



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1914309 B

(45) 授权公告日 2011.03.23

(21) 申请号 200580004044.0

C11D 3/33(2006.01)

(22) 申请日 2005.01.24

C11D 3/28(2006.01)

C11D 7/26(2006.01)

(30) 优先权数据

C11D 7/32(2006.01)

60/550,997 2004.03.05 US

C11D 3/22(2006.01)

10/956,272 2004.10.01 US

C11D 3/34(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C11D 7/34(2006.01)

2006.08.04

(56) 对比文件

(86) PCT申请的申请数据

EP 1363321 A2, 2003.11.19, 第 0001、0002

PCT/IB2005/000165 2005.01.24

段, 0011-0031 段; 权利要求; 实施例.

(87) PCT申请的公布数据

US 6200947 B1, 2001.03.13, 权利要求 4-8.

W02005/093031 EN 2005.10.06

US 2003099908A1 20030529, 2003.05.29, 权

利要求; 实施例 3.

(73) 专利权人 液体空气乔治洛德方法利用和研
究的具有监督和管理委员会的有
限公司

US 6486108 B1, 2002.11.26, 权利要求 1-5.

EP 1310989 A1, 2003.05.14, 第 0001、0009、

0010、0012、0016、0023、0029、0033、0035、0043;

权利要求; 实施例 10.

地址 法国巴黎

(72) 发明人 M·L·菲施尔 A·米斯拉

US 6465403 B1, 2002.10.15, 第 1 栏 11-17

行, 第 7 栏 35-55 行; 实施例 29; 表 28.

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

US 6245208 B1, 2001.06.12, 第 8 栏 18-33

行; 表 I; 第 11 栏 24-34 行.

代理人 孙爱

审查员 李伟

(51) Int. Cl.

C11D 11/00(2006.01)

C11D 3/20(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

改进的用于 CMP 后清洗的酸性化学处理剂

(57) 摘要

本公开内容讨论半导体器件生产过程中对晶片进行化学机械平坦化 (CMP) 处理后清洗半导体晶片的方法。公开一种用于 CMP 后清洗含金属、特别是铜互连线的晶片的酸性化学处理剂。在不显著侵蚀金属、不在表面留下沉积物或不给晶片带来大量有机 (如碳) 污染物的条件下从晶片表面移出淤浆颗粒、特别是铜或其它金属颗粒, 同时还能保护金属不被氧化和侵蚀。此外, 存在至少一种强螯合试剂来将金属离子络合到溶液中, 促使金属从电介质移出, 并避免再沉积到晶片上。使用酸性化学处理剂能够使 CMP 之后所用的清洗溶液的 pH 与晶片表面所用的最后浆液相匹配。

1. 一种半导体工件的酸性 pH 清洗组合物,该组合物包括:
清洗剂,所述清洗剂是柠檬酸铵 ;和
抗侵蚀化合物,其中所述抗侵蚀化合物是抗坏血酸和巯基丙氨酸。
2. 权利要求 1 的组合物,进一步包括表面活性剂。
3. 权利要求 2 的组合物,其中所述表面活性剂选自非离子型、阴离子型、阳离子型、两性离子型和两性表面活性剂、和它们的混合物。
4. 权利要求 1 的组合物,进一步包括稀释剂。
5. 权利要求 1 的组合物,其中 pH 值介于 2 到 6 之间。
6. 权利要求 3 的组合物,进一步包括稀释剂。
7. 权利要求 1 的组合物,进一步包括巯基丙酸。
8. 权利要求 7 的组合物,进一步包括表面活性剂。
9. 权利要求 8 的组合物,其中所述表面活性剂选自非离子型、阴离子型、阳离子型、两性离子型和两性表面活性剂、和它们的混合物。
10. 权利要求 9 的组合物,进一步包括稀释剂。
11. 一种清洗半导体工件的方法,该方法包括如下步骤:
提供半导体工件,
将所述半导体工件与包括下述成分的酸性 pH 清洗溶液接触:
清洗剂,所述清洗剂是柠檬酸铵 ;和
抗侵蚀化合物,其中所述抗侵蚀化合物是抗坏血酸和巯基丙氨酸。
12. 权利要求 11 的方法,所述清洗溶液进一步包括选自非离子型、阴离子型、阳离子型、两性离子型和两性表面活性剂及其混合物的表面活性剂。
13. 权利要求 11 的方法,所述清洗溶液进一步包括稀释剂。
14. 权利要求 11 的方法,其中所述半导体工件包括金属线、阻隔材料和电介质。
15. 权利要求 14 的方法,其中所述金属线包括铜。
16. 权利要求 15 的方法,其中所述阻隔材料包括选自 Ta、TaN、Ti、TiN、W 和 WN 的材料。

改进的用于 CMP 后清洗的酸性化学处理剂

技术背景

[0001] 电子晶片的生产过程包括在化学机械平坦化 (CMP) 过程之中或之后用液体溶液清洗半导体工件的步骤。“半导体工件”是一种尚未完工的微电子器件,一般是一种硅晶片表面或其中形成有活性区域的硅晶片。用多层金属,一般是已沉积于硅基材上的铜或钨使活性区域连接起来。当用铜作为互连材料时,采用金属镶嵌法,从而使铜沉积到蚀刻于夹层间电介质中的线内,然后用 CMP 法移除过量铜并进行表面平坦化处理,之后是清洗步骤。清洗过程(“CMP 后清洗”)的目标是在不会显著刻蚀金属、不在表面留下沉积物或不给半导体工件带来大量杂质的条件下移除半导体工件表面上 CMP 步骤的残余物。并且,最好是能保护金属表面不受各种机理如化学刻蚀、电化侵蚀或光诱侵蚀所引起的侵蚀。金属表面的侵蚀会导致金属凹陷或金属线变薄。酸溶液在从硅晶片表面移除有机杂质和络合残留酮方面通常很有效。因此最好是有一种能在中到低 pH 区域有效的清洗溶液。在 CMP 后清洗过程所用的清洗机 and 超声波清洗单元中通常使用用酸性化学处理剂。

[0002] 清洗溶液可包含各种能在清洗过程中发挥不同作用的化学品。清洗溶液必须包含“清洗剂”。“清洗剂”是溶液中能从半导体工件表面移除残留 CMP 淤浆颗粒、一般为金属颗粒的组分。清洗溶液也可包含“螯合剂”、“抗侵蚀化合物”和/或“表面活性剂”。“螯合剂”通过将清洗溶液中的金属络合来帮助避免已移出的金属再沉积到半导体工件上。“抗侵蚀化合物”是溶液中能保护金属表面不受诸如清洗溶液侵蚀、氧化、清洗后侵蚀、电蚀或光诱蚀等各种机理侵蚀的组分。“表面活性剂”是清洗溶液中能改进湿润特性和避免形成水痕的组分。

[0003] 美国专利 06194366、06200947、06436302、06492308、06546939、06673757 和美国专利公告 2001/0004633 公开了 CMP 后清洗溶液的相关信息。但这些参考资料会有下列一或多个缺点。

[0004] 最佳清洗溶液应能保护半导体器件的金属表面不会有高静态侵蚀速率和通过在表面形成保护膜而使金属不会被氧化,金属半导体工件的表面一般是铜并形成半导体晶片的导电通路。由于半导体晶片上的部件尺寸很小,金属线要尽可能薄同时仍能承载所期望的电流。任何表面侵蚀或金属凹陷都会造成金属线变薄(溶解)并导致半导体器件性能很差或不能工作。因此,在金属表面形成适当抗侵蚀膜来保护金属表面不被侵蚀是很重要的。一些本技术领域可获得的清洗溶液没有提供成膜剂,因此会受遇到高静态侵蚀速率和/或高 RMS 值的问题。

[0005] 清洗溶液的防侵蚀能力可通过测量已用目标溶液清洗的金属的静态侵蚀速率或表面粗糙度(用 RMS 定量表征,根均方值)来定量表征。高静态侵蚀速率表示金属表面发生溶解。高 RMS 值表示晶界处金属受侵蚀造成粗糙表面。有效的抗侵蚀化合物能减少金属的侵蚀,这可从清洗步骤后所测定的低静态侵蚀速率和 RMS 值看出。清洗溶液的抗侵蚀性也可用本领域技术人员周知道电化学法直接测量。

[0006] 一个保护金属表面不发生氧化侵蚀的优选方法是在清洗过程中或之后钝化金属表面。一些现有的清洗化学处理剂不能钝化金属,导致清洗步骤期间或之后因金属表面氧

化而发生侵蚀现象。

[0007] 另外,最好是一步法清洗和保护半导体表面。一些将晶片表面平坦化的化学处理法包括清洗步骤,之后再加一个用水或抑制剂溶液漂洗的步骤。一些漂洗剂可能会在工件表面留下沉积物,因此而污染晶片。增加第二步还会因加长生产过程、必须处理更多化学品和更多步骤而使过程复杂化和有可能带来更多污染源或其它质量控制问题的情况而带来缺点。显然,很希望有一种能清洗和保护半导体工件表面的方法。

[0008] 清洗化学处理剂移出残余金属和将其保留在清洗溶液中的能力是 CMP 后清洗溶液的很重要特性。能够络合清洗溶液中残余金属的化学品是一些有效的清洗试剂,因为残余金属一经移出后就不会再沉积到半导体工件上。这些络合化学试剂又称为“螯合剂”。清洗溶液中所用的化学处理剂若不能络合残余金属则一般很难完成所期望的清洗任务。因此,最好是有一种能够移出并络合清洗溶液所溶解金属的清洗溶液。

[0009] 清洗半导体表面时的另一常见问题是会杂质有沉积于半导体器件的表面。任何甚至只沉积有极少量不期望组分分子如碳的清洗溶液都会反过来影响半导体器件的性能。需要漂洗步骤的清洗溶液也会导致杂质沉积于表面。因此,最好使用不会在半导体表面留下任何残余物的清洗化学处理剂。

[0010] 清洗溶液中最好还有一种表面湿润剂。表面湿润剂能有助于表面不再产生因附着于表面的液滴所造成的斑点而使半导体工件免受污染。表面的斑点(又称水痕)可使测量光点缺陷的计量仪器饱和,因此隐匿了半导体工件中的缺陷。

[0011] 如上所述,可获得的清洗溶液不能充分满足 CMP 后清洗的全部要求。本发明的化学处理剂利用多种添加剂来提供一种对氧不敏感、能有效移出颗粒物、能从电介质表面移除金属、处于中性到低 pH 范围、能保护金属不被侵蚀和溶解且不会污染半导体表面的溶液。

[0012] 概述

[0013] 本发明提供一种对氧不敏感、能有效移出残留颗粒物、能从电介质表面移除金属特别是铜、处于中性到低 pH 范围、能保护金属不被氧化、侵蚀和溶解且不会污染半导体表面的半导体工件清洗溶液。并且,清洗和保护金属表面的操作在单一步骤中用单一溶液完成。

[0014] 本发明的清洗溶液包括清洗剂和抗侵蚀化合物。清洗剂是柠檬酸铵、草酸铵、天冬氨酸、苯甲酸、柠檬酸、巯基丙氨酸、甘氨酸、葡糖酸、谷氨酸、组氨酸、马来酸、草酸、丙酸、水杨酸或酒石酸之一或多种这些清洗剂的组合。抗侵蚀化合物是抗坏血酸、苯并三唑、咖啡酸、肉桂酸、巯基丙氨酸、葡萄糖、咪唑、巯基噻唑啉、巯基乙醇、巯基丙酸、巯基苯并噻唑、巯基甲基咪唑、单宁酸、硫甘油、硫代水杨酸、三唑、香草醛或香草酸的之一或多种这些抗侵蚀化合物的组合。

[0015] 本发明清洗剂也是螯合剂。本发明的清洗作用能有效从半导体工件表面移出金属并络合移出到溶液中的金属。从而通过避免金属再沉积到半导体工件表面的方法使清洗效率得到提高。

[0016] 本发明的抗侵蚀化合物能保护半导体工件不被氧化和侵蚀。抗侵蚀化合物能有效在半导体工件的金属上形成膜来保护金属表面在清洗步骤之中或之后不受化学、电化学和光诱发侵蚀。一个优选方案是将金属表面还原来形成保护性膜,通过保护金属表面不受攻

击而使金属保持其所期望的厚度和电载能力。

[0017] 本发明的清洗溶液对氧高度不敏感,因为其不含任何对氧敏感的化合物。因对氧高度不敏感,清洗溶液的操作不受清洗设备内所存在空气的影响。因此,本发明清洗溶液可在不用采取额外措施来清除储存、输送和清洗设备内基本所有空气的条件下使用。

[0018] 本发明的清洗溶液能清洁半导体工件并在同一步骤中于金属表面形成一层抗侵蚀膜。由于在单一步骤中完成清洁和抗侵蚀操作,则很少有因完全不同的抗侵蚀溶液操作所带来的意外污染的可能性。并且,因不必增加另外的抗侵蚀步骤而节省了宝贵的处理时间。

[0019] 一些优选的清洗溶液方案包括表面活性剂,又称表面湿润剂。表面活性剂有助于避免表面产生可能是污染源或隐匿半导体工件缺陷的斑点(水痕)。

[0020] 说明

[0021] 本发明是一种用于清洗半导体工件的酸性清洗溶液。清洗溶液组合物包括清洗剂和抗侵蚀化合物。优选的清洗剂是柠檬酸铵、草酸铵、天冬氨酸、苯甲酸、柠檬酸、巯基丙氨酸、甘氨酸、葡糖酸、谷氨酸、组氨酸、马来酸、草酸、丙酸、水杨酸、酒石酸或它们的混合物。优选的抗侵蚀化合物是抗坏血酸、苯并三唑、咖啡酸、肉桂酸、巯基丙氨酸、葡萄糖、咪唑、巯基噻唑啉、巯基乙醇、巯基丙酸、巯基苯并噻唑、巯基甲基咪唑、单宁酸、硫甘油、硫代水杨酸、三唑、香草醛、香草酸或它们的混合物。

[0022] 优选的清洗溶液可包含多种清洗剂的混合物。并且,优选的清洗剂可起多个作用,例如,一种优选的清洗剂巯基丙氨酸能络合溶液中的金属和钝化金属表面。

[0023] 优选方案可包含多种抗侵蚀化合物。例如一种优选的清洗溶液包括柠檬酸铵作为清洗剂和抗坏血酸与巯基丙氨酸的混合物作为抗侵蚀剂。在此方案中,优选的混合物含有 5wt% 浓度的柠檬酸铵、0.5wt% 的抗坏血酸和 0.5wt% 的巯基丙氨酸。优选方案可在使用之前用去离子(DI)水稀释 5-20 倍。另一个优选清洗溶液包括柠檬酸铵和抗坏血酸与巯基丙氨酸的混合物。

[0024] 本发明清洗溶液的优选方案具有中性到酸性 pH,甚至更优选是 pH 约 2-6。

[0025] 清洗溶液可以浓缩液形式提供,或者用水或本领域技术人员周知的其它适用稀释剂稀释后提供。

[0026] 一个优选的清洗溶液方案包括能促使半导体表面更湿润的表面活性剂。优选方案包括但不限于非离子型、阴离子型、阳离子型、两性离子型或称两性表面活性剂或它们的混合物。

[0027] 本领域技术人员可采用常规化学混合技术,不用过多实验就能制备本发明的清洗溶液。

[0028] 实施例

[0029] 参照下列实施例来更详细地说明本发明,只是例示说明的目的而不应当看成是对本发明范围的限定。

[0030] 实施例 1

[0031] 对本发明的化学品进行试验来测定其相比于市售酸性 CMP 后清洗剂的颗粒移出效率。用包括氧化硅颗粒的市售阻隔层 CMP 浆液将覆铜晶片污染,然后在一个超声波洗槽内用本发明化学品试样通过漂洗和喷洗干燥处理来清洁晶片。研究内容还包括一个未受任

何浆液颗粒污染的空白晶片以及一个仅用 DI 水清洗的被污染晶片,用来进行比较。表 1 所示结果表明本发明的一个方案在从铜表面移出残留浆液颗粒方面比市售的替换品更为有效。经标准 KLA-Tencor SP1 法测定,用本发明化学品清洁的晶片上颗粒数较接近未污染的晶片且低于用市售酸性 CMP 后清洗剂清洗的晶片。

[0032] 表 1

[0033]

清洗化学处理剂	缺陷总数	
	所有	Lpd
	【 # 】	【 # 】
空白晶片	742	706
DI 水清洗	65431	65402
市售化学处理剂	1852	1368
柠檬酸铵 + 抗坏血酸 + 巯基丙氨酸	1457	1451

[0034] 表 1:置于氧化硅颗粒浆液并用 DI 水、市售品和一个本发明优选方案清洗后 Cu 晶片的 SP1 颗粒移出数据。“所有”意指所有缺陷的总数,“Lpd”意指亮点缺陷,【#】意指数量。

[0035] 实施例 2

[0036] 在第二个研究中,将有图案 Cu/ 低 k 和覆铜晶片置于本发明化学品及市售替换品中处理,以便测定每种化学品在保护铜和阻隔层材料不被侵蚀和溶解方面的效能。表 2 示出一套这些实验的数据,说明本发明优选方案在保护阻隔层方面的效能要远远高于市售 CMP 后清洗剂。这些数据还指出本化学品更能保护铜不受侵蚀且仍能更有效地清洗表面颗粒,如实施例 1 所显见。

[0037] 表 2

[0038]

	Cu	阻隔层
市售化学处理剂	(ppb)	(ppb)
柠檬酸铵 + 抗坏血酸 + 巯基丙氨酸	20.2	< 0.5
市售化学处理剂	41	34

[0039] 表 2:经市售品和本发明优选方案处理的有图案晶片的铜和阻隔层溶解值。优选方案能够保护阻隔层材料免于电蚀。

[0040] 尽管已参照某些优选方案对本发明进行了很详细的说明,但其它方案也是可行的。例如组合物可实际用于非 CMP 后清洗的另外过程。此外,半导体工件的清洗操作可采用各种不同清洗溶液浓度、温度和条件来完成。并且,本发明可用来清洗各种表面,包括但不限于含铜、硅的表面和电介质薄膜。因此,所附权利要求的范围和精神不受本文所包含的

优选方案说明的限制。本申请人的发明将覆盖所有属于所附权利要求定义的本发明范围和精神
的改进、等价和替代方案。