

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-530795

(P2008-530795A)

(43) 公表日 平成20年8月7日(2008.8.7)

(51) Int.Cl.

H 0 1 L 21/304 (2006.01)

F I

H 0 1 L 21/304 6 4 7 Z

テーマコード (参考)

5 F 1 5 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2007-555091 (P2007-555091)
 (86) (22) 出願日 平成17年12月29日 (2005.12.29)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年6月29日 (2007.6.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/047343
 (87) 国際公開番号 W02006/088560
 (87) 国際公開日 平成18年8月24日 (2006.8.24)
 (31) 優先権主張番号 10/906,353
 (32) 優先日 平成17年2月15日 (2005.2.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

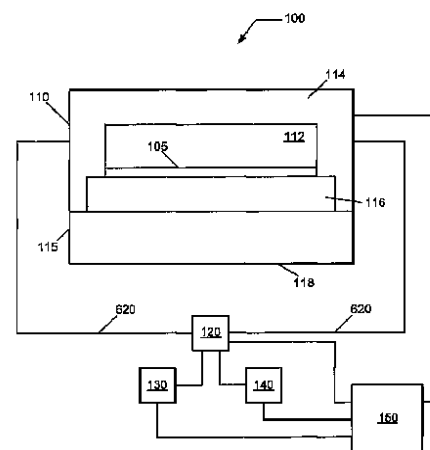
(71) 出願人 000219967
 東京エレクトロン株式会社
 東京都港区赤坂五丁目3番1号
 (71) 出願人 505390680
 トーヨー・エレクトロン・アメリカ・イ
 ンコーポレーテッド
 アメリカ合衆国・テキサス・78741-
 6500・オースティン・グローブ・プー
 ルバード・2400
 (74) 代理人 100070150
 弁理士 伊東 忠彦
 (72) 発明者 ハンセン, ブランドン
 アメリカ合衆国 アリゾナ 85205
 メサ ノース・59ス・ストリート 10
 25

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロケイ酸を用いて高圧流体で基板を処理する方法およびシステム

(57) 【要約】

超臨界状態にある二酸化炭素のような超圧流体で基板 (105, 205) を処理するための方法およびシステム (100, 200) を説明する。プロセス成分が、基板表面を処理するための高圧流体に導入される。このプロセス成分はフルオロケイ酸を有する。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基板を処理する方法であって、
高圧プロセスチャンバにおいて、前記基板を支持するよう構成されるブラッテンに基板を置く工程；

流体の圧力を該流体の臨界圧力より高く調整し、前記流体の温度を該流体の臨界温度より高く調整して、該流体から超臨界流体を生成する工程；

前記超臨界流体を前記高圧プロセスチャンバへ導入する工程；

前記超臨界流体へフルオロケイ酸を有するプロセス成分を導入する工程；並びに

前記超臨界流体および前記プロセス成分に前記基板を晒す工程、

を有する方法。

10

【請求項 2】

前記プロセス成分を導入する工程は、溶剤、共溶剤、界面活性剤、酸、塩基、アルコール、またはエッチャントのうちの 1 又は 2 以上とともに、前記フルオロケイ酸を導入するステップを有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記プロセス成分を導入する工程が、N、N - ジメチルアセトアミド (DMAc)、ガンマ - ブチロラクトン (BL O)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート (BC)、プロピレンカーボネート (PC)、N - メチルピロリドン (NMP)、ジメチルピペリドン、プロピレンカーボネート、メタノール (MeOH)、イソプロピルアルコール (IPA)、またはエタノールのうちの 1 又は 2 以上とともに、前記フルオロケイ酸を導入するステップを有する、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 4】

前記基板を通り過ぎるように前記超臨界流体を循環させる工程を更に有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記超臨界流体を生成する工程が、二酸化炭素流体から超臨界流体二酸化炭素を生成するステップを有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記圧力を前記臨界圧力より高く調整することが、前記圧力を約 1070 psi (7.38 MPa) から約 10,000 psi (68.9 MPa) の範囲の圧力に調整することを含む、請求項 5 に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記温度を前記臨界温度より高く調整することが、前記温度を約 31 より高く調整することを含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

前記温度を前記臨界温度より高く調整することが、前記温度を約 40 より高く調整することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記温度を前記臨界温度より高く調整することが、前記温度を約 80 より高く調整することを含む、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 10】

前記温度を前記臨界温度より高く調整することが、前記温度を約 100 から約 300 までの範囲の温度に調整することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記プロセス成分を前記超臨界流体に導入するに先立って該プロセス成分を予加熱するステップを更に有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記プロセス成分を導入する工程が、有機ペロキシド若しくは無機ペロキシド又はこれ

50

らの組み合わせのいずれかを導入するステップを更に有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記圧力を前記臨界圧力より高く調整することが、前記圧力を約 2000 psi (13.8 MPa) から約 10,000 psi (68.9 MPa) までの範囲の圧力に調整することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記基板を晒す工程に引き続き、一連の減圧サイクルを行う工程；および
前記高圧プロセスシステムを換気する工程、
を更に有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記基板をオゾンに晒す工程を更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記基板を前記オゾンに晒す工程が、前記基板を前記超臨界流体に晒す工程に先行する、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

基板を処理する方法であって、

金属表面を有する基板を高圧プロセスチャンバへ入れ、前記基板を支持するよう構成されるプラッテンに置く工程；

二酸化炭素流体の圧力を該二酸化炭素流体の臨界圧力より高く調整し、前記二酸化炭素流体の温度を該二酸化炭素流体の臨界温度より高く調整することにより、前記二酸化炭素流体から超臨界二酸化炭素流体を生成する工程；

前記超臨界二酸化炭素流体を前記高圧プロセスチャンバへ導入する工程；

フルオロケイ酸と N - メチルピロリドン (NMP) とを有する第 1 のプロセス成分を前記超臨界二酸化炭素流体へ導入する工程；

第 1 の期間に前記超臨界二酸化炭素流体および前記第 1 のプロセス成分に前記基板を晒す第 1 の晒す工程；

その後、N - メチルピロリドンを有する第 2 のプロセス成分を前記超臨界二酸化炭素流体へ導入する工程；並びに

第 2 の期間に前記超臨界二酸化炭素流体および前記第 2 のプロセス成分に前記基板を晒す第 2 の晒す工程、

を有する方法。

【請求項 18】

前記第 1 の晒す工程を、1 又は 2 以上の回数、反復する工程を更に含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

基板を処理する方法であって、

金属表面を有する基板を高圧プロセスチャンバへ入れ、前記基板を支持するよう構成されるプラッテンに置く工程；

二酸化炭素流体の圧力を前記二酸化炭素流体の臨界圧力より高く調整し、前記二酸化炭素流体の温度を前記二酸化炭素流体の臨界温度より高く調整することにより、前記二酸化炭素流体から超臨界二酸化炭素流体を生成する工程；

前記超臨界二酸化炭素流体を前記高圧プロセスチャンバへ導入する工程；

フルオロケイ酸とブチロラクトン (BLO) とを有する第 1 のプロセス成分を前記超臨界二酸化炭素流体へ導入する工程；

第 1 の期間に前記超臨界二酸化炭素流体および前記第 1 のプロセス成分に前記基板を晒す第 1 の晒す工程；

その後、フルオロケイ酸とイソプロピルアルコール (IPA) とを有する第 2 のプロセス成分を前記超臨界二酸化炭素流体へ導入する工程；

第 2 の期間に前記超臨界二酸化炭素流体および前記第 2 のプロセス成分に前記基板を晒す第 2 の晒す工程；および

10

20

30

40

50

その後、メタノールおよび水の混合物、または 2 - ブタノンペロキシドを含む第 3 のプロセス成分を前記超臨界流体へ導入する工程；並びに

第 3 の期間に前記超臨界二酸化炭素流体および前記第 3 のプロセス成分に前記基板を晒す第 3 の晒す工程、
を有する方法。

【請求項 20】

前記第 1 の晒す工程、前記第 2 の晒す工程、または前記第 3 の晒す工程を 1 又は 2 以上の回数、反復する工程を更に有する、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

基板を処理する高圧プロセスシステムであって、
前記基板を処理するよう構成されるプロセスチャンバ；
前記プロセスチャンバに結合され、前記基板を支持するよう構成されるブラッテン；
超臨界流体を前記プロセスチャンバへ導入するよう構成される高圧流体供給システム；
前記プロセスチャンバに結合され、前記プロセスチャンバにおいて前記基板の上に前記超臨界流体を流すよう構成される流体フローシステム；
フルオロケイ酸の源と、フルオロケイ酸を有するプロセス成分を前記プロセスチャンバへ導入するよう構成される注入システムと、を有するプロセス成分供給システム；並びに
前記プロセスチャンバ、前記ブラッテン、前記高圧流体供給システム、前記流体フローシステム、および前記プロセス成分供給システムの 1 又は 2 以上へ結合され、前記超臨界流体を約 40℃、または約 40℃より高い温度に上げる温度調節システム、
を備える高圧プロセスシステム。

【請求項 22】

前記流体フローシステムが、前記プロセスチャンバへ結合されて前記プロセスチャンバと循環ループを形成する循環システムであって、前記基板の上を通るよう、前記プロセスチャンバを通して前記超臨界流体を循環させるよう構成される循環システムを備える、請求項 21 に記載の高圧プロセスシステム。

【請求項 23】

前記ブラッテンが、前記基板を処理するための高圧プロセス空間を構成するため、前記高圧チャンバを密閉する、請求項 21 に記載の高圧プロセスシステム。

【請求項 24】

前記高圧流体供給システムが、二酸化炭素源を含み、超臨界二酸化炭素（ CO_2 ）流体を導入する請求項 21 に記載の高圧プロセスシステム。

【請求項 25】

前記プロセスチャンバが、前記基板をオゾンに晒すよう構成されるオゾンプロセスチャンバに更に結合される、請求項 21 に記載の高圧プロセスシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高圧プロセスシステムで基板を処理する方法およびシステムに関し、より具体的には、高圧プロセスシステムにおいてフルオロケイ酸を含むプロセス成分と高圧流体とを用いて基板を処理する方法及びシステムに関する。

【0002】

本願は、「過酸化物ベースのプロセス成分を使用した高圧流体で基板を処理する方法」という名称で同日に出願された米国特許出願第 10 / 906,349 号（代理人整理番号第 S S I T - 128 号）；「超臨界流体を用いて基板を処理するための方法およびシステム」という名称で 2004 年 11 月 12 日に出願され同時係属中の米国特許出願第 10 / 987,067 号（代理人整理番号第 S S I T - 117 号）；「ポンプを冷却するための方法およびシステム」という名称で 2004 年 11 月 12 日に出願され同時係属中の米国

10

20

30

40

50

特許出願第 10 / 987 , 066 号 (代理人整理番号第 S S I T - 120 号) ; 「超臨界二酸化炭素プロセスを用いて基板から残留物を除去する方法」という名称で 2004 年 1 月 12 日に出願され同時係属中の米国特許出願第 10 / 987 , 594 号 (代理人整理番号第 S S I T - 073 号) ; および、 「超臨界二酸化炭素プロセスを用いて基板から残留物を除去するためのシステム」という名称で 2004 年 1 月 12 日に出願され同時係属中の米国特許出願第 10 / 987 , 676 号 (代理人整理番号第 S S I T - 125 号) とに関連する。これらの出願の内容のすべてをここに援用する。

【背景技術】

【0003】

集積回路 (I C) を得るための半導体デバイスの製造においては、パターンエッチングと堆積プロセスとを含む一連の材料プロセスステップが実施される。これらのプロセスでは、それぞれ、基板の表面から材料が除去され、基板の表面に材料が加えられる。たとえば、パターンエッチング中は、たとえばフォトリソグラフィを用いてフォトレジストなどの放射感光性材料のマスク層に形成されるパターンが、物理的および化学的なプロセスにより、下にある薄い材料膜に転写され、マスク層に対応して、下にある材料膜が選択的に除去される。

10

【0004】

その後、残存する放射感光性材料、またはフォトレジスト、および硬化したフォトレジストや他のエッチング残留物といったエッチング後の残留物が 1 又は 2 以上のクリーンプロセスによって除去される。従来、このような残留物は、酸素プラズマでのプラズマアッシングを行い、続いて、ストリッパ薬剤の液体槽に基板を浸してウェットクリーニングを行うことにより、除去されていた。

20

【0005】

最近まで、ドライプラズマアッシングとウェットクリーニングは、半導体プロセス中に蓄積する残留物や汚染物質を除去する上で、十分と思われていた。しかし、最近の I C の進歩により、エッチングされる構成の限界寸法がウェットクリーニングに受け入れられる構成寸法を下回るほど減少している。たとえば、限界寸法は約 45 nm から 65 nm を下回っている。また、低誘電率 (l o w -) 材料などの新しい材料の出現により、プラズマアッシングの使用が制限されている。そのような材料は、プラズマに晒される間にダメージを受けやすいためである。

30

【特許文献 1】米国特許第 6 , 306 , 564 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 6 , 509 , 141 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記のとおり、現在、プラズマアッシングやウェットクリーニングの代替について、関心が高まっている。その一つは、溶剤や他の残留物除去組成物のキャリアとして超臨界流体を利用したドライクリーニングシステムの開発である。現在、本発明者らは、たとえば、基板、特に、複雑なエッチングプロセスの後の基板やアスペクトレシオの高い構成を有する基板、から残留物を除去する際、従来のプロセスは不十分であると認識している。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、高圧プロセスシステムにおいて、高圧流体やプロセス成分を用いて基板を処理する方法およびシステムを提供する。本発明の一の実施形態においては、高圧プロセスシステムにおいて、フルオロケイ酸を含むプロセス成分および高圧流体で基板を処理する方法およびシステムを提供する。

【0008】

他の実施形態によれば、この方法は、高圧プロセスチャンバにおいて、基板を保持するよう構成されるプラテンに基板を置く工程；流体の圧力をその流体の臨界圧力より高く調整し、その流体の温度をその流体の限界温度より高く調整することにより、流体から超臨

50

界流体を生成する工程；この超臨界流体を高圧プロセスチャンバへ導入する工程；フルオロケイ酸を含むプロセス成分を超臨界流体へ導入する工程；並びに、超臨界流体およびプロセス成分に基板を晒す工程、を含む。

【 0 0 0 9 】

また別の実施形態によれば、上記の高圧プロセスシステムは、基板を処理するよう構成されるプロセスチャンバ；プロセスチャンバに結合され、基板を支持するよう構成されるブラッテン；超臨界流体をプロセスチャンバへ導入するよう構成される高圧流体供給システム；プロセスチャンバに結合され、プロセスチャンバにおいて基板の上に超臨界流体を流すよう構成される流体フローシステム；フルオロケイ酸の源と、フルオロケイ酸を有するプロセス成分をプロセスチャンバへ導入するよう構成される注入システムと、を有するプロセス成分供給システム；並びに、プロセスチャンバ、ブラッテン、高圧流体供給システム、流体フローシステム、およびプロセス成分供給システムの 1 又は 2 以上へ結合され、超臨界流体を約 40℃、または約 40℃より高い温度に上げる温度調節システム、を備える。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 0 】

以下の説明において、本発明の完全な理解を促し、限定的でなく、説明の目的のため、具体的な詳細、たとえば、プロセスシステムの特別な構成やシステム部品の種々の説明が開示される。しかし、本発明は、これらの具体的な詳細から逸脱した他の実施形態においても実施され得ることは理解されよう。

【 0 0 1 1 】

図面を参照すると、幾つかの図面を通して同一または対応する部分には同一の参照番号が与えられている。図 1 は、本発明の一の実施形態によるプロセスシステム 100 を示す。図示の実施形態では、プロセスシステム 100 は、超臨界状態にある流体などの高圧流体とフルオロケイ酸とを含むプロセス成分で基板 105 を処理するよう構成されている。プロセスシステム 100 は、プロセスチャンバ 110、流体フローシステム 120、プロセス成分供給システム 130、高圧流体供給システム 140、および制御器 150 を含むプロセス要素を備える。これらは、基板 105 をプロセスするよう構成されている。制御器 150 は、プロセスチャンバ 110、流体フローシステム 120、プロセス成分供給システム 130、および高圧流体供給システム 140 に結合して良い。

【 0 0 1 2 】

また、或いは加えて、制御器 150 は、1 又は 2 以上の追加の制御器 / コンピュータ（図示せず）へ結合して良く、また、制御器 150 は、追加の制御器 / コンピュータから設定かつ / または構成の情報を取得して良い。

【 0 0 1 3 】

図 1 において、プロセス要素（110、120、130、140 および 150）が一つずつ示されている。ただし、一つであることは、本発明に必須ではない。プロセスシステム 100 は、独立したプロセス要素に加えて、関連する任意の数の制御器を有する、任意の数のプロセス要素を含んで良い。

【 0 0 1 4 】

制御器 150 は、任意の数のプロセス要素（110、120、130 および 140）を構成するために用いて良い。また、制御器 150 は、プロセス要素からのデータを収集し、提供し、処理し、保存し、表示することができる。制御器 150 は、1 又は 2 以上のプロセス要素を制御する多くのアプリケーションを含んでよい。たとえば、制御器 150 は、グラフィカル・ユーザ・インタフェース（GUI）要素（図示せず）を有して良く、これにより、ユーザが 1 又は 2 以上のプロセス要素を監視し、かつ / または制御することができる、利用し易いインタフェースが提供される。

【 0 0 1 5 】

更に図 1 を参照すると、流体フローシステム 120 は、供給システム 130、140 からプロセスチャンバ 110 を通して流体と成分を流すよう構成されている。流体フローシ

10

20

30

40

50

ステム１２０は、主フローライン６２０を介して、プロセスチャンバ１１０から、そしてプロセスチャンバ１１０へ戻るように流体と成分を循環させる循環システムとして図示されている。この循環は、多くの適用場面で、最も好ましい構成であると思われる。ただし、これは本発明に必須ではない。流体、特に廉価な流体は、プロセスチャンバ１１０を一度だけ通過し、排出されても良い。これは、プロセスチャンバ１１０へ再度流入させる際に流体を再調整することに比べ、効率的である可能性がある。したがって、流体フローシステム、すなわち循環システム１２０は、典型的な実施形態においては循環システムとして記載され、ある場合には、非循環システムに置換される。この流体フローシステム１２０は、流体フローシステム１２０およびプロセスチャンバ１１０を通してプロセス溶液の流れを循環させるための１又は２以上のバルブ（図示せず）を含んでよい。流体フローシステム１２０は、プロセス溶液を特定の温度、圧力または双方に維持するため、また、プロセス溶液を流体フローシステム１２０およびプロセスチャンバ１１０を通して流すため、いくつかの逆流弁（back flow valves）、フィルタ、ポンプ、かつ／またはヒータ（図示せず）を含んでよい。さらに、流体フローシステム１２０に設けられる多くの部品のうちのいずれか一つは、特定のプロセス温度と整合する温度に加熱されて良い。

10

【００１６】

流体フローポンプ又は循環ポンプのように、適切に機能させるため冷却を必要とする部品が幾つかある。たとえば、市販のポンプには、高圧でのプロセス性能や超臨界プロセス中の清浄度のために必要な仕様を有しており、温度に制限のある部品を有している。したがって、流体や構成物の温度が上昇するに従い、ポンプの機能を維持するための冷却が必要となる。流体フローシステム１２０は、超臨界流体をプロセスチャンバ１１０を通して循環させるため、高圧プロセスチャンバ１１０へ結合され、流体温度がその流体の限界温度より高い（たとえば、４０℃か又はこれより高く）超臨界流体を高圧プロセスチャンバ１１０へ供給するよう構成される主フローライン６２０と、主フローライン６２０へ結合される高温ポンプ６００とを備えて良い。高温ポンプ６００については、以下に図２Ａと２Ｂを参照して説明する。高温ポンプ６００は、超臨界流体を主フローライン６２０を通してプロセスチャンバ１１０へ動かすよう構成される。高温ポンプは、冷媒を受け入れるよう構成される冷媒入口と、この冷媒を排出するよう構成される冷媒出口とを備える。冷媒入口へ結合される熱交換器は、冷媒の冷媒温度を超臨界流体の温度以下の温度に低下させるため、構成されている。

20

30

【００１７】

図２Ａに示すとおり、高圧プロセスチャンバ１１０（または２１０）へ至る主フローライン６２０から高圧流体を迂回させて、熱交換器６３０とポンプ６００とを通して主フローライン６２０へ戻すことにより、流体フローシステム１２０（または、以下に図３を参照して説明する２２０）に付随する高温ポンプ６００を冷却するため、一の実施形態が提供される。たとえば、ポンプ６００に収容されるポンプ羽根車６１０は、主フローライン６２０の吸入側６２２から入口６１２と出口６１４とを通して主フローライン６２０の圧力側６２４へ高圧流体を動かすことができる。高圧流体の一部は、入口バルブ６２８を通して迂回し、熱交換器６３０を通過して、冷媒入口６３２を通してポンプ６００へ流入する。この後、その高圧流体の一部は、冷却に使用され、冷媒出口６３４でポンプ６００から流出し、出口バルブ６２６を通して主フローライン６２０に戻る。

40

【００１８】

また、図２Ｂに示すとおり、副フローライン６４０を使用してポンプ６００を冷却するため、他の実施形態が提供される。流体源（図示せず）からの超臨界流体のような高圧流体は、（流体の温度を下げる）熱交換器６３０を通して案内され、冷媒入口６３２を通してポンプ６００へ流入し、ポンプ６００を通過して、冷媒出口６３４を通して流出し、続けて、排出システム（図示せず）へと流れる。流体源は、超臨界二酸化炭素源のような超臨界流体源を含んで良い。流体源は、図１（または図３）で説明する高圧流体供給システム１４０（または２４０）の一部材であっても良いし、なくても良い。排出システムはベ

50

ントを含んで良く、また、排出システムは、高圧流体を熱交換器 630 およびポンプ 600 を通して循環させるよう構成されたポンプを有する循環システムを含んでも良い。

【0019】

ポンプの設計について更に詳しくは、「ポンプを冷却するための方法およびシステム」という名称の同時係属中の米国特許出願第 10/987,066 号（代理人整理番号第 S S I T - 120 号）に提供されている。この出願の内容のすべてはここに援用されている。

【0020】

再び図 1 を参照すると、プロセスシステム 100 は、高圧流体供給システム 140 を含んでよい。高圧流体システム 140 は、流体フローシステム 120 へ結合されて良いが、これは必須ではない。他の実施形態においては、高圧流体供給システム 140 は、異なる構成を有し、異なる結合先を有して良い。たとえば、流体供給システム 140 は、プロセスチャンバ 110 へ直接に結合して良い。高圧流体供給システム 140 は、超臨界流体供給システムを含んで良い。ここで言及する超臨界流体は、超臨界状態にある流体をいい、そのような状態は、流体が相図において臨界圧力以上かつ臨界温度以上に維持されるときに存する。そのような超臨界状態では、流体はある種の特性を有する。その一つは、表面張力が実質的に存在しないことである。したがって、ここで言及する超臨界流体供給システムは、プロセスチャンバが制御される温度および圧力で超臨界状態にある流体をプロセスチャンバへ輸送するものである。さらに、実施されるプロセスの利点を実現するため、少なくとも流体の臨界点か又は臨界点近くで、流体がその特性が十分である程度に実質的に超臨界状態にあり、その状態が長く継続することのみが必要である。二酸化炭素は、たとえば、31 の温度にて約 1070 p s i (7 . 3 8 M P a) の圧力が又はそれより高く維持されるとき、超臨界流体である。プロセスチャンバにおける流体のこの状態は、例えば約 40 又はそれより高い温度にて 2000 (13 . 8 M P a) から 10,000 p s i (68 . 9 M P a) でプロセスチャンバを動作させることにより、維持される。

【0021】

上述のとおり、流体供給システム 140 は、超臨界流体供給システムを含んで良い。この超臨界流体供給システムは、二酸化炭素供給システムであって良い。たとえば、流体供給システム 140 は、流体の臨界圧力に実質的に近い圧力を有する高圧流体を導入するよう構成されて良い。また、流体供給システム 140 は、超臨界状態の二酸化炭素のような超臨界流体を導入するよう構成されて良い。また、たとえば、流体供給システム 140 は、たとえば二酸化炭素のような超臨界流体を、二酸化炭素のほぼ臨界圧力から 10,000 p s i (68 . 9 M P a) の範囲の圧力で、導入するよう構成されて良い。本発明を広く実施するに有用な他の超臨界流体種の例としては、これらに限定されないが、たとえば、二酸化炭素（上述のとおり）、酸素、アルゴン、クリプトン、キセノン、アンモニア、メタン、メタノール、ジメチルケトン、水素、水、および六フッ化硫黄がある。流体供給システムは、超臨界流体を生成するため、たとえば、二酸化炭素源（図示せず）と複数のフロー制御要素（図示せず）とを有して良い。たとえば、二酸化炭素源は、CO₂ 供給システムを含んで良く、フロー制御要素は、供給ライン、バルブ、フィルタ、ポンプ、およびヒータなどを含んで良い。流体供給システム 140 は、超臨界二酸化炭素をプロセスチャンバ 110 へ流したり、止めたりするために開閉する構成される入口バルブ（図示せず）を含んで良い。たとえば、制御器 150 を用いて、圧力、温度、プロセス時間、および流量などのパラメータを決定することができる。

【0022】

図 1 を再び参照すると、プロセス成分供給システム 130 は、循環システム 120 へ結合されている。ただし、これは本発明に必須ではない。他の実施形態では、プロセス成分供給システム 130 は、別の構成を有して良く、プロセスシステム 100 の他の要素へ結合されて良い。プロセス成分は、プロセス成分供給システム 130 により、基板の特性によって変化する比率で、流体供給システム 140 により導入される流体に対して導入される。プロセス成分はプロセスチャンバ 110 で使用され、プロセスはプロセスチャンバ 1

10

20

30

40

50

10で行われる。通常、上記の比率は、およそ1から15体積パーセントである。これは、チャンバ、循環システム、および関連する配管が約1リットルの体積を有していることから、多くの場合、約10から150ミリリットルに相当する。ただし、この比率は、これより高くても低くても良い。

【0023】

プロセス成分供給システム130は、1又は2以上の以下のプロセス組成物を導入するよう構成される。すなわち、プロセス組成物は、これらに限定はされないが、汚染物質、残留物、硬化した残留物、フォトレジスト、硬化したフォトレジスト、エッチング後の残留物、アッシング後の残留物、化学機械的研磨(CMP)後の残留物、ポリッシング後の残留物、若しくはインプラント後の残留物、またはこれらの任意の組み合わせを除去するクリーニング組成物；パーティクルを除去するクリーニング組成物；薄膜、多孔質状の薄膜、多孔質状の低誘電率材料、若しくはエアギャップ誘電体またはこれらの任意の組み合わせを乾燥する乾燥組成物；誘電体薄膜、金属薄膜、またはこれらの任意の組み合わせを用意するための膜形成組成物；低誘電率(low-)膜の誘電率を回復させる治癒組成物；多孔質状の膜を密封する密封組成物；または、上記の任意の組み合わせであって良い。また、プロセス成分供給システム130は、溶剤、共溶剤、界面活性剤、エッチャント、酸、塩基、キレート剤、酸化剤、膜形成前駆体、もしくは還元剤、またはこれらの任意の組み合わせを導入するよう構成されて良い。

【0024】

プロセス成分供給システム130は、N-メチルピロリドン(NMP)、ジグリコールアミン、水酸基アミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、第3アミン、カテコール、フッ化アンモニウム、重フッ化アンモニウム、メチルアセトアセトアミド、オゾン、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、アセチルアセトン、二塩基エステル、乳酸エチル、 CHF_3 、 BF_3 、HF、他のフッ酸含有化学物質、またはこれらの任意の組み合わせを導入するよう構成されて良い。有機材料を除去するため、有機溶剤などの他の化学物質を独立に又は上記の化学物質とともに利用して良い。有機溶剤としては、たとえば、アセトン、ジアセトンアルコール、ジメチルスルホキシド(DMSO)、エチレングリコール、メタノール、エタノール、プロパノール、またはイソプロピノール(IPA)などのアルコール、エーテル、かつ/またはグリコールであって良い。より詳細には、「超臨界二酸化炭素を用いた半導体からの残留物又はレジストの除去」という名称で1998年5月27日に出願された米国特許第6,306,564B1号と、「超臨界二酸化炭素プロセスを用いた半導体からのフォトレジストおよびフォトレジスト残留物の除去」という名称で1999年9月3日に出願された米国特許第6,509,141B2号とを参照されたい。なお、これらはここに援用される。

【0025】

また、プロセス成分供給システム130は、プロセスチャンバ内で超臨界クリーニング溶液を生成するためのクリーニング成分を提供するクリーニング成分アセンブリ(図示せず)を備えて良い。クリーニング成分は、過酸化物やフッ化物源を含んで良い。たとえば、過酸化物は、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、または他の適切な過酸化物を含んで良い。また、フッ化物源としては、フッ化物塩(フッ化アンモニウム塩など)、フッ化水素、フッ化物アダクト(有機フッ化アンモニウムアダクトなど)、またはこれらの組み合わせを含んで良い。フッ化物源や超臨界プロセス溶液の生成方法の詳細については、「フォトレジストおよび残留物の除去のための超臨界流体における有機テトラフッ化アンモニウムおよびフッ酸」という名称で2003年5月20日に出願された米国特許出願第10/442,557号と、「フォトレジストポリマと残留物の除去のための超臨界流体におけるフッ化物」という名称で2002年12月16日に出願された米国特許出願第10/321,341号とにおいて、説明されている。なお、これらの出願はここに援用される。

【0026】

さらに、プロセス成分供給システム130は、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、ガンマ-ブチロラクトン(BLO)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、エチレ

10

20

30

40

50

ンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、プロピレンカーボネート（PC）、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルピペリドン、プロピレンカーボネート、およびアルコール（メタノール、エタノール、2-プロパノールなど）などの1又は2以上のキャリア溶剤とともに超臨界流体液へ導入することができる無機酸や有機酸などの酸化剤、錯化剤、およびキレート剤を導入するよう構成されて良い。

【0027】

また、プロセス成分供給システム130は、プロセスチャンバ内で超臨界リンス溶液を生成するためのリンス成分を供給するため、リンス成分アセンブリ（図示せず）を含んでも良い。リンス成分は、これに限定されないが、アルコールやケトンを含む1又は2以上の有機溶剤を含んで良い。一の実施形態においては、リンス成分は、チオシクロペンタン-1,1-ダイオキサイド、（シクロ）テトラメチレンスルホン、および2,3,4,5-テトラヒドロチオフェン-1,1-ダイオキサイドとしても知られているスルフォランを含んで良い。これらは、多くの業者、たとえば、英国はウィンチェスター、ハースレイ、レイクコートSO21 2LDのDegussa Stanlow Limitedから購入することができる。

10

【0028】

また、プロセス成分供給システム130は、低誘電率膜（多孔質状の又は多孔質状でない膜）のキュア、クリーン、治癒（low-材料の誘電率の回復）、若しくは密封、またはこれらの任意の組み合わせのための処理成分を導入するよう構成されて良い。この成分は、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）、クロロトリメチルシラン（TMCS）、トリクロロメチルシラン（TCMS）、ジメチルシリルジエチルアミン（DMSDEA）、テトラメチルジシラザン（TMDS）、トリメチルシリルジメチルアミン（TMSDMA）、ジメチルシリルジメチルアミン（DMSDMA）、トリメチルシリルジエチルアミン（TMSDEA）、ビストリメチルシリル尿素（BTSU）、ビス（ジメチルアミノ）メチルシラン（B[DMA]MS）、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン（B[DMA]DS）、HMCTS、ジメチルアミノペンタメチルジシラン（DMAPMDS）、ジメチルアミノジメチルジシラン（DMA DMDS）、ジシラアザシクロペンタン（TDACP）、ジシラオザシクロペンタン（TCOCP）、メチルトリメトキシシラン（MTMOS）、ビニルトリメトキシシラン（VTMOS）、またはトリメチルシリルイミダゾール（TMSI）を含んで良い。また、この成分は、N-タート-ブチル-1,1-ジメチル-1-（2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロペンタジエン-1-yl）シランアミン、1,3-ジフェニール-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、またはタート-ブチルクロロジフェニールシランを含んでも良い。より詳細には、「誘電体膜を処理する方法およびシステム」という名称で2003年10月10日に出願された米国特許出願第10/682,196号と、「ウェハプロセスにおける低誘電率材料を不動態化する方法」という名称で2003年3月4日に出願された米国特許出願第10/379,984号とを参照されたい。なお、これらの出願はここに援用される。

20

30

【0029】

また、プロセス成分供給システム130は、たとえば、クリーンプロセス中に過酸化物を導入するよう構成されて良い。過酸化物は、上記のプロセス成分のいずれか一つ、または任意の組み合わせとともに導入されて良い。過酸化物は、有機過酸化物若しくは無機過酸化物又はこれらの任意の組み合わせを含んで良い。たとえば、有機過酸化物は、2-ブタノンペルオキシド；2,4-ペンタンジオンペルオキシド；過酢酸；t-ブチルヒドロペルオキシド；ベンゾイルペルオキシド；またはm-クロロエルベンゾイック酸（mCPBA）を含んで良い。他の過酸化物は、過酸化水素を含んで良い。また、過酸化物は、過酸化デカノイル；過酸化ラウロイル；過酸化コハク酸；若しくは過酸化ベンゾイル；またはこれらの任意の組み合わせなどの過酸化ジアシルを含んで良い。また、過酸化物は、過酸化ジクミル；2,5-ジ（t-ブチルペロキシ）-2,5-ジメチルヘキサン；過酸化t-ブチルクミル；, -ビス（t-ブチルペロキシ）ジイソプロピルベンゼンの異性体混合物；ジ（t-アミル）ペロキシド；ジ（t-ブチル）ペロキシド；若しくは、2,

40

50

5 - ジ (t - ブチルペロキシ) - 2 , 5 - ジメチル - 3 - ヘキシン ; または、これらの任意の組み合わせなどの過酸化ジアルキルを含んで良い。また、過酸化物は、1 , 1 - ジ (t - ブチルペロキシ) - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン ; 1 , 1 - ジ (t - ブチルペロキシ) シクロヘキサン ; 1 , 1 - ジ (t - アミルペロキシ) - シクロヘキサン ; n - ブチル 4 , 4 - ジ (t - ブチルペロキシ) 吉草酸塩 ; エチル 3 , 3 - ジ - (t - アミルペロキシ) - ブタン酸塩 ; t - ブチルペロキシ - 2 - エチルヘキサン酸塩 ; 若しくは、エチル 3 , 3 - ジ (t - ブチルペロキシ) ブチレート ; またはこれらの任意の組み合わせなどのジペロキシケタルを含んで良い。また、過酸化物は、クメンヒドロペルオキシド ; 若しくは t - ブチルヒドロペルオキシド ; または、これらの任意の組み合わせなどのヒドロペルオキシドを含んでも良い。また、過酸化物は、過酸化メチルエチルケトン ; 若しくは 2 , 4 - ペンタンジオンペルオキシド ; またはこれらの任意の組み合わせなどの過酸化ケトンを含んで良い。また、過酸化物は、ジ (n - プロピル) ペロキシジカーボネート ; ジ (sec - ブチル) ペロキシジカーボネート ; 若しくは、ジ (2 - エチルヘキシル) ペロキシジカーボネート ; または、これらの任意の組み合わせなどのペロキシジカーボネートを含んで良い。また、過酸化物は、3 - ヒドロキシル - 1 , 1 - ジメチルブチルペロキシネオデカン酸塩 ; - クミルペロキシネオデカン酸塩 ; t - アミルペロキシネオデカン酸塩 ; t - ブチルペロキシネオデカン酸塩 ; t - ブチルペロキシビバル酸 ; 2 , 5 - ジ (2 - エチルヘキサノールペロキシ) - 2 , 5 - ジメチルヘキサン ; t - アミルプロキシ - 2 - エチルヘキサン酸塩 ; t - ブチルペロキシ - 2 - エチルヘキサン酸塩 ; t - アミルプロキシアセテート ; t - ブチルプロキシアセテート ; t - ブチルペロキシ安息香酸塩 ; 20
OO - (t - アミル) O - (2 - エチルヘキシル) モノペロキシカーボネート ; OO - (t - ブチル) O - イソプロピルモノペロキシカーボネート ; OO - (t - ブチル) O - (2 - エチルヘキシル) モノペロキシカーボネート ; ポリエーテルポリ - t - ブチルペロキシカーボネート ; 若しくは、t - ブチルペロキシ - 3 , 3 , 5 - トリメチルヘキサン酸塩 ; または、これらの任意の組み合わせなどのペロキシエステルを含んで良い。また、過酸化物は、上に列挙した過酸化物の任意の組み合わせを含んで良い。

【 0 0 3 0 】

本発明の一の実施形態に従い、プロセス成分供給システム 1 3 0 は、フルオロケイ酸を導入するよう構成される。また、プロセス成分供給システム 1 3 0 は、溶剤、共溶剤、界面活性剤、酸、塩基、過酸化物、またはエッチャントとともにフルオロケイ酸を導入するよう構成される。また、フルオロケイ酸は、上に示した成分のいずれかと組み合わせて導入されて良い。たとえば、フルオロケイ酸は、N , N - ジメチルアセトアミド (DMAc)、ガンマ - ブチロラクトン (BLO)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート (BC)、プロピレンカーボネート (PC)、N - メチルピロリドン (NMP)、ジメチルピペリドン、プロピレンカーボネート、またはアルコール (メタノール (MeOH)、イソプロピルアルコール (IPA)、またはエタノールなど) とともに導入されて良い。

【 0 0 3 1 】

プロセスチャンバ 1 1 0 は、プロセス空間 1 2 0 において、流体供給システム 1 4 0 からの流体とプロセス成分供給システム 1 3 0 からのプロセス成分とに対して基板 1 0 5 を晒すことにより基板 1 0 5 を処理するよう構成されている。また、プロセスチャンバ 1 1 0 は、上チャンバ組立体 1 1 4 と下チャンバ組立体 1 1 5 とを含んで良い。

【 0 0 3 2 】

上チャンバ組立体 1 1 4 は、プロセスチャンバ 1 1 0、基板 1 0 5、若しくはプロセス流体、またはこれらの 2 又は 3 以上の組み合わせを加熱するヒータ (図示せず) を備えて良い。また、ヒータは必須でない。また、上チャンバ組立体 1 1 4 は、プロセス流体をプロセスチャンバ 1 1 0 を通して流すためのフロー部品を含んで良い。一の実施形態においては、循環フローパターンが設定されて良い。また、流体を流すためのフロー部品は、異なるフローパターンに影響を与えるように異なって構成されて良い。また、上チャンバ組立体 1 1 4 は、プロセスチャンバをふさぐよう構成されて良い。

【0033】

下チャンバ組立体115は、基板105を支持するよう構成されるブラッテン116と、基板105をロードしアンロードするためにブラッテン116を並進し、上チャンバ組立体114とともに下チャンバ組立体115を密封する駆動メカニズム118とを含んで良い。ブラッテン116は、基板105をプロセスする前、プロセス中かつ/またはプロセス後に、基板105を加熱し、冷却するように構成されても良い。たとえば、ブラッテン116は、ブラッテンの温度を約31℃か又はこれより高く上げるよう構成された1又は2以上のヒータロッドを含んで良い。また、下チャンバ組立体115は、基板のローディング中、アンローディング中にブラッテン116の上面から基板を移動するためのリフトピン組立体を含んで良い。

10

【0034】

また、制御器150は、プロセスチャンバ110、流体フローシステム120（又は循環システム）、ブラッテン116、高圧流体供給システム140、またはプロセス成分供給システム130のうちの1又は2以上へ結合される温度制御システムを含む。温度制御システムは、これらのシステムの1又は2以上に埋め込まれた加熱要素へ結合され、臨界流体の温度をその流体の臨界温度より高く、たとえば、約31℃か又はこれより高く上げて維持するよう構成されている。加熱要素は、たとえば、抵抗加熱要素を含んで良い。

【0035】

輸送システム（図示せず）を用いて、スロット（図示せず）を通して基板をプロセスチャンバ110から出し入れすることができる。一例では、スロットは、ブラッテン116を動かすことにより、開いたり閉まったりして良く、また、他の例では、スロットは、ゲートバルブ（図示せず）を用いて制御されて良い。

20

【0036】

基板は、半導体材料、金属材料、誘電体材料、セラミック材料、若しくはポリマ材料、または、これらの2又は3以上の組み合わせを含んで良い。半導体材料は、Si、Ge、Si/Ge、またはGaAsを含んで良い。金属材料は、Cu、Al、Ni、Pb、Ti、かつ/またはTaを含んで良い。誘電体材料は、シリカ、二酸化ケイ素、水晶、酸化アルミニウム、サファイア、低誘電率材料、テフロン（登録商標）、かつ/またはポリイミドを含んで良い。セラミック材料は、酸化アルミニウム、シリコンカーボネートなどを含んで良い。

30

【0037】

プロセスシステム100は、圧力制御システム（図示せず）を備えても良い。圧力制御システムは、プロセスチャンバ110へ結合されて良い。ただし、これは必須ではない。他の実施形態では、圧力制御システムは、異なって構成され、異なって結合されて良い。圧力制御システムは、プロセスチャンバ110を排出し、かつ/またはプロセスチャンバ110内の圧力を調整するため、1又は2以上のバルブ（図示せず）を含んで良い。また、圧力制御システムは、1又は2以上のポンプ（図示せず）を含んで良い。たとえば、一のポンプを用いてプロセスチャンバ内の圧力を上げて良く、他のポンプを用いてプロセスチャンバ110を排出しても良い。他の実施形態においては、圧力制御システムは、プロセスチャンバを密閉するシールを備えて良い。また、圧力制御システムは、基板105かつ/またはブラッテン116を昇降する昇降機を備えて良い。

40

【0038】

さらに、プロセスシステム100は、排出制御システムを備えて良い。排出制御システムは、プロセスチャンバ110へ結合されて良い。ただし、これは必須ではない。他の実施形態においては、排出制御システムは、異なって構成され、異なって結合される。排出制御システムは、排出ガス捕集容器（図示せず）を含み、プロセス流体から汚染物質を除去するために使用して良い。

【0039】

図3を参照すると、他の実施形態に従うプロセスシステム200が示されている。図示の実施形態において、プロセスシステム200は、プロセスチャンバ210と、循環シス

50

テム 2 2 0 と、プロセス成分供給システム 2 3 0 と、流体供給システム 2 4 0 と、制御器 2 5 0 とを備える。これらは、基板 2 0 5 を処理するよう構成されている。制御器 2 5 0 は、プロセスチャンバ 2 1 0 と、循環システム 2 2 0 と、プロセス成分供給システム 2 3 0 と、流体供給システム 2 4 0 とへ結合されて良い。また、制御器 2 5 0 は、1 又は 2 以上の追加の制御器 / コンピュータ (図示せず) へ結合されて良く、また、制御器 2 5 0 は、追加の制御器 / コンピュータから設定かつ / または構成の情報を取得することができる。

【 0 0 4 0 】

図 3 に示すとおり、循環システム 2 2 0 は、循環流体ヒータ 2 2 2 と、ポンプ 2 2 4 と、フィルタ 2 2 6 とを含んで良い。プロセス成分供給システム 2 3 0 は、1 又は 2 以上の成分導入システムを含んで良い。導入システムの各々は、成分源 2 3 2 , 2 3 4 , 2 3 6 と、注入システム 2 3 3 , 2 3 5 , 2 3 7 とを有している。注入システム 2 3 3 , 2 3 5 , 2 3 7 は、ポンプ (図示せず) と注入バルブ (図示せず) とを含んで良い。たとえば、成分源はフルオロケイ酸の供給源を含んで良い。

10

【 0 0 4 1 】

プロセス成分の注入について更に詳しくは、「物質を超臨界流体へ注入する方法およびシステム」という名称で 2 0 0 4 年 1 0 月 1 日に出願され同時係属中の米国特許出願第 1 0 / 9 5 7 , 4 1 7 号 (代理人整理番号第 S S I T - 1 1 0) に提供されている。なお、この出願の内容のすべてをここに援用する。

【 0 0 4 2 】

さらに、流体供給システム 2 4 0 は、超臨界流体源 2 4 2 と、ポンプシステム 2 4 4 と超臨界流体ヒータ 2 4 6 とを含んで良い。また、1 又は 2 以上の注入バルブかつ / または排出バルブを流体供給システム 2 4 0 とともに用いて良い。

20

【 0 0 4 3 】

プロセスチャンバ 2 1 0 は、プロセス空間 2 1 4 において、流体供給システム 2 4 0 からの流体と、プロセス成分供給システム 2 3 0 からのプロセス成分とに基板 2 0 5 を晒すことにより、基板 2 0 5 を処理するよう構成されて良い。また、プロセスチャンバ 2 1 0 は、上チャンバ組立体 2 1 4 と下チャンバ組立体 2 1 5 とを含んで良い。下チャンバ組立体 2 1 5 は、図 1 を参照して説明したように、ブラッテン 2 1 6 と駆動メカニズム 2 1 8 を有する。

30

【 0 0 4 4 】

また、プロセスチャンバ 2 1 0 は、「半導体基板のための高圧プロセスチャンバ」という名称で 2 0 0 1 年 7 月 2 4 日に提出され同時係属中の米国特許出願第 0 9 / 9 1 2 , 8 4 4 号に説明されるよう構成されている。この出願の内容のすべてがここに援用される。たとえば、図 4 は、上チャンバ組立体 3 1 4 と、下チャンバ組立体 3 1 5 と、基板 3 0 5 を支持するよう構成されるブラッテン 3 1 6 と、基板のローディング / アンローディングの状態と基板処理の状態との間で基板を上下するよう構成される駆動メカニズム 3 1 8 と、を備える超臨界処理チャンバの断面を示している。駆動メカニズム 3 1 8 は、駆動シリンダ 3 2 0 と、ピストンネック 3 2 3 を有する駆動ピストン 3 2 2 と、シールプレート 3 2 4 と、空気キャビティ 3 2 6 と、水圧キャビティ 3 2 8 とを更に含んで良い。また、超臨界プロセスチャンバ 3 1 0 は、プロセスチャンバ 3 1 0 内に、密閉された高圧プロセス空間 3 1 2 を提供するため、複数のシールデバイス 3 3 0 , 3 3 2 , 3 3 4 を含んで良い。

40

【 0 0 4 5 】

図 1 , 2 , 3 を参照しながら説明したように、プロセスチャンバへ結合される流体フローシステムまたは循環システムは、流体をプロセスチャンバを通して循環させるよう構成され、よって、プロセスチャンバ内の基板が流体のフローに晒される。プロセス成分を有する超臨界二酸化炭素などの流体は、流体フローシステムへ結合される 1 又は 2 以上の入口を通して基板の周辺端でプロセスチャンバへ流入する。たとえば、図 4 、図 5 A および図 5 B を参照すると、注入マニホールド 3 6 0 が、1 又は 2 以上の入口 3 6 4 へ結合され

50

る環状の流体供給チャネル 362 を有するリングとして示されている。1 又は 2 以上の入口 364 は、図示のとおり、45 度に傾いた 45 個の注入オリフィスを含み、よって、プロセス空間 312 を通して基板 305 の上方へ至る高圧流体の流れに対して軸方向の推進力を与えるとともに、方位角方向の推進力または軸方向の推進力または双方を与える。45 度に傾くように図示されているが、この角度を、直接に半径方向内向きに注入することを含めて、変更しても良い。

【0046】

また、超臨界二酸化炭素などの流体は、基板の表面のそばを通して 1 又は 2 以上の出口（図示せず）を通してプロセスチャンバから流出する。たとえば、米国特許出願第 09 / 912, 844 号にて説明するように、1 又は 2 以上の出口は、基板 305 の中央にまたは中央の上方に近接して位置する 2 つの出口孔を含んで良い。この 2 つの出口孔を通した流れは、シャッターバルブを用いて、一つの出口から次の出口へと切り換わって良い。

10

【0047】

また、超臨界二酸化炭素などの流体は、「高圧プロセスシステムに超臨界流体を流す方法およびシステム」という名称で 2004 年 12 月 20 日に出願され係属中の米国特許出願第 11 / 018, 922 号（代理人整理番号第 S S I T - 115）において説明したように、プロセスチャンバ 110 へ流入し流出する。なお、この出願の内容のすべてをここに援用する。

【0048】

図 6 を参照すると、超臨界状態の流体で基板を処理する方法が示されている。フローチャート 700 で示されるように、この方法は、ステップ 710 において、超臨界流体プロセス溶液に晒すよう構成された高圧プロセスチャンバ内のブラッテンに基板を置くことから始まる。

20

【0049】

ステップ 720 において、流体の圧力をその流体の臨界圧力が又はそれより高く調整し、その流体の温度をその流体の臨界温度が又はそれより高く調整して、流体を臨界状態へと移行することにより、超臨界流体を生成する。ステップ 730 において、超臨界流体は、1 又は 2 以上の入口を通して高圧プロセスチャンバへ導入され、1 又は 2 以上の出口を通して廃棄される。超臨界流体の温度は、40 と等しいか又はこれより高い値にまで上げて良い。一の実施形態においては、臨界流体の温度は、80 より高く上げられて、高温超臨界流体が生成される。他の実施形態では、超臨界流体の温度は、120 か又はこれより高く設定される。

30

【0050】

ステップ 740 において、フルオロケイ酸を含むプロセス成分が超臨界流体へ導入される。フルオロケイ酸は、たとえば、上で示した化学成分のいずれか一つまたは任意の組み合わせとともに導入される。ステップ 750 では、基板が超臨界流体およびプロセス成分に晒される。

【0051】

また、上述のとおり、プロセス成分は、クリーニング組成物、膜形成組成物、治癒組成物、もしくは密閉組成物、またはこれらの任意の組み合わせを含んで良い。たとえば、プロセス成分は、フルオロケイ酸を含むクリーニング組成物を含んで良い。以下の例のそれぞれにおいて、超臨界流体の温度は、約 40 より高く上げられ、たとえば 135 である。また、以下の例のそれぞれにおいて、超臨界流体の圧力は、臨界圧力より高く、たとえば、2900 psi (20.0 MPa) である。一例として、クリーニング組成物は、超臨界二酸化炭素中でたとえば N - メチルピロリドン (NMP) とともにフルオロケイ酸を含んで良い。更なる例として、エッチング後の残留物を除去するプロセスレシピは、(1) 超臨界二酸化炭素中で 200 マイクロリットルのフルオロケイ酸と 13 ミリリットルの NMP との混合物に基板を約 3 分間晒し、(2) 超臨界二酸化炭素中で 13 ミリリットルの NMP に基板を約 3 分間晒すことを含む 2 つのステップを有して良い。この第 1 のステップは、何回でも繰り返してよい。また、いずれのステップも繰り返すことができる。

40

50

また、各ステップ、または副ステップの時間は、上記の特定の期間よりも長くても短くても良い。また、プロセス成分中の化学物質の量は、上記の特定の量よりも多くても少なくても良く、また、比率を変更しても良い。さらにまた、温度や圧力を変更しても良い。

【0052】

他の例として、プロセス成分は、超臨界二酸化炭素中でフルオロケイ酸とガンマ - ブチロラクトン (BLO) との混合物を有する第1のクリーニング組成物と、超臨界二酸化炭素中でフルオロケイ酸とイソプロピルアルコール (IPA) との混合物を有する第2のクリーニング組成物とを有して良い。更なる例として、エッチング後の残留物を除去するためのプロセスレシピは、(1) 超臨界二酸化炭素中で10ミリリットルのガンマ - ブチロラクトン (BLO) と200マイクロリットルのフルオロケイ酸とに基板を約3分間晒し、(2) 超臨界二酸化炭素中で10ミリリットルのイソプロピルアルコール (IPA) と200マイクロリットルのフルオロケイ酸とに基板を約3分間晒し、(3) 超臨界二酸化炭素中でMeOHとH₂Oとの比が12:1である10ミリリットルの溶液に基板を約3分間晒すことを含む3つのステップを有して良い。これら第1、第2、および第3のステップは、何回でも繰り返して良い。また、いずれのステップも繰り返して良い。また、各ステップ、または副ステップの時間は、上記の特定の時間よりも長くても短くても良い。さらに、プロセス成分中のいずれの化学物質の量は、上記の特定の量よりも多くても少なくても良い。さらにまた、温度や圧力を変更して良い。

10

【0053】

他の例では、プロセス成分は、超臨界二酸化炭素中でフルオロケイ酸とガンマ - ブチロラクトン (BLO) との混合物を有する第1のクリーニング組成物と、超臨界二酸化炭素中でフルオロケイ酸とイソプロピルアルコール (IPA) との混合物を有する第2のクリーニング組成物と、超臨界二酸化炭素中で2 - ブタノンペロキサイドを有する第3のクリーニング組成物とを有して良い。更なる例として、エッチング後の残留物を除去するためのプロセスレシピは、(1) 超臨界二酸化炭素中で10ミリリットルのガンマ - ブチロラクトン (BLO) と200マイクロリットルのフルオロケイ酸とに基板を約3分間晒し、(2) 超臨界二酸化炭素中で10ミリリットルのイソプロピルアルコール (IPA) と200マイクロリットルのフルオロケイ酸とに基板を約3分間晒し、(3) 超臨界二酸化炭素中で13ミリリットルの2 - ブタノンペロキサイドに基板を約3分間晒すことを含む3つのステップを有して良い。これら第1、第2、および第3のステップは、何回でも繰り返して良く、たとえば、一度繰り返されても良い。また、いずれのステップも繰り返してよい。また、各ステップ、または副ステップの時間は、上記の特定の時間よりも長くても短くても良い。さらに、プロセス成分中のいずれの化学物質の量は、上記の特定の量よりも多くても少なくても良く、また、比率も変更してよい。さらにまた、温度や圧力を変更して良い。

20

30

【0054】

高温プロセスについて更に詳しくは、「超臨界流体を用いて基板を処理するための方法およびシステム」という名称で2004年11月12日に出願され同時係属中の米国特許出願第10/987,067号(代理人整理番号第SSIT-117号)に提供されている。なお、この出願の内容のすべてをここに援用する。

40

【0055】

また別の実施形態において、ここで説明するプロセスは、オゾンプロセスにより更に補足される。たとえば、クリーンプロセスを実施するとき、超臨界プロセス溶液で処理される前に、基板がオゾン処理の対象とされて良い。オゾン処理中、基板はオゾンモジュール内に入る。そして、除去されるべき表面の残留物がオゾン雰囲気中に晒される。たとえば、酸素中に生成されるオゾンの分圧は、残留物を一部またはすべて酸化するのに十分な期間、基板の表面に流される。オゾンプロセスガスの流量は、たとえば、1から50slm(標準リットル毎分)の範囲とすることができる。他の例として、流量は5から15slmの範囲であっても良い。また、圧力は、たとえば、1から5atmの範囲とすることができる。更なる例として、1から3atmの範囲であっても良い。更なる詳細が「超臨界二酸

50

化炭素プロセスを用いて基板から残留物を除去する方法」という名称で2004年11月12日に出願され同時係属中の米国特許出願第10/987,594号(代理人整理番号第SSIT-073号)と、「超臨界二酸化炭素プロセスを用いて基板から残留物を除去するためのシステム」という名称で2004年11月12日に出願され同時係属中の米国特許出願第10/987,676号(代理人整理番号第SSIT-125号)とにより提供されている。これらの出願の内容のすべてがここに援用される。

【0056】

本発明のある典型的な実施形態についてのみ詳述したが、当業者であれば、本発明の新規な教示および利点から実質的に離れることなく典型的な実施形態において多くの変更が可能であることは、容易に理解されるであろう。したがって、そのようなすべての変更は、本発明の要旨内に含まれるものと意図される。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】プロセスシステムの簡略化した概略図である。

【図2A】ポンプを冷却するよう構成されたシステムを示す。

【図2B】ポンプを冷却するよう構成された他のシステムを示す。

【図3】他のプロセスシステムの簡略化した概略図である。

【図4】別のプロセスシステムの簡略化した概略図である。

【図5A】流体をプロセスシステムへ導入するための流体注入マニホールドを示す。

【図5B】流体をプロセスシステムへ導入するための流体注入マニホールドを示す。

【図6】本発明の一の実施形態による、プロセスシステムで基板を処理する方法を示す。

【図1】

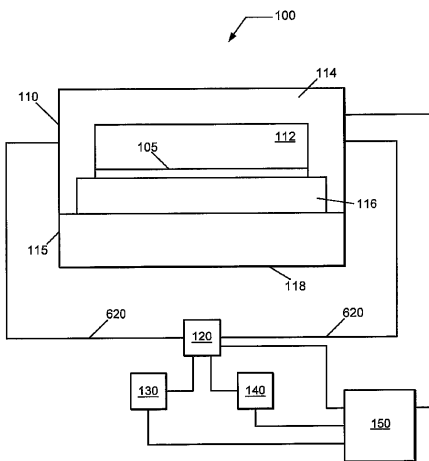


FIG. 1

【図2A】

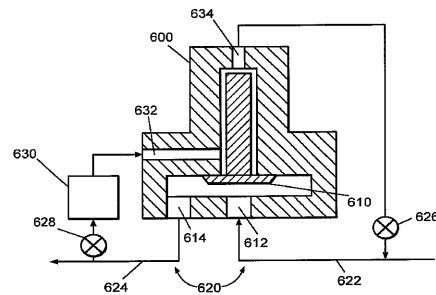


FIG. 2A

【図2B】

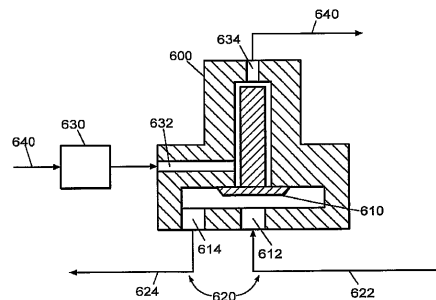


FIG. 2B

【図 3】

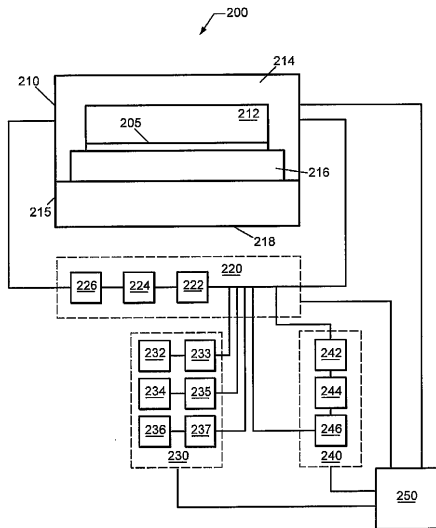


FIG. 3

【図 4】

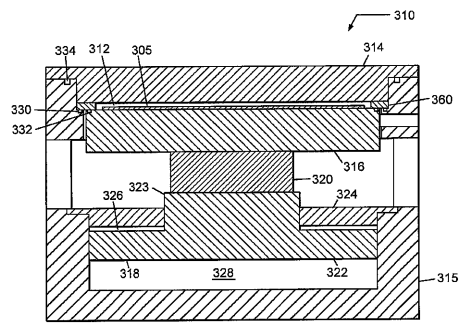


FIG. 4

【図 5 A】

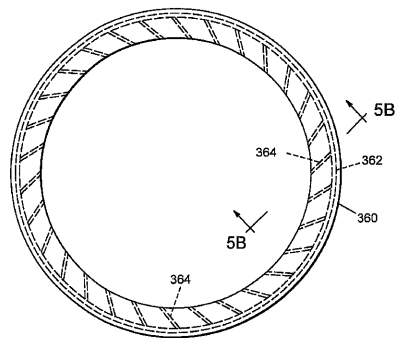


FIG. 5A

【図 5 B】

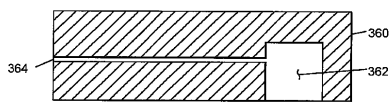
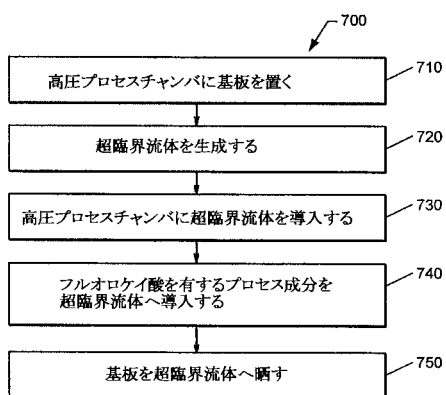


FIG. 5B

【図 6】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2005/047343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B08B7/00 C11D11/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B08B C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/112402 A1 (SIMONS JOHN P ET AL) 17 June 2004 (2004-06-17)	1,17,19
X	paragraphs [0009], [0010], [0018], [0019]; claims; figures	21
A	US 2005/006310 A1 (AGRAWAL RAJAT ET AL) 13 January 2005 (2005-01-13)	1,17,19
X	paragraphs [0010], [0023], [0024], [0030], [0032], [0036] - [0038]	21
A	US 2003/045117 A1 (COTTE JOHN MICHAEL ET AL) 6 March 2003 (2003-03-06)	1,17,19
X	the whole document	21
A	US 2004/171502 A1 (CLARK SHAN C ET AL) 2 September 2004 (2004-09-02)	1,17,19
A	US 2004/266635 A1 (KORZENSKI MICHAEL B ET AL) 30 December 2004 (2004-12-30)	1,17,19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "B" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
2 June 2006		13/06/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Polesak, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2005/047343

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004112402 A1	17-06-2004	US 2005211269 A1	29-09-2005
US 2005006310 A1	13-01-2005	WO 2005005035 A1	20-01-2005
US 2003045117 A1	06-03-2003	US 2005224748 A1	13-10-2005
US 2004171502 A1	02-09-2004	NONE	
US 2004266635 A1	30-12-2004	EP 1636828 A2	22-03-2006
		WO 2005004199 A2	13-01-2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ロー, マリー

アメリカ合衆国 アリゾナ 8 5 2 9 6 ギルバート イースト・カイル・ドライヴ 5 9 0

Fターム(参考) 5F157 AA09 AA28 AA29 AA34 AA35 AA36 AA42 AA63 AA64 AA65
 AA73 AA93 AA94 AA96 AB02 AB33 AB42 AC01 BC12 BC14
 BC33 BC34 BC52 BD02 BD33 BE58 BE59 BF02 BF04 BF22
 BF34 CA01 CC02 CE36 CE65 CE74 CF04 CF34 CF36 CF44
 CF50 CF60 CF90 DB03