

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
G03F 7/42
C11D 7/50



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01806705.0

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 7 日 [11] 授权公告号 CN 1230718C

[22] 申请日 2001.3.19 [21] 申请号 01806705.0
[30] 优先权
[32] 2000. 3.20 [33] US [31] 60/190,071
[86] 国际申请 PCT/US2001/008772 2001.3.19
[87] 国际公布 WO2001/071429 英 2001.9.27
[85] 进入国家阶段日期 2002.9.17
[71] 专利权人 马林克罗特·贝克公司
地址 美国密苏里州
[72] 发明人 乔治·施瓦茨科夫
审查员 张 苗

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 黄益芬 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 用于从微电路基材除去含钠物质的方法和组合物

[57] 摘要
一种用于除去含钠物质诸如从微电路基材中除去光致抗蚀剂的方法和组合物，使用了在有机溶剂中的 1，2－二氨基环己烷四羧酸。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种在去除光致抗蚀剂或者用含有机溶剂的剥离组合物清洗已腐蚀金属时抑制钠对集成电路表面的吸附的方法，包括将所述的表面与一种含有机溶剂的组合物接触，该组合物含有：

- a) 1,2-二氨基环己烷四羧酸(CYDTA);
- b) 亲核的胺，占组合物重量的1-50%;
- c) 一种不含氮的弱酸，该弱酸的量为可部分中和亲核的胺，足以使得该组合物当用10份水稀释时其含水的pH，为9.6-10.9，所述弱酸在水溶液中具有2.0或更大的pK值，并且当量低于140；以及
- d) 一种剥离溶剂体系，具有从8到15的溶解度参数，以组合物重量的50%至98%的量存在，

其中所有组分的总量不超过100%。

2、权利要求1的方法，其中弱酸在组合物中的量为该剥离组合物重量的0.05-25%，以及组合物中所有组分的总量不超过100%。

3、权利要求2的方法，其中弱酸具有2.5或更高的pK。

4、权利要求3的方法，其中弱酸是1,2-二羟基苯。

5、权利要求4的方法，其中亲核的胺是2-氨基乙醇。

6、根据权利要求5的方法，其中溶剂体系含有N-甲基-2-吡咯烷酮和四氢噻吩-1，1-二氧化物，并且含有0-10%的水。

7、根据权利要求1的方法，含有以重量计的：

50-85%N-甲基-2-吡咯烷酮，

1-20%四氢噻吩-1，1-二氧化物，

1-20%水，

1-50%2-氨基乙醇，

0.05-25%的1,2-二羟基苯，和

0.01-5%的1,2-二氨基环己烷四羧酸，

其中所有组分的总量不超过100%。

8、一种用于去除光致抗蚀剂或者用含有机溶剂的剥离组合物清洗已腐蚀金属时抑制钠对集成电路表面的吸附的组合物，该组合物含有：

- a) 1,2-二氨基环己烷四羧酸(CYDTA);
- b) 亲核的胺, 占组合物重量的1-50%;
- c) 一种不含氮的弱酸, 该弱酸的量可部分中和亲核的胺, 足以使得该组合物当用10份水稀释时其含水的pH, 为9.6-10.9, 所述弱酸在水溶液中具有2.0或更大的pK值, 并且当量低于140; 以及
- d) 一种剥离溶剂体系, 具有从8到15的溶解度参数, 以组合物重量的50%至98%的量存在

其中所有组分的总量不超过100%。

9、权利要求8的组合物, 其中弱酸在组合物中的重量为该剥离组合物重量的0.05-25%, 以及组合物中所有组分的总量不超过100%。

10、权利要求9的组合物, 其中弱酸具有2.5或更高的pK。

11、根据权利要求10的组合物, 其中弱酸是1,2-二羟基苯。

12、根据权利要求11的组合物, 其中亲核的胺是2-氨基乙醇。

13、根据权利要求12的组合物, 其中溶剂体系含有N-甲基-2-吡咯烷酮和四氢噻吩-1, 1-二氧化物, 并且含有0-10%的水。

14、根据权利要求8的组合物, 含有以重量计的:

50-85%N-甲基-2-吡咯烷酮,

1-20%四氢噻吩-1, 1-二氧化物,

1-20%水,

1-50%2-氨基乙醇,

0.05-25%的1,2-二羟基苯, 和

0.01-5%的 1,2-二氨基环己烷四羧酸,

其中所有组分的总量不超过100%。

用于从微电路基材除去含钠物质的方法和组合物

5 发明背景

发明领域

本发明涉及在集成电路制造中从微电路基材除去光致抗蚀剂和其它的物质的领域。

10 背景技术的描述

微电子制造的重要部分是通过利用光致抗蚀剂将影像从掩模或标线片转移到所需的电路层。在已经实现了所需的图像转印后，在进行一些后续工序之前剥去光致抗蚀剂。

15 由于可移动离子的污染，特别是被钠离子污染，导致了集成电路的许多故障，特别是在高温操作偏移老化测试期间。可移动离子的污染可能在集成电路制造期间的各个的阶段引入。

那些关注集成电路技术开发的人员已不断地探索寻求能减少可移动离子污染的物质和技术。在U.S专利No. 5,417,802中，用冠醚螯合有机溶剂中的I族和II族离子，以除去光致抗蚀剂。

20

发明概述

本发明提供了一种用于剥离含钠物质诸如光致抗蚀剂的方法和组合物。该剥离组合物含有在有机溶剂中的1,2-二氨基环己烷四羧酸(CYDTA)。

本发明的方法包括将所述基材与所述剥离组合物进行接触。

25

发明详述

用于去除光致抗蚀剂和清洗已腐蚀的金属的有机溶剂是一种常见的可移动离子污染源。典型的溶剂包括伯胺和仲胺的混合物及其它的惰性溶剂，诸如二甲亚砜和二甲基乙酰胺。这些溶剂通常保存在塑料(例如，高密度聚
30 丙烯)容器中。这些塑料容器的生产涉及使用可能含有钠的无机催化剂。因此，当溶剂保存在这些塑料容器中时，钠能浸提出进入到溶剂中。钠在溶剂

中的浓度随着与塑料接触时间的持续而增加。

现在已经发现, 1,2-二氨基环己烷四羧酸(CYDTA)与钠离子能很好地配位从而抑制钠对集成电路表面的吸附。并已发现, 在通常用于去除光致抗蚀剂或者清洗已腐蚀金属的有机溶剂中加入1,2-二氨基环己烷四羧酸可使清洗后的集成电路表面上钠的浓度显著降低。

使用一氟化钛沉积在硅基片上然后用次级离子质谱(SIMS)检查的实验表明, 在这样的常规有机溶剂配方, 诸如Mallinckrodt Baker Incorporated of Phillipsburg, NJ的注册商标为ALEG-310(R)的配方中加入1,2-二氨基环己烷四羧酸, 显著地降低了这些基材的表面钠浓度。直接与先前公开的冠醚平行处理进行比较表明, 本发明在清洗过的表面上产生的钠浓度要低得多。

在一种典型的应用中, 使用加1,2-二氨基环己烷四羧酸而改性的有机溶剂可从蚀刻的氧化物、金属或半导体基材器件中除去形成图案的光致抗蚀剂, 从而降低所得集成电路的钠污染程度。或者, 通过对氧等离子体暴露可以部分除去光致抗蚀剂, 然后使用本发明进一步除去不需要的残余物。

在一个实施方案中, 使用了一种剥离溶剂、一种亲核的胺、一种用量足以部分中和亲核胺的不含氮的弱酸(从而使该剥离组合物当用约10份水稀释时其含水的pH为约9.6-约10.9, 所述弱酸在水溶液中具有2.0或更大的pK值并且当量低于140), 和1,2-二氨基环己烷四羧酸, 由此使所述剥离组合物能剥离不必要的光致抗蚀剂或光致抗蚀剂残余物, 同时使清洗过的集成电路表面钠浓度的增加达到最小。

可以用于本发明的不含氮的弱酸包括有机酸, 诸如羧酸或酚和无机酸的盐, 诸如碳酸或氢氟酸的盐。

弱酸的意思是酸的强度用其水溶液的离解常数"pK"表示时至少为2.0或更高, 优选2.5或更高。特别有用的是pK>2.0的弱酸, 优选具有低于约140当量。本发明有用的这类不含氮弱酸的例子, 可提及例如羧酸, 诸如乙酸、邻苯二甲酸、苯氧基乙酸等; 有机酸, 诸如巯基苯甲酸、2-巯基乙醇等; 一般pK在9-10范围内的酚, 例如苯酚、1,3,5-三羟基苯、连苯三酚、间苯二酚、4-叔丁基邻苯二酚等; 以及无机酸, 例如碳酸、氢氟酸等。用于本发明剥离组合物的弱酸的量为所述组合物重量的约0.05%-约25%, 并且该用量可中和存在于该剥离组合物中约19-75重量%的胺, 从而使所述的剥离组合物产生了约9.6-约10.9的水洗pH。

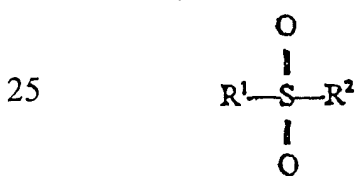
可用于本发明的碱性剥离组分还包括很宽范围的结构类型。它们的离解常数(同样也以pK值表示)对于 β -氧或氮被取代的胺为约9-11的范围,对于pK值有些低的仲胺、吗啉以及羟胺和羟胺衍生物为8.3。在可使用的碱性组分中,可提及亲核的胺,优选例如1-氨基-2-丙醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、2-氨基乙醇、2-(2-氨基乙基氨基)乙醇、2-(2-氨基乙基氨基)乙胺等。比胺的实际pK值(更重要的是其亲核性)应该高。用于本发明剥离组合物的胺组分的量为所述组合物重量的约1%-约50%。

这些碱性剥离组分与用于本发明的弱酸范围的相互作用,人们认为基本上是可逆的:

10 碱性化合物 + 酸 = 类盐配合物。

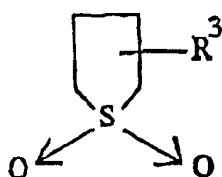
因为该反应的可逆性,碱性组分的实际浓度在剥离期间仍然会是有效的,即使从化学计量的角度而言大部分碱性组分已经被中和时也是如此。这将导致惊人迅速的剥离速度,即使在这些酸的存在下也能观察得到。

本发明的光致抗蚀剂剥离组合物含有一种有机溶剂体系。该有机溶剂体系具有约8到约15的溶解度参数,该溶解度参数通过将三个Hansen溶解度参数(分散、极性和氢键键合)的平方之和取平方根得到。该溶剂体系可以含有许多单一溶剂的任何一种或几种不同溶剂的混合物。作为这样的溶剂的例子可以提及的有各种吡咯烷酮化合物,例如2-吡咯烷酮、1-甲基-2-吡咯烷酮、1-乙基-2-吡咯烷酮、1-丙基-2-吡咯烷酮、1-羟乙基-2-吡咯烷酮、1-羟丙基-2-吡咯烷酮等;二甘醇单烷基醚,例如具有化学式 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$ 的那些,其中R是有1至4个碳原子的烷基;含有硫氧化物的化合物,例如下面化学式的二烷基砷:



其中 R^1 和 R^2 是1至4个碳原子的烷基;二甲亚砷(DMSO);化学式为

30



5

的四氢噻吩-1,1-环砜烷化合物，其中 R^3 是氢、甲基或乙基，例如环丁砜、甲基环丁砜和乙基环丁砜；以及聚乙二醇二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺。本发明的剥离组合物的溶剂体系部分一般含有该组合物重量的约50%至约98%，优选约85%至约98%。

10 优选的溶剂是N-烷基-2-吡咯烷酮，例如N-甲基、N-乙基、N-丙基和N-(2-羟乙基)、二甲亚砜、二甲基乙酰胺和二甲基甲酰胺。

特别优选的溶剂是N-甲基-2-吡咯烷酮和四氢噻吩-1,1-二氧化物。

根据本发明，光致抗蚀剂剥离组合物含有：

- a) 1,2-二氨基环己烷四羧酸(CYDTA);
- 15 b) 亲核的胺，占组合物重量的1-50%;
- c) 一种不含氮的弱酸，该弱酸的量为可部分中和亲核的胺，足以使得该组合物当用10份水稀释时其含水的pH，为9.6-10.9，所述弱酸在水溶液中具有2.0或更大的pK值，并且当量低于140；以及
- d) 一种剥离溶剂体系，具有从8到15的溶解度参数，以组合物重量的
- 20 50%至98%的量存在。

具体地，本发明的剥离组合物，含有以重量计的：50-85% N-甲基-2-吡咯烷酮，1-20% 四氢噻吩-1,1-二氧化物，1-20%水，1-50% 2-氨基乙醇，0.05-25%的1,2-二羟基苯，和0.01-5%的1,2-二氨基环己烷四羧酸。

25

实施例

1000g的剥离溶剂含有约50份N-甲基-2-吡咯烷酮、约10份四氢噻吩-1,1-二氧化物、约25份2-氨基乙醇、约5份1,2-二羟基苯、和约10份水，将其称量到氟聚合物烧杯中。如果需要，将添加剂——1,2-二氨基环己烷四羧酸或18-冠-6——称出并且溶于剥离溶剂。然后将溶液升至要求的温度并且将一氮化

30 钛(TiN)涂敷的板置于溶液中20分钟，将板取出并用DI水漂洗，用SIMS分析。所有实验在级别100的清洁室中进行，特别小心防止钠污染该板。

用水漂洗三个板并且进行干燥，该步骤只是为确定没有经任何剥离溶剂处理的钠值基准。未改进的剥离溶剂在65℃和85℃测试20分钟，确定经本方法处理后在TiN表面留下的钠相对浓度。结果列于表1。对于第二组实验，将0.1重量%的1,2-二氨基环己烷四羧酸一水合物(CYDTA)加入到该剥离溶剂中。对于第三组实验，1,2-二氨基环己烷四羧酸一水合物的重量百分比增至0.5%。对于第四组实验，1,2-二氨基环己烷四羧酸一水合物的重量百分比增至0.9%。在第五组试验中，将0.1重量%的18冠醚-6加入到剥离溶剂中，在45℃、65℃和85℃测试。

10 这些数据(表1)清楚地表明将1,2-二氨基环己烷四羧酸加入到剥离溶剂中导致钠表面浓度比使用未改进的溶剂低得多的。加入冠醚没有有益的效果。

表1

方法	处理温度	相对表面钠浓度(用SIMS)
水洗和干燥	(未处理)	0.0052, 0.0046, 0.0051
只用剥离溶剂	65℃	0.16
	85℃	0.25
溶剂 + 0.1%CYDTA	65℃	0.04
	85℃	0.07
溶剂 + 0.5%CYDTA	65℃	0.02
	85℃	0.05
溶剂 + 0.9%CYDTA	65℃	0.03
	85℃	0.04
溶剂 + 0.1%18-冠醚-6	45℃	0.33
	65℃	0.41
	85℃	0.45