



(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 I874302 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：107129129

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 21 日

(51)Int. Cl. : **C11D7/08 (2006.01)** **C11D7/34 (2006.01)**
C11D7/32 (2006.01) **C11D7/50 (2006.01)**
C11D11/00 (2006.01) **B08B3/08 (2006.01)**
H01L21/3065(2006.01)

(30)優先權：2017/08/22 美國 62/548,474
2017/09/01 美國 62/553,281

(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：多利 湯瑪斯 DORY, THOMAS (US)；柯尼爾 艾米爾 A KNEER, EMIL A. (US)；上村哲也 KAMIMURA, TETSUYA (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW	201209156A	TW	201336973A
TW	201610102A	TW	201710491A

審查人員：林偉

申請專利範圍項數：51 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

清潔組成物

(57)摘要

本揭露內容係針對非腐蝕性清潔組成物，其可用於舉例而言從一種半導體基板去除殘餘物(例如，電漿蝕刻及/或電漿灰化殘餘物)及/或金屬氧化物，作為在一種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, e.g., 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.



I874302

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

清潔組成物

【英文發明名稱】

CLEANING COMPOSITIONS

【中文】

本揭露內容係針對非腐蝕性清潔組成物，其可用於舉例而言從一種半導體基板去除殘餘物(例如，電漿蝕刻及/或電漿灰化殘餘物)及/或金屬氧化物，作為在一種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, e.g., 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.

【指定代表圖】 (無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

清潔組成物

【英文發明名稱】

CLEANING COMPOSITIONS

【技術領域】

【0001】 相關申請案之交叉引述

此申請案主張提申日期2017年9月1日的美國臨時申請案案號62/553,281，以及2017年8月22日的美國臨時申請案案號62/548,474的優先權，其等之內容在此以其等之全體併入以作為參考資料。

【0002】 本揭露內容一般而言係有關於在半導體元件的製造期間自半導體基板去除殘餘物的組成物及方法。特別地，本揭露內容的組成物在其他材料的存在下可用於從基板選擇性去除蝕刻殘餘物及/或金屬氧化物，該等物質諸如金屬導體、障壁材料、絕緣體材料，以及銅、鎢及低k介電材料的曝露層或底層。

【先前技術】

【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)等等中的電子電路及電子組件的尺寸，並且增加其等之密度。於其內之積體電路係呈層狀或堆疊狀，且不斷地減少每一電路層間之絕緣層的厚度及愈來愈小之特徵(feature)尺寸。因為特徵尺寸縮小，

圖形變得更小，且元件性能參數變得更緊密且更穩定。因此，由於較小的特徵尺寸，以前可被容忍之各種問題不再被容忍或變得更有問題。

【0004】 半導體基板(譬如，用於積體電路的該等)的含金屬層(或含金屬膜)通常易受腐蝕。舉例而言，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、及其他金屬、金屬氧化物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，隨著殘餘物變得更難去除且必須控制腐蝕至更低的位準，清潔溶液必須可安全使用且對環境友善。

【0006】 因此，清潔溶液應可有效去除電漿蝕刻及電漿灰化殘餘物並且也必須對全部曝露的基板材料(諸如，金屬、金屬氧化物或金屬氮化物)不具有腐蝕性。

【發明內容】

【0007】 本揭示內容係針對非腐蝕性清潔組成物其可用於從一半導體基板選擇性去除蝕刻殘餘物(例如，電漿蝕刻及/或電漿灰化殘餘物)及/或某些金屬氧化物，作為在一種多步驟式製造製程中的一個中間步驟。此等殘餘物包括一系列相對不溶性有機化合物之混合物，例如殘餘光阻劑、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如鋁、鋁/銅合金、銅、鈦、鉭、鎢、鈷

所形成之反應副產物、金屬氮化物如氮化鈦及氮化鎢，以及其他材料。本文所述之清潔組成物能選擇性去除半導體基板上會遭遇的廣大範圍殘餘物，以及對於曝露之基板材料(例如曝露金屬或金屬合金，諸如鋁、鋁/銅合金、銅、鈦、鈮、鎢及鈷，以及金屬氮化物如氮化鈦及氮化鎢)通常不具有腐蝕性。

【0008】在一個具體例中，本揭露特徵在於清潔組成物，其包括：a)至少一含氟化合物；b)至少一四唑；c)至少一三吡；d)至少一有機溶劑；及e)水。

【0009】於另一具體例中，本揭露特徵在於清潔組成物，其包括：a)至少一含氟化合物；b)至少一四唑；c)至少一有機溶劑；及d)水，其中該組成物不包括磺酸基苯甲酸酐。

【0010】於另一具體例中，本揭露特徵在於清潔組成物，其包括：a)至少一含氟化合物；b)選自於1H-四唑及1H-四唑-5-羧酸所構成的群組之至少一四唑；c)至少一有機溶劑；及d)水。

【0011】於另一具體例中，本揭露特徵在於清潔組成物，其包括：a)至少一含氟化合物，但有條件是該至少一含氟化合物不包括HF；b)至少一四唑；c)至少一有機溶劑；及d)水。

【0012】於另一具體例中，本揭露特徵在於清潔組成物，其包括：a)至少一含氟化合物；b)至少一第一唑化合物，其中該第一唑化合物為二唑；c)至少一第二唑化合物，

其中該第二唑化合物係選自於二唑、三唑及四唑構成的群組；d)至少一有機溶劑；及e)水。

【0013】於另一具體例中，本揭露特徵在於清潔組成物，其包括：a)至少一含氟化合物；b)選自於二唑、三唑及四唑所構成的群組之至少一唑化合物；c)該組成物的至少約90重量%的量之至少一有機溶劑；及d)水。

【0014】於另一具體例中，本揭露特徵在於用於清潔半導體基板之方法。此等方法可以，例如藉由使一包含蝕刻後殘餘物及/或灰化後殘餘物之半導體基板接觸本揭露內容之清潔組成物而進行。

【0015】於又另一個具體例中，本揭露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)。

【實施方式】

【0016】如本文所定義，除另有註明外，所表示的全部百分比應理解為相對於組成物總重量的重量百分比。除另有註明外，周圍溫度係定義為介於約16與約27攝氏度(°C)之間。

【0017】於一些具體例中，本揭露特徵在於清潔組成物，其包括(諸如，由以下組成或基本上由以下組成：a)至少一含氟化合物(譬如選自於HF、 H_2SiF_6 、 H_2PF_6 、 HBF_4 、 NH_4F 及四烷基氟化銨所構成的群組之該等)；b)至少一四唑；c)至少一三吡；d)至少一有機溶劑；及e)水。

【0018】於一些具體例中，本文所述之清潔組成物內

的含氟化合物可為一種含氟酸，譬如， HF 、 H_2SiF_6 、 H_2PF_6 或 HBF_4 。於一些具體例中，該含氟化合物可為一種含氟鹽類，譬如 NH_4F 及四烷基氟化銨。舉例而言，四烷基氟化銨可包括 C_1 - C_6 烷基(譬如，甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基或己基)。合適的四烷基氟化銨之實例可包括四甲基氟化銨、四乙基氟化銨、四丙基氟化銨、四異丙基氟化銨及四丁基氟化銨。於一些具體例中，該含氟化合物為 HF 。於一些具體例中，本文所述之清潔組成物內的含氟化合物排除 HF 在外。於一些具體例中，本文所述之清潔組成物可包括至少二種(譬如，三種、四種或五種)含氟化合物。

【0019】於一些具體例中，該至少一含氟化合物為本文所述之清潔組成物之約0.05重量%至約1.5重量%的量。舉例而言，該清潔組成物可包括至少約0.05重量%(例如至少約0.1重量%，至少約0.2重量%，至少約0.3重量%，或者至少約0.5重量%)及/或至多約1.5重量%(例如至多約1.2重量%，至多約1.0重量%，至多約0.8重量%，至多約0.6重量%，或者至多約0.5重量%)的該至少一含氟化合物。不希望受理論束縛，據信該含氟化合物可在清潔製程期間有效地去除半導體基板上的蝕刻殘餘物(例如，電漿蝕刻及/或電漿灰化殘餘物)。

【0020】於一些具體例中，本文所述之清潔組成物內的四唑可以為經取代或未經取代的四唑。舉例而言，該四唑可以以選自於 COOR_1 及 $\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2)$ 構成的群組之至少一取代基予以選擇性取代，其中 R_1 及 R_2 各者獨立地為 H 或

C₁-C₆烷基(譬如，甲基或乙基)。合適的四唑之實例包括1H-四唑、1H-四唑-5-羧酸、5-苯基四唑及5-胺基-1H-四唑。於一些具體例中，本文所述之清潔組成物不包括5-胺基-1H-四唑。於一些具體例中，本文所述之清潔組成物可包括至少二種(譬如，三種、四種或五種)四唑。

【0021】於一些具體例中，該至少一四唑為本文所述之清潔組成物之約0.01重量%至約1.5重量%(譬如，由約0.01重量%至約0.45重量%)的量。舉例而言，該清潔組成物可包括至少約0.01重量%(例如至少約0.05重量%，至少約0.1重量%，至少約0.2重量%，至少約0.3重量%，或者至少約0.5重量%)及/或至多約1.5重量%(例如至多約1.2重量%，至多約1.0重量%，至多約0.8重量%，至多約0.6重量%，至多約0.5重量%，至多約0.45重量%，至多約0.4重量%，至多約0.3重量%，至多約0.2重量%，或者至多約0.1重量%)的該至少一四唑。不希望受理論束縛，但據信該四唑可在清潔製程期間使曝露於該清潔組成物之半導體基板上的某些含金屬材料(譬如，Co或Al₂O₃)之去除顯著受抑制或降低。

【0022】於一些具體例中，本文所述之清潔組成物內的三吡可為經取代或未經取代的三吡(譬如，1,2,3-三吡、1,2,4-三吡或1,3,5-三吡)。舉例而言，該三吡可以以選自於芳基及N(R₃R₄)構成的群組之至少一取代基予以選擇性取代，其中R₃及R₄各者獨立地為H或C₁-C₆烷基(譬如，甲基或乙基)。合適的三吡之實例為苯胍吡

(benzoguanamine) (即，6-苯基-1,3,5-三吡啶-2,4-二胺)。
於一些具體例中，本文所述之清潔組成物可包括至少二種
(譬如，三種、四種或五種)三吡啶。

【0023】於一些具體例中，該至少一三吡啶為本文所述之清潔組成物之約0.01重量%至約0.1重量%的量。舉例而言，該清潔組成物可包括至少約0.01重量%(例如至少約0.02重量%，至少約0.03重量%，至少約0.04重量%，至少約0.05重量%，或至少約0.08重量%)及/或至多約0.1重量%(例如至多約0.09重量%，至多約0.08重量%，至多約0.07重量%，至多約0.06重量%，至多約0.05重量%，至多約0.04重量%，至多約0.03重量%，或至多約0.02重量%)的該至少一三吡啶。不希望受理論束縛，但據信該三吡啶可在清潔製程期間使曝露於該清潔組成物之半導體基板上的介電層(譬如層間介電(ILD)層)之去除顯著受抑制或降低。

【0024】一般而言，本文所述之清潔組成物含有至少一有機溶劑(譬如，水溶性有機溶劑)。如本文所定義，一種「水溶性」物質(譬如，水溶性醇、酮、酯、醚等等)係指在25°C水中具有至少5重量%的溶解度的物質。於一些具體例中，該有機溶劑係選自於以下所構成的群組：醇類、酮類、酯類，及醚類(譬如，二醇醚或二醇二醚)。於一些具體例中，該清潔組成物可含有至少二種(譬如，三種、四種或五種)有機溶劑。

【0025】醇類的種類包括，但是不限於烷二醇類(包括，但不限於伸烷二醇類(alkylene glycols))、二醇類、

烷氧基醇類(包括但不限於二醇單醚類)、飽和脂族一元醇類、不飽和的非芳香族一元醇類及含有一環結構的醇類(譬如低分子量醇類)。

【0026】 烷二醇類的實例包括，但是不限於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)以及伸烷二醇。

【0027】 伸烷二醇類之實例包括，但是不限於乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇與四乙二醇。

【0028】 烷氧基醇類之實例包括，但是不限於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。

【0029】 二醇單醚類之實例包括，但是不限於乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單正丙醚、乙二醇單異丙醚、乙二醇單正丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、三乙二醇單丁醚、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、丙二醇單正丙醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丁醚、二丙二醇單正丙醚、三丙二醇單乙醚、三丙二醇單甲醚、乙二醇單苄醚以及二乙二醇單苄醚。

【0030】 飽和脂族一元醇之實例包括，但是不限於甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、三級丁醇、2-戊醇、t-戊醇以及1-己醇。

【0031】不飽和的非芳香族一元醇類之實例包括，但是不限於烯丙醇、炔丙醇、2-丁烯醇、3-丁烯醇以及4-戊烯-2-醇。

【0032】含有一環結構的醇類之實例包括，但是不限於四氫呋喃醇、呋喃醇以及1,3-環戊二醇。

【0033】酮類之實例包括，但是不限於丙酮(acetone)、丙酮(propanone)、環丁酮、環戊酮、環己酮、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。

【0034】酯類之實例包括，但是不限於乙酸乙酯、二醇單酯類(例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(例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)。

【0035】於某些具體例中，本文所述之清潔組成物包括至少約90重量%(譬如，至少約95重量%或至少約97重量%)的總有機溶劑。

【0036】一般而言，本揭露內容的清潔組成物能包括水。於某些具體例中，水係去離子及超純的，不含有有機污染物且具有約4百萬至約1千7百萬歐姆的最小電阻率。在一些具體例中，水的電阻率係至少1千7百萬歐姆。於一些具體例中，本揭露內容的清潔組成物包括由約0.1重量%至約2重量%(譬如，由約0.5重量%至約2重量%)的水。

【0037】於一些具體例中，本文所述之清潔組成物可

選擇性包括至少一三唑(譬如，經取代或未經取代的三唑)。於一些具體例中，三唑該可以以選自於下列構成的群組之至少一取代基予以選擇性取代：烷基基團、芳基基團(譬如苯基)、鹵素基團(譬如，F、Cl、Br或I)、胺基基團、硝基基團、烷氧基基團，及羥基基團。合適的三唑之實例包括1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3-胺基-5-巰基-1,2,4-三唑及3,5-二胺基-1,2,4-三唑。於一些具體例中，本文所述之清潔組成物可包括至少二種(譬如，三種、四種或五種)三唑。

【0038】 於一些具體例中，該三唑可以為經取代或未經取代的苯并三唑。舉例而言，該苯并三唑可以以選自於下列構成的群組之至少一取代基予以選擇性取代：烷基基團、芳基基團(譬如苯基)、鹵素基團(譬如，F、Cl、Br或I)、胺基基團、硝基基團、烷氧基基團，及羥基基團。經取代的苯并三唑亦包括與一個或更多個芳基(例如苯基)或雜芳基基團稠合的該等。

【0039】 合適的苯并三唑之實例可包括苯并三唑、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、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，或5-(1',1',3',3'-四甲基丁基)苯并三唑。

【0040】於一些具體例中，該至少一三唑為本文所述之清潔組成物之約0.05重量%至約1重量%(譬如，由約0.1重量%至約0.5重量%)的量。舉例而言，該清潔組成物可包括至少約0.05重量%(例如至少約0.1重量%，至少約0.2重量%，至少約0.3重量%，或者至少約0.5重量%)及/或至多約1重量%(例如至多約0.9重量%，至多約0.8重量%，至多約0.7重量%，至多約0.6重量%，至多約0.5重量%，至多約0.4重量%，至多約0.3重量%，至多約0.2重量%，或者至多約0.1重量%)的該至少一三唑。

【0041】不希望受理論束縛，但據信該三唑可作用為腐蝕抑制劑且在清潔製程期間可助於抑制或降低曝露於該清潔組成物之半導體基板上的某些含金屬材料(譬如， Al_2O_3 或Co)之去除。

【0042】於一些具體例中，本文所述之清潔組成物可選擇性包括至少一二唑(譬如，經取代或未經取代的二

唑)。舉例而言，該二唑可以為咪唑或吡唑。於一些具體例中，該二唑可以以選自於下列構成的群組之至少一取代基予以選擇性取代：烷基基團、芳基基團(譬如苯基)、鹵素基團(譬如，F、Cl、Br或I)、胺基基團、硝基基團、烷氧基基團，及羥基基團。合適的二唑之實例包括1-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-甲基苯并咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、吡唑、3,5-二甲基吡唑及3-胺基吡唑。於一些具體例中，本文所述之清潔組成物可包括至少二種(譬如，三種、四種或五種)二唑。

【0043】於一些具體例中，該至少一二唑為本文所述之清潔組成物之約0.1重量%至約2重量%(譬如，由約0.5重量%至約1重量%)的量。舉例而言，該清潔組成物可包括至少約0.1重量%(例如至少約0.2重量%，至少約0.3重量%，或者至少約0.5重量%)及/或至多約2重量%(例如至多約1.8重量%，至多約1.5重量%，至多約1.3重量%，至多約1重量%，至多約0.8重量%，至多約0.6重量%，至多約0.5重量%，至多約0.4重量%，或者至多約0.2重量%)的該至少一二唑。不希望受理論束縛，但據信該二唑可作用為腐蝕抑制劑且可在清潔製程期間使曝露於該清潔組成物之半導體基板上的某些含金屬材料(譬如，Co)之去除顯著受抑制或降低。

【0044】於一些具體例中，本文所述之清潔組成物可選擇性包括芳香族酸酐。如在本文中所使用，「芳香族酸酐」指的是一種分子其含有至少一個5-或6-員芳香環以及

至少一酸酐部分在同一個分子內。合適的芳香族酸酐之實例包括苯甲酸酐(譬如，2-磺酸基苯甲酸酐)以及酞酸酐。於一些具體例中，本文所述之清潔組成物可包括至少二種(譬如，三種、四種或五種)芳香族酸酐。於一些具體例中，本文所述之清潔組成物不包括芳香族酸酐(例如磺酸基苯甲酸酐)。不希望受理論束縛，據信芳香族酸酐可作用為腐蝕抑制劑且可在清潔製程期間使曝露於該清潔組成物之半導體基板上的某些材料(譬如，SiN)之去除顯著受抑制或降低。

【0045】於一些具體例中，本文所述之清潔組成物可包括至少約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%)的芳香族酸酐。

【0046】於一些具體例中，本文所述之清潔組成物可選擇性包括至少一酸(譬如，有機或無機酸)。合適的酸之實例包括多胺基羧酸、多胺基磷酸、對甲苯磺酸、苯甲酸、乙磺酸、磷酸、1-羥基乙基-1,1-焦磷酸、硫酸及磺酸。於一些具體例中，本文所述之清潔組成物可包括至少二種(譬如，三種、四種或五種)酸。

【0047】於一些具體例中，該至少一酸為本文所述之清潔組成物之約0.01重量%至約3重量%的量。舉例而言，該清潔組成物可包括至少約0.01重量%(例如至少約0.02重量%，至少約0.05重量%，至少約0.5重量%，至少約0.5

重量%，至少約1重量%，或至少約1.5重量%)及/或至多約3重量%(例如至多約2.5重量%，至多約2重量%，至多約1.5重量%，至多約1重量%，至多約0.8重量%，至多約0.6重量%，至多約0.5重量%，至多約0.4重量%，或者至多約0.2重量%)的該至少一酸。一般而言，本文所述之清潔組成物的pH可以由該酸調整至所欲的位準(譬如，由大約0.5至約5)。

【0048】於一些具體例中，本文所述之清潔組成物可包括(諸如，由以下組成或基本上由以下組成)：a)至少一含氟化合物；b)至少一第一唑化合物，其中該第一唑化合物為二唑；c)至少一第二唑化合物，其中該第二唑化合物與該第一唑化合物不同且係選自於二唑、三唑及四唑構成的群組；d)至少一有機溶劑；及e)水。於此等具體例中，該含氟化合物、二唑、三唑、四唑及有機溶劑可以與上述該等相同且可以為與上述該等相同的量。

【0049】於一些具體例中，該至少第一唑化合物及/或該至少第二唑化合物可以為本文所述之清潔組成物之約0.1重量%至約2重量%(譬如由約0.5重量%至約1重量%)的量。舉例而言，該清潔組成物可包括至少約0.1重量%(例如至少約0.2重量%，至少約0.3重量%，或至少約0.5重量%)及/或至多約2重量%(例如至多約1.8重量%，至多約1.5重量%，至多約1.3重量%，至多約1重量%，至多約0.8重量%，至多約0.6重量%，至多約0.5重量%，至多約0.4重量%，或者至多約0.2重量%)的該至少第一唑化合物及/或

該至少第二唑化合物。

【0050】於一些具體例中，本文所述之清潔組成物的pH可為至少約0.5(例如至少約1，至少約1.5，至少約2或至少約2.5)到至多約5(例如至多約4.5，至多約4，至多約3.5，至多約3或至多約2.5)。

【0051】於一些具體例中，本文所述之清潔組成物可含有添加劑，例如額外的腐蝕抑制劑、界面活性劑、額外的有機溶劑、除生物劑及消泡劑作為選擇性的組分。合適的消泡劑之實例包括聚矽氧烷消泡劑(譬如聚二甲基矽氧烷)、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封端的乙炔二醇乙氧基化物(glycidyl ether capped acetylenic diol ethoxylates)(如美國專利第6,717,019號中所述之該等，在此併入以作為參考資料)。選擇性的界面活性劑可以為陽離子性、陰離子性、非離子性或者兩性的。

【0052】於一些具體例中，本揭露內容的清潔組成物可明確地排除添加劑組分的一或多者之任何組合，假使超過一者。此類組分係選自於下列所構成的群組：聚合物、去氧劑、包括四級銨氫氧化物之四級銨鹽類、胺類、鹼性鹼(alkaline base)(諸如NaOH、KOH、LiOH、Mg(OH)₂及Ca(OH)₂)、不同於消泡劑的界面活性劑、一消泡劑、除了以上所述該等之外的含氟化合物(即HF、H₂SiF₆、H₂PF₆、HBF₄、NH₄F及四烷基氟化銨)、氧化劑(譬如，過氧化物、過氧化氫、硝酸鐵、碘酸鉀、過錳酸鉀、硝酸、

亞氯酸銨、氯酸銨、碘酸銨、過硼酸銨、過氯酸銨、過碘酸銨、過硫酸銨、亞氯酸四甲銨、氯酸四甲銨、碘酸四甲銨、過硼酸四甲銨、過氯酸四甲銨、過碘酸四甲銨、過硫酸四甲銨、尿素過氧化氫及過乙酸)、研磨料、矽酸鹽、羥基羧酸、缺乏胺基之羧酸及多羧酸、矽烷(譬如烷氧基矽烷)、除了本文所述的唑(譬如，二唑、三唑或四唑)及三吡之外的環狀化合物(譬如，含至少二環的環狀化合物，譬如經取代或未經取代的萘或是經取代或未經取代的聯苯醚)、除了本文所述的唑(譬如，二唑、三唑或四唑)及三吡之外的螯合劑、非唑之腐蝕抑制劑、緩衝劑、胍、胍鹽、不同於含氟酸的酸如有機酸及無機酸(譬如，磺酸、硫酸、亞硫酸、亞硝酸、硝酸、亞磷酸及磷酸)、吡咯啉酮、聚乙烯吡咯啉酮、金屬鹵化物、具式 W_zMX_y 之金屬鹵化物，其中W係選自H、一鹼金屬或鹼土金屬及一無金屬離子之鹼部份；M係選自於Si、Ge、Sn、Pt、P、B、Au、Ir、Os、Cr、Ti、Zr、Rh、Ru及Sb所構成群組之金屬；y係從4至6；且z係1、2或3，及除了本揭露內容所述該等之外的腐蝕抑制劑。

【0053】本文所述之清潔組成物可以藉由簡單地混合該等組份而製備，或者可以藉由摻合一套組中的二種組成物而製備。

【0054】於一些具體例中，本揭露特徵在於一種包括清潔含殘餘物(例如蝕刻後殘餘物或灰化後殘餘物)的半導體基板的步驟之製造方法。此清潔步驟可藉由，舉例而言，

使含有蝕刻後殘餘物及/或灰化後殘餘物之半導體基板與本文所述之清潔組成物接觸而進行。於一些具體例中，該方法包括於該接觸步驟之後沖洗該基板。

【0055】於一些具體例中，該方法不會實質去除該半導體基板上的Co、氧化鋁(Al_2O_3)、氧化矽(SiO_x)、氧化鋯(ZrO_x)、TiN、SiN、聚-Si或Cu。舉例而言，該方法去除不多於約5重量%(例如不多於約3重量%，不多於約1重量%，不多於約0.5重量%，或者不多於約0.1重量%)之該半導體基板的上述任一材料。

【0056】於一些具體例中，該製造方法進一步包括從藉由上述方法獲得的半導體基板來形成一半導體元件(例如一積體電路元件像是半導體晶片)。

【0057】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、氮化矽、氮化鈦、氮化鉭及鎢。該半導體基板亦可含有層間介電層、氧化矽層、氮化矽層、碳化矽層、二氧化鈦層、氧化鋁層以及摻碳的氧化矽層。

【0058】該半導體基板可藉由任何適宜的方法接觸本文所述之清潔組成物，例如將該組成物放進槽中並將該半導體基板浸泡及/或淹沒至該組成物內、將該組成物噴塗於半導體基板上、將該組成物沖流(streaming)至半導體基

板上或其等的任何組合。於一些具體例中，半導體基板係浸泡至該組成物內。

【0059】本文所述之清潔組成物可在高達約85℃的溫度有效地使用(譬如，從約20℃至約80℃，從約55℃至約65℃，或從約60℃至約65℃)。

【0060】取決於所使用之特定方法、基板厚度及溫度，該半導體基板與本文所述之清潔組成物接觸的時間範圍可有寬廣的變化。在浸泡批量式製程(*immersion batch type process*)方面，適當的時間範圍為，例如，至多約10分鐘(譬如，從約1分鐘至約7分鐘，從約1分鐘至約5分鐘，或從約2分鐘至約4分鐘)。

【0061】半導體基板(譬如一單一品圓)與本文所述之清潔組成物接觸的時間量可以係在約30秒至約5分鐘之範圍(譬如，從約30秒至約4分鐘，從約1分鐘至約3分鐘，或1分鐘至約2分鐘)。

【0062】為進一步提升本揭露內容之組成物的清潔能力，可運用機械攪拌方法。合適的攪拌方法之實例包括使組成物在基板上方環流、組成物在基板上方沖流或噴塗，以及在清潔製程期間以超音波或兆音波(*megasonic*)攪拌。該半導體基板相對於地面之方向性可為任一種角度。以水平或垂直方向為佳。

【0063】在清潔之後，該半導體基板係在有或無攪拌方法下以適宜的沖洗溶劑選擇性地沖洗約5秒至多至約5分鐘。可使用使用不同沖洗溶劑之多沖洗步驟。適宜的沖

洗溶劑之實例包括，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、二甲亞碸、乳酸乙酯以及丙二醇單甲醚乙酸酯。或者，或另外，可以使用具有 $\text{pH} > 8$ 的水性沖洗液(諸如稀水性氫氧化銨)。水性或水互溶性的沖洗溶劑之實例包括，但是不限於稀水性氫氧化銨、DI水、甲醇、乙醇及異丙醇。溶劑可使用類似於施用本文所述之清潔組成物所使用的方法來施加。本揭露內容的清潔組成物可在開始沖洗步驟之前先自半導體基板去除或該清潔組成物可在開始沖洗步驟時仍與半導體基板接觸。於一些具體例中，沖洗步驟中採用的溫度係介於 16°C 與 27°C 之間。

【0064】選擇性地，半導體基板係在沖洗步驟之後乾燥。可採用本技藝已知的任何適宜的乾燥方法。合適的乾燥方法之實例包括旋轉乾燥法、使乾燥氣體流過半導體基板或以加熱構件例如加熱板或紅外線燈來加熱半導體基板、馬蘭哥尼乾燥法(Marangoni drying)、羅他戈尼乾燥法(rotagani drying)、IPA乾燥法或其等之任何組合。乾燥時間將取決於所採用的特定方法，但通常為30秒至多數分鐘的數量級。

【0065】本揭露內容係參照下列實施例更詳細地闡明，其係以例示為目的且不應解讀為限制本揭露內容的範圍。

實施例

【0066】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

【0067】清潔組成物之樣品係藉由在攪拌的同時，對計算量之有機溶劑添加調配物其餘的組份而製備。在達到均勻溶液後，若有使用時，添加選擇性的組分。

一般程序2

以燒杯測試之清潔評估

【0068】自一基板清潔PER(蝕刻後殘餘物)係以所述清潔組成物使用光阻劑/TiO_x/SiN/Co/ILD(ILD=層間之介電質)或光阻劑/TiO_x/SiN/W/ILD之一多層基板實行，此基板係已藉由微影圖案化，於一電漿金屬蝕刻劑中蝕刻，且其後進行氧電漿灰化以使上層光阻劑完全去除。

【0069】使用4”長的塑膠鎖鑷來夾住測試試件，藉此使該試件繼而可懸置於含有大約200毫升之本揭露內容的清潔組成物的500ml體積的鐵氟龍燒杯內。在該試件浸泡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℃或60℃)伴隨經控制的攪拌。然後藉由將塑膠鑷子所夾住之該試件放置到加熱的組成物內，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內歷時一段時間(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，從該清潔組成物快速地

移出該試件並且放置於裝滿大約400毫升之DI水的500毫升塑膠燒杯內、於周圍溫度($\sim 17^{\circ}\text{C}$)伴以溫和的攪拌。該試件置於具有DI水的燒杯內大約30秒，然後快速地移出，並且在周圍溫度下於DI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，且使元件面向上，以供不超過約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

以燒杯測試之材料相容性評估

【0070】將矽基板上的覆層Co、矽基板上的W、矽基板上的 SiO_2 上的 TiO_x 、矽基板上的SiN、矽基板上的 Al_2O_3 、矽基板上的TiN、矽基板上的ILD截割成大約1英吋x1英吋平方之測試試件供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)，來測量厚度或是片電阻。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。

【0071】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)的橢圓偏光儀來收集處理後之測試試件的後厚度(post-thickness)或片電阻。

實施例1

【0072】調配物實施例1-3(FE1-3)係依據一般程序1來製備，並且依據一般程序2及3來評估。調配物總結於表1內且測試結果總結於表2內。表2為10分鐘的清潔時間、在40℃的清潔溫度下獲得的結果。

表1

組成[wt %]	FE-1	FE-2	FE-3
HF	0.60%	0.60%	0.60%
二乙二醇丁醚	79.33%	79.27%	79.25%
己二醇	19.33%	19.33%	19.33%
2-磺酸基苯甲酸酐	0.1%	0.1%	0.125%
苯胍吡	0.03%	0.03%	0.03%
5-胺基四唑	0.028%	0.05%	0.05%
水	0.62%	0.62%	0.62%
總計	100.00%	100.00%	100.00%

表2

材料	FE-1 蝕刻速率	FE-2 蝕刻速率	FE-3 蝕刻速率
Co, Å/min	1.0	0.2	0.3
Al ₂ O ₃ , Å/min	3.8	3.7	3.7
SiN, Å/min	0.4	0.6	0.9
TiN, Å/min	1.3	1.2	1.1
3X 清潔時間的 Al ₂ O ₃ 損耗, Å/min	16.9	22.3	27.8
溶液外觀	清澈	清澈	清澈

【0073】調配物實施例1-3全體都將蝕刻後殘餘物清潔得很乾淨。如表1所示，調配物實施例1-3於清潔時間期間展現出的Co蝕刻速率及Al₂O₃蝕刻速率比其等可接受的位準(即，Co為1.5 Å/min及Al₂O₃為20 Å/min)顯著更低。換言之，當使用此等調配物來去除半導體基板上的殘餘物時，會顯著抑制Co及Al₂O₃之腐蝕。

實施例2

【0074】比較調配物實施例1-6(CFE-1至CFE-6)及調配物實施例4(FE-4)係依據一般程序1來製備，並且依據一般程序2及3來評估。調配物總結於表3內且測試結果總結於表4內。表4為10分鐘的清潔時間、在40℃的清潔溫度下獲得的結果。

表3

組成[wt%]	CFE-1	CFE-2	CFE-3	CFE-4	CFE-5	CFE-6	FE-4
HF	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %
DEGBE	95.36 %	93.02 %	94.47 %	94.42 %	94.45 %	94.45 %	94.24 %
水	3.63 %	3.63 %	3.63 %	3.63 %	3.63 %	3.63 %	3.63 %
咪唑	0	0.9 %	0	0	0	0	0
吡唑	0	0	0.9 %	0	0	0	0
1,2,4-三唑	0	0	0	0.92 %	0	0	0
1,2,3-三唑	0	0	0	0	0.919 %	0	0
1H-四唑	0	0	0	0	0	0.93 %	0
5-胺基-1H-四唑	0	0	0	0	0	0	1.13 %
MSA	0.012 %	1.447 %	0.003 %	0.031 %	0.001 %	0	0.001 %
總計	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
PH	0.74	1.14	2.19	4.21	1.46	1.76	1.96

DEGBE=二乙二醇丁醚

MSA=甲磺酸

表4

材料	蝕刻速率 (Å/min)						
	CFE-1	CFE-2	CFE-3	CFE-4	CFE-5	CFE-6	FE-4
Co	3.0	66.4	12.4	-1.2	-0.9	-1.5	-0.8
Al ₂ O ₃	24.0	30.8	43.3	15.6	36.6	15.3	13.6
SiN	1.1	1.3	1.5	1.7	1.4	1.6	1.7
ZrO ₂	0.62	0.48	0.55	0.55	0.65	0.67	0.44

【0075】如表4所示，CFE-1至CFE-6(其含有一種二唑或三唑)展現出相對高的Co及/或Al₂O₃蝕刻速率位準，而FE-4(其含有一種四唑)展現出相對低的Co及/或Al₂O₃蝕刻速率位準。

實施例3

【0076】比較調配物實施例7-13(CFE-7至CFE-13)及調配物實施例5-7(FE-5至FE-7)係依據一般程序1來製

備，並且依據一般程序2及3來評估。調配物總結於表5內且測試結果總結於表6內。表6為10分鐘的清潔時間、在35℃的清潔溫度下獲得的結果。

表5

組成 [wt %]	CFE -7	CFE -8	CFE -9	CFE -10	CFE -11	CFE -12	CFE -13	FE-5	FE-6	FE-7
HF	0.6%	0.8%	1%	1.2%	0.6%	0.8%	1%	0.6%	0.8%	1%
DEGEE	91.02%	90.6%	90.17%	89.75%	90.52%	90.1%	89.67%	90.59%	90.17%	89.74%
HG	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%
2-SBA	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%
苯 胍 吡	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%
5-胺基-1H- 四唑	0	0	0	0	0	0	0	0.43%	0.43%	0.43%
3,5-二胺基 -1,2,4-三唑	0	0	0	0	0.5%	0.5%	0.5%	0	0	0
水	0.7%	0.9%	1.1%	1.4%	0.7%	0.9%	1.1%	0.7%	0.9%	1.1%
總計	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

DEGEE=二乙二醇乙醚

HG=己二醇

2-SBA=2-磺酸基苯甲酸酐

表6

材料	蝕刻速率 (Å/min)									
	CFE-7	CFE-8	CFE-9	CFE-10	CFE-11	CFE-12	CFE-13	FE-5	FE-6	FE-7
ZrOx	0.5	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0	0	0.4
Co	9.9	19.7	25.2	26.0	2.3	1.5	2.0	1.7	2.7	1.2
SiN	0.6	0.7	0.8	0.9	2.2	2.6	2.9	0.8	0.9	1.0
Al ₂ O ₃	5.1	6.3	9.4	13.3	1.7	1.8	1.9	0.3	17.3	12.1
觀察	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈

【0077】所有測試的調配物都將蝕刻後殘餘物清潔得很乾淨。然而，如表6所示，FE-5至FE-7(其含有一種四

唑)展現出相對低的ZrO_x、Co、SiN及/或Al₂O₃蝕刻速率。相比之下，CFE-7至CFE-10(其不含有唑)展現出相對高的Co及Al₂O₃蝕刻速率。

實施例4

【0078】比較調配物實施例 14-20(CFE-14 至 CFE-20)及調配物實施例8-10(FE-8至FE-10)係依據一般程序1來製備，並且依據一般程序2及3來評估。調配物總結於表7內且測試結果總結於表8內。表6為10分鐘的清潔時間、在35℃的清潔溫度下獲得的結果。

表7

組成[wt %]	CFE -14	CFE -15	CFE -16	CFE -17	CFE -18	CFE -19	CFE -20	FE- 8	FE- 9	FE -10
HF	0.71 %	0.71 %	0.71 %	0.71 %	0.71 %	0.71 %	0.71 %	0.71 %	0.71 %	0.71 %
DEGEE	90.80%	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DEGBE	0	90.80%	0	0	0	0	0	0	0	0
DEGHE	0	0	90.80 %	90.23 %	90.31 %	90.15 %	90.30 %	90.45 %	90.15 %	90.37 %
HG	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%
2-SBA	0.15 %	0.15 %	0.15 %	0.15 %	0.15 %	0.15 %	0.15 %	0.15 %	0.15 %	0.15 %
苯胍吡	0.05 %	0.05 %	0.05 %	0.05 %	0.05 %	0.05 %	0.05 %	0.05 %	0.05 %	0.05 %
1,2,3-三唑	0	0	0	0.35%	0	0	0	0	0	0
1,2,4-三唑	0	0	0	0	0.35%	0	0	0	0	0
3- 胺 基 -1,2,4-三唑	0	0	0	0	0	0.65 %	0	0	0	0
3,5- 二 胺 基 -1,2,4-三唑	0	0	0	0	0	0	0.5 %	0	0	0
1H-四唑	0	0	0	0	0	0	0	0.35%	0	0
1H-四唑-羧酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0.65%	0
5- 胺 基 -1H- 四唑	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.43 %
水	0.8%	0.8%	1.0%	1.0%	0.9%	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%
總計	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

DEGHE = 二乙二醇己醚

表8

材料	蝕刻速率 (Å/min)									
	CFE-14	CFE-15	CFE-16	CFE-17	CFE-18	CFE-19	CFE-20	FE-8	FE-9	FE-10
ZrOx	0.4	0.4	0.3	0.5	0.4	0.2	0.1	0.2	0.5	0.4
Co	11.1	25.5	25.8	6.3	3.9	4.4	0.6	6.8	10.7	2.6
SiN	0.6	0.7	0.8	0.9	2.2	2.6	2.9	0.1	1.3	1.0
Al ₂ O ₃	6.1	3.2	1.1	6.0	5.0	2.6	0.7	2.3	1.3	4.8
觀察	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈

【0079】所有測試的調配物都將蝕刻後殘餘物清潔得很乾淨。然而，如表8所示，FE-8至FE-10(其含有一種四唑)展現出相對低的ZrOx、Co、SiN及/或Al₂O₃蝕刻速率。相比之下，CFE-14至CFE-16(其不含有唑)展現出相當的Co及/或Al₂O₃蝕刻速率。

實施例5

【0080】調配物實施例11-16(FE-11至FE-16)係依據一般程序1來製備，並且依據一般程序2及3來評估。調配物總結於表9內且測試結果總結於表10內。表10為10分鐘的清潔時間、在35℃的清潔溫度下獲得的結果。

表9

組成 [wt %]	FE-11	FE-12	FE-13	FE-14	FE-15	FE-16
HF	0.5 %	0.5 %	0.5 %	0.5 %	0.5 %	0.5 %
DEGEE	90.81 %	90.71 %	90.48 %	90.59 %	0	0
DEGBE	0	0	0	0	0	90.81 %
DEGHE	0	0	0	0	90.67 %	0
EG	0	0	7.5 %	7.5 %	0	0
HG	7.5 %	7.5 %	0	0	7.5 %	7.5 %
2-SBA	0.15 %	0.15 %	0.15 %	0.05 %	0.15 %	0.15 %
苯胍吡	0.05 %	0.05 %	0.05 %	0.05 %	0.05 %	0.05 %
5-胺基-1H-四唑	0.43 %	0.43 %	0.43 %	0.43 %	0.43 %	0.43 %
3,5-二胺基-1,2,4-三唑	0	0.1 %	0.1 %	0.1 %	0	0
水	0.6 %	0.6 %	0.8 %	0.8 %	0.7 %	0.6 %
總計	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

EG = 乙二醇

表10

材料	蝕刻速率 (Å/min)					
	FE-11	FE-12	FE-13	FE-14	FE-15	FE-16
ZrO _x	0.3	0.3	0.4	0.1	0.0	0.1
Co	1.8	1.4	2.1	0.0	2.0	0.9
ILD	0.1	0.1	N/A	0.2	N/A	0.1
SiN	0.8	0.9	1.0	1.2	0.3	0.6
TiN	0.3	0.4	N/A	0.5	N/A	0.6
a-Si	1.1	1.1	N/A	1.2	N/A	0.9
SiOC	-0.1	-0.1	N/A	0.3	N/A	0.1
Al ₂ O ₃	4.3	1.5	2.7	1.4	1.0	4.0
觀察	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈

NA=沒有得到

a-Si=非晶矽

【0081】所有測試的調配物都將蝕刻後殘餘物清潔得很乾淨。此外，如表10所示，FE-11至FE-16(其含有一種四唑)展現出相對低的ZrO_x、Co、ILD、SiN、TiN、非晶矽、SiOC及Al₂O₃蝕刻速率。

實施例6

【0082】比較調配物實施例21-45(CFE-21至CFE-45)及調配物實施例17-24(FE-17至FE-24)係依據一般程序1來製備，並且依據一般程序2及3來評估。調配物總結於表11內且測試結果總結於表12內。表12為10分鐘的清潔時間、在35℃的清潔溫度下獲得的結果。

表11

組成 [wt%]	HF	溶劑 1	溶劑 2	唑 1	唑 2/3	酸	其他	水
CFE-21	0.8 %	DEGEE 97%	無	2E4MI 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-22	0.8 %	DEGEE 90%	無	2E4MI 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-23	0.8 %	DEGEE 85%	無	2E4MI 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-24	0.8 %	DEGEE 80%	無	2E4MI 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-25	0.8 %	DEGEE 97%	無	2E4MI 1.0%	無	無	無	剩餘
CFE-26	0.8 %	DEGEE 97%	無	3-胺基-吡 唑 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-27	0.8 %	DEGEE 97%	無	3,5-二 甲基-吡 唑 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-28	0.8 %	DEGEE 97%	無	1-甲基-咪 唑 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-29	0.8 %	DEGEE 97%	無	2-苯基-咪 唑 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-30	0.8 %	DEGEE 97%	無	2-甲基- 苯并咪 唑 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-31	0.8 %	DEGEE 97%	無	吡唑 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-32	0.8 %	DEGEE 97%	無	2E4MI 1.0%	無	p-TSA 2.0%	無	剩餘
CFE-33	0.8 %	DEGEE 97%	無	2E4MI 1.0%	無	苯甲酸 2.0%	無	剩餘
CFE-34	0.8 %	DEGEE 97%	無	2E4MI 1.0%	無	乙磺酸 2.0%	無	剩餘
CFE-35	0.8 %	DEGEE 97%	無	2E4MI 1.0%	無	磷酸 2.0%	無	剩餘
CFE-36	0.8 %	DEGEE 95%	無	2E4MI 1.0%	無	1-羥基乙 基-1,1-焦 磷酸 2.0%	無	剩餘
CFE-37	0.8 %	PG 97%	無	2E4MI 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-38	0.8 %	DEG 97%	無	2E4MI 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-39	0.8 %	DEGME 97%	無	2E4MI 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-40	0.8 %	DEGBE 97%	無	2E4MI 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-41	0.8 %	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-42	0.8 %	DEGBE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-43	0.8 %	DEGEE 52%	PG 45%	2E4MI 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘
CFE-44	0.8 %	DEGEE 52%	EG 45%	2E4MI 1.0%	無	硫酸 2.0%	無	剩餘

CFE-45	0.8 %	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	無	硫酸 2.0%	AlCl ₃ 1.0%	剩餘
FE-17	0.8 %	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	3-胺基-吡 啉 1.0%	硫酸 2.0%	無	剩餘
FE-18	0.8 %	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	3-胺基 -1,2,4-三唑 1.0%	硫酸 2.0%	無	剩餘
FE-19	0.8 %	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	5-甲基 -BTA1.0%	硫酸 2.0%	無	剩餘
FE-20	0.8 %	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	5-胺基-四唑 1.0% 3-胺基-1,2,4- 三唑 1.0%	硫酸 2.0%	無	剩餘
FE-21	0.8 %	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	5-苯基-四 唑 1.0%	硫酸 2.0%	無	剩餘
FE-22	0.8 %	DEGEE 52%	DEGME 45%	3,5-二 甲基-吡 啉 1.0%	5-胺基-四 唑 1.0%	硫酸 2.0%	無	剩餘
FE-23	0.8 %	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	5-胺基-四唑 1.0% 3-胺基-1,2,4- 三唑 1.0%	硫酸 2.0%	AlCl ₃ 1.0%	剩餘
FE-24	0.8 %	DEGEE 52%	DEGME 45%	3,5-二 甲基-吡 啉 1.0%	5-胺基-四 唑 1.0% 3-胺基-1,2,4- 三唑 1.0%	硫酸 2.0%	AlCl ₃ 1.0%	剩餘

PG = 丙二醇

DEG = 二乙二醇

DEGME = 二乙二醇甲醚

2E4MI = 2-乙基-4-甲基咪唑

5-甲基-BTA = 5-甲基苯并三唑

p-TSA = 對甲苯磺酸

表12

組成 [wt %]	Al ₂ O ₃ ER (Å/min)	Co ER (Å/min)	SiO ₂ ER (Å/min)	p-Si ER (Å/min)
CFE-21	12.1	8.5	6.5	3.2
CFE-22	15.4	13.0	13.0	4.5
CFE-23	20.4	18.5	16.5	6.8
CFE-24	156.3	72.0	52.8	26.5
CFE-25	10.1	7.5	6.5	2.9
CFE-26	13.5	11.2	8.3	3.6
CFE-27	14.9	12.3	9.1	4.0
CFE-28	14.2	11.8	8.7	3.8
CFE-29	12.8	10.6	7.9	3.4
CFE-30	12.2	10.1	7.5	3.2
CFE-31	16.2	13.4	10.0	4.3
CFE-32	9.7	6.8	5.2	2.6
CFE-33	12.3	10.4	10.4	3.6
CFE-34	16.3	14.8	13.2	5.4
CFE-35	9.2	6.5	4.9	2.4
CFE-36	11.7	9.9	9.9	3.4
CFE-37	24.5	22.2	19.8	8.2
CFE-38	18.6	16.7	12.5	6.8
CFE-39	14.1	10.7	8.1	4.5
CFE-40	8.9	5.1	4.3	2.5
CFE-41	8.0	5.5	4.5	2.4
CFE-42	7.2	5.0	4.1	2.2
CFE-43	10.4	7.2	5.9	3.1
CFE-44	9.6	6.6	5.4	2.9
CFE-45	6.0	4.1	1.1	1.8
FE-17	2.8	1.9	1.6	0.8
FE-18	2.5	1.7	1.4	0.8
FE-19	3.6	2.5	2.0	1.1
FE-20	1.9	1.3	1.1	0.6
FE-21	3.1	2.1	1.7	0.9
FE-22	2.9	2.0	1.7	0.9
FE-23	0.8	0.5	0.4	0.2
FE-24	0.8	0.6	0.5	0.3

ER=蝕刻速率

p-Si=多晶矽

【0083】如表12所示，FE-17至FE-24(其含有一種二唑及一或二種額外的唑(譬如，二唑、三唑或四唑))展現出相對低的 Al_2O_3 、Co、 SiO_2 及p-Si蝕刻速率，以及於所有的測試晶圓展現出優良的清潔能力。相比之下，CFE-21至CFE-45(其含有單一種二唑)展現出相對高的 Al_2O_3 、Co、 SiO_2 及p-Si蝕刻速率。

儘管已經參考特定的具體例對本發明進行了詳細的描述，應理解的是在本發明所述及要求的精神和權利保護範圍內可對本發明作出修飾和變化。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種清潔組成物，其包含：

- a)至少一含氟化合物；
- b)至少一四唑；
- c)至少一三吡，其包含苯胍吡(benzoguanamine)，該至少一三吡為該組成物之約0.02重量%至約0.1重量%的量；
- d)至少一有機溶劑；及
- e)水。

【第2項】 一種清潔組成物，其包含：

- a)至少一含氟化合物；
- b)至少一四唑；
- c)至少一三吡，其為該組成物之約0.02重量%至約0.1重量%的量；
- d)至少一有機溶劑；
- e)至少一芳香族酸酐；及
- f)水。

【第3項】 一種清潔組成物，其包含：

- a)至少一含氟化合物；
- b)選自於1H-四唑及1H-四唑-5-羧酸所構成的群組之至少一四唑；
- c)至少一有機溶劑；
- d)至少一芳香族酸酐；及
- e)水。

【第4項】 如請求項1或2之組成物，其中該至少一四唑包含一經取代或未經取代的四唑。

【第5項】 如請求項1或2之組成物，其中該至少一四唑包含以選自於 COOR_1 及 $\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2)$ 構成的群組之至少一取代基予以選擇性取代的一四唑，其中 R_1 及 R_2 各者獨立地為 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基。

【第6項】 如請求項1或2之組成物，其中該至少一四唑包含1H-四唑、1H-四唑-5-羧酸、5-苯基四唑或5-胺基-1H-四唑。

【第7項】 如請求項1至3中任一項之組成物，其中該至少一四唑為該組成物之約0.01重量%(wt%)至約1.5重量%的量。

【第8項】 如請求項2之組成物，其中該至少一三唑包含一經取代或未經取代的三唑。

【第9項】 如請求項2之組成物，其中該至少一三唑包含以選自於芳基及 $\text{N}(\text{R}_3\text{R}_4)$ 構成的群組之至少一取代基予以選擇性取代的一三唑，其中 R_3 及 R_4 各者獨立地為 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基。

【第10項】 如請求項2之組成物，其中該至少一三唑包含苯胍唑。

【第11項】 如請求項1或2之組成物，其中該至少一三唑為該組成物之約0.02重量%至約0.09重量%的量。

【第12項】 如請求項1至3中任一項之組成物，其中該至少一含氟化合物係選自於 HF 、 H_2SiF_6 、 H_2PF_6 、 HBF_4 、

NH₄F及四烷基氟化銨所構成的群組。

【第13項】如請求項1至3中任一項之組成物，其中該至少一含氟化合物為該組成物之約0.05重量%至約1.5重量%的量。

【第14項】如請求項1至3中任一項之組成物，其中該至少一有機溶劑包含選自於醇類、酮類、醚類及酯類所構成的群組的一溶劑。

【第15項】如請求項1至3中任一項之組成物，其中該至少一有機溶劑包含選自於醇類構成的群組的一溶劑。

【第16項】如請求項15之組成物，其中該醇類為烷二醇類。

【第17項】如請求項16之組成物，其中該烷二醇類為二醇類(glycols)。

【第18項】如請求項17之組成物，其中該二醇類係選自於下列所構成的群組：乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇及四乙二醇。

【第19項】如請求項1至3中任一項之組成物，其中該至少一有機溶劑包含選自於醚類所構成的群組的一溶劑。

【第20項】如請求項19之組成物，其中該至少一有機溶劑包含選自於二醇醚類所構成的群組的一溶劑。

【第21項】如請求項20之組成物，其中該二醇醚類係選自於下列所構成的群組：乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單正丙醚、乙二醇單異丙醚、乙二醇單正丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、二乙

二醇單己醚、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、三乙二醇單丁醚、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、丙二醇單正丙醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丁醚、二丙二醇單正丙醚、三丙二醇單乙醚、三丙二醇單甲醚、乙二醇單苄醚以及二乙二醇單苄醚。

【第22項】如請求項1至3中任一項之組成物，其包含至少二有機溶劑。

【第23項】如請求項1至3中任一項之組成物，其中該至少一有機溶劑為該組成物之至少約90重量%的量。

【第24項】如請求項1至3中任一項之組成物，其中該水為該組成物之約0.1重量%至約2重量%的量。

【第25項】如請求項1之組成物，其進一步包含至少一芳香族酸酐。

【第26項】如請求項2、3及25中任一項之組成物，其中該芳香族酸酐包含一苯甲酸酐、一酞酸酐或2-磺酸基苯甲酸酐。

【第27項】如請求項2、3及25中任一項之組成物，其中該至少一芳香族酸酐為該組成物之約0.01重量%至約0.5重量%的量。

【第28項】如請求項1至3中任一項之組成物，其進一步包含至少一三唑。

【第29項】如請求項28之組成物，其中該至少一三唑包含一經取代或未經取代的三唑。

【第30項】如請求項29之組成物，其中該至少一三唑包含以選自於下列構成的群組之至少一取代基予以選擇性取代的一三唑：烷基基團、芳基基團、鹵素基團、胺基基團、硝基基團、烷氧基基團及羥基基團。

【第31項】如請求項30之組成物，其中該至少一三唑包含1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3-胺基-5-巰基-1,2,4-三唑或3,5-二胺基-1,2,4-三唑。

【第32項】如請求項28之組成物，其中該至少一三唑包含一經取代或未經取代的苯并三唑。

【第33項】如請求項32之組成物，其中該至少一三唑包含以選自於下列構成的群組之至少一取代基予以選擇性取代的一苯并三唑：烷基基團、芳基基團、鹵素基團、胺基基團、硝基基團、烷氧基基團及羥基基團。

【第34項】如請求項33之組成物，其中該至少一三唑包含苯并三唑、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、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-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-正辛基苯并三唑或5-(1',1',3',3'-四甲基丁基)苯并三唑。

【第35項】如請求項28之組成物，其中該至少一三唑為該組成物之約0.05重量%至約1重量%的量。

【第36項】如請求項1至3中任一項之組成物，其進一步包含至少一酸。

【第37項】如請求項36之組成物，其中該至少一酸包含多胺基羧酸、多胺基磷酸、對甲苯磺酸、苯甲酸、乙磺酸、磷酸、1-羟基乙基-1,1-焦磷酸、硫酸或磺酸。

【第38項】如請求項36之組成物，其中該至少一酸為該組成物之約0.01重量%至約3重量%的量。

【第39項】如請求項1至3中任一項之組成物，其進一步包含至少一二唑。

【第40項】如請求項39之組成物，其中該至少一二唑包含一經取代或未經取代的咪唑或一經取代或未經取代的吡唑。

【第41項】如請求項39之組成物，其中該至少一二唑包含1-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-甲基苯并咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、吡唑、3,5-二甲基吡唑或3-胺基吡唑。

【第42項】如請求項39之組成物，其中該至少一二唑

為該組成物之約0.1重量%至約2重量%的量。

【第43項】如請求項3之組成物，其進一步包含至少一三吡。

【第44項】如請求項43之組成物，其中該至少一三吡包含一經取代或未經取代的三吡。

【第45項】如請求項43之組成物，其中該至少一三吡包含以選自於芳基及 $N(R_3R_4)$ 構成的群組之至少一取代基予以選擇性取代的一三吡，其中 R_3 及 R_4 各者獨立地為H或 C_1-C_6 烷基。

【第46項】如請求項43之組成物，其中該至少一三吡包含苯胍吡。

【第47項】如請求項43之組成物，其中該至少一三吡為該組成物之約0.01重量%至約0.1重量%的量。

【第48項】一種用於清潔一半導體基板之方法，其包含：

使包含蝕刻後殘餘物或灰化後殘餘物之該半導體基板接觸如請求項1至3中任一項之清潔組成物。

【第49項】如請求項48之方法，其進一步包含於該接觸步驟之後以一沖洗溶劑來沖洗該半導體基板。

【第50項】一種藉由如請求項48之方法所形成的物件，其中該物件係一半導體元件。

【第51項】如請求項50之物件，其中該半導體元件係一積體電路。