第二前驅物接觸之前先與第一前驅物接觸。因此，在一些具體例中，基板在與另一前驅物接觸之前先與胺(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物接觸之前先與第二前驅物接觸。因此，在一些具體例中，基板在與另一前驅物接觸之前先與酐(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。

【0050】 雖然上述製程始於使基板與第一氣相前驅物接觸，但在其他具體例中，製程可始於使基板與第二氣相前驅物接觸。熟悉技藝人士當明瞭使基板與第一前驅物及第二前驅物接觸在文中描述的製程中是可互換。

【0051】 在一些具體例中，可使用不同反應物來調整膜性質。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膜，以得到具更高芳香性 (aromaticity) 及經增加之抗乾蝕刻性的更為剛性之結構。

【0052】 在一些具體例中，反應物不含金屬原子。在一些具體例中，反應物不含半金屬原子 (semimetal atom)。在一些具體例中，其中一種反應物含金屬或半金屬原子。在一些具體例中，反應物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，第一反應物可例如包含己二醯氯 (adipoyl chloride, AC)。

【0053】 鈍化層之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，例如，當經選擇性沉積之有機膜包含聚醯亞胺時，反應溫度可選自約 170°C 至約 210°C 之範圍。在一些具體例中，例如，當經選擇性沉積之有機膜包含聚醯胺時，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膜包含聚醯亞胺時，反應溫度可大於約 160°C、180°C、190°C、200°C 或 210°C。在一些具體例中，當經選擇性沉積之有機膜包含聚醯胺時，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。

【0054】 在一些具體例中，經選擇性沉積或形成之有機膜不含金屬原子。在一些具體例中，經選擇性沉積或形成之有機膜不含半金屬原子。在一些具體例中，經選擇性沉積或形成之有機膜含金屬或半金屬原子。在一些具體例中，經選擇性沉積或形成之有機膜含碳及氫及以下元素中之一或多者：N、O、S 或 P。

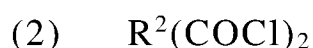
【0055】 在一些具體例中，用於用來形成有機鈍化層之選擇性沉積中的反應物可具有以下通式：



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，反應物或前驅物中之碳原子間的鍵可為單鍵、雙鍵、三鍵或其一些組合。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物：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)。

【0056】 在一些具體例中，用於用來形成有機鈍化層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，反應物或前驅物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物：草醯氯(I)、丙二醯氯及反丁烯二醯氯。

【0057】 在一些具體例中，反應物包含選自以下之群的有機前驅物：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物：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物：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。

【0058】 於將有機鈍化層選擇性沉積於金屬表面上後，如文中所述，可將氧化物相對於金屬表面選擇性地沉積於介電表面上。

SiOC 及 SiOCN 之沉積

【0059】 如前文所述，在一些具體例中，將 SiOC 在相對於金屬或金屬性表面而選擇性地沉積於介電表面上。SiOC 可例如文中所述或如美國專利申請案第 15/588,026 號(其以引用的方式併入本文)中所述來沉積。

【0060】 在一些具體例中，將 SiOCN 在相對於金屬或金屬性表面

而選擇性地沉積於介電表面上。SiOCN 可例如文中所述或如美國專利申請案第 14/939,984 或 15/342,943 號(其各以引用的方式併入本文)中所述來沉積。

【0061】 在一些具體例中，將 SiOSC 在相對於金屬或金屬性表面而選擇性地沉積於介電表面上。SiOSC 可例如文中所述或如美國專利申請案第 62/502,118 號(其以引用的方式併入本文)中所述來沉積。

【0062】 為方便及簡單起見，在文中一般將氧碳化矽膜之式稱為 SiOC。如文中所使用，SiOC 並不意欲限制、侷限或界定膜中 Si、O、C 及/或任何其他元素中任一者的鍵結或化學狀態，例如氧化態。此外，在一些具體例中，SiOC 薄膜可包含除 Si、O 及 C 外之一或多種元素。舉例來說，在一些具體例中，可沉積包含以原子計約 0%至約 10%的氮(原子%)的 SiOCN 膜。在一些具體例中，可沉積包含以原子計約 0 至約 20%的硫的 SiOSC 膜。

【0063】 在一些具體例中，SiOC 可包含以原子計約 0%至約 30%的碳。在一些具體例中，SiOC 膜可包含以原子計約 0%至約 70%的氧。在一些具體例中，SiOC 膜可包含以原子計約 0%至約 50%的矽。

【0064】 由於氫難以準確地定量分析，因此為簡單起見，除非另外指示，否則文中提供的所有原子百分比(即原子%)值不包括氫。然而，在一些具體例中，若有可能以合理的準確度分析氫，則膜之氫含量是小於約 20 原子%、小於約 10 原子%或小於約 5 原子%。

在一些具體例中，經沉積的 SiOC 薄膜可包含以原子計(原子%)至多約 70%氧。在一些具體例中，SiOC 膜可包含以原子計約 10%至約 70%、約 15%至約 50%或約 20%至約 40%的氧。在一些具體例中，SiOC 膜可包含以原子計至少約 20%、約 40%或約 50%的氧。

【0065】 在一些具體例中，經沉積的 SiOC 薄膜可包含以原子計(原子%)至多約 40%碳。在一些具體例中，SiOC 膜可包含以原子計約 0.1%至約 40%、約 0.5%至約 40%、約 1%至約 30%或約 5%至約 20%的碳。在一些具體例中，SiOC 薄膜可包含以原子計至少約 1%、約 10%或約 20%的碳。

【0066】 在一些具體例中，經沉積的 SiOC 薄膜可包含以原子計(原子%)至多約 50%矽。在一些具體例中，SiOC 膜可包含以原子計約 10%至約 50%、約 15%至約 40%或約 20%至約 35%矽。在一些具體例中，SiOC 膜可包含以原子計至少約 15%、約 20%、約 25%或約 30%的矽。

【0067】 在一些具體例中，經沉積的 SiOC 薄膜可包含以原子計(原子%)至多約 40%硫。在一些具體例中，SiOC 膜可包含以原子計約 0.01%至約 40%、約 0.1%至約 40%、約 0.5%至約 30%或約 1%至約 20%的硫。在一些具體例中，SiOC 膜可包含以原子計至少約 1%、約 10%或約 20%的硫。在一些具體例中，經沉積的 SiOC 膜不包含明顯量的氮。然而，在一些具體例中，沉積含氮的 SiOC 膜。在一些具體例中，經沉積的 SiOC 膜包含低於約 30 原子%、低於約 20 原子%、低於約 15 原子%、低於約 10 原子%、低於約 5 原

子%之氮、低於約 1 原子%氮或低於約 0.1 原子%的氮。在一些具體例中，SiOC 薄膜不包含氮。

【0068】 如前文所論述，在一些具體例中，SiOC 膜可包含 Si-C 鍵及/或 Si-O 鍵。在一些具體例中，SiOC 膜可另外包含 Si-N 鍵。在一些具體例中，SiOC 膜可另外包含 Si-S 鍵。在一些具體例中，SiOC 膜可包含 Si-C 鍵及 Si-O 鍵且可不包含 Si-N 鍵。在一些具體例中，SiOC 膜可包含 Si-N 鍵及 Si-O 鍵且可不包含 Si-C 鍵。在一些具體例中，SiOC 膜可包含 Si-N 鍵及 Si-C 鍵且可不包含 Si-O 鍵。在一些具體例中，SiOC 膜可包含 Si-S 鍵、Si-C 鍵及 Si-O 鍵且可不包含 Si-N 鍵。在一些具體例中，SiOC 膜可包含 Si-S 鍵及 Si-C 鍵，且可不包含 Si-O 鍵。在一些具體例中，SiOC 膜可包含 Si-S 鍵及 Si-O 鍵且可不包含 Si-C 鍵。在一些具體例中，SiOC 膜可包含多於 Si-C 鍵的 Si-O 鍵，例如 Si-O 鍵對 Si-C 鍵的比可為約 1:1 至約 10:1。在一些具體例中，經沉積的 SiOC 膜可包含 SiN、SiO、SiC、SiCN、SiON、SiOSC、SiSC、SiOS 及/或 SiOC 中之一或多者。

【0069】 在一些具體例中，使用電漿增強型 ALD(PEALD)製程來沉積 SiOC 膜。如前文所述，在一些具體例中，PEALD 製程不包括氧電漿或包含氧物種的電漿。簡言之，將基板或工件置於反應室中並經受交替重複的表面反應。在一些具體例中，藉由重複自限制 ALD 循環來形成 SiOC 薄膜。在一些具體例中，為形成 SiOC 膜，各 ALD 循環包括至少兩個不同階段。可將反應物與基板之接觸及自基板移除反應物視為一階段。

【0070】 在第一階段中，包含矽的氣相第一反應物接觸基板並於介電表面上形成不超過約一個單層。此反應物在文中亦稱為「矽前驅物」、「含矽前驅物」或「矽反應物」，並且可例如是(3-胺丙基)三甲氧矽烷(APTMS)、雙(三乙氧矽烷基)乙烷(BTESE)或 3-甲氧丙基三甲氧矽烷(MPTMS)。在一些具體例中，第一反應物同時包含矽及氧。

【0071】 在第二階段中，包含反應性物種的第二反應物接觸基板且可於介電表面上將經吸附的矽轉變為 SiOC。如前文所論述，在一些具體例中，第二反應物包含氫電漿(諸如 H₂/Ar 電漿)、氮電漿及/或於惰性氣體中產生之電漿。

【0072】 在一些具體例中，第二反應物包含氫自由基、氫原子及/或氫電漿。第二反應物可包含不為氫前驅物的其他物種。在一些具體例中，第二反應物可包含氮之電漿、氮之自由基或呈一種形式或另一形式的原子氮。在一些具體例中，第二反應物可包含來自惰性氣體(諸如 He、Ne、Ar、Kr 或 Xe)的物種，例如作為自由基、呈電漿形式或呈元素形式。來自惰性氣體之此等反應性物種不一定會向沉積膜貢獻材料，但在一些情況中可促進膜生長以及幫助形成及點燃電漿。

【0073】 在一些具體例中，用來形成電漿之氣體可在整個沉積製程中恆定地流動，但僅間歇地經啟動。

【0074】 在一些具體例中，用來形成電漿之氣體不包含氧。在一些具體例中，經吸附的矽前驅物未與通過來自氧之電漿所產生的

反應性物種接觸。在一些具體例中，於不包含氧的氣體中產生包含反應性物種的第二反應物。舉例來說，在一些具體例中，第二反應物可包括在不包含氧之氣體中產生的電漿。在一些具體例中，可於包含少於約 1 原子%(at%)的氧、少於約 0.1 原子%的氧、少於約 0.01 原子%的氧或少於約 0.001 原子%的氧的氣體中產生第二反應物。

【0075】 在一些具體例中，用來形成電漿之氣體不包含氮。在一些具體例中，經吸附的矽前驅物未與藉由來自氮之電漿所產生的反應性物種接觸。在一些具體例中，於不包含氮的氣體中產生包含反應性物種的第二反應物。舉例來說，在一些具體例中，第二反應物可包括於不包含氮之氣體中產生的電漿。

【0076】 然而，在一些具體例中，用來形成電漿之氣體可包含氮。在一些其他具體例中，第二反應物可包含氮自由基、氮原子及/或氮電漿。在一些具體例中，可於包含少於約 25 原子%(at%)的氮、少於約 20 原子%的氮、少於約 15 原子%的氮、少於約 10 原子%的氮、少於約 5 原子%的氮、少於約 1 原子%的氮、少於約 0.1 原子%的氮、少於約 0.01 原子%的氮或少於約 0.001 原子%的氮的氣體中產生第二反應物。在一些具體例中，可於包含氫及氮的氣體中產生第二反應物，例如第二反應物可包含 H_2 及 N_2 。在一些具體例中，可於具有低於約 20%、低於約 10%或低於約 5%之 N_2 對 H_2 之比(N_2/H_2)的氣體中產生第二反應物。

【0077】 在一些具體例中，用來形成電漿之氣體不包含氮或氧。

在一些具體例中，經吸附的矽前驅物未與藉由來自氮或氧之電漿所產生的反應性物種接觸。在一些具體例中，於不包含氮或氧的氣體中產生包含反應性物種的第二反應物。舉例來說，在一些具體例中，第二反應物可包括在不包含氮或氧之氣體中產生的電漿。

【0078】 可視需要添加額外階段且可移除階段來調整選擇性地沉積於介電表面上之最終膜之組成。

【0079】 在一些具體例中，為沉積 SiOC 膜，一或多個沉積循環始於使基板與矽前驅物接觸，隨後再與第二電漿反應物接觸。在其他具體例中，沉積可始於使基板與第二電漿反應物接觸，隨後再與矽前驅物接觸。

【0080】 在反應物接觸階段之間，將過量反應物及反應副產物（如果有的話）自基板附近移除，且特定而言自基板表面移除。在一些具體例中，過量的反應物及反應副產物（如果有的話）例如是藉由在反應物接觸階段之間吹掃反應室，諸如藉由利用惰性氣體來吹掃以自基板表面移除。各反應物之流動速率及接觸時間如同移除步驟是可調整，從而容許控制膜的品質及各種性質。

【0081】 在一些具體例中，氣體是在各沉積循環期間或在整個 PEALD 製程期間連續地提供至反應室，且反應性物種是藉由於反應室中或於反應室之上游，於氣體中產生電漿來提供。在一些具體例中，氣體包含氮。在一些具體例中，氣體包含氧。在一些具體例中，氣體可包含惰性氣體，諸如氮或氬。流動氣體亦可充作用於第一及/或第二反應物(或反應性物種)之吹掃氣體。

【0082】 沉積循環是經重複直至於介電表面上獲得期望厚度的 SiOC 膜為止。在一些具體例中，可在 PEALD 製程期間於一或多個沉積循環中改變沉積參數，諸如前驅物流動速率、接觸時間、移除時間及/或反應物本身，以獲得具有期望特性的膜。

【0083】 在一些具體例中，使基板之表面與反應物接觸。在一些具體例中，將反應物之脈衝提供至含有基板之反應空間。可理解術語「脈衝 (pulse)」包括將反應物饋送至反應室中持續預定量的時間。術語「脈衝」不限制脈衝的長度或持續時間，且脈衝可為任何時間長度。在一些具體例中，將基板移動至容納反應物之反應空間。在一些具體例中，隨後將基板自含有第一反應物之反應空間移動至含有第二反應物之第二個不同的反應空間。

【0084】 在一些具體例中，首先，使基板與矽反應物接觸。於初始的表面終止後，若需要或期望，使基板與第一矽反應物接觸。根據一些具體例，第一反應物脈衝包含載氣流動及與介電表面具反應性的揮發性矽物種，諸如 APTMS 或 MPTMS。因此，矽物種吸附於介電表面上。

【0085】 在一些具體例中，矽反應物與表面接觸約 0.05 秒至約 5.0 秒、約 0.1 秒至約 3 秒或約 0.2 秒至約 1.0 秒。最佳接觸時間可由熟悉技藝人士基於特定情勢輕易地決定。

【0086】 經足夠時間而使約一分子層的含矽物種吸附於基板表面上之後，將過量的第一矽反應物及反應副產物（如果有的話）自基板表面移除。在一些具體例中，移除過量反應物及反應副產物

(如果有的話)可包括吹掃反應室。在一些具體例中,可藉由停止第一反應物之流動且同時繼續使載氣或吹掃氣體流動足夠的時間來吹掃反應室,以使過量反應物及反應副產物(如果有的話)自反應空間擴散或排空。在一些具體例中,藉助惰性氣體(諸如氬或氫)來吹掃過量的第一前驅物。在一些具體例中,可將基板自含有第一反應物之反應空間移動至第二個不同的反應空間。在一些具體例中,將第一反應物移除約 0.1 秒至約 10 秒、約 0.3 秒至約 5 秒或約 0.3 秒至約 1 秒。矽反應物之接觸及移除可被視為 PEALD 循環之第一階段或矽階段。

【0087】 在第二階段中,將包括反應性物種(諸如氫電漿)之第二反應物提供至工件。電漿可於反應室或於遠端電漿產生器中產生並提供至反應室。舉例來說,氫電漿可藉由於反應室中或於反應室之上游於氫中產生電漿,例如,藉由使氫(H_2)流動通過遠端電漿產生器來形成。

【0088】 在一些具體例中,電漿是於流動中之 H_2 氣體中產生。在一些具體例中, H_2 流量可為約 0.1 至約 0.4 slpm。如前文所述,在一些具體例中,亦可包括惰性氣體,諸如 Ar。在一些具體例中,Ar 共流量可例如是約 2 slpm。

【0089】 在一些具體例中,在點燃電漿或形成氫原子或自由基之前,將 H_2 提供至反應室。在一些具體例中, H_2 是連續地提供至反應室,且在需要時產生或供應含氫的電漿、原子或自由基。

【0090】 在一些具體例中,電漿是於流動中的 N_2 氣體中產生。在

一些具體例中，N₂ 流量可為約 0.1 至約 0.4 slpm。如前文所述，在一些具體例中，亦可包括惰性氣體，諸如 Ar。在一些具體例中，Ar 共流量可例如是約 2 slpm。

【0091】 在一些具體例中，在點燃電漿或形成氫原子或自由基之前，將 N₂ 提供至反應室。在一些具體例中，N₂ 是連續地提供至反應室，且在需要時產生或供應含氮的電漿、原子或自由基。

【0092】 通常，第二反應物(例如包含氫電漿)與基板接觸約 0.1 秒至約 10 秒。在一些具體例中，第二反應物(諸如含氫電漿)與基板接觸約 0.1 秒至約 10 秒、0.5 秒至約 5 秒或 0.5 秒至約 2.0 秒。然而，視反應器類型、基板類型及其表面積而定，第二反應物接觸時間可甚至高於約 10 秒。在一些具體例中，接觸時間可在若干分鐘左右。最佳接觸時間可由熟悉技藝人士基於特定情勢輕易地決定。

【0093】 在一些具體例中，第二反應物是於兩個或更多個不同脈衝中提供，於兩個或更多個脈衝中的任一者之間未引入另一反應物。舉例來說，在一些具體例中，於兩個或更多個連續脈衝中提供電漿(諸如含氫電漿)，於連續脈衝之間未引入 Si-前驅物。在一些具體例中，在引入另一前驅物或移除步驟之前(諸如在 Si-前驅物或吹掃步驟之前)，藉由提供電漿放電持續第一時段，熄滅電漿放電持續第二時段(例如約 0.1 秒至約 10 秒、約 0.5 秒至約 5 秒或約 1.0 秒至約 4.0 秒)，並再次激發電漿持續第三時段，如此在提供電漿期間產生兩個或更多個連續電漿脈衝。可以相同方式引

入額外的電漿脈衝。在一些具體例中，於各脈衝中點燃電漿持續相同的時段。

【0094】 在一些具體例中，可藉由施加約 10W 至約 5000W、約 10W 至約 2000W、約 50W 至約 1000W、約 300W 至約 500W、約 100W 至約 500W 或在一些具體例中約 30W 至約 100W 的 RF 功率來產生電漿，例如含氫或含氮電漿。在一些具體例中，用來產生含氮電漿之電漿功率可是約 10W 至約 5000W、約 50W 至約 1,500W、約 70W 至約 1200W、約 80W 至約 1,000W、約 10W 至約 500W 或約 300W 至約 500W。在一些具體例中，RF 功率密度可是約 0.02 W/cm² 至約 2.0 W/cm² 或約 0.05 W/cm² 至約 1.5 W/cm²。可將 RF 功率施加至在電漿接觸時間期間流動、連續流動通過反應室及/或流動通過遠端電漿產生器的第二反應物。因此，在一些具體例中，電漿是於原位產生，而在其他具體例中，電漿是於遠端產生。在一些具體例中，利用噴淋頭反應器，且在基座(基板安置於其頂部)與噴淋頭板之間產生電漿。在一些具體例中，基座與噴淋頭板之間間隙是約 0.1 cm 至約 20 cm、約 0.5 cm 至約 5 cm 或約 0.8 cm 至約 3.0 cm。

【0095】 於足以使先前吸附之分子層完全飽和並與電漿脈衝反應的時段後，將任何過量的反應物及反應副產物自基板表面移除。

【0096】 在一些具體例中，移除過量反應物及反應副產物（如果有的話）可包含吹掃反應室。在一些具體例中，可藉由停止第二反應物之流動且同時繼續使載氣或吹掃氣體流動足夠的時間來吹

掃反應室，以使過量反應物及反應副產物（如果有的話）自反應空間擴散或排空。在一些具體例中，過量的第二前驅物是藉助整個 PEALD 循環中流動之惰性氣體(諸如氮或氬)來吹掃。在一些具體例中，可將基板自含有第二反應物之反應空間移動至不同的反應空間。在一些具體例中，移除可為約 0.1 秒至約 10 秒、約 0.1 秒至約 4 秒或約 0.1 秒至約 0.5 秒。反應性物種接觸及移除一起呈現為 SiOCN 原子層沉積循環中的第二反應性物種階段。

【0097】 兩個階段一起呈現為一個 ALD 循環，其經重複以形成期望厚度的 SiOC 薄膜。

【0098】 根據一些具體例，PEALD 反應可在約 25°C 至約 700°C、約 50°C 至約 600 °C、約 20°C 至約 200°C、約 75°C 至約 450°C 或約 90°C 至約 300°C 範圍內之溫度下進行。在一些具體例中，沉積溫度為約 100°C 至約 200°C。在一些具體例中，最佳反應器溫度可受限於最大容許熱預算。因此，在一些具體例中，反應溫度為約 300°C 至約 400°C。在一些應用中，最大溫度為約 400°C 左右，且因此 PEALD 製程是在該反應溫度下進行。

【0099】 根據本揭示內容之一些具體例，於加工期間反應室之壓力是維持在約 0.01 托(Torr)至約 50 托或約 0.1 托至約 10 托。在一些具體例中，反應室之壓力為大於約 6 托或約 20 托。在一些具體例中，SiOCN 沉積製程可在約 1 托至約 500 托、約 1 托至約 20 托、約 2 托至約 10 托、約 20 托至約 50 托或約 20 托至約 30 托之壓力下進行。

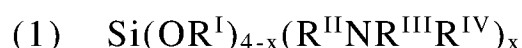
【0100】 在一些具體例中，氧化物沉積是在約 0.1 托或更大或 1 托或更大之壓力下進行。在一些具體例中，壓力可為至高約 760 托、至高約 500 托或至高約 50 托。

【0101】 根據一些具體例，SiOC 或 SiOCN 薄膜是在反應空間中藉由包括至少一個循環的 PEALD 沉積製程選擇性地沉積於基板之上介電表面上，該循環包括：

- 使基板與矽反應物接觸，使得矽物種吸附於基板表面上；
- 自基板表面移除過量的矽反應物及反應副產物(如果有的話)；
- 使基板與包含由電漿所產生之反應性物種(諸如包含氫或氮之反應性物種)的第二反應物接觸；
- 自基板表面移除過量的第二反應物及反應副產物(如果有的話)；以及
- 視情況重複接觸及移除步驟以形成期望厚度及組成的 SiOC 或 SiOCN 薄膜。

【0102】 在本發明揭示之用於形成 SiOC 及 SiOCN 之 PEALD 製程中，可使用許多不同的適宜 Si 前驅物。

【0103】 在一些具體例中，至少一些適用於藉由 PEALD 製程沉積 SiOCN 之 Si 前驅物包含氮且具有以下通式：



其中 $x=1\sim 4$ ， R^{I} 可為獨立選擇之烷基， R^{II} 可為獨立選擇之烴基，及 R^{III} 及 R^{IV} 可為獨立選擇之烷基及/或氫。在一些具體例中， R^{I} 及 R^{II} 為 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基配體 (ligand)，諸如甲基、乙基、正丙基或

異丙基。在一些具體例中， R^I 可為 C_1 - C_4 烷基配體，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基或第三丁基。在一些具體例中， R^{II} 不為 C_3 烴 (hydrocarbon)。在一些具體例中， R^{II} 為 C_1 - C_2 烴或 C_4 - C_6 烴。在一些具體例中， R^{II} 可為不飽和烴，諸如含有一或多個雙鍵之烴。在一些具體例中， R^{II} 可為其中一個氫經移除的烷基。在一些具體例中， R^{III} 及 R^{IV} 為氫。在一些具體例中， R^I 為甲基， R^{II} 為正丙基， R^{III} 為氫， R^{IV} 為氫，及 $x=1$ 。

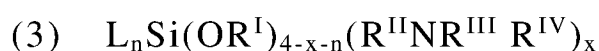
【0104】舉例來說，Si 前驅物可具有式(以更詳細的方式書寫來顯示鍵結)： $(R^I-O-)_{4-x}Si(-R^{II}-NR^{III}R^{IV})_x$ ，其中 $x=1\sim4$ ， R^I 可為獨立選擇之烷基， R^{II} 可為獨立選擇之烴，及 R^{III} 及 R^{IV} 可為獨立選擇之烷基及/或氫。

【0105】根據一些具體例，一些 Si 前驅物可具有以下通式：



其中 $x=1\sim4$ ， $y=0\sim3$ ，及 $z=0\sim3$ ， R^I 及 R^{II} 可為獨立選擇之烷基， R^{II} 可為獨立選擇之烴，及 R^{III} 及 R^{IV} 可為獨立選擇之烷基及/或氫。在一些具體例中， R^{II} 可為不飽和烴，諸如含有一或多個雙鍵之烴。在一些具體例中， R^{II} 可為其中一個氫經移除的烷基。

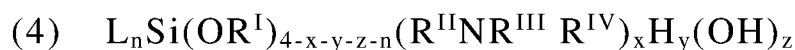
【0106】根據一些具體例，一些 Si 前驅物可具有以下通式：



其中 $n=1\sim3$ ， $x=0\sim3$ ， R^I 可為獨立選擇之烷基， R^{II} 可為獨立選擇之烴，及 R^{III} 及 R^{IV} 可為獨立選擇之烷基及/或氫，及 L 是獨立選擇之烷基或鹵素。在一些具體例中， R^{II} 可為不飽和烴，諸如含

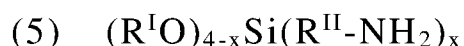
有一或多個雙鍵之烴。在一些具體例中， R^{II} 可為其中一個氫經移除的烷基。

【0107】 根據一些具體例，一些 Si 前驅物可具有以下通式：



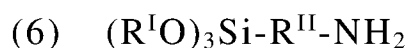
其中 $n=0\sim 3$ ， $x=1\sim 4$ ， $y=0\sim 3$ ， $z=0\sim 3$ ， R^{I} 可為獨立選擇之烷基， R^{II} 可為獨立選擇之烴，及 R^{III} 及 R^{IV} 可為獨立選擇之烷基及/或氫，及 L 為獨立選擇之烷基或鹵素。在一些具體例中， R^{II} 可為不飽和烴，諸如含有一或多個雙鍵之烴。在一些具體例中， R^{II} 可為其中一個氫經移除的烷基。

【0108】 根據一些具體例，一些 Si 前驅物可具有以下通式：



其中 $x=1\sim 4$ ， R^{I} 可為獨立選擇之烷基，及 R^{II} 可為獨立選擇之烴。在一些具體例中， R^{I} 及 R^{II} 為 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基配體，諸如甲基、乙基、正丙基或異丙基。在一些具體例中， R^{I} 為甲基， R^{II} 為正丙基及 $x=1$ 。在一些具體例中， R^{II} 可為不飽和烴，諸如含有一或多個雙鍵之烴。在一些具體例中， R^{II} 可為其中一個氫經移除的烷基。

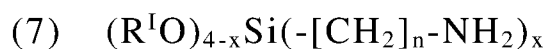
【0109】 根據一些具體例，一些 Si 前驅物可具有以下通式：



其中， R^{I} 可為獨立選擇之烷基，及 R^{II} 可為獨立選擇之烴。在一些具體例中， R^{I} 及 R^{II} 為 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基配體，諸如甲基、乙基、正丙基或異丙基。在一些具體例中， R^{II} 可為不飽和烴，諸如含有一或多個雙鍵之烴。在一些具體例中， R^{II} 可為其中一個氫經移除的

烷基。

【0110】 根據一些具體例，一些 Si 前驅物可具有以下通式：



其中 $x=1\sim 4$ ， $n=1\sim 5$ ，及 R^I 可為獨立選擇之烷基。在一些具體例中， R^I 為 C_1 - C_4 烷基配體，諸如甲基、乙基、正丙基或異丙基。在一些具體例中， R^I 為甲基，及 $x=1$ 。

【0111】 在一些具體例中，矽前驅物不包含鹵素。在一些具體例中，矽前驅物可包含至少一個胺烷基配體。

【0112】 根據一些具體例，適宜的矽前驅物可包含至少一個通過碳鍵結至矽之配體且包含至少一個連接至碳鏈之 NH_2 基，例如胺烷基配體。根據一些具體例，適宜的矽前驅物可包含至少一個通過碳鍵結至矽之配體且包含連接至碳鏈之 NH_2 基，例如胺烷基配體，且亦可包含至少一個通過氧原子鍵結至矽且其中一烷基鍵結至氧的配體，例如烷氧化物配體。根據一些具體例，適宜的矽前驅物可包含至少一個通過碳鍵結至矽之配體且包含至少一個 $NR^{III}R^{IV}$ 基，其中 R^{III} 及 R^{IV} 可為連接至碳鏈之獨立選擇之烷基及/或氫，例如胺烷基配體。根據一些具體例，適宜的矽前驅物可包含至少一個通過碳鍵結至矽之配體且在該配體中至少一個氮鍵結至碳。此外，該一個通過碳鍵結至矽且在該配體中至少一個氮鍵結至碳之配體可包含鍵結至氮之氫。根據一些具體例，除了通過碳鍵結至矽之配體外，適宜的矽前驅物亦可包含烷氧基配體，諸如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基或第三丁氧基。根據包

括一些上述式之一些具體例，適宜的矽前驅物包含通過碳鏈結至矽之碳鏈，且其中存在連接至碳鏈之胺基，諸如烷基胺基或 -NH_2 基，且該碳鏈為僅含有碳及氫之直鏈、分支鏈或環狀 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烴、 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烴或 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 烴。在一些具體例中，碳鏈可為不飽和的且包含碳-碳雙鍵。在一些其他具體例中，碳鏈可包含除碳及氫外之原子。

【0113】 在本發明揭示之用來形成 SiOC 之 PEALD 製程中可使用許多不同適宜的 Si 前驅物。在一些具體例中，適宜的 Si 前驅物可不包含氮。在一些具體例中，適宜的 Si 前驅物可包含矽烷。

【0114】 在一些具體例中，用來形成 SiOC 之適宜的 Si 前驅物可包含兩個藉由至少一個烴基連接或鍵結至至少一個烴基的 Si 原子。在一些具體例中，適宜的 Si 前驅物可包含兩個藉由至少一個烷基連接或鍵結至至少一個烷基的 Si 原子。在一些具體例中，適宜的 Si 前驅物可包含兩個藉由至少一個烷氧基連接或鍵結至至少一個烷氧基的 Si 原子。在一些具體例中，適宜的 Si 前驅物可包含兩個藉由至少一個矽烷基連接或鍵結至至少一個矽烷基的 Si 原子。在一些具體例中，適宜的 Si 前驅物可包含兩個藉由至少一個矽烷醚基連接或鍵結至至少一個矽烷醚基的 Si 原子。在一些具體例中，適宜的 Si 前驅物可包含至少一個 -SH 基，其中該 -SH 可鍵結至烷基鏈或矽原子。在一些具體例中，適宜的 Si 前驅物可包含至少一個巯基。在一些具體例中，適宜的 Si 前驅物可包含至少一個 -R-SH 結構，其中 R 可為 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基。在一些具體例中，適宜的

Si 前驅物可包含至少一個在烷基鏈上之-SH 基及一或多個鍵結至矽原子的烷氧基。

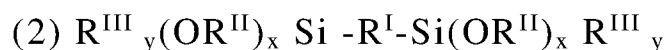
【0115】 在一些具體例中，適宜的 Si 前驅物可包含至少一個連接或鍵結至一或多個烷氧基的 Si 原子。在一些具體例中，適宜的 Si 前驅物可包含至少一個連接或鍵結至一或多個烷基的 Si 原子。在一些具體例中，適宜的 Si 前驅物可包含至少一個連接或鍵結至至少一烷基及一烷氧基的 Si 原子。

【0116】 在一些具體例中，至少一些適用於藉由 PEALD 製程沉積 SiOC 之 Si 前驅物可包含具有以下通式的橋連烷氧矽烷 (bridged alkoxysilane)：



其中各 R^I 及 R^{II} 可為獨立選擇之烷基。在一些具體例中，各 R^I 及 R^{II} 為獨立選擇之 C_1 - C_5 烷基配體，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基或戊基。

【0117】 根據一些具體例，一些 Si 前驅物可包含具有以下通式之橋連烷氧烷基矽烷：



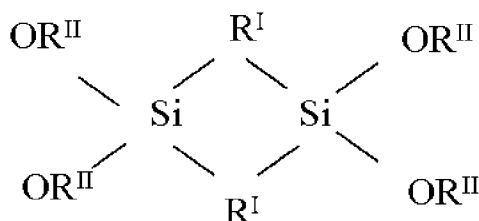
其中各 R^I 、 R^{II} 及 R^{III} 可為獨立選擇之烷基，且 $x + y = 3$ 。在一些具體例中，各 R^I 及 R^{II} 為獨立選擇之 C_1 - C_5 烷基配體，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基或戊基。在一些具體例中， R^{III} 可為獨立選擇之 C_1 - C_8 烷基配體。

【0118】 根據一些具體例，一些 Si 前驅物可包含具有以下通式之

環狀烷氧矽烷：

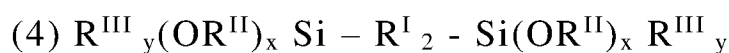


式(3)可替代地藉由以下結構式表示：

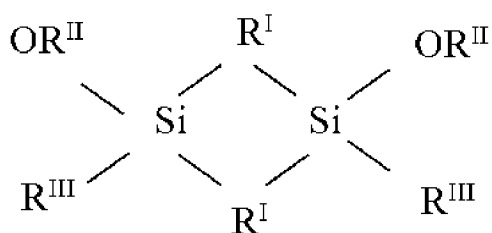


其中各 R^I 及 R^{II} 可為獨立選擇之烷基。在一些具體例中，各 R^I 及 R^{II} 為獨立選擇之 C_1 - C_5 烷基配體，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基或戊基。

【0119】 根據一些具體例，一些 Si 前驅物可包含具有以下通式之環狀烷氧烷基矽烷：

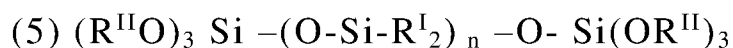


式(4)可替代地藉由以下結構式表示：



其中各 R^I 、 R^{II} 及 R^{III} 可為獨立選擇之烷基，且 $x + y = 2$ 。在一些具體例中，各 R^I 及 R^{II} 為獨立選擇之 C_1 - C_5 烷基配體，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基或戊基。在一些具體例中， R^{III} 可為獨立選擇之 C_1 - C_8 烷基配體。

【0120】 根據一些具體例，一些 Si 前驅物可包含具有以下通式之直鏈烷氧矽烷：



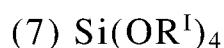
其中 R^I 可為獨立選擇之烷基或氫， R^{II} 可為獨立選擇之烷基，及 $n=1\sim 4$ 。在一些具體例中，各 R^I 及 R^{II} 為獨立選擇之 C_1-C_5 烷基配體，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基或戊基。在一些具體例中， R^I 可為氫及 R^{II} 可為獨立選擇之 C_1-C_5 烷基配體。

【0121】 根據一些具體例，一些 Si 前驅物可包含具有以下通式之直鏈烷氧矽烷：



其中各 R^I 、 R^{II} 及 R^{III} 可為獨立選擇之烷基， $x + y = 2$ ，及 n 可大於或等於 1。在一些具體例中， R^I 及 R^{II} 為獨立選擇之 C_1-C_5 烷基配體，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基或戊基。在一些具體例中， R^{III} 可為獨立選擇之 C_1-C_8 烷基配體。

【0122】 根據一些具體例，一些 Si 前驅物可包含具有以下通式之烷氧矽烷：



其中 R^I 可為獨立選擇之烷基。在一些具體例中， R^I 可為獨立選擇之 C_1-C_5 烷基配體，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基或戊基。

【0123】 根據一些具體例，一些 Si 前驅物可包含具有以下通式之烷氧烷基矽烷：



其中各 R^I 及 R^{II} 可為獨立選擇之烷基，及 $x = 1-3$ 。在一些具

體例中， R^I 可為獨立選擇之 C_1 - C_5 烷基配體，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基或戊基。在一些具體例中， R^{II} 可為獨立選擇之 C_1 - C_8 烷基配體。

【0124】 根據一些具體例，一些 Si 前驅物可包含不含氮且具有以下通式之烷氧矽烷：



其中 R^I 可為獨立選擇之烷基， R^{II} 可為任何不含氮之包含碳、氫及/或氧的配體，及 $x=1\sim3$ 。在一些具體例中， R^I 可為獨立選擇之 C_1 - C_5 烷基配體，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基或戊基。在一些具體例中， R^{II} 可包含，例如，烯基、炔基、苯基、羰基、醛、酯、醚、羧基、過氧基、氫過氧基、硫醇、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯配體。

【0125】 根據一些具體例，一些 Si 前驅物可具有以下通式：



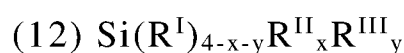
其中 $x=0\sim3$ ， R^I 可為獨立選擇之 C_1 - C_7 或 C_1 - C_5 烷基配體，及 R^{II} 可為由碳及/或氫及/或氧組成之獨立選擇之配體。舉例來說，在一些具體例中， R^{II} 可為烷氧烷基。在一些具體例中， R^{II} 可為，例如，烯基、炔基、苯基、羰基、醛、酯、醚、羧基、過氧基、氫過氧基。在一些具體例中，例如， R^I 為甲基， R^{II} 為 3-甲氧丙基配體，且 x 為 1。

【0126】 根據一些具體例，一些 Si 前驅物可具有以下通式：



其中 $x=0\sim 3$ ，各 R^I 及 R^{II} 可為獨立選擇之 C_1-C_7 或 C_1-C_5 烷基配體，且 R^{III} 可為由碳及/或氫及/或氧組成之獨立選擇之配體。舉例來說，在一些具體例中， R^{III} 可為，例如，烯基、炔基、苯基、羰基、醛、酯、醚、羧基、過氧基或氫過氧基。在一些具體例中，例如， R^I 、 R^{II} 及 R^{III} 可各自為獨立選自甲基、乙基、異丙基、正丙基、正丁基、異丁基及第三丁基之基團。

【0127】 根據一些具體例，一些 Si 前驅物可具有以下通式：



其中 $x+y=0\sim 4$ ， R^I 為具有 1 至 5 個碳原子之烷氧化物配體或鹵化物， R^{II} 為任何含硫之配體，且 R^{III} 是由巰基、硫化物、二硫化物、亞磺醯基、磺醯基、亞磺酸基、磺酸基、硫氰酸酯、異硫氰酸酯或硫代甲醯基官能性中之一者組成。在一些具體例中， R^I 、 R^{II} 及 R^{III} 可各自獨立地經選擇。在一些具體例中， R^I 可包含甲氧基配體， R^{II} 可包含 3-巰丙基， $x=1$ 且 $y=0$ 。換言之，在一些具體例中，一些 Si 前驅物可包含 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{C}_3\text{H}_6\text{SH}$ 。在一些具體例中，Si 前驅物可包含巰甲基甲基二乙氧矽烷、3-巰丙基甲基二甲氧矽烷及/或 3-巰丙基三乙氧矽烷。

【0128】 在一些具體例中，矽前驅物不包含鹵素。在一些具體例中，矽前驅物不包含氮。在一些具體例中，碳鏈可為不飽和的且包含碳-碳雙鍵。在一些其他具體例中，碳鏈可包含除碳及氫外之原子。

【0129】 在一些具體例中，矽前驅物可包含雙(三乙氧矽烷基)乙烷

(BTESE)。在一些具體例中，矽前驅物可包含 3-甲氧丙基三甲氧矽烷(MPTMS 或 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$)。在一些具體例中，矽前驅物可包含(3-巰丙基)三甲氧矽烷。

【0130】 在一些具體例中，在 ALD 階段期間的同時可有多於一種矽前驅物接觸基板表面。在一些具體例中，矽前驅物可包含多於一種文中所述的矽前驅物。在一些具體例中，在第一 ALD 循環中使用第一矽前驅物及在稍後的 ALD 循環中使用第二種不同的 ALD 前驅物。在一些具體例中，可於單一 ALD 階段期間使用多種矽前驅物，例如為了最佳化沉積膜的某些性質。在一些具體例中，在沉積期間僅一種矽前驅物可接觸基板。在一些具體例中，在沉積製程中可僅存在一種矽前驅物及一種第二反應物或第二反應物之組成物。在一些具體例中，在沉積製程中不存在金屬前驅物。在一些具體例中，不使用矽前驅物作為矽烷化劑。在一些具體例中，選擇矽前驅物接觸步驟之沉積溫度及/或持續時間，以使得矽前驅物不分解。在一些具體例中，矽前驅物可於矽前驅物接觸步驟期間分解。在一些具體例中，矽前驅物不包含鹵素，諸如氯或氟。

【0131】 在一些具體例中，第二反應物可包含由同時具有 N 及 H 之化合物(諸如 NH_3 及 N_2H_4)、 N_2/H_2 之混合物或其他具有 N-H 鍵之前驅物形成的反應性物種。在一些具體例中，第二反應物可至少部分由 N_2 形成。在一些具體例中，第二反應物可至少部分由 H_2 及 N_2 形成，其中 H_2 及 N_2 是以約 100:1 至約 1:100、約 20:1 至

約 1:20、約 10:1 至約 1:10、約 5:1 至約 1:5 及/或約 2:1 至約 4:1 及在一些情況中 1:1 之流量比(H_2/N_2)提供。舉例來說，可以文中描述之一或多個比使用 N_2 及 H_2 兩者來產生用於沉積 SiOCN 之含氫電漿。

【0132】 在一些具體例中，第二反應物可自包含少於約 1 原子%(at%)氮、少於約 0.1 原子%氮、少於約 0.01 原子%氮或少於約 0.001 原子%氮的氣體產生。在一些具體例中，第二反應物不包含 N_2 、 NH_3 或 N_2H_4 。

金屬氧化物之沉積

【0133】 如前文所述，在一些具體例中，將金屬氧化物相對於金屬或金屬性表面選擇性地沉積於介電表面上。金屬氧化物可例如文中所述或如美國專利申請案第 62/502,118 號(其以引用的方式併入本文)中所述來沉積。

【0134】 在一些具體例中，可藉由如文中所述之製程選擇性地沉積包含除 SiOC 外之材料的薄膜。舉例來說，在一些具體例中，可藉由不包括氧電漿或經激發氧物種之 PEALD 製程，基本上如針對前文 SiOC 及 SiOCN 所述，但使用不同的第一前驅物，來選擇性地沉積金屬氧化物膜。在此等具體例中，使用不同的金屬前驅物來替代在如文中所述之製程中的矽前驅物。在一些具體例中，可藉由如文中所述之 PEALD 製程選擇性地沉積氧化鈦、氧化鋁、氧化鋇、氧化鎢、氧化鋁或其他金屬氧化物薄膜。

【0135】 在一些具體例中，金屬氧化物膜可包含多於一種金屬氧

化物。可藉由相同前驅物或藉由在一或多個沉積循環中提供之兩種或更多種不同金屬前驅物來提供不同的金屬。

【0136】 在一些具體例中，可如文中所述藉由不包括氧電漿或經激發氧物種之 PEALD 製程選擇性地沉積包含矽及金屬兩者的氧化物膜。在一些具體例中，選擇性地沉積包含金屬及矽兩者的氧化物。在一些具體例中，氧化物膜可包含金屬氧化物及氧化矽之混合物。在一些具體例中，氧化物膜可包含金屬矽酸鹽。舉例來說，膜可包含氧化矽及一或多種過渡金屬氧化物，諸如 ZrO_2 、 HfO_2 或 TiO_2 、 Al_2O_3 、鏷系元素(+Sc+Y)氧化物、 Ta_2O_5 或 Nb_2O_5 。

【0137】 在一些具體例中，在如文中所述之製程中，連同矽前驅物使用金屬前驅物。在一些具體例中，可在沉積製程中以選定比率提供用來沉積金屬氧化物之沉積循環及用來沉積氧化矽之沉積循環，以選擇性地沉積具有期望組成之膜。

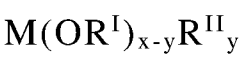
【0138】 在一些具體例中，選擇性沉積製程可包括單一沉積循環，其包括使基板交替及依序地與第一金屬前驅物、第二矽前驅物及第三電漿反應物接觸。金屬及矽前驅物及第三反應物可是如文中所述用來沉積金屬氧化物及氧化矽。沉積循環可始於提供金屬反應物、提供矽反應物或提供第三反應物。如文中所述，提供各反應物可以吹掃步驟分隔開，在吹掃步驟中將過量的反應物及反應副產物自反應空間移除。在一些具體例中，選擇及/或調整金屬前驅物及矽前驅物之比，以提供具有期望組成的混合金屬氧化物膜。

【0139】 在一些具體例中，用來藉由文中描述之製程沉積包含金屬之氧化物膜的金屬前驅物可包括揮發性化合物，其包含期望之金屬及氧。表 1 中提供可用來藉由如文中所述不包括氧電漿或經激發的氧物種之 PEALD 製程沉積金屬氧化物膜之例示性金屬前驅物的列表。表 1 用來沉積金屬氧化物薄膜的前驅物。

[表 1]：用來沉積金屬氧化物薄膜的前驅物

前驅物化合物	膜材料
乙醇鋁(III)	Al ₂ O ₃
乙醇鈮(V)	Nb ₂ O ₅
乙醇鉭(V)	Ta ₂ O ₅
乙醇鈦(IV)	TiO ₂
甲醇鈦(IV)	TiO ₂
異丙醇鈦(IV)(TTIP)	TiO(CN)
三甲醇五甲基環戊二烯基鈦	TiO ₂
W(thd)4	WO _x

【0140】 在一些具體例中，用來藉由文中描述之製程沉積金屬氧化物膜的金屬前驅物可包含下式之揮發性化合物：



其中 R^I 可為獨立選擇之烴基，且其中 M 為金屬或 Ge，例如過渡金屬或 Ge、Al、Ga、In、Sn、Pb、Bi、Sb，其中 x+y 等於金屬原子的氧化態或鍵數，例如 3、4、5 或 6。在一些具體例中，當存在金屬原子的雙鍵結或三鍵結時，當確定 x+y 之值時，各雙鍵或

三鍵可計算二或三次。

【0141】 在一些具體例中， R^{II} 可為包含碳、氫、氮、鹵素及/或氧之任何配體。在一些具體例中， M 為選自以下之群的過渡金屬：

Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Au、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir 及 Pt。

【0142】 在一些具體例中， M 為選自以下之群的過渡金屬：Cu、Fe、Co、Ni。在一些具體例中， M 為選自以下之群的過渡金屬：Au、Pt、Ir、Pd、Os、Ag、Re、Rh 及 Ru。

【0143】 在一些具體例中， R^{I} 可為獨立選擇之 C1-C5 烷基配體，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基或戊基配體。在一些具體例中， R^{I} 可包含氧或氮或另一雜原子。

【0144】 在一些具體例中， R^{II} 可包含，例如，烯基、炔基、環烴、胺、烷基胺、苯基、羰基、醛、酯、醚、羧基、過氧基、氫過氧基、硫醇、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯配體。

【0145】 在一些具體例中，以上式之配體中之至少一者包含氧。在一些具體例中， M 亦可為第 1 或 2 族金屬元素。

【0146】 在一些具體例中，用來藉由文中描述之製程沉積金屬氧化物膜的金屬前驅物可包含下式之揮發性化合物：



其中 R^{I} 可為獨立選擇之烷基且其中 M 為金屬或 Ge，例如過渡金屬或 Ge、Al、Ga、In、Sn、Pb、Bi、Sb 且其中 x 等於金屬原子的氧化態或鍵數，例如 3、4、5 或 6。

【0147】 在一些具體例中，當存在金屬原子的雙鍵結或三鍵結時，當確定 x 之值時，各雙鍵或三鍵可經計算二或三次。

【0148】 在一些具體例中， R^I 可為獨立選擇之 C1-C5 烷基配體，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基或戊基配體。

【0149】 在一些具體例中， M 為選自以下之群的過渡金屬：Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Au、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir 及 Pt。在一些具體例中， M 為選自以下之群的過渡金屬：Cu、Fe、Co、Ni。在一些具體例中， M 為選自以下之群的過渡金屬：Au、Pt、Ir、Pd、Os、Ag、Re、Rh 及 Ru。在一些具體例中， M 可為稀土元素，例如 Sc、Y、La、Ce 或 Nd。

【0150】 在一些具體例中，用來藉由文中描述之製程沉積金屬氧化物膜的金屬前驅物可包含至少一個多齒配體 (multidentate ligand)，諸如雙齒配體 (bidentate ligand)，例如 β -二酮根配體 (acac、thd) 或另一通過至少一個氧鍵結至金屬原子之多齒/雙齒配體。在一些具體例中，用來藉由文中描述之製程沉積金屬氧化物膜的金屬前驅物可包含環狀配體，諸如環戊二烯基配體。

【0151】 在一些具體例中，用來藉由文中描述之製程沉積金屬氧化物膜的金屬前驅物可包含烷氧化物前驅物或烷氧化物配體。在一些具體例中，用來藉由文中描述之製程沉積金屬氧化物膜的金屬前驅物包含至少一個金屬-氧鍵。在一些具體例中，用來藉由文中描述之製程沉積金屬氧化物膜的金屬前驅物不包含金屬-氧鍵，但於配體中包含氧。在一些具體例中，金屬前驅物包含金屬

或 Ge，例如過渡金屬或 Ge、Al、Ga、In、Sn、Pb、Bi、Sb。在一些具體例中，金屬前驅物包含第 1 或 2 族金屬元素。在一些具體例中，M 可為稀土元素，例如 Sc、Y、La、Ce 或 Nd。

【0152】 在一些具體例中，金屬氧化物膜可根據文中描述之製程沉積於包含光阻或其他有機材料的基板上。在一些具體例中，金屬氧化物膜可沉積於原本會被包括氧電漿之 PEALD 製程破壞的基板上。

【0153】 在一些具體例中，將金屬氧化物膜相對於包含鈍化層(諸如有機鈍化層)之第二表面選擇性地沉積於第一表面上。在一些具體例中，金屬氧化物沉積亦可用來移除一些或全部的鈍化層。舉例來說，可將金屬氧化物膜相對於金屬或金屬性表面選擇性地沉積於第一介電表面上，其中該金屬或金屬性表面可包含鈍化層，諸如有機鈍化層。

【0154】 在一些具體例中，根據如文中所述之 PEALD 製程沉積的金屬氧化物膜的抗濕蝕刻性可高於藉由包括氧電漿或經激發氧物種之 PEALD 製程沉積之類似金屬氧化物膜的抗濕蝕刻性。如文中所述，在一些具體例中，金屬氧化物膜之形成可藉由在 PEALD 製程中自一範圍(例如如文中針對 SiOC 之沉積所述之一範圍)選擇電漿功率來控制，以達成期望的階梯覆蓋率及/或 WERR。換言之，在一些具體例中，可使用如文中所述用來控制 SiOC 膜之形成的製程條件來控制金屬氧化物膜之形成。

【0155】 在一些具體例中，在用來沉積金屬氧化物薄膜之 PEALD

製程中所使用的第二反應物是與文中針對 SiOC 之沉積所述的第二反應物相同。在一些具體例中，第二反應物包含於含惰性氣體(諸如 Ar)之氣體中產生的電漿。如前文所述，在一些具體例中，第二反應物是於不包含氧之氣體中產生的電漿。在一些具體例中，第二反應物包含於 Ar 中產生之電漿、於 Ar 及 N₂ 中產生之電漿或於 Ar 及 H₂ 中產生之電漿。在一些具體例中，可選擇第二反應物以控制金屬氧化物膜之特定組分(諸如碳及/或氮)的量。此外，可控制電漿功率以調整膜的組成。

【0156】 在一些具體例中，藉由不使用氧電漿或其他氧反應物之 PEALD 製程來沉積含鈦之金屬氧化物。舉例來說，可藉由使用異丙醇鈦(IV) (titanium isopropoxide (IV), TTIP) 組合非氧電漿之 PEALD 製程來沉積氧化鈦膜。在一些具體例中，在 PEALD 製程中利用 TTIP 與於 Ar 中產生之電漿、於包含 Ar 及氮之氣體中產生之電漿或於包含 Ar 及氮之氣體中產生之電漿組合。在一些具體例中，藉由 PEALD 製程來沉積含碳之氧化鈦膜，其中利用諸如 TTIP 之鈦反應物與於惰性氣體中(諸如於純 Ar 氣體中)產生之電漿的組合。可藉由改變電漿功率來調整碳之量。在一些具體例中，藉由 PEALD 製程使用諸如 TTIP 之鈦反應物與於包含氮之氣體中(諸如於包含 Ar 及 N₂ 之氣體中)產生之電漿的組合來沉積包含碳及氮之氧化鈦膜(TiO(CN))。

實施例

【0157】 於 SiOC PEALD 製程中在 200 及 125°C 下使用 3-甲氧丙

基三甲氧矽烷(MPTMS)及 H_2/Ar 電漿進行實驗。使用 Natox、W 及 Cu 作為表面來研究選擇性。施行 25、50 及 200 個循環，之後記錄 XPS 光譜。圖 2A 和圖 2B 顯示在兩種溫度下，於 W 上較於 Cu 上有更多 Si。在 $200^\circ C$ 下，於 100 個循環後，於 Cu 上未偵測到 Si。亦可於 natox 與 Cu 之間實現此選擇性。

【0158】 亦在包含 Cu 及低介電常數表面之基板上將 SiOC 沉積於包含聚醯亞胺鈍化層之基板上。SiOC 是自 MPTMS 及 H_2 電漿沉積且形成具有低於 10 原子%之碳濃度的 SiOC 膜。在 67 或 300 瓦之功率下提供電漿持續 0.5 秒。利用 4.7 托之壓力。如圖 3 及 4 所示，在兩種功率設定下，於低介電常數表面上觀察到 SiOC 成長，但於 Cu 表面上則未觀察到。

【0159】 在其他實驗中，藉由 PEALD 自 MPTMS 及 H_2/Ar 電漿在 $200^\circ C$ 至 $300^\circ C$ 之沉積溫度下，利用 0.1 至 0.4 slpm 之 H_2 流量(超過 2 slpm 之 Ar 共流量)及 30 至 100W 之電漿功率來沉積 SiOC。將 SiOC 膜沉積於包含化學氧化物以及 TiN 及 W 表面的矽基板上。於氧化矽上，可調整製程條件以產生具有極低 k 值(<3.5)及極低濕蝕刻速率(於 0.7%的 dHF 中的蝕刻速率小於 1 nm/min)的 SiOC 膜。利用 0.2 slpm 的 H_2 流量及 70W 之功率於約 $300^\circ C$ 下觀察到最小的 k 值及濕蝕刻速率。在該等條件下，測得沉積的 SiOC 層具有約 4 之 k 值及 1 nm/min 之濕蝕刻速率。亦觀察到 SiOC 之沉積對包括 W 及 TiN 在內之許多材料具有選擇性。該製程於 500 個循環後在 W 上產生小於 1nm 之膜，但於 SiO_2 上產生約 10.5 nm 之膜。

【0160】 如可於下表 2 中所見，亦觀察到較低溫度增進了 SiOC 於 TiN 上之生長。在 200°C 下利用 500 個循環於 TiN 上沉積約 6.3 nm 之 SiOC，而在 300°C 下利用 500 個循環於 TiN 上幾乎未看到生長。相對地，在 200°C 下利用 500 個循環於 SiO₂ 上沉積約 10nm 之 SiOC，而在 300°C 下則沉積約 5.5 nm 之 SiOC。

[表 2]

沉積溫度	TiN	天然氧化物
300°C	~1nm/500 循環	~5.5nm/500 循環
200°C	~6.5nm/500 循環	~10nm/500 循環

【0161】 在直接電漿 PEALD 反應器中藉由無氧 PEALD 製程使用異丙醇鈦(IV) (TTIP) 作為鈦前驅物來沉積氧化鈦薄膜。TTIP 是提供自於 70°C 下加熱之來源瓶。TTIP 反應物是與三種不同的電漿反應物交替及依序地提供。電漿是於 Ar、Ar 及 N₂ 及 Ar 及 H₂ 中產生。實驗是在 200°C 之沉積溫度下進行。圖 5A 顯示所得膜的折射率。在含 H₂ 電漿之情況下，折射率相當接近於 TiO₂ 之折射率。然而，含 N₂ 電漿及純 Ar 電漿顯現不同的折射率，指示可變的膜組成。圖 5B 顯示使用三種不同電漿反應物之氧化鈦膜的生長速率。

【0162】 下表 3 顯示得自 RBS 及 XPS 的組成數據。XPS 及 RBS 皆指示 TiO₂ 膜是藉由含 H₂ 電漿沉積。未由 XRD 測量看到結晶結構。指示沉積非晶形 TiO₂。於 0.5% dHF 溶液中相對於熱氧化矽 (TOX) 的濕蝕刻速率比(WERR)是約 0.5。此低的 WERR 使得膜可

用於一些圖案化應用。四點探針電阻率測量指示經沉積 TiO₂ 膜的極高電阻率。

【0163】 當使用純 Ar 電漿作為電漿反應物時，所得膜為富碳 TiOC 膜。碳含量可藉由調整電漿功率來修改。另外，含 N₂ 電漿將氮引入至膜中，從而產生 TiOCN 膜。

[表 3]

TTIP + Ar 電漿				
	Ti (%)	O (%)	C (%)	N (%)
RBS	5.6	12.5	81.9	-
XPS	4.3	14.0	81.7	-
TTIP + Ar&H 電漿				
	Ti (%)	O (%)	C (%)	N (%)
RBS	35	65	-	-
XPS	33.9	66.1		
TTIP + Ar&N 電漿				
	Ti (%)	O (%)	C (%)	N (%)
RBS	9.6	21.5	34.2	34.7
XPS	9.2	20.8	28.9	36.1

【0164】 熟悉技藝人士當明瞭可進行許多及各種修改而不脫離本發明之精神。所描述的特徵、結構、特性及前驅物可以任何適當方式組合。因此，應清楚明瞭本發明之形式僅為說明性而非意欲限制本發明之範疇。所有修改及變化意欲歸屬於如由隨附申請專

利範圍所界定之發明範疇內。

【符號說明】

【0165】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種電漿增強型原子層沉積（PEALD）的製程，用於將氧化物選擇性地沉積在相對於TiN表面的基板的介電表面上，所述製程包括：

提供基板，所述基板包括介電表面及 TiN 表面，所述介電表面包括 SiO₂；以及

進行至少一次沉積循環，所述沉積循環包括使所述基板交替及依序地與第一矽前驅物和第二反應物接觸，所述第一矽前驅物包括烷氧矽烷，所述第二反應物包括來自於包含氫且不包含氧的氣體中產生電漿的反應性物種，

其中所述 PEALD 的製程在約 300°C 至約 400°C 之溫度下進行。

【請求項2】 如請求項1所述的製程，其中所述第一矽前驅物吸附於所述介電表面上，且所述第二反應物與經吸附的所述第一矽前驅物反應以選擇性地將氧化物形成於與所述TiN表面相對的所述介電表面上。

【請求項3】 如請求項2所述的製程，其中所述第二反應物亦與所述TiN表面反應，以還原所述TiN表面上的任何金屬氧化物。

【請求項4】 如請求項2所述的製程，其中所述第二反應物亦與所述TiN表面反應，以自所述TiN表面移除氧。

【請求項5】 如請求項4所述的製程，其中自所述TiN表面移除氧包括自所述TiN表面移除OH基或氧橋。

【請求項6】 如請求項1所述的製程，其中所述介電表面包括低介電常數(low-k)材料。

【請求項7】 如請求項1所述的製程，其中所述氧化物為 SiO_2 、 SiOC 或 SiOCN 。

【請求項8】 如請求項1所述的製程，其中所述氧化物包括金屬及矽。

【請求項9】 如請求項1所述的製程，其中所述第一矽前驅物包括3-甲氧丙基三甲氧矽烷(MPTMS)。

【請求項10】 如請求項1所述的製程，其中所述沉積循環始於使所述基板與所述第二反應物接觸。

【請求項11】 如請求項1所述的製程，更包括：

在開始所述沉積循環之前，使所述基板與第三電漿反應物接觸。

【請求項12】 如請求項1所述的製程，其中重複所述沉積循環二或更多次，以於所述介電表面上形成期望厚度的氧化物膜。

【請求項13】 如請求項1所述的製程，其中所述TiN表面包括鈍化層。

【請求項14】 如請求項13所述的製程，其中所述鈍化層是有機鈍化層。

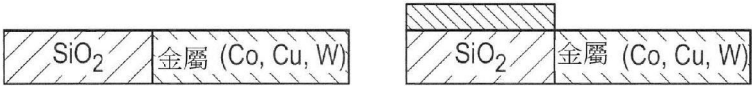
【請求項15】 如請求項14項所述的製程，其中在第一次所述沉積循環開始之前，所述有機鈍化層選擇性地沉積於與所述介電表面相對的所述TiN表面上。

【請求項16】 一種藉由電漿增強型原子層沉積（PEALD）製程將SiOC薄膜選擇性地沉積於基板的包括SiO₂的介電表面上的方法，所述基板的所述介電表面相對於所述基板的金屬氮化物表面，所述方法包括使所述基板交替及依序地與第一反應物和第二反應物接觸，所述第一反應物包括烷氧矽烷，所述第二反應物包括在包含氬且不包含氧之氣體中產生的電漿，其中所述PEALD製程在約300°C至約400°C之溫度下進行。

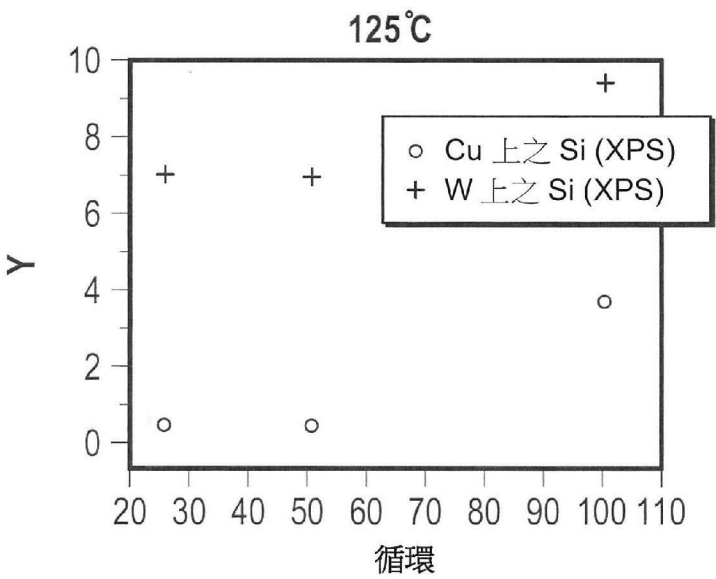
【請求項17】 如請求項16所述的方法，其中所述第二反應物是藉由於包含H₂及Ar之氣體中產生電漿來形成。

【請求項18】 如請求項17所述的方法，其中所述金屬氮化物表面包括TiN或TaN。

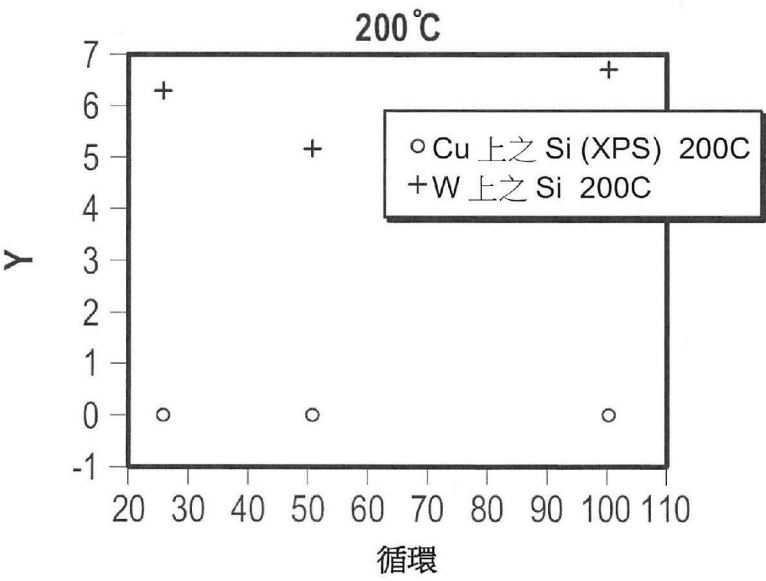
【發明圖式】



【圖1】

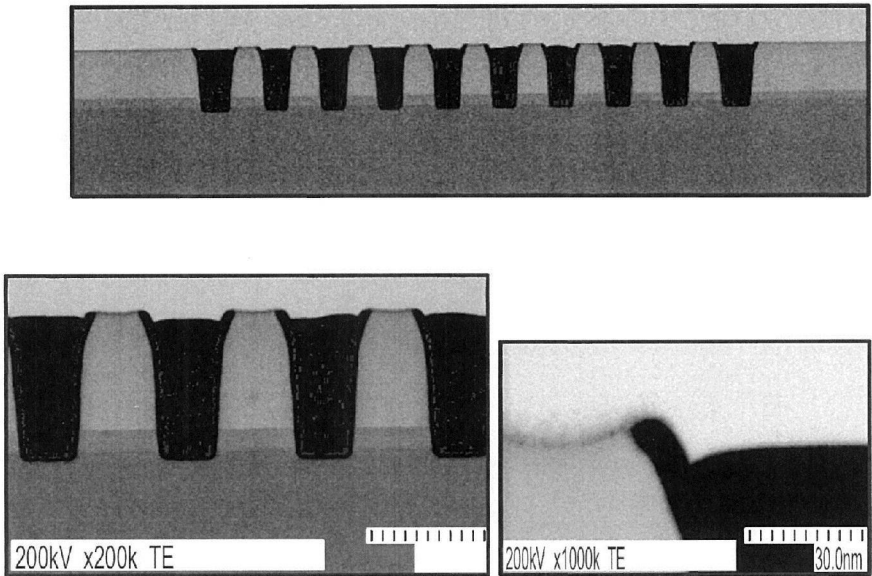


【圖2A】



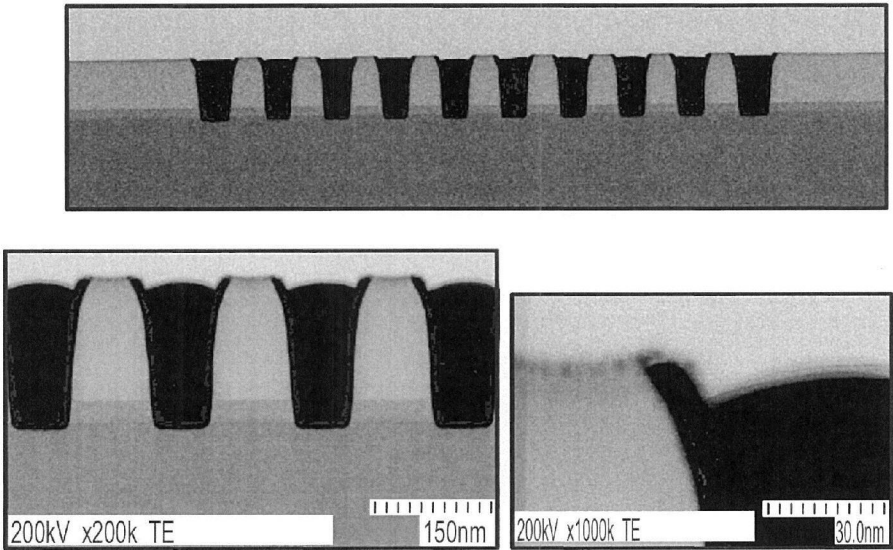
【圖2B】

67W

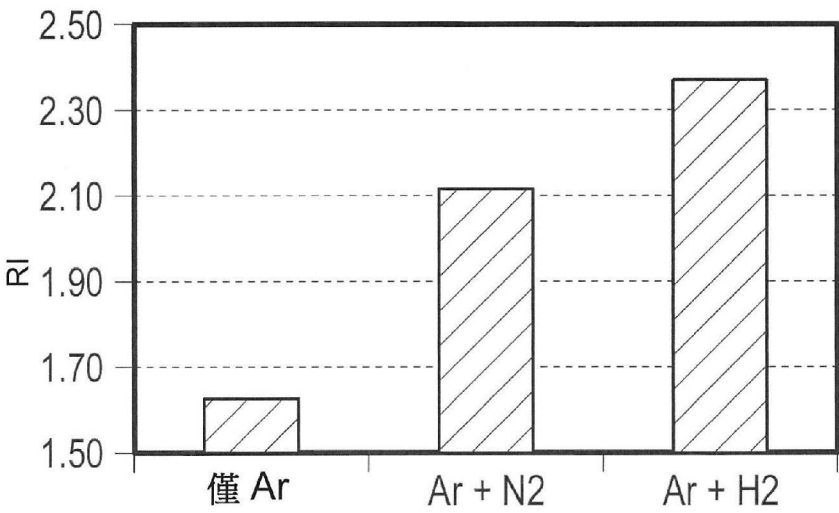


【圖3】

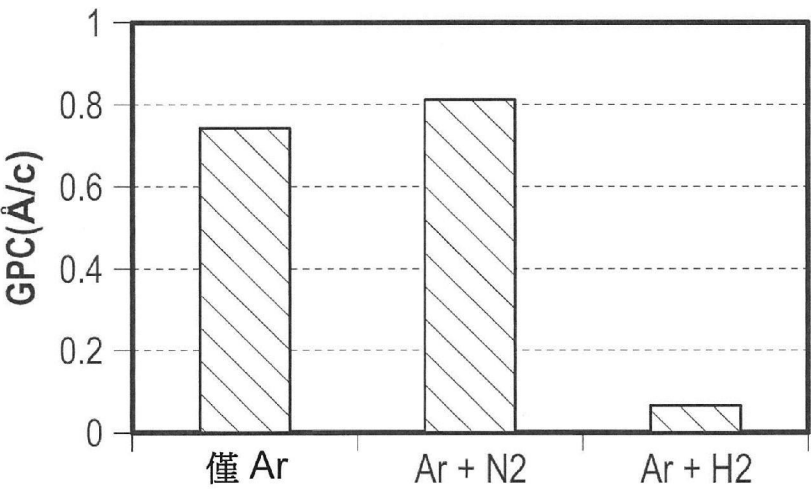
300W



【圖4】



【圖5A】



【圖5B】