

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/306 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880016565.1

[43] 公开日 2010 年 3 月 24 日

[11] 公开号 CN 101681827A

[22] 申请日 2008.5.15

[21] 申请号 200880016565.1

[30] 优先权

[32] 2007.5.18 [33] US [31] 60/930,720

[86] 国际申请 PCT/US2008/006198 2008.5.15

[87] 国际公布 WO2008/143909 英 2008.11.27

[85] 进入国家阶段日期 2009.11.18

[71] 申请人 FSI 国际公司

地址 美国明尼苏达

[72] 发明人 J·W·巴特鲍 D·德克拉克

R·E·威廉姆森

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 柳 冀

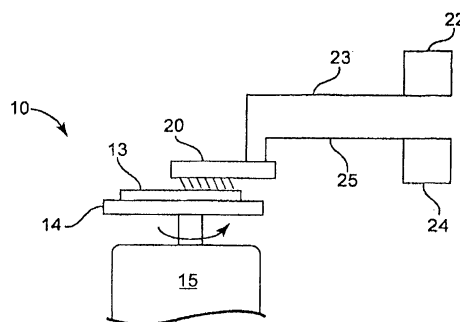
权利要求书 3 页 说明书 22 页 附图 5 页

[54] 发明名称

用水蒸气或蒸汽处理基材的方法

[57] 摘要

一种处理基材的方法，包括，一方面，将在其表面上具有物质的基材放入处理室内；导入液体处理组合物流股以冲击所述基材表面；和导入水蒸汽流股以冲击所述基材表面和/或冲击所述液体处理组合物。本发明的优选方面为从基材上除去物质，优选除去光致抗蚀剂，其中所述处理组合物为包含硫酸和/或其脱水物种和前体的液体硫酸组合物。另一方面，将包含硫酸和/或其脱水物种和前体的液体硫酸组合物分配到小于所述基材整个表面的一部分基材表面上，分配的量足以处理该一部分基材表面；和将所述液体组合物暴露于水蒸气中，暴露的量足以将所述液体硫酸组合物的温度升高至高于在暴露于所述水蒸气之前所述液体硫酸组合物的温度。在所述处理步骤期间，可以用水蒸气和/或任选的氮气环境来包围所述基材。



1. 一种处理基材的方法, 包括:

- a) 将在其表面上具有物质的基材放入处理室内;
- b) 导入液体处理组合物流股以冲击所述基材表面; 和
- c) 导入水蒸气流股以冲击所述基材表面和/或冲击所述液体处理组合物。

2. 权利要求 1 的方法, 其中在至少约 100℃ 的温度下提供所述水蒸气。

3. 权利要求 1 的方法, 其中在约 130℃ 的温度下提供所述水蒸气。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所述处理是除去物质, 且所述液体处理组合物为液体硫酸组合物, 所述液体硫酸组合物包含硫酸和/或其脱水物种和前体。

5. 权利要求 1 的方法, 其中所述液体处理组合物选自 SC-1 组合物(NH_4OH /过氧化物/水); SC-2 组合物(HCl /过氧化物/水); SPM 组合物(硫酸/过氧化物); SOM(硫酸/臭氧)组合物; 缓冲的氧化物刻蚀(HF 和氟化铵)组合物; 以及 NH_4OH 、 H_3PO_4 、 HF 、 HCl 或 HF/HCl 组合物。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述液体处理组合物流股和所述水蒸气流股在冲击所述基材表面之前至少部分相交。

7. 权利要求 1 的方法, 其中所述液体处理组合物流股和所述水蒸气流股在所述基材表面上至少部分相交。

8. 权利要求 1 的方法, 其中在所述液体处理组合物流股冲击所述基材之前所述水蒸气流股冲击所述液体处理组合物流股。

9. 权利要求 8 的方法, 其中由包含至少两个孔的喷嘴构造来分配所述液体处理组合物流股和所述水蒸气流股, 所述喷嘴构造输送液体处理组合物第一流股和水蒸气第二流股, 输送方式使得在所述液体处理组合物冲击所述基材之前将所述液体处理组合物雾化。

10. 权利要求 8 的方法, 其中由包含三个孔的喷嘴构造来分配所

述液体处理组合物物流股和所述水蒸气流股，所述喷嘴构造从中心孔输送水蒸气第一流股、从相对的第二和第三孔输送液体处理组合物的第二流股和第三流股，输送方式使得在所述液体处理组合物冲击所述基材之前将所述液体处理组合物雾化。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述基材旋转，且相对于旋转中的基材的旋转方向，所述液体处理组合物物流股在所述水蒸气流股冲击所述基材的点之前的点处冲击所述基材。

12. 权利要求 1 的方法，其中所述基材旋转，且相对于旋转中的基材的旋转方向，所述水蒸气流股在所述液体处理组合物物流股冲击所述基材的点之前的点处冲击所述基材。

13. 权利要求 1 的方法，其中所述液体处理组合物在暴露于水蒸气时具有不大于约 5:1 的水/硫酸摩尔比。

14. 权利要求 13 的方法，其中将所述液体处理组合物暴露于所述水蒸气中，暴露的量要足以将所述液体处理组合物的温度升至高于在暴露于所述水蒸气之前所述液体处理组合物和所述水蒸气两者的温度。

15. 权利要求 1 的方法，其中所述水蒸气流股包含氧化剂。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述氧化剂为过氧化氢。

17. 权利要求 15 的方法，其中所述氧化剂为硝酸。

18. 权利要求 1 的方法，还包括在处理步骤 b)和 c)期间向所述处理室内引入水蒸气和/或氮气，以利用所述水蒸气和/或氮气来包围所述基材。

19. 权利要求 18 的方法，其中在所述处理步骤 b)和 c)期间，向所述处理室内引入水蒸气以利用水蒸气包围所述基材。

20. 权利要求 18 的方法，其中存在于所述处理室内的基本上所有的气体为氮气。

21. 权利要求 18 的方法，其中存在于所述处理室内的基本上所有气体为含水蒸气的氮气。

22. 权利要求 19 的方法，其中引入用于包围的所述水蒸气，以使得所述水蒸气在约 100℃~约 150℃的水蒸气温度下与所述基材接触。

23. 一种从基材上除去物质的方法，包括：

a) 将在其表面上具有物质的基材放置在处理室内；

b) 将包含硫酸和/或其脱水物种和前体的液体硫酸组合物分配到小于所述基材整个表面的一部分基材表面上，分配的量足以处理该一部分基材表面；和

c) 将所述液体硫酸组合物暴露于水蒸气中，暴露的量足以将所述液体硫酸组合物的温度升至高于在暴露于所述水蒸气之前所述液体硫酸组合物的温度；

其中所述液体硫酸组合物在暴露于水蒸气时具有不大于约 5:1 的水/硫酸摩尔比。

24. 权利要求 23 的方法，其中将所述液体硫酸组合物暴露于水蒸气中，暴露的量足以将所述基材表面上的所述液体硫酸组合物的温度升至高于以下两者：(i) 在暴露于所述水蒸气之前，所述基材上的液体硫酸组合物的温度和(ii) 所述水蒸气的温度。

25. 权利要求 23 的方法，其中所述液体硫酸组合物在暴露于水蒸气时具有不大于约 2:1 的水/硫酸摩尔比。

26. 权利要求 23 的方法，其中在分配所述液体硫酸组合物期间或之后，向所述处理室内引入氧化剂。

27. 权利要求 24 的方法，其中在将所述液体硫酸组合物暴露于所述水蒸气之前，在约 130℃~约 200℃ 的温度下分配所述液体硫酸组合物。

28. 权利要求 25 的方法，其中所述物质为光致抗蚀剂。

用水蒸气或蒸汽处理基材的方法

相关申请的交叉引用

本申请要求 2007 年 5 月 18 日提交的、名称为“用水蒸气或蒸汽处理基材的方法(PROCESS FOR TREATMENT OF SUBSTRATES WITH WATER VAPOR OR STEAM)”的美国临时申请序号 60/930720 的权益，该申请通过引用以其完整的形式并入本文中。

发明领域

本发明涉及用水蒸气或蒸汽处理基材的方法。在本发明的一个方面中，使用硫酸和水蒸气从基材上除去物质(且优选光致抗蚀剂物质)。

发明背景

电子技术的进步使得在基材如硅晶片上形成的集成电路具有不断增大活性组分的组装密度。通过连续地涂布、加工和从基材上选择性除去各种组分来形成电路。在半导体晶片技术中，已经开发了多种组合物以从基材上除去特殊种类的组分。例如，一般使用通常命名为 SC-1 的组合物来除去颗粒并重新氧化疏水性硅表面，所述 SC-1 组合物包含体积比约为 1:1:5(或者有时稀释比更高)的 NH_4OH (29 wt%)/ H_2O_2 (30 wt%)/水的混合物。类似地，一般使用通常命名为 SC-2 的组合物来除去金属，所述 SC-2 组合物包含体积比约为 1:1:5(或者有时稀释比更高)的 HCl (37 wt%)/ H_2O_2 (30 wt%)/水的混合物。另一种组合物，通常称作 Piranha 组合物，包含体积比约为 2:1~20:1 的 H_2SO_4 (98 wt %)/ H_2O_2 (30 wt%)，也一般用于除去有机污染物或某些金属层。

在许多电路制造过程中使用光致抗蚀剂物质来帮助形成顺序的层。在制造过程的阶段中，通常优选在基本不损伤基材、包括在所述基材上形成的结构的前提下来除去这些光致抗蚀剂物质。通常使用有

机溶剂例如 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、乙二醇醚、胺或二甲亚砜(DMSO)来除去光致抗蚀剂。或者,使用无机化学试剂例如硫酸和过氧化氢来除去光致抗蚀剂物质,或使用反应性气体化学品来除去光致抗蚀剂物质,通常称为光致抗蚀剂等离子灰化。美国专利 5785875 号公开了一种除去光致抗蚀剂物质的方法,该方法通过将晶片完全浸入无水酸中进行湿法酸刻蚀并在从室内排出刻蚀剂的同时接入受热的溶剂蒸气来实现。所述溶剂为例如丙酮、醇类或另一种溶剂,但优选包括异丙醇,并将所述溶剂加热至约 50℃和约 100℃之间的范围。用于除去光致抗蚀剂的传统湿化学方法依靠浓硫酸和过氧化氢(Piranha 或“硫酸-过氧化物混合物”或 SPM)或臭氧(硫酸-臭氧混合物或 SOM)。或者,在特定条件下通过使用溶于去离子水的臭氧或通过将臭氧气体与水蒸气在高温下混合来除去光致抗蚀剂。

特别困难的是除去已经进行了离子注入过程而形成了图案的光致抗蚀剂,这会导致抗蚀剂表面硬化。除去这种离子注入的光致抗蚀剂的方法是升高化学处理的温度。另外,很难除去通过等离子掺杂而施加至基材的掺杂剂。美国专利公布号 20070243700 描述了一种通过将含掺杂剂的层暴露在水漂洗、含氯的等离子或含氟的等离子下而从光致抗蚀剂层除去所述含掺杂剂的层的技术。

期望确定处理基材的替代技术和组合物,尤其是从基材如半导体晶片上除去物质、尤其是有机物质,更尤其是光致抗蚀剂物质。

发明概述

向基材施加热的化学品是困难的,因为加热化学品存在安全性、化学品的有效性以及用于容纳和处理所述化学品的装置的耐久性的顾虑。关于安全性,单独处理潜在的苛刻的、刻蚀性和刺激性的液体或气体化学品引起一定的问题。将这些物质加热至高温,仅考虑到化合物,因为所述物质更易挥发并易于大量逃逸至大气中。另外,对化学品进行特定处理的时间过长会使其降级或有效性下降,因为在较高温度下促进了不期望或未加注意的反应。最后,当在较高温度下的系统

中提供处理化学品时，处理化学品往往对容器、管道、阀门、泵等产生更加不利的影响。期望提供的处理化学品在与待处理基材接触时或将要接触时，具有与热量相伴的高能量。

在本发明的一个方面中，提供了一种处理基材的方法，包括：a) 将在其表面上具有物质的基材放入处理室内；b) 导入液体处理组合物物流股以冲击所述基材表面；和 c) 导入水蒸气流股以冲击所述基材表面和/或冲击所述液体处理组合物。优选地，所述水蒸气流股为蒸汽形式。

因为能量以水蒸气流股的形式提供，所以在将处理组合物分配至基材上之前不必像以前要求的那样预加热至高水平。在优选实施方案中，处理组合物与水蒸气相互作用，从而提供了增强的处理行为的益处。在该实施方案中，以冲击基材表面和/或冲击液体处理组合物的方式提供水蒸气流股，更有效地将水蒸气分配至需要它的位置，而不仅仅是在所述室内提供水蒸气以希望存在足够的水蒸气来实现处理行为所期望的益处增强。

另外，因为热和/或水蒸气与处理组合物的相互作用在待处理基材的表面处如此有效，在实际处理所述基材所需要的时间内能够观察到明显的效果。特别地，在使用本文中所述的改进的 SPM 法除去光致抗蚀剂物质的过程中，可以观察到处理时间明显缩短。

能用于本发明中的处理组合物的实例包括本领域中常规的晶片清洁体系，例如：SC-1 组合物(NH_4OH /过氧化物/水)；SC-2 组合物(HCl /过氧化物/水)；Piranha 或 SPM 组合物(硫酸/过氧化物)；SOM(硫酸/臭氧)组合物；硫酸组合物；缓冲的氧化物刻蚀(HF 和氟化铵)组合物；以及 NH_4OH 、 H_3PO_4 、 HF 、 HCl 或 HF/HCl 组合物。

本发明的优选处理是除去物质，尤其是除去光致抗蚀剂物质。如上所述，已经将硫酸/过氧化物混合物用于湿法化学处理中。已经确定，在浸浴环境中，即使在高温下，向涂有光致抗蚀剂的基材施加硫酸和/或其脱水物种和前体(例如，三氧化硫(SO_3)、硫代硫酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、过氧硫酸(H_2SO_5)、过氧二硫酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、氟代硫酸(HSO_3F)和氯代硫酸(HSO_3Cl))，对苛刻处理的光致抗蚀剂的去除是无效的。考虑到这种情

况，令人惊奇地发现，在使用某些有利的处理技术从基材表面除去物质、尤其是有机物质且更尤其是光致抗蚀剂方面，硫酸和脱水硫酸物种和前体是有效的。

在本发明的一个方面中，提供了一种从基材上除去物质的方法，包括：a) 将至少一种在其表面上具有物质的基材放入处理室内；b) 导入包含硫酸和/或其脱水物种和前体的液体硫酸组合物物流股以冲击所述基材表面；和 c) 导入水蒸气流股以冲击所述基材表面和/或冲击所述液体硫酸组合物。优选地，所述液体硫酸组合物具有不大于约 5:1 的水/硫酸摩尔比，且将所述液体硫酸组合物暴露于水蒸气，暴露的量要足以将所述液体硫酸组合物的温度升至高于在暴露于所述水蒸气之前所述液体硫酸组合物的温度。

通过以所述方式导入液体硫酸组合物物流股和水蒸气流股两者，在基材表面或接近基材表面处完成了这些组分的有效混合，从而获得令人惊奇的有效剥离速度。

在本发明的另一个方面中，提供了一种从基材上除去物质的方法，包括：a) 将至少一种在其表面上具有物质的基材放入处理室内；b) 将包含硫酸和/或其脱水物种和前体的液体硫酸组合物分配到小于所述基材整个表面的一部分基材表面上，分配的量足以处理该一部分基材表面；和 c) 将所述液体组合物暴露于水蒸气中，暴露的量足以将所述液体硫酸组合物的温度升至高于在暴露于所述水蒸气之前所述液体硫酸组合物的温度；其中所述液体硫酸组合物在暴露于水蒸气时具有不大于约 5:1 的水/硫酸摩尔比。

已经发现，在某些应用中，在小于所述基材整个表面的一部分基材表面上选择性分配所述液体硫酸组合物是有利的。通过以这种方式控制所述液体硫酸组合物的分配，能够选择性地处理更需要处理的那部分基材。

在本发明的实施方案中，将液体硫酸组合物暴露于水蒸气中，暴露的量要足以将所述液体硫酸组合物的温度升至高于以下两者：(i) 在暴露于所述水蒸气之前，所述液体硫酸组合物的温度和(ii) 所述水蒸气

的温度。在优选实施方案中，将水/硫酸摩尔比不大于约 5:1 的液体硫酸组合物暴露于水蒸气中，暴露的量要足以将基材表面上的液体硫酸组合物的温度升至高于以下两者：(i) 暴露于所述水蒸气之前基材上的液体硫酸组合物的温度和(ii) 所述水蒸气的温度。在某些工艺条件下，在除去光致抗蚀剂物质的情况下，甚至在将光致抗蚀剂烘烤到基材上或在对光致抗蚀剂进行了重度离子注入的情况下，本方法尤其明显。

在本发明的实施方案中已经发现，在储存或制备酸性或碱性组合物以用于所述处理方法中时，通常用于硅晶片处理的酸性或碱性处理组合物的氧化剂不利地不能存在于所述酸性或碱性组合物中，但是能够就在分配到基材上之前引入到所述处理组合物中，或者能够与水蒸气一起被引入到待处理基材表面上或表面附近，或者能够作为单独的组分引入到待处理基材表面上或表面附近。作为特别优选的实施例，能够有利地在供应储罐和分配喷嘴之间的分配管道中将硫酸组合物中的过氧化物或臭氧(称作 SPM 和 SOM 组合物)添加至硫酸组合物中。在另一个实施方案中，则将氧化剂与所示水蒸气一起而不是与所述硫酸组合物一起引入到待处理的基材的表面处或表面附近。在另一个实施方案中，氧化剂可以作为与硫酸组合物组分和水蒸气组分两者都分开的组分来分配。尽管不受理论约束，但是据信将氧化组分与酸或碱组合物分开在稳定性和效率方面提供益处。

在本发明的一个方面中，提供了一种处理基材的方法，包括：a) 将在其表面上具有物质的基材放入处理室内；b) 导入液体处理组合物流股以冲击所述基材表面；c) 导入水蒸气流股以冲击所述基材表面和/或冲击所述液体处理组合物；和 d) 在处理步骤 b)和 c)期间，还向所述处理室内引入水蒸气和/或氮气，从而利用所述水蒸气和/或氮气环境包围所述基材。

附图简述

图 1 为显示在将液体水或 H_2O_2 (30 wt%)添加至 H_2SO_4 (96 Wt%) 中时引起的温度升高的图。

图 2 为显示当将液体水添加至 H_2SO_4 (96 Wt%)/水的共混物中时, 作为溶液中 H_2SO_4 (96 Wt%)分数的函数的温度升高的图。

图 3 为能够实施本发明方法的实施方案的装置的示意图。

图 4 为用于实施本发明方法的实施方案的喷雾棒的横截面视图。

图 5 为能够实施本发明方法的实施方案的装置的示意图。

图 6 为显示在使用和不使用本发明方法的条件下试验性的氧化物刻蚀结果的图。

发明详述

通过参考本发明实施方案的下列说明并结合附图, 将使得本发明的上述和其它优势和实现它们的方式变得更加明显, 且使得发明本身更易于理解。

为了简便, 应将本文中讨论的液体硫酸组合物理解为包括硫酸和/或其脱水硫酸物种和前体, 同样地, 关于包含在这些液体组合物中的硫酸的讨论也被理解为描述包括硫酸和/或其脱水硫酸物种和前体的对应的组合物。硫酸的脱水硫酸物种和前体的实例包括三氧化硫(SO_3)、硫代硫酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、过氧硫酸(H_2SO_5)、过氧二硫酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、氟代硫酸(HSO_3F)和氯代硫酸(HSO_3Cl)。在本发明的实施方案中, 硫酸的脱水物种为硫酸与氧化剂的复合物。出于本发明的目的, 根据最终混合物中水与脱水硫酸物种或前体存在的摩尔数的摩尔比来计算包含脱水硫酸物种和前体的组合物中水/硫酸摩尔比。

出于本发明的目的, 将水蒸气定义为气体形式的水, 但不同于通常称作“雾”的小水滴。因为雾是以小水滴形式凝结的水, 所以当雾落在表面上时基本上不发生对应于蒸发热的净加热效应(net warming effect)。出于本发明的目的, 蒸汽为处于或高于水的沸点的蒸发了的水, 所述沸点取决于压力, 例如如果压力为 1 大气压, 则沸点为 100°C 。当在高于水的沸点的温度下提供蒸汽时, 将其称作过热蒸汽。任选地, 可以由除了水之外还含其它组分的组合物来提供水蒸气, 所述其它组分为例如溶解了的气体如臭氧、或惰性气体如氮气。可以预期,

可以在高于、低于或等于 100℃下，在水蒸气压力或分压高于、低于或等于 1 atm 下，以任何方式向硫酸组合物供应基本纯净的水蒸气或组合物中的水蒸气。所述水蒸气任选地还可包含其它组分如上述的氧化剂。另外，可预期有其它组分如表面活性剂、共溶剂等。

可以将本发明用于单个晶片的加工应用或批量应用中，在所述单个晶片的加工应用中，所述晶片移动或被固定。或者，可将本发明的方法用于同时加工多个晶片状物体，如当在喷雾处理工具中进行处理时对于一批晶片所发生的，所述喷雾处理工具例如可商购于 FSI International, Inc., Chaska, MN 的 MERCURY®或 ZETA®喷雾处理器或可商购于 FSI International, Chaska, Minnesota 的 Magellan®系统。

在本发明的实施方案中，已经发现，其中液体硫酸组合物的水/硫酸摩尔比不大于约 3:1、或不大于约 2:1 时，特别提高了从基材表面除去物质的有效性和效率。在本发明的优选实施方案中，已经发现，其中液体硫酸组合物的水/硫酸摩尔比为不大于约 1:2 时，特别提高了从基材表面除去物质的有效性和效率。在本发明的一个实施方案中，所述液体硫酸组合物不含水。然而，为了易于得到物质，本发明的实施方案希望所述液体硫酸组合物包含至少跟常规存在于原料中一样多的水。在本发明的另一个实施方案中，液体硫酸组合物的水/硫酸的摩尔比为约 1:2~约 1:4。

换一种方式描述，优选所述液体硫酸的体积浓度大于约 50 体积%，更优选大于 80 体积%，最优选大于 90 体积%。出于本发明的目的，当讨论硫酸的体积比时，打算根据 96wt%的硫酸来源来计算硫酸的含量。因此，包含含量为 50 体积%的硫酸的硫酸/水组合物包含 50 体积%的 96wt%的硫酸和 50 体积%的水。

优选地，在分配所述液体硫酸组合物之前、期间或之后，将所述基材加热到至少约 90℃的温度。将液体硫酸组合物暴露于水蒸气中，暴露的量要足以将基材表面上的液体硫酸组合物的温度升至高于暴露于所述水蒸气之前所述液体硫酸组合物的温度。在本发明的实施方案中，将液体硫酸组合物暴露于水蒸气中，暴露的量要足以将基材表面

上的液体硫酸组合物的温度升至高于以下两者：(i) 在暴露于水蒸气之前，基材上的液体硫酸组合物的温度和(ii) 水蒸气的温度。在上述处理步骤之后或之间，优选对所述基材进行漂洗。

已经发现，在应用至基材之前或之时，存在于所述液体硫酸组合物中的水的量对于有效除去不期望的物质的效率是重要的。具体地，已经发现，最初包含太多水的硫酸组合物在暴露于水蒸气中时，剥离抗蚀剂能力差。尽管不受理论约束，但是认为这些稀释的硫酸组合物要么不能吸收足够量的水蒸气以将液体硫酸组合物的温度升至高于所述液体硫酸组合物暴露于水蒸气之前的温度，要么组合物的化学活性因水而降低，或者两种情况都有。

在基材处于低于水的沸点的环境处理温度(尤其在约 20~60℃ 的温度范围内)的实施方案中，液体硫酸组合物的温度在加入水蒸气后大大升高。令人惊奇地，还发现，即使当基材和/或硫酸组合物处于高温(例如，大于约 90℃)下，尤其是在等于或高于 100℃ 的温度下时，尽管液体硫酸组合物的温度接近或超过水的沸点，所述液体硫酸组合物仍吸收水蒸气。尽管不必受理论限制，但是认为液体硫酸具有脱水效果，由此导致源自水蒸气的水冷凝并进入液体硫酸组合物中，并将与储存在水蒸气中蒸发热大致相对应的能量释放出来。

在本发明的一个实施方案中，利用预处理液体例如酸预处理、表面活性剂或溶剂对基材进行预处理，所述预处理用于根据需要来改变基材的表面特征。

如上所述，在本发明的一个方面中，在处理步骤 b)和 c)期间，还将水蒸气和/或氮气引入处理室内，从而用水蒸气和/或任选地用氮气环境来包围所述基材。尽管不受理论约束，但是认为，在添加水蒸气的情况中，这种包围步骤增加了可得到的热量和水量用于处理化学品的相互反应。已经观察到，以这种方式添加水蒸气尤其强化了在基材边缘处的刻蚀。

另外，尽管不受理论约束，但是认为，在添加氮气的情况中，这种包围步骤除去了可能与处理化学品发生不利相互作用的大气组分。

已经观察到,以这种方式添加氮气尤其强化了在基材中心处的刻蚀。因此,将水蒸气和氮气两者引入处理室以包围基材的方法,能够有利地提供一种具有均匀处理曲线的方法。在本发明的一个方面中,基本上所有的存在于处理室内的气体为氮气。在本发明的另一个方面中,基本上所有的存在于处理室内的气体为含水蒸气的氮气。

优选引入用于包围的水蒸气,以使得水蒸气在约 70℃~约 160℃的水蒸气温度下与基材接触。更优选地,引入包围的水蒸气以使得水蒸气在约 100℃~约 150℃的水蒸气温度下与基材接触。在尤其有利的实施方案中,引入包围的水蒸气,以使得水蒸气在约 120℃~约 140℃的水蒸气温度下与基材接触。

在本发明的实施方案中,通过用蒸汽冲击 SC 1 溶液的液体流股来雾化 SC 1 组合物(1:1:10, 热 SC1),同时将待处理的基材包围在水蒸气中。蒸汽冲击同时用水蒸气包围待处理的基材的这种组合能将刻蚀速度升至 5 埃/分钟(比商购获得的已知最佳方法提高了约 4 倍)。

在该实施方案的另一个方面中,将待处理的基材同时包围在水蒸气和 N_2 中。在所述包围中的这些组分的组合令人惊奇地提供了在从边缘到中心的整个基材横向尺寸上均匀的刻蚀曲线。

利用通过用蒸汽冲击 SC1 溶液的液体流股而雾化的 SC1 组合物处理基材同时将基材同时包围在水蒸气和/或 N_2 中,对于除去通过等离子掺杂而施加到基材上掺杂剂是特别有利的。

参考附图,其中在几个图中,使用同样的数字来标记同样的组分。

图 1 显示了在快速搅拌的烧杯中将 20℃的 H_2SO_4 (96 Wt%)与 20℃的液体水或 20℃的 H_2O_2 (30 wt%)混合时所得到的温度。在区域 A 中,在 H_2SO_4 的体积分数为约 100%和 57%之间时, H_2SO_4 /水共混物的温度随着水含量的增加而增加。在区域 B 中,在分数为约 56%和 36%之间时, H_2SO_4 /水共混物的温度随着水含量的增加而缓慢下降。在区域 C 中,在分数为约 35%和 10%之间时,所述共混物的温度随着水含量的增加而急剧下降。 H_2SO_4 与 H_2O_2 混合的温度曲线遵循同样的趋势,但是最高温度略有降低。利用 H_2SO_4 /水共混物得到的最大温升为

约 110℃(最终温度为 130℃), 所述 H_2SO_4 /水共混物为约 57 体积 % 的 H_2SO_4 和 43 体积 % 的 H_2O 的共混物。此外, 顶轴所示的为水: H_2SO_4 共混物中 H_2O 与 H_2SO_4 的摩尔比。在区域 A 和 B 之间的边界处, 水: H_2SO_4 约为 2:1, 在 B 和 C 之间的边界处约为 5:1。

图 2 显示了来自图 1 的加水曲线的导数。这表明, 对于水含量的各个百分比增加, 温升作为溶液中 H_2SO_4 分数的函数。在 H_2SO_4 分数为 100%~37% 下, dT/d 水几乎直线下降。尽管不受理论约束, 但是认为, 溶液的温升(混合热)是由水分子与周围的各个硫酸分子缔合的水合热造成的。在本发明中, 即使当硫酸组合物的温度高于水的沸点时, 水和硫酸分子之间的这种强烈的吸引推动了脱水作用, 使得从气氛中吸收水蒸气并进入到硫酸组合物中。在约 55 体积 % 的硫酸处, 所述水合热被添加的水的热负荷所抵消, 额外添加的水对共混物具有净冷却效果。在约 37 体积 % 的 H_2SO_4 处, 看来完成了 H_2SO_4 的水合。图 1 和 2 中的上部 x 轴表示了溶液中水: H_2SO_4 的摩尔比。当对于每摩尔 H_2SO_4 存在约 5 摩尔水时, 看来完成了水合。

与图 1 相比, 本发明通过将水蒸气冷凝入组合物中而向硫酸组合物中添加水。这导致当水冷凝到硫酸组合物中时, 不仅通过 H_2SO_4 和 H_2O 之间的混合热而且通过收回水的蒸发热对所述组合物进行加热。与向 H_2SO_4 中添加液体水相比, 对于给定量的稀释, 源自水蒸气的蒸发热的热贡献使得温升更大。

图 3 显示了用于实施本发明的改进型喷雾处理系统 10。在系统 10 中, 例如将作为特殊微电子器件的晶片 13 支撑在旋转卡盘 14 上, 所述旋转卡盘 14 由旋转马达 15 驱动。系统 10 的这部分对应于常规的喷雾处理器设备。喷雾处理器已经广泛熟知, 并提供一种通过绕它们自身的轴或绕公共轴在转台或旋转传送带上旋转或转动所述晶片从而利用离心力来除去液体的能力。在美国专利 6406551 号和 6488272 号中, 描述了适用于本发明的示例性喷雾处理器机械, 在此通过引用以其完整的形式全部并入本文中。喷雾处理器型机械可得自于 Chaska, MN, 的 FSI International, Inc., 例如以一个或多个商品名 MERCURY®或

ZETA®得到。适用于本发明的单个晶片的喷雾处理器系统的另一个实例可来自于奥地利的 SEZ AG, Villach 且以商品名 SEZ 323 出售。在美国专利申请序号 11/376996 中,描述了适用于本发明的工具系统的另一个实例,所述专利的名称为 BARRIER STRUCTURE AND NOZZLE DEVICE FOR USE IN TOOLS USED TO PROCESS MICROELECTRONIC WORKPIECES WITH ONE OR MORE TREATMENT FLUIDS 且是在 2006 年 3 月 15 提交的;或者如美国专利申请公布号 2005/0205115 中所述。

晶片 13 已经涂有有机物质,所述有机物质将被除去。在优选实施方案中,所述有机物质为光致抗蚀剂物质。难以除去的有机物质包括已经在先前的晶片处理步骤期间通过暴露在热下而进行过烘烤的光致抗蚀剂。特别难以除去的有机物质是在先前的晶片处理步骤期间进行了重度离子注入的那些。本发明的方法在除去重度离子注入的光致抗蚀剂物质方面特别且令人惊奇地有效。

喷雾棒 20 包括多个喷嘴以将液体气溶胶微滴导向晶片 13 上。通过管线 23 从液体供应储罐 22 来提供液体硫酸组合物,并且类似地,通过管线 25 从供应储罐 24 来提供水蒸气流股。通过管线 27 将过氧化氢从过氧化物供应储罐 26 供应至硫酸供应管线 23。这种构型使得向硫酸组合物中添加过氧化物具有以下优势:不会在硫酸存在下对过氧化物进行储存和加热,另外,用于处理方法中的过氧化物的量可根据具体工艺要求所指出的硫酸量来独立地进行控制。因此,在处理过程期间,能够根据需要来应用可变的过氧化物浓度。或者,可在管线 25 处向水蒸气流股供应过氧化氢。喷雾棒 20 优选具有多个喷嘴以产生由用水蒸气流股来冲击液体硫酸组合物的流股所产生的处理组合物的气溶胶微滴。在优选实施方案中,当喷雾棒 20 位于晶片 13 上方时,在对应于晶片的半径或晶片的整个直径的位置处在喷雾棒 20 中以约 3.5 mm 的间隔提供喷嘴。任选地,与位于晶片外边缘处的喷嘴间隔相比,可以更靠近于旋转轴的不同间隔提供喷嘴。在 2006 年 7 月 7 日提交的、名称为 BARRIER STRUCTURE AND NOZZLE DEVICE FOR USE IN TOOLS USED

TO PROCESS MICROELECTRONIC WORKPIECES WITH ONE OR MORE TREATMENT FLUIDS 的美国专利申请序号 60/819133 中描述了优选的喷雾棒构型。

优选地，所述液体硫酸组合物的水/硫酸摩尔比不大于约 5:1。因此，限制了液体硫酸组合物中的水含量。在一个实施方案中，液体硫酸组合物可包括溶剂，所述溶剂基本上不会干扰随后添加的水蒸气与硫酸的缔合，如本文中更详细讨论的。优选的这种溶剂相对于待处理的基材(例如晶片)呈惰性，例如氟基液体。这种惰性溶剂的实例包括可商购于 3M, St. Paul, MN 的 Fluorinert™ 的。应注意，上述摩尔比讲述的是水/硫酸摩尔比，不是溶剂/硫酸的比值。这强调，基本上不会干扰随后添加的水蒸气与硫酸的缔合的溶剂，不应计入本发明实施方案的该比值中。

更优选地，所述液体硫酸组合物是高度浓缩的。优选地，在至少约 80 体积 %、更有选至少约 90 体积 % 和最优选至少约 94 体积 % 的硫酸浓度下分配所述液体硫酸组合物。如图 1 和图 2 中所示，这些高 H_2SO_4 浓度导致每单位凝结入 H_2SO_4 组合物中的水蒸气的最大温升。

在本发明的实施方案中，液体硫酸组合物包含过氧化氢。过氧化氢充当氧化剂以帮助将有机物种分解成 CO_2 和水。通常以含水溶液的形式提供过氧化氢，所述含水溶液与浓硫酸共混，从而提供水/硫酸摩尔比不大于约 5:1 的液体硫酸组合物。有利地，浓硫酸与含水的过氧化氢溶液的混合因放热反应而产生热，并因此能够在高温下提供含过氧化氢的液体硫酸组合物，而使用较少的来自专用热源的能量来加热所述组合物。这种放热反应通常是用于该组合物的主要热源。然而，在本发明中，硫酸组合物与水蒸气之间的反应提供了想要的热量，和过量添加水基过氧化氢能够抑制这种硫酸-蒸气的反应。因此，由于知晓了本文中所述的蒸气在浓硫酸组合物中的作用，所以现在熟练的技术人员能够调节 H_2O_2 的浓度以同时优化因 H_2SO_4 -蒸气反应而产生的热量，并提供足够的反应物以氧化有机物。

在本发明的一个方面中，能够在分配液体硫酸组合物之前、期间或之后，向处理室内引入氧化剂。

例如，可在向处理室内引入液体硫酸组合物之前、或者在向处理室分配液体硫酸组合物期间或之后，过氧化氢与液体浓硫酸混合。通过使用静态混合器或动态混合技术，能够完成所述过氧化氢与液体浓硫酸的混合，或者仅使得一种溶液与另一种溶液接触，仅通过扩散来完成混合。其它试剂如臭氧，可根据需要以类似方式并入液体硫酸组合物中。无水氧化剂如臭氧优于 H_2O_2 ，因为它们不会稀释 H_2SO_4 组合物。例如，可以将非 H_2O_2 的氧化剂用于本发明的硫酸-蒸气过程中。例如，可以按本文中所述的方法，并入臭氧、硝酸、铬酸根离子(Cr^{+6})或铈离子(Ce^{+4})。特别地，可以以无水的形式向 H_2SO_4 中添加这些物种，以使得 H_2SO_4 保持为相对未稀释的状态。还可以使用其它氧化剂。

优选地，在至少约 90°C 的温度下、更优选在约 90°C ~约 150°C 的温度下分配所述液体硫酸组合物。在另一个实施方案中，优选在约 95°C ~约 120°C 的温度下分配所述液体硫酸组合物。在另一个实施方案中，在与水蒸气接触之前，优选在至少约 130°C 的温度下分配所述液体硫酸组合物，更优选约 130°C ~约 200°C 。

在一个实施方案中，在低于水的沸点的温度下提供晶片 13，例如在约 20°C ~约 60°C 的温度下。优选在分配所述液体硫酸组合物之前、期间或之后，将晶片 13 加热至至少约 90°C 。更优选地，将晶片 13 加热至约 90°C ~约 150°C 的温度。在另一个实施方案中，将晶片加热至约 95°C ~约 120°C 的温度。通过如下操作能够实施这种加热，例如：使用辐射热来加热所述室、在施加浓硫酸组合物之前向晶片上引入热水或其它液体溶液并基本除去该热液体、向所述室内引入加热了的气体，等等。如果使用液体通过直接与晶片接触来加热所述晶片，则在引入浓硫酸组合物之前从晶片上除去足够量的液体，以使得在液体硫酸组合物与水蒸气接触之前将浓硫酸组合物保持在期望的硫酸浓度水平上。

在本发明的一个实施方案中，通过将一个或多个晶片浸入受热的液体浴中、迅速排出所述浴的内容物(例如“快速倾倒”程序)并按如下所述进行剩余处理步骤，能够对晶片进行预热。所述浴的液体能够例如去离子水、含硫酸的去离子水、硫酸/过氧化氢混合物、惰性流

体(如碳氟化合物)、硫酸/臭氧混合物等。通过更有效地加热所述晶片，该实施方案能够在提高处理工艺的产量方面提供大量益处。能够用来实施该实施方案的特别适合的工艺系统的实例为商购得自于 FSI International, Chaska, Minnesota 的 Magellan®系统。

优选地，引入水蒸气以使得在约 70℃~约 160℃的水蒸气温度下将水蒸气与晶片接触。更优选地，引入水蒸气以使得在约 100℃~约 150℃的水蒸气温度下将水蒸气与晶片接触。在一个特别有利的实施方案中，引入水蒸气以使得在约 120℃~约 140℃的水蒸气温度下将水蒸气与晶片接触。在不同的有利的实施方案中，引入水蒸气以使得在约 130℃的水蒸气温度下将水蒸气与晶片接触。通过常规的蒸汽生成装置在常规条件下使水沸腾从而在处理容器内部或外部生成蒸汽，来相对容易地实施该实施方案。

在另一个实施方案中，在与水蒸气接触之前，在高于液体硫酸组合物温度的温度下提供水蒸气。该实施方案提供了以下益处：通过直接换热来直接加热液体硫酸组合物以及如上所述经水蒸气的冷凝将能量传递到液体硫酸中。在一个实施方案中，出于该目的，在高于约 150℃的温度下提供水蒸气。

任选地，根据需要，所述水蒸气还能包括另一种试剂如过氧化氢、硝酸或臭氧。

向处理室内引入水蒸气，引入的量要足以将液体硫酸组合物的温度升至高于在暴露于水蒸气之前所述液体硫酸组合物的温度，优选还高于所述水蒸气的温度。在本发明的实施方案中，液体硫酸组合物暴露于水蒸气，暴露的量要足以使得基材表面上的液体硫酸组合物的温度升至高于如下两者：(i) 在暴露于所述水蒸气之前，所述基材上的液体硫酸组合物的温度和(ii) 所述水蒸气的温度。令人惊奇地，即使当液体硫酸组合物的温度接近或甚至高于水的沸点时，水蒸气仍以升高液体硫酸组合物温度的方式与液体硫酸组合物缔合，由此升高了液体硫酸组合物的温度强化了有机物质的去除效果。

优选地，存在足量的液体硫酸组合物和水蒸气并进行混合，从而

将液体硫酸组合物的温度升高至少约 20℃，更优选至少约 40℃，更优选至少约 60℃。这特别重要，因为所述液体硫酸组合物位于所述晶片上，所述晶片自身充当热沉并吸收了大量的能量从而保持温度接近于液体硫酸组合物的温度。通过任何适当的测试技术，能够确定基材表面上的液体硫酸组合物的温度。

图 4 中显示了喷雾棒 30 的横截面视图，显示了本发明的优选喷嘴构型。在该构型中，液体硫酸组合物孔 32 和 34 向内导向，以提供冲击流股 42 和 44。如该实施方案所示，水蒸气分配孔 36 位于液体硫酸组合物孔 32 和 34 之间，因此用液体硫酸组合物流股 42 和 44 来冲击水蒸气流股 46。作为这种冲击的结果，发生雾化，由此形成液体气溶胶微滴 48。另外，因为水蒸气在从其从水蒸气分配孔 36 出来时具有相对高的压力，微滴被赋予面向基材表面的强化的定向动量。因此，在喷嘴组件中这种中心定位的孔提供了有利的定向方位，从而有助于从基材表面除去物质。或者，可以将孔的位置颠倒，即从孔 36 分配液体硫酸组合物并从孔 32 和 34 来分配水蒸气。出于本发明的目的，将配置用来提供彼此相互冲击的流股以形成液体起溶胶微滴流股或分布的一组液体孔和气体孔认为是喷嘴。任选地，可以从喷嘴组件中的一个或多个孔分配其它组分例如气体。在一个实施方案中，液体分配孔的直径为约 0.020~约 0.030 英寸。在另一个实施方案中，当液体分配孔位于喷雾棒的对应于晶片中心至晶片中间半径的位置时，液体分配孔的直径为约 0.026 英寸，和在位于从晶片的中间半径至晶片的外部边缘时，液体分配孔的直径为约 0.026 英寸。在本发明的实施方案中，水蒸气分配孔的直径为约 0.010~约 0.030 英寸，优选约 0.020 英寸。

选择流股的位置、方向和流股的相对推力，从而优选使得到的液体气溶胶微滴定向流动，以使得微滴被导向基材表面以实施期望的处理。

在一个实施方案中，使得液体气溶胶微滴以垂直于晶片表面的角度与所述表面接触。在另一个实施方案中，使得液体气溶胶微滴以与晶片表面成约 10~小于 90 度的角度与所述晶片表面接触。在另一个实

施方案中,使得液体气溶胶微滴以与晶片表面成约 30~约 60 度的角度与所述晶片表面接触。在优选实施方案中,在所述气溶胶微滴与晶片表面接触期间,所述晶片以约 250~约 1000 RPM 的速度旋转。微滴与晶片接触的方向,在一个实施方案中可与绕晶片的旋转轴的同心圆对齐,或者在另一个实施方案中可以部分或完全远离所述晶片旋转轴而定位。系统 10 优选使用适合的控制装置(未示出)以监测和/或控制流体流量、流体压力、流体温度和这些的组合等的一种或多种,从而在实施待实现的具体工艺目的中获得期望的工艺参数。

图 5 显示了用于实施本发明一个方面的改进型喷雾处理系统 50 的实例,其中将液体硫酸组合物分配到小于基材整个表面的一部分基材表面上。在系统 50 中,例如在由旋转马达 55 驱动的可旋转的卡盘 54 上支撑作为特殊微电子器件的晶片 53。如上述系统 10 中,系统 50 的这部分对应常规的喷雾处理器设备。从液体供应储罐 62 通过管线 63 向分配孔 70 提供液体硫酸组合物,所述孔 70 经构造以将液体硫酸组合物分配到小于整个基材表面上的一部分基材表面上。这种受控分配使得可对晶片 53 的期望部分进行局部处理。从过氧化物供应储罐 66 通过管线 67 向硫酸供应管线 63 提供过氧化氢。这种构型使得向硫酸组合物中添加过氧化物具有优势:不会在硫酸的存在下储存和加热过氧化物,而且可根据具体工艺要求所规定的硫酸的量来独立控制在处理方法中所使用的过氧化物的量。因此,在处理过程之后,能够根据需要应用可变的过氧化物浓度。类似地,从供应储罐 64 通过管线 65 向分配孔 72 提供水蒸气流股。或者,过氧化氢可以在管线 65 处供应到水蒸气流股中。可任选地构造分配孔 70 和 72,以使得液体硫酸组合物流股和水蒸气流股在冲击基材表面之前至少部分相交。或者,可任选地构造分配孔 70 和 72 以使得液体硫酸组合物流股和水蒸气流股在基材表面上至少部分相交,或者使得在液体硫酸组合物流股冲击基材之前水蒸气流股冲击液体硫酸组合物流股。在本发明的实施方案中,在处理期间,一起移动分配孔 70 和 72,以扫过基材表面。在本发明的实施方案中,可连接管线 65 和 67 以形成两孔喷嘴排列,从而帮助

用于控制扫过基材表面的定位控制。

在本发明的实施方案中，构造系统 50 以使得基材旋转，且对分配孔 70 和 72 进行定位以使得相对于旋转中的基材的旋转方向，液体硫酸组合物物流股在位于水蒸气流股冲击基材的点之前的点处冲击基材。或者，可构造系统 50 以使得相对于旋转中的基材的旋转方向，水蒸气流股在液体硫酸组合物冲击基材的点之前的点处冲击基材。

在其中将液体硫酸组合物分配到小于整个基材表面的一部分基材表面上的实施方案中，可以以另一种方式产生水蒸气，所述方式不在冲击基材或冲击液体硫酸组合物物流股的流股中提供水蒸气。例如，可将加热了的去离子水溅落在旋转中的转台上，由此产生水蒸气。或者，可通过任何适当的替代的水蒸气产生技术如通过在处理室内加热和/或搅动水，在处理室内产生水蒸气。在还另一个替代方案中，能够在处理室外部产生水蒸气并将水蒸气以期望的水蒸气形式引入处理室。在一个实施方案中，通过使气体(例如 N_2)鼓泡穿过水柱(优选热水)来制造水蒸气。在另一个实施方案中，所述气体可在大量水的表面上方通过。在另一个实施方案中，气体可穿过化学工程中通常所使用的冲洗的填料塔。在另一个实施方案中，通过使液体水沸腾来制造基本上纯净的水蒸气。可进一步加热由这些替代方案中的任一项制造的气体产物。其它实施方案也是可能的。

能够在任何时间将液体硫酸组合物暴露于水蒸气中，只要在液体硫酸组合物位于涂有有机物质的基材上时能有效提高液体硫酸组合物的温度。在一个实施方案中，在分配液体硫酸组合物期间，向处理室引入水蒸气。应理解，在该实施方案中，即使在组合物与基材接触之前，也可以开始升高液体硫酸组合物的温度。在该实施方案中，液体硫酸组合物经如上所述暴露于水蒸气后的温升，可被认为是分配时液体硫酸组合物的温度与液体硫酸组合物暴露于水蒸气之后的最高温度之差。

在本发明的另一个实施方案中，不是以连续流股的形式，而是以多个离散脉冲形式来向晶片提供液体硫酸组合物。优选这些脉冲短(即

长度为约 3~10 秒), 且流量高(即流量为约 0.3~2 lpm)。优选在脉冲之间有约 5~20 秒的时间段没有液体流动。当利用脉冲液体流动进行操作时, 任选地在脉冲期间仅引入水蒸气, 减少了在本方法期间从所述室冲出的水蒸气的量。同样地, 能够任选地在脉冲期间引入水蒸气, 从而提高硫酸组合物在其与基材接触之前的温升, 或者在脉冲之间引入水蒸气, 从而强化了对组合物在基材上时的加热。或者, 可以连续向所述室引入水蒸气, 同时以多个离散脉冲的形式提供液体硫酸组合物。在另一个实施方案中, 可以向所述室连续引入液体硫酸组合物, 同时以多个离散脉冲的形式提供水蒸气。

在所述方法期间, 还可以预期有其它操作步骤, 例如基材在被液体硫酸组合物进行处理之前、期间或之后可被暴露于超声波能量下。

应理解, 不能将本文中所述方法的各种实施方案(例如在传送硫酸组合物时的变型)限制于使用图中的具体装置, 而是适用于以用于实施当前所述方法的处理机械性质的所有构型来使用。现在, 结合下列示例性实施例来描述本发明的原理。

实施例 1

1. 试验技术

A. 试样制备

按如下制备晶片试样以评价离子注入的光致抗蚀剂的去除效果:

- 用 Shipley UV6248 nm 光致抗蚀剂涂布 200 mm 直径的硅晶片。
- 然后, 使用常规的光致抗蚀剂图案形成技术使得晶片上的光致抗蚀剂涂层形成图案。
- 在能量为 40 keV, 且剂量为 5×10^{14} 或 1×10^{15} 个原子/cm² (5E14 或 1E15) 下向形成了图案的晶片注入砷。
- 为了实施特定的实验, 从形成图案的晶片上劈下约 2×2 cm 的片段或“碎片”以用作试样。

B. 测量晶片上的温度

利用点向晶片上附着标签, 从而测量晶片上的温度最高值, 所述

点在规定的高温下颜色发生不可逆变化(来自 Omega Engineering, Stamford, CT 的 TL-10 系列)。利用粘有高温环氧树脂的 0.7 mm 的玻璃板来覆盖所述标签,以保护不受剥离化学品的影响。

C. 处理过程

在单个晶片旋转喷雾处理工具中对以上述方式制备的晶片进行处理,其中从含一列延伸到晶片上方的喷嘴的水平喷雾棒向所述晶片分配流体,以提供跨越整个晶片半径的喷雾足迹,因此随着晶片绕其中心旋转,晶片的整个表面被均匀处理。所述晶片距喷雾棒的距离为约 1 英寸且所述晶片的旋转速度为 300 rpm。

在每个实施例中所分配的硫酸/过氧化物组合物是以 500 cc/分钟 H_2SO_4 +50 cc/分钟 30%的 H_2O_2 的流量提供的。所有方法在硫酸与室温下的 30%的过氧化氢混合之前将硫酸预热至 150℃。

在下列条件下进行具体处理:

对比方法 1—基线方法

在该方法中,通过上述喷雾棒将热的硫酸/过氧化氢组合物分配到晶片上,而不同时引入水蒸气。

在该方法中,首先通过向晶片上导入热水而将晶片预热 30 秒。然后,旋转甩掉晶片上多余的水。然后,硫酸和过氧化氢的组合物运行至喷雾棒但转向排液装置以稳定化学品流动。硫酸和过氧化氢的组合物持续流向排液装置持续另外的 180 秒,同时硫酸的温度升高并稳定在 150℃。在该点处,通过喷雾棒导入该化学品组合物并导入至旋转中的晶片上,并持续 5 秒~300 秒的预定分配时间。化学品分配后,用去离子水漂洗晶片并旋干。

对比方法 2—利用转筒蒸汽(Bowl Steam)的基线法

在该方法中,通过上述喷雾棒将热的硫酸/过氧化物组合物分配到晶片上,同时通过将 95℃的热水分配到所述室的转筒底部而向所述室引入水蒸气。

在该方法中,首先通过向晶片上导入热水而对所述晶片预热 30 秒。然后,通过旋转甩掉晶片上多余的水。然后,向所述室的转筒底部分

配 95℃ 的热水并持续 60 秒以产生水蒸气。持续向所述室的转筒底部分配 95℃ 的热水并持续另外的 60 秒, 同时将硫酸和过氧化氢的组合物运行至喷雾棒, 但转向排液装置以稳定化学品流动。持续向所述室的转筒底部分配 95℃ 的热水, 且硫酸和过氧化氢的组合物持续流向排液装置并持续另外的 180 秒, 同时硫酸的温度升高并稳定在 150℃ 处。在该点处, 将 95℃ 的热水持续分配至所述室的转筒底部, 同时通过喷雾棒来导入化学品组合物并导至旋转中的晶片上, 并持续 5 秒~300 秒的预定分配时间。化学品分配后, 用去离子水漂洗晶片并旋干。

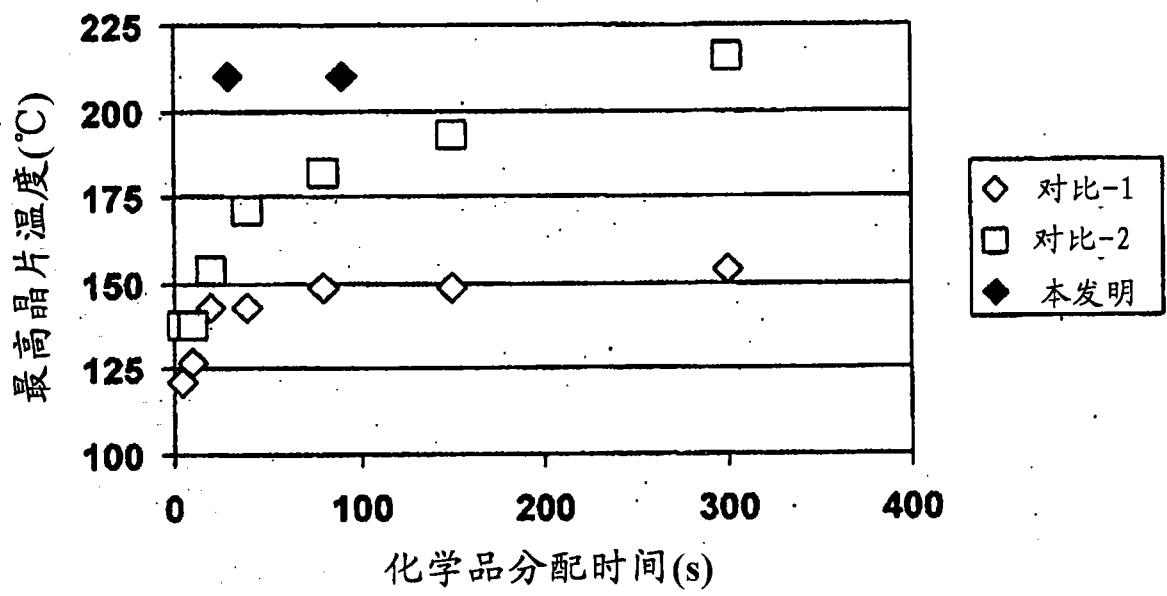
本发明的方法—用蒸汽雾化化学品混合物

在该方法中, 通过上述喷雾棒在晶片上分配热硫酸/过氧化物组合物, 同时利用喷雾棒中的一系列孔来导入蒸汽, 从而将水蒸气引入所述室内, 由此使得蒸汽流股冲击热的硫酸/过氧化氢组合物流股, 从而对热的硫酸/过氧化物组合物进行雾化。在 30 psig 的蒸汽压力、131.2℃ 的温度且蒸汽流量为 160 lpm 下提供所述蒸汽。

在该方法中, 通过喷雾棒来导入蒸汽并导入至晶片上, 从而首先对晶片预热 90 秒。蒸汽持续分配至晶片上并持续另外 60 秒, 同时硫酸和过氧化氢的组合物运行至喷雾棒但转向排液装置, 以稳定化学品流动。蒸汽持续分配至晶片上且硫酸和过氧化氢的组合物持续流向排液装置并持续另外 300 秒, 同时硫酸的温度升高并稳定在 150℃。在该点处, 通过喷雾棒来持续分配蒸汽并分配至晶片上, 同时还通过喷雾棒导入化学品组合物并导入至旋转中的晶片上并持续 20 秒~90 秒的预定分配时间。化学品分配后, 用去离子水漂洗晶片并旋干。

E. 温度分析

下图显示了通过在相同温度下分配硫酸组合物但是在不同的水蒸气共分配条件下得到的晶片温度。令人惊奇地发现, 与在处理室内没有水蒸气共同分配的对照以及具有环境温度下的水蒸气分配的对照相比, 具有硫酸组合物流股与蒸汽冲击的本发明系统中的晶片温度在非常短的处理期间内高得更多。在图例中, 对比-1 是指上述对比方法 1, 对比-2 是指上述对比方法 2, 且本发明是指上述本发明的方法。



F. 抗蚀剂的去除评价

在按所述对晶片和晶片碎片进行处理之后，通过显微镜检查，对抗蚀剂和残余物的去除进行了评价。将足以除去所有抗蚀剂和残余物的化学品分配时间报告于下表 1 中，所述时间的单位为秒。

表 1

	光致抗蚀剂注入条件 5×10^{14} 个离子/cm ² 40 keV, As	光致抗蚀剂注入条件 1×10^{15} 个离子/cm ² 40 keV, As
对比方法 1	80	>300
对比方法 2	40	300
本发明	20	90

该数据表明，与在处理室内无水蒸气共同分配的对照以及具有在环境温度下分配的水蒸气的对照相比，本发明的方法令人惊奇地快速除去了抗蚀剂和残余物。

实施例 2

为了证明在上述处理步骤期间用水蒸气和/或氮气包围基材的效果而进行了另外的试验。在这些试验中，使用本发明的方法和不使用本

发明的方法进行了氧化物刻蚀试验。除了对照之外，在 70℃ 的分配温度下，使用 SC-1 溶液从晶片刻蚀氧化物并持续 60 秒。

这些试验的结果图示于图 6 中。

具体地，图中的线显示了下列内容：

1) 对照：在晶片上进行基线方法而无 SC1 分配。进行该评价用于证明，工具操作正确且不会对氧化刻蚀产生不利影响。

2) 蒸汽冲击、蒸汽包围：利用蒸汽来冲击 SC-1 流股，另外用蒸汽环境来包围所述晶片。该方法产生了最佳的总氧化物刻蚀速度，大约为无蒸汽时处理速度的 3 倍至 4 倍。

3) 仅蒸汽包围：不冲击 SC-1 流股，但用蒸汽环境包围所述晶片。该方法产生了边缘快速的氧化物刻蚀曲线。

4) N₂ 冲击、N₂ 包围：用 N₂ 冲击 SC-1 流股，另外用 N₂ 环境包围所述晶片。该方法以相对低的氧化物刻蚀速度产生了均匀的刻蚀曲线。

5) 仅 N₂ 包围：不冲击 SC-1 流股，但用 N₂ 环境包围所述晶片。该方法以相对低的氧化物刻蚀速度产生了均匀的刻蚀曲线。

本文中所使用的所有百分比和比值均为体积百分比和体积比值，除非有其它说明。应理解，如果在不同压力下实施处理方法，所述方法中涉及的各种组分的压力能够相应做出调整。引用的所有出版物、专利和专利文献在此通过参考完整并入，如同通过参考单个并入一样。通过该文献所述的本发明的许多特征和优势已经在前述说明书中列出。然而，应理解，尽管已经列出了本发明的特殊形式或实施方案，但是在不违背本发明的主旨和范围的前提下能够进行多种修改，包括形状的变化和部件的排列等。

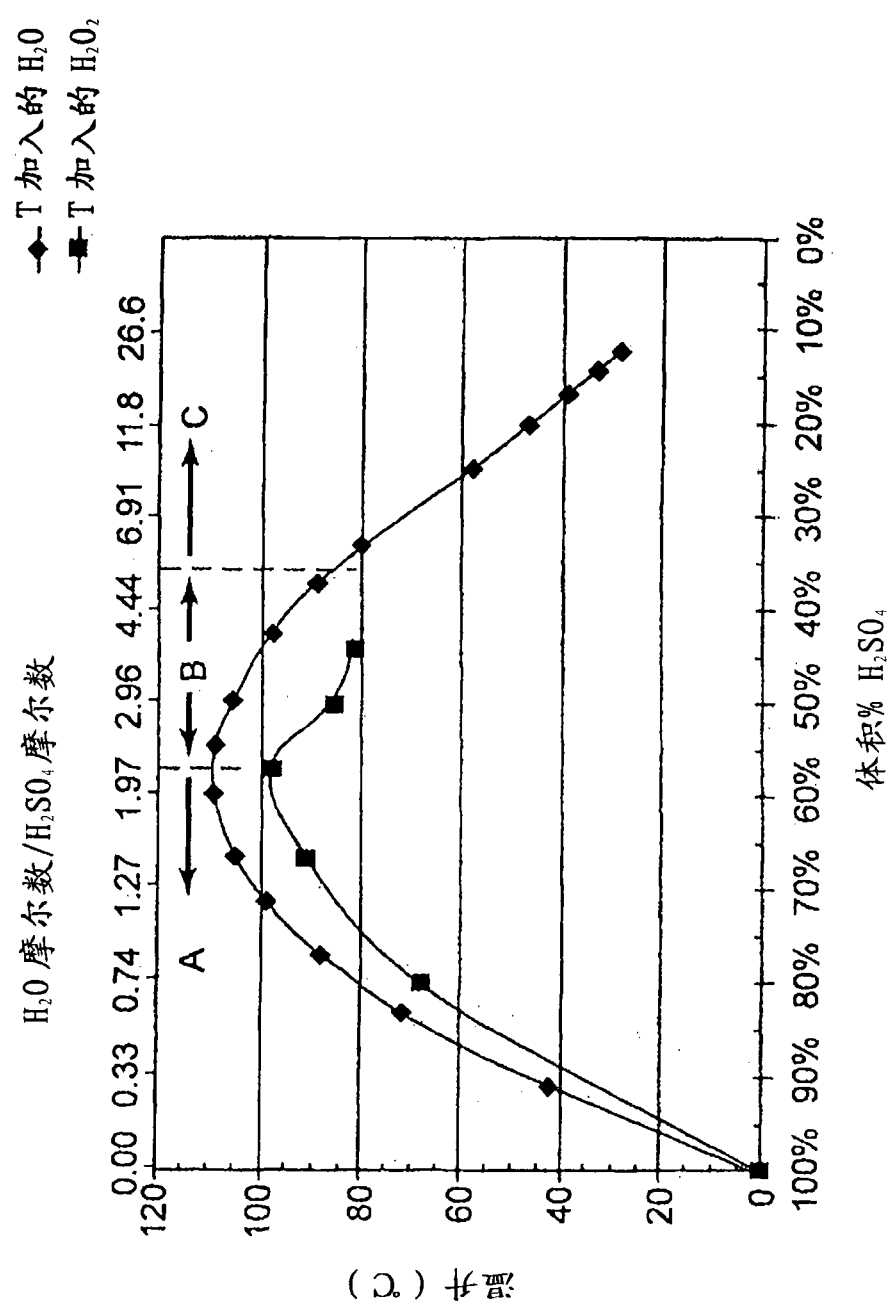


图1

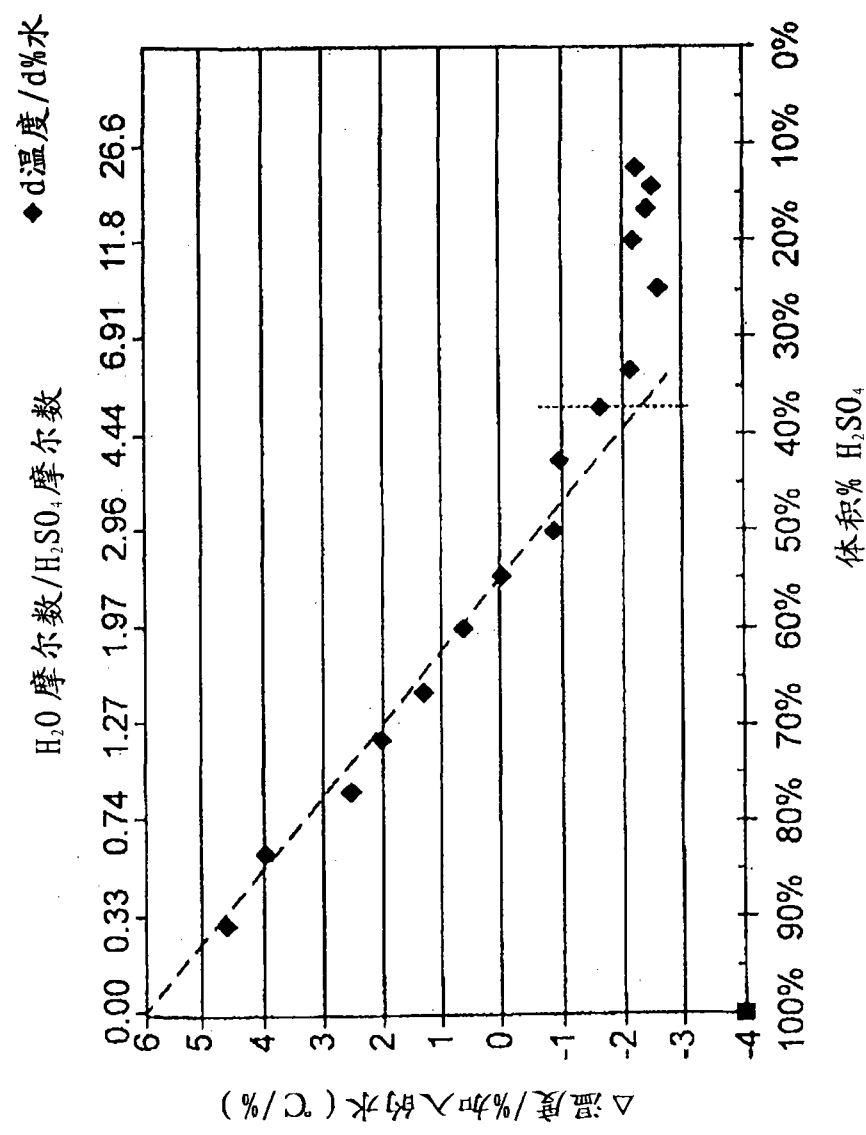


图2

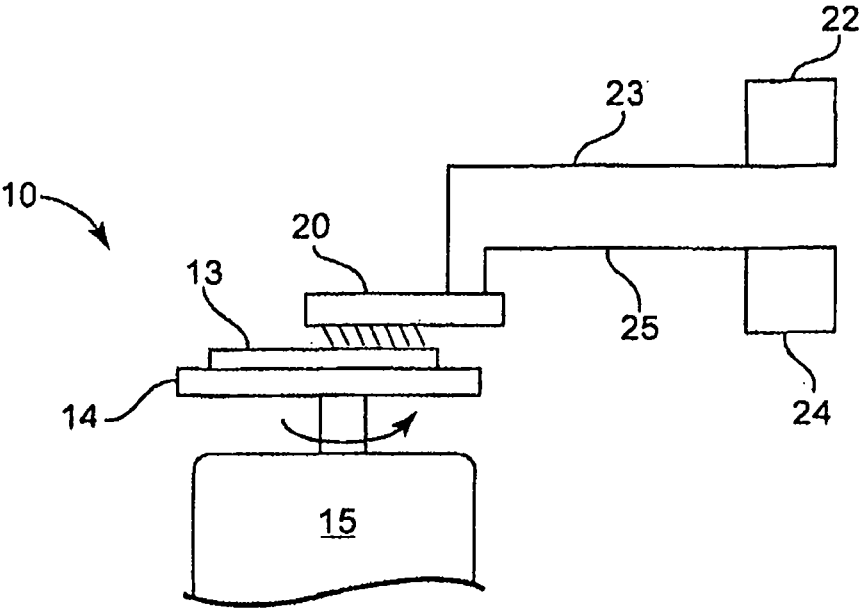


图 3

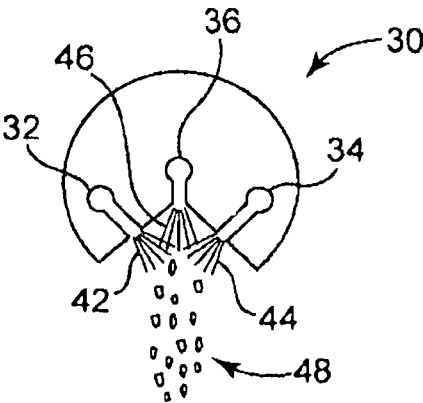


图 4

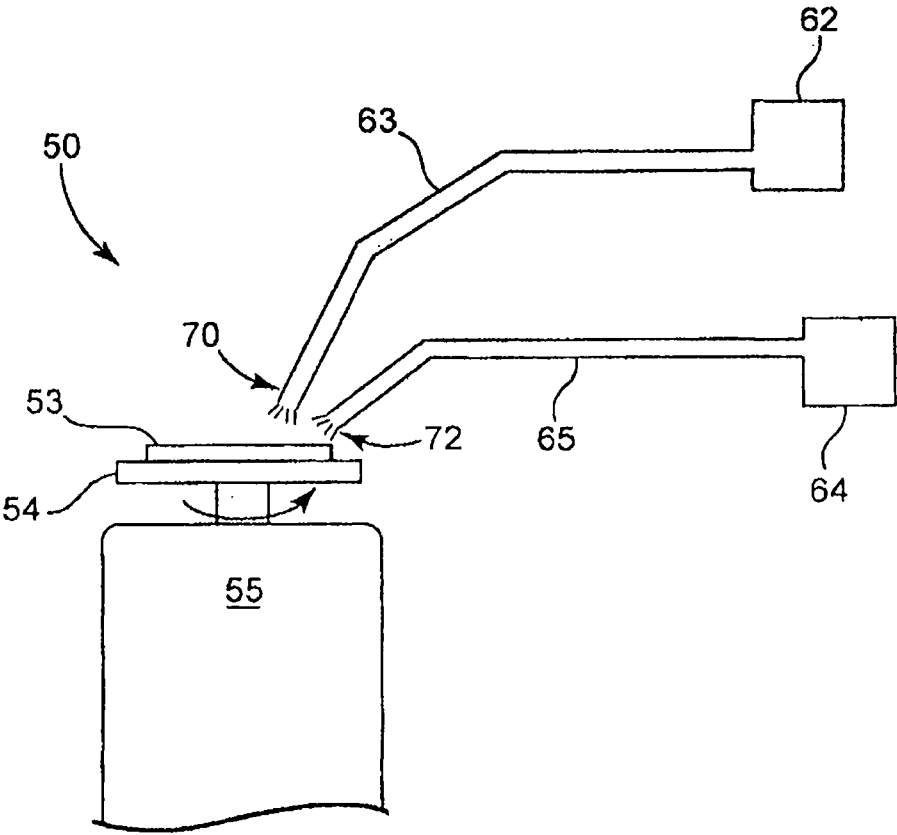


图 5

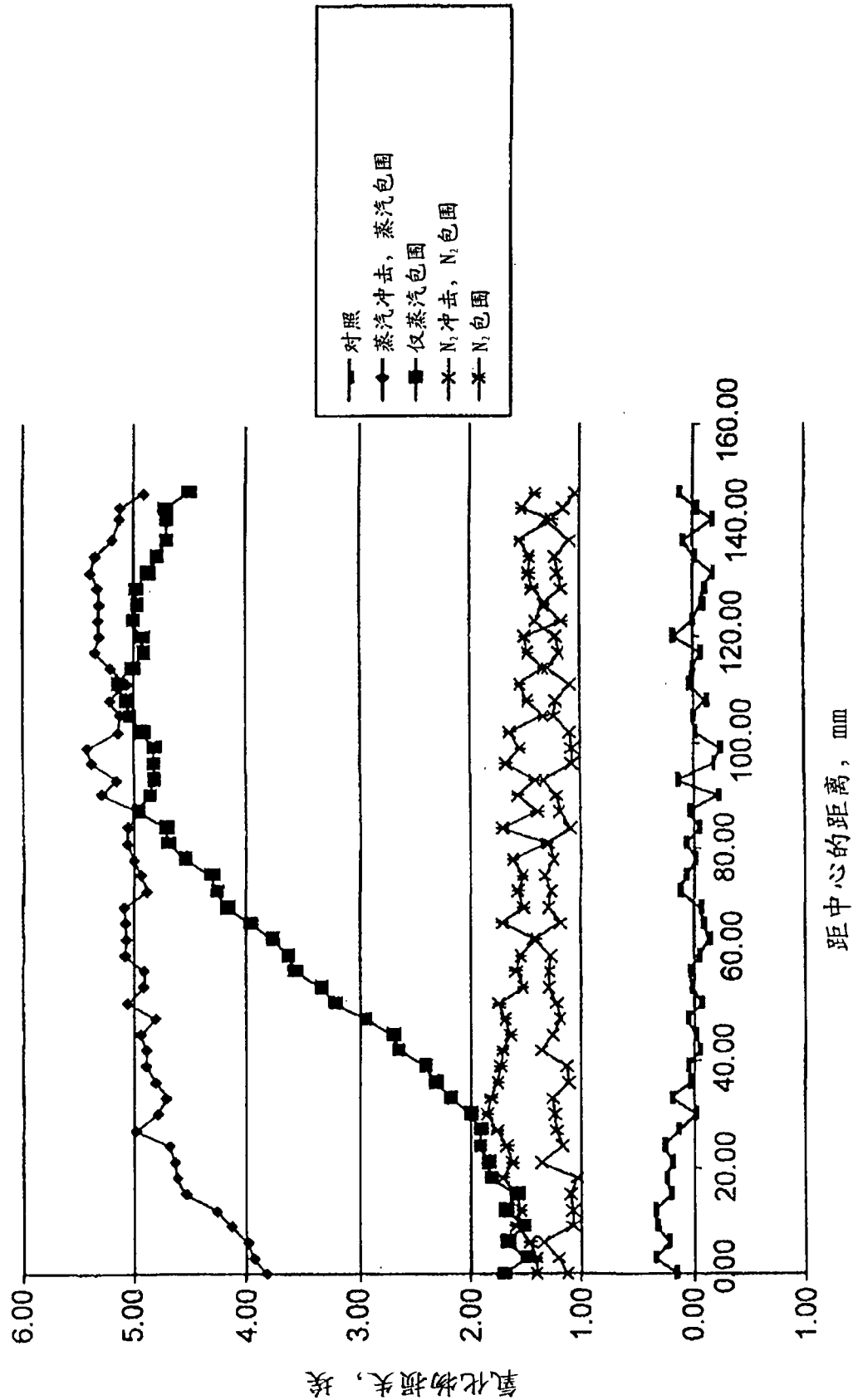


图6