

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： 9414603

※申請日期： 94.7.20

※IPC 分類： C23C 16/44  
H01L 21/02  
H01L 21/304

一、發明名稱：(中文/英文)

從一基材移除含碳殘留物的方法

METHOD FOR REMOVING CARBON-CONTAINING RESIDUES  
FROM A SUBSTRATE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

氣體產品及化學品股份公司/AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.

代表人：(中文/英文) 馬克·L·羅傑斯 / RODGERS, MARK L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道 7201 號

7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, US

國籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

三、發明人：(共 10 人)

姓名：(中文/英文)

- 1) 安德魯·大衛·強生 / JOHNSON, ANDREW DAVID
- 2) 霍斯漢格·沙伯瓦拉 / SUBAWALLA, HOSHANG
- 3) 齊賓 / JI, BING
- 4) 雷蒙·尼克勞斯·孟提 / VRTIS, RAYMOND NICHOLAS
- 5) 伊真·約瑟·喀瓦奇 / KARWACKI, EUGENE JOSEPH, JR.
- 6) 羅伯特·戈登·瑞吉威 / RIDGEWAY, ROBERT GORDON
- 7) 彼得·詹姆士·麥羅利斯 / MAROULIS, PETER JAMES
- 8) 馬克·李納德·歐尼爾 / O'NEILL, MARK LEONARD
- 9) 亞倫·史考特·盧卡斯 / LUKAS, AARON SCOTT
- 10) 史帝芬·安德魯·摩堤卡 / MOTIKA, STEPHEN ANDREW

國籍：(中文/英文)



I299760

1)、3-7)、9-10)美國 / U.S.A. ; 2)印度 / INDIA ; 8)加拿大 / CANADA

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；2004/07/23；60/590,628

美國；2005/07/12；11/178,545

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

相關申請的交叉引用

本申請以 2004 年 7 月 23 日申請的美國臨時申請 No.60/590,628 為優先權。

發明所屬之技術領域

本發明係關於一種用於從基材清除含碳殘留物的工藝。

先前技術

在半導體積體電路 (IC)，光電子器件，和微電子機械系統 (MEMS) 的製造中，執行多步薄膜沉積，從而在單塊基材或晶片上構造一些閉合電路 (電路晶片) 和器件。通常用各種薄膜沉積每個晶片，例如但不限於，如二元和/或過渡金屬三元化合物這類的擴散阻擋層；導電薄膜，例如，但不限於，鎢，銅，和鋁；半導體薄膜，例如，但不限於，摻雜和未摻雜的聚多晶矽 (poly-Si)，以及摻雜和未摻雜的 (本徵) 非晶矽 (a-Si)；介電薄膜，例如，但不限於，二氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ )，未摻雜的矽玻璃 (USG)，硼摻雜的矽玻璃 (BSG)，磷摻雜的矽玻璃 (PSG)，硼磷矽酸鹽玻璃 (BPSG)，氮化矽 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )，和氮氧化矽 (SiON)；低介電常數 (low-k) 介電薄膜，例如，但不限於，氟摻雜的矽酸鹽玻璃 (FSG)，氧化矽或碳摻雜的有機矽酸鹽玻璃 (OSG)；光致抗蝕劑薄膜；和由有機或無機材料構成的抗反射塗層

(ARC) 薄膜。

尤其適合於半導體工業的材料是合成矽酸鹽薄膜。已知降低材料的整體密度可以降低該材料的介電常數 (k)。一種降低材料密度的方法是通過引入孔隙。通過化學氣相沉積 (CVD) 工藝或其他方式，使用含有一種造孔前驅物或孔生物 (典型地為一種或多種含碳化合物) 和一種結構形成前驅物 (典型地為有機矽烷和/或有機矽氧烷) 的前驅物混合物，能生產出多孔的合成矽酸鹽玻璃。在某些例子中，含碳殘留物由於結構形成前驅物和造孔前驅物的沉積而形成。例如在美國專利號 6,846,525；6,716,770；6,583,048，和公開在美國專利公開號 2004/0241463；2004/0197474；2004/0175957；2004/0175501；2004/0096672；2004/0096593 中提供了結構形成和/或造孔前驅物的例子，這裏將其全部引入作為參考。一旦沉積了合成的機矽酸鹽薄膜，就必須移除該造孔前驅物的至少一部分，從而提供一層多孔薄膜。

結構形成物前驅物的例子包括含矽化合物，例如有機矽烷和有機矽氧烷。適合的有機矽烷和有機矽氧烷包括，例如：(a) 公式  $R^nSiR^{2-n}$  表示的烷基矽烷，其中 n 為 1-3 的整數； $R^1$  和  $R^2$  各自獨立地為支鏈或直鏈的  $C_1-C_8$  的烷基基團 (例如，甲基，乙基)， $C_3-C_8$  的取代或非取代的環烷基基團 (例如，環丁基，環己基)， $C_3-C_{10}$  的部分不飽和的烷基基團 (例如，丙烯基，丁間二烯基)， $C_6-C_{12}$  的取代或非取代的芳基基團 (例如，苯基，甲苯基)、相應的線型、支鏈、

環狀、部分不飽和的烷基，或含有烷氧基團的芳基（例如，甲氧基，乙氧基，苯氧基）中的至少一種，且  $R^2$  可選擇地為氫化物（例如，甲基矽烷，二甲基矽烷，三甲基矽烷，四甲基矽烷，苯基矽烷，甲基苯基矽烷，環己基矽烷，叔丁基矽烷，乙基矽烷，二乙基矽烷，四乙氧基矽烷，二甲基二乙氧基矽烷，二甲基二甲氧基矽烷，二甲基乙氧基矽烷，甲基三乙氧基矽烷，甲基二乙氧基矽烷，三乙氧基矽烷，三甲基苯氧基矽烷和苯氧基矽烷）；(b) 公式  $R^1(R^2_2SiO)_nSiR^2_3$  表示的線型有機矽氧烷，其中  $n$  為 1-10 的整數，或公式  $(R^1R^2SiO)_n$  表示環狀有機矽氧烷，其中  $n$  為 2-10 的整數，且  $R^1$  和  $R^2$  為如上所定義的基團（例如，1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷，八甲基環四矽氧烷，六甲基環三矽氧烷，六甲基二矽氧烷，1,1,2,2-四甲基二矽氧烷，和八甲基三矽氧烷）；和 (c) 公式  $R^2(SiR^1R^2)_nR^2$  表示的線型有機矽烷低聚物，其中  $n$  為 2-10 的整數，或公式  $(SiR^1R^2)_n$  表示的環狀有機矽烷，其中  $n$  為 3-10 的整數，且  $R^1$  和  $R^2$  為如上所定義的基團（例如，1,2-二甲基二矽烷，1,1,2,2-四甲基二矽烷，1,2-二甲基-1,1,2,2-二甲氧基矽烷，六甲基二矽烷，八甲基三矽烷，1,2,3,4,5,6-六苯基六矽烷，1,2-二甲基-1,2-二苯基二矽烷和 1,2-二苯基二矽烷）。在某些實施例中，該有機矽烷/有機矽氧烷為環狀烷基矽烷，環狀烷基矽氧烷，環狀烷氧基矽烷或在一對 Si 原子之間含有至少一個烷氧基或烷基橋鍵，例如 1,2-二矽烷醇乙烷，1,3-二矽烷醇丙烷，二甲基矽雜環丁烷，1,2-雙（三甲基甲矽烷氧基）環丁烷，1,1-二甲基-1-

矽雜-2,6-二氧雜環己烷，1,1-二甲基-1-矽雜-2-氧雜環己烷，1,2-雙（三甲基甲矽烷氧基）乙烷，1,4-雙（二甲基甲矽烷基）苯，八甲基四環矽氧烷（OMCTS），或1,3-（二甲基甲矽烷基）環丁烷。在某些實施例中，該有機矽烷/有機矽氧烷含有活性側基，該側基選自由環氧化物，羧化物，炔，二烯，苯基乙炔基，應變的環狀基團以及能在空間上阻礙或拉緊該有機矽烷/有機矽氧烷的 $C_4-C_{10}$ 的基團所構成的組中，例如三甲基甲矽烷基乙炔，1-（三甲基甲矽烷基）-1,3-丁二烯，三甲基甲矽烷基環戊烯，三甲基甲矽烷基醋酸酯，和二-叔丁氧基二乙醯氧基矽烷。

該孔形成前驅物可以為烴類化合物，優選具有1-13個碳原子。這些化合物的例子包括，但不限於此， $\alpha$ -萜品烯，萘烯，環己烷， $\gamma$ -萜品烯，蒎烯，二甲基己二烯，乙基苯，降冰片二烯，環氧戊烷，1,2,4-三甲基環己烷，1,5-二甲基-1,5-環辛二烯，蒎烯，金剛烷，1,3-丁二烯，取代的二烯， $\alpha$ -蒎烯， $\beta$ -松萜，和萘烷。孔形成前驅物的例子還可以包括分解性有機基團。一些含有分解性有機基團的化合物的例子包括在美國專利 No. 6,171,945 中所公開的那些化合物，這裏作為參考全部引入。孔形成前驅物的其他例子也可以是分解性聚合物。該分解性聚合物可以是射線分解性的。除非是特別規定了內容，否則這裏所使用的術語“聚合物”，也包括術語低聚物和/或共聚物。射線分解性聚合物是曝露在射線下會分解的聚合物，例如，紫外光，X-射線，電子束，等等。這些聚合物的例子包括具有一種能提

供三維結構的結構體系的聚合物，例如，但不限於此，嵌段共聚物，即二嵌段，三嵌段，和多嵌段共聚物；星形嵌段共聚物；星形二嵌段共聚物；接枝二嵌段共聚物；共接枝共聚物；樹枝狀接枝共聚物；錐形嵌段共聚物；以及這些結構體系的組合物。可降解聚合物的例子還公開在美國專利 No. 6,204,202 中，這裏作為參考全部引入。

在某些例子中，一種單獨的化合物可以在多孔 OSG 薄膜內同時起結構形成物和孔形成物的作用。就是說，結構形成物前驅物和孔形成前驅物不必是不同的化合物，且在某些實施例中，該孔形成物是該結構形成物前驅物的一部分（例如，共價鍵合）。

當沉積工藝按期望在基材（典型地為矽晶片）上形成薄膜時，形成這些薄膜的反應也非生產性地在處理室內已曝光的表面上產生，從而在室壁，噴嘴，和該處理室的前級管道的下游上留下大量殘留物。這些殘留物典型地含有碳，這裏稱作含碳殘留物。除此之外還可能存在的物質包括，例如，來自前驅物混合物的矽和/或來自曝光於用於清洗的氟化氣體電漿的和/或含氟前驅物的氟。處理室內含碳殘留物的堆積可以導致顆粒脫落，沉積均勻性的下降，和影響接下來的沉積的處理偏差。這些影響能導致所沉積的結構中的缺陷和設備失效。因此，需要對該處理室的週期性清洗，也稱作室清洗。必須清除這些殘留物從而保證隨後沉積的該合成有機矽酸鹽薄膜的完整性（均勻性，組分純度，再生性）。在某些例子中，含碳殘留物可以以低聚物

和聚合物的形式出現，因此使得殘留物的清除更加複雜。

使用氟化氣體電漿的電漿清洗通常用於在沉積之間清洗處理室。典型使用的氟化氣體包括  $NF_3$ ,  $C_2F_6$ ,  $CF_4$ ,  $CHF_3$ ,  $F_2$ ，和各種其他能在室清洗處理中提供方便的氟原子 (F) 源的物質。一些類型的氟化氣體是相對容易處理的，因為這些氣體無腐蝕性且在外界條件下不與構造材料或大氣源氣體反應。典型使用一種  $C_2F_6/O_2$  或  $NF_3$  電漿蝕刻工藝來清洗處理室。然而，已經發現，其中含有氟化氣體的電漿不能有效地清除在上述需要產生合成有機矽酸鹽材料的共沉積工藝期間沉積在該處理室內表面上的所有含碳殘留物。

#### 發明內容

這裏要描述從至少部分覆蓋有含碳殘留物的基材表面清除含碳殘留物的工藝。一方面，提供一種用於從基材表面清除含碳殘留物的工藝，包括：提供一種由氧氣源，氟氣源，和任選地添加氣體構成的處理氣體，其中該處理氣體中所含的氧氣與氟氣的摩爾比範圍為大約 1 至大約 10；使用一種或多種能量源 (energy sources) 啟動該處理氣體以提供反應性物質；並且使基材的表面與該反應性物質接觸，以從該表面揮發並清除含碳殘留物。

另一方面，提供一種用於從處理室的表面清除含碳殘留物的工藝，其中該處理室用於沉積合成的有機矽酸鹽薄膜，所述工藝包括：提供處理室，其中該室包括至少部分覆蓋有含碳殘留物的表面；提供一種由氧氣源，氟氣源，

和任選地添加氣體構成的處理氣體，其中該處理氣體中所含的氧氣與氟氣的摩爾比範圍為大約 1 至大約 10；使用一種或多種能量源啟動該處理氣體以提供反應性物質；使殘留物與該反應性物質接觸，以形成至少一種揮發性產物，其中在 5 托或更小的壓力下執行該接觸步驟；並且從該處理室清除該至少一種揮發性產物。

在另一方面，提供一種用於從處理室的表面清除含碳殘留物的工藝，其中該處理室用於沉積合成的有機矽酸鹽薄膜，所述工藝包括：提供處理室，其中該室包括至少部分覆蓋有含碳殘留物的表面；提供一種由氧氣源，氟氣源，和任選地添加氣體構成的處理氣體，其中該處理氣體中所含的氧氣與氟氣的摩爾比範圍為大約 1 至大約 10；通過使用一種能量源來啟動該處理氣體，以形成反應性物質，其中該處理氣體的第一部分在該處理室外啟動並引入該處理室中，而該處理氣體的第二部分在該處理室內啟動；使殘留物與該反應性物質接觸，以形成至少一種揮發性產物；並且從該處理室清除該至少一種揮發性產物。

仍然是另一方面，提供一種用於從處理室的表面清除含碳殘留物的工藝，其中該處理室用於沉積合成的有機矽酸鹽薄膜，所述工藝包括：提供處理室，其中該室包括至少部分覆蓋有含碳殘留物的表面；提供一種由氧氣源，氟氣源，和任選地添加氣體構成的處理氣體，其中該處理氣體中所含的氧氣與氟氣的摩爾比範圍為大約 1 至大約 10；通過使用一種能量源啟動該處理氣體，以形成反應性物

質，其中該處理氣體的第一部分在該處理室外啟動並引入該處理室中，而該處理氣體的第二部分在該處理室內啟動；使殘留物與該反應性物質接觸，以形成至少一種揮發性產物，其中在 5 托或更小的壓力下執行該接觸步驟；並且從該處理室清除該至少一種揮發性產物。

### 實施方式

這裏所公開的工藝用於從基材的至少部分表面上清除含碳殘留物。在一個具體實施例中，該工藝從處理室以及其中的任何固定物內的至少部分表面上清除非揮發性物質，例如含碳殘留物，同時還要使得損害最小。被清洗而從該表面清除的材料由固體非揮發性材料轉變成具有較高揮發性的物質，其通過處理室內的真空泵或其他設備能夠容易地清除。不像機械法，濕蝕刻，和/或其他清洗工藝，這裏所公開的該工藝不必要求從生產線上和/或在該室的曝光期間將處理室及其固定物移動到液態化學溶劑中。

在一個具體的實施例中，這裏所公開的工藝用於從處理室內的至少部分表面上清除含碳殘留物，該處理室用於在諸如矽晶片這類的基材的至少一個表面上，合成的有機矽酸鹽薄膜的例如化學氣相沉積 (CVD)，原子層沉積 (ALD)，濺射高溫分解 (spray pyrolysis)，和/或真空沉積中。通過使該含碳殘留物與反應性物質接觸從而與該物質反應並形成揮發性產物，可以將該含碳殘留物從該處理室以及其中的任何固定物內的一個或多個表面上清除。這裏

使用的術語“揮發性產物”，涉及含碳殘留物與通過啟動含有氧氣源和氟氣源的處理氣體而形成的反應性物質之間反應得到反應產物和副產物。

該反應性物質由至少一個能量源使含有氧氣源和氟氣源的處理氣體啟動而形成。該處理氣體中的氧氣和氟氣的摩爾比相對於至今所採用的化學物質的比較清洗例的更高。還出乎意料地發現該工藝中氧氣和氟氣的摩爾比可以較大地影響含碳殘留物的清除。在一些實施例中，例如，出乎意料地發現氧氣與氟氣的摩爾比大於該工藝中的統一值可以較大地促進含碳殘留物的清除，而使其中所曝光的基材的損傷最小化。

通過將該含碳沉積物曝露於啟動的處理氣體而將其清除。該處理氣體包括氧氣源，氟氣源和可任選地至少一種添加氣體。在這些實施例中，該處理氣體中所含有的氧氣和氟氣的摩爾比可以是 1-10，或 2-8，或 3-6。氧氣源的例子包括，但不限於此，氧氣( $O_2$ )，臭氧( $O_3$ )，一氧化碳( $CO$ )，二氧化碳( $CO_2$ )，二氧化氮( $NO_2$ )，氧化二氮( $N_2O$ )，氧化氮( $NO$ )，水( $H_2O$ )，及其混合物。該處理氣體中氧氣源的含量可以為處理氣體的整個體積的 20%-90%。

該處理氣體含有氟氣源。適合於這裏所述的工藝的氟氣源氣體的例子包括： $HF$ （氫氟酸）， $F_2$ （氟氣）， $NF_3$ （三氟化氮）， $SF_6$ （六氟化硫）， $FNO$ （亞硝醯氟）， $C_3F_3N_3$ （三聚氟酸氟）， $C_2F_2O_2$ （草醯氟），全氟化碳例如  $CF_4$ ， $C_2F_6$ ， $C_3F_8$ ， $C_4F_8$  等等，氟化烴例如  $CHF_3$  和  $C_3F_7H$  等等，氟氧碳化物例如  $C_4F_8O$

(全氟代四氫呋喃)(perfluorotetrahydrofuran)等等，氧化的氟化烴例如氟化醚(例如，甲基三氟化甲基醚( $CH_3OCF_3$ ))，次氟化物(hypofluorites)例如 $CF_3-OF$ (氟氧代三氟甲烷(FTM))和 $FO-CF_2-OF$ (雙-二氟氧代-二氟甲烷(BDM))，等等，氟代過氧化物例如 $CF_3-O-O-CF_3$ (雙-三氟化-甲基-過氧化物(BTMP))， $F-O-O-F$ 等等，氟代三氧化物例如 $CF_3-O-O-O-CF_3$ 等，氟化胺例如 $CF_5N$ (全氟化甲胺)，氟化腈例如 $C_2F_3N$ (全氟代乙腈)， $C_3F_6N$ (全氟化丙腈)，和 $CF_3NO$ (三氟化亞硝醯基甲烷)，和 $COF_2$ (碳醯氟)。該氟氣源能用各種手段提供，例如，但不限於此，常規氣缸，安全輸送系統，真空輸送系統，和/或在使用時建立氟氣源的固態或液態發生器。該處理氣體中氟氣源的含量可以為處理氣體的整個體積的10%-35%。

在某些實施例中，氧氣源和氟氣源的至少一種為同樣的化合物。就此而言，通過使用一種或多種也含有相當高含量氧氣的氟氣源，該處理氣體中氧氣源和氟氣源的摩爾比可以重疊。就此而言，這些氟氣源化合物能在該處理氣體混合物中起雙功能劑的作用，且例如在除了為了代替獨立的氧氣源化合物之外都能使用。也含有相當高的氧氣含量並能用在這些實施例中的適宜的氟氣源的例子包括次氟化物例如 $CF_3-OF$ (氟氧代三氟甲烷(FTM))和 $FO-CF_2-OF$ (雙-二氟氧代-二氟甲烷(BDM))，等等，氟代過氧化物例如 $CF_3-O-O-CF_3$ (雙-三氟化-甲基-過氧化物(BTMP))， $F-O-O-F$ 等等，氟代三氧化物例如 $CF_3-O-O-O-CF_3$ 等。

在某些實施例中，可以將一種或多種添加的氣體加入到該處理氣體中。添加的氣體的例子包括氫氣，氮氣，氬氣，氖氣，氫氣，氬氣，氬氣，及其混合物。在某些實施例中，該添加的氣體是氫氣。相信該添加的氣體能改善電漿特性和清洗工藝以更好的適合於一些具體應用。該添加氣體也可以在將氧氣源和/或氟氣源傳輸至基材或處理室時起輔助作用。在某些實施例中，處理氣體中添加氣體的含量可以為處理氣體的整個體積的 0%-80%。

這裏所公開的工藝用於處理室內及其中所含有的各種固定物的表面清除含碳殘留物並使其損傷最小化，該固定物例如，但不限於此，流體出口和入口，噴嘴，工件平臺，等等。處理室的例子包括用於在基材的表面上沉積低-k 介電材料的 CVD 和/或 ALD 處理室。該室的表面及其中所含有的固定物可以由各種不同的材料構成，包括金屬，如鈦，鋁，不銹鋼，鎳，或由同樣材料構成的合金，和/或絕緣材料，如陶瓷，例如，石英或  $Al_2O_3$ 。

該處理氣體可以通過一種或多種能量源來啟動，例如，但不限於此，原位電漿，遠距離電漿，遠距離熱/催化啟動，原位熱加熱 (thermal heating)，電子附著，和光啟動，從而形成反應性物質。這些源可以單獨使用或組合使用，例如用串聯方式。

熱或電漿啟動和/或增強能較大地影響含碳殘留物的蝕刻和清洗效率。在熱加熱啟動中，用電阻加熱器或強照明器加熱該處理室及其中所含有的固定物。處理氣體熱分

解為隨後使含碳殘留物揮發的反應性自由基和原子。也可以給該能量源提供高溫，以克服反應啟動勢壘並提高反應速率。對於熱啟動，該基材能加熱至至少  $100^{\circ}\text{C}$ ，或至少  $300^{\circ}\text{C}$ ，或至少  $500^{\circ}\text{C}$ 。壓力可以為 10 毫托到 760 托，或 1 托到 760 托。

在原位啟動的實施例中，例如原位 RF 電漿，用於啟動處理氣體，該處理氣體中所含的氧氣和氟氣分子可以通過放電而分裂以形成反應物物質，如反應性離子和自由基。含氟離子和自由基以及含氧離子和自由基能與含碳殘留物反應，從而形成能通過真空泵從處理室清除的揮發性物質。

在使用原位電漿啟動的實施例中，該原位電漿可用  $13.56\text{ MHz}$  RF 電源產生和/或用至少  $1\text{ W/cm}^2$ ，或至少  $5\text{ W/cm}^2$ ，或至少  $10\text{ W/cm}^2$  RF 電源強度產生。可選擇地，該原位電漿能在 RF 頻率低於  $13.56\text{ MHz}$  下操作，以增強接地的室壁和/或其中所含的固定物的清洗。操作壓力可以為 2.5 毫托到 100 托，或 5 毫托到 50 托，或 10 毫托到 20 托。在一個具體實施例中，一個原位能量源，例如原位 RF 電漿，能與一個熱和/或遠距離能量源組合。這個具體的實施例保證了電漿穩定性且可以忽略對該處理室和其中所含的固定物的損傷。

遠距離能量源，例如，但不限於此，由 RF 啟動的遠距離電漿源，微波，或 ICP 啟動，遠距離熱啟動源，遠距離催化性啟動源，或熱和催化啟動組合的遠距離源，能用於產生揮發性產物。在遠距離電漿清洗中，啟動處理氣體，

以在沉積室外面形成反應性物質，將該物質導入處理室使得含碳殘留物揮發。在遠距離熱啟動中，處理氣體首先流經處理室外面的加熱區域。通過在處理室外的容器內高溫接觸分解該氣體從而進行清洗。可選擇的方式包括使用遠距離催化轉換器分解處理氣體，或熱加熱和催化裂解組合以促進該處理氣體中氧氣和氟氣源的活化。

在某些實施例中，能通過加熱反應器來啟動/增強遠距離電漿產生的反應性物質和含碳殘留物之間的反應。遠距離電漿產生的反應性物質和含碳殘留物之間的反應，能通過將反應器加熱至足夠分解該處理氣體中所含的源中含有的氧氣和氟氣的溫度來啟動和/或增強。該要求能啟動物質間的清洗反應從而將其清除的具體溫度取決於處理氣體的配方。

在一個具體實施例中，採用遠距離電漿和原位電漿的組合作為能量源，從而啟動處理氣體以形成反應性物質。在這個實施例中，在處理室外面的區域啟動處理氣體的第一部分，其在啟動之後引入該處理室。與第一啟動氣體的任意部分一起，在處理室內啟動該處理氣體的第二部分，其中重組了反應性物質。

在可選擇的實施例中，通過強曝光於光子中，能分解處理氣體中的氧氣和氟氣源分子，以形成反應性物質。例如，紫外光，深紫外光和真空紫外輻射能輔助含碳殘留物中強化學鍵的斷裂，以及使處理氣體中的氧氣和氟氣源分解，從而提高含碳殘留物的清除速率。也可以採用其他對

這裏所述的清洗工藝啟動和增強的方式。例如，能使用誘發化學反應的光子來產生反應性物質並增強該蝕刻/清洗反應。

在某些實施例中，處理室在清洗操作期間和沉積操作期間能保持基本相似的操作條件（壓力和溫度）。例如，在處理室用於 CVD 的實施例中，停止沉積氣體的流入並從反應器和輸送線排出。如果需要，反應器的溫度可以變為最佳值；然而，在優選實施例中，處理室的溫度保持在沉積工藝的條件下。處理氣體流入處理室中並被啟動，以提供反應性物質。該反應性物質將含碳殘留物轉換成從該室清除的揮發性產物。規定時間之後，或在判斷該室流出的所形成的揮發性產物的濃度低於可接受的水準之後，停止處理氣體的流入，且優選從該室和輸送線排出。然後重新開始沉積氣體的流入和繼續 CVD 沉積工藝。

在進一步的實施例中，這裏所述的工藝可以用於除了室清洗之外的半導體製造業的多個領域，例如從基材移除蝕刻的含碳材料。在這些實施例中，可以使用的適合的基材包括，但不限於此，半導體材料例如砷化鎵（“GaAs”），硼氮（“BN”）矽，和含矽組合物，例如多晶矽，聚矽，非晶矽，外延矽，二氧化矽（“SiO<sub>2</sub>”），碳化矽（“SiC”），碳氧化矽（“SiOC”），氮化矽（“SiN”），碳氮化矽（“SiCN”），有機矽酸鹽玻璃（“OSG”），有機氟化矽酸鹽玻璃（“OFSG”），氟化矽酸鹽玻璃（“FSG”），和其他適合的基材或其混合物。基材可以進一步包括諸如其

上塗有薄膜這類的各種層，例如，抗反射塗層，光致抗蝕劑，有機聚合物，多孔有機和無機材料，金屬如銅和鋁，和/或分散阻擋層，例如二元和/或過渡金屬三元化合物。傳統地濕法清除和/或電漿蝕刻用於這些半導體製造工藝。

參照下述實施例將更詳細地描述該工藝，但是應當明白，這裏所述的方法不限於此。

### 實施例

接下來是使用比較性工藝和這裏所述的工藝從處理室清除含碳殘留物的實驗性示例。在接下來的所有實施例中，CVD室的表面都覆蓋著在矽晶片上沉積合成的有機矽酸鹽薄膜而產生的含碳殘留物。80重量%的孔形成前驅物苧烯（LIMO）和20重量%的結構形成前驅物二乙氧基甲基矽烷（DEMS）的混合物用於在PECVD處理室中沉積薄膜。測量每個薄膜的薄膜厚度，且發現大約為1000nm（1微米）。表1a提供了處理氣體的組分和用於每個實施例的工藝參數。

使用 Applied Materials P-5000 PECVD 反應器或具有遠距離電漿源（an MKS Astron-Ex，從 Wilmington, MA 的 MKS 手段獲得）附於其中的處理室來實施這些實施例。該處理室包括基線台或底電極，連接著 RF 電源的頂電極，用於流入處理氣體的氣體入口，和連接著真空泵的出口。室壁是接地的且保持在 75°C，且該室內部，例如基座保持在 300°C。在沉積合成的有機矽酸鹽薄膜之後，將矽晶片從 PECVD 室移走並進行該室的含碳殘留物的清洗。

對於使用原位電漿清洗配方的實施例，該室穩定在室壓 1.5-3.0 托，處理氣體在氣體流速在能保證如表 1a 所示的含氧氣體和含氟氣體的比率的條件下引入該室中。然後頂電極通過 13.56 MHz RF 電源供給能量。處理氣體通過氣體入口充入該室，並使用真空泵將反應的揮發性產物和反應性氣體從該室清除。

使用 Applied Materials P-5000 DxZ PECVD 室實施遠距離電漿清洗試驗，該室是 MKS 公司的 Astron-Ex 遠距離電漿源的改進物。在沉積有機矽酸鹽薄膜之後，將矽晶片從 PECVD 室移走並進行該室的含碳殘留物的清洗。重複該工藝。使該反應器排氣之後，將處理氣體引入該 Astron-Ex 遠距離電漿產生器。然後穩定室壓並開啟具有 6 kW RF 電源的遠距離源。相信該強電漿能使處理氣體的分子分裂，其中該處理氣體通過連通的金屬管流入下游然後通過噴嘴進入該室，且與該室表面的含碳殘留物反應。通過真空口將由反應性物質和殘留物之間反應所形成的揮發性化合物從該反應器清除。

使用 Applied Materials P-5000 DxZ PECVD 室進行組合的遠距離和原位電漿（遠距離 + RF 輔助）清洗試驗，該室是 MKS 公司的 Astron-Ex 遠距離電漿源的改進物。沉積合成的有機矽酸鹽薄膜，然後將矽晶片從 PECVD 室移走。使該反應器排氣之後，將處理氣體引入該 Astron-Ex 遠距離電漿產生器。然後穩定室壓並開啟具有 6 kW RF 電源的遠距離源。相信該強電漿能使處理氣體的分子分裂，其中

該處理氣體通過噴嘴進入該室。然後頂電極通過 13.56 MHz RF 電源供給能量。遠距離和原位電漿組合所啟動的反應性物質與基片上的合成有機矽酸鹽薄膜反應。通過真空口將由反應性物質和含碳殘留物之間反應所形成的揮發性化合物從該反應器清除。

在每個使用表 I 所提供的各種處理配方和參數的沉積之後，清洗該處理室大約 240-420 秒。在一系列（約 15-20）的沉積（每個 1000nm）和清洗循環（每次約 200-420 秒）之後，執行該室及其中固定物的目測。目測結果列於表 II 中，且下面將討論詳細結果。

表 I. 配方參數

實施例 #	圖 #	含氟 氣體	含氧 氣體	添加 氣體	$O_2/NF_3$ 的 摩爾比	壓力 (托)	遠距 離源	原 位 源	原位 電源 (w)
比較例 1	1	$NF_3$	無	氫	無	2.5	是	否	無
比較例 2	2a, 2b	$NF_3$	$O_2$	氫	4.0	2.5	是	否	無
比較例 3	3a-3b	$NF_3$	無	氫	無	2.5	是	是	1000.0
比較例 4	4a, 4b	$NF_3$	$O_2$	氫	3.0	2.0	否	是	1750.0
實施例 1a	5a-5d	$NF_3$	$O_2$	氫	2.0-4.0	2.0-3.0	否	是	1750.0
實施例 1b	5e, 5f	$NF_3$	$O_2$	氫	4.0	2.0	否	是	1750.0
實施例 2a	5g-5j	$NF_3$	$O_2$	氫	3.0-6.0	2.0	否	是	1750.0
實施例 2b	5k, 5l	$NF_3$	$O_2$	氫	4.0	2.0	否	是	1750.0
實施例 3a	無	$NF_3$	$O_2$	氫	2.0-4.0	1.5-2.5	是	是	750.0- 1750.0
實施例 3b	6a, 6b	$NF_3$	$O_2$	氫	3.0-5.0	2.0	是	是	1250.0

表 II. 配方表現：目測和結果

實施例 #	清洗噴嘴？	清洗室壁？	清洗節流閥口？	噴嘴損傷？
比較例 1	未清除	未清除	未清除	未清除
比較例 2	未清除。存在厚的褐色殘留物	未清除；存在殘留物	未清除；周圍覆蓋有褐色殘留物	無損傷

比較例 3	未清除。在噴嘴上存在黃色、粉狀層	未清除；存在褐色殘留物	未清除；周圍覆蓋有褐色殘留物	無損傷
比較例 4	已清除	未清除；存在帶褐色條紋和液滴的褐色、多氣孔的、硬化殘留物	未清除。存在殼狀的厚層褐色殘留物	形成一些電弧；燒痕
實施例 1a	陶瓷環外面的殘留物清除至最少	褐色斑點形殘留物；在一些區域結殼	節流閥口周圍有褐色殼狀殘留物	無損傷
實施例 1b	陶瓷環外面的殘留物清除至最少	帶有一些褐色斑點的黃色條紋狀殘留物	一些褐色斑點在節流閥口周圍	無損傷
實施例 2a	除邊緣外面有褐色/黃色斑點形殘留物之外已清除	褐色條紋狀液態殘留物	未清除。在邊緣周圍有薄的褐色殘留物	較小的(孔)燒痕
實施例 2b	已清除	已清除	已清除	無損傷
實施例 3a	已清除	可忽略的褐色微小殘留物	邊緣的斑狀褐色/黃色殘留物最少	無損傷
實施例 3b	已清除	已清除	已清除	無損傷

室清洗工藝的例子由傅立葉轉換紅外光譜儀 (FTIR) 在泵排氣處和四級質譜儀 (QMS) 在 CVD 室中進行監測。這種工藝分析用於識別室清洗的副產物，測量處理排放物，並確定清洗時間。

在處理泵的下游使用一個 HgCdTe 檢測器和一個已加熱的 0.01m 氣室，通過排放物的 FTIR 光譜分析 (MKS Multigas, 型號 2010) 進行排放物的測量。處理泵排氣時，通過 1/4 英寸的壓縮裝置而使得該工藝是簡單的。所排出的氣體因而通過  $N_2$  泵淨化 (50-70slm) 而稀釋。從該泵中抽出處理流出物並使用金屬隔膜泵排出。樣品線為加熱至大約  $100^\circ\text{C}$  的 1/8 英寸的不銹鋼管。在恢復通風排氣之前，穿過 FTIR 單元用泵抽出樣品氣體。氣室的溫度和壓力分別控制在  $150^\circ\text{C}$  和 1.0 個大氣壓。所記錄的濃度在測量期間對於溫度和壓力是換算過的。在  $0.5\text{ cm}^{-1}$  解析度下搜集吸收光譜，平均超過 8 個掃描 (scans)。該用於濃度測量的分析方法簡述在表 III 中。

表 III. 用於 FTIR 測量的分析法

化合物	吸收區域 ( $\text{cm}^{-1}$ )	基準濃度 (ppm.min)
$NF_3$	870-930	5, 9, 16, 33, 63, 100
$SiF_4$	1000-1044	140
$CF_4$	1245-1290	6, 28, 53, 112, 280, 1120
$COF_2$	1880-1980; 771-777; 934-990; 1200-1280	50, 80, 125, 200, 300, 500, 800, 1250, 2000, 3000, 5000
$HF$	3982-4364, 3405-3982	1, 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750, 1000

使用 Baizers 四級質譜儀 (QMS) 監測 CVD 室。該 QMS

以一個 200 原子品質單位濾質器和一個封閉的離子源為特徵。40 微米小孔對於 1-10 托取樣提供高靈敏度。QMS 使用可彎曲的 1/4 英寸不銹鋼管在 CVD 室取樣，且定位於距處理室約 24 英寸處。多數定位 (m/e) 用  $N_2$  (14, 28, 和 42 原子品質單位) 和  $NF_3$  (71 和 52 原子品質單位) 來校正。不校正定量測量的 QMS。對於快速取樣而言，QMS 入口為不同地泵抽取，即，QMS 回應時間必須短於氣體組分的變化。使用渦輪分子泵從 CVD 室上的真空口抽取樣品氣體。用於分壓監測的點為： $NF_3$  (52 原子品質單位)， $SiF_4$  (85 原子品質單位)， $F_2$  (38 原子品質單位)， $COF_2$  (66 原子品質單位)  $CO_2$  (44 原子品質單位)， $CF_4$  (69 原子品質單位)。流出結果示於表 IV 中。該表用數量表示每種配方的外排流中的副產物 ( $SiF_4$ ， $CO_2$ ， $COF_2$ ， $CF_4$ ，和 HF) 體積，且對於部分實施例的分析結果列於表 IV 中。

表 IV. 不同配方的流出物

實施 例 #	$O_2/NF_3$ 的摩爾 比	壓力 (托)	遠距 離源	原 位 源	原位 電源 (w)	平均 $SiF_4$ (scc)	平均 $CO_2$ (scc)	平均 HF (scc)	平均 $CF_4$ (scc)	平均 $COF_2$ (scc)
比較 例 1	無	2.5	是	否	無	7.29	12.28	310.51	6.17	1.94
比較 例 2	4.0	2.5	是	否	無	9.0	46.8	344.81	0.3	48.0
比較 例 3	無	2.5	是	是	1000.0	25.40	無	1111.34	413.00	28.86
比較 例 4	3.0	2.0	否	是	1750.0	20.75	181.43	890.42	2.45	73.17
實施 例 1b	4.0	2.0	否	是	1750.0	20.66	198.03	916.74	1.20	57.83
實施 例 2b	4.0	2.0	否	是	1750.0	33.26	287.48	1234.29	1.60	113.62
實施 例 3b	3.0-5.0	2.0	是	是	1250.0	31.60	380.74	1164.54	8.06	175.01

比較實施例 1： $NF_3/Ar$ 遠距離電漿清洗

用於評估用作清洗含碳殘留物的 CVD 室的遠距離  
 $NF_3/Ar$ 電漿的工藝條件如下：每分鐘 700 標準立方釐米  
 (sccm) 的  $NF_3$  流速；1400sccm 的氫流速；和 2.0-2.5 托壓  
 力範圍。其他工藝參數和條件列於表 I 中。所有清洗都使

用遠距離電漿源（即，氬氣源開啟）而沒有任何電漿保持在 CVD 室中（即，未採用 RF 電源或沒有原位源）。引入氬氣且使該室的壓力穩定之後，通過將電源作用於氬氣電漿源而產生遠距離電漿。一旦該氬氣電漿穩定了，在保持該電漿能量的同時引入  $NF_3$ 。使用遠距離  $NF_3/Ar$  電漿清洗該室 250 秒。

圖 1 中示出了一個示例性室清洗工藝期間的 FTIR 分佈曲線。室清洗的副產物為  $SiF_4$ ， $CO_2$ ， $CF_4$ ， $F_2$ ，和 HF，且列於表 IV 中。這些測量表明 CVD 殘留物中的矽成分以  $SiF_4$  的形態除去，而碳成分主要以  $CF_4$  形態其次以  $CO_2$  的形態除去。碳殘留物還包括相當多的氫成分且其與氟氣反應生成 HF。儘管氧氣不是包含在處理氣體中的成分，然而氧氣也是 CVD 殘留物的成分且是蝕刻副產物。相信氧氣會與 CVD 殘留物的碳成分和氟氣電漿反應從而產生  $CO_2$  副產物。氟氣（ $F_2$ ）通過遠距離  $NF_3$  電漿所產生的 F 原子的重新化合而產生。

參照圖 1，引入  $NF_3$  之後， $SiF_4$ ， $CF_4$ ，和 HF 的濃度有急劇的增長。大約 15-30 秒之後  $CF_4$ ，HF 和  $SiF_4$  副產物達到最大值。將該室曝露於活性處理氣體中約 250 秒之後， $CF_4$ ， $CO_2$  和  $SiF_4$  副產物的濃度由 FTIR 測量為恢復至基線水準。該分佈圖典型地表示了蝕刻是完全的且室壁清除了 CVD 殘留物。HF 濃度也達到了約 800ppm 的相對穩定值。 $SiF_4$ ， $CF_4$ ，和 HF 分佈圖都表明大約 200 秒之後清洗完全且再曝露於遠距離  $NF_3$  電漿是無效的。

參考表 IV，分別通過外排流中的  $CO_2$  和 HF 體積所測得的，使用實施例 3b 的處理氣體和參數所清除的全部烴殘留物所占含量約為 3% 和 25%。由外排流中的  $SiF_4$  體積所測得的，使用實施例 3b 的處理氣體和參數所清除的矽殘留物所占含量為約 22%。通過以  $CF_4$ ， $COF_2$  和  $CO_2$  形式清除的碳的摩爾數所測得的，使用實施例 3b 的處理氣體和參數所清除的碳清除物所占含量為約 4%。

比較實施例 1 證明，在清洗含碳、矽、氟和氫的聚合物殘留物的 CVD 室時，遠距離  $NF_3$  電漿是無效的。

比較實施例 2： $NF_3/O_2/Ar$  遠距離電漿清洗

用於評估用作清洗含碳殘留物的 CVD 室的遠距離  $NF_3/O_2/Ar$  電漿的工藝條件簡述在表 V 中。依次完成十次沉積和十三次清洗。所使用的工藝參數範圍如下： $NF_3$  流速 (0-300sccm)， $O_2:NF_3$  比 (0.0-4.0)，壓力 (2.5-3.0 托)。所有清洗都使用遠距離電漿源 (即，氫氣源開啟) 而沒有任何電漿保持在 CVD 室中 (即，未採用 RF 電源)，如表 I 中所述。引入氫氣且使該室的壓力穩定之後，通過將電源作用於氫氣電漿源來產生遠距離電漿。一旦該氫氣電漿穩定了，就在保持該電漿能量的同時引入含有  $NF_3$  和  $O_2$  的處理氣體混合物。然後使用遠距離  $NF_3/O_2/Ar$  電漿清洗該室 130-250 秒。

表 V. 用於比較實施例 2 (遠距離  $NF_3/O_2/Ar$  電漿) 清洗測試的工藝條件

運行	清洗時間 (s)	Ar (sccm)	壓力 (托)	$NF_3$ (sccm)	$O_2$ (sccm)	$O_2/NF_3$ (sccm)	RF (W)	氬氣源	電漿穩定性
1	250.0	500	2.5	300.0	1200.0	4.0	無	開	穩定
2	250.0	500	2.5	300.0	1200.0	4.0	無	開	穩定
3	250.0	500	2.5	300.0	1200.0	4.0	無	開	穩定
4	250.0	500	2.5	300.0	1200.0	4.0	無	開	穩定
5	250.0	500	2.5	300.0	1200.0	4.0	無	開	穩定
6	未清洗	未清洗	未清洗	未清洗	未清洗	未清洗	無	開	未清洗
7	250.0	500	2.5	300.0	1200.0	4.0	無	開	穩定
8	250.0	500	2.5	300.0	1200.0	4.0	無	開	穩定
9	250.0	500	2.5	300.0	1200.0	4.0	無	開	穩定
10	250.0	500	2.5	0.0	1200.0	無 $NF_3$	無	開	穩定
11	0.0	500	2.5	300.0	1200.0	4.0	無	開	不足
12	130.0	1400	3.0	700.0	0.0	0.0	無	開	穩定
13	250.0	500	2.5	300.0	1200.0	4.0	無	開	穩定

示例性的室清洗工藝 (運行 # 5) 期間的 QMS 和 FTIR 分佈圖分別如圖 2a 和 2b 中所示。室清洗的副產物為  $SiF_4$ ,  $CO_2$ ,  $COF_2$ ,  $F_2$ , 和 HF。這些測量表明 CVD 殘留物中的矽

成分以  $\text{SiF}_4$  的形態除去，而碳成分以  $\text{CO}_2$  和  $\text{COF}_2$  的形態揮發。碳殘留物也包括相當多的氫成分且其與氟氣反應生成 HF。大部分的矽和碳以  $\text{SiF}_4$ ， $\text{CO}_2$ ，和 HF 的形式揮發。

參考圖 2a 和 2b，引入含  $\text{NF}_3$  和  $\text{O}_2$  的處理氣體之後， $\text{SiF}_4$ ， $\text{CO}_2$ ，和 HF 的濃度有急劇的增長。大約 30 秒之後這些副產物的濃度達到最大值，然後減少。執行該清洗大約 120 秒之後，由 QMS (圖 2a) 或 FTIR (圖 2b) 測得這些副產物濃度有一個小的變化。這些蝕刻副產物的衰減的同時由 QMS (圖 2a) 測得在  $\text{F}_2$  分壓部分有急劇的增長。 $\text{F}_2$  的外部特徵典型地為良好的末端監測器。 $\text{NF}_3/\text{O}_2$  電漿中的產生氟原子在室清洗期間通過蝕刻消耗。一旦蝕刻處理完成，則氟原子以  $\text{F}_2$  形態重新化合。 $\text{SiF}_4$ ， $\text{CO}_2$ ，HF，和  $\text{F}_2$  的分佈圖都表明清洗完全，且再曝露於  $\text{NF}_3/\text{O}_2$  電漿是無效的。事實上，對於每個比較實施例 2 的 13 室清洗而言產生相當大的過蝕刻。

完成表 V 所示的沉積/清洗循環之後，目測 CVD 室內部。儘管是相對少量的沉積和 PDEMS 化學用量 (31 克)，然而在 CVD 室表面可以看見相當多的碳殘留物。目測的結果簡述在表 II 中。厚的褐色殘留物出現在噴嘴上和節流閥口周邊的四周。室壁也覆蓋著薄殘留物層。該噴嘴未損傷。

參考表 IV，分別通過外排流中的  $\text{CO}_2$  和 HF 體積所測得的，使用實施例 3b 的工藝參數所清除的全部煙殘留物所占含量約為 13% 和 30%。由外排流中的  $\text{SiF}_4$  體積所測得的，使用實施例 3b 的工藝參數所清除的矽殘留物所占含量為

約 28%。通過以  $CF_4$ ， $COF_2$  和  $CO_2$  形式清除的碳的摩爾數所測得的，使用實施例 3b 的工藝參數所清除的碳清除物所占含量為約 17%。

比較實施例 2 證明在清洗含碳、矽、氟和氫的聚合物殘留物的 CVD 室時，遠距離  $NF_3/O_2/Ar$  電漿是無效的。

比較實施例 3：原位 RF 輔助的  $NF_3/Ar$  遠距離電漿清洗用於評估用作清洗含碳殘留物的 CVD 室的遠距離與原位組合的  $NF_3/Ar$  電漿的工藝條件簡述在表 VI 中。依次完成十次沉積和十二次清洗（表 VI）。每個運行的工藝參數範圍如下： $NF_3$  流速（700sccm）， $O_2:NF_3$  比（0.0），壓力（2.5 托），RF 電源（1000W）。室清洗期間處理氣體中不包括氧氣（ $O_2$ ）。所有清洗都採用遠距離電漿源（即，氫氣源開啟）與保持在 CVD 室中（即，1000W 的 RF 電源）的原位電漿源的組合。引入氫氣且使該室的壓力穩定之後，通過將電源作用於氫氣電漿源而產生遠距離電漿。一旦該氫氣電漿穩定了，就在保持該電漿能量的同時引入  $NF_3$ 。一旦遠距離  $NF_3/Ar$  電漿穩定（15 秒），就將 RF 電源作用於噴嘴電極，在 CVD 室內產生電漿（即，原位電漿）。然後使用遠距離和原位  $NF_3/Ar$  電漿組合清洗該室 210-360 秒。

表 VI. 原位 RF 輔助的遠距離  $NF_3/Ar$  電漿工藝條件

運行	清洗時間 (秒)	Ar 流速 (sccm)	壓力 (托)	$NF_3$ 流速 (sccm)	氫氣源	電漿穩 定性	RF 電源 (W)
1	250.0	1400	2.5	700.0	開	穩定	無 RF
2	250.0	1400	2.5	700.0	開	穩定	1000.0
3	250.0	1400	2.5	700.0	開	穩定	1000.0
4	210.0	1400	2.5	700.0	開	穩定	1000.0
5	360.0	1400	2.5	700.0	開	穩定	1000.0
6	330.0	1400	2.5	700.0	開	穩定	1000.0
7	300.0	1400	2.5	700.0	開	穩定	1000.0
8	300.0	1400	2.5	700.0	開	穩定	1000.0
9	300.0	1400	2.5	700.0	開	穩定	1000.0
10	300.0	1400	2.5	700.0	開	穩定	1000.0
11	300.0	1400	2.5	700.0	開	穩定	1000.0
12	300.0	1400	2.5	700.0	開	穩定	1000.0

圖 3a 和 3b 中分別示出了在示例性室清洗工藝期間的 QMS 和 FTIR 分佈圖。室清洗的副產物為  $SiF_4$ ， $CF_4$ ， $F_2$ ，和 HF。這些測量表明 CVD 殘留物中的矽成分以  $SiF_4$  的形態除去，而碳成分主要以  $CF_4$  的形態揮發。碳殘留物還包括相當多的氫成分且其與氟氣反應生成 HF。大部分的矽和碳以  $SiF_4$ ， $CF_4$ ，和 HF 的形式揮發。也測量一些  $COF_2$  和  $CO_2$  (圖 3b)。儘管處理氣體中不包括  $O_2$ ，但是氧氣仍是 CVD 殘留物的組

分且是蝕刻副產物。推測氧氣可能與 CVD 殘留物中的碳成分和氟電漿反應從而產生  $CO_2$  和  $COF_2$  副產物。大量的  $F_2$  通過遠距離  $NF_3$  電漿所產生的 F 原子的重新化合而產生。比較實施例 3 中的  $CF_4$  濃度遠高於比較實施例 2 中的，由此表明碳主要以  $CF_4$  的形態而不是以  $CO_2$  或  $COF_2$  的形態清除，因為在清洗氣體混合物中的氧氣是有限量的。

引入  $NF_3$  之後， $SiF_4$ ， $CF_4$ ，和 HF 的濃度有急劇的增長（圖 3a 和 3b）。大約 30 秒之後，HF 和  $SiF_4$  副產物的濃度達到最大值，而大約 120 秒之後， $CF_4$  的濃度峰值才產生。執行該清洗大約 200 秒之後，由 QMS（圖 3a）或 FTIR（圖 3b）測得這些副產物濃度恢復到基線水準。該分佈圖典型地表明蝕刻完全了，且室壁已被清除了 CVD 殘留物。 $SiF_4$ ， $CF_4$ ，和 HF 的分佈圖都表明大約 200 秒之後清洗完成，且再曝露於組合的  $NF_3$  電漿是無效的。事實上，對於每個比較實施例 3 的 12 室清洗而言包括相當大的過蝕刻。

參考表 IV，通過外排流中的 HF 體積所測得的，使用實施例 3b 的工藝參數所清除的全部烴殘留物所占含量約為 95%。由外排流中的  $SiF_4$  體積所測得的，使用實施例 3b 的工藝參數所清除的矽殘留物所占含量為約 80%。通過以  $CF_4$ ， $COF_2$  和  $CO_2$  形式清除的碳的摩爾數所測得的，使用實施例 3b 的工藝參數所清除的碳清除物所占含量為約 77%。

完成表 VI 所示的沉積/清洗循環之後，目測 CVD 室內部。儘管是相對少量的沉積和 PDEMS 化學用量（44 克），然而在 CVD 室表面可以看見相當多的碳殘留物。目測的結

果簡述在表 II 中。黃色粉狀殘留物覆蓋在噴嘴和室壁上，且噴嘴周邊覆蓋著褐色殘留物。節流閥口覆蓋著厚的褐色殘留物。對於噴嘴沒有明顯的電漿損傷。這些觀察資料與流出物分佈圖一致，這表明主要的碳基殘留物在清洗該室 210-360 秒之後殘留了下來。

比較實施例 3 證明原位 RF 電源輔助的遠距離  $NF_3/Ar$  電漿在清洗含有碳、矽、氟、和氫的聚合性殘留物的 CVD 室時是不完全有效的。儘管它們清除了大部分  $SiF_4$  殘留物，但不能充分地清除碳基聚合物殘留物。

比較實施例 4： $O_2/NF_3$  比 = 3.0 的  $NF_3/O_2/He$  原位電漿

用於評估用作清洗含碳殘留物的 CVD 室的  $O_2/NF_3$  比等於 3.0 的  $NF_3/O_2/He$  原位電漿的工藝條件簡述在表 I 中。依次完成十六次沉積和清洗，這些運行的參數列於表 VII 中。# 15 的流出物分佈圖如圖 4a 和 4b 所示，且在表 II 中討論了清洗結果。該流出物分佈圖表明主要的流出物質為  $COF_2$ ， $CO_2$ ， $F_2$ ， $SiF_4$  和 HF。在該外排流中也測定其他物質例如  $CF_4$  和 COF。第一雙流出產物（ $COF_2$  和  $CO_2$ ）主要是在游離的氧和氟原子與烴基沉積殘留物結合時形成的，而 HF 主要是通過烴類的氫與氟相互反應形成的。未反應的氟原子重新化合形成氟氣體，其與在氟原子和該室中的矽殘留物反應時所形成的  $SiF_4$  一起從室中釋放。

表 VII.  $O_2/NF_3$  比 = 3 的原位  $NF_3/O_2/He$  電漿清洗的工藝條件

運 行	清洗時 間 (s)	壓力 (托)	$NF_3$ 流速 (sccm)	$O_2$ 流速 (sccm)	He 流速 (sccm)	RF 電源 (W)	電漿穩 定性
1	240.0	2.0	300.0	900.0	2000.0	1750	不穩定
2	240.0	2.0	300.0	900.0	2000.0	1750	不穩定
3	240.0	2.0	300.0	900.0	2000.0	1750	不穩定
4	260.0	2.0	300.0	900.0	2000.0	1750	不穩定
5	260.0	2.0	300.0	900.0	1000.0	1750	不穩定
6	225.0	2.0	300.0	900.0	1000.0	1750	穩定
7	220.0	2.0	300.0	900.0	1000.0	1750	穩定
8	210.0	2.0	300.0	900.0	1000.0	1750	穩定
9	220.0	2.0	300.0	900.0	1000.0	1750	穩定
10	220.0	2.0	300.0	900.0	1000.0	1750	穩定
11	220.0	2.0	300.0	900.0	1000.0	1750	穩定
12	220.0	2.0	300.0	900.0	1000.0	1750	穩定
13	220.0	2.0	300.0	900.0	1000.0	1750	穩定
14	220.0	2.0	300.0	900.0	1000.0	1750	穩定
15	220.0	2.0	300.0	900.0	1000.0	1750	穩定
16	220.0	2.0	300.0	900.0	1000.0	1750	穩定

引入  $NF_3$  之後， $SiF_4$ ， $CO_2$ ，和 HF 的濃度有急劇的增長（圖 4a 和 4b）。大約 30-45 秒之後， $SiF_4$  和  $CO_2$  副產物的濃度達到最大值，而大約 90-120 秒之後，HF 的濃度峰值才產生。

$SiF_4$ ， $CO_2$ ，和 HF 的濃度峰值分別為百萬分之 200 (ppm)，1000ppm 和 4700ppm。執行清洗 210-260 秒之後，由 QMS (圖 4a) 或 FTIR (圖 4b) 所測得的  $SiF_4$  濃度恢復至基線水準。  $CO_2$ ，和 HF 副產物濃度-儘管不在基線水準-但也顯示出下降趨勢。由 QMS (圖 4a) 測得在  $F_2$  分壓部分的急劇的增長之後，這些蝕刻副產物衰減。  $F_2$  的峰值出現在清洗開始之後的大約 150-180 秒處，且其的出現是典型良好的末端監測器。  $NF_3/O_2$  電漿中所產生的氟原子在室清洗期間通過蝕刻消耗。一旦蝕刻處理完全，則氟原子重新化合為  $F_2$ 。  $SiF_4$ ， $CO_2$ ，HF，和  $F_2$  的分佈圖都表明將其曝露於  $NF_3/O_2/He$  電漿超過 240 秒之後，在清除任何殘留在室壁上的殘留物方面都是無效的。

參考表 IV，分別通過外排流中的  $CO_2$  和 HF 體積所測得的，使用實施例 3b 的工藝參數所清除的全部烴殘留物所占含量約為 48% 和 76%。由外排流中的  $SiF_4$  體積所測得的，使用實施例 3b 的工藝參數所清除的矽殘留物所占含量為約 65%。通過以  $CF_4$ ， $COF_2$  和  $CO_2$  形式清除的碳的摩爾數所測得的，使用實施例 3b 的工藝參數所清除的碳清除物所占含量為約 46%。

在一系列表 II 中的測試之後執行的該室和噴嘴的目測表明，用於這些測試的原位清洗配方成功清除了噴嘴的所有殘留物，然而導致一些微小的噴嘴損傷。然而這種配方不能清洗室壁，而且甚至在反復清洗之後仍殘留著褐色多氣孔的且硬化了的殘留物。沿著室壁的一些部分也可以觀

察到褐色液態條紋和液滴液。在節流閥口發現厚的褐色的、殼狀殘留物。這些目測結果與從流出物分佈圖計算的總的煙類清除物的計算值一致。

比較實施例 4 證明  $O_2$  與  $NF_3$  的比為 3 的原位  $NF_3/O_2/He$  電漿不能完全清洗含有碳、矽、氟、和氫的聚合性殘留物的 CVD 室。在清洗時間為 210-260 秒的多次清洗之後，仍殘留大量的碳基殘留物。

實施例 1a：試驗研究的  $NF_3/O_2/He$  原位電漿清洗設計

使用  $NF_3/O_2/He$  原位電漿執行一系列的沉積和清洗循環的工藝條件如表 VIII 所示。依次完成二十次沉積和二十二次清洗。外排流中的  $CO_2$  含量（體積）作為壓力、 $NF_3$  流速和  $O_2/NF_3$  比的函數示於圖 5a 和 5b 中。清洗特性結果在表 II 中簡述。圖 5a 和 5b 中的輪廓繪圖表明，當  $O_2/NF_3$  比從 2.0 增加至 4.0，當壓力從 3.0 托減少至 2.0 托，以及當添加氣體（氫）的流速從 500 增加至 2000sccm 時，外排流中的  $CO_2$  含量增加。圖 5c 和 5d 中的輪廓繪圖表明，當  $O_2/NF_3$  比從 2.0 增加至 4.0 且壓力從 3.0 托減少至 2.0 托時，外排流中的  $SiF_4$  含量也增加，但僅僅是少量。當氫流速增加時，外排流中  $SiF_4$  的體積不變，因此表明矽殘留物的清除基本上是完全的且不依賴於添加氣體的流速。

表 VIII. 試驗研究的  $NF_3/O_2/He$  原位電漿清洗設計的測試條件

運 行	氮流速 (sccm)	$O_2/NF_3$ 比	$NF_3$ 流速 (sccm)	$O_2$ 流速 (sccm)	壓力 (托)	清洗時 間(s)	RF 電 源(W)	電漿穩 定性
1	1000	4.0	300.0	1200	2.0	200.0	1750	穩定
2	1000	4.0	300.0	1200	2.0	200.0	1750	穩定
3	1000	4.0	300.0	1200	2.0	200.0	1750	穩定
4	750	3.0	300.0	900	2.0	200.0	1750	穩定
5	500	2.0	300.0	600	2.0	200.0	1750	穩定
6	500	3.0	300.0	900	2.5	200.0	1750	穩定
7	500	2.0	300.0	600	3.0	200.0	1750	不穩定
8	1000	4.0	300.0	1200	2.0	200.0	1750	穩定
9	1000	3.0	300.0	900	2.5	200.0	1750	穩定
10	500	4.0	300.0	1200	2.0	200.0	1750	穩定
11	1000	4.0	300.0	1200	3.0	200.0	1750	穩定
12	750	2.0	300.0	600	2.5	200.0	1750	穩定
13	750	3.0	300.0	900	2.5	200.0	1750	穩定
14	750	4.0	300.0	1200	2.5	200.0	1750	穩定
15	500	4.0	300.0	1200	3.0	200.0	1750	穩定
16	750	3.0	300.0	900	3.0	200.0	1750	穩定
17	1000	2.0	300.0	600	2.0	200.0	1750	穩定
18	750	3.0	300.0	900	2.5	200.0	1750	穩定
19	750	3.0	300.0	900	2.5	200.0	1750	穩定
20	1000	2.0	300.0	600	3.0	200.0	1750	穩定

21	750	3.0	300.0	900	2.5	200.0	1750	穩定
22	750	4.0	300.0	1200	2.0	200.0	1750	穩定

參照表 II，一系列試驗之後執行的該室和噴嘴的目測表明，除了在噴嘴的陶瓷環的外唇外面出現了微量殘留物之外，該噴嘴已清除乾淨。沒有噴嘴損傷。室壁上出現褐色斑狀殘留物的一些殼體。在節流閥口周圍也出現了褐色殼狀殘留物。

實施例 1b： $O_2/NF_3$ 比 = 4.0 且  $P = 2.0$  托的  $NF_3/O_2/He$  原位電漿清洗

用於評估用作清洗含碳殘留物的 CVD 室的原位  $NF_3/O_2/He$  電漿的工藝條件簡述在表 IX 中。依次完成二十一次沉積和清洗。圖 5e 和 5f 提供了運行 # 15 ( $P = 2.0$  托且  $O_2/NF_3$  比 = 4.0) 的流出物分佈圖，而表 II 討論了清洗結果。流出物分佈圖表明，主要的流出物質為  $COF_2$ ， $CO_2$ ， $F_2$ ， $SiF_4$  和 HF。第一雙流出產物 ( $COF_2$  和  $CO_2$ ) 主要是在游離的氧和氟原子與烴基沉積殘留物結合時形成的，而 HF 主要是通過烴類的氫與氟相互反應形成的。在外排流中也監測其他物質，例如  $CF_4$  和 COF。未反應的氟原子重新化合形成氟氣體，其與在氟原子和該室中的矽殘留物反應時所形成的  $SiF_4$  一起從室中釋放。

表 IX.  $O_2/NF_3$  比 = 4.0 且 P = 2.0 托的  $NF_3/O_2/He$  原位電漿清洗的測試條件

運行	氮流速 (sccm)	$O_2/NF_3$ 比	壓力 (托)	$NF_3$ 流速 (sccm)	$O_2$ 流速 (sccm)	電漿穩 定性	RF 電 源(W)	清洗時 間(秒)
1	1500	3.0	2.0	300.0	900	不穩定	1750	變數
2	1500	3.0	2.0	300.0	900	不穩定	1750	變數
3	1500	3.0	2.0	300.0	900	不穩定	1750	220.0
4	1500	5.0	2.0	300.0	1500	不穩定	1750	220.0
5	1000	5.0	2.0	300.0	1500	不穩定	1750	220.0
6	1000	4.0	2.0	300.0	1200	不穩定	1750	220.0
7	1000	4.0	2.0	300.0	1200	穩定	1750	240.0
8	1000	4.0	2.0	300.0	1200	穩定	1750	225.0
9	1000	4.0	2.0	300.0	1200	穩定	1750	200.0
10	1000	4.0	2.0	300.0	1200	穩定	1750	200.0
11	1000	4.0	2.0	300.0	1200	穩定	1750	200.0
12	1000	4.0	2.0	300.0	1200	穩定	1750	200.0
13	1000	4.0	2.0	300.0	1200	穩定	1750	200.0
14	1000	4.0	2.0	300.0	1200	穩定	1750	200.0
15	1000	4.0	2.0	300.0	1200	穩定	1750	200.0
16	1000	4.0	2.0	300.0	1200	穩定	1750	200.0
17	1000	4.0	2.0	300.0	1200	穩定	1750	200.0
18	1000	4.0	2.0	300.0	1200	穩定	1750	200.0
19	1000	4.0	2.0	300.0	1200	穩定	1750	200.0

20	1000	4.0	2.0	300.0	1200	穩定	1750	180.0
21	1000	4.0	2.0	300.0	1200	穩定	1750	180.0

引入  $NF_3$  之後， $SiF_4$ ， $CO_2$ ，和 HF 的濃度有急劇的增長（圖 5e 和 5f）。大約 30-45 秒之後  $SiF_4$  和  $CO_2$  副產物的濃度達到最大值，而大約 90-120 秒之後 HF 的濃度峰值才產生。 $SiF_4$ ， $CO_2$ ，和 HF 的濃度峰值分別為 200 (ppm)，1000ppm 和 4700ppm。執行該清洗 210-260 秒之後，由 QMS（圖 5e）或 FTIR（圖 5f）測得的  $SiF_4$  濃度恢復到基線水準。 $CO_2$  和 HF 副產物濃度-儘管不在基線水準-但也顯示出下降趨勢。由 QMS（圖 5e）測得在  $F_2$  分壓部分的急劇的增長之後，這些蝕刻副產物衰減。 $F_2$  的峰值出現在清洗開始之後的大約 150-180 秒處，且其的出現是典型良好的末端監測器。 $NF_3/O_2$  電漿中所產生的氟原子在室清洗期間通過蝕刻消耗。一旦蝕刻處理完全，則氟原子重新化合為  $F_2$ 。 $SiF_4$ ， $CO_2$ ，HF，和  $F_2$  的分佈圖都表明將其曝露於  $NF_3/O_2/He$  電漿超過 240 秒之後，在清除任何殘留在室壁上的殘留物方面都是無效的。

參考表 IV，分別通過外排流中的  $CO_2$  和 HF 體積所測得的，使用實施例 3b 的工藝參數所清除的全部烴殘留物所占含量約為 52% 和 79%。由外排流中的  $SiF_4$  體積所測得的，使用實施例 3b 的工藝參數所清除的矽殘留物所占含量為約 65%。通過以  $CF_4$ ， $COF_2$  和  $CO_2$  形式清除的碳的摩爾數所測得的，使用實施例 3b 的工藝參數所清除的碳清除物所占含量為約 46%。

參考表 II，在一系列的測試之後執行的該室和噴嘴的目測表明，用於這些測試的原位清洗配方成功地從噴嘴清除了殘留物，且沒有任何的噴嘴損傷。然而這種配方不能完全清洗室壁，而且甚至在反復清洗之後仍殘留著帶有一些褐色斑點的黃色條紋狀殘留物。在節流閥口周圍也可以觀察到一些褐色斑點。這些目測結果與從流出物分佈圖計算的總的烴類清除物的計算值一致。

實施例 1b 證明約 240 秒的清洗時間與高  $O_2/NF_3$  比（該實施例中比 = 4.0）和低壓力（該實施例中低於 3.0 托）結合能保證基本上全部的含矽殘留物和超過一半的烴基殘留物的清除。

#### 實施例 2a： $NF_3/O_2/Ar$ 原位電漿清洗

一系列使用  $NF_3/O_2/Ar$  原位電漿執行的工藝條件簡述在表 X 中。依次完成十九次沉積和二十次清洗。外排流中的  $CO_2$  含量（體積）作為壓力、 $NF_3$  流速和  $O_2/NF_3$  比的函數示於圖 5g 和 5h 中。清洗特性結果在表 II 中簡述。圖 5g 和 5h 中的輪廓繪圖表明，當  $O_2/NF_3$  比從 3.0 增加至 5.0 時，外排流中的  $CO_2$  含量增加，但是當壓力從 2.0 托減少至 1.5 托時沒有大的變化。然而當添加氣體（氫）的流速從 1000 降至 500sccm 時增加一些  $CO_2$  清除物。圖 5i 和 5j 中的輪廓繪圖表明，當  $O_2/NF_3$  比從 3.0 增加至 5.0 時，外排流中的  $SiF_4$  含量增加大約 15%，但是當壓力從 2.0 托減少至 1.5 托時沒有大的變化。

表 X.  $NF_3/O_2/Ar$  原位電漿清洗的測試條件

運 行	清洗時 間(s)	氫流速 (sccm)	$O_2/NF_3$ 比	壓力 (托)	$NF_3$ 流速 (sccm)	$O_2$ 流速 (sccm)	電漿穩 定性	RF 電源 (W)
1	240.0	1000	4.0	2.0	300.0	1200.0	穩定	1750
2	120.0	1000	4.0	2.0	300.0	1200.0	穩定	1750
3	200.0	500	3.0	2.0	300.0	900.0	穩定	1750
4	200.0	500	5.0	2.0	300.0	1500.0	穩定	1750
5	200.0	1000	5.0	2.0	300.0	1500.0	穩定	1750
6	200.0	1000	3.0	2.0	300.0	900.0	穩定	1750
7	200.0	1000	3.0	1.5 (1.64)	300.0	900.0	不穩定	1750
8	200.0	500	3.0	1.5	300.0	900.0	不穩定	1750
9	200.0	500	5.0	2.0	200.0	1000.0	不穩定	1750
10	200.0	1000	5.0	2.0	200.0	1000.0	不穩定	1750
11	200.0	1000	4.0	2.0	250.0	1000.0	穩定	1750
12	220.0	1000	5.0	2.0	250.0	1250.0	穩定	1750
13	220.0	750	5.0	2.0	250.0	1250.0	穩定	1750
14	220.0	500	5.0	2.0	250.0	1250.0	穩定	1750
15	200.0	500	6.0	2.0	250.0	1500.0	穩定	1750
16	200.0	500	5.0	2.0	300.0	1500.0	穩定	1750
17	200.0	500	5.0	2.0	300.0	1500.0	穩定	1750
18	200.0	機械故障	機械故障	機械故障	機械故障	機械故障	機械故障	機械故障
19	200.0	500	5.0	2.0	300.0	1500.0	穩定	1750
20	200.0	500	5.0	2.0	300.0	1500.0	穩定	1750

參照表 II，一系列試驗之後執行的該室和噴嘴的目測表明，除了在環的外面出現的微褐-黃色、斑狀殘留物之外，該噴嘴已清除乾淨。該噴嘴有較小的（孔）燒痕（burn mark），其大概是由低壓下不穩定的電漿導致的。室壁上有條紋狀類似液體的褐色殘留物，而且在節流閥口的環周圍有薄的褐色殘留物。這些殘留物是由於該研究中所用的工藝條件的寬範圍而產生的；即，一些測試條件不像實施例 3b 中所示的一樣適合用於清洗殘留物。

實施例 2b： $O_2/NF_3$  比 = 4.0 且  $P = 2.0$  托的  $NF_3/O_2/Ar$  原位電漿清洗

用於該實施例的試驗性測試條件如下面的表 XI 所示。運行 # 20 ( $P = 2.0$  和  $O_2/NF_3$  比 = 4.0) 的流出物分佈圖如圖 5k 和 5l 所示而清洗結果在表 II 中討論。流出物分佈圖表明，主要的流出物質為  $COF_2$ ， $CO_2$ ， $F_2$ ， $SiF_4$  和 HF。第一雙流出產物（ $COF_2$  和  $CO_2$ ）主要是在游離的氧和氟原子與煙基沉積殘留物結合時形成的，而 HF 主要是通過煙類的氫與氟相互反應形成的。在外排流中也監測其他物質，例如  $CF_4$  和 COF。未反應的氟原子重新化合形成氟氣體，其與在氟原子和該室中的矽殘留物反應時所形成的  $SiF_4$  一起從室中釋放。

表 XI.  $O_2/NF_3$  比=4.0 且 P=2.0 托的  $NF_3/O_2/Ar$  原位電漿清洗的測試條件

運 行	清洗時 間(s)	氫流速 (sccm)	壓力 (托)	$NF_3$ 流速 (sccm)	$O_2$ 流速 (sccm)	$O_2/NF_3$ 比	電漿穩 定性	RF 電源 (W)
1	360.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
2	360.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
3	360.0	500	2.0	300.0	1800.0	6.0	穩定	1750.0
4	360.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
5	360.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
6	360.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
7	360.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
8	360.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
9	360.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
10	360.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
11	360.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
12	360.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
13	360.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
14	360.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
15	360.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
16	420.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
17	420.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
18	420.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
19	420.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0
20	420.0	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	穩定	1750.0

引入  $NF_3$  之後， $SiF_4$ 、 $CO_2$  和 HF 的濃度有急劇的增長（圖 5k 和 5l）。開始清洗大約 90 秒之後  $SiF_4$  的濃度達到約 400ppm 的最大值，而 HF 和  $CO_2$  濃度的峰值分別在大約 30 和 60 秒之後就較早的產生了。 $CO_2$  和 HF 的濃度峰值分別為 2500ppm 和 9000ppm。QMS（圖 5k）或 FTIR（圖 5l）測得大約 4 分鐘之後  $SiF_4$  濃度達到基線水準，而在大約 6 分鐘之後  $CO_2$  和 HF 的濃度達到基線水準。

由 QMS（圖 5k）測得在  $F_2$  分壓部分的急劇的增長之後，這些蝕刻副產物衰減。 $F_2$  的峰值出現在清洗開始之後的大約 180-240 秒處，且其的出現是典型良好的末端監測器。 $NF_3/O_2$  電漿中所產生的氟原子在室清洗期間通過蝕刻消耗。一旦蝕刻處理完全，則氟原子重新化合為  $F_2$ 。4 分鐘後  $F_2$  的濃度分佈圖變得水準，因此實際上提供了大約 3-4 分鐘的過蝕刻時間。

參考表 II，在一系列的測試之後執行的該室和噴嘴的目測表明，噴嘴、室壁、和節流閥口都已清洗乾淨。儘管噴嘴本身沒有顯示出任何結構損傷，但是在噴嘴上有一單獨的燒痕。

參考表 IV，分別通過外排流中的  $CO_2$  和 HF 體積所測得的，使用實施例 3b 的工藝參數所清除的全部烴殘留物所占含量約為 76% 和 100%。由外排流中的  $SiF_4$  體積所測得的，使用實施例 3b 的工藝參數所清除的矽殘留物所占含量約為 100%。通過以  $CF_4$ 、 $COF_2$  和  $CO_2$  形式清除的碳的摩爾數所

測得的，使用實施例 3b 的工藝參數所清除的碳清除物所占含量為約 72%。

這些觀測結果表明，使用足夠長的清洗時間（300-420 秒）時，用於這些測試的原位清洗配方成功地清除了矽和煙類殘留物。這些觀測結果與流出物分佈圖一致，其表明清洗結束（420 秒）後，僅有痕量（trace amount）的 HF，可忽略不記的  $CO_2$  和  $COF_2$ ，且沒有  $SiF_4$  或  $CF_4$ 。

實施例 3a. 原位 RF 輔助的  $NF_3/O_2/Ar$  遠距離電漿清洗：  
DOE 研究

用於評估用作清洗含碳殘留物的 CVD 室的組合的遠距離和原位  $NF_3/O_2/Ar$  電漿的工藝條件簡述在表 XII 中。依次完成整個四十九次沉積和五十二次清洗。研究得到的工藝參數範圍如下： $NF_3$  流速（400-1600 sccm）， $O_2:NF_3$  比（2.0-4.0），壓力（1.75-2.50 托），RF 電源（750-1750W）。所有清洗採用遠距離電漿源（即，氬氣源開啟）與保持在 CVD 室中（即，採用 750-1750W 的 RF 電源）的電漿組合。

引入氬氣且使該室的壓力穩定之後，通過將電源作用於氬氣電漿源而產生遠距離電漿。一旦該氬氣電漿穩定了，在保持該電漿能量的同時引入含有  $NF_3$  和  $O_2$  的處理氣體。一旦遠距離  $NF_3/O_2/Ar$  電漿穩定（15 秒），就將 RF 電源作用於噴嘴電極，從而在 CVD 室內產生電漿（即，原位電漿）。然後使用遠距離和原位  $NF_3/Ar$  電漿組合清洗該室 320-420 秒。在表 XII 中簡述的每個工藝條件接下來進行下述條件的輔助（過蝕刻）清洗： $NF_3 = 400$  sccm， $O_2 = 1600$

sccm，Ar = 500 sccm，壓力 = 2.0 托，氫氣源 = 開啟，RF 電源 = 1000 W，時間 = 60-180 s。該過蝕刻清洗的目的在於，在每個表 XII 所簡述的試驗性處理之後，清除任何殘留的碳殘留物。

參考表 XII，完成沉積/清洗循環之後，目測 CVD 室內部。儘管是大量的沉積和 PDEMS 化學用量（190 克），然而在 CVD 室表面僅看見極少的碳殘留物。噴嘴已完全清除了任何的 CVD 殘留物。室壁是幾乎完全清洗乾淨，僅看見可以忽略不記的褐色浮水印殘留物。節流閥口的環周圍有極小的斑狀褐色/黃色殘留物。噴嘴沒有電漿損傷的痕跡，且所有電漿是穩定的。

實施例 3a 證明組合的遠距離和原位  $NF_3/O_2/Ar$  電漿在清洗含有碳、矽、氟、和氫的聚合性殘留物的 CVD 室時是有效的。

表 XII. 原位 RF 輔助的  $NF_3/O_2/Ar$  遠距離電漿清洗

運 行	清洗時 間(s)	Ar (sccm)	壓力 (托)	$NF_3$ 流速 (sccm)	$O_2$ 流速 (sccm)	$O_2/NF_3$ 比	RF (W)	氬氣 源	電漿穩 定性
1	420	500	2.0	400	1600.0	4.0	1250.0	開	穩定
2	420	500	2.0	400.	1600.0	4.0	1250.0	開	穩定
3	420	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	1250.0	開	穩定
4	420	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	1250.0	開	穩定
5	420	500	2.5	200.0	400.0	2.0	1750.0	開	穩定
6	420	500	2.5	200.0	400.0	2.0	750.0	開	穩定
8	420	500	1.5	200.0	800.0	4.0	1750.0	開	穩定
9	420	500	1.5	200.0	400.0	2.0	1750.0	開	穩定
10	420	500	2.0	300.0	900.0	3.0	1250.0	開	穩定
11	420	500	2.5	300.0	900.0	3.0	1250.0	開	穩定
12	420	500	2.5	400.0	800.0	2.0	750.0	開	穩定
13	420	500	1.5	200.0	400.0	2.0	750.0	開	穩定
14	420	500	2.0	300.0	900.0	3.0	750.0	開	穩定
15	420	500	1.5	200.0	800.0	4.0	750.0	開	穩定
16	420	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	1250.0	開	穩定
17	420	500	2.5	400.0	800.0	2.0	1750.0	開	穩定
18	420	500	2.0	200.0	600.0	3.0	1250.0	開	穩定
19	420	500	1.5	400.0	1600.0	4.0	1750.0	開	穩定
20	320	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	1750.0	開	穩定
21	320	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	1250.0	開	穩定

運 行	清洗時 間(s)	Ar (sccm)	壓力 (托)	$NF_3$ 流速 (sccm)	$O_2$ 流速 (sccm)	$O_2/NF_3$ 比	RF (W)	氫氣 源	電漿穩 定性
22	320	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	1250.0	開	穩定
23	320	500	2.0	300.0	900.0	3.0	1250.0	開	穩定
24	320	500	2.0	300.0	900.0	3.0	1250.0	開	穩定
25	320	500	1.5	300.0	900.0	3.0	1250.0	開	穩定
26	320	500	2.0	400.0	1200.0	3.0	1250.0	開	穩定
27	320	500	1.5	400.0	800.0	2.0	750.0	開	穩定
28	320	500	2.0	300.0	1200.0	4.0	1250.0	開	穩定
29	320	500	1.5	400.0	800.0	2.0	1750.0	開	穩定
30	320	500	1.5	400.0	1600.0	4.0	750.0	開	穩定
31	320	500	1.5	400.0	800.0	2.0	1750.0	開	穩定
32	320	500	2.5	400.0	1600.0	4.0	1750.0	開	穩定
33	320	500	2.0	300.0	900.0	3.0	1750.0	開	穩定
34	420	500	1.6	300	900	3.0	1250	開	穩定
35	420	500	1.6	300	900	3.0	1250	開	穩定
36	420	500	1.6	300	900	3.0	1250	開	穩定
37	420	500	1.75	300	900	3.0	1250	開	穩定
38	420	500	2.5	200	800	4.0	750	開	穩定
39	420	500	2.5	300	800	4.0	1750	開	穩定
40	420	500	2	400	600	2.0	1250	開	穩定
41	420	500	2.5	200	1600	4.0	750	開	穩定
42	360	500	2.5	300	800	4.0	1750	開	穩定

運行	清洗時間(s)	Ar (sccm)	壓力 (托)	$NF_3$ 流速 (sccm)	$O_2$ 流速 (sccm)	$O_2/NF_3$ 比	RF (W)	氫氣源	電漿穩定性
43	360	500	1.75	300	1200	4.0	1250	開	穩定
44	360	500	1.75	300	1200	4.0	1250	開	穩定
45	360	500	1.75	300	1200	4.0	1250	開	穩定
46	360	500	1.75	300	1200	4.0	1250	開	穩定
47	360	500	1.75	300	1200	4.0	1250	開	穩定
48	360	500	1.75	300	1200	4.0	1250	開	穩定
49	360	500	1.75	300	1200	4.0	1250	開	穩定
50	360	500	2.00	400	1600	4.0	1250	開	穩定
51	360	500	2.00	400	1600	4.0	1250	開	穩定
52	360	500	2.00	400	1600	4.0	1250	開	穩定
53	360	500	2.00	400	1600	4.0	1250	開	穩定
54	360	500	2.00	400	1600	4.0	1250	開	穩定

實施例 3b. 原位 RF 輔助的  $NF_3/O_2/Ar$  遠距離電漿清洗用於證明用作清洗含碳殘留物的 CVD 室的原位 RF 輔助的  $NF_3/O_2/Ar$  遠距離電漿的效果的工藝條件如下： $NF_3$  流速 = 400sccm， $O_2:NF_3$  比 = 4.0，氫流速 = 500sccm，壓力 = 2.0 托，氫氣源開啟，RF 電源 = 1250W。通過依次完成二十(20)次沉積/清洗(表 II)來評估優選實施例。所有清洗採用遠距離電漿源(即，氫氣源開啟)與保持在 CVD 室中(即，採用 1250W 的 RF 電源)的原位電漿源組合。

引入氫氣且使該室的壓力穩定在 2.0 托之後，通過將電源作用於氫氣電漿源而產生遠距離電漿。一旦該氫氣電漿穩定了，在保持該電漿能量同時引入  $NF_3$  (400sccm) 和  $O_2$  (1600sccm)。一旦遠距離  $NF_3/O_2/Ar$  電漿穩定 (15 秒)，就將 RF 電源作用於噴嘴電極，在 CVD 室內產生電漿 (即，原位電漿)。然後使用組合的遠距離和原位  $NF_3/Ar$  電漿清洗該室 360 秒。接下來的沉積和優選的室清洗配方沒有過蝕刻清洗。

表 XIII. 原位 RF 輔助的  $NF_3/O_2/Ar$  遠距離電漿清洗

運行	清洗時間(s)	Ar (sccm)	壓力 (托)	$NF_3$ 流速 (sccm)	$O_2$ 流速 (sccm)	$O_2/NF_3$ 比	RF (W)	氫氣源	電漿穩定性
1	420	500	2.0	400	1600.0	4.0	1250.0	開	穩定
2	420	500	2.0	400.	1600.0	4.0	1250.0	開	穩定
3	420	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	1250.0	開	穩定
4	420	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	1250.0	開	穩定
5	420	500	2.5	200.0	400.0	2.0	1750.0	開	穩定
6	420	500	2.5	200.0	400.0	2.0	750.0	開	穩定
8	420	500	1.5	200.0	800.0	4.0	1750.0	開	穩定
9	420	500	1.5	200.0	400.0	2.0	1750.0	開	穩定
10	420	500	2.0	300.0	900.0	3.0	1250.0	開	穩定
11	420	500	2.5	300.0	900.0	3.0	1250.0	開	穩定
12	420	500	2.5	400.0	800.0	2.0	750.0	開	穩定
13	420	500	1.5	200.0	400.0	2.0	750.0	開	穩定
14	420	500	2.0	300.0	900.0	3.0	750.0	開	穩定
15	420	500	1.5	200.0	800.0	4.0	750.0	開	穩定
16	420	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	1250.0	開	穩定
17	420	500	2.5	400.0	800.0	2.0	1750.0	開	穩定
18	420	500	2.0	200.0	600.0	3.0	1250.0	開	穩定
19	420	500	1.5	400.0	1600.0	4.0	1750.0	開	穩定
20	320	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	1750.0	開	穩定
21	320	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	1250.0	開	穩定

22	320	500	2.0	400.0	1600.0	4.0	1250.0	開	穩定
----	-----	-----	-----	-------	--------	-----	--------	---	----

在示例性室清洗工藝(運行#20)期間的 QMS 和 FTIR 分佈圖分別如圖 6a 和 6b 所示。室清洗的副產物為  $\text{SiF}_4$ ， $\text{CF}_4$ ， $\text{F}_2$ ， $\text{HF}$ ， $\text{COF}_2$  和  $\text{CO}_2$ 。這些測量表明 CVD 殘留物中的矽成分以  $\text{SiF}_4$  的形態除去，而碳成分主要以  $\text{CO}_2$ ， $\text{COF}_2$ ，和  $\text{CF}_4$  的形態揮發。碳殘留物也包括相當多的氫成分且其與氟氣反應生成  $\text{HF}$ 。大部分的矽轉化為  $\text{SiF}_4$ ，而大部分的煙殘留物轉化為  $\text{CO}_2$ ， $\text{COF}_2$ ， $\text{CF}_4$ ，和  $\text{HF}$ 。大量的  $\text{F}_2$  通過遠距離  $\text{NF}_3$  電漿所產生的 F 原子的重新化合而產生。

引入  $\text{NF}_3$  和  $\text{O}_2$  之後，所有副產物的濃度都有急劇的增長： $\text{SiF}_4$ ， $\text{CF}_4$ ， $\text{CO}_2$ ， $\text{COF}_2$ ，和  $\text{HF}$  (圖 6a 和 6b)。清洗開始後大約 10 秒時  $\text{CF}_4$  副產物的濃度達到最大值，而其他副產物 ( $\text{CO}_2$ ， $\text{SiF}_4$ ，和  $\text{HF}$ ) 的濃度在引著原位電漿之後大約 45-60 秒時達到最大值。在引著原位電漿之後大約 240-300 秒分佈曲線達到它們的穩定態值，由此表明蝕刻完全且室壁已清除了 CVD 殘留物。 $\text{SiF}_4$ ， $\text{CF}_4$ ， $\text{CO}_2$ ， $\text{COF}_2$ ，和  $\text{HF}$  的分佈圖都表明大約 240 秒之後清洗完全，而且再曝露於組合的  $\text{NF}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$  電漿是不必要的。事實上，對於每個實施例 3b 的 20 室清洗而言包括相當大的過蝕刻。

參考表 II，完成沉積/清洗循環之後，目測 CVD 室內部。儘管是大量的沉積和 PDEMS 化學用量，然而 CVD 室表面還是原樣的。噴嘴，室壁，和節流閥口已完全清除了任何的 CVD 殘留物。噴嘴沒有電漿損傷的痕跡，且所有電

漿是穩定的。這些觀測結果與通過外排流中的  $CO_2$ , HF 和  $SiF_4$  的體積所測得的清除的煙和矽殘留物的總含量一致。參考表 IV, 通過以  $CF_4$ ,  $COF_2$  和  $CO_2$  形式清除的碳的摩爾數所測得的, 用組合的遠距離和原位電漿配方清除的碳是最多的。

實施例 3b 證明組合的遠距離和原位  $NF_3/O_2/Ar$  電漿在清洗含有碳、矽、氟、和氫的聚合性殘留物的 CVD 室時是有效的。

### 圖式簡單說明

圖 1 提供了由傅立葉轉換紅外 (FTIR) 光譜儀記錄的, 在 2.5 托壓力下執行的  $NF_3/Ar$  遠距離 (remote) (無氧) 電漿清洗期間所流出的物質濃度的曲線圖。

圖 2a 是由四級質譜儀 (QMS) 記錄的, 在 2.5 托壓力和  $O_2/NF_3$  比 = 4.0 條件下執行的  $NF_3/O_2/Ar$  遠距離電漿清洗期間所流出的物質濃度的曲線圖。

圖 2b 是由傅立葉轉換紅外 (FTIR) 光譜儀記錄的, 在 2.5 托壓力和  $O_2/NF_3$  比 = 4.0 條件下執行的  $NF_3/O_2/Ar$  遠距離電漿清洗期間所流出的物質濃度的曲線圖。

圖 3a 是由四級質譜儀 (QMS) 記錄的, 在 2.5 托壓力下執行的  $NF_3/Ar$  (無氧) 遠距離電漿清洗和 RF (原位) 電源 (power) 輔助期間所流出的物質濃度的曲線圖。

圖 3b 是由傅立葉轉換紅外 (FTIR) 光譜儀記錄的, 在 2.5 托壓力下執行的  $NF_3/Ar$  (無氧) 遠距離電漿清洗和 RF (原位) 電源輔助期間所流出的物質濃度的曲線圖。

圖 4a 是由四級質譜儀 (QMS) 記錄的，在 2.0 托壓力和  $O_2/NF_3$  比 = 3.0 條件下執行的  $NF_3/O_2/He$  原位電漿清洗期間所流出的物質濃度的曲線圖。

圖 4b 是由傅立葉轉換紅外 (FTIR) 光譜儀記錄的，在 2.0 托壓力和  $O_2/NF_3$  比 = 3.0 條件下執行的  $NF_3/O_2/He$  原位電漿清洗期間所流出的物質濃度的曲線圖。

圖 5a 顯示了 750sccm 氬流速下作為  $O_2/NF_3$  比和室壓的函數的  $CO_2$  流出量。

圖 5b 顯示了 2.5 托室壓力下作為  $O_2/NF_3$  比和氬流速的函數的  $CO_2$  流出量。

圖 5c 顯示了 750sccm 氬流速下作為  $O_2/NF_3$  比和室壓的函數的  $SiF_4$  流出量。

圖 5d 顯示了 2.5 托室壓力下作為  $O_2/NF_3$  比和氬流速的函數的  $SiF_4$  流出量。

圖 5e 是由四級質譜儀 (QMS) 記錄的，在 2.0 托壓力和  $O_2/NF_3$  比 = 4.0 條件下執行的  $NF_3/O_2/He$  原位電漿清洗期間所流出的物質濃度的曲線圖。

圖 5f 是由傅立葉轉換紅外 (FTIR) 光譜儀記錄的，在 2.0 托壓力和  $O_2/NF_3$  比 = 4.0 條件下執行的  $NF_3/O_2/He$  原位電漿清洗期間所流出的物質濃度的曲線圖。

圖 5g 顯示了 750sccm 氬流速下作為  $O_2/NF_3$  比和室壓的函數的  $CO_2$  流出量。

圖 5h 顯示了 2.5 托室壓力下作為  $O_2/NF_3$  比和氬流速的函數的  $CO_2$  流出量。

圖 5i 顯示了 750sccm 氬流速下作為  $O_2/NF_3$  比和室壓的函數的  $SiF_4$  流出量。

圖 5j 顯示了 2.5 托室壓力下作為  $O_2/NF_3$  比和氬流速的函數的  $SiF_4$  流出量。

圖 5k 是由四級質譜儀 (QMS) 記錄的，在 2.0 托壓力和  $O_2/NF_3$  比 = 4.0 條件下執行的  $NF_3/O_2/Ar$  原位電漿清洗期間所流出的物質濃度的曲線圖。

圖 5l 是由傅立葉轉換紅外 (FTIR) 光譜儀記錄的，在 2.0 托壓力和  $O_2/NF_3$  比 = 4.0 條件下執行的  $NF_3/O_2/Ar$  原位電漿清洗期間所流出的物質濃度的曲線圖。

圖 6a 是由四級質譜儀 (QMS) 記錄的，在 2.0 托壓力和  $O_2/NF_3$  比 = 4.0 條件下執行的  $NF_3/O_2/Ar$  遠距離電漿清洗期間所流出的物質濃度的曲線圖。

圖 6b 是由傅立葉轉換紅外 (FTIR) 光譜儀記錄的，在 2.0 托壓力和  $O_2/NF_3$  比 = 4.0 條件下執行的  $NF_3/O_2/Ar$  遠距離電漿清洗期間所流出的物質濃度的曲線圖。

## 五、中文發明摘要：

這裏描述了一種用於從基材清除含碳殘留物的工藝。一方面，提供一種用於從基材表面的至少一部分清除含碳殘留物的工藝，包括：提供一種包括氧氣源，氟氣源，和任選的添加氣體的處理氣體，其中該處理氣體所含的氧氣與氟氣的摩爾比範圍從大約 1 至大約 10；使用至少一種能量源啟動該處理氣體，從而提供反應性物質；以及使該基材表面與該反應性物質接觸，從而揮發並從該表面清除含碳殘留物。

## 六、英文發明摘要：

A process for removing carbon-containing residues from a substrate is described herein. In one aspect, there is provided a process for removing carbon-containing residue from at least a portion of a surface of a substrate comprising: providing a process gas comprising an oxygen source, a fluorine source, an and optionally additive gas wherein the molar ratio of oxygen to fluorine contained within the process gas ranges from about 1 to about 10; activating the process gas using at least one energy source to provide reactive species; and contacting the surface of the substrate with the reactive species to volatilize and remove the carbon-containing residue from the surface.

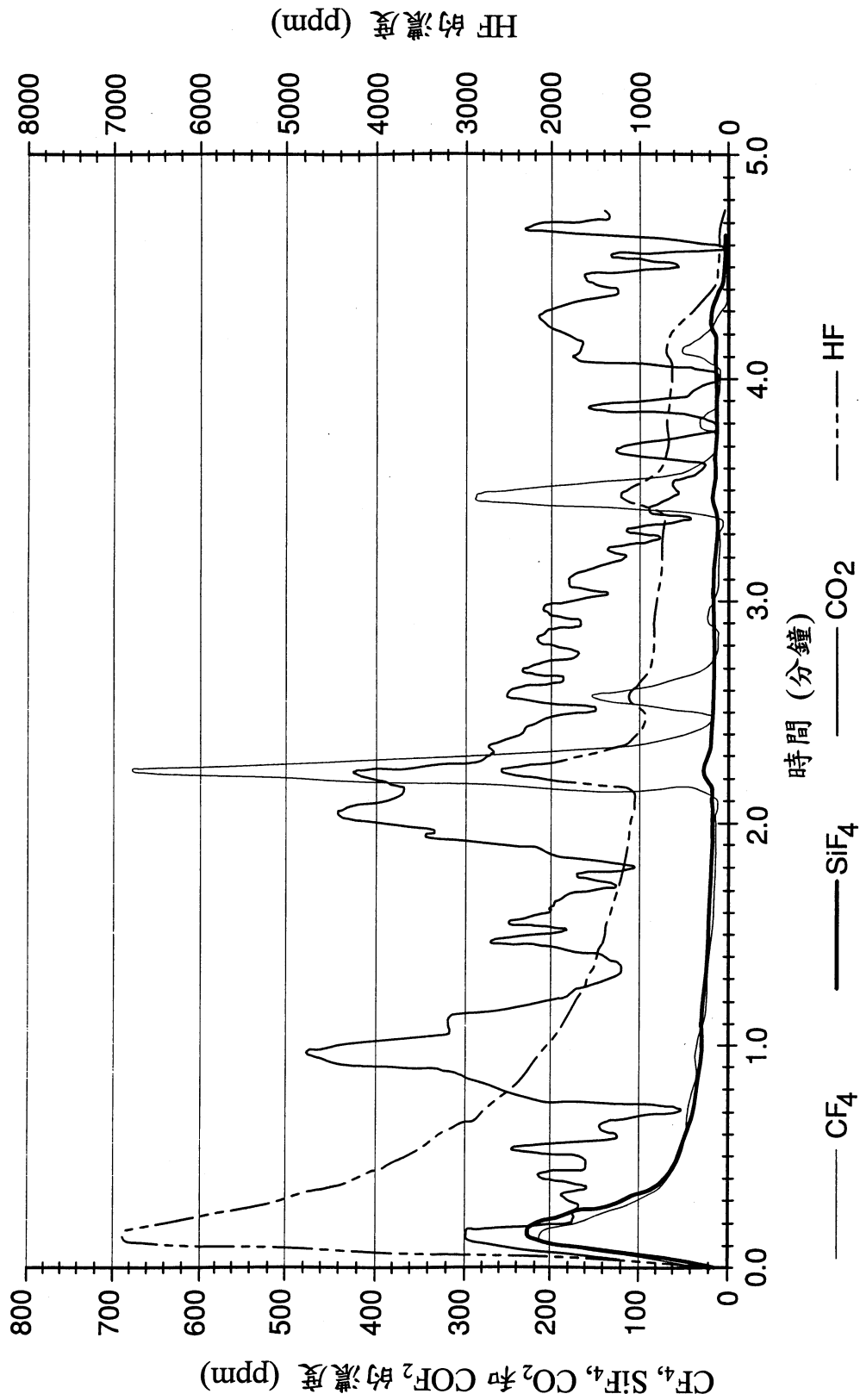


圖 1

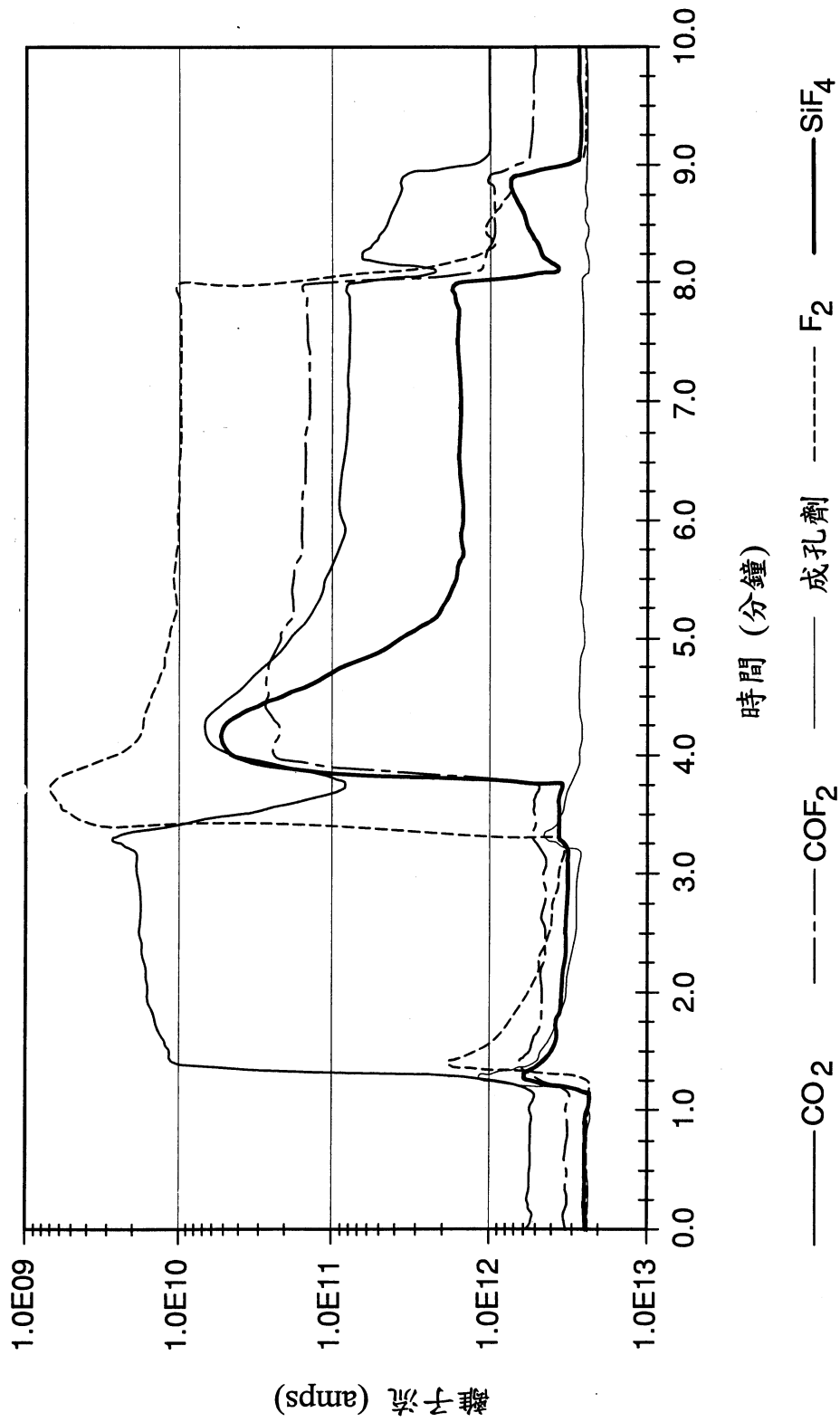


圖 2a

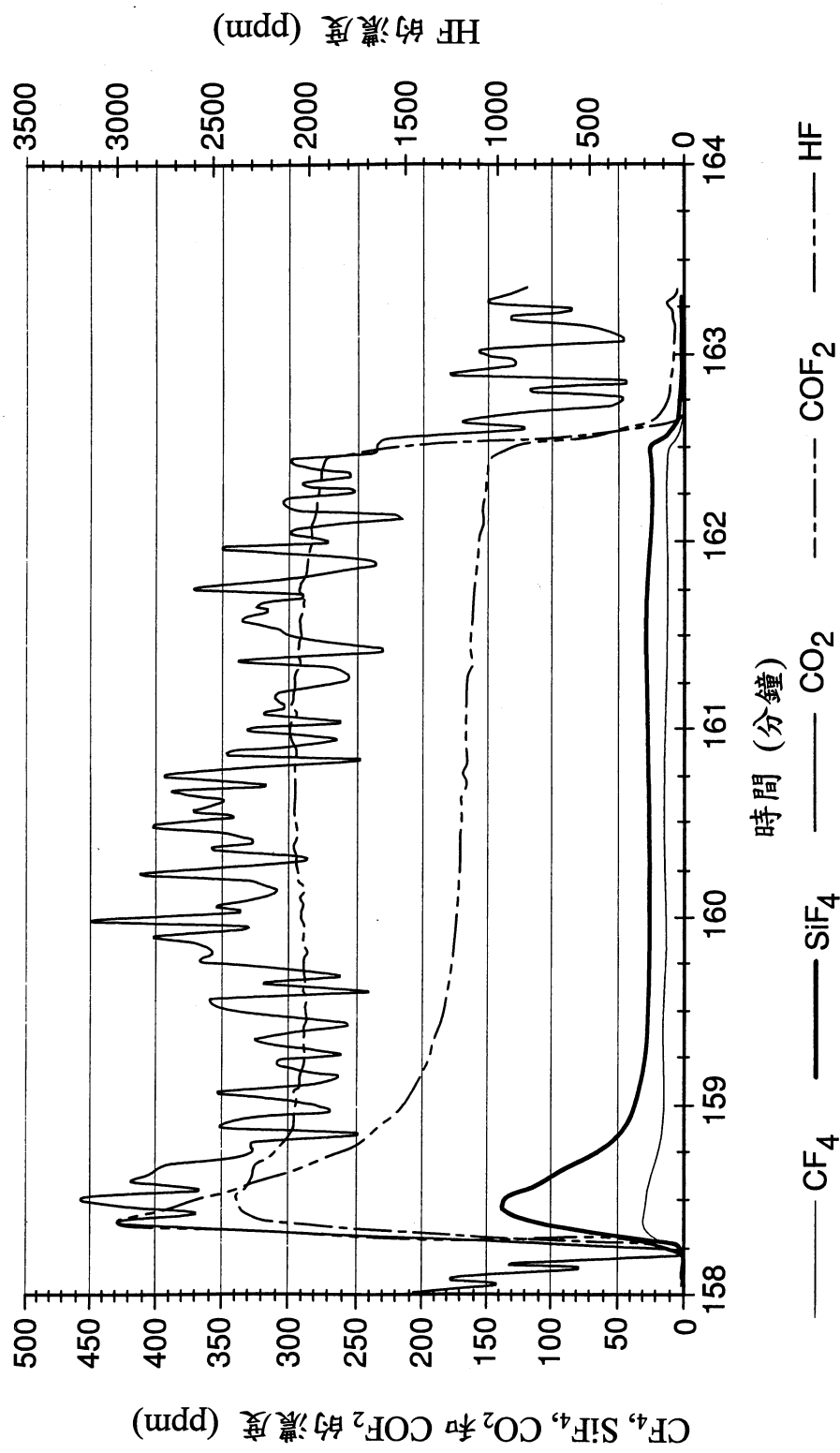


圖 2b

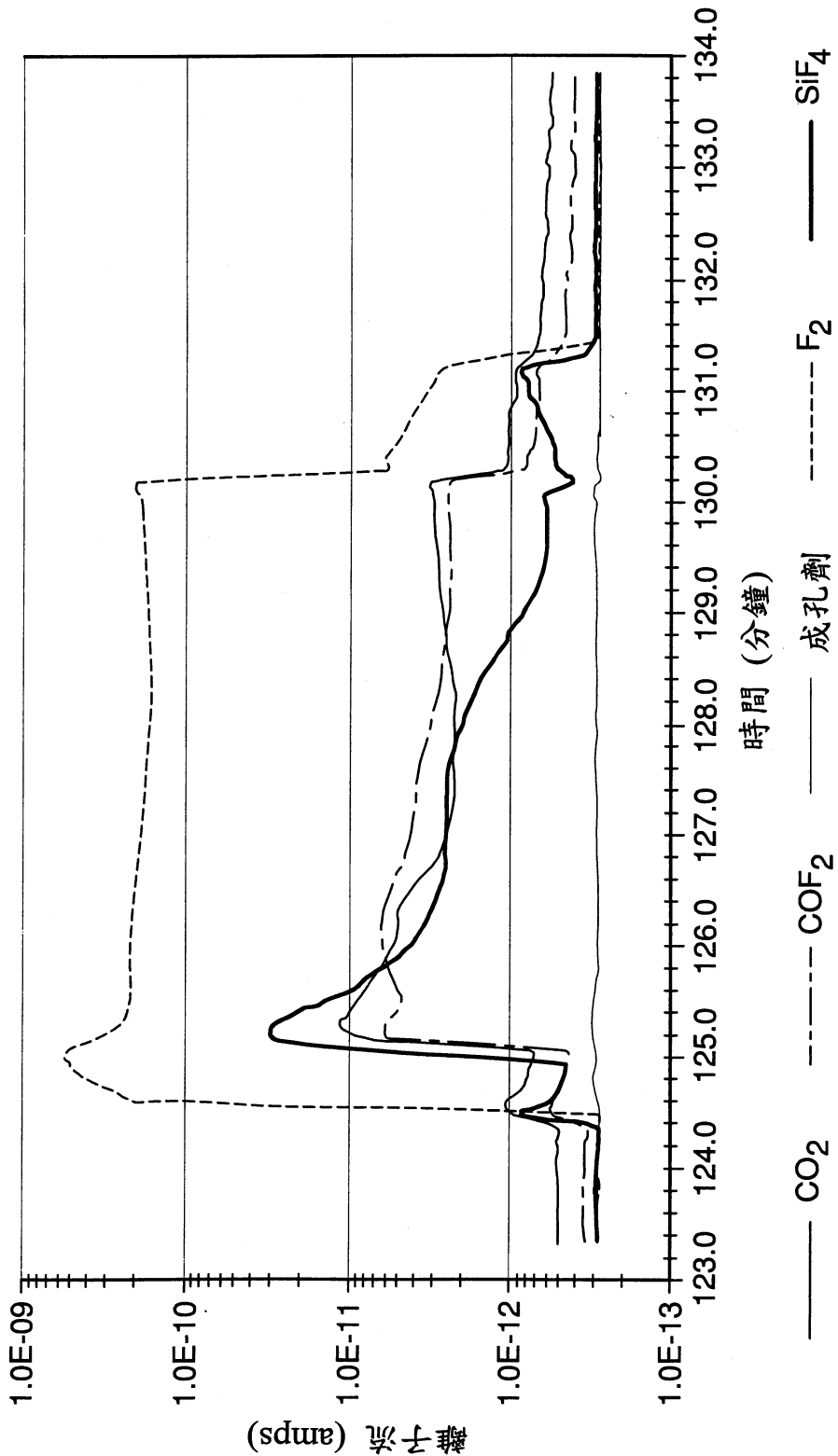


圖 3a

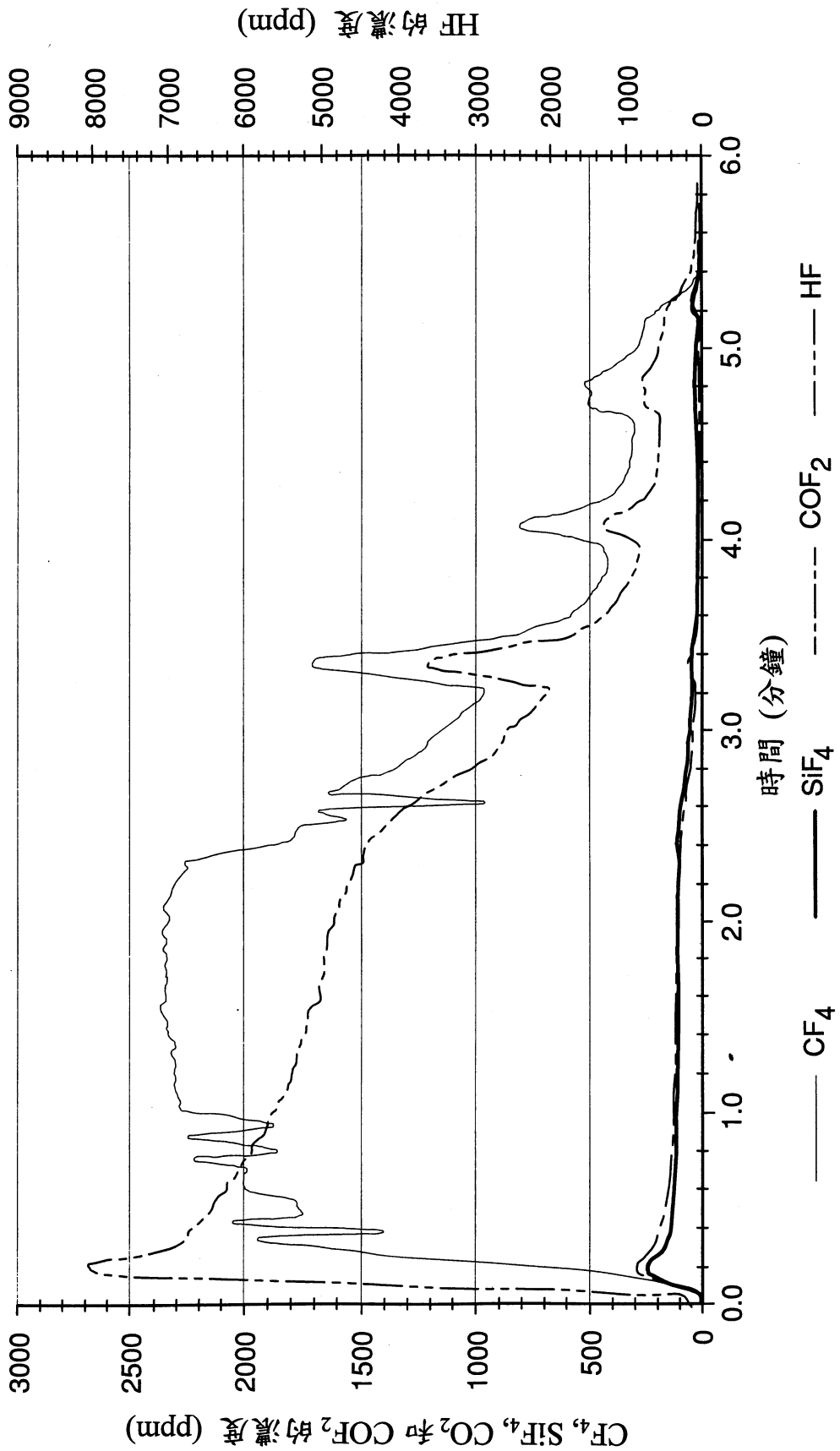


圖 3b

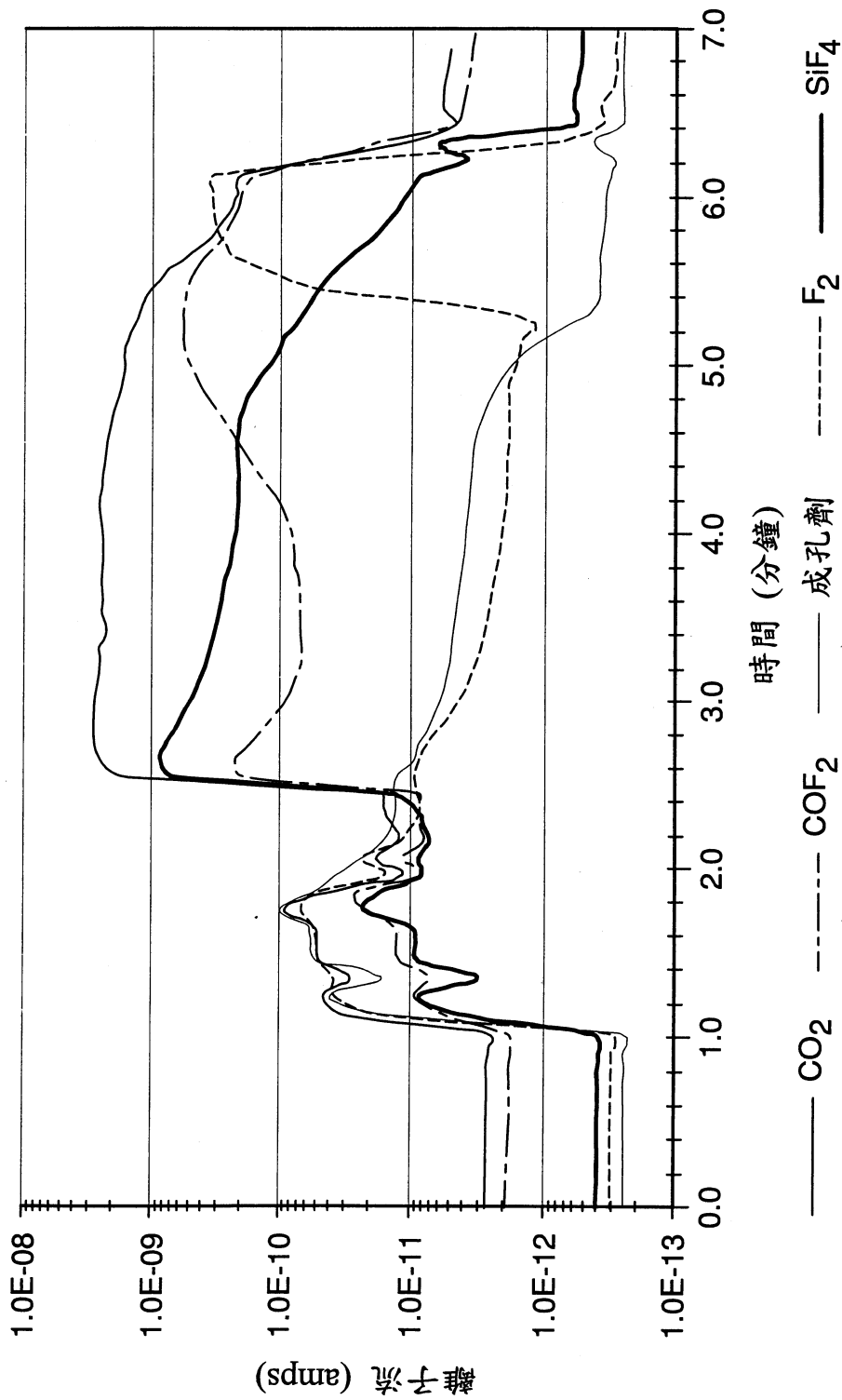


圖 4a

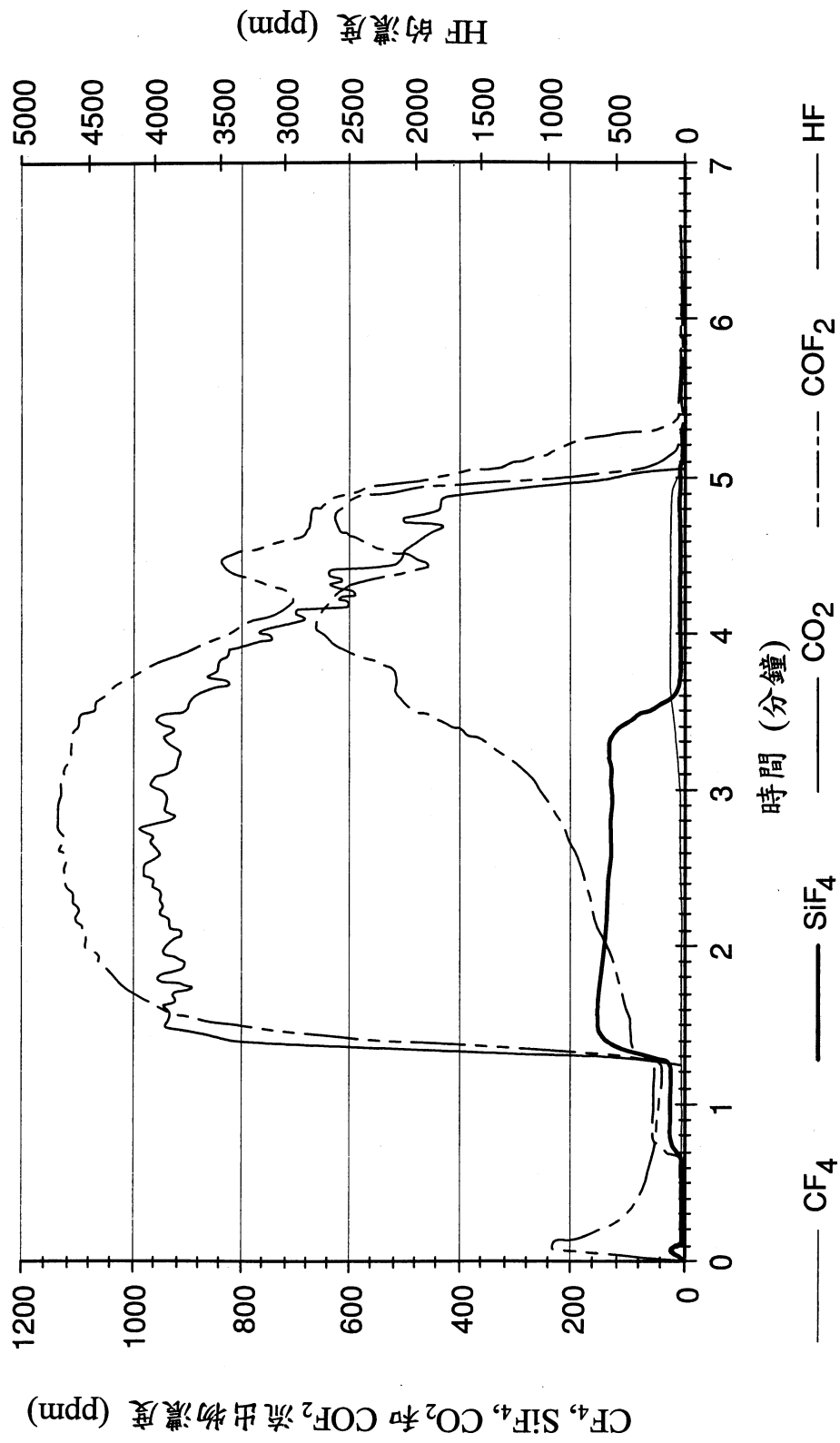


圖 4b

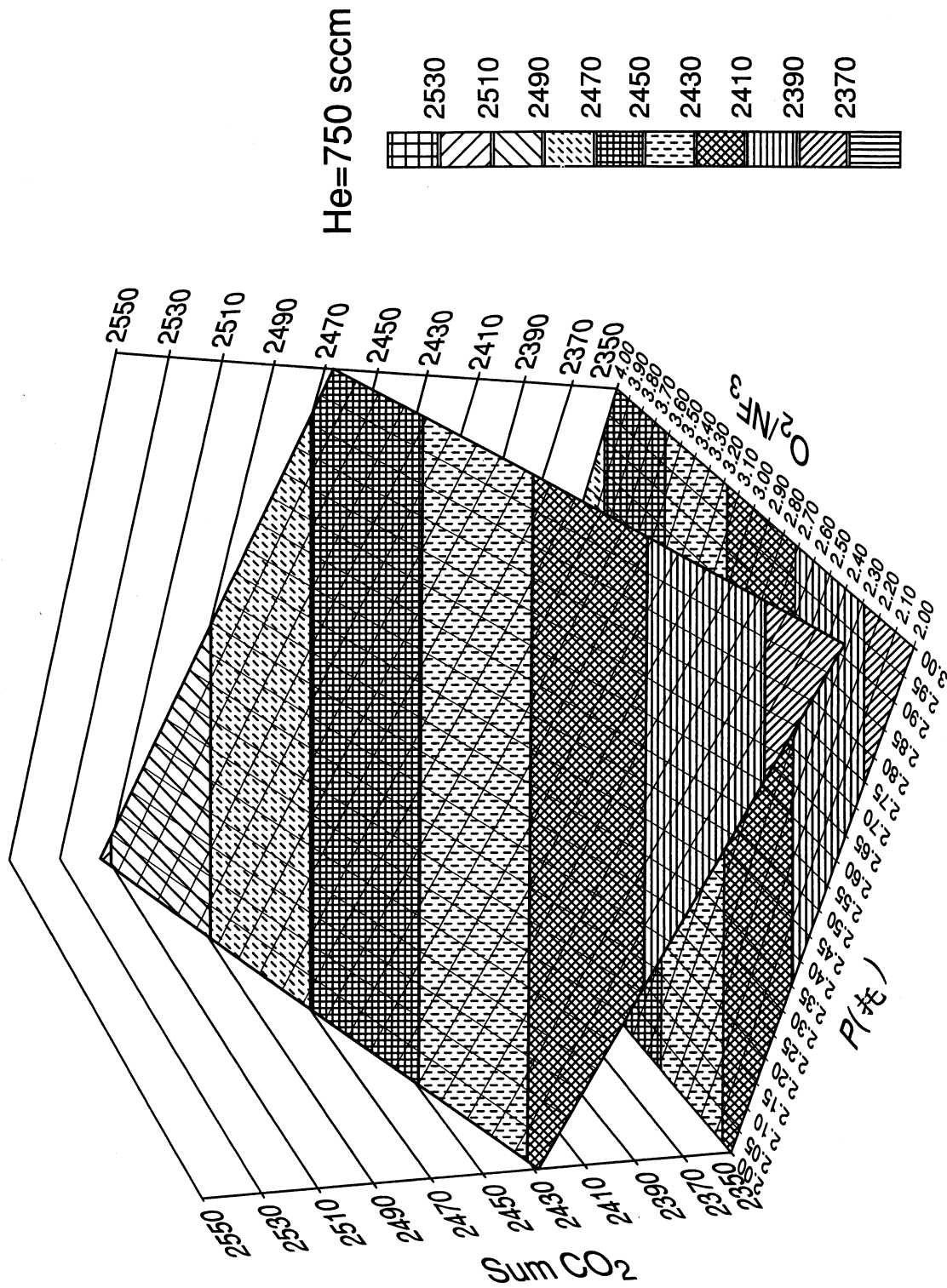


圖 5a

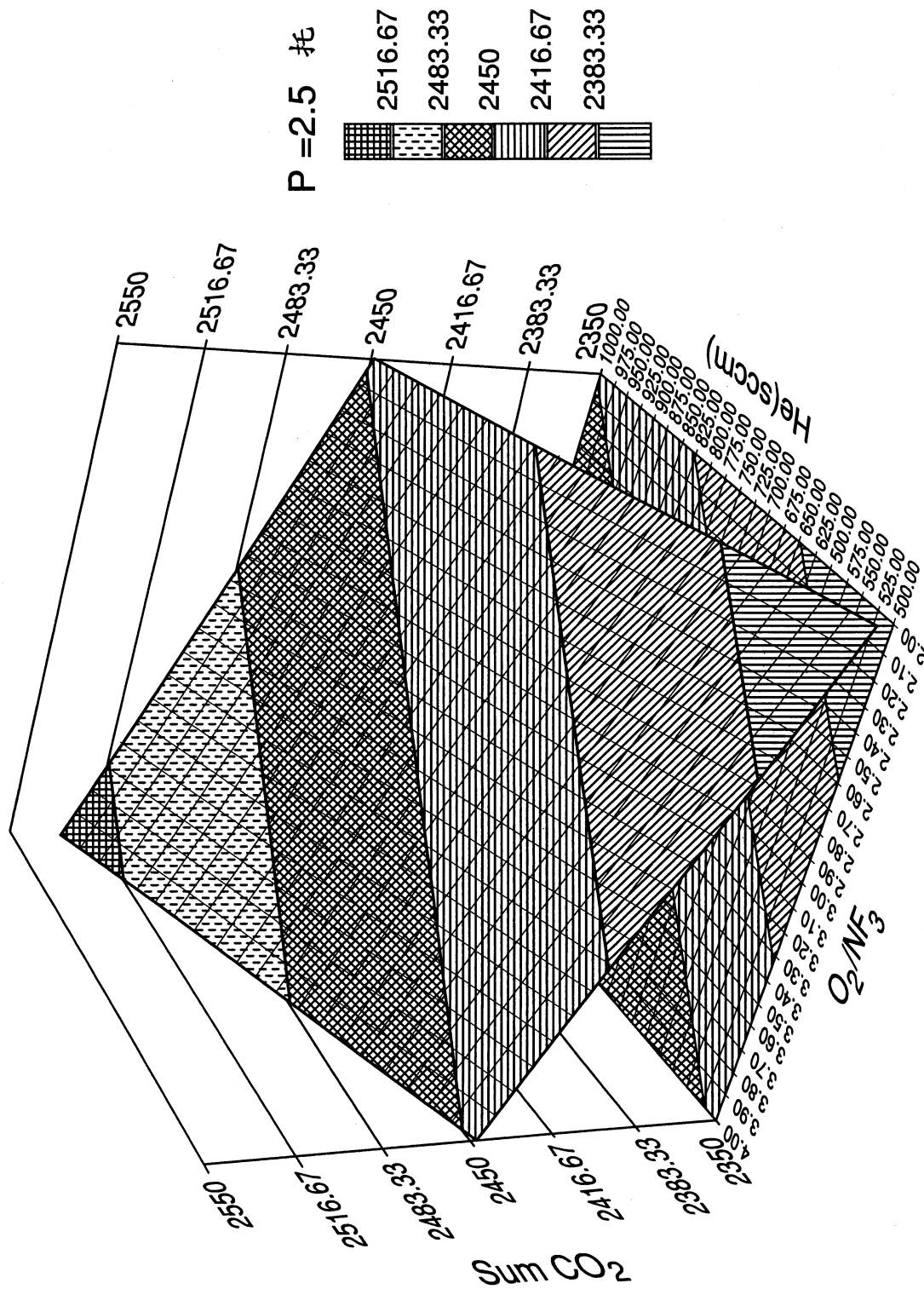


圖 5b

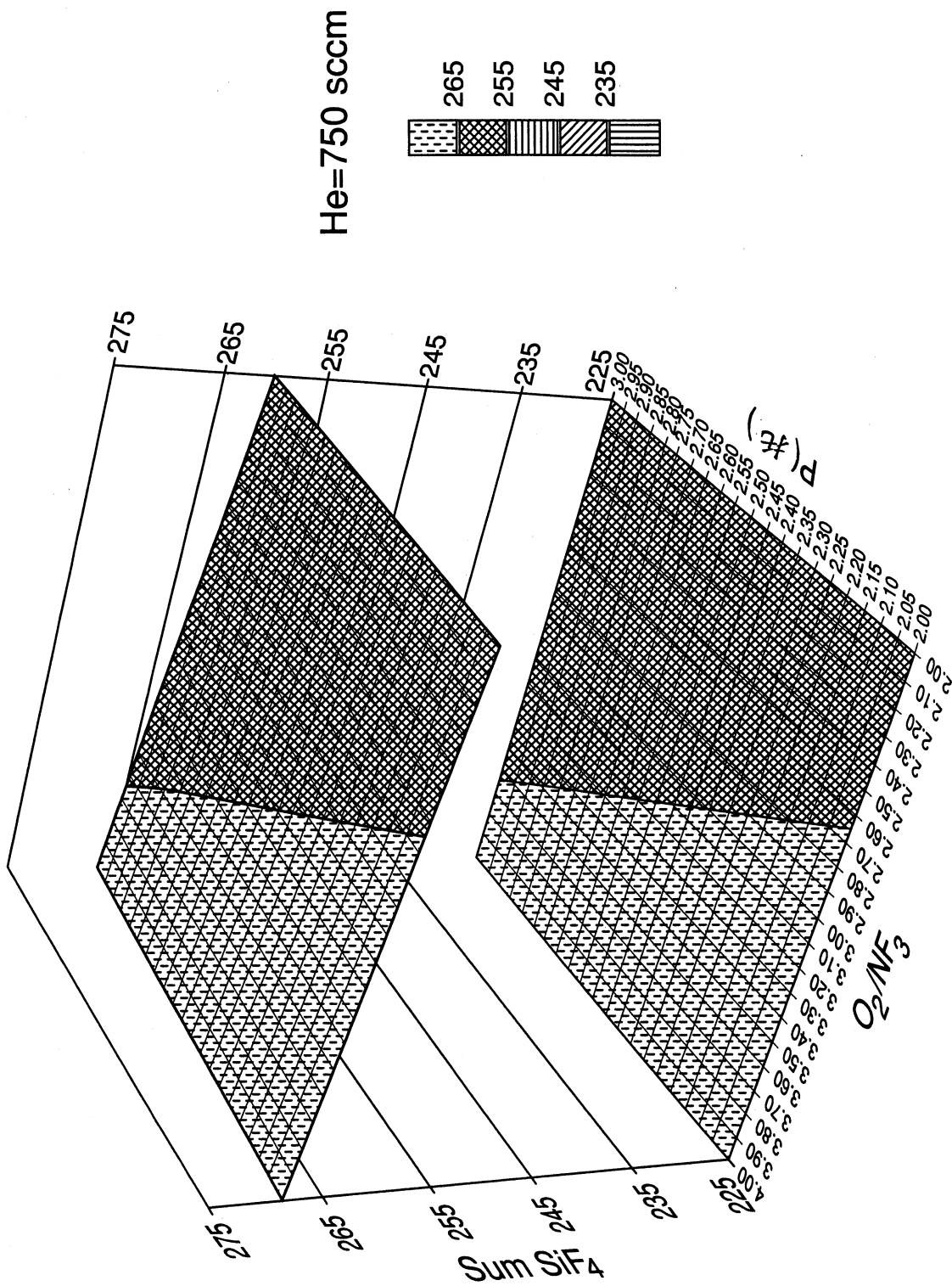


圖 5c

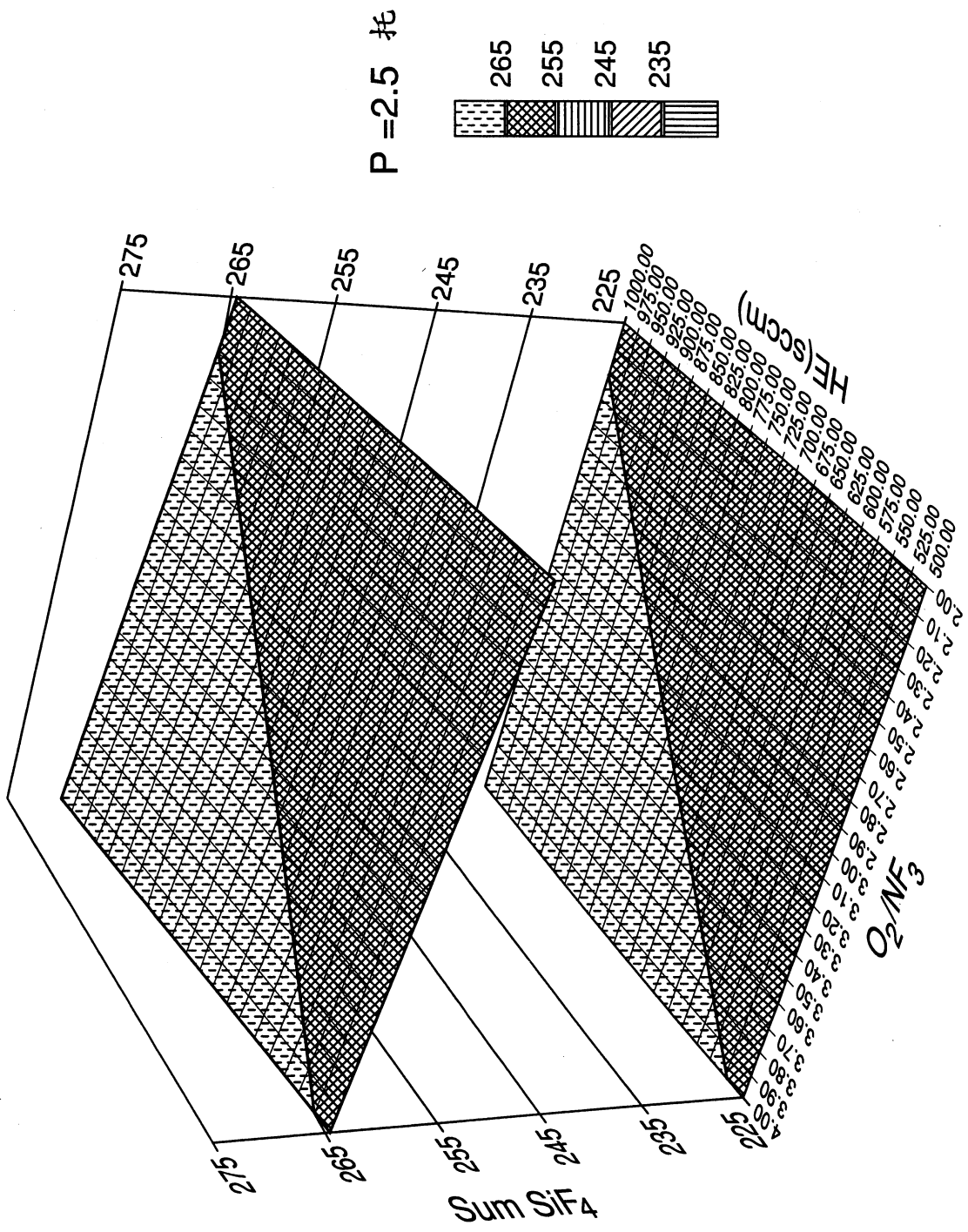


圖 5d

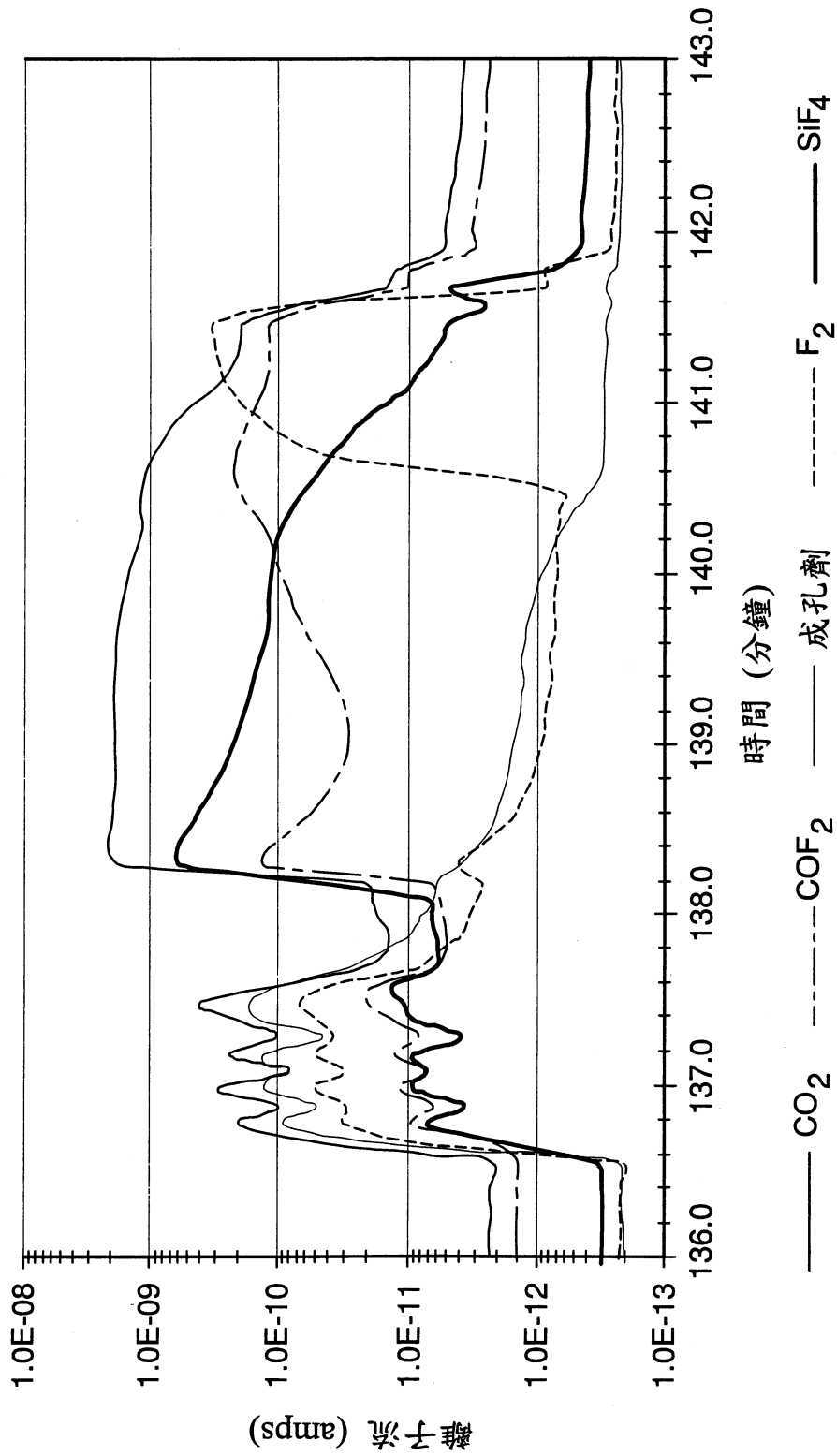


圖 5e

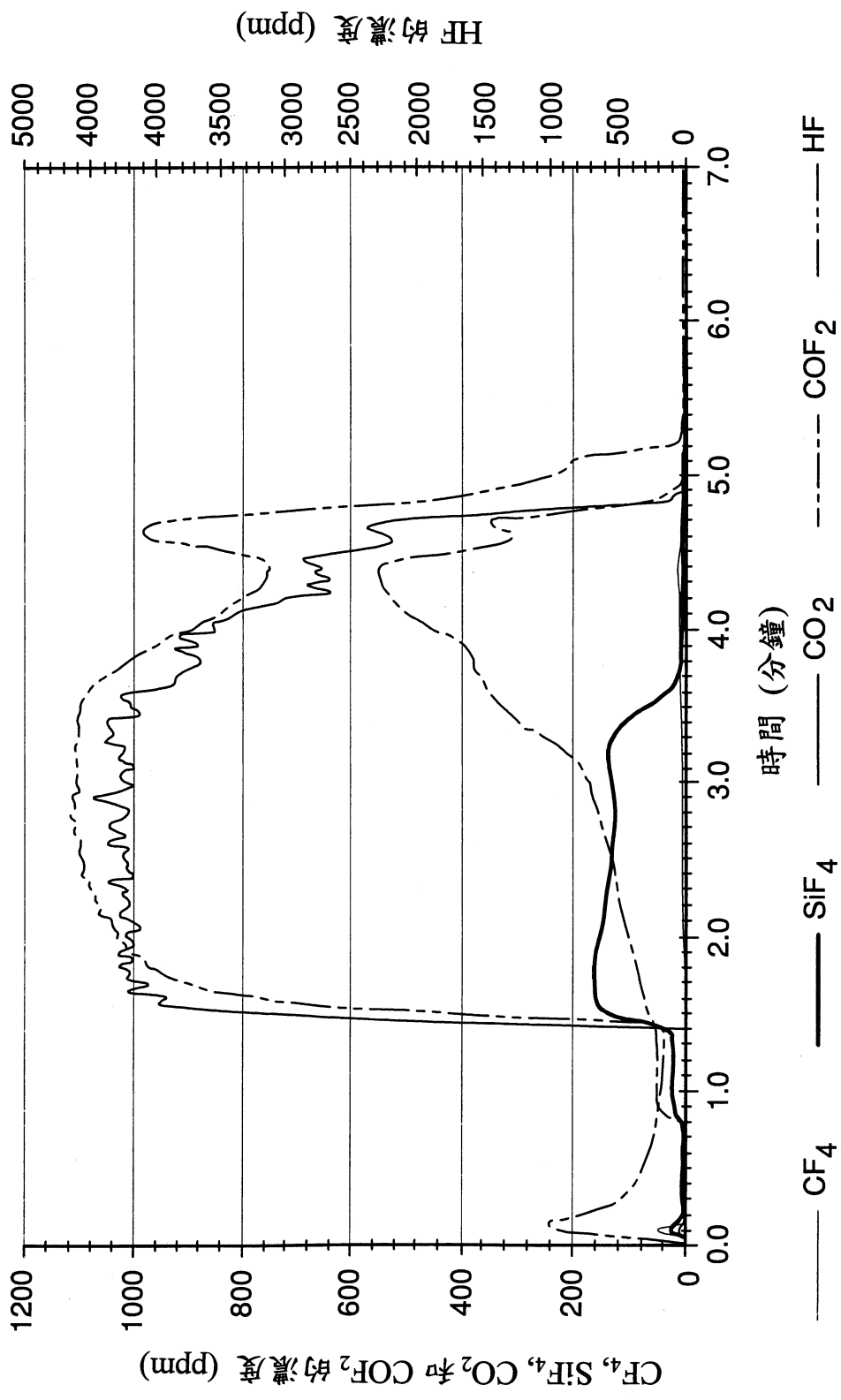


圖 5f

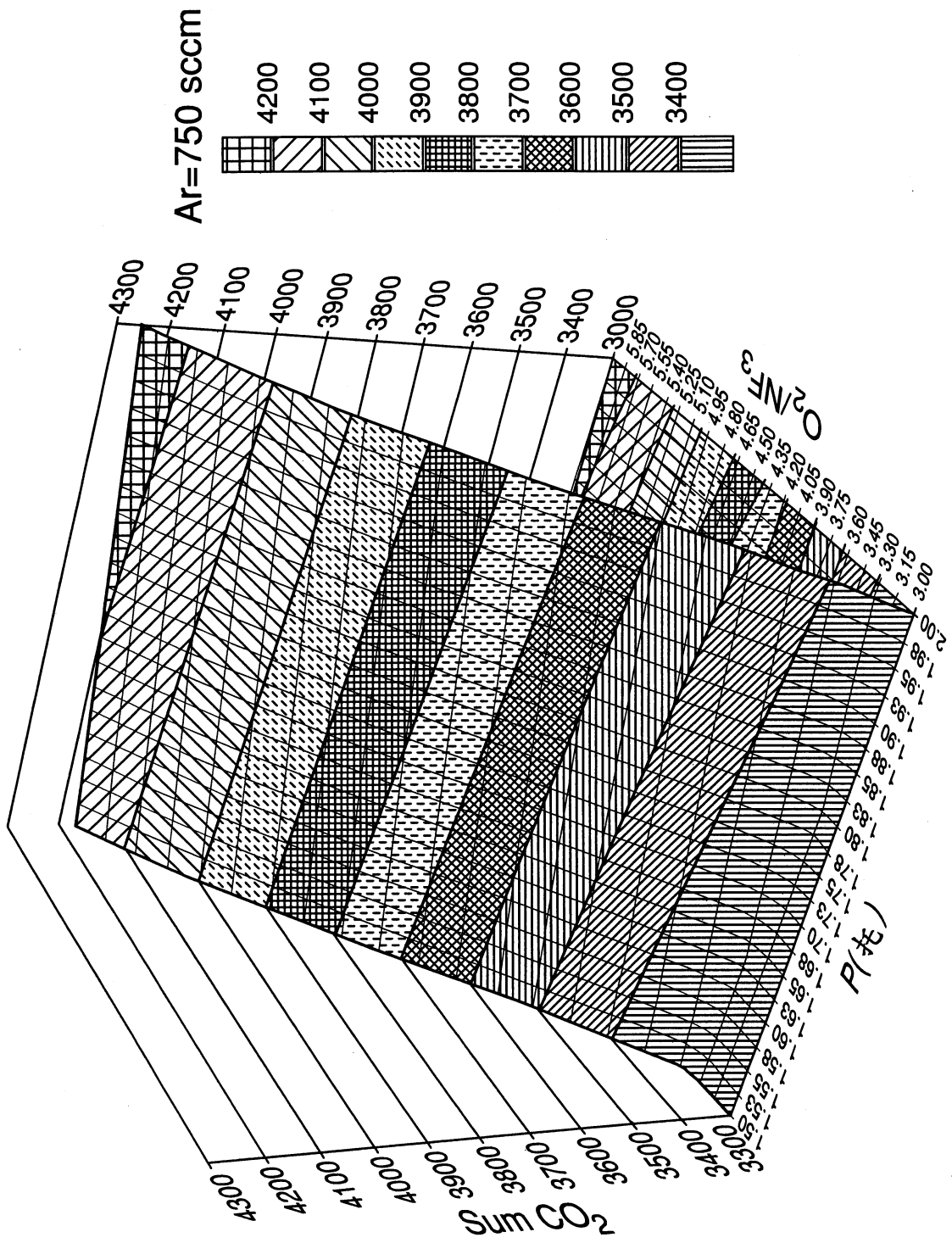


圖 5g

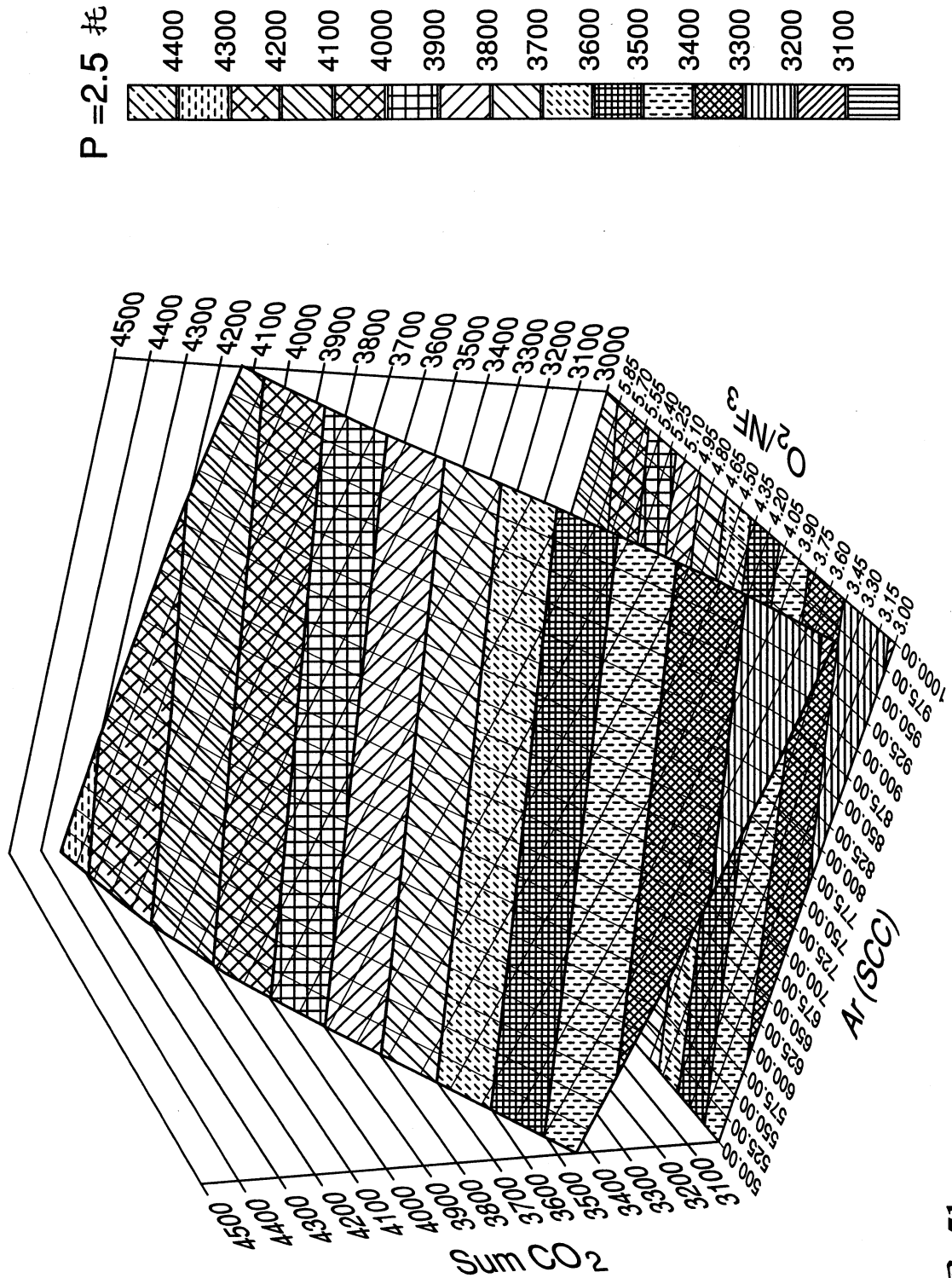


圖 5h

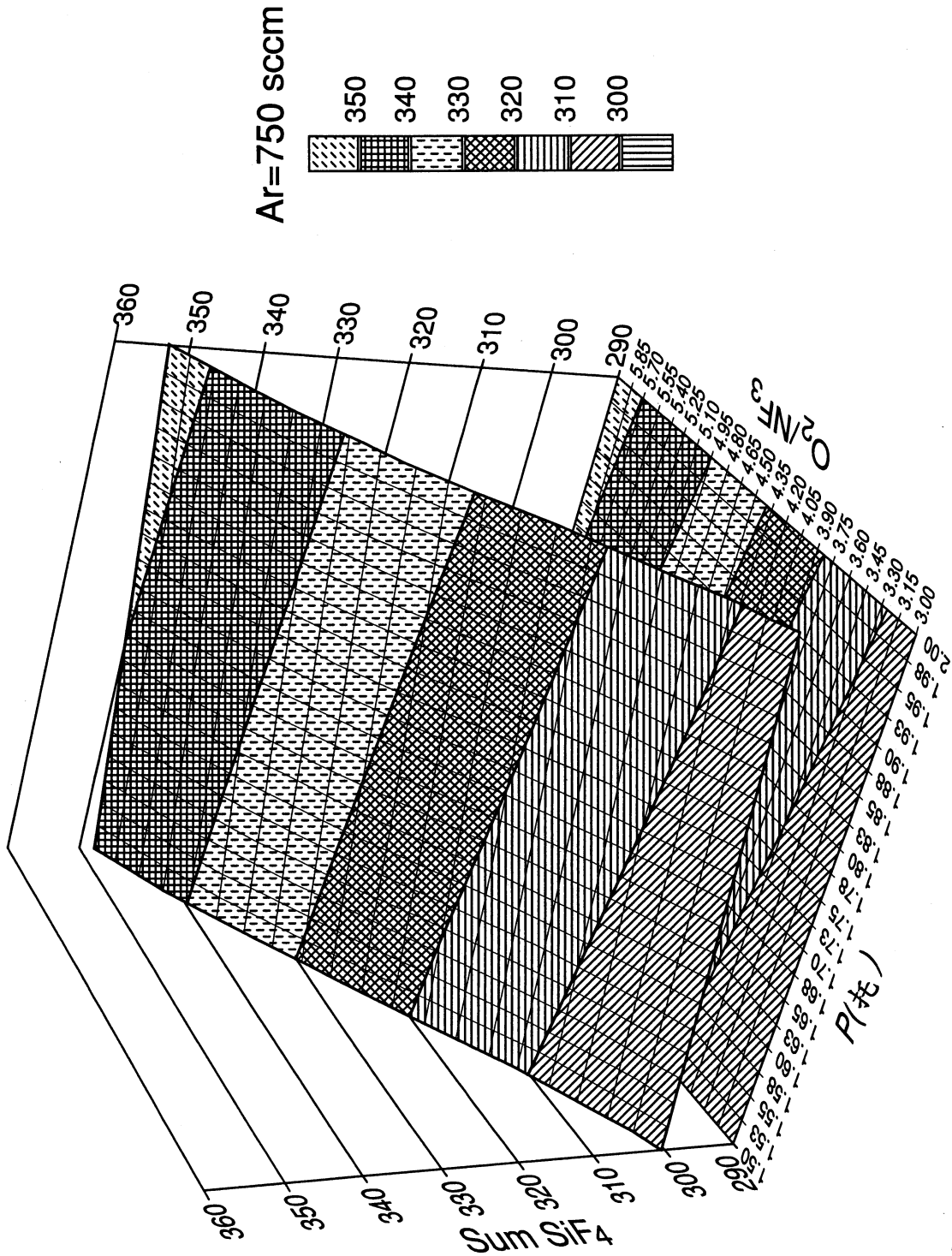


圖 5i

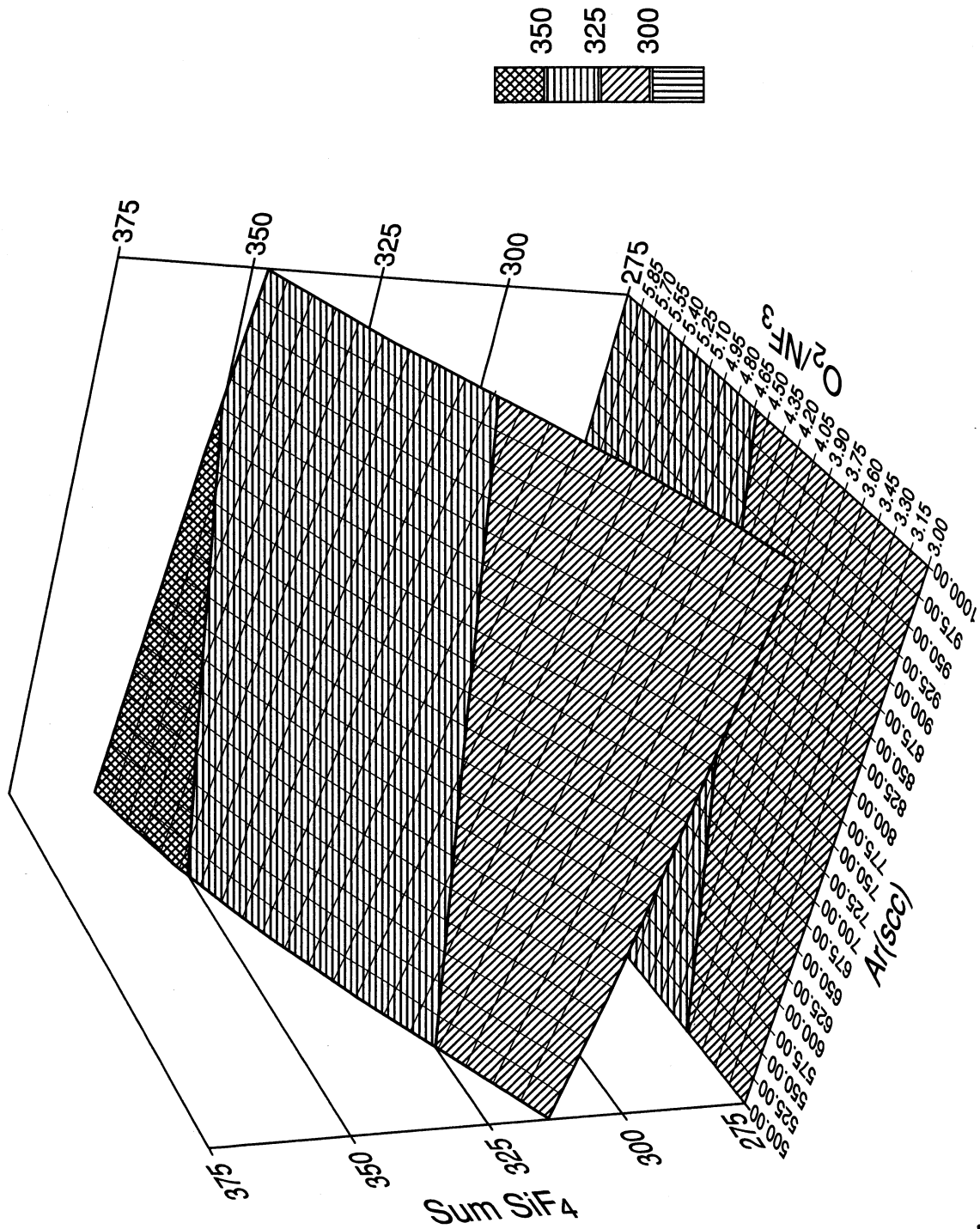


圖 5j

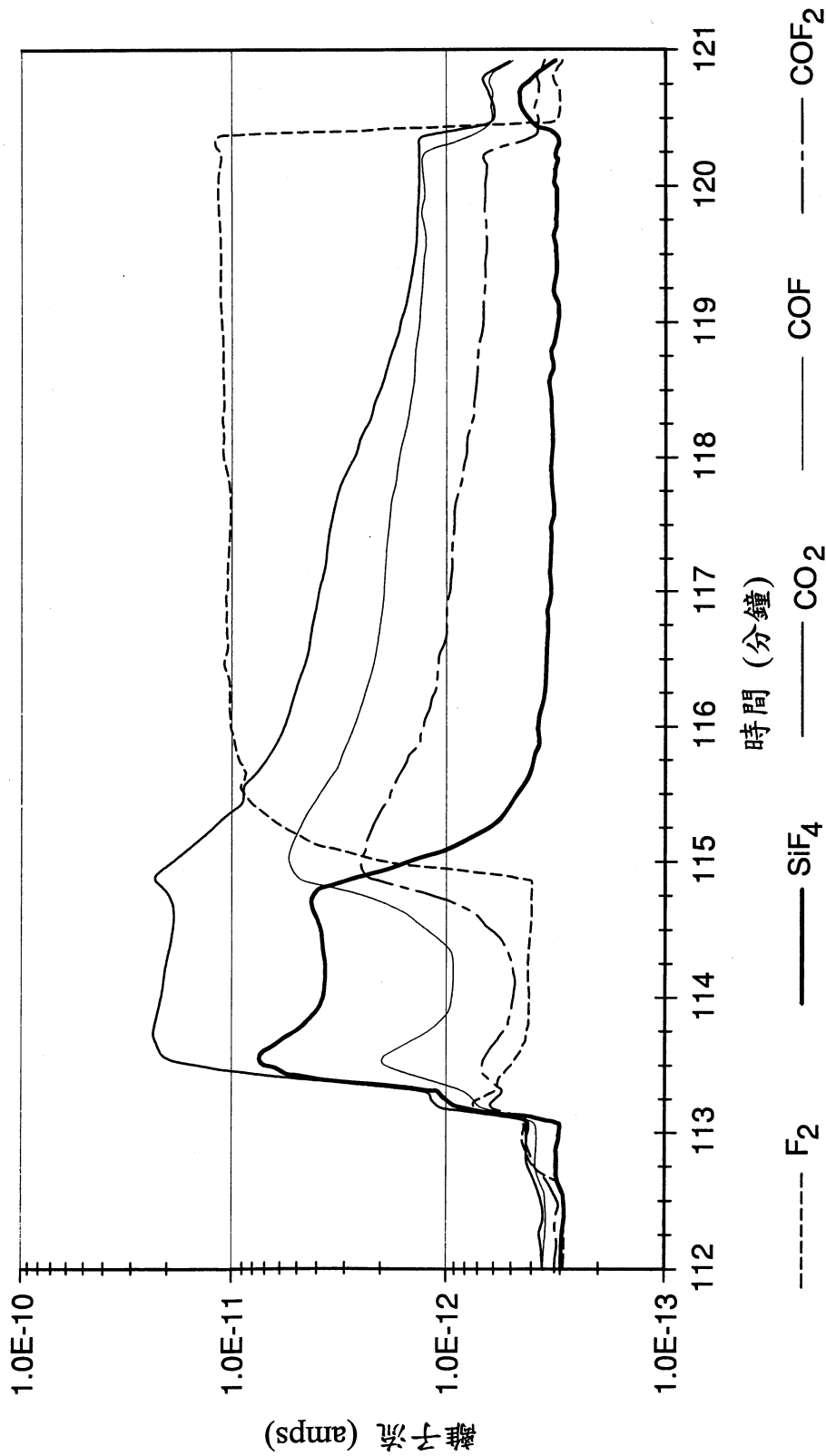


圖 5k

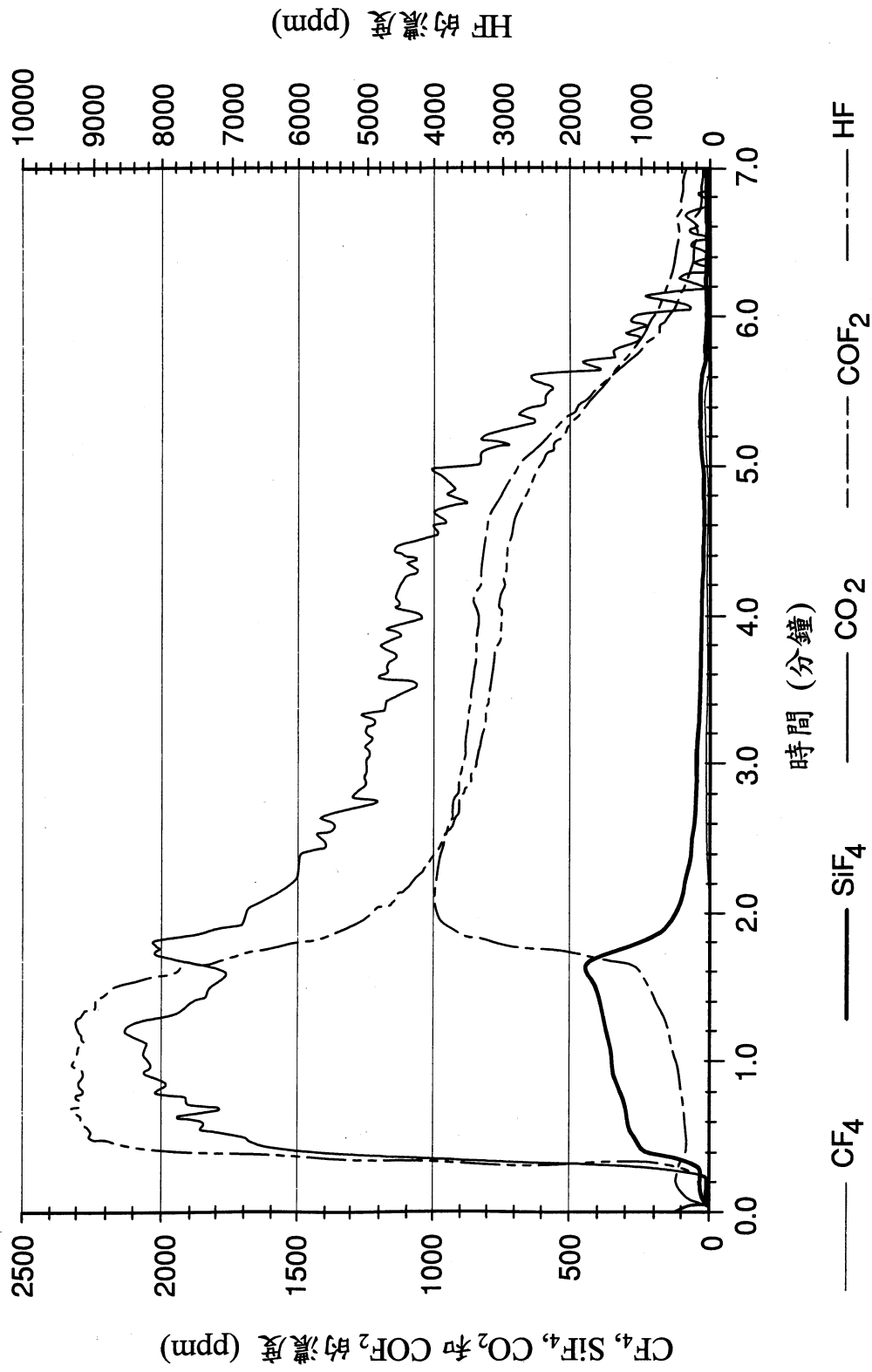


圖 51

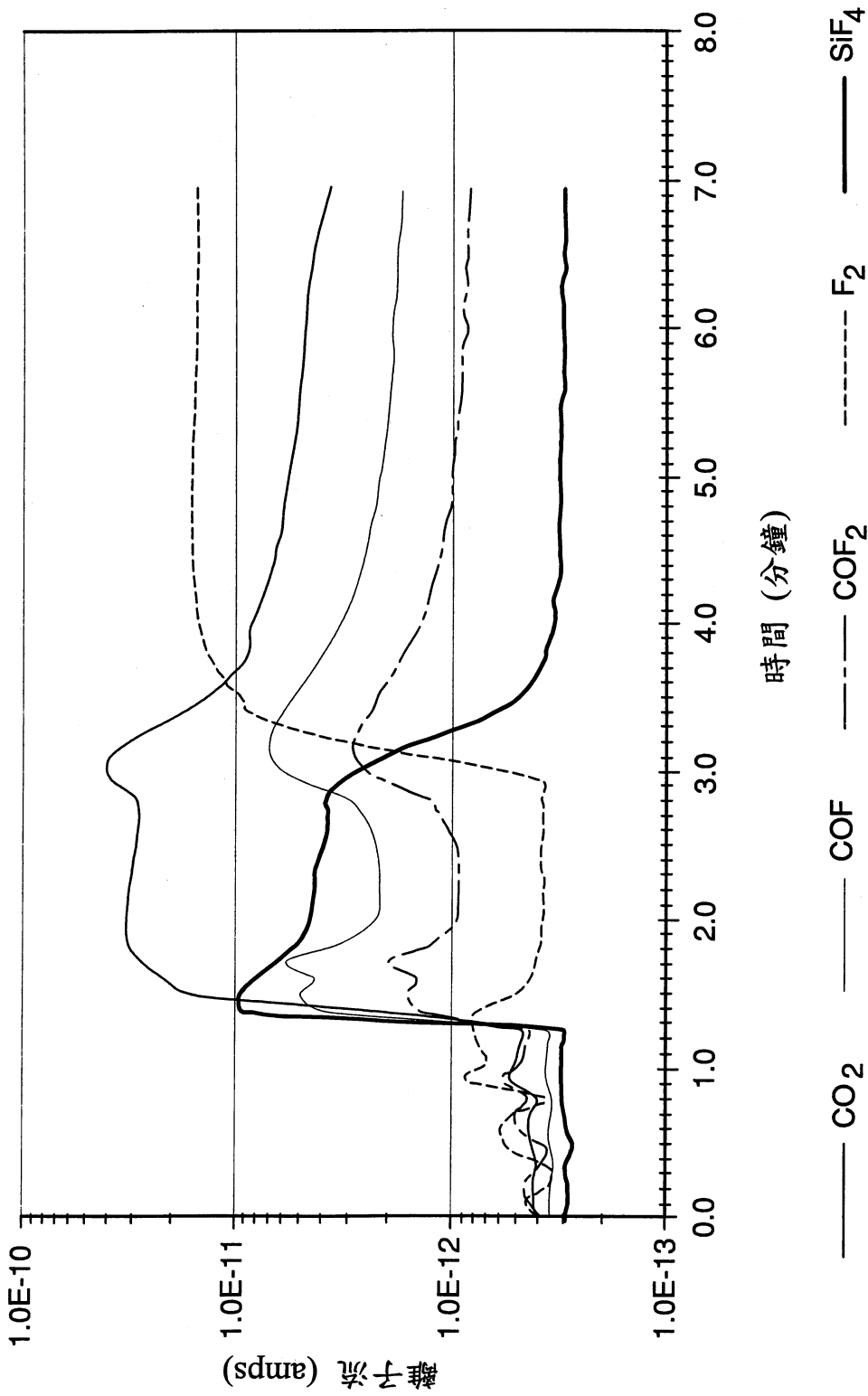


圖 6a

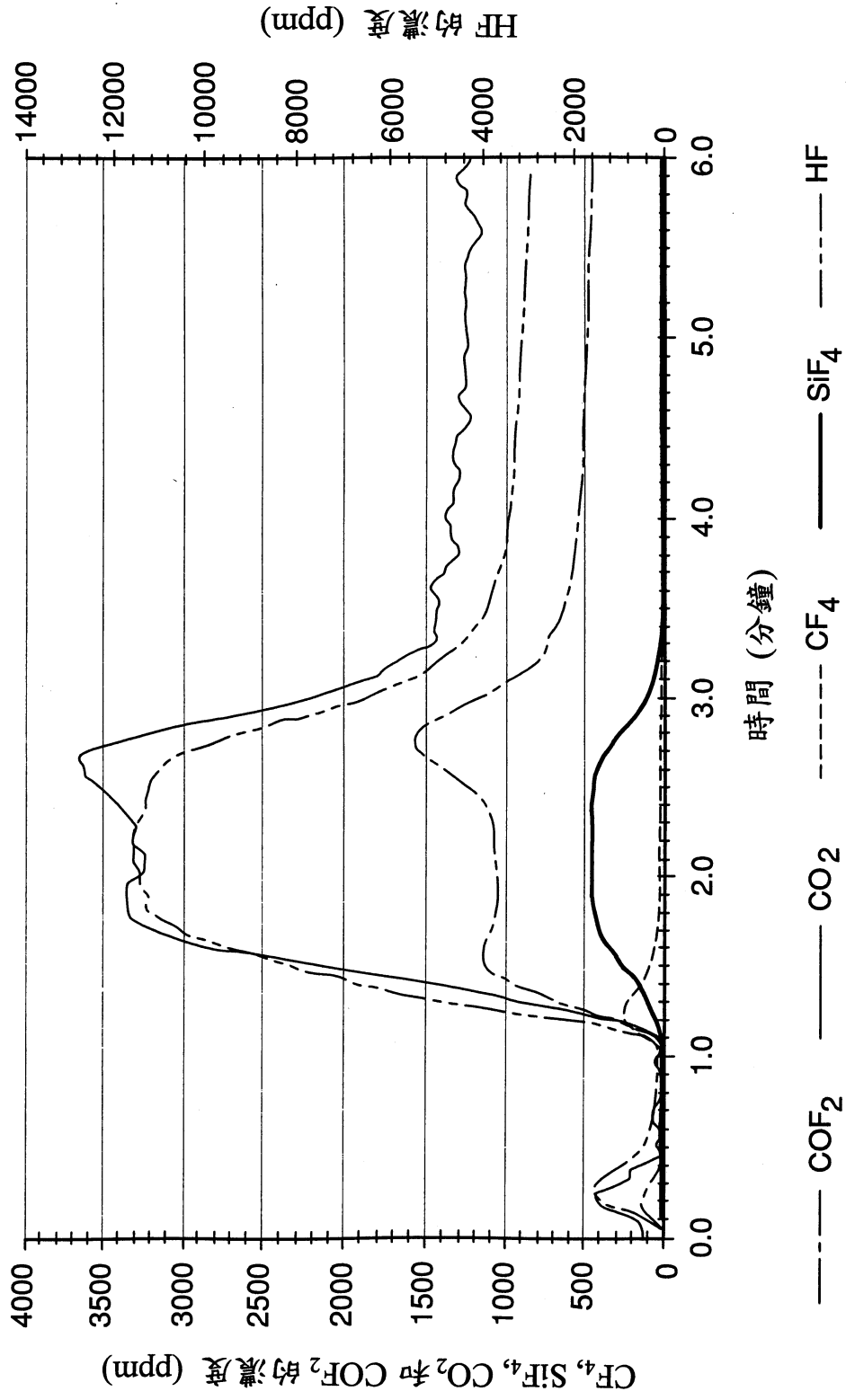


圖 6b

七、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：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

## 十、申請專利範圍：

1、一種用於從基材表面的至少一部分上清除含矽及碳殘留物的方法，該方法由下列組成：

提供一種包括氧氣源，氟氣源，和任選的添加氣體的處理氣體，其中該處理氣體所含的氧氣與氟氣的摩爾比範圍從 3 至 6；

使用至少一種能量源啟動該處理氣體，從而提供反應性物質；和

使該基材表面與該反應性物質接觸，從而從該表面揮發並清除含碳殘留物，其中所述添加氣體是選自  $N_2$ , He, Ne, Kr, Xe, Ar 及其混合物。

2、如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述啟動步驟的至少一部分在執行接觸步驟的場所外面的位置發生。

3、如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述啟動步驟和所述接觸步驟在同樣的場所發生。

4、如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述氧氣源包括選自氧氣，臭氧，氧化氮，氧化二氮，二氧化氮，一氧化碳，二氧化碳，水，及其混合物中的至少一種。

5、如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述啟動步驟使用一種遠距離電漿能量源。

6、如申請專利範圍第5項的方法，其中所述啟動步驟使用原位電漿。

7、如申請專利範圍第1項的方法，其中氟氣源包括選自  $F_2$ ；HF， $NF_3$ ； $SF_6$ ； $COF_2$ ；NOF； $C_3F_3N_3$ ； $C_2F_2O_2$ ；全氟化碳；氟化烴；氟氧碳化物；氧化的氟化烴；氟化醚；次氟化物；氟代過氧化物；氟代三氧化物；氟化胺；氟化腈；及其混合物中的至少一種。

8、如申請專利範圍第1項的方法，其中至少一種所述的氧氣源和氟氣源是相同的化合物。

9、如申請專利範圍第8項的方法，其中所述相同的化合物是選自次氟化物，氟代過氧化物，氟代三氧化物，及其混合物中的至少一種。

10、如申請專利範圍第1項的方法，其中所述處理氣體包括一種添加氣體。

11、一種用於從處理室表面清除含矽及碳殘留物的方法，其中該處理室用於沉積一複合的有機矽酸鹽材料，該方法由下列組成：

提供處理室，其中該室包括至少部分覆蓋著含矽及碳

殘留物的表面；

提供一種包括氧氣源，氟氣源，和任選的添加氣體的處理氣體，其中該處理氣體所含的氧氣與氟氣的摩爾比範圍從3至6；

使用至少一種能量源啟動該處理氣體，從而形成反應性物質；

使所述殘留物與該反應性物質接觸，從而形成至少一種揮發性產物；和

從該處理室清除所述至少一種揮發性產物，其中所述添加氣體是選自  $N_2$ , He, Ne, Kr, Xe, Ar 及其混合物。

12、如申請專利範圍第11項的方法，其中所述啟動步驟的至少一部分在執行接觸步驟的場所外面的位置發生。

13、如申請專利範圍第12項的方法，其中所述接觸步驟在5.0托或更小的壓力下執行。

14、一種用於從處理室表面清除含矽及碳殘留物的方法，其中該處理室用於沉積一複合的有機矽酸鹽材料，該方法包括：

提供處理室，其中該室包括至少部分覆蓋著含矽及碳殘留物的表面；

提供一種由氧氣源，氟氣源，和任選的添加氣體構成的處理氣體，其中該處理氣體所含的氧氣與氟氣的摩爾比

範圍從 3 至 6；

使用至少一種能量源啟動該處理氣體，以形成反應性物質，其中該處理氣體的至少一部分在該處理室內啟動，並且該處理氣體的至少另一部分在該處理室外面的位置啟動；

使所述殘留物與該反應性物質接觸，從而形成至少一種揮發性產物；和

從該處理室清除所述至少一種揮發性產物，其中所述添加氣體是選自  $N_2$ , He, Ne, Kr, Xe, Ar 及其混合物。

15、一種用於從處理室表面清除含矽及碳殘留物的方法，其中該處理室用於沉積一複合的有機矽酸鹽材料，該方法包括：

提供處理室，其中該室包括至少部分覆蓋著含矽及碳殘留物的表面；

提供一種包括氧氣源，氟氣源，和任選的添加氣體的處理氣體，其中該處理氣體所含的氧氣與氟氣的摩爾比範圍從 3 至 6；

使用至少一種能量源啟動該處理氣體，以形成反應性物質，其中該處理氣體的第一部分在該處理室外面啟動並引入到該處理室中，而該處理氣體的第二部分在該處理室內啟動；

使所述殘留物與該反應性物質接觸，從而形成至少一種揮發性產物，其中該接觸步驟在 5.0 托或更小的壓力下

執行；和

從該處理室清除所述至少一種揮發性產物，其中所述添加氣體是選自 N<sub>2</sub>, He, Ne, Kr, Xe, Ar 及其混合物。

16、如申請專利範圍第 15 項的方法，其中所述合成的有機矽酸鹽薄膜由孔形成前驅物和結構形成前驅物的沉積而產生。

17、如申請專利範圍第 16 項的方法，其中所述孔形成前驅物選自  $\alpha$ -萜品烯，苧烯，環己烷，1,2,4-三甲基環己烷，1,5-二甲基-1,5-環辛二烯，莖烯，金剛烷，1,3-丁二烯，取代的二烯，萘烷，及其混合物中的至少一種。

18、如申請專利範圍第 16 項的方法，其中所述結構形成前驅物選自二乙氧基甲基矽烷，二甲氧基甲基矽烷，二異丙氧基甲基矽烷，二叔丁氧基甲基矽烷，甲基三乙氧基矽烷，甲基三甲氧基矽烷，甲基三異丙氧基矽烷，甲基三叔丁氧基矽烷，二甲基二甲氧基矽烷，二甲基二乙氧基矽烷，二甲基二異丙氧基矽烷，二甲基二叔丁氧基矽烷，1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷，八甲基環四矽氧烷，和四乙氧基矽烷中的至少一種。

19、一種用於在基材上沉積一層複合的有機矽酸鹽薄膜的方法，該方法包括：

將所述基材置於一處理室內；

使用一種孔形成前驅物和一種結構形成前驅物在該基材上沉積複合的有機矽酸鹽薄膜並且在該室內的至少一個表面上沉積含矽及碳殘留物，其中該沉積步驟通過選自化學氣相沉積，原子層沉積，真空沉積，濺射高溫分解及其組合的方法來執行；

提供一種包括氧氣源，氟氣源，和任選的添加氣體的處理氣體，其中該處理氣體所含的氧氣與氟氣的摩爾比範圍從 3 至 6；

使用至少一種能量源啟動該處理氣體，以形成反應性物質；

使所述殘留物與該反應性物質接觸，從而形成至少一種揮發性產物；和

從反應器清除所述至少一種揮發性物質從而清洗該反應器，其中所述添加氣體是選自  $N_2$ , He, Ne, Kr, Xe, Ar 及其混合物。