



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1934233 B

(45) 授权公告日 2015.02.04

(21) 申请号 200480039011.5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2004.10.27

C11D 1/38(2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

60/515,065 2003.10.28 US

US 6391794 B1, 2002.05.21, 实施例, 权利要求.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2006.06.26

审查员 王彩虹

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2004/035544 2004.10.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02005/045895 EN 2005.05.19

(73) 专利权人 塞克姆公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 威廉·A·沃伊特恰克

迪安·德维尔夫 西安·柯林斯

(74) 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司 11012

代理人 王昭林 崔华

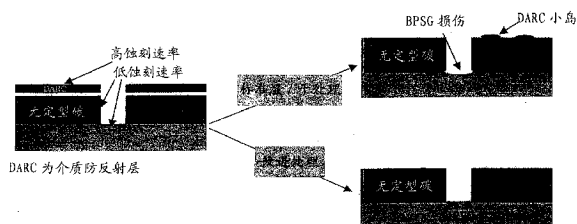
权利要求书2页 说明书11页 附图10页

(54) 发明名称

清洁溶液和蚀刻剂及其使用方法

(57) 摘要

用于清洗或蚀刻半导体基片的组合物及其使用方法。所述组合物可包含一种含氟的化合物作为活性剂如氟化季铵, 氟化季磷, 氟化季硫, 更通常一种氟化季铵或氟化“多”季铵, 所述氟化“多”季铵包括通过一个或多个含碳基团连接在一起的两个或多个季铵基团。所述组合物可进一步包含一种pH调节酸如无机酸, 羧酸, 二羧酸, 磺酸, 或其混合物, 以提供约2-9的pH。所述组合物可为无水的并且可进一步包含一种有机溶剂如醇, 氨基化合物, 醚, 或其混合物。所述组合物有效于在各种基片上获得改进的蚀刻速率, 蚀刻选择性, 蚀刻均质性以及清洁标准。



1. 一种有效清洁或蚀刻基片的组合物,所述组合物包含:
 - 一种含氟阴离子和选自磷或铈或具有至少一个烷醇或烷氧基的季铵或通过一个或多个含碳基团连在一起的两个或更多个季铵基团的阳离子的盐,其中所述盐占组合物重量比的1%至10%之间;
 - 0.1—5%重量比的一种酸;
 - 含量为大于组合物重量的80%的一种有机溶剂,所述有机溶剂选自醇、氨基化合物、醚或它们的组合;以及
 - 含量低于组合物重量的5%的水;
 - 该组合物的pH在2和9之间。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述盐为氟化四丁基磷。
3. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述有机溶剂为一种醇或一种甘醇二甲醚。
4. 根据权利要求1所述的组合物,还含有第二种盐,所述第二种盐为选自季铵盐、铈盐和磷盐中的一种或多种。
5. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述组合物的自由金属离子含量低于10PPB。
6. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述组合物能够以大于其蚀刻掺杂氧化物层的速率蚀刻介电防反射涂层。
7. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述组合物能够以大于其蚀刻掺杂氧化物层的速率蚀刻非掺杂氧化物层。
8. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述组合物能够非选择性地蚀刻掺杂氧化物层和非掺杂氧化物层。
9. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述盐为氟化四丁基磷,所述有机溶剂为甘醇二甲醚,存在的水含量低于3%,并且pH在2.5至4之间。
10. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于所述盐为氟化四丁基磷,所述组合物还含有苯甲酸四丁基磷。
11. 一种用于清洁或蚀刻基片的组合物,所述组合物包含:
 - 重量比在1.5和3.5%之间的氟化四甲基铵;
 - 重量比为0.1至1%的一种酸;
 - 重量比大于90%的一种醇;
 - 重量比低于4%的水;以及
 - 所述组合物的pH在3至4之间。
12. 一种用于在半导体基片上形成图案的方法,该方法包括:
 - (a) 在基片上沉积防反射层;以及
 - (b) 通过将其与一种组合物接触选择性移除至少一部分的防反射层,所述组合物包含:
 - 重量比为1%至10%的一种含氟阴离子和磷阳离子的盐;
 - 重量比为0.1—5%的一种酸;

大于组合物重量的 80% 的一种有机溶剂, 所述有机溶剂选自醇、氨基化合物、醚或它们的组合;

重量比低于 5% 的水; 以及

所述组合物的 pH 在 2 至 9 之间。

13. 一种蚀刻和清洁半导体基片的方法, 所述方法包括:

(a) 蚀刻电介质以便暴露基片上的接触材料, 因此形成残渣;

(b) 将接触材料与清洁配方接触以清除残渣, 其中, 所述清洁配方包含:

重量比为 1% 至 10% 的一种含氟阴离子和磷阳离子的盐;

重量比为 0.1 — 5% 的一种酸;

大于组合物重量的 80% 的一种有机溶剂, 所述有机溶剂选自醇、氨基化合物、醚或它们的组合;

重量比低于 5% 的水; 以及

所述清洁配方的 pH 在 2 至 9 之间。

14. 一种蚀刻和清洗半导体基片的方法, 所述方法包括:

(a) 蚀刻金属以形成互连金属线, 因此形成残渣;

(b) 将金属与清洁配方接触以清除残渣, 其中, 所述清洁配方包含:

重量比为 1% 至 10% 的一种含氟阴离子和磷阳离子的盐;

重量比为 0.1 — 5% 的一种酸;

大于组合物重量的 80% 的一种有机溶剂, 所述有机溶剂选自醇、氨基化合物、醚或它们的组合;

重量比低于 5% 的水; 以及

所述清洁配方的 pH 在 2 至 9 之间。

清洁溶液和蚀刻剂及其使用方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 2003 年 10 月 28 日提出的美国临时申请号 60/515,065 的优先权。

技术领域

[0003] 本发明主要涉及对蚀刻各种类型的二氧化硅和氮化硅有效的组合物。所述组合物也可有效清洁来自半导体基片的残渣。

背景技术

[0004] 用于介质防反射涂层 (DARC), 包括非掺杂原硅酸四乙酯 (TEOS) 和热氧化物, 以及掺杂的磷硅酸盐玻璃和硼磷硅酸盐玻璃 (PSG 和 BPSG) 以及低 k 电介质材料 / 铜相互连接结构的前金属接触面 (pre-metalcontact) 的选择性蚀刻和清洁溶液对用于最先进的半导体工艺的设备设计和生产具有重要意义。此类工艺化学品实现了工艺改进, 例如减小临界尺寸, 并且降低电阻率及电容接触和互连。

[0005] DRAC 膜, 更通常防反射涂层 (ARC' s), 被用来在照相平版印刷期间最小化不需要的表层反射并且以此提供更佳的图案清晰度。DRAC 膜也用于具有无定形碳涂层的高级图形化技术, 以扩展和增强现有照相平板印刷技术来形成更小几何结构的图形。然而, 通常需要在照相平板印刷或等离子蚀刻之后通过任一湿化学的或等离子方法选择除去这些膜。

[0006] 非掺杂和掺杂的氧化硅在掺杂的硅、多晶硅和硅化物的前金属接触面中被用作电介质材料。在进行等离子蚀刻后以露出接触面后, 应用接触面化学清洁过程来选择性地除去残渣并且提供清洁和导电接触表面, 同时保持接触面轮廓和临界尺寸。

[0007] 另外, 用于除去等离子蚀刻和灰化处理之后的光阻材料和蚀刻残渣 的组合物对集成电路制造业中的最佳的电性能、可靠性和产量来说非常关键。后段制程 (BEOL) 清洁化学制品需能清洁铜和铝互连的有机、有机金属和无机的蚀刻后以及灰化后残渣, 并同时不蚀刻互连金属或改变二氧化硅或低 k 电介质材料以及它们相连的材料。

[0008] 目前, 在选择性蚀刻和清洁应用中使用了水性和非水性氟化物配方。这些组合物通常包含氟化物成分, 添加剂, 以及溶剂, 在许多情况下是水。在选择性的蚀刻应用中, 许多含氟化物的组合物的蚀刻速率一般很高, 需要非常短的处理时间。此外, 用于蚀刻的膜的化学定量的改变可造成非均匀的蚀刻, 即出现残留在基片表面的膜的小岛, 如图 1 中对介质防反射涂层 ($\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$) 选择性蚀刻剂应用所描述的。需要的是一种对不同类型基片具有改进的蚀刻速率, 蚀刻选择性, 以及蚀刻均匀标准的改进的蚀刻组合物。

[0009] 氟化物化学产品, 尤其 HF/ NH_4F 缓冲的氧化物蚀刻 (BOE) 以及稀释的 HF, 也广泛用于前金属接触面清洁。高氧化硅蚀刻速率和有限的选择性限制了它们用于如图 2A 和 2B 所示的接触 CD 低于 $0.18 \mu\text{m}$, 纵横比大于 10 : 1, 以及接触结构使用复杂材料堆叠的应用。需要具有可调节的氧化物蚀刻速率选择性, 低于 BOE 或 HF 的氧化物蚀刻速率, 和良好的残渣除去活性的氟化物溶液。

[0010] 如图 3A 所示, 含各种量和类型的氟化物添加剂的配方已使用于 BEOL 清洁, 尤其当

互连部件包含铜、低 k 电介质材料和相关材料时，并且它们对于图 3B 所示的铝互连体系也有效。氟化物化学产品能有效溶解由互连叠层的等离子蚀刻所产生的金属氧化物和卤化物残渣。然而，许多现有的氟化物化学制品也将蚀刻或化学改变氧化硅和低 k 电介质材料。这造成不需要的临界尺寸扩大和介电常数的升高。

发明内容

[0011] 已经发现含季铵，磷 (phosphonium)，和 / 或硫氟化物盐，相对低的水含量，以及 2-9 的 pH 的配方将最适应于二氧化硅，低 k 和多孔低 k 电介质材料，相关的帽，屏障和蚀刻停止材料，以及诸如铜和铝的金属，所述材料用于在集成电路制造中构建互连部件。此外，已发现这些配方对等离子蚀刻和灰化后残渣具有高清洁活性。

[0012] 清洁或蚀刻溶液可通过以下述含量（以最终组合物重量计）结合下列成分配制：

[0013] (1) 0.1-20 重量%的氟化物盐（优选季铵盐，磷盐，或硫盐）；

[0014] (2) 0-5 重量%的季铵或磷盐；

[0015] (3) 0.1-5 重量%的 pH 调节酸（如，无机酸，羧酸，磺酸）；

[0016] (4) 0-99.8 重量%的有机溶剂（如，醇，氨基化合物，醚）；以及

[0017] (5) 0-99.8 重量%的水。

[0018] 在某些实施方式中，氟化物盐存在的含量为 1-10%，水存在的含量小于 5%，且有机溶剂构成全部组合物的 80% 以上。组合物的 pH 优选在约 2 和约 9 之间。

[0019] 已发现本发明的组合物可用于各种各样的半导体清洁和蚀刻处理。例如，所述组合物能用于包括介电防反射涂层 (DARC) 的半导体基片的图案形成。所述组合物可用于在其应用于基片之后选择性蚀刻 DARC。所述蚀刻组合物被配制来以高于其蚀刻基片上其他层的速率除去 DARC（例如，无定形碳，BPSG 等）。

[0020] 本发明的组合物也发现在预沉积和接触面清洁应用中有效。例如，所述组合物能用于以 1 : 1 的选择性来蚀刻掺杂的和非掺杂的氧化物层。或者，所述组合物能用于选择性蚀刻这些氧化物层以至于非掺杂的氧化物以快于掺杂氧化物除去速率 2 倍至 10 倍的速率去除。接触材料可为前金属接触材料如掺杂的硅，多晶硅，或硅化物，或它可为金属接触如铜或铝铜。

[0021] 这些组合物也可用于去除当蚀刻电介质或电介质叠层以暴露接触材料时通常在接触面，通路，和金属线 (metal lines) 上形成的残渣。在这种情况下，该清洁配方除去蚀刻后残渣，同时对周围电介质和 / 或金属只有很小的影响或没有影响。

[0022] 附图说明

[0023] 本发明提供一种用于在半导体基片上形成图案的方法，该方法包括：

[0024] 在基片上沉积防反射层；以及

[0025] 通过将其与一种组合物接触选择性移除至少一部分的防反射层，所述组合物包含：

[0026] 一种含氟阴离子和磷阳离子的盐；

[0027] 一种酸；

[0028] 一种有机溶剂；

[0029] 低于 5% 的水；以及

- [0030] 所述组合物的 pH 在 2 至 9 之间。
- [0031] 本发明提供一种蚀刻和清洁半导体基片的方法,所述方法包括:
- [0032] (a) 蚀刻电介质以便暴露基片上的接触材料,因此形成残渣;
- [0033] (b) 将接触材料与清洁配方接触以清除残渣,其中,所述清洁配方包含:
- [0034] 一种含氟阴离子和磷阳离子的盐;
- [0035] 一种酸;
- [0036] 一种有机溶剂;
- [0037] 低于 5% 的水;以及
- [0038] 所述清洁配方的 pH 在 2 至 9 之间。
- [0039] 本发明提供一种蚀刻和清洗半导体基片的方法,所述方法包括:
- [0040] (a) 蚀刻金属以形成互连金属线,因此形成残渣;
- [0041] (b) 将金属与清洁配方接触以清除残渣,其中,所述清洁配方包含:
- [0042] 一种含氟阴离子和磷阳离子的盐;
- [0043] 一种酸;
- [0044] 一种有机溶剂;
- [0045] 低于 5% 的水;以及
- [0046] 所述清洁配方的 pH 在 2 至 9 之间。
- [0047] 结合附图来参考以下说明,其中:
- [0048] 图 1 表示在选择性的蚀刻应用中的 DARC 层以及在该层表面富含氮化物或碳化物的 DARC 小岛的横截面图。
- [0049] 图 2A 表示在非选择性蚀刻接触面清洁应用中的掺杂 BPSG 层;非掺杂的 TEOS 的层(横截面图)。
- [0050] 图 2B 表示在选择性蚀刻接触面应用中的非掺杂/掺杂的氧化硅层(横截面图)。
- [0051] 图 3 表示对来自基片上被蚀刻的接触面,通路,和金属线蚀刻后残渣的清洁(横截面图)。
- [0052] 图 4 为在 DARC 基片和 BPSG 基片上的选择组合物的蚀刻速率对时间的关系曲线。
- [0053] 图 5 为在 DARC 基片和 BPSG 基片上的选择组合物的蚀刻速率对温度的关系曲线。
- [0054] 图 6 为在 DARC 基片和 BPSG 基片上的选择组合物的蚀刻速率对水百分率的关系曲线。
- [0055] 图 7 为在 DARC 基片和 BPSG 基片上的选择组合物的蚀刻速率对温度的关系曲线。
- [0056] 图 8 为在 DARC 基片和 BPSG 基片上的选择组合物的蚀刻速率对时间的关系曲线。
- [0057] 图 9 为在 ThO_x 基片和 BPSG 基片上的选择组合物的蚀刻速率对温度的关系曲线。
- [0058] 图 10 为在 ThO_x 基片和 BPSG 基片上的选择组合物的蚀刻速率对时间的关系曲线。
- [0059] 已配制出各种含季铵,磷,或铈的氟化物配方的蚀刻和清洁组合物来获得在各种基片上改进的蚀刻速率,蚀刻选择性,蚀刻均匀性以及清洁标准。
- [0060] 所述组合物优选包含一种含氟的化合物,如一种氟化物盐(例如,含任意类型的氟化物,氟化氢,二氟化物等的盐)作为活性剂。所述含氟化合物可为季铵盐,磷盐,或铈盐,(例如,更通常为“**铈**”盐),或其可为包括通过一个或多个含碳基团连接在一起的两个或更多个季**铈**基团的盐(例如,“双**铈**盐(di-quats)”,“三**铈**盐(tri-quats)”,“四

鏷盐 (tetraquats)”)。所述含氟化合物优选的占组合物重量的约 0.1% 至 20% 之间,更优选的重量比在约 1% 至约 10% 之间,以及更优选的重量比在 2% 至 7% 之间。

[0061] 所述组合物可进一步包含 pH 调节酸如无机酸,羧酸,二元羧酸,磺酸,或及其结合。所述酸优选占组合物重量的约 0.1% 至约 5% 之间,更优选的重量比在约 0.1% 至约 1% 之间,更佳优选的重量比在约 0.1% 至 0.5% 之间。溶液的最终 pH 特征地在约 2 至约 9 之间并且优选为酸性。在一些具体的实施方式中, pH 在约 2 至约 7 之间,且更优选在约 2 至约 4 之间。

[0062] 所述组合物可进一步包含一种有机溶剂如醇,氨基化合物,醚,或及其结合。所述溶剂优选占组合物重量的约 1% 至约 99.8% 之间,更优选的重量比大于约 80%,以及还更优选的重量比大于约 90%。

[0063] 所述组合物也可包含作为主要的溶剂或与一种有机溶剂结合的水。所述组合物可选地为基本无水。已经发现有非常少量水的组合物尤其适于某些半导体的蚀刻和清洁应用,并且在这些应用中使用的组合物具有重量比低于约 5% 的水含量,更优选的在 0.5% 至约 4% 之间,以及还更优选的小于约 1%。

[0064] 所述组合物除含氟化合物之外可选地包含一种季铵盐,一种铊盐,或一种磷盐。如果存在,该盐优选地占组合物的重量小于约 5%,更优选的小于约溶液的 4%,以及还更优选的在 1% 至约 3% 之间。

[0065] 适于在本发明所涉及的组合物中使用的代表性的含氟化合物和盐包括四甲基铵氟化物,四丁基铵氟化物,甲基三苯基磷氟化物,苯基三甲基铵氟化物,苄基三甲基铵氟化物,甲基三乙醇铵氟化物,四丁基磷氟化物,甲基三苯基磷氟化物,三己基十四烷基磷氟化物,三丁基十四烷基磷氟化物,甲基三乙醇铵六氟磷酸盐,甲基三乙醇铵四氟硼酸盐,甲基三乙醇铵二氢氟化物,四丁基磷六氟磷酸盐,四丁基磷四氟硼酸盐,四丁基磷氢二氟,四丁基磷二氢三氟, $[(CH_3)_3NCH_2CH(OH)CH_2N(CH_3)_3]_2^+[F^-]_2$, 甜菜碱氢氟化物, 1-丁基-3-甲基咪唑氟化物,三甲基铊氟化物,三甲基亚砷氟化物,三甲基(2,3-二羟丙基)铵氟化物, $[(C_6H_5)CH_2N(CH_3)_2CH_2CH(OH)CH_2N(CH_3)_2CH_2CH(OH)CH_2N(CH_3)_2CH_2CH(OH)CH_2NCH_2(C_6H_5)]_4^+[F^-]_4$, 以及 $[(CH_3)_3NCH_2CH(OH)CH_2OH]^+[F^-]$, 六甲基鏷离子二氟化合物。这些化合物仅仅为例子,且熟练的技术人员将理解(在说明书帮助下)另外的含氟化合物可在本发明中使用。

[0066] 在一个具体的实施方式中,含氟的化合物为一种烷醇季铵氟化物。这此使用,“烷醇基”为含一个或多个羟基的烷基链。各烷醇基可为羟乙基,羟丁基,羟丙基,2,3 羟基丙基等。所述烷醇季铵氟化物可分别含 1,2,或者 3 个烷基以及 3,2 或者 1 个烷醇基。所述烷醇基可包含取代 α , β , γ 等碳原子位置上的羟基。此外,烷醇或烷基可在相邻的季铵阳离子之间桥接来得到双鏷盐,三鏷盐和多鏷盐。同样可想象可接受烷氧基取代羟基来得到类似的烷氧基取代的四元铵或磷氟化物。

[0067] 除含氟化合物之外可选地包含在所述组合物中代表性的季铵,硫,和磷盐包括四甲基铵乙酸盐,四丁基铵氯化物,苯甲基三甲基铵甲烷磺酸盐,甲基三乙醇胺苯甲酸盐,四丁基磷水杨酸盐,三己基十四烷基磷氯化物,三丁基十四烷基磷氟化物,甲基三乙醇胺二氢磷酸盐,甲基三乙醇胺硝酸盐,甲基三乙醇胺硫酸盐,四丁基磷邻苯二甲酸盐,四丁基磷乙酸盐,四丁基磷草酸盐,四丁基磷丙二酸盐, $[(CH_3)_3NCH_2CH(OH)CH_2N(CH_3)_3]_2^+$ 双乙酸盐,

甜菜碱,以及 1-丁基-3-甲基咪唑络和阳离子乙酸盐。

[0068] 可包含于所述组合物之中的代表性的 pH 调节酸包括氢氟酸,盐酸,硝酸,硫酸,磷酸,氢溴酸,高氯酸,甲基磺酸,乙酸,苯甲酸,辛酸,草酸,水杨酸,丙二酸,氟硼酸,六氟磷酸,苯基磷酸,以及植酸。

[0069] 可包含于所述组合物之中的代表性的溶剂包括水,四氢糠基醇,苯甲基醇,己醇,2-(2-甲氧基乙氧基)-乙醇,二甲基乙酰胺,二-(2-甲氧基乙基)醚,辛酸,二甘醇单丁基醚,甘醇二甲醚(Glyme)(包括二甘醇二甲醚和一甘醇二甲醚),二丙烯基乙二醇单甲基醚,2-丁氧基乙醇,1-环己基-2-吡咯烷酮,以及1-羟乙基-2-吡咯烷酮。所述有机溶剂优选地部分水溶。

[0070] 所述组合物优选地基本不含金属离子,包括钠离子,钾离子,以及自由金属离子以避免水污染。所述溶液成分(例如,盐,有机溶剂)优选地使用离子交换纯化,以清除金属离子。所述有机溶剂也可通过蒸馏或离子交换纯化。高纯度的酸可商业购买。在纯化之后,所述组合物的自由金属离子含量优选地低于约 200PPB,更优选地低于约 20PPB,更优选地低于约 10PPB,以及更加优选地低于约 5PPB。

[0071] 这些组合物可用于多种的选择性和非选择性蚀刻和清洁应用,包括在图 1 至图 3 中描述的应用以及下文进一步讨论的应用。

[0072] 应用 1(图 1)描述了清除介质防反射层(DARC; $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$)而没有显著蚀刻暴露的硼和磷掺杂(BPSG)氧化物。用于此应用的配方优选地达到约 20-200Å/min(大于 300Å/min 的蚀刻速率可导致短的浸润时间)的 DARC 蚀刻速率,以约 5:1 或更高(DARC:BPSG)的选择性,BPSG 氧化物上最大的损失为 **100 Å**。

[0073] 应用 2(图 2A)描述了掺杂的(BPSG):未掺杂的原硅酸四乙酯(TEOS)或类似氧化物的一种预沉积和接触面清洁,非选择蚀刻。这种应用的配方优选地达到 1:1 的掺杂:非掺杂二氧化硅的选择性以及约 **5-30Å/min**的蚀刻速率。

[0074] 应用 3(图 2B)描述了非掺杂/掺杂的二氧化硅的一种预沉积和接触面清洁,选择性蚀刻。这种应用的配方非掺杂:掺杂的二氧化硅优选地获得了等于或大于约 2:1 的选择性以及约 **5-30Å/min**的非掺杂二氧化硅的蚀刻速率。

[0075] 应用 4(图 3A 和 3B)描述了从蚀刻的接触面,通道和金属线清除蚀刻后残渣的方法。这种应用的配方优选地达到对于电介质和接触金属具有低蚀刻速率以及与电介质和相关的屏障、帽和蚀刻停止材料具有高化学兼容性。

[0076] 对非掺杂的氧化物高选择性的蚀刻配方和非选择性掺杂与非掺杂蚀刻配方可以用来清洁如图 2A 和图 2B 描述的不同结构的等离子蚀刻结构。所述配方也可用于清洁应用,包括金属暴露的结构上的蚀刻后残渣,例如图 3A 和图 3B 中所示的在铜和 AlCu 金属线上的通道堵塞物的清除。

[0077] **实施例**

[0078] 在实施例 17 中使用的组合物通过以下步骤配制:

[0079] (1) 7.33gHF(空气化工产品公司 48.9%;Lot 3067035P)边搅拌边缓慢加入至 89.79g 的氢氧化四丁基磷(Sachem 39.97%;LotA30761012503)中。在这中和步骤中产生热量。

[0080] (2) 所得的溶液用二乙二醇单丁醚(ACROS;99+%,<0.1% H_2O)稀释至总重量

为 326.8g。所得的溶液含有大约 18.3% 的水, 10.97% 的氟化四丁基磷, 0.305% HF, 和 70.42% 二乙二醇单丁醚。

[0081] (3) 所得的溶液置于特氟纶涂层的圆底烧瓶中并且在 85°C, 40 托 (或更高) 的条件下蒸发直到水含量降至 3.1% (总时间 33 分钟)。

[0082] (4) 该溶液, 具有 277.82g 的质量, 用二乙二醇单丁醚稀释 3.6 倍 (至 1000.14g), 得到实施例 1 中使用的配方。下文表 1 中其他配方以类似的方法制得。

[0083] 下列膜层使用下文表 1 中所列的组合物进行测试:

[0084] (1) **6000 Å** 3.0% × 6.0% 硼和磷 (BPSG) 掺杂的氧化物;

[0085] (2) **1050 Å** 介质防反射层 (DARC ; SiO_xN_y);

[0086] (3) **2300 Å** 等离子增强化学蒸发沉积 (PECVD TEOS) 氧化物;

[0087] (4) **5000 Å** 5.0% 磷掺杂的氧化物 (PSG); 以及

[0088] (5) **5000 Å** 热氧化物 (THo_x);

[0089] 将 DARC, BPSG, PSG, TEOS 等薄片切成 1" × 1" 正方形片。将正方形薄片在 25-70°C 浸入盛有蚀刻溶液的塑料烧杯中。薄片被处理 10-30min, 随后用异丙醇漂洗, 然后用去离子水漂洗, 并用氮气吹干。处理前后的薄片厚度通过使用 NANOSPEC 210 反射计测定。薄片还通过光学显微镜检查来评估蚀刻的均匀性。

[0090] 蚀刻速率, 选择性和薄层移除的均匀性 (DARC) 的结果列于表 1 中。表 1 中的结果代表了基于到目前为止测试的 800 多种配方的一些优选的配方。应当理解的是, 表 1 中的配方仅是本发明的例子, 本发明不限于在本说明书中的特定组分或百分率。在此说明书的帮助下, 本领域技术人员将意识到可制得许多落入本发明范围内其他的配方, 即仅包含对表 1 中说明性实施方式的非本质改变。本发明的范围由所附的权利要求书确定而不是在本说明书中所提出的具体的说明性的实施方式。

[0091] 研究了实施例 16 的配方的蚀刻和选择性特性相对于处理温度, 处理时间和水含量的关系。数据列于图 4, 5 和 6 中。实施例 17 和实施例 22 的配方的蚀刻速率和选择特性相对于处理温度和处理时间的关系分别列于图 7-8 和 9-10 中。

[0092] 表 1: 除另外说明所有处理在 30°C

[0093]

配方 实施 例	薄膜	处理 时间 (min)	蚀刻 速率 (Å/ min)	选择 性, DARC: BPSG	选择 性, (TEOS 或 Thox: BPSG)	配方化学性质 (重量百分比)
1	DARC TEOS BPSG	30min 30min 30min	7.9 4.3 0.9	8.8	4.8	4.5% - [CH ₃ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃] ⁺ [F ⁻] <0.1% HCl 调整 pH = 5 95.4% H ₂ O
2	TEOS BPSG	30min 30min	29.1 6.6	-	4.4	4.5% - [CH ₃ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃] ⁺ [F ⁻] <0.5% 乙酸 95% H ₂ O pH = 4
3	TEOS BPSG	30min 30min	22.4 6.2	-	3.6	4.5% - [CH ₃ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃] ⁺ [F ⁻] <0.5% 乙酸 95% H ₂ O pH = 3.6

[0094]

4	DARC TEOS BPSG	10.9 6.6 2.0		5.5	3.3	4.5% - $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]^+ [\text{F}^-]$ <0.1% HCl 调整 pH = 5 95.7% H ₂ O
5	TEOS BPSG	30min 30min	54.6 13.8	-	3.96	3.55% - 1-丁基-3-甲基咪唑氟化物 2.6% 1-丁基-3-甲基咪唑甲磺酸盐 <1% 甲磺酸 92.8% H ₂ O pH = 3.9
6	TEOS BPSG	30min 30min	72.2 70.0	-	1.03	0.21% $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}-$ $(\text{CH}_3)_3]^{2+} [\text{F}^-]_2$ 0.16% -HF 99.63% H ₂ O pH=2.54
7	TEOS BPSG PSG	30min 30min 30min	34.5 34.6 32	-	1	1.15% $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+ [\text{F}^-]$ 0.75% H ₃ PO ₄ 98.1% H ₂ O pH=2.3
8	TEOS BPSG	30min 30min	31.3 8.5	-	3.7	4.57% $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+ [\text{F}^-]$ <0.2% 甲磺酸 95.23% H ₂ O pH=4.0
9	TEOS BPSG	30min 30min	45.7 17.2	-	2.7	4.57% $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+ [\text{F}^-]$ <0.5% 苯甲酸 94.93% H ₂ O pH=4.0

[0095]

10	TEOS BPSG	30min 30min	9 1.2	-	7.5	6.95% - [P(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄] ⁺ [F ⁻] 92.95% H ₂ O <0.1% HCl pH=3.9
11	TEOS BPSG	30min 30min	14.1 1.1	-	12.8	12.6% - [CH ₃ (CH ₂) ₁₃ P((CH ₂) ₅ CH ₃) ₃] ⁺ [F ⁻] 87.3% H ₂ O <0.1% HCl pH=4.0
12	DARC TEOS BPSG	30min 30min 30min	19.3 7.2 0.6	32	12	2.3% [N(CH ₃) ₄] ⁺ [F ⁻] 95.1% 四氢化糠基醇 2.5% H ₂ O <0.1% HCl pH=4.0 (当用 H ₂ O 5: 1 稀释时)
13	DARC TEOS BPSG	30min 30min 30min	34 20.2 4.1	8.3	4.9	2.3% [N(CH ₃) ₄] ⁺ [F ⁻] 95% 四氢化糠基醇 2.7% H ₂ O <0.2% HCl pH=3.1 (当用 H ₂ O 5: 1 稀释时)
14	DARC TEOS BPSG	30min 30min 30min	3.2 7.3 0.6	5.3	12	6.5% [N(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄] ⁺ [F ⁻] 91.6% 二甲基甲酰胺 1.7% H ₂ O <0.2% HCl pH=3.04 (当用 H ₂ O 5: 1 稀释时)
15	DARC TEOS BPSG	30min 30min 30min	33.9 15 3.1	11	5	2.3% [N(CH ₃) ₄] ⁺ [F ⁻] 94.8% 苯甲醇 2.7% H ₂ O <0.2% HCl pH=3.5 (当用 H ₂ O 5: 1 稀释时)

[0096]

16	DARC TEOS BPSG	20min 20min 20min	17.9 4.3 1.21	15	3.6	2.3% $[N(CH_3)_4]^+[F^-]$ 95% 2-(2-甲氧基乙氧基)-乙醇 2.5% H ₂ O <0.2% HCl pH=3.6 (当用 H ₂ O 5: 1 稀释时)
17 (50 ℃ 处理)	DARC BPSG	10min 10min	22 2.1	10.5	-	3.34% $-[P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_4]^+[F^-]$ <0.9% H ₂ O 0.09% HF 95.7% 二乙二醇单丁基醚 pH=3.3 (去离子水 50: 1 稀释之后)
18 (50 ℃ 处理)	DARC BPSG	10min 10min	29 1.9	15.3	-	6.95% $-[P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_4]^+[F^-]$ 10% H ₂ O 0.16% HF 83% 二丙二醇单甲基醚
19 (50 ℃ 处理)	Thox TEOS BPSG PSG	15min 15min 15min 15min	6.8 24.2 3.3 4.3	-	7.3	6.95% $-[P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_4]^+[F^-]$ 2% 苯甲酸 91.05% 二乙二醇单甲基醚 pH=3.6 (去离子水 50: 1 稀释之后)
20 (40 ℃ 处理)	DARC BPSG	30min 30min	17.9 1.1	16.2	-	6.95% $-[P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_4]^+[F^-]$ <0.2% HCl 82.3% 二乙二醇单甲基醚 10.5% H ₂ O pH=3.5 (去离子水 50: 1 稀释之后)

[0097]

21 (50 °C 处理)	DARC BPSG	30min 30min	17.2 0.5	34.4	-	4.17% - [P(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄] ⁺ [F ⁻] <0.1% HF >93.7% 四氢化糠基醇 <2% H ₂ O pH=3.5(去离子水 50: 1 稀释之后)
22 (50 °C 处理)	Thox BPSG	30min 30min	6.9 2.8	-	2.46	1.38% - [P(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄] ⁺ [F ⁻] 0.56% [P(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄] ⁺ [苯甲酸] 3% 苯甲酸 95% 乙二醇单甲基醚 <0.2% H ₂ O pH=3.5(去离子水 50: 1 稀释之后)

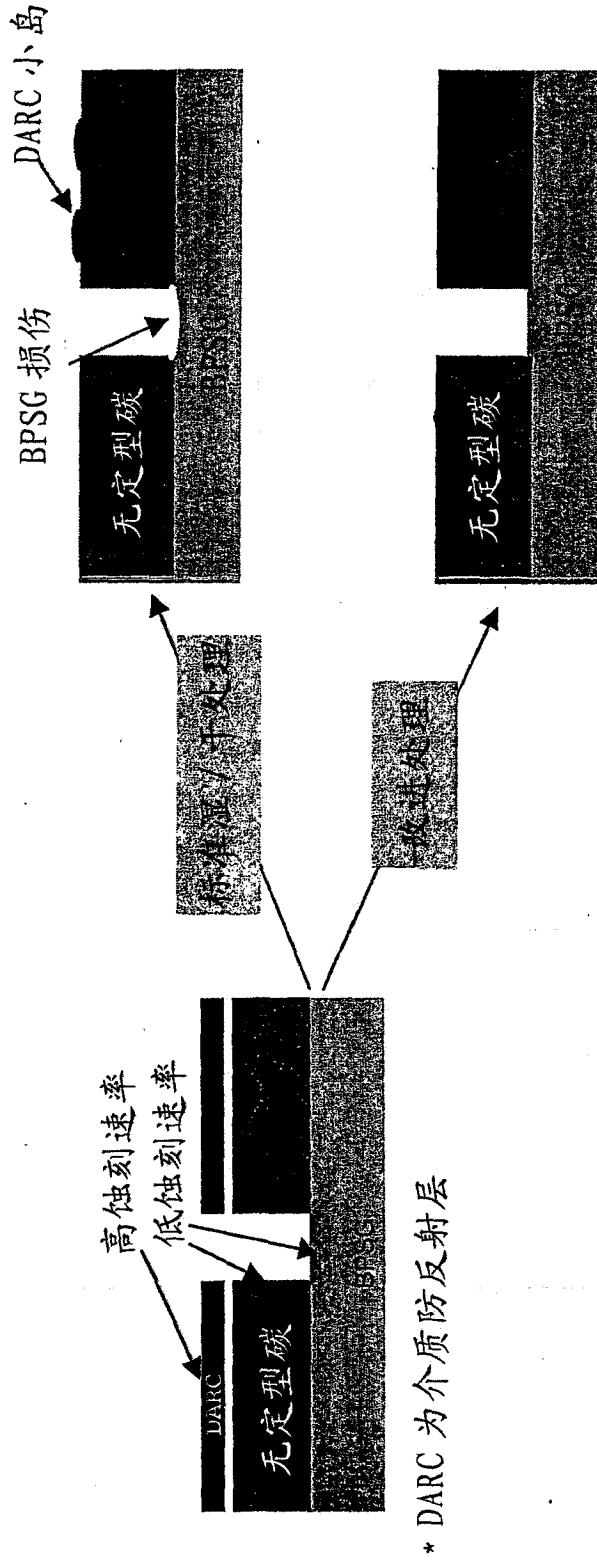


图1

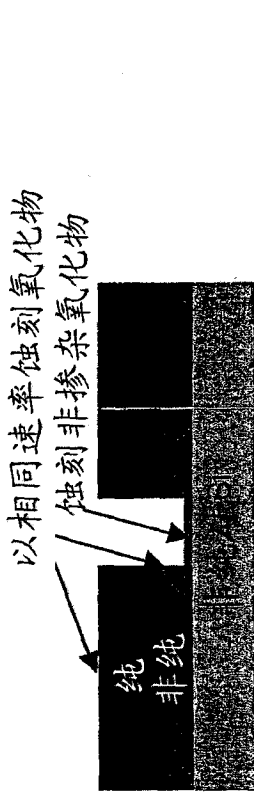
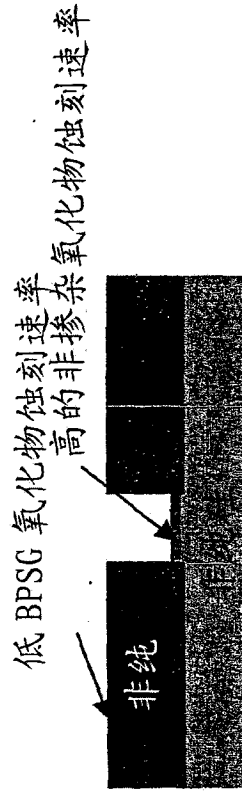


图 2a



* 非掺杂 / 掺杂氧化物选择性 > 1: 1^{2a} 和 10: 1^{2b}

图 2b

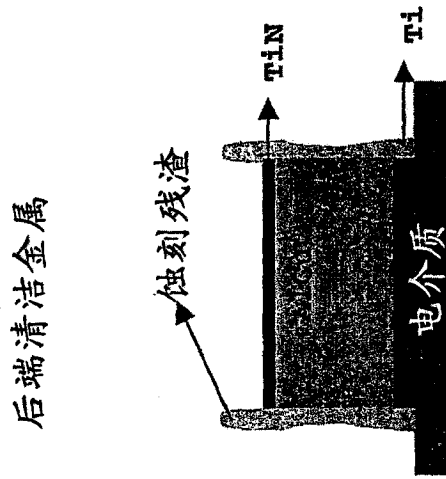


图 3b

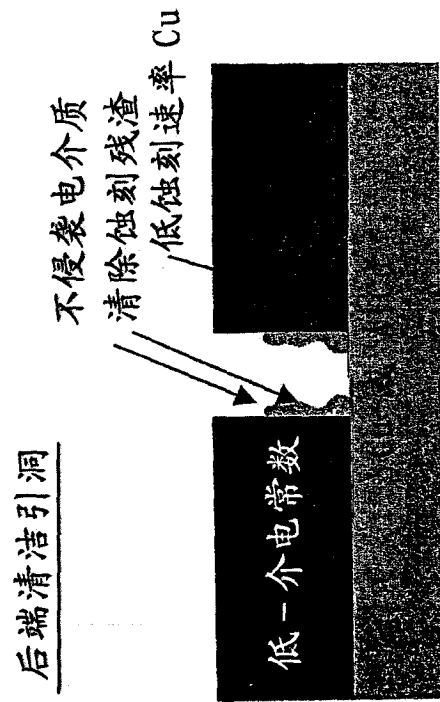


图 3a

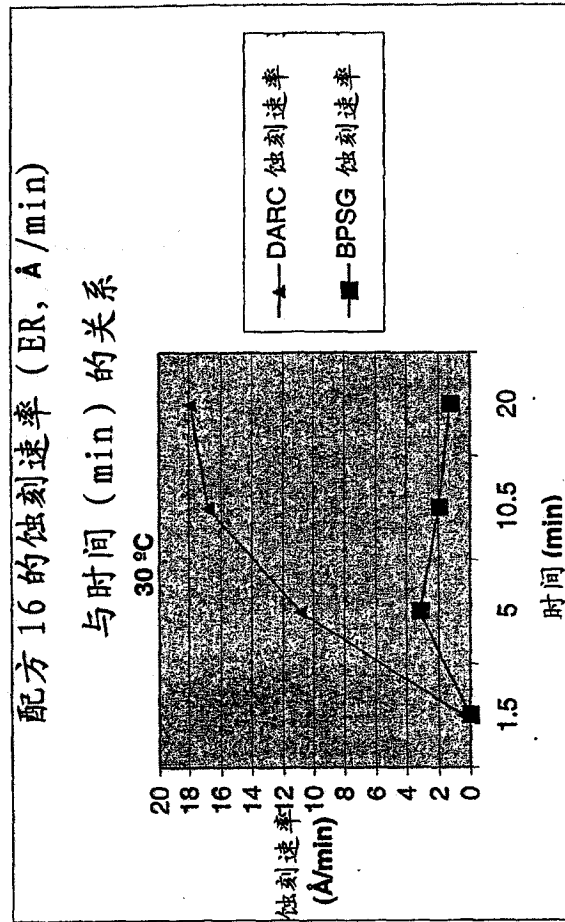


图 4

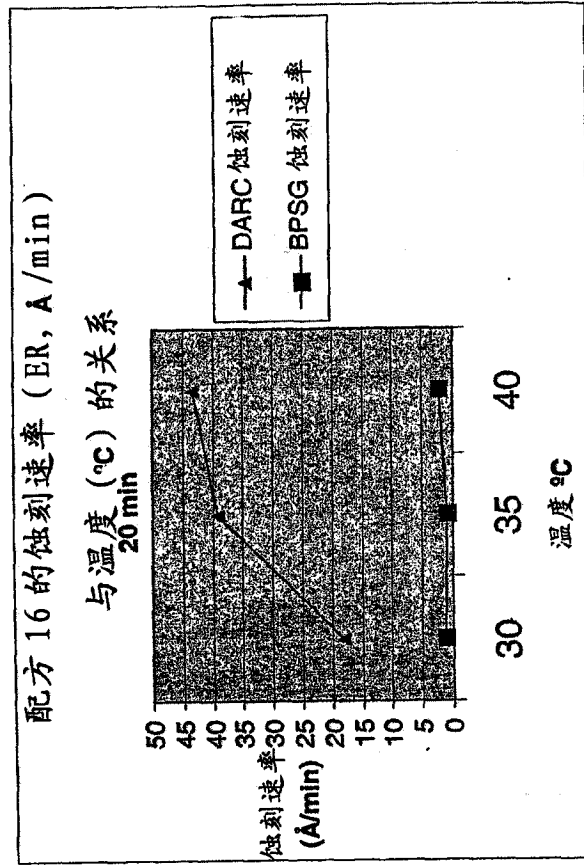


图 5

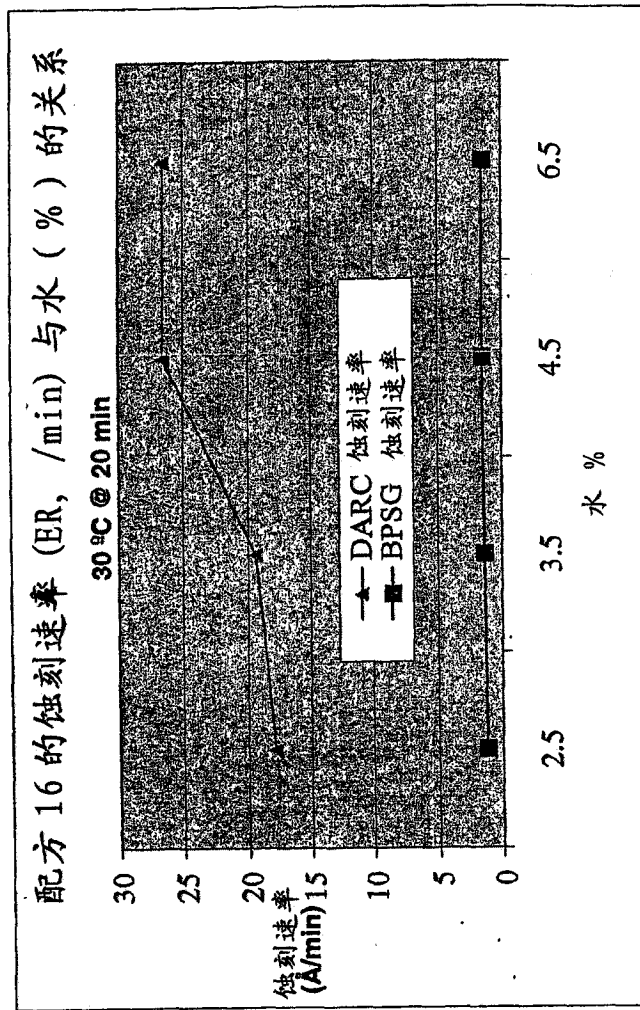


图 6

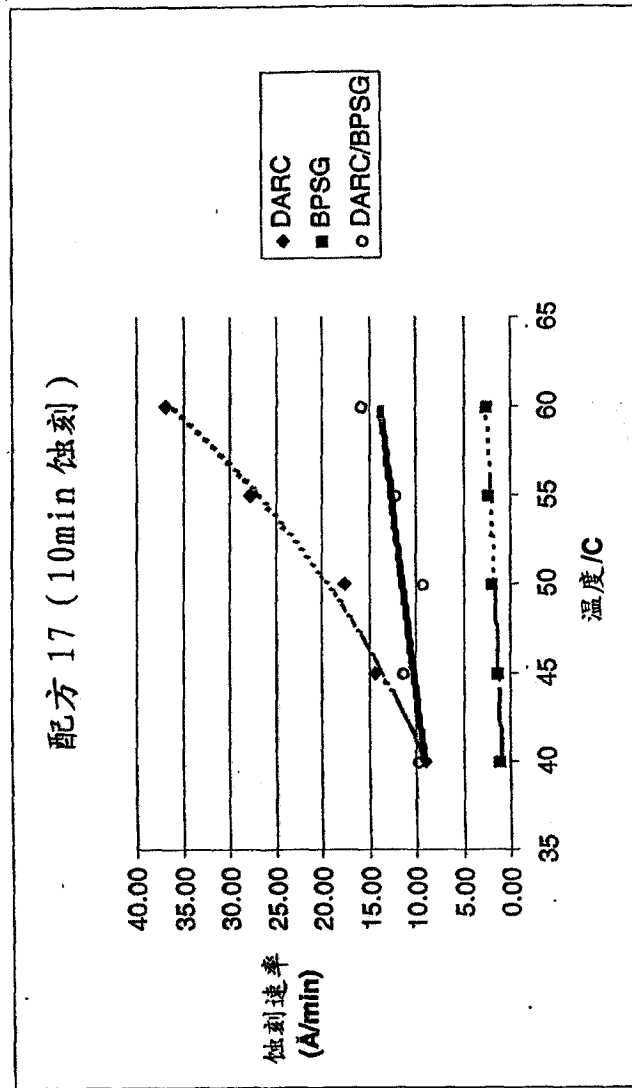


图 7

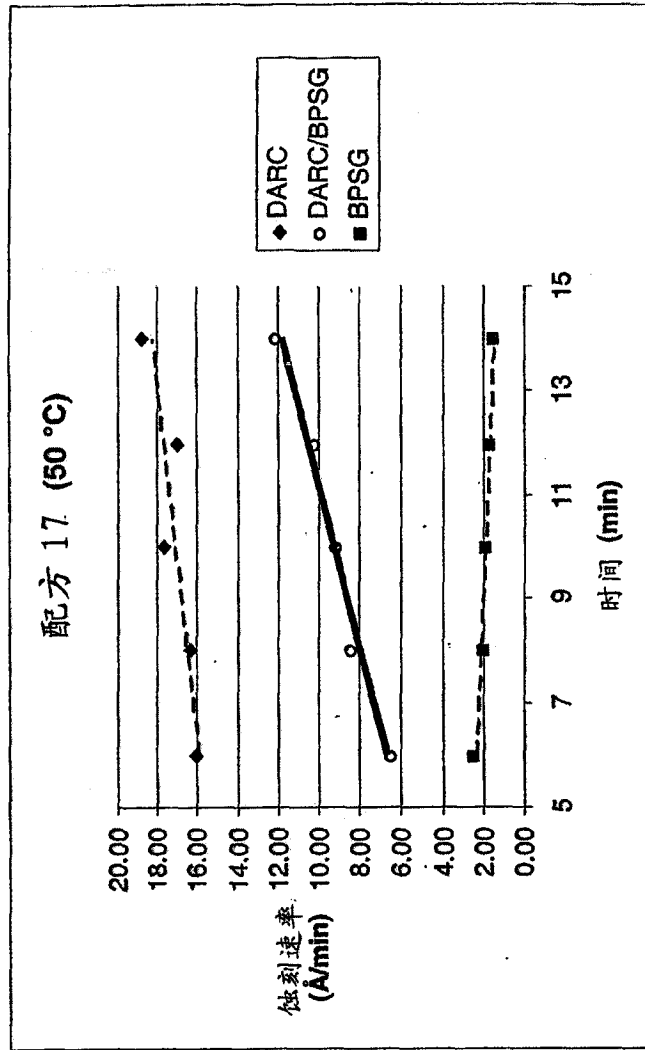


图 8

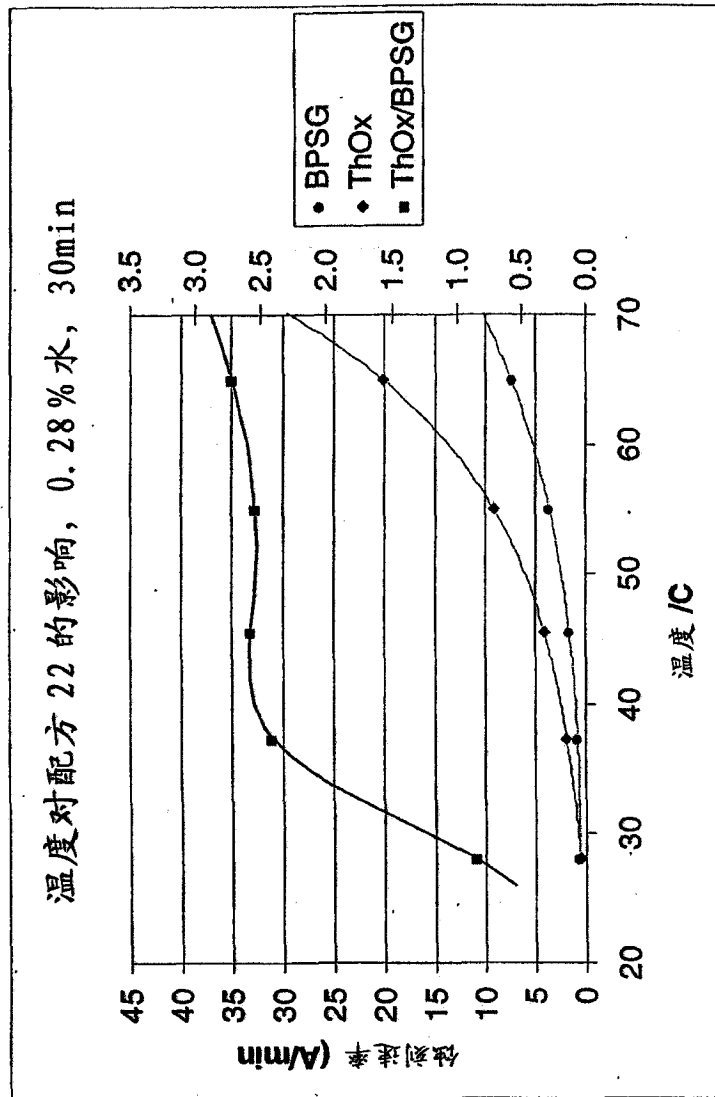


图 9

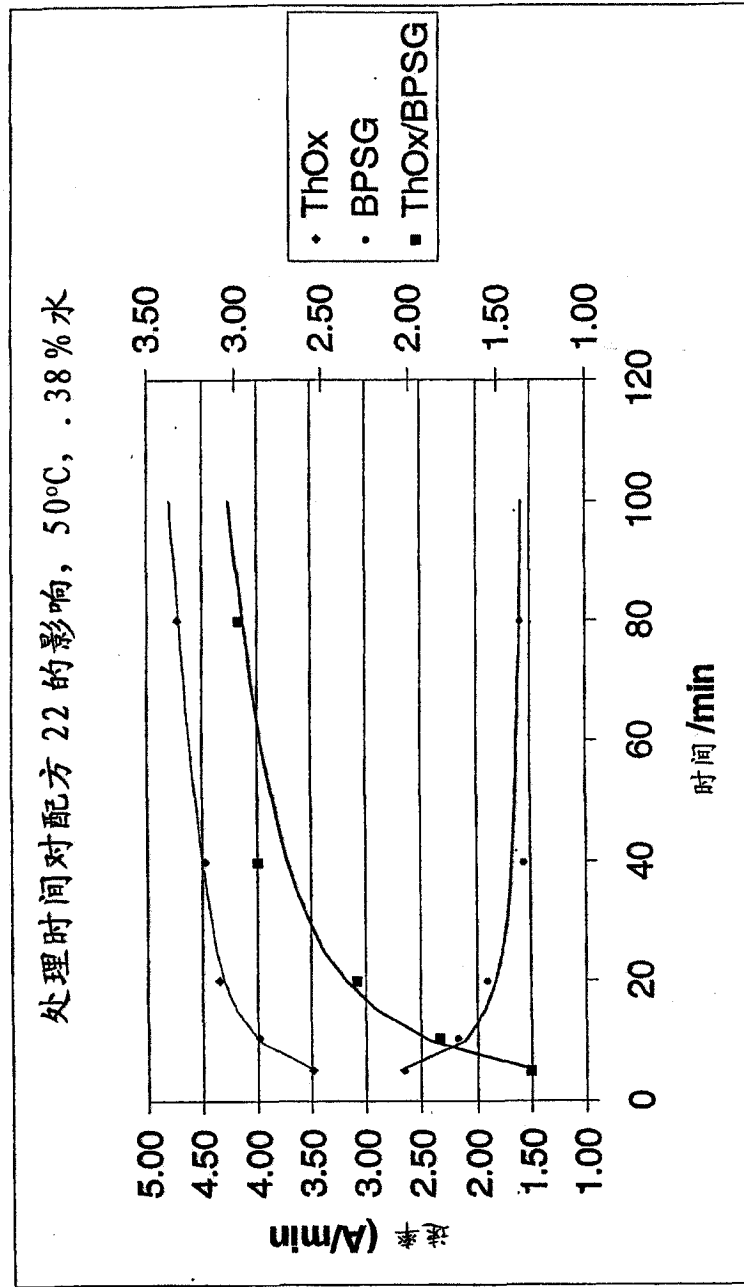


图 10