

[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 200510128525.4

[51] Int. Cl.

*C11D 7/32 (2006.01)*

*H01L 21/302 (2006.01)*

*G03F 7/42 (2006.01)*

*C11D 7/26 (2006.01)*

[43] 公开日 2006年6月21日

[11] 公开号 CN 1789400A

[22] 申请日 2005.11.30

[21] 申请号 200510128525.4

[30] 优先权

[32] 2004.11.30 [33] US [31] 11/000147

[71] 申请人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 D·G·詹宁斯 J·M·里克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 邹雪梅

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

含单宁酸作为腐蚀抑制剂的组合物

[57] 摘要

本发明描述了用于除去残留物的组合物，其包含单宁酸和/或其盐，以及其应用方法。

1. 用于除去残留物的组合物，该组合物包含：  
有机胺；  
任选的有机溶剂；和
- 5 至少约 0.5 重量%的单宁酸或其盐或二者兼有之。
  2. 权利要求 1 的组合物，其中的组合物包含约 0.5-约 25 重量%的单宁酸或其盐或二者兼有之。
  3. 权利要求 1 的组合物，其中的组合物包含约 0.5-约 10 重量%的单宁酸或其盐或二者兼有之。
  - 10 4. 权利要求 1 的组合物，其中的组合物包含约 0.5-约 5 重量%的单宁酸或其盐或二者兼有之。
    5. 权利要求 1 的组合物，其中的组合物包含有机溶剂。
    6. 权利要求 1 的组合物，其中的有机胺包含羟基胺。
    7. 权利要求 1 的组合物，其中的有机胺包含至少一种式  $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$
    - 15 表征的胺，其中每个  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  单独地选自 H、脂族基、醚基、氨基、芳基和 N 杂环基团，其在环中任选含有至少一个选自 N、O、和 S 的其它杂原子；或至少一个由  $[\text{NR}_4\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7]\text{OH}$  表征的季铵化合物，其中每个  $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$  和  $\text{R}_7$  单独地为烷基。
      8. 权利要求 7 的组合物，其进一步包含羟基胺。
      - 20 9. 权利要求 1 的组合物，其中的有机胺包含氨基烷基吗啉。
        10. 权利要求 9 的组合物，其中的有机胺包含氨基丙基吗啉。
        11. 权利要求 9 的组合物，其进一步包含羟基胺。
        12. 权利要求 5 的组合物，其中的有机溶剂包含丙二醇。
        13. 权利要求 5 的组合物，其中的有机溶剂包含烷醇胺。
        - 25 14. 权利要求 5 的组合物，其中的有机溶剂包含二甲基亚砷。
        15. 权利要求 1 的组合物，其进一步包含水。
        16. 权利要求 1 的组合物，其 pH 值至少为 7。
        17. 权利要求 1 的组合物，其 pH 值至少为约 9。
        18. 权利要求 1 的组合物，其 pH 值为约 10-约 12。
        - 30 19. 从基底上除去光刻胶或蚀刻残留物或二者的方法，其中包括使所述基底与一种组合物接触，该组合物包含：  
有机胺；

- 任选的有机溶剂；和  
至少约 0.5 重量%的单宁酸或其盐或二者兼有之。
20. 确定图案的方法，其中包括向基底上涂覆光刻胶，  
在光刻胶上以光刻方式确定图案；
- 5 将图案向基底转移；  
通过使基底与一种组合物接触从基底上除去光刻胶或蚀刻残留物  
或二者，所述组合物包含：  
有机胺；  
任选的有机溶剂；和
- 10 至少约 0.5 重量%的单宁酸或其盐或二者兼有之。

## 含单宁酸作为腐蚀抑制剂的组合物

### 技术领域

- 5 本发明涉及用于除去残留物的组合物，其包含单宁酸和/或其盐，以及其应用方法。

### 背景技术

- 10 微电子结构的制造涉及许多步骤。生产集成电路的制造方案内有时需要对半导体的不同表面进行选择性地蚀刻。历史上，曾以不同程度地成功运用大量的各种蚀刻工艺来选择性地去除材料。而且，微电子结构内各种层的选择性蚀刻认为是集成电路制造过程中极为关键的步骤。

- 15 反应性离子蚀刻 (RIE) 越来越成为通路、金属线和沟槽成形过程中图案转移的工艺选择。例如，复杂的半导体装置如先进的 DRAMS 和微处理器，它们需要多层互联配线的后端，采用 RIE 来产生通路、金属线和沟槽结构。经由层间电介质采用通路提供一个水平面上的硅、硅化物或金属配线与下一个水平面上的配线之间的接触。金属线是用作装置互联件的导电结构。沟槽结构用于金属线结构的成形。通路、金属线和沟槽结构一般暴露出金属和合金，如 Al、Al/Cu、Cu、Ti、  
20 TiN、Ta、TaN、W、TiW、硅或硅化物如钨、钛或钴的硅化物。RIE 工艺一般会留下残留物 (复杂的混合物)，其可能包括再溅射氧化物材料以及可能来自光刻胶的有机材料和用于以光刻方式 (lithographically) 确定通路、金属线或沟槽结构的防反射涂层材料。

- 25 腐蚀抑制剂是用于光刻胶消除剂 (stripper) 和蚀刻残留物去除剂 (remover) 中的典型成分，用来保护金属，包括较敏感的金属如铝和钛。装置上这些暴露金属的腐蚀会导致电气故障和收益损失。而且，形体尺寸越来越小的趋势使腐蚀抑制剂的选择越来越重要。随着形体尺寸的下降，允许的金属损失限制也会变小。

- 30 选择腐蚀抑制剂的另一个因素会受到环境和健康问题的影响。政府和/或行业规章在某些化学品的使用方面变得越来越严格。这导致化工厂商寻找更加环境友好或“绿色”的化学药品。

因此，希望提供一种清洁组合物和方法，其能够除去残留物，如，例如残留光刻胶和/或工艺残留物，如，例如采用等离子和/或 RIE 进行选择性的蚀刻产生的残留物，不会将金属电路腐蚀到可察觉的程度，同时兼顾了环境问题。

#### 5 发明内容

本发明公开的组合物能够从基底上选择性地除去残留物如光刻胶和工艺残留物，而不会对也向该组合物暴露的金属造成任何不希望的腐蚀。

10 在一个方面中，提供了一种用于除去残留物的组合物，其包含有机胺和任选的有机溶剂，和至少约 0.5 重量%的单宁酸和/或其盐。

本发明还公开了从基底上除去包括光刻胶和/或蚀刻残留物的方法，该方法包括使所述基底与上述组合物接触。

#### 具体实施方式

15 提供了组合物和应用该组合物的方法，以用于选择性地除去残留物，如，例如，光刻胶和/或工艺残留物，如蚀刻，特别是反应性离子蚀刻产生的残留物。在涉及如用于微电子装置的基底的物品的清洁工艺中，待除去的典型污染物包括例如，有机化合物如曝光的光刻胶材料、光刻胶残留物、UV-或 X-光-硬化的光刻胶、含 C-F 的聚合物、低和 20 高分子量的聚合物和其它有机蚀刻残留物；无机化合物如金属氧化物、来自 CMP 浆液的陶瓷颗粒和其它无机蚀刻残留物；含金属的化合物如有机金属残留物和金属有机化合物；离子和中性的轻和重的无机（金属）物质、水分和不溶性材料，包括诸如平面化和蚀刻工艺等工 艺产生的颗粒。在一个特定实施方案中，除去的残留物是诸如反应性 离子蚀刻产生的那些工艺残留物。

25 而且，所述光刻胶和/或工艺残留物一般存在于这样的物品中，所述物品还包括金属、硅、硅酸盐和/或平面间的电介质材料如沉积的氧化硅和衍生的氧化硅如 HSQ、MSQ、FOX、TEOS 和旋涂玻璃 (Spin-On Glass) 和/或高-k 材料如硅酸铪、氧化铪、铪锆钛 (BST)、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 TiO<sub>2</sub>，其中光刻胶和/或残留物和金属、硅、硅化物、平面间的电介 30 质材料和/或高-k 材料倾向于与上述清洁组合物接触。

本发明公开的组合物和方法无需对金属造成显著腐蚀即可除去残留物。在某些实施方案中，所述基底含有金属，如，但不限于铜、铜

合金、钛、氯化钛、钽、氯化钽、钨、钛/钨、铝和/或铝合金。本发明公开的组合物可包含有机胺和任选的有机溶剂和至少约 0.5 重量%的单宁酸和/或其盐。在某些实施方案中，所述组合物含有约 0.5-约 25% 或约 0.5-约 10% 或者约 0.5-约 5% 的单宁酸和/或其盐。单宁酸的通常结构为酚基（如没食子酸）与中心多元醇（通常为 D-葡萄糖）的羟基通过部分或完全酯化相连。分子量随连接的酚基个数而变化。盐的实例包括氨和胺盐。该组合物的 pH 值一般至少为 7，更典型地为高于 7，甚至更典型地至少约为 9，甚至更典型地为约 10-约 12。

可以向本文公开的组合物中加入一或多种有机溶剂。可以单独地或以组合方式使用这些溶剂。一些典型有机溶剂的实例为丙二醇、三丙二醇甲醚、1,4-丁二醇、丙二醇丙基醚、二甘醇正丁醚（例如以商业名称 Dowanol DB 购得）、己基氧丙胺、聚（氧乙烯）二胺和四氢呋喃醇（THFA）；二甲基乙酰胺（DMAC）、单乙醇胺、正甲基乙醇胺、甲酰胺、正甲基甲酰胺、 $\gamma$ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮等。该溶剂进一步还包括二元和多元醇如二醇和多醇，如（ $C_2-C_{20}$ ）链烷二醇和（ $C_3-C_{30}$ ）链烷三醇、环状醇和取代醇。这些有机极性溶剂的具体实例为丙二醇、四氢呋喃醇（THFA）、双丙酮醇和 1,4-环己烷二甲醇。

在某些实施方案中，所述有机溶剂可以是二醇醚。该二醇醚一般可与水混合，并可包括二醇单（ $C_1-C_6$ ）烷基醚和二醇二（ $C_1-C_6$ ）烷基醚，如，但不限于，（ $C_1-C_{20}$ ）链烷二醇、（ $C_1-C_6$ ）烷基醚和（ $C_1-C_{20}$ ）链烷二醇二（ $C_1-C_6$ ）烷基醚。二醇醚的实例为乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单丙醚、二甘醇单异丙醚、二甘醇单丁醚、二甘醇单异丁醚、二甘醇单苄基醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、三甘醇单甲醚、三甘醇二甲醚、聚乙二醇单甲醚、二甘醇甲乙醚、三甘醇乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇单丁醚、丙二醇单丙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单丙醚、二丙二醇单异丙醚、二丙二醇单丁醚、二丙二醇二异丙醚、三丙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丁醇、2-甲氧基-1-丁醇、2-甲氧基-2-甲基丁醇、1,1-二甲氧基乙烷和 2-（2-丁氧乙氧基）乙醇。二醇醚更典型的实例为丙二醇单甲醚、丙二醇单丙醚、三（丙二醇）单甲醚和 2-（2-丁氧乙氧基）乙醇。

在某些实施方案中，所述组合物含有有机胺。示范性的胺包括式  $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$  表征的那些，其中每个  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  单独地选自 H、脂族基、醚基、烷基单氨基、烷基二氨基、烷基三氨基和 N 杂环基团，其在环中任选含有至少一个选自 N、O、和 S 的其它杂原子；或至少一个由  $[\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7]\text{OH}$  表征的季铵化合物，其中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  每个单独地为烷基。适合的脂族基包括直或支链烷基、亚烷基、炔、芳基、芳基-烷基和取代的芳基。醚基包括一般带有 1-12 个碳原子的丙烯酸基醚。一些醚基的实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、异丙氧基、异丁氧基、仲丁氧基和叔丁氧基。氨基包括伯、仲和叔胺以及更高级烷基氨基官能团如二和三胺。一些可以使用的胺的实例为氨基烷基吗啉，如氨基丙基吗啉和氨基烷基哌嗪如氨基乙基哌嗪。

有机胺的其它实例包括羟基胺、有机胺如伯、仲或叔脂族胺、脂环族胺、芳族胺和杂环胺、氨水和低级烷基季铵氢氧化物。羟基胺的具体实例包括羟基胺 ( $\text{NH}_2\text{OH}$ )，N-甲基羟基胺、N，N-二甲基羟基胺和 N，N-二乙基羟基胺。脂族伯胺的具体实例包括单乙醇胺、乙二胺和 2-(2-氨基乙基氨基)乙醇。脂族仲胺的具体实例包括二乙醇胺、N-甲基氨基乙醇、二丙胺和 2-乙基氨基乙醇。脂族叔胺的具体实例包括二甲基氨基乙醇和乙基二乙醇胺。脂环族胺的具体实例包括环己基胺和二环己基胺。芳族胺的具体实例包括苄基胺、二苄基胺和 N-甲基苄基胺。杂环胺的具体实例包括吡咯、吡咯烷、吡咯烷酮、吡啶、吗啉、吡嗪、哌啶、N-羟乙基哌啶、唑和噻唑。在其它实施方案中，所述组合物含有羟基胺。羟基胺的实例是羟胺 ( $\text{NH}_2\text{OH}$ )、二乙基羟基胺和异丙基羟基胺。

下列是本公开中所用各种术语的定义。这些定义适用于本说明书通篇使用的术语，除非受到限制的具体情况，无论是单独地或作为较大组的一部分。

术语“烷基”指的是 1-20 个碳原子，更典型为 1-8 个碳原子的直链或支链未取代烃基。术语“低级烷基”指的是 1-4 个碳原子的烷基。适宜的烷基的实例包括甲基、乙基和丙基。

术语“烯基”和“炔基”指的是一般具有 2-8 个碳原子的直或支链未取代烃基。

术语“芳基”指环部分具有 6-12 个碳原子的单环或双环芳烃基团，

如苯基、萘基、联苯基和二苯基，每种均可被取代。

一些单环杂环基团的实例一般在其环部分含 5 或 6 个原子，包括吗啉代、哌嗪、异噻唑、咪唑啉、吡唑啉、吡唑烷、嘧啶、吡嗪。

- 术语“芳烷基”或“烷基芳基”指的是直接与烷基键合的芳基，如苄基或苯乙基。术语“取代芳基”或“取代烷基芳基”指的是被例如，一或四个下列取代基取代的芳基或烷基芳基，如烷基；取代烷基、卤素、三氟甲氧基、三氟甲基、羟基、烷氧基、叠氮基、环烷基氧基、杂环氧基、烷酰基、烷酰氧基、氨基、烷基氨基、芳烷基氨基、羟基烷基、氨基烷基、叠氮基烷基、烯基、炔基、丙二烯基 (alleny1)、环烷基氨基、杂环氨基、二烷基氨基、硫醇、烷基硫基、环烷基硫基、杂环硫基、脲基、硝基、氰基、羧基、羧基烷基、氨基甲酰、烷氧基羰基、烷基硫羰 (alkylthiono)、芳基硫羰、烷基磺酰基、磺胺、芳氧基等。所述取代基可以进一步被卤素、羟基、烷基、烷氧基、芳基、取代芳基、取代烷基或芳烷基所取代。“取代苄基”指被例如上述取代芳基的任何基团所取代的苄基。

所述组合物任选含有水，如高达约 40 重量%的水，或最高达约 35 重量%的水或最高达约 10 重量%的水。可以同时以其它成分如，例如羟基胺水溶液的组分形式存在，或可以分别加入。在某些实施方案中，加入的水是去离子水。

- 该组合物还可包括一或多种以下的添加剂：表面活性剂、螯合剂、化学改性剂、染料、杀生物剂和其它添加剂。典型的辅助性添加剂的一些实例包括炔醇及其衍生物、炔二醇（非离子烷氧基化和/或可自乳化的炔二醇表面活性剂）及其衍生物、醇、酰胺（包括非质子溶剂如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺），和螯合剂如  $\beta$ -二酮、 $\beta$ -酮亚胺、羧酸、没食子酸和酒石酸基酯和二酯及其衍生物。

在 Reiker 等人于 2003 年 5 月 23 日申请的标题为“适用于除去光刻胶、光刻胶副产物和蚀刻残留物的组合物”的美国专利申请 S.N. 10/443,867 中公开的示范性组合物中，单宁酸用作腐蚀抑制剂，其全部公开内容引入本文作为参考。

- 用本发明的组合物从其上除去光刻胶和/或蚀刻后残留物且不会附着在基底本身上的基底的实例包括金属基底如铝/钛/钨、和铝/硅、铝/硅/铜；和基底如氧化硅、氮化硅和锗/砷化物。

- 除去光刻胶和/或蚀刻后残留物的方法包括向基底上施用光刻胶提供光刻胶层；经由掩模图案将施用的光刻胶层曝光并以通常方式将曝光的光刻胶层显影形成光刻胶图案；通过已知方法使基底通过光刻胶图案；任选执行另一种改性处理如灰化或离子植入；使基底与本发
- 5 明的抗蚀性组合物通过适当方式如浸渍进行接触。

为了说明特定的实施方案提供以下的非限制性实施例，但决非旨在限制本公开。

制备了以下的示范性组合物 1-6 并将其配方示于表 1 中。在表 1 中，所有的量以重量百分数形式提供，且最高为 100 重量%。

10

表 I

实施例 1		实施例 2		实施例 3	
成分	Wt. %	成分	Wt. %	成分	Wt. %
二甲基亚砜 (DMSO)	27.00%	丙二醇 (PG)	39.75%	二乙醇胺 (DEHA)	15.00%
单乙醇胺 (MEA)	69.90%	氨基丙基吗啉 (APM)	25.25%	氨基丙基吗啉 (APM)	54.40%
FC170C (氟化表面活性剂)	0.10%	羟胺 (50%)	20.00%	羟胺 (50%)	10.00%
单宁酸	3.00%	水	17.00%	水	17.00%
		单宁酸	3.00%	单宁酸	3.00%

表 I (续)

实施例 4		对比例 5		对比例 6	
成分	Wt. %	成分	Wt. %	成分	Wt. %
单乙醇胺 (MEA)	59.20	单乙醇胺 (MEA)	59.20	单乙醇胺 (MEA)	63.90
羟胺 (50%)	36.10	羟胺 (50%)	36.10	羟胺 (50%)	36.10
单宁酸	4.70	Cathecol	4.70		

- 15 在向示范配方暴露时，测试每种示范性组合物以测定尤其是作为抑制剂的单宁酸和/或其盐的防腐蚀能力。采用 CDE ResMap 273 Four

Point Probe 测定金属蚀刻速率。将 500ml 的每种示范组合物放在烧杯中并搅拌，并根据需要加热至特定温度。如果待测试金属是钛，需要先浸入磷酸中。采用 CDE ResMap 273 Four Point Probe 测定晶片的初始厚度。测完初始厚度后，将测试晶片浸入 75℃ 温度下的示范性组合物中。测试晶片为含铜 4% 的 Al/Cu，或零价钛。在指定的时间间隔上从示范组合物中取出测试晶片，用去离子水漂洗并在氮气中干燥。用四点式探针测量每个晶片的厚度。表 II 中提供了表示为 Å/分钟 的铝和钛的蚀刻速率结果。

10 表 II

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 5	对比例 6
铝	1.85	0.28	0.89	2.66	10	63
钛	0.04	2.33	0.09	9.71	20	104

表 II 中的结果说明含有单宁酸和/或其盐的组合物或示范组合物 1-4，在与含有其它腐蚀抑制剂或不含腐蚀抑制剂的相似组合物对比时显示出显著提高的防腐蚀性能。

15