

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95100721

※ 申請日期：95/01/09

※IPC 分類：G03F 7/42. H01L 21/469

一、發明名稱：(中文/英文)

用於有效地移除後蝕刻光阻劑及底層抗反射塗料之組成物

COMPOSITION USEFUL FOR REMOVAL OF POST-ETCH PHOTORESIST AND BOTTOM ANTI-REFLECTION COATINGS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

尖端科技材料公司 / Advanced Technology Materials, Inc.

代表人：(中文/英文)

丹尼爾 夏基 / Daniel P. Sharkey

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國康乃狄格州丹伯里市康摩斯道 7 號

7 Commerce Drive, Danbury, Connecticut 06810, USA

國籍：(中文/英文)

美國 / USA

三、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

(1) 大衛 明賽克 / David W. Minsek

(2) 王威華 / Weihua Wang

(3) 大衛 伯恩哈德 / David D. Bernhard

(4) 湯瑪斯 鮑姆 / Thomas H. Baum

(5) 梅麗莎 勞弗 / Melissa K. Rath

國籍：(中文/英文)

(1), (3)~(5) 美國 / USA (2) 中國 / CHINA

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2005/01/07；11/031,118
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於用於自具有硬化光阻劑及／或底層抗反射塗料(BARC)材料之微電子裝置上移除該等材料的水基組成物及方法。此水基組成物包含至少一高離液溶質、至少一鹼性鹼、及去離子水。此組成物在積體電路製造中達成硬化光阻劑及／或 BARC 材料的高效率移除，而對基板上之金屬物種(諸如銅)沒有不利影響，且不會損壞使用於微電子裝置結構中之低 k 介電材料。

六、英文發明摘要：

An aqueous-based composition and process for removing hardened photoresist and/or bottom anti-reflective coating (BARC) material from a microelectronic device having same thereon. The aqueous-based composition includes at least one chaotropic solute, at least one alkaline base, and deionized water. The composition achieves high-efficiency removal of hardened photoresist and/or BARC material in the manufacture of integrated circuitry without adverse effect to metal species on the substrate, such as copper, and without damage to low-k dielectric materials employed in the microelectronic device architecture.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在微電子裝置製造中用於有效地自具有硬化光阻劑及／或底層抗反射塗料(BARC)之基板上將此等層移除的水基組成物，及關於使用此等組成物於自微電子裝置移除硬化光阻劑及／或 BARC 層之方法。

【先前技術】

微影(photolithography)技術包括塗布、曝光及顯影之步驟。先將晶圓塗布正型或負型光阻劑物質，並接著覆蓋界定待於後續程序中保留或移除之圖案的光罩。於將光罩正確定位後，將單色輻射，諸如紫外(UV)光或深 UV (DUV) 光($\lambda \approx 250$ 奈米)之光束導引通過光罩，以使經曝光之光阻劑材料或多或少可溶解於選定的沖洗溶液中。然後將可溶解的光阻劑材料移除，或「顯影」，因而留下與光罩相同的圖案。

目前有四種顯影輻射波長被使用於微影工業中 - 436 奈米、365 奈米、248 奈米及 193 奈米 - 且近來的研究心力係集中在 157 奈米微影製程上。理論上，隨各波長的減小，可於半導體晶片上製作較小的特徵。然而，由於半導體基板之反射比係與微影波長成反比，因而干涉及不均勻曝光的光阻劑限制了微電子裝置之臨界尺寸的一致性。

舉例來說，當暴露至 DUV 輻射時，熟知光阻劑之透射比與基板對 DUV 波長之高反射比結合導致 DUV 輻射往回反射至光阻劑中，因而於光阻劑層中產生駐波。駐波於光阻劑

中觸發進一步的光化學反應，導致包括在不期望暴露至輻射之經遮蔽部分中之光阻劑的不均勻曝光，其造成線寬、間隔及其他臨界尺寸的變化。

為解決透射比及反射比的問題，已發展出無機及有機性質的底層抗反射塗料(BARC)，其係在塗布光阻劑之前先塗布至基板。舉例來說，有機 BARC，包括，但不限於，聚矽、聚脲、聚脲矽、聚丙烯酸酯及聚(乙烷基吡啶)，典型上係 600-1200 埃厚，且係使用旋轉塗布技術沈積。一般而言，有機 BARC 係平面化層，其均勻填補通道，且係高度交聯。有機 BARC 藉由使 BARC 層之反射率與光阻劑層之反射率相配合而防止光反射，同時並吸收輻射，因而防止輻射反射及駐波。

在積體電路的後段製程(BEOL; back-end-of-line)雙重鑲嵌(dual-damascene)加工中，使用氣相電漿蝕刻於將經顯影光阻劑塗層之圖案轉移至下方的介電塗層。在圖案轉移過程中，反應性電漿氣體與經顯影光阻劑反應，而導致於光阻劑之表面上形成經硬化、交聯的聚合材料或「外皮」。此外，反應性電漿氣體與 BARC 之側壁及經蝕刻至介電質中之特徵反應。在前段製程(FEOL)加工中，使用離子植入於將摻雜劑原子加至經暴露的晶圓層中。經離子植入暴露之光阻劑與經電漿蝕刻之光阻劑類似，亦係高度交聯。

將硬化光阻劑及／或 BARC 材料自微電子裝置晶圓完全移除經證實有困難及／或成本高昂。若未經移除，則此等

層會干擾後續的矽化或接點形成。典型上，此等層係經由氧化或還原電漿灰化或濕式清潔而移除。然而，使基板暴露至氧化或還原電漿蝕刻的電漿灰化會藉由改變特徵形狀及尺寸，或藉由增加介電材料之介電常數，而對介電材料造成損壞。當低 k 介電材料，諸如有機矽酸鹽玻璃 (OSG) 或摻雜碳之氧化物玻璃，為下方之介電材料時，後一問題更為嚴重。因此，通常希望避免使用電漿灰化於移除硬化光阻劑及／或 BARC 層。

當在 BEOL 應用中使用清潔劑／蝕刻劑組成物於處理具有鋁或銅互連線的表面時，組成物應具有良好的金屬相容性，例如，於銅、鋁、鈷等等上的低蝕刻速率。水性移除溶液由於處置技術較簡單而為較佳，然而，該光阻劑「外皮」典型上極不溶於水性清潔劑，尤其係不會損壞介電質的清潔劑中。通常將實質量的共溶劑、濕潤劑及／或表面活性劑添加至水溶液中，以改良溶液的清潔力。

舉例來說，共溶劑可藉由提高光阻劑材料於組成物中之溶解度及／或減低溶液表面張力（即增加可濕性），而提高移除硬化光阻劑之能力，然而，包含共溶劑會提高其他材料諸如金屬及低 k 介電質的不期望腐蝕。為此，需要不含共溶劑的水溶液，較佳係可自下方介電質完全及有效率地移除硬化光阻劑及／或 BARC 層的水溶液。

本發明係關於包含高離液 (chaotropic) 溶質的移除組成物。理論上高離液溶質會使液態水的氫鍵結構拆解或分離，因此使其他物種（例如，聚合物）於水中的溶解度提

高。離液劑(chao trope)的效應首先由 Hofmeister 於 1888 年(Hofmeister, F., *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.*, 24, 247-260 (1888))注意到成蛋白質溶解度的函數，且於包含一「系列」陰離子的溶液中基於蛋白質溶解度產生該等陰離子(Collins, K.D., Washabaugh, M.W., *Quart. Rev. Biophysics*, 18(4), 323-422 (1985))。熟知之高離液陰離子包括 Cl^- 、 NO_3^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、及 SCN^- 。其他的高離液物種包括鈰離子及非離子性脲，其經證實可提高烴於水溶液中之溶解度(Wetlaufer, D.B., Malik, S.K., Stoller, L., Coffin, R.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 508-514 (1964))。

近來 Xu 等人報告聚(4-乙基基酚)凝膠於含離液劑之溶液中的潤脹行為(Xu, L., Yokoyama, E., Watando, H., Okuda-Fukui, R., Kawauchi, S., Satoh, M., *Langmuir*, 20, 7064-7069 (2004))。聚(4-乙基基酚)係經證實可於四烷基氯化銨水溶液中潤脹的高度交聯聚合物，潤脹指示聚合物於含離液劑之溶液中的增加溶解度。同樣地，硬化光阻劑及 BARC 層係高度交聯，因此，高離液溶質理論上應以類似的方式潤脹經交聯光阻劑及 BARC 層。

因此，提供一種能克服先前技藝之關於自微電子裝置移除硬化光阻劑及／或 BARC 層之缺失之不含共溶劑的水基組成物在技藝中將係一項重大進步。

此外，提供一種包含高離液溶質之水基組成物，以提高硬化光阻劑及／或 BARC 層於該組成物中之溶解度，而達

成該等層自其上具有該等層之微電子裝置之表面的移除，在技藝中將係一項重大進步。

【發明內容】

本發明係關於在微電子裝置製造中用於有效地自其上具有硬化光阻劑及／或 BARC 層之基板將此等層移除的水基組成物，及關於使用此等組成物於自微電子裝置移除硬化光阻劑及／或 BARC 層之方法。

在一態樣中，本發明係關於一種用於有效地自具有光阻劑及／或底層抗反射塗料(BARC)材料之微電子裝置基板上將此等材料移除的水基移除組成物，該組成物包含在水性介質中之至少一高離液溶質及至少一鹼性鹽，其中該移除組成物可有效用於自具有光阻劑及／或 BARC 材料之微電子裝置上將此等材料移除。

在另一態樣中，本發明係關於一種自具有光阻劑及／或 BARC 材料之基板上將該材料移除之方法，該方法包括使基板與水基移除組成物接觸足夠的時間，以自基板至少部分移除該材料，其中該水基移除組成物包含在水性介質中之至少一高離液溶質及至少一鹼性鹽。

在另一態樣中，本發明係關於一種製造微電子裝置之方法，該方法包括使微電子裝置與水基移除組成物接觸足夠的時間，以自具有光阻劑及／或 BARC 材料之微電子裝置上至少部分移除該材料，其中該水基移除組成物包含在水性介質中之至少一高離液溶質及至少一鹼性鹽。

本發明之又另一態樣係關於使用本發明之方法製得之

改良的微電子裝置及併入該裝置之製品，該方法包括使用文中說明之方法及／或組成物自其上具有光阻劑及／或 BARC 層之微電子裝置至少部分移除該材料，及視需要將微電子裝置併入至製品中。

本發明之其他態樣、特徵及具體例將可由隨後之揭示內容及隨附之申請專利範圍而更加明白。

【實施方式】

本發明係基於發現一種對於自其上具有硬化光阻劑及 BARC 層之圖案化微電子裝置晶圓將該等材料移除極度有效的水基組成物。明確言之，本發明係關於自經電漿蝕刻及／或離子植入的微電子裝置晶圓移除硬化光阻劑及／或 BARC 層。

為容易參考起見，「微電子裝置」係對應於半導體基板、平面顯示器、及經製造供使用於微電子、積體電路、或電腦晶片應用中之微機電系統(MEMS)。應瞭解術語「微電子裝置」並不具任何限制意味，且其包括任何最終將成為微電子裝置或微電子組件的基板。微電子裝置為半導體基板較佳。

此處所使用之「硬化光阻劑」包括，但不限於，經電漿蝕刻(例如，在積體電路之 BEOL 雙重鑲嵌加工中)及／或離子植入(例如，在前段製程(FEOL)加工中，以於微電子裝置晶圓之適當層中植入摻雜劑物種)的光阻劑。

此處所使用之「約」係相當於所述值的 $\pm 5\%$ 。

本發明之組成物可以如更完整說明於後文之相當多樣

的特定配方具體實施。

在所有此等組成物中(其中組成物的特定成分係參照包括零下限的重量百分比範圍作論述)，當明瞭在組成物之各種特定具體例中可存在或不存在此等成分，且在存在此等成分之情況中，其可以基於其中使用此等成分之組成物之總重量計低至 0.01 重量百分比的濃度存在。

在一態樣中，本發明係關於有用於自微電子裝置基板移除硬化光阻劑及／或 BARC 層的水基移除組成物。本發明之配方包含在水性介質中之至少一高離液溶質及至少一鹼性鹽，其以組成物之總重量計，係以下述範圍存在：

成分	重量%
高離液溶質	約 1.0% 至約 30.0%
鹼性鹽	約 1.0% 至約 10.0%
水性介質	約 60.0% 至約 98.0%

在本發明之廣義實行中，水基移除組成物可包含在水性介質中之至少一高離液溶質及至少一鹼性鹽，由其所組成，或基本上由其所組成。一般而言，可適當地改變高離液溶質、鹼性鹽及水性介質相對於彼此的特定比例及量，以提供水基組成物對於硬化光阻劑及／或 BARC 層物種及／或處理設備之期望的移除作用，其係可無需過多心力而於技藝技能內容容易地決定。

此處所使用之「水性介質」可為任何不會改變至少一高離液溶質及至少一鹼性鹽之移除效力的水基介質。水性介

質為水較佳，去離子水最佳。

高離液溶質可提高硬化光阻劑及／或 BARC 成分物種於水基組成物中之溶解度。此處所定義之「高離液溶質」係指可提高水性鹼性組成物移除硬化光阻劑及／或 BARC 層之能力之水溶性或水性鹼性可溶解中性及陰離子性物種。「高離液陰離子」較佳具有大於或等於 1.6 埃之原子或分子半徑，舉例而言，該等習知為高離液的陰離子包括，但不限於，氯離子、溴離子、碘離子、硝酸根、硫氰酸根及氰酸根。其他於此處考慮使用作為高離液溶質的溶質包括，但不限於：脲；及鈰鹽，例如，氯化鈰。另外，吾人預期一些溶質基於與已知離液劑的結構類似性而可作為離液劑。此等溶質可包括，但不限於：陰離子性苯甲酸鹽及苯甲酸鹽衍生物諸如 2-、3-或 4-胺基苯甲酸、2-、3-或 4-硝基苯甲酸、2-、3-或 4-對甲氧基苯甲酸、2-、3-或 4-氟-、氯-、溴-或碘-苯甲酸、2-、3-或 4-甲硫基苯甲酸，及其他經單取代或多取代的苯甲酸鹽；2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡啶；苯胺或經取代苯胺諸如 2-、3-或 4-甲硫基苯胺或 2-、3-或 4-甲氧基苯胺；1,2-、1,3-或 1,4-苯二胺，含氮雜環化合物諸如 1,3,5-三吡啶或經取代 1,3,5-三吡啶諸如三聚氰胺、乙醯鳥糞胺、2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡啶、2-氯-4,6-二胺基-1,3,5-三吡啶、2,4,6-三甲氧基-1,3,5-三吡啶、2,4,6-三甲氧基-1,3,5-三吡啶、2,4-二胺基-1,3,5-三吡啶、2-胺基-1,3,5-三吡啶、2-胺基-4-乙氧基-6-(甲胺基)-1,3,5-三吡啶、2-甲氧基-4-甲基

-6-(甲胺基)-1,3,5-三吡啶、1,2,4-三唑或經取代1,2,4-三唑；咪唑或經取代咪唑諸如2-巰基咪唑及2-巰基苯并咪唑。

與高離液陰離子締合的陽離子係不含金屬離子較佳，例如， $(NR^1R^2R^3R^4)^+$ ，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 可彼此相同或不同，且各係獨立選自由氫及 C_1 - C_6 烷基所組成之群。與高離液陰離子締合之陽離子為四甲基銨、四丁基銨及苄基三甲基銨離子較佳。

鹼性鹽可侵蝕硬化光阻劑及／或 BARC 層。雖然不以理論為基礎，但據認為高離液溶質潤脹聚合層，而使鹼性鹽可侵蝕硬化光阻劑及／或 BARC 層的每個界面。因此，基板與硬化光阻劑及／或 BARC 層之間的界面受損，且硬化光阻劑及／或 BARC 層自基板脫離。此處所考慮的鹼性鹽包括不含金屬離子的氫氧化物，例如， $(NR^1R^2R^3R^4)OH$ ，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 可彼此相同或不同，且各係獨立選自由氫及 C_1 - C_6 烷基所組成之群。鹼性鹽為氫氧化四甲銨，且水基移除組成物之 pH 係至少約 13 較佳。

一般而言，可適當地改變高離液溶質、鹼性鹽及去離子水相對於彼此的特定比例及量，以提供水基組成物對待自基板清除之特定光阻劑及／或 BARC 層之期望的溶解作用。此等特定比例及量係可無需過多心力而於技藝技能內藉由簡單的實驗容易地決定。

本發明之水基移除組成物的移除效率可藉由在待移除之光阻劑及／或 BARC 層與水基移除組成物的接觸中利用

高溫條件而增進。

本發明之水基移除組成物視需要可經調配成具有額外成分，以進一步增進組成物的移除能力，或以其他方式改良組成物的特性。因此，組成物可經調配成具有表面活性劑、安定劑、鉗合劑、腐蝕抑制劑、錯合劑等等。雖然本發明之水基移除組成物一般不含有機共溶劑，但可包含有機共溶劑，只要其不會腐蝕其他材料諸如金屬及低 k 介電質即可。此處所考慮之共溶劑包括烷醇（例如，直鏈或分支鏈 C₁-C₆ 醇）、丁基卡必醇、甲基卡必醇、環丁砜-w、環丁砜 A、及丙二醇。

較佳的水基移除組成物包括列舉於下的配方(A)-(J)：

(配方 A)

2.5 重量%氫氧化四甲銨

20.0 重量%脲

77.5 重量%去離子水

(配方 B)

1.5 重量%氫氧化四甲銨

1.6 重量% 2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡

20.0 重量%脲

76.9 重量%去離子水

(配方 C)

2.0 重量%氫氧化四甲銨

1.0 重量% 2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡

1.0 重量% 4-胺基苯甲酸

96.0 重量%去離子水

(配方 D)

2.0 重量%氫氧化四甲銨

2.4 重量%硝酸四甲銨

95.6 重量%去離子水

(配方 E)

5.0 重量%氫氧化四甲銨

9.0 重量%硝酸四甲銨

10.0 重量%丁基卡必醇

10.0 重量%環丁砜-w

66.0 重量%去離子水

(配方 F)

自約 1.0 重量%至約 5.0 重量%氫氧化四甲銨

自約 1.0 重量%至約 20.0 重量%之 2-、3-或 4-硝基苯甲
酸四甲銨鹽

其餘為去離子水

(配方 G)

自約 1.0 重量%至約 5.0 重量%氫氧化四甲銨

自約 1.0 重量%至約 20.0 重量%之鄰-、間-或對-苯二胺

其餘為去離子水

(配方 H)

8.2 重量%氫氧化四丁銨；

20.0 重量%環丁砜 A

30.0 重量%甲基卡必醇；

17.0 重量%丙二醇

2.0 重量% 2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡

22.8 重量%去離子水；

(配方 I)

6.0 重量%氫氧化苳基三甲銨

10.0 重量%環丁砜 A

10.0 重量%甲基卡必醇；

20.0 重量%丙二醇

2.0 重量% 2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡

52 重量%去離子水；及

(配方 J)

2.9 重量%氫氧化苳基三甲銨

0.025 重量%氫氧化鉀

22.0 重量%環丁砜 A

27.0 重量%甲基卡必醇；

17.9 重量%丙二醇

1.5 重量%脲

0.08% 2-巯基苳并咪唑

28.595 重量%去離子水。

在本發明之另一具體例中，水基移除組成物包含在水性介質中之至少一高離液溶質、至少一鹼性鹽及光阻劑。光阻劑經硬化且溶解於水基移除組成物中較佳。在本發明之又再一具體例中，水基移除組成物包含在水性介質中之至少一高離液溶質、至少一鹼性鹽及 BARC 材料。硬化光阻

劑溶解於水基移除組成物中較佳。

本發明之水基組成物係經由簡單地添加各別成分及混合至均勻狀態，而容易地調配得。此外，移除組成物可經容易地調配為單份配方或在使用時混合的多份配方。多份配方的個別部分可在工具處混合，或在工具上游的儲存槽中混合。在本發明之廣義實行中，各別成分的濃度可於移除組成物的特定倍數中寬廣地改變，即更稀或更濃，且當明瞭本發明之移除組成物可變化及替代地包含與文中之揭示內容一致之任何成分的組合，由其所組成，或基本上由其所組成。

因此，本發明之一具體例係關於不含水之文中說明之組成物的濃配方，其中水可在使用之前添加以形成本發明之移除組成物。

因此，本發明之另一態樣係關於一種套組，其包括在一或多個容器中之兩種或兩種以上適於形成本發明之水基移除組成物的成分。套組包括在一或多個容器中之至少一高離液溶質、至少一鹼性鹽、及水較佳。根據另一具體例，套組包括用於在製造時與水結合的至少一高離液溶質、至少一鹼性鹽、及水。

在另一態樣中，本發明係關於使用包括配方(A)-(J)之文中說明之水基移除組成物自微電子裝置晶圓表面移除硬化光阻劑及／或 BARC 層之方法。

在硬化光阻劑及／或 BARC 移除應用中，以任何適當方式將水基組成物塗布至待清潔之材料，例如，經由將水基

組成物噴塗於待清潔材料之表面上，經由將材料或包括待清潔材料之物件浸漬(於大量的水基組成物中)，經由使待清潔之材料或物件與經水基組成物飽和之另一材料(例如，墊)或纖維吸收性塗布器元件接觸，或藉由任何其他藉以使水基組成物與待清潔材料進行移除接觸的適當手段、方式或技術。

可利用其他清潔方法於清潔諸如典型上用於微電子裝置電路製造之直徑 200 或 300 毫米的完整晶圓，例如，單一晶圓或分批浸泡，或單一晶圓或分批噴塗。

當應用於微電子裝置製造操作時，本發明之水基組成物有用於自其上經沈積硬化光阻劑及／或 BARC 材料之基板及微電子裝置結構將此等材料移除。

本發明之組成物基於其對此等硬化光阻劑及／或 BARC 材料相對於其他可能存在於微電子裝置基板上之材料(例如，ILD 結構、金屬化、障壁層等等)的選擇性，而以高度有效的方式達成硬化光阻劑及／或 BARC 材料的移除。

在使用本發明之組成物於自其上具有光阻劑及／或 BARC 材料之微電子裝置基板將此等材料移除時，典型上使水基組成物與基板在自約 40°C 至約 80°C 範圍內之溫度下接觸自約 1 分鐘至約 60 分鐘之時間。此等接觸時間及溫度係為說明性，在本發明之廣義實行中，可使用任何其他可使用本發明之水基組成物而有效地將硬化光阻劑及／或 BARC 材料自基板完全移除的適當時間及溫度條件。

於達成期望的移除作用後，可容易地將水基組成物自其

先前經施用之基板或物件移除，例如，藉由沖洗、洗滌、或其他移除步驟，此可能係在本發明組成物的指定最終應用中所需要且有效。用大量的去離子水沖洗基板或物件，且在後續處理之前用氮氣吹乾較佳。

在另一態樣中，本發明係關於一種製造微電子裝置之方法，該方法包括使微電子裝置與水基移除組成物接觸足夠的時間，以自其上具有光阻劑及／或 BARC 材料之微電子裝置至少部分移除該材料，其中該水基移除組成物包含在水性介質中之至少一高離液溶質及至少一鹼性鹽。該光阻劑經硬化較佳。

本發明之又另一態樣係關於使用本發明之方法製得之改良的微電子裝置及併入該裝置之製品，該方法包括使用文中說明之方法及／或組成物自其上具有光阻劑及／或 BARC 層之微電子裝置至少部分移除該材料，及視需要將微電子裝置併入至製品中。該光阻劑經硬化較佳。

本發明之特徵及優點由論述於下的說明實施例作更完整展示。

(實施例 1)

在由硬化光阻劑、BARC、低 k 介電質(明確言之為摻雜碳之氧化物)、及氮化矽之層所組成之圖案化半導體基板的樣品上進行清潔。預先進行電漿蝕刻，以將自約 100 奈米至大於 10 微米之不同尺寸之線條、空間、及孔洞的圖案自形成於光阻劑之頂部塗層中之圖案轉移至下層材料。圖案係由經蝕刻至基板中，終止於氮化矽蝕刻止停層

處的空間所組成。硬化光阻劑及 BARC 呈現為在 10 及 50 奈米之間的塗層。

經由將一塊基板在前述配方 A 清潔溶液之靜態槽中在固定溫度下浸泡固定時間，而進行清潔。於浸泡設定時間後，將樣品移出，用大量去離子水沖洗，並用氮氣吹乾。在 55°C 下 30 分鐘之清潔時間即足以移除 100% 的硬化光阻劑及 BARC。利用下探式 (top-down) 光學顯微鏡觀察清潔作用，並利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 作確認。

(實施例 2)

使用實施例 1 中所述的相同方法，在諸如實施例 1 中所述之圖案化半導體基板的樣品上進行使用配方 B 之清潔。如利用下探式光學顯微鏡所觀察及利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 所確認，在 55°C 下大於 20 分鐘但少於 30 分鐘之浸泡時間即足以自基板清除 100% 的硬化光阻劑及 BARC 材料。

(實施例 3)

使用實施例 1 中所述的相同方法，在諸如實施例 1 中所述之圖案化半導體基板的樣品上進行使用配方 C 之清潔。如利用下探式光學顯微鏡所觀察及利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 所確認，在 55°C 下大於 20 分鐘但少於 30 分鐘之浸泡時間即足以自基板清除接近 100% 的硬化光阻劑及 BARC 材料。

(實施例 4)

使用實施例 1 中所述的相同方法，在諸如實施例 1 中所

述之圖案化半導體基板的樣品上進行使用配方 D 之清潔。如利用下探式光學顯微鏡所觀察及利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 所確認，在 55°C 下大於 20 分鐘但少於 30 分鐘之浸泡時間即足以自基板清除約 90% 的光阻劑及 BARC 材料。

(實施例 5)

使用實施例 1 中所述的相同方法，在諸如實施例 1 中所述之圖案化半導體基板的樣品上進行使用配方 E 之清潔。如利用下探式光學顯微鏡所觀察及利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 所確認，在 55°C 下約 20 分鐘之浸泡時間即足以自基板清除 100% 的光阻劑及 BARC 材料。

因此，雖然本發明已參照本發明之特定態樣、特徵及說明具體例說明於文中，但當明瞭本發明之效用並不因此受限，而係可延伸至涵蓋許多其他的態樣、特徵及具體例。因此，應將記述於後文之申請專利範圍相應地廣義解釋為包括在其精神及範疇內之所有此等態樣、特徵及具體例。

十、申請專利範圍：

1. 一種用於有效地自具有光阻劑及／或底層抗反射塗料(BARC)材料之微電子裝置基板上將此等材料移除的水基移除組成物，該組成物包含在水性介質中之1.0重量%-30.0重量%之至少一高離液溶質及1.0重量%-10.0重量%之至少一鹼性鹽，其中，該至少一高離液溶質包含選自由下列所組成之群之高離液物種：脲；氯化鈣；2-、3-及4-胺基苯甲酸；2-、3-及4-硝基苯甲酸；2-、3-及4-對甲氧苯甲酸；2-、3-及4-氟-、氯-、溴-及碘-苯甲酸；2-、3-及4-甲硫基苯甲酸；2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡啶；苯胺；2-、3-及4-甲硫基苯胺；2-、3-及4-甲氧苯胺；1,2-、1,3-及1,4-苯二胺；1,3,5-三吡啶；三聚氰胺；乙醯鳥糞胺；2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡啶、2-氯-4,6-二胺基-1,3,5-三吡啶；2,4,6-三甲氧基-1,3,5-三吡啶；2,4,6-三甲氧基-1,3,5-三吡啶；2,4-二胺基-1,3,5-三吡啶；2-胺基-1,3,5-三吡啶；2-胺基-4-乙氧基-6-(甲胺基)-1,3,5-三吡啶；2-甲氧基-4-甲基-6-(甲胺基)-1,3,5-三吡啶；1,2,4-三唑；咪唑；2-巰基咪唑；2-巰基苯并咪唑；及其之組合，及其中該移除組成物具有pH值大於13，以及其中該移除組成物可有效用於自具有光阻劑及／或BARC材料之微電子裝置上將此等材料移除。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其進一步包含至少一有機共溶劑，選自由烷醇、二乙二醇一丁基醚、二乙二醇一甲基醚、環丁砜、及丙二醇所組成之群。

3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，與該高離液陰離子締合的陽離子包含 $(NR^1R^2R^3R^4)^+$ ，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 可彼此相同或不同，且各係獨立選自由氫及 C_1-C_6 烷基所組成之群。

4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，該至少一高離液溶質包含具有大於或等於 1.6 埃之原子或分子半徑的高離液陰離子。

5. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，該至少一高離液溶質包含脲。

6. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，該至少一鹼性鹽包含 $(NR^1R^2R^3R^4)OH$ ，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 可彼此相同或不同，且各係獨立選自由氫及 C_1-C_6 烷基所組成之群。

7. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其係選自由配方 A-F 所組成之群，其中所有百分比係基於配方之總重量以重量計：

(配方 A)

2.5 重量%氫氧化四甲銨；

20.0 重量%脲；

77.5 重量%去離子水；

(配方 B)

1.5 重量%氫氧化四甲銨；

1.6 重量% 2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡；

20.0 重量%脲；

76.9 重量%去離子水；

(配方 C)

- 2.0 重量% 氫氧化四甲銨；
- 1.0 重量% 2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡啶；
- 1.0 重量% 4-胺基苯甲酸；
- 96.0 重量% 去離子水；

(配方 D)

- 8.2 重量% 氫氧化四丁銨；
- 20.0 重量% 環丁砜 A；
- 30.0 重量% 甲基卡必醇；
- 17.0 重量% 丙二醇；
- 2.0 重量% 2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡啶；
- 22.8 重量% 去離子水；

(配方 E)

- 6.0 重量% 氫氧化苄基三甲銨；
- 10.0 重量% 環丁砜 A；
- 10.0 重量% 甲基卡必醇；
- 20.0 重量% 丙二醇；
- 2.0 重量% 2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡啶；
- 52 重量% 去離子水；及

(配方 F)

- 2.9 重量% 氫氧化苄基三甲銨；
- 0.025 重量% 氫氧化鉀；
- 22.0 重量% 環丁砜 A；
- 27.0 重量% 甲基卡必醇；

17.9 重量%丙二醇；

1.5 重量%脲；

0.08 重量% 2-巯基苯并咪唑；

28.595 重量%去離子水。

8. 一種自具有光阻劑及／或 BARC 材料之基板上將該材料移除之方法，該方法包括使基板與一水基移除組成物接觸足夠的時間，以自基板至少部分移除該材料，其中該水基移除組成物包含在水性介質中之 1.0 重量%-30.0 重量%之至少一高離液溶質及 1.0 重量%-10.0 重量%之至少一鹼性鹽，其中，該至少一高離液溶質包含選自由下列所組成之群之高離液物種：脲；氯化鈣；2-、3-及 4-胺基苯甲酸；2-、3-及 4-硝基苯甲酸；2-、3-及 4-對甲氧基苯甲酸；2-、3-及 4-氟-、氯-、溴-及碘-苯甲酸；2-、3-及 4-甲硫基苯甲酸；2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡啶；苯胺；2-、3-及 4-甲硫基苯胺；2-、3-及 4-甲氧基苯胺；1,2-、1,3-及 1,4-苯二胺；1,3,5-三吡啶；三聚氰胺；乙醯鳥糞胺；2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡啶、2-氯-4,6-二胺基-1,3,5-三吡啶；2,4,6-三甲氧基-1,3,5-三吡啶；2,4,6-三甲氧基-1,3,5-三吡啶；2,4-二胺基-1,3,5-三吡啶；2-胺基-1,3,5-三吡啶；2-胺基-4-乙氧基-6-(甲胺基)-1,3,5-三吡啶；2-甲氧基-4-甲基-6-(甲胺基)-1,3,5-三吡啶；1,2,4-三唑；咪唑；2-巯基咪唑；2-巯基苯并咪唑；及其之組合，及其中該移除組成物具有 pH 值大於 13。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，該基板包括微

電子裝置結構。

10. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，該材料包括選自由下列所組成之群之一層：經由電漿蝕刻硬化之光阻劑；經由離子植入硬化之光阻劑；及 BARC。

11. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，該接觸係進行 1 分鐘至 60 分鐘之時間。

12. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，該接觸係在 40°C 至 80°C 範圍內之溫度下進行。

13. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其進一步包含至少一有機共溶劑，選自由烷醇、二乙二醇一丁基醚、二乙二醇一甲基醚、環丁砜、及丙二醇所組成之群。

14. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，與該高離液陰離子締合的陽離子包含 $(NR^1R^2R^3R^4)^+$ ，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 可彼此相同或不同，且各係獨立選自由氫及 C_1-C_6 烷基所組成之群。

15. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，該至少一鹼性鹽包含 $(NR^1R^2R^3R^4)OH$ ，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 可彼此相同或不同，且各係獨立選自由氫及 C_1-C_6 烷基所組成之群。

16. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中，該水基移除組成物係選自由配方 A-F 所組成之群，其中所有百分比係基於配方之總重量以重量計：

(配方 A)

2.5 重量%氫氧化四甲銨；

20.0 重量%脲；

77.5 重量%去離子水；

(配方 B)

1.5 重量%氫氧化四甲銨；

1.6 重量% 2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡啶；

20.0 重量%脲；

76.9 重量%去離子水；

(配方 C)

2.0 重量%氫氧化四甲銨；

1.0 重量% 2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡啶；

1.0 重量% 4-胺基苯甲酸；

96.0 重量%去離子水；

(配方 D)

8.2 重量%氫氧化四丁銨；

20.0 重量%環丁砜 A；

30.0 重量%甲基卡必醇；

17.0 重量%丙二醇；

2.0 重量% 2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡啶；

22.8 重量%去離子水；

(配方 E)

6.0 重量%氫氧化苄基三甲銨；

10.0 重量%環丁砜 A；

10.0 重量%甲基卡必醇；

20.0 重量%丙二醇；

2.0 重量% 2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡啶；

52 重量%去離子水；及

(配方 F)

2.9 重量%氫氧化苜基三甲銨；

0.025 重量%氫氧化鉀；

22.0 重量%環丁砜 A；

27.0 重量%甲基卡必醇；

17.9 重量%丙二醇；

1.5 重量%脲；

0.08 重量% 2-巯基苯并咪唑；

28.595 重量%去離子水。

17. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其進一步包括於與該水基移除組成物接觸之後以去離子水沖洗基板。