

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
G03F 7/42 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810042569.9

[43] 公开日 2010年3月10日

[11] 公开号 CN 101666984A

[22] 申请日 2008.9.5

[21] 申请号 200810042569.9

[71] 申请人 安集微电子科技(上海)有限公司  
地址 201201 上海市浦东新区华东路5001号  
金桥出口加工区(南区)T6-9幢底层

[72] 发明人 刘兵 彭洪修 彭杏于 昊

[74] 专利代理机构 上海翰鸿律师事务所  
代理人 李佳铭

权利要求书3页 说明书14页

[54] 发明名称

一种等离子刻蚀残留物清洗液

[57] 摘要

本发明公开了一种等离子刻蚀残留物清洗液,其包含溶剂、水和氟化物,其还含有含颜料亲和基团的星形聚合物。本发明的等离子刻蚀残留物清洗液可以有效去除等离子刻蚀后的光阻残留物、同时可以高效的抑制金属(尤其是铝)和非金属的腐蚀、有较大的清洗和漂洗的操作窗口。

1、一种等离子刻蚀残留物清洗液，包含溶剂、水和氟化物，其特征在于：其还含有含颜料亲和基团的星形聚合物。

2、如权利要求 1 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：所述的含颜料亲和基团的星形聚合物的质量分数为 0.001%~3%。

3、如权利要求 2 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：所述的含颜料亲和基团的星形聚合物的质量分数为 0.001%~1%。

4、如权利要求 1 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：所述的溶剂的质量分数为 20%~85%。

5、如权利要求 1 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：所述的水的质量分数为 10%~70%。

6、如权利要求 1 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：所述的氟化物的质量分数为 0.1%~30%。

7、如权利要求 1 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：形成所述的含颜料亲和基团的星形聚合物的聚合单体包括下列中的一种或多种：含颜料亲和基团的丙烯酸类单体、含颜料亲和基团的丙烯酸酯类单体和含颜料亲和基团的丙烯酰胺类单体。

8、如权利要求 1 或 7 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：所述的颜料亲和基团为羟基、氨基或羧基。

9、如权利要求 7 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：所述的丙烯酸类单体为丙烯酸或甲基丙烯酸；所述的丙烯酸酯类单体为丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯；所述的丙烯酰胺类单体为丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

10、如权利要求 7 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：形成所述的含颜料亲和基团的星形聚合物中的单体还包括其他乙烯基类单体。

11、如权利要求 10 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：所述的其他乙烯基类单体为乙烯、丙烯或苯乙烯。

12、如权利要求 7 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：所述的含颜料亲和基团的星形聚合物为聚丙烯酸星形均聚物，苯乙烯与丙烯酸羟乙酯的二元星形共聚物，丙烯酸甲酯与丙烯酸羟乙酯的二元星形共聚物，丙烯酸与丙烯酸羟乙酯的二元星形共聚物，以及丙烯酸、丙烯酸丁酯和丙烯酰胺的三元星形共聚物中的一种或多种。

13、如权利要求 1 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：所述的含颜料亲和基团的星形聚合物的数均分子量为 800-50000。

14、如权利要求 1 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：所述的溶剂为亚砷、砷、咪唑烷酮、吡咯烷酮、咪唑啉酮、醇、醚和酰胺中的一种或多种。

15、如权利要求 14 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：所述的亚砷为 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 亚砷和/或 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 的芳基亚砷；所述的砷为 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 砷和/或 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 的芳基砷；所述的咪唑烷酮为 1, 3-二甲基-2-咪唑烷酮；所述的吡咯烷酮为 N-甲基吡咯烷酮和/或羟乙基吡咯烷酮；所述的咪唑啉酮为 1, 3-二甲基-2-咪唑啉酮；所述的醇为 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基醇和/或 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 的芳基醇；所述的醚为 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的醚；所述的酰胺为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基酰胺。

16、如权利要求 15 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：所述的亚砷为二甲基亚砷；所述的砷为环丁砷；所述的醇为丙二醇和/或二乙二醇；所述的醚为丙二醇单甲醚和/或二丙二醇单甲醚；所述的酰胺为二甲基甲酰胺和/或二甲基乙酰胺。

17、如权利要求 1 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：所述的氟化物为氟化氢、氟硅酸、氟硅酸铵、氟硼酸、氟硼酸铵和氟化氢与碱形成的盐中的一种或多种。

18、如权利要求 17 所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：所述

的碱为氨水、季胺氢氧化物或醇胺。

19、如权利要求17所述的等离子刻蚀残留物清洗液，其特征在于：所述的氟化氢与碱形成的盐为氟化氢铵、四甲基氟化铵和三羟乙基氟化铵中的一种或多种。

## 一种等离子刻蚀残留物清洗液

### 技术领域

本发明涉及一种半导体制造工艺中的清洗液，具体的涉及一种等离子刻蚀残留物清洗液。

### 背景技术

在半导体元器件制造过程中，光阻层的涂敷、曝光和成像对元器件的图案制造来说是必要的工艺步骤。在图案化的最后（即在光阻层的涂敷、成像、离子植入和蚀刻之后）进行下一工艺步骤之前，光阻层材料的残留物需彻底除去。在掺杂步骤中离子轰击会硬化光阻层聚合物，因此使得光阻层变得不易溶解从而更难于除去。至今在半导体制造工业中一般使用两步法（干法灰化和湿蚀刻）除去这层光阻层膜。第一步利用干法灰化除去光阻层（PR）的大部分；第二步利用等离子刻蚀残留物清洗液进行清洗工艺，以除去剩余的光阻层，其步骤一般为先用等离子刻蚀残留物清洗液清洗，然后用溶剂或去离子水漂洗，最后再用去离子水漂洗。在这个过程中只能除去残留的光阻层聚合物和无机物，而不能攻击损害金属层如铝层。

现有技术中典型的等离子刻蚀残留物清洗液有以下几种：胺类清洗液，半水性胺基（非羟胺类）清洗液以及氟化物类清洗液。其中前两类清洗液需要在高温下清洗，一般在60℃到80℃之间，这类清洗液目前主要是有EKC和ACT两家公司开发，并占有较大的市场。其典型的专利有US6319885、US5672577、US6030932、US6825156 和 US5419779等。经过不断改进，其溶液本身对金属铝的腐蚀速率已经大幅降低，但该类清洗液由于其在水中漂洗时金属铝的腐蚀速率较高，在清洗完等离子蚀刻残留物后，常采用溶剂漂洗。所用的溶剂主要有异丙醇和N-甲基吡咯烷酮。前者由于闪点比较低、易

挥发，在一些半导体制造公司已经逐步被淘汰；而后者虽然闪点比较高、不易挥发，很多半导体制造公司一直在使用；但是随着环保意识增强和成本压力加大，越来越多的公司希望能用去离子水直接漂洗，而不造成金属的腐蚀。而现存的氟化物类清洗液虽然能在较低的温度（室温到50℃）下进行清洗，然后用去离子水漂洗，但仍然存在着各种各样的缺点，例如不能同时控制金属和非金属基材的腐蚀，清洗后容易造成通道特征尺寸的改变，从而改变半导体结构；另一方面由于其漂洗时较大的金属蚀刻速率，清洗操作窗口比较小等。US 6,828,289公开的清洗液组合物包括：酸性缓冲液、有机极性溶剂、含氟物质和水，且pH值在3~7之间，其中的酸性缓冲液由有机羧酸或多元酸与所对应的铵盐组成，组成比例为10:1至1:10之间。如US 5,698,503公开了含氟清洗液，但大量使用乙二醇，其清洗液的粘度与表面张力都很大，从而影响清洗效果。如US 5,972,862公开了含氟物质的清洗组合物，其包括含氟物质、无机或有机酸、季铵盐和有机极性溶剂，pH为7~11，由于其清洗效果不是很稳定，存在多样的问题。

因此尽管已经揭示了一些清洗液组合物，但还是需要而且近来更加需要制备一类更合适的清洗组合物或体系，适应新的清洗要求，比如环境更为友善、低缺陷水平、低刻蚀率以及较大操作窗口。

## 发明内容

本发明所要解决的技术问题是为了克服传统的等离子刻蚀残留物清洗液清洗所需温度较高，清洗完后需要用溶剂漂洗，用去离子水漂洗时金属蚀刻速率较高，清洗操作窗口较小，清洗液的粘度和表面张力较大的缺陷而提供了一种可以有效去除等离子刻蚀后的光阻残留物，同时可以高效的抑制金属（尤其是铝）和非金属的腐蚀，有较大的清洗和漂洗的操作窗口的等离子刻蚀残留物清洗液。

本发明的等离子刻蚀残留物清洗液包含溶剂、水和氟化物，其还含有含

颜料亲和基团的星形聚合物。

其中，所述的含颜料亲和基团的星形聚合物的质量分数较佳的为0.001%~3%，更佳的为0.001%~1%；所述的溶剂的质量分数较佳的为20%~85%；所述的水的质量分数较佳的为10%~70%；所述的氟化物的质量分数较佳的为0.1%~30%。

本发明中，所述的颜料亲和基团是指含有氧、氮和硫中的一种或多种元素的基团，较佳的为羟基、氨基或羧基；所述的星形聚合物是指以分子中一个对称中心为中心，以放射形式联接三条或三条以上分子链的聚合物。所述的含颜料亲和基团的星形聚合物中所含的颜料亲和基团的种类可为一种或多种。

所述的含颜料亲和基团的星形聚合物可为均聚物或共聚物。形成该聚合物的聚合单体较佳的包括下列中的一种或多种：含颜料亲和基团的丙烯酸类单体、含颜料亲和基团的丙烯酸酯类单体和含颜料亲和基团的丙烯酰胺类单体。所述的颜料亲和基团较佳的为羟基、氨基或羧基。其中，所述的丙烯酸类单体较佳的为丙烯酸或甲基丙烯酸；所述的丙烯酸酯类单体较佳的为丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯；所述的丙烯酰胺类单体较佳的为丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

较佳的，形成上述含颜料亲和基团的星形聚合物中的单体还可以含有其他不含颜料亲和基团的聚合单体，如其他乙烯基类单体，优选乙烯、丙烯或苯乙烯。本发明中，所述的乙烯基单体是指含乙烯基单元的聚合单体。

本发明中，优选的含颜料亲和基团的星形聚合物为聚丙烯酸星形均聚物，苯乙烯与丙烯酸羟乙酯的二元星形共聚物，丙烯酸甲酯与丙烯酸羟乙酯的二元星形共聚物，丙烯酸与丙烯酸羟乙酯的二元星形共聚物，以及丙烯酸、丙烯酸丁酯和丙烯酰胺的三元星形共聚物中的一种或多种。

本发明中，所述的含颜料亲和基团的星形聚合物的数均分子量较佳的为

800-50000, 更佳的为 800-10000。

本发明中, 所述的溶剂为本领域等离子刻蚀残留物清洗液中常规的溶剂, 较佳的选自亚砷、砷、咪唑烷酮、吡咯烷酮、咪唑啉酮、醇、醚和酰胺中的一种或多种。其中, 所述的亚砷较佳的为  $C_1-C_4$  亚砷和/或  $C_7-C_{10}$  的芳基亚砷, 更佳的为二甲基亚砷; 所述的砷较佳的为  $C_1-C_4$  砷和/或  $C_7-C_{10}$  的芳基砷, 更佳的为环丁砷; 所述的咪唑烷酮较佳的为 1, 3-二甲基-2-咪唑烷酮; 所述的吡咯烷酮较佳的为 N-甲基吡咯烷酮和/或羟乙基吡咯烷酮; 所述的咪唑啉酮较佳的为 1, 3-二甲基-2-咪唑啉酮 (DMI); 所述的醇较佳的为  $C_1-C_4$  烷基醇和/或  $C_7-C_{10}$  的芳基醇, 更佳的为丙二醇和/或二乙二醇; 所述的醚较佳的为  $C_3-C_{20}$  的醚, 更佳的为丙二醇单甲醚和/或二丙二醇单甲醚; 所述的酰胺较佳的为  $C_1-C_6$  烷基酰胺, 更佳的为二甲基甲酰胺和/或二甲基乙酰胺。

本发明所述的氟化物为本领域含氟类清洗液中常用的氟化物。较佳的为氟化氢、氟硅酸、氟硅酸铵、氟硼酸、氟硼酸铵和氟化氢与碱形成的盐中的一种或多种, 该碱较佳的为氨水、季胺氢氧化物或醇胺。其中, 所述的氟化氢与碱形成的盐更佳的为氟化氢铵 ( $NH_4HF_2$ )、四甲基氟化铵 ( $N(CH_3)_4F$ ) 和三羟乙基氟化铵 ( $N(CH_2OH)_3HF$ ) 中的一种或多种。

本发明的清洗液可采用本领域常规的 pH 调节剂进行 pH 调节。本发明中, 较佳的为本领域调节 pH 常用的有机酸、碱或它们的盐。其中, 所述的有机酸较佳的为乙酸、乳酸、草酸、柠檬酸和亚氨基二乙酸中的一种或多种; 所述的碱较佳的为氨水、有机氢氧化物、醇胺和有机胺中的一种或多种; 所述的盐较佳的为乙酸铵、柠檬酸铵、羟胺硫酸盐、乙酸四甲基铵盐和柠檬酸四甲基铵盐中的一种多种。

其中, 所述的有机氢氧化物较佳的为四甲基氢氧化铵和/或三甲基乙基氢氧化铵; 所述的醇胺较佳的为羟胺、乙醇胺、异丙醇胺、N, N-二甲基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺和三乙醇胺中的一种或多种; 所述的有机胺较佳的为乙胺、二乙胺、三乙胺、五甲基二乙烯三胺和多乙烯多胺中的一种或多种。所述的 pH 调节剂的含量较佳的为质量分数  $\leq 30\%$ 。



本发明的清洗液还可含有其他本领域的常规添加剂，如金属铜的腐蚀抑制剂（如苯并三氮唑）。添加剂的含量较佳的为质量分数 $\leq 10\%$ 。

本发明中的含颜料亲和基团的星形聚合物可以高效的抑制金属（尤其是铝）的腐蚀，因此它还可以应用在制备其他等离子刻蚀残留物清洗液中。

本发明所用的原料和试剂均市售可得。

本发明的清洗液由上述成分简单均匀混合即可制得。

本发明的清洗液的使用方法如下：在用本发明的等离子刻蚀残留物清洗液去除晶圆上刻蚀残留物以后，直接用去离子水漂洗之后干燥即可。

本发明的积极进步效果在于：

1) 本发明的清洗液能有效清除光阻残留，同时对金属（尤其是铝）和非金属的腐蚀速率较小，有效的改善了一般氟类清洗液不能同时控制金属和非金属腐蚀速率的问题。

2) 该清洗液在清洗完光阻残留物后可以直接用水漂洗，且在水中漂洗时，金属腐蚀速率小，增加了晶圆漂洗的操作窗口。

### 具体实施方式

下面用实施例来进一步说明本发明，但本发明并不受其限制。

#### 实施例1~28

表1为实施例1~28，将每一实施例中的各组分简单混匀即可得等离子刻蚀残留物清洗液。其中，Mn均为数均分子量。

表1 等离子刻蚀残留物清洗液实施例1~28

实施例	溶剂		氟化物		去离子水含量 wt%	含颜料亲和基团的星形聚合物		pH 调节剂	其他添加剂
	名称	含量 wt%	名称	含量 wt%		名称	含量 wt%	名称, 含量 wt%	名称, 含量 wt%
1	二甲基亚砜	20	三羟乙基氟化铵	30	49.9	丙烯酸甲酯与丙烯酰胺的星形共聚物, Mn=3000	0.1	0	0

2	环丁砜	28.5	氟化铵	1	70	丙烯酸羟乙酯与丙烯酰胺的星形共聚物, Mn=5000	0.5	0	0
3	1,3-二甲基-2-咪唑烷酮	85	氟化氢铵	0.1	11.9	丙烯酸甲酯与丙烯酸羟乙酯的星形共聚物, Mn=5000	3	0	0
4	N-甲基吡咯烷酮	80	三羟乙基氟化铵	7.5	10	丙烯酸羟乙酯与丙烯酸的星形共聚物, Mn=2500	2.5	0	0
5	1,3-二甲基-2-咪唑啉酮	43	三羟乙基氟化铵	20	35	丙烯酸羟乙酯与甲基丙烯酸的星形共聚物, Mn=15000	2	0	0
6	二甲基甲酰胺	70	氟化铵	1	27.5	丙烯酸与丙烯酰胺的星形共聚物, Mn=5000	1.5	0	0
7	丙二醇单甲醚	60	三羟乙基氟化铵	20	19.8	丙烯酸羟乙酯与丙烯酰胺的星形共聚物, Mn=5000	0.2	0	0
8	二丙二醇单甲醚	70	三羟乙基氟化铵	15	14.9999	星形聚丙烯酸 Mn=3000	0.0001	0	0
9	羟乙基吡咯烷酮	60	氟化铵	2	37	甲基丙烯酸乙酯与甲基丙烯酸羟乙酯的星形共聚物 Mn=15000	1	0	0
10	丙二醇	40	四甲基氟化铵	15	44.5	丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯和苯乙烯的三元星形共聚物 Mn=30000	0.5	0	0
11	二乙二醇	62.9	氟化氢	0.1	30	丙烯酸丁酯、丙烯酰胺和丙烯酸的三元星形共聚物 Mn=10000	2	氨水, 5	0

12	羟乙吡咯烷酮	40	氟硅酸	0.5	58	丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯和苯乙烯的三元星形共聚物 Mn=30000	0.5	四甲基氢氧化铵, 1	0
13	羟乙吡咯烷酮	65	氟硅酸铵	0.2	32.3	甲基丙烯酸与甲基丙烯酸羟乙酯的星形共聚物 Mn=3000	2.5	0	0
14	二丙二醇单甲醚	47	氟硼酸	1	50	甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯和苯乙烯的三元星形共聚物 Mn=10000	1.5	三甲基乙基氢氧化铵, 0.5	0
15	二丙二醇单甲醚	50	氟硼酸铵	2	47.999	丙烯酸丙酯与丙烯酰胺的星形共聚物 Mn=5000	0.001	0	0
16	二甲基甲酰胺	40	三羟乙基氟化铵	5	24.99	丙烯酸羟乙酯与丙烯酰胺的星形共聚物, Mn=50000	0.01	三乙醇胺, 30	0
17	二甲基乙酰胺	55	三羟乙基氟化铵	10	24.9	甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸羟乙酯的星形共聚物 Mn=7000	0.1	五甲基二乙烯三胺, 5 亚氨基二乙酸, 5	0
18	二甲基甲酰胺	45	三羟乙基氟化铵	15	39	丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺和丙烯酸的三元星形共聚物 Mn=3000	0.05	乙醇胺, 0.2 二乙烯三胺, 0.2 柠檬酸, 0.55	0
19	二甲基亚砷	55	三羟乙基氟化铵	10	29.995	丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯和苯乙烯的三元星形共聚物 Mn=8000	0.005	羟胺, 5	0

20	二甲基亚砷	43	氟化铵	2	29.9995	丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯和苯乙烯的三元星形共聚物 Mn=3000	0.0005	乙酸铵, 15 乙酸, 10	0
21	二甲基亚砷	60	氟化铵	2	18	丙烯酸甲酯与丙烯酰胺的星形共聚物 Mn=5000	0.1	三乙胺, 6 二乙胺, 3 柠檬酸, 0.9	苯并三氮唑, 10
22	二甲基亚砷	50	氟化铵	3	37	丙烯酸乙酯与丙烯酰胺的星形共聚物 Mn=3000	0.7	柠檬酸, 0.3 柠檬酸铵, 4	苯并三氮唑, 5
23	二甲基亚砷	45	氟化铵	1	45	丙烯酸丁酯与丙烯酰胺的星形共聚物 Mn=6000	0.5	乳酸, 1 乳酸铵, 5	苯并三氮唑, 2.5
24	二甲基亚砷	40	三羟乙基氟化铵	5	28	丙烯酸羟乙酯与丙烯酰胺的星形共聚物, Mn=5000	0.1	N, N-二甲基乙醇胺, 10	苯并三氮唑, 0.8
	羟乙基吡咯烷酮	10	氟化铵	1		丙烯酸甲酯与丙烯酰胺的星形共聚物 Mn=3000	0.1	柠檬酸四甲基铵盐, 5	
25	二甲基亚砷	45	氟化铵	5	39.3	甲基丙烯酸丙酯和甲基丙烯酰胺的星形共聚物 Mn=800	0.7	N, N-二甲基乙醇胺, 10	0
26	二甲基乙酰胺	48	三羟乙基氟化铵	8	33	苯乙烯与丙烯酸羟乙酯的二元星形共聚物 Mn=6000	1	N, N-二甲基乙醇胺, 10	0

27	二乙二醇	46	三羟乙基氟化铵	7	45	丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯和乙烯的三元星形共聚物 Mn=30000	1.5	三甲基乙基氢氧化铵, 0.5	0
28	环丁砜	44	氟化铵	5	48.8	丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯和丙烯的三元星形共聚物 Mn=6000	1.2	四甲基氢氧化铵, 1	0

### 效果实施例

为了进一步体现本发明的效果, 选择了清洗液29~44和对比清洗液1~2进行了各项测试。

表2为清洗液29~44和对比清洗液1~2, 按表中配方, 将各组分简单混匀即可制得各清洗液。其中, Mn均为数均分子量。

表2 清洗液29~44和对比清洗液1~2的配方对比

清洗液	溶剂		去离子水 wt%	氟化物		聚合物		pH 调节剂 及含量 wt%	其他添加剂 及含量 wt%
	种类	wt%		种类	wt%	种类	wt%		
对比例 1	NMP	70	29	NH <sub>4</sub> F	1	/		/	/
对比例 2	NMP	70	28.9	NH <sub>4</sub> F	1	线性聚丙烯酸(Mn=3000)	0.1	/	/
29	NMP	70	28.9	NH <sub>4</sub> F	1	星形聚丙烯酸(Mn=3000)	0.1	/	/
30	DMAC	70	28.9	NH <sub>4</sub> F	1	星形聚丙烯酸(Mn=3000)	0.1	/	/
31	NMP	70	28.9	NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	1	星形聚丙烯酸(Mn=3000)	0.1	/	/
32	NMP	70	28.9	NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	1	丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺和丙烯酸的三元星形共聚物(Mn=3000)	0.1	/	/
33	NMP	50	48.8	NH <sub>4</sub> F	1	丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺和丙烯酸的三元星形共聚物(Mn=3000)	0.2	/	/

34	NMP	50	48.9	NH <sub>4</sub> F	1	丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺和丙烯酸的三元星形共聚物 (Mn=3000)	0.1	/	/
35	NMP	60	37.8	NH <sub>4</sub> F	2	丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺和丙烯酸的三元星形共聚物 (Mn=3000)	0.2	/	/
36	NMP	55	43.35	NH <sub>4</sub> F	1.5	丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺和丙烯酸的三元星形共聚物 (Mn=3000)	0.15	/	/
37	NMP	55	39.28	NH <sub>4</sub> F	1	丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺和丙烯酸的三元星形共聚物 (Mn=3000)	0.2	AcNH <sub>4</sub> , 2.54 Ac, 1.98	/
38	NMP	55	40.8	NH <sub>4</sub> F	1	丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺和丙烯酸的三元星形共聚物 (Mn=3000)	0.2	AcNH <sub>4</sub> , 2.4 Ac 0.6	/
39	NMP	55	41.2	NH <sub>4</sub> F	1	丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺和丙烯酸的三元星形共聚物 (Mn=3000)	0.2	AcNH <sub>4</sub> , 2.4 Ac, 0.2	/
40	NMP	65	31.3	NH <sub>4</sub> F	1	丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺和丙烯酸的三元星形共聚物 (Mn=3000)	0.1	AcNH <sub>4</sub> , 2.4 Ac, 0.2	/
41	NMP	55	40.8	NH <sub>4</sub> F	1	丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺和丙烯酸的三元星形共聚物 (Mn=3000)	0.2	AcNH <sub>4</sub> , 2.4 Ac, 0.4	BTA, 0.2

42	NMP	55	39.8	NH <sub>4</sub> F	2	丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺和丙烯酸的三元星形共聚物 (Mn=3000)	0.2	AcNH <sub>4</sub> , 2.4 Ac, 0.4	BTA, 0.2
43	NMP	60	37	NH <sub>4</sub> F	1	丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺和丙烯酸的三元星形共聚物 (Mn=3000)	2	/	/
44	NMP	60	33.6	NH <sub>4</sub> F	1	丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺和丙烯酸的三元星形共聚物 (Mn=3000)	2	AcNH <sub>4</sub> , 2.5 Ac, 0.4	BTA, 0.5

其中, NMP: N-甲基吡咯烷酮; DMAC: 二甲基乙酰胺; AcNH<sub>4</sub>: 醋酸铵; Ac: 醋酸; BTA: 苯并三氮唑。

### 1, 本发明的部分清洗液在不同温度下的金属铝及非金属TEOS腐蚀速率测试

溶液的金属腐蚀速率测试方法:

- 1) 利用 Napson 四点探针仪测试 4×4cm 铝空白硅片的电阻初值 (Rs1);
- 2) 将该 4×4cm 铝空白硅片浸泡在预先已经恒温到指定温度的溶液中 30 分钟;
- 3) 取出该 4×4cm 铝空白硅片, 用去离子水清洗, 高纯氮气吹干, 再利用 Napson 四点探针仪测试 4×4cm 铝空白硅片的电阻值 (Rs2);
- 4) 重复第二和第三步再测试一次, 电阻值记为 Rs3;
- 5) 把上述电阻值和浸泡时间输入到合适的程序可计算出其腐蚀速率。

溶液的非金属腐蚀速率测试方法:

- 1) 利用 Nanospec6100 测厚仪测试 4×4cm PETEOS 硅片的厚度 (T1);
- 2) 将该 4×4cmPETEOS 硅片浸泡在预先已经恒温到指定温度的溶液中 30 分钟;
- 3) 取出该 4×4cmPETEOS 硅片, 用去离子水清洗, 高纯氮气吹干, 再

利用 Nanospec6100 测厚仪测试  $4 \times 4 \text{cm}$  PETEOS 硅片的厚度 (T2);

4) 重复第二和第三步再测试一次厚度记为 T3;

5) 把上述厚度值和浸泡时间输入到合适的程序可计算出其腐蚀速率。

测试结果见表3。

**表3 部分清洗液在不同温度下的金属铝及非金属TEOS腐蚀速率**

测试溶液	温度	铝的腐蚀速率, A/min	TEOS的腐蚀速率, A/min
对比例 1	25°C	3.09	未测试
对比例 2	25°C	1.88	未测试
清洗液 29	25°C	1.52	未测试
清洗液 30	25°C	1.45	未测试
清洗液 36	25°C	0.18	0.63
清洗液 39	35°C	1.87	0.91
清洗液 41	35°C	0.75	1.01
清洗液 44	35°C	0.20	1.53

结论:

在半导体清洗业界, 一般要求清洗液能有效去除光阻残留物, 而对接触到的金属和非金属的腐蚀速率要求小于 $2 \text{A/min}$ 。从表3中可以看出, 在不加任何聚合物时, 对比例1的腐蚀速率较大 ( $3.09 \text{A/min}$ ), 对比例2加入了0.1%的线性聚丙烯酸, 有利于金属铝腐蚀速率的降低 ( $1.88 \text{A/min}$ ), 而清洗液29加入同样是0.1%的星形聚丙烯酸, 其金属铝的腐蚀速率更低 ( $1.52 \text{A/min}$ )。

清洗液30中, 溶剂用二甲基乙酰胺去代替N-甲基吡咯烷酮, 金属铝的腐蚀速率仍然较低 ( $1.45 \text{A/min}$ )。说明该星形聚合物的腐蚀抑制效率对溶剂没有选择性, 一直保持着对金属铝的良好的抗腐蚀性能。

一般而言, 含氟清洗液的腐蚀速率会随温度的升高而增加。为此, 进一步测试了在 $35^\circ\text{C}$ 下部分溶液的腐蚀速率。从表3中可以看出, 即使在 $35^\circ\text{C}$ 下, 清洗液39、41和44的金属铝和非金属TEOS的腐蚀速率仍然小于 $2 \text{A/min}$ 的业界要求。说明该类清洗液具有良好的金属和非金属的腐蚀抑制效率, 并具有较大的温度操作窗口。



## 2, 传统羟胺类的清洗液、某含氟清洗液及清洗液44在漂洗过程中金属铝腐蚀速率变化情况比较

表4列举了传统羟胺类的清洗液、含氟清洗液及清洗液44在漂洗过程中金属铝腐蚀速率变化情况。

**表 4 传统羟胺类的清洗液、某含氟清洗液及清洗液 44 在漂洗过程金属铝腐蚀速率变化情况**

清洗液与水的比例（体积比）		1: 1	1: 4	1: 99
铝腐蚀速率 (A/min)	羟胺类清洗液: 55%的乙醇胺、30%的羟胺水溶液（此羟胺水溶液中羟胺与水的质量比为 1: 1）、7%的水、8%的邻苯二酚	115.03	269.21	183.21
	含氟清洗液: 60.4%二甲基乙酰胺、25%水、7.6%醋酸铵、6%醋酸、1%氟化铵	75.69	109.36	7.49
	清洗液 44	27.19	35.39	0.97

上表中，百分比为质量百分比。

结论：从表4中可以看出，清洗液44在漂洗过程金属铝腐蚀速率比商业化的传统羟胺类的清洗液和商业化的含氟清洗液均要低，故本发明的清洗液不仅可以直接用水漂洗，而且其由于在漂洗过程中金属铝的腐蚀速率较小而具有较大的漂洗操作窗口。各清洗液配方中的各物质含量均为质量百分比。

## 3, 清洗液29、33、35、36、39和41对晶圆清洗的结果

清洗结果见表 5。

**表5 清洗液29、33、35、36、39、41对晶圆清洗的结果**

测试溶液	金属线 (Metal)		通道 (Via)		金属垫 (Pad)	
	清洗条件	清洗结果	清洗条件	清洗结果	清洗条件	清洗结果
清洗液 29	30°C/15min	干净, 无腐蚀	30°C/10min	干净, 基本无腐蚀	30°C/30min	干净, 无腐蚀

清洗液 33	35°C/10min	干净, 无腐 蚀	35°C/15min	干净, 无腐 蚀	35°C/30min	干净, 无腐 蚀
清洗液 35	35°C/15min	干净, 无腐 蚀	35°C/15min	干净, 无腐 蚀	35°C/30min	干净, 无腐 蚀
清洗液 36	35°C/20min	干净, 无腐 蚀	35°C/20min	干净, 无腐 蚀	35°C/30min	干净, 无腐 蚀
清洗液 39	35°C/20min	干净, 无腐 蚀	35°C/20min	干净, 无腐 蚀	35°C/30min	干净, 无腐 蚀
清洗液 41	35°C/20min	干净, 无腐 蚀	35°C/30min	干净, 无腐 蚀	35°C/30min	干净, 无腐 蚀

结论：表5选择了一些清洗液配方对三种晶圆（金属线，Metal；通道，Via；金属垫，Pad）进行了清洗，通过实验发现该类配方均能有效地去除光阻残留物，而未对金属和非金属产生明显的腐蚀。

综上所述，1）本发明的清洗液能有效清除光阻残留，同时可以高效的抑制金属（尤其是铝）的腐蚀，并且对非金属的腐蚀速率较小，有效的改善了一般氟类清洗液不能同时控制金属和非金属腐蚀速率的问题；2）本发明的清洗液在清洗完光阻残留物后，在水中漂洗时，金属腐蚀速率小，增加了晶圆漂洗的操作窗口。