



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101312794 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200680043710. 6

(22) 申请日 2006. 11. 22

(30) 优先权数据

60/739, 727 2005. 11. 23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 05. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/045190 2006. 11. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02007/062111 EN 2007. 05. 31

(73) 专利权人 FSI 国际公司

地址 美国明尼苏达

(72) 发明人 K·K·克里斯滕森

R·J·哈尼斯塔德 P·A·卢瑟

T·J·瓦格纳

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 李丙林 张英

(51) Int. Cl.

B08B 3/08 (2006. 01)

B08B 7/00 (2006. 01)

G03F 7/42 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2002/0157686 A1, 2002. 10. 31, 全文.

US 6274506 B1, 2001. 08. 14, 全文.

US 4778536, 1988. 10. 18, 全文.

CN 1519060 A, 2004. 08. 11, 全文.

审查员 杨庆国

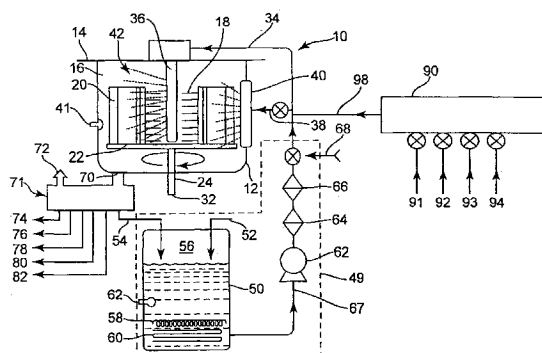
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 9 页

(54) 发明名称

从基材上除去材料的方法

(57) 摘要

从基材 (18) 除去材料优选光致抗蚀剂的方法包括: 以有效基本上均匀涂覆该材料涂覆的基材的量将包含硫酸和 / 或其干燥物质和前体并具有不大于 5 : 1 的水 / 硫酸摩尔比的液体硫酸组合物散布到该材料涂覆的基材上。优选地, 在该液体硫酸组合物的散布之前、期间或之后, 将基材加热到至少大约 90°C 的温度。在该基材处于至少大约 90°C 的温度下后, 将该液体硫酸组合物暴露到水蒸汽中, 该水蒸汽的量有效将该液体硫酸组合物的温度增加到大于该液体硫酸组合物在暴露到该水蒸汽中之前的温度。然后优选冲洗该基材以除去该材料。



1. 从基材上除去材料的方法,包括
 - a) 将其表面上具有材料的基材放入处理室;
 - b) 以能有效地基本上均匀地涂覆该基材表面的量将包含硫酸和 / 或其干燥物质和前体的液体硫酸组合物散布到该基材表面上;和
 - c) 将该液体硫酸组合物暴露在水蒸汽中,该水蒸汽的量能有效地将该液体硫酸组合物的温度增加到大于该液体硫酸组合物在暴露到该水蒸汽中之前的温度;其中在暴露到水蒸汽中时该液体硫酸组合物具有不大于 5 : 1 的水 / 硫酸摩尔比。
2. 权利要求 1 的方法,其中将该液体硫酸组合物暴露到水蒸汽中,该水蒸汽的量能有效地将在该基材表面上的液体硫酸组合物的温度增加到同时大于 (i) 该基材上的液体硫酸组合物在暴露到该水蒸汽中之前的温度和 (ii) 该水蒸汽的温度。
3. 权利要求 1 的方法,其中在暴露到水蒸汽中时该液体硫酸组合物具有不大于 2 : 1 的水 / 硫酸摩尔比。
4. 权利要求 1 的方法,其中在该液体硫酸组合物的散布期间或之后将氧化剂引入该处理室。
5. 权利要求 1 的方法,其中在散布该液体硫酸组合物之前,期间或之后但是在将该液体硫酸组合物暴露于水蒸汽中之前,将该基材加热到至少 90°C 的温度。
6. 权利要求 1 的方法,其中提供在 80°C -110°C 的温度下的水蒸汽。
7. 权利要求 1 的方法,其中在暴露到该水蒸汽中之前在 130°C -200°C 的温度下散布该液体硫酸组合物。
8. 权利要求 1 的方法,其中该材料是光致抗蚀剂。
9. 权利要求 1 的方法,其中在该液体硫酸组合物暴露到该水蒸汽中之前停止散布该液体硫酸组合物。
10. 权利要求 1 的方法,其中以多个离散脉冲将该液体硫酸组合物散布到该基材表面上。
11. 权利要求 1 的方法,其中在该液体硫酸组合物的散布期间和 / 或之后,且在该液体硫酸组合物暴露到该水蒸汽中的期间该基材是不移动的或是以小于 20rpm 的速度旋转的。
12. 权利要求 1 的方法,其中在该液体硫酸组合物散布到该基材表面上的期间该基材是旋转的,并且通过以偏离该基材旋转中心的角度喷射该液体来散布该液体硫酸组合物。
13. 权利要求 1 的方法,其中在该液体硫酸组合物散布到该基材表面上的期间该基材是旋转的,并且通过按摆动方式以相对于该基材的旋转中心变化的角度喷射该液体来散布该液体硫酸组合物。
14. 权利要求 1 的方法,其中该水蒸汽是在该处理室外部产生的,并按所需的水蒸汽形式引入该处理室。
15. 权利要求 1 的方法,其中将该液体硫酸组合物作为雾化喷剂散布到该基材表面上。
16. 权利要求 1 的方法,其中将该液体硫酸组合物加热,并在该液体硫酸组合物暴露到水蒸汽中之前将过氧化氢添加到该液体硫酸组合物中。
17. 从基材上除去材料的设备,包括
 - a) 其内接收具有表面的基材的处理室;
 - b) 包含硫酸和 / 或其干燥物质和前体的液体硫酸组合物的源;

c) 与该液体硫酸的源流体连接的并经布置用来将液体硫酸组合物散布到基材表面上的管道或者中心喷射杆或者侧面喷射杆,或者中心喷射杆和侧面喷射杆两者的组合;

d) 经布置用于在处理室中散布水蒸汽以使该液体硫酸组合物暴露到水蒸汽中的管道或水柱或蒸汽形成设备,该水蒸汽的量能有效地将该液体硫酸组合物的温度增加到大于该液体硫酸组合物在暴露到该水蒸汽中之前的温度;

其中该管道或水柱或蒸汽形成设备将为该液体硫酸组合物提供水蒸汽以致在暴露到水蒸汽中时该液体硫酸组合物具有不大于 5 : 1 的水 / 硫酸摩尔比。

18. 权利要求 17 的设备,其中该蒸汽形成设备包括加热器和搅拌器中的至少一个。

19. 权利要求 17 的设备,其中该管道或者中心喷射杆或者侧面喷射杆,或者中心喷射杆和侧面喷射杆两者的组合以连续流散布该液体硫酸组合物。

20. 权利要求 17 的设备,其中该管道或者中心喷射杆或者侧面喷射杆,或者中心喷射杆和侧面喷射杆两者的组合以许多离散脉冲散布该液体硫酸组合物。

21. 权利要求 17 的设备,包括具有转动中心的旋转转台,该旋转转台用于支持基材,并且从喷射柱喷射该液体硫酸组合物,该喷射柱经导向以偏离该旋转转台旋转中心的角度喷射该硫酸组合物。

22. 权利要求 17 的设备,包括具有转动中心的旋转转台,该旋转转台用于支持基材,并且从活动喷射柱喷射该液体硫酸组合物,该喷射柱经布置按摆动方式以相对于该转台旋转中心变化的角度喷射该硫酸组合物。

23. 权利要求 17 的设备,其中该管道或者中心喷射杆或者侧面喷射杆,或者中心喷射杆和侧面喷射杆两者的组合设定用来散布作为雾化喷剂的液体硫酸组合物。

从基材上除去材料的方法

[0001] 本申请要求于 2005 年 11 月 23 日提交的标题为“除去有机材料的方法”的美国临时申请序列号 60/739,727 的利益,该申请在此整体引入作为参考。

发明领域

[0002] 本发明涉及从基材上除去材料的方法。更具体地说,本发明涉及使用硫酸和水蒸汽从基材上除去材料,优选光致抗蚀剂材料。

发明背景

[0004] 电子技术中的进展引起集成电路在有源构件的日益提高的封装密度下在基材例如硅晶片上形成。通过连续施加,加工和从基材上选择性除去各种构件进行电路的形成。半导体晶片技术中已经开发出用于从基材上除去特定类别的构件的各种组合物。例如,通常表示为 SC-1 的组合物典型地用来除去颗粒和将疏水性硅表面再氧化,该组合物包含 NH_4OH (29wt%) / H_2O_2 (30wt%) / 水按大约 1 : 1 : 5 (或以略微更高的稀释比) 的体积比的混合物。类似地,通常表示为 SC-2 的组合物典型地用来除去金属,该组合物包含 HCl (37wt%) / H_2O_2 (30wt%) / 水按大约 1 : 1 : 5 (或以略微更高的稀释比) 的体积比的混合物。通常称作 Piranha 组合物的另一种组合物以大约 2 : 1-20 : 1 的体积比包含 H_2SO_4 (98wt%) / H_2O_2 (30wt%), 并且典型地用来除去有机污染物或一些金属层。

[0005] 光致抗蚀剂材料用于许多电路制造工艺以帮助连续层的形成。在该制造工艺的阶段中,通常除去这些光致抗蚀剂材料,优选不显著地损害该基材,包括其上形成的结构。通常使用有机溶剂例如 n- 甲基吡咯烷酮 (“NMP”)、二醇醚、胺或二甲基亚砷 (“DMSO”) 除去光致抗蚀剂。或者,已经使用具有化学蚀刻剂例如硫酸和过氧化氢的热化学除去,或使用通称为光致抗蚀剂等离子灰化的干反应性除去将光致抗蚀剂材料除去。美国专利号 5,785,875 公开了如下实施湿酸蚀刻除去光致抗蚀剂材料的方法:将晶片完全浸没在含水酸内,并从该腔室中排出浸蚀剂同时注入加热的溶剂蒸气。该溶剂是例如丙酮、醇或另一种溶剂,但是优选包含异丙醇,并且被加热到大约 50°C - 大约 100°C 的范围。用来除去光致抗蚀剂的传统湿化工工艺依靠与过氧化氢 (Piranha 或“硫酸-过氧化物混合物”或 SPM) 或臭氧 (硫酸臭氧混合物或“SOM”) 相结合的浓硫酸。或者,可以在一定条件下通过使用溶于 DI 水的臭氧或通过将臭氧气体与水蒸汽在高温下混合来除去光致抗蚀剂。

[0006] 找到用于处理以从基材例如半导体晶片上除去材料,特别是有机材料,最特别是光致抗蚀剂材料的替代技术和组合物将是希望的。

发明内容

[0007] 已经确定在浸渍浴环境中甚至在高温下将硫酸和 / 或其干燥物质和前体 (例如三氧化硫 (SO_3)、硫代硫酸 ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、过氧硫酸 (H_2SO_5)、过氧焦硫酸 ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、氟磺酸 (HSO_3F) 和氯磺酸 (HSO_3Cl)) 涂覆到光致抗蚀剂涂覆的基材上在除去粗糙处理过的光致抗蚀剂方面不是有效的。鉴于此,令人惊奇地发现,当将水 / 硫酸摩尔比不大于大约 5 : 1 的液体硫酸组合物暴露到水蒸汽中,且该水蒸汽的量有效将该液体硫酸组合物的温度增加到大于该液体

硫酸组合物在暴露到该水蒸汽中之前的温度时,硫酸和干燥硫酸物质和前体可以有效地从该基材表面上除去材料,特别是有机材料,最特别是光致抗蚀剂材料。在本发明的一个实施方案中,将该液体硫酸组合物暴露到水蒸汽中,该水蒸汽的量能有效将该液体硫酸组合物的温度增加到同时大于(i)该液体硫酸组合物在暴露到该水蒸汽中之前的温度和(ii)该水蒸汽的温度。在一个优选的实施方案中,将水/硫酸摩尔比不大于大约5:1的液体硫酸组合物暴露到水蒸汽中,该水蒸汽的量有效将在该基材表面上的液体硫酸组合物的温度增加到同时大于(i)该液体硫酸组合物在暴露到该水蒸汽中之前的基材上温度和(ii)该水蒸汽的温度。在除去光致抗蚀剂材料的情况下,甚至当将该光致抗蚀剂烘烤到基材上时或当在某种工艺条件下将该光致抗蚀剂高浓度离子植入时,本发明方法是尤其有意义的。

[0008] 为了简洁起见,本文论述的液体硫酸组合物将理解为包含硫酸和/或其干燥硫酸物质和前体,并且关于包含在这些液体组合物中的硫酸的论述同样将理解为描述包含硫酸和/或其干燥硫酸物质和前体的相应组合物。硫酸的干燥硫酸物质和前体的实例包括三氧化硫(SO_3)、硫代硫酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、过氧硫酸(H_2SO_5)、过氧焦硫酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、氟磺酸(HSO_3F)和氯磺酸(HSO_3Cl)。在本发明的一个实施方案中,硫酸的干燥物质是硫酸与氧化剂的复合体。

[0009] 在从如本文所提供的基材上除去材料,优选有机材料,更优选光致抗蚀剂的方法中,将其表面上具有材料的基材放入处理室中。以有效基本上均匀地涂覆该基材表面的量和方式将液体硫酸组合物散布到该基材上。对本发明来说,对于含干燥硫酸物质和前体的组合物计算水/硫酸摩尔比,其基于水的最终混合物中与干燥硫酸物质或前体中存在的摩尔的摩尔比。

[0010] 在本发明的一个实施方案中,用预处理液体预处理该基材以促进提供这样一种表面,即其中当涂覆到该表面上时,水/硫酸摩尔比不大于大约5:1的液体硫酸组合物将基本上均匀地涂覆在该表面上。对本发明来说,如果当将足够的液体硫酸组合物涂覆到该表面上以完全地涂覆该表面时,基本上观察不到该液体硫酸组合物的气泡上升(液体在该表面上没有间断),则认为该液体硫酸组合物基本上均匀地涂覆该基材。在一个实施方案中的预处理组合物包括涂覆足够的水/硫酸摩尔比不大于大约5:1的液体硫酸组合物以改变基材的表面特性,以致水/硫酸摩尔比不大于大约5:1的液体硫酸组合物的后续(或持续)涂覆将基本上均匀地涂覆该基材。任选地,其它表面改性组分可以用于该预处理液体,例如表面活性剂或溶剂,它们的作用是根据需要改变该基材的表面特性。

[0011] 在本发明的另一个方面中,已经发现,当该液体硫酸组合物具有不大于大约3:1,或不大于大约2:1的水/硫酸摩尔比时,从基材表面上除去材料的效果与效率得到尤其提高。在本发明的一个优选的实施方案中,已经发现,当液体硫酸组合物具有不大于大约1:2的水/硫酸摩尔比时,从基材表面上除去材料的效果与效率得到尤其提高。在本发明的一个实施方案中,液体硫酸组合物不包含水。然而,为了便于获得材料,本发明的实施方案考虑液体硫酸组合物将至少包含与通常存在于原材料中的同样多的水。在本发明的另一个实施方案中,液体硫酸组合物具有大约1:2-大约1:4的水/硫酸摩尔比。

[0012] 换言之,优选地,液体硫酸具有大于大约50vol%,更优选大于80vol%,最优选大于90vol%的体积浓度。对本发明来说,当论述硫酸的体积比时,意旨硫酸的含量是基于98wt%的硫酸源物质计算的。因此,以50体积%的含量包含硫酸的硫酸/水组合物包含50vol% 98wt%的硫酸和50vol%水。

[0013] 优选地,在液体硫酸组合物的散布之前、期间或之后,将基材加热到至少大约 90℃ 的温度。将暴露到该液体硫酸组合物中,该水蒸汽的量有效将在该基材表面上的液体硫酸组合物的温度增加到大于该液体硫酸组合物在暴露到该水蒸汽中之前的温度。在本发明的一个实施方案中,将该液体硫酸组合物暴露到水蒸汽中,该水蒸汽的量有效将在该基材表面上的液体硫酸组合物的温度增加到同时大于 (i) 基材上的液体硫酸组合物在暴露到该水蒸汽中之前的温度和 (ii) 该水蒸汽的温度。在上述处理的步骤之后或之间,优选地冲洗该基材。

[0014] 已经发现,在涂覆到基材上之前或之时存在于液体硫酸组合物之中的水的量对除去不希望的材料的有效性是重要的。具体来说,已经发现最初包含太多水的硫酸组合物当暴露于水蒸汽中时较不能剥离抗蚀剂。虽然不希望受理论的束缚,应该相信这些稀硫酸组合物较不能以有效将该液体硫酸组合物的温度增加到大于该液体硫酸组合物在暴露到该水蒸汽中之前的温度的量吸收水蒸汽,或者该组合物的化学活性被水降低,或这两种情况。

[0015] 在其中基材处于比水的沸点小的环境加工温度(尤其是在大约 20-60℃ 的温度范围内)下的实施方案中,该液体硫酸组合物的温度在添加水蒸汽时显著地增加。令人惊奇地,进一步发现,即使当基材和 / 或硫酸组合物处于高温(例如大于大约 90℃),尤其是处于等于或大于 100℃ 的温度下时,即使该液体硫酸组合物的温度接近或大于水的沸点,该液体硫酸组合物也吸收该水蒸汽。虽然不希望受理论的束缚,应该相信,液体硫酸具有干燥效果,因此导致来自水蒸汽的水冷凝到液体硫酸组合物中并释放能量,该能量与储存在该水蒸汽中的汽化热大致相当。

[0016] 附图简述

[0017] 图 1 是示出当将液体水或 H₂O₂ (30wt%) 添加到 H₂SO₄ (98wt%) 中时所得的温升的曲线图。

[0018] 图 2 是示出当将液体水添加到 H₂SO₄ (98wt%) / 水的共混物中时随该溶液中 H₂SO₄ (98wt%) 的比例变化的温升的曲线图。

[0019] 图 3A 示出了可以用来实施本发明工艺的间歇喷射处理机的示意图。

[0020] 图 3B 示出了使用图 1A 所示的处理机的一个代表性的实践模式。

[0021] 图 4 是示出在本发明工艺和对比工艺的进行期间硫酸 / 过氧化氢的液体组合物当浇铸到加工室侧壁上时的温度的曲线图。

[0022] 图 5 是示出在对比工艺进行期间,和在本发明工艺中在暴露到水蒸汽中后该硫酸 / 过氧化氢组合物的最大测量的晶片上温度的曲线图。还示出了在散布之前当共混时硫酸 / 过氧化氢组合物的温度。

[0023] 图 6 是示出在对比工艺,和本发明工艺进行期间该硫酸 / 过氧化氢组合物在暴露到水蒸汽中后的最大测量晶片上温度与共混时的硫酸 / 过氧化氢组合物的温度之间的差异的曲线图。还示出了在散布之前当共混时硫酸 / 过氧化氢组合物的平均温度。

[0024] 图 7 示出了可以用来实施本发明工艺的单晶片处理机的示意图。

[0025] 图 8 示出了使用三孔喷嘴进行喷射的系统。

[0026] 详细描述

[0027] 通过连同附图参考本发明实施方案的以下描述,本发明的上述及其它优点,和获得它们的方式将变得更显而易见,并且本发明本身将被更好地理解。

[0028] 对本发明来说,水蒸汽定义为呈气态形式的水,并且与通常称作“雾”的小水滴不同。因为雾是以小液滴形式冷凝的水,所以当雾沉降在可能与汽化热对应的表面上时基本上不存在净加热效应。对本发明来说,蒸汽是处于水的沸点或以上的蒸发水,该沸点取决于压力,例如如果压力是 1 个大气压则是 100℃当在大于水的沸点的温度下提供蒸汽时,它称作过热蒸汽。水蒸汽任选地可以由除了水之外还包含组分例如溶解气体例如臭氧,或惰性气体例如氮气的组合物提供。认为可以按任何方式将水蒸汽供给硫酸组合物,以基本上纯的形式,或以组合物形式,以大于、或小于或等于 100℃,并以具有大于、小于或等于 1atm 的水蒸汽压力或分压提供。当以喷射加工工具例如可从 FSI International, Inc., Chaska, MN 商购的 **MERCURY**[®] 或 **ZETA**[®] 喷射处理机或也可从 FSI International, Chaska, Minnesota 商购的 **Magellan**[®] 系统进行加工时,本发明的方法可用来与晶片的批料同时地加工多晶片状物体。本发明还可以用于单晶片加工应用,其中晶片是移动的或固定的,或用于间歇应用,其中晶片基本上是静止的。

[0029] 参照附图,其中同样的编号在全部数个附图中用来标记同样的构件:

[0030] 图 1 示出了当在迅速搅拌的烧杯中将 20℃ H_2SO_4 (98wt%) 与 20℃ 液体水或 20℃ H_2O_2 (30wt%) 混合时所得的温度。在区域 A 中,在大致 100% 和 57% 之间的 H_2SO_4 体积比例下,该 H_2SO_4 / 水共混物的温度随水含量的增加而增加。在区域 B 中,在大致 56% 和 36% 之间的比例下,该 H_2SO_4 / 水共混物的温度随水含量的增加缓慢地降低。在区域 C 中,在大致 35% 和 10% 之间的比例下,该共混物的温度随水含量增加迅速地降低。与 H_2O_2 混合的 H_2SO_4 的温度变化图遵循相同的趋势,但是最高温度略微更低。采用是大约 57vol% H_2SO_4 和 43vol% H_2O_2 的共混物的 H_2SO_4 / 水共混物获得大约 110℃ (130℃ 的最终温度) 的最高温升。在顶轴上还示出了水: H_2SO_4 共混物的 H_2O 与 H_2SO_4 的摩尔比。区域 A 和 B 之间的边界是大约 2:1 的水: H_2SO_4 , B 和 C 之间的边界是大约 5:1。

[0031] 图 2 示出了图 1 的水添加曲线的导出图。这示出了随溶液中 H_2SO_4 的比例变化的水含量每一百分率增加的温升。从 100% 到 37% H_2SO_4 比例 dT/d 水存在几乎线性的下降。虽然不希望受理论的束缚,应该相信,随着水分子围绕着每一硫酸分子配位,溶液的温升(混合热)正由水合热所引起。在本发明中,水和硫酸分子之间的这种强吸引驱动干燥作用,这种干燥作用从大气压中吸取水蒸汽并进入该硫酸组合物中,即使当该硫酸组合物的温度大于水的沸点时。在大约 55vol% 硫酸下,通过所添加水的热负荷使该水合热平衡,并且额外添加的水对共混物具有净冷却效应。在大约 37vol% H_2SO_4 下, H_2SO_4 的水化看起来是完全的。如图 1 和 2 上部 x 轴所示,示出了溶液中水: H_2SO_4 的摩尔比。当对于每一摩尔 H_2SO_4 存在大约 5 摩尔水时,水化看起来是完全的。

[0032] 与图 1 相反,本发明通过水蒸汽冷凝到硫酸组合物中来将水添加到该组合物中。这导致不但通过 H_2SO_4 和 H_2O 之间的混合热,而且通过水的汽化热将该组合物加热,该汽化热当水冷凝到硫酸组合物中时恢复。与将液体水添加到 H_2SO_4 中相比,水蒸汽汽化热的热贡献允许对于给定量的稀释得到更大的温度增加。

[0033] 图 3A 和 3B 示出了可用于实施本发明工艺的设备的一个实例。图 3A 示出了间歇喷射处理机 10 的示意图,该处理机显示了主要的系统构件,包括化学物质混合集管 90、循环水槽 50 和处理碗 12。设备 10 是喷射加工工具例如包括在可从 FSI International, Inc.,

Chaska, MN 商购的 **MERCURY**[®] 或 **ZETA**[®] 中的工具的图示。设备 10 通常包括界定加工室 16 的碗 12 和盖子 14。将晶片状物体 18 置于载体 20 (例如, **TEFLON**[®] 暗盒) 中, 该载体 20 又被转台杆 (未显示) 保持在旋转的转台 22 上。转台 22 与电动机驱动的轴 24 连接。水或氮气可以从供应管线 32 提供并经由该转台杆 (未显示) 散布到加工室 16 中。也可以从供应管线 34 提供一种或多种化学物质并散布到加工室 16 中经由中心喷射杆 36 直接地到晶片 18 上和 / 或直接地到转台 22 上或经由管线 38 经由侧面喷射杆 40 到该晶片上。

[0034] 例如, 供应管线 34 可以与化学物质再循环系统 49 流体连接。该再循环系统可以包括化学物质供应线 67 和 68。化学物质供应管线 67 可以包括过滤器 64 和 66, 泵 62 并且与再循环供应槽 50 流体连接。可以从再循环排放管 54 和新鲜化学物质补充管 52 向该再循环供应槽提供加工化学物质。氮气层 56 可以用于槽 50 的顶部空间。为了控制槽 50 中的加工化学物质的温度, 槽 50 可以包括加热盘管 58, 冷却盘管 60 和温度传感器 41。化学物质供应管线 68 可以提供例如氮气和 DI 水冲洗。在将化学物质提供给加工室 16 后, 任何不用的化学物质可以进入排放口 70 并进入排放集管 71。从该排放集管, 可以将化学物质送往各种出口例如再循环排放管 54、排气装置 72、DI 排放口 74、辅件 76、辅件 78、辅件 80 和辅件 82。

[0035] 供应管线 34 也可以与新鲜化学物质共混集管 90 流体连接。在该集管中, 将来自管线 91-94 的新鲜化学物质的受控流体混合以形成所需的共混物, 经由管线 98 和 34 将该共混物送到中心喷射杆 36 或经由管线 98 和 38 送到侧喷射杆 40。任选地, 可以通过在管线 98 中的在线红外线加热器 (加热器没有示出) 将化学物质共混物加热。或者, 可以通过放置在管线 91-94 中一个或多个中的红外线加热器将进料化学物质中的一种或多种加热。

[0036] 设备 10 的构造和使用已经在以下文献中进行了进一步描述: 美国专利号 5971368 ;6, 235, 641 ;6, 274, 506 和 6, 648, 307, 以及以 Benson 等人的名义于 2004 年 3 月 12 日提交的具有美国序列号 10/799, 250 的受让人的共同未决美国专利申请, 该专利申请的题为 ROTARY UNIONS, FLUID DELIVERY SYSTEMS, AND RELATED METHODS。

[0037] 图 3B 示出了使用根据本发明的设备 10 的一个代表性的实践模式。从中心喷射杆 36 和 / 或侧喷射杆 40 (未显示) 以有效基本上均匀涂覆有机材料涂覆的基材的量将液体硫酸组合 42 散布到晶片 18 上。这种基本上均匀的涂覆可以通过采用预处理液体的预处理 (例如, 使用相同的设备) 促进以提供表面, 其中水 / 硫酸摩尔比不大于大约 5 : 1 的液体硫酸组合 (当涂覆到该表面上) 将基本上均匀地在该表面上涂覆。如上所述, 该预处理组合可以例如液体硫酸组合物的预涂覆以改变基材的表面特性, 以致水 / 硫酸摩尔比不大于大约 5 : 1 的液体硫酸组合物的后续 (或继续) 涂覆将基本上均匀地涂覆该基材。任选地, 其它表面改性组分可以用于该预处理液体, 例如表面活性剂或溶剂, 它们的作用是根据需要改变该基材的表面特性。可以添加附加的组分以提供预处理溶液的化学改性。例如, 可以将少量酸添加到含水预处理溶液中。

[0038] 在散布液体硫酸组合 42 后 (或同时, 或之前), 将热水 44 散布到转台 22 上。一部分热水 44 的蒸发增加腔室气氛的水蒸汽容量 (湿度)。晶片 18 已经涂有将要除去的有机材料。在优选的实施方案中, 该有机材料是光致抗蚀剂材料。要求除去的有机材料包括在先前晶片加工步骤期间已经通过暴露在热中被烘烤的光致抗蚀剂。尤其要求除去的有机材料是在先前晶片加工步骤期间已经被重离子植入的那些。本发明的方法在除去重离子植

入的光致抗蚀剂材料方面尤其且令人惊奇地有效。

[0039] 液体硫酸组合物 42 具有不大于大约 5 : 1 的水 / 硫酸摩尔比。因此,该液体硫酸组合物在水含量方面受限制。在一个实施方案中,液体硫酸组合物可以包含溶剂,该溶剂不会显著干扰随后添加的水蒸汽与硫酸的配位,如本文更详细论述的那样。优选的此类溶剂是相对于待处理的基材(例如晶片)呈惰性的,例如氟基液体。此类惰性溶剂的一个实例包括可从 3M, St. Paul, MN 商购的 Fluorinert™ 溶剂。应该指出的是,上述摩尔比是指水 / 硫酸摩尔比,不是溶剂 / 硫酸比例。这强调该溶剂不会显著地干扰随后添加的水蒸汽与硫酸的配位并且不会影响本发明实施方案的这种比例。

[0040] 更优选,液体硫酸组合物是高浓缩的。优选地,以至少大约 80vol%,更优选至少大约 90vol%,最优选至少大约 94vol% 的硫酸浓度散布液体硫酸组合物。如图 1 和 2 所示,这些高 H₂SO₄ 浓度相对于每一单位冷凝到 H₂SO₄ 组合物的水蒸汽中产生最大的温升。

[0041] 在本发明的一个实施方案中,液体硫酸组合物 42 包含过氧化氢。该过氧化氢充当氧化剂,其帮助有机物质分解成 CO₂ 和水。适宜地将过氧化氢提供在与浓硫酸共混的含水溶液中以提供水 / 硫酸摩尔比不大于大约 5 : 1 的液体硫酸组合物。有利地,浓硫酸与含水过氧化氢溶液的混合由于放热反应产生热,因此可以提供处于高温的所得含过氧化氢的液体硫酸组合物同时使用更少来自专用热源的能量来加热该组合物。这种放热反应通常是用于该组合物的重要热源。然而,在本发明中,该硫酸组合物和水蒸汽之间的反应提供所需的热,并且水基过氧化氢的过量添加能抑制这种硫酸-蒸气反应。因此,由于对蒸气在本文所述的浓硫酸组合物中的效果的认识,技术人员现在可以调节 H₂O₂ 浓度以同时优化 H₂SO₄- 汽相反应产生的热以及提供足够的反应物以将有机物氧化。

[0042] 在本发明的一个方面中,可以在液体硫酸组合物的散布之前、期间或之后将氧化剂引入处理室。例如,可以在将液体硫酸组合物引入处理室之前,或者在该处理室中散布该液体硫酸组合物期间或之后将过氧化氢与液体浓硫酸混合。可以通过使用静态混合器或有源混合技术实现过氧化氢与液体浓硫酸的混合,或该混合可以仅是使一种溶液与另一种溶液接触,其中混合仅通过扩散实现。根据需要可以类似地将其它试剂例如臭氧引入液体硫酸组合物。无水氧化剂例如臭氧可能比 H₂O₂ 好,因为它们不会稀释 H₂SO₄ 组合物。例如,除 H₂O₂ 以外的氧化剂可以用于本发明的硫酸-蒸气工艺。例如,可以将臭氧、硝酸、铬酸根离子 (Cr⁺⁶) 或高铈离子 (Ce⁺⁴) 引入本文描述的工艺。具体来说,这些物质可以按无水形式添加到 H₂SO₄ 中,以致该 H₂SO₄ 保持是相对未稀释的。还可以使用其它氧化剂。

[0043] 优选地,在至少大约 90℃,更优选大约 90℃ - 大约 150℃ 的温度下散布液体硫酸组合物。在另一个实施方案中,优选在大约 95℃ - 大约 120℃ 的温度下散布液体硫酸组合物。在另一个实施方案中,在暴露到水蒸汽中之前在至少大约 130℃,更优选大约 130℃ - 大约 200℃ 的温度下散布液体硫酸组合物。液体硫酸组合物 42 的引入用硫酸化学作用使晶片表面湿润。优选地,以提供足以将晶片 18 上涂覆的有机材料除去的硫酸官能团的量将液体硫酸组合物 42 涂覆到该晶片上。优选地,以至少大约 5 微米,更优选至少大约 10 微米的厚度将液体硫酸组合物散布到有机材料涂覆的基材上。在本发明的一个实施方案中,以大约 10 微米 - 大约 140 微米的厚度,优选大约 10 微米 - 大约 60 微米的厚度将液体硫酸组合物散布到该有机材料涂覆的基材上。

[0044] 在一个实施方案中,在比水沸点低的温度下,例如在大约 20- 大约 60℃ 的温度下

提供晶片 18。在液体硫酸组合物的散布之前、期间或之后,优选将晶片 18 加热到至少大约 90℃ 的温度。更优选,将晶片 18 加热到大约 90℃ - 大约 150℃ 的温度。在另一个实施方案中,将晶片加热到大约 95℃ - 大约 120℃ 的温度。这种加热可以如下进行:例如,使用辐射热加热腔室,将热水或其它液体溶液引到晶片上且在涂覆浓硫酸组合物之前基本上除去加热液体,将加热气体引入腔室等。如果通过与晶片直接接触使用液体加热晶片,则在引入浓硫酸组合物之前从该晶片上除去足够量的液体以致该浓硫酸组合物维持所需的硫酸浓度水平然后将该液体硫酸组合物暴露到水蒸汽中。

[0045] 在本发明的一个实施方案中,可以如下将晶片预加热:将一个或多个晶片浸入液体的加热浴,迅速地排出该浴的内容物(例如“迅速倒出”程序)并进行如下所述的保持处理步骤。该浴液体可以是例如,DI 水,含硫酸的 DI 水,硫酸/过氧化氢混合物,惰性流体(例如氟烃),硫酸/臭氧混合物等。这一实施方案可以通过更高效地加热晶片而在提高处理工艺的生产量方面提供相当大的利益。可以用来采用这一实施方案的尤其适合的工艺系统的实例是可从 FSI International, Chaska, Minnesota 商购的 **Magellan®** 系统,

[0046] 按任何合适的方式将水蒸汽引入腔室。如图 3B 所示,从中心喷射杆 36 的底层 46 将加热的 DI 水 44 向下溅射到旋转的转台 22 上。在该“溅下”方法中,产生了水蒸汽。或者,可以通过任何合适的替代水蒸汽产生技术,例如通过在处理室中加热和/或搅拌水在该处理室内产生水蒸汽。

[0047] 在又一个替代方案中,可以在处理室外产生水蒸汽并按所需的水蒸汽形式引入处理室。例如,外部产生的水蒸汽可以作为气体,或气体的混合物的组分供给该腔室。在一个实施方案中,可以通过将气体(例如 N_2) 鼓泡通过水柱(优选热水)来产生蒸气。在另一个实施方案中,该气体可以在大量水的表面上方通过。在另一个实施方案中,该气体可以穿过常用于化学工程的浇灌填充塔。在另一个实施方案中,可以通过使液态水沸腾来产生基本上纯的水蒸汽。得自任何这些备选方案的气体产物可以进一步被加热。其它实施方案也是可能的。

[0048] 优选地,引入水蒸汽以致它在大约 70℃ - 大约 150℃ 的水蒸汽温度下暴露到晶片中。更优选,引入水蒸汽以致它在大约 80℃ - 大约 110℃ 的水蒸汽温度下暴露到晶片中。在一个尤其有利的实施方案中,引入水蒸汽以致它在大约 85℃ - 大约 98℃ 的水蒸汽温度下暴露到晶片中。这一实施方案是有利的,原因在于水蒸汽容易通过上面描述的“溅下”方法产生。因为水不处于沸点,所以更容易实现水流的进入控制而没有过度飞溅。在不同的有利实施方案中,引入水蒸汽以致它在大约 100℃ 的水蒸汽温度下暴露到晶片中。这一实施方案通过沸水在常规条件下相对易于实施以通过常规的蒸汽形成设备在处理容器内或外部形成蒸汽。

[0049] 在另一个实施方案中,提供温度比该液体硫酸组合物在暴露到该水蒸汽中之前的温度大的水蒸汽。这一实施方案提供通过直接热传递将液体硫酸组合物直接加热的利益,以及在水蒸汽冷凝到上述液体硫酸中时能量转移的利益。在一个实施方案中,为此提供温度大于大约 150℃ 的水蒸汽。

[0050] 任选地,根据需要,水蒸汽还可以包含另一种试剂,例如过氧化氢或臭氧。

[0051] 以有效将液体硫酸组合物的温度增加到大于该液体硫酸组合物在暴露到该水蒸汽中之前的温度的量,还优选大于该水蒸汽的温度的量将水蒸汽引入处理室。在本发明的

一个实施方案中,将该液体硫酸组合物暴露到水蒸汽中,该水蒸汽的量有效将在该基材表面上的液体硫酸组合物的温度增加到同时大于 (i) 基材上的液体硫酸组合物在暴露到该水蒸汽中之前的温度和 (ii) 该水蒸汽的温度。令人惊奇地,即使当液体硫酸组合物的温度接近乃至大于水沸点时,水蒸汽仍以增加该液体硫酸组合物的温度的方式与该液体硫酸组合物缔合,从而在该液体硫酸组合物的温度增加的情况下提高有机材料除去有效性。

[0052] 优选地,提供足够的液体硫酸组合物和水蒸汽并加以混合以将液体硫酸组合物的温度增加至少大约 20℃,更优选至少大约 40℃,更优选至少大约 60℃。这是尤其重要的,因为液体硫酸组合物位于晶片上,该晶片本身充当散热器并吸收相当大的能量以维持温度接近于该液体硫酸组合物的温度。可以通过任何合适的测量技术测定基材表面上的液体硫酸组合物的温度。对本发明来说,可以通过使用温度传感器 41 作出合适的温度近似以测量在晶片载体在转台 22 上旋转期间浇铸到处理管壁上的液体的温度。为了实施这种测量,可以将温度传感器布置在处理容器内。在一个实施方案中,变色温度指示材料可用来指示处理容器中达到的最高温度。

[0053] 当位于有机材料涂覆的基材上时,液体硫酸组合物在水蒸汽中的暴露可以在有效增加该液体硫酸组合物温度的任何时候进行。在一个实施方案中,在液体硫酸组合物的散布期间将水蒸汽引入处理室。应当理解,在这个实施方案中,液体硫酸组合物的温度可以甚至在该组合物与基材接触之前开始增加。在这个实施方案中,如上所讨论的液体硫酸组合物在暴露到水蒸汽中后的温度增加可以看作是液体硫酸组合物散布时的温度和液体硫酸组合物在暴露到水蒸汽中之后的最高温度间的差值。

[0054] 在本发明的另一个实施方案中,不以连续流,而是以多个离散的脉冲将液体硫酸组合物提供给晶片。这些脉冲优选短(即长度大约 3-10 秒),并处于高流动(即以大约 2-81pm 的流速)。优选在脉冲之间存在大约 5-20 秒的没有液体流动的时期。当在脉冲液体流下操作时,任选地仅在脉冲期间引入水蒸汽,从而减少在本发明工艺期间从腔室溢出的水蒸汽的量。同样地,可以任选地在脉冲期间引入水蒸汽,以提高硫酸组合物在其与基材接触之前的温升,或在脉冲之间引入,以在基材上时加强该组合物的加热。

[0055] 在另一个实施方案中,在引入水蒸汽之前停止液体硫酸组合物的散布。在这一实施方案的一个方面中,基材配备有液体硫酸组合物的相对不流动的涂层。任选地,在液体硫酸组合物的散布期间和/或之后,且在液体硫酸组合物暴露到水蒸汽中的期间,将基材的旋转减缓到小于大约 20rpm 的速率或停止。进行这种工艺以促进液体硫酸组合物的这种涂层(或“水洼”)在基材上的维持。虽然不希望受理论的束缚,应该相信,因为特别是在液体硫酸组合物暴露到水蒸汽中期间该液体硫酸组合物几乎不显示本体移动,该液体倾向于在基材上的所有位置上以类似的速率溶解和/或另外除去基材表面上的不想要的材料。这种提高的均匀性可能归因于液体硫酸组合物在水蒸汽中的均匀暴露。另外地或备选地,除去不想要的材料(具体来说,除去 SiO₂)的提高了的均匀性可能归因于在该整个涂层上液体硫酸组合物对溶解的不想要材料的均匀浸透速率。该液体硫酸组合物的散布可以进一步如下改变:通过改变流速,散布时间和通过离心力除去液体硫酸组合物的速率来改变该液体硫酸组合物层的厚度。此外,可以如下增加不想要材料的除去强度:在蒸气步骤后排出废硫酸溶液混合物,涂覆硫酸溶液混合物的新鲜层,并将蒸气再次引入腔室。

[0056] 如上所述,从喷射杆 36 和/或 40 将液体硫酸组合物 42 散布到晶片 18 上。在晶

片处理设备的某些构造中,喷射杆的定位和流体从该杆流动的方向已经发现影响本发明工艺的性能。在具有固定喷射杆构造的某些晶片处理设备中,散布的流体倾向于以在晶片部分产生高液体浓度的方式沉积。例如,从中心喷射杆 36 散布的液体倾向于在中心喷射杆附近以高浓度沉积在基材上。此外,在转台 22 的一些取向,来自中心喷射杆的一大部分液体可以在晶片之间穿过并废弃。有利地,通过使用侧碗喷射杆 40 (SBSP) 可以获得优异的沉积效率和均匀性。但是通过与腔室的正面垂直的 SBSP 直接地朝转台的旋转轴散布的喷射剂也倾向于在中心喷射杆附近过多地沉积液体。该垂直喷射进一步浪费在晶片之间按该转台的一些取向穿过的液体。可以如下观察到优异的沉积图案:使液体从喷射杆(尤其是 SBSP)的喷射呈角度以偏离腔室的主表面和/或远离转台的中心。虽然有角度的喷射导致在 CSP 附近更少的“集中”沉积,但是各个角度不足以满足均匀的覆盖。在本发明的一个实施方案中喷射角是固定的。在本发明的另一个实施方案中,支持基材的转台在液体硫酸组合物散布到基材表面上的期间是旋转的,并且通过按摆动方式以相对于转台变化的角度喷射该液体来散布该液体硫酸组合物。在这一实施方案的一个方面中,喷射角在液体硫酸组合物的单次散布期间改变。在这一实施方案的另一个方面中,当在一个处理周期中进行多次液体散布时,散布该液体硫酸组合物的喷射角度一次与下一次不同。

[0057] 改变液体硫酸组合物的喷射角(或“扫描”)引起喷射焦点的位置改变,致使更均匀的液体沉积。改变晶片载体系统上的喷射入射角也通过暗盒和转台的结构元件降低盲区的影响。有可能按许多方法改变喷射的角度,包括例如,使喷射机构旋转或经由多个喷射机构按不同的角度喷射。

[0058] 改变 SBSP40 的喷射方向的优选方法和设备示出在图 8 中,该图示出了使用三孔喷嘴 122 进行喷射的系统 120。在这一喷嘴中,在足够的压力下为中心孔 124 提供来自液体源(未显示)的液体以由其喷射液体流 126。经由控制阀 136 为气孔 130 提供自气体源 134 的气体。在调节的压力下提供气体以从孔 130 喷射气流 138,该孔 130 使喷射剂同时偏斜和雾化。类似地,经由控制阀 146 为气孔 140 提供来自气体源 144 的气体。在调节的压力下提供气体以从孔 140 喷射气流 148,该孔 140 使喷射剂同时偏斜和雾化。可以通过改变气流 138 和 148 的流动来调节喷射方向以赋予液体喷射剂的流动方向。气体流量的细微渐变允许喷射方向的细微调节。从两个气体源的相等流量得到与喷射机构正面中心垂直的喷射图案。喷射可以离散地偏斜(例如在 $+20^{\circ}$ 10 秒,然后在 $+30^{\circ}$ 10 秒等)或连续地扫描。可以在连续范围内调制气体流量,例如通过质量流量控制器调制,或可以例如通过多个孔离散地调制。这种系统 120 对用于处理半导体晶片是尤其有利的,原因在于它提供液体喷射的优异的方向性和力控制。另外,不必在处理室中安装具有移动部件的设备来提供这种优异的控制。处理室中活动部件的数量的极小化是受希望的,因为活动部件增加在该处理室中引入小颗粒的可能性,这归因于移动构件的摩擦磨损。此外,如果设备不位于处理室,该设备的使用大大地简化。

[0059] 在将液体硫酸组合物固定或扫描喷射引入处理室的情况下,喷射的方向优选与该处理室中的基材的旋转协调。在本发明的一个实施方案中,当晶片在腔室中在转台上旋转时,使喷射剂呈角度进入到来的晶片。即,使来自侧碗喷射杆 40 的喷射剂在转台的顺时针转动期间偏斜到右边并且在反时针旋转期间偏斜到左边。

[0060] 在本发明的另一个实施方案中,暗盒和转台的结构构件引起的盲区影响和/或液

体在腔室中的某些位置处的过度浓缩可以如下改善：在腔室中安排偏斜元件以中断或阻断喷射按某些方向的流动。这些元件可以被碗 12 或盖 14 支撑并且因此基本上是静止的，或可以通过转台 22 支撑，并因此相对于旋转的晶片处于基本上固定的位置。

[0061] 在本发明的实施方案中，认为可以将基材预处理以帮助从其上除去有机材料。例如，其一部分上涂覆了有机材料的基材可以在其上散布液体硫酸组合物之前用含表面活性剂的组合物进行处理。

[0062] 在所述方法期间还考虑附加的操控步骤，例如在通过液体硫酸组合物处理之前，期间或之后将基材暴露在兆声能量中。

[0063] 用于本发明方法的设备可以如下准备：改变已知的可编程喷射加工机器例如可从 FSI International, Chaska, Minnesota 以商品名 **MERCURY®** 或 **ZETA®** 中一个或多个商购那类的离心喷射处理机，为其化学物质储器提供必要的溶液并用在此需要的程序设定该机器的控制器。应当理解，可以类似地修改其它已知的间歇喷射和单晶片喷射机器来实施本发明。

[0064] 在另一个实施方案中，本发明工艺也可以按“单晶片”模式一次应用于一个晶片。图 7 示出了此种单晶片加工设备 100 的一个实施方案，其中当在卡盘（未显示）上支撑晶片 103 时，该卡盘安装在电动机 104 的轴上，从管道 101 将硫酸组合物 102 散布在该晶片上。经由管道 106 引入水蒸汽 105。该设备在足够封闭的腔室 107 中，以致可以在晶片表面维持所需水平的蒸气。

[0065] 在一个实施方案中，设备 100 可以采用硫酸组合物从管道 101 的连续散布进行操作，其中管道 101 是静止的或相对于晶片 103 是移动的。可以在该散布开始之前，期间或之后将蒸气引入该设备。

[0066] 在另一个实施方案中，采用硫酸组合物湿润整个晶片并停止散布，从而允许该组合物在该晶片上形成具有较均匀厚度的薄膜。在这个实施方案中，可以为该晶片提供该液体硫酸组合物的如上所述较不流动的涂层。任选地，减缓或停止该基材的旋转以促进液体硫酸组合物的这种涂层在基材上的维持。可以在该散布开始之前，期间或之后将蒸气引入该设备。任选地，可以重复散布以为晶片表面提供反应物的新鲜供应。任选地，可以在散布之间迅速地旋转该晶片以丢弃存在于晶片上的大部分硫酸组合物。任选地，可以如下用硫酸组合物的薄层涂覆晶片：按在半导体工业中用来产生抗蚀剂薄层的方式使散布管道 101 移动。

[0067] 在本发明的一个实施方案中，硫酸组合物以基本上等于其离开散布管道 101 的温度到达晶片表面。在一个实施方案中，它可能有益于将该组合物破裂成小液滴，该小液滴可以吸收蒸气并在接触晶片之前变热。此类小液滴可以如下产生：例如，用蒸气组合物或另一种气体将硫酸组合物雾化，或让该硫酸组合物穿过喷嘴，或其它技术。它可能有益于使经加热的硫酸组合物雾的这种源物质在晶片上方移动。

[0068] 在本发明的一个实施方案中，可以在硫酸组合物离开散布管道 101 之前通过使该组合物与含水蒸汽的气体接触来将它预加热。例如，含水蒸汽的气体可以在耐热管（例如石英管）中在“T”下与硫酸组合物结合。这一实施方案提供以下优点：所达到的硫酸组合物温度可以比共混时的硫酸组合物或蒸气的温度高得多。

[0069] 应当理解，在此描述的方法的各种实施方案（例如输送硫酸组合物方面的变体）

不限于与附图的特定设备一起使用,而是可应用于处理机器的所有构造中的应用,该处理机器适合于在实施当前描述方法中的应用。现将与以下说明性实施例相结合地描述本发明的原理。

[0070] 实验技术

[0071] A. 样品制备

[0072] 如下制备用于评价除去离子植入光致抗蚀剂的有效性的晶片样品:

[0073] 用 Shipley UV6 248nm 光致抗蚀剂涂覆 200mm 直径的硅晶片。

[0074] 将一些晶片构图并让其它保持具有完整的抗蚀剂层(分别是图案化晶片和覆盖层晶片)。

[0075] 以 40keV 的能量,并在 5×10^{14} 或 1×10^{15} 原子 cm^2 (5E14 或 1E15) 的剂量下用砷同时植入图案化晶片和覆盖层晶片的样品。

[0076] 从完全图案化和覆盖层晶片上切下抗蚀剂涂覆的晶片的大致 $2 \times 2\text{cm}$ 碎片并用高温环氧树脂附着到载体晶片的中心附近。通常将五个抗蚀剂样品附着到每个载体晶片:覆盖层抗蚀剂(未植入)、覆盖层 5E14、图案化 5E14、覆盖层 1E15 和图案化 1E15。

[0077] B. 评价剥离效率

[0078] 在加工后,通过明视场和暗视场光学显微法检查样品。表 1 同时示出了覆盖层抗蚀剂样品和图案化抗蚀剂样品的评价标准。该图案化样品由各种光刻试验图案构成。图案化样品上的细线阵列和覆盖层薄膜的剥离用作处理的剥离效率的度量。

[0079] 表 1

[0080]

得分	解释, 图案化抗蚀剂	解释, 覆盖层抗蚀剂
1	粗线和一些覆盖层留下	在样品边缘仅一些咬边
2	一些线和覆盖层留下	抗蚀剂的整个表面破坏
3	大部分细线留下	除去一些抗蚀剂
4	几条细线留下	抗蚀剂的小点留下
5	无可见的残留(亮或暗场)	无可见的残留(亮或暗场)

[0081] C. 腔室温度测量

[0082] 硫酸/过氧化氢的液体组合物当浇铸到加工腔室侧壁上的温度通过温度传感器 41 测量。以一秒的时间间隔记录温度并提供腔室温度在整个过程中的热历史。

[0083] D. 晶片上的温度测量

[0084] 最大晶片上温度的测量如下作出:用在规定的高温下不可逆变色的点(得自 Omega Engineering, Stamford, CT 的 TL-10 系列)将标记附着到晶片上。用 0.7mm 附着有高温环氧树脂的玻璃片覆盖该标记以便保护免受剥离化学现象。

[0085] E. 处理工艺

[0086] 在以下条件下在可从 FSI International, Inc., Chaska, MN 商购的 ZETA[®] 喷射加

工工具中处理按上述方式制备的晶片：

[0087] 1. 将样品晶片装载在 27 晶片载体暗盒 20 的狭槽 13 中并用裸露晶片填充其它狭槽。将这一暗盒和第二平衡暗盒装载到转台 22 上。如果需要,将第二样品晶片装载到狭槽 15 中。

[0088] 2. 该转台 22 以 120rpm 旋转并同时从中心 36 和侧面 40 喷射杆以大致 51pm 的流速将来自再循环浴 50 的热 H_2SO_4 (110℃) 散布在晶片上 3 分钟。在该散布的最后大约 1 分钟期间将 50cc/min H_2O_2 添加到该流体中。这一步骤用来同时将晶片预加热和完全湿润。

[0089] 3. 该转台以 120rpm 旋转并从中心喷射杆 36 散布来自混合集管 90 的新鲜硫酸组合物 (H_2SO_4 和 H_2O_2 -SPM) 的混合物的 900cc/min 流体 30 秒。在添加 H_2O_2 之前通过在线 IR 加热器将该 H_2SO_4 预加热到 95℃。SPM 组合物的共混比在处理之间如表 2 所列进行改变。

[0090] 4. 工艺如上 3 继续进行。只是,在本发明处理中,将大约 81pm 95℃的 DI 水 44 散布到转台 22 上 6 分钟以产生水蒸汽。

[0091] 5. 在用 DI 水冲洗六分钟后,用 80℃ SC-1 溶液 (NH_4OH : H_2O_2 : H_2O 的 1 : 1 : 15 体积比) 处理该样品 75 秒。

[0092] 6. 以 DI 水冲洗该样品并在 N_2 中干燥。

[0093] 表 2

[0094]

实施例处理规程	H_2SO_4/H_2O_2 共混比	添加的水蒸气	最大晶片上温度 (℃)	最大侧碗温度 (℃)
1	20 : 1	是	204	159
2(对比)	20 : 1	否	93	60
3	10 : 1	是	154	50
4(对比)	10 : 1	否	62	37
5	5 : 1	是	126	45
6(对比)	5 : 1	否	78	43
7	2.17 : 1	是	145	54
8(对比)	2.17 : 1	否	72	32

[0095] 实施例

[0096] 实施例 1 :使用 SPM 的在有和没有添加水蒸汽 (表 2 的规程 3 和 4) 的 10 : 1 共混物进行上面处理工艺 E 两次。通过侧碗温度传感器 41 测量靠着腔室壁丢弃的液体的温度。图 4 示出了这两个处理的温度变化图。在两种情况下, H_2SO_4 的 51pm 再循环流体在该处理的首先三分钟内将该侧碗传感器加热到大约 65℃。从 3 到 9 分钟, " SPM" 对比实施例的传感器温度下降大约 7℃到 58℃附近。相反, " SPM+ 水蒸汽" 本发明实施例在相同

期间上升 60℃到 125℃。在腔室中添加水蒸汽显著地增加丢弃液体的温度。

[0097] 实施例 2:使用表 2 的 8 规程进行上面的处理工艺 E8 次。在 SPM 散布步骤结束时采用侧碗温度传感器 41 测量每个处理的丢弃液体的最高温度(例如图 4 的 540 秒读数)。采用热敏标记测量最大晶片上温度。图 5 示出了每个处理的 SPM 的共混时温度(由图 1 计算)(使用被在线 IR 加热器预加热到 95℃的 H_2SO_4),最大晶片上温度和最大侧碗温度。共混时 SPM 的温度随 H_2O_2 浓度的增加(H_2SO_4 降低)上升。对比实施例的最大晶片上和侧碗温度也随 H_2O_2 浓度增加而上升,但是远比 SPM 的共混时温度低。

[0098] 相反,采用水蒸汽的本发明处理获得比对比处理高 50-100℃的晶片上温度。这些本发明温度也比对比实施例中的蒸汽温度或晶片上 SPM 温度显著地高。(对比处理代表在蒸气暴露之前 SPM 在基材上的温度)。

[0099] 此外,对比处理和本发明处理之间的温升随 H_2O_2 浓度增加而减少。图 6 示出了共混时 SPM 和最大晶片上温度之间的温度差。本发明蒸气工艺的利益随 H_2SO_4 浓度的降低而减少。用来达到最大晶片上温度, H_2SO_4 的高浓度是所希望的。

[0100] 通过增加 H_2SO_4 、 H_2O_2 或两者的预共混物温度来增加共混时液体的温度也是受希望的。一个实施方案将利用在大于 95℃下操作的循环水槽的 H_2SO_4 。

[0101] 实施例 3:使用表 2 的 8 规程进行上面的处理工艺 E8 次。在暗盒的狭槽 13 中加工具有图案化和覆盖层、5E14 和 1E15 植入抗蚀剂的样品的载体晶片。表 3 示出了根据表 1 中的准则评价样品的结果。在所有情况下,对比处理(规程 2、4、6 和 8)未能彻底地除去该植入抗蚀剂并在所有评价中得分" 1"。相反,本发明处理(规程 1、3、5 和 7)完全地除去图案化和覆盖层 5E14 抗蚀剂,在所有评价中得分" 5"。

[0102] 虽然表现得比对比处理好得多,但是本发明工艺的这些特定的规程不能完全地除去 1E15 植入抗蚀剂。规程 1、3 和 5 表现类似,几乎除去图案化抗蚀剂。规程 7 对覆盖层抗蚀剂表现得略微更好,但是对图案化抗蚀剂差得多。为了达到最大剥离性能, H_2SO_4 的高浓度是所希望的。

[0103] 表 3

[0104]

实施例处理规程	在图案化抗蚀剂上的 5E14 离子植入物	在覆盖层抗蚀剂上的 5E14 离子植入物	在图案化抗蚀剂上的 1E15 离子植入物	在覆盖层抗蚀剂上的 1E15 离子植入物
1	5	5	4	2
2(对比)	1	1	1	1
3	5	5	4	2
4(对比)	1	1	1	1
5	5	5	4	2
6(对比)	1	1	1	1

7	5	5	4	3
8(对比)	1	1	1	1

[0105] 实施例 4 :对 1E15 覆盖层和图案化晶片样品进行上面处理工艺 E 的改进型。该工艺如下 :

[0106] 以 4 阶段从中心和侧面喷射杆散布来自循环水槽的 5lpm H₂SO₄ 流体 :在 20rpm 顺时针转台旋转下 45 秒,在 300rpm 顺时针下 45 秒,在 20rpm 逆时针下 45 秒,和在 300rpm 逆时针下 45 秒。

[0107] 按两个阶段从中心和侧面喷射杆散布 10 : 1SPM 的 1600cc/m 流体 (1500cc/m 来自循环水槽的 110℃ H₂SO₄ 和 150cc/m 新鲜 20℃ H₂O₂) :在 120rpm 顺时针下 120 秒,在 120rpm 逆时针下 120 秒。在转台上散布 8lpm95℃ 的水以产生水蒸汽。

[0108] 按两个阶段从中心喷射杆散布新鲜 9 : 1SPM 的 1000cc/m 流体 (900cc/m95℃ 的 H₂SO₄ 和 100cc/m20℃ 的 H₂O₂) :在 120rpm 顺时针下 180 秒,在 120rpm 逆时针下 180 秒。在转台上散布 8lpm95℃ 的水以产生水蒸汽。

[0109] 增加的化学物质曝露时间、上升温度,和旋转的反向的组合导致图案化和覆盖层 1E15 植入抗蚀剂的完全除去 (都得分" 5")。

[0110] 实施例 5 :在一些情形下,无需将氧化剂添加到硫酸组合物中,因为未植入或轻度植入的抗蚀剂通常可以单独通过 H₂SO₄ 除去。例如,在 120rpm 下从中心和侧面喷射杆散布来自循环水槽的 95℃ H₂SO₄ 的 5lpm 流体 3 分钟。这一处理完全地除去未植入的覆盖抗蚀剂。

[0111] 除非另有说明,本文所使用的所有百分率和比例是体积百分率和体积比。引用的所有温度假定一个大气压的环境压力。应当理解,如果在不同的压力下进行处理工艺,该工艺中涉及的各种组分的温度可以被相应地调节。引用的所有出版物、专利和专利文件完全在此引入作为参考资料,就像单独引入作为参考资料那样。已经在上述描述中阐述了本发明的希望由本文献描述的许多特征和优点。然而,应当理解,虽然已经举例说明了本发明的特定形式或实施方案,但是在不脱离本发明的精神和范围的情况下可以作出各种改变,包括形状的改变,和部件的布置等。

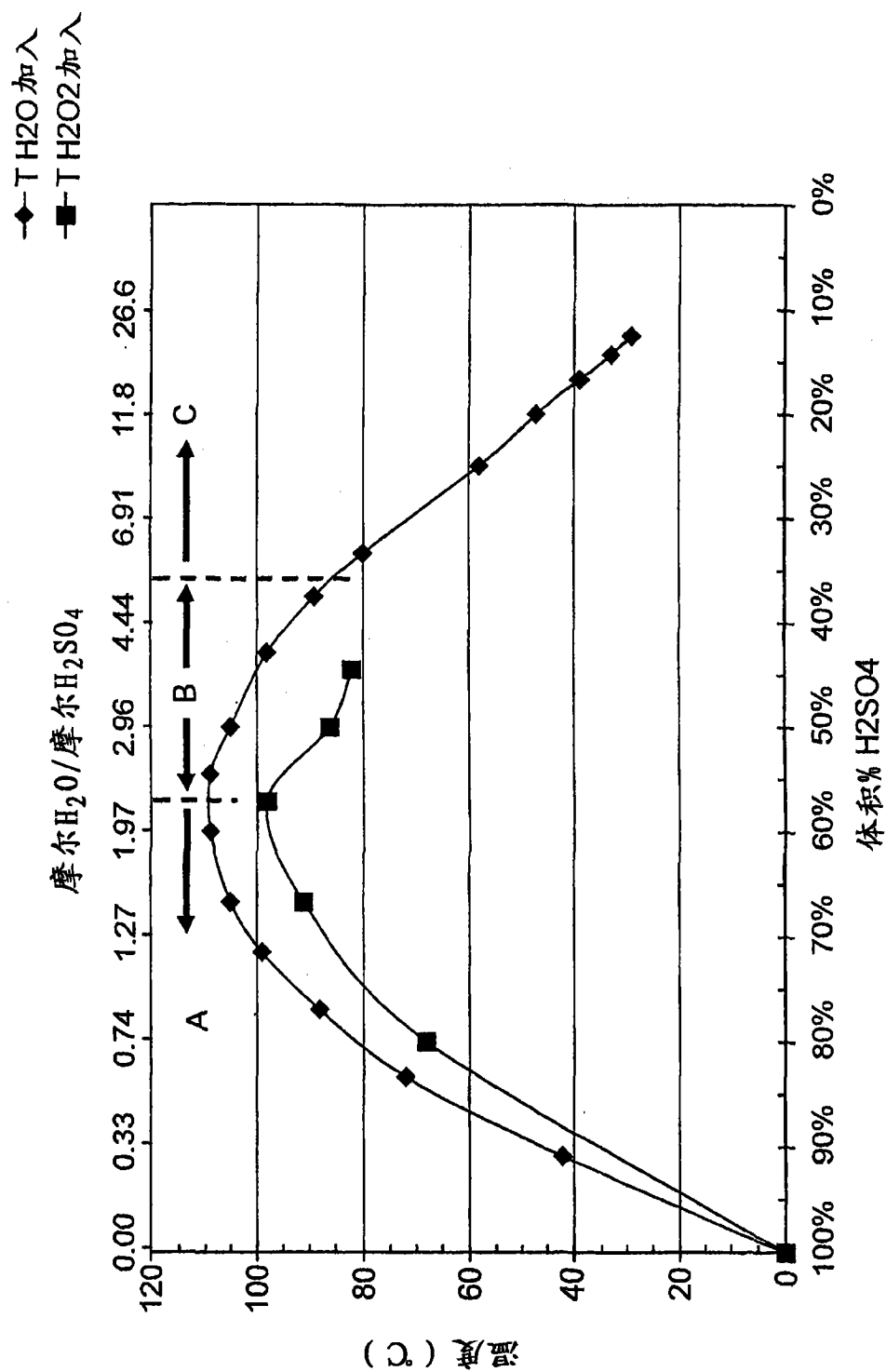


图1

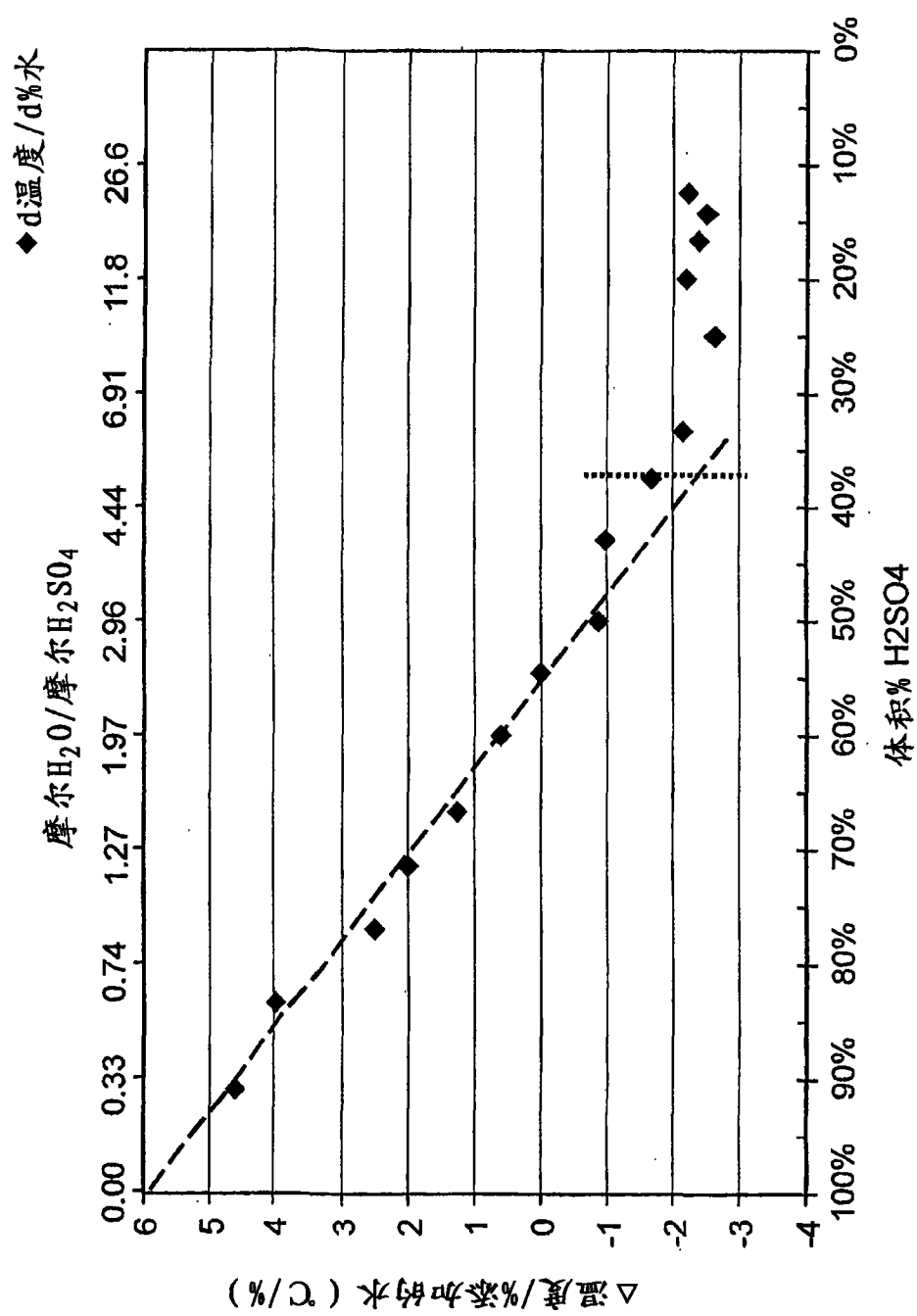


图2

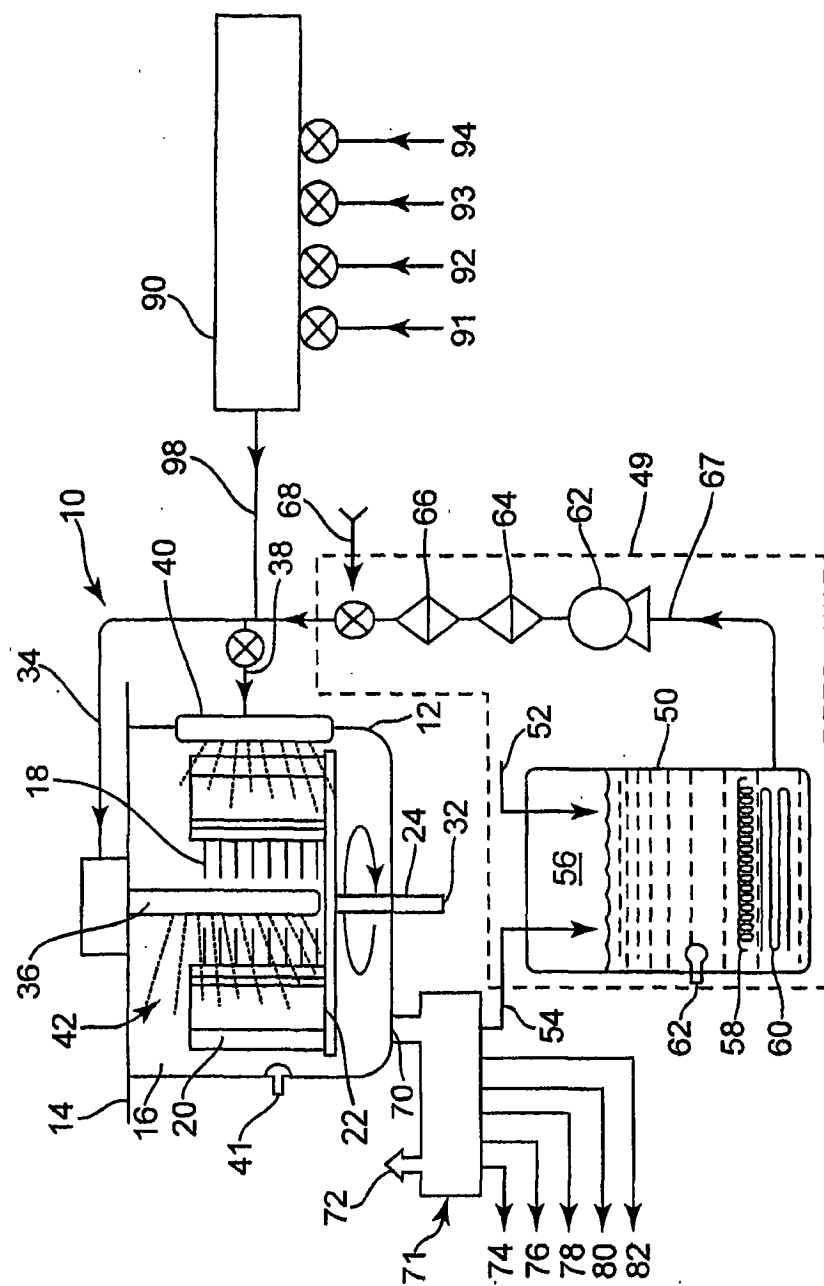


图 3A

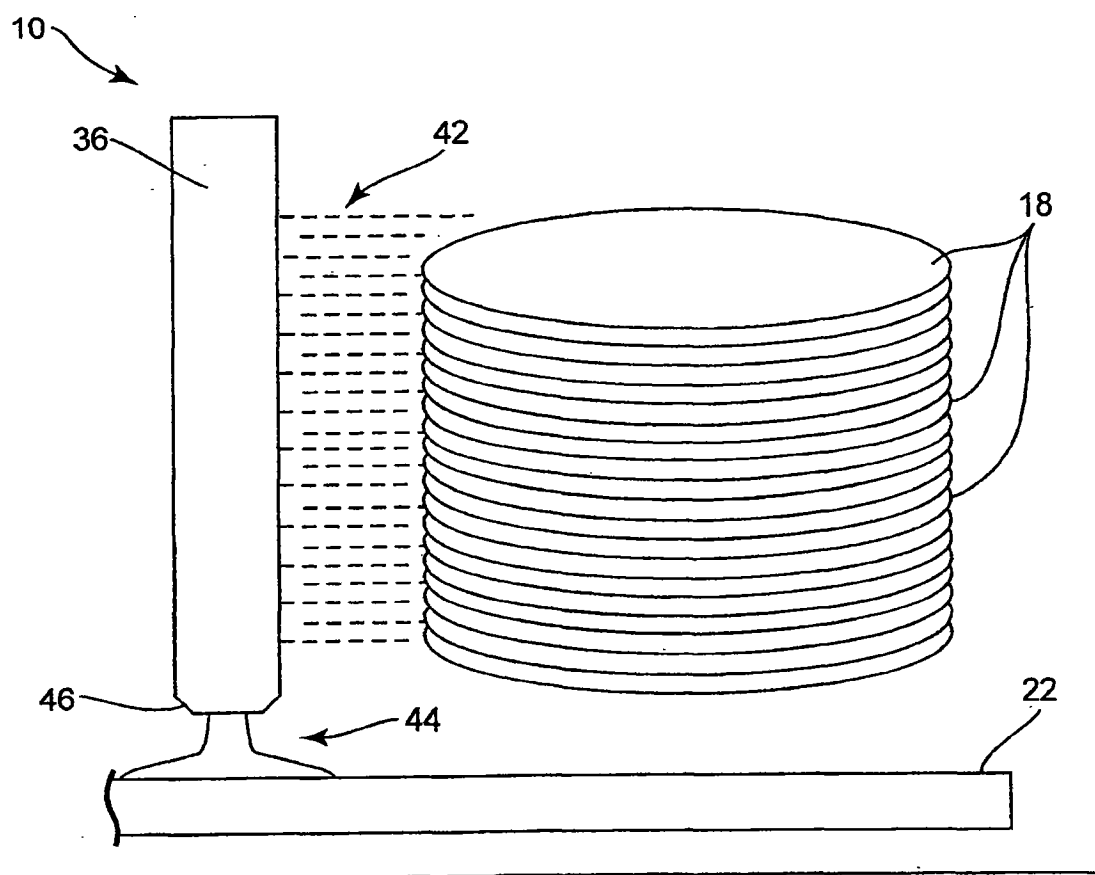


图 3B

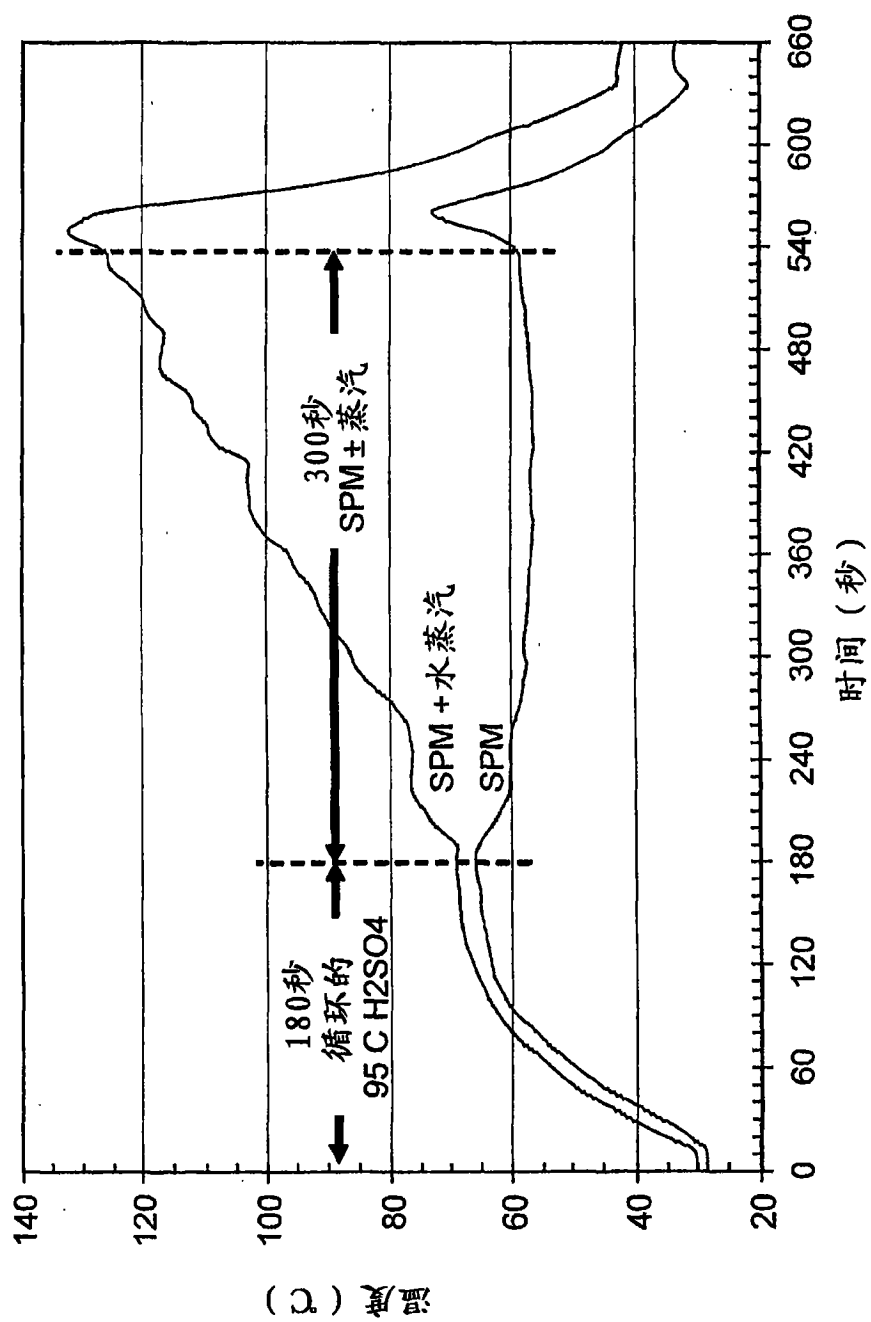
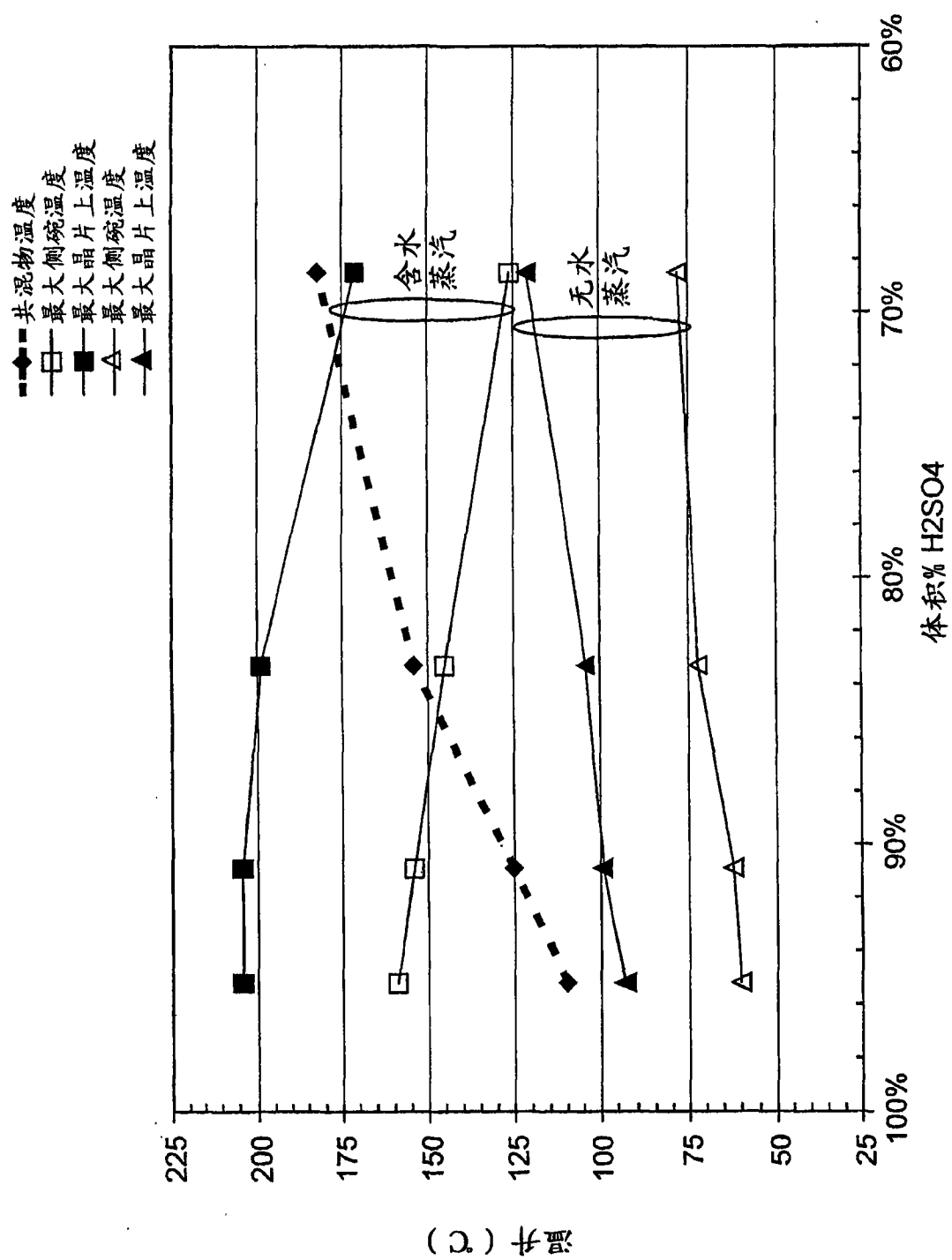


图 4



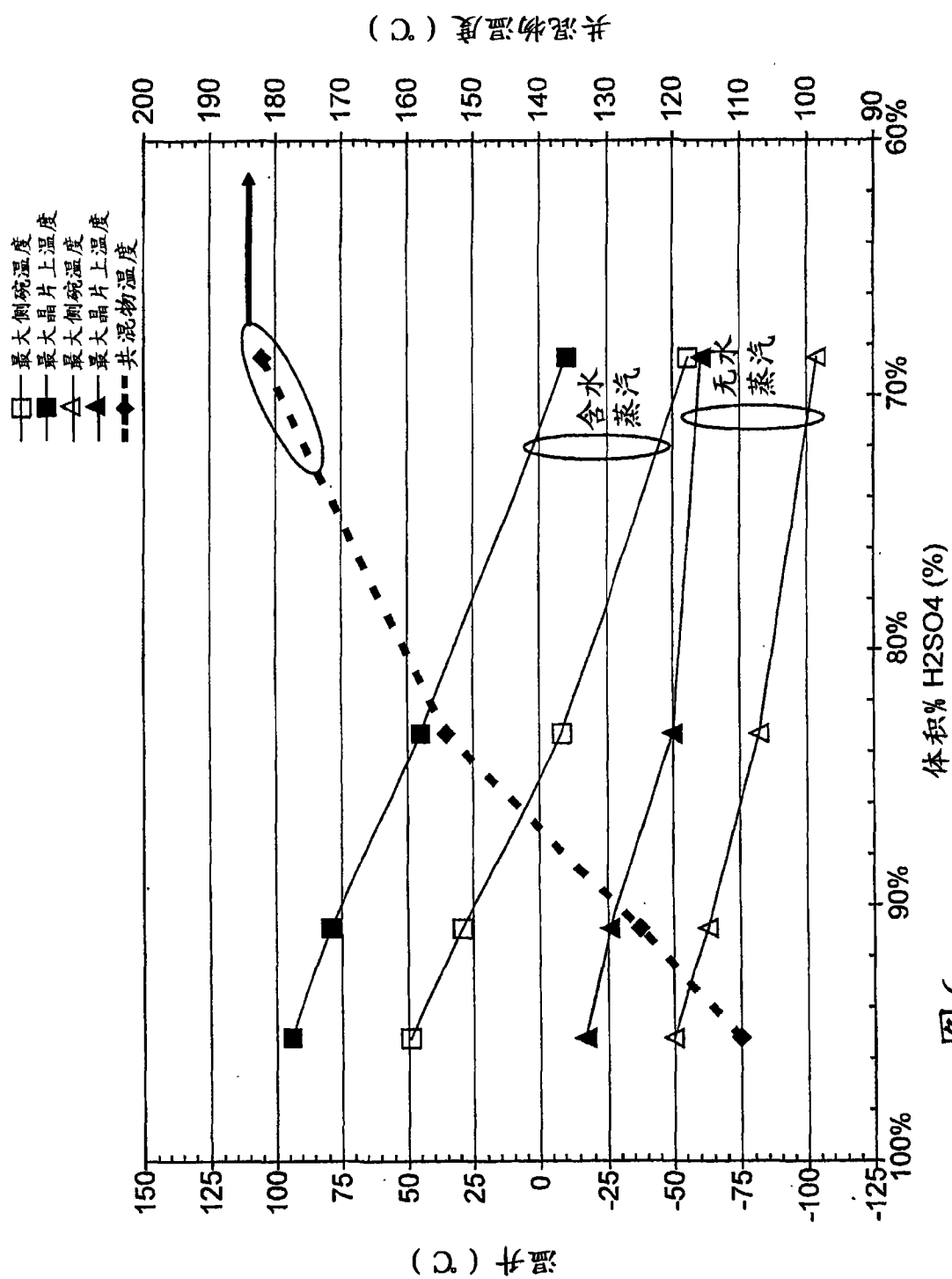


图6

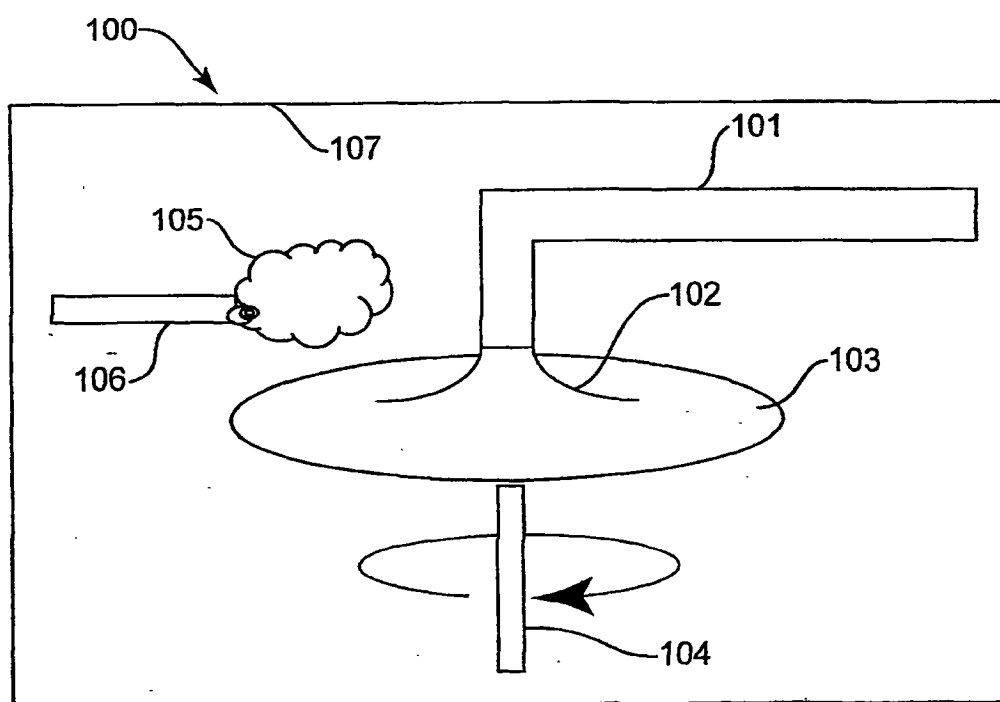


图7

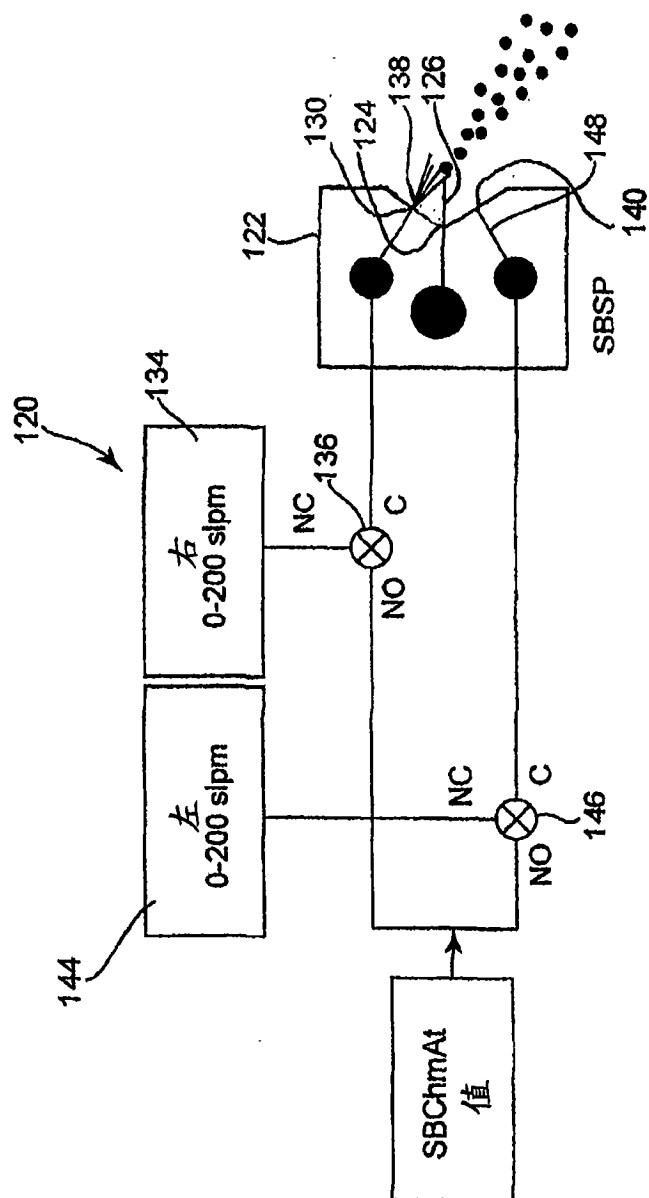


图 8