



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110249041 A

(43)申请公布日 2019.09.17

(21)申请号 201880010158.3

(22)申请日 2018.02.07

(30)优先权数据

62/457,293 2017.02.10 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.08.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/017159 2018.02.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/148237 EN 2018.08.16

(71)申请人 富士胶片电子材料美国有限公司

地址 美国罗得岛州

(72)发明人 E·A·克内尔 杉岛泰雄

(74)专利代理机构 北京博思佳知识产权代理有限公司 11415

代理人 艾佳

(51)Int.Cl.

C11D 11/00(2006.01)

C11D 7/26(2006.01)

C11D 7/32(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

清洗制剂

(57)摘要

本发明涉及清洗组合物,其包含:1)至少一种氧化还原剂;2)至少一种有机溶剂,所述有机溶剂选自由水溶性醇、水溶性酮、水溶性酯、水溶性砜及水溶性醚组成的组;3)至少一种含硼化合物,所述含硼化合物选自由硼酸、硼酸化物及其盐组成的组;及4)水。

1. 一种清洗组合物, 包含:
 - 1) 至少一种氧化还原剂;
 - 2) 至少一种有机溶剂, 所述有机溶剂选自由水溶性醇、水溶性酮、水溶性酯、水溶性砒及水溶性醚组成的组;
 - 3) 至少一种含硼化合物, 所述含硼化合物选自由硼酸、硼酸化物及其盐组成的组; 及
 - 4) 水。
2. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述组合物具有约7至约11的pH。
3. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种氧化还原剂包含羟胺。
4. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种氧化还原剂为所述组合物重量的约0.5%至约20%。
5. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述组合物包含二种有机溶剂。
6. 如权利要求5所述的组合物, 其中, 所述二种有机溶剂各自独立地选自由烷撑二醇、烷撑二醇醚及砒组成的组。
7. 如权利要求6所述的组合物, 其中, 所述二种有机溶剂各自独立地选自由己二醇、乙二醇丁醚及环丁砒组成的组。
8. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种有机溶剂为所述组合物重量的约60%至约95%。
9. 如权利要求1所述的组合物, 还包含至少一种有机酸。
10. 如权利要求9所述的组合物, 其中, 所述至少一种有机酸包含羧酸或磺酸。
11. 如权利要求10所述的组合物, 其中, 所述至少一种有机酸包含甲磺酸。
12. 如权利要求9所述的组合物, 其中, 所述至少一种有机酸为所述组合物重量的约0.01%至约0.5%。
13. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种含硼化合物包含硼酸。
14. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种含硼化合物包含式(I)的硼酸化物:
R-B-(OH)₂,
其中R是C₁至C₁₀烷基或芳基。
15. 如权利要求14所述的组合物, 其中, R是苯基。
16. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述含硼化合物为所述组合物重量的约0.001%至约0.2%。
17. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述水为所述组合物的约5%至约28%。
18. 一种方法, 包含以下步骤:
使包含蚀刻后残留物或灰化后残留物的半导体基材与如权利要求1所述的清洗组合物接触。
19. 如权利要求18所述的方法, 其中, 所述半导体基材还包括包含材料的层, 所述材料选自由Cu、Co、W、AlO_x、AlN、AlO_xN_y、Ti、TiN、Ta、Ta₂N、TiO_x、ZrO_x、HfO_x及TaO_x组成的组。
20. 如权利要求18所述的方法, 还包含在所述接触步骤后用冲洗溶剂冲洗所述半导体基材的步骤。
21. 如权利要求20所述的方法, 还包含在所述冲洗步骤后干燥所述半导体基材的步骤。

22. 如权利要求18所述的方法,还包含由所述半导体基材形成半导体装置的步骤。

清洗制剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请主张2017年2月10日申请的美国临时申请第62/457,293号的优先权,该申请全部加入本文中作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于半导体基材的新清洗组合物及清洗半导体基材的新方法。更而言之,本发明涉及用于等离子蚀刻基材上沉积的金属层或介电材料层之后的半导体基材的清洗组合物以及用于通过等离子灰化程序移除大部分抗蚀层后移除留在所述基材上的残留物的清洗组合物。

背景技术

[0004] 在制造集成电路装置时,使用光刻胶作为中间掩膜,用以通过一系列光刻法及等离子蚀刻步骤将十字线的初始掩膜图案转移至晶圆基材上。在集成电路装置制程中的主要步骤之一是从晶圆基材移除图案化的光刻胶膜。通常,该步骤通过两种方法中的一种来实施。

[0005] 一种方法包含使覆盖光刻胶的基材与光刻胶剥除溶液接触的湿剥除步骤,且光刻胶剥除溶液主要由有机溶剂及胺构成。但是,剥除溶液通常无法完全地且可靠地移除光刻胶膜,特别是在光刻胶膜在制造时已暴露于UV辐射及等离子体处理后。某些光刻胶膜会因这种处理而高度交联且更难以溶解在剥除溶液中。此外,在这些常规湿剥除方法中使用的化学药品有时无法有效地移除在用含卤素气体的等离子蚀刻金属或氧化物层时形成的无机或有机金属残留材料。

[0006] 移除光刻胶膜的另一方法包含使涂覆光刻胶的晶圆暴露于以氧为主的等离子体以便在称为等离子灰化的程序中从基材烧去光刻胶膜。但是,等离子灰化也无法完全有效地移除上述等离子蚀刻副产物。相反地,通常通过使所处理的金属及介电薄膜随后暴露于某些清洗溶液来移除这些等离子蚀刻副产物。

[0007] 含金属基材通常容易受到腐蚀。例如,诸如铝、铜、铝铜合金、氮化钨、钨(W)、钴(Co)、二氧化钛、其他金属及金属氮化物的基材会被轻易地腐蚀。此外,通过使用常规清洗化学药品可蚀刻在集成电路装置中的电介质(例如,层间电介质或超低k电介质)。另外,随着装置几何形状缩小,集成电路装置制造商可忍受的腐蚀量也越来越小。

[0008] 同时,由于残留物变得越来越难移除且必须控制腐蚀至更低程度,清洗溶液应是安全使用的且对环境友善的。

[0009] 因此,清洗溶液应有效地移除等离子蚀刻残留物及等离子灰化残留物且还应对全部暴露的基材材料无腐蚀性。

发明内容

[0010] 本发明涉及无腐蚀性清洗组合物,其用于作为多步骤制造过程中的中间步骤从半

导体基材移除残留物(例如,等离子蚀刻残留物和/或等离子灰化残留物)。这些残留物包括各种相对不可溶的有机化合物的混合物,例如残留光刻胶;有机金属化合物;诸如铝氧化物(AlO_x)、钛氧化物(TiO_x)、锆氧化物(ZrO_x)、钽氧化物(TaO_x)及铪氧化物(HfO_x)等的金属氧化物(可被形成,作为来自暴露金属的反应副产物);诸如铝(Al)、铝/铜合金、铜(Cu)、钛(Ti)、钽(Ta)、钨(W)及钴(Co)等的金属;诸如铝氮化物(AlN)、铝氧氮化物(AlO_xNy)、钛氮化物(TiN)、钽氮化物(TaN)及钨氮化物(WN)等的金属氮化物;其合金;及其他材料。本文所述的清洗组合物的优点是它可清洗所遇到的广泛的残留物且通常对暴露的基材材料(例如,暴露的金属(如铝、铝/铜合金、铜、钛、钽、钨及钴)、金属氮化物(如钛、钽及钨氮化物)及其合金)一般无腐蚀性。

[0011] 在一个方面中,本发明的特征为一种清洗组合物,其包含:

[0012] 1) 至少一种氧化还原剂;

[0013] 2) 至少一种有机溶剂,其选自由水溶性醇、水溶性酮、水溶性酯、水溶性砜及水溶性醚组成的组;

[0014] 3) 至少一种含硼化合物,其选自由硼酸、硼酸化物(boronic acids)及其盐组成的组;及

[0015] 4) 水。

[0016] 本发明的特征还为一种从半导体基材清洗残留物的方法。所述方法包括使包含蚀刻后残留物和/或灰化后残留物的半导体基材与本文所述的清洗组合物接触。例如,所述方法可包括以下步骤:

[0017] (A) 提供包含蚀刻后残留物和/或灰化后残留物的半导体基材;

[0018] (B) 使半导体基材与本文所述的清洗组合物接触;

[0019] (C) 用合适的冲洗溶剂冲洗所述半导体基材;及

[0020] (D) 任选地,通过移除所述冲洗溶剂且不会破坏所述半导体基材的完整性的任何方式干燥所述半导体基材。

具体实施方式

[0021] 如本文所定义的,除非另外声明,应了解的是全部所述百分比为相对于清洗组合物的总重的重量百分比。除非另外声明,室温定义为在约16至约27摄氏度($^{\circ}C$),例如25 $^{\circ}C$ 。

[0022] 所述用语「层」及「膜」可互换地使用。

[0023] 如本文所定义的,「水溶性」物质(例如,水溶性醇、酮、酯、砜或醚)表示在25 $^{\circ}C$ 的水中具有至少5重量%的溶解度的物质。

[0024] 本发明的实施方案涉及非腐蚀性清洗组合物,其包括:

[0025] 1) 至少一种氧化还原剂;

[0026] 2) 至少一种有机溶剂,其选自由水溶性醇、水溶性酮、水溶性酯、水溶性砜及水溶性醚组成的组;

[0027] 3) 至少一种含硼化合物,其选自由硼酸、硼酸化物及其盐组成的组;及

[0028] 4) 水。

[0029] 通常,本发明的清洗组合物包含至少一种氧化还原剂,据信所述至少一种氧化还原剂有助于溶解在半导体表面上的残留物,例如光刻胶残留物、金属残留物及金属氧化物

残留物。本文使用的用语「氧化还原剂」表示在半导体清洗程序中可引起氧化和/或还原的化合物。合适的氧化还原剂的实例是羟胺。在某些实施方案中,本文所述的氧化还原剂或清洗组合物不包括过氧化物(例如,过氧化氢)。

[0030] 在某些实施方案中,本发明的组合物包括至少约0.5重量%(例如,至少约1重量%、至少约2重量%、至少约3重量%或至少约5重量%)和/或至多约20重量%(例如,至多约17重量%、至多约15重量%、至多约12重量%或至多约10重量%)的氧化还原剂。

[0031] 本发明的组合物包含至少一种(例如,二种、三种、四种或更多种)有机溶剂,所述至少一种有机溶剂选自由水溶性醇、水溶性酮、水溶性酯、水溶性砜及水溶性醚(例如,二醇二醚)组成的组。

[0032] 水溶性醇的种类包括,但不限于:烷二醇(包括,但不限于:烷撑二醇)、二醇、烷氧基醇(包括,但不限于:二醇单醚)、饱和脂族一元醇、不饱和非芳族一元醇及包含环结构的低分子量醇(例如,具有低于500g/mol、400g/mol、300g/mol、200g/mol或100g/mol的分子量的那些)。

[0033] 水溶性烷二醇的例子包括,但不限于:2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、频哪醇及烷撑二醇。

[0034] 水溶性烷撑二醇的例子包括,但不限于:乙二醇、丙二醇、己二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇及四乙二醇。

[0035] 水溶性烷氧基醇的例子包括,但不限于:3-甲氧-3-甲基-1-丁醇、3-甲氧-1-丁醇、1-甲氧-2-丁醇及水溶性烷撑二醇单醚。

[0036] 水溶性烷撑二醇单醚的例子包括,但不限于:乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丙醚、乙二醇单异丙醚、乙二醇单正丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、三乙二醇单丁醚、1-甲氧-2-丙醇、2-甲氧-1-丙醇、1-乙氧-2-丙醇、2-乙氧-1-丙醇、丙二醇单正丙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单正丙醚、三丙二醇单乙醚、三丙二醇单甲醚、乙二醇一苄醚及二乙二醇一苄醚。

[0037] 水溶性饱和脂族一元醇的例子包括,但不限于:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、三级丁醇、2-戊醇、叔戊醇及1-己醇。

[0038] 水溶性不饱和非芳族一元醇的例子包括,但不限于:烯丙醇、炔丙醇、2-丁烯醇、3-丁烯醇及4-戊烯-2-醇。

[0039] 包含环结构的水溶性低分子量醇的例子包括,但不限于:四氢糠醇、糠醇及1,3-环戊二醇。

[0040] 水溶性酮的例子包括,但不限于:丙酮(acetone)、丙酮(propanone)、环丁酮、环戊酮、环己酮、二丙酮醇、2-丁酮、2,5-己二酮、1,4-环己二酮、3-羟苯乙酮、1,3-环己二酮及环己酮。

[0041] 水溶性酯的例子包括,但不限于:乙酸乙酯;二醇单酯诸如乙二醇一乙酸酯、二乙二醇一乙酸酯;及二醇单醚单酯诸如丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯及乙二醇单乙醚乙酸酯。

[0042] 水溶性砜的例子包括,但不限于:环丁砜、二甲砜、1,3-丙砜、1,4-丁砜、二甲磺酸丁酯、环丁烯砜、甲基磺酸乙酯、二苯砜及甲苯砜。

[0043] 水溶性醚的例子包括,但不限于:烷氧基醇(例如,烷撑二醇单醚),如上所述的那些。

[0044] 在某些实施方案中,本发明的清洗组合物包括至少约60重量%(例如,至少约65重量%、至少约70重量%或至少约75重量%)和/或至多约95重量%(例如,至多约90重量%、至多约85重量%或至多约80重量%)的至少一种有机溶剂。

[0045] 本发明的清洗组合物还包括水。更佳地,所述水是去离子的且极纯的,不包含有机污染物且具有约4至约17百万奥姆的最小电阻。更佳地,水的电阻为至少17百万奥姆。

[0046] 在某些实施方案中,本发明的清洗组合物包括至少约5重量%(例如,至少约8重量%、至少约12重量%或至少约16重量%)和/或至多约28重量%(例如,至多约24重量%、至多约20重量%或至多约18重量%)的水。

[0047] 在某些实施方案中,本发明的清洗组合物包括至少一种含硼化合物。所述含硼化合物选自由硼酸(H_3BO_3)、硼酸化物及其盐组成的组。在某些实施方案中,所述含硼化合物可为式(I)的硼酸化物:

[0048] $R-B-(OH)_2$,

[0049] 其中R是 C_1 至 C_{10} 烷基(例如 C_1 至 C_4 烷基)或芳基(例如,苯基)。式(I)的硼酸化物的实例是苯基硼酸化物。在某些实施方案中,硼酸或硼酸化物的盐可为金属盐、铵盐及四烷铵盐。所述金属盐可由碱金属(例如,Li、Na、K、Rb或Cs)或碱土金属(例如,Mg、Ca、Sr或Ba)形成。所述四烷铵盐可包括四甲铵阳离子、四乙铵阳离子、四丙铵阳离子及四丁铵阳离子。

[0050] 在某些实施方案中,本发明的清洗组合物包括至少约0.001重量%(例如,至少约0.002重量%、至少约0.005重量%、至少约0.01重量%、至少约0.015重量%、至少约0.02重量%、至少约0.05重量%或至少约0.1重量%)和/或至多约0.2重量%(例如,至多约0.18重量%、至多约0.15重量%、至多约0.12重量%、至多约0.1重量%或至多约0.05重量%)的所述至少一种含硼化合物。在不希望受限于理论的情形下,据信包括以上在清洗组合物中所述量的含硼化合物的清洗组合物可降低所述组合物对不希望在此清洗程序中移除的某些暴露基材材料(例如,钴)的腐蚀效应(例如,通过降低所述清洗组合物对暴露基材材料的蚀刻速度)。

[0051] 本发明的清洗组合物可选择地包含至少一种添加剂,例如含金属添加剂及清洗添加剂。

[0052] 可供本发明的清洗组合物中使用的含金属添加剂包括选自2A族金属、3B族金属、4B族金属、5B族金属及镧系金属的金属。在某些实施方案中,所述金属为Ca、Ba、Ti、Hf、Sr、La、Ce、W、V、Nb或Ta。在某些实施方案中,所述金属选自4B族金属(例如Ti或Hf)。

[0053] 所述含金属添加剂可为金属卤化物、金属氢氧化物、金属溴化物、金属烷氧化物、金属氧化物或含金属铵盐的形式。在某些实施方案中,所述含金属添加剂为铵盐。所述铵盐可为式(I)的盐: $(NH_4)_mMX_n(I)$;其中m是1、2、3或4;n是1、2、3、4、5或6;M是金属离子(例如2A族金属、3B族金属、4B族金属、5B族金属及镧系金属的离子);且X是卤素离子(例如,F、Cl、Br或I)。在某些实施方案中,所述含金属添加剂是六氟钛酸铵($(NH_4)_2TiF_6$)。含金属添加剂的例子可包括钨硼化物、 $Ca(OH)_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $LaCl_3$ 、 $CeCl_3$ 、 $(NH_4)_2TiF_6$ 、 $BaTiO_3$ 、 $Ti(OEt)_4$ 、 $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ 、 HfO_2 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 或 TaF_3 。

[0054] 在某些实施方案中,所述含金属添加剂的量可为所述组合物的至少约0.001重

量% (例如,至少约0.002重量%、至少约0.004重量%、至少约0.006重量%、至少约0.008重量%或至少约0.01重量%) 和/或至多约0.5重量% (例如,至多约0.4重量%、至多约0.3重量%、至多约0.2重量%、至多约0.1重量%、至多约0.08重量%、至多约0.06重量%、至多约0.04重量%、至多约0.02重量%或至多约0.01重量%)。在不希望受限于理论的情形下,据信包括以上在清洗组合物中所述量的含金属添加剂可降低所述组合物的腐蚀效应,即,降低所述清洗组合物对不希望在所述清洗程序中移除的暴露基材材料(例如,暴露金属或介电材料)的蚀刻速度。

[0055] 在某些实施方案中,本发明的清洗组合物可选择地包含至少一种清洗添加剂以提高其清洗能力(例如,移除蚀刻残留物或灰化残留物)和/或降低其腐蚀效应。在某些实施方案中,所述清洗添加剂可为含硫添加剂或氨基酸。在某些实施方案中,所述清洗组合物可包括含硫添加剂及氨基酸两者。

[0056] 可供本发明的清洗组合物中使用的含硫添加剂没有特别限制。在某些实施方案中,所述含硫添加剂是具有硫醇部分(即,SH)或硫醚部分(例如,SR,其中R是C₁至C₁₀烷基)的分子。在某些实施方案中,所述含硫添加剂可为包含硫醇或硫醚部分的醇、酸、胺或杂环化合物。含硫添加剂的实例包括,但不限于:3-氨基-5-巯基-1H-1,2,4-三唑;β-巯基乙醇;3-氨基-5-甲巯基-1H-1,2,4-三唑;1-苯基-1H-四唑-5-硫醇;4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇;2-巯基吡啶;3-巯基丙酸等。在某些实施方案中,所述含硫添加剂可排除含硫有机酸。

[0057] 在某些实施方案中,所述含硫添加剂的量可为所述组合物的至少约0.01重量%(例如,至少约0.02重量%、至少约0.04重量%、至少约0.05重量%、至少约0.06重量%或至少约0.08重量%)和/或至多约0.15重量%(例如,至多约0.14重量%、至多约0.12重量%、至多约0.1重量%、至多约0.08重量%或至多约0.07重量%)。在不希望受限于理论的情形下,据信包括以上在清洗组合物中所述的量的含硫添加剂可提高所述组合物用于移除蚀刻后和/或灰化后残留物的清洗能力和/或降低所述清洗组合物对不希望在所述清洗程序中移除的暴露基材材料(例如,暴露金属或介电材料)的蚀刻速度。

[0058] 在某些实施方案中,所述清洗添加剂可包括至少一种氨基酸(例如,甘氨酸)。所述氨基酸可为天然存在的氨基酸或非天然存在的氨基酸(例如,合成氨基酸)。所述氨基酸可为D-氨基酸或L-氨基酸。

[0059] 在某些实施方案中,所述氨基酸的量可为所述组合物的至少约0.01重量%(例如,至少约0.02重量%、至少约0.04重量%、至少约0.05重量%、至少约0.06重量%或至少约0.08重量%)和/或至多约0.15重量%(例如,至多约0.14重量%、至多约0.12重量%、至多约0.1重量%、至多约0.08重量%或至多约0.07重量%)。在不希望受限于理论的情形下,据信包括以上在清洗组合物中所述量的氨基酸可提高所述组合物用于移除蚀刻后残留物和/或灰化后残留物的清洗能力和/或降低所述清洗组合物对不希望在所述清洗程序中移除的暴露基材材料(例如,暴露金属或介电材料)的蚀刻速度。

[0060] 在某些实施方案中,本发明的清洗组合物可包含一种或多种有机酸。所述有机酸可在上述清洗添加剂(例如,含硫添加或氨基酸)存在或不存在的情形下在所述清洗组合物中使用。可供本发明的清洗组合物中使用的有机酸包括羧酸及磺酸。可供本发明的组合物中使用的示例性羧酸包括,但不限于:一元羧酸、双羧酸、三羧酸、一元羧酸的α-羟基酸及β-羟基酸、二羧酸的α-羟基酸及β-羟基酸及三羧酸的α-羟基酸及β-羟基酸。合适的羧酸的例

子包括,但不限于:柠檬酸、马来酸、富马酸、乳酸、乙醇酸、草酸、酒石酸、琥珀酸及苯甲酸。磺酸的例子包括,但不限于:甲磺酸、三氟甲磺酸、乙磺酸、三氟乙磺酸、全氟乙磺酸、全氟乙氧基乙烷磺酸、全氟甲氧基乙烷磺酸、十二烷基磺酸、全氟十二烷基磺酸、丁烷磺酸、全氟丁烷磺酸、丙磺酸、全氟丙磺酸、辛烷磺酸、全氟辛烷磺酸、甲二磺酸、2-甲基丙磺酸、环己基磺酸、樟脑磺酸、全氟己烷磺酸、乙二磺酸、苄基磺酸、羟苯甲磺酸、萘甲磺酸、降冰片磺酸、苯磺酸、氯苯磺酸、溴苯磺酸、氟苯磺酸、羟苯磺酸、硝基苯磺酸、2-羟-5-磺基苯甲酸、苯二磺酸、甲苯磺酸(例如,对甲苯磺酸)、甲氯苯磺酸、十二苯磺酸、丁苯磺酸、环己苯磺酸、苦基磺酸、二氯苯磺酸、二溴苯磺酸及2,4,5-三氯苯磺酸。

[0061] 在某些实施方案中,所述有机酸的量可为所述组合物的至少约0.01重量%(例如,至少约0.05重量%、至少约0.1重量%、至少约0.12重量%、至少约0.14重量%、至少约0.16重量%、至少约0.18重量%或至少约0.2重量%)和/或至多约0.5重量%(例如,至多约0.4重量%、至多约0.3重量%、至多约0.2重量%、至多约0.18重量%或至多约0.16重量%)。在不希望受限于理论的情形下,据信所述有机酸可作为所述清洗组合物中的螯合剂以便移除蚀刻后残留物和/或灰化后残留物。

[0062] 本发明的清洗组合物任选地包含至少一种pH调整剂(例如,酸或碱)以便控制pH为约7至约11。在某些实施方案中,本发明的组合物可具有至少约7(例如,至少约7.5、至少约8或至少约8.5)到至多约11(例如,至多约10.5、至多约10、至多约9.5、至多约9)的pH。在不希望受限于理论的情形下,据信具有高于11的pH的清洗组合物使所述等离子蚀刻残留物清洗降低至无法完成清洗的程度且低于7的pH会提高某些金属或介电材料的蚀刻速度至不必要程度。有效的pH可依据本文所述的组合物中使用的组分种类及量来改变。

[0063] 如果有的话,所需的pH调整剂的量可随着其他组分,特别是羟胺及有机酸在不同制剂中的浓度改变而改变,且随着使用的特定pH调整剂的分子量改变。通常,所述pH调整剂浓度范围为所述清洗组合物重量的约0.1%至约3%。在某些实施方案中,本发明的清洗组合物包括至少约0.1重量%(例如,至少约0.5重量%、至少约1重量%或至少约1.5重量%)和/或至多约3重量%(例如,至多约2.5重量%、至多约2重量%或至多约1.5重量%)的pH调整剂。

[0064] 通常,所述pH调整剂不含任何金属离子(除了微量金属离子杂质以外)。合适的无金属离子的pH调整剂包括氢氧化铵、氢氧化季铵、一元胺(包括烷醇胺)、二胺、三胺(例如二乙三胺五乙酸(DPTA))、亚胺(例如1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一碳烯(DBU)及1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯)及胍盐(例如胍碳酸盐)。

[0065] 合适的氢氧化季铵的例子包括,但不限于:氢氧化四甲铵、氢氧化四乙铵、氢氧化四丙铵、氢氧化四丁铵、氢氧化二甲二乙铵、胆碱、氢氧化四乙醇铵、苄基三甲基氢氧化铵、苄基三乙基氢氧化铵及苄基三丁基氢氧化铵。

[0066] 合适的一元胺的例子包括,但不限于:三乙胺、三丁胺、三戊胺、乙醇胺、二乙醇胺、二乙胺、丁胺、二丁胺及苄胺。

[0067] 此外,在某些实施方案中,本发明的清洗组合物可包含作为可选组分的其他添加剂,例如,另外的pH调整剂、腐蚀抑制剂(例如,取代或未取代苯并三唑)、表面活性剂、另外的有机溶剂、杀菌剂及去泡剂。

[0068] 合适的去泡剂的例子包括聚硅氧烷去泡剂(例如,聚二甲基硅氧烷)、聚乙二醇甲

醚聚合物、环氧乙烷/环氧丙烷共聚物、及缩水甘油醚封端炔二醇乙氧基化物(例如本文加入作为参考的美国专利第6,717,019号中所述的那些)。

[0069] 在某些实施方案中,本发明的清洗组合物可以明确排除一种或多种添加剂组分,如果不只一种,其任意的组合。所述排除的组分选自以下组成的组:除氧剂、氢氧化季铵、胺类、碱金属及碱土金属碱(例如NaOH、KOH、LiOH、氢氧化镁及氢氧化钙)、去泡剂以外的界面活性剂、含氟化合物、氧化剂(例如,过氧化物、过氧化氢、硝酸铁、碘酸钾、高锰酸钾、硝酸、亚氯酸铵、氯酸铵、碘酸铵、过硼酸铵、高氯酸铵、高碘酸铵、过硫酸铵、四甲亚氯酸铵、四甲氯酸铵、四甲碘酸铵、四甲过硼酸铵、四甲过氯酸铵、四甲过碘酸铵、四甲过硫酸铵、尿素过氧化氢及过乙酸)、研磨剂、硅酸盐、羟基羧酸、不含氨基的羧酸及多羧酸、非唑腐蚀抑制剂、胍、胍盐、无机酸(例如,磺酸、硫酸、亚硫酸、亚硝酸、硝酸、亚磷酸及磷酸)、吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮、金属卤化物、式 W_zMX_y 的金属卤化物,其中W选自H、碱或碱土金属及无金属离子氢氧化物碱部分;M选自Si、Ge、Sn、Pt、P、B、Au、Ir、Os、Cr、Ti、Zr、Rh、Ru及Sb组成的组的金属;y为4至6;且z为1、2或3;和本发明中所述的腐蚀抑制剂以外的腐蚀抑制剂。

[0070] 在某些实施方案中,本发明的清洗组合物没有被特别地设计成从半导体基材移除大部分光刻胶膜。相反地,本发明的清洗组合物可被设计成在通过干或湿剥除方法移除大部分抗蚀层后移除全部残留物。因此,在某些实施方案中,本发明的清洗方法更适宜在干或湿光刻胶剥除程序后使用。光刻胶剥除程序通常在如蚀刻或植入程序的图案转移程序前实施,或在图案转移前完成以修正掩膜误差。所述残留物的化学组分取决于在清洗步骤前的程序或多个程序。

[0071] 可使用任何合适的干剥除程序来从半导体基材移除大部分抗蚀层。合适的干剥除程序的例子包括以氧为主的等离子灰化,例如氟/氧等离子体或 N_2/H_2 等离子体、臭氧气相处理、氟等离子体处理、热 H_2 气体处理(例如本文全部加入作为参考的美国专利第5,691,117号中所述的那些)等。此外,可使用本领域技术人员已知的任何合适的常规有机湿剥除溶液来从半导体基材移除大部分抗蚀层。

[0072] 与本发明的清洗方法一起使用的较佳剥除程序为干剥除程序。较佳地,所述干剥除程序为以氧为主的等离子灰化程序。所述程序通过高温(通常为 $250^\circ C$)下在真空条件(即,1托)下施加反应性氧环境来从该半导体基材移除大部份的光刻胶。有机材料通过所述过程被氧化且利用过程气体移除。但是,所述过程没有从半导体基材移除无机或有机金属污染物。通常需要利用本发明的清洗组合物的半导体基材的后续清洗来移除这些残留物。

[0073] 在某些实施方案中,本发明的特征为从半导体基材清洗残留物的方法。所述方法可通过,例如使包含蚀刻后残留物和/或灰化后残留物的半导体基材与本文所述的清洗组合物接触来实施。所述方法还可包括在接触步骤后通过冲洗溶剂冲洗半导体基材和/或在冲洗步骤后干燥半导体基材。在某些实施方案中,所述半导体基材可更包括材料(例如,暴露材料)或材料层,其中所述材料选自自由Cu、Co、W、 AlO_x 、 AlN 、 AlO_xNy 、Ti、TiN、Ta、 TaN 、 TiO_x 、 ZrO_x 、 HfO_x 及 TaO_x 组成的组。

[0074] 在某些实施方案中,所述清洗方法包含以下步骤:

[0075] (A) 提供包含蚀刻后残留物和/或灰化后残留物的半导体基材;

[0076] (B) 使所述半导体基材与本文所述的清洗组合物接触;

[0077] (C) 用合适的冲洗溶剂冲洗所述半导体基材;及

[0078] (D) 任选地,通过移除所述冲洗溶剂且不会破坏所述半导体基材的完整性的任何方式干燥所述半导体基材。

[0079] 在某些实施方案中,所述清洗方法还包括由通过上述方法获得的半导体基材形成半导体装置(例如,如半导体芯片的集成电路装置)。

[0080] 在所述方法中欲清洗的半导体基材可包含有机及有机金属残留物,及另外地包含必须移除的各种金属氧化物。半导体基材通常由硅、硅锗、如GaAs的III-V族化合物、或其任一组合构成。所述半导体基材可另外包含如互连形貌体(例如,金属线及介电材料)的暴露集成电路结构。用于互连形貌体的金属及金属合金包括,但不限于:铝、铝铜合金、铜、钛、钽、钴、硅、氮化钛、氮化钽、钨及其合金。所述半导体基材还可包含层间电介质层、氧化硅层、氮化硅层、碳化硅层、氧化钛层及碳掺杂氧化硅层。

[0081] 通过如将清洗组合物放入槽中且将所述半导体基材浸泡和/或浸没在清洗组合物中、将清洗组合物喷洒在半导体基材上、使清洗组合物在半导体基材上流动或其任何组合的任何合适的方法,所述半导体基材可与清洗组合物接触。较佳的是将半导体基材浸泡在所述清洗组合物中。

[0082] 本发明的清洗组合物可有效地使用高达至约90°C(例如,约25°C至约80°C、约30°C至约60°C或40°C至约60°C)的温度。

[0083] 类似地,清洗时间可依据使用的特定清洗方法及温度在大范围内变化。当在浸泡间歇程序中清洗时,合适的时间范围为,例如,高达至约60分钟(例如,约1分钟至约60分钟、约3分钟至约20分钟或约4分钟至约15分钟)。

[0084] 单一晶圆程序的清洗时间范围可为约10秒至约10分钟(例如,约15秒至约9分钟、约15秒至约5分钟或约20秒至约2分钟)。

[0085] 为进一步提高本发明的清洗组合物的清洗力,可使用机械搅拌方式。合适的搅拌方式的例子包括使所述清洗组合物在所述基材上循环、使所述清洗组合物流过或喷洒在所述基材上及在所述清洗程序中进行超音波或超音波震荡搅拌。所述半导体基材相对地面的方位可为任何角度。较佳的是水平或垂直方位。

[0086] 本发明的清洗组合物可在本领域技术人员已知的常规清洗工具中使用。本发明的组合物的明显优点是它们整体或部分包括比较不具毒性、不具腐蚀性及不具反应性的组分,借以所述组合物在大范围的温度及处理时间中是稳定的。本发明的组合物可与实际用以构成用于批式及单个晶圆清洗的现有及建议半导体晶圆清洗程序工具的全部材料化学地兼容。

[0087] 所述清洗后,所述半导体基材可在搅拌装置有或没有搅拌装置的情形下用冲洗溶剂冲洗约5秒至约5分钟。合适的冲洗溶剂的例子包括,但不限于:去离子(DI)水、甲醇、乙醇、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、二甲亚砜、乳酸乙酯及丙二醇单甲基醚乙酸酯。或者,可使用具有pH>8的冲洗水溶液(例如稀释氢氧化铵水溶液)。冲洗溶剂的较佳例子包括,但不限于:稀释氢氧化铵水溶液、DI水、甲醇、乙醇及异丙醇。所述溶剂可使用与用于施加本文所述清洗组合物的装置类似的装置来施加。所述清洗组合物可在开始冲洗步骤前已从所述半导体基材移除或它可在开始冲洗步骤时仍与半导体基材接触。较佳地,在所述冲洗步骤中使用的温度为16°C至27°C。

[0088] 选择地,在所述冲洗步骤后干燥半导体基材。可使用本领域中已知的任何合适的

干燥方式。合适的干燥方式的例子包括离心干燥、使干燥气体流过半导体基材、用如热板或红外线灯的加热装置加热半导体基材、马兰葛尼干燥、旋转干燥 (Rotagoni drying)、IPA干燥或其任何组合。干燥时间取决于使用的特定方法,但通常为30秒到数分钟的等级。

[0089] 在某些实施方案中,使用本文所述清洗组合物制造集成装置的方法可包括以下步骤。首先,将光刻胶层施加在半导体基材上。如此获得的半导体基材可接着进行图案转移程序,例如蚀刻或植入程序,以形成集成电路。接着可通过干或湿剥除方法(例如,以氧为主的等离子灰化程序)移除大部分光刻胶。接着可使用本文所述的清洗组合物以上述方式移除在所述半导体基材上的剩余残留物。接着可处理所述半导体基材以便在所述基材上形成一个或多个另外的电路或可被处理以便通过,例如,组装(例如,切割及接合)及封装(例如,芯片密封)形成半导体芯片。

[0090] 因此本文所述的所有文献(例如,专利、专利申请公报及文章)的内容全部加入作为参考。

[0091] 实施例

[0092] 参照以下实施例更详细地说明本发明,所述实施例用以说明且不应被视为限制本发明的范围。除非另外指明,否则任何列举的百分比均为重量百分比(wt%)。除非另外注明,在测试时控制搅拌是用300rpm的1英寸搅拌棒来进行。

[0093] 一般程序1

[0094] 制剂混合

[0095] 本发明的清洗组合物通过混合,同时搅拌,所述有机溶剂及超纯去离子水(DIW)来制备。在获得均匀溶液后,添加剩余组分。使用的全部组分可由市面购得且具有高纯度。

[0096] 一般程序2

[0097] 用烧杯测试评估清洗

[0098] 使用已光刻图案化的等离子体金属蚀刻剂中蚀刻且接着进行氧等离子灰化以便完全移除光刻胶顶层的光刻胶/TiO_x/SiN/Co/ILD(ILD=层间电介质)或光刻胶/TiO_x/SiN/W/ILD的多层基材,用上述的清洗组合物进行从基材中清洗PER(蚀刻后残留物)。

[0099] 使用4"长塑料锁钳固持测试试片,借以试片可接着悬吊在含有约200毫升本发明的清洗组合物的500ml容积玻璃烧杯中。在将试片浸泡在清洗组合物中前,将该组合物预热至所需测试条件温度(通常是如上所述的40°C或60°C)同时进行控制搅拌。接着通过将所述塑料钳固持的试片放入已加热组合物中使得试片的含PER层侧面向搅拌棒来进行所述清洗测试。试片在该清洗组合物中保持不动一段时间(通常是2至5分钟),同时该组合物在控制搅拌下保持在该测试温度。当到达所需清洗时间时,从该清洗组合物中快速地取出该试片且放入装有室温(~17°C)的400ml DI水的500ml塑料烧杯并缓慢搅拌。将该试片留在DI水的烧杯中约30秒,接着快速地取出并在DI水流下在室温下冲洗约30秒。将该试片立即暴露于来自手持式吹氮枪的氮气流,使在该试片表面上的所有液滴被吹离该试片,且进一步完全地干燥该试片装置表面。在这最后氮干燥步骤后,从该塑料钳固持器中移除该试片且放入有盖塑料载体中并且该装置侧向上以便进行不超过约2小时的短期储存。接着采集扫描式电子显微镜(SEM)影像以取得在已清洗测试试片装置表面上的主要特征。

[0100] 一般程序3

[0101] 用烧杯测试评估材料兼容性

[0102] 将Co覆盖的硅基材、W覆盖的硅基材、SiO₂上TiO_x覆盖的硅基材、SiN覆盖的硅基材、ILD覆盖的硅基材、SiC覆盖的硅基材及W合金覆盖的硅基材切成约1英寸×1英寸正方形测试试片以便进行材料兼容性测试。使用Woolam M-2000X通过用于金属膜 (Co、W) 的4点探针CDE Resmap 273,或通过用于介电膜 (TiO_x、SiN、SiC及ILD) 的椭偏仪开始测量测试试片的厚度或表面电阻。接着将测试试片安装在4"长塑料锁钳上且在该试片的含Co、W、W合金、TiO_x、SiN、SiC或ILD侧面向搅拌棒的情形下如在一般程序2中的清洗程序中所述进行处理10分钟。

[0103] 在最后氮干燥步骤后,从该塑料钳固持器移除试片且放入有盖塑料载体中。接着使用Woolam M-2000X通过用于金属膜 (Co、W及W合金) 的4点探针CDE Resmap 273或通过用于介电膜 (TiO_x、SiN、SiC及ILD) 的椭偏仪在该处理后测试试片表面上采集后厚度或表面电阻。

[0104] 制剂例FE-1至FE-3

[0105] 表1包括由一般程序1制备的制剂FE-1至FE-3 (包括含硫添加剂)。在表1至表6中,「DEGBE」表示二乙二醇丁醚;「Hex glycol」表示己二醇;「MSA」表示甲磺酸;且「DTPA」表示二乙三胺五乙酸。

[0106] 表1

[0107]

Ex.	羟胺	第一有机溶剂	第二有机溶剂	含硼化合物	有机酸	水	pH
FE-1	9%	Hex glycol 67%	DEGBE 10%	硼酸 0.015%	MSA 0.036%	14%	8.79-8.93
FE-2	10%	Hex glycol 5%	环丁砜 74%	硼酸 0.005%	无	11%	N/A
FE-3	10%	Hex glycol 20%	环丁砜 59%	硼酸 0.005%	无	11%	N/A

[0108] 「NA」表示无法取得数据

[0109] 实施例1至3

[0110] 清洗剂与暴露金属或电介质的兼容性

[0111] 依据一般程序2测试制剂FE-1、FE-2及FE-3的清洗力及在65°C依据一般程序3测试材料兼容性4分钟。测试各制剂的多种样本。结果显示这些制剂充分地移除蚀刻/灰化后残留物。所述清洗组合物对TiO_x、W合金、Co、SiN、ILD、W、Al₂O₃、SiC及四原硅酸乙酯 (TEOS) 的蚀刻速度 (ER) (埃/分钟) 显示在表2中。

[0112] 表2

[0113]

Ex.	TiO _x	W合金	Co	SiN	ILD	W	Al ₂ O ₃	SiC	TEOS
FE-1	1.7-2.4	1.5-3.0	0.4-1.1	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
FE-2	1.5-2.6	2.0-5.3	0-0.4	0-0.3	0	0.7-1.0	0	0	0.2-0.4
FE-3	1.6-2.0	2.7-4.6	0.2-1.2	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

[0114] 「NA」表示无法取得数据

[0115] 表2中的数据显示本发明的制剂 (即,FE-1、FE-2及FE-3) 未明显蚀刻通常在半导体

装置中存在的不希望移除的半导体材料(例如TiO_x、Co、W、SiN、ILD、Al₂O₃、SiC及TEOS)。此外,似乎在FE-2中使用的环丁砜有助于降低Co蚀刻速度。

[0116] 制剂实施例FE-4至FE-11及CFE-1至CFE-4

[0117] 表3包括由一般程序1制备的制剂FE-4至FE-11及比较制剂CFE-1至CFE-4。

[0118] 表3

[0119]

Ex.	羟胺	第一有机溶剂	第二有机溶剂	含硼化合物	添加剂	水
CFE-1	10%	DEGBE 80%	无	无	无	10%
CFE-2	10%	DEGBE 80%	无	无	苯并胍胺 0.2%	10%
CFE-3	10%	DEGBE 80%	无	无	苯并胍胺 0.4%	10%
CFE-4	10%	环丁砜 80%	无	无	无	10%
FE-4	10%	DEGBE 80%	无	硼酸 0.05%	无	10%
FE-5	10%	DEGBE 80%	无	硼酸 0.1%	无	10%
FE-6	10%	DEGBE 80%	无	苯基硼酸 (Phenyl boronic acid) 0.05%	无	10%
FE-7	10%	DEGBE 80%	无	苯基硼酸 0.1%	无	10%
FE-8	10%	环丁砜 80%	无	苯基硼酸 0.05%	无	10%
FE-9	10%	环丁砜 80%	无	苯基硼酸 0.1%	无	10%
FE-10	10%	环丁砜 60%	Hex glycol 20%	硼酸 0.05%	无	10%
FE-11	10%	环丁砜 60%	Hex glycol 20%	硼酸 0.1%	无	10%

[0120] 实施例4-11及比较例1-4

[0121] 清洗剂与暴露金属的兼容性

[0122] 依据一般程序2测试制剂FE-4及比较制剂CFE-1至CFE-4的清洗力及在65℃依据一般程序3测试材料兼容性4分钟。所述清洗组合物对TiO_x、W合金及Co的蚀刻速度(ER)(埃/分钟)显示在表4中。

[0123] 表4

	Ex.	TiO _x	W 合金	Co
[0124]	CFE-1	1.3	10	4.2
	CFE-2	0.9	7.9	2.9
	CFE-3	0.7	7.1	2.4
[0125]	CFE-4	1.6	7.6	2.9
	FE-4	0.5	7.8	0
	FE-5	0.2	6.3	0
	FE-6	0.6	7.9	0
	FE-7	0.4	7.2	0
	FE-8	0.9	>13	2.0
	FE-9	1.4	>13	2.6
	FE-10	1.0	4.5	0.3
	FE-11	1.0	3.6	0

[0126] 在表4中的数据显示没有含硼化合物的比较制剂(即,CFE-1至CFE-4)一般具有对Co比较高的蚀刻速度。相反地,包含含硼化合物的本发明的清洗制剂(即,FE-4至FE-11)具有意外地低的Co蚀刻速度。因此,本发明的清洗制剂可用于清洗蚀刻/灰化后残留物且不会明显地蚀刻在半导体装置中存在的不希望移除的暴露Co。

[0127] 制剂实施例FE12-至FE-13及CFE-5至CFE-6

[0128] 表5包括由一般程序1制备的制剂FE-12至FE-13及比较制剂CFE-5至CFE-6。

[0129] 表5

[0130]

Ex.	羟胺	第一有机溶剂	第二有机溶剂	含硼化合物	有机酸	添加剂	水	pH
FE-12	9%	Hex glycol 67%	DEGBE 10%	硼酸 0.015%	MSA 0.0361%	无	14%	9
FE-13	9%	Hex glycol 67%	DEGBE 10%	硼酸 0.015%	MSA 0.0361%	无	14%	9
CFE-5	9%	Hex glycol 67%	DEGBE 10%	无	MSA 0.0521%	DTPA 0.01%	14%	9.03
CFE-6	9%	Hex glycol 67%	DEGBE 10%	无	MSA 0.0532%	DTPA 0.02%	14%	9.03

[0131] 实施例12-13及比较例5-6

[0132] 清洗剂与暴露金属的兼容性

[0133] 依据一般程序2测试制剂FE-12至FE-13及比较制剂CFE-5至CFE-6的清洗力及在65℃依据一般程序3测试材料兼容性4分钟。所述清洗组合对TiO_x、W合金及Co的蚀刻速度

(ER) (埃/分钟) 显示在表6中。

[0134] 表6

[0135]

Ex.	TiO _x	W合金	Co
FE-12	1.8	1.9	0.9
FE-13	1.6	0.9	0.8
CFE-5	2.3	1.9	3.5
CFE-6	1.9	3.7	4.1

[0136] 在表6中的数据显示没有含硼化合物的比较制剂(即,CFE-5至CFE-6)一般具有对Co比较高的蚀刻速度。相反地,包含含硼化合物的本发明的清洗制剂(即,FE-12至FE-13)具有意外地低的Co蚀刻速度。因此,本发明的清洗制剂可用于清洗蚀刻/灰化后残留物且不会明显地蚀刻在半导体装置中存在的不希望移除的暴露Co。

[0137] 虽然本发明已参照其某些实施方案详细说明过了,但应了解的是多数修改例及变化例在所述及所请求的精神及范畴内。