[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G03F 7/42 (2006.01)
H01L 21/311 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03823216.2

[45] 授权公告日 2008 年 2 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100367114C

[22] 申请日 2003.9.26 [21] 申请号 03823216.2

[30] 优先权

[32] 2002. 9.26 [33] US [31] 10/254,785

[86] 国际申请 PCT/US2003/030237 2003.9.26

[87] 国际公布 WO2004/030038 英 2004.4.8

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.28

[73] 专利权人 空气产品及化学制品股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 M·埃格伯

[56] 参考文献

CN－1248057C 2006.3.29

US－5905063A 1999.5.18

CN－1296064A 2001.5.23

CN－1407409A 2003.3.28

US－6372410A 2002.4.16

审查员 国 红

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 徐 迅

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

用于除去蚀刻残留物的组合物及其应用

[57] 摘要

本发明涉及一种除去光致抗蚀剂和蚀刻残留物的组合物，它包含：a)至少 50 重量％－80 重量％的溶剂，所述溶剂选自四氢糠醇、双丙酮醇和 1，4－环己烷二甲醇；b)0.005－0.8 重量％的氟源；c)15.72 重量％－49.9 重量％的水；d)0－20 重量％的腐蚀抑制剂。 该组合物能用于除去光致抗蚀剂和蚀刻残留物。

1. 一种除去光致抗蚀剂和蚀刻残留物的组合物，它包含：

a）50 重量%-80 重量％的溶剂，所述溶剂选自四氢糠醇、双丙酮醇和 1，4-环己烷二甲醇；

b）0.005-0.8 重量%的氟源；

c）15.72 重量％-49.9 重量%的水；

d）0-20 重量%的腐蚀抑制剂；

所述氟源选自氢氟酸、氟化铵、季铵氟化物、氟硼酸盐、氟硼酸、二氟化锡、氟化锑、四氟硼酸四丁基铵、六氟化铝和具有以下通式的脂族伯胺、仲胺或叔胺的氟化盐：

$R_1N(R_3)R_2$

式中，R_1、R_2和 R_3各自单独表示 H 或烷基；

所述的腐蚀抑制剂选自：儿茶酚、没食子酸、苯并三唑、间苯二酚、其它苯酚、酸、三唑类、羟胺或其酸性盐；

其中该组合物的 pH 为 2-6.5，其工艺温度不超过 40℃。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述氟源是氟化铵或氟化四甲基铵。

3. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述溶剂是四氢糠醇。

4. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述溶剂是双丙酮醇。

5. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述腐蚀抑制剂是羟胺。

6. 如权利要求 5 所述的组合物，其特征在于，所述羟胺是二乙基羟胺。

7. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述溶剂的量为 50-75 重量%，所述氟源为 0.05-0.5 重量%，所述水为 25-35 重量%。

8. 如权利要求 7 所述的组合物，其特征在于，所述腐蚀抑制剂的量为 0.5-20 重量%。

9. 如权利要求 7 所述的组合物，其特征在于，所述腐蚀抑制剂的量为 10-14 重量%。

10. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述溶剂是四氢糠醇，该组合物的 pH 为 4.5 到 6.5。

11. 一种除去基材上光致抗蚀剂或蚀刻残留物或两者的方法，所述方法包括使所述基材和权利要求 1 所述的组合物接触。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述氟源是氟化铵或氟化四甲基铵。

13. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述溶剂是四氢糠醇。

14. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述溶剂是双丙酮醇。

15. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述腐蚀抑制剂是羟胺。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述羟胺是二乙基羟胺。

17. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述溶剂的量为 50-75 重量%，所述氟源为 0.05-0.5 重量%，所述水为 25-35 重量%。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，所述腐蚀抑制剂的量为 0.5-20 重量%。

19. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，所述腐蚀抑制剂的量为 10-14 重量%。

20. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述基材还包括选自金属、硅、硅酸盐和中间电介体材料；

所述中间电介体材料是氧化硅；

所述金属选自铜、铜合金、钛、氮化钛、钽、氮化钽、钽、氮化钽、铝和/或铝合金。

21. 如权利要求 11 所述的方法，其中所述的组合物基本上由以下组分组成：

a）50 重量%到 80 重量％的溶剂，所述溶剂是四氢糠醇；

b）0.005-0.8 重量%的氟源；和

c）15.72 重量％-49.9 重量%的水；和

d）0-20 重量%的腐蚀抑制剂；

其中该组合物的 pH 为 4.5 到 6。

用于除去蚀刻残留物的组合物及其应用

技术领域

本发明涉及从物件的微结构上选择性除去蚀刻残留物。本发明选择性除去残留物，而不会侵蚀与用于除去所述残留物的组合物接触的金属和/或二氧化硅膜。此外，本发明涉及某些清洁组合物，它适用于除去残留物。

背景技术

在制造微电子结构中涉及许多步骤。在制造集成电路的制造流程中，有时需要选择性蚀刻半导体。在历史上，已经成功地利用许多不同类型的蚀刻工艺来选择性除去材料。而且，选择性蚀刻微电子结构中的不同层被认为是集成电路制造工艺的重要和关键步骤。

在通孔、金属线和凹槽形成过程中，活性离子蚀刻(RIE)越来越成为选择用于图案转移的方法。例如，复杂半导体器件如高级 DRAMS 和微处理器(需要多层后端线路互连配线)通过 RIE 来制造通孔、金属线和凹槽结构。透过中间电介体层，通孔用于使一级硅、硅化物或金属配线和另一级的配线接触。金属线是导电结构，用作器件的连线。凹槽结构用于形成金属线结构。通孔、金属线和凹槽结构通常暴露出金属和合金，如 Al、AlCu、Cu、Ti、TiN、Ta、TaN、W、TiW、硅或硅化物，如钨、钛或钴的硅化物。所述 RIE 工艺通常会留下(复杂混合物的)残留物，包括再溅射的氧化物材料以及来自用于平板印刷术限定通孔、金属线和/或凹槽结构的光致抗蚀剂和防反射涂层材料的可能的有机材料。

因此，需要提供一种能除去残留光致抗蚀剂和常用等离子体(特别是 RIE)进行选择性蚀刻所产生残留物的选择性清洁材料以及方法。而且，需要提供一种选择性清洁材料和方法，它们能除去所述光致抗蚀剂和蚀刻残留物，相比金属、硅、硅化物和/或中间电介体材料（interlevel dielectric materials）如也和清洁组合物接触的沉积的氧化物，它们呈现出对残留物的高选择性。尤其需要提供一种组合物，该组合物和这种敏感的低 k 薄膜如 HSQ、MSQ、FOx、黑金刚石(可在化学上进行确认)和 TEOS(硅酸四乙酯)相容并可以一起使用。

综上所述，含氟化物的清除剂(striper)通常对低介电常数的敏感薄膜如 HSQ 和多孔 MSQ 薄膜来说太具腐蚀性。

例如，即使甲酰胺是良好的质子溶剂，但是发现具有甲酰胺的制剂和 FOx®薄膜的相容性低。参见 Parker，*Advances in Organic Chemistry, 5, 1(1965)*。

发明概述

本发明提供能选择性除去基材上的光致抗蚀剂蚀刻残留物，而不会侵蚀也可能暴露在所述组合物中的金属的组合物。此外，本发明提供对氧化硅的刻蚀速度

最小，且对电介体的蚀刻速度较低的组合物。

在本发明中，已经发现在清除剂制剂中使用某些选择的有机溶剂，可以制得和介电常数低的材料相容的含氟化物的清除剂。在本发明中，已经通过选择某些极性质子溶剂来配制对低介电常数敏感薄膜的侵蚀性较小的含氟化物的清除剂。在这些制剂中，已经选择所述极性质子溶剂作为主要溶剂。由于本发明选择了氟离子侵蚀性较小的溶剂，因此本发明的制剂和 FOx®、多孔 JSR 等很相容。

本发明的组合物呈现出对敏感低 k 薄膜如 FOx®和多孔低 k 电介体良好的相容性，同时保持了良好的清洁能力。

尤其是本发明涉及适于除去光致抗蚀剂和蚀刻残留物的组合物，它包含：

a）至少约 50 重量%的溶剂，所述溶剂选自四氢糠醇、双丙酮醇、1，4-环己烷二甲醇以及烷撑二醇醚；

b）约 0.005-0.8 重量%的氟源；

c）至多约 49.9 重量%的水；

d）至多约 20 重量%的腐蚀抑制剂。

本发明还涉及一种除去来自基材的光致抗蚀剂和/或蚀刻残留物的方法，所述方法包括使所述基材和上述组合物接触。

通过以下详细说明，本发明的其它目的和优点对本领域那些技术人员来说是显而易见的，它仅简单通过实施本发明的最佳方式列出和仅说明本发明的优选实施方式。应意识到，本发明能有其它不同的实施方式，且其一些细节能在各种显而易见的方面进行修改，而不背离本发明。因此，所述说明认为是示例性的，而不是限制性的。

实施本发明的各种最佳方式

本发明涉及选择性除去光致抗蚀剂和/或蚀刻残留物，尤其是由活性离子蚀刻产生的残留物。而且，所述光致抗蚀剂和/或蚀刻残留物存在于器件中，所述器件也包含金属、硅、硅酸盐和/或中间介电材料，如沉积的氧化硅和衍生(derivitized)氧化硅，如 HSQ、MSQ、FOX、TEOS 和自旋(spin on)玻璃，其中，所述光致抗蚀剂和/或残留物以及金属、硅、硅化物和/或中间介电材料和所述清洁组合物接触。本发明提供选择性除去光致抗蚀剂和/或蚀刻后残留物，而不会显著侵蚀金属、硅、二氧化硅和/或中间介电材料。所述金属通常是铜、铜合金、钛、氮化钛、钽、氮化钽、钨、钛/钨、铝和/或铝合金。本发明对包含敏感低 k 膜的结构尤其有利。依据本发明而被除去的残留物较好是活性离子蚀刻形成的那些残留物。

本发明组合物包含至少约 50 重量%，较好是约 50-80 重量%，最好是约 50-70 重量%的至少一种有机溶剂，它选自四氢糠醇、双丙酮醇、1，4-环己烷二甲醇以及烷撑二醇醚。优选的溶剂是四氢糠醇和双丙酮醇。合适的烷撑二醇醚包括二(乙二醇)丁醚和丙二醇甲醚。

本发明组合物也包含氟离子源，通常约为 0.005-0.8 重量%，较好是约 0.05-0.5 重量%。

提供本发明氟离子源的一般化合物是氢氟酸、氟化铵、季铵氟化物如氟化四

甲基铵和氟化四丁基铵、氟硼酸盐、氟硼酸、四氟硼酸四丁基铵和六氟化铝。而且，可以使用脂族伯胺、仲胺或叔胺的氟化盐。这些具有以下通式：

$R_1N(R_3)R_2F$

式中，R_1、R_2和R_3各自单独表示H或烷基，

通常，R_1、R_2和R_3中的碳原子总数是12个碳原子或以下。优选的氟化物是氟化铵和氟化四甲基铵。

本发明的组合物还可包含最多约49.9重量%的水，较好约25-35重量%的水。较好的是，所述水是去离子水。

而且，本发明的组合物还可任选地包含最多约20重量%，更好是约0.2-19在的腐蚀抑制剂，尤其是当所述组合物和金属如铜接触时。腐蚀抑制剂的例子包括但不限于儿茶酚、没食子酸、苯并三唑、间苯二酚、其它苯酚、酸或三唑类，以及较好的是羟胺或其酸性盐。

优选的羟胺是二乙基羟胺及其乳酸盐。通常，由于其蚀刻能力，并不认为羟胺能与铜相容。但是，在本发明的组合物中，它们令人惊奇地抑制了铜的腐蚀。

本发明组合物的pH通常约为2-6.5，较好是约4.5-6.5。

本发明组合物和低k薄膜如HSQ(FOx)、MSQ、SiLK等相容。所述制剂也能在低温下清除光致抗蚀剂和等离子蚀刻残留物，如有机残留物、有机金属残留物、无机残留物、金属氧化物或光致抗蚀剂配合物，同时对包含铝、铜、钛的基材的腐蚀很低。

在制造过程中，光致抗蚀剂层涂布在基材上。使用光刻工艺，图案形成在光致抗蚀剂层上。所述形成图案的光致抗蚀剂层由此进行等离子蚀刻，由此将所述图案转移到基材上。蚀刻残留物在蚀刻阶段产生。本发明所用一些基材被灰化，而一些则不。当所述基材灰化时，要清洁的主要残留物是蚀刻剂残留物。若所述基材未被灰化，则要清洁或清除的主要残留物均是蚀刻残留物和光致抗蚀剂。

列出以下非限制性例子，进一步说明本发明。

以下所列实施例A-Z是本发明合适组合物的说明性实施例。

实施例A		实施例B		实施例C	
DAA	59.25	DAA	39.25	BEE	59.25
去离子水	40.45	去离子水	35.45	去离子水	40.45
氟化铵	0.3	氟化铵	0.3	氟化铵	0.3
		BEE	25		

实施例D		实施例E		实施例F	
DAA	64.25	DAA	54.25	DAA	54.25
去离子水	35.45	去离子水	35.45	去离子水	35.45
氟化铵	0.3	氟化铵	0.3	氟化铵	0.3
		EL	10	DMAc	10

实施例G		实施例H		实施例I	
BEE	54.25	BEE	49.25	BEE	39.25

去离子水 45.45	去离子水 45.45	去离子水 55.45
氟化铵 0.3	氟化铵 0.3	氟化铵 0.3
	间苯二酚 5	间苯二酚 5

实施例 J	实施例 K	实施例 L
DAA 44.25	丙三醇 54.25	丙三醇 74.25
去离子水 35.45	去离子水 35.45	去离子水 25.45
氟化铵 0.3	氟化铵 0.3	氟化铵 0.3
EL 20	DMAc 10	

实施例 M	实施例 N	实施例 O
THFA 54.25	THFA 44.25	THFA 64.35
去离子水 45.45	去离子水 35.5	去离子水 35
氟化铵 0.3	氟化铵 0.3	氟化铵 0.65
	DAA 20	

实施例 P	实施例 Q	实施例 R
THFA 59	THFA 54	THFA 54
去离子水 35.6	去离子水 35.6	去离子水 35.6
二氟化铵 0.4	二氟化铵 0.4	二氟化铵 0.4
PG 5	PG 10	EG 10

实施例 S	实施例 T	实施例 U
THFA 59.35	THFA 54.35	THFA 60
去离子水 35	去离子水 35	去离子水 21.2
氟化铵 0.65	氟化铵 0.65	氟化铵 0.8
PVA 5	PVA 10	丙三醇 18

实施例 V	实施例 X	实施例 Y
THFA 60	THFA 55	THFA 65
去离子水 25.6	去离子水 25.6	去离子水 20.6
氟化铵 0.4	氟化铵 0.4	氟化铵 0.4
丙三醇 14	PVA 19	丙三醇 14

实施例 Z	实施例 Z1	实施例 Z2
THFA 65	CHDM 54.25	PGME 54.25
去离子水 19.72	去离子水 45.45	去离子水 45.45
氟化铵 0.48	氟化铵 0.3	氟化铵 0.3
丙三醇 10.8		
间苯二酚 4		

DAA：双丙酮醇　　BEE：2-（2-丁氧基乙氧基）乙醇
EL：乳酸乙酯　　THFA：四氢糠醇（tetrahydromrfuryl alcohol）
PG：丙二醇　　EG：乙二醇
PVA：聚乙烯醇　　DMAc：N,N-二甲基乙酰胺
CHDM：1,4-环已烷二甲醇　　PGME：丙二醇甲醚

以上组合物能有效清洁和清除铝线和铜线以及通孔中的蚀刻残留物和光致抗蚀剂。所述组合物也显示能有效除去一些介电常数低和超低的材料上的蚀刻残留物和光致抗蚀剂。它们和介电常数低和超低的材料相容。

在以下实施例 A1-A6 中，正光致抗蚀剂旋涂到基材上。所述正光致抗蚀剂包含重氮萘醌和酚醛清漆树脂。所涂布的光致抗蚀剂在 90℃下烘焙 90 秒。通过形成图案的掩膜暴露在 I 线(365nm)射线下，之后进行显影，在光致抗蚀剂上胶形成图案。然后，通过等离子蚀刻将所述图案转移到低 k 基材上。实施例 A1-A6 中所示的组合物用于除去残留的光致抗蚀剂上胶和蚀刻物。

实施例 A1		实施例 A2		实施例 A3	
PGME	63	PGME	68	THFA	65
去离子水	22.6	去离子水	22.6	去离子水	15.72
氟化铵	0.8	氟化铵	0.8	氟化铵	0.48
PG	10	PG	5	丙三醇	15.8
DEHA	1.8	DEHA	1.8	柠檬酸铵	3
乳酸	1.8	乳酸	1.8		

实施例 A4		实施例 A5		实施例 A6	
PGME	35.5	PGME	30.5	t-PGME	30.5
PGPE	20	PGPE	15	PGPE	15
去离子水	25.9	去离子水	25.9	去离子水	25.9
氟化铵	0.6	氟化铵	0.6	氟化铵	0.6
PG	14	e	14	e	14
DEHA	2	PG	14	PG	14
乳酸	2	DEHA		DEHA	

以下给出上述所选的实施例的更详细的讨论：

实施例 A

实施例 A 的组合物由 59.25 重量%的双丙酮醇、0.3 重量%的氟化铵和 40.45 重量%的去离子水组成。实施例 A 是清洁和清除组合物，用于除去低 k 基材以及金属基材的蚀刻残留物和光致抗蚀剂。

实施例 C

实施例 C 的组合物由 59.25 重量%的 2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇、0.3 重量%的氟化铵和 40.45 重量%的去离子水组成。实施例 C 是清洁和清除组合物，用于除去低 k 和金属线以及通孔的蚀刻残留物和光致抗蚀剂。

实施例 H

实施例 H 的组合物由 49.25 重量%的 2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇、0.3 重量%的氟化铵、45.45 重量%的去离子水和 5 重量%的间苯二酚组成。所述组合物用于除去铝铜基材上的蚀刻残留物和光致抗蚀剂。

实施例 V

实施例 V 的组合物由 60 重量%的四氢糠醇、0.4 重量%的氟化铵、25.6 重量%

的去离子水和 14 重量%的甘油组成。所述组合物也有效地除去低 k 和金属线以及通孔上的蚀刻残留物和光致抗蚀剂。

实施例 A1

实施例 A1 的组合物由 63 重量%的丙二醇甲醚、22.6 重量%的去离子水、0.8 重量%的氟化铵、10 重量%的丙二醇、1.8 重量%的二乙基羟胺和 1.8 重量%的乳酸组成。实施例 H 是用于除去低 k 和金属线以及通孔上的蚀刻残留物和光致抗蚀剂的清洁和清除组合物。

实施例 A3

实施例 A3 的组合物由 65 重量%的四氢糠醇、15.72 重量%的去离子水、0.48 重量%的氟化铵、15.8 重量%的甘油和 0.3 重量%的柠檬酸铵组成。实施例 A3 是用于除去低 k 和金属线以及通孔上的蚀刻残留物和光致抗蚀剂的清洁和清除组合物。

实施例 A4

实施例 A4 的组合物由 35.5 重量%的丙二醇甲醚、20 重量%的丙二醇丙醚、25.9 重量%的去离子水、0.6 重量%的氟化铵、14 重量%的丙二醇、2 重量%的二乙基羟胺和 2 重量%的乳酸组成。实施例 A4 是用于除去低 k 和金属线以及通孔上的蚀刻残留物和光致抗蚀剂的清洁和清除组合物。

实施例 A5

实施例 A5 的组合物由 30.5 重量%的丙二醇甲醚、15 重量%的丙二醇丙醚、25.9 重量%的去离子水、0.6 重量%的氟化铵、14 重量%的丙二醇和 14 重量%的二乙基羟胺组成。实施例 A5 是用于除去低 k 和金属线以及通孔上的蚀刻残留物和光致抗蚀剂的清洁和清除组合物。

实施例 A6

实施例 A6 的组合物由 30.5 重量%的三(丙二醇)甲醚、15 重量%的丙二醇丙醚、25.9 重量%的去离子水、0.6 重量%的氟化铵、14 重量%的丙二醇和 14 重量%的二乙基羟胺组成。实施例 A6 是用于除去低 k 和金属线以及通孔上的蚀刻残留物和光致抗蚀剂的清洁和清除组合物。

来自表中的所有实施例能有效地清除和清洁光致抗蚀剂、蚀刻和灰化的残留物。所述工艺温度不应超过 40℃，各实施例可用于浴清洁工艺、喷雾工具和单硅片工具。

本发明以上描述说明并描述了本发明。此外，所述公开不仅显示并描述了本发明的优选实施方式，而且如上所述，它应理解为本发明能用于各种其它组合、修改和环境中，并且能在本文所述发明概念的范围内改变或修改，和上述和/或有关技术的技能或知识相一致。上述实施方式是用于解释实施本发明的最佳方式，能使本领域其它技术人员以这种、或其它实施方式利用本发明，并且可以根据发明的具体应用或用途进行各种修改。因此，该描述不是在本文所述的形式上限制本发明。而且，所附带的权利要求包括替换的实施方式。