(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2004-510321
(P2004-510321A)
(43)公表日　平成16年4月2日(2004.4.2)

(51)Int.Cl.[7]	F I			テーマコード（参考）
H01L 21/304	H01L	21/304	641	3B201
B08B 3/08	B08B	3/08	Z	5F046
H01L 21/027	H01L	21/30	572B	

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 69 頁）

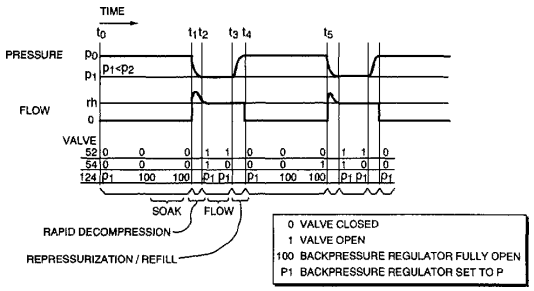
(21)出願番号	特願2001-583954(P2001-583954)
(86)(22)出願日	平成13年5月18日(2001.5.18)
(85)翻訳文提出日	平成14年11月15日(2002.11.15)
(86)国際出願番号	PCT/US2001/015999
(87)国際公開番号	WO2001/087505
(87)国際公開日	平成13年11月22日(2001.11.22)
(31)優先権主張番号	60/205,335
(32)優先日	平成12年5月18日(2000.5.18)
(33)優先権主張国	米国(US)
(31)優先権主張番号	09/632,770
(32)優先日	平成12年8月4日(2000.8.4)
(33)優先権主張国	米国(US)
(31)優先権主張番号	09/665,932
(32)優先日	平成12年9月20日(2000.9.20)
(33)優先権主張国	米国(US)

(71)出願人　502044522
エス．シー．フルーイズ，インコーポレイテッド
アメリカ合衆国　ニューハンプシャー　０３０６３，ナサ，アマースト　ストリート　４７２
(74)代理人　110000028
特許業務法人明成国際特許事務所
(72)発明者　モーリッツ・ヘイコ
アメリカ合衆国　ニューハンプシャー州０３０６３　ナシュア，ケスラー・ファーム・ドライブ，３０

最終頁に続く

(54)【発明の名称】精密な表面のための超臨界流体洗浄プロセス

(57)【要約】
【解決手段】二酸化炭素などのプロセス材料と、共溶媒や界面活性剤などの有用な添加物とを用いて、半導体ウエハなどの精密な表面を洗浄するための乾式プロセスであって、プロセス材料は、気体および超臨界状態でのみ用いられる。比較的高い超臨界圧力でのソーク期間後にプロセスチャンバ（１０）を急速に減圧することにより、除去すべきポリマおよびその他の物質を機械的に弱くして破壊するソークおよび撹拌の工程が、ウエハに施され、遊離した破片を取り除くための超臨界流体フラッシングと組み合わせて用いられる。
【選択図】図９



【特許請求の範囲】
【請求項１】
精密な表面を洗浄するための超臨界流体洗浄プロセスであって、
（ａ）前記洗浄プロセスのために温度および圧力の臨界点において超臨界流体に転移可能なプロセスガスを備えるプロセス材料を選択する工程と、
（ｂ）超臨界温度と、比較的低い超臨界圧力と、比較的高い超臨界圧力とを含む、前記プロセスガスに対しての超臨界流体動作パラメータを選択する工程であって、前記比較的高い超臨界圧力は、前記比較的低い超臨界圧力の少なくとも２倍であることが好ましい、工程と、
（ｃ）圧力容器内の前記精密な表面を備える少なくとも１つの基板に関して、ロードと、閉鎖と、シールとを実行する工程であって、前記容器は、前記プロセスガスの供給源と、前記超臨界流体の供給源に接続され、前記プロセスの副生成物を排出するための少なくとも１つのポートを有しており、前記容器は、前記容器の内部を加熱するための手段を備えるよう構成され、前記プロセス材料の流入と前記副生成物の流出から前記容器を隔離するための独立した手段を有する、工程と、
（ｄ）前記内部を前記超臨界温度まで加熱しながら、プロセスガスと超臨界流体で前記容器をパージして前記比較的高い超臨界圧力に加圧することにより、液体相の条件を満たさないように、その他すべてのガスを超臨界流体で置き換える工程と、
（ｅ）所定のソーク期間、前記比較的高い超臨界圧力で前記ウエハをソークする工程と、
（ｆ）前記容器を前記比較的低い超臨界圧力まで急速に減圧することにより前記基板を撹拌すると共に、所定の期間、前記超臨界流体で前記容器をフラッシングし、次いで、前記容器を前記比較的高い超臨界圧力まで急速に上昇させる工程と、
（ｇ）前記比較的高い超臨界圧力で前記基板をリンスする工程と、
（ｈ）前記容器を超臨界温度に保ったまま、容器の圧力を周囲圧力にまで下降させることにより、超臨界流体とプロセスガスで前記基板を乾燥させる工程と、
（ｉ）前記容器を開けて、前記基板をアンロードする工程と、
を備える、プロセス。
【請求項２】
請求項１に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記容器は、さらに、前記超臨界流体と選択された溶解状態の添加物とを含む超臨界流体混合物の供給源に接続され、前記プロセスは、さらに、前記容器を前記超臨界流体混合物で充填することにより前記超臨界流体を置き換える、追加の工程（ｄ．１）を備え、前記工程（ｆ）において、前記容器を前記超臨界流体でフラッシングする工程は、前記超臨界流体混合物を含む、プロセス。
【請求項３】
請求項２に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
さらに、工程（ｅ）および（ｆ）の少なくとも１回の繰り返しを連続的に含むことにより、前記プロセス中に前記工程（ｅ）および（ｆ）の少なくとも２回の反復を行う、プロセス。
【請求項４】
請求項２に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
さらに、工程（ｄ．１）ないし（ｆ）の少なくとも１回の繰り返しを含む、プロセス。
【請求項５】
請求項１に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記プロセス材料は二酸化炭素を含む、プロセス。
【請求項６】
請求項１に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記プロセスは、繰り返しのサイクルとして実行され、各連続したサイクルに対して、処理された基板がアンロードされて、新しい前記基板がロードされる、プロセス。
【請求項７】

請求項１に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記容器は、垂直に動作する底面蓋部を備える反転容器として構成され、前記基板は、前記処理のために前記底面蓋部の上にマウントされる、プロセス。
【請求項８】
請求項２に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記内部を加熱するための前記手段は、前記容器内に少なくとも１つの熱交換プラテンを備える、プロセス。
【請求項９】
請求項８に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記少なくとも１つの熱交換プラテンは、上側および下側プラテンを含み、前記プロセスの間、前記基板は、前記上側および下側プラテンの間に保持される、プロセス。
【請求項１０】
請求項２に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記工程（ｃ）は、前記精密な表面を下に向けた状態で前記基板をロードおよび処理する工程を備える、プロセス。
【請求項１１】
請求項２に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記容器は、前記プロセス材料の流れの方向を逆転できるよう構成されている、プロセス。
【請求項１２】
請求項２に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記容器は、さらに、前記プロセスガスと選択された添加物とのプロセスガス混合物の供給源に接続されている、プロセス。
【請求項１３】
請求項１２に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記容器は、さらに、液体状態のプロセスガスの供給源に接続されている、プロセス。
【請求項１４】
精密な表面を洗浄するための超臨界流体洗浄プロセスであって、
（ａ）前記洗浄プロセスのために温度および圧力の臨界点において超臨界流体に転移可能なプロセスガスとしての二酸化炭素と、前記プロセスガスに可溶な添加物と、を備えるプロセス材料を選択する工程と、
（ｂ）超臨界温度と、比較的低い超臨界圧力と、比較的高い超臨界圧力とを含む、前記プロセスガスに対しての超臨界流体動作パラメータを選択する工程であって、前記比較的高い超臨界圧力は、前記比較的低い超臨界圧力の少なくとも２倍であることが好ましい、工程と、
（ｃ）前記精密な表面を備える少なくとも１つの基板に関して、圧力容器において、ロードと、閉鎖と、シールとを実行する工程であって、前記容器は、前記プロセスガスの供給源と、前記超臨界流体の供給源と、前記超臨界流体と前記添加物とを備える超臨界流体混合物の供給源とに接続され、前記プロセスの副生成物を排出するための少なくとも１つのポートを有しており、前記容器は、前記容器の内部を加熱するための上側および下側熱交換プラテンを備えるよう構成され、前記プロセス材料の流入と前記副生成物の流出から前記容器を隔離するための独立した手段を有する、工程と、
（ｄ）前記内部を前記超臨界温度まで加熱しながら、プロセスガスと超臨界流体で前記容器をパージして前記比較的高い超臨界圧力に加圧することにより、液体相の条件を満たさないように、その他すべてのガスを超臨界流体で置き換える工程と、
（ｅ）前記超臨界流体混合物で前記容器を充填することにより、前記超臨界流体を置き換える工程と、
（ｆ）所定のソーク期間、前記比較的高い超臨界圧力で前記ウエハをソークする工程と、
（ｇ）前記容器を前記比較的低い超臨界圧力まで急速に減圧することにより前記基板を撹拌すると共に、所定の期間、前記超臨界流体で前記容器をフラッシングし、次いで、前記

容器を前記比較的高い超臨界圧力まで急速に上昇させる工程と、
（ｈ）前記比較的高い超臨界圧力で前記基板を前記超臨界流体でリンスする工程と、
（ｉ）液体相の条件を満たさないように、前記容器を超臨界温度に保ったまま、容器の圧力を周囲圧力にまで下降させることにより、超臨界流体とプロセスガスで前記基板を乾燥させる工程と、
（ｊ）前記容器を開けて、前記基板をアンロードする工程と、
を備える、プロセス。
【請求項１５】
請求項１４に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
さらに、工程（ｇ）および（ｈ）の少なくとも１回の繰り返しを連続的に含むことにより、前記プロセス中に前記工程（ｇ）および（ｈ）の少なくとも２回の反復を行う、プロセス。
【請求項１６】
請求項１４に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
さらに、工程（ｅ）ないし（ｈ）の少なくとも１回の繰り返しを含む、プロセス。
【請求項１７】
請求項１４に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記プロセスは、繰り返しのサイクルとして実行され、各連続したサイクルに対して、処理された前記基板がアンロードされて、処理されていない前記基板がロードされる、プロセス。
【請求項１８】
請求項１４に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記容器は、垂直に動作する底面蓋部を備える反転容器として構成され、前記基板は、前記処理のために前記底面蓋部の上にマウントされる、プロセス。
【請求項１９】
請求項１４に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記工程（ｃ）は、前記精密な表面を下に向けた状態で前記基板をロードおよび処理する工程を備える、プロセス。
【請求項２０】
請求項１４に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記容器は、前記プロセス材料の流れの方向を逆転できるよう構成されている、プロセス。
【請求項２１】
請求項１４に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記容器は、さらに、発散流入通路と、集束流出通路とを備える、プロセス。
【請求項２２】
請求項１４に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記容器は、さらに、前記プロセスケースと前記添加物とのプロセスガス混合物の供給源に接続されている、プロセス。
【請求項２３】
請求項１４に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記容器は、さらに、液体二酸化炭素の供給源に接続されている、プロセス。
【請求項２４】
精密な表面を洗浄するための超臨界流体洗浄プロセスであって、
（ａ）前記洗浄プロセスのために温度および圧力の臨界点において超臨界流体に転移可能なプロセスガスとしての二酸化炭素と、前記プロセスガスに可溶な添加物と、を含むプロセス材料を選択する工程と、
（ｂ）超臨界温度と、比較的低い超臨界圧力と、比較的高い超臨界圧力とを含む、前記プロセスガスに対しての超臨界流体動作パラメータを選択する工程であって、前記比較的高い超臨界圧力は、前記比較的低い超臨界圧力の少なくとも２倍であることが好ましい、工

程と、
（ｃ）前記精密な表面を備える少なくとも１つの基板に関して、圧力容器において、ロードと、閉鎖と、シールとを実行する工程であって、前記容器は、前記プロセスガスの供給源と、前記超臨界流体の供給源と、前記超臨界流体と前記添加物とを備える超臨界流体混合物の供給源とに接続され、前記プロセスの副生成物を排出するための少なくとも１つのポートを有しており、前記容器は、垂直に動作する底面蓋部を備える反転容器として構成されており、前記基板は、前記処理のために前記底面蓋部の上にマウントされ、前記容器は、さらに、発散流入通路と、集束流出通路とを備え、前記容器は、前記容器の内部を加熱するための上側および下側熱交換プラテンを備えるよう構成され、前記プロセス材料の流入と前記副生成物の流出から前記容器を隔離するための独立した手段を有する、工程と、
（ｄ）前記内部を前記超臨界温度まで加熱しながら、プロセスガスと超臨界流体で前記容器をパージして前記比較的高い超臨界圧力に加圧することにより、液体相の条件を満たさないように、その他すべてのガスを超臨界流体で置き換える工程と、
（ｅ）前記超臨界流体混合物で前記容器を充填することにより、前記超臨界流体を置き換える工程と、
（ｆ）所定のソーク期間、前記比較的高い超臨界圧力で前記ウエハをソークする工程と、
（ｇ）前記容器を前記比較的低い超臨界圧力まで急速に減圧することにより前記基板を撹拌すると共に、所定の期間、前記超臨界流体で前記容器をフラッシングし、次いで、前記容器を前記比較的高い超臨界圧力まで上昇させる工程と、
（ｈ）前記比較的高い超臨界圧力で前記基板を前記超臨界流体でリンスする工程と、
（ｉ）液体相の条件を満たさないように、前記容器を超臨界温度に保ったまま、容器の圧力を周囲圧力にまで下降させることにより、超臨界流体とプロセスガスで前記基板を乾燥させる工程と、
（ｊ）前記容器を開けて、前記基板をアンロードする工程と、
を備える、プロセス。
【請求項２５】
請求項１４に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
さらに、工程（ｇ）および（ｈ）の少なくとも１回の繰り返しを連続的に含むことにより、前記プロセス中に前記工程（ｇ）および（ｈ）の少なくとも２回の反復を行う、プロセス。
【請求項２６】
請求項１４に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
さらに、工程（ｅ）ないし（ｈ）の少なくとも１回の繰り返しを含む、プロセス。
【請求項２７】
請求項１４に記載の超臨界流体洗浄プロセスであって、
前記プロセスは、繰り返しのサイクルとして実行され、各連続したサイクルに対して、処理された前記基板がアンロードされて、処理されていない前記基板がロードされる、プロセス。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、超臨界流体でウエハの精密な表面を洗浄するための方法に関し、特に、全開流量での洗浄動作と共に、超臨界状態での急速減圧技術を用いて、ウエハを洗浄する方法に関する。
本出願は、以下の継続中の米国出願に実際上関連し、それらについて優先権主張をしている。２０００年５月１８日に出願された６０／２０５３３５号、２００１年２月９日に出願された６０／２６７９１６号、２０００年４月１８日に出願された６０／１９７５１９号、２００１年４月１８日に出願された０９／８３７５０７号、２０００年８月４日に出願された０９／６３２７７０号、１９９９年８月５日に出願された６０／１４７２５１号

、１９９９年９月２０日に出願された６０／１５５４５４号、及び２０００年９月２０日に出願された０９／６６５９３２号。

【０００２】

【従来の技術】

半導体素子の生産またはＩＣの製造では、シリコン基板の極めて小さな領域へ入り込む不純物の量を正確に制御する必要がある。次に、これらの領域は、構成要素と電子回路を形成するために相互に接続する必要がある。そのような領域を規定するパターンは、リソグラフィプロセスによって形成される。すなわち、まず初めに、フォトレジスト材料の層が、ウエハ基板上にスピンコーティングされる。次に、このレジストは、紫外線、電子、Ｘ線などの放射に対して、選択的に露光される。所望の選択的な露光を実現するために、ステッパと呼ばれる露光装置と、レチクルと呼ばれるマスクが用いられる。レジストのパターンは、次の現像工程をウエハに施す際に形成される。現像後に残ったレジストの領域が覆っている基板の領域は、レジストによって保護される。

【０００３】

レジストが除去された場所には、パターンを基板の表面に移すための様々な除去（例えば、エッチング）または付加（例えば、イオンインプランテーション）のプロセスを施すことができる。高度集積回路は、３０以上のマスク層を備えることができる。半導体製造の全コストの約３分の１は、マイクロリソグラフィ処理に由来する。「Ｓｉｌｉｃｏｎ Ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ ｆｏｒ ｔｈｅ ＶＬＳＩ Ｅｒａ」、Ｓ．Ｗｏｌｆ ａｎｄ Ｒ．Ｎ．Ｔａｕｂｅｒ，Ｖｏｌ．１、２ｎｄ ｅｄｉｔｉｏｎ、Ｌａｔｔｉｃｅ Ｐｒｅｓｓ、Ｓｕｎｓｅｔ Ｂｅａｃｈ、ＣＡ、２０００，ｐｐ．４８８より引用。これは、引用により本明細書に組み込まれる。

【０００４】

上述の残留物は、製造プロセス中に形成される必要がある。ベールまたはビアベールとも呼ばれるサイドウォールポリマは、有用な副生成物、すなわち、異方性エッチングによって高アスペクト比のビアを形成するためのＲＩＥ提供手段の形成物である。組成に関しては、サイドウォールポリマは、一般に、低分子量のフルオロポリマであり、それは、フォトレジストマスクのイオン衝撃と、エッチングガス剤の中のフッ素から形成される。ビアのベース金属からバックスパッタリングする際に、イオンは、ビアのベールに組み込まれる。イオンは、高温（２５０℃から４００℃）の酸素プラズマによるフォトレジスト剥離で酸化して、不溶性になる傾向がある。

【０００５】

エッチング（湿式または乾式）もしくはイオンインプランテーションの後には、フォトレジストを除去する必要がある。この作業を行う際の困難の程度は、前のプロセスによって異なる。高温のハードベーク、プラズマエッチング残留物、コンタクトホールと電気相互接続トレンチのサイドウォールポリマ、イオンインプランテーションによる被覆、縮小する形状のサイズ、および、低誘電率材料を含む絶縁材料である新しい種類のポリマはすべて、レジスト除去プロセスに対して難関を与える。湿式および乾式の剥離方法の両方が用いられている。乾式の方法としてのプラズマアッシングは、現在のところでは、電気的相互接続が加工される加工プロセスの最終段階に最適な方法である。

【０００６】

プラズマアッシング工程において、フォトレジストは、プラズマ領域で励起された酸素によって除去される。すなわち、励起された酸素が、レジストの成分を酸化してガス化し、そのガスは、真空ポンプによってプロセスチャンバから除去される。マイクロ波、ＲＦおよびＵＶオゾン源が、プラズマを生成する。プラズマレジスト剥離工程の不利な点は、乾式エッチングまたは反応性イオンエッチング（ＲＩＥ）後の金属イオンと残留物の除去、すなわち、ビア、コンタクトホールおよびトレンチ内のサイドウォールポリマの除去には有効ではないことである。「Ｍｉｃｒｏｃｈｉｐ Ｆａｂｒｉｃａｔｉｏｎ」、Ｐ．ｖａｎ Ｚａｎｔ、３ｒｄ ｅｄｉｔｉｏｎ、ＭｃＧｒａｗ Ｈｉｌｌ、Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ、１９９７、ｐｐ．２７３より引用。これは、引用により本明細書に組み込まれる。

【０００７】
フォトレジスト剥離プロセスを完了するには、すべての残留物を除去する必要がある。この作業は、通例、湿式の化学洗浄ステーションで実行される。その後、ウエハは、脱イオン水でリンスされ、最終的に乾燥される。このプロセスは、剥離後洗浄と呼ばれる。
【０００８】
プラズマアッシング（ＰＡ）によるフォトレジスト剥離と残留物除去の従来技術の方法に関する問題は、以下のようにまとめることができる。
ＰＡは、２５０°～４００℃の高温で実行されるため、ウエハの熱履歴を増大させる。
ＰＡ後に、ビアおよびトレンチ内に残留物が残るため、湿式の化学処理がさらに必要となる。
ＰＡは、移動性の金属イオン汚染物質の除去に有効ではない。
ＰＡは、電子回路の放射線損傷を引き起こすことがある。
イオンインプランテーション後のフォトレジストのＰＡは、ウエハを粒子状物質で汚染する「レジストの破裂」につながることがある。
ＰＡでは、フォトレジストと低誘電率材料との間の選択性が悪いため、低誘電率材料が、機械的な影響を受ける可能性がある。
ＰＡは、荷電による損傷によって低誘電率材料の誘電率を変えることがある。
剥離後の湿式の化学処理は、低誘電率材料の電気的性質を変える可能性がある。
０．１８μｍ未満の形状の寸法を縮小すると、表面張力の問題から、剥離後の洗浄方法の際の湿式の化学反応に問題が生じる。
【０００９】
ＰＡの効率を改善するための試みがなされている。アッシング中に、残留物を水溶性にするフッ素ベースのガスを加える新しいプロセスが、最近報告された。次の脱イオン水によるリンス工程において、残留物が除去される。「Ｍａｎｕｆａｃｔｕｒｉｎｇ Ｑｕａｌｉｆｉｃａｔｉｏｎ ｏｆ ａｎ Ａｌｌ Ｄｒｙ ＤｅＶｅｉｌ Ｐｒｏｃｅｓｓ」、Ｒｉｃｈａｒｄ Ｂｅｒｓｉｎ ｅｔ ａｌ.、Ｔｈｅ １９７ｔｈ Ｍｅｅｔｉｎｇ ｏｆ ｔｈｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈａｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ、Ｔｏｒｏｎｔｏ、２０００より引用。これは、引用により本明細書に組み込まれる。そのプロセスは、「完全乾式」であると絶賛されているが、湿式のリンス工程を次に行う必要があるため、湿式の方法の典型として、水の表面張力に関する問題が、小さな形状に対して生じる。
【００１０】
別の方法が研究されている。それらの方法の一部は、湿式の化学反応に基づいているため（冷却オゾン－ＩＭＥＣ、ベルギー；SO_3＋ＤＩ水リンス－Ａｎｏｎ、ＵＳＡ）、小さな形状の処理に関する問題を生じるだろう。レーザ剥離は、異なる会社（Ｏｒａｍｉｒ、イスラエル；Ｒａｄｉａｎｃｅ、ＵＳＡ）によって２つの形態で開発された方法である。両者とも、レーザのエネルギを用いてフォトレジストを除去する。ある場合には、環境的に臨界なプロセスガスNF_3またはCF_4が加えられるか（Ｏｒａｍｉｒ）、不活性ガスが用いられる（Ｒａｄｉａｎｃｅ）。今のところ、これらの方法が、半導体産業に広く受け入れられる兆しはない。他の方法は、処理後ツールとして開発段階の装置、または、利用されている装置を備えた剥離後の洗浄プロセスを目的としている（ドライアイススプレー－ＡＴＳ Ｅｃｏ‐Ｓｎｏｗ、ＵＳＡ；荷電マイクロクラスター－Ｐｈｒａｓｏｒ Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ Ｉｎｃ.、ＵＳＡ；アルゴン／窒素低温エアロゾル洗浄－ＦＳＩ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ、ＵＳＡ）。
【００１１】
潜在的に明白な利点を持つために研究されている別の技術は、ウエハ洗浄のために超臨界流体を用いる技術、特に、二酸化炭素を用いる技術である。この方法は、プロセス剤の超臨界状態を利用する。超臨界状態とは、固体、液体、気体とは別の、物質のもうひとつの状態である。なお、物質の状態は相とも呼ばれる。超臨界相は、「高密度ガス」、「可圧縮液体」、または「超臨界流体」とも呼ばれる。その主題に関する従来技術の間では、（ＬＡＮＬの特許を引用する）。その主題に関しては、かなりの数の他の技術がある。しか

しながら、実用的で容易に自動化されたプロセスにおいてその技術を用いて、最短の時間に、反復して、手ごろなコストで、所望の質の洗浄を行う最良の態様に関する理解は不足していた。以下の発明の目的とするところは、その技術のこのような領域である。

【００１２】

以下の本発明の説明では、プロセス剤の超臨界相を超臨界流体と呼ぶこととする。この高密度状態では、プロセス物質は、分子が強く相互作用するガスのように完全にプロセスチャンバを満たす。これにより、洗浄プロセスに重要なプロセス材料の新しい性質がもたらされる。超臨界状態は、臨界圧力p_cと臨界温度T_cからなる臨界点によって特徴付けられる。臨界点では、気体と液体の密度は同じである。圧力と温度がその臨界値以上である場合には、物質は臨界状態にある。

【００１３】

超臨界流体は、有機汚染物質を溶かす能力があることから以前より知られている。幅広い溶解の特性を示す能力と、温度や圧力の小さな変化によって溶解度を調整できる能力が、早くから確認されていた。気体のような拡散率および低表面張力と、液体のような密度を併せ持つことは、重要である。何故なら、それらの性質は、非常に小さな形状（例えば、半導体素子のビアやトレンチ）を有する部品、または、いずれかの構成要素に対する超臨界流体の選択性が、例えば、半導体素子の製造における低誘電率材料とフォトレジストとの間の条件となっている材料を含む部品に対する洗浄の効果を高めるためである。「Ｐｒｅｃｉｓｉｏｎ Ｃｌｅａｎｉｎｇ Ｗｉｔｈ Ｓｕｐｅｒｃｒｉｔｉｃａｌ ｆｌｕｉｄ： Ａ Ｃａｓｅ Ｓｔｕｄｙ」、Ｊｏｈｎ．Ｅ．Ｇｉｌｅｓ ｅｔ ａｌ．、ｉｎ「Ｓｕｐｅｒｃｒｉｔｉｃａｌ Ｆｌｕｉｄ Ｃｌｅａｎｉｎｇ－Ｆｕｎｄａｍｅｎｔａｌｓ，Ｔｅｃｈｎｏｌｌｏｇｙ ａｎｄ Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎｓ」、Ｊｏｈｎ Ｍｃ Ｈａｒｄｙ、Ｓａｍｕｅｌ Ｐ．Ｓａｗａｎ、Ｎｏｙｅｓ Ｐｕｂｌｉｃａｔｉｏｎ、Ｗｅｓｔｗｏｏｄ、ＮＪ、ＵＳＡ、１９８８、ｐｐ．１９８より引用。これは、引用により本明細書に組み込まれる。

【００１４】

超臨界流体の洗浄の効果は、改善可能である。２成分および多成分の流体の使用は、混合物の臨界温度を操作するため、または、極性もしくは無極性の特徴を導入して流体と特定の化合物との相互作用を調整するために、必要に応じて促進される。「Ｓｕｐｅｒｃｒｉｔｉｃａｌ Ｆｌｕｉｄ Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ Ｓｃｉｅｎｃｅ」、Ｅｒｄｏｇａｎ Ｋｉｒａｎ、Ｊｏａｎ Ｆ．Ｂｒｅｎｎｅｃｋｅ、ＡＣＳ Ｓｙｍｐｏｓｉｕｍ Ｓｅｒｉｅｓ ５１４、Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ、Ｗａｓｈｉｎｇｔｏｎ，ＤＣ、１９９３、ｐｐ．２より引用。これは、引用により本明細書に組み込まれる。

【００１５】

上記のように、半導体ウエハおよびその他の精密な表面に対して十分な効果を持つような、自動超臨界流体洗浄プロセスを、いかに構成し動作させるかという問題は、従来技術においては未解決である。

【００１６】

【発明の概要】

本発明は、簡単に述べると、半導体製造プロセスの一部としての半導体ウエハからのフォトレジストの洗浄など、精密な表面を洗浄するためのプロセスである。そのプロセスは、特に超臨界温度および圧力で良好な溶媒となる性質を持つ二酸化炭素などのプロセス材料を、単独で、または、臨界点を下げるため、または、洗浄効果を上げるために選択された共溶媒や界面活性剤などの有用な添加物と組み合わせて、用いることに基づいている。プロセス材料は、液体の接触に関する問題を回避するために、気体および超臨界状態でのみ基板に対して用いることが好ましい。

【００１７】

ソークおよび撹拌の工程を基板に用いて、望ましくない物質を基板から化学的および機械的に除去する。ソーク工程は、高められた超臨界圧力で、望ましくない物質へのプロセス

材料の注入を可能とする。撹拌工程は、ソーク期間の後において、まだ臨界圧力内であるプロセスチャンバを急速に減圧する動作を含み、非常に大きな圧力の差によって、フォトレジスト、サイドウォールポリマ、および、除去のためにソークされるその他の物質の遊離片を機械的に弱くして破壊する。この工程は、遊離した破片を取り除くための超臨界流体フラッシングと組み合わせられ、その際、急速に容器の圧力をより高い超臨界圧力に戻して、今度は急速な圧縮によって望ましくない物質にストレスを加えることにより終了されることが好ましい。パージおよび加圧の工程が、液体と基板との接触を防ぎ、流入するプロセス材料をプロセスガスと超臨界流体に制限することを除いて、中心となるプロセスの工程の前後には、より従来的なロードおよびアンロードの工程が実行される。

【００１８】

したがって、本発明の目的は、単独で、または、共溶媒や界面活性剤などの適切な添加物と組み合わせて、二酸化炭素などの超臨界流体を用いて、精密な表面の洗浄を行うための乾式のプロセスを提供することである。さらなる目的は、比較的高い超臨界圧力下で超臨界流体または混合物へ適切にさらした後に、かなりの程度の急速な減圧によって基板を撹拌することである。

【００１９】

さらに他の目的は、急速な減圧の工程と、基板の全開流量での超臨界流体または混合物フラッシングまたは洗浄とを組み合わせて、すべての遊離した破片をさらに遊離させると共に評価し、基板上の望ましくない物質をさらにプロセス材料の溶剤効果にさらすことである。別の目的は、そのプロセスを実行可能な装置の主要な点を示すことである。

【００２０】

以下の説明は、好ましい実施形態のプロセスを示しているに過ぎないため、本発明を限定するものとして解釈すべきではない。

【００２１】

【発明の実施の形態】

ポリマなどの有機物と、無機物の表面形状を含む、もしくは、含まない基板の精密な表面の超臨界流体洗浄のための新規のプロセスが記載されている。有機物は、その物質の層と、その表面または形状に対して実行される様々な被覆および／または削減の動作による有機物関連の残留物とを含み、無機物は、異質の粒子状物質を含む。以下の好ましい実施形態では、フォトレジストの超臨界流体剥離と、関連のプロセス工程による半導体ウエハ由来の残留物の除去とを実行するための方法が記載されている。その洗浄方法は、半導体ウエハに限定されず、他の基板にも応用可能であることが、当業者には理解できるだろう。

【００２２】

超臨界流体洗浄方法は、ウエハの材料またはサイズの限定なく、半導体チップ製造の様々なレベルにおいて、すなわち、フロントエンドからバックエンドまで、利用可能である。チップ製造において、フォトレジストを備えるウエハは、イオンプランテーション、エッチング、フォトレジストの下方の層の材料およびフォトレジスト自体を修正するその他の方法など、様々な処理を施される。

【００２３】

以下に説明する好ましい実施形態では、二酸化炭素、すなわちCO_2が、プロセス剤として好ましいが、この洗浄方法は、CO_2に限定されない。CO_2は、T_c（３１．１℃）およびp_c（１０７０．４ｐｓｉ）が低い値であることから選択された。これは、設備および動作のコスト、安全性と健康の面、および、環境問題の点において、最も経済的な設定である。CO_2の超臨界状態は、$SCCO_2$と呼ぶこととする。

【００２４】

プロセス物質の性質は、添加物によって修正することができる。添加物は、有機溶媒、界面活性剤、キレート剤のような他の化学物質、または、それらの混合物のいずれを用いてもよい。以下の説明では、CO_2に加えられる溶媒を「共溶媒」と呼ぶ。共溶媒は、CO_2と共に２元、３元、および、それ以上の混合物を形成するよう、２以上の化学物質からなっていてよい。特に明記しない場合には、「プロセス剤」という用語は、総称としてC

O_2またはCO_2＋添加物を示す。一般に、添加物は、超臨界状態にあるプロセス剤の動作圧力を最小限に抑えるために必要とされる。添加物は、化学的相互作用の要素を導入することにより洗浄プロセスをサポートする。界面活性剤など、溶媒以外の添加物が、同様に、記載のプロセスに含まれていてもよい。

【００２５】

再び、半導体チップの製造に言及する。バッチ処理とは対照的に、単一ウエハ処理は、サイズと製造工程の数に関してそのウエハの商業的価値が高まっていることと、品質管理の要望から最適な方法である。したがって、処理装置の好ましい実施形態では、単一ウエハが処理されている。基板の性質と、特定の洗浄の条件が許す場合には、複数の基板または様々なサイズの基板のカセットを保持するよう、処理装置を修正してもよいし、その他の適切な装置を用いてもよい。

【００２６】

好ましい実施形態を実行可能な装置を示す図１、２、３および４によると、プロセスチャンバ１０は、流入および流出マニホールド１２、１４と、蓋部３０とを備える円筒形のキャビティからなる。プロセスチャンバ１０は、ウエハをチャンバにロードするために、半導体産業に典型的な自動ウエハ操作システムを使用できるよう設計されているが、手動でのロードを含む任意の他のウエハロードシステムを用いてもよい。図示された装置と、その関連の流体供給・回収システムのための主制御システムが想定されている。ほとんどの場合、圧力容器が関連するウエハ処理システムの制御システムには、圧力容器のプロセス制御がさらに組み込まれる。

【００２７】

プロセスチャンバ１０は、開カバー位置のウエハ面の上方に配置されている（図２）。プロセスチャンバは、移動せず、移動する部品も持たない。プロセスチャンバを閉じるには、エラストマ型のシール３７を有する蓋部３０を、シール座に向かって直線的に上方へ移動させる。ロックする際に、シールは、蓋部の下方から軸方向の力によってのみ圧縮を受ける。これにより、圧力チャンバの近傍での粒子状物質の発生が大きく抑えられる。さらに、蓋部のシールは、ウエハ面よりも下方に配置されているため、閉じてロックする際にウエハに粒子状物質が付着する危険性は、さらに排除されている。ロック機構は、ベローズ３８によってプロセスチャンバからシールされている。開、閉およびロックの手順の間に、ウエハ面において、または、それよりも上方において、移動する部品は、以下に示す装置には、蓋部とベローズ以外に存在しない。上で引用した優先権証明書には、適切なロック機構が記載されている。

【００２８】

図４によると、プロセス剤は、第１のマニホールドブロック１２を通ってプロセスチャンバ１０に入り、発散流路２２を通ってチャンバのキャビティ２０内に導かれる。チャンバの反対側では、集束流路２４が、CO_2を排出して第２のマニホールドブロック１４に導く。流路とプロセスチャンバの構造により、チャンバ内で良好に分散した流れのパターンが実現され、確実に、ウエハの全表面が流れにさらされる。好ましい実施形態の装置でのプロセス剤の設計最大流速８ｌｂ／ｍｉｎに対して、流れが停滞しないよう、チャンバキャビティの内部の高さおよび容量が選択されている。

【００２９】

再び図４によると、マニホールドブロック１２、１４は、複数の機能を有する。プロセスチャンバの流入口１１および流出口１３のためのCO_2供給ラインは、マニホールドブロックと接続されている。さらに、一方のブロックは、ウエハに近いチャンバ内の温度を測定するための熱電対２６を保持している。他方のブロックは、プロセス中のウエハを光学的に監視するための窓部１５を有する。内部チャンバの設計が対称であることから、適切なライン切り換え機能を用いて、どちらの方向にでも流体を流すことが可能であり、その結果、プロセス下のウエハ全体に対して、いずれかの方向から一定の方向に、または、両方向から交互に、プロセスの効果を与えることができる。

【００３０】

チャンバは、流入口１３および流出口１１において（図３）、遮断バルブ５２、５４（図６）を用いて閉じることができる。ソーク工程は、このように実現される。流入および流出バルブは、主制御システムによって別個に開閉することが可能である。

【００３１】

図２および５によると、プロセスチャンバ１０には、プロセスチャンバ内の温度を制御するための加熱プラテン３２、３３が備えられている。プラテンの外径は、プロセスチャンバの内径よりも少し小さいので、必要に応じて、プラテンを交換することができる。下側プラテン３２は、チャンバの蓋部３０に取り付けられる。プラテン３２には、ウエハ取り付けスタッド３４が取り付けられている。上側プラテン３３は、チャンバのキャビティ２０の天井に取り付けられる。これらのプラテンは、同時に加熱および冷却され、異なる温度に設定されることが可能である。ウエハは、チャンバが閉じられた際に、プラテンの間に配置されるが、プラテン（図５）の間の中央の位置に配置されることが好ましい。

【００３２】

好ましい実施形態では、圧力キャビティの最大温度は１５０℃である。したがって、ウエハは、１５０℃より高い温度には加熱されず、そのことは、このプロセスがウエハの熱履歴を増大させない点に限っては、半導体ウエハ製造の利点となっている。プラテンの温度を変化させる工程は、加熱／冷却媒体（図５）の温度を変化させることにより実行される。一実施形態では、加熱／冷却ループは、所望の高温（＜１５０℃）に設定された加熱器と、所望の低温（＞２５℃）に設定された冷却器から構成されている。加熱／冷却媒体をそれぞれのリザーバから導入することにより、プロセスキャビティ内の温度を、即座に高温から低温へ、または、低温から高温へ、容易に変化させることができる。この方法によれば、２５℃から１５０℃の範囲のプラテン３２、３３の温度変化を、約１分で実行することができる。チャンバ全体を加熱するよりも、プラテンを用いてチャンバ内のプロセス温度を制御した方が、プロセス中のプロセス剤の相を迅速に変化させることができる。したがって、記載されている加熱／冷却プラテンは、圧力ｐに加えて、さらなるプロセス変量、すなわち、プロセス温度Ｔをより良好に制御することが可能である。同時に両方のプラテンのプロセス温度を変化させることにより、圧力を$p > p_c$に保った状態で、超臨界相と液体相とを切り換えることが可能となる。それぞれのプラテンを異なる温度に設定して、プロセス流体の対流を引き起こすことが可能である。

【００３３】

図５によると、ウエハは、普通にロードされ、下側プラテン３２に取り付けられた３つのスタッド３４上に表を上にして水平に配置される。搬送およびロードの機構が適切に構成されていれば、表を下にしてウエハをロードおよび処理することができる。そうすると、遊離した粒子状物質が重要な表面に接触または再堆積することを防ぐための洗浄プロセスに、引力の要素を加えることができる。

【００３４】

スタッドは、１２０度ごとに配置されており（図４参照）、プロセス剤がプロセスチャンバを通って流れる際の抵抗力により水平面でウエハがスタッドから滑らないように、端部で制止するような形状をしている。ウエハが垂直に持ち上がることを防ぐために、スタッドは、下側のスタッドと正確に同じ位置に上側プラテン３３に取り付けられた対向部３６を有する。チャンバが閉じられると、上側および下側のスタッドは、ウエハを保持するための隙間を備える垂直方向のロッドを形成する。ウエハを中間の位置に保持するように、スタッド３４、３６を構成していることにより、ウエハの両面を効果的に洗浄することができる。

【００３５】

上述のように、圧力ｐ［ｐｓｉ］と温度Ｔ［℃］は、プロセスパラメータであり、この装置のチャンバ内で測定されるものの内で最も有用である。他のプロセスパラメータは、流速ｍ［ｌｂ／ｍｉｎ］またはＶ［cm^3／ｍｉｎ］と、添加物の量ｎ［ｍｏｌ％］または［cm^3／ｍｉｎ］と、時間ｔ［ｓｅｃ］である。以下に説明するプロセスは、２つのセットのパラメータ間で実行される。なお、添え字「０」は、例えば$p_0 = 3,500ps$

ｉおよびＴ$_0$＝１５０℃など、高い値を示し、添え字「１」は、例えばｐ$_1$＝１５００ｐｓｉおよびＴ$_1$＝１００℃など、低い値を示す。温度と比較的低い圧力は、プロセス剤が、常に超臨界状態に維持されるように選択される。比較的高い圧力は、機械システムの安全限界内で、ＣＯ$_2$内でのポリマ成分の溶解性を高くし、減圧中に最大限の圧力差を提供するように選択される。圧力の比は、少なくとも２：１であることが好ましい。

【００３６】

図６および１０によると、プロセス剤は、以下の６つの変形物の形態で、供給システムによって供給できる：（ｉ）気体ＣＯ$_2$、（ｉｉ）超臨界ＣＯ$_2$、（ｉｉｉ）超臨界ＣＯ$_2$＋共溶媒、（ｉｖ）超臨界ＣＯ$_2$＋界面活性剤、（ｖ）液体ＣＯ$_2$、（ｖｉ）液体ＣＯ$_2$＋界面活性剤。図６によると、供給システム５０は、ＣＯ$_2$搬送システム５０の一部であって高純度のＣＯ$_2$を収容する貯蔵タンク５６と、流量計５８と、液体ＣＯ$_2$ポンプ６０と、３つの超臨界ライン６２、７２、８２と、２つの気体ライン９４、９２と、１つの液体ライン１０２とを備える。すべてのラインは、プロセスチャンバ１０の流入口１３である単一のラインに合流している。

【００３７】

システム内の圧力、具体的にはプロセスチャンバ内の圧力は、プロセスチャンバの流出ラインの一部である背圧レギュレータ１２４によって確立される。プロセス剤が、背圧レギュレータを後にしてセパレータタンク１２６内に広がることにより、ＣＯ$_2$が気化し、添加物が捕集される。セパレータは、ドライアイスの形成と、ラインの詰まりを防ぐよう設計されている。プロセスチャンバの流入および流出ラインには、遮断バルブ５２、５４が、プロセスチャンバに近い位置に備えられている。ＣＯ$_2$を一定の流量で搬送するために、貯蔵タンク５６内のＣＯ$_2$の供給は、一定の圧力に保たれることが望ましい。好ましい圧力は、８００ｐｓｉであり、温度を制御することによって維持される。望ましい温度は、ＣＯ$_2$の蒸気圧が８００ｐｓｉである２０℃付近である。臨界点を低く設定する任意の他の温度および圧力を選択してもよい。

【００３８】

プロセス剤の相を完全な状態に維持するために、プロセスチャンバ１０の流入および流出ラインと、バルブ５２、５４は、図６に点線で示したように、所望のプロセス温度に加熱される。

【００３９】

ＣＯ$_2$搬送システム５０は、プロセスチャンバ１０を、気体、液体または超臨界状態のプロセス剤で満たすことを可能にする。乾式のレジスト現像のようないくつかのプロセスに対しては、プロセスチャンバを超臨界プロセス剤で加圧することが望ましい。液体プロセス剤の代わりに超臨界プロセス剤を用いると、高アスペクト比の構造のパターンの崩壊を防ぐことができる。このことは、「Ｅｎｖｉｒｏｎｍｅｎｔａｌ　Ｎｅｗｓ」、Ｖｏｌ．３５、Ｉｓｓｕｅ　７、ｐｐ．１４０Ａ－１４１Ａ、に記載されており、これは、引用により本明細書に組み込まれる。

【００４０】

図７によると、好ましい実施形態の洗浄方法は、以下の６つの基本的なプロセス工程からなる。

１．チャンバへロードし、チャンバをパージ、加圧する工程。
２．プロセス剤でチャンバを充填する工程。
３．プロセス剤でソークする工程。
４．撹拌を行う工程。
５．リンスする工程。
６．チャンバを乾燥、排気し、アンロードする工程。

【００４１】

プロセス工程１および６は、プロセスの中心となる工程、すなわち、充填、ソーク、撹拌およびリンス工程の前後に行う必要のあるプロセス工程である。これらの基本的なプロセス工程２ないし５、あるいは、工程２から５の手順の中の工程３および４または工程４は

、ユーザの要求を満たすのに必要な回数だけ、プロセスサイクル内で繰り返してよい。ソークおよび撹拌の工程が、本発明の洗浄プロセスの基本となるものであることと、これら２つの工程、または、基本のプロセス工程の他の組み合わせを繰り返すことにより、プロセス下のウエハにさらなる洗浄効果をもたらすことは、当業者には容易に理解されるだろう。プロセスサイクルの他の変形物では、完全なプロセスサイクルの手順の１以上の反復において、工程３および／または５を省略してもよい。プロセスパラメータは、プロセスサイクル間またはプロセスサイクル中に変更してよく、プロセス剤も同様に、必要であれば変更してよい。全体として、本発明の６つのプロセス工程は、フォトレジスト剥離工程、残留物除去工程、乾燥工程を兼ね備えた「１工程の」ドライツードライプロセスである。

【００４２】

基本的なプロセス工程は、下記の通り、それらの工程を実現できる図面に示された装置との関連で、詳細に説明される。

【００４３】

１．ロード、パージ、加圧の工程

上述のように、ウエハがスタッド３４上に配置されると、蓋部３０が、プロセスチャンバ１０の方向に直線的に移動する。蓋部が移動している間に、気体のCO_2が、専用のライン９２を通って、流出バルブ５４が閉じているプロセスチャンバに流れ込む。蓋部３０（図２）が、最終位置３０（図１）に近づくと、シールとシール座との間の隙間が小さくなる。その際、気体のCO_2は、この隙間を通ってプロセスチャンバから流出しており、隙間を通してチャンバの内部から外部へ、CO_2ガスの強制的な流れが生じている。プロセスチャンバへのCO_2ガスの流れは、調節可能であるが、質量流量コントローラ９１によって一定に保たれる。したがって、シールとシール座との間の隙間が狭くなるにつれて、プロセスチャンバの内部から外部への隙間を通るCO_2の流れは、速度を増す。流出速度は、蓋部がロックされてチャンバを閉じる直前、すなわち、隙間が最小になった瞬間に、最大値に達する。気体のCO_2の流れは、シールがシール座に接触する際に生じる可能性があるすべての粒子状物質を、ウエハおよびチャンバから運び去る。このように、この発生源の粒子状物質によるウエハの汚染が防止される。

【００４４】

チャンバが閉じられてロックされた後も、CO_2は流れ続け、その結果、プロセスチャンバ内の圧力が上昇する。気体のCO_2の圧力は、可変であるが、通例、圧力レギュレータ９０によって２８ｐｓｉに制限される。バルブ１２８および背圧レギュレータ１２４だけでなく、チャンバの流出バルブ５４も開放され、チャンバは、チャンバ内に閉じ込められた空気を置き換えるために、気体のCO_2の連続した流れでパージされる。プロセス制御パラメータは、パージ時間である。気体のCO_2の圧力と流速は、事前に設定されている。

【００４５】

チャンバの加圧に先立って、気体供給システムは、すべての供給ライン６２、７２、８２が、CO_2で満たされ、プロセスチャンバの流入バルブまで８００ｐｓｉの圧力に設定されるように調整される。プロセスチャンバの加熱プラテン３２、３３を含むシステムの温度は、望ましい動作温度T_0（$T_0 > T_c$）に設定され、プロセスチャンバの流出バルブ５４は閉じられる。次いで、プロセスチャンバは、CO_2貯蔵タンク５６からの別の専用ライン９４を通して気体のCO_2で満たされ、貯蔵タンク内の気体CO_2の平衡圧である８００ｐｓｉの圧力に加圧される。

【００４６】

気体のCO_2のためのラインが１つの場合には、プロセスチャンバに気体CO_2を供給するのに不十分であろうから、好ましい実施形態の装置は、パージ用のライン９２と、加圧用の別のライン９４の２つのラインを備えている。第２の気体CO_2ラインは、直接CO_2貯蔵タンクに接続されており、遮断９６と、流量の変更９５のためのバルブ配列を有する。プロセスチャンバ内の圧力が上昇するにつれて、このラインを通る流れは、連続的に

増大され、貯蔵タンクとプロセスチャンバとを接続するラインが、最終的に、貯蔵タンク５６内の気体CO_2と同じ圧力、すなわち８００ｐｓｉであるプロセスチャンバ内の圧力に対して完全に開放されるまでの時間が最小限にされる。次いで、気体供給ラインが閉じられる。

【００４７】

好ましい加圧手順では、圧力チャンバ１０は、気体および超臨界相のCO_2で加圧されており、液相は排除されている。これを実現するために、ライン６２、７２、１０２が閉じられる。ライン８２と流入バルブ５２は、流入バルブ５２の両側の圧力が等しく８００ｐｓｉになると開かれる。次いで、流入バルブ５４が開かれ、CO_2ポンプ６０が、液体CO_2をライン８２に搬送する。８００ｐｓｉの初期圧力で、CO_2は、図８に矢印で示したように、加熱器５１を通る過程で気体状態に転移される。圧力チャンバ内への物質の輸送の際に、その圧力は上昇する。加熱された供給ラインと、プロセスチャンバの温度は、$T_0 > T_c$であるため、プロセスチャンバ内のCO_2は、最初は気体のままである。その圧力が、圧力$p > p_c$にまで上昇すると、チャンバ内のCO_2は、超臨界状態に転移される。圧力p_0に達すると、加圧手順は終了する。この時、プロセスチャンバは、超臨界状態にある超臨界CO_2で満たされている。好ましい実施形態の方法のこの工程に掛かる時間は、７０秒であるが、洗浄されるウエハ、選択されるプロセス流体とパラメータ、および、様々な装置の制限に応じて、それ以外の長さの時間が適する場合がある。

【００４８】

２．プロセス剤でチャンバを充填する工程

加圧手順の間に、背圧バルブ１２４は、所望の動作圧力p_0に設定される。圧力チャンバ内の圧力がp_0に達すると、流出バルブ５４が開かれ、超臨界CO_2が、所望の動作圧力p_0、温度T_0、および、流量計５８によって監視される一定の流量m_0で、圧力チャンバを通って連続的に流れる。充填工程に備えるために、その時に共溶媒ラインを流れているCO_2に対して、ライン８２が閉じられと同時に、ライン６２が開かれる。図１０によると、プロセス剤の流れは、流量計５８とポンプ６０とを接続するＰＩＤループによって一定に保たれる。圧力は、背圧レギュレータと、プロセスチャンバ内の圧力を読み取る圧力トランスデューサを備えるＰＩＤループによって制御される。

【００４９】

CO_2の流量m_0が既知であるので、共溶媒定量ポンプは、ｎの量（cm_3／ｍｉｎ）の共溶媒をCO_2の流れに供給し、好ましくは2ないし8体積%の濃度を実現するよう設定される。CO_2と共溶媒の混合物、すなわち、プロセス剤は、加熱器５１を通る間に超臨界状態に転移される。プロセス剤は、加熱されたラインを通ってプロセスチャンバに入る。加熱されたラインによって、流れている間の超臨界状態が保たれる。２元のプロセス剤の臨界点は、純粋なCO_2に比べると高い値になる。CO_2内の共溶媒の濃度は、プロセスチャンバ１０においてp_1＝１５００およびT_1＝１００℃の状態で、共溶媒が沈殿しないように選択される。液体CO_2の流速が３ｌｉｔｅｒｓ／ｍｉｎの場合には、前の加圧工程でのプロセスチャンバの超臨界CO_2は、１０秒未満で置き換えられるが、好ましい実施形態の方法では、この工程に４０秒を費やすこととなっている。

【００５０】

３．ソーク工程

図６および９によると、繰り返されるソークおよび撹拌の工程３および４に関して、時間の関数で表したプロセスおよび流れのグラフが示されている。これらの工程は、ユーザの要求に応じて、プロセスサイクル間に１回だけ実行してもよいし、任意の回数だけ繰り返してもよい。先行する充填工程でチャンバがプロセス剤で満たされると、流入バルブ５２および流出バルブ５４は、ソーク開始時間t_0に閉じられる。プロセスチャンバ内のプロセス剤は、温度T_0および圧力p_0のままである。ソーク工程中のある時に、背圧レギュレータ１２４は、完全開放にリセットされる。ソーク期間中に、高圧でフォトレジストとサイドウォールポリマ材料にCO_2および共溶媒が注入されることにより、膨張が起きる。この膨張のプロセス中に、フォトレジストおよびポリマ材料と基板との境界で、機械的

なストレスが発生し、微小なレベルの境界の結合にストレスを加えて弱め、その結合を破壊する。上述のように、サイドウォールポリマは、通例、CO_2に溶解するフッ素化合物である。共溶媒の目的は、ソーク工程において、バルクフォトレジストのポリマ層内の化学結合を弱めて破壊し、平均分子量を小さくすることである。ソーク工程は、流れのない静的な工程である。好ましい実施形態のプロセスのソーク工程に掛かる時間は、３０秒であるが、上述のようなすべての他の変量に応じて、それよりも長いまたは短い時間が望ましい場合もある。

【００５１】

４．撹拌工程

図６、９、および１０によると、t_1においてソーク工程が完了すると、流出バルブ５４が開かれ、チャンバに対して急速な減圧が施される。背圧レギュレータ１２４は、バルブ５４とラインの伝導力が許す限りの急速な減圧を行うために、完全に開放するよう事前に設定されている。t_1において急速な減圧を施すことにより、事前にソーク工程中に高圧p_0下でCO_2および共溶媒を注入されているフォトレジストとサイドウォールポリマ材料は、この時に、内部と外部との圧力差という劇的なストレスを受け、それにより、CO_2が排出される際に、フォトレジストおよびサイドウォールポリマの構造の機械的なレンダリング、破壊、遊離が誘発される。

【００５２】

ポリマ材料へのCO_2の吸収と、減圧の際のCO_2の振る舞いとを調べるために、実験が行われてきた。急速な減圧の際には、ポリマ材料においてかなりの構造の変化が誘発されうることがわかった。「Ｅｖａｌｕａｔｉｏｎ ｏｆ Ｓｕｐｅｒｃｒｉｔｉｃａｌ Ｆｌｕｉｄ Ｉｎｔｅｒａｃｔｉｏｎｓ ｗｉｔｈ Ｐｏｌｙｍｅｒｉｃ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ」、Ｓａｍｕｅｌ Ｐ．Ｓａｗａｎ ｅｔ ａｌ．、ｉｎ「Ｓｕｐｅｒｃｒｉｔｉｃａｌ Ｆｌｕｉｄ Ｃｌｅａｎｉｎｇ－Ｆｕｎｄａｍｅｎｔａｌｓ、Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ ａｎｄ Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎｓ」、Ｊｏｈｎ ＭｃＨａｒｄｙ、Ｓａｍｕｅｌ Ｐ．Ｓａｗａｎ、ｅｄ．、Ｎｏｙｅｓ Ｐｕｂｌｉｃａｔｉｏｎｓ、Ｗｅｓｔｗｏｏｄ、ＮＪ、ＵＳＡ、１９９８、ｐｐ．１３０より引用。これは、引用により本明細書に組み込まれる。好ましい実施形態のプロセスでは、圧力容器は、フォトレジストおよびサイドウォール材料に影響する圧力差を分散させるのに十分な期間、比較的低い圧力p_1に保たれる。

【００５３】

急速な減圧の初期設定は、プロセス流体の流出量の最初の急上昇を伴う。その後すぐのt_2において、流入バルブ５２が開かれることにより、流出速度を維持するp_1での流入が行われ、それによって、減圧レンダリング中に遊離された、および、遊離している物質を持ち上げてフラッシングするために、プロセスチャンバを通してウエハ全体に全開流量の洗浄動作が施される。流入混合物は、必要であれば、ここに示した繰り返しのソークおよび撹拌のサブサイクルに対して、この減圧フラッシング中に変更することができる。

【００５４】

図６によると、充填段階中に、供給側がp_0に上昇される。急速な減圧中に圧力がp_1に下降するため、供給ライン６２は、次に続く撹拌工程のためにp_1で搬送を始めるよう準備される必要がある。したがって、流入バルブ５２と流出バルブ５４が閉じられたソーク工程中に、ライン６２は、背圧バルブ１２４がp_1に設定された状態で、バイパスライン１２２およびバルブ１２３を通してp_1になるよう排出される。p_1に達すると、バルブ１２３が閉じて、背圧バルブ１２４は、完全開放に設定される。流出バルブ５４が開いて、プロセスチャンバ内の圧力が即座にp_1に加工すると、t_1において、撹拌工程が開始する。圧力容器が、排出されてp_1に下降するt_2において、流入バルブ５２が開かれ、流速m_0の超臨界CO_2が、ライン６２を通してプロセスチャンバに搬送され、流出速度を維持する。圧力がp_1に落とされると、背圧バルブ１２４はp_1に設定され、流れは、より低い圧力でプロセスチャンバを通って持続する。プロセス剤の組成は、所望の供給ライン７２あるいは８２を開くことにより、この流れが起きる前、または、この流れが起き

ている間の任意の時間に、必要であれば変更できる。
【００５５】
ソークおよび撹拌の工程を繰り返す場合には、t_3で流出バルブ５４を閉じることにより、撹拌工程の終点であるt_4でp_0に達するようにプロセスチャンバ内の圧力を上昇させ、t_4で流入バルブ５２を遮断することにより、流れを止めると共に、次のソーク工程に向けて刻時手段をt_0にリセットする。
【００５６】
好ましい実施形態の方法の撹拌工程に掛かる時間は、２０秒であるが、ここでも、すべての他の変量とユーザの要求に応じて時間を変更してよい。
【００５７】
５．リンス工程
この時点でプロセスサイクルを終了する場合には、t_3で流出バルブ５４を閉じることにより、t_4でp_0に達するようにプロセスチャンバ内の圧力を上昇させ、全圧および全開流量でリンス工程を開始する。
【００５８】
リンス工程は、純粋なCO_2もしくはCO_2＋添加物（例えば、界面活性剤）を用いて液体と超臨界状態のどちらでも実行することができる。液体状態のCO_2でリンス工程を実行する場合には、プロセスチャンバと、流入および流出ラインの温度は、T_cに下降させる必要がある。次いで、ライン１０２を通して液体CO_2または液体CO_2混合物をポンプで送ることにより、リンス工程を実行する。圧力チャンバ内の圧力は、$p > p_c$に保たれる。好ましい実施形態の方法においてこの工程に掛かる時間は、３０秒であり、他の工程と同じ変量に従う。
【００５９】
６．乾燥、排気、アンロード工程
乾燥工程は、圧力の減少を制御するための可変口である背圧バルブ１２４を用いて、チャンバが大気圧になるよう排気することにより実行される。図８によると、プロセスチャンバ内の圧力は、$T > T_c$およびT＝一定の垂線に沿って強制的に減少される。この技術は、液体－気体の境界を通らずに、超臨界CO_2を直接的に気体状態に転移させる。液体の小滴によるしみの形成が防止される。
【００６０】
リンス工程において、圧力$p > p_c$の液体状態でCO_2を用いる場合には、流入バルブ５２および流入バルブ５４を閉じて、プロセスチャンバ内の温度を上昇させ、CO_2を超臨界状態に転移させる。リンス工程において圧力がｐｃ未満に下がることを許容された場合には、温度を上昇させる前に、まず圧力をｐｃより高く上昇させることにより、温度の上昇の際に、誤って液体－気体の境界を通らないことを確実にする。圧力チャンバが大気圧にまで排気されると、閉手順と同じ理由で開手順中に、CO_2が導入される。次いで、次のプロセスサイクルのためのアンロード工程と再ロード工程が開始される。
【００６１】
好ましい実施形態の方法のこの工程に掛かる時間は、ウエハがアンロードされる時点で４５秒であり、ここでも、他の工程と同じ変量に従う。
【００６２】
本発明は、他の実施形態も可能である。例えば、半導体ウエハなどの基板の精密な表面を洗浄するための超臨界流体プロセスを用いてもよく、そのプロセスは以下の工程を備える。
（ａ）洗浄のために温度および圧力の臨界点において超臨界流体に転移可能なプロセスガスからなるプロセス材料を選択する工程。
（ｂ）超臨界温度、比較的低い超臨界圧力、および、比較的高い超臨界圧力を含む、プロセスガスに対しての超臨界流体動作パラメータを選択する工程。比較的高い超臨界圧力は、比較的低い超臨界圧力の少なくとも２倍であることが好ましい。
（ｃ）圧力容器内の精密な表面を備える少なくとも１つの基板に関して、ロード、閉鎖、

および、シールする工程。容器は、プロセスガスの供給源と、超臨界流体の供給源に接続され、前記プロセスの副生成物を排出するための少なくとも１つのポートを有する。容器は、さらに、容器の内部を加熱するための熱交換プラテンなどを備えるよう構成されている。なお、容器は、プロセス材料の流入と、プロセスの副生成物の流出から容器を隔離するための流入バルブおよび流出バルブなどの独立した手段を有する。
（ｄ）内部を超臨界温度まで加熱しながら、プロセスガスと超臨界流体で容器をパージして比較的高い超臨界圧力に加圧し、液体相の条件を満たさないように、その他すべてのガスを超臨界流体で置き換える工程。
（ｅ）所定のソーク期間、比較的高い圧力で基板をソークして、比較的高い超臨界圧力下で、除去すべき物質に超臨界流体を注入する工程。
（ｆ）比較的低い超臨界圧力まで容器を急速に減圧することにより基板を撹拌することにより、圧力差によって除去すべき物質に機械的なストレスを加えると共に、所定の期間、超臨界流体で容器および基板をフラッシングすることにより、遊離した破片および粒子状物質を洗い流し、次いで、容器の圧力を比較的高い超臨界圧力にまで急速に上昇させて、残りの除去されるべき物質にさらなるストレスを加える工程。
（ｇ）比較的高い超臨界圧力で基板をリンスする工程。
（ｈ）容器を超臨界温度に保ったまま、容器の圧力を周囲圧力にまで下降させることにより、超臨界流体とプロセスガスで基板を乾燥させる工程。
（ｉ）容器を開けて、基板をアンロードする工程。

【００６３】
この実施形態の容器は、超臨界流体と、選択され、超臨界流体に溶解された添加物と、からなる超臨界流体混合物の供給源に接続されていてもよい。その場合、プロセスは、超臨界流体混合物で容器を満たして超臨界流体を置き換える工程（ｄ．１）と、続いて、超臨界流体、または、所望の添加物を加えた流体のいずれかで超臨界流体混合物をフラッシングする工程（ｆ）とを含み、その後に、撹拌、ソークおよび撹拌がさらに繰り返されるか、リンス工程に進められる。充填工程から撹拌工程までの中心となるプロセス工程は、所定のプロセスサイクルにおいて１以上繰り返されてよい。プロセスガスは、二酸化炭素が好ましいが、他のプロセスガスを用いてもよい。

【００６４】
プロセスを自動化するためには、処理された基板のアンロードと、新しい基板のロードとを連続したサイクルの間の共通の工程で行う繰り返しのサイクルで、プロセスを実行することが望ましい。また、容器は、処理される基板が上部にロードされると共に垂直に動作する底面蓋部を備える反転容器として構成されてもよい。別の実施形態では、複数の基板を積み重ねて収容、または、共通の平面に配列してもよいし、その他にも、容器にうまく収容してプロセス機構によって効果的な洗浄が行われるように配置してもよい。

【００６５】
容器加熱手段は、容器内の１以上の熱交換プラテンであってよく、処理のために固定された基板の両側に２つのプラテンが設けられることが好ましい。基板は、精密な表面を上にした状態で処理されてよいが、両面基板、または、下向きの精密な表面に対して、処理を実行してもよい。容器は、基板を横断して流れる、または、周囲を流れる効果的な流れのパターンを容易に実現するために、発散流入通路と、集束流出通路とを有してよい。さらに、容器と、流体供給・回収システムは、より効果的な洗浄のために基板を横断する流れの動作が２方向であることが望ましい場合には、プロセスサイクルの途中であっても容器を通るプロセス材料の流れの方向を逆転できるように構成されてもよい。

【００６６】
また、容器は、プロセスガスと、選択された添加物からなるプロセスガス混合物の供給源に接続されていてもよい。なお、その場合、プロセスは、超臨界レベルの温度を保ちつつ超臨界および気体の状態の間の圧力を変化させることによって液体状態の条件を満たさないようにする工程など、追加または代替の工程をプロセス内で用いるよう備えることができる。同様に、容器は、液体が基板に接触することが有効である場合には、液体状態のプ

ロセスガスの供給源に接続されていてもよい。
【００６７】
本発明の別の例として、精密な表面を洗浄するための超臨界流体洗浄プロセスであって、以下の工程を備えるプロセスがある。
（ａ）洗浄プロセスのために温度および圧力の臨界点において超臨界流体に転移可能なプロセスガスとしての二酸化炭素と、プロセスガスに可溶な添加物と、からなるプロセス材料を選択する工程。
（ｂ）超臨界温度、比較的低い超臨界圧力、および、比較的高い超臨界圧力を含む、プロセスガスに対しての超臨界流体動作パラメータを選択する工程。比較的高い超臨界圧力は、比較的低い超臨界圧力の少なくとも２倍であることが好ましいが、状況によっては、より小さい差で十分な効果を得ることができる。
（ｃ）圧力容器内の精密な表面を備える少なくとも１つの基板に関して、ロード、閉鎖、および、シールする工程。容器は、プロセスガスの供給源と、超臨界流体の供給源と、超臨界流体および添加物からなる超臨界流体混合物の供給源と、に接続されている。容器は、プロセスの副生成物を排出するための少なくとも１つのポートを有しており、内部を加熱するための上側および下側熱交換プラテンを備えるよう構成されている。さらに、容器は、プロセス材料の流入と、副生成物の流出から、内部を隔離するための独立した手段を有する。
（ｄ）内部を超臨界温度まで加熱しながら、プロセスガスと超臨界流体で容器をパージして比較的高い超臨界圧力に加圧し、液体相の条件を満たさないように、その他すべてのガスを超臨界流体で置き換える工程。
（ｅ）超臨界流体混合物で容器を満たし、超臨界流体を置き換える工程。
（ｆ）所定のソーク期間、比較的高い圧力で基板をソークして、比較的高い超臨界圧力下で、除去すべき物質に超臨界流体を注入する工程。
（ｇ）比較的低い超臨界圧力まで容器を急速に減圧することにより基板を撹拌して、圧力差によって除去すべき物質に機械的なストレスを加えると共に、所定の期間、超臨界流体または超臨界流体混合物で容器をフラッシングして、遊離した破片および粒子状物質を洗い流し、次いで、好ましくは、容器の圧力を比較的高い超臨界圧力にまで急速に上昇させて、残りの除去されるべき物質にさらなるストレスを加える工程。
（ｈ）超臨界流体で基板をリンスする工程。比較的高い超臨界圧力で実行することが好ましいが、状況によっては、比較的低い超臨界圧力が適している場合もある。
（ｉ）液体相の条件を満たさないように、容器を超臨界温度に保ったまま、容器の圧力を周囲圧力にまで下降させることにより、超臨界流体とプロセスガスで基板を乾燥させる工程。
（ｊ）容器を開けて、基板をアンロードする工程。開閉の工程は、蓋部の開口部を通してすべての残った粒子状物資を容易に除去できるように、低圧力で気体を放出する動作を備えていてもよい。
【００６８】
前述の実施形態と同じく、洗浄効果をさらに高めるために、基本となる一連の工程および容器の構成に様々な代替物を組み入れてもよい。
【００６９】
図面および以下の請求項において開示および説明されている本発明の範囲内で、その他の様々な実施形態が可能であることが、当業者には容易に理解できるであろう。
【図面の簡単な説明】
【図１】圧力容器カバーが上側の閉位置にある状態の、本発明のプロセスを実行するための圧力容器装置の背面図である。
【図２】圧力容器カバーがウエハを露出する下側の開位置にある状態の、図１の装置の背面図である。
【図３】点線の円がプロセス中の圧力チャンバとウエハを示す、図１の圧力容器装置の平面図である。

【図４】発散および集束の流体通路を示した、図１の装置の水平断面図である。
【図５】上側および下側の加熱・冷却プラテンと、チャンバを通る流体の流れとを示した、図１の装置の圧力チャンバを含む部分横断立面図である。
【図６】図１の圧力容器装置をサポートし、さらに、図９および１０に関連するプロセス流体供給・回収システムの略図である。
【図７】プロセス手順の好ましい実施形態と別の好ましい実施形態とを示す、本発明のプロセス工程のフローチャートである。
【図８】好ましい実施形態のプロセス流体、すなわち二酸化炭素の、相または状態に対する温度／圧力の関係と、臨界圧力／温度とを示す相図である。
【図９】プロセス下のウエハが受ける急速な減圧と全開流量のパラメータを示し、本発明のプロセスのソークおよび撹拌の工程を２回繰り返す間の、図１の装置の圧力容器における圧力と流れを示し、さらに図６および１０にも関連する、時系列グラフである。
【図１０】図６および９に関連して、プロセスチャンバ内のプロセスパラメータに影響するプロセス流体供給システムの基本的な装置の構成要素を示す略図である。
【符号の説明】
１０…プロセスチャンバ
１１…流入口
１２…流入マニホールド
１３…流出口
１４…流出マニホールド
１５…窓部
２０…チャンバのキャビティ
２２…発散流路
２４…集束流路
２６…熱電対
３０…蓋部
３２…加熱プラテン
３３…加熱プラテン
３４…ウエハ取り付けスタッド
３６…スタッド
３７…シール
３８…ベローズ
５０…供給システム
５１…加熱器
５２…遮断バルブ
５４…遮断バルブ
５６…貯蔵タンク
５８…流量計
６０…液体CO_2ポンプ
６１…共溶媒定量ポンプ
６２…超臨界ライン
７２…超臨界ライン
８２…超臨界ライン
９０…圧力レギュレータ
９１…質量流量コントローラ
９２…気体ライン
９４…気体ライン
９５…バルブ
９６…バルブ
１０２…液体ライン

１２２…バイパスライン
１２３…バルブ
１２４…背圧レギュレータ
１２６…セパレータタンク
１２８…バルブ

【図１】

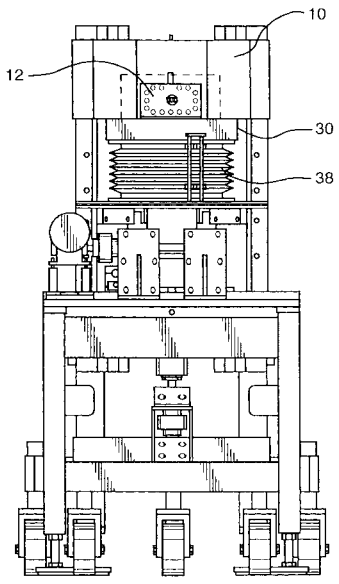


FIG. 1

【図２】

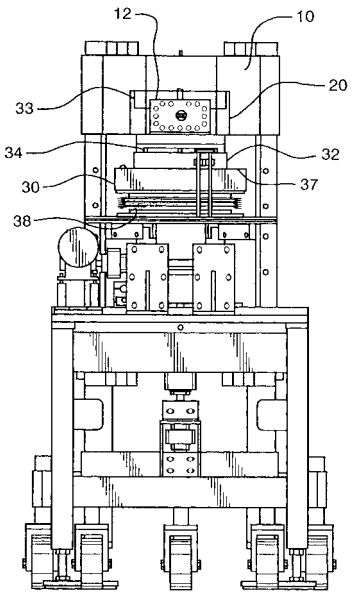


FIG. 2

【図３】

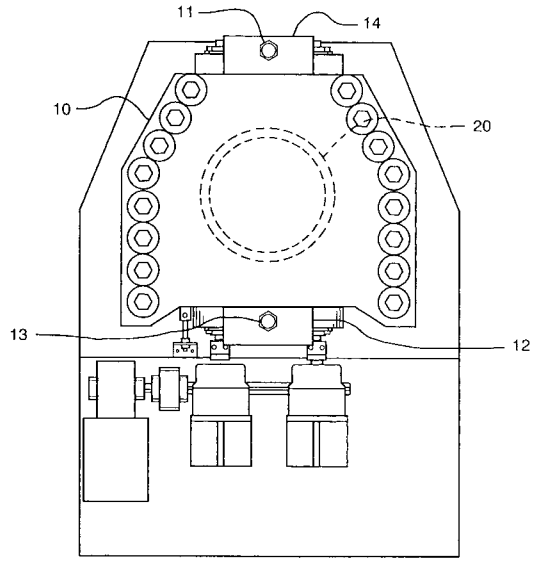


FIG. 3

【図４】

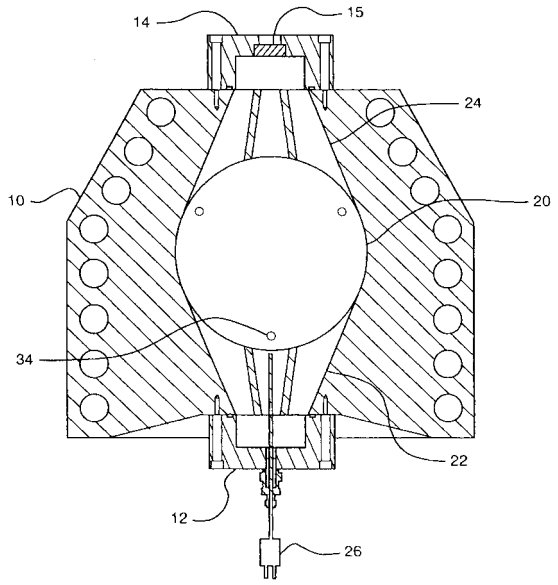


FIG. 4

【図５】

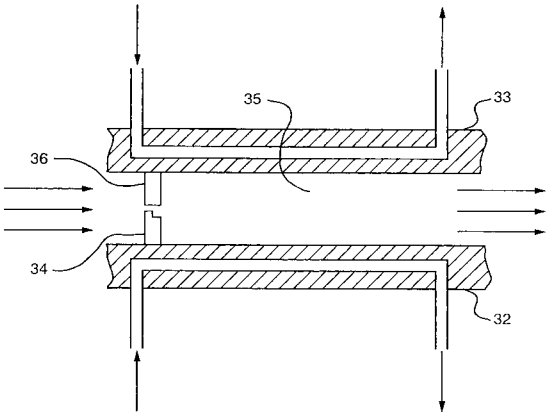


FIG. 5

【図６】

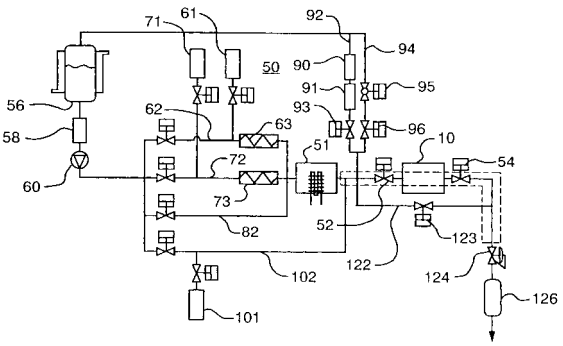


FIG. 6

【図７】

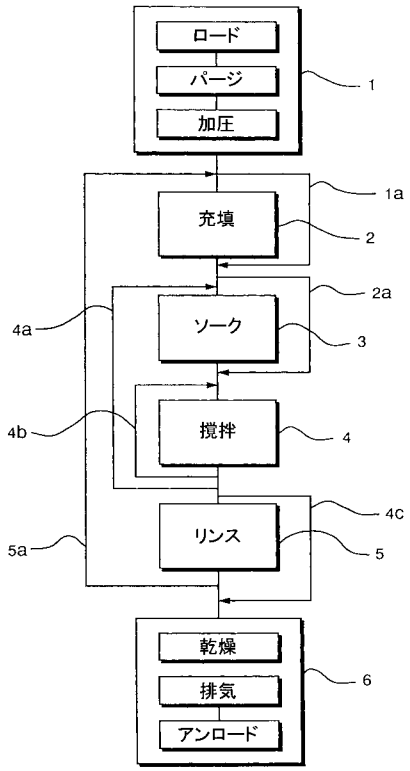


FIG. 7

【図８】

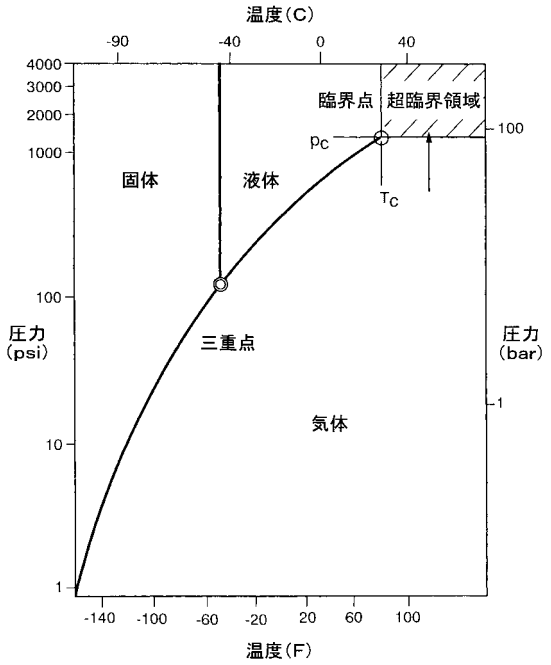


FIG. 8

【図９】

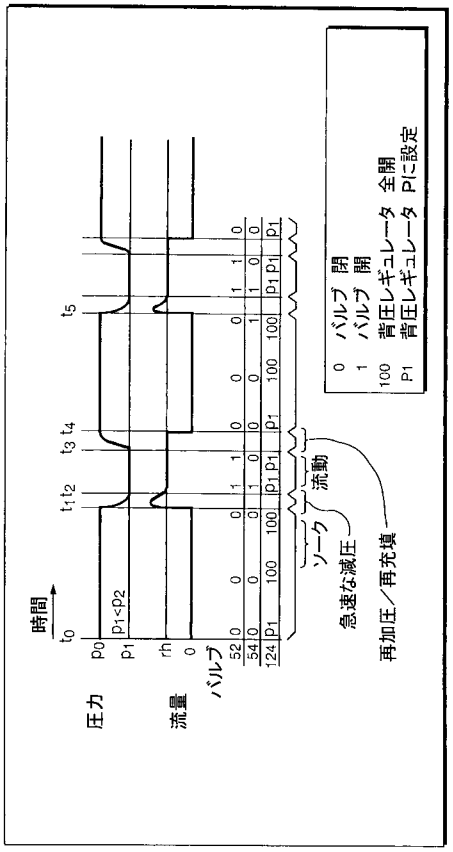


FIG. 9

【図１０】

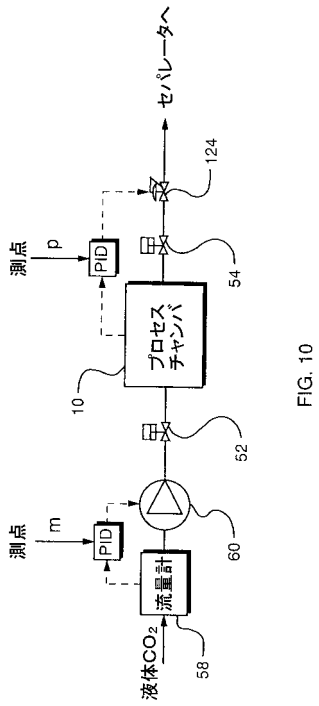


FIG. 10

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
22 November 2001 (22.11.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/87505 A1

(51) International Patent Classification[7]: B08B 5/00

(21) International Application Number: PCT/US01/15999

(22) International Filing Date: 18 May 2001 (18.05.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

60/205,335	18 May 2000 (18.05.2000)	US
09/632,770	4 August 2000 (04.08.2000)	US
09/665,932	20 September 2000 (20.09.2000)	US
60/267,916	9 February 2001 (09.02.2001)	US
09/837,507	18 April 2001 (18.04.2001)	US

(71) Applicant: **S. C. FLUIDS, INC.** [US/US]; 472 Amherst Street, Suite 18, Nashua, NH 03063 (US).

(72) Inventors: **MORITZ, Heiko**; 30 Kessler Farm Drive, Nashua, NH 03063 (US). **BOYD, James**; 4 Blueberry Hill Road, Amherst, NH 03031 (US). **MOUNT, David**; 21 Deer Meadow Road, North Andover, MA 01845 (US). **CHANDRA, Mohan**; 17 Hampstead Road, Merrimack, NH 03054 (US). **COSTANTINI, Michael**; 9 Madison Drive, Hudson, NH 03051 (US). **JAFRI, Ijaz**; 9 Kessler Farm Drive, #228, Nashua, NH 03063 (US). **HEATHWAITE, Rick**; 48 Constant Street, Manchester, NH 03103 (US).

(74) Agents: **MAINE, Vernon** et al.; Maine & Asmus, PO Box 3445, Nashua, NH 03061-3445 (US).

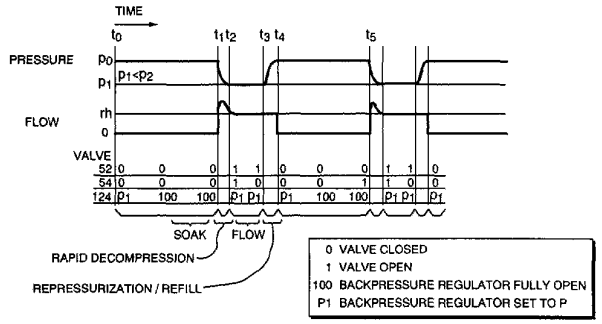
(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*

[Continued on next page]

(54) Title: SUPERCRITICAL FLUID CLEANING PROCESS FOR PRECISION SURFACES



(57) Abstract: A dry process for the cleaning of precision surfaces of semiconductor wafers by using process materials such as carbon dioxide and useful additives such as cosolvents and surfactants, where the process materials are applied exclusively in gaseous and supercritical states. Soak and agitation steps are applied to the wafer, including a rapid decompression of the process chamber (10) after a soak period at higher supercritical pressure, to mechanically weaken, break up the polymers and other materials sought to be removed, combined with a supercritical fluid flush to carry away the loose debris.

WO 01/87505 A1

WO 01/87505 A1

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

SUPERCRITICAL FLUID CLEANING PROCESS FOR PRECISION SURFACES

This application relates and claims priority for all purposes to pending U.S. applications s/n 60/205335 filed 18 May 2000, s/n 60/267916 filed 09 February 2001, s/n 60/197519 filed 18 April 2000, s/n 09/837507 filed 18 April 2001, s/n 09/632770 filed 04 August 2000, s/n 60/147251 filed 05 August 1999, s/n 60/155454 filed 20 September 1999, and s/n 09/665932 filed 20 September 2000.

Field of Invention:

This invention relates to methods for cleaning precision surfaces of wafers with supercritical fluids; and in particular to methods of cleaning wafers using rapid decompression techniques at supercritical state combined with full flow washing action.

Background

Semiconductor device manufacturing or IC fabrication requires precisely controlled quantities of impurities to be introduced into tiny regions of the silicon substrate. Subsequently these regions must be interconnected to create components and electronic circuits. Lithographic processes create the patterns that define such regions. That is, a layer of photoresist materials is first spin-coated onto the wafer substrate. Next, this resist is selectively exposed to radiation such as ultraviolet light, electrons, or x-rays. An exposure machine, called stepper, and mask, called reticule, are used to effect the desired selective exposure. The patterns in the resist are formed when the wafer undergoes a subsequent development step. The areas of resist remaining after development protect the substrate regions, which they cover.

Locations from which resist has been removed can be subjected to a variety of subtractive (e.g. etching) or additive (e.g. ion implantation) processes that transfer the pattern onto the substrate surface. An advance integrated circuit can have up to 30 or more masking layers. Approximately one-third of the total cost of semiconductor

manufacturing can be attributed to microlithographic processing; ref. Silicon Processing for the VLSI Era, S. Wolf and R.N. Tauber, Vol. 1, 2nd edition, Lattice Press, Sunset Beach, CA, 2000, pp. 488, incorporated herein by reference.

The above mentioned residues are required to built up in the manufacturing process. Sidewall polymers, also called veils or via veils are a beneficial by-product, or artifact of RIE providing means for anisotropic etch to produce high aspect ratio vias. Compositionally sidewall polymers are generally low molecular weight fluoropolymers, that form from a combination of ion bombardment of the photoresist mask and fluorine in the etch gas chemistry. Upon back-sputtering from the via base metal ions are incorporated in the via veil, which tend to oxidize at high temperature (250°C to 400°C) oxygen plasma based photoresist stripping to become insoluble.

After etching (wet or dry) or ion implantation photoresist has to be removed. There are different degrees of difficulty required to do this, depending on the prior process. High-temperature hard bakes, plasma etch residues, sidewall polymers in contact holes and electrical interconnect trenches, ion implantation crusting, shrinking feature sizes, and new polymeric types of insulating material including low-k materials, all present challenges for the resist removal process. Both wet and dry stripping methods are being used. Plasma ashing as a dry method is currently the method of choice for the back-end of the fabrication process where the electrical interconnects are manufactured.

During plasma ashing, photoresist is removed by oxygen energized in a plasma field, which oxidizes the resist components to gases that are removed from the process chamber by a vacuum pump. Microwave, RF and UV-ozone sources generate the plasma. The disadvantage of plasma resist stripping is its ineffectiveness in the removal of metal ions and residues after dry etching, or reactive ion etching (RIE), namely sidewall polymers in vias, contact holes and trenches; ref. Microchip Fabrication, P. van Zant, 3rd edition, McGraw Hill, New York, 1997, pp. 273, incorporated herein by reference.

To complete the photoresist stripping process all residues have to be removed. This is typically done in wet chemical cleaning stations. After that the wafer has to be rinsed in deionized water and is finally dried. The process is called post-strip cleans.

The problems associated with the prior art methods of photoresist stripping by plasma ashing (PA) and residue removal can be summarized as follows:

- PA is performed at high temperatures of 250° - 400°C, adding to the thermal budget of the wafer;
- after PA residues are left in vias and trenches that need additional wet chemical treatment;
- PA is not efficient for removing mobile metallic ion contamination;
- PA can cause radiation damage of the electronic circuits;
- PA of photoresist after ion implantation can lead to "resist popping" littering the wafer with particulate matter;
- with PA, selectivity between photoresist and low-k materials is bad and low-k material may be mechanically affected;
- PA can modify the dielectric constant of low-k material due to charge damage;
- post-strip wet chemical treatment may modify the low-k material in its electrical properties;
- shrinking dimensions of features below 0.18 μm present a problem for wet chemistry as post-strip cleans method, because of surface tension issues.

There are ongoing efforts to improve the efficiency of PA. A new process has been reported recently where during ashing fluorine-based gases are added that render residues water soluble. In a subsequent rinse step with deionized water the residues are being removed; ref. Manufacturing Qualification of an All Dry DeVeil Process, Richard Bersin, et al., The 197th Meeting of the Electrochemical Society, Toronto, 2000, incorporated herein by reference. Although the process is touted "all dry", a wet rinsing step has to follow and therefore problems with surface tension of water occur for small features as is typical for wet methods.

Alternative methods are being investigated. Some of them are still wet chemical based (Chilled Ozone - IMEC, Belgium; SO_3 + DI water rinse - Anon, USA) and therefore will have problems with processing small features. Laser stripping is a method developed in two modifications by different companies (Oramir, Israel; Radiance, USA). Both use laser energy to remove the photoresist. In one case environmentally critical process gases NF_3 or CF_4 are being added (Oramir), or inert gas is being used (Radiance). There is no indication as of today that these methods will find broad acceptance in the semiconductor industry. Other methods aim at the post-strip cleaning process with equipment either in the development phase or being used occasionally as post treatment tools (Dry Ice Spray - ATS Eco-Snow, USA; Charged Microclusters - Phrasor Scientific Inc., USA; Argon/Nitrogen Cryogenic Aerosol Cleaning - FSI International, USA).

Another technology being investigated for its obvious potential advantages is the use of supercritical fluids for wafer cleaning, particularly with carbon dioxide. This approach takes advantage of the supercritical state of a process chemical, which is another state of matter, also called phase, in addition to solid, liquid and gas. Sometimes the supercritical phase is referred to as "dense gas", "compressible liquid", or "supercritical fluid". Among the prior art on the subject, are ((I'll cite the LANL Patents)). There is considerable other art on the subject. However, there has been a dearth of understanding as to the best mode in which to apply the technology in a practical, easily automated process so as to produce the desired quality of cleaning, in the shortest amount of time, on a repetitive basis and at an affordable cost. It is this area of the art to which the following invention is directed.

In the description of the invention that follows, the supercritical phase of the process chemical is referred to as supercritical fluid. In this dense state the process substance fills the process chamber completely like a gas with the molecules interacting strongly. This leads to new properties of the process material that are crucial to the cleaning process. The supercritical state is characterized by a critical point, which constitutes of a critical pressure p_c and a critical temperature T_c. At the critical point the

density of the vapor and the liquid are identical. A material is in its supercritical state, if both, pressure and temperature are at or exceed the critical values.

Supercritical fluids have long been known for their abilities to dissolve organic contaminants. Their ability to display a wide range of solvent characteristics and the ability to tune solubility with small changes in temperature and pressure were identified early on. The gas-like diffusivity and low surface tension combined with liquid-like densities are important since these qualities enhance the cleaning effectiveness on parts, which have very small features (e.g. vias and trenches on semiconductor devices), or contain materials where selectivity of the supercritical fluid to one or the other component is a requirement, for example, between low-k material and photoresist in the fabrication of semiconductor devices; ref. Precision Cleaning With Supercritical fluid: A Case Study, John. E. Giles, et. al. in "Supercritical Fluid Cleaning - Fundamentals, Technology and Applications", John McHardy, Samuel P. Sawan, ed., Noyes Publications, Westwood, NJ, USA, 1998, pp. 198, incorporated herein by reference

The effectiveness of supercritical fluids for cleaning can be improved. The use of binary and multi-component fluids is driven by a desire to either manipulate the critical temperature of the mixture, or to introduce polar or nonpolar features to regulate interactions of the fluid with a specific compound; ref. Supercritical Fluid Engineering Science, Erdogan Kiran, Joan F. Brennecke, ed., ACS Symposium Series 514, American Chemical Society, Washington, DC 1993, pp. 2, incorporated herein by reference.

Not withstanding all of the above, the problem of how to construct and operate an automated supercritical fluid cleaning process for satisfactory effect on semiconductor wafers and other precision surfaces remains unresolved in the prior art.

Summary of Invention

The invention, simply stated, is a process for cleaning precision surfaces such as the cleaning of photoresist off semiconductor wafers as part of the semiconductor fabrication process. The process relies on the use of process materials such as carbon dioxide that tend to be good solvents especially at supercritical temperature and pressure, alone or in combination with useful additives such as cosolvents and surfactants selected to shift the critical point downward or improve the cleaning effect. The process materials are applied to the substrate preferably exclusively in gaseous and supercritical states so as to avoid the problems associated with liquid contact.

Soak and agitation steps are applied to the substrate to aid both chemically and mechanically in the removal of the unwanted material from the substrate. The soak step permits infusion of the process materials into the unwanted matter at an elevated supercritical pressure. The agitation step includes a rapid decompression of the process chamber after the soak period, still within supercritical pressure, in order to mechanically weaken and break loose pieces of the photoresist, sidewall polymer and such other materials as are sought to be removed, with a very significant pressure differential. This is combined with a supercritical fluid flush to carry away the loose debris, and is then preferably concluded by rapidly elevating the vessel pressure back to the higher supercritical pressure, stressing the unwanted material this time with rapid compression. The core process steps are preceded and followed by more conventional loading and unloading steps, except that the purging and pressurization steps avoid any liquid contact with the substrate, constraining the inflowing process materials to process gas and supercritical fluid.

It is therefore an objective of the invention to provide a dry process for cleaning of precision surfaces using supercritical fluids such as carbon dioxide, alone or in combination with suitable additives such as cosolvents and surfactants. It is a further object to agitate a substrate after suitable exposure to a supercritical fluid or mixture

under a higher supercritical pressure, with a rapid decompression of a significant degree.

It is a yet further object to combine a rapid decompression step with a full flow supercritical fluid or mixture flush or wash of the substrate, in order to further loosen and evaluate any loose debris, and to further expose the unwanted materials on the substrate to the solvent effects of the process materials. It is another object to illustrate the salient points of an apparatus by which the process may be conducted.

What follows is a preferred embodiment process only, and should not be interpreted as limiting of the invention.

Brief Description of the Figures:

Fig. 1 is a rear elevation of a pressure vessel apparatus with which to carry out the process of the invention, illustrated with the pressure vessel cover in the up and closed position.

Fig. 2 is a rear elevation of the apparatus of Fig. 1, with the pressure vessel cover in the down and open position, exposing the wafer.

Fig. 3 is a top plan view of the pressure vessel apparatus of Fig. 1, the dotted line circles representing the pressure chamber and wafer in process.

Fig. 4 is a horizontal cross section view of the apparatus of Fig. 1, revealing the process chamber with divergent and convergent fluid flow channels.

Fig. 5 is a diagrammatic partial cross section elevation view through the pressure chamber of the apparatus of Fig. 1, illustrating the upper and lower heating and cooling platens, and the fluid flow through the chamber.

Fig. 6 is a simplified schematic of the process fluid supply and recovery system supporting the pressure vessel apparatus of Fig. 1, also relating to Figs. 9 and 10.

Fig. 7 is a flow chart of the process steps of the invention, illustrating the preferred and alternative preferred embodiments of the process sequence.

Fig. 8 is a phase diagram illustrating the temperature/pressure relationship to the phase or state and the critical pressure/temperature point of the preferred embodiment process fluid, carbon dioxide.

Fig. 9 is a time line chart of pressure and flow in the pressure vessel of the apparatus of Fig. 1, also relating to Figs. 6 and 10, during a sequence of twice repeated soak and

agitate steps of the invention process, illustrating the rapid decompression and full flow parameters to which the wafer under process is subjected.

Fig. 10 is a simplified schematic of the principle apparatus components of the process fluid supply system affecting the process parameters within the process chamber, as related to Figs. 6 and 9.

Description of the Preferred Embodiment:

A novel process is described for supercritical fluid cleaning of precision surfaces of substrates with or without surface features of organic material such as polymers, which includes layers of this material and related residues from various coating and/or reducing operations conducted upon the surface or its features, and inorganic material, which includes foreign particle matter. In the preferred embodiment that follows, a method for conducting the supercritical fluid stripping of photoresist and the removal of residues from related processing steps from semiconductor wafers will be described. It will be understood by those who are skilled in the art that the cleaning method is not limited to semiconductor wafers but can be applied to other substrates too.

The supercritical fluid cleaning method can be applied at various levels of the semiconductor chip manufacturing, from front end to back end with no limitation to materials or size of the wafer, where the wafer with the photoresist on it undergoes various treatments, such as ion implantation, etching, and other methods that modify the material in the layer below the photoresist, and the photoresist itself.

In the preferred embodiment described below, carbon dioxide, CO_2, is the preferred process chemical, but the cleaning method is not limited to CO_2. CO_2 has been selected because of low values for T_c (31.1°C) and p_c (1070.4 psi), which represents the most economical set-up in terms of equipment and operating cost, safety and health aspects and environmental issues. The supercritical state of CO_2 will be called $SCCO_2$.

The properties of the process substance can be modified by additives, which can be either organic solvents, surfactants, other chemicals like chelating agents or mixtures thereof. Throughout the following description a solvent added to the CO_2 is called a "cosolvent", which can consist of more than one chemical to form a binary or a ternary, and so forth, mixture with the CO_2. If not otherwise specified, the term "process chemical" denotes CO_2 or CO_2 + additive as a generic term. Generally an additive is

required to reduce the operating pressure of the process chemical in its supercritical state to a minimum. The additive supports the cleaning process by introducing the component of chemical interaction. Additives other than solvents, such as surfactants, can likewise be included in the process described.

Referring again to the manufacturing of semiconductor chips, single wafer processing as opposed to batch processing is the method of choice because of the ever-increasing commercial value of the wafer with size and number of manufacturing steps, and because of quality control requirements. Therefore, in the preferred embodiment of the process equipment, a single wafer is being processed. If tolerated by the nature of the substrate and the specific cleaning requirements, the process equipment can be modified to hold multiple substrates or cassettes of substrates of various sizes, or other suitable equipment utilized.

Referring to Figs. 1, 2, 3 and 4 showing an apparatus by which the preferred embodiment may be practiced, process chamber 10 consists of a cylindrical cavity with inlet and outlet manifold 12, 14, and lid 30. The process chamber 10 is designed such that an automatic wafer handling system typical to the semiconductor industry can be used to load the wafer into the chamber, but any other wafer loading system including manual loading can be applied too. A master control system for the apparatus shown and the associated fluid supply and recovery system is assumed. In most cases, pressure vessel process control will be further integrated into the control system of the wafer processing system with which the pressure vessel is associated.

The process chamber 10 is located above the wafer plane in the open cover position (Fig. 2). The process chamber does not move nor does it have any moving parts. To close the process chamber, the lid 30 carrying an elastomeric type of seal 37 is moved up linearly towards the seal seat. Upon locking, the seal undergoes compression by axial forces only, from beneath the lid. This minimizes greatly the generation of particulates in the proximity of the pressure chamber. Furthermore, the seal of the lid is located below the wafer plane further eliminating the risk of adding particulates to the wafer upon

closing and locking. The locking mechanism is sealed from the process chamber by a bellows 38. There are no moving parts of the apparatus exposed below, in or above the plane of the wafer other than the lid and bellows, during the opening, closing and locking procedures. Suitable locking mechanisms are described in the priority documents cited above.

Referring to Fig. 4, the process chemical enters the process chamber 10 through a first manifold block 12 and is directed through a divergent flow path 22 into the chamber cavity 20. On the opposite side of the chamber a convergent flow path 24 directs the CO_2 out and into a second manifold block 14. The geometries of the flow paths and process chamber provide a well distributed flow pattern through the chamber insuring that the full surface area of the wafer is exposed to flow. For a design maximum flow rate of 8 lb/min of process chemical for the preferred embodiment apparatus, the internal height and volume of the chamber cavity has been chosen to prevent the flow from choking.

Referring again to Fig. 4, the manifold blocks 12 and 14 serve multiple functions. CO_2 supply lines for process chamber inlet 11 and outlet 13 are connected with the manifold blocks. In addition, one block holds a thermocouple 26 to measure the temperature in the chamber close to the wafer. The other one has a window 15 to optically monitor the wafer during the process. The symmetry of the internal chamber design permits fluid flow in either direction, with suitable line switching capability, so that the process effects can be applied singularly or alternately from either direction across the wafer under process.

The chamber can be closed off with shut-off valves 52, 54 (Fig. 6) at inlet 13 and outlet 11 (Fig. 3). A soak step will be realized this way. Inlet and outlet valves can be individually opened or closed by the master control system.

Referring to Fig. 2 and 5, the process chamber 10 is equipped with heater platens 32 and 33 that provide for controlling the temperature in the process chamber. The outer diameter of the platens is slightly smaller than the inner diameter of the process chamber

so that the platens can be replaced if needed. The lower platen 32 is mounted to the chamber lid 30. Wafer mounting studs 34 are mounted on platen 32. The upper platen 33 is mounted to the ceiling of the chamber cavity 20. The platens can be heated and cooled simultaneously or set to different temperatures. The wafer is located between the platens, preferably in the middle between the platens (Fig. 5) when the chamber is closed.

In the preferred embodiment the maximum pressure cavity temperature is 150°C. Therefore the wafer will never be heated to a temperature above 150°C, which is beneficial for semiconductor wafer manufacturing in so far as this process does not add to the thermal budget of the wafer. Changing the temperature of the platens is achieved by changing the temperature of the heating/cooling medium (Fig. 5). In one embodiment, the heating/cooling loop consists of a heater set to a desired high temperature (< 150°C) and a chiller set to a desired low temperature (>25°C). Applying heating/cooling medium from the respective reservoir simply changes the temperature in the process cavity from hot to cold or vice versa quickly. With this method, a temperature change of the platens 32 and 33, of from 25°C to 150°C can be performed in about one (1) minute. Using the platens to control the process temperature in the chamber rather than heating the whole chamber mass provides a means of quickly changing phases of the process chemical during the process. Therefore, the described heating/cooling platens enable better control of an additional process variable, the process temperature T, in addition to the pressure p. Varying the process temperature of both platens simultaneously allows switching between supercritical and liquid states while holding the pressure $p > p_c$. Setting the platens to different temperatures can be done to generate convective currents in the process fluid.

Referring to Fig. 5, the wafer is normally loaded and rests face up horizontally on three studs 34 mounted to the lower platen 32. Subject to configuring the transport and loading mechanism appropriately, the wafer can be loaded and processed face down, providing a gravitational component to the cleaning process for preventing loose particulate matter from contacting or re-depositing on the critical surface.

The studs, separated by 120° (see also Fig. 4), feature edge restraints such that the wafer cannot skid off of them in the horizontal plane by the drag of the process chemical while it flows through the process chamber. In order to prevent vertical lifting of the wafer the studs have counter parts 36 mounted to the upper platen 33 at exact the same positions as the lower studs. When the chamber is closed upper and lower studs build a vertically oriented rod with a slit to hold the wafer. The midlevel holding arrangement of studs 34 and 36 provide effective cleaning of both sides of the wafer.

As described above, pressure p [psi] and temperature T [°C] are process parameters and are most usefully measured in the chamber of this apparatus. Other process parameters are flow rate $\dot{m}$ [lb/min] or $\dot{V}$ [cm^3/min], amount of additive n [mol%] or [cm^3/min], and time t [sec]. The process as described below is performed between two sets of parameters, with the index "0" denoting high values, for example p_0 = 3,500 psi and T_0 =150°C for the preferred embodiment, and the index "1" denoting low values, for example p_1 = 1500 psi and T_1 = 100°C. The temperature and the lower pressure are selected such that the process chemical is kept at supercritical state at all times. The higher pressure is selected to provide a higher solubility of polymer components in CO_2 and a maximum pressure differential during decompression, within the safe limits of the mechanical system. The pressure ratio being preferably at least 2:1.

Referring to Figs. 6 and 10, the process chemical can be supplied by the supply system in 6 variations: (i) gaseous CO_2, (ii) supercritical CO_2, (iii) supercritical CO_2 + cosolvent, (iv) supercritical CO_2 + surfactant, (v) liquid CO_2, (vi) liquid CO_2 + surfactant. Referring to Fig. 6, the supply system 50 includes a storage tank 56, which is part of the CO_2 delivery system 50, containing high purity CO_2, a flow meter 58, a liquid CO_2 pump 60, three supercritical lines 62, 72, 82, two gas lines 94 and 92, and one liquid line 102. All lines merge into one single line, which is the inlet 13 of the process chamber 10.

The pressure in the system and specifically in the process chamber is built up by a backpressure regulator 124 that is part of the outlet line of the process chamber. The process chemical expands behind the backpressure regulator into a separator tank 126

such that the CO_2 evaporates and the additive is collected. The separator is designed to avoid dry ice formation and plugging of lines. Inlet and outlet lines of the process chamber are equipped with shut-off valves 52 and 54, located close to the process chamber. In order to deliver a constant flow of CO_2 it is desired that the CO_2 supply in the storage tank 56 be kept at constant pressure. The preferred pressure is 800 psi and is maintained by control of temperature. The desired temperature is close to 20°C at which the CO_2 has a vapor pressure of 800 psi. Any other temperature and pressure setting below the critical point can be chosen.

In order to maintain the integrity of the phases of the process chemical, inlet and outlet lines of the process chamber 10, and valves 52, 54 are heated to the desired process temperature as indicated by the dotted lines in Fig. 6.

The CO_2 delivery system 50 allows charging the process chamber 10 with either the process chemical in the gas, the liquid or the supercritical state. Pressurizing the process chamber with supercritical process chemical is desired for some processes such as dry resist develop. Using supercritical process chemical instead of liquid one prevents pattern collapse of high aspect ratio structures, as noted in Environmental News, Vol. 35, Issue 7, pp. 140A - 141A, which is incorporated herein by reference.

Referring to Fig. 7, the preferred embodiment cleaning method consists of 6 basic process steps:

1. Load, purge, pressurize chamber
2. Fill chamber with process chemical;
3. Soak with process chemical;
4. Provide agitation;
5. Rinse;
6. Dry, vent, unload chamber

Process steps 1 and 6 are necessary pre and post process steps to the core steps of the process; fill, soak, agitate, and rinse. These principle process steps 2 through 5, or alternatively, steps 3 and 4 or step 4, within the sequence of steps 2 to 5, can be repeated as many times as needed in a process cycle to satisfy the user's requirement. It will be readily apparent to those skilled in the art that the soak and agitation steps are fundamental to the cleaning process of the invention, and that repetition of these two steps or of other combinations of the basis process steps will provide additional cleaning effect to the wafer under process. In other variations on the process cycle, steps 3 and/or 5 may be skipped in one or more iterations of the sequence of a full process cycle. Process parameters can be modified between or during a process cycle, and the process chemicals can be varied if required, as well. In its entirety, the 6 process steps of the invention describe a "one step" dry-to-dry process that combines photoresist stripping, residue removal, and drying.

The basic process steps are described in detail, in the context of the enabling apparatus illustrated in the figures, as follows:

1. Load, purge, and pressurize

Once the wafer is positioned on studs 34 as described above, lid 30 moves in a linear motion towards the process chamber 10. While the lid is moving, gaseous CO_2 flows through a dedicated line 92 into the process chamber with the outlet valve 54 closed. When lid 30 (Fig. 2) approaches its final position 30 (Fig. 1), the gap between the seal and the seal seat is getting smaller. Gaseous CO_2 is now leaving the process chamber through this gap generating a forced flow of CO_2 gas from the inside towards the outside of the chamber through the gap. The flow of CO_2 gas into the process chamber is adjustable but kept constant by means of a mass flow controller 91. Therefore, with the decreasing gap between seal and seal seat, the CO_2 flow through the gap from the inside of the process chamber to the outside is increasing in velocity. The outflow velocity reaches its maximum in the moment just before the lid is locked to close the chamber, i.e. when the gap is reduced to a minimum. This gaseous CO_2 flow carries any particulates

that may be generated when the seal touches its seat away from the wafer and the chamber. The wafer is thus prevented from being contaminated by particulates of this source.

Once the chamber is closed and locked, the CO_2 continues to flow, which results in an increase in pressure in the process chamber. The gaseous CO_2 pressure is a variable but typically limited to 28 psi by a pressure regulator 90. The outlet valve 54 of the chamber as well as valve 128 and backpressure regulator 124 will be opened and the chamber will be purged with a continuous flow of gaseous CO_2 to replace the air that is trapped in it. The process control parameter is the purge time. Pressure and flow rates of gaseous CO_2 are preset.

Prior to pressurization of the chamber, the gas supply system is conditioned such that all supply lines 62, 72, 82 are filled with CO_2 and are set to a pressure of 800 psi up to the inlet valve of the process chamber. The temperature of the system, which includes the heater platens 32 and 33 in the process chamber, will be set to the desired operating temperature T_0 with $T_0 > T_c$, and the outlet valve 54 of the process chamber is closed. The process chamber is then charged with gaseous CO_2 through another dedicated line 94 out of the CO_2 storage tank 56 and pressurized to a pressure of 800 psi, which is the equilibrium pressure of the CO_2 vapor in the storage tank.

Although one line for gaseous CO_2 would be sufficient to supply gaseous CO_2 to the process chamber, the preferred embodiment apparatus provides two lines, one, 92, for purge, and another, 94, for pressurization. The second gaseous CO_2 line is directly connected with the CO_2 storage tank and has a valve arrangement for shut-off, 96, and variable flow, 95. With increasing pressure in the process chamber, the flow through this line is being increased continuously to minimize the time to pressurize till finally the line connecting the storage tank and the process chamber is completely open with the pressure in the process chamber being at 800 psi or at the same pressure as the CO_2 vapor in the storage tank 56. The gaseous supply line is then closed.

In the preferred pressurization procedure, the pressure chamber 10 is being pressurized with CO_2 in gas and supercritical phase, avoiding the liquid phase. To achieve this, lines 62, 72, and 102 are closed. Line 82 and inlet valve 52 will be opened once the pressures on both sides of the inlet valve 52 are equal and at 800 psi. Inlet valve 54 is then opened and the CO_2 pump 60 delivers liquid CO_2 into line 82. At the initial pressure of 800 psi the CO_2 is transferred into its gas state on its way through the heater 51 as indicated by the arrow in Fig. 8. Upon material transport into the pressure chamber its pressure will be increasing. Since the temperature in the heated supply line and in the process chamber is at $T_0 > T_c$, the CO_2 in the process chamber initially remains a gas. Once the pressure has increased to a pressure $p > p_c$, the CO_2 in the chamber is transferred into its supercritical state. The pressurization sequence ends once pressure p_0 is reached. The process chamber is now charged with supercritical CO_2 with the CO_2 in its supercritical state. The time budget for this step of the preferred embodiment method is 70 seconds, although longer or shorter times may be appropriate, depending on the wafers to be cleaned, the selected process fluids and parameters, and various equipment limitations.

2. Fill chamber with process chemical

During the pressurization procedure the backpressure valve 124 is preset to the desired operating pressure p_0. Once the pressure in the pressure chamber has reached p_0, the outlet valve 54 is opened and the supercritical CO_2 flows continuously through the pressure chamber at the desired operating pressure p_0, temperature T_0, and constant flow $\dot{m}_0$ monitored by the flow meter 58. To prepare for the fill step, line 82 is closed and line 62 is opened simultaneously with the CO_2 now flowing through the cosolvent line. Referring to fig. 10, flow of process chemical is maintained constant by a PID loop connecting flow meter 58 and pump 60. The pressure is controlled by a PID loop comprising back pressure regulator and pressure transducer reading the pressure in the process chamber.

With the CO_2 flow $\dot{m}_0$ known, the cosolvent metering pump 61 is set to deliver an amount n in cm^3/min of cosolvent into the flow of CO_2 to achieve a concentration of preferably 2 to 8 vol%. The mixture of CO_2 and cosolvent, called the process chemical, is transformed into its supercritical state while passing through heater 51. It enters the process chamber through heated lines, which maintain the supercritical state during flow. The critical point of the binary process chemical shifts towards higher values as compared to pure CO_2. The concentration of the cosolvent in CO_2 is chosen such that at p_1 = 1500 psi and T_1 = 100°C in the process chamber 10, the cosolvent does not precipitate out of solution. At a flow rate of 3 liters/min of liquid CO_2 the supercritical CO_2 of the process chamber from the previous pressurization step can be replaced in less than 10 seconds, however the preferred embodiment method budgets 40 seconds for this step.

3. Soak

Referring to Figs. 6 and 9, there is shown a chart for process and flow as a function of time for repetitive soak and agitation steps 3 and 4. These steps can be run once in a process cycle, or with any number of repetitions, in accordance with the user's requirement. Once the chamber is filled with process chemical during the preceding Fill step, inlet valve 52 and outlet valve 54 are closed at soak start time t_0. The process chemical in the process chamber remains at the temperature T_0 and pressure p_0. Sometime during the soak step backpressure regulator 124 is reset to full open. During the soak period, the infusion of CO_2 and cosolvent at high pressure into the photoresist and sidewall polymer material causes swelling. It is assumed that during this swelling process mechanical stress occurs at the interface of the photoresist and polymer material to the substrate, tending to stress, weaken, and rupture the interface bond at a microscopic level. As explained above, sidewall polymers typically are fluorinated compounds that dissolve in CO_2. The cosolvent aids during the soak step to weaken and break chemical bonds within the polymer layers of the bulk photoresist reducing its average molecular weight. The soak step is static with no flow. The time budget for the soak step for the preferred

embodiment process is 30 seconds, although longer or shorter times may be desirable depending on all other variables as described above.

4. Agitation

Referring to Figs. 6, 9, and 10, by completion of the soak step at t_1, outlet valve 54 is opened to apply rapid decompression to the chamber; backpressure regulator 124 having been previously set to full open so as to make the decompression as rapid as the conductance of valve 54 and the lines permit. By application of the rapid decompression step at t_1, the photoresist and sidewall polymer material, having been previously infused with CO_2 and cosolvent under the higher pressure p_0 during the soak step, is now subjected to a dramatic stress of internal to external pressure differential, inducing a mechanical rendering, breaking up and loosening of the structure of the photoresist and the sidewall polymer as the CO_2 and cosolvent is evacuated.

Experiments have been carried out to investigate the absorption of CO_2 in polymeric material and its behavior upon decompression. It has been found that when rapidly decompressed significant structural changes of the polymeric material can be induced; ref. Evaluation of Supercritical Fluid Interactions with Polymeric Materials, Samuel P. Sawan, et al., in "Supercritical Fluid Cleaning - Fundamentals, Technology and Applications", John McHardy, Samuel P. Sawan, ed., Noyes Publications, Westwood, NJ, USA, 1998, pp. 130, incorporated herein by reference. In the preferred embodiment process here, the pressure vessel is maintained at the lower pressure p_1 for a sufficient period of time to dissipate the pressure differential affecting the photoresist and the sidewall material.

Initializing the rapid decompression is accompanied by an initial surge of outflow of process fluid. At time t_2 shortly thereafter, inlet valve 52 is opened to introduce an inflow at p_1 that will sustain the rate of outflow, thus providing a full flow washing action through the process chamber over the wafer to lift and flush the loosened and loosening material during the decompressive rendering. The inflow mixture can be altered during

this decompressive flush, if desired, for the repetitive soak and agitation sub cycle that is illustrated here.

Referring to Fig. 6, during the fill stage the supply side was increased to p_0. Since during rapid decompression pressure drops to p_1, feed line 62 has to be prepared to start delivery at p_1 for the agitation step that follows. Therefore during soak with inlet valve 52 and outlet valve 54 closed, line 62 is bled to p_1 through the bypass line 122 and valve 123 with backpressure valve 124 set to p_1. Once p_1 is reached, valve 123 closes and backpressure valve 124 is set to full open. The agitation step starts at t_1 as outlet valve 54 is opened and the pressure in the process chamber drops quickly towards p_1. At t_2 when the pressure vessel has bled down to p_1 inlet valve 52 is opened and supercritical CO_2 at flow rate $\dot{m}_0$ is delivered through line 62 into the process chamber to sustain the rate of outflow. Once the pressure is dropped to p_1, backpressure valve 124 is set to p_1 and the flow continues through the process chamber at the lower pressure. The composition of the process chemical can be altered if required at any time before or during this flow by opening alternative feed lines 72 or 82 as desired.

If the soak and agitation steps are to be repeated, then at t_3 outlet valve 54 is closed causing the pressure in the process chamber to rise till p_0 is reached at t_4, the end of the agitation step, at which time inlet valve 52 is shut off to terminate the flow and to reset the clock to t_0 for the next soak step.

The time budget for the agitation step for the preferred embodiment method is 20 seconds, but again, the time is variable depending on all other variables and the user's requirement.

5. Rinse

If the process cycle is to be taken to completion at this point, then at t_3 outlet valve 54 is closed causing the pressure in the process chamber to rise till p_0 is reached at t_4, beginning the rinse step at full pressure and full flow.

Rinsing can be performed either in the liquid or the supercritical state with pure CO_2 or CO_2 + additive, e.g. surfactant. If a rinse in the liquid state of CO_2 is to be performed, the temperature in the process chamber and inlet and outlet lines have to be dropped below T_c. Rinsing is then performed by pumping liquid CO_2 or liquid CO_2 mixture through line 102. The pressure in the pressure chamber is maintained at $p > p_c$. The preferred embodiment method time budget for this step is 30 seconds, subject to the same variables as other steps.

6. Dry, vent, unload

Drying is performed by venting the chamber to atmosphere pressure using backpressure valve 124 as a variable orifice to control the pressure decrease. Referring to Fig. 8 the pressure in the process chamber is forced to decrease along a vertical line with $T > T_c$ and T = const. This technique transforms supercritical CO_2 directly into the gas state without crossing the liquid-gas boundary. Residual stains due to liquid droplet formation are prevented.

If during the rinse step CO_2 is used in its liquid state with the pressure $p > p_c$, inlet valve 52 and inlet valve 54 are closed and the temperature in the process chamber is increased to bringing the CO_2 into the supercritical state. If during the rinse step the pressure was allowed to go below p_c the pressure is first increased to above p_c before the temperature is increased, in order to insure that during temperature increase the liquid-gas boundary is not crossed accidentally. Once the pressure chamber has been vented to atmosphere pressure, gaseous CO_2 is applied as during the opening procedure for the same reason as in the closing procedure. Unloading and reloading for the next process cycle is then initiated.

The time budget for this step of the preferred embodiment method, ending when the wafer is unloaded, is 45 seconds, but is again subject to the same variables as in other steps.

The invention is susceptible of other embodiments. For example, there is a supercritical fluid cleaning process for cleaning precision surfaces on substrates such as semiconductor wafers, consisting of the steps of:

(a) Selecting process materials consisting of a process gas which is convertible at a critical point of temperature and pressure to a supercritical fluid for cleaning.

(b) Selecting supercritical fluid operating parameters for the process gas including a supercritical temperature, a lower supercritical pressure, and a higher supercritical pressure, with the higher supercritical pressure being preferably at least twice the lower supercritical pressure.

(c) Loading, closing and sealing at least one substrate with a precision surface in a pressure vessel, where the vessel is connected to a source of process gas and a source of supercritical fluid and has at least one port for exhausting byproducts of said process. The vessel is also configured with heat exchanger platens or the like for heating the interior of the vessel. And the vessel has independent means such as inlet and outlet valves for isolating the vessel from inflow of the process materials and outflow of the process byproducts.

(d) Purging and pressurizing the vessel with process gas and supercritical fluid to the higher supercritical pressure while heating the interior to the supercritical temperature so as to displace all other gases with supercritical fluid without entering a liquid phase condition.

(e) Soaking the substrate at the higher supercritical pressure for a predetermined soak period, so as to infuse the materials to be removed with the supercritical fluid mixture under the higher supercritical pressure.

(f) Agitating the substrate by rapidly decompressing the vessel to the lower supercritical pressure so as to mechanically stress the material to be removed with the pressure differential, while flushing the vessel and the substrate with supercritical fluid for a predetermined period of time to wash out the loosened debris and particulate matter, and then rapidly elevating the vessel pressure back to the higher supercritical pressure to further stress the remaining materials to be removed.

(g) Rinsing the substrate at the higher supercritical pressure.

(h) Drying the substrate with supercritical fluid and process gas by maintaining the vessel at supercritical temperature while decreasing vessel pressure to ambient. And then,

(i) Opening the vessel and unloading the substrate.

The vessel in this embodiment may also be connected to a source of supercritical fluid mixture consisting of the supercritical fluid and selected additives in solution, where the process includes a further step (d.1) of filling the vessel with the supercritical fluid mixture so as to replace the supercritical fluid, and consequently in step (f), flushing the supercritical fluid mixture with either supercritical fluid, or fluid with such additives as desired, to be then followed by another iteration of agitation, soak and agitation, or by advancing to the rinse step. The core process steps of filling through agitating may be repeated one or more times in a given process cycle. The preferred process gas is carbon dioxide, but other process gases may be used.

In accordance with the goal of automating the process, the process is expected to be conducted in repetitive cycles with a processed substrate being unloaded and a new substrate being loaded in a shared step between consecutive cycles. Also, the vessel may be configured as an inverted vessel with an underside vertically operated lid upon which the substrate is loaded for processing. Other embodiments may accommodate multiple substrates in stacks, arrayed in a common plane, or otherwise oriented to fit in the vessel and be effectively cleaned by process mechanisms.

The vessel heaters may be one or more heat exchanger platens in the vessel, preferably two platens between which the substrate is secured for processing. While the substrate may be processed with the precision side up, the process may be conducted with double sided substrates or with the precision side down. The vessel may have a divergent inflow channel and a convergent outflow channel to facilitate an effective flow pattern across and around the substrate. Further, the vessel and fluid supply and recovery system may be configured for reversing the direction of flow of the process materials through the

vessel, even during the process cycle if bi-directional flow action across the substrate is desired for more effective cleaning.

The vessel may also be connected to a source of a process gas mixture of process gas and selected additives, for which the process can incorporate additional or alternate steps to employ in the process, as by varying pressure between supercritical and gas states while holding temperature at supercritical level so as to avoid entering a liquid state condition. Likewise, the vessel may be connected to a source of process gas in liquid state, for circumstances when having a liquid contact the substrate is useful.

As another example of the invention, there is a supercritical fluid cleaning process for cleaning precision surfaces consisting of the steps:

(a) Selecting process materials comprising carbon dioxide as a process gas which is convertible at a critical point of temperature and pressure to a supercritical fluid for the cleaning process, and additives soluble in the process gas.

(b) Selecting supercritical fluid operating parameters for the process gas including a supercritical temperature, a lower supercritical pressure, and a higher supercritical pressure, where the higher supercritical pressure is preferably at least twice the lower supercritical pressure, although a lesser differential may provide a sufficient benefit under some circumstances.

(c) Loading, closing and sealing at least one substrate with a precision surface in a pressure vessel, where the vessel is connected to a source of process gas, a source of supercritical fluid, and a source of supercritical fluid mixture consisting of supercritical fluid and additives. The vessel has at least one port for exhausting byproducts of the process, and is configured with upper and lower heat exchanger platens for heating the interior. It has independent means for isolating the interior from inflow of process materials and outflow of byproducts.

(d) Purging and pressurizing the vessel with process gas and supercritical fluid to the higher supercritical pressure while heating the interior to supercritical temperature so as to displace all other gases with supercritical fluid without entering a liquid phase condition.

(e) Filling the vessel with the supercritical fluid mixture so as to replace the supercritical fluid.

(f) Soaking the substrate at the higher supercritical pressure for a predetermined soak period, so as to infuse the materials to be removed with the supercritical fluid mixture under the higher supercritical pressure.

(g) Agitating the substrate by rapidly decompressing the vessel to the lower supercritical pressure so as to mechanically stress the material to be removed with the pressure differential, and flushing the vessel with supercritical fluid or supercritical fluid mixture for a predetermined period of time to wash out the loosened debris and particulate matter, and then preferably rapidly elevating the vessel pressure back to the higher supercritical pressure to further stress the remaining materials to be removed.

(h) Rinsing the substrate with supercritical fluid preferably at the higher supercritical pressure, although lower supercritical pressures may be suitable under some circumstances.

(i) Drying the substrate with supercritical fluid and process gas by maintaining the vessel at supercritical temperature when decreasing vessel pressure to ambient without entering a liquid phase condition. And then,

(j) Opening the vessel and unloading the substrate. Opening and closing may incorporate a low pressure outgassing of process gas to facilitate removal of any remaining particulate matter through the lid opening.

As in the previous embodiment, various alternatives to the basic step sequence and vessel configuration may be incorporated to further enhance the cleaning effect.

It will be readily apparent to those skilled in the art that there are other and various embodiments within the scope of the invention as disclosed and illustrated in the figures, and in the claims that follow.

Claims:

We claim:

1. A supercritical fluid cleaning process for cleaning precision surfaces comprising the steps:

(a) selecting process materials comprising a process gas which is convertible at a critical point of temperature and pressure to a supercritical fluid for said cleaning process,

(b) selecting supercritical fluid operating parameters for said process gas including a supercritical temperature, a lower supercritical pressure, and a higher supercritical pressure, said higher supercritical pressure being preferably at least twice said lower supercritical pressure,

(c) loading, closing and sealing at least one substrate with a said precision surface in a pressure vessel, said vessel being connected to a source of said process gas and a source of said supercritical fluid and having at least one port for exhausting byproducts of said process, said vessel configured with means for heating the interior thereof and having independent means for isolating said vessel from inflow of said process materials and outflow of said byproducts,

(d) purging and pressurizing said vessel with process gas and supercritical fluid to said higher supercritical pressure while heating said interior to said supercritical temperature so as to displace all other gases with supercritical fluid without entering a liquid phase condition,

(e) soaking said wafer at said higher supercritical pressure for a predetermined soak period,

(f) agitating said substrate by rapidly decompressing said vessel to said lower supercritical pressure and flushing said vessel with said supercritical fluid for a predetermined period of time, then rapidly elevating said vessel to said higher supercritical pressure,

(g) rinsing said substrate at said higher supercritical pressure,

(h) drying said substrate with supercritical fluid and process gas by maintaining said vessel at supercritical temperature when decreasing vessel pressure to ambient, and

(i) opening said vessel and unloading said substrate.

2. A supercritical fluid cleaning process according to claim 1, said vessel being also connected to a source of supercritical fluid mixture comprising said supercritical fluid and selected additives in solution, said process further comprising additional step (d.1) filling said vessel with said supercritical fluid mixture so as to replace said supercritical fluid, and in said step (f) said flushing said vessel with said supercritical fluid comprising said supercritical fluid mixture.

3. A supercritical fluid cleaning process according to claim 2, further comprising at least one repetition of steps (e) and (f) sequentially for at least two iterations during said process.

4. A supercritical fluid cleaning process according to claim 2, further comprising at least one repetition of steps (d.1) through (f).

5. A supercritical fluid cleaning process according to claim 1, said process materials comprising carbon dioxide.

6. A supercritical fluid cleaning process according to claim 1, said process being conducted as repetitive cycles with a processed substrate being unloaded and a new said substrate being loaded for each consecutive cycle.

7. A supercritical fluid cleaning process according to claim 1, said vessel configured as an inverted vessel with an underside vertically operated lid upon which said substrate is mounted for said processing.

8. A supercritical fluid cleaning process according to claim 2, said means for heating the interior comprising at least one heat exchanger platen in said vessel.

9. A supercritical fluid cleaning process according to claim 8, said at least one heat exchanger platen comprising upper and lower platens between which said substrate is supported during said process.

10. A supercritical fluid cleaning process according to claim 2, said step (c) comprising loading and processing said substrate with said precision surface facing downward.

11. A supercritical fluid cleaning process according to claim 2, said vessel configured for reversing the direction of flow of said process materials.

12. A supercritical fluid cleaning process according to claim 2, said vessel being also connected to a source of a process gas mixture of said process gas and selected additives.

13. A supercritical fluid cleaning process according to claim 12, said vessel being also connected to a source of process gas in liquid state.

14. A supercritical fluid cleaning process for cleaning precision surfaces comprising the steps:

(a) selecting process materials comprising carbon dioxide as a process gas which is convertible at a critical point of temperature and pressure to a supercritical fluid for said cleaning process, and additives soluble in said process gas,

(b) selecting supercritical fluid operating parameters for said process gas including a supercritical temperature, a lower supercritical pressure, and a higher supercritical pressure, said higher supercritical pressure being preferably at least twice said lower supercritical pressure,

(c) loading, closing and sealing at least one substrate with a said precision surface in a pressure vessel, said vessel being connected to a source of said process gas and a source of said supercritical fluid and a source of supercritical fluid mixture comprising said supercritical fluid and said additives, and having at least one port for exhausting byproducts of said process, said vessel configured with upper and lower heat exchanger

platens for heating the interior thereof and having independent means for isolating said vessel from inflow of said process materials and outflow of said byproducts,

(d) purging and pressurizing said vessel with process gas and supercritical fluid to said higher supercritical pressure while heating said interior to said supercritical temperature so as to displace all other gases with supercritical fluid without entering a liquid phase condition,

(e) filling said vessel with said supercritical fluid mixture so as to replace said supercritical fluid,

(f) soaking said wafer at said higher supercritical pressure for a predetermined soak period,

(g) agitating said substrate by rapidly decompressing said vessel to said lower supercritical pressure and flushing said vessel with said supercritical fluid for a predetermined period of time, then rapidly elevating said vessel to said higher supercritical pressure,

(h) rinsing said substrate with said supercritical fluid at said higher supercritical pressure,

(i) drying said substrate with supercritical fluid and process gas by maintaining said vessel at supercritical temperature when decreasing vessel pressure to ambient without entering a liquid phase condition,

(j) opening said vessel and unloading said substrate.

15. A supercritical fluid cleaning process according to claim 14, further comprising at least one repetition of steps (g) and (h) sequentially for at least two iterations thereof during said process.

16. A supercritical fluid cleaning process according to claim 14, further comprising at least one repetition of steps (e) through (h).

17. A supercritical fluid cleaning process according to claim 14, said process being conducted as repetitive cycles with a processed said substrate being unloaded and an unprocessed said substrate being loaded for each consecutive cycle.

18. A supercritical fluid cleaning process according to claim 14, said vessel configured as an inverted vessel with an underside vertically operated lid upon which said substrate is mounted for said processing.

19. A supercritical fluid cleaning process according to claim 14, said step (c) comprising loading and processing said substrate with said precision surface facing downward.

20. A supercritical fluid cleaning process according to claim 14, said vessel configured for reversing the direction of flow of said process materials.

21. A supercritical fluid cleaning process according to claim 14, said vessel further comprising a divergent inflow channel and a convergent outflow channel.

22. A supercritical fluid cleaning process according to claim 14, said vessel being also connected to a source of a process gas mixture of said process case and said additives.

23. A supercritical fluid cleaning process according to claim 14, said vessel being also connected to a source of liquid carbon dioxide.

24. A supercritical fluid cleaning process for cleaning precision surfaces comprising the steps:

(a) selecting process materials comprising carbon dioxide as a process gas which is convertible at a critical point of temperature and pressure to a supercritical fluid for said cleaning process, and additives soluble in said process gas,

(b) selecting supercritical fluid operating parameters for said process gas including a supercritical temperature, a lower supercritical pressure, and a higher supercritical pressure, said higher supercritical pressure being preferably at least twice said lower supercritical pressure,

(c) loading, closing and sealing at least one substrate with a said precision surface in a pressure vessel, said vessel being connected to a source of said process gas and a source of said supercritical fluid and a source of supercritical fluid mixture comprising said supercritical fluid and said additives, and having at least one port for exhausting byproducts of said process, said vessel configured as an inverted vessel with an underside vertically operated lid upon which said substrate is mounted for said processing, said

vessel further comprising a divergent inflow channel and a convergent outflow channel, said vessel configured with upper and lower heat exchanger platens for heating the interior thereof and having independent means for isolating said vessel from inflow of said process materials and outflow of said byproducts,

(d) purging and pressurizing said vessel with process gas and supercritical fluid to said higher supercritical pressure while heating said interior to said supercritical temperature so as to displace all other gases with supercritical fluid without entering a liquid phase condition,

(e) filling said vessel with said supercritical fluid mixture so as to replace said supercritical fluid,

(f) soaking said wafer at said higher supercritical pressure for a predetermined soak period,

(g) agitating said substrate by rapidly decompressing said vessel to said lower supercritical pressure and flushing said vessel with said supercritical fluid for a predetermined period of time, then elevating said vessel to said higher supercritical pressure,

(h) rinsing said substrate with said supercritical fluid at said higher supercritical pressure,

(i) drying said substrate with supercritical fluid and process gas by maintaining said vessel at supercritical temperature when decreasing vessel pressure to ambient without entering a liquid phase condition,

(j) opening said vessel and unloading said substrate.

25. A supercritical fluid cleaning process according to claim 14, further comprising at least one repetition of steps (g) and (h) sequentially for at least two iterations thereof during said process.

26. A supercritical fluid cleaning process according to claim 14, further comprising at least one repetition of steps (e) through (h).

27. A supercritical fluid cleaning process according to claim 14, said process being conducted as repetitive cycles with a processed said substrate being unloaded and an unprocessed said substrate being loaded for each consecutive cycle.

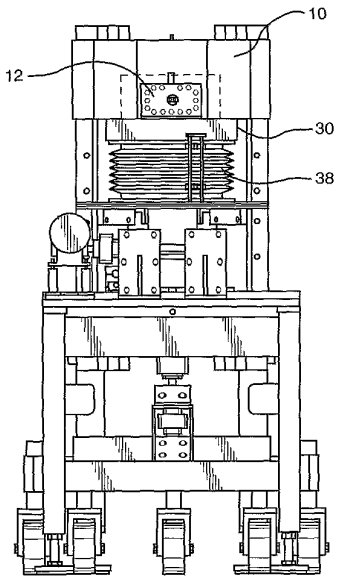


FIG. 1

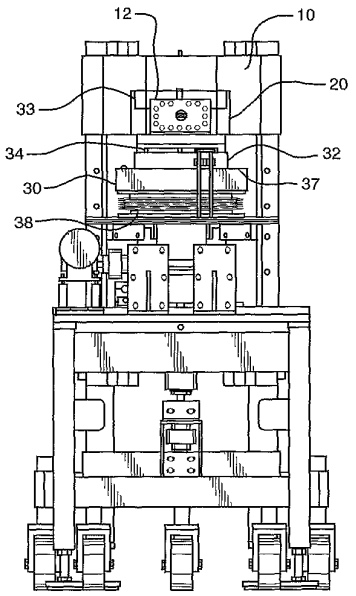


FIG. 2

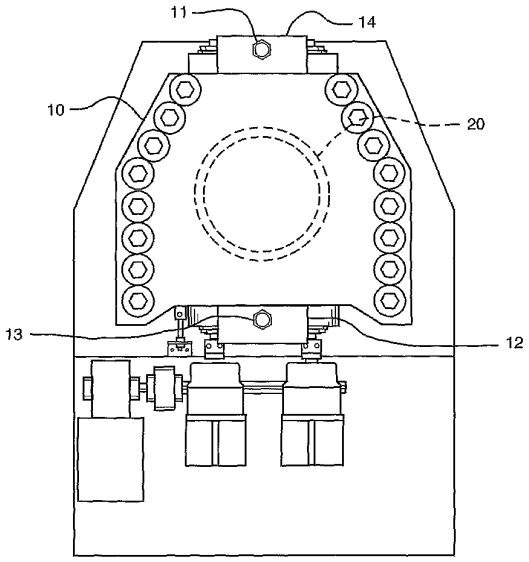


FIG. 3

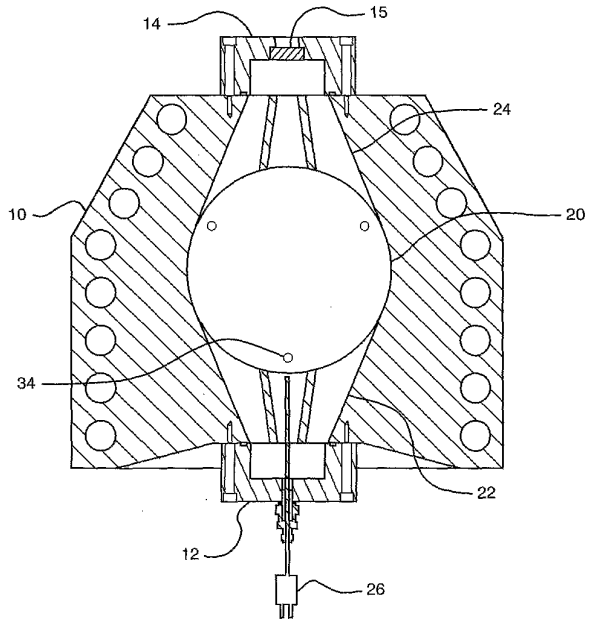


FIG. 4

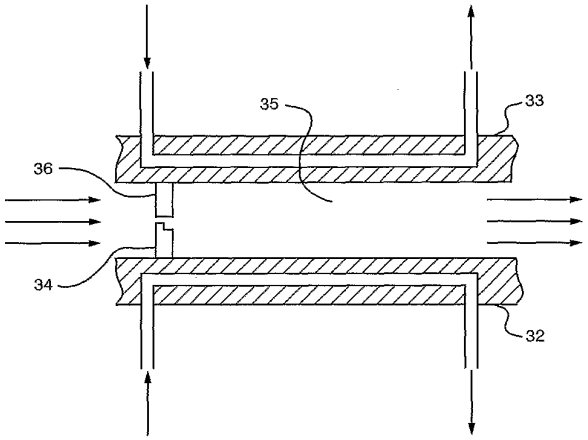


FIG. 5

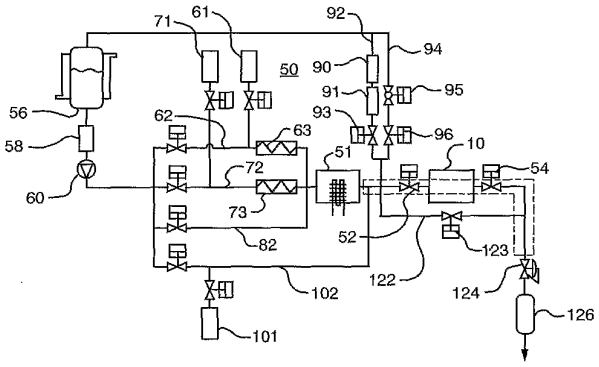
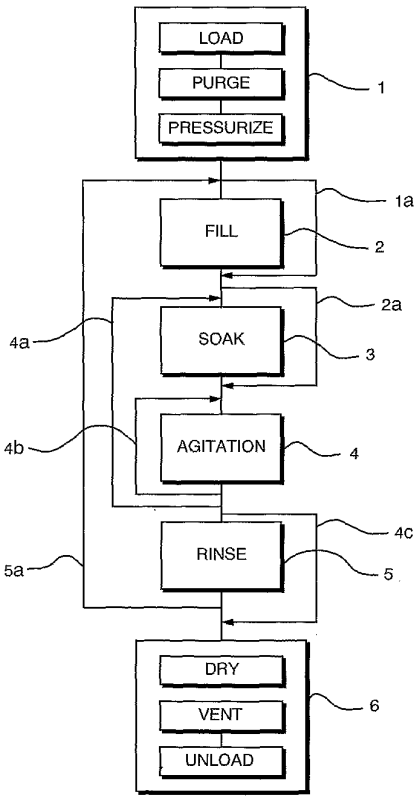

71
61
92
94
50
90
91
95
56
62
93
63
96
58
51
10
72
54
60
73
52
123
82
122
102
124
126
101

FIG. 6


LOAD
PURGE
PRESSURIZE
1
1a
FILL
2
2a
4a
SOAK
3
4b
AGITATION
4
4c
RINSE
5
5a
DRY
VENT
UNLOAD
6

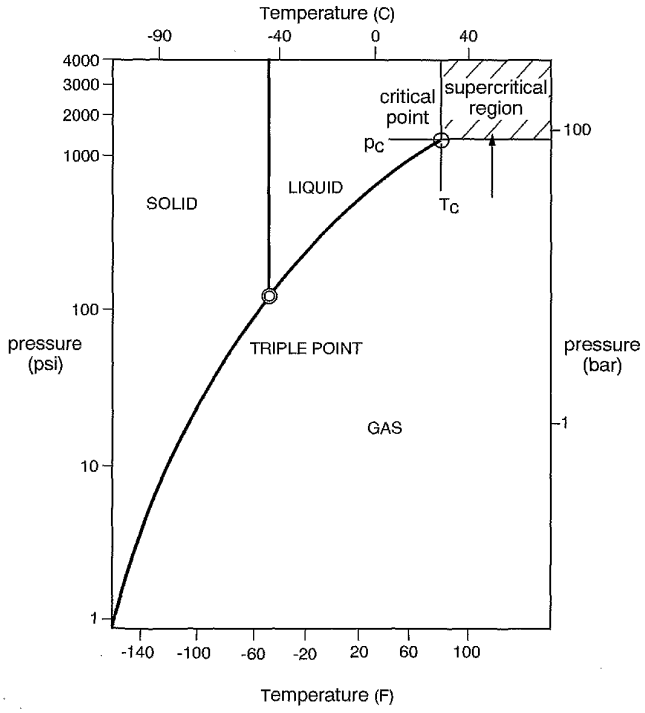

Temperature (C)
-90
-40
0
40
4000
3000
2000
1000
100
10
1
critical point
supercritical region
100
pc
SOLID
LIQUID
Tc
TRIPLE POINT
pressure (psi)
pressure (bar)
GAS
1
-140
-100
-60
-20
20
60
100
Temperature (F)

FIG. 8

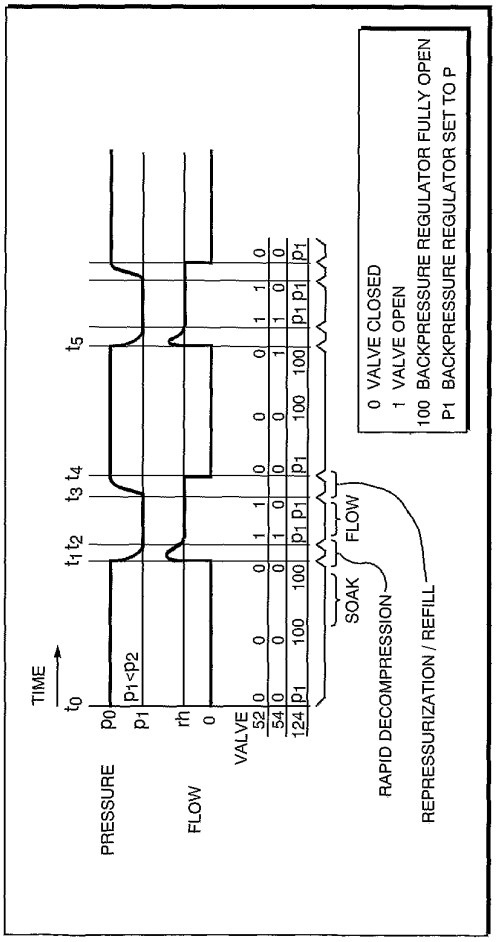

TIME
t_0 t_1 t_2 t_3 t_4 t_5
PRESSURE
p_0
p_1
p_1<p_2
FLOW
rh
0
VALVE
52 0 0 0 0 1 1 0
54 0 0 0 0 1 0 0
124 p_1 100 100 p_1 100 100 p_1 p_1 p_1
SOAK
FLOW
RAPID DECOMPRESSION
REPRESSURIZATION / REFILL
0 VALVE CLOSED
1 VALVE OPEN
100 BACKPRESSURE REGULATOR FULLY OPEN
P1 BACKPRESSURE REGULATOR SET TO P

FIG. 9

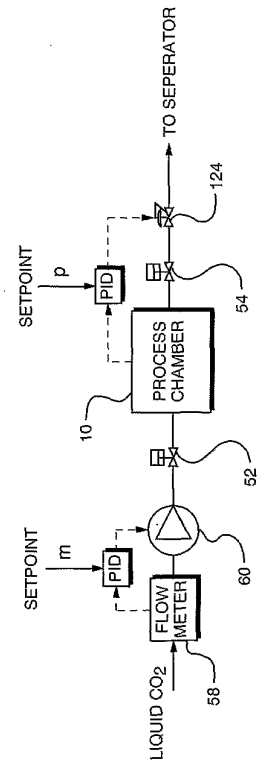

TO SEPERATOR
124
SETPOINT
p
PID
54
PROCESS CHAMBER
10
52
SETPOINT
m
PID
60
FLOW METER
LIQUID CO_2
58

FIG. 10

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US01/15999

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(7) :B08B 5/00
US CL :134/37
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)
U.S. : 134/37, 11, 17, 21, 25.4, 42, 200, 202

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
NONE

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
NONE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3,968,885 A (HASSAN et al.) 13 JULY 1976 (13.07.1976).	1-27
A	US 4,355,937 A (MACK et al.) 26 OCTOBER 1982 (26.10.1982).	1-27
A	US 4,827,868 A (TAKEI et al.) 09 MAY 1989 (09.05.1989).	1-27
A	US 5,013,366 A (JACKSON et al.) 07 MAY 1991 (07.05.1991).	1-27

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] 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 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 AUGUST 2001

Date of mailing of the international search report
30 AUG 2001

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231
Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer
FRANKIE L. STINSON
Telephone No. (703) 308-0661

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US01/15999

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,169,408 A (BIGGERSTAFF et al.) 08 DECEMBER 1992 (08.12.1992).	1-27
A	US 5,306,350 A (HOY et al.) 26 APRIL 1994 (26.04.1994).	1-27
A	US 5,314,574 A (TAKAHASHI) 24 MAY 1994 (24.05.1994).	1-27
A	US 5,368,171 A (JACKSON) 29 NOVEMBER 1994 (29.11.1994).	1-27
A, P	US 6,090,217 A (KITTLE) 18 JULY 2000 (18.07.2000).	1-27
A, P	US 6,092,538 A (ARAI et al.) 25 JULY 2000 (25.07.2000)	1-27

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)*

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/267,916
(32)優先日 平成13年2月9日(2001.2.9)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 09/837,507
(32)優先日 平成13年4月18日(2001.4.18)
(33)優先権主張国 米国(US)

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

(72)発明者 ボイド・ジェームズ
アメリカ合衆国 ニューハンプシャー州０３０３１ アマースト，ブルーベリー・ヒル・ロード，４
(72)発明者 マウント・デイビッド
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州０１８４５ ノース・アンドーバー，ディア・メドウ・ロード，２１
(72)発明者 チャンドラ・モハン
アメリカ合衆国 ニューハンプシャー州０３０５４ メリマク，ハムステッド・ロード，１７
(72)発明者 コスタンティニ・マイケル
アメリカ合衆国 ニューハンプシャー州０３０５１ ハドソン，マディソン・ドライブ，９
(72)発明者 ジャフリ・イジャーズ
アメリカ合衆国 ニューハンプシャー州０３０６３ ナシュア，＃２２８，ケスラー・ファーム・ドライブ，９
(72)発明者 ヒースウェイト・リック
アメリカ合衆国 ニューハンプシャー州０３１０３ マンチェスター，コンスタント・ストリート，４８

Ｆターム(参考) 3B201 AA03 AB23 BB12 BB90 BB98
5F046 MA03 MA05 MA07