

公告本

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：96100724

C11D 7/32, (2006.01)

※ 申請日期：96.1.8

7/28, (2006.01)

※IPC 分類：H01L 21/306, (2006.01)

21/027, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G03F 7/42, (2006.01)

用於移除光阻劑殘留物的方法及 pH 緩衝的水基清潔組合物

pH BUFFERED AQUEOUS CLEANING COMPOSITION AND
METHOD FOR REMOVING PHOTORESIST RESIDUE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

氣體產品及化學品股份公司/AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.

代表人：(中文/英文) 馬克·L·羅傑斯 / RODGERS, MARK L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道 7201 號

7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, US

國 籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1) 吳愛萍 / WU, AIPING

2) 羅伯托·約翰·洛維圖 / ROVITO, ROBERTO JOHN

國 籍：(中文/英文) 1)中國 / China ; 2)美國 / U.S.A.

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：

美國；2006/01/12；11/330,815

☐ 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。

九、發明說明：

發明所屬之技術領域

本發明基本上涉及清潔組合物和方法，用於在積體電路的製造中在電漿蝕刻和灰化之後從半導體設備基材除去光阻劑殘留物。

先前技術

在微電子結構的製造中涉及很多步驟。在製造積體電路的生產方案內，有時需要選擇性蝕刻半導體的不同表面。過去，很多完全不同類型的用以選擇性除去材料的蝕刻方法已經在不同程度上得到成功應用。而且，微電子結構內不同層的選擇性蝕刻被視為積體電路製造方法中的重要步驟。

在半導體和半導體微電路的生產中，經常必須用聚合有機物質塗覆基材材料。一些基材材料的實例包括鋁、鈦、銅、二氧化矽塗覆的矽晶片，任選具有鋁、鈦、銅的金屬元素，等等。通常，該聚合有機物質是光阻劑材料。這種材料在曝光之後通過顯影將形成蝕刻遮罩。

在隨後的加工步驟中，至少一部分光阻劑從基材表面除去。從基材除去光阻劑的一種常用方法是通過濕化學方式。配製用於從基材除去光阻劑的濕化學組合物應當在不損害基材的情況下作用（例如腐蝕、溶解、和/或鈍化基材的任意金屬電路表面；化學方式改變無機基材；和/或攻擊基材）。

另一種除去光阻劑的方法是通過乾灰化方法，其中通過採用氧氣或者合成氣體如氫氣的電漿灰化來除去光阻劑。殘留物或者副產物可以是光阻劑自身，或者光阻劑、下層基材和/或蝕刻氣體的組合。這些殘留物或者副產物通常稱作側壁聚合物、遮蔽物 (veil) 或柵欄 (fence)。

逐漸地，反應離子蝕刻 (RIE) 成為在形成通孔、金屬線路和溝槽過程中用於圖案傳遞的選擇方法。RIE 方法通常留下殘留物或複合混合物，其可能包括再噴濺的氧化物材料、來自光阻劑的有機材料、和/或用於以平版印刷方式定義通孔、金屬線路和溝槽結構的抗反射塗層材料。

現有技術教導了很多設計用於除去來自半導體生產工藝中的殘留物和副產物的清潔組合物。然而，以前適用於清潔本領域現有技術的半導體材料的組合物並不適用於最近研發的材料，例如有機矽玻璃 (OSG) 電介質和其他低 k 電介質。

例如，美國專利 No.5698503 (Ward 等人)，5792274 (Tanabe 等人)，5905063 (Tanabe 等人)，5962385 (Maruyama 等人)，6235693 (Cheng 等人)，6248704 (Small 等人)，6638899 (Wakiya 等人)，6677286 (Rovito 等人)，6773873 (Seijo 等人)，6821352 (Rovito 等人) 和 6828289 (Peters 等人)，和美國專利申請公開 No.2004/0016904 (Baum 等人) 公開了包含有機溶劑的清潔組合物。如果有機溶劑與有機和氫取代基反應產生化學改變的電介質材料，則它們可能不適用於某些低 k 電介質。

美國專利 No.6197733 公開了一種清潔組合物，其包含水、氟化銨化合物、和其陽離子基團是銨鹽且陰離子基團是羧酸根的兩性界面活性劑。該專利沒有考慮組合物的 pH。

清潔組合物的 pH 在除去殘留物等，以及與被清潔基材相容性方案是重要因素。在高酸性或鹼性含水配方的存在下，低 k 電介質的 Si-O 和 Si-H 鍵可轉化為 OH 基團，從而增加了低 k 電介質的介電性。而且，含有氫氟酸的高酸性清潔組合物並不特別適用於鋁、含銅的鋁合金、銅或摻雜碳的氧化物。因此已經提出在清潔組合物中採用緩衝劑來維持 pH 在理想範圍內。

例如，美國專利申請公開 No.2004/0266637 (Rovito 等人) 公開了含氟化物的緩衝含水組合物，其具有大於 7.0 至約 11.0 的 pH。據稱該緩衝組合物具有延長的工作壽命，因為只要 pH 保持穩定，則依賴於 pH 的性質例如氧化物和金屬蝕刻速度穩定。

美國專利申請序列 No.11/050562，受讓人氣體產品及化學品股份公司，公開了除去殘留物的清潔組合物和方法組合物，其中該組合物具有的 pH 範圍為約 2 到約 9，該組合物包括：緩衝溶液，含有酸鹼摩爾比為 10:1 至 1:10 的有機酸和該有機酸的共軛鹼；氟化物，和水，條件是該組合物基本沒有加入有機溶劑。

儘管有前述發展，仍期望提供一種能夠除去殘留物的選擇性清潔組合物和方法，例如該組合物和方法能除去殘餘

的光阻劑和/或加工殘留物，例如選擇性蝕刻和/或灰化產生的殘留物。另外，期望提供一種選擇性的清潔組合物和方法，其能夠除去殘留物例如光阻劑和/或後蝕劑/灰化殘留物，其相對於金屬、高介電常數材料（本文稱為“高 k”介電性）、矽、矽化物和/或層間介電材料包括低介電常數材料（本文稱為“低 k”介電性）如沈積的氧化物（其也可能暴露於清潔組合物）相比，其顯示出對殘留物的高選擇性。還期望提供一種組合物，其與例如 HSQ、MSQ、FOX、黑金剛石（black diamond）和 TEOS（矽酸四乙酯）之類敏感性低 k 膜相容並能一起使用。

本文引用的所有參考文獻均在此全文引入作為參考。

發明內容

因此，在本發明第一方案，提供了一種用於從基材除去殘留物的組合物，所述組合物包括：(a) 水；(b) 至少一種氟化物；和 (c) pH 緩衝系統，其包括：(i) 選自胺基烷基磺酸和胺基烷基羧酸的至少一種有機酸；和 (ii) 選自胺和氫氧化四級烷基銨的至少一種鹼，只要該組合物基本上不含加入的有機溶劑並且 pH 範圍為約 5 至約 12。

在本發明第二方案，提供了一種從基材除去殘留物的方法，包括將本發明組合物與殘留物接觸，溫度和時間為足以從基材有效除去殘留物的溫度和時間。

在本發明第三方案，提供了一種定義圖案的方法，包括：將光阻劑塗覆到基材的至少一部分；光微影的定義光

阻劑上的圖案；將圖案轉移到該基材的該至少一部分；將該圖案蝕刻進入基材以形成具有圖案的基材；灰化光阻劑以提供殘留物；和通過將殘留物與本發明組合物接觸而除去殘留物。

實施方式

本文公開了從基材選擇性除去殘留物的組合物和方法。本文公開的組合物能夠從基材選擇性除去例如加工殘留物的殘留物，而不攻擊（以任何不理想的程度）也可能暴露於該組合物的基材結構材料。

本文所用術語“殘留物”指基材上存在的任何不需要的材料。可通過本發明除去的殘留物包括但不限於：有機化合物如暴露和灰化的光阻劑材料；灰化的光阻劑殘留物；UV-或 X-射線硬化的光阻劑；含 C-F 的聚合物；低和高分子量的聚合物和其他有機蝕刻殘留物；無機化合物例如金屬氧化物；來自化學機械拋光（CMP）漿料和其他無機蝕刻殘留物的陶瓷顆粒；含有金屬的化合物例如有機金屬的殘留物和金屬有機化合物；離子和中性的、輕和重的無機（金屬）物質；水分；和不溶的材料，包括在例如拋光和蝕刻過程的加工中產生的顆粒。在一特定的具體實施方案中，除去的殘留物為加工殘留物，如由反應離子蝕刻和灰化產生的那些殘留物。

本發明適於從各種基材除去殘留物。合適的基材包括但不限於：金屬、矽、矽酸鹽和/或層間介電材料，例如沈積

的矽氧化物和衍生的矽氧化物如 HSQ、MSQ、 FO_x 、TEOS 和旋塗玻璃 (spin-on glass)，和 / 或高 k 材料如矽酸鉛、氧化鉛、鋇鋇鈦 (BST)、 Ta_2O_5 和 TiO_2 。合適的基材金屬包括但不局限於銅、銅合金、鈦、氮化鈦、鉍、氮化鉍、鎢、和鈦 / 鎢。

本發明組合物的特異性使得本發明尤其適用於其中組合物將與基材 (包括基材組份，例如金屬、矽、矽化物、層間介電材料、高 k 材料和 / 或低 k 材料) 和待除去的殘留物接觸的這些應用。此外，本文公開的組合物可能顯示出某些介電材料例如氧化矽的最小蝕刻速度。

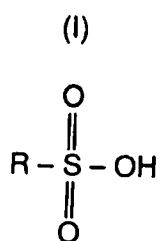
本文公開的組合物含有水、氟化物和含有有機酸和鹼的緩衝溶液。在某些實施方案中，組合物基本上不含，或者含有 2 重量 % 或更少，或 1 重量 % 或更少的加入的有機溶劑。在某些實施方案中，該組合物的 pH 被調節到約 5 至約 12 的 pH 範圍，且任選包括腐蝕抑制劑和用於除去灰化光阻劑和 / 或加工殘留物的組合物中通常採用的其他添加劑。在一個具體實施方案中，組合物包括緩衝溶液，其含量為獲得 pH 範圍為 5-12 的組合物的所需量；65 重量 % 或更多的水；0.1 重量 %-5 重量 % 的氟化物；和至多 15 重量 % 的任選腐蝕抑制劑。

如之前所述，本文所述的組合物包括緩衝溶液。本文所用術語“緩衝溶液”是抵抗由於少量酸或鹼加入該組合物產生的 pH 變化的溶液。當緩衝溶液包括到本文公開的組合物中時，該緩衝溶液提供了 pH 被調節以最小化靈敏金屬如

鎢、銅、鈦等的腐蝕的緩衝組合物。該緩衝溶液以獲得組合物所需 pH 範圍的所需量加入。向本文公開的組合中加入該緩衝溶液防止了由於水的稀釋或者鹼或酸的污染產生的 pH 起伏。

至少一種有機酸與至少一種鹼的當量比 (Normal ratio) (即，當量/摩爾比) 是 10:1 至 1:10，或 3:1 至 1:3，或基本上 1:1。視需要調節緩衝溶液比以獲得組合物所需 pH 範圍。通常認為緩衝液是弱酸，且抗酸或鹼的最寬緩衝範圍是在弱酸基團 pKa 任一側上的約 1 個 pH 單位。

緩衝溶液含有選自胺基烷基磺酸和胺基烷基羧酸的至少一種有機酸。有機酸優選具有約 6 至約 11 的 pKa。胺基烷基磺酸由式 I 代表：



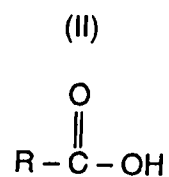
當 R 是胺基烷基基團，包括但不限於一級、二級和三級胺基烷基基團，其中胺基烷基基團 R 的合適烷基包括但不限於直鏈烷基、支鏈烷基、環烷基、雜環烷基、飽和烷基、不飽和烷基、烷烴、亞烷基、醇、醚、醛、酮、羧酸、酯、醃胺、等等。

合適的胺基烷基磺酸的非限制性實例列於下表 1。

表 1 胺基烷基磺酸

縮寫名稱	正規名稱	pKa
MES	2-(N-嗎啉代)乙烷磺酸	6.1
ACES	N-(2-乙醯胺基)-2-胺基乙烷磺酸	6.8
PIPES	1,4-哌嗪二乙烷磺酸	6.8
MOPSO	3-(N-嗎啉代)-2-羥基丙烷磺酸	6.9
BES	N,N-雙(2-羥基乙基)-2-胺基乙烷磺酸	7.1
MOPS	3-(N-嗎啉代)丙烷磺酸	7.2
TES	N-三(羥基乙基)甲基-2-胺基乙烷磺酸	7.4
HEPES	N-(2-羥基乙基)哌嗪-N'-(乙烷磺酸)	7.5
DIPSO	3-[N,N-雙(2-羥基乙基)胺基]-2-羥基丙烷磺酸	7.6
MOBS	4-(N-嗎啉代)丁烷磺酸	7.6
TAPSO	3-[N-三(羥基甲基)甲基胺基]-2-羥基丙烷磺酸	7.6
HEPPSO	N-(2-羥基乙基)哌嗪-N'-(2-羥基丙烷磺酸)	7.8
POPSO	哌嗪-N,N'-雙(2-羥基丙烷磺酸)	7.8
EPPS	N-(2-羥基乙基)哌嗪-N'-(3-丙烷磺酸)	8
HEPBS	N-(2-羥基乙基)哌嗪-N'-(4-丁烷磺酸)	8.3
TAPS	N-三(羥基甲基)甲基-3-胺基丙烷磺酸	8.4
TABS	N-三(羥基甲基)甲基-4-胺基丁烷磺酸	8.9
AMPSO	3-[(1,1-二甲基-2-羥基乙基)胺基]-2-羥基丙烷磺酸	9
CHES	2-(N-環己基胺基)乙烷磺酸	9.3
CAPSO	3-(環己基胺基)-2-羥基-1-丙烷磺酸	9.6
CAPS	3-(環己基胺基)-1-丙烷磺酸	10.4
CABS	4-(環己基胺基)-1-丁烷磺酸	10.7

胺基烷基羧酸由式 II 表示：



其中 R 是胺基烷基基團，包括但不限於一級、二級和三級胺基烷基基團，其中胺基烷基基團 R 的合適烷基包括但不限於直鏈烷基、支鏈烷基、環烷基、雜環烷基、飽和烷基、不飽和烷基、烷烴、亞烷基、醇、醚、硫化物、硫醇、醛、酮、羧酸、酯、醃胺、等等。

合適的胺基烷基羧酸的非限制性實例列於下表 2。

表 2 胺基烷基羧酸

名稱	pK ₁	pK ₂	pK ₃
甘胺酸	2.35	9.78	
β-丙胺酸	3.55	10.24	
L-絲胺酸	2.19	9.21	
L-半胱胺酸	1.5	8.7	
L-天冬醯胺酸	2.1	8.8	
L-丙胺酸	2.34	9.87	
L-麩胺醯胺	2.17	9.13	
L-異白胺酸	2.32	9.76	
L-白胺酸	2.33	9.74	
L-甲硫胺酸	2.13	9.27	
L-苯丙胺酸	2.2	9.31	
L-脯胺酸	1.95	10.64	
L-蘇胺酸	2.09	9.1	
L-色胺酸	2.46	9.41	
L-酪胺酸	2.2	9.11	10.1
L-纈胺酸	2.29	9.74	
L-天冬胺酸	1.99	3.9	9.9
L-麩胺酸	2.13	4.31	9.67
L-精胺酸	1.82	8.99	12.5
L-織胺酸	1.8	6.04	9.33
L-離胺酸	2.16	9.06	10.54

在某些實施方案中，緩衝溶液內的有機酸也可存在於組合物中作為腐蝕抑制劑和/或螯合劑。

優選用於該組合物的緩衝液中的鹼包括胺和氫氧化四級烷基銨。共軛鹼的進一步實例包括羥基胺，有機胺例如一級、二級或三級脂族胺、脂環族胺、芳族胺和雜環胺，氨水，和氫氧化低級烷基四級銨。羥基胺的具體實例包括羥基胺 (NH_2OH)、N-甲基羥基胺、N,N-二甲基羥基胺和 N,N-二乙基羥基胺。脂族一級胺包括單乙醇胺、乙二胺和 2-(2-胺基乙基胺基)乙醇。脂族二級胺的具體實例包括二乙醇胺、N-甲基胺基乙醇、二丙胺和 2-乙基胺基乙醇。脂族三級胺的具體實例包括二甲基胺基乙醇和乙基二乙醇胺。脂環族胺的具體實例包括環己胺和二環己胺。芳族胺的具體實例包括苄胺、二苄胺和 N-甲基苄胺。雜環胺的具體實例包括吡咯、吡咯烷、吡咯烷酮、吡啶、嗎啉、吡嗪、哌啶、N-羥基乙基哌啶、唑和噻唑。示例性的氫氧化四級銨可以是具有式 $[\text{N-R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4]^+\text{OH}^-$ 的那些化合物，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分別獨立地為烷基、羥基烷基、和其組合。本文所用術語“烷基”是指直鏈或支鏈的未取代的烴基，其具有 1-20 個碳原子，或具有 1-8 個碳原子、或具有 1-4 個碳原子。適合的烷基基團的實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基和三級丁基。表述“低級烷基”指 1-4 個碳原子的烷基基團。本文所用的“羥基烷基”是指直鏈或支鏈未取代的含羥基的烴基，其具有 1-20 個碳原子，或具有 1-8 個碳原子、或具有 1-4 個碳原子。合適羥基烷基基團的

實例包括羥基乙基和羥基丙基。適用的氫氧化四級銨化合物的實例包括氫氧化四甲基銨 (TMAH)、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丁基銨 (TBAH)、氫氧化四丙基銨、氫氧化三甲基乙基銨、氫氧化(2-羥基乙基)三甲基銨、氫氧化(2-羥基乙基)三乙基銨、氫氧化(2-羥基乙基)三丙基銨、氫氧化(1-羥基丙基)三甲基銨、氫氧化乙基三甲基銨、氫氧化二乙基二甲基銨和氫氧化苳基三甲基銨。從可得性和安全角度出發，在這些鹼中優選氨水、單乙醇胺、N-甲基胺基乙醇、TMAH 和 TBAH。鹼可單獨使用或者彼此合用。

提供的緩衝液使得 pH 範圍為約 5 至約 12，或者約 6 至約 11。

在本文所述的組合物中存在氟化物。含氟化物的化合物包括通式 $R_1R_2R_3R_4NF$ 的那些，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分別獨立地為氫、醇基團、烷氧基基團、烷基基團或其混合物。這樣的化合物的實例包括氟化銨、氟化四甲基銨 (TMAF)、氟化四乙基銨、氟化四丁基銨、氟化膽鹼、及其混合物。氟化物的進一步實例包括氟硼酸、氫氟酸、和氟化膽鹼。優選氟化物存在量為 0.01 重量%-10 重量%或 0.1 重量%-5 重量%或 0.2 重量%-2.5 重量%。在某些實施方案中，以氟化物鹽形式，例如 TMAF 將氟化物加入該組合物。在該實施方案中，TMAF 可作為 20% 水溶液商購。在某些實施方案中，以氟化物鹽形式，例如氟化銨將氟化物加入該組合物。在該實施方案中，氟化銨可作為 40% 水溶液商購。

如之前所述，本文公開的組合物還存在水。它可以附帶

地作為其他元素的組份存在，例如氟化銨水溶液或緩衝水溶液，或者其可以被單獨加入。水的非限制性的實例包括去離子水、超純水、蒸餾水、雙蒸餾水，或低金屬含量的去離子水。優選的，水的含量為約 50wt%或以上，或約 65 重量%或以上，或約 82.5 重量%或以上。在某些實施方案中，水占組合物的 65-99.7 重量%，或組合物的 82.5-98.8 重量%。

本申請公開的組合物還可以任選含有至多約 15 重量%，或約 0.2-約 10 重量%的腐蝕抑制劑。可以使用任何本領域已知可用於相似應用的腐蝕抑制劑，例如美國專利 No.5417877（將其引入本文供參考）中公開的那些。合適的腐蝕抑制劑可以是例如有機酸、有機酸鹽、苯酚、三唑、羥基胺或者其酸式鹽。具體的腐蝕抑制劑實例包括檸檬酸、鄰氨基苯甲酸、沒食子酸、苯甲酸、間苯二甲酸、馬來酸、富馬酸、D,L-蘋果酸、丙二酸、鄰苯二甲酸、馬來酸酐、鄰苯二甲酸酐、苯并三唑（BZT）、間苯二酚、羧基苯并三唑、二乙基羥基胺和其乳酸和檸檬酸鹽。可使用的腐蝕抑制劑的進一步實例包括兒茶酚、連苯三酚、沒食子酸的酯。可使用的具體的羥基胺包括二乙基羥基胺和其乳酸和檸檬酸鹽。而其他合適的腐蝕抑制劑實例包括果糖、硫代硫酸銨、甘氨酸、乳酸、四甲基胍、亞胺基二乙酸、和二甲基乙醯乙醯胺。在某些實施方案中，腐蝕抑制劑可包括 pH 範圍約 4 至約 7 的弱酸。這些弱酸的實例包括三羥基苯、二羥基苯、和/或水楊基羥肼酸。在腐蝕抑制劑是有

機酸的實施方案中，有機酸可以與緩衝溶液中所用的相同。在某些實施方案中，腐蝕抑制劑是含巰基的化合物，例如，但不限於 2-巰基-5-甲基苯并咪唑和 2-巰基噻唑啉。腐蝕抑制劑的其他實例包括含巰基的化合物，其在化合物的 α -或 β -位具有羥基和/或羧基。這些含巰基的化合物的具體實例包括 3-巰基-1,2-丙二醇（其也稱為硫代甘油）、3-（2-胺基苯基硫代）-2-羥基硫醇、3-（2-羥基乙硫基）-2-羥基丙基硫醇、2-巰基丙酸、3-巰基丙酸、和其混合物。

該組合物還可含有一種或多種以下添加劑：界面活性劑、螯合劑、化學改性劑、染料、生物殺滅劑和其他添加劑。添加劑可以加入到組合物中的程度是它對該組合物的 pH 範圍沒有不利影響。代表性的添加劑的實例包括炔屬醇及其衍生物、炔屬二醇（非離子烷氧基化和/或可自乳化的炔屬二醇界面活性劑）及其衍生物、醇、四級胺和二胺、醯胺（包括質子惰性溶劑例如二甲基甲醯胺和二甲基乙醯胺）、烷基鏈烷醇胺（例如二乙醇乙胺），和螯合劑例如 β -二酮、 β -酮基亞胺、羧酸、基於蘋果酸和酒石酸的酯和二酯及其衍生物和三級胺、二胺和三胺。在某些實施方案中，可以加入緩衝溶液中組合物的羧酸還可用作組合物內的螯合劑。

通過本文所述的組合物除去的材料包括本領域已知的灰化的光阻劑和加工殘留物，其在本領域中命名為側壁聚合物、遮蔽物或柵欄蝕刻殘留物、灰分殘留物等等。在某些優選的實施方案中，光阻劑在與本文所述的組合物接觸

之前暴露、顯影、蝕刻和灰化。本文公開的組合物相容於低 k 膜例如 HSQ (FOX)、MSQ、SiLK 等。該配方也能有效剝除灰化光阻劑，包括正性和負性光阻劑和電漿蝕刻殘留物如有機殘留物、有機金屬殘留物、無機殘留物、金屬氧化物或在低溫下對含有鎢、銅、鈦的基材具有低腐蝕性的光阻劑配合物。另外，該組合物也相容於多種高介電常數的材料。

在生產過程中，光阻劑層被塗覆在基材上。採用照相平版印刷的方法，在光阻劑層上形成圖案。該有圖案的光阻劑層由此經過電漿蝕刻，把圖案轉移至基材。在蝕刻階段生成蝕刻殘留物。隨後灰化具有圖案的基材以形成殘留物。當基材灰化時，待清潔的主要殘留物是蝕刻劑殘留物。

本發明所述的方法可以通過把含有作為膜或殘留物存在的有機或金屬有機聚合物、無機鹽、氧化物、氫氧化物、或配合物或其組合的基材接觸所述的組合物來進行。實際條件例如溫度、時間等取決於將要除去材料的性質和厚度。一般而言，該基材接觸或浸入盛有該組合物的容器，溫度範圍為 20°C -80°C，或 20°C -60°C，或 20°C -40°C。基材暴露於該組合物的典型時間可為例如 0.1-60 分鐘，或 1-30 分鐘，或 1-15 分鐘。基材與該組合物接觸之後，將之沖洗後乾燥。乾燥通常在惰性氣氛中進行。在某些具體的實施方案中，在將基材同本文所述的組合物接觸之前、之中和/或之後可以用去離子水或含有其他添加劑的去離子水沖洗基材。

本發明將參考以下實施例進一步詳細說明，但是應當理解本發明並不受此限制。

實施例中所用的示例性組合物的製備是通過合併去離子水、氟化物、有機酸和鹼並且在容器中於室溫混合這些組份到一起，直到所有固體溶解。所得組合物示於下表 3。

表 3 示例性組合物

組合物 編號	水 (wt.%)	氟化物 (wt.%)	有機酸(wt.%)	鹼(wt.%)	腐蝕抑制劑 (wt%)
1	96.775	TMAF (0.4)	MES (2.2)	TMAH (0.625)	
2	97.375	TMAF (0.4)	HEPES (1.6)	TMAH (0.625)	
3	96.475	TMAF (0.4)	DIPSO (2.5)	TMAH (0.625)	
4	91.9	TMAF (0.4)	EPPS (6.45)	TMAH (1.25)	
5	96.825	TMAF (0.4)	CHES (2.15)	TMAH (0.625)	
6	95.32	TMAF (0.4)	CAPS (3.03)	TMAH (1.25)	
7	96.29	TMAF (0.4)	甘胺酸(2.06)	TMAH (1.25)	
8	95.85	TMAF (0.4)	甘胺酸(1.5)	TMAH (1.25)	硫代甘油(1.0)
9	96.52	TMAF (0.4)	β-丙胺酸(1.83)	TMAH (1.25)	
10	95.65	TMAF (0.4)	β-丙胺酸(1.7)	TMAH (1.25)	硫代甘油(1.0)

測試所有組合物的 pH 和蝕刻速度。pH 的測定是採用 5 % 水溶液在室溫進行。所得結果顯示於下表 4

表 4 pH 和 蝕刻 速度 資料

組 合 物 編 號	pH	蝕 刻 速 度 (Å/min)					
		Cu		TEOS		JSR LEB-043	
		25℃	40℃	25℃	40℃	25℃	40℃
1	6.44	<1	<1	nt	<1	nt	nt
2	7.83	1	1	nt	<1	nt	nt
3	7.93	2	3	nt	<1	nt	nt
4	7.88	2	3	nt	<1	nt	nt
5	9.68	<1	1	nt	<1	nt	nt
6	10.76	1	nt	<1	nt	<1	<1
7	9.35	50	nt	<1	nt	nt	nt
8	9.73	1	1	nt	<1	nt	nt
9	10.13	83	nt	<1	nt	nt	nt
10	10.01	1	1	nt	<1	nt	nt

nt: 未 測 試

在含有銅、摻雜未稠化的原矽酸四乙酯 (TEOS) 和 JSR LEB-043 (JSR, Inc 提供的多孔甲基倍半矽氧烷 (methylsilsequioxane) (MSQ) 膜) 的覆蓋 (blanket) 矽晶片上獲得蝕刻速度。在 25℃ 和 40℃ 的溫度間隔暴露 5、10、20、40 和 60 分鐘進行測量。在各時間間隔確定厚度測量值並且用 “最小二乘法擬合” 模型對各示例性組合物的結

果進行繪圖。各組合物的“最小二乘法擬合”模型的計算斜率是以埃/分鐘 ($\text{\AA}/\text{min}$) 提供的所得蝕刻速度。在對銅蝕刻速度或者氧化物蝕刻速度的確定中，晶片具有沈積於其上的已知厚度的覆蓋層。

對於 Cu 蝕刻速度，晶片初始厚度的確定是採用 CDE ResMap 273 Four Point Probe。在確定初始厚度之後，測試晶片浸入示例性組合物中。5 分鐘之後，測試晶片從測試溶液中取出，用去離子水清潔 3 分鐘並且在氮氣下完全乾燥。測量各晶片厚度並且在必要時對測試晶片重複該工序。

對於 TEOS 和 JSR LEB-043 蝕刻速度，初始厚度是採用 Film TEK 2000 SE Spectroscopic Ellipsometer/Reflectometer 進行測定。約 200ml 的測試溶液置於 250ml 燒杯，攪拌並加熱（若需要的話）至特定溫度。若僅一個晶片置於含溶液的燒杯，則將假片（dummy wafer）置於燒杯中。5 分鐘之後，用去離子水洗滌各測試晶片 3 分鐘並且在氮氣下乾燥。隨後在 110°C 溫度烘烤基材約 10 分鐘。測量各晶片並且必要時重複該工序。

測試了示例性組合物從矽晶片測試基材除去殘留物的有效性。該晶片具有低 k、JSR LKD-5109 多孔 MSQ 膜（JSR, Inc. 提供）、氮化鈦阻擋層、銅金屬化層、BARC 層、和採用電漿蝕刻和灰化工藝蝕刻並且灰化的光阻劑圖案。隨後將這些基材通過浸入示例性組合物進行加工。在該工序中，將一個或多個測試晶片置於含有 400ml 各示例性組合物的 600ml 燒杯中。該 600ml 燒杯還包含在 400rpm 旋轉的

1 英寸攪拌棒。其中含有晶片的示例性組合物隨後在特定溫度加熱特定時間。在暴露於示例性組合物之後，用去離子水清潔晶片並且由氮氣乾燥。

裂開晶片以提供邊緣且隨後用掃描電子顯微鏡（SEM）對晶片上多個預定位置進行檢查。通過對 100000 倍放大的 SEM 顯微照片的視覺檢查，對殘留物去除功效和基材保存性進行分級。結果示於下表 5。

表 5 殘留物去除數據

組合物編號	時間 (min)	溫度 (°C)	殘留物去除	基材損壞
1	15	40	-	-
2	15	40	+	-
3	15	40	++	-
4	15	40	-	-
5	15	40	++	-
6	15	40	++	-
7	15	40	nt	nt
8	15	40	++	-
9	15	40	nt	nt
10	15	40	++	-

nt: 未測試

<u>編碼</u>	<u>殘留物去除</u>	<u>基材損壞</u>
++	基本全部	不可接受地高
+	約 10% - 約 90%	不顯著
-	基本上沒有	基本上沒有（即在 100000 倍放大時沒有見到損壞或者在該放大倍數可見的損壞在可接受水平）

五、中文發明摘要：

一種殘留物清潔組合物，包括：(a) 水；(b) 氟化物；和 (c) pH 緩衝系統，其包括有機酸和鹼。該有機酸可以是胺基烷基磺酸和/或胺基烷基羧酸。該鹼可以是胺和/或氫氧化四級烷基銨。該組合物基本上不含加入的有機溶劑並且 pH 範圍為約 5 至約 12。一種從基材除去殘留物的方法，包括將該清潔組合物與殘留物接觸。一種定義圖案的方法，包括將圖案通過光阻劑蝕刻進入基材，加熱具有圖案的基材到足以灰化該光阻劑並且提供殘留物的溫度，且通過將殘留物與所述清潔組合物接觸而除去殘留物。

六、英文發明摘要：

A residue cleaning composition includes: (a) water; (b) a fluoride; (c) a pH buffer system including an organic acid and a base. The organic acid can be an aminoalkylsulfonic acid and/or aminoalkylcarboxylic acid. The base can be an amine and/or a quaternary alkylammonium hydroxide. The composition is substantially free of an added organic solvent and has a pH ranging from about 5 to about 12. A method of removing residue from a substrate includes contacting the residue with the cleaning composition. A method for defining a pattern includes etching the pattern through a photoresist into a substrate, heating the patterned substrate to a temperature sufficient to ash the photoresist and provide a residue, and removing the residue by contacting the residue with the cleaning composition.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

公告本

(2010 年 11 月修正)

十、申請專利範圍：

99 年 11 月 15 日修正本

1. 一種用於從基材除去殘留物的組合物，所述組合物包括：

(a) 水；

(b) 至少一種氟化物；和

(c) pH 緩衝系統，其包括：

(i) 選自胺基烷基磺酸和胺基烷基羧酸所組成群組的至少一種有機酸；和

(ii) 選自胺和氫氧化四級烷基銨所組成群組的至少一種鹼，其中該至少一種有機酸對該至少一種鹼的摩爾比為 10:1 至 1:10；及

(d) 一種腐蝕抑制劑其係選自硫代硫酸銨、硫代甘油及其混合物所組成群組，

條件是該組合物不含加入的有機溶劑並且 pH 範圍為 5 至 12，且其中水占組合物的 65-99.7 重量%，該至少一種有機酸占組合物的 0.1-20 重量%，該至少一種鹼占組合物的 0.1-10 重量%，和該氟化物占組合物的 0.1-5 重量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中該腐蝕抑制劑是硫代甘油。

3. 如申請專利範圍第 1 項的組合物，其還含有至少一種界面活性劑。

4.如申請專利範圍第 3 項的組合物，其中該至少一種界面活性劑是選自炔屬醇、其衍生物、炔屬二醇及其衍生物所組成群組中的至少一種。

5.如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中該至少一種氟化物具有通式 $R_1R_2R_3R_4NF$ 的組成，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分別獨立地為氫、醇基團、烷氧基基團、烷基基團或其混合物。

6.如申請專利範圍第 5 項的組合物，其中該至少一種氟化物選自氟化銨、氟化四甲基銨、氟化四乙基銨、氟化四丁基銨、氟化膽鹼、及其混合物所組成群組。

7.如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中該至少一種氟化物是氟化四甲基銨。

8.如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中該至少一種有機酸是選自 2-(N-嗎啉代)乙烷磺酸(MES)、N-(2-羥基乙基)哌嗪-N'-(乙烷磺酸)(HEPES)、3-[N,N-雙(2-羥基乙基)胺基]-2-羥基丙烷磺酸(DIPSO)、N-(2-羥基乙基)哌嗪-N'-(3-丙烷磺酸)(EPPS)、2-(N-環己基胺基)乙烷磺酸(CHES)和 3-(環己基胺基)-1-丙烷磺酸(CAPS)所組成群組中的至少一種。

9.如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中該至少一種有機酸是選自甘胺酸和 β -丙胺酸所組成群組中的至少一種。

10.如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中該氫氧化四級銨包括具有通式 $[N-R_1R_2R_3R_4]^+OH^-$ 的化合物，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分別獨立地為烷基、羥基烷基、和其混合物。

11.如申請專利範圍第 10 項的組合物，其中該氫氧化四級銨化合物選自氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化三甲基乙基銨、氫氧化(2-羥基乙基)三甲基銨、氫氧化(2-羥基乙基)三乙基銨、氫氧化(2-羥基乙基)三丙基銨、氫氧化(1-羥基丙基)三甲基銨、和其混合物所組成群組。

12.如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中該至少一種鹼是氫氧化四甲基銨。

13.如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中該至少一種氟化物是氟化四甲基銨且該至少一種鹼是氫氧化四甲基銨。

14.如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中該至少一種氟化物是氟化四甲基銨，該至少一種鹼是氫氧化四甲基銨，且該至少一種有機酸包括選自 2-(N-嗎啉代)乙烷磺

酸(MES)、N-(2-羥基乙基)哌嗪-N'-(乙烷磺酸)(HEPES)、3-[N,N-雙(2-羥基乙基)胺基]-2-羥基丙烷磺酸(DIPSO)、N-(2-羥基乙基)哌嗪-N'-(3-丙烷磺酸)(EPPS)、2-(N-環己基胺基)乙烷磺酸(CHES)和 3-(環己基胺基)-1-丙烷磺酸(CAPS)所組成群組中的至少一種。

15.如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中該至少一種氟化物是氟化四甲基銨，該至少一種鹼是氫氧化四甲基銨，且該至少一種有機酸包括選自甘胺酸和 β -丙胺酸所組成群組中的至少一種。

16.如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中該至少一種有機酸與該至少一種鹼的當量比是 10:1 至 1:10。

17.一種從基材除去殘留物的方法，包括使一種組合物與殘留物接觸，溫度是 20°C-80°C 和時間是 1-30 分鐘，其中該組合物包括：

(a) 水；

(b) 至少一種氟化物；和

(c) pH 緩衝系統，其包括：

(i) 選自胺基烷基磺酸和胺基烷基羧酸所組成群組的至少一種有機酸；和

(ii) 選自胺和氫氧化四級烷基銨所組成群組的至少一種鹼，其中該至少一種有機酸對該至少一種鹼的摩爾比為

10:1 至 1:10；及

(d) 一種腐蝕抑制劑其係選自硫代硫酸銨、硫代甘油及其混合物所組成群組，

條件是該組合物不含加入的有機溶劑並且 pH 範圍為 5 至 12，且其中水占組合物的 65-99.7 重量%，該至少一種有機酸占組合物的 0.1-20 重量%，該至少一種鹼占組合物的 0.1-10 重量%，和該氟化物占組合物的 0.1-5 重量%。

18. 一種定義圖案的方法，包括：

將光阻劑塗覆到基材的至少一部分；

光微影的定義光阻劑上的圖案；

將圖案轉移到該基材的該至少一部分；

將該圖案蝕刻進入該基材以形成具有圖案的基材；

將具有圖案的基材加熱以灰化光阻劑並提供殘留物的溫度；和

通過將殘留物與一種組合物接觸而除去殘留物，該組合物包括：

(a) 水；

(b) 至少一種氟化物；和

(c) pH 緩衝系統，其包括：

(i) 選自胺基烷基磺酸和胺基烷基羧酸所組成群組的至少一種有機酸；和

(ii) 選自胺和氫氧化四級烷基銨所組成群組的至少一種鹼，其中該至少一種有機酸對該至少一種鹼的摩爾比為

10:1 至 1:10；及

(d) 一種腐蝕抑制劑其係選自硫代硫酸銨、硫代甘油及其混合物所組成群組，

條件是該組合物不含加入的有機溶劑並且 pH 範圍為 5 至 12。