



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I850424 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：109123675

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C11D7/26 (2006.01)**C11D7/32 (2006.01)****C09D9/00 (2006.01)****G03F7/42 (2006.01)****C23G1/00 (2006.01)****H01L21/02 (2006.01)****H01L21/311 (2006.01)**

(30)優先權：2019/07/15

美國

62/874,477

(71)申請人：美商慧盛材料美國有限責任公司 (美國) VERSUM MATERIALS US, LLC (US)
美國

(72)發明人：孫 來生 SUN, LAISHENG (US)；王莉莉 WANG, LILI (CN)；吳 愛萍 WU, AIPING (US)；李翊嘉 LEE, YI CHIA (TW)；陳 天牛 CHEN, TIANNIU (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201416436A

US 5563119A

US 6372050B2

審查人員：鄭宇辰

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

用於移除蝕刻殘留物之組合物、使用其之方法及其用途

(57)摘要

本發明揭示及主張之主題係關於一種蝕刻後殘留物清潔組合物，其包括具有兩個或更多個或超過兩個烷醇基團之烷醇胺、 α -羥基酸及水，以及其在微電子製造中之使用方法。

This disclosed and claimed subject matter relates to a post etch residue cleaning compositions that include an alkanolamine having two or more or more than two alkanol groups, an alpha-hydroxy acid and water as well as methods for use thereof in microelectronics manufacturing.

I850424

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於移除蝕刻殘留物之組合物、使用其之方法及其用途

【英文發明名稱】

COMPOSITIONS FOR REMOVING ETCH RESIDUES, METHODS
OF USING AND USE THEREOF

【中文】

本發明揭示及主張之主題係關於一種蝕刻後殘留物清潔組合物，其包括具有兩個或更多個或超過兩個烷醇基團之烷醇胺、 α -羥基酸及水，以及其在微電子製造中之使用方法。

【英文】

This disclosed and claimed subject matter relates to a post etch residue cleaning compositions that include an alkanolamine having two or more or more than two alkanol groups, an alpha-hydroxy acid and water as well as methods for use thereof in microelectronics manufacturing.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於移除蝕刻殘留物之組合物、使用其之方法及其用途

【英文發明名稱】

COMPOSITIONS FOR REMOVING ETCH RESIDUES, METHODS
OF USING AND USE THEREOF

【技術領域】

【0001】 此揭示及主張之主題係關於一種蝕刻後殘留物清潔組合物及其在微電子製造中之使用方法。

【先前技術】

【0002】 在微電子結構之製造中涉及諸多步驟。在製造積體電路之製造方案內，有時需要選擇性蝕刻半導體之不同表面。歷史上，已成功利用多種不同類型之蝕刻製程以選擇性地移除材料。此外，在微電子結構內選擇性蝕刻不同層視為積體電路製造過程中之重要步驟。

【0003】 在半導體及半導體微電路之製造中，經常需要用聚合有機物質塗佈基板材料。一些基板材料之實例包括視情況具有鋁、鈦或銅及其類似者之金屬元素的塗佈鋁、鈦、銅、二氧化矽之矽晶圓。通常，聚合有機物質為光阻材料。此為在曝露於光之後顯影時將形成蝕刻遮罩之材料。在後續處理步驟中，自基板之表面移除至少一部分之光阻劑。一種自基板移除光阻劑之常見方法為藉由濕式化學法。濕式化學組合物經調配以自與任何金屬電路、無機基板及基板本身相容之基板移除光阻劑。移除光阻劑之另一方法為藉由乾灰化方法，其中藉由電漿灰化移除光阻劑。在電漿灰化之後殘留於基板上之殘留物可為光阻劑本身或光阻劑、底層基板及/或

蝕刻氣體之組合。此等殘留物通常被稱作側壁聚合物、遮蔽物或擋板。

【0004】在通孔、金屬線及溝槽形成期間，反應性離子蝕刻(reactive ion etching；RIE)愈來愈係用於圖案轉印之選擇製程。舉例而言，複雜之半導體裝置需要多層後段製程(back end of line)互連佈線且利用RIE以產生通孔、金屬線及溝槽結構。使用通孔穿過層間介電質以在一層級矽、矽化物或金屬佈線與下一層級佈線之間提供接觸。金屬線為用作裝置互連件之導電結構。溝槽結構用於形成金屬線結構。通孔、金屬線及溝槽結構通常暴露金屬及合金(諸如Al、Al及Cu合金、Cu、Ti、TiN、Ta、TaN、W、TiW)、矽或矽化物(諸如鎢、鈦或鈷之矽化物)。RIE製程通常保留可包括再濺鍍氧化物材料、來自光阻劑之有機材料及/或用於微影界定通孔、金屬線及/或溝槽結構之抗反射塗層材料的殘留物或複雜混合物。

【0005】藉由將基板暴露於經調配溶液來實現此等電漿蝕刻殘留物之移除。習知清潔調配物通常含有羥胺、烷醇胺、水及腐蝕抑制劑。舉例而言，美國專利第5,279,771號揭示一種組合物，其中藉由水、烷醇胺及羥胺之清潔溶液清潔藉由電漿蝕刻留下之電漿蝕刻殘留物。美國專利第5,419,779號中揭示之另一實例為水、烷醇胺、羥胺及兒茶酚之電漿蝕刻殘留物清潔溶液。

【0006】儘管此等經調配溶液可有效地清潔電漿蝕刻殘留物，但羥胺之存在可侵蝕諸如鈦層之金屬層。一種控制羥胺在經調配清潔溶液中之腐蝕性作用之方法係藉由使水含量保持較低，低於總溶液之大約30 wt%且使用高濃度之溶劑(亦即，富含溶劑之經調配溶液)。在許多公開之專利中，兒茶酚已用作用於鋁及/或鈦蝕刻之腐蝕抑制劑。然而，由於一些類

型之腐蝕抑制劑可阻滯電漿蝕刻殘留物移除，因此在電漿蝕刻殘留物移除與金屬層腐蝕抑制之間始終存在折衷。

【0007】 因此，仍需要並不含有羥胺但仍然可自基板移除電漿蝕刻殘留物而不對金屬層造成有害影響之調配物。

【發明內容】

【0008】 所揭示及主張之主題係關於一種含有 α 羥基酸且適用於自基板移除電漿蝕刻後殘留物之清潔組合物。該組合物包含：

(i) 烷醇胺，其具有兩個或更多個或超過兩個烷醇基團(R-OH，其中R為烷基)；

(ii) α 羥基酸；及

(iii) 水。

【0009】 在另一實施例中，該組合物包括：

(iv) 腐蝕抑制劑。

【0010】 在另一實施例中，該組合物基本上由呈不同濃度之以下各者組成：(i)烷醇胺，其具有兩個或更多個或超過兩個烷醇基團(R-OH，其中R為烷基)；(ii) α 羥基酸及(iii)水。在此類實施例中，(i)、(ii)及(iii)之組合量不等於100重量%，且可包括並不實質上改變組合物之有效性的其他成分(例如，額外溶劑、常見添加劑及/或雜質)。

【0011】 在另一實施例中，該組合物基本上由呈不同濃度之以下各者組成：(i)烷醇胺，其具有兩個或更多個或超過兩個烷醇基團(R-OH，其中R為烷基)；(ii) α 羥基酸；(iii)水及(iv)腐蝕抑制劑。在此類實施例中，(i)、(ii)及(iii)之組合量不等於100重量%，且可包括並不實質上改變組合物之有效性的其他成分(例如，額外溶劑、常見添加劑及/或雜質)。

【0012】 在另一實施例中，該組合物由呈不同濃度之以下各者組成：(i) 烷醇胺，其具有兩個或更多個或超過兩個烷醇基團(R-OH，其中R為烷基)；(ii) α 羧基酸及(iii) 水。在此類實施例中，(i)、(ii)及(iii)之組合量等於大約100重量%，但可包括以使得其並不實質上改變組合物之有效性的小數量存在的其他少量及/或痕量之雜質。舉例而言，在一個此類實施例中，組合物可含有2重量%或更少之雜質。在另一實施例中，組合物可含有1重量%或更少之雜質。在另一實施例中，組合物可含有0.05重量%或更少之雜質。

【0013】 在另一實施例中，該組合物基本上由呈不同濃度之以下各者組成：(i) 烷醇胺，其具有兩個或更多個或超過兩個烷醇基團(R-OH，其中R為烷基)；(ii) α 羧基酸；(iii) 水及(iv) 腐蝕抑制劑。在此類實施例中，(i)、(ii)、(iii)及(iv)之組合量等於大約100重量%，但可包括以使得其並不實質上改變組合物之有效性之小數量存在的其他少量及/或痕量之雜質。舉例而言，在一個此類實施例中，組合物可含有2重量%或更少之雜質。在另一實施例中，組合物可含有1重量%或更少之雜質。在另一實施例中，組合物可含有0.05重量%或更少之雜質。

【0014】 在另一實施例中，該組合物包括(i) 大約5重量%與大約50重量%之間的烷醇胺，其具有兩個或更多個或超過兩個烷醇基團；(ii) 25重量%與大約70重量%之間的烷醇胺，其具有一個烷醇基團；(iii) α 羧基酸；及(iv) 水。在另一態樣中，該組合物包括(v) 兒茶酚。在另一態樣中，該組合物包括(vi) 五倍子酸。在另一態樣中，該組合物包括(v) 兒茶酚及(vi) 五倍子酸兩者。在另一態樣中，該組合物包括(vii) 腐蝕抑制劑。

【0015】 在上述組合物之另一態樣中，該具有兩個或更多個或超過

兩個烷醇基團之烷醇胺包含三乙醇胺。在另一態樣中，該具有兩個或更多個或超過兩個烷醇基團之烷醇胺基本上由三乙醇胺組成。在另一態樣中，該具有兩個或更多個或超過兩個烷醇基團之烷醇胺由三乙醇胺組成。在另一態樣中，該組合物包括大約10重量%與大約40重量%之間的三乙醇胺。在另一態樣中，該組合物包括大約20重量%與大約30重量%之間的三乙醇胺。在另一態樣中，該組合物包括大約20重量%之三乙醇胺。

【0016】 在上述組合物之另一態樣中，該具有一個烷醇基團之烷醇胺包含單乙醇胺。在另一態樣中，該具有一個烷醇基團之烷醇胺基本上由單乙醇胺組成。在另一態樣中，該具有一個烷醇基團之烷醇胺由單乙醇胺組成。在另一態樣中，該組合物包括大約20重量%與大約50重量%之間的單乙醇胺。在另一態樣中，該組合物包括大約35重量%與大約50重量%之間的單乙醇胺。在另一態樣中，該組合物包括大約35重量%與大約45重量%之間的單乙醇胺。在另一態樣中，該組合物包括大約35重量%之單乙醇胺。

【0017】 在上述組合物之另一態樣中，具有一個烷醇基團之烷醇胺包含2-(2-胺基乙氧基)乙醇。在另一態樣中，具有一個烷醇基團之烷醇胺基本上由2-(2-胺基乙氧基)乙醇組成。在另一態樣中，具有一個烷醇基團之烷醇胺由2-(2-胺基乙氧基)乙醇組成。在另一態樣中，組合物包括大約20重量%與大約50重量%之間的2-(2-胺基乙氧基)乙醇。在另一態樣中，組合物包括大約35重量%與大約50重量%之間的2-(2-胺基乙氧基)乙醇。在另一態樣中，組合物包括大約35重量%與大約45重量%之間的2-(2-胺基乙氧基)乙醇。在另一態樣中，組合物包括大約35重量%之2-(2-胺基乙氧基)乙醇。

【0018】 在上述組合物之另一態樣中，具有一個烷醇基團之烷醇胺包含N-甲基乙醇胺。在另一態樣中，具有一個烷醇基團之烷醇胺基本上由N-甲基乙醇胺組成。在另一態樣中，具有一個烷醇基團之烷醇胺由N-甲基乙醇胺組成。在另一態樣中，組合物包括大約20重量%與大約50重量%之間的N-甲基乙醇胺。在另一態樣中，組合物包括大約35重量%與大約50重量%之間的N-甲基乙醇胺。在另一態樣中，組合物包括大約35重量%與大約45重量%之間的N-甲基乙醇胺。在另一態樣中，組合物包括大約35重量%之N-甲基乙醇胺。

【0019】 在上述組合物之另一態樣中，具有一個烷醇基團之烷醇胺包含單異丙胺。在另一態樣中，具有一個烷醇基團之烷醇胺基本上由單異丙胺組成。在另一態樣中，具有一個烷醇基團之烷醇胺由單異丙胺組成。在另一態樣中，組合物包括大約20重量%與大約50重量%之間的單異丙胺。在另一態樣中，組合物包括大約35重量%與大約50重量%之間的單異丙胺。在另一態樣中，組合物包括大約35重量%與大約45重量%之間的單異丙胺。在另一態樣中，組合物包括大約35重量%之單異丙胺。

【0020】 在上述組合物之另一態樣中，該 α 羥基酸係選自以下之群：乙醇酸、乳酸、酒石酸、檸檬酸、蘋果酸、葡萄糖酸、甘油酸、杏仁酸、羥丙二酸、葡萄糖二酸及二羥基丙二酸以及其混合物。在另一態樣中，該 α 羥基酸由葡萄糖酸組成。在另一態樣中，該組合物包括大約2.5重量%與大約25重量%之間的該 α 羥基酸。在另一態樣中，該組合物包括大約5重量%與大約20重量%之間的該 α 羥基酸。在另一態樣中，該組合物包括大約10重量%與大約15重量%之間的該 α 羥基酸。在另一態樣中，該組合物包括大約15重量%之該 α 羥基酸。在另一態樣中，該組合物包括大約

10重量%之該 α 羥基酸。在另一態樣中，該 α 羥基酸包含葡萄糖酸。在另一態樣中，該 α 羥基酸基本上由葡萄糖酸組成。在另一態樣中，該組合物包括大約2.5重量%與大約25重量%之間的葡萄糖酸。在另一態樣中，該組合物包括大約5重量%與大約20重量%之間的葡萄糖酸。在另一態樣中，該組合物包括大約10重量%與大約15重量%之間的葡萄糖酸。在另一態樣中，該組合物包括大約15重量%之葡萄糖酸。在另一態樣中，該組合物包括大約10重量%之葡萄糖酸。

【0021】 在上述組合物之另一態樣中，組合物包括大約10重量%與大約40重量%之間的水。在另一態樣中，組合物包括大約12重量%與大約35重量%之間的水。在另一態樣中，組合物包括大約13重量%與大約30重量%之間的水。

【0022】 在上述組合物之另一態樣中，該組合物包括大約6重量%之兒茶酚。在另一態樣中，該組合物包括大約2重量%之五倍子酸。在另一態樣中，該組合物包括大約3重量%之五倍子酸。在另一態樣中，該組合物包括大約5重量%與10重量%之間的兒茶酚及五倍子酸之組合。在另一態樣中，該組合物包括大約5重量%之兒茶酚及五倍子酸的組合。在另一態樣中，該組合物包括大約6重量%之兒茶酚及五倍子酸的組合。在另一態樣中，該組合物包括大約7重量%之兒茶酚及五倍子酸的組合。在另一態樣中，該組合物包括大約8重量%之兒茶酚及五倍子酸的組合。在另一態樣中，該組合物包括大約9重量%之兒茶酚及五倍子酸的組合。在另一態樣中，該組合物包括大約10重量%之兒茶酚及五倍子酸的組合。

【0023】 在另一實施例中，該組合物包括(i)大約20重量%之三乙醇胺及(ii)大約35重量%與大約45重量%之間的單乙醇胺。

【0024】 在另一實施例中，該組合物包括(i)大約20重量%之三乙醇胺、(ii)大約35重量%與大約45重量%之間的單乙醇胺及(iii)大約10重量%之葡萄糖酸。

【0025】 在另一實施例中，該組合物包括(i)大約20重量%之三乙醇胺、(ii)大約35重量%與大約45重量%之間的單乙醇胺、(iii)大約10重量%之葡萄糖酸及(iv)大約9重量%之兒茶酚及五倍子酸的組合。

【0026】 在另一實施例中，上述組合物可具有約9或更大(諸如9至14或10至12)之pH，或介於具有9、10、11、12、13或14之起點及終點之範圍內的任何pH。若需要，則可視情況添加額外鹼性組分以調節pH。在一個態樣中，可經添加以調節pH之組分包括胺，諸如一級、二級、三級或四級胺，或一級、二級、三級或四級銨化合物。在另一態樣中，銨鹽可替代地或另外包括於組合物中。在另一態樣中，可添加之鹼包括其中所有烷基均相同之氫氧化四級銨，諸如氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨及/或氫氧化四丁銨等。在又一態樣中，經添加以調節pH之材料的量可以具有選自以下數字之群的起點及終點之重量百分比範圍添加：0、0.1、0.2、0.3、0.5、0.8、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、14、15、17及20。若添加至組合物中，則按組合物之重量計，鹼之範圍的實例可為約0.1%至約15%、或約0.5至約10%、或約1至約20%、或約1至約8%、或約0.5至約5%、或約1至約7%或約0.5至約7%。

【0027】 在另一實施例中，組合物可不含或實質上不含任何添加之一級、二級、三級或四級胺及/或氫氧化一級銨、氫氧化二級銨、氫氧化三級銨或氫氧化四級銨及/或任何所添加銨鹽之任何組合。

【0028】 所揭示及主張之主題進一步包括一種自微電子裝置或半導

體基板移除殘留物之方法，其包含使含有殘留物之基板與所揭示及主張之主題的清潔組合物接觸之步驟。

【0029】 此概述部分並不指定所揭示及主張之主題的每個實施例及/或遞增地新穎態樣。相反，此概述僅提供不同實施例之初步論述及相對於習知技術及已知技術之對應新穎點。對於所揭示及主張之主題及實施例的額外細節及/或可能觀點，將讀者導引至如下文進一步論述之本發明之實施方式章節。

【0030】 為了清楚起見，已呈現本文中所描述之不同步驟之論述次序。一般而言，可以任何適合之次序執行本文中所揭示之步驟。另外，儘管可在本發明之不同位置論述本文中所揭示之不同特徵、技術、組態等中之每一者，但意欲可彼此獨立地或適當時彼此組合執行該等概念中之每一者。因此，所揭示及主張之主題可以許多不同方式實施及查看。

【0031】 本文中所使用之章節標題係出於組織目的且不應解釋為限制所描述之主題。出於任何目的，本申請案中所引用之所有文獻或文獻之部分(包括(但不限於)專利、專利申請案、文章、書籍及論文)特此明確地以全文引用之方式併入本文中。在併入之文獻及類似材料中之任一者以與本申請案中彼術語之定義矛盾的方式定義術語之情況下，以本申請案為準。

【0032】 本文中所引用之所有參考文獻(包括公開案、專利申請案及專利)在與各參考文獻經個別及特定地指示以引用之方式併入且全文闡述於本文中相同的程度上特此以引用之方式併入。

【0033】 定義

【0034】 除非本文中另外指示或與上下文明顯矛盾，否則在描述所

揭示及主張之主題的上下文中(尤其在以下申請專利範圍之上下文中)使用術語「一(a/an)」及「該(the)」及類似指示物應解釋為涵蓋單數及複數兩者。除非另外指出，否則術語「包含(comprising)」、「具有(having)」、「包括(including)」及「含有(containing)」應解釋為開放式術語(亦即，意謂「包括(但不限於)」)，且亦包括「基本上由...組成(consisting essentially of)」及「由...組成(consisting of)」之部分封閉或封閉術語。除非本文中另外指示，否則本文中值範圍之列舉僅意欲充當個別提及落在該範圍內之各獨立值的簡寫方法，且將各獨立值併入至本說明書中，如同將其個別列舉於本文中一般。除非本文中另外指示或另外與上下文明顯矛盾，否則本文中所描述之所有方法均可以任何適合之次序執行。除非另外主張，否則本文中所提供之任何及所有實例或例示性語言(例如「諸如」)之使用僅意欲更好地闡明所揭示及主張之主題，且不對所揭示及主張之主題的範疇形成限制。本說明書中之任何語言均不應解釋為指示作為實踐所揭示及主張之主題所必需之任何未主張要素。所有百分比為重量百分比且所有重量百分比係以組合物之總重量計(在其任何視情況選用之濃縮及/或稀釋之前)。任何參考「一或多個」包括「兩個或更多個」及「三個或更多個」等。

【0035】 本文描述此揭示及主張之主題之較佳實施例。在閱讀前述說明書之後，彼等較佳實施例之變化對於一般熟習此項技術者可能變得顯而易見。本發明人期望熟習此項技術者在適當時採用此等變化，且本發明人意欲以與本文中特定描述不同之方式來實踐所揭示及主張之主題。因此，在適用法律許可時，此揭示及主張之主題包括隨附於此之申請專利範圍中所敘述之主題的所有修改及等效物。此外，除非本文中另外指示或另

外與上下文明顯矛盾，否則所揭示及主張之主題涵蓋上文所描述之要素以其所有可能變化形式的任何組合。

【0036】為了易於參考，「微電子裝置」對應於包括晶圓、平板顯示器、相變記憶體裝置、太陽能電池板之半導體基板及包括經製造以用於微電子、積體電路或電腦晶片應用中之太陽能基板、光伏打及微機電系統(MEMS)的其他產品。太陽能基板包括(但不限於)矽、非晶矽、多晶矽、單晶矽、CdTe、硒化銅銦、硫化銅銦及鎵上砷化鎵(gallium arsenide on gallium)。太陽能基板可經摻雜或未經摻雜。應理解，術語「微電子裝置」並不意謂以任何方式限制且包括將最終變為微電子裝置或微電子總成之任何基板。

【0037】如本文中所定義，「低k介電材料」對應於分層微電子裝置中用作介電材料之任何材料，其中材料之介電常數小於約3.5。較佳地，低k介電材料包括低極性材料，諸如含矽有機聚合物、含矽雜化有機/無機材料、有機矽酸鹽玻璃(OSG)、TEOS、氟化矽酸鹽玻璃(FSG)、二氧化矽及摻雜碳之氧化物(carbon-doped oxide；CDO)玻璃。應瞭解，低k介電材料可具有不同密度及不同孔隙。

【0038】如本文中所定義，術語「障壁材料」對應於此項技術中用於密封金屬線(例如銅互連件)以將該金屬(例如銅)向介電材料之擴散降至最低的任何材料。較佳之障壁層材料包括鉭、鈦、鈮、鉛及其他耐火金屬以及其氮化物及矽化物。

【0039】「實質上不含」在本文中定義為小於0.1 wt%或小於0.01 wt%，且最佳小於0.001 wt%或小於0.0001 wt%，或小於1 ppb。「實質上不含」亦包括0.0000 wt%及0 ppb。術語「不含」意謂0.0000 wt%或0

ppb。

【0040】如本文中所使用，當與可量測數值變數結合使用時，「約」或「大約」意欲對應於所陳述值之 $\pm 5\%$ 。

【0041】在參考wt%範圍(包括零下限)來論述組合物之特定組分的所有此等組合物中，應理解此等組分可存在或不存在於組合物之各種特定實施例中，且在存在此等組分之情況下，按其中採用此等組分之組合物的總重量計，其可以與0.001 wt%一樣低之濃度存在。

【實施方式】

【0042】應理解，前文一般描述及以下詳細描述皆為說明性及解釋性的，且不限制如所主張之主題。熟習此項技術者根據本說明書中所提供之描述將顯而易知所揭示主題的目標、特徵、優勢及構想，且熟習此項技術者基於本文中呈現之描述將可容易地實行所揭示主題。出於解釋之目的包括對任何「較佳實施例」及/或展示用於實踐所揭示主題之較佳模式的實例進行之描述，且該等「較佳實施例」及/或實例並不意欲限制申請專利範圍之範疇。

【0043】熟習此項技術者亦將顯而易見，可在不脫離本文中所揭示之所揭示主題之精神及範疇的情況下，基於本說明書中所描述之態樣而在如何實踐所揭示主題的方面作出各種修改。

【0044】此揭示及主張之主題提供一種組合物及包含使用該組合物自微電子裝置選擇性地移除殘留物(諸如灰化之光阻劑及/或處理殘留物)的方法。在涉及諸如適用於微電子裝置之基板的物件之清潔方法中，待移除之典型污染物可包括以下單獨或呈任何組合形式的實例中之一或多者：有機化合物，諸如暴露及灰化之光阻材料、灰化之光阻劑殘留物、經UV或

X射線硬化之光阻劑、含C-F聚合物、低及高分子量聚合物及其他有機蝕刻殘留物；無機化合物，諸如金屬氧化物、來自化學機械平坦化(chemical mechanical planarization；CMP)漿料之陶瓷顆粒及其他無機蝕刻殘留物；含有金屬之化合物，諸如有機金屬殘留物及金屬有機化合物；離子及中性、輕及重無機(金屬)物種、水分及不溶性材料，包括由諸如平坦化及蝕刻製程之處理產生的顆粒。在一個特定實施例中，移除之殘留物為處理殘留物，諸如由反應性離子蝕刻產生之彼等處理殘留物。

【0045】此外，灰化之光阻劑及/或處理殘留物通常存在於亦包括以下呈任何組合形式之材料中之一或多者的半導體基板(微電子裝置)上：金屬(諸如銅、鋁)、矽、矽酸鹽及/或層間介電材料(諸如沈積之氧化矽)及衍生之氧化矽(諸如HSQ、MSQ、FOX、TEOS及旋塗式玻璃)及/或高k材料(諸如矽酸鉛、氧化鉛、鋇鋇鈦(BST)、Ta₂O₅及TiO₂)，其中光阻劑及/或殘留物及金屬、矽、矽化物、層間介電材料及/或高k材料將與清潔組合物發生接觸。另外，本文中所揭示之組合物可展現某些介電材料(諸如氧化矽)之最小蝕刻速率。本文中所揭示之組合物及方法各自提供選擇性地移除殘留物而不顯著侵蝕以下中之一或多者：金屬、矽、二氧化矽、層間介電材料及/或高k材料。在一個實施例中，本文中所揭示之組合物可適用於含有敏感型低k膜之結構。在某些實施例中，基板可含有一或多種金屬，諸如(但不限於)銅、銅合金、鋁、鋁合金、鈦、氮化鈦、鉭、氮化鉭、鎢及鈦/鎢，其中之一或多者並不藉由清潔組合物侵蝕。

【0046】此揭示及主張之主題的組合物包含具有至少兩個R-OH基團之烷醇胺、 α 羥基酸、水及其他視情況選用之組分。

【0047】 I. 烷醇胺

【0048】組合物包含至少一種具有至少兩個R-OH基團之烷醇胺或兩種或更多種具有至少兩個R-OH基團之烷醇胺的混合物。組合物可進一步包含一或多種具有一個R-OH基團之額外烷醇胺，只要組合物包含至少一種具有至少兩個R-OH基團之烷醇胺即可。烷醇基團定義為R-OH，其中R為具有任何數目個碳，但較佳具有1至20、或1至15、或1至10、或1至7、或1至5或1至4個碳的直鏈、分支鏈或環狀烷基。在一些實施例中，用於此揭示及主張之主題之組合物的具有兩個或更多個烷醇基團之烷醇胺包含三個或更多個烷醇基團。

【0049】用於此揭示及主張之主題的組合物之烷醇胺較佳混溶於水中。

【0050】用於此揭示及主張之主題的具有超過1個烷醇基團之烷醇胺之實例包括(但不限於) N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺(TEA)、第三丁基二乙醇胺及其混合物。至少一種具有超過一個烷醇基團之烷醇胺將存在於此揭示及主張之主題的組合物中。可使用兩種或更多種具有超過一個烷醇基團之烷醇胺之混合物。

【0051】具有一個烷醇基團之烷醇胺可存在於此揭示及主張之主題的組合物中。可與具有兩個或更多個烷醇基團之烷醇胺組合使用的具有一個烷醇基團之烷醇胺之實例包括單乙醇胺(MEA)、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、異丙醇胺、2-胺基-1-丙醇、3-胺基-1-丙醇、2-胺基-1-丁醇、異丁醇胺、2-胺基-2-乙氧基丙醇、2-胺基-2-乙氧基乙醇。

【0052】在一些實施例中，烷醇胺(一種或兩種或三種或更多種)之總量可包含介於具有選自以下wt%值之清單的起點及終點之範圍內的量：

5、10、20、30、40、45、48、50、55、57、59、60、62、64、66、68、70、72、74、76、78、80、85及88。舉例而言，按組合物之重量計，組合物可包含約10%至約85%、或約20%至約80%、或約30%至約78%、或約45%至約78%、或約45%至約80%或約50%至約85%之一種或兩種或更多種或三種或更多種烷醇胺。

【0053】 在包含兩種或更多種烷醇胺(亦即，第一烷醇胺，其中第一烷醇胺具有超過一個烷醇基團；及第二及/或第三或更多烷醇胺，其中可具有或可不具有超過一個烷醇基團)之一些實施例中，第一烷醇胺可以等於或大於第二烷醇胺之wt%存在，或第一烷醇胺可以小於第二烷醇胺之wt%存在。在替代性實施例中，第一烷醇胺可小於組合物中之烷醇胺總量之三分之一。在替代性實施例中，第二烷醇胺可小於組合物中之烷醇胺總量之三分之一。第一及第二烷醇胺中之每一者可包含獨立界定之一或多個範圍內的量，該等範圍具有選自以下wt%值之清單的起點及終點：2、5、7、10、12、15、17、18、20、22、23、25、27、30、33、35、38、40、42、45、48、50、52、55、57、59、62、65、67及70。舉例而言，第一烷醇胺或第二烷醇胺可以獨立地選自以下呈任何組合形式之範圍(包括可相同之兩個範圍)的量存在：按組合物之重量計約2%至約70%、或約2%至約65%、或約2%至約60%、或約2%至約55%、或約2%至約40%、或約5%至約55%、或約7%至約45%、或約5%至約35%、或約20%至約50%、或約15%至約45%、或約35%至約60%、或約15%至約55%、或約25%至約65%、或約10%至約50%或約7%至約52%。

【0054】 在一些實施例中，視情況選用之第三及/或第四或更多(其中之每一者可具有或可不具有一個或超過一個烷醇基團)烷醇胺可存在於

此揭示及主張之主題的組合物中。組合物可包含介於具有選自以下wt%值之清單的起點及終點之範圍內之一定量的第三烷醇胺：0、0.5、1、1.5、2、5、7、10、12、15、17、18、20、22、23、25、27、30、33、35、38及40。舉例而言，按組合物之重量計，組合物可包含約0%至約40%、或約0.5%至約40%、或約0.5%至約20%、或約0.5%至約15%、或約1%至約10%或約1%至約7%之第三烷醇胺。若存在，則第四烷醇胺可以具有選自以下wt%值之清單的起點及終點之範圍存在：0、0.5、1、1.5、2、5、7、10、12、15、17、18、20、22、23、25、27、30、33、35、38及40。舉例而言，按組合物之重量計，組合物可包含約0%至約40%、或約0.5%至約40%、或約0.5%至約20%、或約0.5%至約15%、或約1%至約10%或約1%至約7%之第四烷醇胺。

【0055】 兩種或更多種烷醇胺(除第一烷醇胺以外)可包含其中呈組合形式的具有一個或超過一個烷醇基團及/或醚基或其他基團之烷醇胺。在一些實施例中，第二烷醇胺可包含其中具有一個烷醇基團之烷醇胺。在其他實施例中，第一及第二烷醇胺可包含具有超過一個烷醇基團之烷醇胺或其中第一烷醇胺可包含超過兩個烷醇基團且其中第二烷醇胺可包含一個或超過一個烷醇基團。在包含第三烷醇胺之又其他實施例中，第三烷醇胺可包含具有一或多個烷醇基團之烷醇胺且/或第三烷醇胺可包含其中具有醚基之烷醇胺。

【0056】 其中具有一個烷醇基團之烷醇胺之實例包括單乙醇胺(MEA)、甲醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、異丙醇胺、2-胺基-1-丙醇、3-胺基-1-丙醇、2-胺基-1-丁醇、異丁醇胺、2-胺基-2-乙氧基丙醇及2-胺基-2-乙氧基乙醇。2-胺基

-2-乙氧基丙醇及2-胺基-2-乙氧基乙醇具有單一烷醇基團且亦具有醚基。

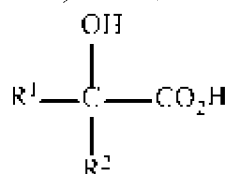
【0057】 其中具有超過一個烷醇基團之烷醇胺之實例包括N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺(TEA)及第三丁基二乙醇胺。

【0058】 其中具有超過兩個烷醇基團之烷醇胺之實例包括三乙醇胺(TEA)。

【0059】 包含醚之烷醇胺之實例包括胺基乙氧基乙醇(AEE)、2-胺基-2-乙氧基丙醇及2-胺基-2-乙氧基乙醇。

【0060】 II. α -羥基羧酸

【0061】 此揭示及主張之主題之組合物包含一或多種 α -羥基羧酸(亦稱為 α -羥基羧酸(alpha-hydroxy carboxylic acid)及/或 α -羥基酸)。 α -羥基羧酸可包含超過一個酸基(-COOH)。 α -羥基羧酸可具有以下結構：



(在本文中指示為「 $\text{R}^1\text{-R}^2\text{C(OH)-COOH}$ 」)，其中 R^1 及 R^2 可獨立地為H、芳族或非芳族及/或飽和或不飽和碳環；或直鏈、分支鏈或環狀烷基。環可為雜環或可在其上經含有雜原子之基團取代，且烷基(例如， $\text{C}_1\text{-C}_{10}$)亦可含於其中或在其上經含有雜原子之基團取代；或在 R^1 及/或 R^2 中或其上可不存在雜原子。通常， R^1 為具有一或多個其上經取代之額外-OH基團之烷基，且 R^2 為H。對於具有超過一個酸基之 α -羥基羧酸(諸如檸檬酸、羥丙二酸、葡萄糖二酸、酒石酸及二羥基丙二酸)， R^1 及/或 R^2 亦可為或含有一或多個額外酸基。在替代性實施例中， R^1 及 R^2 可經組合以形成芳族或非芳族及/或飽和或不飽和碳環；或直鏈、分支鏈或環烷基。

【0062】 用於此揭示及主張之主題之組合物之 α -羥基羧酸之實例包括乙醇酸、乳酸、酒石酸、檸檬酸、蘋果酸、葡萄糖酸、甘油酸、杏仁酸、羥丙二酸、葡萄糖二酸及二羥基丙二酸以及其混合物。此揭示及主張之主題之組合物可包含一或多種呈介於具有選自以下wt%值之清單的起點及終點之範圍內的量之 α -羥基羧酸：0.5、1、2、3、4、5、7、10、12、14、15、17、18、20、22、25、27、30、33、35、38及40，例如約0.5重量%至約40重量%、或約1重量%至約35重量%、或約2重量%至約30重量%、或約3重量%至約27重量%、或約4重量%至約25重量%或約5重量%至約30重量%之 α -羥基羧酸(純)。

【0063】 III. 水

【0064】 本發明所揭示及主張之主題之清潔組合物為水基且因此包含水。在本發明所揭示及主張之主題中，水以各種方式起作用，諸如以溶解殘留物中之一或多種固體組分、作為組分之載劑、作為移除金屬殘留物之助劑、作為組合物之黏度調節劑及作為稀釋劑。較佳地，在清潔組合物中所採用之水為去離子(DI)水。

【0065】 威信，對於大部分應用，水可包含介於具有選自以下wt%值之清單的起點及終點之範圍內的量：5、10、13、15、17、18、20、22、25、27、30、33、35、38、40、42、45及50，例如約5重量%至約50重量%、或約10重量%至約40重量%、或約10重量%至約30重量%、或約5重量%至約30重量%、或約5重量%至約25重量%或約10重量%至約25重量%之水。本發明所揭示及主張之主題之又其他較佳實施例可包括呈達成其他成分之所需wt%的量之水。

【0066】 IV. 視情況選用之腐蝕抑制劑

【0067】 本發明所揭示及主張之主題的組合物視情況包含一種或超過一種腐蝕抑制劑。用於此揭示及主張之主題的腐蝕抑制劑可為酚、酚之衍生物或其混合物。作為用於此揭示及主張之主題的腐蝕抑制劑之酚衍生物包括兒茶酚、第三丁基兒茶酚、間苯二酚、連苯三酚、對苯二酚、間苯二酚、鄰苯二酚、1,2,3-苯三酚、1,2,4-苯三酚及1,3,5-苯三酚、五倍子酸及五倍子酸之衍生物、甲酚、二甲苯酚、鄰羥苄醇、對羥基苯甲醇、鄰羥基苯甲醇、對羥基苯乙醇、對胺基苯酚、間胺基苯酚、二胺基苯酚、對羥基苯甲酸、鄰羥基苯甲酸、2,4-二羥基苯甲酸、2,5-二羥基苯甲酸、3,4二羥基苯甲酸及3,5-二羥基苯甲酸或其混合物。用於此揭示及主張之主題的酚衍生物化合物可具有至少兩個羥基。如所提及，作為用於此揭示及主張之主題的腐蝕抑制劑之酚衍生物可為五倍子酸及五倍子酸之衍生物以及其混合物。五倍子酸之衍生物包括沒食子酸甲酯、沒食子酸苯酯、3,4,5三乙醯氧基五倍子酸、三甲基五倍子酸甲酯、沒食子酸乙酯及五倍子酸酐及其混合物。

【0068】 腐蝕抑制劑可為單獨或與其他腐蝕抑制劑(包括酚及酚腐蝕抑制劑之衍生物)組合之三唑化合物。例示性三唑化合物包括苯并三唑、鄰甲苯基三唑、間甲苯基三唑、對甲苯基三唑、羧基苯并三唑、1-羥基苯并三唑、硝基苯并三唑及二羥基丙基苯并三唑以及其混合物。在一些其他實施例中，腐蝕抑制劑為三唑且為苯并三唑、鄰甲苯基三唑、間甲苯基三唑及對甲苯基三唑中之至少一者及其混合物。

【0069】 可用於此揭示及主張之主題的組合物中之替代性腐蝕抑制劑包含至少一種不為 α 羥基酸的單獨或與一或多種其他腐蝕抑制劑組合之多官能有機酸。如本文中所使用，術語「多官能有機酸」係指具有超過一

個羧酸酯基之酸或多元酸，其包括但不限於(i)二羧酸酯酸(諸如草酸、丙二酸、蘋果酸、酒石酸、丁二酸等)；具有芳族部分之二羧酸(諸如鄰苯二甲酸等)、甲基亞胺基二乙酸、氨基三乙酸(NTA)及其組合；(ii)三羧酸(諸如丙烷-1,2,3-三甲酸等)、(羥乙基)乙二胺三乙酸(HEDTA)、具有芳族部分之三羧酸(諸如偏苯三甲酸等)及其組合；及(iii)四羧酸，諸如乙二胺四乙酸(EDTA)、丁二胺四乙酸、(1,2-仲環己基二氨基-)四乙酸(CyDTA)、乙二胺四丙酸、N,N,N',N'-乙二胺四(亞甲基膦酸) (EDTMP)、1,3-二胺-2-羥基丙烷-N,N,N',N'-四乙酸(DHPTA)、丙二胺四乙酸及其組合；以及(iv)其他，包括二乙三胺五乙酸(DETPA)及三乙四胺六乙酸(TTHA)及其組合。咸信多官能有機酸組分主要充當金屬腐蝕抑制劑及/或螯合劑。

【0070】 較佳之多官能有機酸包括例如具有至少三個羧酸基團之彼等。具有至少三個羧酸基團之多官能有機酸與水高度混溶。此等酸之實例包括三羧酸(例如，2-甲基丙烷-1,2,3-三甲酸、苯-1,2,3-三甲酸[連苯三甲酸]、丙烷-1,2,3-三甲酸[丙三羧酸]、1,順-2,3-丙烯三甲酸[烏頭酸]及其類似者)、四甲酸(例如，丁烷-1,2,3,4-四甲酸、環戊烷四-1,2,3,4-甲酸、苯-1,2,4,5-四甲酸[苯均四酸]及其類似者)、五羧酸(例如，苯五甲酸)及六羧酸(例如，苯六甲酸[苯六甲酸(mellitic)])、乙二胺四乙酸(EDTA)及其類似者。

【0071】 可單獨用於或除其他腐蝕抑制劑中之一或多者以外用於此揭示及主張之主題的組合物中之另一類型之腐蝕抑制劑包括胺基酸。用於此揭示及主張之主題的組合物之胺基酸之實例包括甘胺酸、組胺酸、離胺酸、丙胺酸、白胺酸、蘇胺酸、絲胺酸、纈胺酸、天冬胺酸、麩胺酸、精胺酸。可用於此揭示及主張之主題的組合物中之又其他胺基酸包括半胱胺

酸、天冬醯胺、麩醯胺酸、異白胺酸、甲硫胺酸、苯丙胺酸、脯胺酸、色胺酸及酪胺酸。一些較佳之胺基酸包括甘胺酸、丙胺酸、纈胺酸、白胺酸、異白胺酸、組胺酸。亦可使用胺基酸之混合物。

【0072】 咸信，本發明所揭示及主張之主題的清潔組合物中之一或多種腐蝕抑制劑之總量可在具有選自以下重量wt%值之清單的起點及終點之範圍內：0、0.1、0.2、0.5、1、1.5、2、3、4、5、6、7、8、10、12、15、20，例如按組合物之重量計約0.1%至約15%、或約0.1%至約10%、或約0.1%至約8%、或約0.5%至約15%、或約0.5%至約10%、或約1%至約12%、或約1%至約10%或約1%至約8%。

【0073】 在一些實施例中，此揭示及主張之主題的組合物將不含或實質上不含上文所列額外類型之腐蝕抑制劑中之任一者或全部或(以任何組合形式)添加至組合物中的個別腐蝕抑制劑中之任一或多者。

【0074】 V. 其他視情況選用之成分

【0075】 A. 額外有機酸

【0076】 此揭示及主張之主題的組合物可包含額外有機酸(不同於上文所列之 α -羥基羧酸之類型)，其包括羥基丁酸、羥基戊酸、甲酸、草酸、丙二酸、抗壞血酸、丁二酸、戊二酸、順丁烯二酸及柳酸。替代地，此揭示及主張之主題的組合物可實質上不含或不含呈任何組合形式的上文所列之任何或所有額外有機酸，或實質上不含或不含所有額外有機酸。舉例而言，此揭示及主張之主題的組合物可實質上不含或不含甲酸或丙二酸，或此揭示及主張之主題的組合物可實質上不含或不含甲酸、戊二酸及丙二酸。若存在，可存在約0.1重量%至10重量%之額外有機酸。

【0077】 B. 水混溶性溶劑

【0078】 本發明所揭示及主張之主題的蝕刻組合物可包含水混溶性溶劑。可採用之水混溶性有機溶劑之實例為N-甲基吡咯啉酮(NMP)、乙酸1-甲氧基-2-丙酯(PGMEA)、乙二醇、丙二醇、丁基二甘醇、1,4-丁二醇、三丙二醇甲基醚、丙二醇丙醚、二甘醇正丁醚(例如，可根據商標名Dowanol DB[®]商購)、己氧基丙胺、聚(環氧乙烷)二胺、二甲亞砷、四氫糠醇、甘油、醇、亞砷或其混合物。較佳之溶劑為醇、二醇或其混合物。

【0079】 在本發明所揭示及主張之主題的一些實施例中，水混溶性有機溶劑可包含二醇醚。二醇醚之實例包括乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇乙醚、二甘醇單甲醚、二甘醇單乙醚、二甘醇單丙醚、二甘醇單異丙醚、二甘醇單丁醚、二甘醇單異丁醚、二甘醇單苯甲醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、三乙二醇單甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇單甲醚、二甘醇甲基乙基醚、三乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇單丁醚、丙二醇、單丙醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單丙醚、二丙二醇單異丙醚、二丙二醇單丁醚、二丙二醇二異丙醚、三丙二醇單甲醚、1-甲氧基-2-丁醇、2-甲氧基-1-丁醇、2-甲氧基-2-甲基丁醇、1,1-二甲氧基乙烷及2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇。

【0080】 咸信，對於大部分應用，組合物中水混溶性有機溶劑的量可在具有選自以下wt%值之清單的起點及終點之範圍內：0、0.1、0.5、1、5、7、12、15、20、25、30、50、65及70。溶劑之此等範圍之實例包括組合物的約0.5重量%至約80重量%；或約0.5重量%至約65重量%；或約1重量%至約50重量%；或約0.1重量%至約30重量%；或約0.5重量%至約25重量%；或約0.5重量%至約15重量%；或約1重量%至約7重量%；

或約0.1重量%至約12重量%。

【0081】 若存在，溶劑可支援清潔操作且保護晶圓表面。

【0082】 在一些實施例中，此揭示及主張之主題的組合物將不含或實質上不含呈任何組合形式的上文所列之水混溶性有機溶劑中之任一者或全部或添加至組合物中之所有水混溶性有機溶劑。

【0083】 C. 其他視情況選用之成分

【0084】 在其他實施例中，組合物可包含或實質上不含或不含羥胺、氧化劑、界面活性劑、化學修飾劑、染料、殺生物劑、螯合劑、腐蝕抑制劑、所添加酸及/或所添加鹼中之任一者或全部。

【0085】 一些實施例可包含羥基喹啉或不含或實質上不含羥基喹啉。

【0086】 在一些實施例中，此揭示及主張之主題的組合物可不含或實質上不含以下各者中之至少一種或超過一種之任何組合或全部，或不含任何額外之以下各者(若已存在於組合物中)：含硫化合物、含溴化合物、含氯化合物、含碘化合物、含氟化合物、含鹵素化合物、含磷化合物、含金屬化合物、羥胺或羥胺之衍生物(包括N,N-二乙基羥胺(DEHA)、異丙基羥胺)或羥胺之鹽(諸如氯化羥銨、硫酸羥銨)、含鈉化合物、含鈣化合物、烷基硫醇、有機矽烷、含鹵化物化合物、氧化劑、過氧化物、緩衝液物種、聚合物、無機酸、醯胺、金屬氫氧化物、氫氧化胺、氫氧化四級銨及強鹼。

【0087】 組合物pH

【0088】 此揭示及主張之主題的組合物可具有約9或更大(諸如9至14或10至12)之pH，或介於具有9、10、11、12、13或14之起點及終點之

範圍內的任何pH。若需要，則可視情況添加額外鹼性組分以調節pH。可添加以調節pH之組分之實例包括胺，諸如一級、二級、三級或四級胺，或一級、二級、三級或四級銨化合物。替代地或另外，銨鹽可包括於組合物中。

【0089】 可添加之鹼之實例包括其中所有烷基均相同的氫氧化四級銨，諸如氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨及/或氫氧化四丁銨等。

【0090】 咸信，若添加鹼，則其添加量提供所需pH。所添加之量可在具有選自以下數目之群的起點及終點之重量百分比範圍內：0、0.1、0.2、0.3、0.5、0.8、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、14、15、17及20。若添加至此揭示及主張之主題的組合物中，則按組合物之重量計，鹼之範圍之實例可為約0.1%至約15%、或約0.5至約10%、或約1至約20%、或約1至約8%、或約0.5至約5%、或約1至約7%或約0.5至約7%。

【0091】 在替代性實施例中，組合物可不含或實質上不含任何添加之一級、二級、三級或四級胺及/或氫氧化一級銨、氫氧化二級銨、氫氧化三級銨或氫氧化四級銨及/或任何所添加銨鹽之任何組合。

【0092】 使用方法

【0093】 可藉由暴露或以其他方式使具有作為膜或殘留物存在之有機或金屬有機聚合物、無機鹽、氧化物、氫氧化物或錯合物或其組合的基板與所描述組合物接觸(例如，一次一個地或與複數個基板浸漬或噴塗至設定大小之槽中以接受複數個基板)來進行本文中所描述之方法。實際條件(例如，溫度、時間等)視待移除之材料之性質及厚度而定。

【0094】 一般而言，在範圍介於約20℃至約90℃、或約20℃至約80

℃或約40℃至約80℃之溫度下，使基板接觸或浸漬至含有此揭示及主張之主題的清潔組合物之容器中。基板暴露於組合物之典型時間段可在例如0.1至90分鐘、或1至60分鐘或1至30分鐘範圍內。在與組合物接觸之後，可沖洗且接著乾燥基板。乾燥通常在惰性氛圍下進行且可包括自旋。在某些實施例中，在使基板與本文中所描述之組合物接觸之前、期間及/或之後，可採用去離子水沖洗或含有去離子水與其他添加劑之沖洗。

【0095】 用本文中所描述之組合物移除之材料包括灰化之光阻劑及此項技術中已知之處理殘留物，諸如名稱為側壁聚合物、遮蔽物、擋板蝕刻殘留物、灰分殘留物及其類似者。在某些較佳實施例中，在與本文中所描述之組合物接觸之前，光阻劑經曝光、顯影、蝕刻及灰化。本文中所揭示之組合物通常與諸如HSQ (FOx)、MSQ、SiLK等之低k膜相容。調配物可在對含有鎢、鋁、銅、鈦之基板具有極低的腐蝕之情況下，有效在低溫下剝離灰化之光阻劑(包括正型及負型光阻劑)及電漿蝕刻殘留物(諸如有機殘留物、有機金屬殘留物、無機殘留物、金屬氧化物或光阻劑錯合物)。此外，組合物亦與多種高介電常數材料相容。對於許多所列之金屬，例如對於鋁、銅或鋁及銅合金或鎢等，藉由此揭示及主張之主題的組合物及方法所提供之蝕刻速率可小於約5 Å/min、或小於約4 Å/min、或小於約3 Å/min、或小於約2 Å/min、或小於約1.5 Å/min或小於約1 Å/min，其可在低於90℃之處理溫度下提供。

實例

【0096】 現將參考本發明之更特定實施例及向此等實施例提供支援之實驗結果。下文給出實例以更全面說明所揭示之主題且不應解釋為以任何方式限制所揭示之主題。

【0097】 熟習此項技術者將顯而易見，可在不脫離所揭示主題之精神或範疇的情況下在本文所提供之所揭示主題及特定實例中進行各種修改及變化。因此，意欲所揭示之主題(包括由以下實例提供之描述)涵蓋在任何申請專利範圍及其等效物之範疇內的所揭示主題之修改及變化。

【0098】 在所有表中，所有量均以重量%形式給出且總計為100重量%。藉由在室溫下於容器中將組分混合在一起直至所有固體已溶解來製備本文中所揭示之組合物。

【0099】 材料及方法

【0100】 用於所描述之各種調配物中之材料包括可商購的成分且除非另外指出，否則無需進一步純化即使用。

【0101】 在70°C 或75°C 下暴露20分鐘時進行蝕刻速率(「ER」)量測。在測定鋁(含有2% Cu)及鈦蝕刻速率中，晶圓具有沈積於其上之已知厚度的覆蓋層(blanket layer)。使用CDE ResMap 273四點探針測定晶圓之初始厚度。在測定初始厚度之後，將測試晶圓浸入於例示性組合物中。在20分鐘之後，將測試晶圓自測試溶液移除，首先用N-甲基-2-吡咯啉酮溶劑沖洗且接著用去離子水沖洗三分鐘並且在氮氣下完全乾燥。量測各晶圓之厚度，且若需要，在測試晶圓上重複該程序。接著由厚度變化除以處理時間獲得蝕刻速率。

【0102】 在圖案化晶圓上進行清潔測試。在以下三種類型之圖案化晶圓上進行一些清潔測試，以用於評估不同溶液之清潔效能：(i)具有SiON之400 nm AlCu金屬線、(ii) 4 μ m AlCu金屬線及(iii)含Ti通孔。在60°C 下，在400 rpm之攪拌下將基板浸入於溶液中，對於所有基板持續20分鐘。在以下兩種類型之圖案化晶圓上進行一些清潔測試：(i) 400 nm AlCu

金屬線、(ii) 4 μm AlCu金屬墊。在75℃下在400 rpm之攪拌下將基板浸入於溶液中，對於400 nm AlCu金屬線持續10分鐘且對於4 μm AlCu金屬墊持續30分鐘。在暴露於例示性組合物之後，將晶圓用去離子水沖洗且用氮氣乾燥。將晶圓切割以提供邊緣，接著使用Hitachi SU-8010掃描式電子顯微術(scanning electron microscopy；SEM)對晶圓上之多種預定位置進行檢查且以肉眼詮釋結果。

【0103】 表1展示將葡萄糖酸添加至含有三乙醇胺之烷醇胺溶液中導致AlCu蝕刻速率降低且彼等調配物可在不蝕刻AlCu金屬基板之情況下清潔圖案晶圓上之蝕刻後殘留物。

	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5	實例6
單乙醇胺	55	50	--	44	48.5	51.7
三乙醇胺	25	--	50	20	22.0	23.5
葡萄糖酸	--	25	25	10	22	23.5
水	25	25	25	26	18.5	13
AlCu ER (Å/min) (在75℃下20分鐘)	>50	4.7	0.3	3.1	1.2	0
400 nm AlCu線上之清潔 (在75℃下10分鐘)	完全蝕刻	清潔	部分清潔	清潔	清潔	清潔
4 μm AlCu墊上之清潔 (在75℃下30分鐘)	清潔，蝕刻	清潔	部分清潔	清潔	清潔	清潔

表1：葡萄糖酸對AlCu蝕刻速率及清潔效能之影響

【0104】 表2展示不同烷醇胺(除MEA以外)對AlCu蝕刻速率具有影響。將兒茶酚及五倍子酸添加於調配物中增加AlCu蝕刻速率。兒茶酚之添加具有比五倍子酸更佳的效果且在圖案晶圓上展示增加之AlCu蝕刻。

	實例7	實例8	實例9	實例10	實例11	實例12	實例13	實例14
單乙醇胺	69	49	--	43	47	--	--	55
2-(2-胺基乙氧基)乙醇	--	--	49	--	--	--	--	--
N-甲基乙醇胺	--	--	--	--	--	49	--	--
單異丙醇胺	--	--	--	--	--	--	49	--
三乙醇胺	30	10	10	10	10	10	10	10
葡萄糖酸	5	15	15	15	15	15	15	15
兒茶酚	--	--	--	6	--	--	--	--
五倍子酸	--	--	--	--	2	--	--	--
水	26	26	26	26	26	26	26	20
AlCu ER (Å/min) (在75℃下20分鐘)	6.7	2.8	1.8	20.8	4.2	4.3	1.6	1.1
400 nm AlCu線上之清潔 (在75℃下10分鐘)	清潔， 輕微蝕刻	清潔	清潔	清潔， 蝕刻	清潔	清潔	清潔	清潔
4 μm AlCu墊上之清潔 (在75℃下30分鐘)	清潔	清潔	清潔	清潔， 蝕刻	清潔	清潔	清潔	清潔

表2：不同烷醇胺對AlCu蝕刻速率及清潔效能之影響

【0105】 表3展示調配物中添加檸檬酸對AlCu蝕刻速率及清潔效能之影響。如所顯示，添加檸檬酸可降低AlCu蝕刻速率而對清潔效能無影響。

	實例15	實例16	實例17	實例18	實例19	實例20	實例21
單乙醇胺	24	24	24	26.5	34	34	34
2-(2-胺基乙氧基)乙醇	--	--	--	10	10	10	20
三乙醇胺	40	28	28	15	10	15	5
葡萄糖酸	10	10	5	10	10	5	5
兒茶酚	--	6	6	--	--	--	--
五倍子酸	--	2	2	--	--	--	--
檸檬酸	--	4	4	5	10	10	10

水	26	26	26	26	26	26	26
在75°C下之AlCu ER (Å/min)	3.3	13.0	8.0	2.6	3.9	2.2	2.7
400 nm AlCu線上之清潔 (在75°C下10分鐘)	清潔	清潔	清潔	清潔	清潔	清潔	清潔
4 μm AlCu墊上之清潔(在75°C 下30分鐘)	清潔	清潔	清潔	清潔	清潔	清潔	清潔

表3：檸檬酸添加對AlCu蝕刻速率及清潔效能之影響

【0106】 表4展示含有乳酸之調配物具有比含有葡萄糖酸之彼等調配物更高的AlCu蝕刻速率。添加檸檬酸降低此等調配物中之AlCu蝕刻速率。此等調配物可清潔圖案化晶圓上之蝕刻後殘留物。

	實例22	實例23	實例24	實例25	實例26	實例27
單乙醇胺	35	35	30	30	32	22
三乙醇胺	20	17.5	20	17.5	10	20
2-(2-胺基乙氧基)乙醇	10	10	6	6	10	10
兒茶酚	--	--	6	6	--	--
五倍子酸	--	--	3	3	--	--
乳酸	8.5	8.5	8.5	8.5	17.5	17.5
檸檬酸		2.5		2.5	2	2
水	25	25	25	25	27.5	28.5
在75°C下之AlCu ER	23.3	10.4	14.4	12.9	20.3	19.2
400 nm AlCu線上之清潔 (在75°C下10分鐘)	清潔，蝕刻	清潔	清潔	清潔	--	--
4 μm AlCu墊上之清潔 (在75°C下30分鐘)	清潔，輕微蝕刻	清潔	清潔	清潔	--	--

表4：含有乳酸之調配物之清潔效能

【0107】 表5證實將葡萄糖酸添加至包括三乙醇胺及單乙醇胺之調配物中使Ti蝕刻速率增加。此外，亦證實將檸檬酸三銨添加於調配物中降低Ti蝕刻速率。

	實例 28	實例 29	實例 30	實例 31	實例 32	實例 33	實例 34	實例 35	實例 36	實例 37
單乙醇胺	72	45	45	44	25	25	25	44	39	39
三乙醇胺	--	20	20	20	40	40	40	20	20	20
2-(2-胺基乙氧基) 乙醇	--	6	4	--	6	4	--	--	--	--
葡萄糖酸	--	2.5	5	10	2.5	5	9.5	7.5	10	7.5
檸檬酸三銨	--	--	--	--	--	--	--	5	5	10
水	28	26.5	26	26	26.5	26	25.5	23.5	26	23.5
5%溶液之pH	--	11.2	10.9	10.7	11.2	11.0	10.7	10.3	10.6	10.3
AlCu ER (70°C 20 min , Å/min)	>50	7.4	1.45	1.40	1.8	6.0	0.25	2.18	2.4	2.6
Ti ER (70°C 20 min , Å/min)	0.02	0.4	0.5	0.55	0.3	0.25	0.9	0.05	0.42	0.05

表5 70°C下之AlCu及Ti蝕刻速率

【0108】 表6證實將五倍子酸或兒茶酚添加於含有葡萄糖酸之調配物中降低Ti蝕刻速率。亦證實檸檬酸三銨及葡萄糖酸濃度之變化對AlCu蝕刻速率具有影響。

	實例 38	實例 39	實例 40	實例 41	實例 42	實例 43	實例 44	實例 45	實例46
單乙醇胺	41	35	38	38	35	28	54	44	48
三乙醇胺	20	20	20	20	20	30	10	10	10
兒茶酚	--	6	6	--	3	--	--	--	--
五倍子酸	3	3	--	6	6	6	--	--	6
葡萄糖酸	10	10	10	10	10	10	10	20	10
水	26	26	26	26	26	26	26	26	26
5%溶液之 pH	10.7	10.5	10.6	--	--	--	11.05	10.76	10.57
AlCu ER (70°C 20 min , Å/min)	0.65	2.0	5.8	6.5	6.8	8.4	14.1	8.0	8.1
Ti ER (70°C 20 min , Å/min)	-0.3	-0.2	0.1	0.18	-0.43	0.5	0.12	0.25	0.15

表6：實例之AlCu及Ti蝕刻速率

【0109】 表7提供在60℃ 下對不同基板執行20分鐘清潔測試之概述。如表7中所示，所有調配物對含Ti殘留物沈積於側壁上之含Ti通孔具有良好清潔。另外，視調配物而定，可在無AlCu腐蝕之情況下清潔ALCu金屬線基板。

	基板及清潔結果		
調配物	AlCu線/SiON (400 nm厚)	AlCu粗線(4 μm厚)	含Ti通孔
實例1	一些殘留物	--	清潔
實例2	一些殘留物	--	清潔
實例3	一些殘留物	--	清潔
實例15	少量殘留物	清潔	清潔
實例38	清潔	清潔	清潔
實例39	清潔	清潔	清潔
實例40	清潔但Al線蝕刻	清潔	清潔
實例35	一些殘留物	少量殘留物	清潔
實例36	一些殘留物	少量殘留物	清潔
實例37	一些殘留物	少量殘留物	清潔

表7：在60℃下圖案化晶圓上之清潔效能

【0110】 儘管已在某種特殊程度上描述及說明所揭示及主張之主題，但應理解本發明僅藉助於實例來進行，且熟習此項技術者可在不脫離所揭示及主張之主題之精神及範疇的情況下對條件及步驟次序進行多種改變。

【發明申請專利範圍】

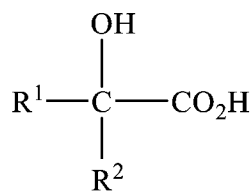
【請求項1】

一種用於半導體基板之清潔組合物，其包含：

(i) 大約5重量%與大約50重量%之間的烷醇胺，其具有兩個或更多個烷醇基團；

(ii) 25重量%與大約70重量%之間的烷醇胺，其具有一個烷醇基團；

(iii) α 羧基酸，其中該 α 羧基酸具有以下結構：



其中， R^1 及 R^2 可獨立地為H、芳族或非芳族、飽和或不飽和碳環或直鏈、分支鏈或環狀烷基，其可含有雜原子或可經雜原子取代；及

(iv) 水，

其中該清潔組合物不含含氟化合物。

【請求項2】

如請求項1之組合物，其進一步包含(v)兒茶酚及(vi)五倍子酸中之一或兩者。

【請求項3】

如請求項1之組合物，其進一步包含(vii)腐蝕抑制劑。

【請求項4】

如請求項1之組合物，其中該具有兩個或更多個烷醇基團之烷醇胺包含三乙醇胺。

【請求項5】

如請求項1之組合物，其中該具有一個烷醇基團之烷醇胺包含單乙醇胺、2-(2-胺基乙氧基)乙醇、N-甲基乙醇胺及單異丙醇胺中之一或多者。

【請求項6】

如請求項1之組合物，其中該具有一個烷醇基團之烷醇胺包含單乙醇胺。

【請求項7】

如請求項1之組合物，其中該 α 羥基酸係選自以下之群：乙醇酸、乳酸、酒石酸、檸檬酸、蘋果酸、葡萄糖酸、甘油酸、杏仁酸、羥丙二酸、葡萄糖二酸及二羥基丙二酸及其混合物。

【請求項8】

如請求項1之組合物，其中該 α 羥基酸包含葡萄糖酸。

【請求項9】

如請求項1之組合物，其中該組合物包含大約2.5重量%與大約25重量%之間的該 α 羥基酸。

【請求項10】

如請求項1之組合物，其中該組合物包含大約10重量%之該 α 羥基酸。

【請求項11】

如請求項1之組合物，其中該組合物包含大約2.5重量%與大約25重量%之間的葡萄糖酸。

【請求項12】

如請求項1之組合物，其中該組合物包含大約10重量%之葡萄糖酸。

【請求項13】

如請求項1之組合物，其中該組合物包含大約6重量%之兒茶酚。

【請求項14】

如請求項1之組合物，其中該組合物包含大約3重量%之五倍子酸。

【請求項15】

如請求項1之組合物，其中該組合物包含大約5重量%與15重量%之間的兒茶酚及五倍子酸之組合。

【請求項16】

如請求項1之組合物，其中該組合物包含大約10重量%之兒茶酚及五倍子酸的組合。

【請求項17】

如請求項1之組合物，其中該組合物包含(i)大約20重量%之三乙醇胺及(ii)大約35重量%與大約45重量%之間的單乙醇胺。

【請求項18】

如請求項1之組合物，其中該組合物包含(i)大約20重量%之三乙醇胺、(ii)大約35重量%與大約45重量%之間的單乙醇胺及(iii)大約10重量%之葡萄糖酸。

【請求項19】

如請求項1之組合物，其中該組合物包含(i)大約20重量%之三乙醇胺、(ii)大約35重量%與大約45重量%之間的單乙醇胺、(iii)大約10重量%之葡萄糖酸及(iv)大約9重量%之兒茶酚及五倍子酸的組合。

【請求項20】

一種自微電子裝置或半導體基板移除殘留物之方法，其包含使該微

電子裝置或半導體基板與如請求項1至19中任一項之清潔組合物接觸的步驟。