



(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 I534874 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：098145184

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 25 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/30 (2006.01)**

(30)優先權：2009/01/20 美國 12/356,170

(71)申請人：藍姆研究公司 (美國) LAM RESEARCH CORPORATION (US)  
美國

(72)發明人：華格納 馬克 I WAGNER, MARK I. (US)；迪楊 詹姆士 P DEYOUNG, JAMES P. (US)

(74)代理人：許峻榮

(56)參考文獻：

JP 2005-183749A

JP 2007-142335A

審查人員：彭大慶

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：2 共 37 頁

(54)名稱

在蝕刻過程及／或後續清洗過程防止蝕刻副產物之沉澱之方法

METHODS FOR PREVENTING PRECIPITATION OF ETCH BYPRODUCTS DURING AN ETCH PROCESS AND/OR A SUBSEQUENT RINSE PROCESS

(57)摘要

本發明揭示用於處理一微電子形貌之方法，該等方法包含使用一蝕刻溶液選擇性地蝕刻該形貌之一層，該蝕刻溶液包含呈一超臨界或液體狀態之一流體。在某些實施例中，該蝕刻過程可包含將該蝕刻溶液之一新鮮組合物引入至一處理室中同時使該室排氣以抑制蝕刻副產物之沉澱。可在該蝕刻過程之後將包含呈一超臨界或液體狀態之流體之一清洗溶液引入至該室中。在某些情形中，該清洗溶液可包含一種或多種極性共溶劑，例如酸、極性醇及/或水，其與該流體混合以幫助抑制蝕刻副產物沉澱。另外或另一選擇為，該蝕刻溶液及清洗溶液中之至少一者可包含一化學品，該化學品經組態以改良在該形貌之一氛圍內所溶解之蝕刻副產物以抑制蝕刻副產物沉澱。

Methods for processing a microelectronic topography include selectively etching a layer of the topography using an etch solution which includes a fluid in a supercritical or liquid state. In some embodiments, the etch process may include introducing a fresh composition of the etch solution into a process chamber while simultaneously venting the chamber to inhibit the precipitation of etch byproducts. A rinse solution including the fluid in a supercritical or liquid state may be introduced into the chamber subsequent to the etch process. In some cases, the rinse solution may include one or more polar cosolvents, such as acids, polar alcohols, and/or water mixed with the fluid to help inhibit etch byproduct precipitation. In addition or alternatively, at least one of the etch solution and rinse solution may include a chemistry which is configured to modify dissolved etch byproducts within an ambient of the topography to inhibit etch byproduct precipitation.

指定代表圖：

## 符號簡單說明：

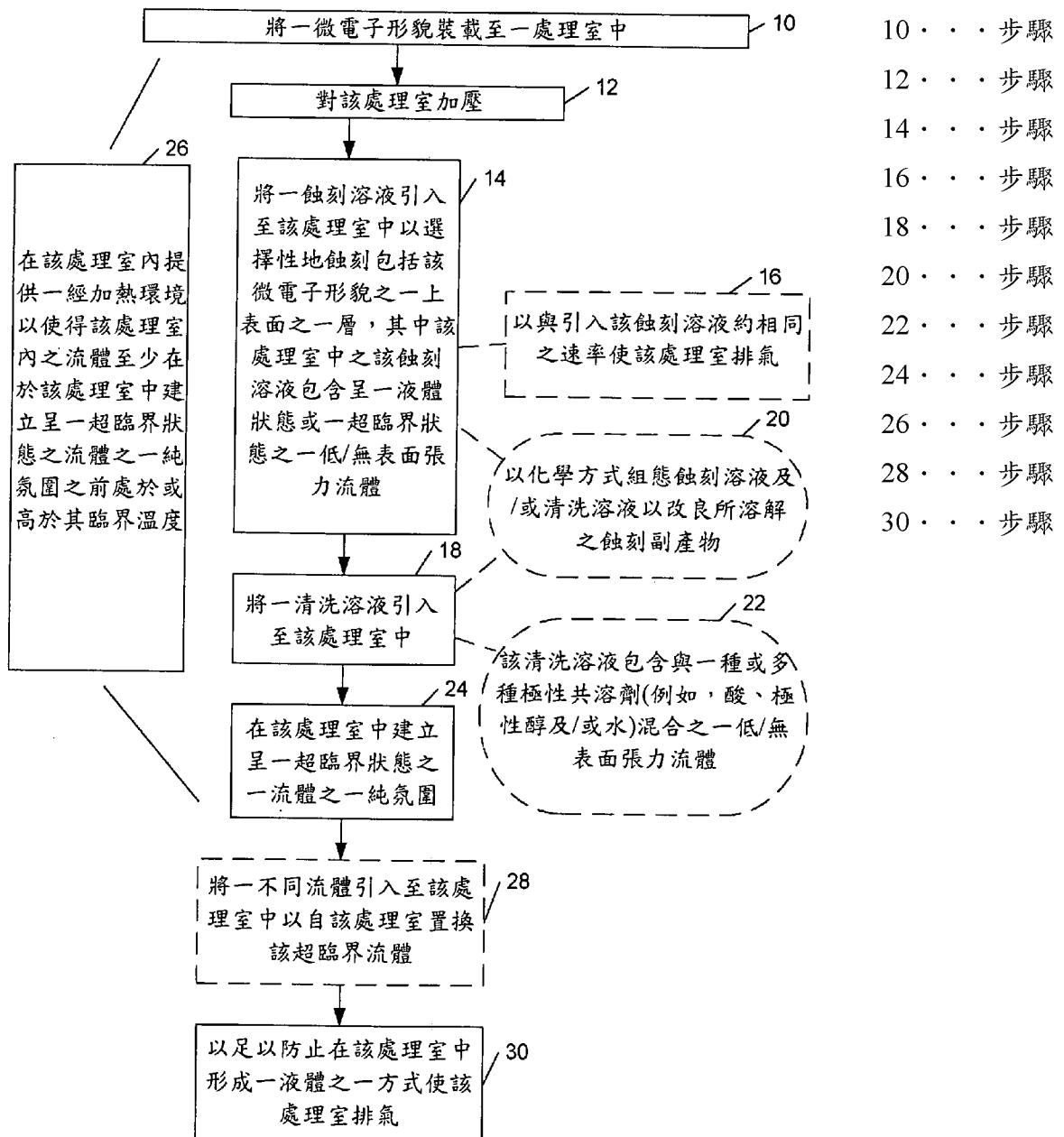


圖 1

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98145184

※申請日： 98. 12. 5      ※IPC 分類：H01L 21/30 (2006.01)

**一、發明名稱：**(中文/英文)

在蝕刻過程及/或後續清洗過程防止蝕刻副產物之沉澱之方法

METHODS FOR PREVENTING PRECIPITATION OF ETCH  
 BYPRODUCTS DURING AN ETCH PROCESS AND/OR A  
 SUBSEQUENT RINSE PROCESS

**二、中文發明摘要：**

本發明揭示用於處理一微電子形貌之方法，該等方法包含使用一蝕刻溶液選擇性地蝕刻該形貌之一層，該蝕刻溶液包含呈一超臨界或液體狀態之一流體。在某些實施例中，該蝕刻過程可包含將該蝕刻溶液之一新鮮組合物引入至一處理室中同時使該室排氣以抑制蝕刻副產物之沉澱。可在該蝕刻過程之後將包含呈一超臨界或液體狀態之流體之一清洗溶液引入至該室中。在某些情形中，該清洗溶液可包含一種或多種極性共溶劑，例如酸、極性醇及/或水，其與該流體混合以幫助抑制蝕刻副產物沉澱。另外或另一選擇為，該蝕刻溶液及清洗溶液中之至少一者可包含一化學品，該化學品經組態以改良在該形貌之一氛圍內所溶解之蝕刻副產物以抑制蝕刻副產物沉澱。

### 三、英文發明摘要：

Methods for processing a microelectronic topography include selectively etching a layer of the topography using an etch solution which includes a fluid in a supercritical or liquid state. In some embodiments, the etch process may include introducing a fresh composition of the etch solution into a process chamber while simultaneously venting the chamber to inhibit the precipitation of etch byproducts. A rinse solution including the fluid in a supercritical or liquid state may be introduced into the chamber subsequent to the etch process. In some cases, the rinse solution may include one or more polar cosolvents, such as acids, polar alcohols, and/or water mixed with the fluid to help inhibit etch byproduct precipitation. In addition or alternatively, at least one of the etch solution and rinse solution may include a chemistry which is configured to modify dissolved etch byproducts within an ambient of the topography to inhibit etch byproduct precipitation.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（1）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

|      |    |
|------|----|
| 10   | 步驟 |
| 12   | 步驟 |
| 14   | 步驟 |
| 16   | 步驟 |
| 18   | 步驟 |
| ● 20 | 步驟 |
| 22   | 步驟 |
| 24   | 步驟 |
| 26   | 步驟 |
| 28   | 步驟 |
| 30   | 步驟 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

一般而言，本發明係關於用於處理一微電子形貌之方法及溶液，且更具體而言係關於用於在一蝕刻過程及/或一後續清洗過程期間防止蝕刻副產物沉澱至一微電子形貌上之方法。

### 【先前技術】

以下闡述及實例並不因其包含於此章節中而被認為係先前技術。

微電子形貌之製作一般包含複數個處理步驟，包含但不限於沈積、圖案化及蝕刻材料以形成一裝置結構編集。在某些實施例中，可在一微電子形貌之一犧牲層內形成導電結構，且隨後可移除該犧牲層之部分或全部，從而曝露該等導電結構之側壁。此後，可用去離子水清洗該微電子形貌以移除蝕刻溶液及/或副產物且隨後將其乾燥。在某些情形中，蝕刻、清洗及/或乾燥過程可致使導電結構塌陷(亦即，朝向彼此倒塌)，從而使得該微電子形貌不可用。特別是隨著結構之寬度尺寸繼續減小且所得之縱橫比隨著增加積體電路之處理速度及記憶體密度之日益迫切之目標而增加，特徵塌陷之發生似乎正在增加。特定而言，在某些實施例中，導電結構之縱橫比似乎可增加至該等導電結構之間的液體之表面張力致使該等導電結構塌陷之一程度。

已顯示之用以減輕特徵塌陷之一種技術係蝕刻處於一超

臨界流體之一環境中之一犧牲層且隨後使蝕刻室排氣以使得防止在該形貌上形成一液體。一般而言，超臨界流體缺乏表面張力。如此，在此一過程期間一般不在一形貌之裝置結構之間放置承受表面張力之流體。因此，可減少特徵塌陷。然而，在一超臨界流體之一環境中進行蝕刻之一缺點為在蝕刻過程期間所產生之蝕刻副產物往往在該超臨界流體中具有低溶解度且可易於沉澱至該形貌上。在某些情形中，蝕刻副產物之沉澱物可不合意地更改且在某些實施例中不利地影響一接著形成之裝置之功能性。舉例而言，在某些情形中，所溶解之氧化物之沉澱物可增加導電裝置結構上之接觸電阻。如此，在易於產生沉澱物材料之一蝕刻過程之後，可期望用於移除沉澱物材料之一過程。然而，為移除沉澱於一形貌上之材料，通常需要一濕式清洗。如上文所述，在具有裝置結構之一微電子形貌上採用濕式製程可由於流體之表面張力而導致特徵塌陷。

因此，開發用於在一超臨界流體之一環境中蝕刻一形貌之部分期間或之後防止蝕刻副產物沉澱至該形貌上之方法將係有利的。

### 【發明內容】

上文所概述之問題大部分地可藉由改良蝕刻及/或後續清洗過程及溶液以防止蝕刻副產物沉澱於一微電子形貌上來解決。下文僅係採用此等改良之方法之例示性實施例且決不應理解為限制申請專利範圍之標的物。

該等方法之實施例包含：將一微電子形貌裝載至一處理

室中；及使用包含呈一超臨界狀態或一液體狀態之一流體之一蝕刻溶液來選擇性地蝕刻包括該微電子形貌之一上表面之一犧牲層。此外，該等方法包含在該蝕刻過程之後將一清洗溶液引入至該處理室中，其中該清洗溶液包含呈一超臨界狀態或呈一液體狀態之一流體。在某些情形中，可至少部分地在該蝕刻及清洗過程中之一者或兩者期間添加經化學組態以改良在該微電子形貌之一氛圍環境內所溶解之蝕刻副產物之一化學品引入至該處理室中，以使得抑制所溶解之蝕刻副產物沉澱至該形貌上。

### 【實施方式】

在閱讀以下具體實施方式並參照附圖後，本發明之其他目的及優點將變得顯而易見。

現在轉至圖式，參照圖1圖解說明且闡述用於在一蝕刻過程及/或一後續清洗過程期間防止蝕刻副產物縮合且沉澱至一微電子形貌上之方法之例示性實施例。應注意，本文中所闡述之方法未必限於圖1中所繪示之流程圖。特定而言，本文中所闡述之方法可包含圖1中未顯示之用於一微電子裝置及/或一電路之製作之額外步驟，包含在圖1中所示之步驟之前、中間及/或之後執行之步驟。另外，如下文所更詳細地陳述，圖1中所繪示之過程中之某些過程可係可選，且因此可在某些情形中自本文中所闡述之該等方法省略。一般而言，如本文中所使用，術語「微電子形貌」可指代具有用以形成一微電子裝置及/或電路之一個或多個層及/或結構之一形貌。如此，該術語可指代在一

微電子裝置及/或電路之製作期間之任一階段使用之形貌。一微電子形貌可替代地稱作一「半導體形貌」，且因此該等術語在本文中可互換使用。

如圖1之區塊10中所示，本文中所闡述之方法包含將一微電子形貌裝載至一處理室中。如下文所更詳細地闡述，該處理室可經特別組態以將引入至該室中之一流體轉換成一超臨界狀態以使得可以減輕特徵塌陷之一方式處理該微電子形貌。一般而言，可使用經組態以產生並耐受此等壓力之任一處理室。更具體而言，可使用經組態以產生並耐受足以將選擇用於下文參照圖1之區塊14、18及/或24所闡述之過程之流體轉換及/或維持於一超臨界狀態中之壓力之任一處理室。考量本文中所闡述之方法，大於約1000 psig之一壓力範圍可適合於轉換及/或維持諸多流體，且因此可採用一般經組態以產生並耐受大於約1000 psig之壓力之一處理室。然而，可使用經組態以產生並耐受更低壓力之處理室。

在將該微電子形貌裝載至該處理室中之後，可對該處理室加壓，如圖1中之區塊12中所述。一般而言，該加壓過程可包含將呈一氣體狀態之一流體引入至該處理室中。在某些情形中，用於對該室加壓之流體可係隨後用於選擇性地蝕刻微電子形貌之一層之一流體，下文將參照區塊14更詳細地闡述此一過程。在此等實施例中，區塊12中所概述之加壓過程可包含將呈一氣體狀態之流體引入至該處理室中直至獲得等於或大於該流體之一飽和蒸汽壓力或該流體

之臨界壓力之一室壓力。此時，該流體被轉換成一液體狀態或一起臨界狀態(相依於該處理室內部之溫度)。如下文參照區塊14所更詳細地闡述，使用呈液體狀態或一起臨界狀態之一流體來執行該形貌之選擇性蝕刻過程。如此，藉助用於隨後蝕刻該形貌之一流體對該處理室加壓可提供將該處理室自該加壓過程容易地轉變至該蝕刻過程之一方式。然而，在其他實施例中，可藉助與用於選擇性地蝕刻該形貌之流體不同之一流體對該處理室加壓。舉例而言，可藉助氮氣對該處理室加壓。在此等情形中，可在引入用於後續之選擇性蝕刻過程之蝕刻溶液之後自該處理室沖洗該氮氣。

繼續至區塊14，藉由使用包括呈一液體狀態或一起臨界狀態之至少一種流體之一蝕刻溶液來選擇性地蝕刻微電子形貌之一層。該至少一種流體係具有(或有能力獲得)大致低表面張力(例如，小於約30 dynes/cm)或無表面張力之一流體，且因此在下文稱作一「低/無表面張力流體」。如下文所述，該蝕刻溶液包含可呈一液體、氣體或電漿狀態之額外化學品且因此該蝕刻溶液包含其他流體。該選擇性蝕刻過程之持續時間一般可相依於所使用之蝕刻劑，但一示意性週期可介於約20秒與約1分鐘之間。

如上文所闡述，在一起臨界流體之一環境中蝕刻一微電子形貌有益於抑制後續之特徵塌陷。特定而言，一起臨界蝕刻環境一般可提供至有效抑制特徵塌陷之一起臨界乾燥環境之一容易轉變。然而，本文中所闡述之方法未必限於

一超臨界環境中之蝕刻。特定而言，區塊14中所概述之選擇性蝕刻過程可替代地包含使用呈一液體狀態之一低/無表面張力流體來蝕刻一微電子形貌之一層。在此等情形中，液體之剩餘部分可在該蝕刻過程期間及/或之後保留在微電子形貌上，從而環繞裝置結構。如上文所闡述，由於液體之表面張力，該等剩餘部分有可能致使該等裝置結構塌陷。然而，本文中所闡述之方法藉由將該微電子形貌曝露於用於抑制特徵塌陷之一處理步驟序列來避免此等不利影響，該序列係概述於圖1之區塊24至30中且於下文更詳細地闡述。

為減輕處理室及/或用於執行本文中所闡述之方法之時序的複雜度，蝕刻溶液之低/無表面張力流體具有相對容易地獲得之一熱力學臨界點(亦即，具有一相對低之臨界溫度及臨界壓力)可係有利，特別是當在後續處理期間使用該流體來清洗該形貌及/或使該處理室排氣時。如下文所更詳細地陳述，在參照圖1之區塊30所闡述之排氣過程之前於本文中所闡述之方法期間之某一時間在該處理室內建立一超臨界氛圍。如此，在其中用於蝕刻過程之低/無表面張力流體與清洗及排氣過程相同之實施例中，可期望具有相對容易地獲得之一熱力學臨界點之一流體。例示性流體包含但不限於二氧化碳及六氟化硫。

由於二氧化碳之相對低臨界溫度 $31^{\circ}\text{C}$ ，使用二氧化碳作為一低/無表面張力流體來參照區塊14蝕刻微電子形貌(且在某些情形中亦參照區塊12給該處理室加壓及/或參照區

塊 18 清洗該形貌)可係特別有利。特定而言，可期望最小化處理所需之溫度以使得可最小化加熱機構(亦即，在處理室內部之熱交換器或加熱器)。此外，與具有相對容易地獲得之一熱力學臨界點之其他流體相比，二氧化碳相對廉價，且因此僅出於彼原因，可期望採用二氧化碳作為一低/無表面張力流體來蝕刻微電子形貌，且在某些情形中亦給該處理室加壓及/或清洗該形貌。

如上文所述，用於蝕刻該微電子形貌之低/無表面張力流體可呈一液體狀態或一起臨界狀態，此一般相依於該處理室內部之壓力及溫度。圖 2 中繪示二氧化碳之一壓力-溫度相圖以圖解說明此一現象。當在用以蝕刻微電子形貌之一蝕刻溶液中使用(例如)二氧化碳時，可將該處理室加壓至的一例示性壓力範圍可介於約 800 psig 與約 4000 psig 之間。在某些實施例中，當在用於蝕刻該微電子形貌之一蝕刻溶液中使用二氧化碳時，該處理室之壓力範圍可介於約 800 psig 與約 2900 psig 之間。在其中該處理室內之二氧化碳之溫度高於其臨界溫度且因此獲得一起臨界狀態之情形中，可將該處理室加壓至的一例示性壓力範圍可介於約 1100 psig 與約 4000 psig 之間，且更具體而言介於約 1500 psig 與約 2900 psig 之間。

一般而言，用於經組態以產生並耐受大於約 1000 psig 之一處理室之加熱機構可係複雜的，特別是對於高溫要求而言。此外，加熱一處理室所需之能量一般可隨溫度要求而以指數方式增加。如此，在某些實施例中，最小化

加熱該處理室所處之溫度以獲得低/無表面張力流體之一特定狀態可係有利。舉例而言，當在用以蝕刻形貌之一蝕刻溶液中使用二氣化碳時，將加熱該處理室限制為小於約60°C且在某些實施例中少於約40°C之一溫度可係有利。然而，可採用更高溫度。在其中在用以蝕刻一微電子形貌之一層之一蝕刻溶液中使用呈一液體狀態之二氣化碳之情形中，將加熱該處理室限制為小於約30°C且在某些實施例中小於約20°C之一溫度可係有利。

除了上文所述之低/無表面張力流體之外，選擇性蝕刻過程亦包含適用於移除該形貌之一層之額外化學品。舉例而言，例示性化學品可包含一基於氯或基於氟之電漿蝕刻劑，例如 $\text{CF}_4$ 及/或 $\text{CHF}_3$ 。另一選擇為，可使用含有可溶於低/無表面張力流體中之氟化氫(HF)之一液體蝕刻溶液。舉例而言，可將含有約0.1%至約10%HF及約0.1%至約10%水之一溶液(其中一種或多種極性共溶劑達成平衡(皆以重量計))添加至該低/無表面張力流體。亦可考量含有HF之液體蝕刻溶液之其他組合物。舉例而言，在某些實施例中，該液體蝕刻溶液可包含一緩衝劑，例如按介於約0.1%與約10%之間的一重量濃度之氟化銨。另外或另一選擇為，該蝕刻溶液中可包含吡啶加合物。在任一情形中，可在已添加低/無表面張力流體且已建立所指定之液體狀態或超臨界狀態之後將該等額外化學品添加至該處理室(例如經由加壓過程)。然而，在其他實施例中，該等額外化學品可在被引入至室中之前與低/無表面張力流體組合。

在此等情形中，該低/無表面張力流體可在被引入至該室中之後呈一液體狀態或一氣體狀態，且若適用，則在該處理室中轉換成所指定之液體或超臨界狀態。

一般而言，可考量用於本文中所闡述之方法之微電子形貌可包含一半導體基板，例如單晶矽、鎢-砷、磷化銦、矽-鋒、絕緣體上矽或藍寶石上矽基板。該半導體基板可係經摻雜n型或p型，且在某些實施例中，其中可形成擴散區域及/或隔離區域。在某些情形中，微電子形貌可包含形成於該半導體基板上及其上面以及下文所闡述之裝置結構及犧牲層下面之結構及層。形成於該半導體基板上及其上面之該等結構及層可包含但不限於介電層、金屬化層、閘極結構、接觸結構、通孔或局部互連線。

如下文所陳述，本文中所闡述之方法可特別適用於具有包封於一犧牲層內之裝置結構之微電子形貌。特定而言，本文中所闡述之方法可特別適合於提供以下步驟之一方式：選擇性地移除包括一微電子形貌之一上表面之一犧牲層以使得曝露包封於該犧牲層內之裝置結構之側壁表面且進一步防止在此處理期間該等裝置結構之特徵塌陷。然而，應注意，本文中所闡述之方法並不限於此。特定而言，本文中所闡述之方法可適用於具有將相對於該形貌之另一材料被選擇性地蝕刻之一材料之任一微電子形貌。特定而言，本文中所闡述之方法未必限於包含下文所論述之材料及結構之形貌。

如上文所述，在某些實施例中，考量用於本文中所闡述

之方法之一微電子形貌可包含包封於形成於一半導體結構上面之一犧牲層內之複數個裝置結構。該等裝置結構之材料可包含在半導體工業中用於導電裝置結構之任一材料，包含但不限於多晶矽、鋁、銅、鈦、氮化鈦、鎢及/或其任何合金。儘管本文中所闡述之方法可應用於具有任一尺寸之裝置結構之形貌，但該等方法可特別適用於具有帶有等於或大於約10:1之縱橫比之裝置結構之形貌，此乃因帶有此等縱橫比之裝置結構一般更易於遭受特徵塌陷之問題。如本文中所使用，術語「縱橫比」一般可指代一特徵之高度與寬度之一比。裝置結構之例示性寬度可介於約10 nm與約250 nm之間，且該等裝置結構之間的例示性間隔可介於約10 nm與約100 nm之間。然而，可考量其他尺寸之寬度及/或間隔，特別是隨著減小裝置尺寸之技術之開發。儘管未必限於此，但在某些實施例中，該等裝置結構可藉由一鑲嵌製程形成。特定而言，可將該等裝置結構之材料沈積於一犧牲層之溝槽內且隨後可拋光該形貌以移除該裝置結構材料之在該犧牲層之上表面上之部分。

一般而言，該犧牲層可包含可相對於裝置結構之材料選擇性地移除之任一材料。用於該犧牲層之例示性材料包含但不限於二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )、四乙基原矽酸鹽玻璃(TEOS)、氧氮化矽( $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{H}_z)$ )、二氧化矽/氮化矽/二氧化矽(ONO)或一般而言任何氧化物層。如本文中所使用，術語「氧化物層」一般可指代包含併入於其中之氧原子之一層。如下文所更詳細陳述，本文中所闡述之方法中之某些方法可特

別適用於其中犧牲層包含氧化物層之過程。更具體而言，其中以化學方式組態蝕刻溶液及/或清洗溶液以改良在微電子形貌之一氛圍中所溶解之氧化物蝕刻副產物之實施例可特別適用於其中犧牲層包含氧化物層之情形，此乃因蝕刻此一層將產生氧化物蝕刻副產物。下文參照區塊20更詳細地闡述此等情形中之蝕刻溶液及/或清洗溶液之化學組態之細節。無論其組成如何，該犧牲層均可係經摻雜或未摻雜。如此，在某些實施例中，該犧牲層可包含硼磷矽酸鹽玻璃(BPSG)、磷矽酸鹽玻璃(PSG)或氟矽酸鹽玻璃(FSG)。

一般而言，選擇性蝕刻過程可移除該犧牲層之毗鄰於裝置結構之部分以使得曝露該等裝置結構之側壁表面。在某些情形中，可實施選擇性蝕刻過程以使得該等裝置結構係獨立的。在任一情形中，該選擇性蝕刻過程可跨越該微電子形貌移除整個犧牲層或可僅移除該犧牲層之在該等裝置結構附近之一部分。在稍後之實施例中，可針對該選擇性蝕刻過程遮蔽該犧牲層之擬定保留於該微電子形貌內之部分(亦即，該犧牲層之不在該等裝置結構附近之部分)。

如區塊16中所述，在某些實施例中，本文中所闡述之方法可包含以與將蝕刻溶液引入至處理室中之約相同之速率使該室排氣。此等同時發生之過程可雙重地指代一「流動穿過過程」且包含將蝕刻溶液之一新鮮組合物引入至該處理室中同時使該室排氣。短語「新鮮組合物」一般可指代先前尚未透過該處理室處理且因此不包含再循環蝕刻溶液

之一蝕刻溶液。引入一蝕刻溶液之一新鮮組合物之一流動穿過過程有利地允許自該處理室有效地移除由該蝕刻過程產生之副產物。由於該等副產物將不殘留在該處理室內，因此其將不太可能沉澱至該微電子形貌上。應注意，藉由連接區塊14與16之虛線以及作為區塊16之邊界之虛線，排氣過程係可選的，且因此在某些情形中可自本文中所闡述之方法省略。特定而言，參照區塊14所闡述之蝕刻過程可替代地包含將分批量之蝕刻溶液引入至處理室中及使用該分批量處理該微電子形貌。在再一些實施例中，該蝕刻溶液可在該蝕刻過程期間再循環。

如圖1之區塊18中所示，該方法包含在該選擇性蝕刻過程之後將一清洗溶液引入至該處理室中。該清洗過程一般可用於自該形貌移除、改良及/或稀釋殘留之蝕刻溶液及/或蝕刻副產物，且在某些實施例中可進一步用作降低可位於該形貌上之任一液體之表面張力之一轉變清洗。如下文所陳述，該清洗溶液包含呈一液體狀態或一超臨界狀態之至少一種低/無表面張力流體[亦即，具有(或有能力獲得)大致低表面張力(例如，小於約30 dynes/cm)或無表面張力之一流體]，其類似於參照區塊14所闡述之蝕刻溶液。亦如下文所述，該清洗溶液可包含可呈一液體、氣體或電漿狀態之額外化學品，且因此該清洗溶液可包含其他流體。在任一情形中，該清洗過程之持續時間可變化，但一般可小於約60秒。

在某些實施例中，該清洗溶液之低/無表面張力流體可

不同於該蝕刻溶液中所使用之低/無表面張力流體。然而，在其他情形中，該清洗溶液之低/無表面張力流體可包含該蝕刻溶液中所使用之相同低/無表面張力流體。在此等實施例中，該蝕刻溶液與清洗溶液之間的通用性可促進自蝕刻過程至清洗過程之一平滑轉變，特別是在其中該蝕刻過程包含如上文參照圖1之區塊16所論述之一流動穿過過程之實施例中。更具體而言，該蝕刻過程可藉由停止將任何額外蝕刻化學品(亦即，所引入之除該低/無表面張力流體之外的化學品)引入至該處理室而終止，且因此該清洗過程可以繼續將低/無表面張力流體引入至該處理室中開始。另一選擇為，該清洗過程之開始可自該蝕刻過程之終止延遲。

在任一情形中，為減輕該處理室及/或用於執行本文中所闡述之方法之時序的複雜度，在某些實施例中，該清洗溶液之低/無表面張力流體具有相對容易地獲得之一熱力學臨界點(亦即，具有一相對低之臨界溫度及臨界壓力)可係有利。特定而言，如下文所更詳細地陳述，在參照圖1之區塊30所闡述之排氣過程之前於本文中所闡述之方法期間之某一時間在該處理室內建立一超臨界氛圍。如此，在其中用於該清洗過程之低/無表面張力流體與該排氣過程相同之實施例中，可期望具有相對容易地獲得之一熱力學臨界點之一流體。例示性流體可包含但不限於二氧化矽及六氟化硫，且在某些情形中可出於與針對區塊14中所概述之蝕刻過程所闡述之原因類似之原因而特定地使用二氧化

碳。在某些實施例中，清洗溶液之低/無表面張力流體在大於其熱力學臨界點之約90%之一溫度及一壓力下可係有利。特定而言，當呈一超臨界狀態之低/無表面張力流體用於區塊24中所概述之過程時，此熱力學處理範圍可幫助減少隨後在處理室中建立該流體之一純氛圍所需之時間量，下文將更詳細地對此進行闡述。

在某些實施例中，該清洗過程可採用單一清洗調配物(亦即，在該清洗過程期間不使其組成更改之單一調配物)。在替代情形中，該清洗過程可採用連續引入至該處理室中且因此連續曝露於微電子形貌之多個及不同之清洗調配物。舉例而言，該清洗過程可包含依序引入之清洗調配物，該等清洗調配物具有至該處理室中之變化之濃度之一低/無表面張力流體。在再一些情形中，該清洗過程可包含逐漸改變引入至該處理室中之一清洗溶液之組成(例如，藉由逐漸改變該溶液中之一低/無表面張力流體之濃度)。以此方式，可以與一漸變方式相反之一線性方式改變該微電子形貌環境中之流體之表面張力。特定而言，隨著該清洗過程前進引入至該處理室中之低/無表面張力流體之濃度之一逐漸改變可有利地允許該處理室內之清洗溶液係大致均質，且因此可避免不同清洗調配物之不同界面，如下文所更詳細地闡述，此可幫助防止特徵塌陷，特別是當該低/無表面張力之清洗溶液呈一液體狀態時。

在任一情形中，在某些實施例中，該(等)清洗調配物可經組態以增加隨著該清洗過程進行而引入至該過程中之低/

無表面張力流體之濃度。特定而言，隨著該清洗過程進行而引入至該處理室中之低/無表面張力流體之濃度之一步進式或逐漸增加可促進圖1之區塊18中所概述之清洗過程與圖1之區塊24中所概述之建立呈一超臨界狀態之一低/無表面張力流體之一純氛圍之過程之間的一容易轉變(當該流體用於此一稍後過程時)。應注意，引入至該處理室中之清洗調配物之數目一般可相依於製作過程之設計規範且因此可在各種應用中變化。

如上文所述，該清洗溶液可包含額外化學品(亦即，除該低/無表面張力流體之外的組合物)。在某些情形中，此等額外化學品可幫助防止所溶解之蝕刻副產物沉澱至該微電子形貌上。舉例而言，該清洗溶液可視情況包含與該低/無表面張力流體混合之一種或多種極性共溶劑，如區塊22中所述。特定而言，在某些實施例中，由該蝕刻過程產生之蝕刻副產物可係極性質子物種。此外，某些所溶解之蝕刻副產物可具有隨時間自縮合且交聯之一傾向，從而進一步減小其在一非極性環境中之溶解度。舉例而言，所溶解之由蝕刻氧化物層而產生之氧化物前體一般係展現出此等傾向之極性質子物種。此等物種之溶解度可增加，且因此，自縮合之一傾向透過一種或多種極性共溶劑添加至該清洗過程中所使用之非極性低/無表面張力流體而減小。特定而言，一種或多種極性共溶劑與低/無表面張力流體包含在一起增加了該流體之極性，使得其係用於所溶解之蝕刻副產物之一較好溶劑。該清洗溶液內之一種或多種極

性共溶劑之濃度可在應用中變化，但一例示性濃度範圍可介於約5重量%與約40重量%之間。然而，可考量更大或更小之濃度。該一種或多種極性共溶劑可包含酸、極性醇及/或水，如區塊22中所述。

在其中該等極性共溶劑包含酸之情形中，具有比參照區塊14所闡述之蝕刻過程中所使用之蝕刻溶液之一pKa低之一pKa的酸可係有利。特定而言，具有此一pKa值的酸可向低/無表面張力流體提供充足之極性以抑制所溶解之蝕刻前體之初始濃度。自其選擇酸之例示性pKa範圍可相依於應用，但相對於上文參照區塊14所闡述之蝕刻溶液可特別考量具有小於約6.4且在某些實施例中小於約3.5之pKa之酸。可考量之例示性酸包含三氟乙酸、乙酸、三氟甲基磺酸、甲磺酸、苯甲酸、硝酸、硫酸及鹽酸。另外或另一選擇為，水可與低/無表面張力流體混合來達成清洗溶液。除了用作一極性共溶劑之外，水亦可藉由使此脫水過程在熱力學上較不有利而幫助防止蝕刻副產物之縮合。在其他實施例中，該清洗溶液之一種或多種極性共溶劑可另外或替代地包含極性醇，例如但不限於甲醇、乙醇及異丙醇。

如圖1中之區塊20中所述，抑制蝕刻副產物沉澱至微電子形貌上之一額外或替代方式可包含以化學方式組態該蝕刻溶液及/或該清洗溶液以改良所溶解之蝕刻副產物。特定而言，可至少部分地在且在某些情形中在該蝕刻過程及該清洗過程中之一者或兩者之一整個持續時間期間添加經組態以改良該蝕刻過程之已知副產物之化學品，以使得分

別在蝕刻及/或清洗過程期間在微電子形貌之一氛圍內增加該等蝕刻副產物之溶解度。蝕刻副產物與此改良化學品之相互作用將減小其縮合且沉澱至微電子形貌上之傾向。改良化學品在蝕刻及/或清洗溶液內之濃度可在應用中變化，但一例示性濃度範圍可包含多達約10重量%。然而，可考量更大濃度。該化學品與該等蝕刻副產物之間的相互作用可係共價或非共價。

舉例而言，在其中使用本文中所闡述之方法蝕刻一微電子形貌之氧化物層之情形中，所溶解之氧化物蝕刻副產物（例如所溶解之羥基矽烷複合物 $\text{Si(OH)}_4$ ）可在蝕刻過程及在某些情形中清洗過程期間駐留在微電子形貌之一氛圍內。如下文所述，所溶解之羥基矽烷複合物 $\text{Si(OH)}_4$ 可係由用於蝕刻氧化物層之一基於氟之蝕刻過程產生。然而，可在該蝕刻過程及/或該清洗過程期間將改良化學品添加至微電子形貌之氛圍以改良所溶解之羥基矽烷複合物，具體而言以抑制其縮合及沉澱。例示性改良化學品可包含但不限於矽氮烷、氯矽烷、羥基矽烷、烷氧基矽烷、亞硫醯氯、酸酐、羥酸、異氰酸酯、胺、銨鹽、醇、醚及表面活性劑。在某些情形中，可添加酸、鹼或各種觸媒以促進與羥基矽烷之反應。除了該改良化學品具有如上文所闡述之一反應部分之外，該化學品亦可含有一非反應部分，該非反應部分含有促進用於蝕刻過程及/或清洗過程之低/無表面張力流體中之溶解度之基團。例示性非反應部分包含碳氫化合物、碳氟化合物及聚矽氧。在某些情形中，非反應

部分可係在空間上龐大以進一步幫助防止羥基矽烷縮合。

在某些情形中，最佳化改良化學品與蝕刻副產物之間的相互作用之熱力學及動力學可係特別有利。特定而言，最佳化該反應之熱力學及動力學一般可最大化該改良化學品之有效性以抑制副產物沉澱。為改善該相互作用之熱力學，可使用與蝕刻副產物高度反應之官能團。舉例而言，矽氮烷及氯矽烷可在熱力學上有利於與羥基矽烷複合物反應。為有利於該相互作用之動力學，改良化學品之一顯著超量可係有益。舉例而言，在其中於一1公升壓力容器中蝕刻一300 nm晶圓上之一1 μm厚之氧化物塗層之情形中，所溶解之氧化物之莫耳濃度應係約0.01 M。在此一實例中，該改良化學品在蝕刻溶液及/或清洗溶液內之莫耳濃度可大於約0.1 M以在該化學品與蝕刻副產物之間提供充足之動力相互作用，以使得該等蝕刻副產物不沉澱。另外，針對蝕刻過程及/或清洗過程採用一流動穿過過程(例如，上文參照區塊16針對蝕刻過程所闡述)亦可藉由在蝕刻副產物形成時自基板表面清除該等蝕刻副產物且降低其在微電子形貌之氛圍中之局部及絕對濃度而在動力學上有利。

除了使用與蝕刻副產物高度反應之改良化學品之外，該改良化學品自身不反應係進一步有益。然而，若使用自反應化學品，則較佳使用單官能改良化學品以使得僅形成二聚物。舉例而言，含有烷氧基矽烷官能團之改良化學品將可能適合與羥基矽烷基團反應，但亦將自縮合。每分子含

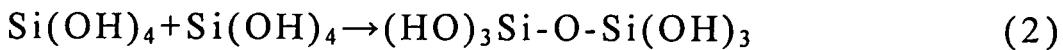
有多於一個可自縮合官能團之二烷氧基及三烷氧基矽烷將可能導致低聚物形成及/或交聯矽烷，其維持低/無表面張力流體中之溶解度之可能性很小。因此，當在該蝕刻溶液或該清洗溶液中使用烷氧基矽烷或類似之自反應改良化學品時，單烷氧基矽烷將係較佳，此乃因自其自縮合反應形成之矽烷二聚物應仍維持低/無表面張力流體中之溶解度。類似推理可應用於一般係自反應之氯矽烷，且因此單氯矽烷可係較佳。

下文概述為何習用處理中一基於氟之蝕刻過程之氧化物蝕刻產物易於縮合且沉澱至一微電子形貌上之一解釋。儘管上文參照區塊20及22所論述之溶液變化可適用於防止氧化物蝕刻副產物之縮合及沉澱，但應注意本文中所闡述之方法並不限於此。特定而言，參照區塊20及22(以及上文之區塊16)所論述之用於抑制蝕刻副產物沉澱之觀點之一般概念可應用於防止任一組成之蝕刻產物之沉澱，此相依於所使用之蝕刻溶液及所蝕刻之層之材料組成。此外，參照區塊16、20及22所論述之過程未必係相互排斥。特定而言，本文中所闡述之方法可採用此等過程之任一組合或此等過程中之任一者，此相依於製作過程之設計規範。

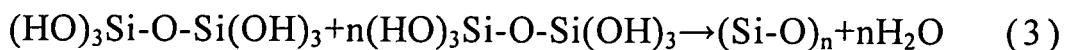
在氧化物層蝕刻過程中， $\text{SiF}_4$ 係作為蝕刻副產物中之一者產生而不論所使用之基於氟之蝕刻化學品如何。 $\text{SiF}_4$ 與水快速反應以形成羥基矽烷複合物( $\text{Si}(\text{OH})_4$ )，如式1中所概述：



由於其在一非極性環境中之有限溶解度，羥基矽烷複合物將開始與其他羥基矽烷一起縮合以形成矽烷低聚物(亦即， $(HO)_3Si-O-Si(OH)_3$ )，如式2中所標示：



矽烷低聚物有可能繼續縮合而重新形成氧化物(亦即， $(Si-O)_n$ )且自溶液沉澱出，如式3中所標示：



然而，參照區塊16、20及22所論述之過程及/或溶液改良已顯示為在氧化物蝕刻過程期間及之後抑制氧化物蝕刻副產物在微電子形貌上之縮合及沉澱。

如上文所述，在某些情形中，可使用呈一液體狀態之流體來實施該蝕刻過程及/或該清洗過程。在此等情形中，一種或多種液體之剩餘部分可在蝕刻及/或清洗過程期間及/或之後保留在微電子形貌上，從而環繞裝置結構。如上文所述，由於液體之表面張力，因此在某些實施例中該等剩餘部分可致使裝置結構塌陷。然而，本文中所闡述之方法藉由將該微電子形貌曝露於抑制特徵塌陷之一過程步驟序列來避免此等不利影響，該序列係概述於圖1之區塊24至30中且於下文更詳細地闡述。

除了區塊24至30中所概述之步驟序列之外，防止特徵塌陷之一個方式為在於處理室內建立一超臨界氛圍之前保持裝置結構浸沒於液體內。特定而言，此一預防可防止該微電子形貌過早地乾燥及/或防止該微電子形貌之裝置結構曝露於不同介質之界面張力。假設隨著特徵間隔繼續減少

且裝置結構之縱橫比繼續增加(例如，大約為約20:1或更大之縱橫比)，界面張力可致使裝置結構在一形貌乾燥之前塌陷。更具體而言，假設在某些實施例中裝置結構僅曝露於一液體-氣體界面或一液體-液體界面可增加特徵塌陷之可能性。如此，允許一微電子形貌過早地乾燥可不係有助於特徵塌陷之唯一因素。

浸沒一微電子形貌之裝置結構所需之液體之量一般可在應用中變化。然而，在某些實施例中，該等裝置結構之上表面低於一液體-氣體界面至少約3 mm且在某些情形中介於約3 mm與約25 mm之間且更具體而言介於約5 mm與約12 mm之間可為特別有利。在不受限於理論之情形下，假設此一浸沒範圍可足以防止在於該處理室內建立一超臨界氛圍之前該微電子形貌乾燥及/或其上之裝置結構被曝露。然而，在某些情形中，可考量更小之浸沒緩衝液。在某些實施例中，蝕刻及/或清洗溶液可另外或替代地經組態以防止圍繞一微電子形貌之裝置結構形成一液體-液體界面。特定而言，在某些實施例中，蝕刻及/或清洗溶液可包含增加兩種流體之分散力之一材料，例如一表面活性劑。在再一些實施例中，可於存在呈一超臨界狀態之一流體時執行蝕刻及清洗過程。

應注意，本文中所闡述之方法並非必需將裝置結構浸沒於液體中。特定而言，該等方法可替代地包含將蝕刻溶液及/或清洗溶液添加至該微電子形貌，以使得液體調配物在低於該等裝置結構之上表面之一位準處。更具體而言，

據推理在於處理室內建立一超臨界流體之一氛圍之前可乾燥微電子形貌或可曝露裝置結構之可能性，且因此該等裝置結構可易於遭受特徵塌陷之問題之可能性可相依於該等裝置結構之特徵間隔及/或縱橫比。特定而言，在本文中所闡述之方法及溶液之開發中，特徵塌陷的確不在其中裝置結構未浸沒於液體調配物中之所有情形中發生，但似乎在裝置結構之特徵間隔較小及/或縱橫比較大之情形下出現得較普遍。未曾研究需要裝置結構浸沒之特徵間隔及縱橫比之一特定範圍，但應注意此一努力將不需要熟習此項技術者基於本文中所提供之教示內容過度實驗。如此，裝置結構之浸沒並非必需，而係呈現為本文中所闡述之蝕刻過程及/或清洗過程之動作之一可選進程。

如在上文且在圖1之區塊26中所述，該方法包含在圖1之區塊10至30中所概述之過程序列中之某一時間於處理室內提供一經加熱環境，以使得在區塊30處該處理室內之低/無表面張力流體處於或高於其相對於排氣過程所闡述之用於該排氣過程之臨界溫度。以此方式，該處理室中之低/無表面張力流體可針對該排氣過程呈現一超臨界狀態。舉例而言，當二氧化碳處於該處理室中時，可將該處理室加熱至大於或等於約31°C之一溫度，或另一選擇為，當六氟化硫處於該處理室中時，可將該處理室加熱至大於或45.5°C之一溫度。

如上文所述，用於經組態以產生並耐受本文中所闡述之壓力之一處理室之加熱機構可係複雜，特別是對於高溫要

求而言。此外，加熱一處理室所需之能量一般可隨溫度要求而以指數方式增加。如此，在某些實施例中，最小化加熱該處理室所處之溫度以獲得一低/無表面張力流體之一超臨界狀態可係有利。舉例而言，當該處理室內使用二氧化碳時，將加熱該處理室限制為介於約31°C與約60°C之間且在某些實施例中介於約31°C與約40°C之間的一溫度可係有利。然而，可採用更高溫度。在某些情形中，將該處理室加熱至高於該低/無表面張力流體之臨界溫度一度或多度之一溫度範圍可係有利，以確保可針對參照區塊30所闡述之排氣過程維持該流體之一超臨界狀態。舉例而言，當該處理室內使用二氧化碳時，在介於約35°C與約40°C之間的一溫度範圍內加熱該處理室可係有利。可考量其他溫度範圍。

在某些實施例中，可在於區塊12中對處理室加壓之後實施提供經加熱環境之過程(亦即，區塊26)。換言之，可在低於在此一過程期間所使用之低/無表面張力流體之臨界溫度之一溫度範圍內實施對處理室加壓之過程。在此等實施例中，當獲得該處理室內之一飽和蒸汽壓力時，該低/無表面張力流體將變換成一液體狀態。以此一方式用二氧化碳對一處理室加壓之一例示性溫度範圍一般可包含在小於約30°C且更具體而言介於約0°C與約20°C之間的一溫度下將二氧化碳引入至該處理室中。在於該處理室內獲得飽和蒸汽壓力之後的某一時間，該處理室之溫度可增加至等於或高於一低/無表面張力流體之臨界溫度之一溫度。在

獲得臨界溫度時，該低/無表面張力流體將變換成一超臨界狀態。較佳維持該超臨界狀態且因此等於或高於該低/無表面張力流體之熱力學臨界點之溫度及壓力，直至至少實施下文參照區塊30所闡述之排氣過程。

在其他實施例中，可將該處理室預加熱至一給定流體之一臨界溫度(亦即，在用一低/無表面張力流體對該處理室加壓之前且甚至在將微電子形貌裝載於該處理室內之前)。此等實施例之一優點係，相對於在對該處理室加壓及/或裝載該微電子形貌之後提供經加熱環境，這樣做可係更具時效性。特定而言，由於該處理室必須產生並耐受相對高之壓力，因此該處理室可具有充分厚之壁。增加此一處理室內之溫度可花費大量時間(例如，約為30至60分鐘)，此可顯著延遲製作過程且因此對於生產良率係不合意。在替代情形中，可在對該處理室加壓(亦即，區塊12)之同時實施提供經加熱環境之過程(亦即，在該處理室內建立一臨界溫度)。在任一情形中，此後可維持該臨界溫度直至至少實施下文參照區塊30所闡述之排氣過程。以此方式，當獲得該處理室內之一低/無表面張力流體之臨界壓力時，該流體將變換且保持在一超臨界狀態中。

無論何時將該處理室內之一低/無表面張力流體加熱至其臨界溫度，在某些實施例中，該方法皆可繼續至區塊24以在該處理室中建立呈一超臨界狀態之一低/無表面張力流體之一純氛圍。換言之，本文中所闡述之該等方法可繼續進行以在無先前參照蝕刻及清洗過程所添加至處理室之

補充溶液組合物之該處理室內建立一氛圍。以此方式，可沖洗該處理室之在蝕刻及清洗過程期間所添加之任何補充化學品。另外，若在參照區塊18所闡述之前述清洗過程中尚未建立此等條件，則區塊24可針對欲呈一超臨界狀態之一低/無表面張力流體在該處理室中建立一環境。

在某些實施例中，用於建立區塊24中所提及之氛圍之低/無表面張力流體可係清洗溶液中所使用之相同低/無表面張力流體。在此等情形中，用於該清洗過程之低/無表面張力流體之供應可繼續無清洗添加劑之供應。在再一些實施例中，用於建立區塊24中所提及之氛圍之低/無表面張力流體可不同於該清洗溶液中所使用之低/無表面張力流體。特定而言，區塊24中所提及之過程可包含將微電子形貌曝露於與該清洗溶液不同之一流體達一預定時間週期以自該處理室置換該清洗溶液。在此等情形中，針對區塊24之過程引入之流體可處於大於該處理室中之清洗溶液之壓力之一壓力下。

在某些情形中，用於建立區塊24中所提及之氛圍之低/無表面張力流體可在某些實施例中與該室內之清洗溶液不互溶。另外，在某些情形中，與該處理室內之清洗溶液相比，用於建立區塊24中所提及之氛圍之低/無表面張力流體可具有一更低密度、臨界溫度及焦耳湯普森膨脹係數。如下文參照區塊28所陳述，具有此等特性之一流體可適用於相對於區塊30之一更快排氣，此乃因該處理室之壓力可以一快得多的速率減小而不損壞該微電子形貌上之特

徵。可用於針對此等情形建立區塊24中所提及之氛圍之例示性流體可包含但不限於氮氣、氬氣、氦氣、氧氣及其混合物。在此等情形中，一旦在該處理室中建立呈一超臨界狀態之流體之一純氛圍，區塊24之過程便可在區塊30之排氣過程期間實現下文參照區塊28所述闡述之益處，且因此可不需要與區塊24之過程單獨地採用區塊28之過程。

一般而言，區塊24中所提及之過程可包含將低/無表面張力流體以一氣體狀態引入至處理室中同時使該處理室排氣。端視該處理室之溫度，該低/無表面張力流體可呈現一液體狀態或一超臨界狀態。在其中該處理室未在其臨界溫度下之情形中，可給予該處理室時間來增加該低/無表面張力流體之溫度以針對區塊30中所概述之後續排氣過程呈現一超臨界狀態。在足以大致移除任何補充化學品之一時間週期及建立一超臨界狀態之一時間之後，該低/無表面張力流體之引入可停止且該排氣過程可繼續且作為區塊30中所概述之排氣過程之部分。

區塊30中所概述之排氣過程用於將該超臨界流體變換成一氣體狀態或在一運動穿過過程中自該處理室沖洗該超臨界流體。在任一情形中，以足以防止在該處理室中形成一液體之一方式實施區塊30之排氣過程。舉例而言，在第一方案中，可藉由以允許低/無表面張力流體自超臨界狀態直接轉變至氣體狀態而不形成一液相之一速率使該處理室排氣來執行區塊30之排氣過程。特定而言，可控制排氣速率以避免導致形成與微電子形貌接觸之液體小滴之膨脹冷

卻。然而，在某些情形中，該轉變過程可係耗時的，例如當二氣化碳係超臨界流體時。特定而言，超臨界二氣化碳具有一高焦耳湯普森膨脹係數，此意味著當該流體以氣相膨脹時大量熱被消耗。若期望一快速排氣過程(例如，少於約1分鐘)則此可成問題，此乃因與膨脹相關聯之冷卻導致液體二氣化碳形成物，該液體二氣化碳形成物相依於該處理室中之壓力而沸騰蒸發成一氣體或轉變回至超臨界相。在任一情形中，該相變可導致對微電子形貌之精密特徵之損壞。

一種用以達成區塊30之一加速排氣過程之方法係使用一不同超臨界流體來置換該處理室內之超臨界流體。DeYoung等人之美國專利第6,602,351號及DeYoung等人之美國專利第6,905,555號中提供此一過程之詳細闡述，該等專利皆係以引用方式併入，彷彿全部陳述於本文中。圖1中在區塊28中藉由將一不同流體引入至該處理室中同時使該處理室排氣以使得自該處理室置換參照區塊24所建立之超臨界流體來繪示可選過程。不同超臨界流體一般不可與該室內之流體互溶。另外，與該處理室內之流體相比，不同超臨界流體較佳具有一更低密度、臨界溫度及焦耳湯普森膨脹係數。因此，該處理室之壓力可以一快得多的速率減小而不損害微電子形貌上之特徵。另外，此一技術不導致在該處理室內形成一液體，且因此減少了特徵塌陷之擔憂。可用於一加速排氣過程之例示性超臨界流體包含但不限於氮氣、氬氣、氦氣、氧氣及其混合物。

在任一情形中，在該處理室內之壓力已減小至大氣壓力或其中該處理室所駐留之環境之氛圍壓力之後，該微電子形貌可係乾燥且未受損壞的。該微電子形貌之進一步處理可接著在該處理室中或一不同處理室中發生。

在受益於本發明之後，熟習此項技術者將瞭解本發明被認為係提供用於在一蝕刻過程及/或一後續清洗過程期間防止蝕刻副產物縮合且沉澱至一微電子形貌上之方法。鑑於此說明，熟習此項技術者將明瞭本發明之各種態樣之進一步修改及替代實施例。舉例而言，儘管本文中所闡述之實例中之諸多實例引用二氣化碳作為用於蝕刻及清洗過程之一低/無表面張力流體，但本文中所闡述之方法並不限於此。因此，本說明應理解為僅具說明性，且其目的在於教示熟習此項技術者實施本發明之一般方式。應理解，本文中所顯示且闡述之本發明之形式應被視作當前較佳之實施例。可用元件及材料替代本文中所圖解說明且闡述之元件及材料，可顛倒零件及過程，且可獨立地利用本發明之某些特徵，所有這些皆將為熟習此項技術者在受益於本發明之此說明之後所瞭解。可對本文中所闡述之元件做出改變，此並不背離如以下申請專利範圍中所闡述之本發明之精神及範疇。

儘管本發明易於做出各種改良及替代形式，然而已在圖式中以舉例方式顯示並已在本文中詳細闡述了其具體實施例。然而，應理解，該等圖式及對其之詳細闡述並非意欲將本發明限制於所揭示之特定形式，而相反，本發明意欲

涵蓋屬於由隨附申請專利範圍所界定之本發明精神及範疇內之所有改良、等效內容及替代方案。

### 【圖式簡單說明】

圖1繪示用於處理一基板之一例示性方法之一流程圖；及

圖2繪示二氧化碳之一壓力-溫度相圖。

### 【主要元件符號說明】

|    |    |
|----|----|
| 10 | 步驟 |
| 12 | 步驟 |
| 14 | 步驟 |
| 16 | 步驟 |
| 18 | 步驟 |
| 20 | 步驟 |
| 22 | 步驟 |
| 24 | 步驟 |
| 26 | 步驟 |
| 28 | 步驟 |
| 30 | 步驟 |

104年08月12日修正  
原稿(本)104年8月12日修正替換頁  
98145184(無劃線)

## 七、申請專利範圍：

1. 一種用於處理一微電子形貌之方法，其包括：

將具有一微電子形貌的一半導體基板裝載至一處理室中；

將一蝕刻溶液引入至該處理室中以選擇性地蝕刻包括該微電子形貌之一上表面之一層，其中該處理室內之該蝕刻溶液包括呈一超臨界狀態或呈一液體狀態之一流體；

隨後將一清洗溶液引入至該處理室中，其中該清洗溶液包括呈一超臨界狀態或呈一液體狀態之該流體；及在引入該蝕刻溶液及引入該清洗溶液之步驟中之一者的至少部分期間將一化學品引入至該處理室中，其中該化學品係一矽氮烷、一氯矽烷或一烷氧基矽烷。

2. 如請求項1之方法，其中該將該化學品引入至該處理室中之步驟包括在引入該蝕刻溶液及引入該清洗溶液之該等步驟兩者的至少部分期間將該化學品引入至該處理室中。
3. 如請求項1之方法，其中該將該化學品引入至該處理室中之步驟包括在引入該蝕刻溶液及引入該清洗溶液之該等步驟中之至少一者之一整個持續時間內將該化學品引入至該處理室中。
4. 如請求項1之方法，其中包含該微電子形貌之一上表面之該層係一氧化物層。
5. 如請求項4之方法，其中選擇性蝕刻該層之步驟產生包

含羥基矽烷族之蝕刻副產物。

6. 如請求項1之方法，其進一步包括在該將該化學品引入至該處理室中之步驟的至少部分期間將一觸媒引入至該處理室中以促進與該等蝕刻副產物之一反應。
7. 如請求項1之方法，其中該化學品包括不與蝕刻副產物反應之一部分，該蝕刻副產物係由選擇性蝕刻包含該微電子形貌之一上表面的該層而產生。
8. 如請求項7之方法，其中該部分包括碳氫化合物、碳氟化合物或聚矽氧。
9. 如請求項1之方法，其中該化學品構成該蝕刻溶液或該清洗溶液的高達10重量%。
10. 如請求項1之方法，其中該引入該蝕刻溶液之步驟包括將該蝕刻溶液之一新鮮組合物引入至該處理室中同時使該處理室排氣。
11. 如請求項1之方法，其中該化學品包括單烷氧基矽烷或單氯矽烷。
12. 如請求項1之方法，其中該清洗溶液進一步包括與該流體混合之一種或多種極性共溶劑。
13. 如請求項12之方法，其中該一種或多種極性共溶劑包括一酸，該酸具有一比該蝕刻溶液之一pKa低之pKa。
14. 如請求項12之方法，其中該一種或多種極性共溶劑包括水及極性醇。
15. 如請求項1之方法，其進一步包括在將該微電子形貌曝露至該清洗溶液以自該處理室置換該清洗溶液之後將一

超臨界狀態之該流體導入該處理室。

16. 如請求項1之方法，其進一步包括在該將該清洗溶液引入至該處理室中之步驟之後在大於該處理室中之該清洗溶液之壓力之一壓力下將一不同流體引入至該處理室中，其中該不同流體不可與該清洗溶液互溶，且其中該將該不同流體引入至該處理室中之步驟置換該處理室內之該清洗溶液。
17. 如請求項1之方法，其中該隨後將該清洗溶液引入至該處理室中之步驟包括將包括處在大於該流體之熱力學臨界點之90%之一溫度及一壓力下之該流體的一清洗溶液引入至該處理室中。
18. 如請求項1之方法，其中該選擇性地蝕刻該層之步驟包括選擇性地蝕刻包封該微電子形貌內之複數個裝置結構之一犧牲層。
19. 如請求項1之方法，其中該流體係二氧化碳。
20. 一種用於處理一微電子形貌之方法，其包括：  
    將具有一微電子形貌的一半導體基板裝載至一處理室中；  
    將一蝕刻溶液引入至該處理室中以選擇性地蝕刻包括該微電子形貌之一上表面之一層，其中該處理室內之該蝕刻溶液包括呈一超臨界狀態或呈一液體狀態之一流體；  
    隨後將一清洗溶液引入至該處理室中，其中該清洗溶液包括呈一超臨界狀態或呈一液體狀態之該流體；及

在引入該蝕刻溶液及引入該清洗溶液之步驟中之一者的至少部分期間將一化學品引入至該處理室中，其中該化學品係從由羥基矽烷、亞硫醯氯及異氰酸酯所組成之一組群中選出。

21. 如請求項20之方法，其中該將該化學品引入至該處理室中之步驟包括在引入該蝕刻溶液及引入該清洗溶液之該等步驟中兩者之至少部分持續時間內將該化學品引入至該處理室中。
22. 如請求項20之方法，其中選擇性蝕刻該層之步驟產生包含羥基矽烷族之蝕刻副產物。
23. 一種用於處理一微電子形貌之方法，其包括：

將具有一微電子形貌的一半導體基板裝載至一處理室中；

將一蝕刻溶液引入至該處理室中以選擇性地蝕刻包括該微電子形貌之一上表面之一層，其中該處理室內之該蝕刻溶液包括呈一超臨界狀態或呈一液體狀態之流體；

隨後將一清洗溶液引入至該處理室中，其中該清洗溶液包括呈一超臨界狀態或呈一液體狀態之該流體且進一步包括一酸酐。

24. 如請求項23之方法，其中該蝕刻溶液包含一酸酐。
25. 如請求項23之方法，其中包含該微電子形貌之一上表面的該層係一氧化物層，且其中該蝕刻溶液係以氟為基礎的。

## 八、圖式：

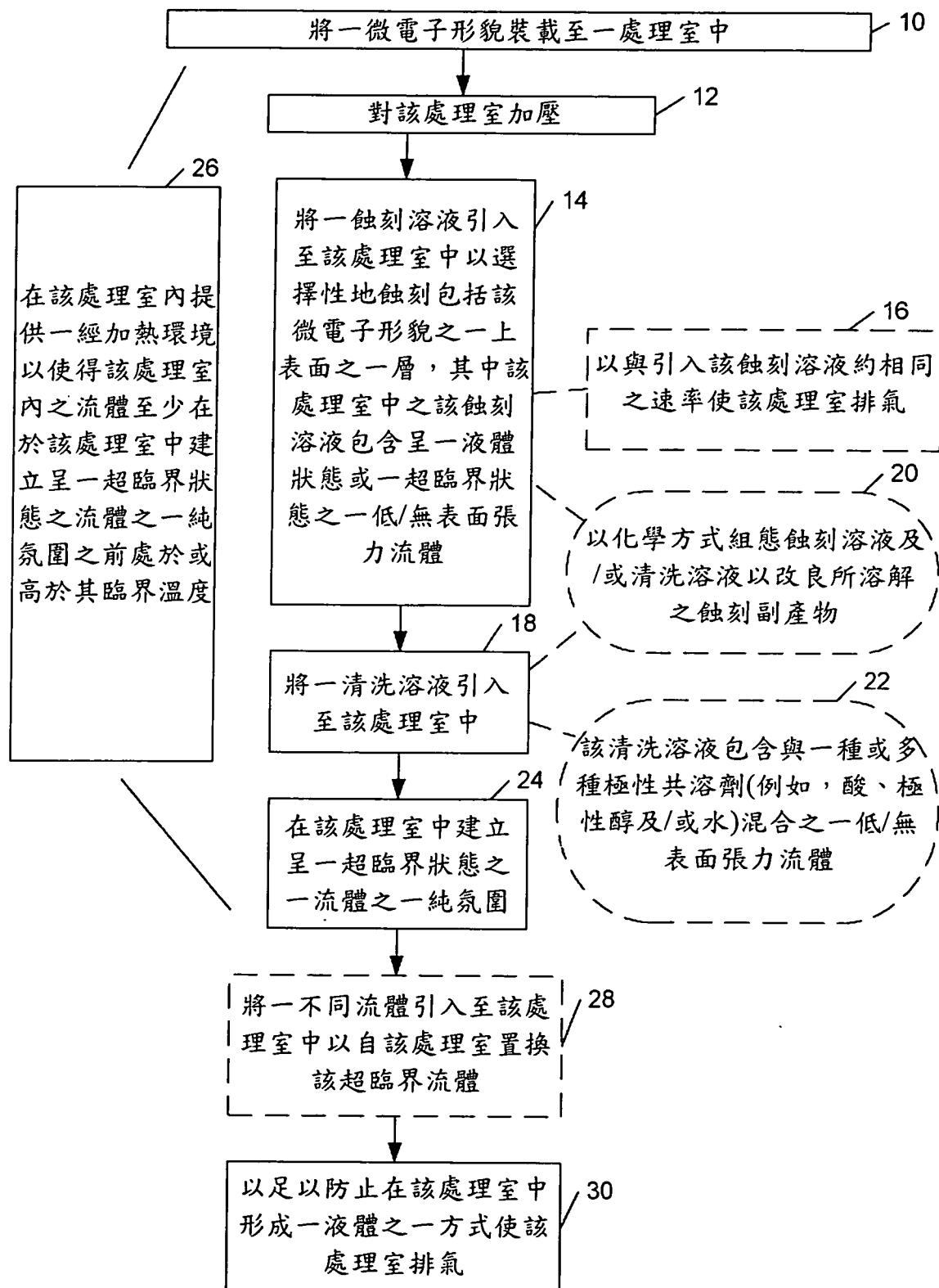


圖 1

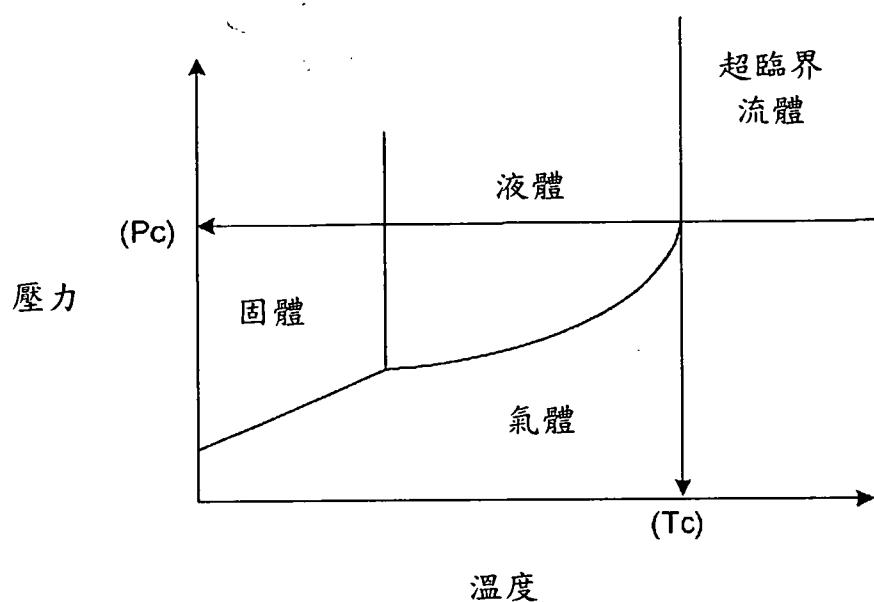


圖 2