



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101137939 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 03

(21) 申请号 200680007314. 8

(22) 申请日 2006. 01. 09

(30) 优先权数据

11/031, 118 2005. 01. 07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2007. 09. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2006/000366 2006. 01. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02006/074316 EN 2006. 07. 13

(73) 专利权人 高级技术材料公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 大卫·W·明赛克 王威华

大卫·D·伯恩哈德

托马斯·H·鲍姆 梅利莎·K·拉斯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 杨海荣 穆德骏

(51) Int. Cl.

G03F 7/30 (2006. 01)

G03F 7/32 (2006. 01)

G03F 7/42 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2001014534 A1, 2001. 08. 16, 说明书第
[0035]-[0038] 段.

US 2002128164 A1, 2002. 09. 12, 说明书第
[0020]-[0025] 段.

JP 特开平 7-247498 A, 1995. 09. 26, 全文.
CN 1496497 A, 2004. 05. 12, 全文.

审查员 韩超

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

适用于去除蚀刻后的光致抗蚀剂和底部抗反
射涂层的组合物

(57) 摘要

公开了一种水基组合物和将硬化的光致抗蚀
剂和 / 或底部抗反射涂层 (BARC) 材料从其所在
的微电子装置上去除的方法。该水基组合物包含
至少一种离液序列高的溶质、至少一种碱性碱和
去离子水。采用该组合物在集成电路的制造中实
现了硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 材料的高效
去除, 而不会不利地影响基片上的金属物质、例如
铜, 也不会破坏在微电子装置结构中使用的低 k
介电材料。

1. 一种水基去除用组合物,所述组合物由如下成分组成:
至少一种离液序列高的溶质、至少一种碱性盐、水和共溶剂,
其中该至少一种离液序列高的溶质包括尿素,并任选地进一步包括 2- 巯基咪唑和 /
或 2- 巯基苯并咪唑,
其中所述至少一种碱性盐包括不含金属离子的氢氧化物,且
其中该去除用组合物适用于将光致抗蚀剂和 / 或底部抗反射涂层 (BARC) 材料从这种
材料所在的微电子装置上去除。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述至少一种碱性盐包括 $(NR^1R^2R^3R^4)OH$,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互间可以是相同或不同的,各自独立地选自氢、 C_1 - C_6 烷基。

3. 权利要求 1 的组合物,其中所述共溶剂选自直链 C_1 - C_6 醇、支链 C_1 - C_6 醇、二乙二醇丁基醚、二乙二醇甲基醚、环丁砜 -w、环丁砜 -A 和丙二醇。

4. 权利要求 1 的组合物,其基于配方的总重量由如下成分组成:

2.9 %重量	苜基三甲基氢氧化铵;
0.025 %重量	氢氧化钾;
22.0 %重量	环丁砜-A;
27.0 %重量	甲基卡必醇;
17.9 %重量	丙二醇;
1.5 %重量	尿素;
0.08 %	2-巯基苯并咪唑;
28.595 %重量	去离子水。

5. 一种将光致抗蚀剂和 / 或 BARC 材料从所述材料所在的基片上去除的方法,所述方法包括使基片与水基去除用组合物接触足够的时间,从而至少部分地将所述材料从基片上去除,

其中水基去除用组合物由如下成分组成:至少一种离液序列高的溶质、至少一种碱性盐、水和共溶剂,

其中该至少一种离液序列高的溶质包括尿素,并任选地进一步包括 2- 巯基咪唑和 / 或 2- 巯基苯并咪唑。

6. 权利要求 5 的方法,其中所述基片包括微电子装置结构,且其中所述材料包括选自如下的层:通过等离子体蚀刻硬化的光致抗蚀剂;通过离子注入硬化的光致抗蚀剂;和 BARC。

7. 权利要求 5 的方法,其中所述接触选自如下:1 分钟至 60 分钟的时间;40°C 至 80°C 的温度范围;及其组合。

8. 权利要求 5 的方法,其中所述至少一种碱性盐包括不含金属离子的氢氧化物。

9. 权利要求 5 的方法,其中所述至少一种碱性盐包括 $(NR^1R^2R^3R^4)OH$,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互间可以是相同或不同的,各自独立地选自氢、 C_1 - C_6 烷基。

10. 权利要求 5 的方法,还包括在与水基去除用组合物接触之后用去离子水漂洗基片。

11. 一种制造微电子装置的方法,所述方法包括使用权利要求 1 的水基去除用组合物

将光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层从所述材料所在的微电子装置上去除。

12. 权利要求 1 的组合物,其中所述至少一种离液序列高的溶质包括 2-巯基苯并咪唑。
13. 权利要求 1 的组合物,其具有的 pH 值大于 13。

适用于去除蚀刻后的光致抗蚀剂和底部抗反射涂层的组合 物

发明领域

[0001] 本发明涉及适用于在微电子装置制造中将硬化的光致抗蚀剂和 / 或底部抗反射涂层 (BARCs) 从这种层所在的基片上去除的水基组合物, 以及使用这种组合物将硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层从微电子装置上去除的方法。

[0002] 相关技术

[0003] 光刻技术包括涂覆、曝光和显影的步骤。用正性或负性光致抗蚀剂物质涂覆晶片, 在随后的工艺中, 随即用限定了欲保留或除去的图案的掩膜覆盖。在将掩膜适当定位后, 以诸如紫外 (UV) 光或深紫外 (DUV) 光 ($\lambda \approx 250\text{nm}$) 的单色辐射光束定向穿过掩膜, 从而使曝光的光致抗蚀剂材料或多或少地可溶于选定的漂洗溶液中。然后将可溶的光致抗蚀剂材料除去, 或“显影”, 从而留下与掩膜相同的图案。

[0004] 目前, 有四种用于光刻产业的辐射的显影波长 -436nm、365nm、248nm 和 193nm- 近期的努力集中在 157nm 的光刻工艺上。理论上讲, 随着每个波长的减少, 在半导体芯片上产生的特征也更小。然而, 由于半导体基片的反射率与光刻波长成反比, 因而干扰及不均匀曝光的光致抗蚀剂限制了微电子装置临界尺寸的一致性。

[0005] 例如, 在暴露于 DUV 辐射时, 熟知的是, 光致抗蚀剂的透射率与基片对 DUV 波长的高反射率结合, 导致 DUV 辐射被反射回光致抗蚀剂中, 从而在光致抗蚀剂层中产生驻波。驻波在光致抗蚀剂中引发进一步的光化学反应, 引起光致抗蚀剂的不均匀曝光, 包括不打算暴露于辐射的掩蔽部分的曝光, 这导致线宽、间距及其它临界尺寸的变化。

[0006] 为了解决透射率和反射率的问题, 人们开发了无机和有机性质的底部抗反射涂层 (BARCs), 该底部抗反射涂层是在施加光致抗蚀剂之前施加到基片上的。例如, 包括但不限于聚砜、聚脲、聚脲砜、聚丙烯酸酯和聚(乙烯基吡啶) 的有机 BARCs 通常具有 600-1200 Å 的厚度, 是采用旋转涂覆技术沉积的。一般来说, 有机 BARCs 是平整化的层, 通孔填充均匀, 而且是高度交联的。有机 BARCs 在吸收辐射的同时通过使 BARC 层与光致抗蚀剂层的反射指数相匹配而阻止光的反射, 从而阻止辐射反射和驻波。

[0007] 在后段工序 (BEOL) 的集成电路的双嵌入处理期间, 采用气相等离子体蚀刻将已显影的光致抗蚀剂涂层的图案转移到底层的介电涂层上。在图案转移期间, 活性等离子体气体与显影的光致抗蚀剂进行反应, 导致在光致抗蚀剂的表面上形成硬化、交联的聚合材料, 或“硬皮”。此外, 活性等离子体气体与 BARC 的侧壁进行反应, 特征蚀刻到了电介质中。在前段工序 (FEOL) 处理期间, 采用离子注入将掺杂原子加入到曝光的晶片层中。离子注入 - 曝光的光致抗蚀剂也是高度交联的, 类似于等离子体蚀刻的光致抗蚀剂。

[0008] 硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 材料从微电子装置晶片中的清洁去除已被证实是不易和 / 或昂贵的。若不去除的话, 所述层可能会对随后的硅化或触点形成产生干扰。通常, 通过氧化性或还原性的等离子体灰化或湿清洁法去除所述的层。然而, 等离子体灰化由于基片被暴露于氧化性或还原性等等离子体蚀刻中, 可能会通过特征形状及尺寸的改变或通过介电材料介电常数的增加导致对介电材料的破坏。当诸如有机硅酸盐玻璃 (OSG) 或掺碳

氧化物玻璃的低 $-k$ 值介电材料为底层介电材料时, 后者的问题更为突出。因此, 往往希望避免采用等离子体灰化来去除硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层。

[0009] 当在 BEOL 应用中使用清洁剂 / 蚀刻剂组合物处理具有铝或铜互联布线的表面时, 重要的是组合物具有良好的金属相容性, 例如对铜、铝、钴等的低蚀刻速率。水性去除溶液由于处理技术更为简单因而是优选的, 然而, 光致抗蚀剂“硬皮”通常极其不溶于水性清洁剂, 尤其是不破坏介电材料的清洁剂。通常将充足量的共溶剂、润湿剂和 / 或表面活性剂添加到该水溶液中, 从而提高溶液的清洗能力。

[0010] 例如, 共溶剂通过增加光致抗蚀剂材料在组合物中的溶解度和 / 或降低溶液表面张力 (即, 提高润湿性) 可以提高去除硬化的光致抗蚀剂的能力, 然而, 包含共溶剂可能会增加诸如金属和低 $-k$ 电介质的其它材料的不良腐蚀。为此目的, 期望使用不含共溶剂的水溶液, 优选能够完全和有效地从底层电介质中去除硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层。

[0011] 本发明涉及包括离液序列高的 (chaotropic) 溶质的去除用组合物。据理论讲, 离液序列高的溶质使液态水的氢键结构解构或分解, 从而增加水中其它物质 (例如聚合物) 的溶解度。Hofmeister 在 1888 年首次注意到离液剂作为蛋白质溶解度的函数的作用 (Hofmeister, F., Arch. Exp. Pathol. Pharmacol, 24, 247-260 (1888)), 并开发了一“系列”的阴离子, 所基于的是蛋白质在包含那些阴离子的溶液中的溶解度 (Collins, K. D., Washabaugh, M. W., Quart. Rev. Biophysics, 18(4), 323-422 (1985))。熟知的离液序列高的阴离子包括 Cl^- 、 NO_3^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 和 SCN^- 。其它离液序列高的物质包括胍盐离子和非离子尿素, 已证实它们可以增加烃在水溶液中的溶解度 (Wetlaufer, D. B., Malik, S. K., Stoller, L., Coffin, R. L., J. Am. Chem. Soc, 86, 508-514 (1964))。

[0012] 最近, Xu 等人报导了聚 (4- 乙烯基苯酚) 凝胶在包含离液剂的溶液中的溶胀行为 (Xu, L., Yokoyama, E., Watando, H., Okuda-Fukui, R., Kawauchi, S., Satoh, M., Langmuir, 20, 7064-7069 (2004))。聚 (4- 乙烯基苯酚) 是高度交联的聚合物, 已经证实了其在四烷基氯化铵水溶液中的溶胀, 该溶胀表明了聚合物在包含离液剂的溶液中的溶解度的增加。同样, 硬化的光致抗蚀剂和 BARC 层也是高度交联的, 因此, 离液序列高的溶质理论上应该以类似的方式使交联的光致抗蚀剂和 BARC 层溶胀。

[0013] 因此, 若能提供水基的、不含共溶剂的组合物, 其克服了在先技术中涉及到从微电子装置中去除硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层的不足, 这将是一个重大进展。

[0014] 此外, 若能提供包括离液序列高的溶质的水基组合物, 从而增加硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层在所述组合物中的溶解度, 以实现将所述的层从它们所在的微电子装置表面上的去除, 这将是本领域中的一个重大进展。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明涉及在微电子装置制造中有用的水基组合物, 用于将硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层从它们所在的基片上去除, 以及涉及使用这种组合物从微电子装置中去除硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层的方法。

[0017] 一方面, 本发明涉及适用于将光致抗蚀剂和 / 或底部抗反射涂层 (BARC) 材料从这种材料所在的微电子装置基片上去除的水基去除用组合物, 所述组合物包含在水性介质中的至少一种离液序列高的溶质和至少一种碱性盐, 其中该去除用组合物适用于将光致抗蚀剂和 / 或 BARC 材料从这种材料所在的微电子装置上去除。

[0018] 另一方面,本发明涉及将光致抗蚀剂和 / 或 BARC 材料从所述材料所在的基片上去除的方法,所述方法包括使基片与水基去除用组合物接触足够的时间,从而至少部分地将所述材料从基片上去除,其中水基去除用组合物包含在水性介质中的至少一种离液序列高的溶质和至少一种碱性盐。

[0019] 另一方面,本发明涉及制造微电子装置的方法,所述方法包括使微电子装置与水基去除用组合物接触足够的时间,从而至少部分地将光致抗蚀剂和 / 或 BARC 材料从所述材料所在的微电子装置上去除,其中水基去除用组合物包含在水性介质中的至少一种离液序列高的溶质和至少一种碱性盐。

[0020] 本发明的另一方面涉及改进的微电子装置和结合有该装置的产品,其是采用了本发明的方法而制造,所述方法包括采用本文描述的方法和 / 或组合物至少部分地将光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层从所述材料所在的微电子装置上去除,以及任选地将微电子装置结合到产品当中。

[0021] 从随后的公开内容和所附的权利要求来看,本发明的其它方面、特点和实施方案将更充分地显而易见。

[0022] 发明详述及其优选的实施方案

[0023] 本发明是基于一种水基组合物的发现,所述水基组合物在用于将硬化的光致抗蚀剂和 BARC 层从其所在的图案化微电子装置晶片上去除时是非常有效的。具体来说,本发明涉及将硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层从等离子体蚀刻和 / 或离子注入的微电子装置晶片上去除。

[0024] 为了方便参考,“微电子装置”相当于为微电子、集成电路、或计算机芯片应用领域中制造的半导体基片、平板显示装置和微电机系统 (MEMS)。应该理解的是,术语“微电子装置”不意味着具有任何方式的限制意义,其包括最终将成为微电子装置或微电子组件的任何基片。优选的是,微电子装置为半导体基片。

[0025] 本文采用的“硬化的光致抗蚀剂”包括但不限于,例如在集成电路的 BEOL 双嵌入处理期间已经被等离子体蚀刻的、和 / 或例如在前段工序 (FEOL) 处理以在微电子装置晶片的适当层中注入掺杂剂物质期间被离子注入的光致抗蚀剂。

[0026] 本文所采用的“约”意味着相当于规定值的 $\pm 5\%$ 。

[0027] 本发明的组合物可体现在大量的具体配方中,在下文中将更充分地进行描述。

[0028] 在所有这些组合物中,其中组合物的具体组分是按照包括零下限在内的重量百分比范围说明的,应该理解的是,在组合物的各个具体实施方案中,这些组分可能存在或不存在,在这些组分存在的情况下,基于在其中使用了这些组分的组合物的总重量而言,其存在的浓度可以低至 0.01 重量百分比。

[0029] 一方面,本发明涉及适用于将硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层从微电子装置基片上去除的水基去除用组合物。本发明的配方中包含在水性介质中的至少一种离液序列高的溶质和至少一种碱性盐,基于组合物的总重量而言,它们的存在量范围如下:

[0030]

组分	%重量
离液序列高的溶质	约 1.0% 至约 30.0%

碱性盐	约 1.0% 至约 10.0%
水性介质	约 60.0% 至约 98.0%

[0031] 在本发明的广泛实践当中,水基去除用组合物可以包含在水性介质中的至少一种离液序列高的溶质和至少一种碱性盐,也可以由上述物质组成,或者可以基本上由上述物质组成。一般来说,可以适当地改变离液序列高的溶质、碱性盐和水性介质相互之间的具体比例和用量,从而达到水基组合物对硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层物质和 / 或处理设备的所期望的去除效应,本领域的技术人员无需过多的努力就可以容易地确定出这些效应。

[0032] 本文采用的“水性介质”可以为不会改变所述至少一种离液序列高的溶质和所述至少一种碱性盐的去除效力的任何水基介质。优选的是,该水性介质是水,最优选为去离子水。

[0033] 离液序列高的溶质的作用是增加硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 组成物质在水基组合物中的溶解度。本文中定义的“离液序列高的溶质”指的是可溶于水或可溶于碱性水溶液的中性及阴离子性物质,其可以提高水基碱性组合物去除硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层的能力。优选“离液序列高的阴离子”的原子或分子半径大于或等于 1.6 \AA , 例如,已知这些的常规阴离子为离液序列高的,包括但不限于氯离子、溴离子、碘离子、硝酸根、硫氰酸根和氯酸根。本文中预计可用作离液序列高的溶质的其它溶质包括但不限于:尿素;和胍盐,例如氯化胍。此外,基于与已知离液剂的结构相似性,我们预计某些溶质可以用作离液剂。这种溶质可以包括但不限于:阴离子性苯甲酸盐及苯甲酸盐衍生物,例如 2-,3- 或 4- 氨基苯甲酸,2-,3- 或 4- 硝基苯甲酸,2-,3- 或 4- 茴香酸,2-,3- 或 4- 氟-,氯-,溴-或碘-苯甲酸,2-,3- 或 4- 甲硫基-苯甲酸,及其它单或多取代的苯甲酸盐;2,4- 二氨基-6- 甲基-1,3,5- 三嗪;苯胺或取代的苯胺,例如 2-,3- 或 4- 甲硫基-苯胺或者 2-,3- 或 4- 茴香胺;1,2-,1,3- 或 1,4- 苯二胺,含氮杂环化合物如 1,3,5- 三嗪或取代的 1,3,5- 三嗪如蜜胺,乙酰胍胺,2,4- 二氨基-6- 苯基-1,3,5- 三嗪,2- 氯-4,6- 二氨基-1,3,5- 三嗪,2,4,6- 三甲氧基-1,3,5- 三嗪, 2,4,6- 三甲氧基-1,3,5- 三嗪,2,4- 二氨基-1,3,5- 三嗪,2- 氨基-1,3,5- 三嗪,2- 氨基-4- 乙氧基-6-(甲氨基)-1,3,5- 三嗪,2- 甲氧基-4- 甲基-6-(甲氨基)-1,3,5- 三嗪;1,2,4- 三唑或取代的 1,2,4- 三唑;咪唑或取代的咪唑如 2- 巯基咪唑和 2- 巯基苯并咪唑。

[0034] 优选的是,与离液序列高的阴离子相关联的阳离子是不含金属离子的,例如 $(\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$, 这里 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互间可以是相同或不同的,各自独立地选自氢和 C_1 - C_6 烷基。优选的是,与离液序列高的阴离子相关联的阳离子为四甲基铵、四丁基铵和苄基三甲基铵离子。

[0035] 碱性盐的作用是侵蚀硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层。虽然并不想束缚于理论当中,但可以假定的是,离液序列高的溶质使聚合层溶胀,使得碱性盐侵蚀硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层中的每个界面。如此,基片与硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层之间的界面受到损害,硬化的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层从基片中脱层。本文中构思的碱性盐包括不含金属离子的氢氧化物,例如 $(\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)\text{OH}$, 这里 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相互间可以是相同或不同的,各自独立地选自氢和 C_1 - C_6 烷基。优选的是,碱性盐为四甲基氢氧化铵,水基去除用组合

物的 pH 为至少约 13。

[0036] 一般来说,可以适当地改变离液序列高的溶质、碱性盐和去离子水相互之间的具体比例和用量,从而达到所期望的水基组合物对欲从基片中清除的具体的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层的增溶作用。本领域的技术人员无需过多的努力通过简单的实验就可以容易地确定出这些具体的比例和用量。

[0037] 通过采用在升高的温度条件下使欲去除的光致抗蚀剂和 / 或 BARC 层与水基去除用组合物接触,可以提高本发明的水基去除用组合物的去除效率。

[0038] 本发明的水基去除用组合物可以任选地配以附加组分,以进一步提高组合物的去除能力,或者另外改善组合物的特性。因此,可以将组合物配以表面活性剂、稳定剂、螯合剂、阻蚀剂、络合剂,等等。虽然本发明的水基去除用组合物通常不含有有机共溶剂,但也可以包含有机共溶剂,条件是它们不腐蚀其它材料,例如金属和低 k 电介质。本文中构思的共溶剂包括烷醇(例如,直链或支链 C₁-C₆ 醇)、丁基卡必醇、甲基卡必醇、环丁砜 -w、环丁砜 A 和丙二醇。

[0039] 优选的水基去除用组合物包括本文中下面列举的 (A)-(J) 配方:

[0040] 配方 A

[0041] 2.5% 重量 四甲基氢氧化铵

[0042] 20.0% 重量 尿素

[0043] 77.5% 重量 去离子水

[0044] 配方 B

[0045] 1.5% 重量 四甲基氢氧化铵

[0046] 1.6% 重量 2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪

[0047] 20.0% 重量 尿素

[0048] 76.9% 重量 去离子水

[0049] 配方 C

[0050] 2.0% 重量 四甲基氢氧化铵

[0051] 1.0% 重量 2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪

[0052] 1.0% 重量 4-氨基苯甲酸

[0053] 96.0% 重量 去离子水

[0054] 配方 D

[0055] 2.0% 重量 四甲基氢氧化铵

[0056] 2.4% 重量 四甲基硝酸铵

[0057] 95.6% 重量 去离子水

[0058] 配方 E

[0059] 5.0% 重量 四甲基氢氧化铵

[0060] 9.0% 重量 四甲基硝酸铵

[0061] 10.0% 重量 丁基卡必醇

[0062] 10.0% 重量 环丁砜 -w

[0063] 66.0% 重量 去离子水

[0064] 配方 F

- [0065] 约 1.0%重量至约 5.0%重量 四甲基氢氧化铵
- [0066] 约 1.0%重量至约 20.0%重量 2-,3- 或 4- 硝基苯甲酸的四甲基铵盐
- [0067] 余者 去离子水
- [0068] 配方 G
- [0069] 约 1.0%重量至约 5.0%重量 四甲基氢氧化铵
- [0070] 约 1.0%重量至约 20.0%重量 邻、间或对苯二胺
- [0071] 余者 去离子水
- [0072] 配方 H
- [0073] 8.2%重量 四丁基氢氧化铵；
- [0074] 20.0%重量 环丁砜 A
- [0075] 30.0%重量 甲基卡必醇
- [0076] 17.0%重量 丙二醇
- [0077] 2.0%重量 2,4- 二氨基 -6- 甲基 -1,3,5- 三嗪
- [0078] 22.8%重量 去离子水；
- [0079] 配方 I
- [0080] 6.0%重量 苄基三甲基氢氧化铵
- [0081] 10.0%重量 环丁砜 A
- [0082] 10.0%重量 甲基卡必醇；
- [0083] 20.0%重量 丙二醇
- [0084] 2.0%重量 2,4- 二氨基 -6- 甲基 -1,3,5- 三嗪
- [0085] 52%重量 去离子水；和
- [0086] 配方 J
- [0087] 2.9%重量 苄基三甲基氢氧化铵
- [0088] 0.025%重量 氢氧化钾
- [0089] 22.0%重量 环丁砜 A
- [0090] 27.0%重量 甲基卡必醇；
- [0091] 17.9%重量 丙二醇
- [0092] 1.5%重量 尿素
- [0093] 0.08% 2- 巯基苯并咪唑
- [0094] 28.595%重量 去离子水

[0095] 在本发明的另一实施方案中，水基去除用组合物包括在水性介质中的至少一种离液序列高的溶质、至少一种碱性盐和光致抗蚀剂。优选的是，光致抗蚀剂是硬化的，并溶解在水基去除用组合物中。还在本发明进一步的实施方案中，水基去除用组合物包括在水性介质中的至少一种离液序列高的溶质、至少一种碱性盐和 BARC 材料。优选的是，硬化的光致抗蚀剂溶解在水基去除用组合物中。

[0096] 通过简单地添加各种成分并混合至均一状态可以容易地配制本发明的水基组合物。此外，可以容易地将去除用组合物配制成单份装配方或在使用时才进行混合的多份配方。多份配方中的各单独份可以在器具或器具上游的储罐中进行混合。在本发明的广泛实践中，各成分的浓度可以有很大的变化，变化为去除用组合物中的特定的倍数，即更稀或更

浓,而且应当理解的是,本发明的去除用组合物可以不同地和可替换性地包含与本文所公开内容一致的成分的任意组合,或由前述的任意组合构成,或者基本上由前述的任意组合构成。

[0097] 因此,本发明的一个实施方案涉及本文描述的没有水的组合物浓缩配方,其中水可以在使用前添加,从而形成本发明的去除用组合物。

[0098] 因此,本发明的另一方面涉及一种试剂盒,其在一个或多个容器中包含适合于形成本发明的水基去除用组合物的两种或多种组分。优选的是,该试剂盒在一个或多个容器中包含至少一种离液序列高的溶质、至少一种碱性盐和水。根据另一实施方案,该试剂盒包含至少一种离液序列高的溶质、至少一种碱性盐和水,用于在加工时与水组合。

[0099] 另一方面,本发明涉及采用本文描述的包括配方(A)-(J)的水基去除用组合物从微电子装置晶片表面上去除硬化的光致抗蚀剂和/或BARC层的方法。

[0100] 在硬化的光致抗蚀剂和/或BARC去除操作中,以任何适当的方式将水基组合物施加到欲清洗的材料上,例如,将水基组合物喷洒到欲清洗的材料的表面上,将包括欲清洗材料或物品浸渍(到一定体积的水基组合物中),使欲清洗的材料或物品与例如垫或纤维吸附剂涂敷器元件的、以水基组合物饱和的另一材料接触,或者采用将水基组合物与欲清洗的材料进行旨在去除的接触的任何其它的合适方法、方式或技术。

[0101] 可以利用其它的清洗方法清洗诸如通常用于微电子装置电路制造的直径200或300mm的全晶片,例如单晶片或批量浸洗,或者单晶片或批量喷洒施加。

[0102] 当应用于微电子装置制造操作时,有效地使用本发明的水基组合物以将硬化的光致抗蚀剂和/或BARC材料从沉积了这种材料的基片和微电子装置上去除。

[0103] 相对于可能存在于微电子装置基片上的其它材料(例如ILD结构、镀敷金属、阻挡层,等等)而言,本发明的组合物对上述硬化的光致抗蚀剂和/或BARC材料具有选择性,由于这个原因,从而以高效率的方式实现对硬化的光致抗蚀剂和/或BARC材料的去除。

[0104] 在使用本发明的组合物将光致抗蚀剂和/或BARC材料从其所在的微电子装置基片上去除时,通常在约40°C至约80°C温度下使水基组合物与基片接触约1分钟至约60分钟。这种接触时间和温度是示例性的,在本发明的广泛实践中,使用本发明的水基组合物,可以采用能有效地将硬化的光致抗蚀剂和/或BARC材料从基片上完全去除的任何其它的合适时间和温度条件。

[0105] 达到期望的去除作用后,可以容易地将水基组合物从其先前施加的基片或物品上去除,例如通过漂洗、洗涤或可能在本发明的组合物的给定最终应用中是期望的和有效的其它去除步骤。优选的是,在随后的处理之前将基片或物品用大量的去离子水漂洗,用氮气吹干。

[0106] 另一方面,本发明涉及制造微电子装置的方法,所述方法包括使微电子装置与水基去除用组合物接触足够的时间,从而至少部分地将光致抗蚀剂和/或BARC材料从所述材料所在的微电子装置上去除,其中水基去除用组合物包含在水性介质中的至少一种离液序列高的溶质和至少一种碱性盐。优选的是,光致抗蚀剂是硬化的。

[0107] 本发明的再一方面涉及改进的微电子装置和结合有该装置的产品,其采用了本发明的方法而制造,所述方法包括采用本文描述的方法和/或组合物至少部分地将光致抗蚀剂和/或BARC层从所述材料所在的微电子装置上去除,以及任选地将微电子装置结合到产

品当中。优选的是,光致抗蚀剂是硬化的。

[0108] 下面讨论的说明性实施例更充分地显示了本发明的特征及优点。

[0109] 实施例 1

[0110] 清洗是在图案化半导体基片的样品上进行的,所述基片由硬化的光致抗蚀剂、BARC、低 k 电介质(具体为掺杂碳的氧化物)和氮化硅的层组成。先前已进行了等离子体蚀刻,将从约 100 纳米至大于 10 微米的不同尺寸的线、间隔(space)及孔的图案进行转移,从在光致抗蚀剂的表层涂层上形成的图案转移到其下边的材料上。图案由蚀刻入基片内的间隔构成,止于氮化硅蚀刻终止层。硬化的光致抗蚀剂和 BARC 的存在形式为 10 至 50 纳米的涂层。

[0111] 基片的一部分通过在固定的温度下在上文描述的配方 A 清洗溶液的静态浴中浸没固定的时间而得到清洗。在浸没了所设定的时间以后,将样品移开,用大量的去离子水漂洗,用氮吹干。在 55°C 下 30 分钟的清洗时间足以去除 100% 的硬化光致抗蚀剂和 BARC。通过上下式(top-down)光学显微镜观察到了该清洗处理,扫描电子显微镜(SEM)也证实了这点。

[0112] 实施例 2

[0113] 采用与在实施例 1 中描述的相同的方法,在如实施例 1 中描述的图案化半导体基片的样品上进行使用配方 B 的清洗。通过上下式光学显微镜观察到,在 55°C 下大于 20 分钟但小于 30 分钟的浸没时间足以从基片上清洗掉 100% 的硬化光致抗蚀剂和 BARC 材料,扫描电子显微镜(SEM)也证实了这点。

[0114] 实施例 3

[0115] 采用与在实施例 1 中描述的相同的方法,在如实施例 1 中描述的图案化半导体基片的样品上进行使用配方 C 的清洗。通过上下式光学显微镜观察到,在 55°C 下大于 20 分钟但小于 30 分钟的浸没时间足以从基片上清洗掉接近 100% 的硬化光致抗蚀剂和 BARC 材料,扫描电子显微镜(SEM)也证实了这点。

[0116] 实施例 4

[0117] 采用与在实施例 1 中描述的相同的方法,在如实施例 1 中描述的图案化半导体基片的样品上进行使用配方 D 的清洗。通过上下式光学显微镜观察到,在 55°C 下大于 20 分钟但小于 30 分钟的浸没时间足以从基片上清洗掉约 90% 的光致抗蚀剂和 BARC 材料,扫描电子显微镜(SEM)也证实了这点。

[0118] 实施例 5

[0119] 采用与在实施例 1 中描述的相同的方法,在如实施例 1 中描述的图案化半导体基片的样品上进行使用配方 E 的清洗。通过上下式光学显微观察到,在 55°C 下约 20 分钟的浸没时间足以从基片上清洗掉 100% 的光致抗蚀剂和 BARC 材料,扫描电子显微镜(SEM)也证实了这点。

[0120] 因此,虽然本文中参照了本发明的具体方面、特征和例示的实施方案对本发明进行了描述,但应理解的是,本发明的应用并不仅限于此,而是可以延伸到并包括了许多其它方面、特征和实施方案。因此,此后提出的权利要求相应地具有广泛意义上的解释,包括了在其实质和范围之内内的所有这些方面、特征和实施方案。