

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：

1. 美國；2004.03.05；60/550,997

2. 美國；2004.10.01；10/956,272

☐ 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：

【發明所屬之技術領域】

本發明係提供一種用於半導體工作件清潔的溶液，其係對氧氣不敏感、可有效地移除殘留的粒子、從介電表面上移除特別是銅的金屬、在中性至低 pH 值範圍、可保護金屬免於氧化、腐蝕與分解、以及不會污染半導體表面的溶液。此外，金屬表面的清潔與保護係在單一步驟中使用單一溶液以完成。

【先前技術】

背景

電子晶圓晶片的製造包括在化學機械平面化（CMP）的過程中或是其後藉液體溶液以清潔半導體工作件的步驟。”半導體工作件”係指未完成製造程序的微電子裝置，典型上係在矽晶圓的表面內或上方具有活化區域形成的矽晶圓。對活化區域的聯結係使用已沉積在矽基板上典型為銅與鎢的多個金屬層以進行。當使用銅作為互連材料時，其係使用金屬鑲嵌方法以藉此將銅沉積至已蝕刻至層間介電物的線條中，且然後將過量銅加以移除且使用隨後跟著清潔步驟的 CMP 方法以將表面加以平坦化。清潔方法的目的（“後 CMP 清潔”）係要從半導體工作件的表面上移除 CMP 步驟所留下的殘留物、且不會顯著地蝕刻金屬、在表面上殘留沉積物、或對半導體工作件施加明顯的有機（例如為碳）污染物。此外，保護金屬表面免於各種不同機制

的腐蝕是理想的，其例如為化學蝕刻、化學所生電流腐蝕或光感應腐蝕。金屬表面的腐蝕會造成金屬凹陷且使金屬線薄化。酸性清潔溶液在從晶圓表面上移除有機污染物與對殘留銅加以錯合上通常係相當有效率的。因此得到在中度至低度 pH 值下為有效的清潔溶液將是理想的。酸性化學典型上係使用在用於後 CMP 清潔的刷洗器或超音波清潔單元中。

清潔溶液可以含有在清潔方法過程中用以進行不同功能的各種不同化學品。清潔溶液必須含有清潔劑。"清潔劑"係用以從半導體工作件的表面上移除典型上為金屬粒子的殘留 CMP 泥漿粒子的溶液成分。清潔溶液亦可以含有"螯合劑"、"腐蝕抑制化合物"及/或"界面活性劑"。"螯合劑"可藉在清潔溶液中與金屬錯合以幫助防止所移除的金屬再沉積至半導體工作件上。"腐蝕抑制化合物"是保護金屬表面免於例如為清潔溶液的侵蝕性質、氧化作用、後清潔腐蝕、化學所生電流侵蝕、或光感應侵蝕的機制的清潔溶液成分。"界面活性劑"是調整濕潤特性且防止水紋形成的清潔溶液成分。

美國專利第 06,194,366 號、第 06,200,947 號、第 06,436,302 號、第 06,492,308 號、第 06,546,939 號、第 06,673,757 號與美國專利公告第 2001/0004633 號係揭示與後 CMP 清潔溶液相關的資訊。不過，這些參考都苦於下述所討論的一或多個缺點。

最適當的清潔溶液應可藉在表面上形成保護薄膜以保

護半導體裝置的金屬表面免於具有高靜電蝕刻速率且避免金屬表面的氧化。半導體工作件的金屬表面典型上係銅，且形成半導體晶圓的傳導路徑。由於半導體晶圓上非常小尺寸的特徵，金屬線應儘可能地細且仍能承載所欲的電流。任何表面上的氧化或腐蝕、或是金屬的凹陷都會造成線路的薄化（分解）且造成半導體裝置性能的劣化或失誤。因此，藉在金屬表面上形成一適當的抗腐蝕薄膜以保護金屬表面免於腐蝕是重要的。某些技藝中可得到的溶液並未提供薄膜形成劑，且因此苦於高靜電蝕刻速率及/或高 RMS 值。

清潔溶液防止腐蝕的能力係藉測量已經以主題溶液所清潔過的金屬表面的靜電蝕刻速率或表面粗糙度（藉 RMS、平方根值以定量）以定量。高靜電蝕刻速率顯示金屬表面的分解正在發生。高 RMS 值則顯示由金屬侵蝕所造成的粗糙表面。有效的保護薄膜可降低在清潔後藉靜電蝕刻速率與 RMS 值所指示的金屬腐蝕。清潔溶液的抗腐蝕性能亦可使用熟習該項技藝人士所知的電化學裝置以直接測量。

保護金屬表面免於氧化腐蝕的一種較佳方法係在清潔後與過程中將金屬表面加以鈍化。某些現有的酸性清潔化學品無法將金屬加以鈍化，在清潔步驟的過程中與其後會由於金屬表面的氧化作用而造成腐蝕。

在單一步驟中，清潔且保護半導體表面亦是希冀的。某些用於晶圓表面平面化的化學品係包括隨後接著以水或

抑制劑溶液加以清洗的額外步驟的清潔步驟。某些清洗劑可能會在工作件的表面上留下沉積物，因此而污染晶圓。增加第二個步驟亦是一個缺點，此係由於其延長製造方法、必須處理更多的化學藥品與更多步驟而使方法複雜化、以及提供多於一個的可能污染來源或其他的品質控制問題的事實所造成。清楚地，可以清潔且保護半導體工作件表面的方法係理想的。

清潔化學品移除殘留的金屬且將其保留在清潔溶液中的能力亦是後 CMP 清潔溶液的重要特性。能夠在清潔溶液中將殘留金屬加以錯合的化學藥品將是有效的清潔溶液，此係因為殘留的金屬在其移除後、將無法再次地沉積在半導體工作件上。這些錯合化學藥品亦可稱為"螯合劑"。使用無法與殘留金屬錯合的化學品的清潔溶液在所欲清潔工作上的表現典型上係相當地差。因此，具有能夠在清潔溶液中移除且將溶解金屬加以錯合的清潔溶液係理想的。

另一個與半導體表面清潔有關的常見問題是污染物在半導體裝置表面上的沉積。即使是只沉積很少的例如為碳的非所欲組成物分子的任何清潔溶液，都將會不利地影響半導體裝置的性能。需要清洗步驟的清潔溶液亦可能會在表面上造成污染物的沉積。因此，使用不會在半導體表面上遺留任何殘餘物的清潔化學將是理想的。

在清潔溶液中具有表面潤濕劑亦是理想的。表面潤濕劑可藉幫助中止由液滴黏附至表面所造成的表面上的污垢、而防止半導體工作件的污染。表面上的污垢（亦稱為

水紋) 可使用於測量光點缺陷的度量衡工具飽合，如此使半導體工作件中的缺陷遭到遮掩。

如前文中所指出，可得到的清潔溶液並未充份地符合後 CMP 清潔的所有需求。本發明的化學係使用多種添加劑以提供對氧氣不敏感、可有效地移除粒子、從介電表面上移除金屬、在中性至低 pH 值範圍、可保護金屬免於腐蝕與分解、以及不會污染半導體表面的溶液。

【發明內容】

本發明係提供一種用於半導體工作件清潔的溶液，其係對氧氣不敏感、可有效地移除殘留的粒子、從介電表面上移除特別是銅的金屬、在中性至低 pH 值範圍、可保護金屬免於氧化、腐蝕與分解、以及不會污染半導體表面的溶液。此外，金屬表面的清潔與保護係在單一步驟中使用單一溶液以完成。

本發明的清潔溶液係含有清潔劑與腐蝕抑制化合物。清潔劑可以是檸檬酸銨、草酸銨、天門冬酸、苯甲酸、檸檬酸、半胱氨酸、甘氨酸、葡萄糖酸、麩氨酸、組氨酸、順丁烯二酸、草酸、丙酸、水楊酸、或酒石酸、或這些清潔劑的超過一個的組合。腐蝕抑制化合物可以是抗壞血酸、苯并三唑、咖啡酸、肉桂酸、半胱氨酸、葡萄糖、咪唑、硫醇基噻唑啉、硫醇基乙醇、硫醇基丙酸、硫醇基苯并噻唑、硫醇基甲基咪唑、丹寧酸、硫代甘油、硫代柳酸、三唑、香草醛或香草酸、或這些腐蝕抑制化合物的超過超

過一個的組合。

本發明的清潔劑亦是螯合劑。本發明的清潔作用可有效地從半導體工作件的表面上將殘留的粒子移除且亦可將溶液中所移除的金屬加以錯合。因此清潔效率係藉提供金屬免於再沉積於半導體工作件的表面上而加以改良。

本發明的腐蝕抑制化合物可保護半導體工作件的金屬免於氧化與腐蝕。腐蝕抑制化合物可有效地在半導體工作件的金屬上形成一薄膜，其可在清潔步驟過程中與其後保護金屬表面免於化學、化學所生電流與光感應侵蝕。一較佳具體態樣係藉還原金屬表面以形成保護薄膜。藉著保護金屬表面免於侵蝕，金屬可保有其所需的厚度與載電容量。

由於未含有任何對氧氣敏感的化合物，故本發明的清潔溶液對氧氣並非是高度敏感的。因為清潔溶液對氧氣並非是高度敏感，故清潔溶液的性能不會因清潔設備中空氣的存在而受影響。因此，本發明的清潔溶液可以在無需對儲存、輸送與清潔設備清空本質上所有空氣的額外預防措施下使用。

本發明的清潔溶液可以在相同的步驟中清潔半導體工作件且在金屬表面上形成腐蝕抑制薄膜。由於清潔與腐蝕抑制係在單一步驟中完成，故由操作完全分離的溶液所造成的意外污染的可能性將降低。此外，由於不用增加額外的抑制步驟，故可節省可貴的加工時間。

清潔溶液的某些較佳具體態樣係包括亦稱為表面潤濕

劑的界面活性劑。界面活性劑有助於防止表面上的污點（水紋），其可能是污染的來源或會遮掩半導體工作件中的缺陷。

描述

本發明是一種用於清潔半導體工作件的清潔溶液。清潔溶液的組成係含有清潔劑與腐蝕抑制化合物。較佳的清潔劑係檸檬酸銨、草酸銨、天門冬酸、苯甲酸、檸檬酸、半胱胺酸、甘胺酸、葡萄糖酸、麩胺酸、組胺酸、順丁烯二酸、草酸、丙酸、水楊酸、酒石酸、或其之混合物。較佳的腐蝕抑制化合物係抗壞血酸、苯并三唑、咖啡酸、肉桂酸、半胱胺酸、葡萄糖、咪唑、硫醇基噻唑啉、硫醇基乙醇、硫醇基丙酸、硫醇基苯并噻唑、硫醇基甲基咪唑、丹寧酸、硫代甘油、硫代柳酸、三唑、香草醛、香草酸、或其之混合物。

較佳的清潔溶液可以含有超過一個的清潔劑的混合物。此外，較佳的清潔劑亦可以進行超過一個的功能。例如，一種較佳的清潔劑、半胱胺酸，可以將殘留於溶液中的金屬加以錯合且將金屬表面加以鈍化。

較佳的具體態樣係可以含有超過一個的腐蝕抑制化合物的混合物。例如一種較佳的清潔溶液係含有作為清潔劑的檸檬酸銨以及作為腐蝕抑制劑的抗壞血酸與半胱胺酸的混合物。在此具體態樣中，較佳的混合物濃度係具有 5 重量%的檸檬酸銨、0.5 重量%的抗壞血酸與 0.5 重量%的半胱胺酸。較佳的具體態樣在使用之前可以去離子（DI）水

於本研究中以用於比較。表 1 所示的結果係說明本發明的一個具體態樣與商業上可得到的替代物相比，在從銅表面上移除殘留的泥漿粒子的效力。在以本發明的化學所清潔的晶圓上所計算的粒子數係藉標準的 KLA-Tencor SP1 配方以測量，其係接近未污染的晶圓者且低於以商業的酸性後 CMP 清潔所潔淨的晶圓者。

表 1

清潔化學	缺陷總數	
	全部	Lpd
	[#]	[#]
控制晶圓	742	706
以去離子水清潔	65431	65402
商業化學	1852	1368
檸檬+抗壞血+半胱胺酸	1457	1451

表 1：對暴露至氧化矽粒子泥漿且以去離子水、商業上可得到的產品與本發明的較佳具體態樣加以清潔的 Cu 晶圓的 SP1 粒子移除數據。“全部”係指所有缺陷的總數。“Lpd”係指光點缺陷。“[#]”係指數目。

實施例 2

在第二項研究中，將布線圖案後的 Cu/低 k 與空白銅晶圓暴露於本發明的化學藥品以及商業上可得到的替代物，以決定化學藥品在保護銅與阻隔材料免於腐蝕與分解上的效率。表 2 係顯示來自這些實驗的一組數據，說明本發明的較佳具體態樣在防止阻隔分解（預防化學所生電流的腐蝕的實施例）上係較商業上可得到的酸性後 CMP 清潔劑更有效率。該數據亦建議此化學藥品亦更能保護銅以對抗腐蝕，且仍然能夠如實施例 1 所顯示般更有效地從表面清除粒子。

表 2

	銅	阻隔
清潔化學	(ppb)	(ppb)
檸檬+抗壞血+半胱胺酸	20.2	< 0.5
商業化學	41	34

五、中文發明摘要：

此揭示係討論在半導體裝置製造過程期間，晶圓之化學機械平面化（CMP）後的半導體晶圓清潔。所揭示者係用於含有金屬（特別是銅）互連之晶圓的後 CMP 清潔的酸性化學。將殘留泥漿粒子（特別是銅或其他金屬粒子）從晶圓表面移除，而不會顯著地蝕刻金屬、在表面上殘留沉積物、或對晶圓施加大量的有機（例如碳）污染物，同時亦可保護金屬免於氧化與腐蝕。此外，至少存在一個強螯合劑以錯合溶液中的金屬離子，促進金屬從介電物移除且避免再沈積於晶圓上。使用酸性化學，其係可能使在 CMP 後所使用的清潔溶液的 pH 值與使用在晶圓表面上的最後泥漿者一致。

六、英文發明摘要：

This disclosure discusses cleaning of semiconductor wafers after the Chemical-Mechanical Planarization (CMP) of the wafer during the manufacturing of semiconductor devices. Disclosed is an acidic chemistry for the post-CMP cleaning of wafers containing metal, particularly copper, interconnects. Residual slurry particles, particularly copper or other metal particles, are removed from the wafer surface without significantly etching the metal, leaving deposits on the surface, or imparting significant organic (such as carbon) contamination to the wafer while also chelating agent is present to complex metal ions in solution, facilitating the removal of metal from the dielectric and preventing re-deposition onto the wafer. Using acidic chemistry, it

is possible to match the pH of the cleaning solution used after CMP to that of the last slurry used on the wafer surface.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (無) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

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：94102888

C11D 7/26, 7/32, 1/00 (2006.01)
(2006.01) (2006.01)

※ 申請日期：94.1.31

※IPC 分類：B08B 3/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 21/465 (2006.01)

用於後 CMP 清潔之改良的酸性化學

IMPROVED ACIDIC CHEMISTRY FOR POST-CMP CLEANING

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

液態空氣喬治斯克勞帝方法研究開發股份有限公司

L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET

L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE

代表人：(中文/英文)

提瑞 蘇奧爾 / SUEUR, THIERRY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

法國 75007 巴黎市 凱道賽 75 號

75 Quai d'Orsay, 75007 Paris Cedex 07, FRANCE

國 籍：(中文/英文)

法國 / FRANCE

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬修 L 費雪 / FISHER, MATTHEW L.

2. 亞斯胡托須 密斯拉 / MISRA, ASHUTOSH

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 / U.S.A.

2. 印度 / INDIA

加以稀釋 5 倍至 20 倍。另一種較佳的清潔溶液係含有檸檬酸銨以及抗壞血酸與硫醇基丙酸的混合物。

本發明的清潔溶液的較佳具體態樣係具有中性至酸性 pH 值。再更較佳是約 2 至約 6 的 pH 值。

該清潔溶液可以以濃縮的形式供應，或以水或熟習該項技藝之人士所知的其他適當稀釋劑加以稀釋。

一種較佳的清潔溶液係包括界面活性劑以促進半導體表面的均衡變濕。較佳的具體態樣係包括、但非僅限制於非離子性、陰離子性、陽離子性、兩性離子性或兩性界面活性劑或其之混合物。

熟習該項技藝之人士不需過度的實驗、即可使用傳統的化學混合技術以製造本發明的清潔溶液。

【實施方式】

實施例

本發明係參考下列實施例以更詳細地說明，其係用於說明之目的且不應被解釋成用以限制本發明之範疇。

實施例 1

測試本發明的化學藥品以決定與商業上可得到的酸性後 CMP 清潔劑相比的粒子移除效率。空白銅晶圓係以商業上可得到的含有氧化矽粒子的阻隔 CMP 泥漿加以污染。然後在超音波槽中以本發明的化學藥品樣本將晶圓加以清潔、隨後接著清洗與旋轉清洗乾燥。未暴露於任何泥漿粒子的控制晶圓、以及僅以去離子水清潔的污染晶圓係包含

表 2：對暴露於商業上可得到產品與本發明較佳具體態樣的布線圖案後的晶圓的銅與阻隔分解數目。較佳具體態樣係能夠保護阻隔材料免於化學所生電流的腐蝕。

阻隔材料包括由 Ta、TaN、Ti、TiN、W 與 WN 所組成的群集中所選出的材料。

雖然本發明已參考其之某些較佳說法以更詳細地描述，但其他說法亦是可能的。例如，該組成物可以在後 CMP 清潔以外的方法中實施。此外，半導體工作件的清潔可以在清潔溶液的各種不同濃度、溫度與條件下完成。再者，本發明可用於清潔各種不同的表面、包括但未僅限制於含有銅、矽與介質薄膜的表面。因此，後附申請專利範圍的精神與範疇不應被限制於此處所包含的一種較佳說法的描述。申請者的意思是涵蓋落於藉後附申請專利範圍所定義的本發明的精神與範疇中的所有修改、同等物與替代物。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1.一種用於清潔半導體工作件的組成物，該組成物包括：

清潔劑，其中該清潔劑係檸檬酸銨；以及

腐蝕抑制化合物，其中該腐蝕抑制化合物係抗壞血酸及半胱胺酸。

2.根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其進一步包括界面活性劑。

3.根據申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該界面活性劑係選自於由非離子性、陰離子性、陽離子性、兩性離子性與兩性界面活性劑與其之混合物所組成的群集中。

4.根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其進一步包括稀釋劑。

5.根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該 pH 值係在約 2 至約 6 之間。

6.一種用於在半導體裝置製造期間晶圓之化學機械平面化（CMP）後清潔半導體工作件的方法，該方法包括步驟：

提供一半導體工作件，

將該半導體工作件與清潔溶液接觸，其包括：

清潔劑，其中該清潔劑係檸檬酸銨；以及

腐蝕抑制化合物，其中該腐蝕抑制化合物係抗壞血酸及半胱胺酸。

7.根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中該清潔溶液進

一步包括由非離子性、陰離子性、陽離子性、兩性離子性與兩性界面活性劑與其之混合物所組成的群集中所選出的界面活性劑。

8.根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中該清潔溶液進一步包括稀釋劑。

9.根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中該半導體工作件包括金屬線、阻隔材料與介電物。

10.根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中該金屬線包括銅。

11.根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中該阻隔材料包括由 Ta、TaN、Ti、TiN、W 與 WN 所組成的群集中所選出的材料。

12.根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中該清潔溶液具有在約 2 至約 6 之間的 pH 值。

十一、圖式：

無