



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113785040 A

(43) 申请公布日 2021.12.10

(21) 申请号 202080033205.3

(22) 申请日 2020.05.20

(30) 优先权数据

19176290.5 2019.05.23 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.11.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2020/064144 2020.05.20

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2020/234395 EN 2020.11.26

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 J·T·V·霍格博姆 A·克里普

柯志正 王哲伟 C·C·汀

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 肖威 刘金辉

(51) Int.Cl.

G11D 3/60 (2006.01)

G11D 3/28 (2006.01)

G11D 3/34 (2006.01)

G11D 7/32 (2006.01)

G11D 7/50 (2006.01)

G11D 11/00 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

G09K 13/00 (2006.01)

权利要求书5页 说明书32页

(54) 发明名称

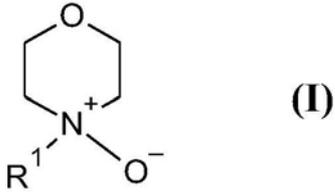
在低k材料、铜、钴和/或钨层存在下选择性蚀刻硬掩模和/或蚀刻终止层的组合物和方法

(57) 摘要

描述了清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的用途,用于从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物和/或用于氧化性蚀刻或部分氧化性蚀刻包含选自TiN、Ta、TaN、Al和HfO_x的材料或由其组成的层或掩模和/或包含选自碳化钨(WC_x)和氮化钨(WN_x)的材料或由其组成的层或掩模,和/或用于从半导体衬底表面除去包含铝化合物的层。进一步描述了所述清洁组合物和所述清洁组合物用于从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物的用途。在另一方面,描述了一种包含所述清洁组合物和一种或多种氧化剂的湿蚀刻组合物以及所述湿蚀刻组合物的用途。还描述了由半导体衬底制造半导体器件的方法和包含所述清洁组合物和一种或多种氧化剂的成套包装。

1. 至少包含以下组分的清洁组合物的用途:

(A) 作为增溶剂的一种或多种式I化合物:



其中R¹选自具有1、2、3或4个碳原子的支化或未支化的烷基;

(B) 一种或多种腐蚀抑制剂,其选自未被取代或被具有1、2、3或4个碳原子的支化或未支化的烷基,其中烷基是支化或未支化的且具有1、2、3或4个碳原子的氨基烷基,苯基,苯硫基,卤素,羟基,硝基和/或硫醇基独立地取代一次或两次的苯并三唑,及其混合物;

(C) 一种或多种极性非给质子有机溶剂,

其中一种,或多种中的至少一种,或多种的所有极性非给质子有机溶剂(C)选自如下组:

-式IV的烷基砷化合物:



其中:

R⁵为具有1-5个碳原子的支化或未支化的烷基,

R⁶为具有1-5个碳原子的支化或未支化的烷基,或

R⁵和R⁶一起形成具有3-5个碳原子的支化或未支化的亚烷基,其中所述亚烷基的一个或两个碳原子可独立地被-O-R⁷取代,其中R⁷为具有1-4个碳原子的支化或未支化的烷基;

-二甲基甲酰胺,

-二甲亚砷,

-二甲基乙酰胺,

-N-甲基吡咯烷酮,

-碳酸亚丙酯,

-四氢呋喃,

-被具有1-4个,优选1-2个碳原子的支化或未支化的烷基取代一次或两次的2-咪唑啉酮,

-及其混合物;和

(D) 水,

所述清洁组合物与一种或多种氧化剂组合,其中所述一种或多种氧化剂选自过氧化氢、过氧化脲、过二硫酸、过硫酸铵、过一硫酸、焦硫酸、臭氧及其混合物,

用于:

-从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物的方法,和/或

-蚀刻或部分蚀刻包含选自Ti、TiN、Ta、TaN、Al和HfO_x的材料或由其组成的层或掩模,和/或包含选自碳化钨和氮化钨的材料或由其组成的层或掩模。

2. 根据权利要求1所述的用途,其中一种,或多种中的至少一种,或多种的所有极性非

给质子有机溶剂(C)是如权利要求1所定义的式IV的烷基砷化合物,优选选自乙基甲基砷、乙基异丙基砷、乙基异丁基砷、异丙基异丁基砷、环丁砷、3-甲氧基环丁砷及其混合物,更优选选自乙基甲基砷、乙基异丙基砷、环丁砷及其混合物。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中所述清洁组合物进一步包含:

(F) 缓冲体系,其适于将所述清洁组合物的pH缓冲至6-9,优选7-8.5;和/或

(G) 一种或多种螯合剂,

优选总量为0.01-3质量%,更优选为0.1-2质量%,仍更优选为0.15-1.5质量%,相对于清洁组合物的总质量;和/或

(H) 一种或多种表面活性剂,优选包含一种或多种含氟表面活性剂。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中在所述清洁组合物中:

-一种或多种增溶剂(A)中的至少一种是或包含4-甲基吗啉-4-氧化物,和/或

-一种或多种腐蚀抑制剂(B)中的至少一种选自未被取代或被具有1、2、3或4个碳原子的支化或未支化的烷基和/或卤素独立地取代一次或两次的苯并三唑类及其混合物,所述卤素优选选自氯和溴;和/或

-一种或多种极性非给质子有机溶剂(C)中的至少一种选自二甲基甲酰胺、二甲亚砷、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、环丁砷、四氢呋喃及其混合物,

其中优选一种或多种极性非给质子有机溶剂(C)中的至少一种为二甲亚砷或环丁砷,和/或

-包含氟阴离子的蚀刻剂的总量相对于清洁组合物的总质量为<0.001质量%,其中优选地所述清洁组合物不包含含氟阴离子的蚀刻剂。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中在所述清洁组合物中:

-所述一种或多种增溶剂(A),优选4-甲基吗啉-4-氧化物的总量为1-15质量%,优选为2-12质量%,更优选为3-10质量%,相对于清洁组合物的总质量,和/或

-所述一种或多种腐蚀抑制剂(B)的总量相对于清洁组合物的总质量为0.1-6质量%,优选为0.2-6质量%,更优选为0.5-5质量%,其优选选自未被取代或被具有1、2、3或4个碳原子的支化或未支化的烷基和/或被卤素取代一次或两次的苯并三唑类及其混合物的;和/或

-所述一种或多种极性非给质子有机溶剂(C)的总量为1-50质量%,优选为3-45质量%,更优选为5-40质量%,相对于清洁组合物的总质量;和/或

-一种,或多种中的至少一种,或多种的所有极性非给质子有机溶剂(C)是如权利要求1所定义的式IV的烷基砷化合物,且所述一种或多种极性非给质子有机溶剂(C)的总量为10-50质量%,优选为15-45质量%,更优选为>30质量%至45质量%,相对于清洁组合物的总质量;和/或

-所述清洁组合物至少包含组分(A)、(B)、(C)、(D)和(F),优选包含组分(A)、(B)、(C)、(D)、(F)、(G)和(H);和/或

-水(D)补足余量至100质量%的清洁组合物。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中所述用途包括从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物,并且其中:

-半导体衬底包含选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料,和/或

-所述用途包括清洁半导体衬底,所述半导体衬底包含选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料;和/或

-所述用途包括在存在选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料的情况下从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物,

其中蚀刻后或灰化后的残余物包含一种或多种选自选自包含如下物质的组或由其组成的组的残余物:

-一种或多种有机化合物,优选有机聚合物,其包含或不含氟,

-金属有机配合物,和

-金属材料,优选钛和/或钛的氧化物和/或钛的氮化物;和/或

-所述用途包括从半导体衬底表面除去残余物和污染物,所述半导体衬底包含选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料,

-其中优选地,所述残余物和污染物包含有机化合物或由其组成,优选有机聚合物,其包含或不含氟。

7.根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中所述用途包括蚀刻,优选氧化性蚀刻,或部分蚀刻,优选部分氧化性蚀刻包含选自Ti、TiN、Ta、TaN、Al和HfO_x的材料或由其组成的层或掩模,优选硬掩模,和/或包含选自碳化钨(WC_x)和氮化钨(WN_x)的材料或由其组成的层或掩模,优选硬掩模,其中层或掩模,优选硬掩模的蚀刻或部分蚀刻包括:

-除去或部分除去含金属的硬掩模,优选选自Ti硬掩模、TiN硬掩模、Ta硬掩模、TaN硬掩模、Al硬掩模和HfO_x硬掩模,和/或选自碳化钨硬掩模和氮化钨硬掩模,更优选TiN硬掩模,优选在选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料的存在下,和/或

-在半导体衬底表面上在存在选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料的情况下蚀刻,优选氧化性蚀刻,或部分蚀刻,优选部分氧化性蚀刻;和/或

-在低k材料层和/或优选地包含钨的层和/或包含铜和/或钴的层存在下,蚀刻,优选选择性蚀刻包含铝化合物的层;和/或

-在低k材料层和/或优选地包含钨的层和/或包含铜和/或钴的层存在下,从半导体衬底除去,优选选择性除去包含铝化合物的层,和/或

-在低k材料层和/或优选地包含钨的层和/或含铜和/或钴的层存在下从半导体衬底表面除去,优选选择性除去包含铝化合物的层。

8.根据前述权利要求中任一项所述的用途,其中:

-所述清洁组合物与一种或多种氧化剂组合用于一步除去方法中,以用于除去:

(i) 含金属的硬掩模,

优选选自Ti硬掩模、TiN硬掩模、Ta硬掩模、TaN硬掩模、Al硬掩模和HfO_x硬掩模,和/或选自碳化钨硬掩模和氮化钨硬掩模,更优选TiN硬掩模;和

(ii) 沉积在包含铜的层上,优选铜层上和/或包含钴的层上,优选钴层上的铝化合物的蚀刻终止层;

优选在被至少一个低k材料层完全覆盖的钨的存在下;

和/或

-所述清洁组合物与所述一种或多种氧化剂组合用于单独的步骤中或同时用于相同的步骤中,优选同时用于相同的步骤中;和/或

-所述一种或多种氧化剂,优选过氧化氢,以相对于清洁组合物总质量为2-25质量%,优选为5-20质量%,更优选为7.5-20质量%,甚至更优选为10-17.5质量%的总量使用;和/或

-一种或多种稳定剂与所述一种或多种氧化剂和/或与清洁组合物组合使用,其优选选自胺-N-氧化物;柠檬酸;1-羟基乙烷1,1-二膦酸;乙醇酸;

乳酸;羟基丁酸;甘油酸;苹果酸;酒石酸;丙二酸;琥珀酸;戊二酸;马来酸及其混合物。

9.如权利要求1-5中任一项所定义的清洁组合物,其中所述清洁组合物包含:

(F)缓冲体系,其适于将清洁组合物的pH缓冲至6-9,

并且其中包含氟阴离子的蚀刻剂的总量相对于清洁组合物总质量为<0.001质量%,其中优选地所述清洁组合物不包含含氟阴离子的蚀刻剂。

10.根据权利要求9的清洁组合物用于从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物的用途,优选如权利要求1和/或6所定义的用途。

11.湿蚀刻组合物,其包含:

(W1)如权利要求1-5中任一项所定义的,优选如权利要求2-5中任一项所定义的清洁组合物,和

(W2)选自过氧化氢、过氧化脲、过二硫酸、过硫酸铵、过一硫酸、焦硫酸和臭氧的一种或多种氧化剂;

优选总量为2-25质量%,优选为5-20质量%,更优选为7.5-20质量%,甚至更优选为10-17.5质量%,相对于清洁组合物的总质量。

12.根据权利要求11的湿蚀刻组合物的用途,用于:

-除去或部分除去含金属的硬掩模,优选选自Ti硬掩模、TiN硬掩模、Ta硬掩模、TaN硬掩模、Al硬掩模和HfO_x硬掩模,和/或选自碳化钨硬掩模和氮化钨硬掩模,更优选TiN硬掩模,优选在选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料的存在下,和/或

-蚀刻,优选氧化性蚀刻,或部分蚀刻,优选部分氧化性蚀刻包含选自Ti、TiN、Ta、TaN、Al和HfO_x的材料或由其组成的层或掩模,和/或包含选自碳化钨(WC_x)和氮化钨(WN_x)的材料或由其组成的层或掩模,优选包含TiN或由其组成的层或掩模,

在半导体衬底表面上,优选在选自铜,钴,优选钨中的至少一种材料和低k材料的存在下;和/或

-在存在低k材料层和/或包含铜和/或钴的层和/或优选包含钨的层的情况下蚀刻,优选选择性蚀刻包含铝化合物的层;和/或

-在存在低k材料层和/或包含铜和/或钴的层和/或优选包含钨的层的情况下从半导体衬底除去,优选选择性除去包含铝化合物的层;和/或

-在存在低k材料层和/或包含铜和/或钴的层和/或优选包含钨的层的情况下从半导体衬底表面除去,优选选择性除去包含铝化合物的层;和/或

-在存在至少一种选自铜,钴,优选钨的材料和低k材料的情况下,从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物,

其中蚀刻后或灰化后的残余物优选包含一种或多种选自包含如下物质的组或由其组成的组的残余物:

- 一种或多种有机化合物,优选有机聚合物,其包含或不含氟,
- 金属有机配合物,和
- 金属材料,优选钛和/或钛的氧化物和/或钛的氮化物。

13. 由半导体衬底制造半导体器件的方法,其包括以下步骤:

P1) 通过将根据权利要求1-5中任一项,优选根据权利要求2-5中任一项所述的清洁组合与一种或多种选自过氧化氢、过氧化脲、过二硫酸、过硫酸铵、过一硫酸、焦硫酸、臭氧及其混合物的氧化剂混合而制备湿蚀刻组合物,或

提供根据权利要求11所述的湿蚀刻组合物,和

P2) 使如下材料与步骤P1) 中接收或提供的湿蚀刻组合物接触至少一次,优选在存在选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料的情况下,

- 半导体衬底表面上的层或硬掩膜,优选选自Ti层或掩膜、TiN层或掩膜、Ta层或掩膜、TaN层或掩膜、Al层或掩膜和 HfO_x 层或掩膜,和/或选自碳化钨硬掩膜和氮化钨硬掩膜;更优选TiN层或掩膜,和/或

- 半导体衬底表面上的沉积在包含铜的层,优选铜层和/或包含钴的层,优选钴层上的包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层,

优选地以便

- 蚀刻,优选选择性氧化性蚀刻,或部分蚀刻,优选选择性部分氧化性蚀刻所述层或掩膜,和/或

- 从半导体衬底表面除去,优选选择性除去包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层,和/或

- 从所述半导体衬底的表面除去蚀刻后或灰化后的残余物,
优选在一步法中进行。

14. 成套包装,

其优选用于从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物和/或用于在半导体衬底表面上蚀刻,优选氧化性蚀刻或部分蚀刻,优选部分氧化性蚀刻包含选自Ti、TiN、Ta、TaN、Al和 HfO_x 的材料或由其组成的层或掩膜和/或包含选自碳化钨和氮化钨的材料或由其组成的层或掩膜,优选包含TiN或由其组成的层或掩膜,和/或用于在半导体衬底表面上,在存在低k材料层和/或优选包含钨,更优选下方钨的层和/或包含铜和/或钴的层的情况下蚀刻,优选选择性蚀刻包含一种或多种铝化合物或由其组成的层,

其包含作为单独组分的:

(K1) 根据权利要求1-5中任一项所述的清洁组合物;和

(K2) 一种或多种氧化剂,其选自过氧化氢、过氧化脲、过二硫酸、过硫酸铵、过一硫酸、焦硫酸、臭氧及其混合物;更优选地,所述一种或多种氧化剂中的一种是过氧化氢;

并且进一步任选包含作为单独组分或与组分(K1) 和/或与组分(K2) 组合的:

(K3) 一种或多种稳定剂,优选选自胺-N-氧化物;柠檬酸;1-羟基乙烷1,1-二膦酸;乙醇酸;乳酸;羟基丁酸;甘油酸;苹果酸;酒石酸;丙二酸;琥珀酸;戊二酸;马来酸及其混合物。

在低k材料、铜、钴和/或钨层存在下选择性蚀刻硬掩模和/或蚀刻终止层的组合物和方法

[0001] 本发明涉及清洁组合物与一种或多种氧化剂组合用于从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物和/或用于氧化性蚀刻或部分氧化性蚀刻包含选自TiN、Ta、Ta_xN、Al和HfO_x的材料或由其组成的层或掩模和/或包含选自碳化钨(WC_x)和氮化钨(WN_x)的材料或由其组成的层或掩模和/或用于从半导体衬底表面除去包含铝化合物的层的用途。本发明进一步涉及所述清洁组合物和所述清洁组合物用于从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物的用途。在另一方面中,本发明还涉及一种包含所述清洁组合物和一种或多种氧化剂的湿蚀刻组合物,以及所述湿蚀刻组合物的用途。本发明还涉及一种由半导体衬底制造半导体器件的方法,以及一种包含所述清洁组合物和一种或多种氧化剂的成套包装。

[0002] 用于制造半导体器件的方法是光刻和化学处理步骤的多步骤序列,在这些步骤期间,在由纯半导体材料制成的衬底,通常为晶片(“半导体衬底”,特别是“半导体晶片”)上逐步创建电子电路。优选地,使用硅作为半导体材料。典型的半导体衬底(晶片)由极纯的硅制成,使用所谓的“Czochralski法”将极纯的硅生长成直径高达300mm的单晶圆柱形晶锭。然后将这些晶锭切成约0.75mm厚的晶片并抛光以获得非常规整和平坦的表面。

[0003] 用于制造半导体晶片的特定方法被构造成几个阶段,包括例如所谓的“前道工序”(“FEOL”)和“后道工序”(“BEOL”)处理阶段。

[0004] FEOL处理阶段是指直接在半导体晶片的材料(通常为硅)中形成晶体管。通过外延生长超纯、基本上无缺陷的硅层来制造原始半导体晶片。前道表面工程之后是栅极电介质(例如二氧化硅)的生长、栅极的图案化、源极和漏极区的图案化、以及随后将掺杂剂注入或扩散到半导体材料中以获得期望的互补电性能。

[0005] 一旦在FEOL处理中产生了各种器件(例如动态随机存取存储器、DRAM;静态随机存取存储器、SRAM;可电编程只读存储器、EPROM;或硅上互补金属CMOS),它们必须互连以形成期望的电路。这发生在一系列的晶片处理步骤中,统称为BEOL。BEOL处理阶段包括在半导体晶片表面上产生金属互连线,这些金属互连线由低介电常数材料制成的层隔离,例如,介电常数 $\kappa < 3.9$ 的材料(也称为“低k材料”)。随着铜(Cu)以及最近钴(Co)的引入以代替铝作为导电材料,已经开发了在半导体衬底上形成集成电路(IC)互连的先进多步骤制造方法,包括用于选择性地产生和除去导电和绝缘(电介质)材料的连续层的各种方法,例如使用化学气相沉积(CVD)、电镀、光刻、湿蚀刻或干蚀刻技术、化学机械抛光(CMP)以及若干清洁步骤,例如从已处理的半导体衬底表面上除去来自先前材料除去步骤的残余物。

[0006] 一种该多步骤制造方法称为镶嵌制造方法及其变体如双镶嵌方法,包括TFVL(“先槽后孔(trench-first-via-last)”)双镶嵌方法、VFTL(“先孔后槽(via-first-trench-last)”)双镶嵌方法、自对准双镶嵌方法或使用含金属硬掩模的双镶嵌方法(对于后者,例如参见文献US 6,696,222)。

[0007] 在镶嵌处理技术中,通过将结构的形状蚀刻到下方的层间电介质(“ILD”)材料中来图案化期望的IC互连结构。在图案化之后,通常在蚀刻结构的顶部上沉积薄阻挡层(例如由Ta/TaN、TiN、CoWP、NiMoP或NiMoB制成)以作为铜扩散阻挡层。在阻挡层的顶部上通常沉

积种子层,其支持铜在下方材料上的更好粘附,并且在电镀工艺期间也充当催化材料。这些种子层的典型材料是包括Pd、Co的化合物,或者其他化合物如聚合物和有机材料。初始沉积方法(镶嵌方法)被设计成单独处理每一层。因此,所谓的“垂直互连通路”(“通孔”)和金属化层具有不同的工艺步骤,并且需要一系列的清洁、材料沉积、CMP和用于每一层的另一清洁步骤。将该工序用于其金属化层以及用于其ILD和通孔间电介质(“IVD”)的铜技术通常称为“单镶嵌方法”。通常,在单镶嵌方法中,每个层面需要其自己的帽层或蚀刻终止层、单独的ILD层,并且在顶部需要可以与互连金属铜一起抛光的材料,例如SiO₂。或者,双镶嵌处理技术将某些类似的工艺步骤合并为一个单独的工艺步骤,因此减少了工艺步骤的数量以及构建BEOL堆叠所需的时间和成本。因此,双镶嵌方法一次制造IVD和金属化层。

[0008] 在所述镶嵌制造方法或其变体中,通常使用导电掩模(或“硬掩模”)来在某些蚀刻步骤期间保护一个或多个下层,例如介电材料如低k材料的下层。该导电(“金属”)掩模(或“硬掩模”)通常以包含例如Ti、TiN、Ta、Ta_xN、Al或HfO_x(即氧化铪)的层形式和/或以包含例如碳化钨(WC_x)或氮化钨(WN_x)的层形式沉积。例如,在使用含金属硬掩模的双镶嵌图案化方法中,沉积在介电(低k)材料上的金属层用作第二蚀刻步骤的硬掩模。

[0009] 随着进一步最小化半导体衬底上的结构,特别是半导体晶片上的结构的持续要求,制造商正面对新的挑战:例如,在用于进一步最小化半导体晶片上的结构的集成方案中,例如在用于制造半导体晶片上的10nm结构或亚10nm结构或用于制造7nm结构或亚7nm结构的集成方案中,优选通过使用含金属硬掩模(通常为TiN硬掩模)和随后的干蚀刻步骤以除去位于含金属硬掩模(例如含Ti硬掩模,如TiN硬掩模)下面的低k材料来完成通孔形成,并且任选地通过额外层(例如,通过不含金属的硬掩模或通过接合层)与含金属/TiN硬掩模隔离。为了保护待形成的通孔底部处的下方铜和/或钴和/或钨,通常在铜和/或钴和/或钨上(即在铜和/或钴和/或钨金属的表面上)沉积薄的蚀刻终止层。该薄的蚀刻终止层通常包含一种或多种铝化合物或由其组成,并且可具有30nm或更低,特别是20nm或更低,更特别是10nm或更低或者甚至5nm或更低的厚度。该蚀刻终止层通常称为“ESL”(用于干蚀刻处理的“蚀刻终止层”)。

[0010] 为了继续进行制造方法,必须除去以下材料:1) 含金属的硬掩模(例如TiN硬掩模),2) 仍然处于通孔中的任何聚合物残余物;以及3) 蚀刻终止层。这种三重材料除去可通过1步法或2步法来实现。在三重除去方法的两种替代方案中,关键的是,不蚀刻、损坏或除去也存在于半导体衬底上的某些其他材料,或者仅在尽可能低的程度上蚀刻、损坏或除去这些材料,以便以尽可能高的程度保留它们。在三重除去方法中保留的该类其他材料包括低k材料、铜、钴以及钨,它们可存在于低k材料层的下方和/或包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层的下方(如上所述)。

[0011] 在所述1步法中,所有所述三个除去步骤通过施加合适的组合物同时进行,所述组合物通常包含一种或多种氧化剂,例如过氧化氢。

[0012] 在所述2步法中,在第一步骤中,通过施加通常包含氧化剂如过氧化氢的组合物,通常与来自先前制造步骤的残余物(例如聚合物残余物)一起,除去含金属的硬掩模(例如TiN硬掩模)。所述组合物不应损坏低k材料层或蚀刻终止层,特别是包含铝化合物或由其组成的蚀刻终止层。在第二步骤中,通过施加合适的组合物除去蚀刻终止层。通常,在该第二步骤中,还除去仍处于通孔中的聚合物残余物(见上文)。

[0013] 如上所述的用于1步法中的组合物应选择性除去通常包含TiN或由其组成的含金属硬掩模、蚀刻终止层(特别是包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层)和仍处于通孔中的任何聚合物残余物,同时不损坏或仅以尽可能小的程度损坏任何存在的低k材料层、任何存在的铜和/或任何存在的钴以及优选地任何存在的钨。

[0014] 为此,用于所述1-步法的组合物尤其需要具有允许非常受控和特异性蚀刻包含铝化合物或由其组成的层,甚至包含铝化合物或由其组成的薄层或超薄层,同时不损坏也可存在的低k材料、铜金属和/或钴金属的层的性质。

[0015] 在半导体衬底上制造亚7nm结构,特别是5nm结构的方法中存在的特定额外要求是,即使在低k材料层下和/或在包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层下存在的任何钨金属或钨材料在所述三重除去方法中也不应被蚀刻、损坏或除去。已经发现,先前用于实施所述三重除去方法,特别是1步法(如上所述)中的组合物不适于在所述三重除去方法中充分保留任何钨金属或钨材料,即使当所述钨金属或钨材料(仅)存在于低k材料层下和/或包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层下时。在本上下文中假设,先前用于在1步法中实施所述三重除去方法的组合物可通过存在于覆盖钨金属或钨材料层(即低k材料层和(通常还有)包含一种或多种铝化合物的蚀刻终止层)中的孔隙或毛细管渗透或扩散。

[0016] 如本文所定义的本发明组合物特别适合应用于1步(三重除去)方法中,特别是应用于10nm结构,优选亚10nm结构(其中术语“亚10nm结构”在此和本文通篇中是指和包括小于10nm的结构,例如7nm结构和/或5nm结构),更优选7nm结构的制造方法中。如本文所定义的本发明的优选组合物甚至适合应用于1步(三重除去)法,特别是在半导体衬底上制造亚7nm结构,特别是5nm结构的方法中。

[0017] 已知氧化铝的介电膜通常可通过在酸性和碱性介质中的湿蚀刻除去(参见例如B. Zhou等, J. Electrochem. Soc., 第143卷(2) 619-623(1996)或J. Oh等, J. Electrochem. Soc., 第156卷(4) D217-D222(2011)),然而,蚀刻包含铝化合物(例如氧化铝)或由其组成的薄或超薄蚀刻终止层时,蚀刻速率精度和可靠性并不能满足要求。

[0018] 文献US 2018/0148669A1涉及用于除去蚀刻后残余物的清洁组合物。

[0019] 文献US 9,546,321B2描述了用于选择性蚀刻氮化钛的组合物和方法。

[0020] 文献W0 2008/080097A2讨论了用于除去蚀刻后残余物的液体清洁剂。

[0021] 文献W0 2019/110690A2(在本专利申请的最早申请日之后公布的文献)涉及在存在低k材料、铜和/或钴层的情况下选择性蚀刻包含铝化合物的层的组合物和方法。

[0022] 文献W0 03/035797A1涉及一种用于清洁半导体衬底上的无机残余物的含有铜特异性腐蚀抑制剂的含水清洁组合物。

[0023] 文献W0 2004/030038A2涉及用于除去蚀刻残余物的组合物底物及其用途。

[0024] 文献W0 2009/064336A1教导了用于从半导体衬底上除去含金属硬掩模蚀刻残余物的组合物。

[0025] 文献W0 2012/009639A2涉及用于除去蚀刻后残余物的含水清洁剂。

[0026] 文献W0 2014/197808A1描述了用于选择性蚀刻氮化钛的组合物和方法。

[0027] 文献US 2004/061092涉及一种用于选择性除去氧化铝的湿蚀刻。

[0028] 文献US 2010/0075478涉及一种除去图案抗蚀剂的方法。

[0029] 文献US 2012/0052686涉及一种清洁溶液和使用该清洁溶液的金属镶嵌处理。

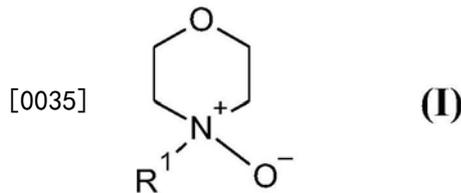
[0030] 因此,本发明的主要目的是提供一种用于从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物的组合物,并且提供一种用于在半导体衬底表面上在存在低k材料和一种或多种选自铜、钴和钨的材料的情况下选择性蚀刻或部分蚀刻层或硬掩模和/或包含一种或多种铝化合物或由其组成的层的组合物。所述组合物同时不应或不显著损坏低k材料和一种或多种选自铜、钴和钨的材料(它们也存在)。该组合物应特别适用于在半导体衬底上产生7nm结构和/或亚7nm结构(理想地包括5nm结构)的制造方法。

[0031] 本发明的另一目的是提供一种制造半导体器件的方法,其中从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物,和/或其中在低k材料和一种或多种选自铜、钴和钨的材料存在下,在半导体衬底表面上选择性蚀刻层或硬掩模,和/或在半导体衬底表面上选择性蚀刻包含一种或多种铝化合物或由其组成的层。

[0032] 本发明的其他目的公开于本说明书和所附权利要求或由其变得显而易见。

[0033] 现已发现,本发明的主要目的和其他目的通过至少包含(即,可存在一种或多种其他物质)以下组分的清洁组合物的用途实现:

[0034] (A) 作为增溶剂的一种或多种式I化合物:



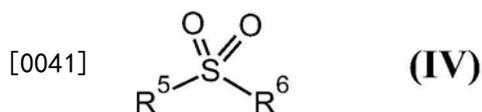
[0036] 其中R¹选自具有1、2、3或4个碳原子的支化或未支化(优选未支化)的烷基;

[0037] (B) 一种或多种腐蚀抑制剂,其选自未被取代或被具有1、2、3或4个碳原子的支化或未支化的烷基,其中烷基是支化或未支化的并且具有1、2、3或4个碳原子的氨基烷基,苯基,苯硫基,卤素,羟基,硝基和/或硫醇基独立地取代一次或两次的苯并三唑及其混合物;

[0038] (C) 一种或多种极性非给质子有机溶剂,

[0039] 其中优选一种,或多种中的至少一种,或多种中的所有极性非给质子有机溶剂(C)选自如下组:

[0040] -式IV的烷基砷化合物:



[0042] 其中:

[0043] R⁵为具有1-5个,优选1-4个碳原子的支化(当结构可能时)或未支化的烷基,

[0044] R⁶为具有1-5个,优选1-4个碳原子的支化(当结构可能时)或未支化的烷基,或

[0045] R⁵和R⁶一起形成具有3-5个,优选3-4个碳原子的支化(当结构可能时)或未支化的亚烷基,其中所述亚烷基的一个或两个碳原子可独立地被-O-R⁷取代(即任何基团-O-R⁷在每种情况下键合到所述亚烷基的碳原子上并取代否则的话存在的氢原子),其中R⁷为具有1-4个,优选1-2个碳原子的支化(当结构可能时)或未支化的烷基;

[0046] -二甲基甲酰胺,

[0047] -二甲亚砷,

- [0048] -二甲基乙酰胺,
- [0049] -N-甲基吡咯烷酮,
- [0050] -碳酸亚丙酯,
- [0051] -四氢呋喃,
- [0052] -2-咪唑啉酮,其被具有1-4个,优选1-2个碳原子的支化(当结构可能时)或未支化的烷基取代一次或两次;优选1,3-二甲基-2-咪唑啉酮,及其混合物;
- [0053] 其中更优选地,一种,或多种中的至少一种,或多种中的所有极性非给质子有机溶剂(C)选自如上所定义的式IV烷基砜化合物;二甲亚砜;二甲基乙酰胺;N-甲基吡咯烷酮,碳酸亚丙酯;2-咪唑啉酮,其被具有1-4个,优选1-2个碳原子的支化或未支化的烷基取代一次或两次,优选1,3-二甲基-2-咪唑啉酮;及其混合物;
- [0054] 其中甚至更优选地,一种,或多种中的至少一种,或多种中的所有极性非给质子有机溶剂(C)选自如上所定义的式IV烷基砜化合物;二甲亚砜;二甲基乙酰胺;N-甲基吡咯烷酮;及其混合物;和
- [0055] (D)水,
- [0056] 与一种或多种氧化剂组合,
- [0057] 其中优选地,所述一种或多种氧化剂选自过氧化氢、过氧化脲、过二
- [0058] 硫酸、过硫酸铵、过一硫酸、焦硫酸、臭氧及其混合物,
- [0059] -用于从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物,和/或
- [0060] -用于蚀刻,优选氧化性蚀刻或部分蚀刻,优选部分氧化性蚀刻包含选自Ti、TiN、Ta、TaN、Al和 HfO_x 的材料或由其组成的层或掩模,和/或包含选自碳化钨(WC_x)和氮化钨(WN_x)的材料或由其组成的层或掩模,其中优选所述材料包含TiN或者为TiN,
- [0061] 优选在半导体衬底的表面上。
- [0062] 特别令人惊讶的是,所述清洁组合物与一种或多种氧化剂的组合适用于半导体衬底上,并且允许非常受控和特异性蚀刻包含选自Ti、TiN、Ta、TaN、Al和 HfO_x 的材料或由其组成的层或硬掩模和/或包含选自碳化钨(WC_x)和氮化钨(WN_x)的材料或由其组成的层或硬掩模,以及非常受控和特异性蚀刻包含一种或多种铝化合物或由其组成的层,甚至包含铝化合物或由其组成的薄或超薄层,同时不损坏或不显著损坏任何存在的低k材料、任何存在的铜和/或任何存在的钴的层。
- [0063] 因此,所述清洁组合物与一种或多种如上所定义的氧化剂组合特别适用于在半导体衬底上产生10nm结构或亚10nm结构(如上所定义),特别是7nm结构的制造方法,包括在一个步骤中三重除去硬掩模、蚀刻终止层和聚合物残余物(如上解释)。
- [0064] 优选的清洁组合物与一种或多种如上文和本文所定义的氧化剂组合甚至适合应用于在半导体衬底上制造亚7nm结构,特别是5nm结构的方法,包括在一个步骤中三重除去硬掩模、蚀刻终止层和聚合物残余物(如上解释)。
- [0065] 本发明以及优选实施方案和参数、性能及其要素的优选组合在所附权利要求中限定。本发明的优选方面、细节、修改和优点也在下文描述和下文所述的实施例中定义和解释。
- [0066] 在本发明的上下文中,包含一种或多种铝化合物或由其组成的层的“一种或多种铝化合物”包括一种或多种选自铝氧化物(AlO_x ”、“ $AlO_xN_yF_z$ ”,其中指数“x”、“y”和“z”表示

表示相应化学元素的化学计量或非化学计量量)、氮化铝、氧氮化铝 (“AlON”) 和碳氮化铝 (“AlCN”) 的化合物。优选地, 铝化合物还包含氟。铝化合物的确切组成以及存在于如本文所定义的所述一种或多种铝化合物的铝化合物中的元素铝、氧、氮、碳和/或氟的确切含量或比例可以变化, 例如取决于包含所述铝化合物的半导体衬底的预处理的类型。

[0067] 本文中提及的“蚀刻终止层”与本领域的通常含义一致, 是在用于结构化半导体衬底(例如微电子器件), 特别是半导体晶片的表面的常规蚀刻方法中所用的条件下不被蚀刻的材料层, 并且其覆盖并由此保护潜在地对所述蚀刻方法敏感的下方材料(例如铜(例如在铜互连中)或其他金属)免受所施加的蚀刻剂的不希望的侵蚀。在蚀刻方法之后, 可以在针对蚀刻终止层材料的特定条件下除去蚀刻终止层, 该除去也将(如果需要)不会对下方的材料产生负面影响。

[0068] 在本发明的上下文中, “低k材料”优选为介电常数 $k < 3.9$ 的材料, 和/或(优选“和”)选自(i)含硅材料, 优选选自 SiO_2 、氧碳化硅(SiOC)、原硅酸四乙酯(TEOS)、掺硼磷硅酸盐玻璃(BPSG)、掺氟二氧化硅(氟硅酸盐玻璃FSG)、掺碳二氧化硅、有机硅酸盐玻璃(OSG)、掺碳氧化物(CDO)、多孔二氧化硅、多孔掺碳二氧化硅和旋涂硅聚合材料, 优选氢倍半硅氧烷(HSQ)和甲基倍半硅氧烷(MSQ); 优选有机硅氧烷(即, 包含碳-硅键的硅氧烷); 优选有机硅烷(即包含碳-硅键的硅烷)和(ii)聚合物材料, 优选选自旋涂有机聚合物电介质, 优选包括聚酰亚胺(PI); 聚降冰片烯; 苯并环丁烯和聚四氟乙烯(PTFE)。

[0069] 在如上所定义的根据本发明使用的清洁组合中, 所述一种或多种增溶剂(A)、所述一种或多种腐蚀抑制剂(B)和所述一种或多种极性非给质子有机溶剂(C)通常在每种情况下可以单独使用(作为一种单一化合物)或者可与相同类型的其他化合物(合适的话, 分别为增溶剂、腐蚀抑制剂或极性非给质子有机溶剂)组合使用。

[0070] 在本发明的上下文中, “非给质子”溶剂优选意指不能作为质子给体的溶剂, 优选相对于水(pH 7)。

[0071] 在如上所定义的根据本发明使用的清洁组合中, 组分(A)的所述一种或多种增溶剂中的式I化合物中的 R^1 特别地包括甲基、乙基和支化和未支化的丙基和丁基。优选 R^1 为甲基。4-甲基吗啉-4-氧化物(在本文中也称为“4-MM-4-O”或“NMMO”, 也称为N-甲基吗啉-N-氧化物, CAS登记号7529-22-8)是用于如上所定义的清洁组合中的特别优选的式I化合物。式I化合物的本定义包括式I化合物的水合物, 特别是4-甲基吗啉-4-氧化物的一水合物(CAS登记号70187-32-5)以及异构体和互变异构体。

[0072] 在如上所定义的根据本发明使用的清洁组合中, 当组分(B)包含一种或多种选自未取代或取代的苯并三唑(如上所定义)的腐蚀抑制剂时, 该定义包括一种该苯并三唑类和多种该苯并三唑类, 如上所定义, 它们可独立地是未取代或取代的, 并且包括该苯并三唑类的混合物。

[0073] 当组分(B)包含独立地被具有1、2、3或4个碳原子的支化或未支化的烷基取代一次或两次的苯并三唑时, 该定义特别地包括甲基、乙基和支化和未支化丙基和丁基。为了本发明的目的, 甲基是优选的。本定义所包括的具体苯并三唑类为5-甲基苯并三唑和6-甲基苯并三唑(适用的命名参见下文)。当组分(B)包含被氨基烷基(其中烷基是支化或未支化的, 并且具有1、2、3或4个碳原子)取代的苯并三唑时, 2-(5-氨基戊基)为了本发明的目的是优选的。

[0074] 当组分(B)包含独立地被卤素取代一次或两次的苯并三唑时,所述卤素选自氟、氯、溴和碘,优选选自氯和溴。被氯取代的苯并三唑,优选被氯取代一次的苯并三唑,优选是独立地被卤素取代一次或两次的苯并三唑。

[0075] 如本技术领域所已知的那样,在苯并三唑类中,1位和2位(即环氮原子)之间的键与2位和3位(即环氮原子)之间的键已证明具有相同的键性能。与苯并三唑结构的含氮环中的一个氮原子连接的质子不与存在的三个环氮原子中的任何一个紧密结合,而是在1位和3位之间快速迁移,从而产生互变异构体。因此,为了本发明的目的,上文使用的名称“5-甲基-2H-苯并三唑”包括该化合物及其所有互变异构体,特别是称为“5-甲基-苯并三唑”、“6-甲基-苯并三唑”(CAS登记号49636-02-4)、“6-甲基-1H-苯并[d][1.2.3]三唑”、“5-甲基-1H-苯并[d][1.2.3]三唑”和“5-甲基-2H-苯并[d][1.2.3]三唑”的化合物。反之亦然,在本文中称为“5-甲基-2H-苯并三唑”、“5-甲基-苯并三唑”、“6-甲基-苯并三唑”、“6-甲基-1H-苯并[d][1.2.3]三唑”、“5-甲基-2H-苯并[d][1.2.3]三唑”、“5-Me-BTA”或“6-Me-BTA”的化合物在每种情况下具有与化合物“5-甲基-2H-苯并三唑及其所有互变异构体”相同的含义。

[0076] 相应地,为了本发明的目的,本文中使用的名称“5-氯-2H-苯并三唑”包括该化合物及其所有互变异构体,特别是称为“5-氯-苯并三唑”(CAS登记号94-97-3)、“6-氯-苯并三唑”、“6-氯-1H-苯并[d][1.2.3]三唑”、“5-氯-1H-苯并[d][1.2.3]三唑”和“5-氯-2H-苯并[d][1.2.3]三唑”的化合物。反之亦然,在本文中称为“5-氯-2H-苯并三唑”、“5-氯-苯并三唑”、“6-氯-苯并三唑”、“6-氯-1H-苯并[d][1.2.3]三唑”、“5-氯-1H-苯并[d][1.2.3]三唑”、“5-氯-2H-苯并[d][1.2.3]三唑”、“5-Cl-BTA”或“6-Cl-BTA”的化合物在每种情况下具有与化合物“5-氯-2H-苯并三唑及其所有互变异构体”相同的含义。该定义加以必要的变更后适用于本文中定义或提及的其他苯并三唑类,特别是取代的苯并三唑类。

[0077] 未被取代或被具有1、2、3或4个碳原子的支化或未支化的烷基,优选甲基,和/或(优选“或”)被卤素取代一次或两次,优选一次的苯并三唑,或其混合物,优选作为组分(B)。在本发明的一个特别优选的变体中,组分(B)选自未取代的苯并三唑(BTA)、5-甲基-2H-苯并三唑、5-氯-2H-苯并三唑及其混合物。

[0078] 优选的是如本文所定义的与一种或多种本发明氧化剂组合的清洁组合物的用途(或者如上文或下文作为优选方案描述的与一种或多种本发明氧化剂组合的清洁组合物的用途),其中一种,或多种中的至少一种,或多种中的所有极性非给质子有机溶剂(C)是如上文所定义的式IV烷基砷化合物。

[0079] 在本发明的上下文中,式IV的烷基砷化合物优选选自乙基甲基砷、乙基异丙基砷、乙基异丁基砷、异丙基异丁基砷、环丁砷、3-甲氧基环丁砷及其混合物。更优选地,式IV的烷基砷化合物选自乙基甲基砷、乙基异丙基砷、环丁砷及其混合物。在本发明的一个特别优选的变体中,式IV的烷基砷化合物包含或者为环丁砷。

[0080] 在本发明的上下文中,“亚烷基”优选意指二价碳原子链。本文所用“亚烷基”的实例包括“亚甲基”(R^a-CH₂-R^b)、“亚乙基”(R^a-CH₂-CH₂-R^b)、“三亚甲基”(R^a-CH₂-CH₂-CH₂-R^b)和“亚丙基”(H₃C-C(R^a)H-CH₂-)。

[0081] 在我们自己的实验中发现,如上所定义的本发明清洁组合物,特别是其中一种,或多种中的至少一种,或(在本发明的该方面的特别优选的变体中)多种中的所有极性非给质子有机溶剂(C)是式IV的烷基砷化合物(或在本文中作为优选方案描述的式IV的烷基砷化

合物)的清洁组合物,当与如本文所定义的一种或多种本发明氧化剂组合使用(或与如上文或下文作为优选方案描述的一种或多种本发明氧化剂组合)时,显示出下列有益效果:

[0082] -在半导体衬底表面上蚀刻(特别是氧化性蚀刻,或部分蚀刻,特别是部分氧化性蚀刻)包含选自Ti、TiN、Ta、TaN、Al和 HfO_x 的材料或由其组成层或掩模,和/或包含选自碳化钨(WC_x)和氮化钨(WN_x)的材料或由其组成,特别是包含TiN或由其组成的层或掩模的高选择性,特别是在存在选自铜、钴,优选钨的至少一种材料和低k材料的情况下;以及

[0083] -所述清洁组合物对一种或多种氧化剂,特别是对包含过氧化物的氧化剂,更特别是对过氧化氢的高稳定性。当与一种或多种氧化物(如上所述)组合使用时,对一种或多种氧化剂的所述高稳定性导致持久和高(选择)活性地蚀刻包含选自Ti、TiN、Ta、TaN、Al和 HfO_x 的材料或由其组成的层或掩模,和/或包含选自碳化钨(WC_x)和氮化钨(WN_x)的材料或由其组成的层或掩模,特别是包含TiN(如上所述)或由其组成的层或掩模。例如,当与一种或多种氧化剂(特别是与过氧化氢)组合使用时,所述清洁组合物可在24小时或更长的延长时间内保持其对包含TiN或由其组成的层或掩模的高且选择性的蚀刻活性。

[0084] 在某些情况下,还优选的是如本文所定义的清洁组合物与一种或多种本发明氧化剂的组合的用途(或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种本发明氧化剂的组合的用途),其中所述清洁组合物包含如下物质作为其他组分:

[0085] (E)一种或多种烷基二醇醚。

[0086] 在我们自己的实验中发现,额外包含如上所定义的组分(E)的如上所定义的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合,不仅适用于在半导体衬底上产生7nm结构的制造方法,而且甚至适用于在半导体衬底上产生亚7nm结构,优选5nm结构的制造方法。额外包含组分(E)的清洁组合物(优选地,如本文所定义的优选组分(E)和/或如本文所定义的量或优选量)与一种或多种氧化剂组合的这种特别有益的有用性是由于其在三重除去方法(如上文解释)中,优选在作为1步法(如上文解释)实施的三重除去方法中保存钨(优选钨金属和/或钨材料)的能力,所述钨可存在于低k材料层的下方或低k材料层以及包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层的下方。

[0087] 在我们自己的实验中发现,先前用于实施所述三重除去方法(不包含如上所定义的组分(E)),特别是用于1步法(如上文解释)中的组合物,不适合在所述三重除去方法中充分保留存在于低k材料层下方或低k材料层和包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层下方的任何钨金属或钨材料。在我们自己的实验中还发现,先前用于实施所述三重除去方法且不含组分(E)的组合物可能无意中损坏或以显著的程度至少部分蚀刻钨(或钨金属和/或钨材料),所述钨在所述三重除去方法中存在于低k材料层的下方或低k材料层和包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层的下方。我们自己的实验还得出结论,在低k材料层下方或在低k材料层和包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层下方的钨发生这种损坏或部分蚀刻,因为不包含如上所定义的组分(E)的组合物可以以足以无意中损坏或部分蚀刻下方的钨的量渗透或扩散通过覆盖钨(或钨金属和/或钨材料)的低k材料层或低k材料层和包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层。

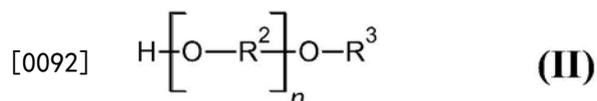
[0088] 我们自己实验的进一步的发现表明,在如上所述的方法中和/或以如上所述的方式,如上所定义的与一种或多种本发明氧化剂组合使用的清洁组合物的保护钨(作为钨金属或作为钨材料)免受损坏、除去或部分蚀刻的有益性能可以通过选择某些优选的烷基二

醇醚(如下文所定义和解释)作为清洁组合物(如上所定义)的组分(E)和/或通过所述清洁组合物中以如下文所定义和解释的量或优选量使用所述优选的烷基二醇醚来优化。

[0089] 因此,优选的是如本文所定义的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途(或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途),其中:

[0090] -组分(E)选自Hansen极性溶度参数 $\delta_p \leq 8 \text{ (MPa)}^{1/2}$,优选 $\leq 7.6 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 的烷基二醇醚,和/或

[0091] -所述清洁组合物包含一种或多种式II的烷基二醇醚作为组分(E):



[0093] 其中:

[0094] R^2 为具有1-6个,优选2-4个碳原子的支化或未支化(优选未支化)的亚烷基,

[0095] R^3 为具有1-8个,优选1-6个碳原子的支化或未支化(优选未支化)的烷基,且

[0096] n 为1-6,优选2-6的整数。

[0097] 在我们自己的实验中发现,如上所定义的烷基二醇醚和如下所定义的优选烷基二醇醚具有使它们极好地适用于本发明用途的与一种或多种氧化剂组合的清洁组合物的性质(例如在疏水性和/或粘度方面)。

[0098] 为了本发明的目的,如上所定义的组分(E)的烷基二醇醚的“Hansen极性溶度参数 δ_p ”优选是在Dow公司的各化合物的产品数据表中测定的各参数,其可在互联网上以如下地址访问:

[0099] <https://www.dow.com/en-us/product-search/eseriesglycolethers>,和

[0100] <https://www.dow.com/en-us/product-search/pseriesglycolethers>。

[0101] 为了本发明的目的,优选根据C.Hansen,“Hansen Solubility Parameters:A User's Handbook”,第2版,2007 (ISBN 9780849372483),特别是第15-16页中定义的方法测定上述地址中未发现的化合物的Hansen极性溶度参数 δ_p 。

[0102] Charles M.Hansen于1967年在其博士论文中作为一种预测一种材料是否会溶解于另一种材料中并形成溶液的方法开发了Hansen溶度参数。它们基于如下思想:相似相溶,其中一种分子被定义为“类似于”另一种分子,如果其以类似的方式与自身结合。特别地,每个分子被给予三个Hansen参数,每个通常以 $\text{(MPa)}^{1/2}$ 测量:

[0103] $-\delta_d$:分子间色散力的能量;

[0104] $-\delta_p$:分子间偶极分子间力的能量(本文中称为“Hansen极性溶度参数”);

[0105] $-\delta_h$:分子间氢键的能量。

[0106] 这三个参数可视为三维中的点的坐标,也称为Hansen空间。在该三维空间中,两个分子越接近,则它们越可能彼此溶解。

[0107] 在如上所定义的根据本发明使用的清洁组合物中,所述一种或多种烷基二醇醚(E)通常在每种情况下可单独使用(作为一种单一化合物)或者可与其他烷基二醇醚(E)组合使用。

[0108] 在我们自己的实验中还发现,当与如本文定义的一种或多种本发明氧化剂组合

(或与如上文或下文作为优选方案描述的一种或多种本发明氧化剂组合)使用时,包含一种或多种如上所定义的烷基二醇醚(E)并且包含作为一种或作为多种中的至少一种或作为多种中的所有极性非给质子有机溶剂(C)的被具有1-4个,优选1-2个碳原子的支化或未支化的烷基取代一次或两次的2-咪唑啉酮,特别是1,3-二甲基-2-咪唑啉酮的本发明的清洁组合物显示出特别好的稳定性。与使用包含一种或多种烷基二醇醚(E)但不包含作为极性非给质子有机溶剂(C)的2-咪唑啉酮(如上所定义)的类似清洁组合物相比,所述特别好的稳定性(对于一种或多种氧化剂,特别是对于过氧化氢)导致更持久和更高(选择性)的对包含选自Ti、TiN、Ta、Ta_xN、Al和HfO_x的材料或由其组成的层或掩模和/或包含选自碳化钨(WC_x)和氮化钨(WN_x)的材料或由其组成的层或掩模,特别是包含TiN(如上所定义)或由其组成的层或掩模的蚀刻活性。

[0109] 因此,优选的是如本文所定义的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途(或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途,特别是如下文作为“本发明的一个优选的特定变体”所述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途),其中所述清洁组合物包含:

[0110] (C)一种或多种极性非给质子有机溶剂,其中一种,或多种中的至少一种,或多种的所有极性非给质子有机溶剂(C)是被具有1-4个,优选1-2个碳原子的支化或未支化的烷基取代一次或两次的2-咪唑啉酮,优选1,3-二甲基-2-咪唑啉酮;和

[0111] (E)一种或多种烷基二醇醚(如本文所定义的,或如本文作为优选方案所定义的)。

[0112] 其中一种,或多种中的至少一种,或多种的所有极性非给质子有机溶剂(C)为式IV的烷基砷化合物(或本文作为优选方案描述的式IV的烷基砷化合物)的如本文所定义的与一种或多种本发明氧化剂组合使用的清洁组合物(或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途)可包含一种或多种烷基二醇醚作为其他组分(E),或其可不包含该其他组分(E)。在许多情况下,优选的是其中一种,或多种中的至少一种,或多种的所有极性非给质子有机溶剂(C)是式IV的烷基砷化合物(或本文作为优选方案描述的式IV的烷基砷化合物)的如本文所定义的与一种或多种本发明氧化剂组合使用的清洁组合物(或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途),其不包含一种或多种烷基二醇醚(如上所定义)作为其他组分(E)。

[0113] 还优选的是如本文所定义的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途(或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途),其中所述清洁组合物进一步包含:

[0114] (F)缓冲体系,其适于将所述清洁组合物的pH缓冲至6-9,优选7-8.5;和/或

[0115] (G)一种或多种螯合剂,优选选自1,2-亚环己基二次氨基四乙酸;N,N,N,N-乙二胺四(亚甲基膦酸);乙二胺四乙酸;2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮;1,1,1-三氟-2,4-戊二酮;1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮;1,4-苯醌;四氯-1,4-苯醌;8-羟基喹啉;羟基喹啉磺酸;2-(2-羟基苯基)-苯并噁唑;2-(2-羟基苯基)-苯并噻唑;吡啶;2-乙基吡啶;2-甲氧基吡啶;3-甲氧基吡啶;2-甲基吡啶;二甲基吡啶;哌啶;哌嗪;吡咯;异噁唑;联吡啶;噻啶;吡嗪;哒嗪;喹啉;异喹啉;吡啶;1-甲基咪唑;苯胺;亚水杨基苯胺;甲胺;二甲胺;乙胺;三乙胺;异丁胺;二异丁胺;叔丁胺;三丁胺;二丙胺;二甘醇胺;二异丙胺;五甲基二亚乙基三胺;单乙醇胺;三乙醇胺;甲基二乙醇胺;乙酰丙酮化物;乙酰丙酮;2,2'-氮烷二基二乙酸;氨基甲酸铵;吡

咯烷二硫代氨基甲酸铵;丙二酸二甲酯;乙酰乙酸甲酯;乙酰乙酰胺;N-甲基乙酰乙酰胺;硫代苯甲酸四甲铵;二硫化四甲基秋兰姆;羟乙磷酸;甲酸;乳酸;乳酸铵;甲磺酸;丙酸;磺基水杨酸;水杨酸; γ -丁内酯;及其混合物,

[0116] 其中优选地,所述一种或多种螯合剂选自1,2-亚环己基二次氨基四乙酸;N,N,N,N-乙二胺四(亚甲基膦酸)及其混合物;

[0117] 优选总量为0.01-3质量%,更优选为0.1-2质量%,仍更优选为0.15-1.5质量%,相对于清洁组合物总质量;

[0118] 和/或(H)一种或多种表面活性剂,优选包含一种或多种含氟表面活性剂(如下文所定义)。

[0119] 因此,还优选的是如本文所定义的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途(或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途),其中所述清洁组合物具有6-9,优选7-8.5的pH。

[0120] 优选的是与一种或多种氧化物组合的清洁组合物的本发明用途,其中组分(F)的缓冲体系是弱酸(例如磷酸)和弱酸盐的组合,这是本领域所已知的。缓冲体系可包含作为酸性要素(弱酸)的化合物,其也是螯合剂(G),特别是1,2-亚环己基次氨基四乙酸和/或N,N,N,N-乙二胺四(亚甲基膦酸)。缓冲体系的弱酸的优选盐包括式III的铵化合物:

[0121] $[N(R^4)_4]OH$ (III)

[0122] 其中 R^4 独立地选自氢和具有1-6个,优选1-4个碳原子的支化或未支化的烷基。为了本发明的目的,氢氧化四乙铵和氢氧化四甲铵是优选的式III化合物。

[0123] 在如上所定义的根据本发明使用的清洁组合物中,所述一种或多种螯合剂(G)通常在每种情况下可单独使用(作为一种单一化合物)或者可与其他螯合剂(G)组合使用。

[0124] 还优选的是与一种或多种氧化物组合的清洁组合物的本发明用途,其中如上所定义的清洁组合物的所述一种或多种表面活性剂(H)(如果存在)选自:

[0125] (i) 阴离子表面活性剂,优选选自月桂基硫酸铵,含氟表面活性剂,优选选自全氟化烷基磺酰胺盐(优选全氟化N-取代的烷基磺酰胺铵盐,PNAS),全氟辛烷磺酸盐,全氟丁烷磺酸盐,全氟壬酸盐和全氟辛酸盐;烷基-芳基醚磷酸盐和烷基醚磷酸盐,

[0126] (ii) 两性离子表面活性剂,优选选自(3-[(3-胆酰氨基丙基) 二甲基铵]-1-丙烷磺酸盐) (“CHAPS”),椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱(CAS登记号68139-30-0)、{3-(十二烷酰氨基)丙基}-(二甲基)铵}乙酸盐、磷脂酰丝氨酸、磷脂酰乙醇胺、磷脂酰胆碱,和

[0127] (iii) 非离子表面活性剂,优选选自葡糖苷烷基醚、甘油烷基醚、椰油酰胺乙醇胺和月桂基二甲基氧化胺。

[0128] 根据本发明第一优选变体的组合物或本发明第一优选变体的组合物中的更优选的表面活性剂(H)是或者包括全氟化N-取代的烷基磺酰胺铵盐。本发明组合物中的优选表面活性剂(H)不含金属或金属离子。

[0129] 在如上所定义的根据本发明使用的清洁组合物中,所述一种或多种表面活性剂(H)通常在每种情况下可单独使用(作为一种单一化合物)或者可与其他表面活性剂(H)组合使用。

[0130] 还优选的是与一种或多种氧化物组合的清洁组合物的本发明用途,其中如上所定义的清洁组合物的所述一种或多种表面活性剂(H)(如果存在)以相对于清洁组合物的总质

量为0.01-2质量%，更优选为0.02-1质量%，仍更优选为0.025-0.5质量%的总量存在。

[0131] 还优选的是如本文所定义的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途(或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途)，其中在清洁组合物中：

[0132] -所述一种或多种增溶剂(A)中的至少一种是或包含4-甲基吗啉-4-氧化物，和/或

[0133] -所述一种或多种腐蚀抑制剂(B)中的至少一种选自苯并三唑类及其混合物，所述苯并三唑类是未被取代或被具有1、2、3或4个碳原子的支化或未支化的烷基和/或卤素独立地取代一次或两次，其中卤素优选选自氯和溴；和/或

[0134] -所述一种或多种极性非给质子有机溶剂(C)中的至少一种选自二甲基甲酰胺、二甲亚砜、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、环丁砜(2,3,4,5-四氢噻吩-1,1-二氧化物)、四氢呋喃及其混合物，

[0135] 其中优选所述一种或多种极性非给质子有机溶剂(C)中的至少一种是二甲亚砜或环丁砜，和/或

[0136] -包含氟阴离子的蚀刻剂的总量相对于清洁组合物的总质量为<0.001质量%，其中优选地所述清洁组合物不包含含氟阴离子的蚀刻剂，和/或

[0137] -组分(E)包含一种或多种式II的烷基二醇醚且在所述一种或多种式II的烷基二醇醚中，

[0138] -R²为具有3-4个碳原子的支化或未支化的亚烷基；和/或

[0139] -R³为具有1、2、3、5或6个碳原子的支化或未支化的烷基；和/或

[0140] -n为2-4的整数；和/或

[0141] -不含特定的化合物丁基二甘醇(也称为“二甘醇丁基醚”)。

[0142] 总量相对于清洁组合物的总质量为<0.001质量%(如上所定义)的包含氟阴离子的蚀刻剂优选选自氟化铵、氟氢化铵、氟化三乙醇胺、氟化二甘醇胺、氟化甲基二乙醇胺、氟化四甲基胺、三乙胺三氢氟化物、氟化氢、氟硼酸、四氟硼酸、四氟硼酸铵、氟乙酸、氟乙酸铵、三氟乙酸、氟硅酸、氟硅酸铵、四氟硼酸四丁胺及其混合物。

[0143] 进一步优选的是如本文所定义的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途(或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途)，其中在清洁组合物中：

[0144] -所述一种或多种增溶剂(A)，优选4-甲基吗啉-4-氧化物的总量为1-15质量%，优选为2-12质量%，更优选为3-10质量%，相对于清洁组合物总质量；和/或

[0145] -一种，或多种中的至少一种，或多种中的所有极性非给质子有机溶剂(C)(优选多种非质子有机溶剂(C)中的所有)是如上所定义的式IV的烷基砜化合物(或者如上文作为优选方案所定义的式IV的烷基砜化合物)，且所述一种或多种增溶剂(A)，优选4-甲基吗啉-4-氧化物的总量相对于清洁组合物的总质量为1-15质量%，优选为5-15质量%，更优选为7-12质量%；和/或

[0146] -优选选自未被取代或被具有1、2、3或4个碳原子的支化或未支化的烷基和/或被卤素独立地取代一次或两次的苯并三唑类及其混合物的所述一种或多种腐蚀抑制剂(B)的总量相对于清洁组合物的总质量为0.1-6质量%，优选为0.2-6质量%，更优选为0.5-5质量%；和/或

[0147] -优选选自二甲基甲酰胺、二甲亚砜、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、环丁砜、四氢呋喃及其混合物的所述一种或多种极性非给质子有机溶剂(C)的总量相对于清洁组合物的总质量为1-50质量%，优选为3-45质量%，更优选为5-40质量%；和/或

[0148] -一种，或多种中的至少一种，或多种中的所有极性非给质子有机溶剂(C)（优选所述多种极性非给质子有机溶剂(C)中的所有）是如上所定义的式IV的烷基砜化合物（或者如上文作为优选方案所定义的式IV的烷基砜化合物），并且所述一种或多种极性非给质子有机溶剂(C)的总量相对于清洁组合物的总质量为10-50质量%，优选为15-45质量%，更优选为>30质量%至45质量%；和/或

[0149] -所述一种或多种烷基二醇醚(E)，优选所述一种或多种式II的烷基二醇醚的总量相对于清洁组合物的总质量为5-50质量%，优选为10-40质量%，更优选为15-35质量%；和/或

[0150] -所述清洁组合物至少包含组分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)和(F)，优选所述清洁组合物至少包含组分(A)、(B)、(C)、(D)和(F)，更优选所述清洁组合物包含组分(A)、(B)、(C)、(D)、(F)、(G)和(H)；和/或

[0151] -水(D)补足余量至100质量%的清洁组合物。

[0152] 在第一优选的替代方案中，优选的是如本文所定义的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途（或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途），其中所述一种或多种极性非给质子有机溶剂(C)的总量相对于清洁组合物的总质量为5-15质量%，所述极性非给质子有机溶剂(C)优选选自二甲基甲酰胺、二甲亚砜、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、环丁砜、四氢呋喃及其混合物；

[0153] 在第二优选的替代方案中，优选的是如本文所定义的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途（或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途），其中所述一种或多种极性非给质子有机溶剂(C)的总量相对于清洁组合物的总质量为30-40质量%，所述极性非给质子有机溶剂(C)优选选自二甲基甲酰胺、二甲亚砜、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、环丁砜、四氢呋喃及其混合物。

[0154] 对于如本文所定义的与一种或多种本发明多种氧化剂组合的清洁组合物的用途（或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途），氧化剂优选以如下文对本发明湿蚀刻组合物所解释和定义（或其变体或优选变体）的以相对于清洁组合物的量使用。

[0155] 本发明的一个优选的特定变体涉及如本文所定义的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途（或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途），其中清洁组合物包含以下组分或由其组成：

[0156] (A) 作为增溶剂的4-甲基吗啉-4-氧化物，

[0157] 相对于清洁组合物的总质量，其总量为2-12质量%，更优选3-10质量%；

[0158] (B) 一种或多种腐蚀抑制剂，其选自未被取代或被具有1、2、3或4个碳原子的未支化烷基独立地取代一次或两次的苯并三唑类及其混合物；

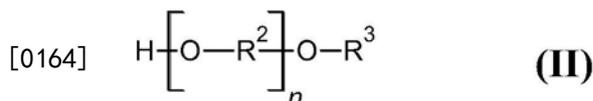
[0159] 相对于清洁组合物的总质量，其总量为0.2-6质量%，优选为0.5-5质量%；

[0160] (C) 一种或多种极性非给质子有机溶剂，其选自二甲亚砜、环丁砜及其混合物，

[0161] 相对于清洁组合物的总质量，其总量为3-45质量%，优选为5-15质量%，

[0162] (D) 作为到100质量%清洁组合物的余量的水,

[0163] (E) 一种或多种式II的烷基二醇醚:



[0165] 其中:

[0166] R^2 为具有2-4个碳原子的未支化的亚烷基,

[0167] R^3 为具有1-6个碳原子的支化或未支化的烷基,且

[0168] n 为2-6的整数

[0169] 相对于清洁组合物的总质量,其总量为10-40质量%,优选15-35质量%,

[0170] (F) 缓冲体系,其适于将所述清洁组合物的pH缓冲至6-9,优选7-8.5,和

[0171] (G) 一种或多种螯合剂,其选自1,2-亚环己基二次氨基四乙酸、N,N,N,N-乙二胺四(亚甲基膦酸)及其混合物,

[0172] 相对于清洁组合物的总质量,其总量为0.1-2质量%,优选为0.15-1.5质量%。

[0173] 本发明的另一个优选的特定变体涉及如本文所定义的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途(或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途),其中清洁组合物包含以下组分或由其组成:

[0174] (A) 作为增溶剂的4-甲基吗啉-4-氧化物,

[0175] 相对于清洁组合物的总质量,其总量为1-15质量%,更优选为8-15质量%;

[0176] (B) 一种或多种腐蚀抑制剂,其选自未被取代或被具有1、2、3或4个碳原子的未支化烷基独立地取代一次或两次的苯并三唑类及其混合物;

[0177] 相对于清洁组合物的总质量,其总量为0.2-6质量%,优选为0.5-5质量%;

[0178] (C) 一种或多种极性非给质子有机溶剂,其中所述(多种)极性非给质子有机溶剂(C)中的所有是式IV的烷基砷化合物(如上所定义),

[0179] 其中优选地,式IV的烷基砷化合物选自乙基甲基砷、乙基异丙基砷、乙基异丁基砷、异丙基异丁基砷、环丁砷、3-甲氧基环丁砷及其混合物,其中更优选地,式IV的烷基砷化合物选自乙基甲基砷、乙基异丙基砷、环丁砷及其混合物,其中甚至更优选地,式IV的烷基砷化合物为环丁砷;

[0180] 相对于清洁组合物的总质量,其总量为10-50质量%,优选为15-45质量%,更优选为>30质量%至45质量%,

[0181] (D) 水,优选作为到100质量%清洁组合物的余量,

[0182] (F) 缓冲体系,其适于将清洁组合物的pH缓冲至6-9,优选7-8.5,

[0183] (G) 一种或多种螯合剂,其优选选自1,2-亚环己基二次氨基四乙酸、如上所定义(或者如上文作为优选方案所定义)的式III的铵化合物及其混合物,相对于清洁组合物的总质量,其总量为0.1-2质量%,优选为0.15-1.5质量%,和

[0184] (H) 优选一种或多种表面活性剂,其优选包含一种或多种含氟表面活性剂,(如果存在),其总量相对于清洁组合物的总质量为0.01-2质量%,优选为0.02-1质量%。

[0185] 进一步优选的还有如本文所定义的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途(或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本

发明用途),其中所述用途包括从半导体衬底的表面除去蚀刻后或灰化后的残余物,并且其中:

[0186] -半导体衬底包含选自铜,钴,优选钨,更优选下方钨的至少一种材料;和低k材料,和/或

[0187] -所述用途包括清洁半导体衬底,所述半导体衬底包含选自铜,钴,优选钨,更优选下方钨的至少一种材料;和低k材料;和/或

[0188] -所述用途包括在存在选自铜,钴,优选钨,更优选下方钨的至少一种材料以及低k材料的情况下从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物;

[0189] 其中蚀刻后或灰化后的残余物包含一种或多种选自包含以下物质的组或由以下物质组成的组中的残余物:

[0190] -一种或多种有机化合物,优选有机聚合物,其包含或不含氟,

[0191] -金属有机配合物,和

[0192] -金属材料,优选钛和/或钛的氧化物和/或钛的氮化物;和/或

[0193] -所述用途包括从半导体衬底表面除去残余物和污染物,所述半导体衬底包含选自铜,钴,优选钨,更优选下方钨的至少一种材料;以及低k材料,

[0194] -其中优选地,所述残余物和污染物包含有机化合物或由其组成,所述有机化合物优选为包含或不含氟的有机聚合物。

[0195] 本文所用的术语“下方钨”意指钨(作为钨金属或作为钨材料)存在于至少一个低k材料层之下(并被其完全覆盖),并且优选地还被至少一个如上所定义的包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层覆盖(如果存在的话,其通常位于至少一个低k材料层和钨之间,并且将所述至少一个低k材料层的整个表面与钨的表面分开)。因此,优选地,在半导体器件(优选如本文所定义)的制造方法期间,下方的钨不直接暴露于清洁组合物(与一种或多种氧化剂组合)或湿蚀刻组合物(二者均如本文所定义),但当所述清洁组合物(与一种或多种氧化剂组合)或所述湿蚀刻组合物渗透或扩散通过所述至少一个低k材料层且(如果适用)另外渗透或扩散通过包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层时,下方的钨可与清洁组合物(与一种或多种氧化剂组合)和/或湿蚀刻组合物接触。

[0196] 还优选的是如本文所定义的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途(或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途),其中所述用途包括蚀刻,优选氧化性蚀刻,或部分蚀刻,优选部分氧化性蚀刻包含选自Ti、TiN、Ta、TaN、Al和 HfO_x 的材料或由其组成的层或掩模,优选硬掩模,和/或包含选自碳化钨(WC_x)和氮化钨(WN_x)的材料或由其组成的层或掩模,优选硬掩模,并且其中所述层或掩模,优选硬掩模的(氧化性)蚀刻或部分(氧化性)蚀刻包括:

[0197] -除去或部分除去含金属的硬掩模,所述含金属的硬掩模优选选自Ti硬掩模、TiN硬掩模、Ta硬掩模、TaN硬掩模、Al硬掩模和 HfO_x 硬掩模,和/或选自碳化钨(WC_x)硬掩模和氮化钨(WN_x)硬掩模;更优选地,TiN硬掩模,优选在选自铜,钴,优选钨,更优选下方钨的至少一种材料和低k材料的存在下;和/或

[0198] -在至少一种选自铜,钴,优选钨,更优选下方钨的材料和低k材料存在下,在半导体衬底表面上进行蚀刻,优选氧化性蚀刻,或部分蚀刻,优选部分氧化性蚀刻;和/或

[0199] -在低k材料层和/或优选包含钨的层,更优选下方钨,和/或包含铜和/或钴的层的

存在下进行蚀刻,优选选择性蚀刻包含铝化合物的层;和/或

[0200] -在低k材料层和/或优选包含钨的层,更优选下方钨,和/或包含铜和/或钴的层的存在下,从半导体衬底除去,优选选择性除去包含铝化合物的层,和/或

[0201] -在低k材料层和/或优选包含钨的层,更优选下方钨,和/或包含铜和/或钴的层的存在下,从半导体衬底表面除去,优选选择性除去包含铝化合物的层。

[0202] 在本发明特别优选的变体中,优选的是如本文所定义的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途(或者如上文或下文作为优选方案描述的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途),其中:

[0203] -清洁组合物与一种或多种氧化剂在一步法中组合使用以除去:

[0204] (i) 含金属的硬掩模,优选选自Ti硬掩模、TiN硬掩模、Ta硬掩模、TaN硬掩模、Al硬掩模和 HfO_x 硬掩模和/或选自碳化钨(WC_x)硬掩模和氮化钨(WN_x)硬掩模,更优选TiN硬掩模,和

[0205] (ii) 沉积在包含铜的层上,优选铜层上,和/或包含钴的层上,优选钴层上的铝化合物的蚀刻终止层;

[0206] 优选在钨存在下进行,所述钨完全被至少一个低k材料层覆盖(并且优选另外被至少一个蚀刻终止层覆盖,所述蚀刻终止层包含一种或多种铝化合物或由其组成,所述蚀刻终止层位于钨和所述至少一个低k材料层之间);和/或

[0207] -清洁组合物与一种或多种氧化剂在分开的步骤中或同一步骤中同时使用,优选在同一步骤中同时使用;和/或

[0208] -所述一种或多种氧化剂选自过氧化氢、过氧化脲、过二硫酸、过硫酸铵、过一硫酸、焦硫酸、臭氧及其混合物;并且优选地,所述一种或多种氧化剂中的一种为过氧化氢;和/或

[0209] -所述一种或多种氧化剂,优选过氧化氢,以相对于清洁组合物的总质量为2-25质量%,优选为5-20质量%,更优选为7.5-20质量%,甚至更优选为10-17.5质量%的总量使用;和/或

[0210] -一种或多种稳定剂与所述一种或多种氧化剂和/或与清洁组合物组合使用,所述稳定剂优选选自胺-N-氧化物;柠檬酸;1-羟基乙烷1,1-二膦酸;乙醇酸;乳酸;羟基丁酸;甘油酸;苹果酸;酒石酸;丙二酸;琥珀酸;戊二酸;马来酸及其混合物。

[0211] 本发明还涉及如上所定义的清洁组合物(或者如上文作为优选方案所定义的清洁组合物),特别是如上文在本发明的清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的用途的情况下所定义的那样(包括其所有变体和优选变体)。

[0212] 通常,在清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途的上下文中,本文所讨论的本发明的所有方面加以必要的变更后适用于如上文和下文所定义的本发明清洁组合物。同样,本文讨论的本发明清洁组合物的所有方面加以必要的变更后适用于清洁组合物与一种或多种氧化剂(如上所定义)组合的本发明用途。

[0213] 优选的是如本文所定义的本发明清洁组合物(或者如上文或下文作为优选方案描述的本发明清洁组合物),其中:

[0214] -包含氟阴离子的蚀刻剂的总量相对于清洁组合物的总质量为<0.001质量%,其中优选地清洁组合物不包含含氟阴离子的蚀刻剂;和/或

[0215] -清洁组合物包含：

[0216] (F) 缓冲体系，其适于将清洁组合物的pH缓冲至6-9，和/或

[0217] -清洁组合物包含一种或多种式II的烷基二醇醚作为组分 (E) 并且在所述一种或多种式II的烷基二醇醚中，

[0218] -R²为具有3-4个碳原子的支化或未支化的亚烷基；和/或

[0219] -R³为具有1、2、3、5或6个碳原子的支化或未支化的烷基；和/或

[0220] -n为2-4的整数；和/或

[0221] -不含特定的化合物丁基二甘醇。

[0222] 本发明还涉及如上所定义的清洁组合物用于从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物的用途(或者如上文作为优选方案所定义的清洁组合物的用途)。

[0223] 通常，在清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途和/或本发明清洁组合物的上下文中，本文所讨论本发明的所有方面加以必要的变更后适用于如上文和下文所定义的清洁组合物用于从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物的本发明用途。同样，本文所述的清洁组合物用于从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物的本发明用途的所有方面加以必要的变更后适用于清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途和/或本发明的清洁组合物(二者均如上所定义)。

[0224] 在我们自己的实验中发现，如上所定义的本发明清洁组合物，特别是其中一种，或多种中的至少一种，或(在本发明该方面的特别优选的变体中)多种中的所有极性非给质子有机溶剂(C)是式IV的烷基砷化合物(或在本文作为优选方案描述的式IV的烷基砷化合物)的清洁组合物，特别适于：

[0225] (a) 减少可能存在于或可能沉降在半导体衬底表面上的(例如来自环境的)纳米级颗粒的数量(或者避免将该纳米级颗粒例如从环境引入或吸附到半导体衬底表面上)：在我们自己的实验中发现，该纳米级颗粒(例如SiO_x、SiC、SiOC或Ti离子的颗粒)将倾向于逐渐聚集成亚微米级或微米级，并且如果被引入或吸附到半导体衬底的表面上(并且没有通过施加本发明清洁组合物而除去)，则可能在由所述半导体衬底制造的半导体产品中引起缺陷；和/或

[0226] (b) 从半导体衬底表面移除颗粒，特别是蚀刻后或灰化后的残余物的颗粒。

[0227] 还发现，与包含(i)一种或多种烷基二醇醚(E)但不含极性非给质子有机溶剂(C)(例如包含丁基二甘醇，参见例如清洁组合物CC113)的类似清洁组合物相比，或者与包含(ii)一种或多种烷基二醇醚(E)和一种或多种极性非给质子有机溶剂(C)，但不是式IV的烷基砷化合物(例如包含丁基二甘醇和二甲亚砷，参见例如清洁组合物CC112)的类似清洁组合物相比，仅包含一种或多种式IV的烷基砷化合物作为所述一种或多种极性非给质子有机溶剂(C)(但不含烷基二醇醚(E)，例如清洁组合物CC11或CC114)的本发明清洁组合物的上述两种效果更显著。

[0228] 此外，在我们自己的实验中还发现，如上所定义的本发明清洁组合物，特别是其中一种，或多种中的至少一种，或(在本发明该方面的特别优选的变体中)多种中的所有极性非给质子有机溶剂(C)是式IV烷基砷化合物(或本文作为优选方案描述的式IV烷基砷化合物)的清洁组合物具有特别低的混浊倾向。

[0229] 优选的是如上所定义的清洁组合物(或者如上文作为优选方案所定义的清洁组合

物)用于从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物的用途,其中:

[0230] -半导体衬底包含选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料,和/或

[0231] -所述用途包括清洁半导体衬底,该半导体衬底包含选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料;和/或

[0232] -所述用途包括在存在选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料的情况下从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物,

[0233] 其中蚀刻后或灰化后的残余物包含一种或多种选自包含如下物质的组或由其组成的组的残余物:

[0234] -一种或多种有机化合物,优选有机聚合物,其包含或不含氟,

[0235] -金属有机配合物,和

[0236] -金属材料,优选钛和/或钛的氧化物和/或钛的氮化物;和/或

[0237] -所述用途包括从半导体衬底表面除去残余物和污染物,所述半导体衬底包含选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料,

[0238] 其中优选地,所述残余物和污染物包含有机化合物或由其组成,所述有机化合物优选为包含或不含氟的有机聚合物。

[0239] 本发明还涉及一种湿蚀刻组合物,其包含:

[0240] (W1)如上所定义的本发明清洁组合物(或者如上文作为优选方案所定义的本发明清洁组合物),特别是如上文在清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途的上下文中所定义的那样(包括其所有变体和优选变体),和

[0241] (W2)一种或多种氧化剂,其优选选自过氧化氢、过氧化脲、过二硫酸、过硫酸铵、过一硫酸、焦硫酸和臭氧;

[0242] 优选总量为2-25质量%,优选为5-20质量%,更优选为7.5-20质量%,甚至更优选为10-17.5质量%,相对于清洁组合物总质量。

[0243] 通常,在清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途、本发明清洁组合物和/或清洁组合物用于除去蚀刻后或灰化后的残余物的本发明用途的上下文中,本文讨论的本发明所有方面加以必要的变更后适用于如上文和下文所定义的本发明湿蚀刻组合物。同样,本文所述的本发明湿蚀刻组合物的所有方面加以必要的变更后适用于清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途、本发明的清洁组合物和/或本发明清洁组合物用于除去蚀刻后或灰化后的残余物的用途。

[0244] 优选的是如本文所定义的本发明湿蚀刻组合物(或者如上文或下文作为优选方案描述的本发明湿蚀刻组合物),其具有6-9,优选6.5-8.0的pH。

[0245] 与上文在清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途的上下文中所解释的内容类似,在我们自己的实验中发现,如上所定义的本发明湿蚀刻组合物(特别是本文作为优选方案描述的本发明湿蚀刻组合物),特别是其中一种,或多种中的至少一种,或(在本发明该方面的特别优选的变体中)多种中的所有多种极性非给质子有机溶剂(C)为式IV的烷基砷化合物(或本文作为优选方案描述的式IV烷基砷化合物)的湿蚀刻组合物显示出以下有益效果:

[0246] -在半导体衬底表面上对包含选自Ti、TiN、Ta、TaN、Al和HfO_x的材料或由其组成的层或掩模和/或包含选自碳化钨(WC_x)和氮化钨(WN_x)的材料或由其组成的层或掩模,特别是

包含TiN或由其组成的层或掩模进行蚀刻,特别是氧化性蚀刻,或部分蚀刻,特别是部分氧化性蚀刻时,具有高选择性,特别是在存在选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料的情况下;和

[0247] -在延长的时间内具有高蚀刻速率稳定性。所述高蚀刻速率稳定性导致在包含选自Ti、TiN、Ta、Ta_xN、Al和HfO_x的材料或由其组成的层或掩模和/或包含选自碳化钨(WC_x)和氮化钨(WN_x)的材料或由其组成的层或掩模,特别是包含TiN或由其组成的层或掩模(如上所述)上进行时,具有持久和高(选择性)蚀刻速率。例如,所述湿蚀刻组合物可保持在包含TiN或由其组成的层或掩模上进行时的高选择性蚀刻速率达24小时或更长的时间(也参见实施例部分)。

[0248] 此外,本发明还涉及如上所定义的湿蚀刻组合物的用途(或者如上文作为优选方案所定义的湿蚀刻组合物的用途),其用于:

[0249] -除去或部分除去含金属的硬掩模,所述含金属的硬掩模优选选自Ti硬掩模、TiN硬掩模、Ta硬掩模、Ta_xN硬掩模、Al硬掩模和HfO_x硬掩模,和/或选自碳化钨(WC_x)硬掩模和氮化钨(WN_x)硬掩模;更优选TiN硬掩模,优选地,在存在选自铜,钴,优选钨,更优选下方钨的至少一种材料和低k材料的情况下,和/或

[0250] -在半导体衬底的表面上蚀刻,优选氧化性蚀刻,或部分蚀刻,优选部分氧化性蚀刻包含选自Ti、TiN、Ta、Ta_xN、Al和HfO_x的材料或由其组成的层或掩模和/或包含选自碳化钨(WC_x)和氮化钨(WN_x)的材料或由其组成的层或掩模;优选包含TiN或由其组成的层或掩模,

[0251] 优选在存在至少一种选自铜,钴,优选钨,更优选下方钨的材料以及低k材料的情况下;和/或

[0252] -在存在低k材料层和/或包含铜和/或钴的层和/或优选包含钨的层,更优选下方钨的情况下蚀刻,优选选择性蚀刻,包含铝化合物的层;和/或

[0253] -在存在低k材料层和/或包含铜和/或钴的层和/或优选包含钨的层,更优选下方钨的情况下,从半导体衬底除去,优选选择性除去包含铝化合物的层;和/或

[0254] -在存在低k材料层和/或包含铜和/或钴的层和/或优选包含钨的层,更优选下方钨的情况下,从半导体衬底的表面除去,优选选择性除去包含铝化合物的层;和/或

[0255] -从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物,优选在选自铜,钴,优选钨,更优选下方钨的至少一种材料和低k材料的存在下进行,

[0256] 其中所述蚀刻后或灰化后的残余物优选包含一种或多种选自包含如下物质的组或由其组成的组:

[0257] -一种或多种有机化合物,优选有机聚合物,其包含或不含氟,

[0258] -金属有机配合物,和

[0259] -金属材料,优选钛和/或钛的氧化物和/或钛的氮化物。

[0260] 通常,在清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途、本发明的清洁组合物、清洁组合物用于除去蚀刻后或灰化后的残余物的本发明用途和/或本发明的湿蚀刻组合物的上下文中,本文所讨论的本发明的所有方面加以必要的变更后适用于如上文和下文所定义的本发明湿蚀刻组合物的用途。同样,本文所述的本发明湿蚀刻组合物的所有方面加以必要的变更后适用于清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途、本发明的清洁组合物、清洁组合物用于除去蚀刻后或灰化后的残余物的本发明用途和/或本发明的湿

蚀刻组合物。

[0261] 在另一方面,本发明还涉及一种由半导体衬底制造半导体器件的方法,其包括以下步骤:

[0262] P1) 通过将如上所定义的本发明清洁组合物(或者如上文作为优选方案所定义的本发明清洁组合物)与一种或多种氧化剂混合而制备湿蚀刻组合物,所述氧化剂优选选自过氧化氢、过氧化脲、过二硫酸、过硫酸铵、过一硫酸、焦硫酸、臭氧及其混合物,或

[0263] 提供如上所定义的本发明湿蚀刻组合物(或者如上文作为优选方案所定义的本发明湿蚀刻组合物),

[0264] 和

[0265] P2) 使如下材料与步骤P1)中接收或提供的湿蚀刻组合物接触至少一次,优选在选自铜,钴,优选钨,更优选下方钨的至少一种材料和低k材料的存在下,

[0266] -层或掩模,其优选选自Ti层或掩模、TiN层或掩模、Ta层或掩模、TaN层或掩模、Al层或掩模和 HfO_x 层或掩模,和/或选自碳化钨(WC_x)层或掩模和氮化钨(WN_x)层或掩模;更优选TiN层或掩模,在半导体衬底表面上,和/或

[0267] -沉积在包含铜的层,优选铜层上,和/或沉积在包含钴的层,优选钴层上包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层,在半导体衬底表面上,

[0268] 优选地以便

[0269] -蚀刻,优选选择性氧化性蚀刻,或部分蚀刻,优选选择性部分氧化性蚀刻所述层或掩模,和/或

[0270] -从半导体衬底表面除去,优选选择性除去包含铝化合物的蚀刻终止层,和/或

[0271] -从所述半导体衬底的表面除去蚀刻后或灰化后的残余物,

[0272] 优选在一步法中进行。

[0273] 通常,在清洁组合物与一种或多种氧化剂的组合的本发明用途、本发明的清洁组合物、清洁组合物用于除去蚀刻后或灰化后的残余物的本发明用途、本发明的湿蚀刻组合物和/或湿蚀刻组合物的本发明用途的上下文中,本文所讨论的本发明的所有方面加以必要的变更后适用于如上文和下文所定义的本发明半导体器件的制造方法。同样,本文所述的本发明半导体器件的制造方法的所有方面加以必要的变更后适用于清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途、清洁组合物用于除去蚀刻后或灰化后的残余物的本发明用途、本发明的清洁组合物、本发明的湿蚀刻组合物和/或湿蚀刻组合物的本发明用途。

[0274] 在另一方面,本发明还涉及一种成套包装,其优选用于从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物,用于在半导体衬底表面上优选蚀刻,优选氧化性蚀刻,或部分蚀刻,优选部分氧化性蚀刻包含选自Ti、TiN、Ta、TaN、Al和 HfO_x 的材料或由其组成的层或掩模,和/或包含选自碳化钨(WC_x)和氮化钨(WN_x)的材料或由其组成的层或掩模;优选地,包含TiN或由其组成的层或掩模,在存在低k材料层和/或优选地包含钨,更优选下方钨的层和/或包含铜和/或钴的层的情况下,蚀刻,优选选择性蚀刻包含一种或多种铝化合物或由其组成的层,

[0275] 其包含如下组分作为单独的组分:

[0276] (K1)如上所定义的本发明清洁组合物(或者如上文作为优选方案所定义的本发明清洁组合物),和

[0277] (K2) 一种或多种氧化剂,其优选选自过氧化氢、过氧化脲、过二硫酸、过硫酸铵、过一硫酸、焦硫酸、臭氧及其混合物;更优选地,所述一种或多种氧化剂中的一种为过氧化氢;

[0278] 并且进一步任选包含作为单独组分或与组分 (K1) 和/或与组分 (K2) 组合的如下组分:

[0279] (K3) 一种或多种稳定剂,其优选选自胺-N-氧化物;柠檬酸;1-羟基乙烷1,1-二膦酸;乙醇酸;乳酸;羟基丁酸;甘油酸;苹果酸;酒石酸;丙二酸;琥珀酸;戊二酸;马来酸及其混合物。

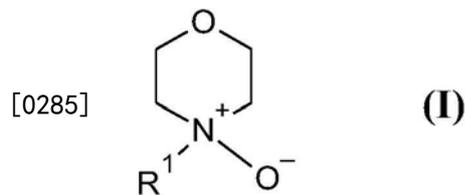
[0280] 通常,在清洁组合物与一种或多种氧化剂的组合的本发明用途、本发明的清洁组合物、清洁组合物用于除去蚀刻后或灰化后的残余物的本发明用途、本发明的湿蚀刻组合物、湿蚀刻组合物用于除去蚀刻后或灰化后的残余物的本发明用途、本发明的制造半导体器件的方法的上下文中,本文所讨论的本发明的所有方面加以必要的变更后适用于如上文和下文所定义的本发明成套包装。同样,本文所述的本发明成套包装的所有方面加以必要的变更后适用于清洁组合物与一种或多种氧化剂组合的本发明用途、本发明的清洁组合物、清洁组合物用于除去蚀刻后或灰化后的残余物的本发明用途、本发明的湿蚀刻组合物、湿蚀刻组合物用于除去蚀刻后或灰化后的残余物的本发明用途和/或本发明的制造半导体器件的方法。

[0281] 本发明的清洁组合物(包括如本文所定义的其所有变体和优选变体)、本发明的湿蚀刻组合物(包括如本文所定义的其所有变体和优选变体)和/或本发明的成套包装(包括如本文所定义的其所有变体和优选变体)被设计和意欲用于或应用于制造半导体器件的方法(包括如本文所定义的该方法的所有变体和优选变体)。

[0282] 本发明或其变体还汇总和定义在以下方面A1至A15中:

[0283] A1. 至少包含以下组分的清洁组合物的用途:

[0284] (A) 作为增溶剂的一种或多种式I化合物:



[0286] 其中R¹选自具有1、2、3或4个碳原子的支化或未支化的烷基;

[0287] (B) 一种或多种腐蚀抑制剂,其选自未被取代或被具有1、2、3或4个碳原子的支化或未支化的烷基,其中烷基是支化或未支化的且具有1、2、3或4个碳原子的氨基烷基,苯基,苯硫基,卤素,羟基,硝基和/或硫醇基独立地取代一次或两次的苯并三唑类及其混合物;

[0288] (C) 一种或多种极性非给质子有机溶剂;和

[0289] (D) 水,

[0290] 所述清洁组合物与一种或多种氧化剂组合,

[0291] -用于从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物,和/或

[0292] -用于蚀刻或部分蚀刻包含选自Ti、TiN、Ta、Ta₂N₅、Al和HfO_x的材料或由其组成的层或掩模。

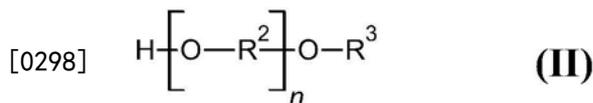
[0293] A2. 根据方面A1的用途,其中清洁组合物包含作为其他组分的:

[0294] (E) 一种或多种烷基二醇醚。

[0295] A3. 根据方面A2的用途,其中:

[0296] -组分(E)选自Hansen极性溶度参数 $\delta_p \leq 8$ (MPa)^{1/2}的烷基二醇醚,和/或

[0297] -清洁组合物包含一种或多种式II的烷基二醇醚作为组分(E):



[0299] 其中:

[0300] R²为具有1-6个,优选2-4个碳原子的支化或未支化的亚烷基,

[0301] R³为具有1-8个,优选1-6个碳原子的支化或未支化的烷基,且

[0302] n为1-6,优选2-6的整数。

[0303] A4.根据前述方面中任一项的用途,其中清洁组合物进一步包含:

[0304] (F)缓冲体系,其适于将清洁组合物的pH缓冲至6-9,优选7-8.5;和/或

[0305] (G)一种或多种螯合剂,

[0306] 优选总量为0.01-3质量%,更优选为0.1-2质量%,仍更优选为0.15-1.5质量%,相对于清洁组合物总质量;和/或

[0307] (H)一种或多种表面活性剂,优选包含一种或多种含氟表面活性剂。

[0308] A5.根据前述方面中任一项的用途,其中在清洁组合物中:

[0309] -所述一种或多种增溶剂(A)中的至少一种是或包含4-甲基吗啉-4-氧化物,和/或

[0310] -所述一种或多种腐蚀抑制剂(B)中的至少一种选自未被取代或被具有1、2、3或4个碳原子的支化或未支化的烷基和/或卤素独立地取代一次或两次的苯并三唑类及其混合物,所述卤素优选选自氯和溴;和/或

[0311] -所述一种或多种极性非给质子有机溶剂(C)中的至少一种选自二甲基甲酰胺、二甲亚砜、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、环丁砜、四氢呋喃及其混合物,

[0312] 其中优选所述一种或多种极性非给质子有机溶剂(C)中的至少一种为二甲亚砜,和/或

[0313] -包含氟阴离子的蚀刻剂的总量相对于清洁组合物的总质量为<0.001质量%,其中优选地清洁组合物不包含含氟阴离子的蚀刻剂;和/或

[0314] -在所述一种或多种式II的烷基二醇醚中,

[0315] -R²为具有3-4个碳原子的支化或未支化的亚烷基;和/或

[0316] -R³为具有1、2、3、5或6个碳原子的支化或未支化的烷基;和/或

[0317] -n为2-4的整数;

[0318] 和/或

[0319] -不含特定的化合物丁基二甘醇。

[0320] A6.根据前述方面中任一项的用途,其中在清洁组合物中:

[0321] -所述一种或多种增溶剂(A),优选4-甲基吗啉-4-氧化物的总量为1-15质量%,优选为2-12质量%,更优选为3-10质量%,相对于清洁组合物总质量,和/或

[0322] -所述一种或多种腐蚀抑制剂(B)的总量相对于清洁组合物的总质量为0.1-6质量%,优选为0.2-6质量%,更优选为0.5-5质量%;其中腐蚀抑制剂(B)优选选自未被取代或被具有1、2、3或4个碳原子的支化或未支化的烷基和/或被卤素独立地取代一次或两次的苯并三唑类及其混合物;和/或

[0323] -所述一种或多种极性非给质子有机溶剂(C)的总量相对于清洁组合物的总质量为1-50质量%，优选为3-45质量%，更优选为5-40质量%；其中极性非给质子有机溶剂(C)优选选自二甲基甲酰胺、二甲亚砜、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、环丁砜、四氢呋喃及其混合物；和/或

[0324] -所述一种或多种烷基二醇醚(E)，优选所述一种或多种式II的烷基二醇醚的总量为5-50质量%，优选为10-40质量%，更优选为15-35质量%，相对于清洁组合物总质量；和/或

[0325] -清洁组合物至少包含组分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)和(F)；和/或

[0326] -水(D)补足余量至100质量%的清洁组合物。

[0327] A7.根据前述方面中任一项的用途，其中所述用途包括从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物，并且其中：

[0328] -半导体衬底包含选自铜，钴，优选钨的至少一种材料和低k材料，和/或

[0329] -所述用途包括清洁半导体衬底，所述半导体衬底包含选自铜，钴，优选钨的至少一种材料和低k材料；和/或

[0330] -所述用途包括在存在选自铜，钴，优选钨的至少一种材料和低k材料的情况下从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物，

[0331] 其中蚀刻后或灰化后的残余物包含一种或多种选自包含如下物质的组或由其组成的组的残余物：

[0332] -一种或多种有机化合物，优选有机聚合物，其包含或不含氟，

[0333] -金属有机配合物，和

[0334] -金属材料，优选钛和/或钛的氧化物和/或钛的氮化物；

[0335] 和/或

[0336] -所述用途包括从半导体衬底表面除去残余物和污染物，所述半导体衬底包含选自铜，钴，优选钨的至少一种材料和低k材料，

[0337] -其中优选地，所述残余物和污染物包含有机化合物或由其组成，优选地，所述有机聚合物包含或不含氟。

[0338] A8.根据前述方面中任一项的用途，其中所述用途包括蚀刻，优选氧化性蚀刻，或部分蚀刻，优选部分氧化性蚀刻层或掩模，优选硬掩模，所述层或掩模包含选自Ti、TiN、Ta、Ta₂N₅、Al和HfO_x的材料或由其组成，其中层或掩模，优选硬掩模的蚀刻或部分蚀刻包括：

[0339] -除去或部分除去含金属的硬掩模，优选选自Ti硬掩模、TiN硬掩模、Ta硬掩模、Ta₂N₅硬掩模、Al硬掩模和HfO_x硬掩模，更优选TiN硬掩模，优选在选自铜，钴，优选钨的至少一种材料和低k材料的存在下，和/或

[0340] -在半导体衬底表面上在选自铜，钴，优选钨的至少一种材料和低k材料的存在下蚀刻，优选氧化性蚀刻，或部分蚀刻，优选部分氧化性蚀刻；和/或

[0341] -在存在低k材料层和/或优选包含钨的层和/或包含铜和/或钴的层的情况下，蚀刻，优选选择性蚀刻包含铝化合物的层；和/或

[0342] -在存在低k材料层和/或优选地包含钨的层和/或包含铜和/或钴的层的情况下，从半导体衬底除去，优选选择性除去包含铝化合物的层，和/或

[0343] -在存在低k材料层和/或优选包含钨的层和/或包含铜和/或钴的层的情况下从半

导体衬底表面除去,优选选择性除去包含铝化合物的层。

[0344] A9.根据前述方面中任一项的用途,其中:

[0345] -清洁组合物与一种或多种氧化剂在一步除去法中组合使用以除去:

[0346] (i) 含金属的硬掩模,优选选自Ti硬掩模、TiN硬掩模、Ta硬掩模、TaN硬掩模、Al硬掩模和 HfO_x 硬掩模,更优选TiN硬掩模,和

[0347] (ii) 沉积在包含铜的层,优选铜层上和/或包含钴的层,优选钴层上的铝化合物的蚀刻终止层;

[0348] 优选地在存在被至少一个低k材料层完全覆盖的钨的情况下;

[0349] 和/或

[0350] -清洁组合物与一种或多种氧化剂组合用于单独的步骤中或在相同的步骤中同时使用,优选在相同的步骤中同时使用;和/或

[0351] -所述一种或多种氧化剂选自过氧化氢、过氧化脲、过二硫酸、过硫酸铵、过一硫酸、焦硫酸、臭氧及其混合物;并且优选地,所述一种或多种氧化剂中的一种为过氧化氢;和/或

[0352] -所述一种或多种氧化剂,优选过氧化氢以相对于清洁组合物的总质量为2-25质量%,优选为5-20质量%,更优选为7.5-20质量%,甚至更优选为10-17.5质量%的总量使用;和/或

[0353] -一种或多种稳定剂与所述一种或多种氧化剂组合和/或与清洁组合物组合使用,其优选选自胺-N-氧化物;柠檬酸;1-羟基乙烷1,1-二膦酸;乙醇酸;乳酸;羟基丁酸;甘油酸;苹果酸;酒石酸;丙二酸;琥珀酸;戊二酸;马来酸及其混合物。

[0354] A10.如方面1-6中任一项所定义的清洁组合物。

[0355] A11.根据方面10的清洁组合物的用途,其用于从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物,优选如方面1和/或7中所定义。

[0356] A12.湿蚀刻组合物,其包含:

[0357] (W1) 如方面1-6中任一项所定义的清洁组合物,优选如方面2-6中任一项所定义的清洁组合物,和

[0358] (W2) 一种或多种氧化剂,其优选选自过氧化氢、过氧化脲、过二硫酸、过硫酸铵、过一硫酸、焦硫酸和臭氧;

[0359] 优选总量为2-25质量%,优选为5-20质量%,更优选为7.5-20质量%,甚至更优选为10-17.5质量%,相对于清洁组合物总质量。

[0360] A13.根据方面12的湿蚀刻组合物的用途,其用于:

[0361] -除去或部分除去含金属的硬掩模,其优选选自Ti硬掩模、TiN硬掩模、Ta硬掩模、TaN硬掩模、Al硬掩模和 HfO_x 硬掩模,更优选TiN硬掩模,优选在选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料的存在下,和/或

[0362] -蚀刻,优选氧化性蚀刻,或部分蚀刻,优选部分氧化性蚀刻包含选自Ti、TiN、Ta、TaN、Al和 HfO_x 的材料或由其组成的层或掩模,优选包含TiN或由其组成的层或掩模,

[0363] 优选在半导体衬底表面上在存在选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料的情况下;和/或

[0364] -在存在低k材料层和/或包含铜和/或钴的层和/或优选包含钨的层的情况下蚀

刻,优选选择性蚀刻包含铝化合物的层;和/或

[0365] -在存在低k材料层和/或包含铜和/或钴的层和/或优选钨的层的情况下,从半导体衬底除去,优选选择性除去包含铝化合物的层;和/或

[0366] -在存在低k材料层和/或包含铜和/或钴的层和/或优选包含钨的层的情况下从半导体衬底表面除去,优选选择性除去包含铝化合物的层;和/或

[0367] -从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物,优选在选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料存在下进行,

[0368] 其中所述蚀刻后或灰化后的残余物优选包含一种或多种选自包含如下物质的组或由其组成的组的残余物:

[0369] -一种或多种有机化合物,优选有机聚合物,其包含或不含氟,

[0370] -金属有机配合物,和

[0371] -金属材料,优选钛和/或钛的氧化物和/或钛的氮化物。

[0372] A14.由半导体衬底制造半导体器件的方法,其包括以下步骤:

[0373] P1)通过将根据方面1-6中任一项的清洁组合物,优选根据方面2-6中任一项的清洁组合物与一种或多种氧化剂混合而制备湿蚀刻组合物,所述氧化剂优选选自过氧化氢、过氧化脲、过二硫酸、过硫酸铵、过一硫酸、焦硫酸、臭氧及其混合物,或

[0374] 提供根据方面12的湿蚀刻组合物,

[0375] 和

[0376] P2)使如下材料与步骤P1)中接收或提供的湿蚀刻组合物接触至少一次,优选在选自铜,钴,优选钨的至少一种材料和低k材料的存在下,

[0377] -层或掩模,其优选选自Ti层或掩模、TiN层或掩模、Ta层或掩模、TaN层或掩模、Al层或掩模和 HfO_x 层或掩模,更优选TiN层或掩模,在半导体衬底表面上,和/或

[0378] -沉积在包含铜的层,优选铜层上,和/或沉积在包含钴的层,优选钴层上的包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层,在半导体衬底表面上,

[0379] 优选地以便

[0380] -蚀刻,优选选择性氧化性蚀刻,或部分蚀刻,优选选择性部分氧化性蚀刻所述层或掩模,和/或

[0381] -从半导体衬底表面除去,优选选择性除去包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层,和/或

[0382] -从所述半导体衬底的表面除去蚀刻后或灰化后的残余物,

[0383] 优选在一步法中进行。

[0384] A15.成套包装,其优选用于从半导体衬底表面除去蚀刻后或灰化后的残余物,用于在半导体衬底表面上蚀刻,优选氧化性蚀刻,或部分蚀刻,优选部分氧化性蚀刻包含TiN或由其组成的层或掩模,和/或用于在低k材料层和/或优选包含钨,更优选下方钨的层,和/或包含铜和/或钴的层的情况下,在半导体衬底表面上蚀刻,优选选择性蚀刻包含一种或多种铝化合物或由其组成的层,

[0385] 其包含作为单独组分的:

[0386] (K1)根据方面1-6中任一项的清洁组合物;和

[0387] (K2)一种或多种氧化剂,其优选选自过氧化氢、过氧化脲、过二硫酸、过硫酸铵、过

一硫酸、焦硫酸、臭氧及其混合物；更优选地，所述一种或多种氧化剂中的一种为过氧化氢；
[0388] 并且进一步任选包含作为单独组分或与组分 (K1) 和/或与组分 (K2) 组合的：
[0389] (K3) 一种或多种稳定剂，其优选选自胺-N-氧化物；柠檬酸；1-羟基乙烷1,1-二磷酸；乙醇酸；乳酸；羟基丁酸；甘油酸；苹果酸；酒石酸；丙二酸；琥珀酸；戊二酸；马来酸及其混合物。

实施例：

[0390] 以下实施例旨在进一步解释和阐述本发明，而不限制其范围。

[0391] 在实施例部分中使用以下缩写：

[0392] *: 也作为缓冲体系 (F) 的弱酸组分

[0393] 5-Me-BTA: 5-甲基-苯并三唑 (如上所定义)

[0394] b: 余量 (至100质量%)

[0395] BTA: 苯并三唑 (未取代的)

[0396] BDG: 丁基二甘醇

[0397] BTG: 丁基三甘醇

[0398] CDTA: 1,2-亚环己基二次氨基四乙酸

[0399] DGMHE: 二甘醇单己醚

[0400] DGMME: 二甘醇单甲醚

[0401] DIA: 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮

[0402] DiAHP: 磷酸氢二铵

[0403] DMSO: 二甲亚砜

[0404] EDTMP: N,N,N,N-乙二胺四 (亚甲基磷酸)

[0405] EGMBE: 乙二醇单丁醚

[0406] EIS: 乙基异丙基砵

[0407] NMMO: 4-甲基吗啉-4-氧化物

[0408] ST: 表面张力 (以mN/m计)

[0409] TEAH: 氢氧化四乙铵

[0410] TMAH: 氢氧化四甲铵

[0411] n.a.: 无数据

[0412] 实施例1: 本发明清洁组合物的制备

[0413] 通过在每种情况下混合组分 (A) 至 (H) (适用的话) 而制备本发明的下列清洁组合物 (CCI1至CCI7和CC18至CC115)。细节在下表1a和1b中给出。组分 (A) 至 (H) 的表示符合上文所定义的组分的表示。

[0414] 表1a: 本发明的清洁组合物CC11至CC17

| 组分 | 成分 | 清洁组合物[质量%] | | | | | | |
|-----|--------------------------------|------------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|
| | | CCI1 | CCI2 | CCI3 | CCI4 | CCI5 | CCI6 | CCI7 |
| (A) | NMMO | 10-13 | 7-9 | 7-9 | 7-9 | 7-9 | 7-9 | 1-4 |
| (B) | 5-Me-BTA | 0.8-1.3 | 0.4-0.7 | 0.4-0.7 | 0.4-0.7 | 0.7-1.1 | 0.4-0.7 | 0.4-0.7 |
| (B) | BTA | 1.8-2.1 | 0.4-0.7 | 0.4-0.7 | 0.4-0.7 | 0.7-1.1 | 0.4-0.7 | 0.4-0.7 |
| (C) | DMSO | 0 | 0 | 8-11 | 8-11 | 7-9 | 8-11 | 8-11 |
| (C) | 环丁砜 | 32-36 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (D) | 水 | 43-47 | 48-52 | 24-27 | 48-52 | 46-51 | 39-42 | 48-52 |
| (E) | BDG | 0 | 0 | 52-57 | 28-31 | 0 | 0 | 19-22 |
| (E) | BTG | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 38-41 | 0 |
| (E) | EGMBE | 0 | 38-41 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (E) | DGMHE | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 12-16 |
| (E) | DGMME | 0 | 0 | 0 | 0 | 31-34 | 0 | 0 |
| (F) | H ₃ PO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.1-0.3 | 0 |
| (F) | TEAH | 0.3-0.6 | 0.3-0.6 | 0.3-0.6 | 0.5-0.7 | 0.5-0.7 | 0.3-0.6 | 0.3-0.6 |
| (G) | CDTA* | 0.25-0.4 | 0.25-0.4 | 0.25-0.4 | 0.25-0.4 | 0.25-0.4 | 0.25-0.4 | 0.25-0.4 |
| (G) | EDTMP* | 0 | 0 | 0 | 0.05-0.12 | 0.05-0.12 | 0 | 0 |
| (H) | 含氟表面活性剂 | 0.02-0.05 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| pH | | 7.7 | n.a. | n.a. | 7.7 | 7.8 | n.a. | n.a. |
| ST | | 52 | 29 | 33 | 34 | 34 | 34 | 34 |

[0416] 表1b: 本发明的清洁组合物CCI8至CCI15

| 组分 | 成分 | 清洁组合物[质量%] | | | | | | | |
|-----|----------|------------|----------|---------|---------|---------|----------|----------|---------|
| | | CCI8 | CCI9 | CCI10 | CCI11 | CCI12 | CCI13 | CCI14 | CCI15 |
| (A) | NMMO | 10-13 | 10-13 | 10-13 | 10-13 | 10-13 | 10-13 | 10-13 | 10-13 |
| (B) | 5-Me-BTA | 0.7-1.1 | 0.7-1.1 | 0.7-1.1 | 0.7-1.1 | 0.5-0.8 | 0.5-0.8 | 0.5-0.8 | 0.7-1.1 |
| (B) | BTA | 1.6-1.9 | 1.6-1.9 | 1.6-1.9 | 1.6-1.9 | 0.5-0.8 | 0.5-0.8 | 0.5-0.8 | 1.6-1.9 |
| (C) | DMSO | 0 | 0 | 0 | 9-11 | 9-11 | 0 | 0 | 0 |
| (C) | 环丁砜 | 32-36 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 32-36 | 0 |
| (C) | EIS | 0 | 32-36 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (C) | DIA | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 9-11 |
| (D) | 水 | b | b | b | b | b | b | b | b |
| (E) | BDG | 0 | 0 | 32-36 | 32-36 | 28-32 | 28-32 | 0 | 32-36 |
| (F) | DiAHP | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.5-1.5 | 0 | 0 | 0 |
| (F) | TMAH | 0.7-1.3 | 0.7-1.3 | 0.7-1.3 | 0.7-1.3 | 0 | 0.3-0.6 | 0.3-0.6 | 0.7-1.3 |
| (G) | CDTA* | 0.2-0.4 | 0.2-0.4 | 0.2-0.4 | 0.2-0.4 | 0.2-0.4 | 0.2-0.4 | 0.2-0.4 | 0.2-0.4 |
| (H) | 含氟表面活性剂 | 0.01-1.0 | 0.01-1.0 | 0 | 0 | 0 | 0.01-1.0 | 0.01-1.0 | 0 |
| pH | | 7.5 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |

[0418] 实施例2: 本发明湿蚀刻组合物的制备

[0419] 通过分别将本发明的清洁组合物CCI1至CCI7, 或CCL8至CCL11, 或CCL15 (参见实施例1) 在每种情况下与足量的过氧化氢 (H₂O₂, 31%) 混合以得到下表2a和2b中所示的最终浓度或质量比, 从而制备下列本发明的湿蚀刻组合物 (WEI1至WEI7、WEI8至WEI11和WEI15), 其中“H₂O₂质量%”在每种情况下相对于用于制备某一湿蚀刻组合物的相应清洁组合物 (CCI1至CCI7、CCL8至CCL11和CCL15) 的总质量给出, 并且其中“H₂O₂质量%”在每种情况下表示相应湿蚀刻组合物中存在的纯 (未稀释的) 过氧化氢的量或浓度。

[0420] 表2a: 湿蚀刻组合物WEI1至WEI7

| | 湿蚀刻组合物 | | | | | | |
|---------------------------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | WEI1 | WEI2 | WEI3 | WEI4 | WEI5 | WEI6 | WEI7 |
| [0421] 清洁组合物: | CCI1 | CCI2 | CCI3 | CCI4 | CCI5 | CCI6 | CCI7 |
| H ₂ O ₂ (纯, 未稀释)[质量%]/清洁组合物 | 15-17 | 15-17 | 15-17 | 15-17 | 15-17 | 15-17 | 15-17 |
| pH: | 6.9 | 6.9 | 6.9 | 6.9 | 6.9 | 6.9 | 6.9 |

[0422] 表2b:湿蚀刻组合物WEI8至WEI11和WEI15

| | 湿蚀刻组合物 | | | | |
|---------------------------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | WEI8 | WEI9 | WEI10 | WEI11 | WEI15 |
| [0423] 清洁组合物: | CCI8 | CCI9 | CCI10 | CCI11 | CCI15 |
| H ₂ O ₂ (纯, 未稀释)[质量%]/清洁组合物 | 15-17 | 15-17 | 15-17 | 15-17 | 15-17 |
| pH: | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 |

[0424] 实施例3:TiN上蚀刻损失的测量

[0425] 根据或类似于文献WO 2015/173730A1中描述的方法测定由实施例2的本发明湿蚀刻组合物引起的TiN层上的蚀刻损失。在紧临进行蚀刻速率实验之前,通过将相应的清洁组合物与所述量的过氧化氢混合来制备湿蚀刻组合物。

[0426] 具有TiN层(作为物理气相沉积TiN(“PVD TiN”),TiN层的厚度为200-300nm)的Si测试晶片选自适当的商业来源并被破碎成较小的试样。然后以本身已知的方式通过X射线荧光分析(XRF)测量层厚度和蚀刻速率。XRF适用于非接触和非破坏性地测量薄层的厚度以及确定它们的化学组成。对于这种测量,X射线源和检测器位于样品的同一侧。当衬底上的层经受X射线时,如果该层足够薄,则辐射将穿透该层到一定程度,这取决于厚度,并且又在下方的衬底的材料中引起特征荧光辐射。在其到达检测器的途中,该荧光辐射将由于在该层的吸收而衰减。可以基于衬底材料的荧光辐射的强度衰减来确定层的厚度。

[0427] 为了确定适用材料的初始膜或层厚度,基于来自供应商的报告层厚度并用透射电子显微镜(TEM)横截面验证,为原始晶片创建XRF方案。

[0428] 然后将湿蚀刻组合物加热至测试温度(对于本实施例3的实验为59°C)并机械搅拌。将晶片试样固定到机械夹具上,并在烧杯中与湿蚀刻组合物接触达反应时间(对于该实施例3的实验为1分钟)。随后,从湿蚀刻组合物中取出试样,并用超纯水或异丙醇或超纯水和异丙醇的混合物清洁约1分钟。然后,用氮气干燥试样。如上所述再次测量蚀刻后TiN层的剩余厚度,并通过从与测试组合物接触之前相同层的厚度中减去与湿蚀刻组合物接触之后的层厚度来计算蚀刻损失。该测试的结果(TiN层的蚀刻损失)示于下表3中。除非另有说明,实施例3-5中测量的所有蚀刻损失值都以Å给出。

[0429] 实施例4:氧化铝(A1O_x)、钴和铜上的蚀刻损失的测量

[0430] 具有适当类型的外层(Co层的厚度为25-200nm;A1O_x层的厚度为约20nm;与执行蚀刻损失实验相关的所有外层都足够厚以允许在蚀刻处理后获得有意义的测量结果)的Si晶片或晶片碎片(以下统称为“测试晶片”)由商业来源获得。适用的话,对测试晶片进行预处理:将Cu和Co各自浸入草酸溶液中20-30秒,然后用水冲洗并干燥。A1O_x涂覆的表面未进行预处理。

[0431] 氧化铝(A1O_x)涂覆的表面用作包含一种或多种铝化合物或由其组成的层(如上所

定义)的代表性模型。

[0432] 制备湿蚀刻组合物(参见上文实施例2和表2),并在59°C的温度下使测试晶片(参见上文)与湿蚀刻组合物在玻璃烧杯中接触,在 AlO_x 表面和Cu表面的情况下,反应时间为10分钟,在钴表面的情况下,反应时间为5分钟,然后从湿蚀刻组合物中取出,用水或异丙醇冲洗,并用氮气干燥。

[0433] 通过X射线荧光分析(如上文实施例3中所解释的那样)测定与测试组合物接触前后测试晶片上的铜、钴和铝氧化物层的厚度。实验进行至少三次以确保再现性。

[0434] 在每种情况下,将与湿蚀刻组合物接触之前的铜、钴或 AlO_x 层的厚度测量值分别减去与湿蚀刻组合物接触之后的相同铜、钴或 AlO_x 层的厚度测量值的差值分别确定为所得各层的蚀刻损失(如上文实施例3中所解释的那样)。该测试的结果(分别为Cu、Co或 AlO_x 层的蚀刻损失)示于下表3中(表3中的每个给定值代表至少三次实验的平均值)。

[0435] 实施例5:测量下方钨层上的蚀刻损失

[0436] 制备具有(i)低k材料(顶层,层厚**75Å**), (ii)由一种或多种铝化合物组成的蚀刻终止层(AlO_x 层,作为顶层下方的第一下层,层厚**50Å**)和(iii)钨(“下方W”)层(含钨金属层,层厚度**1500Å**,作为第一下层下方的第二下层,并置于Si测试晶片表面上)的连续层的Si测试晶片。如此制备的Si测试晶片堆叠包括(以给定顺序): (i)低k材料层、(ii)蚀刻终止层、(iii)钨层和(iv)Si测试晶片的表面,以如下方式在所有侧面密封Si测试晶片的表面,即,通过(渗透或扩散)穿过(i)顶层和(ii)蚀刻终止层(第一下层),施加到堆叠的顶层(i)的湿蚀刻组合物(如本实验中所做的那样)仅能与钨层(iii)接触。

[0437] 然后,通过使Si测试晶片堆叠与根据上文实施例2制备的湿蚀刻组合物在与上文实施例3中所述的蚀刻方法等同的蚀刻方法中(在该实施例5中适用的测试温度为59°C,在该实施例5中适用的反应时间为1分钟)接触,从而蚀刻Si测试晶片堆叠。然后根据上文实施例3中所解释的方法测定钨层蚀刻前后的厚度,并如实施例3中所解释的那样计算钨层的相应蚀刻损失。该测试的结果示于下表3中。

[0438] 表3:用本发明湿蚀刻组合物对下方钨层进行蚀刻测试的结果

| 层的蚀刻 损失[Å]: | 本发明的湿蚀刻组合物 | | | | | | |
|----------------|------------|------|------|------|------|------|------|
| | WEI1 | WEI2 | WEI3 | WEI4 | WEI5 | WEI6 | WEI7 |
| TiN | 102 | n.a. | n.a. | 105 | 105 | n.a. | n.a. |
| Cu | 15 | n.a. | n.a. | 16 | 14 | n.a. | n.a. |
| Co | 2.6 | n.a. | n.a. | 2 | 2 | n.a. | n.a. |
| AlO_x | 5 | n.a. | n.a. | 1 | 2 | n.a. | n.a. |
| 下方W | 15 | 22 | 18 | 6 | 4 | 4 | 6 |

[0440] 从上表3所示的结果可以看出,至少湿蚀刻组合物WEI1、WEI4和WEI5对TiN(用于选择性蚀刻包含TiN或由其组成的硬掩模)和 AlO_x (用于选择性除去包含一种或多种铝化合物或由其组成的蚀刻终止层)、Cu(用于尽可能最大程度地保留蚀刻步骤中存在的任何铜)和Co(用于尽可能最大程度地保留蚀刻步骤中存在的任何铜)具有优异的蚀刻速率选择性。因此可以得出结论,所有湿蚀刻组合物WEI1至WEI7都适合应用于半导体衬底上10nm结构或亚10nm结构,例如7nm结构的制造方法,包括上述方法的1步三重除去步骤。

[0441] 从上表3所示的结果可以进一步看出,本发明的湿蚀刻组合物WEI4、WEI5、WEI6和

WEI7(在实施例5的测试条件下,全部显示出在下方W层上<10nm的有益蚀刻损失)还非常适合应用于半导体衬底上7nm结构或亚7nm结构,例如5nm结构的制造方法,包括上述方法的1步三重除去步骤。

[0442] 实施例6:作为湿蚀刻组合物的老化的函数的TiN上的蚀刻损失的测量

[0443] 与上文实施例3类似,根据或类似于文献W0 2015/173730A1中所述的方法测定由上述实施例2的本发明湿蚀刻组合物WEI8至WEI11和WEI15(参见表2b)引起的TiN蚀刻损失。

[0444] 在本发明实施例6中,将具有TiN层(TiN层的厚度约为300nm,作为PVD TiN)的Si测试晶片(12英寸)装入100mL下表4中所述的湿蚀刻组合物中,并在每种情况下在60°C的温度下保持下表4中所述的时间间隔。在每个时间间隔之后,如上文实施例3中所解释的那样,确定测试晶片上的TiN层的剩余厚度,并且将其与实验开始时的相同测试晶片的TiN层的厚度进行比较。然后,将在该实验中测试的湿蚀刻组合物在一定时间间隔后的剩余活性以蚀刻速率的形式给出,以埃/分钟($\text{\AA}/\text{分钟}$)计,这在该领域是常见的。该实验的结果示于下表4中(表4中所示的数值在所用方法的测量精度范围内)。

[0445] 表4:用本发明湿蚀刻组合物对TiN层进行蚀刻测试的结果与湿蚀刻组合物的老化的关系

| 实验开始后的时间间隔 | 湿蚀刻组合物 | | | | |
|----------------|--------------------------------|------|-------|-------|-------|
| | WEI8 | WEI9 | WEI10 | WEI11 | WEI15 |
| 蚀刻速率: | 蚀刻速率[$\text{\AA}/\text{分钟}$] | | | | |
| 开始(新制备的湿蚀刻组合物) | 150 | 153 | 151 | 153 | 123 |
| [0446] 1.5小时 | 150 | 153 | 150 | 152 | 120 |
| 3.5小时 | 149 | 153 | 154 | 146 | 122 |
| 5.5小时 | 150 | 153 | 130 | 138 | 123 |
| 7.5小时 | 152 | 154 | 100 | 103 | 129 |
| 12小时 | 153 | 155 | 78 | 58 | 115 |
| 24小时 | 155 | 158 | 54 | 39 | 108 |

[0447] 从上表4所示的结果可以看出,本发明的湿蚀刻组合物,特别是当包含作为极性非给质子有机溶剂(C)的(仅)式IV烷基砷化合物时,更特别是当包含作为极性非给质子有机溶剂(C)的环丁砷或乙基异丙基砷(但不含烷基二醇醚(E))时,在延长的时间段内提供了对TiN层的稳定蚀刻速率。在本实验中,在TiN层上进行的本发明的该湿蚀刻组合物(参见例如WEI8和WEI9)的蚀刻速率是稳定的,并且在至少24小时的时间内没有降低(在测试方法的测量精度内)。

[0448] 从上表4所示的结果还可以看出,包含一种或多种如本文所定义的烷基二醇醚(E)(但没有极性非给质子有机溶剂(C))的湿蚀刻组合物在稍短的时间内提供了对TiN层的稳定蚀刻速率。

[0449] 从上表4所示的结果可以进一步看出,包含一种或多种烷基二醇醚(E)和如本文所定义的极性非给质子有机溶剂(C)但不包含如本文所定义的式IV烷基砷化合物的湿蚀刻组合物在稍短的时间内提供了对TiN层的稳定蚀刻速率。

[0450] 此外,从上表4所示的结果可以看出,包含一种或多种如本文所定义的烷基二醇醚

(E) 和作为如本文所定义的极性非给质子有机溶剂(C)的1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(但没有如本文所定义的式IV烷基砷化合物,参见例如WEI15)的湿蚀刻组合物的蚀刻速率显示,在至少24小时的时间内,TiN层的蚀刻速率处于与包含作为极性非给质子有机溶剂(C)的式IV烷基砷化合物的湿蚀刻组合物的蚀刻速率几乎相当的水平。

[0451] 实施例7:清洁组合中纳米至微米范围内的颗粒数的测量

[0452] 如上文实施例1所述制备清洁组合物CC112、CC113和CC114(各自为200mL),并过滤。在过滤后,借助液体颗粒计数器(Rion KS 40A或Rion KS 19F,Rion Co.,Ltd.,JP)测定粒度为0.15 μm 、0.2 μm 、0.3 μm 和0.5 μm 的液体颗粒的量。

[0453] 在该实验中发现,清洁组合物CC114包含在所有粒度类别中最低量的颗粒(参见上文),随后是清洁组合物CC113,然后是清洁组合物CC112。从该结果可以得出结论,清洁组合物CC114(包含作为极性非给质子有机溶剂(C)的式IV烷基砷化合物(环丁砷))对所测试的清洁组合物的颗粒聚集具有最有益的抑制效果。

[0454] 实施例8:半导体衬底表面上纳米至微米范围内的颗粒数的测量

[0455] 制备本发明的清洁组合物(参见上文实施例1),并将其施加到整个300mm非图案化晶片的表面(SiO₂表面)。然后,将晶片完全处理,包括冲洗和干燥。随后,用市售的非图案化晶片表面检测系统(KLA Tencor Corp.,USA:分别为**Surfscan**[®]SP3、SP5或SP7)检测经处理的晶片的表面,以检测它们表面上的颗粒计数。

[0456] 发现在本实验中用清洁组合物CC11处理的晶片在处理后的其表面上表现出特别低的颗粒数。

[0457] 实施例9:作为湿蚀刻组合物的pH值的函数的氧化铝(A1O_x)层上的蚀刻损失的测量

[0458] 与上文实施例4类似,获得具有3种不同类型的A1O_x外层的测试晶片。

[0459] 制备湿蚀刻组合物(参见上文实施例2和表2),并在60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,如上文实施例4中解释的或类似于上文实施例4中所述的方法测定湿蚀刻组合物的蚀刻速率。

[0460] 如上文实施例3或实施例4中所解释的,或类似于这些方法,在两组不同的晶片表面上测定本发明湿蚀刻组合物的蚀刻速率:在一组晶片表面上承载3种不同类型的A1O_x外层,其中没有实施等离子体蚀刻(对照),并且在另一组晶片表面上承载3种不同类型的A1O_x外层,其中已经实施等离子体蚀刻。该实验的结果示于下表5中。

[0461] 表5:作为湿蚀刻组合物pH值的函数的不同类型A1O_x外层上的蚀刻测试结果

| | 湿蚀刻组合物s | | |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------|------------|------------|
| | WEI8 | WEI1 | WEI16 |
| A1O_x型号/晶片表面 | 蚀刻速率[\AA/分钟] | | |
| A1O_x-1型/无等离子体蚀刻 | 4 | 0.9 | 0.8 |
| [0462] A1O_x-1型/等离子体蚀刻 | 5.6 | 2 | 0.7 |
| A1O_x-2型/无等离子体蚀刻 | 2.4 | 0.8 | 0.7 |
| A1O_x-2型/等离子体蚀刻 | 5.4 | 1.8 | 1.5 |
| A1O_x-3型/无等离子体蚀刻 | 2.1 | 0.8 | 0.5 |
| A1O_x-3型/等离子体蚀刻 | 7.1 | 2.7 | 2.2 |

[0463] 如上所述(参见实施例1和2)制备湿蚀刻组合物WEI1和WEI8。湿蚀刻组合物WEI16

类似于WEI1由与CC11相同的清洁组合物制备,不同之处在于用于制备湿蚀刻组合物WEI16的清洁组合物中的氢氧化四乙铵 (TEAH) 的含量较低,相对于清洁组合物的总质量为0.1-0.4质量%。湿蚀刻组合物WEI16的pH为6.5。

[0464] 从上表5的结果可以看出,pH值为6-9,优选6.5-8.0的本发明湿蚀刻组合物在不同类型的包含铝化合物的层(不同类型的 $A10_x$ 外层)上显示出蚀刻速率,该蚀刻速率使得所述湿蚀刻组合物极好地适于非常受控和特异性蚀刻包含一种或多种铝化合物或由其组成的层。