

(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2004-500701

(P2004-500701A)

(43) 公表日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>H 0 1 L 21/304  
B 0 8 B 3/08

F I

H 0 1 L 21/304 6 4 7 Z  
H 0 1 L 21/304 6 4 2 F  
B 0 8 B 3/08 A

テーマコード (参考)

3 B 2 0 1

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 64 頁)

(21) 出願番号 特願2001-512043 (P2001-512043)  
 (86) (22) 出願日 平成12年7月21日 (2000.7.21)  
 (85) 翻訳文提出日 平成14年1月23日 (2002.1.23)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2000/020036  
 (87) 国際公開番号 W02001/007177  
 (87) 国際公開日 平成13年2月1日 (2001.2.1)  
 (31) 優先権主張番号 60/145,350  
 (32) 優先日 平成11年7月23日 (1999.7.23)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, SG

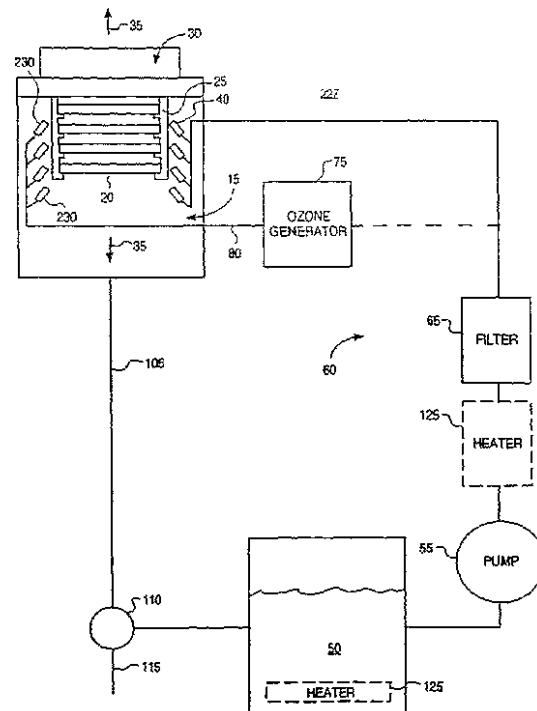
(特許庁注: 以下のものは登録商標)  
 テフロン

(71) 出願人 500287329  
 セミトウル・インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 59901 モンタナ州カリ  
 スペル、リザーブ・ドライブ 655 番  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 稔  
 (74) 代理人 100086405  
 弁理士 河宮 治  
 (72) 発明者 エリック・ジェイ・バーグマン  
 アメリカ合衆国 59901 モンタナ州カリ  
 スペル、ウエスト・リザーブ・ドライブ 6  
 55 番  
 Fターム(参考) 3B201 AA03 AB08 BB92 BB98 BC01

(54) 【発明の名称】 半導体ウエハ等のワークピースを処理するための方法及び装置

## (57) 【要約】

新規で化学的なシステム及びその応用技術は、半導体ウエハ及びこれに類似する基板の汚染物を低減する。液体薬剤の流れがワークピース 20 の表面に供給される。液体処理流れ 60 中、又は処理環境 15 中のいずれかにオゾンが供給される。オゾンは、好ましく大容量オゾン生成器 75 によって生成される。液体又は蒸気の形態の化学的な流れは、システム内のウエハ 20 に供給され、これによりワークピース表面に形成される境界層を制御することが可能となる。化学的な流れは、粒子及び有機物を同時に除去するための水酸化アンモニウム、溶液の pH を高めるためのその他の薬剤、又は 1 つもしくは複数の特定の洗浄処理を行うようになっているその他の化学添加物などの成分を含んでもよい。特別の応用技術は、ウエハ表面上の液体の境界層を制御するようになっている。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ワークピースを処理する方法であって、  
上記ワークピースの表面に加熱された液体を供給するステップであって、上記の加熱された液体が、上記ワークピースを高められた温度に維持するのを助けるようになっているステップと、  
上記ワークピースを収容している環境中に、90グラム/時よりも大きい速度でオゾンを導入するステップと、  
上記ワークピース上の加熱された液体の厚さを制御して、上記ワークピースの表面での反応のために、オゾンが拡散により通り抜けることができる液体境界層を形成するステップとを含んでいる方法。 10

## 【請求項 2】

ワークピースの表面を洗浄する方法であって、  
上記ワークピースの表面に水と、HFまたはHClとからなる加熱された溶液を供給するステップであって、上記の加熱された溶液は、上記ワークピースを高められた温度に維持するのを助けるようになっているステップと、  
上記ワークピースを収容している環境中に、90グラム/時よりも大きい速度でオゾンを導入するステップと、  
上記の加熱された溶液の厚さを制御して、上記ワークピースの表面に液体境界層を形成し、上記ワークピースの表面での反応のために、オゾンが上記境界層を通して拡散するのを可能にするステップとを含んでいる方法。 20

## 【請求項 3】

オゾンが少なくとも130グラム/時の速度で導入されるようになっている、請求項1または2に記載の方法。

## 【請求項 4】

オゾンが、少なくとも10リッター/分の流速で、かつ少なくとも10重量%の濃度で導入されるようになっている、請求項1または2に記載の方法。

## 【請求項 5】

上記液体が脱イオン水である、請求項1または2に記載の方法。

## 【請求項 6】

上記脱イオン水が過熱されている、請求項1に記載の方法。 30

## 【請求項 7】

上記液体が硫酸または塩酸を含んでいる、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 8】

上記液体が水酸化アンモニウムを含んでいる、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 9】

上記の制御ステップがワークピースを回転させるステップを含んでいる、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 10】

上記ワークピースが約1000rpmまたはこれより高速で回転させられる、請求項9に記載の方法。 40

## 【請求項 11】

上記の制御ステップが、上記液体に界面活性剤を添加するステップを含んでいる、請求項1または2に記載の方法。

## 【請求項 12】

上記の制御ステップが、上記ウエハの表面に、上記液体を制御された流速で噴霧するステップを含んでいる、請求項1または2に記載の方法。

## 【請求項 13】

上記液体が、水とHFとからなる溶液を含み、上記境界層の厚さが、上記ワークピースを100rpm未満で回転させることにより制御されるようになっている、請求項1に記載 50

の方法。

【請求項 14】

水の HF に対する濃度比が、約 50 : 1 から 500 : 1 までの間である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

上記液体が、水と HCl とからなる溶液を含んでいる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

水の HCl に対する濃度比が、約 50 : 1 から 500 : 1 までの間である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

上記液体が、水と HF と HCl とからなる溶液を含んでいる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

水の、HF と HCl とに対する濃度比が、約 50 : 1 : 1 から 500 : 1 : 1 までの間である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

ワークピースを処理するシステムであって、

液体室を有する液体容器と、

上記ワークピースに流体を供給するための、処理室内の 1 つまたは複数のノズルと、

上記液体室をノズルに接続する流体通路と、

90 gpm より大きい容量を有し、上記流体通路内または室内にオゾンを注入するための  
オゾン供給システムと、

上記液体をワークピースに供給する前に、上記液体を加熱する加熱器とを含んでいるシ  
ステム。

【請求項 20】

上記流体通路内にさらにミキサーを備えている、請求項 19 に記載のシステム。

【請求項 21】

上記オゾン供給システムが、オゾンおよび処理液を受け入れるように配置された接触器を  
備えている、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 22】

上記室と上記液体容器との間で伸びる再循環流体通路をさらに含んでいる、請求項 19 に  
記載の方法。

【請求項 23】

上記室内に配置された、上記ワークピースを回転させるためのロータ組立体をさらに含ん  
でいる、請求項 19 に記載のシステム。

【請求項 24】

上記オゾン供給システムが、少なくとも 10 lpm の流速で、かつ少なくとも 12 重量 %  
の濃度のオゾンの流れを供給するようになっている請求項 19 に記載のシステム。

【請求項 25】

上記オゾン供給システムが、少なくとも 10 lpm の流速で、かつ少なくとも 15 重量 %  
濃度のオゾンの流れを供給するようになっている、請求項 19 に記載のシステム。

【請求項 26】

上記加熱器がスチームボイラを備えている、請求項 19 に記載のシステム。

【請求項 27】

上記ワークピース上の液体層の厚さを制御するための手段をさらに含んでいて、

上記ワークピースを回転させるロータと、

上記液体の流速を制御する流量コントローラと、

上記処理液の微細な液滴を生成するようになっている 1 つまたは複数のノズルのうちの少  
なくとも 1 つを備えている、請求項 19 に記載のシステム。

【請求項 28】

ワークピースを処理する方法であって、

10

20

30

40

50

上記ワークピースの表面に液体を導入するステップと、  
上記ワークピースの周囲環境に90グラム/時より大きい速度でオゾンを導入するステップと、  
上記ワークピースの表面上の液体の厚さを制御して、上記ワークピースの表面上の液体を通してオゾンが拡散するのを可能にするステップとを含んでいる方法。

【請求項29】

オゾンが、少なくとも110グラム/時の速度で供給されるようになっている、請求項28に記載の方法。

【請求項30】

オゾンが、少なくとも130グラム/時の速度で供給されるようになっている、請求項28に記載の方法。 10

【請求項31】

上記ワークピースが金属表面を含み、上記液体を約25～65℃まで加熱するステップをさらに含んでいる、請求項28に記載の方法。

【請求項32】

ワークピースを処理する方法であって、  
上記ワークピースの表面に、HFを含む液体を導入するステップと、  
上記ワークピースの表面上の液体を通してオゾンを拡散させるステップと、  
上記ワークピースの表面上の液体層の厚さを制御して、実質的に均一なエッチングを行なわせるステップとを含んでいる方法。 20

【請求項33】

上記液体層の厚さが、エッチングが3%内の均一性をもつように制御されるようになっている、請求項32に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の技術分野)

半導体のウエハ洗浄は、しばしば、集積回路等の製造に用いられる製造プロセスにおいて決定的な工程となる。ウエハ上の形状は、しばしば1ミクロンの何分の1かのオーダーであり、膜厚は20オングストロームのオーダーであろう。これは、デバイスに、有機物、粒子又は金属/イオンによる汚染に起因する性能の低下を引き起こす傾向を生じさせる。この構造物の製造に用いられる二酸化珪素でさえも、該酸化物の品質または厚さが設計パラメータに合致しなければ、汚染物となるであろう。 30

【0002】

ウエハの洗浄は長い歴史を持っているが、「最新の」洗浄技術の時代は、一般的には1970年代初期に始まったものと考えられる。この時代に、RCAは、種々のタイプの汚染物の洗浄方法を進歩させた。その他のものも、同じ時代に同一または類似のプロセスを進歩させたが、一般的な洗浄方法は、その最終形態においては基本的には同一である。

【0003】

RCAの洗浄方法の第1段階は、硫酸と過酸化水素との混合物を用いる有機汚染物の除去を含んでいる。その比率は、典型的には2:1から20:1の範囲内であり、その温度は90～140℃の範囲内である。この混合物は、一般に「ピラニア」と呼ばれている。最近の有機汚染物除去の促進方法においては、過酸化水素を、硫酸の流れの中に注入され、または吹き込まれるオゾンで置き換えている。 40

【0004】

このプロセスの第2段階は、通常は室温で行なわれる、水とHF(49%)とを200:1から10:1までの比率で混合したもので酸化物膜を除去する工程を含む。この処理は、典型的には疎水性の状況下にあるウエハ領域を残すことになる。

【0005】

このプロセスの次の段階は、通常、約60～70℃の温度において、水と過酸化水素と水酸化アンモニウムとからなる混合物を用いて、疎水性のシリコン表面から粒子を除去して 50

再酸化させる工程を含む。歴史的には、これらの成分の比率は、5 : 1 : 1 のオーダーであった。近年、この比率は、一般的には 5 : 1 : 0.25、またはこれより幾分薄いものとなってきている。この混合物は、一般に「SC1」(スタンダードクリーン1)、または RCA1 と呼ばれている。また、それは HUNG1 としても知られている。このプロセスのこの部分は、むき出しのシリコンウエハの表面に、同時に二酸化珪素膜を成長させてエッチングすることにより、粒子を除去するといった顕著な作用効果を奏するが(粒子の除去に適するゼータ電位の生成と相まって)、それは、溶液中の鉄やアルミニウムなどの金属をシリコン表面上に堆積させるといった欠点を持っている。

#### 【0006】

このプロセスの最後の部分においては、金属は、水と過酸化水素と塩酸とからなる混合物でもって除去される。この除去は、通常、60 ~ 70 付近で行なわれる。歴史的には、その比率は 5 : 1 : 1 のオーダーであったが、最新の研究では、水と HCl とからなる薄い混合物を含む、より薄い薬剤も有効であるということが証明された。この混合物は、一般に「SC2」(スタンダードクリーン2)、RCA2 または HUNG2 と呼ばれている。

#### 【0007】

前述の段階は、しばしば順次実行され、いわゆる「前拡散洗浄」を構成する。このような前拡散洗浄は、デバイス層中に不純物を組み込み、またはそれらを、デバイスを無用にするような仕様に拡散させる熱処理に先立って、ウエハが非常に清浄な状態となるのを確実にする。この4段階の洗浄プロセスは、半導体工業における標準的な洗浄プロセスであると考えられるが、同一の下位要素を用いる多数のプロセスの変形例が存在する。たとえば、ピラニア溶液がこのプロセスから取り除かれてもよく、この場合、HF SC1 SC2 の順序の処理となる。近年、厚みの薄い酸化物がデバイスの性能に関連しているということから、「塩酸を最後に用いる」手法が開発された。この場合、ウエハ表面からシリコンの裏側部分を除去するために、前述の洗浄工程のうちの1つまたは複数のものが、塩酸を含む最終的な洗浄剤とともに用いられる。

#### 【0008】

特定の薬剤をウエハに適用するといった方法は、実用的な薬剤処理として重要である。たとえば、むき出しのシリコンウエハ上での HF 浸漬プロセスは、粒子に対して中性となるように構成されることができる。むき出しのシリコンウエハ上への HF の噴霧は、典型的には見かけの直径が 0.2 ミクロンである粒子に対して、数百またはこれより多い粒子を付加するということが証明されている。

#### 【0009】

前述の4つの化学的な洗浄プロセスは、多年にわたって有効とされてきたが、それにもかかわらず、ある欠点を持っている。このような欠点は、薬剤のコストが高いこと、種々の洗浄工程でウエハを得るのに必要なプロセス時間が長いこと、化学的な各工程間で長時間のすすぎを必要とすることに起因して水の消費量が増大すること、あるいはその廃棄のためのコストが高いことなどである。その結果、現存する4つの化学的な洗浄プロセスと同じ程度に良好であるか、またはこれより良好な効果を奏することができる、より経済的な代替的な洗浄プロセスを得る努力がなされてきた。

#### 【0010】

現存する4つの化学的な洗浄プロセスと置き換えるために、種々の化学的なプロセスが開発されてきた。しかし、このような洗浄プロセスは、半導体処理工業における主要な洗浄の全てに十分に対応できるものではない。より詳しくは、それらは、有機物、粒子、金属/イオンおよび二酸化珪素などの汚染物のうちの1つまたは複数のものによる汚染を最小限にするといった課題を十分には解決していない。

#### 【0011】

(発明の説明)

高レベルの清浄性を必要とする、半導体ウエハ、メモリディスク、フォトマスク、光媒体およびその他の基板(以下「ウエハ」と総称する。)の製造プロセスを高速化するととも

に汚染を低減するために、新規で化学的な応用技術およびシステムが用いられる。汚染は有機物、粒子、金属／イオンおよび二酸化珪素に起因して生じるであろう。ウエハの洗浄は、ワークピース表面に化学薬品の流れを供給することによって実施される。オゾンは、液体処理流れまたは処理環境のいずれかに供給される。液体または蒸気の形態である化学薬品の流れがシステム内のウエハに供給される。このシステムはワークピース上に形成される境界層を制御することができる。化学薬品の流れは、粒子および有機物を同時に除去するための水酸化アンモニウム、溶液のpHを高めるためのその他の薬品、または1つもしくは複数の洗浄工程を実施するためのその他の化学的な添加物を含んでいてもよい。

【0012】

ウエハは、好ましく標準的なテフロン製のウエハカセット中に配置され、または支持部を有しないロータ機構を用いた処理室内に配置される。 10

【0013】

カセットまたはウエハは、遠心力処理装置の処理室などといった閉じられた環境下に配置される。処理時には、ウエハおよび／またはカセットは、好ましく室内で回転させられる。

【0014】

処理溶液は、好ましく、温度が制御された再循環薬剤タンクからウエハ表面に噴霧される。これによりウエハ表面とその環境が加熱される。噴霧が遮断された場合でも、ウエハ表面に薄い液膜が残留する。しかし液体噴霧は化学的な処理工程の期間中、継続されるのが好ましい。もしウエハ表面が疎水性であれば、表面に液体の薄膜を形成するために、薬品液に界面活性剤が添加されてもよい。ウエハ表面の処理溶液の境界層は、好ましく、回転速度、処理溶液の流速、および／または、ウエハ表面に液体（または蒸気）の流れを供給するのに用いられる注入技術（ノズル機構）によって制御される。 20

【0015】

オゾンは、液体噴霧時に、液体供給用の同じ通路を通して、または別の通路を通して、閉じられた室内に同時に注入される。オゾンの注入は、噴霧が遮断された後も継続されることができる。もしウエハ表面が乾燥し始めれば（非連続的な噴霧の場合）、液体を補充するために短い時間噴霧が行なわれてもよい。これにより、露出されたウエハ表面が常時濡れた状態となり、かつウエハ表面が高められた温度に維持されるのが確実化される。この処理は、全体的なバッチ処理だけでなく、単一のウエハ処理にも用いられることができる。 30

【0016】

オゾンは、高温の溶液に対しては限られた溶解度しか持たないが、溶液内で拡散することができる、かつ液体／固体界面でウエハ表面と反応することができる（シリコン、フォトリジスト等）。このように、溶解ではなく拡散がウエハの表面にオゾンを供給するための第1の機構として用いられる。水は明らかに、炭素－炭素結合を加水分解し、または珪素－水素結合もしくは珪素－水酸基結合を加水分解することにより、シリコン表面の酸化を促進するのを助ける。高められた温度は、動的な反応を促進する。気相中のオゾン濃度を高めることは、液膜を通してのオゾンの拡散を促進する。もっとも、液膜の温度を高めることは、溶液に溶解しているオゾンの濃度を高めることができなくなるといった結果を招くことになる。 40

【0017】

オゾンの流れは、蒸気生成器などを通して処理室に供給されることができる。このような生成器は、水で満たされ、温度が制御される。このようにして、オゾンガスの流れは、各ウエハ表面に最小限の厚さの境界層を維持する水蒸気に富んだものとなる。これにより、該層は拡散を妨害しなくなる。同時に、このような供給は、ウエハが処理時に完全に乾燥するのを防止するのを助ける。

【0018】

大容量（高性能）のオゾン生成器は、好ましく、高速でありかつ高濃度のオゾンを含む混合流れを生成するのに用いられる。高濃度のオゾンは、ウエハ表面に供給されるオゾンの 50

量を増加させる。高速の流れは、新たな反応物を補充する速度を増加させ、消費されまたは排出される反応物がウエハから持ち去られるのを促進する。

【0019】

既知の噴霧処理操作においては、ウエハの回転速度は10～100rpmの範囲である。このような低速は、液体の厚い境界層をウエハ表面に形成することを可能にし、拡散に対する障害を生成し、あるいは反応速度を低下させる。しかし、ウエハの表面温度を維持するための、加熱された脱イオン水などの液体の連続的な噴霧は、高い回転速度(>300rpm)と相まって、拡散層の厚さを最小限にする非常に薄い境界層を生成し、これにより剥ぎ取り速度を高めることができるということが見出された。また、処理時にウエハの回転速度を増加させることは、対応する放散速度を増加させる結果を招くということも見出された。たとえば、回転速度を300rpmから800rpmに増加させれば、2またはこれより多いファクタで剥ぎ取り速度を増加させることになる。さらに1500rpmまで増加させれば、さらに2倍増加させることができるということが見出された。回転速度を3000rpmまで増加させることも可能であろう。

10

【0020】

さらに処理を促進するために、供給液(水の供給)の温度は、処理室へ加圧下の飽和蒸気を供給することにより高められることができる。このような環境下では、ウエハの表面温度を100より高くすることが可能であり、これによりさらに動的な反応を加速することができる。蒸気生成器は、処理室を加圧して所望の温度を実現するのに用いられることができる。たとえば、126の飽和水蒸気を用いれば、処理室の圧力を240KPa(35psia)に高めることができる。また、処理室内の圧力を高めることは、オゾン濃度を高め、これにより各ウエハの表面の境界層と交差する方向に、高い拡散勾配を生成する。さらに水蒸気を用いることは、回転速度を低下させ、ウエハ表面に必須の薄い境界層を形成する。オゾンの酸化速度は、ウエハ表面に紫外線を照射することによっても高めることができる。

20

【0021】

本発明は、単一の処理工程で粒子、金属および有機物を除去することを可能にする。さらに、それは同一工程で新たな、清浄な、制御された化学的な酸化膜を再生することを可能にする。最後に、全体的な処理効率を高めるために、および/または、特定の汚染物を除去するために、処理液中にある種の添加物が加えられてもよい。たとえば、ワークピース上の粒子の数を低減するために水酸化アンモニウムが処理液(たとえば脱イオン水)に添加されてもよい。このような処理方法においては、水酸化アンモニウムにより、オゾンがシリコン表面にピットを生じさせるのを防止する。

30

【0022】

全体的な処理の洗浄効果を高めるその他の添加物としては、HFおよびHClがある。このような添加物は、次のような利点/効果を奏する。

- 1) 有機汚染物の除去
- 2) 酸化物の除去および制御された化学酸化物の再生
- 3) 粒子の除去
- 4) 金属の除去

40

【0023】

前記洗浄処理工程の1つまたは複数のものが完了した後、これに続く洗浄工程のためにウエハが準備される。ウエハは、好ましく、脱イオン水又は適当な水溶液ですすがれる。このとき、処理室内のオゾンは、たとえば窒素ガスの噴流によりパージされてもよい。

【0024】

溶液の金属除去能力を高める添加物が用いられない場合は、金属を除去するためのさらなる処理工程を実施することが望ましいであろう。1つ又は複数のこのような洗浄工程においては、金属及び/又は二酸化ケイ素は、フッ化水素酸及び/又は塩酸、クロル酢酸、又はその他のハロゲン化薬剤を含む、温度が制御された混合物を供給することにより、ウエハ表面から除去することができる。オゾンは、この工程時に、液体流れ中又は処理環境中

50

に導入されてもよく、また導入されなくてもよい。

【0025】

あらゆる中間的な洗浄工程を含む前記工程の1つ又は複数のものが完了した後、ウエハに対して、脱イオン水又は水溶液でもって、最終的なすすぎが行なわれる。すすぎの後、ウエハは、加熱された窒素、その他の不活性ガス流れ、又は有機物の蒸気を使用するなどして、乾燥されてもよい。さらに、ウエハは、乾燥工程時に回転させられてもよい。

【0026】

ここに開示された工程は、ワークピースの表面から汚染物の選択的な除去又は洗浄を必要とする種々の製造工程に応用することができる。たとえば、1つ又は複数の工程は、半導体ウエハの表面からフォトレジストを除去するのに用いられることができる。フォトレジスト層及びこれに対応する非反射被覆層(ARC)は、単一の処理溶液を用いる単一の処理工程で除去される。水酸化アンモニウム溶液、および/または、テトラメチル水酸化アンモニウム及び脱イオン水などといったpHの高い水溶液は、オゾンと協働してフォトレジスト及び非反射被膜の両方を除去する、制御された境界層を形成するために用いられることができる。

10

【0027】

この新規な態様は、次のものを含む。

1) ウエハの温度を安定化させるためにウエハ表面に供給される、温度が制御された液体薬剤源の使用は、利用される液体に依存しつつ、各ウエハの表面で汚染物の炭素-炭素結合の加水分解を支援するための水の供給を伴う。

20

2) ウエハ表面へのオゾンの拡散を著しく妨害しないように、ウエハ表面上に存在する液体の境界層の厚さを制御する。かくして、オゾンは、制御された境界層を通して拡散することが可能となり、ここで表面上のシリコン、有機物又は金属を酸化することができ、さらには所望の反応を支援することができる。境界層は、ウエハの回転速度の制御、蒸気供給、制御された液体の噴霧、水蒸気の使用、界面活性剤の使用、又はこれらの技術の複数のものの組み合わせにより、制御することができる。

3) このプロセスは、加圧された処理環境をつくるために用いられ、あるいはそのようには用いられない、閉じられた処理室内で実施される。

4) このプロセスは、速度を高めるためのより高い流速と組み合わせられた、より高いオゾン濃度を伴った混合液流れを利用し、ここで新たな反応物がウエハ表面に供給される。

30

本発明は、方法及び装置の組み合わせも、下位概念として含む。

【0028】

(発明の詳細な説明)

以下、前述のプロセスを実施するための、半導体ワークピースなどのワークピースの表面を処理するための、処理液およびオゾンの混合物を供給する装置が説明される。この装置の好ましい実施の形態は、処理液を保持している容器と半導体ワークピースを収容している処理室との間で液体をやり取りするのに用いられる液体供給配管を備えている。加熱器は、ワークピースを直接または間接的に加熱する。好ましく、ワークピースは、該ワークピースに供給される処理液を加熱することによって加熱される。1つまたは複数のノズルは、液体供給配管から処理液を受け入れ、それをワークピースの表面に噴霧する。他方、オゾン生成器は、ワークピースを収容している環境中にオゾンを供給する。

40

【0029】

図1に示すように、包括的に10で示された処理システムは、半導体ウエハワークピースなどといった、1つまたは複数のワークピース20を収容している処理室15を備えている。図示されたシステムは、バッチ式のワークピース装置用のものであるが、それは単一のワークピース処理に容易に応用されることができる。

【0030】

半導体ワークピース20は、好ましく、たとえばロータ組立体30から伸びる1つまたは複数の支持部材25によって、室15内で支持されている。ロータ組立体30は、処理室15のハウジングによってシールされて、閉じられた処理環境を形成してもよい。さらに

50

、ロータ組立体 30 は、半導体ワークピース 20 のオゾンおよび処理液による処理時または処理後に、軸 35 まわりに回転させられるようになっていてもよい。

【0031】

処理室 15 は、所望の容量（すなわち、処理されるべき基板の数および寸法）を実現するための設計上の考慮により、可能な限り小さい容量のものとされる。処理室 15 は、好ましく、バッチ単位で複数のウエハを処理するために円筒形とされてもよく、また単一のウエハを処理するのに用いられるように平坦なディスク形の室とされてもよい。典型的には、室の体積は約 5 リッター（単一のウエハに対して）から約 50 リッター（50 個のウエハシステムに対して）までの範囲であろう。

【0032】

1 つまたは複数のノズル 40 が処理室 15 内に配置され、処理されるべき半導体ワークピース 20 の表面に、オゾンおよび処理液の混合物を噴霧するようになっている。図示された実施の形態では、ノズル 40 は、半導体ワークピース 20 の下側に処理液を噴霧するようになっている。しかし、これに代えて、またはこれに加えて、流体の噴霧を半導体ワークピース 20 の上側表面に対して行なうようにしてもよい。また、流体は、注ぎ込み、全体的な沈み込み、浸漬などといった噴霧以外の方法で供給してもよい。

【0033】

処理液およびオゾンは、好ましく、特別に配置されたシステムの部品によってノズル 40 に供給され、処理液と混合されたオゾンを含む単一の流体を形成する。容器 45 は、オゾンと混合されるべき液体が貯留される室 50 を形成する。室 50 は、ポンプ機構 55 の入り口に接続され、液体をやりとりできるようになっている。ポンプ機構 55 は、最終的にはノズル 40 の入り口に液体を供給するための、包括的に 60 で示された流体流れ通路を介して加圧下で液体を供給する。好ましい処理流体は、脱イオン水である。その他の水溶液または非水溶液などといった処理流体も用いることができる。

【0034】

流体流れ通路 60 は、処理液から顕微鏡サイズの汚染物をろ過するためのフィルタ 65 を備えていてもよい。加圧下にある処理流体は、流体流れ配管 70 を介して、フィルタ 65（もし用いられれば）の出口に供給される。オゾンは、流体流れ配管 70 を介して注入される。オゾンは、オゾン生成器 75 によって生成され、加圧下の流体流れ配管 80 を介して流体流れ配管 70 に供給される。オプションとして、オゾンが注入された処理液は、オゾンと処理液とを混合する混合器 90 の入り口に供給されてもよい。混合器 90 は、静的であっても動的であってもよい。処理液およびオゾンは、混合器 90 からノズル 40 の入り口に供給され、続いて処理されるべき半導体ワークピース 20 の表面に噴霧され、さらに処理室 15 の環境中にオゾンが導入される。

【0035】

さらに、処理液中のオゾンを濃縮するために、オゾン生成器 75 の出力が容器 45 の液体室 50 中に配置された分散ユニット 95 に供給されてもよい。分散ユニット 95 は、処理液を通してのオゾンの分散流れを生じさせ、これにより流体通路 60 を介してのさらなるオゾンの注入に先立って、流体流れにオゾンを追加する。

【0036】

図 1 に示すシステムの実施の形態においては、室 15 中で使用された液体は、流体配管 105 に沿って、たとえばバルブ機構 110 に供給される。バルブ機構 110 は、ドレイン出力 115 に消費された液体を供給するために、または容器 45 の液体室に戻すために操作されることができる。システムを通しての処理液の繰り返される循環および容器への還流は、繰り返されるオゾンの注入および / またはオゾンの分散を介して、液体中でのオゾンの濃度の上昇を促進する。

【0037】

オゾン生成器 75 は、好ましく高性能オゾン生成器である。高性能オゾン生成器の一例は、米国マサチューセッツ州のウオバーンの応用科学技術社によって製造されている A S T e X 8 4 0 3 オゾン生成器である。A S T e X 8 4 0 3 は、毎時 160 グラムのオゾン生成

10

20

30

40

50

速度を有している。この速度では、およそ毎分 12 リッターで 19 重量 % のオゾン濃度を有する流れとなる。好ましい高性能オゾン生成器のもう 1 つの例は、日本の兵庫県の住友精密機械株式会社によって製造されている、毎時 180 グラムのオゾン生成速度をもつ住友 GR - RL オゾン生成器である。オゾン生成器 75 は、好ましくは、少なくとも毎時 90 もしくは 100 グラムの能力、または毎時 110 もしくは 120 グラムの能力をもつものであり、より好ましくは少なくとも毎時 135 グラムの能力を持つものである。流速および濃度で表せば、この能力は少なくとも毎分 10 リッターで、重量で 12 %、13 %、14 %、15 % の（またはこれより高い）濃度となるであろう。単一のウエハ処理などを行なう低流速のものでは、16 ~ 19 % またはこれより高い濃度となるであろう。

【0038】

10

高性能オゾン生成器の使用、とくにこの応用技術にかかる方法および装置と組み合わせれば有用である。なぜなら、本発明にかかる方法および装置は、処理流体と独立してオゾンの供給を行なうからである。

【0039】

従来の方法では、オゾンは、半導体ウエハの表面での酸化処理に役立たせるために水溶液中に溶解させられていた。これは半導体ウエハの表面に供給されるオゾンの量を、処理流体中に溶解することができるオゾンの量に制限する。このため、高性能オゾン生成器を用いる必然性はなくなる。なぜなら過剰に生成されたオゾンは、処理流体によって吸収されず、最終的には散逸して失われるからである。

【0040】

20

図 1 は（その他の図も同様）、種々の部品および接続状態を伴った好ましい設計形態を示しているが、この図は本発明に必須である要素のほか、必須でない要素も含んでいる。本発明に必須の要素は、請求項に規定されている。この図は、必須の要素および必須でない要素の両方を示している。

【0041】

図 2 に、半導体ワークピースの表面を処理するための、流体混合物を供給するシステムのさらなる実施の形態が示されている。図 2 にかかるシステム 120 は、図 1 にかかるシステム 10 と実質的に同様であるようにも見えるが、重大な相違点がある。図 2 にかかるシステム 120 は、オゾン雰囲気をつくり出すための、部分的なオゾンの流れを伴った加熱液体で半導体ワークピース 20 の表面を加熱することは、フォトレジストを剥ぎ取ってアッシュを除去し、および / または、洗浄工程を実施するのに非常に有効であるといった概念に基づいている。それゆえ、このシステム 120 は、好ましく処理液を加熱するのに用いられる 1 つまたは複数の加熱器 125 を備えている。これにより、処理液は、表面反応を加速することができる高温度で、半導体ワークピースの表面に供給される。反応を促進するために、ワークピースを直接加熱することも可能である。このような加熱は、加熱された処理液との接触によるワークピースの間接加熱とともに、またはこれに代えて用いることができる。たとえば、支持部材 25 が、ワークピース 20 を加熱するのに用いられる加熱要素を備えていてもよい。室 15 が、室環境およびワークピースの温度を高めるための加熱器を備えていてもよい。

30

【0042】

40

好ましい処理液は脱イオン水である。なぜなら、それは明らかに有機物分子の炭素 - 炭素結合の加水分解による、ワークピース表面での洗浄 / 除去反応を開始させるのに必要であると思われるからである。しかし、かなりの量の水は半導体ワークピースの表面に連続的な膜を形成することができる。この膜は、オゾンの拡散に対する障害物となり、これにより反応速度を抑制する。境界層の厚さは、半導体ワークピースの回転速度、蒸気の供給、処理液の制御された噴霧量、あるいはこれらの技術の 1 つまたは複数のものの組み合わせによって制御される。境界層の厚さを低減することにより、オゾンはワークピース表面に拡散することが可能となり、除去されるべき有機物と反応することが可能となる。

【0043】

図 3 は、システム 120 が、たとえば半導体ワークピースの表面からフォトレジストを剥

50

ぎ取るのに用いられるときに、図 2 にかかるシステムで実施されるプロセスの 1 つの実施の形態を示している。ステップ 200 では、剥ぎ取られるべきワークピース 20 が、たとえばテフロンのウエハカセット内に配置される。このカセットは、室 15 内のような閉じられた環境中に配置される。室 15 およびこれに対応する部品は、米国モンタナ州のカリスペルのセミツール社から販売されている、よく知られた溶媒噴霧システムまたは酸噴霧システムに基づいて構築されることができる。これに代えて、半導体ワークピース 20 は、米国特許第 5,784,797 号公報に記載されているような、自動化された処理システムを備えた無支持方式の室 15 内に配置されてもよい。

#### 【0044】

ステップ 205 では、加熱された脱イオン水が、半導体ワークピース 20 の表面に噴霧される。加熱された脱イオン水は、半導体ワークピース 20 の表面のほか、室 15 内の閉じられた環境をも加熱する。噴霧が中断されたときには、ワークピース表面に薄い液膜が残る。もしこの表面が疎水性であれば、ワークピース表面での薄い液体境界層の形成を支援するために、界面活性剤が脱イオン水に添加されてもよい。界面活性剤は、親水性表面の場合にも同様に用いることができる。腐食防止剤も、オゾン水や薄い境界層プロセスとともに用いることができる。

#### 【0045】

脱イオン水の表面境界層は、1 つまたは複数の技術を用いるステップ 210 で制御される。たとえば、半導体ワークピース 20 は、ロータ 30 によって軸 35 の周りに回転させられることができ、これにより境界層を薄くする求心加速を生じさせることができる。脱イオン水の流速はまた、表面境界層の厚さを制御するためにも用いることができる。流速を低下させることは、境界層の厚さを減少させる結果となる。さらに、脱イオン水を室 15 内に注入するといった手法は、境界層の厚さを制御するためにも用いることができる。ノズル 40 は、脱イオン水を微小な液滴として供給するように設定することができ、これにより薄い境界層を形成することができる。

#### 【0046】

ステップ 215 では、オゾンが、水の噴霧時に流体流れ通路 60 内に注入され、あるいは室 15 の室内環境に供給される。図 2 にかかる装置が利用される場合は、オゾンの注入は、噴霧が停止された後も継続される。もしワークピース表面が乾燥し始めれば、ワークピース表面に液膜を補充するために短い噴霧を行なうのが好ましい。これは、露出されたワークピース表面が常時濡れた状態となることを確実にし、さらにワークピース温度が所望の反応温度に高められて維持されるのを確実にする。ワークピース表面を高められた温度に維持し、かつ高い回転速度（すなわち、300 rpm 超、300 ~ 800 rpm、これより高回転、あるいは 1500 rpm を超える）に維持するのに十分な流速を有する脱イオン水の連続的な噴霧が、オゾン拡散の障害物を最小にする非常に薄い境界層を生成し、これによりフォトレジストの剥ぎ取り速度を高めるといったことが見出された。このように、境界層の厚さの制御は、水表面への反応性オゾンの拡散を規制するのに用いられる。

#### 【0047】

表面層の厚さは、数分子層（たとえば約 1 ミクロン）から 100 ミクロンまでの範囲（典型的には 50 ~ 100 ミクロン）であってもよく、またこれより大きくてもよい。

#### 【0048】

オゾンは、加熱された脱イオン水中では限定された溶解度しか持たないが、このオゾンは水中で拡散することができ、液体 / レジスト界面でフォトレジストと反応することができる。脱イオン水の存在自体が、ウエハ表面のフォトレジストなどの有機堆積物の炭素 - 炭素結合を加水分解することにより、反応をさらに促進するということが確信される。より高い温度は動的な反応を促進する。他方、気相中のオゾン濃度を高めることは、境界層の膜を通してのオゾンの拡散を促進する。もっとも、境界層の温度を高めることは、実際には溶解しているオゾン濃度を高めることにはならない。

#### 【0049】

高められた温度またはより高い温度は、室温または常温を超える温度を意味する。すなわ

10

20

30

40

50

ち、20～25 を超えおよそ200 までの温度を意味する。

好ましい温度範囲は25～150 であり、より好ましくは55～120 または75～115 であり、さらに好ましくは85～105 である。上述の方法においては、90～100 の温度が用いられ、好ましくはその中心温度である95 が用いられる。

#### 【0050】

半導体ワークピース20が、オゾンおよび/または液体と除去されるべき物質との反応により処理された後、ワークピースはステップ220ですすがれ、そしてステップ225で乾燥させられる。たとえば、ワークピースはステップ220でのすすぎ時に、脱イオン水の流れて噴霧処理されてもよい。この後、これらはステップ225で、1つまたは複数の既知の乾燥技術により乾燥させられる。

10

#### 【0051】

上述のプロセスにおいては、高められた温度は、ウエハ表面での反応速度を高めるために用いられる。ウエハの表面温度が最小となるであろう1つの手法は、処理時に水または水蒸気のような加熱された処理液の供給を一定に維持することである。加熱された処理液は、処理時にウエハと接触してこれを加熱する。しかし、このように供給を一定化することは、水またはその他の処理液をかなり浪費する結果となる。水を節約し、かつ可及的に薄い境界層を形成するために、液体またはスチームの「パルス流れ」が用いられてもよい。このような「パルス流れ」が、必須の高められたウエハ表面温度を維持することができない場合は、ウエハ表面温度を維持することができる代替的な手法が必要となるであろう。このような代替物の1つは、ウエハ表面および処理環境の温度を所望のレベルに維持する「ホットウォール」反応器を使用することである。最後に、処理室は、たとえば1つまたは複数の埋め込まれた加熱再循環コイル、加熱ブランケット、熱源（たとえば赤外線ランプ）による照射などによって加熱される。

20

#### 【0052】

研究室での実験では、1ミクロンのフォトレジストで被覆された150mmのシリコンウエハが、前述のプロセスにしたがって剥ぎ取られた。処理室は、95 に加熱された脱イオン水を処理室内に10分間噴霧することにより前加熱された。洗浄処理時に、95 に加熱された脱イオン水のパルス流れが用いられた。パルス流れは、ほぼ5秒間の「オンタイム」と、これに続く10秒間の「オフタイム」とで構成された。ウエハは800rpmで回転させられ、脱イオン水のパルス流れは、毎分3リッターの速度で、9個のノズルを介して処理室内に噴霧された。オゾンは、12%の濃度で毎分8リッターの速度で別のマニホールドを通して処理室内に注入された。その結果、剥ぎ取り速度は、7234オングストローム/分となった。

30

#### 【0053】

オゾンの流速がより高いときには、オゾンを毎分12リッターの速度で19%の濃度となるように、処理室内にオゾンを注入するための高性能オゾン生成器を用いることができ、その結果剥ぎ取り速度を8800オングストローム/分以上に高めることができた。

#### 【0054】

上述の半導体洗浄処理を用いることにより、多くの利点が生じる結果となる。最も重要な利点の1つは、有機物を除去し、粒子を除去し、金属を低減し、そして二酸化珪素を除去する能力を維持しつつ、従来の4段階の洗浄プロセスを化学的な2段階のプロセスに低減することができることである。処理時間、薬剤消費量、水の使用量および廃棄物の生成量もすべて大幅に低減される。前述のプロセスのさらなる利点は、これをFEOIおよびBEOIのウエハと、剥ぎ取り処理とに应用することができることである。研究室での試験では、アルミニウム、チタン、タングステンなどの金属に損傷は生じないことが示されている。既知の例外は銅であり、これはオゾンの存在下で酸化銅を形成する。この酸化物は、アルミニウムのような金属に形成される酸化物などの「硬い」均一な不動態の酸化物ではない。その結果、酸化物は容易に除去されることができる。

40

#### 【0055】

さらなる利点は、より高いオゾンの流速および濃度が、低いウエハ回転速度および低い温

50

度の種々の処理条件下で、より高い剥ぎ取り速度を実現するために用いられることができることである。25 から75 の間の、好ましくは25 から65 の間の低い温度を用いることは（前述のとおり、たとえば95 よりも低い）、より高い温度が望ましくないときに有効であろう。これが有効となる1つの例は、BEOLウエハの処理である。この場合、金属膜が高温の脱イオン水にさらされると、金属の腐食が生じるであろう。高温を用いない結果としては認められない、剥ぎ取り速度のゲインは、高められたオゾンの流速および濃度に起因して、剥ぎ取り速度の増加によりオフセットされることができる。より高いオゾン濃度の使用は、より低い温度を用いることによるエネルギーロスをオフセットさせることができる。

#### 【0056】

再び図3に示すように、処理ステップ205～215が実質的に同時に実行されることが理解されるであろう。さらに処理ステップ205～215が異なる処理液を用いて順番に繰り返されてもよいということも理解されるであろう。この様な場合、用いられる各処理液は、汚染物の各種組み合わせを除去するために、特別につくり変えられてもよい。しかし、可能な限り少ない数の異なる処理液を用いるのが望ましい。用いられる異なる処理液の数を低減することにより、全体的な洗浄プロセスが簡素化され、用いられる異なる処理液の数を低減することは薬剤の消費を最小にする。

#### 【0057】

処理ステップ205～215の単一のサイクルにおいては、有機汚染物、金属および粒子を除去するために、単一の処理液が用いられることができる。処理液は、脱イオン水と、HFまたはHClなどの1つまたは複数の化合物との溶液からなり、酸性の処理溶液を形成する。

#### 【0058】

処理ステップ205～215でフッ化水素酸溶液を用いれば、以下のような多くの利点が得られる。

#### 【0059】

##### 1．有機汚染物の除去

このプロセスの酸化能力は、フォトレジストについて繰り返し証明された。剥ぎ取り速度は、しばしば8800オングストローム/分を超える。洗浄への応用の場合は、有機汚染物は一般に分子レベルであるという事実を考慮すれば、ここに開示されたプロセスは、十分な酸化能力を有しているといえる。

#### 【0060】

##### 2．酸化物の除去および制御された化学酸化物の再生

溶液温度および溶液中のHFの濃度に応じて、エッチングの速度が決定される。しかしオゾンは、制御された境界層を通して拡散し、酸化物を再生してウエハが疎水性になるのを防止するであろう。65 で $H_2O$ ：HFが500：1の混合物は、約6オングストローム/分の速度で、 $SiO_2$ をエッチングするであろう。25 の同様の溶液は、約2オングストローム/分で、 $SiO_2$ をエッチングするであろう。典型的な「原始的」酸化物は、一般に8～12オングストロームの厚さに自己規制され、この厚さは一般に酸化物の除去における目標厚さとなる。

#### 【0061】

##### 3．粒子の除去

酸性の溶液は、上述のSC1洗浄に存在する好ましいゼータポテンシャルを持たないが、HF処理液を用いての処理における粒子の除去は、酸化物表面をエッチングして再生するのと同様の除去機構を用いているということが証明された。

#### 【0062】

##### 4．金属の除去

研究室での実験では、ウエハは意図的に鉄、ニッケルおよび銅で汚染された。ここに開示されている処理液を含むHF処理は、金属の減少の程度は3桁を超えるということが証明された。金属を除去するために、HFに代えてHClが添加剤として用いられてもよい。

10

20

30

40

50

もっとも、酸化物および粒子を除去する能力は同程度とはならない。HFおよびHClの併用はさらに有利であり、これらの薬剤の各々は大きな金属除去能力を有している。しかし、金属を金属酸化物に変換させて酸化物表面を再生することと、2つのハロゲン酸のシンビオチックな相互作用とは、金属除去に対して例外的に好ましい環境を生成する。

【0063】

5. もし必要があれば金属の除去の後に、HF蒸気を用いるステップにより、または浸漬セル中で最終的なHFを用いるステップにより、酸化物のない（疎水性の）表面が形成されてもよい。

【0064】

HFが用いられるときに、ウエハまたはワークピース上の液体境界層の厚さの均一性は、ウエハと交差する方向に均一なエッチングを施す上で重要である。境界層が薄い部分は、より緩やかにエッチングされ、このような部分が生じるのが好ましく回避される。したがってHFとともに、回転速度は好ましく、5～100rpmの範囲、好ましくは10～80rpmまたは20～70rpm、そしてさらに好ましくは25～50rpmに低減される（典型的には、たとえば100～400mmまたは200または300mmの直径またはエッジ寸法をもつワークピースに対して）。回転速度を低くすることは、より薄い境界層を実現し、より均一な処理を実現する。もし、流速または噴霧などといったその他の境界層制御が用いられれば、HFが用いられまたはHClおよびHFが用いられたときに同様の調整が好ましく行なわれる。HClまたはHFは、処理液に注入された溶液中に供給されてもよく、または乾燥したガスとして室内に供給されてもよい。

10

20

【0065】

HFおよびオゾンを用いれば、境界層は好ましく、ワークピース表面上の液体の流速と、ワークピース表面からの液体の除去速度等を選択することにより、エッチングの均一性を良好にするのに十分な厚さに維持される。ワークピース表面上の液体の境界層は、好ましく、エッチングの均一性が5%未満の水準、好ましくは3%または2%未満（平均による3シグマ分割）の水準となるのに十分な厚さに維持される。

【0066】

HFおよびオゾンを用いるプロセスでは、オゾン濃度は、重量で約3～35%または10～20%であるのが好ましい（酸素中で）。オゾン濃度は、用いられるHF水溶液のエッチング速度に大きく依存する。シリコンを処理するときには、シリコン表面が受動的な二酸化珪素のパッシベーション表面の完全なエッチングを示す疎水性の状態に移行しないのが望ましい。用いられるHF濃度は、典型的には0.001～10%または0.01～1.0%（重量で）である。一般に、この濃度は、非常に良好な洗浄性能を発揮する約0.1%の低濃度であるのが好ましい（95で毎分8オンゲストロームの熱酸化物のエッチング速度で）。HF溶液は、金属の除去能力を高めるために塩酸を含んでいてもよい。これが用いられる場合には、HClは典型的には、HFに対する上述の範囲と同様の濃度範囲である。

30

【0067】

HFおよびオゾンを用いるプロセスでは、温度範囲は0～100の範囲に設定することができる。このプロセスが加圧下で実施される場合は、より高い温度が用いられてもよい。このプロセスの粒子除去能力は高められた温度で促進される。常温では、乾燥された二酸化珪素スラリ粒子の粒子除去率は、最初に0.15ミクロンより大きい粒子の数が60000付近である場合、約95%であった。65では、この率は99%まで高められた。95ではこの率は99.7%まで高められた。これはわずかな改善のように見えるかもしれないが、最終的な粒子数は3000から、300にあるいは100になるといった差であるので、半導体装置の製造においては非常に重要なことである。

40

【0068】

HFおよびオゾンを用いるプロセスは、洗浄手順の一部として用いられてもよい。たとえばHF/O<sub>3</sub>が3:00(分)>3:00SC1>3:00HF/O<sub>3</sub>。この手法では、洗浄効率は99.9%よりも高められた。これに対して、SC1単独では、50%または

50

これより低い洗浄効率しか得られなかった。窒化珪素粒子を洗浄するときにも同様の結果が得られた。

【0069】

オゾンプロセス用の上述のステップおよびパラメータは、HFを伴ったオゾンとオゾンプロセスとを応用している。これらのプロセスは、米国特許第5,544,421号公報に記載されているような装置におけるパッチのワークピース、またはPCT/US99/05676に記載されているような装置における個々のワークピースに対して実施されることができる。

【0070】

典型的な化学処理時間は、1:00~5:00分の範囲である。20:00分付近である4段階洗浄プロセスと比較すれば、処理液を含むHFおよび/またはHClを用いるここに開示されたプロセスは、非常に魅力的なものである。典型的なH<sub>2</sub>O:HF:HClの濃度比は、HFおよび/またはHClの有無にかかわらず、500:1:1~50:1:1の程度である。さらに濃度を高めることも可能であるが、経済的な有利性は小さくなる。所望の洗浄薬剤をつくるために、水に気体のHFまたはHClが注入することができることに留意することが重要である。処理器の構造と所望の洗浄要求の差により、特定の洗浄プロセスで定められるパラメータは、これらの差および要求に基づいて変化するであろう。

10

【0071】

このプロセスの利点は次のとおりである。

20

1. 洗浄プロセスで用いられる薬剤の量および型の減少
2. 必要とされる多数の中間のすすぎ工程をなくすことによる水の使用量の減少
3. 処理時間の短縮
4. 処理用ハードウェアの簡素化

【0072】

ここに開示されたプロセスは直感には反する。SC1およびこれより程度の低いSC2などの化学処理において、過酸化水素をオゾンに置換するために多年にわたって努力が成されてきた。これらの努力はたいていは失敗に終わった。なぜなら、それらは境界層を制御せず、境界層を通しての拡散がこの境界層への溶解に代わる制御機構となるようにオゾンを導入しなかったからである。従来の溶液の洗浄効率は、温度を高めることにより大幅に高められたが、与えられる溶液中のオゾンの溶解度は、溶液の温度に逆比例するといったことが認められる。1における水に対するオゾンの溶解度はおよそ100ppmである。60では、この溶解度は5ppm未満に低下する。高められた温度では、オゾン濃度はこのように、シリコン表面にピットが生じないことを確実化するために十分な程度にシリコンウエハ表面を迅速に除去する(酸化する)のに不十分である。このように、これらの2つの機構は、プロセスの性能を最適化する上においては、互いに対立する。

30

【0073】

ここに開示されているプロセスに関連して説明されている境界層制御技術を応用することにより、シリコンウエハを95の水:水酸化アンモニウムが4:1の溶液を用いて処理することが可能となり、経験的には表面粗さ(RMS)が2オングストローム未満となることが多くなることがテストにより証明された。これと同じ溶液が、浸漬システムまたは従来の噴霧システムに応用されたときには、原子力顕微鏡によって測定されるRMS表面粗さは20オングストローム以上増加し、最大表面粗さは190オングストロームを超える。さらに、従来のプロセスは、光散乱粒子計測器によって計測できない程度まで表面を穴だらけにするが、境界が制御された技術は、実際にはウエハ表面で50%以上粒子を減少させるといったことが証明された。

40

【0074】

有機汚染物を酸化して除去する場合は、従来のオゾン水溶液プロセスは毎分200~700オングストローム付近のフォトレジスト(炭化水素膜)の剥ぎ取り速度を持つことが証明された。ここに開示されたプロセスにかかる境界層が制御されたシステムにおいては、

50

噴霧が制御される境界層でこの速度は毎分 2 5 0 0 ~ 8 8 0 0 オングストローまで高められる。あるいは、境界層が 1 5 p s i で 1 2 6 のスチームを用いて生成され制御されるときには、さらに高くなる。

【 0 0 7 5 】

ここに開示されたプロセスは、マイクロエレクトロニクスでの製造分野での応用に、広い範囲にわたって用いるのに適している。半導体装置の製造に関連するひとつの応用例は反射ノッチングである。半導体ウエハ上のパターンを露光するために、ウエハはフォトレジストと呼ばれる感光性材料で被覆される。抵抗膜が光パターンで露光され、これにより光が当てられた領域を「露光する」。しかし図形的な特徴がフォトレジストの下に存在するので、光がフォトレジストを通過して図形的な特徴を反射させることが可能である。これはレジストを望ましくない領域で露光する結果となる。この減少は「反射ノッチング」として知られている。デバイスの密度が増加するのに伴って、反射ノッチングは、より大きな問題となる。

10

【 0 0 7 6 】

光照射の入射角に垂直な反射の結果として同様の問題が生じる。このような反射は、スタンディングウェーブ形成現象により、露光ビーム中に欠陥を生成し、これによりフォトレジストのパターンに欠陥を生じさせる結果となる。

【 0 0 7 7 】

これらの現象を克服するために、非反射被覆層を用いるのが一般的となってきた。フォトレジスト膜は、典型的には非反射被覆層の上面または下面に配置される。フォトレジスト層および非反射被覆層は、両方とも中間の製造ステップで単に「テンポラリ」層として用いられるだけであるので、それらはこのような中間のステップが完了した後、除去されなければならない。

20

【 0 0 7 8 】

図 3 に示すプロセスでは、単一の処理ステップ（たとえばステップ 2 1 0 ~ 2 1 5 に示されている）でフォトレジストおよび非反射被覆の両方を除去するために、水と水酸化アンモニウムからなる処理液を用いてもよいということが見出された。これは、水に対して重量で 0 . 0 2 % から 0 . 0 4 % の間の濃度であるということが証明されたが、これ以外の濃度も有効であると考えられる。

【 0 0 7 9 】

フォトレジストおよびこれに対応する非反射層を同時に除去するこのプロセスは、水酸化アンモニウムを含む処理液に必ずしも限定されるわけではない。むしろ、添加物の主な目標は、ウエハ表面に噴霧される溶液の p H を高めることである。好ましくは、p H が約 8 . 5 から 1 1 の間に高められるべきである。水酸化ナトリウムおよび / または水酸化カリウムなどの塩基がこれらの除去に用いられることができるが、移動イオン汚染のためあまり望ましくないものと思われる。しかし、T M A H（テトラメチル水酸化アンモニウム）などの薬剤が適切であり、これはこのような移動イオン汚染を生じさせない。ヒドロキシルラジカルを多く含むイオン化された水もまた用いることができる。

30

【 0 0 8 0 】

薄い水酸化アンモニウム溶液は、多くの手法を用いるプロセスに応用されることができる。たとえば、注入ポンプ（シリンゲポンプ）またはその他の精密な薬剤供給器が、単一の溶液流れをつくるために用いられることができる。このような実施の形態においては、オゾンを含む脱イオン水流れを用いてフォトレジストを剥ぎ取ることが可能となり、水酸化アンモニウムが水の流れに注入されている間の短い期間剥ぎ取りを行なうことができる。これは薬剤の消費および廃棄物の生成を最小にする。供給装置はまた、たとえばマイクロプロセッサを用いて制御される適当なセンサおよびアクチュエータを用いて、p H を監視および制御することもできる。

40

【 0 0 8 1 】

図 4 には、さらなるオゾン処理システム 2 2 7 の実施の形態が示されている。図 4 の実施の形態においては、オゾン生成器 7 5 から反応環境に直接オゾンを導入するために、処理

50

室 15 内に 1 つまたは複数のノズル 230 が配置されている。加熱された処理流体は、加熱された脱イオン水などの処理流体を受け入れるノズル 40 を通して、そしてオゾン供給配管とは別の供給配管を通して、室 15 に供給される。このように流体通路 60 へのオゾンの注入はオプションである。

#### 【0082】

図 5 には、包括的に 250 で付番されたオゾン処理システムのさらなる実施の形態が示されている。システム 250 においては、加圧下の飽和水蒸気を処理室 15 に供給するスチームボイラ 260 が、ポンプ機構に代えて設けられている。反応室 15 は、好ましくシールされ、これにより反応のための加圧雰囲気を形成している。たとえば、126 の飽和水蒸気はスチームボイラ 260 によって生成されることができ、反応室 15 に供給され、ワークピース処理時にそこに 35 psia の圧力を生成する。オゾンは、図示されているように室 15 内に直接注入されてもよく、および/または、スチームと同時に供給するために通路 60 に注入されてもよい。この実施の形態にかかるシステム構成を用いれば、半導体ワークピース表面を 100 より高い温度にすることが可能であり、これにより動的な反応をさらに促進することができる。図 5 中のスチーム生成器は、図 1 ~ 4 に示された加熱器で置き換えてもよい。図 4 および図 5 は、個別のノズル 40 を経由して供給される流体およびオゾンを示しているが、それらはまた適当なバルブを用いて同一のノズルから供給されてもよい。

10

#### 【0083】

図 6 には、前述のシステムのいずれか 1 つに対してさらなる改善がなされたものが示されている。この実施の形態においては、処理時に半導体ワークピース 20 の表面を照射する紫外線ランプまたは赤外線ランプ 300 が用いられている。このような照射は、動的な反応をさらに促進する。この照射技術は、パッチ式の半導体ワークピース処理に応用することができるが、それは図示されている単一のウエハ処理環境においてもより容易にかつ経済的に実施されることができ、この場合、ワークピースは、より容易にかつ完全に UV が照射される。メガソニックまたは超音波のノズル 40 も用いることができる。

20

#### 【0084】

図 7 には、前述のプロセスの 1 つまたは複数のものを実施するためのさらなるシステム 310 が示されている。システム 310 においてとくに注目すべきことは、水の流れ中でのオゾンの溶解を促進するのに用いられる 1 つまたは複数の気液接触器 315 を用いることである。このような接触器 315 は、処理液の温度がたとえば常温またはその付近であるときに、とくに有効である。このような低い温度は、アルミニウム/シリコン/銅などの膜上で促進される腐食を制御するのに必要とされる。

30

#### 【0085】

接触器 315 は、好ましくは平行な対向流仕様のものであり、この場合液体は一方の端部に導入され、オゾンガスは他方の端部に導入される。このような接触器は、たとえば米国デラウェア州ニューアークの W. L. ゴア社から入手することができる。これらの接触器 315 は、圧力下で、典型的には約 1 ~ 4 気圧 (ゲージ) で操作される。接触器 315 を出る溶解されなかったガスは、オプションとしてガスの損失を最小化するために処理室 320 に導入されてもよい。しかし、接触器 315 へオゾンを供給するオゾン供給器 330 は、処理室 320 への直接供給のためのものと同じの供給器であってもよく、あるいは同一でなくてもよい。

40

#### 【0086】

前記のとおり、オゾンガスは個別に噴射されることができ、あるいは処理室内に導入されてもよい。この場合、それはワークピース上の液体境界層を通して拡散することができる。流体は好ましく加熱されそしてワークピースに噴霧され、またはその他の方法で供給される。この場合、流体がワークピースに供給される前に流体中にオゾンが注入されることはない。

#### 【0087】

また、オゾンは流体中に注入され、その後ワークピースに供給された流体中にこのオゾン

50

が含まれるようにしてもよい。この実施の形態においては、流体が加熱された場合、オゾンが流体中に注入される前に加熱が実施されるのが好ましく、これにより流体加熱時の流体中のオゾンの分解量が低減される。典型的には、流体中に注入されるべきオゾンの量が多いことに起因して、そして加熱された流体中のオゾンガスの溶解度が低いことに起因して、流体はある程度の溶解されたオゾンを含み、かつオゾンの気泡も含むであろう。

#### 【0088】

両方の実施の形態の特徴を用いることも可能である。すなわち、処理室内にオゾンガスを直接導入し、そして流体が処理室内に供給される前に流体中にオゾンを導入することも可能である。このように、オゾンを室内に導入するのに種々の方法を用いることができる。

#### 【0089】

ここに開示された装置および方法は、上述の半導体ワークピースだけでなく、その他のワークピースを処理するのにも用いることができる。たとえば、フラットパネルディスプレイ、ハードディスク媒体、CDガラスなどのその他のワークピースも前述の装置および方法を用いることにより、処理された表面を持つことができる。

#### 【0090】

ここに開示された応用における好ましい処理液は、脱イオン水であるが、その他の処理液もまた用いることができる。たとえば、処理されるべき特定の表面および除去されるべき物質に応じて、酸性または塩基性の溶液を用いることができる。硫酸、塩酸および水酸化アンモニウムを含む処理液は、種々の応用に有用であろう。

#### 【0091】

前述のとおり、このプロセスのひとつの特徴は、オゾン環境の下でフォトレジストの剥ぎ取り速度を高めるためにスチーム（100 を超える温度での水蒸気）を用いることである。予備テストは、95 の熱水を用いるプロセスが毎分3000～4000オングストローム付近のフォトレジスト剥ぎ取り速度であるということを示している。120～130 のスチームを用いる同様のプロセスを実施したところ、毎分7000～8000オングストローム付近の剥ぎ取り速度となるといった結果が得られている。しかし、結果的にはこの剥ぎ取り速度は満足なものではない。

#### 【0092】

高い剥ぎ取り速度は、スチームがウエハ表面で凝縮するときのみ実現される。ウエハ温度はスチームとの熱的平衡に急速に近づくので、平衡が実現されたときには、凝縮物の膜の形成を促進するための熱勾配はもはや存在しない。これは、ウエハ表面の液体境界層の損失を招く結果となる。境界層は、ウエハ表面の有機物の酸化を促進するのに必須であると思われる。液体膜の不存在は、フォトレジストの剥ぎ取り速度の重大な低下を招く結果となる。

#### 【0093】

さらに、スチームがウエハ表面で凝縮するのをいったん停止すると、反応環境は動的な反応を起こさせるエネルギー源を失うことになる。スチームがウエハ表面で凝縮するとき、およそ540カロリー/グラムの蒸発熱が与えられる。この後、このエネルギーは、オゾンまたは酸素を含まないラジカルの存在下で炭素化合物の酸化などといったその他の反応を促進するのに役立つようになる。

#### 【0094】

これらの実験的な知見にかんがみれば、半導体ウエハ表面などの表面温度を維持するための方法は、スチーム環境からの凝縮が無限に続くことを確実にするようにして、オゾンの存在下でのフォトレジストの剥ぎ取りなどといった応用におけるスチーム方式を可能にすることになる。このように、液体境界層の形成が確実なものとなり、その上スチームの凝縮によりかなりの量のエネルギーの放出が得られる。

#### 【0095】

これを実現するために、ウエハ表面は、処理室に供給されるスチームの温度よりも低い温度に維持されなければならない。これは、ヒートシンクとして機能するプレート350または温度が制御された表面へのウエハの取り付けによって実現することができる。この後

10

20

30

40

50

、この表面は、冷却コイル、固体状熱交換器またはその他の手段を用いて、その温度を制御することができる。

【 0 0 9 6 】

好ましい実施の形態においては、液体の温度が制御された流れは、ウエハの裏面に供給され、他方スチームおよびオゾンは閉じられた処理領域に供給され、そしてスチームはウエハ表面で凝縮することが可能となる。ウエハは、境界層の均一な分布を促進するために、さらに遠心力により境界層の厚さを定めるのを支援するために回転させられてもよい。しかし、回転は絶対に必要なものというわけではない。冷却流れは、スチームより低温でなければならない。冷却流れが水の場合は、その温度が 75 または 85 ~ 95 であり、スチームの温度が 100 を超えているのが好ましい。

10

【 0 0 9 7 】

バッチプロセスでの実施が比較的容易であるもう 1 つの実施の形態においては、冷却液のパルス上の噴霧が周期的に行なわれ、ウエハ温度を低下させる。スチームの供給は連続であってもよく、またパルス状であってもよい。

【 0 0 9 8 】

ウエハはどのような方向性のものであってもよい。そして、フッ化水素酸、水酸化アンモニウムまたはその他の薬剤などの添加物は、表面の洗浄を促進するために、あるいは有機物に代わるまたはこれに加えての特定の種類の物質の除去を促進するためにシステムに添加されてもよい。

【 0 0 9 9 】

20

このプロセスは、有機物またはその他の物質を表面から除去するといった目的のために、そして水 / オゾンシステム中での反応を促進するために、100 より高い温度を用いることを可能にする。それは、表面がスチームと熱的平衡となるのを防止することにより、凝縮物の膜の連続的な形成を確実にするのに役立つ。それは反応速度を高めるために、蒸発の解放熱を利用することができるといった利点もある。そして熱水プロセスで供給されることが出来るものに比べてより多くのエネルギーを必要とする除去処理が、より困難な物質の除去を有効に可能にする。

【図面の簡単な説明】

【図 1】半導体ワークピースを処理するための装置の 1 つの実施の形態の模式的なブロック図であり、ここではオゾンが加圧された処理液を収容している配管に注入される。

30

【図 2】半導体ワークピースを処理するための装置の 1 つの実施の形態の模式的なブロック図であり、ここでは半導体ワークピースが、このワークピースの表面に噴霧される処理液を加熱する事により間接的に加熱される。

【図 3】半導体ワークピースを処理流体およびオゾンで処理するための処理流れの 1 つの実施の形態を示す流れ図である。

【図 4】図 2 に示すシステムに代わる実施の形態の模式的なブロック図であり、ここではオゾンおよび処理流体が異なる流路に沿って半導体ワークピースに供給される。

【図 5】半導体ワークピースを処理するための装置の 1 つの実施の形態の模式的なブロック図であり、ここでは加圧されたスチームおよびオゾンが、半導体ワークピースを収容している加圧室に供給される。

40

【図 6】半導体ワークピースを処理するための装置の 1 つの実施の形態の模式的なブロック図であり、ここではこのワークピースの表面での動的な反応を促進するために紫外線ランプが用いられる。

【図 7】半導体ワークピースを処理するための装置の 1 つの実施の形態の模式的なブロック図であり、ここではこのワークピースの表面での動的な反応を促進するために気液接触器が用いられる。

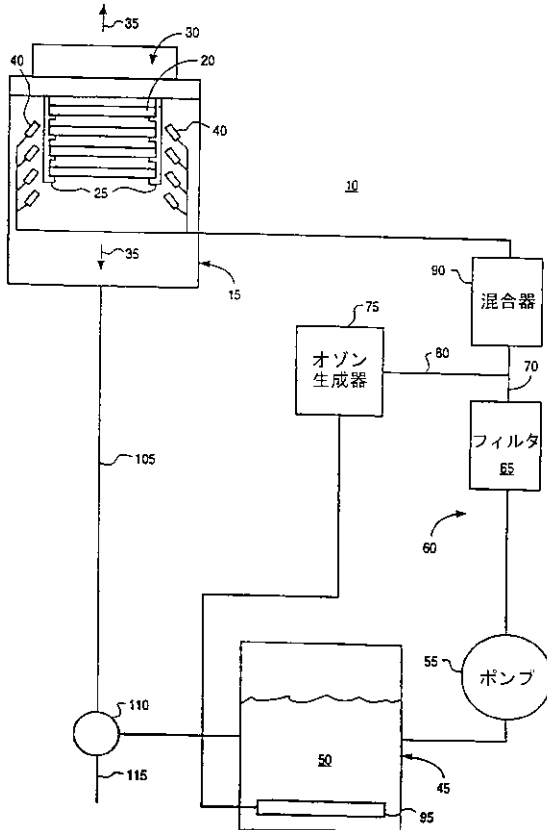
【符号の説明】

10 ... 処理システム、15 ... 処理室、20 ... ワークピース、25 ... 支持部、30 ... ロータ組立体、35 ... 軸、40 ... ノズル、45 ... 容器、50 ... 室、55 ... ポンプ機構、60 ... 流体通路、65 ... フィルター、70 ... 流体配管、75 ... オゾン生成器、80 ... 流体配管、9

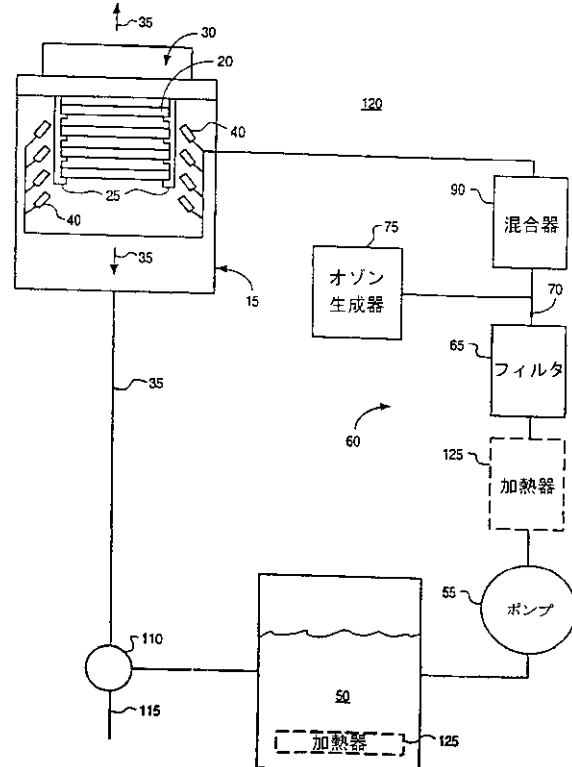
50

0 ... 混合器。

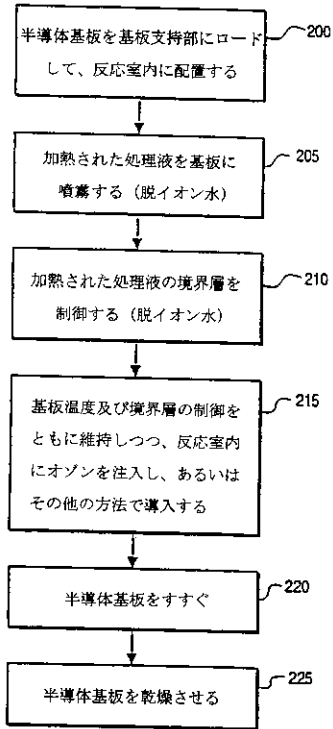
【図 1】



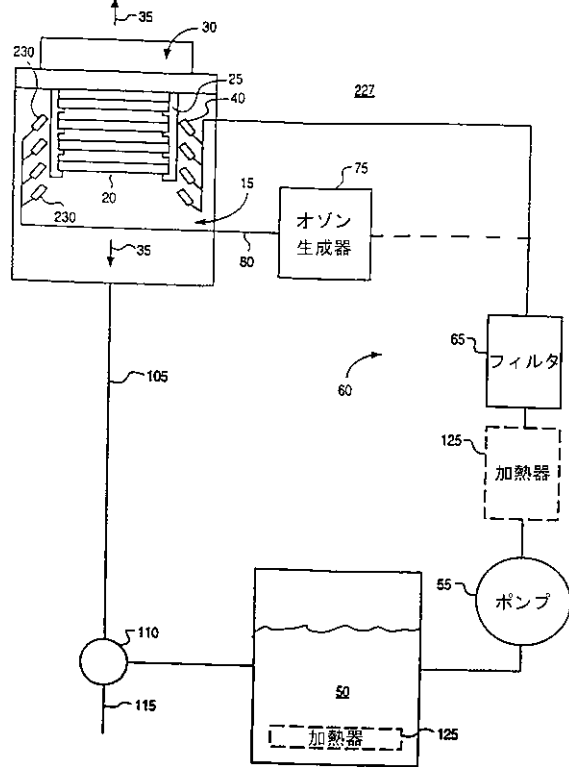
【図 2】



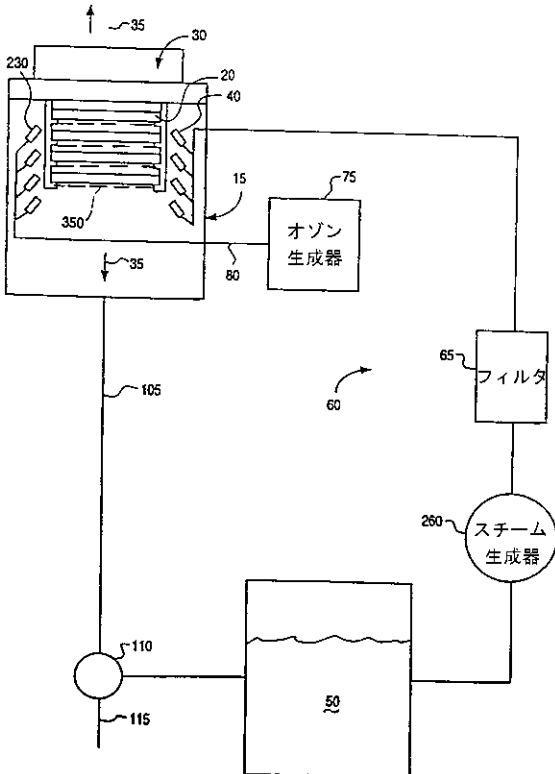
【図 3】



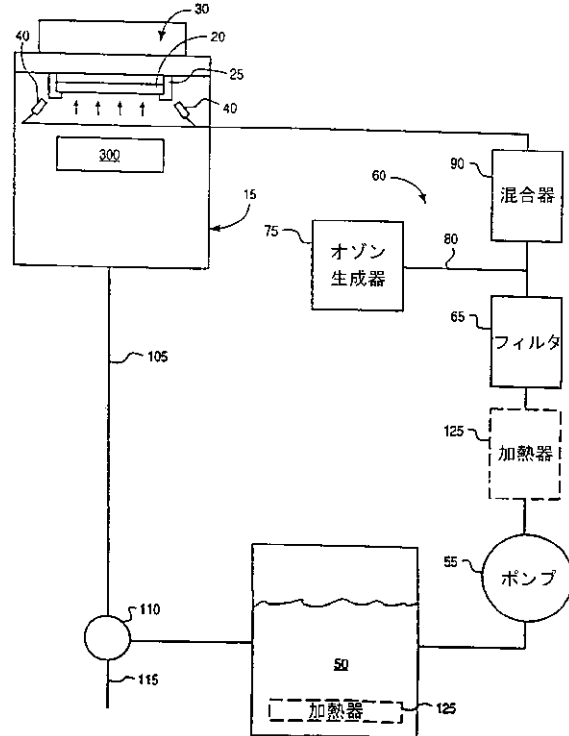
【図 4】



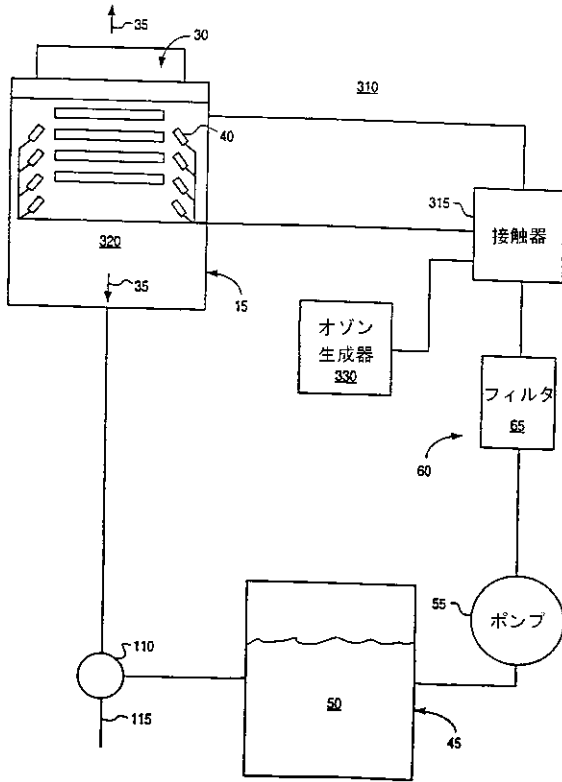
【図 5】



【図 6】



【図 7】



## 【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  
1 February 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 01/07177 A1**(51) International Patent Classification:  
B08B 3/08, 3/10, 5/00, 9/20, 9/34, C24G 1/00, 1/02(74) Agents: OHRNER, Kenneth, II, et al.; Lyon & Lyon  
LLP, Suite 4700, 633 West Fifth Street, Los Angeles, CA  
90071-2066 (US).

(21) International Application Number: PCT/US00/20036

(81) Designated States (national): CN, JP, KR, SG.

(22) International Filing Date: 21 July 2000 (21.07.2000)

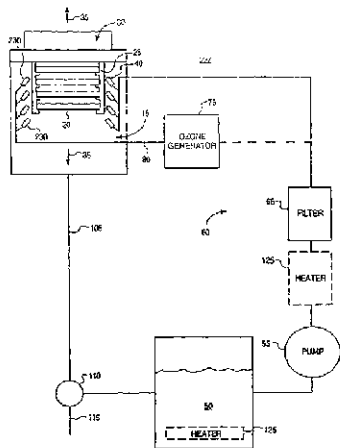
(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE,  
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
60/145,350 23 July 1999 (23.07.1999) USPublished:  
— With international search report.  
— Before the expiration of the time limit for amending the  
claims and to be republished in the event of receipt of  
amendments.(71) Applicant: SEMITOOL, INC. [US/US], 655 West Re-  
serve Drive, Kalispell, MT 59901 (US).(72) Inventor: BERGMAN, Eric, J.; 655 West Reserve Drive,  
Kalispell, MT 59901 (US).For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: PROCESS AND APPARATUS FOR TREATING A WORKPIECE SUCH AS A SEMICONDUCTOR WAFER



(57) Abstract: A novel chemistry, system and application technique reduces the contamination of semiconductor wafers and similar substrates. A stream of liquid chemical is applied to the workpiece surface (20). Ozone is delivered either into the liquid process stream (30) or into the process environment (15). The Ozone is preferably generated by a high capacity ozone generator (75). The chemical stream, which may be in the form of a liquid or vapor, is applied to the wafer (20) in a system which enables control of the boundary layer which forms on the workpiece surface. The chemical stream may include components such as ammonium hydroxide for simultaneous particle and organic removal, another chemical to raise the pH of the solution, or other chemical additives designed to accomplish one or more specific cleaning tasks. The particular application technique is configured to develop and control a boundary layer of the liquid on the wafer surface.

WO 01/07177 A1

WO 01/07177

PCT/US00/20036

I

DESCRIPTIONPROCESS AND APPARATUS FOR TREATING A WORKPIECE  
SUCH AS A SEMICONDUCTOR WAFER

## FIELD OF THE INVENTION

5 The cleaning of semiconductor wafers is often a critical step in the fabrication processes used to manufacture integrated circuits or the like. The geometries on wafers are often on the order of fractions of a micron, while the film thicknesses may be on the order of 20 Angstroms. This renders the devices highly susceptible to performance degradation due to organic, particulates or metallic/ionic contamination. Even silicon  
10 dioxide, which is used in the fabrication structure, can be considered a contaminant if the quality or thickness of the oxide does not meet design parameters.

Although wafer cleaning has a long history, the era of "modern" cleaning techniques is generally considered to have begun in the early 1970s when RCA developed a cleaning sequence to address the various types of contamination. Although others  
15 developed the same or similar processes in the same time frame, the general cleaning sequence in its final form is basically the same.

The first step of the RCA cleaning sequence involves removal of organic contamination using sulfuric acid and hydrogen peroxide mixtures. Ratios are typically in the range of 2:1 to 20:1, with temperatures in the range of 90 - 140 degrees Celsius. This  
20 mixture is commonly called "piranha." A recent enhancement to the removal of organic contamination replaces the hydrogen peroxide with ozone that is bubbled or injected into the sulfuric acid line.

The second step of the process involves removal of oxide films with water and HF (49%) in ratios of 200:1 to 10:1, usually at ambient temperatures. This processing  
25 typically leaves regions of the wafer in a hydrophobic condition.

The next step of the process involves the removal of particles and the re-oxidation of hydrophobic silicon surfaces using a mixture of water, hydrogen peroxide, and ammonium hydroxide, usually at a temperature of about 60 - 70 degrees Celsius. Historically, ratios of these components have been on the order of 5:1:1. In recent years,  
30 that ratio has more commonly become 5:1:0.25, or even more dilute. This mixture is commonly called "SC1" (standard clean 1) or RCA1. Alternatively, it is also known as HUANG1. Although this portion of the process does an outstanding job of removing particles

WO 01/07177

PCT/US00/20036

2

by simultaneously growing and etching away a silicon dioxide film on the surface of a bare silicon wafer (in conjunction with creating a zeta potential which favors particle removal), it has the drawback of causing metals, such as iron and aluminum, in solution to deposit on the silicon surface.

5 In the last portion of the process, metals are removed with a mixture of water, hydrogen peroxide, and hydrochloric acid. The removal is usually accomplished at around 60 -70 degrees Celsius. Historically, ratios have been on the order of 5:1:1, but recent developments have shown that more dilute chemistries are also effective, including dilute mixtures of water and HCl. This mixture is commonly referred to as "SC2" (standard clean  
10 2), RCA2, or HUANG2.

The foregoing steps are often run in sequence, constituting what is called a "pre-diffusion clean." Such a pre-diffusion clean insures that wafers are in a highly clean state prior to thermal operations which might incorporate impurities into the device layer or cause them to diffuse in such a manner as to render the device useless. Although this four-step  
15 cleaning process is considered to be the standard cleaning process in the semiconductor industry, there are many variations of the process that use the same sub-components. For example, the piranha solution may be dropped from the process, resulting in a processing sequence of: HF ->SC1 ->SC2. In recent years, thin oxides have been cause for concern in device performance, so "hydrochloric acid last" chemistries have been developed. In such  
20 instances, one or more of the above-noted cleaning steps are employed with the final clean including hydrochloric acid in order to remove the silicon backside from the wafer surface.

The manner in which a specific chemistry is applied to the wafers can be as important as the actual chemistry employed. For example, HF immersion processes on bare silicon wafers can be configured to be particle neutral. HF spraying on bare silicon wafers typically  
25 shows particle additions of a few hundred or more for particles at 0.2 microns nominal diameter.

Although the four-chemistry clean process described above has been effective for a number of years, it nevertheless has certain deficiencies. Such deficiencies include the high cost of chemicals, the lengthy process time required to get wafers through the various  
30 cleaning steps, high consumption of water due to the need for extensive rinsing between chemical steps, and high disposal costs. The result has been an effort to devise alternative cleaning processes that yield results as good as or better than the existing four-chemistry clean process, but which are more economically attractive.

WO 01/07177

PCT/US00/20036

3

Various chemical processes have been developed in an attempt to replace the existing four-chemistry cleaning process. However, such cleaning processes have failed to fully address all of the major cleaning concerns of the semiconductor processing industry. More particularly, they have failed to fully address the problem of minimizing contamination from one or more of the following contaminants: organics, particles, metals/ions, and silicon dioxide.

#### STATEMENT OF THE INVENTION

A novel chemistry, application technique, and system is used to reduce the contamination and speed up processing in the manufacturing of semiconductor wafers, memory disks, photomasks, optical media, and other substrates (collectively referred to here as "wafers") requiring a high level of clean. Contamination can result from organics, particles, metal/ions, and silicon dioxide. Cleaning of wafers is accomplished by delivery of a chemical stream to the workpiece surface. Ozone is delivered either into the liquid process stream or into the process environment. The chemical stream, which may be in the form of a liquid or vapor, is applied to the wafer in a system which enables control of the boundary layer which forms on the workpiece surface. The chemical stream may include ammonium hydroxide for simultaneous particle and organic removal, another chemical to raise the pH of the solution, or other chemical additives designed to accomplish one or more specific cleaning steps.

Wafers are preferably placed in a standard Teflon wafer cassette, or in a process chamber utilizing a carrierless rotor design.

The cassette or wafers are placed in an enclosed environment, such as a processing chamber of a centrifugal processing apparatus. During processing, the wafers and/or cassette are preferably rotated in the chamber.

A processing solution is preferably sprayed from a temperature controlled, re-circulating chemical tank onto the wafer surface. This heats the surfaces of the wafers as well as the environment. If the spray is shut off, a thin liquid film remains on the wafer surfaces. However, preferably the liquid spray is continued for the duration of the chemical process step. If the wafer surface is hydrophobic, a surfactant may be added to the liquid chemical to create a thin film of liquid on the surfaces. The boundary layer of the processing solution at the wafer surface is advantageously controlled through the use

WO 01/07177

PCT/US00/20036

4

of the rotation rate, the flow rate of the processing solution, and/or the injection technique (nozzle design) used to deliver the liquid (or steam) stream to the surfaces of the wafers.

Ozone is concurrently injected into the enclosed chamber during the liquid spray, either through the same manifold as the liquid delivery or through a separate manifold.

5 Ozone injection may continue after the spray has shut off. If the wafer surfaces begin to dry (as in the case of a non-continuous spray), a brief spray may be used to replenish the liquid. This insures that the exposed wafer surfaces remain wetted at all times and that the elevated temperature at the wafer surfaces is also maintained. The process may also be used on a single wafer, rather than on an entire batch.

10 While ozone has a limited solubility in the hot liquid solution, it is still able to diffuse through the solution and react with the surface of the wafer (whether it is silicon, photoresist, etc.) at the liquid/solid interface. Thus diffusion, rather than dissolution, is the primary mechanism used to deliver ozone to the surfaces of the wafers. Water apparently helps to hydrolyze carbon-carbon bonds or accelerate the oxidation of silicon surfaces by  
15 hydrolyzing silicon-hydrogen or silicon-hydroxyl bonds. The elevated temperature promotes the reaction kinetics and the high concentration of ozone in the gas phase promotes diffusion of the ozone through the liquid film even though the increased temperature of the liquid film does not result in a solution having a high concentration of ozone dissolved in it.

20 The flow of ozone can be delivered to the process chamber through a vapor generator or the like. Such a generator is filled with water, which is temperature controlled. Thus the ozone gas stream is enriched with water vapor which maintains the boundary layer on each wafer surface at a minimal thickness so that the layer does not inhibit diffusion. At the same time, such delivery assists in preventing the wafers from  
25 drying completely during the process.

A high capacity ozone generator is preferably used to produce a mixed effluent containing a high concentration of ozone in combination with a high flow rate. A higher concentration of ozone increases the quantity of ozone provided to the surface of the wafer. A higher flow rate increases the rate at which fresh reactants are replenished, and  
30 spent or exhausted reactants are carried away from the wafer.

In known spray processing operations, wafer rotational speeds are in the range of 10 - 100 rpm. Such low speeds tend to allow a thick boundary layer of liquid to build up

WO 01/07177

PCT/US00/20036

5

on the surfaces of the wafers to create a diffusion barrier, which, in turn, inhibits the reaction rate. It has been found, however, that a continuous spray of liquid, such as the de-ionized water that is heated to maintain the surface temperature of the wafers, combined with high rotational speeds ( $> 300$  rpm), generates a very thin boundary layer that minimizes the diffusion layer thickness thereby leading to an enhanced stripping rate. It has also been found that increases in the rotational rate of the wafers during processing results in a corresponding increase in the strip rate. For example, an increase in the rotational rate from 300 to 800 rpm results in the strip rate increasing by a factor of 2 or more. A further increase to 1500 rpm has been seen to result in another two-fold increase. Rotation rates of up to 3000 rpm are anticipated.

To further enhance the process, the temperature of the liquid supply (water supply) can be heated to generate a supply of saturated steam under pressure to the process chamber. Under such circumstances, it is possible to achieve wafer surface temperatures in excess of 100 degrees Celsius, thereby further accelerating the reaction kinetics. A steam generator may be used to pressurize the process chamber to achieve the desired temperatures. For example, saturated steam at 126 degrees Celsius may be used with a corresponding increase in the pressure of the process chamber to 240 K Pa (35 psia). The increased pressure within the processing chamber also provides for use of higher ozone concentrations, thereby generating a higher diffusion gradient across the boundary layer at the surface of each wafer. Still further, the use of steam also allows for the use of lower rotation rates to achieve the requisite thin boundary layers at the surfaces of the wafers. The oxidation rate of the ozone may also be enhanced by irradiating the surfaces of the wafers with ultra-violet light.

The invention allows particles, metals, and organics to be removed in a single processing step. Further, it is now possible to regenerate a fresh, clean, controlled chemical oxide film in that same step. To this end, certain additives may be provided in the processing liquid to specifically target certain contaminants and/or to enhance the effectiveness of the overall process. For example, ammonium hydroxide may be added to the processing liquid (e.g., deionized water) to reduce particle counts on the workpieces. In such a process, the ozone prevents pitting of the silicon surface by the ammonium hydroxide.

WO 01/07177

PCT/US00/20036

6

Other additives that enhance the cleaning capability of the overall process include HF and HCl. Such additives have the following benefits/effects: 1) removal of organic contaminants; 2) removal of oxide and regeneration of a controlled chemical oxide; 3) removal of particles; 4) removal of metals.

5 After one or more of the foregoing cleaning process steps has been completed, the wafers are prepared for subsequent cleaning steps. The wafers are preferably rinsed with deionized water or a suitable aqueous solution. At this time, the ozone within the processing chamber may also be purged with, for example, a nitrogen flush.

10 If an additive that enhances the metal removal capabilities of the solution is not used, it may be desirable to execute a further processing step for metal removal. In one or more such cleaning steps, metal and/or silicon dioxide may be removed from the surfaces of the wafers by applying a temperature controlled mixture containing hydrofluoric acid and/or hydrochloric acid, chloroacetic acid, or other halogenated chemistry. Ozone may or may not be introduced into the liquid stream or the process environment during this

15 step. After one or more of the foregoing steps have been completed, including any intermediate cleaning steps, the wafers are subject to a final rinsing in deionized water or an aqueous solution. After the rinse, the wafers may be dried in a manner that may include the use of heated nitrogen, another inert gas flow, or organic vapors. Additionally, the wafers may be rotated during the drying process.

20 The disclosed process is applicable to various manufacturing steps that require cleaning or selective removal of contaminants from the surface of a workpiece. For example, one or more of the steps may be used to remove photoresist from the surface of a semiconductor wafer. A layer of photoresist and a corresponding layer of an anti-reflective coating (ARC) may be removed in a single processing step using a single processing solution. An aqueous solution having a high pH, such as a solution of ammonium hydroxide and/or tetra-methyl ammonium hydroxide and deionized water, may be used to form a controlled boundary layer that cooperate with ozone to remove both the photoresist and the anti-reflective coating.

30 Novel aspects include:

- 1) The use of a temperature controlled liquid chemical source delivered to the wafer surface to stabilize the temperature of the wafer and, depending on the liquid

WO 01/07177

PCT/US00/20036

7

utilized, provide a supply of water to support hydrolysis of the carbon-carbon bonds of contaminants at the surface of each wafer.

- 2) The control of the thickness of the boundary layer of liquid present on the wafer surface so that it is not of sufficient thickness to significantly inhibit the diffusion of ozone to the wafer surface. As such, the ozone is allowed to diffuse through the controlled boundary layer, where it can oxidize silicon, organics, or metals at the surface, or otherwise support any desired reaction. The boundary layer may be controlled through the control of wafer rotation rate, vapor delivery, controlled liquid spray, the use of steam, the use of surfactants or a combination of more than one of these techniques.
- 3) The process takes place in an enclosed processing chamber, which may or may not be used to produce a pressurized processing environment.
- 4) The process utilizes a mixed effluent having a higher concentration of ozone in combination with a higher flow rate for increasing the rate at which fresh reactants are supplied to the surface of the wafer.

The invention resides as well in sub-combinations of the methods and apparatus

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a schematic block diagram of one embodiment of an apparatus for treating a semiconductor workpiece in which ozone is injected into a line containing a pressurized treatment liquid.

Fig. 2 is a schematic block diagram of one embodiment of an apparatus for treating a semiconductor workpiece in which the semiconductor workpiece is indirectly heated by heating a treatment liquid that is sprayed on the surface of the workpiece.

Fig. 3 is a flow diagram illustrating one embodiment of a process flow for treating a semiconductor workpiece with a treatment fluid and ozone.

Fig. 4 is a schematic block diagram of an alternative embodiment of the system set forth in Fig. 2 wherein the ozone and treatment fluid are provided to the semiconductor workpiece along different flow paths.

WO 01/07177

PCT/US00/20036

8

Fig. 5 is a schematic block diagram of an embodiment of an apparatus for treating a semiconductor workpiece in which pressurized steam and ozone are provided in a pressurized chamber containing a semiconductor workpiece.

Fig. 6 is a schematic block diagram of an embodiment of an apparatus for treating a semiconductor workpiece in which an ultra-violet lamp is used to enhance the kinetic reactions at the surface of the workpiece.

Fig. 7 is a schematic block diagram of an embodiment of an apparatus for treating a semiconductor workpiece in which liquid gas contactors are used to enhance the kinetic reactions at the surface of the workpiece.

10

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Apparatus for supplying a mixture of a treatment liquid and ozone for treatment of a surface of a workpiece, such as a semiconductor workpiece, to execute the foregoing processes are set forth below. The preferred embodiment of the apparatus comprises a liquid supply line that is used to provide fluid communication between a reservoir containing the treatment liquid and a treatment chamber housing the semiconductor workpiece. A heater heats the workpiece, either directly or indirectly. Preferably, the workpiece is heated by heating the treatment liquid that is supplied to the workpiece. One or more nozzles accept the treatment liquid from the liquid supply line and spray it onto the surface of the workpiece while an ozone generator provides ozone into an environment containing the workpiece.

Referring to Fig. 1, the treatment system, shown generally at 10, includes a treatment chamber 15 that contains one or more workpieces 20, such as semiconductor wafer workpieces. Although the illustrated system is directed to a batch workpiece apparatus, it is readily adaptable for use in single workpiece processing as well.

The semiconductor workpieces 20 are preferably supported within the chamber 15 by one or more supports 25 extending from, for example, a rotor assembly 30. Rotor assembly 30 may seal with the housing of the treatment chamber 15 to form a sealed, closed processing environment. Further, rotor assembly 30 is provided so that the semiconductor workpieces 20 may be spun about axis 35 during or after treatment with the ozone and treatment liquid.

WO 01/07177

PCT/US00/20036

9

The chamber 15 has a volume which is minimized, and is as small as permitted by design considerations for any given capacity (i.e., the number and size of the substrates to be treated). The chamber 15 is preferably cylindrical for processing multiple wafers in a batch, or a flatter disk-shaped chamber may be used for single wafer processing.

5 Typically, the chamber volume will range from about 5 liters, (for a single wafer) to about 50 liters (for a 50 wafer system).

One or more nozzles 40 are disposed within the treatment chamber 15 to direct a spray mixture of ozone and treatment liquid onto the surfaces of the semiconductor workpieces 20 that are to be treated. In the illustrated embodiment, the nozzles 40 direct a  
10 spray of treatment fluid to the underside of the semiconductor workpieces 20. However, the fluid spray may be directed alternatively, or in addition, to the upper surface of the semiconductor workpieces 20. The fluid may also be applied in other ways besides spraying, such as flowing, bulk deposition, immersion, etc.

Treatment liquid and ozone are preferably supplied to the nozzles 40 by system components uniquely arranged to provide a single fluid line comprising ozone mixed with the treating liquid. A reservoir 45 defines a chamber 50 in which the liquid that is to be mixed with the ozone is stored. The chamber 50 is in fluid communication with, or connected to, the input of a pump mechanism 55. The pump mechanism 55 provides the liquid under pressure along a fluid flow path, shown generally at 60, for ultimate supply to  
20 the input of the nozzles 40. The preferred treatment fluid is deionized water. Other treatment fluids, such as other aqueous or non-aqueous solutions, may also be used.

Fluid flow path 60 may include a filter 65 to filter out microscopic contaminants from the treatment fluid. The treatment fluid, still under pressure, is provided at the output of the filter 65 (if used) along fluid flow line 70. Ozone is injected along fluid flow line  
25 70. The ozone is generated by ozone generator 75 and is supplied along fluid flow line 80 under pressure to fluid flow line 70. Optionally, the treatment liquid, now injected with ozone, is supplied to the input of a mixer 90 that mixes the ozone and the treatment liquid. The mixer 90 may be static or active. From the mixer 90, the treatment liquid and ozone are provided to be input of nozzles 40 which, in turn, spray the liquid on the surface of the  
30 semiconductor workpieces 20 that are to be treated and, further, introduce the ozone into the environment of the treatment chamber 15.

WO 01/07177

PCT/US00/20036

10

To further concentrate the ozone in the treatment liquid, an output of the ozone generator 75 may be supplied to a dispersion unit 95 disposed in the liquid chamber 50 of the reservoir 45. The dispersion unit 95 provides a dispersed flow of ozone through the treatment liquid to thereby add ozone to the fluid stream prior to injection of a further amount of ozone along the fluid path 60.

In the embodiment of the system of Fig. 1, spent liquid in chamber 15 is provided along fluid line 105 to, for example, a valve mechanism 110. The valve mechanism 110 may be operated to provide the spent liquid to either a drain output 115 or back to the liquid chamber 50 of the reservoir 45. Repeated cycling of the treatment liquid through the system and back to the reservoir 45 assists in elevating the ozone concentration in the liquid through repeated ozone injection and/or ozone dispersion.

The ozone generator 75 is preferably a high capacity ozone generator. One example of a high capacity ozone generator is the ASTeX 8403 Ozone Generator, manufactured by Applied Science and Technology, Inc., Woburn, Massachusetts, U.S.A. The ASTeX 8403 has an ozone production rating of 160 grams per hour. At this rate a flow of approximately 12 liters/minute and having a concentration of 19% ozone, by weight, can be supported. Another example of a suitable high capacity ozone generator is the Sumitomo GR-RL Ozone Generator, manufactured by Sumitomo Precision Products Co., Ltd., Hyogo, Japan which has an ozone production rating of 180g/hr. The ozone generator 75 preferably has a capacity of at least 90 or 100 grams per hour, or 110 or 120 grams per hour, with the capacity more preferably of at least 135 grams per hour. In terms of flow rate and concentration, the capacity should be at least 10 liters per minute at 12%, 13%, 14%, 15% (or higher) concentration by weight. Lower flow rate applications, such as with single wafer processing, may have higher concentrations of 16-19% or higher.

Use of a high capacity ozone generator is especially useful in connection with the methods and apparatus of the present application, because the present methods and apparatus provide for the delivery of ozone independent of the processing fluid.

In previous methods the ozone was dissolved into the aqueous solution in order to make it available for the oxidation process on the surface of the semiconductor wafer. This limited the amount of ozone, which could be delivered to the surface of the semiconductor wafer, to the amount of ozone which could be dissolved into the processing fluid. Correspondingly, there was no incentive to use higher capacity ozone generators.

WO 01/07177

PCT/US00/20036

11

because any excess ozone produced would not be absorbed by the process fluid, and would eventually dissipate and be lost.

Fig. 1, (as well as the other Figures) illustrates various components and connections. While showing preferred designs, the drawings include elements which may or may not be essential to the invention. The elements essential to the invention are set forth in the claims. The drawings show both essential and non-essential elements.

A further embodiment of a system for delivering a fluid mixture for treating the surface of a semiconductor workpiece is illustrated in Fig. 2. Although the system 120 of Fig. 2 appears to be substantially similar to the system 10 of Fig. 1, there are significant differences. The system 120 of Fig. 2 is based in part on the concept that the heating of the surfaces of the semiconductor workpieces 20 with a heated liquid that is supplied along with a flow of ozone that creates an ozonated atmosphere is highly effective in photoresist stripping, ash removal, and/or cleaning processes. The system 120 therefore preferably includes one or more heaters 125 that are used to heat the treatment liquid so that it is supplied to the surfaces of the semiconductor workpieces at an elevated temperature that accelerates the surface reactions. It is also possible to directly heat the workpieces to stimulate the reactions. Such heating may take place in addition to or instead of the indirect heating of the workpieces through contact with the heated treatment liquid. For example, supports 25 may include heating elements that may be used to heat the workpieces 20. The chamber 15 may include a heater for elevating the temperature of the chamber environment and workpieces.

The preferred treatment liquid is deionized water, since it appears to be required to initiate the cleaning/removal reactions at the workpiece surface, apparently through hydrolysis of the carbon-carbon bonds of organic molecules. However, significant amounts of water can form a continuous film on the semiconductor workpiece surface. This film acts as a diffusion barrier to the ozone, thereby inhibiting reaction rates. The boundary layer thickness is controlled by controlling the rpm of the semiconductor workpiece, vapor delivery, and controlled spraying of the treatment liquid, or a combination of one or more of these techniques. By reducing the boundary layer thickness, the ozone is allowed to diffuse to the surface of the workpieces and react with the organic materials that are to be removed.

WO 01/07177

PCT/US00/20036

12

Fig. 3 illustrates one embodiment of a process that may be implemented in the system of Fig. 2 when the system 120 is used, for example, to strip photoresist from the surfaces of semiconductor workpieces. At step 200, the workpieces 20 that are to be stripped are placed in, for example, a Teflon wafer cassette. This cassette is placed in a closed environment, such as in chamber 15. Chamber 15 and its corresponding components may be constructed based on a well known spray solvent system or spray acid such as those available from Semitool, Inc., of Kalispell, Montana, U.S.A.. Alternatively, the semiconductor workpieces 20 may be disposed in chamber 15 in a carrierless manner, with an automated processing system, such as described in U.S. Patent No. 5,784,797.

At step 205, heated deionized water is sprayed onto the surfaces of the semiconductor workpieces 20. The heated deionized water heats the surfaces of the semiconductor workpieces 20 as well as the enclosed environment of the chamber 15. When the spray is discontinued, a thin liquid film remains on the workpiece surfaces. If the surface is hydrophobic, a surfactant may be added to the deionized water to assist in creating a thin liquid boundary layer on the workpiece surfaces. The surfactant may be used in connection with hydrophilic surfaces as well. Corrosion inhibitors may also be used with the aqueous ozone, thin boundary layer process.

The surface boundary layer of deionized water is controlled at step 210 using one or more techniques. For example, the semiconductor workpieces 20 may be rotated about axis 35 by rotor 30 to thereby generate centripetal accelerations that thin the boundary layer. The flow rate of the deionized water may also be used to control the thickness of the surface boundary layer. Lowering of the flow rate results in decreased boundary layer thickness. Still further, the manner in which the deionized water is injected into the chamber 15 may be used to control the boundary layer thickness. Nozzles 40 may be designed to provide the deionized water as micro-droplets thereby resulting in a thin boundary layer.

At step 215, ozone is injected into the fluid flow path 60 during the water spray, or otherwise provided to the internal chamber environment of chamber 15. If the apparatus of Fig. 2 is utilized, the injection of the ozone continues after the spray has shut off. If the workpiece surface begins to dry, a brief spray is preferably activated to replenish the liquid film on the workpiece surface. This ensures that the exposed workpiece surfaces remain wetted at all times and, further, ensures that the workpiece temperature is and remains

WO 01/07177

PCT/US00/20036

13

elevated at the desired reaction temperature. It has been found that a continuous spray of deionized water having a flow rate that is sufficient to maintain the workpiece surfaces at an elevated temperature, and high rotational speeds (i.e., > 300 rpm, between 300 and 800 rpm, or even as high as or greater than 1500 rpm) generates a very thin boundary layer which minimizes the ozone diffusion barrier and thereby leads to an enhanced photoresist stripping rate. As such, the control of the boundary layer thickness is used to regulate the diffusion of reactive ozone to the surface of the wafer.

The surface layer thickness may range from a few molecular layers (e.g., about 1 micron), up to 100 microns, (typically 50-100 microns), or greater.

While ozone has a limited solubility in the heated deionized water, the ozone is able to diffuse through the water and react with photoresist at the liquid/resist interface. It is believed that the presence of the deionized water itself further assists in the reactions by hydrolyzing the carbon-carbon bonds of organic deposits, such as photoresist, on the surface of the wafer. The higher temperature promotes the reaction kinetics while the high concentration of ozone in the gas phase promotes diffusion of ozone through the boundary layer film even though the high temperature of the boundary layer film does not actually have a high concentration of dissolved ozone.

Elevated or higher temperatures means temperatures above ambient or room temperature, that is temperatures above 20 or 25° and up to about 200°C.

Preferred temperature ranges are 25-150°, more preferably 55-120° or 75-115°C, and still more preferably 85-105°C. In the methods described, temperatures of 90-100°C, and preferably centering around 95°C may be used.

After the semiconductor workpieces 20 have been processed through the reactions of the ozone and/or liquid with the materials to be removed, the workpieces are subject to a rinse at 220 and are dried at step 225. For example, the workpieces may be sprayed with a flow of deionized water during the rinse at step 220. They may then be subject to any one or more known drying techniques thereafter at step 225.

In the described processes, elevated temperatures are used to accelerate the reaction rates at the wafer surface. One manner in which the surface temperature of the wafer may be maximized is to maintain a constant delivery of heated processing liquid, such as water or steam, during the process. The heated processing liquid contacts and heats the wafer during processing. However, such a constant delivery may result in

WO 01/07177

PCT/US00/20036

14

significant waste of the water or other processing liquid. In order to conserve water and achieve the thinnest possible boundary layer, a "pulsed flow" of liquid or steam may be used. In instances in which such a "pulsed flow" fails to maintain the requisite elevated wafer surface temperatures, an alternative manner of maintaining the wafer surface temperature may be needed. One such alternative is the use of a "hot wall" reactor that maintains the wafer surface and processing environment temperatures at the desired level. To this end, the process chamber may be heated by, for example, one or more embedded heated recirculating coils, a heating blanket, irradiation from a thermal source (e.g., and infrared lamp), etc.

10 In laboratory experiments, a 150 mm silicon wafer coated with 1 micron of photoresist was stripped in accordance with the teachings of the foregoing process. The processing chamber was pre-heated by spraying deionized water that was heated to 95 degrees Celsius into the processing chamber for 10 minutes. During the cleaning process, a pulsed flow of deionized water heated to 95 degrees Celsius was used. The pulsed flow included an "on time" of approximately five seconds followed by an "off time" of 10 seconds. The wafer was rotated at 800 rpm and the pulsed flow of deionized water was sprayed into the processing chamber through nine nozzles at a rate of 3 liters per minute. Ozone was injected into the processing chamber through a separate manifold at a rate of 8 liters per minute at a concentration of 12 percent. The resultant strip rate was 7234  
20 Angstroms/min.

At a higher ozone flow rate, made possible by using a high capacity ozone generator for injecting ozone into the processing chamber at a rate of 12 liters per minute and having a concentration of 19 percent, the resultant strip rates can be further increased to in excess of 8800 Angstroms/minute.

25 There are many benefits resulting from the use of the semiconductor cleaning processes described above. One of the most significant benefits is that the conventional 4-chem clean process may be reduced to a two-chemical step process while retaining the ability to remove organics, remove particulates, reduce metals and remove silicon dioxide. Process times, chemical consumption, water consumption and waste generation are all also significantly reduced. A further benefit of the foregoing process is its applicability to both  
30 FEOL and BEOL wafers and strip processes. Laboratory tests indicate that there is no attack on metals such as aluminum, titanium, tungsten, etc. A known exception is copper,

WO 01/87177

PCT/US00/20036

15

which forms a copper oxide in the presence of ozone. This oxide is not a "hard" and uniform passivation oxide, such as the oxide that forms on metals like aluminum. As a result, the oxide can be readily removed.

5 A still further benefit is the higher ozone flow rates and concentrations can be used to produce higher strip rates under various processing conditions including lower wafer rotational speeds and reduced temperatures. Use of lower temperatures between 25 and 75°C and preferably from 25-65°C (rather than at e.g., 95°C as described above) may be useful where higher temperatures are undesirable. One example where this is beneficial is the use of the process with BEOL wafers, wherein metal corrosion may occur if the metal  
10 films are exposed to high temperature de-ionized water. The gain in strip rates not realized, as a result of not using higher temperatures can be offset by increases in strip rate due to the increased ozone flow rates and concentrations. The use of higher ozone concentration can offset the loss of kinetic energy from using lower temperatures.

With reference again to Figure 3, it will be recognized that process steps 205 - 215  
15 may be executed in a substantially concurrent manner. Additionally, it will be recognized that process steps 205 - 215 may be sequentially repeated using different processing liquids. In such instances, each of the processing liquids that are used may be specifically tailored to remove a respective set of contaminants. Preferably, however, it is desirable to use as few different processing liquids as possible. By reducing the number of different  
20 processing liquids utilized, the overall cleaning process is simplified and reducing the number of different processing liquids utilized minimizes chemical consumption.

A single processing liquid may be used to remove organic contaminants, metals, and particles in a single cycle of process steps 205-215. The processing liquid is comprised of a solution of deionized water and one or more compounds, such as HF or  
25 HCl, so as to form an acidic processing liquid solution.

The use of a hydrofluoric acid solution in the process steps set forth at 205-215 provides numerous advantages, including the following:

1. Removal of organic contaminants - The oxidation capability of the process has been demonstrated repeatedly on photoresist. Strip rates often exceed  
30 8800Å/minute. Considering the fact that in cleaning applications, organic contamination is generally on the molecular level, the disclosed process has ample oxidation capacity.

WO 01/07177

PCT/US00/20036

16

2. Removal of oxide and regeneration of a controlled chemical oxide - Depending on the temperature of the solution and the concentration of HF in solution, a specific etch rate may be defined. However, the ozone will diffuse through the controlled boundary layer and regenerate the oxide to prevent the wafer from becoming hydrophobic. A 500:1 H<sub>2</sub>O:HF mixture at 65 degrees C will etch SiO<sub>2</sub> at a rate of about 6Å/minute. The same solution at 25 degrees C will etch SiO<sub>2</sub> at about 2Å/minute. A typical "native" oxide is generally self limiting at a thickness of 8 - 12Å, which is generally the targeted thickness for the oxide removal.
3. Removal of particles - Although the acidic solutions do not have the favorable zeta potential present in the SC1 clean noted above, particle removal in the disclosed process with an HF processing liquid has still been shown to be significant, as it uses the same removal mechanism of etching and regenerating the oxide surface.
4. Removal of metals - In laboratory experiments, wafers were intentionally contaminated with iron, nickel and copper. The disclosed process with an HF containing processing liquid showed a reduction in metals of over three orders of magnitude. As an added enhancement, HCl can be used in place of the HF to accomplish the metals removal, although this does not have the same degree of oxide and particle removal capability. The combination of HF and HCl is a further benefit, as each of these chemistries has significant metals removal capability, but the regeneration of the oxide surface in conjunction with the conversion of metals to metallic oxides and the symbiotic interaction of the two acid halides creates an exceptionally favorable environment for metal removal.
5. An oxide-free (hydrophobic) surface may be generated, if desired, by using a final HF step in an immersion cell or by use of an HF vapor step after the metals removal.

When HF is used, the uniformity of the thickness of the liquid boundary layer on the wafer or workpiece becomes important in providing uniform etching across the wafer. Thin spots in the boundary layer will etch more slowly, and hence are preferably avoided. Accordingly, with HF, the rpm speed is preferably reduced into the range of 5-100 rpm, preferably 10-80 rpm or 20-70 rpm, and more preferably 25-50 rpm (for workpieces typically having a diameter or edge dimension of e.g., 100-400 or 200 or 300 mm). The lower rpm provides a thicker boundary layer, providing more uniform processing. If other

WO 01/07177

PCT/US00/20036

17

boundary layer controls are used, such as flow rate or spray control, similar adjustments are preferably made for use of HF, or when using HCl and HF. The HCl or HF may be provided in a solution injected into the process liquid, or provided into the chamber as a dry gas.

5 With the use of HF and ozone, the boundary layer is preferably maintained thick enough to achieve good etch uniformity, by selecting flow rates of liquid onto the workpiece surface, and removal rates of liquid from the workpiece surface. The boundary layer of the liquid on the workpiece surface is preferably maintained thick enough so that the etch uniformity is on the order of less than 5%, and preferably less than 3% or 2% (3-sigma divided by the mean).

10 In the HF and ozone process, the ozone concentration is preferably about 3 - 35% or 10-20% by weight (in oxygen). The ozone concentration is largely dependent on the etch rate of the aqueous HF solution used. When processing silicon, it is desirable that the silicon surface not be allowed to go hydrophobic, indicating the complete etching of the passivating silicon dioxide surface. HF concentration used is typically .001 to 10% or .01 to 1.0% (by weight). In general, the lower concentrations are preferred, with a concentration of about 0.1 % providing very good cleaning performance (with an etch rate of 8Å of thermal oxide per minute at 95°C). The HF solution may include hydrochloric acid to enhance metal removal capability. If used, the HCl typically has a range of concentrations similar to the ranges described above for HF.

20 In the HF and ozone process, a temperature range from 0°C up to 100°C may be used. Higher temperatures may be used if the process is conducted under pressure. Particle removal capability of this process is enhanced at elevated temperatures. At ambient temperature, the particle removal efficiency of dried silicon dioxide slurry particles with starting counts of around 60,000 particles larger than 0.15 microns, was about 95%. At 65°C, this efficiency increased to 99%. At 95°C, the efficiency increased to 99.7%. Although this may appear to be a slight improvement, the difference in final particle count went from 3000 to 300 to about 100 particles, which can be very significant in the manufacture of semiconductor devices.

30 The HF and ozone process may be included as part of a cleaning sequence, for example: 3:00 ( minutes ) of HF/O3 > 3:00 SC1 > 3:00 HF/O3. In this sequence, the cleaning efficiency increased to over 99.9%. In contrast, the SC1 alone had a cleaning

WO 01/07177

PCT/US00/20036

18

efficiency of only 50% or less. Similar results have been achieved when cleaning silicon nitride particles as well.

The steps and parameters described above for the ozone processes apply as well to the ozone with HF and ozone process. These processes may be carried out on batches of workpieces in apparatus such as described in U.S. Patent No. 5,544,421, or on individual workpieces in an apparatus such as described in PCT/US99/05676.

Typical chemical application times are in the range of 1:00 to 5:00 minutes. Compared to a 4-chem clean process time of around 20:00 minutes, the disclosed process with an HF and/or HCl containing processing liquid becomes very attractive. Typical H<sub>2</sub>O:HF:HCl concentration ratios are on the order of 500: 1:1 to 50: 1: 1, with and without HF and/or HCl. Higher concentrations are possible, but the economic benefits are diminished. It is important to note that gaseous HF or HCl could be injected into water to create the desired cleaning chemistry as well. Due to differences in processor configurations and desired cleaning requirements, definition of specific cleaning process parameters will vary based on these differences and requirements.

The process benefits include the following:

1. Reduction in the amount and types of chemicals used in the cleaning process.
2. Reduction in water consumption by the elimination of the numerous intermediate rinse steps required.
3. Reduction in process time.
4. Simplification of process hardware.

The disclosed processes are counter-intuitive. Efforts have been made for a number of years to replace hydrogen peroxide with ozone in chemistries such as SC1 and, to a lesser degree, SC2. These efforts have largely failed because they have not controlled the boundary layer and have not introduced the ozone in such a manner that diffusion through the boundary layer is the controlling mechanism instead of dissolution into the boundary layer. While the cleaning efficiency of conventional solutions is greatly enhanced by increasing temperature, it is recognized that the solubility of ozone in a given liquid solution is inversely proportional to the temperature of the solution. The solubility of ozone in water at 1 degrees Celsius is approximately 100 ppm. At 60 degrees Celsius, this solubility drops to less than 5 ppm. At elevated temperatures, the ozone concentration is thus insufficient to passivate (oxidize) a silicon wafer surface quickly enough to ensure

WO 01/07177

PCT/US00/20036

19

that pitting of the silicon surface will not occur. Thus the two mechanisms are in conflict with one another when attempting to optimize process performance.

Tests have demonstrated that by applying the boundary layer control techniques explained in connection with the presently disclosed processes, it is possible to process silicon wafers using a 4:1 water:ammonium hydroxide solution at 95C and experience an increase surface roughness (RMS) of less than 2 angstroms. When this same solution is applied in an immersion system or in a conventional spray system, RMS surface roughness as measured by atomic force microscopy increases by more than 20 angstroms and the maximum surface roughness exceeds 190 angstroms. Additionally, while a conventional process will pit the surface to such a degree as to render the surface unreadable by a light-scattering particle counter, the boundary controlled technique has actually shown particle reductions of up to 50% on the wafer surface.

In the case of oxidizing and removing organic contamination, conventional aqueous ozone processes show a strip rate on photoresist (a hydrocarbon film) of around 200 - 700 angstroms per minute. In the boundary layer controlled system of the disclosed processes, the rate is accelerated to 2500 to 8800. angstroms per minute in a spray controlled boundary layer, or higher when the boundary layer is generated and controlled using steam at 15 psi and 126 degrees C.

The disclosed processes are suitable for use in a wide range of microelectronic fabrication applications. One issue which is of concern in the manufacture of semiconductor devices is reflective notching. In order to expose a pattern on a semiconductor wafer, the wafer is coated with a photo-active compound called photoresist. The resistance film is exposed to a light pattern, thereby "exposing" the regions to which the light is conveyed. However, since topographic features may exist under the photoresist, it is possible for the light to pass through the photoresist and reflect off of a topographic feature. This results in resist exposure in an undesirable region. This phenomenon is known as "reflective notching." As device density increases, reflective notching becomes more of a problem.

A similar issue arises as a result of the reflectance normal to the incident angle of irradiation. Such reflectance can create distortions in the exposure beam through the phenomenon of standing wave formation, thereby resulting in pattern distortion in the photoresist.

WO 01/07177

PCT/US00/20936

20

In order to combat these phenomena, the use of anti-reflective coating layers has become common. The photoresist films are typically deposited either on top of or below an anti-reflective coating layer. Since both the photoresist layer and the anti-reflective coating layer are merely "temporary" layers used in intermediate fabrication steps, they must be removed after such intermediate fabrication steps are completed.

It has been found that the process of Figure 3 may be used with a processing liquid comprised of water and ammonium hydroxide to remove both the photoresist and the anti-reflective coating in a single processing step (e.g., the steps illustrated at 210-215). Although this has been demonstrated at concentrations between 0.02% and 0.04% ammonium hydroxide by weight in water, other concentrations are also considered to be viable.

The process for concurrently removing photoresist and the corresponding anti-reflective layer is not necessarily restricted to processing liquids that include ammonium hydroxide. Rather, the principal goal of the additive is to elevate the pH of the solution that is sprayed onto the wafer surface. Preferably, the pH should be raised so that it is between about 8.5 and 11. Although bases such as sodium hydroxide and/or potassium hydroxide may be used for such removal, they are deemed to be less desirable due to concerns over mobile ion contamination. However, chemistries such as TMAH (tetramethyl ammonium hydroxide) are suitable and do not elicit the same a mobile ion contamination concerns. Ionized water that is rich in hydroxyl radicals may also be used.

The dilute ammonium hydroxide solution may be applied in the process in any number of manners. For example, syringe pumps, or other precision chemical applicators, can be used to enable single-use of the solution stream. In such an embodiment, it becomes possible to strip the photoresist using a deionized water stream with ozone, and can conclude the strip with a brief period during which ammonium hydroxide is injected into the aqueous stream. This assists in minimizing chemical usage and waste generation. The application apparatus may also be capable of monitoring and controlling the pH the using the appropriate sensors and actuators, for example, by use of microprocessor control.

With reference to Fig. 4, there is shown yet a further embodiment of the ozone treatment system 227. In the embodiment of Fig. 4, one or more nozzles 230 are disposed within the treatment chamber 15 to conduct ozone from ozone generator 75 directly into the reaction environment. The heated treatment fluid is provided to the chamber 15

WO 01/07177

PCT/US00/20036

21

through nozzles 40 that receive the treatment fluid, such as heated deionized water, through a supply line that is separate from the ozone supply line. As such, injection of ozone in fluid path 60 is optional.

Another embodiment of an ozone treatment system is shown generally at 250 in Fig. 5. In the system 250, a steam boiler 260 that supplies saturated steam under pressure to the process chamber 15 has replaced the pump mechanism. The reaction chamber 15 is preferably sealed to thereby form a pressurized atmosphere for the reactions. For example, saturated steam at 126 degrees Celsius could be generated by steam boiler 260 and supplied to reaction chamber 15 to generate a pressure of 35 psia therein during the workpiece processing. Ozone may be directly injected into the chamber 15 as shown, and/or may be injected into the path 60 for concurrent supply with the steam. Using the system architecture of this embodiment, it is thus possible to achieve semiconductor workpiece surface temperatures in excess of 100 degrees Celsius, thereby further accelerating the reaction kinetics. The steam generator in Fig. 5 may be replaced with a heater(s) as shown in Figs. 1-4. While Figs. 4 and 5 show the fluid and ozone delivered via separate nozzles 40, they may also be delivered from the same nozzles, using appropriate valves.

A still further enhancement that may be made to any one of the foregoing systems is illustrated in Fig. 6. In this embodiment, an ultra-violet or infrared lamp 300 is used to irradiate the surface of the semiconductor workpiece 20 during processing. Such irradiation further enhances the reaction kinetics. Although this irradiation technique is applicable to batch semiconductor workpiece processing, it is more easily and economically implemented in the illustrated single wafer processing environment where the workpiece is more easily completely exposed to the UV radiation. Megasonic or ultrasonic nozzles 40 may also be used.

With reference to Fig. 7, a further system 310 for implementing one or more of the foregoing processes is set forth. Of particular note in system 310 is the use of one or more liquid-gas contactors 315 that are used to promote the dissolution of ozone into the aqueous stream. Such contactors are of particular benefit when the temperature of the processing liquid is, for example, at or near ambient. Such low temperatures may be required to control corrosion that may be promoted on films such as aluminum/silicon/copper.

WO 01/07177

PCT/US00/20036

22

The contactor 315 is preferably of a parallel counter-flow design in which liquid is introduced into one end and the ozone gas is introduced into the opposite end. Such contactors are available from e.g., W. L. Gore Corporation, Newark, Delaware, USA. These contactors operate under pressure, typically from about 1 to 4 atmospheres (gauge).

- 5 The undissolved gas exiting the contactor 315 may be optionally directed to the process chamber 320 to minimize gas losses. However, the ozone supply 330 for the contactor 315 may or may not be the same as the supply for direct delivery to the process chamber 320.

- 10 As described, the ozone gas may be separately sprayed, or otherwise introduced as a gas into the process chamber, where it can diffuse through the liquid boundary layer on the workpiece. The fluid is preferably heated and sprayed or otherwise applied to the workpiece, without ozone injected into the fluid before the fluid is applied to the workpiece.

- 15 Alternatively, the ozone may be injected into the fluid, and then the ozone containing fluid applied to the workpiece. In this embodiment, if the fluid is heated, the heating preferably is performed before the ozone is injected into the fluid, to reduce the amount of ozone breakdown in the fluid during the fluid heating. Typically, due to the larger amounts of ozone desired to be injected into the fluid, and the low solubility of the ozone gas in the heated fluid, the fluid will contain some dissolved ozone, and may also  
20 contain ozone bubbles.

It is also possible to use aspects of both embodiments, that is to introduce ozone gas directly into the process chamber, and to also introduce ozone into the fluid before the fluid is delivered into the process chamber. Thus, various methods may be used for introducing ozone into the chamber.

- 25 The presently disclosed apparatus and methods may be used to treat workpieces beyond the semiconductor workpieces described above. For example, other workpieces, such as flat panel displays, hard disk media, CD glass, etc, may also have their surfaces treated using the foregoing apparatus and methods.

- 30 Although the preferred treatment liquid for the disclosed application is deionized water, other treatment liquids may also be used. For example, acidic and basic solutions may be used, depending on the particular surface to be treated and the material that is to be

WO 01/07177

PCT/US00/20036

23

removed. Treatment liquids comprising sulfuric acid, hydrochloric acid, and ammonium hydroxide may be useful in various applications.

As described, one aspect of the process is the use of steam (water vapor at temperatures exceeding 100°C) to enhance the strip rate of photoresist in the presence of an ozone environment. Preliminary testing shows that a process using hot water at 95°C produces a photoresist strip rate of around 3000 - 4000 angstroms per minute. Performing a similar process using steam at 120 - 130°C results in a strip rate of around 7000 - 8000 angstroms per minute. However, the resultant strip rate is not sustainable.

The high strip rate is achieved only when the steam condenses on the wafer surface. The wafer temperature rapidly approaches thermal equilibrium with the steam, and as equilibrium is achieved, there is no longer a thermal gradient to promote the formation of the condensate film. This results in the loss of the liquid boundary layer on the wafer surface. The boundary layer appears to be essential to promote the oxidation of the organic materials on the wafer surface. The absence of the liquid film results in a significant drop in the strip rate on photoresist.

Additionally, once the steam ceases to condense on the wafer surface, the reaction environment experiences the elimination of an energy source to drive the reaction kinetics. As steam condenses on the wafer surface, it must relinquish the heat of vaporization, which is approximately 540 calories per gram. This energy then becomes available to promote other reactions such as the oxidation of carbon compounds in the presence of ozone or oxygen free radicals.

In view of these experimental observations, a method for maintaining the temperature of a surface such as a semiconductor wafer surface, is provided to ensure that condensation from a steam environment continues indefinitely, thereby enabling the use of steam in applications such as photoresist strip in the presence of ozone. Thus the formation of the liquid boundary layer is assured, as well as the release of significant amounts of energy as the steam condenses.

To accomplish this, the wafer surface must be maintained at a temperature lower than that of the steam delivered to the process chamber. This may be achieved by attaching the wafer to a temperature-controlled surface or plate 350 which will act as a heat sink. This surface may then be temperature controlled either through the use of cooling coils, a solid-state heat exchanger, or other means.

WO 01/07177

PCT/US00/20036

24

In a preferred embodiment, a temperature-controlled stream of liquid is delivered to the back surface of a wafer, while steam and ozone are delivered to an enclosed process region and the steam is allowed to condense on the wafer surface. The wafer may be rotated to promote uniform distribution of the boundary layer, as well as helping to define the thickness of the boundary layer through centrifugal force. However, rotation is not an absolute requirement. The cooling stream must be at a temperature lower than the steam. If the cooling stream is water, a temperature of 75 or 85 - 95C is preferably used, with steam temperatures in excess of 100C.

In another embodiment, and one which is relatively easy to implement in a batch process, pulsed spray of cooling liquid is applied periodically to reduce the wafer temperature. Steam delivery may either be continuous or pulsed as well.

The wafer may be in any orientation and additives such as hydrofluoric acid, ammonium hydroxide or some other chemical may be added to the system to promote the cleaning of the surface or the removal of specific classes of materials other than or in addition to organic materials.

This process enables the use of temperatures greater than 100C to promote reaction kinetics in the water/ozone system for the purpose of removing organic or other materials from a surface. It helps ensure the continuous formation of a condensate film by preventing the surface from achieving thermal equilibrium with the steam. It also takes advantage of the liberated heat of vaporization in order to promote reaction rates and potentially allow the removal of more difficult materials which may require more energy than can be readily delivered in a hot water process.

WO 01/07177

PCT/US00/20036

25

Claims:

1. A method for processing a workpiece comprising the steps of:  
providing a heated liquid onto the surface of the workpiece, the heated  
liquid assisting in maintaining the workpiece at an elevated temperature;  
5 introducing ozone into the environment containing the workpiece at a rate  
greater than 90 grams per hour;  
controlling the thickness of the heated liquid on the workpiece to form a  
liquid boundary layer which the ozone can move through by diffusion, for  
reaction at the surface of the workpiece.
- 10 2. A method for cleaning the surface of a workpiece comprising the steps of:  
providing a heated liquid solution of water and HF or HCl onto the surface  
of the workpiece;  
the heated solution assisting in maintaining the workpiece at an elevated  
temperature;  
15 introducing more than 90 grams per hour of ozone into the environment  
containing the workpiece;  
controlling the thickness of the heated liquid solution to form a liquid  
boundary layer on the surface of the workpiece, to allow diffusion of the  
ozone through the boundary layer for reaction at the surface of the  
20 workpiece.
3. The method of claim 1 or 2 where the ozone is introduced at a rate of at  
least 130 grams per hour.
4. The method of claim 1 or 2 where the ozone is introduced at a flow rate of  
at least 10 lpm and a concentration of at least 10% by weight.
- 25 5. The method of claim 1 or 2 wherein the liquid is deionized water.

WO 01/07177

PCT/US00/20036

26

6. The method of claim 1 wherein the deionized water is superheated.
7. The method of claim 1 where the liquid comprises sulfuric acid or hydrochloric acid.
8. The method of claim 1 wherein the liquid comprises ammonium hydroxide.
- 5 9. The method of claim 1 where the step of controlling comprises the step of rotating the workpiece.
- 10 11. The method of claim 1 or 2 where the step of controlling comprises the step of adding a surfactant to the liquid.
12. The method of claim 1 or 2 where the step of controlling comprises the step of spraying the liquid onto the surface of the wafer at a controlled flow rate.
13. The method of claim 1 wherein the liquid comprises a solution of water and HF, and the thickness of the boundary layer is controlled by rotating the workpiece at less  
15 than 100 rpm.
14. The method of claim 13 where the concentration ratio of water to HF is between about 50: 1 and 500: 1.
15. The method of claim 1 where the liquid comprises a solution of water and HCl.
- 20 16. The method of claim 15 wherein the concentration ratio of water to HCl is between about 50: 1 and 500: 1.

WO 01/07177

PCT/US00/20036

27

17. The method of claim 1 where the liquid comprises a solution of water, HF and HCl.
18. The method of claim 17 where the concentration ratio of water to HF to HCl is between about 50:1: 1 and 500: 1: 1.
- 5 19. A system for processing a workpiece, comprising:  
a liquid reservoir having a liquid chamber;  
one or more nozzles in a process chamber for applying fluid onto the workpiece;  
a fluid path connecting the liquid chamber to the nozzles;  
10 an ozone supply system for injecting ozone into the fluid path or into a chamber, or both, and having a capacity of greater than 90 gpm; and  
a heater for heating the liquid before supplying the liquid onto the workpiece.
20. The system of claim 19 further comprising a mixer in the fluid path.
- 15 21. The system of claim 19 where the ozone supply system comprises a contactor disposed to receive the ozone and the treatment liquid.
22. The system of claim 19 further comprising a re-circulation fluid path extending between the chamber and the liquid reservoir.
23. The system of claim 19 further comprising a rotor assembly disposed in the  
20 chamber for rotating the workpiece.
24. The system of claim 19 where the ozone supply system supplies a flow of ozone at a flow rate of at least 10 lpm and a concentration of at least 12% by weight.

WO 01/01177

PCT/US00/20636

28

25. The system of claim 19 where the ozone supply system supplies a flow of ozone at a flow rate of at least 10 lpm and a concentration of at least 15% by weight.
26. The system of claim 19 where the heater comprises a steam boiler.
27. The system of claim 19 further comprising means for controlling the  
5 thickness of the liquid layer on the workpiece, including at least one of:  
a rotor for rotating the workpiece;  
a flow controller for controlling the rate of flow of the liquid; or  
one or more nozzles adapted to generate fine droplets of the treatment liquid.
- 10 28. A method for processing a workpiece, comprising the steps of:  
introducing a liquid onto the surface of the workpiece;  
introducing ozone into an environment around the workpiece at a rate  
greater than 90 grams per hour; and  
15 controlling the thickness of the liquid on the surface of the workpiece, to  
allow the ozone to diffuse through the liquid on the surface of the workpiece.
29. The method of claim 28 where the ozone is provided at a rate of at least  
110 grams per hour.
- 20 30. The method of claim 28 where the ozone is provided at a rate of at least  
130 grams per hour.
31. The method of claim 28 where the workpiece includes a metal surface layer  
further including the step of heating the liquid to about 25-65°C.

WQ 01/07177

PCT/US00/20036

29

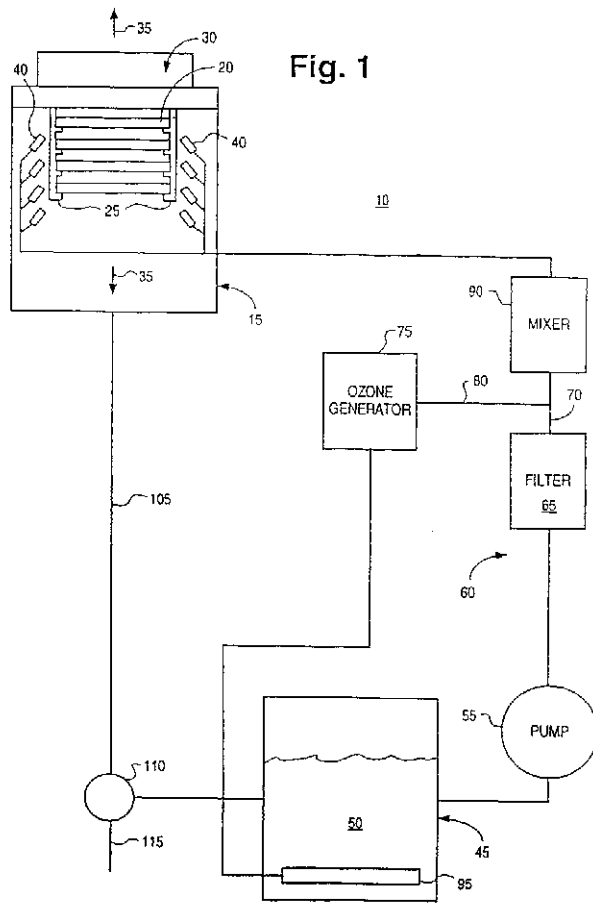
32. A method for processing a workpiece, comprising the steps of:  
introducing a liquid including HF onto the surface of the workpiece;  
diffusing ozone through the liquid on the surface of the workpiece; and  
5 controlling the thickness of the layer of liquid on the surface of the  
workpiece to obtain substantially uniform etching.
33. The method of claim 32 where the thickness of the layer of liquid is  
controlled so that the etch uniformly is less than 3%.

WO 01/07177

PCT/US00/20036

1/7

Fig. 1



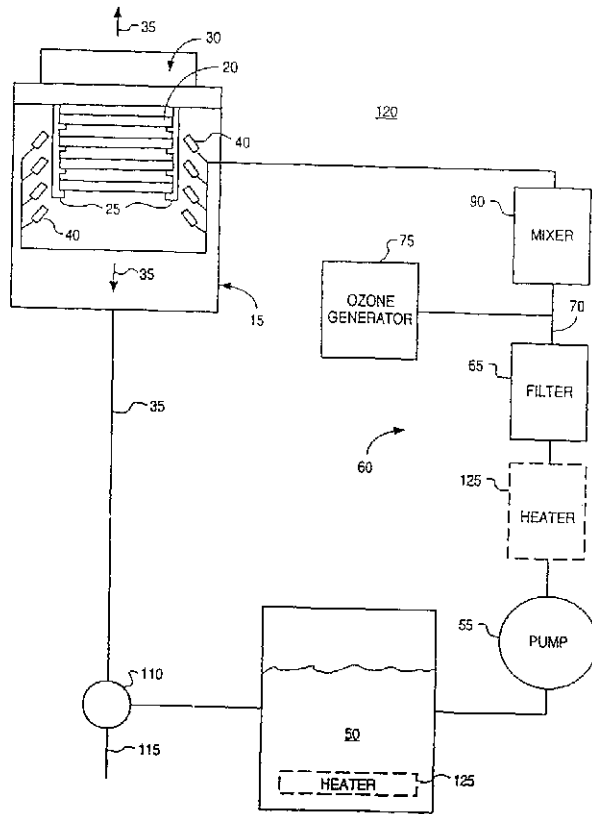
SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/07177

PCT/US00/20036

2/7

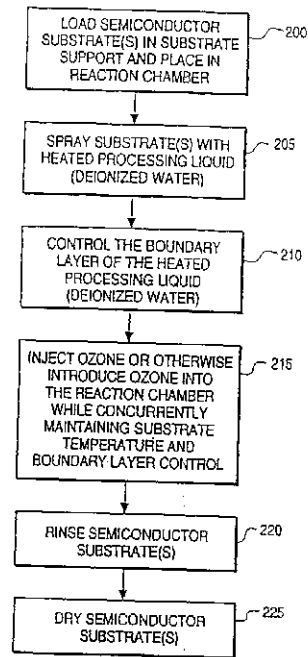
Fig. 2



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

3/7

Fig. 3

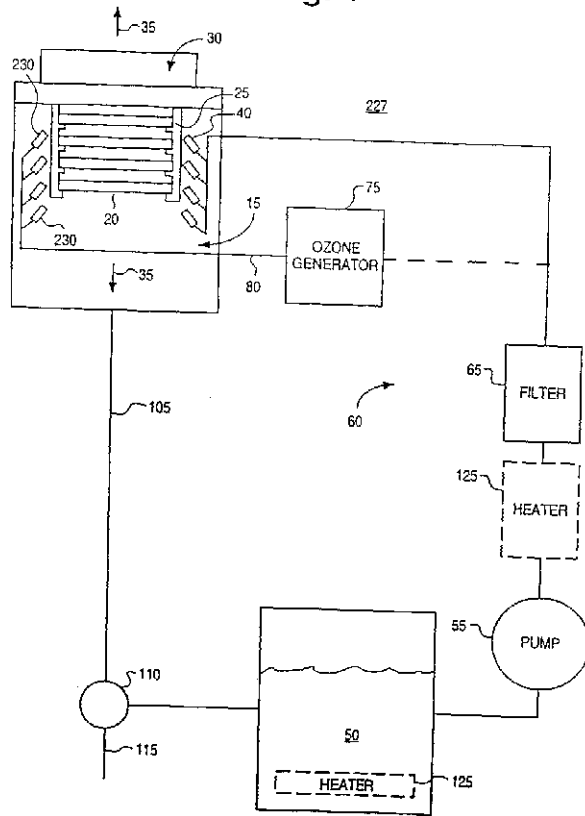


WO 01/07177

PCT/US00/20036

4/7

Fig. 4



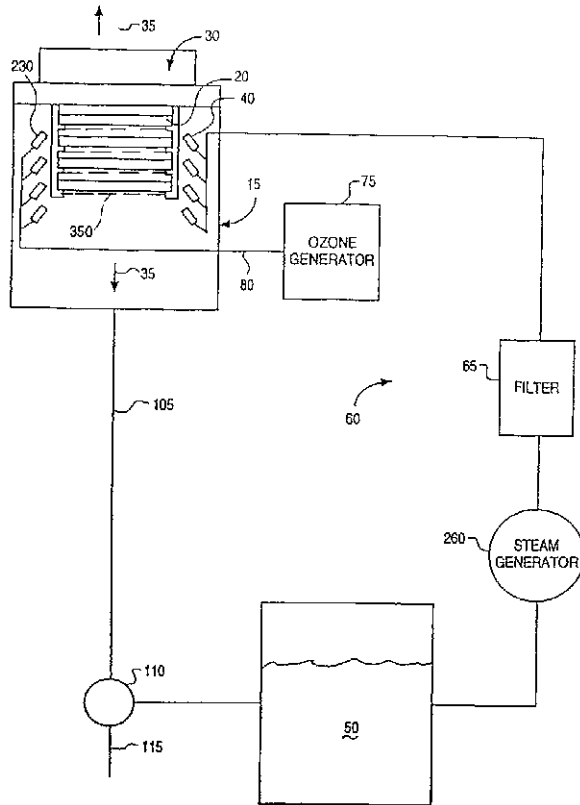
SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/07177

PCT/US00/20036

5/7

Fig. 5



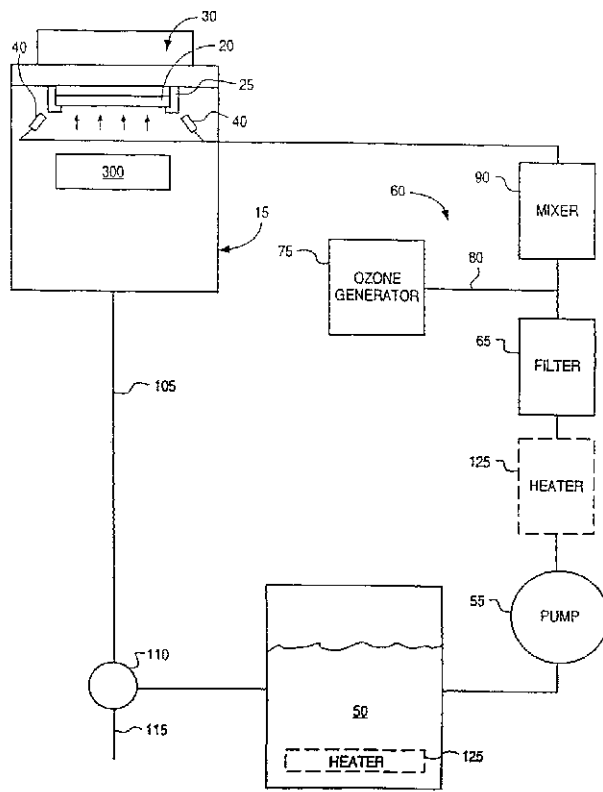
SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/07177

PCT/US00/20036

6/7

Fig. 6



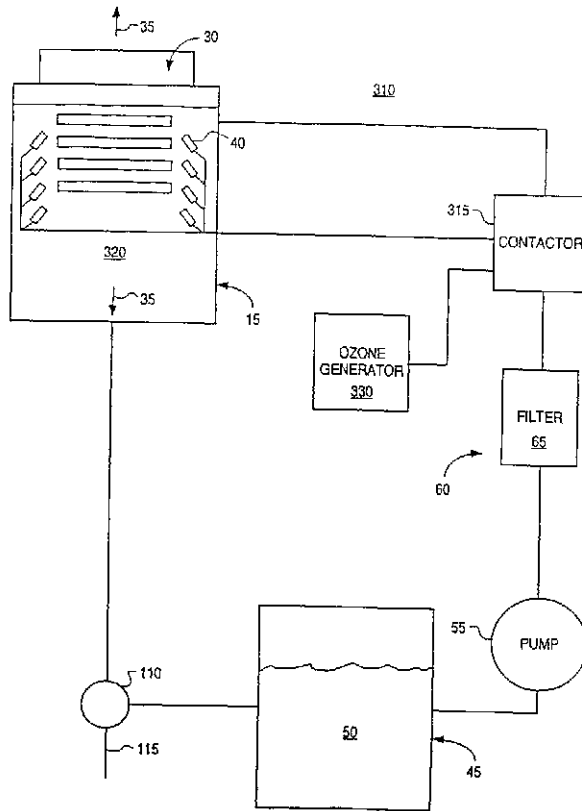
SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/07177

PCT/US00/20036

7/7

Fig. 7



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

## 【手続補正書】

【提出日】平成13年9月5日(2001.9.5)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ワークピースを処理する方法であって、

上記ワークピースの表面に加熱された液体を供給するステップであって、上記の加熱された液体が、上記ワークピースを高められた温度に維持するのを助けるようになっているステップと、

上記ワークピースを収容している環境中に、90グラム/時よりも大きい速度でオゾンを導入するステップと、

上記ワークピース上の加熱された液体の厚さを制御して、上記ワークピースの表面での反応のために、オゾンが拡散により通り抜けることができる液体境界層を形成するステップとを含んでいる方法。

【請求項2】

ワークピースの表面を洗浄する方法であって、

上記ワークピースの表面に水と、HFまたはHClとからなる加熱された溶液を供給するステップであって、上記の加熱された溶液は、上記ワークピースを高められた温度に維持するのを助けるようになっているステップと、

上記ワークピースを収容している環境中に、90グラム/時よりも大きい速度でオゾンを導入するステップと、

上記の加熱された溶液の厚さを制御して、上記ワークピースの表面に液体境界層を形成し、上記ワークピースの表面での反応のために、オゾンが上記境界層を通して拡散するのを可能にするステップとを含んでいる方法。

【請求項3】

オゾンが少なくとも130グラム/時の速度で導入されるようになっている、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

オゾンが、少なくとも10リッター/分の流速で、かつ少なくとも10重量%の濃度で導入されるようになっている、請求項1または2に記載の方法。

【請求項5】

上記液体が脱イオン水である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項6】

上記脱イオン水が過熱されている、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

上記液体が硫酸または塩酸を含んでいる、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

上記液体が水酸化アンモニウムを含んでいる、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

上記の制御ステップがワークピースを回転させるステップを含んでいる、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

上記ワークピースが約1000rpmまたはこれより高速で回転させられる、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

上記の制御ステップが、上記液体に界面活性剤を添加するステップを含んでいる、請求項

1 または 2 に記載の方法。

【請求項 12】

上記の制御ステップが、上記ウエハの表面に、上記液体を制御された流速で噴霧するステップを含んでいる、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 13】

上記液体が水と HF とからなる溶液を含み、上記境界層の厚さが、上記ワークピースを 100 rpm 未満で回転させることにより制御されるようになっている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

水の HF に対する濃度比が約 50 : 1 から 500 : 1 までの間である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

上記液体が水と HCl とからなる溶液を含んでいる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

水の HCl に対する濃度比が約 50 : 1 から 500 : 1 までの間である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

上記液体が水と HF と HCl とからなる溶液を含んでいる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

水の、HF と HCl とに対する濃度比が約 50 : 1 : 1 から 500 : 1 : 1 までの間である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

ワークピースを処理するシステムであって、  
液体室を有する液体容器と、  
上記ワークピースに流体を供給して液体層を形成するための、処理室内の 1 つまたは複数のノズルと、  
上記液体室を上記ノズルに接続する流体通路と、  
90 グラム / 時より大きい容量を有し、上記流体通路内または上記処理室内にオゾンを注入するためのオゾン供給システムと、  
上記液体をワークピースに供給する前に、上記液体を加熱する加熱器とを含んでいるシステム。

【請求項 20】

上記流体通路内にさらに混合器を備えている、請求項 19 に記載のシステム。

【請求項 21】

上記オゾン供給システムが、上記オゾンおよび上記液を受け入れるように配置された接触器を備えている、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 22】

上記室と上記液体容器との間で伸びる再循環流体通路をさらに備えている、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 23】

上記室内に配置された、上記ワークピースを回転させるためのロータ組立体をさらに含んでいる、請求項 19 に記載のシステム。

【請求項 24】

上記オゾン供給システムが、少なくとも 10 lpm の流速で、かつ少なくとも 12 重量 % の濃度のオゾンの流れを供給するようになっている、請求項 19 に記載のシステム。

【請求項 25】

上記オゾン供給システムが、少なくとも 10 lpm の流速で、かつ少なくとも 15 重量 % 濃度のオゾンの流れを供給するようになっている、請求項 19 に記載のシステム。

【請求項 26】

上記加熱器がスチームボイラを備えている、請求項 19 に記載のシステム。

## 【請求項 27】

上記ワークピース上の液体層の厚さを制御するための手段をさらに備えていて、  
上記ワークピースを回転させるロータと、  
上記液体の流速を制御する流量コントローラと、  
上記液体の微細な液滴を生成するようになっている 1 つまたは複数のノズルのうちの少なくとも 1 つを備えている、請求項 19 に記載のシステム。

## 【請求項 28】

ワークピースを処理する方法であって、  
上記ワークピースの表面に液体を導入するステップと、  
上記ワークピースの周囲の環境中に、90 グラム / 時より大きい速度でオゾンを導入するステップと、  
上記ワークピースの表面上の液体の厚さを制御して、上記ワークピースの表面上の液体を通してオゾンが拡散するのを可能にするステップとを含んでいる方法。

## 【請求項 29】

オゾンが、少なくとも 110 グラム / 時の速度で供給されるようになっている、請求項 28 に記載の方法。

## 【請求項 30】

オゾンが、少なくとも 130 グラム / 時の速度で供給されるようになっている、請求項 28 に記載の方法。

## 【請求項 31】

上記ワークピースが金属表面層を含んでいて、上記液体を約 25 ~ 65 に加熱するステップをさらに含んでいる、請求項 28 に記載の方法。

## 【請求項 32】

ワークピースを処理する方法であって、  
上記ワークピースの表面に、HF を含む液体を導入するステップと、  
上記ワークピースの表面上の液体を通してオゾンが拡散させるステップと、  
上記ワークピースの表面上の液体層の厚さを制御して、実質的に均一なエッチングを行なわせるステップとを含んでいる方法。

## 【請求項 33】

上記液体層の厚さが、エッチングが 3 % 内の均一性をもつように制御されるようになっている、請求項 32 に記載の方法。

## 【請求項 34】

ワークピースを処理する方法であって、  
HF を含む液体を加熱するステップと、  
上記ワークピースの表面上に上記の加熱された液体を導入して液体層を形成するステップと、  
上記ワークピースの表面上の液体層を通してオゾンが拡散させるステップと、上記液体層の厚さを制御して、エッチングの均一性を所望のレベルに維持するステップとを含んでいる方法。

## 【請求項 35】

上記液体が少なくとも 65 まで加熱される、請求項 34 に記載の方法。

## 【請求項 36】

上記液体が少なくとも 95 まで加熱される、請求項 34 に記載の方法。

## 【請求項 37】

上記液体がさらに HCl を含んでいる、請求項 34 に記載の方法。

## 【請求項 38】

上記液体層の厚さが、エッチングの均一性が 3 % 内となるように制御されるようになっている、請求項 34 に記載の方法。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US00/20036
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : B08B 3/08, 3/10, 5/00, 9/20, 9/34; C23G 1/00, 1/02 US CL : 134/2, 3, 25.4, 30, 31, 33, 41, 102.1, 102.2, 108, 111, 199, 902 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 134/2, 3, 25.4, 30, 31, 33, 41, 102.1, 102.2, 108, 111, 199, 902 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,803,982 A (KOSOFKY ET AL.) 08 September 1998. See the abstract, Fig. 6, Fig. 9, col. 2, lines 20-26, col. 6, lines 17-24, col. 7, lines 53-62, col. 8, lines 32-65, col. 12, lines 59-65, the claims, and the document in general.	1-33
Y,P	US 5,944,907 A (OHMI) 31 August 1999. See the abstract, col. 2, lines 41-49, col. 4, line 12 - col. 5, line 40, col. 6, lines 40-67.	1-33
Y	US 5,415,191 A (MASHIMO ET AL.) 16 May 1995. See the abstract, cols. 3-6.	1-33
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier documents 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 document or other special reason (as specified) "D" 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 regarded as 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 combinations being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 OCTOBER 2000		Date of mailing of the international search report 06 DEC 2000
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 FEINAB EL-ARINI Telephone No. (703) 308-0651

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US00/20036
C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,896,875 A (YONEDA) 27 April 1999, See the abstract, cols. 3-6, col. 7, lines 18-33, col. 8, lines 10-43, col. 9, lines 5-50, col. 10, lines 46-60.	1-33
Y	US 5,232,511 A (BERGMAN) 03 August 1993, See the abstract, col. 5, lines 28-38, col. 6, lines 8-66, col. 7, lines 65-68, col. 8, line 53 - col. 11, cols. 22-23.	1-33
Y	US 5,776,296 A (MATTHEWS) 07 July 1998, See the abstract and the document in general.	1-33