



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011149552/04, 20.04.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.04.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
07.05.2009 US 61/176,179

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2013 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 27.05.2015 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2009046637 A1, 16.04.2009. JP 2005181802 A, 07.07.2005. US 2005266683 A1, 01.12.2005. US 2005263743 A1, 01.12.2005. RU 2263998 C2, 10.11.2005. RU 2145156 C1, 27.01.2000. SU 1834588 A1, 10.07.1996

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 07.12.2011

(86) Заявка РСТ:
EP 2010/055205 (20.04.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/127943 (11.11.2010)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

КЛИПП Андреас (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ СЕ (DE)

**(54) КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ РЕЗИСТА И СПОСОБЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу изготовления электрических устройств, содержащему стадии: 1) нанесение изоляционного диэлектрического слоя, состоящего из по меньшей мере одного материала с низкой или ультранизкой диэлектрической проницаемостью, на поверхность подложки, 2) нанесение позитивного или негативного слоя резиста на поверхность изоляционного диэлектрического слоя, 3) подвергание слоя резиста селективному воздействию электромагнитного излучения или корпускулярного излучения, 4) проявление

селективно подвергнутого излучению слоя резиста для образования рисунка в резисте, 5) сухое травление изоляционного диэлектрического слоя с использованием рисунка в резисте в качестве маски для образования проводных канавок и/или сквозных отверстий, сообщающихся с поверхностью подложки, 6) выбор по меньшей мере одного полярного органического растворителя (А) из группы, состоящей из: диэтилентриамина, N-метилимидазола, 3-амино-1-пропанола, 5-амино-1-пентанола и диметилсульфоксида,

проявляющего в присутствии от 0,06 до 4 мас. % растворенного гидроксида тетраметиламмония (В), массовая доля которого взята, исходя из полного веса соответствующего тестируемого раствора, постоянную интенсивность удаления при 50°C для полимерного барьерного просветляющего слоя толщиной 30 нм, содержащего хромофорные группы, поглощающие далее УФ-излучение, 7) обеспечение по меньшей мере одной композиции для удаления резиста, не содержащей N-алкилпирролидона и гидроксиламина и производных гидроксиламина и обладающей динамической сдвиговой вязкостью при 50°C от 1 до 10 мПа·с, измеренной методом ротационной вискозиметрии, и содержащей, исходя из полного веса композиции, (А) от 40 до 99,95 мас. % по меньшей мере одного полярного органического растворителя, выбранного в соответствии со стадией (6) процесса, (В) от 0,05 до <0,5 мас. %,

исходя из полного веса композиции, по меньшей мере одного гидроксида четвертичного аммония, и (С) <5 мас. %, исходя из полного веса композиции, воды, 8) удаление рисунка в резисте и травильных шламов с помощью влажного процесса, используя по меньшей мере одну композицию для удаления резиста (7), полученную в соответствии со стадией (7) процесса, и 9) заполнение проводных канавок (5) и сквозных отверстий (5) по меньшей мере одним материалом, обладающим низким электрическим сопротивлением. Также изобретение относится к применению данной композиции. Настоящая композиция способна удалить положительные и негативные фоторезисты и PER одинаковым, наиболее выгодным образом без повреждения поверхностного слоя пластин, рельефных структур пластин и клеевого материала, соединяющего тонкие кремниевые пластины с подложками. 2 н. и 12 з.п. ф-лы, 3 табл., 4 пр.

R U 2 5 5 1 8 4 1 C 2

R U 2 5 5 1 8 4 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
G03F 7/42 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011149552/04, 20.04.2010**(24) Effective date for property rights:
20.04.2010

Priority:

(30) Convention priority:
07.05.2009 US 61/176,179(43) Application published: **20.06.2013** Bull. № 17(45) Date of publication: **27.05.2015** Bull. № 15(85) Commencement of national phase: **07.12.2011**(86) PCT application:
EP 2010/055205 (20.04.2010)(87) PCT publication:
WO 2010/127943 (11.11.2010)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"**(72) Inventor(s):
KLIPP Andreas (DE)(73) Proprietor(s):
BASF SE (DE)(54) **COMPOSITES FOR RESIST REMOVAL AND METHODS OF ELECTRIC DEVICES MANUFACTURING**

(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: invention is related to manufacturing method of electric devices that includes the following stages: 1) application of insulating dielectric layer consisting of one material with low and ultralow dielectric permeability to substrate surface; 2) application of positive or negative resist coating to surface of insulating dielectric layer; 3) subject of resist coating to selective impact of electromagnetic radiation or corpuscular radiation; 4) development of selective radiated resist coating in order to form a pattern in resist; 5) dry etching of insulating dielectric layer using pattern in resist as mask for formation of wire channels and/or feedthrough openings communicated with substrate surface; 6) selection of at least one polar organic solution (A) from the group consisting of diethylenetriamine, N-methyl imidazole, 3-amine-1-propanol, 5-amine-1-pentanol and dimethyl sulfoxide developing in presence of 0.06 up to 4 wt % of dissolved hydroxide tetramethylammonium (B), which

mass fraction is taken on the basis of full weight of the respective tested solution, permanent intensity of removal at 50°C for polymer barrier antireflecting coating with thickness of 30nm that contains chromophoric groups absorbing deep UV light; 7) provision of at least one composite for resist removal that does not contain N-alkyl pyrrolidone and hydroxylamine and hydroxylamine derivants and has dynamic shear viscosity at 50°C from 1 up to 10mPa·s measured by rotating-cylinder technique, and contains, based on the full weight of the composite, (A) from 40 up to 99.95 wt % of at least one polar organic solution selected in compliance with the process stage (6), (B) from 0.05 up to <0.5 wt % of at least one quaternary ammonium hydroxide, based on full weight of the composite, and (C) < 5 wt % of water, based on full weight of the composite; 8) removal of resist pattern and smutty residue by means of damp process using at least one composite for resist removal (7) produced in compliance with the process stage (7); and 9) filling of

wire channels (5) and feedthrough openings (5) with at least one material having low electric resistance. The invention is also related to usage of this composite.

EFFECT: composite is capable of removal of positive and negative photo resists and PER in identical

and the most advantageous way without damage of surface layers of wafers, relief structures of wafers and gluing material connecting thin silicon wafers with substrates.

14 cl, 3 tbl, 4 ex

R U 2 5 5 1 8 4 1 C 2

R U 2 5 5 1 8 4 1 C 2

Область изобретения

Настоящее изобретение касается новых композиций для удаления резиста, полезных для удаления структурированных резистов с подложек, в частности с полупроводниковых подложек, содержащих медь и материалы с низкой (low-k) или ультранизкой (ultra low-k) диэлектрической проницаемостью.

Более того, настоящее изобретение касается новых способов изготовления электрических устройств, в частности полупроводниковых интегральных схем (ИС), жидкокристаллических индикаторных панелей, органических электролюминесцентных индикаторных панелей, печатных плат, микромашин, ДНК-чипов и микро-заводов, главным образом ИС, новые способы получения которых используют новые композиции для удаления резиста.

Уровень техники

Резисты, такие как фоторезисты, чувствительные к дальнему УФ-излучению, или электронные резисты, применяются в микролитографическом способе изготовления широкого спектра электрических устройств, например полупроводниковых интегральных схем (ИС), жидкокристаллических индикаторных панелей, органических электролюминесцентных индикаторных панелей, печатных плат, микромашин, ДНК-чипов и микро-заводов, главным образом ИС с LSI (высокой степенью интеграции) или VLSI (очень высокой степенью интеграции).

В настоящее время медь традиционно применяется в качестве материала с низким электрическим сопротивлением или в качестве материала для проводных соединений в электрических устройствах, в частности в сквозных соединениях и межсоединениях, содержащихся в ИС. Растущее применение меди и постоянно уменьшающиеся размеры электрических структур вкуче с постоянно увеличивающимися функциональными возможностями ИС требуют применения материалов с низкой и ультранизкой диэлектрической проницаемостью, для того чтобы избежать проблем с сопротивлением проводных соединений и задержкой в проводных соединениях, обусловленных большими емкостями монтажа. Данные перспективные разработки потребовали и до сих пор требуют постоянной оптимизации способов изготовления и задействованных в нем материалов.

При формировании медной металлической проводки, в частности, применяется процесс, в котором медная многослойная проводка формируется без травления меди посредством применения двойного процесса дамаскирования (dual-damascene process). Благодаря низкому сопротивлению травлению меди были предложены различные виды двойных процессов дамаскирования. Один из таких примеров содержит формирование медного слоя и формирование слоя с низкой диэлектрической проницаемостью (например, слоя SiOC) поверх медного слоя с последующим образованием слоя резиста в качестве самого верхнего слоя. Необязательно перед нанесением слоя резиста на поверхности слоя с низкой диэлектрической проницаемостью может быть сформирован слой нитрида металла (например, слой TiN). В другом варианте барьерный просветляющий слой (BARC) помещается между слоем нитрида металла и слоем резиста.

Впоследствии слой резиста выборочно подвергается электромагнитному излучению или потоку электронов и обрабатывается для формирования изображения в слое резиста ("первого рисунка в слое фоторезиста").

Затем, используя первый рисунок в слое фоторезиста в качестве рисунка маски, слой с низкой и ультранизкой диэлектрической проницаемостью частично сухо протравливается путем применения фторсодержащей плазмы. Одновременное использование слоя нитрида металла на данной стадии процесса традиционно именуется

"способом жесткой маски". Затем первый рисунок в слое фоторезиста удаляется с помощью озоления в плазме кислорода. Таким образом формируются проводные канавки.

5 После этого снова формируется еще один рисунок в слое резиста ("второй рисунок в слое фоторезиста") в качестве самого верхнего слоя в оставшейся многослойной структуре, и оставшийся слой с низкой или ультранизкой диэлектрической
10 проницаемостью снова частично стравливаются при помощи второго рисунка в слое фоторезиста, применяемого в качестве рисунка маски, тем самым образуя сквозные отверстия, сообщающиеся с проводными канавками и медными межсоединениями
15 уровнем ниже. Затем второй рисунок в слое фоторезиста также удаляется при помощи озоления в плазме кислорода.

Проводные канавки и сквозные отверстия затем заполняются медью предпочтительно путем осаждения, тем самым создавая многослойные медные системы проводных соединений.

15 Подложка для применения в данных процессах необязательно может быть оснащена барьерным слоем (например, слоем SiN или слоем SiC) в качестве предотвращающего травление слоя между медным слоем и слоем с низкой диэлектрической проницаемостью. В таком случае формируются сквозные отверстия и канавки, и затем, в то время как
20 представленный на подложке барьерный слой существует как таковой или после удаления барьерного слоя, фоторезист удаляется, после чего сквозные отверстия и проводные канавки заполняются медью.

В описанном выше двойном процессе дамаскирования легко может произойти осаждение кремния, возникающее из слоя с низкой диэлектрической проницаемостью
25 во время травления и озоления в плазме кислорода для формирования сквозных соединений на канавках, и это может привести к образованию осадка кремния по краям канавок. Вдобавок может образоваться осадок от резистов. Если эти осадки удалить не полностью, они могут значительно снизить выход полупроводниковой продукции.

Соответственно, озоление в плазме кислорода применяли для удаления рисунков в слое фоторезиста и травильных шламов, образованных при традиционном
30 формировании рельефа металлической проводки. Однако при разработке технологии формирования ультрамикрорельефа материал, обладающий низкой диэлектрической постоянной, т.е. материал с ультранизкой диэлектрической проницаемостью, должен быть применен в изоляционном слое с низкой диэлектрической проницаемостью. В
35 настоящее время был разработан процесс применения слоя с ультранизкой диэлектрической проницаемостью, обладающего диэлектрической постоянной, равной 3 или менее. Однако материалы с ультранизкой диэлектрической проницаемостью имеют низкое сопротивление либо вовсе не обладают сопротивлением к озолению. Следовательно, при использовании материалов с ультранизкой диэлектрической
40 проницаемостью должен быть применен процесс, не включающий стадию озоления в плазме кислорода после травления.

В этих целях были разработаны и описаны в известном уровне техники так называемые процессы влажного удаления травильного шлама (post-etch residue removal, PERR).

45 Американская патентная заявка US 2003/0148624 A1 описывает композицию для удаления озоленных или неозоленных резистов, причем указанные композиции содержат гидроксиды четвертичного аммония, такие как гидроксид тетраметиламмония (ТМАН), и органические растворители, такие как этаноламин, 1-амино-2-пропанол, аминоэтоксиэтанол, 1-метиламиноэтанол, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон,

диэтиленгликоля монометиловый эфир или диэтиленгликоля монобутиловый эфир. Примеры, в частности, описывают композицию для удаления резиста, состоящую из 5 мас.% этаноламина, 50 мас.% диметилсульфоксида, 5 мас.% пропиленгликоля, 0.05 мас.% ТМАН, 39.55 мас.% воды, и 1 мг/м³ или меньше растворенного кислорода, и композицию для удаления резиста, состоящую из 28 мас.% 1-амино-2-пропанола, 62 мас.% N-метилпирролидона, 1 мас.% ТМАН, 9 мас.% воды, и 1 мг/м³ растворенного кислорода. Эти композиции для удаления резиста известного уровня техники применяются в процессах, в которых резисты должны быть предварительно очищены при помощи особой чистящей композиции, содержащей 1 мас.% или больше пероксида водорода и аммиака или иона аммония.

Американская патентная заявка US 2004/0106531 A1 и соответствующий американский патент US 7,250,391 B2 описывают композиции для удаления резиста, содержащие:

(A) соль фтороводородной кислоты и основание, не содержащее металл,

(B1) растворимый в воде органический растворитель,

(C) кислоту, выбранную из группы, состоящей из органических кислот и неорганических кислот, и

(D) воду

в качестве обязательных компонентов, и

(E) соль аммония

в качестве необязательного компонента.

Этаноламин, изопропаноламин, 2-(2-аминоэтиламино)этанол, N-метилэтанолламин, N-этилэтанолламин, дициклогексиламин и ТМАН могут применяться в качестве основания, не содержащего металл. Полный компонент (A) предпочтительно применяется в количестве от 0.01 до 1 мас.%, исходя из веса композиции для удаления резиста. При применении совместно с дифосфоновой кислотой (C) основание, не содержащее металл, может применяться в количестве от 0.1 до 20 мас.%, исходя из веса композиции для удаления резиста.

Диэтиленгликоля моноэтиловый эфир, диэтиленгликоля монобутиловый эфир, N-метилпирролидон и диметилсульфоксид могут применяться в качестве растворимых в воде органических растворителей (B).

Международная патентная заявка WO 2004/100245 A1 описывает композицию для удаления резиста, содержащую H₂SiF₆ и/или HBF₄ предпочтительно в количестве от 0.001 до 5% по весу композиции, органический растворитель предпочтительно в количестве от 50 до 89% по весу композиции, при необходимости амин предпочтительно в количестве менее 1.5% по весу композиции, ингибитор коррозии предпочтительно в количестве от 0.001 до 10% по весу композиции, и остальное составляет вода. N-метилпирролидон, диэтиленгликоля монометиловый эфир или диэтиленгликоля монобутиловый эфир могут применяться в качестве органического растворителя. Изопропаноламин, 2-(2-аминоэтиламино)-этанол, 2-(2-аминоэтокси)этанол и этаноламин могут применяться в качестве необязательного амина. ТМАН применяется только в так называемых вариантах с применением большого количества воды, в которых практически отсутствуют органические растворители.

Родственные Американские патентные заявки US 2005/0176259 A1 и US 2007/0298619 A1 описывают композицию для удаления резиста, содержащую гидроксид четвертичного аммония, например ТМАН, предпочтительно в количестве от 1 до 20% по весу композиции, воду предпочтительно в количестве от 5 до 60% по весу композиции, растворимый в воде органический растворитель, например диметилсульфоксид, N-

метилпирролидон, диэтиленгликоля монометиловый эфир, диэтиленгликоля монобутиловый эфир, и растворимый в воде амин, например этаноламин, изопропаноламин, диэтилентриамин, 2-(2-аминоэтоксид)этанол или N-метилэтанолламин, предпочтительно в количестве от 10 до 50% по весу композиции. Эти композиции для
5 удаления резиста известного уровня техники применяются в процессе, в котором структурированные резисты перед удалением должны быть обработаны озонированной водой и/или водным раствором пероксида водорода.

Американская патентная заявка US 2005/0014667 A1 и соответствующий патент US 7,399,365 B2 описывают разбавленные водой композиции для удаления резиста,
10 содержащие, например, от 0.02 до 0.18% по весу композиции фторида аммония, от 20 до 40% по весу композиции воды, от 59 до 85% по весу композиции амида и эфирного растворителя, как, например, диэтиленгликоля моноэтилового эфира, диэтиленгликоля монобутилового эфира и N-метилпирролидона, от 0.2 до 5% по весу кислоты, от 0.2 до 5% по весу алканоламина, как, например, этаноламина, изопропаноламина, N-
15 метилэтанолламина, или 2-(2-аминоэтиламино)-этанола, и от 0.2 до 5% по весу композиции соединения четвертичного аммония, как, например, ТМАН. Эти композиции для удаления резиста известного уровня техники могут использоваться для удаления озоленных и неозоленных резистов.

Родственные американские патентные заявки US 2005/0266683 A1 и US 2005/0263743
20 A1 описывают композицию для удаления резиста, содержащую гидроксид четвертичного аммония, например ТМАН, предпочтительно в количестве от 1 до 30% по весу композиции, воду, предпочтительно в количестве от 15 до 94% по весу композиции, органический полярный растворитель, например N-метилпирролидон, диметилсульфоксид, 3-амино-1-пропанол и этаноламин, или их смеси, предпочтительно
25 в количестве от 25 до 85% по весу, и гидроксилламин или производное гидроксилламина, предпочтительно в количестве от 2 до 12% по весу композиции. Как утверждается, можно обойтись без проведения стадии озоления с использованием кислородной плазмы.

Американская патентная заявка US 2006/0016785 A1 описывает водные и неводные композиции для удаления резиста, предназначенные для удаления озоленных или
30 неозоленных резистов, причем указанные композиции содержат от 0.5 до 15% по весу композиции соединения четвертичного аммония, например ТМАН или гидроксид тетрабутиламмония (ТВАН), органический растворитель, например диэтиленгликоля монометиловый эфир или диэтиленгликоля монобутиловый эфир.

Пример К, в частности, описывает композицию для удаления резиста, состоящую
35 из 65 мас.% пропиленгликоля метилового эфира, 39 мас.% пропиленгликоля пропилового эфира, 0.4 мас.% воды, 0.6 мас.% ТВАН, 3 мас.% р-толуолсульфоновой кислоты и 1 мас.% этаноламина. Пример L, в частности, описывает композицию для удаления резиста, не содержащую воду и состоящую из 56 мас.% пропиленгликоля пропилового эфира, 35.5 мас.% пропиленгликоля метилового эфира, 0.5 мас.% ТВАН, 6 мас.% р-
40 толуолсульфоновой кислоты и 2 мас.% этаноламина. Пример M, в частности, описывает композицию для удаления резиста, состоящую из 91.5 мас.% пропиленгликоля метилового эфира, 0.2 мас.% воды, 0.2 мас.% ТВАН, 6 мас.% р-толуолсульфоновой кислоты и 2 мас.% этаноламина. В соответствии с примерами C, E, F, J, N, O, A5, P и S, ТМАН применяется в более высоких количествах в диапазоне от 2.5 мас.% до 5.5 мас.%.
45 В соответствии со списком аббревиатур, используемых в данных примерах, и PGME, и PGPE должны обе обозначать пропиленгликоля метиловый эфир. Хотя предполагается, что PGPE на самом деле обозначает пропиленгликоля пропиловый эфир.

Американская патентная заявка US 2008/0280452 A1 описывает композицию для

удаления неозоленных резистов, обладающую высоким содержанием воды и содержащую гидроксид четвертичного аммония, например ТМАН, ТВАН или гидроксид метилтрипропиламмония (МТРАН) предпочтительно в количестве от 1 до 20% по весу композиции, растворимый в воде органический растворитель, например

5 диметилсульфоксид и N-метилпирролидон, и растворимый в воде амин, например этаноламин, N-метилэтанолламин и 2-(2-аминоэтокси)этанол, предпочтительно в количестве от 10 до 15% по весу композиции. В частности, Таблица 2 описывает композиции для удаления резиста, например, состоящие из 10 мас.% ТМАН, 50 мас.% диметилсульфоксида и 40 мас.% воды (очищающий раствор G), 5 мас.% ТВАН, 30 мас.%

10 N-метилпирролидона, 30 мас.% диметилсульфоксида и 25 мас.% воды (очищающий раствор J), или 5 мас.% МТРАН, 30 мас.% диметилсульфоксида, 15 мас.% N-метилпирролидона, 20 мас.% воды и 30 мас.% 2-(2-аминоэтокси)этанола. Однако для полного удаления резистов обязательна предварительная обработка озонированной водой и/или водным раствором пероксида водорода.

15 Композиция для удаления резиста известного уровня техники имеет различные изъяны и недостатки.

Таким образом, композиции для удаления резиста, содержащие N-метилпирролидон, вызывают беспокойство по поводу Охраны окружающей среды, здоровья и безопасности жизнедеятельности (EHS).

20 Композиции, обладающие высоким содержанием воды и/или высоким содержанием гидроксида четвертичного аммония, могут повредить материалам с низкой, в частности с ультранизкой, диэлектрической проницаемостью, используемым в современной технологии ИС. В связи со склонностью гидроксиламина и производных гидроксиламина к комплексообразованию и образованию хелатных соединений, композиции, содержащие

25 эти соединения, могут спровоцировать коррозию медных сквозных соединений и межсоединений. Оба этих воздействия могут привести к частичному или полному отказу ИС.

Интенсивность удаления резистов, травильных шламов (PER) и барьерных просветляющих слоев (BARC) у композиций для удаления резиста, обладающих высоким содержанием органических растворителей, сильно зависит от концентрации гидроксидов четвертичного аммония. Это строгая зависимость от концентрации делает оптимизацию композиций сложной и трудоемкой. В частности, если необходимы высокие

30 концентрации для достижения высокой интенсивности удаления, то снова возникают вышеупомянутые неблагоприятные эффекты.

35 Довольно часто известные композиции для удаления резиста проявляют различную интенсивность удаления для оставшихся без изменений резистов с одной стороны и для PER и BARC с другой. В большинстве случаев PER и BARC сложнее в удалении, чем оставшиеся без изменений резисты. Это потому, что PER обладают отличной от резистов химической природой, и потому, что BARC являются поперечно-сшитыми материалами

40 с высокой частотой поперечных связей и их трудно растворить или диспергировать.

Более того, композиции для удаления резиста известного уровня техники могут удовлетворительно удалять резисты, но показывают неудовлетворительную интенсивность удаления по отношению к травильным шламам, которые обладают сложным составом и, среди прочего, содержат материалы, схожие с тефлоном, и

45 материалы, содержащие титан и/или кремний.

И последнее, но не менее важное, множество процессов, использующих композиции для удаления резиста известного уровня техники, требуют наличие стадии предварительной обработки перед стадией удаления. Довольно часто применяется

озонированная вода и/или водный раствор пероксида водорода. Помимо опасений за EHS, эти сильно окислительные растворы могут повредить материалам с низкой или ультранизкой диэлектрической проницаемостью, в частности материалам из легированного углеродом оксида кремния (SiOC), посредством окисления углерода, содержащегося в них.

Трехмерные (3D) технологии и структуры становятся все более и более важными в технологии ИС, т.к. они сулят возможность дальнейшего повышения производительности системы, в то время как уменьшение размеров устройств становится все более сложной задачей.

В трехмерных решениях фоторезисты применяются для формирования рельефа сквозных соединений через кремний (TSV), а также для осаждения и для формирования столбиковых выводов (3D пакетированная интегральная схема, 3D-SiC; 3D корпусирование на уровне пластин, 3D-WLP).

Обычно позитивные фоторезисты толщиной несколько микрон применяются для 3D-WLP TSV травления. Обычно применяется комбинация сухого травления кремния и влажного удаления фоторезиста. Вдобавок отрицательные фоторезисты также могут применяться в качестве шаблона для осаждения меди и микро-формирования столбиковых выводов. Однако композиции для удаления резиста известного уровня техники не всегда способны удалить оба, и обратный, и позитивный, фоторезиста одинаковым образом.

Довольно часто фоторезисты, поврежденные плазмой, например травильные шламы (PER), очень трудно удалить. Для того чтобы избежать таких PER, необходимо приложение дополнительной физической силы.

Для способа 3D-WLP формирование рельефа TSV и микро-формирование столбиковых выводов часто проводят на тонких кремниевых пластинах, закрепленных на подложках. В этом случае композиции для удаления резиста должны быть совместимы с клеевым материалом.

Ввиду этого желательно иметь в наличии композицию для удаления резиста, способную удалить положительные и негативные фоторезисты и PER одинаковым, наиболее выгодным образом без повреждения поверхностного слоя пластин, рельефных структур пластин и клеевого материала, соединяющего тонкие кремниевые пластины с подложками. Однако композиции для удаления резиста известного уровня техники не могут или только частично могут удовлетворить этим сложным требованиям.

Цели изобретения

Вследствие этого, целью настоящего изобретения являлось предоставление новых композиций для удаления резиста и новых способов изготовления электрических устройств, использующих новые композиции для удаления резиста, причем указанные композиции и способы не должны проявлять изложенные выше изъяны и недостатки известного уровня техники.

В частности, новые композиции для удаления резиста больше не должны содержать N-метилпирролидон, чтобы избежать проблем, связанных с охраной окружающей среды, здоровья и безопасности жизнедеятельности (EHS), причиняемых данным растворителем.

Новые композиции для удаления резиста больше не должны проявлять нежелательные эффекты, связанные с большим содержанием воды и/или большим содержанием гидроксида четвертичного аммония, и больше не должны наносить ущерб материалам с низкой, в частности с ультранизкой, диэлектрической проницаемостью, применяемым в современной технологии ИС. Вдобавок новые композиции для удаления резиста

больше не должны содержать гидроксилламин и производные гидроксилламина, и, следовательно, риск коррозии медных сквозных соединений и межсоединений будет снижаться или, в идеале, будет полностью исключен.

5 Интенсивность удаления резистов, травильных шламов (PER) и барьерных просветляющих слоев (BARC) у новых композиций для удаления резиста, обладающих высоким содержанием органических растворителей, больше не должна зависеть от концентрации гидроксидов четвертичного аммония. Таким образом, оптимизация и адаптация новых композиций к изменению технологических параметров должна
10 проводиться легко, прямо и эффективно, с тем чтобы больше не было необходимости в высоких концентрациях для достижения высокой интенсивности удаления.

Новые композиции для удаления резиста должны показывать одинаковую, либо по существу одинаковую скорость удаления для оставшихся без изменений резистов с одной стороны и для PER и BARC с другой, для того чтобы химическая природа PER и BARC больше не препятствовала эффективному удалению.

15 Более того, новые композиции для удаления резиста должны не только отлично удалять резисты, но также демонстрировать отличную интенсивность удаления по отношению к PER, которые обладают сложным составом и содержат материалы, схожие с тефлоном, и материалы, содержащие титан и/или кремний.

Новые способы изготовления электрических устройств, в частности
20 полупроводниковых интегральных схем (ИС), жидкокристаллических индикаторных панелей, органических электролюминесцентных индикаторных панелей, микромашин, ДНК-чипов и микро-заводов, главным образом ИС, в которых применяются новые композиции для удаления резиста, больше не должны нуждаться в стадии предварительной обработки перед стадией удаления. В частности, необходимо
25 полностью исключить применение озонированной воды и/или водного раствора пероксида водорода, чтобы больше не было связанных с ними беспокойств по поводу EHS и чтобы можно было полностью избежать повреждений материалов с низкой и ультранизкой диэлектрической проницаемостью, вызванных этими сильно окислительными растворами. В целом новые способы изготовления должны
30 обеспечивать получение электрических устройств, которые полностью или по существу не содержат дефекты, демонстрируют отличные функциональные свойства и обладают долгим сроком службы.

Наконец, что не менее важно, новые композиции для удаления резиста должны предпочтительно применяться в 3D технологиях для изготовления 3D структур, в
35 частности в области формирования рельефа сквозных соединений через кремний (TSV), а также для осаждения и для формирования столбиковых выводов (3D пакетированная интегральная схема, 3D-SiC; 3D корпусирование на уровне пластин, 3D-WLP). В данных областях применения они должны быть способны удалять позитивные и негативные фоторезисты и PER одинаковым, наиболее выгодным образом без повреждения
40 поверхностных слоев пластин, рельефных структур пластин и клеевого материала, соединяющего тонкие кремниевые пластины с подложками.

Сущность изобретения

Соответственно, была обнаружена новая жидкая композиция, причем указанная композиция не содержит N-алкилпирролидонов, гидроксилламина и производных
45 гидроксилламина, обладает динамической сдвиговой вязкостью при 50°C от 1 до 10 мПа·с, измеренной методом ротационной вискозиметрии, и содержит, исходя из полного веса композиции, (A) от 40 до 99.95 мас.%, исходя из полного веса композиции, по меньшей мере одного полярного органического растворителя, выбранного из группы,

состоящей из растворителей, проявляющих в присутствии от 0.06 до 4 мас.% растворенного гидроксида тетраметиламмония (В), массовая доля которого взята, исходя из полного веса соответствующего тестируемого раствора (АВ), постоянную интенсивность удаления при 50°C для полимерного барьерного просветляющего слоя толщиной 30 нм, содержащего хромофорные группы, поглощающие дальнейшее УФ-излучение,

(В) от 0.05 до <0.5 мас.%, исходя из полного веса композиции, по меньшей мере одного гидроксида четвертичного аммония, и

(С) <5 мас.%, исходя из полного веса композиции, воды.

Далее в описании новая жидкая композиция, которая не содержит N-алкилпирролидонов, гидроксиламина и производных гидроксиламина и обладает динамической сдвиговой вязкостью при 50°C от 1 до 10 мПа·с, измеренной методом ротационной вискозиметрии, именуется "композицией или композициями изобретения" в зависимости от контекста.

Кроме того, новый способ получения жидкой композиции, не содержащей N-алкилпирролидонов, гидроксиламина и производных гидроксиламина, содержит следующие стадии:

I. выбор по меньшей мере одного полярного органического растворителя (А), демонстрирующего в присутствии от 0.06 до 4 мас.% растворенного гидроксида тетраметиламмония (В), массовая доля которого взята, исходя из полного веса соответствующего тестируемого раствора (АВ), постоянную интенсивность удаления при 50°C для полимерного барьерного просветляющего слоя толщиной 30 нм, содержащего хромофорные группы, поглощающие дальнейшее УФ-излучение,

II. смешивание, исходя из полного веса полученной смеси,

(А) от 40 до 99.95 мас.% по меньшей мере одного из выбранных полярных органических растворителей,

(В) от 0.05 до <0.5 мас.% по меньшей мере одного гидроксида четвертичного аммония,

и

(С) <5 мас.% воды,

при отсутствии N-алкилпирролидонов, гидроксиламина и производных гидроксиламина, и

III. доведение динамической сдвиговой вязкости при 50°C смеси, полученной на стадии (II) процесса, до значения от 1 до 10 мПа·с, измеренного методом ротационной вискозиметрии.

Далее в описании новый способ получения жидкой композиции, не содержащей N-алкилпирролидонов, гидроксиламина и производных гидроксиламина, именуется "способом получения изобретения".

Более того, был обнаружен новый способ изготовления электрических устройств, причем указанный способ содержит стадии:

1) нанесение изоляционного диэлектрического слоя, состоящего из по меньшей мере одного материала с низкой или ультранизкой диэлектрической проницаемостью, на поверхность подложки,

2) нанесение позитивного или негативного слоя резиста на поверхность изоляционного диэлектрического слоя (1),

3) подвергание слоя резиста селективному воздействию электромагнитного излучения или корпускулярного излучения,

4) проявление слоя резиста (3) для образования рисунка в резисте.

5) сухое травление изоляционного диэлектрического слоя (1) с использованием

рисунка в резисте (4) в качестве маски для образования проводных канавок и/или сквозных отверстий, сообщающихся с поверхностью подложки,

б) выбор по меньшей мере одного полярного органического растворителя (А), проявляющего в присутствии от 0.06 до 4 мас.% растворенного гидроксида тетраметиламмония (В), массовая доля которого взята, исходя из полного веса соответствующего тестируемого раствора (АВ), постоянную интенсивность удаления при 50°C полимерного барьерного просветляющего слоя толщиной 30 нм, содержащего хромофорные группы, поглощающие дальнейшее УФ-излучение,

7) обеспечение по меньшей мере одной композиции для удаления резиста, не содержащей N-алкилпирролидонов, гидроксиламина и производных гидроксиламина и обладающей динамической сдвиговой вязкостью при 50°C от 1 до 10 мПа·с, измеренной методом ротационной вискозиметрии, и содержащей, исходя из полного веса композиции,

(А) от 40 до 99.95% по меньшей мере одного полярного органического растворителя, выбранного в соответствии со стадией (6) процесса,

(В) от 0.05 до <0.5 мас.%, исходя из полного веса композиции, по меньшей мере одного гидроксида четвертичного аммония, и

(С) <5% по весу, исходя из полного веса композиции, воды,

8) удаление рисунка в резисте и травильных шламов с помощью влажного процесса, используя по меньшей мере одну композицию для удаления резиста, полученную в соответствии со стадией (7) процесса, и

9) заполнение проводных канавок и сквозных отверстий по меньшей мере одним материалом, обладающим низким электрическим сопротивлением.

Далее в описании новый способ изготовления электронных устройств именуется "способом изготовления изобретения".

Кроме того, было обнаружено новое применение жидкой композиции для удаления негативных и позитивных фоторезистов и травильных шламов при производстве 3D пакетированных интегральных схем и 3D корпусирования на уровне пластин путем формирования рельефа сквозных соединений через кремний и/или путем осаждения и формирования столбиковых выводов, причем указанная жидкая композиция не содержит N-алкилпирролидоны, гидроксиламин и производные гидроксиламина, обладает динамической сдвиговой вязкостью при 50°C от 1 до 10 мПа·с, измеренной методом ротационной вискозиметрии и содержит, исходя из полного веса композиции,

(А) от 40 до 99.95 мас.%, исходя из полного веса композиции, по меньшей мере одного полярного органического растворителя, выбранного из группы, состоящей из растворителей, проявляющих в присутствии от 0.06 до 4 мас.% растворенного гидроксида тетраметиламмония (В), массовая доля которого взята, исходя из полного веса соответствующего тестируемого раствора (АВ), постоянную интенсивность удаления при 50°C полимерного барьерного просветляющего слоя толщиной 30 нм, содержащего хромофорные группы, поглощающие дальнейшее УФ-излучение,

(В) от 0.05 до <0.5 мас.%, исходя из полного веса композиции, по меньшей мере одного гидроксида четвертичного аммония, и

(С) <5 мас.%, исходя из полного веса композиции, воды.

Далее в описании новое применение жидкой композиции именуется "применением изобретения".

Преимущества изобретения

Принимая во внимание известный уровень техники, обсуждаемый выше, для специалистов в данной области техники стало неожиданностью, что цели, лежащие в основе настоящего изобретения, могут быть достигнуты при помощи композиции

изобретения, получения изобретения и способа изготовления изобретения.

В частности, композиции изобретения больше не содержали N-алкилпирролидон, в частности, N-метилпирролидон, так что уже не возникало проблем с охраной окружающей среды, здоровья и безопасности жизнедеятельности (EHS), связанных с ним.

Композиции изобретения уже не проявляли неблагоприятных эффектов, связанных с высоким содержанием воды и/или высоким содержанием гидроксида четвертичного аммония, и уже не могли повредить материалам с низкой, в частности с ультранизкой, диэлектрической проницаемостью, используемым в современной технологии ИС.

Вдобавок композиции изобретения уже не содержали гидроксиламина и производных гидроксиламина, так что риск коррозии медных сквозных соединений и межсоединений был заметно снижен или, во многих случаях, полностью исключен.

В интервале концентрации от 0.06 до 4% по весу композиции изобретения интенсивность удаления резистов, травильных шламов (PER) и барьерных просветляющих слоев (BARC) у композиций изобретения уже не зависела от концентрации гидроксидов четвертичного аммония. Таким образом, оптимизация и адаптация композиций изобретения к изменению технологических параметров проводилась легко, прямо и эффективно, чтобы больше не было необходимости в высоких концентрациях для достижения высокой интенсивности удаления.

Композиции изобретения демонстрировали одинаковую или по существу одинаковую интенсивность удаления для оставшихся без изменений резистов с одной стороны и для PER и BARC с другой, чтобы различная химическая природа PER и BARC более не препятствовала их эффективному удалению.

Более того, композиции изобретения не только отлично удаляли резисты, но также демонстрировали отличную скорость удаления по отношению к PER, которые обладают сложным составом и содержат материалы, схожие с тефлоном, и материалы, содержащие титан и/или кремний.

В целом композиции изобретения могли храниться, транспортироваться и применяться без возникновения проблем, связанных с охраной окружающей среды, здоровья и безопасности жизнедеятельности (EHS).

Способ получения изобретения мог осуществляться простым, экономичным, безопасным и отлично воспроизводимым способом без возникновения проблем с EHS, и не нуждался в особых и специальных средствах и мерах предосторожности. Способ обеспечил жидкие композиции, в особенности композиции изобретения, обладавшие превосходными прикладными профилями и профилями свойств.

Способ изготовления изобретения для электрических устройств, в частности полупроводниковых интегральных схем (ИС), жидкокристаллических индикаторных панелей, органических электролюминесцентных индикаторных панелей и печатных плат, микромашин, ДНК-чипов и микро-заводов, главным образом ИС, уже не нуждался в стадии предварительной обработки перед стадией удаления. В частности, можно было полностью прекратить применение озонированной воды и/или водного раствора пероксида водорода, чтобы больше не было связанных с ними беспокойств по поводу EHS и можно было полностью исключить повреждение материалов с низкой или ультранизкой диэлектрической проницаемостью этими сильно окислительными растворами. В целом способ изготовления изобретения обеспечивал электрические устройства, которые полностью или по существу не содержат дефекты, проявляют отличные функциональные свойства и имеют длительный срок службы.

Более того, композиции изобретения наиболее хорошо подходили для применения

изобретения в 3D технологиях для изготовления 3D структур, в особенности в области формирования рельефа сквозных соединений через кремний (TSV), а также для осаждения и для формирования столбиковых выводов (3D пакетированная интегральная схема, 3D-SiC; 3D корпусирование на уровне пластин, 3D-WLP). В этих областях применения они были способны удалять позитивные и негативные фоторезисты и PER очень быстро, одинаковым наиболее выгодным образом без повреждения поверхностного слоя пластин, рельефных структур пластин и клеевого материала, соединяющего тонкие кремниевые пластины с подложками.

Подробное описание изобретения

В наиболее широком смысле настоящее изобретение касается жидких композиций, не содержащих N-алкилпирролидонов, в частности N-метилпирролидона и N-этилпирролидона, а также гидроксилamina и производных гидроксилamina, в частности производных гидроксилamina, описанных в Американских патентных заявках US 2005/0266683 A1, стр.4, абзацы [0046H0050], и US 2005/0263743 A1, стр.4, абзац [0057] до стр.5, абзац [0063].

В контексте изобретения характеристика "жидкая" означает, что композиция изобретения является жидкой по меньшей мере при комнатной температуре (т.е. 23°C), предпочтительно при по меньшей мере 0°C и наиболее предпочтительно при по меньшей мере -10°C.

Более того, в контексте изобретения характеристика "не содержащая" означает, что соответствующие соединения не могут быть обнаружены в композиции изобретения при помощи известных самых современных аналитических способов качественного и/или количественного обнаружения N-алкилпирролидонов, гидроксилamina и производных гидроксилamina, например при помощи газовой хроматографии и/или масс-спектрометрии.

Композиция изобретения демонстрирует динамическую сдвиговую вязкость при 50°C, измеренную методом ротационной вискозиметрии, от 1 до 10 мПа·с, предпочтительно от 2 до 8 мПа·с, более предпочтительно от 1.5 до 7 мПа·с и наиболее предпочтительно от 2 до 6 мПа·с. Предпочтительно композиция изобретения также демонстрирует динамическую сдвиговую вязкость при 23°C, измеренную методом ротационной вискозиметрии, от 2 до 20 мПа·с, более предпочтительно от 3 до 16 мПа·с и наиболее предпочтительно от 3 до 14 мПа·с.

Композиция изобретения может быть дисперсией, т.е. эмульсией или суспензией, или гомогенной композицией, где все компоненты диспергированы на молекулярном уровне. Предпочтительно композиция изобретения является гомогенной, дисперсной на молекулярном уровне композицией.

Композиция изобретения содержит, исходя из полного веса композиции, от 40 мас.%, предпочтительно от 45 мас.% и наиболее предпочтительно от 50 мас.% до 99.95 мас.% или более предпочтительно до 99.94 мас.% по меньшей мере одного полярного органического растворителя (А). Полярный органический растворитель (А) может быть апротонным или протонным.

Полярный органический растворитель (А) выбирается из группы, состоящей из растворителей, которые проявляют в присутствии растворенного гидроксида тетраметиламмония (В) в количестве от 0.06 до 4 мас.%, исходя из полного веса соответствующего тестируемого раствора (АВ), при 50°C постоянную интенсивность удаления полимерного просветляющего барьерного слоя толщиной 30 нм, содержащего хромофорные группы, поглощающие дальнейшее УФ-излучение.

Характеристика "постоянная" означает, что в данном диапазоне интенсивность

удаления полностью или практически не зависит от концентрации гидроксида тетраметиламмония (В).

В целях измерения интенсивности удаления полимерный барьерный просветляющий слой предпочтительно наносится на поверхность полупроводниковой пластины. Затем барьерный просветляющий слой на поверхности полупроводниковой пластины подвергается воздействию тестируемых растворов (АВ) гидроксида тетраметиламмония (В) в полярном органическом растворителе (А), которые подлежат тестированию при разных концентрациях (В).

Предпочтительно гидроксид тетраметиламмония (В) добавляется в виде водного раствора, содержащего, исходя из полного веса водного раствора, 25 мас.% гидроксида тетраметиламмония (В). Таким образом, тестируемые растворы (АВ) могут содержать, исходя из полного веса тестируемого раствора, до 16 мас.% воды (С).

Предпочтительно тестируемые растворы (АВ) перемешиваются во время тестов с постоянной скоростью вращения, более предпочтительно при от 50 до 200 об/мин, даже более предпочтительно при от 75 до 125 об/мин и наиболее предпочтительно при 100 об/мин.

Во всех тестах барьерные просветляющие слои на поверхностях полупроводниковых пластин одновременно подвергаются воздействию тестируемых растворов (АВ).

Предпочтительно продолжительность воздействия составляет 180 сек.

После воздействия части полупроводниковой пластины несущие барьерные просветляющие слои удаляются из тестируемых растворов (АВ), промываются полярным органическим растворителем, предпочтительно изопропанолом, и затем деионизированной водой, и сушатся сухим химически неактивным газом, предпочтительно азотом. Наиболее предпочтительно стадии промывки и сушки проводятся при умеренных температурах, предпочтительно при температурах от 23 до 50°C.

После стадии сушки проводится исследование известными традиционными спектроскопическими способами с целью выявления, присутствуют ли еще барьерные просветляющие слои. Предпочтительно с этой целью применяется ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье (Fourier Transformation IR-Spectroscopy, FTIR).

В случае если барьерные просветляющие слои все еще присутствуют, их толщина измеряется известными традиционными способами измерения толщины тонких слоев. Предпочтительно с этой целью применяется ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) и/или интерферометрия.

Наиболее предпочтительно барьерные просветляющие слои полностью удаляются во время взаимодействия с тестируемыми растворами (АВ).

Для выборочных тестов, описанных выше, любые известные полимерные композиции просветляющих покрытий, например, описанные в американском патенте US 5,919,599, от колонки 3, строки 40 до колонки 16, строки 36, и от колонки 17, строки 25 до колонки 18, строки 25 в сочетании с Фигурой 1, могут применяться для приготовления полимерных барьерных просветляющих слоев, содержащих хромофорные группы, поглощающие дальнейшее УФ-излучение.

Как известно в данной области техники, благодаря их полимерной и поперечно-сшитой природе, барьерные просветляющие слои значительно более трудно удалить, чем структурированные резисты, при этом выборочные тесты гарантируют, что органические полярные растворители (А) выбираются таким образом, что композиции изобретения в большей степени способны полностью удалить структурированные резисты и травильные шламы вместе с барьерными просветляющими слоями, наиболее

предпочтительно в течение 180 сек, без или по существу без повторного осаждения.

Предпочтительно полярные органические растворители (А) обладают точкой кипения при атмосферном давлении выше 100°C, более предпочтительно выше 120°C и наиболее предпочтительно выше 150°C.

5 Более предпочтительно полярные органические растворители (А) обладают точкой воспламенения, измеренной в закрытом тигле, выше 50°C, более предпочтительно выше 55°C и наиболее предпочтительно выше 60°C.

Наиболее предпочтительно полярный органический растворитель (А) выбирается из группы, состоящей из алифатических полиаминов, содержащих по меньшей мере
10 две простейшие аминогруппы, алифатических алканоламинов, содержащих по меньшей мере одну углеродную цепь по меньшей мере из 3 атомов углерода между одной простейшей аминогруппой и одной гидроксильной группой, алифатических сульфоксидов и N-замещенных имидазолов. В частности, растворитель (А) выбирается из группы, состоящей из диэтилентриаммина (точка кипения 207°C, точка воспламенения 102°C),
15 N-метил имидазола (точка кипения 198°C, точка воспламенения 92°C), 3-амино-1-пропанола (точка кипения 187°C, точка воспламенения 101°C), 5-амино-1-пентанола (точка кипения 222°C, точка воспламенения 65°C) и диметилсульфоксида (точка кипения 189°C, точка воспламенения 87°C).

Композиция изобретения содержит, исходя из полного веса композиции, от 0.05 до
20 <0.5 мас.%, предпочтительно от 0.06 до <0.5 мас.% по меньшей мере одного гидроксида четвертичного аммония.

Предпочтительно гидроксид четвертичного аммония (В) выбирается из группы, состоящей из гидроксидов тетраметиламмония, тетраэтиламмония, тетрапропиламмония, тетрабутиламмония, бензилтриметиламмония, и (2-гидроксиэтил)
25 аммония, в особенности гидроксида тетраметиламмония.

Кроме того, композиция изобретения содержит, исходя из полного веса композиции изобретения, <5 мас.%, предпочтительно <4 мас.%, более предпочтительно <3 мас.% и наиболее предпочтительно <2 мас.% воды. Содержание воды может быть настолько
30 низким, что не будет детектироваться известными и общепринятыми способами качественного и количественного определения воды.

Композиция изобретения также может содержать по меньшей мере один дополнительный компонент, выбранный из группы, состоящей из полярных органических растворителей (D), отличных от растворителей (А), ингибиторов коррозии (Е), хелатообразующих веществ (F), фторидных солей (G) и поверхностно-активных
35 веществ (H).

Предпочтительно полярный органический растворитель (D) выбирается из группы растворителей, демонстрирующих в присутствии от 0.06 до 4 мас.% растворенного гидроксида тетраметиламмония (В), массовая доля которого взята, исходя из полного
40 веса тестируемого раствора (DB), скорость удаления при 50°C для полимерного барьерного просветляющего слоя толщиной 30 нм, содержащего хромофорные группы, поглощающие дальнейшее УФ-излучение, которая увеличивается с повышением концентрации гидроксида тетраметиламмония.

Также здесь гидроксид тетраметиламмония (В) предпочтительно добавляется в виде водного раствора, содержащего, исходя из полного веса водного раствора, 25 мас.%
45 гидроксида тетраметиламмония (В). Таким образом, тестируемые растворы (DB) могут содержать, исходя из полного веса тестируемого раствора, до 16 мас.% воды (С).

Интенсивности удаления тестируемых растворов (DB) определяются тем же способом, который описан выше для тестируемых растворов (AB).

Предпочтительно интенсивности удаления тестируемых растворов (DB) составляют от 0 нм до 100 нм при условиях, заданных выше при концентрации 1 мас.% гидроксида тетраметиламмония, исходя из полного веса тестируемого раствора (DB).

5 Предпочтительно полярные органические растворители (D) обладают точкой кипения при атмосферном давлении выше 100°C, более предпочтительно выше 120°C и наиболее предпочтительно выше 150°C.

Более предпочтительно полярные органические растворители обладают точкой воспламенения, измеренной в закрытом тигле, выше 50°C, более предпочтительно выше 55°C и наиболее предпочтительно выше 60°C.

10 Наиболее предпочтительно полярный органический растворитель (D) выбирается из группы, состоящей из алканоламинов, алкиленгликоля моноалкиловых эфиров, N-замещенных пиперидинов, N-замещенных циклических мочевинок и N-замещенных имидазолов, в особенности этаноламина (точка кипения 172°C, точка воспламенения 85°C), N-метилэтанолamina (точка кипения 160°C, точка воспламенения 72°C), N-этилэтанолamina (точка кипения 168°C, точка воспламенения 78°C), изопропанолamina (точка кипения 159°C, точка воспламенения 71°C), 2-(2-аминоэтиламино)этанола (точка кипения 243°C, точка воспламенения 144°C), 2-(2-аминоэтокси)этанола (точка кипения 223-242°C, точка воспламенения 127°C), диэтиленгликоля моноэтилового эфира (точка кипения 193°C, точка воспламенения 93°C), диэтиленгликоля монобутилового эфира (точка кипения 230°C, точка воспламенения 107°C), N-(2-гидроксиэтил)пиперидина (точка кипения 198-203°C, точка воспламенения 83°C) 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-(1H)-пиримидинона (точка кипения 246°C, точка воспламенения 121°C), N-(3-аминопропил)имидазола (точка кипения 296°C, точка воспламенения 154°C), и дициклогексиламина (точка кипения 256°C, точка воспламенения 105°C).

25 Концентрация полярного растворителя (D) в композиции изобретения может сильно варьироваться. Однако концентрация должна быть настолько высока, чтобы органический полярный растворитель (A) главным образом характеризировал профиль свойств композиции изобретения. Предпочтительно весовое соотношение полярного органического растворителя (A) и полярного органического растворителя (B) находится в диапазоне от 2:1 до 1:2, более предпочтительно от 1.5:1 до 1:1.5 и наиболее предпочтительно от 1.2:1 до 1:1.2.

В принципе, можно использовать любой известный ингибитор коррозии (E) для металлов. Предпочтительно ингибитор коррозии выбирается из группы, состоящей из медных ингибиторов коррозии (E), как описано, например, в:

- 35 - международной патентной заявке WO 2004/100245 A1, со стр.9, абзац [0030] до стр.10, абзац [0031],
 - американской патентной заявке US 2005/0176259 A1, со стр.4, абзац [0049] до стр.5, абзац [0059],
 - американской патентной заявке US 2005/0263743 A1, со стр.5, абзац [0067] до стр.6, абзац [0073], и
 40 - американской патентной заявке US 2008/0280452 A1, со стр.3, абзац [0045] до стр.4, абзац [0053].

Медные ингибиторы коррозии (E) могут применяться в сильно варьирующих количествах. Предпочтительно они применяются в общепринятых и эффективных количествах, описанных в указанном выше уровне техники.

45 В принципе, любое известное хелатообразующее вещество (F) может использоваться в композиции изобретения. Предпочтительно хелатообразующее вещество (F) выбирается из группы медных хелатообразующих веществ (F), в частности из группы

медных хелатообразующих веществ (F), описанных, например, в американских патентных заявках

- US 2004/0106531 A1, стр.6, абзац [0074],

5 - US 2005/0263743 A1, со стр.5, абзац [0070] до стр.6, абзац [0073] совместно с абзацем [0078].

Довольно часто такие медные хелатообразующие вещества (F) применяются также в качестве медных ингибиторов коррозии (E).

10 Медные хелатообразующие вещества (F) могут применяться в различных количествах. Предпочтительно они применяются в общепринятых и эффективных количествах, описанных в указанном выше уровне техники.

В принципе любая известная фторидная соль (G) может использоваться в композициях изобретения. Предпочтительно фторидная соль (G) выбирается из группы солей фтороводородной кислоты и основания, не содержащего металл, как описано в Американском патентной заявке US 2004/0106531 A1, стр.3, абзацы с [0035] до [0041].
15 Фторидные соли (G) могут применяться в различных количествах. Предпочтительно они применяются в общепринятых и эффективных количествах, описанных в указанном выше уровне техники, в частности в абзаце [0041].

В принципе любое известное поверхностно-активное вещество (H) может использоваться в композиции изобретения. Предпочтительно поверхностно-активное
20 вещество (H) выбирается из группы поверхностно-активных веществ (H), описанных в Американском патентной заявке US 2008/0280452 A1, со стр.4, абзац [0054] до стр.5, абзац [0061]. Поверхностно-активные вещества (H) могут применяться в различных количествах. Предпочтительно они применяются в общепринятых и эффективных количествах, описанных в упомянутом выше уровне техники, в частности в абзаце
25 [0061].

Композиции изобретения могут быть получены различными способами. Предпочтительно их получают в соответствии со способом получения изобретения. Преимуществом данного изобретения является то, что способ получения изобретения также может быть применен для получения других композиций, отличных от композиций
30 изобретения.

На первой стадии способа получения изобретения по меньшей мере один полярный органический растворитель (A) выбирается так, как описано выше.

На второй стадии способа получения изобретения

35 (A) от 40 мас.%, предпочтительно от 45 мас.% и наиболее предпочтительно от 50 мас.% до 99.95 мас.% или более предпочтительно до 99.94 мас.% по меньшей мере одного из выбранных полярных органических растворителей,

(B) от 0.05% или более предпочтительно от 0.6 мас.% до <0.5 мас.% по меньшей мере одного гидроксида четвертичного аммония, раскрытого выше, и

40 (C) <5 мас.%, предпочтительно <4 мас.%, более предпочтительно <3 мас.% и наиболее предпочтительно <2 мас.% воды,

причем каждая массовая доля взята, исходя из полного веса композиции и, в частности, композиции изобретения.

По меньшей мере один дополнительный компонент, выбранный из группы, состоящей из полярных органических растворителей (D), отличных от растворителей (A),
45 ингибиторов коррозии (E), хелатообразующих веществ (F), фторидных солей (G) и поверхностно-активных веществ (H), описанных выше, может быть добавлен на первой стадии процесса или отдельной стадии, предпочтительно в необходимых количествах, описанных в указанном выше уровне техники.

Для способа получения изобретения важно, чтобы вышеуказанные компоненты смешивались друг с другом в отсутствие N-алкилпирролидонов, гидроксилamina и производных гидроксилamina, как описано выше.

5 На третьей стадии способа получения изобретения сдвиговая вязкость при 50°C смеси, полученной на второй стадии процесса, доводится до от 1 до 10 мПа·с, предпочтительно от 2 до 8 мПа·с, более предпочтительно от 1.5 до 7 мПа·с и наиболее предпочтительно от 2 до 6 мПа·с.

Стадию процесса можно осуществить в виде отдельной стадии либо ее можно включить в каждую из других стадий процесса способа получения изобретения.
10 Последнюю стадию можно осуществить путем тщательного выбора компонентов для второй стадии процесса таким образом, чтобы полученная смесь уже демонстрировала необходимую динамическую вязкость.

Наиболее предпочтительно композиция изобретения также демонстрирует динамическую сдвиговую вязкость при 23°C, измеренную методом ротационной
15 вискозиметрии, от 2 до 20 мПа·с, более предпочтительно от 3 до 16 мПа·с и наиболее предпочтительно от 3 до 14 мПа·с.

Общепринятые и стандартные процессы смешивания и смесители, такие как камеры с механическим перемешиванием, поточные аппараты для растворения, импеллеры с
20 большим усилием сдвига, ультразвуковые смесители, гомогенизирующие головки или противоточные смесители, могут применяться для проведения смешивания компонентов композиций, в частности композиций изобретения.

Композиции изобретения, композиция, полученная в соответствии со способом получения изобретения и, наиболее предпочтительно композиции изобретения,
25 полученные в соответствии со способом получения изобретения, могут применяться для различных целей. В частности, они применяются в способе изготовления изобретения.

Способ изготовления изобретения обеспечивает получение наиболее предпочтительных электрических устройств, в частности полупроводниковых
30 интегральных схем (ИС), жидкокристаллических индикаторных панелей, органических электролюминесцентных индикаторных панелей, печатных плат, микромашин, ДНК-чипов и микро-заводов, однако, главным образом, ИС с LSI или VLSI.

Способ изготовления изобретения содержит стадию нанесения изоляционного диэлектрического слоя, состоящего по меньшей мере из одного материала с низкой
35 или ультранизкой диэлектрической проницаемостью, на поверхность подложки на первой стадии процесса.

Подходящие материалы с низкой или ультранизкой диэлектрической проницаемостью и подходящие способы получения изоляционных диэлектрических слоев описаны,
40 например, в американских патентных заявках US 2005/0176259 A1, стр.2, абзацы [0025]-[0027], US 2005/0014667 A1, стр.1, абзац [0003], US 2005/0266683 A1, стр.1, абзац [0003] и стр.2, абзац [0024] или US 2008/0280452 A1, абзацы [0024]-[0026], либо в американском патенте US 7,250,391 B2, колонка 1, строки 49-54.

Подходящие подложки, в особенности полупроводниковые подложки, обычно применяются при изготовлении ИС, как например кремниевых пластин.

На второй стадии процесса наносится позитивный или негативный слой резиста на
45 поверхность изоляционного диэлектрического слоя.

Подходящие материалы и способы получения позитивных и негативных слоев резиста описаны, например, в американском патенте US 7,250,391 B2, колонка 1, строки 55-60 или в американских патентных заявках US 2005/0176259 A1, стр.2, абзацы [0029] и [0030],

US 2006/0016785 A1, стр.3, абзацы [0025]-[0027] или US 2008/0280452 A1, абзацы [0027]-[0029] и стр.5, абзац [0062].

На третьей стадии слой резиста выборочно подвергается электромагнитному излучению или корпускулярному излучению.

5 Предпочтительно в качестве электромагнитного излучения применяются УФ-лучи, дальние УФ-лучи, эксимерные лазерные лучи, в частности KrF-, ArF- или F₂-эксимерные лазерные лучи, или рентгеновские лучи. Для воздействия излучением слой резиста может быть подвергнут воздействию источника света, способного излучать такие активные
10 лучи, например ртутные лампы низкого давления, ртутные лампы высокого давления, ртутные лампы сверхвысокого давления или ксеноновые лампы, через желаемый рисунок маски.

Слой резиста также может быть напрямую подвергнут корпускулярному излучению, предпочтительно электронным лучам.

15 Затем при желании рисунок в резисте может быть в дальнейшем высушен (сушка после облучения).

На четвертой стадии процесса селективно подвергнутый излучению слой резиста проявляют проявляющим раствором, предпочтительно водным щелочным раствором, как описано, например, в американской патентной заявке US 2008/0280452 A1, стр.5, абзац [0062], для образования рисунка в резисте.

20 На пятой стадии процесса изоляционный диэлектрический слой протравливается сухим способом с применением рисунка в резисте в качестве маски для формирования проводных канавок и/или сквозных отверстий, сообщающихся с поверхностью слоя, расположенного ниже, как, например, с поверхностью подложки, с поверхностью
25 проводки уровнем ниже, где проводка состоит из по меньшей мере одного материала, обладающего низким электрическим сопротивлением, в частности меди или сплава меди, или с поверхностью блокирующего травление слоя, например слоя кремния оксида нитрида, помещенного между поверхностью уровнем ниже и изоляционным диэлектрическим слоем, который подлежит сухому травлению. Предпочтительно в
30 качестве вещества для сухого травления применяется фторсодержащая плазма, в частности на основе фторуглеродного газа.

Во время стадии сухого травления образуются травильные шламы, которые должны быть удалены во время монтажно-сборочной стадии (back-end of the line, BEOL) процесса изготовления электрических устройств. Эти травильные шламы могут обладать
35 различными составами и содержать материалы, схожие с тефлоном, и материалы, содержащие титан и/или кремний.

На шестой стадии процесса по меньшей мере один полярный органический растворитель (A) выбирается, как описано выше.

40 На седьмой стадии процесса по меньшей мере один полярный органический растворитель (A) применяется для получения по меньшей мере одной композиции изобретения в качестве композиции для удаления резиста, как описано выше.

На восьмой стадии процесса для удаления рисунка в резисте и травильных шламов влажным способом применяется по меньшей мере одна композиция для удаления резиста, полученная в соответствии с седьмой стадией процесса.

45 Эффективность процесса удаления резиста (восьмой стадии) может быть улучшена посредством облучения раствора для удаления резиста ультразвуком.

Предпочтительно восьмая стадия процесса проводится при температурах от 0 до 70°C, более предпочтительно от 10 до 65°C и наиболее предпочтительно от 50 до 60°C.

Одним из основных преимуществ способа изготовления изобретения является то,

что благодаря применению композиции для удаления резиста изобретения, может быть исключена стадия озоления, в частности стадия озоления с применением плазмы, содержащей кислород, или стадия предварительного очищения, в частности стадия предварительного очищения с использованием озонированной воды или пероксида водорода. Более того, наблюдается отсутствие или очень слабое повторное осаждение отвержденных частиц резиста и/или травильных шламов.

После удаления рисунка в резисте и травильных шламов полученная структура проводных канавок и/или сквозных отверстий может быть промыта, в частности деионизированной водой, для удаления любых остатков композиции для удаления резиста. Затем полученная структура может быть высушена предпочтительно сухим химически неактивным газом, в частности азотом.

На девятой стадии процесса проводные канавки и сквозные отверстия заполняются по меньшей мере одним материалом, обладающим низким электрическим сопротивлением. С этой целью предпочтительно применяется медь или сплавы меди, наиболее предпочтительно медь. Предпочтительно могут быть задействованы известные растворы меди для осаждения и сами способы осаждения, описанные, например, в американской патентной заявке US 2006/0213780 A1.

В процессе изготовления изобретения может применяться слой жесткой маски, как описано, например, в американских патентах US 6,074,946 или US 6,218,078 B1 или в американских патентных заявках US 2008/0286977 A1, US 2008/10305441 A1, US 008/0305625 A1 или US 2009/0035944 A1. Указанный слой жесткой маски селективно травится на пятой стадии процесса, используя рисунок в резисте из четвертой стадии процесса в качестве маски.

В качестве альтернативы барьерный просветляющий слой, как, например, описано в американском патенте US 5,919,599, может быть помещен между слоем резиста и изоляционным диэлектрическим слоем. Дополнительно барьерный просветляющий слой также может быть помещен между слоем жесткой маски и слоем резиста. В обоих случаях барьерный просветляющий слой селективно травится на пятой стадии процесса, используя рисунок в резисте из четвертой стадии процесса в качестве маски.

После проведения процесса изготовления изобретения полученная поверхность может быть отполирована способами и оборудованием для химико-механической полировки (ХМП), которые широко известны в области изготовления электрических устройств, как, например, ИС. Затем другой слой диэлектрического материала с низкой диэлектрической проницаемостью, необязательно другой слой жесткой маски, необязательно другой барьерный просветляющий слой, и обязательно другой слой резиста могут быть нанесены, когда повторяется процесс изготовления изобретения.

Электрические устройства, полученные в соответствии с данным способом изготовления изобретения, обладают отличными функциональными свойствами и очень долгим сроком службы.

Одно из наиболее неожиданных преимуществ композиций изобретения в том, что в связи с высокими точками кипения используемых органических полярных растворителей (A) и необязательных органических полярных растворителей (D), они все демонстрируют низкое давление паров при средних температурах, в частности в диапазоне температур от комнатной температуры до 100°C. Более того, в связи с высокими точками воспламенения используемых органических полярных растворителей (A) и необязательных органических полярных растворителей (D) все композиции изобретения являются не легко воспламеняемыми и не легко горючими. И последнее, но не менее важное, органические полярные растворители (A) и необязательные органические

растворители (D) не критичны для ESH. Следовательно, это в равной степени применимо к композициям изобретения, в которых они содержатся. Таким образом, композиции изобретения могут быть получены, храниться, транспортироваться, применяться и ликвидироваться без возникновения проблем с ESH.

5 В равной степени неожиданное преимущество композиции изобретения в том, что оно очень подходит для применения изобретения.

Согласно применению изобретения композиция изобретения применяется для удаления позитивных и негативных резистов, а также PER с покрытых пластин и структурированных пластин, обычно применяемых для изготовления 3D архитектур ИС, обозначаемых 3D-SiC и 3D-WLP. В этих 3D архитектурах ИС межсоединения изготавливаются путем формирования рельефа сквозных соединений через кремний, путем осаждения и путем формирования столбиковых выводов (см. также Scientific Report 2008, Advanced Packaging and Interconnect, 3D Interconnect and Packaging, 3D Stacked IC (3D-SIC), 3D-WLP: Micro-Bumping).

15 Согласно применению изобретения композиция изобретения применяется для удаления фоторезистов и PER с покрытых и структурированных пластин при помощи известных и общепринятых способов и оборудования. После удаления фоторезистов пластины промываются и сушатся. Успех стадии удаления, т.е. полное отсутствие фоторезистов и PER, можно подтвердить оптической, сканирующей электронной микроскопией (X-SEM), атомно-силовой микроскопией (AFM) и ИК-спектроскопией с преобразованием Фурье (FTIR).

Совместимость композиции изобретения с клеевым материалом, соединяющим тонкие пластины с подложками, т.е. наличие неповрежденного клеевого материала, можно подтвердить теми же способами.

25 Наиболее неожиданно то, что композиция изобретения имеет возможность удалять позитивные и негативные фоторезисты и PER с покрытых и рельефных пластин быстро и полностью без повреждения тонких структур рельефных пластин или присутствующего клеевого материала.

Примеры и сравнительные эксперименты

30 Пример 1

Выбор полярных органических растворителей (A)

Полярные органические растворители, представленные в Таблице 1, были предварительно выбраны в соответствии с их очищающими параметрами и также их высокими точками кипения, высокими точками воспламенения и рейтингами EHS (т.е. 35 растворители должны вызывать как можно меньше проблем, связанных с EHS) из полярных органических растворителей (S) из группы, состоящей из хлорангидридов, хлорформиатов, спиртов, диолов, полиолов, альдегидов, ацеталей, кетонов, аминов, аминспиртов, карбоновых кислот и производных, гетероциклических соединений, ионных жидкостей, нитрилов, производных мочевины, виниловых соединений, 40 виниловых эфиров и алифатических амидов.

Таблица 1			
Предварительный выбор полярных органических растворителей			
Код растворителя	Растворитель	Точка кипения/°C	Точка воспламенения (закрывающийся тигель)/°C
S1	Диэтилтриамин	207	102
S2	N-метилимидазол	198	92
S3	3-амино-1-пропанол	187	101
S4	5-амино-1-пентанол	222	65
S5	диметилсульфоксид	189	87

S6	N-(3-аминопропил)имидазол	296	154
S7	2-(2-аминоэтокси)этанол	223-242	127
S8	N-этилэтаноламин	168	78
S9	N-метилэтаноламин	160	72
S10	Этаноламин	172	85
S11	Изопропаноламин	159	71
S12	2-(2-аминоэтиламино)этанол	243	144
S13	N-(2-гидроксиэтил)пиперидин	198-203	83
S14	1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-(1H)-пиримидинон	242	121
S15	Диэтиленгликоля монобутиловый эфир	230	107
S16	Диэтиленгликоля моноэтиловый эфир	193	93
S17	Дициклогексиламин	256	105

Для окончательного выбора растворителей (А) маленькие образцы кремниевых полупроводниковых пластин были покрыты полимерными барьерными просветляющими слоями толщиной 30 нм, содержащими хромофорные группы, поглощающие дальнейшее УФ-излучение. Полимерные барьерные просветляющие слои были поперечно-сшитыми.

Затем были получены тестируемые растворы гидроксида тетраметиламмония (ТМАН) (В) в каждом из растворителей (S), представленных в Таблице 1. Каждая партия тестируемых растворов (SB) состояла из семи растворов, обладающих концентрациями ТМАН 0.06, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 и 4 мас.%, где массовые доли взяты, исходя из полного веса соответствующего тестируемого раствора (SB), путем добавления соответствующего количества водного раствора, содержащего 25 мас.% ТМАН.

Интенсивность удаления у каждого из тестируемых растворов (SB) каждой серии была определена следующим образом.

Покрытая часть кремниевой полупроводниковой пластины подвергалась в мензурке при 50°C в течение 180 сек действию тестируемого раствора, который перемешивался со скоростью 100 об/мин. Затем покрытая часть кремниевой полупроводниковой пластины удалялась из тестируемого раствора (SB), промывалась изопропанолом, затем деионизированной водой и высушивалась при 50°C потоком сухого азота. После остывания до комнатной температуры ее изучали методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье и методом интерферометрии на предмет того, присутствует ли все еще, и если да, то при какой толщине, поперечно-сшитый полимерный барьерный просветляющий слой.

Таблица 2 дает общее представление о полученных результатах.

Выбор полярных органических растворителей (А)								
Код растворителя	Интенсивность удаления:							
	нм, удаленные при соответствующем проценте по весу ТМАН:							
	0.06	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0	
S1	30	30	30	30	30	30	30	
S2	30	30	30	30	30	30	30	
S3	30	30	30	30	30	30	30	
S4	30	30	30	30	30	30	30	
S5	30	30	30	30	30	30	30	
S6	0	0	0	0	0	7.5	30	
S7	0	0	0	0	0	30	30	
S8	0	0	0	0	0	7.5	30	
S9	0	0	0	0	0	17	30	
S10	0	0	0	0	2	16	30	
S11	0	0	0	0	9	16	30	
S12	0	0	0	0	4	20	30	

S13	0	0	0	0	5	15	30
S14	0	0	0	0	1	30	30
S15	0	0	0	0	4	15	30
S16	0	0	0	0	0	6	30
S17	0	0	0	0	23	15	30

5 Результаты теста, представленные в Таблице 2, демонстрируют, что только интенсивность удаления у растворов S1, S2, S3, S4 и S5 не зависела от концентрации ТМАН и что полное удаление поперечно-сшитого полимерного барьерного просветляющего слоя может быть достигнуто с такими низкими концентрациями, как 0,06 мас.%, исходя из полного веса соответствующего тестируемого раствора.

10 Следовательно, только растворы S1, S2, S3, S4 и S5 пригодны в качестве полярных органических растворителей (A) для применения согласно изобретению. Остальные протестированные растворители (S) пригодны лишь в качестве необязательных полярных органических растворителей (D).

15 Пример 2

Влияние концентрации ТМАН в тестируемых растворах (SB) на интенсивность травления

20 Вдобавок совместимость тестируемых растворов (SB), содержащих полярные органические растворители Таблицы 1 и 1 мас.%, 2 мас.% и 4 мас.% ТМАН, где массовые доли взяты, исходя из полного веса соответствующего тестируемого раствора, была протестирована, как указано дальше.

Образцы кремниевых полупроводниковых пластин были покрыты слоями с ультранизкой диэлектрической проницаемостью толщиной 400 нм, состоящих из легированного углеродом оксида кремния (Black Diamond™, выпускаемый Applied Materials, Inc.).

25 Для того чтобы оценить воздействие тестируемых растворов (SB) на слои с ультранизкой диэлектрической проницаемостью, необработанный слой с ультранизкой диэлектрической проницаемостью отжигался при 150°C в течение 120 мин в качестве ориентира. В этом случае отжиг вызвал лишь минимальные изменения толщины и коэффициента преломления.

30 Образцы кремниевой полупроводниковой пластины, покрытые слоями с ультранизкой диэлектрической проницаемостью, затем подвергались воздействию размешанных (100 об/мин) тестируемых растворов (SB) в мензурках при 50°C в течение 180 секунд. Затем образцы вытаскивались из тестируемых растворов (SB), промывались изопропанолом и водой и затем высушивались в потоке сухого азота при 50°C. После остывания до 35 комнатной температуры измерялись изменения толщины слоев с ультранизкой диэлектрической проницаемостью и изменения коэффициента преломления.

40 В отличие от необработанного слоя с ультранизкой диэлектрической проницаемостью практически все экспонированные слои с ультранизкой диэлектрической проницаемостью проявляли значительное снижение толщины, в особенности те слои, которые были подвергнуты воздействию тестируемых растворов (SB), содержащих 2 мас.% и 4 мас.% ТМАН. После того как тестируемые растворы (SB) были удалены с экспонированных слоев с ультранизкой диэлектрической проницаемостью путем их отжига при 150°C в течение 120 минут, толщина еще более уменьшилась, в особенности 45 у слоев, которые подверглись воздействию тестируемых растворов (SB), содержащих 2 мас.% и 4 мас.% ТМАН.

В отличие от необработанных слоев с ультранизкой диэлектрической проницаемостью практически все экспонированные слои с ультранизкой диэлектрической проницаемостью проявляли значительное увеличение их коэффициента преломления,

в особенности те слои, которые были подвергнуты воздействию тестируемых растворов (SB), содержащих 2 мас.% и 4 мас.% ТМАН. После того как тестируемые растворы (SB) были удалены с экспонированных слоев с ультранизкой диэлектрической проницаемостью посредством отжига при 150°C в течение 120 минут, коэффициент преломления еще больше увеличился, в особенности у слоев, которые подверглись воздействию тестируемых растворов (SB), содержащих 2 мас.% и 4 мас.% ТМАН.

Эти результаты показали, что высокие концентрации ТМАН привели к значительному повреждению материала с ультранизкой диэлектрической проницаемостью в связи с высокой интенсивностью травления у соответствующих тестируемых растворов (SB).

Никакие неблагоприятные эффекты такого рода не наблюдались, когда слои с ультранизкой диэлектрической проницаемостью подвергались воздействию тестируемых растворов (SB), содержащих <0.5 мас.% ТМАН. В этих случаях интенсивность травления была ниже 1 нм/мин.

Эксперименты повторялись со слоями с ультранизкой диэлектрической проницаемостью, которые были подвергнуты воздействию фторсодержащей плазмы для травления, обычно применяемой для селективного травления для получения проводных канавок и сквозных отверстий. Оказалось, что слои с ультранизкой диэлектрической проницаемостью, поврежденные плазмой, даже более устойчивы к тестируемым растворам (SB), содержащим <0.5 мас.% ТМАН, чем неповрежденный слой с ультранизкой диэлектрической проницаемостью.

Эксперименты повторялись с образцами медных дисков. Оказалось, что тестируемые растворы (SB), содержащие <0.5 мас.% ТМАН, проявляли скорость травления ниже 1 нм/мин, в то время как тестируемые растворы (SB), содержащие более 1 мас.%, 2 мас.% и 4 мас.% ТМАН, проявляли намного более высокие скорости травления.

Схожие результаты были получены с гидроксидом тетрапропиламмония, гидроксидом тетрабутиламмония и гидроксидом бензилтриметил аммония. Реакционная способность этих гидроксидов четвертичного аммония ниже, чем у ТМАН, и уменьшается в указанном порядке. Это открывает возможность тонкой регулировки композиций и их простой адаптации к специальным условиям изготовления.

Суммируя изложенное, эти находки свидетельствуют о том, что наиболее подходящие композиции, содержащие полярные органические растворители (А), выбранные согласно Примеру 1, и гидроксиды четвертичного аммония, в частности ТМАН, в маленьких концентрациях, чрезвычайно образом подходят и могут быть выгодно использованы в качестве композиций для удаления резиста для избавления от структурированных фоторезистов, полимерных барьерных просветляющих слоев и травильных шламов во время монтажно-сборочной стадии (back-end of the line, BEOL) процесса дамаскирования с использованием меди для изготовления ИС с VLI и VLSI без повреждения материалов с ультранизкой диэлектрической проницаемостью или травления медных поверхностей.

Пример 3

Применение композиций, содержащих низкие концентрации полярных органических растворителей (А) и ТМАН, в качестве композиций для удаления резиста

Для Примера 3 применялись 300 мм-вые кремниевые полупроводниковые пластины, покрытые, в следующем порядке, слоем толщиной 30 нм из карбида кремния для предотвращения травления, слоем толщиной 386 нм с ультранизкой диэлектрической проницаемостью из легированного углеродом оксида кремния, слоем жесткой маски толщиной 39 нм из нитрида титана, полимерным барьерным просветляющим слоем толщиной 28 нм, содержащим поглощающие дальнейшее УФ-излучение группы, и слоем толщиной 60 нм позитивного резиста, чувствительного к дальнейшему УФ-излучению с

длиной волны 194 нм, на основе метакрилатного сополимера, содержащего адамантановые и лактоновые группы.

5 Покрытые кремниевые полупроводниковые пластины селективно подвергались дальнейшему УФ-излучению с длиной волны 194 нм через тестируемые маски, обладавшие различными отверстиями с размерами меньше 100 нм, тем самым растворяя области негативного резиста, подвергнутые излучению. Затем маски удалялись и облученные слои резиста обрабатывались водным раствором гидроксида натрия для получения в резисте желаемых рисунков.

10 Верхняя поверхность покрытых кремниевых полупроводниковых пластин затем была подвергнута обработке фторсодержащей плазмой для травления, используя структурированные резисты в качестве масок, таким образом удаляя области полимерных барьерных просветляющих слоев, слоев жестких масок из нитрида титана, не защищенных рисунками в слое резиста. На этой стадии процесса слои с ультранизкой диэлектрической проницаемостью не были протравлены насквозь, а самое большее, 15 только на небольшую глубину относительно полной толщины слоев с ультранизкой диэлектрической проницаемостью.

Композиции для удаления резиста были получены путем смешивания ингредиентов в требуемых количествах и гомогенизации полученных смесей. Компоненты и их количества представлены в Таблице 3. Количество даны в процентах по весу, исходя 20 из полного веса соответствующей композиции для удаления резиста.

Таблица 3				
Компоненты композиций для удаления резиста и их количества				
Номер приме- ра	(А) Количество растворите- ля/%	(В) Количество ТМАН/%	(С) Количество воды /%	(Е) Количество бензотриазола/%
25 3.1	S1 98.7	0.06	0.24	1
3.2	S2 98.7	0.06	0.24	1
3.3	S3 98.7	0.06	0.24	1
3.4	S4 98.7	0.06	0.24	1
3.5	S5 98.7	0.06	0.24	1

30 Композиции для удаления резиста с 3.1 по 3.5 Таблицы 3 обладали динамической вязкостью при 50°C, измеренной методом ротационной вискозиметрии, в диапазоне от 2 до 5 мПа·с. Они применялись для удаления структурированных резистов, структурированных барьерных просветляющих слоев и травильных шламов с протравленных покрытых кремниевых полупроводниковых пластин. С этой целью 35 пластины помещались в мензурки и подвергались действию размешанных (100 об/мин) композиций для удаления резиста при 50°C в течение 300 сек. Затем пластины изымались из композиций для удаления резиста, промывались изопропанолом и затем водой и сушились под струей сухого азота при 50°C. После остывания до комнатной температуры структуры жестких масок проверялись на наличие дефектов при помощи 40 AFM (атомно-силовой микроскопии) и SEM (сканирующей электронной микроскопии).

Во всех случаях толщины структурированных жестких масок в точности равнялись их исходной толщине, указывая на то, что композиции для удаления резиста полностью удалили структурированные резисты, структурированные барьерные просветляющие слои и травильные шламы без поражения слоев с ультранизкой диэлектрической проницаемостью. Структурированные жесткие маски точно воспроизвели структуру 45 тестируемых масок. Никаких дефектов, деформаций, неровных краев, остатков или повторно осадившихся материалов не было обнаружено, что еще более подчеркивает, что композиции для удаления резиста проявили отличную очистительную способность одновременно с отличной совместимостью.

Пример 4

Применение композиций, содержащих полярные органические растворители (А) и ТМАН в низких концентрациях, для удаления позитивных и негативных фоторезистов и травильных шламов и совместимость этих композиций с клеевыми материалами, соединяющими тонкие кремниевые пластины с подложками.

Композиции с 3.1 по 3.5 Примера 3 применялись для осуществления Примера 4.

Образцы кремниевых пластин, покрытых слоями коммерчески доступных позитивных резистов или негативных резистов, имеющих толщину 3.5 мкм, 7 мкм и 5 мкм, были соответственно подвергнуты действию композиций с 3.1 по 3.5 при 65°C в течение 5 минут в мензурках. Они были впоследствии промыты деионизированной водой в течение 3 минут и высушены при помощи азотного пистолета.

Совместимость с клеевыми материалами проверялась тем же способом.

Оптический контроль и ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье могут подтвердить, что резисты были полностью удалены с покрытых полупроводниковых пластин. С другой стороны, клеевые материалы не были разрушены композициями с 3.1 по 3.5.

Удаление позитивных фоторезистов, негативных фоторезистов и травильных шламов с образцов структурированных кремниевых пластин, обладающих микроконтактными выводами, медным покрытием и TSV, тестировали тем же способом. При помощи X-SEM можно подтвердить, что композиции с 3.1 по 3.5 смогли полностью удалить фоторезисты и остатки без повреждения тонких структур.

Формула изобретения

1. Способ изготовления электрических устройств, содержащий стадии

1) нанесение изоляционного диэлектрического слоя, состоящего из по меньшей мере одного материала с низкой или ультранизкой диэлектрической проницаемостью, на поверхность подложки,

2) нанесение позитивного или негативного слоя резиста на поверхность изоляционного диэлектрического слоя (1),

3) подвергание слоя резиста (2) селективному воздействию электромагнитного излучения или корпускулярного излучения,

4) проявление селективно подвергнутого излучению слоя резиста (3) для образования рисунка в резисте,

5) сухое травление изоляционного диэлектрического слоя (1) с использованием рисунка в резисте (4) в качестве маски для образования проводных канавок и/или сквозных отверстий, сообщающихся с поверхностью подложки,

6) выбор по меньшей мере одного полярного органического растворителя (А) из группы, состоящей из: диэтилентриамина, N-метилимидазола, 3-амино-1-пропанола, 5-амино-1-пентанола и диметилсульфоксида, проявляющего в присутствии от 0,06 до 4 мас. % растворенного гидроксида тетраметиламмония (В), массовая доля которого взята, исходя из полного веса соответствующего тестируемого раствора, постоянную интенсивность удаления при 50°C для полимерного барьерного просветляющего слоя толщиной 30 нм, содержащего хромофорные группы, поглощающие дальнейшее УФ-излучение, 7) обеспечение по меньшей мере одной композиции для удаления резиста, не содержащей N-алкилпирролидона и гидроксиламина и производных гидроксиламина и обладающей динамической сдвиговой вязкостью при 50°C от 1 до 10 мПа·с, измеренной методом ротационной вискозиметрии, и содержащей, исходя из полного веса композиции, (А) от 40 до 99,95 мас. % по меньшей мере одного полярного органического

растворителя, выбранного в соответствии со стадией (6) процесса,

(B) от 0,05 до <0,5 мас. %, исходя из полного веса композиции, по меньшей мере одного гидроксида четвертичного аммония, и

(C) <5 мас. %, исходя из полного веса композиции, воды,

5 8) удаление рисунка в резисте и травильных шламов с помощью влажного процесса, используя по меньшей мере одну композицию для удаления резиста (7), полученную в соответствии со стадией (7) процесса, и

9) заполнение проводных канавок (5) и сквозных отверстий (5) по меньшей мере одним материалом, обладающим низким электрическим сопротивлением.

10 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что гидроксид четвертичного аммония (B) выбирается из группы, состоящей из гидроксидов тетраметиламмония, тетраэтиламмония, тетрапропиламмония, тетрабутиламмония, бензилтриметиламмония и (2-гидроксиэтил)аммония.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что гидроксидом четвертичного аммония (B) 15 является гидроксид тетраметиламмония.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что композиция для удаления резиста на стадии 7) содержит по меньшей мере один дополнительный компонент, выбранный из группы, состоящей из полярных органических растворителей (D), отличных от растворителей (A), ингибиторов коррозии (E), хелатообразующих веществ (F), фторидных солей (G) 20 и поверхностно-активных веществ (H).

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что полярный органический растворитель (D) выбирают из группы растворителей, проявляющих в присутствии от 0,06 до 4 мас. % растворенного гидроксида тетраметиламмония (B), массовая доля которого взята, исходя из полного веса соответствующего тестируемого раствора, интенсивность 25 удаления при 50°C для полимерного барьерного просветляющего слоя толщиной 30 нм, содержащего хромофорные группы, поглощающие далее УФ-излучение, которая увеличивается с повышением концентрации гидроксида тетраметиламмония (B).

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что полярный растворитель (D) выбирается из группы, состоящей из этаноламина, N-метилэтанолamina, N-этилэтанолamina, 30 изопропаноламина, 2-(2-аминоэтиламино)этанолa, 2-(2-аминоэтокси)этанолa, диэтиленгликоля моноэтилового эфира, диэтиленгликоля монобутилового эфира, N-(2-гидроксиэтил)пиперидина, 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2-(1H)-пиримидинона и N-(3-аминопропил)-имидазола.

7. Способ по п. 4, отличающийся тем, что ингибитор коррозии (E) выбирается из 35 группы, состоящей из ингибиторов коррозии меди.

8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что слой жесткой маски (10) располагают между слоем резиста (2) и изоляционным диэлектрическим слоем (1), причем указанный слой жесткой маски (10) селективно травят, используя рисунок в слое резиста (4) в качестве маски на стадии (5) процесса.

40 9. Способ по п. 1, отличающийся тем, что барьерный просветляющий слой (11) располагают между слоем резиста (2) и изоляционным диэлектрическим слоем (1), причем указанный барьерный просветляющий слой (11) селективно травят, используя рисунок в слое резиста (4) в качестве маски на стадии (5) процесса.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что барьерный просветляющий слой (11) 45 располагают между слоем жесткой маски (10) и слоем резиста (2), причем указанный барьерный просветляющий слой (11) и слой жесткой маски (10) селективно травят на стадии (5) процесса.

11. Способ по п. 1 или 8, отличающийся тем, что селективно протравленный

барьерный просветляющий слой (11) удаляют на стадии (8) процесса.

12. Способ по п. 1, отличающийся тем, что медь применяется в качестве материала (9), обладающего низким электрическим сопротивлением.

13. Способ по п. 1, отличающийся тем, что изготовленные электрические устройства представляют собой полупроводниковые интегральные схемы, жидкокристаллические индикаторные панели, органические электролюминесцентные индикаторные панели, печатные платы, микромашины, ДНК-чипы и микрочипы.

14. Применение жидкой композиции для удаления резиста для удаления негативных и позитивных фоторезистов и травильных шламов при изготовлении 3D пакетированных интегральных схем и 3D корпусирования на уровне пластин, которые содержат клеевой материал, путем формирования рельефа сквозных соединений через кремний (TSV) и/или путем осаждения и путем формирования столбиковых выводов, причем указанная жидкая композиция свободная от N-алкилпирролидонов и гидроксилamina и производных гидроксилamina, обладает динамической сдвиговой вязкостью при 50°C от 1 до 10 мПа•с, измеренной методом ротационной вискозиметрии, и содержит, исходя из полного веса композиции,

(А) от 40 до 99,95 мас. %, исходя из полного веса композиции, по меньшей мере одного полярного органического растворителя, выбранного из группы, состоящей из: диэтилентриаминa, N-метилимидазола, 3-амино-1-пропанола, 5-амино-1-пентанола и диметилсульфоксида, и, проявляющий в присутствии от 0,06 до 4 мас. % растворенного гидроксида тетраметиламмония (В), массовая доля которого взята, исходя из полного веса соответствующего тестируемого раствора (АВ), постоянную интенсивность удаления при 50°C для полимерного барьерного просветляющего слоя толщиной 30 нм, содержащего хромофорные группы, поглощающие дальнейшее УФ-излучение,

(В) от 0,05 до <0,5 мас. %, исходя из полного веса композиции, по меньшей мере одного гидроксида четвертичного аммония, и

(С) <5 мас. %, исходя из полного веса композиции, воды.

30

35

40

45