

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02813877.5

[51] Int. Cl.

C11D 7/32 (2006.01)

C11D 7/50 (2006.01)

H01L 21/306 (2006.01)

C11D 3/30 (2006.01)

H01L 21/3213 (2006.01)

C11D 7/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100513545C

[51] Int. Cl. (续)

C11D 3/02 (2006.01)

[22] 申请日 2002.7.8 [21] 申请号 02813877.5

[30] 优先权

[32] 2001.7.9 [33] US [31] 60/304,033

[86] 国际申请 PCT/US2002/021436 2002.7.8

[87] 国际公布 WO2003/006599 英 2003.1.23

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.9

[73] 专利权人 马林克罗特贝克公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 奇恩 - 平 · S · 许

[56] 参考文献

EP0901160A2 1999.3.10

US6043005A 2000.3.28

US5417877A 1995.5.23

US6211126B1 2001.4.3

EP0773480A1 1997.5.14

EP0662705A2 1995.7.12

审查员 李 伟

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 贾静环 宋 莉

权利要求书 3 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

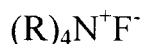
包含无氨氟化物盐的微电子清洗组合物

[57] 摘要

用于清除微电子基板上的光致抗蚀剂和等离子残余灰烬的无氨和无氢氟酸的清洗组合物，更具体地，此清洗组合物对具有敏感多孔、低 - κ 和高 - κ 电介质，敷铜为特征的微电子基板有益的，并对基板具有改进的相容性。该清洗剂中含有一种或多种能溶于合适的溶剂基质中，不产生铵和氢氟酸的氟化物盐(无铵的氟化季铵盐)。

1. 一种用于从具有敷铜和至少一种多孔电介质、低-κ 或高-κ 的电介质的微电子基板清洗光致抗蚀剂或等离子蚀刻或灰烬残余物的清洗组合物,所述清洗组合物含有:

0.05-20%重量的一种或多种下式的四烷基氟化铵盐:



其中每个 R 独立地是取代烷基或未取代烷基;

5-99.95%重量的有机溶剂,或者水和有机溶剂的组合,其中所述有机溶剂选自二甲基亚砜、环丁砜、二甲基哌啶酮、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、1-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、乙腈和异丁基腈;

5-80%重量的三乙醇胺;

0-40%重量的其它的金属腐蚀抑制剂化合物,其选自苯并三唑和含有 2 个或更多 OH 或 OR 基团的芳基化合物,其中 R 选自烷基或芳基;

0-5%重量的表面活性剂;

0-10%重量的无金属离子的硅酸盐化合物; 和

0-5%重量的金属螯合剂,其选自乙二胺四乙酸,丁二胺四乙酸,(1,2-环己二胺)四乙酸,二亚乙基三胺五乙酸,乙二胺四丙酸,(羟乙基)乙二胺三乙酸,N,N,N',N'-亚乙基二胺四(亚甲基磷酸),三亚乙基四胺六乙酸,1,3-二氨基-2-羟丙烷-N,N,N',N'-四乙酸,甲基亚氨基二乙酸,丙二胺四乙酸,氨三乙酸,柠檬酸,酒石酸,葡萄糖酸,糖酸,甘油酸,草酸,邻苯二甲酸,马来酸,苦杏仁酸,丙二酸,乳酸,水杨酸,邻苯二酚,鞣酸,鞣酸丙酯,焦棓酸,8-羟基喹啉和巯基丙氨酸。

2. 如权利要求 1 所述的清洗组合物,其中四烷基氟化铵的 R 为含有 1-22 个碳原子的烷基。

3. 如权利要求 2 所述的清洗组合物,其中四烷基氟化铵的 R 为含有 1-6 个碳原子的烷基。

4. 如权利要求 1 所述的清洗组合物,其中所述四烷基氟化铵为四甲基氟化铵。

5. 如权利要求 1 所述的清洗组合物, 其中所述溶剂包含水和有机溶剂, 所述有机溶剂选自 1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、环丁砜和二甲基哌啶酮。

6. 如权利要求 1 所述的清洗组合物, 其中所述清洗组合物由四甲基氟化铵、二甲基亚砜、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、水、三乙醇胺和苯并三唑组成。

7. 一种用于清洗具有敷铜和至少一种多孔电介质、低- κ 或高- κ 的电介质的微电子基板上的光致抗蚀剂或等离子蚀刻或灰烬残余物的方法, 所述的方法包括将基板和清洗组合物接触足以从基板上清除光致抗蚀剂和等离子蚀刻或灰烬残余物的时间, 其中所述清洗组合物包括:

0.05-20% 重量的一种或多种下式的四烷基氟化铵盐:



其中每个 R 独立地是取代烷基或未取代烷基;

5-99.95% 重量的有机溶剂, 或者水和有机溶剂的组合, 其中所述有机溶剂选自二甲基亚砜、环丁砜、二甲基哌啶酮、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、1-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、乙腈和异丁基腈;

5-80% 重量的三乙醇胺;

0-40% 重量的其它的金属腐蚀抑制剂化合物, 其选自苯并三唑和含有 2 个或更多 OH 或 OR 基团的芳基化合物, 其中 R 选自烷基或芳基;

0-5% 重量的表面活性剂;

0-10% 重量的无金属离子的硅酸盐化合物; 和

0-5% 重量的金属螯合剂, 其选自乙二胺四乙酸, 丁二胺四乙酸, (1, 2-环己二胺)四乙酸, 二亚乙基三胺五乙酸, 乙二胺四丙酸, (羟乙基)乙二胺三乙酸, N,N, N',N'-亚乙基二胺四(亚甲基磷酸), 三亚乙基四胺六乙酸, 1,3-二氨基-2-羟丙烷- N,N, N',N'-四乙酸, 甲基亚氨基二乙酸, 丙二胺四乙酸, 氨基三乙酸, 柠檬酸, 酒石酸, 葡萄糖酸, 糖酸, 甘油酸, 草酸, 邻苯二甲酸, 马来酸, 苦杏仁酸, 丙二酸, 乳酸, 水杨酸, 邻苯二酚, 鞣酸, 鞣酸丙酯, 焦棓酸, 8-羟基喹啉和巯基丙氨酸。

8. 如权利要求 7 所述的方法, 其中四烷基氟化铵的 R 为具有 1-22 个碳原子的烷基。

9. 如权利要求 8 所述的方法, 其中四烷基氟化铵的 R 为具有 1-6 个碳原子的烷基。

10. 如权利要求 9 所述的方法, 其中所述四烷基氟化铵为四甲基氟化铵。

11. 如权利要求 7 所述的清洗组合物, 其中所述溶剂包含水和有机溶剂, 所述有机溶剂选自 1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、环丁砜和二甲基哌啶酮。

12. 如权利要求 7 所述的方法, 其中清洗组合物包括四甲基氟化铵、二甲基亚砜、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、水、三乙醇胺和苯并三唑。

13. 如权利要求 7 所述的方法, 其中敷铜包括将基本上的纯铜敷覆到基板上。

包含无氟氟化物盐的微电子清洗组合物

发明领域

本发明涉及用于清洗微电子基板的含有无氟氟化物盐的清洗组合物，更具体地，本发明涉及对以敏感多孔、低- κ 和高- κ 电介质(dielectrics)以及敷铜(copper metallization)为特征的微电子基板有益的、并与基板具有改进相容性的清洗组合物。本发明也涉及此清洗组合物在剥离光致抗蚀剂(photoresists)、清除等离子生成的有机化合物、金属有机化合物和无机化合物的残余物(residues)、清除来自诸如化学机械磨光(CMP)平坦化工艺的残余物以及清除平坦化工艺残余浆中的添加剂的用途。

发明背景

在微电子工业中，多种光阻剂和残余物清除剂已被建议用来作为制造生产线下游或后端的清洗剂。在制造工艺中，光致抗蚀剂薄膜沉积于晶片基板上，然后将电路设计成像在薄膜上。烘焙后，未聚合的抗蚀剂可用光致抗蚀剂显像剂清除。因此，生成的图像可通过活性的等离子蚀刻气体或化学蚀刻剂溶液转移到底层材料上，底层材料通常为电介质或金属。这些蚀刻气体或化学蚀刻剂溶液选择性地蚀刻基板上未被光致抗蚀剂保护的区域。因此，作为等离子蚀刻技术的结果，光致抗蚀剂、蚀刻气体和蚀刻材料的副产物为沉积在基板上蚀刻空隙的侧部表面上或周围的残余物。

此外，在蚀刻过程完成后，必须从晶片的被保护区域上清除抗蚀剂掩膜，如此才能完成最后的修整过程。在等离子灰化步骤中使用合适的等离子灰化气体或湿法化学剥离剂可完成此修整过程。然而，寻找一种用来清除抗蚀剂掩膜材料而对金属电路没有如腐蚀、溶解或浊化的不利影响的，合适的清洗组合物，已证明同样是有问题的。

随着微电子制造集成水平的提高以及模式微电子器件尺寸的减小，在本领域中使用敷铜、低- κ 和高- κ 电介质的技术越来越普通。寻找可接受的清洗组合物对这些材料来说是另外的挑战。许多以前为“传统的”或“常规的”半导

体器件研制的工艺组合物中包含有 Al/SiO₂ 或 Al(Cu)/SiO₂ 结构, 而不适用于敷铜的低-κ 或高-κ 电介质结构。如, 羟胺基剥离剂或残余物清洗剂组合物能成功地用于清洗含有镀铝的器件, 然而几乎不适用于敷铜的器件。如果不对组合物作重大的调整, 许多适合于敷铜/低-κ 的剥离剂则同样地不适用于镀铝的器件。

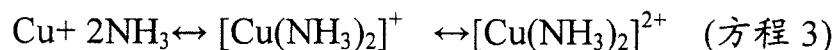
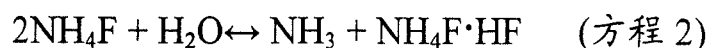
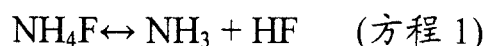
在蚀刻和/或灰化过程后, 清除蚀刻和/或灰化的残余物已证实是有问题的。如不能完全清除或中和这些残余物, 湿气将被会吸收, 并且能生成腐蚀金属结构的不必要的物质, 电路材料因此被这些不必要的物质腐蚀, 在电路线圈中生成不连续区域以及使电阻不必要增大。

该发明的后端(back end)清洗剂显示出与某些敏感的电介质和涂敷金属有着广泛的相容性: 从彻底的不接受到相对满意。大多数当前的电路剥离剂或残余物清洗剂不适用于高级互连的材料比如多孔材料、低-κ 和高-κ 的电介质和敷铜。此外, 普通的碱性清洗溶液对低-κ 和高-κ 的电介质和/或敷铜具有过度的攻击性。而且, 大多数碱性清洗组合物含有稳定性差的有机溶剂, 特别在高 pH 值范围和高温的过程中稳定性更差。

发明概述

因此, 开发出适用于后端清洗过程的微电子清洗组合物迫在眉睫, 这种组合物应是有效的清洗剂, 并适用于剥离光致抗蚀剂和清洗来自等离子过程中生成的有机、有机金属和无机化合物的等离子灰烬残余物(plasma ash residues)。本发明涉及能有效剥离光致抗蚀剂, 制备/清洗灰化的半导体表面和结构, 并与高级互连的材料和敷铜具有好的相容性的组合物。

实验已经发现, NH₃ 及其衍生盐, 如: NH₄X(其中 X 是氟化物、氟硼酸盐等), 能够通过生成复杂化合物的形式来溶解/腐蚀金属如铜。因此, 当要求与多孔的、低-κ 电介质和敷铜具有相容性时, 在半导体清洗配方中使用它们是不好的选择。在平衡过程中, 这些化合物可产生氨。氨可与金属如铜形成络合物, 且导致金属腐蚀/溶解, 如下述方程式所示。



因此,通过方程 1 或 2 所描述的平衡过程,氟化铵能提供亲核的,能与金属螯合的氨(NH_3),特别是当加入其它碱性物质如胺和链烷醇胺时。在氧气存在下,金属如铜可通过与氨形成络合物而被溶解/腐蚀,如方程 3 所示。这种络合物的形成可进一步使平衡(方程 1 或 2)向右边移动,并提供更多的氨,这导致进一步的金属溶解/腐蚀。

特别是在酸性条件下,氢氟酸能腐蚀和毁坏敏感的,低- κ 电介质,如:氢硅倍半氧丙环(HSQ)和甲基硅倍半氧丙环(MSQ)。如存在氢氟酸,即使是少量的,也是有害的。氨及其衍生盐也呈现出与敏感电介质,如 HSQ 和 MSQ,不好的相容性。此外,它们能提供氨和/或其它的亲核体,因此能导致敏感电介质发生反应/降解。衍生于伯胺和仲胺的氟化物盐对敏感的、低- κ 电介质不利,因为它们能够通过方程式 1-3 类似的机理,提供有效的亲核体,如相应的伯胺和仲胺。

实验已发现,含有不产生铵和氢氟酸的氟化物盐的清洗制剂呈现出与敏感多孔、低- κ 和高- κ 电介质以及敷铜具有显著改进的相容性。任何合适的不产生铵和氢氟酸的氟化物盐皆可用于本发明的清洗组合物中。

发明详述

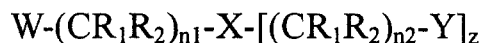
本发明的新型后端清洗组合物含有一种或多种溶于合适溶剂中的任何合适的不产生铵和氢氟酸的氟化物盐(即,无铵的氟化季铵盐)。在合适的不产生铵和氢氟酸的氟化物盐中,可提到四烷基氟化铵,其分子式为 $(\text{R})_4\text{N}^+\text{F}^-$,其中 R 分别独立地为取代烷基或未取代烷基,优选的烷烃含有 1-22 个碳原子,更优选的含 1-6 个碳原子,并且 $\text{R} \neq \text{H}$,如四甲基氟化铵、四丁基氟化铵以及氟硼酸盐,四丁基氟硼酸铵,六氟铝酸盐和氟化锑等。

不产生铵和氢氟酸的氟化物盐表现出与低- κ 电介质材料和敷铜具有显著改进的相容性。四烷基季铵盐,如:四甲基氟化铵(TMAF)能与水,某些无水有机溶剂、或水和一种或多种极性的、水溶性有机溶剂混合并溶解。选择与铜/低- κ 电介质友好相容的有机溶剂也是有利的。任何合适的不含强亲核体(如:无阻的伯胺和仲胺)的溶剂可优选地使用。优选的试剂不包括无阻的亲核体,但包括,如:二甲基亚砷(DMSO)、环丁砜(SFL)、二甲基哌啶酮(DMPD)、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮(HEP)、1-甲基-2-吡咯烷酮以及二甲基乙酰胺等。含腈的极性溶剂,如乙腈、异丁基腈等极为有利。

此外, 尽管无水的氟化铵简直不溶于大多数的有机溶液中, 但是四烷基氟化铵, 如四甲基氟化铵(TMAF)能与有机溶剂混合, 并能完全溶解其中, 如 1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮(HEP)。因此, 很容易制备一种简单的完全无水的有效清洗组合物用来从含有低- κ 电介质和敷铜的基板上清除光致抗蚀剂和灰烬残余物。重量比为 50: 0.8 的 HEP 和 TMAF 就是此种完全无水的清洗组合物的一个实施例。

此外, 尽管本发明中的氟化物盐清洗组合物并不需要腐蚀抑制溶剂, 但在某些实例中选择性地添加腐蚀抑制溶剂则更为有利。腐蚀抑制溶剂是一种溶剂化合物, 其含有至少两个能与金属配合的配位点。

优选的此类腐蚀抑制溶剂为含有至少两个能与金属配合的配位点的化合物, 并具备下面两种通式之一:



或



其中 W 和 Y 分别独立地选自以下: 其中 W 和 Y 各自独立地选自=O、-OR、-O-C(O)-R、-C(O)-、-C(O)-R、-S、-S(O)-R、-SR、-S-C(O)-R、-S(O)₂R、-S(O)₂、-N、-NH-R、-NR₁R₂、-N-C(O)-R、-NR₁-C(O)-R₂、-P(O)、-P(O)-OR 和 -P(O)-(OR)₂; X 选自亚烷基、亚环烷基或含有选自 O、S、N 和 P 原子中的一个或多个杂原子的亚环烷基和亚芳基或含有选自 O、S、N 和 P 原子中的一个或多个杂原子的亚芳基; 各 R、R₁ 和 R₂ 各自独立地选自 H、烷基、环烷基或含有选自 O、S、N 和 P 原子中的一个或多个杂原子的环烷基和芳基或含有选自 O、S、N 和 P 原子中的一个或多个杂原子的芳基; 各 n₁ 和 n₂ 独立地为 0-6 的整数; 当 X 是亚烷基、亚环烷基或亚芳基时, z 是 1-6 的整数; 当 X 是含有选自 O、S、N 和 P 原子中的一个或多个杂原子的亚环烷基或含有选自 O、S、N 和 P 原子中的一个或多个杂原子的亚芳基时, z 是 0-5 的整数; T 选自 -O、-S、-N 和 -P; Z 选自 H、-OR₅、-N(R₅)₂ 和 -SR₅; 各 R₃、R₄ 和 R₅ 各自独立地选自 H、烷基、环烷基或含有选自 O、S、N 和 P 原子中的一个或多个杂原子的环烷基和芳基或含有选自 O、S、N 和 P 原子中的一个或多个杂原子的芳基; m 是 0-6 的整数, y 是 1-6 的整数。在本发明的组合物中可任选地含有重量百分比为 0-80% 的腐蚀抑制溶剂, 优选为约 0-50% 之间, 最优选为约 5-40% 之间。

在上述定义中，烷基和亚烷基优选地含有 1-6 个碳原子，更优选地含有 1-3 个碳原子；环烷基和亚环烷基优选地含有 3-6 个碳原子；芳香基和亚芳香基优选地含有 3-14 个碳原子，更优选地含有 3-10 个碳原子；烷基优选为甲基、乙基或丙基；亚烷基优选为亚甲基、亚乙基或亚丙基；芳基优选为苯基；亚芳基优选为亚苯基；杂原子取代环烷基优选为二氧基(dioxyl)，吗啉基和吡咯烷基；杂原子取代芳香基优选为吡啶基(pyridinyl)。

一些此类腐蚀抑制溶剂合适的实例中包括下列溶剂：乙二醇、二甘醇、甘油、二甘醇二甲醚、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮(pyrrolidinone)、4-(2-羟乙基)-吗啉、2-(甲基氨基)乙醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、1-氨基-2-丙醇、2-(2-氯乙氧基)-乙醇、N-(2-羟乙基)-乙酰胺、N-(2-羟乙基)-琥珀酰亚胺和 3-(二乙基氨基)-1,2-丙二醇，但并不局限于这些试剂。

尽管以前尝试过通过仔细控制 pH 值和/或使用其它腐蚀抑制化合物，如：小于 2 wt.% 的苯并三唑(BT)来控制 and 抑制金属腐蚀，但已经发现本发明的清洗组合物意想不到地、显著地改善和控制铜的金属腐蚀状况，而无需添加此类腐蚀抑制化合物。然而，如果任选的腐蚀抑制化合物添加到本发明的清洗组合物中，效果则更理想。其它此类的腐蚀抑制化合物实例包括：BT，含有至少 2 个 OH 或 OR 官能团的芳香化合物，其中 R 是烷基或芳香基，例如：邻苯二酚、焦碳酸、间苯二酚等。任选的此类其它金属腐蚀抑制化合物重量百分比在约 0-40% 之间。

清洗组合物也可以含有表面活性剂，例如二甲基己炔醇(Surfynol-61)、乙氧化四甲基癸炔二醇(Surfynol-465)和聚四氟乙烯十六烷氧基丙基甜菜碱(Zonyl FSK)(Zonyl FSH)等。

任何合适的无金属离子的硅酸盐也可以用于本发明的组合物中，优选的硅酸盐为季铵硅酸盐，例如四烷基硅酸铵(包括通常在烷基或烷氧基中具有 1-4 个碳原子的含羟基和烷氧基的烷基)。最优选的无金属离子的硅酸盐组分是四甲基硅酸铵。本发明中其它合适的无金属离子的硅酸盐原料可以就地(in situ)通过将一种或多种的下列物质溶解在强碱清洗剂中制备。适用于在清洗剂中生成硅酸盐的、合适的无金属离子的硅酸盐物质包括：固体硅晶片、硅酸、硅溶胶、热解法二氧化硅(fumed silica)或者任何其它形式的硅或硅石。可以使用金属硅酸盐，如硅酸钠盐，但是因为金属对集成电路具有危害性的

影响,所以并不推荐使用金属硅酸盐。组合物中硅酸盐重量百分比为约 0-10 %之间,优选地含量为约 0.1-5 %之间。

为提高制剂在溶液中维持金属的能力以及提高晶片基板上金属残余物的溶解性能,可以往本发明的组合物中调配合适的金属螯合剂。通常,螯合剂在组合物中的重量百分比为约 0-5 %,优选的含量为约 0.1-2 wt. %。能满足此目的的螯合剂的典型实例有以下的有机酸及其异构体和相应的盐:乙二胺四乙酸(EDTA),丁二胺四乙酸,(1,2-环己二胺)四乙酸(CyDTA),二亚乙基三胺五乙酸(DETPA),乙二胺四丙酸,(羟乙基)乙二胺三乙酸(HEDTA),N,N,N',N'-亚乙基二胺四(亚甲基磷酸)(EDTMP),三亚乙基四胺六乙酸(TTHA),1,3-二氨基-2-羟丙烷-N,N,N',N'-四乙酸(DHPTA),甲基亚氨基二乙酸,丙二胺四乙酸,氨三乙酸(NTA),柠檬酸,酒石酸,葡萄糖酸,糖酸,甘油酸,草酸,邻苯二甲酸,马来酸,苦杏仁酸,丙二酸,乳酸,水杨酸,邻苯二酚,鞣酸(没食子酸),鞣酸丙酯,焦棓酸,8-羟基喹啉和巯基丙氨酸(半胱氨酸)。优选的螯合剂为氨基酸如:EDTA, CyDTA 和氨基酸如 EDTMP。

本发明的含有不产生铵和氢氟酸的氟化物盐的清洗组合物,可调配为含水的、半含水的或基于有机溶剂的组合物。不产生铵和氢氟酸的氟化物盐可与任何合适的稳定试剂一起使用,优选为一种或多种能抵抗强碱性的极性有机溶剂,这些极性溶剂中不含无阻的亲核体,如二甲基亚砷(DMSO)、环丁砷(SFL)、二甲基吡啶酮、HEP、1-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基乙酰胺等。含腈的极性溶剂,如乙腈,异丁基腈等极为有利。清洗组合物也可以任选地含有机酸或无机酸,优选为有机弱酸或无机弱酸、位阻胺、位阻链烷醇胺、位阻羟胺,如:三异丙基胺,以及其它腐蚀抑制剂等。

因此,把操作/运行的 pH 值和温度控制在一个宽的范围内,能有效地从多孔或低- κ 或高- κ 电介质或敷铜的基板上去除光致抗蚀剂,等离子蚀刻/灰烬残余物、牺牲光吸收材料(sacrificial light absorbing materials)和抗反射层(anti-reflective coatings, ARC)。所述敷铜包括将基本上的纯铜敷覆到基板上。

本发明的清洗组合物一般含有约 0.05-20wt. %的不产生铵和氢氟酸的氟化物盐;约 5 %至约 99.95wt. %的水或有机溶剂,或水和有机溶剂的混合物;约 0-80 wt. %的腐蚀抑制溶剂;约 0-40 wt. %的位阻胺或位阻链烷醇胺和位阻羟胺;约 0-40 wt. %有机酸或无机酸;约 0-40 wt. %的其它金属腐蚀抑制化合

物；约 0-5 wt.% 的表面活性剂；0-10 wt.% 的无金属离子的硅酸盐化合物和约 0-10 wt.% 的金属螯合剂。

在本发明申请书的以下部分将用到下列化合物的缩写：

HEP = 1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮

TMAF = 20 % 四甲基氟化铵

BT = 苯并三唑

DMSO = 二甲基亚砷

TEA = 二乙醇胺

SFL = 环丁砷

DMPD = 二甲基哌啶酮

TBAF = 75 % 四丁基氟化铵

DMAc = 二甲基乙酰胺

NMP = N-甲基-吡咯烷酮

下表 1 中将列出本发明的组合物实施例。

表 1

组分	组合物	重量份数		
		A	B	C
HEP		90	45	54
H ₂ O		16	15	
TBAF		5.75		
TMAF			15	
无水 TMAF				0.8
BT		0.11	0.4	
DMSO			15	
TEA			15	

下列测试方法将给出表 1 中的组合物 B 对各种电介质的层间介电 (interlayered dielectric, ILD) 的蚀刻速率。

使用 Rudolph 干涉计测量的晶片的膜厚度。于指定温度下, 将(表面上沉积有 ILD 材料的)晶片沉浸于指定的清洗组合物中 30 分钟, 用去离子冲洗之后, 在氮气气流保护下干燥。然后再次测量膜的厚度, 并根据晶片膜厚度的变化来计算在指定处理方法下的蚀刻速率。结果如表 2, 3, 4 所示。

表 2

45°C 下电介质蚀刻速率($\text{\AA}/\text{min}$)(30 分钟)

组合物	CDO	Black Diamond	SiLK	Coral	FSG	TEOS	FOx-16	SiN
B	<1	<1	<1	<1	---	3	<1	---

表 3

55°C 下电介质蚀刻速率($\text{\AA}/\text{min}$)(30 分钟)

组合物	CDO	Black Diamond	SiLK	Coral	FSG	TEOS	FOx-16	SiN
B	2	6	<1	<1	<1	---	---	3

表 4

65°C 下电介质蚀刻速率($\text{\AA}/\text{min}$)(30 分钟)

组合物	CDO	Black Diamond	SiLK	Coral	FSG	TEOS	FOx-16	SiN
B	2	13	5	1	<1	1	---	2

表 2, 3, 4 中使用的电介质如下所示:

CDO = 掺杂碳的氧化物;

Black Diamond™ = 掺杂碳的氧化物商标;

SiLK™ = 有机聚合物;

Coral™ = 掺杂碳的氧化物商标;

FSG = 氟化硅酸盐玻璃;

TEOS = 原硅酸四乙酯;

FOx-16™ = 可流动的氧化物(HSQ 型);

SiN = 氮化硅

在以下实施例中展示了，与相容性较差的金属铝相比，金属铜在本发明的组合物中具有优越的相容性。

金属铜和铝在本发明清洗组合物中的蚀刻速率如表 5 和 6 所示，其检测方法如下：

本实施例中使用尺寸大约为 13×50 毫米的金属铝箔或铜箔。首先称其重量，然后用 2-丙醇、蒸馏水和丙酮清洗金属箔片，再在干燥炉中烘干。然后将清洗过的干燥的箔片置于装有预先加热的本发明清洗组合物瓶中，其瓶盖松散地盖在瓶上；于指定温度下在真空炉中放置 2-24 小时，然后从瓶中取出箔片，并用大量蒸馏水冲洗清洗过的箔片，在干燥炉干燥 1 小时后，待其冷却至室温，并根据计算重量损失或变化来确定蚀刻速率。

表 5

组分重量份数	Cu 蚀刻速率($\text{\AA}/\text{hr}$), 45°C, (24 小时试验)	Al 蚀刻速率($\text{\AA}/\text{hr}$), 45°C, (24 小时试验)
10:40:10 20% TMAF-SFL-TEA	46	8,100
10:40:10 20%TMAF-SFL-DMAc	<10	4,200
10:40:10 20%TMAF-SFL-HEP	15	2,800
10:50 20%TMAF-DMPD	<10	8,100
10:30:20 20%TMAF-SFL-TEA	<10	2,300
10:30:20 20%TMAF-NMP-H ₂ O	<10	6,100
90:15.9:0.11:5.7 HEP-H ₂ O-BT-75%TBAF	<10	600
90:15.9:0.11:7.54 HEP-H ₂ O-BT-20%TMAF	<10	1,000
90:15.9:7.54 HEP-H ₂ O-20%TMAF	<10	800

表 6

组分重量份数	Cu 蚀刻速率($\text{\AA}/\text{hr}$)45°C, (24 小时试验)	Al 蚀刻速率($\text{\AA}/\text{hr}$)45°C, (24 小时试验)
10:50 20%TMAF- H ₂ O	<10	4,500
10:50 20%TMAF-(2-丙醇)	<10	1,000
10:50	<10	1,200

20%TMAF-HEP		
10:50 20%TMAF-DMAc	<10	5,700
10:50 20%TMAF-SFL	<10	2,600
10:50 20%TMAF-DMSO	<10	3,600
10:50 20%TMAF-NMP	<10	5,700

通过同样的检测方法，金属铜在本发明组合物中的蚀刻速率，与金属铜在以氟化铵取代本发明组合物中的氟化四甲基铵的组合物中蚀刻速率得到比较。其结果如表 7 所示：

表 7

组分重量份数	pH 值(10 % 水溶液)	Cu 蚀刻速率(Å/hour)65 °C， (24 小时试验)
60:40:5 DMAc-H ₂ O-40%NH ₄ F	5.1	460
60:40:10 DMAc-H ₂ O-20%TMAF	4.8	<10

以下实施例中，示范了与基于铵的氟化物，例如：氟化铵相比，本发明中无铵的氟化季铵盐，例如：TMAF，对敏感的、低-κ 电介质如：HSQ 型的 Fox-15™ 流动氧化物，具有优越的相容性。其测试方法如下：将涂有电介质薄膜的晶片样品浸入电磁搅拌的湿化学溶液中(搅拌速率为 300rpm)，然后用异丙醇和蒸馏水冲洗，在氮气气流保护下干燥，最后进行红外光谱(IR)分析。

用带有氟化硫酸三甘氨酸酯(DTGS)检测器的 Nicolet 740 FTIR 光谱仪测量透射 IR 光谱，其光谱的分辨率为 4cm⁻¹，每 32 个扫描取平均值。FTIR 光谱分析提供了一个监控 HSQ 电介质的结构变化的方法。典型沉积的 HSQ 薄膜的红外吸收光谱谱带归属如下表所示。

HSQ 电介质的红外吸收光谱的谱带归属

吸收频率(cm ⁻¹)	谱带归属
2,250	Si-H 谱(stretch)
1,060-1,150	Si-O-Si 谱
830-875	H-Si-O 杂化振动

HSQ 薄膜中 Si-H 键的含量可以由计算 Si-H 吸收带在 $2,250\text{cm}^{-1}$ 处的峰值面积来确定。以硅晶片的固有吸收在 $650\text{-}525\text{cm}^{-1}$ (来自 Si-Si 晶格键长和 Si-C 杂质) 处为内标/基准, 可以精确地得到定量 IR 分析(相对标准偏差为 2-5 %).

Black Diamond 电介质的 IR 谱带如下:

Si-H: 波谱在 $2,100\text{-}2,300\text{cm}^{-1}$;

Si-CH₃: 波谱在 $1,245\text{-}1,300\text{cm}^{-1}$.

结果如下表 8 和 9 所示。

表 8

组合物与 FOx-15HSQ 型的低- κ 电介质的相容性

工艺条件; 组分重量份数	(经 FTIR 检测) 处理后 Si-H 的剩余百分含量	处理后膜厚度的剩余含量 (%)
65°C, 15 分钟; 90:17:0.6:0.11 HEP-H ₂ O-NH ₄ F-BT (比较的)	<9	0
65°C, 15 分钟; 90:17:4.28:0.11 HEP-H ₂ O-TBAF-BT	91±1	98
75°C, 15 分钟; 90:17:4.28:0.11 HEP-H ₂ O-TBAF-BT	85.5±1	96
65°C, 15 分钟; 90:14.5:1.52:0.11 HEP-H ₂ O-TMAF-BT	84±2	93
65°C, 15 分钟; 90:6:1.42:0.11 HEP-H ₂ O-TMAF-BT	81	89

薄膜原始厚度: 4,500Å。

表 9

组合物与 Black Diamond 低- κ 电介质的相容性

工艺条件; 组分重量份数	(经 FTIR 检测) 处理后 Si-H 剩余百分含量	(经 FTIR 检测) 处理后 Si-CH ₃ 剩余百分含量	处理后膜厚度的剩余含量 (%)
65°C, 15 分钟; 90:17:0.6:0.11 HEP-H ₂ O-NH ₄ F-BT (比较的)	91±2	101±1	99±1
65°C, 15 分钟; 90:17:4.28:0.11 HEP-H ₂ O-TBAF-BT	88±5	96±2	96±1

薄膜原始厚度: 5,400Å。

以下实验中将比较本发明组合物与商业化的组合物 (ATMI ST-250)的清洗能力, 实验中使用的微电子结构包括下面通孔结构(via structure)的晶片, 即 pTEOS/ Coral™ CDO/SiN/Coral/SiN/Cu。于指定温度下将晶片浸入清洗剂溶液中一定时间, 然后用水冲洗, 干燥, 之后, 用 SEM 观察其清洁能力。结果如表 10 所示:

表 10

工艺条件和组合物	清洗性能	基板相容性
45℃, 1 分钟; 表 1 中组合物 B	100 % 清洁; 清除全部残余物	与金属 Cu、电介质和 蚀刻阻碍/隔离层(etch stop/barrier layers)100 % 相容
65℃, 4 分钟; 表 1 中组合物 B	100 % 清洁; 清除全部残余物	与金属 Cu、电介质和 蚀刻阻碍/隔离层 100 % 相容
65℃, 20 分钟; ATMI ST-250(基于 NH ₄ F 的 清洗剂)	不相容; 严重损害 SiN 层, 去除全部 SiN 层	————

根据本发明的前述说明, 本领域的技术人员应理解可在没有脱离本发明的精神和范围的情况下对本发明作出改性。因此, 不打算将本发明的范围限制到所列举的和描述的具体实施方案上。