

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580009518.0

[51] Int. Cl.

C09K 13/00 (2006.01)

H01L 21/00 (2006.01)

C09K 13/04 (2006.01)

B08B 6/00 (2006.01)

C09K 13/08 (2006.01)

C11D 7/32 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 3 月 21 日

[11] 公开号 CN 1934221A

[51] Int. Cl. (续)

B44C 1/22 (2006.01)

[22] 申请日 2005.3.14

[21] 申请号 200580009518.0

[30] 优先权

[32] 2004.3.24 [33] US [31] 10/807,858

[86] 国际申请 PCT/US2005/007947 2005.3.14

[87] 国际公布 WO2005/104214 英 2005.11.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.25

[71] 申请人 高级技术材料公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 迈克尔·B·克赞斯基

托马斯·H·鲍姆

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 王海川 樊卫民

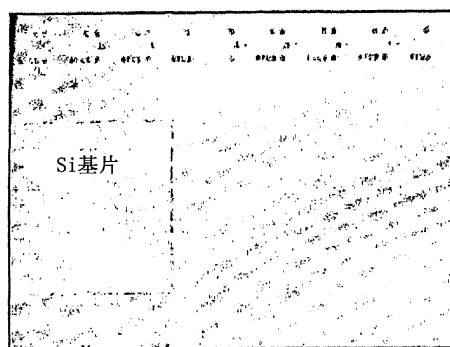
权利要求书 5 页 说明书 11 页 附图 2 页

[54] 发明名称

用于从离子注入的图案化光致抗蚀剂晶片去除底部抗反射涂层的组合物

[57] 摘要

本发明描述了从具有底部抗反射涂层 (BARC) 的半导体基片去除此类 BARC 层的方法和组合物。该去除组合物包括超临界流体、共溶剂、蚀刻剂和表面活性剂。此类去除组合物克服了 SCCO_2 作为去除试剂的固有缺陷, 即 SCCO_2 的非极性特性和与之相关的对必须从半导体基片除去的物质不具有溶解能力, 所述物质例如无机盐和极性有机化合物。



1. 底部抗反射涂层(BARC)去除组合物，其包括至少一种SCF、至少一种共溶剂、至少一种蚀刻剂和至少一种表面活性剂。
2. 权利要求1的BARC去除组合物，其中SCF包括选自二氧化碳、氧、氩、氮、氙和氨的流体。
3. 权利要求1的BARC去除组合物，其中SCF包括二氧化碳。
4. 权利要求1的BARC去除组合物，其中共溶剂包括至少一种C₁-C₆烷醇。
5. 权利要求1的BARC去除组合物，其中共溶剂包括异丙醇。
6. 权利要求1的BARC去除组合物，其中共溶剂包括选自如下的胺：单乙醇胺、三乙醇胺、三乙撑二胺、甲基二乙醇胺、五甲基二乙撑三胺、二甘醇胺、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N-辛基吡咯烷酮、N-苯基吡咯烷酮和乙烯基吡咯烷酮。
7. 权利要求1的BARC去除组合物，其中蚀刻剂包括如下的至少一种：HF、氟化铵、三乙胺三氟化氢、过氧化氢、乙酸、硝酸和硫酸。
8. 权利要求1的BARC去除组合物，其中蚀刻剂包括三乙胺三氟化氢。
9. 权利要求1的BARC去除组合物，其中表面活性剂包括至少一种非离子表面活性剂或至少一种阴离子表面活性剂。
10. 权利要求9的BARC去除组合物，其中非离子表面活性剂包括

选自如下的至少一种物质：氟烷基表面活性剂、乙氧基化的含氟表面活性剂、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯醚、聚丙二醇醚、羧酸盐、十二烷基苯磺酸、十二烷基苯磺酸盐、聚丙烯酸酯聚合物、二壬基苯基聚氧乙烯、硅氧烷聚合物、改性的硅氧烷聚合物、炔二醇、改性的炔二醇、烷基铵盐、改性的烷基铵盐。

11. 权利要求9的BARC去除组合物，其中表面活性剂包括乙氧基化的含氟表面活性剂。

12. 权利要求9的BARC去除组合物，其中阴离子表面活性剂包括选自如下的至少一种物质：含氟表面活性剂、烷基硫酸钠、烷基硫酸铵、C₁₀-C₁₈烷基羧酸铵盐、磺基琥珀酸钠及其酯、和C₁₀-C₁₈烷基磺酸钠盐。

13. 权利要求1的BARC去除组合物，其中SCF基去除组合物基于该组合物总重包括约60.0重量%-约90.0重量% SCF，约10.0重量%-约30.0重量%共溶剂，约0.01重量%-约5.0重量%蚀刻剂，和约0.01重量%-约5.0重量%表面活性剂。

14. 底部抗反射涂层(BARC)去除组合物，其包括超临界二氧化碳(SCCO₂)、三乙胺三氟化氢、含氟表面活性剂和异丙醇。

15. 从其上具有底部抗反射涂层(BARC)的基片去除所述BARC层的方法，所述方法包括在充分接触条件下，使其上具有BARC层的基片与SCF基去除组合物接触充分长时间，从而将BARC层至少部分地从基片除去，所述SCF基去除组合物包括至少一种SCF、至少一种共溶剂、至少一种蚀刻剂和至少一种表面活性剂。

16. 权利要求15的方法，其中SCF包括选自二氧化碳、氧、氩、氮、氦和氨的流体。

17. 权利要求 15 的方法，其中 SCF 包括二氧化碳。

18. 权利要求 15 的方法，其中接触条件包括约 1500psi 至约 4500psi 范围的压力。

19. 权利要求 15 的方法，其中所述接触时间范围为约 1 分钟至约 20 分钟。

20. 权利要求 15 的方法，其中共溶剂包括至少一种 C₁-C₆ 烷醇。

21. 权利要求 15 的方法，其中共溶剂包括异丙醇(IPA)。

22. 权利要求 15 的方法，其中共溶剂包括选自如下的胺：单乙醇胺、三乙醇胺、三乙撑二胺、甲基二乙醇胺、五甲基二乙撑三胺、二甘醇胺、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N-辛基吡咯烷酮、N-苯基吡咯烷酮和乙烯基吡咯烷酮。

23. 权利要求 15 的方法，其中蚀刻剂包括如下的至少一种：HF、氟化铵、三乙胺三氟化氢、过氧化氢、乙酸、硝酸和硫酸。

24. 权利要求 15 的方法，其中蚀刻剂包括三乙胺三氟化氢。

25. 权利要求 15 的方法，其中表面活性剂包括至少一种非离子表面活性剂或至少一种阴离子表面活性剂。

26. 权利要求 25 的方法，其中表面活性剂包括选自如下的至少一种物质：氟烷基表面活性剂、乙氧基化的含氟表面活性剂、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯醚、聚丙二醇醚、羧酸盐、十二烷基苯磺酸、十二烷基苯磺酸盐、聚丙烯酸酯聚合物、二壬基苯基聚氧乙烯、硅氧烷聚

合物、改性的硅氧烷聚合物、炔二醇、改性的炔二醇、烷基铵盐、改性的烷基铵盐、以及包括至少一种上述物质的组合。

27. 权利要求 25 的方法，其中阴离子表面活性剂包括选自如下的至少一种物质：含氟表面活性剂、烷基硫酸钠、烷基硫酸铵、C₁₀-C₁₈ 烷基羧酸铵盐、磺基琥珀酸钠及其酯、和 C₁₀-C₁₈ 烷基磺酸钠盐。

28. 权利要求 15 的方法，其中 SCF 基去除组合物基于该组合物总重包括约 60.0 重量%-约 90.0 重量% SCF，约 10.0 重量%-约 30.0 重量%共溶剂，约 0.01 重量%-约 5.0 重量%蚀刻剂，和约 0.01 重量%-约 5.0 重量%表面活性剂。

29. 权利要求 15 的方法，其中 BARC 层包括有机 BARC 层。

30. 权利要求 15 的方法，其中 BARC 层包括无机 BARC 层。

31. 权利要求 15 的方法，其中接触步骤包含循环，包括(i)SCF 基去除组合物与其上具有 BARC 层的基片的动态流动接触，和(ii)SCF 基去除组合物与其上具有 BARC 层的基片的静态浸泡接触。

32. 权利要求 31 的方法，其中所述循环包括对其上具有 BARC 层的基片交替、重复地进行动态流动接触(i)和静态浸泡接触(ii)。

33. 权利要求 15 的方法，其进一步包括在第一洗涤步骤中用 SCF/ 甲醇/去离子水洗涤溶液、和在第二洗涤步骤中用 SCF 对已除去 BARC 层的基片区域进行洗涤，从而在所述第一洗涤步骤中除去沉淀的残留化学添加剂，并在所述第二洗涤步骤中除去沉淀的残留化学添加剂和/或残留的醇。

34. 权利要求 33 的方法，其中 SCF 包括 SCCO₂。

35. 权利要求 15 的方法，其中接触条件包括约 50℃-约 90℃ 的温度范围。

36. 从其上具有离子注入的光致抗蚀剂层和底部抗反射涂层 (BARC) 的基片去除上述物质的方法，所述方法包括在充分接触条件下，使其上具有光致抗蚀剂层和 BARC 层的基片与 SCF 基去除组合物接触充分长时间，从而将光致抗蚀剂层和 BARC 层至少部分地从基片除去，所述 SCF 基去除组合物包括至少一种 SCF、至少一种共溶剂、至少一种蚀刻剂和至少一种表面活性剂。

用于从离子注入的图案化光致抗蚀剂 晶片去除底部抗反射涂层的组合物

发明领域

本发明涉及超临界流体基组合物，其在半导体制造中用于从其上具有有机和无机底部抗反射涂层(BARC)的基片去除此类 BARC 层，并涉及采用此类组合物从半导体基片去除 BARC 层的方法。

相关技术描述

在微电子工业中，小型化工艺要求各半导体器件的尺寸缩小，并且在给定的单位面积中布集更多的器件。伴随小型化出现了一些问题，如部件之间合适的电绝缘。用于在半导体基片上形成将各导电材料彼此电绝缘开的结构的一种方法是光刻法。但是，当前光刻法极限为约 $0.25\ \mu\text{m}$ ，这限制了将部件彼此绝缘的意图。

光刻技术包括涂覆、曝光和显影的步骤。用正性或负性光致抗蚀剂涂覆晶片，在随后的工艺中，随即用限定了待保留或待除去图案的掩膜覆盖。在将掩膜合适定位后，以单色辐射光束定向穿过掩膜，从而使曝光的光致抗蚀剂材料更易或更难溶于选定的漂洗溶液中，所述单色辐射光束例如紫外(UV)光或深紫外(DUV)光($\approx 250\text{nm}$)。然后将可溶解的光致抗蚀剂材料除去，或“显影”，从而留下与掩膜相同的图案。

当前，有四种用于光刻产业的辐射显影波长，436nm、365nm、248nm 和 193nm，近来人们的努力聚焦于 157nm 光刻工艺上。理论上，随着各波长减少，在半导体芯片上可产生出更小的特征。但是，由于半导体基片的反射性与光刻波长成反比，因而干扰和不均匀曝光的光致抗蚀剂限制了半导体器件临界尺寸的一致性。

例如已经知道,在曝光于 DUV 辐射时,光致抗蚀剂的透射性再加上基片对 DUV 波长的高反射性导致 DUV 辐射被反射回光致抗蚀剂中,从而在光致抗蚀剂层中产生驻波。驻波在光致抗蚀剂中引发进一步的光化学反应,从而引起光致抗蚀剂的不均匀曝光,包括未打算暴露于辐射的掩膜部分的曝光,这导致线宽、间距和其他临界尺寸的变化。

为了解决透射和反射问题,人们开发出了无机和有机性质的底部抗反射涂层(BARC),在施用光致抗蚀剂之前将该底部抗反射涂层施用于基片。当将光致抗蚀剂暴露于 DUV 辐射时, BARC 吸收相当量的 DUV 辐射,从而防止了辐射线的反射以及驻波。

例如,有机 BARCs 通常厚 600-1200Å,采用旋转涂布法而沉积,其包括但不限于聚砒、聚脲、聚脲砒、聚丙烯酸酯和聚(乙烯基吡啶)。有机 BARCs 通常是平整化的层,其均匀填充通孔,因为所用聚合材料不易于交联。有机 BARCs 通过使 BARC 层的反射率与光致抗蚀剂层的反射率匹配,从而防止了光反射,同时吸收辐射从而防止了对更深界面的进一步穿透。

相比较,无机 BARCs 包括氧氮化硅(SiO_xN_y),其是采用 CVD 沉积技术而沉积的,因而实现了基片的保形覆盖同时 BARC 层具有良好的均匀厚度。无机 BARC 通过相消干扰减少了透射性和反射性,其中从 BARC-光致抗蚀剂界面反射的光抵消了从 BARC-基片界面反射的光。

已证实 BARC 材料的去除很困难和/或费用很高。如果不去除的话,则 BARC 层可能干扰随后的硅化或接触成形。由于有机 BARCs 通常是平整化的层,因而为从晶片表面完全除去有机 BARC 层,需要对 BARC 过蚀刻。或者,授予 Insalaco 等的美国专利 6,669,995 描述了一种方法,其中将有机 BARC 涂层暴露于 200nm-320nm 范围的一定量 UV 辐射,

从而至少部分地去除所述有机 BARC。去除无机 BARCs 的常规方法包括干蚀刻，例如采用添加剂如氟、氯、溴化氢或四氟化碳的氧等离子体蚀刻。

超临界流体(SCF)提供了从半导体表面除去 BARC 层的替换性方法。SCFs 扩散快、粘度低、表面张力接近零、并能容易地透入深的沟槽和通孔。另外，由于 SCFs 的低粘度，其能快速地传送溶解的物质。但是，SCFs 是高度非极性的，因而许多物质在 SCFs 中的溶解不充分。

因而若能提供克服了现有技术中与从半导体基片去除 BARC 层相关的缺陷的超临界流体基组合物，将是本领域中的显著进步。

发明内容

本发明涉及超临界流体基组合物，其在半导体制造中用于从其上具有底部抗反射涂层(BARC)s的基片去除此类 BARC 层，并涉及采用此类组合物从半导体基片去除 BARC 层的方法。

一方面，本发明涉及底部抗反射涂层(BARC)去除组合物，其包括至少一种 SCF、至少一种共溶剂、至少一种蚀刻剂和至少一种表面活性剂。

另一方面，本发明涉及底部反射涂层(BARC)去除组合物，其包括超临界二氧化碳(SCCO₂)、三乙胺三氟化氢、含氟表面活性剂和异丙醇。

另一方面，本发明涉及从其上具有底部反射涂层(BARC)的基片去除此类 BARC 层的方法，所述方法包括使其上具有 BARC 层的基片与 SCF 基去除组合物在充分接触条件下接触充分长时间，从而从所述基片至少部分地去除 BARC 层，所述 SCF 基去除组合物包括至少一种 SCF、至少一种共溶剂、至少一种蚀刻剂和至少一种表面活性剂。

另一方面，本发明涉及从其上具有离子注入的光致抗蚀剂层以及底部抗反射涂层(BARC)的基片去除此类物质的方法，所述方法包括使其上具有光致抗蚀剂层和 BARC 层的基片与 SCF 基去除组合物在充分接触条件下接触充分长时间，从而从所述基片至少部分地去除光致抗蚀剂层和 BARC 层，所述 SCF 基去除组合物包括至少一种 SCF、至少一种共溶剂、至少一种蚀刻剂和至少一种表面活性剂。

从下文内容和所附权利要求可更全面了解本发明的其他方面、特征和实施方式。

附图简述

图 1 是控制晶片横截面在 50k 放大倍数下的扫描电子显微镜(SEM)图像，其示出了夹在硅基片和光致抗蚀剂层之间的 70nm BARC 层。

图 2 是图 1 样品平面图的光学图像。

图 3 是用 SCCO_2 /氟化物/氟化的表面活性剂的组合物处理后的图 2 晶片的光学图像，其示出了光致抗蚀剂层的去除。

图 4 是用 SCCO_2 /氟化物/氟化的表面活性剂/甲醇的组合物处理后的图 2 晶片的光学图像，其示出了光致抗蚀剂层和 BARC 层的去除。

发明详述和优选的实施方式

本发明是基于超临界碳流体基组合物的发现，该组合物可非常有效地从其上具有光致抗蚀剂和底部抗反射涂层(BARC)s)的图案化半导体晶片去除此类物质。具体地，本发明涉及从离子注入的图案化半导体晶片去除光致抗蚀剂和 BARC 层。

超临界二氧化碳(SCCO_2)因易于制造，没有毒性，对环境影响轻微，因而在本发明的广泛实施中是优选的 SCF，尽管本发明可以用任何合适的 SCF 种类来实施，具体 SCF 的选择取决于所涉及的特定应用。其他优选的可用于本发明实施的 SCF 种类包括氧、氟、氮、氙和氨。本发明后文的一般性描述中具体提及 SCCO_2 时，是为了提供本发明的说

明性实例，而不意味着对本发明作任何方式的限制。

SCCO₂ 作为用于从半导体晶片表面去除多余层的试剂是具有吸引力的，因为 SCCO₂ 兼具液体和气体的特性。象气体一样，它扩散快，粘度低，表面张力接近于零，而且容易透入深的沟槽和通孔。象液体一样，它作为“洗涤”介质具有总体流动能力。

尽管超临界 CO₂ 具有这些表面上的优点，但它是非极性的。因而它不能溶解许多在后续处理之前必须从半导体基片除去物质，包括无机 BARCs 如 SiO_xN_y 或者极性有机 BARC 化合物如聚砜和聚脲。SCCO₂ 非极性的特性由此阻碍了其完全和有效去除 BARC 的使用。

然而本发明基于的发现是，通过使 SCCO₂ 基去除组合物合适地配制有如下文更充分描述的添加剂，可克服与 SCCO₂ 和其他 SCFs 的非极性相关的缺点，与之伴随的发现是，以 SCCO₂ 基去除介质从基片去除光致抗蚀剂和 BARC 层具有高度有效性，且实现了从其上具有光致抗蚀剂和 BARC 层的基片如离子注入的图案化半导体晶片无损害、无残留物地去除所述物质。

一方面，本发明涉及 SCCO₂ 基去除组合物，其用于从半导体基片去除光致抗蚀剂和/或 BARC 层。本发明的配方包括 SCCO₂、至少一种共溶剂、至少一种蚀刻剂、至少一种表面活性剂，所述组分基于组合物总重以如下浓度范围而存在：

组分	重量%
SCCO ₂	约 60.0%-约 90.0%
共溶剂	约 10.0%-约 30.0%
蚀刻剂	约 0.01%-约 5.0%
表面活性剂	约 0.01%-约 5.0%

在本发明的广泛实践中，SCCO₂ 基去除组合物包括如下，或由如下组成，或基本由如下组成： SCCO₂、至少一种共溶剂、至少一种蚀刻剂和至少一种表面活性剂。一般而言，SCCO₂、共溶剂、蚀刻剂和表面活性剂彼此相对的具体比例和量可以合适地变化，以提供 SCCO₂ 基组合物对光致抗蚀剂和/或 BARC 层物质和/或处理设备的期望去除作用，这在现有技术的范围内不需要过多的努力就可容易地确定。

SCCO₂ 中加入共溶剂起到增加组合物对光致抗蚀剂和/或 BARC 成分物质如 SiO_xN_y、聚砜和聚脲的溶解性的作用。SCCO₂ 基去除组合物中所用的共溶剂可以是烷醇或胺，或者其组合。在本发明一个实施方案中，所述共溶剂包括直链或支链 C₁-C₆ 烷醇(即甲醇、乙醇、异丙醇等)，或者两种或多种上述醇的混合物。在本发明另一实施方案中，所述共溶剂是胺，包括但不限于单乙醇胺、三乙醇胺、三乙撑二胺、甲基二乙醇胺、五甲基二乙撑三胺，或者是二醇胺如二甘醇胺、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N-辛基吡咯烷酮、N-苯基吡咯烷酮和乙烯基吡咯烷酮。在优选实施方案中，所述醇是异丙醇(IPA)。

当以离子注入法使光致抗蚀剂或 BARC 层硬化时，则采用蚀刻剂有利地将离子注入的光致抗蚀剂从基片除去，所述蚀刻剂包括过氧化氢、酸、氟离子(fluoride ion)源化合物或者其组合。将蚀刻剂以各种有效浓度加入至溶液中，这在本领域内可按如下方式容易地确定：通过简易手段将离子注入物硬化的光致抗蚀剂与不同蚀刻剂浓度的组合物接触，并确定对应的对光致抗蚀剂的各去除水平。优选的酸包括硝酸、乙酸和硫酸。优选的氟离子源包括氢氟酸(HF)、氟化铵(NH₄F)和三乙胺三氟化氢((C₂H₅)₃N · 3HF)。在优选的实施方案中，氟离子源是三乙胺三氟化氢。

本发明 SCCO₂ 基去除组合物中可考虑采用的表面活性剂包括非离子型表面活性剂，例如氟烷基表面活性剂、乙氧基化的含氟表面活性剂、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇醚或聚丙二醇醚、羧酸盐、十二

烷基苯磺酸或其盐、聚丙烯酸酯聚合物、二壬基苯基聚氧乙烯、硅氧烷聚合物或改性的硅氧烷聚合物、炔二醇或改性的炔二醇、和烷基铵盐或改性的烷基铵盐，以及包括上述至少之一的组合。在优选的实施方式中，所述表面活性剂是乙氧基化的含氟表面活性剂，例如 ZONYL®FSO-100 含氟表面活性剂(DuPont Canada Inc. Mississauga, Ontario, Canada)。

或者，所述表面活性剂可包括阴离子表面活性剂，或者阴离子表面活性剂和非离子型表面活性剂的混合物。本发明 SCF 基组合物中可考虑采用的阴离子表面活性剂包括但不限于，含氟表面活性剂例如 ZONYL® UR 和 ZONYL® FS-62(DuPont Canada Inc. Mississauga, Ontario, Canada)，烷基硫酸钠，烷基硫酸铵，烷基(C₁₀-C₁₈)羧酸铵盐，磺基琥珀酸钠及其酯如二辛基磺基琥珀酸钠，和烷基(C₁₀-C₁₈)磺酸钠盐。

一般而言，SCCO₂、共溶剂、蚀刻剂和表面活性剂彼此之间的特定比例和用量可适当地改变，从而提供 SCCO₂/共溶剂/蚀刻剂/表面活性剂溶液对待从基片清洗去的特定光致抗蚀剂和/或 BARC 层的期望溶解作用。对上述特定比例和用量，本领域技术人员无需过多努力通过简易实验即可容易确定。

在待除去的光致抗蚀剂和/或 BARC 层与 SCCO₂ 基去除组合物接触时，使用升高的温度条件可增强 SCCO₂/共溶剂/蚀刻剂/表面活性剂组合物的去除效果。

任选地可将本发明的 SCCO₂ 基去除组合物配制有其他组分，从而进一步增加组合物的去除能力，或改进组合物的特性。因此，该组合物可配制有稳定剂、螯合剂、氧化抑制剂、络合剂，等等。

在一个实施方案中，本发明的 SCF 基去除组合物可包括 SCCO₂、

IPA、三乙胺三氟化氢和含氟表面活性剂。

在另一方面，本发明涉及采用本文描述的 SCCO_2 基去除组合物从半导体晶片表面去除光致抗蚀剂和/或 BARC 层的方法，所述 BARC 层例如 SiO_xN_y 、聚砒、聚脲、聚脲砒、聚丙烯酸酯和聚(乙烯基吡啶)。

本发明的 SCCO_2 基去除组合物通过最大程度地减少所需化学试剂的用量，由此减少了废物量，同时提供了具有可循环成分如 SCFs 的组合物和方法，从而克服了现有技术中 BARC 去除技术的缺点。

可在约 1500-约 4500psi 的压力范围下，将合适的 SCCO_2 基去除组合物与其上具有光致抗蚀剂和/或 BARC 层的晶片表面接触充分时间，从而实现对所述层的期望去除，例如接触时间范围为约 1 分钟至约 20 分钟，温度为约 30°C 至约 100°C，尽管在本发明的一般实施中，在允许的情况下，可有利地使用更长/高或更短/低的接触持续时间和温度。在优选的实施方式中，接触温度为约 50°C-约 90°C，优选约 70°C。

通过改变温度、并在该温度测定由 SCCO_2 基去除组合物从基片去除的 BARC 材料量，可容易地经验确定特定的升温 and 温度范围对去除特定光致抗蚀剂和/或 BARC 层的性质和程度的效果。以此方式，对本发明特定 SCCO_2 基去除组合物而言，可确定其对特定的待去除材料的最优温度水平。

以类似方式，可选择除温度外的工艺条件，本领域内确定的最优或有利条件包括超临界流体组合物与待从基片去除的光致抗蚀剂和/或 BARC 材料接触时的表压、 SCCO_2 基去除组合物接触的流动和/或静态特性，以及接触的持续时间。

可使 SCCO_2 基去除组合物在含光致抗蚀剂和/或 BARC 层的晶片表面动态流动或静态浸泡，从而对含光致抗蚀剂和/或 BARC 层的晶片

表面进行处理。

“动态”接触方式包括所述组合物在晶片表面上连续地流动，以使传质梯度最大化并实现 BARC 层从该表面的完全去除。“静态浸泡”接触方式包括使晶片表面与静态体积的所述组合物接触，并保持与之接触一个连续的(浸泡)时间段。

在特别优选的实施方式中，去除工艺包括顺序的处理步骤，包括： SCCO_2 基去除组合物在含光致抗蚀剂和/或 BARC 层的晶片表面上动态流动，接着是该晶片静态地浸泡在该 SCCO_2 基去除组合物中，在此交替步骤的循环中，各动态流动步骤和静态浸泡步骤交替、重复地被执行。

例如，所述动态流动/静态浸泡步骤在上述说明性的实施方式中可以被连续地执行 4 个循环，包括如下顺序：2.5 min-10 min 的动态流动，2.5min-5min 的高压静态浸泡，例如约 3000 psi-约 4500 psi，2.5 min-10 min 的动态流动，和 2.5min-10 min 的低压静态浸泡，例如约 1500 psi-约 2900 psi。在优选的实施方式中，所述顺序由 2.5 min 的动态流动、4500 psi 下 2.5 min 的静态浸泡、2.5 min 的动态流动和 1500 psi 下 2.5min 的静态浸泡组成。

在 SCCO_2 基去除组合物和晶片表面接触之后，晶片优选地在第一洗涤步骤中用大量的 SCF/甲醇/去离子水溶液洗涤，从而从已经去除了粒子的晶片表面区域除去任何沉淀的残留化学添加剂，并最后在第二洗涤步骤中用大量的纯 SCF 洗涤以去除晶片表面任何残留的甲醇和/或沉淀的化学添加剂。优选地，用于洗涤的 SCF 是 SCCO_2 。

本发明 SCCO_2 基去除组合物的共溶剂/蚀刻剂/表面活性剂组分是通过将各成分简单地混合，例如在混合容器中轻微搅拌下混合，而容易地配制的。

这样的 SCCO_2 基去除组合物一旦配制好就被施加到晶片表面，从而与其上的光致抗蚀剂/BARC 层接触，接触在合适的升高的压力下进行，例如在加压的接触室中， SCCO_2 基去除组合物以合适的体积流速和流量供给到接触室，以实现期望的接触作用来去除晶片表面的有机 BARC 层。

应当理解，对于本发明的 SCCO_2 基去除组合物，具体的接触条件可以在现有技术的范围内根据本文的描述而很容易地确定，而且在实现晶片表面光致抗蚀剂和/或 BARC 层的理想去除的同时，本发明的 SCCO_2 基去除组合物中各成分的具体比例和浓度可以宽泛地变化。

通过下文描述的说明性实施例可更全面展示本发明的特征和优点。

本研究中考察的晶片样品是其上具有有机 BARC 层和光致抗蚀剂层的 Si/SiO_2 图案化晶片。将各种如本文所述的化学添加剂添加到 SCCO_2 基去除组合物中，并评价光致抗蚀剂和/或有机 BARC 层的去除效率。在整个去除实验中该 SCCO_2 基去除组合物的温度被保持在 70°C 。上述层去除后，用大量的 SCCO_2 /甲醇/去离子水和纯 SCCO_2 彻底漂洗晶片以去除任何残留的溶剂和/或沉淀的化学添加剂。结果显示在图 1-4 中，如下面所述。

图 1 是控制晶片横截面的扫描电子显微镜(SEM)图像，示出了其上具有 8nm SiO_2 层、70nm 有机 BARC 层和 700nm 深紫外光(DUV)光致抗蚀剂层的 Si 晶片表面。

图 2 是图 1 晶片的平面图的光学图像。

图 3 是采用 SCCO_2 /氟化物源/氟化的表面活性剂的组合物处理之

后的图 2 晶片的光学图像，其显示尽管光致抗蚀剂从晶片除去，但有机 BARC 层仍存留于 Si/SiO₂ 晶片表面上。

图 4 是采用 SCCO₂/氟化物源/氟化的表面活性剂/共溶剂的组合物处理之后的图 2 晶片的光学图像，其显示光致抗蚀剂和有机 BARC 层均已从 Si/SiO₂ 晶片表面除去。

于是，上述照片证明了根据本发明的 SCCO₂ 基去除组合物用于从晶片表面去除光致抗蚀剂和/或 BARC 层的有效性。

下面的配方实现了从图案化 Si/SiO₂ 表面基本去除有机 BARC 层。“基本去除”在本文中定义为由光学显微法确定的 BARC 层从半导体器件大于约 98% 的去除。在这个具体的实施方式中，70℃ 下经 18 分钟内，在所有的区域中都观察到 100% 的 BARC 层去除。

组分	重量%
三乙胺三氟化氢	0.91
ZONYL®FSO-100 含氟表面活性剂	0.08
异丙醇	6.0
SCCO ₂	73.01

据此，本文中已经就本发明的具体方面、特征和说明性的实施例对本发明进行了描述，但应当理解本发明的用途并不因此被限定，而是延伸为包括多个其他的方面、特征和实施方式。因此，下面提出的权利要求意在被广义地理解为包括这些方面、特征和实施方式，不超出其主旨和范围。

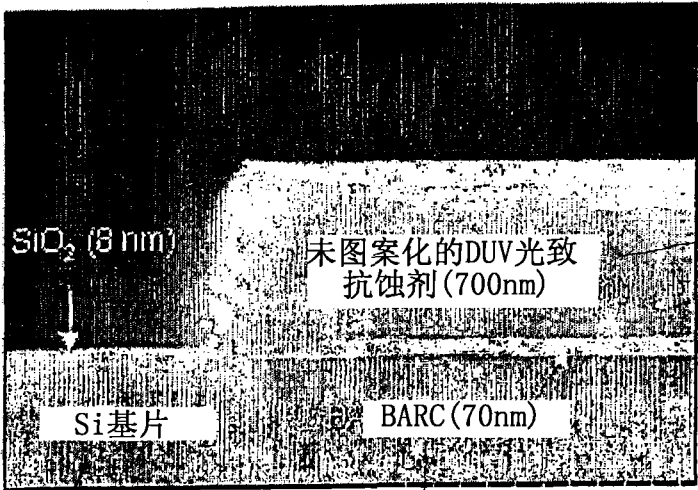


图1

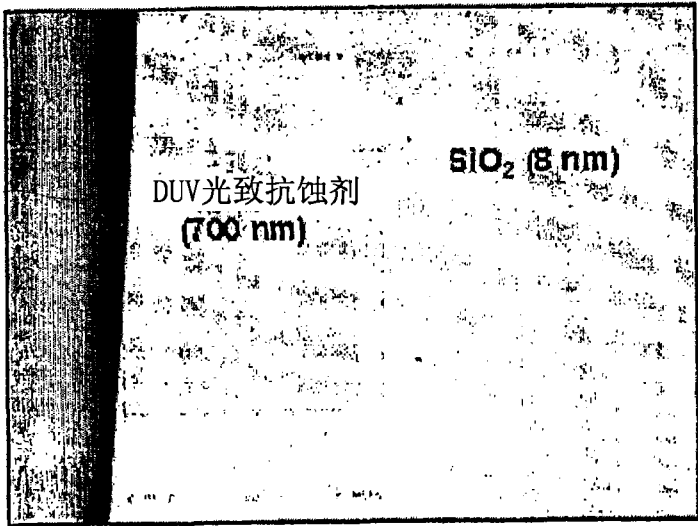


图2

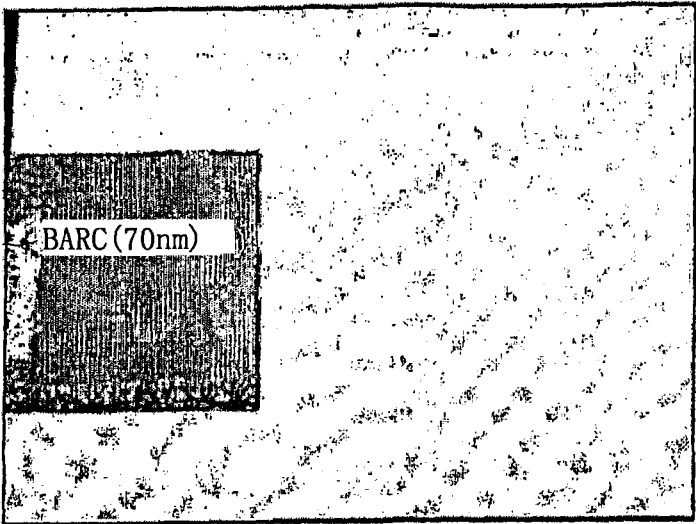


图3

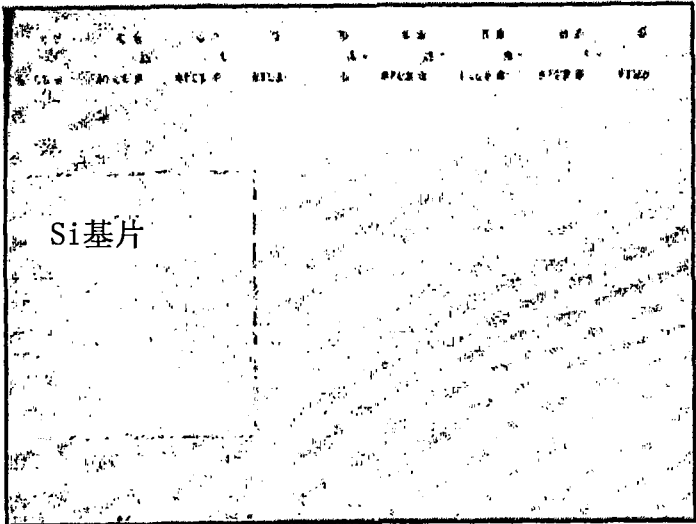


图4