

公 告 本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：PT-103780

※申請日期：PT. 2.3

※IPC 分類：C11D 7/28, 7/50, H01L 21/31

一、發明名稱：(中文/英文)

含有氟化物的水基殘留物移除劑

AQUEOUS BASED RESIDUE REMOVERS COMPRISING
FLUORIDE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

氣體產品及化學品股份公司/AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.

代表人：(中文/英文) 馬克·L·羅傑斯 / RODGERS, MARK L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道 7201 號

7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, US

國 籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1) 羅伯托·約翰·洛維圖 / ROVITO, ROBERTO JOHN

2) 吳愛萍 / WU, AIPING

國 籍：(中文/英文) 1)美國 / U.S.A ; 2)中國 / China

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；2005/02/03；11/050,562

美國；2005/12/19；11/313,495

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

相關申請的交叉參考

本申請是 02/03/2005 提交的未決美國專利申請 11/050,562 的部分繼續申請。

發明所屬的技術領域

本發明涉及一種用於除去殘留物的組合物。

先前技術

在微電子結構製造中涉及許多步驟。在製造積體電路的加工方案中，有時需要對半導體的不同表面進行有選擇的蝕刻。過去，許多類極其不同的選擇性除去材料的蝕刻方法，都已經在不同程度上被成功的運用。此外，在積體電路製造方法中，微電子結構內不同層的選擇性蝕刻被認為是重要的步驟。

在半導體和半導體微電路製造中，經常需要給基材材料塗層聚合有機物質。一些基材材料的實施例包括鋁、鈦、銅和二氧化矽塗層的矽片，任選具有鋁、鈦或者銅等金屬元素。一般的，聚合有機物質是光阻劑材料。這是一種在曝光後通過顯像形成蝕刻遮罩的材料。在後續加工步驟中，至少要將一部分光阻劑從基材表面除去。一種從基材上除去光阻劑的通用方法是濕式化學方法。配製的從基材上除去光阻劑的濕式化學組合物應當能夠除去光阻劑，而不對任何金屬線路表面產生蝕刻、溶解和/或鈍化；不化學

改變無機基材；和/或不侵蝕基材自身。除去光阻劑的另一方法是通過幹灰方法，其中使用氧或者合成氣體通過電漿灰化將光阻劑除去，所述合成氣體例如氫氣。殘留物或者副產品可能是光阻劑自身，或者是光阻劑、襯底基材和/或蝕刻氣體的組合。常常將這些殘留物或者副產品稱為側壁聚合物、蓋膜或者隔柵。

在許多情況下，電漿灰化法都剩下殘留物或者副產品。愈加地，在通孔、金屬線和槽成形期間，反應離子蝕刻(RIE)是選擇用於圖案傳遞的方法。例如，複雜的半導體裝置例如高級 DRAMS 和微處理器，這些半導體裝置需要多層背面線路端互連佈線，應用 RIE 產生通孔、金屬線和槽結構。使用穿過層間絕緣材料的通孔，以提供一個矽、矽化物或者金屬佈線平面與下一佈線平面之間的接觸。金屬線是用作裝置互連的傳導結構。槽結構用於金屬線路結構的形成中。通孔、金屬線路和槽結構一般使金屬和合金外露，金屬和合金例如是 Al、鋁銅合金、銅、鈦、TiN、鈮、TaN、鎢、TiW、矽或者矽化物例如鎢、鈦或者鈷的矽化物。RIE 方法一般剩下殘留物或者多元混合物，殘留物或者多元混合物可能含再濺射的氧化物材料、來自光阻劑的有機材料和/或防反射塗層材料，所述防反射塗層材料用於光微影定義通孔、金屬線和/或槽結構。

因此，希望提供能夠除去殘留物的選擇性清洗組合物和方法，殘留物例如殘餘光阻劑和/或加工殘留物，加工殘留物例如是由使用電漿和/或 RIE 的選擇性蝕刻所產生的殘留

物。此外，希望提供能夠除去殘留物的選擇性清洗組合物和方法，殘留物例如光阻劑和蝕刻殘留物，與金屬、高介電常數材料（在此稱為“高 k”）、矽、矽化物和/或包括低介電常數材料（在此稱為“低 k”）的平面間介電材料相比，所述組合物和方法對殘留物表現出高選擇性，所述層間介電材料例如是也可能曝露於清洗組合物的沉積氧化物。希望提供與這種敏感低 k 膜相容並且能夠與這種敏感低 k 膜一起使用的組合物，所述敏感低 k 膜如 HSQ、MSQ、FOX、黑金剛石和 TEOS（四乙基矽酸鹽）。

發明內容

在此公開的組合物能夠從基材上選擇性地除去殘留物例如加工殘留物，而不會侵蝕也可能曝露於組合物的任何不期望的展延金屬（extent-metal）、低 k 電介質和/或高 k 電介質材料。一方面，本發明提供了除去殘留物的組合物，其中組合物的 pH 值為約 2~約 9，組合物包括：緩衝溶液，其包括有機酸和該有機酸的共軛鹼，其中酸與鹼的摩爾比為 10:1~1:10；氟化物；和水，條件是組合物實質上不含額外的有機溶劑。在另一方面，組合物可以更進一步包括腐蝕抑制劑和/或表面活性劑。

在此還公開了一種從圖案化的基材上除去殘留物的方法，殘留物包括灰化的光阻劑和/或加工殘留物，該方法包括使製品與上述公開的組合物接觸。

實施方式

在此公開了用於選擇性除去殘留物的組合物和包含該組合物的方法，殘留物例如是灰化的光阻劑和/或加工殘留物。在涉及製品例如可用於微電子設備的基材的清洗方法中，要除去的典型雜質可以包括，例如有機化合物，比如經曝光和灰化的光阻劑材料、灰化的光阻劑殘留物、紫外或 X 射線硬化的光阻劑、含 C-F-聚合物、低分子量聚合物和高分子量聚合物以及其他有機蝕刻殘留物；無機化合物，比如金屬氧化物、來自化學機械平面化 (CMP) 漿液的陶瓷顆粒以及其他無機蝕刻殘留物；含金屬的化合物，比如有機金屬殘留物和金屬有機化合物；離子化的和中性的、輕和重無機 (金屬) 種類，水分和不溶性的物質，包括通過例如平面化和蝕刻加工產生的顆粒。在一個具體的實施方案中，要除去的殘留物是加工殘留物，比如通過反應離子蝕刻產生的加工殘留物。

此外，灰化的光阻劑和/或加工殘留物一般存在於製品中，其中該製品還包括金屬、矽、矽酸鹽和/或平面間介電材料，平面間介電材料比如沉積的矽氧化物和衍生的矽氧化物，比如 HSQ、MSQ、FOX、TEOS 和旋塗玻璃，和/或高 k 材料比如矽酸鈣、氧化鈣、鋇鋇鈦 (BST)、 Ta_2O_5 和 TiO_2 ，其中光阻劑和/或殘留物和金屬、矽、矽化物、平面間電解質材料和/或高 k 材料都將與清洗組合物接觸。此外，在此公開的組合物對於某些電介質材料比如氧化矽可以表現出最低的蝕刻速率。在此公開的組合物和方法對殘

留物提供選擇性除去，不會對金屬、矽、二氧化矽、平面間電解質材料和/或高 k 材料產生顯著侵蝕。在一個實施方案中，在此公開的組合物可以適用於含有敏感的低 k 薄膜的結構。在某些實施方案中，基材可以含有金屬，比如但不限於銅、銅合金、鈦、氮化鈦、鈮、氮化鈮、鎢和鈦/鎢。

在此公開的組合物包括緩衝溶液、氟化物和/或水。在某些實施方案中，組合物實質上不含，或者含有按重量計 2% 或者更少，或者按重量計 1% 或者更少的額外有機溶劑。在某些實施方案中，將組合物調節至 pH 值為約 2~約 9，以及組合物任選包括腐蝕抑制劑和其他通常用於除灰化光阻劑和/或加工殘留物組合物中的添加劑。在一個具體的實施方案中，組合物由以下部分組成：獲得 pH 值為 2~9 的組合物所必需量的緩衝溶液；按重量計 80% 或更多的水；按重量計 0.001%~10% 的氟化物；和按重量計最高達 15% 的任選腐蝕抑制劑。

如先前述及，在此所述的組合物包括緩衝溶液。在此使用的術語“緩衝溶液”是一種防止 pH 值由於少量酸或者鹼被加入到組合物中而發生改變的溶液。當將緩衝溶液加入到在此公開的組合物中時，緩衝溶液提供了 pH 值被調節至最小化侵蝕敏感金屬的緩衝組合物，敏感金屬例如鎢、銅、鈦等。緩衝溶液按得到組合物所期望的 pH 值範圍所必需的量被加入。向在此公開的組合物中加入緩衝溶液，可防止由於用水稀釋或者由鹼或酸污染所產生的 pH 值波動。

為了在組合物內提供這種緩衝效應，在緩衝溶液中酸與

其共軛鹼的摩爾比為 10:1~1:10，或者實質上為 1:1（即等摩爾濃度）。按照需要對緩衝溶液的摩爾比進行調節，以得到期望的組合物 pH 值範圍。一般將緩衝劑看作弱酸，並且對酸或者鹼的最寬緩衝範圍為弱酸基團 pK_a 兩邊各約一個 pH 值單位。緩衝劑的 pH 值設定可以通過以下方式實現：使酸與鹼摩爾比為 10:1~1:10，或者對於期望的 pH 值範圍而言具有適宜的 pK_a 的酸（或者在某些實施方案中為質子化的鹼），酸和共軛鹼的摩爾比實質上為 1:1。

緩衝溶液含有有機酸和它的共軛鹼。示範性的有機酸包括乙酸、磷酸和苯甲酸。在某些實施方案中，緩衝溶液中的有機酸也可以存在於組合物中作為腐蝕抑制劑和/或螯合劑。示範性的共軛鹼包括銨鹽和胺鹽。共軛鹼更進一步的實施例包括羥胺、有機胺比如第一、第二或者第三脂肪胺、脂環胺、芳香胺和雜環胺、氨水和低級烷基氫氧化季銨。羥胺的具體實施例包括羥胺 (NH_2OH)、N-甲基羥胺、N,N-二甲基羥胺和 N,N-二乙基羥胺。脂肪族第一胺的具體實施例包括單乙醇胺、乙二胺和 2-(2-胺基乙胺基)乙醇。脂肪族第二胺的具體實施例包括二乙醇胺、N-甲基胺基乙醇、二丙基胺和 2-乙胺基乙醇。脂肪族第三胺的具體實施例包括二甲胺基乙醇和乙基二乙醇胺。脂環胺的具體實施例包括環己基胺和二環己基胺。芳香胺的具體實施例包括苄胺、二苄胺和 N-甲基苄胺。雜環胺的具體實施例包括吡咯、四氫吡咯、吡咯烷酮、吡啶、嗎啉、吡嗪、呱啶、N-羥乙基呱啶、噁唑和噻唑。低級烷基季銨鹽的具體實施例

包括氫氧化四甲銨 (TMAH)、氫氧化四乙銨、氫氧化四丙基銨、三甲基乙基氫氧化銨、(2-羥乙基)三甲基氫氧化銨、(2-羥乙基)三乙基氫氧化銨、(2-羥乙基)三丙基氫氧化銨和(1-羥丙基)三甲基氫氧化銨。根據易得性和安全性觀點，在這些鹼中，優選氨水、單乙醇胺、N-甲基胺基乙醇、氫氧化四甲銨和(2-羥乙基)三甲基氫氧化銨。共軛鹼可以單獨使用或者彼此聯合使用。

示範性的緩衝溶液可以包括乙酸/乙酸鹽、苯甲酸/苯甲酸鹽和酚酸/酚鹽。在一個實施方案中，緩衝溶液是乙酸銨和乙酸水溶液。在這個具體實施方案中，加入到組合物中的乙酸銨的量可以為按重量計約 1%~約 10%或者為按重量計約 2%~約 8%；加入到組合物中的乙酸的量可以為按重量計約 0.1%~約 10%或者為按重量計約 0.1%~約 5%。在另一實施方案中，緩衝溶液是苯甲酸和苯甲酸銨。

在某些實施方案中，pH 值為約 2~約 9，或者為約 3~約 7，或者為約 5~約 6，這使得絕大多數敏感金屬發生鈍化，產生最小侵蝕。在某些實施方案中，用於除去高無機蝕刻殘留物和氧化物撇渣的組合物可能需要弱酸性 pH 值（即 pH 值為 5~6）。在另一實施方案中，可以將組合物 pH 值調節為約 2~約 7，以清洗蝕刻殘留物和鈍化金屬。

氟化物存在於在此所述的組合物中。含氟化物的化合物包括通式為 $R_1R_2R_3R_4NF$ 的化合物，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 獨立地是氫、醇基、烷氧基、烷基或其混合。這種化合物的實施例包括氟化銨、四甲基氟化銨、四乙基氟化銨、四

丁基氟化銨、膽鹼氫氟酸鹽及其混合物。氟化物更進一步的實施例包括氟硼酸、氫氟酸和膽鹼氫氟酸鹽。優選氟化物以按重量計 0.001%~10% 或者按重量計 0.1%~5% 的量存在。在某些實施方案中，加入組合物中的氟化物為氟化物鹽的形式，例如氟化銨。在此實施方案中，氟化銨可以是市售的 40% 水溶液。

正如先前述及，水也存在於在此公開的組合物中。它可以作為其他成分的組分附帶存在，例如氟化銨水溶液或者緩衝水溶液，或者可以將其單獨加入。水的一些非限定性實施例包括去離子水、高純水、蒸餾水、二次蒸餾水或者具有低金屬含量的去離子水。優選水以按重量計約 80% 或更高，或者按重量計約 85% 或更高，或者按重量計約 90% 或更高的量存在。

本發明公開的組合物還可以任選含有按重量計最高約 15%，或者按重量計約 0.2%~約 10% 的腐蝕抑制劑。任何用於類似申請的現有技術中已知的腐蝕抑制劑都可以使用，例如那些在美國專利 U.S.5,417,877 中公開的腐蝕抑制劑，US 5,417,877 在此引為參考。腐蝕抑制劑可以是例如有機酸、有機酸鹽、酚、三唑、羥胺或者它的酸式鹽。具體腐蝕抑制劑的實施例包括檸檬酸、鄰氨基苯甲酸、五倍子酸、苯甲酸、間苯二酸、馬來酸、富馬酸、D,L-蘋果酸、丙二酸、鄰苯二甲酸、馬來酸酐、鄰苯二甲酸酐、苯并三唑 (BZT)、間苯二酚、羧基苯并三唑、二乙基羥胺及其乳酸鹽和其檸檬酸鹽等等。其他可以使用的腐蝕抑制劑的實

施例包括兒茶酚、聯苯三酚和五倍子酸酯。可以使用的具體羥胺包括二乙基羥胺及其乳酸鹽和檸檬酸鹽。合適腐蝕抑制劑的其他實施例包括果糖、硫代硫酸銨、甘胺酸、乳酸、四甲基胍、亞胺基二乙酸和二甲基乙醯乙醯胺。在某些實施方案中，腐蝕抑制劑可以包括 pH 值為約 4~約 7 的弱酸。弱酸的實施例包括三羥基苯、二羥基苯和/或水楊基羥肱酸。在腐蝕抑制劑是有機酸的實施方案中，有機酸可以與用於緩衝溶液的有機酸相同。

組合物還可以包括一種或多種以下添加劑：表面活性劑、螯合劑、化學改質劑、染料、殺生物劑和其他添加劑。添加劑可以添加到一定程度，在此程度它們不會對組合物 pH 值範圍產生不利影響。一些典型的添加劑實施例包括：炔醇及其衍生物，炔二醇(acetylinic diol) (非離子烷氧化的和/或可自乳化的炔二醇表面活性劑) 及其衍生物，醇，季胺和二胺，醯胺 (包括非質子溶劑，例如二甲基甲醯胺和二甲基乙醯胺)，烷基烷醇胺 (例如二乙醇乙基胺)，和螯合劑例如 β -二酮、 β -酮亞胺，羧酸，基於蘋果酸和酒石酸的酯和二酯及其衍生物，以及第三胺、二胺和三胺。在某些實施方案中，在緩衝溶液中被加入到組合物中的羧酸還可以在組合物內充當螯合劑。具體的炔二醇包括 Surfynol 465 表面活性劑，該表面活性劑可從 Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pennsylvania, USA 購買。Surfynol 465 是 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇，其與 10 個環氧乙烷單元發生乙氧化。參見美國專利 US 6,717,019，

第 9 欄第 46 行。

用在此所述組合物除去的物質包括灰化的光阻劑和加工殘留物，這些物質在現有技術中被稱為側壁聚合物、蓋膜、隔柵蝕刻殘留物和灰化殘留物等等。在某些優選的實施方案中，在與在此所述的組合物接觸之前，對光阻劑進行曝光、顯像、蝕刻和灰化。在此公開的組合物與低 k 薄膜相容，低 k 薄膜例如是 HSQ (FOx)、MSQ、SiLK 等等。低溫下，所述製劑在去除灰化的光阻劑中同樣是有效的，同時對含鎢、銅、鈦的基材有極低的侵蝕，灰化的光阻劑包括正和負光阻劑和電漿蝕刻殘留物例如有機殘留物、有機金屬殘留物、無機殘留物、金屬氧化物或者光阻劑配合物。此外，組合物與多種高介電常數材料也是相容的。

在製造加工期間，將光阻劑層塗層在基材上。使用光刻加工，將圖案定義在光阻劑層上。圖案化的光阻劑層由此將經受電漿蝕刻，藉此將圖案轉移至基材。在蝕刻階段產生蝕刻殘留物。隨後對圖案化的基材進行灰化，形成殘留物。當基材被灰化時，要清除的主要殘留物是蝕刻劑殘留物。

在此描述的方法可以通過將基材與所述組合物接觸而得以實施，基材具有以薄膜或者殘留物形式存在的有機或者有機金屬聚合物、無機鹽、氧化物、氫氧化物或者配合物或其混合物。實際條件，例如溫度、時間等等，取決於要除去的材料的性質和厚度。通常，在溫度為 20°C ~ 80°C，或者 20°C ~ 60°C，或者 20°C ~ 40°C 下，將基材與含有組合

物的容器接觸或者浸入其中。基材曝露於組合物的一般時限為，例如 0.1~60 分鐘，或者 1~30 分鐘，或者 1~15 分鐘。與組合物接觸後，可以對基材進行沖洗，然後乾燥。乾燥一般在惰性氣氛下進行。在某些實施方案中，可以在基材與在此描述的組合物接觸之前、期間和/或之後實施去離子水沖洗或者含有去離子水與其他添加劑的沖洗。

具體實施方式

提供以下實施例以更進一步闡明在此公開的組合物和方法。多種示範性的和比較的組合物實施例和每一組合物的 pH 水準都列於表 1 中。在表 1 中，所有量都以重量百分數給出以及總計為 100 重量百分數。在此公開的組合物通過以下處理製備：在室溫下，在容器中將組分混合在一起，直至所有固體被溶解。在下面的實施例中，在環境溫度下，使用 5% 水溶液對 pH 值進行測定。在曝露於組合物之前，基材塗層有正抗蝕劑，正抗蝕劑在曝露之前被顯像、蝕刻和灰化。除非另有說明，晶片具有銅圖案化的層。在下表中，“N.T.”表示未進行試驗。

清洗資料連同曝露溫度和時間一起匯總於表 II 中。在此過程中，將一個或多個試驗晶片置於 600 毫升 (ml) 燒杯中，燒杯中含有 400ml 各示範性組合物。600ml 燒杯中更進一步包括 1" 攪動棒，攪動棒以 400 轉每分鐘的速率旋轉。然後對其中含有晶片的示範性組合物進行加熱，加熱時間和溫度提供於表 II 中。曝露於示範性組合物之後，晶

片用去離子水沖洗和用氮氣乾燥。將晶片劈開以提供邊緣，然後使用掃描電子顯微術 (SEM) 對晶片上的多個預定位置進行檢定，通過視覺獲得結果並用如下方式提供的代碼表示：“+++”表示優；“++”表示良；“+”表示一般；和“-”表示差。由於難於得到顯示銅圖案化的層的先裂開，一些列於表 II 中的結果沒能得到 (N/A)。

蝕刻速率 (“ER”) 匯總列於表 III 中。在所有以下蝕刻速率中，測量是在曝露 5、10、20、40 和 60 分鐘後進行的。在每一時間間隔後對厚度進行測定，並對每一示範性組合物的結果採用“最小平方擬合”模型作圖。各組合物“最小平方擬合”模型的計算斜率就是所得的蝕刻速率，表示為埃/分鐘 ($\text{\AA}/\text{min}$)。在金屬蝕刻速率測定中，晶片具有沉積在它之上的已知厚度的覆蓋層。使用 CDE ResMap 273 四點探針對晶片的初始厚度進行測定。測定初始厚度後，將試驗晶片浸入示範性組合物中。五分鐘後，將試驗晶片從試驗溶液中除去，用去離子水沖洗三分鐘和在氮氣下完全乾燥。對各晶片的厚度進行測量，並且如果必要，對試驗晶片重複進行上述操作。

從具有二氧化矽層的基材得到氧化物蝕刻速率。使用 Nanospec AFT 181 測定氧化物蝕刻速率。將 200ml 試驗溶液置於帶有攪拌的 250ml 燒杯中並加熱，如果需要，將其加熱到指定溫度。在每個要進行試驗的晶片上劃三個圈。每個晶片上的被標記區就是要進行測量的區域。對各晶片進行初始測量。初始測量後，將晶片浸入試驗溶液中五分

鐘。如果僅有一塊晶片被置於含有溶液的燒杯中，就將假晶片置於燒杯中。五分鐘後，試驗晶片用去離子水沖洗三分鐘，和在氮氣下進行乾燥。對各晶片上的劃線區域進行測量，並且如果必要重複該過程。

使用在矽片上沉積有 CORAL™有機矽酸鹽薄膜的矽片進行 CORAL™蝕刻速率測定。在偏振光橢圓率測量儀上得到 CORAL™蝕刻速率，偏振光橢圓測量儀進行與如上所述 Nanospec AFT 相同的操作來獲得氧化物蝕刻速率。

表 I

實施例	去離子水	乙酸銨	氟化銨 (40% 水溶液)	乙酸	pH
實施例 1	93	4.3	1.5	1.2	5.1
實施例 2	92.5	4.3	2	1.2	N.T.
實施例 3	92	4.3	2.5	1.2	N.T.
實施例 4	91	4.3	3.5	1.2	N.T.
實施例 5	89.5	4.3	5	1.2	N.T.
實施例 6	93.5	4.3	1	1.2	5.2
實施例 7	95.7	1.6	1.5	1.2	N.T.
實施例 8	93.6	4.3	1.5	0.6	5.5
實施例 9	94.1	4.3	1	0.6	5.3
實施例 10	93.9	4.3	1.5	0.3	5.7
實施例 11	89.3	8.6	1.5	0.6	5.8
實施例 12	89.2	8.6	1	1.2	5.6
比較例 1	94.5	4.3	0	1.2	5.1
比較例 2	97	0	1.5	1.2	N.T.
比較例 3	94.2	4.3	1.5	0	7
比較例 4	94.7	4.3	1	0	6.7
比較例 5	95.2	4.3	0.5	0	6.6
比較例 6	98.5	0	1.5	0	6.9

表 II

實施例	溫度. (°C)	時間 (分鐘)	蝕刻和灰化的光 致抗蝕劑殘渣	Cu 侵蝕
實施例 1, 試驗 a	40	2	++	++
實施例 1, 試驗 b	25	2	-	-
實施例 2	40	2	++	++
實施例 3	40	2	++	++
實施例 4	40	2	++	-
實施例 5	40	2	++	-
實施例 6, 試驗 a	40	2	++	++
實施例 6, 試驗 b	45	2	++	N/A
實施例 6, 試驗 c	50	2	+	N/A
實施例 7	40	2	+	++
實施例 8	40	2	++	++
實施例 9	40	2	+	N/A
實施例 10	40	2	+	N/A
實施例 11	40	2	+	N/A
實施例 12	40	2	+	N/A
比較例 1	40	2	-	N/A
比較例 2	40	2	+	++
比較例 3, 試驗 a	40	2	+++	-
比較例 3, 試驗 b	30	2	-	N/A
比較例 3c, 試驗 c	35	2	+	N/A
比較例 4	40	2	++	N/A
比較例 5	40	2	+	N/A
比較例 6	40	2	-	N/A

表 III

實施例	溫度 (°C)	Cu 蝕刻速率 (埃/分鐘)	氧化物蝕刻速 率(埃/分鐘)	CORAL™ 蝕刻 速率(埃/分鐘)
實施例 1, 試驗 a	40	4.46	0.28	0.04
實施例 1, 試驗 b	25	2	0.14	0.13
實施例 2	40	N.T.	N.T.	N.T.
實施例 3	40	N.T.	N.T.	N.T.
實施例 4	40	N.T.	N.T.	N.T.
實施例 5	40	N.T.	N.T.	N.T.
實施例 6, 試驗 a	40	3.35	N.T.	N.T.
實施例 6, 試驗 b	25	N.T.	N.T.	N.T.
實施例 6, 試驗 c	50	10.36	N.T.	N.T.
實施例 7	40	N.T.	N.T.	N.T.
實施例 8	40	4.33	N.T.	N.T.
實施例 9	40	12	N.T.	N.T.
實施例 10	40	N.T.	N.T.	N.T.
實施例 11	40	7	N.T.	N.T.
實施例 12	40	8.7	N.T.	N.T.
比較例 1	40	N.T.	N.T.	N.T.
比較例 2	40	N.T.	N.T.	N.T.
比較例 3, 試驗 a	40	N.T.	N.T.	N.T.
比較例 3, 試驗 b	30	12.83	N.T.	N.T.
比較例 3, 試驗 c	25	N.T.	N.T.	N.T.
比較例 4	40	18.47	N.T.	N.T.
比較例 5	40	17.7	N.T.	N.T.
比較例 6	40	20.2	N.T.	N.T.

對實施例 1 的製劑進行改質，加入檸檬酸作為腐蝕抑制劑和加入 Surfynol 465 作為非離子烴二醇表面活性劑；此製劑記錄於表 IV 中，如下面實施例 13 所示。對實施例 13

和實施例 1 中多種金屬和電介質基材的蝕刻速率進行了比較，如表 V 所示。實施例 13 顯示對絕大多數試驗基材蝕刻速率是相當的並降低了鈦的蝕刻速率。產生表 V 中資料的技術與上述產生表 III 中資料的技術相同。

表 IV

製劑資訊

	去離子水	乙酸銨	氟化銨 (40% 水 溶液)	乙酸	檸檬酸 (29% 水溶液)	Surfynol 465	pH
實施例 13	89.14	4	0.95	4	1.9	0.01	4.69

表 V

實施例 1 和實施例 13 的蝕刻速率資料

	溫度 (°C)	蝕刻速率 (埃/分鐘)						
		Cu	Ti	W	TiN	Ta	TaN	TiW
實施例 1	25	1	<1	<1	<1	<1	<1	1
	40	2	27	<1	<1	<1	<1	1
實施例 13	25	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	40	2	15	1	2	<1	<1	2

	溫度 (°C)	蝕刻速率 (埃/分鐘)		
		熱氧化物	SiN	TEOS*
實施例 1	25	<1	<1	8
	40	<1	<1	15
實施例 13	25	<1	2	10
	40	1	5	24

*TEOS，摻雜的，不緻密

五、中文發明摘要：

在此公開了用於選擇性除去殘留物的組合物和包含該組合物的方法，殘留物例如是灰化的光阻劑和/或加工殘留物。在一方面中，提供了用於除去殘留物的組合物，其中組合物的 pH 值為約 2~約 9，該組合物包括：包括有機酸和該有機酸的共軛鹼的緩衝溶液，其中酸與鹼的摩爾比為 10:1~1:10；氟化物；和水，條件是組合物實質上不含額外的有機溶劑。在另一方面，組合物可以更進一步包括腐蝕抑制劑和/或表面活性劑。

六、英文發明摘要：

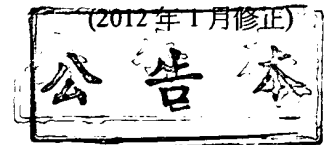
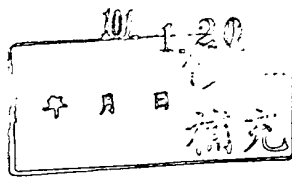
A composition and method comprising same for selectively removing residues such as, for example, ashed photoresist and/or processing residues are disclosed herein. In one aspect, there is provided a composition for removing residue wherein the composition has a pH ranging from about 2 to about 9 comprising: a buffer solution comprising an organic acid and a conjugate base of the organic acid in a molar ratio of acid to base ranging from 10:1 to 1:10; a fluoride, and water, provided that the composition is substantially free of an added organic solvent. In another aspect, the composition may further comprise a corrosion inhibitor and/or a surfactant.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



十、申請專利範圍：

1、一種用於除去殘留物的組合物，其中所述組合物的pH值為約2~約9，該組合物包括：

緩衝溶液，其包括酸和該酸的共軛鹼，所述酸與鹼的摩爾比為10:1~1:10，其中該酸為選自乙酸、磷酸、苯甲酸、酚酸及其混合物中的至少一種，及該共軛鹼為選自乙酸銨、磷酸銨、苯甲酸鹽、酚酸鹽及其混合物中的至少一種；

按重量計0.001%~10%的氟化物，其中的氟化物選自氟化銨、四甲基氟化銨、四乙基氟化銨、四丁基氟化銨、膽鹼氫氟酸鹽及其混合物；

按重量計80%或更多的水，和

任選的按重量計最高達15%的腐蝕抑制劑，

條件是組合物實質上不含額外的有機溶劑。

2、如申請專利範圍第1項的組合物，其進一步包括該腐蝕抑制劑。

3、如申請專利範圍第2項的組合物，其中的腐蝕抑制劑是選自以下中的至少一種：檸檬酸、鄰胺基苯甲酸、五倍子酸、苯甲酸、丙二酸、馬來酸、富馬酸、D,L-蘋果酸、間苯二酸、鄰苯二甲酸、乳酸、馬來酸酐、鄰苯二甲酸酐、兒茶酚、聯苯三酚、五倍子酸酯、苯并三唑、羧基苯并三唑、果糖、硫代硫酸銨、甘胺酸、四甲基胍、亞胺基二乙酸、二甲基乙醯乙醯胺、硫甘油、三羥基苯、二羥基苯、

水楊基羥肱酸及其混合物。

4、如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中的氟化物具有通式 $R_1R_2R_3R_4NF$ 的組成，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 獨立地為氫、醇基、烷氧基、烷基及其混合物。

5、如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中的氟化物是氟硼酸。

6、如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中的緩衝溶液內的酸包括乙酸，和其中緩衝溶液內的共軛鹼包括乙酸銨。

7、如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中的緩衝溶液內的酸包括磷酸，和其中緩衝溶液內的共軛鹼包括磷酸的銨鹽。

8、如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中的摩爾比實質上是 1:1。

9、一種從基材上除去殘留物的方法，包括：在 $20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 溫度下，將申請專利範圍第 1 項的組合物施於基材上一段足以從基材上除去殘留物的時間。

10、如申請專利範圍第 9 項所述的方法，其中溫度為

20°C ~ 60°C。

11、一種定義圖案的方法，包括：

將光阻劑塗到至少一部分基材上；

在光阻劑上以光微影製程定義圖案；

將圖案轉移到至少一部分基材上；

將圖案蝕刻入基材形成圖案化的基材；

加熱圖案化的基材至足以灰化光阻劑和產生殘留物的溫度；和

通過將圖案化的基材與一組合物接觸除去殘留物，所述組合物包括：緩衝溶液，該緩衝溶液包括酸和該酸的共軛鹼，所述酸與共軛鹼的摩爾比為 10:1~1:10，其中該酸為選自乙酸、磷酸、苯甲酸、酚酸及其混合物中的至少一種，及該共軛鹼為選自乙酸銨、磷酸銨、苯甲酸鹽、酚酸鹽及其混合物中的至少一種；按重量計 0.001%~10%的氟化物，其中的氟化物選自氟化銨、四甲基氟化銨、四乙基氟化銨、四丁基氟化銨、膽鹼氫氟酸鹽及其混合物；和按重量計 80%或更多的水，其中組合物的 pH 值為約 2~約 9 和組合物實質上不含額外的有機溶劑。

12、如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中所述組合物包括按重量計 0.1%~5%的氟化物。

13、如申請專利範圍第 12 項的組合物，該組合物進一

步包括：

該腐蝕抑制劑；及
表面活性劑。

14、如申請專利範圍第 1 項的組合物，該組合物進一步包括表面活性劑。

15、如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中該組合物具有約 2~約 7 的 pH 值，及該緩衝溶液的酸為有機酸。

16、如申請專利範圍第 15 項的組合物，該組合物進一步包括該腐蝕抑制劑。

17、如申請專利範圍第 16 項的組合物，該組合物進一步包括表面活性劑。

18、如申請專利範圍第 17 項的組合物，其中該表面活性劑包括乙氧化的炔二醇表面活性劑。