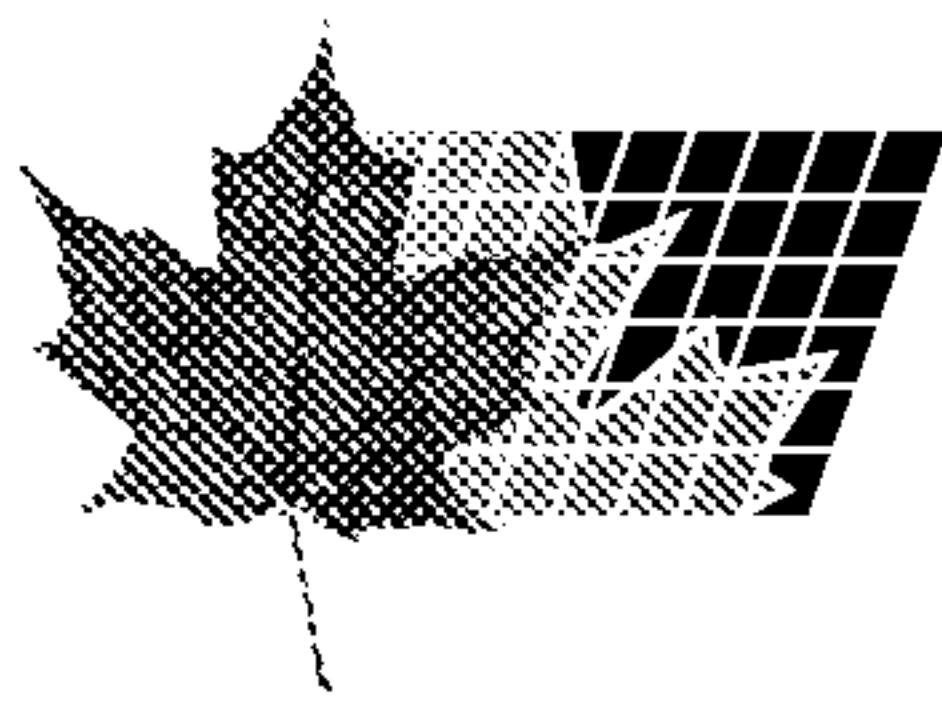




(72) LALLIER, JEAN-PIERRE, FR

(71) ELF ATOCHEM S.A., FR

(51) Int.Cl.⁷ G03F 7/32

(30) 1999/04/26 (99 05 237) FR

(54) **COMPOSITIONS POUR LE DECAPAGE DE PHOTORESIST
DANS LA FABRICATION DE CIRCUITS INTEGRES**

(54) **MIXTURE FOR THE REMOVAL OF LIGHT-SENSITIVE RESIN
IN THE MANUFACTURE OF INTEGRATED CIRCUITS**

(57) Pour le décapage de photoresist, l'invention propose d'utiliser un mélange de diméthylsulfoxyde (DMSO) ou de N-méthylpyrrolidone (NMP) et de 3-méthoxypropylamine (MOPA). Le mélange est avantageusement additionné d'un peu d'eau et d'un inhibiteur de corrosion comme le tolytriazolate de sodium.

ABRÉGÉ DU MÉMOIRE DESCRIPTIF

Pour le décapage de photoresist, l'invention propose d'utiliser un mélange de diméthylsulfoxyde (DMSO) ou de N-méthylpyrrolidone (NMP) et de 3-méthoxypropylamine (MOPA).

Le mélange est avantageusement additionné d'un peu d'eau et d'un inhibiteur de corrosion comme le tolyltriazolate de sodium.

COMPOSITION POUR LE DÉCAPAGE DE PHOTORESISTS DANS LA
FABRICATION DE CIRCUITS INTEGRÉS

La présente invention concerne le domaine des circuits intégrés et a plus particulièrement pour objet une composition de décapage des résines photosensibles utilisées pour la fabrication de circuits intégrés.

La technique de base mise en œuvre pour fabriquer un circuit intégré est la photolithographie. Selon un procédé appelé "planar" et inventé par la firme Fairchild en 1959, un "wafer", c'est-à-dire une tranche de silicium polycristallin pure (à 1 ppm près) d'environ 0,7 mm d'épaisseur et 200 mm de diamètre, dont la surface a été polie pour la rendre parfaitement lisse, est recouvert d'une couche à graver constituée d'un diélectrique (par exemple SiO_2) ou d'un métal (par exemple l'aluminium), puis on dépose sur l'ensemble un film de 1 à 2 μm d'épaisseur d'un "photoresist" (ci-après PR), c'est-à-dire une résine photosensible composée d'un polymère et d'un photo sensibilisateur. On projette ensuite une lumière visible ou avantageusement ultraviolette à travers un masque dont les surfaces opaques forment la réplique du dessin désiré, si bien que certaines parties de la résine PR sont exposées et d'autres non. Après cette étape d'insolation, on développe la résine PR soit, s'il s'agit d'un PR positif, dans une solution basique dissolvant les parties exposées, soit, s'il s'agit d'un PR négatif, dans un solvant organique dissolvant les parties masquées. Dans les creux ainsi formés, on enlève alors par une solution acide ou par un plasma la zone découverte de la couche diélectrique (SiO_2 , silice modifiée, carbure de silice) ou métallique (Al, Cu, Cr, W...). Après cette opération dite de gravure, le reliquat de résine PR doit ensuite être éliminé par une opération de décapage, appelée "stripping de PR" et, comme montré sur le schéma de la figure 1 annexée, on obtient finalement une image positive ou une image négative.

La fabrication de circuits intégrés est une opération industrielle extrêmement élaborée dont l'exposé précédent et le schéma de la figure 1 ne donnent ici qu'une idée générale. Sa difficulté tient essentiellement à la petitesse des objets manipulés, puisque les transistors fabriqués de nos jours présentent une largeur de grille de 0,25 μm . La fabrication doit être faite dans des enceintes dites "salles blanches", d'où la poussière est systématiquement éliminée ; des salles blanches de classe I comptent par m^3 moins de 30 particules de taille supérieure à 0,12 μm alors qu'une pièce normale en compte 530 millions par m^3 .

Un photoresist est une formulation de composés organiques dont la solubilité change lorsqu'il est exposé à un rayonnement lumineux. Développées initialement pour l'imprimerie, les formulations photoresist sont utilisées depuis une trentaine d'années en microlithographie pour la fabrication des circuits intégrés ; leur composition (% poids) est généralement la suivante :

- 2 -

- résine ⇒ 25-55 %
- photo sensibilisateur ⇒ 2-30 %
- solvant ⇒ 40-70 %
- additifs ⇒ 10-1000 ppm

5 L'insolation d'un photoresist provoque une transformation chimique qui modifie sa solubilité dans certains solvants ou dans certaines conditions de pH. Ainsi, les régions insolées d'un photoresist positif sont le siège de réactions de réarrangements photochimiques et deviennent plus solubles dans les solutions alcalines que les régions qui n'ont pas subi le rayonnement. Pour les Chemical Amplified
10 Photoresist (CAP), le polymère photoresist est rendu soluble parce qu'un second composé chimique (photo générateur d'acide) libère un acide sous éclaircissement ; cet acide a une action catalytique sur le polymère parce qu'il provoque une réaction chimique faisant apparaître des groupements solubles dans un développeur basique. Pour les résines de photoresists négatifs, les parties insolées sont le siège
15 d'une réaction de photo polymérisation qui entraîne la formation d'un milieu constitué de macromolécules dont les masses moléculaires sont bien plus élevées que celles de départ ; il s'ensuit une diminution notable de la solubilité dans un solvant organique.

Les photoresists positifs sont généralement plus facile à décapier que les
20 photoresists négatifs. Ceci est dû au fait que les résines positives que l'on décape n'ont pas subi le rayonnement, contrairement aux résines négatives qui se sont modifiées et qui sont souvent insolubles dans la plupart des solvants. Mais en fait, plus que le PR lui-même, c'est un polymère nommé SWP (Side Wall Polymer) qui se forme sur les côtés des motifs lors de la gravure par plasma qui est le plus difficile à
25 éliminer. Ce polymère contient typiquement des atomes de métaux, de carbone et d'halogènes (Cl, F, Br).

Il existe deux méthodes pour ôter le photoresist du wafer :

- ① le "dry stripping" ou "ashing" (décapage par voie sèche) qui utilise un plasma à oxygène, et
- 30 ② le "wet stripping" (décapage par voie humide) qui utilise des solvants.

Ces deux méthodes n'ont pas la même action sur le photoresist et sont utilisées, la plupart du temps, en complémentarité de façon à conjuguer les avantages que peuvent présenter chacune d'elles. En effet, le "dry stripping" enlève mieux le PR que les contaminants et inversement pour le "wet stripping". Le "dry stripping" est
35 particulièrement inefficace pour éliminer les SWP.

Les hydrocarbures halogénés (chlorure de méthylène, tétrachloroéthylène) ont été les premiers décapants de PR ("strippers") utilisés ; ils présentaient l'avantage de décapier aussi bien les PR positifs que négatifs, et cela avec une parfaite

efficacité. Néanmoins, leur forte toxicité vis-à-vis de l'environnement ainsi que leur volatilité trop élevée ont amené l'industrie électronique à rechercher des formulations de substitution.

Il a maintenant été trouvé qu'on peut obtenir d'excellentes performances dans le décapage des photoresists négatifs et des photoresists positifs en utilisant un mélange de diméthylsulfoxyde (DMSO) ou de N-méthylpyrrolidone (NMP) et de 3-méthoxypropylamine (MOPA).

Le mélange selon l'invention contient en masse de 30 à 95 % de DMSO ou NMP et de 70 à 5 % de MOPA. De préférence, on utilise un mélange contenant de 65 à 95 % de DMSO ou de NMP et 35 à 5 % de MOPA ; un mélange plus particulièrement préféré est celui qui contient environ 70 % en poids de DMSO et 30 % en poids de MOPA.

Les mélanges DMSO-MOPA et NMP-MOPA selon l'invention peuvent être utilisés tels quels pour le décapage des photoresists, mais il est avantageux de leur ajouter un peu d'eau à raison de 0 à 10 parties en poids d'eau (de préférence 0,3 à 7 parties) pour 100 parties de mélange DMSO-MOPA ou NMP-MOPA.

Il est également avantageux d'introduire dans les compositions de décapage selon l'invention une petite quantité d'inhibiteur de corrosion tel que le catéchol et, de préférence, le tolyltriolate de sodium. Cette quantité peut aller jusqu'à 10 parties en poids pour 100 parties de mélange DMSO-MOPA ou NMP-MOPA, mais est de préférence comprise entre 0,3 et 7 parties.

Une composition particulièrement préférée pour le décapage de photoresists positifs comprend environ 69 parties de DMSO, 30 parties de MOPA, 0,5 partie de tolyltriolate de sodium et 0,5 partie d'eau. Cette composition peut en outre être utilisée pour le nettoyage après décapage ("post-stripping") d'un circuit cuivre/diélectrique à faible constante k.

Les compositions de décapage selon l'invention peuvent être mises en œuvre à une température comprise entre la température ambiante et 50°C, de préférence entre 20 et 30°C.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLE 1

On a utilisé des wafers à motifs de silice avec un PR positif (épaisseur = 1 µm) à base d'une résine positive (Shipley DUV*XP 90166).

Les motifs à décaper étaient recouverts partiellement de résine PR sur le dessus et de SWP sur les côtés, leur donnant une forme bombée caractéristique. Un stripper efficace doit être capable d'éliminer ces revêtements ainsi que les résidus entre les motifs sans toutefois attaquer le motif lui-même. Seule une visualisation au

* marque de commerce

microscope électronique à balayage permettant des grossissements de X 10.000 à X 100.000 permet une évaluation morphologique efficace et reproductible. Un décapage efficace correspond à la transformation morphologique illustrée sur la figure 2.

On a décapé ces wafers à motifs SiO₂ et PR positif au moyen de trois mélanges A, B et C selon l'invention ayant la composition pondérale indiquée dans le tableau suivant :

Mélanges	DMSO	MOPA	Catéchol	Eau
A	35	55	5	5
B	60	30	5	5
C	81	9	5	5

en opérant selon la procédure suivante en quatre étapes :

- (a) Décapage à 25°C pendant 30 minutes sous agitation par ultrasons ;
- (b) Prérinçage pendant 5 minutes à 25°C avec la même formulation que pour le décapage, sous agitation circulaire (50 tours/min), pour améliorer l'élimination des résidus ;
- (c) Rinçage pendant 15 minutes à l'eau bipermutée à 25°C sous agitation circulaire ;
- (d) Séchage à l'air à 80°C pendant 10 minutes.

Après ce traitement, l'examen des wafers au microscope électronique à balayage (grossissement : 10000) montrait une excellente élimination des SWP et PR sans attaque des motifs de silice.

EXEMPLE 2

On a obtenu d'aussi bons résultats en remplaçant dans l'exemple 1 les mélanges A, B et C par un mélange selon l'invention ayant la composition pondérale suivante :

- DMSO: 69 parties
- MOPA: 30 parties
- tolyltriazolate de sodium: 0,5 partie
- eau: 0,5 partie

REVENDICATIONS

1. Composition pour le décapage d'un photoresist, caractérisée en ce qu'elle contient en masse 30 à 95% de diméthylsulfoxyde (DMSO) ou de N-méthylpyrrolidone (NMP) et 70 à 5% de 3-méthoxypropylamine (MPOA).
2. Composition selon la revendication 1 contenant de 65 à 95% de DMSO ou de NMP et de 35 à 5% de MOPA.
- 10 3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 contenant 70% de DMSO et 30% de MOPA.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle contient également de l'eau à raison de plus de 0 à 10 parties en poids d'eau pour 100 parties de mélange DMSO-MOPA ou NMP-MOPA.
5. Composition selon la revendication 4 comprenant 0,3 à 7 parties d'eau pour 100 parties de mélange DMSO-MOPA ou NMP-MOPA.
- 20 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 contenant en outre un inhibiteur de corrosion à raison de plus de 0 à 10 parties pour 100 parties de mélange DMSO-MOPA ou NMP-MOPA.
7. Composition selon la revendication 6, contenant 0,3 à 7 parties de l'inhibiteur de corrosion pour 100 parties de mélange DMSO-MOPA ou NMP-MOPA.

- 6 -

8. Composition selon la revendication 6 ou 7 dans laquelle l'inhibiteur de corrosion est le catéchol.

9. Composition selon la revendication 6 ou 7 dans laquelle l'inhibiteur de corrosion est le tolytriazolate de sodium.

10. Composition selon la revendication 9 contenant 69 parties de DMSO, 30 parties de MOPA, 0,5 partie de tolytriazolate de sodium et 0,5 partie d'eau.

10 11. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour le décapage d'un photoresist et/ou son nettoyage après décapage.

FIG. 1

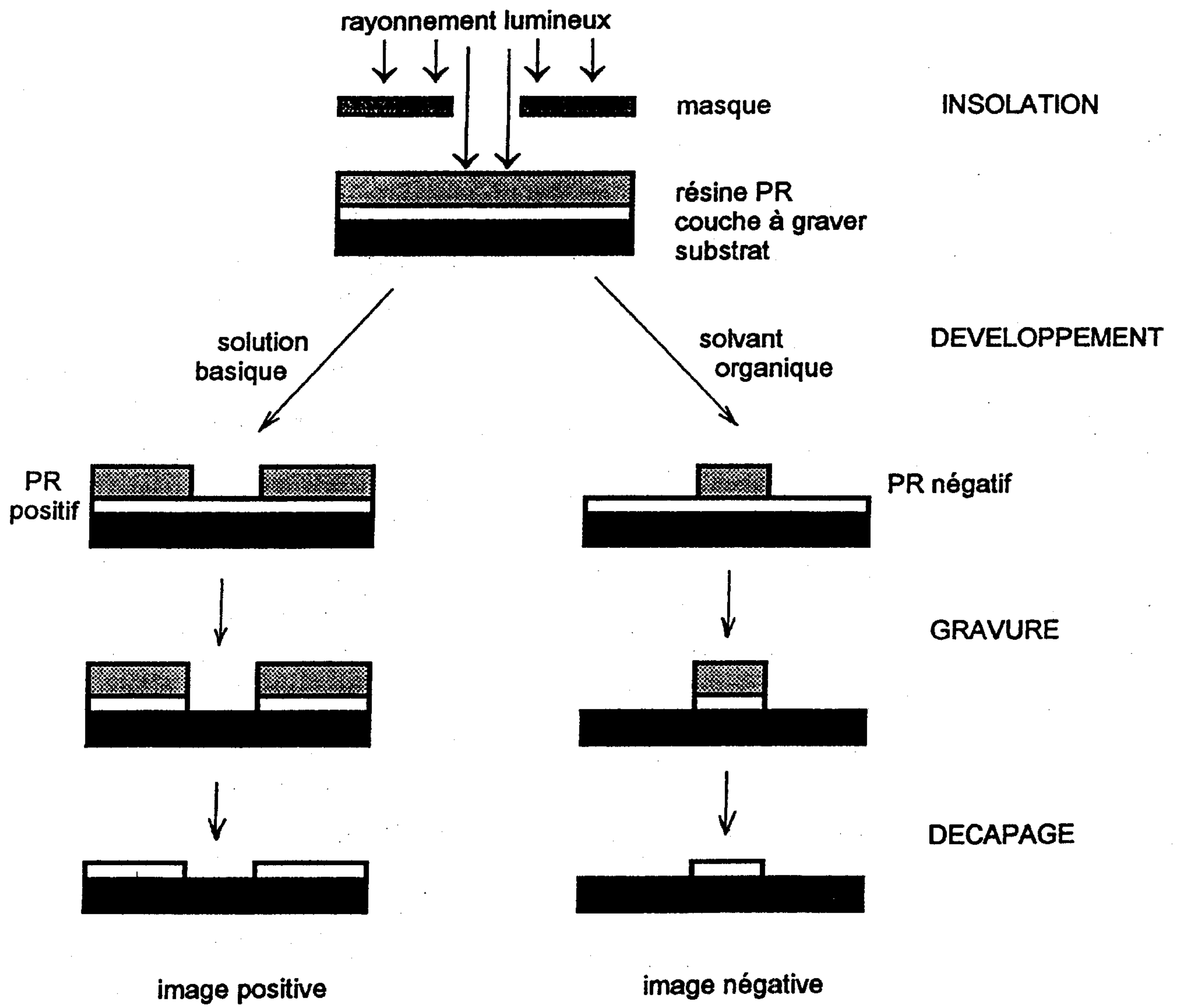


FIG. 2

