

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/3105 (2006.01)

G03F 7/26 (2006.01)

B08B 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02147123.1

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1286154C

[22] 申请日 2002.10.22 [21] 申请号 02147123.1

[30] 优先权

[32] 2001.10.23 [33] JP [31] 325516/01

[32] 2002. 3. 6 [33] JP [31] 61096/02

[32] 2002. 8. 7 [33] JP [31] 229394/02

[71] 专利权人 UMS 有限公司

地址 日本神奈川县

共同专利权人 皮瑞克斯股份有限公司

[72] 发明人 村冈久志 村冈里江子 佐藤飞鸟

远藤满

审查员 谢绍俊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 郭广迅

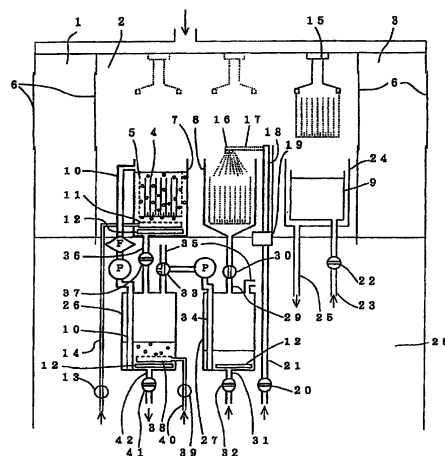
权利要求书 3 页 说明书 33 页 附图 7 页

[54] 发明名称

除去有机薄膜的方法和设备

[57] 摘要

提供了从基底表面上除去诸如阻焊膜之类的有机膜的方法和设备。此方法和设备,即使在高温下也是非常安全的,并且使用了可以循环并重新使用的处理液。将一般包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或这两种化合物的混合液体的,特别是含有溶解臭氧的处理液与带有有机膜的基底接触,就除去了有机膜。再有,本发明的设备包括(A)将处理液送到处理区的处理液供料装置;(B)在所述处理区中,使处理液与基底表面的有机膜接触的膜接触装置;(C)用于把从处理区排放出来的处理液进行循环和把循环的处理液经过一个或多个暂时的储存装置返回到处理区的液体循环装置;以及(D)在处理区和/或在暂时储存装置中,用于使含臭氧的气体与从处理液进行接触的臭氧溶解装置。



1. 除去衬底表面的有机膜的方法，该方法包括：

将包括液体碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或两者混合物的处理液与所述衬底接触，以除去所述有机膜，借此使组成所述有机膜的物质迁移到所述处理液中，

用臭氧使所述处理液中的所述物质分解为低分子量物质，借此将所述臭氧处理的处理液再生为处理液，以及

将如此再生的处理液循环处理另一个衬底。

2. 如权利要求 1 的方法，其中所述处理液含有液体碳酸亚乙酯，在所述与所述衬底接触的过程中，所述处理液的温度为 40 ~ 200℃。

3. 如权利要求 1 的方法，其中所述处理液含有碳酸亚丙酯或碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯两者，在所述与所述衬底接触的过程中，所述处理液的温度为 20 ~ 200℃。

4. 如权利要求 1 的方法，其中通过把具有所述有机膜的所述衬底浸渍在所述处理液中实现所述处理液和所述衬底表面的接触。

5. 如权利要求 1 的方法，其中通过从一个喷嘴向所述衬底表面供应所述处理液，形成并然后移动所述液体的液体膜来实现所述处理液和所述衬底表面的接触。

6. 如权利要求 1 的方法，其中通过在含有高浓度臭氧的气氛下，在所述衬底表面上形成所述处理液的液膜，然后通过给所述液膜连续地或间歇地供应新鲜处理液的方式使所述液膜移动，从而实现所述处理液和所述衬底表面的接触。

7. 如权利要求 1 的方法，在所述衬底和所述处理液的所述接触以后，该方法进一步包括用液温 37 ~ 60℃的含有溶解臭氧的碳酸亚乙酯液体，或者用液温 20 ~ 50℃的含有溶解臭氧的碳酸亚丙酯或碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的混合液体对所述衬底进行漂洗的步骤。

8. 如权利要求 1 的方法，其中在与进行有机膜除去处理的不同区域内进行所述分解已迁移到所述处理液中的物质的步骤。

9. 如权利要求 1 的方法，其中在所述处理液与所述衬底表面接触的过程中，通过所述处理液辐射高频超声波。

10. 如权利要求 1 的方法，其中所述有机膜是保护膜。

11. 如权利要求 1 的方法,其中所述处理液进一步包括 0.01 ~ 2wt% 的脂肪族羧酸基的络合剂。

12. 如权利要求 11 的方法,其中所述脂肪族羧酸基络合剂是至少一种选自柠檬酸、草酸和酒石酸的化合物。

13. 除去衬底表面上的有机膜的方法,该方法包括:

使含有溶解于包含碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或两者的液体的臭氧的处理液与所述在其表面上带有有机膜的所述衬底接触,以除去所述有机膜,其中所述有机膜被溶解在所述处理液中,并分解为低分子量的物质;以及

在除去所述有机膜以后使用此处理液去处理另外的衬底。

14. 如权利要求 13 的方法,其中在除去所述有机膜以后,所述处理液被循环原样作为处理另外衬底的处理液。

15. 如权利要求 13 的方法,其中在除去所述有机膜以后,所述处理液进一步受到臭氧的处理,然后循环作为处理另外衬底的处理液。

16. 如权利要求 15 的方法,其中在所述含有臭氧的处理液与所述衬底接触的場所不同的場所进行用臭氧的所述处理。

17. 如权利要求 13 的方法,其中通过让含有高浓度臭氧的气体与所述含有碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或含有两者的液体接触来制备所述含有臭氧的处理液,其中溶解于所述处理液中的臭氧浓度和在所述含臭氧气体中的臭氧浓度之间的分布系数在 0.05 ~ 0.4 之间。

18. 如权利要求 13 的方法,其中通过将所述带有有机膜的衬底浸渍在所述处理液中进行所述含臭氧处理液与所述衬底表面的接触。

19. 如权利要求 13 的方法,其中通过从喷嘴向所述衬底表面上供应所述含臭氧处理液,形成并然后移动所述含臭氧液体的液膜来实现所述含臭氧处理液与所述衬底表面的接触。

20. 如权利要求 13 的方法,其中通过在含有高浓度臭氧的气体的气氛中,在所述衬底表面上形成所述含臭氧处理液的液膜,然后通过向所述液膜连续或间歇地供应新鲜的含臭氧处理液来移动所述液膜以实现所述含臭氧处理液与所述衬底表面的接触。

21. 如权利要求 13 的方法,其中在所述处理液与所述衬底表面接触的过程中,通过所述处理液辐照高频超声波。

22. 如权利要求 13 的方法,其中所述有机膜是保护膜。

23. 如权利要求 13 的方法, 其中所述处理液进一步还包括 0.01 ~ 2wt% 的脂肪族羧酸基络合剂。

24. 如权利要求 23 的方法, 其中所述脂肪族羧酸基络合剂是至少一种选自柠檬酸、草酸和酒石酸的化合物。

25. 从衬底表面上除去有机膜的设备, 该设备包括:

(A) 将含有液体碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或两者的处理液输送到处理区的处理液供料装置;

(B) 在所述处理区中, 使所述处理液与所述衬底的所述有机膜表面接触的膜接触装置;

(C) 用于把使用过的并从所述处理区排放出来的处理液经过一个或多个暂时的储存装置循环回到所述处理区的处理液循环装置; 以及

(D) 在所述处理区和/或在至少一个所述暂时储存装置中, 用于使含臭氧的气体与从所述处理区排放出来的所述处理液接触的含臭氧气体接触装置。

26. 如权利要求 25 的设备, 其中装置 (A) ~ (D) 中的至少一个装置配有加热装置。

27. 如权利要求 25 的设备, 其中所述处理区包括把衬底浸入处理液的装置。

28. 如权利要求 25 的设备, 其中所述处理区包括把处理液通过喷嘴供应给衬底的装置。

29. 如权利要求 25 的设备, 其中所述处理区包括使衬底沿着与所述衬底表面垂直的轴转动的装置。

30. 如权利要求 29 的设备, 该设备进一步包括用于在围绕着所述轴转动的衬底表面上供应液体碳酸亚乙酯, 在所述表面上形成碳酸亚乙酯膜的喷嘴, 以及用于在所述衬底的所述表面上喷射冷空气, 使所述碳酸亚乙酯液体膜固化的喷嘴;

31. 如权利要求 29 的设备, 该设备进一步包括用于在围绕着所述轴转动的衬底表面上供应处理液的喷嘴和用于在所述衬底的所述表面上喷射高浓度臭氧气体的喷嘴。

32. 如权利要求 25 的设备, 该设备包括一个通过处理液发射高频超声波的装置。

33. 如权利要求 25 的设备, 其中所述有机膜是保护膜。

除去有机薄膜的方法和设备

技术领域

本发明涉及除去粘结在衬底上的有机薄膜，使得电子器件衬底等的表面被清洁的方法，本发明还涉及除去有机薄膜的设备以及保护膜去除剂。本发明特别涉及除去在加工半导体晶片或液晶衬底时使用的光致抗蚀膜 (photoresist film)。另外，本发明还涉及从这些衬底上去除有机污染薄膜或者细颗粒的方法。此外，本发明还应用于从衬底上除去更典型的有机膜，比如油膜或漆膜。

背景技术

要除去在氧化膜或多晶硅膜进行超精细加工的过程中使用的阻焊剂，一般使用的方法是把该衬底浸入到硫酸 (3~4 份体积) 和过氧化氢 (1 份体积) 的混合溶液 (称为 piranha 溶液) 中，在 110~140 的温度下加热 10~20 分钟。在使用阻焊保护膜进行高浓度离子注入的情况下，阻焊剂本身变质而不容易通过使用 piranha 溶液除去，因此一般要用等离子体激发氧进行灰化。在干刻蚀后经受了表面变质的阻焊剂也用这样的方法除去。然而，如果光致抗蚀膜整体上进行灰化，有机物分解残渣、细颗粒和少量来自阻焊剂残留物的金属，以及分解材料的薄膜也仍然留在经过加工的沟槽的侧壁上。此外，由于灰化的工艺要求高能等离子体，晶片的表面也就暴露在有可能损害半导体器件的危险之下。因此，在金属线连接薄膜方法的情况下，在进行灰化时，一般保留少量保护膜，此部分残留的保护膜随后用 piranha 处理除去，或者用有机溶剂比如 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基亚砷 (DMSO) 或胺的处理来除掉。

Piranha 方法要排放大量的硫酸，使用有机溶剂的类似处理方法也会消耗大量的溶剂，因此这两种处理方法都会引起环境问题。结果，最近试验臭氧水来除去阻焊剂。臭氧在水里的溶解度随着温度的降低而提高，如果使用含有高浓度臭氧的气体 (在后面称做臭氧气)，那么在大约 0℃ 的冷水中，臭氧的溶解度可达到 70~100ppm。可是，使用这种臭氧水处理，对于在大规模集成电路制造时普遍应用的 i 线辐照所使用的线形酚醛树脂的正象保护膜，剥离速度很低，一般不高于

0.1 μm /分钟，这意味着此处理完全是不实际的。最近，涉及到使用高浓度臭氧气和水蒸气相结合的处理方法、涉及到使用加压臭氧的高浓度臭氧水处理方法都开发出来，但用这些方法的剥离速度仍然很慢，接近于 μm /分钟，在含有铜、钨或钼等的金属引线膜的衬底的情况下，对膜造成的损害也是个问题。

无论是使用 piranha 处理还是有机溶剂处理，从生产率的前景看，这些方法都涉及到对许多含有载流子晶片的处理，它们都被放入到装在清洗罐中的液体里。在前一种处理当中，过氧化氢分解形成水，溶液就逐渐变稀，要求添加更多的过氧化氢，即使能够添加的过氧化氢是有限度的。因此，在清洗罐中的化学溶液的可用寿命意外地短，大量的硫酸须要排放掉，在增高成本的同时会导致环境的问题。在后一种处理的情况下，反复的使用导致在溶液中溶解的阻焊剂的积累，这就造成晶片反向污染的增多，增大的漂洗溶液的负担。因此，须要经常地更换清洗罐中的溶液。当然，两种处理方法都不能声称是经济的。

经受过强的干刻蚀或高浓度离子注入，同时发生了明显变质的保护膜是不能用通常的湿法处理而除掉的，当前这类保护膜是使用灰化的方法去除的。然而如上所述，灰化的方法有许多连带的问题，而且随后还需要湿法处理。

在使用有机溶剂的湿法处理当中，阻焊剂中的金属杂质会迁移到处理液中，随着处理液被反复地使用，液体中来自阻焊剂的金屬浓度不断增加。如果这种金属是生成焓比硅高的金属，比如铁、锌或铝，那么在除去阻焊剂的表面上存在的 Si-O 键就有被替代的危险，从而导致此表面被污染。

再有，使用有机溶剂除去阻焊剂几乎只用在衬底是金属引线膜的情况下。对于强剥离所用的溶剂一般都含有胺，如果在处理后立即用纯水进行漂洗，就会产生强碱的区域，对衬底的金屬膜会有引起严重损害的危险。因此，在用纯水漂洗前，要用异丙醇对处理溶液进行交换，这就增加了有机溶剂不可避免的消耗。

在日本专利 JP 2679618B 中公开了与碳酸亚丙酯一起使用的 4-甲氧基-1-丁醇、3-甲氧基-1-丁醇或 4-甲氧基-1-丁醇和 3-甲氧基-1-丁醇的混合物组成的光敏阻焊剂剥离液体组合物，虽然没有提到仅仅

使用碳酸亚丙酯，类似地没有提到使用臭氧。

再有，美国专利 5,690,747 公开了在用超声波搅拌的溶剂中除去光敏阻焊剂的方法，此溶剂含有 (a) 40~50vol% 的质子惰性环状碳酸酯比如碳酸亚乙酯；(b) 质子惰性极性化合物，比如二醋酸乙二醇酯和二丁酸乙二醇酯，以及溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮和三乙醇胺。此外，也报道了碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯对油墨等的清洗效果。可是，没有报道过对除去光敏阻焊剂使用碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯，也没有报道它们和臭氧一起使用。

发明内容

本发明的目的是提供一种方法和设备，不仅能够有效地除去阻焊剂 (resists)，而且能够除去其他的有机膜，比如油膜和漆膜，对于典型的保护膜 (resist film)，该方法能够达到 20 μm /分钟的极快的剥离速度，还能够以几个 μm /分钟的满意的剥离速度除去即使由于离子注入等经受过明显的变质的保护膜，而且还不会危及膜下的衬底，而且此方法和设备没有上述的环境问题，且十分经济。

本发明的第一方面提供一种除去衬底表面上的有机膜的方法，包括：

含有液体碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯两者的处理液与所述衬底相接触以除去所述有机膜，由此使构成所述有机膜的物质迁移到所述处理液中，

将所述处理液中的所述物质经臭氧分解为低分子量的物质，然后把所述经臭氧处理过的处理液再生作为处理液，并将由此再生的处理液循环用于处理另外的衬底。

本发明的第二方面提供一种除去衬底表面上的有机膜的方法，包括：

将含臭氧的处理液与在表面上带有有机膜的所述衬底接触以除去所述有机膜，该臭氧溶解于包含碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯两者的液体中，其中有机膜被溶解在所述处理液中并分解为低分子量的物质，将除去所述有机膜之后的处理液用于处理另外的衬底。

在本发明第二个方面的另一优选实施方案中，除去有机膜后的所述处理液进一步用臭氧处理，然后循环用作处理另外衬底的处理液。

本发明的第三方面提供一种从衬底表面上除去有机膜的设备，该设备包括：

(A) 用于把包含液体碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯两者的处理液输送到处理区的处理液传送装置；

(B) 在处理区中用于使处理液和衬底的所述有机膜表面接触的膜接触装置；

(C) 用于把处理区排出的已使用过的处理液经一个或多个临时储存装置循环回到所述处理区的处理液循环装置；以及

(D) 用于在所述处理区中和/或至少一个所述临时储存装置中，使含臭氧的气体与从所述处理区排出的处理液接触的含臭氧气体接触装置。

下面更详细地叙述本发明。

本发明的主要特征是使用没有预先测试的碳酸亚乙酯和/或碳酸亚丙酯处理、使用臭氧来剥离和除去保护膜等（在后面，可以用术语“碳酸亚烷基酯”来描述“碳酸亚乙酯和/或碳酸亚丙酯”，类似地可以用“碳酸亚烷基酯处理”来描述“碳酸亚乙酯和/或碳酸亚丙酯处理”）。

[处理液]

碳酸亚乙酯（熔点 36.4℃，沸点 238℃，闪点 160℃）易溶于水，在室温下是比较稳定的无色、无嗅的固体，虽然在加热时会变成液体，可以用作质子惰性的极性溶剂。由于其沸点和闪点都很高，毒性很低，再加上在《用火条例》中被分类为无害的物质，这些事实使碳酸亚乙酯成为优选的溶剂。碳酸亚丙酯（熔点-48.8℃，沸点 242℃，闪点等于或高于 130℃）在低温下是液体，是除了被分类为 4 类危险品以外，其余性能都与碳酸亚乙酯类似的溶剂。

这些碳酸亚烷基酯液体对芳香烃具有很强的溶解作用，虽然由分子内聚能密度得到的溶解度参数（SP 值）很大，大约为 14。在理论上，SP 值越接近匹配，溶解度就越好，作为用作阻焊材料的聚合物的 SP 值一般大约是 10，其 SP 值类似的剥离溶剂，比如 NMP 的 SP 值是 11，得到广泛的使用。可是，本发明的发明人发现，碳酸亚烷基酯本身，当被加热时能够显示出与传统的剥离溶剂类似的，或者甚至于比它更好的剥离性能。

这种碳酸亚烷基酯液体是一种极性溶剂，因此对臭氧的溶解度不好。然而，即使在低浓度下，进入到碳酸亚烷基酯液体的臭氧也对溶解的有机物（特别是具有双键的芳香族化合物）显示出很强的分解作用，虽然本发明的发明人发现，碳酸亚烷基酯本身在低温下对臭氧仅显示出不大的活性，因此臭氧造成的碳酸亚烷基酯的分解就很少。碳酸亚烷基酯和臭氧之间的反应产生氧化性物质（认为是过氧化物），虽然碳酸亚乙酯液体显示出的对臭氧的活性要低于碳酸亚丙酯，当碳酸亚乙酯液体在 40℃ 下被 250mg/L 的臭氧饱和 5 分钟时，产生的氧化性物质的量不足 15 毫克当量/升（mgeq./L）。

碳酸亚烷基酯液体对有机膜的溶解能力随着温度升高而增加。只要温度低于闪点，处理操作就能够安全地进行，如果在惰性气体的气氛下进行处理操作，在接近 200℃ 的温度下进行湿法处理没有任何问题。再有，在 70℃ 下碳酸亚烷基酯的蒸气压大约比其他有机溶剂基阻焊剂去除剂的 10 分之一，所赋予的优点是，在加热下通过蒸发而损失的液体很少。在高温下，此蒸发损失稍有增加，但蒸气的毒性极低，这意味着蒸发不是严重的问题。在本发明中，由于与碳酸亚烷基酯一起使用臭氧证明是有效的，所以在必要时也可以使用通风室。

如果处理液在室温下是液体，那么它就很容易处置。如果将碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯混合使用，随着后者用量增加，熔点会降低。然而如上所述，后者用量的增加在与臭氧反应时还会增加产生的氧化性物质的量，在此情况下臭氧是溶解于液体的，这样对液体的消耗会产生影响。最好满足对室温的液体要求，同时抑制住氧化性物质产生的混合比，即碳酸亚乙酯/碳酸亚丙酯的重量比为 4 ~ 2/3，优选为 3 ~ 1。

[处理液除去有机膜的操作性能]

线形酚醛树脂类阻焊剂是典型的正象型光敏阻焊剂，它含有甲酚聚合物和多环芳烃，如果用本发明的处理液处理这样的光敏阻焊剂，随着加热溶解度增大，进一步通过在液体中溶解臭氧就可以引发分解反应，这意味着可以有效地剥离和除去这类膜。只加热而不溶解臭氧的处理的有效温度范围是 30 ~ 200℃（在只使用碳酸亚乙酯的情况下是 40 ~ 200℃），优选是 60 ~ 150℃，这个温度仍然低于闪点。如果处理条件适当，很容易达到 20 μm/分钟甚至更高的剥离速度。在使用用臭氧气体充气的处理液进行剥离的情况下，希望液体温度在 20 ~ 60℃。

臭氧的作用是本发明的特征，同样地分别叙述用臭氧的处理。

即使是在 1×10^{15} 个离子/cm² 的速度下进行 B⁺ 离子注入的条件下已经分解的，已经证实通过传统的湿法剥离很难去掉的线形酚醛树脂保护膜，也可以在高温下使用碳酸亚烷基酯液体的浸渍处理在合理短的时间内去掉。比如，在 120℃ 下，在碳酸亚烷基酯中浸渍 70 秒就可以除去厚 1.5 μm 的膜。用类似的方法也可以去掉由于刻蚀得到的具有分解层的保护膜。再有，处理温度越高，表面张力和粘度就越低，这就使高温处理适合于超细花纹器件的保护膜剥离。在 120℃ 下进行浸渍的情况下，Al、Cu 或 W 金属引线膜等的洗脱速度不高于 0.003nm/分钟。因此，可以进行在金属膜上面的保护膜的剥离而不会损伤薄膜。此特征的原因是碳酸亚烷基酯液体是中性的。当然，通过随后的用纯水进行的漂洗，薄膜仍然是没有受损的。按照这样的方式，碳酸亚烷基酯液体对衬底材料在化学上完全是安全的，也表现出很强的保护膜剥离效果，所提供的特性的组合是传统的以有机溶剂为基础的保护膜剥离剂所不可能得到的。

对于在 1×10^{14} 个离子/cm² 下进行 B⁺ 离子注入的薄膜，在 1.5 μm 时的剥离也是极迅速的，仅需在 120℃ 下在碳酸亚乙酯液体中浸渍 5 秒（剥离速度是 18 μm/分钟），在 100℃ 下的碳酸亚乙酯液体中浸渍 10 秒（剥离速度是 9 μm/分钟）。在碳酸亚丙酯的条件下，所用的时间稍长。在对经受过严重变质的保护膜进行高温处理时，起作用的剥离机理是，遭受严重分解的表面层以外的保护膜的组分很容易溶解于处理液，而更难于溶解的分解组分就作为细颗粒分散在处理液当中。如在下面所叙述的，本发明的特征就是，在碳酸亚烷基酯液体的温度降低以后，通过随后的臭氧气处理，这些分散的细颗粒就完全溶解。

由于在这样的高温下的溶解能力极强，就在让厚度 10~100 μm 的处理液的液膜与衬底上的有机膜刚好接触时，就立即开始了溶解。因为溶解的过程是一种扩散现象，它随着浓度差的增加而加速，通过在经受处理的物体表面上形成液膜，然后连续或间断地向此液膜供应新鲜的处理液并使这些处理液移动，可进一步改善溶解效果。因此，在衬底是晶片状的情况下，此方法甚至可用于单（晶）片旋转处理，此时通过一个喷嘴供应处理液，或者在一个倾斜的表面上进行喷淋处理。

再有，使用高温处理也可以溶解在晶片表面上的油膜，比如作为

主要有机污染膜代表的邻苯二甲酸二辛酯 (DOP), 同时还可以除去通过此油膜粘结在表面上的细污染颗粒。使用类似的处理方法, 还可以除去在机械加工后在制品表面上残留的基于聚乙二醇的水溶性加工油的油膜。碳酸亚烷基酯对很宽范围的合成聚合物显示出良好的溶解能力, 而且如上所述具有较大的 SP 值, 所以对除去在金属表面上由环氧树脂、醇酸树脂等制造的具有较高 SP 值的漆膜是理想的。在此情况下, 由于处理液是中性的, 不会损坏软钢、不锈钢或黄铜衬底的表面, 即使是在高温下进行此剥离处理。

在用液体处理除去衬底上的薄膜的过程中, 用频率为 0.7 ~ 2MHz, 优选接近 1MHz 的高频超声波 (所谓的 megasonic) 通过液体进行辐射, 可以抑制由于空穴现象造成的衬底损伤, 而且通过高度加速的分子扰动, 放大了液体的化学作用。即使在 100℃ 下, 碳酸亚烷基酯的蒸气压也不超过 10mmHg, 这意味着, 在此温度下的高频扰动是可能的, 不会形成气泡。应用这样的处理, 可以使处理液的剥离作用明显增强。对于上述的 1×10^{15} 个离子/cm² 的 B⁺ 离子注入膜, 在 100℃ 下的碳酸亚乙酯中进行 1 分钟的浸渍处理就能够除去, 在 80℃ 下可除去 SP 值稍小的丙烯酸树脂基的油漆膜。通过液体喷淋, 然后在此液体上施加高频超声波的情况下, 与碳酸亚烷基酯接触的方法可达到同样的效果。

[通过臭氧鼓气循环液体除膜处理剂]

如上所述, 通过使用碳酸亚烷基酯能够有效地剥离和除去有机膜, 如保护膜, 而来自有机膜的组分最终溶解于 (或分散于) 处理液中。如果已经迁移到液体中的这种有机物含有双键或者芳香族化合物, 比如线形酚醛树脂基的阻焊剂就是这种情况, 然后就要把温度降低到 50℃ 或者更低, 再用臭氧对液体鼓泡, 有机物可以在短时间内分解为低分子量的物质, 留下浅颜色的、透明的液体, 里面不再有分散的细颗粒。再有还发现, 通过臭氧充气, 碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯在化学上都不会变化, 只是会产生少量氧化性的物质, 即使是处理液含有如上所述的此类低分子量分解物质, 用液体剥离和去除保护膜可以无害地进行。

因此, 在除去保护膜的处理以后要用臭氧对处理液充气, 以使迁移到处理液中的任何阻焊剂组分分解, 处理液就可以循环重新使用, 原样 (如果涉及到残留的未分解阻焊剂, 在需要时可进行微过滤), 作

为其他衬底上保护膜的去处理液。换句话说，进行臭氧处理所赋予的明显优点是能够让处理液循环使用。与传统的、昂贵的有机溶剂处理相比，此循环处理液的能力赋予了巨大的经济利益。在本发明中，通过用臭氧处理保护膜剥离处理剂处理液的循环技术，可以重新使用处理液达 12 次，无须用新鲜的处理液代替。

此外，在本发明中，采用在除去有机膜和用臭氧充气以后，让从有机膜来的任何组分分解成为低分子量物质的处理处理液的步骤，可以用间歇的方法进行，也可以在不同的区域进行，比如作为进行除去有机膜的区域以外的建筑物中进行。在此情况下，在必要时可以使用槽车将处理液长距离运输到上述不同区域。

处理液可以循环使用的次数（换句话说，即处理液的寿命）将取决于在每次臭氧处理时产生的氧化性物质的量和将逐渐降低的处理液的纯度。可以用碘滴定法测定臭氧处理产生的氧化性物质的量，随着温度升高此量将增加。如上所述，当使用碳酸亚丙酯时，比使用碳酸亚乙酯产生更多地产生氧化性物质的倾向。因此，在完成了阻焊剂的分解以后，优选立即向处理液中通入氮气或者空气，以除去残留的臭氧。在防止由于臭氧致使在输送液体时使用的液体输送系或过滤器损坏方面，此脱气过程也是有效的。在需要的时候，可以使用催化剂比如铂或钯使臭氧去除以后在液体中所含的氧化性物质分解。

当臭氧气体通过并溶解于处理液时，分配系数 D 用公式 $D=C_L/C_G$ 表示，此处 C_G [mg/L] 表示气体中臭氧的浓度，而 C_L [mg/L] 表示饱和液体中的臭氧浓度。根据文献，对于非极性溶剂比如醋酸和二氯甲烷，臭氧在溶剂中的溶解度是很大的，在室温下其 D 值大约 1.5~2。反之，极性溶剂在室温下的 D 值最高约 0.4，在纯水的情况下，约 0.2。但臭氧溶解于无色的溶剂时，此溶剂就变成蓝色，其深浅与臭氧的浓度相当。使用臭氧水的蓝色作为参照，在 40℃ 下将碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯与参照物进行比较测定出在两种情况下 D 值都约 0.25。再有，无论溶剂的种类如何，随着温度的升高， D 值都下降。换句话说，臭氧更难于溶解。作为汇总大量报告和过去经验的结果，显然 D 值的常用对数用液体绝对温度的反线性表示式来表示，而无论溶剂的种类如何，绝对温度反系数都是近似相同的数值。使用此发现作为近似的基础，其中温度的范围是从室温到 100℃，液温每提高 10℃，就会导致 D 值下

降到 8/10。因此，在 20℃下碳酸亚丙酯的 D 值稍小于 0.4，而在 50℃时就下降到 0.2。因此，用浓度为 250mg/L 的臭氧气充气，在碳酸亚丙酯液体中产生溶解臭氧的浓度是 50mg/L。此浓度对于使溶解或分散在处理液中来自线形酚醛树脂的组分分解是适当的。

[含有溶解臭氧的处理液的作用]

如上所述，通过臭氧处理分解了在有机膜去除过程中迁移到处理液中的有机膜的组分。因此，如果在有机膜去除过程中使用含有溶解臭氧的碳酸亚烷基酯，那么处理液溶剂的溶解能力和臭氧分解作用的协同效果将导致明显改善的剥离和去除行为，即使在 60℃或者更低的温度下。

在对没有受到离子注入（因此就没有变质）的线形酚醛树脂基保护膜进行浸渍处理时，如果使用被臭氧饱和的碳酸亚丙酯，那么和不含有溶解臭氧的碳酸亚丙酯相比，在 20℃下的剥离速度将增加到 5 倍，而在 30~40℃可增加大于 2 倍。

对于厚度 1.5μm 被 1×10^{14} 个离子/cm²B⁺离子注入的薄膜，在 50℃下在饱和了臭氧的碳酸亚乙酯中浸渍，可在数分钟内导致完全分解，得到的液体是透明的，没有任何分散的被除去的保护膜的细颗粒。在高温下仅使用碳酸亚烷基酯液体去剥离高浓度离子注入保护膜的情况下，可以通过随后用臭氧饱和的液体碳酸亚烷基酯漂洗，就能够完全除去少量粘结在表面上而留下的变质保护膜的细颗粒。

在作为典型代表性的负象型保护膜的环化异戊二烯基阻焊剂的情况下，用臭氧分解代表阻焊剂主要成分的聚异戊二烯进行得极为迅速，而且由于光交联的叠氮化合物一般使用芳香族化合物，可以用臭氧饱和的处理液拉剥离此类保护膜，其速度甚至要快过线形酚醛树脂基的阻焊剂。

在处理液是以流动的液膜的形式与衬底表面接触的方式除去有机膜的情况下，如果处理液是在臭氧饱和罐中被臭氧饱和的，然后通过喷嘴供应到衬底表面上，就可以达到与上面所述相类似的优异去除效果。为了达到所需的臭氧浓度，处理液的温度优选不超过 50℃。在高温下，臭氧浓度会降低，因此在有机膜去除设备中连接臭氧饱和罐和喷嘴的管线应该保持尽可能地短。如果使用高频超声波点喷洒器作为喷嘴，甚至可进一步改善剥离速度。如果方法需要在 50℃或者更低

的温度下进行强有力的剥离处理，比如在干刻蚀的保护膜的情况下，此方法是特别有用的。

在单个的（晶）片处理器中，应用臭氧作用从衬底上除去有机膜的简单的方法，可以由形成液膜的处理来提供，其中处理液和臭氧气体同时喷射到衬底表面上。在此情况下，在处理液中溶解有极少的臭氧，虽然在室温下喷射碳酸亚丙酯能够剥离环化的异戊二烯基阻焊剂，与用臭氧充气的浸渍处理相比，剥离速度下降很小。再有，此简单的方法也能够满意地剥离没有经受变质的线形酚醛树脂基的阻焊剂。比如，在对用于液晶应用的大玻璃衬底进行连续处理的方法中，此时玻璃衬底在衬底表面的平面上运动，在此情况下通过不断喷洒处理液进行阻焊剂的剥离，然后提供一个斜面让液体经过衬底表面流动，可以使用把处理液和臭氧气体同时喷射到衬底表面上的简单的方法。

正如上所述，碳酸亚烷基酯的D值显示出对温度的依存性，在80℃下臭氧溶解的 $D=0.05$ 。在此温度下，在液体中溶解的臭氧很快地衰减，虽然它提供了极为强的分解效果。因此，为了有效地提高在高温液膜处理下的剥离效果，接触液膜表面的臭氧气体的浓度应该保持最大。在此液膜中，液体的臭氧浓度将在瞬间与气体中的臭氧浓度达到平衡，提供了具有足够达到所需效果臭氧浓度的液膜。为了达到此效果，要求设备在处理表面上方臭氧气体的空间要保持很薄，使得最初和液膜接触的空气在尽可能短的时内就被臭氧气体所取代。按照这样的技术，即使厚度为1.5m的经受 1×10^{14} 个离子/cm²的B⁺离子注入的保护膜，在80℃下可以在30秒内被除去，这包括随后的漂洗时间，这样就能够以良好的生产率有效地使用单（晶）片旋转处理法。

由于碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯都具有高沸点，如果用它们进行漂洗，然后进行随后的旋转干燥方法，这些组分的分子膜仍然将粘结在晶片的表面上。因此，应该优选超纯水进行随后的漂洗。在用纯水进行漂洗的情况下，一旦晶片的表面已经干燥，如果表面是硅的话，空气就会立即形成自然的氧化膜，任何残留的细颗粒就会陷于此氧化膜当中，用纯水漂洗很难除去。与用碳酸亚乙酯漂洗的情况相反，如果衬底被冷却到室温而超薄液膜仍然在表面上，碳酸亚乙酯的液膜就会固化。这样做的优点是，衬底的表面被此固化膜与周围的大气分开

并受到保护。此衬底随后可送到分开的纯水漂洗系统并用水漂洗。

[使用络合剂（螯合剂）]

如上所述，碳酸亚烷基酯可用作处理液，它可以循环并重新使用于剥离和除去衬底上的有机膜，虽然随着处理液反复使用次数的增加，阻焊剂中的金属杂质会在处理液中积累。由于处理液是中性的，这些金属杂质就有粘结到剥离的衬底表面上使其受到污染的危险。可是如果在处理液中添加脂肪族羧酸基的络合剂（螯合剂），不仅能够降低在硅表面或氧化表面等上面可能吸附的 Fe、Ni、Cr、Cu、Zn 和 Al 等金属杂质，甚至能够降低 Na 和 K 等的污染。

在如上所述的情况下，脂肪族羧酸基的络合剂（螯合剂）被添加到处理液中，相对于碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯混合物的量，加入的脂肪族羧酸基络合剂的量一般在 0.01 ~ 2wt% 之间。脂肪族羧酸基络合剂的例子包括酒石酸、柠檬酸和草酸，虽然其中酒石酸和柠檬酸是优选的，因为它们的毒性很低，能够络合许多种的金属。这些酸的添加量是如上所述的，虽然优选的量是 0.03 ~ 1.5wt%。如果添加酸的量太大，碳酸亚乙酯和/或碳酸亚丙酯本身就更可能分解，而如果量太少，捕获金属的性能就受到限制。

附图说明

图 1 是在浸渍须处理的（晶）片（wafer）时，实施本发明的设备的纵剖面示意图；

图 2 是在晶片旋转法中实施本发明设备的纵剖面示意图；

图 3 是对于图 2 的设备，改进的室和臭氧气体供应系统的纵剖面示意图；

图 4 是对于图 2 的设备的改进的处理液供应系统的纵剖面示意图；

图 5 是在浸渍须处理的晶片时，实施本发明的间歇处理设备的示意图；

图 6 是使用按照本发明的碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯混合液体和应用间歇浸渍法的处理设备的示意图；

图 7 是显示振荡器前后运动时喷嘴轨迹的顶视图。

具体实施方式

实施例

下面用一系列实施例详细地叙述本发明的去除有机膜的方法和设

备。然而，本发明不以任何方式受到如下实施例的限制。

在下面各实施例中使用的臭氧气体是通过将氮含量 0.4% 的氧气以 2~10L/分钟的速度通过排出型臭氧发生装置而得到的，在下面作为高浓度臭氧气体所叙述的，指的是臭氧浓度接近 250mg/L 的气体。使用的碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯是保证试剂级纯度的试剂。

再有，在制造先进的超大规模集成电路的方法中，在（晶）片表面上尽可能少量（有机碳的浓度不超过 2×10^{13} 个原子/cm²）是需要的，在下面的实施例中，按照在日本专利待审（公开）2000-39410（JP 2000-39410A）中公开的试样制备方法测定在剥离保护膜以后，在氧化硅薄膜上残留有机碳的绝对量，这是一种高敏感度的带电粒子放射性分析法，其中通过核反应 $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{n})^{13}\text{N}$ 产生的 ^{13}N 用化学方法进行分离，而随后用重合法操作的一对检测器测量由此 ^{13}N 放射的 β^+ 湮灭辐射。

实施例 1

图 1 显示的是一个设备的示意图，在此设备中，一个装有许多带有保护膜的晶片的盒子浸泡在被臭氧充气的碳酸亚乙酯的熔融液体中，以除去保护膜。

为进行实验而建的通风室被分成前室 1、通入清洁空气的处理室 2 和后室 3。在全部表面上提供可打开的玻璃门，虽然在操作的过程中，通风室内是和外面的大气相隔离的。在下面要叙述的阀门都是电磁阀，这些阀门、液体输送泵和机械手（用于输送盒子）的操作都是从通风室的外面进行的。

为了使石英玻璃盒子 5 能够夹持住 7 个 6 英寸的晶片 4 并将其从前室 1 送到处理室 2，其在后面具有一个排气的出口（图上未显示），然后经过后室，并在处理后从通风室内取出，前室 1 和后室 3 都装有空气交换机构（图上未显示），可打开的门 6 防止处理室内含有臭氧气的空气泄漏到通风室外。

石英玻璃罐 7、8 和 9 被放在处理室 2 的内部。罐 7 是一个装有大 约 3L 碳酸亚乙酯的罐，用于盒子的处理，罐 8 是用于以未用过的碳酸亚乙酯进行喷洒漂洗的罐，而罐 9 是使用超纯水进行溢流漂洗的罐。

通过供应管 10 向罐 7 供应碳酸亚乙酯液体。在该罐的底部提供用于把浸渍处理液保持在预定温度的臭氧气体扩散器 11 和加热器 12，前者经阀门 13 连接着从臭氧气体产生装置（在图上未显示）供应气体的

气体入口管 14。用机械手的臂 15（机械手本身在图上未显示）将装在盒子 5 中的晶片移向处理室，然后降低到罐 7 的处理液中，并浸渍预定的时间。然后盒子 5 被转送到罐 8 中。在水平旋转的臂 17 的顶部装有碳酸亚乙酯液体喷洒喷嘴 16，只有当盒子被置于罐内时，此喷洒喷嘴才位于罐 8 的正上方。此臂的旋转轴 18 由转动机构 19 操纵。此臂和旋转轴也起着漂洗液输送管的作用，在转动机构 19 内连接着漂洗液供应管 21，它经过阀门 20 连接着具有加压供应功能（在图上未显示）的液体储存罐。

在完全了用碳酸亚乙酯液体进行的漂洗以后，机械手将盒子转送到罐 9，在经阀门 22 通过供应管 23 供应的超纯水中进行溢流漂洗。数字 24 表示不锈钢的外罐，而数字 25 表示废水管。

罐 7 和罐 8 各自分别连接着由氟树脂制造的化学品供应罐 26 和 27，它们由位于处理室下面的液体供应系统室 28 提供。在罐 27 的顶部，漂洗废液收集管 29 通过阀门 30 和漂洗罐 8 的变窄的底部的边缘相连接。另外，在罐 27 的底部提供用于送入碳酸亚乙酯液体的处理液供应管 31，此处理液供应管 31 经过阀门 32 连接着具有加压供应机构的液体储存罐（在图上未显示）。在罐 27 中的液体先送到罐 26 中，此转送是通过装有输液泵 P 和三通阀 33 的连接管 34 实现的。数字 35 表示废气管。

在罐 7 底部提供的废液管 36 经过阀门 37 连接着罐 27 的顶部，另外，在罐 26 内朝着罐的底部提供一个气体扩散器 38，它经过阀门 39 连接着惰性气体供应管 40，能够用惰性气体（氮气或超纯空气）进行充气。在罐 26 的底部提供一个经过阀门 41 可以排放液体的排放管 42。在罐 26 内用惰性气体脱气的方法从其中除去臭氧的液体在液体输送泵 P 在作用下，通过细颗粒去除的精细过滤器 F（用氟树脂制造），然后通过供应管 10 泵到罐 7 中。

由于碳酸亚乙酯的熔点是 36，罐 26 和 27 在靠近每个罐的底部提供内部加热器 12，以保持液体的温度在 40℃或更高。另外，也给碳酸亚乙酯液体储罐提供加热器，对于大多数液体管线，使用氟树脂等并用保温材料包裹管线以避免在处理系统内的碳酸亚乙酯固化。换句话说，在图中以粗实线画的部分都装有保温措施以保持内温在 40℃或更高。

如上所述的设备被用于研究在 40℃ 的液温下碳酸亚乙酯液体的阻焊剂剥离作用。使用的试样是 6'氧化的硅晶片，其表面用 HDMS 处理，然后涂布 1.5μm 的线形酚醛树脂基的 i 线辐照正象阻焊剂（产品名：IX555，JRS 公司制造）并在 140℃ 下烘烤 60sec。首先把这些晶片中的一个放入盒子，同时以 2L/分钟的速度将高浓度的臭氧气体鼓泡，通过在罐 7 中的熔融碳酸亚乙酯液体 5 分钟。一旦确认由于溶解了臭氧而使 42 的液体转变为蓝色，就把盒子浸入到此液体中，用肉眼观察保护膜逐渐剥离，在 4 秒以后确认保护膜已完全剥离（剥离速度 22.5 μm/分钟）。然后立即把盒子取出液体，在罐 8 中进行 2sec 的碳酸亚乙酯喷洒漂洗，然后在罐 9 中用超纯水进行 3 分钟的溢流漂洗。在随后的旋转干燥后，用显微镜检查晶片的表面，没有可以看得见的未剥离部分。在盒子刚取出后的罐 7 的液温是 40℃。

与此相反，当以类似的方法把装有单个试样的盒子浸入到罐 7 中，但不用臭氧鼓泡时，用肉眼观察发现在 5sec 内完成剥离（剥离速度是 18 μm/分钟）。在 40 下的碳酸亚乙酯，即使不在液体中通过臭氧气体，其溶解能力也是高的，在短时间内仍然能够除去保护膜。在剥离保护膜以后，液体是淡黄色。

然后，在盒子中放入 7 片晶片，都放到可以使用的沟槽中，用与上面类似的方法，通过罐 7 中的液体鼓泡，然后浸入盒子 6sec，以后在罐 8 中喷洒碳酸亚乙酯 4sec 进行漂洗。喷洒喷嘴 16 使用的是填充陶瓷的锥形喷嘴，喷洒速度大约是 500mL/分钟。在罐 9 中进行 5 分钟的超纯水漂洗以后，随后进行旋转干燥，用肉眼观察确认，每片晶片上的保护膜已经完全去掉。然后在每片晶片上切下一块 2cm × 2cm 的片，用带电颗粒放射性分析测定残留有机碳的量（个原子/cm²）。平均结果是 1.8×10^{13} ，最大值是 2.1×10^{13} ，这表明包括 HMDS 在内的保护膜已经满意地被去掉。在取出盒子以后，碳酸亚乙酯液体不再是淡黄色，而是有点淡蓝色，这很清楚地表明在液体中，被剥离保护膜的组分正在被臭氧分解。

实施例 2

如上面实施例 1 的结果所确认，被剥离的保护膜的组分被臭氧分解，因此在保护膜剥离方法中使用的处理液应该能够被重新使用几次。使用如图 1 所述的同样设备，在下面叙述处理液的循环机理。

使用能够夹持 7 片与在实施例 1 中所述同样规格试样的盒子，以与实施例 1 同样的方式进行剥离、漂洗和干燥的过程。

在罐 7 中，在取出盒子以后，再用臭氧气体通过液体鼓泡 1 分钟，以分解溶解的阻焊剂，然后开启阀门 37，罐 7 中的全部液体被转移到罐 26 中。然后打开阀门 39，氮气通过液体进行鼓泡。在 1 分钟内，溶解于液体的臭氧被排除，然后用输液泵 P 把罐 26 中的液体泵出，通过精细过滤器 F，然后将过滤后的碳酸亚乙酯液体返回到罐 7 中。开启阀门 11，臭氧通过液体鼓泡 5 分钟，用与实施例 1 同样的方法，进行下一次盒子的处理。

此保护膜剥离和分解/液体脱除臭氧/过滤的循环反复 30 次。换句话说，使用在 40℃ 下使用臭氧充气的碳酸亚乙酯液体，有 210 片同样规格的带保护膜的晶片受到保护膜剥离处理，最后一个盒子的试样，其保护膜剥离的效果仍然是令人满意的。因此，即使在剥离方法重复 30 个循环以后，换句话说，用同一液体连续操作此设备 5 小时以后，含臭氧碳酸亚乙酯液体的保护膜剥离的效果没有任何恶化，这表明碳酸亚乙酯本身有效地没有分解或者劣化。此发现表明，与典型的溶剂处理相比，前者随着溶解的阻焊剂量的增加，溶剂的剥离作用在恶化，而本发明则具有超常的优点。在上面提到的连续型操作中，即使保护膜剥离所需的时间是 3 分钟，用与传统多罐浸渍清洗设备相类似的大约 10~15 分钟的生产节拍时间，仍然可以进行重复的剥离处理。

在这样重复的操作中，在罐 8 中的漂洗液体通过打开的阀门 30 并收集在罐 27 中。在完成了预定次数的处理以后，罐 7 中的液体被转移到罐 26 中，然后经过阀门 41 被排放到废液罐（在图上未显示）中。然后，阀门 33 打开，在罐 27 中的碳酸亚乙酯液体被补充，然后此液体通过罐 26 被转移到罐 7 中。从这一点开始可以重复上述的操作。

实施例 3

碳酸亚丙酯在室温下是液体，其化学性质类似于碳酸亚乙酯液体，然后使用与在图 1 中所述相同的设备来研究阻焊剂的剥离和碳酸亚丙酯的去除作用。

将与在实施例 1 相同规格的单个晶片试样放在一个盒子中，使用与在实施例 1 中处理单个晶片相同的处理条件，只是用碳酸亚丙酯代替碳酸亚乙酯，在与实施例 1 中所述的同样臭氧气体充气试样的方法

之后，研究剥离性能对温度的依存性。结果显示在表 1 中。在表 1 中，用肉眼观察判断确定所需的剥离时间，然后由此时间计算出剥离速度的图。

一般用碘滴定法确定液体的臭氧浓度，这就是说，用氧化碘化钾的量来确定（相当于产生的碘的量）。已经知道，臭氧在液体中的溶解度是随着液体温度的升高而降低的，因此，随着含臭氧液体温度升高，由碘滴定法产生的碘的量应该下降。然而，在碳酸亚丙酯的情况下，碳酸亚丙酯分子本身与臭氧反应，形成另外的氧化性物质，据认为，此物质的量是随着液体温度的升高而增加的。换句话说，实际上作为结果，随着提高温度，通过碘滴定法产生的碘的量在增加。取在 20℃ 下产生碘的量为 1，在表中显示出在每个温度下所产生的成比例的碘的量。

表 1

浸渍温度 (℃)	所需剥离时间 (sec)	剥离速度 ($\mu\text{m}/\text{分钟}$)	碘滴定法产生碘的量
20	12	7.5	1
30	7	12.8	1.38
40	4	22.5	1.75

在表 2 中显示出对相同规格晶片的剥离测试结果，但此时是不通过碳酸亚丙酯罐进行臭氧气体鼓泡。

表 2

浸渍温度(℃)	所需剥离时间 (sec)	剥离速度 ($\mu\text{m}/\text{分钟}$)
20	55	1.6
30	15	6.0
40	8	11.3

如在表 2 中所显示，即使不用臭氧气体通过液体鼓泡，随着浸渍温度的升高，剥离速度仍然明显增加。观察到的此现象的原因是，随着液体温度的升高，对保护膜溶解作用改善了。如果让臭氧气体通过碳酸亚丙酯，液体的颜色就变成淡蓝色，而随着液体温度升高，此蓝色的深度变浅，虽然即使在 40℃ 下，很淡的蓝颜色仍然是可见的。在把表 1 和表 2 的结果进行比较时，可以明显地看到，在臭氧浓度比

较高的 20℃ 的液温下，用臭氧对液体鼓泡比不鼓泡的剥离速度增大到大约 5 倍。反之，在 30℃ 和 40℃，剥离速度的增大仅仅到 2 倍。然而，在用臭氧充气时，即使在剥离处理以后，液体也显示出很淡的蓝颜色，这表明虽然溶解的臭氧浓度随着液温的升高而降低，溶解的臭氧仍然显示出对有机物分解的效果。再有，由碳酸亚丙酯产生的氧化性物质对观察到的剥离速度的提高是有贡献的，虽然此效果很可能不太明显。

使用 40℃ 的浸渍温度对两片同样规格的晶片进行处理，在用臭氧充气的情况下，浸渍时间是 6 秒，而在没有用臭氧充气的情况下，浸渍时间是 10 秒，两者都受到 4 秒的碳酸亚丙酯喷淋漂洗和 5 分钟的纯水漂洗。然后把每片晶片切下一块 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的小片，用带电颗粒放射性分析测定残留有机碳的量。结果是，臭氧充气的试样是 1.7×10^{13} 个原子/ cm^2 ，而未用臭氧充气的试样是 2.0×10^{14} 个原子/ cm^2 ，这表明只要添加臭氧，碳酸亚丙酯就以和碳酸亚乙酯液体相似的快速剥离速度产生满意的保护膜剥离效果。

实施例 4

由上述实施例 1~3 的结果可以明显看到，无论是碳酸亚乙酯还是碳酸亚丙酯，通过加热都可预期对剥离速度有明显的改善。再有，两种化合物都具有高沸点和高闪点，当处理温度在 150℃ 以下时就不会有危险。因此，使用图 1 的设备研究在不低于 40℃ 的温度下对受到过高浓度离子注入的保护膜的剥离作用，除非使用灰化的方法，一般这种保护膜是不能满意地除掉的。

使用的试样是氧化的 6 英寸硅晶片，在其上面涂有 1.5μm 的线形酚醛树脂基的正象保护膜（商品名：IX500，JSR 公司制造）（预先没有用 HDMS 处理），然后在 130℃ 下烘烤 4 分钟，再在整个晶片的表面上用 1×10^{14} 个离子/ cm^2 或者 1×10^{15} 个离子/ cm^2 的强度进行 30keV 的 $^{11}\text{B}^+$ 离子注入。

不进行图 1 的罐 7 的臭氧充气，罐 7 内液温升到 40℃，将单个的 1×10^{14} 个离子/ cm^2 离子注入的试样放在一个盒子中并进行浸渍，用肉眼观察保护膜剥离情况。无论是使用碳酸亚乙酯还是碳酸亚丙酯，在浸渍 5 分钟后，保护膜的表面变得破碎，一部分保护膜被溶解，但当另外一个 1×10^{14} 个离子/ cm^2 离子注入试样处理的浸渍温度升高到 60

℃时,保护膜能够被完全剥离,对碳酸亚乙酯液体用了1分钟40秒,而对碳酸亚丙酯用了2分钟20秒.剥离速度分别是 $0.9\mu\text{m}/\text{分钟}$ 和 $0.6\mu\text{m}/\text{分钟}$,如果应用于间歇浸渍处理方法,正如已经看到的,这已经是足够快的剥离速度了.当用与上述各实施例相同的方法对试样进行漂洗和干燥,并用带电粒子放射性分析的方法确定表面残留的有机碳的量时,结果分别是, 3.1×10^{13} 个原子/ cm^2 和 3.4×10^{14} 个原子/ cm^2 ,这表示差不多是满意的保护膜剥离水平.

使用这些 $B^+1 \times 10^{14}$ 个离子/ cm^2 注入的试样,研究了在加热的碳酸亚乙酯液体和碳酸亚丙酯中浸渍试样的剥离速度.结果显示在表3中.

表 3

液温 (℃)	碳酸亚乙酯液体		碳酸亚丙酯	
	所需剥离 时间 (sec)	剥离速度 ($\mu\text{m}/\text{分钟}$)	所需剥离 时间 (sec)	剥离速度 ($\mu\text{m}/\text{分钟}$)
60	100	0.9	140	0.6
80	40	2.3	60	1.5
100	10	9	14	6.4
120	5	18	6	15

对于这两种化合物,随着浸渍温度提高,剥离速度都明显地增大.即使在120℃,蒸气压也不是特别高,任何蒸气都能够容易地排掉.再有,由于蒸气的毒性很低,即使是这种高温处理,对人也没有多大的影响.

碳酸亚乙酯显示出比碳酸亚丙酯稍微高一点的剥离性能.考虑到在100℃或者更高温度下的剥离性能,通过加热处理液进行单衬底处理是简单可能的.

如果离子注入的量达到 1×10^{15} 个离子/ cm^2 或更高,保护膜的变质部分发生严重的硬化,结果即使是使用碳酸亚乙酯,完全溶解也是困难的,对于整个晶片表面上的保护膜都经受离子注入的试样,剥离保护膜会导致未溶的保护膜的细颗粒分散在液体中.实际上经受保护膜剥离处理的保护膜一般都包括细的花纹,因此使用如上所述的实施例的方法制备的离子注入晶片进行剥离测试将表示此测试和实际的处理条件是非常不同的.所以,用金刚石割刀在上述离子注入保护膜的表

面上形成 1mm 见方的光刻格子花纹，然后将这些刻划过的保护膜去进行剥离处理。结果显示在表 4 中。

表 4

液温 (℃)	所需剥离时间 (sec)	
	碳酸亚乙酯	碳酸亚丙酯
80	210	200
100	100	110
120	70	70

高浓度离子注入一般是在氧化物膜或氮化物膜上面形成的保护膜上进行，由于这些处理液是中性的有机化合物，据认为，不太可能对这些氧化物膜等有劣化的影响，即使是在 100℃ 或更高的温度下浸渍 3 分钟。因此，甚至是 1×10^{15} 个离子/cm² 或更强的高浓度离子注入，用在超过 100℃ 的，在实际上尽可能高的温度（比如 200℃）下进行浸渍处理，就能够满意地除掉保护膜。

实施例 5

图 2 显示的是使用碳酸亚乙酯液体，经过单（晶）片旋转处理进行剥离的设备，进行此单衬底旋转处理的机械包括一个支持 6 英寸晶片 4' 用的支架 43、一个旋转轴 44 和一个驱动部件 45，它能够让在支架 43 顶部的晶片 4' 以从慢速到快速的可变速度旋转，此机构装在具有底部 46 的室 47 中。碳酸亚乙酯液体在装有加热器 48 的罐 49 中被加热，此加热器能够把液体加热到预定的温度，比如说 100℃，并把此碳酸亚乙酯在液态下储存。通过开启三通阀 50，输液泵 P 就把此液体泵唧通过细颗粒除去过滤器 F 和管线 51，然后此液体通过在管线 51 顶部提供的喷嘴 52 供应到晶片 4' 的表面，其流速是 1~2mL/分钟。

被加热到高温的碳酸亚乙酯液体在极短的时间内就使保护膜溶解，液膜的离心运动有效地除掉了溶解的物质。根据实际剥离难度和进行处理温度的不同，剥离处理的时间可以从几十秒到几秒。旋转速度优选是 100~200rpm。在此随后进行漂洗的情况下，漂洗可以在大约 1000rpm 的转速下进行几秒钟。已经溶解有保护膜的液体随后落入室的底部，先经过管线 53 转移到废液冷却器 54 中。在冷却到大约 40℃ 以后，液体经过阀门 57 和管线 58，落入装有加热器 55 的罐 56 中，保持温度在 40℃。一旦罐 56 中的液体达到预定的量，就从臭氧气

体产生装置（图上未显示）通过阀门 60、61 和分散管 59 供应臭氧，并使用分散器 62 通过液体进行鼓泡。此臭氧气体充气引起溶解或分散在碳酸亚乙酯中的保护膜组分，经过产生臭氧氧化物而迅速地分解，在罐中在保护膜剥离后呈黄颜色的液体迅速地变为无色或者淡蓝色的透明液体。

在此过程中，碳酸亚乙酯液体在化学上对臭氧是很稳定的，虽然产生少量的氧化反应产物（据认为是过氧化物）。这些产物对保护膜的剥离性能几乎没有影响，虽然随着臭氧处理时间的延长，这些物质的量在逐渐增加，而且由于这些物质的产生会导致处理液逐渐变质，必须尽可能地抑制这样的反应。因此，一旦臭氧充气溶解了保护膜，而且液体变成无色或淡蓝色，就关闭阀门 61，暂停臭氧充气。然后使用连接着氮气供应管线的阀门 63，将氮气鼓泡通过罐 56 中的液体，以除去任何溶解的臭氧。这就完成了碳酸亚乙酯液体的循环。然后使用阀门 64 和输液泵 P 的动作，把循环的液体经过连接管 65 转移到装有加热器 66 的罐 67 中。一旦罐 67 内的液体达到预定量，液体就被加热到预定的温度，然后使用三通阀 50 和输液泵 P，经过循环液体供应管线 68 将其供应到喷洒喷嘴 52。此循环的液体替代了从罐 49 来的新鲜液体，从此点起，在此罐 49 中的液体仅仅用于喷洒漂洗。阀门 69 与管线 70 相连，通往液体储存罐（图上未显示），当需要时用来供应新鲜液体。数字 71 是废液阀门，数字 72 是废气出口。

在室内的第二个喷嘴 73 连接着冷空气供应管 74，经阀门 75 从冷却器（图上未显示）供应冷空气。在完成高温碳酸亚乙酯液体漂洗以后，将晶片以 2000~3000rpm 的转速旋转大约 5sec，以从晶片的表面上去掉任何液体，然后从喷嘴 73 吹出冷空气到晶片上，使在晶片表面上残留的碳酸亚乙酯薄膜固化。

用机械手（在图上未显示）进行晶片的转移和随后从设备中取出晶片，它从盒子上取下晶片，打开室 47 的盖子 76，然后把晶片放在支架 43 上，再合上盖子 76，再进行上述的剥离处理，而且在完成处理后，机械手把带有在晶片表面上形成的固体碳酸亚乙酯薄膜的晶片放置在水漂洗盒子中。当水漂洗盒子装满以后，用超纯水漂洗这些晶片，然后在典型的漂洗和干燥设备中进行干燥，这样就完成了剥离的方法。

不管试样是线形酚醛树脂基的正象保护膜，还是化学增强的聚乙

烯基苯酚衍生物基的正象保护膜，或者是环化聚异戊二烯基的负象保护膜，在 80℃或更高的液体温度下进行处理，即使是在比如 140℃下经受过大约 3 分钟的相当强的后烘烤的试样，对于厚度 1 μm 的保护膜，都可以在 10 秒内予以剥离。剥离速度至少是 6 μm/分钟。在此类剥离方法中，包括漂洗时间在内的处理时间非常短，再有，由于碳酸亚乙酯液体本身是中性的，被用来连线的 Al、Mo、W、Ti 或 ITO 等金属膜可以有效地不受损害。

使用经受了用 CF 基反应气干刻蚀，因而在表面上含有变质的保护膜的氧化物膜被用做处理的试样，这种变质保护膜是一般用氧等离子体灰化而除去的代表性保护膜。试样使用了带有与在上面形成的实际器件的花纹类似的花纹的 TEG 晶片，保护膜是线形酚醛树脂系的 TFR-910PM（商品名，Tokyo Ohka Kogyo 株式会社制造），膜厚 1.2 μm。在 100℃和 200rpm 的转速下，用碳酸亚乙酯液体进行 15 秒的处理，然后用同样的处理液在 1000rpm 下进行 5 秒的漂洗，然后在 2500rpm 下旋转 5 秒，借离心力作用除去液体。在用冷空气将残留在晶片表面上的碳酸亚乙酯固化以后，试样进行超纯水漂洗，然后在另一个单衬底晶片漂洗/干燥器中干燥。用电子显微镜观察试样表面显示出，保护膜已经完全除去。此外，保护膜的剥离速度是 5 μm/分钟。

实施例 6

使用单（晶）片旋转剥离，介绍一个实施例，在此实施例中，通过喷洒室温的碳酸亚丙酯液体和同时在保护膜表面吹过臭氧气体来实现有效的剥离。

使用在图 2 中所示的设备，虽然可以做一些改变，使得在开始时把碳酸亚丙酯供应给罐 49，不使用在每个罐中提供的加热器，冷空气供应管 74 转换为臭氧气体供应管，使得高浓度臭氧气体能够以 5~10L/分钟的流速与碳酸亚丙酯液体一起供应。另外，提供另一个喷嘴和管线系统，使得在干燥步骤中，高压氮气能够直接吹到晶片的中心。除了这些改变以外，和实施例 5 以同样的方式进行处理。

剥离实验使用的晶片是与在实施例 1 中使用的相同规格的晶片。在 25℃的温度和 200rpm 的转速的条件下，用肉眼观察表明剥离需要 10 秒。剥离速度是 9 μm/分钟。再继续进行处理 5 秒，然后在 100rpm 的转速下进行 5 秒的漂洗处理，然后将高压氮气吹到晶片中心，在

250rpm 下进行旋转干燥。在此干燥处理以后，将晶片进一步进行超纯水漂洗，并以类似于前面实施例的方法，使用另一个漂洗/干燥机进行旋转干燥。对晶片表面进行残碳的带电粒子放射性分析，表明结果是 1.9×10^{13} 个原子/cm²，这表明保护膜的剥离是满意的。

实施例 7

如上所述，提高处理液的温度会引起臭氧溶解度的降低，所以在上面的实施例 6 中叙述的系统中，在晶片表面上碳酸亚丙酯液膜中的臭氧浓度将不会达到满意的值，所以靠提高温度预计不可能对剥离性能有很大的改善。

因此，如图 3 所示对设备进行了改进，图 3 表示一个实施例，在此实施例中，臭氧被供应到一个在受到限制的比较薄的层状空间中的晶片上。在图 3 上显示的这些部分和图 2 是一样的。此部分的操作如在实施例 5 中所叙述。

在图 3 中，给室 47 提供一个轴承 79，用于可旋转的碳酸亚丙酯液体的供应管 78，此管能够从位于供应管 78 顶部的碳酸亚丙酯排放出口 77 排放出液体到晶片 4' 上，其流速与在实施例 5 中的叙述相同，还给室 47 提供另一个轴衬 82，用于可旋转的气体供应管 81，用来从位于气体供应管 81 顶部的排放出口 80 排出高浓度的臭氧气体到晶片 4' 的中心，其中碳酸亚丙酯液体供应管 78 和气体供应管 81 两者都仅在晶片 4' 装在支架 43 上的时候才位于晶片 4' 的上方。

另外，还提供一块天花板状的石英玻璃罩子 83，在臭氧喷射到晶片表面的期间内覆盖在整个晶片表面上，所以，除了被液体供应管和臭氧气体供应管占据的部分以外，在晶片表面上方的空间大约是 5mm。在放入和取出晶片的过程中，罩子与盖子部分一起升高，放到旁边需要的位置。碳酸亚丙酯供应管 78 连接到在图 2 中显示的细颗粒除去过滤器 F 上，而气体供应管 81 则连接到高浓度臭氧发生装置（在图上未显示）上，其产生臭氧的气体流速是 4L/分钟。在阀门 84 连通的位置上，从臭氧发生装置来的管线经过三通阀 85 被连接到汽缸 87 上，这里面暂时储存着由发生装置来的臭氧气体，通过自动活塞 86 的动作，在大约 10 秒的时间内，从排放口 80 能够排放大约 2L 的臭氧气体。此汽缸外面包着加热器 88，能够使室 47 内的臭氧气体加热。另外，在实施例 6 中提供的喷嘴和管线系统能够在干燥阶段把高压氮气流直接送

到晶片的中心部位，在此改进的实施例中也提供出来。

以在下面所述的方式进行保护膜的剥离和除去。使用实施例 4 的 1×10^{14} 个离子/cm² B⁺ 离子注入晶片作为测试晶片。首先在大约 30 秒的时间内，通过氟树脂三通阀 85 送入被加热到大约 80℃ 的高浓度臭氧气体（在图上未显示加热器），送到带有活塞 86 的汽缸 87 中，充满汽缸 87 的大约 2L 的储存体积。数字 88 表示保持气体温度的加热器。然后升高盖子 76 和连接的罩子 83，把晶片 4' 放在支架 43 上。然后把液体排放口 77 和气体排放口 80 转到晶片中心上方的位置，再闭合盖子，降低罩子 83，覆盖在晶片的整个表面上。然后以大约 60rpm 的转速缓慢地转动晶片，在大约 5 秒的时间内，使用输液泵 P 把在液体罐 49 中加热到 80℃ 的碳酸亚丙酯液体排放到晶片上，在整个晶片表面上立即形成了加热碳酸亚丙酯的液膜。如果在这时暂时停止旋转，立即操作三通阀 85 和阀门 84，大约 1L 储存在汽缸 87 中的 80℃ 高浓度臭氧气体就在 5 秒的时间内吹到晶片表面上，然后几乎全部的保护膜都被剥离掉。在完成此臭氧气体排放时，晶片被置于 500rpm 的中等转速上，在大约 5 秒的时间内，把来自罐 49 的碳酸亚丙酯排放出来，以进行初步的漂洗。在漂洗后，再次暂停旋转和液体排放，在 5 秒的时间内，将在汽缸中剩余的 1L 高浓度臭氧气体吹到晶片表面上，从而就完成了剥离的工艺。然后以与初步漂洗相同的方式进行第二次旋转漂洗。在完成这次漂洗以后，升起罩子，把盖子 76 置于打开的状态，把高压氮气流直接吹到晶片的中心，同时以大约 2500rpm 的转速进行旋转干燥。当晶片表面被干燥时，从室内取出晶片，以类似于前面实施例的方法，使用另外的漂洗/干燥机进行最终的纯水漂洗和干燥。用测试试样得到的结果表明，用这种晶片旋转处理方法要比在 80℃ 下浸渍处理所能够得到的速度更快地进行剥离。在晶片表面上残留有机碳的量是 1.5×10^{13} 个原子/cm²。

实施例 8

在干蚀蚀铝薄膜时，使用了氯、溴基的气体。在此情况下，残留量的这些腐蚀性气体仍然在保护膜表面和加工部分的侧壁上的分解膜当中，即使进行灰化也不能除去这些残留的气体。结果，随后还须要进行湿法处理。如果在这类处理试样上应用本发明，那么为了避免残留的卤素腐蚀铝的危险，优选应该在尽可能低的温度下进行处理。下

面介绍用含有添加臭氧的室温碳酸亚丙酯进行保护膜剥离的实施例。如在上面实施例 3 中所示，在室温下，对于只经受后烘烤的线形酚醛树脂保护膜的剥离速度极快，达到 $10\text{ }\mu\text{m/分钟}$ 。因此可以推断出，在短的时间框架内剥离干刻蚀的试样应该也是可能的，试图用改进的实施例 6 的设备，使用单衬底旋转处理法进行剥离，这个进一步的改进使得能够使用含有臭氧的处理液。图 4 显示的是此再次进行的改进。在图 4 上没有显示的部分与图 2 中是相同的，在实施例 5 中叙述过此部分的操作。

处理液喷嘴 52 经过入口管 89 直接连接着石英玻璃的臭氧饱和罐 90，其内部的容积大约是 1.5L。此罐连接着在没有改进的处理液供应管 51、用于向臭氧气体内分散器 62 供应气体的气体入口管 91 以及内压调节管 92，此管行使排气管和加压气入口管的功能。臭氧气体从发生装置经管线 93 和阀门 94 供应进来。通过液体鼓泡的气体经过三通阀 95 排出。通过操作减压阀 97 和三通阀 95 进行剥离处理，并经管线 96 供应高压氮气到罐中，借此在预定的时间里，强制被臭氧饱和的碳酸亚丙酯通过喷嘴 52。

代替在前面的实施例 6 中使用的臭氧气体喷嘴，与喷嘴 52 平行地提供一个漂洗喷嘴 98，用于喷洒新鲜的碳酸亚丙酯。在输液泵 P 的作用下，通过与罐 49 相连的漂洗液供应管 99，流经细颗粒过滤器 F 给喷嘴 98 供应漂洗液。

在此实施例中，在铝膜上经受过含氯基反应气体干刻蚀的线形酚醛树脂基正象保护膜被用做测试系统，这种保护膜表示的是一般要用灰化的方法除去的保护膜，制备出 TEG 晶片作为测试试样，其上面的花纹和在上面实际上要形成的器件的花纹是相似的。保护膜的厚度是 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 。

将 1L 在室温下的碳酸亚丙酯放在罐 90 中，用高浓度的臭氧以 2L/分钟 的流量给该液体充气 5 分钟。然后操作三通阀 95，在氮气的气压下，被臭氧饱和的碳酸亚丙酯以 120mL/分钟 的流量在 30 秒的时间内喷洒在晶片上。然后将从罐 49 来的碳酸亚丙酯被输液泵 P 供应到喷嘴 98 上，并以同样的流量进行 5 秒的漂洗。随后以和实施例 6 相同的方式进行处理，在用超纯水漂洗和干燥以后在电子显微镜下检验晶片表面。即使在加工部位的侧壁上也看不到残留的保护膜。

实施例 9

此实施例介绍本发明对从涂有丙烯酸基的合成树脂漆的钢板器件上剥离漆膜的应用，以及从覆盖有切削油油膜的机械零件上除去油膜的应用。

(9-1) 将 80℃ 的碳酸亚乙酯液体放在不锈钢罐中，该罐在底部装有高频超声波隔膜，在侧壁上装有加热器，把涂有丙烯酸基合成树脂漆的钢板零件浸入到液体中，经受 1MHz 高频超声波的震荡。大部分漆膜在 10 分钟内剥离，简单的水冲洗就足可以做到最后的清洗。由于油漆的颜料，处理后的碳酸亚乙酯液体是有颜色的，但以 2L/分钟的流量用高浓度臭氧通过液体鼓泡会使液体明显脱色。

(9-2) 把碳酸亚乙酯液体放入装有加热器的不锈钢罐中，在加热到 100℃ 以后，把覆盖有切削油油膜的机械零件浸入到液体中 2 分钟。切削油溶解于液体中，就能够去掉油膜。处理液稍带黄色，但以如上所述的方式通过液体用臭氧鼓泡会导致在大约 5 分钟内完全去掉颜色。

实施例 10

实施例 4 显示出，使用加热的碳酸亚乙酯能够剥离被 1×10^{14} 个离子/cm² 离子注入硬化的保护膜，虽然在完成此过程时，硬化保护膜的细颗粒仍然分散在液体中。如果用同一份液体反复进行剥离处理，那么这些分散颗粒的量就会逐渐增加，如此就更可能黏结在被剥离的表面上，很难靠漂洗来除去。因此，如果碳酸亚乙酯的温度降低到大约 40℃，而通过液体用高浓度臭氧进行鼓泡，那么在 1~2 分钟内，这些细颗粒就会分解并溶解于液体，形成均匀的液相。结果，处理液就可以循环使用，而不会加重细颗粒过滤器的负荷。

图 5 是显示用于此改进的间歇处理系统的示意图。在此系统中，需要与在图 1 中相类似的通风室和用于移动晶片 4 的机械手，虽然由于这些组件都是完全标准的，因而就省略了对它们的叙述。然而，在显示的系统，没有使用盒子来移动晶片，但使用了晶片卡盘（在图上未显示），它随后把每套晶片传递到在剥离罐 100 中提供的晶片架 103、104 和 105 上，分别用处理液漂洗罐 101 和用超纯水漂洗罐 102。在此系统中，8 片 6 英寸的晶片垂直地排列，晶片之间的间隔是 6mm，在大约 3L 液体中处理这些晶片。在剥离罐 100 中提供一个加热器 12，

能够把碳酸亚乙酯液体加热到 150℃,在处理液漂洗罐 101 中提供类似的加热器 12',用来把在其中的大约 3L 碳酸亚乙酯液体的温度保持在大约 40℃。在储液罐(在图上未显示)的新鲜碳酸亚乙酯液体被加热并保持在大约 40℃,经阀门 20 通过漂洗处理液供应管 21(在下面都用粗实线表示液体用管线),再通过连接管 107 传送到小容量的臭氧除去罐 106 中。一旦此罐被装满,液体就经过连接管 108 溢流,装满剥离罐,而当大约 3L 液体流到此罐中,阀门 20 闭合,就完成了处理液制备的阶段。在罐 106 的底部提供一个保温用的加热器 12,还提供一个用于把高纯度氮气鼓泡通过液体以除去溶解的臭氧的分配器 109,它经过阀门 110 与氮气入口管 111 相连(在下面用虚线表示气体管线)。在罐 101 中的加热器 12'的上方提供一个臭氧气体分配器 11,它经过阀门 13 与臭氧气体入口管 14 相连。虽然在此图中未显示管线,超纯水漂洗罐 102 是一个溢流型的结构。其中装有晶片支架 105,提供足够的晶片槽,可堆积 3 批处理的晶片,即 24 片晶片,使得与通常的间歇处理系统很好地相容,其中在纯水漂洗后的干燥过程一般以 24 或 25 片一批进行。罐 102 是长型的,装有平行排列的另外的晶片支架 105'和 105'',在漂洗的过程中,每 6 分钟晶片被转移到下一个支架上,用不着从水中取出,最后提供给间歇式旋转干燥器。隔板 112 只是在晶片移动时才升起,被放置在罐 102 中的支架之间。

使用上述的系统,可以使用从实施例 4 得到的 1×10^{14} 个离子/cm² 的 B⁺离子注入硬化保护膜的晶片作为测试的试样。将罐 100 中的液体设定为 80℃ 的温度,罐 101 中的液体温度设定为 40℃,然后以 2L/分钟的流量将高浓度臭氧气体鼓泡通过液体。同时,也开始用氮气给罐 106 充气。在臭氧气体充气 5 分钟以后,将 8 片晶片在罐 100 中浸渍 1 分钟,随后从液体中取出,一旦停止滴液,就把晶片放入罐 101 中,用含有臭氧的碳酸亚乙酯液体漂洗 1 分钟(在此期间内,任何溶解的保护膜或者由晶片带入的硬化保护膜的细颗粒都被分解),然后以从罐 100 中取出相类似的方式从罐 101 中取出,并转移到罐 102 中的溢流纯水中。使用每批 8 片晶片,重复进行此剥离和漂洗处理,一旦支架 105 上装满 24 片晶片,就以如上所述的方法进行漂洗和干燥过程。

用肉眼检查这 24 片晶片中的每一片发现,保护膜已经完全去掉。此外,还在显微镜底下检查这些晶片的试样,没有看见硬化保护膜的

细颗粒。再拿两片晶片试样进行带电粒子放射性分析以确定在表面上的残碳量，得到的结果是 1.8 和 2.9×10^{13} 个原子/ cm^2 ，这表明在只有 1 分钟的很短时间内，此离子注入硬化保护膜已经被满意地除去。因此，在短时间内也可以剥离干刻蚀后产生的硬化保护膜。

实施例 11

使用在实施例 10 中叙述的设备和处理方法，将从实施例 4 中得到的 1×10^{15} 个离子/ cm^2 的 B^+ 离子注入硬化保护膜晶片原样（即不用金刚石刻刀做前处理）用在测试中。然而在罐 100 中碳酸亚乙酯的温度升高到 150°C ，浸渍时间延长到 2 分钟。只用两片晶片进行测试，在干燥后，如在前面的实施例中同样对这些晶片进行观察。剥离是令人满意的，看不到硬化保护膜的细颗粒。用带电粒子放射性分析测定残留有机碳的量，得到的结果是 2.5 和 3.6×10^{13} 个原子/ cm^2 ，这虽然稍高于前面的结果，但仍然是满意的清洗水平。

实施例 12

在图 5 中介绍了一个基于实施例 10 的剥离设备，不同之处是还提供了使用臭氧处理用于碳酸亚乙酯循环系统的机构，这类似于实施例 5 的图 2 中所显示的系统。在此循环系统中，气体处理罐 56 和循环液罐 67 与在图 2 中所示的几乎一样，这些罐的容量是，罐 56 的容量至少就是罐 100 的容量，而循环液罐 67 至少是其两倍的容量。罐 67 装有大約 4L 碳酸亚乙酯液体，它是预先经阀门 113 和管线 114 由储液罐转移过来的，此液体被加热并保持在 80°C 。

以和实施例同样的方式，一旦处理液处理了 6 批每批 8 片晶片，阀门 37 就开启，通过废液冷却器 54 在作用把液体冷却到大约 40°C ，然后送到罐 56 中。被加热的液体经过输液泵 P 和氟树脂精细过滤器 F 被从罐 67 送到空罐 100 中，同时阀门 20 打开，把大约 200mL 新鲜的碳酸亚乙酯液体添加到罐 101 中。然后用加热器 12 把在罐 100 中的液体调节到 80°C 的温度，此液体的体积随着液体从臭氧脱气罐 106 的移动而增加。然后以和上面相同的方式处理与实施例 10 规格相同的 6 批每批 8 片晶片（8 片 $\times$ 6 批）。在罐 56 中的碳酸亚乙酯液体保持在大約 40°C 的温度下，然后以 2L/分钟的流量在 5 分钟内将高浓度臭氧气体鼓泡通过液体。此处理引起溶解的保护膜分解，液体从深棕色变成透明的淡蓝色。所有的硬化保护膜的细颗粒都被分解并且去除。然后

以同样的流量用高纯度的氮气鼓泡通过液体 1 分钟以除去臭氧，然后用输液泵把液体转移到罐 67 中。然后在 5 分钟内把罐 67 中的液体加热到 80℃。当在罐 100 中完成 6 批每批 8 片晶片的处理时，以和上面的叙述相同的方法把处理液转移到罐 56 中，3L 温度为 80℃ 的液体被从罐 67 泵入罐 100。然后重复此加工的顺序。当完成了 6 批每批 8 片晶片的 16 次处理时，即在处理了 768 片晶片以后，就把在罐 67 中的大约 7L 液体和在罐 56 中的大约 3L 液体排放到废液池。经过真空精馏可以从此废液中有效地回收纯的碳酸亚乙酯液体。

进行了剥离的最后 8 片晶片同时接受肉眼检查和用带电粒子放射性分析测定残留有机碳，与实施例 10 的结果没有任何明显的差别，这表明剥离是满意的。因此，使用这一系列的处理，每升碳酸亚乙酯液体可以用来剥离 77 片晶片。反之，在传统的有机溶剂处理中，对于 6 批每批 8 片晶片（8 片 × 6 批），即 48 片晶片需要 3L 溶剂，换句话说，每升液体剥离 16 片晶片。因此，在此实施例中所需要的剥离处理液的数量大约是传统处理的 1/5。

实施例 13

虽然半导体保护膜的纯度有所提高，但与用于清洗的超高纯度化学品相比，它们仍然含有大量杂质。因此，如果处理用剥离液使用的时间数比传统处理延长 5 倍，如在前面一个实施例中，在最终的剥离处理过程中，液体中杂质的浓度将升高到 5 倍于传统的处理液，杂质对剥离表面的污染的危险也就增大。为了研究碳酸亚乙酯液体中的杂质是如何粘结到剥离表面上的，对 Si 器件使用了放射化学示踪法，使用铁的放射性同位素 ^{59}Fe 进行标记，它代表最有害的重金属。结果发现，在液体中浓度为 50ppb 的铁会在硅表面导致 $2.7 \sim 6.6 \times 10^{10}$ 个原子/cm² 的污染，在氧化物膜上会导致 $8 \sim 21 \times 10^{10}$ 个原子/cm² 的污染。为了把污染降低到不超过 10^9 个原子/cm² 的水平，碳酸亚乙酯液体中 Fe 的浓度必须限制在分别不超过 1ppb 和 0.5ppb 的水平。如果保护膜含铁杂质为 1ppm，那么在处理了 768 片晶片的前一个实施例中，铁杂质的总量将达到 20 μg，如果在 10L 液体中存在着这个量，那么由保护膜来的铁的浓度总共为 2ppb。因此在保护膜中允许的铁的计算量是 250ppb。

然而，如果使用含有 10ppm 氢氟酸的所谓 HF 水进行剥离后的超纯

水漂洗，那么使用放射性同位素标记的示踪法发现，黏结的污染物，比如 Fe、Na、Cr 和 Ni 将降低至少一个数量级。在此情况下，在保护膜中甚至几个 ppm 的杂质都不会成为问题。

反之，当试图在碳酸亚乙酯液体或碳酸亚丙酯中添加 1% 的羧酸基螯合剂进行剥离处理时，在两种情况下都很明显的是，由于粘结到硅表面或氧化物膜表面的重金属杂质所引起的污染就不太可能了。当在碳酸亚乙酯液体中添加 50ppb 的 ^{59}Fe 标记铁时，在此液体中加入 1wt% 的酒石酸，然后用此液体进行剥离处理，达到与不添加酒石酸的液体试样相类似的剥离速度。可是在含有酒石酸液体的情况下，使用与上面相似的示踪法发现，由于粘结铁所造成的剥离氧化物膜的污染度仅为 8×10^5 个原子/ cm^2 。与此类似，当在碳酸亚丙酯中添加 50ppb 的 ^{57}Ni 标记的镍时，在液体中添加 1wt% 的柠檬酸然后将此液体用于剥离处理，对剥离速度也没有影响，但由于粘结的镍造成的剥离氧化物膜表面的污染度仅为 2×10^5 个原子/ cm^2 。使用螯合型添加剂来降低剥离处理液的污染是一个有效的选择。在这样的处理中使用的羧酸基螯合剂与溶解在碳酸亚烷基酯的臭氧相比，活性是比较低的，这对反复使用剥离液没有明显的妨碍。

实施例 14

普遍使用的间歇处理多罐浸渍法包括多个化学处理罐和纯水罐，第一个化学罐一般是加热的。在此实施例中，用与此类传统方法尽可能少改变的方法进行处理。使用按照本发明的碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯混合处理液，用于在用有机溶剂灰化以后剩下的残留保护膜进行剥离的方法中。由于除去的目标是已经去掉了硬化变质部分的保护膜，将混合处理液加热到 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 的温度，就能够很容易地完成剥离，直接用水进行漂洗也没有问题。从而使用在图 6 中显示的剥离系统，使用实施例 10 的输送系统，剥离处理操作时间定为 2 分钟，其它则类似于在图 5 中显示的形状，使用用于剥离的加热处理罐 100 和纯水漂洗罐 102。对每批 25 片 6 英寸 (inch) 的晶片进行间歇处理，罐 100 中的 8L 液体足够进行处理。

在此实施例中，和上面的情况相同，在处理 6 批以后更换罐 100 中的剥离液，即每 12 分钟进行更换，考虑到在剥离设备周围没有足够的空间安装用臭氧分解和循环此排放液的处理用机构的情况，如在图 6

中示意性地显示，在另外的地方进行循环处理，可能是与剥离设备相分离的建筑。

使用等量碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的混合物作为处理液，虽然可以从实施例 3 的表 1 中估计到，除非把即使在 0℃ 以下也是液体的碳酸亚丙酯冷却到室温以下，否则与臭氧的反应不会有明显的减弱。等量混合物在室温下是很有用的液体，在室温下用臭氧气体给混合物充气时，与臭氧进行的反应是比较弱的。如果降低进行臭氧充气的温度，就会减弱对保护膜的分解效果，虽然在此情况下，处理的目标物不是硬化的保护膜，在较低的温度下可以达到如此满意的分解，混合液体的循环也是可能的。

供液槽 115 和 115' 以及废液储罐 116 和 116' 各有 100L 的容积，它们的形状是一样的，都装有脚轮 117。开始时，在储槽 115 和 115' 中都装有新鲜的处理液，装有阀门 118 的储槽 115 的液体排出管 119 先连接到剥离设备的处理液供应管 51 上。然后使用输液泵 P 的作用把 8L 处理液通过精细过滤器 F 和水加热器 120 泵送到罐 100 中。

用加热器 12 把罐 100 中的液体温度保持在 50~60℃，然后进行 6 批处理。储槽 116 开始时是空的，装有阀门 121 的液体入口管 122 连接着罐 100 的废液管 36。在完成处理以后，阀门 37 和 121 开启，处理液就排放到罐 116 中。在此排放的过程中，冷却器 54 把液体冷却到室温。在 2hr 内完成 10 次 6 批以后，分别用储槽 115' 和 116' 更换储槽 115 和 116，继续下一批的处理。

然后把储槽 115 和 116 转运到臭氧处理设备的位置。此臭氧处理设备位于装有气体分配器 62 的气体处理罐 56（处理液的容积是 5L）的附近，此分配器 62 经过阀门 61 连接着臭氧发生装置（在图上未显示），并经过阀门 63 连接到高压力氮气管上。消耗了的气体经过废气出口 123 转送到废气处理装置（在图上未显示）中。储槽 116 的液体排出管 119 连接着罐 56 的液体入口管 124，而罐 56 的液体排出管 125 连接着储槽 115 的液体入口管 122，通过阀门 118、126 和输液泵 P 的动作，液体被从储槽 116 转移到罐 56 中。通过关闭和开启阀门 61、62 和 63，首先以 4L/分钟的流量把浓度为 210mg/L 的臭氧气体通过液体鼓泡 5 分钟，然后以同样的流量使氮气通过液体鼓泡 1 分钟。保护膜完全被分解，液体转变为透明的淡蓝色。在此时，使用阀门 127、121

和输液泵 P 把罐 56 的液体转移到储槽 115 中。自动地重复此过程，直到储槽 116 变空。在剥离罐 100 中完成 10 次 6 批处理以后，移开近于满的储槽 115 和空储槽 116，更换储槽 115' 和 116' 与剥离设备相连。移开的储槽被转移到臭氧处理设备处并与之连接，再重复如上所述的过程。如果在完成 14 次储槽处理的循环以后从两个储槽中放出处理液，并代之以新鲜的液体，这相当于每升处理液处理 105 个晶片。与 6 批之后就要排放处理液并且更换的传统处理方法相比，老方法相当于每升处理液处理稍低于 19 片晶片，在此实施例中所需的处理液的量大约是前者的 1/5.5，提供了类似于实施例 12 的循环效果。

实施例 15

在《用火条例》中把碳酸亚乙酯分类为非危险品这一事实是一个优势，虽然在室温下它是固体，在某些状态下很难使用，因此要研究添加能够在室温下进行剥离的第二组分。在前面的实施例中叙述的与碳酸亚丙酯的混合处理液可能是最有效的。然而，使用这样的混合液体导致化学品成本的增加，此外，通过蒸馏来回收废液也变得更加困难。在希望进行室温处理的情况下，哪怕剥离速度下降到 $2 \sim 3 \mu\text{m}/\text{分钟}$ ，可考虑与水的混合物。为了保证在 25°C 下是液体，这种混合物中水的比例需至少 20wt%。使用与实施例 1 中所述同样规格的涂布了保护膜试样，用含有 20wt% 水的碳酸亚乙酯液体，在 25°C 下进行与在实施例 1 中所述相同的臭氧添加处理。剥离是满意的，剥离速度达到了 $4 \mu\text{m}/\text{分钟}$ 。当混合物中水的比例增加到 25wt%，以及温度降低到 20°C 时，剥离速度达到 $2 \mu\text{m}/\text{分钟}$ ，虽然带电粒子放射性分析表明表面上有机碳的量增加到大约 5×10^{13} 个原子/ cm^2 。

如果在碳酸亚乙酯中添加 20wt% 的醋酸，在 25°C 下混合物还是液体，虽然它在 20°C 将固化。另外，闪点也要明显升高，可以设想，在《用火条例》中是不会把这种混合物分类为危险品的。使用这样的混合物，用和上面相同的方法，在 25°C 下用添加臭氧进行剥离测试。剥离是满意的，剥离速度是 $10 \mu\text{m}/\text{分钟}$ ，使得用臭氧/醋酸能够达到比传统的浸渍处理更好的结果。

实施例 16

在实施例 5 的单衬底旋转处理设备中，用商品 950KHz 超声波点状喷淋振荡器代替用于在晶片 4' 上供应碳酸亚乙酯处理液的喷嘴 52。换

句话说，对设备进行如此的改进，使得从与高频超声振荡器相连的喷嘴中排放的液体垂直地喷到晶片表面上，喷嘴尖到晶片的距离是10mm，喷嘴本身能够沿着晶片移动，从晶片的中心到晶片边缘或者反过来做弧状运动。图7是显示高频超声振荡器运动轨迹的顶视图。振荡器128位于晶片4'的上方，经过连接管130连接到转轴129上，此轴的功能与在图3中的实施例7的可转动供应管78相同的。沿着弧线轨迹131前后运动的喷嘴132给晶片4'上供应处理液。

使用由实施例5来的干蚀蚀线形酚醛树脂保护膜试样，在转速为200rpm、处理时间为8秒、流量是1L/分钟以及使用高频超声辐照的条件下，向晶片表面供应同样100℃的高纯度碳酸亚乙酯液体。在8秒的处理时间内，开动振荡器，使得喷嘴沿着预先设计的轨迹前后运动，来回经过晶片完成一个运动周期是2秒。然后把晶片的转速提高到1000rpm，再重复同样的过程2秒，然后以与实施例5同样的方式进行处理。在电子显微镜下检查试样表面表明，保护膜已经完全除掉。保护膜的剥离速度大约是在不使用高频超声辐照时所观察的两倍。在100℃下碳酸亚乙酯的蒸气压是8mmHg，这意味着在高温下可使用点状喷淋器进行高频超声处理。

实施例17

当使用碳酸亚乙酯进行金属引线膜上保护膜的剥离时，基于金属到液体的洗脱速度，试图测定对金属表面引起危险的程度。首先把通过精馏仔细提纯的500g高纯度碳酸亚乙酯液体放入高纯度石英玻璃碟中，液体形成的深度大约是10mm，将液体温度保持在120℃。然后把在8英寸硅晶片上形成厚度1000Å铝膜的试样浸入到碟中的液体中，金属面朝上。浸渍10分钟以后，取出部分液体，进行ICP质谱分析以测定洗脱的铝的量。也在显微镜下检查处理后的金属表面，但看不到局部腐蚀的尖端状区域，这表明在整个表面上都可能发生均匀的洗脱。基于此假设，测定出平均洗脱速度，但结果小于检测限0.03Å/分钟。使用同样的操作程序，测定出铜的洗脱速度小于0.01Å/分钟，钨的洗脱速度是0.035Å/分钟。因此，对这些用传统有机溶剂进行热处理容易损坏的金属，用碳酸亚乙酯进行高温处理没有任何问题。

按照本发明，使用由碳酸亚乙酯液体和/或碳酸亚丙酯组成的处理液，特别是含有溶解臭氧气体的这样的处理液，可以在极短的时间内

有效地除去在衬底表面上的有机膜，比如干刻蚀保护膜等，而它们传统上是要靠灰化除掉的。按照本发明的处理液显示出高沸点和高闪点，因此可以在高温条件下进行处理，在剥离性能上取得相当的改进，再有，本发明的处理液也是很安全的，没有什么环境问题。特别重要的事实是，此保护膜除去的处理对容易损坏的比如铝、铜或钨等金属衬底膜没有不良的影响。此外，在处理之后，很容易通过用臭氧充气的方法使液体循环，并使其重新使用，这就具有明显的经济意义。另外，如果使用含有添加了羧酸络合剂的处理液，可以避免由于粘结金属杂质造成的硅表面的污染。

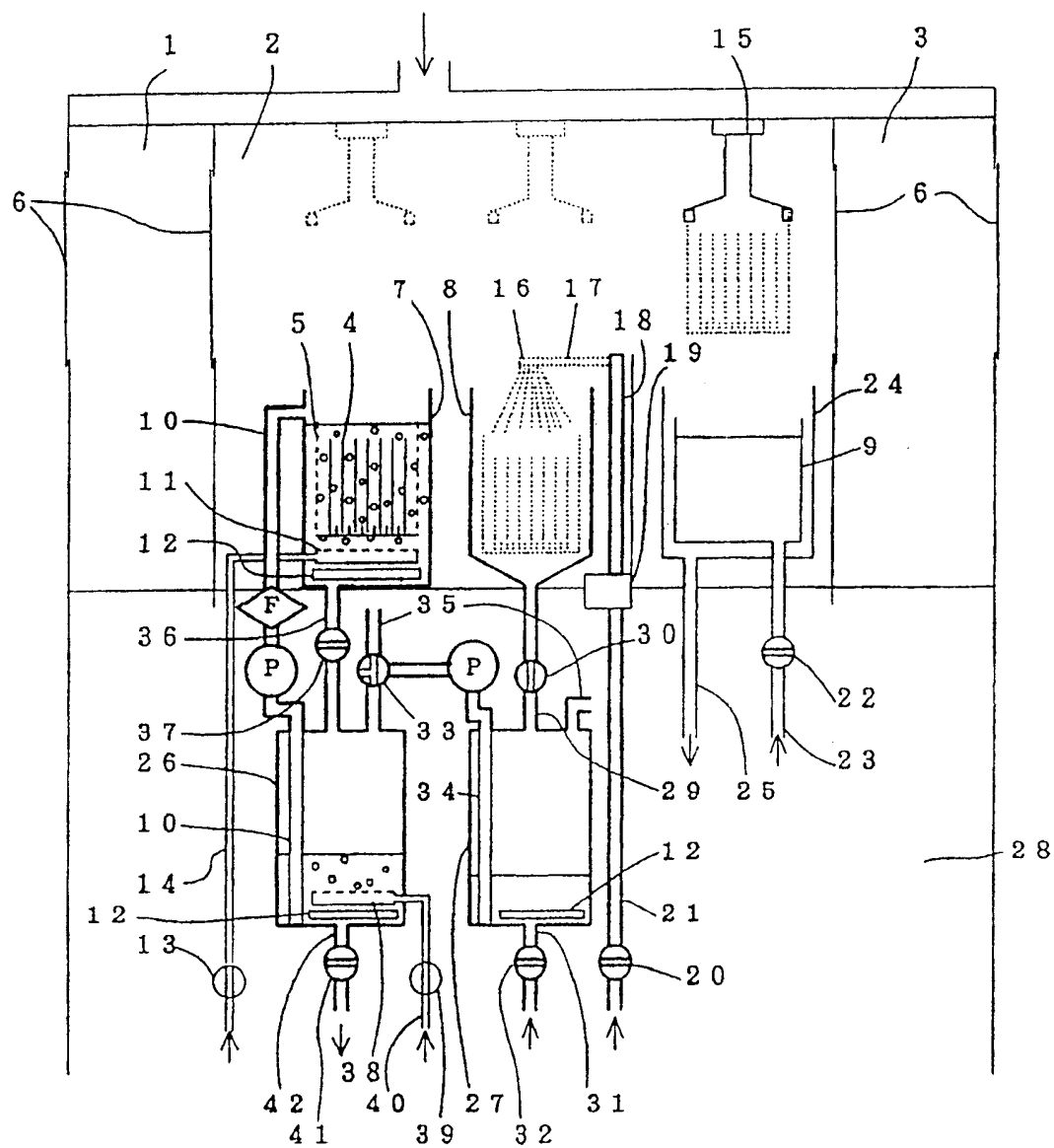


图 1

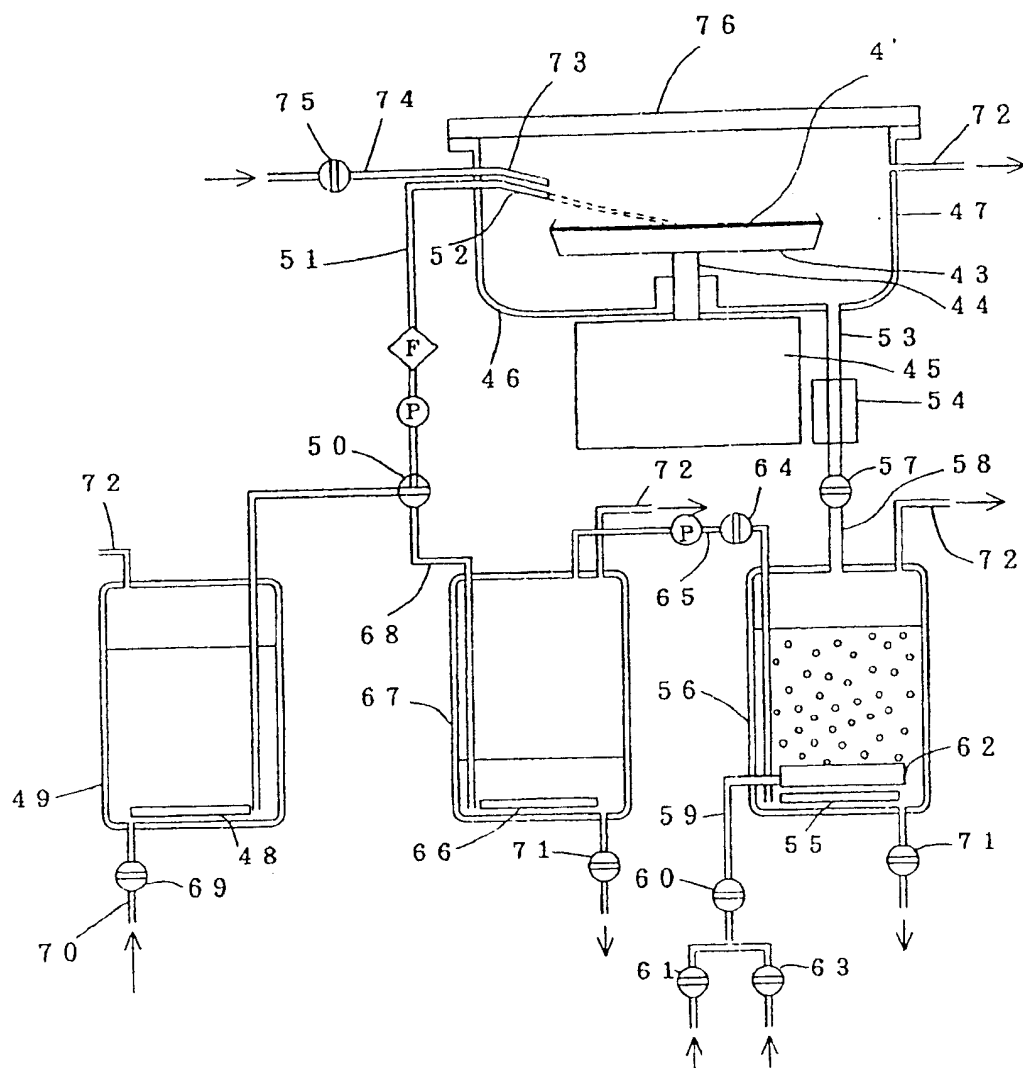


图 2

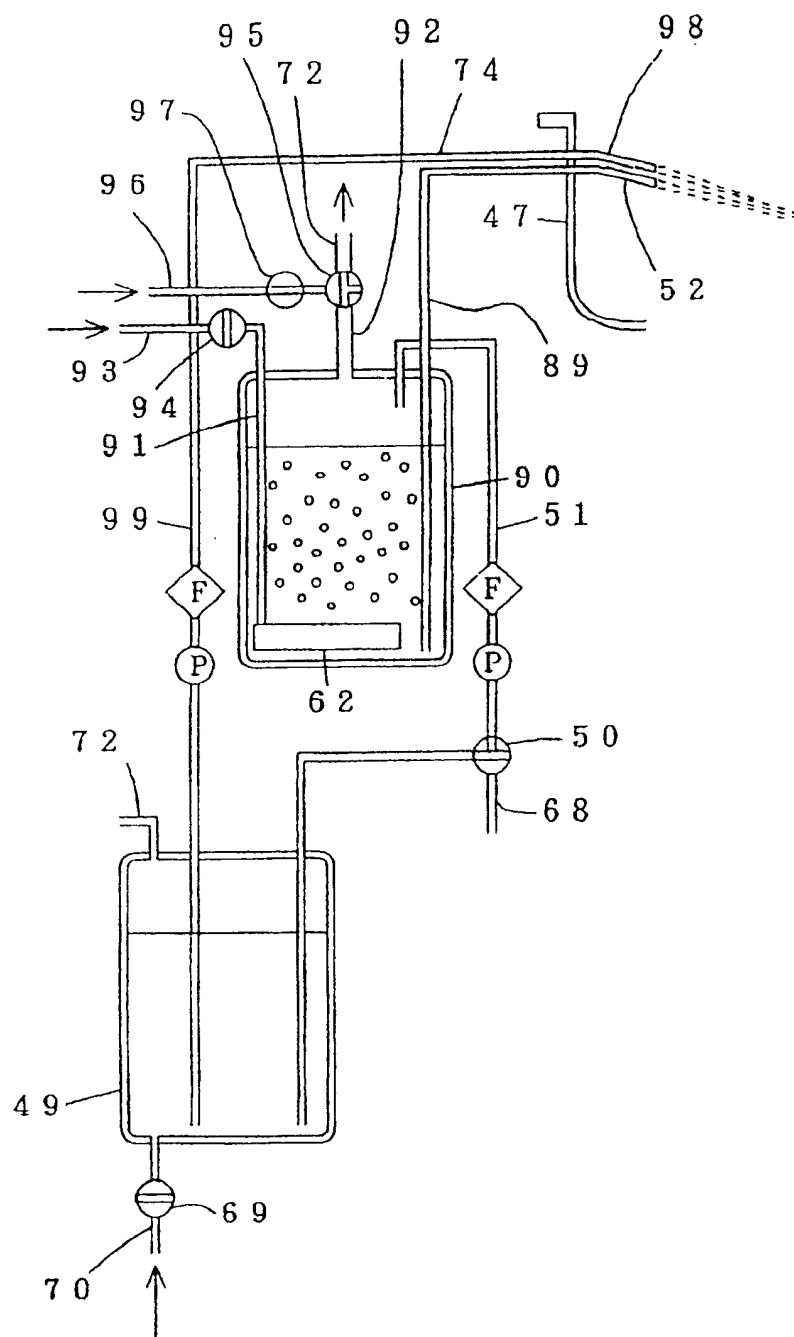


图 4

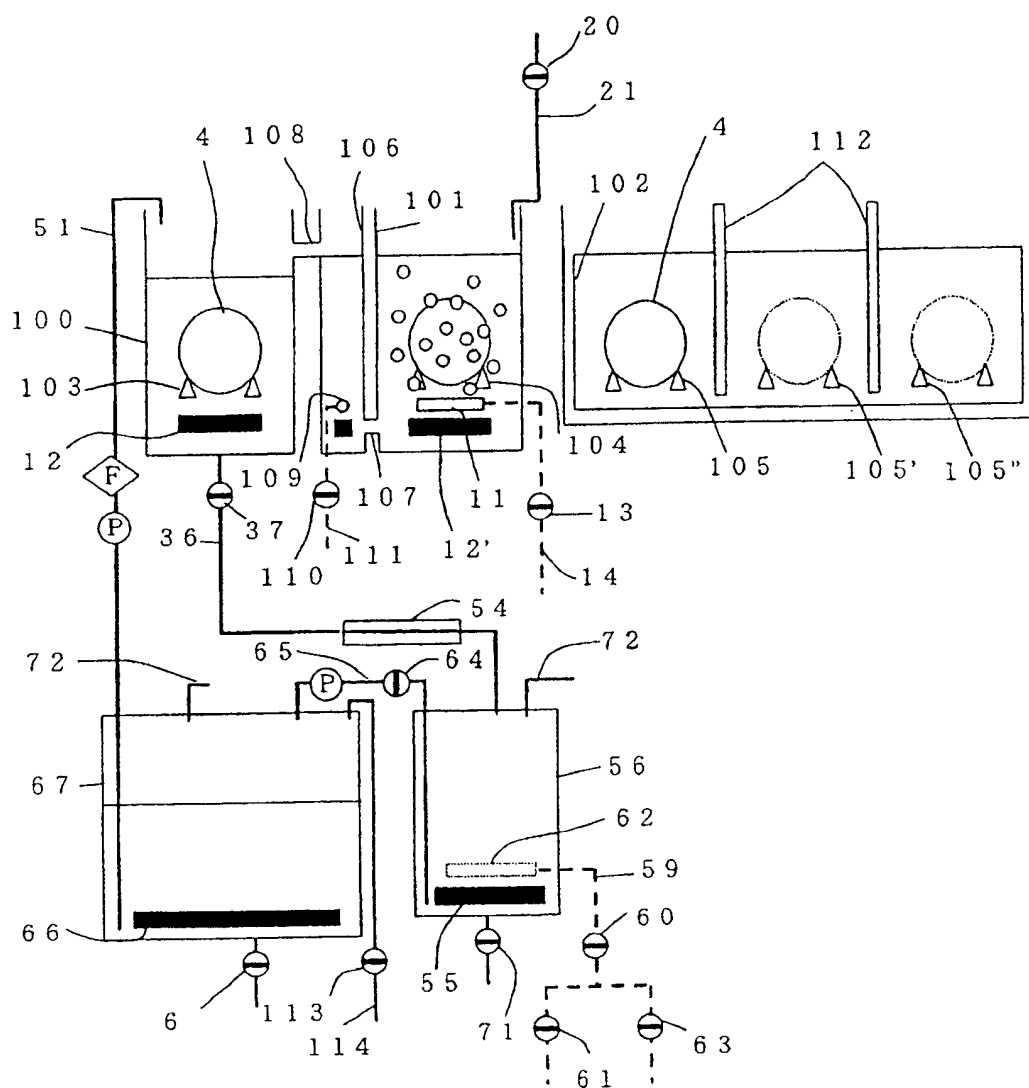


图 5

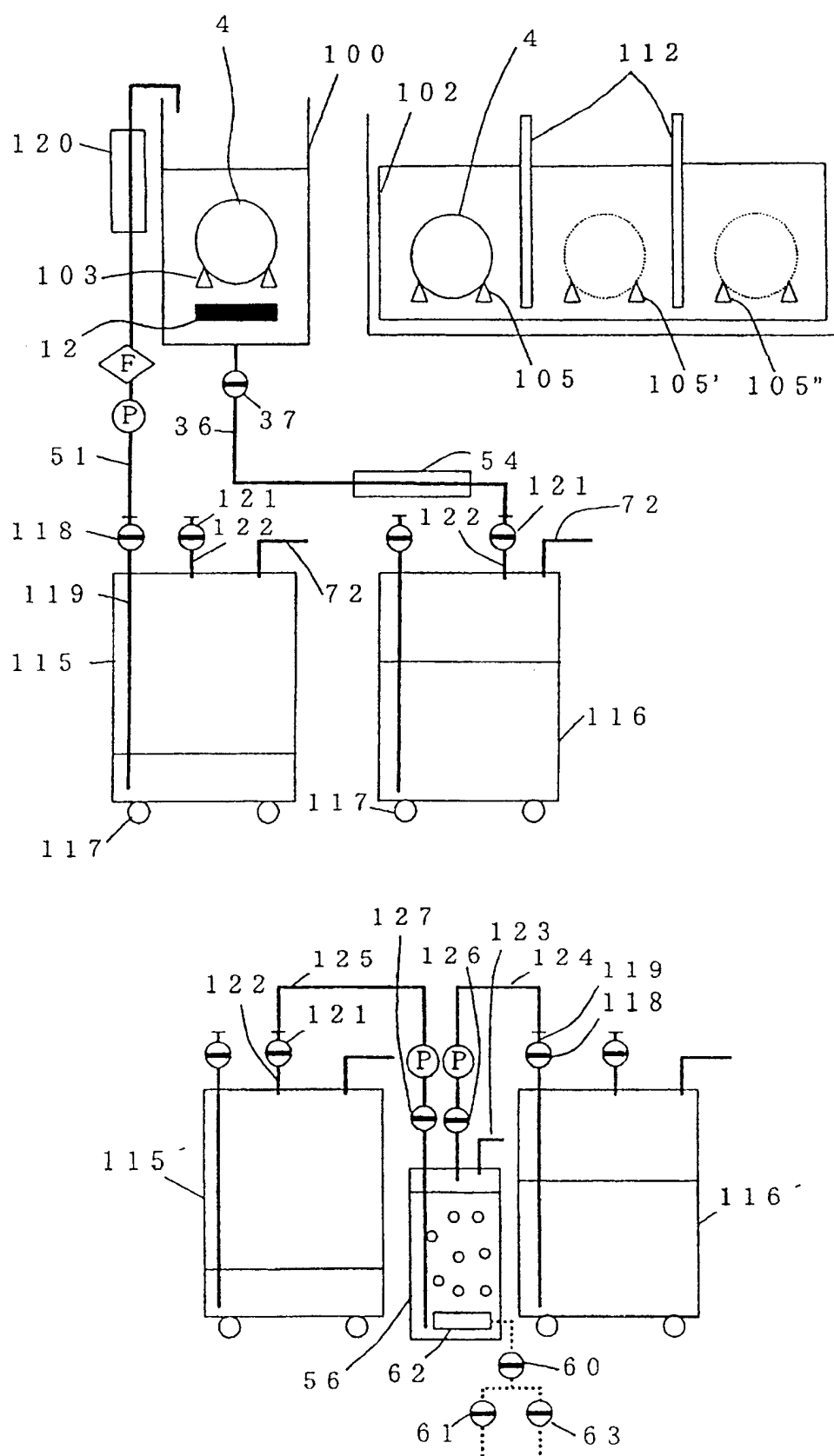


图 6

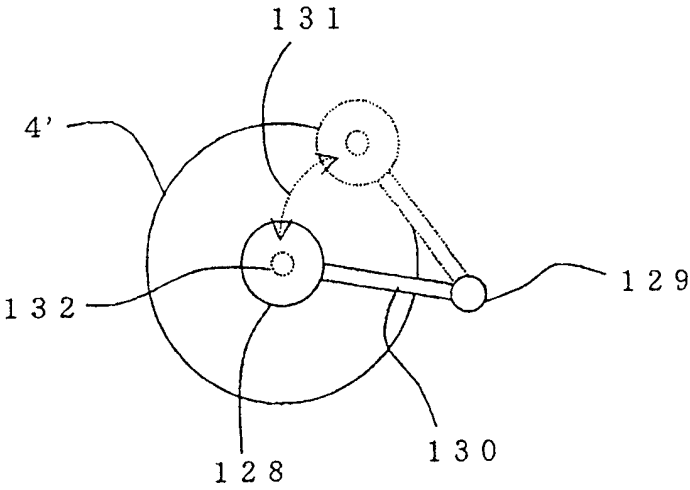


图 7