

發明專利說明書

102年12月6日修正替換頁

中文說明書替換頁(102年12月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：097118211

※ 申請日期：97.5.16

※IPC 分類：H01L 21/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以水蒸氣或蒸汽處理基材之方法

PROCESS FOR TREATMENT OF SUBSTRATES WITH WATER
VAPOR OR STEAM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商東京電子 FSI 股份有限公司

TEL FSI, INC.

代表人：(中文/英文)

班諾 山德

SAND, BENNO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇達州查士卡市理曼大道3455號

3455 LYMAN BOULEVARD, CHASKA, MINNESOTA 55318-3052,
U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 傑佛瑞 W 巴特包
BUTTERBAUGH, JEFFERY W.
2. 理察 E 威廉森
WILLIAMSON, RICHARD E.
3. 大衛 迪奎克
DEKRAKER, DAVID

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年05月18日；60/930,720

2. 美國；2008年05月15日；12/152,641

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種處理基材之方法，其在一態樣中包括將表面上具有材料之基材置於處理室中；引導液體處理組合物流衝擊該基材表面；及引導水蒸氣流衝擊該基材表面及/或衝擊該液體處理組合物。本發明之較佳態樣係自基材移除材料，且較佳移除光阻劑，其中該處理組合物係包括硫酸及/或其乾燥物質及前體之液體硫酸組合物。在另一態樣中，以可有效處理部分基材表面之量將包括硫酸及/或其乾燥物質及前體之液體硫酸組合物分配至小於該基材整個表面之部分基材表面上，且使液體硫酸組合物暴露於水蒸氣中，其中該水蒸氣之量可有效使液體硫酸組合物之溫度升高至高於液體硫酸組合物暴露於水蒸氣之前之溫度上。在處理步驟期間，可將該基材包圍至水蒸氣及/或視需要之氮氣環境中。

六、英文發明摘要：

A method of treating a substrate comprises, in one aspect, placing a substrate having material on a surface thereof in a treatment chamber; directing a stream of a liquid treatment composition to impinge the substrate surface; and directing a stream of water vapor to impinge the substrate surface and/or to impinge the liquid treatment composition. A preferred aspect of this invention is the removal of materials, and preferably photoresist, from a substrate, wherein the treatment composition is a liquid sulfuric acid composition comprising sulfuric acid and/or its desiccating species and precursors. In another aspect, a liquid sulfuric acid composition comprising sulfuric acid and/or its desiccating species and precursors are dispensed onto a portion of the substrate surface that is less than the entire surface of the substrate in an amount effective to treat the portion of the substrate surface, and the liquid sulfuric acid composition is exposed to water vapor in an amount effective to increase the temperature of the liquid sulfuric acid composition above the temperature of the liquid sulfuric acid composition prior to exposure to the water vapor. The substrate may be enveloped with a water vapor and/or a optionally nitrogen gas environment during the treatment steps.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	噴霧處理系統
13	晶圓
14	可旋轉夾盤
15	旋轉馬達
20	噴桿
22	供給庫
23	管線
24	供給庫
25	管線

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於以水蒸氣或蒸汽處理基材之方法。在本發明態樣中，使用硫酸及水蒸氣將材料(且較佳光阻劑材料)自基材移除。

本申請案主張於2007年5月18日申請的標題為"PROCESS FOR TREATMENT OF SUBSTRATES WITH WATER VAPOR OR STEAM"之美國臨時專利申請案第60/930,720號之權利，該申請案係全文以引用方式併入本文中。

【先前技術】

電子技術中之進步使得可在基材(例如主動組件之組裝密度不斷增加之矽晶圓)上形成集成電路。電路之形成係藉由依序施用、處理、及選擇性自基材移除各種組份來實施。在半導體晶圓技術中已研製出多種組合物用於自基板除去特定種類之組份。舉例而言，通常以SC-1表示之組合物以約1:1:5之體積比含有 NH_4OH (29 wt%)/ H_2O_2 (30 wt%)/水之混合物，該組合物通常係用於移除顆粒及再氧化疏水矽表面。類似地，通常以SC-2表示之組合物以約1:1:5之體積比(或以稍微較高稀釋比)含有 HCl (37 wt%)/ H_2O_2 (30 wt%)/水之混合物，該組合物通常用於移除金屬。通常稱為Piranha組合物之另一組合物以約2:1至20:1之體積比包含 H_2SO_4 (98 wt %)/ H_2O_2 (30 wt%)，且通常係用於移除有機污染或某些金屬層。

光阻劑材料係用於多種電路製造製程中以輔助形成順序

層。在製造製程各階段中，經常移除該等光阻劑材料，但較佳對基材(包括其上所形成之結構)不產生實質性損傷。可使用有機溶劑以傳統方式移除光阻劑，例如使用正甲基-吡咯啉酮("NMP")、二醇醚、胺、或二甲基亞砜("DMSO")來移除。或者，可使用諸如硫酸及過氧化氫等無機化學試劑來移除光阻劑材料，或使用一般稱為光阻劑電漿灰化之反應性氣體化學物質來移除。美國專利第5,785,875號揭示藉由以下方式實施濕酸性蝕刻來移除光阻劑材料之方法：將晶圓完全浸沒於無水酸中，且在引入熱溶劑蒸氣之同時自室內排幹蝕刻劑。溶劑為(例如)丙酮、醇、或其他溶劑，但較佳包括異丙醇，且將其加熱至約50°C與約100°C之間。用於移除光阻劑之傳統濕化學方法依賴於濃硫酸與過氧化氫之組合(Piranha或"硫酸-過氧化物混合物"或SPM)或與臭氧之組合(硫酸-臭氧混合物或"SOM")。或者，可在某些條件下藉由使用溶於DI水中之臭氧或藉由在高溫下混合臭氧氣體與水蒸氣來移除光阻劑。

尤其具有挑戰性者係移除圖案化光阻劑，其已經實施可導致抗蝕劑表面硬化之離子植入方法。移除此經植入光阻劑之方法係提高化學處理之溫度。此外，極難移除藉由電漿摻雜施加至基材上之摻雜劑。美國專利公開案第20070243700號闡述其中據說可藉由使含摻雜劑層暴露於水清洗、含氟電漿中或暴露於含氟電漿中而自光阻劑層移除含摻雜劑層之技術。

人們可期望鑒定處理基材之替代技術及組合物，其尤其可自諸如半導體晶圓等基材移除材料，具體而言移除有機材料，且最具體而言移除光阻劑材料。

【發明內容】

具有挑戰性者係施用熱化學物質，因為加熱化學物質在安全性、在化學物質效力、及在用於容納及處理該等化學物質之設備之耐久性方面存在問題。例如對於安全性而言，僅處理具有潛在危害性、腐蝕性、及攻擊性之液態或氣態化學物質即可產生某些問題。將該等材料加熱至高溫僅會使該等問題更加複雜，因為材料變得更具有揮發性且更易於大量逸出至大氣中。此外，由於在較高溫度下引發不期望或意外反應，某些處理化學物質隨時間降解或效率降低。最後，當在較高溫度下將處理化學物質供入系統中時，其傾向於對容器、管道、閥門、幫浦等產生甚至更強之有害效應。人們期望提供在與待處理基材接觸時或附近時刻具有加熱相關高能量之處理化學物質。

在本發明一態樣中提供處理基材之方法，其包括 a) 將其表面上具有材料之基材置於處理室中；b) 引導液體處理組合物流衝擊基材表面；及 c) 引導水蒸氣流衝擊基材表面及/或衝擊液體處理組合物。水蒸氣流較佳呈蒸汽形式。

因為能量係以水蒸氣之蒸汽形式來提供，因此處理組合物不需要在分配至基材上之前預加熱至先前所需之高溫。在較佳實施例中，處理組合物與水蒸氣交互作用以提供處

理活性之增強益處。在此實施例中，以衝擊基材表面及/或衝擊液體處理組合物之方式提供水蒸氣流可使水蒸氣更有效地分配至需要其之處，而非僅在室內提供水蒸氣且希望充足水蒸氣之存在可達成處理活性益處之期望增強。

此外，因為加熱及/或水蒸氣與處理組合物之交互作用在待處理基材表面如此有效，在實際處理基材所需時間方面可觀察到顯著效能。具體而言，在使用本文所述經改良SPM方法移除光阻劑材料中可觀察到處理時間大幅度減少。

可用於本發明中之處理組合物之實例包括業內習用之晶圓清潔系統，例如SC-1組合物(NH_4OH /過氧化物/水)、SC-2組合物(HCl /過氧化物/水)、Piranha或SPM組合物(硫酸/過氧化物)、SOM(硫酸/臭氧)組合物、硫酸組合物、緩衝氧化物蝕刻(HF 及氟化銨)組合物、及 NH_4OH 、 H_3PO_4 、 HF 、 HCl 或 HF/HCl 組合物。

本發明之較佳處理係移除材料，且具體而言係移除光阻劑材料。如上所述，硫酸/過氧化物混合物可用於濕化學方法中。已確定，在浸浴環境中、甚至在高溫下將硫酸及/或其乾燥物質及前體(例如三氧化硫(SO_3)、硫代硫酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、過硫酸(H_2SO_5)、過二硫酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、氟硫酸(HSO_3F)、及氯硫酸(HSO_3Cl))施加至經光阻劑塗佈之基材上亦無法有效移除經苛刻處理之光阻劑。有鑒於此，令人驚訝地發現，使用某些有利處理技術時，硫酸及乾燥硫酸物質及前體可自基材表面有效移除材料，具體而言移除有

機材料且最具體而言移除光阻劑材料。

在本發明一態樣中提供自基材移除材料之方法，其包括

- a) 將至少一種其表面上具有材料之基材置於處理室中；
- b) 引導包含硫酸及/或其乾燥物質及前體之液體硫酸組合物流衝擊基材表面；及
- c) 引導水蒸氣流衝擊基材表面及/或衝擊液體硫酸組合物。液體硫酸組合物較佳具有不超過約5:1之水/硫酸莫耳比，且使其暴露於水蒸氣中，其中該水蒸氣之量可有效將液體硫酸組合物溫度升高至高於液體硫酸組合物暴露於水蒸氣之前之溫度。

藉由以所述方式引導液體硫酸組合物流及水蒸氣流二者可在基材表面或其附近達成該等組份之有效混合，且達成驚人有效的剝除速率。

在本發明另一態樣中提供自基材移除材料之方法，其包括

- a) 將至少一種其表面上具有材料之基材置於處理室中；
- b) 以可有效處理小於整個基材表面之部分基材表面之量使包含硫酸及/或其乾燥物質及前體之液體硫酸組合物分配至該部分基材表面上；及
- c) 使液體硫酸組合物暴露於水蒸氣中，該水蒸氣之量可有效將液體硫酸組合物溫度升高至高於暴露於水蒸氣之前液體硫酸組合物之溫度；其中在暴露於水蒸氣中時液體硫酸組合物之水/硫酸莫耳比不超過約5:1。

已發現使液體硫酸組合物選擇性分配至小於整個基材表面之部分基材表面上有利於某些應用。藉由以此方式控制液體硫酸組合物之分配，可選擇性處理對處理需求更強之

基材部分。

在本發明實施例中，使液體硫酸組合物暴露於水蒸氣中，該水蒸氣之量可有效使液體硫酸組合物溫度升高至高於以下兩個溫度：(i) 暴露於水蒸氣之前之液體硫酸組合物之溫度及(ii) 水蒸氣之溫度。在較佳實施例中，使水/硫酸莫耳比不超過約5:1之液體硫酸組合物暴露於水蒸氣中，該水蒸氣之量可有效使基材表面上之液體硫酸組合物溫度升高至高於以下兩個溫度：(i) 暴露於水蒸氣之前之液體硫酸組合物之基材上溫度及(ii) 水蒸氣之溫度。在移除光阻劑材料之情況下，甚至當於某些過程條件下將光阻劑烘烤至基材上時或光阻劑經大量離子植入時，本發明方法尤其有效。

在本發明實施例中，已發現當經儲存或製備以供用於處理製程中時，傳統上可用於矽晶圓處理之酸性或鹼性處理組合物之氧化劑較佳可不存於酸性或鹼性組合物中，但可於即將在基材上分配之前將其添加至處理組合物中、可將其與水蒸氣一起引入待處理基材表面上或表面附近、或可作為單獨組份將其引入待處理基材表面或表面附近。作為尤佳之實例，有利地可在供給庫與分配噴嘴之間之分配管線中將包含過氧化物或臭氧之硫酸組合物(稱為SPM及SOM組合物)添加至硫酸組合物中。在另一實施例中，可將氧化劑與水蒸氣而非硫酸組合物一起引入待處理基材表面或表面附近。在另一實施例中，可使氧化劑作為與硫酸組合物組份及水蒸氣組份分開之組份來分配。不受理論所

束縛，據信氧化組份與酸或鹼組合物之分離可有利於穩定性及效力。

在本發明一態樣中提供處理基材之方法，其包括 a) 將其表面上具有材料之基材置於處理室中；b) 引導液體處理組合物流衝擊基材表面；c) 引導水蒸氣流衝擊基材表面及/或衝擊液體處理組合物，及 d) 在處理步驟 b) 及 c) 期間另外將水蒸氣及/或氮氣導入處理室中以將基材包圍於水蒸氣及/或氮氣環境中。

【實施方式】

結合附圖參閱本發明實施例之以下說明，可更瞭解本發明之上述及其它優點及其達成方式，且可更詳細地瞭解本發明。

基於簡潔目的，本文所述液體硫酸組合物可理解為包含硫酸及/或其乾燥硫酸物質及前體，且關於該等液態組合物中所含硫酸之論述可類似地理解為闡述包含硫酸及/或其乾燥硫酸物質及前體之對應組合物。硫酸之乾燥硫酸物質及前體之實例包括三氧化硫(SO_3)、硫代硫酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、過硫酸(H_2SO_5)、過二硫酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、氟硫酸(HSO_3F)及氯硫酸(HSO_3Cl)。在本發明實施例中，硫酸之乾燥物質係硫酸與氧化劑之錯合物。基於本發明目的，包含乾燥硫酸物質及前體之組合物之水/硫酸莫耳比係基於最終混合物中水與所存在乾燥硫酸物質或前體之莫耳數之莫耳比來計算。

基於本發明目的，將水蒸氣定義為呈氣體形式之水，且

其與通常稱為"霧"之小水滴不同。因為霧係以小液滴形式凝聚之水，因此當霧沈降於表面上時，基本無對應於汽化熱之淨升溫效應存在。基於本發明目的，蒸汽係在水之沸點或更高溫度(端視壓力而定，例如若壓力為1大氣壓，則為100℃)下汽化之水。當蒸汽係在高於水沸點之溫度下獲得，稱其為過熱蒸汽。視需要水蒸氣可自除水之外包含其他組份(例如諸如臭氧等經溶解氣體、或諸如氮氣等惰性氣體)之組合物獲得。本發明涵蓋，可在100℃、更高溫度、或更低溫度下以任何方式(基本純淨地、或以組合方式)將水蒸氣供給至硫酸組合物中，且水蒸氣之壓力或分壓為1 atm、更高、或更低。水蒸氣視需要可另外包含其他成份，例如上述氧化劑。另外涵蓋其他成份，例如表面活性劑、共溶劑或諸如此類。

本發明可用於晶圓係活動晶圓或固定晶圓之單晶圓處理應用中，或可用於批次處理應用中。或者，本發明方法可用於同時處理多個晶圓樣物體，如同在以下噴霧處理工具中處理晶圓批次時所發生者：例如可自FSI International公司，Chaska, MN購得之MERCURY[®]或ZETA[®]噴霧處理器、或亦可自FSI International, Chaska, Minnesota購得之Magellan[®]系統。

在本發明實施例中，已發現自基材表面移除材料之效力及效能係經特別增強，其中液體硫酸組合物之水/硫酸莫耳比不超過約3:1或不超過約2:1。在本發明較佳實施例中，已發現自基材表面移除材料之效力及效能係經特別增

強，其中液體硫酸組合物之水/硫酸莫耳比不超過約1:2。在本發明實施例中，液體硫酸組合物不含水。然而，為便於獲得材料，本發明實施例涵蓋液體硫酸組合物可包含之水量可至少等於粗材料中通常存在之水量。在本發明另一實施例中，液體硫酸組合物之水/硫酸莫耳比為約1:2至約1:4。

換言之，液態硫酸之體積濃度較佳大於約50 vol%，更佳大於80 vol%，且最佳大於90 vol%。基於本發明目的，當論述硫酸之體積比時，硫酸含量意欲係基於96 Wt%硫酸來源來計算。因此，以50體積%之含量包含硫酸之硫酸/水組合物包含50 vol%之96 Wt%硫酸及50 vol%水。

較佳地，在分配液體硫酸組合物之前、期間或之後，將基材加熱至至少約90°C之溫度。使液體硫酸組合物暴露於水蒸氣中，該水蒸氣之量可有效使基材表面上之液體硫酸組合物之溫度升高至高於液體硫酸組合物暴露於水蒸氣之前之溫度。在本發明實施例中，使液體硫酸組合物暴露於水蒸氣中，該水蒸氣之量可有效使基材表面上之液體硫酸組合物之溫度升高至高於以下兩個溫度：(i) 暴露於水蒸氣之前之基材上液體硫酸組合物之溫度及(ii) 水蒸氣之溫度。較佳在上述處理步驟之後或之間清洗基材。

已發現在對基材施加之前或期間存於液體硫酸組合物中之水量對移除不希望材料之效力具有重要作用。具體而言，已發現當暴露於水蒸氣中時，最初包含過多水之硫酸組合物剝除阻劑之能力較弱。不受理論所束縛，據信該等

經稀釋之硫酸組合物不能完全吸收可有效使液體硫酸組合物溫度升高至高於暴露於水蒸氣之前液體硫酸組合物之溫度之量的水蒸氣，或組合物之化學活性因水而降低，或兩種情況皆存在。

在基材處於低於水沸點之環境處理溫度下(具體而言在約20-60°C之溫度範圍內)之實施例中，在添加水蒸氣後，液體硫酸組合物之溫度基本上升高。令人驚訝地，另外已發現甚至當基材及/或硫酸組合物處於高溫(例如約90°C以上)下、且具體而言處於100°C或更高溫度下時，即使液體硫酸組合物之溫度在水沸點附近或高於水沸點，液體硫酸組合物亦可吸收水蒸氣。不受理論所束縛，據信液態硫酸具有乾燥效應，由此使來自水蒸氣之水凝聚至液體硫酸組合物中且釋放大致對應於儲存於水蒸氣中之汽化熱之能量。

在本發明一實施例中，用預處理液體(例如酸預處理劑、表面活性劑或溶劑)對基材實施預處理，其可根據需要用於修改基材表面之特徵。

如上所述，在本發明態樣中於處理步驟b)及c)期間將水蒸氣及/或氮氣另外引入處理室中以將基材包圍於水蒸氣及/或(視需要)氮氣環境中。不受理論所束縛，據信若添加水蒸氣，則此包圍步驟增加可用於與處理化學物質交互作用之熱量及水之量。據觀察，以此方式添加水蒸氣尤其可增強基材邊緣之蝕刻。

此外，不受理論所束縛，據信若添加氮氣，則此包圍步

驟排除可與處理化學物質發生有害交互作用之大氣組份。據觀察，以此方式添加氮氣尤其可增強基材中心位置之蝕刻。因此其中將水蒸氣及氮氣二者皆引入處理室中來包圍基材之方法可有利地提供具有均勻處理特性曲線之製程。在本發明態樣中，存於處理室中之全部氣體基本上皆為氮氣。在本發明另一態樣中，存於處理室中之氣體基本上全部皆為含水蒸氣之氮氣。

所引入之包圍水蒸氣較佳可使基材在約70°C至約160°C之水蒸氣溫度下暴露於其中。更佳地，所引入之包圍水蒸氣可使基材在約100°C至約150°C之水蒸氣溫度下暴露於其中。在尤其有利之實施例中，所引入之包圍水蒸氣可使基材在約120°C至約140°C之水蒸氣溫度下暴露於其中。

在本發明實施例中，藉由用蒸汽衝擊SC1溶液之液流來使SC1組合物(1:1:10熱SC1)霧化，且同時將所處理基材包圍於水蒸氣中。此蒸汽衝擊與同時用水蒸氣包圍待處理基材之組合可使蝕刻速率升高至5埃/min(較已知最佳市售方法改良約4 x)。

在此實施例之另一態樣中，將所處理基材同時包圍於水蒸氣及N₂二者中。在包圍中該等組份之組合可在基材之橫向尺寸上自邊緣至中心位置提供驚人均勻之蝕刻特性曲線。

以藉由用蒸汽衝擊SC1溶液之液流霧化之SC1組合物來處理基材，同時將基材包圍於水蒸氣及/或N₂中，此尤其有利於移除藉由電漿摻雜施加至基材之摻雜劑。

參照附圖，其中在該等若干圖中皆係使用相同數字來標記相同組件：

圖1展示當將20℃ H_2SO_4 (96 Wt%)與20℃液態水或20℃ H_2O_2 (30 wt%)在快速攪拌燒杯中混合時所得溫度。在區域A中，在約100%至57%之 H_2SO_4 體積分數範圍內， H_2SO_4 /水之摻合可使溫度隨水含量之增加而升高。在區域B中，在約56%至36%之分數範圍內， H_2SO_4 /水之摻合可使溫度隨水含量之增加而緩慢降低。在區域C中，在約35%至10%之分數範圍內，摻合溫度隨水含量之增加而快速降低。 H_2SO_4 與 H_2O_2 混合之溫度特性曲線遵循相同趨勢，但最大溫度略低。用 H_2SO_4 /水摻合物可獲得約110℃(最終溫度為130℃)之最大溫升，該摻合物係約57 vol% H_2SO_4 及43 vol% H_2O_2 之摻合物。頂部軸線中亦顯示水: H_2SO_4 摻合物中 H_2O 與 H_2SO_4 之莫耳比。區域A與B之間之邊界為約2:1(水: H_2SO_4)，且B與C之間之邊界為約5:1。

圖2展示自圖1之水添加曲線導出之曲線。此展示每百分比水含量增加導致之溫度升高，其表現為溶液中 H_2SO_4 分數之函數。自100%至37% H_2SO_4 分數， dT/d 水幾乎為線性降低。不受理論所束縛，據信溶液之溫升(混合熱)係在水分子於每個硫酸分子周圍配位時由水合熱所導致。在本發明中，水與硫酸分子間之此強引力引發可將水蒸氣自大氣吸至硫酸組合物中之乾燥作用，甚至當硫酸組合物之溫度高於水之沸點時亦可作用。在約55 vol%硫酸中，水合熱由所添加水之熱負荷所平衡，且額外添加之水對摻合物具

有淨冷卻效應。在約37 vol% H_2SO_4 中， H_2SO_4 之水合似乎完成。圖1及2之頂部x軸展示溶液中水: H_2SO_4 之莫耳比。當對每莫耳 H_2SO_4 存在約5莫耳水時，水合似乎完成。

與圖1相反，本發明藉由使水蒸氣在組合物中凝聚來將水添加至硫酸組合物中。此導致組合物之加熱不僅藉助 H_2SO_4 與 H_2O 之間之混合熱，且亦藉助當水凝聚至硫酸組合物中時再獲得之水之汽化熱。與向 H_2SO_4 添加液態水相比，來自水蒸氣之汽化熱之熱貢獻使得給定量之稀釋可產生更大溫升。

圖3展示用於實施本發明之經修改噴霧處理系統10。在系統10中，將作為特定微電子器件之(例如)晶圓13支撐於藉由旋轉馬達15驅動之可旋轉夾盤14上。系統10之此部分對應於習用噴霧處理器件。噴霧處理機通常係已知且藉由在轉臺或旋轉盤上使晶圓圍繞其自身軸或圍繞共軸自旋或旋轉來提供以離心力移除液體之能力。美國專利第6,406,551號及第6,488,272號中闡述適用於根據本發明改裝之例示性噴霧處理機，該等專利係以引用方式全文併入本文中。噴霧處理機型機器可以商業名稱MERCURY®或ZETA®中之一或多者自Chaska, MN之FSI International公司購得。適用於根據本發明改裝之單晶圓噴霧處理機系統之另一實例可自SEZ AG, Villach, Austria購得且係以商業名稱SEZ 323銷售。適用於根據本發明改裝之工具系統之另一實例闡述於2006年3月15日申請之標題為BARRIER STRUCTURE AND NOZZLE DEVICE FOR USE IN TOOLS

USED TO PROCESS MICROELECTRONIC WORKPIECES WITH ONE OR MORE TREATMENT FLUIDS之美國專利申請案第 11/376,996 號；或如美國專利申請公開案第 2005/0205115 號中所述。

晶圓 13 已經待移除之有機材料塗佈。在較佳實施例中，有機材料為光阻劑材料。難於移除之有機材料包括在先前晶圓處理步驟期間藉由暴露於加熱而烘烤至晶圓上之光阻劑。尤其難於移除之有機材料係在先前晶圓處理步驟期間經高能離子植入之彼等。本發明方法可尤其且驚人有效地移除經高能離子植入之光阻劑材料。

噴桿 20 包含複數個噴嘴以將液態氣溶膠小滴導向至晶圓 13 上。經由管線 23 自液體供給庫 22 提供液體硫酸組合物，且類似地經由管線 25 自供給庫 24 提供水蒸氣流。經由管線 27 將過氧化氫自過氧化物供給庫 26 提供至硫酸供給管線 23。此組態容許向硫酸組合物添加過氧化物，且其中有利地不在硫酸存在下儲存或加熱過氧化物，且此外可根據具體方法需求所述以獨立於硫酸之量之方式來控制用於處理製程中之過氧化物之量。因此，在處理製程期間可根據需要施用可變過氧化物濃度。或者，可在管線 25 處將過氧化氫供給至水蒸氣流。所提供噴桿 20 較佳具有複數個噴嘴以藉由用水蒸氣流衝擊液體硫酸組合物流產生處理組合物之氣溶膠液滴。在較佳實施例中，在噴桿 20 中以約 3.5 mm 之間隔提供噴嘴，當噴桿 20 位於晶圓 13 上方時噴嘴之位置對應於晶圓之半徑或晶圓之全直徑。與晶圓外邊緣處噴嘴之

間隔相比，視需要可以更靠近旋轉軸之不同間隔提供噴嘴。較佳噴桿組態闡述於2006年7月7日申請之標題為BARRIER STRUCTURE AND NOZZLE DEVICE FOR USE IN TOOLS USED TO PROCESS MICROELECTRONIC WORKPIECES WITH ONE OR MORE TREATMENT FLUIDS之美國專利申請案第60/819,133號中。

液體硫酸組合物之水/硫酸莫耳比較佳不超過約5:1。因此，液體硫酸組合物在水含量方面受限。在一實施例中，液體硫酸組合物可包含基本上不干擾隨後所添加水蒸氣與硫酸之配位之溶劑，如本文中更詳細論述者。較佳該等溶劑對於待處理基材(例如晶圓)而言為惰性，例如氟基液體。該等惰性溶劑之實例包括可自3M, St. Paul, MN購得之FluorinertTM溶劑。應瞭解，上述莫耳比列述水/硫酸莫耳比，而非溶劑/硫酸比。此強調：基本上不干擾隨後所添加水蒸氣與硫酸之配位之溶劑不會影響本發明實施例之該比率。

液體硫酸組合物更佳經高度濃縮。較佳地，液體硫酸組合物以至少約80 vol%之硫酸濃度來分配，更佳至少約90 vol%，且最佳至少約94 vol%。如圖1及2中所示，該等高H₂SO₄濃度導致每單位凝聚至H₂SO₄組合物中之水蒸氣獲得最大溫升。

在本發明實施例中，液體硫酸組合物包含過氧化氫。過氧化氫可用作將有機物質分解為CO₂及水之輔助氧化劑。過氧化氫可方便地在含水溶液中提供，該溶液與濃硫酸摻

合以提供水/硫酸莫耳比不超過約5:1之液體硫酸組合物。有利地，濃硫酸與含水過氧化氫溶液之混合藉由放熱反應產生熱量，且因此所獲得包含過氧化氫之液體硫酸組合物可在高溫下提供，同時使用來自專用熱源之少量能量加熱組合物。此放熱反應通常為組合物熱量之重要來源。然而，在本發明中硫酸組合物與水蒸氣之間之反應提供期望熱量，且過量添加水基過氧化氫可抑制此硫酸-蒸氣反應。因此，瞭解到本文所述濃硫酸組合物中蒸氣之效應後，熟習此項技術者現在可將 H_2O_2 濃度調整至可在向有機物氧化供應充足反應物之同時優化由 H_2SO_4 -蒸氣反應所生成之熱量。

在本發明態樣中，可在分配液體硫酸組合物之前、期間或之後將氧化劑引入處理室中。

舉例而言，可在將液體硫酸組合物引入處理室之前，或在於處理室中分配液體硫酸組合物期間或之後使過氧化氫與液態濃硫酸混合。過氧化氫與液態濃硫酸之混合可藉由使用靜態混合器或主動混合技術來達成，或可僅使一溶液與另一溶液接觸藉由純擴散來達成混合。類似地，可根據需要將諸如臭氧等其他試劑納入液體硫酸組合物中。諸如臭氧等無水氧化劑可優於 H_2O_2 ，因為其不稀釋 H_2SO_4 組合物。舉例而言，除 H_2O_2 以外之氧化劑可用於本發明硫酸-蒸氣製程中。舉例而言，可將臭氧、硝酸、鉻酸根離子(Cr^{+6})、或銻離子(Ce^{+4})納入本文所述製程中。具體而言，可以無水形式將該等物質添加至 H_2SO_4 中以使 H_2SO_4 維持相

對未稀釋狀態。亦可使用其他氧化劑。

較佳地，液體硫酸組合物在至少約90°C之溫度下分配，且更佳為約90°C至約150°C。在另一實施例中，液體硫酸組合物較佳在約95°C至約120°C之溫度下分配。在另一實施例中，在暴露於水蒸氣之前液體硫酸組合物在至少約130°C之溫度下分配，且更佳為約130°C至約200°C。

在一實施例中，晶圓13係在低於水沸點之溫度下提供，例如在約20至約60°C之溫度下。在分配液體硫酸組合物之前、期間或之後，較佳將晶圓13加熱至至少約90°C之溫度。更佳地，將晶圓13加熱至約90°C至約150°C之溫度。在另一實施例中，將晶圓加熱至約95°C至約120°C之溫度。此加熱可藉由(例如)以下方法來實施：使用輻射熱加熱處理室，將熱水或其他熱液體溶液引至晶圓且在施加濃硫酸組合物之前基本上移除經加熱液體，將經加熱氣體引入處理室中，及諸如此類。若使用液體藉由直接接觸晶圓來加熱晶圓，在引入濃硫酸組合物之前應自晶圓移除足量液體以在液體硫酸組合物暴露於水蒸氣之前使濃硫酸組合物維持期望水平之硫酸濃度。

在本發明一實施例中，可藉由以下方式預加熱晶圓：將一或多個晶圓浸沒於液體加熱浴器中，快速排乾浴器中之內容物(例如"快速幫浦"程序)及實施下文所述剩餘處理步驟。浴液可為(例如)DI水、含DI水之硫酸、硫酸/過氧化氫混合物、惰性流體(例如氟代烴)、硫酸/臭氧混合物、及諸如此類。此實施例可藉由更有效地加熱晶圓來提供對增加

處理製程通量之實質益處。可用於實施此實施例之尤其適合之處理系統之實例係可自 FSI International, Chaska, Minnesota 購得之 Magellan® 系統。

較佳地，所引入之水蒸氣使得晶圓可在約 70°C 至約 160°C 之水蒸氣溫度下暴露於其中。更佳地，所引入之水蒸氣使得晶圓可在約 100°C 至約 150°C 之水蒸氣溫度下暴露於其中。在尤其有利之實施例中，所引入之水蒸氣使得晶圓可在約 120°C 至約 140°C 之水蒸氣溫度下暴露於其中。在另一有利實施例中，所引入之水蒸氣使得晶圓可在約 130°C 之水蒸氣溫度下暴露於其中。此實施例可藉由在習用條件下利用習用蒸汽形成裝置使水沸騰而在處理容器之內或之外形成蒸汽的方式相對容易地實施。

在另一實施例中，提供水蒸氣之溫度高於暴露於水蒸氣之前液體硫酸組合物之溫度。此實施例係藉由直接熱傳遞以及水蒸氣如上所述般凝聚至液態硫酸中後之能量傳遞來提供直接加熱液體硫酸組合物之益處。在實施例中，基於此目的，在高於約 150°C 之溫度下提供水蒸氣。

視需要，水蒸氣可根據需要額外包含另一試劑，例如過氧化氫、硝酸或臭氧。

以可有效將液體硫酸組合物之溫度升至高於暴露於水蒸氣之前液體硫酸組合物之溫度、且較佳另外高於水蒸氣溫度之量將水蒸氣引入處理室中。在本發明實施例中，以可有效將基材表面上之液體硫酸組合物溫升至高於以下兩個溫度之量使液體硫酸組合物暴露於水蒸氣中：(i) 暴露於

水蒸氣之前基材上之液體硫酸組合物之溫度，及(ii)水蒸氣之溫度。令人驚訝地，甚至當液體硫酸組合物溫度接近水沸點或甚至更高時，水蒸氣仍以可提高液體硫酸組合物溫度之方式與液體硫酸組合物結合，由此增強升高液體硫酸組合物溫度之移除有機材料之效力。

較佳地，存在足量液體硫酸組合物及水蒸氣且使其混合以使液體硫酸組合物之溫度升高至少約 20°C 、更佳升高至少約 40°C 、且最佳升高至少約 60°C 。當液體硫酸組合物位於晶圓上時，此尤其顯著，該晶圓自身作為散熱材料且吸收大量能量以將溫度維持在接近液體硫酸組合物之溫度。基材表面上之液體硫酸組合物之溫度可藉由任何適宜量測技術來測定。

圖4中展示噴桿30之剖面圖，其圖解說明本發明之較佳噴嘴組態。在此組態中，使液體硫酸組合物孔口32及34向內導向以提供衝擊流42及44。水蒸氣分配孔口36如此實施例中所示般位於液體硫酸組合物孔口32與34之間，由此水蒸氣流46衝擊液體硫酸組合物流42及44。作為此碰撞之結果，發生霧化，藉此形成液態氣溶膠小滴48。此外，由於當水蒸氣流自水蒸氣分配孔口36離開時具有相對高壓，因此賦予液滴增強之指向基材表面的定向動量。由此，此定位於噴嘴組件中央之孔口可提供有利方位以有助於自基材表面移除材料。或者，孔口之定位可相反，即可自孔口36分配液體硫酸組合物且可自孔口32及34分配水蒸氣。基於本發明之目的，將一組經配置以提供彼此衝擊之流來形成

液態氣溶膠小滴流或分佈之液體孔口及氣體孔口視為噴嘴。視需要，可自噴嘴組件中之一或多個孔口分配諸如氣體等之額外組份。在一實施例中，液體分配孔口之直徑為約0.020至約0.030英吋。在另一實施例中，當位於噴桿內對應於晶圓中心至晶圓半徑中間之位置時，液體分配孔口具有約0.026英吋之直徑，且當位於對應於晶圓半徑中間至晶圓外邊緣之位置時，該孔口具有約0.026英吋之直徑。在本發明實施例中，水蒸氣分配孔口具有約0.010至約0.030英吋、較佳約0.020英吋之直徑。

該等流之位置、方向及該等流之相對推力係經選擇，較佳可提供所得液態氣溶膠小滴之定向流，以便將液滴導向至基板表面以實現期望處理。

在一實施例中，使液態氣溶膠小滴以垂直於晶圓表面之角度接觸表面。在另一實施例中，使液態氣溶膠小滴以與晶圓表面成約10度至小於90度之角度接觸晶圓表面。在另一實施例中，使液態氣溶膠小滴以與晶圓表面成約30度至約60度之角度接觸晶圓表面。在較佳實施例中，在氣溶膠小滴與晶圓表面接觸期間以約250至約1000 RPM之速率旋轉晶圓。在一實施例中，可使液滴與晶圓之接觸方向排列為針對晶圓旋轉軸之同心圓，或在另一實施例中，可部分或完全遠離晶圓旋轉軸來定向。系統10較佳採用適宜控制設備(未顯示)以監測及/或控制一或多個流體流動、流體壓力、流體溫度、其組合及諸如此類以獲得欲達成具體製程目標之實施中之期望製程參數。

圖5展示實施本發明態樣之經修改噴霧處理系統50之實例，其中使液體硫酸組合物分配至小於整個基材表面之部分基材表面上。在系統50中，將作為特定微電子器件之(例如)晶圓53支撐於藉由旋轉馬達55驅動之可旋轉夾盤54上。如同在上文系統10中，系統50之此部分對應於習用噴霧處理器件。經由管線63將液體硫酸組合物自液體供給庫62提供至分配孔口70，該孔口經配置以將液體硫酸組合物分配至小於整個基材表面之部分基材表面上。此受控分配容許對晶圓53之期望部分實施局部處理。經由管線67將過氧化氫自過氧化物供給庫66提供至硫酸供給管線63。此組態容許向硫酸組合物添加過氧化物，且其中有利地不在硫酸存在下儲存或加熱過氧化物，且此外可根據具體方法需求所述以獨立於硫酸之量之方式來控制用於處理製程中之過氧化物之量。因此，在處理製程期間可根據需要施用可變過氧化物濃度。類似地經由管線65將水蒸氣流自供給庫64提供至分配孔口72。或者，可在管線65處將過氧化氫供給至水蒸氣流。視需要分配孔口70及72之配置方式可使液體硫酸組合物流與水蒸氣流在衝擊基材表面之前至少部分相交。或者，視需要分配孔口70及72之分配方式可使液體硫酸組合物流與水蒸氣流在基材表面上至少部分相交，或可在液體硫酸組合物流衝擊基材之前使水蒸氣流衝擊液體硫酸組合物流。在本發明實施例中，在處理期間使分配孔口70及72一起移動以在基材表面上掃描。在本發明實施例中，可連接管線65及67以形成二孔口噴嘴陣列來輔助用於

在基材表面上掃描之定位控制。

在本發明實施例中，系統50之配置方式可使基材處於旋轉中，且分配孔口70及72之定位方式可使得相對於旋轉基材之旋轉方向，液體硫酸組合物物流衝擊基材之位點位於水蒸氣流衝擊基材之位點之前。或者，系統50之配置方式可使得相對於旋轉基材之旋轉方向，水蒸氣流衝擊基材之位點位於液體硫酸組合物物流衝擊基材之位點之前。

在其中使液體硫酸組合物分配至小於整個基材表面之部分基材表面上之實施例中，可以另一種方式來生成水蒸氣，即，不以衝擊基材或液體硫酸組合物物流之流形式提供水蒸氣。舉例而言，可使經加熱DI水濺射至旋轉轉臺上，由此生成水蒸氣。或者，可在處理室內部藉由任何適宜替代水蒸氣生成技術來生成水蒸氣，例如藉由在處理室中加熱及/或攪拌水來生成。在另一替代技術中，可在處理室外生成水蒸氣且以期望水蒸氣形式將其引入處理室中。在一實施例中，可藉由將氣體(例如 N_2)鼓泡穿過水柱(較佳為熱水)來產生水蒸氣。在另一實施例中，可使氣體經過一定量水之表面上方。在另一實施例中，可使氣體穿過化學工程中常用之灌洗填充管柱。在另一實施例中，可藉由煮沸液態水來產生基本上純淨之水蒸氣。可將來自任一該等替代技術之氣態產物進一步加熱。其他實施例亦可行。

可在可有效提高位於經有機材料塗佈基材上之液體硫酸組合物溫度之任何時刻使液體硫酸組合物暴露於水蒸氣中。在一實施例中，在液體硫酸組合物分配期間將水蒸氣

引入處理室中。應瞭解在此實施例中，甚至在組合物與基材接觸之前液體硫酸組合物之溫度即可開始升高。在此實施例中，如上所述暴露於水蒸氣中之後液體硫酸組合物之溫度增加可視為在分配時液體硫酸組合物之溫度與暴露於水蒸氣中之後液體硫酸組合物之最高溫度之間的差值。

在本發明另一實施例中，並非以連續流形式將液體硫酸組合物提供至晶圓，而係以複數次不連續脈衝來提供。該等脈衝較佳較短(即長約3-10秒)且具有高流量(即流速為約0.3-2 lpm)。脈衝之間較佳存在約5至20秒之無液流時間間隔。當以脈衝液流形式作業時，視需要僅在脈衝期間引入水蒸氣，減少在本發明製程期間自處理室溢出之水蒸氣之量。同樣，視需要可在脈衝期間引入水蒸氣以在硫酸組合物與基材接觸之前增加其溫升，或在脈衝之間引入以加強對基材上之組合物之加熱。或者，可將水蒸氣連續引入室內，其中係以複數次不連續脈衝形式將液體硫酸組合物提供至晶圓。在另一實施例中，可將液體硫酸組合物連續引入室內，其中係以複數次不連續脈衝形式將水蒸氣提供至晶圓。

在所述製程期間亦涵蓋其他操作步驟，例如在經液體硫酸組合物處理之前、期間或之後使基材暴露於兆頻超音波能量中。

應瞭解，本文所述方法之各實施例(例如硫酸組合物遞送之變化形式)並不僅限於與圖中之具體裝置一起使用，且亦適合用於適用於實施本文所述方法之處理機器之所有

組態中。現在結合下列說明性實例來闡述本發明之原理。

實例 1

I. 實驗技術

A. 樣品製備

製備晶圓樣品以供如下所述評估移除經離子植入光阻劑之效力：

- 用 Shipley UV6 248 nm 光阻劑塗佈 200 mm 直徑矽晶圓。
- 然後使用習用光阻劑圖案化技術使晶圓上之光阻劑塗層圖案化。
- 在 40 keV 能量下且以 5×10^{14} 或 1×10^{15} 原子/cm² (5E14 或 1E15) 之劑量用砷植入經圖案化晶圓。
- 為實施某些測試，自經圖案化晶圓分出約 2×2 cm 之片段或"薄片"以供用做樣品。

B. 晶圓上溫度量測

晶圓上最高溫度之量測係藉由將具有在指定高溫下發生不可逆變色之點之標籤(來自 Omega Engineering, Stamford, CT 之 TL-10 系列)附加至晶圓上來達成。標籤覆蓋有 0.7 mm 玻璃層，其上結合耐熱環氧樹脂以抵抗剝除化學作用。

C. 處理製程

在單一晶圓旋轉噴霧處理工具中處理以上述方式製備之晶圓，其中自包括在晶圓上方延伸之噴嘴陣列之水平噴桿將流體分配至晶圓上以提供跨越晶圓整圓弧之噴霧覆蓋區，從而在晶圓繞自身中心旋轉時均勻處理晶圓之全表

面。晶圓與噴桿之距離為約1英吋且晶圓旋轉速率為300 rpm。

在每個實例中分配之硫酸/過氧化物組合物係以500 cc/min H_2SO_4 +50 cc/min 30% H_2O_2 之流速來提供。所有製程皆將硫酸預加熱至150℃，之後將其與室溫下之30%過氧化氫混合。

具體處理係在以下條件下實施：

比較製程1-基準製程

在此製程中，經由上述噴桿使熱硫酸/過氧化氫組合物分配於晶圓上，同時不引入水蒸氣。

在此製程中，首先藉由將熱水導向至晶圓上來將晶圓預加熱30秒。然後自晶圓上旋轉移除過量水。然後使硫酸與過氧化氫之組合物上行至噴桿並轉向至排液道以穩定化學物質流動。在另外180秒內使硫酸與過氧化氫組合物繼續流向排液道同時硫酸之溫度上升且穩定在150℃。此時引導化學組合物穿過噴桿到達旋轉晶圓上且持續5秒至300秒之預定分配時間。化學物質分配後用DI水清洗晶圓且將其旋轉乾燥。

比較製程2-使用繞流蒸汽之基準製程

在此製程中，經由上述噴桿使熱硫酸/過氧化物組合物分配於晶圓上，且同時藉由將95℃熱水分配至繞流室底部來將水蒸氣引入室中。

在此製程中，首先藉由將熱水導向至晶圓上來將晶圓預加熱30秒。然後自晶圓上旋轉移除過量水。然後在60秒內

將95℃熱水分配至繞流室底部以產生水蒸氣。在另外60秒內使95℃熱水繼續分配至繞流室底部，同時使硫酸與過氧化氫之組合物上行至噴桿並轉向至排液道以穩定化學物質流動。在另外180秒內使95℃熱水繼續分配至繞流室底部且使硫酸與過氧化氫組合物繼續流向排液道，同時硫酸之溫度上升且穩定在150℃。此時使95℃熱水繼續分配至繞流室底部同時引導化學組合物穿過噴桿到達旋轉晶圓上且持續5秒至300秒之預定分配時間。化學物質分配後用DI水清洗晶圓且將其旋轉乾燥。

本發明製程-用蒸汽霧化化學混合物

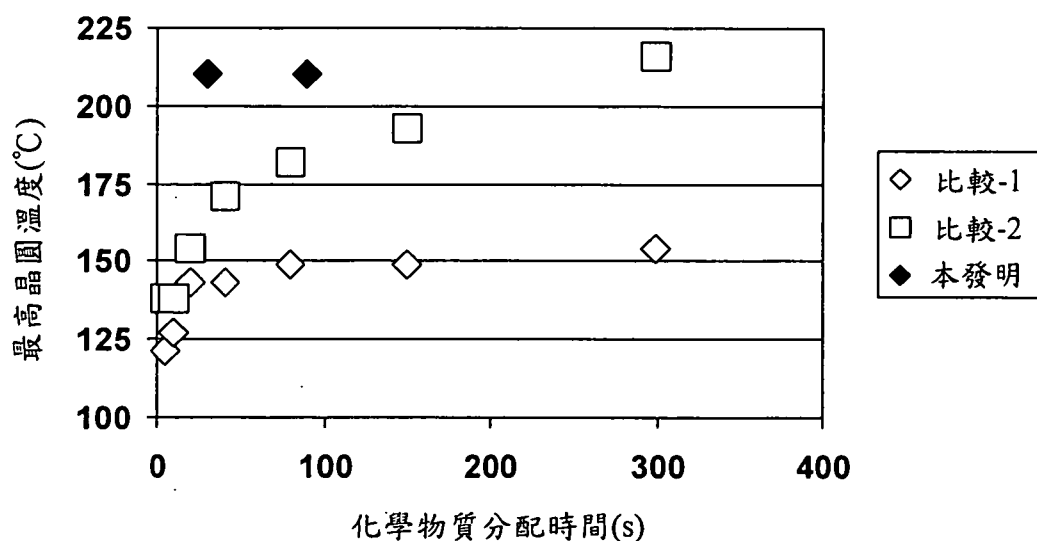
在此製程中，經由上述噴桿將熱硫酸/過氧化物組合物分配於晶圓上，且同時藉由引導蒸汽穿過噴桿中之一系列孔口將水蒸氣引入室中，由此使蒸汽流衝擊熱硫酸/過氧化物組物流，藉此霧化熱硫酸/過氧化物組合物。在30 psig蒸汽壓力、131.2℃之溫度、及160 lpm蒸汽流速下提供蒸汽。

在此製程中，首先藉由引導蒸汽穿過噴桿且到達晶圓上來將晶圓預加熱90秒。在另外60秒內使蒸汽繼續分配至晶圓上，同時使硫酸及過氧化氫之組合物上行至噴桿並轉向至排液道以穩定化學物質流動。在另外300秒內使蒸汽繼續分配至晶圓上且使硫酸與過氧化氫之組合物繼續流向排液道，同時硫酸之溫度上升且穩定在150℃。此時繼續分配蒸汽使其穿過噴桿且到達晶圓上，同時亦引導化學組合物穿過噴桿且到達旋轉晶圓上且持續20秒至90秒之預定分

配時間。化學物質分配後用DI水清洗晶圓且將其旋轉乾燥。

E. 溫度分析

下圖展示在相同溫度及與水蒸氣之不同共分配條件下藉由分配硫酸組合物所達成之晶圓溫度。令人驚訝地發現，與不具有水蒸氣共分配但處理室中具有水蒸氣繞流分配之對照相比，在具有蒸汽與硫酸組合物衝擊流之本發明系統中，可在極短處理時間內達成高得多的晶圓溫度。在圖例中，比較-1係指上述比較製程1，比較-2係指上述比較製程2，且本發明係指上述本發明製程。



F. 抗蝕劑移除評估

處理晶圓及所指示晶圓薄片後，藉由顯微鏡檢視來評估抗蝕劑及殘餘物之移除。下表I中報告以秒為單位表示之足以移除所有抗蝕劑及殘餘物之化學物質分配時間。

表 I

	光阻劑植入條件 5×10^{14} 離子/cm ² 40 keV, As	光阻劑植入條件 1×10^{15} 離子/cm ² 40 keV, As
比較製程1	80	>300
比較製程2	40	300
本發明	20	90

此數據顯示，與不具有水蒸氣共分配但在處理室中具有水蒸氣繞流分配之對照相比，本發明可驚人地快速移除抗蝕劑及殘餘物。

實例 2.

實施其他實驗以表明在上述處理步驟期間用水蒸氣及/或氮氣包圍基材之效力。在該等實驗中，實施使用或不使用本發明方法之氧化物蝕刻實驗。除對照外，在60秒內於70°C分配溫度下使用SC-1溶液自晶圓蝕刻氧化物。

該等測試之結果以圖形方式展示於圖6中。

具體而言，圖中線條展示以下含義：

- 1) 對照：在晶圓上不具有SC1分配之基準製程。實施此評估以證實工具係經正確操作且對氧化物蝕刻無意外作用。
- 2) 蒸汽衝擊、蒸汽包圍：用蒸汽衝擊SC-1流，且另外將晶圓包圍於蒸汽環境中。此製程產生最佳總體氧化物蝕刻速率，其約為無蒸汽製程速率之3 x至4 x。
- 3) 僅蒸汽包圍：SC-1流未經衝擊，但將晶圓包圍於蒸汽環境中。此製程產生邊緣快速氧化物蝕刻特性曲線。

4) N_2 衝擊、 N_2 包圍：用 N_2 衝擊 SC-1 流，且另外將晶圓包圍至 N_2 環境中。此製程以相對低的氧化物蝕刻速率產生均勻蝕刻特性曲線。

5) 僅 N_2 包圍：SC-1 流未經衝擊，但將晶圓包圍至 N_2 環境中。此製程以相對低的氧化物蝕刻速率產生均勻蝕刻特性曲線。

除非另外說明，否則本文所用所有百分比及比率皆為體積百分比及體積比。應瞭解，若在不同壓力下實施處理製程，則可相應地調整製程中所涉及各組份之溫度。所引用所有出版物、專利及專利文獻之全文皆如同單獨以引用方式併入一般以引用的方式併入本文中。意欲藉由此文件闡述之本發明多種特性及優點已闡述於上述說明中。然而應瞭解，儘管已闡述本發明具體形式或實施例，但可實施各種修改，包括對形狀之修改、及部分之排列、及諸如此類，此並不背離本發明之精神及範圍。

【圖式簡單說明】

圖 1 係展示當將液態水或 H_2O_2 (30 wt%) 添加至 H_2SO_4 (96 Wt%) 中時所導致溫升之圖。

圖 2 係展示當將液態水添加至 H_2SO_4 (96 Wt%)/水摻合物中時之溫升之圖，其表現為溶液中 H_2SO_4 (96 Wt%) 分數之函數。

圖 3 係可實施本發明方法之實施例之裝置的示意圖。

圖 4 係實施本發明方法之實施例之噴桿的剖面圖。

圖 5 係可實施本發明方法之實施例之裝置的示意圖。

圖 6 係展示使用或不使用本發明方法之實驗之實驗性氧化物蝕刻結果之圖。

【主要元件符號說明】

10	噴霧處理系統
13	晶圓
14	可旋轉夾盤
15	旋轉馬達
20	噴桿
22	供給庫
23	管線
24	供給庫
25	管線
30	噴桿
32	孔口
34	孔口
36	孔口
50	噴霧處理系統
53	晶圓
54	可旋轉夾盤
55	旋轉馬達
62	供給庫
63	管線
70	孔口
64	供給庫

65	管 線
72	孔 口

十、申請專利範圍：

1. 一種處理基材之方法，其包括：

a) 將其表面上具有材料之基材置於處理室中；

b) 引導液體處理組合物流衝擊該基材表面，其中該液體處理組合物係選自由以下各者組成之群：SC-1 組合物 (NH_4OH /過氧化物/水)、SC-2 組合物 (HCl /過氧化物/水)、SPM 組合物(硫酸/過氧化物)、SOM(硫酸/臭氧)組合物、緩衝氧化物蝕刻(HF 及氟化銨)組合物、及 NH_4OH 、 H_3PO_4 、 HF 、 HCl 或 HF/HCl 組合物；及

c) 引導水蒸氣流衝擊該液體處理組合物；其中該液體處理組合物流及該水蒸氣流係來自分離之孔口，並且在其衝擊該基材表面之前，至少部分相交，該水蒸氣之量可有效使該液體處理組合物溫度升高至高於暴露於該水蒸氣之前該液體處理組合物溫度及該水蒸氣溫度二者，而形成液體霧化小滴。

2. 如請求項 1 之方法，其中該水蒸氣係在至少約 100°C 之溫度下提供。

3. 如請求項 1 之方法，其中該水蒸氣係在約 130°C 之溫度下提供。

4. 如請求項 1 之方法，其中該材料係一光阻劑，且該液體處理組合物係包括硫酸及/或其乾燥物質及前體之液體硫酸組合物。

5. 如請求項 1 之方法，其中該液體處理組合物流及該水蒸氣流在該基材表面上至少部分相交。

6. 如請求項1之方法，其中該液體處理組合物流及該水蒸氣流係自包括該分離之孔口之噴嘴構造來分配，該噴嘴構造在該液體處理組合物衝擊該基材之前以霧化該液體處理組合物之方式遞送來自一第一孔口之第一液體處理組合物流及來自一第二孔口之第二水蒸氣流。
7. 如請求項1之方法，其中該液體處理組合物流及該水蒸氣流係自包括該分離之孔口之噴嘴構造來分配，該噴嘴構造在該液體處理組合物衝擊該基材之前以霧化該液體處理組合物之方式自中央孔口遞送第一水蒸氣流，且自相對之第二及第三孔口遞送第二及第三液體處理組合物流。
8. 如請求項4之方法，其中在暴露於該水蒸氣中時，該液體處理組合物具有不超過約5:1之水/硫酸莫耳比。
9. 如請求項1之方法，其中該水蒸氣流包括氧化劑。
10. 如請求項9之方法，其中該氧化劑係過氧化氫。
11. 如請求項9之方法，其中該氧化劑係硝酸。
12. 如請求項1之方法，其另外包括在該等處理步驟b)及c)期間，將(i)水蒸氣、(ii)氮氣或(iii)水蒸氣及氮氣引入該處理室中以用(i)水蒸氣、(ii)氮氣或(iii)水蒸氣及氮氣包圍該基材。
13. 如請求項12之方法，其中在該等處理步驟b)及c)期間，將該水蒸氣引入該處理室中以用該水蒸氣包圍該基材。
14. 如請求項12之方法，其中存於該處理室中之全部氣體基本上為氮氣。

15. 如請求項12之方法，其中存於該處理室中之全部氣體基本上為含水蒸氣之氮氣。
16. 如請求項13之方法，其中所引入之該包圍水蒸氣使得該基材在約100°C至約150°C之水蒸氣溫度下暴露於其中。
17. 一種自基材移除材料之方法，其包括
 - a)將表面上具有材料之基材置於處理室中；
 - b)以可有效處理該部分基材表面之量將包括硫酸及/或其乾燥物質及前體之液體硫酸組合物分配至小於該基材整個表面之部分基材表面上；及
 - c)使該液體硫酸組合物暴露於水蒸氣中，該水蒸氣之量可有效使該液體硫酸組合物之溫度升高至高於該液體硫酸組合物暴露於該水蒸氣之前之溫度；其中在暴露於該水蒸氣中時該液體硫酸組合物具有不超過約5:1之水/硫酸莫耳比。
18. 如請求項17之方法，其中使該液體硫酸組合物暴露於該水蒸氣中，該水蒸氣之量可有效使該基材表面上之該液體硫酸組合物之溫度升高至高於以下兩個溫度：(i)暴露於該水蒸氣之前在該基材上之該液體硫酸組合物之溫度，及(ii)該水蒸氣之溫度。
19. 如請求項17之方法，其中在暴露於該水蒸氣中時該液體硫酸組合物具有不超過約2:1之水/硫酸莫耳比。
20. 如請求項17之方法，其中在分配該液體硫酸組合物期間或之後，將氧化劑引入該處理室中。
21. 如請求項18之方法，其中該液體硫酸組合物係在暴露於

該水蒸氣之前於約 130°C 至約 200°C 之溫度下來分配。

22. 如請求項19之方法，其中該材料係光阻劑。

十一、圖式：

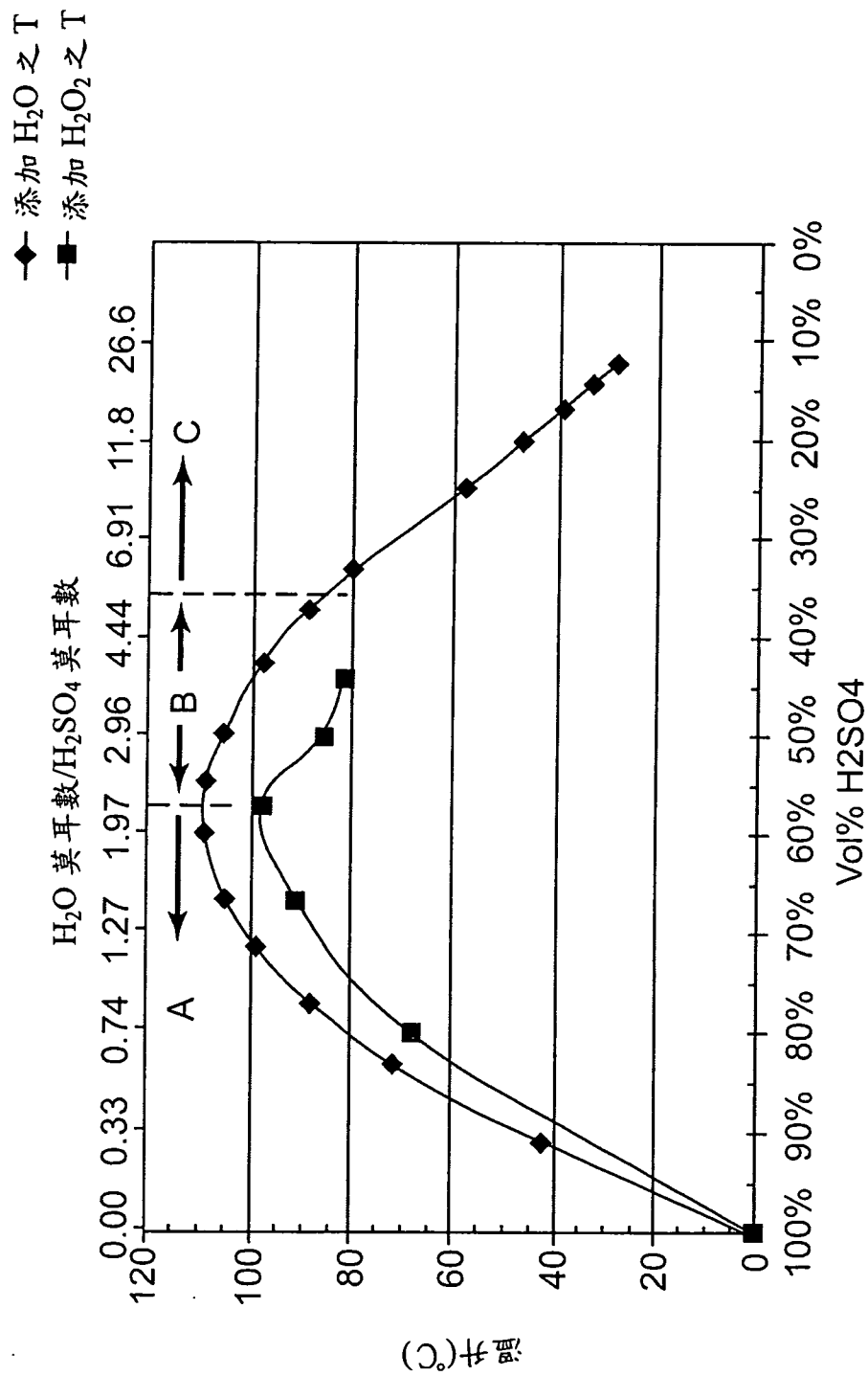


圖 1

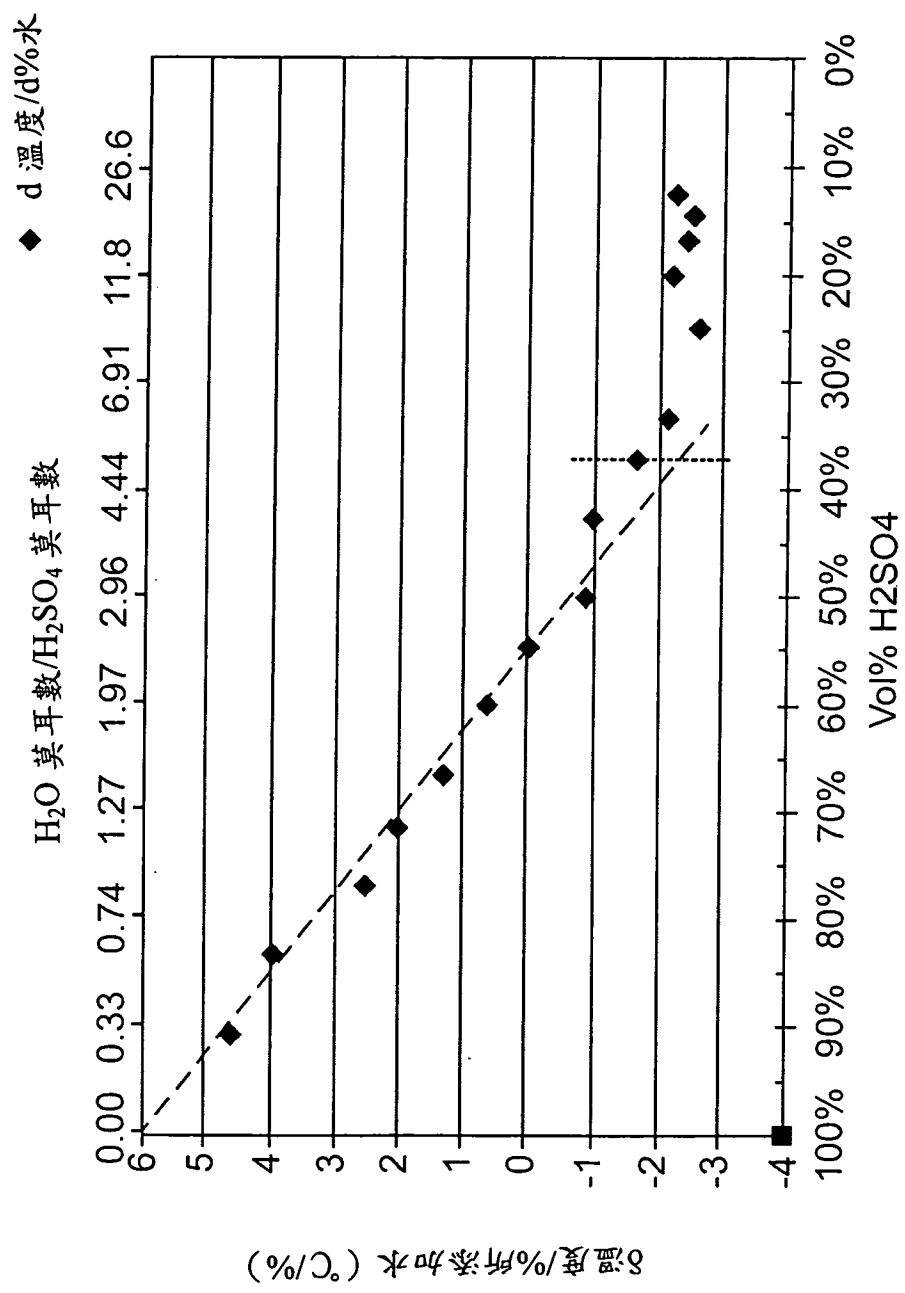


圖 2

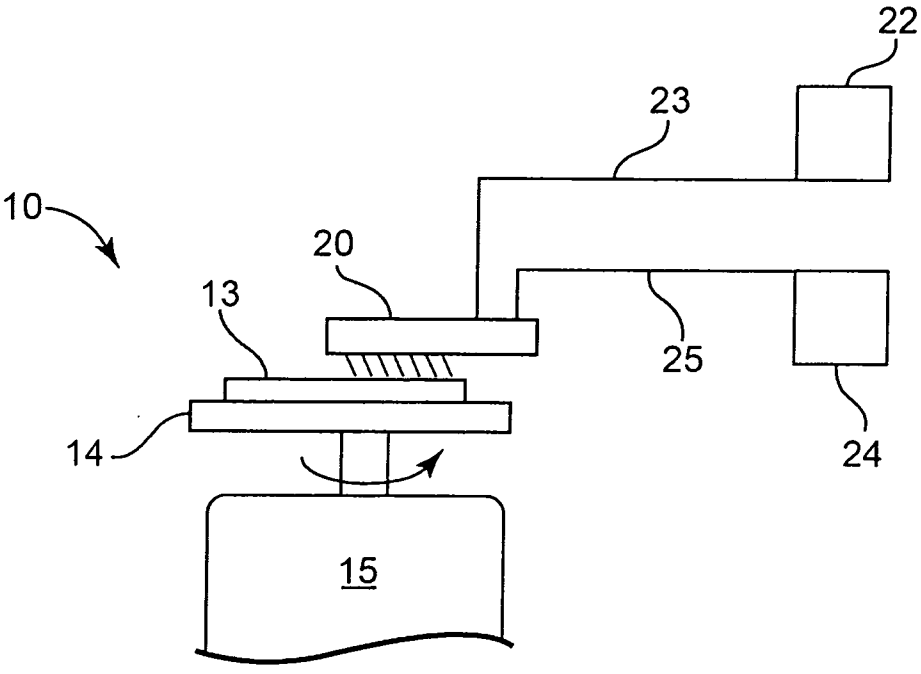


圖 3

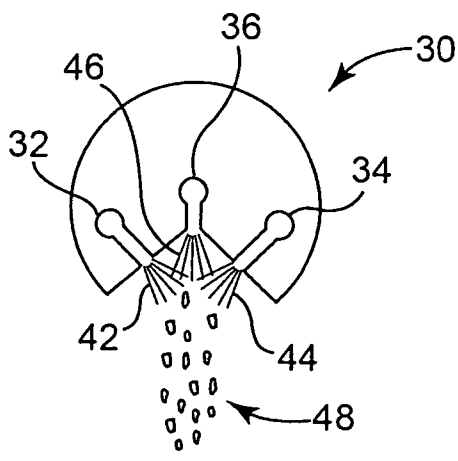


圖 4

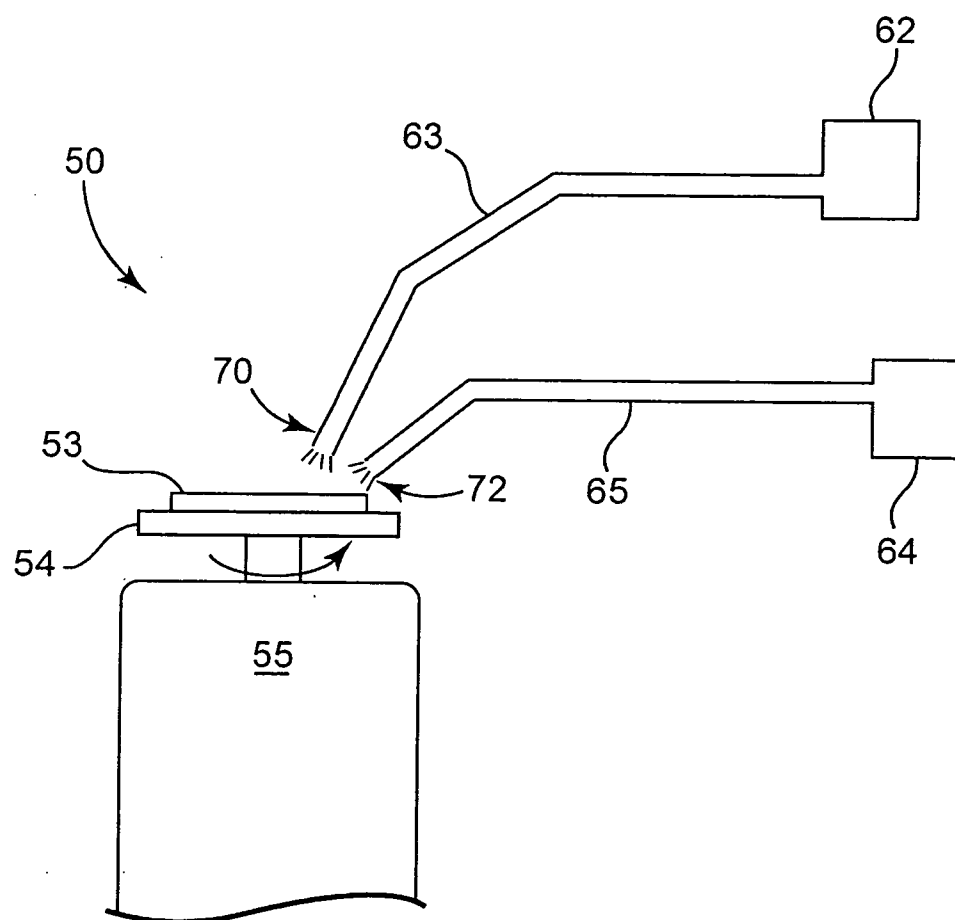
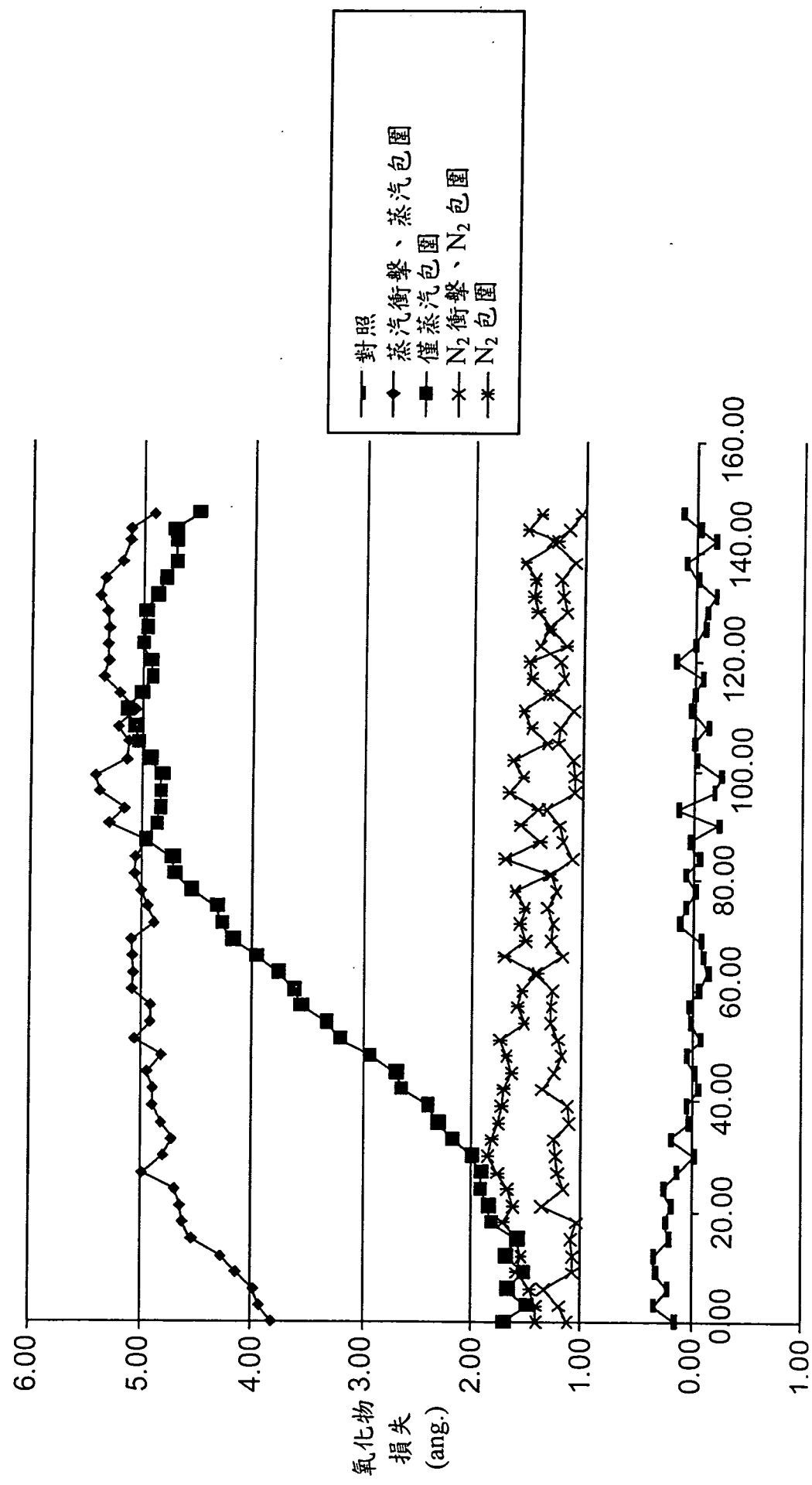


圖5



與中心之距離(mm)

圖 6