



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105612599 B

(45)授权公告日 2019.05.14

(21)申请号 201480055151.5

H01L 21/3213(2006.01)

(22)申请日 2014.10.09

H01L 21/311(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105612599 A

(43)申请公布日 2016.05.25

(30)优先权数据

61/889,968 2013.10.11 US

14/103,303 2013.12.11 US

PCT/US2013/074356 2013.12.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.04.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/059840 2014.10.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/054460 EN 2015.04.16

(73)专利权人 EKC技术公司

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 H·崔

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 江磊 朱黎明

(51)Int.Cl.

H01L 21/02(2006.01)

(56)对比文件

W0 2013/101907 A1,2013.07.04,说明书第
[0001]-[0062]段.

EP 2322692 A1,2011.05.18,说明书第
[0012]-[0040]段、表1,2.

EP 2234145 A1,2010.09.29,说明书第
[0013]-[0111]段.

JP 特开2006-339509 A,2006.12.14,说明
书第[0008]-[0019]段、表1.

EP 0292057 A1,1988.11.23,说明书第1栏
第1-55行.

US 2001/0003061 A1,2001.06.07,摘要、说
明书第[0049]-[0059]段.

US 2012/0153287 A1,2012.06.21,说明书
第[0035]-[0062]段.

CN 103282549 A,2013.09.04,说明书第
[0010]-[0052]段、表1.

W0 2013/101907 A1,2013.07.04,说明书第
[0001]-[0062]段.

EP 2322692 A1,2011.05.18,说明书第
[0012]-[0040]段、表1,2.

审查员 武树杰

权利要求书3页 说明书30页 附图3页

(54)发明名称

用于选择性移除硬遮罩的移除组合物

除组合物的所述剩余部分,包括去离子水。

(57)摘要

本公开涉及移除组合物,所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩。所述半导体基板包含低介电常数介电材料,所述低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti或者Ti或W的合金的硬遮罩。所述移除组合物包含0.1重量%至90重量%的氧化剂;0.0001重量%至50重量%的羧酸盐;以及补足100重量%的所述移

1. 一种移除组合物,所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、以及Ti组成的硬遮罩,所述半导体基板包含所述低介电常数介电材料,所述低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩,所述移除组合物包含:

- (a) 0.1重量%至90重量%的氧化剂;
- (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸盐;以及
- (c) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水;

所述移除组合物还包含:0.0001重量%至50重量%的金属抗蚀剂或多种金属抗蚀剂的混合物;其中所述金属抗蚀剂选自苯并三唑与吡唑的混合物、吡咯及其衍生物、吡唑及其衍生物或咪唑及其衍生物。

2. 根据权利要求1所述的移除组合物,其中

所述氧化剂选自由以下项组成的组:过氧化氢(H₂O₂)、n-甲基吗啉氧化物(NMMO或NMO)、过氧化苯甲酰、过氧单硫酸四丁铵、臭氧、氯化铁、高锰酸盐、过硼酸盐、高氯酸盐、过硫酸盐、过氧二硫酸铵、过乙酸、过氧化脲、硝酸(HNO₃)、亚氯酸铵(NH₄ClO₂)、氯酸铵(NH₄ClO₃)、碘酸铵(NH₄IO₃)、过硼酸铵(NH₄BO₃)、高氯酸铵(NH₄ClO₄)、高碘酸铵(NH₄IO₃)、过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈)、亚氯酸四甲铵((N(CH₃)₄)ClO₂)、氯酸四甲铵((N(CH₃)₄)ClO₃)、碘酸四甲铵((N(CH₃)₄)IO₃)、过硼酸四甲铵((N(CH₃)₄)BO₃)、高氯酸四甲铵((N(CH₃)₄)ClO₄)、高碘酸四甲铵((N(CH₃)₄)IO₄)、过硫酸四甲铵((N(CH₃)₄)S₂O₈)、脲过氧化氢((CO(NH₂)₂)H₂O₂)、过氧乙酸(CH₃(CO)OOH)、以及它们的混合物;并且

所述羧酸盐选自由以下项组成的组:柠檬酸三钾一水合物、酒石酸钾钠四水合物、L-乳酸钾、以及它们的混合物。

3. 根据权利要求2所述的移除组合物,所述移除组合物还包含:0.001重量%至20重量%的氨基酸、氨基多羧酸、羧酸、多羧酸、或它们的混合物,其选自由以下项组成的组:1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸;乙二胺四乙酸;次氨基三乙酸;二亚乙基三胺五乙酸;1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四乙酸;乙二醇四乙酸(EGTA);1,2-双(邻氨基苯氧基)乙烷-N,N,N',N'-四乙酸;N-{2-[双(羧甲基)氨基]乙基}-N-(2-羟乙基)甘氨酸(HEDTA);和乙二胺-N,N'-双(2-羟基苯乙酸)(EDDHA);二氧杂八亚甲基二氨基四乙酸;和三亚乙基四胺六乙酸(TTHA)。

4. 根据权利要求2所述的移除组合物,所述移除组合物还包含:0.0001重量%至50重量%的金属抗蚀剂或多种金属抗蚀剂的混合物。

5. 根据权利要求4所述的移除组合物,其中所述金属抗蚀剂选自苯并三唑、吡唑、苯并三唑与吡唑的混合物、或苯并三唑与甲苯三唑的混合物。

6. 根据权利要求2所述的移除组合物,所述移除组合物还包含:至少一种碱、至少一种酸、或它们的混合物;其中所述碱选自由以下项组成的组:季铵盐、伯胺、仲胺、叔胺、四甲基氢氧化铵(TMAH)、四乙基氢氧化铵(TEAH)、苄基三甲基氢氧化铵(BTAH)、单乙醇胺(MEA)、二甘醇胺(DGA)、三乙醇胺(TEA)、四丁基氢氧化~~磷~~(TBPH)、以及它们的混合物;并且其中所述酸选自由以下项组成的组:无机酸、羧酸、氨基酸、羟基羧酸、多羧酸、以及它们的混合物。

7. 根据权利要求2所述的移除组合物,所述移除组合物还包含:

- i) 0.001重量%至20重量%的氨基酸、氨基多羧酸、羧酸、多羧酸、或它们的混合物,其

选自由以下项组成的组:1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸;乙二胺四乙酸;次氨基三乙酸;二亚乙基三胺五乙酸;1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四乙酸;乙二醇四乙酸(EGTA);1,2-双(邻氨基苯氧基)乙烷-N,N,N',N'-四乙酸;N-{2-[双(羧甲基)氨基]乙基}-N-(2-羟乙基)甘氨酸(HEDTA);和乙二胺-N,N'-双(2-羟基苯乙酸)(EDDHA);二氧杂八亚甲基二氨基四乙酸;和三亚乙基四胺六乙酸(TTHA);以及

ii) 0.0001重量%至50重量%的金属抗蚀剂或多种金属抗蚀剂的混合物。

8. 根据权利要求2所述的移除组合物,所述移除组合物还包含:

i) 0.001重量%至20重量%的氨基酸、氨基多羧酸、羧酸、多羧酸、或它们的混合物,其选自由以下项组成的组:1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸;乙二胺四乙酸;次氨基三乙酸;二亚乙基三胺五乙酸;1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四乙酸;乙二醇四乙酸(EGTA);1,2-双(邻氨基苯氧基)乙烷-N,N,N',N'-四乙酸;N-{2-[双(羧甲基)氨基]乙基}-N-(2-羟乙基)甘氨酸(HEDTA);和乙二胺-N,N'-双(2-羟基苯乙酸)(EDDHA);二氧杂八亚甲基二氨基四乙酸;和三亚乙基四胺六乙酸(TTHA);

ii) 0.0001重量%至50重量%的金属抗蚀剂或多种金属抗蚀剂的混合物;以及

iii) 至少一种碱、至少一种酸、或它们的混合物;其中所述碱选自由以下项组成的组:季铵盐、伯胺、仲胺、叔胺、四甲基氢氧化铵(TMAH)、四乙基氢氧化铵(TEAH)、苄基三甲基氢氧化铵(BTAH)、单乙醇胺(MEA)、二甘醇胺(DGA)、三乙醇胺(TEA)、四丁基氢氧化磷(TBPH)、以及它们的混合物;并且其中所述酸选自由以下项组成的组:无机酸、羧酸、氨基酸、羟基羧酸、多羧酸、以及它们的混合物。

9. 根据权利要求1所述的移除组合物,其中所述羧酸盐为羧酸铵。

10. 根据权利要求9所述的移除组合物,其中

所述氧化剂选自由以下项组成的组:过氧化氢(H₂O₂)、n-甲基吗啉氧化物(NMMO或NMO)、过氧化苯甲酰、过氧单硫酸四丁铵、臭氧、氯化铁、高锰酸盐、过硼酸盐、高氯酸盐、过硫酸盐、过氧二硫酸铵、过乙酸、过氧化脲、硝酸(HNO₃)、亚氯酸铵(NH₄ClO₂)、氯酸铵(NH₄ClO₃)、碘酸铵(NH₄IO₃)、过硼酸铵(NH₄BO₃)、高氯酸铵(NH₄ClO₄)、高碘酸铵(NH₄IO₃)、过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈)、亚氯酸四甲铵((N(CH₃)₄)ClO₂)、氯酸四甲铵((N(CH₃)₄)ClO₃)、碘酸四甲铵((N(CH₃)₄)IO₃)、过硼酸四甲铵((N(CH₃)₄)BO₃)、高氯酸四甲铵((N(CH₃)₄)ClO₄)、高碘酸四甲铵((N(CH₃)₄)IO₄)、过硫酸四甲铵((N(CH₃)₄)S₂O₈)、脲过氧化氢((CO(NH₂)₂)H₂O₂)、过氧乙酸(CH₃(CO)OOH)、以及它们的混合物;并且

所述羧酸铵选自由以下项组成的组:草酸铵、乳酸铵、酒石酸铵、柠檬酸三铵、乙酸铵、氨基甲酸铵、碳酸铵、苯甲酸铵、乙二胺四乙酸铵、乙二胺四乙酸二铵、乙二胺四乙酸三铵、乙二胺四乙酸四铵、琥珀酸铵、甲酸铵、1-H-吡唑-3-甲酸铵、以及它们的混合物。

11. 根据权利要求10所述的移除组合物,所述移除组合物还包含0.001重量%至20重量%的氨基酸、氨基多羧酸、羧酸、多羧酸、或它们的混合物,其选自由以下项组成的组:1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸;乙二胺四乙酸;次氨基三乙酸;二亚乙基三胺五乙酸;1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四乙酸;乙二醇四乙酸(EGTA);1,2-双(邻氨基苯氧基)乙烷-N,N,N',N'-四乙酸;N-{2-[双(羧甲基)氨基]乙基}-N-(2-羟乙基)甘氨酸(HEDTA);和乙二胺-N,N'-双(2-羟基苯乙酸)(EDDHA);二氧杂八亚甲基二氨基四乙酸;和三亚乙基四胺六乙酸(TTHA)。

12. 根据权利要求10所述的移除组合物,所述移除组合物还包含:至少一种碱、至少一种酸、或它们的混合物;其中所述碱选自由以下项组成的组:季铵盐、伯胺、仲胺、叔胺、四甲基氢氧化铵(TMAH)、四乙基氢氧化铵(TEAH)、苄基三甲基氢氧化铵(BTAH)、单乙醇胺(MEA)、二甘醇胺(DGA)、三乙醇胺(TEA)、四丁基氢氧化~~磷~~(TBPH)、以及它们的混合物;并且其中所述酸选自由以下项组成的组:无机酸、羧酸、氨基酸、羟基羧酸、多羧酸、以及它们的混合物。

13. 根据权利要求10所述的移除组合物,所述移除组合物还包含:

i) 0.001重量%至20重量%的氨基酸、氨基多羧酸、羧酸、多羧酸、或它们的混合物,其选自由以下项组成的组:1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸;乙二胺四乙酸;次氨基三乙酸;二亚乙基三胺五乙酸;1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四乙酸;乙二醇四乙酸(EGTA);1,2-双(邻氨基苯氧基)乙烷-N,N,N',N'-四乙酸;N-{2-[双(羧甲基)氨基]乙基}-N-(2-羟乙基)甘氨酸(HEDTA);和乙二胺-N,N'-双(2-羟基苯乙酸)(EDDHA);二氧杂八亚甲基二氨基四乙酸;和三亚乙基四胺六乙酸(TTHA);以及

ii) 0.0001重量%至50重量%的金属抗蚀剂或多种金属抗蚀剂的混合物。

14. 根据权利要求10所述的移除组合物,所述移除组合物还包含:

i) 0.001重量%至20重量%的氨基酸、氨基多羧酸、羧酸、多羧酸、或它们的混合物,其选自由以下项组成的组:1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸;乙二胺四乙酸;次氨基三乙酸;二亚乙基三胺五乙酸;1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四乙酸;乙二醇四乙酸(EGTA);1,2-双(邻氨基苯氧基)乙烷-N,N,N',N'-四乙酸;N-{2-[双(羧甲基)氨基]乙基}-N-(2-羟乙基)甘氨酸(HEDTA);和乙二胺-N,N'-双(2-羟基苯乙酸)(EDDHA);二氧杂八亚甲基二氨基四乙酸;和三亚乙基四胺六乙酸(TTHA);

ii) 0.0001重量%至50重量%的金属抗蚀剂或多种金属抗蚀剂的混合物;以及

iii) 至少一种碱、至少一种酸、或它们的混合物;其中所述碱选自由以下项组成的组:季铵盐、伯胺、仲胺、叔胺、四甲基氢氧化铵(TMAH)、四乙基氢氧化铵(TEAH)、苄基三甲基氢氧化铵(BTAH)、单乙醇胺(MEA)、二甘醇胺(DGA)、三乙醇胺(TEA)、四丁基氢氧化~~磷~~(TBPH)、以及它们的混合物;并且其中所述酸选自由以下项组成的组:无机酸、羧酸、氨基酸、羟基羧酸、多羧酸、以及它们的混合物。

15. 根据权利要求10所述的移除组合物,所述移除组合物还包含:

0.001重量%至20重量%的1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸。

16. 根据权利要求15所述的移除组合物,其中所述羧酸铵选自酒石酸铵。

17. 根据权利要求10所述的移除组合物,其中所述羧酸铵选自由以下项组成的组:乙二胺四乙酸铵、乙二胺四乙酸二铵、乙二胺四乙酸三铵、乙二胺四乙酸四铵、以及它们的混合物。

用于选择性移除硬遮罩的移除组合物

[0001] 相关申请的交叉引用/声明以引用的方式并入

[0002] 本申请要求2013年10月11日提交的美国临时申请系列号61/889,968的权益,据此将其全部内容以引用方式并入本文。

背景技术

[0003] 本发明公开的且受权利要求书保护的一个或多个发明概念涉及用于从集成电路(IC)设备基板选择性移除硬遮罩和其它残留物的组合物和方法,并且更具体地涉及使用羧酸盐化合物,可用于从包含低介电常数介电材料、TEOS、铜、钴、和其它低介电常数介电材料的此类基板选择性移除TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、Ti和W硬遮罩、和包含上述物质的合金的硬遮罩、以及其它残留物的组合物和方法。

[0004] 等离子干蚀刻常用于在铜(Cu)/低介电常数双镶嵌制造工艺中制造垂直侧壁沟槽和各向异性互连通路。随着技术节点发展至45nm及更小,半导体设备尺寸的缩小使得达到通路和沟槽的精准轮廓控制更具挑战性。集成电路设备公司正在研究利用各种硬遮罩来改善对低介电常数材料的蚀刻选择性,从而获得更佳的轮廓控制。

[0005] 为了获得高良率与低阻抗,在进行下一个工艺步骤之前,在蚀刻期间所产生的侧壁上的聚合物残留物和通路底部处的颗粒/聚合物残留物必须被移除。如果移除组合物(清洁溶液)也可有效蚀刻硬遮罩以形成中间形态例如拉回/修圆形态,或者完全移除硬遮罩,则将非常有利。拉回/修圆形态可避免底切硬遮罩,这继而可使阻隔金属、Cu晶种层和Cu填充能够可靠的沉积。另选地,使用相同组合物完全移除硬遮罩可通过消除对阻隔化学机械抛光(CMP)的需要而向下游工艺步骤(尤其是CMP)提供许多有益效果。

[0006] 几乎制造进程中的每一个步骤(例如平面化步骤、光刻步骤或蚀刻步骤)之后,均需要移除(清洁)制程,以移除等离子蚀刻、光致抗蚀剂、氧化剂、研磨物、金属和/或其它液体或颗粒的残留物,所述其它液体或颗粒保留下来并且如果未将它们有效移除,它们则可能污染所述设备的表面。制造需要铜导体和低介电常数介电材料(通常为碳掺杂的氧化硅(SiOCH),或多孔低介电常数材料)的近代设备带来了以下问题,即这两种材料可与各种类型的现有技术清洁剂反应并且受其损伤。

[0007] 低介电常数电介质尤其可能在移除制程中受损,表现出蚀刻、孔隙率/尺寸变化,以及介电特性的最终变化。移除残留物所需的时间取决于残留物的性质、产生残留物的制程(加热、交联、蚀刻、焙烧和/或灰化)、以及可否使用批量或单一晶片移除制程。一些残留物可在非常短的时间段内被清除,而一些残留物需要远远更长的移除制程。在与移除组合物接触的持续期间内,与低介电常数电介质以及铜导体两者的相容性是期望的特性。

[0008] 在后段(BEOL) IC制程(即双镶嵌制程)期间,在形成通路和沟槽时使用TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、Ti和/或W(包括Ti和W的合金)作为硬遮罩,以在干蚀刻步骤期间获得对低介电常数介电材料的高选择性。需要有效的移除组合物,所述移除组合物可选择性移除TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、Ti或W,并与低介电常数材料、铜、钴以及其它介电材料相容,并且还从所得双镶嵌结构上同时移除非期望的蚀刻残留物和氧化铜。除了选择性移除外,还高度期望

移除组合物可实现的硬遮罩移除速率($\text{\AA}/\text{min}$)在长时间内保持基本上恒定。

[0009] 随着设备临界尺寸的持续缩小以及对于高生产效率与可靠设备性能的相应要求,存在对此类改善的移除组合物的需要。

发明内容

[0010] 本公开涉及具有一种或多种羧酸盐的改善的半导体处理组合物即湿式清洁化合物或移除组合物,其提供从双镶嵌结构高选择性移除硬遮罩,而不损伤布线冶金和介电材料。此类在双镶嵌后段金属化中制造的半导体基板由多层或多级金属互连组成,所述金属互连由中间层电介质(低介电常数介电材料)隔离。该移除组合物可从通路和沟槽表面移除硬遮罩蚀刻残留物、光致抗蚀剂、聚合物材料、和氧化铜,而不会损伤形成结构的下面层。所述半导体基板通常包含铜、钴;一种或多种低介电常数介电材料, SiON 、 SiCN 、 TEOS ;以及选自 TiN 、 TaN 、 TiN_xO_y 、 TiW 、 W 、 Ti (包括 Ti 与 W 的合金)的硬遮罩。所述移除组合物包含0.1重量%至90重量%的至少一种氧化剂、0.0001重量%至50重量%的羧酸盐,以及补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,其包括水,例如去离子水。

附图说明

[0011] 图1A和1B为半导体晶片片段的剖视SEM图像,其分别显示双镶嵌设备制造期间,但在与本发明移除组合物接触之前的沟槽和通路。

[0012] 图2A和2B为在与表1的移除组合物1在 50°C 下接触90秒钟之后,图1A和1B中所示的此类半导体晶片片段的剖视SEM图像。

[0013] 图3A和3B为在与表1的移除组合物2在 50°C 下接触90秒钟之后,图1A和1B中所示的此类半导体晶片片段的剖视SEM图像。

[0014] 图4A和4B为在与表1的移除组合物3在 53°C 下接触90秒钟之后,图1A和1B中所示的此类半导体晶片片段的剖视SEM图像。

具体实施方式

[0015] 已经认识到,本发明组合物的各种组分可能相互作用,因此任何组成被表示为当添加在一起时形成所述组合物的各种组分的量。除非另外特别说明,以百分比形式给出的任何组成均为已加入所述组合物的组分的重量百分比(重量%)。当将该组合物描述为基本上不含特定组分时,一般来讲将提供数值范围以指导本领域的普通技术人员了解何谓“基本上不含”,但在所有情况中,“基本上不含”涵盖所述组合物完全不含该特定组分的优选实施例。

[0016] 如上简述,双镶嵌制程用于在后段金属化中形成金属互连,该金属互连接着用于在半导体基板中电互连各种电子部件以形成功能性电路。后段金属化(包括制造多级或多层的金属互连,该金属互连由一个或多个中间层介电层和/或一个或多个阻隔层所隔离)的论述可见于例如美国专利8,080,475,其教导内容以引用方式全文并入本文。将新材料诸如超低介电常数电介质整合到微电子设备中,带来对移除性能的全新要求。同时,设备尺寸缩小降低了对通路和沟槽的临界尺寸变化的容差。

[0017] 所描述的和受权利要求书保护的一个或多个发明概念来自于以下发现,即可通过

将0.0001重量%至50重量%的有效量的羧酸盐掺入移除组合物中来实现从半导体基板选择性移除硬遮罩,其中所述硬遮罩与低介电常数介电材料形成重叠关系。在优选实施例中,羧酸盐的浓度为0.001重量%至10重量%。另一个优点是,添加羧酸盐提高了硬遮罩的蚀刻速率,所述硬遮罩选自TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti,包括Ti和W的合金。

[0018] 又一个优点在于以下发现:在本公开的移除组合物中羧酸铵与CDTA结合,提高了蚀刻速率,并且使蚀刻速率稳定。又一个优点在于以下发现:乙二胺四乙酸铵类化合物不仅提高蚀刻速率,而且使蚀刻速率稳定。

[0019] 用于移除金属硬遮罩的移除组合物中的化合物可随时间的推移而分解。本文所用的术语“稳定”或“稳定的”,意指可达到的硬遮罩蚀刻速率在长时间内维持基本上恒定,例如在选定的操作温度下,二十二(22)小时至三十五(35)小时或更长的时间段。例如,所述移除组合物在使用2、4或8小时后的蚀刻速率与使用20、24或35小时后的蚀刻速率基本上相同。

[0020] 术语“基本上恒定”旨在表示随时间推移的分解降至最低,或者低于所述移除组合物中未使用乙二胺四乙酸铵类化合物或者一种或多种羧酸铵与氨基酸、胺多羧酸、羧酸或多羧酸螯合剂的组合的情况。因此,蚀刻速率降低的程度不会像未使用乙二胺四乙酸铵类化合物或者一种或多种羧酸铵与氨基酸、胺多羧酸、羧酸或多羧酸螯合剂的组合时那么大。

[0021] 术语“选择性移除”旨在表示移除硬遮罩而不会损伤下面的金属导体层(金属互连)和低介电常数介电材料。低介电常数介电材料为在半导体基板或任何微电子设备中用作介电材料的任何材料,其中所述介电常数小于3.5。可用的低介电常数介电材料的示例包括但不限于:二氧化硅(SiO₂)、碳掺杂的氧化硅(SiOCH)、低极性材料诸如有机聚合物、混合有机、无机材料、有机硅酸盐玻璃(OSG)、和碳掺杂的氧化物(CDO)玻璃。将多孔性(即空气填充的孔)结合在这些材料中,进一步降低了材料的介电常数。

[0022] 羧酸盐

[0023] 本文所用的术语“羧酸盐”是指通式M(RCOO)_n,其中M为金属,并且n为1,2,...,是具有通式RCOOR'的化合物中羧酸酯的数目,其中R和R'为有机基团,前提条件是R'≠H。当本文所述的该类化合物用于电子设备制造中时,诸如制造IC设备,优选所述化学组合物中没有任何金属杂质。在此类情形下,M用NH₄⁺替代。本公开的移除组合物从半导体基板选择性移除硬遮罩。所述硬遮罩基本上由TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成。相对于半导体基板的低介电常数介电材料,所述移除组合物选择性移除硬遮罩。所述移除组合物包含:

[0024] (a) 0.1重量%至90重量%的氧化剂;

[0025] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸盐;和

[0026] (c) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水。

[0027] 所述移除组合物中存在羧酸盐,这与不含羧酸盐的相同移除组合物相比时,将金属硬遮罩蚀刻速率提高至少8%。并且在一些实施例中提高至少39%或43%或50%或60%或75或80%。在一些实施例中,羧酸盐选自柠檬酸三钾一水合物、酒石酸钾钠四水合物、L-乳酸钾、以及它们的混合物。

[0028] 在一些实施例中,所述羧酸盐为羧酸铵。在一些实施例中,所述羧酸铵选自草酸铵、乳酸铵、酒石酸铵、柠檬酸三铵、乙酸铵、氨基甲酸铵、碳酸铵、苯甲酸铵、乙二胺四乙酸

铵、乙二胺四乙酸二铵、乙二胺四乙酸三铵、乙二胺四乙酸四铵、琥珀酸铵、甲酸铵、1-H-吡唑-3-甲酸铵、以及它们的混合物。

[0029] 所述羧酸盐的含量以所述移除组合物的总重量计为0.0001重量%至50重量%。在一些实施例中,所述羧酸盐的含量以所述移除组合物的总重量计为0.0001重量%至25重量%。在一些实施例中,所述羧酸盐的含量以所述移除组合物的总重量计为0.0001重量%至10重量%。在另一个实施例中,所述羧酸盐的含量以所述移除组合物的总重量计为0.0001重量%至0.6重量%。在另一个实施例中,所述羧酸盐的含量以所述移除组合物的总重量计为0.001重量%至50重量%。在另一个实施例中,所述羧酸盐的含量以所述移除组合物的总重量计为0.001重量%至10重量%。在另一个实施例中,所述羧酸盐的含量以所述移除组合物的总重量计为0.2至0.5重量%。

[0030] 在另一个实施例中,所述羧酸铵的含量以所述移除组合物的总重量计为0.0001重量%至50重量%。在一些实施例中,所述羧酸铵的含量以所述移除组合物的总重量计为0.0001重量%至25重量%。在一些实施例中,所述羧酸铵的含量以所述移除组合物的总重量计为0.0001重量%至10重量%。在另一个实施例中,所述羧酸铵的含量以所述移除组合物的总重量计为0.0001至0.6重量%。在另一个实施例中,所述羧酸铵的含量以所述移除组合物的总重量计为0.001重量%至50重量%。在另一个实施例中,所述羧酸铵的含量以所述移除组合物的总重量计为0.001重量%至10重量%。在另一个实施例中,所述羧酸铵的含量以所述移除组合物的总重量计为0.2至0.5重量%。

[0031] 在一些实施例中,所述羧酸铵为乙二胺四乙酸铵或它们的混合物。本公开的所述移除组合合物中存在乙二胺四乙酸铵类化合物,这不仅提高了硬遮罩蚀刻速率,而且用于使可达到的蚀刻速率在长期间(达至少22小时,并且在一些实施例中达至少35小时)内稳定。

[0032] 在一些实施例中,乙二胺四乙酸铵类化合物选自乙二胺四乙酸铵、乙二胺四乙酸二铵、乙二胺四乙酸三铵、乙二胺四乙酸四铵、以及它们的混合物。

[0033] 在一个实施例中,乙二胺四乙酸铵类化合物使蚀刻速率稳定。在一些实施例中,乙二胺四乙酸铵类化合物使TiN蚀刻速率稳定。在一些实施例中,乙二胺四乙酸铵类化合物使稳定TiN蚀刻速率,使得在50℃下的TiN蚀刻速率在35小时时不下降超过20%或45Å/min。未添加乙二胺四乙酸铵的移除组合物在50℃下的蚀刻速率在35小时时下降60%或86Å/min。

[0034] 在一些实施例中,所述羧酸铵为乙二胺四乙酸四铵。在一些实施例中,乙二胺四乙酸四铵使TiN蚀刻速率稳定,使得50℃下的TiN蚀刻速率在35小时时不下降超过20%或45Å/min。就不含乙二胺四乙酸四铵的移除组合物而言,50℃下的TiN蚀刻速率在35小时时下降60%或86Å/min。

[0035] 氧化剂

[0036] 根据本发明一个或多个概念的可用氧化剂选自能够与硬遮罩发生化学反应并且实现硬遮罩移除的任何物质。所述移除组合物氧化剂选自过氧化氢(H₂O₂)、n-甲基吗啉氧化物(NMMO或NMO)、过氧化苯甲酰、过氧单硫酸四丁铵、臭氧、氯化铁、高锰酸盐、过硼酸盐、高氯酸盐、过硫酸盐、过氧二硫酸铵、过乙酸、过氧化脲、硝酸(HNO₃)、亚氯酸铵(NH₄ClO₂)、氯酸铵(NH₄ClO₃)、碘酸铵(NH₄IO₃)、过硼酸铵(NH₄BO₃)、高氯酸铵(NH₄ClO₄)、高碘酸铵

(NH₄I03)、过硫酸铵((NH₄)₂S208)、亚氯酸四甲铵((N(CH₃)₄)C102)、氯酸四甲铵((N(CH₃)₄)C103)、碘酸四甲铵((N(CH₃)₄)I03)、过硼酸四甲铵((N(CH₃)₄)B03)、高氯酸四甲铵((N(CH₃)₄)C104)、高碘酸四甲铵((N(CH₃)₄)I04)、过硫酸四甲铵((N(CH₃)₄)S208)、((CO(NH₂)₂)H202)、过氧乙酸(CH₃(CO)OOH)、以及它们的混合物。在上述这些中,H202是最优选的氧化剂,因为其金属浓度低,并且提供处理简便性和较低的相对成本。

[0037] 在一个实施例中,所述移除组合物包含0.1重量%至90重量%的氧化剂。在另一个实施例中,所述移除组合物包含0.1重量%至24重量%的氧化剂。在另一个实施例中,所述移除组合物包含3重量%至24重量%的氧化剂。

[0038] 酸/螯合剂

[0039] 所述移除组合物还可包含氨基酸、胺多羧酸(即氨基多羧酸)、和/或羧酸、多羧酸螯合剂、或它们的混合物。观察到,存在氨基酸、胺多羧酸(即氨基多羧酸)、和/或羧酸、多羧酸螯合剂、或它们的混合物与羧酸铵或羧酸根的混合物的组合,这使蚀刻速率稳定达至少22小时或甚至达35小时。

[0040] 在一些实施例中,所述移除组合物包含0.0005重量%至20重量%的氨基酸、胺多羧酸(即氨基多羧酸)、和/或羧酸、多羧酸螯合剂、或它们的混合物。在一些实施例中,所述移除组合物包含0.001重量%至20重量%的氨基酸、胺多羧酸(即氨基多羧酸)、和/或羧酸、多羧酸螯合剂、或它们的混合物。在另一个实施例中,所述移除组合物包含0.001重量%至10重量%的氨基酸、胺多羧酸(即氨基多羧酸)、和/或羧酸、多羧酸螯合剂、或它们的混合物。在另一个实施例中,所述移除组合物包含0.001重量%至5重量%的氨基酸、胺多羧酸(即氨基多羧酸)、和/或羧酸、多羧酸螯合剂、或它们的混合物。在另一个实施例中,所述移除组合物包含0.001重量%至1重量%的氨基酸、胺多羧酸(即氨基多羧酸)、和/或羧酸、多羧酸螯合剂、或它们的混合物。在另一个实施例中,所述移除组合物包含0.001重量%至0.607重量%的氨基酸、胺多羧酸(即氨基多羧酸)、和/或羧酸、多羧酸螯合剂、或它们的混合物。

[0041] 此类螯合剂的示例包括但不限于1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸(CDTA);乙二胺四乙酸;次氨基三乙酸;二亚乙基三胺五乙酸;1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四乙酸;乙二醇四乙酸(EGTA);1,2-双(邻氨基苯氧基)乙烷-N,N,N',N'-四乙酸;N-{2-[双(羧甲基)氨基]乙基}-N-(2-羟乙基)甘氨酸(HEDTA);乙二胺-N,N'-双(2-羟基苯乙酸)(EDDHA);二氧杂八亚甲基二氨基四乙酸(DOCTA);和三亚乙基四胺六乙酸(TTHA)。

[0042] 将1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸加入具有羧酸铵的移除组合物,使TiN蚀刻速率稳定达至少35小时。具有羧酸铵但不含1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸的移除组合物在50℃下的蚀刻速率在35小时之后可降低48%或甚至54%。然而如果加入0.2至0.8重量%的1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸,则所述羧酸铵移除组合物在50℃下的TiN蚀刻速率降低8%或更少,并且在一个实施例中降低0.4%。当具有羧酸铵的移除组合物的稳定性重要时,可将1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸加入所述移除组合物。1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸的量可经调整以达到所期望的稳定性。

[0043] 在一个实施例中,1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸的含量以所述移除组合物的总重量百分比计为0.0005至20重量%。在一个实施例中,1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸的含量以所述移除组合物的总重量百分比计为0.0005至10重量%。在一个实施例中,1,2-

环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸的含量以所述移除组合物的总重量百分比计为0.001至10重量%。在另一个实施例中,1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸的含量为0.001至5重量%。在另一个实施例中,1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸的含量为0.001至1重量%。在另一个实施例中,1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸的含量为0.001重量%至0.607重量%。

[0044] 在一些实施例中,移除组合物包含

[0045] (a) 0.1重量%至90重量%的至少一种氧化剂,

[0046] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸铵;

[0047] (c) 0.001重量%至20重量%的氨基酸、氨基多羧酸、羧酸、多羧酸、或它们的混合物,其选自1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸;乙二胺四乙酸;次氨基三乙酸;二亚乙基三胺五乙酸;1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四乙酸;乙二醇四乙酸(EGTA);1,2-双(邻氨基苯氧基)乙烷-N,N,N',N'-四乙酸;N-{2-[双(羧甲基)氨基]乙基}-N-(2-羟乙基)甘氨酸(HEDTA);和乙二胺-N,N'-双(2-羟基苯乙酸)(EDDHA);二氧杂八亚甲基二氨基四乙酸;和三亚乙基四胺六乙酸(TTHA);以及

[0048] (d) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水,所述组合物使蚀刻速率稳定达至少35小时。在一些实施例中,使TiN蚀刻速率稳定达至少35小时。并且在一些实施例中,使TiN蚀刻速率在选定的操作温度下稳定达至少35小时。在一些实施例中,选定的操作温度为20至60℃。在另一个实施例中,选定的操作温度介于且包括下列温度中的任两个:20、30、45、50、53和60℃。

[0049] 在一些实施例中,添加螯合剂使TiN蚀刻速率稳定,使得50℃下的TiN蚀刻速率在24小时时不下降超过23Å/min。在一些实施例中,添加螯合剂使TiN蚀刻速率稳定,使得50℃下的TiN硬遮罩蚀刻速率在24小时时不下降超过22.5Å/min。在一些实施例中,添加螯合剂使TiN蚀刻速率稳定,使得50℃下的TiN蚀刻速率在24小时时不下降超过20.5Å/min。在一些实施例中,添加螯合剂使TiN蚀刻速率稳定,使得50℃下的TiN蚀刻速率在24小时时不下降超过11Å/min。

[0050] 金属抗蚀剂

[0051] 虽然金属抗蚀剂对于实施本发明而言不是必需的,但在例如所述移除组合物待用于BEOL应用的半导体处理以及关注铜或其它金属组分的腐蚀的其它应用中时,至少一种抗蚀剂也可存在于所述移除组合物中。需要存在抗蚀剂,以保护金属表面免遭蚀刻或以其它方式劣化。对于本发明组合物和相关方法的其它应用(包括FEOL应用)一般不需要一种或多种抗蚀剂,即铜或钴不暴露于所述移除化合物,铜或钴不存在于晶片基板,或者铜或钴表面的轻微蚀刻/劣化通常不造成顾虑。

[0052] 金属(铜或钴)抗蚀剂为有机化合物诸如唑、硫醇、和/或吡啶,优选选自包含至少一个氮原子的杂环化合物诸如例如吡咯及其衍生物、吡唑及其衍生物、咪唑及其衍生物、三唑及其衍生物、吡啶及其衍生物以及硫醇-三唑及其衍生物、苯并三唑(BTA)、甲苯三唑、5-苯基-苯并三唑、5-硝基-苯并三唑、3-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑、1-氨基-1,2,4-三唑、羟苯并三唑、2-(5-氨基-戊基)-苯并三唑、1-氨基-1,2,3-三唑、1-氨基-5-甲基-1,2,3-三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、3-巯基-1,2,4-三唑、3-异丙基-1,2,4-三唑、5-苯硫醇-苯并三唑、卤代-苯并三唑(卤素=F、Cl、Br或I)、萘并三唑、2-巯基苯并咪唑(MBI)、2-巯基苯并噻唑、4-甲

基-2-苯基咪唑、2-巯基噻唑啉、5-氨基四唑、5-氨基四唑一水合物、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪、噻唑、三嗪、甲基四唑、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,5-五亚甲基四唑、1-苯基-5-巯基四唑、二氨基甲基三嗪、咪唑啉硫酮、巯基苯并咪唑、4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、苯并噻唑、以及它们的混合物。在上述这些中,苯并三唑、吡唑、或苯并三唑与吡唑的混合物、或苯并三唑与甲苯三唑的混合物(可从Wincom, Inc.以商品名“Wintrol A-90”商购获得)是优选的铜抗蚀剂,以获得更好的移除性能。

[0053] 铜或钴抗蚀剂或它们的混合物在所述组合物中的含量可为0.0001重量%至50重量%。在另一个实施例中,铜或钴抗蚀剂或它们的混合物的含量为0.0001重量%至10重量%。在一些实施例中,铜或钴抗蚀剂或它们的混合物的含量为0.5至0.9重量%。在一些实施例中,铜或钴抗蚀剂或它们的混合物的含量为0.18至0.8重量%。在另一个实施例中,铜或钴抗蚀剂或它们的混合物的含量为0.18至0.65重量%。其它适宜的铜或钴抗蚀剂包括但不限于芳族酰肼和席夫碱化合物。

[0054] 在一些实施例中,所述组合物可包含一或多种可与水混溶的共溶剂。共溶剂增强残留物移除效果。适宜的共溶剂包括但不限于环丁砜、N-甲基吡咯烷酮、和二甲基亚砜。

[0055] pH调节

[0056] 所述组合物也可视情况包含碱或酸,以调节工作组合物的pH。所述碱可选自例如季铵盐诸如四甲基氢氧化铵(TMAH)、四乙基氢氧化铵(TEAH)、苄基三甲基氢氧化铵(BTAH)、以及它们的混合物。所述碱也可选自伯胺、仲胺和叔胺,诸如例如单乙醇胺(MEA)、二甘醇胺(DGA)、三乙醇胺(TEA)、四丁基氢氧化磷(TBPH)、以及它们的混合物。在一些实施例中,所述碱可为季铵盐和胺的组合。适宜的酸包括例如选自以下的那些:无机酸诸如硫酸、硝酸、磷酸、氢氟酸(HF)、或氢溴酸;有机酸诸如羧酸、氨基酸、羟基羧酸、多羧酸、或此类酸的混合物。该工作组合物的pH值应保持在2至14,优选3至12的范围内的值。如上所述,在用于BEOL Cu互连制造应用中时,使用过氧化氢作为氧化剂以达到高蚀刻速率的情况下,工作组合物的优选pH在5至11的范围内。

[0057] 在一个实施例中,所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩,所述半导体基板包含低介电常数介电材料,该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩,所述移除组合物包含:

[0058] (a) 0.1重量%至90重量%的氧化剂;

[0059] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸盐;

[0060] (c) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水。

[0061] 在一个实施例中,所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩,所述半导体基板包含低介电常数介电材料,该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩,所述移除组合物包含:

[0062] (a) 0.1重量%至90重量%的氧化剂;

[0063] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸盐;

[0064] (c) 0.0005重量%至20重量%的氨基酸、胺多羧酸(即氨基多羧酸)、和/或羧酸、多

羧酸螯合剂、或它们的混合物；以及

[0065] (d) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分，包括去离子水。

[0066] 在一个实施例中，所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩，所述半导体基板包含低介电常数介电材料，该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩，所述移除组合物包含：

[0067] (a) 0.1重量%至90重量%的氧化剂；

[0068] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸盐；

[0069] (c) 0.0005重量%至20重量%的1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸；以及

[0070] (d) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分，包括去离子水。

[0071] 在一个实施例中，所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩，所述半导体基板包含低介电常数介电材料，该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩，所述移除组合物包含：

[0072] (a) 0.1重量%至90重量%的氧化剂；

[0073] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸盐；

[0074] (c) 碱及其混合物；或酸及其混合物；或碱和酸的混合物；和

[0075] (d) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分，包括去离子水。

[0076] 在一个实施例中，所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩，所述半导体基板包含低介电常数介电材料，该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩，所述移除组合物包含：

[0077] (a) 0.1重量%至90重量%的氧化剂；

[0078] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸盐；

[0079] (c) 0.0001至50重量%的金属抗蚀剂或金属抗蚀剂的混合物；以及

[0080] (d) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分，包括去离子水。

[0081] 在一个实施例中，所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩，所述半导体基板包含低介电常数介电材料，该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩，所述移除组合物包含：

[0082] (a) 0.1重量%至90重量%的氧化剂；

[0083] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸盐；

[0084] (c) 0.0005重量%至20重量%的氨基酸、胺多羧酸(即氨基多羧酸)、和/或羧酸、多羧酸螯合剂、或它们的混合物；

[0085] (d) 碱及其混合物；或酸及其混合物；或碱和酸的混合物；以及

[0086] (e) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分，包括去离子水。

[0087] 在一个实施例中，所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩，所述半导体基板包含低介电常数介电材料，该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiNxOy、

TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩,所述移除组合物包含:

- [0088] (a) 0.1重量%至90重量%的氧化剂;
- [0089] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸盐;
- [0090] (c) 0.0005重量%至20重量%的氨基酸、胺多羧酸(即氨基多羧酸)、和/或羧酸、多羧酸螯合剂、或它们的混合物;
- [0091] (d) 0.0001至50重量%的金属抗蚀剂;
- [0092] (e) 碱及其混合物;或酸及其混合物;或碱和酸的混合物;以及
- [0093] (f) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水。

[0094] 在一个实施例中,所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩,所述半导体基板包含低介电常数介电材料,该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩,所述移除组合物包含:

- [0095] (a) 0.1重量%至90重量%的氧化剂;
- [0096] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸盐;
- [0097] (c) 0.0005重量%至20重量%的1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸;
- [0098] (d) 0.0001至50重量%的金属抗蚀剂或金属抗蚀剂的混合物;以及
- [0099] (e) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水。

[0100] 在一个实施例中,所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩,所述半导体基板包含低介电常数介电材料,该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩,所述移除组合物包含:

- [0101] (a) 0.1重量%至90重量%的氧化剂;
- [0102] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸盐;
- [0103] (c) 0.0005重量%至20重量%的1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸;
- [0104] (d) 0.0001至50重量%的金属抗蚀剂或金属抗蚀剂的混合物;
- [0105] (e) 碱及其混合物;或酸及其混合物;或碱和酸的混合物;以及
- [0106] (f) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水。

[0107] 另外,根据上述实施例中任一个所述的移除组合物,其中所述羧酸盐为羧酸铵。所述羧酸铵选自草酸铵、乳酸铵、酒石酸铵、柠檬酸三铵、乙酸铵、氨基甲酸铵、碳酸铵、苯甲酸铵、乙二胺四乙酸铵、乙二胺四乙酸二铵、乙二胺四乙酸三铵、乙二胺四乙酸四铵、琥珀酸铵、甲酸铵、1-H-吡唑-3-甲酸铵、以及它们的混合物。

[0108] 在一个实施例中,所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩,所述半导体基板包含低介电常数介电材料,该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩,所述移除组合物包含:

- [0109] (a) 0.1重量%至90重量%的氧化剂;
- [0110] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸铵;
- [0111] (c) 0.0005重量%至20重量%的1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸;
- [0112] (d) 0.0001至50重量%的金属抗蚀剂或金属抗蚀剂的混合物;

[0113] (e) 碱及其混合物;或酸及其混合物;或碱和酸的混合物;以及

[0114] (f) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水。

[0115] 在一个实施例中,所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩,所述半导体基板包含低介电常数介电材料,该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩,所述移除组合物包含:

[0116] (a) 0.1重量%至90重量%的氧化剂;

[0117] (b) 0.0001重量%至50重量%的酒石酸铵;

[0118] (c) 0.0005重量%至20重量%的1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸(CDTA);

[0119] (d) 0.0001至50重量%的金属抗蚀剂或金属抗蚀剂的混合物;

[0120] (e) 碱及其混合物;或酸及其混合物;或碱和酸的混合物;以及

[0121] (f) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水。

[0122] 在一个实施例中,所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩,所述半导体基板包含低介电常数介电材料,该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩,所述移除组合物包含:

[0123] (a) 0.1重量%至90重量%的过氧化氢;

[0124] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸铵;以及

[0125] (c) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水。

[0126] 在一个实施例中,所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩,所述半导体基板包含低介电常数介电材料,该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩,所述移除组合物包含:

[0127] (a) 0.1重量%至90重量%的过氧化氢;

[0128] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸铵;

[0129] (c) 0.0005重量%至20重量%的1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸;以及

[0130] (d) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水。

[0131] 在一个实施例中,所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩,所述半导体基板包含低介电常数介电材料,该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩,所述移除组合物包含:

[0132] (a) 0.1重量%至90重量%的过氧化氢;

[0133] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸铵;

[0134] (c) 0.0005重量%至20重量%的1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸;

[0135] (d) 0.0001至50重量%的金属抗蚀剂或金属抗蚀剂的混合物;以及

[0136] (e) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水。

[0137] 在一个实施例中,所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiNxOy、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩,所述半导体基板包含低介电常数介电材料,该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiNxOy、

TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩,所述移除组合物包含:

- [0138] (a) 0.1重量%至90重量%的氧化剂;
- [0139] (b) 0.0001重量%至50重量%的乙二胺四乙酸铵;
- [0140] (c) 0.0001至50重量%的金属抗蚀剂或金属抗蚀剂的混合物;
- [0141] (d) 碱及其混合物;或酸及其混合物;或碱和酸的混合物;以及
- [0142] (e) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水。

[0143] 在一个实施例中,所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩,所述半导体基板包含低介电常数介电材料,该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩,所述移除组合物包含:

- [0144] (a) 0.1重量%至90重量%的氧化剂;
- [0145] (b) 0.0001重量%至50重量%的乙二胺四乙酸四铵;
- [0146] (c) 0.0001至50重量%的金属抗蚀剂或金属抗蚀剂的混合物;
- [0147] (d) 碱及其混合物;或酸及其混合物;或碱和酸的混合物;以及
- [0148] (e) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水。

[0149] 在一个实施例中,所述移除组合物用于从半导体基板相对于低介电常数介电材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩,所述半导体基板包含低介电常数介电材料,该低介电常数介电材料在其上具有TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti、或者Ti或W的合金的硬遮罩,所述移除组合物包含:

- [0150] (a) 0.1重量%至90重量%的氧化剂;
- [0151] (b) 0.0001重量%至50重量%的乙二胺四乙酸四铵;
- [0152] (c) 0.0005重量%至20重量%的1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸;
- [0153] (d) 0.0001至50重量%的金属抗蚀剂或金属抗蚀剂的混合物;
- [0154] (e) 碱及其混合物;或酸及其混合物;或碱和酸的混合物;以及
- [0155] (f) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水。

[0156] 套盒

[0157] 本公开的另一实施例为包括一个或多个容器的套盒,所述容器包含一种或多种适于形成所述移除组合物的组分。在一些实施例中,所述套盒包括一个或多个容器,所述容器包含至少一种羧酸盐和去离子水,以用于在制造时或使用时间与氧化剂混合。在另一个实施例中,所述套盒包括一个或多个容器,所述容器包含至少一种羧酸盐;去离子水;至少一种铜抗蚀剂;并且任选包含碱、酸或它们的混合物,以用于调节pH;并且任选包含至少一种共溶剂,以用于在制造时或使用时间与氧化剂混合。在另一个实施例中,所述套盒包括一个或多个容器,所述容器包含至少一种羧酸盐;去离子水;至少一种氨基酸、胺多羧酸(即氨基多羧酸)、和/或羧酸、多羧酸螯合剂;并且任选包含碱、酸或它们的混合物,以用于调节pH;并且任选包含至少一种共溶剂,以用于在制造时或使用时间与氧化剂混合。在另一个实施例中,所述套盒包括一个或多个容器,所述容器包含至少一种羧酸盐;去离子水;至少一种铜抗蚀剂;至少一种氨基酸、胺多羧酸(即氨基多羧酸)、和/或羧酸、多羧酸螯合剂;任选包含碱、酸或它们的混合物,以用于调节pH;并且任选包含至少一种共溶剂,以用于在制造时或使用时间与氧化剂混合。

[0158] 方法

[0159] 将移除组合物以任何适宜的方式施用至半导体基板。接触半导体基板或使该半导体基板接触旨在包括喷涂,浸渍,使用其上具有所吸收的移除组合物的垫或施用装置,或采用使半导体基板与移除组合物接触的任何其它适宜方式。

[0160] 在一个实施例中,用于从半导体基板相对于下面的低介电常数Cu、Co、SiON、SiCN和TEOS材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti (包括Ti或W的合金)组成的硬遮罩的方法,所述半导体基板在其上具有TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、或Ti硬遮罩,包括包含Ti或W的合金的硬遮罩,其中所述方法包括使所述半导体基板与移除组合物接触,所述移除组合物包含:

[0161] (a) 0.1重量%至90重量%的至少一种氧化剂;

[0162] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸盐;以及

[0163] (c) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水。

[0164] 在一些实施例中,用于从半导体基板相对于下面的低介电常数Cu、Co、SiON、SiCN和TEOS材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti (包括Ti或W的合金)组成的硬遮罩的方法,所述半导体基板在其上具有TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、或Ti硬遮罩,包括包含Ti或W的合金的硬遮罩,其中所述方法包括使所述半导体基板与移除组合物接触,所述移除组合物包含:

[0165] (a) 0.1重量%至90重量%的至少一种氧化剂;

[0166] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸铵;以及

[0167] (c) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水。

[0168] 在一些实施例中,用于从半导体基板相对于下面的低介电常数Cu、Co、SiON、SiCN和TEOS材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti (包括Ti或W的合金)组成的硬遮罩的方法,所述半导体基板在其上具有TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、或Ti硬遮罩,包括包含Ti或W的合金的硬遮罩,其中所述方法包括使所述半导体基板与移除组合物接触,所述移除组合物包含:

[0169] (a) 0.1重量%至90重量%的至少一种氧化剂;

[0170] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸铵,所述羧酸铵选自草酸铵、乳酸铵、酒石酸铵、柠檬酸三铵、乙酸铵、氨基甲酸铵、碳酸铵、苯甲酸铵、乙二胺四乙酸铵、乙二胺四乙酸二铵、乙二胺四乙酸三铵、乙二胺四乙酸四铵、琥珀酸铵、甲酸铵、1-H-吡唑-3-甲酸铵、以及它们的混合物;以及

[0171] (c) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分,包括去离子水。

[0172] 在一些实施例中,根据上述方法中的任一个,所述移除组合物可另外包含至少一种金属抗蚀剂。在一些实施例中,根据上述方法中的任一个,所述移除组合物可另外包含0.001重量%至20重量%的氨基酸、氨基多羧酸、羧酸、多羧酸、或它们的混合物,其选自1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸;乙二胺四乙酸;次氨基三乙酸;二亚乙基三胺五乙酸;1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四乙酸;乙二醇四乙酸(EGTA);1,2-双(邻氨基苯氧基)乙烷-N,N,N',N'-四乙酸;N-{2-[双(羧甲基)氨基]乙基}-N-(2-羟乙基)甘氨酸(HEDTA);和乙二胺-N,N'-双(2-羟基苯乙酸)(EDDHA);二氧杂八亚甲基二氨基四乙酸(DOCTA);和三亚乙基四胺六乙酸(TTHA)。在一些实施例中,根据上述方法中的任一个,所述移除组合物可另外

包含至少一种碱、至少一种酸、或它们的混合物；其中所述碱选自季铵盐、伯胺、仲胺、叔胺；并且其中所述酸选自无机酸、有机酸、或它们的混合物。

[0173] 在一些实施例中，根据上述方法中的任一个，所述移除组合物可另外包含至少一种碱、至少一种酸、或它们的混合物，其中所述碱选自四甲基氢氧化铵 (TMAH)、四乙基氢氧化铵 (TEAH)、苄基三甲基氢氧化铵 (BTAA)、单乙醇胺 (MEA)、二甘醇胺 (DGA)、三乙醇胺 (TEA)、四丁基氢氧化磷 (TBPH)、以及它们的混合物，并且所述酸选自无机酸、有机酸、或它们的混合物。

[0174] 在一些实施例中，用于从半导体基板移除基本上由TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti以及Ti和W的合金组成的硬遮罩的方法，所述方法包括使所述半导体基板与移除组合物接触，所述移除组合物包含：

[0175] (a) 0.1重量%至90重量%的至少一种氧化剂，

[0176] (b) 0.0001重量%至50重量%的羧酸盐；

[0177] (c) 补足100重量%的所述移除组合物的剩余部分，包括去离子水。

[0178] 在一些实施例中，所述方法还包括将所述移除组合物加热至60℃。加热该移除组合物可发生在接触半导体基板之前或之后。在一些实施例中，所述方法包括使半导体基板与移除组合物在20至45、50、53或60℃的温度下接触至少2分钟。在一些实施例中，所述方法包括使半导体基板与移除组合物在至多60℃的温度下接触至少2分钟。

[0179] 根据本公开配制的并且本质上对TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti (包括Ti和W的合金) 表现出高蚀刻速率的组合物使处理能够在较低温度 (如低于65℃的温度) 下进行。较低温度处理表现出降低的氧化剂分解速率，其继而延长可用组合物浸浴寿命和留釜时间。另外，根据本发明所述的对TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti (包括Ti和W的合金) 表现出高蚀刻速率和选择性蚀刻速率的组合物是期望的，因为它们可缩短设备处理时间，从而提高产量。通常，对TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti (包括Ti和W的合金) 的高蚀刻速率已通过提高工艺温度而达到。然而，对于单晶片制程应用而言，最高工艺温度为约75℃，其继而可限制TiN蚀刻速率的上限，从而限制从双镶嵌结构完全移除TiN硬遮罩的能力。根据本发明所述的组合物可在20℃至60℃温度范围下以单晶片工具应用有效递送对TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti (包括Ti和W的合金) 的高蚀刻速率，并且TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti (包括Ti和W的合金) 硬遮罩可利用单晶片应用工艺设备来完全移除 (如果需要的话)。

[0180] 在一些实施例中，所述移除组合物的温度为20至45、50、53或60℃，并且pH为2至14。在一些实施例中，所述移除组合物的温度为20至45、50、53或60℃，并且pH为5至12。在一些实施例中，所述移除组合物的温度为20、30或45至50、53或60℃，并且pH为2至14。

[0181] 在一些实施例中，所述移除组合物的温度为20、30或45至50、53或60℃，并且pH为5至12。

[0182] 所述移除组合物在选定的操作温度下具有稳定达至少35小时的蚀刻速率。在一些实施例中，选定的操作温度为20至45、50、53或60℃。

[0183] 在一个优选的实施例中，羧酸铵的浓度为0.001重量%至50重量%。本发明的组合物有效地从半导体基板相对于低介电常数Cu、Co、SiO₂、SiCN和TEOS材料选择性移除基本上由TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti (包括Ti和/或W的合金) 组成的硬遮罩，所述半导体基板包含所述低介电常数介电材料并在该基板上具有TiN、TaN、TiN_xO_y、TiW、W、Ti (包括Ti和/或W的

合金)硬遮罩。此外,所述组合物还可用于从基板同时移除光致抗蚀剂、聚合物材料、蚀刻残留物和氧化铜。

[0184] 根据本文描述的发明概念所述的组合物和方法尤其适用于在单晶片设备中处理单晶片。当需要高TiN蚀刻速率时,常用方法为在高工艺温度下处理晶片。然而,已知高温致使氧化剂降解,这缩短浸浴寿命和留釜时间。根据本文描述的发明概念已观察到,令人满意的结果可在20℃至60℃范围内的显著较低温度下获得,以在硬遮罩包含TiN时产生拉回方案或完全移除硬遮罩。

[0185] 实例

[0186] 现在通过参照本发明概念和后续的实例来详细释明根据本发明所述的移除组合物,但本发明不限于这些实例以及各测试所显示的结果。本发明的组合物可体现为多种特定配方,如下文中更完整描述的。在其中所述组合物的具体组分以重量百分比范围(包括零下限)来论述的所有此类组合物中,应当理解,此类组分可存在或不存在于所述组合物的各种具体实施例中,并且在此类组分存在的情况下,它们的浓度含量以其中使用此类组分的组合物的总重量计可低至0.0001重量%。

[0187] 在以下实例中,根据本文描述的一个或多个发明概念制备100g移除组合物样品。各样品组合物包含不同表格中所列示的各组分,其遵照对应配方列中所示的重量。例如,表1中示出的标示为“1”的100g量的样品组合物包含2g的10%酒石酸铵水溶液,7.21g的10% DGA水溶液,12.43g的1.5%BTA水溶液,60g的H₂O₂ (30%的水溶液),和18.36g的去离子水(DIW)。

[0188] 所述移除组合物可在使用时配制,或者它们可方便地预先配制而不含氧化剂,然后在使用时添加氧化剂。各种成分的混合或共混也没有具体的顺序。

[0189] 用于测定蚀刻速率的空白晶片如下购得:

[0190] Cu空白晶片-得自Silicon Valley Microelectronics,Inc.,

[0191] Co空白晶片-得自Silicon Valley Microelectronics,Inc.,

[0192] TiN空白晶片-得自Silyb wafer services,

[0193] W-得自Silicon Valley Microelectronics,Inc.

[0194] TEOS-得自Silicon Valley Microelectronics,Inc

[0195] BDII和BDIII空白晶片-得自DK Nanotechnology

[0196] TiN、Cu、Co、W和TEOS蚀刻速率

[0197] 在各实例中注释的温度下,对TiN的蚀刻速率评定在化学处理1和2分钟之后进行,而对Cu、Co、W和TEOS的评定在10分钟之后进行。使用Four Dimensions Four Point Probe Meter 333A测定TiN、Cu、Co和W的厚度,由此膜的阻抗与在接触本发明组合物之后剩余的膜厚度有关。使用得自HORIBA JOBIN YVON的Auto SE Spectroscopic Ellipsometer来测量TEOS厚度。蚀刻速率计算为厚度变化(化学处理之前和之后)除以化学处理时间。化学溶液pH使用Beckman 260pH/Temp/mV计来测量。实验中所用的H₂O₂来源于J.T.Baker。残留物移除效率和TiN硬遮罩蚀刻由SEM结果(Hitachi S-5500)来评定。

[0198] 使用作为溶剂的去离子水、作为Cu抗蚀剂的BTA或BTA与吡啶的混合物、作为氧化剂的H₂O₂、以及作为碱调节pH的二甘醇胺(DGA)或苄基三甲基氢氧化铵(BTAH),制备表1中所示的组合物。如上所述,在50℃的温度和约8的pH下进行TiN和Cu蚀刻速率评定。

[0199] 表1

[0200]

测试	酒石酸铵 (10%)	DGA (10%)	苄基三 甲基氢 氧化铵 (40%)	吡唑	BTA (1.5%)	H ₂ O ₂ (30%)	DIW	pH	TiN (Å/min)	Cu(Å/min)
1	2	7.210	0	0	12.43	60	18.36	8.4	178 (50°C)	1.3 (50°C)
2	3	3.010	0	0.5	10	70	13.49	7.6	209 (50°C)	1.9 (50°C)
3	3.5	0.000	2.564	0.2	11.25	60	22.49	8.4	340 (53°C)	2.5 (53°C)

[0201] 组合物1、2和3表现出TiN移除速率在50°C至53°C范围内的相对低的温度下为178Å/min至340Å/min。就商用晶片处理而言,小于3Å/min的铜蚀刻速率被视为良好。

[0202] 现请参照图,图1A和1B为半导体晶片片段在双镶嵌制造步骤之后,但在用移除组合物处理之前所接收的SEM图像,其分别示出沟槽和通路。图2A和2B为在50°C的温度下与移除组合物1接触90秒钟之后的晶片片段的视图,类似于图1A和1B中所示的晶片片段。残留物被移除,但部分TiN硬遮罩仍保留,如图2A中所示。图3A和3B为在50°C的温度下与移除组合物2接触90秒钟之后的晶片片段的视图,类似于图1A和1B中所示的晶片片段,其中TiN硬遮罩和残留物已被完全移除。图4A和4B为在53°C的温度下与移除组合物3接触90秒钟之后的晶片片段的视图,类似于图1A和1B中所示的晶片片段。TiN硬遮罩和残留物已被完全移除。

[0203] 使用作为溶剂的去离子水、作为Cu抗蚀剂的BTA,作为氧化剂的H₂O₂,以及作为碱调节pH的四甲基氢氧化铵(TMAH),制备表2中所示的组合物。如上所述,在60°C的温度和约7.8的pH下进行TiN和Cu蚀刻速率评定。

[0204] 与不包含羧酸铵的相应对照组合物4相比,分别包含所示量的乳酸铵、酒石酸铵、碳酸铵、和柠檬酸三铵的各移除组合物均表现出较高的TiN蚀刻速率。

[0205] 表2

[0206]

测试	乳酸铵 (10%)	酒石 酸铵 (10%)	碳酸铵 (10%)	柠檬酸 三铵 (10%)	BTA (1.5%)	TMAH (25%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH	TiN(Å/min) 在60°C下	Cu(Å/min) 在60°C下
4	0	0	0	0	12	0.816	27.18	60	7.8	215	0.98
5	1.632	0	0	0	12	0.409	25.96	60	7.8	404	1.61
6	0	2.807	0	0	12	0.818	24.38	60	7.8	464	1.33
7	0	0	1.46	0	12	0.305	26.24	60	7.8	432	1.61
8	0	0	0	3.706	12	0.869	23.43	60	7.8	436	1.84

[0207] 制备表3中所示的制剂,并且如上所述,在50°C的温度和pH 8下进行TiN和Cu蚀刻速率评定。与不包含羧酸铵的对照组合物9相比,所述移除组合物表现出较高的TiN蚀刻速率和类似的铜蚀刻速率。

[0208] 表3

[0209]

测试	碳酸铵 (10%)	乙酸铵 (10%)	饱和 草酸铵 (5.5%)	BTA (1.5%)	四丁基 氢氧化铵 (40%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH	TiN(Å/min) 在50℃下	Cu(Å/min) 在50℃下
9	0	0	0	12	1.592	26.41	60	8	68	0.99
10	1.46	0	0	12	0.998	25.54	60	8	170	0.94
11	0	1.172	0	12	1.575	25.25	60	8	150	1.28
12	0	0	1.887	12	1.530	24.58	60	8	154	1.17

[0210] 使用DGA调节pH,并且使用BTA作为铜抗蚀剂,制备表4中所示的制剂。如上所述,在50℃的温度和pH 8下进行TiN和Cu蚀刻速率评定。与不包含羧酸铵的对照组合物13相比,所述移除组合物表现出较高的TiN蚀刻速率和类似的Cu蚀刻速率。

[0211] 表4

测试	碳酸铵 (10%)	乙酸铵 (10%)	饱和 草酸铵 (5.5%)	BTA (1.5%)	DGA (10%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH	TiN(Å/min) 在50℃下	Cu(Å/min) 在50℃下
13	0	0	0	12	2.645	25.36	60	7.9	98	0.33
14	1.46	0	0	12	1.790	24.75	60	8.0	147	1.62
15	0	1.172	0	12	2.601	24.23	60	8.0	146	0.2
16	0	0	1.887	12	2.502	23.61	60	7.9	140	0.83

[0213] 使用TMAH调节pH,并且使用BTA作为铜抗蚀剂,制备表5中所示的制剂。如上所述,在50℃的温度和pH 8下进行TiN和Cu蚀刻速率评定。与不包含羧酸铵的对照组合物17相比,所述移除组合物表现出较高的TiN蚀刻速率和类似的Cu蚀刻速率。

[0214] 表5

[0215]

测试	碳酸铵 (10%)	乙酸铵 (10%)	饱和 草酸铵 (5.5%)	BTA (1.5%)	TMAH (25%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH	TiN(Å/min) 在50℃下	Cu(Å/min) 在50℃下
17	0	0	0	12	0.975	27.03	60	8	99	0.12
18	1.46	0	0	12	0.611	25.93	60	8	200	1.85
19	0	1.172	0	12	0.866	25.96	60	8	191	1.08
20	0	0	1.887	12	0.828	25.29	60	8	197	1.53

[0216] 使用苄基三甲基氢氧化铵 (BTAH) 调节pH,并且使用BTA作为铜抗蚀剂,制备表6中所示的制剂。如上所述,在50℃的温度和约8的pH下进行TiN和Cu蚀刻速率评定。与不包含羧酸铵的对照组合物21相比,所述移除组合物表现出较高的TiN蚀刻速率和类似的Cu蚀刻速率。

[0217] 表6

[0218]

测试	碳酸铵 (10%)	乙酸铵 (10%)	饱和 草酸铵 (5.5%)	BTA (1.5%)	苄基三甲 基氢氧化 铵 (40%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH	TiN(Å/min) 在50℃下	Cu(Å/min) 在50℃下
21	0	0	0	12	1.127	26.87	60	8	100	0.7
22	1.46	0	0	12	0.744	25.80	60	8	178	0.63
23	0	1.172	0	12	1.078	25.75	60	8	174	0.54
24	0	0	1.887	12	1.036	25.08	60	8	164	0.75

[0219] 使用四乙基氢氧化铵 (TEAH) 调节pH,并且使用BTA作为铜抗蚀剂,制备表7中所示的制剂。如上所述,在50℃的温度和pH 8下进行TiN和Cu蚀刻速率评定。与不包含羧酸铵的对照组合物25相比,所述移除组合物表现出较高的TiN蚀刻速率和类似的Cu蚀刻速率。

[0220] 表7

[0221]

测试	碳酸铵 (10%)	乙酸铵 (10%)	饱和 草酸铵 (5.5%)	柠檬酸 三铵 (10%)	酒石酸铵 (10%)	BTA (1.5%)	TEAH (20%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH	TiN(Å/min) 在50℃下	Cu(Å/min) 在50℃下
25	0	0	0	0	0	12	2.46	25.54	60	8	94	0.39
26	1.46	0	0	0	0	12	1.64	24.90	60	8	214	0.92
27	0	1.172	0	0	0	12	2.66	24.17	60	8	218	0.01
28	0	0	1.887	0	0	12	2.74	23.37	60	8	197	-0.72
29	0	0	0	3.706	0	12	2.60	21.69	60	8	235	-0.46
30	0	0	0	0	2.807	12	2.53	22.66	60	8	209	0.03

[0222] 使用DGA调节pH,但是不使用铜抗蚀剂,制备表8中所示的制剂。如上所述,在50℃的温度和约8的pH下进行TiN和TEOS移除速率评定。与不包含羧酸铵的对照组合物31相比,所述移除组合物表现出较高的TiN蚀刻速率。

[0223] 碳酸铵、乙酸铵、草酸铵、乳酸铵和酒石酸铵以1.46重量%至低于3重量%的浓度存在,用于向本发明的移除组合物提供在相对低的温度例如50℃下递送非常高的TiN蚀刻速率的能力。值得注意的是,根据描述和受权利要求书保护的发明概念,与对照组合物31相比,碳酸铵、乙酸铵、草酸铵、乳酸铵或酒石酸铵对TEOS移除速率均无显著影响。

[0224] 表8

[0225]

测试	碳酸铵 (10%)	乙酸铵 (10%)	饱和 草酸铵 (5.5%)	乳酸铵 (10%)	酒石酸铵 (10%)	DGA (10%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH	TiN(Å/min) 在50℃下	TEOS (Å/min) 在50℃下
31	0	0	0	0	0	2.65	37.35	60	7.93	87	0.01
32	1.46	0	0	0	0	1.52	37.02	60	7.94	161	0.2
33	0	1.172	0	0	0	2.37	36.46	60	7.90	165	-0.1
34	0	0	1.887	0	0	2.38	35.73	60	7.90	144	0.61
35	0	0	0	1.632	0	0.94	37.43	60	7.91	181	0.48
36	0	0	0	0	2.807	2.19	35.00	60	7.91	179	0.07

[0226] 不使用pH调节剂,制备表9中所示的制剂。所用的Cu抗蚀剂为Wintrol A-90,其为BTA和甲苯三唑的商业混合物。所期望的TiN和Cu蚀刻速率以及pH通过改变过氧化氢和羧酸铵的浓度来获得。在这些实例中,使用各种浓度的若干羧酸盐。过氧化氢浓度为20重量%或80重量%。所述制剂的pH在低达pH 4.3至高达pH 8.3的范围内,并且TiN蚀刻速率即移除速率在低达11Å/min至高达228Å/min的范围内。

[0227] 表9

[0228]

测试	碳酸铵 (10%)	乙酸铵 (10%)	酒石酸铵 (10%)	EDTA四铵 (10%)	草酸铵 (10%)	乳酸铵 (10%)	Wintrol A-90	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH	TiN(Å/min) 在50℃下	Cu(Å/min) 在50℃下
37	1.46	0	0	0	0	0	0.2	78.3	20	8.3	92	0.38
38	0	0	5	0	0	0	0.2	74.8	20	6.0	23	2.27
39	0	0	0	10	0	0	0.2	59.8	30	8.3	116	2.19
40	0	1.172	0	0	0	0	0.2	78.6	20	6.2	25	0.89
41	0	0	0	0	0.35	0	0.2	79.5	20	5.1	11	0.13
42	0	0	0	0	0	1.632	0.2	78.2	20	7.9	73	0.11
43	1.46	0	0	0	0	0	0.2	18.3	80	7.1	228	1.00
44	0	1.172	0	0	0	0	0.2	18.6	80	5.5	82	0.41
45	0	0	0	0	0.1925	0	0.2	19.8	80	4.3	45	1.63
46	0	0	0	0	0	1.632	0.2	18.2	80	6.4	173	0.60

[0229] 使用酒石酸或TMAH,或者不使用任何pH调节剂,制备表10中所示的制剂。使用Wintrol A-90作为Co抗蚀剂。在这些实例中,使用各种浓度的若干羧酸盐。过氧化氢浓度在10重量%至80重量%的范围内。所述制剂pH在低达pH 5至高达pH 10的范围内。Co蚀刻速率在所有案例中均不显著(即最高Co蚀刻速率为1.48Å/min)。

[0230] 表10

[0231]

	酒石酸二铵 (10%)	乳酸铵 (10%)	碳酸铵 (10%)	Wintrol A-90	酒石酸 (10%)	TEAH (20%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH	Co(Å/min)
47	0	1.632	0	0.2	0.585	0	37.6	60	5.00	1.48
48	2.807	0	0	0.2	0	0.1	36.9	60	6.50	0.21
49	0	1.632	0	0.2	0	1.9	56.3	40	8.04	-0.48
50	2.807	0	0	0.2	0	6.25	80.7	10	10.00	0.51
51	0	0	1.46	0.2	0	0	18.3	80	7.11	-0.16
52	2.807	0	0	0.2	0	2.842	74.2	20	9.00	0.49

[0232] 表11中所示的结果显示,与不含羧酸铵的对照组合物53相比,移除组合物54中的乳酸铵和酒石酸铵的混合物表现出较高的TiN蚀刻速率。

[0233] 表11

[0234]

测试	乳酸铵 (10%)	酒石酸铵 (10%)	BTA (1.5%)	TMAH (25%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH	TiN(Å/min) 在50℃下	Cu(Å/min) 在50℃下	Co(Å/min) 在50℃下
53	0	0	12	1.28	26.72	60	8	135	-0.1	0.3
54	0.041	0.702	12	1.49	25.77	60	8	203	0.2	0.8

[0235] 使用TMAH调节pH,并且使用BTA作为铜抗蚀剂,制备表12中所示的制剂。组合物56、57与58中所用的羧酸盐分别为柠檬酸三钾一水合物、酒石酸钾钠四水合物、和L-乳酸钾。与不含羧酸盐的对照组合物55相比,这些组合物中的每个均表现出较高的TiN蚀刻速率和类似的Cu蚀刻速率。

[0236] 表12

[0237]

测试	柠檬酸三 钾一水合 物 (100%)	酒石酸钾 钠四水合 物 (100%)	L-乳酸钾 (60%)	BTA (1.5%)	TMAH (25%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH	TiN(Å/min) 在50℃下	Cu(Å/min) 在50℃下
55	0	0	0	12	1.266	26.73	60	8.0	110	0.1
56	0.4944	0	0	12	1.194	26.31	60	8.0	192	1.5
57	0	0.432	0	12	1.266	26.30	60	8.0	175	-0.1
58	0	0	0.3256	12	1.252	26.42	60	8.0	167	0.1

[0238] 表13中所示的结果表明,与对照组合物59相比,在低至0.001%的羧酸铵浓度下,移除组合物60至63均表现出较高的TiN蚀刻速率和类似的Cu和Co蚀刻速率。

[0239] 表13

[0240]

测试	乳酸铵 (10%)	酒石 酸铵 (10%)	碳酸铵 (10%)	柠檬酸 三铵 (10%)	BTA (1.5%)	TMAH (25%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH	TiN(Å/min) 在50℃下	Cu(Å/min) 在50℃下	Co(Å/min) 在50℃下
59	0	0	0	0	12	1.30	26.70	60	8	86	0.3	0.7
60	0.01	0	0	0	12	1.69	26.30	60	8	93	0.2	0.6
61	0	0.01	0	0	12	1.51	26.48	60	8	107	0.0	0.6
62	0	0	0.01	0	12	1.53	26.46	60	8	119	0.4	0.6
63	0	0	0	0.01	12	1.37	26.62	60	8	102	0.1	0.4

[0241] 表14中所示的结果显示,与不含羧酸铵的对照组合物64相比,在50重量%的乙酸铵浓度下,移除组合物65表现出较高的TiN蚀刻速率与类似的Cu和Co蚀刻速率。

[0242] 表14

[0243]

测试	乙酸铵 (100%)	BTA (1.5%)	DGA (10%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH	TiN(Å/min) 在30℃下	Cu(Å/min) 在30℃下	Co(Å/min) 在30℃下
64	0	12	1.060	56.94	30	7.8	8	0.3	0.1
65	50	12	4.450	3.55	30	7.8	18	1.6	0.3

[0244] 钨(W)蚀刻速率

[0245] 制备表15中所示的制剂,并且如上结合TiN移除所述,在45℃和55℃的温度下进行W(钨)蚀刻速率评定。

[0246] 表15

[0247]

测试	碳酸铵 (10%)	乙酸铵 (10%)	饱和 草酸铵 (5.5%)	酒石酸铵 (10%)	DGA (10%)	TMAH (25%)	酒石酸 (10%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH	W (Å/min) 在45℃下
66	0	0	0	0	2.645	0	0.00	37.4	60	7.9	173
67	1.46	0	0	0	1.790	0	0.00	36.8	60	8.0	401
68	0	1.172	0	0	2.601	0	0.00	36.2	60	8.0	444
69	0	0	1.887	0	2.502	0	0.00	35.6	60	7.9	361
70	0	0	0	0	0.000	19.517	0.00	20.5	60	11.1	365
71	0	0	0	3	0.000	20.272	0.00	16.7	60	11.1	771
72	0	0	0	0	0.000	0	0.42	40.0	60	3.9	751 (55℃)
73	0	0	0	3	0.000	0	0.48	36.5	60	3.9	1046 (55℃)

[0248] 表15显示,浓度为1.172重量%至3重量%并且pH在约4至稍高于11的范围内的羧酸铵的存在,与相同pH下不含对应羧酸铵的对照组合物66、70和72相比,显示W移除速率显著提高。

[0249] 移除组合物稳定性

[0250] 留釜时间为所述移除组合物制剂在一段时间内表现最佳并且功能性不会随时间推移而显著变化的能力的量度。留釜时间为温度的强函数。在高温下处理许多小时之后,混合物中的化合物可分解并且制剂将丧失功能性。如下实施留釜时间研究(以确认本发明移除组合物的蚀刻速率维持恒定所处的时间段和程度):制备1200克原液并且保持在50℃下。将150克样品从热原液中取出,并且在特定时间,在50℃下用于TiN和Cu蚀刻速率以及pH研究。在每次蚀刻速率测量之后丢弃样品。

[0251] 根据描述的和受权利要求书保护的一个或多个发明概念而制备移除组合物,其中选择0.3重量%浓度的酒石酸铵作为羧酸铵。选择1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸(CDTA)作为制剂74、75中的氨基多羧酸螯合剂,并且在对照制剂76中未包含螯合剂(CDTA)。组成示于表16中。结果示于表17中。

[0252] 表16

测试	酒石酸铵 (10%)	吡唑	CDTA (100%)	TEAH (20%)	BTA (1.5%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH
[0253] 74	3	0.3	0.200	3.122	12.120	21.258	60	8.07
75	3	0.3	0.607	5.482	12.120	18.491	60	8.05
76	3	0.3	0.000	2.220	12.120	22.36	60	8.15

[0254] 表17

测试	时间 (h)	TiN(Å/min) 在50℃下	Cu(Å/min) 在50℃下
74	0	168.1	0.12
75		157.0	0.03
76		219.0	-0.02
74	2	166.0	0.53
75		143.7	0.46
76		211.2	0.45
[0255] 74	4	163.7	1.42
75		155.5	0.90
76		203.6	0.62
74	7.5	159.4	0.77
75		157.4	1.11
76		166.6	-0.02
74	22	156.6	0.53
75		156.4	1.47
76		99.9	0.52

[0256] 表17中示出的数据显示,在移除组合物74和75包含CDTA的情况下,TiN蚀刻速率在22小时期间内维持稳定,即基本上恒定。组合物75的初始TiN蚀刻速率为157Å/min,并且

在22小时期间内其维持在156.4Å/min。就组合物74而言,初始TiN蚀刻速率为168.1Å/min,并且在22小时期间内维持在156.6Å/min。在不含CDTA的组合物76中,TiN蚀刻速率从219Å/min的初始蚀刻速率衰减到22小时时的99.9Å/min的蚀刻速率。

[0257] 表18

测试	酒石酸铵 (10%)	吡唑	CDTA (100%)	TEAH (20%)	BTA (1.5%)	DW	H ₂ O ₂ (30%)	pH
77	2.5	0.300	0.500	5.108	12.0	19.59	60	7.9
78	2.5	0.300	0.000	2.210	12.0	22.99	60	7.9

[0259] 表19

测试	时间 (h)	TiN(Å/min) 在50℃下	Cu(Å/min) 在50℃下
77	0	174	2.20
78		212	1.59
77	4	178	1.49
78		194	0.83
77	8	170	1.70
78		180	1.49
77	24	171	1.77
78		150	1.24
77	28	163	1.25
78		118	0.59
77	32	159	0.93
78		109	0.58
77	35	160	1.07
78		110	0.88

表19中示出的数据显示,在移除组合物77包含CDTA的情况下,TiN蚀刻速率在35小时的期间内维持稳定,即基本上恒定。组合物77的初始TiN蚀刻速率为174Å/min,并且在35小时处其为160Å/min。在不含CDTA的组合物78中,TiN蚀刻速率从212Å/min的初始蚀刻速率衰减到35小时时的110Å/min的蚀刻速率。

根据描述的和受权利要求书保护的一个或多个发明概念制备移除组合物,其中选择表20中指定浓度的乙二胺四乙酸四铵、乙二胺四乙酸三铵和乙二胺四乙酸二铵作为羧酸铵。选择1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸(CDTA)作为制剂79、80和81中的氨基多羧酸螯合剂。所述组成示于表20中。

在0、4、8、24、28、32和35小时的间隔处,从所述移除组合物中取样,以测定TiN和Cu

蚀刻速率。结果示于表21中。

[0264] 表20

[0265]

测试	EDTA四铵 (10%)	EDTA三铵 (10%)	EDTA二铵 (10%)	TEAH (20%)	BTA (1.5%)	CDTA (100%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH
79	3.25	0	0	4.781	12	0.5	19.47	60	7.9
80	0	3.1928	0	5.470	12	0.5	18.84	60	7.9
81	0	0	3.035	5.888	12	0.5	18.58	60	7.9

[0266] 表21

[0267]

测试	时间 (h)	TiN(Å/min) 在50℃下	Cu(Å/min) 在50℃下
79	0	192	2.24
80		181	1.73
81		167	1.27
79	4	184	2.59
80		182	1.76
81		160	1.82
79	8	190	1.85
80		182	2.26
81		166	1.36
79	24	169	1.33
80		161	1.27
81		156	1.99
79	28	174	0.66
80		164	0.22
81		157	1.61
79	32	173	1.68
80		167	1.59
81		154	1.46
79	35	176	1.65
80		171	1.23
81		160	1.60

[0268] 表21中示出的数据显示,在移除组合物79、80和81中包含CDTA的情况下,TiN蚀刻速率在35小时期间内维持稳定,即基本上恒定。组合物79的初始TiN蚀刻速率为192Å/min,并且其在35小时期间内为176Å/min。就组合物80而言,初始TiN蚀刻速率为181Å/min,并且在35小时期间内为171Å/min。就组合物81而言,初始TiN蚀刻速率为167Å/min,并且在35小时期间内为160Å/min。

[0269] 根据描述的和受权利要求书保护的一个或多个发明概念制备移除组合物,其中选择0.3重量%浓度的酒石酸铵作为羧酸铵。选择1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸(CDTA)作为制剂82和83中的氨基多羧酸螯合剂。组成示于表22中。在0、4、8、24、28、32和35小时的间隔处,从所述移除组合物中取样,以测定TiN和Cu蚀刻速率。结果示于表23中。

[0270] 表22

[0271]

测试	酒石酸 二铵 (10%)	吡唑	TEAH (20%)	BTA (1.5%)	CDTA (100%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH
82	3	0.3	0.404	12.12	0.001	74.18	10	8.0
83	3	0.3	0.632	12.12	0.005	73.94	10	8.2
84	3	0.3	0.387	12.12	0	74.19	10	8.0

[0272] 表23

[0273]

测试	时间 (h)	TiN($\text{\AA}/\text{min}$) 在50℃下	Cu($\text{\AA}/\text{min}$) 在50℃下
82	0	42	-0.13
83		48	0.21
84		47	0.04
82	4	41	0.13
83		49	-0.17
84		41	0.09
82	8	40	0.53
83		47	0.88
84		37	1.20
82	24	40	0.39
83		47	-0.38
84		33	0.59
82	28	38	0.54
83		46	0.43
84		32	0.81
82	32	38	0.44
83		46	0.88
84		30	1.08
82	35	36	0.23
83		45	1.22
84		30	1.21

[0274] 表23中示出的数据显示,在移除组合物82和83中分别包含0.001%和0.005%的CDTA的情况下,TiN蚀刻速率在35小时期间内维持稳定,即基本上恒定。组合物82的初始TiN蚀刻速率为42 $\text{\AA}/\text{min}$,并且在35小时期间内其保持在36 $\text{\AA}/\text{min}$ (TiN蚀刻速率降低16.67%)。就组合物83而言,初始TiN蚀刻速率为48 $\text{\AA}/\text{min}$,并且在35小时期间内保持在45 $\text{\AA}/\text{min}$ (TiN蚀刻速率降低6.3%)。以不含CDTA的对照制剂84作为比较,初始TiN蚀刻速

率为 $47\text{\AA}/\text{min}$,并且在35小时期间内其为 $30\text{\AA}/\text{min}$,这示出TiN蚀刻速率降低36%。CDTA使TiN蚀刻速率稳定。

[0275] 使用TEAH调节pH,并且使用BTA作为铜抗蚀剂,制备表24中所示的制剂。使用CDTA稳定TiN蚀刻速率。

[0276] 根据上述方法实施表24制剂的留釜时间研究。在0、4、8、24、28、32和35小时的间隔处取样,以测定TiN和Cu蚀刻速率以及pH。结果示于表25中。

[0277] 表24

测试	酒石酸 二铵 (10%)	TEAH (20%)	BTA (1.5%)	CDTA (100%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH
85	2.5	18.910	12	3	3.59	60	7.84
86	2.5	13.189	12	2	10.31	60	7.84
87	2.5	7.518	12	1	16.98	60	7.84
88	2.5	1.974	12	0	23.53	60	7.84

[0279] 表25

[0280]

测试	时间 (h)	TiN(Å/min) 在50℃下	Cu(Å/min) 在50℃下
85	0	170	1.79
86		170	1.96
87		178	1.84
88		233	1.78
85	4	167	1.68
86		170	0.33
87		173	0.57
88		196	1.21
85	8	165	1.75
86		167	1.81
87		171	0.78
88		190	0.64
85	24	156	1.70
86		160	1.71
87		168	1.78
88		151	1.01
85	28	153	2.51
86		156	2.39
87		168	1.21
88		144	0.96
85	32	151	2.74
86		155	2.56
87		166	1.75
88		137	1.32
85	35	159	2.90
86		158	2.41
87		166	1.84
88		136	0.82

[0281] 表25中示出的数据显示,在移除组合物85、86和87分别包含1%、2%和3%的CDTA的情况下,TiN蚀刻速率在35小时期间内维持稳定,即基本上恒定。组合物85的初始TiN蚀刻速率为170Å/min,并且在35小时期间其维持在159Å/min。就组合物86而言,初始TiN蚀刻速率为170Å/min,并且在35小时期间维持在158Å/min。就组合物87而言,初始TiN蚀刻速率为178Å/min,并且在35小时期间维持在166Å/min。以不含CDTA的对照制剂88作为比较,初始TiN蚀刻速率为233Å/min,并且在35小时期间内其为136Å/min。CDTA使TiN蚀刻

速率稳定。

[0282] 使用DGA调节pH,并且使用BTA作为铜抗蚀剂,制备表26中所示的制剂。使用乙二胺四乙酸四铵稳定TiN蚀刻速率。

[0283] 根据上述方法实施表26制剂的留釜时间研究。在0、2、4、8、24、28和35小时的间隔处取样,以测定TiN和Cu蚀刻速率以及pH。结果示于表27中。

[0284] 表26

测试	EDTA四铵 (10%)	吡唑	DGA (10%)	BTA (1.5%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	pH
89	6.0	0.300	1.740	12.12	19.84	60	7.9
90	0.0	0.300	3.360	12.12	24.22	60	7.9

[0286] 表27

测试	时间 (h)	TiN(Å/min) 在50℃下	Cu(Å/min) 在50℃下
89	0	224	2.07
90		143	0.90
89	2	223	1.15
90		127	0.47
89	4	225	1.96
90		112	1.44
89	8	219	0.88
90		96	0.28
89	24	192	0.96
90		75	0.78
89	28	190	1.36
90		64	0.55
89	35	179	0.73
90		57	0.36

[0288] 表27显示,在移除组合物89包含乙二胺四乙酸四铵的情况下,TiN蚀刻速率在三十五(35)小时期间内维持稳定,即维持基本上恒定。初始TiN蚀刻速率为224Å/min,并且在三十五(35)小时期间内其为179Å/min(在35小时后TiN蚀刻速率下降20%)。在不含乙二

胺四乙酸四铵的组合物90中,蚀刻速率从**143Å/min**的初始速率下降至35小时后的**57Å/min**的速率(在35小时后TiN蚀刻速率下降60%)。乙二胺四乙酸四铵使TiN蚀刻速率稳定。

[0289] 使用DGA调节pH,制备表28中的制剂。使用BTA作为铜抗蚀剂。所选的羧酸铵为EDTA四铵。表28中示出的结果显示,与不含羧酸铵的对照组合物82相比,移除组合物81中的乙二胺四乙酸四铵表现出较高的TiN蚀刻速率。

[0290] 表28

[0291]

测试	吡唑	DGA (10%)	EDTA四铵 (10%)	BTA (1.5%)	DIW	H ₂ O ₂ (30%)	TiN(Å/min) 在50℃下	Cu(Å/min) 在50℃下	pH
91	0.3	1.740	6.0	12.12	19.84	60	233	1.97	7.9
92	0.3	3.360	0.0	12.12	24.22	60	134	0.18	7.9

[0292] 表29

[0293]

测试	时间 (h)	TiN(Å/min) 在50℃下	Cu(Å/min) 在50℃下
91	0	233	2.07
92		134	0.90
91	2	232	1.15
92		119	0.47
91	4	234	1.96
92		105	1.44
91	8	228	0.88
92		90	0.28
91	24	200	0.96
92		71	0.78
91	28	198	1.36
92		61	0.55

[0294] 表29中所示的实验结果显示,在移除组合物81包含乙二胺四乙酸四铵的情况下,初始TiN蚀刻速率为**233Å/min**,并且在二十八(28)小时期间内其为**198Å/min**。在不含乙二胺四乙酸四铵的组合物92中,TiN蚀刻速率从**134Å/min**的初始速率下降至28小时的**61Å/min**的速率。

[0295] 本发明的移除组合物中存在羧酸铵,不仅如表2至8、11、13至15、以及26和27中所示提高TiN蚀刻速率,而且数据还支持它们的存在也可用于长时间(例如达至少35小时)内稳定TiN蚀刻速率的结论。

[0296] 已描述本发明概念的若干实施例。然而,本领域的技术人员认识到,本发明不限于所述的实施例。本发明概念可在所附权利要求书实质和范围内进行变型和更改来实施。

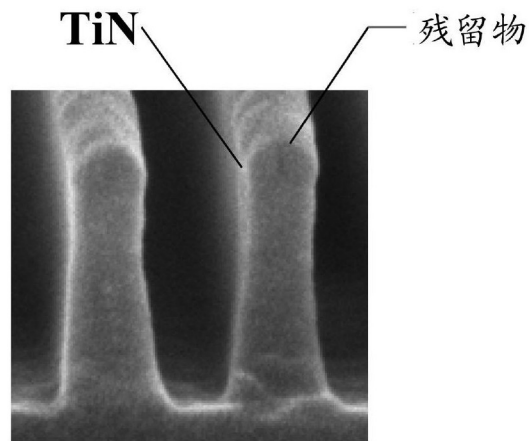


图1A

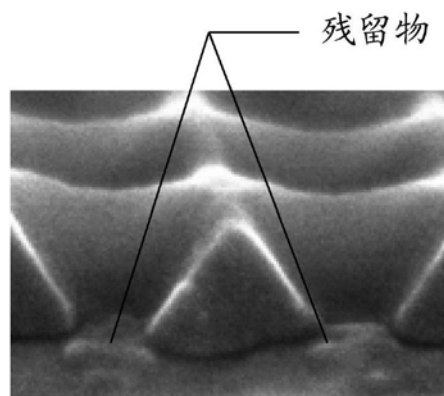


图1B

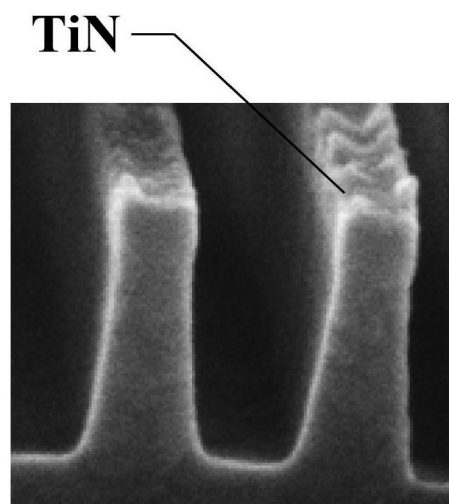


图2A

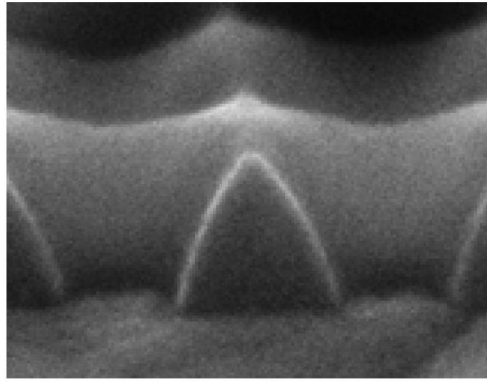


图2B

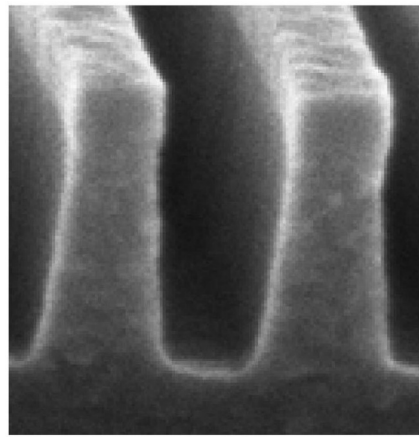


图3A

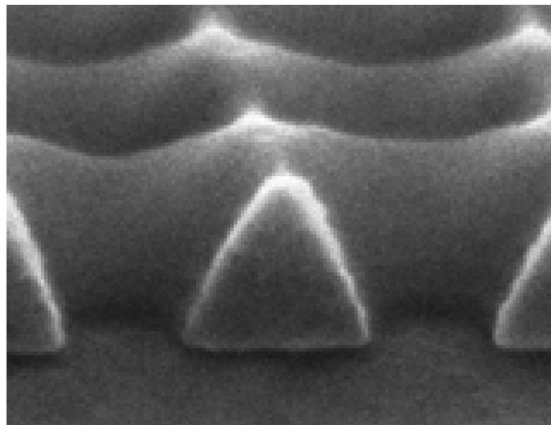


图3B

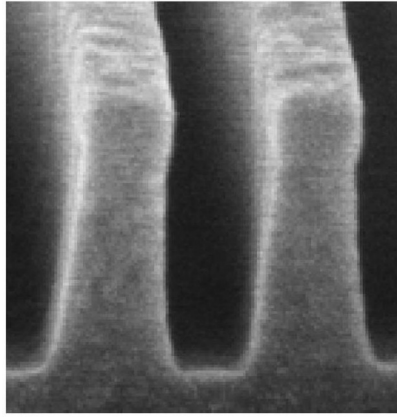


图4A

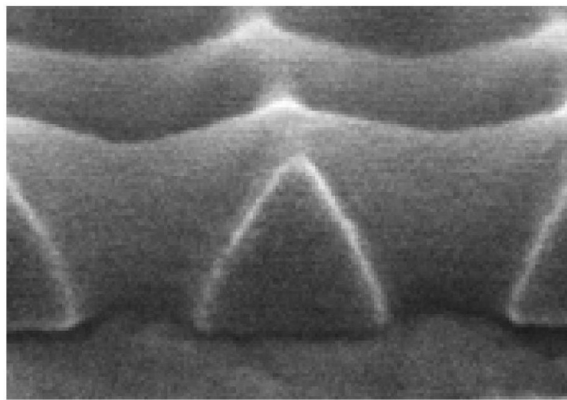


图4B