



(10) 授权公告号 CN 114080571 B

(45) 授权公告日 2025. 04. 04

(21) 申请号 202080050038.3

(22) 申请日 2020.07.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114080571 A

(43) 申请公布日 2022.02.22

(30) 优先权数据
62/872,950 2019.07.11 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.01.10

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/069326 2020.07.09

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/005140 EN 2021.01.14

(73) 专利权人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 吴恒鹏 R·阿伦特

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
专利代理师 陈晰

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

(56) 对比文件
US 2004127374 A1, 2004.07.01

审查员 徐晶

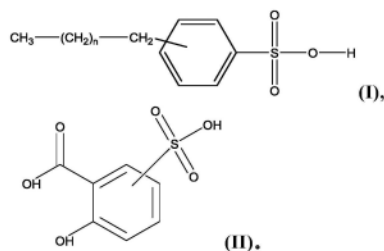
权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

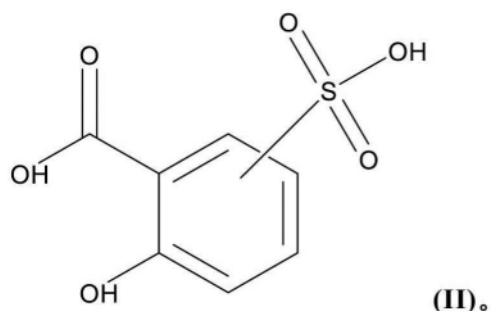
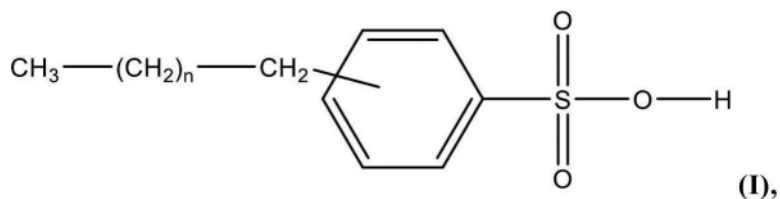
光致抗蚀剂去除剂组合物

(57) 摘要

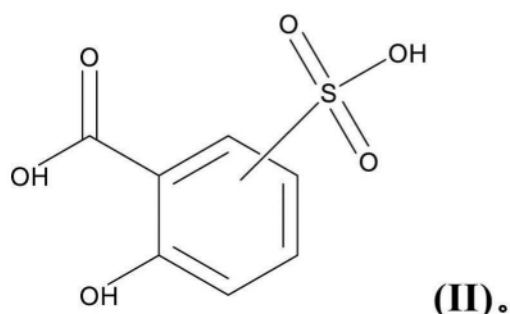
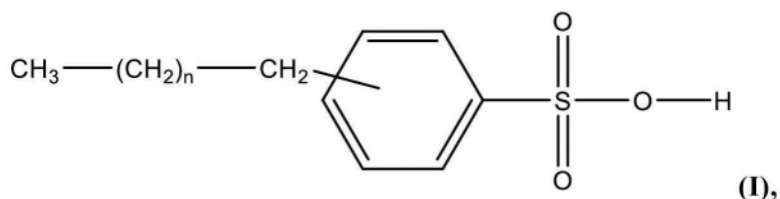
本发明涉及组合物,其包含磺酸和溶剂二丙二醇二甲醚[CAS登记号111109-77-4] (III),所述磺酸选自具有结构(I)的烷基苯磺酸或其水合物(其中n是6至16的整数)、具有结构(II)的磺基水杨酸或其水合物及其混合物组成的组;



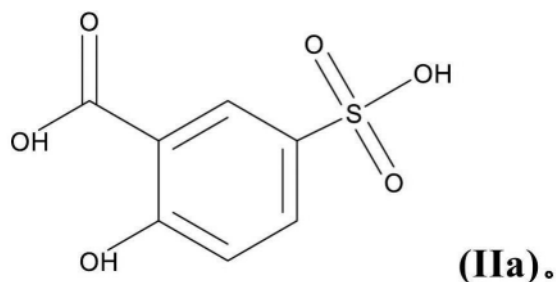
1. 组合物, 其由磺酸和溶剂二丙二醇二甲醚 (III) 组成, 所述磺酸是具有结构 (I) 的烷基苯磺酸或其水合物和具有结构 (II) 的磺基水杨酸或其水合物的混合物、或具有结构 (II) 的磺基水杨酸或其水合物, 其中 n 是 6 至 16 的整数,



2. 组合物, 其由磺酸、溶剂二丙二醇二甲醚 (III) 和表面活性剂组成, 所述磺酸是具有结构 (I) 的烷基苯磺酸或其水合物和具有结构 (II) 的磺基水杨酸或其水合物的混合物、或具有结构 (II) 的磺基水杨酸或其水合物, 其中 n 是 6 至 16 的整数,



3. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其中所述磺基水杨酸是具有结构 (IIa) 的磺基水杨酸或其水合物,



4. 方法, 其包括以下步骤:

- i) 在 20°C 至 100°C 的温度下加热根据权利要求 1 至 3 中任一项的组合物,
- ii) 用所述加热的组合物处理涂覆有光致抗蚀剂膜的基底 1 分钟至 60 分钟的时间, 直到

得到去除光致抗蚀剂膜的基底，

iii) 在步骤ii)之后，用异丙醇、水或异丙醇和水的混合物冲洗去除了光致抗蚀剂膜的所述基底，以去除来自步骤ii)的任何残余组合物，产生清洁的基底，

iv) 干燥所述清洁的基底。

5. 权利要求4的方法，其中在步骤i)中，将所述组合物从30°C加热到65°C。

6. 权利要求4的方法，其中在步骤ii)中，所述基底是金属。

7. 权利要求4的方法，其中在步骤ii)中，所述基底是铜。

8. 权利要求4的方法，其中在步骤ii)中，所述基底是锡。

9. 权利要求4的方法，其中在步骤ii)中，处理所述基底1分钟至20分钟。

10. 权利要求4的方法，其中在步骤iii)中，用水进行所述冲洗。

11. 权利要求1至3中任一项的组合物用于从基底上去除抗蚀剂膜或抗蚀剂图案的用途。

光致抗蚀剂去除剂组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及低 pK_a 去除剂溶液组合物,其由特定的烷基苯磺酸、磺基水杨酸和溶剂二丙二醇二甲醚[CAS登记号111109-77-4]组成,以及含有这些组分和表面活性剂的组合物。这些去除剂溶液显示出光致抗蚀剂膜从基底上的清洁去除,显示去除的抗蚀剂图案完全溶解而没有颗粒形成或沉积。此外,当基底是金属如铜或锡时,图案化抗蚀剂的去除对金属基底的腐蚀很小(即没有显著的)或没有腐蚀。

[0002] 背景

[0003] 本发明涉及化学剥离剂组合物,其使用本发明的不促进金属基底的腐蚀的去除剂组合物去除交联聚合物涂层,但是它出乎意料地也不需要金属保护螯合化合物或具有电荷络合特性的化合物或聚合物的存在来防止显著的腐蚀。

[0004] 由本发明制剂去除的材料包括正色调和负色调化学放大型(例如环氧基)和酸催化的可光成像涂层。许多用于微电子涂层的商业化剥离剂表现得不足以满足最小的制造要求。本发明提供了一种商业框架,以产生用于交联体系的去除产品,所述交联体系在酸性介质中反应,而没有在包含金属(例如铜或锡)但同时不含在去除/剥离过程中可能有害地形成颗粒物质的金属螯合化合物的器件上通常观察到的有害蚀刻和损害效应。

[0005] 对于上至并包括硬烘焙或者被称作完全固化的各种处理条件,使用常规的高温浸渍条件,该组合物将在几分钟内去除和溶解化学放大型反应化合物,而没有对敏感金属如铜或锡的损害效应。发现这样的完全固化涂层对如Moore等人的美国专利No.6,551,973(2003)所示的通常包含碱性成分的常规有机剥离剂具有抗性。当使用这些常规的剥离剂时,不发生溶解。相反,观察到这些常规的碱性剥离剂通过揭开(lifting up)或破碎成片的机理去除涂层。如在微机电系统(MEMS)器件中常见的那样,该揭开机理从复杂的三维形貌中产生不完全的去除。未溶解的材料将产生在整个浴中循环的颗粒,导致未溶解的片再沉积在器件的其它区域上。发生在这些微小的,计算机控制的齿轮、传感器、弹簧、泵和相关的微型或纳米级固定装置上的这种污染导致污染和器件故障。本发明的一个目的是在给定的剥离和去除周期内实现不需要的聚合物材料的完全溶解。

[0006] 一些低 pK_a 体系通过完全溶解而不是揭开来去除交联涂层,然而,这些材料含有金属腐蚀抑制剂,由于在去除过程中这些抑制剂组分的沉淀,这出乎意料地引起了颗粒问题。这些腐蚀抑制剂是金属络合添加剂,它们被加入,通过与金属基底络合以防止在去除过程中低 pK_a 去除剂对金属基底的腐蚀。这种腐蚀抑制剂的实例是小分子、低聚物或聚合物,其含有烯醇类的部分,例如含有与醇官能团相邻的不饱和碳链。代表性的烯醇抑制剂包括富马酸、马来酸和邻苯二甲酸。抑制剂的更具体的实例是松香类的那些;例如,这些是富马酸松香。由低 pK_a 去除剂中的金属抑制剂形成的颗粒可能沉积到器件的其它区域,有害地影响最终器件的性能。含有这种金属抑制剂的低 pK_a 去除剂体系的非限制性实例描述于W020126/142507中。

[0007] 在这些微电路或微器件的制造过程中,用有机涂层(“光刻胶”或“抗蚀剂”)涂覆各种无机基底(例如单晶硅和多晶硅、混杂半导体如砷化镓和金属)形成永久或暂时设计的抗

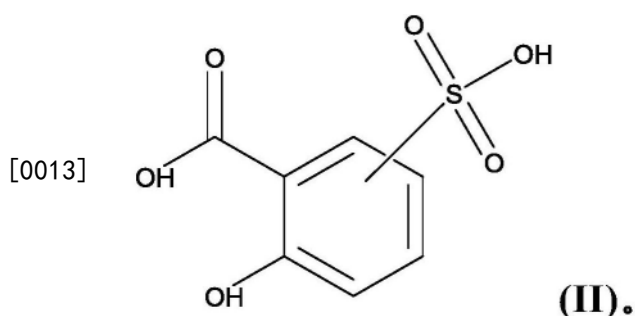
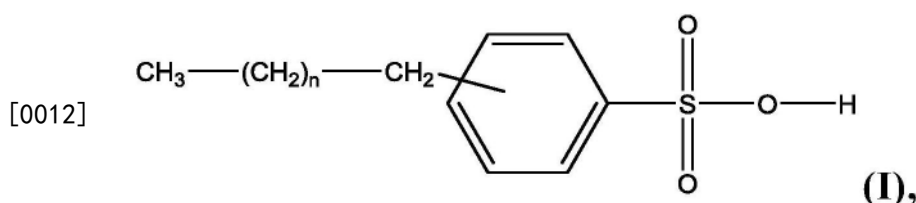
蚀框架,并在经历光刻工艺之后呈现图案。光致抗蚀剂可用于绝缘导体或保护基底表面(例如硅,二氧化硅或铝)的选定区域免受湿(化学)和干(等离子体)形式的化学物质的作用。在该材料用作光致抗蚀剂的情况下,基底的暴露区域可以进行所需的蚀刻(去除)或沉积(添加)工艺。该操作和随后的漂洗或调整完成之后,必须将抗蚀剂和任何施加的蚀刻后残留物去除以允许必要的修整操作。在去除光致抗蚀剂后,留下特定的微蚀刻或沉积图案。重复掩模和图案化工艺数次,以产生包括最终器件技术的层状排列。每一步骤都需要完全的抗蚀剂剥离和溶解,以确保以相对高的产率和令人满意的性能生产最终形式的器件。在此过程中,任何颗粒沉积到活化(active)区域中都对器件的产量和性能产生有害影响。

[0008] 本发明的一个目的是提供改进的剥离组合物,该组合物将去除包括由不同类型的负性和正性抗蚀剂体系形成的那些在内的广泛的不同的图案的光致抗蚀剂膜。在这些不同类型中,实例是可通过可见光,宽带i-线,g-线,h-线,UV,248nm,193nm,193nm浸入,深UV,EUV,电子或电子束成像的抗蚀剂。取决于使用哪种类型,这些材料可以包含添加剂,例如光活性化合物(例如DNQ),光产酸剂(PAG)和光自由基产生剂,它们可能容易形成颗粒。因此,本发明的另一个目的是能够在数分钟内而不是数小时内去除由这些类型的抗蚀剂形成的图案,使所有组分、树脂和添加剂完全溶解,而不形成颗粒。本发明的另一个目的是在不侵蚀下面暴露的铜和/或锡以及其它金属的情况下进行这种光致抗蚀剂从基底上去除,不使用金属腐蚀抑制剂添加剂,因为这样的添加剂在去除抗蚀剂图案期间也容易促进颗粒形成。本发明的另一个目的是通过使用对工人或环境无害的安全且不受限制的化学物质来进行该光致抗蚀剂图案去除和金属保护,并避免使用低闪点溶剂,特别是沸点低于约150°C的溶剂。

[0009] 本发明的去除剂组合物通过从由许多不同类型的抗蚀剂形成的图案中完全溶解光致抗蚀剂图案而不形成揭开的抗蚀剂膜或由树脂或添加剂形成的颗粒而赋予这些有利的性能。同时,出乎意料地,这些本发明的在溶剂二丙二醇二甲醚[CAS登记号111109-77-4]中含有低 pK_a 组分,例如DBSA(十二烷基苯磺酸)和/或5-磺基水杨酸的去除剂组合物,不需要任何抑制剂添加剂的存在来抑制腐蚀(没有明显的腐蚀),或不腐蚀金属基底如铜,锡等。因此,在使用本发明的组合物的去除过程中,不存在与金属腐蚀抑制剂的沉淀相关的问题。已经发现这些本发明的去除剂组合物及其使用方法在半导体晶片,MEMS器件和显示器的制造中特别有用。此外,这些本发明的去除剂组合物具有以下优点:(1)不需要抗腐蚀剂;(2)溶解光致抗蚀剂膜,而不是仅仅使其分层;(3)所有成分都是水溶性的(现有技术中使用的大多数抗腐蚀剂是水不溶性的),因此只需要水冲洗;(4)在使用抗腐蚀剂时在基底上不形成保护层;和(5)使用环境友好的溶剂。

[0010] 发明概述

[0011] 一方面,本发明涉及基本上由磺酸和溶剂二丙二醇二甲醚[CAS登记号111109-77-4](III)组成的组合物,所述磺酸选自具有结构(I)的烷基苯磺酸或其水合物,具有结构(II)的磺基水杨酸或其水合物,及其混合物组成的组,其中n是6至16的整数。另一方面,本发明涉及由磺酸和溶剂二丙二醇二甲醚[CAS登记号111109-77-4](III)组成的组合物,所述磺酸选自具有结构(I)的烷基苯磺酸或其水合物,具有结构(II)的磺基水杨酸或其水合物,及其混合物组成的组,其中n是6至16的整数,



[0014] 另一方面,本发明涉及基本上由(I),(II),(III)和表面活性剂组成的组合物。另一方面,本发明涉及由(I),(II),(III)和表面活性剂组成的组合物。

[0015] 最后,本发明还涉及使用上述组合物从基底上去除光致抗蚀剂膜。

[0016] 详述

[0017] 应当理解,前面的一般描述和下面的详细描述都是说明性和解释性的,而不是对所要求保护的主题的限制。在本申请中,除非另有特别说明,单数的使用包括复数,词语“一种”或“一个”是指“至少一个(种)”,以及使用“或”意指“和/或”。

[0018] 此外,术语“包括”以及例如“包含”和“含有”的其它形式的使用不是限制性的。另外,除非另有特别说明,术语例如“要素”或“组分”包括包含一个单元的要素和组分以及包含一个以上单元的要素或组分。如本文所用,除非另有说明,连接词“和”旨在包括性的并且连接词“或”并不旨在排他性的。例如,短语“或者,替代地”旨在排他性的。如本文所用,术语“和/或”是指前述要素的任何组合,包括使用单个要素。

[0019] 术语(甲基)丙烯酸酯是在一个术语中既包含丙烯酸酯又包含甲基丙烯酸酯的术语。

[0020] 术语“剥离剂”和“去除剂”是同义的。

[0021] 本文使用的章节标题是出于组织目的,而不应被解释为限制所述的主题。在本申请中引用的所有文献或文献的部分,包括但不限于专利、专利申请、文章、书籍和文章,因此出于任何目的,在此明确地通过参考并入它们的全部内容。在所并入的文献引用和类似材料中的一个或多个以与本申请中该术语的定义相矛盾的方式定义该术语的情况下,则以本申请为准。

[0022] 当以wt%表示组合物时,应当理解,在任何情况下,所有组分(包括非必要组分,例如杂质)的wt%,都不应增加至超过100wt%。在其中组合物含有一些少量非必要的污染物或杂质的那些情况下,组合物的所有必要组分加起来可小于100wt%。否则,如果不存在显著的非必要杂质组分,则应当理解,所有必要组分的组合物加起来基本上为100wt%。

[0023] 本发明的组合物的一些实施方案基本上由不同浓度的磺酸和溶剂二丙二醇二甲醚(III)[CAS登记号111109-77-4]组成,其中所述磺酸选自具有结构(I)的烷基苯磺酸或其水合物、具有结构(II)的磺基水杨酸或其水合物,及其混合物,其中n是6至16的整数,其中结构(I)和(II)分别包括不同浓度的本文描述的子结构(Ia)、(Ib)、(Ic)、(II)、(IIa)、

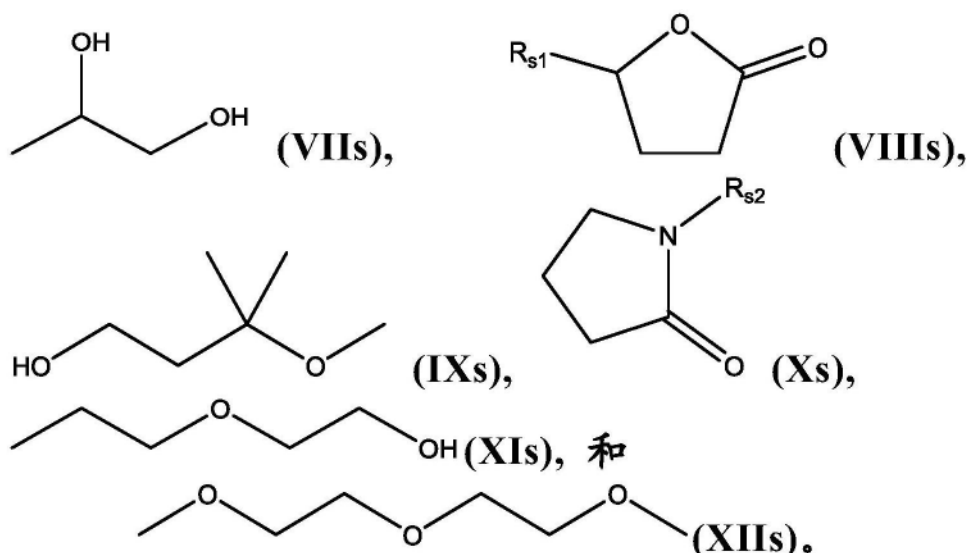
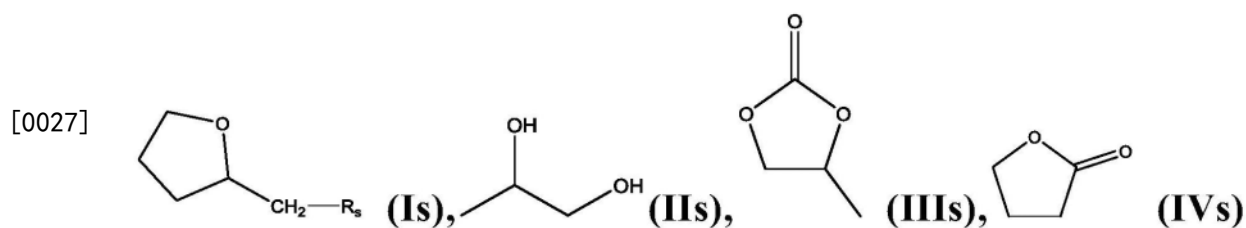
(IIb)、(IIc)和(IId);在这样的实施方案中,上述组分的总量不必等于100重量%(例如,所述组分可形成至少90wt%,更优选至少95wt%,更优选至少99wt%,更优选至少99.5wt%,最优选至少99.9wt%),并且可包括不显著影响去除剂性能的其它成分。

[0024] 本发明的组合物的一些实施方案基本上由不同浓度的磺酸和溶剂二丙二醇二甲醚(III)[CAS登记号111109-77-4]和表面活性剂组成,其中所述磺酸选自具有结构(I)的烷基苯磺酸或其水合物、具有结构(II)的磺基水杨酸或其水合物,及其混合物,其中n是6至16的整数,其中结构(I)和(II)分别包括不同浓度的本文描述的子结构(Ia)、(Ib)、(Ic)、(II)、(IIa)、(IIb)、(IIc)和(IId);在该实施方案中,上述组分的总量不必等于100重量%(例如,所述组分可形成组合物的至少90wt%,更优选至少95wt%,更优选至少99wt%,更优选至少99.5wt%,最优选至少99.9wt%),并且可包括不显著影响去除剂性能的其它成分。在这些实施方案中的一些中,当表面活性剂进一步定义为对应于结构(VI)或(VIa)的表面活性剂时,优选在组合物中不存在不同于这些结构的其它表面活性剂。

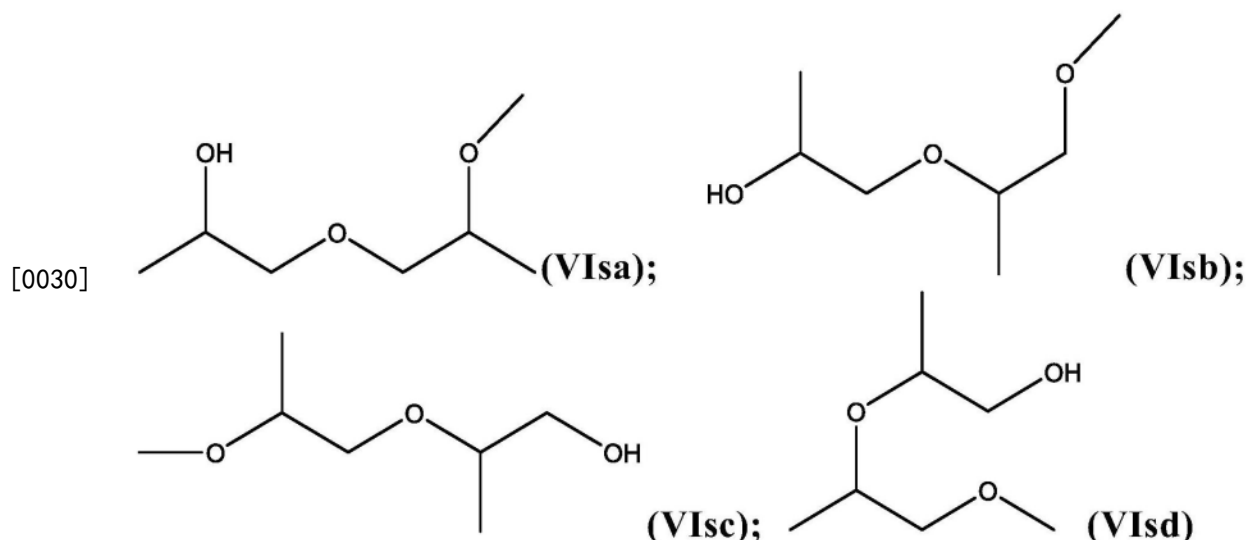
[0025] 不影响去除剂性能的材料,例如非酸性杂质,游离水[除了当使用结构(I)和/或(II)和它们相应的子结构(Ia)、(Ib)、(Ic)、(II)、(IIa)、(IIb)、(IIc)和(IId)的水合物所引入的]可以按照“基本上由……组成”的定义的这些水平存在;即,在一个实施方案中,至多约10wt%,优选至多约5wt%,更优选至多约1wt%,更优选至多0.5wt%,最优选至多0.1wt%。

[0026] 各种材料可显著改变组合物作为去除剂的有效性,并被排除在本文所述的本发明的组合物之外。这些被排除的材料实例是松香类的颗粒、颜料、染料、抗氧化剂和抑制剂;例如,在剥离过程中可在基底上形成颗粒和沉积的富马酸松香和其它材料。也被排除的是任何其它类型的酸性材料,其会有害地影响本发明剥离组合物的抗蚀剂剥离和/或对金属的腐蚀性。例如,除了存在于本发明组合物中的本文所述的具有结构(I)和/或(II)(和子结构(Ia)、(Ib)、(Ic)和/或(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId))的那些以外,能够影响本发明剥离组合物的抗蚀剂剥离和/或对金属的腐蚀性的其它类型的磺酸;这种其它类型的磺酸的非限制性实例是烷基磺酸(例如甲磺酸,丁磺酸)、三氟甲磺酸,全氟烷基磺酸(例如全氟丁磺酸)、部分氟化的烷基磺酸(例如2,2,2-三氟乙磺酸)、其它芳基磺酸(取代或未取代的,例如苯磺酸,氟苯磺酸,二氟苯磺酸,五氟苯磺酸,其中烷基具有少于8个碳原子的烷基苯磺酸(例如对甲苯磺酸(tosic acid),4-乙基苯磺酸,丙基苯磺酸)、硝基苯磺酸、二硝基苯磺酸、苯二磺酸等等。也排除氨基磺酸类,例如非限制性的实例氨基磺酸、环己氨基磺酸和甲基氨基磺酸。也排除强无机酸(pK_a 小于0),例如非限制性的实例,氟磺酸、硝酸、硫酸、盐酸等。 pK_a 大于0的无机酸,氢氟酸,含氧化态+1的P的磷含氧酸[例如 H_3PO_2 (或 $H_2PO(OH)$)、次磷酸或次膦酸、单质子酸];含氧化态+3的P的磷含氧酸[例如(H_3PO_3 (或 $HP(O)(OH)_2$)、亚磷酸或膦酸、二质子酸],含氧化态+5的P的磷含氧酸(例如磷酸: H_3PO_4 (或 $PO(OH)_3$)、磷酸、三元酸磷酸)。也排除羧酸,例如非限制性的实例甲酸、烷基羧酸(例如乙酸,丙酸等)、全氟烷基羧酸(例如三氟乙酸等)、芳基羧酸(例如苯甲酸等)、烷基苯羧酸(例如甲苯酸等)、芳基亚烷基羧酸(例如苯乙酸,苯丙酸等)、二羧酸(例如草酸、马来酸、丙二酸等)、三羧酸(例如柠檬酸、异柠檬酸、乌头酸、丙烷-1,2,3-三羧酸、均苯三甲酸等)。也排除了所有其它促进金属(例如本文所述的铜和/或锡,和/或其它金属基底和双金属基底,特别强调含锡的基底)腐蚀的溶剂[除了本发明的溶剂组分(III),二丙二醇二甲醚[CAS登记号111109-77-4]之外]。这种被排除的溶

剂的具体非限制性实例是极性非质子溶剂,二烷基亚砜和具有结构 (Is)、(IIIs)、(IIIIs)、(IVs)、(Vs)、(VIs)、(VIIIs)、(VIIIIs)、(IXs)、(Xs)、(XIIs) 和 (XIIIs) 的溶剂,其中 R_s 选自 $-(O-CH_2-CH_2-)_{ns}-OH$ 、 $-OH$ 、 $-O-C(=O)-CH_3$, 其中 $ns=1$ 或 2 , R_{s1} 是 H 或 C-1 至 C-4 烷基部分,并且 R_{s2} 是 C-1 至 C-18 烷基。

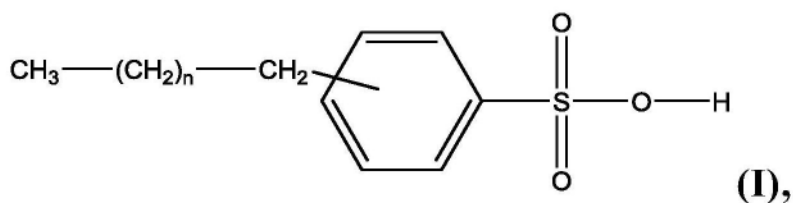


[0029] 如上所述,在术语“二丙二醇单甲醚 (VIs) (DPGME)”下从本发明组合物中排除的溶剂是具有CAS#34590-94-8的异构体化合物的混合物。该混合物具有通式 $(CH_3O)C_3H_6OC_3H_6(OH)$ 。该混合物还具有同义名二丙二醇甲醚。二丙二醇单甲醚,包含具有以下结构的以下异构体化合物及其光学异构体:1-(2-甲氧基丙氧基)-2-丙醇 (CAS 13429-07-7) (VIIsa);1-(2-甲氧基-1-甲基乙氧基)-2-丙醇 (CAS 20324-32-7) (VIIsb),2-(2-甲氧基丙氧基)-1-丙醇 (CAS 13588-28-8) (VIIsd);2-(2-(2-甲氧基丙氧基)-1-丙醇 (CAS 55956-21-3) (VIIsd);二丙二醇单甲醚的这些单独溶剂组分 (VIIsa至VIIsd) 及其光学异构体也作为本发明组合物中的单独组分排除在外:

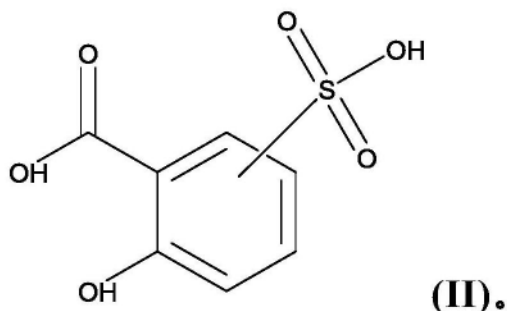


[0031] 根据本发明的一个实施方案,术语“基本上由……组成”可替换为“由……组成”,从而在组合物中不允许其他组分。例如,在本文所述的不含表面活性剂组分的本发明组合物中,不同浓度的具有结构(I)的烷基苯磺酸或其水合物、具有结构(II)的磺基水杨酸或其水合物,及其混合物,其中n是6至16的整数,和溶剂二丙二醇二甲醚(III) [CAS登记号111109-77-4]的总量,其中结构(I)和(II)分别包括子结构(Ia)、(Ib)、(Ic)、(II)、(IIa)、(IIb)、(IIc)和(IIId),上述组分的总量约等于100重量%,从而允许杂质的存在。类似地,在本文所述的含有表面活性剂组分的本发明组合物中,不同浓度的具有结构(I)的烷基苯磺酸或其水合物、具有结构(II)的磺基水杨酸或其水合物及其混合物,其中n是6至16的整数,和溶剂二丙二醇二甲醚(III) [CAS登记号111109-77-4],其中结构(I)和(II)分别包括子结构(Ia)、(Ib)、(Ic)、(II)、(IIa)、(IIb)、(IIc)和(IIId),以及表面活性剂的总量,上述组分的总量必须等于约100重量%,以允许杂质的存在。

[0032] 一方面,本发明涉及基本上由磺酸和溶剂二丙二醇二甲醚[CAS登记号111109-77-4] (III)组成的组合物,所述磺酸选自由具有结构(I)的烷基苯磺酸或其水合物,具有结构(II)的磺基水杨酸或其水合物,及其混合物组成的组,其中n是6至16的整数。另一方面,本发明涉及由磺酸和溶剂二丙二醇二甲醚[CAS登记号111109-77-4] (III)组成的组合物,所述磺酸选自由具有结构(I)的烷基苯磺酸或其水合物,具有结构(II)的磺基水杨酸或其水合物及其混合物组成的组,其中n是6至16的整数



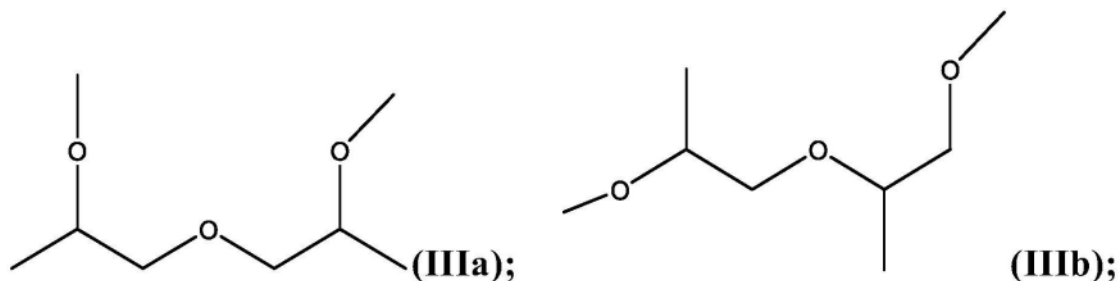
[0033]



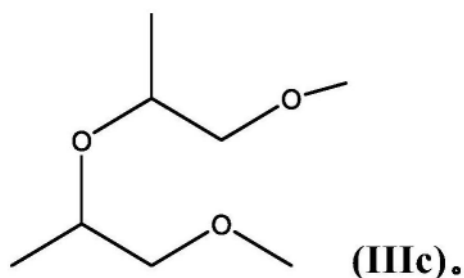
[0034] 本发明另一方面中,其涉及基本上由(I), (II), (III)和表面活性剂组成的组合物。另一方面,本发明涉及由(I), (II), (III)和表面活性剂组成的组合物。

[0035] 在本文所述的本发明组合物的所有实施方案中,由二丙二醇二甲醚、编号(III)或缩写DPGDME表示的溶剂是具有CAS#111109-77-4的异构体化合物的复杂混合物。该混合物的通式 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$ 。该混合物还具有同义名氧基双[甲氧基丙烷], DMFG, 二丙二醇二甲醚, Proglyde™, DMM, Proglyme™。该混合物包含具有以下一般结构(IIIa, IIIb, IIIc)的以下异构体化合物: 2-甲氧基-1-(2-甲氧基丙氧基)丙烷(CAS#63019-84-1) (IIIa); 2-甲氧基-1-((1-甲氧基丙-2-基)氧基)丙烷(CAS 89399-28-0) (IIIb), 2-甲氧基-1-((1-甲氧基丙-2-基)氧基)丙烷(CAS#189354-80-1) (IIIc), 由于这些结构含有光学活性碳,其也是由这些碳的光学活性产生的对映异构体和非对映异构体的混合物:

[0036]

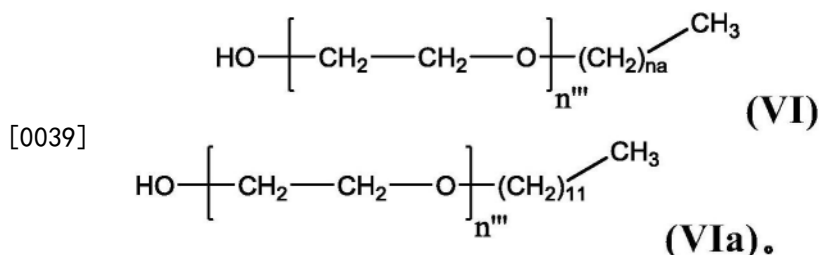


[0037]



[0038] 在本文所述的含有表面活性剂的本发明组合物的实施方案中,对表面活性剂没有特别的限制,其实例包括聚氧乙烯烷基醚例如聚氧乙烯月桂基醚,十甘醇单十二烷基醚,聚氧乙烯硬脂基醚,聚氧乙烯十六烷基醚,和聚氧乙烯油基醚;聚氧乙烯烷基芳基醚,例如聚氧乙烯辛基酚醚和聚氧乙烯壬基酚醚;聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物;失水山梨醇脂肪酸酯例如失水山梨醇单月桂酸酯,失水山梨醇单戊酸酯和失水山梨醇单硬脂酸酯;聚氧乙烯

失水山梨醇脂肪酸酯的非离子表面活性剂,例如聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯,聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯,聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯,聚乙烯失水山梨醇三油酸酯和聚氧乙烯失水山梨醇三硬脂酸酯;氟化表面活性剂,例如F-Top EF301,EF303和EF352(由Jemco Inc.制造),Megafac F171,F172,F173,R08,R30,R90和R94(由Dainippon Ink& Chemicals, Inc.制造),**Florad®**FC-430,FC-431,FC-4430和FC-4432(由Sumitomo 3M Ltd.制造),Asahi Guard AG710,Surflon S-381,S-382,S-386,SC101,SC102,SC103,SC104,SC105,SC106,**Surfmol®**E1004,KH-10,KH-20,KH-30和KH-40(由Asahi Glass Co.,Ltd.制造);有机硅氧烷聚合物例如KP-341,X-70-092和X-70-093(由Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造);和丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物,例如Polyflow™ No.75和No.95(由Kyoisha Yushikagaku Kogyo K.K.制造)。



[0040] 在前述本发明组合物的另一个实施方案中,表面活性剂以小于组合物总重量的1wt%的量存在。在另一个实施方案中,表面活性剂以小于约0.1wt%的量存在。

[0041] 在任何上述组合物的另一个实施方案中,表面活性剂是具有结构(VI)的聚合物表面活性剂,其中 n''' 是聚合物中重复单元的数量, na 是 CH_2 间隔部分的数量,其为8至14的整数。在组合物的该方面的另一个实施方案中,所述聚合物表面活性剂具有结构(VIa)。

[0042] 在本发明的含有具有结构(VI)或(VIa)的表面活性剂的实施方案中,其各自在组合物中可以存在约0.005wt%至约0.100wt%。在另一个实施方案中,约0.010wt%至约0.050wt%。在又一个实施方案中,约0.015wt%至约0.040wt%。在又一个实施方案中,约0.020wt%至约0.035wt%。在又一个实施方案中,约0.022wt%至约0.030wt%。在又一个实施方案中,约0.023wt%至约0.028wt%。在又一个实施方案中,约0.024wt%至约0.026wt%。在另一个实施方案中,约0.025wt%。

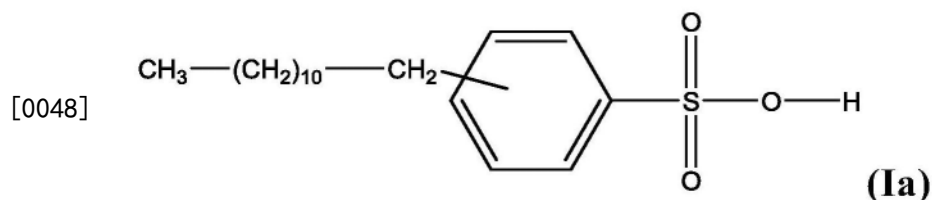
[0043] 在任何上述组合物的另一个实施方案中,结构(I)的烷基苯磺酸 n 是8至16的整数。在该实施方案的另一方面, n 是8至14的整数。在该方面的又一个实施方案中, n 是8至10的整数。在又一个实施方案中, n 是6至10的整数。

[0044] 在上述组合物的一个实施方案中,磺酸组分仅为结构(I)的烷基苯磺酸或其水合物。

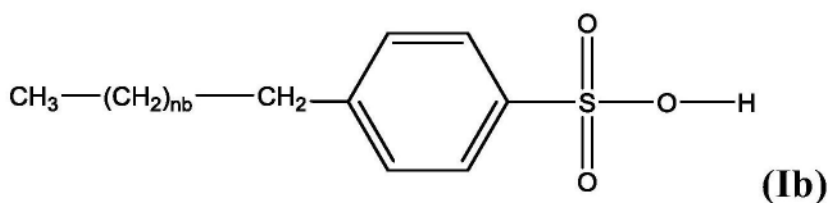
[0045] 在上述组合物的另一个实施方案中,磺酸组分仅为结构(II)的磺基水杨酸或其水合物。

[0046] 在上述组合物的另一个实施方案中,磺酸组分是结构(I)的烷基苯磺酸或其水合物与结构(II)的磺基水杨酸或其水合物的混合物。

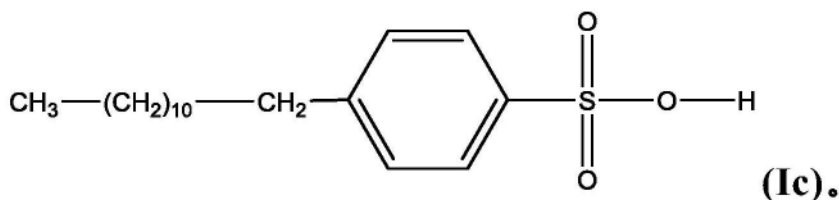
[0047] 在含有结构(I)的烷基苯磺酸(或其水合物)作为其组分之一的本文所述组合物的实施方案中,在一个更具体的实施方案中,该磺酸是具有更具体结构(Ia)的磺酸。



[0049] 在含有结构(I)的烷基苯磺酸(或其水合物)作为其组分之一的本文所述组合物的实施方案中,在这些的更具体的实施方案中,n是6至16的整数,并且该酸具有更具体的结构(Ib),其中nb是6至16的整数。在该实施方案的更具体的方面,nb是10至14的整数。在该实施方案的又一方面,nb是8至10的整数。在该方面的又一个实施方案中,其具有更具体的结构(Ic)。

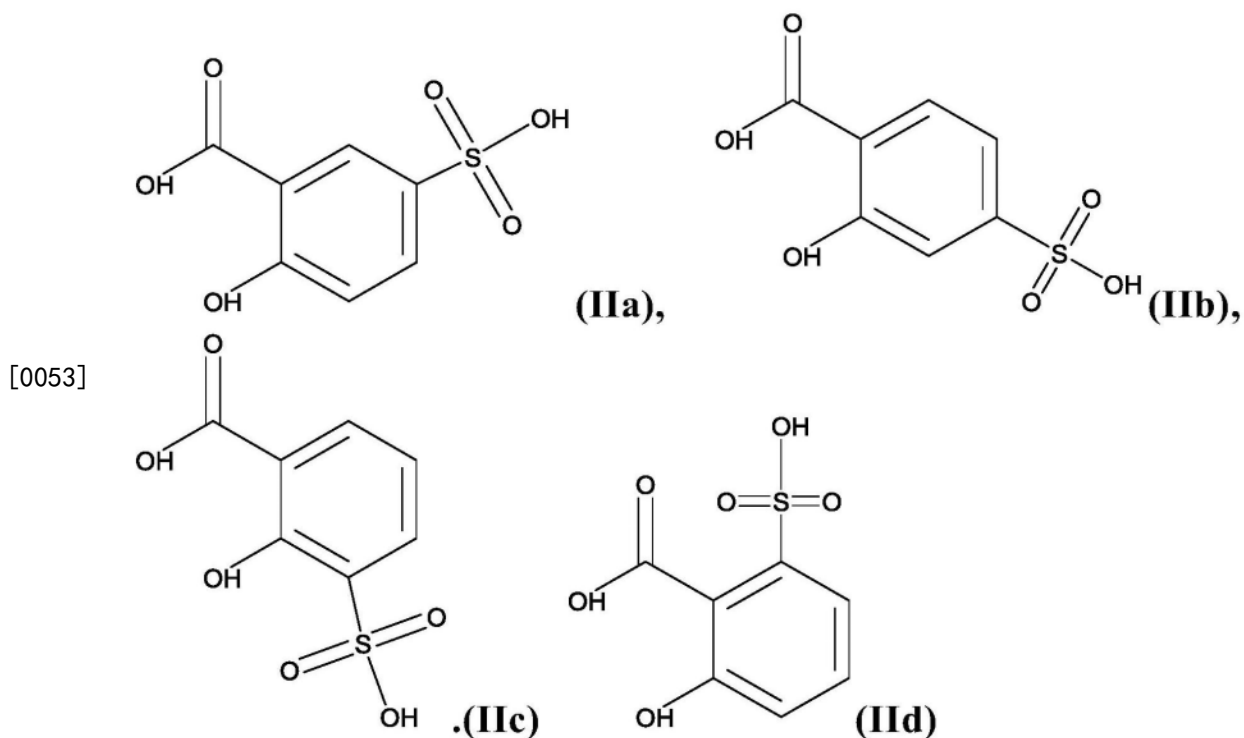


[0050]



[0051] 在含有结构(I)的烷基苯磺酸(或其水合物)作为其组分之一的本文所述组合物的实施方案中,在这些的更具体的实施方案中,n是8至16的整数。在另一方面,n是8至14的整数。在又一方面,n是8至10的整数。在任何上述范围内,烷基苯磺酸可以是具有结构(Ia)的烷基苯磺酸。

[0052] 在含有结构(II)的磺基水杨酸(或其水合物)作为其组分之一的本文所述的组合物的实施方案中,这些的更具体的实施方案选自具有结构(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId)(或其水合物)及其混合物的那些。



[0054] 在一些实施方案中,结构(II)的磺基水杨酸(或其水合物)是具有结构(IIa)的化合物(或其水合物)。

[0055] 在一些实施方案中,结构(II)的磺基水杨酸(或其水合物)是具有结构(IIb)的化合物(或其水合物)。

[0056] 在一些实施方案中,结构(II)的磺基水杨酸(或其水合物)是具有结构(IIc)的化合物(或其水合物)。

[0057] 在一些实施方案中,结构(II)的磺基水杨酸(或其水合物)是具有结构(IId)的化合物(或其水合物)。

[0058] 在该组合物的上述任何方面的另一个实施方案中,磺酸组分是具有结构(I) (或为水合物)的组分,其在溶液的总重量中具有约0.5wt%至约10wt%范围内的wt%负载量。在该实施方案的另一方面中,该酸的wt%负载量为约0.75wt%至约7.00wt%。在该实施方案的另一方面中,该酸的wt%负载量为约1.00wt%至约6.00wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.50wt%至约5.00wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.50wt%至约4.00wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.75wt%至约3.00wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.80wt%至约2.75wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.90wt%至约2.50wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.90wt%至约2.30wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.90wt%至约2.20wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约2wt%。

[0059] 在该组合物任何上述方面的另一个实施方案中,磺酸组分是具有结构(Ib) (或为水合物)的组分,其在溶液的总重量中具有约0.5wt%至约10wt%范围内的wt%负载量。在该实施方案的另一方面中,该酸的wt%负载量为约0.75wt%至约7.00wt%。在该实施方案的另一方面中,该酸的wt%负载量为约1.00wt%至约6.00wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.50wt%至约5.00wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.50wt%至约

4.00wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.75wt%至约3.00wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.80wt%至约2.75wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.90wt%至约2.50wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.90wt%至约2.30wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.90wt%至约2.20wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约2wt%。在该实施方案的另一方面中,烷基苯磺酸可以是具有结构(Ic)的烷基苯磺酸。

[0060] 在该组合物任何上述方面的另一个实施方案中,磺酸组分是具有结构(II)(或为水合物)的组分,其在溶液的总重量中具有约0.5wt%至约10wt%范围内的wt%负载量。在该实施方案的另一方面中,该酸的wt%负载量为约0.75wt%至约7.00wt%。在该实施方案的另一方面中,该酸的wt%负载量为约1.00wt%至约6.00wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.50wt%至约5.00wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.50wt%至约4.00wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.75wt%至约3.00wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.80wt%至约2.75wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.90wt%至约2.50wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.90wt%至约2.30wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.90wt%至约2.20wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约2wt%。在该实施方案的另一方面中,磺酸组分是具有结构(IIa)的组分。

[0061] 在该组合物任何上述方面的另一个实施方案中,磺酸组分是具有结构(I)和(II)(或它们的水合物)的组分的混合物,其在溶液的总重量中具有约0.5wt%至约10wt%范围内的wt%负载量。在该实施方案的另一方面中,该酸的wt%负载量为约0.75wt%至约7.00wt%。在该实施方案的另一方面中,该酸的wt%负载量为约1.00wt%至约6.00wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.50wt%至约5.00wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.50wt%至约4.00wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.75wt%至约3.00wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.80wt%至约2.75wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.90wt%至约2.50wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.90wt%至约2.30wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约1.90wt%至约2.20wt%。在该实施方案的另一方面中,wt%为约2wt%。在该实施方案的另一方面中,磺酸组分是具有结构(Ib)和(IIa)(或它们的水合物)的磺酸组分的混合物,其中nb是8至16的整数。在该实施方案的另一方面中,磺酸组分是具有结构(Ib)和(IIa)(或它们的水合物)的磺酸组分的混合物,其中nb是8至14的整数。在又一个实施方案中,在所述磺酸混合物中具有结构(Ib)的磺酸是其中nb是8至10的整数的磺酸。在该实施方案的另一方面中,磺酸组分是具有结构(Ic)和(IIa)(或它们的水合物)的磺酸组分的混合物。

[0062] 在该组合物的任何上述实施方案中,其中磺酸组分是具有结构(I)和(II)(或它们的水合物)的组分的混合物,或这些具有更具体的结构(Ib)和(IIa)的磺酸的混合物,具有结构(I)(或Ic)的磺酸与具有结构(II)(或IIa)的磺酸的重量比在约100:1至约1:1的范围内。在更具体的实例中,该比率在约10:1至约1:1的范围内。在更具体的实例中,比率在约5:1至约1:1的范围内。

[0063] 本发明的另一个实施方案是包括以下步骤的方法;

[0064] i) 在约20°C至约100°C的温度下加热上述任意一种本发明的组合物,形成加热的组合物;

[0065] ii) 用所述加热的组合物处理涂覆有光致抗蚀剂膜的基底约1分钟至约60分钟的时间,直到得到去除光致抗蚀剂膜的基底,

[0066] iii) 在步骤ii)之后,用异丙醇、水或异丙醇和水的混合物冲洗去除了光致抗蚀剂膜的所述基底,以去除来自步骤ii)的任何残余组合物,产生清洁的基底,

[0067] iv) 干燥所述清洁的基底。

[0068] 在上述本发明方法的一个实施方案中,在所述步骤ii)中去除的所述光致抗蚀剂膜的所述处理是选自图案化的光致抗蚀剂膜、无图案的毯式曝光的光致抗蚀剂膜和未曝光的光致抗蚀剂膜。在一个实施方案中,它是图案化的光致抗蚀剂膜。在另一个实施方案中,它是未曝光的光致抗蚀剂膜。在另一个实施方案中,它是毯式曝光的光致抗蚀剂膜。

[0069] 在上述本发明方法的一个实施方案中,在步骤ii)中,所述处理是通过将其浸渍入所述加热的本发明组合物中、用所述加热的本发明组合物喷涂或将所述加热的组合物浇在所述光致抗蚀剂膜上来进行的。在该实施方案的一个方面中,使用浸渍。在该实施方案的另一方面中,使用喷涂。在该实施方案的另一方面中,使用浇。

[0070] 在上述本发明方法的另一个实施方案中,在步骤i)中,将组合物从约30°C加热到约65°C。

[0071] 在上述本发明方法的另一个实施方案中,在步骤iv)中,所述清洁的基底通过在空气中,使用气流如氮气、空气或一些其它惰性气体进行旋转干燥、异丙醇(IPA)干燥或Marangoni干燥而干燥。一方面,所述干燥是通过旋转进行的,另一方面,所述干燥通过使用所述气流进行。另一方面,所述干燥通过使用IPA干燥进行。另一方面,所述干燥是通过所述Marangoni干燥进行的。

[0072] 在上述本发明方法的一个方面中,所述光致抗蚀剂膜是负性光致抗蚀剂膜。

[0073] 在上述本发明方法的一个方面中,所述光致抗蚀剂膜是正性光致抗蚀剂膜。

[0074] 在上述任何本发明方法的另一方面中,所述光致抗蚀剂膜是化学放大型光致抗蚀剂膜。

[0075] 在上述任何实施方案的另一方面中,所述光致抗蚀剂膜是图案化的负性光致抗蚀剂膜或毯式曝光的负性光致抗蚀剂膜。一方面,它是图案化的负性光致抗蚀剂膜。另一方面,它是毯式曝光的负性光致抗蚀剂膜。在这些实施方案的一方面中,所述负性光致抗蚀剂是化学放大型光致抗蚀剂。

[0076] 本文所述的图案化光致抗蚀剂膜是指已经曝光并用碱水溶液显影剂或溶剂基显影剂显影以产生所述图案化的光致抗蚀剂膜,所述显影可以在曝光后烘焙之后进行,这取决于用于形成膜的光致抗蚀剂的类型。

[0077] 毯式曝光的光致抗蚀剂膜是指已经曝光于辐射(i-线、g-线,UV,深UV,宽带,EUV,电子束等)的光致抗蚀剂膜,但是其中在曝光期间没有使用掩模以产生在显影时将产生图案化的光致抗蚀剂膜的曝光图案。

[0078] 在上述本发明方法的另一个实施方案中,步骤ii)中,基底是金属。在该实施方案的一方面中,金属选自铝、铝/铜合金、铜、锡、钛、钨和镍。在所述方法的该实施方案的另一方面,金属选自铝、铝/铜合金和铜。在上述本发明方法的又一个实施方案中,步骤ii)中,基底是铜。在上述本发明方法的又一个实施方案中,步骤ii)中,基底是锡。

[0079] 在上述本发明方法的又一个实施方案中,步骤ii)中,基底是包含双金属形态

(bimetallic pattern)的基底,该双金属形态由选自铝、铝/铜合金、锡和铜的两种不同金属构成。一方面,所述双金属形态是铜和锡之一中的双金属形态。

[0080] 在上述本发明方法的另一个实施方案中,步骤ii)中,处理基底约1分钟至约20分钟。在该实施方案的另一方面中,在步骤ii)中,处理基底约5分钟至约20分钟。

[0081] 在上述本发明方法的另一个实施方案中,在步骤iii)中,用水进行冲洗。

[0082] 本发明的去除剂组合物可用于上述本发明的方法中,以从如下所述的许多不同类型的光致抗蚀剂图案中去除图案。

[0083] 取决于应用,IC器件,IC器件互连,电路板,焊接板应用,MEM,显示器等,本发明的去除剂可用于去除具有各种厚度的图案化抗蚀剂膜。通常,厚度与所制造的器件的尺寸相符,从现有技术的IC的大约几十纳米开始,到较大的IC器件的几微米的范围,到例如MEM之类的非常大的器件的10至500微米。

[0084] 本发明的去除剂可用于抗蚀剂图案,所述抗蚀剂图案由能够形成图案的负性和正性光致抗蚀剂材料产生,所述图案可选自可使用不同类型辐射形成的图案的那些。例如,作为非限制性实例,用于去除的抗蚀剂图案可以由i-线光致抗蚀剂,g-线光致抗蚀剂248nm光致抗蚀剂,193nm光致抗蚀剂,极紫外光致抗蚀剂,电子束光致抗蚀剂和粒子束光致抗蚀剂形成。本发明的去除剂可用于可由光致抗蚀剂产生的光致抗蚀剂图案,所述光致抗蚀剂可进一步按用于获得图案的化学类型分类如下。

[0085] 例如,本发明组合物的去除剂可用于去除正性图案,所述正性图案由通过可见光、i-线、h-线和g-线曝光和通过碱水溶液显影,使用基于酚醛清漆树脂和重氮萘醌型敏化剂(DNQ)敏化剂材料的光致抗蚀剂产生,这些类型的抗蚀剂体系还可以通过色调反转工艺产生负性图像。基于重氮萘醌-酚醛清漆的抗蚀剂描述于(Diazonaphthoquinone-based Resists,第2章,Basic Chemistry of DNQ/Novolak resists,SPIE Optical Engineering Press volume TT 11,第9页,1993),其全文通过引用并入本文。

[0086] 此外,本发明组合物的去除剂可用于去除由可通过碱水溶液或溶剂显影的负性或正性光致抗蚀剂两者产生的抗蚀剂膜和图案。

[0087] 此外,本发明组合物的去除剂可用于去除化学放大型并且可碱水溶液显影的抗蚀剂。通常,抗蚀剂图案由248nm,193nm,EUV形成,以实现更高分辨率的图案,但是抗蚀剂图案也可以使用更长的波长,例如可见光、宽带UV、i-线、g-线和h-线来产生。

[0088] 本发明的去除剂可用于去除由正色调化学放大型抗蚀剂产生的抗蚀剂图案,通过脱保护掩蔽碱水溶液增溶部分的酸可裂解基团,使潜在地碱水溶液可溶的树脂,例如(甲基)丙烯酸酯共聚物,苯乙烯共聚物,酚醛清漆,酚醛树脂成为碱水溶液可溶的。碱增溶部分可以是羧酸,酚或通常具有低于11的 pK_a 的其它部分,使得碱水溶液将极大地电离它们。通过光酸产生剂化合物在光致抗蚀剂膜的曝光区域中产生酸。该酸通过酸解或水解过程使酸可裂解基团脱保护,释放出游离碱增溶部分,从而在曝光区域使光致抗蚀剂膜为碱水溶液可溶的。

[0089] 本发明的去除剂可用于去除由负色调化学放大型产生的抗蚀剂图案,该抗蚀剂图案的固有的碱水溶液溶解性不被任何保护基团所掩蔽。相反,在该方法中,固有的碱可溶性树脂(粘合剂树脂),例如基于碱水溶液可溶的(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯类共聚物、酚醛清漆等那些,被光-酸通过酸交联部分催化交联。这些部分可以是粘合剂树脂本身的侧

基,存在于交联添加剂(交联剂)上或存在于树脂和添加剂二者上。通过PAG产生的光-酸影响曝光区域中酸催化的交联,其在碱水溶液显影之后在负色调图像中产生。通常,当使用交联添加剂时,它是能够在与光酸例如氨基塑料相互作用时形成碳鎓离子的部分,或者是含有酸可交联基团的添加剂例如环氧化合物。类似地,如果交联部分存在于树脂上,它可以是能够与酸形成碳鎓离子的部分,或者是可与酸进行交联的部分例如环氧部分。下面的参考文献是化学放大型抗蚀剂的综述:H.Ito,Adv Polym Sci 2005 I72第37页。

[0090] 本发明的去除剂可用于去除由负性化学放大型抗蚀剂产生的抗蚀剂图案,所述抗蚀剂图案可由负性化学放大型抗蚀剂产生,其中粘合剂树脂可包含酚醛清漆,例如衍生自与醛(例如甲醛)缩合的取代的苯酚(例如邻甲酚;间甲酚;对甲酚;2,4-二甲苯酚;2,5-二甲苯酚;3,4-二甲苯酚;3,5-二甲苯酚;百里酚及其混合物)的酚醛清漆。在其它方法中,粘合剂树脂还可以包含聚(乙烯基苯酚),例如聚(对羟基苯乙烯);聚(对羟基- α -甲基苯乙烯);对羟基苯乙烯或对羟基- α -甲基苯乙烯与苯乙烯的共聚物,乙酰氧基苯乙烯或丙烯酸和/或甲基丙烯酸的共聚物;羟基苯基烷基甲醇均聚物;或酚醛清漆/聚(乙烯基苯酚)共聚物。用于这种负性化学放大型抗蚀剂的交联添加剂可以是包含在小化合物、有机低聚物或聚合物中的醚化氨基塑料交联官能团。这种氨基塑料在酸裂解时提供碳鎓离子,并在由辐射,优选成像辐射产生的酸的存在下用于交联粘合剂树脂。这种交联使得粘合剂树脂在暴露区域中不溶于碱性介质。这种交联剂可以由多种氨基塑料与含有多个羟基、羧基、酰胺基或酰亚胺基的化合物或低分子量聚合物组合制备。氨基低聚物或聚合物的一些实例是通过胺例如脲、三聚氰胺或乙醇脲与醛例如甲醛的反应获得的氨基塑料。合适的氨基塑料可以包括脲-甲醛,三聚氰胺-甲醛,苯并胍胺-甲醛和乙醇脲-甲醛树脂,以及这些的任何组合。在一些应用中,氨基塑料是六(甲氧基甲基)三聚氰胺低聚物。这种材料的非限制性实例在美国专利No.6,576,394中描述。

[0091] 对于上述本发明的低 pK_a 去除剂组合物和方法,本发明的去除剂可以用于负性抗蚀剂图案,其可以由基于由光自由基产生剂而不是光酸产生剂引发的交联的负性交联抗蚀剂产生。在这种情况下,可以使用与如上对于化学放大型负性光致抗蚀剂所描述的相同类型的粘合剂树脂。然而,在这种情况下,存在包含至少两个容易发生自由基交联的烯烃部分的交联添加剂。这些部分的实例是乙烯基芳基部分例如苯乙烯,以及丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯部分。取决于目的,这些自由基交联添加剂的非限制性的更具体的实例可以适当地选自丙烯酸衍生物例如丙烯酸酯和甲基丙烯酸衍生物例如甲基丙烯酸酯。这些可以具有低分子量(单体性质)或高分子量(低聚物或聚合物性质)。在这种情况下,添加剂可以是小分子,含有多个可自由基交联部分的低聚物或聚合物。这些自由基交联添加剂中的一些可在其中具有酸可裂解的结构。这样的结构可用于图案化膜的进一步处理过程中,例如在图案转移到基底中之后促进抗蚀剂的剥离。这样的酸可裂解基团的实例是叔醚、叔羧酸酯等,其在没有有利的水的情况下易于酸解裂解,或者替代地酸可裂解部分,其可以容易地在抗蚀剂膜如缩醛、缩酮和烷基甲硅烷基醚中与光酸有利的水完全水解裂解。这种材料的非限制性实例在美国专利No.7,601,482中描述。

实施例

[0092] 现在将参考本公开的更具体的实施方案和为这些实施方案提供支持的实验结果。

然而,申请人注意到下面的公开仅仅是为了说明的目的,而不是为了以任何方式限制所要求保护的的主题的范围。

[0093] 化学品

[0094] DBSA(十二烷基苯磺酸;CAS:68584-22-5)得自Stepan(22 West Frontage RD., Northfield,IL 60093)。所有其它化学品购自Sigma Aldrich(3050 Spruce ST., St.Louis,MO 63103)。

[0095] 处理

[0096] 具有150nm铜溅射涂层的硅200mm(8")晶片用于铜腐蚀测试。将涂覆铜的硅晶片试样浸入预热的光致抗蚀剂去除剂溶液中一段大于足以剥离光致抗蚀剂的时间。对于作为腐蚀的指示的表面混浊的存在,通过目视和显微镜观察进行规律的观察以检查金属表面的状况。表面混浊可以以比重量分析(<10 Å/min)更灵敏的水平被识别和确认。

[0097] 对于锡腐蚀测试,使用与铜腐蚀测试类似的程序,除了使用被顶部具有 5000 Å 锡层的 500 Å 钛覆盖的具有 1000 Å 热氧化层的硅晶片。

[0098] 对于光致抗蚀剂剥离测试,除非另有说明,使用具有150nm溅射铜的硅晶片作为基底,在该基底上施加和处理化学放大型负性光致抗蚀剂 **AZ®**-15nXT (EMD Performance Materials,Branchburg,NJ08876的产品)。处理由将抗蚀剂旋涂至12μm厚并在110°C下在热板上施加180秒的软烘烤组成。然后穿过接触孔图案化掩模将抗蚀剂暴露于900mJ/cm²的光。在显影抗蚀剂之前,在120°C的热板上完成60秒的曝光后烘烤。使用 **AZ®**300MIF显影剂在两个水坑中各显影60秒,每次后用去离子水("DI")冲洗。

[0099] 铜腐蚀和光致抗蚀剂剥离测试1

[0100] 通过将2wt%DBSA溶解在二丙二醇二甲醚(CAS#111109-77-4)中制备光致抗蚀剂去除剂溶液。将溶液在带有磁力搅拌棒(300rpm)的150ml烧杯中在热板上加热至60°C。将铜晶片试样浸入加热的溶液中30分钟。铜表面没有混浊,并且通过目视和显微镜观察基本上是完好的。

[0101] 使用相同的组成、温度和设置来去除光成像的 **AZ®**-15nXT光致抗蚀剂图案。在5分钟内溶解交联的光致抗蚀剂图案。此外,在用去离子水冲洗1分钟并用氮气枪吹干后,基底没有任何颗粒。

[0102] 铜腐蚀和光致抗蚀剂剥离测试2

[0103] 通过将1wt%DBSA和1wt%5-磺基水杨酸二水合物(CAS:5965-83-3)溶解在二丙二醇二甲醚(CAS:111109-77-4)中制备光致抗蚀剂去除剂溶液。将溶液在带有磁力搅拌棒(300rpm)的150ml烧杯中在热板上加热至65°C。将铜晶片试样浸入加热的溶液中30分钟。铜表面没有混浊,并且通过目视和显微镜观察基本上是完好的。

[0104] 使用相同的组成、温度和设置来去除光成像的 **AZ®**-15nXT光致抗蚀剂图案。在5分钟内溶解交联的光致抗蚀剂图案。此外,在用去离子水冲洗1分钟并用氮气枪吹干后,基底没有任何颗粒。

[0105] 铜腐蚀和光致抗蚀剂剥离测试3

[0106] 通过将2wt%的5-磺基水杨酸二水合物(CAS:5965-83-3)溶解在二丙二醇二甲醚

(CAS:111109-77-4)中制备光致抗蚀剂去除剂溶液。将溶液在带有磁力搅拌棒(300rpm)的150ml烧杯中在热板上加热至60℃。将铜晶片试样浸入加热的溶液中30分钟。铜表面没有混浊,并且通过目视和显微镜观察基本上是完好的。

[0107] 使用相同的组成、温度和设置来去除光成像的**AZ®**-15nXT光致抗蚀剂图案。在5分钟内溶解交联的光致抗蚀剂图案。此外,在用去离子水冲洗1分钟并用氮气枪吹干后,基底没有任何颗粒。

[0108] 锡腐蚀和光致抗蚀剂剥离测试1

[0109] 通过将2wt %DBSA溶解在二丙二醇二甲醚(CAS#111109-77-4)中制备光致抗蚀剂去除剂溶液。将溶液在带有磁力搅拌棒(300rpm)的150ml烧杯中在热板上加热至60℃。将锡晶片试样浸入加热的溶液中30分钟。锡表面没有混浊,并且通过目视和显微镜观察基本上是完好的。

[0110] 使用相同的组成、温度和设置来去除光成像的**AZ®**-15nXT光致抗蚀剂图案。在5分钟内溶解交联的光致抗蚀剂图案。此外,在用去离子水冲洗1分钟并用氮气枪吹干后,基底没有任何颗粒。

[0111] 上述测试表明,当在选择的溶剂中配制时,不含抗腐蚀剂的强苯磺酸不会腐蚀铜或锡,并且该组合物对剥离化学放大型负性光致抗蚀剂是有效的。以下对比例将表明,当在不同溶剂中配制时,这种酸将腐蚀铜或锡。

[0112] 对比铜腐蚀测试1

[0113] 通过将2wt %DBSA溶解在二丙二醇单甲醚(CAS:34590-94-8)中制备光致抗蚀剂去除剂溶液。将溶液在带有磁力搅拌棒(300rpm)的150ml烧杯中在热板上加热至60℃。将铜晶片试样浸入加热的溶液中。5分钟后,硅晶片上的铜层变得混浊,表明腐蚀。

[0114] 对比锡腐蚀测试1

[0115] 通过将2wt %DBSA溶解在四甘醇(CAS#31692-85-0)中制备光致抗蚀剂去除剂组合物。将溶液在带有磁力搅拌棒(300rpm)的150ml烧杯中在热板上加热至60℃。由被顶部具有**5000 Å**锡层的**500 Å**钛覆盖的具有**1000 Å**热氧化层的硅晶片制造试样。将该试样浸入加热的溶液中30分钟。由于化学物质的高蚀刻速率,锡表面通过目视不再是完整的。

[0116] 另外的金属蚀刻速率测试1

[0117] 通过将2wt %DBSA溶解在二丙二醇二甲醚(CAS:111109-77-4)中制备光致抗蚀剂去除剂溶液。使用热板将100ml溶液在带有磁力搅拌棒(300rpm)的250ml烧杯中加热至60℃。将具有各种金属覆盖层的晶片试样浸入溶液中30和60分钟。使用Jandel 4点探针测量金属层的膜厚度。在0(浸渍前),30分钟和60分钟的时间测量膜厚度。绘制膜厚与时间的关系曲线。对数据进行线性回归。线性回归的斜率是测量蚀刻速率值,如下表所示。结果显示,光致抗蚀剂去除剂组合物对铜和锡都具有低蚀刻。

[0118] 表1

温度(°C)	膜(蚀刻速率 Å/min)	
	Cu	Sn
60	1.69	<1

[0119]

[0120] 另外的金属蚀刻速率测试2

[0121] 通过将1wt %DBSA和1wt %5-磺基水杨酸二水合物 (CAS:5965-83-3) 溶解在二丙二醇二甲醚 (CAS:111109-77-4) 中制备光致抗蚀剂去除剂溶液。使用热板将100ml溶液在带有磁力搅拌棒 (300rpm) 的250ml烧杯中加热至60℃。将具有各种金属覆盖层的晶片试样浸入溶液中30和60分钟。使用Jandel 4点探针测量金属层的膜厚度。在0 (浸渍前), 30分钟和60分钟的时间测量膜厚度。绘制膜厚与时间的关系曲线。对数据进行线性回归。线性回归的斜率是测量蚀刻速率值,如下表所示。结果显示,光致抗蚀剂去除剂组合物对铜和锡都具有低蚀刻。

[0122] 表2

温度(°C)	膜(蚀刻速率 Å/min)	
	Cu	Sn
60	2.7	<1

[0124] 上述测试表明,当在选择溶剂中配制时,不含抗腐蚀剂的强苯磺酸不会腐蚀铜或锡,并且该组合物对剥离化学放大型负性光致抗蚀剂是有效的。上述对比例显示,在除二丙二醇二甲醚之外的溶剂中含有十二烷基苯磺酸,5-磺基水杨酸或它们的混合物的去除剂制剂腐蚀铜或锡或两者。出乎意料的是,在二丙二醇二甲醚中包含十二烷基苯磺酸、5-磺基水杨酸或它们的混合物的去除剂制剂有效地清洁地去除在含铜或锡的基底上的光致抗蚀剂涂层,而没有抗蚀剂揭开的形成或者在该基底中铜或锡的腐蚀。