

(72) 발명자

루더, 패트리샤, 앤

미국, 미네소타 55330, 엘크 리버, 덴버 스트리트
엔더블류 19374

와그너, 토마스, 제이.

미국, 미네소타 55331, 쇼우드, 메이플 리프 서클
6065

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 표면을 갖는 기관을 수용하는 처리 챔버,
- b) 황산 및/또는 그 건조 중 및 전구체를 포함하는 황산용액 조성물의 소스,
- c) 황산용액 조성물의 소스에 유동가능하게 연결되며 기관 표면으로 황산용액 조성물을 분배하도록 위치되는 황산용액 조성물 분배 오리피스,
- d) 황산용액 조성물의 온도를 수증기에 노출하기 전의 황산용액 조성물의 온도 이상으로 증가시키기에 유효한 양으로 황산용액 조성물을 수증기에 노출하기 위해 수증기를 처리 챔버로 분배하는 수증기 분배기로 구성되며, 수증기에 노출될 때의 황산용액 조성물이 약 5:1 보다 크지 않은 물/황산 물 비를 갖도록 수증기 분배기가 황산용액 조성물로 수증기를 공급하는 것을 특징으로 하는 기관으로부터 물질을 제거하는 장치.

청구항 2

제 1항에 있어서, 수증기 분배기가 열수를 처리 챔버로 도입하는 시스템을 포함하는 것을 특징으로 하는 기관으로부터 물질을 제거하는 장치.

청구항 3

제 1항에 있어서, 수증기 분배기가 처리 챔버의 외측에 위치되는 수증기 발생기를 포함하는 것을 특징으로 하는 기관으로부터 물질을 제거하는 장치.

청구항 4

제 1항에 있어서, 황산용액 조성물 분배 오리피스가 황산용액 조성물을 연속 스트림으로 분배하는 것을 특징으로 하는 기관으로부터 물질을 제거하는 장치.

청구항 5

제 1항에 있어서, 황산용액 조성물 분배 스프레이가 황산용액 조성물을 복수의 불연속 펄스로 분배하는 것을 특징으로 하는 기관으로부터 물질을 제거하는 장치.

청구항 6

제 1항에 있어서, 기관으로부터 물질을 제거하는 장치가 기관을 위치시키며 회전중심을 갖는 회전 턴테이블을 포함하며, 황산용액 조성물이 회전 턴테이블의 회전중심의 수직선으로부터 벗어난 각도로 황산용액 조성물을 분배하도록 위치되는 스프레이 기둥으로부터 분배되는 것을 특징으로 하는 기관으로부터 물질을 제거하는 장치.

청구항 7

제 1항에 있어서, 기관으로부터 물질을 제거하는 장치가 기관을 위치시키며 회전중심을 갖는 회전 턴테이블을 포함하며, 황산용액 조성물이 소사운동으로 회전 턴테이블의 회전 중심에 대해 여러 각도로 황산용액 조성물을 스프레이하도록 위치되는 가동 스프레이 기둥으로부터 분배되는 것을 특징으로 하는 기관으로부터 물질을 제거하는 장치.

청구항 8

제 1항에 있어서, 황산용액 조성물 분배 오리피스가 분무화된 스프레이로 황산용액 조성물을 분배하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 기관으로부터 물질을 제거하는 장치.

청구항 9

- a) 아래와 같은 오리피스들을 갖는 노즐을 제공하는 단계,
- i) 액체 스트림을 분출하기에 충분한 압력으로 액체의 소스로부터 액체를 공급받는 제 1 오리피스,

ii) 제 1 기체 소스로부터 기체를 공급받는 제 1 기체 오리피스로서, 기체는 액체 스트림을 적어도 부분적으로 편향시키기도록 제 1 기체 오리피스의 기체 스트림을 분출하기 위해 조절된 압력으로 공급되는 제 1 기체 오리피스,

iii) 제 2 기체 소스로부터 기체를 공급받는 제 2 기체 오리피스로서, 기체는 액체 스트림을 적어도 부분적으로 편향시키기도록 제 2 기체 오리피스의 기체 스트림을 분출하기 위해 조절된 압력으로 공급되는 제 2 기체 오리피스,

b) 중앙 오리피스의 액체 스트림에 방향성을 부여하기 위해 제 1 기체 오리피스와 제 2 기체 오리피스 중 적어도 하나의 기체 스트림의 유동을 변경시킴으로써 노즐로부터 나오는 액체의 스프레이 방향을 조절하는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 3 오리피스 노즐로부터 나오는 액체 스프레이의 방향을 변화시키는 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 노즐의 액체 스프레이 방향이 제 1 기체 오리피스와 제 2 기체 오리피스로부터 나오는 기체 유동을 조절함으로써 처리 공정 중에 변화되는 것을 특징으로 하는 3 오리피스 노즐로부터 나오는 액체 스프레이의 방향을 변화시키는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 출원은 "유기물질 제거 공정"이란 명칭으로 2005년 11월 23일 출원된 가명세서 출원 제60/739,727호의 이익을 향유하며, 상기 출원은 그 전체로 여기에 참조된다.

<2> 본 발명은 기관으로부터의 물질 제거방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 황산과 수증기를 사용하여 기관으로부터 물질, 바람직하게는 감광제 물질을 제거하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

<3> 전자분야에서의 기술진보로 활성성분의 실장밀도(packing density) 증가에 따라 실리콘과 같은 기관에 집적회로를 형성할 수 있게 되었다. 회로의 형성은 순차적인 도포, 가공 및 기관으로부터의 여러 성분의 선택적인 제거에 의해 진행된다. 기관으로부터 여러 종류의 성분들을 제거하는 다양한 조성물들이 반도체 웨이퍼 기술분야에서 개발되어 왔다. 예를 들면, 약 1:1:5의 부피 비(또는 다소 높은 희석 비율)를 갖는 NH_4OH (29wt%)/ H_2O_2 (30wt%)/물 혼합물을 포함하며 흔히 SC-1으로 불리는 조성물이 소수성 실리콘 표면을 재산화시키거나 입자를 제거하기 위해 통상적으로 사용된다. 유사하게, 약 1:1:5의 부피 비(또는 다소 높은 희석 비율)를 갖는 HCl (37wt%)/ H_2O_2 (30wt%)/물 혼합물을 포함하며 흔히 SC-2로 불리는 조성물이 금속을 제거하기 위해 통상적으로 사용된다. 약 2:1 내지 20:1의 부피 비를 갖는 H_2SO_4 (98wt%)/ H_2O_2 (30wt%)를 포함하며 흔히 피라냐(Piranha)로 불리는 부가적인 조성물이 유기 오염물질 또는 일부 금속 층을 제거하는데 통상적으로 사용된다.

<4> 감광제 물질은 순차적인 층들을 형성하기 위해 많은 회로 제조공정에서 사용되고 있다. 제조공정 단계에서, 이들 감광제 물질들은 기관에 형성된 구조물들을 포함하여 기관에 실질적인 손상을 주지않고 제거되는 것이 바람직하다. 감광제는 종래 엔-메틸-피롤리돈(n-methyl-pyrrolidone)("NMP"), 글리콜 에테르, 아민 또는 디메틸 술폭시화물(dimethyl sulfoxide)("DMSO")과 같은 유기용매를 사용하여 제거되었다. 또는, 황산 및 과산화 수소와 같은 화학적 식각제(etching agent)로 고온에서의 화학적 제거를 이용하거나 감광제 플라즈마 애싱(plasma ashing)으로 알려진 건식 반응성 제거를 이용하여 제거되었다. 미국특허 제5,785,875호는 수화 산(hydrous acid) 내에 웨이퍼들을 완전 침적하고 가열된 용매 증기를 주입하면서 챔버로부터 식각제를 배출하는 습식 산성 식각에 의해 감광제를 제거하는 방법을 개시하고 있다. 용매로는, 예를 들면, 아세톤, 알콜 또는 다른 용제가 있으나 바람직하게는 이소프로필 알콜을 포함하며, 약 50 °C와 약 100 °C 사이의 범위로 가열된다. 감광제를 제거하기 위해 종래 사용된 습식 화학공정은 과산화 수소(피라냐 또는 "황산-페록사이드 혼합(Sulfuric-Peroxide Mix) 또는 SPM) 또는 오존(황산-오존 혼합 또는 "SOM")과 결합된 진한 황산을 사용한다. 또는, DI 수(水)에 용해된 오존을 사용하거나 고온에서 오존 가스와 수증기를 혼합함으로써 일정 조건하에서 제거될 수 있다.

<5> 반도체 웨이퍼와 같은 기관으로부터 물질, 특히 유기물질, 보다 상세하게는 감광제를 제거하는 처리를 위한 또

다른 기술 및 조성물을 개발하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

- <6> 침적 욕 환경, 심지어 고온에서 감광제 피복 기관에 황산 및/또는 건조용 황산 중 및 전구체(예를 들면, 삼산화 황(SO_3), 티오 황산($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 페록소 황산(H_2SO_5), 페록소 이황산($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 플루오르 황산(HSO_3F), 및 클로로 황산(HSO_3Cl))를 적용하는 것은 질게 처리된 감광제를 제거하는데 효과적이지 않다는 것이 밝혀졌다. 그러나 놀랍 게도 황산 및 건조용 황산 중 및 전구체들은, 물 비로 약 5:1 이하의 물/황산을 갖는 황산용액 조성물이 수증기 에 노출되기 전의 황산용액 조성물의 온도 이상으로 황산용액 조성물을 증가시키는데 유효한 양으로 수증기에 노출될 때, 기관 표면으로부터 물질, 특히 유기물질, 보다 상세하게는 감광제 물질을 제거하는데 효과적이라는 것이 밝혀졌다. 본 발명의 일 실시예에서, 황산용액 조성물은 황산용액 조성물의 온도를 (i)수증기에 노출 전의 황산용액 조성물의 온도 및 (ii)수증기의 온도 이상으로 증가시키는데 유효한 양으로 수증기에 노출된다. 바람 직한 실시예에서, 물 비로 약 5:1 이하의 물/황산을 갖는 황산용액 조성물은 황산용액 조성물의 온도를 (i)수증 기에 노출 전의 황산용액 조성물의 기관상의(on-substrate) 온도 및 (ii)수증기의 온도 이상으로 증가시키는데 유효한 양으로 수증기에 노출된다. 본 방법은 심지어 감광제가 기관상에 건조되었을(baked) 때 또는 감광제가 특정 공정조건하에서 질게 이온주입되었을 때에도 특히 감광제 물질의 제거 시에 중요하다.
- <7> 간략화를 위해, 여기서 말하는 황산용액 조성물은 황산 및/또는 건조용 황산 중(desiccating sulfuric acid species) 및 전구체를 포함하는 것으로 이해되어야 하며, 이들 용액 조성물에 포함된 황산과 관련한 논의는 마 찬가지로 황산 및/또는 건조용 황산 중 및 전구체를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다. 건조용 황산 중 및 황산의 전구체의 예로는 삼산화 황(SO_3), 티오 황산($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 페록소 황산(H_2SO_5), 페록소 이황산($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 플루 오르 황산(HSO_3F), 및 클로로 황산(HSO_3Cl)을 포함한다. 본 발명의 실시예에서, 건조용 황산 중은 산화제를 갖는 황산의 복합체이다.
- <8> 여기에 기술된 바와 같은 기관으로부터 물질, 바람직하게는 유기물질, 보다 바람직하게는 감광제를 제거하는 방 법에 있어서, 표면에 이 물질을 갖는 기관이 처리챔버에 위치된다. 황산용액 조성물이 기관 표면을 실질적으로 균일하게 피복하기에 유효한 양과 방법으로 기관에 분배된다. 본 발명의 목적을 위해, 건조용 황산 중 및 전구 체를 포함하는 조성물에 대한 물/황산 물 비는 건조용 황산 중 또는 전구체의 물 수에 대한 물의 최종 혼합물 내의 물 비에 기초하여 계산된다.
- <9> 본 발명의 일 실시예에서, 물 비로 약 5:1 이하의 물/황산을 갖는 황산용액 조성물을 기관 표면에 가할 때, 이 조성물이 표면을 실질적으로 균일하게 피복하게 되는 표면을 제공하도록 기관은 전처리 액으로 전처리 된다. 본 발명의 목적을 위해, 황산용액 조성물이 표면을 완전히 피복하기 위해 표면에 가해질 때, 실질적으로 황산용액 조성물의 방울 형성(beading up)이 관찰되지 않을 경우(즉, 표면에 액의 불연속 부분이 없는 경우)에, 황산용액 조성물이 기관을 실질적으로 균일하게 피복한 것으로 판단된다. 일 실시예에서 전처리 조성물은, 기관의 표면특 성을 개질하여서 물 비로 약 5:1 이하의 물/황산을 갖는 황산용액 조성물을 뒤이어(즉 연속하여) 가하는 경우 기관을 실질적으로 균일하게 피복하도록, 물 비로 약 5:1 이하의 물/황산을 갖는 충분한 황산용액 조성물을 가 하는 것을 포함한다. 선택에 따라서, 기관의 표면특성을 원하는 바대로 개질하도록 작용하는 계면활성제 또는 용제와 같은 다른 표면 개질 성분이 전처리 액으로 사용될 수 있다.
- <10> 본 발명의 또 다른 면으로, 물/황산을 갖는 황산용액 조성물이 물 비로 약 3:1 이하 또는 약 2:1 이하인 경우에 기관표면으로부터의 물질제거 효과 및 효율이 특히 증가하는 것으로 밝혀졌다. 본 발명의 바람직한 실시예에서, 기관표면으로부터의 물질제거 효과 및 효율은 물/황산을 갖는 황산용액 조성물이 물 비로 약 1:2 이하인 경우에 특히 향상되는 것으로 밝혀졌다. 본 발명의 일 실시예에서, 황산용액 조성물은 물을 포함하지 않는다. 그러나, 원료 물질의 입수를 용이하게 하기 위하여, 본 발명의 실시예는 황산용액 조성물이 통상적으로 원료 물질에 존 재하는 정도의 물을 포함하는 것을 고려한다. 본 발명의 또 다른 실시예에서, 황산용액 조성물은 약 1:2 내지 약 1:4의 물/황산 물 비를 갖는다.
- <11> 달리 표현하면, 황산용액은 바람직하게는 약 50 부피%, 보다 바람직하게는 약 80 부피%, 가장 바람직하게는 약 90 부피% 이상의 농도를 갖는다. 본 발명의 목적을 위해, 황산의 부피 비로 말할 때, 황산의 양은 98 질량% 황 산 원액에 기초하여 계산된다. 이렇게 하여, 부피로 50%의 황산을 포함하는 황산/물 조성물은 98 질량% 황산의 50 부피%와 물 50 부피%를 포함한다.
- <12> 기관은 황산용액 조성물의 분배 전, 중에 또는 후에 적어도 약 90℃의 온도로 가열되는 것이 바람직하다. 황산

용액 조성물은 기관표면의 황산용액 조성물의 온도를 수증기에 노출되기 전의 황산용액 조성물의 온도 이상으로 증가시키는데 유효한 양으로 수증기에 노출된다. 본 발명의 일 실시예에서, 황산용액 조성물은 기관상의 황산용액 조성물의 온도를 (i)수증기에 노출 전의 황산용액 조성물의 기관상의 온도 및 (ii)수증기의 온도 이상으로 증가시키는데 유효한 양으로 수증기에 노출된다. 상기 처리단계들의 후 또는 사이에 기관을 세정하는 것이 바람직하다.

<13> 기관에 가할 때 또는 그 전의 황산용액 조성물에 존재하는 물의 양은 바람직하지 않은 물질제거의 유효성에 중요한 것으로 밝혀졌다. 특히, 초기에 너무 많은 물을 포함하는 황산용액 조성물은 수증기에 노출될 때 감광제를 제거하는 능력이 감소하는 것으로 밝혀졌다. 이론에 속박되지 않는다면, 이들 물은 황산용액 조성물은 수증기에 노출되기 전의 황산용액 조성물의 온도 이상으로 황산용액 조성물의 온도를 증가시키는데 유효한 양에서 수증기를 덜 포집하거나, 조성물의 화학적 활성도가 물에 의해 감소하거나, 또는 양자 모두인 것으로 여겨진다.

<14> 기관이 물의 끓는점 이하의 공정온도에(특히 약 20~60 °C의 온도범위에) 있는 실시예에서, 황산용액 조성물의 온도는 수증기의 첨가시 실질적으로 증가한다. 놀랍게도, 기관 및/또는 황산용액 조성물이 고온(예를 들면, 약 90 °C 이상), 특히 100 °C 에 또는 그 이상에 있을 때조차도 수증기는 황산용액 조성물에 의해 포집되는 것으로 밝혀졌다. 이론에 속박되지 않는다면, 황산용액은 건조효과를 가져서 수증기의 물이 황산용액 조성물에 응축되도록 함으로써 대략 수증기에 저장된 기화열에 상당하는 에너지를 방출토록 하는 것으로 여겨진다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<15> 이하에서는 첨부도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.

<16> 본 발명의 목적상, 수증기는 가스상태의 물로서 정의되며 흔히 "안개"로 불리는 작은 물방울과는 구별된다. 안개는 작은 방울 형태로 농축된 물이므로, 안개가 표면에 응축될 때 기화열에 상당하는 가열효과가 없다. 본 발명의 목적상, 증기는 압력에 따라 물의 끓는 점, 예를 들면 압력이 1기압이면 100 °C, 이상에 있는 기화된 물이다. 증기가 물의 끓는 점보다 훨씬 높은 온도로 제공되면, 이는 초가열된 증기로 불린다. 선택에 따라 수증기는 오존과 같은 용해된 가스 또는 질소와 같은 불활성 가스와 같이 물 이외의 성분을 포함하는 조성물로부터 제공될 수 있다. 수증기는 임의의 방식으로 원액 또는 조성물로, 100 °C로 또는 그 이상 또는 이하로, 및 1기압으로 또는 그 이상 또는 이하의 압력이나 부분압으로 황산조성물에 공급될 수 있다. 본 발명의 방법은, 미네소타주 차스카 소재의 FSI International, Inc로부터 구매할 수 있는 MERCURY[®] 또는 ZETA[®] 스프레이 공정기 또는 상기 회사로부터 구매할 수 있는 Magellan[®] 시스템과 같은 스프레이 공정장치에서 처리될 때의 웨이퍼 배치의 경우처럼, 복수의 웨이퍼-같은 물체를 처리하기 위해 사용될 수 있다. 또한 본 발명은 웨이퍼들이 이동 또는 고정되어 단일 웨이퍼 공정처리에 또는 웨이퍼들이 실질적으로 고정되어 있는 배치 처리에도 사용될 수 있다.

<17> 첨부도면에서 동일한 참조번호는 동일한 부분을 나타낸다.

<18> 도 1은 20 °C H₂SO₄(98wt%)가 20 °C 물 또는 20 °C H₂O₂(30wt%)와 비이커에서 급속히 혼합될 때 얻어지는 온도를 보여준다. 약 100%와 57% 사이의 H₂SO₄ 부피분율인 영역 A에서, H₂SO₄/물 혼합물은 물의 양이 증가할수록 온도가 증가한다. 약 56%와 36% 사이 분율인 영역 B에서, H₂SO₄/물 혼합물은 물의 양이 증가할수록 온도가 약간 감소한다. 약 35%와 10% 사이 분율인 영역 C에서, 혼합물의 온도는 물의 양이 증가할수록 급격히 감소한다. H₂O₂가 H₂SO₄ 과 혼합될 때의 온도 프로파일은 동일한 경향을 따르나 최대온도가 약간 낮다. 약 43부피% H₂O₂ 와 57% H₂SO₄ 의 H₂SO₄/물 혼합물에 대해서 약 110°C(최종온도 130°C)의 최대온도가 얻어진다. 또한 물 : H₂SO₄ 혼합물의 H₂SO₄ 에 대한 H₂O 의 몰비는 상부 축에 도시되어 있다. 영역 A와 영역 B 사이의 경계는 약 2:1의 물:H₂SO₄이며 B와 C 사이의 경계는 약 5:1이다.

<19> 도 2는 도 1의 물이 부가된 곡선으로부터 얻어진 것이다. 이것은 용액 내 H₂SO₄ 분율의 함수로서 물의 퍼센트 증가에 따른 온도증가를 보여준다. 100%에서 37%까지의 H₂SO₄분율에서 dT/dWater의 거의 선형적 증가를 보여준다. 이론에 속박되지 않는다면, 용액의 온도증가(혼합열)는 물분자가 각 황산분자 둘레에 배열될 때의 수화열에 의한 것이라고 생각된다. 본 발명에서, 물과 황산분자 사이의 강한 인력은, 황산조성물이 물의 끓는 점 이상에 있을 때조차도, 대기의 수증기를 황산조성물로 끌어당기는 건조작용(desiccant action)을 유도한다. 약 55부피% 황산에서, 수화열은 부가된 물의 열부하(thermal load)에 의해 균형이 맞춰지며 부가적으로 부가된 물은 혼합물에 대해 냉각효과를 갖는다. 약 37부피% H₂SO₄에서, H₂SO₄의 수화는 종료되는 것으로 나타난다. 도 1과

도 2의 상부 x축에는 용액의 물:H₂SO₄의 물비를 보여준다. 수화는 H₂SO₄ 1몰에 대해 약 5몰의 물이 존재할 때 종료되는 것으로 나타난다.

- <20> 도 1과 달리, 본 발명은 조성물로의 수증기 응축에 의해 물을 황산 조성물에 첨가한다. 이는 황산과 물의 혼합 열뿐만 아니라 물이 황산 조성물에 응축될 때 회수되는 물의 기화열에 의해 조성물을 가열하는 결과가 된다. 액상의 물을 황산에 첨가하는 경우에 비해, 수증기의 기화열에 의한 열적 기여도는 주어진 양의 회석에 대해서 더 큰 온도증가를 허용한다.
- <21> 도 3A와 3B는 본 발명의 공정을 실행하는데 유용한 장비의 일 예를 보여준다. 도 3A는 화학물질의 혼합 매니폴드(90), 순환 탱크(50) 및 공정 보울(bowl)(12)을 포함하는 주요 시스템 성분을 보여주는 배치 스프레이 공정기(10)의 개략도이다. 공정기(10)는 미네소타주 차스카 소재의 FSI International, Inc로부터 구매할 수 있는 MERCURY[®] 또는 ZETA[®] 스프레이 공정기에 포함된 바와 같은 스프레이 공정장치의 개략도이다. 공정기(10)는 일반적으로 공정 챔버(16)를 형성하는 보울(12)과 뚜껑(14)을 포함한다. 웨이퍼와 같은 물체(18)가 캐리어(20)(예를 들면, TEFLON[®] 카세트)에 위치되며, 캐리어는 턴테이블 기둥(미도시)에 의해 회전하는 턴테이블(22) 상에 유지된다. 턴테이블(22)은 모터-피동 축(24)에 연결된다. 물 또는 질소가 공급라인(들)(32)로부터 공급되며 턴테이블 기둥(미도시)을 통해 공정 챔버(16) 내로 분배된다. 하나 이상의 화학약품들이 또한 공급라인(들)(34)로부터 공급되며 웨이퍼(18) 직상으로의 및/또는 중앙 스프레이 기둥(36)을 통해 턴테이블(22) 직상으로의 또는 라인(들)(38)을 경유하여 측 스프레이 기둥(40)을 통해 웨이퍼 위의 공정 챔버(16) 내로 분배된다.
- <22> 예를 들면, 공급 라인(34)은 화학물질의 순환 시스템(49)에 유체유동가능하게 연결된다. 이 순환 시스템은 화학물질의 공급라인(67,68)을 포함할 수 있다. 화학물질의 공급라인(67)은 필터(64,66), 펌프(62)를 포함할 수 있으며, 순환공급 탱크(50)에 유체유동가능하게 연결된다. 이 공급 탱크에는 순환 드레인(54)으로부터의 공정 화학약품 및 새로운 화학약품 보충물(chemical makeup)(52)이 공급된다. 질소 블랭킷(56)이 탱크(50)의 상부공간에 사용될 수 있다. 탱크(50) 내 공정 화학물질의 온도를 제어하기 위해 탱크(50)는 가열 코일(58), 냉각 코일(60) 및 온도 프로브(41)가 포함될 수 있다. 화학물질 공급 라인(68)은, 예를 들면, 질소 및 DI 세정수를 공급할 수 있다. 공정 챔버(16)로 화학물질의 공급 후에, 미사용 화학물질은 드레인(70)으로 들어가서 드레인 매니폴드(71)로 유입될 수 있다. 화학물질은 드레인 매니폴드로부터 순환 드레인(54), 배출관(72), DI 드레인(74), 보조부(76,78,80, 및 82)와 같은 여러 출구로 공급된다.
- <23> 공급 라인(34) 역시 새로운 화학물질의 혼합 매니폴드(90)에 유체유동가능하게 연결된다. 이 매니폴드에서, 라인(91-94)으로부터의 새로운 화학물질의 제어된 유동이 혼합되어 소정의 혼합물(blend)을 형성하고 라인(98,34)을 경유하여 중앙 스프레이 기둥(36) 또는 라인(98,38)을 경유하여 측 스프레이 기둥(40)으로 보내진다. 선택에 따라서, 화학물질의 혼합물은 라인(98)의 인-라인 적외선 히터(히터는 미도시)에 의해 가열될 수 있다. 또는, 하나 이상의 공급 화학물질이 하나 이상의 라인(91-94)에 위치한 적외선 히터에 의해 가열될 수 있다.
- <24> 공정기(10)의 구성 및 사용은 미국 특허 5,971,368;6,235,641;6,274,506 및 6,648,307호 뿐만 아니라 Benson 등이 회전 유니온, 유체 공급 시스템 및 관련 방법이라는 명칭으로 2004년 3월 12일 출원되어 출원계속중인 미국특허출원 10/799,250호에 더욱 자세히 기재되어 있으며, 이 계속중인 출원은 그 전 내용이 참조로 여기에 포함되어 진다.
- <25> 도 3B는 본 발명에 따라서 공정기(10)를 사용하는 작업모드의 일 예를 보여준다. 황산용액 조성물(42)은 중앙 스프레이 기둥(36) 및/또는 측 스프레이 기둥(40)(미도시)으로부터 유기물질로 피복된 기판을 실질적으로 균일하게 코팅하기에 유효한 양으로 기판 위에 분배된다. 이 실질적으로 균일한 코팅은, 예를 들면, 동일한 장치를 사용하여, 약 5:1 이하의 물/황산 물비를 갖는 황산용액 조성물이 표면에 가해질 때 표면에 실질적으로 균일하게 코팅되는 표면을 제공하도록 예비처리 액체로 예비처리됨으로써 용이하게 얻어질 수 있다. 언급한 바와 같이, 예비처리 조성물은, 예를 들면, 약 5:1 이하의 물/황산 물비를 갖는 후속(또는 계속되는) 황산용액 조성물을 가하여 기판을 실질적으로 균일하게 코팅하도록 기판의 표면특성을 개질시키기 위해 사전에 가하는 황산용액 조성물일 수 있다. 선택에 따라서, 기판 표면특성을 원하는 바대로 개질하도록 작용하는 용제 또는 계면활성제와 같은 다른 표면 개질 성분이 예비처리 액체로 사용될 수 있다. 부가적인 성분들이 예비처리 용액의 화학적 변형을 제공하도록 첨가될 수 있다. 예를 들면, 소량의 산이 예비처리 수용액에 첨가될 수 있다.
- <26> 황산용액 조성물(42)이 분배된 후(또는 분배되는 동안, 또는 분배 전에), 열수(熱水)(44)가 턴테이블(22)로 분배된다. 열수(44) 일부의 기화는 챔버 분위기의 수증기 양(습도)을 증가시킨다. 웨이퍼(18)는 제거될 유기물질로 피복되어 있다. 바람직한 실시예에서, 유기물질은 감광제 물질이다. 제거하기 힘든 유기물질은 이전의 웨이

퍼 공정단계 중에 열에 노출됨으로써 구워진(baked) 감광제를 포함한다. 특히 제거하기 힘든 유기물질은 이전의 공정단계 중에 심하게 이온주입된 감광제이다. 본 발명의 방법은 심하게 이온주입된 감광제 물질의 제거에 특히 그리고 놀랍도록 유효하다.

<27> 황산용액 조성물(42)은 약 5:1 이하의 물/황산 물비를 갖는다. 이처럼, 황산용액 조성물은 물의 양에 의해 제한된다. 일 실시예에서, 황산용액 조성물은, 여기서 보다 상세히 논의된 바와 같이, 황산으로 후속으로 첨가된 수증기의 조정에 실질적으로 간섭하지 않는 용제를 포함할 수 있다. 바람직한 이러한 용제는, 불소계 액체와 같이, 처리될 기판(예를 들면, 웨이퍼)에 대해 불활성이다. 이러한 불활성 용제의 일 예는 미네소타주의 세인트 폴에 있는 3M으로부터 구매할 수 있는 Fluorinert[®] 용제를 포함할 수 있다. 상기 물비는 물/황산 물비를 말하는 것이며 용제/황산 물비를 말하는 것은 아니다. 이는 황산으로 후속으로 첨가된 수증기의 조정에 실질적으로 간섭하지 않는 용제는 본 발명 실시예의 이 비에 포함되는 인자가 아님을 강조한다.

<28> *보다 바람직하게, 황산용액 조성물은 고도로 농축된다. 바람직하게, 황산용액 조성물은 적어도 약 80부피%, 보다 바람직하게는 적어도 약 90부피%, 가장 바람직하게는 적어도 약 94부피%의 황산용액 조성물로 분배된다. 도 1 및 2에 도시된 바와 같이, 고농도 H₂SO₄은 H₂SO₄ 조성물 내로 응축된 단위 수증기당 가장 큰 온도증가로 이어진다.

<29> 본 발명의 일 실시예에서, 황산용액 조성물(42)은 과산화 수소를 포함한다. 과산화 수소는 유기 종을 CO₂와 물로 분해하는데 도움을 주는 산화제 역할을 한다. 편리하게, 과산화 수소는 약 5:1 이하의 물/황산 물비를 갖는 황산용액 조성물을 제공하도록 농축된 황산으로 혼합된 물을 포함하는 용액에 제공된다. 유리하게, 물을 포함하는 과산화 수소 용액으로 농축 황산을 혼합시키면, 발열반응에 의해 열을 발생시켜서 과산화 수소를 포함하는 황산용액 조성물은 조성물을 가열하기 위한 열원으로부터의 에너지를 적게 사용하면서 상승된 온도로 제공될 수 있다. 통상적으로 이 발열반응은 조성물에 대한 상당한 열원이 된다. 그러나, 본 발명에서 황산 조성물과 수증기 사이의 반응은 원하는 열을 제공하며, 수계(water-based) 과산화 수소의 과도한 첨가는 황산-증기 반응을 억제할 수 있다. 따라서, 여기서 언급된 바와 같이, 농축 황산 조성물에서의 수증기 효과를 안다면, 당업자는 유기물을 산화시키기에 충분한 반응체를 공급하면서 동시에 H₂SO₄ - 수증기 반응에 의해 발생된 열을 최적화하도록 H₂O₂ 농도를 조정할 수 있을 것이다.

<30> 본 발명에서, 산화제는 황산용액 조성물의 분배 전, 동안 또는 후에 처리 챔버 내로 도입될 수 있다. 예를 들면, 과산화 수소는 처리 챔버 내로 황산용액 조성물의 도입 전에 또는 황산용액 조성물의 분배 중에 또는 분배 후에 황산용액 조성물과 혼합될 수 있다. 농축 황산용액과 과산화 수소의 혼합은 정지 혼합기 또는 동적 혼합 기술을 사용하여 달성될 수 있으며, 또는 단지 하나의 용액을 다른 용액과 접촉시켜서 확산에 의해 혼합이 일어날 수도 있다. 오존과 같은 다른 성분이 유사하게 황산용액 조성물에 포함될 수 있다. 오존과 같은 무수 산화제는 황산 조성물을 희석시키지 않기 때문에 과산화 수소보다 좋을 수 있다. 예를 들면, 과산화 수소 이외의 산화제가 황산-수증기 공정에 사용될 수 있다. 예를 들면, 오존, 질산, 크로메이트 이온(Cr⁺⁶) 또는 세륨 이온(Ce⁺⁴)이 여기서 설명된 바와 같은 공정에 도입될 수 있다. 특히 이들 종들이 무수형태로 황산에 첨가되어서 황산이 상대적으로 희석된 채로 유지될 수 있다. 또한 다른 산화제들이 사용될 수 있다.

<31> 바람직하게, 황산용액 조성물은 적어도 약 90℃, 보다 바람직하게는 약 90℃에서 약 150℃의 온도로 분배된다. 다른 실시예에서, 황산용액 조성물은 약 95℃에서 약 120℃ 온도에서 분배된다. 다른 실시예에서, 황산용액 조성물은 수증기에 노출 전 약 130℃, 보다 바람직하게는 약 130℃에서 약 200℃의 온도에서 분배된다. 황산용액 조성물(42)의 도입은 황산 화합물질로 웨이퍼 표면을 적신다. 바람직하게, 황산용액 조성물(42)은 웨이퍼(18)에 코팅된 유기물질을 제거하기에 충분한 황산 기능성(functionality)을 제공하는 양으로 웨이퍼에 가해진다. 바람직하게, 황산용액 조성물은 적어도 약 5 마이크론, 보다 바람직하게는 적어도 약 10 마이크론의 두께로 유기물질 피복 기판에 분배된다. 본 발명의 일 실시예에서, 황산용액 조성물은 약 10 마이크론에서 약 140 마이크론, 보다 바람직하게는 약 10 마이크론에서 약 60 마이크론의 두께로 유기물질 피복 기판에 분배된다.

<32> 일 실시예에서, 웨이퍼(18)는 약 20℃에서 약 60℃의 온도와 같이 물의 끓는 점 이하의 온도에서 제공된다. 웨이퍼(18)는 바람직하게 황산용액 조성물의 분배 전, 동안 또는 후에 적어도 약 90℃의 온도로 가열된다. 보다 바람직하게, 웨이퍼(18)는 약 90℃에서 약 150℃의 온도로 가열된다. 다른 실시예에서, 웨이퍼는 약 95℃에서 약 120℃의 온도로 가열된다. 이러한 가열은, 예를 들면, 방사열을 이용한 챔버의 가열, 웨이퍼로의 뜨거운 물이나 다른 용액의 도입 및 농축 황산용액 조성물을 가하기 전에 가열된 용액의 실질적인 제거, 챔버로의 가열기

체 도입 등에 의해 실행될 수 있다. 용액이 웨이퍼와 직접 접촉하여 웨이퍼를 가열하도록 사용된다면, 충분한 양의 용액이 농축된 황산용액 조성물의 도입 전에 웨이퍼로부터 제거되어서 농축된 황산용액 조성물이 수증기에 노출되기 전에 황산용액 조성물이 원하는 수준의 황산농도를 유지토록 하여야 한다.

- <33> 본 발명의 일 실시예에서, 웨이퍼는 하나 이상의 웨이퍼를 가열된 액체 욕으로 침하시키고, 신속하게 욕의 내용물을 배출시키고(예를 들면, "퀵덤프(quickdump)공정) 그리고 후술하는 바와 같은 나머지 처리단계를 실행함으로써 예열될 수 있다. 예를 들면, 욕의 용액은 DI 수, 황산을 포함하는 DI 수, 황산/과산화 수소 혼합물, (플루오로카본 과 같은)불활성 유체, 황산/오존 혼합물 등일 수 있다. 이 실시예는 웨이퍼를 보다 효율적으로 가열함으로써 처리공정의 수율을 증가시키는 상당한 장점을 제공한다. 본 실시예를 채용하기 위해 사용될 수 있는 특히 적당한 공정시스템의 일예는 미네소타주 차스카 소재의 FSI International, Inc로부터 구매할 수 있는 Magellan[®] 시스템이다.
- <34> 수증기는 임의의 적당한 방법으로 챔버로 도입된다. 도 3B에 도시된 바와 같이, 가열된 DI 수(44)가 중앙 스프레이 기둥(36)의 하부(46)로부터 회전하는 턴테이블(22)로 뿌려진다. 이 "뿌림(splashdown)" 과정에서 수증기가 발생된다. 또는, 처리 챔버 내에서 물을 가열 및/또는 교반과 같은 다른 적당한 수증기 발생기술에 의해 처리 챔버 내부에 수증기를 발생시킬 수 있다.
- <35> 또 다른 방법으로, 처리 챔버 외부에서 수증기를 발생시키고 이를 처리 챔버 내로 도입할 수 있다. 예를 들면, 외부에서 생성된 수증기는 가스 또는 혼합가스의 성분으로 챔버로 공급될 수 있다. 일 실시예로, 물(바람직하게는 열수) 기둥을 통해 가스(예를 들면 N₂) 기포를 통과시킴으로써 수증기를 발생시킬 수 있다. 또 다른 실시예로, 가스를 소정의 물 표면 위로 통과시킨다. 또 다른 실시예로, 화학공학에서 흔히 사용되는 바와 같은 용수 충전탑(irrigated packed column)을 통해 가스를 통과시킬 수 있다. 또 다른 실시예로, 물을 끓임으로써 실질적으로 순수한 수증기를 발생시킬 수 있다. 이들 다양한 방법을 통해 얻어진 가스 생성물은 더욱 가열될 수 있다. 또한 다른 실시예들도 가능하다.
- <36> 바람직하게, 수증기는 약 70℃에서 약 150℃의 수증기 온도에서 웨이퍼에 노출되도록 도입된다. 보다 바람직하게, 수증기는 약 80℃에서 약 110℃의 수증기 온도에서 웨이퍼에 노출되도록 도입된다. 특히 바람직한 실시예에서, 수증기는 약 85℃에서 약 98℃의 수증기 온도에서 웨이퍼에 노출되도록 도입된다. 이 실시예의 경우, 수증기는 전술한 "뿌림"과정으로 용이하게 발생할 수 있기 때문에 유리하다. 수증기는 기화점에 있지 않기 때문에, 바람직하지 않은 스퍼터링(spattering)의 발생 없이 수증기의 도입제어를 용이하게 달성할 수 있다. 다른 유리한 실시예로, 수증기는 약 100℃의 수증기 온도로 노출되도록 도입된다. 이 실시예는 종래의 스팀 형성장치에 의해 처리 용기 외부 또는 내부에서 스팀을 형성하도록 종래의 조건하에서 물을 끓임으로써 상대적으로 용이하게 실행될 수 있다.
- <37> 또 다른 실시예에서, 수증기는 수증기에 노출되기 전의 황산용액 조성물의 온도보다 높은 온도로 제공된다. 이 실시예는 전술한 바와 같이 수증기의 황산용액 조성물로 응축시 에너지 전달뿐만 아니라 직접적인 열전달에 의해 황산용액 조성물을 직접가열하는 장점을 제공한다. 일 실시예에서, 수증기는 이러한 목적을 위해 약 150℃보다 높은 온도로 제공된다.
- <38> 선택에 따라, 수증기는 원하는 바에 따라 과산화 수소 또는 오존과 같은 다른 성분을 부가적으로 포함할 수 있다.
- <39> 수증기는 수증기에 노출되기 전의 황산용액 조성물의 온도 이상으로, 및 바람직하게는 또한 수증기의 온도 이상으로 황산용액 조성물의 온도를 증가시키는데 유효한 양으로 챔버 내로 도입된다. 본 발명의 일 실시예에서, 황산용액 조성물은 기관표면상의 황산용액 조성물의 온도를 (i)수증기에 노출 전의 황산용액 조성물의 기관상의 온도 및 (ii)수증기의 온도 이상으로 증가시키는데 유효한 양으로 수증기에 노출된다. 놀랍게도, 황산용액 조성물의 온도가 물의 끓는점 근처 또는 그 이상일 때조차도 수증기는 여전히 황산용액 조성물의 온도를 증가시키는 방식으로 황산용액 조성물과 연관되며, 이렇게 하여 황산용액 조성물의 온도증가로 인한 유기물질 제거효과를 증가시킨다.
- <40> 바람직하게, 적어도 약 20℃, 보다 바람직하게는 적어도 약 40℃, 보다 바람직하게는 적어도 약 60℃까지 황산용액 조성물의 온도를 증가시키도록 충분한 황산용액 조성물 및 수증기가 존재하며 혼합된다. 이는 황산용액 조성물이 이 황산용액 조성물의 온도에 가까운 온도를 유지하기 위해 상당한 에너지를 흡수하며 열 싱크로서 역할을 하는 웨이퍼 상에 위치되기 때문에 특히 중요하다. 기관표면상의 황산용액 조성물의 온도는 적당한 측정방법으로 결정될 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 턴테이블(22)상의 웨이퍼 캐리어 회전중에 처리용기 벽에 투사된

(cast) 액의 온도를 측정하기 위해 온도 프로브(41)를 사용하여 적당한 온도 근사치를 얻을 수 있다. 이러한 측정을 실행하기 위해, 온도 프로브는 처리용기 내에 위치될 수 있다. 일 실시예에서, 변색 온도지시 물질이 처리용기에서 얻어지는 최대온도를 지시하기 위해 사용될 수 있다.

<41> 수증기에 대한 황산용액 조성물의 노출은 유기물질로 피복된 기관상에 위치될 때 황산용액 조성물의 온도를 증가시키는데 효과적인 시간에 수행될 수 있다. 일 실시예에서, 수증기는 황산용액 조성물의 분배중에 처리챔버 내로 도입된다. 이 실시예에서, 황산용액 조성물의 온도는 기관과 조성물의 접촉 전에조차도 증가하기 시작할 수 있다는 것이 인식될 것이다. 이 실시예에서, 전술한 바와 같이 수증기에 노출시 황산용액 조성물의 온도증가는 분배시의 황산용액 조성물의 온도와 수증기에 노출 후의 황산용액 조성물의 최대온도 사이의 차이로 취해질 수 있다.

<42> 본 발명의 다른 실시예에서, 황산용액 조성물은 연속적인 스트림이 아니라 복수의 불연속적인 펄스로 제공된다. 이들 펄스는 짧고(예를 들면, 약 3-10초의 길이로), 고속(예를 들면, 약 2-8 lpm의 유속)인 것이 바람직하다. 액체 유동없이 펄스간 약 5 내지 20초의 시간주기가 바람직하다. 펄스화된 액체 유동으로 작업시, 수증기는 펄스 동안에만 도입되도록 선택되어서 본 공정 중에 챔버로부터 유출되는 수증기의 양을 감소시킨다. 마찬가지로, 기관에 있는 동안 황산용액 조성물의 가열을 강화하도록 펄스들 사이에 또는 기관과 조성물의 접촉 전에 황산용액 조성물의 온도증가를 향상시키기 위해 수증기는 선택에 따라서 펄스 동안에 도입될 수 있다.

<43> 또 다른 실시예에서, 황산용액 조성물의 분배는 수증기의 도입 전에 중단된다. 이 실시예에서, 기관에는 상대적으로 정지상태인 황산용액 조성물의 코팅이 제공된다. 선택에 따라서, 기관의 회전은 황산용액 조성물의 분배 동안 및/또는 후에, 그리고 수증기에 대한 황산용액 조성물의 노출 동안 약 20rpm 이하의 속도로 저속화되거나 정지된다. 이 공정은 기관상에 있는 황산용액 조성물 코팅(또는 "풀링(pooling)")의 유지를 향상시키기 위해 실행된다. 이론에 속박되지 않는다면, 황산용액 조성물은 특히 수증기에 대한 황산용액 조성물의 노출 동안 벌크 운동(bulk motion)을 거의 보이지 않기 때문에, 조성물은 기관의 모든 지점에서 상당한 속도로 기관표면의 바람직하지 않은 물질을 용해 및/또는 제거하는 경향이 있다고 여겨진다. 이렇게 향상된 균일성은 수증기에 대한 황산용액 조성물의 균일한 노출에 기인한 것일 수 있다. 부가적으로 또는 다른 방법으로, 바람직하지 않은 물질의 제거(특히, SiO₂의 제거)로 인한 향상된 균일성은 코팅의 모든 지점에서 용해된 바람직하지 않은 물질에 의한 황산용액 조성물의 균일한 포화도에 기인한 것일 수 있다. 황산용액 조성물의 분배는 유동속도, 분배시간, 및 원심력에 의한 황산용액 조성물의 제거속도 변화에 의한 황산용액 조성물 층의 두께를 변경시킴으로써 더욱 변화될 수 있다. 또한, 바람직하지 않은 물질제거는 수증기단계 후에 소모된 황산용액 조성물의 제거(ramping off), 새로운 황산용액 조성물 층의 도입, 및 챔버 내로 수증기의 재도입에 의해 강화될 수 있다.

<44> 위에서 언급한 바와 같이, 황산용액 조성물(42)은 스프레이 기둥(36 및 또는 40)으로부터 웨이퍼(18)로 분배된다. 웨이퍼 처리장치의 일부 구성에서, 스프레이 기둥의 위치 및 기둥으로부터의 유체유동 방향은 본 공정의 성능에 영향을 주는 것으로 나타났다. 고정된 스프레이 기둥을 갖는 웨이퍼 처리장치에 있어서, 분배된 유동은 웨이퍼의 일부분에 액체의 고농축으로 이어지도록 침적되는 경향이 있다. 예를 들면, 중앙 스프레이 기둥(36)으로부터 분배된 액체는 중앙 스프레이 기둥 근방에 고농축으로 기관상에 침적되기 쉽다. 또한, 턴테이블(22)의 일부 방향에서, 중앙 스프레이 기둥으로부터 온 액체의 상당량이 웨이퍼들 사이를 통과하여 낭비될 수 있다. 바람직하게, 측 스프레이 기둥(side-bowl spray post)(SBSP)(40)을 사용하여 월등한 침적효율 및 균일성이 얻어질 수 있다. 그러나, 막바로 턴테이블의 회전축을 향해, 챔버면(the face of the chamber)에 수직인 SBPB에 의해 분배된 스프레이는 역시 중앙 스프레이 기둥 근방에 과도하게 액을 침적시키는 경향이 있다. 또한 이 수직 스프레이는 턴테이블의 일부 방향에서 웨이퍼들 사이를 통과하는 액을 낭비한다. 뛰어난 침적패턴은 스프레이 기둥(및 특히 SBSP)으로부터 나오는 액체 스프레이를 챔버 주면(the major surface of the chamber)으로부터 수직인 선에 대해 경사지게 하고 및/또는 턴테이블의 중심으로부터 이격되게 함으로써 얻어질 수 있다. 경사진 스프레이는 중앙 스프레이 기둥 근방에 덜 "집중된(focused)" 침적으로 이어지지만, 어떠한 경사도 균일한 피복을 위해 충분하지 않다. 본 발명의 실시예에서 스프레이의 각도는 정지적이다. 본 발명의 다른 실시예에서, 기관(들)을 지지하는 턴테이블은 기관표면상으로 황산용액 조성물의 분배 동안 회전되며, 황산용액 조성물은 소사(掃射)운동(sweeping motion)으로 턴테이블에 대해 여러 각도에서 조성물을 스프레이함으로써 분배된다. 이 실시예에서, 황산용액 조성물의 단일분배동안 스프레이 각도는 변경된다. 이 실시예에서, 복수의 액 분배가 처리 사이클로 실시되는 때, 황산용액 조성물의 일 분배에서 다음 분배까지 스프레이 각도는 변경된다.

<45> 황산용액 조성물의 스프레이 각도(또는 "소사(sweeping)")는 스프레이의 초점들의 위치를 변경시켜서 보다 균일

한 액 침적으로 이어진다. 또한 웨이퍼-캐리어 시스템에 대한 스프레이의 입사각 변경은 카세트 및 턴테이블의 구조부재에 의한 가림(shadowing) 효과를 감소시킨다. 예를 들면, 스프레이 장치의 회전 또는 여러 각도의 스프레이 장치들을 통한 분사를 포함한 여러 방식으로 스프레이의 각도를 변경시키는 것이 가능하다.

- <46> SBSP(40)의 스프레이 방향을 변경시키는 바람직한 방법 및 장치는 도 8에 도시되어 있으며, 세개의 오리피스 노즐(122)을 사용하여 스프레이를 분사하는 장치(120)를 보여준다. 이 노즐의 중앙 오리피스(124)로는 액체 소스(미도시)로부터 액체의 스트림(126)을 분출하기에 충분한 압력으로 액체가 공급된다. 기체 오리피스(130)로는 제어 밸브(136)를 통해 기체 소스로부터 기체가 공급된다. 기체는 스프레이를 편향시키면서 동시에 분무화시키는 오리피스(130)로부터 기체의 스트림(138)을 분출하도록 조절된 압력으로 공급된다. 마찬가지로, 기체 오리피스(140)로는 제어밸브(146)를 통해 기체 소스로부터 기체가 공급된다. 기체는 스프레이를 편향시키면서 동시에 분무화시키는 오리피스(140)로부터 기체의 스트림(148)을 분출하도록 조절된 압력으로 공급된다. 스프레이 방향은 액체 스프레이 유동에 방향을 부여하도록 기체 스트림(138, 148)의 유동을 변형시킴으로써 조절될 수 있다. 가스 유동의 보다 미세한 등급화는 스프레이 방향의 보다 미세한 조절을 가능케 한다. 두 기체 소스로부터의 동일한 유동은 스프레이 장치의 면(face)에 대해 중앙의 수직한 스프레이 패턴을 만든다. 스프레이는 불연속적으로 편향되거나(예를 들면, +20° 에서 10초, 그리고 30° 에서 10초 등), 연속적으로 소사된다. 기체 유동은 질량 유동 제어기에 의해 연속적으로 또는 복수의 오리피스에 의해 불연속적으로 조절될 수 있다. 이 장치(120)는 반도체 웨이퍼처리에 사용시 특히 유용하며, 이는 액체 스프레이에 대한 뛰어난 방향 및 힘의 제어를 제공하기 때문이다. 또한, 이 뛰어난 제어는 처리 챔버에 이동부분을 갖는 장치를 설치할 필요없이 제공된다. 처리 챔버 내 이동부분의 양을 최소화하는 것이 바람직하며, 이는 이동부분이 이동 구성부의 마찰 마모에 따른 챔버 내 미립자 발생 가능성을 증가시키기 때문이다. 또한, 장치가 처리 챔버 내에 위치되지 않는 경우, 장치의 정비가 매우 간단해진다.
- <47> 처리 챔버 내로 황산용액 조성물의 정지 또는 소사 스프레이의 도입 시, 스프레이 방향은 챔버 내 기관의 회전에 따라 조정되는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에서, 스프레이는 웨이퍼들이 챔버의 턴테이블 상에서 회전할 때 들어오는 웨이퍼에 대해 경사지게 된다. 즉, 측 스프레이 기둥(40)으로부터 오는 스프레이는 턴테이블의 시계방향 회전 중에 오른쪽으로 편향되며 반시계방향 회전 중에 왼쪽으로 편향된다.
- <48> 본 발명의 다른 실시예에서, 카세트와 턴테이블의 구조부재에 의한 가림 효과 및/또는 챔버 특정 위치에서의 액체의 과도한 집적은 특정방향으로의 스프레이 유동을 간섭하거나 방해하도록 챔버에 편향부재를 위치시킴으로써 완화될 수 있다. 이들 부재들은 보울(12) 또는 뚜껑(14)에 의해 지지될 수 있고 따라서 정지적이며, 또는 턴테이블(22)에 의해 지지될 수 있고 따라서 회전하는 웨이퍼에 대해 실질적으로 고정된 위치에 있게 된다.
- <49> 본 발명의 실시예들에서, 기관은 유기물질 제거에 도움이 되도록 사전처리될 수 있다. 예를 들면, 그 일부에 피복된 유기물질을 갖는 기관은 황산용액 조성물을 분배하기 전에 계면활성제를 포함하는 조성물로 처리될 수 있다.
- <50> 황산용액 조성물에 의한 처리 전, 중 또는 후에 기관을 메가소닉 에너지에 노출시키는 것과 같은 부가적인 처리 단계가 상기 방법 중에 고려될 수 있다.
- <51> 본 방법의 실시를 위한 장치는 필요한 용액을 갖는 화학약품 레저보어를 제공하며 여기에서 지시된 바와 같은 프로그램을 갖는 장치 제어기를 구성시킴으로써 MERCURY[®] 또는 ZETA[®] 라는 상표로 미네소타주 차스카 소재의 FSI International, Inc로부터 구매할 수 있는 원심력 스프레이 공정기와 같은 공지의 프로그램가능한 스프레이 공정장치를 변경시켜서 준비될 수 있다. 다른 공지의 배치 스프레이 및 단일 웨이퍼 스프레이 장치들이 본 발명을 실행하기 위해 마찬가지로 변경될 수 있음을 이해할 것이다.
- <52> 다른 실시예에서, 본 발명의 공정은 또한 "단일 웨이퍼"모드로 한번에 하나의 웨이퍼에 적용될 수 있다. 도 7은 웨이퍼가 모터(104)의 축에 설치된 지지 척(미도시)에 지지될 때, 황산용액 조성물(102)이 덕트(101)로부터 웨이퍼(103)로 분배되는 단일 웨이퍼 공정장치(100)의 일 실시예를 보여준다. 수증기(105)는 덕트(106)를 통해 도입된다. 장치는 원하는 레벨의 수증기가 웨이퍼 표면에 유지될 수 있도록 충분히 밀폐된 챔버(107)에 위치된다.
- <53> 일 실시예에서, 장치(100)는 웨이퍼(103)에 대해 정지적 또는 이동하는 덕트(101)로부터 연속적으로 황산용액 조성물이 분배되도록 작동될 수 있다. 수증기는 분배 개시 전, 중 또는 후에 장치로 도입될 수 있다.
- <54> 또 다른 실시예에서, 전체 웨이퍼는 황산용액 조성물로 적셔지고 분배가 중단되어서 조성물이 웨이퍼 상에 상대적으로 균일한 두께의 필름을 형성하도록 한다. 이 실시예에서 웨이퍼로는 전술한 바와 같은 상대적으로 정지적인 황산용액 조성물의 코팅이 제공된다. 선택에 따라서 기관의 회전은 기관상의 이 황산용액 조성물 코팅의 유

지를 조장하도록 느려지거나 정지된다. 수증기는 분배 개시 전, 중 또는 후에 장치로 도입될 수 있다. 선택에 따라서 분배는 웨이퍼 표면으로 반응제의 새로운 공급을 위해 반복될 수 있다. 선택에 따라서 웨이퍼는 웨이퍼 상에 존재하는 황산용액 조성물의 대부분을 제거하기 위해 분배들 사이에 급속하게 회전될 수 있다. 선택에 따라서 웨이퍼는 레지스트의 박층을 만들기 위해 반도체 분야에서 사용되는 방식으로 분배 덕트(101)를 이동시킴으로써 황산용액 조성물의 박층으로 피복될 수 있다.

<55> 본 발명의 일 실시예에서 황산용액 조성물은 이 조성물이 실질적으로 분배 덕트(101)를 나올 때의 온도로 웨이퍼 표면에 도달한다. 일 실시예에서 조성물을 웨이퍼와 접촉하기 전에 수증기를 흡수하며 가열될 수 있는 작은 방울들로 분할되는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 방울들은, 예를 들면, 수증기 또는 다른 기체로 황산용액 조성물을 분무화하거나, 황산용액 조성물을 스프레이 노즐을 통해 흐르게 하거나, 또는 다른 기술들에 의해 만들어질 수 있다. 가열된 황산용액 조성물의 이소스를 웨이퍼 위로 이동케 하는 것이 바람직하다.

<56> 본 발명의 일 실시예에서 황산용액 조성물은 수증기를 포함하는 기체와 조성물을 접촉시킴으로써 분배 덕트(101)를 나오기 전에 예열될 수 있다. 예를 들면, 수증기를 포함하는 기체는 "T" 형 내열 튜브(예를 들면, 석영)에서 황산용액 조성물과 합쳐질 수 있다. 이 실시예는 얻어진 황산용액 조성물 온도를 수증기 또는 혼합상태의 황산용액 조성물의 온도보다 훨씬 높게 할 수 있는 장점을 제공한다.

<57> 여기에서 기술된 바와 같은 방법의 (황산용액 조성물 분배에서의 변형과 같은) 다양한 실시예는 도면들의 특정 장치로 사용이 한정되는 것은 아니며, 오히려 기술된 방법의 실시예 사용하기 적당한 모든 처리장치에 사용될 수 있음을 이해할 것이다. 본 발명의 원리가 다음의 예시적인 실험예를 통해 설명될 것이다.

<58> 실험 테크닉

<59> A. 샘플 준비

<60> 웨이퍼 샘플이 이온 주입된 감광제 제거의 유효성을 평가하기 위해 다음과 같이 준비되었다 :

<61> 200mm 직경의 실리콘 웨이퍼들이 Shipley UV6 248 감광제로 피복되었다.

<62> 웨이퍼의 일부는 패턴화되었으며 나머지는 전체 감광제 층을 그대로 남겼다(각각 패턴화된 및 블랭킷 웨이퍼)

<63> 패턴화된 및 블랭킷 웨이퍼 양자의 샘플은 40 keV의 에너지로 및 5×10^{14} 또는 1×10^{15} atoms/cm² (5E14 또는 1E15)의 조사량으로 비소 주입되었다.

<64> 완전 패턴화된 및 블랭킷 웨이퍼로부터 감광제 피복된 웨이퍼의 약 2x2 cm 조각을 잘라내서 고온 에폭시로 캐리어 웨이퍼 중앙 근방에 부착시켰다. 다섯개의 레지스트 샘플이 각 캐리어 웨이퍼에 부착되었다: 블랭킷 레지스트(비 이온주입), 블랭킷 5E14, 패턴화된 5E14, 블랭킷 1E15 및 패턴화된 1E15.

<65> B. 박리효율 평가

<66> 공정처리 후에 샘플들은 명시야 및 암시야 광학 현미경(bright field and dark field optical microscopy)으로 검사되었다. 표 1은 블랭킷 및 패턴화된 레지스트 샘플 양자의 평가 기준을 보여준다. 패턴화된 샘플은 다양한 인쇄 테스트 패턴으로 구성되었다. 패턴화된 샘플상의 미세 선 배열의 제거 및 블랭킷 필름의 제거는 처리에 대한 제거효율을 측정하는 역할을 하였다.

표 1

스코어	설명, 패턴화된 레지스트	설명, 블랭킷 레지스트
1	거친 선 및 일부 블랭킷이 남음	샘플의 변부에 약간의 언더컷만 존재
2	일부의 선 및 블랭킷 남음	레지스트의 전체 표면이 손상됨
3	상당한 미세 선이 남음	레지스트의 일부 제거
4	소량의 미세 선이 남음	레지스트의 몇몇 점이 남음
5	눈에 띄는 잔류물이 없음 (명시야 및 암시야)	눈에 띄는 잔류물이 없음 (명시야 및 암시야)

<68> C. 챔버 온도측정

<69> 공정 챔버의 측벽에 투사된 황산용액 조성물/과산화 수소의 온도는 온도 센서(41)에 의해 측정되었다. 이 온도

는 일초 간격으로 기록되었으며 공정 전체의 챔버 온도의 열 이력을 제공한다.

<70> D. 웨이퍼 상의 온도측정

<71> 웨이퍼 상의 온도측정은 특정의 온도에서 비가역적으로 색을 변화시키는 점들을 갖는 라벨(코네티컷주의 스탬포드에 소재하는 Omega Engineering사의 TL-10 시리즈)을 웨이퍼에 부착시킴으로서 수행되었다. 라벨은 화학약품들로부터 보호하기 위해 고온 에폭시로 부착된 0.7mm 유리판으로 덮여졌다.

<72> E. 처리 공정

<73> 전술한 바와 같이 준비된 웨이퍼들은 미네소타주 차스카 소재의 FSI International, Inc로부터 구매할 수 있는 ZETA[®] 스프레이 공정장치에서 아래와 같은 조건 하에서 처리되었다.

<74> 1. 샘플 웨이퍼가 27 웨이퍼 캐리어 카세트(20)의 13 슬롯에 장입되었으며, 다른 슬롯들은 생 웨이퍼로 채워졌다. 이 카세트와 제 2의 밸런스 카세트가 턴테이블(22)에 장입되었다. 필요한 경우에는 제 2의 샘플 웨이퍼가 슬롯 15에 장입되었다.

<75> 2. 턴테이블(22)은 120 rpm으로 회전되었으며 재순환 욕(50)으로부터 오는 가열된 H₂SO₄(110℃)이 약 5lpm의 유속으로 3분간 중앙 및 측 스프레이 기둥(36,40) 양자로부터 웨이퍼로 분배되었다. 50 cc/min의 H₂O₂가 상기 분배의 마지막 약 1분 동안의 유동에 첨가되었다. 이 단계는 웨이퍼를 예열하며 또한 완전히 적시는 역할을 하였다.

<76> 3. 턴테이블은 120 rpm으로 회전되었으며 혼합 매니폴드(90)로부터 오는 새로운 황산용액 조성물의 혼합물(H₂SO₄ 및 H₂O₂ - SPM)이 900 cc/min의 유동으로 약 30초간 중앙 스프레이 기둥(36)으로부터 분배되었다. H₂SO₄은 H₂O₂가 첨가되기 전에 인라인 IR 히터에 의해 95℃까지 예열되었다. SMP 조성물의 혼합비는 표 2와 같이 처리 간에 변경되었다.

<77> 4. 본 발명에 따른 처리로 95℃의 DI 수(44)를 약 8lpm으로 턴테이블(22) 상으로 분배하여 수증기를 발생시키는 외에는 6분간 위의 3과정을 계속하였다.

<78> 5. DI 수로 6분간 세척한 후에 샘플들은 80℃ SC-1 용액(1:1:15 부피비의 NH₄OH:H₂O₂:H₂O)으로 75초간 처리되었다.

<79> 6. 샘플들은 DI 수로 세척되었고 N₂로 건조되었다.

표 2

<80> 실험예의 처리방안	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ 혼합비	수증기 첨가	웨이퍼 상의 최대온도(℃)	최대 측 보울 온도(℃)
1	20:1	Yes	204	159
2(비교)	20:1	No	93	60
3	10:1	Yes	154	50
4(비교)	10:1	No	62	37
5	5:1	Yes	126	45
6(비교)	5:1	No	78	43
7	2.17:1	Yes	145	54
8(비교)	2.17:1	No	72	32

<81> 실험예

<82> 실험예 1 : 위의 처리공정 E가 수증기의 첨가와 무첨가의 경우(표 2의 방안 3과 4)에 대해서 10:1의 SPM 혼합물을 사용하여 두번 수행되었다. 챔버 벽에 투사된 액체의 온도는 측 보울 온도센서(41)로 측정되었다. 도 4는 두 처리에 대한 온도 프로파일을 보여준다. 양자에서 5 lpm의 H₂SO₄ 재순환 유동이 처리의 처음 3분만에 약 65℃ 까지 측 보울 센서를 가열하였다. 3 내지 9분간에는, "SPM" 비교 실험예의 센서온도는 58℃근방으로 약 7℃ 강하하였으나, 본 발명의 "SPM+수증기" 실험예의 경우는 동일한 기간동안 125℃로 60℃ 상승하였다. 챔버로 수증기의 도입은 투사된 액체의 온도를 크게 증가시켰다.

- <83> 실험예 2 : 위의 처리공정 E가 표의 8가지 처리방안을 이용하여 8회 수행되었다. 각 처리에 대한 투사된 액체의 최대온도는 SPM 분배단계 말(예를 들면, 도 4의 540초의 값)에서 측 보울 온도센서(41)로 측정되었다. 웨이퍼 상(on-wafer)의 최대온도는 온도감지 라벨로 측정되었다. 도 5는 인라인 IR 히터로 95℃ 까지 예열한 H₂SO₄ 을 사용하여 (도 1로부터 계산된)SPM의 혼합상태 온도, 및 각 처리에 대한 최대 측 보울 온도를 보여준다. 혼합상태 SPM의 온도는 H₂O₂ 농도(환원된 H₂SO₄) 증가에 따라 상승하였다. 비교 실험예의 최대 웨이퍼 상 온도 및 측 보울 온도는 역시 H₂O₂ 농도 증가에 따라 증가하였으나, SPM의 혼합상태 온도 이하에 머물렀다.
- <84> 반면에, 수증기에 의한 본 발명의 처리는 비교 실험예의 처리보다 50 내지 100℃ 높은 웨이퍼 상 온도를 얻었다. 이들 온도는 또한 비교 실험예의 웨이퍼 상 SPM 온도 및 수증기 온도보다 높다.(비교 실험예의 처리는 수증기 노출 전 기관의 온도를 나타낸다.)
- <85> 또한, 비교 실험예와 본 발명의 처리 사이의 온도증가는 H₂O₂ 농도증가에 따라 감소하였다. 도 6은 혼합상태의 SPM 및 웨이퍼 상의 최대 온도 사이의 온도차이를 보여준다. 본 발명에 따른 수증기 공정의 이점은 H₂SO₄ 농도 감소에 따라 감소한다. 최대 웨이퍼 상 온도를 얻기 위하여는 H₂SO₄의 농도가 높을수록 바람직하다.
- <86> 또한 H₂SO₄ , H₂O₂ 또는 양자의 혼합 전 온도를 증가시킴으로써 혼합상태의 액체 온도를 증가시키는 것이 바람직하다. 일 실시예는 95℃ 보다 높은 온도에서 작동하는 재순환 탱크로부터의 H₂SO₄ 을 이용한다.
- <87> 실험예 3 : 위의 처리공정 E가 표 2의 8가지 처리방안을 사용하여 8회 수행되었다. 패터화된 및 블랭킷, 5E14 및 1E15 이온주입된 레지스트의 샘플을 갖는 캐리어 웨이퍼가 카세트의 슬롯 13에서 처리되었다. 표 3은 표 1의 가이드라인당 샘플을 평가한 결과를 보여준다. 모든 경우에 있어서, 비교예의 처리(처리방안 2,4,6 및 8)는 이온주입된 레지스트를 완전히 제거하는데 실패했으며, 모든 평가에서 "1"의 점수를 기록했다. 반대로, 본 발명의 처리(처리방안 1,3,5 및 7)는 모든 평가에서 "5"의 점수로 패터화된 및 블랭킷 5E14 레지스트를 완전히 제거했다.
- <88> 본 발명의 방법에 따른 특정 처리방안은 비교예보다 훨씬 낮은 결과를 나타냈지만 1E15 이온주입된 레지스트를 완전히 제거할 수는 없었다. 처리방안 1,3 및 5는 유사한 성능을 나타내서 패터화된 레지스트를 거의 제거했다. 처리방안 7은 블랭킷 레지스트에 대해서 약간 낮은 성능을 나타냈지만 패터화된 레지스트에 대해서는 아주 저조했다. 최대의 박리성능을 달성하려면 H₂SO₄ 의 농도가 높을수록 바람직하다.

표 3

<89>	실험예의 처리방안	패터화된 레지스트에 대한 5E14 이온주입	블랭킷 레지스트에 대 한 5E14 이온주입	패터화된 레지스트에 대한 5E14 이온주입	블랭킷 레지스트 에 대한 5E14 이온주입
	1	5	5	4	2
	2(비교예)	1	1	1	1
	3	5	5	4	2
	4(비교예)	1	1	1	1
	5	5	5	4	2
	6(비교예)	1	1	1	1
	7	5	5	1	3
	8(비교예)	1	1	1	1

- <90> 실험예 4 : 위의 처리공정 E를 수정하여 1E15 블랭킷 및 패터화된 웨이퍼 샘플에 대하여 수행되었으며, 수정사항은 다음과 같다 :
- <91> 재순환 탱크의 H₂SO₄이 5lpm 유동으로 4단계로 중앙 및 측 스프레이 기둥으로부터 분배되었다 : 턴테이블에서 45초간 20rpm으로 시계방향 회전, 45초간 300 rpm으로 시계방향 회전, 45초간 20rpm으로 반시계방향 회전, 및 45초간 300 rpm으로 반시계방향 회전.
- <92> 10:1 SPM의 1600 cc/m 유동(재순환 탱크로부터 110℃ H₂SO₄ 의 1500 및 새로운 20℃ H₂O₂ 의 150 cc/m)이 2단계

로 중앙 및 측 스프레이 기둥으로부터 분배되었다. : 120초간 120 rpm으로 시계방향 회전, 및 120초간 120rpm으로 반시계방향 회전.

<93> 9:1 SPM의 1000 cc/m 유동(95℃ H₂SO₄ 의 900 및 20℃ H₂O₂ 의 100)이 2단계로 중앙 스프레이 기둥으로부터 분배되었다. : 180초간 120 rpm으로 시계방향 회전, 및 180초간 120rpm으로 반시계방향 회전. 95℃의 물 8lpm이 수증기를 만들기 위해 턴테이블에 분배되었다.

<94> 증가된 화학약품에의 노출시간, 증가된 온도, 및 회전방향의 역전의 조합은 패터화된 및 블랭킷의 1E15 이온주입된 레지스트의 완전한 제거로 이어졌다(모두 "5"점).

<95> 실험예 5 : 일부의 경우에서, 비이온주입된 또는 약하게 이온주입된 레지스트가 H₂SO₄ 만의 의해 제거될 수 있을 때 황산용액 조성물에 산화제를 첨가할 필요가 없다. 일 실험예로서, 재순환탱크로부터 95℃ H₂SO₄ 의 5lpm 유동이 120rpm으로 3분간 중앙 및 측 스프레이 기둥으로부터 분배되었다. 이 처리는 비이온주입된 블랭킷 레지스트를 완전히 제거하였다.

<96> 여기서 사용된 모든 퍼센트와 비는 다른 언급이 없다면 부피 퍼센트와 부피 비이다. 언급된 모든 온도는 1기압의 상온을 가정하고 있다. 처리공정이 다른 기압에서 수행되면, 공정에 관련된 여러 조성물의 온도는 그에 따라 조정될 수 있음을 이해할 것이다. 인용된 모든 출판물, 특허 및 특허 서류는, 개별적으로 참조에 의해 포함되어 지지만, 여기에 참조에 의해 완전히 포함되어 진다. 여기에 기술하고자 하는 본 발명의 여러 특성 및 장점들이 앞에 상세한 설명에 제시되어 있다. 그러나, 본 발명의 특정 실시예가 예시되어 있지만 본 발명의 정신과 범위를 벗어남이 없이 형태의 변경, 부품의 배열 변경 등을 포함한 다양한 변형이 가능함을 이해할 것이다.

도면의 간단한 설명

<97> 도 1은 물 또는 H₂O₂(30wt%)가 H₂SO₄(98wt%)에 첨가될 때 얻어지는 온도증가를 보여주는 그래프이다.

<98> 도 2는 물이 H₂SO₄(98wt%)의 혼합물에 첨가될 때 용액 내 H₂SO₄(98wt%) 분율의 함수로서 온도증가를 보여주는 그래프이다.

<99> 도 3a는 본 발명의 공정을 실행하는데 사용될 수 있는 배치 스프레이 공정기의 개략도이다.

<100> 도 3b는 도 3a에 도시된 공정기의 실시 모드의 대표적인 것을 보여주는 도면이다.

<101> 도 4는 본 발명과 비교공정의 실행 중에 공정챔버 측벽에서 측정된 황산/과산화 수소 용액 조성물의 온도를 보여주는 그래프이다.

<102> 도 5는 비교공정의 실행 중에 그리고 본 발명의 공정에서 수증기에 노출 후 황산/과산화 수소 용액 조성물의 웨이퍼 상에서 측정된 온도의 최대치를 보여주는 그래프로서, 혼합물로서의 황산/과산화 수소 조성물이 분배되기 전의 온도도 표시되어 있다.

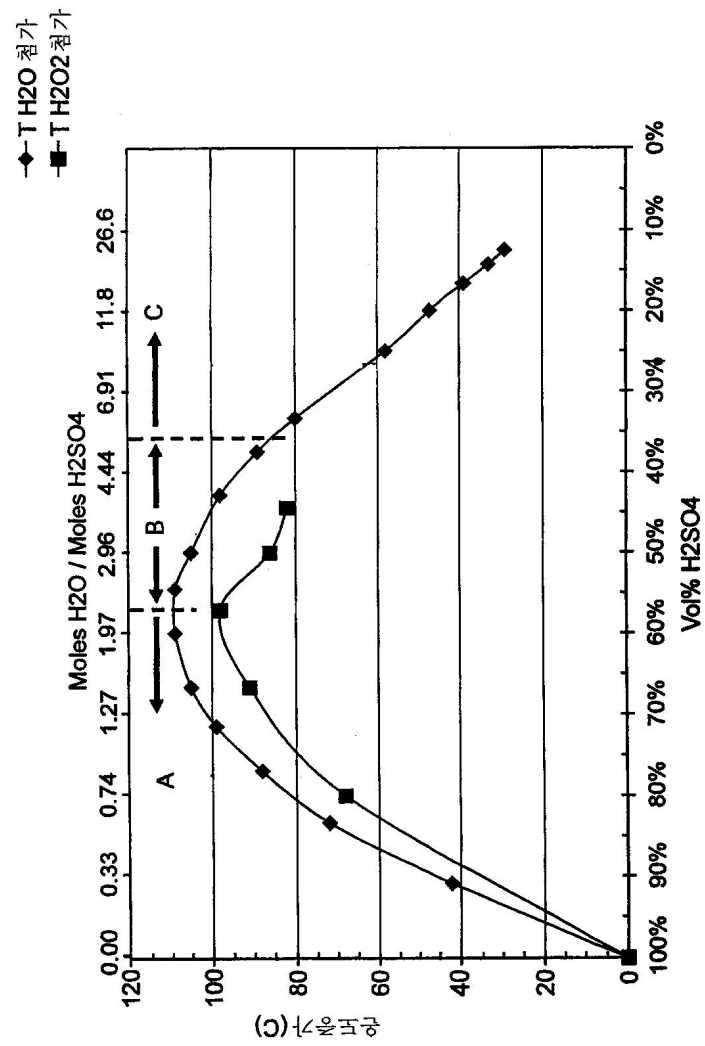
<103> 도 6은 본 발명과 비교공정의 실행 중에 혼합물로서의 황산/과산화 수소 조성물의 온도 및 수증기에 노출 후의 황산/과산화 수소 조성물의 웨이퍼 상에서 측정된 온도의 최대치 사이의 차이를 보여주는 그래프로서, 혼합물로서의 황산/과산화 수소 조성물이 분배되기 전의 평균온도도 표시되어 있다.

<104> 도 7은 본 발명의 공정을 실행하는데 사용될 수 있는 단일-웨이퍼 공정기의 개략도이다.

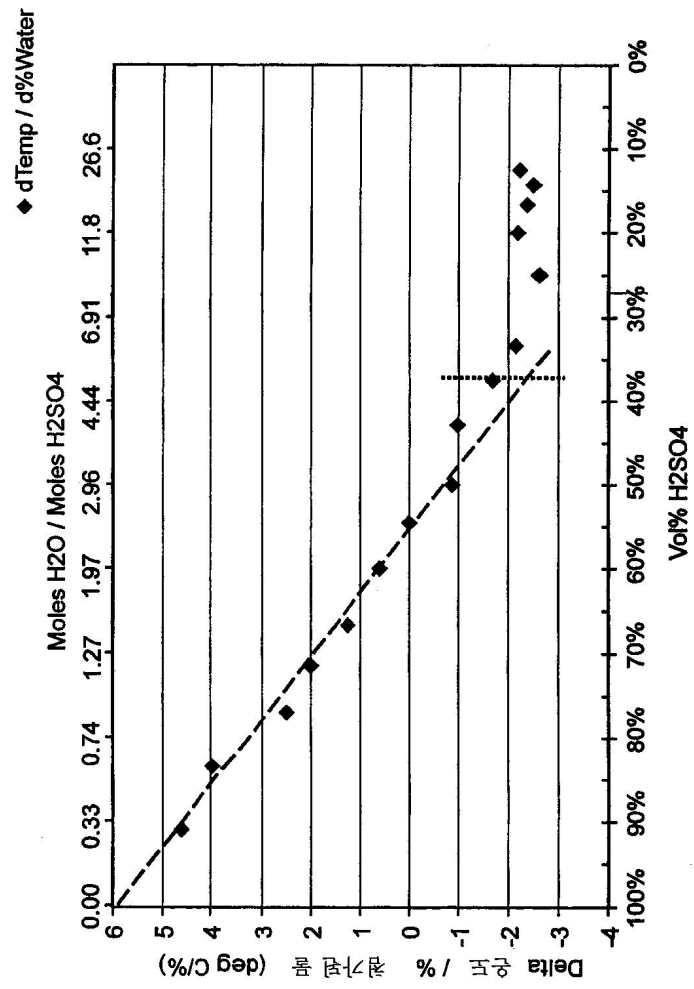
<105> 도 8은 세개의 오리피스 노즐을 사용하는 스프레이를 지시하는 시스템을 보여주는 도면이다.

도면

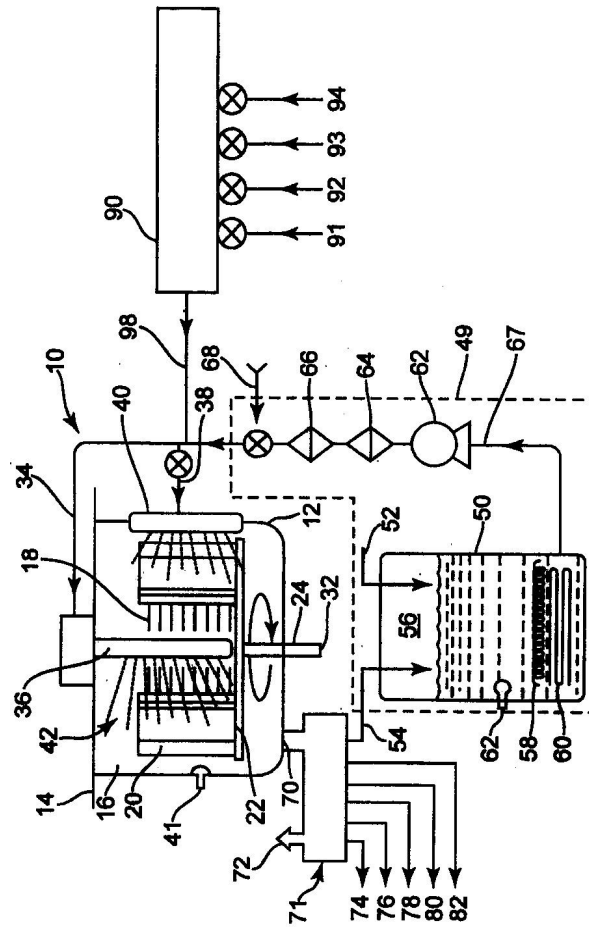
도면1



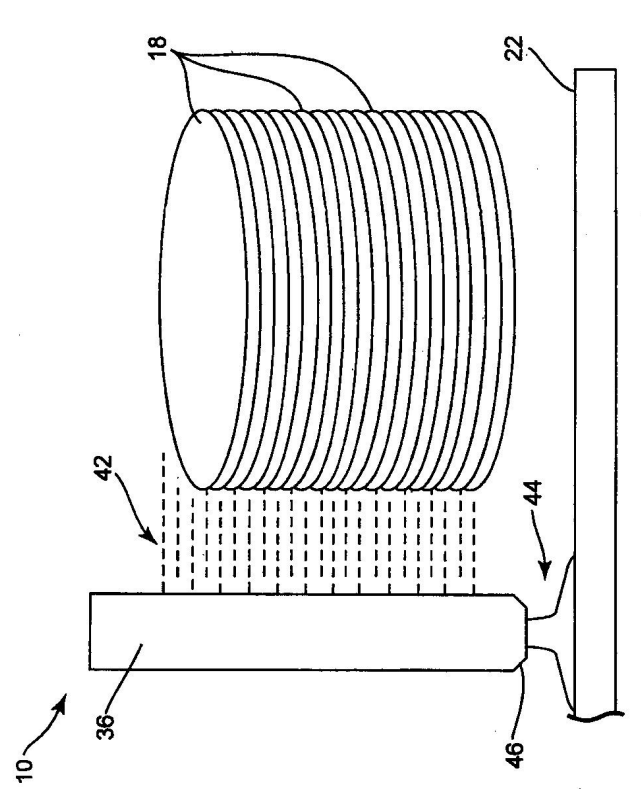
도면2



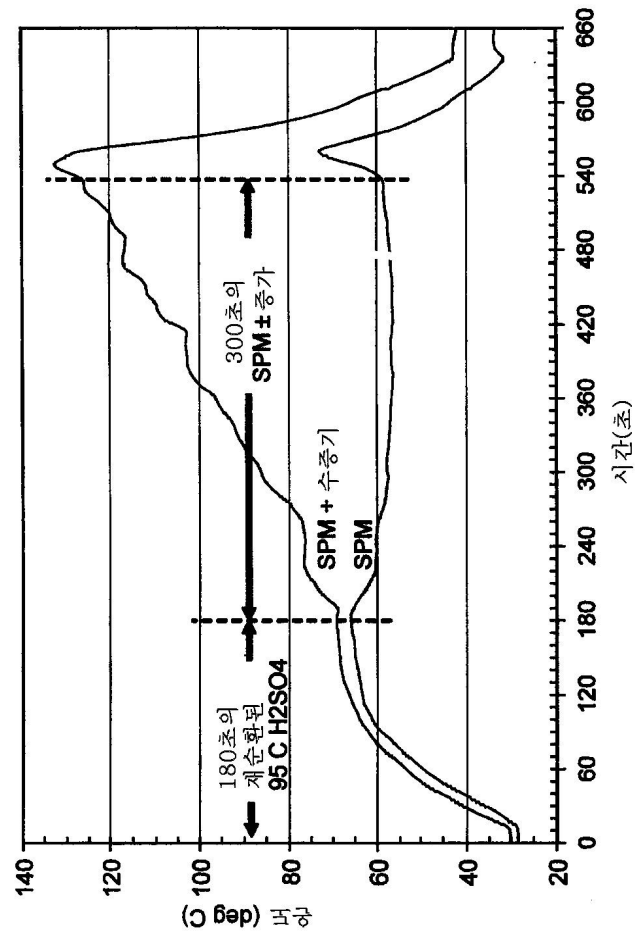
도면3a



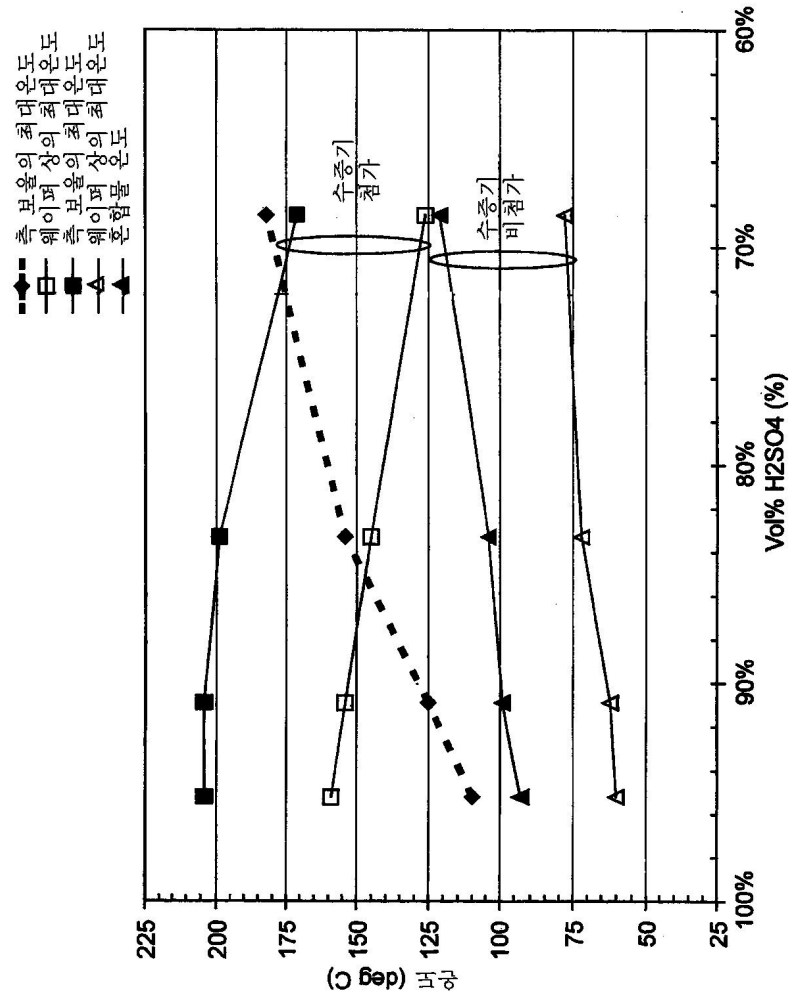
도면3b



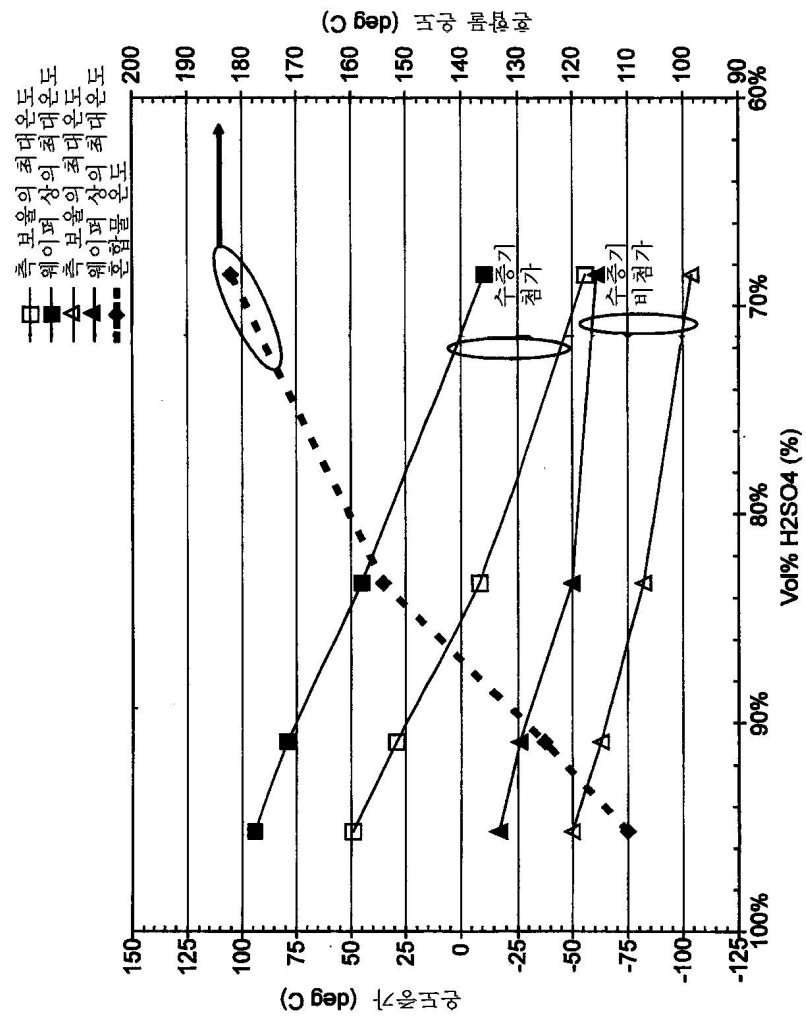
도면4



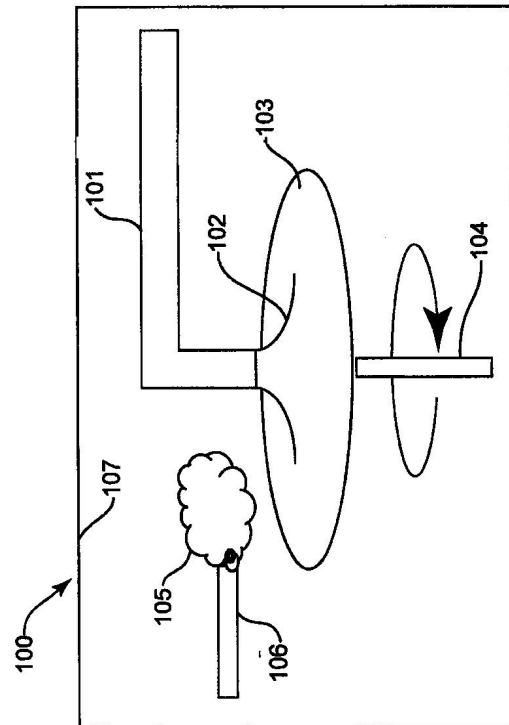
도면5



도면6



도면7



도면8

