

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580010321.9

[51] Int. Cl.

C11D 3/44 (2006.01)

C23G 1/00 (2006.01)

B08B 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 3 月 28 日

[11] 公开号 CN 1938415A

[22] 申请日 2005.2.25

[21] 申请号 200580010321.9

[30] 优先权

[32] 2004. 3. 1 [33] US [31] 10/790,535

[86] 国际申请 PCT/US2005/006228 2005.2.25

[87] 国际公布 WO2005/084241 英 2005.9.15

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.29

[71] 申请人 高级技术材料公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 迈克尔·B·科岑斯基

托马斯·H·鲍姆

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 王海川 樊卫民

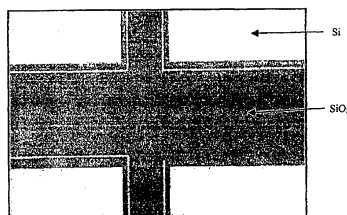
权利要求书 7 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称

使用超临界流体基组合物促进含硅粒子物质的去除

[57] 摘要

本发明描述了用于从图案化 Si/SiO₂ 半导体晶片表面去除含硅粒子物质例如氮化硅和氧化硅的方法和组合物。该组合物包括超临界流体(SCF)、蚀刻剂类物质、共溶剂、表面钝化剂、结合剂、去离子水和任选的表面活性剂。该 SCF 基组合物在后续加工之前从晶片表面基本去除污染性粒子物质,从而改善半导体器件的形态、性能、可靠性和产量。



1. 用于从半导体晶片表面去除含硅粒子物质的组合物，所述组合物包含超临界流体(SCF)、至少一种共溶剂、至少一种蚀刻剂类物质、至少一种表面钝化剂、与所述含硅粒子物质相互作用以促进其去除的结合剂、去离子水及任选的至少一种表面活性剂。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述 SCF 选自二氧化碳、氧、氩、氮、氦和氨。

3. 权利要求 1 的组合物，其中所述 SCF 包含二氧化碳。

4. 权利要求 1 的组合物，其中所述共溶剂包含选自烷醇、二甲亚砜、环丁砜、儿茶酚、乳酸乙酯、丙酮、丁基卡必醇、单乙醇胺、丁内酯、碳酸烷基酯、二醇胺的至少一种溶剂，或者这些物质中两种或多种的混合物。

5. 权利要求 1 的组合物，其中所述共溶剂包含至少一种 C₁-C₆ 醇。

6. 权利要求 1 的组合物，其中所述共溶剂包含甲醇。

7. 权利要求 1 的组合物，其中所述含硅粒子物质包含氮化硅。

8. 权利要求 1 的组合物，其中所述含硅粒子物质包含氧化硅。

9. 权利要求 1 的组合物，其中所述蚀刻剂类物质选自氢氟酸、氟化铵、三乙胺三氟化氢和二氟化物盐。

10. 权利要求 9 的组合物，其中所述蚀刻剂类物质包含氟化铵。

11. 权利要求 1 的组合物，其进一步包含表面活性剂。

12. 权利要求 11 的组合物，其中所述表面活性剂包含选自下列的至少一种非离子型表面活性剂：氟烷基表面活性剂、乙氧基化的含氟表面活性剂、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯醚、聚丙二醇醚、羧酸盐、十二烷基苯磺酸、十二烷基苯磺酸盐、聚丙烯酸酯聚合物、二壬基苯基聚氧乙烯、硅氧烷聚合物、改性的硅氧烷聚合物、炔二醇、改性的炔二醇、烷基铵盐、改性的烷基铵盐，及包含上述至少一种物质的组合。

13. 权利要求 11 的组合物，其中所述表面活性剂包含选自下列的至少一种阴离子表面活性剂：含氟表面活性剂、烷基硫酸钠、烷基硫酸铵、烷基(C₁₀-C₁₈)羧酸铵盐、磺基琥珀酸钠及其酯、以及烷基(C₁₀-C₁₈)磺酸钠盐。

14. 权利要求 11 的组合物，其中所述表面活性剂包含乙氧基化的含氟表面活性剂。

15. 权利要求 1 的组合物，其中所述结合剂和含硅粒子物质之间的相互作用包括选自氢键和范德华力的分子间相互作用。

16. 权利要求 1 的组合物，其中所述结合剂包含衍生自至少一种烯键式不饱和反应物的聚醇。

17. 权利要求 1 的组合物，其中所述结合剂包含聚乙烯醇。

18. 权利要求 1 的组合物，其中所述结合剂包含衍生自至少一种烯键式不饱和反应物的聚胺。

19. 权利要求 1 的组合物，其中所述结合剂包含聚乙烯胺。

20. 权利要求 1 的组合物，其中所述结合剂和含硅粒子物质之间的相互作用减少所述半导体晶片表面上该含硅粒子物质的数目。

21. 权利要求 1 的组合物，其中所述表面钝化剂选自硼酸、硼酸三乙酯和三乙醇胺。

22. 权利要求 1 的组合物，其中所述表面钝化剂包含硼酸。

23. 权利要求 1 的组合物，其中基于所述组合物的总重量，该组合物包含约 75.0%-约 99.9% SCF，约 0.05%-约 22.5%共溶剂，约 0.01%-约 5.0%蚀刻剂，约 0.01%-约 1.25%表面钝化剂，约 0.01%-约 3.75%结合剂，0%-约 1.25%表面活性剂，和约 0.01%-约 3.5%去离子水。

24. 权利要求 23 的组合物，其中蚀刻剂对表面钝化剂的比例是约 2:3-约 4:3。

25. 从其上具有含硅粒子物质的半导体晶片表面去除该含硅粒子物质的方法，所述方法包括使所述晶片表面与 SCF 基组合物在充分接触条件下接触足够的时间，从而从该半导体晶片表面去除该含硅粒子物质，所述 SCF 基组合物包含 SCF、至少一种共溶剂、至少一种蚀刻剂类物质、至少一种表面钝化剂、与所述含硅粒子物质相互作用以促进其去除的结合剂、去离子水及任选的至少一种表面活性剂。

26. 权利要求 25 的方法，其中所述 SCF 选自二氧化碳、氧、氩、氮、氦和氨。

27. 权利要求 25 的方法，其中所述 SCF 包含二氧化碳。

28. 权利要求 25 的方法，其中所述接触条件包括约 1200-约 4500

psi 的压力。

29. 权利要求 25 的方法，其中所述接触时间为约 4 分钟-约 20 分钟。

30. 权利要求 25 的方法，其中所述共溶剂包括选自烷醇、二甲亚砜、环丁砜、儿茶酚、乳酸乙酯、丙酮、丁基卡必醇、单乙醇胺、丁内酯、碳酸烷基酯、二醇胺的至少一种溶剂，或者这些物质中两种或多种的混合物。

31. 权利要求 25 的方法，其中所述共溶剂包含至少一种 C₁-C₆ 醇。

32. 权利要求 25 的方法，其中所述含硅粒子物质包含氮化硅。

33. 权利要求 25 的方法，其中所述含硅粒子物质包含氧化硅。

34. 权利要求 31 的方法，其中所述氮化硅粒子是在该半导体晶片表面含硅物质的等离子体增强化学气相沉积(PECVD)中产生的。

35. 权利要求 25 的方法，其中所述蚀刻剂类物质选自氢氟酸、氟化铵、三乙胺三氟化氢和二氟化物盐。

36. 权利要求 25 的方法，其中所述蚀刻剂类物质包括氟化铵。

37. 权利要求 25 的方法，其进一步包含表面活性剂。

38. 权利要求 37 的方法，其中所述表面活性剂包含选自下列的至少一种非离子型表面活性剂：氟烷基表面活性剂、乙氧基化的含氟表面活性剂、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯醚、聚丙二醇醚、羧酸盐、十二烷基苯磺酸、十二烷基苯磺酸盐、聚丙烯酸酯聚合物、二壬基苯

基聚氧乙烯、硅氧烷聚合物、改性的硅氧烷聚合物、炔二醇、改性的炔二醇、烷基铵盐、改性的烷基铵盐，及包含上述至少一种物质的组合。

39. 权利要求 37 的方法，其中所述表面活性剂包含选自下列的至少一种阴离子表面活性剂：含氟表面活性剂、烷基硫酸钠、烷基硫酸铵、烷基(C₁₀-C₁₈)羧酸铵盐、磺基琥珀酸钠及其酯、以及烷基(C₁₀-C₁₈)磺酸钠盐。

40. 权利要求 25 的方法，其中所述结合剂和含硅粒子物质之间的相互作用包括选自氢键和范德华力的分子间相互作用。

41. 权利要求 25 的方法，其中所述结合剂包含衍生自至少一种烯键式不饱和反应物的聚醇。

42. 权利要求 25 的方法，其中所述结合剂包含聚乙烯醇。

43. 权利要求 25 的方法，其中所述结合剂包含衍生自至少一种烯键式不饱和反应物的聚胺。

44. 权利要求 25 的方法，其中所述结合剂包含聚乙烯胺。

45. 权利要求 41 的方法，其中所述聚醇吸附到所述含硅粒子物质表面的硅氮烷(Si₂-NH)和/或硅烷醇(Si-OH)基团。

46. 权利要求 25 的方法，其中所述表面钝化剂选自硼酸、硼酸三乙酯和三乙醇胺。

47. 权利要求 25 的方法，其中所述表面钝化剂包含硼酸。

48. 权利要求 25 的方法，其中基于所述组合物的总重量，该 SCF 基组合物包含约 75.0%-约 99.9% SCF，约 0.05%-约 22.5%共溶剂，约 0.01%-约 5.0%蚀刻剂，约 0.01%-约 1.25%表面钝化剂，约 0.01%-约 3.75%结合剂，0%-约 1.25%表面活性剂，和约 0.01%-约 3.5%去离子水。

49. 权利要求 25 的方法，其中所述接触步骤包含循环，该循环包括(i)所述 SCF 基组合物与所述含有含硅粒子物质的晶片表面的动态流动接触，和(ii)所述 SCF 基组合物与所述含有含硅粒子物质的晶片表面的静态浸泡接触。

50. 权利要求 49 的方法，其中所述循环包括交替地和重复地进行所述含有含硅粒子物质的晶片表面的动态流动接触和静态浸泡接触。

51. 权利要求 25 的方法，其中所述接触条件包含约 30°C-约 100°C 的温度。

52. 权利要求 25 的方法，其中所述接触条件包含约 40°C-约 70°C 的温度。

53. 权利要求 25 的方法，其进一步包括在所述含硅粒子物质已被去除的区域对所述晶片表面进行洗涤的步骤，在第一洗涤步骤中使用 SCF/甲醇/去离子水洗涤溶液进行洗涤，在第二洗涤步骤中使用 SCF 进行洗涤，从而在所述第一洗涤步骤中去除沉淀的残留化学添加剂，并在所述第二洗涤步骤中去除沉淀的残留化学添加剂和/或残留的醇。

54. 权利要求 53 的方法，其中所述 SCF 是 SCCO_2 。

55. 用于从半导体晶片表面去除含硅粒子物质的组合物，基于所述组合物的总重量，该组合物包含约 85.0%-约 99.0% SCF，约 0.01%-约 15.0%共溶剂，约 0.25%-约 5.0%蚀刻剂，和任选的约 0%-约 3.0%表

面活性剂。

56. 从其上具有含硅粒子物质的半导体晶片表面去除所述含硅粒子物质的方法，该方法包括：

用包含 SCF 和水基预清洗配方的 SCF 基预清洗组合物预清洗所述晶片表面；和

使所述晶片表面与 SCF 基组合物在充分的接触条件下接触足够的时间，从而从该半导体晶片表面去除该含硅粒子物质，所述 SCF 基组合物包含 SCF、至少一种共溶剂、至少一种蚀刻剂类物质及任选的至少一种表面活性剂。

57. 权利要求 56 的方法，其中所述水基预清洗配方包含氢氧化铵、叔丁基过氧化氢和水。

58. 权利要求 56 的方法，其中所述晶片表面在约 1200 psi-约 2900 psi 的压力下被预清洗。

59. 权利要求 56 的方法，其中所述晶片表面在约 40℃-约 60℃ 的温度下被预清洗。

使用超临界流体基组合物促进含硅粒子物质的去除

技术领域

本发明涉及超临界流体基组合物，其含有聚醇例如聚乙烯醇，聚胺例如聚乙烯胺，以及其他聚醇或聚胺类物质，可用于从图案化的半导体晶片表面去除等离子体辅助处理中原位产生的含硅粒子物质如氮化硅和氧化硅。

背景技术

已知半导体晶片表面的粒子污染会对半导体器件的形态、性能、可靠性和产量造成有害影响。例如，有报道称大于最小线宽的大约 1/4 的粒子可以造成致命的器件缺陷。显然，随着微电子器件结构的临界尺寸持续快速的减小，有效地去除半导体晶片表面的粒子就越来越关键。

熟知的器件生产中粒子污染的来源包括等离子体辅助处理，例如等离子体增强化学气相沉积(PECVD)。粒子污染可以在连续的等离子体作用中原位发生，或发生在等离子体处理结束之后(Setyawan, H. Shimada, M., Imajo, Y., Hayashi, Y., Okuyama, K., *J. Aerosol Sci.*, 34, 923-936(2003); Selwyn, G.S., Singh, J., Bennett, R.S., *J. Vac. Sci. Tech. A*, 77, 2758-2765(1989))。由于 PECVD 方法对于超大规模集成(VLSI)电路和薄膜晶体管(TFTs)制造的重要性，PECVD 方法将来的生命力，尤其在临界尺寸的持续减小的情况下，要求在 PECVD 过程中或其结束时沉积的粒子在后续加工之前得以去除。

半导体工业中应用的常规粒子去除工艺包括兆声波搅拌，刷子擦洗，湿洗和气溶胶射流干洗中的至少一种。湿洗技术利用清洗组合物，例如氢氧化铵-过氧化氢-水(APM，也称“标准清洗”1 或 SC-1)溶液来

形成表面污染物的可溶性化合物。湿洗技术的缺点包括晶片表面处理后的废溶剂的处置和/或处理问题。

兆声波搅拌涉及对浸有含粒子晶片的液体(例如 APM 溶液)施加 500-1000 kHz 的能量以去除所述粒子。兆声波搅拌的缺点包括, 据报道, 理论上不可能去除小于 100 nm 的粒子(Olim, M., *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3657-3659(1997)), 这使得在器件的尺寸不断缩小、从而污染粒子的尺寸也不断缩小的情况下, 该技术失去用处。

气溶胶射流干洗利用高速气流中的固体水、二氧化碳或氩粒子撞击污染粒子并将其从晶片表面去除。气溶胶射流干洗的缺点包括, 高速的气流可能使精密的特征, 例如 MEMS(Micro Electro Mechanical Systems 微机电系统)和晶片图案发生移位。

近来, 含有共溶剂的超临界二氧化碳(SCCO₂)组合物已被用于提高覆盖和图案化晶片的硅和二氧化硅区的有机和无机粒子去除。但是, 仅含 SCCO₂ 和烷醇共溶剂的组合物已被证明无法 100%地去除晶片表面的粒子。

因此, 本领域一直需要改良的粒子去除方法和组合物, 因为去除半导体晶片表面的污染性粒子物质对于保证具有良好性能、可靠性和产量的半导体器件的生产是关键的。

发明概述

本发明涉及可用于去除图案化半导体晶片表面的含硅粒子物质的超临界流体基组合物, 以及用这种组合物去除上述粒子的方法。

在一个方面中, 本发明涉及用于去除图案化半导体晶片表面的含硅粒子物质的超临界流体基组合物, 所述组合物包括超临界流体(SCF), 至少一种共溶剂、至少一种蚀刻剂类物质、至少一种表面钝化剂、与

所述含硅粒子物质相互作用以促进其去除的结合剂、去离子水及任选的至少一种表面活性剂。

在另一个方面中，本发明涉及从其上具有含硅粒子物质的半导体晶片表面去除该含硅粒子物质的方法，该方法包括使所述晶片表面与 SCF 基组合物在充分接触条件下接触足够的时间，其中所述 SCF 基组合物包含 SCF、至少一种共溶剂、至少一种蚀刻剂类物质、至少一种表面钝化剂、与所述含硅粒子物质相互作用以促进其去除的结合剂、去离子水及任选的至少一种表面活性剂，以从该半导体晶片表面去除该含硅粒子物质。

在另一个方面中，本发明涉及用于从半导体晶片表面去除含硅粒子物质的组合物，基于该组合物的总重量，该组合物包含 SCF 约 85.0%-约 99.0%，共溶剂约 0.01%-约 15.0%；蚀刻剂约 0.25%-约 5.0%；和任选的表面活性剂约 0%-约 3.0%。

在进一步的方面中，本发明涉及从具有含硅粒子物质的半导体晶片表面去除所述含硅粒子物质的方法，该方法包括：

用包含 SCF 和水基预清洗配方的 SCF 基预清洗组合物预清洗所述晶片表面；和

使所述晶片表面与包含 SCF、至少一种共溶剂、至少一种蚀刻剂类物质和任选的至少一种表面活性剂的 SCF 基组合物在充分接触条件下接触足够的时间以从该半导体晶片表面去除该含硅粒子物质。

通过后面的公开和所附权利要求，本发明的其他方面、特征和实施方式将会更清楚。

附图简述

图 1 是 Si/SiO₂ 图案化的 SONY 控制晶片被 Si₃N₄ 粒子污染的光学图像。

图2是在50℃下用本发明的SCF基组合物清洗的图1晶片的光学图像,其中该SCF基组合物不含聚乙烯醇。

图3是在50℃下用本发明的SCF基组合物清洗的图1晶片的光学图像,其中该SCF基组合物包含聚乙烯醇,并具有高氟化物浓度。

图4是在50℃下用本发明的SCF基组合物清洗的图1晶片的光学图像,其中该SCF基组合物包含聚乙烯醇,并具有低氟化物浓度。

发明详述和优选的实施方式

本发明是基于可非常有效地去除图案化半导体晶片表面的粒子物质的超临界流体(SCF)基组合物的发现。本发明的组合物和方法可有效地从图案化含硅晶片如Si/SiO₂晶片的表面去除含硅粒子物质,这些物质包括但不限于氮化硅(Si₃N₄)、氧化硅和氢化氮化硅(Si_xN_yH_z)。所述粒子物质是在包括但不限于溅射和PECVD的等离子体辅助处理中原位生成的。

氧化硅膜的PECVD经常使用气态混合物来进行,该气态混合物含有处于氮气中的硅烷(SiH₄/N₂)、一氧化二氮和氨。除了将二氧化硅沉积到基片上以外,还形成高度氢化的氮化硅粒子,它们可以在等离子体作用过程中、或者在PECVD过程完成之后淀积到晶片表面上。推测这些氮化硅粒子表面上的氢的来源是硅烷前体和/或氨氧化剂。这些氮化硅粒子表面除了硅氮烷(Si₂-NH)基团,还可能有硅烷醇(Si-OH)基团。根据这些氮化硅粒子的生成条件,这些粒子表面上的上述官能团的比例是变化的。

超临界二氧化碳(SCCO₂)因易于制造,没有毒性,对环境影响轻微,因而在本发明的一般实施中是优选的SCF,尽管本发明可以用任何合适的SCF种类来实施,具体SCF的选择取决于所涉及的特定应用。其他优选的可用于本发明实施的SCF种类包括氧、氩、氮、氙和氨。本发明后文的一般性描述中具体提及SCCO₂时,是为了提供本发明的说明性实例,而不意味着对本发明作任何方式的限制。

SCCO₂ 作为用于粒子污染物的试剂是具有吸引力的, 因为 SCCO₂ 兼具液体和气体的特性。象气体一样, 它扩散快, 粘度低, 表面张力接近于零, 而且容易透入深的槽和通孔。象液体一样, 它作为“洗涤”介质具有总体流动能力。SCCO₂ 还有可再循环的优点, 由此可最大程度地减少废料存放和处置的需要。

SCCO₂ 似乎是一种有吸引力的 Si₃N₄ 粒子去除试剂, 因为这两种化合物都是非极性的。然而, 纯的 SCCO₂ 并没有被证明是一种有效的溶解氮化硅粒子的介质。而且, 向 SCCO₂ 中加入极性共溶剂, 例如烷醇, 并没有显著地提高 SCCO₂ 组合物中氮化硅粒子的溶解性。因此, 仍然需要对 SCCO₂ 组合物进行改变以促进半导体晶片表面粒子物质的去除。

已经知道, 诸如聚乙烯醇的聚醇吸附到氮化硅粒子的表面而降低这些粒子的表面电位。推测氮化硅粒子表面的硅烷醇(Si-OH)和硅氮烷(Si₂-NH)基团参与水中的质子传递而成为布朗斯台德酸点例如 H⁺提供点, 和布朗斯台德碱点例如 H⁺接受点。由此, 聚乙烯醇的羟基可以吸附到氮化硅粒子表面的布朗斯台德酸点, 由此促进粒子从晶片表面去除。另外, 聚乙烯醇的羟基和硅烷醇或硅氮烷基团之间的氢键可能也参与促进去除。有利的是, 一旦污染粒子从该晶片表面去除, 聚乙烯醇就可以使氮化硅粒子在流体中的分散稳定化, 从而最大程度地减少絮凝。

本发明通过使用如下文详述的合适配制的 SCF 基组合物, 从而将 SCCO₂ 和其他 SCFs 的相关优点与聚醇例如聚乙烯醇等的粒子结合效率结合起来。使用这些 SCF 基组合物去除晶片表面的氮化硅粒子, 效率高至 100%, 同时保证 Si/SiO₂ 层的结构完整性。

在一个方面中, 本发明涉及可用于从半导体晶片表面去除粒子污

染物的 SCF 基组合物，所述粒子污染物包括但不限于氮化硅，氧化硅和氢化氮化硅。本发明的配方包括 SCF、至少一种共溶剂、至少一种表面钝化剂、至少一种蚀刻剂、与所述含硅粒子物质相互作用以促进其去除的结合剂、去离子水及任选的至少一种表面活性剂，基于所述组合物的总重量，上述组分以如下范围而存在：

组分	重量%
SCF	约 75.0%-约 99.9%
共溶剂	约 0.05%-约 22.5%
表面钝化剂	约 0.01%-约 1.25%
蚀刻剂	约 0.01%-约 5.0%
结合剂	约 0.01%-约 3.75%
去离子(DI)水	约 0.01%-约 3.5%
表面活性剂	0%-约 1.25%

在本发明的一般实施中，所述 SCF 基蚀刻配方可包括下列，或由下列组成，或基本由下列组成： SCF、至少一种共溶剂、至少一种表面钝化剂、至少一种蚀刻剂、与所述含硅粒子物质相互作用以促进其去除的结合剂、去离子水及任选的至少一种表面活性剂。一般而言，SCF、共溶剂、表面钝化剂、蚀刻剂、结合剂、表面活性剂和去离子水彼此相对的具体比例和量可以合适地变化，以提供所期望的晶片表面含硅粒子物质的去除；这在现有技术的范围内不需要过多的努力就可以容易地确定。

SCF 中加入共溶剂起到增加 SCF 中结合剂的溶解性的作用。可考虑用于该 SCF 基组合物的共溶剂包括：烷醇，二甲亚砜，环丁砜，儿茶酚，乳酸乙酯，丙酮，丁基卡必醇，单乙醇胺，丁内酯，碳酸烷基酯例如碳酸亚丁酯、碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯，二醇胺例如 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N-辛基吡咯烷酮和 N-苯基吡咯烷酮，或这些物质中两种或多种的混合物。烷醇共溶剂优选为直链或分枝的 C₁-C₆ 醇(即甲醇、乙醇、异丙醇等)，或这些醇类中两种或多种的混合物。在优选的实施

方式中，该烷醇是甲醇或异丙醇(IPA)。

“表面钝化剂”在本文中定义为这样的物质，其保护晶片表面不受额外的氧化，而同时能以氢键结合到含硅粒子表面以促进粒子从晶片表面去除。所述表面钝化剂可包含硼酸、硼酸三乙酯和三乙醇胺。在优选的实施方式中，所述表面钝化剂是硼酸。

能够蚀刻含硅类物质例如氮化硅的物质在本领域是熟知的，包括氢氟酸(HF)、氟化铵(NH_4F)和三乙胺三氟化氢($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot 3\text{HF}$)。另外，还可以使用二氟化物的盐，包括二氟化铵($(\text{NH}_4)\text{HF}_2$)，二氟化四烷基铵($(\text{R})_4\text{NHF}_2$ ，其中R是甲基、乙基、丁基、苯基或氟化的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基)和二氟化烷基磷($(\text{R})_4\text{PHF}_2$ ，其中R是甲基、乙基、丁基、苯基或氟化的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基)。氟化物源与氮化硅和氧化硅粒子发生化学反应，侵蚀(undercutting)这些粒子，从而减小其尺寸并同时增强结合剂从晶片表面去除该粒子的能力，由此帮助粒子的去除。在优选的实施方案中，所述蚀刻剂是氟化铵。

“结合剂”指与含硅粒子物质相互作用以促进其从半导体晶片去除的一类物质。结合剂可具有能够与污染性粒子物质表面上存在的布朗斯台德酸和/或碱点相互作用的部分，例如羟基或胺基。另外，结合剂还可以具有与该含硅粒子物质的表面氢键结合的能力。这些分子间相互作用的联合效果是降低该粒子物质的表面电位和同时促进该粒子物质从晶片表面的去除。本发明的结合剂可以衍生自至少一种烯键式不饱和的反应物。在优选的实施方式中，所述结合剂是聚醇，聚胺，聚乙酸酯或酶分解的糖。在特别优选的实施方式中，所述聚醇是聚乙烯醇，它通常是通过乙酸乙烯酯聚合后水解该聚乙酸乙烯酯聚合物而制得的。在另一个特别优选的实施方式中，所述聚胺是聚乙烯胺，它通常是从乙烯基甲酰胺制备的。

本发明 SCF 基组合物中可考虑采用的表面活性剂包括非离子型表

面活性剂，例如氟烷基表面活性剂、乙氧基化含氟表面活性剂、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇醚或聚丙二醇醚、羧酸盐、十二烷基苯磺酸或其盐、聚丙烯酸酯聚合物、二壬基苯基聚氧乙烯、硅氧烷聚合物或改性的硅氧烷聚合物、炔二醇或改性的炔二醇、和烷基铵盐及改性的烷基铵盐，以及包括上述至少之一的组合。在优选的实施方式中，所述表面活性剂是乙氧基化的含氟表面活性剂，例如 ZONYL®FSO-100 含氟表面活性剂(DuPont Canada Inc. Mississauga, Ontario, Canada)。

或者，所述表面活性剂可以包括阴离子表面活性剂，或者阴离子表面活性剂和非离子型表面活性剂的混合物。本发明 SCF 基组合物中可考虑采用的阴离子表面活性剂包括但不限于，含氟表面活性剂例如 ZONYL® UR 和 ZONYL® FS-62(DuPont Canada Inc. Mississauga, Ontario, Canada)，烷基硫酸钠，烷基硫酸铵，烷基(C₁₀-C₁₈)羧酸铵盐，磺基琥珀酸钠及其酯如二辛基磺基琥珀酸钠，和烷基(C₁₀-C₁₈)磺酸钠盐。

在一个实施方式中，本发明的 SCF 基组合物包括 SCCO₂、甲醇、氟化铵、硼酸、含氟表面活性剂、聚乙烯醇和去离子水。

在另一个方面，本发明涉及一种方法，其使用本文所描述的 SCF 基组合物从半导体晶片表面去除粒子物质污染物，包括但不限于氮化硅和氧化硅。

使用常规湿化学技术进行的粒子去除，例如使用 SC-1 或 SC-2 溶液，尚未证明能完全令人满意地从晶片表面完全去除粒子。另外，这些常规的清洗手段需要相当量的化学试剂，而且产生相当量的化学废物。

本发明的 SCF 基组合物，通过最大程度地减小所需化学试剂的用量，从而减少废物的产出量，同时提供具有可循环成分例如 SCFs 的组

合物和方法，克服了现有的粒子去除技术的上述缺点。

可以使用合适的 SCF 基组合物在约 1200-约 4500 psi 的压力下与其上具有粒子物质污染物例如氮化硅和氧化硅的晶片表面接触足够的时间以实现该粒子物质的所需去除，例如接触时间约 2 分钟-约 20 分钟，接触温度约 30-约 100℃，尽管在本发明的一般实施中，在允许的情况下，可以较优地使用更长/高或更短/低的接触持续时间和温度。在优选的实施方式中，接触温度为约 40℃-约 70℃，优选约 50℃。

在特别优选的实施方式中，去除工艺包括顺序的处理步骤，包括：SCF 基组合物在污染的晶片表面上动态流动，接着是该晶片静态地浸泡在该 SCF 基组合物中，动态流动步骤和静态浸泡步骤交替、重复地被执行，形成这样的交替步骤循环。

“动态”接触方式包括所述组合物在晶片表面上连续地流动，以使传质梯度最大化并实现粒子物质从该表面的完全去除。“静态浸泡”接触方式包括使晶片表面与静态体积的所述组合物接触，并保持与之接触一个连续的(浸泡)时间段。

例如，所述动态流动/静态浸泡步骤在上述说明性的实施方式中可以被连续地执行 4 个循环，包括如下顺序：2.5 min-10 min 的动态流动，2.5min-5min 的高压静态浸泡，例如约 3000 psi-约 4500 psi，2.5 min-10 min 的动态流动，和 2.5min-10 min 的低压静态浸泡，例如约 1200 psi-约 2900 psi。在优选的实施方式中，所述顺序由 2.5 min 的动态流动、4400 psi 下 2.5 min 的静态浸泡、2.5 min 的动态流动和 1500 psi 下 2.5min 的静态浸泡组成。

在 SCF 基组合物和晶片表面接触之后，晶片优选地在第一洗涤步骤中用大量的 SCF/甲醇/去离子水溶液洗涤，以从已经去除了粒子的晶片表面上除去任何沉淀的残留化学添加剂，并最后在第二洗涤步骤中

用大量的纯 SCF 洗涤以去除晶片表面任何残留的甲醇和/或沉淀的化学添加剂。优选地，用于洗涤的 SCF 是 SCCO_2 。

本发明的 SCF 基组合物是通过将成分简单地混合，例如在混合容器中轻微搅拌下混合，而容易地配制的。

这样的 SCF 基组合物一旦配制好就被施加到晶片表面，从而与其上的粒子物质污染物接触，接触在合适的升高的压力下进行，例如在加压的接触室中，SCF 基组合物以合适的体积流速和流量供给到接触室，以实现期望的接触作用来去除晶片表面的所述粒子物质。

应当理解，对于本发明的 SCF 基组合物，具体的接触条件可以在现有技术的范围内根据本文的描述而很容易地确定，而且在实现晶片表面的所述粒子物质的理想去除的同时，本发明的 SCF 基组合物中各成分的具体比例和浓度可以宽泛地变化。

在其他一个方面中，本发明涉及第二种用于从半导体晶片表面去除粒子物质例如氮化硅和氧化硅的 SCF 基组合物，所述第二种 SCF 基组合物不含有所述结合剂和表面钝化剂。该配方包括 SCF、至少一种共溶剂、至少一种蚀刻剂、和任选的至少一种表面活性剂，基于该组合物的总重，上述组分以下面的范围存在：

组分	重量%
SCF	约 85.0%-约 99%
共溶剂	约 0.01%-约 15.0%
蚀刻剂	约 0.25%-约 5.0%
表面活性剂	0%-约 3.0%

考虑采用的组合物组分与上面公开的那些相同。在一个特别优选的实施方式中，所述 SCF 是 SCCO_2 ，所述共溶剂是 NMP，所述氟化物源是三乙胺三氟化氢，所述表面活性剂是二辛基磺基琥珀酸钠。

利用该第二种 SCF 基组合物的粒子物质去除方法和上面公开的那些相同。值得注意地，含有待去除粒子物质的样品在被暴露于所述第二种 SCF 基组合物之前可能需要“预清洗”以将其表面再氧化。有效的 SCF 基“预清洗”配方包括 95-100 wt% 的 SCCO_2 和 0-5 wt% 的水基预清洗配方，其中所述水基预处理配方包括 0-10 体积%的氢氧化铵，0-20 体积%的叔丁基过氧化氢和 70-95 体积%的水。预清洗方法包括在约 1200 psi-约 2800 psi 的压力和约 40°C-约 60°C 的温度下，将样品在 SCF 基预处理配方中静态浸泡约 2 到约 30 分钟。

本发明的特征和优点在下面讨论的说明性实施例中得到更充分的说明。

本研究中考察的晶片样品是被 Si_3N_4 粒子污染的 Si/SiO₂ 图案化晶片。将各种如本文所述的化学添加剂添加到该 SCF 基组合物中，并评价粒子去除效率。在整个粒子去除实验中该 SCF 基组合物的温度被保持在 50°C。粒子去除后，用大量的 SCCO_2 /甲醇/去离子水和纯 SCCO_2 漂洗晶片以去除任何残留的溶剂和/或沉淀的化学添加剂。结果显示在图 1-4 中，如下面所述。

图 1 是 SONY 控制晶片的光学图像，显示 Si_3N_4 粒子覆盖了整个 Si/SiO₂ 晶片表面。

图 2 是用不含聚乙烯醇的 SCCO_2 /甲醇/去离子水/硼酸/ NH_4F 溶液清洗过的相同晶片。结果显示 Si_3N_4 粒子被完全从 SiO₂ 表面除去，但是，只有大约 50% 的粒子被从 Si 表面除去。

图 3 是用具有氟化物/硼酸比 3:1(高氟化物浓度)的 SCCO_2 /甲醇/去离子水/硼酸/ NH_4F /聚乙烯醇溶液清洗过的相同晶片。结果清楚地显示 Si_3N_4 粒子被完全从 SiO₂ 表面除去，而位于硅区的粒子没有被触及。但

是，由于氟化物:硼酸的比例如此之高，SiO₂ 表面发生了严重的蚀刻，其中蚀刻速率为大约 50Å min⁻¹。

图 4 是用具有低氟化物浓度的 SCCO₂/甲醇/去离子水/硼酸/NH₄F/聚乙烯醇溶液清洗过的相同晶片。结果清楚地显示 Si₃N₄ 粒子被完全从 Si 和 SiO₂ 表面除去，并且没有 SiO₂ 被蚀刻的迹象。

于是，上述图证明了根据本发明的 SCF 基组合物用于从晶片表面去除含硅粒子物质例如氮化硅粒子的有效性。

下面的配方实现了从图案化 Si/SiO₂ 表面基本去除氮化硅粒子。“基本去除”在本文中定义为由光学显微法确定的粒子物质从半导体晶片表面大于约 98%的去除。在这个具体的实施方式中，50℃下经 4 分钟内，在所有的区域中都观察到 100%的粒子清除。

组分	重量%
氟化铵	0.036%
硼酸	0.053%
ZONYL®FSO-100 含氟表面活性剂	0.12%
聚乙烯醇	0.53%
甲醇	7.92%
去离子水	3.36%
SCCO ₂	87.98%

发现另一配方能在更低的压力例如 2800 psi，及 50℃下基本去除粒子，其包括：

组分	重量%
三乙胺三氟化氢	0.1%
二辛基磺基琥珀酸钠	0.02%
NMP	10.0%
SCCO ₂	89.88%

据此，本文中已经就本发明的具体方面、特征和说明性的实施例对本发明进行了描述，但应当理解本发明的用途并不因此被限定，而是延伸为包括多个其他的方面、特征和实施方式。因此，下面提出的权利要求意在被广义地理解为包括这些方面、特征和实施方式，不超出其主旨和范围。



图1

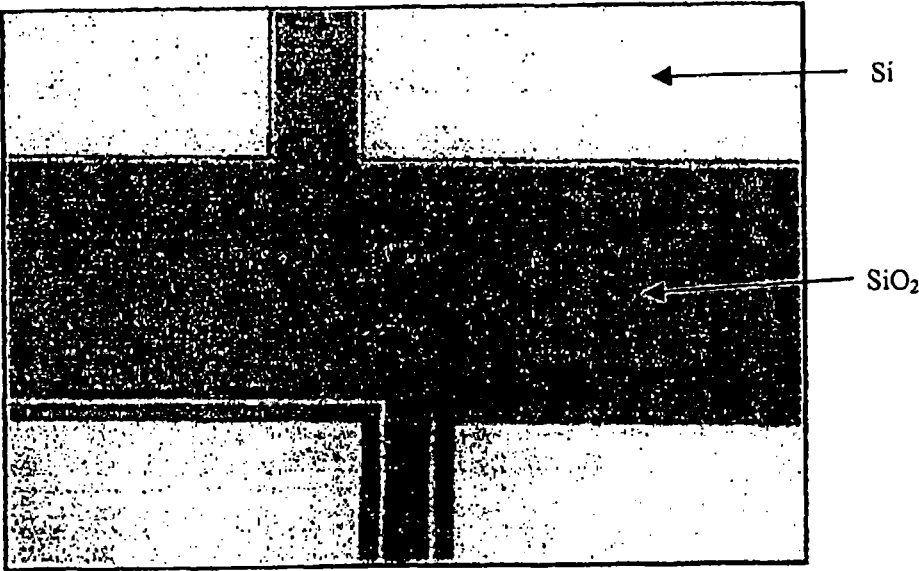


图2

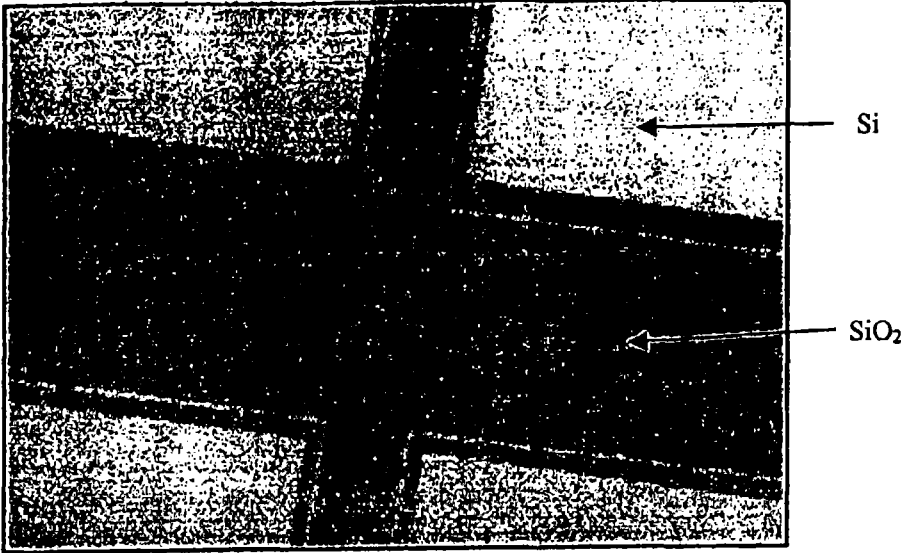


图3

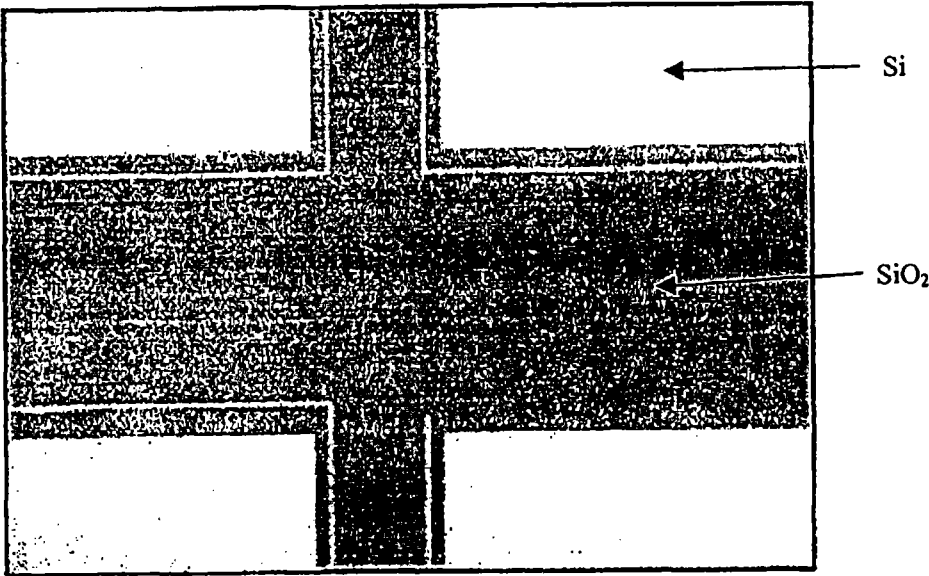


图4