



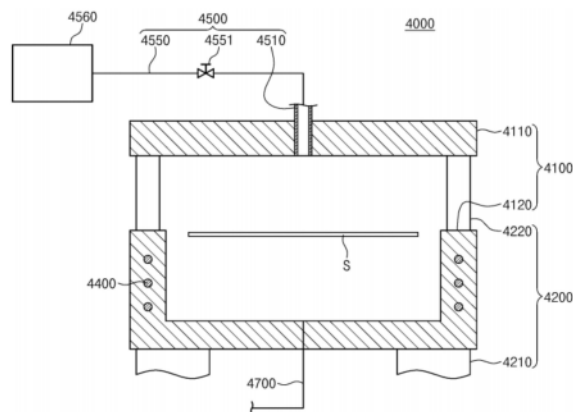
(45) 授权公告日 2023.10.13

林权泽 金勇勳 李相昊

权利要求书2页 说明书10页 附图11页

(57) 摘要

本发明公开了一种无水基板清洁组合物,基板处理方法和基板处理设备。所述无水基板清洁组合物包括含氟刻蚀化合物、溶解所述刻蚀化合物的溶剂、以及作为含磷化合物的粘结剂。



1. 一种用于处理基板的无水基板清洁组合物,所述无水基板清洁组合物包括:
共溶剂;以及
粘结剂,所述粘结剂包括化学式1的化合物、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、或其组合
[化学式1] $O=P-(O-R)_3$, $R:CH_3-(CH_2)_{n-1}$, n :自然数;
其中,所述共溶剂的重量百分数为45-97wt%,以及所述粘结剂的重量百分数为3-55wt%。
2. 根据权利要求1所述的无水基板清洁组合物,其中,所述粘结剂为磷酸三甲酯。
3. 根据权利要求1所述的无水基板清洁组合物,其中,所述无水基板清洁组合物还包括:
含氟的刻蚀化合物。
4. 根据权利要求3所述的无水基板清洁组合物,其中,所述刻蚀化合物包括氟化氢。
5. 根据权利要求1所述的无水基板清洁组合物,其中,所述共溶剂为醇。
6. 根据权利要求1所述的无水基板清洁组合物,其中,所述共溶剂为异丙醇、甲醇、乙醇、或其组合。
7. 根据权利要求3所述的无水基板清洁组合物,其中,所述刻蚀化合物的重量百分数为0.1-1wt%。
8. 根据权利要求3所述的无水基板清洁组合物,其中,所述刻蚀化合物的重量百分数小于1wt%,并且所述共溶剂与所述粘结剂的重量比为1:1。
9. 根据权利要求1所述的无水基板清洁组合物,其中,所述无水基板清洁组合物清除纳米级尺寸的粒子。
10. 根据权利要求9所述的无水基板清洁组合物,其中,所述纳米级尺寸为不超过100nm的尺寸。
11. 一种无水基板清洁组合物,所述无水基板清洁组合物与待供应的超临界流体混合、并且包括:
所述无水基板清洁组合物为包括粘结剂的无水组合物,所述粘结剂包括化学式1的化合物、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、或其组合
[化学式1] $O=P-(O-R)_3$, $R:CH_3-(CH_2)_{n-1}$, n :自然数;
其中,溶解所述粘结剂的共溶剂的重量百分数为45-97wt%,以及所述粘结剂的重量百分数为3-55wt%。
12. 根据权利要求11所述的无水基板清洁组合物,其中,所述粘结剂为磷酸三甲酯。
13. 根据权利要求11所述的无水基板清洁组合物,其中,所述无水基板清洁组合物还包括:含氟的刻蚀化合物。
14. 根据权利要求13所述的无水基板清洁组合物,其中,所述刻蚀化合物包括氟化氢。
15. 根据权利要求11所述的无水基板清洁组合物,其中,溶解所述粘结剂的共溶剂为醇。
16. 根据权利要求11所述的无水基板清洁组合物,其中,溶解所述粘结剂的共溶剂为异丙醇、甲醇、乙醇、或其组合。
17. 根据权利要求13所述的无水基板清洁组合物,其中,所述刻蚀化合物的重量百分数为0.1-1wt%。

18. 根据权利要求13所述的无水基板清洁组合物,其中,所述刻蚀化合物的重量百分数小于1wt%,并且所述粘结剂与溶解所述粘结剂的共溶剂的重量比为1:1。

19. 根据权利要求11所述的无水基板清洁组合物,其中,所述无水基板清洁组合物清除纳米级尺寸的粒子。

20. 根据权利要求19所述的无水基板清洁组合物,其中,所述纳米级尺寸为不超过100nm的尺寸。

21. 一种基板处理方法,所述基板处理方法包括:

向基板供应根据权利要求1或11所述的无水基板清洁组合物;以及
通过向所述基板供应超临界流体处理所述基板。

22. 一种基板处理设备,所述基板处理设备包括:

腔室;

支承单元,所述支承单元位于所述腔室内并且配置为支承所述基板;以及
流体供应单元,所述流体供应单元配置为将无水基板清洁组合物与超临界流体混合并且将混合物供应到腔室内,

其中,所述无水基板清洁组合物为根据权利要求1至11所述的无水基板清洁组合物。

23. 根据权利要求22所述的基板处理设备,其中,所述流体供应单元包括:

多个流体供应口,所述多个流体供应口连接至所述腔室并且配置为向所述腔室的内部空间供应所述无水基板清洁组合物以及所述超临界流体。

24. 根据权利要求22所述的基板处理设备,其中,所述流体供应单元包括:

流体供应口,所述流体供应口连接至所述腔室并且配置为向所述腔室室内空间供应所述无水基板清洁组合物以及所述超临界流体;以及

喷头,所述喷头位于所述腔室室内空间中的基板的上方并且配置为将所述无水基板清洁组合物和所述超临界流体分配至基板。

基板清洁组合物、基板处理方法、以及基板处理设备

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2017年9月14日提交韩国工业产权局、申请号为10-2017-0117829的韩国专利申请的优先权和权益,以及于2018年9月6日提交韩国工业产权局、申请号为10-2018-0106336的韩国专利申请的优先权和权益,其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

[0003] 本文描述的本发明构思的实施例涉及基板处理组合物、基板处理方法、以及基板处理设备。

背景技术

[0004] 通过不同工艺制造半导体设备,所述工艺例如,在诸如硅晶片的基板上形成电路图案的光刻工艺。在制造半导体设备的工艺中,会产生不同的异物(foreign substances)如颗粒、有机污染物、金属杂质。异物会在基板上引起缺陷,作为直接影响半导体器件的性能和成品率的因素。因此,制造半导体设备的工艺基本上伴随清除异物的清洁工艺。

[0005] 所述清洁工艺通过在基板上清除异物的化学工艺、以纯水清洗化学制品(chemical)的清洗工艺、和干燥所述基板的干燥工艺来执行。一般的干燥过程是以在基板上用有机溶剂代替纯水的方法执行,所述有机溶剂例如具有相当低的表面张力的异丙醇(IPA)。进一步地,即使在干燥工艺中使用有机溶剂,具有线宽为30mm以下的精细电路图案的半导体也可能遭受图案倾斜和塌陷。

发明内容

[0006] 本发明构思的实施例提供一种可以有效处理基板的基板清洁组合物,基板处理方法和基板处理设备。

[0007] 本发明构思的实施例还提供一种具有改进的清洁效率的基板清洁组合物,基板处理方法和基板处理设备。

[0008] 本发明构思的实施例还提供一种可以防止图案塌陷的基板清洁组合物,基板处理方法和基板处理设备。

[0009] 本发明构思的实施例还提供一种能够有效清除具有纳米级(不超过100nm)尺寸的粒子的基板清洁组合物,基板处理方法和基板处理设备。

[0010] 根据本发明构思的一方面,提供了一种用于处理基板的基板清洁组合物,所述组合物包括共溶剂(co-solvent)和粘结剂,所述粘结剂包括化学式1 $[O=P-(O-R)_3, R: CH_3-(CH_2)_{n-1}, n: \text{自然数}]$ 的化合物、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、或其组合。

[0011] 所述粘结剂可以为磷酸三甲酯。

[0012] 所述基板清洁组合物还可以包括含氟刻蚀化合物。

[0013] 所述刻蚀化合物可以包括氟化氢。

[0014] 所述共溶剂可以为醇。

- [0015] 所述共溶剂为异丙醇、甲醇、乙醇、或其组合。
- [0016] 所述共溶剂的重量百分数为45-97wt%，以及磷酸三甲酯的重量百分数为3-55wt%。
- [0017] 所述刻蚀化合物的重量百分数为0.1-1wt%，所述共溶剂的重量百分数为45-97wt%，以及所述粘结剂的重量百分数为3-55wt%。
- [0018] 所述刻蚀化合物的重量百分数小于1wt%，所述共溶剂与所述粘结剂的重量比为1:1。
- [0019] 所述基板清洁组合物清除纳米级(不超过100nm)尺寸的粒子。
- [0020] 根据本发明构思的另一方面，提供了一种基板清洁组合物，所述组合物与待供应的超临界流体混合并包括：所述基板清洁组合物为包括粘结剂的无水组合物，所述粘结剂包括化学式 $1[O=P-(O-R)_3, R:CH_3-(CH_2)_{n-1}, n: \text{自然数}]$ 的化合物、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、或其组合。所述粘结剂可以为磷酸三甲酯。
- [0021] 所述的基板清洁组合物还可以包括含氟刻蚀化合物。
- [0022] 所述刻蚀化合物可以包括氟化氢。
- [0023] 溶解所述粘结剂的共溶剂可以是醇。
- [0024] 溶解所述粘结剂的所述共溶剂为异丙醇、甲醇、乙醇、或其组合。
- [0025] 溶解所述粘结剂的共溶剂的重量百分数为45-97wt%，以及粘结剂的重量百分数为3-55wt%。
- [0026] 所述刻蚀化合物的重量百分数可以为0.1-1wt%，所述共溶剂的重量百分数可以为45-97wt%，以及所述粘结剂的重量百分数可以为3-55wt%。
- [0027] 所述刻蚀化合物的重量百分数可以小于1wt%，并且所述粘结剂与溶解所述粘结剂的共溶剂的重量比为1:1。
- [0028] 所述基板清洁组合物清除纳米级(不超过100nm)尺寸的粒子。
- [0029] 根据本发明构思的另一方面，提供了一种基板处理方法，其包括向基板供应所述基板清洁组合物，以及通过向所述基板供应超临界流体来处理所述基板。
- [0030] 根据本发明构思的另一方面，提供了一种基板处理设备，其包括腔室、位于所述腔室内并且配置为支承所述基板的支承单元、以及配置为将基板清洁组合物与超临界流体混合并且将该混合物供应到腔室内的流体供应单元，其中，基板清洁组合物为所述基板清洁组合物。
- [0031] 所述流体供应单元包括：多个流体供应口，其连接至所述腔室并且配置为向所述腔室的内部空间(inner space)供应所述清洁组合物以及所述超临界流体。
- [0032] 所述流体供应单元包括：流体供应口，其连接至所述腔室并且配置为向所述腔室内空间(interior space)供应所述基板清洁组合物以及所述超临界流体；以及喷头，其位于所述腔室内空间中的基板的上方并且配置为将所述清洁组合物和所述超临界流体分配至基板。

附图说明

- [0033] 通过参考附图详细描述本发明构思的示例性实施例，本发明构思的上述的和其他目的和特征变得显而易见。

- [0034] 图1为示出了根据本发明构思实施例的基板处理装置的平面视图；
- [0035] 图2为图1中第一处理腔室的剖视图；
- [0036] 图3为图1中第二处理腔室的实施例的剖视图；
- [0037] 图4为示出了根据另一实施例通过使用基板清洁组合物来处理基板的操作的图；
- [0038] 图5为示出了根据另一实施例的第二处理腔室的图；
- [0039] 图6为示出了根据另一实施例的第二处理腔室的图；以及
- [0040] 图7为示出了根据另一实施例的第二处理腔室的图。
- [0041] 图8为示出了根据本发明构思实施例的通过使用基板清洁组合物来处理基板的操作的图；
- [0042] 图9示出了证明基板清洁组合物的性能的实验；
- [0043] 图10对比了氢氟酸溶液(HF)与磷酸三甲酯的不同组成比的性能；以及
- [0044] 图11对比了氢氟酸溶液(HF)、异丙醇(IPA)和磷酸三甲酯的不同组成比的性能。

具体实施方式

[0045] 以下,将参考附图更加详细的描述本发明构思的示例性实施例。可以以各种形式修改本发明构思的实施例,并且本发明构思的范围不应该被解释为限于以下实施例。本发明构思的实施例被提供以向本领域的技术人员更完整的描述本发明构思。因此,夸大了附图部件的形状以强调其更清楚的描述。

[0046] 以下,将描述根据本发明构思的一种基板处理装置。

[0047] 基板处理装置可执行通过使用超临界流体作为处理流体来处理基板的超临界工艺。

[0048] 这里,基板为包括半导体设备或平面显示器(flat panel display,FPD)以及用于制造产品的其他基板的包容性概念,电路图案在上述其他基板的薄膜上形成。这样的基板S的实例包括硅片,玻璃基板和有机基板。

[0049] 图1为示出了根据本发明构思实施例的基板处理装置的平面视图。

[0050] 参照图1,所述基板处理设备100包括索引模块(index module)1000以及处理模块2000。

[0051] 所述索引模块1000从外部接收基板S并将基板S传输至处理模块2000。处理模块2000可使用超临界流体执行处理。

[0052] 索引模块1000为设备前端模块(equipment front end module,EFEM),并且包括装载端口(load port)1100和供料框架(feeding frame)1200。

[0053] 容纳基板S的容器(container)C位于装载端口1100上。可以使用前开式统集盒(front opening unified pod,FOUP)作为容器C。容器C可以通过高架传输从外部运送至装载端口1100,或者可以运送出装载端口1100。

[0054] 供料框架1200在位于装载端口1100上的容器C和处理模块2000之间传输基板S。供料框架1200包括索引机械手(index robot)1210和索引轨道(index rail)1220。索引机械手1210可在索引轨道1220上移动时传输基板S。

[0055] 处理模块2000包括缓冲腔室(buffer chamber)2100、供料腔室(feeding chamber)2200、第一处理腔室3000、和第二处理腔室4000。

[0056] 缓冲腔室2100提供了空间,在其中传输的基板S暂时停留在索引模块1000和处理模块2000之间。缓冲腔室2100中可设有一个缓冲槽(buffer slot)。基板S位于缓冲槽中。例如,索引机械手1210可从容器C中提取基板S并且将基板S置于缓冲槽中。供料腔室2200的供料机械手2210可提取置于缓冲槽中的基板S,并且可以将基板S传输至第一处理腔室3000或第二处理腔室4000。缓冲腔室2100中可设有多个缓冲槽,并且多个基板S可置于缓冲槽中。

[0057] 供料腔室2200在设置于供料腔室2200周围(circumference)的缓冲腔室2100、第一处理腔室3000和第二处理腔室4000之间传输基板S。供料腔室2200可包括供料机械手(feeding robot)2210和供料导轨(feeding rail)2220。供料机械手2210可在供料轨道2220上移动时传输基板S。

[0058] 第一处理腔室3000和第二处理腔室4000可执行清洁工艺。然后,清洁工艺可通过第一处理腔室3000和第二处理腔室4000依次执行。例如,第一处理腔室3000可执行清洁工艺,随后,第二处理腔室执行超临界干燥工艺。进一步地,第二处理腔室4000可执行清洁工艺和干燥工艺。

[0059] 第一处理腔室3000和第二处理腔室4000设置于供料腔室2200的侧表面上。例如,第一处理腔室3000和第二处理腔室4000设置于供料腔室2200的不同侧表面上以彼此面对。

[0060] 处理模块2000可包括多个第一处理腔室3000和多个第二处理腔室4000。多个处理腔室3000和4000可设置在供料腔室2200一侧表面上一列,也可以设置一个在另一个上堆叠,或者可以通过其组合设置。

[0061] 当然,第一处理腔室3000和第二处理腔室4000的位置并不限于上述示例,并且可以考虑基板处理设备100的占地面积(footprint)或处理效率而改变。基板处理设备100可通过控制器(controller)5000控制(见图2)。

[0062] 图2为图1中第一处理腔室的剖视图。

[0063] 参照图2,第一处理腔室3000包括支承构件3100、喷嘴构件3200、和回收构件3300。

[0064] 第一处理腔室3000可通过基板清洁组合物清洁基板。通过不使用水的无水工艺执行在第一处理腔室3000中执行的工艺。常规的化学制品,例如SC-1或稀氢氟酸(DHF),包括水作为组合物。在基板中形成的图案逐渐变细,并且图案的线宽逐渐变小。水具有表面张力,导致向图案之间的狭窄空间的渗透力低,因此,对于图案之间的空间的清洁效率很低。进一步地,使用常规的化学制品的清洁中,例如SC-1或DHF,在用去离子水代替化学制品之后进行干燥过程,即使在干燥过程中也可能发生图案倾斜或图案坍塌。与此同时,根据本发明构思的基板清洁组合物不含水,因此,不会发生化学制品中包含的水引起的常规问题。

[0065] 支承构件3100支承基板S。支承构件3100可以旋转支承的基板S。支承构件3100包括支承板(support plate)3110、支承销(support pin)3111、卡盘销(chuck pin)3112、旋转轴(rotary shaft)3120和旋转驱动器(rotation driver)3130。

[0066] 支承板3110具有上表面,上表面具有与基板S相同或相似的形状。在支承板3110的上表面形成支承销3111和卡盘销3112。支承销3111支承基板S的底面。卡盘销3112可固定支承的基板S。

[0067] 旋转轴3120连接至支承板3110的下部。旋转轴3120接收来自旋转驱动器3130的旋转力并旋转支承板3110。因此,位于支承板3110上的基板S可以旋转。卡盘销3112防止基板S偏离正确位置。

[0068] 喷嘴构件3200向基板S喷射基板清洁组合物。喷嘴构件3200包括喷嘴3210、喷嘴杆(nozzle bar)3220、喷嘴轴(nozzle shaft)3230、及喷嘴轴驱动器(nozzle shaft driver)3240。

[0069] 喷嘴3210向位于支承板3110上的基板S喷射基板清洁组合物。在喷嘴杆3220的一端的底面形成喷嘴3210。喷嘴杆3220连接至喷嘴轴3230。喷嘴轴3230用于升高或旋转。喷嘴轴驱动器3240可通过升高或旋转喷嘴轴3230调节喷嘴3210的位置。

[0070] 回收构件3300回收供应到基板S的基板清洁组合物。如果通过喷嘴构件3200向基板S供应基板清洁组合物,支承构件3100可以通过旋转基板S将基板清洁组合物均匀地供应到基板S的整个区域。如果基板S旋转,则基板清洁组合物从基板S溅射。可以通过回收构件3300回收溅射的基板清洁组合物。

[0071] 回收构件3300可包括回收容器3310、回收管线3320、提升杆3330、以及提升驱动器3340。

[0072] 回收容器3310设置成具有环绕支承板3110的环形形状。可设置多个回收容器3310。多个回收容器3310具有环形形状,并且当从顶部观察时依次远离支承板3110。当回收容器3310远离支承板3110时,回收容器3310具有更大的高度。在回收容器3310之间的空间中形成有回收孔3311,基板清洁组合物通过回收孔3311从基板S溅射。

[0073] 回收管线3320在回收容器3310的下表面形成。

[0074] 提升杆3330连接至回收容器3310。提升杆3330接收来自提升驱动器3340的力并且上下移动回收容器3310。当设置有多个回收容器3310时,提升杆3330可连接至最外面的回收容器3310。提升驱动器3340可通过提升杆3330提升回收容器以调节回收孔3311而从多个回收孔3311中选择回收孔3311,溅射的基板清洁组合物通过该回收孔3311被引入。

[0075] 根据本发明构思的实施例的基板清洁组合物包括共溶剂、粘结剂和刻蚀化合物。参考图8到图11对其进行详细介绍。

[0076] 图3为图1中第二处理腔室的实施例的剖视图。

[0077] 参照图3,第二处理腔室(未示出)可包括腔室4100、提升构件4200、支承单元4300、加热构件4400、流体供应单元4500、阻挡构件(未示出)、以及排放构件4700。第二处理腔室4000通过使用超临界流体来执行处理基板的工艺。

[0078] 腔室4100在其室内提供处理空间,在其中执行超临界工艺。腔室4100由承受高于临界压力的高压的材料形成。

[0079] 腔室4100包括上主体4110和下主体4120。下主体4120在上主体4110下面连接至上主体4110。通过上主体4110和下主体4120的组合所产生的空间设置为执行基板处理工艺的处理空间。

[0080] 上主体4110固定地安装在外部结构中。下主体4120设置为相对于上主体4110提升。如果下主体4120下降以与上主体4110间隔开,则处理空间向第二处理腔室4000的室内开放。通过开放的处理空间,基板S可以被送入或送出第二处理腔室4000的室内空间。

[0081] 如果下主体4120提升以附接到上主体4110,则处理空间从第二处理腔室4000的室内关闭。在关闭的处理空间中,可通过超临界流体处理基板。与以上描述的示例不同,下主体4120可固定地安装在腔室4100中,并且下主体4110可以被提升。

[0082] 提升单元4220提升下主体4120。提升单元4200包括提升气缸4210和提升杆4220。

提升气缸4210连接至下主体4120以产生垂直的驱动力。当使用超临界流体处理基板时,提升气缸4210产生足够高的驱动力,以通过克服第二处理腔室4000室内的阈值压力以上的高压并且附接上主体4110和下主体4120来密封第二处理腔室4000。提升杆4220的一端插入提升气缸4210中,并且向上垂直延伸,提升杆4220的相对一端连接至下主体4110。如果在提升气缸4210中产生驱动力,则提升气缸4210和提升杆4220可以相对提升,并且连接至提升气缸4210的下主体4120也可以提升。当下主体4120通过提升气缸4210提升时,提升杆4220可以防止上主体4110和下主体4120水平移动并且引导下主体4120的提升方向,从而防止上主体4110和下主体4120偏离正确位置。

[0083] 支承单元(未示出)位于腔室4100的处理空间中以支承基板S。支承单元(未示出)连接至上主体4110或下主体4120。

[0084] 支承单元(未示出)可接触基板S的周边区域(peripheral area)以支承基板S。所以,可以在基板S的上表面的整个区域和基板S的下表面的几乎所有区域上执行通过超临界流体的对基板S的处理。这里,基板S的上表面可以是图案表面,基板S的下表面可以是非图案表面。

[0085] 加热构件4400对第二处理腔室4000的室内进行加热。加热构件4400将供应到第二处理腔室4000的超临界流体加热至临界以上的温度以维持超临界流体的相。当超临界流体液化时,加热构件4400可以加热超临界流体使得液化的超临界流体再次转变成超临界流体。加热构件4400埋入上主体4110和下主体4120的至少一个壁中。加热构件4400接收来自外界的电能以产生热量。示例性地,加热构件4400可以为加热器。

[0086] 流体供应单元4500向第二处理腔室4000供应流体。供应的流体可以为超临界流体。示例性地,供应的超临界流体可以为二氧化碳。进一步地,流体供应单元4500可以将超临界流体和基板清洁组合物混合以供应该混合物。

[0087] 流体供应单元4500包括流体供应端口4510、供应管线4550、以及阀门4551。

[0088] 连接至上主体4110的流体供应端口4510直接向基板S的上表面供应超临界流体。流体供应端口4510还包括连接至下主体4120的下流体供应端口(未示出)。从流体供应端口4510喷射出的超临界流体到达基板S的中心区域,并且均匀地提供到基板S的整个区域,同时展开到基板S的周边区域。

[0089] 供应管线4550连接至流体供应端口4510。供应管线4550接收来自超临界流体储液槽4560的超临界流体以向流体供应端口4510供应超临界流体。对于一个实施例,超临界流体储液槽4560可以储存及供应超临界流体,该超临界流体可能为二氧化碳。

[0090] 阀门4551安装在供应管线4550中。供应管线4550中可设有多个阀门4551。每个阀门4551调节供应到流体供应端口4510的超临界流体的流速。阀门4551能够通过控制器5000控制供应到腔室4100内的超临界流体的流速。

[0091] 阻挡构件(未示出)防止从流体供应端口4500供应的超临界流体直接喷射至基板S。阻挡构件(未示出)位于腔室4100的室内的处理空间中。阻挡构件(未示出)设置于支承单元(未示出)与流体供应端口4510之间。阻挡构件(未示出)可具有圆板形状。

[0092] 排放构件4700从第二处理腔室4000排放超临界流体。排放构件4700可连接至排放超临界流体的排放管线4750。然后,用于调节排放到排放管线4750的超临界流体的流速的阀门(未示出)可以安装在排放构件4700内。通过排放管线4750排放的超临界流体可以被排

放到空气中或可供应到超临界流体循环系统(未示出)。排放构件4700可连接至下主体4120。

[0093] 使用超临界流体的基板处理工艺的后期,超临界流体可以从第二处理腔室4000排放从而第二处理腔室4000的内部压力可减小至临界压力以下并且超临界流体可以液化。液化的超临界流体可由重力经在下主体4120中形成的排放构件4700排出。

[0094] 图4为示出了使用根据另一实施例的基板清洁组合物处理基板的操作的图。

[0095] 参照图4,将当前量(present amount)的基板清洁组合物施用到基板S的上表面上(S110)。基板清洁组合物可施用至第一处理腔室3000。然后支承构件3100可停止或旋转。此后,当基板清洁组合物存留于基板S的上表面时,基板S送入第二处理腔室4000中,并且超临界流体供应到基板S(S120)。超临界流体可以为二氧化碳。

[0096] 如果基板清洁组合物接触超临界流体,会在超临界流体中溶解。如果溶剂为醇,则可以改善基板清洁组合物溶解在超临界流体中的程度。如果在基板清洁组合物溶解在超临界流体中的状态下将基板清洁组合物提供到基板S的上表面附近,则基板清洁组合物进入狭窄空间的渗透力增加。因此,在基板中形成的图案上执行基板的清洁与在基板S的表面同样有效。

[0097] 如果经过预定时间,则从基板S(S130)附近清除溶解在基板清洁组合物中的超临界流体。然后,粒子和基板清洁组合物一起同基板S周围的超临界流体清除。

[0098] 图5为示出了根据另一实施例的第二处理腔室4000a的图。参考图5描述与图3不同的配置。

[0099] 第二处理腔室4000a包括混合罐4600。混合罐4600将超临界流体和基板清洁组合物混合。在混合罐4600中混合的超临界流体和基板清洁组合物通过供应管线4550供应到处理空间。

[0100] 混合罐4600连接至第一流体供应管线4610,基板清洁组合物经过第一流体供应管线4610供应。进一步地,混合罐4600连接至第二供应管线4620,超临界流体或其原料流体(例如,二氧化碳)经过第二流体供应管线4620供应。阀门4611和泵4612安装在第一流体供应管线4610中。进一步地,阀门4621和4622安装在第二流体供应管线4620中。

[0101] 图6为示出了根据另一实施例的第二处理腔室4000b的图。

[0102] 参考图6,第二处理腔室4000b设置有多多个流体供应端口4511。多个流体供应端口4511连接至腔室4100上主体4110并且向腔室4100的室内空间的上侧供应超临界流体、或超临界流体和基板清洁组合物的混合流体。

[0103] 多个流体供应端口4511以预设间隔排布在面向基板S的位置。示例性的,多个流体供应端口4511中的任意一个可位于对应基板S上表面中心的位置,并且其余的多个流体供应端口4511可位于基板S的周围。因此,供应到基板S的超临界流体、或超临界流体与基板清洁组合物的混合处理液被均匀的供应到基板的全部区域以提高清洁/干燥效率或清洁效率。

[0104] 除了多个流体供应端口4511,第二处理腔室4000b的配置与图5中第二处理腔室4000a的配置一样。

[0105] 图7为示出了根据另一实施例的第二处理腔室的图。

[0106] 参照图7,喷头4800设置在腔室4100的室内空间的上侧。喷头4800可固定在上主体

4110的底面以位于基板S上方。在喷头4800和上主体4110之间形成空间,在这个空间中临时安置供应到流体供应端口4510的超临界流体、或超临界流体与基板清洁组合物的混合处理液。喷头4800具有孔,经过孔供应到喷头4800与上主体4110的底面之间的空间的超临界流体朝基板供应。供应到基板S的超临界流体均匀的通过喷头供应到基板S的全部区域以提高清洁/干燥效率或清洁效率。

[0107] 除了喷头4800,第二处理腔室4000b的配置与图5中的第二处理腔室4000a或图6中的第二处理腔室4000b一样。

[0108] 图8为示出了根据本发明构思实施例通过使用基板清洁组合物来处理基板的操作的图。

[0109] 根据一个实施例基板处理组合物溶解在其中的超临界流体可以从第二处理腔室4000a流向基板S(S210)。具体地,混合罐4600可向腔室4100供应基板清洁组合物溶解于其中的超临界流体。基板清洁组合物溶解于其中的超临界流体与基板S反应以从基板S清除粒子。如果当基板清洁组合物溶解在超临界流体时向基板S的上表面的周边提供基板清洁组合物,则基板清洁组合物在狭窄空间中的渗透力增加。因此,在基板中形成的图案上执行基板的清洁与在基板S的表面同样有效。

[0110] 进一步地,如果经过预定时间并清洁基板S,则从基板S(S220)周围除去超临界流体。

[0111] 下面将描述在第一处理腔室3000和第二处理腔室4000中使用的处理流体。如上所述,基板清洁组合物和超临界流体提供至处理腔室。

[0112] 根据实施例的基板清洁组合物包括共溶剂与粘结剂。可选地,基板清洁组合物还包括刻蚀化合物。图9示出了证明基板清洁组合物的性能的实验。参照图9将详细描述该组合物。

[0113] 根据实施例的共溶剂为醇,并且所述醇为异丙醇、甲醇、或乙醇。共溶剂可以溶解磷酸三甲酯和刻蚀化合物。共溶剂使基板清洁组合物与超临界流体亲和。如果基板清洁组合物接触超临界流体,共溶剂使得基板清洁组合物有效地溶解在超临界流体中。在实验例中,异丙醇(IPA)选作共溶剂。

[0114] 根据实施例的刻蚀化合物为氟化物。在实验例中,选择氟化氢溶液。

[0115] 根据实施例的粘结剂为化学式1的化合物、亚硫酸二甲酯、或亚硫酸二乙酯。作为化学式1的实例,磷酸三甲酯、磷酸三乙酯或磷酸三丁酯。

[0116] [化学式1] $O=P-(O-R)_3$, $R:CH_3-(CH_2)_{n-1}$, n :自然数。

[0117] 韩国专利申请出版物第10-2018-0036263(此出版物在原申请递交日之前未公布。)提供了异丙氧基乙醇作为粘结剂,以及乙酸酐、乙酸或碳酸丙烯酯用于防止再次吸附基板。当基板的残留物被清除,例如, SiO_2 或 Si_3N_4 产生的粒子从基板的表面被清除,粘结剂连接至粒子并且再吸附防止剂(re-adsorption preventing agent)防止粒子再次被吸附到基板从而清洁基板。

[0118] 根据本发明构思实施例的粘结剂用作粘结剂和再吸附防止剂。本发明构思实施例提供的粘结剂位于粒子的外表面以形成胶束(micelles)。随着胶束形成,可防止粒子接触基板从而防止在清洁基板的过程中再次被连接至基板。

[0119] 图9的实验例为执行粘结剂和再吸附防止剂的功能的比较示例,对作为对比比例的

三(2-丁氧基乙基)磷酸酯和作为实施例的磷酸三甲酯进行比较。

[0120] <对比例1>

[0121] 使用将重量比为1:1的IPA和三(2-丁氧基乙基)磷酸酯混合获得的基板清洁组合物处理基板。经处理的基板通过光学显微镜观察之后,观察到基板反而受到污染并且在处理基板时粒子未被清除。

[0122] <对比例2>

[0123] 使用将重量比为1:20:10.5的HF、IPA和三(2-丁氧基乙基)磷酸酯混合获得的基板清洁组合物处理基板。经处理的基板通过光学显微镜观察之后,观察到基板反而受到污染并且在处理基板时粒子未被清除。

[0124] <实施例1>

[0125] 使用将重量比为1:1的IPA和磷酸三甲酯混合获得的基板清洁组合物处理基板。经处理的基板通过光学显微镜观察之后,观察到粒子被清除。仅使用磷酸三甲酯和共溶剂的混合液而不使用另外的化合物的情况下粒子就被清除。

[0126] <实施例2>

[0127] 使用将重量比为0.5:1的HF、IPA和磷酸三甲酯混合获得的基板清洁组合物处理基板。经处理的基板通过光学显微镜观察之后,观察到粒子比实施例1中清除的更好。证明了通过加入适量的氢氟酸溶液粒子清除效率比实施例1中变得更高。

[0128] 根据氢氟酸溶液和磷酸三甲酯的组成对比性能

[0129] 图10对比了氢氟酸溶液(HF)与磷酸三甲酯的不同组成比时的性能。

[0130] <实施例3>

[0131] 使用将重量比为1:25的氢氟酸溶液和磷酸三甲酯混合获得的混合物处理基板。经处理的基板通过光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)观察。在实施例3中,证明了粒子清除效率(particle removal efficiency,PRE)为50%。

[0132] <实施例4>

[0133] 使用将重量比为01:10:00的氢氟酸溶液和磷酸三甲酯混合获得的混合物处理基板。经处理的基板通过光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)观察。在实施例4中,证明了粒子清除效率为90%。然而在实施例4中,观察到产生0.6nm的膜损失。

[0134] 根据氢氟酸溶液、IPA、和磷酸三甲酯的组成对比性能

[0135] 图11对比了氢氟酸溶液(HF)、异丙醇(IPA)和磷酸三甲酯的不同组成比时的性能。在实施例6、7、8、和9中,氢氟酸溶液的重量百分数固定为0.5wt%。因为氢氟酸溶液会产生膜损失,因此将损失最小化。

[0136] <实施例6>

[0137] 以重量比20:1混合0.5wt%的氢氟酸、IPA和磷酸三甲酯。当通过光学显微镜观察经处理的基板时,观察到PRE为75%。

[0138] <实施例7>

[0139] 以重量比10:1混合0.5wt%的氢氟酸、IPA和磷酸三甲酯。当通过光学显微镜及扫描电子显微镜(SEM)观察经处理的基板时,观察到PRE为78%。

[0140] <实施例8>

[0141] 以重量比5:1混合0.5wt%的氢氟酸、IPA和磷酸三甲酯。当通过光学显微镜及扫描

电子显微镜 (SEM) 观察经处理的基板时,观察到PRE为80%。

[0142] <实施例9>

[0143] 以重量比1:1混合0.5wt%的氢氟酸、IPA和磷酸三甲酯。当通过光学显微镜及扫描电子显微镜 (SEM) 观察经处理的基板时,观察到PRE为85%。

[0144] <对比例>

[0145] 虽然在图11的表格中未示出,当在IPA与磷酸三甲酯的重量比中IPA的部分大于实施例6中IPA的部分时,粒子没有有效的被清除。进一步地,当在IPA与磷酸三甲酯的重量比中IPA的部分小于实施例9中IPA的部分时,证明基板清洁组合物未在超临界流体中溶解而是被提取以致产生反向污染。

[0146] 通过实施例得出的基板清洁组合物的最佳实施例为以重量比1:1混合0.5wt%的氢氟酸溶液、IPA及磷酸三甲酯。建议的数值范围并不意味着它在数学上是准确的,但是通常可以生成的误差范围和通常考虑到性能的数值变化都包括在数值范围内。

[0147] 根据本发明构思的实施例,一种有效处理基板的基板清洁组合物、基板处理设备和基板处理方法可被提供。

[0148] 根据本发明构思的实施例,一种具有改进的清洁效率的基板清洁组合物、基板处理设备和基板处理方法可被提供。

[0149] 根据本发明构思的实施例,一种防止图案倾斜和塌陷的基板清洁组合物、基板处理设备和基板处理方法可被提供。

[0150] 根据本发明构思的实施例,粒子具有纳米级(不超过100nm)尺寸。

[0151] 上述公开示例了本发明构思。此外,上述内容描述了本发明构思的示例性实施例,并且发明构思可以用于多种其他组合、变化和环境。也就是说,在不脱离说明书中公开的发明构思的范围的、与书面公开的等同范围、和/或本领域技术人员的技术或知识范围的情况下,可以修改和校正本发明构思。书面实施例描述了用于实现本发明构思的技术精神的最佳状态,并且可以进行本发明构思的详细应用领域和目的中所需的各种改变。因此,本发明构思的详细描述并非旨在限制所公开的实施例状态中的发明构思。此外,应该理解的是所附权利要求包括其他实施例。

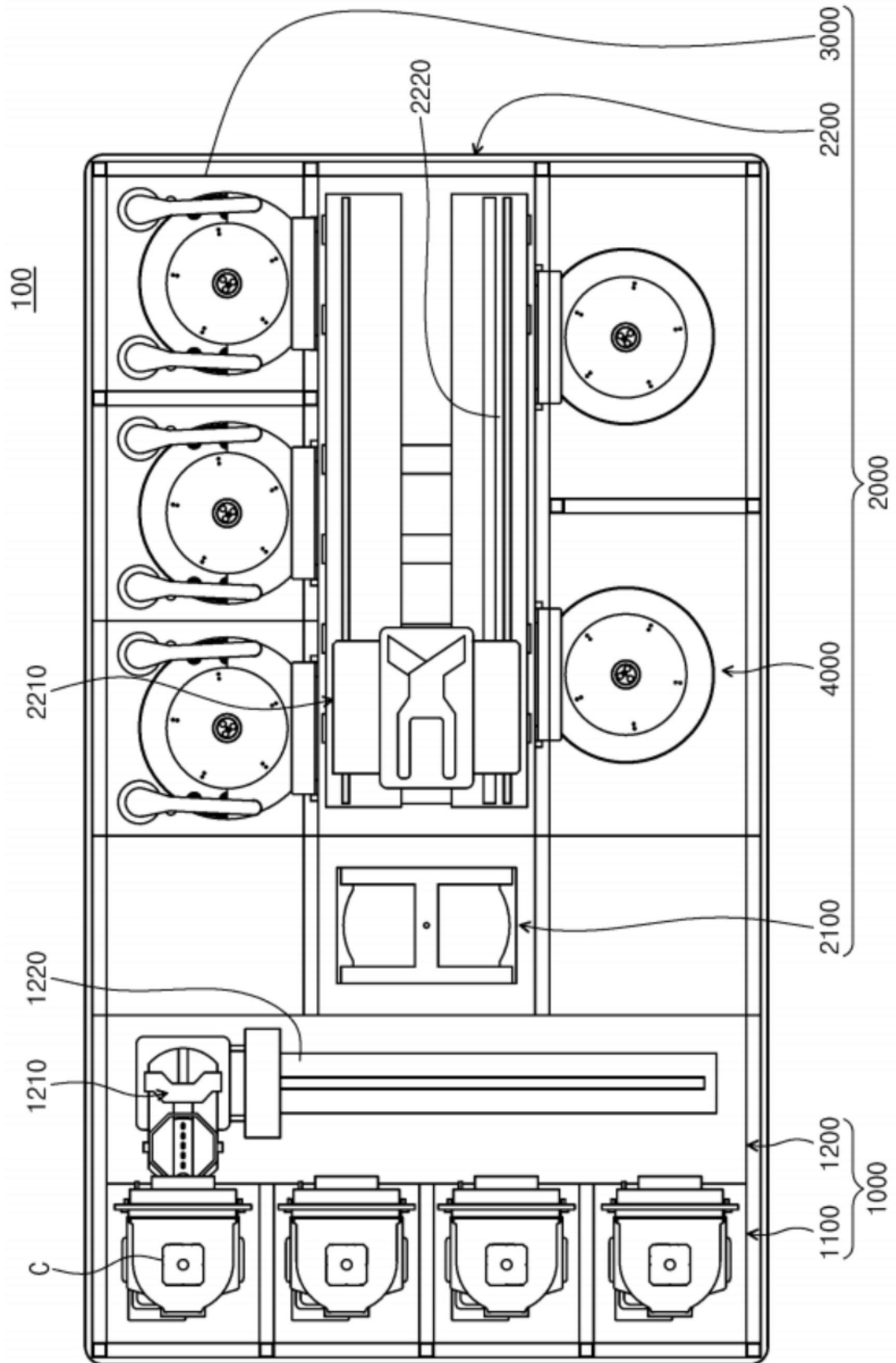


图1

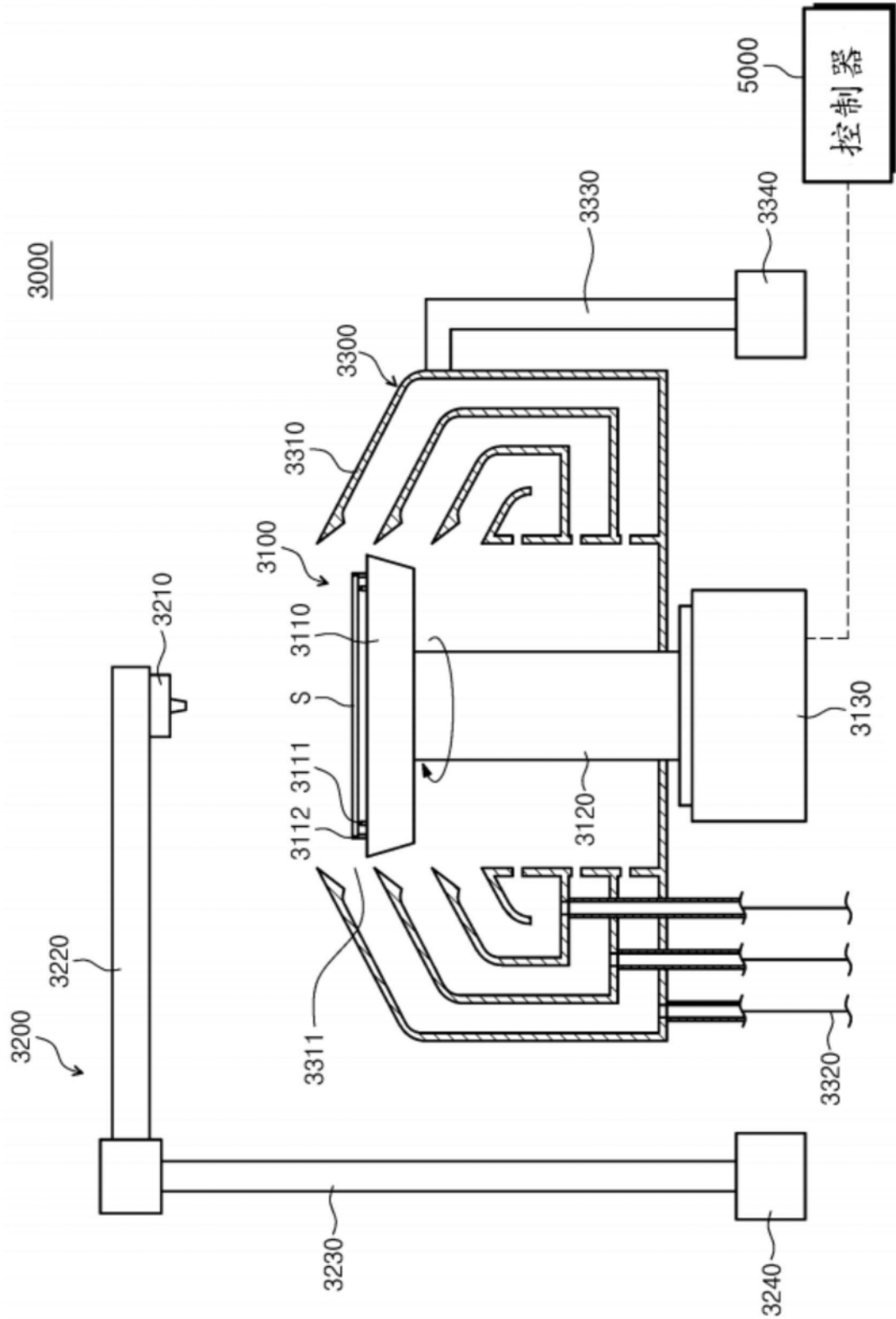


图2

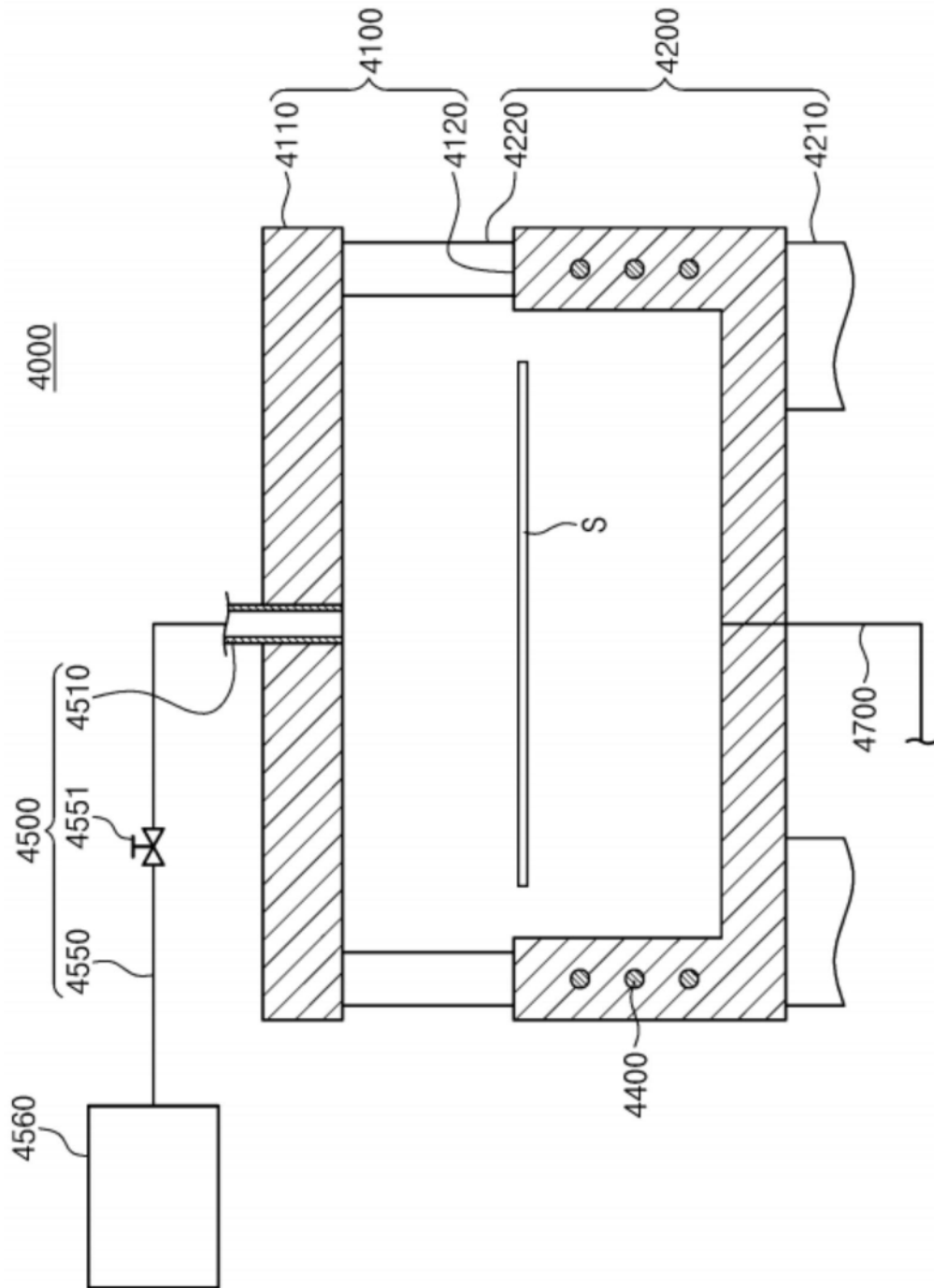


图3

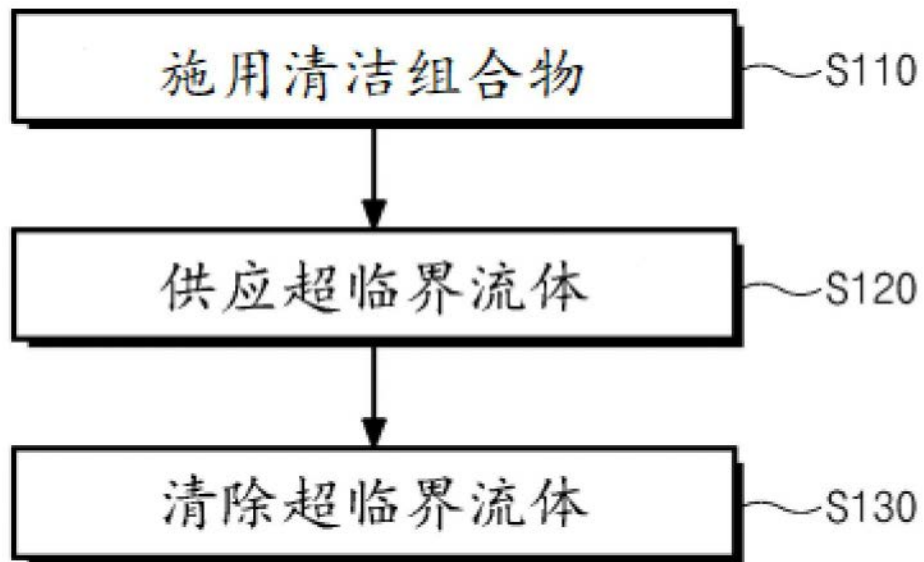


图4

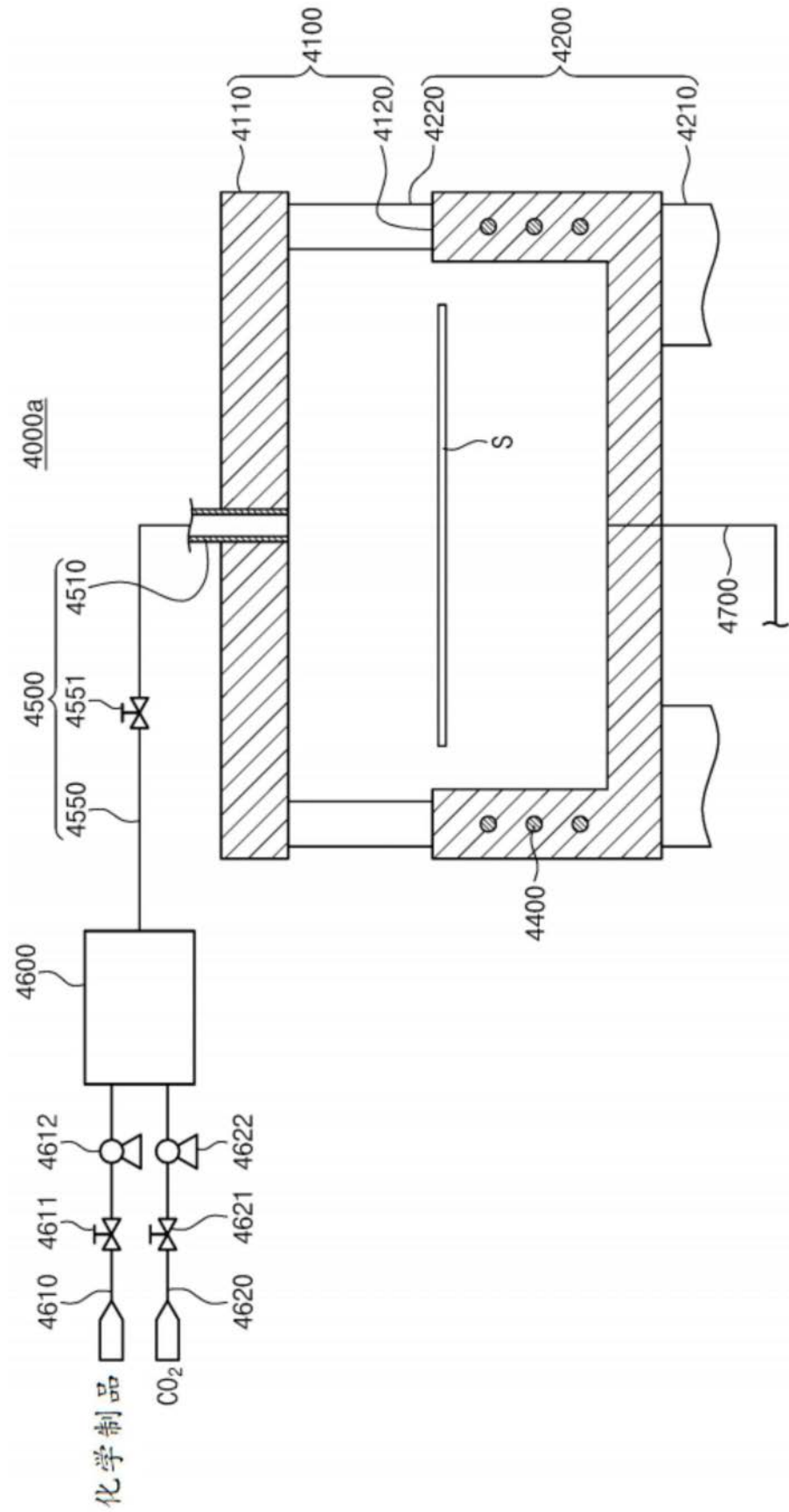


图5

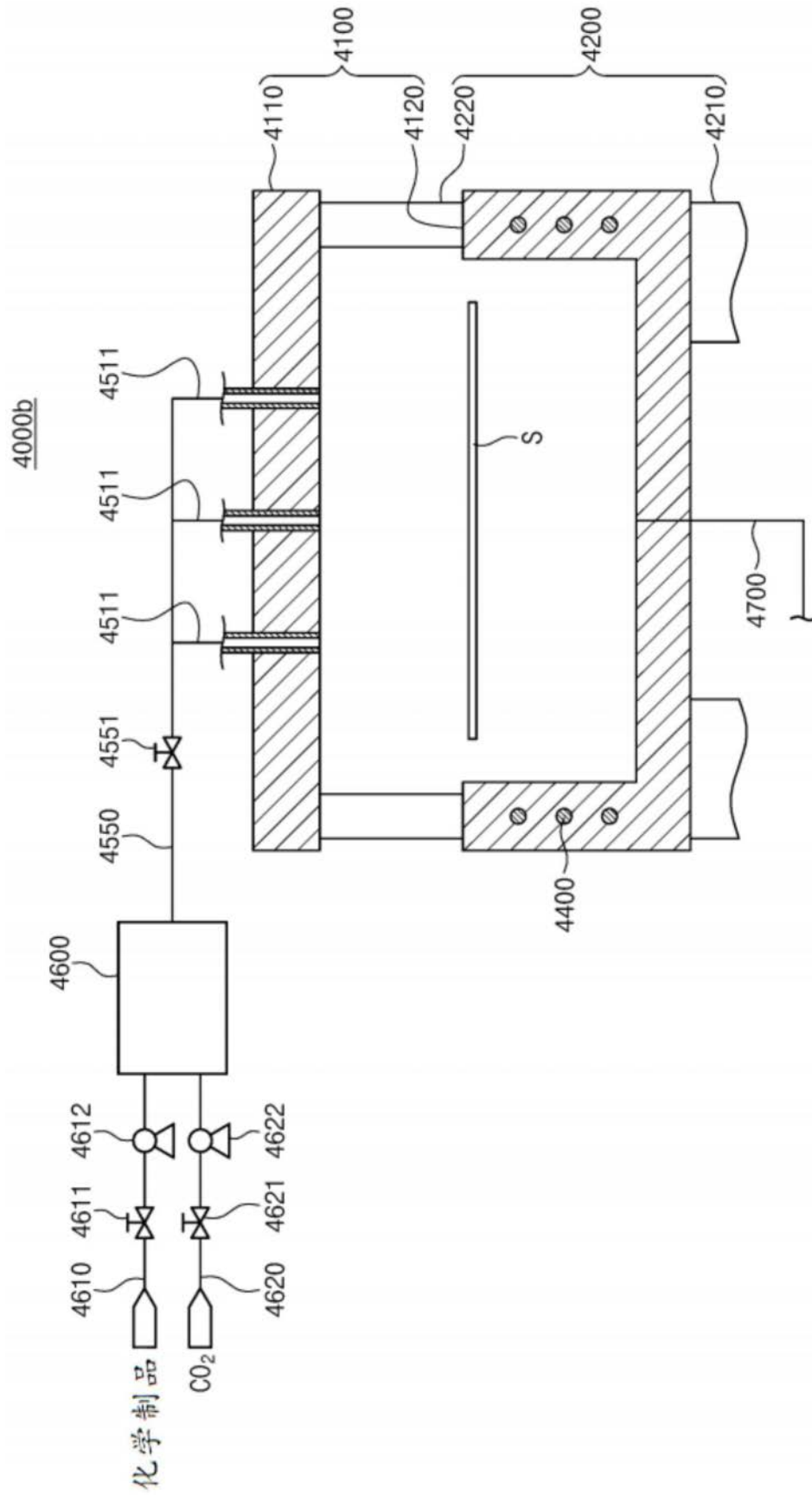


图6

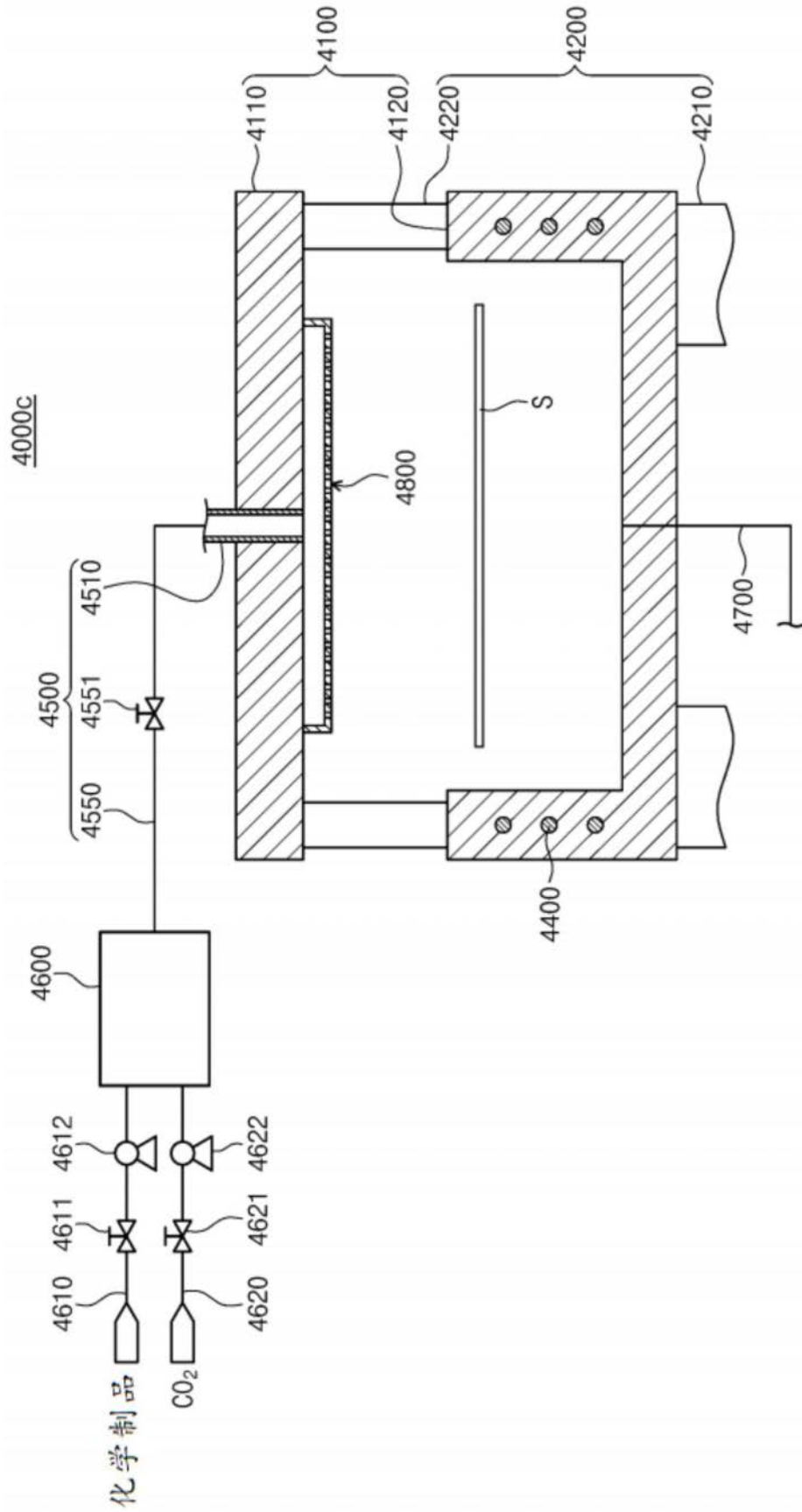


图7

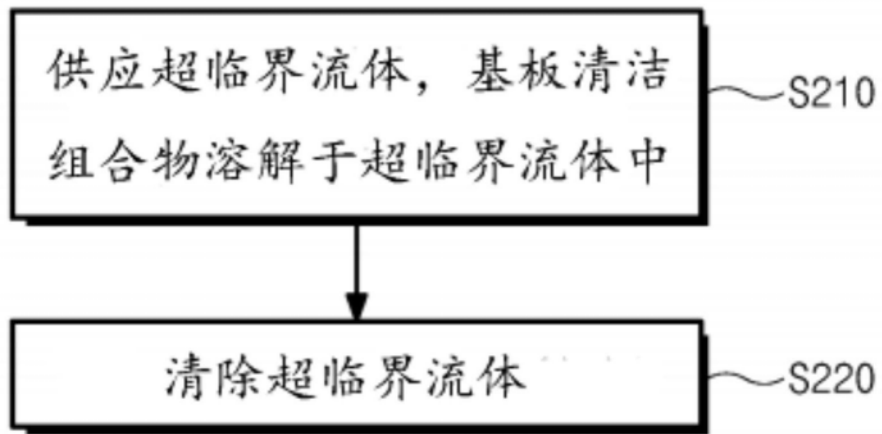


图8

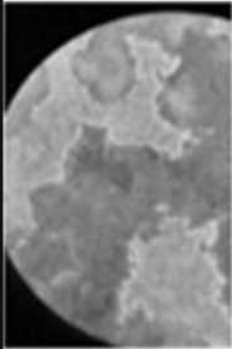
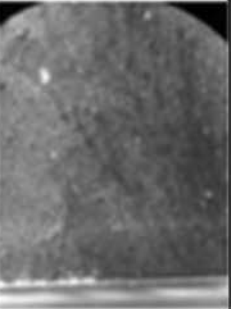
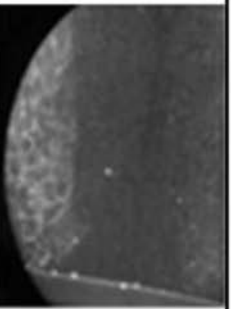
	HF/H2O	IPA	三(2-丁氧基乙基)磷酸酯	磷酸三甲酯	光学显微镜图像
对比例1	-	1	1	-	
对比例1	1	20	10.5	-	
实施例1	-	1	-	1	
实施例2	1	20	-	10.5	

图9

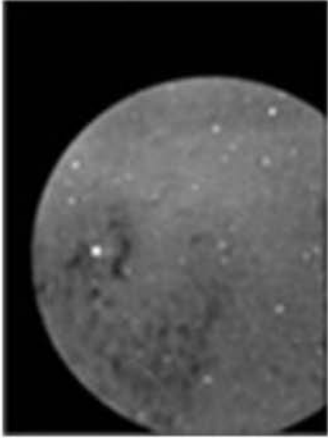
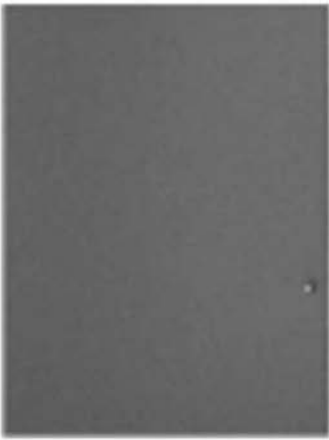
	HF/H2O	IPA	光学显微镜图像	SEM图像	PRE(%)
实施例3	1	25			50
实施例4	1	10			90

图10

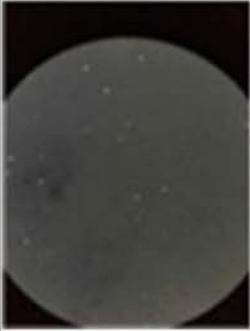
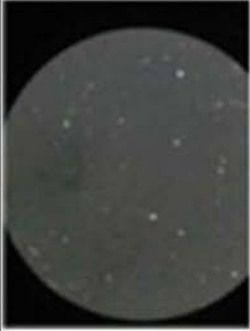
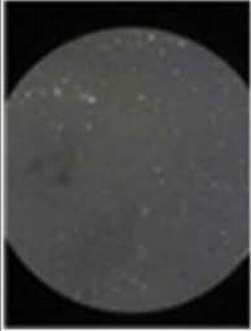
	HF/H2O	IPA	光学显微镜图像	SEM图像	PRE(%)
实施例6	20	1		-	75
实施例7	10	1			78
实施例8	5	1			80
实施例9	1	1			85

图11