



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
1-0022265

(51)⁷ H01L 21/00

(13) B

(21)	1-2015-04964	(22)	28.12.2015
(30)	62/097,647	30.12.2014	US
	14/976,737	21.12.2015	US
(45)	25.11.2019	380	(43) 25.07.2016 340
(73)	Versum Materials US, LLC (US) 8555 River Parkway, Tempe, Arizona 85284, United States of America		
(72)	WEN DAR LIU (TW), YI-CHIA LEE (TW), TIANNIU CHEN (US), WILLIAM JACK CASTEEL, JR. (US), SEIJI INAOKA (JP), GENE EVERAD PARRIS (US)		
(74)	Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)		

(54) CHẾ PHẨM LÀM SẠCH NỀN MẠCH TÍCH HỢP VÀ PHƯƠNG PHÁP LOẠI BỎ VẬT LIỆU LÀM MẶT NẠ CỨNG CHỨA VONFRAM NITRUA (WN) RA KHỎI THIẾT BỊ VI ĐIỆN TỬ CÓ MẶT NẠ CỨNG CHỨA VONFRAM NITRUA (WN) TRÊN ĐÓ VÀ KIM LOẠI VONFRAM (W)

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm làm sạch nền mạch tích hợp, chế phẩm này chứa: nước; chất oxy hoá bao gồm muối amoni của các loại chất oxy hoá; chất chống ăn mòn bao gồm alkylamin bậc một có công thức chung: $R'NH_2$, trong đó R' là nhóm alkyl chứa tối đa khoảng 150 nguyên tử cacbon và sẽ thông thường hơn là nhóm alkyl béo chứa khoảng từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon; tùy ý, dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn với nước; tùy ý, axit hữu cơ; tùy ý, các loại chất đệm; tùy ý, nguồn ion florua; và tùy ý, chất tạo chelat kim loại.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm hữu ích trong ngành công nghiệp vi điện tử để làm sạch nền đa lớp bán dẫn. Cụ thể là, sáng chế đề cập đến chế phẩm kiềm để tẩy hoặc làm sạch chứa chất làm ổn định trong bể mà được sử dụng để làm sạch lát có dây kim loại vonfram và lớp liên kết bằng việc loại bỏ chất gây ô nhiễm mà không làm tổn hại cho mạch tích hợp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hệ mạch liên kết trong mạch bán dẫn bao gồm hệ mạch kim loại dẫn điện được bao quanh bởi vật liệu điện môi cách điện. Trong quá khứ, thủy tinh silicat được lắng hơi từ tetraethylorthosilicat (TEOS) được sử dụng một cách rộng rãi làm vật liệu điện môi, trong khi các hợp kim của nhôm được sử dụng cho các liên kết kim loại.

Nhu cầu đối với tốc độ xử lý ở mức cao hơn đã dẫn đến việc định cỡ nhỏ hơn của các yếu tố mạch, cùng với việc thay thế TEOS và hợp kim nhôm bằng các vật liệu có hiệu suất cao hơn. Hợp kim nhôm đã được thay thế bằng đồng hoặc hợp kim đồng do tính dẫn điện của đồng cao hơn. TEOS và thủy tinh silicat được flo hoá (FSG) đã được thay thế bằng các chất điện môi được gọi là k thấp, bao gồm các vật liệu có cực thấp như các polyme hữu cơ, vật liệu hữu cơ/vô cơ lai, thủy tinh hữu cơ silicat (OSG), và thủy tinh oxit hoạt tính cacbon (CDO). Sự hợp nhất trạng thái rỗng, nghĩa là lỗ làm đầy khí, trong các vật liệu này còn làm giảm hằng số điện môi của vật liệu.

Trong quá trình xử lý nạm kép của mạch tích hợp, kỹ thuật in ảnh lito được sử dụng để tạo ảnh mẫu vật trên lát thiết bị. Kỹ thuật in ảnh lito bao gồm các bước phủ, phơi trần và tạo màu. Lát được phủ bằng chất cản quang dương tính hoặc âm tính và tiếp theo phủ bằng mặt nạ mà tạo thành mẫu vật sẽ được giữ lại hoặc được loại bỏ trong các quy trình tiếp theo. Sau khi định vị thích hợp mặt nạ, mặt nạ được dẫn qua đó chùm bức xạ đơn sắc, như ánh sáng tia cực tím (UV) hoặc ánh sáng UV sâu (DUV) (khoảng 250nm hoặc 193nm), để làm cho vật liệu cản quang được phơi trần có thể hoà tan nhiều

hơn hoặc ít hơn trong dung dịch rửa chọn lọc. Sau đó, vật liệu cản quang có thể hoà tan được loại bỏ hoặc "được tạo màu," nhờ đó để lại phía sau mẫu vật giống với mặt nạ.

Sau đó, việc khắc ăn mòn plasma pha khí được sử dụng để chuyển mẫu vật có lớp cản quang được tạo màu phủ lên các lớp phía dưới, mà có thể bao gồm mặt nạ cứng, chất điện môi giữa hai mức độ (ILD), và/hoặc các lớp ngừng khắc ăn mòn. Thông thường, các chất lắng sau khi khắc ăn mòn plasma được lắng đọng trên cấu trúc dưới nền dây (BEOL) và nếu không được loại bỏ, có thể cản trở việc silixit hoá tiếp theo hoặc sự hình thành tiếp xúc. Thông thường, chất lắng sau khi khắc ăn mòn plasma bao gồm các nguyên tố hoá học có mặt trên nền và trong khí plasma. Ví dụ, nếu mặt nạ cứng chứa WN là được dùng, ví dụ như lớp nắp trên ILD, chất lắng sau khi khắc ăn mòn plasma bao gồm các chất chứa vonfram, mà là khó để loại bỏ bằng cách sử dụng các ngành hoá học làm sạch ướt thông thường. Hơn nữa, các ngành hoá học làm sạch thông thường thường gây tổn hại cho ILD, hấp thụ vào trong lỗ của ILD do đó làm tăng hằng số điện môi và/hoặc ăn mòn cấu trúc kim loại. Ví dụ, florua đậm và ngành hoá học dựa trên dung môi không có khả năng loại bỏ một cách hoàn toàn chất lắng chứa WN và W, trong khi ngành hoá học chứa hydroxylamin và amoniac-peroxit ăn mòn các dây kim loại như, ví dụ đồng hoặc vonfram.

Ngoài việc loại bỏ có thể mong muốn mặt nạ cứng chứa vonfram và/hoặc chất lắng sau khi khắc ăn mòn plasma chứa vonfram, các vật liệu khác mà lắng đọng trong quy trình sau khi khắc ăn mòn plasma như chất lắng polyme trên thành bên của thiết bị tạo mẫu vật và chất lắng chứa đồng trong phần mở qua cấu trúc của thiết bị cũng được loại bỏ theo cách ưu tiên. WO 2013/101907 A1 bộc lộ chế phẩm để loại bỏ một cách chọn lọc titan nitrua và/hoặc vật liệu còn sót lại của quá trình khắc ăn mòn cản quang ra khỏi bề mặt của thiết bị vi điện tử chứa chúng trên đó, chế phẩm này chứa ít nhất một chất oxy hoá, ít nhất một chất ăn mòn, ít nhất một dung môi, trong đó chế phẩm này hầu như không chứa hydro peroxit. Việc sử dụng alkylamin làm chất chống ăn mòn không được bộc lộ. WO 2007/044446 A1 bộc lộ chế phẩm làm sạch chứa nước, chứa ít nhất một chất oxy hoá, ít nhất một chất ổn định chất oxy hoá chứa các loại amin được chọn từ nhóm bao gồm amin bậc một, amin bậc hai, amin bậc ba và amin-N-oxit, tùy ý ít nhất một chất đồng dung môi, tùy ý ít nhất một chất tạo chelat kim loại, tùy ý ít nhất một loại chất đệm, và nước, trong đó chế phẩm làm sạch chứa nước này thích hợp để làm sạch

vật liệu còn sót lại sau khi khắc ăn mòn plasma và/hoặc vật liệu mặt nạ ra khỏi thiết bị vi điện tử chứa chúng trên đó. Cho đến nay, không có chế phẩm làm sạch dạng ướn đơn lẻ nào loại bỏ một cách thành công chất lắng và/hoặc vật liệu làm mặt nạ cứng trong khi theo cách đồng thời có thể tương thích với ILD, vật liệu điện môi k thấp khác và vật liệu liên kết kim loại.

Việc tích hợp các vật liệu mới, như chất điện môi k thấp, vào trong thiết bị vi điện tử tạo ra các nhu cầu mới đối với khả năng làm sạch. Đồng thời, các kích thước thiết bị co ngót làm giảm sự dung nạp đối với các thay đổi về kích thước tới hạn và làm tổn hại cho các chi tiết thiết bị. Các điều kiện khắc ăn mòn có thể được cải biến để đáp ứng các nhu cầu của vật liệu mới. Tương tự, chế phẩm làm sạch sau khi khắc ăn mòn plasma phải được cải biến. Quan trọng là, máy làm sạch không làm tổn hại cho vật liệu điện môi ở dưới hoặc ăn mòn vật liệu liên kết kim loại, ví dụ đồng, vonfram, coban, nhôm, rutheni và silixit của nó, trên thiết bị.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Nhằm mục đích đó, mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm chứa nước được cải thiện để loại bỏ chọn lọc và hữu hiệu chất lắng sau khi khắc ăn mòn plasma chứa vonfram, chất lắng trên thành bên polyme, chất lắng chứa đồng và/hoặc lớp mặt nạ cứng chứa vonfram ra khỏi thiết bị vi điện tử, chế phẩm này có thể tương thích với ILD và các vật liệu liên kết kim loại.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất chế phẩm chứa nước được cải thiện có thời gian tồn tại trong bể kéo dài so với chế phẩm làm sạch chứa peroxit thông thường.

Nói chung, sáng chế đề cập đến chế phẩm làm sạch và phương pháp sử dụng chế phẩm này. Một khía cạnh của sáng chế đề cập đến chế phẩm chứa nước oxy hoá và quy trình làm sạch chất lắng sau khi khắc ăn mòn plasma và/hoặc mặt nạ cứng chứa vonfram ra khỏi thiết bị vi điện tử có chất lắng này và/hoặc mặt nạ cứng trên đó, trong khi một cách đồng thời không làm tổn hại cho các vật liệu kim loại và ILD trên bề mặt của thiết bị vi điện tử.

Chế phẩm làm sạch chứa nước oxy hoá của sáng chế bao gồm nước; chất oxy hoá bao gồm muối amoni của các loại chất oxy hoá; chất chống ăn mòn bao gồm alkylamin bậc một có công thức chung: $R'NH_2$, trong đó R' là nhóm alkyl chứa tối đa

khoảng 150 nguyên tử cacbon và sẽ thông thường hơn là nhóm alkyl béo chứa khoảng từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon; tùy ý, dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn với nước; tùy ý, axit hữu cơ; tùy ý, các loại chất đệm; tùy ý, nguồn ion florua; và tùy ý, chất tạo chelat kim loại.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp loại bỏ vật liệu làm mặt nạ cứng chứa WN ra khỏi thiết bị vi điện tử có mặt nạ cứng chứa WN trên đó và kim loại W, phương pháp này bao gồm bước cho thiết bị vi điện tử tiếp xúc với chế phẩm làm sạch chứa nước trong thời gian đủ để làm sạch ít nhất một phần mặt nạ cứng chứa WN ra khỏi thiết bị vi điện tử, trong đó chế phẩm làm sạch chứa nước bao gồm nước; chất oxy hoá bao gồm muối amoni của các loại chất oxy hoá; chất chống ăn mòn bao gồm alkylamin bậc một có công thức chung: $R'NH_2$, trong đó R' là nhóm alkyl chứa tối đa khoảng 150 nguyên tử cacbon và sẽ thông thường hơn là nhóm alkyl béo chứa khoảng từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon; tùy ý, dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn với nước; tùy ý, axit hữu cơ; tùy ý, các loại chất đệm; tùy ý, nguồn ion florua; và tùy ý, chất tạo chelat kim loại, trong đó đạt được độ chọn lọc $WN/W > 6,0$.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả có dựa vào các hình vẽ kèm theo trong đó các chữ số tương tự biểu thị các yếu tố tương tự:

Fig.1 là biểu đồ thể hiện thời gian tồn tại bề khi xét đến sự hữu hiệu của chế phẩm của sáng chế khi xét đến độ chọn lọc của nó để khắc ăn mòn WN so với W; và

Fig.2 là biểu đồ thể hiện độ ổn định độ pH của bề được thể hiện trên Fig.1.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phần mô tả chi tiết sau đây chỉ đề xuất các phương án ví dụ được ưu tiên và không nhằm mục đích làm giới hạn phạm vi của sáng chế, khả năng áp dụng hoặc cấu trúc của sáng chế. Tốt hơn là, phần mô tả chi tiết sau đây về các phương án ví dụ được ưu tiên sẽ cung cấp cho chuyên gia trong lĩnh vực này với phần mô tả cho phép thực hiện các phương án ví dụ được ưu tiên của sáng chế. Các thay đổi khác nhau có thể được tạo ra theo chức năng và cách bố trí các yếu tố mà không tách rời ý tưởng và phạm vi của sáng chế, như được nêu trong các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến chế phẩm làm sạch bao gồm muối amoni của các loại chất oxy hoá làm chất oxy hoá và n-octylamin làm chất chống ăn mòn. Tốt hơn là, sáng chế đề cập đến chế phẩm chứa nước oxy hoá để làm sạch chất lắng sau khi khắc ăn mòn chứa vonfram, chất lắng thành bên polyme, chất lắng chứa kim loại và dây và/hoặc lớp mặt nạ cứng ra khỏi thiết bị vi điện tử có chất lắng và/hoặc các lớp trên đó, chế phẩm này có thể tương thích với vật liệu điện môi k siêu thấp (ULK), như OSG và CDO xốp và các vật liệu liên kết kim loại, ví dụ đồng và vonfram, trên bề mặt của thiết bị vi điện tử.

Để dễ dàng tham khảo, "thiết bị vi điện tử" tương ứng với nền bán dẫn, màn hình hiển thị phẳng và các hệ thống vi điện tử cơ học (MEMS), được sản xuất để sử dụng trong các ứng dụng vi điện tử, mạch tích hợp hoặc chip máy vi tính. Sẽ được hiểu rằng thuật ngữ "thiết bị vi điện tử" không có nghĩa là giới hạn theo cách bất kỳ và bao gồm nền bất kỳ mà cuối cùng sẽ trở thành thiết bị vi điện tử hoặc bộ lắp ráp vi điện tử.

"Chất lắng sau khi khắc ăn mòn" và "chất lắng sau khi khắc ăn mòn plasma," như được sử dụng trong bản mô tả này, tương ứng với vật liệu còn lại sau các quy trình khắc ăn mòn plasma pha khí, ví dụ, xử lý nạm kép BEOL. Chất lắng sau khi khắc ăn mòn có thể có bản chất là hữu cơ, hữu cơ kim loại, hữu cơ silic hoặc vô cơ, ví dụ vật liệu chứa silic, vật liệu lớp nắp mặt nạ cứng (ví dụ, vật liệu chứa vonfram), vật liệu chứa nitơ, vật liệu chứa oxy, vật liệu lắng polyme, vật liệu lắng chứa đồng, chất lắng dạng khí khắc ăn mòn như clo và flo và tổ hợp của chúng.

Như được xác định trong bản mô tả này, "vật liệu điện môi k thấp" tương ứng với vật liệu bất kỳ được sử dụng làm vật liệu điện môi trong thiết bị vi điện tử chia lớp, trong đó vật liệu có hằng số điện môi nhô hơn khoảng 3,5. Tốt hơn là, vật liệu điện môi k thấp bao gồm vật liệu có cực thấp như polyme hữu cơ chứa silic, vật liệu hữu cơ/vô cơ lai chứa silic, thủy tinh hữu cơ silicat (OSG), TEOS, thủy tinh silicat được flo hoá (FSG), silic dioxit, và thủy tinh oxit lỏng cacbon (CDO). Các tác giả sáng chế đã đánh giá cao rằng vật liệu điện môi k thấp có thể có mật độ thay đổi và độ xốp thay đổi.

Như được xác định trong bản mô tả này, thuật ngữ "chất lắng thành bên polyme" tương ứng với chất lắng mà còn lại trên thành bên của thiết bị tạo mẫu vật sau quy trình

khắc ăn mòn plasma. Chất lỏng hầu như có bản chất là polyme, tuy nhiên, nên được đánh giá cao rằng các chất vô cơ, ví dụ, các chất chứa vonfram, silic và/hoặc đồng, có thể có mặt trong chất lỏng.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, "khoảng" được dự định tương ứng với $\pm 5\%$ trị số đã nêu.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, "sự thích hợp" để làm sạch chất lỏng sau khi khắc ăn mòn chứa vonfram, chất lỏng thành bên polyme, chất lỏng chứa đồng và dây và/hoặc các lớp mặt nạ cứng ra khỏi thiết bị vi điện tử có chất lỏng và/hoặc vật liệu trên đó tương ứng với việc loại bỏ ít nhất một phần chất lỏng và/hoặc vật liệu ra khỏi thiết bị vi điện tử. Tốt hơn là, ít nhất khoảng 90% của một hoặc nhiều vật liệu, tốt hơn nữa là ít nhất 95% của một hoặc nhiều vật liệu, và tốt nhất là ít nhất 99% của một hoặc nhiều vật liệu, được loại bỏ ra khỏi thiết bị vi điện tử bằng cách sử dụng các chế phẩm của sáng chế.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "mặt nạ cứng" hoặc "lớp nắp mặt nạ cứng" tương ứng với các vật liệu được lắng đọng trên vật liệu điện môi để bảo vệ vật liệu ở bước khắc ăn mòn plasma. Theo truyền thống, lớp nắp mặt nạ cứng là silic nitrua, silic oxynitrua và các hợp chất tương tự khác. Lớp nắp mặt nạ cứng còn được dự định trong bản mô tả này bao gồm vonfram nitrua.

Các chế phẩm của sáng chế có thể được bao gồm trong nhiều chế phẩm đặc hiệu, như được mô tả một cách đầy đủ hơn sau đây.

Trong tất cả các chế phẩm, trong đó các thành phần đặc hiệu của chế phẩm được mô tả khi tham khảo đến khoảng tỷ lệ phần trăm trọng lượng bao gồm giới hạn dưới zero, sẽ được hiểu rằng các thành phần này có thể có mặt hoặc không có mặt trong các phương án cụ thể khác nhau của chế phẩm và trong trường hợp trong đó các thành phần này là có mặt, chúng có thể có mặt ở nồng độ thấp như 0,001% trọng lượng, dựa trên tổng trọng lượng của chế phẩm trong đó các thành phần này được dùng.

Các hợp chất vonfram nitrua là rất khó để khắc ăn mòn bằng cách sử dụng chế phẩm chứa peroxit của kỹ thuật hiện nay. Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra chế phẩm làm sạch mà không chứa hydro peroxit mà loại bỏ một cách hữu hiệu và theo cách chọn lọc các chất lỏng chứa vonfram, vật liệu làm mặt nạ cứng chứa vonfram (ví dụ, vonfram

nitrua) hoặc cả hai, ra khỏi bề mặt của thiết bị vi điện tử có chất lắng trên đó theo cách lựa chọn so với kim loại như ví dụ, vonfram. Ngoài ra, chế phẩm có thời gian tồn tại bề mặt hầu như dài hơn so với chế phẩm hydro peroxit của kỹ thuật hiện nay và hầu như sẽ loại bỏ chất lắng thành bên polyme và chất lắng chứa đồng. Chế phẩm của sáng chế có thể được tạo ra để hầu như loại bỏ lớp mặt nạ cứng ra khỏi bề mặt của thiết bị vi điện tử mà hầu như không gây tổn hại cho chất điện môi không thấp ở dưới và vật liệu liên kết kim loại, như được mô tả chi tiết trong bản mô tả này.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến chế phẩm làm sạch oxy hoá để làm sạch lớp mặt nạ cứng và/hoặc chất lắng sau khi khắc ăn mòn plasma được chọn từ nhóm bao gồm chất lắng chứa vonfram, chất lắng polyme, chất lắng chứa đồng và tổ hợp của chúng, chế phẩm này chứa nước; chất oxy hoá bao gồm muối amoni của các loại chất oxy hoá; chất chống ăn mòn bao gồm alkylamin bậc một có công thức chung: $R'NH_2$, trong đó R' là nhóm alkyl chứa tối đa khoảng 150 nguyên tử cacbon và sẽ thông thường hơn là nhóm alkyl béo chứa khoảng từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon; tuỳ ý, dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn với nước; tuỳ ý, axit hữu cơ; tuỳ ý, các loại chất đệm; tuỳ ý, nguồn ion florua; và tuỳ ý, chất tạo chelat kim loại.

Theo thực tiễn rộng của sáng chế, chế phẩm làm sạch của sáng chế có thể bao gồm, bao gồm hoặc hầu như bao gồm: nước; chất oxy hoá bao gồm muối amoni của các loại chất oxy hoá; chất chống ăn mòn bao gồm alkylamin bậc một có công thức chung: $R'NH_2$, trong đó R' là nhóm alkyl chứa tối đa khoảng 150 nguyên tử cacbon và sẽ thông thường hơn là nhóm alkyl béo chứa khoảng từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon; tuỳ ý, dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn với nước; tuỳ ý, axit hữu cơ; tuỳ ý, các loại chất đệm; tuỳ ý, nguồn ion florua; và tuỳ ý, chất tạo chelat kim loại.

Nước

Chế phẩm làm sạch của sáng chế được tạo thành chủ yếu từ nước và do đó, bao gồm nước. Theo sáng chế, chức năng của nước theo cách khác nhau như, ví dụ, để hoà tan một hoặc nhiều thành phần dạng rắn của chế phẩm, làm chất mang của các thành phần, làm chất hỗ trợ trong việc loại bỏ chất lắng, làm chất cải biến tính nhớt của chế phẩm, và làm chất pha loãng. Tốt hơn là, nước được dùng trong chế phẩm làm sạch là nước được khử ion (DI).

Các tác giả sáng chế đã cho rằng, đối với hầu hết các ứng dụng, nước sẽ bao gồm, ví dụ, khoảng từ 10 đến 90% trọng lượng nước. Các phương án được ưu tiên khác của sáng chế có thể bao gồm khoảng từ 18 đến 90% trọng lượng nước. Các phương án được ưu tiên khác nữa của sáng chế có thể bao gồm khoảng từ 35 đến 60% trọng lượng nước. Các phương án được ưu tiên khác nữa của sáng chế có thể bao gồm khoảng từ 12 đến 25% trọng lượng nước. Các phương án được ưu tiên khác nữa của sáng chế có thể bao gồm nước với lượng để đạt được tỷ lệ phần trăm trọng lượng mong muốn của các thành phần khác.

Chất oxy hoá

Chế phẩm làm sạch của sáng chế tốt hơn là bao gồm chất oxy hoá bao gồm muối amoni của các loại chất oxy hoá. Chất oxy hoá được dự định trong bản mô tả này bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, amoni clorit (NH_4ClO_2), amoni clorat (NH_4ClO_3), amoni iodat (NH_4IO_3), amoni perborat (NH_4BO_3), amoni perclorat (NH_4ClO_4), amoni periodat (NH_4IO_3), amoni persulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), tetrametylaroni clorit ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_2$), tetrametylaroni clorat ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_3$), tetrametylaroni iodat ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{IO}_3$), tetrametylaroni perborat ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{BO}_3$), tetrametylaroni perclorat ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$), tetrametylaroni periodat ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{IO}_4$), tetrametylaroni persulfat ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{S}_2\text{O}_8$), và tổ hợp của chúng. Theo các phương án được ưu tiên, chất oxy hoá là hoặc bao gồm amoni persulfat.

Nồng độ của chất oxy hoá trong chế phẩm làm sạch của sáng chế có thể nằm trong khoảng từ 0,1% trọng lượng đến 5% trọng lượng của tổng trọng lượng của chế phẩm làm sạch. Theo phương án khác, nồng độ của chất oxy hoá có thể nằm trong khoảng từ 0,5% trọng lượng đến 2% trọng lượng của tổng trọng lượng của chế phẩm làm sạch. Theo phương án khác nữa, nồng độ của chất oxy hoá có thể nằm trong khoảng từ 0,5% trọng lượng đến 1,5% trọng lượng của tổng trọng lượng của chế phẩm làm sạch.

Được dự định trong bản mô tả này rằng chất oxy hoá có thể được bổ sung một cách trực tiếp vào chế phẩm làm sạch. Một khía cạnh được ưu tiên của sáng chế đề cập đến chế phẩm mà bao gồm amoni persulfat và có thể được lưu trữ trong ít nhất 6 giờ, tốt hơn nữa là ít nhất 12 giờ, còn tốt hơn nữa là ít nhất 24 giờ, trước khi sử dụng.

Chế phẩm làm sạch theo sáng chế hầu như không chứa hydro peroxit.

Chất chống ăn mòn

Chế phẩm làm sạch của sáng chế tốt hơn là bao gồm chất chống ăn mòn bao gồm polyamin và/hoặc alkylamin bậc một có công thức chung: $R'NH_2$, trong đó R' là nhóm alkyl chứa tối đa khoảng 150 nguyên tử cacbon và sẽ thông thường hơn là nhóm alkyl béo chứa khoảng từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon. Theo một phương án cụ thể, alkylamin bậc một chứa khoảng từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon trong nhóm alkyl, và tốt hơn nữa là khoảng từ 8 đến 20 nguyên tử cacbon trong nhóm alkyl. Nhóm alkyl có thể không được thế hoặc được thế, như bằng các phần tử thế được mô tả trên đây liên quan đến nhóm hydrocarbyl và sự tham khảo được thực hiện đến nhóm này.

Các ví dụ đại diện về alkylamin bậc một bao gồm amin béo bậc một. Các amin béo thông thường bao gồm alkylamin như n-hexylamin, n-octylamin, n-dexylamin, n-dodexylamin, n-tetradexylamin, n-pentadexylamin, n-hexadexylamin, n-octadexylamin (stearyl amin), và tương tự. Chất chống ăn mòn alkylamin bậc một được ưu tiên là n-octylamin.

Các ví dụ đại diện về polyamin bao gồm 3,3'-iminobis(N,N-dimetylpropylamin), bis(3-aminopropyl)amin, pentametyldietylentriamin (PMDETA), polyetylenimin (PEI), và chất tương tự. Polyamin được ưu tiên là polyetylenimin (PEI).

Theo một số phương án của sáng chế, chất chống ăn mòn thứ hai (nghĩa là, chất bổ trợ) là có mặt để làm giảm hơn nữa sự ăn mòn của kim loại vonfram. Theo phương án này, chất chống ăn mòn thứ hai tốt hơn là axit hữu cơ chứa nhóm carboxyl và/hoặc anhydrit của nó bao gồm axit formic, axit axetic, axit propionic, axit butyric, axit isobutyric, axit oxalic, axit malonic, axit succinic, axit glutaric, axit maleic, axit fumaric, axit benzoic, axit phtalic, axit 1,2,3-benzentricarboxylic, axit glycolic, axit lactic, axit maleic, axit xitric, axetic anhydrit và axit salixylic.

Các tác giả sáng chế đã cho rằng đối với hầu hết các ứng dụng, chất chống ăn mòn sẽ bao gồm khoảng từ 0,01 đến 5% trọng lượng chế phẩm; tốt hơn là bao gồm khoảng từ 0,01 đến 4% trọng lượng, tốt nhất là khoảng từ 0,01 đến 3% trọng lượng chế phẩm.

Dung môi có thể trộn lẫn với nước

Chế phẩm làm sạch của sáng chế tùy ý bao gồm một hoặc nhiều dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn với nước. Theo các phương án khác nhau của sáng chế, dây kim loại trên nền thường cho biết trong đó dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn với nước là được sử dụng. Ví dụ, khi dây nhôm có mặt trên nền, tổ hợp của nước và ion florua sẽ thường có xu hướng khắc ăn mòn nhôm. Theo phương án này, việc sử dụng dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn với nước có thể làm giảm một cách đáng kể, nếu không loại trừ, việc khắc ăn mòn nhôm.

Các ví dụ về dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn với nước mà có thể được sử dụng là etylen glycol, propylen glycol, 1,4-butandiol, tripropylen glycol metyl ete, propylen glycol propyl ete, dietylen glycol n-butyl ete (ví dụ có bán sẵn trên thị trường dưới tên thương mại Dowanol DB), hexyloxypropylamin, poly(oxyetylen)diamin, dimetylsulfoxit, rượu tetrahydrofurfurylic, glyxerol, các rượu, sulfoxit, hoặc hỗn hợp chứa chúng. Các dung môi được ưu tiên là các rượu, diol hoặc hỗn hợp chứa chúng. Các dung môi được ưu tiên nhất là diol như, ví dụ, propylen glycol.

Các tác giả sáng chế đã cho rằng, đối với hầu hết các ứng dụng, lượng dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn với nước, khi có mặt, sẽ bao gồm khoảng từ 1 đến 75% trọng lượng chế phẩm. Tốt hơn là, dung môi bao gồm từ 5 đến 70% trọng lượng và tốt nhất là khoảng từ 5% đến 60% trọng lượng chế phẩm.

Chất đệm

Ngoài ra, chế phẩm làm sạch của sáng chế tùy ý bao gồm các chất đệm để kiểm soát độ pH của chế phẩm, thường là nằm trong khoảng từ 3 đến 7 và thông thường hơn là khoảng từ 3,5 đến 6,5.

Các chất đệm tùy ý có thể được đưa vào để làm ổn định độ pH. Tốt hơn là, chất đệm bao gồm muối tetralkylamoni của axit yếu, trong đó muối tetralkylamoni bao gồm cation tetralkylamoni có công thức $[NR^1R^2R^3R^4]^+$, trong đó R^1 , R^2 , R^3 và R^4 có thể là giống nhau hoặc khác nhau và được chọn từ nhóm bao gồm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon (ví dụ, metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl) hoặc nhóm aryl được thế hoặc không được thế có từ 6 đến 10 nguyên tử cacbon (ví dụ, benzyl), và axit yếu bao gồm: axit boric; và axit carboxylic như axit lactic, axit maleic, axit ascorbic, axit malic, axit benzoic, axit fumaric, axit succinic, axit oxalic, axit

malonic, axit mandelic, maleic anhydrit, axit axetic, axit propionic, axit xitric, axit phtalic, các axit carboxylic béo và thơm khác, cũng như các tổ hợp của các axit này. Tốt hơn là, chất đệm bao gồm muối tetrametylamoni của axit xitric hoặc muối tetrametylamoni của axit boric. Tetraalkylamoni hydroxit mà có bán sẵn trên thị trường có thể được sử dụng để sản xuất muối tetraalkylamoni được ưu tiên của axit yếu trong tổ hợp với các chất axit được kể đến trên đây. Ví dụ, tetraethylamoni hydroxit (TEAH), tetramethylamoni hydroxit (TMAH), tetrapropylamoni hydroxit (TPAH) và tetrabutylamoni hydroxit (TBAH) có thể được sử dụng. Tetraalkylamoni hydroxit mà không bán sẵn trên thị trường có thể được tạo ra theo cách tương tự với phương pháp tổng hợp được công bố được sử dụng để tạo ra TMAH, TEAH, TPAH và TBAH, mà đã được biết đến đối với chuyên gia trong lĩnh vực này. Tốt nhất là, chất đệm được bao gồm khi (các) chất tạo chelat kim loại có mặt để làm ổn định độ pH của chế phẩm sao cho kim loại sẽ không ăn mòn và sao cho peroxit không bị phân huỷ một cách nhanh chóng.

Trong bản mô tả của sáng chế, việc duy trì độ pH ổn định là được ưu tiên do nó là quan trọng để đạt được thời gian tồn tại trong bể kéo dài, nghĩa là lớn hơn 6,0 giờ.

Các tác giả sáng chế đã cho rằng đối với hầu hết các ứng dụng, chất đệm, sẽ bao gồm khoảng từ 0,05 đến 20% trọng lượng chế phẩm; tốt hơn là bao gồm khoảng từ 0,1 đến 15% trọng lượng; tốt nhất là khoảng từ 0,2 đến 10% trọng lượng chế phẩm.

Các thành phần tùy ý khác

Các thành phần tùy ý khác mà có thể được sử dụng trong chế phẩm làm sạch là chất tạo chelat kim loại; nó có thể có chức năng làm tăng khả năng của chế phẩm giữ lại kim loại trong dung dịch và làm tăng sự hoà tan của chất lắng kim loại. Các ví dụ thông thường về chất tạo chelat hữu ích đối với mục đích này là các axit hữu cơ sau đây và các chất đồng phân của chúng và muối: axit (etylendinitrilo)tetraaxetic (EDTA), axit butylendiamintetraaxetic, axit (1,2-xyclohexylendinitrilo-)tetraaxetic (CyDTA), axit diethylentriaminpentaaxetic (DETPA), axit etylendiamintetrapropionic, axit (hydroxy-etyl)etylendiamintriaxetic (HEDTA), axit N,N,N',N'-etylendiamintetra(metylenphosphonic) (EDTMP), axit triethyltetraminhexaaxetic (TTHA), axit 1,3-diamino-2-hydroxypropan-N,N,N',N'-tetraaxetic (DHPTA), axit metyliminodioxetic, axit

propylendiamintetraaxetic, axit nitrolotriaxetic (NTA), axit xitric, axit tartric, axit gluconic, axit sacaric, axit glyxeric, axit oxalic, axit phtalic, axit maleic, axit mandelic, axit malonic, axit lactic, axit salixylic, catechol, axit galic, propyl galat, pyrogallol, 8-hydroxyquinolin và xystein. Các chất tạo chelat được ưu tiên là axit aminocarboxylic như EDTA, CyDTA và axit aminophosphonic như EDTMP.

Các tác giả sáng chế đã cho rằng, đối với hầu hết các ứng dụng, chất tạo chelat sẽ có mặt trong chế phẩm với lượng từ 0 đến 5% trọng lượng, tốt hơn là với lượng khoảng từ 0,1 đến 2% trọng lượng chế phẩm.

Chế phẩm làm sạch của sáng chế cũng tùy ý bao gồm một hoặc nhiều ion florua. Ion florua chủ yếu có chức năng làm tăng tốc độ khắc ăn mòn của mặt nạ cứng chứa WN. Các hợp chất thông thường mà tạo ra nguồn ion florua theo sáng chế là axit flohydric và muối của nó, amoni florua, amoni bậc bốn florua như, ví dụ, tetrametyl-amoni florua và tetrabutylamoni florua, floborat, axit floboric, tetrabutylamoni tetrafloborat, và nhôm hexaflorua.

Theo phương án được ưu tiên, nguồn ion florua là amoni florua; tuy nhiên, khi amoni florua được sử dụng, tốt hơn là loại bỏ ion amoni ra khỏi hệ thống. Mặc dù điều này có thể được hoàn thành bằng cách cho phép chế phẩm làm sạch được tạo ra để yên ở nhiệt độ trong phòng trong khoảng thời gian dài, chúng cũng có thể được loại bỏ bằng cách gia nhiệt dung dịch.

Khi chọn nguồn ion florua, sự suy xét được thực hiện khi nếu nguồn này có xu hướng giải phóng ion mà có thể có xu hướng tác động theo cách bất lợi đến bề mặt sẽ được làm sạch. Ví dụ, trong việc các yếu tố bán dẫn, sự có mặt của ion natri hoặc canxi trong chế phẩm làm sạch có thể có tác dụng bất lợi đối với bề mặt của yếu tố này.

Các tác giả sáng chế đã cho rằng lượng hợp chất được sử dụng làm nguồn ion florua trong chế phẩm làm sạch sẽ, đối với hầu hết ứng dụng, bao gồm khoảng từ 0,1 đến 5% trọng lượng. Tốt hơn là, hợp chất bao gồm khoảng từ 0,1 đến 3% trọng lượng và tốt nhất là khoảng từ 0,1 đến 2,5% trọng lượng. Nên được hiểu rằng lượng ion florua được sử dụng sẽ phụ thuộc, tuy nhiên, vào nền cụ thể sẽ được làm sạch. Ví dụ, trong một vài ứng dụng làm sạch, lượng ion florua có thể là tương đối cao khi làm sạch nền mà bao gồm vật liệu điện môi mà có sức kháng ở mức cao đối với việc khắc ăn mòn.

Ngược lại, trong các ứng dụng khác, lượng ion florua nên là tương đối thấp, ví dụ, khi làm sạch nền mà bao gồm vật liệu điện môi mà có sức kháng thấp đối với việc khắc ăn mòn florua.

Các thành phần đã được biết thông thường khác như thuốc nhuộm, bioxit v.v có thể được bao gồm trong chế phẩm làm sạch với lượng thông thường, ví dụ, lượng đến tổng khoảng 5% trọng lượng chế phẩm.

Chế phẩm làm sạch của sáng chế thường được tạo ra bằng cách trộn các thành phần cùng với nhau trong bình ở nhiệt độ trong phòng cho đến khi tất cả các chất rắn được hoà tan trong môi trường chủ yếu là nước.

Chế phẩm làm sạch chứa nước oxy hoá được cô đặc có thể được pha loãng khi cần (theo cách phi thường, v.v) bằng cách bổ sung nước vào chất cô đặc chế phẩm làm sạch. Chế phẩm làm sạch tốt hơn là được pha loãng (nước vào chế phẩm làm sạch) nằm trong khoảng từ 0,1:1 đến 20:1, tốt hơn là khoảng từ 1:1 đến 10:1.

Chế phẩm làm sạch chứa nước oxy hoá của sáng chế có thời gian tồn tại trong bể kéo dài so với bể chứa peroxit của kỹ thuật hiện nay. Tốt hơn là, thời gian tồn tại trong bể lớn hơn 9 giờ ở 45°C. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “thời gian tồn tại trong bể” thường đề cập đến việc duy trì tẩy (ví dụ, độ pH, tốc độ khắc ăn mòn, khả năng loại bỏ chất lắng) trong bể ở nhiệt độ quy trình cụ thể như so với khả năng của bể mới tạo ra.

Hơn nữa, chế phẩm làm sạch tốt hơn là loại bỏ theo cách chọn lọc mặt nạ cứng chứa WN và/hoặc chất lắng sau khi khắc ăn mòn plasma ra khỏi bề mặt ngoài cùng, thành bên và dây của thiết bị vi điện tử mà không làm tổn hại đến ILD và/hoặc lớp liên kết kim loại có mặt trên thiết bị. Lợi ích khác kết hợp với việc sử dụng của sáng chế là ở chỗ bước nung sau làm sạch là cần thiết để loại bỏ các vật liệu bay hơi mà có thể hấp thụ vào trong lỗ của vật liệu ILD.

Chế phẩm làm sạch chứa nước oxy hoá của sáng chế được tạo ra một cách dễ dàng bằng việc bổ sung đơn giản các thành phần tương ứng và trộn trong điều kiện đồng nhất. Hơn nữa, chế phẩm làm sạch chứa nước oxy hoá có thể được tạo ra một cách dễ dàng như chế phẩm bao gói đơn lẻ hoặc chế phẩm đa phần mà được trộn ở thời điểm sử dụng, tốt hơn là chế phẩm nhiều phần. Các phần riêng rẽ của chế phẩm nhiều phần có

thể được trộn ở dụng cụ hoặc trong bể lưu trữ ngược dòng của dụng cụ. Nồng độ của các thành phần tương ứng có thể được thay đổi một cách rộng rãi trong đa đặc hiệu của chế phẩm làm sạch chứa nước oxy hoá, nghĩa là pha loãng nhiều hơn hoặc cô đặc nhiều hơn, trong thực tiễn rộng của sáng chế, và sẽ được đánh giá cao rằng chế phẩm làm sạch chứa nước oxy hoá của sáng chế có thể theo cách khác nhau và theo cách thay thế bao gồm, bao gồm hoặc hầu như bao gồm tổ hợp bất kỳ của các thành phần phù hợp với phần bản chất của sáng chế.

Hiệu suất

Ngạc nhiên là, các chế phẩm của sáng chế thể hiện Độ chọn lọc WN/N tuyệt vời khi được sử dụng trên nền mà bao gồm dây kim loại W và mặt nạ cứng chứa WN. Thuật ngữ "độ chọn lọc" thường được sử dụng để cập để tỷ lệ của tốc độ khắc ăn mòn của hai vật liệu. Các chế phẩm theo sáng chế tốt hơn là thể hiện độ chọn lọc WN/W tốc độ khắc ăn mòn ướt > 6:1, tốt hơn nữa là thể hiện độ chọn lọc WN/W tốc độ khắc ăn mòn ướt > 10:1 và tốt hơn nữa là thể hiện độ chọn lọc WN/W tốc độ khắc ăn mòn ướt > 50:1.

Chế phẩm của sáng chế thể hiện các đặc điểm hiệu suất sau đây:

Tốc độ khắc ăn mòn WN > 50Å/phút

Tốc độ khắc ăn mòn W < 5Å /phút

Tốc độ khắc ăn mòn oxit < 1Å /phút

Độ chọn lọc tốc độ khắc ăn mòn WN/ W > 6:1

Nhiệt độ của quy trình < 70°C

Thời gian tồn tại trong bể > 6 giờ

Do đó, theo phương án khác, sáng chế đề xuất phương pháp loại bỏ vật liệu làm mặt nạ cứng chứa WN ra khỏi thiết bị vi điện tử có mặt nạ cứng chứa WN trên đó và kim loại W, phương pháp này bao gồm bước cho thiết bị vi điện tử tiếp xúc với chế phẩm làm sạch chứa nước trong thời gian đủ để làm sạch ít nhất một phần mặt nạ cứng chứa WN ra khỏi thiết bị vi điện tử, trong đó chế phẩm làm sạch chứa nước bao gồm nước; chất oxy hoá bao gồm amoni persulfat; chất chống ăn mòn bao gồm alkylamin bậc một có công thức chung: R'NH₂, trong đó R' là nhóm alkyl chứa tối đa khoảng 150

nguyên tử cacbon và sẽ thông thường hơn là nhóm alkyl béo chứa khoảng từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon; tùy ý, dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn với nước; tùy ý, axit hữu cơ; tùy ý, các loại chất đệm; tùy ý, nguồn ion florua; và tùy ý, chất tạo chelat kim loại, trong đó đạt được độ chọn lọc $WN/W > 6,0$.

Trong ứng dụng làm sạch sau khi khắc ăn mòn plasma và/hoặc loại bỏ mặt nạ cứng chứa vonfram, chế phẩm làm sạch chứa nước oxy hoá được áp dụng theo cách thích hợp vào thiết bị sẽ được làm sạch, ví dụ, bằng cách phun chế phẩm làm sạch chứa nước oxy hoá lên bề mặt của thiết bị sẽ được làm sạch, bằng cách nhúng thiết bị sẽ được làm sạch vào thể tích tĩnh hoặc động của chế phẩm làm sạch chứa nước oxy hoá, bằng cách cho thiết bị sẽ được làm sạch tiếp xúc với vật liệu khác, ví dụ đệm, yếu tố áp dụng hấp thụ dạng sợi, mà có chế phẩm làm sạch chứa nước oxy hoá được hấp thụ vào đó hoặc bằng cách thích hợp khác bất kỳ, phương pháp hoặc kỹ thuật mà chế phẩm làm sạch chứa nước oxy hoá được cho vào trong tiếp xúc loại bỏ với thiết bị sẽ được làm sạch. Hơn nữa, việc xử lý theo mẻ hoặc lát đơn lẻ được dự định trong bản mô tả này.

Khi sử dụng các chế phẩm của sáng chế để loại bỏ chất lắng sau khi khắc ăn mòn plasma ra khỏi thiết bị vi điện tử có chất lắng trên đó, chế phẩm làm sạch chứa nước oxy hoá thường được cho tiếp xúc với thiết bị trong khoảng thời gian từ 1 phút đến 60 phút, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25°C đến 70°C, tốt hơn là khoảng từ 30°C đến 60°C. Thời gian tiếp xúc và nhiệt độ này là minh họa, và các điều kiện thời gian và nhiệt độ thích hợp khác bất kỳ có thể được dùng mà là hữu hiệu để loại bỏ ít nhất một phần vật liệu lắng sau khi khắc ăn mòn và/hoặc lớp mặt nạ cứng ra khỏi thiết bị, trong thực tiễn rộng của sáng chế. "Việc loại bỏ ít nhất một phần" vật liệu lắng và/hoặc lớp mặt nạ cứng ra khỏi thiết bị vi điện tử tương ứng với việc loại bỏ ít nhất 90% vật liệu, tốt hơn là loại bỏ ít nhất 95%. Tốt nhất là, ít nhất 99% vật liệu lắng và/hoặc lớp mặt nạ cứng được loại bỏ bằng cách sử dụng chế phẩm của sáng chế.

Sau khi đạt được tác dụng loại bỏ mong muốn, chế phẩm làm sạch chứa nước oxy hoá, mà tốt hơn là có thể trộn lẫn với nước, được loại bỏ một cách dễ dàng ra khỏi thiết bị mà nó đã được áp dụng trước, ví dụ, bằng việc rửa nhẹ, rửa sạch hoặc (các) bước loại bỏ khác, khi có thể được mong muốn và hữu hiệu trong ứng dụng cuối cùng đã nêu của chế phẩm của sáng chế. Ví dụ, thiết bị có thể được rửa bằng dung dịch bao gồm nước khử ion và/hoặc làm khô (ví dụ, quay khô, N₂, làm khô bằng hơi, v.v).

Khía cạnh khác của sáng chế đề cập đến phương pháp loại bỏ vật liệu lắng sau khi khắc ăn mòn plasma theo hai bước ra khỏi bề mặt của thiết bị vi điện tử. Bước thứ nhất bao gồm việc cho chế phẩm làm sạch chứa nước oxy hoá của sáng chế tiếp xúc với thiết bị trong thời gian khoảng từ 1 phút đến 60 phút, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25°C đến 70°C, tốt hơn là khoảng từ 30°C đến 60°C. Sau đó, thiết bị được cho tiếp xúc với chế phẩm axit flohydric loãng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 25°C trong thời gian từ 15 giây đến 60 giây. Chế phẩm axit flohydric loãng có thể có độ pha loãng nằm trong khoảng từ 100:1 đến 1000:1 (nước vào HF), tốt hơn là khoảng từ 400:1 đến 600:1. Tốt hơn là, thiết bị được rửa bằng chế phẩm rửa, ví dụ, nước khử ion, tiếp theo cho tiếp xúc với chế phẩm làm sạch chứa nước oxy hoá và trước khi cho tiếp xúc với HF loãng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Quy trình chung để tạo ra chế phẩm làm sạch

Tất cả các chế phẩm mà là đối tượng của các ví dụ sau đây được tạo ra bằng cách trộn 500g vật liệu trong cốc 600mL với thanh khuấy phủ 1” Teflon. Sau đó, các thành phần có thể được bổ sung vào theo thứ tự bất kỳ.

Đo tốc độ khắc ăn mòn

Đối với các ví dụ sau đây, các phép đo tốc độ khắc ăn mòn được xác định như sau:

Tốc độ khắc ăn mòn được đo từ 40°C đến 65°C trong khoảng thời gian 3 phút. Tốc độ khắc ăn mòn W và WN được đo bằng đầu dò 4 điểm và màng TEOS được đo bằng elip kế. Tốc độ khắc ăn mòn được tính toán theo độ lệch độ dày giữa trước và sau khi xử lý được chia theo thời gian nhúng.

Chế phẩm ví dụ

Bảng 1. Đánh giá chất chống ăn mòn vonfram

	148A	148B	148D	148E	148F	149B*	149A	148Q
APS	2	2	2	2	2	2	2	2
H ₂ O	95	30	95	95	95	94,5	91,5	88,5
Amm axetat	3	3	3	3	3	3	6	
PG		60						
Lupasol			0,15	0,5				
CTAB								
Octylamin						0,5	0,5	0,5
WN ER	>100			0,7		>6,7		
W ER	58	103	51,7	0,3		10	25	36
Độ chọn lọc WN/N	>1,7					>6,7		
Oxit ER						<1		
Nhiệt độ quy trình (C)	60	60	60	60		55	55	55

Bảng 2. Đánh giá chất chống ăn mòn vonfram

	161M	161L	161K	161J	161I	161N	161O	161P	161Q
APS	4	4	4	44	4	4	4	4	4
Amm axetat	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Axit axetic	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Octylamin	0	0,3	0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
DIW	93,7	93,4	92,7	92,4	92,9	92,4	92,4	92,4	92,4
Axit xitric			1	1	0,5				
Axit malonic						1			
IDA							1		
Axit adipic								1	
H ₂ SO ₄									0,45
Độ pH	4,75	4,88	4,27	4,43	4,63	4,3	4,48	4,6	4,4
WN E/R	>67	>67	>67	>67	>67	>67	>67	39,3	49,6
W E/R	64,4	25,83333	64,2	5	10,86	1,26	19,8	5,8	1,16
Nhiệt độ quy trình (c)	50	50	50	50	50	50	50	50	50

Với sự trợ giúp của các axit hữu cơ, tốc độ khắc ăn mòn W có thể được giảm hơn nữa. Do đó, các axit hữu cơ có thể được dùng làm chất chống ăn mòn W phụ trợ.

Chế phẩm được ưu tiên

Chế phẩm sau đây là được ưu tiên.

Chế phẩm 165K

	165K
APS	3
Amm axetat	1,3
Axit axetic	1
Octylamin	0,3
DIW	91,4
TEAH(35%)	3

Tham khảo đến các hình vẽ Fig.1 và Fig.2, có thể thấy được rằng việc duy trì độ pH ổn định là quan trọng để kéo dài thời gian tồn tại trong bể. Chế phẩm 165K thể hiện khả năng khắc ăn mòn WN đầy hứa hẹn và duy trì độ chọn lọc WN/ W ở mức cao. Thời gian tồn tại trong bể của 165K là lớn hơn 9 giờ ở 45°C.

Tác dụng của ion florua

Các dữ liệu sau đây thể hiện rằng việc bổ sung ion florua vào chế phẩm bao gồm amoni persulfat làm tăng tốc độ khắc ăn mòn WN.

Bảng 3. Tác dụng của florua đối với tốc độ khắc ăn mòn WN

	163A	163B	163C	163D	163H
APS	3	3	3	3	3
Amm axetat	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Axit axetic	1	1	1	1	1
Octylamin	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
DIW	94,4	94,25	93,9	94	94,15
Amoni biflorua		0,15			
NH ₃ F(40%)			0,5	0,4	
HF(49%)					0,25
Độ pH	4,64	4,51	4,65	4,64	4,31
WN E/R	43,4	>67	63,6	64,34	>67
W E/R	8,8	15	17,67	3,67	20,7
Nhiệt độ quy trình (c)	45	45	45	45	45

Mặc dù các nguyên lý của sáng chế đã được mô tả trên đây liên quan đến các phương án được ưu tiên, sẽ được hiểu một cách rõ ràng rằng phần mô tả này được tạo ra chỉ bằng cách ví dụ và không làm giới hạn phạm vi của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm làm sạch nền mạch tích hợp, trong đó chế phẩm này chứa:

a. nước;

b. chất oxy hoá chứa muối amoni của các loại chất oxy hoá;

c. chất chống ăn mòn chứa alkylamin bậc một có công thức chung: $R'NH_2$, trong đó R' là nhóm alkyl chứa tối đa khoảng 150 nguyên tử cacbon và sẽ thông thường hơn là nhóm alkyl béo chứa khoảng từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon;

d. tùy ý, dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn với nước;

e. tùy ý, axit hữu cơ;

f. tùy ý, các loại chất đệm;

g. tùy ý, nguồn ion florua; và

h. tùy ý, chất tạo chelat kim loại,

trong đó chế phẩm này không chứa hydro peroxit.

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này chứa:

nước với lượng nằm trong khoảng từ 12 đến 25% trọng lượng;

chất oxy hoá chứa muối amoni của các loại chất oxy hoá với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2,0% trọng lượng;

chất chống ăn mòn bao gồm alkylamin bậc một có công thức chung: $R'NH_2$, trong đó R' là nhóm alkyl chứa tối đa khoảng 150 nguyên tử cacbon và sẽ thông thường hơn là nhóm alkyl béo chứa khoảng từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 3,0% trọng lượng;

dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn với nước với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 60% trọng lượng;

các loại chất đệm với lượng nằm trong khoảng từ 0,2 đến 10% trọng lượng;

nguồn ion florua với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,0% trọng lượng;

3. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chế phẩm này có độ pH nằm trong khoảng từ 3,0 đến 6,5.

4. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1, 2 hoặc 3, trong đó muối amoni của các loại chất oxy hoá được chọn từ nhóm bao gồm amoni clorit (NH_4ClO_2), amoni clorat (NH_4ClO_3), amoni iodat (NH_4IO_3), amoni perborat (NH_4BO_3), amoni perchlorat (NH_4ClO_4), amoni periodat (NH_4IO_3), amoni persulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), tetrametylamoni clorit ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_2$), tetrametylamoni clorat ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_3$), tetrametylamoni iodat ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{IO}_3$), tetrametylamoni perborat ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{BO}_3$), tetrametylamoni perchlorat ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$), tetrametylamoni periodat ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{IO}_4$), tetrametylamoni persulfat ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{S}_2\text{O}_8$), và tổ hợp của chúng và tốt hơn nếu là amoni persulfat.

5. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó các loại chất đệm là có mặt và bao gồm muối tetralkylamoni của axit yếu, trong đó:

muối tetralkylamoni bao gồm cation tetralkylamoni có công thức $[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$, trong đó R^1 , R^2 , R^3 và R^4 có thể là giống nhau hoặc khác nhau và được chọn từ nhóm bao gồm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aryl được thế hoặc không được thế có từ 6 đến 10 nguyên tử cacbon, và

axit yếu được chọn từ nhóm bao gồm axit boric, axit lactic, axit maleic, axit ascorbic, axit malic, axit benzoic, axit fumaric, axit succinic, axit oxalic, axit malonic, axit mandelic, maleic anhydrit, axit axetic, axit propionic, axit xitric, axit phtalic, axit carboxylic thơm, và tổ hợp của chúng và trong đó tốt hơn nếu các loại chất đệm là muối tetrametylamoni của axit xitric hoặc muối tetrametylamoni của axit boric.

6. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó chất chống ăn mòn được chọn từ nhóm bao gồm n-hexylamin, n-octylamin, n-dexylamin, n-dodexylamin, n-tetradexylamin, n-pentadexylamin, n-hexadexylamin, và n-octadexylamin (stearyl amin) và tốt hơn nếu là n-octylamin.

7. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn với nước là có mặt và được chọn từ nhóm bao gồm etylen glycol, propylen glycol, 1,4-butandiol, tripropylen glycol metyl ete, propylen glycol propyl ete, dietylen glycol n-butyl ete, hexyloxypropylamin, poly(oxyetylen)diamin, dimetylsulfoxit, rượu tetrahydrofurfurylic, glyxerol, các rượu, sulfoxit, và hỗn hợp của chúng và tốt hơn nếu là diol.

8. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó chất tạo chelat kim loại là có mặt và được chọn từ nhóm bao gồm axit (etylendinitrilo)tetraaxetic (EDTA), axit butylendiamintetraaxetic, axit (1,2-xyclohexylendinitrilo-)tetraaxetic (CyDTA), axit dietylentriaminpentaaxetic (DETPA), axit etylendiamintetrapropionic, axit (hydroxyetyl)etylendiamintriaxetic (HEDTA), axit N,N,N',N'-etylendiamintetra-(metylenphosphonic) (EDTMP), axit trietylentetraminhexaaxetic (TTHA), axit 1,3-diamino-2-hydroxypropan-N,N,N',N'-tetraaxetic (DHPTA), axit metyliminodioxetic, axit propylendiamintetraaxetic, axit nitrolotriaxetic (NTA), axit xitric, axit tartric, axit gluconic, axit sacaric, axit glyxeric, axit oxalic, axit phtalic, axit maleic, axit mandelic, axit malonic, axit lactic, axit salixylic, catechol, axit galic, propyl galat, pyrogallol, 8-hydroxyquinolin và xystein và tốt hơn nếu được chọn từ nhóm bao gồm EDTA, CyDTA, và EDTMP.

9. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó nguồn ion florua là có mặt và được chọn từ nhóm bao gồm axit flohydric và/hoặc muối của nó, amoni florua, tetrametylamoni florua, tetrabutylamoni florua, floborat, axit floboric, tetrabutylamoni tetrafloborat, và nhôm hexaflorua.

10. Phương pháp loại bỏ vật liệu làm mặt nạ cứng chứa WN ra khỏi thiết bị vi điện tử có mặt nạ cứng chứa WN trên đó và kim loại W, phương pháp này bao gồm bước cho thiết bị vi điện tử tiếp xúc với chế phẩm làm sạch chứa nước trong thời gian từ 1 đến 60 phút ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25 đến 70°C để làm sạch ít nhất 90% vật liệu của mặt nạ cứng chứa WN ra khỏi thiết bị vi điện tử, trong đó chế phẩm làm sạch chứa nước

bao gồm nước; chất oxy hoá bao gồm muối amoni của các loại chất oxy hoá; chất chống ăn mòn bao gồm alkylamin bậc một có công thức chung: $R'NH_2$, trong đó R' là nhóm alkyl chứa tối đa khoảng 150 nguyên tử cacbon và sẽ thông thường hơn là nhóm alkyl béo chứa khoảng từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon; tùy ý, dung môi hữu cơ có thể trộn lẫn với nước; tùy ý, axit hữu cơ; tùy ý, các loại chất đệm; tùy ý, nguồn ion florua; và tùy ý, chất tạo chelat kim loại, trong đó chế phẩm này không chứa hydro peroxit và đạt được độ chọn lọc $WN/W > 6,0$.

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó bước tiếp xúc bao gồm quy trình được chọn từ nhóm bao gồm: phun chế phẩm chứa nước lên bề mặt của thiết bị vi điện tử; nhúng thiết bị vi điện tử trong chế phẩm chứa nước với thể tích đủ; cho bề mặt của thiết bị vi điện tử tiếp xúc với vật liệu khác mà được làm bão hoà bằng chế phẩm chứa nước; và cho thiết bị vi điện tử tiếp xúc với chế phẩm chứa nước tuần hoàn.

12. Phương pháp theo điểm 10 hoặc 11, phương pháp này còn bao gồm việc rửa thiết bị vi điện tử bằng nước khử ion sau khi tiếp xúc với chế phẩm chứa nước.

13. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 10 đến 12, phương pháp này còn bao gồm việc cho thiết bị vi điện tử tiếp xúc với axit flohydric loãng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 25°C trong thời gian từ 15 giây đến 60 giây, nhờ đó độ pha loãng nằm trong khoảng từ 100:1 đến 1000:1 nước vào HF.

14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 13, trong đó chế phẩm có độ pH nằm trong khoảng từ 3,0 đến 6,5.

1/2

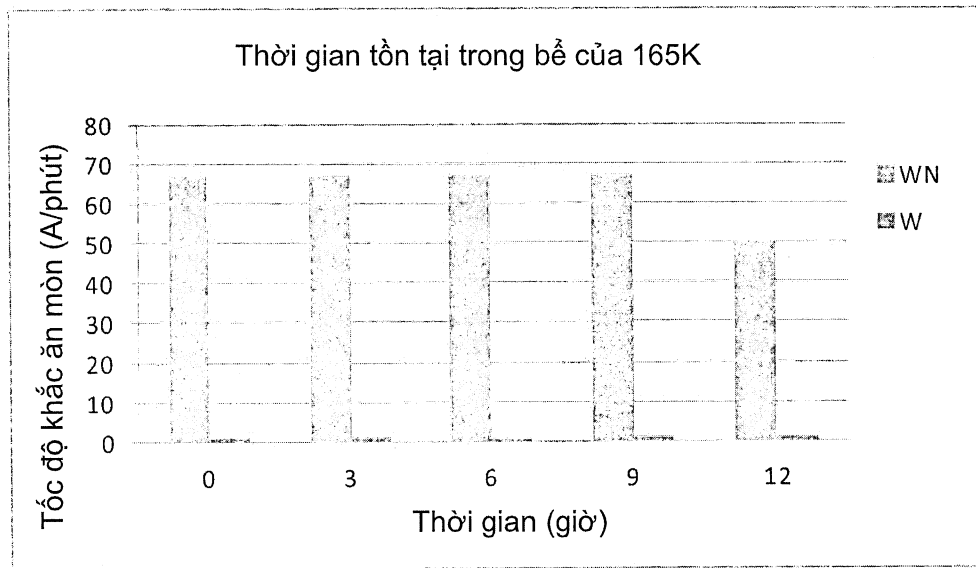


FIG. 1

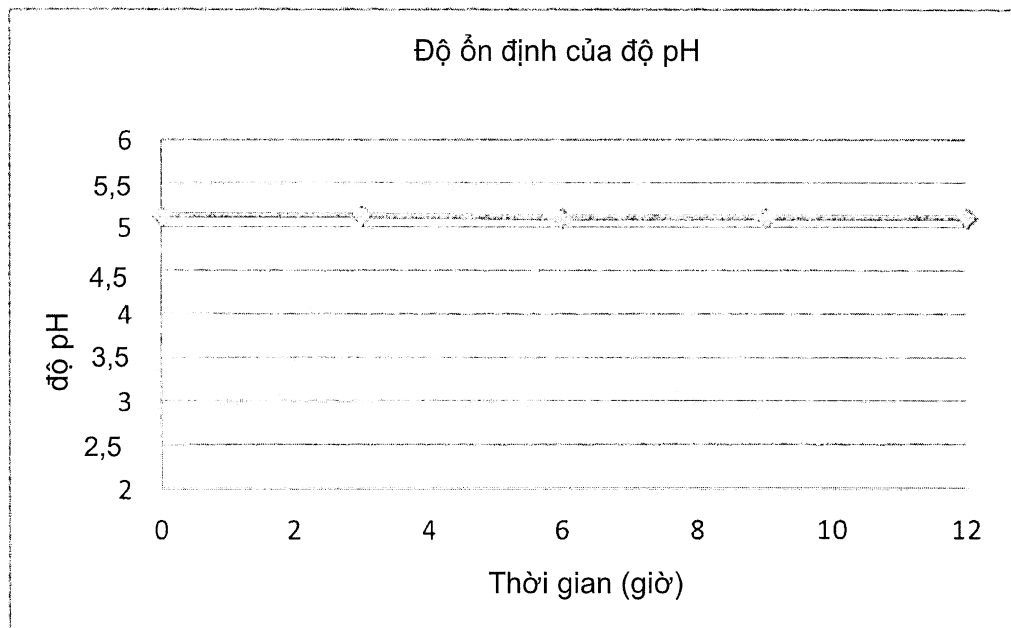


FIG. 2