

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480031172. X

[51] Int. Cl.

G03F 7/42 (2006.01)

C11D 7/32 (2006.01)

C11D 7/34 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 11 月 29 日

[11] 公开号 CN 1871553A

[22] 申请日 2004. 10. 22

[21] 申请号 200480031172. X

[30] 优先权

[32] 2003. 10. 22 [33] US [31] 10/689,657

[86] 国际申请 PCT/US2004/035148 2004. 10. 22

[87] 国际公布 WO2005/043250 英 2005. 5. 12

[85] 进入国家阶段日期 2006. 4. 21

[71] 申请人 EKC 技术公司

地址 美国加利福尼亚

[72] 发明人 R · W · 查姆 D - L · 周

R · J · 斯莫尔 S · 李

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 沙 捷

权利要求书 3 页 说明书 20 页 按照条约第 19 条的修改 2 页

[54] 发明名称

双胆碱和三胆碱在涂石英多晶硅和其它材料
清洁中的用法

[57] 摘要

提供基于双胆碱和三胆碱化合物，如它们的氢
氧化物的新的清洁化学品，以实现在使基片的任何
腐蚀最小的情况下除去光致抗蚀剂和熔剂。

1. 一种清洁组合物或光致抗蚀剂剥离组合物，其包括：
 - (a) 约 5 wt%至约 50 wt%的偶极矩大于约 3.5 的极性非质子含氮
5 溶剂；
 - (b) 约 0.2 wt%至约 20 wt%的选自双胆碱盐、三胆碱盐及其混合物的胆碱衍生物；和
 - (c) 约 50 wt%至约 94 wt%的选自亚砷、砷及其混合物的含硫溶
10 剂。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述的极性非质子含氮溶
剂包括 N-甲基-2-吡咯烷酮。
3. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述的极性非质子含氮溶
15 剂含量为约 15 wt%至约 35 wt%。
4. 根据权利要求 3 所述的组合物，其中所述的极性非质子含氮溶
剂含量为约 20 wt%至约 30 wt%。
- 20 5. 根据权利要求 4 所述的组合物，其中所述的极性非质子含氮溶
剂含量为约 24 wt%至约 26 wt%。
6. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述的胆碱衍生物含量为
约 0.5 wt%至约 10 wt%。
25
7. 根据权利要求 6 所述的组合物，其中所述的胆碱衍生物含量为
约 1 wt%至约 5 wt%。
8. 根据权利要求 7 所述的组合物，其中所述的胆碱衍生物含量为
30 约 1 wt%至约 3 wt%。
9. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述的含硫溶剂包括二甲

亚砷、甲基亚砷或其混合物。

10. 根据权利要求 9 所述的组合物，其中所述的含硫溶剂含量为约 60 wt%至约 84 wt%。

5

11. 根据权利要求 10 所述的组合物，其中所述的含硫溶剂含量为约 66 wt%至约 76 wt%。

12. 根据权利要求 11 所述的组合物，其中所述的含硫溶剂含量为约 70 wt%至约 72 wt%。

10

13. 根据权利要求 1 所述的组合物，其进一步基本不含水。

14. 根据权利要求 1 所述的组合物，其进一步基本不含如下物质中的一种或多种：另外的胺、另外的腐蚀抑制剂、另外的螯合剂、另外的表面活性剂、另外的有机溶剂、另外的酸和另外的碱。

15

15. 根据权利要求 14 所述的组合物，其进一步基本不含全部如下物质：另外的胺、另外的腐蚀抑制剂、另外的螯合剂、另外的表面活性剂、另外的有机溶剂、另外的酸和另外的碱。

20

16. 根据权利要求 1 所述的组合物，其进一步包括直至约 10 wt% 的水。

17. 一种基本由如下物质组成的清洁组合物或光致抗蚀剂剥离组合物：

25

(a) 约 5 wt%至约 50 wt%的偶极矩大于约 3.5 的极性非质子含氮溶剂；

(b) 约 0.2 wt%至约 20 wt%的选自双胆碱盐、三胆碱盐及其混合物的胆碱衍生物；和

30

(c) 约 50 wt%至约 94 wt%的选自亚砷、砷及其混合物的含硫溶剂。

18. 根据权利要求 17 所述的组合物，其中所述的极性非质子含氮溶剂包括 N-甲基-2-吡咯烷酮。

5 19. 根据权利要求 17 所述的组合物，其中所述的极性非质子含氮溶剂含量为约 15 wt%至约 35 wt%。

20. 根据权利要求 19 所述的组合物，其中所述的极性非质子含氮溶剂含量为约 20 wt%至约 30 wt%。

10

21. 根据权利要求 17 所述的组合物，其中所述的胆碱衍生物含量为约 0.5 wt%至约 10 wt%。

22. 根据权利要求 21 所述的组合物，其中所述的胆碱衍生物含量
15 为约 1 wt%至约 5 wt%。

23. 根据权利要求 17 所述的组合物，其中所述的含硫溶剂包括二甲亚砜、甲基亚砜或其混合物。

20 24. 根据权利要求 23 所述的组合物，其中所述的含硫溶剂含量为约 60 wt%至约 84 wt%。

25. 根据权利要求 24 所述的组合物，其中所述的含硫溶剂含量为约 66 wt%至约 76 wt%。

25

双胆碱和三胆碱在涂石英多晶硅和其它材料清洁中的用法

5 技术领域

本发明涉及从基片上清洁、溶剂化、溶解和/或除去碎屑和残余物的组合物和方法。更具体地，本发明涉及从石英制品上清洁聚合材料和有机、有机金属和金属氧化物的组合物和方法。本发明进一步涉及从微电路上清洁熔剂和抗蚀材料的组合物和方法。

10

背景技术

整个工业中均使用清洁溶剂。这些溶剂由多种形成具有不同功能性和有效性的组合物的各种有机和无机材料制成。为使清洁溶剂有效，必须对清洁溶剂、待除去的材料和周围的材料或基片进行考察，以确保待除去的材料或残余物可以在周围材料不被损害的情况下被清洁溶剂溶解、溶剂化或除去。选择清洁溶剂时必须考虑几个因素，如 pH、极性、化学反应性和化学相容性。使用清洁溶剂时也必须考虑其它的因素，如环保规则、安全顾虑和成本。

工业中的多种工艺中使用了胆碱和其它溶剂。例如，这些胆碱组合物已经用于微处理器工业和汽车工业。在这些和其它工业中都存在有与使用胆碱化合物和胆碱衍生物化合物有关的问题。

在微处理器工业中，整个器件使用多种材料。典型地，许多基础结构由硅或石英制品（如二氧化硅）制成。该工业中还存在有金属产品，如铜、铝、金和银。构建这些复杂结构的方法常常是微型的，以至于不能采用机械的构造方式。光刻法常常用于在微电路上构造图案。该方法采用涂覆在基片上的绝缘膜或导电金属膜（如氧化物膜、铜膜或铝合金膜）上的光致耐蚀材料在微电路上产生图案。使用这些光致抗蚀剂（photoresist）作为掩蔽材料将图案描绘在基片上，使得随后可以将图案蚀刻或者以其它方式定义在基片中。使用自旋站（spin station）通过将光致抗蚀剂分配在晶片上而在晶片表面上涂布光致抗蚀剂。自旋站包括例如支撑晶片并使其旋转的自旋卡盘（spin chuck）的组件和

连接在电机上使自旋卡盘转动的转轴。自旋站还包括捕集杯(catch cup)和将光致蚀刻剂涂布在晶片上的分配组件。在旋涂工艺中,卡盘的自旋使晶片快速转动,将光致抗蚀剂铺展在晶片表面上并将过量的光致抗蚀剂从晶片上清除。基片制备的最终步骤接下来包括将未曝光的抗蚀材料和任何蚀刻残余物(如果使用蚀刻的话)从基片上除去。将所
5 有光致抗蚀剂、熔剂以及其它碎屑和残余物除去是至关重要的,以使得晶片具有足够的完整性,以便随后用于微电路系统。

另外,等离子体蚀刻、反应性离子蚀刻或离子铣削也可用于在基片中定义图案。在这些蚀刻工艺中,基片材料的侧壁上可能形成有机金属副产物化合物。近来发展了有效除去光致抗蚀剂的技术——等离
10 子体氧化,也称为等离子体灰化。然而,尽管该方法可以有效地除去光致抗蚀剂,却不能有效除去蚀刻工艺中形成在基片侧壁上的有机金属聚合物。

微电子学中还使用聚酰亚胺作为制造助剂、钝化剂和内层
15 (inter-level)绝缘物。聚酰亚胺作为制造助剂的用途包括将聚酰亚胺作为光致抗蚀剂、多级光致抗蚀方案中的平面化层以及作为离子注入掩模而涂布。在这些应用中,将聚合物涂布在晶片或基片上,随后通过适当的方法固化或形成图案,使用之后将其除去。

一旦聚酰亚胺经历固化,许多常规的剥离剂便不能足够有效地除
20 去聚酰亚胺层。通常通过将基片在肼或氧的等离子体中煮沸来实现这些聚酰亚胺的去除。

光刻法中的捕集杯也必须加以清洁。通过自旋站导入清洁空气,控制捕集杯中的环境温度和湿度。由于光致抗蚀剂典型地包含浓度很高的挥发性溶剂,在它可以
25 从捕集杯底部排出之前,光致抗蚀剂将会迅速干燥并粘合在捕集杯的内壁上。抗蚀剂将会沉积在捕集杯顶部、底部和护罩的内壁上。在几个加工循环后,过量的光致抗蚀剂可能开始在捕集杯内壁上积聚。这种捕集杯内壁上光致抗蚀剂的积聚可以改变所需的晶片周围的气流特性,并且可以导致晶片污染,涂布均匀性差。

30 典型地,捕集杯的清洁通过如下方式进行:从自旋站取出捕集杯,将清洁液手动施加在捕集杯的污染内表面上。另一种捕集杯清洁方法

涉及到具有两个旋转捕集杯的系统；一个捕集杯主动捕集过量的光致抗蚀剂，同时清洁溶剂被分配到第二个捕集杯的污染壁上。由于这些工艺中使用的溶剂可能对健康或环境有害，它们常常引起安全方面的忧虑。通过增加材料处理成本和安全设备成本，这些有害物质增加了清洁的总体成本。

传统上，光致抗蚀材料用于产生被电介质材料如二氧化硅隔离的铝或铝合金制互连件。更近来开发的互连件使用铜作为导电材料和低-k电介质材料（介电常数 ϵ 小于二氧化硅介电常数的电介质）。为了集成铜和最终的铝，将图案从光致抗蚀剂上通过电介质而转移。然后用导电层填充间隙。这一工艺称为镶嵌，可以仅集成一级互连件（单一镶嵌），或者集成称之为通路（via）的水平互连件和垂直互连件二者（双镶嵌）。通路总是在顶上开启下面的金属线，要求通路具备良好的清洁性，使得沿互连件的电阻最小。

已经开发了各种工艺来构建诸如美国专利第 5,739, 579 号；第 5,635, 423 号；第 5,705, 430 号和第 5,686, 354 号中所公开的那些结构，其在电介质叠层内可以包括任选的层，但所有那些工艺具有如下共性：

- 在可以沉积第二层金属层之前，需要在不损伤金属的情况下清除通路上的所有蚀刻后残余物，
- 在蚀刻的最后过程中，需要清除整个电介质材料上的反向溅射到下面铜的侧壁和顶表面上的铜化合物，称之为“开口”，
- 将晶片从蚀刻腔转移到环境空气中进行进一步加工，产生需要被清洁以使通路电阻最小的氧化的铜化合物 CuO 或 Cu_2O 。

之前已经描述了包括少量（通常为 1 wt%至 5 wt%）胆碱和其它化合物以除去或避免金属杂质吸附的用于半导体工业的清洁材料（美国专利第 4,239,661 号和第 4,339,340 号和日本专利第 6-163495、第 6-041773 号、第 2-275631 号和第 1-191450 号）。胆碱碱作为正作用光致抗蚀剂显影剂的用途也是公知的（美国专利第 4,294,911 号和第 4,464,461 号）。人们还认识到胆碱碱可以用作薄膜层定义用的金属蚀刻剂（日本专利第 62-281332 号和美国专利第 4,172,005 号），当蚀刻铜时将胆碱原子加入到蚀刻腔内有助于降低工艺温度，从而使铜的氧化最小。美国专利第 5,846,695 号公开了集成电路制造中除去光致抗蚀剂和

光致抗蚀剂残余物用的包括胆碱、结合有亲核胺和糖和/或糖醇的季铵氢氧化物水溶液。

在这些制品的形成和使用过程中，来自制造工艺的过量涂料和/或熔剂可以保留在石英制品上。在电子应用中，生产清洁工艺的效力可直接影响到所制成器件的可靠性。例如，为了确保良好的粘合和涂覆必须有清洁的表面，化学污染物可以引起腐蚀，颗粒物质可以提供导致漏电或电短路的导电途径。这些通常是器件投入使用后出现的与时间有关的故障机理。去除这些熔剂使微处理器工业由于许多原因具有持久的困难，这些原因包括存在有具有不同反应性和化学溶剂耐受性的各类材料。从印刷电路板上除去焊剂-熔剂基本上是用有机溶剂或水基清洁溶液来洗涤板。考虑到环保因素对有机溶剂体系的限制增加，水基体系开始在熔剂去除工艺中占据优势。无论使用哪种工艺，它通常涉及溶解/稀释/冲洗工艺，其中通过一种或多种表面活性剂的作用将熔剂溶解并分散在冲洗溶剂中。

15 半导体工业中使用的现有清洁组合物由于如下原因并不合适：

- 含胺产物与铜不相容，溶解暴露区的金属；
- 稀氢氟酸溶液（DHF）通过侵蚀性攻击电介质侧壁而除去侧壁上的聚合物和 CuO 化合物，因此改变了器件的设计尺寸。而且那些溶液对于清洁 Cu_2O 或 CF_x 化合物是无效的。

20 任选地，可以在使铜暴露之前除去或不除去光致抗蚀剂。使用传统的光致抗蚀剂去除技术由于如下原因并不理想：

- 氧等离子体步骤将铜氧化成 CuO 和 Cu_2O 态，增加通路的电阻，
- 如果使用有机电介质材料的话，氧等离子体步骤通过不受控制的方式蚀刻材料，对材料有害。

25 •用于去除光致抗蚀剂的传统溶剂（如含 N-甲基吡咯烷酮的产品）可能需要额外的固化步骤来恢复介电常数和有机电介质的性能。

由于铜是相对廉价的金属，其电导率（ $\rho=1.70\Omega\cdot\text{cm}$ ）比铝（ $\rho=2.7\Omega\cdot\text{cm}$ ）好，因而选择铜。但是，这种材料的主要缺点在于：首先，它进入硅中的扩散性高，在前端器件中引入致命缺陷的风险，其次，将其干蚀刻并在集成在传统工艺中的难度大。此外，铜在环境条件下不形成氧化物钝化层（像铝那样），使得采用该金属工作非常困难。

在间隙填充一侧，尽管已经剔除了多种候选物，工业上尚未选择低 k 电介质材料。已经显示，实现介电常数更低的主流是使用硅更少、碳更多的材料。然后，逻辑上从无机材料（如 SiO_2 [$\epsilon=4$]、 SiOF [$\epsilon=3.5$]）演变到硅倍半氧烷(silsesquioxane)型材料（如 HSQ、MSQ [$3.0<\epsilon<3.5$]），
5 演变到有机材料，如苺基环丁烷(BCB)或低 k 硅(silicon low k)(SiLK) [$\epsilon=2.7$]，最终低-k 值达到空气间隙。

过去几年间已经出现了镶嵌型结构，其中将设计图案蚀刻在电介质层内，然后将其用导线填充，并进行平面化。双镶嵌结构的优点在于：在一个沉积步骤中引入线和通路两者；这便降低工艺步骤数，因此具有成本有效性。但是目前出现这种结果的主要原因在于这是最容易的引入铜的方式。
10

双镶嵌结构存在多种变化，其为工艺目的引入一系列层，例如抗反射涂层、粘合促进剂、水分屏障、扩散屏障、抛光步骤、嵌入蚀刻掩模等。选择那些层是否必须使用以及应当为其选用何种材料（ SiO_xN_y 或 Si_xN_y ）常常取决于低 k 材料的最终选择。
15

已知的含极性溶剂和胺化合物的组合的光致抗蚀剂剥离组合物包括：

1. 美国专利第 4,403,029 号描述了可以用作光致抗蚀剥离剂、但并非必须是清洁剂的碱/溶剂混合物，其包括二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺和链烷醇胺。
20

2. 美国专利第 4,428,871 号、第 4,401,747 号和第 4,395,479 号描述了含 2-吡咯烷酮、二烷基砜和链烷醇胺的清洁剂。

3. 美国专利第 4,744,834 号描述了含 2-吡咯烷酮和四甲基氢氧化铵的清洁剂。但是，已经证明这种剥离组合物仅仅在如下情况下是成功的：在涉及单层金属的简单微电路制造中，当金属结构主要涉及 Al-Si 或 Al-Si-Cu 以及仅含铝的有机金属化合物的残余物时，从接触开口和金属线蚀刻上清除“侧壁聚合物”。
25

4. 美国专利第 4,617,251 号教导了含如下物质的正光致抗蚀剂剥离组合物：(A) 所选的胺化合物（如 2-(2-氨基乙氧基)-乙醇；2-(2-氨基乙基氨基)-乙醇；及其混合物）和 (B) 所选的极性溶剂（如 N-甲基-2-吡咯烷酮、四氢糠醇、异佛尔酮、二甲亚砜、己二酸二甲酯、戊二
30

酸二甲酯、环丁砜、 γ -丁内酯、N,N-二甲基乙酰胺及其混合物)。该参考文献进一步教导：可以将水以及染料或着色剂、润湿剂、表面活性剂和消泡剂加入到该组合物中。

5 5. 美国专利第 4,770,713 号教导了含如下物质的正光致抗蚀剂剥离组合物：(A) 所选的酰胺（如 N,N-二甲基乙酰胺；N-甲基乙酰胺；N,N-二乙基乙酰胺；N,N-二丙基乙酰胺；N,N-二甲基丙酰胺；N,N-二乙基丁酰胺和 N-甲基-N-乙基丙酰胺）和 (B) 所选的胺化合物（如单乙醇胺、单丙醇胺、甲基-氨基乙醇）。该专利还教导：该剥离剂可以任
10 选地含有与水混溶的非离子洗涤剂（如烯化氧缩合物、酰胺和半极性非离子洗涤剂）。

6. 美国专利第 4,824,763 号教导了含如下物质的正作用光致抗蚀剂剥离组合物：(A) 三胺（如二亚乙基-三胺）和 (B) 极性溶剂（如 N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、丁内酯、脂肪烃、芳香烃、氯代烃）。

15 7. 美国专利第 4,904,571 号教导了含如下物质的印刷电路板光致抗蚀剂剥离组合物：(A) 溶剂（如水、醇、醚、酮、氯代烃和芳香烃）；(B) 溶于所述溶剂的碱性化合物（如伯胺、仲胺、叔胺、环状胺、多元胺、季铵胺、氢氧化铊、碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属磷酸盐和碱金属焦磷酸盐）；和 (C) 溶于所述溶剂的硼氢化物化合物
20 （如硼氢化钠、硼氢化锂、二甲胺硼烷、三甲胺硼烷、吡啶（pyridane）硼烷、叔丁胺硼烷、三乙胺硼烷和吗啉硼烷）。

8. 美国专利第 5,102,777 号教导了含如下物质的正光致抗蚀剂剥离组合物：(A) 溶剂（如吡咯烷酮化合物、二乙二醇单烷基醚、硫氧化物化合物、环丁砜化合物或其混合物）；(B) 胺（如链烷醇胺）；和
25 (C) 脂肪酸（如癸酸、月桂酸、tallitric acid、辛酸、肉豆蔻酸、油酸、硬脂酸、亚油酸、罂酸、buthyric acid、松香酸、异辛酸、异十六烷酸、异硬脂酸、山萘酸、十一碳烯酸、羟基硬脂酸、chipoanodonic acid、花生四烯酸、油硬脂酸和 2-乙基十六烷酸（hexadecanilic acid））。

9. 美国专利第 5,279,791 号教导了含如下物质的从基片上去除抗
30 蚀剂的剥离组合物：(A) 羟基胺；(B) 至少一种链烷醇胺；和任选地 (C) 至少一种极性溶剂。

10. 美国专利第 5,308,745 号教导了含碱的光致抗蚀剂剥离组合
物, 其包含如下物质: (A) 剥离溶剂 (如 2-吡咯烷酮、1-甲基-2-吡咯
烷酮、1-乙基-2-吡咯烷酮、1-丙基-2-吡咯烷酮、1-羟乙基-2-吡咯烷酮、
1-羟丙基-2-吡咯烷酮、二乙二醇单烷基醚、二烷基砜、二甲亚砜、四
5 氢噻吩-1,1-二氧化物、聚乙二醇、二甲基乙酰胺和二甲基甲酰胺; (B)
亲核胺 (如 1-氨基-2-丙醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、2-氨基乙醇、2-(2-
氨基乙基氨基)-乙醇和 2-(2-氨基乙基氨基)乙胺); 和 (C) 不含氮的弱
酸 (如乙酸、邻苯二甲酸、2-巯基苯甲酸、2-巯基乙醇、1,3, 5-三羟基
苯、连苯三酚、间苯二酚、4-叔丁基儿茶酚、碳酸和氢氟酸)。
11. 美国专利第 5,334,332 号教导了包含如下物质的光致抗蚀剂剥
离和清洁组合物: (A) 羟基胺; (B) 至少一种链烷醇胺; (C) 水; (D)
10 任选地, 至少一种极性溶剂; 和 (E) 任选地, 降低晶片上表面金属污
染的螯合剂 (如苯硫酚、乙二胺四乙酸和 1,2-二羟基苯)。
12. 美国专利第 5,399,464 号教导了含有如下物质的从基片上去除
15 正有机光致抗蚀剂的剥离组合物: (A) 三胺 (如二亚乙基三胺); (B)
非极性或极性有机溶剂 (如 N-甲基吡咯烷酮)。
13. 美国专利第 5,417,802 号教导了含有如下物质的用于光致抗蚀
剂去除或金属蚀刻后清洁的材料: (A) 伯胺或仲胺; (B) 溶剂 (如二
甲亚砜或二甲基乙酰胺); 和 (C) 有机配体 (如冠醚或环糊精)。
14. 日本公开的公开于 1988 年 8 月 29 日的 R. Ohtani (Kanto
20 Chemical) 的专利申请第 63-208043 号教导了含如下物质的正作用光致
抗蚀剂剥离组合物: (A) 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮; (B) 水溶性有机胺[如
单乙醇胺、2-(2-氨基乙氧基)-乙醇、三亚乙基(四胺)]。该申请还教导剥
离剂中可以加入表面活性剂。
15. 日本公开的公开于 1989 年 3 月 28 日的 K. Matsumoto (Asahi
25 Chemical) 的专利申请第 64-081949 号教导了含如下物质的正作用光致
抗蚀剂剥离组合物: (A) 溶剂 (如 γ -丁内酯、N-甲基-甲酰胺、N,N-
二甲基甲酰胺、N,N-二甲基-乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮); (B) 氨基醇
(如 N-丁基-乙醇胺和 N-乙基二乙醇胺); 和 (C) 水。
16. 日本公开的公开于 1992 年 12 月 4 日的 H. Goto (Texas
30 Instruments, Japan and Kanto Chemical, Inc.) 的专利申请第 4-350660

号教导了包含如下物质的正光致抗蚀剂剥离剂：(A) 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮 (DMI)，(B) 二甲亚砜 (DMSO) 和 (C) 水溶性胺[如单乙醇胺或 2-(2-氨基-乙氧基)乙醇]，其中水溶性胺的量为 7-30 wt%。

17. 日本公开的专利申请第 1999-197523 号描述了用于制造液晶显示器件的光致抗蚀剂剥离组合物，其包括 5-15 wt% 链烷醇胺、35-55% 亚砷或砷化合物和 35-55 wt% 乙二醇醚。

18. 日本公开的专利申请第 08087118 号描述了包含如下物质的剥离剂组合物：50-90 wt% 链烷醇胺和 50-10% 二甲亚砷或 N-甲基-2-吡咯烷酮。

19. 日本公开的专利申请第 03227009 号描述了包括乙醇胺和二甲亚砷的剥离剂组合物。

20. 日本专利 07069619 描述了包括链烷醇胺、二甲亚砷和水的剥离剂组合物。

21. 美国专利第 5,480,585 号和日本专利 Hei. 5-181753 公开了包括如下物质的有机剥离剂：链烷醇胺、砷化合物或亚砷化合物和羟基化合物。

22. 日本公开的专利 4-124668 公开了包括如下物质的光致抗蚀剂剥离组合物：20-90 wt% 有机胺、0.1-20 wt% 磷酸酯表面活性剂、0.1-20 wt% 2-丁炔-1,4-二醇和其余的乙二醇单烷基醚和/或非质子极性溶剂。

23. 日本专利公开 Sho. 64-42653 公开了包括如下物质的光致抗蚀剂剥离组合物：超过 50 wt% 的二甲亚砷(更期望超过 70 wt%)、1-50 wt% 选自二乙二醇单烷基醚、二乙二醇二烷基醚、 γ -丁内酯和 1,3-二甲基-2-咪唑二酮的溶剂和 0.1-5 wt% 的含氮有机羟基化合物(如单乙醇胺)。该专利说明，二甲亚砷的量低于 50 wt% 则会导致剥离力大为降低，而含氮有机羟基化合物的量超过 5 wt% 则会腐蚀金属膜(如铝)。

取决于组合物的组成及其比例，前述剥离组合物在光致抗蚀剂剥离力、金属腐蚀性能、剥离后清洗工艺的复杂性、环境安全、操作性和价格方面显示出极为不同的特性。现在可以获取几种商业产品用于清洁光致抗蚀剂和氧灰化之后等离子体蚀刻留下的等离子体蚀刻残余物。例如，获自 EKC Technology, Inc. 的 EKC 265TM 是由水、链烷醇胺、

儿茶酚和羟基胺组成的等离子体蚀刻清洁溶液。Lee 的美国专利第 5,279, 771 中公开了这种组合物。

5 尽管这些商品可以溶解光致抗蚀剂和等离子体蚀刻残余物，其中包含的水和链烷醇胺的组合同样侵袭以图案方式沉积在基片上的金属层。向这些产品中加入腐蚀抑制剂可以减轻对金属层和基片上沉积的氧化物层的有害侵袭。但是，即使存在有腐蚀抑制剂，它们仍可以侵袭某些对腐蚀敏感的金属层，如铜、铝或铝合金（如 Al-Cu-Si）、氮化钛、钛钨和类似金属。

10 由于等离子体蚀刻残余物的化学组成通常与基片上的金属层或氧化物层相似，在等离子体蚀刻残余物去除和腐蚀抑制之间找到平衡是很困难的。人们常常发现，在存在有水的情况下，现有技术的清洁组合物中使用的连烷醇胺不仅侵袭等离子体蚀刻残余物，也侵袭了基片金属层。水常常作为污染物被加入，例如从大气、湿组分和类似物等加入，甚至在溶解过程中某些光致抗蚀剂结构物也可以释放水。水-清
15 洁组合物诱导腐蚀这一问题导致制造商借助于醇或其它溶剂（如异丙醇）来除去清洁剂。

而且，如果不使用清洁剂后的清洗剂（如异丙醇），腐蚀可能是非常严重的。此外，已经发现一些类型的腐蚀抑制剂阻碍等离子体蚀刻残余物的去除和其它处理。人们需要有可用于易腐蚀金属基片，特别
20 是铜基片的剥离剂，这种剥离剂在存在少量水的情况下不会腐蚀金属基片。

本发明的剥离和清洁组合物在不侵袭基片本身的情况下除去光致抗蚀剂，所述的基片包括金属基片（如铜、铝、钛/钨、铝/硅、铝/硅/铜）；和诸如氧化硅、氮化硅、和镓/砷化物的基片；和塑料基片（如
25 聚碳酸酯）。对除去所有类型的由于抗蚀剂和各种类型的金属（如铝、铝/硅/铜、钛、氮化钛、钛/钨、钨、氧化硅、多晶硅晶体等）蚀刻生成的残余物的清洁溶液的需求在加工领域中表现为对更有效的清洁化学品的需求。

除了完全去除抗蚀材料以外，人们还需要用来除去在除去抗蚀剂
30 之后的剩余蚀刻残余物的清洁技术，特别是对于引入亚微米加工技术形成晶片。令人遗憾地，人们尚未发现可以在不对随后的与基片有关

的制造操作或加工步骤造成有害影响或阻碍的情况下可以清洁所需材料的通用清洁剂。对除去光致抗蚀剂和多种金属（如铝、铝/硅/铜、钛、氮化钛、钛/钨、钨、氧化硅、多晶硅晶体、低 k 材料等）的其它残余物的清洁溶液的需求在加工领域中表现为对更有效的清洁化学品的需求。

发明内容

一种清洁或光致抗蚀剂剥离组合物，其包含（a）极性非质子有机溶剂，优选为环状含氮化合物，更优选为 N-烷基-2-吡咯烷酮（如 N-甲基-2-吡咯（烷）酮），其含量为约 5 份至约 50 份，优选为约 15 份至约 35 份，更优选为约 20 份至约 30 重量份，例如约 24 份至 26 份；（b）双胆碱和/或三胆碱盐，其含量为约 0.2 份至约 20 份，优选为约 0.5 份至约 10 份，更优选为约 1 份至约 5 重量份，例如约 2 份至约 4 份的；和（c）亚砷，优选为烷基亚砷，更优选包括二甲亚砷、甲基亚砷或其混合物，其含量为约 50 份至约 94 份，更优选为约 60 份至约 84 份，更优选为约 66 份至约 76 重量份，例如约 70 份至约 72 份。

在一个实施方式中，组合物基本不含水。在另一个实施方式中，组合物含至多约 8 重量份的水。

在再另一个实施方式中，组合物基本不含一种或多种的如下物质：另外的胺、另外的腐蚀抑制剂、另外的螯合剂、另外的表面活性剂、另外的有机溶剂、另外的酸和另外的碱。在又一个实施方式中，组合物基本不含全部如下物质：另外的胺、另外的腐蚀抑制剂、另外的螯合剂、另外的表面活性剂、另外的有机溶剂、另外的酸和另外的碱。

在进一步实施方式中，组合物基本由上述三种组分（a）、（b）和（c）组成。

具体实施方式

在微电路制造中，正光致抗蚀剂作为中间掩模使用，通过一系列光刻和等离子体蚀刻步骤将分划板（reticle）上的原始掩模图案转移到晶片基片上。微电路制造工艺中的步骤之一是从基片上去转移过图案的光致抗蚀膜。一种方法涉及湿剥离步骤，其中使覆盖有光致蚀刻剂

的基片与光致抗蚀剂剥离溶液相接触。

由于集成电路的制造变得更加复杂，在硅或其它半导体晶片上制造的电路元件尺寸变得更小，人们对将光致抗蚀剂或其它聚合物材料和这些材料形成的残余物除去的技术有着持续的需求。在制造工艺中
5 光致抗蚀剂或其它聚合材料（如聚酰亚胺）常常经历离子注入、等离子体蚀刻、反应性离子蚀刻或离子铣削，以便将图案定义到基片中。此外，在它们在制造工艺中已经用尽后，常常使用氧等离子体氧化去除光致抗蚀剂或其它聚合物材料。这种高能工艺典型地导致光致抗蚀剂硬化，并在制造工艺中正在形成的结构物侧壁上形成有机金属和其它残余物。
10 它残余物。

在集成电路制造中通常使用多种金属和其它层，其包括铝、铝/硅/铜、钛、氮化钛、钛/钨、钨、氧化硅、多晶硅晶体和类似物。使用些不同的层导致在高能工艺中形成不同的有机金属残余物。除有效去除光致抗蚀剂或其它聚合材料或残余物以外，剥离和清洁组合物还应当
15 不会侵袭集成电路制造中使用的不同冶金。通常，光致抗蚀剂剥离组合物应当具有高的光致抗蚀剂溶解和剥离力，并且应当对于各种基片均保持剥离力。组合物应当具备良好的化学性能，如剥离力、金属非腐蚀性和人身安全性，并且防止光致抗蚀剂残余物或杂质保留在基片上。

20 使用本发明的清洁组合物清洁基片的方法包括使其上具有残余物和/或熔剂的基片与本发明的清洁组合物在足以除去残余物的温度下接触一段时间。可以任选地使用本领域已知的搅拌、振荡、循环、超声或其它技术。通常将基片浸没在清洁组合物中。根据从基片上除去的具体材料来确定时间和温度。通常，温度为约 10℃至约 100℃，优选为 15℃至约 75℃，最优选为约 20℃至约 55℃。接触时间为约 1 至
25 约 60 分钟，优选为约 5 至约 30 分钟。通常在使用组合物之后对基片进行漂洗。尽管漂洗组合物可以根据清洁组合物及根据基片而变化，其中，优选的漂洗溶液包括异丙醇和/或去离子水。

30 本发明的组合物尤其可用于将残余物和熔剂从金属和通路零件上去除，而且还可用于剥离光致抗蚀剂。本领域技术人员很容易确定本发明的组合物作为光致抗蚀剂剥离剂的应用。

本发明提供通过增加极性溶剂和胺化合物含量来满足上述条件的光致抗蚀剂剥离组合物。光致抗蚀剂剥离组合物包含胆碱化合物、溶剂和任选的稳定剂、螯合剂和类似物。

在另一个实施方式中，本发明还涉及用于许多金属和电介质化合物组合的非腐蚀性剥离剂。该制剂特别可用于铜（如 PVD 或电镀）和低 k 电介质（如 Coral），还可用于铝、TEOS、焊剂块和类似物。由于该组合物不引起铜的腐蚀，其特别可用于铜基片。

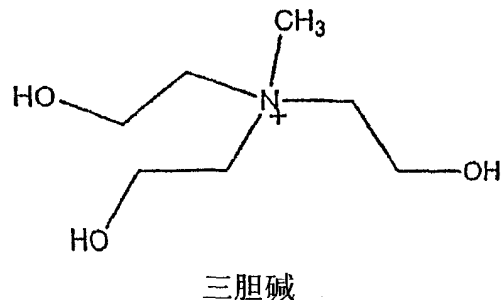
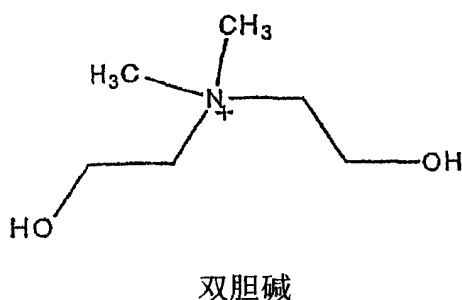
在再另一个实施方式中，本发明还主要涉及引入金属互连件的半导体器件制造。更具体地，它涉及以互连件水平清洁蚀刻后残余物的组合物和方法，如用于铜冶金，优选引入镶嵌/双镶嵌结构。本发明进一步涉及用于其它蚀刻后残余物-清除应用的组合物，如铝或铝合金互连件与错位钨塞。

在几何简化的器件如 0.18 μm 技术中，关键的难题是互连件 RC 延迟时间，它成为器件性能的瓶颈。通过在磁道（track）之间结合低介电常数和更好的导体铜，可以改善这一延迟。这一应用致力于解决集成该类型互连件的一些难题，是电介质蚀刻后清洁工艺的新策略。开发与铜和低 k 电介质材料相容的新的清洁化学品及其使用方法对工艺集成来说是至关重要的。

由于不容易对铜进行干蚀刻，使用镶嵌或双镶嵌结构成为实现该集成的关键解决方案。随着新材料（如用于金属间电介质材料的有机聚合物）的出现以及对蚀刻电介质材料复合层的需求，光致抗蚀剂的去除和清洁步骤可以得益于新的策略方法。

在各实施方式中，组合物包括一定含量的双胆碱化合物、三胆碱化合物或其组合和溶剂。而且，这些组合物中的每一种均可以包括几种任选的成分。本发明的胆碱组合物包含约 1 至约 70 wt%，优选约 5 至约 50 wt%，最优选约 10 至约 30 wt% 的胆碱化合物。

在本发明的组合物和方法中，胆碱化合物可以是双胆碱化合物（双-(2-羟基-乙基)-二甲基-铵离子）；三胆碱（三-(2-羟基-乙基)-甲基-铵离子）化合物；或其组合。



在本发明的组合物和方法中，胆碱化合物可以是氢氧化物或盐的形式，其包括但不限于三胆碱氢氧化物、双胆碱氢氧化物、三胆碱碳酸氢盐、双胆碱碳酸氢盐、三胆碱氯化物或双胆碱氯化物。优选地，胆碱化合物是双胆碱氢氧化物和/或三胆碱氢氧化物。

可以通过任何本领域技术人员已知的方法形成胆碱化合物。典型地方法包括使三甲基胺与氯乙醇或环氧乙烷反应，如美国专利第2,774,759所教导，在此并入其全部内容作为参考。

使用双胆碱或三胆碱有利地用于本发明的化合物。不希望受任何理论束缚，相信由于中心氮上加上了羟乙基，双胆碱化合物蚀刻石英制品的效力降低，而三胆碱化合物基本上蚀刻石英制品。相信这种加入在空间上阻碍分子，使得随着这些集团的加入，在基本不影响其溶剂性能的情况其反应性得以逐渐降低。这种加入的其他效果在于：通过使用双胆碱和三胆碱使胺或氨水的特征气味降低，导致对人的暴露时间可以潜在地增加。而且，双胆碱和/或三胆碱化合物留下的残留残余物比溶剂如乳酸乙酯要少。

用于组合物和工艺实施的溶剂对于交联抗蚀剂膜、熔剂材料和其它可能存在的碎屑应当具有良好的溶解度。溶剂对于有效去除牢牢粘合在基片上的这些材料是必需的。同时，组合物应当不促进基片的腐蚀。组合物可用于大多数金属-电介质组合，其包括作为金属的铜、铝、钨、钛、铬或类似物中的一种或多种；和作为低k材料的HSQ、SiLKTM、SiOC、NanoglassTM、HOSPTM、CoralTM、GaAs、TEOS或类似物中的一种或多种。所要求的组合物特别用于铜，还可用于铝、TEOS、焊剂块和类似物。由于传统的清洁溶剂不能产生钝化层，它们不太适用于铜，因为它们通常含有侵袭性的络合剂。

用于组合物和工艺实施的适当有机溶剂可以包括任何本领域技术

人员已知的溶剂。优选地，组合物包括偶极矩大于约 3.5、沸点大于约 130℃的极性溶剂或其组合。本发明的示范性极性溶剂包括但不限于二甲亚砜、乙二醇、乙二醇烷基醚、二乙二醇烷基醚、三乙二醇烷基醚、丙二醇、丙二醇烷基醚、N-取代吡咯烷酮、乙二胺、和亚乙基三胺。

- 5 本发明优选的溶剂包括含氮化合物。本发明优选的含氮化合物是环状的，其包括但不限于 N-烷基-2-吡咯烷酮（如 N-甲基-2-吡咯(烷)酮、N-羟乙基-2-吡咯烷酮或其混合物）。优选地，溶剂为 N-甲基吡咯烷酮。

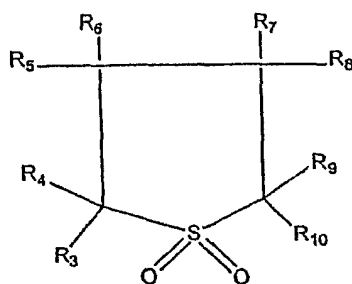
N-甲基吡咯烷酮是溶解光致抗蚀剂的强溶剂。N-甲基吡咯烷酮的含量优选为剥离组合物总量的约 30 至约 50 wt%，更优选为约 35 至约 10 45 wt%。通过使用具有高光致抗蚀剂溶解力的极性分子 N-甲基吡咯烷酮，即使在重复剥离工艺时也不会降低组合物的剥离力。在一个实施方式中，环状含氮溶剂的含量为约 5%至约 50%，优选为约 15%至约 35%，更优选为约 20%至约 30wt%，最优选为约 20%至约 28%。

可以加入其它另外的性能化学品，例如表面活性剂、螯合剂、腐蚀抑制剂和类似物。这些性能化学品的总浓度优选为小于约 20 wt%，15 更优选为小于约 10 wt%。在一个实施方式中，组合物基本不含一种或多种如下物质：另外的表面活性剂、另外的螯合剂和另外的腐蚀抑制剂。

本发明的任选组分是另外的胺。适当的另外的胺化合物包括但不限于如下物质及其混合物：羟基胺、肼、2-氨基-2-乙氧基乙醇（DGA）、20 单乙醇胺（MEA）、二乙基羟基胺、2-甲基胺乙醇、单甲基乙醇胺、胆碱、四甲基甲酸铵（TMAF）、单异丙醇胺（MIPA）、二乙醇胺（DEA）、三乙醇胺（TEA）、二(亚乙基)三胺、三(亚乙基)四胺、四甲基氢氧化铵（TMAH）、四丁基氢氧化铵（TBAH）、它们的盐和类似物。示范性的化合物包括单乙醇胺、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、二乙醇胺、三乙醇胺、25 和 2-(2-氨基乙基氨基)乙醇或其任意组合。在一个实施方式中，如果存在的话，胺（优选为链烷醇胺例如单甲基乙醇胺（2-甲基氨基-乙醇））的含量可以为约 0.2%至约 20 wt%，优选为约 0.5%至约 10 wt%，更优选为约 2%至约 5 wt%。如果链烷醇的含量低于 0.2 wt%，有时可以降低组合物的剥离力，在这些情况下，杂质可能留在基片上。如果用量30 大于 20 wt%，链烷醇胺可以使组合物被吸收至层内的特性变差，这可

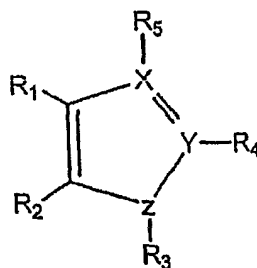
增加组合物与层的接触角，可以降低光致抗蚀剂的剥离能力。在另外的实施方式中，组合物可以基本不含另外的胺。

本发明的其他任选组分包括另外的亚砷和/或砷溶剂。适当的亚砷溶剂可包括以下溶剂中的一种或多种：二甲亚砷（DMSO）、甲基亚砷、二丙基亚砷、二乙基亚砷、甲基乙基亚砷、二苯基亚砷、甲基苯基亚砷、二乙基砷、二甲基砷、1,1'-二羟基苯基亚砷、具有如下结构式的亚砷：



其中 R_3 - R_{10} 独立地为 H 或烷基或类似物或其混合物。在一个实施方式中，亚砷或砷（优选为烷基亚砷，更优选为二甲亚砷、甲基亚砷或其混合物）的含量可以为约 50% 至约 94 wt%，更优选为约 60% 至约 84 wt%，更优选为约 66% 至约 76 wt%。不希望由理论束缚，相信亚砷或砷控制着光致抗蚀剂表面和剥离组合物之间的表面张力。亚砷或砷的含量优选为剥离组合物总量的约 10 至约 35 wt%，更优选为约 15 至约 30 wt%。在另外的实施方式中，组合物可以基本不含亚砷和/或砷溶剂。

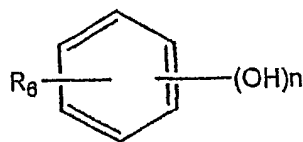
任选地，清洁存在有暴露的铜的结构用的制剂中可以含有腐蚀抑制剂。如果存在的话，腐蚀抑制剂的含量典型地为约 0.1 至约 10 wt%，另外可选地，为约 0.5 至约 5 wt%。为保护铜免遭腐蚀，可以含有腐蚀抑制剂，其可以选自许多种化学化合物，包括在其他包括本领域的其它系统中用于防止铜腐蚀的任意化合物。



更具体地，可以采用以上图示通类的化合物，其中 X、Y 和 Z 选

自 C、N、O、S 和 P。在这些条件下，可以适当地设定化合价要求和侧 R 基团的存在。侧 R 基团 R_1 - R_5 可以独立地选择成 H，任选地，取代 C_1 - C_6 直链、支链或环状烷基、烯基或炔基、直链或支链烷氧基，任选地，取代酰基、直链或支链烷氧基、酰胺基、羟基、卤素、羧基、
 5 烷氧基烷基、烷基氨基、烷基磺酰基或磺酸基；或这些化合物的盐。在优选的实施方式中，X、Y 和 Z 分别为氮、氮和碳， R_1 - R_5 为氢。在另一个优选的实施方式中，X、Y 和 Z 为氮， R_3 为氢， R_4 和 R_5 构成苯环。

本发明中可以独立地使用或者与本文已引用的类别结合使用另一
 10 类铜腐蚀抑制剂羟基苯。这些羟基苯包括具有如下通式的通类：



其中 $n=1-4$ ，其中 R_6 可以存在 1-5 次，并且可以独立地选择成 H，任选地，取代 C_1 - C_6 直链、支链或环状烷基、烯基或炔基、直链或支链烷氧基，任选地，取代酰基、直链或支链烷氧基、酰胺基、卤素、羧基、
 15 烷氧基烷基、烷基氨基、烷基磺酰基或磺酸基，或这些化合物的盐。这些腐蚀抑制剂的适当具体例子包括儿茶酚、叔丁基儿茶酚和类似物及其组合。

其他类别的铜腐蚀抑制剂包括无机盐和其它腐蚀抑制剂。适当的无机盐包括但不限于硝酸盐，如硝酸铵、硝酸钾、硝酸钠和硝酸铷盐、
 20 硝酸铝和硝酸锌。其它的适当腐蚀抑制剂包括但不限于苯并三唑、连苯三酚、没食子酸及其组合。

组合物可以任选地含有羟基胺或羟基胺盐，如硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐、碳酸盐或类似的盐。如果存在的话，组合物合意地含有约 0.2 至约 12 wt% 的羟基胺或羟基胺盐。

25 此外，本发明的组合物中可以加入螯合剂和/或表面活性剂。1997 年 9 月 30 日通常授予 Lee 的美国专利第 5,672,577 号中描述了适当的螯合剂，在此并入该文献作为参考。加入螯合剂进一步改进了用作蚀刻残余物或光致抗蚀剂去除剂的效力。如果存在的话，组合物合意地含有约 0.2 至约 12 wt% 的螯合剂。

适当的表面活性剂包括聚(乙烯醇)、聚(乙撑亚胺)以及分类为阴离子、阳离子、非离子、两性、和硅氧烷基的任意表面活性剂。表面活性剂优选为聚(乙烯醇)和聚(乙撑亚胺)。如果存在的话,组合物合意地含有约 0.01 至约 5 wt% 的表面活性剂。

- 5 一些成分的组合要求加入酸和/或碱将 pH 调节至可接受的数值。适用于本发明的酸是有机酸或无机酸。酸可包括硝酸、硫酸、磷酸、盐酸(尽管盐酸可以腐蚀金属)和有机酸、甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、苯甲酸、抗坏血酸、葡糖酸、苹果酸、丙二酸、乙醇酸、草酸、琥珀酸、酒石酸、柠檬酸和没食子酸。

- 10 适用于调节清洁溶液 pH 的碱组分可以由任何常见的碱组成,例如,氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁或类似物。主要问题在于这些碱向最终制剂中引入了流动性离子。流动性离子可能会破坏目前半导体工业中生产的计算机芯片。其它可以使用的碱包括氢氧化铵或其衍生物,其包括三甲基-2-羟乙基氢氧化铵(胆碱)和类似物。

- 15 在一个实施方式中,组合物可以基本不含另外的酸。在另一个实施方式中,组合物可以基本不含另外的碱。在再另一个实施方式中,组合物可以基本不含另外的酸和另外的碱。

- 组合物可以优选为不含水,但在一些实施方式中可以含一些水,水的含量优选为低于约 10%,更优选为低于约 5%,更优选为低于约 20 1%。

在优选的实施方式中,剥离剂/清洁剂组合物含有如下物质:

- (a) 极性非质子有机溶剂,优选为环状含氮化合物,更优选为 N-烷基-2-吡咯烷酮(如 N-甲基-2-吡咯(烷)酮),其含量为约 5%至约 50%,优选为约 15%至约 35%,更优选为约 20%至约 30 wt%,例如约 25 24%至 26%;

(b) 双胆碱和/或三胆碱盐,其含量为约 0.2%至约 20%,优选为约 0.5%至约 10%,更优选为约 1%至约 5 wt%,例如约 1%至约 3%;
和

- (c) 亚砷,优选为烷基亚砷,更优选包括二甲亚砷、甲基亚砷或其混合物,其含量为约 50%至约 94%,更优选为约 60%至约 84%,更 30 优选为约 66%至约 76 wt%,例如约 70%至约 72%。

在另一个实施方式中，剥离剂/清洁剂组合物基本由如下三种组分组成：

(a) 偶极矩大于 3.5 的极性非质子有机溶剂，优选为环状含氮化合物，更优选为 N-烷基-2-吡咯烷酮（如 N-甲基-2-吡咯(烷)酮），其含量为约 5%至约 50%，优选为约 15%至约 35%，更优选为约 20%至约 30 wt%，例如约 24%至 26%；

(b) 双胆碱和/或三胆碱，其含量为约 0.2%至约 20%，优选为约 0.5%至约 10%，更优选为约 1%至约 5 wt%，例如约 1%至约 3%；和

(c) 亚砷，优选为烷基亚砷，更优选包括二甲亚砷、甲基亚砷或其混合物，其含量为约 50%至约 94%，更优选为约 60%至约 84%，更优选为约 66%至约 76 wt%，例如约 70%至约 72%。

实施例

为了对本发明进行阐述，以下实施例用来总结但并不限于用来清洁石英制品，以及用于从印刷电路板和晶片上剥离光致抗蚀剂的化学组合物。

实施例 1. 使用胆碱衍生物作为晶片上光致抗蚀剂的剥离剂的组合物

EKC 胆碱绿	胆碱衍生物	链烷醇胺	水	腐蚀抑制剂
wt%	1-25	0.1-10	余量	0-5
一种或多种组分：	双胆碱	单乙醇胺 (MEA)		儿茶酚
	三胆碱	2-甲基胺乙醇		叔丁基儿茶酚
		二乙二醇胺 (DGA)		连苯三酚
		二(亚乙基)三胺		没食子酸
		三(亚乙基)四胺		苯并三唑
条件	时间 (分钟):	温度 (°C):	pH:	压力:
	35-85	55	>11	大气压
任选组分	湿润的表面活性剂和/或发泡的表面活性剂			

实施例 1 是可以用于将胆碱衍生物作为晶片上液体的光致抗蚀剂剥离剂施用的组合物。

实施例 2. 使用胆碱衍生物作为印刷电路板上干膜光致抗蚀剂剥离剂的组合物

EKC 胆碱绿	胆碱衍生物	链烷醇胺选项	水	腐蚀抑制剂
wt%	1-25	0.1-10	余量	0-5
一种或多种组分:	双胆碱	单乙醇胺 (MEA)		儿茶酚
	三胆碱	2-甲基胺乙醇		叔丁基儿茶酚
		二乙二醇胺 (DGA)		连苯三酚
		二(亚乙基)三胺		没食子酸
		三(亚乙基)四胺		苯并三唑
条件	时间 (小时):	温度 (°C):	pH:	压力:
步骤 1	4	50°C	>11	大气压
步骤 2	65	室温	>11	大气压
任选组分	湿润的表面活性剂和/或发泡的表面活性剂			

5 实施例 2 是可以用于将胆碱衍生物作为印刷电路板上干膜光致抗蚀剂剥离剂施用的组合物。

实施例 3. 使用胆碱衍生物作为光致抗蚀膜显影剂的组合物

EKC 胆碱绿	胆碱衍生物	链烷醇胺	水	腐蚀抑制剂
wt%	1-25	0.1-10	余量	0-5
一种或多种组分:	双胆碱	单乙醇胺 (MEA)		儿茶酚
	三胆碱	2-甲基胺乙醇		叔丁基儿茶酚
		二乙二醇胺 (DGA)		连苯三酚
		二(亚乙基)三胺		没食子酸
		三(亚乙基)四胺		苯并三唑
条件	时间 (分钟):	温度 (°):	pH:	压力:
任选组分	湿润的表面活性剂和/或发泡的表面活性剂			

10 实施例 3 是可以用于将胆碱衍生物作为光致抗蚀膜显影剂施用的组合物。

实施例 4. 使用胆碱衍生物作为印刷电路板上干膜光致抗蚀剂剥离剂的另外组合物

配方, wt% (mmol/100g)		
成分	062B	062C
H ₂ O	93.3	92.9
双胆碱氢氧化物 (65 wt%; 含稳定剂)	1.7(~7.3)	
三胆碱氢氧化物 (65 wt%; 含稳定剂)		2.1(~7.5)
单乙醇胺 (MEA)	5(~820)	5(~820)

5 实施例 4 是可以用于将胆碱衍生物作为与酮相容的干膜光致蚀刻剂剥离剂施用的组合物。

实施例 5. 可以作为石英制品清洁剂或另外可选地作为电路板上光致抗蚀剂剥离剂/去除剂使用的优选组合物

	胆碱衍生物	含氮溶剂	含硫溶剂
wt%	1-5	20-30	65-75
一种或多种组分:	双胆碱	N-甲基吡咯烷酮	二甲亚砜
	三胆碱	N-羟乙基-2-吡咯烷酮	甲基亚砜
			二甲基砜
			二乙基砜
任选组分	水、另外的胺、另外的腐蚀抑制剂、另外的螯合剂、另外的表面活性剂、另外的有机溶剂、另外的酸和/或另外的碱		

10 对本领域技术人员来说, 在不偏离权利要求所阐明的本发明范围的前提下对如所示和所述的本发明的形式和细节做出各种变化是进一步显然的。

19. 根据权利要求 17 所述的组合物, 其中所述的极性非质子含氮溶剂含量为约 15 wt%至约 35 wt%。

5

20. 根据权利要求 19 所述的组合物, 其中所述的极性非质子含氮溶剂含量为约 20 wt%至约 30 wt%。

21. 根据权利要求 17 所述的组合物, 其中所述的胆碱衍生物含量
10 为约 0.5 wt%至约 10 wt%。

22. 根据权利要求 21 所述的组合物, 其中所述的胆碱衍生物含量为约 1 wt%至约 5 wt%。

23. 根据权利要求 17 所述的组合物, 其中所述的含硫溶剂包括二甲亚砜、甲基亚砜或其混合物。
15

24. 根据权利要求 23 所述的组合物, 其中所述的含硫溶剂含量为约 60 wt%至约 84 wt%。
20

25. 根据权利要求 24 所述的组合物, 其中所述的含硫溶剂含量为约 66 wt%至约 76 wt%。

26. 一种从集成电路基片上除去光致抗蚀剂、蚀刻残余物和熔剂材料中的一种或多种的方法, 其包括使基片与根据权利要求 1-25 中任意一项所述的组合物接触, 其中使所述组合物与所述基片接触 1 分钟至 60 分钟的一段时间, 接触温度为 10°C 至 100°C。
25

27. 一种从集成电路基片上除去光致抗蚀剂、蚀刻残余物和熔剂材料中的一种或多种的方法, 其包括:
30

A) 提供包括铜和低 k 材料的集成电路基片;

B) 使所述的基片与组合物接触, 所述的组合物包括:

a) 1 wt%至 70 wt%的双-(2-羟基-乙基)-二甲基铵的氢氧化物或盐、三-(2-羟基-乙基)-甲基铵的氢氧化物或盐、或其混合物,

b) 水,

5

c) 0.2wt%至 20 wt%的胺,

其中使所述的组合物与所述的基片接触 1 分钟至 60 分钟的一段时间, 接触温度为 10°C 至 100°C; 和

C) 漂洗衬底。