

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03805235.0

G03F 7/00 (2006.01)

G03F 7/16 (2006.01)

G03F 7/36 (2006.01)

G03F 7/42 (2006.01)

C23C 8/00 (2006.01)

C23C 14/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1296771C

[51] Int. Cl. (续)

C25F 1/00 (2006.01)

C25F 5/00 (2006.01)

[22] 申请日 2003.3.4 [21] 申请号 03805235.0

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 4 [33] US [31] 60/361,917

[32] 2002. 3. 29 [33] US [31] 60/369,052

[86] 国际申请 PCT/US2003/006813 2003.3.4

[87] 国际公布 WO2003/077032 英 2003.9.18

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.3

[73] 专利权人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 D·I·托马 P·施林

[56] 参考文献

CN 1252619 A 2000.5.10 H01L 21/316

WO 01/33613 A2 2001.5.10 H01L 21/00

US5479727 A 1996.1.2 F26B 3/00

US 5185296 A 1993.2.9 H01L 21/312

US5738976 A 1998.4.14 G03F 7/

审查员 韩 冰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 马崇德

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 8 页

[54] 发明名称

在晶片处理中低电介质材料的钝化方法

[57] 摘要

公开了一种使用超临界二氧化碳钝化溶液来钝化二氧化硅基低 k 材料的方法，所述钝化溶液包括甲硅烷基化剂。所述甲硅烷基化剂优选是有机硅化合物，其包括具有五个碳原子的有机基团，例如六甲基二硅氮烷(HMDS)和氯三甲基硅烷(TMCS)以及它们的组合。依照本发明的实施方案，当所述二氧化硅基低 k 材料被暴露到所述超临界处理溶液时，其被保持在 40 到 200 摄氏度范围内的温度，优选在大约 150 摄氏度，和保持在 1,070 到 9,000psi 范围内的压力，优选在大约 3,000psi 的压力。依照本发明进一步的实施方案，用超临界二氧化碳清洗溶液同时清洗和钝化二氧化硅基低 k 材料。

1. 一种处理具有低介电常数的表面的方法，包括：
 - a. 用超临界处理溶液从所述表面移除蚀刻后残渣，所述超临界处理溶液包括超临界 CO₂ 和相当数量的包括有机基团的甲硅烷基化剂；和
 - b. 从所述表面移除所述超临界处理溶液，其中所述表面至少部分地用来自所述处理溶液的所述有机基团钝化。
2. 权利要求 1 所述的方法，其中所述有机基团包括烷基基团。
3. 权利要求 1 所述的方法，其中所述有机基团包括 5 个碳原子或更少。
4. 权利要求 1 所述的方法，其中所述甲硅烷基化剂从由下列物质构成的组中选出：六甲基二硅氮烷，氯三甲基硅烷，三氯甲基硅烷。
5. 权利要求 1 所述的方法，其中所述超临界处理溶液进一步包括载体溶剂。
6. 权利要求 5 所述的方法，其中所述载体溶剂从由下列物质构成的组中选出：N,N-二甲基乙酰胺，γ-丁内丙酮，二甲基亚砷，碳酸亚乙酯，N-甲基吡咯烷酮，二甲基哌啶酮，碳酸亚丙酯和醇。
7. 权利要求 1 所述的方法，其中所述低介电常数表面保持在 40 到 200 摄氏度范围内的温度。
8. 权利要求 1 所述的方法，其中用超临界处理溶液从所述表面移除蚀刻后残渣包括在所述表面上循环所述超临界处理溶液。
9. 权利要求 1 所述的方法，其中所述超临界处理溶液保持在 1,070 到 9,000psi 范围内的压力。
10. 权利要求 1 所述的方法，进一步包括在用超临界处理溶液从所述表面移除蚀刻后残渣之前干燥所述表面。
11. 权利要求 10 所述的方法，其中干燥所述表面包括用含有超临界二氧化碳和正己烷的超临界干燥溶液处理所述表面。
12. 权利要求 1 所述的方法，其中所述表面包括二氧化硅。
13. 权利要求 1 所述的方法，其中所述表面包括从由下列物质构成的组中选出的材料：掺碳氧化物，旋涂玻璃和加氟化硅玻璃。
14. 一种处理电介质表面的方法，包括：
 - a) 用包括超临界二氧化碳的超临界清洗溶液从所述电介质表面

移除蚀刻后残渣；和

b) 同时用甲硅烷基化剂和所述超临界清洗溶液处理所述电介质表面，以形成钝化的电介质表面，其中甲硅烷基化剂包括有机基团。

15. 权利要求 14 所述的方法，其中所述蚀刻后残渣包括聚合物。

16. 权利要求 15 所述的方法，其中所述聚合物是光刻胶聚合物。

17. 权利要求 16 所述的方法，其中所述光刻胶聚合物是抗反射染料。

18. 权利要求 14 所述的方法，其中所述电介质表面包括二氧化硅。

19. 权利要求 14 所述的方法，其中所述电介质表面包括从由下列物质构成的组中选出的材料：掺碳氧化物，旋涂玻璃和加氟化硅玻璃。

20. 权利要求 14 所述的方法，所述蚀刻后残渣包括抗反射涂料。

21. 权利要求 20 所述的方法，其中所述抗反射涂料包括有机旋涂抗反射材料。

22. 权利要求 14 所述的方法，其中所述甲硅烷基化剂从由下列物质构成的组中选出：六甲基二硅氮烷，氯三甲基硅烷和三氯甲基硅烷。

23. 一种形成图案化的具有低介电常数的层的方法，所述方法包括：

a. 沉积一种具有低介电常数的材料的连续层；

b. 在所述连续层上形成光刻胶掩模；

c. 通过所述光刻胶掩模将所述连续层图案化，由此形成在其上带有蚀刻后残渣的图案化表面；和

d. 用含有超临界二氧化碳和包括有机基团的甲硅烷基化剂的超临界溶液移除所述蚀刻后残渣，其中所述具有低介电常数的材料的图案化表面用来自所述甲硅烷基化剂的有机基团钝化。

24. 一种形成具有减小的介电常数值电介质层的方法，所述方法包括

a. 将所述电介质材料的层图案化，以形成具有介电常数值图案化的电介质层；和

b. 用超临界二氧化碳和包括有机基团的甲硅烷基化剂钝化所述

图案化的电介质层，以形成具有减小的介电常数值图案化的电介质层。

25. 权利要求 24 所述的方法，其中所述介电常数值大于 3.0。

26. 权利要求 25 所述的方法，其中所述减小的介电常数值小于 3.0。

27. 权利要求 26 所述的方法，其中所述介电常数值和所述减小的介电常数值相差 1.0 或更多。

28. 权利要求 24 所述的方法，其中所述电介质材料包括二氧化硅成分和碳氢化合物成分。

在晶片处理中低电介质材料的钝化方法

相关申请

该专利申请根据 35U.S.C.119(e) 要求 2002 年 3 月 4 日提出的，序列号为 60/361,917，题目为“钝化多孔低 k 电介质薄膜的方法”的共同未决美国临时专利申请和 2002 年 3 月 29 日提出的，序列号 60/369,052，题目为“用于 ULK 电介质的集成和构成的超临界 CO² 处理的应用”的共同未决美国临时专利申请的优先权。所述 2002 年 3 月 4 日提出的，序列号 60/361,917，题目为“钝化多孔的低 k 电介质膜的方法”的共同未决美国临时专利申请和 2002 年 3 月 29 日提出的，序列号为 60/369,052，题目为“用于 ULK 电介质的集成和构成的超临界 CO² 处理的应用”的共同未决美国临时专利申请也在这里结合作为参考文献。

发明领域

本发明涉及微装置处理领域。更特别地，本发明涉及用超临界处理溶液钝化低电介质材料。

发明背景

半导体制作在蚀刻和其他处理步骤中一般使用光刻胶。在所述蚀刻步骤中，光刻胶遮掩住不进行蚀刻的半导体基板区域。所述其他处理步骤的例子包括在离子植入步骤中使用光刻胶遮掩住半导体基板区域或用所述光刻胶作为被处理的晶片的覆盖保护涂料或用所述光刻胶作为 MEMS（微电子机械系统）装置的覆盖保护涂料。

集成电路的现状是可以包含高达 6 百万个晶体管和超过 800 米的配线。仍不断推动提高晶片集成电路上晶体管的数量。由于提高了晶体管的数量，为了保持高性能要求，就需要减小紧密挤压的配线之间的串扰。半导体行业正不断地寻找能帮助提高晶片集成电路性能的新处理方法和新的材料。

展现出在 3.5-2.5 之间的低介电常数的材料一般称作低 k 材料，具有 2.5 和以下介电常数的多孔材料一般称作超低 k（ULK）材料。为了本申请的目的，低 k 材料指低 k 和超低 k 材料两者。低 k 材料已经显示出减小串扰和提供了制造甚至更小集成电路几何图案的飞跃。也

已经证明低 k 材料对于低温处理有用。例如，旋涂玻璃材料 (SOG) 和聚合物可以被涂布到基板上，用相对低的温度处理或固化以制造多孔二氧化硅基低 k 层。这里的二氧化硅基并不严格指二氧化硅材料。实际上有许多低 k 材料，其具有二氧化硅和碳氢化合物成分和/或碳，其中分子式为 $\text{SiO}_x\text{C}_x\text{H}_z$ ，这里称作混合材料，在这里指 MSQ 材料。然而应注意，MSQ 经常指甲基倍半硅氧烷，其是上面描述的混合低 k 材料的一个例子。一些低 k 材料如掺碳氧化物 (carbon doped oxide) (COD) 或加氟化硅玻璃 (FSG) 使用化学气相沉积技术来沉积，而其他低 k 材料如 MSQ，多孔 MSQ 和多孔硅石使用旋转处理来沉积。

虽然低 k 材料对于制作先进的微电路来说是有希望的材料，但它们也具有若干问题，它们相对于更传统的电介质层往往是不坚固的，且能被在晶片处理中的图案化电介质层中一般使用的蚀刻和等离子灰化 (plasma ashing) 工序所损坏，尤其在如上所述的混合低 k 材料的情况下。而且，二氧化硅基低 k 材料在图案化步骤后往往是高反应性的。所述二氧化硅基低 k 材料的亲水表面容易吸收水和/或其他蒸气和/或处理污染物反应，其能改变所述电介质层本身的电特性和/减小进一步处理晶片的能力。

所需要的是钝化低 k 层的方法，尤其在图案化步骤之后。优选地，钝化低 k 层的方法与其他晶片处理步骤，如用于移除污染物和/或在图案化步骤之后的蚀刻后残渣，是相容的。

发明概要

本发明涉及使用超临界钝化溶液钝化二氧化硅基低 k 材料。低 k 材料经常是多孔氧化物基材料，可以包括有机的或碳氢化合物成分。低 k 材料的例子包括，但不限于此，掺碳氧化物 (COD)，旋涂玻璃 (SOG) 和加氟化硅玻璃 (FSG) 材料。依照本发明的实施方案，超临界钝化溶液包括超临界二氧化碳和相当数量的钝化剂，优选为甲硅烷基化剂。所述甲硅烷基化剂纯净地或同载体溶剂被引入超临界二氧化碳，所述载体溶剂例如 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC)， γ -丁内丙酮 (BLO)，二甲基亚砷 (DMSO)，碳酸亚乙酯 (EC) N-甲基吡咯烷酮 (NMP)，二甲基哌啶酮，碳酸亚丙酯，醇或它们的混合物，以产生超临界钝化溶液。依照本发明优选的实施方案，所述甲硅烷基化剂是有机硅化合物，在钝化步骤过程中甲硅烷基基团 ($\text{Si}(\text{CR}_3)_3$) 攻击二氧化硅基低 k 电介

质材料表面上的和/或二氧化硅基低 k 电介质材料主体内的硅烷醇 (Si-OH) 基团, 以形成覆盖有有机甲硅烷基基团的表面。

依照本发明进一步的实施方案, 用超临界钝化溶液钝化二氧化硅基低 k 材料, 所述超临界钝化溶液包括超临界二氧化碳和有机硅化合物, 所述有机硅化合物包括具有 5 个碳原子或更少的有机基团。依照本发明优选的实施方案, 所述有机基团或它的部分是甲基基团。例如, 在本发明中适合作为甲硅烷基化剂的有机硅化合物包括, 但并不限于此, 六甲基二硅氮烷 (HMDS), 氯三甲基硅烷 (TMCS), 三氯甲基硅烷 (TCMS) 和它们的组合。可选择地, (CH₃) 基团的来源 (source) 可以用作甲硅烷基化剂。

在超临界钝化步骤过程中, 依照本发明的实施方案, 当超临界钝化溶液如, 如上所述的超临界钝化溶液在二氧化硅基低 k 材料的表面上循环时, 二氧化硅基低 k 材料被保持在 40 到 200 摄氏度范围内的温度, 优选在大约 150 摄氏度, 和保持在 1,070 到 9,000psi 范围内的压力, 优选在大约 3,000psi 的压力。

依照本发明进一步的实施方案, 所述二氧化硅基低 k 材料在所述钝化步骤之前被干燥或再处理。依照本发明的这个实施方案, 所述二氧化硅基低 k 材料通过将所述低 k 材料暴露到超临界二氧化碳或带有一种或更多溶剂的超临界二氧化碳的超临界溶液而被干燥, 或再处理, 所述溶剂包括, 但不限于此, 乙醇, 甲醇, 正己烷和它们的组合。带有甲醇和乙醇的超临界处理溶液主要从低 k 材料移除水, 而带有正己烷的超临界处理溶液被认为能从低 k 材料移除羟基基团, 并在所述钝化处理步骤中促进甲硅烷基化剂甲硅烷基化所述低 k 材料的能力。

依照本发明的进一步实施方案, 在清洗处理步骤过程中钝化电介质表面, 其中用包含钝化剂如, 如上所述钝化剂的超临界清洗溶液从所述电介质表面同时移除蚀刻后残渣。所述蚀刻后残渣可以包括光刻胶聚合物或带有抗反射染料和/抗反射层的光刻胶聚合物。

依照本发明的方法, 通过沉积低 k 电介质材料的连续层, 蚀刻在低 k 材料中的图案, 并用包含有超临界二氧化碳和硅基钝化剂的超临界溶液移除蚀刻后残渣, 形成图案化的低 k 电介质层。

在通过蚀刻和/或灰化处理低 k 材料而将低 k 材料图案化后, 在低 k 混合材料的情况下, 作为所述材料恶化和/或所述有机成分被移

除的结果，所述低 k 材料显示出显著增加的 k 值；已经发现 k 值的增加大于 1.0。依照本发明，所述钝化方法具有恢复或复原在所述图案化步骤中损失的部分 k 值。实际上，依照本发明的实施方案，已经发现被钝化的低 k 材料可以被恢复到展现出接近或是所述最初的未被图案化的材料的 k 值。

依照本发明的进一步实施方案，本发明涉及一种形成具有减小的介电常数值电介质的方法，所述方法包括

a. 将所述电介质材料的层图案化，以形成具有介电常数值图案化的电介质层；和

b. 用超临界二氧化碳和包括有机基团的甲硅烷基化剂钝化所述图案化的电介质层，以形成具有减小的介电常数值图案化的电介质层。

在一个实施方案中，所述介电常数值大于 3.0。在另一个实施方案中，所述减小的介电常数值小于 3.0。在又一个实施方案中，所述介电常数值和所述减小的介电常数值相差 1.0 或更多。

用超临界处理溶液来处理晶片基板的合适的超临界系统的进一步详细资料描述在 1999 年 9 月 3 日提出的，序列号为 09/389,788，题目为“从用超临界二氧化碳处理法的半导体中移除光刻胶和光刻胶残渣”的美国专利申请和 2000 年 10 月 25 日提出的，序列号为 09/697,222，题目为“从用超临界二氧化碳处理法的基板中移除光刻胶和残渣”的美国专利申请中，其两者在这里引入作为参考。

附图简述

图 1A-C 显示了依照本发明实施方案在超临界处理步骤中用作甲硅烷基化剂的有机硅结构的示意性表示。

图 1D 显示了依照本发明实施方案使甲硅烷基化剂与低 k 材料中的硅烷醇基团反应的示意性表示。

图 1E 图解了低 k 材料表面上的硅烷醇基团与甲硅烷基基团之间的空间位阻，其能导致表面的甲硅烷基化不完全。

图 2 显示了依照本发明实施方案的超临界晶片处理装置的简单示意图。

图 3 显示了依照本发明实施方案的超临界处理装置的详细示意图。

图 4 是依照本发明方法，用于超临界清洗，冲洗或固化步骤的压力对时间的图。

图 5 是概要说明依照本发明实施方案用于处理二氧化硅基低 k 层步骤的示意性方块图。

图 6 显示了依照本发明实施方案在用钝化剂处理之前和之后的硅基低 k 材料的红外吸收光谱。

优选实施方案的详细描述

在半导体制作中，在一个或多个蚀刻和灰化步骤中一般使用光刻胶掩模将电介质层图案化。一般地，为了获得高的清晰线宽和高的特征纵横比，需要抗反射涂料。在早期的处理中，氮化钛 (TiN) 抗反

射涂料 (ARC) 气相沉积在电介质层上, TiN 抗反射涂料在图案化后不会移除而是留在制作的装置的一部分上。对于被制成非常薄的新型低电介质层, 不优选 TiN 抗反射涂料, 因为抗反射涂料能控制电介质层的电特性。因此, 优选具有在图案化步骤之后可以被移除的抗反射染料的聚合物旋涂抗反射涂料。不管在图案化步骤中使用什么材料, 在将电介质层图案化之后, 这些材料优选在图案化处理完成之后从电介质层上移除。

多孔低 k 材料最通常是如上所述的具有硅烷醇 (Si-OH) 基团和/或有机成分的二氧化硅基材料。这些低 k 材料被活性和/或被损坏, 其部分地认为是由于在蚀刻和/或灰化步骤过程中有机成分被损耗。在活性和/或损坏任一种情况下, 附加的硅烷醇基团被暴露, 其可以很容易地吸收水和/或污染物和/或在其它处理步骤过程中存在的化学物质。因而, 具有暴露的低 k 材料层的部分装置结构很难处理和保持不含污染物, 尤其在图案化步骤之后。而且, 活性和/或损坏低 k 材料的主体能导致增加的 k 值。已经观察到被活性和/或被损坏的低 k 材料可以展现出 1.0 或更大的 k 值。

本发明关注用于钝化多孔低 k 材料的方法和系统。本发明的方法优选通过将在表面上和/或低 k 材料主体内的硅烷醇基团端封而钝化图案化的低 k 层的层, 以制造图案化的低 k 材料, 其是更加疏水性的, 对污染物更加有抵抗力和/或较小活性。依照本发明实施方案, 钝化处理步骤与超临界蚀刻后清洗步骤分开执行, 或可选择地, 与超临界蚀刻后清洗步骤同时执行。

现在参照图 1A, 依照本发明实施方案, 超临界钝化溶液包含硅烷结构 10, 其具有所有有机基团, 例如六甲基二硅氮烷 (HMDS) 的情况, 或被连接到位置 1-4 任意一个上的有机基团与卤化物基团 (F, Cl, Br 等) 组合的情况。

现在参照图 1B, 依照本发明进一步的实施方案, 超临界钝化溶液包含五价的有机硅化合物 20, 其中以 tiganolbipyramidal 构造, 硅原子在位置 1, 2, 3, 4 和 5 处与 5 个配位体配位。典型地, 这种化合物 20 是 1-5 中的一个或多个位置与卤原子配位的阴离子, 例如二氟三甲基硅酸根阴离子的情况。当结构 20 是阴离子时, 化合物 20 还包括相配的阳离子, 例如钠、钾或其它无机或有机阳离子 (没有示出)。

现在参照图 1C, 依照本发明进一步的实施方案, 超临界钝化溶液包含硅氮烷结构 30, 其可以被描述为具有两个被配位到胺的氮上的有机甲硅烷基基团的胺结构, 例如六甲基二硅氮烷 (HMDS) 的情况。

图 1D 显示了六甲基二硅氮烷 (HMDS) 与低 k 材料表面上的硅烷醇基团以反应序列 (1) 反应和三甲基二硅氮烷 (TMDS) 与低 k 材料表面上的硅烷醇基团以反应序列 (2) 反应的示意性表示。注意到三甲基二硅氮烷 (TMDS) 是反应序列 (1) 中的产物, 其然后可以进一步与低 k 材料表面上的硅烷醇基团依照反应序列 (2) 反应。因此, 六甲基二硅氮烷 (HMDS) 提供了用于本发明的方法的出色的甲硅烷基化剂。

图 1E 图解了低 k 材料表面 51 上的硅烷醇基团 53 与甲硅烷基基团 55 之间的空间位阻。注意到硅烷醇基团 53 非常地大, 实际上为硅烷醇基团 53 提供了保护隔离。因此, 一般不可能完全地甲硅烷基化低 k 材料的整个表面或块。然而, 当低 k 材料用包含超临界二氧化碳和正己烷的超临界处理溶液预处理时, 认为在表面 51 上较大百分比的硅烷醇基团 53 被甲硅烷基基团 55 所取代。

具有任意数量的甲硅烷基化剂和甲硅烷基化剂的组合都在本发明的范围内, 这对于本领域熟练技术人员来说是很清楚的。而且使用的一种或多种甲硅烷基化剂可以纯净地或随同载体溶剂被引入超临界二氧化碳, 所述载体溶剂例如如 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC), γ -丁内丙酮 (BLO), 二甲基亚砷 (DMSO), 碳酸亚乙酯 (EC) N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 二甲基吡啶酮, 碳酸亚丙酯, 乙醇或它们的混合物, 以产生超临界钝化溶液。如先前解释的, 在本发明中使用的一种或多种钝化剂还可以用在超临界清洗处理中, 以从图案化的低 k 材料的表面上移除蚀刻后残渣。

本发明尤其适合用于从晶片材料移除蚀刻后光敏聚合物, 甚至更特别地适合从低 k 二氧化硅基层, 包括由多孔 MSQ 和多孔 SiO_2 (如 Honeywell 的 NANOGLASS[®]) 构成的低 k 层移除蚀刻后光敏聚合物和/或聚合物抗反射涂料, 同时钝化二氧化硅基层。为简单起见, 超临界处理溶液在这里被称作超临界清洗和/或超临界钝化溶液。

图 2 显示了超临界处理装置 200 的简单示意图。装置 200 包括二氧化碳源 221, 其通过源阀 223 与进口管 226 相连, 所述源阀 223 能

被打开和关闭以开始和停止二氧化碳流从二氧化碳源 221 流到进口管 226。进口管 226 优选装配有一个或多个由盒 220 示意性显示的回流阀，泵和加热器，用于产生和/或保持超临界二氧化碳流。进口管 226 还优选具有进口阀 225，其被设定成打开和关闭来允许或阻止超临界二氧化碳流流进处理室 201。

仍参照图 2，处理室 201 优选装配有一个或多个压力阀 209，用于排空处理室 201 和/或用于调节处理室 201 内的压力。另外，依照本发明，处理室 201 被连接到用于加压和/或抽空处理室 201 的泵和/或真空装置 211。

再参照图 2，在装置 200 的处理室 201 内，优选具有用于固定和/或支撑晶片结构 213 的卡盘 233。依照本发明进一步的实施方案，卡盘 233 和/或处理室 201 具有一个或多个加热器 231，用于调节晶片结构 213 的温度和/或在处理室 201 内的超临界处理溶液的温度。

装置 200 还优选具有连接到处理室 201 的循环管或回路 203。循环管 203 优选装配有一个或多个阀 215 和 215'，用于调节通过循环管 203 和通过处理室 201 的超临界处理溶液的流动。循环管 203 优选还装配有由盒 205 示意性表示的任意数量的回流阀，泵和/或加热器，用于保持超临界处理溶液，以及通过循环管 203 和通过处理室 201 流动所述超临界处理溶液。依照本发明优选的实施方案，循环管 203 具有注入端口 207，用于将化学物质，如钝化剂和溶剂引入循环管 203 来就地 (in situ) 产生超临界处理溶液。

图 3 显示了比上面描述的图 2 更具体的超临界处理装置 76。超临界处理装置 76 被设定成用于产生和用于用超临界清洗，冲洗和固化溶液来处理晶片。所述超临界处理装置 76 包括二氧化碳供给容器 332，二氧化碳泵 334，处理室 336，化学物质供给容器 338，循环泵 340 和废气收集容器 344。所述二氧化碳供给容器 332 通过所述二氧化碳泵 334 和二氧化碳管道 346 被连接到所述处理室 336。所述二氧化碳管道 346 包括位于所述二氧化碳泵 334 与所述处理室 336 之间的二氧化碳加热器 348。所述处理室 336 包括处理室加热器 350。所述循环泵 340 定位在循环管 352 上，所述循环管在循环进口 354 处和在循环出口 356 处与所述处理室 336 相连。所述化学物质供给容器 338 通过化学物质供给管 358 被连接到循环管 352，所述化学物质供给管包括第一注入

泵 359。冲洗剂供给容器 360 通过冲洗供给管 362 被连接到所述循环管 352，所述冲洗供给管 362 包括第二注入泵 363。所述废气收集容器 344 通过废气管道 364 被连接到所述处理室 336。

所述二氧化碳供给容器 332，二氧化碳泵 334，和二氧化碳加热器 348 构成了二氧化碳供给装置 349。所述化学物质供给容器 338，第一注入泵 359，冲洗剂供给容器 360，和第二注入泵 363 构成了化学物质和冲洗剂供给装置 365。

所述超临界处理装置 76 包括阀，控制电子装置，过滤器，和多用连接装置，其是典型的超临界液体处理系统，这对于本领域熟练技术人员来说是显而易见的。

仍参照图 3，在操作中，其上有残渣的晶片（没有示出）被插入所述处理室 336 的晶片腔 312 中，所述处理室 336 通过关闭门阀 306 被密封。所述处理室 336 通过二氧化碳泵 334 用来自所述二氧化碳供给容器 332 的二氧化碳加压，在所述处理室 336 被处理室加热器 350 加热同时，所述二氧化碳被所述二氧化碳加热器 348 加热，以确保处理室 336 中二氧化碳的温度在临界温度以上。所述二氧化碳的临界温度是 31℃。优选地，在超临界钝化步骤过程中，处理室 336 中二氧化碳的温度在 40℃到大约 200℃的范围内，优选在或接近 150℃。

在马上到达初始超临界条件时，所述第一注入泵 359 通过所述循环管 352 将所述处理化学物质，例如甲硅烷基化剂从所述化学物质供给容器 338 泵入处理室 336 中，同时所述二氧化碳泵进一步加压所述超临界二氧化碳。在将所述处理化学物质添加到处理室 336 的初期，处理室 336 内的压力优选为大约 1,070 到 9,000psi，优选在或接近 3,000psi。一旦希望数量的所述处理化学物质已经被泵入处理室 336 中，且达到了希望的超临界条件，所述二氧化碳泵 334 就停止加压处理室 336，所述第一注入泵 359 停止将处理化学物质泵入处理室 336 中，且所述循环泵 340 开始循环所述超临界清洗溶液，所述清洗溶液包含所述超临界二氧化碳和所述处理化学物质。优选地，在该点处理室 336 内的压力是大约 3000psi。通过循环所述超临界处理溶液，在所述晶片的表面处超临界处理溶液被快速补充，因此提高了钝化晶片上所述低 k 电介质层表面的速度。

当具有低 k 层的晶片（没有示出）在压力室 336 内正被处理时，

用机械卡盘，真空卡盘或其他合适的固定或保护工具固定所述晶片。依照本发明实施方案，在超临界处理步骤过程中，所述晶片在处理室 336 内是固定的，或可选择地，是可转动的，可旋转的或另外可摇晃的。

在所述超临界处理溶液通过循环管 352 和处理室 336 循环后，为了使处理室 336 中的条件返回到接近初始超临界条件，通过将一些超临界处理溶液排进所述废气收集容器 334 中，使所述处理室 336 被部分地减压。优选地，在所述超临界处理溶液完全排出所述处理室 336 以使废气进入所述收集容器 334 中之前，所述处理室 336 通过至少一个这样的减压和加压循环被循环。在排空所述压力室 336 之后，执行第二个超临界处理步骤或通过所述门阀 306 从处理室 336 移出所述晶片，所述晶片处理继以第二个处理装置或模块（没有示出）。

图 4 图解了依照本发明的方法，超临界处理步骤，如超临界清洗/钝化步骤的压力对时间的示范性图 400。现在参照图 3 和 4，在最初时间 T_0 之前，其上具有蚀刻后残渣的所述晶片结构通过所述门阀 306 被放置在处理室 336 内，处理室 336 被密封。从所述最初时间 T_0 经过第一持续时间 T_1 ，所述处理室 336 被加压。当所述处理室到达临界压力 P_c (1,070psi) 时，然后包括甲硅烷基化剂的处理化学物质被注入进处理室 236，优选通过所述循环管 352，如前面解释的。所述处理化学物质优选包括六甲基二硅氮烷 (HMDS)，氯三甲基硅烷 (TMCS)，三氯甲基硅烷 (TMCS) 和它们的混合物，其被注入进系统。在持续时间 T_1 内可以执行几次所述处理化学物质的注入，以产生具有希望化学物质浓度的超临界处理溶液。依照本发明，所述处理化学物质还可以包括一种或多种载体溶剂，氨盐，氟化氢和/或其他氟化物源。优选地，在到达大约 1100-1200psi 时开始所述处理化学物质的注入，如拐点 405 指示的。可选择地，所述处理化学物质在第二时间 T_2 左右或在第二时间 T_2 之后被注入进处理室 336。

在处理室 336 到达第二时间 T_2 处的操作压力 P_{op} 之后，所述超临界处理溶液在所述晶片上面和/或周围，使用所述循环管 352 通过处理室 336 循环，如上面所描述的，所述操作压力优选为大约 3,000psi，但可以是任意值，只要所述操作压力足够获得超临界条件。然后增加处理室 336 内的压力，在所述持续时间内所述超临界处理溶液继续在

所述晶片上面和/或周围，使用所述循环管 352 通过处理室 336 循环，和或通过推进处理 (push through process) 来调节处理室内超临界处理溶液的浓度，如下面所述。

仍参照图 4，在推进处理中，在持续时间 T_3 内超临界二氧化碳的新料被供应给所述处理室 336，同时所述超临界清洗溶液连同悬浮或溶解在其中的处理残渣通过出口管 364 被同时从所述处理室 336 转移。在所述推进步骤完成之后，然后在持续时间 T_4 内，处理室 336 通过多个减压和加压循环而被循环。优选地，其通过以下来完成：在第一排气中将所述处理室 336 排空到所述处理压力 P_{op} 降到大约 1,100-1,200psi，然后用第一再加压将处理室 336 内的压力从 1,100-1,200psi 升高到所述处理压力 P_{op} 或以上。完成所述减压和加压循环之后，然后所述处理室完全被排出或排空到大气压。对于晶片处理，下一个晶片处理步骤开始或所述晶片从所述处理室移除，并被移到第二处理装置或模块以继续处理。

提供图 400 仅仅用于示范性的目的。本领域熟练人员会理解到，在不脱离本发明的范围的情况下，超临界处理步骤可以具有任意数量不同的时间/压力或温度曲线图。而且可以预见到任意数量的清洗和冲洗处理序列，每个步骤具有任意数量的加压和减压循环。另外，如前面陈述，超临界处理溶液内各种化学物质和种类 (species) 的浓度可以容易被裁减以用于手头的应用和在超临界处理步骤内的任何时间处被改变。依照本发明优选的实施方案，在大约 3 分钟的循环内，低 k 层被处理 1 到 10 个钝化步骤，如上面参照图 3-4 描述的。

图 5 是概要说明使用超临界清洗和钝化溶液处理基板结构的步骤的方块图，所述基板结构包含被图案化的低 k 层和其上的蚀刻后残渣。在步骤 502 中，所述包含蚀刻后残渣的基板结构被放置并密封在处理室内。在步骤 502 中将所述基板放置进且被密封在处理室内之后，在步骤 504 中，所述处理室用超临界 CO_2 加压，并将处理化学物质添加到所述超临界 CO_2 中，以产生超临界清洗和钝化溶液。优选地，所述清洗和钝化化学物质包括至少一种有机硅化合物。

在步骤 504 中产生所述超临界清洗和钝化溶液之后，在步骤 506 中，将所述基板结构保持在所述超临界处理溶液中足够的一段时间，以从所述基板结构移除至少一部分所述残渣，在所述残渣移除后钝化

表面被暴露。在步骤 506 过程中，所述超临界清洗和钝化溶液优选通过所述处理室进行循环和/或被搅动，以将所述超临界清洗溶液移到所述基板结构的表面上。

仍参照图 5，在步骤 506 中将至少一部分所述残渣从基板结构移除之后，在步骤 508 中将所述处理室部分地排气。包括步骤 504 和 506 的所述清洗处理被重复任意次数，如连接步骤 508 到 504 的箭头所指示的，以便从所述基板结构和暴露的钝化表面移除所述残渣。依照本发明实施方案，包括步骤 504 和 506 的所述处理使用新的超临界二氧化碳，新的化学物质或它们两者都用。可选择地，通过用超临界二氧化碳稀释所述处理室，通过额外添加清洗化学物质或两种方式的组合来改变所述清洗化学物质的浓度。

仍参照图 5，在处理步骤 504，506 和 508 完成之后，在步骤 510 中，所述基板结构优选被超临界冲洗溶液所处理。所述超临界冲洗溶液优选包括超临界 CO_2 和一种或多种有机溶剂，但可以是纯超临界 CO_2 。

仍参照图 5，在步骤 504，506 和 508 中将所述基板结构清洗并在步骤 510 中冲洗之后，在步骤 512 中，所述处理室被减压，并将所述基板结构从所述处理室移除。可选择地，通过一个或多个额外的、包括由连接步骤 510 和 504 的箭头所指示的步骤 504，506，508 和 510 的清洗/冲洗处理循环所述基板结构。可选择地，或除通过一个或多个额外的清洗/冲洗循环循环所述基板结构以外，在步骤 512 中将所述基板结构从所述室移除之前，所述基板结构被几个冲洗循环处理，如连接步骤 510 和 508 的箭头所指示的。

如前面所描述的，在通过使用超临界溶液钝化其上的低 k 层之前，可以干燥和/或预处理所述基板结构，所述超临界溶液包括超临界二氧化碳和一种或多种溶剂，如乙醇，正己烷和/或它们的组合。如前面提到的，用包括超临界二氧化碳和正己烷的超临界溶液预处理所述低 k 层提高了所述低 k 层表面上的甲硅烷基基团的覆盖。另外，包含有蚀刻后残渣的晶片和/或被图案化的低 k 电介质层可以被任意数量的清洗/钝化步骤和/或顺序所处理，这对于本领域熟练技术人员是很清楚的。

本领域技术人员应理解到，尽管在这里参照蚀刻后处理和/或蚀

刻清洗处理主要描述了钝化低 k 材料的方法，但本发明的方法还可以用于直接钝化低 k 材料。而且值得注意的是当处理低 k 材料时，依照本发明的方法，超临界冲洗步骤不总是必需的，在用超临界钝化溶液处理所述低 k 材料之前，简单干燥所述低 k 材料对于一些应用也是适当的。

试验结果

使用超临界处理系统，如上面参照图 2 和 3 详细描述，在几个条件下用甲硅烷基化剂处理由 MSQ 材料构成的低 k 层的样品。在第一组条件下，用己烷和大约 6% TMCS 的溶液处理所述低 k 层材料层的样品。所述样品然后在大约 100℃ 时被退火大约 1.0 小时。在第二组条件下，用具有大约 1.0% TMCS 的超临界二氧化碳钝化溶液在大约 3,000psi 时处理所述低 k 材料层的样品。在第三组条件下，用具有大约 1.0% TMCS 的超临界二氧化碳钝化溶液在大约 3,000psi, 100℃ 时处理所述低 k 材料层的样品。在上面所述条件下处理所述样品之后，收集未被处理的样品和每个被处理的样品的傅立叶变换红外光谱。所述收集的傅立叶变换红外光谱的对比图显示在图 6A-B 中。

图 6A 图示了从大约 0 到 4,000 波数的红外光谱区域。峰值 611 对应于 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基团的 C-H 拉伸，其对于用甲硅烷基化剂处理的所有样品已经相当大地提高。峰值 661 对应于 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基团的 C-H 弯曲，其对于用甲硅烷基化剂处理的所有样品已经相当大地提高。图 6B 显示了图 6A 中示出的红外光谱从大约 2,800 波数到 3,100 波数的延伸区域的对比图，更清楚地图解了在被处理的样品峰值 661 中的提高。

仍参照图 6A，宽峰 663 对应于 O-H 拉伸，其在所述被处理的样品中是可忽略的，但在未被处理的样品中是显著的。从图 6A-B 示出的光谱可以明白，在湿台 (wet bench) 条件下和在超临界处理条件下，TMCS 对于低 k 材料表面的钝化是有效的甲硅烷基化剂。

本发明的优点在于能使低 k 表面钝化和能与其它处理步骤，如在超临界处理环境中移除图案化的低 k 层的蚀刻后残渣 (包括，但并不限于此，旋涂聚合物抗反射涂料和光敏聚合物) 兼容。本发明也注意到恢复或部分恢复了在图案化步骤后丧失的材料的 k 值，并已经显示出制造出了随时间稳定的低 k 材料。

尽管已经按照特定实施方案结合细节描述了本发明，使本发明的

构成和操作原理容易理解，但这里对特定实施方案及其细节的参考并不意在限定所附权利要求的范围。在不脱离本发明的精神和范围的情况下，在选出作为举例说明的实施方案中可以做修改，这对于本领域熟练技术人员将是显而易见的。具体地说，尽管超临界 CO_2 是用于清洗的优选介质，但其它单独超临界介质或其与超临界 CO_2 的组合和与氟化氢加合物的组合也是可预期的。

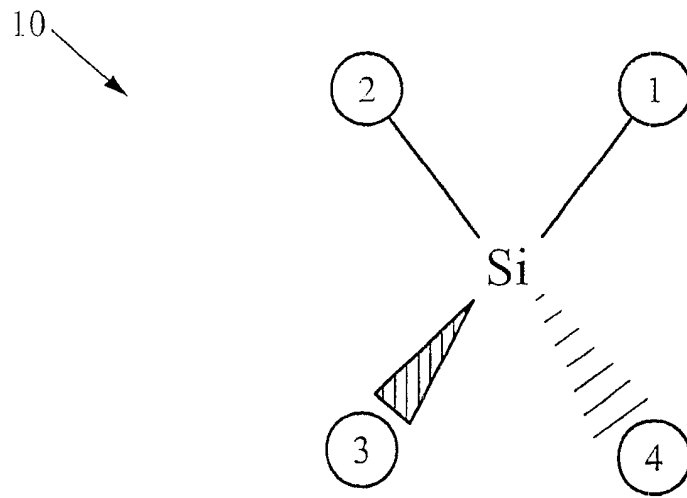


图 1A

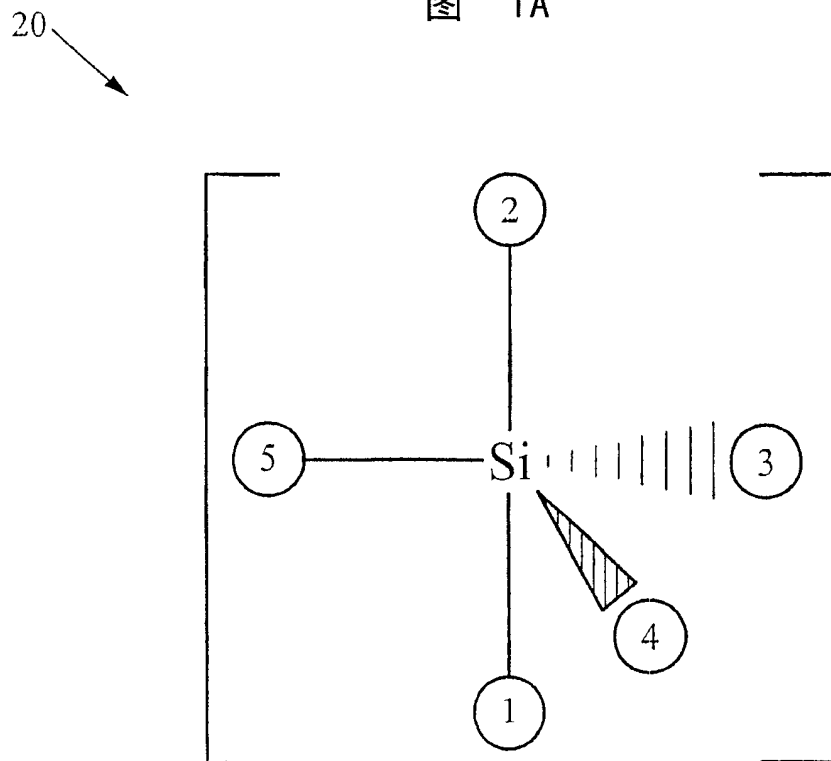


图 1B

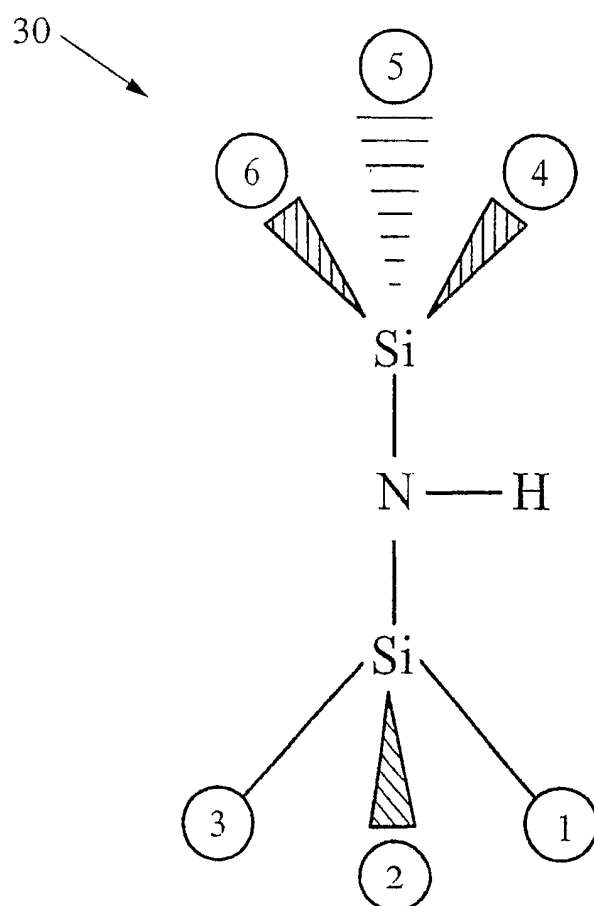


图 1C

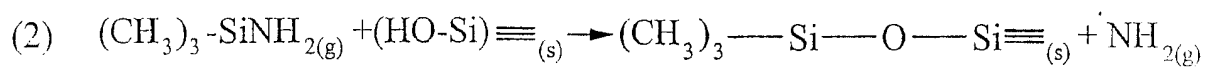
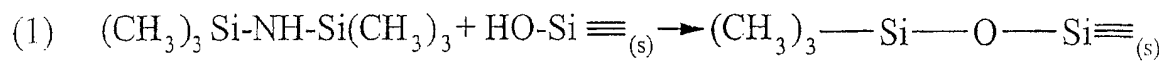


图 1D

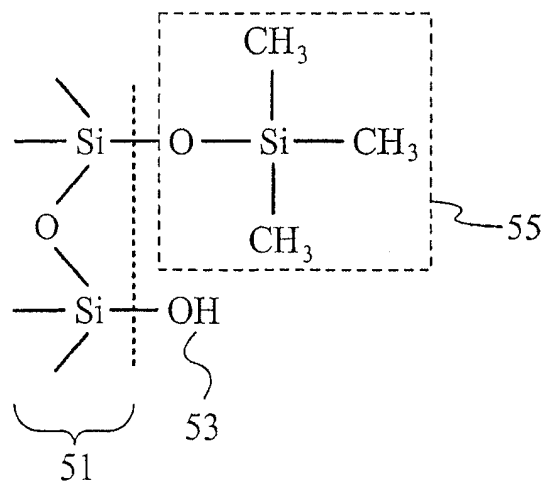


图 1E

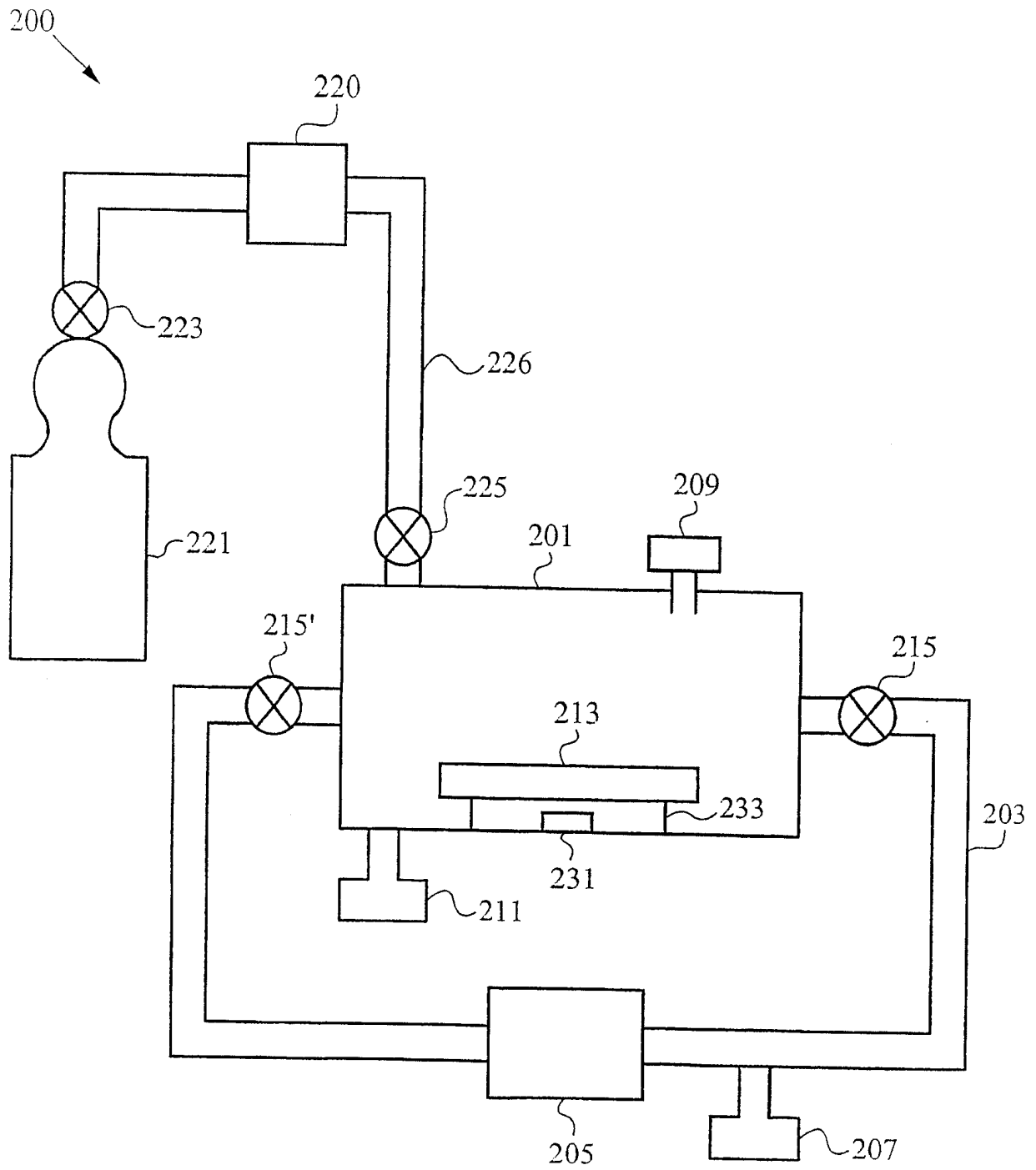


图 2

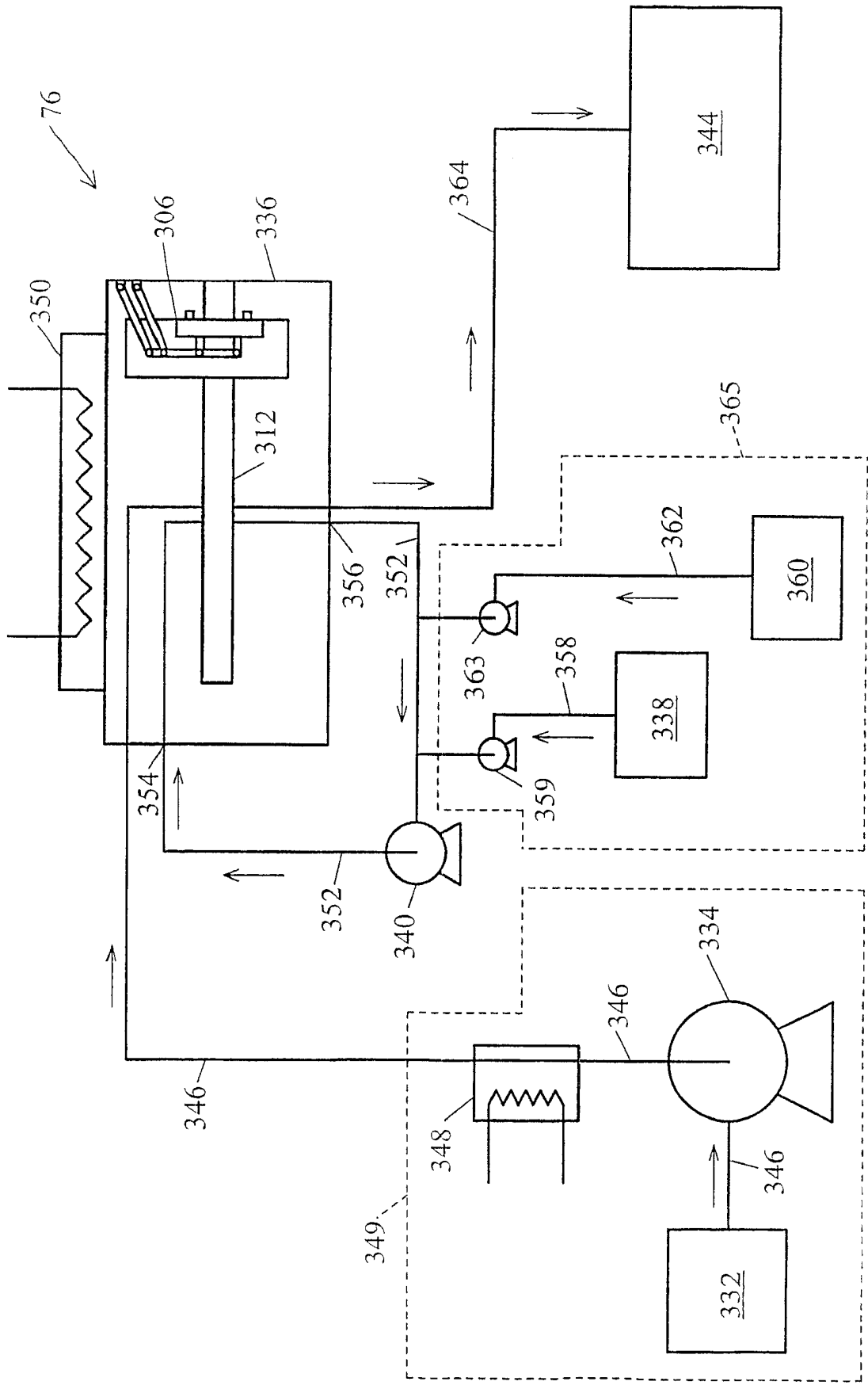


图 3

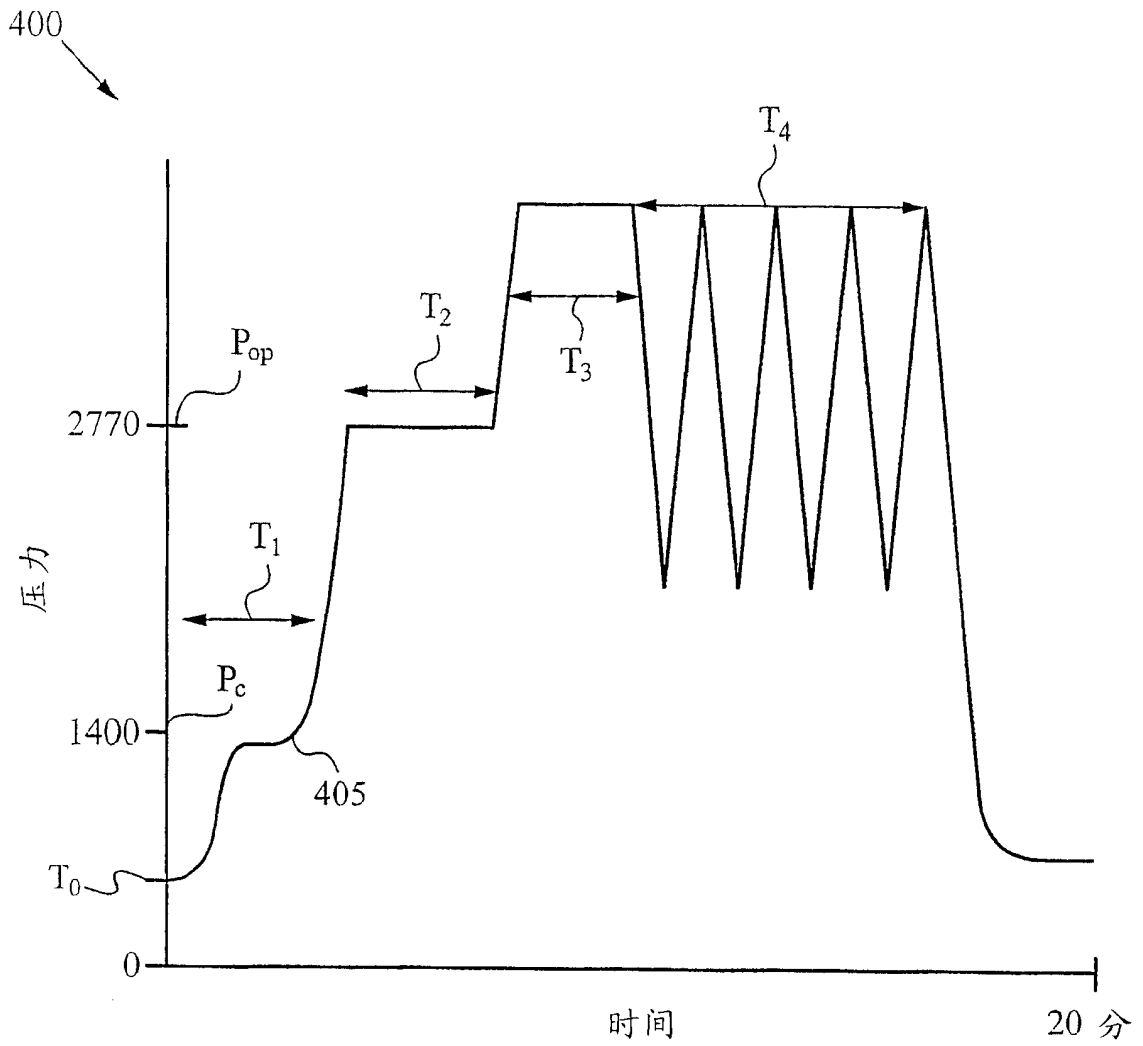


图 4

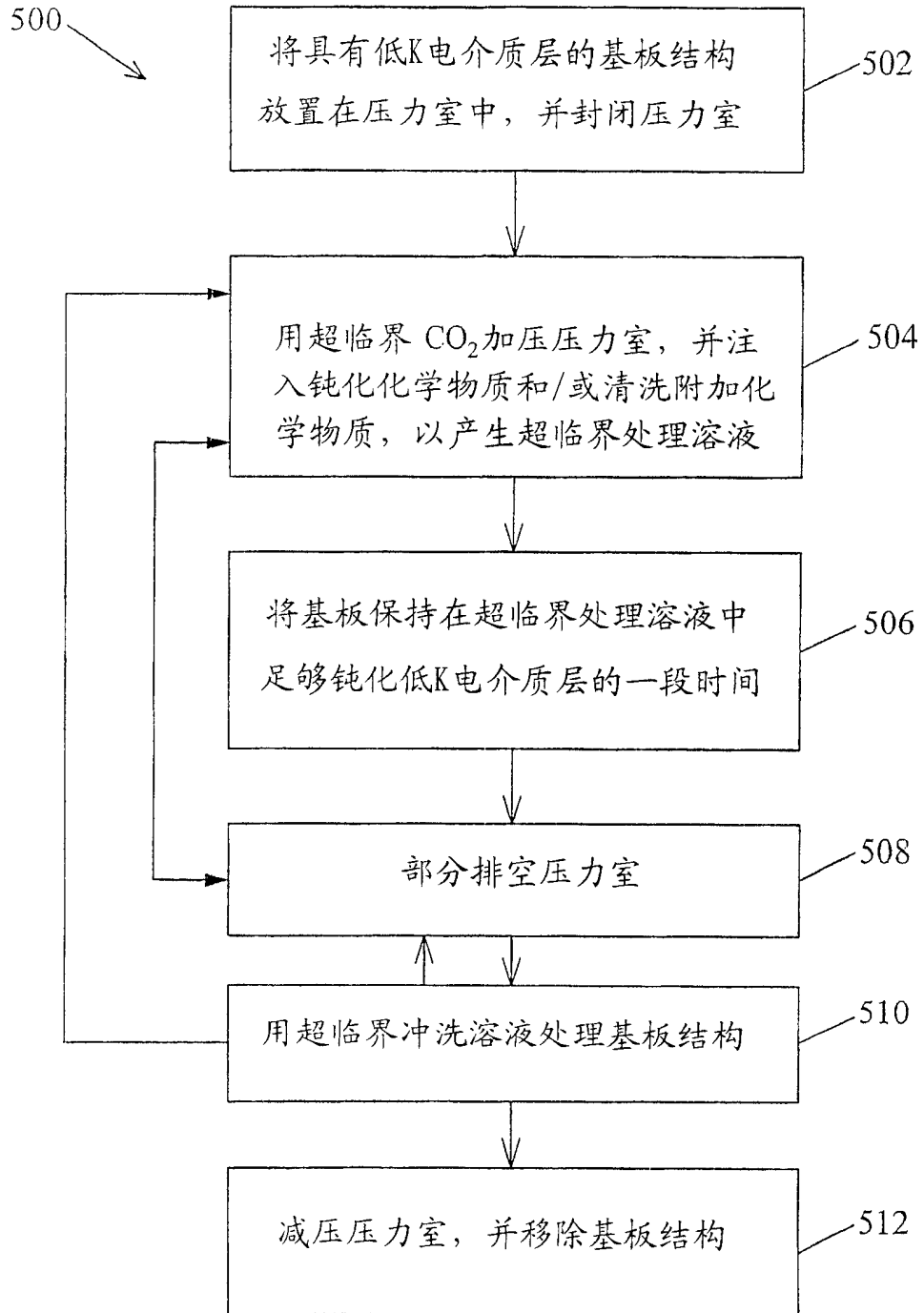


图 5A

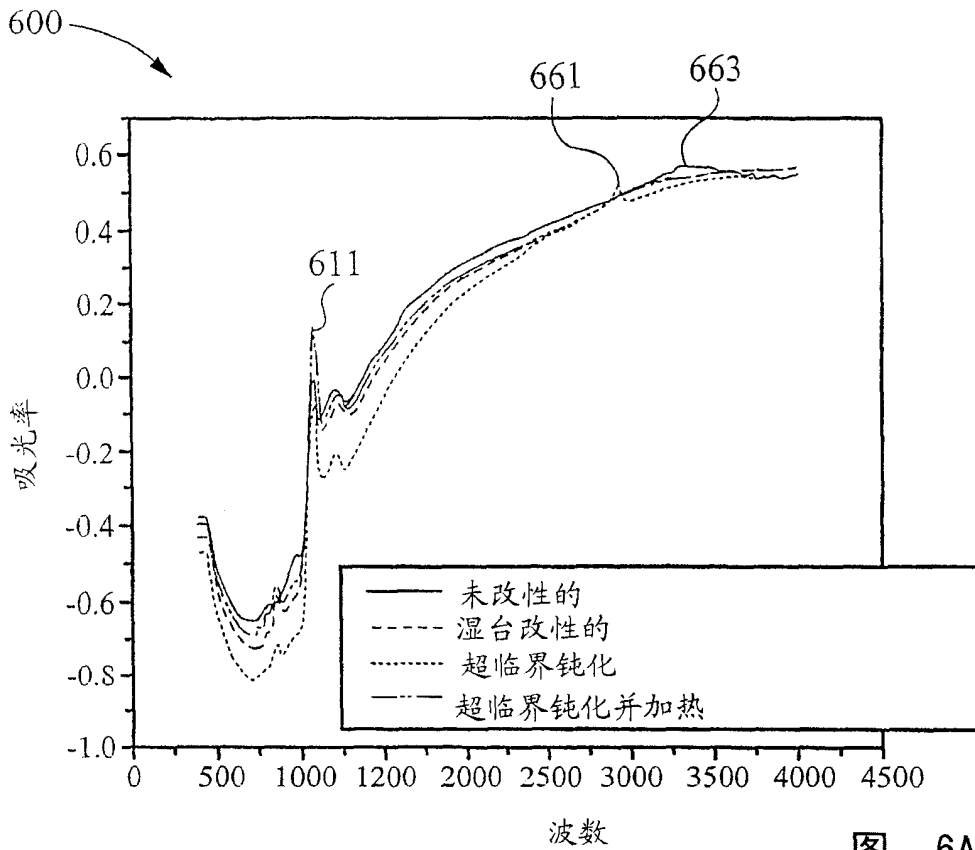


图 6A

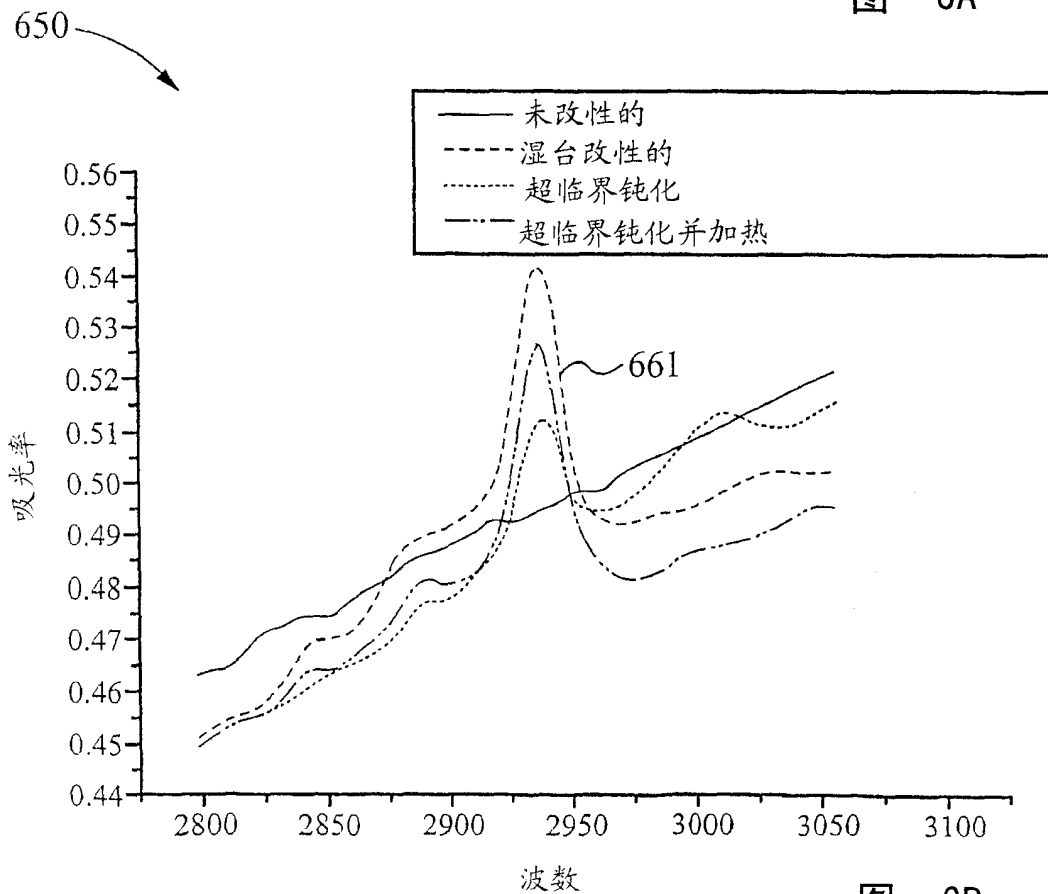


图 6B