

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01810723.0

H01L 21/3105

H01L 21/321

H01L 21/306

C11D 17/00

G03F 7/42

H01L 21/3213

H01L 21/311

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1205655C

[22] 申请日 2001.6.6 [21] 申请号 01810723.0

[30] 优先权

[32] 2000.6.6 [33] US [31] 09/587,883

[86] 国际申请 PCT/US2001/018402 2001.6.6

[87] 国际公布 WO2001/095381 英 2001.12.13

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.5

[71] 专利权人 ESC 公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 沙利亚·内格西尼 杰夫·巴恩斯

徐定颖

审查员 危 峰

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 贾静环 宋 莉

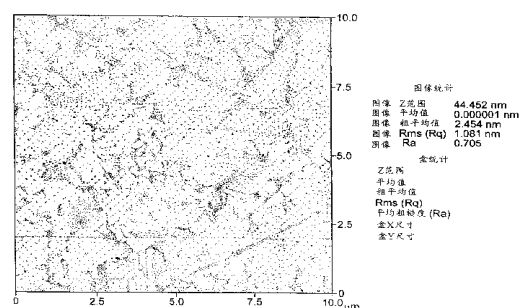
C11D 1/62

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 14 页

[54] 发明名称 后化学 - 机械平面化 (CMP) 清洗组合物

[57] 摘要

本发明公开一种用于清洗微电子基板的清洗溶液，特别是用于后 CMP 或通孔成形清洗的清洗溶液。该清洗溶液包括氢氧化季铵、有机胺、腐蚀抑制剂和水。优选的清洗溶液包括氢氧化四甲铵、一乙醇胺、抗坏血酸和水，该清洗溶液的碱度大于 0.073 毫克当量碱/克溶液。



ISSN 1008-4274

- 1、一种清洗溶液，该清洗溶液用于清洗制造含铜的集成电路过程中化学机械抛光后的所述集成电路，该清洗溶液包括：
- 5 0.05-12.4wt%的选自氢氧化四烷基铵的氢氧化季铵，其中的烷基含有 C_1 - C_{10} 原子中的一种或 C_1 - C_{10} 原子中的组合；
- 0.2-27.8wt%的选自一乙醇胺、氨基乙基乙醇胺、N-甲氨基乙醇、氨基乙氧基乙醇、二乙醇胺、三乙醇胺、 C_2 - C_5 链烷醇胺及其混合物的极性有机胺；
- 10 0.1-10.9wt%的选自抗坏血酸、L+-抗坏血酸、异抗坏血酸、抗坏血酸衍生物及其组合的腐蚀抑制剂；和余量的水；
- 其中溶液的碱度大于 0.073 毫克当量碱/克溶液。
- 2、一种用于清洗含铜微电子基板的清洗溶液，该清洗溶液包括：
- 0.5-12.4wt%的氢氧化四甲铵；
- 15 0.2-27.8wt%的一乙醇胺；
- 0.2-10.9wt%的抗坏血酸和余量的去离子水；
- 其中溶液的碱度大于 0.073 毫克当量碱/克溶液。
- 3、根据权利要求 2 的清洗溶液，其中该溶液的碱度大于约 0.1 毫克当量碱/克溶液。
- 20 4、一种用于 CMP 清洗的清洗溶液，其基本上由 0.05wt%-1.25wt%的氢氧化四甲铵、0.2wt%-2.25wt%的一乙醇胺、0.2-10.9wt%的抗坏血酸和余量的水组成。
- 5、一种通孔清洗溶液，其基本上由 7.5wt%-12.4wt%的氢氧化四甲铵、12.5wt%-27.8wt%的一乙醇胺、0.2wt%-10.9wt%的抗坏血酸和余量的水组成。
- 25 6、一种清洗溶液，该清洗溶液用于清洗在制造含铜的集成电路过程中化学机械抛光后的所述集成电路，该清洗溶液基本上由 1.5-12.5wt%的浓缩物和 87.5-98.5wt%的去离子水组成，该浓缩物由下述物质组成：3.0-12.4wt%的选自氢氧化四烷基铵的氢氧化季铵，其中的烷基含有 C_1 - C_{10} 原子中的一种或 C_1 - C_{10} 原子的组合；5.0-27.8wt%的选自一乙醇胺、氨基乙基乙醇胺、
- 30 N-甲氨基乙醇、氨基乙氧基乙醇、二乙醇胺、三乙醇胺、 C_2 - C_5 链烷醇胺及其混合物的极性有机胺；0.1-10.9wt%的选自抗坏血酸、L+-抗坏血酸、异抗

坏血酸、抗坏血酸衍生物及其混合物的腐蚀抑制剂且余量为水；该溶液的碱度大于 0.073 毫克当量碱/克溶液。

- 7、一种用于清洗含铜微电子基板的清洗溶液，该清洗溶液基本上由 1.5-12.5wt%的浓缩物和 87.5-98.5wt%的去离子水组成，该浓缩物由下述物
- 5 质组成：5.0-12.4wt%的氢氧化四甲铵，2.0-27.8wt%的一乙醇胺，2.0-10.9wt%的抗坏血酸和余量的水，该溶液的碱度大于 0.073 毫克当量碱/克溶液。

后化学-机械平面化(CMP)清洗组合物

5 发明领域

总的来说，本发明涉及后化学机械抛光(post chemical-mechanical polishing, 后 CMP)清洗作业领域，更具体地说，本发明涉及微电子基板的后 CMP 清洗溶液。

10 发明背景

目前制造半导体器件的方法是一个复杂的多步骤过程。化学-机械平面化(CMP)法现在是大多数先进的半导体作业中的公知技术，用来在生产几何尺寸小于 0.35 微米的器件时用于将各种基板平面化。

15 CMP 法包括在受控的化学、压力和温度条件下对着润湿的抛光表面夹持和旋转半导体材料的薄平基板。用含抛光剂如氧化铝(alumina)或二氧化硅(silica)的化学浆液作为磨料。化学浆液中还含有选择用于在加工过程中蚀刻基板各个表面的化学物质。在抛光过程中将机械和化学去除物质的方法相结合能够达到将表面超级平面化的作用。

20 但是，CMP 法在半导体基板表面上留下有杂质(contamination)。这种杂质由可能由氧化铝或二氧化硅组成的来自抛光浆液的磨料颗粒及加入抛光浆液的反应性化学物质构成。杂质层可能还包括抛光浆液和抛光表面的反应产物。为了避免器件可靠性降低，且为了避免引入能够使产率降低的缺陷，必须在对半导体基板进行后续加工前去除这些杂质。人们因此而开发了用于清洗 CMP 残层的基板表面的后 CMP 清洗溶液。

25 传统上用基于氢氧化铵的碱性溶液进行后 CMP 清洗。目前大多数 CMP 用在含铝、钨、钽和氧化物的表面上。

30 但是，在制造半导体时，铜日益成为生产互联的材料。铜正在取代铝作为制造这些器件的金属。传统的后 CMP 法不足以清洗含铜表面。铜、氧化铜和浆液颗粒是进行 CMP 工艺后存在于铜表面上的杂质。铜表面能够快速分散在硅和二氧化硅中。因此必须去除所有晶片表面上的铜以防止器件失效。

传统上对氧化铝和二氧化硅基 CMP 工艺有效的后 CMP 清洗溶液对含铜表面无效。铜易于受到这些清洗溶液的破坏。另外，现在的后 CMP 清洗溶液的清洗效率也不能接受。

Nam 的美国专利 5863344 中公开了一种用于半导体器件的清洗溶液，
5 该溶液含有氢氧化四甲铵、乙酸和水。该溶液中优选含有的乙酸与氢氧化四甲铵的体积比是约 1 至约 50。

Ward 的美国专利 5597420 中公开了一种用于清洗基板中有机和无机化合物的含水组合物，这些有机和无机化合物不会腐蚀或溶解基板中的金属线路。所公开的含水组合物优选含有 70-95wt% 的一乙醇胺和约 5wt% 的腐
10 蚀抑制剂如儿茶酚、连苯三酚或五倍子酸。

Ward 的美国专利 5709756 中公开了一种清洗组合物，该组合物含有约 25-48wt% 的羟胺、1-20wt% 的氟化铵和水。该溶液的 pH 大于 8。该溶液还可含有腐蚀抑制剂如五倍子酸、儿茶酚或连苯三酚。

Hardi 等人的美国专利 5466389 中公开一种用于清洗微电子基板的含水
15 碱性清洗溶液。该清洗溶液含有无金属离子的碱性组分如氢氧化季铵(最高含量为 25wt%)、非离子表面活性剂(最高含量为 5wt%)和 pH 调节组分如乙酸，pH 调节组分用于将 pH 控制在 8-10 范围内。

Schwartzkopf 等人的欧洲专利 0647884A1 中公开了含有用于降低金属腐蚀的还原剂的光致抗蚀剂剥离剂。在用于控制金属腐蚀的含碱组分中，
20 该专利使用了抗坏血酸、五倍子酸、连苯三酚。

授权于 Satoh 等人的美国专利 5143648 中公开了作为抗氧化剂的新型抗坏血酸衍生物，此处引入该专利作为参考。

Ward 的美国专利 5563119 中公开了一种含水组合物，该组合物由链烷醇胺、氢氧化四烷基铵和腐蚀抑制剂组成，该组合物用于清洗镀铝无机基
25 板中的有机残余物。

现在需要一种用于含铜表面的后 CMP 清洗组合物。这样的后 CMP 清洗组合物需要基本上能够有效地将目标表面中实质上所有的颗粒去除并且能够防止对含铜基板的腐蚀。这样的后 CMP 清洗组合物还需要能够避免对
30 后 CMP 工艺中使用的工艺设备的破坏。这样的后 CMP 清洗组合物还应当是经济的，能够在很宽的温度范围内有效作业。这样的后 CMP 清洗组合物还应当适用于利用氧化铝或二氧化硅基浆液的 CMP 工艺后的清洗作业。

发明概述

本发明是一种用于清洗微电子基板的含水清洗溶液,该溶液包括选自氢氧化四烷基铵的氢氧化季铵,其中的烷基含有 C_1-C_{10} 原子中的一种或 C_1-C_{10} 原子中的组合;选自一乙醇胺、氨基乙基乙醇胺、N-甲氨基乙醇、氨基乙氧基乙醇、二乙醇胺、三乙醇胺、 C_2-C_5 链烷醇胺及其混合物的有机胺;选自抗坏血酸、L(+)-抗坏血酸、异抗坏血酸、抗坏血酸衍生物、柠檬酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、苯并三唑及其混合物的腐蚀抑制剂。该溶液的碱度大于 0.073 毫克当量碱/克溶液。

因此,本发明的一个方面是一种用于清洗微电子基板的清洗溶液,该清洗溶液包括: 0.05-12.4wt%的选自氢氧化四烷基铵的氢氧化季铵,其中的烷基含有 C_1-C_{10} 原子中的一种或 C_1-C_{10} 原子中的组合; 0.2-27.8wt%的选自一乙醇胺、氨基乙基乙醇胺、N-甲氨基乙醇、氨基乙氧基乙醇、二乙醇胺、三乙醇胺、 C_2-C_5 链烷醇胺及其混合物的极性有机胺;有效量的选自抗坏血酸(维生素 C)、L(+)-抗坏血酸、异抗坏血酸、抗坏血酸衍生物、苯并三唑、柠檬酸、乙二胺四乙酸(EDTA)及其混合物的腐蚀抑制剂;和余量的水。该溶液的碱度大于 0.073 毫克当量碱/克溶液。

本发明的一个方面是一种用于清洗微电子基板的清洗溶液,该溶液包括: a)氢氧化四甲铵, b)一乙醇胺, c)抗坏血酸和去离子水。该溶液的碱度大于 0.073 毫克当量碱/克溶液。优选地是,清洗溶液中氢氧化四甲铵的量是约 0.15wt%至约 1.25wt%,清洗溶液中一乙醇胺的量是约 0.2wt%至约 2.25wt%,清洗溶液中抗坏血酸的量是约 0.10wt%至约 0.9wt%。

本发明的另一方面是一种用于清洗微电子基板的清洗溶液,该清洗溶液基本上由 1.5-12.5wt%的浓缩物和 87.5-98.5wt%的去离子水组成,该浓缩物由下述物质组成: 3.0-12.4wt%的选自氢氧化四烷基铵的氢氧化季铵,其中的烷基含有 C_1-C_{10} 原子中的一种或 C_1-C_{10} 原子中的组合; 5.0-27.8wt%的选自一乙醇胺、氨基乙基乙醇胺、N-甲氨基乙醇、氨基乙氧基乙醇、二乙醇胺、三乙醇胺、 C_2-C_5 链烷醇胺及其混合物的极性有机胺; 2.0-10.9wt%的选自抗坏血酸(维生素 C)、L(+)-抗坏血酸、异抗坏血酸、抗坏血酸衍生物、苯并三唑、柠檬酸、乙二胺四乙酸(EDTA)及其混合物的腐蚀抑制剂且余量为水。该溶液的碱度大于 0.073 毫克当量碱/克溶液。

本发明的另一方面是一种制备用于清洗微电子基板的清洗溶液用的浓缩组合物。该浓缩组合物包括约 3.0wt%至约 12.4wt%的氢氧化四甲铵, 约 5wt%至约 27.8wt%的一乙醇胺, 约 2.0wt%至约 10.4wt%的抗坏血酸和余量的去离子水。清洗溶液的制备方法是至少将约 1.5wt%至接近 100wt%的浓缩物与去离子水混合。也可以不再和水混合而直接使用这种浓缩物。

附图简述

图 1 是在基板上部分抛光的电化学沉积铜表面的原子力显微图(AFM), 其放大的扫描范围为 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 。

10 图 2 是用本发明的溶液处理的图 1 所示晶片的原子力显微图(AFM), 其放大的扫描范围为 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 。

图 3 是用本发明的另一种组合物清洗的图 1 所示铜样品的原子力显微图(AFM), 其放大的扫描范围为 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 。

15 图 4 是用本发明的不同组合物处理的图 1 所示铜样品的原子力显微图(AFM), 其放大的扫描范围为 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 。

图 5 是用本发明的组合物处理之前的通孔的原子力显微图(AFM), 其放大的扫描范围为 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 。

图 6 是用本发明的组合物处理后的图 5 所示通孔的原子力显微图(AFM), 其放大的扫描范围为 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 。

20 图 7A-7D 是表示用本发明的组合物清洗前后的晶片上颗粒数的数据图。图 8A-8D 是用本发明的溶液清洗前后的晶片上颗粒数的扫描图。

发明详述

本发明提供一种用于清洗进行 CMP 工艺后的含铜微电子基板的清洗溶液。一般将 CMP 工艺后的含铜基板的清洗称为"后 CMP 铜清洗(post CMP copper clean)"。在本文中应当将"含铜微电子基板"理解为用于生产微电子设备、集成电路或计算机芯片的基板表面, 其中基板含有含铜组分。含铜组分可以包括如主要是铜或铜合金的金属互联(metallic interconnect)。应当理解的是, 微电子设备表面还可以由半导体材料如作为铜扩散阻挡层金属的 TiN、Ta、TiW 及二氧化硅构成。含铜微电子基板一般含有约 1-100%的铜, 其中包括铜互联。

在制造微电子基板如半导体晶片的过程中,本发明的清洗溶液可用于任何清洗作业。最值得注意的是,这样的清洗适用领域包括后通孔成形(post-Via formation)和后 CMP 工艺。制造传统的半导体基片时有许多需要平面化的步骤,然后去除平面化工艺产生的残余材料。

- 5 本发明的清洗溶液包括氢氧化季铵、有机胺、腐蚀抑制剂和余量的水。氢氧化季铵选自氢氧化四烷基铵(TMAH),其中的烷基含有 C₁-C₁₀原子中的一种或 C₁-C₁₀ 原子中的组合。氢氧化季铵在清洗溶液中的存在量是约 0.05wt%至约 12.4wt%。

- 10 极性有机胺选自一乙醇胺(MEA)、氨基乙基乙醇胺、N-甲氨基乙醇、氨基乙氧基乙醇、二乙醇胺、三乙醇胺、C₂-C₅链烷醇胺及其混合物。极性有机胺在清洗溶液中的存在量是约 0.2wt%至约 27.8wt%。

- 15 腐蚀抑制剂选自抗坏血酸、L(+)-抗坏血酸、异抗坏血酸、抗坏血酸衍生物、柠檬酸、苯并三唑及其混合物。腐蚀抑制剂在清洗溶液中的存在量是约 0.2wt%至约 10.9wt%。希望达到最佳腐蚀量的同时有效地清洗表面,使氧化铜及其它杂质能够从表面上去除。因此,为了达到最佳清洗效果,该工艺通常使晶片表面产生少量的铜损失,但是能够保持晶片的电性能。

- 20 本发明的清洗溶液的碱度大于 0.073 毫克当量碱/克溶液。在本发明的一个实施方案中提供的一种浓缩组合物可以稀释后用作清洗溶液。本发明的浓缩组合物或"浓缩物"的优点是允许用户如 CMP 工艺工程师将浓缩物稀释至所需强度和碱度。产品的浓缩物具有更长的保存期限,更易于运输和储存。

抗坏血酸及其衍生物在食品和药品中广泛地用作抗氧化剂。人们还发现它们对于存在于含水或溶剂环境中的金属或金属合金来说是合适的腐蚀抑制剂。本发明的抗坏血酸及其它组分易于商购。

- 25 本发明的清洗溶液的一个重要特点是溶液中存在有少量非水组分(不是水的组分)。这有很大的经济利益,因为可以更经济地配制有效的清洗溶液,这一点很重要,因为后 CMP 清洗溶液的用量非常大。

- 30 本发明的浓缩液优选包括约 3.0-12.4wt%的 TMAH,约 5.0wt%至约 27.8wt%的 MEA,约 2.0wt%至约 10.4wt%的抗坏血酸和余量的水(优选去离子水)。

另外,本发明的浓缩物还可含有进一步防止在晶片表面上沉积不需要的

金属杂质的螯合剂。在该制剂中还可引入用于 Zn、Cu、Ni、Fe 等的公知金属络合剂。大家还都知道，在许多情况下腐蚀抑制剂的金属防护能力与有机络合物形成剂的络合物形成性能相关。

5 本发明的浓缩物优选稀释后用于后 CMP 清洗，方法是加入去离子水，直到浓缩物是制备的清洗溶液的约 1.5wt%至约 12.5wt%。本发明的清洗溶液可以在从环境温度至约 70°C 的温度下清洗微电子基板。一般大家都能理解清洗效果随温度升高而改进。

如上所述，本发明的清洗溶液的碱度大于 0.073 毫克当量碱/克溶液。更优选使本发明的清洗溶液的碱度保持为大于约 0.091 毫克当量碱/克溶液。

10 本发明的清洗溶液达到了后 CMP 应用中普遍接受的工业清洗性能标准。一般的工业清洗标准是对于 200mm 晶片来说基板晶片上粒度大于 0.2 微米的颗粒数小于 20，而 5mm 的边界排除。

本发明的清洗溶液在配制时不需要表面活性剂，但是并不排除表面活性剂在具体领域中的应用。

15 使用本发明的清洗溶液时，可以使用许多传统的清洗工具，这些清洗工具包括 Verteq 单晶片 megasonic Goldfinger, OnTrak 系统 DDS(双面擦洗器)、SEZ 单晶片喷雾漂洗和 Megasonic 批量湿长凳系统。

本发明的清洗溶液可成功地应用在含铜、钨和/或二氧化硅的表面上。

20 如上所述，本发明的清洗溶液的一种应用方法是通孔清洗。通孔是蚀刻在微电子基板中的孔，这些孔是连接金属层的通道。用气相蚀刻剂蚀刻基板表面产生通孔。基板一般是介电材料如氟化硅玻璃(FSG)。蚀刻工艺完成后必须去除残留在基板表面和通孔壁上的残余物。残余物通常称为"侧壁聚合物"，因为人们还发现这些残余物处于通孔的垂直壁上。蚀刻残余物还可位于通孔底部、金属顶部。本发明的清洗溶液不会和暴露的介电材料发生
25 反应也不会对暴露的介电材料产生影响。

下面的实施例仅仅是为了例示本发明，而不是限定本发明。

实施例 1

进行实验以评价不同组成的后 CMP 清洗溶液的相对清洗性能。制备清洗溶液的方法是将去离子水、TMAH、抗坏血酸及三种胺化合物(MEA、羟
30 胺或 N-一乙醇胺)中的一种混合在一起。制备的清洗溶液的组成示于表 1。为了达到对比的目的，另外制备两种清洗溶液：溶液 10 是在去离子水中有

1.7wt%的 NH_4OH ，溶液 11 是 1:2:10 的 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 。

- 用预清洗的 Fisher 12-550-10 显微载玻片进行"浸渍实验"。在下述步骤中，所有的浸渍过程都进行 5 秒钟，并且都用塑料夹钳处理。样品载片首先浸渍在 CMP 氧化物浆液(Ultraplane P-1500)中，然后浸渍在 250ml 去离子水中，然后浸渍在 W-CMP 浆液(Ultraplane-MC W CMP 碱与去离子水的 1:1 稀释液)中，然后将每一个载片浸渍在 250ml 去离子水中，然后浸渍在清洗溶液中。然后将每一个载片浸渍在 100ml 去离子水中，然后浸渍在另一个分开的去离子水浴中。将载片悬挂起来，在环境条件下晾干。每一次实验后，所有的去离子水浴都要置换成新的。
- 10 以残留的 CMP 浆液为依据，从视觉上评价干燥载片，评价标准是观察到的载片上的浑浊度。将这些干燥载片进行对比，然后从最好(1)到最差(11)进行分级。

结果示于表 1。

表 I							
对比浸渍实验							
	胺	TMAH (wt%)	胺 (wt%)	抗坏血酸 (wt%)	五倍子酸 (wt%)	滴定碱度 毫克当量/克溶液	相对分级
1	MEA	0.5	0.9	0.2	-	0.191	1
2	MEA	0.5	0.9	0.35	-	0.182	2
3	MEA	0.5	0.9	-	0.35	0.182	3
4	NMEA	0.5	0.9	-	0.35	0.154	4
5	MEA	0.5	0.9	-	0.1	0.196	5
6	HA	0.66	0.3	-	0.233	0.235	6
7	HA	0.66	0.6	-	0.233	0.284	7
8	HA	0.33	0.3	-	0.467	0.122	8
9	HA	0.33	0.6	-	0.467	0.171	9
10	-	-	-	-		0.485	10
11	-	-	-	-		NA	11

- 这些结果显示：本发明的优选实施方案性能最好(即，溶液 1 和 2)。本发明的所有溶液都比现有技术的清洗溶液性能(溶液 10 和 11)好。
- 15

实施例 2

评价清洗溶液(A-G)对铜的腐蚀性能。溶液 A 由 0.9wt%的 MEA、0.5wt%的 TMAH、0.35wt%的(L)-抗坏血酸和余量的去离子水组成。溶液 B 由 0.9wt%的 MEA、0.5wt%的 TMAH、0.18wt%的(L)-抗坏血酸和余量的去离子水组成。溶液 C 由 0.9wt%的 MEA 和余量的水组成。溶液 D 由 0.9wt%的 MEA、0.5wt%的 TMAH、0.35wt%的五倍子酸和余量的水组成。溶液 E 由 0.9wt%的 MEA、0.5wt%的 TMAH、0.18wt%的五倍子酸、0.18wt%的苯并三唑和余量的水组成。溶液 F 是缓冲 HF 溶液。溶液 G 是 1.7wt%的 NH₄OH 水溶液。从整片的电化学沉积(ECD)铜晶片(部分抛光)上得到均匀长度和宽度的铜片，然后在环境条件下将铜片置于 200ml 搅拌的样品清洗溶液中 2 分钟。然后将铜晶片从清洗溶液中取出，用去离子水漂洗，然后用氮气干燥。目测铜晶片的颜色变化和失去的光泽。二者都是铜受到腐蚀的证明。对这些处理的铜晶片进行原子力显微测试(AFM)，测试其表面腐蚀情况。

腐蚀结果示于表 II。

表 II			
腐蚀实验数据			
组合物	基板	实验方法	结果
	Cu(ECD),部分抛光	AFM	RMS=0.8 抛光后略有蚀损斑(pitting)
溶液 A	Cu(ECD),部分抛光	AFM	RMS=1.0 最小的蚀损斑, 最小的 Cu 腐蚀
溶液 B	Cu(ECD),部分抛光	AFM	RMS=1.1 最小的蚀损斑, 最小的 Cu 腐蚀
溶液 C	Cu(ECD),部分抛光	AFM	RMS=3.4 略有蚀损斑, 中度 Cu 腐蚀
溶液 D	Cu(ECD),部分抛光	AFM	RMS=3.5 略有蚀损斑, 中度 Cu 腐蚀
溶液 E	Cu(ECD),部分抛光	AFM	RMS=NA 表面被 BTA 改性
溶液 F	Cu(ECD),部分抛光	AFM	RMS=1.3 最小的蚀损斑, 轻度 Cu 腐蚀
溶液 G	Cu(ECD),部分抛光	AFM	RMS=3.8 略有蚀损斑, 中度 Cu 腐蚀

*RMS=AFM 测定的均方根粗糙度。

表 II 中的数据显示: 本发明的优选实施方案(溶液 A)的铜腐蚀防护性能非常好。溶液 A 和 B 的不同在于腐蚀抑制剂的浓度不同。其它所有溶液与该优选实施方案相比都能造成大量的铜表面腐蚀。溶液 G 只是去除了表面上的氧化铜层, 因此发生轻度糙化。

图 1-4 示出用 AFM 扫描的实施例及 RMS 粗糙度数据, 其中, 图 1 是未处理的电化学沉积(ECD)铜晶片, 图 2 是浸渍在溶液 A 中的同一个 ECD

铜晶片，图 3 是浸渍在溶液 B 中的 ECD 铜晶片，图 4 是浸渍在由 0.9wt% 的 MEA、0.5wt% 的 TMAH、0.18wt% 的五倍子酸和余量水组成的溶液中的 ECD 铜晶片。

实施例 3

5 制备一系列清洗溶液，评价含水清洗溶液中 TMAH、MEA 和抗坏血酸的关系。用 TMAH、MEA、抗坏血酸和去离子水的各种组合制备清洗溶液，使 TMAH 浓度为 0.0wt%-0.5wt%；MEA 的浓度为 0wt%-0.9wt%；抗坏血酸的浓度为 0wt%-0.35wt%；溶液的余量为去离子水。制备的实验溶液示于表 III。还要根据实施例 2 的实验步骤评价制备的清洗溶液对铜片的铜腐蚀性能。

10 结果示于表 III。

表 III							
组合物	A	B	C	D	E	F	G
TMAH(wt%)	0.5	X	X	0.5	0.5	X	0.5
MEA(wt%)	0	0.9	X	0.9	X	0.9	0.9
抗坏血酸(wt%)	X	X	0.35	X	0.35	0.35	0.35
水(wt%)	99.50	99.10	99.65	98.60	99.15	98.75	98.25
组合物的碱度 毫克当量/克溶液	0.055	0.147	-0.020	0.202	0.035	0.127	0.182
浸渍实验分级*	3	5	5	3	5	5	1

*1=好，3=一般，5=差

这些结果显示：在浸渍实验中作为清洗剂性能最好的溶液(组合物 G)含有 TMAH、MEA 和抗坏血酸。不含至少一种这些组分的溶液性能不好。这
15 些结果说明当 TMAH、MEA 和抗坏血酸共存于清洗溶液中时，特别以优选量共存时，这些组分具有协同清洗效应。

实施例 4

图 5 示出在原始晶片表面上 1 微米大小的通孔的 AFM 断面分析。通孔的深度约为 400nm。这些通孔的横断面测试结果清楚地说明在蚀刻后剩余
20 有大量聚合物残余物。

制备本发明的清洗溶液，其组成为：10.0wt% 的 TMAH、18.0wt% 的 MEA、7.0wt% 的抗坏血酸和余量的水。在 70℃ 下将部分蚀刻的通孔晶片浸渍在该

溶液中 30 分钟。然后用去离子水将晶片漂洗约 1 分钟，然后用氮气吹干。

图 6 示出用上述溶液处理后的同一种 1 微米大小的通孔的 AFM 断面分析。这些通孔的横断面图显示它们的深度非常浅(平均 80nm)。处理前和处理后深度的差别是因为去除了晶片表面上的光致抗蚀剂层，光致抗蚀剂层的厚度估计约为 300nm。矩形的通孔底部(图 6)也说明侧壁聚合物被上述溶液所除去。这些结果说明优选的实施方案是适用于通孔清洗和清扫光致抗蚀剂的组合物。

实施例 5

测试两种溶液在后 CMP 清洗中的应用。溶液 I(0.45wt%的 MEA、0.25wt%的 TMAH、0.175wt%的五倍子酸和余量的水)和溶液 II(0.45wt%的 MEA、0.25wt%的 TMAH、0.175wt%的抗坏血酸和余量的水)用于清洗实验，用 Cobra-VcS 站对浸渍在 Olin Arch 10K 浆液中的 TEOS 晶片进行清洗实验。图 7A-7D 和 8A-8D 示出用 KLA-Tencor 仪器测试的用溶液 I 和溶液 II 清洗的晶片中的颗粒数。本发明的优选组合物-溶液 II 明显具有更优越的清洗性能。

实施例 6

制备分别稀释至 1.25、1.33、2.5 和 5wt%的浓缩溶液并进行评价。在两种不同恒温条件下(22℃和 50℃)将部分平面化的 ECD 同晶片浸渍在这些搅拌溶液中 30 分钟。对进行这些处理前和进行这些处理后的晶片进行四探针测试，测量其表面电阻。评价这些溶液的铜蚀速率。浓缩物 A 是 10.0wt%的 TMAH、18wt%的 MEA、7.0wt%的抗坏血酸和余量的水。浓缩物 B 是 10.0wt%的 TMAH、18wt%的 MEA、7.0wt%的五倍子酸和余量的水。表 IV 示出以埃/分钟表示的实验结果报告。

表 IV				
	浓缩组合物 A		浓缩组合物 B	
浓度, wt%	22℃时的蚀速率	50℃时的蚀速率	22℃时的蚀速率	50℃时的蚀速率
1.25	4.52	23.35	22.05	88.39
1.665	9.24	23.58	19.66	118.91
2.5	0.55	24.68	28.86	161.39
5	0.00	13.91	27.82	234.20

从表 IV 中的数据可清楚地看出：浓缩组合物 A 的腐蚀抑制性能比浓缩组合物 B 的好。

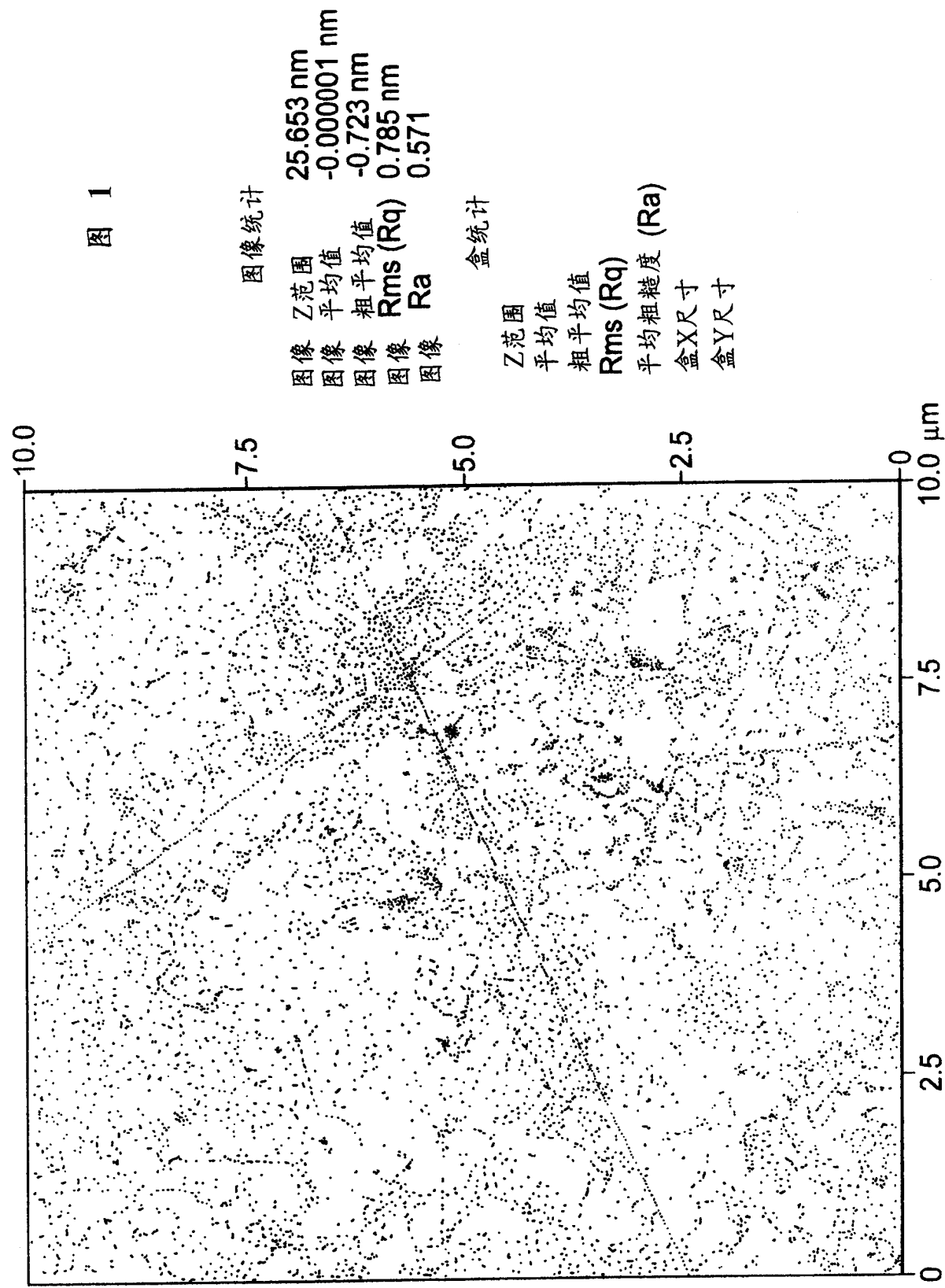
实施例 7

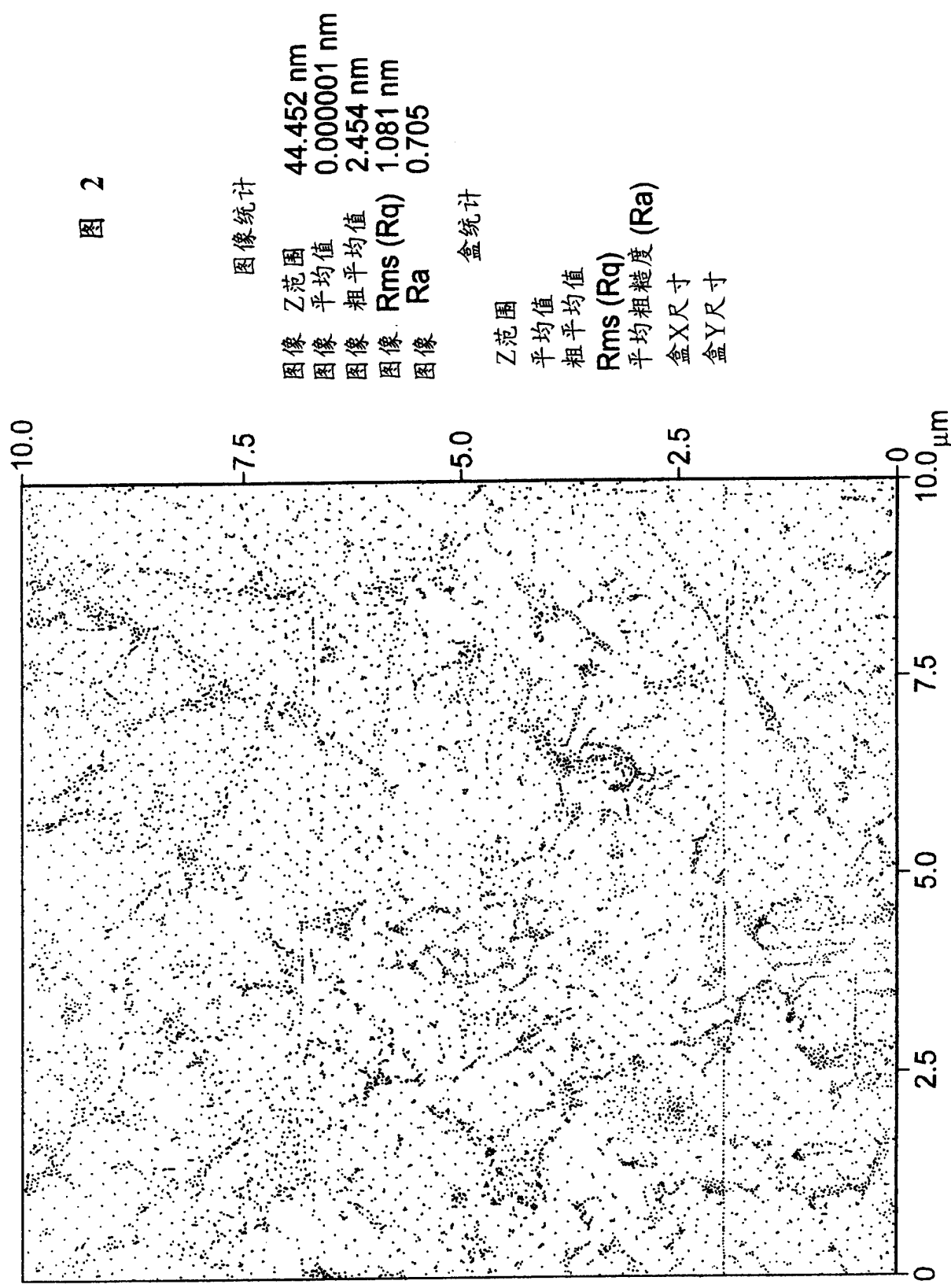
- 用实施例 6 的方法制备两种浓缩溶液并分别稀释至 12.5 和 50wt%。在恒温下(22℃)将部分平面化的 ECD 同晶片浸渍在这些搅拌溶液中 10 分钟。对进行这些处理前和进行这些处理后的晶片进行四探针测试, 测量其表面电阻。表 V 示出以毫欧/厘米²表示的表面电阻变化的报告。
- 5

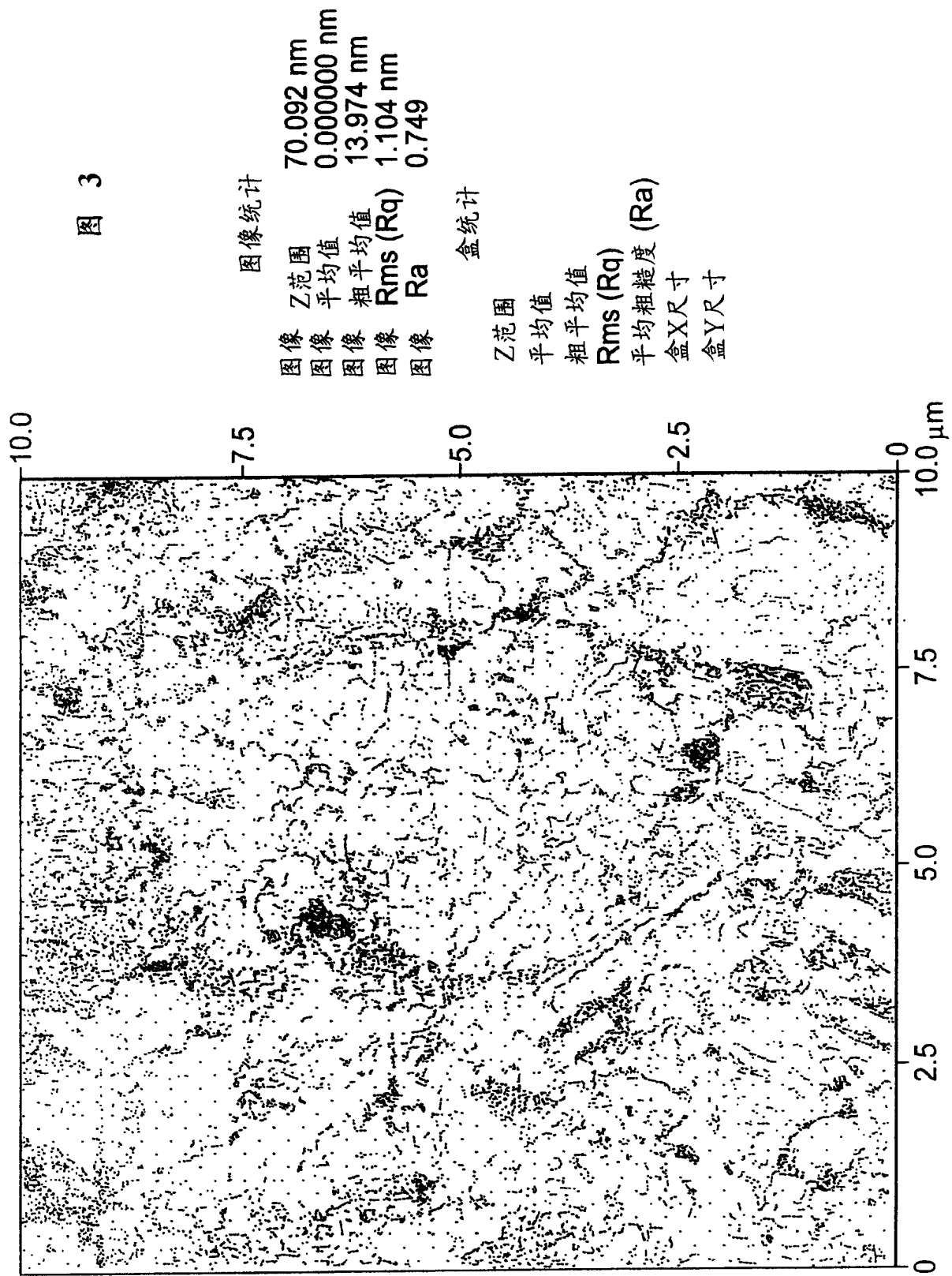
表 V		
	表面电阻变化(Sheet Resistance Change)	
浓度 wt%	浓缩组合物 A	浓缩组合物 B
12.5	-0.0015	0.1742
50	-0.0994	0.3307

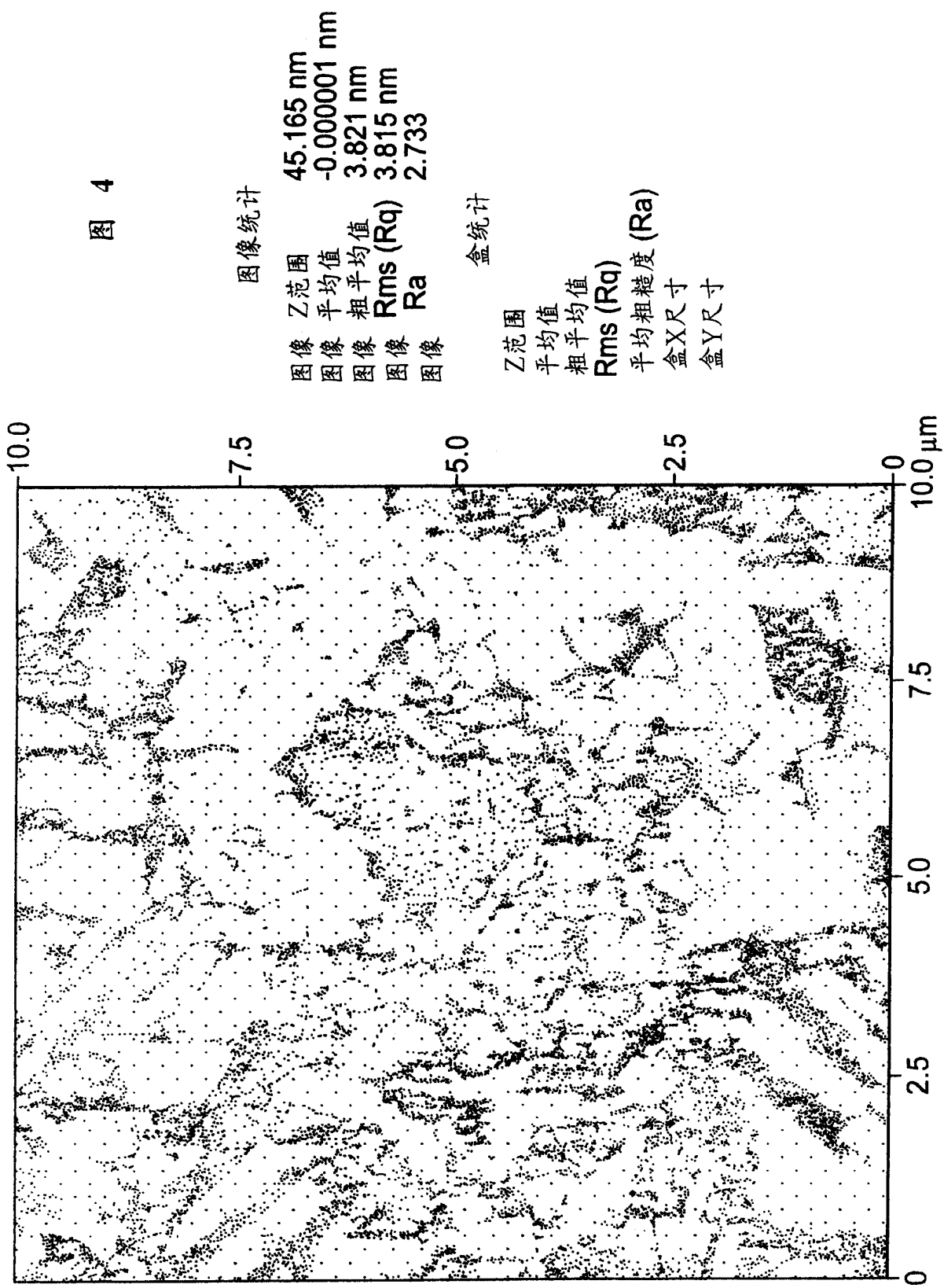
可以清楚地看出: 浓缩组合物 A 的腐蚀抑制性能比浓缩组合物 B 的好。浓缩组合物 A 还明显具有出人意料的效果, 因为表面电阻有所降低。

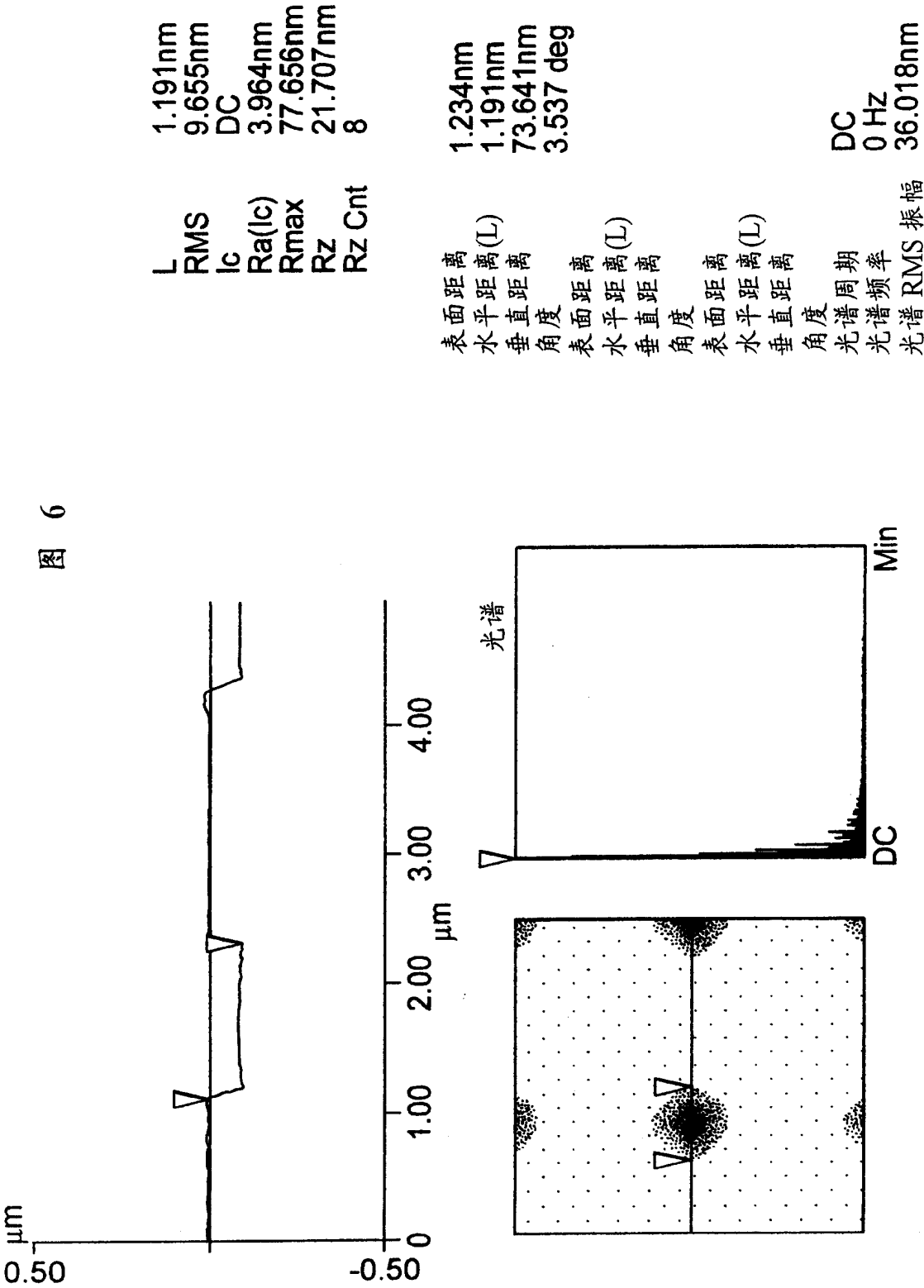
上面已经对本发明进行了描述, 但是本发明不限于本申请所述的具体实施方案, 需要以专利权保护的范围设定在附加的权利要求书中。











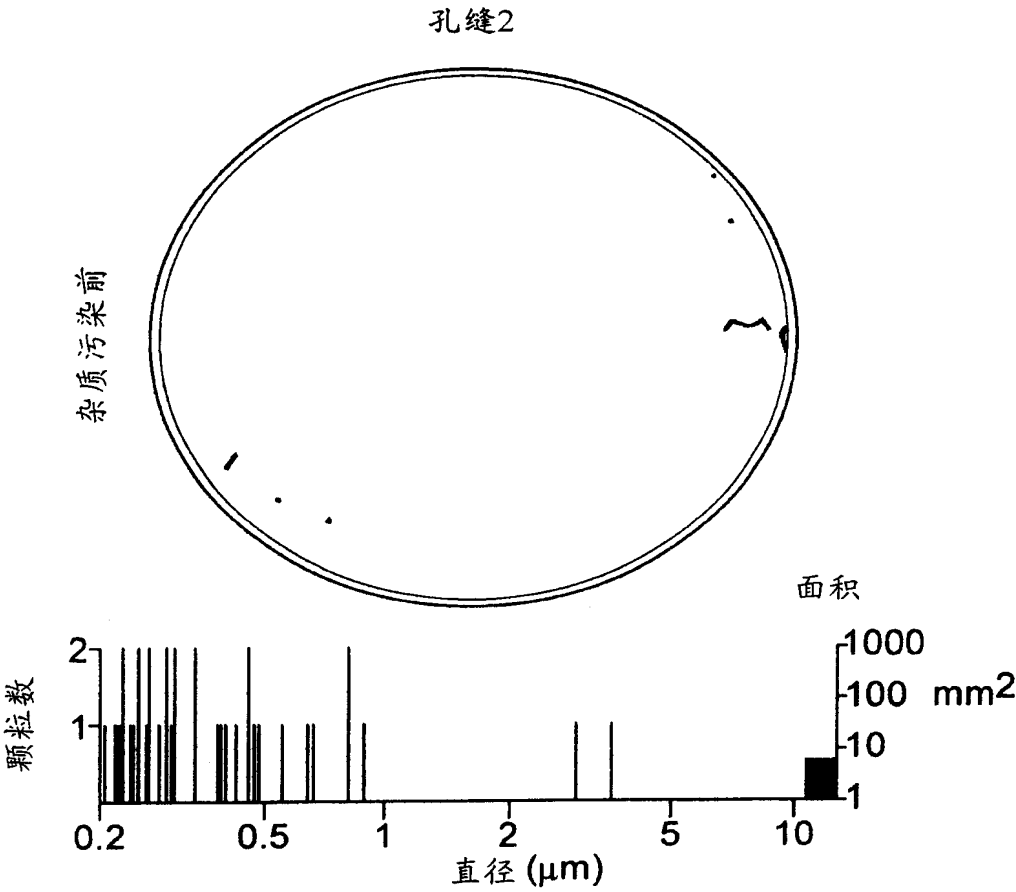


图 7A

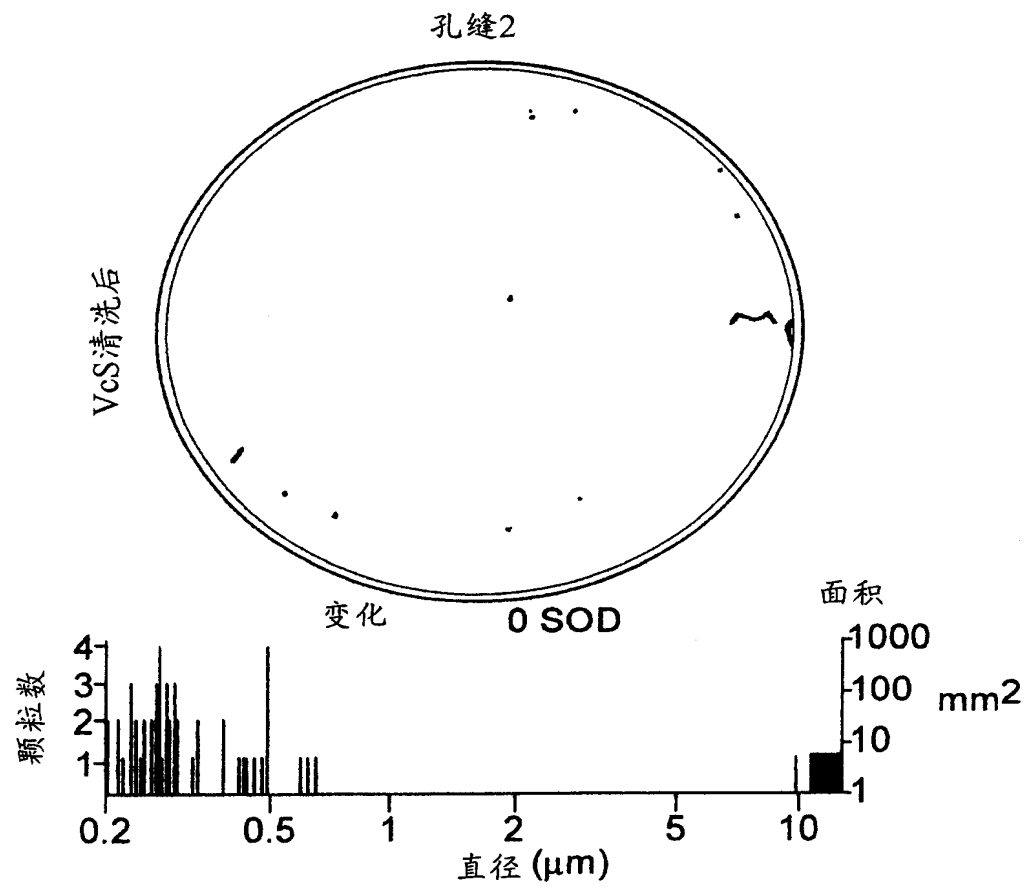


图 7B

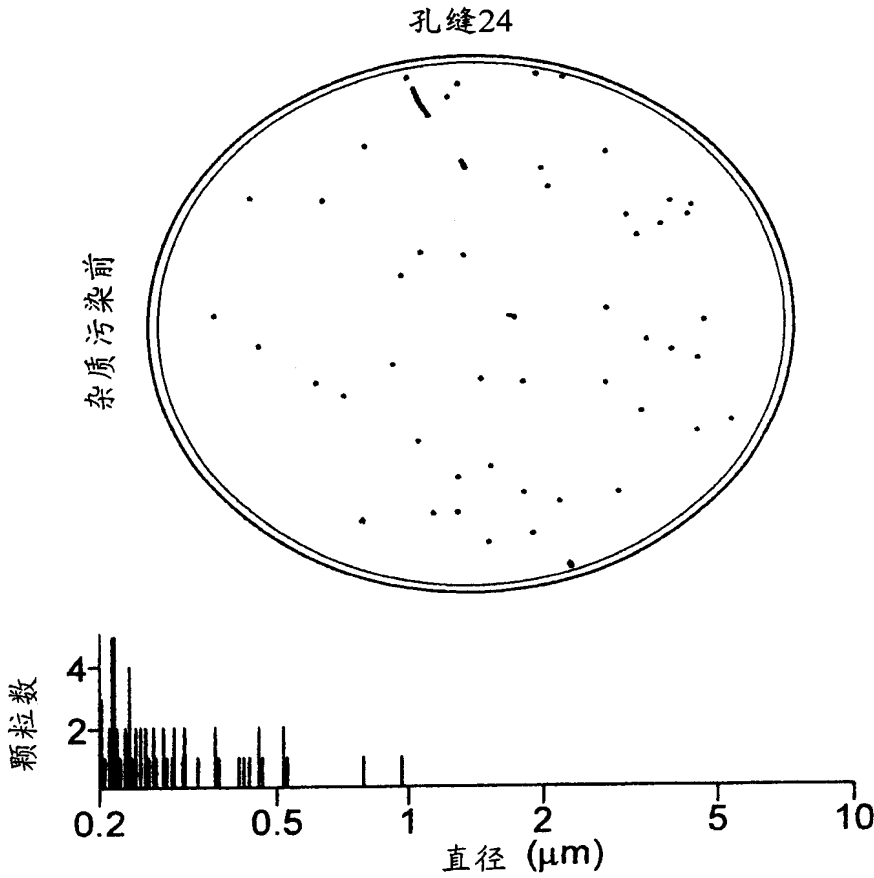


图 7C

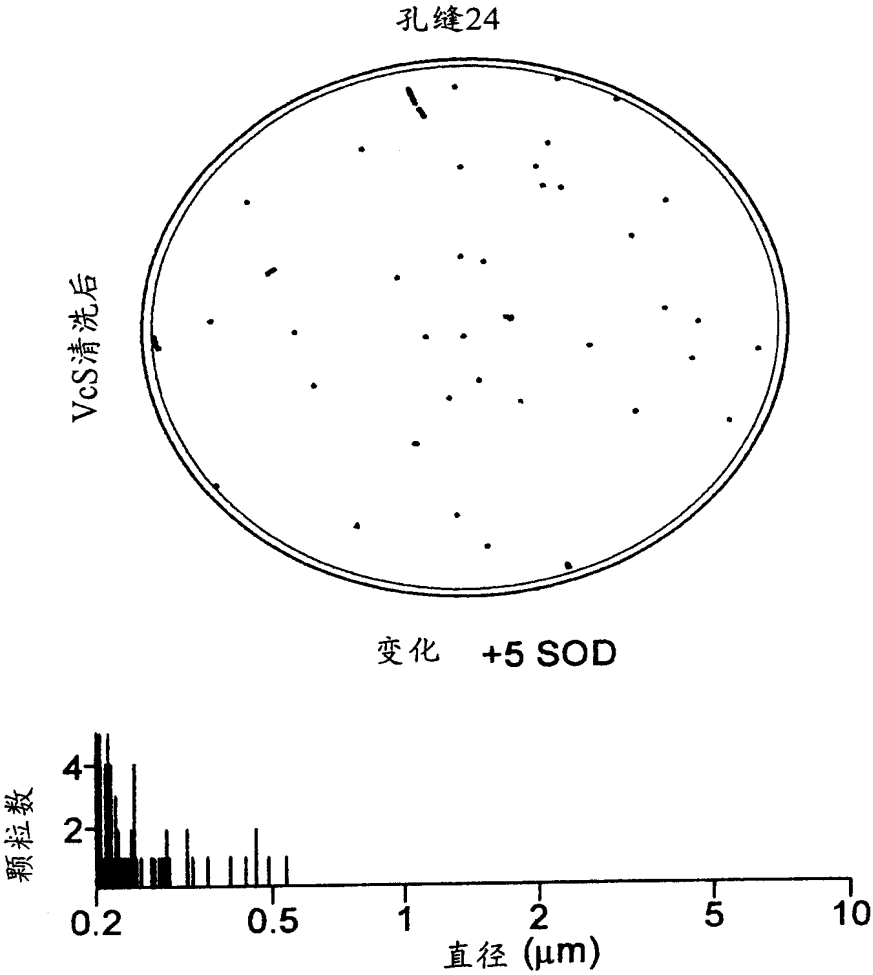


图 7D

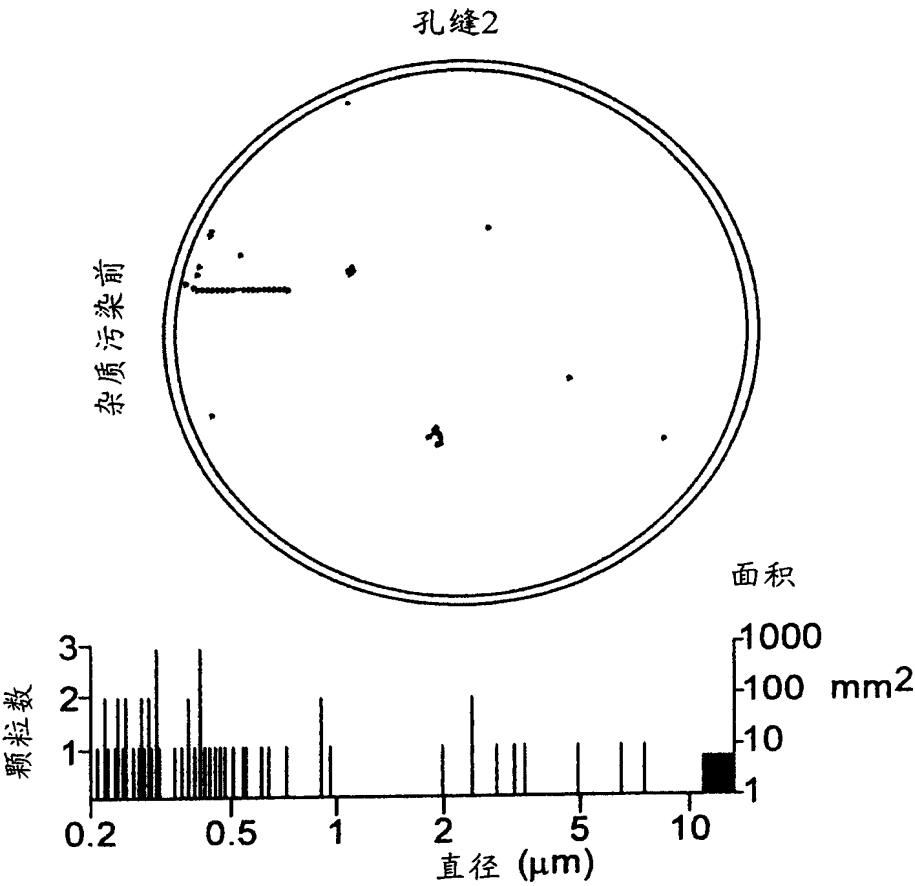


图 8A

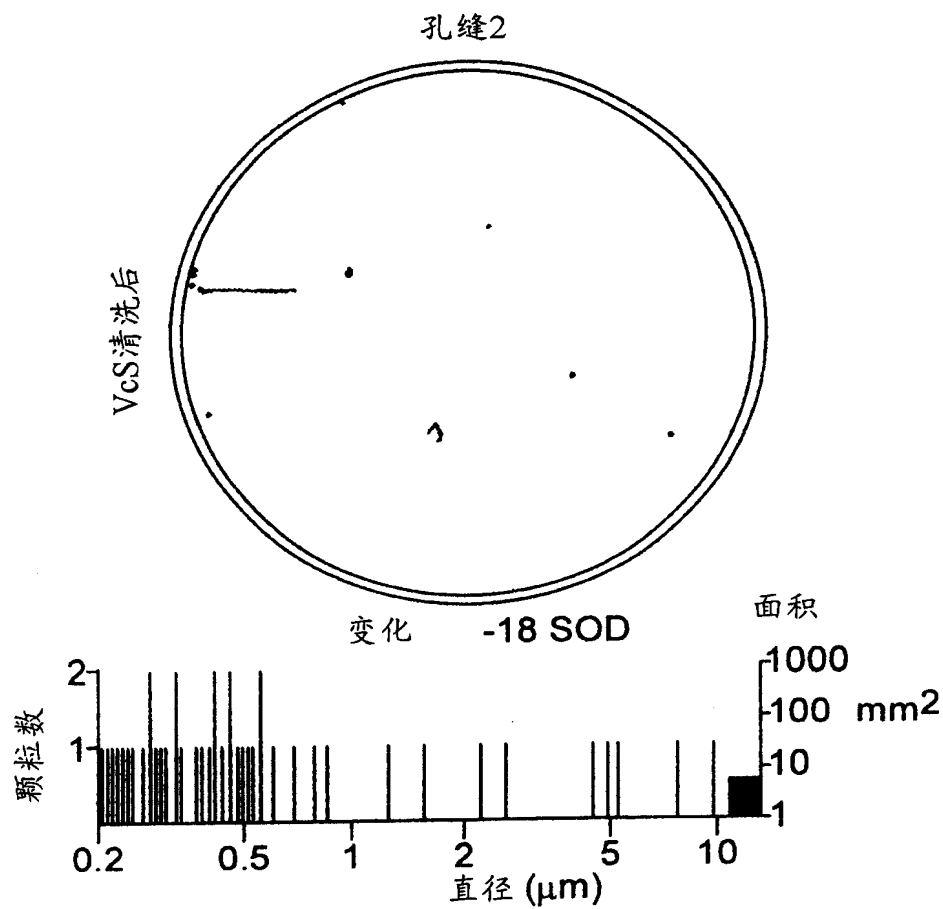


图 8B

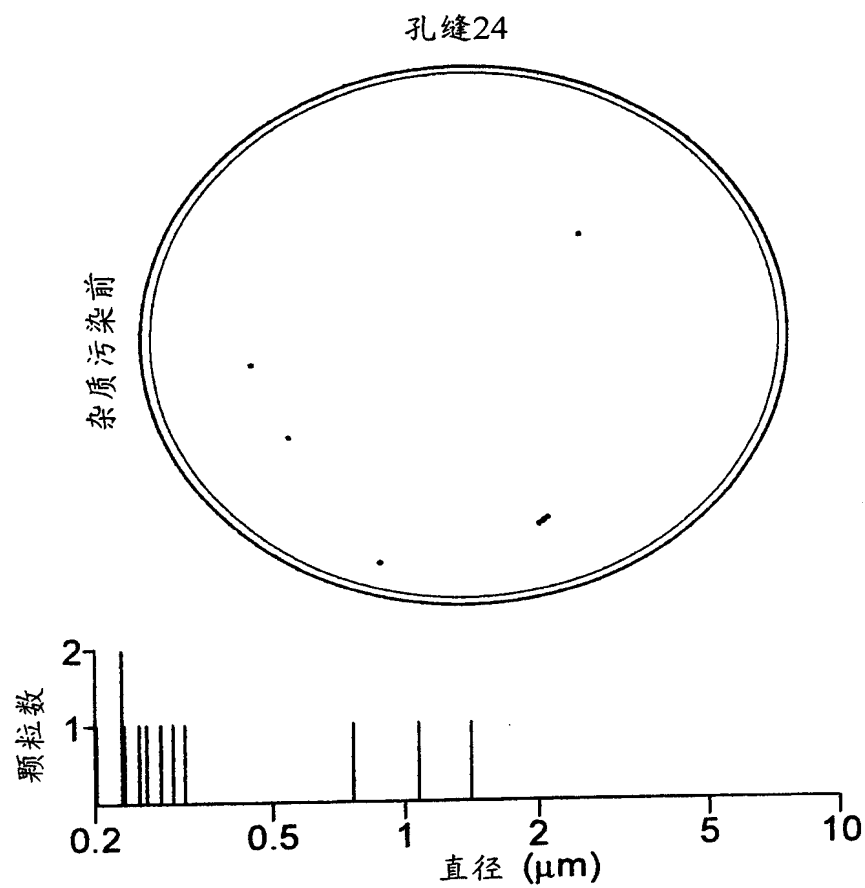


图 8C

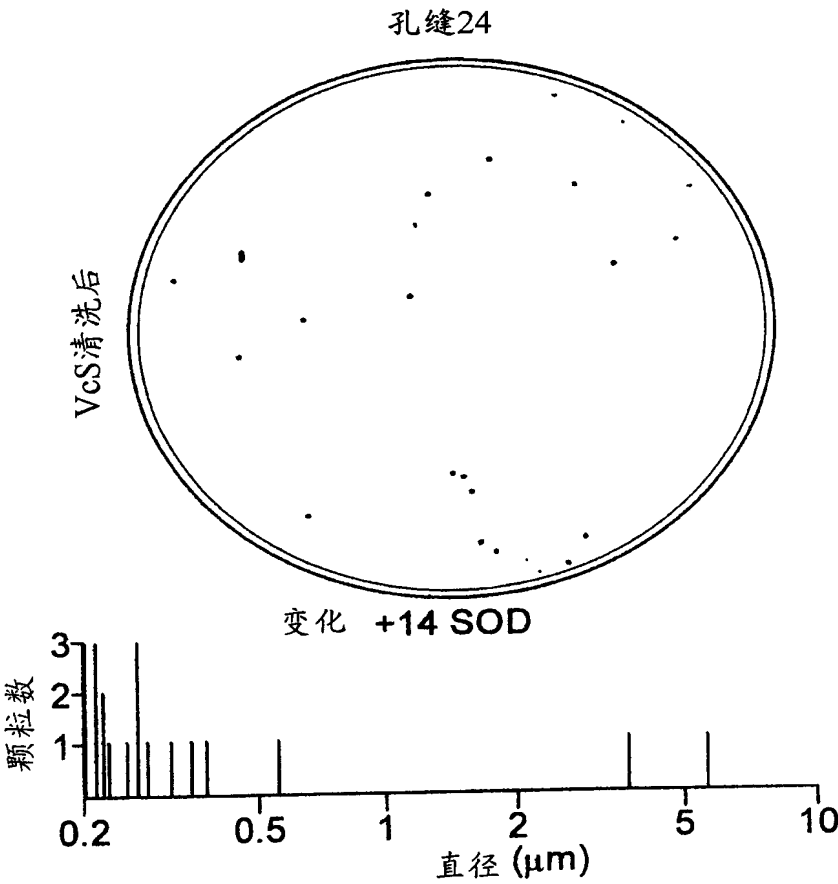


图 8D