



(10) 授权公告号 CN 110997643 B

(45) 授权公告日 2023.06.06

(21) 申请号 201880053404.3

(22) 申请日 2018.08.21

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110997643 A

(43) 申请公布日 2020.04.10

(30) 优先权数据  
62/548,474 2017.08.22 US  
62/553,281 2017.09.01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.02.17

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2018/047155 2018.08.21

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/040394 EN 2019.02.28

(73) 专利权人 富士胶片电子材料美国有限公司  
地址 美国罗得岛州

(72) 发明人 T·多瑞 E·A·克内尔  
上村哲也

(74) 专利代理机构 北京博思佳知识产权代理有限公司 11415  
专利代理师 艾佳

(51) Int.Cl.  
G07D 253/04 (2006.01)  
G07D 253/06 (2006.01)  
G08K 5/3492 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2010248486 A1, 2010.09.30  
US 2010248486 A1, 2010.09.30  
WO 2017038664 A1, 2017.03.09  
US 2016186106 A1, 2016.06.30  
WO 2016084860 A1, 2016.06.02  
WO 2017011617 A1, 2017.01.19  
US 2017200601 A1, 2017.07.13  
CN 101452227 A, 2009.06.10  
US 2015307818 A1, 2015.10.29  
WO 2008080097 A2, 2008.07.03  
WO 2014197808 A1, 2014.12.11

审查员 旭昀

权利要求书3页 说明书16页

(54) 发明名称

清洁组合物

(57) 摘要

本发明涉及非腐蚀性清洁组合物,可用于例如作为多步制造工艺中的中间步骤,从半导体衬底上去除残余物(例如,等离子体蚀刻残余物和/或等离子体灰化残余物)和/或金属氧化物。

1. 一种清洁组合物, 包含:
  - a) 至少一种含氟化合物;
  - b) 至少一种四唑;
  - c) 至少一种三嗪, 所述至少一种三嗪的含量为所述组合物的0.02重量%至0.1重量%;
  - d) 至少一种有机溶剂; 和
  - e) 水。
2. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种四唑包括经取代或未经取代的四唑。
3. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种四唑包括任选地被选自 $\text{COOR}_1$ 和 $\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2)$ 组成的组中的至少一个取代基取代的四唑, 其中 $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 各自独立地为H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基。
4. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种四唑包括1H-四唑、1H-四唑-5-羧酸、5-苯基四唑或5-氨基-1H-四唑。
5. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种四唑的含量为所述组合物的0.01重量%至1.5重量%。
6. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种三嗪包括经取代或未经取代的三嗪。
7. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种三嗪包括任选地被选自芳基和 $\text{N}(\text{R}_3\text{R}_4)$ 组成的组中的至少一个取代基取代的三嗪, 其中 $\text{R}_3$ 和 $\text{R}_4$ 各自独立地为H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基。
8. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 至少一种三嗪包括苯代三聚氰胺。
9. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种三嗪的含量为所述组合物的0.02重量%至0.09重量%。
10. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种含氟化合物选自 $\text{HF}$ 、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{H}_2\text{PF}_6$ 、 $\text{HBF}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$ 和四烷基氟化铵组成的组。
11. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种含氟化合物的含量为所述组合物的0.05重量%至1.5重量%。
12. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种有机溶剂包括选自醇、酮、醚和酯组成的组的溶剂。
13. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种有机溶剂包括选自醇组成的组的溶剂。
14. 如权利要求13所述的组合物, 其中, 所述醇为烷二醇。
15. 如权利要求13所述的组合物, 其中, 所述醇是二醇。
16. 如权利要求15所述的组合物, 其中, 所述二醇选自乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇和四乙二醇组成的组。
17. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述至少一种有机溶剂包括选自醚组成的组的溶剂。
18. 如权利要求17所述的组合物, 其中, 所述至少一种有机溶剂包括选自二醇醚组成的组的溶剂。
19. 如权利要求18所述的组合物, 其中, 所述二醇醚选自乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丙醚、乙二醇单异丙醚、乙二醇单正丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙

醚、二乙二醇单丁醚、二乙二醇单己醚、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、三乙二醇单丁醚、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、丙二醇单正丙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单丁醚、二丙二醇单正丙醚、三丙二醇单乙醚、三丙二醇单甲醚、乙二醇单苄醚和二乙二醇单苄醚组成的组。

20. 如权利要求1所述的组合物,包含至少两种有机溶剂。

21. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述至少一种有机溶剂的含量为所述组合物的至少90重量%。

22. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述水的含量为所述组合物的0.1重量%至2重量%。

23. 如权利要求1所述的组合物,还包含至少一种芳族酸酐。

24. 如权利要求23所述的组合物,其中,所述至少一种芳族酸酐包括苯甲酸酐、邻苯二甲酸酐或2-磺基苯甲酸酐。

25. 如权利要求23所述的组合物,其中,所述至少一种芳族酸酐的含量为按所述组合物重量计的0.01%至0.5%。

26. 如权利要求1所述的组合物,还包含至少一种三唑。

27. 如权利要求26所述的组合物,其中,所述至少一种三唑包括经取代或未经取代的三唑。

28. 如权利要求27所述的组合物,其中,所述至少一种三唑包括任选地被选自由烷基基团、芳基基团、卤素基团、氨基基团、硝基基团、烷氧基基团和羟基基团组成的组的至少一个取代基取代的三唑。

29. 如权利要求27所述的组合物,其中,所述至少一种三唑包括1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、3-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑或3,5-二氨基-1,2,4-三唑。

30. 如权利要求26所述的组合物,其中,所述至少一种三唑包括经取代或未经取代的苯并三唑。

31. 如权利要求30所述的组合物,其中,所述至少一种三唑包括任选地被选自由烷基基团、芳基基团、卤素基团、氨基基团、硝基基团、烷氧基基团和羟基基团组成的组的至少一个取代基取代的苯并三唑。

32. 如权利要求30所述的组合物,其中,所述至少一种三唑包括苯并三唑、5-氨基苯并三唑、1-羟基苯并三唑、5-苯硫醇-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、萘并三唑、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-氨基-戊基)-苯并三唑、1-氨基-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-异丙基苯并三唑、5-异丙基苯并三唑、4-正丁基苯并三唑、5-正丁基苯并三唑、4-异丁基苯并三唑、5-异丁基苯并三唑、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、二羟丙基苯并三唑、1-[N,N-双(2-乙基己基)氨基甲基]-苯并三唑、5-叔丁基苯并三唑、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。

33. 如权利要求26所述的组合物,其中,所述至少一种三唑的含量为按所述组合物重量

计的0.05%至1%。

34. 如权利要求1所述的组合物,还包含至少一种酸。

35. 如权利要求34所述的组合物,其中,所述至少一种酸包括聚氨基羧酸、聚氨基磷酸、对甲苯磺酸、苯甲酸、乙磺酸、磷酸、1-羟乙基-1,1-二磷酸、硫酸或磺酸。

36. 如权利要求34所述的组合物,其中,所述至少一种酸的含量为按所述组合物重量计的0.01%至3%。

37. 如权利要求1所述的组合物,还包含至少一种二唑。

38. 如权利要求37所述的组合物,其中,所述至少一种二唑包括经取代或未经取代的咪唑,或经取代或未经取代的吡唑。

39. 如权利要求37所述的组合物,其中,所述至少一种二唑包括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、3,5-二甲基吡唑或3-氨基吡唑。

40. 如权利要求37所述的组合物,其中,所述至少一种二唑的含量为按所述组合物重量计的0.1%至2%。

41. 一种用于清洁半导体衬底的方法,包括:

将包含蚀刻后残余物或灰化后残余物的半导体衬底与权利要求1所述的清洁组合物接触。

42. 如权利要求41所述的方法,还包括在所述接触步骤之后用冲洗溶剂冲洗所述半导体衬底。

43. 由权利要求41所述的方法形成的制品,其中,所述制品是半导体器件。

44. 如权利要求43所述的制品,其中,所述半导体器件是集成电路。

## 清洁组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2017年9月1日提交的美国临时申请序列号62/553,281和于2017年8月22日提交的美国临时申请序列号62/548,474的优先权,其内容通过引用整体并入本文中。

### 技术领域

[0003] 本发明总体上涉及在半导体器件的制造期间从半导体衬底去除残余物的组合物和方法。特别地,本发明的组合物可用于在存在其他材料,例如金属导体、阻挡层材料,绝缘体材料以及铜、钨和低k介电材料的暴露层或底层存在下,从衬底上选择性地去除蚀刻残余物和/或金属氧化物。

### 背景技术

[0004] 半导体工业正在迅速降低微电子设备、硅芯片、液晶显示器、MEMS(微电子机械系统)、印刷线路板等中的电子电路和电子部件的尺寸并增加其密度。它们内部的集成电路被分层或堆叠时,每个电路层之间的绝缘层厚度不断减小,并且特征尺寸越来越小。由于特征尺寸的缩小,图案变得更小,并且设备性能参数变得更紧密、更稳定。结果,由于较小的特征尺寸,在此之前可以容忍的各种问题不能再被容忍或成为更大的问题。

[0005] 半导体衬底(例如,用于集成电路的那些)中的含金属层(或含金属膜)通常易受腐蚀。例如,通过使用常规清洁化学品金属或金属合金,例如铝、铜、铝铜合金、氮化钨、钨(W)、钴(Co)、二氧化钛以及其他金属、金属氧化物和金属氮化物将很容易腐蚀且会蚀刻介电材料[ILD、ULK]。另外,随着器件几何尺寸的缩小,集成电路器件制造商所容忍的腐蚀量变得越来越小。

[0006] 同时,由于残余物变得越来越难以去除,并且腐蚀必须被控制在更低的水平,清洁溶液必须是使用安全且对环境友好的。

[0007] 因此,清洁溶液应该对去除等离子体蚀刻和等离子体灰化残余物有效,并且还必须对所有暴露的衬底材料(例如,金属、金属氧化物或金属氮化物)无腐蚀性。

### 发明内容

[0008] 本发明涉及非腐蚀性清洁组合物,用于例如作为多步制造工艺中的中间步骤,选择性从半导体衬底上去除蚀刻残余物(例如,等离子体蚀刻残余物和/或等离子体灰化残余物)和/或某些金属氧化物。这些残余物包括一系列相对不溶的有机化合物的混合物(例如残余光刻胶、有机金属化合物、由暴露的金属或金属合金(例如铝、铝/铜合金、铜、钛、钽、钨、钴、金属氮化物(如氮化钛和氮化钨))作为反应副产物形成的金属氧化物)以及其他材料。本文所述的清洁组合物可以选择性地去除半导体衬底上遇到的宽范围的残余物,并且通常对暴露的衬底材料(例如,暴露的金属或金属合金,例如铝、铝/铜合金、铜、钛、钽、钨、钴,以及金属氮化物(如氮化钛和氮化钨))无腐蚀性。

[0009] 在一个实施方案中,本发明的特征在于清洁组合物,包含:a)至少一种含氟化合物(fluoride containing compound);b)至少一种四唑;c)至少一种三嗪;d)至少一种有机溶剂;和e)水。

[0010] 在另一实施方案中,本发明的特征在于清洁组合物,包含:a)至少一种含氟化合物;b)至少一种四唑;c)至少一种有机溶剂;和d)水,其中,所述组合物不包含磺基苯甲酸酐。

[0011] 在另一实施方案中,本发明的特征在于清洁组合物,包含:a)至少一种含氟化合物;b)至少一种四唑,选自由1H-四唑和1H-四唑-5-羧酸组成的组;c)至少一种有机溶剂;和d)水。

[0012] 在另一实施方案中,本发明的特征在于清洁组合物,包含:a)至少一种含氟化合物,条件是所述至少一种含氟化合物不包含HF;b)至少一种四唑;c)至少一种有机溶剂;和d)水。

[0013] 在另一实施方案中,本发明的特征在于清洁组合物,包含:a)至少一种含氟化合物;b)至少一种第一唑化合物,其中所述第一唑化合物是二唑;c)至少一种第二唑化合物,其中所述第二唑化合物选自由二唑、三唑和四唑组成的组;d)至少一种有机溶剂;和e)水。

[0014] 在另一实施方案中,本发明的特征在于清洁组合物,包含:a)至少一种含氟化合物;b)至少一种唑化合物,选自由二唑、三唑和四唑组成的组;c)含量为所述组合物的至少约90重量%的至少一种有机溶剂;和d)水。

[0015] 在另一实施方案中,本发明的特征在于用于清洁半导体衬底的方法。这样的方法可以通过例如以下方式执行:

[0016] 使包含蚀刻后残余物和/或灰化后残余物的半导体衬底与本发明的清洁组合物接触。

[0017] 在又一实施方法中,本发明的特征在于通过上述方法形成的制品,其中,所述制品是半导体器件(例如,集成电路)。

## 具体实施方式

[0018] 如本文所定义,除非另有说明,否则所有表示的百分比应理解为相对于组合物总重量的重量百分比。除非另有说明,否则环境温度被定义为约16至约27摄氏度(°C)。

[0019] 在一些实施方案中,本公开内容的特征在于清洁组合物,包含(例如,由以下组成或基本上由以下组成):a)至少一种含氟化合物(例如选自由HF、 $H_2SiF_6$ 、 $H_2PF_6$ 、 $HF_4$ 、 $NH_4F$ 和四烷基氟化铵组成的组的含氟化合物);b)至少一种四唑;c)至少一种三嗪;d)至少一种有机溶剂;和e)水。

[0020] 在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物中的含氟化合物可以是含氟酸,例如HF、 $H_2SiF_6$ 、 $H_2PF_6$ 或 $HF_4$ 。在一些实施方案中,含氟化合物可以是含氟盐,例如 $NH_4F$ 和四烷基氟化铵。例如,四烷基氟化铵可包括 $C_1$ - $C_6$ 烷基(例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基或己基)。合适的四烷基氟化铵的实例可包括四甲基氟化铵、四乙基氟化铵、四丙基氟化铵、四异丙基氟化铵和四丁基氟化铵。在一些实施方案中,含氟化合物是HF。在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物中的至少一种含氟化合物中不包括HF。在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物可包含至少两种(例如,三种、四种或五种)含氟化合物。

[0021] 在一些实施方案中,至少一种含氟化合物的含量为本文所述清洁组合物的约0.05重量%至约1.5重量%。例如,所述清洁组合物可包含至少约0.05重量%(例如,至少约0.1重量%、至少约0.2重量%、至少约0.3重量%或至少约0.5重量%)和/或至多约1.5重量%(例如,至多约1.2重量%、至多约1.0重量%、至多约0.8重量%、至多约0.6重量%或至多约0.5重量%)的至少一种含氟化合物。不受理论的束缚,据信含氟化合物可以在清洁过程中有效地去除半导体衬底上的蚀刻残余物(例如,等离子体蚀刻残余物和/或等离子体灰化残余物)。

[0022] 在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物中的四唑可以是经取代或未经取代的四唑。例如,四唑可以任选地被选自由 $\text{COOR}_1$ 和 $\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2)$ 组成的组中的至少一个取代基取代,其中 $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 各自独立地是H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基(例如,甲基或乙基)。合适的四唑的实例包括1H-四唑、1H-四唑-5-羧酸、5-苯基四唑和5-氨基-1H-四唑。在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物不包含5-氨基-1H-四唑。在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物可包含至少两种(例如,三种、四种或五种)四唑。

[0023] 在一些实施方案中,至少一种四唑的含量为本文所述清洁组合物的约0.01重量%至约1.5重量%(例如,约0.01重量%至约0.45重量%)。例如,所述清洁组合物可包含至少约0.01重量%(例如,至少约0.05重量%、至少约0.1重量%、至少约0.2重量%、至少约0.3重量%、或至少约0.5重量%)和/或至多约1.5重量%(例如,至多约1.2重量%、至多约1.0重量%、至多约0.8重量%、至多约0.6重量%、至多约0.5重量%、至多约0.45重量%、至多约0.4重量%、至多约0.3重量%、至多约0.2重量%、或至多约0.1重量%)的至少一种四唑。不受理论的束缚,据信四唑可以在清洁过程中显著抑制或降低暴露于清洁组合物的半导体衬底上某些含金属材料(例如, $\text{Co}$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )的去除。

[0024] 在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物中的三嗪可以是经取代或未经取代的三嗪(例如1,2,3-三嗪、1,2,4-三嗪或1,3,5-三嗪)。例如,三嗪可以任选地被选自由芳基和 $\text{N}(\text{R}_3\text{R}_4)$ 组成的组中的至少一个取代基取代,其中 $\text{R}_3$ 和 $\text{R}_4$ 各自独立地是H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基(例如,甲基或乙基)。合适的三嗪的实例是苯代三聚氰胺(benzoguanamine,即6-苯基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺)。在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物可包含至少两种(例如,三种、四种或五种)三嗪。

[0025] 在一些实施方案中,至少一种三嗪的含量为本文所述清洁组合物的约0.01重量%至约0.1重量%。例如,所述清洁组合物可包含至少约0.01重量%(例如,至少约0.02重量%、至少约0.03重量%、至少约0.04重量%、至少约0.05重量%、或至少约0.08重量%)和/或至多约0.1重量%(例如,至多约0.09重量%、至多约0.08重量%、至多约0.07重量%、至多约0.06重量%、至多约0.05重量%、至多约0.04重量%、至多约0.03重量%或至多约0.02重量%)的至少一种三嗪。不受理论的束缚,相信三嗪可以在清洁过程中显著抑制或降低暴露于清洁组合物的半导体衬底上的介电层(例如层间介电(ILD)层)的去除。

[0026] 通常,本文所述的清洁组合物包含至少一种有机溶剂(例如,水溶性有机溶剂)。如本文所定义,“水溶性”物质(例如,水溶性的醇、酮、酯、醚等)是指在25°C在水中具有至少5重量%的溶解度的物质。在一些实施方案中,有机溶剂选自由醇、酮、酯和醚(例如,二醇醚或二醇二醚)组成的组。在一些实施方案中,所述清洁组合物可包含至少两种(例如三种、四种或五种)有机溶剂。

[0027] 醇的种类包括但不限于烷二醇(包括但不限于亚烷基二醇)、二醇、烷氧基醇(包括但不限于二醇单醚)、饱和脂肪族一元醇、不饱和非芳香族一元醇和含有环结构的醇(例如低分子量醇)。

[0028] 烷二醇的实例包括但不限于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、频哪醇和亚烷基二醇。

[0029] 亚烷基二醇的实例包括但不限于乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇和四乙二醇。

[0030] 烷氧基醇的实例包括但不限于3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、3-甲氧基-1-丁醇、1-甲氧基-2-丁醇和二醇单醚。

[0031] 二醇单醚的实例包括但不限于乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丙醚、乙二醇单异丙醚、乙二醇单正丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、三乙二醇单丁醚、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、丙二醇单正丙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单丁醚、二丙二醇单正丙醚、三丙二醇单乙醚、三丙二醇单甲醚、乙二醇单苄醚和二乙二醇单苄醚。

[0032] 饱和脂族一元醇的实例包括但不限于甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、2-戊醇、叔戊醇和1-己醇。

[0033] 不饱和非芳族一元醇的实例包括但不限于烯丙醇、炔丙醇、2-丁烯基醇、3-丁烯基醇和4-戊烯基-2-醇。

[0034] 含有环结构的醇的实例包括但不限于四氢糠醇、糠醇和1,3-环戊二醇。

[0035] 酮的例子包括但不限于丙酮(acetone)、丙酮(propanone)、环丁酮、环戊酮、环己酮、双丙酮醇、2-丁酮、5-己二酮、1,4-环己二酮、3-羟基苯乙酮、1,3-环己二酮和环己酮。

[0036] 酯的实例包括但不限于乙酸乙酯、二醇单酯(例如乙二醇单乙酸酯和二乙二醇单乙酸酯)和二醇单醚单酯(例如丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯和乙二醇单乙醚乙酸酯)。

[0037] 在某些实施方案中,本文所述的清洁组合物包含至少约90重量%(例如,至少约95重量%或至少约97重量%)的总有机溶剂。

[0038] 通常,本发明的清洁组合物可以包含水。在某些实施方案中,水是去离子且超纯的,不包含有机污染物并且具有约4至约17兆欧姆的最小电阻率。在一些实施例中,水的电阻率为至少约17兆欧姆。在一些实施方案中,本公开的清洁组合物包含约0.1重量%至约2重量%(例如,约0.5重量%至约2重量%)的水。

[0039] 在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物可任选地包含至少一种三唑(例如,经取代或未经取代的三唑)。在一些实施方案中,所述三唑可以任选地被选自由烷基基团、芳基基团(例如,苯基)、卤素基团(例如,F、Cl、Br或I)、氨基基团、硝基基团、烷氧基基团和羟基基团组成的组至少一个取代基取代。合适的三唑的实例包括1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、3-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑和3,5-二氨基-1,2,4-三唑。在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物可包含至少两种(例如,三种、四种或五种)三唑。

[0040] 在一些实施方案中,三唑可以是经取代或未经取代的苯并三唑。例如,所述苯并三唑可以任选地被选自由烷基基团、芳基基团(例如,苯基)、卤素基团(例如,F、Cl、Br或I)、氨

基基团、硝基基团、烷氧基基团和羟基基团组成的组至少一个取代基取代。经取代的苯并三唑还包括与一个或多个芳基(例如苯基)或杂芳基基团稠合的苯并三唑。

[0041] 合适的苯并三唑的例子可以包括苯并三唑、5-氨基苯并三唑、1-羟基苯并三唑、5-苯硫醇-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、萘并三唑、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-氨基-戊基)-苯并三唑、1-氨基-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-异丙基苯并三唑、5-异丙基苯并三唑、4-正丁基苯并三唑、5-正丁基苯并三唑、4-异丁基苯并三唑、5-异丁基苯并三唑、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、二羟丙基苯并三唑、1-[N,N-双(2-乙基己基)氨基甲基]-苯并三唑、5-叔丁基苯并三唑、5-(1',1'-二甲基丙基)-苯并三唑、5-(1',1',3',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。

[0042] 在一些实施方案中,至少一种三唑的含量为本文所述清洁组合物的约0.05重量%至约1重量%(例如,约0.1重量%至约0.5重量%)。例如,所述清洁组合物可包含至少约0.05重量%(例如,至少约0.1重量%、至少约0.2重量%、至少约0.3重量%、至少约0.5重量%)和/或至多约1重量%(例如,至多约0.9重量%、至多约0.8重量%、至多约0.7重量%、至多约0.6重量%、至多约0.5重量%、至多约0.4重量%、至多约0.3重量%至多约0.2重量%、或至多约0.1重量%)的至少一种三唑。

[0043] 不希望受理论的束缚,据认为三唑可以用作腐蚀抑制剂,并且可以在清洁过程中帮助抑制或降低暴露于清洗组合物的半导体衬底上某些含金属材料(例如 $Al_2O_3$ 或Co)的去除。

[0044] 在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物可任选地包含至少一种二唑(例如,经取代或未经取代的二唑)。例如,二唑可以是咪唑或吡唑。在一些实施方案中,所述二唑可以任选地被选自由烷基基团、芳基基团(例如,苯基)、卤素基团(例如,F、Cl、Br或I)、氨基基团、硝基基团、烷氧基基团和羟基基团组成的组至少一个取代基取代。合适的二唑的实例包括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、3,5-二甲基吡唑和3-氨基吡唑。在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物可包含至少两种(例如,三种、四种或五种)二唑。

[0045] 在一些实施方案中,至少一种二唑的含量为本文所述清洁组合物的约0.1重量%至约2重量%(例如,约0.5重量%至约1重量%)。例如,所述清洁组合物可包含至少约0.1重量%(例如,至少约0.2重量%、至少约0.3重量%、或至少约0.5重量%)和/或至多约2重量%(例如,至多约1.8重量%、至多约1.5重量%、至多约1.3重量%、至多约1重量%、至多约0.8重量%、至多约0.6重量%、至多约0.5重量%、至多约0.4重量%、或至多约0.2重量%)的至少一种二唑。不希望受理论的束缚,据认为二唑可以用作腐蚀抑制剂,并且可以在清洁过程中显著抑制或降低暴露于清洗组合物的半导体衬底上的某些含金属材料(例如 $Al_2O_3$ 或Co)的去除。

[0046] 在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物可任选地包含芳族酸酐。如本文所用,“芳族酸酐”是指在同一分子中包含至少一个5-元或6-元芳族环和至少一个酸酐部分的分

子。合适的芳族酸酐的实例包括苯甲酸酐(例如2-磺基苯甲酸酐)和邻苯二甲酸酐。在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物可包含至少两种(例如,三种、四种或五种)芳族酸酐。在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物不包含芳族酸酐(例如磺基苯甲酸酐)。不希望受理论的束缚,据认为芳族酸酐可以用作腐蚀抑制剂,并且可以在清洁过程中显著抑制或降低暴露于清洗组合物的半导体衬底上某些金属(例如SiN)的去除。

[0047] 在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物可包含至少约0.05重量%(例如,至少约0.1重量%、至少约0.2重量%或至少约0.3重量%)和/或至多约1重量%(例如,至多约0.7重量%、至多约0.6重量%,或至多约0.5重量%)芳族酸酐。

[0048] 在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物可任选地包含至少一种酸(例如有机酸或无机酸)。合适的酸的实例包括聚氨基羧酸、聚氨基磷酸、对甲苯磺酸、苯甲酸、乙磺酸、磷酸、1-羟乙基-1,1-二磷酸、硫酸和磺酸。在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物可包含至少两种(例如,三种、四种或五种)酸。

[0049] 在一些实施方案中,至少一种酸的含量为本文所述清洁组合物的约0.01重量%至约3重量%。例如,所述清洁组合物可以包括至少0.01重量%(例如,至少约0.02重量%、至少约0.05重量%、至少约0.5重量%的、至少约0.5重量%,至少约1重量%,或至少约1.5重量%)和/或至多约3重量%(例如,至多约2.5重量%、至多约2重量%、至多约1.5重量%、至多约1重量%、至多约0.8重量%、至多约0.6重量%、至多约0.5重量%、至多约0.4重量%或至多约0.2重量%)的至少一种酸。通常,所述酸可以将本文所述的清洁组合物的pH调节至所需水平(例如,约0.5至约5)。

[0050] 在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物可包含(例如,由以下组成或基本上由以下组成):a)至少一种含氟化合物;b)至少一种第一唑化合物,其中所述第一唑化合物是二唑;c)至少一种第二唑化合物,其中所述第二唑化合物与所述第一唑化合物不同并且选自自由二唑、三唑和四唑组成的组;d)至少一种有机溶剂;和e)水。在这样的实施方案中,含氟化合物、二唑、三唑、四唑和有机溶剂可以与上述那些相同,并且其含量可以与上述相同。

[0051] 在一些实施方案中,至少第一唑化合物和/或至少第二唑化合物的含量可以为本文所述的清洁组合物的约0.1重量%至约2重量%(例如,约0.5重量%至约1重量%)。例如,所述清洁组合物可包含至少约0.1重量%(例如,至少约0.2重量%、至少约0.3重量%、或至少约0.5重量%)和/或至多约2重量%(例如,至多约1.8重量%、至多约1.5重量%、至多约1.3重量%、至多约1重量%、至多约0.8重量%、至多约0.6重量%、至多约0.5重量%、至多约0.4重量%、或至多约0.2重量%)的所述至少第一唑化合物和/或所述至少第二唑化合物。

[0052] 在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物的pH可为至少约0.5(例如,至少约1、至少约1.5、至少约2或至少约2.5)至至多约5(例如,至多约4.5、至多约4、至多约3.5、至多约3或至多约2.5)。

[0053] 在一些实施方案中,本文所述的清洁组合物可包含作为任选组分的添加剂,例如,额外的腐蚀抑制剂、表面活性剂、额外的有机溶剂、杀生物剂和消泡剂。合适的消泡剂的实例包括聚硅氧烷消泡剂(例如,聚二甲基硅氧烷)、聚乙二醇甲醚聚合物、环氧乙烷/环氧丙烷共聚物和缩水甘油醚封端的炔二醇乙氧基化物(例如美国专利号6,717,019中所述的那些,通过引用并入本文中)。任选的表面活性剂可以是阳离子的、阴离子的、非离子或两性

的。

[0054] 在一些实施方案中,本公开的清洁组合物可以明确地不包含一种或多种添加剂组分,如果不止一种,以任何组合。此类组分选自自由聚合物、氧清除剂、季铵盐(包括氢氧化季铵)、胺、碱性碱(例如NaOH、KOH、LiOH、 $Mg(OH)_2$ 和 $Ca(OH)_2$ )、除消泡剂外的表面活性剂、消泡剂、除上述含氟化合物(即HF、 $H_2SiF_6$ 、 $H_2PF_6$ 、 $HBF_4$ 、 $NH_4F$ 和氟化四烷基铵)外的含氟化合物、氧化剂(例如过氧化物、过氧化氢、硝酸铁、碘酸钾、高锰酸钾、硝酸、亚氯酸铵、氯酸铵、碘酸铵、过硼酸铵、高氯酸铵、高碘酸铵、过硫酸铵、亚氯酸四甲铵、氯酸四甲铵、碘酸四甲铵,高碘酸四甲铵、过硼酸四甲铵、高氯酸四甲铵、高碘酸四甲铵、过硫酸四甲铵、脲过氧化氢和过乙酸)、磨料、硅酸盐、羟基羧酸、羧酸、不含氨基基团的羧酸和聚羧酸、硅烷(例如烷氧基硅烷)、除了本文描述的唑(如二唑,三唑或四唑)和三嗪之外的环状化合物(例如含有至少两个环的环状化合物,例如经取代或未经取代的萘、或经取代或经未取代的联苯醚)、除了本文描述的唑(如二唑,三唑或四唑)和三嗪之外的螯合剂、非唑腐蚀抑制剂、缓冲剂、胍、胍盐、除含氟酸以外的酸(例如有机酸和无机酸(例如磺酸、硫酸,亚硫酸、亚硝酸、硝酸、亚磷酸和磷酸))、吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮、金属卤化物、式 $W_zMX_y$ 的金属卤化物,其中W选自H、碱金属或碱土金属和无金属离子的氢氧化物碱部分;M是选自自由Si、Ge、Sn、Pt、P、B、Au、Ir、Os、Cr、Ti、Zr、Rh、Ru和Sb组成的组的金属;y是4至6;z为1、2或3,以及除本公开中所描述的之外的腐蚀抑制剂。

[0055] 本文所述的清洁组合物可以通过将组分简单地混合在一起来制备,或者可以通过将两种组合物在试剂盒中混合来制备。

[0056] 在一些实施例中,本发明的特征在于制造方法,所述方法包括以下步骤:清洁包含残余物(例如,蚀刻后残余物或灰化后残余物)的半导体衬底。例如,这种清洁步骤可以通过使包含蚀刻后残余物和/或灰化后残余物的半导体衬底与本文所述的清洁组合物接触来执行。在一些实施例中,所述方法包括在接触步骤之后冲洗衬底。

[0057] 在一些实施例中,所述方法基本上不去除半导体衬底中的Co、三氧化二铝( $Al_2O_3$ )、氧化硅( $SiO_x$ )、氧化锆( $ZrO_x$ )、TiN、SiN、多晶Si或Cu。例如,所述方法除去不超过约5重量%(例如,不超过约3重量%、不超过约1重量%、不超过约0.5重量%、或不超过约0.1重量)的半导体衬底中的任何上述材料。

[0058] 在一些实施例中,所述制造方法还包括由通过上述方法获得的半导体衬底形成半导体器件(例如,集成电路器件,诸如半导体芯片)。

[0059] 半导体衬底通常由硅、硅锗、III-V族化合物(如GaAs)或其任意组合构成。半导体衬底可以另外包含暴露的集成电路结构,例如互连特征结构(例如,金属线和介电材料)。用于互连特征结构的金属和金属合金包括但不限于铝、铝与铜的合金、铜、钛、钽、钼、硅、氮化硅、氮化钛、氮化钽和钨。所述半导体衬底还可包含层间电介质层、氧化硅层、氮化硅层、碳化硅层、氧化钛层、氧化铝层和碳掺杂的氧化硅层。

[0060] 可以通过任何合适的方法使半导体衬底与本文所述的清洁组合物接触,例如将所述组合物放入槽中并将半导体衬底浸入和/或浸没在组合物中,将组合物喷涂到半导体衬底上,使组合物流到半导体衬底上或其任何组合。在一些实施方案中,将半导体衬底浸入所述组合物中。

[0061] 本文所述的清洁组合物可在高达约85°C(例如,约20°C至约80°C、约55°C至约65°C

或约60°C至65°C)的温度下有效使用。

[0062] 所述半导体衬底与本文所述的清洁组合物接触的时间范围可以根据特定方法、衬底厚度和所采用的温度而广泛地变化。在浸入式批处理中,合适的时间范围例如为至多约10分钟(例如,约1分钟至约7分钟、约1分钟至约5分钟或约2分钟至约4分钟)。

[0063] 所述半导体衬底(例如,单个晶片)与本文所述的清洁组合物接触的时间量可以在约30秒至约5分钟(例如,约30秒至约4分钟、约1秒分钟至大约3分钟或1分钟至约2分钟)的范围内。

[0064] 为了进一步提高本发明的组合物的清洁能力,可以采用机械搅拌方式。合适的搅拌方式的例子包括使所述组合物在衬底上循环,将组物流送或喷涂在衬底上,以及在清洁过程中进行超声或超音速搅拌。半导体衬底相对于地面的取向可以是任何角度。水平或垂直方向是优选的。

[0065] 在清洁之后,在有搅拌方式或没有搅拌方式的情况下,任选地用合适的冲洗溶剂冲洗半导体衬底约5秒至约5分钟。可以采用多个冲洗步骤,所述多个冲洗步骤采用不同冲洗溶剂。合适的冲洗溶剂的例子包括但不限于去离子(DI)水、甲醇、乙醇、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯、二甲亚砜、乳酸乙酯和丙二醇单甲醚乙酸酯。可选择或另外,可以采用pH>8的水性冲洗液(例如稀氢氧化铵水溶液)。水性或与水混溶的冲洗溶剂的实例包括但不限于稀氢氧化铵水溶液、去离子水、甲醇、乙醇和异丙醇。所述溶剂可以使用与施加本文所述的清洁组合物的方式相似的方式进行施加。可以在冲洗步骤开始之前,将本发明的清洁组合物从半导体衬底上除去,或者在冲洗步骤开始时本发明的清洁组合物仍可以与半导体衬底接触。在一些实施例中,在冲洗步骤中采用的温度为16°C至27°C。

[0066] 任选地,在冲洗步骤之后对半导体衬底进行干燥。可以采用本领域已知的任何合适的干燥方式。合适的干燥方式的例子包括旋转干燥、使干燥气体流过半导体衬底或用加热装置例如加热板或红外灯加热半导体衬底、马兰哥尼(Marangoni)干燥、罗塔戈尼(rotagani)干燥、IPA干燥或其任何组合。干燥时间将取决于所采用的具体方法,但是通常在30秒至数分钟的数量级。

[0067] 参考以下实施例更详细地说明本发明,所述实施例仅用于说明目的,不应解释为限制本发明的范围。

[0068] 实施例

[0069] 除非另有说明,否则所述列出的任何百分比均以重量(重量%)计。除非另有说明,否则在测试过程中使用1英寸搅拌棒以300rpm进行可控搅拌。

[0070] 一般程序1

[0071] 制剂调配

[0072] 通过在搅拌下将制剂中剩余的组分添加到计算量的有机溶剂中来制备清洁组合物的样品。在获得均匀溶液之后,如果使用的话,添加任选的添加剂。

[0073] 一般程序2

[0074] 用烧杯测试进行清洁评估

[0075] 使用多层半导体衬底,光刻胶/TiO<sub>x</sub>/SiN/Co/ILD(ILD=层间电介质)或光刻胶/TiO<sub>x</sub>/SiN/W/ILD,该半导体衬底已经被光刻图案化,在等离子金属蚀刻机中被蚀刻,然后被氧等离子灰化以完全去除上层光刻胶;使用上述清洁剂从该衬底上清洁PER(蚀刻后残余

物)。

[0076] 使用4英寸长的塑料锁镊固定测试试件,从而将试件悬置于含有约200ml本发明的清洁组合物的500ml容量的特富龙烧杯中。在将试件浸入清洁组合物中之前,在可控搅拌下将组合物预热至所需的测试条件温度(如所述通常为40°C或60°C)。然后通过将由塑料锁镊夹持的试件放入加热的组合物中使得试件的含PER层的面朝向搅拌棒进行清洁测试。试件在清洁组合物中静置一段时间(通常为2至5分钟),同时所述组合物在可控搅拌下被保持在测试温度。当所需的清洁时间后,从清洁组合物中快速取出试件,并在温和搅拌下将其放入装有处于环境温度(~17°C)的约400ml去离子水的500ml塑料烧杯中。试件在去离子水的烧杯中放置约30秒钟,然后被迅速取出,并于环境温度在去离子水流中被冲洗约30秒钟。试件立即暴露于来自手持式氮气吹气枪的氮气流中,这会使试件表面上的任何液滴被从试件上吹走,进而使试件器件表面被完全干燥。在该最后的氮气干燥步骤之后,试件被从塑料锁镊中取出,并被放置在有盖的塑料载体中,使器件面朝上,以短期存储不超过约2小时。然后收集扫描电子显微镜(SEM)图像以获取清洁后的测试试件器件表面的关键特征。

[0077] 一般程序3

[0078] 使用烧杯测试进行材料相容性评估

[0079] 将硅衬底上的Co覆盖层、硅衬底上的W、硅衬底上的SiO<sub>2</sub>上的TiO<sub>x</sub>、硅衬底上的SiN、硅衬底上的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硅衬底上的TiN、硅衬底上的ILD切成约1英寸x1英寸正方形的试件用于材料相容性测试。最初,使用Woollam M-2000X,通过4点探针,CDE Resmap 273(用于金属膜(Co、W))或通过椭圆偏光仪(Ellipsometry)(用于介电膜(TiO<sub>x</sub>、SiN和ILD))测量测试试件的厚度或薄层电阻。然后将测试试件安装在4英寸长的塑料锁镊上,并按照通用程序3中的清洁程序中所描述,使试件含Co、W、TiO<sub>x</sub>、SiN或ILD层的面朝向搅拌棒来处理试件10分钟。

[0080] 在最后的氮气干燥步骤之后,从塑料锁镊中取出试件,并将其放入有盖的塑料载体中。然后,使用Woollam M-2000X,通过四点探针,CDE Resmap 273(用于金属膜(Co和W))或通过椭圆偏光仪(用于介电膜(TiO<sub>x</sub>、SiN和ILD))在处理后的测试试件表面上采集后厚度或薄层电阻。

[0081] 实施例1

[0082] 根据通用程序1制备制剂实施例1-3(FE1-3),并根据通用程序2和3进行评价。制剂总结在表1中,测试结果总结在表2中。表2中的结果是在40°C的清洁温度下10分钟的清洁时间内获得的。

[0083] 表1

[0084]

组成[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-磺基苯甲酸酐	0.1%	0.1%	0.125%
苯代三聚氰胺	0.03%	0.03%	0.03%
5-氨基四唑	0.028%	0.05%	0.05%
水	0.62%	0.62%	0.62%
总计	100.00%	100.00%	100.00%

[0085] 表2

材料	FE-1 蚀刻率	FE-2 蚀刻率	FE-3 蚀刻率
Co, Å/min	1.0	0.2	0.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 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 清洁时间的 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的损失, Å/min	16.9	22.3	27.8
溶液外观	清澈	清澈	清澈

[0087] 制剂实施例1-3均很好地清洁蚀刻后残余物。如表1所示,在清洁期间,制剂实施例1-3表现出的Co蚀刻速率和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蚀刻速率显著低于它们可被接受的水平(即,Co为1.5Å/min,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为20Å/min)。换句话说,当用于去除半导体衬底上的残余物时,这些制剂可以显著抑制Co和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的腐蚀。

[0088] 实施例2

[0089] 根据通用程序1制备比较制剂实施例1-6 (CFE-1至CFE-6) 和制剂实施例4 (FE-4), 并根据通用程序2和3进行评价。制剂总结在表3中,测试结果总结在表4中。表4中的结果是在40°C的清洁温度下10分钟的清洁时间内获得的。

[0090] 表3

[0091]

组成[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-氨基-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%
总计	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
pH值	0.74	1.14	2.19	4.21	1.46	1.76	1.96

[0092] DEGEBE = 二乙二醇丁醚

[0093] MSA = 甲磺酸

[0094] 表4

材料	蚀刻速度 (Å/min)						
	CFE-1	CFE-2	CFE-3	CFE-4	CFE-5	CFE-6	FE-4
[0095] Co	3.0	66.4	12.4	-1.2	-0.9	-1.5	-0.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	0.62	0.48	0.55	0.55	0.65	0.67	0.44

[0096] 如表4所示,CFE-1至CFE-6(含有一种二唑或三唑)表现出相对高水平的Co和/或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蚀刻速率,而FE-4(含有一种四唑)表现出相对低水平的Co和/或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蚀刻速率。

[0097] 实施例3

[0098] 根据通用程序1制备比较制剂实施例7-13(CFE-7至CFE-13)和制剂实施例5-7(FE-5至FE-7),并根据通用程序2和3进行评价。制剂总结在表5中,测试结果总结在表6中。表6中的结果是在35°C的清洁温度下10分钟的清洁时间内获得的。

[0099] 表5

组成[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%
苯代三聚氰胺	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%
[0100] 5-氨基-1H-四唑	0	0	0	0	0	0	0	0.43%	0.43%	0.43%
3,5-二氨基-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%
总计	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

[0101] DEGEE=二乙二醇乙醚HG=己二醇

[0102] 2-SBA=2-磺基苯甲酸酐表6

材料	蚀刻速度 (Å/min)									
	CFE-7	CFE-8	CFE-9	CFE-10	CFE-11	CFE-12	CFE-13	FE-5	FE-6	FE-7
[0103] 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.1	6.3	9.4	13.3	1.7	1.8	1.9	0.3	17.3	12.1
观察	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈

[0104] 所有测试的制剂都能很好地清洗蚀刻后残余物。然而,如表6所示,FE-5至FE-7(包含四唑)显示出针对ZrOx、Co、SiN和/或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的相对低的蚀刻速率。相比之下,CFE-7至CFE-10(不含唑)显示出针对Co和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的相对高的蚀刻速率。

[0105] 实施例4

[0106] 根据通用程序1制备比较制剂实施例14-20 (CFE-14至CFE-20) 和制剂实施例8-10 (FE-8至FE-10), 并根据通用程序2和3进行评价。制剂总结在表7中, 测试结果总结在表8中。表6中的结果是在35°C的清洁温度下10分钟的清洁时间内获得的。

[0107] 表7

组成[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%
苯代三聚氰胺	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-氨基-1,2,4-三唑	0	0	0	0	0	0.65%	0	0	0	0
3,5-二氨基-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-氨基-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%
总计	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

[0109] DEGHE=二乙二醇己醚表8

材料	蚀刻速度 (Å/min)									
	CFE-14	CFE-15	CFE-16	CFE-17	CFE-18	CFE-19	CFE-20	FE-8	FE-9	FE-10
ZrO <sub>x</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.1	3.2	1.1	6.0	5.0	2.6	0.7	2.3	1.3	4.8
观察	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈

[0111] 所有测试的制剂都能很好地清洗蚀刻后残余物。然而, 如表8所示, FE-8至FE-10 (包含四唑) 显示出针对ZrO<sub>x</sub>、Co、SiN和/或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的相对低的蚀刻速率。相比之下, CFE-14至CFE-16 (不含唑) 显示出针对Co和/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的相对的蚀刻速率。

[0112] 实施例5

[0113] 根据通用程序1制备制剂实施例11-16 (FE-11至FE-16), 并根据通用程序2和3进行评价。制剂总结在表9中, 测试结果总结在表10中。表10中的结果是在35°C的清洁温度下10分钟的清洁时间内获得的。

[0114] 表9

组成[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%
苯代三聚氰胺	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%
5-氨基-1H-四唑	0.43%	0.43%	0.43%	0.43%	0.43%	0.43%
3,5-二氨基-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%
总计	100%	100%	100%	100%	100%	100%

[0116] EG=乙二醇

[0117] 表10

材料	蚀刻速度 (Å/min)					
	FE-11	FE-12	FE-13	FE-14	FE-15	FE-16
ZrOx	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.3	1.5	2.7	1.4	1.0	4.0
观察	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈

[0119] NA=不适用

[0120] a-Si=非晶硅

[0121] 所有测试的制剂都能很好地清洗蚀刻后残余物。另外,如表10所示,FE-11至FE-16(包含四唑)显示出针对ZrOx、Co、ILD、SiN、TiN、非晶硅、SiOC和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的相对低的蚀刻速率。

[0122] 实施例6

[0123] 根据通用程序1制备比较制剂实施例21-45(CFE-21至CFE-45)和制剂实施例17-24(FE-17至FE-24),并根据通用程序2和3进行评价。制剂总结在表11中,测试结果总结在表12中。表12中的结果是在35°C的清洁温度下10分钟的清洁时间内获得的。

[0124] 表11

[0125]

组成 [wt%]	HF	溶剂 1	溶剂 2	唑 1	唑 2/3	酸	其他	水
CFE-21	0.8%	DEGEE 97%	无	2E4MI 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-22	0.8%	DEGEE 90%	无	2E4MI 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-23	0.8%	DEGEE 85%	无	2E4MI 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-24	0.8%	DEGEE 80%	无	2E4MI 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-25	0.8%	DEGEE 97%	无	2E4MI 1.0%	无	无	无	剩余
CFE-26	0.8%	DEGEE 97%	无	3-氨基吡唑 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-27	0.8%	DEGEE 97%	无	3,5-二甲基吡唑 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-28	0.8%	DEGEE 97%	无	1-甲基咪唑 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-29	0.8%	DEGEE 97%	无	2-苯基咪唑 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-30	0.8%	DEGEE 97%	无	2-甲基-苯并咪 唑 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-31	0.8%	DEGEE 97%	无	吡唑 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-32	0.8%	DEGEE 97%	无	2E4MI 1.0%	无	p-TSA 2.0%	无	剩余
CFE-33	0.8%	DEGEE 97%	无	2E4MI 1.0%	无	苯甲酸 2.0%	无	剩余
CFE-34	0.8%	DEGEE 97%	无	2E4MI 1.0%	无	乙烷磺酸 2.0%	无	剩余
CFE-35	0.8%	DEGEE 97%	无	2E4MI 1.0%	无	磷酸 2.0%	无	剩余
CFE-36	0.8%	DEGEE 95%	无	2E4MI 1.0%	无	1-羟乙基-1,1-二 磷酸 2.0%	无	剩余
CFE-37	0.8%	PG 97%	无	2E4MI 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-38	0.8%	DEG 97%	无	2E4MI 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-39	0.8%	DEGME 97%	无	2E4MI 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-40	0.8%	DEGBE 97%	无	2E4MI 1.0%	无	硫酸	无	剩

[0126]

						2.0%		余
CFE-41	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-42	0.8%	DEGBE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-43	0.8%	DEGEE 52%	PG 45%	2E4MI 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-44	0.8%	DEGEE 52%	EG 45%	2E4MI 1.0%	无	硫酸 2.0%	无	剩余
CFE-45	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	无	硫酸 2.0%	AlCl <sub>3</sub> 1.0%	剩余
FE-17	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	3-氨基吡唑 1.0%	硫酸 2.0%	无	剩余
FE-18	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	3-氨基-1,2,4- 三唑 1.0%	硫酸 2.0%	无	剩余
FE-19	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	5-甲基-BTA 1.0%	硫酸 2.0%	无	剩余
FE-20	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	5-氨基四唑 1.0% 3-氨基-1,2,4- 三唑 1.0%	硫酸 2.0%	无	剩余
FE-21	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	5-苯基四唑 1.0%	硫酸 2.0%	无	剩余
FE-22	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	3,5-二甲基吡唑 1.0%	5-氨基四唑 1.0%	硫酸 2.0%	无	剩余
FE-23	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	5-氨基四唑 1.0% 3-氨基-1,2,4- 三唑 1.0%	硫酸 2.0%	AlCl <sub>3</sub> 1.0%	剩余
FE-24	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	3,5-二甲基吡唑 1.0%	5-氨基四唑 1.0% 3-氨基-1,2,4- 三唑 1.0%	硫酸 2.0%	AlCl <sub>3</sub> 1.0%	剩余

[0127] PG=丙二醇

[0128] DEG=二乙二醇

[0129] DEGHE=二乙二醇甲醚

[0130] 2E4MI=2-乙基-4-甲基咪唑

[0131] 5-甲基-BTA=5-甲基苯并三唑

[0132] p-TSA=对甲苯磺酸

[0133] 表12

[0134]

组成[wt%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ER (Å/min)	Co ER (Å/min)	SiO <sub>2</sub> 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

[0135] ER=蚀刻率

[0136] p-Si=多晶硅

[0137] 如表12所示,在所有测试过的晶圆中,FE-17至FE-24(包含二唑和一种或两种其他唑(例如,二唑、三唑或四唑))显示出针对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co、SiO<sub>2</sub>和p-Si的相对低的蚀刻速率和优异清洁能力。相比之下,CFE-21至CFE-45(包含单个二唑)显示出针对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co、SiO<sub>2</sub>和p-Si的相对高的蚀刻速率。

[0138] 尽管已经参考本发明的某些实施例对本发明进行了详细描述,但是应当理解,修改和变化在所描述和所要求保护的精神和范围内。