



(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 I865682 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：109143590

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 10 日

(51)Int. Cl. : H01L21/02 (2006.01)

H01L21/302 (2006.01)

H01L21/768 (2006.01)

(30)優先權：2019/12/10 美國

62/946,243

(71)申請人：日商東京威力科創股份有限公司 (日本) TOKYO ELECTRON LIMITED (JP)
日本(72)發明人：尼格雷亞 阿伊諾阿 羅莫 NEGREIRA, AINHOA ROMO (ES)；河野有美子
KAWANO, YUMIKO (JP)；特里優索 蒂娜 TRIYOSO, DINA (US)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

US 2018/0218914A1

US 2018/0294157A1

審查人員：張錦昇

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：3 共 24 頁

(54)名稱

作為犧牲覆蓋層的自組裝單層

(57)摘要

一種基板處理方法，包含：提供一基板，其包含一金屬表面及一介電材料表面；在該金屬表面上選擇性形成一犧牲覆蓋層，其包含一自組裝單層；移除該犧牲覆蓋層，以復原該金屬表面；以及處理該已復原的金屬表面及該介電材料表面。該犧牲覆蓋層可用於防止金屬擴散進入介電材料並且防止在等待該基板之進一步處理時該金屬表面之氧化及汙染。

A substrate processing method includes providing a substrate containing a metal surface and a dielectric material surface, selectively forming a sacrificial capping layer containing a self-assembled monolayer on the metal surface, removing the sacrificial capping layer to restore the metal surface, and processing the restored metal surface and the dielectric material surface. The sacrificial capping layer may be used to prevent metal diffusion into the dielectric material and to prevent oxidation and contamination of the metal surface while waiting for further processing of the substrate.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 3:基板
- 300:介電材料
- 302:障礙/襯墊層
- 304:金屬
- 306:犧牲覆蓋層

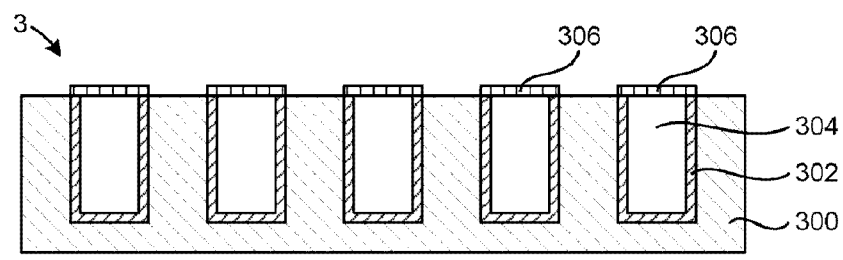


圖 3B



I865682

【發明摘要】

【中文發明名稱】 作為犧牲覆蓋層的自組裝單層

【英文發明名稱】 SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS AS SACRIFICIAL

CAPPING LAYERS

【中文】一種基板處理方法，包含：提供一基板，其包含一金屬表面及一介電材料表面；在該金屬表面上選擇性形成一犧牲覆蓋層，其包含一自組裝單層；移除該犧牲覆蓋層，以復原該金屬表面；以及處理該已復原的金屬表面及該介電材料表面。該犧牲覆蓋層可用於防止金屬擴散進入介電材料並且防止在等待該基板之進一步處理時該金屬表面之氧化及汙染。

【英文】 A substrate processing method includes providing a substrate containing a metal surface and a dielectric material surface, selectively forming a sacrificial capping layer containing a self-assembled monolayer on the metal surface, removing the sacrificial capping layer to restore the metal surface, and processing the restored metal surface and the dielectric material surface. The sacrificial capping layer may be used to prevent metal diffusion into the dielectric material and to prevent oxidation and contamination of the metal surface while waiting for further processing of the substrate.

【指定代表圖】 圖3B

【代表圖之符號簡單說明】

3: 基板

300: 介電材料

302: 障礙/襯墊層

304: 金屬

306: 犧牲覆蓋層

【發明說明書】

【中文發明名稱】 作為犧牲覆蓋層的自組裝單層

【英文發明名稱】 SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS AS SACRIFICIAL
CAPPING LAYERS

【技術領域】

【0001】 [相關申請案的交互參照]本申請案主張以下優先權：美國臨時專利申請案第62/946243號，發明名稱「SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS AS SACRIFICIAL CAPPING LAYERS」，申請於西元2019年12月10日，上述申請案藉由引用全部於此納入。

【0002】 本發明關聯於半導體處理以及半導體處理系統，並且更具體而言關聯於形成作為犧牲覆蓋層的自組裝單層的方法，以在半導體處理期間保護暴露材料。

【先前技術】

【0003】 在熱及/或電應力下，許多金屬輕易地擴散進入介電材料，從而造成介電失效。在半導體裝置之中，銅（Cu）金屬被用作內連接導體，俾以提供低電阻在裝置內。為防止金屬擴散，沉積在凹入特徵部中之Cu金屬係由該凹入特徵部之側部及底部上之一或多擴散障礙層所環繞。該凹入特徵部之Cu金屬填充步驟之後通常接著一化學機械拋光（CMP）製程，以相對於相鄰介電材料在該凹入特徵部之中移除過剩的Cu金屬並且將該Cu金屬平面化。在該CMP製程之後，可將一覆蓋層沉積在該已平面化Cu金屬之上。Ta/TaN或CoWP覆蓋層

已被使用，但在該Cu金屬之上選擇性沉積一金屬覆蓋層並且接著移除該金屬覆蓋層的製程係有問題的，並且可影響該Cu金屬內連接之可靠性。更進一步，介電覆蓋層及介電蝕刻停止層（例如，SiN、SiC、SiCN、及SiCO）已被使用，但難以選擇性沉積在Cu金屬表面之上。

【發明內容】

【0004】一基板處理方法被描述，其將一犧牲覆蓋層選擇性沉積在一金屬表面之上，以防止金屬擴散進入介電材料之中，並且避免在該基板之進一步處理的等待時該金屬表面之氧化及汙染。該犧牲覆蓋層可能接著被移除，以提供進一步處理該基板的一乾淨金屬表面。

【0005】根據一實施例，該基板處理方法包含提供一基板，其包含一金屬表面及一介電材料表面；在該金屬表面上選擇性形成一犧牲覆蓋層，其包含一自組裝單層；移除該犧牲覆蓋層，以復原該金屬表面；以及處理該已復原金屬表面及該介電材料表面。

【0006】選擇性形成該犧牲覆蓋層於該金屬表面之上的步驟可包含：在轉動該基板時將化學溶液分配於該基板之上，該化學溶液可包含一化學化合物，其含有一碳基、與該碳基耦合的一鍵結基、在該鍵結基相反測而與該碳基耦合的一末端基、以及一溶劑溶液；以及在將化學溶液分配於該基板上之後，退火該基板。

【圖式簡單說明】

【0007】 參考附隨實施方法章節，特別是當結合附隨圖式思考時，對本發明之實施例與其許多伴隨優點的更完整理解將變得快速地明瞭的，其中：

【0008】 圖1係包含旋塗處理系統之塗佈模組之橫剖面示意圖的旋塗處理系統之代表性實施例的示意圖；

【0009】 圖2係自組裝單層之基團之代表性實施例的示意圖；並且

【0010】 圖3A-3D顯示根據本發明之實施例的處理基板之方法的示意橫剖面圖。

【實施方式】

【0011】 一種基板處理方法被敘述。該基板可能包含一裝置（特別是一半導體或其他電子裝置）之任何材料群或結構，並且可能例如係一基底基板結構，如半導體基板或在上覆於基底基板結構或在其之上的一層，例如一薄膜。因此，該基板不旨在侷限於任何特定基底結構、下伏層或上覆層、圖案化或未圖案化，毋寧是應理解為包含任何如此的層或基底結構、以及層及/或基底結構之任何組合。以下的敘述可能提及特定類型的基板，但這僅係為說明之目的而非限制。該基板可能包含一圓形基板（晶圓），有著至少150 mm、200 mm、300 mm、或450 mm之直徑。

【0012】 圖1顯示旋塗處理系統100，用於使用塗佈模組104將化學品分配至基板102之上，該塗佈模組104與可分配一或多類型液體化學品的液體輸送系統106呈流體相連。該系統100亦可包含氣體輸送系統108，其可將氣體提供至塗佈模組104，該氣體可藉由排放系統110移除。一液體排出部（未顯示）亦可整合

進入該排放系統，以自塗佈模組104移除液體。系統100亦可包含退火模組112，其可在化學品已分配之後對基板102進行烘烤或施加光輻射。使用可在系統100的構件之間傳送或接收電腦可執行指令或電訊號的電子通訊網路，控制器114可能被用於控制系統100之該等構件。控制器114可包含一或多電腦處理器116及記憶體118，記憶體118可將可藉由電腦處理器或其他邏輯/處理裝置執行的電腦可執行指令加以儲存。控制器114可存有處理構件136，該處理構件136可包含可藉由控制或指示系統100之構件加以實現的配方或處理狀態常式，以獲得在塗佈模組104及/或退火模組112之內的某些狀態。該等構件之間的通訊可能藉由本技術領域中通常知識者習知的處理及電子通訊技術所實現，如虛線120所表示。

【0013】 電腦處理器116可包含一或多處理核心，並且被配置以存取及執行儲存於該一或多記憶體中之（至少部分的）電腦可讀取指令。該一或多電腦處理器116可包含但不限於：中央處理器（CPU）、數位訊號處理器（DSP）、精簡指令集電腦（RISC）、複雜指令集電腦（CISC）、微處理器、微控制器、場可程式閘陣列（FPGA）、或其任何組合。電腦處理器116亦可包含用於控制在系統100之該等構件間之通訊的晶片組（未顯示）。在某些實施例之中，該等電腦處理器可基於Intel™架構或ARM™架構，並且該處理器及晶片組可能係來自Intel™處理器及晶片組之家族。該等一或多電腦處理器亦可包含一或多特殊應用積體電路（ASIC）或應用特定標準產品（ASSP），用於處理特定資料處理功能或工作。

【0014】 記憶體118可能包含一或多非瞬態電腦可讀取儲存媒體（「CRSM」）。在若干實施例之中，該一或多記憶體可能包含非瞬態媒體，如隨機存取記憶體（「RAM」）、快閃RAM、磁性媒體、光學媒體、固態媒體、

及類似者。該一或多記憶體可能係揮發性的（資訊在提供電力時被維持）或者非揮發性的（資訊係不需要電力而受到維持）。額外的實施例亦可提供為電腦程式產品，包含非瞬態機器可讀取訊號（以壓縮或未壓縮形式）。機器可讀取訊號之示例包含但不限於由網際網路或其他網路所攜帶的訊號。舉例而言，軟體藉由網際網路的分配可包含非瞬態機器可讀取訊號。此外，該記憶體可儲存作業系統，該作業系統包含複數的電腦可執行指令，該複數的電腦可執行指令可藉由該處理器實現以實施多樣的工作，以操作系統100。

【0015】 圖1亦包含可將化學品分配至基板102之上的塗佈模組104之一實施例的代表性示圖122。藉由轉動基板102、位移基板102、或者轉動或位移該液體分配器之位置，系統100可用於分配一或多液體化學品，其可被分配遍及基板102。使用定位機構128，可配置於基板102上方的液體分配器124、126可能跨越或四處移動至與基板102相鄰或在基板102上方的任何位置。在圖1的實施例之中，定位機構128可在水平及/或垂直平面中向前及向後移動，如以相鄰於定位機構128的箭頭所表示。定位機構128亦可繞定位機構128之垂直軸130轉動。定位機構128可將化學品分配於基板102各處的離散位置處，或者當定位機構128移動橫跨基板102時這些化學品可能被分配。該等化學品可能以連續或不連續方式配置於該基板之上。該等化學品可能在橫跨基板102的數次移動之中逐一分配，或者該等化學品可能在不同的時間分配於相同位置。

【0016】 基板102可固定於支撐基板102的轉動卡盤132，並且可在化學分配期間轉動基板102。基板102可以高達2200每分鐘轉數（rpm）的速度繞轉動軸134轉動。該化學品分配步驟可發生在基板102開始轉動之前、期間、及/或之後。

【0017】 在化學品分配之前或之後，基板102可在退火模組112之中處理，該退火模組112可將基板102加熱，以在化學品分配步驟之前自基板102移除濕氣，或者處理藉由塗佈模組104沉積於基板102上之該膜。退火模組112可包含但不侷限於藉由傳導將熱傳至基板102的電阻加熱元件（未顯示）。在另一實施例之中，退火模組112可包含一輻射源（未顯示），其將基板102暴露於輻射。該輻射源可包含但不侷限於紫外光（UV）源（未顯示）。退火模組112亦可藉由接收來自氣體輸送系統108的加熱氣體，而透過對流來加熱基板102。退火模組112亦可使用相對於基板102或沉積膜以相對惰性氣體處理基板102，以免與大氣或周遭環境（例如，氧、濕氣等等）的化學反應。該等氣體亦可用於移除在該退火處理期間自該沉積膜出氣的氣體或流體。出氣的化學品可藉由自退火模組112移除氣體的排放系統110加以移除。

【0018】 圖2係可能形成在基板102上之自組裝單層（SAM）200之基團的代表實施例之圖示。SAM週知為表面改質劑及黏著層。顯示於圖2中之SAM 200旨在以解釋SAM 200之成分為說明目的。在應用之中，SAM 200可能以複數的SAM 200加以使用，其以系統性的方式將自身佈置於基板102之上。簡言之，複數的SAM 200可能在基板102之表面上形成三維晶質或半晶質結構。SAM可具有小於1 nm的厚度。SAM 200可包含一化學化合物，其包含末端基202、鏈基204、及鏈結基206。這些基團可形成SAM 200之建構組元，並且在這些基團及基板102之間的交互作用可形成三維結構。分子自組裝可能係由於凡德瓦交互作用、疏水交互作用、及/或分子基板交互作用之組合，其在基板102或上覆膜（未顯示）之上自發性地形成高度有序的低維度結構。

【0019】 廣義而言，鏈結基 206 可能被耦合至或化學吸附至基板 102。鏈結基 206 可能化學地吸引至基板 102 或至基板 102 上之膜或層，如金屬層。然而，末端基 202 及鏈基 204 可能不耦合至或化學吸附進入基板 102，或至少不如同鏈結基 206 的相同方式耦合。鏈基 204 及末端基 202 可能如圖 2 顯示地自組裝。作為此選擇性組裝之結果，SAM 200 可能看起來是豎立的，而鏈結基 206 固定於基板 102，並且末端基 202 與鏈基 206 經由鏈結基 206 繫在基板 102。

【0020】 SAM 200 可用於多樣的應用，並且基團、或建構組元之組成可能取決於所欲結構及基板 102 之類型而改變。根據一實施例，鏈結基 206 可能係任何的反應元素，其可與基板 102 上之所欲材料層（例如金屬層）鏈結或化學反應，並且僅與一不同的材料（例如介電材料）弱鏈結。在金屬層之例中，在若干示例之中，鏈結基 206 可包含硫醇、矽烷、或膦酸酯（phosphonate）。鏈基 204 可包含碳元素鏈，其可能連接或鏈結在一起。儘管圖 2 繪示 SAM 200 之一基團，但鏈基 204 可與相鄰鏈基鏈結，其可能形成較大的 SAM 結構（未顯示）。鏈基 204 可能包含 C_xH_y 分子，其可能鏈結在一起，以形成橫跨基板 102 之表面的 SAM 200 之三維結構。末端基 202 可組裝於鏈基 204 上方並且可能基於 SAM 200 之應用加以選擇。SAM 200 之示例包含但不侷限於 1-十八烷硫醇（ $CH_3(CH_2)_{16}CH_2SH$ ）、全氟癸基三氯矽烷（ $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCl_3$ ）、全氟癸烷硫醇（ $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SH$ ）、氯癸基二甲基矽烷（ $CH_3(CH_2)_8CH_2Si(CH_3)_2Cl$ ）、及三級丁基(氯)二甲基矽烷（ $(CH_3)_3CSi(Cl)(CH_3)_2$ ）。

【0021】 根據一實施例，基板 102 具有形成於介電材料中之金屬佈線，其中該金屬佈線係至少部份地暴露。本發明之若干實施例敘述一方法，用於在金屬表面之上選擇性形成包含自組裝單層的犧牲覆蓋層，其可用於防止金屬擴散進

入該介電材料，並且防止暴露金屬表面之氧化，從而允許基板 102 在不受 Q-時間限制的情況下加以處理。在此，術語「Q-時間」指涉相對於在基板 102 經受例如乾式蝕刻之後的一時段而設定的時間限制，俾以在基板 102 之進一步處理之前防止由乾式蝕刻所暴露的金屬佈線之氧化或該類似者。當 Q-時間被設定時，時間管理係必須的，以遵守 Q-時間。從而，可能有因為處理時間的增加而減少生產率的風險。進一步而言，當所設定 Q-時間係短的，產線管理變得困難。也會有生產率因為產線管理之複雜性而降低的疑慮。

【0022】 圖 3A-3D 示意地顯示根據本發明之實施例的用於將自組裝單層用作犧牲覆蓋層的一方法。在圖 3A 的示意剖面示圖之中，基板 3 被圖案化並且包含在介電材料 300 中之凹入特徵部，其中該凹入特徵部包含障礙/襯墊層 302，其圍繞在該凹入特徵部之側壁及底部之上的金屬 304。基板 3 包含暴露金屬表面 303 及暴露介電材料表面 301。在一示例之中，金屬表面 303 可包含選自以 Cu、Al、Ta、Ti、W、Ru、Co、Ni、及 Mo 所組成群組的一金屬。在一示例之中，該介電材料表面包含矽。在另一示例之中，該介電材料表面包含 SiO₂ 或低 k 材料。

【0023】 例示性基板 3 係加以平面化，使金屬表面 303 及介電材料表面 301 在相同水平平面之中。該平面化可利用 CMP 製程，接著進行一清潔製程，以自基板 3 之表面移除任何的雜質及氧化物。在若干示例之中，基板 3 可包含 Cu 金屬表面 303 及 SiO₂ 或低 k 介電材料表面 301。在一示例之中，使用水性檸檬酸溶液的濕式清潔製程可用於自 Cu 金屬表面 303 移除氧化 Cu 金屬。另一示例之中，該清潔製程可包含乾式清潔製程。

【0024】 在該清潔製程之後，在基板 3 之清潔製程及進一步處理之間的時間必須係短的，以免 Cu 金屬自 Cu 金屬 304 沿基板 3 之頂部擴散至介電材料

300，並且避免 Cu 金屬表面 303 由於暴露於含氧背景氣體而氧化。在一示例之中，該進一步處理步驟可包含藉由氣相暴露將介電膜選擇性沉積於介電材料表面 301 之上，其中需要乾淨、未氧化的 Cu 金屬表面 303 以達成在介電材料表面 301 與 Cu 金屬表面 303 之間所需要的沉積選擇性。在介電材料表面 301 上之介電膜之選擇性沉積可能用於在 Cu 金屬表面 303 上方形成完全自對準介層窗（fully self-aligned via, FSAV）。

【0025】如圖 3B 之中示意性地顯示，該方法進一步包含將包含自組裝單層的犧牲覆蓋層 306 相對於介電材料表面 301 選擇性形成於暴露金屬表面 303 之上。犧牲覆蓋層 306 可使用圖 1 敘述的旋塗處理系統 100 加以形成。包含 SAM 化學品（例如 1-十八烷硫醇）的化學溶液可藉由塗佈模組 104 分配於基板 3 之上。該化學溶液可進一步包含溶劑，例如有機溶劑。所分配的化學溶液之數量應使至少大部份的基板 3 能夠被該化學溶液覆蓋。在一示例之中，在化學溶液中的 SAM 化學品之濃度可大約係或小於 5mM。在化學溶液之應用期間，基板 3 可被轉動，例如以大約 800 rpm 至大約 2200 rpm 之間的轉速。

【0026】SAM 化學品之鍵結基包含反應元素（例如硫醇基），其可與金屬 304 之暴露金屬表面 303 鍵結或化學反應，而與介電材料 300 之介電材料表面 301 僅微弱地交互作用。之後，清洗溶液（例如異丙醇（IPA））可藉由塗佈模組 104 分配於基板 3 之上，以自基板 3 移除任何的過剩化學溶液，包含來自介電材料 300 之介電材料表面 301 的任何微弱鍵結 SAM 化學品。

【0027】之後，基板 3 可自塗佈模組 104 移至退火模組 112，該退火模組 112 可包含電阻加熱元件或輻射源（例如 UV 光）。在退火模組 112 之中，基板 3 可以低於暴露金屬表面 303 上之該 SAM 之裂解溫度及脫附溫度的一溫度加以

退火。在一示例之中，使用 SAM 化學品 1-十八烷硫醇，基板 3 可以低於 160°C 的溫度（該裂解溫度）加以退火大約 5 分鐘以下的時段。在其他實施例之中，基板 3 可自系統 100 移除，並且在獨立工具（例如，烘箱、爐、等等）之中退火。該退火步驟可致能或提昇基板 3 上之 SAM 化學成分之自組裝，以在金屬 304 之暴露金屬表面 303 之上形成犧牲覆蓋層 306。之後，基板 3 可為了額外的清洗傳送至塗佈模組 104，之後在退火模組 112 中進行軟性烘烤。該軟性烘烤可以小於 160°C 的溫度實施。此系列的步驟選擇性形成有序的犧牲覆蓋層 306 於暴露金屬表面 303 之上，而介電材料表面 301 維持為至少基本上無 SAM 化學品。

【0028】 犧牲覆蓋層 306 之特性可包含以下特性一者以上：基板 3 上方的金屬表面 303 之上在一單層厚度的範圍之內的均勻厚度分配，以及適應於該 SAM 之末端基的均勻水接觸角。犧牲覆蓋層 306 保護金屬表面 303 免於不良反應，如自金屬 304 進入介電材料 300 的金屬擴散及氧化，從而免除對設定 Q-時間的需求。因為設定 Q-時間係不需要的，所以用於遵守 Q-時間的時間管理變得不必要，避免了因遵守 Q-時間造成的產線管理複雜性，進而改善裝置製造之中的生產率。

【0029】 在金屬表面 303 之上選擇性形成犧牲覆蓋層 306 之後，基板 3 可在自基板 3 移除犧牲覆蓋層 306 並且進一步處理基板 3 之前，進入待命狀態並且儲存。

【0030】 根據另一實施例，犧牲覆蓋層 306 可藉由將基板 3 暴露於包含能夠形成自對準單層的化學化合物（例如 1-十八烷硫醇）的反應氣體而在暴露金屬表面 303 之上形成。該反應氣體可進一步包含惰性氣體。

【0031】 在一示例之中，基板 3 可傳送至退火模組 112 並且以導致犧牲覆蓋層 306 自基板 3 脫附的溫度加以退火，以在進一步處理之前修復金屬表面 303 及介電材料表面 301。結果的基板 3 示意性顯示於圖 3C 之中。在另一示例之中，基板 3 可傳送至另一處理系統或至其中犧牲覆蓋層 306 可被移除的另一處理平臺。替代地，犧牲覆蓋層 306 可使用對電漿活化 H_2 氣體及選擇性基板加熱的氣態暴露加以移除。除了移除犧牲覆蓋層 306 之外，對電漿活化 H_2 氣體的氣態暴露可進一步在不傷害介電材料表面 301 的情況下清潔該介電材料表面 301。

【0032】 根據本發明之若干實施例，該金屬表面及復原的金屬表面係乾淨的且未被化學改質。在一示例之中，該金屬表面及復原的金屬表面係未被氧化的。

【0033】 在一示例之中，進一步的處理可包含沉積製程，其包含在區域選擇性沉積 (ASD) 製程之中選擇性沉積介電層 308 (例如 SiO_2) 在暴露介電材料表面 301 之上。這示意地顯示於圖 3D 之中。在一示例之中，該選擇性沉積包含：吸附一含金屬觸媒層於介電材料表面上；以及以大約 $150^\circ C$ 或以下之基板溫度，在沒有任何氧化及水解劑的情況下，將該基板暴露於包含一矽醇氣體的一處理氣體，以將一 SiO_2 膜相對於該金屬表面選擇性沉積在該介電材料表面之上。舉例而言，該含金屬觸媒層可包含鋁 (Al) 或鈦 (Ti)。在一示例之中，該含金屬觸媒層可藉由將該基板暴露於 $AlMe_3$ 氣體加以形成。在一示例之中，該矽醇氣體選自以參(三級戊氧基)矽醇、參(三級丁氧基)矽醇、以及雙(三級丁氧基)(異丙氧基)矽醇所組成的群組。

【0034】 形成作為犧牲覆蓋層的自組裝單層以在半導體處理期間保護暴露材料的複數的實施例已被敘述。本發明之實施例的前文敘述已為了說明及敘

述之目的加以呈現。這不旨在為窮舉的或將本發明侷限為所揭露的確切形式。此實施方法章節及隨後的發明申請專利範圍包含僅用於說明目的之術語，並且不應被理解為限制性的。相關領域中通常知識者可理解在以上教示的範圍中許多改質及變化係可能的。因此，本發明的範圍旨在不被此實施方法章節所限制，毋寧係藉由在此的附隨發明申請專利範圍所限制。

【符號說明】

【0035】

3: 基板

100: 系統

101: 介電材料表面

102: 基板

104: 塗佈模組

106: 液體輸送系統

108: 氣體輸送系統

110: 排放系統

112: 退火模組

114: 控制器

116: 電腦處理器

118: 記憶體

124、126: 液體分配器

128: 定位機構

130: 垂直軸

- 132: 轉動卡盤
- 134: 轉動軸
- 136: 處理構件
- 200: 自組裝單層 (SAM)
- 202: 末端基
- 204: 鏈基
- 206: 鏈結基
- 300: 介電材料
- 301: 表面
- 302: 障礙/襯墊層
- 303: 金屬表面
- 304: 金屬
- 306: 犧牲覆蓋層
- 308: 介電層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種基板處理方法，包含：

提供一基板，其包含一金屬表面及一介電材料表面；

在該金屬表面上選擇性形成一犧牲覆蓋層，其包含一自組裝單層，其中該犧牲覆蓋層防止在該基板之進一步處理的等待時該金屬表面之氧化及汙染；

移除該犧牲覆蓋層，以復原該金屬表面；以及

在將該犧牲覆蓋層移除之後，將一介電膜相對於該已復原的金屬表面選擇性沉積在該介電材料表面之上。

【請求項2】 如請求項1之基板處理方法，其中該金屬表面及該已復原的金屬表面未被化學改質。

【請求項3】 如請求項1之基板處理方法，其中該金屬表面及該已復原的金屬表面未被氧化。

【請求項4】 如請求項1之基板處理方法，其中選擇性形成該犧牲覆蓋層於該金屬表面之上的步驟包含：

在轉動該基板時將化學溶液分配於該基板之上，該化學溶液包含一化學化合物，其含有一碳基、與該碳基耦合的一鍵結基、在該鍵結基相反側而與該碳基耦合的一末端基、以及一溶劑溶液；以及

在將化學溶液分配於該基板上之後，退火該基板。

【請求項5】如請求項4之基板處理方法，進一步包含：

將該基板退火之前，將清洗溶液分配於該基板之上，以自該介電材料表面移除該化學溶液。

【請求項6】如請求項4之基板處理方法，進一步包含：

在選擇性形成該犧牲覆蓋層之前，自該金屬表面移除氧化的金屬。

【請求項7】如請求項4之基板處理方法，其中該鍵結基包含一硫醇、一矽烷、或一磷酸酯（phosphonate）。

【請求項8】如請求項4之基板處理方法，其中該化學化合物包含：1-十八烷硫醇（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{SH}$ ）、全氟癸基三氯矽烷（ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ）、全氟癸烷硫醇（ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ）、氯癸基二甲基矽烷（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ）、或者三級丁基(氯)二甲基矽烷（ $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_2$ ）。

【請求項9】如請求項1之基板處理方法，其中該金屬表面包含一金屬，選自由Cu、Al、Ta、Ti、W、Ru、Co、Ni、及Mo組成的群組。

【請求項10】如請求項1之基板處理方法，其中移除該犧牲覆蓋層的步驟包含以自該基板解吸該犧牲覆蓋層的溫度退火該基板。

【請求項11】 如請求項1之基板處理方法，其中該介電材料表面包含SiO₂或低k材料。

【請求項12】 如請求項1之基板處理方法，進一步包含：

在選擇性形成該犧牲覆蓋層的步驟之前，自該金屬表面移除氧化的金屬。

【請求項13】 如請求項1之基板處理方法，其中在該金屬表面之上選擇性形成該犧牲覆蓋層的步驟包含：

將該基板暴露於包含一化學化合物的反應氣體，該化學化合物包含一碳基、與該碳基耦合的一鍵結基、在該鍵結基相反側而與該碳基耦合的一末端基、以及一惰性氣體。

【請求項14】 一種基板處理方法，包含：

提供一基板，其包含一金屬表面及一介電材料表面；

在該金屬表面上選擇性形成一犧牲覆蓋層，其包含一自組裝單層，其中該犧牲覆蓋層防止在該基板之進一步處理的等待時該金屬表面之氧化及汙染；

在將該犧牲覆蓋層移除之後，藉由氣相暴露將一介電膜選擇性沉積在該介電材料表面之上，該氣相暴露包含：

使一含金屬觸媒層吸附於該介電材料表面上；以及

以大約150°C或以下之基板溫度，在沒有任何氧化劑及水解劑的情況下，將該基板暴露於包含一矽醇氣體的一處理氣體，以將一SiO₂膜相對於該已復原的金屬表面而選擇性沉積在該介電材料表面之上。

【請求項15】 如請求項14之基板處理方法，其中該矽醇氣體選自以參(三級戊氧基)矽醇、參(三級丁氧基)矽醇、以及雙(三級丁氧基)(異丙氧基)矽醇所組成的群組。

【請求項16】 如請求項14之基板處理方法，其中在該金屬表面之上選擇性形成該犧牲覆蓋層的步驟包含：

在轉動該基板時將化學溶液分配在該基板之上，該化學溶液包含一化學化合物，該化學化合物包含一碳基、與該碳基耦合的一鍵結基、在該鍵結基相反側而與該碳基耦合的一末端基、以及一溶劑溶液；以及在該化學溶液分配於該基板上之後，退火該基板。

【請求項17】 如請求項16之基板處理方法，其中該鍵結基包含一硫醇、一矽烷、或一膦酸酯。

【請求項18】 如請求項14之基板處理方法，其中該金屬表面包含一金屬，選自由Cu、Al、Ta、Ti、W、Ru、Co、Ni、及Mo組成的群組。

【請求項19】 一種處理基板的方法，該方法包含：

提供包含一金屬表面及一介電材料表面的一基板，其中該金屬表面未被氧化；

在該金屬表面之上選擇性形成包含一自組裝單層的一犧牲覆蓋層，其中該犧牲覆蓋層防止該金屬表面之氧化；

移除該犧牲覆蓋層以復原該金屬表面；以及

在將該犧牲覆蓋層移除之後，藉由一氣相暴露將一介電膜選擇性沉積在該介電材料表面之上，其中在該表面之上選擇性形成該犧牲覆蓋層的步驟包含：

將該基板暴露於包含一化學化合物的反應氣體，該化學化合物包含一碳基、與該碳基耦合的一鍵結基、在該鍵結基相反側而與該碳基耦合的一末端基、以及一惰性氣體。

【請求項20】 如請求項19之處理基板的方法，其中在該金屬表面之上選擇性形成該犧牲覆蓋層的步驟包含：

在轉動該基板的同時，將一化學溶液分配在該基板之上，該化學溶液包含一化學化合物，該化學化合物包含一碳基、與該碳基耦合的一鍵結基、在該鍵結基相反側而與該碳基耦合的一末端基、以及一溶劑溶液，其中該鍵結基包含一硫醇、一矽烷、或一膦酸酯；

將一清洗溶液分配在該基板之上，以自該介電材料表面移除該化學溶液；以及

在該清洗溶液分配於該基板上之後，退火該基板。

【請求項21】 如請求項19之處理基板的方法，其中該化學化合物包含：1-十八烷硫醇 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{SH}$)、全氟癸基三氯矽烷 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$)、全氟癸烷硫醇 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$)、氯癸基二甲基矽烷 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)、或者三級丁基(氯)二甲基矽烷 ($(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_2$)。

【請求項22】 如請求項19之處理基板的方法，其中該處理步驟包含：

藉由氣相暴露，將一介電膜相對於該金屬表面選擇性沉積在該介電材料表面之上。

【發明圖式】

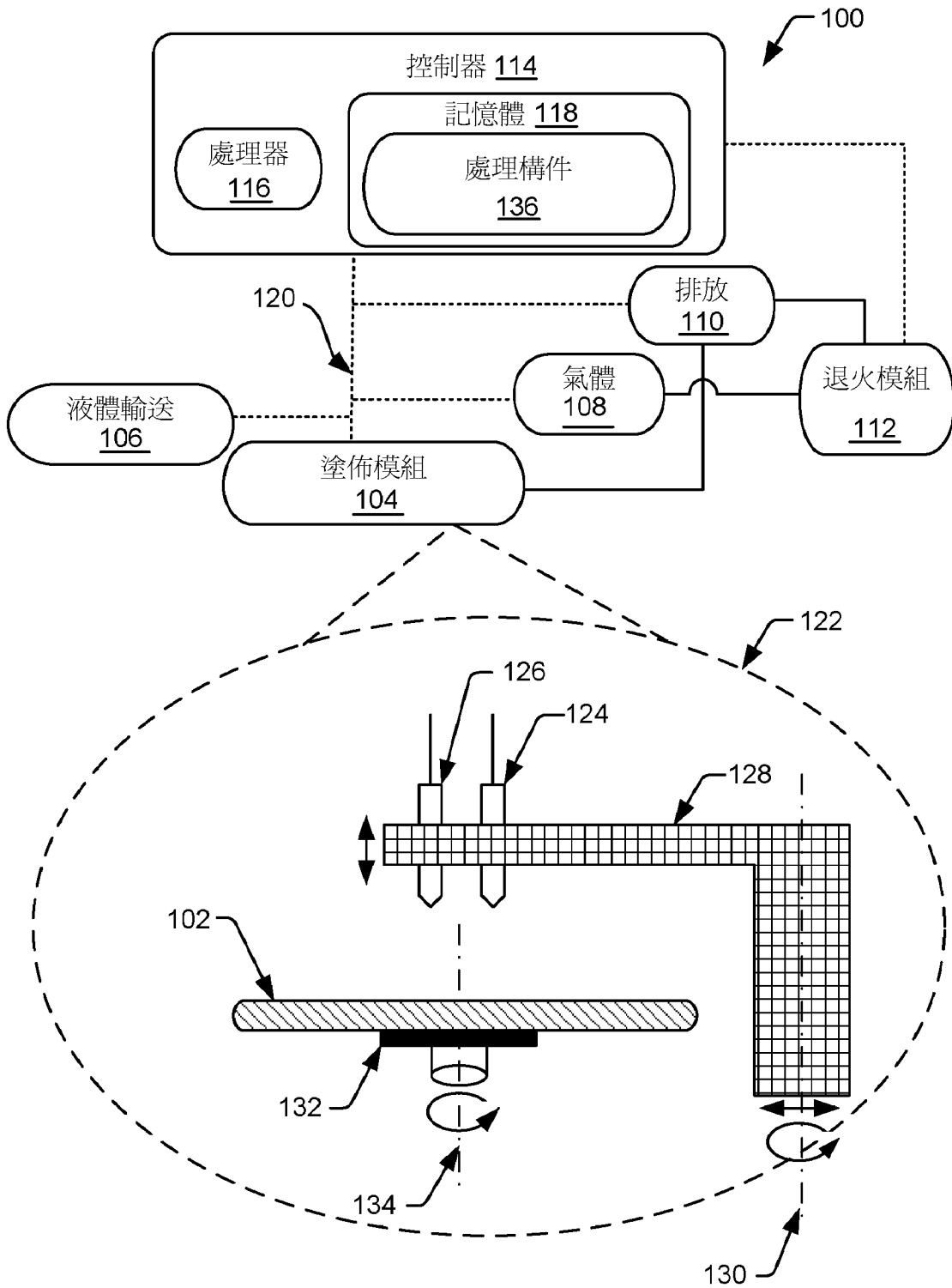


圖 1

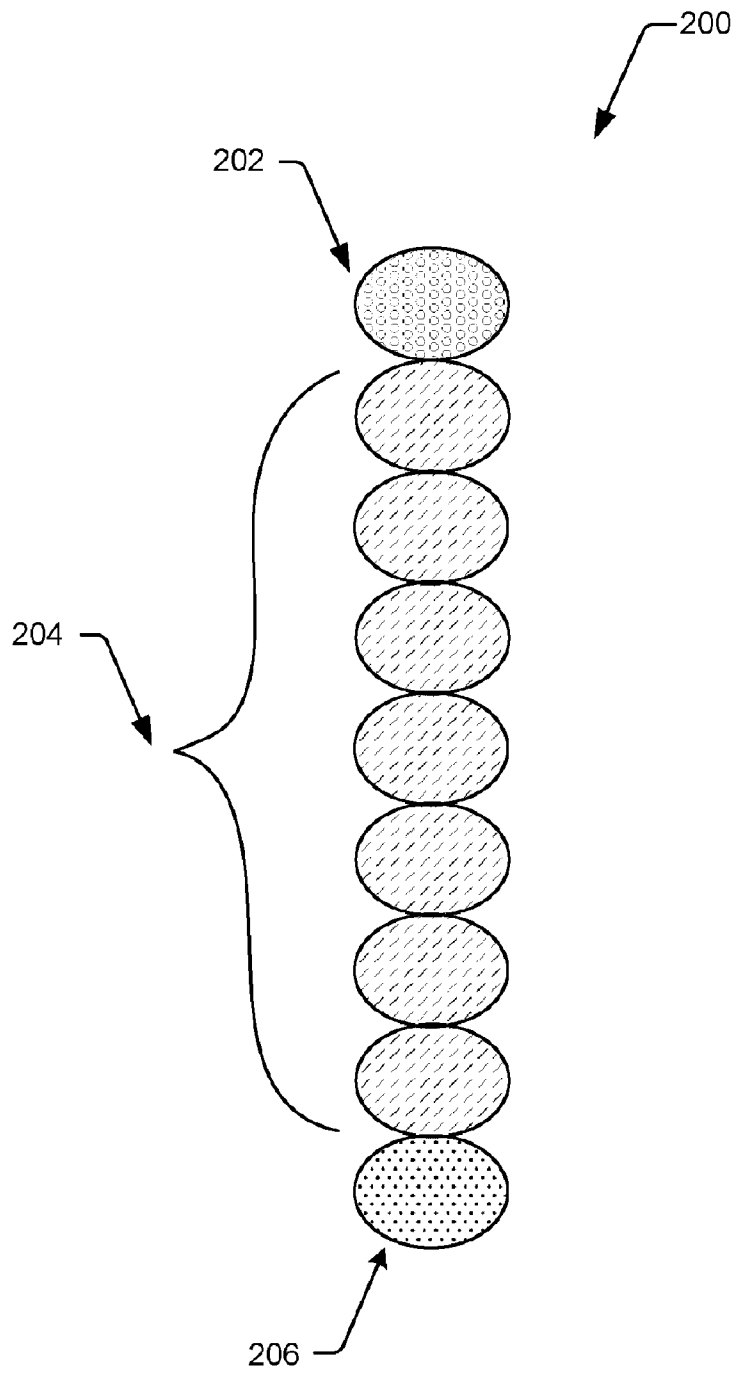


圖 2

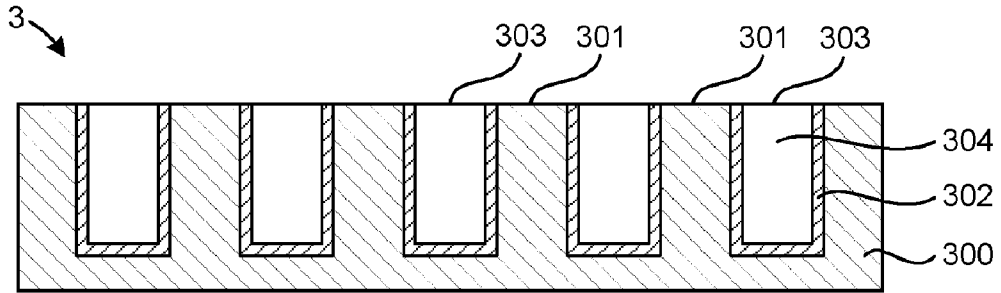


圖 3A

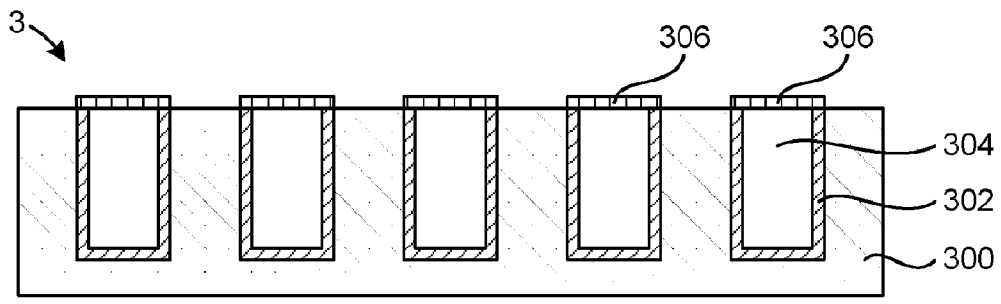


圖 3B

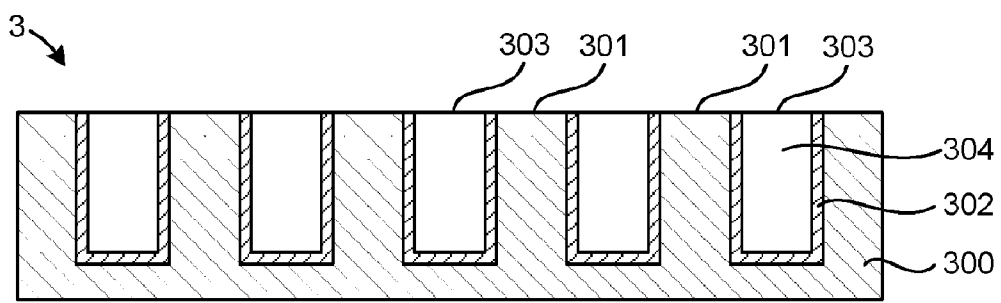


圖 3C

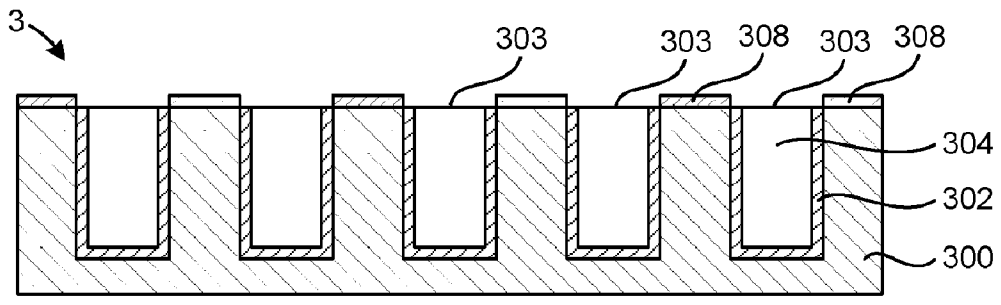


圖 3D