(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월23일
(11) 등록번호 10-2158779
(24) 등록일자 2020년09월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) *H01L 21/203* (2006.01)
H01L 21/324 (2017.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/02263 (2013.01)
H01L 21/203 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0042555
(22) 출원일자 2015년03월26일
심사청구일자 2020년02월12일
(65) 공개번호 10-2015-0112876
(43) 공개일자 2015년10월07일
(30) 우선권주장
61/972,005 2014년03월28일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP02161726 A

(73) 특허권자
에이에스엠 아이피 홀딩 비.브이.
네덜란드 에이피 알메르 1322 베르스테르케르스트라아트 8
(72) 발명자
용블루트 베르트
네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트라아트 8
피에뤽스 디터르
네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트라아트 8
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

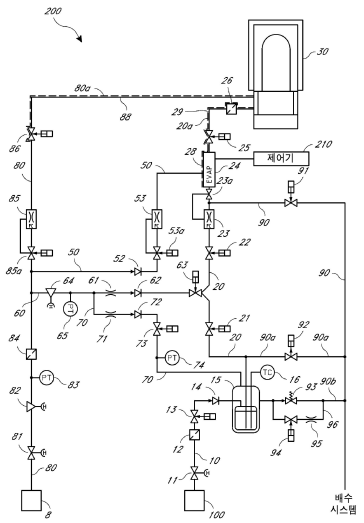
전체 청구항 수 : 총 17 항 심사관 : 양진석

(54) 발명의 명칭 **반도체 처리 챔버에 과산화수소를 전달하는 방법 및 시스템**

(57) 요 약

일부 실시예들에서, 과산화수소를 반도체 처리 챔버에 전달하기 위한 시스템이 개시된다. 시스템은 액체 상태의 H_2O_2/H_2O 혼합물을 보유하기 위한 처리 캐니스터, 증발기 히터가 제공된 증발기, 증발기에 액체 H_2O_2/H_2O 혼합물을 공급하기 위한 제1 공급 라인, 및 제2 공급 라인 히터가 제공되고, 증발된 H_2O_2/H_2O 혼합물을 처리 챔버에 공급하기 위한 제2 공급 라인을 포함한다. 증발기 히터는 증발기를 120℃보다 낮은 온도까지 가열하도록 구성되고, 제2 공급 라인 히터는 공급 라인을 증발기의 온도 이상의 온도까지 가열하도록 구성된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 21/324 (2013.01)
(72) 발명자
판데르예흐트, 코르넬리위스 아.
네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트라아트 8
이디라 뤼시안
네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트라아트 8
방크라스 랏코 헤라르트
네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트라아트 8
오스테를라컨 테오도뤼스 흐.므.
네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트라아트 8

명 세 서

청구범위

청구항 1

반도체 처리 시스템으로서,

처리 챔버;

액체 상태의 H_2O_2/H_2O 혼합물을 보유하기(holding) 위한 처리 캐니스터(canister);

증발기 히터(heater)가 제공된 증발기;

상기 액체 H_2O_2/H_2O 혼합물을 상기 증발기에 공급하기 위한 제1 공급 라인;

제2 공급 라인 히터가 제공되고, 증발된 상기 H_2O_2/H_2O 혼합물을 상기 처리 챔버에 공급하기 위한 제2 공급 라인; 및

상기 제2 공급 라인 내의 필터를 포함하고,

상기 증발기 히터는 상기 증발기를 120℃보다 낮은 온도로 가열하도록 구성되고,

상기 제2 공급 라인 히터는 상기 제2 공급 라인을 상기 증발기의 온도보다 20℃ 이내로 낮은 온도 또는 상기 증발기의 온도보다 높은 온도로 가열하도록 구성되며,

상기 필터는 상기 증발기의 온도보다 높거나 같은 온도로 상기 필터를 가열하기 위해 히터와 열적으로 연결된(in thermal communication) 것을 특징으로 하는 반도체 처리 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 필터는 30 nm보다 큰 제거 등급(removal rating)을 갖는 것을 특징으로 하는 반도체 처리 시스템.

청구항 3

제2 항에 있어서,

상기 제2 공급 라인 히터는 상기 제2 공급 라인 및 상기 필터를 상기 증발기의 온도보다 10 ℃ 이내로 낮은 온도 또는 상기 증발기의 온도보다 높은 온도까지 가열하도록 구성된 것을 특징으로 하는 반도체 처리 시스템.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 제2 공급 라인 히터는 상기 제2 공급 라인 및 상기 필터를 상기 증발기의 온도 이상의 온도까지 가열하도록 구성된 것을 특징으로 하는 반도체 처리 시스템.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 증발기 히터는 상기 증발기를 100 ℃ 이하의 온도까지 가열하도록 구성된 것을 특징으로 하는 반도체 처리 시스템.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 처리 캐니스터에서 상기 처리 챔버로의 액체의 흐름을 제어하도록 구성된, 상기 제1 공급 라인 내의 흐름

제어기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 처리 시스템.

청구항 7

120℃ 보다 낮게 가열된 증발기에서 과산화수소 수용액을 증발시키고, 이에 따라 과산화수소 증기를 형성하는 단계;

공급 라인, 및 상기 증발기와 동일한 온도 또는 더 높은 온도까지 가열된 필터를 통해 상기 과산화수소 증기를 반도체 처리 챔버 내에 유동시키는(flowing) 단계; 및

상기 처리 챔버 내의 반도체 기판을 상기 과산화수소 증기에 노출시키는 단계를 포함하는 반도체 처리 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 반도체 기판을 상기 과산화수소 증기에 노출시키는 단계는 상기 기판 상의 물질을 큐어링하는(cures) 것을 특징으로 하는 반도체 처리 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 공급 라인을 상기 증발기와 동일한 온도 또는 더 높은 온도까지 가열하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 처리 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 과산화수소 수용액을 증발시키는 단계는 상기 증발기를 110℃ 이하까지 가열시킴으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 반도체 처리 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 과산화수소 수용액을 증발시키는 단계는 상기 증발기를 100℃ 이하까지 가열시킴으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 반도체 처리 방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 증발기를 떠나는(exiting) 증기 내의 H_2O_2의 부피 퍼센트는 상기 증발기에 공급된 액체 H_2O_2/H_2O 용액 내의 H_2O_2의 부피 퍼센트의 10 % 이내인 것을 특징으로 하는 반도체 처리 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 증발기를 떠나는 상기 증기 내의 H_2O_2의 상기 부피 퍼센트는 상기 증발기에 공급된 상기 액체 H_2O_2/H_2O 용액 내의 H_2O_2의 상기 부피 퍼센트의 5 % 이내인 것을 특징으로 하는 반도체 처리 방법.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 처리 챔버 내의 상기 반도체 기판을 노출시키는 단계는, 상기 기판을 150℃ 내지 450℃ 의 처리 온도까지 가열하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 처리 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 시스템은 증발된 상기 H_2O_2/H_2O 혼합물을 상기 처리 챔버에 공급하는 동안, 5 내지 300 Torr의 처리 챔버 압력을 유지시키도록 구성된 것을 특징으로 하는 반도체 처리 시스템.

청구항 16

제7항에 있어서,

상기 처리 챔버 내의 상기 반도체 기판을 상기 과산화수소 증기에 노출시키는 단계는, 처리 챔버 압력을 5 내지 300 Torr로 유지시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 처리 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 처리 챔버 내의 상기 반도체 기판을 상기 과산화수소 증기에 노출시키는 단계는, 처리 챔버 압력을 20 내지 120 Torr로 유지시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 처리 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 반도체 공정에 관한 것이며, 더욱 상세하게는, 과산화수소를 이용한 반도체 공정에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 산화 분위기(oxidizing ambients)는 반도체 공정에서 흔히 사용된다. 예를 들어, 반도체 공정 챔버 내의 산소, 수증기(steam), 또는 오존 함유 분위기와 같은 산화 분위기는 예를 들어, 물질들의 큐어링(curing) 공정과 같은 다양한 공정들에 이용될 수 있다. 공정 파라미터들 및 물질들이 변화함에 따라, 변화하는 파라미터들 및 물질들에 의해 생긴 도전들(challenges)을 충족시키는 산화 분위기를 갖는 공정들의 개발에 대한 지속적인 요구가 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0003] 일 측면에서, 과산화수소를 반도체 처리 챔버에 전달하기 위한 시스템이 제공된다. 상기 시스템은 액체 상태의 H_2O_2/H_2O 혼합물(mixture)을 보유하기 위한 처리 캐니스터(process canister); 증발기 히터가 제공된 증발기; 상기 액체 H_2O_2/H_2O 혼합물을 상기 증발기에 공급하기 위한 제1 공급 라인; 및 상기 증발된 H_2O_2/H_2O 혼합물을 상기 처리 챔버에 공급하기 위한 제2 공급 라인을 포함한다. 상기 증발기 히터는 상기 증발기를 120℃보다 낮은 온도로 가열하도록 구성된다. 상기 제2 공급 라인은 상기 공급 라인을 상기 증발기의 온도의 20℃ 내의 온도 또는 상기 증발기의 온도보다 높은 온도로 가열하도록 구성된 제2 공급 라인 히터가 제공된다.

[0004] 다른 측면에 따르면, 반도체 처리 방법이 제공된다. 상기 방법은 120℃보다 낮게 가열된 증발기 내의 과산화수소 수용액을 증발시키고, 이에 따라 과산화수소 증기를 형성하는 단계를 포함한다. 상기 과산화수소 증기는 공

급 라인을 통해 반도체 처리 챔버 내로 유입된다. 상기 처리 챔버 내의 반도체 기판은 상기 과산화수소 증기에 노출된다.

도면의 간단한 설명

[0005] 도 1은 일부 실시예들에 따른, 반도체 처리 시스템이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 예를 들어, 반도체 기판들 상의 물질들에 대한 손상에 대한 예방(guarding) 및 호환 가능성과 같은 다양한 요인들로 인해, 반도체 기판들을 처리하기 위해 낮은 온도를 이용하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 낮은 온도에서 물질들을 큐어링시키는 것이 유익할 수 있다. 큐어링은 반도체 기판들을 반도체 처리 챔버 내의 산화 분위기에 노출시킴으로써 수행될 수 있다. 그러나, 큐어링 공정에 대한 온도가 감소함에 따라, 산화 분위기 내의 산화 종(species)의 반응성도 또한 감소할 수 있다.

[0007] 과산화수소(H_2O_2)는 산소, 수증기 또는 오존보다 높은 유효 반응성을 제공하며, 이것은 과산화수소가 낮은 온도의 산화 분위기를 이용한 공정들에서의 이용을 위한 적합한 후보가 되게 한다. H_2O_2는 예를 들어, 물(H_2O)에서 30 wt. %인 수용액으로서 상업적으로 이용 가능하다.

[0008] 그러나, 과산화수소 수용액을 이용한 처리 결과들은 일관성이 없을 수 있고, 원하는 것보다 낮은 반응성을 가질 수 있다. 처리 챔버에 H_2O_2를 전달하기 위한 하나의 접근법은 버블러(bubller)에서 과산화수소 수용액을 증발(evaporate)시키고, 버블러를 통해 캐리어 가스(carrier gas)를 흐르게 하며, 그렇게 함으로써, 캐리어 가스를 가진 처리 챔버에 H_2O_2를 전달하는 것이다. 그러나, 이러한 접근법은 일관성이 없는 처리 결과들을 가져올 수 있다. 이론에 의해 제한되지 않는다면, H_2O_2의 증기압보다 상당히 높은 H_2O의 증기압으로 인해, 용액 내의 H_2O와 H_2O_2는 서로 다른 속도(rate)로 증발되는 것으로 여겨진다. 이것은 용액 내의 H_2O_2의 농도 변화를 야기할 수 있는데, H_2O는 우선적으로 증발하고, 버블러 내의 H_2O_2의 농도는 시간에 따라 증가한다. 따라서, 처리 챔버로 전달되는 H_2O_2의 양이 시간에 따라 변화하는 것은 처리의 반복 가능성이 어렵게 만든다. 또한, 물에서 높은 농도의 H_2O_2는 폭발성이 있고, 안전상의 위험이 될 수 있으며, 이에 따라, 이러한 전달 스킴(scheme)을 위험하게 만든다.

[0009] 처리 챔버에 H_2O_2를 전달하기 위해 제안된 다른 접근법은, 증발 챔버를 통해 H_2O_2 수용액이 흐르게 하는 것이다. 증발 챔버는 H_2O/ H_2O_2 혼합물을 증발시키기에 충분한 온도로 가열되고, 상기 온도는 일반적으로 액체의 끓는점보다 높은 온도, 즉, 120℃ 내지 130℃ 또는 그 이상으로 간주된다. 그러나, 120℃ 보다 높은 증발기 온도의 경우, 증발기에 남아있는 증기에서 H_2O_2:H_2O의 비율은 액체 내의 H_2O_2:H_2O 비율보다 상당히 낮을 수 있고, 처리 챔버에 전달되는 H_2O_2의 양은 원하는 것보다 낮을 수 있으며, 그 결과, H_2O_2 함유 분위기에 대해 요구되는 증가된 반응성이 크게 감소할 수 있다.

[0010] 유익하게도, 일부 실시예들에 따르면, 일정한 농도의 H_2O_2가 높은 반응성을 가진 산화 분위기를 제공하면서, 처리 챔버에 전달될 수 있다. 일부 실시예들에서, H_2O_2 수용액은 증발기에서 약 120℃ 이하(120℃보다 낮은 온도를 포함), 약 110℃ 이하, 약 100℃ 이하, 또는 약 80℃ 이하의 온도로 가열됨으로써 증기로 변할 수 있다. 일부 실시예들에서, 증발기는 약 120℃ 내지 약 40℃, 약 110℃ 내지 약 50℃, 약 100℃ 내지 약 50℃, 또는 약 80℃ 내지 약 60℃의 온도이다. 이어서, 증기는 예를 들어, 비활성 캐리어 가스와 같은 캐리어 가스를 가진 반도체 처리 챔버 내로 흐를 수 있다. 증기는 처리 챔버에서 산화 분위기를 수립할 수 있다. 예를 들어, 반도체 기판 상의 물질들의 큐어링과 같은 다양한 공정들이, 처리 챔버 내의 기판을 산화 분위기에 노출함으로써 수행될 수 있다.

[0011] 일부 구현들에서, 증발기와 처리 챔버 사이의 증기 공급 라인(vapor feed line)에 히터(heater)가 제공될 수 있고, 증기 공급 라인은 예를 들어, 증발기보다 높거나 같은 온도로 가열될 수 있다. 일부 실시예들에서, 증기 공급 라인에 예를 들어, 증발기보다 높거나 같은 온도까지 또한 가열될 수 있는 필터가 제공될 수 있다. 필터는 30 nm 보다 큰, 10 nm 보다 큰, 또는 3 nm보다 큰 제거 등급(removal rating)을 가질 수 있으며, 이것은 상기 표시된 사이즈보다 큰 입자들은 상기 필터에 의해 효과적으로 트랩된다는 것을 의미한다. 필터는 약 5 μm

이하, 약 1 μm 이하, 또는 약 0.5 μm 이하의 포어(pore) 사이즈를 가질 수 있다. 상기 제거 등급 및 상기 포어 사이즈는 비록 서로 영향을 줄 수 있는 파라미터들이지만, 상기 제거 등급은 필터의 성능을 반영하고, 상기 포어 사이즈는 필터 매체(medium)의 특성인, 서로 다른 파라미터들이라는 점을 인식할 수 있을 것이다. 일부 실시예들에서, 비열적 흐름 제어기(non-thermal flow controller)가 증발기로의 H_2O_2 수용액의 흐름을 조절하기 위해 사용된다.

[0012] 일부 실시예들에 따른 반도체 처리 시스템(200)이 도 1을 참조하여 이하에서 설명될 것이다. 처리 액체 소스(process liquid source)(100), 예를 들어, H_2O_2 와 같은 처리 액체의 소스는, 시스템(200)에 H_2O_2를 저장하기 위한 처리 캐니스터(process canister)(15)에 H_2O_2 를 제공할 수 있고, 캐니스터(15)로부터 H_2O_2 는 결국 증발기(24)에 제공되고, 이어서, 처리 챔버(30)에 제공된다. 처리 시스템(200)에, 적어도 하나의 프로세서 및 메모리를 가지는 컴퓨터화된(computerized) 시스템을 포함할 수 있는 처리 제어기(process controller)(210)가 제공될 수 있다. 상기 컴퓨터화된 시스템은 처리 액체 소스(100), 처리 캐니스터(15), 증발기(24), 및/또는 처리 챔버(30)와 전기적으로 연결될 수 있고, 본 명세서에서 처리 시스템(200) 및 그 구성 요소들에 대해 언급된 임의의 액션들(actions)을 수행하기 위하여 명령어들(instructions)을 이용하여 프로그램될 수 있다. 상기 명령어들은 처리 제어기(210)에 의해 액세스 가능한 메모리에 저장된 비일시적(non-transitory) 명령어들일 수 있다. 도해의 편의를 위하여 하나의 항목(item)으로 도시되었지만, 처리 제어기(210)는 각각 시스템(200)의 서로 다른 파트들(parts)에 명령어들을 제공하는, 여러 개별 유닛들(units)을 포함할 수 있음을 인식할 수 있을 것이다.

[0013] 계속해서 도 1을 참조하면, 소스(100)에서 처리 캐니스터(15)로 처리 액체를 공급하기 위한 소스 공급 라인(10)은 수동 차단 밸브(manual shut off valve)(11), 필터(12), 공압 밸브(pneumatic valve)(13), 및 체크 밸브(14)를 포함할 수 있다. 예시된 바와 같이, 캐니스터(15)에 H_2O_2/H_2O의 혼합물을 공급하기 위해, 단 하나의 소스(100) 및 단 하나의 소스 공급 라인(10)이 제공될 수 있다. 그러나, 일부 실시예들에서, 제2 H_2O 소스 및 제2 소스 공급 라인이 캐니스터(15)에 H_2O를 별도로 공급하기 위해 제공될 수 있다. 캐니스터(15)에 온도 센서(16)가 더 제공될 수 있다. 액체 H_2O_2/H_2O 혼합물을 보유하는(holding) 캐니스터(15)는 상온으로 유지될 수 있고, 또는 상기 혼합물이 증발기(24) 내에 주입될 때 상기 혼합물의 증발을 용이하게 하기 위해, 상온보다 높은 약 80 ℃ 이하의 온도까지 가열될 수 있다.

[0014] 처리 액체는 제1 공급 라인(20)을 통해 처리 캐니스터(15)로부터 증발기(24)로 이송될 수 있다. 상기 공급 라인(20)은 밸브(21), 밸브(22), 액체 흐름 제어기(23), 및 흐름 제어기(23)에 연결된 밸브(23a)를 더 포함할 수 있다. 증발된 처리 액체는 제2 공급 라인(20a)을 통해 증발기(24)로부터 처리 챔버(30)로 공급된다. 상기 공급 라인(20a)은 밸브(25) 및 필터(26)를 더 포함할 수 있다. 증발기(24)는 히터(28)에 의해 가열될 수 있고, 밸브(25) 및 필터(26)를 포함하는 공급 라인(20a)은 히터(29)에 의해 가열될 수 있다. 일부 실시예들에서, 히터(29)는 증기 공급 라인(20a), 밸브(25) 및 필터(26)를 바람직하게는 증발기의 온도의 약 20℃ 이내 또는 그보다 높은 온도까지, 더욱 바람직하게는, 증발기의 온도의 약 10℃ 또는 그보다 높은 온도까지, 가장 바람직하게는 증발기(24)의 온도보다 높거나 같은 온도까지 가열한다. 예시적인 일 실시예에서, 증발기(24), 공급 라인(20a), 밸브(25) 및 필터(26)는 약 100℃의 온도까지 가열된다. 일부 실시예들에서, 처리 챔버(30)는 20개 이상, 50개 이상 또는 100개 이상의 반도체 기판들을 수용할 수 있는 배치(batch) 처리 챔버일 수 있고, 상기 반도체 기판들은 반도체 웨이퍼들일 수 있다. 일부 다른 실시예들에서, 상기 배치 처리 챔버는 단일 기판 처리 챔버일 수 있다.

[0015] 예를 들어, 질소와 같은 비활성 가스는 비활성 가스 소스(8)로부터 가스 공급 라인들(80, 80a)을 통해 처리 챔버(30) 내로 공급될 수 있다. 공급 라인(80)은 수동 밸브(81), 압력 조절기(82), 압력 변환기(transducer)(83), 필터(84), (흐름 제어기(85)에 연결된 밸브(85a)를 가진) 흐름 제어기(85), 및 밸브(86)를 포함할 수 있다. 가스 공급 라인(80a)은 히터(88)에 의해 가열될 수 있다.

[0016] 또한, 비활성 가스는 가스 공급 라인(50)을 통해 증발기(24) 내에 공급될 수 있다. 공급 라인(50)은 라인(80)으로부터 갈라지며, 체크 밸브(52), 흐름 제어기(53), 및 흐름 제어기(53)에 연결된 밸브(53a)를 더 포함할 수 있다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 다른 라인으로부터 "갈라진(branches off)" 라인은 다른 라인과 유체 연통된다(in fluid communication)는 점을 인식할 수 있을 것이다.

[0017] 또한, 비활성 가스는 라인(20) 내로 흐르고 제거하기(purge) 위하여, 가스 공급 라인(60)을 통해 밸브들(21,

22) 사이의 라인(20) 내의 한 점으로 공급될 수 있다. 라인(60)은 라인(80)으로부터 갈라지고, 압력 조절기(64), 압력 변환기(65), 흐름 억제부(flow restriction)(61), 체크 밸브(62) 및 밸브(63)를 포함할 수 있다.

[0018] 또한, 비활성 가스는 캐니스터(15)에서 증발기(24)로 처리 액체의 이송을 위한 구동 압력을 제공하기 위해, 가스 공급 라인(70)을 통해 캐니스터(15)에 공급될 수 있고; 비활성 가스는 캐니스터(15)에서 증발기(24)로 처리 액체를 푸쉬(push)하기 위한 양의(positive) 압력을 제공할 수 있다. 가스 공급 라인(70)은 압력 변환기(65)의 하류 쪽으로, 가스 공급 라인(60)으로부터 갈라지고, 흐름 제한부(71), 체크 밸브(72), 밸브(73) 및 압력 변환기(74)를 포함할 수 있다. 그렇지 않으면, 일부 실시예들에서, 처리 액체는 캐니스터(15)에서 증발기로 중력에 의해 공급될 수 있다.

[0019] 필요한 경우, 처리 시스템(200)으로부터 처리 액체를 배출시키기 위해, 처리 시스템(200)은 배수관들(drains)(90, 90a, 90b)을 더 포함할 수 있다. 배수관(90)은 액체 흐름 제어기(23) 및 밸브(23a) 사이의, 제1 공급 라인(20) 상의 한 점으로부터 갈라지고, 밸브(91)를 포함한다. 배수관(90a)은 캐니스터(15) 바로 위에서, 공급 라인(20)으로부터 갈라지고, 밸브(92)를 포함한다. 배수관(90b)은 캐니스터(15)의 내부와 바로 연결되는 한 말단(end) 및 배수관(90)과 연결되는 다른 말단에 있다. 배수관(90b)은 과압 릴리프 밸브(overpressure relief valve)(93)를 더 포함한다. 과압 릴리프 밸브(93) 주위의 바이패스(bypass) 라인(96)에는, 밸브(94) 및 흐름 제한부(95)가 제공된다.

[0020] 배수관들(90, 90a, 90b)은 자유 흐름 배수관들(free flow drains)일 수 있고, 여기서, 액체는 중력의 작용으로 인해 배출된다. 배수관(90)의 자유 말단은 배수 시스템(drain system)과 연결된다.

[0021] 바람직하게는, 처리 액체와 접촉하는 유체 라인들(fluid lines), 예를 들어, 공급 라인들(10, 20, 20a), 및 배수관들(90, 90a, 90b)은 예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 퍼플루오로알콕시 알케인(perfluoroalkoxy alkane, PFA), 또는 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride, PVDF)와 같은 높은 비반응성 폴리머(polymer)로 이루어지고, 또는 유사한 높은 비반응성 물질로 이루어질 수 있다.

[0022] 계속해서 도 1을 참조하면, H_2O_2/H_2O 혼합물의 액체 흐름을 제어하는 액체 흐름 제어기(23)는 바람직하게는 비열(non-thermal) 흐름 제어기이다. 일부 실시예들에서, 흐름 제어기는 코리올리(Coriolis) 흐름 제어기일 수 있다. 실험 셋업(experimental set-up)에서, 브롱코스트(Bronkhorst) M13 코리올리 흐름 제어기가 이용되었다. 브롱코스트 흐름 제어기는 H_2O 내의 30% H_2O_2의 흐름을 10 g/h 내지 1200 g/h로 제어하도록 구성되었다. 실험 셋업에서, 증발기(24)는 브롱코스트 CEM(Controlled Evaporation Mixing) 증발기였지만, 처리 액체의 증발에 적합한 다른 상업적으로 이용 가능한 증발기들도 이용될 수 있다. 브롱코스트 M13 및 브롱코스트 CEM은 네덜란드 루를로의 브롱코스트 하이테크 B.V.(Bronkhorst High-Tech B.V. of Ruurlo, the Netherlands)에서 구할 수 있다. 상술한 바와 같이, 증발기는 히터(28)에 의해 가열되었다. 캐리어 가스 흐름은 공급 라인(50)을 통해 상기 증발기(24)에 공급되었고, 액체의 증발을 용이하게 하기 위해 액체 흐름과 섞였다. 실험 셋업에서, 공급 라인(20a)은 SS 316L로 형성되었으나, 처리 가스들 및 증기들을 처리 챔버들로 배달하는 시스템들에 대해 관례적인 다른 고품질의 금속들도 이용될 수 있다. 그렇지 않으면, 본 명세서에서 기재된 바와 같이, 공급 라인(20a)은 PTFE, PFE 또는 PVDF, 또는 유사한 비반응성 물질로 형성될 수 있다.

[0023] 본 명세서에서 기재된 실험 셋업에서, 증발기는 후술된 조건들 하에서 작동되었다:

[0024] - H_2O_2 농도: 10% 내지 50%

[0025] - H_2O_2/H_2O 흐름: 50 내지 1000 g/h

[0026] - 캐리어 가스 흐름: 0.5 내지 10 slm

[0027] - 반응기 압력: 5 내지 300 Torr

[0028] - 증발기, 필터 및 라인 온도: 120℃ 아래

[0029] 일부 실험들에서, 후술된 조건들 내에서 특히 유익한 결과들이 발견되었다:

[0030] - H_2O_2 농도: 10% 내지 50%, 또는 약 30%

[0031] - H_2O_2/H_2O 흐름: 300 g/h 내지 500 g/h

[0032] - 캐리어 가스 흐름: 1 slm 내지 5 slm

[0033] - 반응기 압력: 20 Torr 내지 120 Torr

[0034] - 증발기, 필터 및 라인 온도: 100 ℃ 이하, 또는 80 ℃ 이하

[0035] 유익하게도, 120℃ 아래의 증발기 온도는 120℃ 이상의 증발기 온도와 비교하면, 증발기에 남아 있는 증기 혼합물에서 더 높은 H_2O_2:H_2O 비율을 야기했음이 발견되었다. H_2O_2의 분자량(34) 및 H_2O의 분자량(16), 그리고 H_2O_2의 비-밀도(specific density)(1.44 g/cm^3) 및 H_2O의 비-밀도(1 g/cm^3)를 이용하여, 액체 내의 30%(vol.)의 H_2O_2를 기상(vapor phase)에서 소정 농도의 H_2O_2로 변환하는 것은, H_2O_2의 분해(decomposition)가 일어나지 않는 것으로 가정하면, 기상에서 25 %(vol.으로)의 H_2O_2를 야기하는 것으로 여겨진다. 일부 실시예들에서, 증기 혼합물에서 H_2O_2의 양은 약 20%(vol.) 이상, 또는 약 25%(vol.) 이상일 수 있다. 다시 말해, 기상으로 증발기에 남아 있는 H_2O_2의 부피 퍼센트는 증발기 내로 공급된 액체 용액 내의 H_2O_2의 부피 퍼센트의 약 10% 이내 또는 약 5% 이내일 수 있다. 이론에 의해 제한되는 것을 원하지 않는다면, 120℃ 이상의 증발기 온도는 H_2O_2의 상당한 분해를 야기하는 것으로 여겨진다. 결과적으로, 일부 실시예들에서, H_2O_2를 이용한 효율적인 공정을 위해서, 가열된 증발기의 온도는 120℃ 아래로, 바람직하게는 약 110℃ 이하로, 더욱 바람직하게는 약 100℃ 이하로, 그리고 가장 바람직하게는 약 80℃ 이하로 남아 있다. 일부 실시예들에서, 증발기 온도는 약 120℃ 내지 약 40℃, 약 110℃ 내지 약 50℃, 약 100℃ 내지 약 60℃, 또는 약 80℃ 내지 약 60℃의 범위이다.

[0036] 이러한 온도는 H_2O_2를 이용한 경과 공정들에 대해 종래에 제안된 온도인 200℃보다 낮다는 점을 인식할 수 있을 것이다. 이론에 의해 제한되는 것을 원하지 않는다면, H_2O_2/H_2O 혼합물은 기상에서 보다 액체 상태에서 더욱 열분해 되기 쉬운 것으로 여겨진다. 일부 실시예들에서, 증발 이후에, H_2O_2/H_2O 증기는 고온에 노출될 수 있고, 약 100℃ 내지 약 500℃, 약 150℃ 내지 약 450℃, 또는 약 200℃ 내지 400℃의 공정에 이용될 수 있다.

[0037] 이론에 의해 제한되는 것을 원하지 않는다면, 120℃ 아래까지 증발기 온도를 감소하는 것이 H_2O_2의 분해를 방지하는데 도움을 주는 것으로 여겨진다. 액체의 증발에 요구되는 에너지가 증발기의 온도에 의해 제공된 열 에너지이고, 더 높은 온도가 증발을 용이하게 하므로, 증발기에 대한 이러한 낮은 또는 상대적으로 낮은 온도는 직관에 어긋나는 것으로 여겨진다는 점을 인식할 수 있을 것이다. 결과적으로, 증발기 온도의 감소는 더 느린 증발 공정을 야기할 것으로 예상될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 본 명세서에서 개시된 증발 온도는 H_2O_2의 분해를 줄여줄(mitigate) 수 있고, 이것은 산화 분위기에 심지어 느린 증발 공정으로도 양호한 반응성을 제공할 수 있다.

[0038] 또한, 액체 물질의 흐름 및 캐리어 가스의 흐름에 의존하는 일부 환경 하에서, 필터의 이용과 관련하여, H_2O_2의 흐름이 제공된 반응기에서 처리된 기판들 상에 증가된 양의 입자들이 존재한다는 점이 발견되었다. 이론에 의해 제한되는 것을 원하지 않는다면, 완전히 증발되지 않은, 그리고 그럼에도 불구하고 증발기로부터 처리 챔버로 옮겨진 작은 액체 방울들(droplet)에 의해 상기 입자들이 야기되는 것으로 여겨진다. 상기 방울들은 고체 물질을 반응기로 옮길 수 있고, 이렇게 하여 입자들의 소스를 형성할 수 있다. 유익하게도, 증발기와 처리 챔버 사이에, 증기 공급 라인(29) 내의 필터(26)와 같은 넓은 면적의 다공성(porous) 필터를 제공하는 것은 입자들을 줄여주고(mitigate), 일부 케이스들에서는 실질적으로 입자들을 제거하는 것이 발견되었다. 이론에 의해 제한되는 것을 원하지 않는다면, 상기 필터는 가스 스트림(stream)에서 방울들을 받아서 증발시키는 것으로 여겨진다. 실험 셋업에서, 3 nm보다 큰 제거 등급을 가진 PTFE 필터가 이용되었다.

[0039] 일부 실시예들에서, 상기 필터는 30 nm 보다 큰, 10 nm 보다 큰, 또는 3 nm보다 큰 제거 등급을 가질 수 있다. 일부 실시예들에서, 상기 필터의 포어 사이즈는 약 5 μm 이하, 약 1 μm 이하, 또는 약 0.5 μm 이하일 수 있다. 일부 실시예들에서, 상기 필터는 PTFE, PTE, 또는 PVDA의 필터, 또는 유사한 비반응성 필터 물질일 수 있다. 다른 실시예에서, 필터(26)는 작은 포어 사이즈를 갖는 유리 또는 석영 프릿(quarts frit)일 수 있다. 일부 실시예들에서, 상기 프릿은 처리 챔버(30) 내에 증발된 H_2O_2/H_2O 혼합물을 공급하기 위한 석영 인젝터(quarts injector)의 일부일 수 있다.

[0040] 일부 실시예들에서, 필터를 이용하는 대신에 또는 필터를 이용하는 것에 더해, 액체의 완전한 증발이 일어나도록, 증발기에 액체/증기 혼합물의 잔류 시간을 충분히 길게 선택할 수 있다.

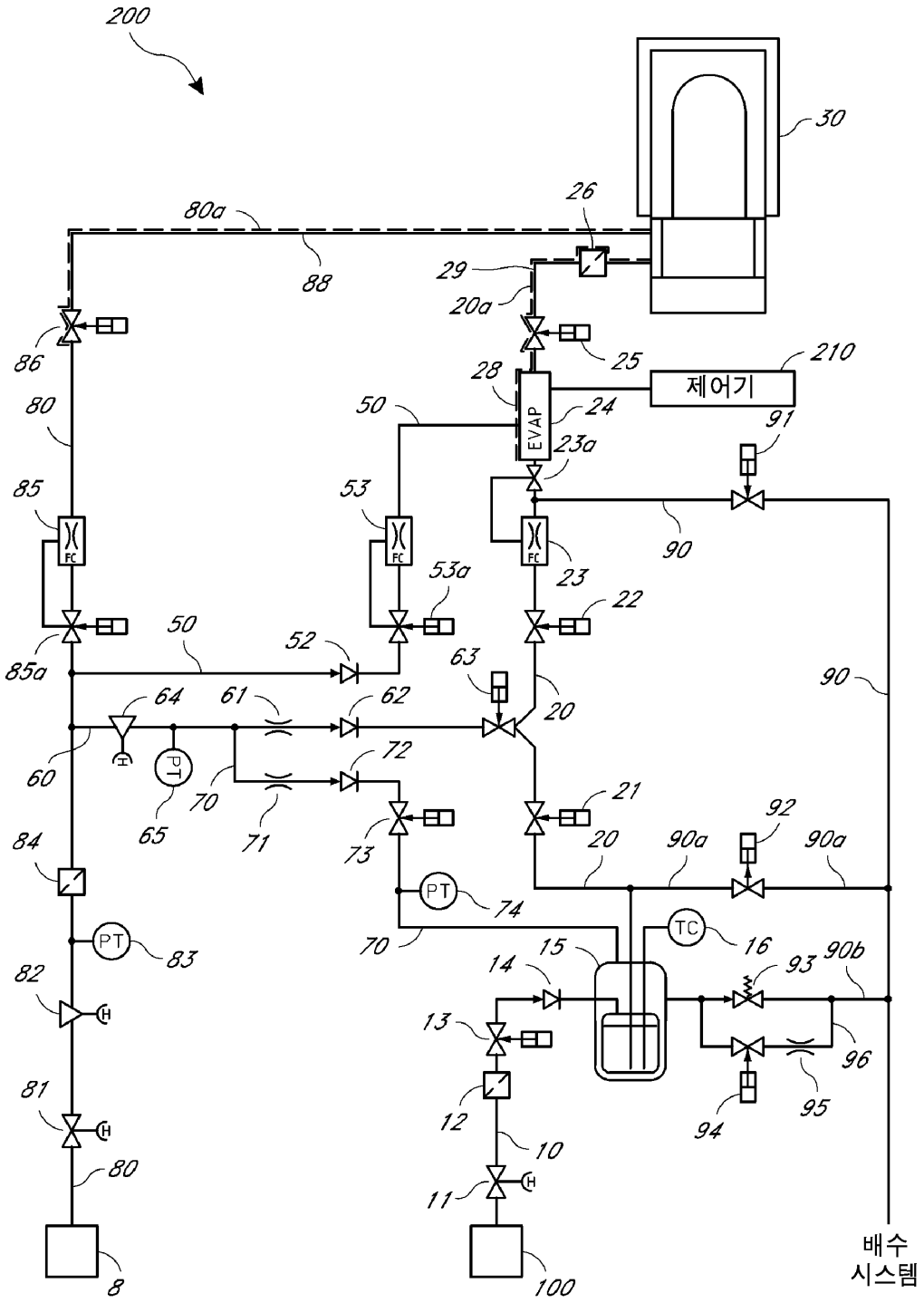
[0041] 일부 실시예들에서, 증발기를 통한 캐리어 가스 흐름에 더해, 처리 챔버를 통한 추가적인 질소 흐름이 0.01 내지 1 slm의 유량(flow rate)으로 인가될 수 있다.

[0042] 본 명세서에 개시된 방법들 및 시스템들에 대해 다양한 변형들이 이루어질 수 있음을 인식할 수 있을 것이다. 예를 들어, 본 명세서에 개시된 시스템 및 방법들은 큐어링 외의 다른 공정들을 위해 H_2O_2 함유 산화 분위기를 제공하도록 적용될 수 있다.

[0043] 따라서, 본 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 상술된 공정들 및 구조들에 대해 다양한 생략들, 부가들 및 변형들이 이루어질 수 있음을 인식할 수 있을 것이다. 본 실시예들의 구체적인 특징들 및 양상들의 다양한 결합들 또는 서브-결합들이 이루어질 수 있고, 여전히 본 명세서의 범위 내인 점이 고려된다. 개시된 실시예들의 다양한 특징들 및 양상들은 적절하게 서로 결합될 수 있고, 또는 대체될 수 있다. 이러한 모든 변형들 및 변화들은 첨부된 청구항들에 의해 정의된 바와 같이, 본 발명의 범위 내인 것으로 의도된다.

도면

도면1


200
30
26
80a
88
29
20a
25
210
제어기
28
EVAP
24
23a
50
91
86
80
85
53
FC
23
90
53a
22
85a
50
52
63
90
64
61
62
20
60
72
70
65
71
73
21
92
84
20
90a
90a
PT
74
PT
83
70
TC
16
82
15
14
93
90b
13
96
12
95
94
81
10
11
80
8
100
배수
시스템