



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102804074 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201080030190. 1

H01L 21/02(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 04. 20

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/176, 179 2009. 05. 07 US

CN 101398638 A, 2009. 04. 01, 说明书第 3 页第 1 段至第 4 页第 1 段, 第 4 页第 4 段, 第 5 页第 2 段, 第 5 页第 4 段至第 6 页第 1 段, 第 6 页第 2 段.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2012. 01. 05

CN 1591199 A, 2005. 03. 09, 全文.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/EP2010/055205 2010. 04. 20

CN 101578341 A, 2009. 11. 11, 全文.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02010/127943 EN 2010. 11. 11

US 2005263743 A1, 2005. 12. 01, 全文.

JP 2005181802 A, 2005. 07. 07, 全文.

US 2004256358 A1, 2004. 12. 23, 全文.

US 2005266683 A1, 2005. 12. 01, 全文.

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

审查员 申红胜

(72) 发明人 A·克里普

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

G03F 7/42(2006. 01)

权利要求书3页 说明书18页

(54) 发明名称

抗蚀剂剥离组合物和生产电气装置的方法

(57) 摘要

一种不含 N-烷基吡咯烷酮和羟胺及其衍生物且具有通过旋转粘度测定法测定的在 50℃ 下为 1-10mPas 的动态剪切粘度的组合物, 并且其基于所述组合物总重量包含: (A) 40-99.95 重量%的至少一种极性有机溶剂, 其在溶解氢氧化四甲铵 (B) 的存在下在 50℃ 下对含远紫外线吸收发色团的 30nm 厚聚合物抗反射阻挡层显示出恒定去除速率, (B) 0.05 重量% 至 < 0.5 重量% 的氢氧化季铵, 和 (C) < 5 重量% 的水; 及其制备方法, 和一种生产电气装置的方法及其在通过硅通孔图案化和/或通过电镀和形成凸点生产 3D 叠层集成电路和 3D 晶片级封装中除去负型和正型光致抗蚀剂以及蚀刻后残留物中的用途。

1. 一种液体组合物,其不含 N-烷基吡咯烷酮以及羟胺和羟胺衍生物且具有通过旋转粘度测定法测定的在 50℃ 下为 1-10mPas 的动态剪切粘度,并且基于所述组合物的总重量包含如下物质:

(A) 40-99.95 重量 % 的至少一种极性有机溶剂,其选自在 0.06-4 重量 % 溶解氢氧化四甲铵 (B) 的存在下—其中重量 % 基于相应试验溶液的总重量—在 50℃ 下对含远紫外线吸收发色团的 30nm 厚聚合物抗反射阻挡层显示出恒定去除速率的溶剂,

(B) 0.05 重量 % 至 < 0.5 重量 % 的至少一种氢氧化季铵,和

(C) 基于所述组合物总重量 < 5 重量 % 的水,

其中所述液体组合物不含烷基二醇芳基醚。

2. 根据权利要求 1 的液体组合物,其特征在于在 50℃ 下动态剪切粘度为 1.5-7mPas。

3. 根据权利要求 1 的液体组合物,其特征在于以使得可在 180 秒内去除所述抗反射阻挡层的方式选择所述溶剂 (A)。

4. 根据权利要求 1 的液体组合物,其特征在于所述溶剂 (A) 显示出 100℃ 以上的沸点。

5. 根据权利要求 4 的液体组合物,其特征在于所述溶剂 (A) 显示出在密封杯中测定的为 50℃ 以上的闪点。

6. 根据权利要求 1 的液体组合物,其特征在于所述溶剂 (A) 选自包含至少两个伯氨基的脂族多胺、在一个伯氨基与一个羟基之间具有至少一个具有至少 3 个碳原子的碳链的脂族链烷醇胺、脂族亚砷和 N-取代咪唑。

7. 根据权利要求 6 的液体组合物,其特征在于所述溶剂 (A) 选自二亚乙基三胺、N-甲基咪唑、3-氨基-1-丙醇、5-氨基-1-戊醇和二甲亚砷。

8. 根据权利要求 1 的液体组合物,其特征在于所述氢氧化季铵 (B) 选自氢氧化四甲铵、氢氧化四乙铵、氢氧化四丙铵、氢氧化四丁铵、氢氧化苄基三甲铵和氢氧化 (2-羟乙基) 铵。

9. 根据权利要求 8 的液体组合物,其特征在于所述氢氧化季铵 (B) 为氢氧化四甲铵。

10. 根据权利要求 1 的液体组合物,其特征在于其含有至少一种选自如下组的其它组分:不同于溶剂 (A) 的极性有机溶剂 (D)、腐蚀抑制剂 (E)、螯合剂 (F)、氟化物盐 (G) 和表面活性剂 (H)。

11. 根据权利要求 8 的液体组合物,其特征在于所述极性有机溶剂 (D) 选自在 0.06-4 重量 % 溶解氢氧化四甲铵 (B) 的存在下—其中重量 % 基于相应试验溶液的总重量—在 50℃ 下对含远紫外线吸收发色团的 30nm 厚聚合物抗反射阻挡层显示出随氢氧化四甲铵 (B) 浓度的提高而提高的去除速率的溶剂。

12. 根据权利要求 11 的液体组合物,其特征在于所述极性溶剂 (D) 选自乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、异丙醇胺、2-(2-氨基乙基氨基)乙醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、二甘醇单乙醚、二甘醇单丁醚、N-(2-羟乙基)哌啶、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-(1H)-嘧啶酮和 N-(3-氨基丙基)咪唑。

13. 根据权利要求 10 的液体组合物,其特征在于所述腐蚀抑制剂 (E) 选自铜腐蚀抑制剂。

14. 一种制备不含 N-烷基吡咯烷酮以及羟胺和羟胺衍生物的液体组合物的方法,所述方法包括如下步骤:

(I) 选择至少一种在 0.06-4 重量 % 溶解氢氧化四甲铵 (B) 的存在下—重量 % 基于相应

试验溶液的总重量—在 50℃ 下对含远紫外线吸收发色团的 30nm 厚聚合物抗反射阻挡层显示出恒定去除速率的极性有机溶剂 (A),

(II) 将基于所得混合物总重量的如下物质在不存在 N-烷基吡咯烷酮以及羟胺和羟胺衍生物下混合:

(A) 40-99.95 重量 % 的至少一种所选择的极性有机溶剂,

(B) 0.05 重量 % 至 < 0.5 重量 % 的至少一种氢氧化季铵, 和

(C) < 5 重量 % 的水

和

(III) 将获自工艺步骤 (II) 的混合物在 50℃ 下通过旋转粘度测定法测定的动态剪切粘度调节至 1-10mPas,

其中所述液体组合物不含烷基二醇芳基醚。

15. 根据权利要求 14 的方法, 其特征在于制备根据权利要求 1-11 中任一项的液体组合物。

16. 一种生产电气装置的方法, 其包括如下步骤:

(1) 将由至少一种低 k 或超低 k 材料构成的绝缘介电层施加至衬底上,

(2) 将正型或负型抗蚀剂层施加至绝缘介电层 (1) 上,

(3) 将抗蚀剂层 (2) 在电磁辐射或微粒辐射中进行选择性曝光,

(4) 将选择性曝光的抗蚀剂层 (3) 显影以形成抗蚀剂图案,

(5) 使用抗蚀剂图案 (4) 作为掩模对绝缘介电层 (1) 进行干法蚀刻以形成与衬底表面连通的布线槽和 / 或通孔,

(6) 选择至少一种在 0.06-4 重量 % 溶解氢氧化四甲铵 (B) 的存在下—其中重量 % 基于相应试验溶液的总重量—在 50℃ 下对含远紫外线吸收发色团的 30nm 厚聚合物抗反射阻挡层显示出恒定去除速率的极性有机溶剂 (A),

(7) 提供一种不含 N-烷基吡咯烷酮以及羟胺和羟胺衍生物且具有通过旋转粘度测定法测定的在 50℃ 下为 1-10mPas 的动态剪切粘度的抗蚀剂剥离组合物, 其基于所述组合物总重量包含如下物质:

(A) 40-99.95 重量 % 的根据工艺步骤 (6) 选择的至少一种极性有机溶剂,

(B) 基于所述组合物总重量为 0.05 重量 % 至 < 0.5 重量 % 的至少一种氢氧化季铵, 和

(C) 基于所述组合物为 < 5 重量 % 的水,

(8) 通过全湿法使用根据工艺步骤 (7) 制备的至少一种抗蚀剂剥离组合物 (7) 除去抗蚀剂图案和蚀刻后残留物, 和

(9) 用至少一种具有低电阻率的材料填充布线槽 (5) 和通孔 (5)。

17. 根据权利要求 16 的方法, 其特征在于在抗蚀剂层 (2) 与绝缘介电层 (1) 之间插入硬掩模层 (10), 其中在工艺步骤 (5) 中使用抗蚀剂图案 (4) 作为掩模对所述硬掩模层 (10) 进行选择性蚀刻。

18. 根据权利要求 16 的方法, 其特征在于在抗蚀剂层 (2) 与绝缘介电层 (1) 之间插入抗反射阻挡层 (11), 其中在工艺步骤 (5) 中使用抗蚀剂图案 (4) 作为掩模对所述抗反射阻挡层 (11) 进行选择性蚀刻。

19. 根据权利要求 17 的方法, 其特征在于在硬掩模层 (10) 与抗蚀剂层 (2) 之间插入抗

反射阻挡层 (11), 其中在工艺步骤 (5) 中对所述抗反射阻挡层 (11) 和硬掩模层 (10) 进行选择性蚀刻。

20. 根据权利要求 16 或 17 的方法, 其特征在于在工艺步骤 (8) 中去除选择性蚀刻的抗反射阻挡层 (11)。

21. 根据权利要求 16 的方法, 其特征在于将根据权利要求 1-13 中任一项的液体组合物用作抗蚀剂剥离组合物 (7)。

22. 根据权利要求 16 的方法, 其特征在于将铜用作具有低电阻率的材料 (9)。

23. 根据权利要求 16 的方法, 其特征在于所生产的电气装置为半导体集成电路、液晶面板、有机电致发光面板、印刷电路板、微型机械、DNA 芯片和微型装置。

24. 液体组合物在通过硅通孔图案化和 / 或通过电镀和形成凸点生产 3D 叠层集成电路和 3D 晶片级封装中除去负型和正型光致抗蚀剂以及蚀刻后残留物中的用途, 其中所述液体组合物不含 N- 烷基吡咯烷酮以及羟胺和羟胺衍生物且具有通过旋转粘度测定法测定的在 50°C 下为 1-10mPas 的动态剪切粘度, 其基于所述组合物总重量包含如下物质:

(A) 基于所述组合物总重量为 40-99.95 重量 % 的至少一种极性有机溶剂, 其选自在 0.06-4 重量 % 溶解氢氧化四甲铵 (B) 的存在下——其中重量 % 基于相应试验溶液 (AB) 的总重量——在 50°C 下对含远紫外线吸收发色团的 30nm 厚聚合物抗反射阻挡层显示出恒定去除速率的溶剂,

(B) 基于所述组合物总重量为 0.05 重量 % 至 < 0.5 重量 % 的至少一种氢氧化季铵, 和

(C) 基于所述组合物总重量为 < 5 重量 % 的水。

抗蚀剂剥离组合物和生产电气装置的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于从含铜和低 k 或超低 k 材料的衬底,特别是半导体衬底上除去图案化抗蚀剂的新型抗蚀剂剥离组合物。

[0002] 此外,本发明还涉及生产电气装置,特别是半导体集成电路(IC)、液晶面板、有机电致发光面板、印刷电路板、微型机械、DNA 芯片和微型装置,尤其是 IC 的新方法,该新方法使用所述新型抗蚀剂剥离组合物。

[0003] 现有技术描述

[0004] 抗蚀剂如远紫外光致抗蚀剂或电子束抗蚀剂在显微光刻技术中用于生产宽范围的电气装置,例如半导体集成电路(IC)、液晶面板、有机电致发光面板、印刷电路板、微型机械、DNA 芯片和微型装置,尤其是具有 LSI(大规模集成)或 VLSI(超大规模集成)的 IC。

[0005] 目前,铜常用作电气装置中,特别是在 IC 中所含通孔和互连结构中的低电阻或布线材料。随着 IC 功能的不断提高,铜的应用增多且电子结构体的尺寸不断降低,这要求使用低 k 和超低 k 材料以避免由高布线容量所导致的布线电阻和布线延迟的问题。因此,已要求开展这些具有挑战性的研发并且仍要求继续优化该生产方法和所用的材料。

[0006] 在形成铜金属布线时,特别地使用其中通过使用双镶嵌方法形成铜多层布线而不蚀刻铜的方法。由于铜的低抗蚀刻性,已提出了多种双镶嵌方法。其一个实例包括形成铜层和在所述铜层上形成低 k 层(例如 SiOC 层),其后形成作为最上层的抗蚀剂层。任选地可在施加抗蚀剂层之前在低 k 层上形成金属氮化物层(例如 TiN 层)。在另一变化方案中,在所述金属氮化物层与抗蚀剂层之间插入抗反射阻挡层(BARC)。

[0007] 其后,将抗蚀剂层在电磁辐射或电子束中进行选择性曝光并显影以形成抗蚀剂图案(“第一光致抗蚀剂图案”)。然后通过使用第一抗蚀剂图案作为掩模图案,通过用含氟等离子体部分干蚀刻低 k 或超低 k 层。在该工艺步骤中,联合使用金属氮化物层通常称为“硬掩模技术”。其后,通过氧等离子体灰化处理而除去第一抗蚀剂图案。以此方式形成布线槽。

[0008] 接着,在剩余的多层结构上重新形成另一抗蚀剂图案(“第二抗蚀剂图案”)作为最上层,并通过使用第二光致抗蚀剂图案作为掩模图案再次部分蚀刻剩余低 k 或超低 k 层,由此形成与布线槽和下层铜互连布线连通的通孔。其后,也通过氧等离子体灰化处理除去第二光致抗蚀剂图案。

[0009] 然后用铜优选通过电镀填充布线槽和通孔,由此产生多层铜布线导体。

[0010] 用于这些方法中的衬底可任选在铜层与低 k 层之间具有阻挡层(例如 SiN 层或 SiC 层)作为蚀刻阻止层。在这种情况下,形成通孔和槽,然后将暴露于衬底上的阻挡层原样保持或在已除去阻挡层之后,除去光致抗蚀剂,其后用铜填充通孔和布线槽。

[0011] 在上述双镶嵌方法中,可能很容易发生硅沉积,这产生于在用于在槽上形成通孔的蚀刻处理和氧等离子体灰化处理期间的低 k 层,且这可在槽的开口周围形成硅沉积物。此外,也可发生抗蚀剂的沉积。如果不将这些沉积物完全除去,则其可显著降低半导体生产的产量。

[0012] 因此,在金属布线的常规图案化中已使用氧等离子体灰化处理以除去抗蚀剂图案并蚀刻残留物。然而,超缩微图案化技术的开发必须要求将具有较低介电常数的材料,即超低 k 材料用于绝缘低 k 层。目前,已开发了一种使用介电常数为 3 或更低的超低 k 层的方法。然而,超低 k 材料对灰化具有差耐受性或根本无耐受性。因此,当使用这种超低 k 材料时,必须采用不包括蚀刻后进行氧等离子体灰化步骤的方法。

[0013] 为此,现有技术已开发并公开了所谓的全湿蚀刻后残留物去除 (PERR) 方法。

[0014] 美国专利申请 US2003/0148624A1 公开了一种用于除去灰化和未灰化抗蚀剂的抗蚀剂剥离组合物,所述组合物含有氢氧化季铵如氢氧化四甲铵 (TMAH),和有机溶剂如乙醇胺、1-氨基-2-丙醇、氨基乙氧基乙醇、1-甲基氨基乙醇、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、二甘醇单甲醚或二甘醇单丁醚。其实施例具体公开了一种由 5 重量%乙醇胺、50 重量%二甲亚砜、5 重量%丙二醇、0.05 重量% TMAH、39.55 重量%水和 1ppm 或更低溶解氧组成的抗蚀剂剥离组合物,和一种由 28 重量% 1-氨基-2-丙醇、62 重量% N-甲基吡咯烷酮、1 重量% TMAH、9 重量%水和 1ppm 溶解氧组成的抗蚀剂剥离组合物。这些现有技术抗蚀剂剥离组合物用于其中必须用含 1 重量%或更高过氧化氢和氨或铵离子的特殊清洁组合物预清洁抗蚀剂的方法中。

[0015] 美国专利申请 US2004/0106531A1 和相应的美国专利 US7,250,391B2 公开了包含如下组分的抗蚀剂剥离组合物:

[0016] (A) 氢氟酸与不含金属的碱的盐,

[0017] (B1) 水溶性有机溶剂,

[0018] (C) 选自有机酸和无机酸的酸,和

[0019] (D) 水

[0020] 作为必要成分,和

[0021] (E) 铵盐

[0022] 作为任选成分。

[0023] 乙醇胺、异丙醇胺、2-(2-氨基乙基氨基)乙醇、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、二环己胺和 TMAH 可用作不含金属的碱。全部 (A) 组分优选以基于所述抗蚀剂剥离组合物的重量为 0.01-1 重量%的量使用。当与二膦酸 (C) 一起使用时,不含金属的碱可以以基于抗蚀剂剥离组合物的重量为 0.1-20 重量%的量使用。

[0024] 二甘醇单乙醚、二甘醇单丁醚、N-甲基吡咯烷酮和二甲亚砜可用作水溶性有机溶剂 (B)。

[0025] 国际专利申请 W02004/100245A1 公开了一种包含优选其量为组合物的 0.001-5 重量%的 H_2SiF_6 和 / 或 HF_4 ,其量优选为组合物的 50-89 重量%的有机溶剂,任选的其量优选为小于组合物的 1.5 重量%的胺,优选其量为组合物的 0.001-10 重量%的腐蚀抑制剂,和水作为余量的抗蚀剂剥离组合物。N-甲基吡咯烷酮、二甘醇单甲醚或二甘醇单丁醚可用作有机溶剂。异丙醇胺、2-(2-氨基乙基氨基)乙醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇和乙醇胺可用作任选的胺。MAH 仅用于基本不含有机溶剂的所谓高水实施方案中。

[0026] 相关美国专利申请 US2005/0176259A1 和 US2007/0298619A1 公开了一种包含其量优选为组合物的 1-20 重量%的氢氧化季铵如 TMAH,优选其量为组合物的 5-60 重量%的水,优选其量为组合物的 10-50 重量%的水溶性有机溶剂如二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、二

甘醇单甲醚、二甘醇单丁醚和水溶性胺如乙醇胺、异丙醇胺、二亚乙基三胺、2-(2-氨基乙氧基)乙醇或N-甲基乙醇胺的抗蚀剂剥离组合物。这些现有技术抗蚀剂剥离组合物用于其中在剥离前必须用臭氧水和/或含水过氧化氢对图案化的抗蚀剂进行预处理的方法中。

[0027] 美国专利申请 US2005/0014667A1 及其相应专利 US7,399,365B2 都公开了包含例如占组合物 0.02-0.18 重量%的氟化铵,占组合物 20-40 重量%的水,占组合物 59-85 重量%的酰胺和醚溶剂如二甘醇单乙醚、二甘醇单丁醚和 N-甲基吡咯烷酮,0.2-5 重量%酸,0.2-5 重量%链烷醇胺如乙醇胺、异丙醇胺、N-甲基乙醇胺或 2-(2-氨基乙基氨基)乙醇和占组合物 0.2-5 重量%的季铵化合物如 TMAH 的稀含水抗蚀剂剥离组合物。这些现有技术抗蚀剂剥离组合物可用于除去灰化和未灰化的抗蚀剂。

[0028] 相关美国专利申请 US2005/0266683A1 和 US2005/0263743A1 都公开了包含优选其量为组合物的 1-30 重量%的氢氧化季铵如 TMAH,优选其量为组合物的 15-94 重量%的水,其量优选为 25-85 重量%的有机极性溶剂如 N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、3-氨基-1-丙醇和乙醇胺或其混合物,和其量优选为组合物的 2-12 重量%的羟胺或羟胺衍生物的抗蚀剂剥离组合物。据说可省去使用氧等离子体的灰化步骤。

[0029] 美国专利申请 US2006/0016785A1 公开了用于除去灰化和未灰化抗蚀剂的含水和非水抗蚀剂剥离组合物,所述组合物包含占组合物 0.5-15 重量%的季铵化合物如 TMAH 或氢氧化四丁铵 (TBAH)、有机溶剂如二甘醇单甲醚或二甘醇单丁醚。

[0030] 实施例 K 具体公开了一种由 65 重量%丙二醇甲醚、39 重量%丙二醇丙醚、0.4 重量%水、0.6 重量% TBAH、3 重量%对甲苯磺酸和 1 重量%乙醇胺组成的抗蚀剂剥离组合物。实施例 L 具体公开了一种不含水且由 56 重量%丙二醇丙醚、35.5 重量%丙二醇甲醚、0.5 重量% TBAH、6 重量%对甲苯磺酸和 2 重量%乙醇胺组成的抗蚀剂剥离组合物。实施例 M 具体公开了一种由 91.5 重量%丙二醇甲醚、0.2 重量%水、0.2 重量% TBAH、6 重量%对甲苯磺酸和 2 重量%乙醇胺组成的抗蚀剂剥离组合物。根据实施例 C、E、F、J、N、O、A5、P 和 S, TMAH 以 2.5-5.5 重量%的较高量使用。根据这些实施例中的缩写列表,PGME 和 PGPE 都应意指丙二醇甲醚。然而,推定 PGPE 实际上意指丙二醇丙醚。

[0031] 美国专利申请 US2008/0280452A1 公开了一种用于未灰化抗蚀剂的抗蚀剂剥离组合物,其具有高水含量且包含优选其量为组合物的 1-20 重量%的氢氧化季铵如 TMAH、TBAH 或氢氧化甲基三丙胺 (MTPAH),水溶性有机溶剂如二甲亚砜和 N-甲基吡咯烷酮,和优选其量为组合物的 10-15 重量%的水溶性胺如乙醇胺、N-甲基乙醇胺和 2-(2-氨基乙氧基)乙醇。特别地,表 2 公开了例如由 10 重量% TMAH、50 重量%二甲亚砜和 40 重量%水组成的抗蚀剂剥离组合物(剥离溶液 G),由 5 重量% TBAH、30 重量% N-甲基吡咯烷酮、30 重量%二甲亚砜和 25 重量%水组成的抗蚀剂剥离组合物(剥离溶液 J),或由 5 重量% MTPAH、30 重量%二甲亚砜、15 重量% N-甲基吡咯烷酮、20 重量%水和 30 重量% 2-(2-氨基乙氧基)乙醇组成的抗蚀剂剥离组合物。然而,为了完全除去抗蚀剂,必须用臭氧水和/或含水过氧化氢进行预处理。

[0032] 现有技术的抗蚀剂剥离组合物显示出各种不足和缺点。

[0033] 因此,含 N-甲基吡咯烷酮的抗蚀剂剥离组合物引起了对环境、健康和安全(EHS)的担忧。

[0034] 具有高水含量和/或高氢氧化季铵含量的组合物可破坏现代 IC 技术中所用的低

k,特别是超低 k 材料。由于羟胺和羟胺衍生物的络合和螯合能力,含有这些化合物的组合物可导致铜通孔和互连结构的腐蚀。这两种效果均可导致 IC 部分或完全失效。

[0035] 具有高有机溶剂含量的抗蚀剂剥离组合物的抗蚀剂、蚀刻后残留物 (PER) 和抗反射阻挡层 (BARC) 的去除速率强烈依赖于氢氧化季铵的浓度。这种对浓度的强烈依赖性使得组合物的优化困难且复杂。特别地,如果需要高浓度以实现高去除速率,则将再次获得上述不利效果。

[0036] 非常普遍地,已知的抗蚀剂剥离组合物一方面显示出对不变抗蚀剂的不同去除速率,另一方面显示出对 PER 和 BARC 的不同去除速率。在大多数情况下,PER 和 BARC 的去除比不变抗蚀剂困难得多。这是因为 PER 具有不同于抗蚀剂的化学性质,以及因为 BARC 通常是不易溶解或分散的高度交联材料。

[0037] 此外,关注的是现有技术抗蚀剂剥离组合物可令人满意地去除抗蚀剂,但就蚀刻残留物(其具有复杂组成,尤其含有类似于 Teflon 的材料和含钛和 / 或含硅材料)而言,显示出不令人满意的去除速率。

[0038] 最后且重要的是,使用现有技术抗蚀剂剥离组合物的许多方法要求在去除步骤以前进行预处理步骤。非常普遍地使用臭氧水和 / 或含水过氧化氢。除了对 EHS 的担忧外,这些强氧化性溶液可通过氧化其中所含的碳而破坏低 k 和超低 k 材料,特别是碳掺杂氧化硅 (SiOC) 材料。

[0039] 三维 (3D) 技术和体系架构在 IC 技术中变得日益重要,这是因为它们在装置尺寸变得日益具有挑战性的时期,有望能进一步提高系统性能。

[0040] 对于 3D 应用,将光致抗蚀剂用于将硅通孔 (TSV) 图案化以及用于电镀和形成凸点 (bumping) (3D 叠层集成电路,3D-SIC ;3D 晶片级封装,3D-WLP)。

[0041] 通常将数微米厚的正型光致抗蚀剂用于 3D-WLP TSV 蚀刻。通常使用干硅蚀刻和湿光致抗蚀剂剥离的组合。此外,负型光致抗蚀剂也可用作镀铜和微型凸点施加的模具。然而,现有技术抗蚀剂剥离组合物并非总是能以相同方式去除负型和正型光致抗蚀剂。

[0042] 非常普遍地,等离子体破坏的光致抗蚀剂,即蚀刻后残留物,PER 难以去除。为了去除这种 PER,通常需要使用额外的物理作用力。

[0043] 对于 3D-WLP 方法,TSV 的图案化和微型凸点的形成通常在粘合至载体的薄硅晶片上进行。在这种情况下,抗蚀剂剥离组合物还必须与胶接材料相容。

[0044] 就此而言,非常理想的是具有抗蚀剂剥离组合物,所述组合物能以同样最有利的方式去除正型和负型光致抗蚀剂和 PER 而不破坏空白晶片表面、图案化晶片结构和将薄硅晶片粘合在载体上的胶接材料。然而,现有技术光致抗蚀剂剥离物不能或仅可部分满足这些具有挑战性的需要。

[0045] 发明目的

[0046] 因此,本发明的目的是提供新型抗蚀剂剥离组合物和使用该新型抗蚀剂剥离组合物生产电气装置的新方法,所述组合物和方法不再具有上述现有技术的不足和缺点。

[0047] 特别地,所述新型抗蚀剂剥离组合物应不再含有 N- 甲基吡咯烷酮,从而不产生由该溶剂所导致的环境、健康和安全 (EHS) 问题。

[0048] 所述新型抗蚀剂剥离组合物应不再表现出与高水含量和 / 或高氢氧化季铵含量有关的不利效果,且应不再破坏现代 IC 技术中所用的低 k,特别是超低 k 材料。另外,所述

新型抗蚀剂剥离组合物应不再含有羟胺和羟胺衍生物,从而使得铜通孔和互连结构的腐蚀风险最小化,或理想地完全避免。

[0049] 具有高有机溶剂含量的新型抗蚀剂剥离组合物的抗蚀剂、蚀刻后残留物 (PER) 和抗反射阻挡层 (BARC) 去除速率应不再依赖于氢氧化季铵的浓度。这样,应简单、直接且有效地对该新型组合物进行优化和变化以适应不断变化的生产参数,使得不再需要高浓度以实现高去除速率。

[0050] 所述新型抗蚀剂剥离组合物应一方面对不变抗蚀剂,另一方面对 PER 和 BARC 表现出相同或基本相同的去除速率,使得 PER 和 BARC 的不同化学性质不再对其有效去除产生妨碍。

[0051] 此外,关注的是所述新型抗蚀剂剥离组合物应不仅能极好地去除抗蚀剂,而且在具有复杂组成且含有 Teflon 类似材料和含钛和 / 或含硅材料的 PER 的去除方面,也显示出优异的去除速率。

[0052] 使用所述新型抗蚀剂剥离组合物生产电气装置,特别是半导体集成电路 (IC)、液晶面板、有机电致发光面板和印刷电路板、微型机械、DNA 芯片和微型装置,尤其是 IC 的新方法应不再需要去除步骤之前的预处理步骤。特别地,应完全省去臭氧水和 / 或含水过氧化氢的使用,使得不再存在与其相关的对 EHS 的担忧并且可完全避免这些强氧化性溶液对低 k 和超低 k 材料的破坏。总之,所述新生产方法应得到完全或基本没有缺陷,显示出优异功能且具有长使用寿命的完全或基本无瑕疵电气装置。

[0053] 最后且重要的是,所述新型抗蚀剂剥离组合物应能最有利地用于生产 3D 体系架构的 3D 技术中,特别是在硅通孔 (TSV) 图案化领域中以及用于电镀和形成凸点 (3D 叠层集成电路, 3D-SIC; 3D 晶片级封装, 3D-WLP)。在这些应用中,它们应能以同样最有利的方式除去正型和负型光致抗蚀剂和 PER 而不破坏空白晶片表面、图案化的晶片结构和将薄硅晶片粘合在载体上的胶接材料。

[0054] 发明概述

[0055] 因此,已发现所述新型液体组合物,所述组合物不含 N- 烷基吡咯烷酮和羟胺以及羟胺衍生物,其具有通过旋转粘度测定法测定的在 50°C 下为 1-10mPas 的动态剪切粘度,且基于所述组合物总重量包含:

[0056] (A) 基于所述组合物总重量为 40-99.95 重量%的至少一种极性有机溶剂,其选自在 0.06-4 重量%溶解氢氧化四甲铵 (B) 的存在下 (重量%基于相应试验溶液 (AB) 的总重量),在 50°C 下对含远紫外线吸收发色团的 30nm 厚聚合物抗反射阻挡层显示出恒定去除速率的溶剂,

[0057] (B) 基于所述组合物总重量为 0.05 重量%至 < 0.5 重量%的至少一种氢氧化季铵,和

[0058] (C) 基于所述组合物总重量为 < 5 重量%的水。

[0059] 在下文中,不含 N- 烷基吡咯烷酮和羟胺以及羟胺衍生物且具有通过旋转粘度测定法测定的在 50°C 下为 1-10mPas 动态剪切粘度的所述新型液体组合物视情况而定被称为“本发明组合物”。

[0060] 此外,制备不含 N- 烷基吡咯烷酮和羟胺以及羟胺衍生物的液体组合物的新方法,所述方法包括如下步骤:

[0061] (I) 选择至少一种在 0.06-4 重量%溶解氢氧化四甲铵 (B) 的存在下 (重量%基于相应试验溶液 (AB) 的总重量), 在 50℃下对含远紫外线吸收发色团的 30nm 厚聚合物抗反射阻挡层显示出恒定去除速率的极性有机溶剂 (A), 和

[0062] (II) 在不存在 N-烷基吡咯烷酮和羟胺以及羟胺衍生物下, 将基于所得的混合物总重量的如下物质混合:

[0063] (A) 40-99.95 重量%的至少一种所选择的极性有机溶剂,

[0064] (B) 0.05 重量%至 < 0.5 重量%的至少一种氢氧化季铵, 和

[0065] (C) < 5 重量%的水

[0066] 和

[0067] (III) 将获自工艺步骤 (II) 的混合物在 50℃下通过旋转粘度测定法测定的动态剪切粘度调节至 1-10mPas。

[0068] 在下文中, 制备不含 N-烷基吡咯烷酮和羟胺以及羟胺衍生物的液体组合物的新方法称为“本发明制备方法”。

[0069] 此外, 已发现生产电气装置的新方法, 所述方法包括如下步骤:

[0070] (1) 将由至少一种低 k 或超低 k 材料构成的绝缘介电层施加至衬底上,

[0071] (2) 将正型或负型抗蚀剂层施加至绝缘介电层 (1) 上,

[0072] (3) 使抗蚀剂层选择性地在电磁辐射或微粒辐射中曝光,

[0073] (4) 将抗蚀剂层 (3) 显影以形成抗蚀剂图案,

[0074] (5) 使用抗蚀剂图案 (4) 作为掩模对绝缘介电层 (1) 进行干法蚀刻, 以形成与衬底表面连通的布线槽和 / 或通孔,

[0075] (6) 选择至少一种在 0.06-4 重量%溶解氢氧化四甲铵 (B) 的存在下 (重量%基于相应试验溶液 (AB) 的总重量), 在 50℃下对含远紫外线吸收发色团的 30nm 厚聚合物抗反射阻挡层显示出恒定去除速率的极性有机溶剂 (A),

[0076] (7) 提供至少一种不含 N-烷基吡咯烷酮和羟胺以及羟胺衍生物且具有通过旋转粘度测定法测定的在 50℃下为 1-10mPas 的动态剪切粘度的抗蚀剂剥离组合物, 且基于所述组合物总重量包含:

[0077] (A) 40-99.5 重量%的根据工艺步骤 (6) 选择的至少一种极性有机溶剂, 和

[0078] (B) 基于所述组合物总重量为 0.05 重量%至 < 0.5 重量%的至少一种氢氧化季铵, 和

[0079] (C) 基于所述组合物总重量为 < 5 重量%的水,

[0080] (8) 通过全湿法使用根据工艺步骤 (7) 制备的至少一种抗蚀剂剥离组合物去除抗蚀剂图案和蚀刻后残留物, 和

[0081] (9) 用至少一种具有低电阻率的材料填充布线槽和通孔。

[0082] 在下文中, 所述生产电气装置的新方法称为“本发明生产方法”。

[0083] 此外, 已发现液体组合物在通过硅通孔图案化和 / 或通过电镀和形成凸点生产 3D 叠层集成电路和 3D 晶片级封装中除去负型和正型光致抗蚀剂以及蚀刻后残留物中的新用途, 所述液体组合物不含 N-烷基吡咯烷酮和羟胺以及羟胺衍生物, 其具有通过旋转粘度测定法测定的在 50℃下为 1-10mPas 的动态剪切粘度, 且基于所述组合物总重量包含:

[0084] (A) 基于所述组合物总重量为 40-99.95 重量%的至少一种极性有机溶剂, 其选自

在 0.06-4 重量%溶解氢氧化四甲铵 (B) 的存在下 (重量%基于相应试验溶液 (AB) 的总重量), 在 50℃ 下对含远紫外线吸收发色团的 30nm 厚聚合物抗反射阻挡层显示出恒定去除速率,

[0085] (B) 基于所述组合物总重量为 0.05 重量%至 < 0.5 重量%的至少一种氢氧化季铵, 和

[0086] (C) 基于所述组合物总重量为 < 5 重量%的水,

[0087] 在下文中, 所述液体组合物的新用途称为“本发明用途”。

[0088] 本发明的优点

[0089] 就上述现有技术而言, 令本领域技术人员惊讶且无法预料的是本发明目的可通过本发明组合物、本发明制备方法和本发明生产方法实现。

[0090] 特别地, 本发明组合物不再含有 N- 烷基吡咯烷酮, 特别是 N- 甲基吡咯烷酮, 从而不再存在与其相关的环境、健康和安全 (EHS) 问题。

[0091] 本发明组合物不再表现出与高水含量和 / 或高氢氧化季铵含量有关的不利效果, 且不再破坏现代 IC 技术中所用的低 k, 特别是超低 k 材料。此外, 本发明组合物不再含有羟胺和羟胺衍生物, 从而使得铜通孔和互连结构的腐蚀风险极大地最小化, 或者在许多情况下完全得以避免。

[0092] 在 0.06-4 重量%的本发明组合物浓度范围内, 本发明组合物的抗蚀剂、蚀刻后残留物 (PER) 和抗反射阻挡层 (BARC) 去除速率不再依赖于氢氧化季铵的浓度。这样, 可简单、直接且有效地对本发明组合物进行优化和变化以适应不断变化的生产参数, 从而使得不再需要高氢氧化季铵浓度以实现高去除速率。

[0093] 本发明组合物一方面对不变的抗蚀剂, 另一方面对 PER 和 BARC 具有相同或基本相同的去除速率, 从而使得 PER 和 BARC 的不同化学性质不再对其有效去除产生妨碍。

[0094] 此外, 本发明组合物不仅极好地去除抗蚀剂, 而且在具有复杂组成且含有 Teflon 类似材料和含钛和 / 或含硅材料的 PER 的去除方面也显示出优异的去除速率。

[0095] 总之, 可以储存、处理和使用本发明组合物而不导致环境、健康和安全 (ESH) 问题。

[0096] 本发明制备方法可以以简单、经济、安全且可极好地再现的方式进行而不导致 ESH 问题且不需要任何特别和专用设备和安全措施。其得到具有优异应用性能和综合性能的液体组合物, 特别是本发明组合物。

[0097] 电气装置, 特别是半导体集成电路 (IC)、液晶面板、有机电致发光面板和印刷电路板、微型机械、DNA 芯片和微型装置, 尤其是 IC 的本发明生产方法不再需要在去除步骤之前进行预处理步骤。特别地, 可完全省去臭氧水和 / 或含水过氧化氢的使用, 使得不再存在与其相关的 EHS 担忧并且可完全避免这些强氧化性溶液对低 k 和超低 k 材料的破坏。总之, 本发明生产方法获得了完全或基本没有缺陷, 显示出优异功能且具有长使用寿命的电气装置。

[0098] 此外, 本发明组合物最特别地适于生产 3D 体系架构的 3D 技术, 特别是硅通孔 (TSV) 图案化领域以及用于电镀和形成凸点 (3D 叠层集成电路, 3D-SIC; 3D 晶片级封装, 3D-WLP) 的本发明用途。在这些应用中, 其能以同样最有利的方式很快去除正型和负型光致抗蚀剂和 PER 而不破坏空白晶片表面、图案化晶片结构和将薄硅晶片粘合在载体上的胶接

材料。

[0099] 发明详述

[0100] 最广泛而言,本发明涉及一种不含 N-烷基吡咯烷酮,特别不含 N-甲基吡咯烷酮和 N-乙基吡咯烷酮以及羟胺和羟胺衍生物,特别是公开于美国专利申请 US2005/0266683A1,第 4 页,第 [0046]–[0050] 段和 US2005/0263743A1,第 4 页第 [0057] 段至第 5 页第 [0063] 段中的羟胺衍生物的液体组合物。

[0101] 在本发明上下文中,特征“液体”意指本发明组合物至少在室温(即 23℃)下,优选至少在 0℃下,最优选至少在 -10℃下为液体。

[0102] 在本发明上下文中,特征“不含”意指在本发明组合物中无法用已知的用于定性和/或定量检测 N-烷基吡咯烷酮、羟胺和羟胺衍生物的现有技术分析方法,例如气相色谱法和/或质谱法检测到相关化合物。

[0103] 本发明组合物显示出通过旋转粘度测定法测定的在 50℃下为 1–10mPas,优选 2–8mPas,更优选 1.5–7mPas,最优选 2–6mPas 的动态剪切粘度。优选本发明组合物还显示出通过旋转粘度测定法测定的在 23℃下为 2–20mPas,更优选 3–16mPas,最优选 3–14mPas 的动态剪切粘度。

[0104] 本发明组合物可为分散体,即乳液或悬浮液,或其中所有成分均分子分散的均质组合物。优选本发明组合物为均质分子分散的组合物。

[0105] 本发明组合物包含基于所述组合物总重量为由 40 重量%,优选由 45 重量%,最优选由 50 重量%至 99.95 重量%或更优选至 99.94 重量%的至少一种极性有机溶剂(A)。所述极性有机溶剂(A)可为非质子或质子极性的。

[0106] 所述极性有机溶剂(A)选自在 0.06–4 重量%溶解氢氧化四甲铵(B)的存在下(基于相应试验溶液(AB)的总重量),在 50℃下对含远紫外线吸收发色团的 30nm 厚聚合物抗反射阻挡层显示出恒定的去除速率的溶剂。

[0107] 特征“恒定”意指在给定范围内,去除速率完全或基本上与氢氧化四甲铵(B)的浓度无关。

[0108] 为了测定去除速率,优选将聚合物抗反射阻挡层施加至半导体晶片表面。其后将所述半导体晶片表面上的抗反射阻挡层暴露于具有不同(B)浓度的氢氧化四甲铵(B)在待测试的极性有机溶剂(A)中的试验溶液(AB)中。

[0109] 优选氢氧化四甲铵(B)作为包含基于水溶液总重量为 25 重量%的氢氧化四甲铵(B)水溶液加入。因此试验溶液(AB)可含有基于试验溶液总重量为至多 16 重量%的水(C)。

[0110] 优选在试验期间以恒定转速,更优选 50–200rpm,甚至更优选 75–125rpm,最优选 100rpm 的转速搅拌试验溶液(AB)。

[0111] 在所有试验中,使半导体晶片表面上的抗反射阻挡层在试验溶液(AB)中暴露相同的时间。优选,暴露时间为 180 秒。

[0112] 在暴露以后,将带有抗反射阻挡层的半导体晶片碎片从试验溶液(AB)中取出,用极性有机溶剂,优选异丙醇,其后用去离子水冲洗,并用干燥的非反应性气体,优选氮气干燥。最优选所述冲洗和干燥步骤在中等温度,优选在 23–50℃的温度下进行。

[0113] 在干燥步骤以后,通过已知和常规光谱法检查是否仍存在抗反射阻挡层。为此优

选使用透射 FTIR (傅里叶变换 IR 光谱法)。

[0114] 如果仍存在抗反射阻挡层,则通过用于测量薄层厚度的已知和常规方法测量其厚度。为此优选使用透射 FTIR 和 / 或干涉分析法。

[0115] 最优选抗反射阻挡层在暴露于试验溶液 (AB) 期间被完全除去。

[0116] 对于上述选择性试验,可使用任何已知的聚合物防反射涂料组合物以制备含远紫外线发色团的聚合物抗反射阻挡层,例如如美国专利 US5,919,599,第 3 栏第 40 行至第 16 栏第 36 行和第 17 栏第 25 行至第 18 栏第 25 行以及图 1 所述。

[0117] 如本领域中所已知的那样,由于其具有聚合物性质和交联性质,抗反射阻挡层比图案化的抗蚀剂明显更难以除去,选择性试验应确保以使得本发明组合物甚至能最优选在 180 秒内完全除去图案化的抗蚀剂和蚀刻后残留物连同抗反射阻挡层,而不发生或基本不发生再沉积的方式选择有机极性溶剂 (A)。

[0118] 优选极性有机溶剂 (A) 在大气压力下具有 100℃ 以上,更优选 120℃ 以上,最优选 150℃ 以上的沸点。

[0119] 更优选极性有机溶剂 (A) 具有在密封杯中测量的为 50℃ 以上,更优选 55℃ 以上,最优选 60℃ 以上的闪点。

[0120] 最优选所述极性有机溶剂 (A) 选自包含至少两个伯氨基的脂族多胺、在一个伯氨基与一个羟基之间具有至少一个具有至少 3 个碳原子的碳链的脂族链烷醇胺、脂族亚砷和 N- 取代的咪唑。特别地,溶剂 (A) 选自二亚乙基三胺 (沸点 207℃,闪点 102℃)、N- 甲基咪唑 (沸点 198℃,闪点 92℃)、3- 氨基 -1- 丙醇 (沸点 187℃,闪点 101℃)、5- 氨基 -1- 戊醇 (沸点 222℃,闪点 65℃) 和二甲亚砷 (沸点 189℃,闪点 87℃)。

[0121] 本发明组合物包含基于所述组合物总重量为 0.05 重量%至 < 0.5 重量%,优选 0.06 重量%至 < 0.5 重量%的至少一种氢氧化季铵。

[0122] 优选氢氧化季铵 (B) 选自氢氧化四甲铵、氢氧化四乙铵、氢氧化四丙铵、氢氧化四丁铵、氢氧化苄基三甲铵和氢氧化 (2- 羟乙基) 铵,特别是氢氧化四甲铵。

[0123] 此外,本发明组合物包含基于本发明组合物总重量为 < 5 重量%,优选 < 4 重量%,更优选 < 3 重量%,最优选 < 2 重量%的水。含水量也可低至无法通过用于定性和定量检测水的已知且常规方法检测到的程度。

[0124] 本发明组合物还可含有至少一种选自不同于溶剂 (A) 的极性有机溶剂 (D)、腐蚀抑制剂 (E)、螯合剂 (F)、氟化物盐 (G) 和表面活性剂 (H) 的其它组分。

[0125] 优选极性有机溶剂 (D) 选自在 0.06-4 重量%溶解氢氧化四甲铵 (B) 的存在下 (重量%基于试验溶液 (DB) 的总重量),在 50℃ 下对含远紫外线吸收发色团的 30nm 厚的聚合物抗反射阻挡层显示出随氢氧化四甲铵 (B) 浓度提高而提高的去除速率的溶剂。

[0126] 此处,优选将氢氧化四甲铵 (B) 作为含有基于水溶液总重量为 25 重量%的氢氧化四甲铵 (B) 水溶液加入。因此,试验溶液 (DB) 可含有基于试验溶液总重量为至多 16 重量%水 (C)。

[0127] 试验溶液 (DB) 的去除速率以与上文对试验溶液 (AB) 所述相同的方式测定。

[0128] 优选试验溶液 (DB) 的去除速率在基于所述试验溶液 (DB) 总重量为 1 重量%氢氧化四甲铵 (B) 的浓度下于如上文所述设定的条件下为 0-100nm。

[0129] 优选极性有机溶剂 (D) 在大气压力下具有 100℃ 以上,更优选 120℃ 以上,最优选

150℃以上的沸点。

[0130] 更优选极性有机溶剂 (D) 具有在密封杯中测量的为 50℃以上,更优选 55℃以上,最优选 60℃以上的闪点。

[0131] 最优选极性有机溶剂 (D) 选自链烷醇胺、亚烷基二醇单烷基醚、N- 取代的哌啶、N- 取代的环状脲和 N- 取代的咪唑,特别是乙醇胺 (沸点 172℃,闪点 85℃)、N- 甲基乙醇胺 (沸点 160℃,闪点 72℃)、N- 乙基乙醇胺 (沸点 168℃,闪点 78℃)、异丙醇胺 (沸点 159℃,闪点 71℃)、2-(2- 氨基乙基氨基) 乙醇 (沸点 243℃,闪点 144℃)、2-(2- 氨基乙氧基) 乙醇 (沸点 223-242℃,闪点 127℃)、二甘醇单乙醚 (沸点 193℃,闪点 93℃)、二甘醇单丁醚 (沸点 230℃,闪点 107℃)、N-(2- 羟乙基) 哌啶 (沸点 198-203℃,闪点 83℃)、1, 3- 二甲基 -3,4,5,6- 四氢 -(1H)- 嘧啶酮 (沸点 246℃,闪点 121℃)、N-(3- 氨基丙基) 咪唑 (沸点 296℃,闪点 154℃) 和二环己胺 (沸点 256℃,闪点 105℃)。

[0132] 本发明组合中极性溶剂 (D) 的浓度可在宽范围内变化。然而浓度应仅能高至使得有机极性溶剂 (A) 仍主要决定本发明组合物的综合性能的程度。优选,所述极性有机溶剂 (A) 与极性有机溶剂 (B) 的重量比为 2 : 1-1 : 2,更优选 1.5 : 1-1 : 1.5 且最优选为 1.2 : 1-1 : 1.2。

[0133] 原则上可使用任何已知的用于金属的腐蚀抑制剂 (E)。所述腐蚀抑制剂优选选自铜腐蚀抑制剂 (E),例如如下文献所述:

[0134] - 国际专利申请 W02004/100245A1,第 9 页第 [0030] 段至第 10 页第 [0031] 段,

[0135] - 美国专利申请 US2005/0176259A1,第 4 页第 [0049] 段至第 5 页第 [0059] 段,

[0136] - 美国专利申请 US2005/0263743A1,第 5 页第 [0067] 段至第 6 页第 [0073] 段,和

[0137] - 美国专利申请 US2008/0280452A1,第 3 页第 [0045] 段至第 4 页第 [0053] 段。

[0138] 铜腐蚀抑制剂 (E) 可以以宽范围变化的量使用。其优选以上述现有技术中所公开的常规且有效的量使用。

[0139] 原则上任何已知的螯合剂 (F) 均可用于本发明组合中。所述螯合剂 (F) 优选选自铜螯合剂 (F),特别选自例如如下美国专利申请中所述的铜螯合剂 (F):

[0140] -US2004/0106531A,第 6 页第 [0074] 段,和

[0141] -US2005/0263743A1,第 5 页第 [0070] 段至第 6 页第 [0073] 段以及第 [0078] 段。

[0142] 这类铜螯合剂 (F) 也非常普遍地用作铜腐蚀抑制剂 (E)。

[0143] 铜螯合剂 (F) 可以以宽范围变化的量使用。其优选以上述现有技术中所公开的常规且有效的量使用。

[0144] 原则上任何已知的氟化物盐 (G) 均可用于本发明组合中。所述氟化物盐 (G) 优选选自氢氟酸与不含金属的碱的盐,如美国专利申请 US2004/0106531A1,第 3 页,第 [0035]-[0041] 段所述。氟化物盐 (G) 可以以宽范围变化的量使用。其优选以所引用现有技术中,特别是第 [0041] 段中所公开的常规且有效的量使用。

[0145] 原则上任何已知表面活性剂 (H) 均可用于本发明组合中。所述表面活性剂优选选自如美国专利申请 US2008/0280452A1,第 4 页第 [0054] 段至第 5 页第 [0061] 段所述的表面活性剂。表面活性剂 (H) 可以以宽范围变化的量使用。其优选以所引用现有技术中,特别是第 [0061] 段中所公开的常规且有效的量使用。

[0146] 本发明组合物可以以各种方式制备。优选根据本发明制备方法制备。本发明的优

点在于本发明制备方法也可用于制备除本发明组合物之外的其它组合物。

[0147] 在本发明制备方法的第一工艺步骤中,如上所述选择至少一种极性有机溶剂(A)。

[0148] 在本发明制备方法的第二工艺步骤中,

[0149] (A) 由 40 重量%,优选由 45 重量%,最优选由 50 重量%至 99.95 重量%或更优选至 99.94 重量%的至少一种所选极性有机溶剂,

[0150] (B) 由 0.05 重量%或更优选由 0.6 重量%至 < 0.5 重量%的至少一种上述氢氧化季铵,和

[0151] (C) < 5 重量%,优选 < 4 重量%,更优选 < 3 重量%,最优选 < 2 重量%的水,

[0152] 其中重量%基于所述组合物,特别是本发明组合物总重量。

[0153] 如上所述的至少一种选自不同于溶剂(A)的极性有机溶剂(D)、腐蚀抑制剂(E)、螯合剂(F)、氟化物盐(G)和表面活性剂(H)的其它组分可在第一工艺步骤中或在单独的工艺步骤中优选以所引用的现有技术中公开的优选量加入。

[0154] 本发明制备方法必须在不存在 N-烷基吡咯烷酮、羟胺和羟胺衍生物下,将上述成分一起混合。

[0155] 在本发明制备方法的第三工艺步骤中,可将由第二工艺步骤产生的混合物在 50℃ 下的剪切粘度调节至 1-10mPas,优选 2-8mPas,更优选 1.5-7mPas,最优选 2-6mPas。

[0156] 所述工艺步骤可作为单独的步骤进行或可整合至本发明制备方法的其它各个工艺步骤中。后者可通过仔细选择用于第二工艺步骤的成分,以使得所得混合物具有所需动态粘度而实现。

[0157] 最优选本发明组合物还显示出通过旋转粘度测定法测定的在 23℃ 下为 2-20mPas,更优选为 3-16mPas,最优选为 3-14mPas 的动态剪切粘度。

[0158] 常规和标准混合方法及混合设备如搅拌釜、在线溶解器、高剪切高速搅拌机、超声混合器、均化器喷嘴或逆流混合器均可用于实施组合物,特别是本发明组合物的各成分的混合。

[0159] 本发明组合物、根据本发明制备方法制备的组合物,以及最优选根据本发明制备方法制备的本发明组合物可用于各种目的。特别地,其用于本发明的生产方法中。

[0160] 本发明生产方法获得最有利的电气装置,特别是半导体集成电路(IC)、液晶面板、有机电致发光面板、印刷电路板、微型机械、DNA 芯片和微型装置,然而,尤其是具有 LSI 或 VLSI 的 IC。

[0161] 本发明生产方法包括在第一工艺步骤中将由至少一种低 k 或超低 k 材料构成的绝缘介电层施加至衬底上的步骤。

[0162] 合适的低 k 或超低 k 材料和制备所述绝缘介电层的合适方法例如描述于美国专利申请 US2005/0176259A1,第 2 页第 [0025]-[0027] 段,US2005/0014667A1,第 1 页第 [0003] 段,US2005/0266683A1,第 1 页第 [0003] 段和第 2 页第 [0024] 段,或 US2008/0280452A1,第 [0024]-[0026] 段,或美国专利 US7,250,391B2,第 1 栏第 49-54 行中。

[0163] 合适衬底特别是通常用于生产 IC 的半导体衬底如硅晶片。

[0164] 在第二工艺步骤中,将正或负型抗蚀剂层施加至所述绝缘介电层上。

[0165] 用于制备正型和负型抗蚀剂层的合适材料和方法例如描述于美国专利 US7,250,391B2,第 1 栏第 55-60 行,或美国专利申请 US2005/0176259A1,第 2 页第 [0029]

和 [0030] 段, US2006/0016785A1, 第 3 页第 [0025]–[0027] 段, 或 US2008/0280452A1, 第 [0027]–[0029] 段和第 5 页第 [0062] 段中。

[0166] 在第三步骤中, 将所述抗蚀剂层在电磁辐射或微粒辐射下进行选择性曝光。

[0167] 优选将紫外线、远紫外线、准分子激光器射线, 特别是 KrF-、ArF- 或 F₂- 准分子激光器射线, 或 X 射线用作电磁辐射。为了进行曝光, 可将抗蚀剂层经由所需掩模图案在能发出这类活性射线的光源如低压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯或氙灯下曝光。

[0168] 也可将所述抗蚀剂层直接在微粒辐射, 优选在电子束下曝光。

[0169] 接着, 如果需要的话, 可将抗蚀剂图案进一步烘烤 (曝光后烘烤)。

[0170] 在第四工艺步骤中, 将所述选择性曝光的抗蚀剂层用显影剂, 优选用例例如如美国专利申请 US2008/0280452A1, 第 5 页第 [0062] 段所述的碱性水溶液显影以得到抗蚀剂图案。

[0171] 在第五工艺步骤中, 使用抗蚀剂图案作为掩模对绝缘介电层进行干法蚀刻以形成与下层表面, 例如衬底表面、下层布线表面, 或插入下层表面与待干法蚀刻的绝缘介电层之间的蚀刻阻止层 (如氧化硅氮化物层) 表面连通的布线槽和 / 或通孔, 所述下层布线由至少一种具有低电阻率的材料, 特别是由铜或铜合金构成。优选将含氟等离子体, 特别是基于氟碳气体的等离子体用作干法蚀刻剂。

[0172] 在干法蚀刻步骤中, 产生蚀刻后残留物, 所述残留物必须在生产电气装置的 BEOL (生产线后道工序) 工艺过程中除去。这些蚀刻后残留物可具有不同组成, 包括类似于 Teflon 的材料和含钛和 / 或含硅材料。

[0173] 在第六工艺步骤中, 如上文所述选择至少一种极性有机溶剂 (A)。

[0174] 在第七工艺步骤中, 如上文所述将所选择的至少一种极性有机溶剂 (A) 用于制备至少一种本发明组合物以作为抗蚀剂剥离组合物。

[0175] 在第八工艺步骤中, 将根据第七工艺步骤制备的所述至少一种抗蚀剂剥离组合物用于通过全湿法去除抗蚀剂图案和蚀刻后残留物。

[0176] 抗蚀剂剥离工艺步骤 8 的效率可通过用超声波照射抗蚀剂剥离溶液而得以提高。

[0177] 优选第八工艺步骤在 0–70°C, 更优选 10–65°C, 最优选 50–60°C 的温度下进行。

[0178] 本发明生产方法的一个主要优点在于由于使用了本发明抗蚀剂剥离组合物, 可省去灰化步骤, 特别是使用含氧等离子体的灰化步骤, 或省去预清洁步骤, 特别是使用臭氧水或过氧化氢的预清洁步骤。此外, 观察不到或可仅观察到极少硬化抗蚀剂颗粒和 / 或蚀刻后残留物的再沉积。

[0179] 在剥离抗蚀剂图案和蚀刻后残留物之后, 可将所得布线槽和 / 或通孔的结构体冲洗, 特别是用去离子水冲洗, 以除去任何残留的抗蚀剂剥离组合物。其后, 可将所得结构体干燥, 优选用干燥的非反应性气体, 特别是氮气干燥。

[0180] 在第九工艺步骤中, 将布线槽和通孔用至少一种具有低电阻率的材料填充。优选将铜和铜合金, 最优选将铜用于该目的。优选可采用已知的铜电镀溶液和电镀方法, 例如如美国专利申请 US2006/0213780A1 所述。

[0181] 在本发明生产方法中, 可使用例如如美国专利 US6, 074, 946 或 US6, 218, 078B1, 或美国专利申请 US2008/0286977A1、US2008/10305441A1、US2008/0305625A1 或 US2009/0035944A1 所述的硬掩模层。将所述硬掩模层在第五工艺步骤中使用由第四工艺步

骤获得的抗蚀剂图案作为掩模进行选择性地蚀刻。

[0182] 或者,可将例如如美国专利 US5,919,599 所述的抗反射阻挡层插入抗蚀剂层与绝缘介电层之间。此外,也可将抗反射阻挡层插入硬掩模层与抗蚀剂层之间。在这两种情况下,将抗反射阻挡层在第五工艺步骤中使用由第四工艺步骤获得的抗蚀剂图案作为掩模进行选择性地蚀刻。

[0183] 在实施本发明生产方法之后,可使用电气装置如 IC 生产领域中熟知的方法和设备将所得表面通过化学机械抛光 (CMP) 抛光。其后,可施加另一低 k 介电材料层、任选另一硬掩模层、任选另一抗反射阻挡层和必需的另一抗蚀剂层,其后重复本发明生产方法。

[0184] 根据本发明生产方法制备的电气装置具有优异的功能和非常长的使用寿命。

[0185] 本发明组合物最令人惊讶的优点之一是由于所用的有机极性溶剂 (A) 和任选的有机极性溶剂 (D) 具有高沸点,它们都在中等温度下,特别是在室温至 100°C 的温度范围内显示出低蒸气压。此外,由于所用的有机极性溶剂 (A) 和任选的有机极性溶剂 (D) 具有高闪点,所有本发明组合物均不易燃且不易着火。最后且重要的是,有机极性溶剂 (A) 和任选的有机极性溶剂 (D) 在 ESH 方面并非有害。因此,这同样适用于含有它们的本发明组合物。因此,可不导致 ESH 问题地制备、储存、处理、使用和丢弃本发明组合物。

[0186] 本发明组合物的同样令人惊讶的优点是其特别适于本发明的用途。

[0187] 根据本发明用途,本发明组合物用于从通常用于生产 3D IC 体系架构 (也称作 3D-SIC 和 3D-WLP) 的空白晶片和图案化晶片上除去正型和负型抗蚀剂以及 PER。在这些 3D IC 体系架构中,互连结构通过 TSV、电镀和 / 或形成凸点,特别是形成微凸点 (参见 Scientific Report 2008, Advanced Packaging and Interconnect, 3D Interconnect and Packaging, 3D Stacked IC (3D-SIC), 3D-WLP; Micro-Bumping) 生产。

[0188] 在本发明用途中,通过已知和常规方法及设备将本发明组合物施加至待从空白和图案化晶片上除去的光致抗蚀剂和 PER 上。在除去光致抗蚀剂之后,将晶片冲洗并干燥。去除步骤的成功 (即完全不存在光致抗蚀剂和 PER) 可通过视觉、扫描电子显微法 (X-SEM)、原子力显微法 (AFM) 和傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱法检查而证实。

[0189] 本发明组合物与将薄片粘在载体上的胶接材料相容,即可通过相同方法证实存在未受破坏的胶接材料。

[0190] 最令人惊讶的是,本发明组合物能从空白和图案化晶片上快速且完全去除正型和负型光致抗蚀剂和 PER 而不破坏图案化晶片的精细结构和存在的胶接材料。

[0191] 实施例和对照试验

[0192] 实施例 1

[0193] 极性有机溶剂 (A) 的选择

[0194] 根据其清洁性能和其高沸点、高闪点和环境、健康和安全性 (EHS) 等级 (即溶剂应导致尽可能少的 EHS 问题),从选自如下组的极性有机溶剂 (S) 中预选择表 1 中所列的极性有机溶剂: 酰基氯、氯甲酸酯、醇、二醇、多元醇、醛、缩醛、酮、胺、氨基醇、羧酸及衍生物、杂环化合物、离子液体、腈、脲衍生物、乙烯基化合物、乙烯基醚和脂族酰胺。

[0195] 表 1: 极性有机溶剂的预选

[0196]

溶剂编号	溶剂	沸点 /°C	闪点 (密封杯) /°C
S1	二亚乙基三胺	207	102
S2	N- 甲基咪唑	198	92
S3	3- 氨基 -1- 丙醇	187	101
S4	5- 氨基 -1- 戊醇	222	65
S5	二甲亚砜	189	87
S6	N-(3- 氨基丙基) 咪唑	296	154
S7	2-(2- 氨基乙氧基) 乙醇	223-242	127
S8	N- 乙基乙醇胺	168	78
S9	N- 甲基乙醇胺	160	72
S10	乙醇胺	172	85

[0197]

S11	异丙醇胺	159	71
S12	2-(2- 氨基乙基氨基) 乙醇	243	144
S13	N-(2- 羟乙基) 哌啶	198-203	83
S14	1,3- 二甲基 -3,4,5,6- 四氢 -(1H)- 嘧啶酮	242	121
S15	二甘醇单丁醚	230	107
S16	二甘醇单乙醚	193	93
S17	二环己胺	256	105

[0198] 就溶剂 (A) 的最终选择而言,将硅半导体晶片的小碎片用含远紫外线吸收发色团的 30nm 厚聚合物抗反射阻挡层涂覆。所述聚合物抗反射阻挡层是交联的。

[0199] 接着,制备氢氧化四甲铵 (TMAH) (B) 在表 1 所列各溶剂 (S) 中的试验溶液。通过加入适量含 25 重量% TMAH 的水溶液,各个系列的试验溶液 (SB) 由 TMAH 浓度为 0.06、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 和 4.0 重量%的七种溶液组成,其中重量百分数基于相应试验溶液 (SB) 的总重量。

[0200] 各系列的各个试验溶液 (SB) 的去除速率以如下方式测定:

[0201] 在烧杯中在 50°C 下,将涂覆的硅半导体晶片碎片暴露于以 100rpm 搅拌的试验溶

液 (SB) 中达 180 秒。其后,将所述涂覆的硅半导体晶片碎片从试验溶液 (SB) 中取出,用异丙醇,然后用去离子水冲洗,并在 50℃ 下用干燥氮气料流干燥。在冷却至室温后,通过透射 FTIR 和干涉分析法研究是否仍存在交联聚合物抗反射阻挡层,如果是,则研究仍存在的交联聚合物抗反射阻挡层的厚度。

[0202] 表 2 给出了所得结果的概述。

[0203] 表 2:极性有机溶剂 (A) 的选择

[0204]

溶剂编号	去除速率: 在重量% TMAH下, 去除的nm						
	0.06	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0
S1	30	30	30	30	30	30	30
S2	30	30	30	30	30	30	30
S3	30	30	30	30	30	30	30
S4	30	30	30	30	30	30	30
S5	30	30	30	30	30	30	30
S6	0	0	0	0	0	7.5	30
S7	0	0	0	0	0	30	30

[0205]

S8	0	0	0	0	0	7.5	30
S9	0	0	0	0	0	17	30
S10	0	0	0	0	2	16	30
S11	0	0	0	0	9	16	30
S12	0	0	0	0	4	20	30
S13	0	0	0	0	5	15	30
S14	0	0	0	0	1	30	30
S15	0	0	0	0	4	15	30
S16	0	0	0	0	0	6	30
S17	0	0	0	0	23	15	30

[0206] 表 2 的试验结果证明仅溶剂 S1、S2、S3、S4 和 S5 的去除速率与 TMAH 浓度无关,且在低至基于相应试验溶液的总重量为 0.06 重量%的浓度下也能实现交联聚合物抗反射阻挡层的完全去除。因此,仅溶剂 S1、S2、S3、S4 和 S5 适于作为根据本发明使用的极性有机溶剂 (A)。其它试验溶剂 (S) 仅适于作为任选的极性有机溶剂 (D)。

[0207] 实施例 2

[0208] 试验溶液 (SB) 的 TMAH 浓度对蚀刻速率的影响

[0209] 此外,以如下方式测试含表 1 极性有机溶剂以及 1 重量%、2 重量%和 4 重量% TMAH(重量%基于相应试验溶液的总重量)的试验溶液 (SB) 的相容性:

[0210] 用由碳掺杂氧化硅(由 Applied Materials, Inc. 生产, Black Diamond™) 构成的 400nm 厚超低 k 层涂覆硅半导体晶片的碎片。

[0211] 为了评估试验溶液 (SB) 对超低 k 层的影响,将未处理的超低 k 层在 150℃ 下退火 120 分钟作为参比点。退火仅导致极其微小 (如果有的话) 的厚度和折射率变化。

[0212] 然后在烧杯中在 50℃ 下,将涂覆有超低 k 层的硅半导体晶片碎片暴露于搅拌 (100rpm) 的试验溶液 (SB) 中达 180 秒。其后将所述碎片从试验溶液 (SB) 中取出,用异丙醇和水冲洗,然后在 50℃ 下在干燥氮气料流中干燥。在冷却至室温后,测量超低 k 层厚度和折射率的变化:

[0213] 与未处理超低 k 层相反,几乎所有的暴露超低 k 层均显示出厚度的显著降低,特别是已暴露于含 2 重量%和 4 重量% TMAH 的试验溶液 (SB) 中的那些层。在通过将其在 150℃ 下退火 120 分钟而从暴露的超低 k 层中去除试验溶液 (SB) 之后,厚度甚至进一步降低,在已暴露于含 2 重量%和 4 重量% TMAH 的试验溶液 (SB) 中的层的情况下尤其如此。

[0214] 与未处理的超低 k 层相反,几乎所有的暴露超低 k 层均显示出其折射率显著提高,特别是已暴露于含 2 重量%和 4 重量% TMAH 的试验溶液 (SB) 中的那些层。在通过将其在 150℃ 下退火 120 分钟而从暴露的超低 k 层中除去试验溶液 (SB) 之后,折射率甚至进一步提高,在已暴露于含 2 重量%和 4 重量% TMAH 的试验溶液 (SB) 中的层的情况下尤其如此。

[0215] 这些结果证明高 TMAH 浓度由于相应试验溶液 (SB) 的高蚀刻速率而导致超低 k 材料的显著破坏。

[0216] 当将超低 k 层暴露于含 < 0.5 重量% TMAH 的试验溶液 (SB) 中时,没有观察到这类不利效果。在这些情况下,蚀刻速率为 1nm/ 分钟以下。

[0217] 用已暴露于常用于选择性蚀刻的含氟蚀刻等离子体中以产生布线槽和通孔的超低 k 层重复该实验。显示出等离子体破坏的超低 k 层甚至比未被破坏的超低 k 层更耐受含 < 0.5 重量% TMAH 的试验溶液 (SB)。

[0218] 用铜盘碎片重复该实验。表明含 < 0.5 重量% TMAH 的试验溶液 (SB) 显示出 1nm/ 分钟以下的蚀刻速率,而含大于 1 重量%、2 重量%和 4 重量% TMAH 的试验溶液 (SB) 则显示出高得多的蚀刻速率。

[0219] 用氢氧化四丙铵、氢氧化四丁铵和氢氧化苄基三甲铵获得了类似结果。这些氢氧化季铵的反应性均低于 TMAH 并以该顺序依次降低。这表明存在如下可能性:以简单方式微调所述组合物并使其适于特殊生产条件。

[0220] 总之,这些发现进一步强调含根据实施例 1 选择的极性有机溶剂 (A) 和低浓度氢氧化季铵,特别是 TMAH 的组合物最特别好地适于并可最有利地用作在生产具有 VLI 和 VLSI 的 IC 的生产线后道工序 (BEOL) 铜双镶嵌工艺中用于除去图案化的光致抗蚀剂、聚合物抗反射阻挡层和蚀刻后残留物而不破坏超低 k 材料或蚀刻铜表面的抗蚀剂剥离组合物。

[0221] 实施例 3

[0222] 含极性有机溶剂 (A)、低浓度 TMAH (B) 的组合物作为抗蚀剂剥离组合物的用途

[0223] 将以如下顺序涂覆有 30nm 厚碳化硅蚀刻阻止层、386nm 厚超低 k 碳掺杂氧化硅层、39nm 厚氮化钛硬掩模层、28nm 厚含远紫外线吸收基团的聚合物抗反射阻挡层和 60nm 厚基于含金刚烷侧基和内酯基团的甲基丙烯酸酯共聚物的正型 194nm 远紫外线抗蚀剂层的 300mm 硅半导体晶片用于实施例 3。

[0224] 将涂覆的硅半导体晶片用 194nm 远紫外线辐射经由具有尺寸为 100nm 以下的各种孔的试验掩模选择性照射,由此使负型抗蚀剂的曝光区域溶剂化。其后,除去掩模,并用氢

氧化钠水溶液将照射的抗蚀剂层显影以获得所需的光致抗蚀剂图案。

[0225] 然后使用图案化抗蚀剂作为掩模,将涂覆的硅半导体晶片的上表面暴露于含氟蚀刻等离子体中,由此除去未被抗蚀剂图案保护的氮化钛硬掩模层的聚合物抗反射阻挡层的区域。在该工艺步骤中,超低 k 层未被蚀刻贯穿,而是仅至多向下至与所述超低 k 层总厚度相比的很小深度。

[0226] 抗蚀剂剥离组合物通过将各成分以所需量混合并将所得混合物均化而制备。各成分及其用量汇编于表 3 中。百分数以基于相应抗蚀剂剥离组合物的总重量的重量%给出。

[0227] 表 3 :抗蚀剂剥离组合物的各成分及其用量

[0228]

实施例 编号	(A) 溶剂用量/%	(B) TMAH用量/%	(C) 水用量/%	(D) 苯并三唑用量/%
3.1	S1 98.7	0.06	0.24	1
3.2	S2 98.7	0.06	0.24	1
3.3	S3 98.7	0.06	0.24	1
3.4	S4 98.7	0.06	0.24	1
3.5	S5 98.7	0.06	0.24	1

[0229] 表 3 中的抗蚀剂剥离组合物 3.1-3.5 具有通过旋转粘度测定法测定的在 50℃ 下为 2-5mPas 的动态剪切粘度。其用于从蚀刻的涂覆硅半导体晶片上除去图案化的抗蚀剂、图案化的抗反射阻挡层和蚀刻后残留物。为此,将晶片置于烧杯中,并在 50℃ 下暴露于搅拌 (100rpm) 的抗蚀剂剥离组合物中达 300 秒。其后将晶片从抗蚀剂剥离组合物中取出,用异丙醇,然后用水冲洗,并在 50℃ 下用干燥氮气料流干燥。在冷却至室温以后,用 AFM(原子力显微法)和 SEM(扫描电子显微法)检查硬掩模的结构缺陷。

[0230] 在所有情况下,图案化硬掩模的台阶高度都精确地等于其初始厚度,这证明抗蚀剂剥离组合物已完全去除图案化的抗蚀剂、图案化的抗反射阻挡层和蚀刻后残留物而不破坏超低 k 层。图案化的硬掩模精确再现了试验掩模的结构。没有观察到缺陷、变形、不规则侧壁、残留物或再沉积材料,这甚至更加强调了抗蚀剂剥离组合物显示出优异清洁能力且兼具优异的相容性。

[0231] 实施例 4

[0232] 含极性有机溶剂 (A) 和低浓度 TMAH 的组合物在除去正型和负型光致抗蚀剂和蚀刻后残留物中的用途以及所述组合物与将薄硅晶片粘合在载体上的胶接材料的相容性

[0233] 将实施例 3 的组合物 3.1-3.5 用于实施实施例 4。

[0234] 在烧杯中将涂覆有厚度分别为 3.5 μm、7 μm 和 5 μm 的市售正型抗蚀剂或负型抗蚀剂层的空白硅晶片碎片在 65℃ 下暴露于组合物 3.1-3.5 中 5 分钟。随后将其用去离子水冲洗 3 分钟并使用氮气枪干燥。

[0235] 以相同方式检查与胶接材料的相容性。

[0236] 可通过目测和 FTIR 光谱证实抗蚀剂从空白硅晶片上完全除去。另一方面,胶接材料未受到组合物 3.1-3.5 的破坏。

[0237] 以相同方式测试正型光致抗蚀剂、负型光致抗蚀剂和蚀刻后残留物从具有铜微凸点、镀铜和 TSV 的图案化硅晶片碎片上的去除。可通过 X-SEM 证实组合物 3.1-3.5 能完全除去光致抗蚀剂和残留物而不破坏精细结构。