



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월30일

(11) 등록번호 10-1532224

(24) 등록일자 2015년06월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 21/306 (2006.01) H01L 21/302 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7019468(분할)

(22) 출원일자(국제) 2008년05월15일

심사청구일자 2013년05월07일

(85) 번역문제출일자 2012년07월23일

(65) 공개번호 10-2012-0092722

(43) 공개일자 2012년08월21일

(62) 원출원 특허 10-2009-7024364

원출원일자(국제) 2008년05월15일

심사청구일자 2012년07월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/006198

(87) 국제공개번호 WO 2008/143909

국제공개일자 2008년11월27일

(30) 우선권주장

60/930,720 2007년05월18일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP2003071332 A*

KR1020040035721 A*

US4778536 A

JP03377294 B

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

티이엘 에프에스아이, 인코포레이티드

미국 미네소타 55318-3052 차스카 엠에스4-1075
리만불루바드 3455

(72) 발명자

버터바야우, 제퍼리, 더블류.

미국 미네소타 55347 에텐 프라이리에 호간 웨이
8197

데크라커, 레이비드

미국 미네소타 55337 범즈빌 빅토리아 레인 1805
윌리암슨, 리차드, 이.

(미국 미네소타주 55317 찬하슨 마운틴 웨이 211

(74) 대리인

박천배

전체 청구항 수 : 총 18 항

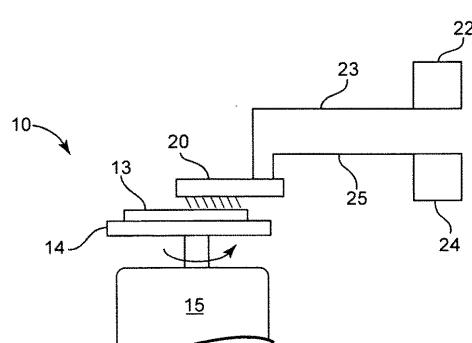
심사관 : 김정진

(54) 발명의 명칭 수증기 또는 스텁을 이용하여 기판을 처리하는 방법

(57) 요 약

일 태양에서, 기판을 처리하는 방법은 기판 표면상에 물질을 갖는 기판을 처리실에 위치시키는 단계와; 기판에 충돌하기 위해 액체 처리 조성물의 스트림을 직향시키는 단계와, 기판에 충돌하거나 액체 처리 조성물과 충돌하기 위해 증기의 스트림을 직향하는 단계를 포함한다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도3

본 발명의 또 다른 태양은 기판에서 물질 특히, 감광제를 제거하는 것으로, 처리 조성물은 황산 및/또는 그 건조 종 및 전구 물질을 포함하는 액체 황산 조성물이다.

또 다른 태양에서, 황산 및/또는 그 건조 종 및 전구 물질을 포함하는 액체 황산 조성물은 기판 표면의 일부분을 처리하기에 유효한 양으로 기판의 전체 표면 보다 적은 기판의 일부에 분배되고, 액체 황산 조성물은 수증기에 노출되기 전의 액체 황산 조성물의 온도 이상으로 액체 황산 조성물의 온도를 증가하기에 유효한 양으로 수증기에 노출된다. 기판은 처리 단계 중 수증기 및/또는 질소가스 환경으로 에워싸진다.

명세서

청구범위

청구항 1

기판 처리 방법에 있어서,

- a) 기판 표면에 물질을 갖는 기판을 처리실에 위치시키는 단계;
- b) 이 기판과 충돌하도록 SC-1 조성물(NH₄OH/과산화수소/물), SC-2 조성물(HCl/과산화수소/물), SPM 조성물(황산/과산화수소), SOM(황산/오존) 조성물, 완충된 산화물 식각(불산 및 암모늄 불소) 조성물 및 NH₄OH, H₃PO₄, HF, HCl 또는 HF/HCl 조성물로 구성된 군으로부터 선택되는 액체 처리 조성물의 스트림을 직향시키는 단계; 및
- c) 상기 액체 처리 조성물과 충돌하도록 수증기의 스트림을 직향시키되, 수증기에 노출되기 전의 액체 처리 조성물의 온도 이상으로 액체 처리 조성물의 온도를 증가시킬 수 있는 양으로 수증기 스트림이 액체 처리조성물 스트림과 별도의 오리피스로부터 공급되며, 액체 처리조성물 스트림과 수증기 스트림이 기판 표면에 충돌하기 전에 적어도 부분적으로 교차하여 액체의 에어로졸 방울을 형성하는 단계를 구비한 것을 특징으로 하는 기판 처리 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

수증기가 적어도 100°C의 온도로 제공되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

수증기가 130°C의 온도로 제공되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 처리가 물질을 제거하며, 액체 처리 조성물은 황산, 또는 그 건조 종 및 전구물질을 포함하는 액체 황산 조성물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에 있어서,

액체 처리 조성물의 스트림과 수증기의 스트림은 기판의 표면에 충돌하기 전에 적어도 부분적으로 교차하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

액체 처리 조성물의 스트림과 수증기의 스트림은 기판의 표면상에서 적어도 부분적으로 교차하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

액체 처리 조성물의 스트림이 기관에 충돌하기 전에 수증기의 스트림이 액체 처리 조성물의 스트림과 충돌하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

액체 처리 조성물의 스트림과 수증기의 스트림이 두 개 이상의 오리피스를 포함하는 노즐로부터 분배되며, 상기 노즐은 액체 처리 조성물이 기관과 충돌하기 전에 액체 처리 조성물을 분무화시키기 위해 액체 처리 조성물의 제 1 스트림과 수증기의 제 2 스트림을 분배하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

액체 처리 조성물의 스트림과 수증기의 스트림이 3개의 오리피스를 포함하는 노즐로부터 분배되며, 상기 노즐은 액체 처리 조성물이 기관과 충돌하기 전에 액체 처리 조성물을 분무화시키기 위해 중앙 오리피스로부터 수증기의 제1 스트림을, 제 2 오리피스 및 이와 대향하는 제 3 오리피스로부터 액체 처리 조성물의 제 2 스트림과 제 3 스트림을 분배하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제 4항에 있어서,

수증기에 노출될 때의 액체 처리 조성물은 5:1 보다 크지 않은 물/황산 몰 비를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

제 1항에 있어서,

수증기의 스트림은 산화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 15항에 있어서,

산화제는 과산화 수소인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 15항에 있어서, 산화제는 질산인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제 1항에 있어서,

처리단계 b) 및 c) 동안 (i)수증기, (ii)질소 가스, 또는 (iii)수증기 및 질소 가스로 기관을 에워싸도록 (i)수증기, (ii)질소 가스, 또는 (iii)수증기 및 질소 가스를 처리실로 도입하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제 18항에 있어서,

처리단계 b) 및 c) 동안 수증기로 기판을 에워싸도록 수증기가 처리실로 도입되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제 18항에 있어서,

처리실에 존재하는 가스의 전부가 질소 가스인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제 18항에 있어서,

처리실에 존재하는 가스의 전부가 수증기를 포함하는 질소 가스인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제 19항에 있어서,

상기 에워싸는 수증기가 100°C에서 150°C의 온도에서 기판에 노출되도록 도입되는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수증기 또는 스팀을 이용하여 기판을 처리하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 태양에 있어서, 물질(감광제)가 황산 및 수증기를 이용하여 기판으로부터 제거된다.

배경 기술

[0002] 전자기술의 진보로, 집적회로가 종래보다 증가한 능동소자의 패킹 밀도로 실리콘 웨이퍼와 같은 기판에 형성된다. 이러한 회로의 형성은 순차적 도포, 처리 및 기판으로부터의 여러 소자의 선택적 제거에 의해 이루어진다. 반도체 기술에 있어서, 반도체 웨이퍼의 기판으로부터 여러 특정 클래스(class)의 소자를 제거하기 위해 여러 조성물이 개발되어 오고 있다. 예를 들어, 부피 비가 1: 1: 5(또는 다소 높은 희석 비)인 NH₄OH(29wt%)/H₂O₂(30wt%)/물의 혼합물을 함유하는 조성물(통상 SC-1라 함)은 파티클을 제거하며 소수성 실리콘 표면을 재산화하는데 이용된다. 이와 유사하게, 약 부피 비가 1 : 1 : 5(또는 다소 높은 희석 비)의 HCl(37wt%)/H₂O₂ (30wt%)/물의 혼합물을 함유하는 조성물(흔히 SC-2 라 함)은 일반적으로 금속을 제거하는데 이용된다. 피란하(Piranha) 조성물이라고 하는 또 다른 조성물은 부피 비 약 2:1-20:1의 H₂SO₄(98wt%)/H₂O₂(30wt %)를 함유하며 일반적으로 유기 오염 물질 또는 금속 층을 제거하는데 이용된다.

[0003] 감광제는 많은 회로 제조 처리에 이용되어 연속 층을 형성하는데 도움을 제공한다. 제조 공정의 단계에서, 통상적으로 감광제는 감광제가 형성된 기판에 손상을 주지 않으면서 제거된다. 감광제는 통상 유리 용매, 즉, n-메틸-피로리돈(NMP), 글리콜에테르, 아민 또는 디메틸셀록사이드(DMSO)를 이용하여 제거된다. 대안적으로, 감광제는 황산 및 과산화수소 또는 감광제 플라즈마 아싱(photoresist plasma ashing)으로 알려진 반응성 가스 화합물을 이용하여 제거해왔다. 미국특허 제5,785,875호는 웨이퍼를 완전히 무수 산에 침적시켜서 습식 산 식각(wet acid etch)을 하고 가열된 용매 증기를 주입하면서 체임버에서 식각제를 배출하여 감광제를 제거하는 방법을 제시하고 하고 있다. 상기 용매는, 예를 들어, 아세톤, 알콜, 또는 그외 다른 용매로서, 아이소프로필 알콜을 포함하는 것이 바람직하며, 약 50°C와 약 100°C사이의 범위로 가열된다. 감광제를 제거하는데 이용되는 종래의 화학적 습식 처리는 과산화수소(피란하 또는 과산화 수소 혼합물(sulfuric-peroxide, 즉, SPM)) 또는 오존(황산-오존 혼합물, 즉 SOM)과 결합한 농축 황산에 의존한다. 대안적으로, 감광제는 DI 수에 용해된 오존을 이용하거나 높은 온도에서 수증기와 오존 가스를 혼합하여 특정조건 하에서 제거될 수 있다.

[0004] 이온 주입 처리된 패턴화한 감광제의 제거가 문제로 되는데, 그 이유는 레지스트 표면을 경화시키기 때문이다. 이온 주입된 감광제를 제거하는 하나의 방법은 화학 처리 온도를 높게 하는 것이다. 게다가, 플라즈마 도핑에 의해 기판에 가해진 도편트의 제거는 상당히 어려울 수 있다. 미국 특허 공개 제20070243702호에서는 도편트 함유 층을 워터 린스, 염소화 플라즈마 또는 불소화 플라즈마에 노출시켜 감광제 층을 제거하는 기술을 개시하고

있다.

[0005] 반도체 웨이퍼와 같은 기판으로부터 물질, 특히 유기물질, 그중에서도 특히 감광제를 제거하는 기판의 처리를 위한 대안적인 기술 및 조성물을 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0006] 화학 물질을 가열하는 것은 안정성, 화학 물질의 효과 및 이 화학 물질을 포함하여 처리하는데 이용되는 장비의 내구성에 문제를 야기하기 때문에, 고온의 화학 물질을 기판에 가하는 것은 쉬운 일이 아니다. 안전상, 잠재적으로 거칠고, 부식성이 있으며 공격적인 액체 또는 가스상의 화학 물질의 처리가 중요하게 부각되고 있다. 물질이 휘발성이고 많은 양이 대기로 탈출하는 경향이 있기 때문에 이 물질을 고온으로 가열하는 것은 문제를 어렵게 만든다. 또한, 어떤 처리 화학물질은 고온에서 촉진되는 바람직하지 않은 반응으로 인해 시간에 따라 화학물질이 열화되거나 효과가 낮아지게 된다. 마지막으로, 처리 화학물질이 고온에서 시스템에 제공될 때, 용기, 배관, 밸브, 펌프 등에 대해 역효과가 매우 크게 나타나는 경향이 있다. 처리 물질에 처리해야 할 기판과의 접촉시간에 또는 가까이에 열과 관련한 고에너지를 제공하는 것이 바람직하다.

[0007] 본 발명의 일 태양에 있어서, 기판을 처리하는 방법은

a) 기판 표면에 물질을 갖는 이 기판을 처리실에 위치시키는 단계와;

b) 이 기판과 충돌하도록 액체 처리 조성물의 스트림을 직향시키는 단계와;

[0010] c) 기판 표면 및/또는 액체 처리 조성물과 충돌하도록 수증기의 스트림을 직향시키는 단계를 구비한다. 바람직 하기로는 수증기의 스트림은 스텁 형태이다.

[0011] 에너지가 수증기의 스텁 형태로 제공되기 때문에, 처리 조성물은 기판에 분배되기 전에 예전에 요구되는 바와 같은 높은 레벨로 가열할 필요가 없다. 바람직한 실시 예에서, 처리 활성의 개량된 장점을 제공하도록 처리 조성물이 수증기와 상호작용한다. 이 실시 예에서, 기판과 충돌하고/또는 액체 처리 조성물과 충돌하는 방식으로의 수증기 스트림의 제공은 처리 활성의 바람직한 강화를 성취하기 위해 충분한 수증기가 제공될 것이라는 기대로 수증기를 체임버에 단순히 제공하는 것보다 수증기가 요구되는 곳에 수증기의 더 효과적인 분배를 제공한다.

[0012] 게다가, 처리해야 할 기판 표면에 가열 및/또는 처리 조성물과 수증기의 상호작용이 효과적이기 때문에, 기판의 실제 처리에 요구되는 시간에 있어 상당한 효율성이 관찰되었다. 특히, 여기에 기술된 바와 같은 개량된 SPM 공정을 이용하여 감광제를 제거할 때, 처리시간의 실질적인 감소가 관찰되었다.

[0013] 본 발명에 이용되는 처리 조성물의 예는 SC-1 조성물 (NH_4OH /과산화수소/물), SC-2 조성물(HCl /과산화수소/물), 피란하 또는 SPM 조성물(황산/과산화수소), SOM(황산/오존) 조성물, 황산 조성물, 완충된 산화물 식각(불산 및 암모늄 불소) 조성물 및 NH_4OH_4 , H_3PO_4 , HF, HCl 또는 HF/HCl 조성물과 같은 종래에 공지된 웨이퍼 세정 시스템을 포함한다.

[0014] 본 발명의 바람직한 처리는 물질, 특히 감광제를 제거하는 것이다. 위에서 설명했듯이, 황산/과산화수소 혼합물이 습식화학 처리에 이용되어 오고 있다. 침적욕(bath) 환경, 심지어 고온에서, 감광제로 피복된 기판에 황산 및/또는 그 건조 종 및 전구 물질(예를 들어, 무수 황산(SO_3), 티오 황산($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 과산화 황산(H_2SO_5), 과산화이황산($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 불화황산(HSO_3F) 및 클로로 황산(HSO_3Cl))을 가하는 것은 거칠게 처리된 감광제를 제거하는데 효과적이지 않다. 바람직한 처리기술을 이용하여 기판의 표면에서 물질, 바람직하게는, 유기물질, 더 바람직하게는 감광제를 제거하는데 황산, 그 건조 종 및 전구 물질이 효과적이라는 것이 놀랍게도 발견되었다.

[0015] 본 발명의 바람직한 실시 예에서, 기판에서 물질을 제거하는 방법은

a) 기판 표면상에 물질을 갖는 이 기판을 처리실에 위치시키는 단계와;

[0017] b) 기판과 충돌시키기 위해 황산 및/또는 그 건조 종 및 전구 물질을 포함하는 황산의 스텁을 직향시키는 단계와;

[0018] c) 기판 표면을 충돌 및/또는 액체 황산 조성물과 충돌시키기 위해 수증기의 스트림을 직향시키는 단계를 포함한다. 바람직하게는, 액체 황산 조성물은 5:1을 넘지 않는 물/황산 몰 비를 갖으며, 액체 황산 조성물의 온도를 수증기에 노출되기 전의 액체 황산 조성물의 온도 이상으로 증가하는데 유효한 양으로 수증기에 노출된다.

[0019] 액체 황산 조성물과 수증기의 스트림을 위의 방식으로 모두 직향하여서 기판의 표면에 또는 가까이에서 이들 성

분의 효과적인 혼합이 성취되며, 놀라울 정도로 효과적인 박리속도(stripping rate)가 얻어진다.

[0020] 본 발명의 또 다른 태양에서, 기관에서 물질을 제거하는 방법은,

a) 기관 표면에 물질을 갖는 이 기관을 처리실에 위치시키는 단계와;

b) 기관 표면의 일부를 처리하기에 유효한 양으로 기관의 전체 표면 보다 적은 기관 표면의 일부에 황산 및/또는 그 건조 종 및 전구물질을 분배하는 단계;

c) 액체 황산 조성물의 온도를 수증기에 노출하기 전의 액체 황산 조성물의 온도 이상으로 높이는데 유효한 양으로 액체 황산 조성물을 수증기에 노출시키는 단계를 구비하며, 수증기에 노출시의 액체 황산 조성물은 약 5:1 보다 크지 않은 물/황산 물 비를 갖는다.

[0024] 기관의 전체 표면 보다 작은 기관 표면의 일부에 액체 황산 조성물의 선택적인 분배는 일부 응용에서 바람직하다는 것이 밝혀졌다. 이 방식으로 액체 황산 조성물의 분배를 제어함으로써 처리의 필요성이 더 큰 기관의 부분이 선택적으로 처리될 수 있다.

[0025] 본 발명의 실시 예에서, 액체 황산 조성물의 온도를 i) 수증기에 노출되기 전의 액체 황산 조성물의 온도 이상, 및 ii) 수증기의 온도 이상으로 증가하기에 유효한 양으로 액체 황산 조성물이 수증기에 노출된다. 바람직한 실시 예에서, 약 5:1보다 크지 않은 물/황산 물 비를 갖는 액체 황산 조성물이 기관 표면상의 액체 황산 조성물의 온도를 i) 수증기에 노출되기 전의 액체 황산 조성물의 기관 상 온도와 ii) 수증기 온도 이상으로 증가시키기에 유효한 양으로 수증기에 노출된다. 감광제가 기관상에서 가열되거나(baked) 감광제가 어떤 처리 조건에서 강력하게 이온 주입되는 경우에도 이 방법은 감광제를 제거하는 경우 특히 중요하다.

[0026] 본 발명의 실시 예에서, 일반적으로 실리콘 웨이퍼 처리에 유용한 산 또는 염기 처리의 산화제는 본 처리 방법에 이용하기 위해 저장 또는 준비될 때 산 또는 염기 조성물에 존재할 수 없으나, 기관상에 분배되기 전에 즉시 처리 조성물에 첨가될 수 있고, 처리해야 할 기관의 표면에 또는 부근에 수증기와 함께 도입될 수 있거나, 처리해야 할 기관에 또는 부근에 별도의 성분으로 도입될 수 있다. 특히 바람직한 예에서, SPM 및 SOM 조성물로 알려진 황산 조성물의 오존 또는 과산화수소가 공급 저장소와 분배 노즐 사이의 분배 라인에서 황산 조성물에 첨가되는 것이 바람직하다. 다른 실시 예에서, 처리해야 할 기관의 표면에 또는 부근에서 산화제가 황산 조성물보다는 수증기와 함께 도입된다. 또 다른 실시 예에서, 황산 조성물 성분과 수증기 성분과는 별도의 성분으로 산화제가 분배될 수 있다. 이론에 치중하는 것은 아니지만, 산 또는 염기성분으로부터 산화 성분의 분리는 안정성과 효율성을 제공한다는 장점이 있다.

[0027] 본 발명의 태양에서, 기관을 처리하는 방법은

a) 기관 표면상에 물질을 갖는 이 기관을 처리실에 위치시키는 단계와;

b) 기관 표면과 충돌시키기 위해 액체 처리 조성물의 스트림을 직향시키는 단계와;

c) 기관 표면 및/또는 액체 처리 조성물과 충돌시키기 위해 수증기의 스트림을 직향시키는 단계와;

d) 처리 단계 b) 및 c) 동안, 수증기 및/또는 질소가스 환경으로 기관을 둘러싸도록(envelop) 수증기 및/또는 질소 가스를 처리실에 도입하는 단계를 더 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 액체 수 또는 H_2O_2 (30wt%)가 H_2SO_4 (96wt%)에 첨가할 때 온도 상승을 나타낸 그래프.

도 2는 액체 수가 용액에서 H_2SO_4 (96wt%) 분율의 함수로서 H_2SO_4 (96wt%)/물의 혼합물에 첨가될 때의 온도 상승을 도시한 그래프.

도 3은 본 발명의 실시예를 수행하는 장치의 개략적인 도면.

도 4는 본 발명의 공정의 실시 예를 수행하는 스프레이 바의 단면도.

도 5는 본 발명의 공정의 실시 예를 수행하는 장치의 개략도.

도 6은 본 발명의 방법을 사용하는 그리고 사용하지 않는 산화물 식각 실험결과의 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 본 발명의 상술한 기타 목적 및 이를 수행하는 방법은 첨부 도면과 관련된 본 발명의 실시 예를 참고로 하면 명확해질 것이다.
- [0034] 간단히 하기 위해, 설명되어 있듯이, 액체 황산 조성물은 황산 및/또는 그 건조 황산 종 및 전구물질을 포함하는 것으로 이해되어야 하며 이들 조성물에 함유된 황산에 관한 논의는 역시 황산 및/또는 그 건조 황산 종 및 전구물질을 포함하는 해당 조성물을 기술하는 것으로 이해되어야 한다. 건조 황산 종 및 황산 전구 물질은 무수 황산(SO_3), 티오 황산($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 과산화 황산(H_2SO_5), 과산화이황산($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 불화황산(HSO_3F_5) 및 클로로 황산(HSO_3Cl)을 포함한다. 본 발명의 실시 예에서, 황산의 건조 종은 황산과 산화제의 복합물(complex)이다. 본 발명에 있어서, 물/황산 몰 비는 건조 황산 종 또는 전구 물질의 몰에 대한 물의 최종 혼합물 내 몰 비를 토대로, 건조 황산 종과 전구 물질을 포함하는 조성물에 대해 산출된다.
- [0035] 본 발명에 있어서, 수증기는 가스 형태의 물로 정의되고 소위 미스트(mist)라고 하는 작은 물방울과 구분된다. 미스트는 작은 물방울로 응축된 물이기 때문에, 미스트가 표면에 부착할 때는 기화열에 상응하는 순수한 가열 효과(net warming effect)는 근본적으로 없다. 본 발명에 있어서, 스팀은 압력에 의존하는 물의 끓는 점, 예를 들어 압력이 1atm인 경우 온도 100°C 또는 그 이상에 있는 기화된 물이다. 스팀이 물의 끓는 점 이상의 온도로 제공될 때, 이 스팀을 과열 스팀(overheated steam)이라고 한다. 수증기는 물 외에, 예를 들어, 오존과 같은 용해 가스 또는 질소와 같은 불활성 가스와 같은 성분을 포함하는 조성물로 제공될 수 있다. 수증기는 본질적으로 순수하거나 조성물로, 또는 100°C 이상 또는 이하로, 1atm, 그 이상 또는 이하의 수증기압이나 분압의 어느 방식으로도 황산 조성물에 공급되는 것을 고려한다. 수증기는 선택에 따라 전술한 바와 같이 산화제와 같은 부가적인 성분을 더욱 포함할 수 있다. 표면활성제, 코솔벤트(cosolvent) 등과 같은 다른 성분이 부가적으로 고려된다.
- [0036] 본 발명은 웨이퍼가 이동하거나 고정된 단일 웨이퍼 처리 응용 또는 배치 응용에 이용될 수 있다. 대안적으로, 본 발명의 방법은 웨이퍼의 그룹이 스프레이 처리 장치로 처리될 때 웨이퍼의 배치에서 발생하듯이, 복수의 웨이퍼와 같은 대상물을 동시에 처리하는데 이용된다. 상기 스프레이 처리 공구는 Chaska, MN, 소재의 FIS International Inc.에서 상업적으로 구매 가능한 등록상표 MERCURY 또는 등록상표 ZETA 스프레이 프로세서 또는 Chaska, Minnesota, 소재의 FSI International로부터 구입 가능한 등록상표 Magellan 시스템이다.
- [0037] 본 발명의 일 실시 예에서, 액체 황산 조성물의 물/황산 몰 비가 약 3:1을 넘지 않거나 약 2:1을 넘지 않을 때, 기판 표면에서 물질을 제거하는 효과와 효율이 특히 양호하다는 것이 밝혀졌다. 본 발명의 바람직한 실시 예에서, 기판 표면으로부터의 물질제거효과 및 효율은 액체 황산 조성물이 약 1:2 보다 크지 않는 물/황산 몰 비를 가질 때 특히 향상된다. 본 발명의 실시 예에서, 액체 황산 조성물은 물을 포함하지 않는다. 그러나, 입수를 용이하게 하기 위해, 본 발명의 실시 예는 액체 황산 조성물이 적어도 통상적으로 원료에 존재하는 물 만큼을 함유하는 것으로 하였다. 본 발명의 또 다른 실시 예에서, 액체 황산 조성물은 물/황산 몰 비가 약 1:2에서 약 1:4이다.
- [0038] 달리 표현하면, 액체 황산은 약 50 vol% 이상, 더 바람직하게는 80vol% 이상, 가장 바람직하게는 90vol% 이상의 부피 농도를 갖는다. 본 발명에 있어서, 황산의 부피 비가 논의될 때, 황산의 양이 96Wt% 황산 소오스를 토대로 산출되도록 하였다. 따라서, 부피 50%의 양의 황산을 포함하는 황산/물 조성물은 96Wt% 황산의 50vol% 및 50vol%물을 포함한다.
- [0039] 바람직하기로는, 액체 황산 조성물의 분배 전, 중 또는 후에 적어도 약 90 °C 온도로 기판이 가열된다. 기판 표면상의 액체 황산 조성물의 온도를 수증기에 노출되기 전의 액체 황산 조성물의 온도이상으로 증가시키는데 효과적인 양으로 액체 황산 조성물이 수증기에 노출된다. 본 발명의 실시 예에서, 기판 표면상의 액체 황산 조성물의 온도를 (i) 수증기에 노출되기 전의 기판상의 액체 황산 조성물의 온도와 (ii) 수증기의 온도 이상으로 증가시키데 유효한 양으로 액체 황산 조성물이 수증기에 노출된다. 상기 기술된 처리단계들 후 또는 사이에 기판이 세척되는 것이 바람직하다.
- [0040] 기판상에 가해지기 전 또는 가해질 때의 액체 황산 조성물에 있는 물의 양은 바람직하지 않은 물질의 제거효과에 중요하다는 것을 알게 되었다. 특히, 초기에 너무 많은 물을 함유하는 황산 조성물은 수증기에 노출될 때 레지스트를 덜 박리(strip)할 수 있다는 것을 알았다. 이론에 치중하는 것은 아니라, 이들 희석된 황산 조성물은 액체 황산 조성물의 온도를 수증기에 노출 전의 액체 황산 조성물의 온도 이상으로 증가시키는데 유효한 양으로 수증기를 흡수할 수 없거나 이 조성물의 화학적 활성도가 물 또는 이들 모두에 의해 감소한다고 여겨진다.
- [0041] 기판이 물의 끓는점 이하의 주위 처리 온도(특히, 약 20-60°C의 온도 범위)에 있는 실시 예에서, 액체 황산 조

성물의 온도는 수증기 첨가시에 실질적으로 올라간다. 놀랍게도, 기관 및/또는 황산 조성물이 고온 (예를 들어, 약 90°C 이상) 및 특히 100 °C 또는 100 °C 이상의 온도에 있을 때에도, 액체 황산 조성물의 온도가 물의 끓는 점 가까이 또는 그 이상일지라도, 수증기가 액체 황산 조성물에 의해 흡수된다는 것을 더 알았다. 이론에 치중하는 것은 아니지만, 액체 황산은 건조 효과를 가져서, 물이 수증기로부터 액체 황산 조성물로 응축하여 대략 수증기에 저장된 기화열에 대응하는 에너지를 방출한다.

[0042] 본 발명의 실시 예에서, 기관은 기관의 표면 특성을 바람직하게 변경시키는 산화처리, 표면 활성제 또는 용매와 같은 전처리 액체로 전처리된다.

[0043] 위에서 설명했듯이, 본 발명의 태양에 있어서, 수증기 및/또는 질소가스가 또한 처리실로 도입되어 처리단계 b) 및 c) 중에 수증기 및/또는 선택에 따라 질소 가스 환경으로 기관을 에워싼다(envelop). 이론에 치중하는 것은 아니지만, 수증기의 첨가의 경우에, 이 에워싸는 단계는 처리 화학물질과 상호작용하는데 유용한 열과 물의 양을 증가시킨다고 믿어진다. 이 방식으로의 수증기의 첨가는 기관 에지의 식각을 형상시키는 것이 관찰되었다. 또한, 이론에 치중하는 것은 아니지만, 질소 첨가의 경우에, 이 에워싸는 단계는 처리 화합물질 반대로 상호작용할 수 있는 대기성분을 배제한다.

[0044] 이 방식으로의 질소 가스의 첨가는 특히, 기관 중심에서의 식각을 향상시킨다는 것이 관찰되었다. 기관을 에워싸기 위해 수증기와 질소가스를 처리실에 도입하는 방법은 균일한 처리 프로파일을 제공한다. 본 발명의 태양에 있어서. 실질적으로 처리실에 있는 모든 가스는 질소가스이다. 본 발명의 또 다른 태양에서, 처리실에 존재하는 모든 가스는 수증기를 포함하는 질소 가스이다.

[0045] 바람직하게는, 약 70 °C에서 약 160 °C 까지의 수증기 온도로 기관에 노출되도록 에워싸는, 즉 포락(envelopment) 수증기가 도입된다. 더 바람직하게는, 약 100°C에서 약 150°C까지의 수증기 온도로 기관에 노출되도록 포락 수증기가 도입된다. 더 바람직한 실시 예에서, 약 120°C에서 약 140°C까지의 수증기 온도로 기관에 노출되도록 포락 수증기가 도입된다.

[0046] 본 발명의 실시 예에서, SC1 조성물(1:1:10 고온 SC1)은 SC1 용액의 액체 스트림과 스텁을 충돌시켜 분무화시키며, 처리되는 기관은 동시에 수증기로 포락, 즉 에워싸진다. 수증기로 처리되는 기관의 포락과 동시에 스텁 충돌의 조합은 5 angstroms/min (가장 잘 알려진 상업상 이용가능한 방법에 의해 대략 4배 향상)까지 식각속도를 증가시킨다.

[0047] 또 다른 실시 예에서, 처리되는 기관은 수증기와 N₂ 모두로 포락된다. 포락에서의 이들 성분의 조합은 기관의 측방 치수에 걸쳐, 즉, 에지에서 중심까지 놀랍게도 일정한 식각 프로파일을 제공한다.

[0048] 기관이 수증기 및/또는 N₂로 동시에 포락되면서, 스텁과 SC1 용액의 액체 스트림을 충돌시켜 분무화되는 SC1 조성물을 이용한 기관 처리는 플라즈마 도핑에 의해 기관에 가해진 도변트를 제거하는데 특히 바람직하다.

[0049] 도면에서, 동일 참조번호는 여러 도면에서 동일소자를 나타낸다.

[0050] 도 1은 급속 교반 비이커에서 20°C H₂SO₄(96Wt%)가 20°C 액체 수 또는 20 °C H₂O₂(30Wt%)와 혼합할 때의 온도를 나타낸다. 구역(A), 즉, 대략 100%와 57% 사이의 H₂SO₄ 부피분율에서, H₂SO₄/물 혼합물은 물의 양 증가와 더불어 온도가 증가한다. 구역 (B), 즉, 대략 56%-36% 사이의 분율에서, H₂SO₄/물 혼합물은 물의 양 증가와 더불어 온도가 서서히 감소한다. 구역 (C), 즉, 대략 35%-10% 사이의 분율에서, 혼합물의 온도는 물의 양 증가와 더불어 급속히 감소한다. H₂O₂와 혼합된 H₂SO₄의 온도 프로파일은 동일한 경향을 나타내나, 최대 온도가 약간 낮다. 대략 57vol% H₂SO₄와 43vol%H₂O₂의 혼합물인 H₂SO₄/물 혼합물에 대해, 약 100°C(최종온도 130°C)의 최대온도가 얻어진다. 물 : H₂SO₄ 혼합물의 H₂O 대 H₂SO₄ 물 비를 상부 축에 또한 도시하였다. 구역 A와 B사이의 경계는 대략 2:1 물 : H₂SO₄이며, B와 C사이의 경계는 대략 5:1이다.

[0051] 도 2는 도 1의 물 첨가 곡선의 도함수를 나타낸다. 이는 용액 내의 H₂SO₄의 분율의 함수로서 물의 양의 백분율 증가에 대한 온도 상승을 도시한다. 100%에서 37% H₂SO₄ 분율까지 dT/dwater 이 거의 선형적으로 감소한다. 이론에 치중하는 것은 아니지만, 용액의 온도 증가(혼합열)는 물 분자가 황산 분자 주위에 배위될 때의 수화열에 의해 야기된다고 여겨진다. 본 발명에서 황산 조성물의 온도가 물의 끓는 점 이상일 때라도, 물과 황산 분자 사이의 강한 인력은 수증기를 대기로부터 황산 조성물로 끌어당기는 건조 작용을 야기한다. 대략 55vol% 황산에서, 수화열은 첨가된 물의 열 부하에 의해 균형잡혀지고, 추가적으로 첨가된 물은 혼합물에 대해 순 냉각

효과를 갖는다. 대략 37vol% H_2SO_4 에서 황산의 수화가 종료되는 것으로 나타난다. 용액 내 물 : H_2SO_4 의 몰 비가 도 1 및 도 2의 상부 x-축에 도시되어 있다. 물의 대략 5 몰이 H_2SO_4 의 각각의 몰에 대하여 존재할 때, 수화가 완료되는 것으로 나타난다.

[0052] 도 1과는 달리, 본 발명은 수증기를 조성물에 응축하여 물을 황산 조성물에 첨가한다. 이는 H_2SO_4 와 H_2O 사이의 혼합 열뿐 아니라, 물이 황산 조성물로 응축될 때 얻어지는 물의 기화열로 인해 조성물을 가열하게 된다. 액체 수를 H_2SO_4 에 첨가하는 것에 비해, 수증기가 기화열로부터의 열 공급으로 인해 소정량의 회석에 비해 더 큰 온도 증가로 이어진다.

[0053] 도 3은 본 발명을 실행하기 위한 개량된 스프레이 처리 시스템(10)을 도시한다. 스프레이 처리 시스템(10)에서, 특정 마이크로일렉트로닉 디바이스로서 웨이퍼(13)는 스펀 모터(15)에 의해 구동되는 회전 척(14)에 지지지되어 있다. 시스템(10)의 이 부분은 종래의 스프레이 프로세서 디바이스에 해당한다. 스프레이 프로세서는 통상 알려져 있으며, 웨이퍼 축 또는 공통 축의 어느 하나 주위로 턴테이블 또는 카로우젤(carousel) 상에서 웨이퍼(들)를 스펀 또는 회전시킴으로써 발생하는 원심력에 의해 액체를 제거한다. 본 발명에 이용될 수 있는 예시적인 스프레이 프로세서는 미국 특허 제 6,406,551 호 및 6,488,272호에 기재되어 있으며, 이를 참고로 본 명세서에 포함한다. 스프레이 프로세서 타입의 장치는 등록상표 MIRCURY 또는 등록상표 ZETA로 판매되는 Chaska, MN 소재의 FSI International Inc에서 구입할 수 있다. 본 발명이 채택 가능한 단일 웨이퍼 스프레이 프로세서 시스템의 또 다른 예는 Villach, Austria 소재의 SEZ AG로부터 얻을 수 있으며, 등록 상표 SEZ 323을 붙여 시판되고 있다. 본 발명이 채택 가능한 장치 시스템의 또 다른 예는 2006년 3월 15일자의 "하나이상의 처리 유체를 사용하여 마이크로일렉트로닉 워크피아이스를 처리하는데 이용되는 장치용 배리어 구조 및 노즐 장치"라는 제목의 미국 특허출원 제11/367,996호 또는 미국 특허 출원 공개 제 2005/0205115호에 기재되어 있다.

[0054] 웨이퍼(13)는 제거해야 할 유기 물질로 코팅되어 있다,. 바람직한 실시 예에서, 유기물질은 감광제이다. 제거하려는 유기물질은 이전의 웨이퍼 처리단계 중에 열에 노출되어 베이크(bake)된 감광제를 포함한다. 특히 제거하려는 유기물질은 전의 웨이퍼 처리 단계 동안 강하게 이온 주입된 유기물질이다. 본 발명의 방법은 강하게 이온 주입된 감광제를 제거하는데 놀라운 효과가 있다.

[0055] 스프레이 바(20)는 액체 에어로졸 물방울을 웨이퍼(13)에 적향시키기 위한 다수의 노즐을 포함한다. 액체 황산 조성물이 라인(23)을 통해 액체 공급 저장소(22)로부터 제공되며, 수증기의 스트림이 라인(25)을 통해 공급 저장소(24)로부터 제공된다. 과산화 수소가 라인(27)을 통해 과산화수소 공급 저장소(26)에서 황산 공급 라인(23)에 제공된다. 이러한 구성은 과산화 수소가 저장되지 않고 황산이 존재할 때 가열되도록 과산화수소를 황산 조성물에 첨가할 수 있으며, 본 처리 방법에 이용되는 과산화수소의 양이 특정 처리 요건에 따라 황산의 양으로부터 독자적으로 제어된다는 장점이 있다. 따라서, 여러 과산화수소 농도가 처리 공정 중에 바람직하게 적용될 수 있다. 대안적으로, 과산화수소가 라인(25)에서 수증기 스트림에 공급될 수 있다. 스프레이 바(20)에는 액체 황산 조성물의 스트림과 수증기의 스트림이 충돌하여 발생하는 처리 조성물의 에어로졸 물방울을 발생시키기 위한 다수의 노즐이 제공되는 것이 바람직하다. 바람직한 실시 예에서, 스프레이 바(20)가 웨이퍼(13) 위의 소정의 위치에 위치할 때, 웨이퍼 반경 또는 웨이퍼의 전체 직경 중 어느 하나에 대응하는 위치에서 스프레이 바(20)에 약 3.5mm의 간격으로 노즐이 제공된다. 선택에 따라서 노즐은 웨이퍼 외측 에지에 있어서의 노즐의 간격에 비해 회전 축에 근접하여서는 상이한 간격으로 제공될 수 있다. 바람직한 스프레이 바 구성은 2006년 7월 7일에 제출한 하나 이상의 처리 유체로 처리 마이크로일렉트로닉 워크피아이스에 이용되는 장치용 배리어 구조 및 장치라는 제목의 미국특허 출원 제 60/819,133호에 개시되어 있다.

[0056] 바람직하기로는, 액체 황산 조성물은 약 5:1을 넘지 않는 물/황산 몰 비율을 갖는다. 따라서, 액체 황산 조성물은 물의 양이 한정된다. 일실시 예에서, 액체 황산 조성물은 상세히 설명되어 있듯이, 뒤이어 첨가된 수증기의 황산에 대한 배위(coordination)에 실질적으로 방해하지 않는 용매를 포함할 수 있다. 바람직한 이러한 용매는 불소를 기반으로 한 액체와 같이 처리해야 할 기판(웨이퍼)에 대해 불활성이다. 불활성 용매의 예는 St. Paul :MN 소재의 3M에서 얻을 수 있는 등록상표 Fluorinert 용매를 포함한다. 상술한 물 비는 물/황산 물 비를 의미하며, 용매/황산 비를 의미하지 않는다는 것에 유의해야 한다. 이는 뒤이어 첨가된 수증기의 황산에 대한 배위에 실질적으로 간섭하지 않는 용매는 본 발명의 실시 예의 이 비율에 대한 인자가 되지 않는다는 것을 강조한다.

[0057] *더 바람직하기로는, 액체 황산 조성물이 크게 농축된다. 바람직하게는 적어도 약 30vol%, 더욱 바람직하게는

적어도 약 90vol%, 및 가장 바람직하게는 적어도 약 94vol%의 황산농도로 분배된다. 도 1 및 도 2에 도시되어 있듯이, 높은 H_2SO_4 는 H_2SO_4 조성물에 응축된 수증기의 단위당 가장 높은 온도 상승을 야기한다.

[0058] 본 발명의 실시예에서, 액체 황산 조성물은 과산화수소를 포함한다. 과산화수소는 유기 종을 CO_2 및 물로 분해하는데 도움을 주는 옥시던트(oxidant)의 역할을 한다. 약 5:1을 넘지 않는 물/황산 몰 비를 갖는 액체 황산 조성물을 제공하기 위해 과산화수소가 농축된 황산과 혼합된 물 함유 용액으로 제공되는 것이 편리하다. 농축된 황산과 물 함유 과산화수소의 혼합은 발열반응에 의해 열을 발생하여 과산화 수소를 함유하는 액체 황산 조성물이 이 조성물을 가열하는데 전용 가열 원으로부터 적은 에너지를 이용하면서 고온으로 제공될 수 있다. 이 발열반응은 조성물에 대한 열의 중요한 소스이다. 그러나, 본 발명에 있어서, 황산 조성물과 수증기 사이의 반응은 원하는 열을 제공하고 물을 기반으로 한 과산화수소의 과도한 첨가는 이 황산-수증기 반응을 억제할 수 있다. 설명되어 있듯이, 농축된 황산 조성물에서의 증기 효과에 능통한 당업자는 유기물을 산화하기에 충분한 반응물을 공급하면서 동시에 H_2SO_4 -증기반응으로 발생한 열을 최적화하기 위해 H_2SO_4 농도를 조절할 수 있다.

[0059] 본 발명의 태양에서, 액체 황산 조성물의 분배 전, 동안, 및 후에 산화제가 처리실에 도입된다.

[0060] 예를 들면, 액체 황산 조성물의 처리 실로 도입 전 또는 대안적으로 처리실로 액체 황산 조성물의 분배 동안 또는 후에, 과산화수소가 액체 농축 황산과 혼합될 수 있다. 과산화수소와 액체 농축 황산의 혼합은 정적 혼합기(static mixer) 또는 활성 혼합 기술에 의해 성취되거나 단지 하나의 용액을 다른 용액과 접촉하여 이루어 질 수 있으며, 이러한 혼합은 화산만으로 성취된다. 오존과 같은 시약이 액체 황산 조성물에 유사하게 도입될 수 있다. 오존과 같은 무수 옥시던트는 H_2SO_4 조성물을 희석하지 않기 때문에 H_2O_2 보다 우수하다. 예를 들어, H_2O_2 이외의 옥시던트가 본 발명의 황산-증기 처리에 이용될 수 있다. 예를 들어, 오존, 질산, 크롬이온(Cr^{+6}) 또는 세륨 이온(Ce^{+4})이 공정에 이용될 수 있다. 특히, 이들 종은 무수 형태로 H_2SO_4 에 첨가될 수 있어서, H_2SO_4 가 상대적으로 희석되지 않는다. 또한, 다른 옥시던트가 이용될 수 있다.

[0061] 바람직하기로는, 황산 조성물은 적어도 90°C의 온도, 및 더 바람직하기로는, 약 90°C에서 약 150°C의 온도에서 분배된다. 또 다른 실시 예에서, 액체 황산 조성물은 약 95°C에서 약 120°C 까지의 온도로 분배된다. 또 다른 실시 예에서, 액체 황산 조성물은 수증기에 노출되기 전 적어도 약 130°C 및 더 바람직하기로는 약 130°C에서 200°C까지의 온도에서 분배된다.

[0062] 일 실시 예에서, 웨이퍼(13)는 약 20-약 60°C까지의 온도와 같은 물의 끓는점 이하의 온도에서 제공되는 것이 바람직하다. 웨이퍼(13)는 황산 조성물의 분배 전, 중 또는 후 중 어느 하나에서 적어도 90°C의 온도로 가열되는 것이 바람직하다. 더 바람직하기로는, 웨이퍼(13)는 약 90°C에서 약 150°C까지의 온도로 가열된다. 또 다른 실시 예에서, 웨이퍼는 약 95°C에서 약 120°C까지의 온도로 가열된다. 이러한 가열은 복사열, 웨이퍼에 대한 뜨거운 물 또는 기타 용액의 도입 및 농축된 황산 조성물의 적용 전에 가열된 액체의 실질적인 제거, 및 처리실로의 가열 가스의 도입을 이용하여 처리실을 가열하여 수행된다. 액체가 웨이퍼에 대한 직접 접촉에 의해 웨이퍼를 가열하는데 이용되는 경우, 농축된 황산 조성물의 도입 전에 충분한 양의 액체가 웨이퍼로부터 제거되어 농축된 황산 조성물은 수증기에 대한 황산 조성물의 노출 전에 황산 농도의 바람직한 레벨을 유지한다.

[0063] 본 발명의 실시 예에서, 액체의 가열 욕(bath)에 하나 이상의 웨이퍼를 침적시키고 신속하게 욕 내용물을 배출(예를 들면, "quickdump" 절차)시키고 다음과 같은 나머지 처리 단계를 수행하여 웨이퍼를 예열할 수 있다. 예를 들어, 욕 액체는 DI 수, 황산을 함유하는 DI 수, 황산/과산화 수소 혼합물, 비활성 유체(플루오로카본), 황산/오존 혼합물 등 일 수 있다. 이 실시 예는 웨이퍼를 매우 효율적으로 가열하여 처리 공정의 처리량을 향상시키는 실질적인 장점을 제공할 수 있다. 이 실시 예를 수행하는 매우 적절한 처리 시스템의 예는 chaska, Minnesota 소재의 FSI International사로부터 구할 수 있는 등록상표 Magllen 시스템이다.

[0064] 바람직하기로는, 수증기가 약 70°C에서 약 160°C까지의 수증기 온도로 웨이퍼에 노출되도록 수증기가 도입된다. 바람직하게는, 약 100°C에서 약 150°C까지의 수증기 온도로 수증기가 웨이퍼에 노출되도록 수증기가 도입된다. 가장 바람직한 실시 예에서, 약 120°C에서 약 140°C까지의 수증기 온도로 수증기가 웨이퍼에 노출되도록 수증기가 도입된다. 다른 바람직한 실시 예에서, 약 130°C의 수증기 온도로 수증기가 웨이퍼에 노출되도록 수증기가 도입된다. 이 실시 예에는 종래의 스텁형성 장치로 처리 용기 내부 또는 외부에서 스텁을 형성하기 위해 종래의 조건하에 물을 끓임으로써 매우 용이하게 수행된다.

[0065] 또 다른 실시 예에서, 수증기가 수증기에 노출되기 전의 액체 황산 조성물의 온도보다 높은 온도로 제공된다.

이 실시 예는 직접 열전달은 물론, 위에서 설명했듯이, 액체 황산으로의 수증기의 응축시의 에너지 전달에 의해 액체 황산 조성물을 직접 가열한다는 장점을 제공한다. 실시 예에서, 수증기는 이 목적을 위해 약 150°C보다 높은 온도로 제공된다.

[0066] 선택에 따라서, 수증기는 과산화수소, 질소 또는 오존과 같은 또 다른 작용물질을 더 포함할 수 있다.

[0067] 수증기에 노출되기 전의 황산 조성물의 온도 이상, 그리고 더 바람직하게는, 수증기의 온도 이상으로 황산 조성물의 온도를 증가하는데 유효한 양으로 수증기가 처리실에 도입된다. 본 발명의 실시 예에서, (i) 수증기에 노출되기 전에 기판상의 액체 황산 조성물의 온도 및 (ii) 수증기의 온도 이상으로 기판 표면상의 액체 황산 조성물의 온도를 증가시키는데 유효한 양으로 액체 황산 조성물이 수증기에 노출된다. 놀랍게도, 액체 황산 조성물의 온도가 물의 끓는 점 부근 또는 이상일지라도, 수증기는 액체 황산 조성물의 온도를 증가시키는 방식으로 액체 황산 조성물과 여전히 연관되어 액체 황산 조성물의 온도 증가에 의한 유기 물질 제거효과를 향상시킨다.

[0068] 바람직하기로는, 충분한 액체 황산 조성물과 수증기가 존재하여 액체 황산 조성물의 온도를 적어도 약 20°C, 바람직하기로는 적어도 약 40°C 및 더 바람직하기로는 적어도 약 60°C까지 증가시키도록 혼합된다. 이는 액체 황산 조성물이 웨이퍼 상에 위치하기 때문에 중요한데, 이는 웨이퍼 자체가 열 싱크의 역할을 하여 액체 황산 조성물의 온도에 가까운 온도를 유지하도록 상당한 에너지를 흡수한다. 기판표면상의 액체 황산 조성물의 온도는 적절한 측정 기술에 의해 측정될 수 있다.

[0069] 스프레이 바(30)의 단면도가 본 발명의 바람직한 노즐 구성을 예시하는 도 4에 도시되어 있다. 이 구성에 있어서, 액체 황산 조성물 오리피스(32) 및 (34)는 충돌 스트림 (42) 및 (44)를 제공하도록 안쪽으로 향한다. 수증기 분배 오리피스(36)는 본 실시 예에서 알 수 있듯이, 액체 황산 조성물 오리피스(32)와 액체 황산 조성물 오리피스(34)사이에 위치되어 증기 스트림(46)이 액체 황산 조성물 스트림(42) 및 (44)과 충돌한다. 이러한 충돌에 의해 분무화(atomization)가 발생하여 액체 에어로졸 방울(48)을 형성한다. 게다가, 수증기 분배 오리피스(36)을 탈출할 때, 수증기 스트림의 상대적으로 높은 압력 때문에, 방울들이 기판의 표면을 향하는 향상된 방향성 모멘트를 갖게 된다. 이렇게 하여 노즐 어셈블리에서 중앙에 위치한 오리피스는 기판 표면으로부터의 물질제거에 바람직한 방향성 특성을 제공한다. 오리피스의 위치조절은 반대로 할 수 있다. 즉, 액체 황산 조성물은 오리피스(36)로부터 분배될 수 있고 수증기는 오리피스(32) 및 (34)로부터 분배될 수 있다. 본 발명에 있어서, 액체 에어로졸 방울 스트림을 형성하기 위해 서로 충돌하는 스트림을 제공하도록 구성된 액체 오리피스와 가스 오리피스의 그룹을 노즐로 간주 한다. 선택에 따라서, 가스와 같은 추가 성분이 노즐 어셈블리의 하나 이상의 오리피스로부터 분배될 수 있다. 실시 예에서, 액체 분배 오리피스의 직경은 약 0.020에서 0.030 인치이다. 또 다른 실시 예에서는 액체 분배 오리피스는 웨이퍼의 중앙에 해당하는 위치에서 스프레이 바에 위치될 때, 웨이퍼의 중앙 반경까지 약 0.026인치의 직경과 웨이퍼 중앙 반경에서 웨이퍼의 외측 예지까지 약 0.026 인치의 직경을 갖는다. 본 발명의 실시 예에서, 수증기 분배 오리피스는 약 0.010 내지 약 0.030인치, 바람직하게는 0.020 인치의 직경을 갖는다.

[0070] 본 발명의 실시 예에서, 스트림의 위치, 방향 및 스트림의 상대적인 힘은 얻어지는 액체 에어로졸 방울의 방향 유동을 바람직하게 제공하도록 선택되어 방울이 바람직한 처리를 위해 기판 표면을 향한다.

[0071] 일 실시 예에서, 액체 에어로졸 방울은 웨이퍼의 표면에 수직한 각도에서 웨이퍼 표면과 접촉하도록 발생된다. 또 다른 실시 예에서, 웨이퍼의 표면으로부터 약 10-90도의 각도로 웨이퍼의 표면과 접촉하도록 액체 에어로졸 방울이 발생 된다. 다른 실시 예에서 웨이퍼의 표면으로부터 약 30-60도의 각도로 웨이퍼 표면과 접촉하도록 액체 에어로졸 방울이 발생된다. 바람직한 실시 예에서, 에어로졸 방울과 웨이퍼 표면이 접촉하는 동안, 웨이퍼가 약 250-약 1000RPM 속도로 회전한다. 방울과 웨이퍼의 접촉방향은 웨이퍼의 스핀 축에 대해 동심원으로 배열하며, 또 다른 실시 예에서는 웨이퍼의 회전 축에 대해 부분적으로 또는 완전히 다른 방향을 취할 수 있다. 시스템(10)은 적절한 제어 장치(도시되지 않음)를 이용하여 하나 이상의 유체 흐름, 유압, 유체온도, 이들의 조합을 감지하여 성취할 특정 처리 목적을 수행하는 바람직한 처리 파라미터를 얻는다.

[0072] 도 5는 본 발명의 태양을 실행하기 위한 개량된 스프레이 처리 시스템(50)의 예를 도시한 것으로, 액체 황산 조성물이 기판의 전체표면보다 작은 기판 면의 일부 면에 분배된다. 스프레이 처리 시스템(50)에 있어서, 예를 들어, 특정 일렉트로닉 디바이스로서의 웨이퍼(53)는 스핀 모터(55)에 의해 구동되는 회전 척(54)에 지지되어 있다. 위에서 설명한 스프레이 처리 시스템(10)과 마찬가지로, 스프레이 처리 시스템(50)의 이 부분은 종래의 스프레이 처리 장치에 대응한다. 액체 황산 조성물이 액체 공급 저장소(62)로부터 라인(63)을 통해 분배 오리피스에 제공되며, 이 오리피스는 기판의 전체 표면보다 작은 기판 표면의 일부에 액체 황산 조성물을 분배하도록 구성되어 있다. 이 제어된 분배는 웨이퍼(53)의 바람직한 부분의 국부처리를 허용한다. 과산화수소는 과산화 수소

공급 저장소(66)로부터 라인(67)을 통해 황산 공급 라인(63)에 제공된다. 이러한 구성은 과산화수소가 저장되지 않고 황산이 존재할 때 가열되며, 또한 이 처리 방법에 사용되는 과산화수소의 양이 특정 처리 요건에 따라서 황산의 양으로부터 독자적으로 제어될 수 있는 장점을 갖고 과산화수소를 황산조성물에 첨가하는 것을 허용한다. 따라서, 다양한 농도의 과산화수소가 처리 공정 중에 원하는 대로 적용될 수 있다. 수증기의 스트림은 공급 저장소(64)로부터 라인(65)을 통해 분배 오리피스(72)에 제공된다. 대안적으로, 과산화수소가 라인(65)에서 수증기의 스트림에 공급될 수 있다. 황산조성물의 스트림과 수증기의 스트림이 기관의 표면을 충돌하기 전에 적어도 부분적으로 교차하도록 분배 오리피스(70), (72)가 구성될 수 있다. 황산 조성물의 스트림과 수증기의 스트림이 기관의 표면상에서 적어도 부분적으로 교차하도록 또는 액체 황산 조성물의 스트림이 기관과 충돌하기 전에 수증기의 스트림이 액체 황산 조성물의 스트림과 충돌하도록 분배 오리피스 (70) 및 (72)가 구성될 수 있다. 본 발명의 실시 예에서, 분배 오리피스(70) 및 (72)는 기관의 표면을 따라 스캔하도록 처리 중 이동된다. 본 발명의 실시 예에서, 라인(65) 및 (67)이 기관의 표면을 따른 스캐닝을 위한 위치제어를 하는데 도움을 제공하기 위해 두 개의 오리피스 노즐 어레이를 형성하도록 연결되어 있다.

[0073] 본 발명의 실시 예에서, 스프레이 처리 시스템(50)은 기관이 회전하도록 구성되어 있으며, 액체 황산 조성물의 스트림이 회전하는 기관의 회전 방향에 대해 수증기 스트림이 기관과 충돌하는 지점의 앞의 지점에서 기관과 충돌하도록 분배 오리피스(70), (72)가 위치되어 있다. 대안적으로, 회전하는 기관의 회전방향에 대해 액체 황산 조성물의 스트림이 기관에 충돌하는 지점 앞의 지점에서 수증기의 스트림이 기관과 충돌하도록 시스템(50)이 구성될 수 있다.

[0074] 액체 황산 조성물이 기관의 전체 표면보다 작은 기관의 표면의 일부에 분배되는 실시 예에서, 수증기가 액체 황산 조성물의 스트림 또는 기관 중 어느 하나와 충돌하는 스트림이 아닌 다른 방식으로 수증기가 발생할 수 있다. 예를 들어, 가열된 DI 수가 회전하는 턴테이블에 스프레이(splash)되어 수증기를 발생시킨다. 대안적으로, 수증기는 처리 실내의 가열 및/또는 교반수와 같은 적절한 대안적인 수증기 발생 기술에 의해 처리 실 내에서 발생될 수 있다. 또 다른 대안적인 실시 예에서, 수증기가 처리실 바깥에서 발생하여 바람직한 수증기 형태로 처리실로 도입될 수 있다. 일실시 예에서, 수증기는 물 (바람직하기로는 뜨거운 물)의 컬럼을 통해 가스(예를 들어, N_2)를 버블링(bubbling)하여서 발생될 수 있다. 또 다른 실시 예에서, 가스가 다량의 물의 표면을 통과할 수 있다. 또 다른 실시 예에서, 가스는 화공 기술에서 통상 알려져 있듯이, 관수 팩 컬럼(irrigated packed column)을 통과할 있다. 또 다른 실시 예에서, 실질적으로 순수한 수증기는 액체 수를 끓여서 발생될 수 있다. 위의 대안적인 방법에서 얻은 가스 생성물이 더 가열될 수 있다. 또한, 다른 실시 예 역시 가능하다.

[0075] 수증기에 대한 액체 황산 조성물의 노출은 유기물질 코팅 기관상에 위치에 위치할 때 액체 황산 조성물의 온도를 증가하는데 효과적인 시간에 수행될 수 있다. 일 실시 예에서, 수증기는 액체 황산 조성물의 분배 중 처리실에 도입된다. 이 실시 예에서, 액체 황산 조성물의 온도는 이 조성물과 기관이 접촉하기 전이라도 증가하기 시작한다는 것을 알 수 있을 것이다. 이 실시 예에서, 위에서 설명했듯이, 수증기 노출시 액체 황산 조성물의 온도 증가는 분배시 액체 황산 조성물의 온도와 수증기에 노출된 후의 액체 황산 조성물의 최대 온도 사이의 차가 되도록 선택될 수 있다.

[0076] 본 발명의 또 다른 실시 예에서, 액체 황산 조성물은 연속 스트림으로 제공되는 것이 아니라 다수의 불연속 펄스로 제공된다. 이 펄스는 짧고(예를 들어, 길이가 약 3-10초) 고속 유동(즉, 약 0.3-21pm의 흐름 속도)인 것이 바람직하다. 액체 유동 없이 펄스간 시간 주기는 약 5-20초이다. 액체 유동의 펄스로 동작할 때, 선택에 따라 펄스 동안만 수증기가 도입되어 본 공정 동안 처리실로부터 흘러나오는 수증기 량을 감소시킨다. 마찬가지로, 선택에 따라 수증기는 펄스 동안 도입되어 기관과 접촉하기 전에 또는 펄스 사이에 황산 조성물의 온도 상승을 촉진하여 기관상에 있는 조성물의 가열을 강화시킨다. 대안적으로, 황산 조성물이 다수의 불연속 펄스로 웨이퍼에 제공되면서, 수증기가 처리실 내에 연속적으로 도입될 수 있다. 또 다른 실시 예에서, 수증기가 다수의 불연속 펄스로 웨이퍼에 제공되면서, 액체 황산 조성물이 웨이퍼에 연속적으로 제공될 수 있다.

[0077] 액체 황산 조성물에 의해 처리 전, 동안, 또는 후에 메가소닉 에너지(megasonic energy)에의 기관의 노출과 같은 추가의 공정 단계가 상술한 방법 동안 또는 고려될 수 있다.

[0078] (황산 조성물의 분배에서의 변화와 같은) 상술한 방법의 여러 실시 예는 도면의 특정 장치에 이용되는 것으로 한정되는 것이 아니라, 여기서 설명한 방법을 수행하는데 이용하기 적절한 처리 기기의 모든 구성에 이용할 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 본 발명의 원리를 다음 예시된 실험예와 관련하여 설명할 것이다.

[0079] 실험예 1

[0080] A. 샘플 준비.

[0081] 다음과 같이 이온 주입된 감광제의 재거효과의 평가를 위해 웨이퍼 샘플을 준비하였다.

[0082] ● 200mm 직경 실리콘 웨이퍼를 Shipley UV 248nm 감광제로 코팅하였다.

[0083] ● 다음, 종래의 감광제 패턴화 기술을 이용하여 웨이퍼상에 감광제 코팅을 패턴화하였다.

[0084] ● 패턴화된 웨이퍼를 40Kev의 에너지로 그리고 5×4^{14} 또는 1×10^{15} atms/cm² (5E14 또는 1E15)의 양으로 비소 주입하였다.

[0085] ● 실험에서, 대략 2×2cm 프래그먼트(fragment), 즉 "칩"을 샘플로 이용하기 위해 패턴화된 웨이퍼로부터 절단 하였다.

[0086] B. 기판상의 온도 측정

[0087] 특정 온도(Omega Engineering의 TL-10시리즈, Stamford, CT)에서 바가역적으로 변색되는 도트(dot)로 된 라벨을 웨이퍼에 부착하여 웨이퍼상의 최대온도를 측정하였다. 화학물질로부터 보호하기 위해 고온의 에폭시가 부착된 0.7mm 유리시트로 이 라벨을 커버하였다.

[0088] C. 처리 프로세스

[0089] 위에서 설명한 방식으로 마련된 웨이퍼를 단일 웨이퍼 스판 스프레이 처리장치로 처리하였는바, 웨이퍼의 전체 반경을 커버하는 스프레이 자취를 제공하도록 웨이퍼 위로 연장된 노즐 어레이를 포함하는 수평 스프레이 바로 부터 웨이퍼로 유체를 분사하여 웨이퍼가 그 중심에 대해 회전함에 따라서 웨이퍼의 전체 표면이 일정하게 처리되었다. 웨이퍼에서 스프레이 바까지의 거리는 약 1 인치이며 웨이퍼 스판 속도는 300rpm이다.

[0090] 각각의 예에서 분배된 황산/과산화수소 조성물을 500cc/min H₂SO₄ +50cc/min 30%H₂O₂의 유속으로 제공하였다. 실온에서 30% 과산화 수소와 혼합하기 전에 모든 공정은 황산을 150°C로 예열하였다.

[0091] 특정한 처리는 다음 조건에 따라 수행되었다;

[0092] 비교 공정 1- 기초공정

[0093] 이 공정에서, 수증기를 동시에 도입하지 않고 뜨거운 황산/과산화수소 조성물을 상술한 스프레이 바를 통해 웨이퍼에 분배하였다.

[0094] 이 공정에서, 먼저, 뜨거운 물을 웨이퍼에 직향시켜서 약 30초 동안 웨이퍼를 예열하였다. 그 후 잉여의 물은 웨이퍼로부터 제거되었다. 다음, 황산 및 과산화수소의 조성물을 스프레이 바에 도달하도록 하였지만, 화학적 유동을 안정화하기 위해 드레인으로 변경하였다. 황산의 온도가 증가하여 150°C에서 안정화되는 동안 황산 및 과산화수소 조성물을 추가 180 초 동안 드레인으로 흐르도록 지속하였다. 이때, 화학 조성물을 스프레이 바를 통해 5초-300초의 예정된 분배 시간 동안 회전하는 웨이퍼상에 직향시켰다. 화학 조성물을 웨이퍼에 분배한 후 DI 수로 린스하여 스판 건조하였다.

[0095] *비교 공정 2- 볼 스텁(bowl steam)을 이용한 기초 공정

[0096] 이 공정에서, 95°C 뜨거운 물을 체임버 볼(chamber bowl)의 바닥에 분배하여 수증기를 체임버로 도입함과 동시에 상술한 스프레이 바를 통해 웨이퍼 상에 뜨거운 황산 및 과산화수소 조성물을 분배하였다.

[0097] 이 공정에서, 먼저 뜨거운 물을 웨이퍼에 직향시켜서 30초 동안 예열하였다. 다음, 웨이퍼에서 잉여의 물을 회전될수 하였다. 수증기를 생성하기 위해 60초 동안 체임버 볼의 바닥에 95°C 뜨거운 물을 분배하였다. 화학적 유동을 안정화하도록 황산과 과산화수소의 조성물이 스프레이 바에 도달하지만, 드레인으로 변경하도록 하면서, 추가 60초 동안 체임버 볼의 바닥에 95°C 뜨거운 물의 분배를 지속하였다. 체임버 볼의 바닥에 95°C 뜨거운 물의 분배를 지속하며 황산의 온도를 증가시켜 150°C에서 안정화하면서 추가 180초 동안 황산 및 과산화수소 조성물을 드레인으로 흐르도록 지속하였다. 이때, 5초에서 300초 범위의 예정된 분배시간 동안 스프레이 바를 통해 회전하는 웨이퍼에 화학 조성물을 직향하면서 체임버 볼의 바닥에 95°C 뜨거운 물의 분배를 지속하였다. 화학적 분배 후 웨이퍼를 DI 수로 린스하여 스판 드라이하였다.

[0098]

발명 공정- 스텀으로 화학적 혼합물의 분무화

[0099]

이 공정에서, 스프레이 바의 일련의 오리피스를 통해 스텀을 직향시켜서 체임버에 수증기를 도입함과 동시에 상술한 스프레이 바를 통해 웨이퍼 상에 뜨거운 황산/과산화수소 조성물을 분배하여 스텀의 스트림이 뜨거운 황산/과산화 수소 조성물의 스트림과 충돌하도록 함으로써 뜨거운 황산/과산화수소 조성물을 분무화하였다. 이 스텀을 30psig 스텀 압력, 131.2°C 온도 및 1601pm의 스텀 유동 속도로 제공하였다.

[0100]

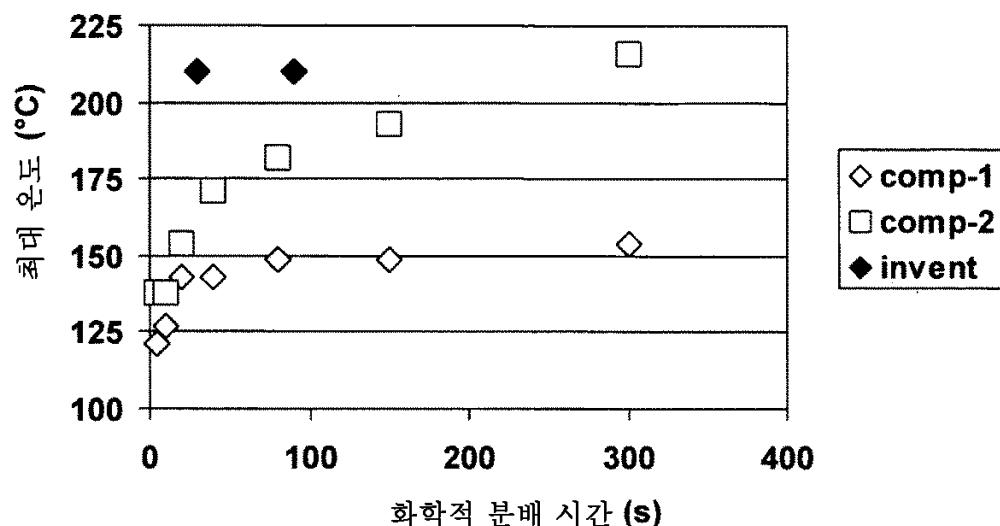
이 공정에서, 먼저, 스텀을 스프레이 바를 통해 웨이퍼에 직향시켜서 90초 동안 웨이퍼를 예열하였다. 화학적 유동을 안정화시키기 위해 황산 및 과산화수소의 조성물을 스프레이 바에 도달하게 하지만 드레인으로 변경하면서 60초 동안 웨이퍼에 스텀 분배를 지속하였다. 웨이퍼에 스텀 분배를 지속하여 황산의 온도를 상승시켜서 150 °C에서 안정화하면서 추가의 300 초 동안 황산과 과산화수소 조성물을 드레인으로 흐르도록 지속하였다. 이때, 20초에서 90초 범위의 예정된 분배 시간 동안 스프레이 바를 통해 회전하는 웨이퍼에 화학 조성물을 직향시키면서 스프레이 바를 통해 회전하는 웨이퍼에 스텀의 분배를 지속하였다. 화학적 분배 후에 웨이퍼를 DI 수로 린스하여 스펀 건조하였다.

[0101]

D. 온도분석

[0102]

그래프는 동일 온도이지만 수증기와 공동 분배의 상이한 조건에서 황산을 분배하여 얻은 웨이퍼 온도를 나타낸다. 수증기 없는 공동 분배 및 처리실에서 상온으로 분배된 수증기를 이용한 제어에 비교하여 황산 조성물의 스트림과 스텀을 충돌시키는 본 발명의 시스템에서 매우 짧은 처리기간에 웨이퍼 온도가 놀랍게도 매우 높다는 것을 알았다. 그래프에서, comp-1은 비교 공정 1이라고하고 comp-2는 비교공정 2라하고 본 발명은 본 발명의 공정이라고 한다.



[0103]

E. 레지스트 제거 평가

[0104]

웨이퍼와 웨이퍼 칩 처리 후, 마이크로스코프 검사에 의해 레지스트와 잔재물(residue) 제거를 평가하였다. 초단위로 모든 레지스트와 잔재물 제거를 제공하기에 충분한 화학적 분배 시간을 다음 표 1에 기재하였다.

표 1

	감광제 주입조건 5×10^{14} ions/cm ² 40 keV, As	감광제 주입조건 1×10^{15} ions/cm ² 40 keV, As
비교 공정 1	80	>300
비교 고정 2	40	300
본 발명	20	90

[0106]

[0107] 이 자료에 의하면, 수증기 분배가 없는 경우 및 처리실 내 주위에 분배된 수증기를 이용한 제어에 비하여 본 발명의 공정은 레지스트와 그 잔재물을 놀랍게도 급속하게 제거한다는 것을 발견하였다.

[0108] 실험예 2

[0109] 상술한 처리 단계 중에 수증기 및/또는 질소를 이용하여 기판을 에워싸는, 즉 포락하는 효과를 설명하기 위해 추가 실험을 하였다. 이 실험에서, 본 발명의 방법을 이용하여 및 이를 이용하지 않는 산화물 식각이 시도되었다. 제어(control)를 제외하면, 70°C 분배 온도에서 60초 동안 SC-1 용액을 이용하여 웨이퍼로부터 산화물을 식각하였다.

[0110] 시험결과는 도 6에 도시되었다.

[0111] 그래프 상의 선은 다음과 같다.

[0112] 1) 제어; 웨이퍼 상의 SC1 분배 없는 기본 공정. 장치를 정확히 동작하며 산화물 식각에 부주의하게 관여하지 않는 것을 검증하기 위해 이 평가를 하였다.

[0113] 2) 스텀 충돌, 스텀 포락: SC-1 스트림을 스텀과 충돌시켜서 웨이퍼를 스텀 환경으로 추가적으로 포락시켰다. 이 공정은 최상의 전체 산화물 식각 속도, 대략 스텀이 없는 공정의 3배- 4배이었다.

[0114] 3) 스텀 포락만 : SC1 스트림을 충돌시키지 않지만, 웨이퍼를 스트림 환경으로 포락하였다. 이 공정은 에지에서 빠른 산화물 식각 프로파일(edge-fast oxide etch profile)을 생성한다.

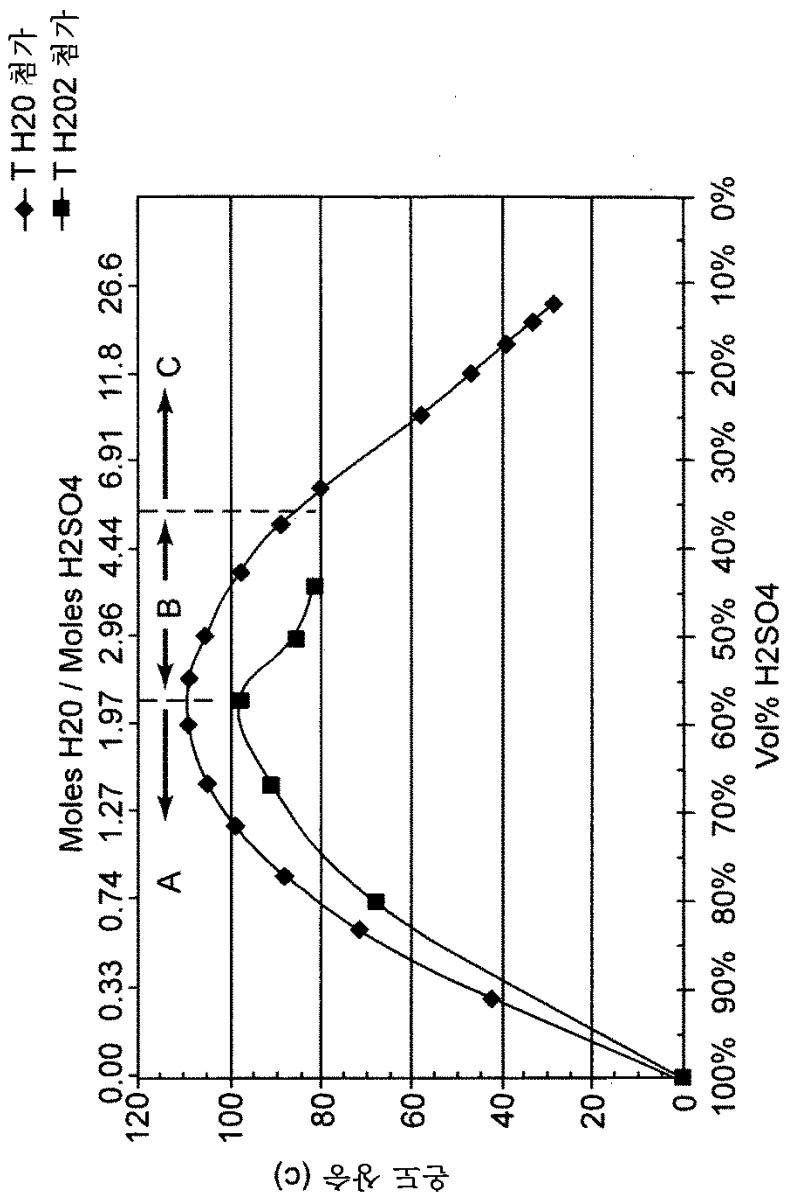
[0115] 4) N₂ 충돌, N₂ 포락: SC1 스트림을 N₂와 충돌시키고 N₂ 환경으로 웨이퍼를 추가적으로 포락하였다. 이 공정은 비교적 낮은 산화물 식각 속도를 갖는 균일한 식각 프로파일을 생성한다.

[0116] 5) N₂ 포락만: SC1 스트림은 충돌시키지 않지만, 웨이퍼는 N₂ 환경으로 포락하였다. 이 공정은 비교적 낮은 산화물 식각 속도를 갖는 균일한 식각 프로파일을 생성한다.

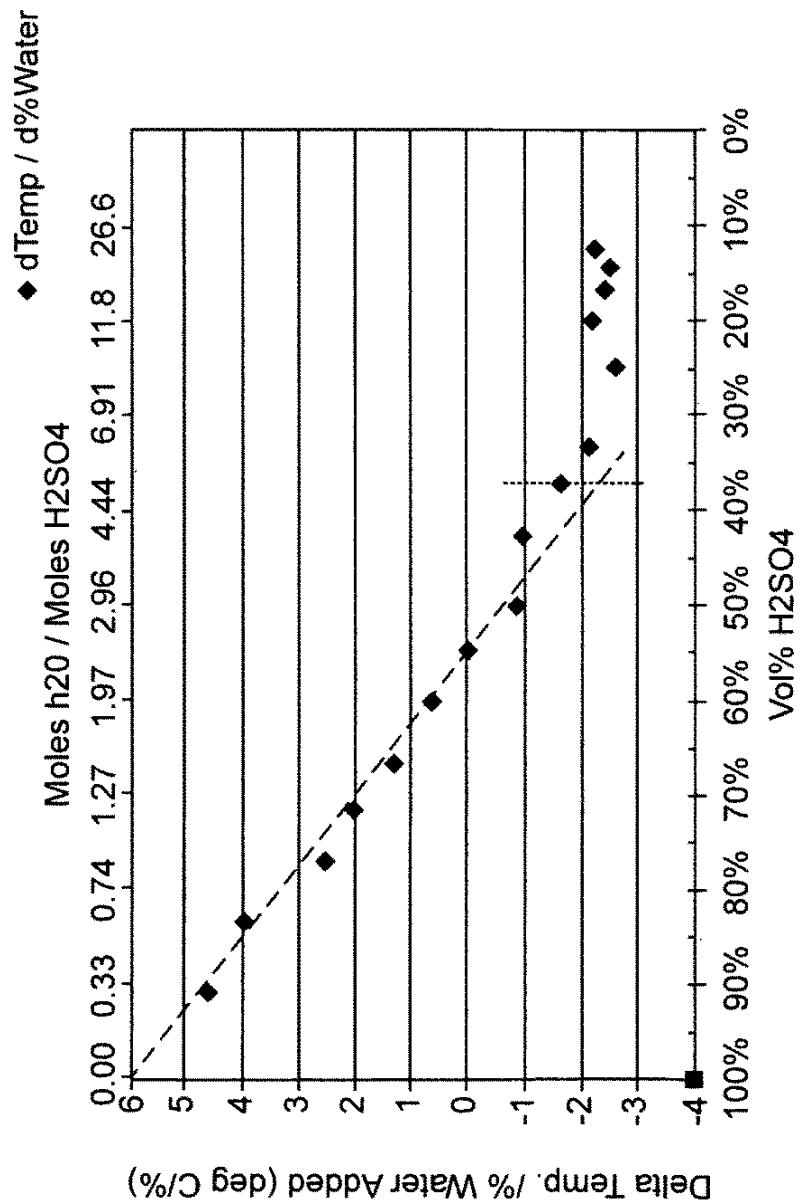
[0117] 여기에 사용된 백분율 및 비율은 정의가 되지 않은 경우, 부피 백분율 및 부피 비율이다. 처리 공정이 상이한 압력에서 수행되는 경우, 이 공정에 관련된 여러 성분의 온도가 그에 따라 조절될 수 있다는 것을 알 수 있을 것이다. 인용된 보고, 특히 및 특허 문현을 참고로 본 명세서에 포함했다. 이들 문서에 기술된 것으로 여겨지는 여러 특성과 장점이 앞에서 기술되었다. 본 발명의 범위 및 정신에서 벗어 나지 않으면서 형상 변경, 부품 배열을 포함하는 여러 변경이 있을 수 있다.

도면

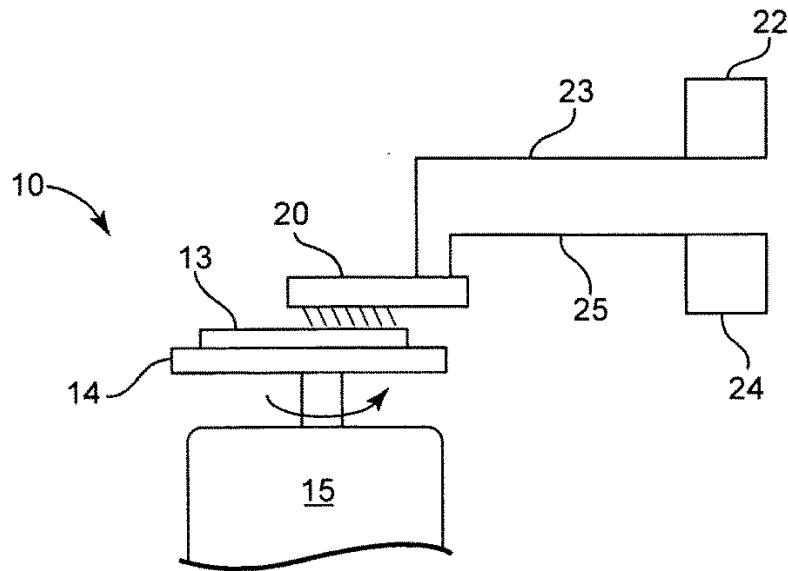
도면1



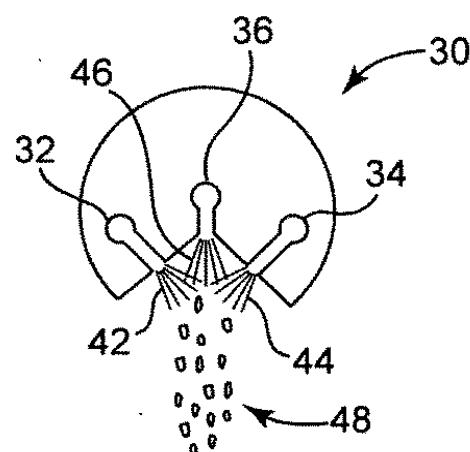
도면2



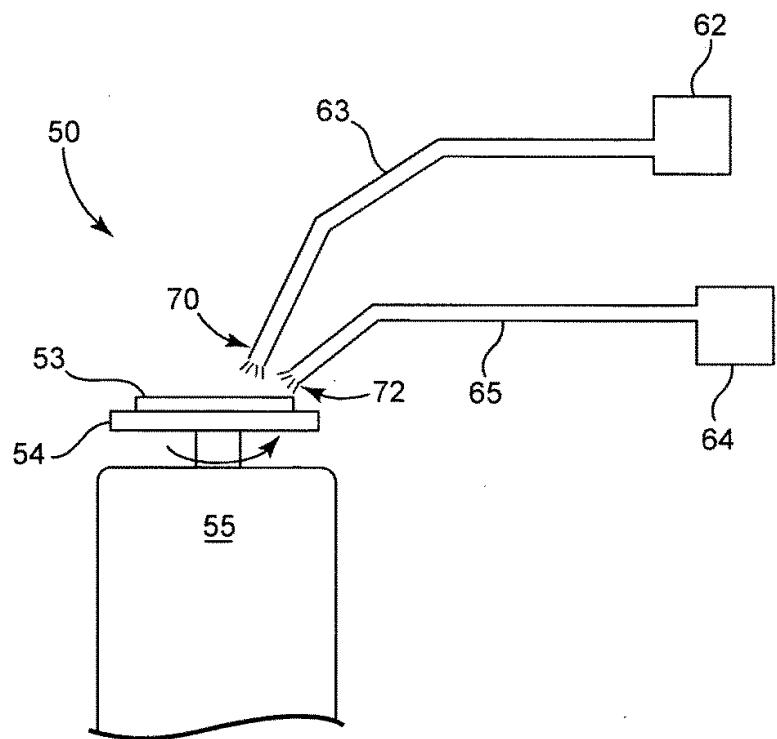
도면3



도면4



도면5



도면6

