

發明專利說明書

(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： 97118927

※ 申請日期： 97.5.22

※IPC 分類： H01L 21/76 (2006.01)

CUD 7/58

7/50

一、發明名稱：(中文/英文)

以經氟化組合物移除污染物之方法

METHOD FOR REMOVING CONTAMINATION WITH
FLUORINATED COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

羅伯特 W 史普拉格

SPRAGUE, ROBERT W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 艾瑞克 大衛 歐森
OLSON, ERIK DAVID
2. 菲利浦 吉瑞德 克拉克
CLARK, PHILIP GERARD

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 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07月25日；11/782,766

2.

☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

半導體製造傳統上已分為兩段製程：前段製程(FEOL)及後段製程(BEOL)。FEOL處理包括形成電晶體、觸點及金屬插塞。BEOL處理涵蓋形成互連，其用於攜帶信號跨越半導體器件。

【先前技術】

傳統上，將FEOL視為非金屬製程，其通常包括沈積及圖案化用於閘極結構之薄膜及離子植入。離子植入向基材中添加摻雜劑以產生源極及汲極區。由多晶矽構成之閘極係用作繼電器以控制源極與汲極間之電子轉移。由於半導體工業正轉向增加之緻密化及小型化，半導體閘極尺寸正在降低且多晶矽之電特性使其較不適用於彼等尺寸較小之閘極。隨著技術發展，半導體工業正轉向新閘極材料(例如金屬)以代替多晶矽。

在金屬閘極製造中，將晶圓用絕緣體(例如氧化矽)塗覆。然後，於經塗佈晶圓上圖案化金屬沈積物。然後，於晶圓上植入離子以改良其電特性，例如產生源極及汲極。通常，藉由使用由光阻劑構成之掩模將離子植入特定區域中。掩模作為覆蓋層，且當離子撞擊在晶圓表面上時，使掩模覆蓋之特徵免於離子損害。隨後，移除離子污染之掩模，此獲得具有源極及汲極區與金屬閘極之基材。

移除污染物對半導體器件性能、器件產量及可靠性皆很重要。諸如金屬、金屬氧化物、蝕刻殘餘物或聚合物殘餘

物之粒子或亞粒子等污染物可在源極與汲極間造成電短路或可導致開口或空隙，此會在金屬互連中造成高電阻率。在FEOL處理及BEOL處理期間必須移除污染物以使電路按照設計來運作。

該項技術中已習知多種用於在多晶矽閘極製造期間移除污染物(例如離子污染之掩模)之方法，其包括乾式化學法及濕式含水化學法。

自晶圓移除污染物而不損害晶圓極具挑戰性。舉例而言，很難移除不希望表面而不損害毗鄰區域(例如離子植入區域)或金屬沈積物，該等可對苛刻化學處理敏感且利用其可容易地移除。亦難以確定對於廣泛使用安全之清潔組合物，此乃因許多可用組合物具有可燃性及/或腐蝕性。

【發明內容】

業內需要自含有離子植入區域之基材移除污染物，藉此除污染物同時基材上之金屬圖案或其他期望特徵保持完好。業內亦需要自具有離子植入區域之基材移除污染物，藉此用於移除污染物之去污染組合物對使用者或基材無害(即，不可燃性及/或非腐蝕性)。

在一個實施例中，闡述藉由使用包含經氟化溶劑及共溶劑之組合物自含離子植入區域之基材移除污染物之方法。

在另一實施例中，闡述一種方法，該方法包含用光阻劑塗覆晶圓、使該基材曝露於離子中及使用包含經氟化溶劑及共溶劑之組合物移除光阻劑塗層。

以上概述並非意欲闡述本發明之每一所揭示實施例或每一實施方案。隨後之詳細闡述更具體地闡釋說明性實施例。

【實施方式】

本揭示內容係關於包含經氟化溶劑及共溶劑之組合物用於移除污染物之用途。更具體而言，本揭示內容係關於自具有離子植入區域之基材(例如積體電路或其他小半導體組件)移除污染物(例如，光阻劑)。

去污染組合物

在本發明中，經氟化溶劑與共溶劑之去污染組合物能用於自基材移除污染物。首先，將闡述去污染組合物。

共溶劑可經選擇以改良或增強去污染組合物用於特殊用途之溶解力特性。共溶劑可經氟化或未經氟化且可包括：醇、醚、烷烴、烯烴、胺、環烷烴、酯、酮、鹵代烯烴、鹵代芳族化合物、芳族化合物、矽氧烷、氫氟烴及其組合，更佳為醇、醚、烷烴、烯烴、鹵代烯烴、環烷烴、酯、芳族化合物、鹵代芳族化合物、氫氟烴、氫氟烴及其組合；在一些實施例中，最佳為醇、醚、烷烴、烯烴、鹵代烯烴、環烷烴、酯、芳族化合物、鹵代芳族化合物及其組合。

可使用之共溶劑的代表性實例包括：1-甲氧基2-丙醇、二丙二醇、丙二醇乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、1,2-丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單甲基醚反二氯乙烯、三氟乙醇、五氟丙醇、六氟異丙醇、六氟丁醇、甲醇、乙醇、異

丙醇、第三丁基醇、甲基第三丁基醚、甲基第三戊基醚、1,2-二甲氧基乙烷、環己烷、2,2,4-三甲基戊烷、正癸烷、萜烯(例如， α -蒎烯、蒎烯及萜烯)、反-1,2-二氯乙烯、順-1,2-二氯乙烯、甲基環戊烷、萘烷、癸酸甲酯、乙酸第三丁酯、乙酸乙酯、鄰苯二甲酸二乙酯、2-丁酮、甲基異丁基酮、萘、甲苯、對-氯三氟甲苯、三氟甲苯、雙(三氟甲基)苯、六甲基二矽氧烷、八甲基三矽氧烷、二氯甲烷、氯代環己烷、1-氯丁烷、1,1-二氯-1-氟乙烷、1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷、1,1,1,2,2-五氟-3,3-二氯丙烷、1,1,2,2,3-五氟-1,3-二氯丙烷及其組合；更佳地，1-甲氧基-2-丙醇、乙二醇二乙酸酯、1,2-丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單甲基醚及其組合。

舉例而言，可將經氟化溶劑添加於去污染組合物中以降低共溶劑之可燃性。儘管不受理論限制，但經氟化溶劑亦可有助於降低去污染組合物之表面張力。經氟化溶劑可包括部分經氟化之溶劑。部分經氟化之溶劑可包括：氫氟聚醚、氫氟醚、經分離及未經分離之氫氟醚、氫氟酮、氟酮、氫氟烷烴及其組合；更佳地，經分離及未經分離之氫氟醚、氫氟烷烴及其組合。

代表性經氟化溶劑可包括：甲基九氟丁基醚、甲基九氟異丁基醚、乙基九氟丁基醚、乙基九氟異丁基醚、3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基-己烷、1,1,1,2,3,3-六氟-4-(1,1,2,3,3,3-六氟-丙氧基)-戊烷、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟-3-甲氧基-4-(三氟甲基)-戊烷、

1,1,2,2- 四 氟 -1-(2,2,2- 三 氟 乙 氧 基)- 乙 烷 、
1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十 氟 戊 烷 及 其 組 合 。

共 溶 劑 與 經 氟 化 溶 劑 可 以 使 所 得 去 污 染 組 合 物 不 具 有 閃
點 (例 如 ， 如 按 照 ASTM D-3278-96 e-1所 量 測)之 共 溶 劑 與
經 氟 化 溶 劑 之 百 分 比 來 使 用 。 共 溶 劑 之 典 型 範 圍 可 為 1%
至 95%、 10%至 80%、 30%至 75%、 30%至 50%、 70%至
85%、 或 甚 至 85%至 90% (w/w)(重 量 /重 量) 。 經 氟 化 溶 劑 之
典 型 範 圍 可 為 99%至 5%、 90%至 20%、 70%至 25%、 70%至
50%、 30%至 15%、 或 甚 至 15%至 10% (w/w) 。

在 一 個 實 施 例 中 ， 含 有 經 氟 化 溶 劑 及 共 溶 劑 之 去 污 染 組
合 物 可 為 共 沸 物 或 類 共 沸 物 。 共 沸 物 組 合 物 展 示 比 每 一 個
別 溶 劑 組 份 高 之 最 高 沸 點 、 或 比 其 低 之 最 低 沸 點 。 類 共 沸
物 組 合 物 在 高 於 每 一 個 別 溶 劑 組 份 沸 點 或 低 於 每 一 個 別 溶
劑 組 份 沸 點 之 溫 度 下 沸 騰 。 共 沸 物 組 合 物 包 括 在 用 於 特 定
物 質 混 合 物 之 類 共 沸 物 組 合 物 範 圍 內 。

特 定 類 共 沸 物 組 合 物 中 經 氟 化 溶 劑 及 共 溶 劑 之 濃 度 可 實
質 上 不 同 於 相 應 共 沸 物 組 合 物 ， 且 此 可 容 許 變 化 之 數 量 取
決 於 共 溶 劑 。 在 一 些 實 施 例 中 ， 類 共 沸 物 組 合 物 包 含 基 本
上 相 同 濃 度 之 經 氟 化 溶 劑 及 共 溶 劑 ， 如 同 於 環 境 壓 力 下 構
成 由 經 氟 化 溶 劑 及 共 溶 劑 所 形 成 之 共 沸 物 一 樣 。 在 一 些 實
施 例 中 ， 類 共 沸 物 組 合 物 隨 時 間 流 逝 組 合 物 之 溶 劑 溶 解 能
力 並 未 展 示 明 顯 變 化 。 通 常 ， 共 沸 物 及 類 共 沸 物 組 合 物 保
留 個 別 組 份 溶 劑 之 一 些 特 性 ， 由 於 組 合 特 性 ， 此 會 增 強 個
別 組 份 之 性 能 及 有 用 性 。

共沸物或類共沸物組合物可包括：1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟-3-甲氧基-4-三氟甲基-戊烷與1-甲氧基-2-丙醇、或1,1,1,2,3,3-六氟-4-(1,1,2,3,3,3-六氟-丙氧基)-戊烷與1-甲氧基-2-丙醇、或1-乙氧基-九氟丁烷與1-甲氧基-2-丙醇(參見代理檔案編號63286US002 (Owens)，其與本申請案(U.S.S.N. 11/782,783)同一日提出申請，其揭示內容以引用的方式併入本文中)。

除經氟化溶劑及共溶劑外，可向類共沸物組合物中添加諸如彼等以下所述之其他化合物，只要其不干擾類共沸物組合物之形成即可。

在一些實施例中，去污染組合物可含有一種以上的經氟化溶劑。在其他實施例中，去污染組合物可含有一種以上的共溶劑。

含有經氟化溶劑及共溶劑之去污染組合物可均勻或不均勻。非均勻去污染組合物可於使用之前及/或期間進行攪拌或超音波處理以達成實質上均勻之混合物。

在一些實施例中，去污染組合物除經氟化溶劑及共溶劑外，亦可含有其他添加劑。添加劑可包括腐蝕抑制劑、表面活性劑、潤滑劑、酸及其組合。該等添加劑可以少量存在，較佳小於百萬分之10,000 (ppm)、小於1,000 ppm或甚至小於100 ppm。在一些實施例中，可向去污染組合物中添加腐蝕抑制劑以抑制金屬之腐蝕(例如苯并三唑(BTA)或尿酸)。在一些實施例中，可向去污染組合物中添加額外表面活性劑(例如二級醇乙氧基化物、經氟化化合物或全

氟烷基磺醯胺基化合物)或溶劑(例如異丙醇)以(例如)改良材料(例如水、土壤或塗覆材料)之分散或溶解性及/或改良基材表面之潤濕能力。在一些實施例中，可向去污染組合物中添加少量潤滑添加劑(例如全氟聚醚潤滑劑或含氟聚合物)以(例如)增強潤滑特性。在其他實施例中，可向去污染組合物中添加酸溶液以(例如)蝕刻矽或氧化矽表面。酸溶液(例如，氫氟酸及/或硝酸)可含水或無水。

若期望用於特定應用，則去污染組合物可進一步含有一或多種經溶解或經分散氣態、液體或固體添加劑(例如，二氧化碳氣體、氧化劑、螯合劑、表面活性劑、穩定劑、抗氧化劑、腐蝕抑制劑或活性碳)。

另外，在一個實施例中，去污染組合物不含水或基本不含水。基本不含水係指去污染組合物含有低於約10,000 ppm、低於約1,000 ppm或甚至低於約100 ppm之水。

去污染組合物可不可燃、無腐蝕性且能移除污染物而不會不利地影響期望特徵(例如基材上之金屬沈積物)。

出於安全及成本考慮，不可燃去污染組合物係製造半導體器件所期望的。不可燃性可藉由使用標準方法(例如，ASTM D-3278-96 e-1, D56-05 "Standard Test Method for Flash Point of Liquids by Small Scale Closed-Cup Apparatus")來評估。

無腐蝕性去污染組合物係對於使用者及/或基材(例如金屬或金屬氧化物)不具腐蝕性之去污染組合物。

半導體製造之製程

現在已經闡述去污染組合物，將使用圖1A-1D(其闡釋電晶體製造製程)及圖2(其闡釋具有互連層之製程中積體電路)說明半導體製造製程。以下所闡述之圖僅用於舉例說明之目的並僅作為實例提供。

電晶體製造製程之實例示意圖繪示於圖1A-1D中。在圖1A中，用絕緣體30塗覆晶圓20。於經絕緣體塗覆之晶圓上形成金屬沈積物40圖案。然後施加光阻劑50，隨後實施微影蝕刻處理。使光阻劑顯影，留下製程中積體電路10，其具有光阻劑表面51及裸晶表面21。

在圖1B中，將圖1A中所展示之製程中積體電路10曝露於離子60，產生製程中積體電路10'。製程中積體電路10'包含離子植入區域22及24、及離子植入光阻劑52。離子植入光阻劑52可全部或部分植入離子，此取決於所用離子植入方法及條件。離子植入後，將離子植入光阻劑52經由以下更詳細闡述之污染物移除方法自製程中積體電路10'移除，產生製程中積體電路10''(圖1C)。製程中積體電路10''包含金屬沈積物40及離子植入區域22及24。

植入離子及移除已植入離子之光阻劑後，於離子植入區域22及24、及金屬沈積物40上製造金屬插塞34、36及38，產生製程中積體電路10'''(圖1D)。金屬插塞(例如，鎢)作為觸點，其連接電晶體與後續層(例如互連層)。製造絕緣材料42、44、46及48用於支撐金屬插塞34、36及38並使其周圍絕緣。

然後可於製程中積體電路10'''上製造互連層，產生具有

互連層 18 之製程中積體電路 16。圖 2 中展示繪示具有離子植入區域 22 及 24、金屬沈積物 40、金屬插塞 34、36 及 38、及互連層 18 之製程中基材一部分之示意圖。使用習知製造技術(例如微影蝕、CMP(化學機械平坦化)、薄膜沈積、薄膜蝕刻及離子植入)在金屬插塞 34 及 38 上製造金屬互連 60 及 64。金屬互連作為電線將電晶體連接在一起。絕緣材料 70、72 及 74 圍繞金屬互連 60 及 64 來製造以用於支撐及絕緣。製造技術係用於在互連層 18 之頂部製造額外互連層以將電晶體連接在一起且最終至將電路連接至外部器件(例如電路板)之通路。

以上所闡述係一種製造電晶體及互連層之方法。當然，特定製造方法及製程步驟對本發明而言並不嚴格。所揭示之去污染組合物及製程可與許多半導體器件一起使用以自含有離子植入區域之基材移除污染物。

材料

在各種實施例中，自基材移除污染物。基材可包括在半導體或其他小組件或器件製造中使用之物件，其包括(例如)晶圓或晶片。基材可包括：矽、絕緣層上覆矽(SOI)、鍺、砷化鎵、磷化鎵、磷化銦(InP)、其他 III-V 及 II-VI 化合物半導體、其他複合合金及其他適宜基材。

該等基材可使用各種層(包括例如氧化物、金屬及光阻劑層)及硬掩模塗覆(完全塗覆、部分塗覆、或至少部分塗覆)。

氧化物層及硬掩模可包括：二氧化矽、氮化矽、非晶

矽、非晶碳、原矽酸四乙酯(TEOS)、多晶矽及高密度電漿(HDP)。

金屬及合金沈積物或層可用於在基材上形成金屬閘極。金屬及合金可包括：鋁、鎢、矽化鎢、鈹、氮化鈹、鈦、氮化鈦、矽化鈦、鈷、矽化鈷、鎳、矽化鎳、鉑、矽化鉑、鈐、鈳、矽酸鈐、銨、鉬、鈳、釩、鈮及其組合，更佳為鎢。

光阻劑層可包括負型及正型光阻劑。負型光阻劑可包括丙烯酸類負型光阻劑。正型光阻劑可包括：雙疊氮苯醌(DNQ)正型及化學增幅正型抗蝕劑、g-線、i-線、深紫外線(DUV)、193奈米、248奈米及超紫外線(EUV)。

金屬及合金沈積物或層可用於形成連接電晶體與互連層之插塞。金屬及合金可包括：鎢、鋁及其組合。

金屬及合金沈積物或層可用於形成互連層之互連。金屬及合金可包括：鋁、鎢、矽化鎢、鈹、氮化鈹、鈦、氮化鈦、矽化鈦、鈷、矽化鈷、鎳、矽化鎳、鉑、矽化鉑、鈐、銨、銅、鉬、鈳、釩、鈮及其組合；更佳為銅、鋁及其組合。

互連層及金屬插塞間之絕緣材料可包括低介電常數(低-k介質)材料，例如氟摻雜之二氧化矽(例如，經氟化二氧化矽玻璃)；碳摻雜之二氧化矽或有機矽酸鹽玻璃(例如，來自Applied Materials公司之Black Diamond™，Santa Clara, CA；來自ASM International之Aurora™，N.V., Bilthoven, The Netherlands，以及來自Novellus Systems公司之

Coral™, San Jose, CA); 多孔二氧化矽, 其將孔引入任一膜中, 從而將降低介電常數; 以及旋塗有機聚合電介質(例如, 聚醯亞胺、聚降冰片烯、苯并環丁烯及聚四氟乙烯(PTFE))。

離子植入

將基材植入離子可用於改良該基材之特性, 例如離子可用於摻雜材料以使非導電材料導電。在植入期間, 離子以高至足以使其掩埋於基材表面以下之能量加速奔向基材。通常, 離子植入期間之表面改良取決於所用離子之離子能量、離子流及類型。離子植入可分為高劑量及低劑量植入。高劑量離子植入應用之特徵通常在於約大於 1×10^{15} 個離子/平方公分之劑量。低劑量植入應用之特徵通常在於約小於 1×10^{14} 個離子/平方公分之劑量。

離子植入通常可分為束流及以電漿為主之植入。在束流離子植入中, 自離子源抽取離子流。離子經加速並聚集成束, 其跨越靶掃描或光柵掃描。束流離子植入之類型包括: 中等電流、高電流及高能量。另一技術係以電漿為主之離子植入。在以電漿為主之植入中, 可於電漿與基材之間施加偏壓。電漿中之離子加速穿過電漿並碰撞其植入之基材。有多種形式以電漿為主之植入方法, 其包括電漿浸沒離子植入(PIII)、電漿源離子植入(PSII)、電漿摻雜(PLAD)及離子淋浴。

對於積體電路製造, 選擇用於摻雜之離子具有導電特性。通常用於摻雜之離子係砷離子、磷離子、硼離子、二

氟化硼離子、銦離子、銻離子、鍺離子、矽離子、氮離子、氫離子、氦離子及其混合物。更具體而言，對於N-型摻雜，通常使用砷離子及/或磷離子，且對於P-型摻雜，通常使用硼離子。

離子植入區域係具有經增加離子濃度之特殊區。基材之離子植入區域可具有在基材一部分內降低之離子濃度梯度，例如，基材上之離子植入區域可具有在基材表面處增加之離子濃度且離子濃度根據自基材表面可能至基材內其中離子濃度不再改變之點的距離而降低。基材可具有有明顯離子邊界(即突然終止之高離子濃度)之離子植入區域。此外，基材可具有有濃度梯度及明顯離子邊界二者之離子植入區域。

污染物移除

離子植入後，基材可包含(例如)離子植入區域、金屬沈積物及離子植入光阻劑。然後，基材可與去污染組合物以足以促使自基材移除污染物之量接觸。即，去污染組合物之量可使污染物至少部分地溶解及/或移除，然而，期望特徵(例如基材上之金屬圖案)實質上並未受到不利影響。

在本揭示內容中，污染物係指表面上之不期望材料。舉例而言，可將以下物質視為污染物：材料，例如輕烴類污染物；較高分子量的烴類污染物，例如礦物油及油脂；氟碳化合物污染物，例如全氟聚醚及氟三氟乙烯寡聚物(液壓流體、潤滑劑)；聚矽氧油及油脂；助焊劑；微粒；及在精度、電子及金屬清潔中遇到之其他材料。本發明之各

種實施例亦可特定用於移除煙類污染物、氟碳化合物污染物、光阻劑、微粒及水。

就移除污染物之方法而言，擦拭、浸漬、噴霧、機械攪拌、兆音波或超音波清洗等可單獨或組合應用。藉由任何習知方法可施用去污染組合物。舉例而言，將基材浸泡於去污染組合物中，將基材浸漬於去污染組合物，將去污染組合物噴射於基材上，將去污染組合物滴於基材上並旋轉該基材，將去污染組物流施加於旋轉基材上，使基材穿過去污染組合物薄層，使基材曝露於去污染組合物蒸氣中，及其組合。

除利用經氟化溶劑及共溶劑去污染外，該去污染組合物可與其他技術一起使用，例如具有離子植入區域之基材亦可曝露於乾式化學法中。舉例而言，去污染組合物及灰化(例如，氧電漿灰化)可組合使用以使基材去污染。在一個實施例中，可將經(例如)離子植入光阻劑污染且具有離子植入區域之基材至少部分地灰化(即，灰化或部分灰化)，然後該基材可與經氟化溶劑及共溶劑之去污染組合物接觸。在另一實施例中，可使經(例如)離子植入光阻劑污染且具有離子植入區域之基材與去污染組合物接觸，然後該基材可至少部分地灰化。在再一實施例中，經(例如)離子植入光阻劑污染且具有離子植入區域之基材可使用與去污染組合物重複接觸及幹式化學法(例如灰化)去污染直至污染物至少部分地溶解及/或移除。舉例而言，經(例如)離子植入光阻劑污染且具有離子植入區域之基材可與去污染組

合物接觸，然後該基材可至少部分地灰化，隨後再次與去污染組合物接觸並再次至少部分地灰化。

在一個實施例中，於FEOL處理期間移除污染物。舉例而言，可自基材表面上含有離子植入區域之基材移除污染物。

在一個實施例中，在基材製造期間光阻劑用作掩模。光阻劑係塗覆於基材(例如晶圓)上，圖案化及顯影。然後，將離子植入基材，其摻雜至少該基材塗覆有光阻劑之部分。圖案化光阻劑用作掩模，其限制離子能植入之位置。經離子摻雜後，使用經氟化溶劑及共溶劑之組合物移除至少一部分已植入離子之光阻劑。

在另一實施例中，可於基材上製造金屬閘極。金屬沈積物(例如鎢、銅或鋁，較佳鎢)可於基材上形成圖案。然後將光阻劑施加於基材上，接著進行微影蝕刻處理。使光阻劑顯影，留下光阻劑、金屬及底層矽晶圓之圖案。然後，使基材曝露於離子植入過程中，其中離子植入至少一部分基材表面及光阻劑中。植入後，將至少一部分已植入離子之光阻劑自基材移除，留下摻雜離子之晶圓，其現在可用作已有圖案之金屬間之電觸點。

在又一實施例中，在BEOL處理期間移除污染物。舉例而言，自含有不在基材表面處之離子植入區域之基材上移除污染物。

在另一實施例中，提供互連層。在植入及自基材移除離子植入光阻劑後，於基材上製造互連層。使用標準技術

(微影蝕刻、CMP、薄膜沈積、薄膜蝕刻及離子植入)以製造互連層，其包含絕緣材料及金屬互連。亦可於基材上製造多個互連層。

在另一實施例中，提供物件。該物件含有離子植入區域並使用至少一種經氟化溶劑及共溶劑之組合物去除污染物(至少部分移除至少一種污染物)。該物件係半導體製造之產物且可包括積體電路。

藉助以下實例進一步說明本發明之優點及實施例，但不應將該等實例中所引用之特定材料及其量以及其他條件及細節理解為對本發明之不適當限制。除非另有說明或明顯看出，否則所有材料皆可購得或為熟習此項技術者熟知。

實例

實例 1-15 及比較實例 C1-C3

將矽晶圓用光阻劑材料塗敷，圖案化，顯影且然後曝露於使用小於 1 KeV(千電子伏特)能量之低劑量離子植入製程，然後將其切割以產生尺寸在約 0.5 公分×0.5 公分至約 2 公分×2 公分範圍內之試樣。

表 1 中所示者係以下試驗中所用材料之說明。

表 1. 所用材料之說明

代號	化學名稱	製造商
HFE 7100*	甲氧基-九氟丁烷(異構體混合物)	3M公司, St. Paul, MN
HFE 7200**	乙基九氟丁基醚(異構體混合物)	3M公司, St. Paul, MN
HFE 7300***	十氟-3-甲氧基-4-三氟甲基戊烷	3M公司, St. Paul, MN
TFTE†	1,1,2,2-四氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-乙烷	AGC America公司, Charlotte, NC
DDFP††	2,3-二氫十氟戊烷	Dupont Fluoroproducts, Wilmington, DE
PM	1-甲氧基-2-丙醇	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
PMA	1,2-丙二醇單甲基醚乙酸酯	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
1-丙醇	1-丙醇	Sigma-Aldrich, St. Louis, MO
NMP	n-甲基吡咯啉酮	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
EA	乙酸乙烯酯	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
IPA	異丙醇	Sigma-Aldrich, St. Louis, MO

* 3M™ Novec™ 7100 Engineered Fluid

** 3M™ Novec™ 7200 Engineered Fluid

*** 3M™ Novec™ 7300 Engineered Fluid

† Asahiklin™ AE-3000

†† DuPont™ Vertrel® XF

在小燒杯(尺寸範圍在50毫升至250毫升)中根據下表2之重量比(w/w)來製備經氟化溶劑及共溶劑之組合物。將含有組合物之燒杯放置於磁力攪拌熱板上並使用Teflon®攪拌棒攪拌組合物。

將上述試樣浸於組合物中並利用可棄式塑料鑷子將其固定在適當位置持續規定時間。使用鋁箔覆蓋燒杯頂部以將蒸發及污染降至最低。除非另有說明，否則所有實例皆於周圍溫度(大約25°C)下測試。將於高溫下測試之實例於熱

板上加熱。將玻璃溫度計置於燒杯中並用以量測測試期間組合物之溫度。使用馬錶量測曝露時間。

在指定曝露時間下自組合物取出試樣。曝露後，藉由將試樣浸漬於僅含有試驗中所用經氟化溶劑之單獨燒杯中來沖洗試樣。對於比較實例，使用HFE 7100來沖洗純淨NMP及純淨1-丙醇，並使用HFE 7300來沖洗純淨PM及純淨PMA。

使用壓縮空氣乾燥試樣並用眼睛目測檢查以測定所移除光阻劑之量。所移除光阻劑之量可以定性方式評價為低(一部分被移除但小於50%)、中等(大約50%被移除)、高(多於50%被移除，但未完全清除)及完全(完全移除)。所移除低劑量離子植入光阻劑之結果顯示於下表2中。

表2： 實例1-15及比較實例C1-C4

實例	經氟化溶劑	共溶劑	共溶劑(% w/w)	曝露時間(分鐘)	所移除之離子植入光阻劑
1	HFE 7100	PM	20	180	低
2	HFE 7100	PM	30	180	低
3	HFE 7100	NMP	20	180	低
4	HFE 7100	NMP	30	180	低
5	HFE 7100	EA	30	30	中等
6	HFE 7100	EA	30	30，於55°C 下30	高
7	HFE 7100	1-丙醇	30	30	中等
8	HFE 7300	PM	25	30	完全
9	HFE 7300	PM	30	30	完全
10	HFE 7300	PM	70	60	完全
11	HFE 7300	PM/IPA	30/4.5	60	低
12	HFE 7300	PMA	30	60	中等
13	HFE 7300	PM/PMA	20/20	60	高
14	TFTE	PM	30	60	低
15	DDFP	PM	30	60	低

實例	經氟化溶劑	共溶劑	共溶劑 (% w/w)	曝露時間 (分鐘)	所移除之離子 植入光阻劑
C1	無	PM	100	30	完全
C2	無	PMA	100	90	完全
C3	無	NMP	100	60	完全
C4	無	1-丙醇	100	60	完全

實例 16-25 及比較實例 C5-C6

實例 16-25 及比較實例 C5-C6 如上所述測試，只是試樣具有已使用小於 100 KeV 能量曝露於高劑量離子植入製程中之圖案化光阻劑。所移除高劑量離子植入光阻劑之結果顯示於下表 3 中。

表 3. 實例 16-25 及比較實例 C5-C6

實例	經氟化溶劑	共溶劑	共溶劑 (% w/w)	曝露時間 (分鐘)	所移除之離子 植入光阻劑
16	HFE 7100	EA	30	30	低
17	HFE 7100	EA	30	30，於 55°C 下	低
18	HFE 7100	1-丙醇	30	30	低
19	HFE 7300	PM	20	180	低
20	HFE 7300	PM	20	60，於 65°C 下	高
21	HFE 7300	PM	25	45	高
23	HFE 7300	PM	30	120，於 45 °C 下	完全
24	HFE 7300	PM/PMA	10/10	90	中等
25	HFE 7300	PM/PMA	20/20	90	高
C5	無	PM	100	45	完全
C6	無	1-丙醇	100	60	高

實例 26-30

實例 26-30 如下進行測試。80% (w/w) PM 之組合物係使用以下經氟化溶劑中的每一種來製造：HFE 7100、HFE 7200、HFE 7300、TFTE 及 DDFP。將各組合物 (30 克) 置於

帶有頂部扣緊塑料帽之小玻璃瓶中。將1平方公分試樣(上述高劑量離子植入試樣)光阻劑側向上置於小瓶底部並蓋上。使小瓶保持靜止(不混合或攪拌)60分鐘(min)。將試樣移出小瓶，用水沖洗並空氣乾燥。所移除高劑量離子植入光阻劑之結果顯示於下表4中。

表4. 實例26-30

實例	經氟化溶劑	共溶劑	重量%共溶劑(w/w)	曝露時間(分鐘)	所移除之離子植入光阻劑
26	HFE 7100	PM	80	60	高
27	HFE 7200	PM	80	60	高
28	HFE 7300	PM	80	60	完全
29	TFTE	PM	80	60	高
30	DDFP	PM	80	60	高

對鎢之反應性

將矽晶圓使用鎢鍍敷(大約300埃厚)，然後於周圍溫度下曝露於組合物中延長時間，如下表5所示。

表5. 實例31-32及比較實例C7-C10

實例	經氟化之溶劑	共溶劑	重量%之共溶劑(w/w)	曝露時間
31	HFE 7300	PM	20	90分鐘
32	HFE 7300	PM	30	28天
C7	無	PM	100	3天
C8	無	PMA	100	3天
C9	無	PM	100	28天
C10	HFE 7300	無	0	28天

曝露後，於光學顯微鏡(Optiphot, Nikon, Melville, NY)下以100倍放大倍數檢查鎢鍍敷晶圓之金屬溶解。未觀察到金屬溶解之迹象。

可燃性測試

按照 ASTM D-3278-96 e-1 "Flash Point of Liquids by Small Scale Closed-Cup Apparatus"，測試經氟化溶劑及共溶劑之組合物之閃點，只是有以下特殊情況。所用封閉杯裝置係 Setaflash Series 7 Plus Automatic Ramp 閃點測試儀，72000-0 型 (Stanhope-Seta, Surrey, UK)。該自動閃點測試裝置至少每年使用對二甲苯參照標準校準以準確測定閃點。為測試，向自動閃點測試裝置之杯中添加樣品。用於閃點測定之起始溫度係基於組份之最低閃點(若已知)(例如，若組合物含有 PM，PM 具有約 88°F (31.1°C) 之閃點，則第一次閃點測試於約 88°F 下實施)。否則，閃點分析於約 68°F (20°C) (例如，室溫) 下開始。1 分鐘過去後，滑塊自動打下並施加測試火焰。藉由儀器檢測閃燃並以目測方式證實。若未觀察到閃燃，則儀器設定為以 2°F/分鐘 (1.1°C/分鐘) 自動升溫。在升溫 2°F (1.1°C) 後，使儀器在該溫度下保持 1 分鐘，打開滑塊並插入火焰。儀器繼續升溫，平衡 1 分鐘並每 2°F (1.1°C) 採集一次閃點，直至檢測到閃燃或直至樣品似乎分解為止，不論哪一種情況先發生皆可。當溫度達到 100°F (37.7°C) 或 140°F (60°C) 時似乎出現分解。若藉由儀器檢測到閃燃，則將新鮮樣品放於杯中，加熱至儀器檢測之閃點並藉由儀器及以目測方式證實閃點。若未觀察

到閃點，則樣品如上所述自動升溫。當閃點變窄時，則對於各閃點測試使用新鮮樣品且手動升高及降低溫度以使閃點進一步變窄。閃點以最接近1°F (1°C)一式兩份測試值之平均值報告。通常，藉由目視觀察兩個新鮮樣品之閃點來證實該閃點，除非分析已用完材料。將所報告閃點結果校正為大氣壓 97.9 kPa。實例 33-40及 C11-C12之閃點顯示於下表 6 中。"無"表明未鑑別出閃點。

表 6. 閃點測定

實例	經氟化溶劑	共溶劑	共溶劑 (% w/w)	閃點 (°F (°C))
33	HFE 7300	PM	80	無
34	HFE 7300	PM	30	無
35	HFE 7300	PM	20	無
36	HFE 7300	PM/IPA	30/10	無
37	HFE 7300	PM/IPA	30/4.5	無
38	HFE 7300	PM/IPA	11/4.5	無
39	HFE 7100	PM	30	無
40	HFE 7100	PM	20	無
C11	無	PM	100	88 (31)
C12	HFE 7300	PM	90	88 (31)

如表 2、3 及 4 所示，經氟化溶劑及共溶劑之去污染組合物能自晶圓移除高劑量及低劑量離子植入光阻劑二者。如該等表中所示，溶劑選擇、組份之重量百分比及曝露條件會影響離子植入光阻劑之移除。基於光學顯微鏡下之評定，該去污染組合物看起來對鎢無反應性且基於按照 ASTM D-327-96 e-1 之封閉杯閃點測試，去污染組合物不可燃。

熟習此項技術者可明瞭本發明之可預測修改及改變，此

並不背離本發明之範圍及精神。本發明不應受限於此申請案為闡述目的所詳述之實施例。所有出版物及專利均以引用的方式併入本文中，其程度如同將每一個別出版物或專利特定地和個別地指示以引用方式併入本文中一樣。

【圖式簡單說明】

本揭示內容之實施例係實例方式加以說明且並非限制，在附圖中：

圖1A-1D係電晶體製造製程期間製程中積體電路之橫截面部分之示意圖。

圖2係具有離子植入區域及互連層之製程中積體電路之橫截面部分之示意圖。

【主要元件符號說明】

10	製程中積體電路
10'	製程中積體電路
10''	製程中積體電路
10'''	製程中積體電路
16	製程中積體電路
18	互連層
20	晶圓
21	裸晶表面
22	離子植入區域
24	離子植入區域
30	絕緣體
34	金屬插塞

36	金屬插塞
38	金屬插塞
40	金屬沈積物
42	絕緣材料
44	絕緣材料
46	絕緣材料
48	絕緣材料
50	光阻劑
51	光阻劑表面
52	離子植入光阻劑
60	離子(金屬互連)
64	金屬互連
70	絕緣材料
72	絕緣材料
74	絕緣材料

五、中文發明摘要：

本發明闡述一種自具有離子植入區域之基材移除污染物之方法。該方法包含將經氟化溶劑及共溶劑之組合物以足以促使自基材移除污染物之量施加於基材。移除污染物時，保留基材上之金屬圖案或其他期望特徵。另外，用於移除污染物之組合物對使用者或基材無害(即，不可燃性及/或非腐蝕性)。

六、英文發明摘要：

A method of removing contamination from a substrate having an ion-implanted region is described. The method comprises applying a composition comprising a fluorinated solvent and a co-solvent to the substrate in an amount sufficient to assist in the removal of contamination from the substrate. As contaminant is removed, metal patterns or other desired features on the substrate remain. Additionally, the composition for removing contamination is not harmful to the user or the substrate (i.e., non-flammable and/or non caustic).

十、申請專利範圍：

1. 一種自具有離子植入區域之基材移除污染物之方法，該方法包括將含經氟化溶劑及共溶劑之組合物以足以促使自該基材移除污染物之量施加於該基材。
2. 如請求項1之方法，其中該經氟化溶劑包含氫氟醚及氫氟烷烴中的至少一種。
3. 如請求項2之方法，其中該氫氟醚包含以下至少一種：
甲基九氟丁基醚、甲基九氟異丁基醚、乙基九氟丁基醚、乙基九氟異丁基醚、3-乙氧基-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-2-三氟甲基-己烷、1,1,1,2,3,3-六氟-4-(1,1,2,3,3,3-六氟-丙氧基)-戊烷、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟-3-甲氧基-4-(三氟甲基)-戊烷及1,1,2,2-四氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-乙烷。
4. 如請求項3之方法，其中該氫氟烷烴係1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟戊烷。
5. 如請求項1之方法，其中該共溶劑包含以下至少一種：
醇、醚、烷烴、烯烴、鹵代烯烴、環烷烴、酯、芳族化合物及鹵代芳族化合物。
6. 如請求項1之方法，其中該共溶劑包含以下至少一種：1-甲氧基-2-丙醇、乙二醇二乙酸酯、1,2-丙二醇單甲基醚乙酸酯或二丙二醇單甲基醚。
7. 如請求項1之方法，其中該經氟化溶劑係甲基九氟丁基醚且該共溶劑係乙二醇二乙酸酯。
8. 如請求項1之方法，其中該組合物係共沸物或類似共沸

物組合物。

9. 如請求項1之方法，其中該組合物進一步包含腐蝕抑制劑、表面活性劑、潤滑劑、酸或其組合。

10. 如請求項9之方法，其中該酸包含氫氟酸及/或硝酸。

11. 如請求項9之方法，其中該表面活性劑包含氟表面活性劑。

12. 一種藉由請求項1之方法處理之物件。

13. 一種方法，其包含：

提供具有至少一部分塗覆有光阻劑之基材；

在該至少一部分塗覆有光阻劑之基材中植入離子，產生具有離子植入區域及至少一部分已植入離子之光阻劑的基材；

使用包含經氟化溶劑及共溶劑之組合物移除該至少一部分已植入離子之光阻劑。

14. 如請求項13之方法，其進一步包含於該基材上沈積金屬或合金。

15. 如請求項14之方法，其中該金屬包含鎢。

16. 如請求項13之方法，其進一步包括至少部分灰化該具有離子植入區域及至少一部分已植入離子之光阻劑之基材。

17. 如請求項13之方法，其中該等離子包括砷離子、硼離子及鎵離子中至少一種。

18. 如請求項13之方法，其進一步包括在移除該至少一部分已植入離子之光阻劑後於該基材上提供互連層，其中該

互連層包含絕緣材料及金屬互連。

19. 如請求項18之方法，其中該絕緣材料包含低介電常數材料。

20. 如請求項18之方法，其中該金屬互連包含銅。

十一、圖式：

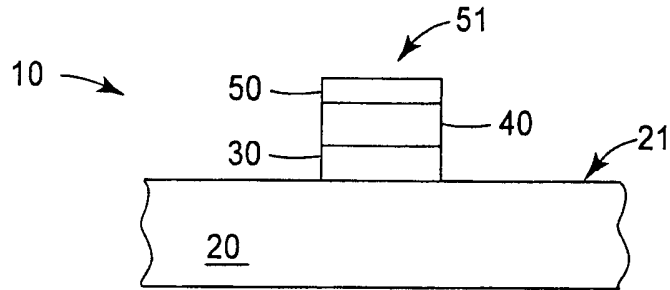


圖 1A

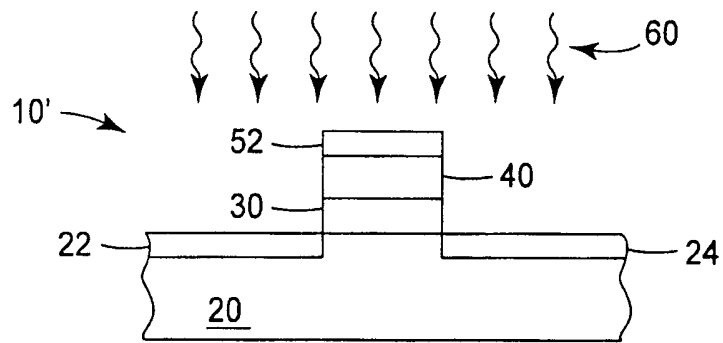


圖 1B

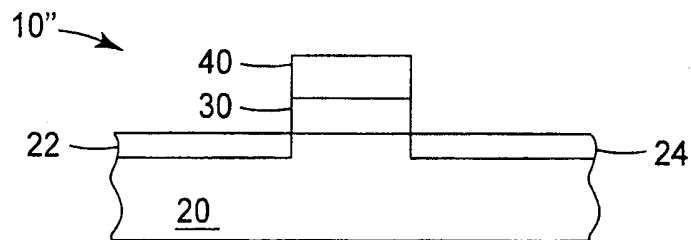


圖 1C

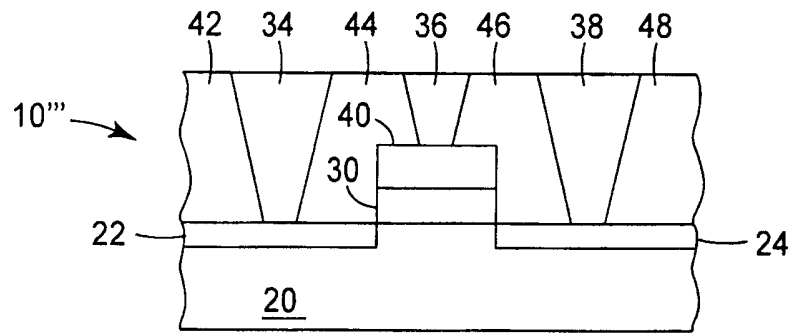


圖 1D

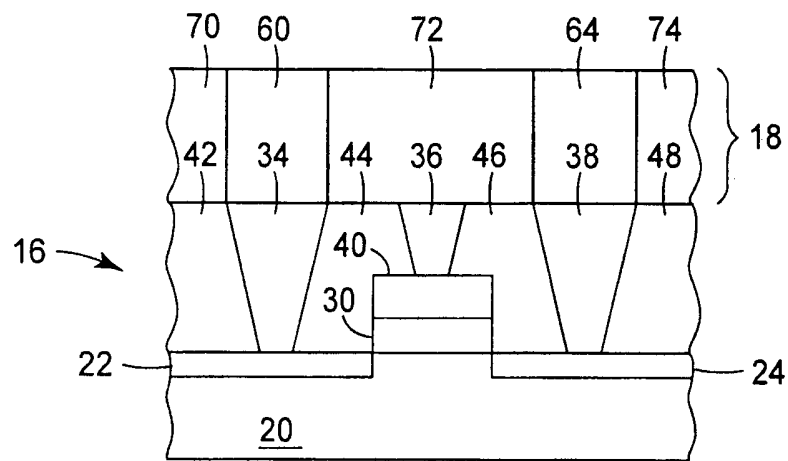


圖 2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1C)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10''	製程中積體電路
20	晶圓
22	離子植入區域
24	離子植入區域
30	絕緣體
40	金屬沈積物

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)