



(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 I818893 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：105122061

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 13 日

(51)Int. Cl. : C11D7/08 (2006.01)

C11D7/50 (2006.01)

C23F11/10 (2006.01)

C11D11/00 (2006.01)

H01L21/306 (2006.01)

H01L21/67 (2006.01)

(30)優先權：2015/07/14 美國

62/192,243

(71)申請人：美商富士軟片電子材料美國股份有限公司 (美國) FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS U. S. A., INC. (US)

美國

(72)發明人：杉島泰雄 SUGISHIMA, YASUO (JP)；朴起永 PARK, KEEYOUNG (KR)；多利湯瑪斯 DORY, THOMAS (US)

(74)代理人：惲軼群；劉法正

(56)參考文獻：

TW 200511446A

TW 201336973A

TW 201516589A

CN 1296064A

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：38 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

清潔組成物及其使用方法

(57)摘要

本揭示內容係針對非腐蝕性清潔組成物，其主要可用於從一半導體基板移除殘留物(例如電漿蝕刻及/或電漿灰化殘留物)及/或金屬氧化物，作為在一多步驟式製造製程中的一個中間步驟。

The present disclosure is directed to non-corrosive cleaning compositions that are useful primarily for removing residues (e.g., plasma etch and/or plasma ashing residues) and/or metal oxides from a semiconductor substrate as an intermediate step in a multistep manufacturing process.

I818893

發明摘要

※ 申請案號：105122061

※ 申請日：105.07.13

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

清潔組成物及其使用方法

CLEANING COMPOSITIONS AND METHODS OF USE THEREFOR

【中文】

本揭示內容係針對非腐蝕性清潔組成物，其主要可用於從一半導體基板移除殘留物(例如電漿蝕刻及/或電漿灰化殘留物)及/或金屬氧化物，作為在一多步驟式製造製程中的一個中間步驟。

【英文】

The present disclosure is directed to non-corrosive cleaning compositions that are useful primarily for removing residues (e.g., plasma etch and/or plasma ashing residues) and/or metal oxides from a semiconductor substrate as an intermediate step in a multistep manufacturing process.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

清潔組成物及其使用方法/ CLEANING COMPOSITIONS
AND METHODS OF USE THEREFOR

【技術領域】

相關申請案之對照參考資料

[0001]本申請案主張於2015年7月14日申請之美國臨時專利申請案第62/192,243號之優先權，其全部內容在此併入本申請案以作為參考。

發明領域

[0002]本揭示內容一般係關於在半導體元件的製造期間從半導體基板移除殘留物之組成物以及方法。本揭示內容的該等組成物在其它物質的存在下可用於從基板移除蝕刻殘留物及/或金屬氧化物，該等物質諸如金屬導體、阻隔材料、絕緣體材料，以及銅、鎢及低k介電材料的曝露層或下伏層(exposed or underlying layers)。

【先前技術】

發明背景

[0003]半導體產業正在快速地降低在微電子元件、矽晶片、液晶顯示器、MEMS(微機電系統)、印刷線路板(printed wiring boards)等等中的電子電路以及電子組件的尺寸，並且增加其等之密度。在其中的該等積體電路係分層或者堆積放置的，且在每個電路層之間具有持續降低之厚度的絕緣層以及越來越小的特徵尺寸。當特徵尺寸縮小時，圖形

也變得較小，且元件性能參數變得更緊密且更穩定。結果是，原本可被容許的多個問題再也不能被容許，或是因為較小的特徵尺寸而成為一個問題。

[0004]金屬層(或金屬膜)通常易受腐蝕影響。例如，使用習知的清潔化學品將容易腐蝕諸如鋁、銅、鋁-銅合金、氮化鎢、鎢(W)、鈷(Co)、氧化鈦、其它金屬及金屬氮化物之金屬或者金屬合金，且會蝕刻介電質[ILD, ULK]。此外，隨著元件幾何形狀的縮小，積體電路元件製造商所能忍受的腐蝕量愈來愈小。

[0005]同時，隨著殘留物變得更難移除且必須控制腐蝕至非常低的位準，清潔溶液必須係可安全被使用且係對環境友善的。

[0006]因此，該清潔溶液應可有效移除電漿蝕刻及電漿灰化殘留物，並且也必須對全部曝露之基板材料不具有腐蝕性。

【發明內容】

發明概要

[0007]本揭示內容係針對非腐蝕性清潔組成物，其主要可用於從一半導體基板移除蝕刻殘留物(例如電漿蝕刻及/或電漿灰化殘留物)及/或金屬氧化物，作為在一多步驟式製造製程中的一個中間步驟。此等殘留物包括一系列相對不溶性有機化合物混合物，例如殘留光阻劑、有機金屬化合物、金屬氧化物，金屬氧化物係由曝露金屬或者金屬合金，諸如鋁、鋁/銅合金、銅、鈦、鉭、鎢、鈷、諸如氮化鈦及

氮化鎢之金屬氮化物，以及其它物質所形成之反應副產物。在此描述之該等清潔組成物可移除在半導體基板上多種的殘留物，且對於曝露之基板材料(例如曝露金屬或者金屬合金，諸如鋁、鋁/銅合金、銅、鈦、鉭、鎢、鈷，以及諸如氮化鈦及氮化鎢之金屬氮化物)通常不具有腐蝕性。

[0008]在一實施態樣中，本揭示內容之特徵在於組成物，其包括：a)HF；b)至少一有機溶劑；c)至少一選自於三唑類、芳香族酸酐，及其等之組合的腐蝕抑制劑；以及d)水。

[0009]在另一個實施態樣中，本揭示內容之特徵在於用於清潔半導體基板之方法。此等方法可以係例如藉由使一包含蝕刻後殘留物及/或灰化後殘留物之半導體基板與本揭示內容之一清潔組成物接觸而進行。

[0010]在又另一個實施態樣中，本揭示內容之特徵在於藉由上述方法所形成之一物件，其中該物件係一半導體元件(例如一積體電路)。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

[0011]如在本文中所定義，除非另行註明，應了解所表示之所有百分比為相對於該組成物之總重量的重量百分比。除非另行註明，周圍溫度係定義為約攝氏16度(°C)及約攝氏27度(°C)之間。

[0012]在一實施態樣中，本揭示內容描述一組成物，其

包括：a)HF；b)至少一有機溶劑；c)至少一選自於三唑類、芳香族酸酐，及其等之組合的腐蝕抑制劑；以及d)水。

[0013]在一些實施態樣中，本揭示內容的該等組成物包含至少一選自於經取代或未經取代之苯并三唑的腐蝕抑制劑。不希望受理論束縛，相較於不具有任何腐蝕抑制劑之組成物，相信此等組成物可展現與可能存在於半導體基板中的TiO_x之顯著經改善的相容性。

[0014]經取代之苯并三唑的合適種類包括，但不限於，經烷基基團、芳基基團、鹵素基團、胺基基團、硝基基團、烷氧基基團，以及羥基基團取代之苯并三唑。經取代之苯并三唑亦包括與一或多個芳基(例如苯基)或雜芳基基團稠合的該等。

[0015]適合使用作為一腐蝕抑制劑的苯并三唑包括，但不限於，苯并三唑(BTA)、5-胺基苯并三唑、1-羥基苯并三唑、5-苯基硫醇-苯并三唑、5-氯苯并三唑、4-氯苯并三唑、5-溴苯并三唑、4-溴苯并三唑、5-氟苯并三唑、4-氟苯并三唑、萘三唑(naphthotriazole)、甲苯三唑(tolyltriazole)、5-苯基-苯并三唑、5-硝基苯并三唑、4-硝基苯并三唑、3-胺基-5-氫硫基-1,2,4-三唑、2-(5-胺基-戊基)-苯并三唑、1-胺基-苯并三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、苯并三唑-5-羧酸、4-甲基苯并三唑、4-乙基苯并三唑、5-乙基苯并三唑、4-丙基苯并三唑、5-丙基苯并三唑、4-異丙基苯并三唑、5-異丙基苯并三唑、4-正丁基苯并三唑、5-正丁基苯并三唑、4-異丁基苯并三唑、5-異丁基苯并三唑、4-戊基苯并三唑、5-戊基

苯并三唑、4-己基苯并三唑、5-己基苯并三唑、5-甲氧基苯并三唑、5-羟基苯并三唑、二羟基丙基苯并三唑、1-[N,N-雙(2-乙基己基)胺基甲基]-苯并三唑、5-三級丁基苯并三唑、5-(1',1'-二甲基丙基)-苯并三唑、5-(1',1',3'-三甲基丁基)苯并三唑、5-正辛基苯并三唑，以及5-(1',1',3',3'-四甲基丁基)苯并三唑。

[0016]在本揭示內容的一些實施態樣中，該等組成物包括芳香族酸酐。如在本文中所使用，“芳香族酸酐”指的是一包含至少一5-或6-員芳香環以及一酸酐部分在同一個分子中的分子。在一些實施態樣中，本揭示內容的該等組成物包含至少一選自於苯甲酸酐以及酞酸酐的腐蝕抑制劑。在特定實施態樣中，該苯甲酸酐係2-磺酸基苯甲酸酐。

[0017]在一些實施態樣中，本揭示內容的該等組成物包括至少約0.05重量%(例如至少約0.1重量%，至少約0.2重量%，或者至少約0.3重量%)及/或至多約1重量%(例如至多約0.7重量%，至多約0.6重量%，或者至多約0.5重量%)的腐蝕抑制劑。

[0018]在一些實施態樣中，本揭示內容的該等組成物包括至少2種(例如2種、3種、4種，或更多種)之在本文中所描述之腐蝕抑制劑。不希望受理論束縛，相信此等組成物可展現與可能存在於半導體基板中的SiN之顯著經改善的相容性。

[0019]本揭示內容的該等組成物包含至少一有機溶劑。在一些實施態樣中，該有機溶劑係選自於由醇類、酮類、

酯類，以及醚類(例如二醇二醚類(glycol diethers))所構成之群組。在一些實施態樣中，本揭示內容的該等組成物包含至少2種(例如2種、3種、4種，或更多種)有機溶劑。

[0020] 醇類的種類包括，但不限於，烷烴二醇類(包括，但不限於，伸烷基二醇類)、二醇類、烷氧醇類(包括，但不限於，二醇單醚)、飽和脂肪族一元醇類、不飽和非芳香族一元醇類、以及含有一環結構之醇類(例如低分子量醇類)。

[0021] 烷烴二醇類之實例包括，但不限於，2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、品納可(pinacol)、以及伸烷基二醇類。

[0022] 伸烷基二醇類之實例包括，但不限於，乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇，以及四乙二醇。

[0023] 烷氧醇類之實例包括，但不限於，3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、3-甲氧基-1-丁醇、1-甲氧基-2-丁醇，以及二醇單醚類。

[0024] 二醇單醚類之實例包括，但不限於，乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、乙二醇一正丙醚、乙二醇一異丙醚、乙二醇一正丁醚、二乙二醇一甲醚、二乙二醇一乙醚、二乙二醇一丁醚、三乙二醇一甲醚、三乙二醇一乙醚、三乙二醇一丁醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基-1-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、2-乙氧基-1-丙醇、丙二醇一正丙醚、二丙二醇一甲醚、二丙二醇一乙醚、二丙二醇一丁醚、二丙二醇一正丙醚、三丙二醇一乙醚、三丙二醇一甲醚、乙二醇一苄

第 105122061 號專利案說明書替換頁 修正日期：109.3.20

基醚，以及二乙二醇一苄基醚。

[0025]飽和脂肪族一元醇類之實例包括，但不限於，甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、三級丁醇、2-戊醇、三級戊醇，以及1-己醇。

[0026]不飽和非芳香族一元醇類之實例包括，但不限於，烯丙醇、炔丙醇、2-丁烯基醇、3-丁烯基醇，以及4-戊烯-2-醇。

[0027]含有一環結構之醇類之實例包括，但不限於，四氫呋喃甲醇、呋喃甲醇，以及1,3-環戊二醇。

[0028]酮類之實例包括，但不限於，丙酮(acetone)、環丁酮、環戊酮、二丙酮醇、2-丁酮、5-己二酮、1,4-環己二酮、3-羥苯乙酮、1,3-環己二酮，以及環己酮。

[0029]酯類之實例包括，但不限於，乙酸乙酯、二醇單酯類(諸如乙二醇一乙酸酯及二乙二醇一乙酸酯)，以及二醇單醚單酯類(諸如丙二醇一甲醚乙酸酯、乙二醇一甲醚乙酸酯、丙二醇一乙醚乙酸酯，以及乙二醇一乙醚乙酸酯)。

[0030]在特定實施態樣中，本揭示內容的該等組成物包括至少約95 wt%的總有機溶劑。

[0031]本揭示內容的該等組成物包括水。在特定實施態樣中，該水為去離子且超純的水，不含有機污染物且具有約4至約17百萬歐姆的最小電阻率。在一些實施態樣中，該水的電阻率係至少約17百萬歐姆。在一些實施態樣中，本揭示內容的該等組成物包括約0.5 wt%至約2 wt%的水。

第 105122061 號專利案說明書替換頁 修正日期：109.3.20

[0032] 在一些實施態樣中，本揭示內容的該等組成物可包含添加劑，諸如額外的腐蝕抑制劑、界面活性劑、額外的有機溶劑、除生物劑，以及消泡劑，作為選擇性之組份。

[0033] 適合的消泡劑之實例包括聚矽氧烷消泡劑(諸如二甲基聚矽氧烷(polydimethylsiloxane))、聚乙二醇甲醚聚合物、環氧乙烷/環氧丙烷共聚物，以及環氧丙基醚炔屬二醇乙氧基化物(glycidyl ether capped acetylenic diol ethoxylates)(如美國專利第6,717,019號中所述，併入於此以作為參考)。選擇性的界面活性劑可以係陽離子性、陰離子性、非離子性或者兩性的。

[0034] 在一些具體態樣中，本揭示內容的該等蝕刻組成物可具體地排除該等添加劑組份中的一者或多者，任意組合方式，設若超過一者。此等組份係選自於以下所構成之群組：去氧劑、包括四級銨氫氧化物類之四級銨鹽類、胺類、鹼性鹼(alkaline base)(諸如NaOH、KOH及LiOH)、不同於消泡劑的界面活性劑、一消泡劑、不同於HF的含氟化合物類、研磨料、羥基羧酸類、缺少胺基之羧酸類及多羧酸類、緩衝劑，以及非唑之腐蝕抑制劑。

[0035] 本揭示內容的該等組成物可以藉由簡單地混合該等組份而製備，或者可以藉由在一套組中摻合二種組成物而製備。

[0036] 在本揭示內容的一實施態樣中，提供用於清潔一半導體基板之方法。此等方法可以係例如藉由使該包含蝕刻後殘留物及/或灰化後殘留物之半導體基板與本揭示內

容之一清潔組成物接觸而進行。在一些實施態樣中，該方法包括在接觸步驟之後沖洗該基板。

[0037] 在一些實施態樣中，該方法並不實質地移除在該半導體基板中的Co、SiN，或者Cu。例如，該方法並不移除在該半導體基板中多於約5重量%(例如多於約3重量%或者多於約1重量%)的Co、SiN，或者Cu。

[0038] 在一些實施態樣中，該蝕刻方法進一步包括由上述方法所獲得之半導體基板，來形成一半導體元件(例如一積體電路元件，諸如一半導體晶片)。

[0039] 半導體基板典型地係由矽、矽鍺、第III-V族化合物例如GaAs，或者其等之任一組合所組成。該等半導體基板可額外地包含曝露之積體電路結構，諸如互連結構(例如金屬線及介電材料)。用於互連結構之金屬及金屬合金包括，但不限於，鋁、鋁與銅之合金、銅、鈦、鉭、鈷、矽、氮化鈦、氮化鉭、及鎢。該半導體基板亦可包含層間介電層、氧化矽層、氮化矽層、碳化矽層、氧化鈦層，以及摻碳氧化矽層。

[0040] 該半導體基板可藉由任一種合適之方法與本揭示內容之組成物接觸，諸如將該組成物置於一槽內並且將該等半導體基板浸泡及/或浸沒於該組成物內，噴灑該組成物於該半導體基板上，使該組成物流動(streaming)於該半導體基板上，或者其等之任一組合。在一些實施態樣中，該半導體基板係浸泡於該組成物內。

[0041] 本揭示內容的該等組成物可以係於高達約85°C

的溫度被有效使用。在一些實施態樣中，該等組成物可以係從約20°C至約80°C被使用。在一些實施態樣中，該等組成物可以係從約55°C至約65°C的溫度範圍內被使用。在一些實施態樣中，在約60°C至約65°C之溫度範圍被使用。

[0042]取決於所使用之特定方法、厚度以及溫度，該半導體基板與本揭示內容之該等組成物接觸之時間的範圍可有寬廣的變化。在浸沒批次型方法(*immersion batch type process*)中，適當的時間範圍為，例如，至多約10分鐘。在一些實施態樣中，批次型方法之範圍係從約1分鐘至約7分鐘。在一些實施態樣中，批次型方法之時間範圍係從約1分鐘至約5分鐘。在一些實施態樣中，批次型方法之時間範圍係從約2分鐘至約4分鐘。

[0043]一單一品圓與本揭示內容之一組成物接觸的時間可以係在約30秒至約5分鐘之範圍。在一些實施態樣中，單一品圓製程之時間可以係在約30秒至約4分鐘之範圍。在一些實施態樣中，單一品圓製程之時間可以係在約1分鐘至約3分鐘之範圍。在一些實施態樣中，單一品圓製程之時間可以係在約1分鐘至約2分鐘之範圍。

[0044]爲了進一步提升本揭示內容之該等組成物的清潔能力，可採用機械攪動方法。適當之攪動方法的實例包括該組成物於該基板上之循環、該組成物於該基板上之流動或噴灑，以及在清洗方法期間的超音波攪動或超高頻音波攪動。該半導體基板相對於地面之方向性可爲任一種角度。以水平或垂直方向爲佳。

[0045]於清洗後，選擇性地用一合適的沖洗溶劑伴隨或未伴隨攪動方法，來沖洗該半導體基板約5秒至約5分鐘。使用不同沖洗溶劑之多沖洗步驟可被使用。合適之沖洗溶劑的實例包括，但不限於，去離子(DI)水、甲醇、乙醇、異丙醇、N-甲基吡咯啉酮、 γ -丁內酯、二甲亞砷、乳酸乙酯以及丙二醇一甲醚乙酸酯。或者，或另外，具有pH>8的水性沖洗液(諸如稀釋水性氫氧化銨)可以被使用。沖洗溶劑之實例包括，但不限於，稀釋水性氫氧化銨、DI水、甲醇、乙醇及異丙醇。在一些實施態樣中，該等沖洗溶劑係稀釋水性氫氧化銨、DI水以及異丙醇。在一些實施態樣中，該等沖洗溶劑係稀釋水性氫氧化銨以及DI水。該溶劑可使用類似用來施用本文中所述之組成物之方式而被施用。本揭示內容之該組成物可於沖洗步驟開始前，業已由該半導體基板移除，或者該組成物可於沖洗步驟開始時仍然與該半導體基板接觸。在一些實施態樣中，在沖洗步驟中所使用之溫度係在16°C及27°C之間。

[0046]選擇性地，在沖洗步驟之後乾燥該半導體基板。可使用本技藝已知之任一種合適之乾燥方法。合適之乾燥方法的實例包括離心乾燥(spin drying)、使乾燥氣體流過該半導體基板、或者以諸如熱板或紅外燈之加熱方法來加熱該半導體基板、馬拉哥尼(Maragoni)乾燥、洛他哥尼(rotagani)乾燥、IPA 乾燥或是其等之任一組合。乾燥時間將取決於所使用之特定方法，但典型地係約30秒至數分鐘。

[0047] 本揭示內容將參照下列實施例舉例說明其細節，該等實施例僅供舉例說明之用而非視為限制本發明之範圍。

實施例

[0048] 除非另行規定，否則所列舉之任何百分比皆為重量計(wt%)。除非另行註明，否則於試驗期間經過控制之攪拌係使用1英吋攪拌棒於300rpm進行。

一般程序1

調配物摻合

[0049] 經由將該調配物的剩餘組份添加至已計算量的有機溶劑內，同時攪拌來製備清潔組成物的樣本。一種均勻的溶液完成之後，設若有使用，則添加選擇性的添加劑。

一般程序2

使用燒杯試驗之清潔評估(Cleaning evaluation with Beaker test)

[0050] 由一基板清潔PER(蝕刻後殘留物，Post Etch Residue)係使用已經被微影圖案化、以電漿金屬蝕刻器蝕刻，以及接著氧電漿灰化之多層的光阻劑/TiO_x/SiN/Co/ILD (ILD=層間介電層)或光阻劑/TiO_x/SiN/W/ILD基板，用所述的清潔組成物來進行，以完全移除光阻劑的頂層。

[0051] 使用4"長的塑膠鎖鑷來夾住測試試件，藉此使該試件可懸置於含有大約200毫升之本揭示內容之清潔組成物的500ml體積的鐵氟龍燒杯內。在該試件浸沒於該清潔組成物內之前，將該組成物預熱至所欲的測試條件溫度(如前

所述典型為40°C或60°C)，伴隨經控制的攪拌。然後藉由將被塑膠鑷子所夾住之該試件放置到經加熱的組成物內，讓該試件含PER層的一面朝向攪拌棒，來進行清潔測試。該試件靜置於該清潔組成物中歷時一段時間(典型為2至5分鐘)，同時該組成物於經控制的攪拌下維持於測試溫度。當所欲的清洗時間結束時，該試件從該清潔組成物快速地移出，並且放置於裝滿大約400毫升之去離子水的500毫升塑膠燒杯內，於周圍溫度(~17°C)伴以溫和的攪拌。該試件置於具有去離子水的燒杯中大約30秒，然後快速地移出，並且在周圍溫度下於去離子水流下沖洗約30秒。該試件立即曝露於來自手持氮氣吹送槍之氮氣流，造成試件表面的任何小液滴皆從該試件被吹走，且進一步使試件元件的表面完全乾燥。在此最終氮乾燥步驟之後，該試件從塑膠鑷子固定器移開，並且放置於經覆蓋的塑膠載具上，且元件面向上，用於不超過約2小時的短期儲存。然後收集經清潔之測試試件元件表面之關鍵特徵的掃描電子顯微術(SEM)影像。

一般程序3

使用燒杯試驗之材料相容性評估

[0052]將矽基板上的覆層Co、矽基板上的W、矽基板上的SiO₂上的TiO_x、矽基板上的SiN、矽基板上的ILD，截割成大約1英吋x1英吋平方之測試試件以用於材料相容性試驗。該等測試試件最初使用Woollam M-2000X，藉由4點探針(4-point probe)、用於金屬膜(Co, W)的CDE Resmap 273，

或是用於介電膜 (TiO_x , SiN 及 ILD) 的橢圓偏光儀 (Elipsometry), 來測量厚度或是薄片電阻(sheet resistance) 。然後將該等測試試件安裝於4”長的塑膠鎖鑷之上，並且如在一般程序3中所述之清潔程序，讓試件含Co、W、TiO_x、SiN或是ILD層的一面朝向攪拌棒，來處理試件10分鐘。

[0053] 在最終氮乾燥步驟之後，該試件從塑膠鑷子固定器移開，並且放置於經覆蓋的塑膠載具中。然後使用 Woollam M-2000X, 藉由4點探針、用於金屬膜(Co及W)CDE Resmap 273，或是用於介電膜(TiO_x , SiN及ILD)的橢圓偏光儀 (Elipsometry)，來收集處理後之測試試件的後厚度 (post-thickness)或薄片電阻。

實施例1

[0054] 調配物實施例1及2，以及比較調配物實施例1係依據一般程序1所製備，並且依據一般程序2及3而評估。該等結果係總結於表1。

表1

	比較調配物實施例 1	調配物實施例 1	調配物實施例 2
HF , 49%	0.28%	0.28%	0.28%
環己酮	99.44%	99.39%	99.43%
BTA		0.05%	
2-磺酸基苯甲酸酐			0.01%
水含量：	0.28%	0.28%	0.28%
總計	100.00%	100.00%	100.00%

材料	蝕刻速率	蝕刻速率	蝕刻速率
TiOx， A/min	11.3	6.6	7.8
W 合金， A/min	<1	<1	<1
PECVD SiN， A/min	<1	<1	<1
Cu， A/min	1.5	2.4	7.5
Al， A/min	3.0	3.2	<1
CVD SiN， A/min	<1	未獲得(NA)	<1
Co	<1	未獲得(NA)	2.5
SiC	<1	未獲得(NA)	<1
W	<1	未獲得(NA)	<1
低-k ILD	<1	未獲得(NA)	<1
溫度	35	35	35

[0055]相較於本揭示內容之不具有腐蝕抑制劑的調配物，表1顯示本揭示內容之調配物具有顯著經改善之TiOx相容性。

實施例2

[0056]調配物實施例3及4係依據一般程序1所製備，並且依據一般程序2及3而評估。該等結果係總結於表2。

表2

組成物 [wt%]	調配物實施例 3	調配物實施例 4
HF	0.85%	0.85%
三丙二醇甲醚	98.22%	97.92%
2-磺酸基苯甲酸酐	0.00%	0.30%

5MBTA	0.05%	0.05%
水含量：	0.88%	0.88%
總計	100.00%	100.00%
蝕刻速率[T0]	A/min	A/min
SiN	> 16.5	7.0
Co	未測量	未測量
SiO ₂	未測量	未測量
ER 測試條件	50C	50C
在混合期間/之後的溶液外觀	清澈	清澈

[0057] 表2顯示本揭示內容之含有2種腐蝕抑制劑之調配物與SiN具有經改善之相容性。

實施例3

[0058] 調配物實施例5-8，以及比較調配物實施例2係依據一般程序1所製備，並且依據一般程序2及3而評估。該等結果係總結於表3。

表3

	比較調配物實施例 2	調配物實施例 5	調配物實施例 6	調配物實施例 7	調配物實施例 8
調配物[wt%]					
HF	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
TPGME (三丙二醇甲醚)	49.07%	48.97%	48.87%	48.77%	48.67%
DEGEE (二乙二醇乙醚)	49.07%	48.97%	48.87%	48.77%	48.67%

5-MBTA		0.20%	0.40%	0.60%	0.80%
額外的水	0.84%	0.84%	0.84%	0.84%	0.84%
來自 HF 水溶液的水	0.52%	0.52%	0.52%	0.52%	0.52%
總計	100%	100%	100%	100%	100%
TiO ₂ [200A], A/min	7.1 ± 0.3	5.4 ± 0.1	4.6 ± 0.1	3.0 ± 0.1	2.1 ± 0.0
Co [200A], A/min	1.7 ± 0.1	0.3 ± 0.0	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1
溫度 [C]	45	45	45	45	45
觀察	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈

5-MBTA = 5-甲基苯並三唑(5-methylbenzotriazole)

[0059]相較於不具有腐蝕抑制劑之具有2種溶劑的調配物，表3顯示本揭示內容之包含2種溶劑以及一腐蝕抑制劑之調配物具有顯著經改善之TiO₂以及Co蝕刻速率。

實施例4

[0060]爲了進一步闡明本揭示內容之該等組成物，於表4中說明額外的調配物實施例。

表4

調配物 實施例	HF	C. I.	C.I.	有機溶劑	有機溶劑	H ₂ O
FE-9	0.50% HF	酞酸酐 0.01%	0.25% BTA	EGBE 51%	DEGEE 47.72%	0.52%
FE-10	0.50% HF	2-磺酸基 苯甲酸酐 0.01%	0.25% BTA	環己酮 50%	TPGME 48.72%	0.52%
FE-11	0.50% HF	苯甲酸酐 0.02%	0.25% BTA	DEGEE 52%	TPGME 46.71%	0.52%

FE-12	0.50% HF	酞酸酐 0.4%	0.25% 5MBTA	EGBE 47%	DEGEE 88.71%	0.52%
FE-13	0.50% HF	2-磺酸基 苯甲酸酐 0.3%	0.20% BTA	2-乙氧基 -1-丙烷 48%	TPGME 50.48%	0.52%
FE-14	0.50% HF	苯甲酸酐 0.2%	0.10% 1-羥基 BTA	二乙二醇 單丁醚 49%	EGBE 49.68%	0.52%
FE-15	0.50% HF	酞酸酐 0.25%	0.40% 4-甲基 BTA	乙二醇單 正丙醚 50%	DEGEE 48.33%	0.52%
FE-16	0.50% HF	2-磺酸基 苯甲酸酐 0.25%	0.50% 5-胺基 四唑	二伸乙甘 醇 51%	EGBE 47.23%	0.52%
FE-17	0.50% HF	苯甲酸酐 0.35%	1.0% 4-硝基 BTA	3-甲氧基 -1-丁醇 52%	TPGME 45.63%	0.52%

DEGEE = 二乙二醇乙醚(Diethylene glycol ethyl ether)
TPGME = 三丙二醇甲醚(Tripropylene glycol methyl ether)
EGBE = 乙二醇丁醚(Ethylene glycol butyl ether)
C.I. = 腐蝕抑制劑(Corrosion inhibitor)

[0061]儘管參考特定的實施例對本發明進行了詳細的描述，應理解的是在本發明的精神和權利要求的保護範圍內可對本發明作出修改和改變。

【符號說明】
(無)

第 105122061 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：111.7.11

申請專利範圍

【請求項1】 一種清潔組成物，其包含：

- a) HF，其量係該組成物的從約0.05重量%至約1重量%；
- b) 至少一有機溶劑，其量係該組成物的至少約95重量%，該至少一有機溶劑包含一選自於由環狀酮類所構成之群組的溶劑；
- c) 至少一腐蝕抑制劑，其係選自於由三唑類、芳香族酸酐，及其等之組合所構成之群組，該至少一腐蝕抑制劑的量係該組成物的從約0.05重量%至約1重量%；以及
- d) 水。

【請求項2】 一種清潔組成物，其包含：

- a) HF，其量係該組成物的從約0.05重量%至約1重量%；
- b) 至少兩種有機溶劑，其量係該組成物的至少約95重量%，該至少兩種有機溶劑包含三丙二醇甲醚以及二乙二醇乙醚；
- c) 至少一腐蝕抑制劑，其係選自於由三唑類、芳香族酸酐，及其等之組合所構成之群組，該至少一腐蝕抑制劑的量係該組成物的從約0.05重量%至約1重量%；以及
- d) 水。

第 105122061 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：111.7.11

【請求項3】 一種清潔組成物，其包含：

- a) HF，其量係該組成物的從約0.05重量%至約1重量%；
- b) 至少一有機溶劑，其量係該組成物的至少約95重量%，該至少一有機溶劑包含DMSO；
- c) 至少一腐蝕抑制劑，其係選自於由三唑類、芳香族酸酐，及其等之組合所構成之群組，該至少一腐蝕抑制劑的量係該組成物的從約0.05重量%至約1重量%；以及
- d) 水。

【請求項4】 一種清潔組成物，其包含：

- a) HF，其量係該組成物的從約0.05重量%至約1重量%；
- b) 至少一有機溶劑，其量係該組成物的至少約95重量%；
- c) 至少一腐蝕抑制劑，其包含苯甲酸酐、酞酸酐，或者2-磺酸基苯甲酸酐，該至少一腐蝕抑制劑的量係該組成物的從約0.05重量%至約1重量%；以及
- d) 水。

【請求項5】 一種清潔組成物，其係由以下所組成：

- a) HF，其量係該組成物的從約0.05重量%至約1重量%；
- b) 至少一有機溶劑，其量係該組成物的至少約95

第 105122061 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：111.7.11

重量%，該至少一有機溶劑包含一選自於由環狀酮類所構成之群組的溶劑；

c) 至少一腐蝕抑制劑，其係選自於由三唑類、芳香族酸酐，及其等之組合所構成之群組，該至少一腐蝕抑制劑的量係該組成物的從約0.05重量%至約1重量%；以及

d) 水。

【請求項6】 一種清潔組成物，其係由以下所組成：

a) HF，其量係該組成物的從約0.05重量%至約1重量%；

b) 至少兩種有機溶劑，其量係該組成物的至少約95重量%，該至少兩種有機溶劑包含三丙二醇甲醚以及二乙二醇乙醚；

c) 至少一腐蝕抑制劑，其係選自於由三唑類、芳香族酸酐，及其等之組合所構成之群組，該至少一腐蝕抑制劑的量係該組成物的從約0.05重量%至約1重量%；以及

d) 水。

【請求項7】 一種清潔組成物，其係由以下所組成：

a) HF，其量係該組成物的從約0.05重量%至約1重量%；

b) 至少一有機溶劑，其量係該組成物的至少約95重量%，該至少一有機溶劑包含DMSO；

c) 至少一腐蝕抑制劑，其係選自於由三唑類、芳香

第 105122061 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：111.7.11

族酸酐，及其等之組合所構成之群組，該至少一腐蝕抑制劑的量係該組成物的從約0.05重量%至約1重量%；以及

d) 水。

【請求項8】 一種清潔組成物，其係由以下所組成：

- a) HF，其量係該組成物的從約0.05重量%至約1重量%；
- b) 至少一有機溶劑，其量係該組成物的至少約95重量%；
- c) 至少一腐蝕抑制劑，其包含苯甲酸酐、酞酸酐，或者2-磺酸基苯甲酸酐，該至少一腐蝕抑制劑的量係該組成物的從約0.05重量%至約1重量%；以及
- d) 水。

【請求項9】 如請求項4或8之組成物，其中該至少一有機溶劑包含一選自於由醇類、酮類、醚類，以及酯類所構成之群組的溶劑。

【請求項10】 如請求項4或8之組成物，其中該至少一有機溶劑包含一選自於由醇類所構成之群組的溶劑。

【請求項11】 如請求項10之組成物，其中該至少一有機溶劑包含烷烴二醇類。

【請求項12】 如請求項10之組成物，其中該至少一有機溶劑包含伸烷基二醇(alkylene glycol)。

【請求項13】 如請求項12之組成物，其中該伸烷基二醇係

第 105122061 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：111.7.11

選自於由乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇，以及四乙二醇所構成之群組。

【請求項14】 如請求項13之組成物，其中該伸烷基二醇係二丙二醇。

【請求項15】 如請求項4或8之組成物，其中該至少一有機溶劑包含一選自於由醚類所構成之群組的溶劑。

【請求項16】 如請求項15之組成物，其中該至少一有機溶劑包含一選自於由二醇醚類所構成之群組的溶劑。

【請求項17】 如請求項16之組成物，其中該二醇醚係選自於以下所構成之群組：乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、乙二醇一正丙醚、乙二醇一異丙醚、乙二醇一正丁醚、二乙二醇一甲醚、二乙二醇一乙醚、二乙二醇一丁醚、三乙二醇一甲醚、三乙二醇一乙醚、三乙二醇一丁醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基-1-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、2-乙氧基-1-丙醇、丙二醇一正丙醚、二丙二醇一甲醚、二丙二醇一乙醚、二丙二醇一丁醚、二丙二醇一正丙醚、三丙二醇一乙醚、三丙二醇一甲醚、乙二醇一苄基醚，以及二乙二醇一苄基醚。

【請求項18】 如請求項17之組成物，其中該二醇醚係三丙二醇一甲醚或者二丙二醇一乙醚。

【請求項19】 如請求項4或8之組成物，其中該至少一有機溶劑包含一選自於由酮類所構成之群組的溶劑。

【請求項20】 如請求項19之組成物，其中該至少一有機溶劑包含一選自於由環狀酮類所構成之群組的溶劑。

第 105122061 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：111.7.11

【請求項21】 如請求項20之組成物，其中該環狀酮係環己酮。

【請求項22】 如請求項1或5之組成物，其中該環狀酮係環己酮。

【請求項23】 如請求項1、3至5、7及8中任一項之組成物，其包含至少兩種有機溶劑。

【請求項24】 如請求項1、4、5及8中任一項之組成物，其中該組成物包含至少兩種有機溶劑且該至少兩種有機溶劑包含環己酮以及二丙二醇。

【請求項25】 如請求項4或8之組成物，其中該組成物包含至少兩種有機溶劑且該至少兩種有機溶劑包含三丙二醇甲醚以及二乙二醇乙醚。

【請求項26】 如請求項4或8之組成物，其中該至少一有機溶劑包含DMSO。

【請求項27】 如請求項1至3及5至7中任一項之組成物，其中該至少一腐蝕抑制劑包含一經取代或未經取代之苯并三唑。

【請求項28】 如請求項27之組成物，其中該至少一腐蝕抑制劑包含一苯并三唑，其係選擇性地被選自於以下所構成之群組的至少一取代基所取代：烷基基團、芳基基團、鹵素基團、胺基基團、硝基基團、烷氧基基團，以及羥基基團。

【請求項29】 如請求項27之組成物，其中該經取代或未經取代之苯并三唑係選自於以下所構成之群組：苯并三唑

第 105122061 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：111.7.11

(BTA)、5-胺基苯并三唑、1-羥基苯并三唑、5-苯基硫醇-苯并三唑、5-氯苯并三唑、4-氯苯并三唑、5-溴苯并三唑、4-溴苯并三唑、5-氟苯并三唑、4-氟苯并三唑、萘酚三唑(naphthotriazole)、甲苯三唑(tolyltriazole)、5-苯基-苯并三唑、5-硝基苯并三唑、4-硝基苯并三唑、2-(5-胺基-戊基)-苯并三唑、1-胺基-苯并三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、苯并三唑-5-羧酸、4-甲基苯并三唑、4-乙基苯并三唑、5-乙基苯并三唑、4-丙基苯并三唑、5-丙基苯并三唑、4-異丙基苯并三唑、5-異丙基苯并三唑、4-正丁基苯并三唑、5-正丁基苯并三唑、4-異丁基苯并三唑、5-異丁基苯并三唑、4-戊基苯并三唑、5-戊基苯并三唑、4-己基苯并三唑、5-己基苯并三唑、5-甲氧基苯并三唑、5-羥基苯并三唑、二羥基丙基苯并三唑、1-[N,N-雙(2-乙基己基)胺基甲基]-苯并三唑、5-三級丁基苯并三唑、5-(1',1'-二甲基丙基)-苯并三唑、5-(1',1',3'-三甲基丁基)苯并三唑、5-正辛基苯并三唑，以及5-(1',1',3',3'-四甲基丁基)苯并三唑。

【請求項30】 如請求項1至3及5至7中任一項之組成物，其中該至少一腐蝕抑制劑包含苯甲酸酐、酞酸酐，或者2-磺酸基苯甲酸酐。

【請求項31】 如請求項1至8中任一項之組成物，其中該至少一腐蝕抑制劑的量係該組成物的從約0.05重量%至約0.7重量%。

【請求項32】 如請求項1至8中任一項之組成物，其中該水

第 105122061 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：111.7.11

的量係該組成物的從約0.5 wt%至約2 wt%。

【請求項33】 一種用於清潔一半導體基板的方法，其包含：

使該包含蝕刻後殘留物或者灰化後殘留物之半導體基板與請求項1至8中任一項之清潔組成物接觸。

【請求項34】 如請求項33之方法，其進一步包含在該接觸

步驟之後以一沖洗溶劑沖洗該半導體基板。

【請求項35】 一種藉由如請求項33之方法所形成之物件，

其中該物件係一半導體元件。

【請求項36】 如請求項35之物件，其中該半導體元件係一

積體電路。

【請求項37】 如請求項1至8中任一項之組成物，其中該至

少一腐蝕抑制劑之量係該組成物的從約0.05重量%至約0.7重量%；以及該水之量係該組成物的從約0.5重量%至約2重量%。

【請求項38】 如請求項1至8中任一項之組成物，其中該至

少一腐蝕抑制劑的量係該組成物的從約0.05重量%至約0.6重量%。