



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114678271 A

(43) 申请公布日 2022.06.28

(21) 申请号 202210315113.5

(22) 申请日 2019.04.30

(30) 优先权数据

62/666,039 2018.05.02 US

(62) 分案原申请数据

201910359770.8 2019.04.30

(71) 申请人 ASM IP 控股有限公司

地址 荷兰,阿尔梅勒

(72) 发明人 E·托伊斯 V·波雷

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限

公司 11245

专利代理人 金德善

(51) Int.Cl.

H01L 21/316 (2006.01)

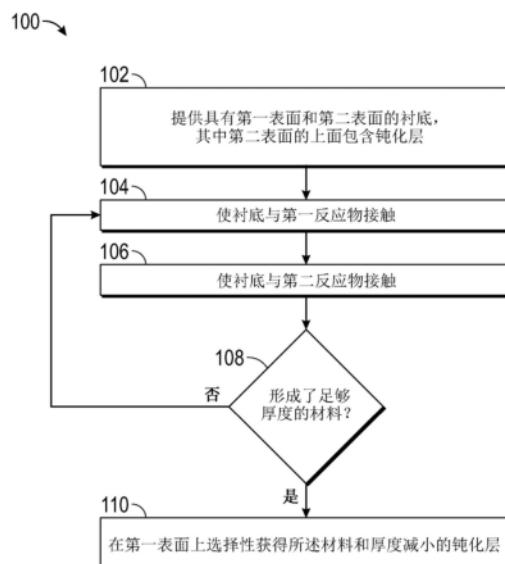
权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

使用沉积和去除进行的选择性层形成

(57) 摘要

本申请涉及使用沉积和去除进行的选择性层形成。提供了相对于预先沉积于第二表面上的钝化层在衬底的第一表面上选择性沉积介电膜的方法和系统。所述方法可以包括至少一个循环沉积过程，其用于在所述第一表面上沉积材料，同时去除所述钝化层，从而防止在所述钝化层上沉积。



1. 一种在衬底的第一表面上选择性形成介电材料的方法,所述方法包含:  
提供包含第一表面和第二表面的衬底,其中所述第二表面的上面包含钝化层;并且  
进行循环沉积方法,所述循环沉积方法包含多个沉积循环,其中所述多个沉积循环中的至少一个沉积循环包含使所述衬底与前体和包含氧气的反应物分别接触;  
其中在所述第一表面上所述反应物与所述前体反应以在所述第一表面上形成介电材料;并且  
其中所述钝化层的钝化材料在所述至少一个沉积循环期间被所述反应物灰化,使得所述循环沉积方法的结果是在所述第一表面上选择性形成所述介电材料。
2. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包含在所述循环沉积方法的一个沉积循环的结束与所述循环沉积方法的的后续沉积循环的开始之间在所述钝化层上沉积额外钝化材料。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述钝化层灰化暴露所述第二表面之前停止所述循环沉积方法。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述钝化层在所述循环沉积方法的所述多个沉积循环中的每一个中被灰化,所述循环沉积方法的所述多个沉积循环包括使所述衬底与所述反应物接触。
5. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包含在所述至少一个沉积循环的第一沉积循环开始之前,相对于所述第一表面,在所述第二表面上选择性沉积所述钝化层。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一个沉积循环重复执行多次以在所述第一表面上形成所期望厚度的氧化物膜。
7. 根据权利要求6所述的方法,其进一步包含在所述循环沉积方法的开始与结束之间,在所述第二表面上选择性沉积额外钝化材料。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述使所述衬底与所述反应物接触包含用等离子体活化所述反应物。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一表面是介电表面。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一表面包含氧化硅。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二表面是金属表面。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述钝化层包含有机材料。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一个沉积循环始于所述衬底与所述反应物接触,随后使所述衬底与所述前体接触。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述循环沉积方法是原子层沉积方法。
15. 一种用于在图案化衬底的表面上选择性形成材料的方法,其包含:  
提供包含第一表面和第二表面的衬底,其中所述第二表面的上面包含钝化层;  
执行沉积循环,其中所述沉积循环中的至少一个包含使所述衬底与前体和反应物分别接触;  
其中在所述第一表面上所述反应物与所述前体反应以在所述第一表面上形成所述材料,其中所述钝化层在所述沉积循环中的所述至少一个期间被所述反应物蚀刻同时与所述前体反应,使得所述沉积循环在所述第一表面上选择性形成所述材料;并且  
在所述沉积循环的第一沉积循环和所述沉积循环的最后沉积循环之间,在所述第二表

面上沉积钝化材料。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述反应物包含等离子体活化物质。

17. 根据权利要求15所述的方法,其中所述反应物包含氧气,所述钝化层包含有机层,并且蚀刻包含灰化。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中所述材料在所述钝化层上形成,并且其中通过灰化所述钝化层来去除所述钝化层上的所述材料。

19. 一种用于在衬底的介电表面上选择性形成氧化物材料的等离子体增强式方法,所述等离子体增强式方法包含:

提供包含介电表面和含金属表面的衬底,其中所述含金属表面的上面包含钝化层;并且

执行沉积循环,所述沉积循环的至少一个沉积循环包含使所述衬底与前体和反应物分别接触,其中所述反应物包含氧气和等离子体;

其中在所述介电表面上所述反应物与所述前体反应以在所述介电表面上形成氧化物材料;并且

其中在所述至少一个沉积循环期间,所述钝化层被所述反应物灰化,并且其中通过所述沉积循环,使所述氧化物材料选择性形成在所述介电表面上。

20. 根据权利要求19所述的等离子体增强式方法,其进一步包含在第一沉积循环和最后沉积循环之间,在所述含金属表面上沉积钝化材料。

## 使用沉积和去除进行的选择性层形成

[0001] 本申请是分案申请，原申请的申请日为2019年4月30日、申请号为201910359770.8、发明名称为“使用沉积和去除进行的选择性层形成”。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求2018年5月2日提交的美国临时申请号62/666,039的优先权，所述美国临时申请的公开内容以全文引用的方式并入本文中用于所有目的。

### 技术领域

[0004] 本公开总体上涉及半导体器件制造领域，并且更具体地说，涉及采用膜沉积和去除来选择性形成层。

### 背景技术

[0005] 在半导体行业中，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。良好的选择性工艺能够通过避免对沉积材料进行各别图案化的较复杂工艺(例如光刻掩蔽和图案化)来减少工艺步骤的数目，从而节省时间和金钱。

### 发明内容

[0006] 在一个方面，提供了一种供原子层沉积(ALD)工艺用的方法，用于在图案化衬底的第一表面上选择性形成介电材料。所述方法包括提供包含第一表面和第二表面的衬底，其中所述第二表面的上面包含钝化层。所述方法进一步包括进行至少一个沉积循环，所述沉积循环包含使所述衬底与第一前体以及包含氧气的第二反应物交替且依次接触。所述方法还包括：其中所述第二反应物与所述第一前体反应而在所述第一表面上形成介电材料，并且其中所述钝化层在每个沉积循环期间被所述第二反应物灰化。

[0007] 在一些实施方案中，ALD工艺用的方法还包括其中第一表面是介电表面。在一些实施方案中，介电表面包含氧化硅。在一些实施方案中，第一表面包含低k材料。在一些实施方案中，第二表面是金属表面。在一些实施方案中，金属表面包含Co、Cu或W中的至少一种。在一些实施方案中，介电材料是氧化物。在一些实施方案中，氧化物是氧化硅。在一些实施方案中，氧化物是金属氧化物。

[0008] 在一些实施方案中，第一前体包含金属前体、硅前体或其混合物。在一些实施方案中，第一前体是烷氨基硅烷。

[0009] 在一些实施方案中，钝化层包含有机材料。在一些实施方案中，在第一个沉积循环开始之前，相对于第一表面，在第二表面上选择性地沉积钝化层。在一些实施方案中，沉积循环重复多次，以在介电表面上形成所期望厚度的氧化物膜。在一些实施方案中，在每个沉积循环开始与结束之间，在钝化层上选择性地沉积额外的钝化层。

[0010] 在一些实施方案中，ALD方法是等离子体增强式原子层沉积(PEALD)方法。在一些实施方案中，至少一个沉积循环始于衬底与第二反应物接触，随后与第一前体接触。在一些

实施方案中,至少一个沉积循环还包括在每个循环中使衬底与至少一种额外反应物接触。在一些实施方案中,第二反应物还包含等离子体。在一些实施方案中,使衬底与第二反应物接触还包含用等离子体活化第二反应物。

[0011] 在一些实施方案中,相对于钝化层,在第一表面上选择性地形成介电材料。在一些实施方案中,在钝化层上形成介电材料,并且随着钝化层灰化,介电材料从钝化层中去除,从而在第一表面上选择性地形成介电材料。

[0012] 在另一方面,提供了循环沉积方法,用于在图案化衬底的表面上选择性地形成材料。所述方法包括提供包含第一表面和第二表面的衬底,其中所述第二表面的上面包含钝化层。所述方法进一步包括进行至少一个沉积循环,所述沉积循环包含使衬底与第一前体和第二反应物交替且依次接触。第二反应物与第一前体反应以在第一表面上形成材料,并且钝化层在每个沉积循环期间被第二反应物蚀刻。

[0013] 在一些实施方案中,所述方法包括原子层沉积(ALD)。在一些实施方案中,所述方法包含等离子体增强式ALD(PEALD)。在一些实施方案中,第二反应物包含等离子体活化物质。在一些实施方案中,第二反应物包含氧气,钝化层包含有机层,并且蚀刻包含灰化。在一些实施方案中,钝化层包含聚合物。

[0014] 在一些实施方案中,在蚀刻钝化层使第二表面暴露之前,停止沉积。在一些实施方案中,所述方法包括在停止沉积之后并且在继续沉积之前,在第二表面上进一步沉积额外的钝化层。

[0015] 在另一方面,提供了等离子体增强式原子层沉积(PEALD)方法,用于在图案化衬底的第一介电表面上选择性地形成氧化物材料。所述方法包括提供包含第一介电表面和第二金属表面的衬底,其中所述第二金属表面的上面包含有机钝化层。所述方法进一步包括进行至少一个沉积循环,所述沉积循环包含使衬底与第一前体以及包含氧气和等离子体的第二反应物交替且依次接触。第二反应物与第一前体反应而在第一介电表面上形成氧化物材料,并且有机钝化层在每个沉积循环期间被第二反应物灰化。

## 附图说明

[0016] 图1A是说明选择性沉积方法的流程图,所述选择性沉积方法用于在第一表面上沉积材料,同时减小第二表面上的钝化层的厚度。

[0017] 图1B是说明选择性沉积方法的流程图,所述选择性沉积方法用于在第一表面上沉积材料,同时减小选择性沉积在第二表面上的钝化层的厚度。

[0018] 图2是一些实施方案的曲线图,其展示聚酰亚胺层的厚度相对于所执行的氧化循环的次数,其中计算钝化灰化速率。

[0019] 图3说明通过循环沉积方法在衬底的第一表面上选择性沉积材料,同时循环沉积方法去除第二表面上的钝化层。

## 具体实施方式

[0020] 对于熟练技术人员显而易见的将是,介电膜(例如金属氧化物或硅氧化物(例如SiO)膜)具有多种多样的应用,例如在集成电路制造方面。根据本公开的一些实施方案,提供了各种介电膜(尤其是氧化物膜)、前体和用于沉积此类膜的方法。

[0021] 在一些实施方案中,材料通过选择性沉积方法相对于第二表面形成于衬底的第一表面上。在一些实施方案中,材料是氧化物材料。在一些实施方案中,使用循环沉积方法,相对于金属表面上的钝化层,在衬底的介电表面上选择性地形成介电膜。

[0022] 例如,图1A是说明选择性沉积方法的流程图100,所述选择性沉积方法在第一表面上沉积材料,同时减小第二表面上的钝化层的厚度。在第一图示块102中,提供具有第一表面和第二表面的衬底,其中第二表面的上面包含钝化层。在方块104中,使衬底与第一反应物接触,并且在方块106中,使衬底与第二反应物接触。在一些实施方案中,方块104和106交替且依次地执行。在图示的决策块108中,可以在方块104和106中使衬底重复地暴露于第一反应物和第二反应物,直到形成具有足够厚度的材料为止。在一些实施方案中,形成足够的材料,并且因此不重复执行方块104和106。在一些实施方案中,不形成足够的材料,并且因此重复执行方块104和106,且方块104和106的重复执行被称作循环沉积方法。方块104和106不需要按照相同顺序执行,也不需要在每次重复中相同地执行。在一些实施方案中,连续地执行方块104和106。在一些实施方案中,方块104和106用一个或多个间歇过程隔开。在一些实施方案中,方块104和106的重复连续地执行。在一些实施方案中,方块104和106的重复用一个或多个间歇工艺隔开。在一些实施方案中,间歇工艺可以选自以下中的至少一种:过量反应物和副产物去除(例如真空和/或惰性气体吹扫)、额外钝化层的选择性沉积、额外的清理蚀刻、重复暴露于相同反应物后暴露于另一反应物,和/或在一些或全部循环中暴露于额外反应物。过量反应物和副产物的干预性去除有助于不同反应物分开供应以最小化气相相互作用的风险并且将沉积反应局限于表面反应。熟练的技术人员将了解,为了最小化干预性去除(例如吹扫)步骤的持续时间,可以耐受与残余气体的一些相互作用。避免反应物供应叠盖住反应空间典型地使气相反应充分减少,并且优化流动路径联合干预性吹扫能够进一步最小化残余气体相互作用。一旦形成一定厚度的所期望材料,就在方块110中完成选择性沉积方法,其中在第一表面上选择性获得材料并且在第二表面上获得厚度减小的钝化层。反应物可以是在沉积膜中留下一种或多种元素的前体。在一些实施方案中,一种或多种反应物能用于在化学上还原、氧化或吸收沉积材料的产物。

[0023] 类似于图1A,图1B是实例流程图200,其说明在第一表面上选择性沉积材料,同时减小钝化层的厚度;然而图1B包括在第二表面上选择性形成钝化层。应当理解,关于图1A讨论的任何相同或类似特点或功能也可应用于图1B的相同或类似特点或功能。在第一个图示块202中,相对于第一表面,在衬底的第二表面上选择性地形成钝化层。在方块204中,使衬底与第一反应物接触,并且在方块206中,使衬底与第二反应物接触。在图示的决策块208中,可以形成足够的材料,并且因此在第一表面上选择性地获得材料,且获得厚度减小的钝化层,如方块212中所示。如果尚未形成足够的材料并且如果钝化层不处于因暴露于反应物而完全消耗的风险,那么决策块210说明在方块204和206中,衬底可以重复地且交替地暴露于第一反应物和第二反应物。替代地,如果钝化层处于因暴露于反应物而完全消耗的风险,那么决策块210说明可以重复执行第一图示块202,其中在衬底在方块204和206中暴露于第一反应物和第二反应物之前,相对于第一表面,在衬底的第二表面上选择性地形成钝化层。

[0024] 在一些实施方案中,循环沉积方法是原子层沉积(ALD)。在一些实施方案中,循环沉积方法是循环化学气相沉积(CVD)。在一些实施方案中,钝化层预先沉积在第二表面(例

如金属表面)上。在一些实施方案中,在循环沉积方法期间部分地去除钝化层。在ALD方法期间,例如,在ALD阶段期间,钝化层可以例如通过蚀刻缓慢地去除。例如,对于有机(例如聚合物)钝化层来说,可以在供应氧化剂的沉积阶段期间实现蚀刻(例如灰化),同时在介电表面上沉积介电膜。在另一个实例中,在ALD方法中,在衬底暴露于第二反应物期间,同时去除钝化层,同时在介电表面上沉积氧化物材料。钝化层的缓慢蚀刻可以防止介电质沉积于钝化层上和金属上。

[0025] 在一些实施方案中,ALD方法可以是等离子体增强式原子层沉积法(ALD)。在一些实施方案中,提供的等离子体功率使含氧反应物生成更强反应性物质。在一些实施方案中,含氧反应物包含 $O_2$ 气体,其经受等离子体产生功率。在一些实施方案中,等离子体可以远离沉积室生成并且将等离子体产物供应到沉积室。在一些远程等离子体实施方案中,递送路径优化中性O物质的递送,同时最小化离子向衬底的递送。在一些实施方案中,可以在沉积室内原位生成等离子体。

[0026] 在一些实施方案中,衬底的第一表面包含介电表面。在一些实施方案中,衬底的介电表面包含氧化硅(例如 $SiO_2$ )。在一些实施方案中,衬底的介电表面可以包含低k材料。

[0027] 在一些实施方案中,第二表面包含金属表面。除非另外指明,否则如果表面在本文中被称为金属表面,那么其可以是金属表面或含金属表面。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,金属或含金属表面包含Co、Cu或W中的至少一种。在一些实施方案中,金属或含金属表面包含一种或多种贵金属,例如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,金属或含金属表面可以包含 $RuO_x$ 、 $NbC_x$ 、 $NbB_x$ 、 $NiO_x$ 、 $CoO_x$ 、 $NbO_x$ 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 $MoS_2$ 、 $Sb_2Te_3$ 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。

[0028] 选择率

[0029] 选择率可以百分比给出,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。

[0030] 在一些实施方案中,选择率大于约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。

[0031] 在一些实施方案中,介电质(例如氧化物)的沉积仅在第一介电表面上发生并且在第二金属表面上的钝化层上不发生。在一些实施方案中,衬底第一表面上的沉积相对于钝化层具有至少约80%选择率,这种选择率对于一些特定应用来说可能是足够的。在一些实

施方案中,衬底第一表面上的沉积相对于钝化层具有至少约50%选择率,这种选择率对于一些特定应用来说可能是足够的。在一些实施方案中,衬底第一表面上的沉积相对于钝化层具有至少约10%选择率,这种选择率对于一些特定应用来说可能是足够的。

[0032] 在一些实施方案中,在介电表面上选择性沉积介电材料之前,可以在金属表面上选择性地形成钝化层。例如,在一些实施方案中,可以在图案化衬底上毯覆式沉积钝化层,并且通过传统工艺图案化和蚀刻,以便在要避免后续沉积的地方(例如在金属表面上)选择性地留下钝化层。在其它实施方案中,可以在金属层上选择性沉积钝化层。钝化层的选择性沉积可以如例如下文所述以及美国专利公开号2017-0352533A1(申请号15/170,769)或美国专利公开号2017-0352550A1(申请号15/486,124)中所述进行,其中每一个的全部公开内容均以全文引用的方式并入本文。

[0033] 如上所述,在金属表面上选择性形成钝化层不需要为了实现100%选择率而具有100%选择率。例如,钝化层沉积可以具有部分选择率,使得其在金属表面上形成的厚度大于介电表面。随后可以在暴露于介电表面的期间短暂、定时地蚀刻钝化材料,同时留下覆盖金属表面的一些钝化层。

[0034] ALD方法

[0035] 根据一些实施方案,利用基于氧气的ALD方法,在衬底的第一表面上沉积介电膜。在一些实施方案中,沉积的介电膜可以是例如氧化硅(例如 $\text{SiO}_2$ )或能够通过PEALD方法生长的其它金属氧化物。在一些实施方案中,沉积的介电膜可以包含 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{NiO}$ 和其组合。衬底的第二表面可以被钝化层覆盖。在一些实施方案中,钝化层是有机层。有机钝化层可以是聚合物,例如聚酰亚胺或聚酰胺。

[0036] 在一些实施方案中,氧化物材料膜通过基于氧气的ALD方法沉积在衬底的第一表面上。在一些实施方案中,沉积的氧化物材料膜可以是导电氧化物膜。例如,在一些实施方案中,导电氧化物膜是氧化铟锡(ITO)膜。在一些实施方案中,沉积的氧化物材料膜可以是介电膜,如本文所述。

[0037] 在一些实施方案中,钝化层抑制那里的氧化物材料膜和/或介电膜沉积。然而,在一些实施方案中,钝化层不抑制氧化物材料膜或介电膜沉积,即,氧化物材料膜或介电膜化学性质在下伏介电衬底表面与钝化层之间可以不具有选择性。这归因于以下事实:选择了确保在ALD方法期间去除一部分钝化层的条件,从而底切或去除氧化物材料膜或介电膜在钝化层上的任何沉积。当钝化层是牺牲层时,在循环沉积阶段之一期间缓慢地去除(例如蚀刻)钝化层。例如,在ALD程序中,有机(例如聚合物)钝化层可以被ALD程序的氧化阶段缓慢地钝化,从而防止氧化物材料膜或介电膜在钝化层上生长。在另一个实例中,在ALD程序中,利用ALD方法将衬底暴露于第二反应物期间去除钝化层,从而防止氧化物材料膜或介电膜在钝化层上生长。相对于钝化层上的生长,氧化物材料膜或介电膜通常(非选择性或选择性低)在介电表面上沉积。无论氧化物材料膜或介电材料是通常还是选择性沉积在介电表面上,用ALD程序中的氧化阶段缓慢蚀刻(例如灰化)牺牲性钝化层具有相对于钝化层在介电衬底上选择性形成氧化物材料膜或介电材料的最终效应。因此,使用图1A或1B的方法能够有效地增加氧化物材料膜或介电膜的形成选择率。

[0038] 在一些实施方案中,在进行氧化物材料膜或介电膜沉积之前,但在形成钝化层之后,可以通过利用合适参数的等离子体预处理来将介电表面上剩余的任何钝化层去除。在

一些实施方案中,除了用各别方法从介电表面上去除任何钝化材料之外,介电表面上剩余的任何钝化层通过ALD方法的初始阶段(包括氧化阶段)去除,或者在启动整个ALD方法之前,通过简单地执行ALD方法的氧化阶段来去除,其中在介电质上的较薄钝化层完全灰化之后,氧化物材料膜或介电膜沉积方法开始进行。因此,ALD程序可以从第二反应物(包括氧化剂)开始,其用于在第一表面上选择性沉积之前,从第一表面瞬间蚀刻非期望的钝化材料,而非从第二表面去除所有钝化材料。

[0039] 在一些实施方案中,ALD方法的氧化阶段是PEALD程序中的等离子体方法。在一些实施方案中,等离子体是基于氧气的。例如,等离子体可以在 $O_2$ 气体或 $O_2$ 和惰性气体(例如Ar)的混合物中生成。在一些实施方案中,等离子体可以在包含氧气的气体中生成,或者可以另外包含激发的氧物质。在一些实施方案中,ALD方法的氧化阶段是非等离子体氧化方法(例如 $H_2O$ 或 $O_3$ )。

[0040] 在一些实施方案中,等离子体(例如含氧等离子体)可以通过在一些实施方案中施加约10W至约2000W、约50W至约1000W、约100W至约500W、约30W至100W或约100W的RF功率而生成。在一些实施方案中,RF功率密度可以是约0.02W/cm<sup>2</sup>至约2.0W/cm<sup>2</sup>,或约0.05W/cm<sup>2</sup>至约1.5W/cm<sup>2</sup>。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。在一些实施方案中,利用喷头反应器并且在基座(衬底位于其上)和喷头板之间原位生成等离子体。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。

[0041] 在钝化层被完全去除之前能够在介电表面上形成的氧化物膜的厚度取决于钝化层初始厚度、钝化层的灰化速率以及氧化物沉积方法的生长速率。例如,图2表明通过施加500个循环的基于氧气的PEALD方法,可以约0.2 Å/循环的灰化速率在金属表面上沉积20nm牺牲性聚酰亚胺层,并且可以1Å/循环的每个循环生长率(GPC)在介电表面上沉积50nm SiO<sub>2</sub>。图2展示暴露于氧化阶段时的聚酰亚胺灰化速率,其中氩气以700sccm供应, $O_2$ 以100sccm供应,压力保持在2托,等离子体功率设定为100W,衬底温度维持在100°C,并且每个氧化阶段包括1秒的 $O_2$ 等离子体和1秒的吹扫。PEALD包括上述氧化阶段中一个阶段与硅前体供应和吹扫的交替进行,其中选择吸附于介电质上或供氧化硅膜生长并且通过氧化阶段反应形成氧化硅的硅前体。在其它实施方案中,氧化阶段能够与一种或多种金属前体供应阶段和伴随吹扫阶段交替进行,其中选择吸附于介电表面上或供金属氧化物膜生长并且通过氧化阶段反应形成所期望氧化物的金属前体。

[0042] 在一些实施方案中,可以调节牺牲性钝化层的蚀刻速率的优化,使得在ALD方法期间,氧化物材料膜或介电膜的生长不会导致钝化层上的净沉积。在一些实施方案中,钝化层上沉积用的培育时间充分足够长以便在介电表面上沉积所期望的氧化层厚度。在一些实施方案中,在金属表面上形成足够厚的钝化层,以便可以使用ALD方法在介电表面上沉积足够厚的氧化物膜,而不会进一步沉积另一钝化膜层,即不会完全消耗初始钝化层。

[0043] 在一些实施方案中,以迭代方式执行选择性钝化层沉积和选择性ALD方法,例如使用图1B中所述的方法。此迭代方法可以使得在执行ALD方法之后能够补充钝化层的厚度,从而允许执行随后的ALD方法。例如,如果钝化层通过100个循环灰化掉或如果钝化层培育100个循环,随后钝化层上开始形成所沉积的氧化物,形成速度比其能够被底切去除的速度快,

那么可以执行第一ALD方法的90个循环以在介电表面上选择性地沉积氧化物,可以在前一个钝化层上沉积后一个钝化层,并且可以执行ALD方法的第二90个循环。在一些实施方案中,此迭代方法可根据需要重复多次以在介电表面上获得所期望的氧化层厚度。本领域的普通技术人员将了解,所需迭代方法的次数将根据多个因素而变化,例如所沉积氧化物的期望厚度、钝化层的厚度以及钝化层的灰化速率或培育期。

[0044] 在一些实施方案中,PEALD沉积可以基本上如上所述进行。在其它实施方案中,使衬底与包含待纳入沉积材料中的元素(例如金属或硅)的第一反应物以及包含氧气的第二反应物和第二等离子体反应物交替且依次接触。在一些实施方案中,第二等离子体反应物不包含氧物质。在一些实施方案中,除第二反应物之外,不使用包含氧物质的反应物。等离子体和前体(即,第一反应物和第二反应物)可以脉冲式提供,各脉冲利用去除工艺(例如吹扫)分开,其中过量的反应物和反应副产物如果有的话则从反应空间中去除。在一些实施方案中,PEALD沉积方法始于等离子体脉冲,随后是前体,并且反应程序或沉积循环可以重复期望次数(A):

[0045] A×(等离子体脉冲/吹扫/前体/吹扫)

[0046] 在一些实施方案中,沉积循环始于非等离子体前体,然后继其之后是等离子体脉冲。

[0047] 根据一些实施方案,利用的PEALD方法可以是任何合适的基于氧气的等离子体方法。在一些实施方案中,沉积的介电膜是氧化物膜。在一些实施方案中,沉积的介电膜是金属氧化物膜。在一些实施方案中,沉积的介电膜可以选自 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{W}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NiO}$ 。在一些实施方案中,沉积的介电膜是氧化硅。在一些实施方案中,氧化物前体是用于沉积氧化硅膜的烷氨基硅烷。

[0048] 在一些实施方案中,相对于衬底的第二不同金属或含金属表面,氧化物膜通过基于氧气的PEALD方法选择性地形成于衬底的第一介电表面上。例如,通过基于氧气的PEALD,氧化硅可以相对于金属表面选择性沉积于低k介电表面(例如基于氧化硅的表面)上。

[0049] 图3示出了一些实施方案的示意图,其中衬底302包括第一结构304的第一表面(例如介电层的介电表面)和具有不同材料组成的第二结构306的第二表面(例如金属层的金属表面,例如钴、铜或钨表面),所述第二表面进一步包含具有第一厚度的初始钝化层308A(例如20nm聚酰亚胺有机层),其中材料312相对于第二表面选择性地沉积于第一表面上(因为相对于上覆初始钝化层308A是选择性的)。在一些实施方案中,选择性沉积的材料312是氧化物材料。在一些实施方案中,氧化物材料是介电材料。在本文所述的实例中,介电氧化物是氧化硅膜。如图3中可见,在选择性沉积方法310的一个或多个循环(例如基于氧气的PEALD氧化硅沉积方法的500个循环)之后,材料312(例如50nm SiO)沉积在第一结构304的第一表面上方,并且剩余的钝化层308B已降低到第二厚度(例如10nm聚酰亚胺有机层)。在一些实施方案中,在所有初始钝化层去除之前,停止选择性沉积方法。在一些实施方案中,在选择性沉积方法完成之后,可以随后去除厚度减小的剩余钝化层308B(例如通过灰化),而不沉积暴露第二结构306的第二表面。

[0050] 在一些实施方案中,所公开的PEALD方法可实现氧化硅或其他氧化物在介电表面上的选择性形成。在一些实施方案中,相对于常规图案化工艺,所公开的PEALD方法可以使得各种装置制造流程中形成所期望图案的步骤数目减少。

[0051] 本领域的技术人员应理解,可以进行多种多样的修改而这些修改不脱离本发明的精神。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,本发明的形式仅具说明性,并且不希望限制本发明的范围。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。

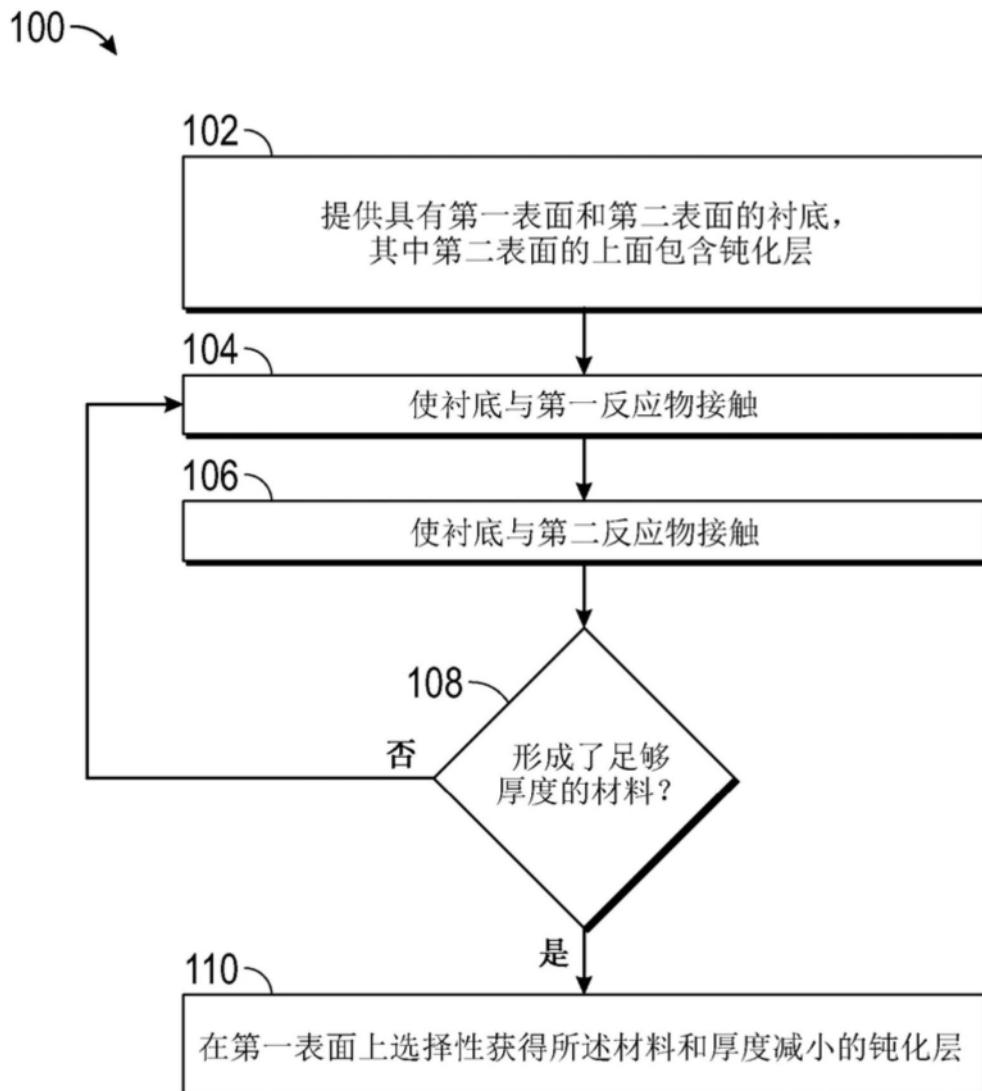


图1A

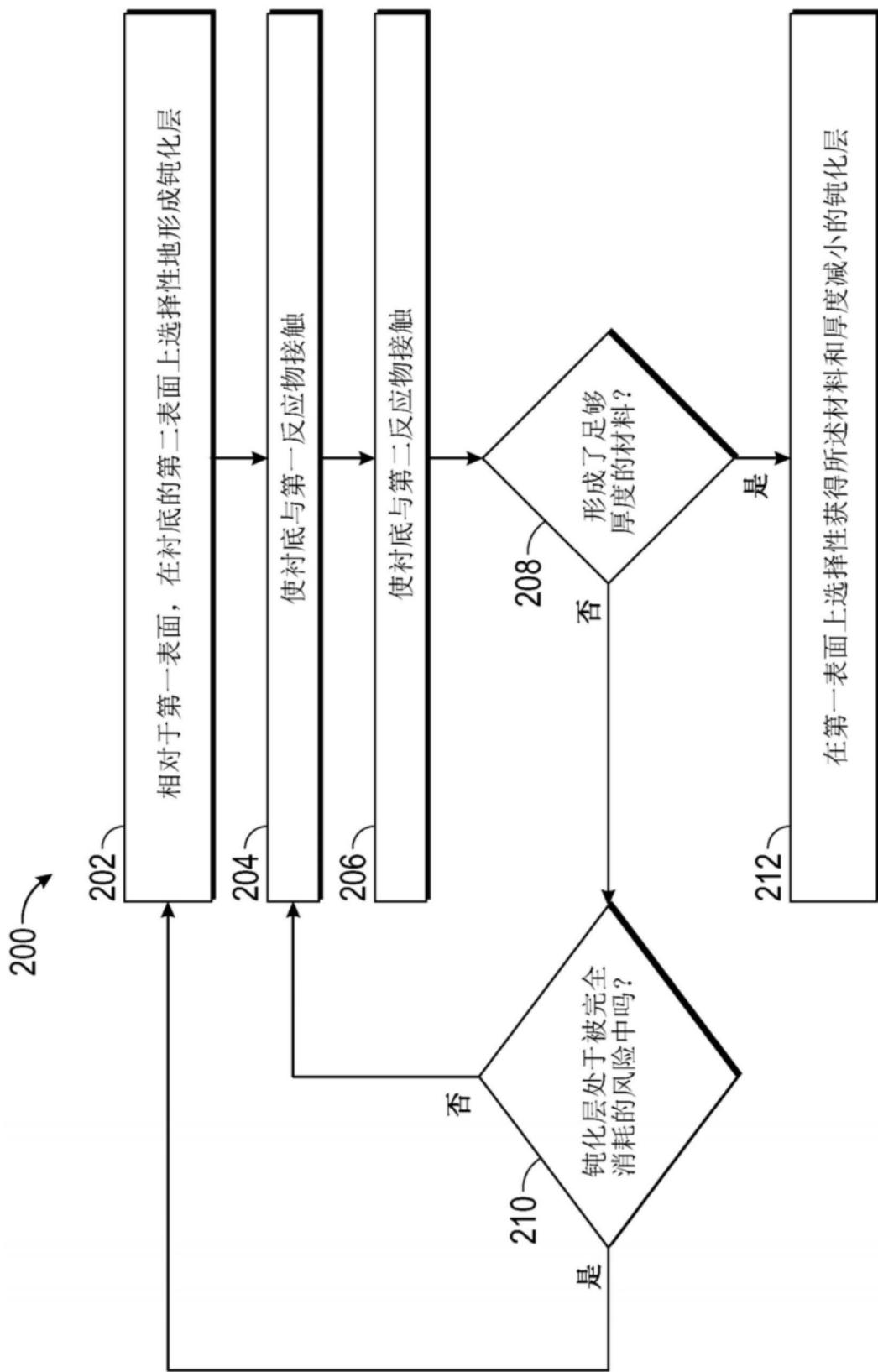


图1B

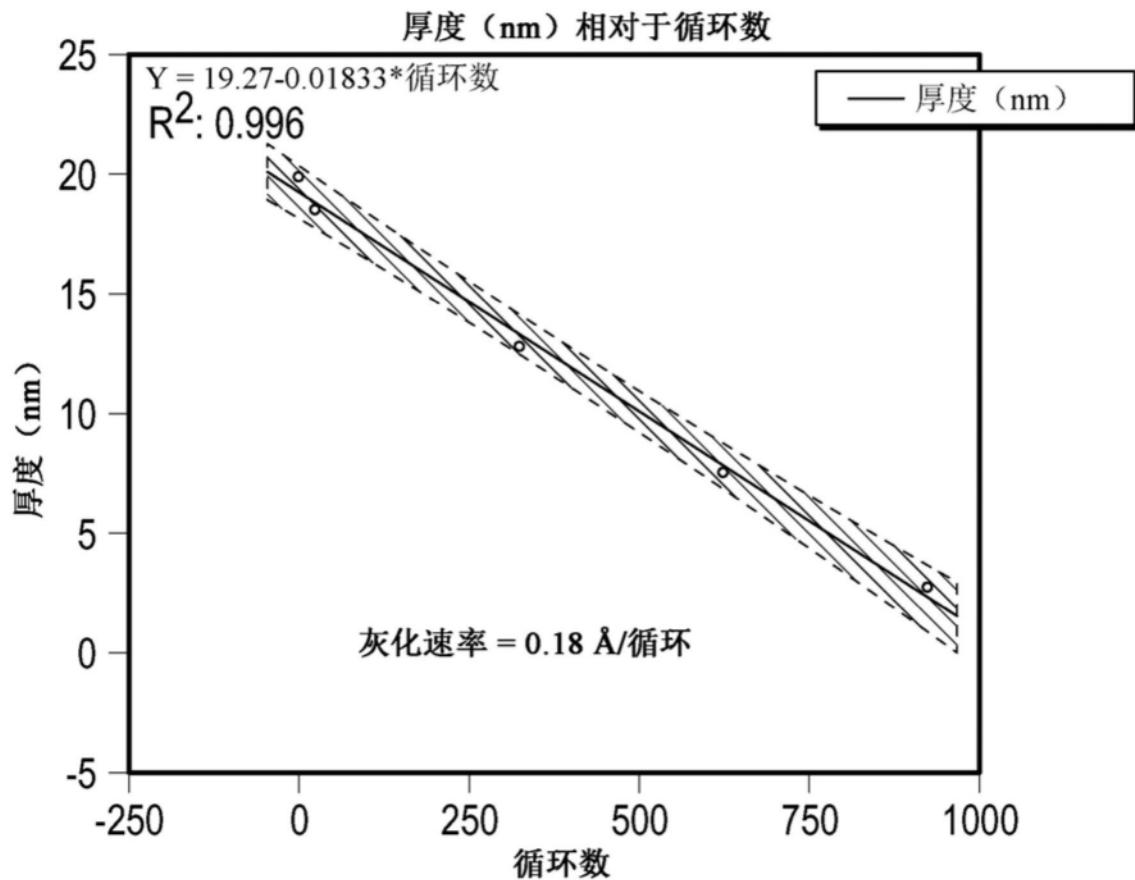


图2

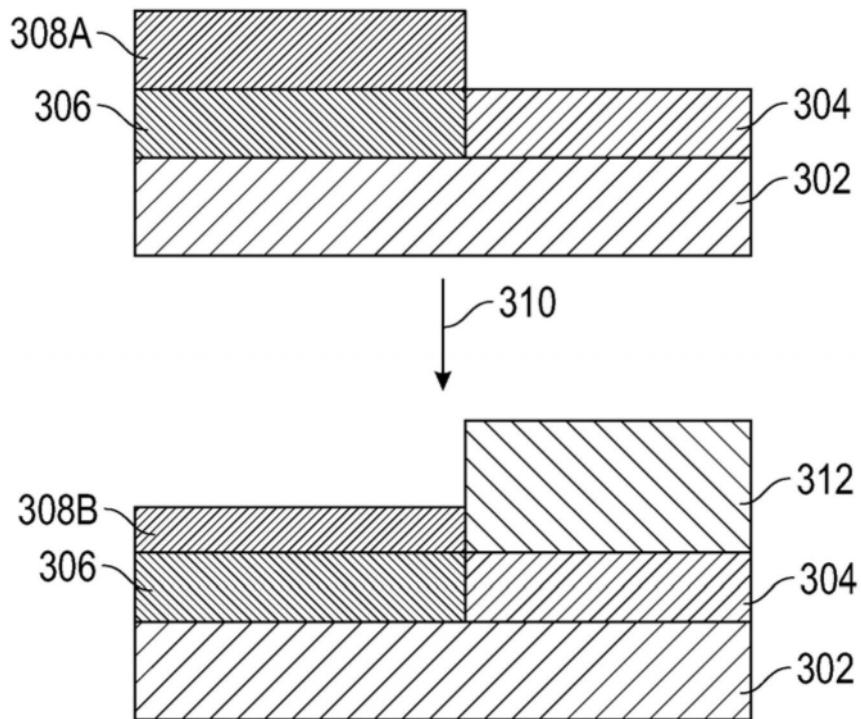


图3