

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-518819

(P2004-518819A)

(43) 公表日 平成16年6月24日(2004.6.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 3 G</b> 1/18	C 2 3 G 1/18	4 H O O 3
<b>C 1 1 D</b> 7/26	C 1 1 D 7/26	4 K O 5 3
<b>C 1 1 D</b> 7/32	C 1 1 D 7/32	
<b>C 1 1 D</b> 17/08	C 1 1 D 17/08	
<b>C 2 3 G</b> 1/20	C 2 3 G 1/20	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 45 頁)		

(21) 出願番号	特願2002-564755 (P2002-564755)	(71) 出願人	502412938
(86) (22) 出願日	平成14年2月6日 (2002.2.6)		イーエスシー, インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成15年5月30日 (2003.5.30)		アメリカ合衆国 ペンシルベニア 180
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/003422		15, ベツレヘム, リサーチ ドライ
(87) 国際公開番号	W02002/065538		ブ 115
(87) 国際公開日	平成14年8月22日 (2002.8.22)	(74) 代理人	100078282
(31) 優先権主張番号	09/781, 859		弁理士 山本 秀策
(32) 優先日	平成13年2月12日 (2001.2.12)	(74) 代理人	100062409
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 安村 高明
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP, SG	(74) 代理人	100113413
			弁理士 森下 夏樹
		(72) 発明者	ナグシネー, シャーリアー
			アメリカ合衆国 ペンシルベニア 181
			04, アレントアウン, スターブリッジ
			ブレイス 3422
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学機械平坦化 (CMP) 後の洗浄組成物

## (57) 【要約】

超小型エレクトロニクス基板の洗浄のため (特に CMP 後の洗浄のため、またはバイア形成後の洗浄のため) の洗浄溶液である。この洗浄溶液は、第 4 級アンモニウムヒドロキシド、有機アミン、腐食防止剤、必要に応じて有機酸、および水を含む。好ましい洗浄溶液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、モノエタノールアミン、没食子酸、アスコルビン酸、および水を含み、この洗浄溶液のアルカリ度は、溶液 1 グラムあたり 0.073 ミリ当量塩基より大きい。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

銅を含む超小型エレクトロニクス基板を洗浄するための洗浄溶液であって、以下：  
テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、およびこの組合せからなる群から選択される、  
0.05重量%～12.4重量%の第4級アンモニウムヒドロキシドであって、該アル  
キルが、1～10で番号付けられたC原子を含有する、第4級アンモニウムヒドロキシド  
、  
モノエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、N-メチルアミノエタノール、  
アミノエトキシエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>ア  
ルカノールアミン、およびこれらの組合せからなる群から選択される、0.2重量%～2 10  
7.8重量%の極性有機アミン、  
0.0重量%～1.0重量%の没食子酸である有機酸、  
アスコルビン酸（ビタミンC）、L（+）-アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、アス  
コルビン酸誘導体、カテコール、ピロガロール、レゾルシノールハイドロキノン、ベンゾ  
トリアゾール、クエン酸、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、およびこれらの組合せ  
からなる群から選択される、有効量の腐食防止剤、  
バランス脱イオン水、  
を含み；そして  
ここで、該溶液のアルカリ度が、1グラムあたり0.073ミリ当量塩基よりも大きい、  
洗浄溶液。 20

## 【請求項 2】

銅を含む超小型エレクトロニクス基板の洗浄のための、洗浄溶液であって、以下：  
1. 0.05重量%～12.4重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、  
2. 0.2重量%～27.8重量%のモノエタノールアミン；  
3. 0.1重量%～4重量%の没食子酸；  
4. 0.2%～10.9%のアスコルビン酸、および  
5. 脱イオン水  
を含む、洗浄溶液であって、  
ここで、該溶液のアルカリ度が、1グラムあたり0.073ミリ当量塩基より大きい、洗  
浄溶液。 30

## 【請求項 3】

請求項 2 に記載の洗浄溶液であって、該溶液のアルカリ度が、1グラムあたり0.073  
ミリ当量塩基より大きい、洗浄溶液。

## 【請求項 4】

請求項 1 に記載の洗浄溶液であって、前記腐食防止剤が、アスコルビン酸、L-アスコル  
ビン酸、イソアスコルビン酸およびアスコルビン酸誘導体からなる群から選択される、洗  
浄溶液。

## 【請求項 5】

CMP洗浄のための洗浄溶液であって、本質的に、0.05重量%～1.25重量%のテ  
トラメチルアンモニウムヒドロキシド、0.2重量%～約2.25重量%のモノエタノール 40  
アミン、0.1重量%～1重量%の没食子酸；および有効量のアスコルビン酸、バラン  
ス水からなる、洗浄溶液。

## 【請求項 6】

本質的に、1.8重量%～12.4重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、2  
.0重量%～約27.8重量%のモノエタノールアミン、0.1重量%～4重量%の没食  
子酸；0.2重量%～10.9重量%のアスコルビン酸、バランス水からなるバイア洗浄  
溶液。

## 【請求項 7】

超小型エレクトロニクス基板のための洗浄溶液であって、本質的に、以下：

1.5重量%～12.5重量%の濃縮物であって、1.8重量%～12.4重量%の第4 50

級アンモニウムヒドロキシド、前記アルキルが、 $C_1 \sim C_{10}$ の原子の1つまたは $C_1 \sim C_{10}$ の原子の組合せを含む、濃縮物、モノエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、N-メチルアミノエタノール、アミノエトキシエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、 $C_2 \sim C_5$ アルカノールアミン、およびこれらの混合物からなる群から選択される、2.0重量%~27.8重量%の極性有機アミン；0重量%~4重量%の没食子酸、アスコルビン酸（ビタミンC）、L(+)-アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、クエン酸、エチレンジアミン四酢酸、ベンゾトリアゾール、およびこれらの組合せからなる群から選択される1.0重量%~10.9重量%の腐食防止剤、バランス水からなる濃縮物；および

87.5重量%~98.5重量%の脱イオン水からなり、該溶液のアルカリ度が、1グラムあたり0.073ミリ当量塩基よりも大きい、洗浄溶液。 10

【請求項8】

銅を含む超小型エレクトロニクス基板を洗浄するための洗浄溶液であって、該洗浄溶液が、1.8重量%~12.4重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、2重量%~27.8重量%のモノエタノールアミン、0.1重量%~4.0重量%の没食子酸、1.0重量%~10.9重量%のアスコルビン酸、バランス水からなる、1.5重量%~12.5重量%の濃縮物、ならびに87.5重量%~98.5重量%の脱イオン水からなり、該溶液は、溶液1グラムあたり0.073ミリ当量よりも大きいアルカリ度を有する、洗浄溶液。

【発明の詳細な説明】 20

【0001】

（発明の分野）

本発明は、一般的に化学機械研磨後（CMP後）洗浄操作、およびより詳細には銅含有超小型エレクトロニクス基板のためのCMP後洗浄溶液の分野に関連する。

【0002】

（発明の背景）

今日の半導体デバイスの製造は、複雑な、多段階のプロセスである。この化学機械研磨（CMP）プロセスは現在、0.35ミクロン未満の幾何学形状を有する、デバイスの製造のための種々の基板の平坦化のための最も進歩した半導体操作によって使用される、十分に確立された実現技術である。 30

【0003】

このCMPプロセスは、制御された化学条件、圧力条件および温度条件下での湿った研磨表面に対する半導体材料の薄い、平滑な基板の保持および回転を含む。研磨剤（例えば、アルミナまたはシリカ）を含む化学スラリーが、研磨材料として用いられる。加えて、この化学スラリーは、処理の間基板の種々の表面をエッチングする選択された化学物質を含む。研磨の間の材料の機械的除去および化学的除去の組み合わせは、表面の優れた平坦化を生じる。

【0004】

しかし、このCMPプロセスは、半導体基板の表面上に汚染物を残す。この汚染物は、研磨スラリーに添加された反応化学物質を有するアルミナまたはシリカからなり得る、研磨スラリー由来の研磨粒子から構成される。加えて、この汚染層は、研磨スラリーおよび研磨された表面の反応産物を含み得る。デバイスの信頼性を落とすことを避けるため、および製造プロセスの生成を減少する欠陥の導入を避けるために、半導体基板の次の処理の前にこの汚染物を除去することが必要である。従って、CMP後洗浄溶液は、基板表面のCMP残渣を浄化するために開発された。 40

【0005】

水酸化アンモニウムに基づくアルカリ溶液が、CMP後洗浄の適用において、伝統的に用いられてきた。現在まで、ほとんどのCMPの適用は、アルミニウム、タングステン、タantal、および酸化物含有表面に対して指向されてきた。

【0006】 50

しかし、銅が、徐々に半導体製造における相互接続の製造において選択される材料となってきた。銅は、このような製造における選択の金属としてアルミニウムに取って代わっている。従来のCMP後プロセスは、銅を含む洗浄表面には不十分である。銅、銅残渣、およびスラリー粒子は、このCMPプロセスの後に、銅および他の曝露された表面上に存在する汚染物である。この銅の汚染物は、シリコンおよび二酸化シリコンならびに他の誘導体材料に速やかに拡散する。それ故、汚染物は、デバイスの不具合を防止するためにウエハの背面を含む全ての曝露される表面から除去されねばならない。

【0007】

アルミナおよびシリカベースのCMPプロセスにおいて伝統的に有効なCMP後洗浄溶液は、銅含有表面において有効でない。銅は、これらの洗浄溶液によって容易に損傷される。加えて、本CMP後洗浄溶液を用いる洗浄効果は、適用不可能と証明されている。 10

【0008】

Namの米国特許第5,863,344号は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、酢酸、および水を含む半導体デバイスのための洗浄溶液を開示する。この溶液は、好ましくは、約1～約50の範囲のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドに対する容積の割合の酢酸を含む。

【0009】

Wardの米国特許第5,597,420号は、基板における金属回路を腐食も溶解しない、基板由来の有機化合物および無機化合物の洗浄のための有用な水性のストリッピング組成物を開示する。この開示された水性組成物は、好ましくは、70～95重量%のモノエタノールアミンおよび約5重量%の腐食防止剤（例えば、カテコール、ピロガロール、または没食子酸）を含む。 20

【0010】

Wardの米国特許第5,709,756号は、約25～48重量%のヒドロキシルアミン、1～20重量%のフッ化アンモニウム、および水を含む洗浄組成物を開示する。この溶液のpHは、8よりも大きい。この溶液は、さらに腐食防止剤（例えば、没食子酸、カテコール、またはピロガロール）を含む。

【0011】

Hardiらの米国特許第5,466,389号は、超小型エレクトロニクス基板を洗浄するための水性のアルカリ洗浄溶液を開示する。この洗浄溶液は、金属イオンを含まないのアルカリ組成物（例えば、第4級アンモニウムヒドロキシド（25重量%まで）、非イオン性界面活性剤（5重量%まで）、およびpHを8～10の範囲内に制御するpH調整成分（例えば、酢酸））を含む。 30

【0012】

Schwartzkopfらの欧州特許第0647884A1号は、金属腐食を還元する還元剤を含むフォトレジストストリッパーを開示する。この特許は、アルカリ含有成分における金属腐食の制御について、特にアスコルビン酸、没食子酸、ピロガロールの使用を教示する。

【0013】

本明細書中で参考として援用されるSatohらに対する米国特許第5,143,648号は、抗酸化物として新規なアスコルビン酸誘導体を開示する。 40

【0014】

銅含有表面のためのCMP後洗浄組成物が必要とされる。このようなCMP後洗浄組成物は、標的表面からの実質的な粒子の除去を達成し、そして銅含有表面の腐食を防止しなければならない。CMP後プロセスに、このようなCMP後洗浄組成物がまた、用いられるプロセス装置を攻撃することを避けなければならない。このようなCMP後洗浄組成物はまた、経済的で、広範な温度範囲を通じて有効に働くべきである。このようなCMP後洗浄組成物はまた、アルミナおよびシリカベースのスラリーを利用する洗浄において有用であるべきである。

【0015】

( 本 発 明 の 要 旨 )

本発明によれば、銅を含む超小型エレクトロニクス基板の洗浄のための水性洗浄溶液は、第4級アンモニウムヒドロキシド、極性有機アミン、腐食防止剤および脱イオン水からなる。

【 0 0 1 6 】

銅を含む超小型エレクトロニクス基板を洗浄するためのアルカリ溶液で使用される場合、アスコルビン酸は、大差で、最も効果的な腐食防止剤である。本発明者らは、これらの組成物への有機酸（例えば、没食子酸）の添加が、腐食防止剤としてのアスコルビン酸の有効性を犠牲にすることなしに、洗浄特性を改善し得る、ということを見出した。従って、ある適用において、使用者は、洗浄組成物に没食子酸を添加することを、所望し得る。

10

【 0 0 1 7 】

本発明は、銅を含む超小型エレクトロニクス基板を洗浄するための洗浄溶液であって、以下を含む：テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド（ここで、アルキルは1～10で番号付けられるC原子を含む）およびこの組合せからなる群から選択される第4級アンモニウムヒドロキシド；モノエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、N-メチルアミノエタノール、アミノエトキシエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>アルカノールアミン、およびこれらの組合せからなる群から選択される有機アミン、必要に応じて、有機酸（例えば、没食子酸）；およびアスコルビン酸、L（+）-アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、カテコール、ピロガロール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ベンゾトリアゾール、およびこれらの組合せからなる群から選択される、腐食防止剤。この溶液のアルカリ度は、1グラムあたり0.073ミリ当量塩基より大きい。

20

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、銅含有超小型エレクトロニクス基板の洗浄のための効果的な洗浄溶液は、a) テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、b) モノエタノールアミン、c) 没食子酸、d) アスコルビン酸、および脱イオン水を含む。この溶液のアルカリ度は、1グラムあたり0.073ミリ当量塩基よりも大きい。

【 0 0 1 9 】

好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドは約0.15重量%～約1.25重量%の範囲の量で洗浄溶液中にあり、モノエタノールアミンは約0.2重量%～約2.25重量%の範囲の量で溶液中にあり、没食子酸は0.1重量%～約0.4重量%の範囲の量であり、そしてアスコルビン酸は、約0.10重量%～約0.9重量%の範囲の量で溶液中にあり、残りは脱イオン水である。

30

【 0 0 2 0 】

銅含有超小型エレクトロニクス基板を洗浄するための、洗浄溶液のための濃縮組成物もまた、提供される。濃縮組成物は、以下を含む：約1.8重量%～約12.4重量%の範囲の量のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、約2.0重量%～約27.8重量%の範囲の量のモノエタノールアミン、0重量%～約4.0重量%の範囲の量の没食子酸、約1.0重量%～約10.9重量%の範囲の量のアスコルビン酸およびバランス脱イオン水。脱イオン水を用いて希釈した約1.5重量%～12.5重量%の範囲の量の濃縮物の使用を含む洗浄溶液が、提供される。

40

【 0 0 2 1 】

( 発 明 の 詳 細 な 説 明 )

CMP処理に続いて、銅含有超小型エレクトロニクス基板を洗浄するための洗浄溶液が提供される。CMP処理に続く銅含有基板の洗浄は、一般的に「CMP後銅洗浄」といわれる。「銅含有超小型エレクトロニクス基板」は、超小型エレクトロニクス、統合回路、またはコンピューターチップの適用における使用のために製造された基板表面を称することが本明細書中で理解され、ここで基板は、銅含有成分を含む。銅含有成分は、例えば、主に銅または銅合金である金属の相互接続を含み得る。超小型エレクトロニクスの表面はまた、銅拡散隔壁金属として半導体材料（例えば、TiN、Ta、TiW）およびシリカ

50

たは他の誘導体材料から構成され得る。一般的に、銅含有超小型エレクトロニクス基板は、銅相互接続物を含む有意な量のCuを含む。

【0022】

本発明の洗浄溶液は、超小型エレクトロニクス基板（例えば、半導体ウエハ）の製造の間の任意の洗浄操作についての適用を見出し得る。最も明白に、このような洗浄適用として、バイア形成後およびCMP後プロセスが挙げられる。従来の半導体ウエハの製造は、平坦化を必要とする多くの工程に続く平坦化プロセス由来の残渣の産物の除去を必要とする。

【0023】

本発明の洗浄溶液は、第4級アンモニウムヒドロキシド、有機アミン、有機酸、腐食防止剤、および平衡水を含む。第4級アンモニウムヒドロキシドは、アルキルが、1～10個の数の炭素原子およびこれらの組み合わせを含む、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドからなる群から選択される。第4級アンモニウムヒドロキシドは、約0.15重量%～約1.75重量%の量で溶液中に存在する。

【0024】

極性の有機アミンは、モノエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、メチルアミノエタノール、アミノエトキシエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>、アルカノールアミン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。極性の有機アミンは、約0.25重量%～約27.5重量%の量で溶液中に存在する。

【0025】

有機酸は、0.1重量%～約0.4重量%の範囲の量の没食子酸である。

【0026】

腐食防止剤は、アスコルビン酸、L(+)-アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、カテコール、ピロガロール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ベンゾトリアゾール、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。腐食防止剤は、約0.1重量%～約1重量%の量で溶液中に存在する。銅残渣および他の汚染物が表面から除去されるような方法で、ウエハ表面を効果的に洗浄すると同時に、最適な量の腐食を得ることが所望される。それ故、最適な洗浄のために、このプロセスは通常、ウエハ表面で微量の銅の損失を誘導するが、ウエハの電気的特性を維持する。

【0027】

この溶液のアルカリ度は、0.073ミリ当量塩基/gよりも大きい。

【0028】

アスコルビン酸およびその誘導体は、食品および薬品において抗酸化物として広範に用いられてきた。これらはまた、種々の特許文献において示されるように、水性もしくは溶媒の環境中に存在する金属または金属合金についての首尾よい腐食防止剤であることが見出されてきた。アスコルビン酸および本発明の他の成分は、市販により容易に入手可能である。

【0029】

本発明の洗浄溶液の重要な特徴は、非水性構成物質（水以外の構成物質）が、溶液中に少量存在することである。有効な洗浄溶液がより安価に処方され得るため、これは経済的な利点であり、このようなCMP後洗浄溶液は大量に用いられるため、これは重要なことである。

【0030】

本発明の1つの実施形態において、洗浄溶液を完成するために必要とされる場合に、希釈され得る濃縮された組成物が提供される。本発明の濃縮された組成物、または「濃縮物」は、CMPプロセス操作（例えば、濃縮物を所望される強度およびアルカリ度まで希釈すること）を都合よく可能にする。濃縮物はまた、より長い有効期限、より容易な船舶輸送、および製品の貯蔵を可能にする。

【0031】

本発明の濃縮物は、好ましくは、約 1 . 8 ~ 約 1 2 . 4 重量 % の範囲の量の T M A H、約 2 . 0 ~ 約 2 7 . 8 重量 % の範囲の量の M E A、0 . 1 ~ 約 4 . 0 重量 % の範囲の量の没食子酸、約 1 . 0 ~ 約 1 0 . 9 重量 % の範囲の量のアスコルビン酸、および平衡水（好ましくは脱イオン水）を含む。

【 0 0 3 2 】

さらに、本発明の濃縮物はまた、ウエハ表面上の望ましくない金属汚染物の堆積をさらに防止するためのキレート剤も含み得る。Z n、C u、N i、F e、などのための周知の金属錯化剤は、処方物に導入され得る。多くの場合における腐食防止剤の金属保護能力が、有機錯体形成剤の錯体形成特性と関連することをもまた公知である。

【 0 0 3 3 】

本発明に従う濃縮物は、好ましくは、濃度が、調製された洗浄溶液の約 1 . 5 重量 % ~ 約 1 2 . 5 重量 % になるまで、脱イオン水を添加することによって、C M P 後洗浄適用における使用のために希釈される。本発明の洗浄溶液は、周囲条件 ~ 約 7 0 までの温度範囲で、超小型エレクトロニクス基板を洗浄するために用いられ得る。温度が増加するにつれて洗浄が向上することが一般的に認識される。

【 0 0 3 4 】

溶液のアルカリ度は、グラムあたり 0 . 0 7 3 ミリ当量塩基より大きい。さらに好ましくは、溶液のアルカリ度は、グラムあたり 0 . 0 9 1 ミリ当量塩基より大きい。洗浄操作の間、基板および残存粒子の表面上での負の電位を得るためには、0 . 0 7 3 より大きなアルカリ度が必要である。

【 0 0 3 5 】

本発明の洗浄溶液は、C M P 後の適用のための、一般に認められた工業的洗浄性能標準を満たす。通常の工業的な洗浄目標は、5 mm の線部を除外して、2 0 0 mm のウエハに対して、0 . 2 ミクロンより大きい大きさの粒子が 2 0 個未満である基板ウエハ上の粒子数である。

【 0 0 3 6 】

本発明の洗浄溶液は、処方物中に界面活性剤を必要としないが、このことは、特定の用途におけるこれらの使用を除外しない。

【 0 0 3 7 】

本発明の洗浄溶液は、非常に多種の従来の洗浄ツールとともに使用され得、これには、V e r t e q s i n g l e w a t e r m e g a s o n i c G o l d f i n g e r、O n T r a k システム、D D S ( 両面洗浄機 )、S E Z s i n g l e w a f e r s p i n w a s h a n d m e g a s o n i c b a t c h w e t b e n c h システムが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

本発明の洗浄溶液は、銅、タングステン、および / またはシリカを含む表面上で、首尾よく使用され得る。

【 0 0 3 9 】

記述されているように、本発明の洗浄溶液に関して、バイアの洗浄は、ひとつの用途である。バイアは、金属層を接続するためのコンジット ( c o n d u i t ) を提供するための、超小型エレクトロニクス基板にエッチングされた穴である。気体状エッチング剤を用いた基板表面のエッチングは、バイアを形成する。その基板は、通常誘電性の材料であり、例えばフッ素化シリカガラス ( F S G ) が挙げられる。基板表面上に残存する残渣およびバイアウォールは、エッチング工程の後に除去されなければならない。この残渣は、しばしば「サイドウォールポリマー ( s i d e w a l l p o l y m e r ) 」といわれ、バイアの垂直方向のウォール上でもまたみられる。エッチング残渣は、金属の頂部上でバイアの底部においても存在し得る。本発明の洗浄溶液は、露出した誘電性の材料と反応も影響も与えない。

【 0 0 4 0 】

以下の実施例は、単に本発明の実例となるのみであり、これらに限定されることを意図し

10

20

30

40

50

ない。

【0041】

(実施例1)

異なる組成物のCMP後洗浄溶液の相対的な洗浄性能を評価するために、試験を実施した。脱イオン水TMAH、アスコルビン酸または没食子酸と3種のアミン化合物(MEA、ヒドロキシルアミン、またはN-モノエタノールアミン)のうちの1つとを混合することにより、洗浄溶液を調製した。調製した洗浄溶液の組成を、表1に記載する。比較の目的として、2種の添加洗浄溶液を調製した(溶液K(脱イオン水中で1.7重量%の $\text{NH}_4\text{OH}$ )および溶液L( $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ が1:2:10))。各々の洗浄溶液のpHを測定した。

10

【0042】

「浸漬試験」を、予め洗浄したFisher12-550-10ガラス顕微鏡用スライドを用いて実施した。次の手順の中で、すべての浸漬を5秒おこない、そしてプラスチックピンセットで扱った。サンプルスライドを、はじめにCMP酸化物スラリー(Ultraplane P-1500)に浸漬し、次いで脱イオン水250mlに、そして次に、W-CMPスラリー(Ultraplane-MCW CMP塩基および脱イオン水の1:1希釈物)に浸漬した。次いで、各々のスライドを脱イオン水250mlに浸漬し、次いで目的の洗浄溶液に浸漬した。次いで、各々のスライドを脱イオン水100mlに浸漬し、次いで、他の別々の脱イオン水浴中に浸漬した。このスライドを吊るして、周囲状態で風乾した。各試験中、すべての脱イオン水浴を交換した。

20

【0043】

スライド上に観察される曇り度により証明されるように、乾燥させたスライドをCMPスラリーが残存する形跡について視覚的に評価した。乾燥させたスライドを比較し、最良から最悪までランクした。

【0044】

その結果を表1に示す。

【0045】

【表1】



表 I  
比較浸漬試験

	アミン	TMAH (wt%)	アミン (wt%)	アスコル ビン酸 (wt%)	没食子酸 (wt%)	アルカリ度 滴定 溶液の ミリ当量/g	比較評価
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

この結果は、本発明の好ましい実施形態において最良を博したことを示す（溶液 1 および 2）。本発明のすべての溶液は、先行技術の洗浄溶液よりも、良好に機能した（溶液 10 および 11）。

【0046】

（実施例 2）

洗浄溶液（A～H）を、銅を腐食する傾向について評価した。溶液 A は、MEA 0.9 重量%、TMAH 0.5 重量%、（L）-アスコルビン酸 0.35 重量% から成った。溶液 B は、MEA 0.9 重量%、TMAH 0.5 重量%、（L）-アスコルビン酸 0.18 重量%、および平衡脱イオン水から成った。溶液 C は、TMAH 0.5 重量%（水中）から成る。溶液 D は、MEA 0.9 重量%（水中）から成る。溶液 E は、MEA 0.9 重量%、TMAH 0.5 重量%、没食子酸 0.35 重量% およびバランスの脱イオン水から成る。溶液 F は、MEA 0.9 重量%、TMAH 0.5 重量%、没食子酸 0.18 重量%、ベンゾトリアゾール 0.18 重量% およびバランスの脱イオン水から成る。均一な長さおよび幅を整えた銅ストリップを、電気化学的に蒸着した（ECD）銅ウエハ（部分的に磨いた）の全体片から得、次いで、周囲状態で 2 分間攪拌しながら試料洗浄溶液 200 ml 中に配置した。銅ウエハストリップをそのあとに洗浄溶液から取り出し、脱イオン水でリンスし、窒素乾燥した。銅ウエハストリップを、色の变化および光沢の喪失により視覚的に観察した。両方ともに腐食の形跡が存在する。これらの処理した銅ウエハストリップを、表面腐食における AFM 試験に供した。

【0047】

腐食結果を表 II に示す。

【0048】

【表 2】

表 II 腐食試験データ			
組成物	基板	試験方法	結果
	Cu (ECD, 部分的に 磨かれた)	AFM	RMS=0.8 磨いた後 軽微なピッチング
溶液 A	Cu (ECD, 部分的に 磨かれた)	AFM	RMS=1.0 僅かなピッチング 僅かなCu腐食
溶液 B	Cu (ECD, 部分的に 磨かれた)	AFM	RMS=1.1 僅かなピッチング 僅かなCu腐食
溶液 C	Cu (ECD, 部分的に 磨かれた)	AFM	RMS=0.9 軽微なピッチング 中程度のCu腐食
溶液 D	Cu (ECD, 部分的に 磨かれた)	AFM	RMS=3.4 軽微なピッチング 中程度のCu腐食
溶液 E	Cu (ECD, 部分的に 磨かれた)	AFM	RMS=3.5 軽微なピッチング 中程度のCu腐食
溶液 F	Cu (ECD, 部分的に 磨かれた)	AFM	RMS=NA BTAにより表面を 修飾された
溶液 G(1)	Cu (ECD, 部分的に 磨かれた)	AFM	RMS=1.3 僅かなピッチング 軽微なCu腐食
溶液 H(2)	Cu (ECD, 部分的に 磨かれた)	AFM	RMS = 3.8 軽微なピッチング 中程度のCu腐食

\*RMS = AFMによる平方四乗平均粗さ

(1) 緩衝されたHF溶液

(2) 水中 1.7 wt% NH<sub>4</sub>OH

表 I I のデータは、銅腐食保護の観点において、本発明の好ましい実施形態（溶液 A）が、最良を博したことを示す。溶液 A および B は、腐食防止剤濃度の量が異なる。

【0049】

RMS の粗さデータとともに AFM スキャンの例を、図 1 ~ 4 に示し、ここで図 1 は、未処理の電気化学的に蒸着した（ECD）銅ウエハ、図 2 は、溶液 A に曝露された同一のウエハであり、図 3 は、溶液 B に曝露された ECD ウエハであり、そして図 4 は、MEA 0.9 重量%、TMAH 0.5 重量%、没食子酸 0.35 重量% およびバランスの水から成る溶液に曝露された ECD ウエハである。

【0050】

（実施例 3）

1 連の洗浄溶液を、水性洗浄溶液中の TMAH、MEA、およびアスコルビン酸間の関係性を評価するために調製した。例えば、TMAH 重量%濃度は 0.5 重量%であり、MEA の濃度は 0 重量% ~ 0.9 重量% で変化され；アスコルビン酸の濃度は 0 重量% ~ 0.35 重量% で変化され；そして脱イオン水はバランス量であるように、TMAH、MEA、アスコルビン酸および脱イオン水を組み合わせることによって、洗浄溶液を調製した。これらの試験溶液を、表 I I I に示したように調製した。この調製した洗浄溶液を洗浄能

10

20

30

40

50

力において、実施例 1 に示すガラススライド浸漬試験手順に従って評価した。

【 0 0 5 1 】

この結果を、表 I I I に示す。

【 0 0 5 2 】

【 表 3 】

表 III							
組成物	A	B	C	D	E	F	G
TMAH ( 重量 % )	0.5	X	X	0.5	0.5	X	0.5
MEA ( 重量 % )	0	0.9	X	0.9	X	0.9	0.9
アスコルビン酸 ( 重量 % )	X	X	0.35	X	0.35	0.35	0.35
水 ( 重量 % )	99.50	99.10	99.65	98.60	99.15	98.75	98.25
組成物アルカリ度 溶液のM当量 / g	0.055	0.147	-0.020	0.202	0.035	0.127	0.182
浸漬試験評価 *	3	5	5	3	5	5	1

\*1 = 良い, 3 = 普通, そして 5 = 悪い

この結果は、これらの溶液が TMAH、MEA、およびアスコルビン酸が含まれる浸漬試験（溶液 G）で、洗浄薬剤として最良に機能したことを示す。すべての構成要素を含むわけではない溶液は同様には機能しなかった。この結果は、TMAH、MEA、アスコルビン酸が洗浄溶液中、特に好ましい量で共存するとき、相乗的な洗浄効果が存在することを示唆する。

【 0 0 5 3 】

（実施例 4）

本発明に従って、TMAH 10.0 重量%、MEA 18.0 重量%、アスコルビン酸 7.0 重量%およびバランス水の成分を有する洗浄溶液を調製した。部分的にエッチングしたバイアウエハをこの溶液に 70 で 30 分浸し、次いで約 1 分間 DI 水でリンスし、続いて N<sub>2</sub> ブロー乾燥した。図 5 は、オリジナルのウエハ表面上での、1 ミクロンサイズのバイアの AFM 区画解析を示す。このバイアの深さプロファイルは約 400 nm である。これらのバイアの切断面は、エッチング後、この残渣ポリマーの有意量が残存することを明瞭に表す。

【 0 0 5 4 】

図 6 は、上記溶液での処理後、1 ミクロンサイズのバイアの同型の、バイアの AFM 区画解析を示す。これらのバイアの切断面は、これらが非常に浅い、深さプロファイルを有することを示す（平均 80 nm）。処理前後のバイアの深さプロファイルの対照性は、ウエハ表面からのフォトレジスト層の除去に起因し、これは厚さ約 300 nm であると測定される。バイア底部の直角のプロフィール（図 6）もまた、サイドウォールポリマーが上記溶液により除去されることを示す。これらの結果は、好ましい実施形態が、バイア洗浄およびフォトレジストストリッピングにおいて有益な組成物であることを示唆する。

【 0 0 5 5 】

（実施例 5）

2 つの溶液を、CMP 後適用について試験した。溶液 I（MEA 0.45 重量%、TMAH 0.25 重量%、没食子酸 0.175 重量%、およびバランス水）および溶液 II（MEA 0.45 重量%、TMAH 0.25 重量%、アルコールビン酸 0.175 重量%、およびバランス水）を、Olin Arch 10K スラリー溶液に浸漬する前および浸漬後に TEOS ウエハ上での Cobra-VCS ステーションを用いた洗浄試験のために用いた。図 7～8 は、KLA-Tencor 装置を用いて、溶液 I および溶液 II で洗浄したウエハから測定した粒子数を示す。これにより、溶液 II は本発明に従った好ましい組成物であり、これは優れた洗浄能を提示することが明らかである。

【 0 0 5 6 】

## (実施例 6)

各々 1.25 重量%、1.33 重量%、2.5 重量%、および 5 重量%に希釈した濃縮溶液を調製し、そして評価した。部分的に平坦化した ECD 銅ウエハ片を、2つの異なる温度条件(22 および 50)で 30 分間、これらの攪拌された溶液中に沈めた。シート耐性についての 4 点プローブ測定を、これらの処理の前および後に、これらの片上で行った。この溶液についての銅エッチング速度を計算した。濃縮物 A は、TMAH 10.0 重量%、MEA 18.0 重量%、アスコルビン酸 7.0 重量%、およびバランス水である。濃縮物 B は、TMAH 10.0 重量%、MEA 18.0 重量%、没食子酸 7.0 重量%、およびバランス水である。1 分あたりのオングストロームでの報告結果は、表 IV に示される。

10

【0057】

【表 4】

表 IV				
濃縮物 wt%	濃縮組成物 A		濃縮組成物 B	
	22℃における エッチング速度	50℃における エッチング速度	22℃における エッチング速度	50℃における エッチング速度
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

20

表 IV でのデータから、組成物 A は、組成物 B より優れた腐食阻害特性を有することが明らかである。

【0058】

## (実施例 7)

2つの濃縮溶液を、実施例 6 の様式で作製し、そして各々 12.5 重量%、および 50 重量%に希釈した。部分的に平坦化した ECD 銅ウエハ片を、一定温度(22)で 10 分間、これらの攪拌された溶液中に沈めた。シート耐性についての 4 点プローブ測定を、これらの処理の前および後に、これらの片上で行った。表 5 に、シート耐性変化を、1 平方センチあたりのミリオームで報告する。

30

【0059】

【表 5】

表 V		
濃縮物 wt%	シート耐性変化	
	濃縮組成物 A	濃縮組成物 B
12.5	-0.0015	0.1742
50	-0.0994	0.3307

40

表 5 から、濃縮組成物 A が、組成物 B より優れた腐食阻害特性を有することが明らかである。また、濃縮組成物 A は、シート耐性において減少が存在するという、予期しない結果を提示する。

## (実施例 8)

1 連の洗浄溶液を、水性洗浄溶液中において、TMAH 濃度および MEA 濃度を、それぞれ TMAH 0.25 重量%および MEA 0.45 重量%に一定に固定して、アスコルビン酸、および没食子酸の組み合わせの関係を示すために調製した。この調製した洗浄溶液を、実施例 1 に示されるように、洗浄機能について評価した。この調製した洗浄溶液を、実施例 2 に示したデータを用いて、銅を腐食する傾向について評価した。これらの相違

50

を表 V I に示す。

【 0 0 6 0 】

【 表 6 】

表 VI 腐食試験および浸漬試験データ					
処方	アスコルビン酸	没食子酸	RMS [Rq] 5分浸漬	RMS [Rq] 30分浸漬	浸漬試験
ブランク Cu	0	0	1.167		X
P	0.175	0	1.736	1.290	2
Q	0.131	0.044	1.996	2.578	1
R	0.088	0.088	1.956	7.679	1
S	0.044	0.131	2.634	8.804	1

10

この上記処方物のすべては、受容可能な洗浄機能を示す。処方物 R および処方物 S による腐食抑制は、限界である。

( 実施例 9 )

2つの濃縮物 ( A - TMAH 10.0重量%、MEA 18.0重量%、アスコルビン酸 7.0重量%、およびバランス水 ; B TMAH 10.0重量%、MEA 18.0重量%、没食子酸 7.0重量%、およびバランス水 ) を 50重量%に希釈した。銅バイアウエハ片を、50 で 1分、これらの溶液に沈め、その前後で走査型電子顕微鏡で試験して、洗浄レベルおよび基質に対する腐食損傷を決定した。濃縮物 A の組成は、完全な洗浄および基質に対する損傷の証拠を示さなかったが、濃縮物 B の組成は、ウエハから汚れを完全には洗浄しなかった。図 9 は、処理前にバイアの構造であり、図 10 は、50重量%に希釈した濃縮組成物 A の洗浄を例示する。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】

図 1 は、部分的に電気化学的に研磨された基板上に堆積した銅の 10  $\mu\text{m}$   $\times$  10  $\mu\text{m}$  領域での原子間力顕微鏡 ( A F M ) 走査である。

【 図 2 】

図 2 は、本発明による溶液を用いて処理した、図 1 のウエハの 10  $\mu\text{m}$   $\times$  10  $\mu\text{m}$  領域での原子間力顕微鏡 ( A F M ) 走査である。

30

【 図 3 】

図 3 は、本発明による溶液を用いて処理した、図 1 のウエハの 10  $\mu\text{m}$   $\times$  10  $\mu\text{m}$  領域での原子間力顕微鏡 ( A F M ) 走査である。

【 図 4 】

図 4 は、本発明による溶液を用いて処理した、図 1 のウエハの 10  $\mu\text{m}$   $\times$  10  $\mu\text{m}$  領域での原子間力顕微鏡 ( A F M ) 走査である。

【 図 5 】

図 5 は、本発明による組成物を用いて処理する前のバイアの 10  $\mu\text{m}$   $\times$  10  $\mu\text{m}$  領域での原子間力顕微鏡 ( A F M ) 走査である。

40

【 図 6 】

図 6 は、本発明による溶液を用いて処理した後の図 5 のバイアの 10  $\mu\text{m}$   $\times$  10  $\mu\text{m}$  領域での原子間力顕微鏡 ( A F M ) 走査である。

【 図 7 】

図 7 は、本発明による組成物を用いて洗浄する前、および洗浄した後のウエハ上の粒子数測定を例示する、データの説明である。

【 図 8 】

図 8 は、本発明による溶液を用いて洗浄する前、および洗浄した後のウエハ上の粒子数測定である。

50

## 【図 9】

図 9 は、本発明による組成物を用いて処理する前の、バイア構造の走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

## 【図 10】

図 10 は、本発明による組成物を用いて処理した後の、バイア構造の走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

## 【図 1】

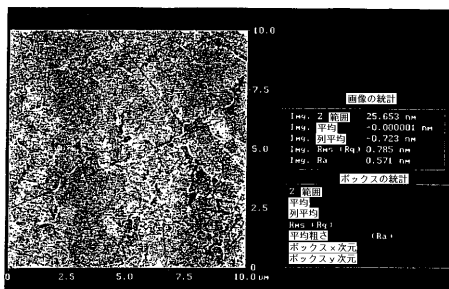


Figure 1.

## 【図 3】

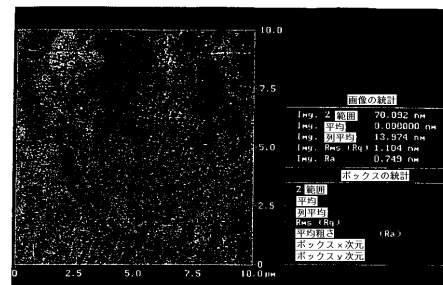


Figure 3.

## 【図 2】

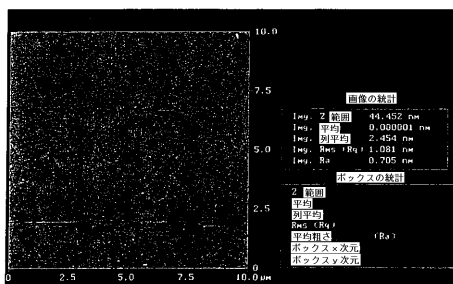


Figure 2.

## 【図 4】

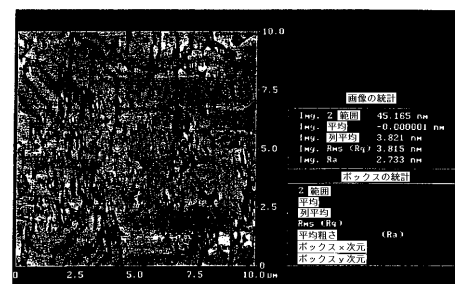


Figure 4.

【図 5】

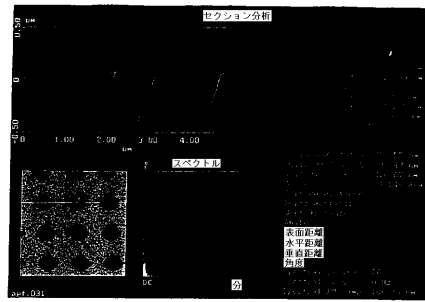


Figure 5.

【図 6】

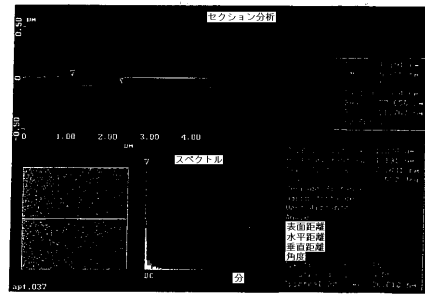


Figure 6.

【図 7】

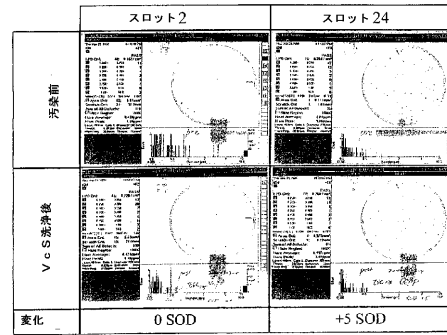


Figure 7.

【図 8】

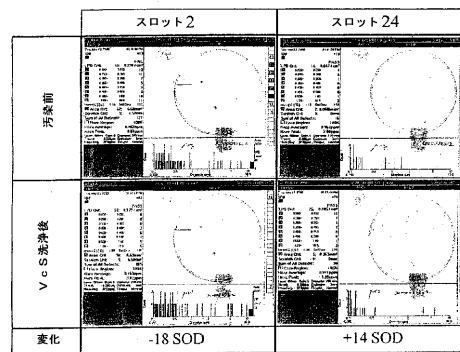


Figure 8.

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
22 August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/065538 A2(51) International Patent Classification: H01L 21/321,  
C11D 11/00Carol Lane, Bath, PA 18014 (US); **OLDAK, Ewa, B.**; 948  
East 6th Street, Apartment 4, Bethlehem, PA 18015 (US);

(21) International Application Number: PCT/US02/03422

(74) Agents: **SIMMONS, James, C.** et al.; Ramer & Prestia,  
301 One Westlakes (Borwyn), P.O. Box 980, Valley Forge,  
PA 19482-0980 (US).

(22) International Filing Date: 6 February 2002 (06.02.2002)

(25) Filing Language: English

(81) Designated States (national): JP, SG.

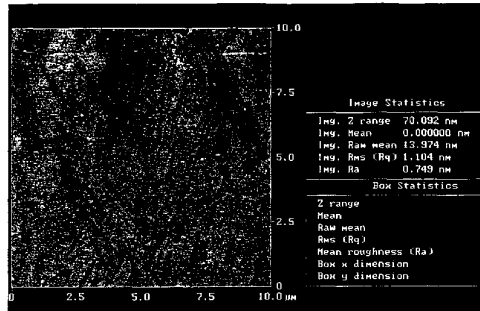
(26) Publication Language: English

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE,  
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).(30) Priority Data:  
09/781,859 12 February 2001 (12.02.2001) US

Published:

without international search report and to be republished  
upon receipt of that report(71) Applicant: **ESC, INC.**, [US/US]; 115 Research Drive,  
Bethlehem, PA 18015 (US).For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette.(72) Inventors: **NAGHSHINEH, Shahriar**; 3422 Surbridge  
Place, Allentown, PA 18104 (US); **BARNES, Jeff**; 562

(54) Title: POST CHEMICAL-MECHANICAL PLANARIZATION (CMP) CLEANING COMPOSITION



(57) Abstract: A cleaning solution for cleaning microelectronic substrates, particularly for post-CMP or via formation cleaning. The cleaning solution comprises a quaternary ammonium hydroxide, an organic amine, a corrosion inhibitor, optionally an organic acid, and water. A preferred cleaning solution comprises tetramethylammonium hydroxide, monochloramine, gallic acid ascorbic acid, and water with the alkalinity of the cleaning solution greater than 0.073 milliequivalents base per gram of solution.

WO 02/065538 A2



WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 1 -

## POST CHEMICAL-MECHANICAL PLANARIZATION (CMP) CLEANING COMPOSITION

## FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates generally to the field of post chemical-mechanical polishing (post-CMP) cleaning operations, and more specifically to post-CMP cleaning solutions for copper-containing microelectronic substrates.

## BACKGROUND OF THE INVENTION

The present day fabrication of semiconductor devices is a complex, multi-step process. The Chemical-Mechanical Polishing (CMP) process is now a well-established enabling technology used by most advanced semiconductor operations for planarization of various substrates for production of devices with design geometries of less than 0.35 micron.

The CMP processes involve holding and rotating a thin, flat substrate of the semiconductor material against a wetted polishing surface under controlled chemical, pressure and temperature conditions. A chemical slurry containing a polishing agent, such as alumina or silica, is used as the abrasive material. In addition, the chemical slurry contains selected chemicals, which etch various surfaces of the substrate during processing. The combination of mechanical and chemical removal of material during polishing results in superior planarization of the surface.

The CMP process, however, leaves contamination on the surfaces of the semiconductor substrate. This contamination is comprised of abrasive particles from the polishing slurry, which may consist of alumina or silica with reactive chemicals added to the polishing slurry. In addition, the contaminant layer may comprise reaction products of the polishing slurry and the polished surfaces. It is necessary to remove the contamination prior to subsequent processing of the semiconductor substrate in order to avoid degradation in device reliability and to avoid the introduction of defects which reduce the manufacturing process yield. Thus, post-CMP cleaning solutions have been developed to cleanse the substrate surface of CMP residuum.

Alkaline solutions based on ammonium hydroxide have been traditionally used in post-CMP cleaning applications. To date, most CMP applications have been directed to aluminum, tungsten, tantalum, and oxide-containing surfaces.

However, copper is increasingly becoming a material of choice in the production of interconnects in semiconductor fabrication. Copper is replacing aluminum as the metal of choice in such fabrication. Conventional post-CMP processes are inadequate for cleaning

WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 2 -

surfaces containing copper. Copper, copper residue, and the slurry particles are the contaminants that exist on the copper and other exposed surfaces following this CMP process. The copper contamination diffuses quickly in silicon and silicon dioxide and other dielectric materials.

Therefore, it must be removed from all exposed surfaces including the backside of the wafer to prevent device failure.

Post-CMP cleaning solutions that are traditionally effective on alumina and silica-based CMP processes are not effective on copper-containing surfaces. Copper is easily damaged by these cleaning solutions. In addition, cleaning efficacy with the present post-CMP cleaning solutions has been proven unacceptable.

Nam, U.S. Patent No. 5,863,344, discloses a cleaning solution for semiconductor devices containing tetramethyl ammonium hydroxide, acetic acid, and water. The solution preferably contains a volumetric ratio of acetic acid to tetramethyl ammonium hydroxide ranging from about 1 to about 50.

Ward, U.S. Patent No. 5,597,420, discloses an aqueous stripping composition useful for cleaning organic and inorganic compounds from a substrate that will not corrode or dissolve metal circuitry in the substrate. The disclosed aqueous composition contains preferably 70 to 95 wt% monoethanolamine and a corrosion inhibitor at about 5 wt% such as catechol, pyrogallol or gallic acid.

Ward, U.S. Patent No. 5,709,756, discloses a cleaning composition containing about 25 to 48 wt% hydroxylamine, 1 to 20 wt% ammonium fluoride, and water. The pH of the solution is greater than 8. The solution may further contain a corrosion inhibitor such as gallic acid, catechol, or pyrogallol.

Hardi et al., U.S. Patent No. 5,466,389, discloses an aqueous alkaline cleaning solution for cleaning microelectronic substrates. The cleaning solution contains a metal ion-free alkaline component such as a quaternary ammonium hydroxide (up to 25 wt%), a nonionic surfactant (up to 5 wt%), and a pH-adjusting component, such as acetic acid, to control the pH within the range of 8 to 10.

Schwartzkopf et al., European Patent No. 0647884A1 discloses photoresist strippers containing reducing agents to reduce metal corrosion. This patent teaches the use of ascorbic acid, gallic acid pyrogallol among others for the control of metal corrosion in alkali containing components.

WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 3 -

U.S. Patent No. 5,143,648 to Satoh et al., which is herein incorporated by reference, discloses novel ascorbic acid derivatives as antioxidants.

There is a need for a post-CMP cleaning composition for copper-containing surfaces. Such a post-CMP cleaning composition must effectuate substantial particle removal from the target surface and prevent corrosion of the copper-containing substrate. Such a post-CMP cleaning composition must also refrain from attacking the process equipment used in the post-CMP process. Such a post-CMP cleaning composition should also be economical, work effectively through a wide temperature range. Such a post-CMP cleaning composition should also be useful in cleaning utilizing alumina or silica-based slurries.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

According to the present invention aqueous cleaning solutions for cleaning copper containing micro electronic substrates consist of a quaternary ammonium hydroxide, a polar organic amine, a corrosion inhibitor and deionized water.

Ascorbic acid by a wide margin is the most effective corrosion inhibitor when used in an alkaline solution for cleaning copper containing microelectronic substrates. We have found that addition of an organic acid, e.g. gallic acid to these compositions can improve the cleaning properties without sacrificing the effectiveness of the ascorbic acid as a corrosion inhibitor. Thus in some application users may desire an addition of gallic acid to the cleaning composition.

The present invention is a cleaning solution for cleaning copper-containing microelectronic substrates comprising a quaternary ammonium hydroxide selected from the group consisting of tetraalkylammonium hydroxide, where the alkyl contains C atoms numbered from 1 to 10, and combinations thereof; an organic amine selected from the group consisting of monoethanolamine, aminoethylethanolamine, N-methylaminoethanol, aminoethoxyethanol, diethanolamine, triethanolamine, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> alkanolamines, and combinations thereof, optionally an organic acid, e.g. gallic acid; and a corrosion inhibitor selected from the group consisting of ascorbic acid, L(+)-ascorbic acid, isoascorbic acid, ascorbic acid derivatives, catechol, pyrogallol, resorcinol, hydroquinone, benzotriazole, and combinations thereof. The alkalinity of the solution is greater than 0.073 milliequivalents base per gram.

According to the invention an effective cleaning solution for cleaning copper-containing microelectronic substrates comprise a) tetramethylammonium hydroxide, b)

WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 4 -

monoethanolamine, c) gallic acid, d) ascorbic acid, and deionized water. The alkalinity of the solution is greater than 0.073 milliequivalents base per gram.

Preferably, tetramethylammonium hydroxide is in the cleaning solution in an amount in the range from about 0.15 wt% to about 1.25 wt%, monoethanolamine is in the solution in an amount in the range from about 0.2 wt% to about 2.25 wt%, gallic acid in an amount in the range from 0.1 wt% to about 0.4 wt%, and ascorbic acid is in the solution in an amount in the range from about 0.10 wt% to about 0.9 wt%, balance deionized water.

A concentrate composition for a cleaning solution for cleaning copper-containing microelectronic substrates is also provided. The concentrate composition comprises tetramethylammonium hydroxide in an amount in the range from about 1.8 wt% to about 12.4 wt%, monoethanolamine in an amount in the range from about 2.0 wt% to about 27.8 wt%, gallic acid in an amount in the range of 0 wt% to about 4.0wt%, ascorbic acid in an amount in the range from about 1.0 wt% to about 10.9 wt%, and the balance deionized water. A cleaning solution is provided comprising the use of the concentrate in an amount in the range from about 1.5 wt% to 12.5 wt% diluted with deionized water.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is an atomic force microscopy (AFM) scan at 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  area of a partially polished electrochemically copper deposited on a substrate.

Figure 2 is an atomic force microscopy (AFM) scan at 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  area of the wafer of Figure 1 treated with a solution according to the present invention.

Figure 3 is an atomic force microscopy (AFM) scan at 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  area of the wafer in Figure 1 treated with a solution according to the present invention.

Figure 4 is an atomic force microscopy (AFM) scan at 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  area of the wafer in Figure 1 treated with a solution according to the present invention.

Figure 5 is an atomic force microscopy (AFM) scan at 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  area of a via prior to treatment with composition according to the present invention.

Figure 6 is an atomic force microscopy (AFM) scan at 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  area of the via of Figure 5 after treatment with a solution according to the present invention.

WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 5 -

Figure 7 is a representation of data illustrating particle count measurements on wafers before and after cleaning with a composition according to the present invention.

Figure 8 is a particle count measurements on wafers prior to and after cleaning with a solution according to the present invention.

5 Figure 9 is a scanning electron microscopy (SEM) image of a via structure prior to treatment with a composition according to the present invention.

Figure 10 is a scanning electron microscopy (SEM) image of a via structure after treatment with a solution according to the present invention.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

10 A cleaning solution for cleaning copper-containing microelectronic substrates following CMP processing is provided. Cleaning copper-containing substrates following CMP processing is generally referred to as "Post CMP copper clean". A "copper-containing microelectronic substrate" is understood herein to refer to a substrate surface manufactured for use in microelectronic, integrated circuit, or computer chip applications, wherein the substrate  
15 contains copper-containing components. Copper-containing components may include, for example, metallic interconnects that are predominately copper or a copper alloy. It is understood that the microelectronic surface may also be composed of semiconductor materials, such as TiN, Ta, TiW as copper diffusion barrier metals and silica or other dielectric materials. Generally, a copper-containing microelectronic substrate contains a significant amount of Cu, including the  
20 copper interconnects.

The cleaning solution of the invention may find application for any cleaning operation during the fabrication of microelectronic substrates, such as semiconductor wafers. Most notably, such cleaning applications include post-Via formations and post-CMP processes. The fabrication of conventional semiconductor wafers entails many steps requiring planarization,  
25 followed by the removal of residual product from the planarization process.

The cleaning solution of the invention comprises a quaternary ammonium hydroxide, an organic amine, an organic acid, a corrosion inhibitor, and the balance water. The quaternary ammonium hydroxide is selected from the group consisting of tetraalkylammonium hydroxide where the alkyl contains C atoms numbered from 1 to 10 and combinations thereof.  
30 Quaternary ammonium hydroxide is present in the solution in an amount from about 0.15 wt% to

WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 6 -

about 1.75 wt%.

The polar organic amine is selected from the group consisting of monoethanolamine, aminoethylethanolamine, methylaminoethanol, aminoethoxyethanol, diethanolamine, triethanolamine, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, alkanolamines, and combinations thereof. The polar organic amine is present in the solution in an amount from about 0.25 wt% to about 27.5 wt%.

The organic acid is gallic acid in an amount in the range from 0.1 wt% to about 0.4 wt%.

The corrosion inhibitor is selected from the group consisting of ascorbic acid, L(+)-ascorbic acid, isoascorbic acid, ascorbic acid derivatives, catechol, pyrogallol, resorcinol, hydroquinone, benzotriazole, and combinations thereof. Corrosion inhibitor is present in the solution in an amount from about 0.1 wt% to about 1 wt%. It is desirable to obtain the optimal amount of corrosion while effectively cleaning of the wafer surface in such way that the copper residum and other contamination are removed from the surface. Therefore, for optimal cleaning, the process usually induces a slight amount of copper loss at the wafer surface, but maintains the electrical properties of the wafer.

The alkalinity of the solution is greater than 0.073 milliequivalents base per gram.

Ascorbic acid and its derivatives have been used extensively as antioxidants in food and medicine. They have also been found to be successful corrosion inhibitors for metals or metal alloys existing in an aqueous or solvent environment as revealed in various patent literature. Ascorbic acid and other components of the invention are readily available commercially.

An important feature of the cleaning solution of the invention is that the non-aqueous constituents (the constituents other than water) are present in the solution in small quantities. This is an economic advantage since an effective cleaning solution can be formulated more cheaply, which is of importance since such post-CMP cleaning solutions are used in large quantities.

In one embodiment of the invention, a concentrated composition is provided that can be diluted as needed for achieving a cleaning solution. A concentrated composition of the invention, or "concentrate", advantageously permits a CMP process engineer, for example, to dilute the concentrate to the desired strength and alkalinity. A concentrate also permits longer shelf life, easier shipping and storage of the product.

WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 7 -

A concentrate of the invention preferably comprises TMAH in an amount in the range from about 1.8 to about 12.4 wt%, MEA in an amount in the range from about 2.0 to about 27.8 wt%, gallic acid in the range from 0.1 to about 4.0 wt%, ascorbic acid in an amount in the range from about 1.0 to about 10.9 wt%, and the balance water (preferably deionized water).

5            Additionally, the concentrate of the invention can also contain a chelating agent for further prevention of deposition of undesirable metal contaminants on the wafer surfaces. Well-known metal complex agents for Zn, Cu, Ni, Fe, etc. can be introduced into the formulation. It is also known that the metal protection capability of the corrosion inhibitors in many cases is associated with the complex forming properties of the organic complex-forming  
10            agents.

A concentrate according to the invention is preferably diluted for use in post-CMP cleaning applications by adding deionized water until the concentrate is from about 1.5 wt% to about 12.5 wt% of the prepared cleaning solution. The cleaning solution of the invention may be employed for cleaning microelectronic substrates at temperatures ranging from ambient conditions  
15            to about 70°C. It is generally recognized that cleaning improves as temperature increases.

The alkalinity of the solution is greater than 0.073 milliequivalents base per gram. More preferably, the alkalinity of the solution is greater than 0.091 milliequivalents base per gram. An alkalinity of greater than 0.073 is necessary to obtain a negative zeta potential on the surface of the substrate and the remaining particulates during the cleaning operation.

20            The cleaning solution of the invention meets generally accepted industry cleaning performance standards for post-CMP applications. A common industrial cleaning target is a particle count on the substrate wafer of less than 20 particles greater than 0.2 microns in size for a 200mm wafer, with a 5mm edge exclusion.

25            The cleaning solution of the invention does not require a surfactant in the formulation however this does not preclude their use in specific applications.

The cleaning solution of the invention may be used with a large variety of conventional cleaning tools, including Verteq single wafer megasonic Goldfinger, OnTrak systems, DDS (double-sided scrubbers), SEZ single wafer spin wash and megasonic batch wet bench systems.

30            The cleaning solution of the invention may be used successfully on surfaces

WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 8 -

containing copper, tungsten, and/or silica.

As noted, via cleaning is one application for the cleaning solution of the invention. Vias are holes etched in microelectronic substrates to provide a conduit for connecting metal layers. Etching the substrate surface with a gaseous etchant forms Vias. The substrate is commonly a dielectric material, such as Fluorinated Silica Glass (FSG). The residue remaining on the substrate surface and Via walls must be removed following the etching process. The residue is often referred to as "side wall polymer", as it is also found on the vertical walls of the Via. Etching residue may also be located at the bottom of the Via, on top of the metal. The cleaning solution of the invention does not react with or affect the exposed dielectric material.

The following Examples are merely illustrative of the invention and are not intended to be limiting.

#### Example 1

Tests were conducted to evaluate the relative cleaning performance of post-CMP cleaning solutions of varying composition. Cleaning solutions were prepared by mixing deionized water TMAH, ascorbic acid or gallic acid and one of three amine compounds (MEA, hydroxylamine, or N-monoethanolamine). The composition of the prepared cleaning solutions is set forth in Table 1. For purposes of comparison, two additional cleaning solutions were prepared: Solution K was 1.7 wt%  $\text{NH}_4\text{OH}$  in deionized water and Solution L was 1:2:10  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ . The pH of each cleaning solution was measured.

"Dip tests" were conducted using pre-cleaned Fisher 12-550-10 glass microscope slides. In the following procedures, all dips were undertaken for 5 sec., and handled with plastic forceps. A sample slide was first dipped into a CMP oxide slurry (Ultraplane P-1500), then dipped into 250 ml of deionized water, and then into a W-CMP slurry (1:1 dilution of Ultraplane-MC W CMP base and deionized water). Each slide was then dipped into 250 ml deionized water, then into the subject cleaning solution. Each slide was then dipped into 100 ml deionized water, then dipped into another separate deionized water bath. The slides were hung to air dry under ambient conditions. Between each test, all deionized water baths were replaced.

Dried slides were visually evaluated for evidence of remaining CMP slurry, as evidenced by the degree of cloudiness observed on the slide. The dried slides were compared and ranked from best to worst.



WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 9 -

The results are shown in Table 1.

<b>TABLE I</b> COMPARATIVE DIP TEST							
	Amine	TMAH (wt%)	Amine (wt%)	Ascorbic Acid (wt%)	Gallic Acid (wt%)	Titration Alkalinity Meq./gram of solution	Relative Rank
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

The results indicate that preferred embodiments of the invention performed best (solutions 1 and 2). All solutions of the invention performed better than cleaning solutions of the prior art (solutions 10 and 11).

#### Example 2

Cleaning solutions (A through H) were evaluated for the tendency to corrode copper. Solution A consisted of 0.9 wt% MEA, 0.5 wt% TMAH and 0.35 wt% (L)-ascorbic acid. Solution B consisted of 0.9 wt% MEA, 0.5 wt% TMAH and 0.18 wt% (L)-ascorbic acid and the balance deionized water. Solution C consists of 0.5 wt% TMAH in water. Solution D consists of 0.9 wt% MEA, in water. Solution E consists of 0.9 wt% MEA, 0.5 wt% TMAH and 0.35 wt% gallic acid and the balance water. Solution F consist of 0.9 wt% MEA 0.5 wt% TMAH and 0.18 wt% gallic acid and 0.18 wt% benzotriazole and the balance water. Copper

WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 10 -

strips of uniform length and width were obtained from an entire piece of electrochemically deposited (ECD) copper wafer (partially polished), then placed in 200 ml of the sample cleaning solution for 2 minutes with stirring under ambient conditions. The copper wafer strips were thereafter removed from the cleaning solution, rinsed with deionized water, and nitrogen dried.

5 The copper wafer strips were visually inspected for color changes and loss of gloss. Both are evidence of corrosion. These treated copper wafer strips were subjected to AFM examination for surface corrosion.

WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 11 -

The corrosion results are set forth in Table II.

Table II Corrosion Test Data			
Composition	Substrate	Test Method	Results
	Cu (ECD, partially polished)	AFM	RMS=0.8 slight pitting after polishing
Solution A	Cu (ECD, partially polished)	AFM	RMS=1.0 minimal pitting minimal Cu attack
Solution B	Cu (ECD, partially polished)	AFM	RMS=1.1 minimal pitting minimal Cu attack
Solution C	Cu (ECD, partially polished)	AFM	RMS=0.9 slight pitting moderate Cu attack
Solution D	Cu (ECD, partially polished)	AFM	RMS=3.4 slight pitting, moderate Cu attack
Solution E	Cu (ECD, partially polished)	AFM	RMS=3.5 slight pitting moderate Cu attack
Solution F	Cu (ECD, partially polished)	AFM	RMS=NA surface modified by BTA
Solution G(1)	Cu (ECD, partially polished)	AFM	RMS=1.3 minimal pitting, slight Cu attack
Solution H(2)	Cu (ECD, partially polished)	AFM	RMS = 3.8 slight pitting, moderate Cu attack

\*RMS = root mean square roughness via AFM.

(1) Buffered HF Solution

(2) 1.7 wt%  $\text{NH}_4\text{OH}$  in water

5 The data in Table II indicate a preferred embodiment of the invention (solution A) performed very well in terms of copper corrosion protection. Solutions A and B differ in the

WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 12 -

amount of corrosion inhibitor concentration.

- Examples of AFM scans with RMS roughness data are shown in Figures 1-4 wherein Figure 1 is the untreated electrochemically deposited (ECD) copper wafer, Figure 2 is an identical wafer exposed to solution A, Figure 2 is an ECD wafer exposed to solution B, and  
 5 Figure 4 is an ECD wafer exposed to a solution consisting of 0.9 wt% MEA, 0.5 wt% TMAH, 0.35 wt% gallic acid, balance water.

### Example 3

- A series of cleaning solutions were prepared to evaluate the relationship between TMAH, MEA, and ascorbic acid in aqueous cleaning solutions. Cleaning solutions were  
 10 prepared by combining TMAH, MEA, ascorbic acid, and deionized water such that the concentration of TMAH wt% was 0.5 wt%; and the concentration of MEA varied from 0 wt% to 0.9 wt%; the concentration of ascorbic acid varied from 0 wt% to 0.35 wt%; and deionized water is in the balance amount. These test solutions were prepared as set forth in Table III. The  
 15 prepared cleaning solutions were evaluated for cleaning performance according to the glass slide dip test procedure set forth in Example 1.

The results are shown in Table III.

Composition	A	B	C	D	E	F	G
TMAH (Weight %)	0.5	X	X	0.5	0.5	X	0.5
MEA Weight %	0	0.9	X	0.9	X	0.9	0.9
Ascorbic Acid (Weight %)	X	X	0.35	X	0.35	0.35	0.35
Water (Weight %)	99.50	99.10	99.65	98.60	99.15	98.75	98.25
Composition Alkalinity Meq./gram of solution	0.055	0.147	-0.020	0.202	0.035	0.127	0.182
Dip Test Rating*	3	5	5	3	5	5	1

\*1 = good, 3 = fair, and 5 = poor

- The results indicate that the solutions that performed best as cleaning agents in the dip test (solution G) contained TMAH, MEA, and ascorbic acid. Solutions not containing all of  
 20 the constituents did not perform as well. The results suggest a synergistic cleaning effect is present when TMAH, MEA, and ascorbic acid co-exist in a cleaning solution, particularly in the preferred amounts.

WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 13 -

Example 4

A cleaning solution according to the invention was prepared having a composition of 10.0 wt% TMAH, 18.0 wt% MEA, 7.0 wt% ascorbic acid, balance water. A partially etched via wafer was immersed in this solution at 70°C for 30 minutes, then rinsed with DI water for about 1 minute, followed by N<sub>2</sub> blow dry. Figure 5 shows an AFM sectional analysis of the 1 micron size via on the original wafer surface. The depth profile of the via is about 400 nm. Cross-sectional view of these vias clearly indicates that a significant amount of the residue polymer is left after the etching.

Figure 6 shows the AFM sectional analysis of the same type of 1 micron size vias after treatment with the above solution. Cross-sectional views of these vias reveals that they have a very shallow depth profile (on the average 80 nm). The contrast of the depth profile of the vias before and after treatment is due to the removal of the photoresist layer from the wafer surface, which is estimated to be about 300 nm thick. The rectangular profile of via bottom (Figure 6) also indicates that the sidewall polymer was removed by the above solution. These results suggest that the preferred embodiment is useful composition for via cleaning and photoresist stripping.

Example 5

Two solutions were tested for post CMP cleaning application. Solution I (0.45 wt% MEA, 0.25 wt% TMAH and 0.175 wt% gallic acid, balance water) and Solution II (0.45 wt% MEA, 0.25 wt% TMAH and 0.175 wt% ascorbic acid, balance water) were used for a cleaning test using a Cobra-VcS station on TEOS wafers prior to, and after dipping in Olin Arch 10K slurry solution. Figures 7-8 show the particle counts measured using a KLA-Tencor instrument from wafers cleaned with Solution I and Solution II. It is clear, that Solution II, a preferred composition according to the invention, demonstrates a superior cleaning capability.

Example 6

Concentrate solutions diluted to 1.25, 1.33, 2.5, and 5 wt% respectively were prepared and evaluated. A partially planarized ECD copper wafer piece was submersed in these stirred solutions for 30 minutes at two different temperature conditions (22°C and 50°C). Four point probe measurements for sheet resistance were made on these pieces prior to and after these treatments. Copper etch rates for the solutions were calculated. Concentrate A is 10.0 wt% TMAH, 18 wt% MEA, 7.0 wt% ascorbic acid, and the balance water. Concentrate B is 10.0

WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 14 -

wt% TMAH, 18 wt% MEA, 7.0 wt% gallic acid, and the balance water. Results reported in angstroms per minute are set forth in Table IV.

TABLE IV				
Concentrate wt%	Concentrate Composition A		Concentrate Composition B	
	Etch Rate At 22°C	Etch Rate At 50°C	Etch Rate At 22°C	Etch Rate At 50°C
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

It is clear from the data in Table IV that concentrate composition A has superior corrosion inhibition properties to that of composition B.

#### Example 7

Two concentrate solutions were made in the manner of Example 6 and diluted to 12.5 and 50 wt% respectively. A partially planarized ECD copper wafer piece was submersed in these stirred solutions for 10 minutes at constant temperature (22°C). Four point probe measurements for sheet resistance were made on these pieces prior to and after these treatments. Sheet resistance changes are reported in milliohms per centimeter square in Table V.

TABLE V		
Concentrate wt%	Sheet Resistance Change	
	Concentrate Composition A	Concentrate Composition B
12.5	-0.0015	0.1742
50	-0.0994	0.3307

It is clear from Table V that concentrate composition A has superior corrosion inhibition properties to that of concentrate composition B. Concentrate composition A also demonstrates an unexpected result in that there is a decrease in sheet resistance.

WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 15 -

Example 8

A series of cleaning solutions were prepared to show the relationship of ascorbic acid and gallic acid combinations with the TMAH and MEA concentrations held constant at 0.25 wt% TMAH and 0.45 wt% MEA respectively in an aqueous cleaning solution. The prepared cleaning solutions were evaluated for cleaning performance as set forth in Example 1. The prepared cleaning solutions were evaluated for the tendency to corrode copper with its data set forth in Example 2. These variances are shown in Table VI.

TABLE VI Corrosion and Dip Test Data					
Formulation	Ascorbic Acid	Gallic Acid	RMS [Rq] 5 min dip	RMS [Rq] 30 min dip	Dip Test
Blank Cu	0	0	1.167		X
P	0.175	0	1.736	1.290	2
Q	0.131	0.044	1.996	2.578	1
R	0.088	0.088	1.956	7.679	1
S	0.044	0.131	2.634	8.804	1

All of the above formulations exhibit acceptable cleaning performance. The corrosion inhibition in formulation R and formulation S is marginal.

Example 9

Two concentrates (A-10.0 wt% TMAH, 18 wt% MEA, 7.0 wt% ascorbic acid, balance water; B 10 wt% TMAH, 18 wt% MEA, 7.0 wt% gallic acid, balance water) and diluted to 50 wt%. Copper via wafer pieces were submersed in these solution at 50°C for one minute and the prior to and after samples were examined by scanning electron microscopy to determine the level of cleaning and for corrosion damage to the substrates. The composition with concentrate A showed complete cleaning and no evidence of damage to the substrates whereas composition with concentrate B did not completely clean the contamination from the wafer. Figure 9 is the via structure prior to treatment and Figure 10 illustrates the cleaning of concentrate composition A diluted to 50 wt%.

WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 16 -

What is Claimed:

- 1                   1.       A cleaning solution for cleaning copper-containing microelectronic  
2       substrates, the cleaning solution comprising:
- 3                   0.05 wt% to 12.4 wt% a quaternary ammonium hydroxide selected from the  
4       group consisting of tetraalkylammonium hydroxide, where the alkyl contains C atoms numbered  
5       from 1 to 10, and combinations thereof,
- 6                   0.2 wt% to 27.8 wt% a polar organic amine selected from the group consisting of  
7       monoethanolamine, aminoethylethanolamine, N-methylaminoethanol, aminoethoxyethanol,  
8       diethanolamine, triethanolamine, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> alkanolamines, and combinations thereof,
- 9                   0.0 wt% to 1.0 wt% of an organic acid being gallic acid
- 10                  in an effective amount of a corrosion inhibitor selected from the group consisting  
11       of ascorbic acid (Vitamin C), L(+)-ascorbic acid, isoascorbic acid, ascorbic acid derivatives,  
12       catechol, pyrogallol, resorcinol, hydroquinone, benzotriazole, citric acid, ethylenediamine  
13       tetraacetate acid (EDTA), and combinations thereof,
- 14                  balance deionized water and;
- 15                  wherein the alkalinity of the solution is greater than 0.073 milliequivalents base  
16       per gram.
- 1                   2.       A cleaning solution for cleaning copper-containing microelectronic  
2       substrates, the cleaning solution comprising:
- 3                   1.       .05 to 12.4 wt% tetramethylammonium hydroxide;
- 4                   2.       0.2 to 27.8 wt% monoethanolamine;
- 5                   3.       0.1 to 4 wt% gallic acid;
- 6                   4.       0.2 to 10.9% ascorbic acid and
- 7                   5.       deionized water,



WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 17 -

8 wherein the alkalinity of the solution is greater than 0.073 milliequivalents base  
9 per gram.

1 3. The cleaning solution of claim 2, wherein the alkalinity of the solution is  
2 greater than 0.073 milliequivalents base per gram.

1 4. A cleaning solution of claim 1, wherein said corrosion inhibitor is selected  
2 from the group consisting of ascorbic acid, L-ascorbic acid, isoascorbic acid and ascorbic acid  
3 derivatives.

1 5. A cleaning solution for CMP cleaning, consisting essentially of 0.05 wt%  
2 to 1.25 wt% tetramethylammonium hydroxide, 0.2 wt% to about 2.25 monoethanolamine, 0.1 to  
3 wt% 1 wt% gallic acid; and an effective amount of ascorbic acid, balance water.

1 6. A via cleaning solution consisting essentially of 1.8 wt% to 12.4 wt%  
2 tetramethylammonium hydroxide, 2.0 wt% to about 27.8 monoethanolamine, 0.1 to wt% 4 wt%  
3 gallic acid; 0.2 wt% to 10.9% ascorbic acid, balance water.

1 7. A cleaning solution for microelectronic substrates consisting essentially  
2 of:

3 from 1.5 wt% to 12.5 wt% of a concentrate consisting of 1.8 wt% to 12.4 wt% of  
4 quaternary ammonium hydroxide wherein the alkyl contains one of C<sub>1</sub> through C<sub>10</sub> atoms or  
5 combinations of C<sub>1</sub> through C<sub>10</sub> atoms, 2.0 wt% to 27.8 wt% of a polar organic amine selected  
6 from the group consisting of monoethanolamine, aminoethylethanolamine, N-  
7 methylaminoethanol, aminoethoxyethanol, diethanolamine, triethanolamine, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> alkanolamines,  
8 and mixtures thereof; 0 wt% to 4 wt% of gallic acid 1.0 wt% to 10.9 wt% corrosion inhibitor  
9 selected from the group ascorbic acid (Vitamin C), L(+)-ascorbic acid, isoascorbic acid, ascorbic  
10 acid derivatives, citric acid, ethylenediamine tetraacetic acid, benzotriazole, and combinations  
11 thereof, balance water; and,

12 87.5 wt% to 98.5 wt% deionized water, with the alkalinity of the solution being  
13 greater than 0.073 milliequivalents base per gram.

1 8. A cleaning solution for cleaning copper-containing microelectronic  
2 substrates, the cleaning solution consisting of 1.5 wt% to 12.5 wt% of a concentrate consisting of  
3 1.8 to 12.4 wt% tetramethylammonium hydroxide, 2 to 27.8 wt% monoethanolamine 0.1 to 4.0

WO 02/065538

PCT/US02/03422

- 18 -

4 wt% gallic acid 1.0 to 10.9 wt% ascorbic acid, balance water, and 87.5 to 98.5 wt% deionized  
5 water, the solution having an alkalinity greater than 0.073 milliequivalents base per gram of  
6 solution.

WO 02/065538

1/6

PCT/US02/03422

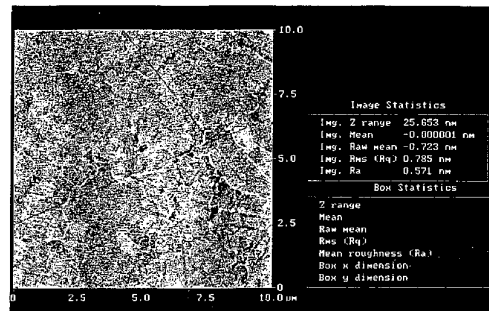


Figure 1.

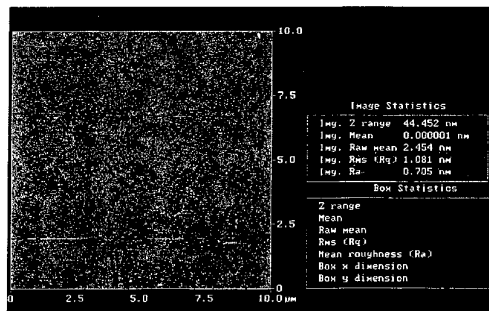


Figure 2.

WO 02/065538

2/6

PCT/US02/03422

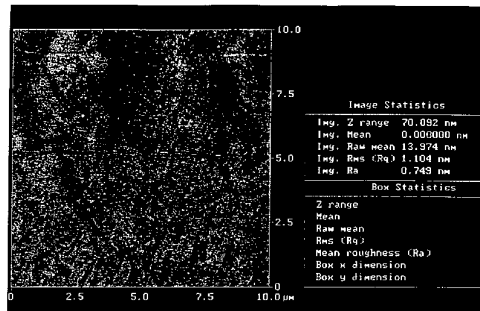


Figure 3.

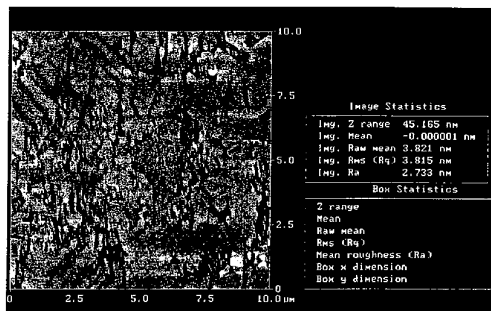


Figure 4.

WO 02/065538

3/6

PCT/US02/03422

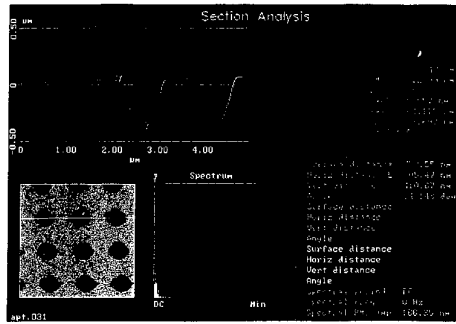


Figure 5.

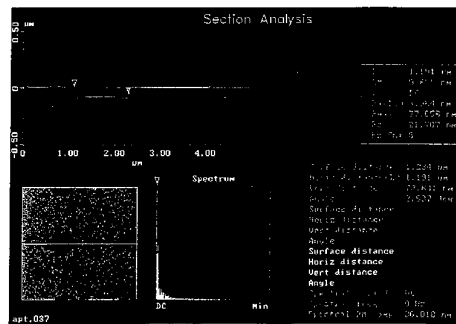


Figure 6.

WO 02/065538

4/6

PCT/US02/03422

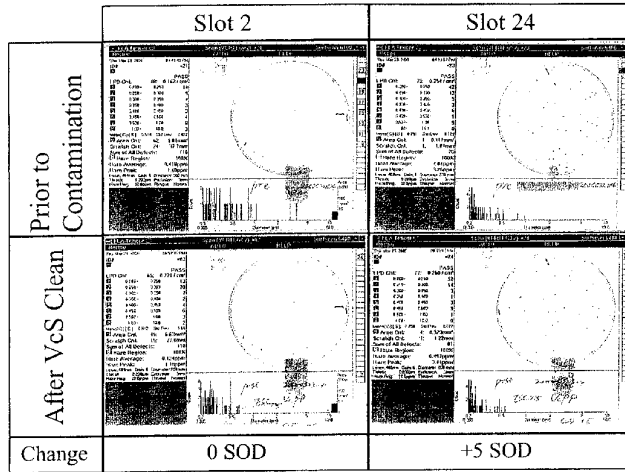


Figure 7.



Figure 8.

WO 02/065538

6/6

PCT/US02/03422

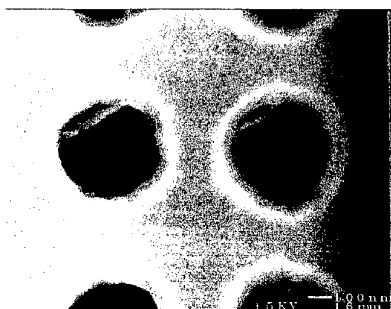


Figure 9

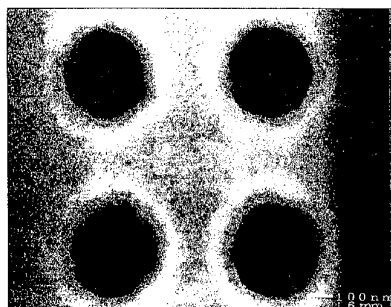


Figure 10



## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
22 August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/065538 A3

- (51) International Patent Classification: H01L 21/321, C11D 11/00 (74) Agents: SIMMONS, James, C. et al.; Ratner & Prestia, 301 One Westlakes (Berwyn), P.O. Box 980, Valley Forge, PA 19482-0980 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US02/03422 (81) Designated States (national): JP, SG.
- (22) International Filing Date: 6 February 2002 (06.02.2002) (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/781,859 12 February 2001 (12.02.2001) US Published: with international search report
- (71) Applicant: ESC, INC. [US/US]; 115 Research Drive, Bethlehem, PA 18015 (US). (88) Date of publication of the international search report: 13 February 2003
- (72) Inventors: NAGHSHINEH, Shahriar; 3422 Sturbridge Place, Allentown, PA 18104 (US). BARNES, Jeff; 562 Carol Lane, Bath, PA 18014 (US). OLDAK, Ewa, B.; 948 East 6th Street, Apartment 4, Bethlehem, PA 18015 (US).
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/065538 A3

(54) Title: POST CHEMICAL-MECHANICAL PLANARIZATION (CMP) CLEANING COMPOSITION

(57) Abstract: A cleaning solution for cleaning microelectronic substrates, particularly for post-CMP or via formation cleaning. The cleaning solution comprises a quaternary ammonium hydroxide, an organic amine, a corrosion inhibitor, optionally an organic acid, and water. A preferred cleaning solution comprises tetramethylammonium hydroxide, monoethanolamine, gallic acid ascorbic acid, and water with the alkalinity of the cleaning solution greater than 0.073 milliequivalents base per gram of solution.

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/03422
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 H01L21/321 C11D11/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01L C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 16330 A (MALLINCKRODT BAKER INC) 23 April 1998 (1998-04-23) page 7, paragraph 1 -page 8, paragraph 2 claims 1-7; examples 11,12	1 2-8
A	---	---
P,X	WO 01 40425 A (ESC INC) 7 June 2001 (2001-06-07) page 5, line 5 -page 6, line 14 page 8, paragraph 3 claims 1-10; examples 1E,4,6,7,	1,7
P,X	WO 01 95381 A (ESC INC) 13 December 2001 (2001-12-13) page 4, line 1 -page 5, line 9 claims 1-8; examples 2,3,5,6 --- -/-	1,7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone ** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 September 2002		Date of mailing of the international search report 20/09/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bertran Nadal, J

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 02/03422

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 199514 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1995-102692 XP002211858 & JP 07 028254 A (KANTO KAGAKU KK), 31 January 1995 (1995-01-31) abstract ---	1,2,5,6
A	EP 0 647 884 A (BAKER J T INC) 12 April 1995 (1995-04-12) cited in the application claims 1-4 ---	1-8
A	EP 0 723 205 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 24 July 1996 (1996-07-24) page 3, line 26-40 examples 10-18, tables 2(i)-(iii) -----	1-8

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1993)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No.	
Information on patent family members				PCT/US 02/03422	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
WO 9816330	A	23-04-1998	US 5989353 A	23-11-1999	
			EP 0886547 A1	30-12-1998	
			JP 2000503342 T	21-03-2000	
			TW 467954 B	11-12-2001	
			WO 9816330 A1	23-04-1998	
WO 0140425	A	07-06-2001	US 6194366 B1	27-02-2001	
			WO 0140425 A2	07-06-2001	
			US 2001004633 A1	21-06-2001	
WO 0195381	A	13-12-2001	WO 0195381 A2	13-12-2001	
			US 2001004633 A1	21-06-2001	
JP 7028254	A	31-01-1995	JP 3302120 B2	15-07-2002	
EP 0647884	A	12-04-1995	US 6326130 B1	04-12-2001	
			CA 2132768 A1	08-04-1995	
			DE 69409457 D1	14-05-1998	
			DE 69409457 T2	26-11-1998	
			EP 0647884 A1	12-04-1995	
			ES 2114107 T3	16-05-1998	
			JP 2819392 B2	30-10-1998	
			JP 7219241 A	18-08-1995	
			US 2002037479 A1	28-03-2002	
EP 0723205	A	24-07-1996	JP 8190205 A	23-07-1996	
			JP 8262746 A	11-10-1996	
			DE 69526637 D1	13-06-2002	
			EP 0723205 A1	24-07-1996	
			TW 389848 B	11-05-2000	
			US 5567574 A	22-10-1996	

---

フロントページの続き

(72)発明者 バーンズ, ジェフ

アメリカ合衆国 ペンシルベニア 18014, バス, キャロル レーン 562

(72)発明者 オルダック, エワ ビー.

アメリカ合衆国 ペンシルベニア 18015, ベツレヘム, イースト 6ティーエイチ ス  
トリート 948, アpartment 4

F ターム(参考) 4H003 BA12 DA15 EB07 EB13 EB14 ED02 FA15

4K053 PA06 PA09 PA13 QA04 QA07 RA21 RA40 RA45 RA46 RA51

RA52 RA59 RA62 RA63 SA06 TA01 YA03