



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101005024 B

(45) 授权公告日 2011. 06. 08

(21) 申请号 200710008325. 4

US 2002/0001929 A1, 2002. 01. 03, 全文.

(22) 申请日 2003. 04. 11

US 5304515 A, 1994. 04. 19, 全文.

(30) 优先权数据

EP 0709635 A1, 1996. 05. 01, 全文.

60/372822 2002. 04. 12 US

审查员 李勇

(62) 分案原申请数据

03808146. 6 2003. 04. 11

(73) 专利权人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 P·施林

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 林森

(51) Int. Cl.

H01L 21/3105(2006. 01)

H01L 21/311(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 01/33613 A2, 2001. 05. 10, 全文.

CN 100335969 C, 2007. 09. 05, 权利要求

1-42.

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 4 页

(54) 发明名称

减少多孔介电薄膜清洗期间损伤的处理方法

(57) 摘要

公开了一种在清洗微电子部件的过程中, 为减少处理低 k 介电材料膜时的损伤的设备、方法和系统。本发明通过对微电子组件的处理采取首先进行钝化处理随后进行清洗溶液处理, 来清先多孔低 k 介电材料膜, 从而在具有高选择性的同时对介电材料的损伤最小。

1. 一种处理具有低介电常数的材料表面的方法,该方法包括:
 - a. 用超临界甲硅烷基化剂处理具有低介电常数的材料表面,以形成钝化的具有低介电常数的材料表面;
 - b. 除去该超临界甲硅烷基化剂;
 - c. 用一种超临界溶剂溶液处理该钝化的具有低介电常数的材料表面;以及
 - d. 除去该超临界溶剂溶液。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中该超临界甲硅烷基化剂包括超临界 CO_2 和一定量的包括有机基团的甲硅烷基化剂。
3. 如权利要求 2 所述的方法,其中该有机基团含有 5 个或者更少的碳原子。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其中该超临界溶剂溶液包括超临界 CO_2 以及酸与氟化物的混合物。
5. 如权利要求 4 所述的方法,其中该酸包括有机酸。
6. 如权利要求 4 所述的方法,其中该酸包括无机酸。
7. 如权利要求 1 所述的方法,其中该超临界甲硅烷基化剂包括具有结构 $(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)\text{SiNH}(\text{R}_4)$ 的硅烷。
8. 如权利要求 1 所述的方法,其中该超临界甲硅烷基化剂还包括一种载体溶剂。
9. 如权利要求 8 所述的方法,其中该载体溶剂选自 N,N-二甲基乙酰胺、 γ -丁内酯、二甲亚砜、碳酸乙二酯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基哌啶酮、碳酸丙二酯和醇类。
10. 如权利要求 1 所述的方法,其中该材料表面保持在温度 25 到 200 摄氏度的范围内。
11. 如权利要求 1 所述的方法,其中用超临界甲硅烷基化剂处理该材料表面包括使该超临界甲硅烷基化剂在该材料的表面上循环。
12. 如权利要求 1 所述的方法,其中用超临界溶剂溶液处理该材料表面包括使该超临界溶剂溶液在该材料的表面上循环。
13. 如权利要求 1 所述的方法,其中该超临界甲硅烷基化剂保持压力在 700 到 9000psi 的范围内。
14. 如权利要求 1 所述的方法,还包括在用超临界甲硅烷基化剂处理该材料表面之前对该材料表面进行干燥。
15. 如权利要求 14 所述的方法,其中对该材料表面进行干燥包括用包含超临界二氧化碳的超临界干燥溶液处理该材料表面。
16. 如权利要求 1 所述的方法,其中该材料表面包含二氧化硅。
17. 如权利要求 1 所述的方法,其中该材料表面包括选自掺碳氧化物、旋装玻璃和氟化硅玻璃的材料。
18. 一种处理具有低介电常数的表面的方法,该方法包括:
 - a. 用第一超临界清洗溶液从该表面除去蚀刻后残留物,其中该表面具有低介电常数;
 - b. 用甲硅烷基化剂处理该具有低介电常数的表面,以形成钝化介电表面,其中该甲硅烷基化剂在第二超临界清洗溶液中;以及
 - c. 用溶剂处理该钝化介电表面,其中该溶剂在第三超临界清洗溶液中。
19. 如权利要求 18 所述的方法,其中该蚀刻后残留物包括聚合物。
20. 如权利要求 19 所述的方法,其中该聚合物是光刻胶聚合物。

21. 如权利要求 20 所述的方法,其中该光刻胶聚合物包括抗反射染料。
22. 如权利要求 18 所述的方法,其中该介电表面包括二氧化硅。
23. 如权利要求 18 所述的方法,其中该介电表面包括具有低介电常数的材料。
24. 如权利要求 18 所述的方法,其中该介电表面包括选自掺碳氧化物、旋装玻璃和氟化硅玻璃的材料。
25. 如权利要求 18 所述的方法,其中该蚀刻后残留物包括抗反射涂层。
26. 如权利要求 18 所述的方法,其中该甲硅烷基化剂包括有机硅化合物。
27. 如权利要求 18 所述的方法,其中该溶剂包括超临界 CO_2 以及酸和氟化物的混合物。
28. 如权利要求 26 所述的方法,其中该有机硅化合物是具有结构 $(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)\text{SiNH}(\text{R}_4)$ 的硅烷。
29. 一种形成图案化具有低介电常数的材料层的方法,该方法包括:
 - a. 沉积具有低介电常数的材料的连续层;
 - b. 在该具有低介电常数的材料的连续层上形成光刻胶掩模;
 - c. 通过该光刻胶掩模,图案化该材料的连续层,由此形成蚀刻后残留物;
 - d. 使用含有超临界二氧化碳和钝化剂的超临界清洗溶液来除去该蚀刻后残留物的一部分;以及
 - e. 使用包含酸和氟化物溶液的超临界溶剂溶液来除去残余的蚀刻后残留物。
30. 如权利要求 29 所述的方法,其中该超临界溶剂溶液还包括超临界二氧化碳。
31. 如权利要求 29 所述的方法,其中该钝化剂是硅基的。
32. 如权利要求 31 所述的方法,其中该钝化剂包括有机硅化合物。
33. 一种形成具有减小的介电常数的材料层的方法,该方法包括:
 - a. 图案化该介电材料层以形成具有第一介电常数的图案化的介电材料层;
 - b. 用钝化剂钝化该图案化介电材料层,以形成具有第二介电常数的钝化材料层,其中该第二介电常数低于第一介电常数;以及
 - c. 用超临界清洗溶剂处理该钝化的介电材料层。
34. 如权利要求 33 所述的方法,其中所述第一介电常数大于 3.0。
35. 如权利要求 33 所述的方法,其中所述第二介电常数小于 3.0。
36. 如权利要求 33 所述的方法,其中第一介电常数和第二介电常数相差 1.0 或者更多。
37. 如权利要求 33 所述的方法,其中该介电材料包括二氧化硅成分和烃成分。
38. 如权利要求 33 所述的方法,其中该钝化剂是包含有机基团的甲硅烷基化剂。
39. 如权利要求 33 所述的方法,其中该超临界清洗溶剂包含酸和氟化物的溶液。
40. 如权利要求 33 所述的方法,其中该超临界清洗溶剂含有 0.1-15.0v/v%。
41. 一种从图案化的具有低介电常数的材料层除去残留物的方法,该方法包括:
 - a. 将所述图案化的具有低介电常数的材料层和残留物暴露于超临界清洗和钝化溶液;和
 - b. 将所述图案化的具有低介电常数的材料层在所述超临界清洗和钝化溶液中保持足够的时间,以从所述图案化的具有低介电常数的材料层除去至少一部分残留物。
42. 如权利要求 41 所述的方法,其中在步骤 b 同时或者之后还包括将所述图案化的具有低介电常数的材料层暴露于超临界清洗溶液的步骤。

43. 如权利要求 41 所述的方法,其中在步骤 b 同时或者之后还包括将所述图案化的具有低介电常数的材料层暴露于超临界漂洗溶液的步骤。

44. 如权利要求 1-32 和 41-43 之一的方法,其中所述低介电常数为 3.5-2.5。

45. 如权利要求 1-32 和 41-43 之一的方法,其中所述低介电常数为 2.5 或以下。

减少多孔介电薄膜清洗期间损伤的处理方法

[0001] 相关申请

[0002] 本专利申请是于 2003 年 3 月 4 日邮寄的、标题为“Method of passivating of low dielectric materials in wafer processing”、系列号为 10/379,984 的美国共同未决申请部分的延续。这个专利申请要求 2002 年 4 月 12 日提交的、符合 35U.S.C. 119(e) 规定的共同未决美国临时专利申请的优先权、其系列号为 60/372,822、标题为“Method of treatment of porous dielectric films to reduce damage during cleaning”。这里将这篇于 2002 年 4 月 12 日提交的、标题为“Method of treatment of porous dielectric films to reduce damage during cleaning”、系列号为 60/372,822 的临时专利申请和这篇于 2003 年 3 月 4 日邮寄的、标题为“Method of passivating of low dielectric materials in wafer processing”、系列号为 10/379,984 的美国专利申请都引入作为参考。

发明领域

[0003] 本发明涉及介电薄膜的清洗领域。更具体地说,本发明涉及用于在清洗期间减少对处理低 k 介电材料薄膜的损伤系统、装置、以及方法。

[0004] 发明背景

[0005] 在半导体技术中,新的发展包括使用低 k 介电材料取代介电材料以隔离互连。目前正在使用低 k 介电材料作为层间介电材料。低 k 介电材料主要包括三类:无机材料(SiO_2 基材料);混合物(hybrid)材料(有机官能化无机基体),和有机材料。这种使用低 k 介电材料的改变需要光刻胶剥离技术的改进,以满足对清洁和残留物去除的更高的需求,并且同时还不增加成本和影响产量。

[0006] 通过使用低 k 介电材料隔离互连而构建的互连结构的几何尺寸更小,导致更快速的集成电路。多孔低 k 介电材料是这些低 k 介电材料中特殊的一类。当在多孔低 k 介电材料中蚀刻连线 and 通孔时,容易在这些连线和通孔的表面形成硅烷醇基团。在多孔低 k 介电材料与这些连线和通孔邻近的空隙处也容易形成硅烷醇基团。

[0007] 在低 k 介电材料是无机材料和混合物材料的情况下,清洗这些材料对通过溶解残留物或者将介电材料轻微蚀刻来除去这些残留物的常规清洗方式提出了挑战。但是,对于低 k 介电材料,因多孔性造成表面积的增加大大地增加了对于这些清洗方式的敏感性,这减少了该方式对于蚀刻残留物的选择性。常规的干洗法例如灰化法(ashing)也具有令人无法接收的缺点,因为灰化等离子体容易影响混合物材料的有机成分,由此增加了介电常数。

[0008] 目前使用的是两种基本方法:湿法和干法。干法典型地用于剥离,湿法通常用于清洗。湿法使用酸、碱或者溶剂,它需要几个处理步骤除去残留物。干法在处理有机光刻胶材料时是最佳选择。即使使用干法剥离,在剥离后仍然需要湿法处理来除去经干法后留下来的无机残留物。

[0009] 在半导体的制造中,通常使用光刻胶掩模通过一次或者多次蚀刻和灰化步骤来图案化低 k 介电材料层。这些薄膜在蚀刻之后或者由于它们的物理性质的缘故,容易在其表

面形成大量的硅烷醇官能团,并且,由于它们的多孔性,在清洗期间相对于清洗方式来说呈现出很大的材料表面积。这就提出一个问题,即伴随多次清洗步骤,低 k 介电材料薄膜的物质蚀刻经常导致低 k 介电材料薄膜的破坏。

[0010] 为了从低 k 介电材料的暴露表面除去这些硅烷醇基团、连线和通孔里的蚀刻和光刻胶残留物、以及大块光刻胶,清洗过程在连线和通孔蚀刻之后进行。在清洗过程中,为了释放蚀刻残留物、光刻胶和光刻胶块,一般采用弱蚀刻剂来除去单层的低 k 介电材料。已经发现,这个清洗过程会导致多孔低 k 介电材料令人无法接受的高蚀刻率。即使当多孔低 k 介电材料暴露于弱蚀刻剂中也是如此。在硅烷醇基团存在的地方,人们已经发现弱蚀刻剂除去了比单层要多很多的低 k 介电材料。

[0011] 目前的高剂量注入清洗技术存在问题。当采用这种清洗技术的时候,抗蚀刻剂大量注入,氢从该抗蚀刻剂的上三层 (top third) 上游离,并且产生极度碳化层。这个碳化层很难除去并且不会很快地蚀刻掉。此外,在下面还存在带有挥发性成分的大块抗蚀刻剂。

[0012] 即使采用正常的剥离技术,当以较低的速率进行清洗时,由于压力累积会产生爆裂和气泡。这不仅仅污染处理室,而且这些碳化块还会和晶片表面的暴露区域结合。另外,标准高温氧化基等离子体不会对低 k 介电材料的清洗起作用。这些高温和高氧环境氧化并降低了薄膜的完整性和低 k 介电的材料特性。

[0013] 需要一种在蚀刻之后并在清洗之前进行的处理多孔低 k 介电材料的方法,以减少多孔低 k 介电材料中存在的硅烷醇基团。问题是要确保该清洗方法充分有效地清洗表面同时又不会蚀刻或者改变低 k 材料。

[0014] 发明概述

[0015] 今天的微电子器件,具有更微细的结构和更高的屏幕高宽比,它需要新的低 k 材料。对于光刻胶剥离技术来说,需要满足由于临界屏幕高宽比和收缩的尺寸带来的挑战。低 k 介电材料膜在制造过程中需要空前的清洁度。低 k 介电材料和典型的 $0.25\ \mu\text{m}$ 结构特征不同,在 $0.25\ \mu\text{m}$ 结构特征中,通孔和连线在介电层中蚀刻,该介电层能够捕获残留物。另外,目前的光刻胶产生更加不易磨损的残留物。本发明提供一种方式,一方面清洗通孔和连线,另一方面保护介电薄膜。

[0016] 本发明致力于解决在清洗暴露的低 k 材料的技术中遇到的最大难题:剥离。聚合物用于低 k 和有机抗蚀刻剂中,这种情况制约了剥离技术。从低 k 介电材料中清洗抗蚀刻剂或者残留物而又不影响低 k 介电材料是复杂的。通常,在低 k 介电材料上面放一个硬掩模来充当蚀刻止挡。该硬掩模也可用于 CMP 止挡。蚀刻时,大部分抗蚀刻剂块被除去。然而,沟道和通孔的侧壁上一般留下相当多的残留物和聚合物。本发明致力于将解决这些涉及除去这些残留物和聚合物但又不蚀刻掉该低 k 介电材料的问题。

[0017] 标准 250°F 氧基等离子体不会对低 k 介电材料清洗起作用。高氧环境会氧化并降低薄膜的完整性和低 k 介电材料特性。本发明提供不带有额外物理清洗的化学清洗来清洗侧壁并且对于聚合物该清洗具有可选择性。此外,本发明通过在清洗处理中采用低温而致力于解决当前清洗处理中的缺点。

[0018] 本发明的优选实施例采用了超临界二氧化碳 (SCCO_2)。在本发明另外的实施例中,采用了化学干法离子耗尽向下液流微波等离子体法。在本发明又一个实施例中,与本发明相结合,采用了化学湿法处理,以实现高选择性以及最小化低 k 介电材料的损伤。

[0019] 本发明清除了并确保剥离器和残留物清除器不会腐蚀或者破坏低 k 介电材料方面的最大障碍。同时,最小化该导致开口变宽或者厚度损耗的蚀刻。此外,通过采用本发明,保持或者降低了该薄膜的 k 值。

[0020] 附图简述

[0021] 图 1A 和 1B 示出依照本发明所述在利用包含超临界二氧化碳和硅基钝化剂的超临界溶液除去蚀刻后 (post-etch) 留物之前和之后的低 k 介电材料 (即钝化处理步骤,随后进行清洗溶液的处理步骤) 的简化示意图。

[0022] 图 2 示出根据本发明实施例的超临界晶片处理装置的简化示意图。

[0023] 图 3 示出依照本发明实施例的超临界处理装置的详细示意图。

[0024] 图 4 是示出依照本发明实施例的处理二氧化硅基低 k 介电材料层的概括性步骤的示意框图。

[0025] 优选实施例详述

[0026] 通常把具有 3.5-2.5 低介电常数的材料称为低 k 介电材料。通常把介电常数在 2.5 及其之下的多孔材料称为超低 k (ULK) 介电材料。本申请中把低 k 介电材料和超低 k 介电材料两者都称为低 k 介电材料。低 k 介电材料通常是多孔氧基材料,并且可以包括有机或者碳氢化合物成分。低 k 介电材料的例子包括,但不限于,掺碳氧化物 (COD)、旋涂玻璃 (SOG) 和氟化硅玻璃 (FSG) 材料。这些多孔低 k 介电材料薄膜一般包含碳和氢,并通过例如旋涂或者 CVD 的方法沉积。借助这种方法处理这些薄膜,以产生一层耐清洗过程损伤的薄膜,并且这些薄膜通常具有 SiO_x 基或者 $\text{SiO}_x\text{-C}_x\text{H}_y$ 基的无机基体。

[0027] 根据本发明所述的方法,通过沉积连续的低 k 介电材料层来形成图案化的低 k 介电材料层,利用光刻在低 k 介电材料上蚀刻图案,并使用由超临界二氧化碳和硅基钝化剂组成的超临界溶液来除去蚀刻后残留物 (即钝化处理步骤),接着进行清洗溶液处理步骤。

[0028] 本发明通过采用超临界甲硅烷基化剂和硅烷醇官能团反应而起到了减少或者消除蚀刻的作用,由此降低了低 k 介电材料薄膜在清洗过程中的蚀刻率。本发明的方法优选在表面上和 / 或低 k 介电材料块内通过封端 (end-capping) 硅烷醇基团来钝化图案化的低 k 介电材料层,以产生更具疏水性更抗污染和 / 或更少反应活性的图案化低 k 介电材料。在所述钝化之后,在本发明的方法中,清洗薄膜最好使清洗溶液对该薄膜的蚀刻最小。根据本发明的实施例,钝化处理步骤独立于超临界蚀刻后的清洗处理,或者和超临界后蚀刻清洗处理同步进行。此外,根据本发明的实施例,可以在钝化处理步骤之后进行清洗溶液处理步骤。根据本发明的实施例,超临界甲硅烷基化剂包括超临界二氧化碳和一定量的优选为甲硅烷基化剂的钝化剂。甲硅烷基化剂优选包括硅烷结构 $(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)\text{SiNH}(\text{R}_4)$, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 可以相同或者选自基团 H、烷基、芳基、丙基、苯基和 / 或它们的衍生物以及卤素 (Cl、Br、F、I) 中独立地选择出来。 R_4 除了可以从基团 H、烷基、芳基、丙基、苯基和 / 或它们的衍生物中独立选出之外还可以是 $(\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3)$ 。在另一个实施例中,甲硅烷基化剂包括四价有机硅化合物,其中硅原子在 1、2、3 和 4 位以金字塔方式配位成 4 个配位体。在又一个实施例中,甲硅烷基化剂包括硅氮烷结构,这种结构可以表述为胺的氮上配位了两个有机硅基团的胺结构。

[0029] 甲硅烷基化剂可以由自身或者通过载体溶剂引入超临界二氧化碳 (SCCO_2), 以产生超临界甲硅烷化剂,这些溶剂如 N, N-二甲基乙酰胺 (DMAC)、 γ -丁内酯

(gamma-butyrolactone) (BL0)、二甲亚砜 (DMSO)、碳酸乙二酯 (EC)、N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基哌啶酮、碳酸丙二酯、醇类或者它们的组合。最好 SCCO_2 用作甲硅烷基化剂的载液。通过使用 SCCO_2 作为载液,甲硅烷基化剂能够容易地而且很快地输送到整个薄膜,以保证它和整个薄膜能够完全和快速的反应。

[0030] 本领域普通技术人员可以清楚地知道,带有任何数量的甲硅烷基化剂的超临界钝化溶液和甲硅烷基化剂的组合都在本发明的范畴内。

[0031] 热力学条件是可变的:处理温度在 25 到 200℃ 之间,压力在 700 到 9000psi. 之间。当优选超临界 CO_2 时,在一定环境下可以使用液态 CO_2 。甲硅烷基化剂优选包括六甲基二硅氮烷 (hexamethyldisilazane)。或者甲硅烷基化剂包括有机氯硅烷。此外,甲硅烷基化剂也可以包括水解烷氧基硅烷。典型的处理时间为 15 秒到 10 分钟之间。

[0032] 图 1A 和 1B 示出在使用由超临界二氧化碳和硅基钝化剂组成的超临界溶液除去蚀刻后残留物(也即钝化处理步骤,随后进行清洗溶液处理步骤)之前和之后低 k 介电材料的简化示意图。图 1A 中的图案化低 k 介电材料 100 示出了除去蚀刻后残留物之前的图案化低 k 介电材料 100,图 1B 示出了除去蚀刻后残留物之后的低 k 介电材料 100。具体地,在超临界二氧化碳清洗和清洗溶液处理步骤之前可以在图 1A 中低 k 介电材料 130 上面看到抗蚀刻剂 110 和侧壁聚合物残留物 120。图 1B 示出了同样的低 k 介电材料 130 在高选择性清洗后的情况,表现出没有基蚀 (undercut) 并且残留物被清除。

[0033] 图 2 示出超临界处理装置 200 的简化示意图。装置 200 包括二氧化碳源 221,它通过源阀 223 连接到引入线 226,源阀 223 能够打开和关闭,以使二氧化碳从二氧化碳源 221 开始和停止流进引入连线 226。引入连线 226 优选装有一个或者多个回流防止阀,泵和加热器,图中用箱 220 示意性示出,它能够产生和 / 或保持超临界二氧化碳流。引入连线 226 还优选具有引入阀 225,它能够打开或者关闭,以允许或者防止超临界二氧化碳流流进处理室 201。

[0034] 仍然参照图 2,处理室 201 优选装配一个或多个压力阀 209,用于排空处理室 201 和 / 或调节处理室内的压力。同时参照本发明的另一实施例,处理室 201 连接泵和 / 或真空 211,用于为处理室 201 加压和 / 或抽真空。

[0035] 仍然参照图 2,在装置 200 的处理室 201 内,优选具有一个用于保持和 / 或支撑晶片结构 213 的夹盘 233。根据本发明的另一个实施例,夹盘 233 和 / 或者处理室 201 具有一个或者多个加热器 231,用于调整晶片结构 213 的温度和 / 或者处理室 201 中的超临界处理溶液的温度。

[0036] 装置 200 优选还具有一个连接到处理室 201 的循环回路 203。循环回路 203 优选装有一个或者多个用于调整超临界处理溶液通过循环回路 203 和处理室 201 的流动的阀 215 和 215'。循环回路 203 优选还装有任意数量的回流防止阀,泵和 / 或者加热器,图中用箱 205 示意性地表示,它用于保持超临界处理溶液,以及用于使超临界处理溶液在循环回路 203 和处理室 201 中流动。根据本发明的优选实施例,循环回路 203 具有一个用于把化学试剂例如钝化剂和溶剂引入循环回路 203 的注入口 207,以便就地产生超临界处理溶液。

[0037] 图 3 比上面图 2 所述的更详细地示出超临界处理装置 76。配置超临界处理装置 76,使其用于产生超临界清洗、冲洗和处理溶液,以及用于处理其中的晶片。超临界处理装置 76 包括二氧化碳容器 332、二氧化碳泵 334、处理室 336、化学试剂供应器 338、循环泵

340、废气收集器 344。二氧化碳供应器 332 通过二氧化碳泵 334 和二氧化碳管道 346 连接到处理室 336。二氧化碳管道 346 包括位于二氧化碳泵 334 和处理室 336 之间的二氧化碳加热器 348。处理室 336 包括处理室加热器 350。循环泵 340 位于循环连线 352 上,循环连线 352 通过循环输入端 354 以及循环输出端 356 和处理室 336 相连。化学试剂供应器 338 通过化学试剂供应线 358 连接到循环线 352,该循环线 352 包括第一注入泵 359。漂洗剂供应器 360 通过漂洗供应线 362 连接到循环线 352,该供应线包括第二注入泵 363。废气收集器 344 通过废气管道 364 连接到处理室 336。

[0038] 二氧化碳供应器 332,二氧化碳泵 334,以及二氧化碳加热器 348 构成二氧化碳供应装置 349。化学试剂供应器 338,第一注入泵 359,漂洗剂供应器 360 以及第二注入泵 363 构成化学试剂和漂洗剂供应装置 365。

[0039] 对于本领域普通技术人员来说,超临界处理装置 76 显然包括典型的超临界流体处理系统所具有的阀、控制电子设备、滤波器以及通用连线。

[0040] 仍然参照图 3,操作的时候将其上带有残留物的晶片(未示出)插入处理室 336 的晶片腔 312 中,并将处理室 336 密封。二氧化碳泵 334 利用二氧化碳供应器 332 供给的二氧化碳对处理室 336 进行加压,并且在处理室加热器 350 加热处理室 336 的同时使二氧化碳加热器 348 对所述二氧化碳加热,从而确保处理室 336 中的二氧化碳的温度在临界温度之上。二氧化碳的临界温度是 31℃。处理室 336 中二氧化碳的温度优选在 25℃到约 200℃的范围内,并且在超临界钝化步骤中优选接近 70℃。

[0041] 在达到初始超临界条件的情况下,第一注入泵 359 把处理试剂例如甲硅烷基化剂从化学试剂供应器 338 通过循环线 352 抽吸到处理室 336 中,同时二氧化碳泵还对超临界二氧化碳加压。在刚开始将处理试剂加到处理室 336 时,处理室 336 中的压力优选在约 700 到 9,000psi 范围内,更优选在或者接近 3,000psi.。一旦处理室 336 中抽吸了所需数量的处理试剂并且达到了所希望的超临界条件时,二氧化碳泵 334 停止对处理室 336 加压,第一注入泵 359 停止将处理试剂抽吸到处理室 336 中,并且循环泵 340 开始使超临界二氧化碳和清洗溶液循环。最后,循环泵 340 开始使由超临界二氧化碳和处理试剂组成的超临界清洗溶液循环。这时处理室 336 中的压力优选约为 3000psi.。通过使超临界清洗溶液和超临界处理溶液循环,在晶片表面很快地补充了超临界溶剂和溶液,由此增强了晶片上低 k 介电材料层表面的钝化和清洗速率。

[0042] 当在处理室 336 中处理具有低 k 介电材料层的晶片(未示出)的时候,可以采用机械夹盘、真空夹盘或者其它合适的保持或者连接装置来保持晶片。根据本发明的实施例,在超临界处理步骤中,晶片在处理室 336 中保持静止,或者旋转,回旋或者搅动状态。

[0043] 在超临界处理溶液循环通过循环管路 352 和处理室 336 之后,为了使处理室 336 中的条件回到接近初始超临界条件,把一些超临界处理溶液排到废气收集器 344 中,由此使处理室 336 中的压力部分地降低。在将超临界处理溶液完全排放到收集器 344 中之前,优选使处理室 336 经过至少一个这样的减压和压缩循环。在排净压力室 336 之后,进行第二超临界处理步骤,或者把晶片从处理室 336 中取出,并且在第二处理装置或者模块(未示出)中继续进行晶片处理。

[0044] 图 4 是采用超临界清洗和钝化溶液来对包含图案化低 k 介电材料层以及其上的蚀刻后或者灰化后(post-ash)残留物的基板结构进行处理的概要性(outlining)步骤的框

图。在步骤 402 中,将包括蚀刻后残留物的基板结构放置并密封在处理室中。在步骤 402 中将基板结构放进并密封在处理室之后,在步骤 404 中,用超临界 CO_2 对处理室加压,而且该超临界 CO_2 中加入了处理试剂,以产生超临界清洗和钝化溶液。清洗和钝化试剂优选包括至少一种有机硅化合物。

[0045] 步骤 404 中在产生了超临界清洗和钝化溶液之后,在步骤 406 中,将该基板结构保持在超临界处理溶液中一段时间,以足够从基板结构上除去至少一部分残留物并在残留物除去后钝化暴露的表面。在步骤 406 的过程中,该超临界清洗和钝化溶液优选通过处理室和 / 或者其它搅动来循环,以使得该超临界清洗溶液在基板结构的表面上流动。清洗步骤也能在钝化之后、钝化之前或者钝化期间进行。

[0046] 仍然参照图 4,在步骤 406 中将至少一部分残留物从基板结构中除去之后,在步骤 408 中,进行超临界清洗溶液处理步骤,其中超临界清洗溶液优选通过处理室和 / 或者其它搅动来循环,以使得超临界溶液在基板结构的整个表面上流动。在超临界清洗溶液处理步骤 408 之后,在步骤 410 中将处理室部分地排净。将包括步骤 404, 406 和 408 的清洗处理重复任意次,如连接步骤 410 到 404 的箭头所示,以除去基板结构的残留物并将暴露的表面钝化。根据本发明的实施例,包括步骤 404, 406 和 408 的处理,采用新鲜的超临界二氧化碳、新鲜的化学试剂或者这二者均有。或者,通过用超临界二氧化碳稀释处理室、加入另外的清洗试剂材料、或者将这两者组合起来来改变清洗试剂的浓度。

[0047] 仍然参照图 4,在处理步骤 404, 406, 408 和 410 完成之后,在步骤 412 中优选对该基板结构进行超临界漂洗溶液处理。超临界漂洗溶液优选包括超临界 CO_2 和一种或者多种有机溶剂,但可以是纯的超临界 CO_2 。

[0048] 仍然参照图 4,在步骤 404, 406, 408 和 410 中将基板结构清洗以及在步骤 412 中将其漂洗之后,在步骤 414 中将处理室减压并且将基板结构从处理室中移出。或者,该基板结构循环地通过一个或者多个另外的包括步骤 404、406、408、410 和 412 (如连接步骤 412 和 404 的箭头所示) 的清洗 / 漂洗处理。再或者,或者在将基板结构循环地通过一个或者多个另外的清洗 / 冲洗循环之外,在将基板结构从处理室中移走的步骤 414 之前进行几个冲洗循环,如连接步骤 412 和 410 的箭头所示。

[0049] 如前所述,采用由超临界二氧化碳和一种或者多种溶剂例如甲醇、乙醇和 / 或它们的组合组成的超临界溶液钝化基板结构中的低 k 介电材料层,在此之前,可以对基板结构进行干燥和 / 或预处理。如前所述,对低 k 介电材料层采用包含具有或者没具有助溶剂的超临界二氧化碳的超临界溶液进行预处理,看来也改善了甲硅烷基团在低 k 介电材料层表面的覆盖率。同样,本领域的普通技术人员清楚地知道,可以对包括蚀刻后残留物和 / 或图案化低 k 介电材料层的晶片进行任意次数地清洗和钝化步骤处理和 / 或次序改变。

[0050] 本领域的普通技术人员应该理解,在这里主要参照蚀刻后处理和 / 或蚀刻后清洗处理来首先描述低 k 介电材料的钝化方法的同时,本发明的方法还可以用于直接钝化低 k 介电材料。此外,可以理解,当处理低 k 介电材料时,根据本发明的方法,并不是总需要超临界漂洗步骤,对于一些应用来说,在用超临界钝化溶液对低 k 介电材料处理之前适宜仅对其进行干燥。

[0051] 综上所述,本发明提供的部分技术发案如下:

[0052] 1. 一种处理低 k 介电材料表面的方法,包括:

- [0053] a. 用超临界甲硅烷基化剂处理低 k 介电材料,以形成钝化的低 k 介电材料表面;
- [0054] b. 在用该超临界甲硅烷基化剂处理该低 k 介电材料表面之后除去该超临界甲硅烷基化剂;
- [0055] c. 用超临界溶剂处理该钝化的低 k 介电材料表面;以及
- [0056] d. 在用该超临界溶剂处理该钝化的低 k 介电材料表面之后除去该超临界溶剂,其中该超临界甲硅烷基化剂和该超临界溶剂将该钝化的低 k 介电材料的表面至少部分钝化。
- [0057] 2. 如技术方案 1 所述的方法,其中该超临界甲硅烷基化剂包括超临界 CO₂ 和一定量的包括有机基团的甲硅烷基化剂。
- [0058] 3. 如技术方案 2 所述的方法,其中该有机基团包括 5 个或者更少的碳原子。
- [0059] 4. 如技术方案 1 所述的方法,其中该超临界溶剂包括超临界 CO₂ 以及酸与氟化物的混合物。
- [0060] 5. 如技术方案 4 所述的方法,其中该酸包括有机酸。
- [0061] 6. 如技术方案 4 所述的方法,其中该酸包括无机酸。
- [0062] 7. 如技术方案 1 所述的方法,其中该超临界甲硅烷基化剂是具有结构 (R₁) (R₂) (R₃) SiNH(R₄) 的硅烷。
- [0063] 8. 如技术方案 1 所述的方法,其中该超临界甲硅烷基化剂还包括一种载体溶剂。
- [0064] 9. 如技术方案 8 所述的方法,其中该载体溶剂选自 N, N- 二甲基乙酰胺 (DMAC)、 γ - 丁内酯 (gamma-butyrolactone) (BLO)、二甲亚砜 (DMSO)、碳酸乙二酯 (EC)、N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基哌啶酮、碳酸丙二酯和乙醇。
- [0065] 10. 如技术方案 1 所述的方法,其中该低 k 介电材料表面保持在温度 25 到 200 摄氏度的范围内。
- [0066] 11. 如技术方案 1 所述的方法,其中用超临界甲硅烷基化剂处理该低 k 介电材料表面包括使该超临界甲硅烷基化剂在该低 k 介电材料的表面上循环。
- [0067] 12. 如技术方案 1 所述的方法,其中用超临界溶剂处理该低 k 介电材料表面包括使该超临界溶剂在该低 k 介电材料的整个表面上循环。
- [0068] 13. 如技术方案 1 所述的方法,其中该超临界甲硅烷基化剂保持压力在 700 到 9000psi 的范围内。
- [0069] 14. 如技术方案 1 所述的方法,还包括在用超临界甲硅烷基化剂处理该低 k 介电材料之前对该低 k 介电材料进行干燥。
- [0070] 15. 如技术方案 14 所述的方法,其中对该低 k 介电材料表面进行干燥包括用包含超临界二氧化碳的超临界干燥溶液处理该低 k 介电材料表面。
- [0071] 16. 如技术方案 1 所述的方法,其中该低 k 介电材料表面包含二氧化硅。
- [0072] 17. 如技术方案 1 所述的方法,其中该低 k 介电材料表面包括选自掺碳氧化物 (COD)、旋装玻璃 (SOG) 和氟化硅玻璃 (FSG) 的材料。
- [0073] 18. 一种处理介电表面的方法,包括:
- [0074] a. 用第一超临界清洗溶液从该介电表面除去蚀刻后残留物;
- [0075] b. 用甲硅烷基化剂处理该介电表面,以形成钝化介电表面,其中该甲硅烷基化剂在第二超临界清洗溶液中;以及
- [0076] c. 用溶剂处理该钝化介电表面,其中该溶剂在第三超临界清洗溶液中。

- [0077] 19. 如技术方案 18 所述的方法, 其中该残留物包括聚合物。
- [0078] 20. 如技术方案 19 所述的方法, 其中该聚合物是光刻胶聚合物。
- [0079] 21. 如技术方案 20 所述的方法, 其中该光刻胶聚合物包括抗反射染料。
- [0080] 22. 如技术方案 18 所述的方法, 其中该介电表面包括二氧化硅。
- [0081] 23. 如技术方案 18 所述的方法, 其中该介电表面包括低 k 介电材料。
- [0082] 24. 如技术方案 18 所述的方法, 其中该介电表面包括一种材料, 该材料从包括掺碳氧化物 (COD)、旋装玻璃 (SOG) 和氟化硅玻璃 (FSG) 的组中选择。
- [0083] 25. 如技术方案 18 所述的方法, 其中该蚀刻后残留物包括抗反射涂层。
- [0084] 26. 如技术方案 18 所述的方法, 其中该甲硅烷基化剂包括有机硅化合物。
- [0085] 27. 如技术方案 18 所述的方法, 其中该溶剂包括超临界 CO_2 以及酸和氟化物的混合物。
- [0086] 28. 如技术方案 26 所述的方法, 其中该有机硅化合物试剂是具有结构 $(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)\text{SiNH}(\text{R}_4)$ 的硅烷。
- [0087] 29. 一种形成图案化低 k 介电材料层的方法, 该方法包括:
- [0088] a. 沉积连续的低 k 介电材料层;
- [0089] b. 在该连续的低 k 介电材料层上形成光刻胶掩模;
- [0090] c. 通过该光刻胶掩模, 图案化该连续的低 k 介电材料层, 由此形成蚀刻后残留物;
- [0091] d. 使用包括超临界二氧化碳和钝化剂的超临界溶液来除去该蚀刻后残留物的一部分; 以及
- [0092] e. 使用包含酸和氟化物溶液的超临界溶剂来除去残余的蚀刻后残留物。
- [0093] 30. 如技术方案 29 所述的方法, 其中该超临界溶剂还包括超临界二氧化碳。
- [0094] 31. 如技术方案 29 所述的方法, 其中该钝化剂是硅基的。
- [0095] 32. 如技术方案 31 所述的方法, 其中该硅基钝化剂包括有机硅化合物。
- [0096] 33. 一种形成具有减小的 k 值的介电材料层的方法, 该方法包括:
- [0097] a. 图案化该介电材料层以形成具有第一 k 值的图案化的介电材料层;
- [0098] b. 用钝化剂钝化该图案化介电材料层, 以形成图案化的具有第二 k 值的减小的低 k 介电材料层; 以及
- [0099] c. 用超临界清洗溶剂处理该图案化的减小的低 k 介电材料层。
- [0100] 34. 如技术方案 33 所述的方法, 其中所述第一 k 值大于 3.0。
- [0101] 35. 如技术方案 33 所述的方法, 其中所述第二 k 值小于 3.0。
- [0102] 36. 如技术方案 33 所述的方法, 其中第一 k 值和第二 k 值相差 1.0 或者更多。
- [0103] 37. 如技术方案 33 所述的方法, 其中该介电材料包括二氧化硅成分和烃成分。
- [0104] 38. 如技术方案 33 所述的方法, 其中该钝化剂是包含有机基团的甲硅烷基化剂。
- [0105] 39. 如技术方案 33 所述的方法, 其中该超临界清洗溶剂是酸和氟化物的溶液。
- [0106] 40. 如技术方案 33 所述的方法, 其中该超临界清洗溶剂是 0.1-15.0v/v%。

100

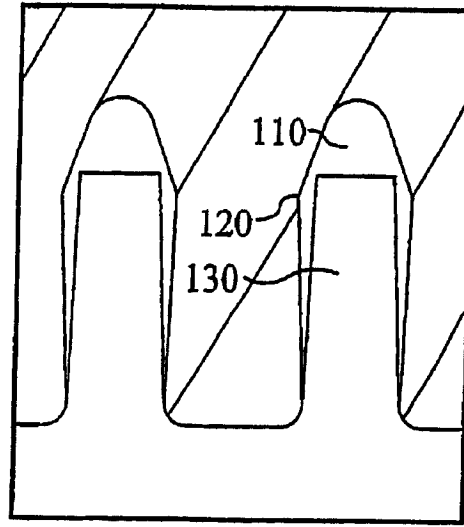


图 1A

100

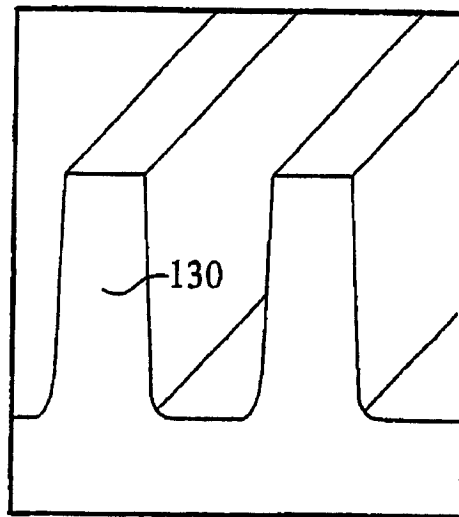


图 1B

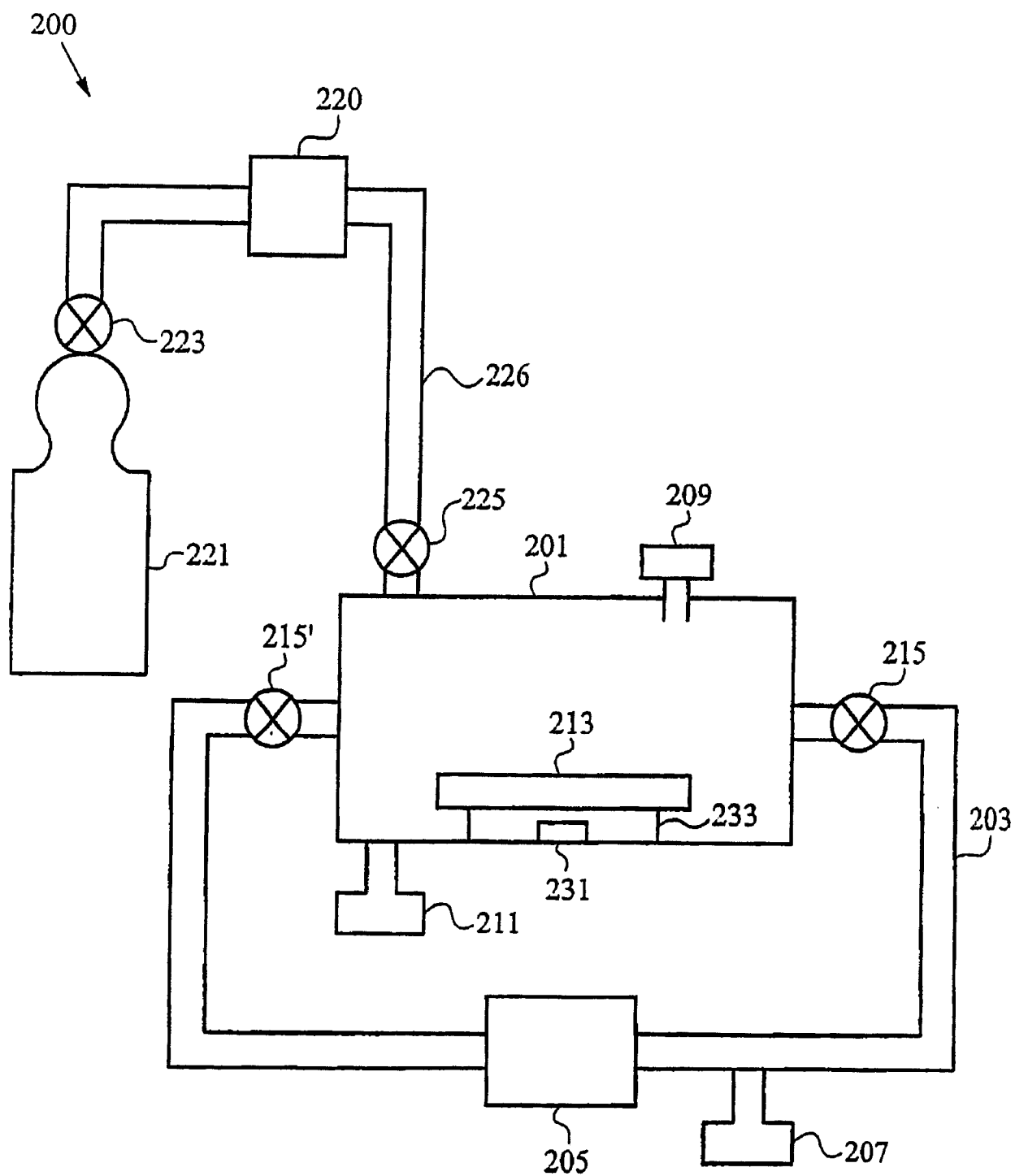


图 2

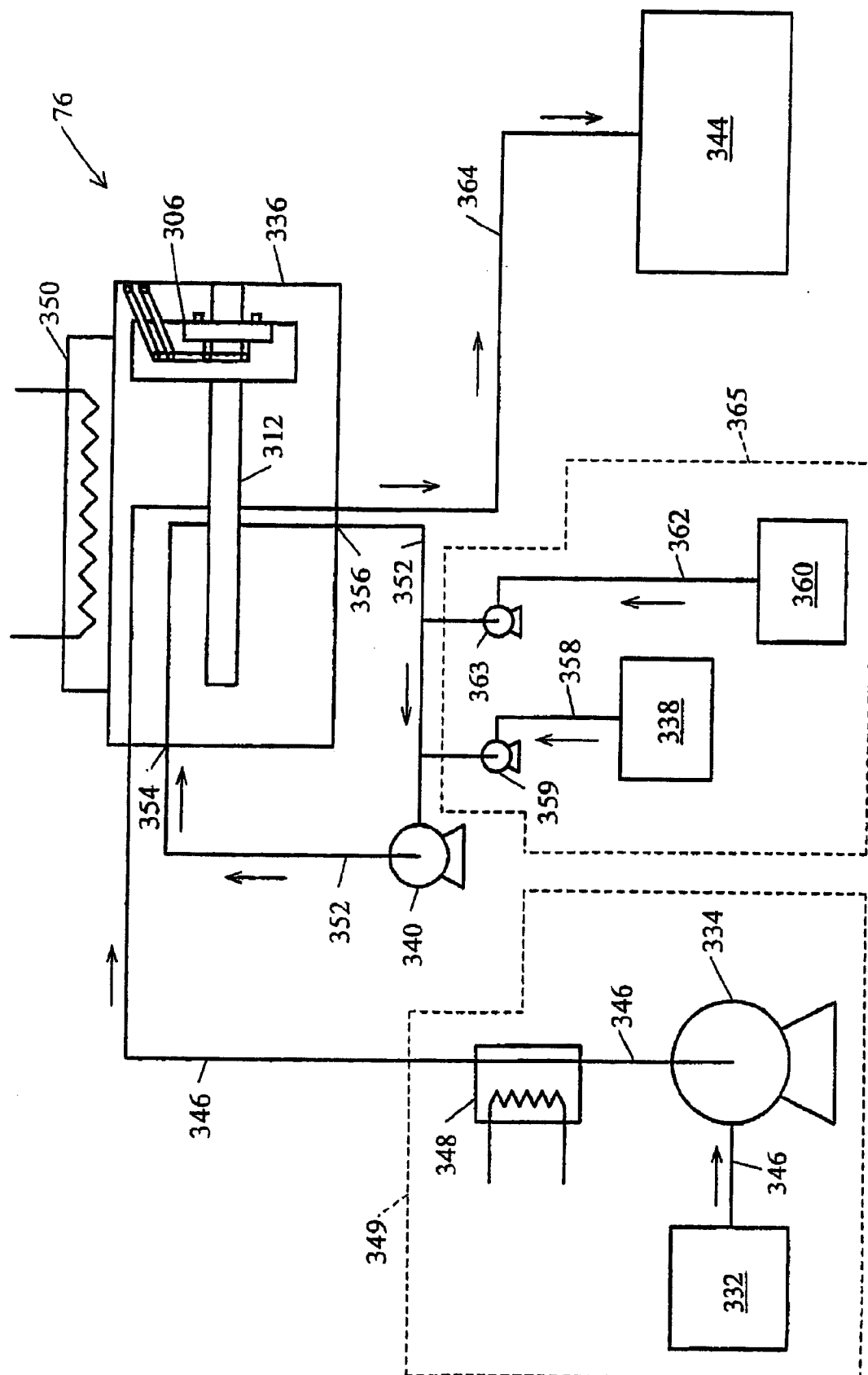


图 3

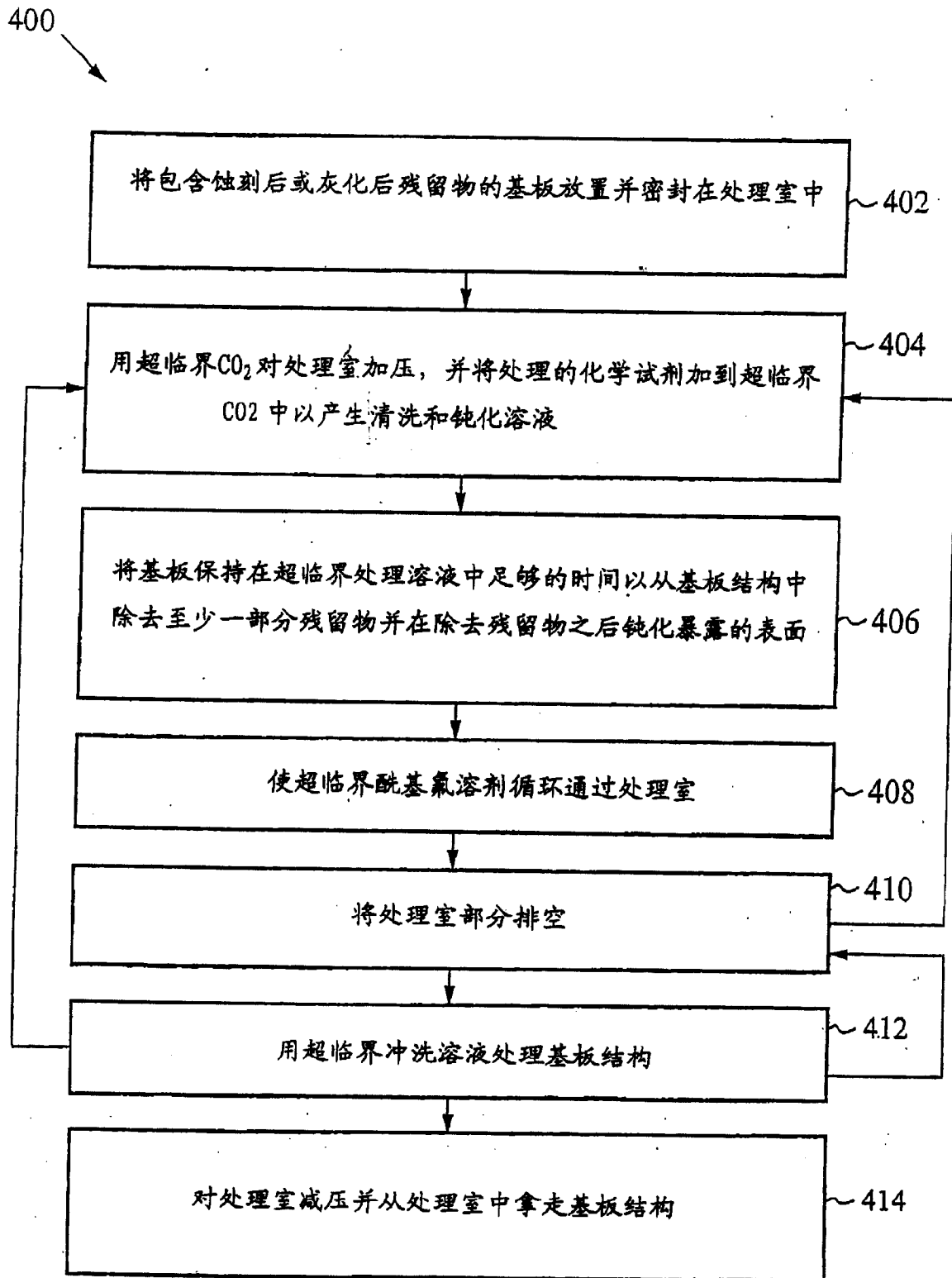


图 4