

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94107783

※申請日期：94.7.15

※IPC 分類：C11D 7/26, 7/32,
H01L 21/504

一、發明名稱：(中文/英文)

鹼性的化學機械平坦化後清潔組合物

ALKALINE POST-CHEMICAL MECHANICAL PLANARIZATION
CLEANING COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

氣體產品及化學品股份公司/AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.

代表人：(中文/英文) 馬克·L·羅傑斯 / RODGERS, MARK L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道 7201 號

7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, US

國 籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1) 迪昂奈許·向魯康德·坦波利 / TAMBOLI, DNYANESH CHANDRAKANT

2) 高坦·邦納吉 / BANERJEE, GAUTAM

國 籍：(中文/英文) 1)~2)印度 / India

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；2004/03/19；60/554,638

美國；2005/02/25；11/065,080

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

交叉引用相關申請

本申請要求於 2004 年 3 月 19 日提交的美國臨時申請號 60/554,638 的優先權。

發明所屬之技術領域

在半導體工業中，用銅互連作為互連材料正日益增加且勝於鋁。銅超過鋁的優良電導率可以產生更大載流容量的更高速互連。目前，通過使用所謂的“鑲嵌”或“雙鑲嵌”製造工藝形成銅互連。簡單地說，鑲嵌敷金屬工藝通過暫停形成在半導體晶片表面上所形成的凹槽中進行導電金屬的沉積形成互連。典型地，在半導體基材上形成半導體裝置（例如，積體電路）。通常以氧化層覆蓋這些基材。可以從形成開口的氧化層的選定區域除掉材料，該選定區域稱為基材表面內的嵌入（in-laid）區域。這些嵌入區域相當於形成裝置的導體佈線的電路互連圖案。

一旦在氧化層內部形成嵌入圖案，可以製造薄阻擋層，甚至覆蓋所形成圖案的氧化層。該阻擋層可以由，但不侷限於，氮化鈦、氮化鉭、或氮化鎢組成。在形成阻擋層之後，沉積導電金屬的種層，優選包含銅。通過各種沉積技術包括，但不侷限，物理濺射、化學氣相沉積（CVD）、或電鍍，使銅種層為銅的大量沉積形成基礎。在沉積了大量銅之後，可以使用例如化學－機械拋光（CMP）除掉多餘的銅。除了除掉過剩的材料以外，還加入 CMP 工藝以實

現基材表面的平面化。銅層 CMP 由於能以不同的速率除掉銅、下層基材材料和擴散阻擋材料這一事實而特別具有希望。該問題經常被稱為“選擇性”。與 CMP 工藝特別與銅層有關的其他問題，包括但不侷限於，銅盤、氧化物侵蝕、和/或區域損失（field loss）。

先前技術

在 CMP 工藝中，通過將化學和機械手段結合完成拋光和過剩材料的去除。CMP 工藝包括向基材表面應用一種在化學反應介質內含磨料粒（例如氧化鋁、矽石、陶瓷、聚合粒子等）的 CMP 漿液。在典型的 CMP 工藝中，可以由拋光墊（pad）機械摩擦晶片表面同時含磨料粒的化學反應漿液流過表面。在另一被稱作“固定研磨 CMP”（fixed abrasive CMP）CMP 工藝中，可以使磨料粒嵌入拋光墊表面內同時將晶片表面與化學反應介質相接觸。

典型的 CMP 漿液是含磨料粒、反應劑、界面活性劑、和適合的氧化劑組成的水懸浮體。可以加入到漿液中的反應劑包括有機酸（例如檸檬酸）、胺基酸（例如甘氨酸）和唑類化合物（例如苯并三唑）。令人遺憾的是，CMP 工藝留有殘餘物，諸如來自於漿液或由工藝本身產生的顆粒、膜、金屬離子雜質和氧化物。在某些 CMP 漿液中所使用的一些反應劑或所有反應劑也可以留有殘餘物並且提供潛在侵蝕源。例如，在 CMP 漿液之內磨料粒的使用可以造成各種顆粒污染物留在拋光面上。另外，某些反應劑諸如苯并三唑

可以在基材表面上留下有機殘餘物或膜。漿液成份中的其他反應劑諸如某些鹽如鈉、鉀、和鐵鹽和/或化合物可以留下大量這些金屬離子雜質。另外，由於在 CMP 工藝期間銅的氧化作用，反應劑諸如氧化劑可以在銅上留下殘餘氧化層。該殘餘氧化層可以對電子裝置的電特性產生副作用。

為了彌補這些問題，可能需要 CMP 清洗後步驟除掉上面所述的殘餘物同時限制侵蝕下層基材表面。CMP 清洗後步驟的另一目的包括，受侷限於在低介電常數（low-k）的表面上防止浮水印。用於半導體製造的先進低-k 介電表面在本質上是憎水的並且在晶片乾燥期間趨向于形成浮水印。也需要通過改善晶片相對於清洗化學物潤濕性清洗化學物使浮水印的形成最小化。CMP 清洗後步驟應該滿足這些目的同時使蝕刻基材表面最小化和避免使表面粗糙度任何明顯程度的增加。

發明內容

本文中公開的是一種 CMP 清洗後組合物和其應用方法。在一個具體實施方案中，提供了一種在化學機械平面化之後處理基材的組合物，其包括：水、有機鹼、多種含胺基多元羧酸和羥基羧酸的螯合劑、任選的界面活性劑、和任選的侵蝕抑制劑，其中組合物的 pH 值可以從 9.5 到 11.5。

實施方式

本文公開了一種 CMP 清洗後組合物和其應用方法。可以使用本文所述的組合物和方法來除掉 CMP 清洗工藝中產生的殘餘物。在某些具體實施方案中，基材包含銅或含銅的材料。術語“銅”和“含銅材料”在本文中可以互換，並包括，但不受侷限於，含純銅、含銅合金諸如銅－鋁合金、以及 Ti/TiN/Cu、和 Ta/TaN/Cu 多層基材層的基材。在這些具體實施方案中，組合物儘管是在鹼性 pH 值範圍下配製，但出乎意料和令人驚奇的是沒有引起銅表面的氧化。進一步，該組合物也可以螯合金屬離子和清洗各種基材諸如，例如以同樣處理之後的半導體晶片。

清洗組合物包含水、有機鹼、多種螯合劑、任選的界面活性劑、和任選的侵蝕抑制劑。在某些具體實施方案中，多種螯合劑由至少一種胺基多元羧酸和至少一種羧基羧酸組成。組合物的 pH 值的範圍從 9.5 到 11.5 或從 10 到 11。

本文所述的組合物包括有機鹼。加入到組合物中的有機鹼量應該足夠獲得 pH 值至少為 9.5。有機鹼沒有引起對下層基材特別是銅的侵蝕。在某些優選的具體實施方案中，有機鹼包含第四銨氫氧化物。第四銨氫氧化物的具體實例包括氫氧化四甲銨（TMAH）、氫氧化四乙銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化三甲基乙基銨、氫氧化（2－羥乙基）三甲基銨、氫氧化（2－羥乙基）三乙基銨、氫氧化（2－羥乙基）三丙基銨和氫氧化（1－羥丙基）三甲基銨。在一個特別的具體實施方案中，組合物包含第四銨氫氧化物諸如 TMAH。除第四銨氫氧化物以外其他適合的有機鹼的實施

例包括，但不受侷限於，羥胺、有機胺諸如第一、第二、第三脂肪族胺、脂環胺、芳香族胺和雜環胺、和氨水。羥胺的具體實例包括羥胺 (NH_2OH)，N-甲基羥基胺、N,N-二甲基羥基胺和 N,N-二乙基羥基胺。脂肪族第一胺的具體實例包括單乙醇胺、乙二胺和 2-(2-胺乙基胺基)乙醇。脂肪族第二胺的具體實例包括二乙醇胺、N-甲胺基乙醇、二丙基胺和 2-乙胺基乙醇。脂肪族第三胺的具體實例包括二甲胺基乙醇和乙基二乙醇胺。脂環胺的具體實例包括環己胺和二環己基胺。芳香族胺的具體實例包括苯甲胺、二苄胺和 N-甲基苄胺。雜環胺的具體實例包括吡咯、吡咯烷、吡咯烷酮、吡啶、嗎啉、吡嗪、呱啶、N-羥乙基呱啶、噁唑和噻唑。有機鹼可以單獨使用或與另一種組合使用。

因為螯合劑對一種金屬離子而言比其他離子可能更具有選擇性，在本文所述的組合物中使用了多種螯合劑或其鹽。人們相信這些螯合劑可以與基材表面上的金屬離子污染物結合起來並且將它們溶入組合物。因此，在某些具體實施方案中，螯合劑應該能夠將這些金屬離子留在組合物中並且防止離子再沉積在基材表面上。在某些具體實施方案中，加入組合物中的螯合劑可以具有抗氧化性能即也可以在鹼性 pH 值條件下防止銅表面氧化。

加入到組合物中的全部螯合劑濃度按重量計可以從百萬分之 50 (ppm) 到 15% 或從 0.1% 到 5% 變化。可以使用的適合的螯合劑的實例包括，但並不侷限於：乙二胺四乙酸 (EDTA)、N-羥基乙基乙二胺三乙酸 (NHEDTA)、氨三乙

酸 (nitrilotriacetic acid) (NTA)、二乙撐三胺五乙酸 (diethylenetriaminepentacetic acid) (DTPA)、乙醇二甘氨酸鹽、檸檬酸、葡萄糖酸、草酸、磷酸、酒石酸、甲基二磷酸、胺基三亞甲基磷酸、亞乙基－二磷酸、1-羥基亞乙基－1，1－二磷酸，1-羥基亞丙基－1，1－二磷酸、乙基胺基二亞甲基磷酸、十二烷基胺基二亞甲基磷酸、氮三亞甲基磷酸、乙二胺二亞甲基磷酸、乙二胺四亞甲基磷酸、六二胺四亞甲基磷酸、二乙撐三胺五亞甲基磷酸和 1,2-丙二胺四亞甲基磷酸、或銨鹽、有機胺鹽、丙二酸 (malonic acid)、琥珀酸 (succinic acid)、二巯基琥珀酸、戊二酸、馬來酸、鄰苯二甲酸、富馬酸、多羧酸諸如三胺甲苯酸 (tricarboxylic acid)、丙烷-1,1,2,3-四羧酸、丁-1,2,3,4-四羧酸，苯四酸、羥基羧酸諸如乙醇酸、 β -羥基丙酸、檸檬酸、蘋果酸、酒石酸、丙酮酸、五倍子酸、二甘醇酸、水楊酸、五倍子酸，多酚諸如鄰苯二酚、連苯三酚，磷酸諸如焦磷酸、多磷酸，雜環化合物諸如 8-羥喹啉、二酮諸如 α -聯吡啶乙醯丙酮。

在某些具體實施方案中，多種螯合劑包括胺基多羧酸和羥基羧酸。胺基多羧酸可以例如在組合物之內螯合金屬離子。然而在鹼性 pH 值條件下可能減弱這些胺基多羧酸的螯合能力，因此降低了組合物的作用。為了彌補這點，加入羥基羧酸來改善清洗性能，尤其在鹼性 pH 值水準下。適合的胺基多羧酸的實例包括乙二胺四乙酸 (EDTA)、n-羥乙基乙二胺三乙酸 (HEDTA)、二乙撐三胺五乙酸 (DTPA)

和氮三乙酸 (NTA)。羥基羧酸的實例包括檸檬酸、葡萄糖酸、蘋果酸、酒石酸、富馬酸、乳酸。在一個詳細具體實施例中，使用三種不同螯合劑：胺基多羧酸 EDTA 和羥基羧酸類葡萄糖酸和檸檬酸。

本文公開的組合物中也存在水。它可以作為其他組成的成份偶然存在，例如水基有機鹼溶液或螯合溶液，或它可以單獨加入。水的一些非限制實施例包括去離子水、超純水、蒸餾水、再蒸餾水、或具有低金屬含量的去離子水。優選地，存在的水量按重量計為大約 65% 或更多，或大約 75% 或更多，或大約 85% 或更多，或大約 95% 或更多。

可以任選地將界面活性劑加入組合物中。可以使用任何種類界面活性劑，陰離子的/陽離子的/非離子的/兩性離子的或它們的混合物。界面活性劑的選擇可以依賴於各種標準，包括濕潤性能、發泡沫性能、去汙力、可漂洗性等。在這些具體實施例中，界面活性劑的濃度可以從 1ppm 到 10000 ppm 變化或從 50 ppm 到 5000 ppm 變化。界面活性劑的實施例還包括矽樹脂界面活性劑、聚(環氧烷)界面活性劑和含氟化合物界面活性劑。用於工藝組合物中合適的非離子型界面活性劑包括，但不侷限于，辛基和壬酚乙氧基化物諸如 TRITON®X-114、X-102、X-45、X-15 和脂肪醇乙氧基化物諸如 BRIJ®56 ($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$) (ICI)、BRIJ®58 ($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$) (ICI)。典型的界面活性劑仍然還包括炔醇和其衍生物、炔二醇(非離子烷氧基和/或可自乳化的炔二醇界面活性劑)和其衍生物、乙醇

(伯和仲)乙氧基化物、胺乙氧基化物、糖苷、葡醯胺、聚乙二醇、聚(乙二醇-丙二醇)、或文獻 *McCutcheon's Emulsifiers and Detergents*, (2000 年 North American Edition 由 Manufacturers Confectioners Publishing Co. of Glen Rock, N.J 出版) 提供的其他界面活性劑。

清洗工藝期間也可以任選地加入侵蝕抑制劑為銅線提供保護。本發明公開的組合物也能任選地包含按重量計高達大約 15%、或大約 0.2 到大約 10% 的侵蝕抑制劑。可以使用相似申請中任何已知的侵蝕抑制劑，如本文引用的美國專利 No.5,417,877 中所公開的那些。侵蝕抑制劑可以是，例如有機酸、有機酸鹽、苯酚、三唑、羥胺或其酸式鹽。具體的侵蝕抑制劑實施例包括鄰氨基苯甲酸、五倍子酸、苯甲酸、間苯二甲酸、馬來酸、富馬酸、D,L-蘋果酸、丙二酸、苯二甲酸、馬來酸酐、鄰苯二甲酸酐、苯并三唑(BZT)、間苯二酚、羧基苯并三唑、二乙基羥胺和其乳酸鹽和檸檬酸鹽等等。可以使用的侵蝕抑制劑的實施例還包括鄰苯二酚、連苯三酚和五倍子酸的酯。能使用的具體羥胺包括二乙基羥胺和其乳酸鹽和檸檬酸鹽。適合的侵蝕抑制劑的其他實施例還包括果糖、硫代硫酸銨、甘氨酸、乳酸、四甲基胍、亞胺基乙醯乙酸和二甲基乙醯乙醯胺。在某些具體實施例中，侵蝕抑制劑可以包括具有 pH 值從大約 4 到大約 7 變化的弱酸。弱酸的實施例包括三羥基苯、二羥基苯和/或水楊基異羥肟酸。

組合物也可以包括一種或多種下述添加劑：化學改性

劑、著色劑、抗微生物劑、防腐劑和其他添加劑。可以將添加劑加入到它們不對組合物 pH 值範圍產生有害影響的程度。

可以通過混合多種螯合劑與水、有機鹼和其他成份諸如界面活性劑、侵蝕抑制劑、和/或可能加入的添加劑製備本文所述的組合物。在某些具體實施方案中，可以使用離子交換法將本文所述的清洗組合物中的成份單獨淨化或作為兩種或多種成份組成的組合物來淨化以減輕微量離子污染。在某些具體實施方案中，可以在溫度為大約 40 到 60 °C 條件下混合來影響其中所含成份的溶解。在含有一定的螯合酸諸如 EDTA 的實施方案中，其在水中的可溶性極低。在這些具體實施方案中，理想的是：在加入其他成份之前，首先將這些酸溶入含有有機鹼的溶液中。可以任選地過濾得到的組合物來除掉任何可能損傷基材的不溶顆粒。

在可選擇的具體實施方案中，包含多種螯合劑、有機鹼、任選的界面活性劑、和任選的侵蝕抑制劑在水中能被稀釋的濃縮組合物被提供。本發明的濃縮組合物、或“濃縮物”允許將濃縮物稀釋到理想的濃度和 pH 值。濃縮物也允許產品更久的保存期和更簡單的運輸和儲存。

在 CMP 步驟之後，優選使用工藝組合物處理基材表面。適合的基材包括，但不侷限於，半導體材料諸如砷化鎵(“GaAs”)、氮化硼(“BN”) 矽、和包含矽諸如單晶矽、多晶矽、非晶態矽、外延矽、二氧化矽(“SiO₂”)、碳化矽(“SiC”)、碳氧化矽(“SiOC”)、氮化矽(“SiN”)、

碳氮化矽（“SiCN”）、有機金屬矽玻璃（“OSG”）、有機氟矽玻璃（“OFSG”）、氟矽玻璃（“FSG”）和其他適合的基材或其混合物的組合物。基材還包括各種層諸如，例如擴散阻擋層（例如，TiN、Ti(C)N、TaN、Ta(C)N、Ta、W、WN、TiSiN、TaSiN、SiCN、TiSiCN、TaSiCN、或 W(C)N）、抗反射塗層、光阻材料、有機聚合物、多孔有機、無機材料、低介電常數材料、高介電常數材料、和附加的金屬層，在這些層上應用金屬材料如銅。進一步典型的基材還包括矽、鋁、或聚合樹脂。

本文所述的方法可以通過將具有後CMP工藝殘餘物諸如，例如其中以薄膜或微粒殘渣存在的磨料粒、工藝殘餘、氧化物、金屬離子、鹽、或絡合物或其混合物，與所述的組合物接觸來進行。清洗方法可以包括用聚合物刷子在由清洗化學物和水構成的流動介質中擦洗晶片。另外一種清洗晶片表面的方法可以包括用清洗化學物高速噴濺晶片表面。還有另一種清洗方法是將晶片浸入清洗化學物浴中並且用適合的感測器施加百萬音速能量。基材暴露於組合物的典型週期可以從，例如 0.1 到 60 分鐘、或 1 到 30 分鐘、或 1 到 15 分鐘變化。在與組合物接觸之後，可以將基材漂洗然後乾燥。在某些具體實施例中，在將基材與本文所述的組合物接觸之前、期間和/或之後可以採用去離子水漂洗或用含其他添加劑的去離子水漂洗。典型地在惰性氣氛下進行乾燥。在可選擇的具體實施例中，也可以在含有一定濃度的揮發性溶劑諸如異丙醇的氣氛下進行乾燥以便使乾

燥過程中的缺陷形成最小化。

提供以下實施例來進一步說明本文公開的組合物和方法。

實施例

除非另作說明，採用的全部實施例在含有電鍍銅表面膜的 8 英寸矽晶片上進行。使用 Speed-FAM IPEC 472 CMP 系統、使用 CMP 漿液 CP3210 (由 Air Products and Chemicals Inc. 製造) 並用 30% 過氧化氫以 100:4 比例稀釋，在 2 磅/平方英寸 (psi) 壓力和 50 轉/分鐘 (RPM) 工作臺速度持續 30 秒將電鍍銅表面膜拋光以便從銅表面除掉任何自身產物。在表 I 和 II 中，所有用量以重量百分比計並且總計達到 100%。

實施例 1

使用以下成份配製 500 典型組合物 1 至 5 溶液：8.62g 由 Air Products and Chemicals, Inc. of Allentown, PA 提供的 28.91% 的提純檸檬酸溶液；5.0g 從 Acros Organics 獲得的 50% 葡萄糖酸溶液；2.5g 從 Acros Organics 獲得的 EDTA 粉末；分別 28.70g、29.00g、29.55g、30.11g、和 30.88g 來自 Sachem Chemicals 的 25.16% TMAH 溶液；和余量為水。通過在室溫下將組份一起混合在容器中直至所有固體溶解製備本文公開的組合物。

表 1

實施例	檸檬酸	葡萄糖酸	EDTA	TMAH	水	pH
實施例 1	0.5%	0.5%	0.5	1.44%	97.06%	8.93
實施例 2	0.5%	0.5%	0.5	1.46%	97.04%	9.51
實施例 3	0.5%	0.5%	0.5	1.49%	97.01%	10
實施例 4	0.5%	0.5%	0.5	1.52%	96.99%	10.61
實施例 5	0.5%	0.5%	0.5	1.55%	96.95%	10.92

為了原位氧化監視，用拋光的晶片作為 Gamry 塗料電池中的工作電極。將電池用表 1 所列提供的典型組合物填充。使用控制電勢恒定器/穩流器的 Gamry PCL4 電腦利用電化學阻抗波譜監視氧化物生長。在用典型的組合物填充電池之後約 1 分鐘、5 分鐘、10 分鐘和 15 分鐘進行這些測量。將得到的電化學阻抗曲線進行曲線擬合以便獲得銅－電解質介面的電容。較低電容表現出銅表面具有良好保護，可能由於在表面上保護氧化物形成。圖 1 提供了曲線擬合 (curve fitting) 的結果。在 pH 值為 8.93 和 9.51 的電容是最低的，因此顯示出氧化物可能是保護性的並且可能在表面上形成 Cu_2O 。在較高 pH 值水準下，電容較高，表示較低厚度的氧化物或缺陷氧化物。具有 pH 值在 10.5 左右的組合物對於某些應用可能是最佳的，該組合物具有最小的氧化物生長。

實施例 2

外部 (ex-situ) 研究清洗化學物對氧化的影響。如例 1

中，將典型後 CMP 拋光晶片浸在典型的組合物 4 中 1、5、10 和 15 分鐘。在以旋轉－漂洗－乾燥劑乾燥之後，為了監視氧化使用這些拋光晶片作為 Gamry 塗料電池中的工作電極。將電池用水充滿。使用控制電勢恆定器/穩流器的 Gamry PCL4 電腦利用電化學阻抗波譜監視氧化物生長。在用水填充電池之後約 1 分鐘進行這些測量。圖 2 顯示了典型組合物 4 以時間為函數獲得的阻抗曲線。圖 2 也提供了關於比較或“對比”樣品的資料，該樣品用 CMP 拋光並且沒有用組合物處理。

在用典型的組合物 4 處理之後，在 1 分鐘和 5 分鐘之後氧化水準與對比樣品比較可能有點低。至少，這表明典型的清洗組合物在暴露的開始的 5 分鐘內沒有引起嚴重的氧化問題。

實施例 3

在室溫下通過將以下成份一起在容器中混合直至全部固體溶解製備 1000g 典型的組合物 6 的溶液：172.95g 28.91% 檸檬酸溶液；100.00g 50% 葡萄糖酸溶液；50g EDTA；597.32g 25.16% TMAH 溶液；9.35g 10.74% 的純化 HOSTAPUR SAS 界面活性劑溶液(從 Ultra Chemicals 得到)和 7.04g 水。表 I 提供了典型的組合物 6 中成份的重量百分比。利用電化學阻抗波譜 (ESCA) 證實在暴露於清洗組合物中之後不存在銅表面氧化。將後 CMP 拋光的晶片以每片約 1.3 cm X 0.8 cm 的小塊。將小塊的一個浸入攪拌的用

表 II 中所述具有化學物與 DI 水以 10:1 稀釋形成的化學浴中 1 分鐘。隨後在 DI 水中漂洗典型的樣品 10 秒並且氮氣噴霧乾燥。利用 X-射線光電波譜 (XPS) 分析該樣品以及沒有用組合物處理過的對比 CMP 拋光樣品。在分析期間, X-射線誘導的 Cu-LMM 峰為人們所知在金屬銅和它的各種氧化物和氫氧化物形式之間提供良好的解析度。圖 3 比較了對比樣品和組合物處理過的樣品的 X-射線誘導的歐傑(Auger)電子峰。這個圖形清楚地顯示在化學處理過的樣品比對比樣品的氧化銅水準更低。這表明能夠從表面溶解的氧化物。

表 2

檸檬酸	葡萄糖酸	EDTA	TMAH	界面活性劑	水	pH
5%	5%	5%	15%	0.1%	69.9%	10.50

實施例 4

在 IC1000 (可以從 Rohm & Hass Electronic Materials 獲得) CMP 墊片上用 Air Products CP3210 (用 30%過氧化氫按體積比 100:4 稀釋) 使用 IPEC 372 拋光器將 BLACK DIAMOND™ (可以從 Applied Materials Inc.獲得) 之內帶有銅結構的 Sematech 854 圖案的 8 英寸構圖晶片拋光 5 分鐘除掉表面的銅。該步驟的拋光壓力為 2.8 psi 並且壓板速度為 90 RPM。然後在 3 psi 拋光壓力和 90 RPM 工作臺速度下在 POLITEX™ Supreme (可以從 Rohm and Hass

Electronic Materials 獲得) 墊片上用 Air Products CP4110A 漿液 (用 30%過氧化氫以 9:1 體積比稀釋) 將晶片拋光 1 分鐘。在 ONTRAK™ Synergy (可以從 Lam Research Corp. 獲得)清洗器上清洗晶片。該工具由兩個由聚乙烯醇刷子構成的電刷站組成。在每個電刷站上清洗晶片總共 45 秒其中包括化學清洗消耗時間 5 秒和用 DI 水漂洗 40 秒。另外持續用低流量 DI 水潤濕刷子。

將典型組合物 6 用於清洗晶片。通過僅單用去離子 (DI) 水清洗試驗對比樣品。使用 ORBOT™ Duo 736 計量工具 (可以從 Orbot Systems 獲得) 分析缺陷。表 III 比較了在電刷站利用和沒利用的典型組合物 6 清洗之後不同缺陷種類的缺陷數量。表 III 說明了用典型的組合物 6 處理與僅用去離子水比較減少了晶片上的缺陷數量。

表 3

缺陷分類	以典型的組合物 6 處理	僅用 DI 水處理
顆粒	7	67
薄膜殘餘物	2	0
與清洗無關的缺陷	25	31
浮水印	0	3
侵蝕	1	3

圖式簡單說明

圖 1 比較本文中所述的一些典型組合物電容與時間的

關係。

圖 2 提供了本發明的一些典型溶液的阻抗曲線的對比。

圖 3 拋光樣品以及拋光+溶液處理的樣品的 X-射線誘導歐傑(Auger)電子峰。

五、中文發明摘要：

本文公開了一種 CMP 清洗後組合物和其使用方法。一方面，提供的組合物包括：水、有機鹼和多種包含多胺基羧酸和羥基羧酸的螯合劑，其中組合物 pH 值從 9.5 到 11.5 變化。

六、英文發明摘要：

A post-CMP cleaning composition and method comprising same are disclosed herein. In one aspect, there is provided a composition comprising: water, an organic base, and a plurality of chelating agents comprised of a poly-amino carboxylic acid and a hydroxyl carboxylic acid wherein the pH of the composition ranges from 9.5 to 11.5.

十、申請專利範圍：

1.一種用於在化學機械加工之後清洗基材的組合物，其包括：水、包含第四銨氫氧化物的有機鹼、和包含胺基多羧酸和羥基羧酸的多種螯合劑，其中組合物 pH 值介於 9.5 到 11.5。

2.如申請專利範圍第 1 項的組合物，還包括侵蝕抑制劑。

3.如申請專利範圍第 2 項的組合物，其中侵蝕抑制劑選自鄰胺基苯甲酸、五倍子酸、苯甲酸、丙二酸、馬來酸、富馬酸、D,L-蘋果酸、間苯二甲酸、苯二甲酸、乳酸、馬來酸酐、鄰苯二甲酸酐、鄰苯二酚、連苯三酚、五倍子酸的酯、苯并三唑、羧基苯并三唑、果糖、硫代硫酸銨、甘氨酸、四甲基胍、亞胺基乙醯乙酸、二甲基乙醯乙醯胺、硫代甘油、三羥基苯、二羥基苯、水楊基異羥肼酸、和其混合物。

4.如申請專利範圍第 1 項的組合物，還包括界面活性劑。

5.如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中胺基多羧酸選自乙二胺四乙酸、n-羥乙二胺三乙酸、二乙撐三胺五乙酸、氮三乙酸、及其鹽和混合物。

6.如申請專利範圍第 5 項的組合物，其中胺基多羧酸包括乙二胺四乙酸。

7.如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中羧基羧酸選自檸檬酸、葡萄糖酸、蘋果酸、酒石酸、富馬酸、乳酸、及其鹽和混合物。

8.如申請專利範圍第 7 項的組合物，其中羧基羧酸包括檸檬酸和葡萄糖酸。

9.如申請專利範圍第 1 項的組合物，其中第四銨鹼包括氫氧化四甲基銨。

10.一種用於從 CMP 加工過的基材上除掉殘餘物的方法，包括：將基材與含有水、有機鹼、含有胺基多羧酸和羧基羧酸的多種螯合劑的組合物接觸，其中組合物具有介於 9.5 到 11.5 的 pH 值。

11.一種用於從 CMP 加工過的基材上除掉殘餘物的組合物，其中組合物具有介於 9.5 到 11.51 的 pH 值，組合物包括：

含有胺基多羧酸和羧基羧酸的多種螯合劑；

有機鹼；

界面活性劑；

任選的侵蝕抑制劑；和

水。

12.如申請專利範圍第 11 項的組合物，其中有機鹼包括第四銨鹼。

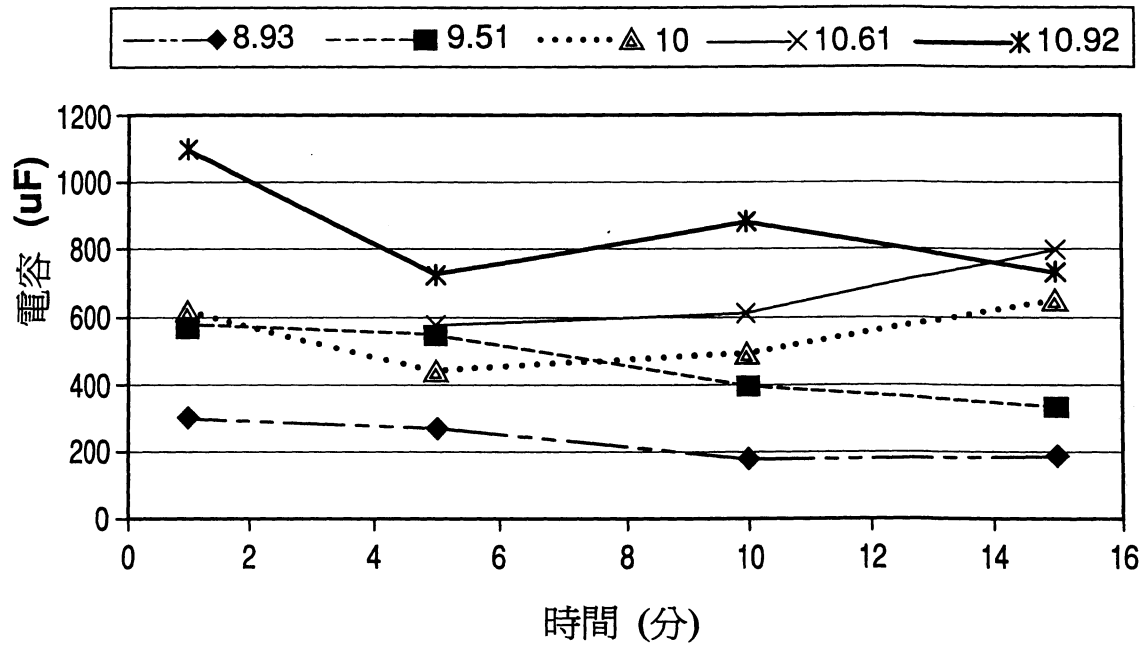


圖 1

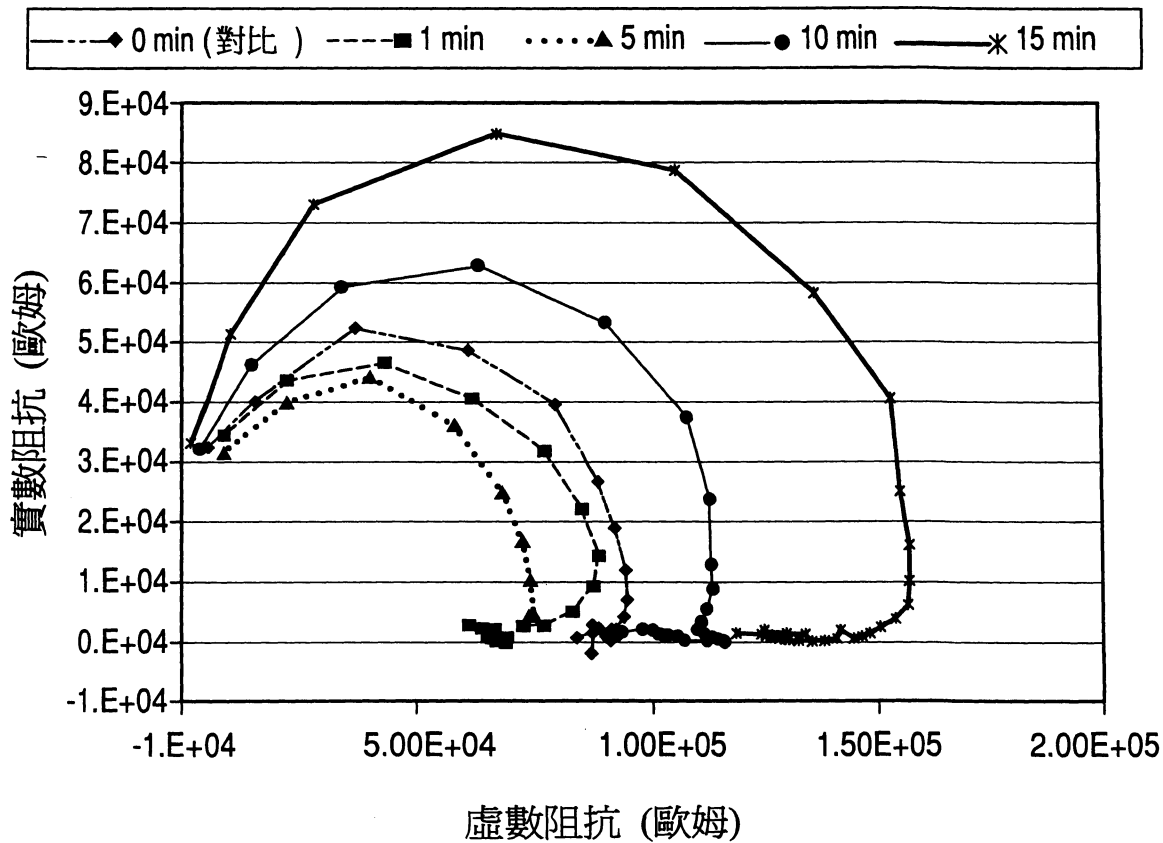


圖 2

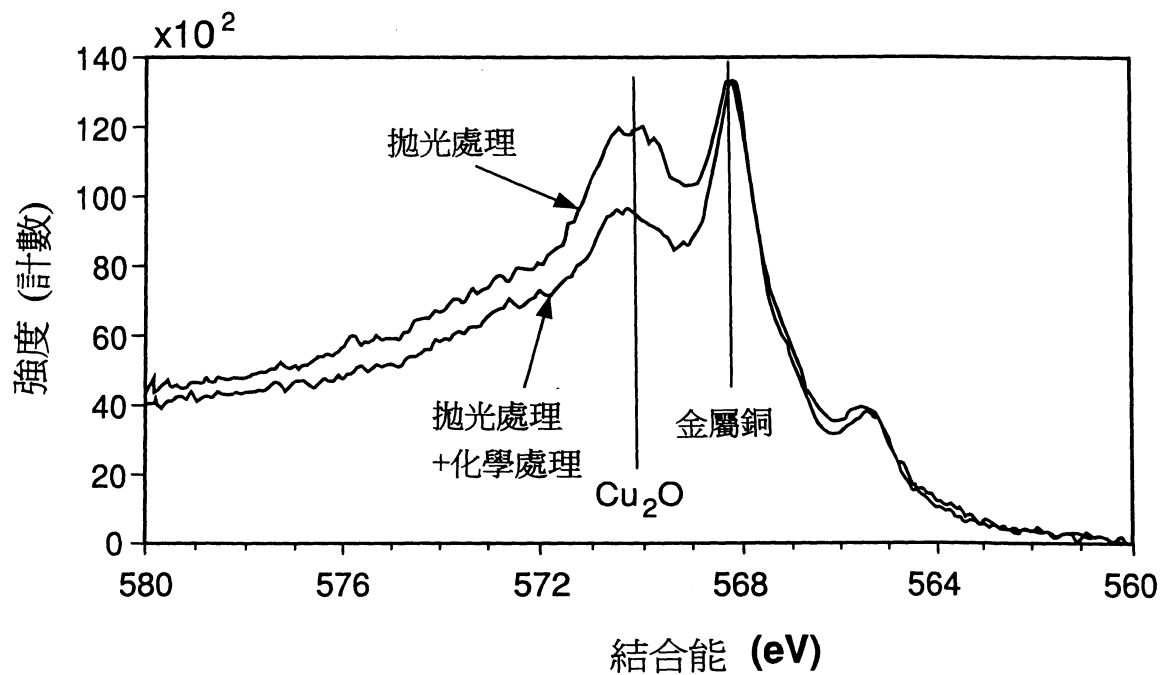


圖 3

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：