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：93124852

※ 申請日期：93.8.18　　※IPC 分類：C23C 16/455
C30B 25/14
H01L 21/205

一、發明名稱：（中文/英文）

沉積材質於基底上之方法，以及形成層於基底上之方法

METHODS OF DEPOSITING MATERIALS OVER SUBSTRATES, AND METHODS OF FORMING LAYERS OVER SUBSTRATES

二、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

美商麥克隆科技公司

MICRON TECHNOLOGY, INC.

代表人：（中文/英文）

麥克 L 林契

LYNCH, MICHAEL L.

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國愛達荷州鮑西市南菲德洛路8000號

8000 SOUTH FEDERAL WAY BOISE, IDAHO 83716, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）

美國　U.S.A.

三、發明人：（共 3 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 笛米堤思 莎利吉安尼斯

SARIGIANNIS, DEMETRIUS

2. 蓋洛 J 德戴瑞安

DERDERIAN, GARO J.

3. 森 拜賽瑞

BASCERI, CEM

國　籍：（中文/英文）

1.-2.均美國　U.S.A.

3.土耳其　TURKEY

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：

1. 美國；2003年08月22日；10/652,224

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於沉積材質於基底上之方法以及形成層於基底上之方法。特定方面中，本發明係關於形成與半導體結構相關聯之層的方法，例如形成適於併入半導體電容器裝置之層的方法。

【先前技術】

許多應用需要形成層於基底上。例如，經常需要在積體電路製造過程中形成層於半導體結構上。常用於層形成之方法係化學汽相沉積(chemical vapor deposition；CVD)程序及原子層沉積(atomic layer deposition；ALD)程序。

ALD技術通常包含基底上連續原子層之形成。例如，此類層可包含磊晶、多晶及/或非晶性材質。ALD亦可稱為原子層磊晶、原子層處理等等。

簡言之，ALD包括將初始基底曝露於第一化學物種，以便完成物種於基底上之化學吸附。理論上，化學吸附在整個曝露初始基底上均勻地形成一原子或分子厚度之單層。換言之，形成飽和單層。實際上，如以下所進一步說明，化學吸附不一定發生在基底所有部分上。不過，就本文件來說此一不良單層仍係一單層。許多應用中，僅可使用實質上飽和之單層。實質上飽和之單層將產生呈現此層所需品質及/或特性的沉積層。

從基底上清除第一物種並提供第二化學物種，以便化學吸附至第一物種之第一單層上。接著清除第二物種，並重

複將第二物種單層曝露於第一物種之步驟。一些情形中，兩個單層可為相同物種。同樣，可如第一及第二物種所述連續化學吸附並清除第三或更多物種。應注意第一、第二及第三物種之一或多個可與惰性氣體混合，以加速反應室內之壓力飽和。

清除可包含各種技術，包括但不限於使基底及/或單層接觸載體氣體及/或將壓力降至沉積壓力之下，以減小接觸基底之物種及/或化學吸附物種的濃度。載體氣體之範例包括N_2、Ar、He、Ne、Kr、Xe等等。另外清除可包括使基底及/或單層與允許釋放化學吸附副產品並減小準備引入另一物種之物種的濃度之任何物質接觸。清除時間可連續減小至導致薄膜生長率增加的清除時間。薄膜生長率增加可指示非ALD程序方式之變更，並且可用於建立清除時間限制。

ALD通常作為自限程序說明，因為基底上存在有限個可與第一物種形成化學鍵的位置。第二物種可僅鍵結至第一物種，因此亦可自限。一旦基底上全部有限數量之位置與第一物種鍵結，第一物種通常不會鍵結至已與基底鍵結的其他第一物種。然而，ALD內之程序狀況可改變，以便促進此鍵結並使ALD非自限。因此，ALD亦可包含藉由堆疊物種同時形成多個單層，即形成一個以上原子或分子厚度之層。本文說明的本發明之各個方面適用於可能需要ALD的任何情況。另外應注意ALD中可發生局部化學反應(例如，引入反應分子可將分子移離現有表面，而非在表面上

形成單層)。就發生此類化學反應而言，其通常限於表面最高單層內。

一般化學汽相沉積(CVD)技術包括各種更特定的程序，其包括但不限於電漿強化CVD及其他程序。CVD通常用於在基底上非選擇性形成完整、沉積材質。CVD的一個特徵係發生反應以形成沉積材質之沉積室內同時存在多個物種。此狀況與傳統ALD清除標準(其中基底與化學吸附至基底之單一沉積物種或先前沉積物種接觸)形成對比。ALD程序方式可提供同時接觸的一種類型之複數個物種，或者在發生ALD化學吸附而非CVD反應之狀況下。除一起反應外，物種可化學吸附至基底或先前沉積物種，提供一表面，使隨後物種可接著化學吸附於其上，以形成完整的期望材質層。

在大多數CVD狀況下，沉積之發生很大程度上與下方基底之組成物或表面特徵無關。相比之下，ALD中之化學吸附率可受組成物、晶體結構及基底或化學吸附物種其他特性之影響。其他程序狀況，例如壓力及溫度，亦可影響化學吸附率。因此，觀察指示化學吸附可能在基底特定部分不會明顯發生，儘管在相同基底其他部分其以適當速率發生。

可與CVD程序一起發生之問題係常出現小於100%之分段覆蓋率。ALD程序常可改進CVD程序的分段覆蓋率，但ALD程序使用過程中會遇到數個困難。

與ALD相關聯的困難之一可發生於為適當分段覆蓋率及

均勻度嘗試將足夠先驅物通量傳遞至反應室內時。當使用低蒸氣壓力先驅物材質(例如從固體源揮發之材質)時該困難特別嚴重，低蒸氣壓力先驅物材質通常理解為在100℃下具有小於或等於大約0.1 Torr之蒸氣壓力的材質。示範性低蒸氣壓力先驅物材質包括$HfCl_4$、TaF_5、及五方(二甲胺基)鉭(PDMAT)。

ALD內遇到的其他困難包括(例如)與混合材質薄膜(有時稱為摻雜薄膜)形成相關聯之困難。例如，可能需要形成鈦摻雜五氧化鉭(Ta_2O_5)或鋁摻雜氧化鉿(HfO_2)。然而，在ALD程序之逐單層沉積過程中形成包含低摻雜位準之均勻薄膜較困難，通常看似不可能。例如，鈦摻雜Ta_2O_5可能需要具有併入Ta_2O_5矩陣的大約8%之TiO_2。理論上此可藉由在ALD程序中提供大約二十脈衝之鉭先驅物至一脈衝之鈦先驅物而實現。然而，此程序產生之材質通常具有夾在較厚Ta_2O_5層之間的TiO_2原子層，並且通常TiO_2原子層甚至不連續。因此，ALD程序中分離脈衝之鈦及鉭所產生的薄膜並非期望之TiO_2及Ta_2O_5均勻混合物。因此，需要發展使用ALD程序形成混合材質之新方法。

儘管本發明至少部分係動機於上述關於ALD程序之困難，應明白本發明具有解決此類困難外的應用。因此本發明並不限於此類困難之解決，甚或ALD程序，除以下申請專利範圍所明確提出的此類限制程度外。

【發明內容】

一方面，本發明包含在超臨界流體內散佈先驅物、將超

臨界流體/先驅物混合物引入反應室以及使用先驅物在基底表面至少一部分上形成單層。

一方面，本發明包含原子層沉積方法，其中第一先驅物散佈至超臨界流體內並流進反應室，以形成沉積在基底表面上的第一成分。第二先驅物在第一先驅物後流進反應室，並且與第一先驅物流進反應室之時間分離。第二反應物形成沉積於基底表面上之第二成分，第一及第二成分一起形成沉積於基底上之材質。沉積於基底上之材質可為許多材質中的任一種，包括(例如)含金屬材質。含金屬材質實質上可由或由金屬組成，或者可為化合物，除金屬外其包含非金屬，例如金屬氮化物及金屬氧化物。特定方面中，第一先驅物可包含揮發性含金屬化合物，第二先驅物可包含氧氣，以及由第一及第二先驅物形成之材質可包含金屬氧化物。可根據本發明之方法形成的示範性金屬氧化物包括氧化鉭、氧化鈦、氧化鋁及氧化鉿。

另一方面中，本發明包括從散佈於超臨界流體內的至少兩個不同先驅物形成層之方法。其中具有散佈先驅物之超臨界流體流進反應室並用於形成第一材質，其包含至少兩個先驅物之成分。形成第一材質後，實質上移除該室內保持自由的全部至少兩個先驅物，隨後反應物流進室內，以化學方式將至少一些第一材質轉換為第二材質。特定方面中，第一材質可包含鉿及鋁，其他特定方面中第一材質可包含鉭及鈦。反應物可包含氧氣，因此第二材質可包含(例如)氧化鋁/氧化鉿或氧化鉭/氧化鈦。

【實施方式】

本發明包括各種方法，其中超臨界流體用於在沉積程序中將一或多個先驅物傳遞至反應室內。超臨界流體可為先驅物可在其中散佈的任何適當超臨界組成物。儘管超臨界流體可為先驅物之純組成物，通常其並非如此。相反，超臨界流體包含除先驅物以外的組成物，示範性超臨界流體為包含、實質上由或由二氧化碳組成的超臨界流體。

如熟習技術人士所知，超臨界流體定義成高於其臨界溫度(T_c)及臨界壓力(P_c)之上的任何物質。T_c係可藉由增加壓力將氣體轉換為液體的最高溫度，P_c係可藉由增加液體溫度將液體轉換為傳統氣體之最高壓力。在所謂臨界區域中僅有一個相位，其具有氣體及液體兩者之特性。超臨界流體與傳統液體之不同有數個方面。例如，超臨界流體之「溶劑化能力」通常可藉由改變溫度及/或壓力來控制，從而可溶解廣泛的先驅物材質。

為解釋本發明及隨後申請專利範圍，術語「超臨界流體」用於特指處於超臨界狀態之組成物部分(即用於指組成物之超臨界成分)。通常，散佈及/或溶解於超臨界液體內之材質並非超臨界狀態，因此並非超臨界流體之部分。然而，一些實例中，散佈於超臨界流體內之先驅物可處於超臨界狀態。

本發明之方法可用於各種沉積程序中，特定方面中將用於原子層沉積程序。傳統ALD的挑戰之一係傳遞足夠先驅物以迅速飽和基底表面，較佳的係使用極方之濃度脈衝。

傳統ALD使用先驅物之汽相傳遞，其通常對ALD程序提供以下限制；(1)限制汽相內可獲得之先驅物濃度，對於具有低蒸氣壓力(即蒸氣壓力小於0.1 Torr及100℃)之先驅物可嚴格限制，同樣，可藉由加熱到達反應室之氣體傳遞管道之效率限制先驅物濃度，因為非正確加熱之傳遞管道可導致先驅物沿至反應室路線之氣體管道壁冷凝，以及(2)先驅物濃度脈衝之銳度。

本發明之特定方面可藉由使用超臨界流體以增強低揮發性先驅物至反應室之傳遞來解決ALD程序的上述兩個限制。明確地說，在超臨界流體中溶解或另外散佈一或多個低揮發性先驅物可使先驅物在給定體積內可獲得較高濃度。因此，可將具有一或多個溶解先驅物之超臨界流體引入反應室，以便在室內獲得較高濃度之先驅物。高濃度之先驅物接著可用於ALD程序中，以便在室內基底上形成單層。

本發明之一些方面包含在單層形成過程中保持反應室內超臨界流體之超臨界狀態，本發明之其他方面包含在超臨界流體流入反應室過程中或反應室內已提供期望數量之先驅物後將超臨界流體從超臨界狀態釋放。任一情形中，先驅物在流體中之溶解度通常隨流體改變至非超臨界狀態大幅下降，其可在短時間內將高濃度先驅物釋放至反應室內的基底表面上。

本發明之特定方面中，在超臨界流體處於超臨界狀態的狀況下將具有一或多個溶解先驅物之期望體積的超臨界流

體提供至反應室。某種意義上超臨界流體係在反應室內儲存期望數量之先驅物的儲存部分。隨後，改變狀況以便流體從超臨界狀態釋放，其導致先驅物從流體釋放。釋放先驅物形成高濃度先驅物脈衝，較佳具體實施例中其實質上可對應於ALD反應室內先驅物之期望方形脈衝。

若用於本發明之程序的超臨界流體由CO_2組成，臨界壓力為大約73大氣壓力，臨界溫度為大約32℃。ALD反應室可配置成保持此壓力及溫度，特定方面中接頭套管裝置可用於連接管道至反應室，以便適應保持CO_2超臨界狀態所適用的壓力。32℃的CO_2臨界溫度實際上低於ALD反應室內通常使用之處理溫度，並且比傳統ALD溫度更容易保持。使用CO_2作為本發明之方法中超臨界溶劑的優點可為，CO_2通常不會如其他溶劑一樣(例如碳氫化合物溶劑)污染使用此方法形成之薄膜。

本發明之方法可與許多先驅物一起使用，包括(例如)含一或多種金屬之先驅物。含金屬先驅物可用於形成由或實質上由金屬組成之材質，或者可用於形成包含金屬及非金屬元素之材質，例如金屬氮化物或金屬氧化物。特定方面中，本發明之方法與含鋁、含鉿、含鉭或含鈦先驅物一起使用。

本發明之示範性方面將參考圖1至8予以說明。

先參考圖1，其顯示根據本發明之一方面可用於示範性沉積程序之設備100。設備100包括反應室102。反應室內提供晶圓支架104，且圖中顯示其支撐晶圓12。入口106延

伸至室102內，出口108延伸至室外。

反應材質透過入口106流進室102，反應物材質流之方向由箭頭110例示。藉由透過出口108從室移除材質而排放室，移除材質流之方向由箭頭112表示。橫跨入口106提供用於控制穿過入口之材質流的閥114，橫跨出口108提供用於控制穿過出口之材質流的閥116。出口108下游可提供一幫浦(未顯示)，以輔助從反應室102內排放材質。

設備100可用於CVD程序或ALD程序。一示範性方面中，設備100配置成在ALD程序中使用。此方面中，兩個或更多先驅物組成物交替脈動至反應室內，以便沉積一或多個材質層於基底12上。

圖中顯示從室102外部提供一對先驅物組成物120及122，其透過閥124與入口106進行流體流通。閥124可配置成每次選擇性地僅使先驅物組成物120及122之一進入室102。

操作中，先驅物組成物120及122之一流進室102，直至室內的期望濃度。為此說明之目的，先驅物組成物120將視為首先流進反應室之先驅物組成物。組成物120流進反應室後，來自組成物之先驅物在基底12之曝露表面形成單層。通常反應室102內具有額外先驅物，以便形成單層後反應室內一些先驅物保持自由。實質上完全從室內清除在室內保持自由之先驅物。隨後，第二先驅物組成物122流進室102。第二先驅物組成物122流進室102內，直至反應室內實現來自第二組成物122之先驅物的期望濃度。來自

組成物122之先驅物接著與從組成物120之先驅物形成的單層相互作用，以便於第一單層上形成另一單層，或者將第一單層之組成物以化學方式轉換至新組成物。來自先驅物122之成分形成於基底12上後，可從室102內清除(或換言之，清除)實質上全部來自組成物122之先驅物。

以上術語「實質上全部」用於指示從反應室內移除足夠自由先驅物，以便在室102內除基底12上反應表面外之任何部分減輕，較佳的係防止第一組成物120之先驅物與第二組成物122之先驅物間發生化學反應。因此，在本發明之特定示範性ALD應用中，於彼此不同及實質上非重疊之時間，來自組成物120及122之先驅物將在反應室102內保持自由。明確地說，第二先驅物組成物122可視為在與第一先驅物組成物120分離之時間流進室100 (反之亦然)，因為第一及第二先驅物組成物並非同時提供至反應室內。本發明之此方面係關於ALD程序。應明白本發明亦可具有CVD程序應用，此類程序中可將第一及第二先驅物組成物同時提供在反應室102內。

特定方面中先驅物組成物120及122之交替流可視為ALD程序之單一反覆。明確地說，用於在基底12上形成沉積的ALD程序之單一反覆可包含將第一先驅物組成物120流進反應室102，從反應室102清除第一先驅物組成物120，將第二先驅物組成物122流進反應室102，從反應室102清除第二先驅物組成物122。可執行此程序之多次反覆，以便將基底12上之沉積材質形成到一期望厚度。

先驅物組成物120及122之一或兩者包含散佈於超臨界流體內的一或多個先驅物。特定方面中，第一先驅物組成物120包含散佈於超臨界CO_2內的一或多個含金屬先驅物。組成物120內至少一個先驅物在100℃下可(例如)具有小於或等於大約0.1 Torr之蒸氣壓力，此先驅物散佈於超臨界流體內可使給定體積內之先驅物獲得比無超臨界流體情形中更高的濃度。例如，可溶解於超臨界流體內之先驅物濃度通常係無超臨界流體之汽相內可獲得的先驅物濃度之1000倍。儘管本發明各種方面之超臨界散佈對低揮發性先驅物可特別有用，超臨界散佈亦可對高揮發性先驅物很有用。明確地說，先驅物散佈至超臨界流體內可形成比非超臨界饋送更飽和之單層。

特定方面中，第一先驅物組成物120包含、實質上由或由散佈於超臨界流體(其包含、主要包含、實質由或由CO_2組成)內的一或多個適當含金屬先驅物(例如金屬鹵化物或金屬有機材質)組成。可用於組成物120之一或多個先驅物之示範性金屬包括鉿、鈦、鋁及鉭。

如上所述，當超過壓力及溫度臨界狀況時超臨界流體存在於超臨界狀態中。若組成物120包含分配於超臨界流體內之先驅物，當流體從組成物120之來源流至入口106時可保持流體之超臨界狀態。此可藉由沿組成物120穿過之通路保持適當壓力及溫度以保持組成物之超臨界狀態而完成。

室102可配置成室內狀況處於或高於超臨界流體之臨界

狀況，以便流體進入室102時超臨界流體保持在超臨界狀態。因此流體可用作保持反應室內先驅物期望濃度之儲存部分。本發明之此方面中，組成物120流進室102，直至到達期望先驅物濃度，同時保持流體之超臨界狀態。一旦實現濃度，流體之超臨界狀態可繼續保持，而先驅物與基底12之表面相互作用，以形成期望單層。其他方面中，反應室內之一或多個狀況可改變並下降至臨界狀況以下，以便反應室內之超臨界流體轉換至非超臨界狀態。例如，反應室內之壓力可下降至臨界壓力下，以便將超臨界流體轉換至非超臨界狀態。

隨流體轉換至非超臨界狀態，流體之溶劑特性顯著下降(通常為數個數量級)，其可釋放室102內非溶劑化先驅物之急劇脈衝(即高通量)。相對於先前技術ALD程序，此先驅物急劇脈衝可增強本發明之ALD程序。

上述處理中，流體進入室102時保持超臨界流體之超臨界狀態。應明白本發明包含其他方面，其中室配置成超臨界流體流進室時內轉換至非超臨界狀態。換言之，將室操作成室內一或多個狀況低於超臨界流體之臨界狀況。此類方面中，超臨界流體用於在將先驅物運輸至反應室之過程中保留溶液內的先驅物，但並不用作儲存反應室內先驅物之儲存部分。

作為第一先驅物組成物之替代或補充，第二先驅物組成物122亦可包含散佈於超臨界流體內的先驅物。對組成物122特別有用的係在用於組成物122之先驅物具有低揮發性

的方面中包含超臨界流體。

示範性程序中，第一先驅物120包含超臨界流體內的一金屬(例如鉿、鋁、鉭或鈦中的一或多個)，並且用於在基底12之表面上形成含金屬單層。第二先驅物組成物122包含氧化劑(例如一或多個含氧材質，例如其可包括H_2O及O_3)並用於將含金屬單層的至少一些金屬轉換為氧化物。特定方面中，第二先驅物組成物(其亦可稱為反應物組成物)用於將實質上全部甚或全部含金屬單層之金屬轉換為金屬氧化物。第二先驅物組成物122之氧化劑通常並不散佈至超臨界流體內。

若組成物120包含含金屬先驅物並用於形成含金屬單層，形成於單層內之金屬可視為由組成物120之先驅物形成的含金屬成分。同樣，若組成物122之先驅物係含氧先驅物，從來自組成物122之先驅物與含金屬層之反應形成的氧化物可視為含來自組成物122之先驅物的氧成分。

圖1中概略性說明反應室100，應明白除圖中所顯示外反應室可包含許多組態。例如，可透過噴頭(未顯示)將先驅物引入反應室100，反應室100可配置成在從室清除材質之過程中及/或先驅物組成物流進室內之過程中惰性氣體流進室102。

本發明之示範性方面將參考圖2至4予以說明。先參考圖2，說明一初始處理階段的半導體晶圓片段10。晶圓片段10包含半導體基底12。基底12可包含、實質上由或由以背景p型摻雜劑輕度摻雜的單晶矽組成。為輔助下文申請專

利範圍之解釋，術語「半導電基底」及「半導體基底」定義成意味著任何包含半導電材質之結構，其包括但不限於塊狀半導電材質，例如半導電晶圓(單獨或在包含其他材質之組件內)，以及半導電材質層(單獨或在包含其他材質之組件內)。術語「基底」指任何支撐結構，包括但不限於上述半導電基底。

基底12具有上表面14，圖中顯示其使用處理組成物20處理。組成物20在上表面14之至少一部分上形成層18，所顯示方面中層18在整個上表面14上形成。

處理組成物20包含一或多個釋放先驅物，特定方面中其包含參考圖1說明之組成物120 (例如包含散佈於超臨界流體內之一或多個含金屬先驅物)，或包含結合超臨界流體從含該等一或多個先驅物之組成物120釋放的一或多個先驅物。

層18可視為包含來自組成物20之一先驅物的至少一成分。特定方面中，該成分僅係該先驅物之部分，而其他方面中該成分係整個先驅物。

層18可為單層，若真實ALD程序中使用組成物20處理基底12則通常係單層。組成物20與表面14相互作用形成單層18可對應於物理相互作用及/或化學相互作用，特定方面中對應於化學吸附。

組成物20可包含導致期望層18之形成的任何適當先驅物。特定方面中，層18將包含金屬(即成為含金屬層)，在此類方面中先驅物包含層18內需要之金屬。可併入先驅物

之示範性金屬及最終層18包括鋁、鉿、鈦及鉭。特定方面中，組成物20之先驅物可包含、實質上由或由TiF_5、異丙氧化鈦、PDMAT、TaF_5、甲氧基鉭及$HfCl_4$之一或多個組成。

若處理組成物20包含一個以上先驅物，處理組成物可用於形成混合金屬層18。特定方面中，處理組成物20內之先驅物包含含鋁先驅物及含鉿先驅物，一些方面中處理組成物20內之先驅物實質上由或由含鋁先驅物及含鉿先驅物組成。此類方面中，層18可形成為包含、實質上由或由鋁及鉿組成。其他方面中，處理組成物20內之先驅物可包含、實質上由或由含鈦先驅物及含鉭先驅物組成。此類方面中，層18可形成為包含、實質上由或由鈦及鉭組成。

層18可能需要包含以少量鈦摻雜之鉭。此類方面中，處理組成物20可實質上由或由含鈦先驅物及含鉭先驅物組成，含鈦先驅物對含鉭先驅物之比率由大約5:95至大約10:90，一示範性比率為8:92。層18接著可形成為包含由大約5原子百分比(原子%)至大約10原子百分比之鈦，剩餘部分為鉭。

處理組成物20之先驅物較佳的係緊鄰基底12之表面14以高濃度及以快速脈衝提供(即以急劇濃度脈衝提供，或者換言之係以較方的濃度脈衝提供)。此可藉由先將先驅物散佈至超臨界流體內而完成，如參考圖1之設備100所述。

接下來參考圖3，第二先驅物組成物22用於處理結構10，以及將層18(圖2)轉換為層24。第二組成物22可對應於

(例如)參考圖1所述之先驅物組成物122，或者從含超臨界流體內先驅物的組成物釋放之先驅物。特定方面中，先驅物組成物22將包含氧化劑。先驅物22可(例如)包含、實質上由或由O_3及H_2O之一或兩個組成。氧化劑可用於處理含金屬層18，以便將層金屬轉換為金屬氧化物。例如，若層18包含、實質上由或由鉿、鋁、鈦及鉭之一或多個組成；層24可包含實質上由或由氧化鉿、氧化鋁、氧化鉭及氧化鈦之一或多個組成。其他方面中，先驅物組成物22可包含氮化劑，並可用於將層18之金屬轉換為含金屬氮化物之材質24。

參考圖4，說明用於形成層24之處理的多次反覆(以便形成包含若干層24之堆疊30)後之結構10。可重複形成層24之反覆，直至堆疊30到達期望厚度。每個層24可視為使用參考圖2及3說明之處理的單一反覆沉積於基底12上之材質。特定示範性方面中，此材質可包含一或多個金屬氧化物，其含來自先驅物22之氧成分及來自先驅物20之金屬成分；以及額外或替代特定方面中包含一或多個金屬氮化物，其含來自先驅物22之氮成分及來自先驅物20之金屬成分。

圖5至8說明併入電容器製造示範性程序中的本發明之方法。先參考圖5，半導體結構40包含基底42，其上具有電性絕緣材質44。基底42可包含(例如)以p型摻雜劑輕度摻雜之單晶矽。絕緣材質44可包含(例如)硼磷矽酸鹽玻璃(BPSG)。

導電底座46延伸穿過絕緣材質44。底座46可包含任何適當導電材質，例如包括金屬、金屬化合物及/或導電-摻雜矽。底座46連接至電晶體裝置48。明確地說，底座46以歐姆方式連接電晶體裝置48之源極/汲極擴散區域。

導電層50位於底座46上並與底座46電性連接。導電層50可包含任何適當導電材質或材質組合，例如包括金屬、金屬化合物及/或導電-摻雜矽。

儘管圖中顯示基底42、絕緣材質44及導電材質50係均勻材質，應明白其中每個可包含多個子成分(未顯示)。例如，基底42可包含許多位準之導電及絕緣材質，絕緣材質44可包含多個絕緣材質層，導電層50可包含多個導電材質層。

參考圖6，使用先驅物組成物52處理結構40以便在層50上形成層54。圖中顯示層54係導電性，特定方面中其將包含兩種或更多金屬。層54可(例如)透過ALD形成為單層。

先驅物組成物52包含分離先驅物之混合物。圖6中概略性顯示組合以形成先驅物組成物52的兩個分離先驅物56及58。單獨先驅物56及58可為含金屬先驅物，先驅物56及先驅物58所包含之金屬不同。

特定方面中，先驅物56可包含鋁且先驅物58可包含鉿。鋁對鉿之比率可使含金屬層54形成為在鉿材質中具有較小濃度之鋁(小於10原子%)，以便鉿材質實際上係以鋁摻雜。

另一方面中，先驅物56可包含鈦且先驅物58可包含鉭。

含鈦先驅物對含鉭先驅物之比率可使層54形成為具有小於大約10原子%之鈦。例如，層54可形成為具有從大約5:95至大約10:90(按原子%)的鈦對鉭之比率，此比率可與先驅物組成物52內含鈦先驅物對含鉭先驅物之比率相同。適當含鈦先驅物包括(例如)TiF_5及異丙氧化鈦；適當含鉭先驅物包括TaF_5、乙氧基鉭及TDMAT。

組成物52之先驅物較佳的係在圖6之處理前或過程中散佈在超臨界流體內，因此組成物52可用於參考圖1所說明之方法內。超臨界流體可包含、實質上由或由(例如)CO_2組成。本發明之一示範性方面中，先驅物組成物52可實質上由超臨界CO_2組成，其中散佈含鋁先驅物及含鉿先驅物。另一示範性方面中，先驅物組成物52可實質上由超臨界CO_2組成，其中散佈含鈦先驅物及含鉭先驅物。本發明相對於先前技術方法的優點之一可為多個先驅物可以期望比率混合在先驅物組成物52中，以及可使用本發明之超臨界流體方法避免通常與預混合先驅物之匹配蒸氣壓力及分解溫度相關聯的困難。

若組成物52包含超臨界流體，如以上參考圖1所述，超臨界流體可在層54之形成過程中保持超臨界狀態或者可在反應室內釋放至非超臨界狀態，以提供用於形成層54之先驅物組成物脈衝。

儘管圖中層54顯示並說明成包含至少兩種金屬並且由圖6之具體實施例內的兩個或更多含金屬先驅物形成，應明白本發明包括其他方面，其中層54僅由單一含金屬先驅物

(或由包含彼此相同之金屬的兩個或更多含金屬先驅物)形成，使得層54實質上由或由單一金屬組成。特定方面中，層54可形成為包含、實質上由或由鉿、鋁、鈦及鉭之一或多個組成。

若層54形成於反應室(例如參考圖1所說明的反應室102)內，用於形成層54之一些先驅物於層形成後可在反應室內保持自由。接著可從反應室移除實質上全部自由先驅物，隨後可使用反應物處理層54，以便將層54的至少一些材質轉換至另一材質。此方面中，層54可視為包含第一材質，至少一部分該層可視為以化學方式轉換為第二材質。特定方面中，實質上全部或全部層54轉換至第二材質。

圖7顯示使用反應物組成物60處理層54 (圖6)之金屬以便用化學方式將層54轉換為新材質62 (圖中顯示作為電性絕緣材質)的結構40。例如，反應物60可包含氧，並且可用於將層54之金屬轉換至金屬氧化物。因此，若層54實質上由或由鈦及鉭組成，層62可實質上由或由氧化鉭及氧化鈦之混合物組成。特定方面中，層62內氧化鈦對氧化鉭之比率從大約5:95至大約10:90，一示範性比例為大約8:92。本發明之處理相對於先前技術方法之優點係氧化鈦在無氧化鉭情形下均勻散佈，而非相對於氧化鉭層狀散佈。

本發明之另一示範性方面中，層54可實質上由或由鋁及鉿組成，層62可實質上由或由氧化鋁及氧化鉿組成。氧化鋁之原子%可小於或等於10原子%，並且氧化鉿之原子百分比可大於或等於90%。氧化鋁可均勻分佈於整個氧化

鈐。

層62可用作電容器結構內之介電材質。圖8說明此情形。明確地說，第二導電材質64形成於介電材質62上，並藉由介電材質62與第一導電材質50間隔。第一導電材質50可視為第一電容器電極，第二導電材質64可視為第二電容器電極，介電材質62可視為使電極50及64彼此分離之電容器介電質。儘管圖中顯示第二電極64直接形成於介電材質62上，應明白本發明包括其他方面(未顯示)，其中一或多個額外介電材質在第二電極64形成前形成於介電材質62上。

包含材質50、62及64之電容器結構可併入DRAM裝置中。明確地說，電容器結構可連接至電晶體裝置48之第一源極/汲極區域，電晶體裝置之閘極(未顯示)可視為字元線，並且電晶體裝置之第二源極/汲極區域可連接至位元線(未顯示)。

所顯示包含材質50、62及64之電容器結構僅為可使用本發明之方法形成的許多電容器結構之一。其他電容器結構可具有其他形狀，包括但不限於容器形狀。同樣，應明白電容器裝置僅為可使用本發明之方法形成的一示範性裝置，使用此方法亦可形成其他裝置。

本發明可用於許多應用。例如，本發明之方法可形成具有期望「摻雜」之多孔薄膜，同時減輕甚至避免先前技術方法所使用之溶劑引起的污染。根據本發明之方法形成的材質可在進一步處理(未顯示)中圖案化(例如經由選擇性蝕

刻)。

【圖式簡單說明】

以上已參考以下附圖說明本發明之較佳具體實施例。

圖1係本發明之示範性方面包含的各種處理可使用之示範性設備的概略性斷面圖；

圖2係可在本發明之示範性方法的初始處理階段處理之半導體晶圓片段的概略性斷面圖；

圖3係在圖2之後的處理階段處理之圖2晶圓片段之視圖；

圖4係在圖3之後的處理階段處理之圖2晶圓片段之視圖；

圖5係本發明之第二具體實施例方法的初始處理階段之半導體晶圓片段的概略性斷面圖；

圖6係在圖5之後的處理階段處理之圖5晶圓片段之視圖；

圖7係在圖6階段之後的處理階段處理之圖5晶圓片段之視圖；

圖8係在圖7之後的處理階段處理之圖5晶圓片段之視圖。

【主要元件符號說明】

10　半導體晶圓片段

12　晶圓

14　上表面

18　層

20	處理組成物
22	第二先驅物組成物
24	層
30	堆疊
40	半導體結構
42	基底
44	電性絕緣材質
46	導電底座
48	電晶體裝置
50	導電層
52	先驅物組成物
54	層
56	分離先驅物
58	分離先驅物
60	反應物組成物
62	材質
64	電極
100	設備
102	反應室
104	晶圓支架
106	入口
108	出口
110	箭頭
112	箭頭

114 閥

116 閥

120 先驅物組成物

122 先驅物組成物

124 閥

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種包括使用超臨界流體將先驅物引入反應室之方法。某些方面中，一超臨界流體用於在ALD中將至少一種先驅物引入一室，特定方面中該超臨界流體用於在ALD中將多個先驅物引入該反應室。本發明可用於形成各種材質，包括含金屬材質，例如金屬氧化物、金屬氮化物及由金屬組成之材質。可使用一超臨界流體形成之金屬氧化物可用於將含金屬先驅物引入反應室，該先驅物接著於一基底之一表面上形成一含金屬層。隨後，該含金屬層可與氧氣反應，以便將該層內之至少一些該金屬轉換為金屬氧化物。

六、英文發明摘要：

The invention includes methods of utilizing supercritical fluids to introduce precursors into reaction chambers. In some aspects, a supercritical fluid is utilized to introduce at least one precursor into a chamber during ALD, and in particular aspects the supercritical fluid is utilized to introduce multiple precursors into the reaction chamber during ALD. The invention can be utilized to form any of various materials, including metal-containing materials, such as, for example, metal oxides, metal nitrides, and materials consisting of metal. Metal oxides can be formed by utilizing a supercritical fluid can be utilized to introduce a metal-containing precursor into reaction chamber, with the precursor then forming a metal-containing layer over a surface of a substrate. Subsequently, the metal-containing layer can be reacted with oxygen to convert at least some of the metal within the layer to metal oxide.

十、申請專利範圍：

1. 一種形成一層於一基底上之方法，其包含：

提供其中包含一散佈先驅物之一超臨界流體；

提供其中具有一基底之一反應室，該基底具有一表面；以及

將其中具有散佈先驅物之該超臨界流體流進該反應室，該先驅物與該基底之該表面相互作用，以便在該基底之該表面的至少一部分形成一單層。

2. 如請求項1之方法，其中該先驅物係散佈於該超臨界流體內之一先驅物混合物的部分，並且來自該混合物之兩個或更多先驅物與該基底之該表面相互作用以形成該單層。

3. 如請求項2之方法，其中該先驅物混合物內之該等先驅物包含一含鋁先驅物及一含鉿先驅物。

4. 如請求項2之方法，其中該先驅物混合物內之該等先驅物實質上由一含鋁先驅物及一含鉿先驅物組成。

5. 如請求項2之方法，其中該先驅物混合物內之該等先驅物包含一含鈦先驅物及一含鉭先驅物。

6. 如請求項2之方法，其中該先驅物混合物內之該等先驅物實質上由一含鈦先驅物及一含鉭先驅物組成。

7. 如請求項6之方法，其中該含鈦先驅物對該含鉭先驅物之一比率從大約5:95至大約10:90。

8. 如請求項6之方法，其中該含鈦先驅物係TiF_5或異丙氧化鈦，以及該含鉭先驅物係五方(二甲胺基)鉭、TaF_5或乙

氧基鉭。

9. 如請求項1之方法，其中該先驅物包含一金屬。

10. 如請求項1之方法，其中該先驅物具有在100℃下小於或等於大約0.1 Torr的一蒸氣壓力。

11. 如請求項1之方法，其中該先驅物包含一金屬鹵化物且其中該超臨界流體主要包含CO_2。

12. 如請求項1之方法，其中該先驅物包含鉿、鈦或鉭。

13. 如請求項1之方法，其中該先驅物係TiF_5、五方(二甲胺基)鉭、TaF_5、乙氧基鉭或$HfCl_4$。

14. 如請求項1之方法，其中至少一部分該單層之形成過程中該反應室內之一或多個狀況低於該超臨界流體之臨界狀況，以便至少一部分該單層之形成過程中該超臨界流體在該反應室內並不處於一超臨界狀態。

15. 如請求項14之方法，其中低於該超臨界流體之該等臨界狀況的該反應室內之該等一或多個狀況包括低於該超臨界流體之該臨界壓力的一壓力。

16. 如請求項14之方法，其中該超臨界流體流進該反應室時，該反應室內之該等一或多個狀況低於該等臨界狀況，使得該超臨界流體流進該室後轉換為該非超臨界狀態。

17. 如請求項14之方法，其中：

該超臨界流體在該超臨界狀態以及適於將該超臨界流體保持在該超臨界狀態的狀況下流進該室；以及

該超臨界流體流進該反應室後，改變該反應室內之狀

況以便將該反應室內之該等一或多個狀況減小至低於該超臨界流體之該等臨界狀況。

18. 一種沉積材質於一基底上之方法，其包含：

提供一第一先驅物以及與該第一先驅物不同之一第二先驅物；

提供其中具有一基底之一原子層沉積反應室，該基底具有一表面；

執行以下序列之至少一次反覆：

將該第一先驅物流進該室以形成沉積於該基底一表面上的一第一成分；

形成該第一成分後，從該室清除在該室內保持自由的實質上全部該第一先驅物；

從該反應室清除實質上全部該第一先驅物後，將該第二先驅物流進該室以便在該基底之該表面上形成一第二成分；

形成該第二成分後，從該室清除在該室內保持自由的實質上全部該第二先驅物；以及

其中至少該等第一及第二先驅物之一在其流進該反應室時散佈至一超臨界流體內。

19. 如請求項18之方法，其中該第一先驅物在流進該反應室時散佈至該超臨界流體內。

20. 如請求項19之方法，其中該第一先驅物包含一金屬。

21. 如請求項19之方法，其中第一該先驅物具有在100℃下小於或等於大約0.1 Torr的一蒸氣壓力。

22. 如請求項19之方法，其中該第一先驅物包含一金屬鹵化物且其中該超臨界流體主要包含CO_2。

23. 如請求項19之方法，其中該第一先驅物包含鉿、鈦或鉭。

24. 如請求項18之方法，其中該第二先驅物在流進該反應室時散佈至該超臨界流體內。

25. 如請求項18之方法，其中該等第一及第二先驅物在流進該反應室時皆散佈至該超臨界流體內。

26. 如請求項18之方法，其中：

該第一先驅物包含一金屬；

該第一成分包含該金屬；

該第二先驅物包含氮；以及

該第二成分包含該氮。

27. 如請求項18之方法，其中：

該第一先驅物包含一金屬；

該第一成分包含該金屬；

該第二先驅物包含氧；以及

該第二成分包含該氧。

28. 如請求項27之方法，其中：

該第一先驅物包含鉿；

該第一成分包含來自該第一先驅物之鉿；以及

該第二先驅物之該氧與該第一成分之該鉿發生反應，以形成氧化鉿。

29. 如請求項28之方法，其中該第一先驅物係$HfCl_4$並且該第

二先驅物係H_2O或O_3。

30. 如請求項27之方法，其中：

該第一先驅物係一先驅物混合物之部分；

該混合物內之該等先驅物包含兩種或更多不同金屬；以及

該第一成分包含該等兩種或更多不同金屬。

31. 如請求項28之方法，其中該先驅物混合物實質上由一含鋁先驅物及一含鈴先驅物組成。

32. 如請求項28之方法，其中該先驅物混合物實質上由一含鈦先驅物及一含鉭先驅物組成。

33. 如請求項32之方法，其中該含鈦先驅物對該含鉭先驅物之一比率按原子百分比從大約5:95至大約10:90。

34. 如請求項32之方法，其中該含鈦先驅物係TiF_5或異丙氧化鈦，以及該含鉭先驅物係TaF_5、乙氧基鉭或五方(二甲胺基)鉭。

35. 如請求項18之方法，其中該超臨界流體位於該反應室的至少一些時間中該反應室內之一或多個狀況低於該超臨界流體之臨界狀況，使得該超臨界流體在該反應室內轉換至一非超臨界狀態。

36. 如請求項35之方法，其中低於該超臨界流體之該等臨界狀況的該反應室內之該等一或多個狀況包括低於該超臨界流體之該臨界壓力的一壓力。

37. 如請求項35之方法，其中該超臨界流體流進該反應室時，該反應室內之該等一或多個狀況低於該等臨界狀

況，使得該超臨界流體流進該室後轉換為該非超臨界狀態。

38. 如請求項35之方法，其中：

該超臨界流體在該超臨界狀態以及適於將該超臨界流體保持在該超臨界狀態的狀況下流進該室；以及

該超臨界流體流進該反應室後，改變該反應室內之狀況以便將該反應室內之該等一或多個狀況減小至低於該超臨界流體之該等臨界狀況。

39. 一種沉積材質於一基底上之方法，其包含：

提供其中包含一散佈第一先驅物之一超臨界流體；

提供一第二先驅物；

提供其中具有一基底之一原子層沉積反應室，該基底具有一表面；

將其中具有該散佈第一先驅物之該超臨界流體流進該室以形成沉積於該基底之一表面上的一第一成分；以及

在將該第一先驅物流進該反應室後以及與該第一先驅物流進該反應室分離之時間將該第二先驅物流進該室，該反應室內之該第二先驅物形成沉積於該基底之該表面上的一第二成分，該等第一及第二成分一起形成沉積於該基底上的該材質。

40. 如請求項39之方法，其中具有該散佈第一先驅物之該超臨界流體係一第一超臨界流體；以及其中隨該第二先驅物流進該反應室該第二先驅物散佈至一第二超臨界流體內。

41. 如請求項39之方法，其中第一該先驅物具有在100℃下小於或等於大約0.1 Torr的一蒸氣壓力。

42. 如請求項39之方法，其中：

該第一先驅物包含一金屬；

該第二先驅物包含氮；以及

沉積於該基底上之該材質包含來自該第一先驅物之該金屬的一氮化物。

43. 如請求項39之方法，其中：

該第一先驅物包含一金屬；

該第二先驅物包含氧；以及

沉積於該基底上之該材質包含來自該第一先驅物之該金屬的一氧化物。

44. 如請求項43之方法，其中該第一先驅物包含鉿、鈦或鉭。

45. 如請求項39之方法，其中該流體位於該反應室的一些時間中該反應室內之一或多個狀況低於該超臨界流體之臨界狀況，使得該超臨界流體在該反應室內轉換至一非超臨界狀態。

46. 一種形成一層於一基底上之方法，其包含：

提供其中包含至少兩個不同散佈先驅物之一超臨界流體；

提供其中具有一基底之一反應室，該基底具有一表面；

將該超臨界流體流進該反應室並形成包含該等至少兩

個不同先驅物之成分的一第一材質，該第一材質形成於該基底之該表面的至少一部分上；形成該第一材質後，該等至少兩個先驅物之一部分在該室內保持自由；

從該室內移除實質上全部該等至少兩個先驅物；以及

移除實質上全部該等至少兩個先驅物後，將一反應物流進該室，以便用化學方式將至少一些該第一材質轉換為一第二材質。

47. 如請求項46之方法，其中該等至少兩個不同先驅物之一包含鉿及該等至少兩個不同先驅物之另一個包含鋁；以及其中該第一材質包含來自該等先驅物之該一個的鉿及來自該等先驅物之該另一個的鋁。

48. 如請求項47之方法，其中該第一材質實質上由該鉿及該鋁組成。

49. 如請求項46之方法，其中該等至少兩個不同先驅物之一包含鈦以及該等至少兩個不同先驅物之另一個包含鉭；以及其中該第一材質包含來自該等先驅物之該一個的鈦以及來自該等先驅物之該另一個的鉭。

50. 如請求項49之方法，其中該反應物包含氧，且其中至少一些該第一材質之該化學轉換包含該第一材質之至少一些該鉭及鈦的氧化。

51. 如請求項49之方法，其中該第一材質實質上由該鈦及該鉭組成。

52. 如請求項51之方法，其中該反應物包含氧；且其中至少一些該第一材質之該化學轉換包含該第一材質之該鉭及

鈦的氧化，以便形成由氧化鉭及氧化鈦組成的該第二材質。

53. 如請求項49之方法，其中該等先驅物之該一個係TiF_5或異丙氧化鈦；以及其中該等先驅物之該另一個係五方(二甲胺基)鉭、TaF_5或乙氧基鉭。

54. 如請求項49之方法，其中該超臨界流體內該等先驅物之該一個對該等先驅物之該另一個的一比率從大約5:95至大約10:90。

55. 如請求項49之方法，其中該第一材質內鈦對鉭之一比率從大約5:95至大約10:90。

56. 如請求項46之方法，其中該反應物包含氧，且其中至少一些該第一材質之該化學轉換包含該第一材質之氧化。

57. 如請求項46之方法，其中該超臨界流體位於該反應室的一些時間中該反應室內之一或多個狀況低於該超臨界流體之臨界狀況，使得該超臨界流體在該反應室內轉換至一非超臨界狀態。

58. 如請求項57之方法，其中低於該超臨界流體之該等臨界狀況的該反應室內之該等一或多個狀況包括低於該超臨界流體之該臨界壓力的一壓力。

59. 如請求項57之方法，其中該超臨界流體流進該室時該反應室內之該等一或多個狀況低於該等臨界狀況，使得該超臨界流體流進該室後轉換為該非超臨界狀態。

60. 如請求項57之方法，其中：

該超臨界流體在該超臨界狀態以及適於將該超臨界流

體保持在該超臨界狀態的狀況下流進該室；以及

該超臨界流體流進該反應室後，改變該反應室內之狀況以便將該反應室內之該等一或多個狀況減小至低於該超臨界流體之該等臨界狀況。

61. 一種形成一層於一基底上之方法，其包含：

提供其中包含散佈的一含鈦組成物及一含鉭組成物的一超臨界流體；

提供其中具有一基底之一反應室，該基底具有一表面；以及

將該超臨界流體流進該反應室並形成包含來自該含鈦組成物之鈦及來自該含鉭組成物之鉭的一材質，該材質形成於該基底之該表面的至少一部分上。

62. 如請求項61之方法，其進一步包含將該材質曝露於氧，以便將該材質內的至少一些該鉭轉換為氧化鉭，以及將該材質內的至少一些該鈦轉換為氧化鈦。

63. 如請求項62之方法，其中該材質內的實質上全部該鉭係轉換為氧化鉭，且其中該材質內的實質上全部該鈦係轉換為氧化鈦。

64. 如請求項61之方法，其進一步包含形成該材質後將一含氧組成物流進該反應室，該含氧組成物與該材質之鉭及鈦相互作用，以形成氧化鉭及氧化鈦。

65. 如請求項64之方法，其中形成該材質後一些自由含鈦組成物及自由含鉭組成物保持在該室內，該方法進一步包含，在將該含氧組成物流進該室之前，從該室內清除實

質上全部該自由含鈦組成物及自由含鉭組成物。

66. 如請求項61之方法，其中該超臨界流體實質上由CO_2組成，且其中散佈於該超臨界流體內之該等組成物由該含鈦組成物及該含鉭組成物組成。

67. 如請求項61之方法，其中該超臨界流體內的該含鈦組成物對該含鉭組成物之一比率從大約5:95至大約10:90。

68. 如請求項61之方法，其中該材質內的該含鈦組成物對該含鉭組成物之一比率從大約5:95至大約10:90。

69. 如請求項61之方法，其中該含鈦組成物係TiF_5或異丙氧化鈦；以及其中該含鉭組成物係乙氧基鉭、TaF_5或五方(二甲胺基)鉭。

70. 如請求項61之方法，其中該超臨界流體位於該反應室的一些時間中該反應室內之一或多個狀況低於該超臨界流體之臨界狀況，使得該超臨界流體在該反應室內轉換至一非超臨界狀態。

71. 如請求項70之方法，其中低於該超臨界流體之該等臨界狀況的該反應室內之該等一或多個狀況包括低於該超臨界流體之該臨界壓力的一壓力。

72. 如請求項70之方法，其中該超臨界流體流進該室時該反應室內之該等一或多個狀況低於該等臨界狀況，使得該超臨界流體流進該室後轉換為該非超臨界狀態。

73. 如請求項70之方法，其中：

該超臨界流體在該超臨界狀態以及適於將該超臨界流體保持在該超臨界狀態的狀況下流進該室；以及

該超臨界流體流進該反應室後，改變該反應室內之狀況以便將該反應室內之該等一或多個狀況減小至低於該超臨界流體之該等臨界狀況。

十一、圖式：

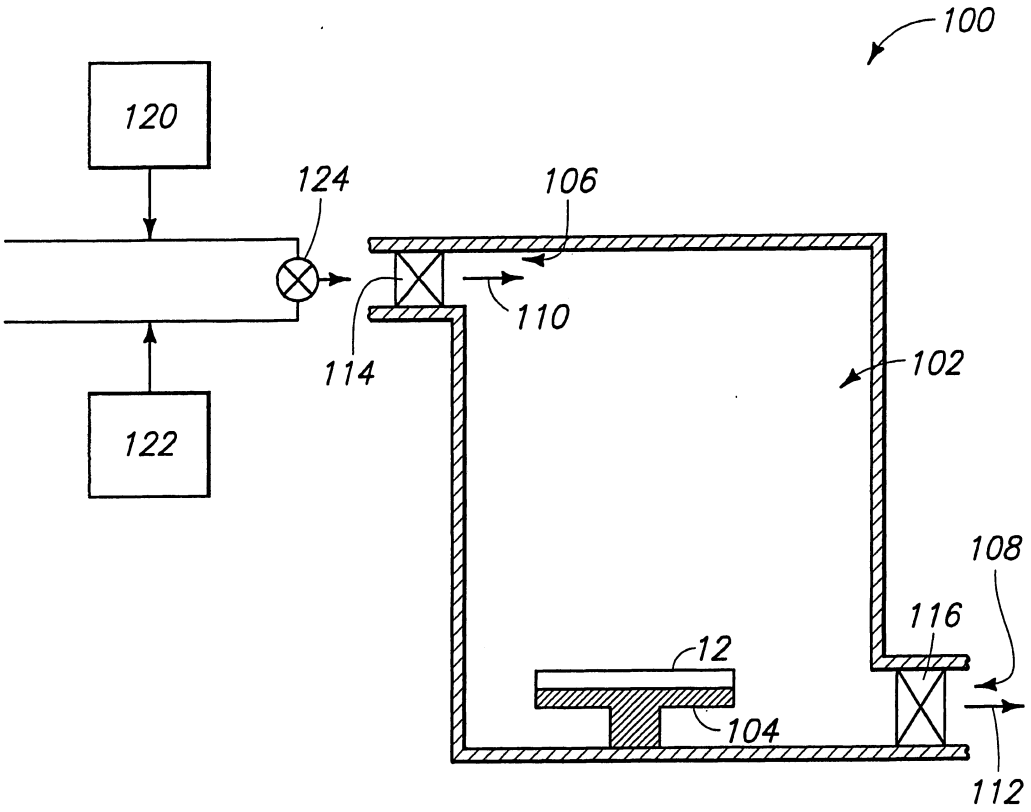


圖 1

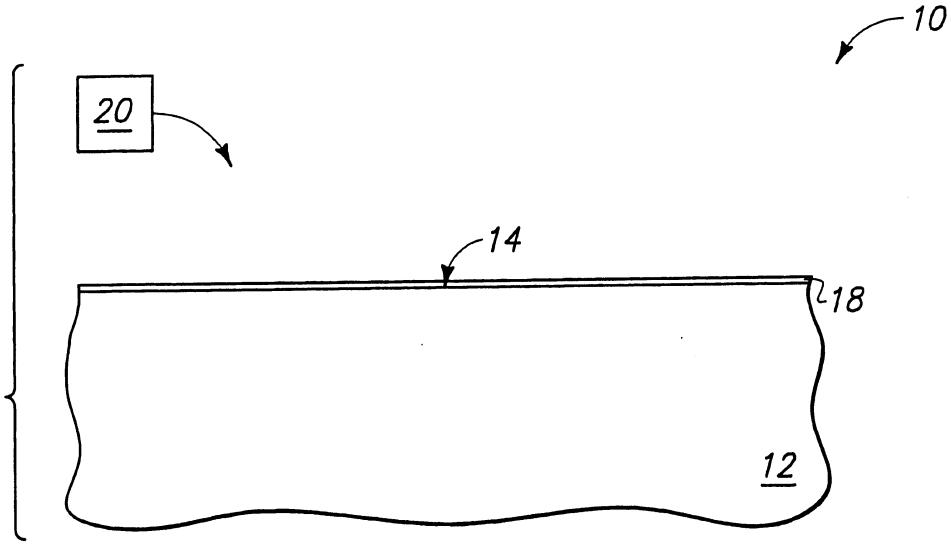


圖 2

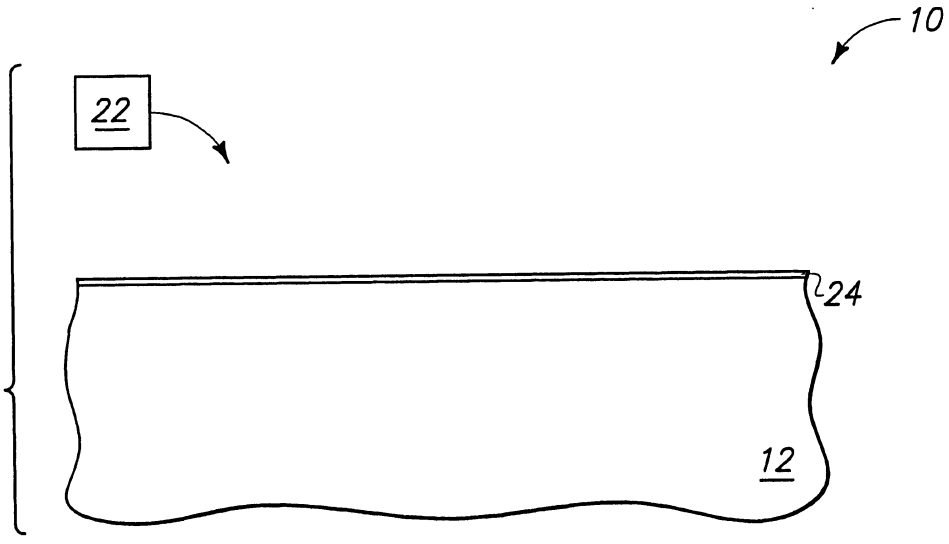


圖 3

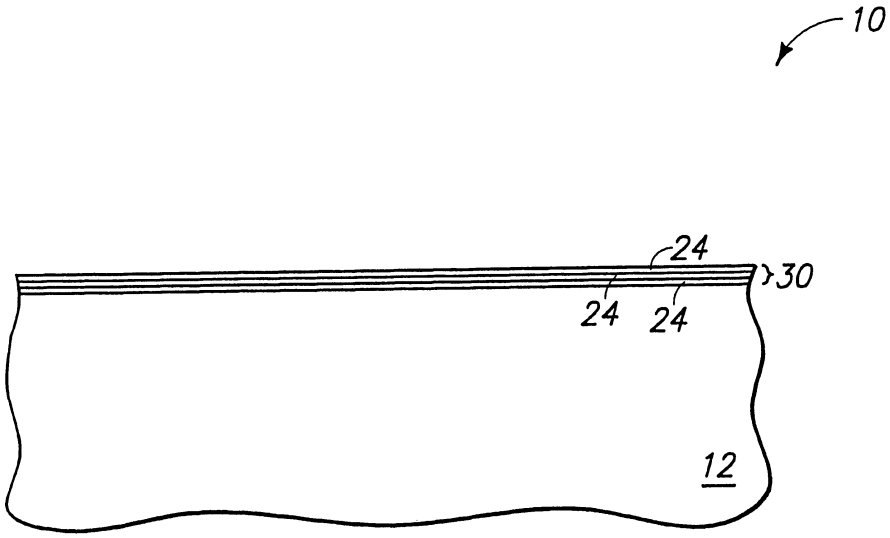


圖 4

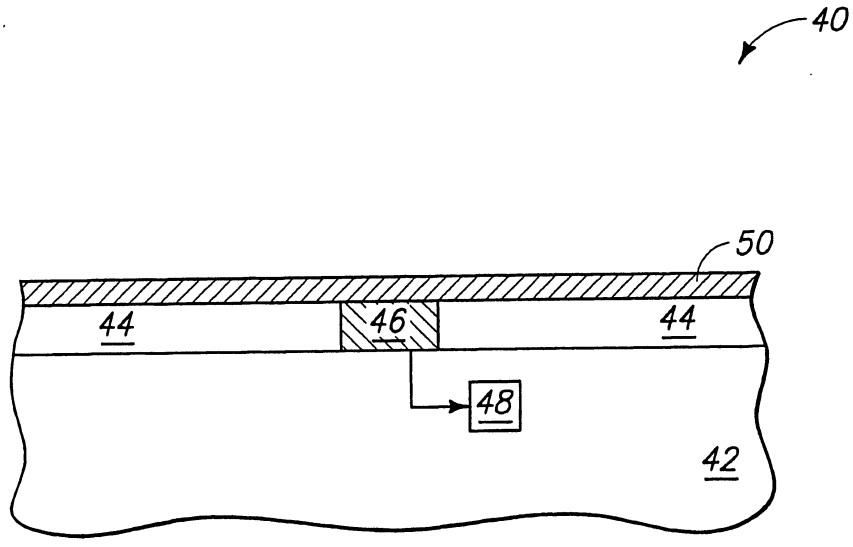


圖 5

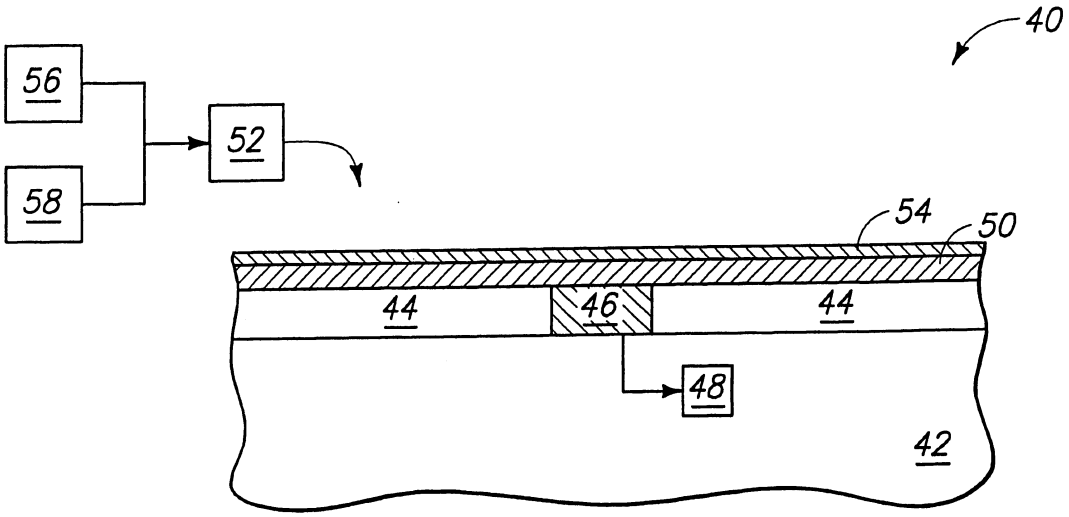

40
56
58
52
54
50
44
46
44
48
42

圖 6

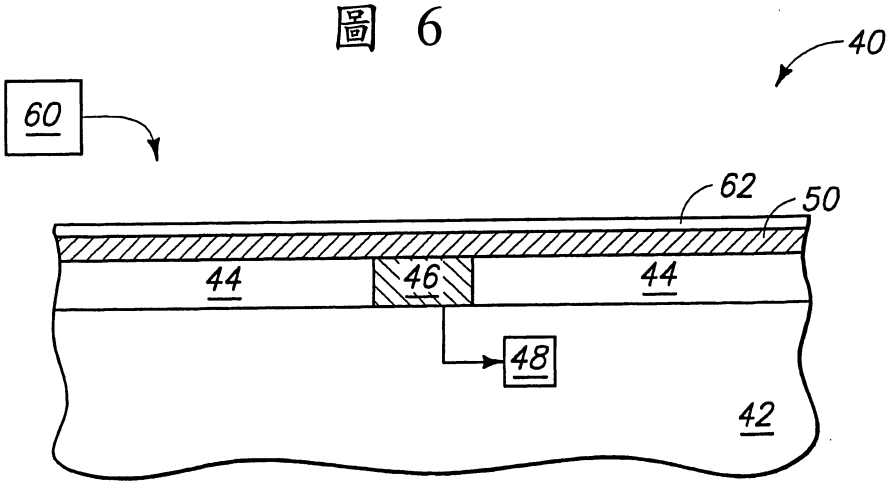

40
60
62
50
44
46
44
48
42

圖 7

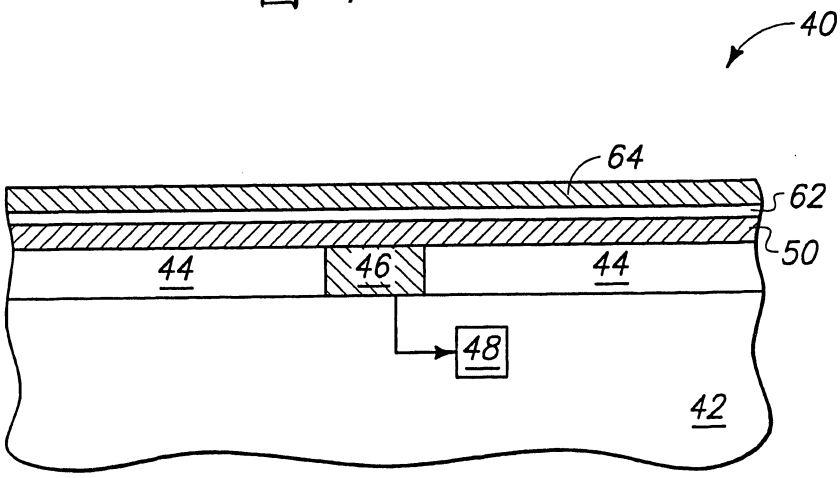

40
64
62
50
44
46
44
48
42

圖 8

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 4 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

10　半導體晶圓片段

12　晶圓

24　層

30　堆疊

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)