



(21)申請案號：106133726 (22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 29 日

(51)Int. Cl. : C11D7/28 (2006.01) C11D7/32 (2006.01)
 C11D7/50 (2006.01) G03F7/42 (2006.01)

(30)優先權：2016/11/29 中國大陸 201611070472.X

(71)申請人：安集微電子科技(上海)股份有限公司(中國大陸) ANJI MICROELECTRONICS
 TECHNOLOGY (SHANGHAI) CO., LTD. (CN)
 中國大陸

(72)發明人：何春陽 HE, CHUNYANG (CN)；趙鵬 ZHAO, PENG (CN)；劉兵 LIU, BING (CN)

(74)代理人：陳長文；馮博生

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 14 頁

(54)名稱

一種含氟清洗液

A CLEANING SOLUTION COMPRISING FLUORINE

(57)摘要

本發明公開了一種含氟清洗液，其含有：氟化物、有機胺、有機溶劑、水和胼及其衍生物。本發明的清洗液清洗能力強，可有效去除半導體製程過程中等離子刻蝕殘留物，尤其是在銅馬士革製程中灰化後的殘留物，並且在高轉速單片機清洗中對非金屬材料（如氮氧化矽和低介質材料）和金屬材料（如 Cu）等有較小的腐蝕速率，適用於批量浸泡式、批量旋轉噴霧式清洗方式，尤其適用於高轉速單片旋轉式的清洗方式，克服了傳統清洗液銅腐蝕抑制的缺陷，在半導體晶片清洗等微電子領域具有良好的應用前景。

The invention discloses a cleaning solution comprising fluorine. The cleaning solution comprises fluoride, organic amine, organic solution, water, hydrazine and its derivatives. The cleaning solution of the invention has a strong cleansing power, can effectively clean out the residue of plasma etching during the semiconductor manufacture process, especially the residue of ashed copper in dual damascene process. Also, the cleaning solution shows a lower corrosion rate for the non-metallic material (eg. silicon oxynitride and low dielectric materials) and the metallic material (eg. Cu). It is appropriate for the cleaning method such as batch immersion and batch rotating spray, especially for fast speed monolithic rotary. As the cleaning solution overcomes the defect of copper corrosion inhibition of traditional cleaning solution, it has a good application prospect in the micro-electronics filed such as the semiconductor wafer cleaning.

【發明說明書】

【中文發明名稱】

一種含氟清洗液

【英文發明名稱】

A CLEANING SOLUTION COMPRISING FLUORINE

【技術領域】

本發明涉及半導體元器件清洗液領域，尤其涉及一種含氟清洗液。

【先前技術】

在半導體裝置製造過程中，光阻層的塗敷、曝光和成像對裝置的圖案製造來說是必要的製程步驟。在圖案化的最後（即在光阻層的塗敷、成像、離子植入和蝕刻之後）進行下一製程步驟之前，光阻層材料的殘留物需徹底除去。在摻雜步驟中離子轟擊會硬化光阻層聚合物，因此使得光阻層變得不易溶解從而更難於除去。

目前，在半導體製造工業中一般使用兩步法（乾式灰化和濕蝕刻）除去這層光阻層膜。第一步利用乾式灰化除去光阻層（photo resist，PR）的大部分。第二步利用緩蝕劑組合物濕蝕刻/清洗製程除去剩餘的光阻層，其具體步驟一般為清洗液清洗/漂洗/去離子水漂洗。在此過程中，要求只除去殘留的聚合物光阻層和無機物，而不能攻擊損害金屬層。隨著半導體製造技術水準的提高以及電子裝置尺寸的降低，在半導體製造領域中使用金屬銅、low-k介質材料越來越多。尤其是銅雙大馬士革製程越來越廣泛的情況下，尋找能夠有效去除刻蝕殘留物的同時又能保護low-k介質材料、非金屬材料和金屬材料的清洗液就越來越重要。同時隨著半導體製程尺寸越來越小，清洗方式也越來越廣泛的使用到高速旋轉單片清洗，

因此對金屬和非金屬材料的腐蝕控制也越來越嚴格，開發能夠適用於批量浸泡式、批量旋轉噴霧式清洗方式，尤其適用於高轉速單片旋轉式的清洗方式的清洗液是極待解決的問題。

現有技術中典型的清洗液有以下幾種：胺類清洗液，半水性胺基（非羥胺類）清洗液以及氟化物類清洗液。其中，前兩類清洗液主要應用在金屬鋁線的清洗製程中，該清洗液需要在高溫下清洗，一般在60°C到80°C之間，存在對金屬的腐蝕速率較大的問題。而現有的氟化物類清洗液雖然能在較低的溫度（室溫到50°C）下進行清洗，但仍然存在著各種各樣的缺點。例如，不能同時控制金屬和非金屬基材的腐蝕，清洗後容易造成通道特徵尺寸的改變，從而改變半導體結構；採用傳統苯並三氮唑作金屬銅的腐蝕抑制劑，雖然金屬銅的蝕刻速率較小，但是傳統唑類腐蝕抑制劑（BTA）不僅難以降解對生物體系不環保，而且在清洗結束後容易吸附在銅表面，導致積體電路的污染，會引起電路內不可預見的導電故障；有些現有技術避開傳統唑類使用能夠控制銅腐蝕和表面吸附的抑制劑，但是存在黏度表面張力大清洗效果不理想的問題。

US 6,387,859公開了含氟同時含有羥胺的清洗液，使用苯並三氮唑類（BTA）作為銅的腐蝕抑制劑，雖然保護效果較好，仍然未能解決表面吸附的問題，也沒有解決在高速旋轉下清洗液對金屬腐蝕在控制情況。US 5,972,862公開了含氟物質的清洗組合物，其包括含氟物質、無機或有機酸、季銨鹽和有機極性溶劑，pH為7~11，由於其清洗效果不是很穩定，存在多樣的問題。US 6,224,785公開了一種對銅有極低腐蝕的含氟清洗組合物，儘管該清洗液對銅的保護非常優良，不存在腐蝕抑制表面吸附問題，但是其清洗液的粘度與表面張力都很大，從而影響清洗效果，業界

使用中也常常存在球形顆粒(ball defect)的問題。

因此，為了克服現有清洗液的缺陷，適應新的清洗要求，比如保護低介電材料、環境更為友善、克服金屬腐蝕抑制劑表面吸附、低缺陷水準、低刻蝕率以及適用於高轉速旋轉清洗方式等，極待尋求新的清洗液。

【發明內容】

為解決上述問題，本發明提供一種不含有羥胺及氧化劑含氟清洗液，該清洗液清洗能力強，可有效去除半導體製程過程中等離子刻蝕殘留物，尤其是在銅馬士革製程中灰化後的殘留物，並且在高轉速單片機清洗中對非金屬材料（如氮氧化矽和低介質材料）和金屬材料（如Cu）等有較小的腐蝕速率。

具體地，本發明提供一種含氟清洗液，其特徵在於，含有以下組分及含量：

- a) 有機溶劑 10%~75%；
- b) 水 20%~60%；
- c) 氟化物 0.01%~25%；
- d) 有機胺 0.5%~15%；
- e) 肼及其衍生物 0.01%~10%，優選為0.05-5%。

優選地，所述溶劑包括亞砒、咪唑烷酮、吡咯烷酮、醯胺和醚中的一種或多種。

優選地，所述亞砒包括二甲基亞砒、二乙基亞砒和甲乙基亞砒中的一種或多種；所述咪唑烷酮包括2-咪唑烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮和1,3-二乙基-2-咪唑烷酮中的一種或多種；所述吡咯烷酮包括N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-環己基吡咯烷酮和N-羥乙基吡咯烷酮中的一

種或多種；所述醚包括丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丁醚和三丙二醇單甲醚中的一種或多種。

優選地，所述氟化物包括氟化氫、和/或氟化氫與堿形成的鹽。其中，所述堿包括氨水、季胺氫氧化物和/或醇胺。

優選地，所述氟化物包括氟化氫(HF)、氟化銨(NH_4F)、氟化氫銨(NH_4HF_2)、四甲基氟化銨($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F}$)和三羥乙基氟化銨($\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{HF}$)中的一種或多種。

優選地，所述有機胺包括含羥基、氨基和羧基的有機胺中的一種或多種。所述有機胺的存在，有利於pH值穩定，提高清洗過程的穩定性和重現性。

優選地，所述含羥基的有機胺為醇胺；所述含氨基的有機胺為有機多胺；所述含羧基的有機胺為含氨基的有機酸。

優選地，所述有機胺包括乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、異丙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺和N-甲基二乙醇胺，二乙烯三胺、五甲基二乙烯三胺和多乙烯多胺，2-氨基乙酸、2-氨基苯甲酸、亞氨基二乙酸，氨三乙酸和乙二胺四乙酸中的一種或多種。

更優選地，所述有機胺包括五甲基二乙烯三胺、亞氨基二乙酸和三乙醇胺中的一種或多種。

優選地，所述胍及其衍生物包括胍基甲酸甲酯、對胍基苯甲酸、胍基甲酸苄酯、胍基甲酸乙酯、胍基甲酸叔丁酯、硫酸胍、乙醯胍、甲醯胍、苯甲醯胍、草醯二胍、二甲醯胍、煙酸醯胍、碳酸二醯胍、苯磺醯胍、2-羥乙基胍、N-乙醯苯胍、對甲苯磺醯胍、鄰苯二甲醯胍、順丁烯二

醯肼、4-羥基苯甲醯肼中的一種或多種。

有現有技術相比較，本發明的積極進步效果在於：

1) 本發明所公開的含氟清洗液中不含有羥胺及氧化劑，其可有效去除半導體製程過程中等離子刻蝕的殘留物，尤其是在銅馬士革製程中灰化後的殘留物；並且在高轉速單片機清洗中對非金屬材料（如氮氧化矽和低介質材料）和金屬材料（如Cu）等有較小的腐蝕速率；

2) 本發明所公開的含氟清洗液適用於批量浸泡式、批量旋轉噴霧式清洗方式，尤其適用於高轉速單片旋轉式的清洗方式，在高轉速單片清洗條件下，本發明的清洗液克服了傳統清洗液銅腐蝕抑制的缺陷；

3) 另外，本發明提供的含氟清洗液可以在25°C至55°C下清洗等離子刻蝕殘留物，在半導體晶片清洗等微電子領域具有良好的應用前景。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

本發明所用試劑及原料均市售可得。本發明的清洗液由上述成分簡單均勻混合即可制得。

表1 實施例及對比例清洗液的組分和含量

實施例	有機溶劑		去離子水	氟化物		有機胺		肼及其衍生物	
	名稱	含量，%	含量，%	名稱	含量，%	名稱	含量，%	名稱	含量，%
1	二甲基亞砜	65	30	氟化氫	0.01	乙醇胺	4	對肼基苯甲酸	0.99
2	二乙基亞砜	40	40	氟化銨	2	二乙醇胺	15	肼基甲酸叔丁酯	3
3	甲乙基亞砜	15	48	三羥乙基氟化銨	20	異丙醇胺	12	肼基甲酸甲酯	5

4	甲基磺	10	50	四甲基 氟化銨	15	三乙醇 胺	15	胍基甲 酸乙酯	10
5	二甲基 亞磺	63	25	氟化氫 銨	1.8	二乙烯 三胺	10	胍基甲 酸苄酯	0.2
6	1,3-二甲 基-2-咪 唑烷酮	60	30.99	三羥乙 基氟化 銨	7.5	五甲基 二乙烯 三胺	1.5	硫酸胍	0.01
7	1,3-二乙 基-2-咪 唑烷酮	63	20	氟化銨	8.5	多乙烯 多胺	1	乙醯胍	7.5
8	N-甲基 吡咯烷 酮	75	20.45	四甲基 氟化銨	2.5	2-氨基 乙酸	2	甲醯胍	0.05
9	N-乙基 吡咯烷 酮	51.5	40	氟化銨	2.5	亞氨基 二乙酸	2.5	苯甲醯 胍	3.5
10	N-環己 基吡咯 烷酮	35.7	58	氟化氫 銨	0.8	五甲基 二乙烯 三	0.5	2-羥乙 基胍	5
11	丙二醇 單乙醚	42.5	32	氟化銨	10	N, N- 二甲基 乙醇胺	8	對甲苯 磺醯胍	7.5
12	N-羥乙 基吡咯 烷酮	28.5	55	四甲基 氟化銨	12.5	乙二胺 四乙酸	1.5	草醯二 胍	2.5
13	丙二醇 單丁醚	31.7	60	氟化銨	0.8	N-甲 基二乙 醇胺	3.5	鄰苯二 甲醯胍	4
14	二丙二 醇單甲 醚	16.5	50	三羥乙 基氟化 銨	25	胺氨三 乙酸	3.5	二甲醯 胍	5
15	二丙二 醇單乙 醚	10	40.8	三羥乙 基氟化 銨	5.5	多乙烯 多胺	7.2	煙酸醯 胍	1.5
	二甲基 亞磺	35							
對比 例 1	二甲基 亞磺	63	25	氟化氫 銨	1.8	二乙烯 三胺	10	BTA	0.2
對比 例 2	N-羥乙 基吡咯 烷酮	28.5	55	四甲基 氟化銨	12.5	乙二胺 四乙酸	1.5	1,2,4- 三氮唑	2.5
對比 例 3	丙二醇 單甲醚	35	40	三羥乙 基氟化 銨	9	三乙醇 胺	16	未加入	未加 入

效果實施例

為了考察該類清洗液在浸泡、低轉速(<60rpm/min)和高轉速(>200rpm/min)下對金屬和非金屬材料的腐蝕情況，並進一步考察在單片高速旋轉清洗方式下對含有等離子刻蝕殘留物的金屬孔道的清洗情況，本發明採用了如下技術手段：即將金屬（Cu）空白矽片和非金屬（SiON和 low-k）材料（BD）空白矽片分別浸入清洗液中，在40°C下以靜止或不同轉速浸泡30min，經去離子水漂洗後用高純氮氣吹乾。將大馬士革製程中含有等離子刻蝕殘留物的金屬孔道晶圓置於高速旋轉清洗方式下，在25°C至50°C下旋轉1.5min，經去離子水漂洗後用高純氮氣吹乾。殘留物的清洗效果及對金屬和非金屬的腐蝕情況如表2所示。

表2 部分實施例及對比例的腐蝕速率和清洗效果

清洗液	金屬腐蝕速率 (Å/min)		非金屬腐蝕速率 (Å/min)			晶圓清洗結果		
	轉速 (rpm/ min)	Cu	轉速 (rpm/ min)	SiON	BD	溫度 (°C)	轉速 (rpm/ min)	大馬士革製程 金屬孔道
實施例 5	靜止	0.30	靜止	1.25	1.07	25	300	乾淨，沒有改變通道尺寸
	400	2.88	400	1.62	1.23			
實施例 12	30	0.52	30	1.31	1.10	40	400	乾淨，沒有改變通道尺寸
	500	3.39	500	1.55	1.22			
實施例 15	50	0.78	50	0.98	0.68	55	300	乾淨，沒有改變通道尺寸
	400	2.55	400	1.35	0.99	40	500	
對比例 1	靜止	0.12	靜止	1.21	1.36	25	300	表面不均勻，通道電性能測試不合格
	400	12.58	400	3.63	1.55			

對比例2	30	0.67	30	1.33	1.89	40	400	乾淨，通道電性能測試不合格
	500	18.34	500	1.91	4.92			
對比例3	30	0.77	30	1.32	0.66	55	300	乾淨，通道尺寸變寬
	400	10.63	400	1.41	1.43			

從表2中可以看出：本發明的清洗液對半導體製成中所用的金屬（如Cu）和非金屬（SiON和BD）基本不會侵蝕，其腐蝕速率在浸泡、低轉速(<60rpm/min)和高轉速(>200rpm/min)均接近或小於半導體業界通常在單片高速旋轉清洗下所要求的非金屬腐蝕速率<2 Å/min和金屬腐蝕速率<5 Å/min。

從對比例1和對比例2與實施例5和實施例12可以看出，使用半導體業界常用金屬腐蝕抑制劑BTA（苯並三唑）或者氮唑類腐蝕抑制劑，在浸泡、低轉速(<60rpm/min)下能夠抑制銅的腐蝕，但是在高轉速下不能控制銅的蝕刻速率，而本發明的清洗液在浸泡、低轉速(<60rpm/min)和高轉速(>200rpm/min)都能夠控制金屬和非金屬的腐蝕速率，尤其是控制高速下的銅腐蝕問題。對比例3使用專利文獻CN101412949中公開的含氟清洗液，同樣發現，無法控制高轉速下的銅腐蝕問題。

進一步考察清洗液對等離子刻蝕殘留物進行清洗發現，其等離子刻蝕殘留物均被去除，而且高轉速下基本沒有腐蝕金屬和非金屬，大馬士革製程下銅的金屬孔道沒有變寬，使用常用的BTA和氮唑類腐蝕抑制劑的清洗液均出現了通道電性能測試不合格的問題，使用未加入胍及其衍生物公開過的含氟清洗液（CN101412949）出現了通道變寬的問題，進一步驗證了胍及其衍生物的加入在保證清洗效果的同時可以有效的控制金屬的腐蝕，同時在高速旋轉單片機清洗下仍然可以控制金屬銅的腐蝕速率。

應當理解的是，本發明中所提及的%，為質量百分比單位符號。

應當注意的是，本發明的實施例有較佳的實施性，且並非對本發明作任何形式的限制，任何熟悉該領域的技術人員可能利用上述揭示的技術內容變更或修飾為等同的有效實施例，但凡未脫離本發明技術方案的內容，依據本發明的技術實質對以上實施例所作的任何修改或等同變化及修飾，均仍屬於本發明技術方案的範圍內。

【符號說明】

無



201835322

申請日: 106/09/29

IPC分類:

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

一種含氟清洗液

【英文發明名稱】

A CLEANING SOLUTION COMPRISING FLUORINE

【中文】

本發明公開了一種含氟清洗液，其含有：氟化物、有機胺、有機溶劑、水和胼及其衍生物。本發明的清洗液清洗能力強，可有效去除半導體製程過程中等離子刻蝕殘留物，尤其是在銅馬士革製程中灰化後的殘留物，並且在高轉速單片機清洗中對非金屬材料（如 氮氧化矽和低介質材料）和金屬材料（如Cu）等有較小的腐蝕速率，適用於批量浸泡式、批量旋轉噴霧式清洗方式，尤其適用於高轉速單片旋轉式的清洗方式，克服了傳統清洗液銅腐蝕抑制的缺陷，在半導體晶片清洗等微電子領域具有良好的應用前景。

【英文】

The invention discloses a cleaning solution comprising fluorine. The cleaning solution comprises fluoride, organic amine, organic solution, water, hydrazine and its derivatives. The cleaning solution of the invention has a strong cleansing power, can effectively clean out the residue of plasma etching during the semiconductor manufacture process, especially the residue of ashed copper in dual damascene process. Also, the cleaning solution shows a lower corrosion rate for the non-metallic material (eg. silicon oxynitride and low dielectric

materials) and the metallic material (eg. Cu). It is appropriate for the cleaning method such as batch immersion and batch rotating spray, especially for fast speed monolithic rotary. As the cleaning solution overcomes the defect of copper corrosion inhibition of traditional cleaning solution, it has a good application prospect in the micro-electronics field such as the semiconductor wafer cleaning.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種含氟清洗液，其特徵在於，含有以下組分及含量：

- a) 有機溶劑 10%~75%；
- b) 水 20%~60%；
- c) 氟化物 0.01%~25%；
- d) 有機胺 0.5%~15%；
- e) 肼及其衍生物 0.01%~10%。

【第2項】

如請求項1所述的含氟清洗液，其特徵在於，所述溶劑包括亞砒、咪唑烷酮、吡咯烷酮、醯胺和醚中的一種或多種。

【第3項】

如請求項2所述的含氟清洗液，其特徵在於，所述亞砒包括二甲基亞砒、二乙基亞砒和甲乙基亞砒中的一種或多種；所述咪唑烷酮包括2-咪唑烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮和1,3-二乙基-2-咪唑烷酮中的一種或多種；所述吡咯烷酮包括N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-環己基吡咯烷酮和N-羥乙基吡咯烷酮中的一種或多種；所述醚包括丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丁醚和三丙二醇單甲醚中的一種或多種。

【第4項】

如請求項1所述的含氟清洗液，其特徵在於，所述氟化物包括氟化氫、和/或氟化氫與域形成的鹽。

【第5項】

如請求項4所述的含氟清洗液，其特徵在於，所述域包括氨水、季胺氫氧化物和/或醇胺。

【第6項】

如請求項4所述的含氟清洗液，其特徵在於，所述氟化物包括氟化氫(HF)、氟化銨(NH₄F)、氟化氫銨(NH₄HF₂)、四甲基氟化銨(N(CH₃)₄F)和三羥乙基氟化銨(N(CH₂OH)₃HF)中的一種或多種。

【第7項】

如請求項1所述的含氟清洗液，其特徵在於，所述有機胺包括含羥基、氨基和羧基的有機胺中的一種或多種。

【第8項】

如請求項7所述的含氟清洗液，其特徵在於，所述含羥基的有機胺為醇胺；所述含氨基的有機胺為有機多胺；所述含羧基的有機胺為含氨基的有機酸。

【第9項】

如請求項1所述的含氟清洗液，其特徵在於，所述有機胺包括乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、異丙醇胺、N，N-二甲基乙醇胺和N-甲基二乙醇胺，二乙烯三胺、五甲基二乙烯三胺和多乙烯多胺，2-氨基乙酸、2-氨基苯甲酸、亞氨基二乙酸，氨三乙酸和乙二胺四乙酸中的一種或多種。

【第10項】

如請求項1所述的含氟清洗液，其特徵在於，所述有機胺包括五甲基二乙烯三胺、亞氨基二乙酸和三乙醇胺中的一種或多種。

【第11項】

如請求項1所述的含氟清洗液，其特徵在於，所述胍及其衍生物包括

胼基甲酸甲酯、對胼基苯甲酸、胼基甲酸苄酯、胼基甲酸乙酯、胼基甲酸叔丁酯、硫酸胼、乙醯胼、甲醯胼、苯甲醯胼、草醯二胼、二甲醯胼、煙酸醯胼、碳酸二醯胼、苯磺醯胼、2-羥乙基胼、N-乙醯苯胼、對甲苯磺醯胼、鄰苯二甲醯胼、順丁烯二醯胼、4-羥基苯甲醯胼中的一種或多種。

【第12項】

如請求項1所述的含氟清洗液，其特徵在於，所述胼及其衍生物的質量百分比含量為0.05-5%。