

超临界二氧化碳溶液体系集成处理新一代 微电子器件研究进展

张小岗^① Keith P. Johnston^②

(^① 中国人民大学化学系, 北京 100872; ^② Department of Chemical Engineering, Center for Nano and Molecular Science and Technology, University of Texas at Austin, Austin, TX 78712, USA. E-mail: zhang_xg@chem.ruc.edu.cn)

摘要 微电子加工过程中要用到许多化学品和大量的超纯水, 随着集成电路微型化和结构复杂程度的提高, 各种溶液介质由于自身存在较大的表面张力而不容易穿透进入到微纳结构的内部, 可能影响刻蚀、各种清洗和干燥等过程的正常进行。因此, 在微电子加工过程中迫切需要引入新的技术和方法来应对这种挑战。超临界流体, 尤其是超临界二氧化碳溶液体系, 由于其具有独特的物理化学性质, 而且临界条件相对较温和, 有希望作为有机溶剂和化学品水溶液的替代品应用于微电子加工过程。本文介绍了在微电子核心加工过程中有潜在应用前景的旋转涂敷、微纳尺寸显影、表面硅烷化等有超临界二氧化碳参与的技术, 重点对作者基于二氧化碳溶液体系清除刻蚀后多孔低介电材料微结构中的残余物, 以及超临界二氧化碳溶液干燥光刻胶方面的研究工作进展进行评述, 并讨论了其今后的发展方向。

关键词 低介电材料清洗 光刻胶干燥 超临界二氧化碳

半导体制造技术很复杂, 要求许多特殊工艺步骤、材料和设备等。制造微电子器件的基本半导体材料是圆形单晶硅片。在硅片制造厂, 一个硅片的完成往往需要很多步骤, 主要包括成膜、光刻、刻蚀和掺杂、各种清洗等。微电子制造技术面临日新月异的变化, 其中 90 nm 技术和铜工艺被称为引领半导体发展趋势的第三大浪潮。随着微电子集成电路微型化和结构复杂程度的提高, 由于溶液介质表面张力的作用, 制造工艺中光刻保护剂薄膜的涂敷、微纳尺寸的显影、光刻保护剂的剥离、微纳结构的清洗和干燥以及金属薄膜的沉积等将可能成为过程快速处理的瓶颈。另外, 对有毒化学品的排放以及水和溶剂的消耗的要求日益严格, 微电子工业迫切需要在主要生产工序中减少甚至消除化学品和水的使用。超临界二氧化碳(supercritical CO₂, SC CO₂)溶液体系用于微电子生产过程不失为一种有益的尝试。

SC CO₂ 拥有一般溶剂所不具备的很多重要特性, 如密度、溶剂化能力、黏度、介电常数、扩散系数等物理化学性质对温度和压力的变化十分敏感, 即在不改变化学组成的情况下, 其性质可由压力来连续调节。在 25℃ 时, 液态 CO₂ 的表面张力仅有 1.5 mN/m, 而到达临界点时, 其表面张力变为 0 mN/m, 这将使得溶剂很容易进入所有的微孔结构, 而且可在室温下挥发, 不会残留在孔结构中, 对产品的最终

成型有重要的意义。同时, CO₂ 具有价廉、易得、无毒、不易燃、无污染和易循环使用等特点。SC CO₂ 作为一种环境友好的介质已被人们广泛接受并在许多领域得到应用。在微电子加工和制造过程中, 超临界流体被认为是一个具备技术和环境双重优势的潜在应用技术。

CO₂ 分子没有偶极距, 外层氧原子与中心碳原子呈直线排列。仅有的 44 个电子呈紧密排列, 即使压缩到 30 MPa, CO₂ 分子仍具有比烃类溶剂分子更弱的范德华力, 许多无机或有机物在 CO₂ 中溶解度很小, 这在很大程度上限制了 SC CO₂ 在许多方面的应用。一般来说, 3% 的共溶剂, 如丙酮或乙醇, 可显著增大含碳有机物在 CO₂ 中的溶解度。有关共溶剂对物质在 CO₂ 中溶解度影响的研究已有广泛报道^[1]。但共溶剂对溶质在 CO₂ 中溶解度的影响有限, 将微乳液的概念引入 SC CO₂ 体系可能是解决该问题的一条有效途径。

无论是亲水或亲油相的物质均有可能分散在 CO₂ 连续相中, 形成颗粒悬浮体或乳液滴。DeSimone 研究小组^[2]首先合成了在 SC CO₂ 中溶解度较大的表面活性剂 PS-b-PFOA, 并证明了反胶束的存在。1994 年以来, Johnston 研究小组^[3-6]对 CO₂ 微乳液体系进行了系统的研究和报道, 直径小于 10 nm 的水滴被稳定在含有氟烃表面活性剂的 CO₂ 连续相中。1996 年, Bright 研究小组^[7]用全氟表面活性剂把分子量大约

67000 的蛋白质分子稳定在 CO_2 微乳液中,从而为SC CO_2 在生物化学方面的研究提供了一条新的途径. 韩布兴研究小组^[8~10]选用不含氟、不含硅的Dynol-604和Ls-系列表面活性剂的研究表明,这些表面活性剂可以溶解在SC CO_2 中,并能形成以 CO_2 为连续相的微乳液.把高分子、有机物、离子、金属等稳定在以 CO_2 为连续相的微乳液中,极大地拓展了 CO_2 的应用领域.

文献中报道的SC CO_2 技术在微电子器件制造和加工方面的应用主要集中在以下几个工艺过程.比如,半导体集成电路制造中,需要在硅片表面形成光刻保护剂薄膜(0.2~10 μm).薄膜的质量将对后续的曝光、显影和刻蚀等工艺步骤产生很大的影响.随着微电子工业向着硅片直径大于300 mm和157 nm的紫外光光刻方向进展,常规的光刻保护剂对157 nm辐射的不透明性成为实施其光刻的主要障碍.作为相对透明的高氟聚合物在常用的有机溶剂中很难溶解,但它们在超临界或液态 CO_2 中却有很高的溶解度^[11],而且在临界点附近 CO_2 的黏度很低,用它做溶剂可以形成很薄的涂层.通过减压的方式 CO_2 可以快速扩散出聚合物膜.在硅片表面涂敷疏水性光刻保护剂时,需要预先将初始的氧化硅表面硅烷化.硅烷化反应可以在SC CO_2 中进行.用SC CO_2 作为硅烷化反应物的载体可以减少化学品的消耗,改进表面覆盖速率,作为一种清洁过程替代常规的蒸气相或溶液相过程^[12].

另外,SC CO_2 也是含氟聚合物光刻胶理想的显影介质.由于SC CO_2 的溶解能力可以很容易地通过改变温度、压力进行调节,因此用它做显影溶剂可以获得更高的分辨率.例如,含氟异丁烯酸嵌段和酸敏的四羟基吡喃(THPMA)嵌段构成的嵌段共聚物光刻胶是 CO_2 可溶的,对这种化学增强的光刻胶通过193 nm紫外光和电子束曝光形成的负映像可以用纯 CO_2 显影^[13].曝光后,THPMA嵌段转化为极性更强的异丁烯酸而不溶于SC CO_2 .聚合物在SC CO_2 中的溶解度和选择性可以通过改变分子链的长度和氟含量调节.用 CO_2 直接显影光刻胶不仅可以消除化学品的使用,而且可以将干燥和显影合二为一,减少工艺步骤,从而构成更清洁和低成本的光刻工艺.

DeSimone研究小组^[14~16]正在试图将微电子器件的核心加工过程,如硅片上光刻胶的旋转涂敷、显影、剥离、清洗和干燥等,设计成为一个完全使用SC

CO_2 的无溶剂的“干法”光刻工艺.该工艺的设计理念可能对未来的微电子加工技术产生革命性的影响.在有SC CO_2 参与的微电子加工过程中,最有可能在现有工艺基础上实现工业应用的是微电子微纳结构的清洗和干燥.本文重点介绍作者基于 CO_2 溶液体系清除刻蚀后多孔低介电材料微结构中的残余物,以及SC CO_2 溶液干燥光刻胶方面的研究工作.

1 含低介电材料(low-k)微纳结构的清洗

随着半导体微电子芯片关键尺寸的减小,由芯片上金属互连(interconnect)造成的寄生电阻(R)和电容(C)的延迟将直接影响到电路信号的传输速率.降低 RC 的一条有效途径是选用具有优良导电性能的铜互连代替传统工艺中的铝互连.由于在微电子器件中导线之间的距离急剧缩小,为了保证导线之间的绝缘,需选用低介电常数材料(通常称为low-k)作为介电层.使用这种材料制作的绝缘体可以很好地降低线路间的串扰,从而降低处理器的功耗,提高处理器的高频稳定性.微电子器件加工过程中涉及到许多清洗步骤,目前通用的酸碱溶液湿法清洗需要使用大量的高纯水和化学品,造成产品和环境的污染.另外,由于水的表面张力(72 mN/m)较大,溶液很难穿透进入位于90 nm下的微电子线路架构的深层,从而直接影响清洗效果.更为严重的是,现有的低介电材料多为多孔材料,湿法清洗后材料的干燥,表面张力的影响会导致微孔的坍塌,引起低介电材料介电常数的增高.同时,湿法清洗也会造成铜的氧化腐蚀,损坏微电子线路.

通常,要想穿透孔径很小的微孔,需要克服表面张力的作用.描述液体能否进入微孔,最简单的是用Laplace 压力方程:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{\text{LV}} \cos \theta}{R}, \quad (1)$$

方程(1)可以表示为把非润湿的流体压入圆柱孔所需的压力.其中, γ_{LV} 为液体的表面张力, R 为孔的半径,而 θ 为孔与流体的接触角.接触角和气液界面张力对于流体进入圆柱孔的难易起重要的作用.当 $\Delta P > 0$,溶液不能润湿微孔,只有外加压力才可将溶液压入微孔中.例如,假定接触角 θ 为 180° ,既完全不润湿,把己烷压入5 nm的圆柱孔,需要的压力将至少为13.8 MPa;而当 $\Delta P < 0$,溶液可以很容易进入微孔,但很难将这些溶液从细长的圆柱孔中清除.表面张力将使得这些溶剂保持在微孔中,特别是对于不均

匀分布的微孔, 只有更高的温度才能将这些溶剂蒸出. 另外, 溶液的蒸发还可能导致孔的坍塌. 超临界流体, 特别是 SC CO_2 , 表面张力为 0 mN/m, 而且可在室温下挥发, 不会残留在孔结构中.

基于 SC CO_2 的高扩散、低表面张力和溶解度效应, Watkins 研究小组 [17] 开发出一条化工流体沉积 (chemical fluid deposition, CFD) 新技术进行金属薄膜在微孔中的沉积. 与化学沉积法不同之处在于, 该方法是通过将溶在 SC CO_2 中的金属有机化合物进行还原来完成. 在该过程中, 由于反应前驱物在 SC CO_2 中的溶解度大大提高, 可以使得该前驱物的浓度比化学沉积法大 3 倍. 和液相过程 (如电镀) 相比, 超临界流体的低黏度、高扩散系数使得过程的传质加快. 在现有的技术中, 铜的沉积用物理气相沉积 (溅射) 法来实施. 用这种方法, 只有很少的铜被填充到关键尺寸为 100 nm 的微孔中. 而用 CFD 技术, 高的前驱物浓度、快的质量传递和低的表面张力, 保证了铜的完全填充. 通过调节体系的压力, 进而增大还原剂和前驱物在 CO_2 中的溶解度, 反应速率还可进一步提高. 基于类似的技术, SC CO_2 被用于多孔材料 tetraethyl orthosilicate (TEOS) 的渗透和沉积 [18]. TEOS 被涂敷在活性炭上, 然后, 将活性炭除去, 形成了多孔硅纤维. 氮吸附实验表明, 当 TEOS 涂敷在 SC CO_2 中进行时, TEOS 可以进入孔径小于 1.2 nm 的大部分微孔. 相比较而言, 纯 TEOS 的涂敷, 由于 TEOS 具有较大的表面张力, 使得纯 TEOS 涂敷不能完全在微孔中进行.

对于含低介电材料的微结构进行清洗时, 首先要求清洗介质可以很容易进入微结构内部, 而且不会造成低介电材料的破坏. 当前开发的低介电材料大多是高分子材料, 但是具体材料和结构仍然是商家的秘密. 例如, JSR 公司研发的低介电材料 Methylsilsequioxane (简称 MSQ) 是一种硅基高分子材料, 通过在 MSQ 中添加纳米级空洞, 多孔 MSQ 的介电常数可以达到 2.2~2.5. CO_2 可以溶胀许多有机高分子 [19]. 高分子薄膜在高压 CO_2 中的溶胀实验表明, 薄膜与常规膜的溶胀行为不相同, 特别是在高度压缩区. 用 SC CO_2 溶液清洗低介电材料时, CO_2 对低介电材料的溶胀行为可能对其介电性质和结构设计造成影响. 通过原位椭圆光度法测定高分子材料薄膜的折光指数可以获得膜材料的稳定性和膜溶胀行为的信息. 本文作者 [20] 对未经刻蚀的 MSQ 膜的椭圆光度法测定结果表明 (图 1): 在 CO_2 高度压缩区, 膜的溶

胀达到最大, 这与许多高分子膜在 SC CO_2 中的溶胀行为是一致的 [19,21]. 从图中折光指数在加压和减压阶段随压力的变化趋势可看出: 当 CO_2 压力提高时, CO_2 逐渐取代 MSQ 膜中的空气. 因为 CO_2 的折光指数大于空气, 因此, 折光指数随 CO_2 压力的增大而变大. 当 CO_2 压力越过高度压缩区后, 折光指数随压力变化的敏感度下降. 卸压后, 折光指数略有迟滞, 溶胀的膜基本上收缩到原始尺寸. 因此, 对 MSQ 低介电材料而言, CO_2 的清洗不会对材料的结构和形貌造成明显的影响.

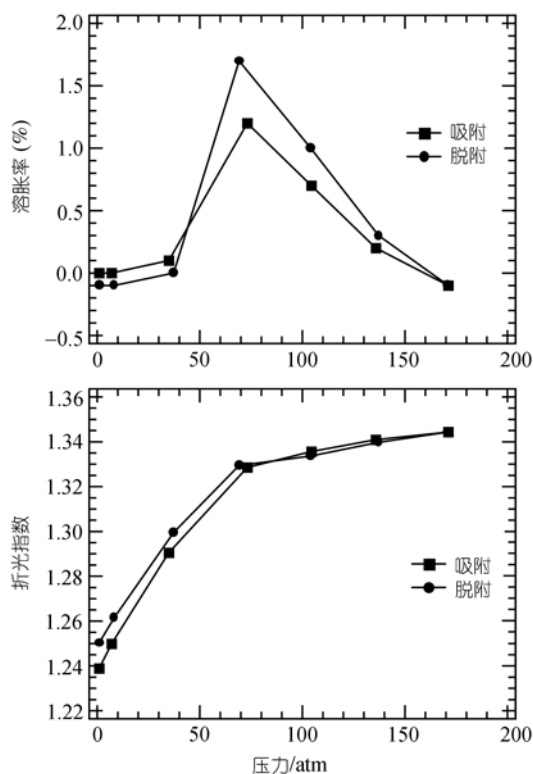


图 1 原位椭圆光度法测定的 MSQ 低介电 (未刻蚀) 膜的溶胀和折光指数 (n) 随压力的变化关系
1 atm = 1.013×10^5 Pa

对膜进行蚀刻产生大马士革结构以及光刻胶去胶后, 在微纳器件结构的微孔侧壁和底部会留下一些有机和无机残留物, 这些残留物可能包括来自于光刻胶的含碳高聚物、MSQ 的硅基材料、金属层的少量铜以及蚀刻气相中的氟类等 [22~26]. 残留物对微器件的电学性质有较大影响, 因此必须彻底清除. SC CO_2 由于没有表面张力, 可以很容易穿透进入微纳器件结构的沟槽内部. 单独的 CO_2 由于其对许多有机和无机物的溶解度很小, 往往达不到清洗的效果 [20] (见

图2). 共溶剂的加入可以改善CO₂的溶解能力, 本文作者在CO₂中加入2%微电子器件清洗中常用的助溶剂异丙醇^[27]作为共溶剂进行清洗, 从图3中可以看出, 用含共溶剂异丙醇的CO₂清洗后仍有大量的残余物留在微孔的侧壁和底部^[20]. 要想彻底清除微孔中的残留物, 需要使用更强的溶剂体系, 如含表面活性剂的CO₂溶液等.

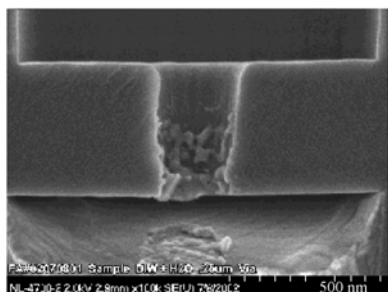


图2 在35°C, 13.79 MPa条件下, 用CO₂清洗刻蚀后MSQ微孔中残留物的剖面SEM图
CO₂流速: 5 mL/min, 清洗时间: 30 min

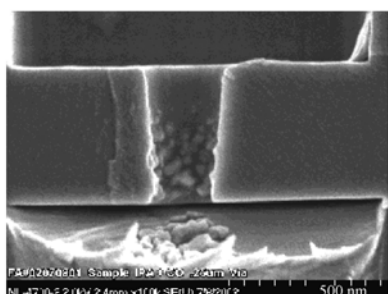


图3 在35°C, 13.79 MPa条件下, 用CO₂+共溶剂异丙醇清洗刻蚀后MSQ微孔中残留物的剖面SEM图
CO₂流速: 5 mL/min, 清洗时间: 30 min

对于含有表面活性剂的CO₂溶液体系, 当下列条件满足时, 有利于残留颗粒的清除:

$$\gamma_{SR} > \gamma_{RC} + \gamma_{SC}, \quad (2)$$

式中, 下标S表示固态基底, R表示要清除的有机和无机残留物, C表示CO₂溶液体系. 表面活性剂不但可以降低残留物与基底的黏附力, 而且当表面活性剂包覆在残留物的表面时, 可以进一步稳定残留物, 使其不易再吸附到硅片基底上. Calvo等^[28]已经对含有表面活性剂的CO₂稳定无机固体悬浮物进行过深入的基础研究. 为了避免由于范德华力引起的表面活性剂的絮凝, 表面活性剂需吸附在硅表面上, 空间阻隔层要达到一定的厚度, 而且表面活性剂的尾端能很好地在CO₂中被溶解. 否则, 表面活性剂的尾端也可能彼此吸引, 导致絮凝. 为了了解表面活性剂中亲

CO₂基和亲水基的分配比例, 以满足不同的要求, Johnston等^[4,7]对多种离子和非离子表面活性剂在CO₂中的行为进行了系统研究. 本文作者^[20]用含有表面活性剂TMN-3(2,6,8-triethyl-4-nonyl ether)的CO₂可以将低介电材料膜微孔侧壁的残留物清除掉, 但对于位于微孔底部残留物的清洗效果不明显(图4). 分析可能的原因是, 含表面活性剂的CO₂可能将残留物剥离被清洗的表面(微孔侧壁的残留物可被清除掉), 但该溶液没有足够的静态浮力将这些残留物托出细长的圆柱孔, 也可能由于在卸压时, 残留物重新沉落在微孔的底部. 向CO₂与TMN-3表面活性剂组成的体系中加入少量去离子水, 可形成微乳液^[6]. 用该微乳液体系清洗低介电材料时, 可将微孔侧壁全部的残留物和底部的大部分残留物清洗干净(图5)^[20]. 这些残留物一部分可溶解在微乳液的水核内, 一部分溶解在微乳液的界面区, 另外, 大部分的残留物被CO₂悬浮稳定后清除. 从低介电材料膜原位椭圆光度法的测定结果(图1)以及刻蚀后MSQ微结构清洗后的SEM图片(图4和5)来看, CO₂溶液体系(即使含表面活性剂)在清洗时, 没有在MSQ层产生明显的腐蚀空洞.

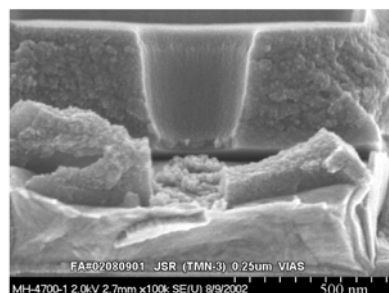


图4 在35°C, 13.79 MPa条件下, 用CO₂+表面活性剂清洗刻蚀后MSQ微孔中残留物的剖面SEM图
CO₂流速: 5 mL/min, 清洗时间: 30 min

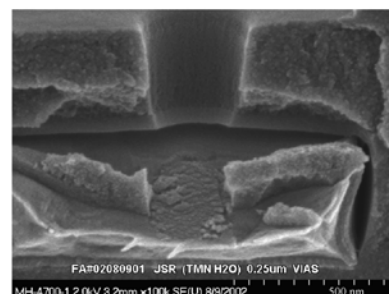


图5 在35°C, 13.79 MPa条件下, 用CO₂+表面活性剂+水清洗刻蚀后MSQ微孔中残留物的剖面SEM图
CO₂流速: 5 mL/min, 清洗时间: 30 min

2 光刻胶的干燥

在微电子器件的制造过程中,干燥是很关键的步骤.随着微电子器件特性(关键)尺寸的减小,结构构型的塌陷(变形或弯曲)已成为日益严重的问题.构型塌陷与否依赖于材料的杨氏模量,与显影后漂洗溶液的表面张力和构型间距以及纵横比有关^[29].

$$d \geq \sqrt{\frac{24H^4\sigma}{EL^3}}, \quad (3)$$

式中, d 为两相邻光刻胶之间的距离, H 为图形高度, L 为光刻胶本身宽度, E 为材料的杨氏模量, σ 为被干燥溶液的表面张力.只有当(3)式被满足时,构型的塌陷才有可能避免.

在图形几何结构不变的前提下,有些研究者采用提高材料力学性能的办法来避免构型的塌陷^[30],但持续大幅度提高材料的杨氏模量是不现实的.从(3)式看出,可行的方法是减小被干燥溶液的表面张力.这些方法包括冷冻干燥^[31],加入低表面张力的溶剂^[32]等.超临界流体能消除界面张力,可广泛应用于半导体微纳器件的干燥,不会造成构型的塌陷.

硅片上图形进行特定时间的显影后,需要用大量的去离子水冲洗硅片,如果不经特殊的保护措施,去离子水干燥时往往造成图形构型塌陷或变形(图6).水在 CO_2 中的溶解度很小,在 40°C , 20.68 MPa 时,水在 CO_2 中的平衡溶解度只有 0.2% (质量分数),用纯 CO_2 进行干燥,由于 CO_2 -水的界面张力,相比较水的表面张力 79 mN/m 而言,可降到 20 mN/m,不至于引起图形的塌陷,但需要使用大量的 CO_2 进行循环^[33].如果在 CO_2 中加入少量表面活性剂,当 CO_2 遇到水时,在一定条件下可形成微乳液,将几倍甚至十几倍于纯 CO_2 中溶解度的水稳定在微乳液中,从而达到高效、快速的干燥目的.但前提是所用的表面活性剂不会对显影后的图形造成破坏.表面活性剂与显影图形的相容性研究表明,许多可与

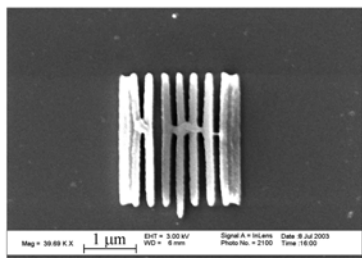


图 6 在室温和常压下,对显影、去离子水冲洗后光刻胶进行干燥后自上而下的光刻胶 SEM 图
其中线宽 150 nm, 间距 150 nm, 纵横比为 4

CO_2 形成微乳液的表面活性剂与图形接触后,会将图形剥蚀下来^[33,34].

Namatsu^[35]的研究结果表明,在 SC CO_2 中光刻胶膜的厚度变化很大,而在液态 CO_2 中,光刻胶膜的厚度变化不明显.他们用含氟表面活性剂(fluoroether carboxylate surfactant)的液态 CO_2 干燥光刻胶,然后加入纯 CO_2 ,并加热到临界温度以上后排出系统,干燥后图形结构得到完整保存. Namatsu 的干燥过程分别在液态和超临界态完成,所用的是含氟表面活性剂,毒性较大,而且价格昂贵.本文作者^[33]选用价格比较便宜的烃类 TMN 系列表面活性剂可以在很大程度上改善微电子微纳器件的干燥效率,且未发现对图形造成任何剥蚀现象(图7).

用含表面活性剂的 CO_2 微乳液对去离子水冲洗过的硅片上的图形进行干燥时,其干燥时间与纯粹的 CO_2 干燥时间相比要短得多,但后续工序尚需要用大量纯 CO_2 将可能残留在图形表面或沟槽内部的表面活性剂通过溶解的方式清除掉.本文作者新近研发的化学-机械力相结合的方法,首先将由去离子水覆盖的硅片小心放入清洗容器内,加入 CO_2 ,使其压力增加到临界压力以上;然后将清洗器翻转,由于硅片固定在清洗器的凹槽内,随清洗器的翻转,大部分覆盖在硅片表面的水在重力作用下离开硅片,被 CO_2 带走.整个清洗系统处于超临界状态,水离开硅片表面不会造成显影图形的塌陷.这样, CO_2 只需干燥留在硅片表面极少量的水,大大节省了 CO_2 的使用量,缩短了清洗时间^[33].

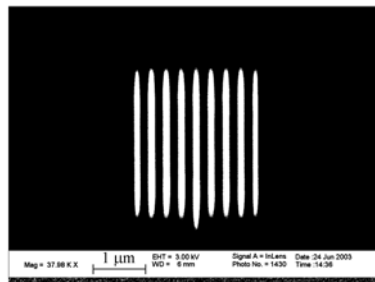


图 7 含表面活性剂的 SC CO_2 对显影、去离子水冲洗后光刻胶进行干燥后自上而下的光刻胶 SEM 图
操作温度 40°C , 压力 20.68 MPa. 其中线宽 150 nm, 间距 150 nm, 纵横比为 4

3 展望

SC CO_2 所具有的环境和技术优势对微电子器件的生产和加工过程是很有吸引力的.目前,该类技术仍处于研究的前期,除了考虑使用成本外,尚有许多

难题需要解决。比如, SC CO₂ 微乳液的清洗机理, 清除杂质的同时会不会造成化学品对低介电材料中碳的浸出, 清除光刻胶去胶残渣后, 材料的介电常数的变化规律, 如何有效地对低介电材料进行修复以及清洗与修复过程的复合操作等尚待进一步的研究和探讨。另外, SC CO₂ 用于光刻胶干燥时, 如果加压和卸压的方式和速率控制不当, 不但增加清洗时间, 而且可能造成光刻胶材料的起泡或剥离。随着微电子器件关键尺寸的持续减小和超临界流体技术的进一步成熟, SC CO₂ 溶液体系的清洗和干燥过程最终有望在微电子加工生产线上实现。

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 20576140)资助项目。

参 考 文 献

- Johnston K P, Peck D G, Kim S. Modeling supercritical mixtures—how predictive is it? *Ind Eng Chem Res*, 1989, 28: 1115—1125[DOI]
- DeSimone J M, Guan Z, Elsbernd C S. Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide. *Science*, 1992, 257: 945—947[DOI]
- Harrison K, Goveas J, Johnston K P, et al. Water-in-carbon dioxide microemulsions with a fluorocarbon-hydrocarbon hybrid surfactant. *Langmuir*, 1994, 10: 3536—3541[DOI]
- Johnston K P, Cho D, DaRocha S R P, et al. Water in carbon dioxide macroemulsions and miniemulsions with a hydrocarbon surfactant. *Langmuir*, 2001, 17(23): 7191—7193[DOI]
- Lee C T, Ryoo W, Smith P G, et al. Carbon dioxide-in-water microemulsions. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 3181—3189[DOI]
- Ryoo W, Webber S E, Johnston K P. Water-in-carbon dioxide microemulsions with methylated branched hydrocarbon surfactants. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42(25): 6348—6358[DOI]
- Johnston K P, Harrison K L, Clarke M J, et al. Water-in-carbon dioxide microemulsions: a new environment for hydrophiles including proteins. *Science*, 1996, 271: 624—626[DOI]
- Liu J, Han B, Li G, et al. Investigation of nonionic surfactant dynol-604 based reverse microemulsions formed in supercritical carbon dioxide. *Langmuir*, 2001, 17: 8040—8043[DOI]
- Liu J, Han B, Wang Z, et al. Solubility of Ls-36 and Ls-45 surfactants in supercritical CO₂ and loading water in the CO₂/water/surfactant systems. *Langmuir*, 2002, 18(8): 3086—3089[DOI]
- Liu J, Han B, Zhang J, et al. Formation of water-in-CO₂ microemulsions with non-fluorous surfactant Ls-54 and solubilization of biomacromolecules. *Chem Eur J*, 2002, 8(6): 1356—1360[DOI]
- Hoggan E N, Flowers D, Wang K, et al. Spin coating of photoresists using liquid carbon dioxide. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 2113—2122[DOI]
- Cao C, Fadeev A Y, McCarthy T J. Reactions of organosilanes with silica surfaces in carbon dioxide. *Langmuir*, 2001, 17: 757—761[DOI]
- Sundararajan N, Yang S, Ogino K, et al. Supercritical CO₂ processing for submicron imaging of fluoropolymers. *Chem Mater*, 2000, 12: 41—48[DOI]
- Kim J, Novick B, DeSimone J M, et al. Ultrathin film deposition by liquid CO₂ free meniscus coating-uniformity and morphology. *Langmuir*, 2006, 22: 642—657[DOI]
- Liu B, Rolland J P, DeSimone J M, et al. Fabrication of ultramicroelectrodes using a “teflon-like” coating material. *Anal Chem*, 2005, 77(9): 3013—3017[DOI]
- Novick B J, DeSimone J M, Carbonell R G. Deposition of thin polymeric films from liquid carbon dioxide using a high-pressure free-meniscus coating process. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(2): 515—524[DOI]
- Blackburn J M, Long D P, Cabañas A, et al. Deposition of conformal copper and nickel films from supercritical carbon dioxide. *Science*, 2001, 294: 141—145[DOI]
- Fukushima Y, Wakayama H. Nanoscale casting using supercritical fluid. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 3062—3064[DOI]
- Sirard S M, Ziegler K J, Sanchez I C, et al. Anomalous properties of poly(methyl methacrylate) thin films in supercritical carbon dioxide. *Macromolecules*, 2002, 35: 1928—1935[DOI]
- Zhang X, Pham J Q, Green P F, et al. Water-in-carbon dioxide microemulsions for removing postetch residues from patterned porous low-k dielectric. *J Vac Sci Technol B*, 2003, 21(6): 2569—2598[DOI]
- Sirard S M, Green P F, Johnston K P. Spectroscopic ellipsometry investigation of the swelling of poly(Dimethylsiloxane) thin films with high pressure carbon dioxide. *J Phys Chem*, 2001, 105: 766—772
- Myneni S, Hess D W. Post plasma etch residue removal using CO₂-based mixtures: mechanistic considerations. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(10): G757—G765[DOI]
- Levitin G, Myneni S, Hess D W. Post plasma etch residue removal using CO₂-TMAH CO₃ mixtures: comparison of single-phase and two-phase mixtures. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(6): G380—G386[DOI]
- Myneni S, Hess D W. Post-plasma-etch residue removal using CO₂-based fluids. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(12): G744—G750[DOI]
- Bakker G L, Hess D W. Surface cleaning and carbonaceous film removal using high pressure, high temperature water, and water/CO₂ mixtures. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(1): 284—291[DOI]
- Clark P G, Schwab B D, Butternahugh J W, et al. Cleaning and restoring k value of porous MSQ films. *Semicond Int*, 2003, 26(9): 46—52
- Jacobs T. Challenges in porous low-k cleaning. *Proceedings of the Wafer Clean & Surface Prep Workshop*. Austin: International Sematech, 2002
- Calvo L, Holmes J D, Yates M Z, et al. Steric stabilization of inorganic suspensions in carbon dioxide. *J Supercrit Fluids*, 2000, 16: 247—260[DOI]
- Matthews M A, Becnel J. Effect of pressure on the static forces of micron-scale particle. *Ind Eng Chem Fundam*, 2000, 39: 4481—4486
- Tanaka T, Morigami M, Oizumi H, et al. Prevention of resist pattern collapse by resist heating during rinsing. *J Electrochem Soc*, 1994, 141: L169—L176[DOI]
- Tanaka T, Morigami M, Oizumi H, et al. Freeze-drying process to avoid resist pattern collapse. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32: 5813—5814[DOI]
- Yamashita Y. Sub-0.1 μm patterning with high aspect ratio of 5 achieved by preventing pattern collapse. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35: 2385—2386[DOI]
- Zhang X, Pham J Q, Ryza N, et al. Chemical-mechanical photore-sist drying in supercritical carbon dioxide with hydrocarbon surfactant. *J Vac Sci Technol B*, 2004, 22(2): 818—825[DOI]
- Goldfarb D L, de Pablo J J, Nealey P F, et al. Aqueous-based photoresist drying using supercritical carbon dioxide to prevent pattern collapse. *J Vac Sci Technol B*, 2000, 18: 3313—3317[DOI]
- Namatsu H. Supercritical drying for water-rinsed resist systems. *J Vac Sci Tech B*, 2000, 18(6): 3308—3312[DOI]

(2006-06-01 收稿, 2006-09-23 接受)