

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99808801.3

[45] 授权公告日 2008 年 2 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100370360C

[22] 申请日 1999.5.17 [21] 申请号 99808801.3
[30] 优先权

[32] 1998.5.18 [33] US [31] 60/085,861

[32] 1999.1.7 [33] US [31] 60/115,084

[86] 国际申请 PCT/US1999/010875 1999.5.17

[87] 国际公布 WO1999/060448 英 1999.11.25

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.18

[73] 专利权人 马林克罗特有限公司

地址 美国密苏里州黑兹尔伍德

[72] 发明人 D·C·斯基

[56] 参考文献

EP0829768A1 1998.3.18

US5276771A 1994.1.18

US5139607A 1992.8.18

US5672577A 1997.9.30

EP0828197A1 1998.3.11

JP1-120552A 1989.5.12

EP0578507A2 1994.1.12

审查员 国红

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 64 页

[54] 发明名称

用于清洗微电子衬底的含硅酸盐碱性组合物

[57] 摘要

本发明提供一种水基碱性组合物，用于微电子工业中，通过清除光刻胶残渣和其它不要的污染物以清除或清洗半导体晶片衬底。所述组合物典型低含有(a)一种或多种无金属离子的碱，其含量足以产生约 11 或更大的 pH 值，(b) 约 0.01 - 5 重量% (表示为 % SiO₂) 的水溶性无金属离子的硅酸盐；(c) 任选地，约 0.01 - 10 重量% 的一种或多种螯合剂；(d) 任选地，约 0.01 - 80 重量% 的一种或多种水溶性有机共溶剂；(e) 任选地，约 1 - 50 重量% 的钛残渣清除增强剂；和(f) 任选地，约 0.01 - 1 重量% 的水溶性表面活性剂。

1. 一种清除或清洗集成电路衬底的组合物，它包含：

(a) 一种或多种选自季铵氢氧化物、氢氧化铵和有机胺的无金属离子的碱，其含量足以产生约 11 或更高 pH 值的溶液；

(b) 一种 0.01-5 重量 % 的选自硅酸铵和季铵硅酸盐的水溶性无金属离子的硅酸盐；

(c) 至少一种组份，其含有以下两种试剂之一或全部：

0.01-10 重量 % 的至少一种或多种螯合剂，所述螯合剂选自（乙二胺）四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、三亚乙基四胺六乙酸、1,3-二氨基-2-羟基丙烷-N,N,N',N'-四乙酸、N,N,N',N'-乙二胺四（亚甲基膦酸）和（1,2-环己二胺）-四乙酸；

1 至 50 重量 % 的一种或多种钛残渣清除增强剂，所述钛残渣清除增强剂选自羟胺、羟胺盐、过氧化氢、臭氧和氟化物；和

(d) 水。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中，所述无金属离子的碱的含量足以产生约 11-13 的 pH 值。

3. 根据权利要求 1 的组合物，还含有一种或多种水溶性有机共溶剂。

4. 根据权利要求 3 的组合物，其中，所述水溶性有机共溶剂的浓度约为 0.1-80 重量 %。

5. 根据权利要求 4 的组合物，其中，所述水溶性有机共溶剂选自 1-羟烷基-2-吡咯烷酮、醇和多羟基化合物。

6. 根据权利要求 1 的组合物，还含有一种或多种水溶性表面活性剂。

7. 根据权利要求 6 的组合物，其中，所述水溶性表面活性剂的浓度约为 0.01-1 重量 %。

8. 根据权利要求 1 的组合物，其中，所述碱选自胆碱、四丁基氢氧化铵、四甲基氢氧化铵、甲基三乙氧基氢氧化铵和甲基三乙基氢氧化铵。

9. 根据权利要求 1 的组合物，其中，所述水溶性无金属离子的硅酸盐是四甲基硅酸铵。

10. 根据权利要求 1 的组合物，含有约 0.1-3 重量 % 的四甲基氢

氧化铵和约 0.01-1 重量%的四甲基硅酸铵。

11. 根据权利要求 10 的组合物, 还含有 0.01-1 重量%的反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸。

12. 一种清洗半导体晶片衬底的方法, 它包括:

使半导体晶片衬底在足以从所述衬底表面清除不要的污染物和残渣的温度下和时间内与一种组合物接触, 所述组合物包含:

(a) 一种或多种选自季铵氢氧化物、氢氧化铵和有机胺的无金属离子的碱, 其含量足以产生约 11 或更高 pH 值的溶液;

(b) 一种 0.01-5 重量%的选自硅酸铵和季铵硅酸盐的水溶性无金属离子的硅酸盐;

(c) 至少一种组份, 其含有以下两种试剂之一或全部:

0.01-10 重量%的一种或多种螯合剂, 所述螯合剂选自(乙二胺)四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、三亚乙基四胺六乙酸、1,3-二氨基-2-羟基丙烷-N,N,N',N'-四乙酸、N,N,N',N'-乙二胺四(亚甲基膦酸)和(1,2-环己二胺)-四乙酸;

1 至 50 重量%的一种或多种钛残渣清除增强剂, 所述钛残渣清除增强剂选自羟胺、羟胺盐、过氧化氢、臭氧和氟化物; 和

(d) 水。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中, 所述半导体晶片衬底与所述组合物接触约 1-30 分钟。

14. 根据权利要求 12 的方法, 其中, 所述半导体晶片衬底在约 10-85℃的温度下与所述组合物接触。

15. 根据权利要求 12 的方法, 还包括漂洗和干燥步骤。

16. 根据权利要求 12 的方法, 其中, 所述组合物含有无金属离子的碱, 其含量足以产生约 11-13 的 pH 值。

17. 根据权利要求 12 的方法, 在所述组合物中还含有一种或多种水溶性有机共溶剂。

18. 根据权利要求 17 的方法, 其中, 所述水溶性有机共溶剂的浓度约为 0.1-80 重量%。

19. 根据权利要求 17 的方法, 其中, 所述水溶性有机共溶剂选自 1-羟烷基-2-吡咯烷酮、醇和多羟基化合物。

20. 根据权利要求 12 的方法, 在所述组合物中还含有一种或多

种水溶性表面活性剂。

21. 根据权利要求 20 的方法，其中，所述水溶性表面活性剂的浓度约为 0.01-1 重量%。

22. 根据权利要求 12 的方法，其中，所述组合物中的碱选自胆碱、四丁基氢氧化铵、四甲基氢氧化铵、甲基三乙氧基氢氧化铵、和甲基三乙基氢氧化铵。

23. 根据权利要求 12 的方法，其中，所述组合物中的水溶性无金属离子的硅酸盐是四甲基硅酸铵。

24. 根据权利要求 12 的方法，其中，所述组合物含有约 0.1-3 重量%四甲基氢氧化铵和约 0.01-1 重量%的四甲基硅酸铵。

25. 根据权利要求 24 的方法，其中，所述组合物还含有 0.01-1 重量%的反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸。

26. 通过混合

(a) 一种或多种选自季铵氢氧化物、氢氧化铵和有机胺的无金属离子的碱，其含量足以产生约 11 或更高 pH 值的溶液；

(b) 一种 0.01-5 重量%的选自硅酸铵和季铵硅酸盐的水溶性无金属离子的硅酸盐；

(c) 至少一种组份，其含有以下两种试剂之一或全部：

0.01-10 重量%的一种或多种螯合剂，所述螯合剂选自(乙二胺)四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、三亚乙基四胺六乙酸、1,3-二氨基-2-羟基丙烷-N,N,N',N'-四乙酸、N,N,N',N'-乙二胺四(亚甲基膦酸)和(1,2-环己二胺)-四乙酸；

1 至 50 重量%的一种或多种钛残渣清除增强剂，所述钛残渣清除增强剂选自羟胺、羟胺盐、过氧化氢、臭氧和氟化物；和

(d) 水

形成的化学组合物。

用于清洗微电子衬底的含硅酸盐碱性组合物

发明背景

发明的领域

本发明涉及用于在微电子工业中清洗半导体晶片衬底的组合物。特别地，本发明涉及含有无金属离子的硅酸盐的清除或清洗组合物，用于通过清除金属和有机污染物，清洗有金属线路和通路的晶片，而不损坏集成电路。

现有技术的描述

微电子制造的一个必不可少的部分是使用光刻胶把掩模或划线的图像转换成要求的电路层。在要求的图像转换完成后，使用蚀刻法形成要求的结构。用这种方法形成的最常见结构是金属线路和通路。

所述金属线路用于形成在位于相同制造层的集成电路各部分之间的电连接。通路是经蚀刻通过介电层、然后用导电金属填充的孔。这些通路用于制造在集成电路的不同垂直层之间的电连接。在用于形成金属线路和通路的过程中，一般使用含卤素的气体。

在蚀刻过程完成后，可以通过化学清除剂溶液或者通过氧等离子灰化法除去大部分光刻胶。问题是这些蚀刻过程产生高难溶性的含金属残渣，所述残渣不能用常见的化学清除剂溶液清除。同时，在灰化过程中，所述含金属残渣被氧化，使其更难以清除，特别是在铝基集成电路的情况下更是如此。见“Manging Etch and Implant”（实施蚀刻与嵌入），Semiconductor International（国际半导体），1997年8月，第56-63页。

这种蚀刻方法的一个实例是在集成电路上形成金属线路的图案。在这种方法中，在金属薄膜上涂敷光刻胶涂层，然后通过掩模或划线成像，选择性地暴露在所述光刻胶涂层上的图案。显影所述涂层，根据所用光刻胶的特性，除去暴露或者未暴露部分的光刻胶，产生在金属图案上的光刻胶。通常在高温猛烈烘烤所保留的光刻胶，除去溶剂，并且任选地使聚合物基质交联。然后进行实际的金属蚀刻步骤。该蚀刻步骤通过气态等离子体的作用，除去未被光刻胶覆盖的金属。这种金属的清除把图案从光刻胶层上转移到金属层上。然后，用

有机清除剂溶液或者用氧气等离子体灰化过程，除去（“清除”）保留的光刻胶。所述灰化过程通常后续一个使用液体有机清除剂溶液的漂洗步骤。然而，目前可以得到的清除剂溶液，通常是碱性清除剂溶液，在集成电路上残留难溶金属氧化物和其它含金属残渣。

这种蚀刻方法的另一个实例是集成电路上通路（互相连通的孔）的图案形成。在该方法中，在介电薄膜上形成光刻胶涂层，然后通过掩模或划线成像，选择性地暴露在所述光刻胶涂层上的图案。显影所述涂层，根据所用光刻胶的特性，除去暴露或者未暴露部分的光刻胶，产生在金属图案上的光刻胶。通常在高温猛烈烘烤所保留的光刻胶，除去溶剂，并且任选地使聚合物基质交联。然后进行实际的电介质蚀刻步骤。该蚀刻步骤通过气态等离子体的作用，除去未被光刻胶覆盖的电介质。这种电介质的清除把图案从光刻胶层上转移到电介质层上。然后，用有机清除剂溶液或者用氧气等离子体灰化过程，除去（“清除”）保留的光刻胶。典型地，把所述电介质蚀刻到暴露出下面的金属层。在所述金属/电介质边界上，典型地存在钛或氮化钛防反射或扩散阻挡层。这种边界层通常被腐蚀，暴露出下面的金属。已经发现，蚀刻通过钛或氮化钛层的作用，导致钛引入到在通路内部形成的蚀刻残渣中。氧气等离子体灰化氧化这些通路残渣，使它们更难以清除。所以，必须向所属清除液中加入钛残渣清除增强剂，以便能清洗这些残渣。见“使用现代等离子体灰化器清除在氮化钛上生长的氧化钛及降低通路接触电阻”，材料研究学会会议论文集，第 495 卷，1998，第 345-352 页。所述灰化过程通常后续一个使用液体有机液的漂洗步骤。然而，目前可以得到的清除剂溶液，通常是碱性清除剂溶液，在集成电路上残留难溶金属氧化物和其它含金属的残渣。在市场上有一些羟胺基清除剂和灰化后残渣清除剂，它们的有机溶剂含量高，但是它们对在通路或金属线路上的其它残渣并不是有效的。为了从所述通路和金属线路上清洗所述残渣，它们还要求高温（典型为 65℃或更高）。

在包含金属薄膜的微电路上使用碱性清除剂总是不能生产优质电路，特别是在用于包含铝或活性金属（如铝或钛）与更强电正性的金属（如铜或钨）的各种混合物或合金时。由于，至少是部分由于所述金属与碱性清除剂的反应，已经观察到各种类型的金属腐蚀，如腐

蚀晶须、金属线路的麻点、凹坑。此外, Lee 等人, Proc. Interface '89, 第 137-149 页, 已经表明直到水漂洗步骤一直发生非常小的腐蚀作用, 所述水漂洗步骤被要求用于从所述晶片上除去所述有机清除剂。所述腐蚀明显是所述金属与漂洗过程中存在的强碱性水溶液接触的结果。已知铝金属在这样的条件下快速腐蚀, Ambat 等, 腐蚀科学, 第 33 卷 (5), 第 684 页, 1992 年。

用于避免这种腐蚀问题的现有方法使用中间漂洗, 用非碱性有机溶剂, 如异丙醇进行。然而, 这样的方法是昂贵的, 并且具有不必要的安全、化学卫生和环境方面的后果。

现有技术公开了几种用于在蚀刻过程后除去大多数光刻胶的有机清除剂。美国专利 4,765,844、5,102,777 和 5,308,745 公开了包含有机溶剂的各种组合的光刻胶清除剂。然而, 这些清除剂在如上所述已经用氧气等离子体“灰化”的晶片上不是非常有效的。一些光刻胶清除剂试图通过加入额外的水和有机腐蚀抑制剂, 如邻苯二酚, 来解决这个问题。在美国专利 5,482,566、5,279,771、5,381,807、5,334,332、5,709,756、5,707,947 和 5,419,779 和 WO 9800244 中公开了这样的组合物。在某些情况下, 还加入联氨衍生物、羟胺。由于邻苯二酚的毒性, 使用时产生各种环境、安全以及健康方面的问题。

在电路板使用的清洗溶液中, 已经包含金属硅酸盐作为腐蚀抑制剂。在 SU 761976、DD 143,920、DD 143,921、US 5,264,046、US 5,234,505、US 5,234,506 和 US 5,393,448 中公开了这样的溶液的实例。在电路板上的金属线路比集成电路中的金属线路大得多, 因此, 需要较低的清洗要求。在集成电路的情况下, 从清洗液中引入的污染物, 即使浓度非常低, 也可能导致器件的过早失效。所以, 任何含有故意加入的金属的配方, 如上述的金属硅酸盐, 对集成电路器件性能和可靠性都是有害的。美国专利 4,659,650 公开了使用硅酸钠溶液溶解金属松开掩模。

在 US 5,817,610 和欧洲专利 EP 829,768 中, 公开了使用季铵硅酸盐、季铵氢氧化物和水清除等离子体蚀刻残渣。在这两个专利中, 对于季铵硅酸盐, 邻苯二酚低聚物作为腐蚀抑制剂是优选的, 没有用季铵硅酸盐作为腐蚀抑制剂的实例。在 US 5,759,973 和 EP 828,197

中，公开了使用季铵硅酸盐、胺化合物、水和任选的一种有机极性溶剂作为清除和清洗组合物。上述四个公开件中没有提出加入氨基酸缓冲剂或钛残渣清除增强剂的优点。本发明已经表明，在某些情况下，为了有效清洗在等离子体蚀刻过程之后发现的某些含钛残渣，必须加入钛残渣清除增强剂。US 5,759,973 和 EP 828,197 公开了使用选自糖如葡萄糖、果糖或蔗糖和糖醇如木糖醇、甘露醇和山梨糖醇的螯合剂。加入果糖或山梨糖醇的本发明的配方的实验室试验产生一种溶液。其 pH 不如含有氨基酸或者不加入所加的螯合剂或缓冲剂的配合物稳定。

专利申请 WO 9523999 提出在用于清除电路板光刻胶的溶液中，使用四甲基硅酸铵和硅酸铵作为腐蚀抑制剂。然而，不含任何（乙二胺）四乙酸（EDTA）被描述为所提出的配方的优点。相反，在本发明中，任选使用螯合剂是有利的。

硅酸盐抑制剂的其它用途包括磁头清洗剂（日本专利 09,245,311）、洗衣清洁剂（WO 9,100,330）、金属加工液（DE 2,234,842、US 3,639,185、US 3,773,670、US 4,341,878、EP 743,357、US 4,710,232）、焊剂清除剂（US 5,549,761）和光刻胶（JP 50,101,103）。

已经使用不含金属离子的硅酸盐，如四甲基硅酸铵，和金属硅酸盐作为光刻胶显影剂的成分（US 4,628,023、JP 63,147,163、US 4,822,722、US 4,931,380、RD 318,056、RD 347,073、EP 62,733）。在所述蚀刻和氧气等离子体灰化过程之前，使用光刻胶显影剂，除去已经通过曝光改变成有图案的光刻胶区域。这样在晶片表面留下光刻胶图案，它一般通过曝光和加热“硬化”以形成蚀刻掩模。该掩模在等离子体蚀刻步骤中使用，通常在使用后通过氧气等离子体“灰化”步骤清除。本发明涉及在这后两个步骤中形成的残渣的清除，不涉及在本段中引用的专利所涉及的光刻胶曝光步骤。

已经报道了通过把硅酸或固体硅溶解在四甲基氢氧化铵（TMAH）中制备的溶液用于在微加工过程中的铝结构的钝化（“用于 IC 兼容的微结构和器件分离的在饱和 TMAHW 溶液中的铝钝化”，Sarrow 等，SPIE，第 2879 卷，会议论文集-微加工与微制备工艺技术 II，国际光学工程学会，1996 年 10 月 14-15 日，第 242-250 页）。微加工应

用在本发明范围之外。在所引用的参考文献中的溶液含有约 25 重量 % 的硅酸盐 (表示为 SiO_2)。该浓度明显大于在本发明的实施例中所用的浓度, 本发明的实施例中所用的浓度范围为约 0.01-2.9 重量 % 硅酸盐 (表示为 SiO_2)。还提出了使用螯合剂邻苯二酚作为硅蚀刻速率增强剂。在本发明中, 增大硅的蚀刻速率是不希望的, 因为这可能损坏在集成电路中常用的二氧化硅电介质层以及所述晶片暴露的硅背面。

在 US 4,776,892、US 5,563,119、JP 09319098 A2、EP 578 507 A2、WO 9117484 A1 和 US 4,744,832 中公开了在光刻胶清除剂中使用季铵氢氧化物。在 WO 9705228、US 5,466,389、US 5,498,293、EP 812011、US 5,561,105、JP 06216098、JP 0641773、JP 06250400 和 GB 1,573,206 中也已经报道了在各种清洗剂中使用螯合剂和络合剂来掩蔽金属。

US 5,466,389 提出了一种用于微电子衬底的水基含碱清洗液, 含有季铵氢氧化物和还可有金属螯合剂, 用于约 8-10 的 pH 范围。在本发明中, 要求大于 10 的 pH 值, 以便进行要求的残渣清除。此外, 在约 pH=10 时, 硅酸盐具有有限的水溶性。实验室试验表明, 当四甲基硅酸铵溶液的 pH 降低到约 10 时, 由于硅酸盐沉淀, 溶液变“混浊”。

US 5,498,293 提出一种使用含有季铵氢氧化物和还可有金属螯合剂的水碱性清洗液的方法, 所述清洗液用于清洗硅晶片。这种清洗方法的内容用于在存在集成金属电路之前处理晶片表面, 用于产生一种基本没有二氧化硅的晶片表面, 在集成电路制造用的光刻胶使用之前使用这种方法。相反, 本发明集中于已经经过光刻胶涂敷、蚀刻和氧气等离子体灰化的、带有集成电路的晶片的清洗。

没有一种现有技术提出的组合物能够有效地清除在典型的蚀刻过程之后残留的所有有机污染物和含金属残渣。所以, 需要通过从这样的衬底上以清除金属和有机污染物来清洗半导体晶片衬底而不损坏所述集成电路的清除剂组合物。这样的组合物必须不腐蚀所述金属零部件, 所述金属零部件部分构成所述集成电路, 并且这样的组合物应该避免高费用和由于中间漂洗产生的不利后果。

发明概述

所以, 本发明的一个目的是提供用于微电子工业中清洗半导体晶

片衬底的组合物。

本发明的另一个目的是提供从半导体晶片衬底上清除金属和有机污染物而不损坏集成电路的组合物。

本发明的另一个目的是提供避免高费用和由于中间漂洗产生的不利后果的组合物。

本发明的另一个目的是提供一种清洗半导体晶片衬底的方法，从这样的衬底上清除金属和有机污染物而不损坏集成电路，并避免高费用和由于中间漂洗产生的不利后果。

使用清除和清洗半导体晶片衬底的新型水基组合物达到了这些和其它目的，所述组合物含有一种或多种无金属离子的碱和一种水溶性无金属离子的硅酸盐。在足以从所述衬底表面清洗多余的污染物和/或残渣的温度下，所述组合物与半导体晶片衬底接触一定的时间。

优选地，所述组合物含有一种或多种溶解在水中的不含金属离子的碱，其含量足以产生约 11 或更大的 pH 值，以及约 0.01-2 重量 % 的水溶性无金属离子的硅酸盐（计算为 SiO_2 ）。

在本发明的组合物中可以使用任何合适的碱。优选的是，所述碱选自氢氧化物和有机胺，最优选的是季铵氢氧化物和氢氧化铵。

在本发明的组合物中可以使用任何合适的硅酸盐，优选的是，所述硅酸盐选自季铵硅酸盐，最优选的是四甲基硅酸铵。

本发明的组合物可以含有其它成分，如螯合剂、有机共溶剂、钛残渣清除增强剂、和表面活性剂。螯合剂优选的是含量最高约 2 重量 %，有机共溶剂优选的是含量最高约 20 重量 %，钛残渣清除增强剂优选的是含量最高约 30 重量 %，表面活性剂优选的是含量最高约 0.5 重量 %。

可以使用所述组合物清洗含有集成电路的衬底，或者可以使用所述组合物清洗不含集成电路的衬底。在存在集成电路时，所述组合物清除所述污染物而不损坏所述集成电路。

本发明的清洗半导体晶片的方法要求在足以从所述衬底表面清洗无用的污染物和/或残渣的温度下，使所述组合物与半导体晶片衬底接触一定的时间。所述方法包括浸洗和喷射。典型地，所述衬底在合适的温度暴露于所述组合物中一段合适的时间，用高纯度去离子水漂洗，并干燥。

所述组合物通过清除金属和有机污染物清洗晶片衬底。重要的是，所述清洗方法不损坏晶片衬底上的集成电路，并且避免由于现有方法要求的中间漂洗伴随的费用和不利后果。

在本发明的下列详细描述中，本发明的其它目的、优点和新特征将变得更清楚。

发明详细描述

本发明提供了用于清除或清洗半导体晶片衬底的新型水基组合物，含有一种或多种无金属离子的碱和水溶性无金属离子的硅酸盐。优选的是，本发明提供水基碱性清除或清洗组合物，它包含一种或多种碱性无金属离子的碱成分，其含量足以产生约 11 或更大的 pH，优选的是 pH 约为 11-13 的溶液，还含有一种无金属离子的水溶性硅酸盐，其浓度（计算为 SiO_2 ）约为 0.01-5 重量%，优选约为 0.01-2 重量%。

所述组合物还含有一种螯合剂，浓度约 0.01-10 重量%，一般约 0.01-2 重量%。另外还可有的成分是水溶性有机溶剂，浓度约 0.1-80 重量%，一般约 1-30 重量%，钛残渣清除增强剂，浓度约 1-50 重量%，一般约 1-30 重量%，水溶性表面活性剂，含量约 0.01-1 重量%，优选的是约 0.01-0.5 重量%。

所述组合物是含有所述碱、所述硅酸盐、所述任选成分（如果有的话）、和水，优选的是高纯度去离子水。

在本发明的组合物中可以使用任何合适的碱。所述碱优选的是季铵氢氧化物，如四烷基氢氧化铵（包括含有羟基和含烷氧基的烷基基团，在烷基或烷氧基基团中含有 1-4 个碳原子）。这些碱性材料最优选的是四甲基氢氧化铵和三甲基-2-羟乙基氢氧化铵（胆碱）。其它可用的季铵氢氧化物的实例包括：三甲基-3-羟丙基氢氧化铵、三甲基-3-羟丁基氢氧化铵、三甲基-4-羟丁基氢氧化铵、三乙基-2-羟乙基氢氧化铵、三丙基-2-羟乙基氢氧化铵、三丁基-2-羟乙基氢氧化铵、二甲基乙基-2-羟乙基氢氧化铵、二甲基二（2-羟乙基）氢氧化铵、一甲基三（2-羟乙基）氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、一甲基-三乙基氢氧化铵、一甲基三丙基氢氧化铵、一甲基三丁基氢氧化铵、一乙基三甲基氢氧化铵、一乙基三丁基氢氧化铵、二甲基二乙基氢氧化铵、二甲基二丁基氢氧化铵等及

其混合物。

在本发明中可以起作用的其它碱包括氢氧化铵、有机胺，特别是链烷醇胺，如 2-氨基乙醇、1-氨基-2-丙醇、1-氨基-3-丙醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、2-(2-氨基乙基氨基)乙醇、2-(2-氨基乙基氨基)乙胺等，其它强有机碱如胍、1,3-戊烷基二胺、4-氯甲基-1,8-辛烷基二胺、氨基乙基哌嗪、4-(3-铵丙基)吗啉、1,2-二氨基环己胺、三(2-氨基乙基)胺、2-甲基-1,5-戊烷基二胺和羟基胺。含有金属离子如钠或钾的碱性溶液也可以是有用的，但是不是优选的，因为可能产生残留的金属污染物。这些另外的碱性成分，尤其是氢氧化铵，与上述四烷基氢氧化铵的混合物也是有用的。

在本发明的组合物中可以使用任何合适的无金属离子的硅酸盐。所述硅酸盐优选的是季铵硅酸盐，如四烷基硅酸铵（包括含有羟基和烷氧基的烷基基团，在烷基或烷氧基基团中含有 1-4 个碳原子）。最优选的无金属离子的硅酸盐成分是四甲基硅酸铵。用于本发明的其它合适的无金属离子的硅酸盐源，可以通过在高浓度碱性清洗剂中溶解下列材料的一种或多种就地产生。用于在所述清洗剂中产生硅酸盐的合适的无金属离子材料是固体硅晶片、硅酸、胶体二氧化硅、热解法二氧化硅或其它合适形式的硅或氧化硅。可以使用金属硅酸盐如硅酸钠，但是由于在集成电路上的金属污染物的有害作用，因此不是推荐的。

本发明的组合物也可以用合适的金属螯合剂配制，以便增大所述制剂把金属保留在溶液中的能力并增强在晶片上的金属残渣的溶解。用于这种目的的螯合剂的典型实例是下列有机酸和它们的异构体及盐：（乙二胺）四乙酸（EDTA）、丁二胺四乙酸、环己-1,2-二胺四乙酸（CyDTA）、二亚乙基三胺五乙酸（DETPA）、乙二胺四丙酸、（羟乙基）乙二胺三乙酸（HEDTA）、N,N,N',N'-乙二胺四（亚甲基膦酸）（EDTMP）、三亚乙基四胺六乙酸（TTHA）、1,3-二氨基-2-羟基丙烷-N,N,N',N'-四乙酸（DHPTA）、甲基亚氨基二乙酸、丙二胺四乙酸、次氨基三乙酸（NTA）、柠檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、葡糖二酸、甘油酸、草酸、苯二酸、顺丁烯二酸、苯基乙醇酸、丙二酸、乳酸、水杨酸、邻苯二酚、没食子酸、没食子酸丙酯、焦酚、8-羟基喹啉、和半胱氨酸。

优选的螯合剂是氨基酸，如 EDTA。这类螯合剂对于在等离子体“灰化”后的金属线路和通路上常见的含铝残渣有高亲和力。此外，这类螯合剂的 pKa 典型地包括约 12 的 pKa，它可以改善本发明的组合物的性能。

本发明的组合物还可以含有一种或多种合适的水溶性有机溶剂。在这种有机溶剂中，合适的是醇、多羟基醇、乙二醇、乙二醇醚、烷基-吡咯烷酮如 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、1-羟烷基-2-吡咯烷酮如 1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮 (HEP)、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺 (DMAc)、环丁砜或二甲基亚砜 (DMSO)。如果要求另外对铝和/或铝-铜合金和/或铜腐蚀的抑制，可以加入这些溶剂来降低铝和/或铝-铜合金和/或铜腐蚀速率。优选的水溶性有机溶剂是多羟基醇，如丙三醇和/或 1-羟烷基-2-吡咯烷酮如 1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮 (HEP)。

本发明的组合物还可以含有一种或多种合适的钛残渣清除增强剂。在这种钛残渣清除增强剂中，合适的是羟胺、羟胺盐、过氧化物、臭氧和氟化物。优选的钛残渣清除增强剂是羟胺和过氧化氢。

本发明的组合物还可以含有任何合适的水溶性两性、非离子、阳离子或阴离子型表面活性剂。加入表面活性剂将降低制剂的表面张力，并改善待清洁表面的润湿性，从而改善所述组合物的清洗作用。如果要求进一步抑制铝的腐蚀，也可以加入表面活性剂来降低铝腐蚀速率。

用于本发明的组合物的两性表面活性剂包括甜菜碱类和磺基甜菜碱类如烷基甜菜碱、氨烷基甜菜碱、烷基磺基甜菜碱和铵烷基磺基甜菜碱；胺基羧酸衍生物如两性甘氨酸盐、两性丙烯酸盐、两性二甘氨酸盐、和两性二丙烯酸盐；亚氨基二酸如烷氧基烷基亚氨基二酸或烷氧基烷基亚氨基二酸；氧化胺如烷基氧化胺和烷基氨基氧化烷基胺；氟烷基磺酸盐和氟代烷基两性表面活性剂；及其混合物。

优选的是，所述两性表面活性剂是椰油氨基丙基甜菜碱、椰油氨基丙基二甲基甜菜碱、椰油氨基丙基羟基磺基甜菜碱、辛基两性二丙烯酸盐、椰油氨基二丙酸盐、椰油两性丙酸盐、椰油两性羟乙基丙酸盐、异癸氧基丙基亚氨基二丙酸盐、十二烷醇亚氨基二丙酸盐、椰油氨基丙胺氧化物和椰油胺氧化物以及氟代烷基两性表面活性剂。

用于本发明的组合物中的非离子表面活性剂包括炔二醇、乙氧基化炔二醇、氟化烷基烷氧基化物、氟化烷基酯、氟化聚氧化乙烯链烷醇、多羟基醇的脂肪酸酯、聚氧化乙烯一烷基醚、聚氧化乙烯二醇、硅氧烷型表面活性剂，以及亚烷基乙二醇一烷基醚。优选的是，所述非离子表面活性剂是炔二醇或乙氧基化炔二醇。

用于本发明的组合物的阴离子表面活性剂包括羧酸盐、N-酰基肌氨酸盐、磺酸盐、硫酸盐、正磷酸的一酯和二酯，如磷酸葵酯。优选的是，所述阴离子表面活性剂是不含金属的表面活性剂。

用于本发明的组合物的阳离子表面活性剂包括胺的乙氧基化物、二烷基二甲基铵盐、二烷基吗啉盐、烷基苯甲基二甲基铵盐、烷基三甲基铵盐、和烷基吡啶盐。优选的是，所述阳离子表面活性剂是不含卤素的表面活性剂。

在本发明的优选的实施方案中，所述组合物是一种水溶液，含有约0.1-2重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)和约0.01-1重量%(计算为%SiO₂)四甲基硅酸铵(TMAS)。

在本发明的另一个实施方案中，所述组合物是一种水溶液，含有约0.1-2重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、约0.01-1重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、和约0.01-1重量%(计算为%SiO₂)四甲基硅酸铵(TMAS)。

在本发明的另一个实施方案中，所述组合物是一种水溶液，含有约0.1-2重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、约0.01-1重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、约0.01-1重量%(计算为%SiO₂)四甲基硅酸铵(TMAS)、和约0.5-20重量%多羟基化合物，优选为丙三醇。

在本发明的另一个实施方案中，所述组合物是一种水溶液，含有约0.1-2重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、约0.01-1重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、约0.01-1重量%(计算为%SiO₂)四甲基硅酸铵(TMAS)、约0.5-20重量%多羟基化合物、和约0.01-0.3重量%非离子乙氧基化炔二醇表面活性剂。

在本发明的另一个实施方案中，所述组合物是一种水溶液，含有约0.1-2重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、约0.01-1重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、约0.01-1重量%(计算为%SiO₂)四甲基硅酸铵(TMAS)、和约0.5-20重量%烷基-吡咯烷酮，如1-(2-羟

乙基)-2-吡咯烷酮(HEP), 优选的是1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮(HEP)。

在本发明的另一个实施方案中, 所述组合物是一种水溶液, 含有约0.1-2重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、约0.01-1重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、约0.01-1重量%(计算为%SiO₂)四甲基硅酸铵(TMAS)、约0.5-20重量%烷基-吡咯烷酮, 如1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮(HEP)、和约0.01-0.3重量%非离子乙氧基化炔二醇表面活性剂。

在本发明的一个优选的实施方案中, 所述组合物是一种水溶液, 含有约0.1-10重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、约0.01-1重量%(计算为%SiO₂)四甲基硅酸铵(TMAS)和约1-10%重量的过氧化氢。

在本发明的另一个优选的实施方案中, 所述组合物是一种水溶液, 含有约0.1-9重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、约0.01-4重量%(计算为%SiO₂)四甲基硅酸铵(TMAS)和约1-20重量%的羟胺。

在本发明的另一个实施方案中, 所述组合物是一种水溶液, 含有约0.1-10重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、约0.01-1重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、约0.01-1重量%(计算为%SiO₂)四甲基硅酸铵(TMAS)和约1-10重量%的过氧化氢。

在本发明的另一个实施方案中, 所述组合物是一种水溶液, 含有约0.1-9重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、约0.01-1重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、约0.01-4重量%(计算为%SiO₂)四甲基硅酸铵(TMAS)和约1-20重量%的羟胺。

在本发明的另一个实施方案中, 所述组合物是一种水溶液, 含有约0.1-10重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、约0.01-1重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、约0.01-1重量%(计算为%SiO₂)四甲基硅酸铵(TMAS)、约1-10重量%的过氧化氢、和约0.01-0.3重量%非离子乙氧基化炔二醇表面活性剂。

在本发明的另一个实施方案中, 所述组合物是一种水溶液, 含有约0.1-9重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、约0.01-1重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、约0.01-4重量%(计算为%SiO₂)四甲基硅酸铵(TMAS)、约1-20重量%的羟胺、和约0.01-0.3重量%非离子乙氧基化炔二醇表面活性剂。

在所有的实施方案中，所述组合物的余量由水构成，优选的是高纯度去离子水。

如下面的实施例所示，仅含有碱的组合物不能产生有效的清洗作用而不腐蚀铝金属集成电路零部件。所述实施例还表明利用向高强度碱制剂中加入可溶性硅酸盐，(1)防止铝金属集成电路腐蚀，(2)由于硅酸盐(pK_{a2})=11.8)的缓冲，延长了这些清洗剂组合物的溶液池的寿命，和(3)降低了二氧化硅电介质的蚀刻速率。本发明的组合物的另外的优点是：(1)高水含量促进了用水进行的直接漂洗，而不用为了防止清洗后金属腐蚀进行的中间漂洗（如异丙醇），这种中间漂洗导致衬底表面产生不可忽视的碳污染，(2)伴随使用无毒成分，降低了健康、安全、环境、以及操作危险等方面的问题，尤其是避免了邻苯二酚、挥发性有机溶剂和有机胺，而这些都是用于清除和清洗集成电路衬底的现有技术组合物的特征，(3)能在低温下从集成电路衬底上清除含钛残渣，(4)这些制剂与集成电路中使用的敏感的低 k 介电材料的相容性，(5)与铜的相容性（低蚀刻速率），和(6)本发明的组合物在后化学机械抛光(CMP)操作过程中，能够清洗和防止晶片衬底污染。

本发明的方法通过在足以从衬底表面清洗无用污染物的温度下，把污染的衬底暴露于本发明的组合物一定的时间，来清洗半导体晶片衬底。任选地，漂洗所述衬底，除去所述组合物和污染物，并干燥除去任何多余的溶剂或漂洗剂。然后，所述衬底可以用于其预定的目的。

优选的是，所述方法使用浸洗或喷洗使所述衬底暴露于所述组合物中。浸洗或喷洗时间一般为1分钟-30分钟，优选为5分钟-20分钟。浸洗或喷洗温度一般为10-85℃，优选的是20-45℃。

如果需要，漂洗时间一般为室温下10秒-5分钟，优选为室温下30秒-2分钟。优选的是使用去离子水漂洗所述衬底。

如果需要，可以使用空气蒸发、加热、旋转、和压缩空气的任何组合进行所述衬底的干燥。优选的干燥技术是在过滤的惰性气流（如氮气）中旋转一段时间，直至晶片衬底干燥。

本发明的方法对于清洗事先已经用氧气等离子体灰化除去大部分光刻胶的半导体晶片衬底非常有效，特别是含有硅、氧化硅、氮化

硅、钨、钨合金、钛、钛合金、钽、钽合金、铜、铜合金、铝或铝合金薄膜的晶片衬底。所述方法除去无用的金属和有机污染物，但是对于硅、氧化硅、氮化硅、钨、钨合金、钛、钛合金、钽、钽合金、铜、铜合金、铝或铝合金薄膜不会产生不可接受的腐蚀。

下列实施例说明在本文件中所述的本发明的特定实施方案。熟练的技术人员将会清楚，各种变化和改进都是可能的，并且考虑在所述的本发明的范围内。

实验程序

除非另外说明，在实施例中给出的百分比都是用重量表示的。铝金属腐蚀量表示为金属损失百分比和表示为一般的腐蚀标志。所给出的一般的腐蚀标志是非常微小、微小、轻、中等和严重。认为在可接受限度内的少量铝腐蚀确定为非常微小或微小。轻、中等或严重腐蚀被认为是不合接受的。用扫描电子显微镜 (SEM) 或场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 产生的所有清洗和腐蚀数据，都是基于从相同晶片上的已处理和未处理试样之间差别的视觉上的解释。

实施例 1

加入 0.3 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺) 四乙酸 (CyDTA)、0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465 (Air Products and Chemicals, Inc. 的产品) 和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS)，其余部分为水，制备水溶液 “A”，水溶液 “A” 的 pH 值约 12.2。加入 0.3 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺) 四乙酸 (CyDTA)、0.07 重量% 的非离子表面活性剂，其余部分为水，制备水溶液 “B”，水溶液 “B” 的 pH 值约 12.7。加入 0.08 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺) 四乙酸 (CyDTA)、0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465 和 0.13 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS)，其余部分为水，制备水溶液 “C”，水溶液 “C” 的 pH 值约 10.5。加入 0.09 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺) 四乙酸 (CyDTA)、0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465，其余部分为水，制备水溶液 “D”，水溶液 “D” 的 pH 值约 9.6。加入 0.1 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺) 四乙酸 (CyDTA)、0.07 重量% 的非离子表面

活性剂 Surfynol-465 和 0.010 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAH), 其余部分为水, 制备水溶液 “E”, 水溶液 “E” 的 pH 值约 11.3. 加入 0.08 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465, 其余部分为水, 制备水溶液 “F”, 水溶液 “F” 的 pH 值约 10.9. 使用晶片 #1 试样评价所述溶液的性能, 晶片 #1 试样具有 1 微米宽的零部件和用氮化钛覆盖的铝-铜凸出线路, 已经事先制备如下: (a) 用铝-铜合金金属化, 然后使用氮化钛, (b) 使用光刻胶材料印刷图形, (c) 用反应性离子蚀刻进行图形转移 (d) 氧气等离子体灰化清除有机光刻胶残渣, 但是留下主要的无机残渣. 在 21-65℃, 把晶片试样在每种溶液中放 5-10 分钟, 取出, 用去离子水漂洗, 用加压的氮气干燥. 干燥后, 在扫描电子显微镜上检查所述试样, 确定铝-铜零部件清洗和/或腐蚀的程度. 结果表示于表 1.

表 1: SEM 评价结果

溶液	加入四甲基硅酸铵的重量百分比 (计算为 % SiO ₂)	pH	时间 (min.)	温度 (℃)	清除的灰化后残渣 (%)	铝金属腐蚀 (% 金属损失)
A	0.14	12.2	5	35	100	0
B	0	12.7	5	35	100	80 (严重)
C	0.13	10.5	5	35	0	0
D	0	9.6	5	35	100	20 (中等)
C	0.13	10.5	5	65	2	0
D	0	9.6	5	65	100	80 (严重)
E	0.010	11.3	10	21	100	0
F	0	10.9	10	22	100	15 (轻)

参看表 1, 数据表明, TMAH 能够防止暴露在碱溶液中的铝零部件的腐蚀, 并且表明向四甲基氢氧化铵基清洗液中加入四甲基硅酸铵完全抑制了不希望的集成电路的腐蚀.

实施例 2

加入 2.0 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.09 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.06 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465 和 0.13 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“G”, 水溶液“G”的 pH 值约 13.6. 加入 0.09 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465 和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“H”, 水溶液“H”的 pH 值约 10.8. 加入 1.8 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.09 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.06 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465 和 1.3 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“M”, 水溶液“M”的 pH 值约 13.0. 加入 1.9 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.09 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.06 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465 和 0.86 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“N”, 水溶液“N”的 pH 值约 13.2. 加入 1.9 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.09 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.06 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465 和 0.70 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“O”, 水溶液“O”的 pH 值约 13.2. 加入 1.9 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.09 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.06 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465 和 0.54 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“P”, 水溶液“P”的 pH 值约 13.3. 加入 2.0 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.06 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465 和 0.45 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“Q”, 水溶液“Q”的 pH 值约 13.3. 加入 2.0 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.06 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465 和 0.28 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“R”, 水溶液“R”的 pH 值约 13.4. 加入 2.0 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己

胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.07重量%的非离子表面活性剂Surfynol-465和0.19重量%(计算为%SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS),其余部分为水,制备水溶液“S”,水溶液“S”的pH值约13.4.加入0.1重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.1重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.07重量%的非离子表面活性剂Surfynol-465和0.020重量%(计算为%SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS),其余部分为水,制备水溶液“T”,水溶液“T”的pH值约11.2.加入0.1重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.1重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.07重量%的非离子表面活性剂Surfynol-465和0.070重量%(计算为%SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS),其余部分为水,制备水溶液“U”,水溶液“U”的pH值约10.9.使用晶片#1试样评价所述溶液的性能,晶片#1试样具有1微米宽的零部件和用氮化钛覆盖的铝-铜凸出线路,已经事先制备如下:(a)用铝-铜合金金属化,然后使用氮化钛,(b)使用光刻胶材料印刷图形,(c)用反应性离子蚀刻进行图形转移(d)氧气等离子体灰化清除有机光刻胶残渣,但是主要留下无机残渣.在21-65℃,把晶片试样在每种溶液中放5-10分钟,取出,用去离子水漂洗,用加压的氮气干燥.干燥后,在扫描电子显微镜上检查所述试样,确定铝-铜金属零部件清洗和/或腐蚀的程度.结果表示于表2.

表 2: SEM 评价结果

溶液	加入四甲基硅 酸铵的重量百 分比(计算为 % SiO ₂)	pH	时间 (min.)	温度 (℃)	清除的 灰化后 残渣 (%)	铝金属腐 蚀(%金 属损失)
H	0.14	10.8	20	65	0	0
U	0.070	10.9	5	35	20	0
T	0.020	11.2	10	22	95	0
E	0.010	11.3	10	21	100	0
A	0.14	12.2	5	35	100	0
M	1.3	13.0	5	22	100	0
M	1.3	13.0	5	35	100	10(轻)
N	0.86	13.2	5	22	100	6(轻)
O	0.70	13.2	5	22	100	8(轻)
P	0.54	13.3	5	22	100	10(轻)
Q	0.45	13.3	5	23	100	10(轻)
R	0.28	13.4	5	23	100	20(中等)
S	0.19	13.4	5	23	100	20(中等)
G	0.13	13.6	5	35	100	90(严重)

参看表 2, 数据表明, 为了防止或缓和暴露在这些碱性溶液中的铝零部件的腐蚀, 随着 pH 增大, 需要增大 TMAH 的浓度, 并且表明本申请的溶液的最佳 pH 范围约为 11-13.

实施例 3

加入 0.3 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.06 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.13 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAH)和 5 重量% 的丙三醇, 其余部分为水, 制备水溶液 "I". 加入 0.3

重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.09重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.06重量%的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.13重量%(计算为%SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)和6重量%的丙三醇,其余部分为水,制备水溶液“J”。加入0.3重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.09重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.06重量%的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.12重量%(计算为%SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)和10重量%的二甘醇(DEG),其余部分为水,制备水溶液“J”。使用晶片#1试样评价所述溶液的性能,晶片#1试样具有1微米宽的零部件和用氯化钛覆盖的铝-铜凸出线路,已经事先制备如下:(a)用铝-铜合金金属化,然后使用氯化钛,(b)使用光刻胶材料印刷图形,(c)用反应性离子蚀刻进行图形转移(d)氧气等离子体灰化清除有机光刻胶残渣,但是主要留下无机残渣。在21-35℃,把晶片试样在每种溶液中放5-20分钟,取出,用去离子水漂洗,用加压的氮气干燥。干燥后,在扫描电子显微镜上检查所述试样,确定铝-铜金属零部件清洗和/或腐蚀的程度。结果表示于表3。

表 3: SEM 评价结果

溶液	时间 (min)	温度 (℃)	溶剂	溶剂含量 (重量%)	清除的灰化 后残渣(%)	铝金属 腐蚀
A	5	35	---	0	100	无
A	20	21	---	0	100	微小
I	15	35	丙三醇	5	100	无
I	20	35	丙三醇	5	100	无
J	15	35	丙三醇	6	100	无
K	15	35	DEG	10	100	无
K	20	35	DEG	10	100	无

参看表3,数据表明,加入水溶性有机溶剂能防止或缓和暴露在含有TMAS的碱性溶液中的铝零部件的腐蚀,并且表明向本发明的组合物中加入水溶性溶剂允许更长的清洗时间,而不腐蚀在集成电路中存在的金属线路。

实施例 4

加入 0.3 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺) 四乙酸 (CyDTA)、0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 3 重量% 的丙三醇, 其余部分为水, 制备水溶液 “L”。晶片试样#2 有通过介电材料的 0.5 微米宽, 1 微米深的孔 (通路), 暴露出在基底上的铝-铜金属, 晶片试样#2 事先已经加工如下: (a) 用铝-铜金属化, 然后使用氯化钛, (b) 用化学气相沉积涂敷氧化硅电介质, (c) 使用光刻胶材料印刷通路图案, (d) 用反应性离子蚀刻把图案转移到所述电介质层上, (e) 氧气等离子体灰化除去大部分残留光刻胶, 但是主要留下无机残渣。晶片试样#3 有通过介电材料的 1 微米宽, 1 微米深的锥形孔 (通路), 暴露出在基底上的铝-铜金属, 晶片试样#3 事先已经加工如下: (a) 用铝-铜金属化, 然后使用氯化钛, (b) 用化学气相沉积涂敷氧化硅电介质, (c) 使用光刻胶材料印刷通路图案, (d) 用反应性离子蚀刻把图案转移到所述电介质层上, (e) 氧气等离子体灰化除去大部分残留光刻胶, 但是主要留下无机残渣。使用这些试样评价所述溶液的性能。在 20-21℃, 把晶片试样在所述溶液中放置 10 分钟, 取出, 用去离子水漂洗, 用加压的氮气干燥。干燥后, 把试样切开成横截面, 然后在扫描电子显微镜 (SEM) 上检查, 确定所述零部件的清洗和/或腐蚀程度。结果表示于表 4。

表 4: SEM 评价结果

溶液	试样#	时间 (min)	温度 (℃)	溶剂含量 (重量%)	清除的灰化 后残渣 (%)	通路基底铝 金属腐蚀
A	2	10	20	0	100	微小
L	2	10	21	3	100	无
A	3	10	21	0	100	微小
L	3	10	21	3	100	无

参看表 4, 数据表明, 加入水溶性有机溶剂能防止或缓和暴露在含有 TMAS 的碱性溶液中的铝零部件的腐蚀, 并且表明向本发明的组合物中加入水溶性溶剂允许清洗通路而没有腐蚀所述通路基底上的

金属。

实施例 5

使用晶片#1和#4试样评价所述溶液的性能，晶片#1和#4试样都有1微米宽的零部件和用氯化钛覆盖的铝-铜凸出线路，事先已经加工如下：(a)用铝-铜金属化，然后使用氯化钛，(b)使用光刻胶材料印刷图案，(c)用反应性离子蚀刻进行图案转移，(d)氧气等离子体灰化除去大部分残留光刻胶，但是主要留下无机残渣。在11-65℃，把晶片试样在所述溶液中放置5-30分钟，取出，用去离子水漂洗，用加压的氮气干燥。干燥后，在扫描电子显微镜(SEM)上检查所述试样，确定铝-铜金属零部件的清洗和/或腐蚀程度。结果表示于表5A、5B和5C。

表 5A: SEM 评价结果

溶液	试样#	时间 (min)	温度 (℃)	清除的灰化 后残渣(%)	铝金属腐蚀 (%金属损失)
A	1	10	20	100	0
A	1	10	22	100	0
A	1	5	35	100	0
A	1	5	45	100	0

表 5B: SEM 评价结果

溶液	试样#	时间 (min)	温度 (℃)	清除的灰化 后残渣(%)	铝金属腐蚀 (%金属损失)
L	1	10	35	100	2(非常微小)
L	1	5	45	100	1(非常微小)
L	1	10	45	100	2(非常微小)
L	1	15	45	100	2(非常微小)
L	1	20	45	100	4(微小)
L	1	5	55	100	3(微小)
L	1	5	65	100	3(微小)

表 5C: SEM 评价结果

溶液	试样#	时间 (min)	温度 (℃)	清除的灰化 后残渣(%)	铝金属腐蚀 (%金属损失)
A	4	15	11	100	0
A	4	5	20	100	0
A	4	10	20	100	1(非常微小)
A	4	10	20	100	3(微小)
A	4	15	20	100	10(轻)
A	4	20	20	100	10(轻)
A	4	25	20	100	10(轻)
A	4	30	20	100	10(轻)
A	4	5	35	100	1(非常微小)
A	4	5	45	100	1(非常微小)

参看表 5A、5B 和 5C, 数据表明, 对于加入水溶性有机溶剂(溶液“L”)和不加入水溶性有机溶剂(溶液“A”)的这些制剂, 有相当大的工艺宽容度。表 5B 和 5C 的比较还表明, 加入水溶性有机溶剂(溶液“L”)通过降低铝金属腐蚀, 进一步改善了工艺宽容性, 可以用更长的工艺时间和更高的温度。在表 5B 中, 其中向所述制剂中加入有机溶剂, 即使使用 65℃ 的清洗温度, 观察到的腐蚀范围也仅有 0-4%。在表 5C 中, 其中不加入有机溶剂, 用大于 10 分钟的清洗时间, 观察到大于 4% 的腐蚀。所述数据还表明, 使用本发明的组合物获得的相当大的工艺宽容性, 并且通过加入任选的水溶性溶剂, 可以进一步改善工艺宽容性。

实施例 6

加入 0.3 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“V”。加入 0.6 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.3 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“W”。加入 0.7 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.5 重量%

反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.07 重量%的非离子表面活性剂 Surfynol-465、和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“X”。使用晶片#4 评价所述溶液的性能, 晶片#4 试样有 1 微米宽的零部件和用氮化钛覆盖的铝-铜凸出线路, 事先已经加工如下: (a)用铝-铜金属化, 然后使用氮化钛, (b)使用光刻胶材料印刷图案, (c)用反应性离子蚀刻进行图案转移, (d)氧气等离子体灰化除去大部分残留光刻胶, 但是主要留下无机残渣。在 20-21℃, 把晶片试样在所述溶液中放置 5 分钟, 取出, 用去离子水漂洗, 用加压的氮气干燥。干燥后, 在扫描电子显微镜(SEM)上检查所述试样, 确定铝-铜金属零部件的清洗和/或腐蚀程度。结果表示于表 6。

表 6: SEM 评价结果

溶液	时间 (min)	温度 (℃)	CyDTA 含量 (重量%)	清除的灰化 后残渣(%)	通路基底铝 金属腐蚀
V	5	21	0	100	无
A	5	20	0.1	100	无
W	5	20	0.3	100	非常微小
X	5	21	0.5	100	无

参看表 6, 数据表明, 在宽 CyDTA 浓度范围内, 可以获得良好清除性能。因此, 可以调节螯合剂的量, 来适应要清洗的试样。更难的试样要求这种任选的成分以实现完全的清洗。所述数据还表明在此公开的组合物中螯合剂的任选使用。

实施例 7

加入 0.4 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“Y”。使用晶片#4 评价所述溶液的性能, 晶片#4 试样有 1 微米宽的零部件和用氮化钛覆盖的铝-铜凸出线路, 事先已经加工如下: (a)用铝-铜金属化, 然后使用氮化钛, (b)使用光刻胶材料印刷图案, (c)用反应性离子蚀刻进行图案转移, (d)氧气等离子体灰化除去大部分残留光刻胶, 但是主要

留下无机残渣。在 20-21℃，把晶片试样在所述溶液中放置 5 分钟，取出，用去离子水漂洗，用加压的氮气干燥。干燥后，在扫描电子显微镜 (SEM) 上检查所述试样，确定铝-铜金属零部件的清洗和/或腐蚀程度。结果表示于表 7。

表 7: SEM 评价结果

溶液	时间 (min)	温度 (℃)	表面活性剂 Surfynol-465 含量 (重量%)	清除的灰 化后残渣 (%)	通路基底铝 金属腐蚀
A	5	20	0.07	100	无
Y	5	21	0	100	无

参看表 7，数据表明，对于引入表面活性剂改善所述衬底的润湿性的制剂，可以获得良好的清除性能，并且表明了在此公开的组合物中任选地使用表面活性剂。

实施例 8

对两种不同的制剂，使用标准浸洗进行敞开的浸洗老化实验。第一种浸洗在室温下进行 24.75 小时，第二种浸洗在 45℃ 进行 24.75 小时。使用晶片 #4 评价所述溶液的性能，晶片 #4 试样有 1 微米宽的零部件和用氮化钛覆盖的铝-铜凸出线路，事先已经加工如下：(a) 用铝-铜金属化，然后使用氮化钛，(b) 使用光刻胶材料印刷图案，(c) 用反应性离子蚀刻进行图案转移，(d) 氧气等离子体灰化除去大部分残留光刻胶，但是主要留下无机残渣。在 20℃ 或 45℃，把晶片试样在所述溶液中放置 10 分钟，取出，用去离子水漂洗，用加压的氮气干燥。干燥后，在扫描电子显微镜 (SEM) 上检查所述试样，确定铝-铜金属零部件的清洗和/或腐蚀程度。结果表示于表 8。

表 8: SEM 评价结果

溶液	敞开水浴时间(小时)	溶液 pH 值	时间 (min)	温度 (℃)	清除的灰化后残渣(%)	铝金属腐蚀
A	0	12.2	10	20	100	无
A	24.75	12.0	10	20	100	无
L	0	12.0	10	45	100	无
L	24.75	11.9	10	45	100	无

参看表 8, 数据表明了室温和在较高温度下, 在较长时间的敞开的浸洗老后过程中硅酸盐缓冲液的优点。在老化周期内, 没有发生清除性能的变化。所述数据还表明了本发明的组合物对老化的不敏感性。

实施例 9

加入 0.27 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“A1”(溶液的 pH=12.3)。加入 0.38 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.09 重量% 的螯合剂(乙二胺)四乙酸(EDTA)和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“A2”(溶液的 pH=12.3)。加入 0.39 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.10 重量% 的螯合剂乙二撑三胺戊乙酸(DETPA)和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“A3”(溶液的 pH=12.3)。加入 0.40 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.10 重量% 的螯合剂三乙烯四胺六乙酸(TTHA)和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“A4”(溶液的 pH=12.3)。加入 0.40 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.10 重量% 的螯合剂 1,3-二氨基-2-羟基丙烷-N,N,N',N'-四乙酸(DHPTA)和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液“A5”(溶液的 pH=12.3)。加入 0.47 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.13 重量% 的螯合剂 N,N,N',N'-乙二胺四(亚甲基膦酸)(EDTMP)和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余

部分为水，制备水溶液“A6”（溶液的 pH=12.3）。把每种溶液放入一个 125ml 的玻璃瓶中，宽松地盖上，并放入设定为 45℃ 的炉内，放置 1 小时。把 0.05mm×12mm×50mm，99.8% 的纯铝箔试块用丙酮洗涤、干燥，然后在分析天平上称重。在预热 1 小时后，把每种溶液从炉中取出，然后把铝箔试块放入所述瓶内，重新宽松地盖上并放回炉中。在约 45℃ 下 1 小时后，把所述瓶子从炉内取出。取出铝试块，用水漂洗，然后用丙酮漂洗，干燥，然后在分析天平上称重。通过重量损失确定相对腐蚀速度。结果表示于表 9。

表 9: 铝箔腐蚀速度比较				
溶液	pH 值	试验的螯合剂	螯合剂加入量 (重量%)	相对铝腐蚀速度
A1	12.3	---	0	1
A2	12.3	EDTA	0.090	3.5
A3	12.3	DETPA	0.10	3.4
A4	12.3	TTHA	0.10	3.3
A5	12.3	DHPTA	0.10	3.4
A6	12.3	EDTMP	0.13	4.0

参看表 9，数据表示加入螯合剂提高铝腐蚀速率。有时需要提高铝腐蚀速率，以便能在可以接受的清除温度和时间范围内除去在氧气等离子体灰化后的晶片上的金属残渣。所述数据还表明对于在此发明的组合物，为了获得要求的铝腐蚀速度，使用不同结构的任选螯合剂。

实施例 10

加入 0.22 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS)，其余部分为水，制备水溶液“B1”（溶液的 pH=12.3）。加入 0.30 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.10 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS)，其余部分为水，制备水溶液“B2”（溶液的 pH=12.3）。加入 0.45 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.30 重量% 反

式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、和0.14重量%(计算为%SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS),其余部分为水,制备水溶液“B3”(溶液的pH=12.2)。加入0.59重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.50重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、和0.14重量%(计算为%SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS),其余部分为水,制备水溶液“B4”(溶液的pH=12.1)。加入1.1重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、1.0重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、和0.14重量%(计算为%SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS),其余部分为水,制备水溶液“B5”(溶液的pH=12.3)。加入4.1重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、4.8重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、和0.13重量%(计算为%SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS),其余部分为水,制备水溶液“B6”(溶液的pH=12.3)。把每种溶液放入一个125ml的聚乙烯瓶中,宽松地盖上,并放入设定为45℃的炉内,放置1小时。把0.05mm×12mm×50mm,99.8%的纯铝箔试块用丙酮洗涤、干燥,然后在分析天平上称重。在预热1小时后,把每种溶液从炉中取出,然后把铝箔试块放入所述瓶内,重新宽松地盖上并放回炉中。在约45℃下1小时后,把所述瓶子从炉内取出。取出铝试块,用水漂洗,然后用丙酮漂洗,干燥,然后在分析天平上称重。通过重量损失确定相对腐蚀速率。结果表示于表10。

表 10: 铝箔腐蚀速度比较

溶液	pH 值	试验的螯合剂	螯合剂加入量 (重量%)	相对铝腐蚀速率
B1	12.3	---	0	1
B2	12.3	CyDTA	0.10	3.7
B3	12.2	CyDTA	0.30	3.9
B4	12.1	CyDTA	0.50	4.0
B5	12.3	CyDTA	1.0	12
B6	12.3	CyDTA	4.8	16

参看表10,数据表示加入螯合剂提高铝腐蚀速率。有时需要提高铝腐蚀速率,以便能在可以接受的清除温度和时间范围内除去在氧气等离子体灰化后的晶片上的金属残渣。所述数据还表明对于在此发明

的组合物，为了获得要求的铝腐蚀速度，以不同的浓度加入使用任选的螯合剂。

实施例 11

加入 0.25 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)，其余部分为水，制备水溶液“C1”(溶液的 pH=12.3)。加入 0.36 重量% 的胆碱和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)，其余部分为水，制备水溶液“C2”(溶液的 pH=12.3)。加入 0.76 重量% 四丁基氢氧化铵(TBAH)和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)，其余部分为水，制备水溶液“C3”(溶液的 pH=12.2)。加入 1.6 重量% 甲基三乙醇氢氧化铵(MAH)和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)，其余部分为水，制备水溶液“C4”(溶液的 pH=12.3)。加入 0.36 重量% 甲基三乙基氢氧化铵(MTEAH)和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)，其余部分为水，制备水溶液“C5”(溶液的 pH=12.3)。把每种溶液放入一个 125ml 的玻璃瓶中，宽松地盖上，并放入设定为 45℃ 的炉内，放置 1 小时。把 0.05mm×12mm×50mm，99.8% 的纯铝箔试块用丙酮洗涤、干燥，然后在分析天平上称重。在预热 1 小时后，把每种溶液从炉中取出，然后把铝箔试块放入所述瓶内，重新宽松地盖上并放回炉中。在约 45℃ 下 1 小时后，把所述瓶子从炉内取出。取出铝试块，用水漂洗，然后用丙酮漂洗，干燥，然后在分析天平上称重。通过重量损失确定相对腐蚀速率。结果表示于表 11。

表 11: 铝箔腐蚀速度比较

溶液	pH 值	试验的碱	碱的加入量(重量%)	相对铝腐蚀速率
C1	12.3	TMAH	0.25	1
C2	12.3	胆碱	0.36	3.7
C3	12.3	TBAH	0.76	2.1
C4	12.3	MAH	1.6	4.6
C5	12.3	MTEAH	0.36	2.4

参看表 11，数据表明可以用不同的无金属离子的碱代替 TMAH，获得提高的铝腐蚀速率。有时需要提高铝腐蚀速率，以便能在可以接

受的清除温度和时间范围内除去在氧气等离子体灰化后的晶片上的金属残渣。所述数据还表明对于在此发明的组合物，为了获得要求的铝腐蚀速度，使用具有不同结构的无金属离子的碱成分。

实施例 12

加入 0.14 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)，其余部分为水，制备水溶液 “D1” (溶液的 pH=12.3)。加入 0.25 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS)，其余部分为水，制备水溶液 “D2” (溶液的 pH=12.3)。加入 1.2 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 和 1.3 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS)，其余部分为水，制备水溶液 “D3” (溶液的 pH=12.6)。加入 1.8 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 和 2.8 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS)，其余部分为水，制备水溶液 “D4” (溶液的 pH=12.6)。把每种溶液放入一个 125ml 的玻璃瓶中，宽松地盖上，并放入设定为 45℃ 的炉内，放置 1 小时。把 0.05mm×12mm×50mm，99.8% 的纯铝箔试块用丙酮洗涤、干燥，然后在分析天平上称重。在预热 1 小时后，把每种溶液从炉中取出，然后把铝箔试块放入所述瓶内，重新宽松地盖上并放回炉中。在约 45℃ 下 1 小时后，把所述瓶子从炉内取出。取出铝试块，用水漂洗，然后用丙酮漂洗，干燥，然后在分析天平上称重。通过重量损失确定相对腐蚀速率。结果表示于表 12。

表 12: 铝箔腐蚀速度比较

溶液	pH 值	试验的碱	TMAS 的加入量 (重量% SiO ₂)	相对铝腐蚀速率
D1	12.3	TMAH	0	1
D2	12.3	TMAH	0.14	0.25
D3	12.6	TMAH	1.3	0.003
D4	12.6	TMAH	2.8	0

参看表 12，数据表明，向无金属离子碱溶液中加入硅酸盐抑制了铝金属的腐蚀，并且表明对于本文发明的组合物，为了获得要求的铝腐蚀速率，使用以不同浓度加入的无金属离子硅酸盐。

实施例 13

加入 0.22 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液 “E1” (溶液的 pH=12.2). 加入 0.22 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 2.9 重量% 的丙三醇, 其余部分为水, 制备水溶液 “E2” (溶液的 pH=12.1). 加入 0.20 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.13 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 9.1 重量% 的三亚乙基二醇—一甲基-醚, 其余部分为水, 制备水溶液 “E3” (溶液的 pH=12.2). 加入 0.19 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.12 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 13 重量% 的 N-甲基-吡咯烷酮, 其余部分为水, 制备水溶液 “E4” (溶液的 pH=12.2). 加入 0.19 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.12 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 17 重量% 的二甘醇, 其余部分为水, 制备水溶液 “E5” (溶液的 pH=12.1). 加入 0.17 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.11 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 23 重量% 的异丙醇, 其余部分为水, 制备水溶液 “E6” (溶液的 pH=12.7). 把每种溶液放入一个 125ml 的聚乙烯瓶中, 宽松地盖上, 并放入设定为 45℃ 的炉内, 放置 1 小时. 把 0.05mm×12mm×50mm, 99.8 % 的纯铝箔试块用丙酮洗涤、干燥, 然后在分析天平上称重. 在预热 1 小时后, 把每种溶液从炉中取出, 然后把铝箔试块放入所述瓶内, 重新宽松地盖上并放回炉中. 在约 45℃ 下 1 小时后, 把所述瓶子从炉内取出. 取出铝试块, 用水漂洗, 然后用丙酮漂洗, 干燥, 然后在分析天平上称重. 通过重量损失确定相对腐蚀速率. 结果表示于表 13.

表 13: 铝箔腐蚀速度比较

溶液	pH 值	试验的有机溶剂	有机溶剂的加入量(重量%)	相对铝腐蚀速率
E1	12.2	---	0	1
E2	12.1	丙三醇	2.9	0.90
E3	12.2	三亚乙基二醇—一甲基-醚	9.1	0.34
E4	12.2	N-甲基-吡咯烷酮	13	0.21
E5	12.1	二甘醇	17	0.21
E6	12.7	异丙醇	23	0.14

参看表 13, 数据表明, 加入水溶性有机溶剂降低铝腐蚀速率。有时要求降低铝腐蚀速率, 以便在所述清除过程中完全避免铝的腐蚀。铝腐蚀速率与所用溶剂量成反比, 而不管溶剂的种类。下面说明了各种水溶性溶剂类型。所述数据还表明对于本文发明的组合物, 为了获得要求的铝腐蚀速率, 使用任选的各种类型的水溶性有机溶剂。

实施例 14

加入 0.22 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)和 0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS), 其余部分为水, 制备水溶液 “G1”(溶液的 pH=12.2)。加入 0.22 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)和 0.10 重量% 非离子表面活性剂 Surfynol-465, 其余部分为水, 制备水溶液 “G2”(溶液的 pH=12.2)。加入 0.22 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)和 0.10 重量% 的非离子表面活性剂 Fluorad FC-170C (Industrial Chemical Products Division of 3M 的产品), 其余部分为水, 制备水溶液 “G3”(溶液的 pH=12.2)。加入 0.22 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)和 0.042(活性的)重量% 的两性表面活性剂 Rewoteric AM KSF-40 (Witco Corporation 的产品), 其余部分为水, 制备水溶液 “G4”(溶液的 pH=12.2)。加入 0.22 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)和 0.026 (活性的)重量% 的阴离子表面活性剂 Fluorad FC-93 (Industrial Chemical Products Division of 3M 的产品), 其余部分为水, 制备水溶液 “G5”(溶液的 pH=12.2)。加入 0.22 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)和 0.037(活性的)重量% 的阳离子表面活性剂 Barquat CME-35 (Lonza, Inc. 的产品), 其余部分为水, 制备水溶液 “G6”(溶液的 pH=12.2)。把每种溶液放入一个 125ml 的聚乙烯瓶中, 宽松地盖上, 并放入设定为 45℃ 的炉内, 放置 1 小时。把 0.05mm×12mm×50mm, 99.8 % 的纯铝箔试块用丙酮洗涤、干燥, 然后在分析天平上称重。在预热 1 小时后, 把每种溶液从炉中取出, 然后把铝箔试块放入所述瓶内, 重新宽松地盖上并放回炉中。在约 45℃ 下 1 小时后, 把所述瓶子从炉内取出。取出铝试块, 用水漂洗, 然后用丙酮漂洗, 干燥, 然后在分

析天平上称重。通过重量损失确定相对腐蚀速率。结果表示于表 14。

表 14: 铝箔腐蚀速度比较					
溶液	pH 值	试验的 表面活性剂	表面活性 剂类型	表面活性 剂加入量 (重量%)	相对铝腐 蚀速率
G1	12.2	---	---	0	1
G2	12.2	Surfynol-465	非离子	0.10	0.62
G3	12.2	FC-170C	非离子	0.10	0.75
G4	12.2	KSF-40	两性	0.042	0.37
G5	12.2	FC-93	阴离子	0.026	0.37
G6	12.2	CME-35	阳离子	0.037	0

参看表 14, 数据表明, 加入表面活性剂降低铝腐蚀速率。有时要求降低铝腐蚀速率, 以便在所述清除过程中完全避免铝的腐蚀。对于所有的四种表面活性剂, 产生了有用的铝腐蚀速度抑制作用。这是出乎存在表面活性剂时改善试样润湿性的希望特征意料之外的。所述数据还表明对于本文发明的组合物, 为了获得要求的铝腐蚀速率, 使用各种类型的表面活性剂。

实施例 15

加入 0.20 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、 0.11 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)和 0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465, 其余部分为水, 制备水溶液“F1”(溶液的 pH=12.3)。加入 0.30 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、 0.10 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)和 0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465, 其余部分为水, 制备水溶液“F2”(溶液的 pH=12.3)。加入 0.29 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、 0.10 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)、3.0 重量% 的丙三醇和 0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465, 其余部分为水, 制备水溶液“F3”(溶液的 pH=12.1)。把具有约 650nm 的热氧化物的相同 Si(100)晶片的部分用

丙酮洗涤、干燥，然后用 Rudolph FTM 干涉计测量确定所述热氧化物的厚度。测量四个区域并且绘出处理后的测量的图。然后把每个试样放入所述瓶中，重新宽松地盖上并放入预先设定为 45℃ 的炉中。在约 45℃ 下 24 小时后，把所述瓶子从炉内取出，取出铝试块，用水漂洗，然后用丙酮漂洗，干燥，然后在所述干涉计上测量。通过在试样上的四个区域的热氧化物薄膜平均厚度确定相对腐蚀速率。结果表示于表 15。

表 15: 硅上的热氧化物腐蚀速率比较

溶液	pH 值	溶液中四甲基硅 酸铵的加入量 (重量 % SiO ₂)	有机共溶剂 的加入量	相对平均热氧化 物腐蚀速率
F1	12.3	---	0	1
F2	12.3	0.14	0	0.54
F3	12.1	0.14	3	0.50

参看表 15，所述数据表明了加入硅酸盐防止或缓和暴露于碱性溶液中所伴随的二氧化硅腐蚀的优点。在金属线路或通路的清除过程中，二氧化硅电介质通常存在于集成电路表面上。必须避免对这些电介质的损坏。所述数据还表明向四甲基氢氧化铵基清洗液中加入四甲基硅酸铵，抑制了在集成电路中通常存在的介电材料的不希望产生的腐蚀。

实施例 16

用次级离子质量谱 (SIMS) 测量清洗后残留的有机污染物。用硅酸盐溶液“A”和工业蚀刻后残渣清除剂 EKC-265™ (EKC Technology, Inc. 的产品) 清洗用溅射 0.35 微米的铝-1% 铜合金薄膜的硅晶片试样。EKC-265™ 含有约 5% 的邻苯二酚、羟胺和水各 15%-20%、其余为 2-(2-氨基乙氧基) 乙醇。把晶片试样放入 35℃ 的溶液“A”中 5 分钟，然后用 0.2 微米过滤的去离子水漂洗，并用加压的氮气干燥。第二个晶片在 EKC-265™ 中类似地进行处理，使用制造商推荐的时间和温度。第三种未处理的晶片，也来自相同的硅晶片，用于作为对比。然后，用 Dynamic-SIMS 分析所述晶片试样，使用 22.1 埃/秒的蚀刻速度，

停留时间为 0.5 秒。然后用从表面放出的碳-12 的原子数量比较所述三种试样的碳表面污染物。结果表示于表 16。

表 16: 清洗后晶片表面残留碳的相对比较			
溶液	时间 (Min.)	温度 (°C)	清洗后残留的相对碳污染
未处理	---	---	1
A	5	35	1.1
EKC-265™	20	65	4.1

参看表 16, 所述数据表明了本发明对于给出清洗后不含有机污染物的表面的优越性, 并且表明使用本文所述的组合物导致含碳(有机物)杂质对集成电路的非常少的污染。

实施例 17

加入 0.27 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.092 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、0.062 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.13 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 2.7 重量% 的丙三醇, 其余部分为水, 制备水溶液 “H1”。加入 0.28 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.097 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、0.065 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.13 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 2.9 重量% 的丙三醇, 其余部分为水, 制备水溶液 “H2”。加入 0.32 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.11 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、0.075 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.15 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 3.3 重量% 的丙三醇, 其余部分为水, 制备水溶液 “H3”。加入 0.39 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.14 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、0.091 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.19 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 4.0 重量% 的丙三醇, 其余部分为水, 制备水溶液 “H4”。加入 0.58 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.20 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、0.14 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.28 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 6.0 重量% 的丙三醇, 其余部分为水, 制备水溶

液“H5”。加入 1.2 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.41 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.27 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.56 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS) 和 12 重量% 的丙三醇, 其余部分为水, 制备水溶液“H6”。加入 5.1 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、1.8 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、2.4 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS) 和 52 重量% 的丙三醇, 其余部分为水, 制备水溶液“H7”。使用晶片#5 和#6 试样评价所述溶液的性能, 晶片#5 和#6 试样都有 1 微米宽的零部件和用氮化钛覆盖的铝-铜凸出线路, 事先已经加工如下: (a) 用铝-铜金属化, 然后使用氮化钛, (b) 使用光刻胶材料印刷图案, (c) 用反应性离子蚀刻进行图案转移, (d) 氧气等离子体灰化除去大部分残留光刻胶, 但是主要留下无机残渣。晶片试样#7 和#8 有通过介电材料的 0.5 微米宽, 1 微米深的孔(通路), 暴露出在基底上的铝-铜金属, 事先已经加工如下: (a) 用铝-铜金属化, 然后使用氮化钛, (b) 用化学气相沉积涂敷氧化硅电介质, (c) 使用光刻胶材料印刷通路图案, (d) 用反应性离子蚀刻把图案转移到所述电介质层上, (e) 氧气等离子体灰化除去大部分残留光刻胶, 但是主要留下无机残渣。晶片试样#9 有通过介电材料的 1 微米宽, 1 微米深的锥形孔(通路), 暴露出在基底上的铝-铜金属, 晶片试样#9 事先已经加工如下: (a) 用铝-铜金属化, 然后使用氮化钛, (b) 用化学气相沉积涂敷氧化硅电介质, (c) 使用光刻胶材料印刷通路图案, (d) 用反应性离子蚀刻把图案转移到所述电介质层上, (e) 氧气等离子体灰化除去大部分残留光刻胶, 但是主要留下无机残渣。在 21-45℃, 把晶片试样在所述溶液中放置 5-10 分钟, 取出, 用去离子水漂洗, 用加压的氮气干燥。干燥后, 在扫描电子显微镜(SEM)上检查所述试样, 确定铝-铜金属零部件的清洗和/或腐蚀程度。结果表示于表 17A-17E。

表 17A: 试样#5 的 SEM 评价结果									
溶液	时间/温度 (min./℃)	pH 值	TMAH (重量%)	TMAS (重量% SiO ₂)	丙三醇 (重量%)	CyDTA (重量%)	Surf.-465 (重量%)	清除的灰 化后残渣 (%)	通路基 底铝金 属腐蚀
H1	5/21	12.1	0.27	0.13	2.7	0.092	0.062	100	无
H3	5/22	12.1	0.32	0.15	3.3	0.11	0.075	100	无
H4	5/22	12.2	0.39	0.19	4.0	0.14	0.091	100	无
H5	5/22	12.3	0.58	0.28	6.0	0.20	0.14	100	无
H6	5/22	12.5	1.2	0.56	12	0.41	0.27	100	无
H7	5/21	13.0	5.1	2.4	52	1.8	0	100	无

表 17B: 试样#6 的 SEM 评价结果

溶 液	时间/温度 (min./°C)	pH 值	TMAH (重量%)	TMAS (重量% SiO ₂)	丙三醇 (重量%)	CyDTA (重量%)	Surf.-465 (重量%)	清除的灰 化后残渣 (%)	通路基底 铝金属 腐蚀
H1	10/45	12.1	0.27	0.13	2.7	0.092	0.062	100	非常微小
H3	10/45	12.1	0.32	0.15	3.3	0.11	0.075	100	非常微小
H4	10/45	12.2	0.39	0.19	4.0	0.14	0.091	100	非常微小
H5	5/45	12.3	0.58	0.28	6.0	0.20	0.14	100	非常微小
H6	5/45	12.5	1.2	0.56	12	0.41	0.27	100	非常微小
H7	10/45	13.0	5.1	2.4	52	1.8	0	100	无

表 17C: 试样#7 的 SEM 评价结果

溶 液	时间/温度 (min./℃)	pH 值	TMAH (重量%)	TMAS (重量% SiO ₂)	丙三醇 (重量%)	CyDTA (重量%)	Surf.-465 (重量%)	清除的灰 化后残渣 (%)	通路基底 铝金属 腐蚀
H1	10/21	12.1	0.27	0.13	2.7	0.092	0.062	100	非常微小
H3	10/22	12.1	0.32	0.15	3.3	0.11	0.075	100	非常微小
H4	10/22	12.2	0.39	0.19	4.0	0.14	0.091	100	非常微小
H5	10/22	12.3	0.58	0.28	6.0	0.20	0.14	100	非常微小
H6	10/22	12.5	1.2	0.56	12	0.41	0.27	100	非常微小
H7	10/21	13.0	5.1	2.4	52	1.8	0	100	非常微小

表 17D: 试样#8 的 SEM 评价结果

溶 液	时间/温度 (min. / °C)	pH 值	TMAH (重量%)	TMAS (重量% SiO ₂)	丙三醇 (重量%)	CyDTA (重量%)	Surf. -465 (重量%)	清除的灰 化后残渣 (%)	通路基底 铝金属 腐蚀
H1	10/45	12.1	0.27	0.13	2.7	0.092	0.062	85	微小
H2	10/45	12.1	0.28	0.13	2.9	0.097	0.065	100	微小
H3	10/45	12.1	0.32	0.15	3.3	0.11	0.075	100	微小
H4	10/45	12.2	0.39	0.19	4.0	0.14	0.091	100	微小
H5	10/45	12.3	0.58	0.28	6.0	0.20	0.14	100	微小
H6	10/45	12.5	1.2	0.56	12	0.41	0.27	100	微小
H7	10/45	13.0	5.1	2.4	52	1.8	0	100	微小

表 17E: 试样#9 的 SEM 评价结果

溶 液	时间/温度 (min. / ℃)	pH 值	TMAH (重量%)	TMAS (重量% SiO ₂)	丙三醇 (重量%)	CyDTA (重量%)	Surf.-465 (重量%)	清除的灰 化后残渣 (%)	通路基底 铝金属 腐蚀
H1	10/23	12.1	0.27	0.13	2.7	0.092	0.062	99.5	微小
H2	10/23	12.1	0.28	0.13	2.9	0.097	0.065	99.2	微小
H3	10/22	12.1	0.32	0.15	3.3	0.11	0.075	100	非常微小
H4	10/22	12.2	0.39	0.19	4.0	0.14	0.091	100	无
H5	10/22	12.3	0.58	0.28	6.0	0.20	0.14	100	无
H6	10/22	12.5	1.2	0.56	12	0.41	0.27	100	无
H7	10/21	13.0	5.1	2.4	52	1.8	0	95	非常微小

参看表 17A-17E, 通过改变 pH 值和每种成分的浓度, 使得其中不同的制剂都成功地清洗了几种不同氧气等离子体灰化的晶片试样上的残渣, 而没有发生不可接受的铝腐蚀。

实施例 18

加入 5.1 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、1.8 重量% 反式-(1, 2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、2.4 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)和 52 重量% 的二甲基亚砷, 其余部分为水, 制备水溶液“H8”。加入 0.58 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.20 重量% 反式-(1, 2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.14 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.28 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)和 6.0 重量% 的丙三醇, 其余部分为水, 制备水溶液“H9”。加入 0.88 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.30 重量% 反式-(1, 2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.20 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.42 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)和 9.0 重量% 的丙三醇, 其余部分为水, 制备水溶液“H10”。晶片试样#10 有通过光刻胶和介电材料的 1 微米宽, 2 微米深的孔(通路), 暴露出在基底上的铝-铜金属, 晶片试样#10 事先已经加工如下: (a)用铝-铜金属化, 然后使用氯化钛, (b)用化学气相沉积涂敷氧化硅电介质, (c)使用约 1 微米厚的光刻胶材料层印刷通路图案, (d)用反应性离子蚀刻把图案转移到所述电介质层上, (e)在高温下硬烘烤光刻胶, 除去溶剂, 但是主要留下有机光刻胶层。下面使用该试样评价所述溶液的性能。在 45-65℃, 把晶片试样在所述溶液中放置 20-30 分钟, 取出, 用去离子水漂洗, 用加压的氮气干燥。干燥后, 在扫描电子显微镜(SEM)上检查所述试样, 确定铝-铜金属零部件的清洗和/或腐蚀程度。结果表示于表 18。

表 18: SEM 评价结果

溶液	时间 (min)	温度 (℃)	所用的有 机共溶剂	共溶剂 含量 (重量%)	清除的光 刻胶残渣 (%)	通路基底 铝金属 腐蚀
L	20	45	丙三醇	3.0	85	无
H9	30	65	丙三醇	6.0	88	无
H10	30	65	丙三醇	9.0	88	无
H6	20	65	丙三醇	12	88	无
H7	10	45	丙三醇	52	88	无
H7	20	45	丙三醇	52	90	无
H7	30	65	丙三醇	52	92	无
H8	30	65	DMSO	52	100	微小

参看表 18, 所述数据表明, 本发明在所述试样经过氧气等离子体灰化之前, 能从半导体晶片表面清除有机光刻胶层, 同时防止或缓和铝零部件的腐蚀。

实施例 19

加入 6.2 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、2.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、64 重量% 的丙三醇、2.9 重量% (计算为 % SiO₂) 的胶体二氧化硅溶胶(颗粒尺寸为 20nm), 其余部分为水, 制备水溶液“H11”。溶液“H11”的 pH 值约 13.1。晶片#5 和#6 试样都有 1 微米宽的零部件和用氮化钛覆盖的铝-铜凸出线路, 事先已经加工如下: (a) 用铝-铜金属化, 然后使用氮化钛, (b) 使用光刻胶材料印刷图案, (c) 用反应性离子蚀刻进行图案转移, (d) 氧气等离子体灰化除去大部分残留光刻胶, 但是主要留下无机残渣。在每个试样上的处理在 22-45℃ 进行 5-10 分钟, 取出, 用去离子水漂洗, 用加压的氮气干燥。干燥后, 在扫描电子显微镜(SEM)上检查所述试样, 确定铝-铜金属零部件的清洗和/或腐蚀程度。结果类似于实施例 17 中溶液“H7”获得的结果, 表明可以使用胶体二氧化硅作为本发明的水溶性无金属离子的硅酸盐。

实施例 20

加入 0.3 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMS) 和 3 重量% 的丙三醇, 其余部分为水, 制备水溶液 “L”, 该溶液的 pH 值约 12.1. 加入 1.3 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.58 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA), 其余部分为水, 制备水溶液 “Z”, 该溶液的 pH 值约 13.0. 加入 1.2 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.45 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMS)、18.5 重量% 的羟胺和 0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465, 其余部分为水, 制备水溶液 “M1”, 该溶液的 pH 值约 12.1. 加入 2.2 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.11 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMS) 和 1.6 重量% 的过氧化氢, 其余部分为水, 制备水溶液 “P1”, 该溶液的 pH 值约 11.5. 晶片试样#11 有通过介电材料和氮化钛层的 0.3-0.5 微米宽, 0.5 微米深的孔 (通路), 暴露出在基底上的铝-铜金属, 晶片试样#11 事先已经加工如下: (a) 用铝-铜金属化, 然后使用氮化钛, (b) 用化学气相沉积涂敷氧化硅电介质, (c) 使用光刻胶材料层印刷通路图案, (d) 用反应性离子蚀刻把图案转移到所述电介质层上, (e) 氧气等离子体灰化除去大多数残留的光刻胶, 但是主要留下无机的含钛残渣 (通过通路截面残渣的俄歇电子谱分析确定). 下面使用这些试样评价所述溶液的性能. 在 22-65℃, 把晶片试样在所述溶液中放置 20 分钟, 取出, 用去离子水漂洗, 用加压的氮气干燥. 干燥后, 然后把试样切开成截面并在场致发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 上检查, 确定铝-铜金属零部件的清洗和/或腐蚀程度. 结果表示于表 19.

表 19: FE-SEM 评价结果

溶 液	加入的四甲 基硅酸铵的 重量百分数 (计算为 % SiO ₂)	pH 值	时间 (min)/ 温度 (℃)	加入的钛 残渣清除 增强剂	清除的 灰化后 残渣 (%)	铝金属腐蚀 (% 金属损 失)
Z	0	13.0	20/22	无	0	100(严重)
Z	0	13.0	20/65	无	98	100(严重)
L	0.14	12.1	20/45	无	10	30(中等)
L	0.14	12.1	20/65	无	20	50(中等)
M1	0.14	12.1	20/35	羟胺	100	3(非常微小)
P1	0.14	11.5	20/35	过氧化氢	100	1(非常微小)

参看表 19, 所述数据表明羟胺和过氧化氢在低温下增强含钛残渣清除的能力。

实施例 21

加入 0.67 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.46 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)、1.0 重量%的羟胺和 0.07 重量%的非离子表面活性剂 Surfynol-465, 其余部分为水, 制备水溶液“M2”, 该溶液的 pH 值约 12.1. 加入 0.94 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.45 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.20 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)、5.1 重量%的羟胺和 0.1 重量%的非离子表面活性剂 Surfynol-465, 其余部分为水, 制备水溶液“M3”, 该溶液的 pH 值约 12.1. 加入 1.1 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.46 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.18 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)、10.0 重量%的羟胺和 0.09 重量%的非离子表面活性剂 Surfynol-465, 其余部分为水, 制备水溶液“M4”, 该溶液的 pH 值约 12.1. 加入 1.3 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.42 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)和 47.3 重量%的羟胺, 其余部分为

水，制备水溶液“M5”，该溶液的 pH 值约 12.1。晶片试样#11 有通过介电材料和氮化钛层的 0.3-0.5 微米宽，0.5 微米深的孔（通路），暴露出在基底上的铝-铜金属，晶片试样#11 事先已经加工如下：(a) 用铝-铜金属化，然后使用氮化钛，(b) 用化学气相沉积涂敷氧化硅电介质，(c) 使用光刻胶材料印刷通路图案，(d) 用反应性离子腐蚀把图案转移到所述电介质层上，(e) 氧气等离子体灰化除去大多数残留的光刻胶，但是主要留下无机的含钛残渣（通过通路截面残渣的俄歇电子谱分析确定）。下面使用这些试样评价所述溶液的性能。在 35℃，把晶片试样在所述溶液中放置 20 分钟，取出，用去离子水漂洗，用加压的氮气干燥。干燥后，然后把试样通路切开成截面并在场致发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 上检查，确定铝-铜金属零部件的清洗和/或腐蚀程度。结果表示于表 20。

表 20: FE-SEM 评价结果

溶液	加入的四甲基硅酸铵的重量百分数 (计算为 % SiO ₂)	pH 值	时间 (min)/ 温度 (℃)	钛残渣清除增强剂羟胺的加入量 (重量%)	清除的灰化后残渣 (%)	铝金属腐蚀 (% 金属损失)
M2	0.14	12.1	20/35	1.0	60	3(微小)
M3	0.20	12.1	20/35	5.1	96	1(非常微小)
M4	0.18	12.1	20/35	10.0	99	3(微小)
M1	0.14	12.1	20/35	18.5	100	3(微小)
M5	0.14	12.1	20/35	47.3	40	0

参看表 20，所述数据表明羟胺在低温下增强含钛残渣清除的能力。

实施例 22

加入 0.82 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS)、18.8 重量% 的羟胺和 0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465，其余部分为水，制备水溶液“M6”，该溶液的 pH 值约 12.1。晶片试样#11 有通过介电材料和氮化钛层的

0.3-0.5 微米宽, 0.5 微米深的孔(通路), 暴露出在基底上的铝-铜金属, 晶片试样#11 事先已经加工如下: (a)用铝-铜金属化, 然后使用氯化钛, (b)用化学气相沉积涂敷氧化硅电介质, (c)使用光刻胶材料印刷通路图案, (d)用反应性离子蚀刻把图案转移到所述电介质层上, (e)氧气等离子体灰化除去大多数残留的光刻胶, 但是主要留下无机的含钛残渣(通过通路截面残渣的俄歇电子谱分析确定)。下面使用这些试样评价所述溶液的性能。在 35℃, 把晶片试样在所述溶液中放置 20 分钟, 取出, 用去离子水漂洗, 用加压的氮气干燥。干燥后, 然后把试样通路切开成截面并在场致发射扫描电子显微镜(FE-SEM)上检查, 确定铝-铜金属零部件的清洗和/或腐蚀程度。结果表示于表 21。

表 21: FE-SEM 评价结果

溶 液	加入的四甲 基硅酸铵的 重量百分数 (计算为 % SiO ₂)	金属螯合剂 CyDTA 的加入 量(重量%)	钛残渣清除 增强剂羟胺 的加入量 (重量%)	清除的 灰化后 残渣 (%)	铝金属腐 蚀(%金 属损失)
M1	0.14	0.45	18.5	100	3(微小)
M6	0.14	0	18.8	100	4(微小)

参看表 21, 所述数据表明, 在一定 CyDTA 浓度范围内可以获得良好的清除性能。因此, 可以调整螯合剂的用量, 来适应要清洗的试样。更困难的试样要求这种任选的成分, 以便进行完全的清洗。所述数据还表明在本文提出的组合物中螯合剂的任选使用。

实施例 23

加入 6.0 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.35 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、1.2 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)、17.7 重量%的羟胺和 0.06 重量%的非离子表面活性剂 Surfydol-465, 其余部分为水, 制备水溶液“M7”, 该溶液的 pH 值约 13.0。加入 7.1 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.46 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、2.7 重量% (计算为 % SiO₂)的四甲

基硅酸铵(TMAS)和 19.1 重量%的羟胺, 其余部分为水, 制备水溶液“M8”, 该溶液的 pH 值约 13.0。加入 8.2 重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.45 重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)和 4.1 重量%(计算为% SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)、19.0 重量%的羟胺, 其余部分为水, 制备水溶液“M9”, 该溶液的 pH 值约 13.0。晶片试样#11 有通过介电材料和氮化钛层的 0.3-0.5 微米宽, 0.5 微米深的孔(通路), 暴露出在基底上的铝-铜金属, 晶片试样#11 事先已经加工如下: (a)用铝-铜金属化, 然后使用氮化钛, (b)用化学气相沉积涂敷氧化硅电介质, (c)使用光刻胶材料印刷通路图案, (d)用反应性离子蚀刻把图案转移到所述电介质层上, (e)氧气等离子体灰化除去大多数残留的光刻胶, 但是主要留下无机的含钛残渣(通过通路截面残渣的俄歇电子谱分析确定)。下面使用这些试样评价所述溶液的性能。在 35℃, 把晶片试样在所述溶液中放置 20 分钟, 取出, 用去离子水漂洗, 用加压的氮气干燥。干燥后, 然后把试样通路切开成截面并在场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)上检查, 确定铝-铜金属零部件的清洗和/或腐蚀程度。结果表示于表 22。

表 22: FE-SEM 评价结果

溶液	加入的四甲基硅酸铵的重量百分数(计算为% SiO ₂)	pH 值	时间(min)/温度(℃)	钛残渣清除增强剂羟胺的加入量(重量%)	清除的灰化后残渣(%)	铝金属腐蚀(%金属损失)
M7	1.2	13.0	20/35	17.7	100	100(严重)
M8	2.7	13.0	20/35	19.1	100	80(严重)
M9	1.4	13.0	20/35	19.0	100	40(中等)

参看表 22, 所述数据表明了即使当制剂 pH 值非常高时, 四甲基硅酸铵也能防止或缓和在所述通路的基底上暴露的铝的腐蚀的能力。

实施例 24

加入 0.34 重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.47 重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.01 重量%(计算为% SiO₂)的四

甲基硅酸铵(TMAS)、18.6重量%的羟胺和0.06重量%的非离子表面活性剂 Surfynol-465, 其余部分为水, 制备水溶液“M10”, 该溶液的pH值约10.1. 晶片试样#11有通过介电材料和氯化钛层的0.3-0.5微米宽, 0.5微米深的孔(通路), 暴露出在基底上的铝-铜金属, 晶片试样#11事先已经加工如下: (a)用铝-铜金属化, 然后使用氯化钛, (b)用化学气相沉积涂敷氧化硅电介质, (c)使用光刻胶材料印刷通路图案, (d)用反应性离子蚀刻把图案转移到所述电介质层上, (e)氧气等离子体灰化除去大多数残留的光刻胶, 但是主要留下无机的含钛残渣(通过通路截面残渣的俄歇电子谱分析确定). 下面使用这些试样评价所述溶液的性能. 在20-65℃, 把晶片试样在所述溶液中放置5-30分钟, 取出, 用去离子水漂洗, 用加压的氮气干燥. 干燥后, 然后把试样通路切开成截面并在场致发射扫描电子显微镜(FE-SEM)上检查, 确定铝-铜金属零部件的清洗和/或腐蚀程度. 结果表示于表23.

表 23: FE-SEM 评价结果

溶液	加入的四甲基硅酸铵的重量百分数 (计算为% SiO ₂)	pH 值	时间 (min)/ 温度 (℃)	钛残渣清除 增强剂羟胺 的加入量 (重量%)	清除的灰 化后残渣 (%)	铝金属腐蚀 (% 金属损 失)
M10	0.01	10.1	20/35	18.6	5	0
M10	0.01	10.1	20/45	18.6	90	0
M10	0.01	10.1	20/55	18.6	100	2 (微小)
M10	0.01	10.1	10/65	18.6	100	1 (非常微小)
M9	4.1	13.0	5/21	19.0	0	0
M9	4.1	13.0	20/20	19.0	99	2 (微小)
M9	4.1	13.0	30/20	19.0	100	10 (轻)

参看表 23, 所述数据表明, 在高 pH 值时, 可以使用更高浓度的四甲基硅酸铵抑制铝的腐蚀. 所述数据还表明, 在高 pH 值时, 可以使用更低的操作温度.

实施例 25

加入 2.2 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.11 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 1.6 重量% 的过氧化氢, 其余部分为水, 制备水溶液 “P1”, 该溶液的 pH 值约 11.5. 加入 9.7 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.11 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 9.4 重量% 的过氧化氢, 其余部分为水, 制备水溶液 “P2”, 该溶液的 pH 值约 11.5. 晶片试样#11 有通过介电材料和氮化钛层的 0.3-0.5 微米宽, 0.5 微米深的孔 (通路), 暴露出在基底上的铝-铜金属, 晶片试样#11 事先已经加工如下: (a) 用铝-铜金属化, 然后使用氮化钛, (b) 用化学气相沉积涂敷氧化硅电介质, (c) 使用光刻胶材料印刷通路图案, (d) 用反应性离子蚀刻把图案转移到所述电介质层上, (e) 氧气等离子体灰化除去大多数残留的光刻胶, 但是主要留下无机的含钛残渣 (通过通路截面残渣的俄歇电子谱分析确定). 下面使用这些试样评价所述溶液的性能. 在 21-35℃, 把晶片试样在所述溶液中放置 20 分钟, 取出, 用去离子水漂洗, 用加压的氮气干燥. 干燥后, 然后把试样通路切开成截面并在场致发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 上检查, 确定铝-铜金属零部件的清洗和/或腐蚀程度. 结果表示于表 24.

表 24: FE-SEM 评价结果

溶液	加入的四甲基硅酸铵的重量百分数 (计算为 % SiO ₂)	pH 值	时间 (min)/ 温度 (℃)	钛残渣清除增强剂过氧化氢的加入量 (重量%)	清除的灰化后残渣 (%)	铝金属腐蚀 (% 金属损失)
P1	0.14	11.5	20/22	1.6	99	0
P1	0.14	11.5	20/35	1.6	100	1(非常微小)
P2	0.14	11.5	20/21	9.4	99	0

参看表 24, 所述数据表明, 一定范围的过氧化氢浓度对于清除所述通路中的含钛残渣是有用的.

实施例 26

加入 3.5 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.10 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMS) 和 1.5 重量% 的过氧化氢, 其余部分为水, 制备水溶液 “P3”, 该溶液的 pH 值约 12.2. 加入 3.9 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.096 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、0.59 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMS) 和 1.4 重量% 的过氧化氢, 其余部分为水, 制备水溶液 “P4”, 该溶液的 pH 值约 12.2. 晶片试样#11 有通过介电材料和氮化钛层的 0.3-0.5 微米宽, 0.5 微米深的孔 (通路), 暴露出在基底上的铝-铜金属, 晶片试样#11 事先已经加工如下: (a) 用铝-铜金属化, 然后使用氮化钛, (b) 用化学气相沉积涂敷氧化硅电介质, (c) 使用光刻胶材料印刷通路图案, (d) 用反应性离子蚀刻把图案转移到所述电介质层上, (e) 氧气等离子体灰化除去大多数残留的光刻胶, 但是主要留下无机的含钛残渣 (通过通路截面残渣的俄歇电子谱分析确定). 下面使用这些试样评价所述溶液的性能. 在 22℃, 把晶片试样在所述溶液中放置 10 分钟; 取出, 用去离子水漂洗, 用加压的氮气干燥. 干燥后, 然后把试样通路切开成截面并在场致发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 上检查, 确定铝-铜金属零部件的清洗和/或腐蚀程度. 结果表示于表 25.

表 25: FE-SEM 评价结果

溶液	加入的四甲基硅酸铵的重量百分数 (计算为 % SiO ₂)	pH 值	时间 (min)/温度 (℃)	钛残渣清除增强剂过氧化氢的加入量 (重量%)	清除的灰化后残渣 (%)	铝金属腐蚀 (% 金属损失)
P1	0.14	11.5	10/22	1.6	99	0
P3	0.14	12.2	10/22	1.5	99	100 (严重)
P4	0.59	12.2	10/22	1.4	99	6 (轻)

参看表 25, 所述数据表明, 当存在过氧化氢时, 可以使用更高浓度的四甲基硅酸铵来抑制铝的腐蚀.

实施例 27

加入 2.1 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.14 重量% (计算为 % SiO_2) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 1.5 重量% 的过氧化氢, 其余部分为水, 制备水溶液 “P5”, 该溶液的 pH 值约 11.5. 加入 2.4 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.53 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺) 四乙酸 (CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO_2) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 1.6 重量% 的过氧化氢, 其余部分为水, 制备水溶液 “P6”, 该溶液的 pH 值约 11.5. 加入 2.9 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、1.4 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺) 四乙酸 (CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO_2) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 1.5 重量% 的过氧化氢, 其余部分为水, 制备水溶液 “P7”, 该溶液的 pH 值约 11.5. 晶片试样#11 有通过介电材料和氮化钛层的 0.3-0.5 微米宽, 0.5 微米深的孔 (通路), 暴露出在基底上的铝-铜金属, 晶片试样#11 事先已经加工如下: (a) 用铝-铜金属化, 然后使用氮化钛, (b) 用化学气相沉积涂敷氧化硅电介质, (c) 使用光刻胶材料印刷通路图案, (d) 用反应性离子蚀刻把图案转移到所述电介质层上, (e) 氧气等离子体灰化除去大多数残留的光刻胶, 但是主要留下无机的含钛残渣 (通过通路截面残渣的俄歇电子谱分析确定). 使用这些试样评价所述溶液的性能. 在 21-23℃, 把晶片试样在所述溶液中放置 20 分钟, 取出, 用去离子水漂洗, 用加压的氮气干燥. 干燥后, 然后把试样通路切开成截面并在场致发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 上检查, 确定铝-铜金属零部件的清洗和/或腐蚀程度. 结果表示于表 26.

表 26: FE-SEM 评价结果

溶液	加入的四甲基硅酸铵的重量百分数 (计算为 % SiO_2)	金属螯合剂 CyDTA 的加入量 (重量%)	钛残渣清除增强剂过氧化氢的加入量 (重量%)	清除的灰化后残渣 (%)	铝金属腐蚀 (% 金属损失)
P5	0.14	0	1.5	99	0
P1	0.14	0.11	1.6	99	0
P6	0.14	0.53	1.6	97	0
P7	0.14	1.4	1.5	99	0

参看表 26, 所述数据表明, 一定范围的 CyDTA 浓度是有用的。

实施例 28

加入 0.40 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.10 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 19.2 重量% 的联氨, 其余部分为水, 制备水溶液 “P8”, 该溶液的 pH 值约 12.1。加入 4.33 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、0.088 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、0.12 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 15.7 重量% 的甲醛, 其余部分为水, 制备水溶液 “P9”, 该溶液的 pH 值约 12.1。加入 0.26 重量% 四甲基氢氧化铵 (TMAH)、11.5 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA)、0.13 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵 (TMAS) 和 16.7 重量% 的甲胺, 其余部分为水, 制备水溶液 “P10”, 该溶液的 pH 值约 12.1。晶片试样#11 有通过介电材料和氮化钛层的 0.3-0.5 微米宽, 0.5 微米深的孔 (通路), 暴露出在基底上的铝-铜金属, 晶片试样#11 事先已经加工如下: (a) 用铝-铜金属化, 然后使用氮化钛, (b) 用化学气相沉积涂敷氧化硅电介质, (c) 使用光刻胶材料印刷通路图案, (d) 用反应性离子蚀刻把图案转移到所述电介质层上, (e) 氧气等离子体灰化除去大多数残留的光刻胶, 但是主要留下无机的含钛残渣 (通过通路截面残渣的俄歇电子谱分析确定)。使用这些试样评价所述溶液的性能, 把晶片试样在 35℃ 的溶液中放置 20-30 分钟, 取出, 用去离子水漂洗, 用加压的氮气干燥。干燥后, 然后把试样通路切开成截面并在场致发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 上检查, 确定铝-铜金属零部件的清洗和/或腐蚀程度。结果表示于表 27。

表 27: FE-SEM 评价结果

溶液	加入的四 甲基硅酸铵 的重量百分 数(计算为 % SiO ₂)	pH 值	时间 (min)/ 温度 (℃)	加入的潜 在的钛残 渣清除增 强剂	清除的 灰化后 残渣 (%)	铝金属腐 蚀(%金 属损失)
P8	0.14	12.1	30/35	联氨	0	0
P9	0.12	12.1	30/35	甲醛	5	50(中等)
P10	0.13	12.1	20/35	甲胺	0	0

参看表 27, 所述数据表明, 对于钛残渣的清除, 其它小分子是无效的。与羟胺类似, 联氨是强还原剂。联氨没有作用是出乎意料的, 这表明使用含硅酸盐配合物, 羟胺和过氧化氢能清除晶片试样#11 的通路中的含钛残渣的唯一性。

实施例 29

加入 0.3 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS) 和 3 重量% 的丙三醇, 其余部分为水, 制备水溶液“L”, 该溶液的 pH 值约 12.1。加入 1.2 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.45 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)、18.5 重量% 的羟胺和 0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465, 其余部分为水, 制备水溶液“M1”, 该溶液的 pH 值约 12.1。加入 0.40 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.10 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS) 和 19.2 重量% 的联氨, 其余部分为水, 制备水溶液“P8”, 该溶液的 pH 值约 12.1。混合 583 克去离子水、7.8 克 25% 四甲基氢氧化铵(TMAH) 水溶液和 8.6 克四甲基硅酸铵(TMAS, 10% 的 SiO₂), 制备水溶液“S1”, 该溶液的 pH 值为 12.5。混合 99.0 克溶液“S1”和 2.5 克β-环糊精, 制备水溶液“S2”(溶液的 pH=12.1)。混合 99.0 克溶液“S1”和 2.5 克次磷酸钠, 制备水

溶液“S3”(溶液的 pH=12.3)。混合 99.0 克溶液“S1”和 2.5 克连二亚硫酸钠,制备水溶液“S4”(溶液的 pH=6.7)。混合 99.0 克溶液“S1”和 2.5 克亚硫酸钠,制备水溶液“S5”(溶液的 pH=12.3)。混合 1775.2 克去离子水、96.0 克 25% 四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液、8.8 克反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)和 114.8 克四甲基硅酸铵(TMAS, 10% 的 SiO_2),制备备用液“S5b”。混合 900ml 去离子水和 300ml 溶液“S5b”,制备备用液“S5c”。混合 80.0 克溶液“S5c”、5.0 克 L-抗坏血酸和 18.2 克 25% 四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液,制备水溶液“S6”(溶液的 pH 值=12.3)。混合 80.0 克溶液“S5c”、5.0 克对苯二酚和 27.1 克 25% 四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液,制备水溶液“S7”(溶液的 pH 值=12.4)。混合 80.0 克溶液“S5c”、5.0 克 L-(+)-半胱氨酸和 29.6 克 25% 四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液,制备水溶液“S8”(溶液的 pH 值=12.4)。混合 80.0 克溶液“S5c”、10.0 克过硫酸铵和 32.9 克 25% 四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液,制备水溶液“S9”(溶液的 pH 值=12.6)。混合 80.0 克溶液“S5c”、5.0 克硝酸和 10.2 克 25% 四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液,制备水溶液“S10”(溶液的 pH 值=12.4)。混合 90.0 克溶液“S5c”、5.0 克苯酚和 19.2 克 25% 四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液,制备水溶液“S11”(溶液的 pH 值=12.3)。混合 80.0 克溶液“S5c”、5.0 克 88% 甲酸、10.0 克 25% 四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液和 12.7 克四甲基氢氧化铵五水合物(TMAH),制备水溶液“S12”(溶液的 pH 值=12.6)。混合 80.0 克溶液“S5c”、5.0 克硫酸和 17.5 克四甲基氢氧化铵五水合物(TMAH),制备水溶液“S13”(溶液的 pH 值=12.3)。混合 80.0 克溶液“S5c”、5.0 克磷酸和 20.1 克四甲基氢氧化铵五水合物(TMAH),制备水溶液“S14”(溶液的 pH 值=12.3)。混合 80.0 克溶液“S5c”、6.0 克二水合草酸、16.0 克 25% 四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液和 9.3 克四甲基氢氧化铵五水合物(TMAH),制备水溶液“S15”(溶液的 pH 值=12.6)。混合 80.0 克溶液“S5c”、5.0 克邻苯二酚和 16.1 克 25% 四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液,制备水溶液“S16”(溶液的 pH 值=12.4)。把每种溶液放入一个 125ml 的聚乙烯瓶中,紧密地盖上,并放入设定为 45℃ 的炉内,预热 1 小时。把 0.025mm×13mm×50mm, 99.94% 的纯钛箔试块用去离子水洗涤、丙酮洗涤、干燥,然后在分

析天平上称重。在预热 1 小时后，把每种溶液从炉中取出，然后把钛箔试块放入所述瓶内，重新紧密地盖上并放回炉中。在约 45℃ 下 24 小时后，把所述瓶子从炉内取出，取出钛箔试块，用水漂洗，然后用丙酮漂洗，干燥，然后在分析天平上称重。通过重量损失确定相对腐蚀速度。结果表示于表 28。

表 28: 钛箔腐蚀速度比较

溶液	pH 值	加入的可能的钛残渣 清除增强剂	相对钛腐蚀速率 (所有都相对于溶液 L)
L	12.1	无	1
A	12.2	无	1.3
P8	12.1	联氨	0
S1	12.5	无	1.7
S2	12.2	β -环糊精	0.7
S3	6.7	次磷酸钠	0.7
S4	12.3	连二亚硫酸钠	1.7
S5	12.3	亚硫酸钠	1.7
S6	12.3	抗坏血酸	0
S7	12.3	对苯二酚	0
S8	12.4	半胱氨酸	0
S9	12.2	过硫酸铵	0.3
S10	12.4	硝酸	0.3
S11	12.3	苯酚	0
S12	12.7	甲酸	0
S13	12.1	硫酸	0
S14	12.3	磷酸	0
S15	12.6	草酸	0
S16	12.5	邻苯二酚	0
M1	12.1	羟胺	67

参看表 28，所述数据表明，在 45℃ 的低工艺温度下，所有上述

试验的可能的钛残渣清除增强剂（除了羟胺以外）都是无效的。这里表示的联氨没有效力证实了实施例 28 所示的 FE-SEM 结果。所示结果表明羟胺用于提高相对钛腐蚀（清除）速率的唯一性。

实施例 30

混合 583 克去离子水、4.68 克 25% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液、8.64 克四甲基硅酸铵 (TMAS, 10% 的 SiO_2) 和 0.66 克反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸 (CyDTA), 制备水溶液“R1”, 该溶液的 pH 为 11.3。混合 99.0 克溶液“R1”溶液、0.33 克 25% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液和 1.0 克 50% 的羟胺水溶液, 制备水溶液“R2”（该溶液的 pH=12.0）。混合 99.0 克溶液“R1”溶液、0.34 克 25% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液和 5.0 克 50% 的羟胺水溶液, 制备水溶液“R3”（该溶液的 pH=11.9）。混合 99.0 克溶液“R1”溶液、0.34 克 25% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液和 10.0 克 50% 的羟胺水溶液, 制备水溶液“R4”（该溶液的 pH=11.6）。混合 99.0 克溶液“R1”溶液、0.52 克 25% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液和 1.0 克 50% 的羟胺水溶液, 制备水溶液“R5”（该溶液的 pH=12.2）。混合 99.0 克溶液“R1”溶液、0.54 克 25% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液和 5.0 克 50% 的羟胺水溶液, 制备水溶液“R6”（该溶液的 pH=12.0）。混合 99.0 克溶液“R1”溶液、0.56 克 25% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液和 10.2 克 50% 的羟胺水溶液, 制备水溶液“R7”（该溶液的 pH=11.8）。混合 583 克去离子水、4.68 克 25% 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液和 8.64 克四甲基硅酸铵 (TMAS, 10% 的 SiO_2), 制备备用水溶液“R8”, 该溶液的 pH 为 12.0。混合 94.0 克溶液“R8”溶液 20.0 克 50% 的羟胺水溶液, 制备水溶液“R9”（该溶液的 pH=11.3）。把每种溶液放入一个 125ml 的聚乙烯瓶中, 紧密地盖上, 并放入设定为 45℃ 的炉内, 预热 1 小时。把 0.025mm×13mm×50mm, 99.94% 的纯钛箔试块用去离子水洗涤、丙酮洗涤、干燥, 然后在分析天平上称重。在预热 1 小时后, 把每种溶液从炉中取出, 然后把钛箔试块放入所述瓶内, 重新紧密地盖上并放回炉中。在约 45℃ 下 24 小时后, 把所述瓶子从炉内取出。取出钛箔试块, 用水漂洗, 然后用丙酮漂洗, 干燥, 然后在分析天平上称重。通过重量损失确定相对腐蚀速率。结果表示于表 29。

表 29: 钛箔腐蚀速率比较

溶液	pH 值	制剂中钛残渣清除增强剂 羟胺的加入量(重量%)	相对钛腐蚀速率
R2	12.0	0.50	1
R5	12.2	0.51	1.7
R3	11.9	2.4	5.6
R6	12.0	2.4	5.8
R4	11.6	4.6	20
R7	11.8	4.7	23
R9	11.3	8.9	31

参看表 29, 所述数据表明, 随着钛残渣清除增强剂羟胺的浓度增大, 相对钛箔清除速率也增大。该试验中的钛清除速率正比于清洗晶片试样#11 中的效力。

实施例 31

加入 1.2 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.45 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)、18.5 重量% 的羟胺和 0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfydol-465, 其余部分为水, 制备水溶液 “M1”, 该溶液的 pH 值约 12.1。加入 2.2 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.11 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)和 1.6 重量% 的过氧化氢, 其余部分为水, 制备水溶液 “P1”, 该溶液的 pH 值约 11.5。用于对比的市售蚀刻后残渣清除剂是 EKC-265™ (EKC Technology, Inc. 的产品) 和 ACT-935™ (ACT, Inc. 的产品)。晶片试样#11 有通过介电材料和氮化钛层的 0.3-0.5 微米宽, 0.5 微米深的孔(通路), 暴露出在基底上的铝-铜金属, 晶片试样#11 事先已经加工如下: (a) 用铝-铜金属化, 然后使用氮化钛, (b) 用化学气相沉积涂敷氧化硅电介质, (c) 使用光刻胶材料印刷通路图案, (d) 用反应性离子蚀刻把图案转移到所述电介质层上, (e) 氧气等离子体灰化除去大多数残留的光刻胶, 但是主要留下无机的含钛残渣(通过通路截面残渣的俄歇电子谱分析确定)。使用这些试样评价所述溶液的性能。把晶片试样在 35℃ 的溶液中放置 20 分钟, 取出,

用去离子水漂洗，用加压的氮气干燥。干燥后，然后把试样通路切开成截面并在场致发射扫描电子显微镜(FE-SEM)上检查，确定零部件的清洗和/或腐蚀程度。结果表示于表 30。

表 30: FE-SEM 评价结果比较

溶液	pH 值	时间 (min)	温度 (℃)	加入的钛 残渣清除 增强剂	清除的 灰化后 残渣 (%)	铝金属腐蚀 (% 金属损 失)
P1	11.5	20	35	过氧化氢	100	1(非常微小)
M1	12.1	20	35	羟胺	100	3(微小)
EKC-265™	11.5-12.0 (来自 MSDS)	20	35	含羟胺	0	0
ACT-935™	11.0 (来自 MSDS)	20	35	含羟胺	0	0

参看表 30，所述数据表明，在 35℃ 的低工艺温度下，本发明的组合物在清除已知的含钛残渣过程中是有效的。该数据还表明，对于低温清洗，所述钛残渣清除增强剂的使用对于本发明的组合物是唯一的。

实施例 32

加入 0.3 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)和 3 重量% 的丙三醇，其余部分为水，制备水溶液“L”，该溶液的 pH 值约 12.1。加入 1.2 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.45 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)、18.5 重量% 的羟胺和 0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465，其余部分为水，制备水溶液“M1”，该溶液的 pH 值约 12.1。加入 2.2 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.11 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)和 1.6 重量% 的过氧化氢，其余部分

为水，制备水溶液“P1”，该溶液的 pH 值约 11.5。把带有氢硅倍半噁烷(hydrogen silsesquioxane) (HSQ) 低 k 电介质固化层的硅晶片试样放在傅立叶变换红外(FTIR)光谱仪中并取得参比谱图。HSQ 在其结构中有 Si-H 键，出现在 2100cm^{-1} 。然后，在室温(约 22°C)下，把所述晶片试样在上述溶液之一中处理 10 分钟，用去离子水漂洗，然后干燥。然后，把所述试样放入 FTIR 中，获得第二个谱图。在约 2100cm^{-1} 的 S-H 峰面积用于比较处理的晶片谱图和参比谱图。还用相同的方法试验了市售蚀刻后残渣清除剂，EKC-265™(EKC Technology, Inc.) 在制造商推荐的温度 65°C 下以同样方法处理 10 分钟，用于对比。结果表示于表 31。

表 31: HSQ 低-k 电介质相容性比较

溶液	pH 值	时间 (min)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	加入的钛 残渣清除 增强剂	在 HSQ 中保 持的 Si-H 红外峰的 百分数
L	12.1	10	22	无	95
P1	11.5	10	22	过氧化氢	99.5
M1	12.1	10	22	羟胺	85
EKC-265™	11.5-12.0 (来自 MSDS)	10	65	含羟胺	0

参看表 31，所述数据表明，本发明的组合物是独特的，因为它们与敏感的低 k 介电衬底(如 HSQ)相容。

实施例 33

加入 0.3 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465 (Air Products and Chemicals, Inc. 的产品) 和 0.14 重量% (计算为 % SiO_2) 的四甲基硅酸铵(TMAS)，其余部分为水，制备水溶液“A”，水溶液“A”的 pH 值约 12.2。加入 0.3 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.14 重量% (计算

为% SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)和 3 重量%的丙三醇,其余部分为水,制备水溶液“L”,该溶液的 pH 值约 12.1. 加入 1.2 重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.45 重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.14 重量%(计算为% SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)、18.5 重量%的羟胺和 0.07 重量%的非离子表面活性剂 Surfynol-465,其余部分为水,制备水溶液“M1”,该溶液的 pH 值约 12.1. 加入 2.2 重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.11 重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.14 重量%(计算为% SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)和 1.6 重量%的过氧化氢,其余部分为水,制备水溶液“P1”,该溶液的 pH 值约 11.5. 加入 1.6 重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.41 重量%反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.27 重量%的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.56 重量%(计算为% SiO₂)的四甲基硅酸铵(TMAS)和 12 重量%的丙三醇,其余部分为水,制备备用水溶液“T1”,该溶液的 pH 值约 12.5. 把 25ml 溶液“T1”用 70ml 去离子水和 5ml 丙三醇稀释,制备水溶液“T2”. 把 25ml 溶液“T1”用 65ml 去离子水和 10ml 丙三醇稀释,制备水溶液“T3”. 把 25ml 溶液“T1”用 60ml 去离子水和 15ml 丙三醇稀释,制备水溶液“T4”. 把 25ml 溶液“T1”用 55ml 去离子水和 20ml 丙三醇稀释,制备水溶液“T5”. 把 25ml 溶液“T1”用 50ml 去离子水和 25ml 丙三醇稀释,制备水溶液“T6”. 把 25ml 溶液“T1”用 25ml 去离子水和 50ml 丙三醇稀释,制备水溶液“T7”. 把 25ml 溶液“T1”用 75ml 丙三醇稀释,制备水溶液“T8”. 把 25ml 溶液“T1”用 70ml 去离子水和 5ml 的 1-(羟乙基)-2-吡咯烷酮(HEP)稀释,制备水溶液“T9”. 把 25ml 溶液“T1”用 65ml 去离子水和 10ml 的 1-(羟乙基)-2-吡咯烷酮(HEP)稀释,制备水溶液“T10”. 把 25ml 溶液“T1”用 60ml 去离子水和 15ml 的 1-(羟乙基)-2-吡咯烷酮(HEP)稀释,制备水溶液“T11”. 把 25ml 溶液“T1”用 55ml 去离子水和 20ml 的 1-(羟乙基)-2-吡咯烷酮(HEP)稀释,制备水溶液“T12”. 把 25ml 溶液“T1”用 50ml 去离子水和 25ml 的 1-(羟乙基)-2-吡咯烷酮(HEP)稀释,制备水溶液“T13”. 把 25ml 溶液“T1”用 25ml 去离子水和 50ml 的 1-(羟乙基)-2-吡咯烷酮(HEP)稀释,制备水溶液“T14”. 把 25ml 溶液“T1”用 75ml 的 1-(羟乙基)-2-吡咯烷酮(HEP)稀释,制备水溶液“T15”. 把每种溶液放入一个

125ml 的聚乙烯瓶中, 紧密地盖上, 并放入设定为 45℃、65℃、85℃ 的炉内预热 1 小时或者保持在室温(约 22℃)。把 0.025mm×13mm×50mm 的纯铜箔试块浸在稀盐酸中、用去离子水洗涤、丙酮洗涤、干燥, 然后在分析天平上称重。在预热 1 小时后, 把每种溶液从炉中(如果加热)取出, 然后把铜箔试块放入所述瓶内, 重新紧密地盖上并放回炉中。在约 22-85℃ 下 24 小时后, 把所述瓶子从炉内取出。取出铜箔试块, 用去离子水漂洗, 然后用丙酮漂洗, 干燥, 然后在分析天平上称重。通过重量损失确定腐蚀速率。市售的蚀刻后残渣清除剂 EKC-265™ (EKC Technology, Inc. 的产品)、EKC-270™ (EKC Technology, Inc. 的产品)、EKC-311™ (EKC Technology, Inc. 的产品)、ACT-935™ (ATC, Inc. 的产品)、ACT NP-937™ (ATC, Inc. 的产品) 和 ACT-941™ (ATC, Inc. 的产品) 也用同样的方法在制造商推荐的温度 65℃ 下试验作为比较。结果表示于表 32。

表 32: 铜箔腐蚀速率比较

溶液	加入的钛 残渣清除 增强剂	降低铜腐蚀加入的 有机共溶剂(体积%)	温度 (℃)	铜箔腐蚀 速率(埃/小 时)
P1	过氧化氢	无	RT 45	0 29
A	无	无	45	170
L	无	丙三醇(2.4%)	RT 45 85	38 190 135
T2	无	丙三醇(7.4%)	85	79
T3	无	丙三醇(12.4%)	85	46
T4	无	丙三醇(17.4%)	85	30
T5	无	丙三醇(22.4%)	85	7
T6	无	丙三醇(27.4%)	85	0
T7	无	丙三醇(52.4%)	85	0
T8	无	丙三醇(77.4%)	85	8

T9	无	丙三醇(2.4%) HEP(5.0%)	85	26
T10	无	丙三醇(2.4%) HEP(10%)	85	24
T11	无	丙三醇(2.4%) HEP(15%)	85	19
T12	无	丙三醇(2.4%) HEP(20%)	85	0
T13	无	丙三醇(2.4%) HEP(25%)	85	7
T14	无	丙三醇(2.4%) HEP(50%)	85	11
T15	无	丙三醇(2.4%) HEP(75%)	85	11
ACT-935™	含羟胺	未知	65	>125,000
ACT NP-937™	含羟胺	未知	65	66,900
ACT-941™	含羟胺	未知	65	>125,000
EKC-265™	含羟胺	未知	65	>125,000
EKC-270™	含羟胺	未知	65	>62,000
EKC-311™	含羟胺	未知	65	>62,000
M1	羟胺	无	45	3,600*

*在 45℃ 试验 16 小时。

参看表 32, 所述数据表明, 本发明的几种组合物是与铜相容的。所述数据还表明, 本发明的一种组合物 M1 优于市售的、含羟胺的、用于铜金属化的蚀刻后残渣清除剂制剂。此外, 所述数据表明, 钛残渣清除增强剂过氧化氢的加入降低了所述铜的腐蚀速率。

实施例 34

加入 0.3 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS) 和 3 重量% 的丙三醇, 其余部分为水, 制备水溶液 "L", 该溶液的 pH

值约 12.1。在无尘室中，使用晶片颗粒计数器数出在带有 650 埃热氧化物的 3 英寸硅晶片上的总颗粒数(尺寸为 0.1-10 微米)。然后把所述晶片用氧化铝基抛光浆料进行化学机械抛光(CMP)，然后用去离子水漂洗。然后在室温(约 22℃)用溶液“L”“刷洗”所述晶片，接着用去离子水漂洗，并旋转干燥。然后用晶片颗粒计数器数出清洗后的晶片表面上的总颗粒数(尺寸为 0.1-10 微米)。为了对比，用去离子水作为 CMP 后的“刷洗剂”试验第二个晶片。结果表示于表 33。

表 33: CMP 后清洗试验结果					
溶液	pH	时间 (min.)	温度 (℃)	CMP 前的 总颗粒数	CMP 后清洗之后的 总颗粒数
去离子水	7	10	22	672	29,484
L	12.1	10	22	782	103

参看表 33，所述数据表明，本发明的组合物是独特的，因为它们除去了在化学机械抛光后产生的颗粒污染物。

实施例 35

加入 0.3 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.1 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS) 和 3 重量% 的丙三醇，其余部分为水，制备水溶液“L”，该溶液的 pH 值约 12.1。加入 1.2 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.45 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS)、18.5 重量% 的羟胺和 0.07 重量% 的非离子表面活性剂 Surfynol-465，其余部分为水，制备水溶液“M1”，该溶液的 pH 值约 12.1。加入 2.2 重量% 四甲基氢氧化铵(TMAH)、0.11 重量% 反式-(1,2-环己胺二胺)四乙酸(CyDTA)、0.14 重量% (计算为 % SiO₂) 的四甲基硅酸铵(TMAS) 和 1.6 重量% 的过氧化氢，其余部分为水，制备水溶液“P1”，该溶液的 pH 值约 11.5。把具有约 650nm 的热氧化物的相同 Si(100) 晶片的部分用丙酮洗涤、干燥，然后用 Rudolph FTM 干涉计测量确定所述热氧化物的厚度。测量四个区域并且绘出处理后的测量的图。然后把每个试样放入所述瓶中，重新宽松

地盖上并放入预先设定为 45℃ 的炉中或者保持在室温（约 22℃）。在约 22℃ 或约 45℃ 下 24 小时后，把所述瓶子从炉内取出，取出试样，用水漂洗，然后用丙酮漂洗，干燥，然后在所述干涉计上测量。通过在试样上的四个区域的热氧化物薄膜平均厚度确定相对蚀刻速度。市售的蚀刻后残渣清除剂 EKC-265™ (EKC Technology, Inc. 的产品)、EKC-270™ (EKC Technology, Inc. 的产品)、EKC-311™ (EKC Technology, Inc. 的产品)、ACT-935™ (ATC, Inc. 的产品)、ACT NP-937™ (ATC, Inc. 的产品) 和 ACT-941™ (ATC, Inc. 的产品) 也用同样的方法在制造商推荐的温度 65℃ 下试验作为比较。结果表示于表 34。

表 34: 硅上的热氧化物蚀刻速率比较

溶液	pH	温度 (℃)	加入的钛 残渣清除 增强剂	热氧化物 蚀刻速率 (埃/小时)
L	12.1	45	无	4.2
P1	11.5	22	过氧化氢	1.2
M1	12.1	45	羟胺	0
ACT-935™	11.0 (来自 MSDS)	65	含羟胺	6*
ACT NP-937™	11.1 (来自 MSDS)	65	含羟胺	6*
ACT-941™	11.5 (来自 MSDS)	65	含羟胺	6*
EKC-265™	11.5-12.0 (来自 MSDS)	65	含羟胺	7.2
EKC-270™	10.8	65	含羟胺	13.7
EKC-311™	10.8-11.4 (来自 MSDS)	65	含羟胺	12.6

*在 65℃ 试验 18 小时。

参看表 34，所述数据表明，本发明的组合物是独特的，因为它们从晶片衬底上清除了不想要的残渣，而没有不希望地蚀刻电介质层。这些结果与含硅酸盐组合物的实施例#15 给出的结果一致。

所述实施例表明了本发明伴随的 10 个令人惊奇的、意料之外的

结果。第一，在低操作温度和短操作时间从晶片表面清除不想要的残渣并防止不希望金属腐蚀。第二，使用硅酸盐($pK_a=11.8$)作为缓冲剂的、非常稀的、高 pH 组合物出人意料的高浸洗稳定性。第三，向强碱性清洗剂中加入硅酸盐抑制了集成电路上存在的二氧化硅介电材料的不希望的溶解。第四，由于所述组合物是高含水的（典型的是 >80% 的水），所以，在防止清洗后腐蚀的水漂洗之前，不需要中间漂洗。第五，由于这些组合物的高水含量，与典型的有机光刻胶清除剂和等离子体灰化残渣清除剂相比，这些组合物的使用和处理伴随的健康、安全、和环境危险明显减少。第六，已经表明，与典型的有机灰化后残渣清除剂相比，本发明的组合物在处理时在衬底表面上明显留下更少的碳残渣污染物。第七，已经发现，本发明的组合物与集成电路中所用的敏感性的低 k 介电材料是相容的。第八，在低温下去除困难的含钛残渣的能力。第九，已经发现，本发明的组合物与铜金属相容。第十，已经发现，本发明的组合物从晶片衬底上清除氧化硅和氧化铝化学机械抛光(CMP)浆料残渣是有效的。虽然硅酸盐是已知的铝腐蚀抑制剂，但是，抑制铝腐蚀的能力，甚至选择性除去一般具有高铝和/或钛含量的含金属光刻胶残渣的能力，都是令人惊奇且出人意料的。硅酸盐的缓冲作用、在处理过程中衬底表面可以忽略的碳污染、低电介质蚀刻速率、与敏感性的低 k 介电材料的相容性、与铜金属的相容性、低温去除困难的含钛残渣的能力、清除氧化硅和氧化铝化学机械抛光(CMP)浆料残渣的能力、以及有效地使用这种高水浓度的能力也是本发明的不寻常的和出人意料的方面。

很明显，根据上述说明，本发明的许多改进和变化都是可能的。所以，应该理解，在所附的权利要求范围内，本发明可以在特定描述的范围之外实施。