

公告本

申請日期	89.5.17
案 號	89109421
類 別	H01L 23/50

A4
C4

466728

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	溼式處理具含銅表面之電子元件的方法
	英 文	Methods for Wet Processing Electronic Components Having Copper Containing Surfaces
二、發明 創作人	姓 名	史地芬 瓦哈維貝克
	國 籍	美 國
	住、居所	美國,加州 95054,聖塔克拉拉,鮑瓦大道 3050 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	CFMT 公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國,達拉威爾州 19083,威明坦,106-F 棟,佛克路 1403 號
	代 表 人 姓 名	珍妮佛 W. 帕可

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美 國(地區) 申請專利，申請日期： 1999.05.21 案號： 60/135,267 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (i)

發明領域

本發明係關於一種溼式處理具含銅表面之電子元件的方法。本發發明的方法尤其適用於清洗含銅電子元件。

發明背景

在積體電路之製造期間，已廣泛使用濕式處理電子元件，例如半導體晶圓、平面顯示器，和其他電子元件前驅物。較佳地，進行溼式處理以製備用於例如擴散、離子植入、磊晶生長、化學蒸氣沉積及半圓形矽晶粒生長或其組合之處理步驟的電子元件。在溼式處理期間，電子元件與一系列的處理溶液接觸。這些處理溶液可被用來例如蝕刻、去除光阻、清洗或清洗該電子元件。參見例如美國專利第 4,577,650 號、第 4,740,249 號、第 4,738,272 號、第 4,856,544 號、第 4,633,893 號、第 4,778,532 號、第 4,917,123 號，和 EP 第 0 233 184 號，其被受讓給一般受讓人，以及 Burkman 等人，溼式化學處理-水溶液清洗處理 (*Wet Chemical Processes-Aqueous Cleaning Processes*)，發表於半導體晶圓清洗技術手冊 (*Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*)，第 111-151 頁 (由 Werner Kern 編輯，於 1993 年，New Jersey，Noyes Publication Parkridge 出版)，上述文獻之揭示內容之全文係併入本文為參考。

有各種類型之系統是適用於溼式處理。例如，電子元件可在對環境封閉之單一容器系統中處理 (例如由 CFMT Technologies 所提供之 Full-Flow™ 系統)，可在對環境開

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

放之單一容器系統中處理，或是在具有數個對大氣開放之浴的多個開放浴系統（例如濕式台）中處理。

下列的處理，電子元件被典型的乾燥。以確保在乾燥過程期間無污染產生的目標下，使用各種方法以進行半導體基板的乾燥。乾燥的方法可包含蒸發、在旋轉清洗乾燥機內的離心力、蒸氣、或化學乾燥晶圓，包含揭示於美國專利第 4,778,532 號及第 4,911,761 號中之方法和裝置。

關於用於清洗電子元件的溼式處理方法，已致力許多努力為找尋合適之電子元件清洗方法，該電子元件主要是由矽和次要量其他成分，例如鋁、氧化矽、氮化矽、鈦或含鈦化合物，如氮化鈦或矽化鈦、鎢或含鎢化合物，如矽化鎢、矽化鈷，或其組合。“清洗”意指去除粒子、有機物，例如蠟、殘餘拋光劑，或油脂，或其他污染物，如黏著於電子元件表面的氧化層。

對於含矽電子元件，在金屬被施加於電子元件上的任何金屬化步驟之前，傾發現將“SC1 溶液”與電子元件接觸，且接著將電子元件與“SC2 溶液”接觸，對於清潔含電子元件是非常有效。另外，在將含矽電子元件與 SC1 溶液接觸之前，可藉由將含矽電子元件與含氫氟酸之水溶液接觸以增強清洗。

該 SC1 溶液係一種含過氧化氫和氫氧化銨的水溶液，該水溶液典型的濃度範圍為 $H_2O : H_2O_2 : NH_4OH$ 為約 5 : 1 : 1 到約 200 : 1 : 1 體積份。傾相信 SC1 溶液可以經由表面氧化/蝕刻機制來清洗。例如，傾相信過氧化氫在含矽電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

子元件的表面上生長氧化層，而氫氧化銨會同時從表面蝕刻或去除所得氧化物。結果，達到一穩定狀態，此時一相對薄之氧化層（例如，約 1 nm）會同時在表面生長和蝕刻。該氧化物的生長和蝕刻會導致經黏著之粒子及和其他污染物鬆開。一旦鬆開，粒子和其他污染物即可從該電子元件的表面被沖掉。

在含矽電子元件與 SC1 溶液接觸之後會與 SC2 溶液接觸，SC2 溶液包含過氧化氫、氫氯酸和水。SC2 溶液之典型濃度範圍為 $H_2O : H_2O_2 : HCl$ 為約 5 : 1 : 1 到 1000 : 0 : 1 體積份。SC2 溶液被用來去除在電子元件與 SC1 溶液接觸期間所發生之任何金屬沉積（例如鐵、鋁，和銅的沉積）。由於在 SC1 溶液中的化學物之純度已被改進，金屬沈積的問題在今日已不多見，因此通常 SC2 處理步驟被省略。

若電子元件的表面已被處理而包含金屬，例如鋁，則使用溼式處理水溶液將大幅的減少。例如，許多金屬，如鋁，當其和水溶液接觸時會有嚴重的腐蝕。結果，含金屬之電子元件的溼式處理典型上是以溶劑來進行而非水溶液。然而，因為環境的關係，例如溶劑的棄置或回收，和日益增加的安全上的風險，例如易燃性的危害，溶劑的使用並不是所欲的。

最近，電子元件製造商已開始在電子元件上使用銅來取代鋁。因為銅較低之電阻率，使得以銅取代鋁之想法已成爲主流。銅也有具經改良之抗腐蝕性的好處。然而，關

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

於以水溶液清洗含銅電子元件方面知道的並不多。

Malladi 等人之美國專利第 4,714,517 號(此後稱為 "Malladi") 揭示一種用於清洗半導體裝置之自動黏著帶之銅元件的方式。Malladi 之方法包括將銅元件浸漬於一苛性浴中並使銅元件與弱有機酸，例如檸檬酸、酒石酸等接觸以使表面鈍化。然而，Malladi 並沒有提出在清洗期間控制銅蝕刻的方法。

本發明提供一種溼式處理具有含銅表面之電子元件的另一方法。本發明的溼式處理方法較佳使用傳統溶液，其典型的可用於溼式處理矽電子元件。本發明之方法尤其適用於從含銅電子元件表面上去除粒子，並同時控制在電子元件上銅的蝕刻量。

發明概要

本發明提供一種溼式處理具有含銅表面之電子元件的方法。本發明的方法包含：將電子元件表面與銅氧化溶液接觸一第一接觸時間；且接著將電子元件的表面與蝕刻溶液接觸一第二接觸時間。蝕刻水溶液保持在 pH 為 5 或更低並包含蝕刻試劑和低於 5,000 ppb 的溶氧或懸浮氧。將電子元件表面與銅氧化溶液及蝕刻溶液接觸可去除電子元件表面的污染物。前述二步驟的使用提供了溼式處理含銅電子元件期間，金屬去除及/或腐蝕的控制。

在一較佳具體實施例中，本發明提供一種溼式處理具有含銅表面之電子元件的方法，其包括將一或多個電子元件置於一單一容器中；在該容器中充填有含氧化試劑之銅

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明(5)

氧化溶液；將電子元件與銅氧化溶液接觸一第一接觸時間並從容器中去掉該銅氧化溶液。該方法亦包含將容器隨後充填有具有 pH 為 5 或較低及具有少於 5000ppb 溶氧或懸浮氧之含氫氟酸的溶液；將電子元件與含氫氟酸溶液接觸一第二接觸時間並從該容器中去掉含氫氟酸的溶液，此時將電子元件與銅氧化溶液及含氫氟酸溶液接觸可從電子元件的表面上去除污染物。

圖式簡單說明

圖 1 為柱狀圖，其顯示具有含銅表面之電子元件在經由根據比較實施例 1 至 4 及實施例 5 之方法處理的粒子去除百分比。

發明詳細說明

本發明係關於一種溼式處理具含銅表面之電子元件的方法。本發明的方法尤其適用於清洗電子元件，例如去除黏著於電子元件表面上的粒子，有機物或其他污染物。

本發明的方法尤其適用欲清洗具含銅表面之電子元件的溼式處理步驟。“溼式處理”意指將電子元件與一或多種液體接觸以一所欲方式處理（此後稱為“處理流體”）電子元件。例如，處理電子元件以從電子元件表面清洗、蝕刻或去除光阻劑為所欲的。在該處理步驟之間清洗電子元件為所欲的。溼式處理亦可以包含將電子元件與其他流體，例如氣體、蒸氣或混有蒸氣或氣體之液體，或其組合接觸之步驟等。如此處所使用的，術語“流體”包含液體、氣體、在蒸汽相中之液體，或其組合。傳統上，進行該溼式處

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

理以用於例如介電化學蒸氣沉積、電漿蝕刻，或反應性離子蝕刻，或其組合之處理步驟的銅製備電子元件。

在溼式處理期間，所使用之各種不同形式的處理流體液體或流體，以及水洗液體或流體。此處所使用之“化學處理液體”或“化學處理流體”是指會以某些方式與電子元件之表面反應而改變電子元件之表面組成的任何液體或流體。例如，化學處理液體或流體具有可去除黏著或化學鍵結於電子元件表面上之污染物，例如粒子、金屬、光阻劑、或有機物的活性，或具有蝕刻電子元件表面的活性，或具有在電子元件表面生長氧化層的活性。適用於本發明之化學處理流體包含一或多種化學反應劑以達到所欲的表面處理。較佳地，以化學處理流體之重量為基準，該化學反應劑之濃度係大於 1,000 ppm，且更佳為大於 10,000 ppm。化學處理流體有可能包含 100% 一或多種化學反應試劑。適用於本發明之方法中的化學處理流體之實施例被更詳細的說明如下。

如此處所使用的“水洗液體”或“水洗流體”係指 DI 水或其他液體或流體，其可從電子元件及容器去除殘餘之化學處理流體、反應副產物，和/或被該化學處理步驟釋出或鬆開的粒子或其他污染物。該水洗液體或流體可用於避免已鬆開的粒子或污染物再度沈積在該電子元件或容器上。適用於本發明方法之水洗流體之實施例係更詳細說明如下。

如此處所使用的“化學處理步驟”或“溼式處理步驟

五、發明說明(7)

”是指將電子元件與化學處理流體或處理流體接觸。

“具有含銅表面之電子元件”係指電子元件所具有的表面較佳為在基於電子元件之總表面積下有至少約 0.1 百分比是覆蓋銅。在表面上之銅厚度較佳為至少約 0.1 微米，且更佳為約 0.5 微米到 5 微米。因此，電子元件為至少部份以銅覆蓋。在部份覆蓋之例中，電子元件是以一圖案化方式覆蓋上銅。具有含銅表面之電子元件的例子包括電子元件前驅物，如半導體晶圓、平面顯示器，和用於電子元件製造中的其他元件（亦即積體電路）；CD ROM 碟片、硬碟片（hard drive memory disks），或多晶片模組。

在本發明的溼式處理方法中，具有含銅表面之電子元件與銅氧化溶液接觸，並接著與含少於 5,000 ppb 溶氧或懸浮氧的蝕刻溶液接觸。雖然不以任何方式被理論所限制住，傾相信銅氧化溶液氧化含銅表面（例如從 Cu^{0+} 到 Cu^{2+} ）成為薄的氧化銅層或不同氧化銅之組合。傾相信蝕刻溶液會在一控制速率下蝕刻該層。

與電子元件接觸的銅氧化溶液可為能氧化位在電子元件表面上之銅的任何液體。銅氧化溶液應較佳為不含會造成銅蝕刻的試劑。銅氧化溶液較佳保持在 pH 為至少約 7 或大於 7，且更佳為至少約 8 或大於 8 以抑制銅的蝕刻。為了使銅氧化溶液保持在這樣的 pH 值，較佳之銅氧化溶液不包含有會降低 pH 至低於 7 之量的酸（例如 HCl、HF、硝酸）。

適當的銅氧化溶液包括含氧化試劑，如過氧化氫、臭

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

線

五、發明說明(8)

氧、氰化鐵，或其組合的溶液。氧化試劑較佳為過氧化氫。氧化試劑較佳為溶於或分散於任何相容的液體中，例如水、鹼性水溶液，或非氧化之有機溶劑，例如氟化烴類，或其組合。氧化試劑有可能為液體，以致於不需要將氧化試劑溶解在一液體中。氧化試劑較佳為溶於或分散於水中。

在銅氧化溶液中的氧化試劑之濃度將取決於所選擇之氧化試劑而定。然而，一般來說，銅氧化溶液較佳包含約 0.1 體積%至 100 體積%之氧化試劑，且更佳為約 10 體積%至約 70 體積%之氧化試劑，其是以溶液總體積為基準。在過氧化氫之例中，在銅氧化溶液中的過氧化氫濃度為約 0.1 體積%至約 10 體積%，且更佳為約 0.2 體積%至 1.0 體積%，其以銅氧化溶液為基準。在臭氧之例中，在銅氧化溶液中之臭氧濃度較佳為約 10 ppm 至約 50 ppm，且更佳為約 10 ppm 至約 40 ppm。

在本發明的一較佳具體實施例中，銅氧化溶液為 SC1 溶液，其較佳具有 $H_2O : H_2O_2 : NH_4OH$ 之比例在以體積為基準下是約 5 : 1 : 1 到約 200 : 1 : 1，更佳為約 50 : 1 : 1 到 150 : 1 : 1，且最佳為約 90 : 1 : 1 到 110 : 1 : 1。

銅氧化溶液亦可包含除了氧化試劑外的其他添加劑，以增強溼式處理。例如，銅氧化溶液可為界面活性劑、抗腐蝕劑，或其他任何傳統上被加在用於清洗之溼式處理液體中的添加劑。較佳地，上述添加劑存在於銅氧化溶液中的份量為少於約 5.0 體積%，及更佳為約 0.01 體積%到 1.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明(9)

體積%。

若在銅氧化溶液中包括界面活性劑為所欲的時，較佳地，在以銅氧化溶液為基準下，所存在的界面活性劑之份量為少於約 1 體積%，且更佳為少於約 0.5 體積%。可使用的界面活性劑之實例包含陰離子、非離子、陽離子和兩性界面活性劑，揭示於例如 Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons 出版，NY，1985 年，第 1142-1144 頁，及 McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, 1981 North American Edition, Mc Publishing Company, Glen Rock, N.J. 1981，彼等之全文被併入本文為參考。用於本發明之較佳界面活性劑包括鹼性界面活性劑和 VALTRON[®] 界面活性劑，例如 VALTRON[®] SP2275 及 SP2220，其由 Valtech Corporation of Pughtown, PA 供應及 NCW601A，由 Wako 公司供應。

若在銅氧化溶液中包括抗腐蝕劑為所欲的時，較佳地，在以銅氧化溶液之總重量為基準下，所存在於銅氧化溶液中的抗腐蝕劑之份量為約 0.1 重量%到約 1.0 重量%。可使用之抗腐蝕劑之實例包括如苯並三唑。

較佳將電子元件與銅氧化溶液接觸歷一段可確保氧化銅之均一層在晶圓上形成的接觸時間，且使得因銅之氧化作用和氧化銅的溶解作用而發生部份粒子的去除。此處所使用之“接觸時間”是指將電子元件暴露於一處理液體中。例如，接觸時間將包括電子元件於容器充填處理液體之期間或電子元件浸漬於處理液體中之期間被暴露於處理液體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

中之時間；電子元件被浸泡於處理液體的時間；以及當處理液體和電子元件正從容器中被移開時，電子元件被暴露於處理液體的時間。真正所選擇之接觸時間將取決於銅氧化溶液中的氧化試劑，氧化試劑的濃度，以及銅氧化溶液的溫度而定。然而，較佳接觸時間將為至少 30 秒，且不過 10 分鐘。

在接觸期間，銅氧化溶液的溫度需能抑制氧化試劑在銅氧化溶液中分解。較佳地，銅氧化溶液的溫度為少於 60 °C，且更佳為約 20 °C 到約 40 °C。

將電子元件與銅氧化溶液接觸可以藉由任何已知的溼式處理技術來進行並且是取決於所選擇的溼式處理系統。例如，一或多個電子元件可被浸漬於並從含銅氧化溶液之浴中取出。另外，電子元件可被置於容器中，且銅氧化溶液可經由容器被引導到充滿溶液之容器中以達到接觸。接觸可以在動態狀況下進行（例如，導引溶液連續地通過含電子元件的容器），在靜態狀況下進行（例如，導引溶液通過容器歷一段時間，且然後使電子元件浸漬在溶液中另一段時間）。用於接觸電子元件之合適溼式處理系統係說明於後。

在將銅氧化溶液與電子元件接觸之後，將電子元件與蝕刻溶液接觸。蝕刻溶液為含能蝕刻氧化銅之蝕刻試劑的任何液體。較佳地，蝕刻溶液包含一或多種非氧化酸（例如不會氧化銅之酸），其保持蝕刻溶液在 pH 為約 5 或較低。存在於該蝕刻溶液中的蝕刻試劑之份量較佳為能維持

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

線

五、發明說明(II)

蝕刻溶液之 pH 在約 5 或較低，更佳為約 4 或較低且最佳為約 3 或較低。適用於本發明中之非氧化酸包含氫氟酸、硫酸、氫氟酸、磷酸、有機酸，例如醋酸、檸檬酸、或酒石酸，或其組合。被蝕刻試劑溶於或分散於之液體溶液較佳為水，但亦可為有機溶劑，例如乙二醇、碳酸丙酯，或甲醇，或其組合。

本發明的較佳具體實施例中，蝕刻溶液為含氫氟酸之溶液。含氫氟酸之溶液可包含氫氟酸、經緩衝的氫氟酸、氟化銨，或可在溶液中生成氫氟酸的任何其他物質，或其組合。氫氟酸存在於氫氟酸溶液中的較佳體積比例為 H_2O : HF = 約 5 : 1 到約 1000 : 1，更佳為約 100 : 1 到約 800 : 1，且最佳為約 200 : 1 到約 600 : 1。

在本發明中已知，較佳使蝕刻溶液保持在一促使一慢且經控制之蝕刻速率的條件下（例如，每分鐘少於約 10nm 銅，且更佳為每分鐘少於 1 nm）。較佳為為具有一低的且經控制的銅蝕刻速率，以去除清洗電子元件時所需要之最小的銅量。影響銅蝕刻速率的因素包括蝕刻溶液中蝕刻試劑的濃度，蝕刻溶液的 pH，溶氧量或懸浮氧量或蝕刻溶液中其他氧化試劑的量，以及該蝕刻溶液的溫度。例如，可藉由減少蝕刻試劑之濃度、溶氧或懸浮氧，和蝕刻溶液中之銅氧化試劑，以及減少溶液的 pH 和溫度，來降低銅的蝕刻速率。前述影響銅蝕刻率的因素中，蝕刻溶液中的溶氧或懸浮氧的份量可能是對銅蝕刻率有最大之影響。這是因為氧氣和銅反應形成氧化銅，且氧化銅易於被氫氟酸蝕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

刻。

蝕刻溶液中的溶氧或懸浮氧較佳保持在少於 5000ppb 之濃度，更佳在少於 100ppb，且最佳則是保持在儘可能的低，其是以蝕刻溶液之總重量為基準。同時，較佳維持其他銅氧化試劑（如常用於銅氧化溶液中之試劑，例如 H_2O_2 ）在少於 5000 ppb 的濃度，更佳地為少於 100 ppb，且最佳則是保持在儘可能的低。如先前所討論的，使溶氧或懸浮氧或其他銅氧化試劑保持在如此低的含量可降低銅的蝕刻率，如此控制蝕刻。

如同先前敘述的，蝕刻溶液較佳保持在 pH 為等於或小於 5，更佳為 pH 等於或小於約 4，最佳為 pH 等於或小於約 3。除了蝕刻試劑，可加入緩衝試劑至蝕刻溶液中，以有助於使 pH 保持在前述的範圍內。緩衝試劑所添加之份量較佳能足以維持 pH 在上述較佳的範圍內。存在於蝕刻溶液中的緩衝試劑之份量，在以蝕刻溶液之總重量為基準下，較佳為 0.01 重量%至 5 重量%，更佳為 0.05 重量%至 0.5 重量%。

在本發明的一較佳具體實施例中，蝕刻溶液含有氫氟酸和氫氯酸。氫氯酸為所欲的，因為其有助於降低 pH，並確保表面的則塔電位（zeta potential）是正的，如此可將粒子排斥。存在於蝕刻溶液中的氫氯酸，其 $H_2O : HCl$ 之體積比例為對每一份氫氯酸之體積比較佳為約 50 : 1 至約 1000 : 1，更佳為約 500 : 1 至約 500 : 10，最佳為約 500 : 3 至約 500 : 7。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (13)

蝕刻溶液除了可包含蝕刻試劑外亦可含有其他添加劑以促進溼式處理。例如，蝕刻溶液亦可含界面活性劑，抗腐蝕劑，或任何傳統上可加入用於清洗之溼式處理液體中的添加劑。這些存在於蝕刻溶液中的其他添加劑的份量如同先前說明之用於銅氧化溶液中的。

電子元件較佳與蝕刻溶液接觸一段足以將電子元件與銅氧化溶液接觸期間所生成之氧化物去除的接觸時間。所選擇之實際接觸時間是取決於蝕刻試劑和蝕刻溶液中溶氧或懸浮氧的濃度、蝕刻溶液的 pH 和溫度，和所使用的蝕刻試劑的類型等因素而定。然而，接觸時間較佳為至少 30 秒，且最多不超過 2 分鐘。

蝕刻溶液在接觸期間的溫度係使得蝕刻受到控制且達到一低蝕刻率（例如，每分鐘約 10 nm，或更低）。蝕刻溶液的較佳溫度為低於 50 °C，更佳地為約 20 °C 至 30 °C。

將電子元件與蝕刻溶液之接觸可以藉由任何先前所述之用於將電子元件與銅氧化溶液接觸中的溼式處理技術來進行。例如，一或多個電子元件可被浸漬於並從含銅氧化溶液之浴中取出。另外，電子元件可被置於容器中，且蝕刻溶液可經由容器被引導以充滿溶液於容器中以達到接觸。另外，接觸可以在動態狀況下進行，在靜態狀況下進行，或兩者之組合。

在本發明之一較佳具體實施例中，在降低溶氧或懸浮氧之濃度上所作的努力方面，是將電子元件與蝕刻溶液之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明(14)

接觸於一可使電子元件和蝕刻溶液與氧來源，如大氣隔離之環境中進行。該隔離可藉由在一對環境密閉（隨後會有更詳盡的說明）之系統中的溼式處理，或在一覆蓋鈍氣，如氮氣或貴氣體，例如氬氣的系統中的溼式處理來進行。

另外，因為銅在被蝕刻溶液處理過後對於再氧化很敏感，所以與電子元件接觸之任何流體（不論為化學處理或清洗）在電子元件與蝕刻溶液接觸之後應包含低含量溶氧或懸浮氧或其它銅氧化試劑（例如，適用在銅氧化溶液中之試劑）。較佳地，以流體之總重量為基準，該流體將含有低於約 500 ppb 的溶氧或懸浮氧，更佳為低於 50 ppb，最佳地係儘可能低的含量。較佳地，該流體將含有低於約 500 ppb 的銅氧化試劑，更佳地係低於 50 ppb，最佳地係不含銅氧化試劑。藉由在這些流體中含有低含量溶氧或懸浮氧和低含量的銅氧化試劑，在與蝕刻溶液處理之後的電子元件表面被再氧化的風險會顯著的降低。

除了以銅氧化溶液和蝕刻溶液接觸電子元件外，電子元件亦可以與數種其他化學處理流體（例如，氣體、液體、蒸汽或以上之任何組合）接觸來達到所欲之結果。例如，電子元件可與用於蝕刻（此後稱為蝕刻流體），生長氧化層（此後稱為氧化物生長流體）、去除光阻劑（此後稱為光阻劑去除流體）、增強清洗（此後稱為清洗流體），或其組合的化學處理流體接觸。電子元件亦可以在溼式處理方法期間的任何時刻以一水洗流體水洗。化學處理流體和水洗流體較佳為液體。

五、發明說明 (15)

熟於此技藝中之人士將瞭解有各種處理流體可被使用在濕式處理期間。可在溼式處理期間被使用的處理流體的其他實施例係說明在 John L. Vossler 等人編輯、由 Academic Press 出版的 Thin Film Processes, NY1978, 第 401-496 頁中之 Werner Kern 等人的 "Chemical Etching", 其全文在此被併入為參考。

除了以化學處理流體接觸電子元件外，電子元件亦可以與水洗流體接觸。如同前述的，水洗流體可被用於從電子元件及容器去除殘餘之化學處理流體、反應副產物，和/或被該化學處理步驟釋出或鬆開的粒子或其他污染物。該水洗液體或流體可用於避免已鬆開的粒子或污染物再度沈積在該電子元件或容器上。

可以選擇有助於達到上述效果的任何水洗流體。在選擇一水洗流體上，這些因素，如欲水洗之電子元件表面的性質，溶解於該化學處理流體的污染物性質，和欲水洗之化學處理流體的性質等應被考慮。此外，建議的水洗流體亦應該和接觸該流體的裝設材料相容（例如，相對地為不反應）。可以使用的水洗流體例如包括水、有機溶劑、有機溶劑的混合物，或以上的組合。較佳的有機溶劑係含有適合作為乾燥溶液之有機化合物，如 C₁ 至 C₁₀ 醇類，且較佳為 C₁ 至 C₆ 醇類。水洗液體較佳為一液體，並含有低含量的氧（例如，較佳為低於 5000 ppb，更佳地係低於 500 ppb，最佳地係低於 100 ppb）。在一最佳的具體實施例中，該水洗流體係去離子水。

五、發明說明(16)

水洗流體亦可以選擇性的含有低含量的化學反應試劑以促進水洗。例如，界面活性劑，和/或抗腐蝕劑可被使用於水洗流體中。在這些水洗流體中的添加劑濃度係最低值。例如，在基於水洗流體之總重量下，濃度較佳為不超過約 1000 ppm 重量比，更佳為不超過約 100 ppm 重量比。

熟於此技藝者將瞭解化學處理流體的選擇，以及隨後化學處理流體和水洗流體的選擇將取決於所欲之溼式處理結果。例如，電子元件可在一或多個化學處理步驟之前或之後與一水洗流體接觸。另外，在一些濕式處理方法中可能為所欲是具有在一化學處理步驟後，直接接著另一化學處理步驟，而不必在兩個化學處理步驟間將電子元件與水洗流體接觸（亦即，沒有水洗之介入）。這種沒有介入水洗的連續性溼式處理係說明於例如 1996 年 7 月 19 日申請之美國專利申請案號 08/684, 543，在此其全文被併入為參考。

此外，例如，在本發明的一具體實施例中，在將電子元件與銅氧化溶液接觸之前，較佳為將電子元件與水洗流體例如去離子水接觸以溼潤電子元件的表面。較佳地，在該溼式處理步驟中，水洗流體的溫度從約 20 °C 至約 60 °C，更佳地為從約 20 °C 至約 40 °C。亦是所欲為將界面活性劑加入到水洗流體中，其含量較佳為先前說明之用於銅氧化溶液中。

在本發明的另一具體實施例中，在將電子元件與銅氧化溶液接觸之後，但在電子元件與蝕刻溶液接觸之前，將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明(17)

電子元件與水洗流體接觸。水洗流體較佳為溫度從約 20 °C 至約 60 °C 的去離子水。電子元件較佳與水洗流體接觸一段可足以去除殘餘之化學物、反應副產物，和/或從以銅氧化溶液處理中所鬆開的粒子或其他污染物的接觸時間。然而，有可能將電子元件與銅氧化溶液接觸，接著直接將電子元件與蝕刻溶液接觸，而在這兩化學處理步驟間沒有介入水洗。

在將電子元件與蝕刻溶液接觸之後，較佳為將電子元件與具有從約 20 °C 至約 60 °C 之溫度的去離子水水洗流體接觸。較佳進行水洗步驟以去除殘餘之化學物、反應副產物，和留在容器中或留在電子元件與蝕刻溶液接觸之後的電子元件表面上之鬆開粒子或其他污染物。該水洗流體在該步驟中含有低含量溶氧或懸浮氧（如此後所述的）以使銅再氧化的風險降至最低。

如同先前提到的，將界面活性劑加到用於本發明之處理液體中為所欲的。在處理液體中存有一或多個界面活性劑為尤其較佳（包含銅氧化溶液、蝕刻溶液或水洗液體），在此電子元件會暴露於一氣-液界面。例如，電子元件可在浸漬於一處理液體或從處理液體中取出時暴露於一氣-液界面。電子元件可在容器充滿處理液體期間被暴露於氣-液界面。傾發現，界面活性劑可以數種方式以助於降低粒子沈積或附著。例如，界面活性劑將集中在氣-液界面的液體中（亦即，液體表面），藉此取代在液體表面的任何粒子。將液體表面的粒子量降至最低會減少在與電子元件接觸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

線

五、發明說明 (18)

之液體表面上粒子之可能性。此外，界面活性劑亦提供一電化學障礙以避免更多的粒子黏附。例如，界面活性劑會聚集在液體表面、固體表面，或任何其他有助於降低其總能量的表面，包含粒子和電子元件。由於電子元件和粒子在四周圍上會被界面活性劑包圍，因此粒子/界面活性劑和半導體基板/界面活性劑的總電荷會約略等於界面活性劑的電荷。由於粒子和半導體基板具有和界面活性劑相同的電荷，他們並不會如同相反電荷般互相吸引，因此避免在浸漬時額外粒子黏著。界面活性劑的選擇是取決於溼式處理步驟。例如，界面活性劑的 pH 應和化學處理溶液的 pH 相容（例如，鹼性界面活性劑較佳和銅氧化溶液一起使用，一酸性、非氧化界面活性劑較佳和蝕刻溶液一起使用）。

在本發明的一最佳具體實施例中，將電子元件與具有約 25 °C 之 SC1 溶液之銅氧化溶液接觸歷約 3 分鐘或更少的接觸時間。該 SC1 溶液係一種含水、氫氧化銨和過氧化氫，其體積比例分別為約 100 : 1 : 1 體積份，界面活性劑之份量在基於銅氧化溶液之體積下為少於 1 體積%。電子元件然後以約 25 °C 溫度之去離子水水洗歷約 5 分鐘的接觸時間。水洗之後，電子元件較佳與具有約 25 °C 溫度之含氫氟酸之溶液接觸歷約少於 2 分鐘的接觸時間。含氫氟酸之溶液較佳含有水、氫氟酸，和氫氯酸，其體積比例分別為約 500 : 1 : 5。電子元件再次與具有約 25 °C 溫度之去離子水接觸歷約 5 分鐘，然後在 45 °C 下以異丙醇乾燥歷約 1 分鐘。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (19)

在本發明的另一較佳具體實施例中，除了銅氧化溶液含有體積比例分別為約 100 : 1 之水和過氧化氫外，溼式處理的進行係根據上述的最佳具體實施例。銅氧化溶液亦含有上述含量的界面活性劑，但不含氫氧化銨。

因此根據本發明的方法，電子元件可被溼式處理於數種不同的方式中。例如，在將電子元件與處理液體接觸以增進蝕刻之期間，使用音速能量來進行（例如在百萬音速能量範圍內，如從約 500 kHz 至約 1MHz）濕式處理。再者，方法可包含已揭示在例如美國專利第 5,383,484 號；1996 年 7 月 19 日申請之美國專利申請案第 08/684,543 號；1998 年 12 月 10 日申請之 09/209,101 號；和 1999 年 2 月 19 日申請之 09/253,157 號；1998 年 6 月 2 日申請之美國臨時專利申請案第 60/087,758 號；和 1998 年 12 月 8 日申請之 60/111,350 號中的溼式處理技術，上述文獻之揭示內容的全文在此被併入為參考。

本發明的方法可被進行於一般任何溼式處理設備中，其包括例如多浴系統（例如，濕檯），和單一容器系統（對環境開放或封閉）。參見在半導體晶圓清洗技術之手冊（Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology）（由 Noyes Publication Parkridge, New Jersey, 1993 年印行，Werner Kern 編輯）中之第 1 章：Werner Kern 之半導體晶圓污染及清洗技術之發展（*Evolution of Semiconductor Wafer Contamination and Cleaning Technology*）及第 3 章：Don C. Burkman, Donald Deal, Donald C. Grant，和

五、發明說明 (70)

Charlie A. Peterson 之水性清洗方法 (*Aqueous Cleaning Processes*) ，以及在超清洗技術手冊 (*Ultraclean Technology Handbook*) ，第 1 冊 (由 Marcel Dekker 印行 ， Tadahiro Ohmi 編輯) 中 ， Hiroyuki Horiki 及 Takao Nakazawa 之濕式蝕刻清洗 (*Wet Etch Cleaning*) 。上述文獻之揭示內容的全文在此被併入為參考。

在本發明的一較佳具體實施例中，電子元件被置於一單一容器系統中。單一容器系統較佳為使用揭示於美國專利第 4,778,532 號，第 4,917,123 號，第 4,911,761 號，第 4,795,497 號，第 4,899,767 號，第 4,984,597 號，第 4,633,893 號，第 4,917,123 號，第 4,738,272 號，第 4,577,650 號，第 5,571,337 號，和第 5,569,330 號中之系統，上述文獻之揭示內容的全文在此被併入為參考。較佳之商業上可得之單一容器系統為 Full-Flow™ 容器，例如由 CFM Technologies 所製造的、由 Steag 所製造的 Poseidon，及由 Dainippon Screen 所製造的 FL820L。這些系統為較佳，因為氧氣含量可被立即控制。

在本發明的一最佳具體實施例中，電子元件可在一可包封之溼式處理系統中被溼式處理，以降低該電子元件對氧氣的暴露，因此一旦電子元件表面被清洗時，其被再氧化的風險會降至最低。可包封之溼式處理系統較佳能在各種不同之系列中接收不同的處理流體。輸送處理流體到容器的一較佳方法係藉由將一流體直接由另一流體取代。

在使用單一、可包封容器之本發明較佳方法中，一或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

多個電子元件被置於一處理容器中並對環境密閉。在將電子元件與銅氧化溶液接觸之前，電子元件可以選擇性與一水洗流體接觸或與任何其他用於電子元件預處理用之所欲處理流體接觸。該接觸可以藉由將該流體導入處理容器以使該處理容器充滿了流體來達成，以致於來自大氣的氣體，或來自於一先前步驟的殘餘流體並沒有明顯地被捕捉於容器中。流體可以被連續導入該容器，直到容器充滿流體，或流體的流動可以被停止以浸泡該電子元件歷一所欲的時間。在該預處理步驟之後，現今在容器中之流體係從容器中被移除，然後銅氧化溶液可以被導入該容器中，以使電子元件與銅氧化溶液接觸。在與銅氧化溶液接觸後，電子元件可以被選擇性水洗，然後與蝕刻溶液接觸，如一含氫氟酸溶液。在與蝕刻溶液接觸之後，電子元件可以選擇性的被水洗或以任何其他所欲的方式處理。

在一可包封之單一容器中，以另一處理流體將一處理流體去除是可以數種方式來進行。例如，在處理容器中的處理流體可以被完全去除（亦即，排出），然後下一個處理流體可以在排出期間或之後被導入該容器中。在另一具體實施例中，例如說明於美國專利第 4,778,532 號，容器中的處理流體可直接被下一個所欲的處理流體置換。

在以化學處理或水洗流體溼式處理之後，電子元件較佳被乾燥。藉由“乾燥”或“使之乾燥”係指使該電子元件實質上不含液滴。藉由在乾燥期間去除液滴，存在於液滴中的雜質不會在液滴被蒸發之時保留在半導體基板的面。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (22)

不欲之雜質會在半導體基板表面上留下標誌（例如，水印）或其他殘留物。然而，可考慮的是乾燥可以簡單地在例如乾燥流之輔助下與去除處理、或水洗流體有關，或藉由熟於此技藝者習知的方法乾燥。

可使用任何乾燥的任何方法或系統。合適的乾燥方法例如包括蒸發、在旋轉水洗乾燥器中離心力、蒸汽或化學乾燥，或以上的組合。

一較佳乾燥方法是使用一乾燥流體流以直接將乾燥之前電子元件所接觸之最後處理溶液（此後稱為”直接置換乾燥”）置換掉。用於直接置換乾燥的合適方法和系統例如揭示於美國專利第 4,778,532 號、第 4,795,497 號、第 4,911,761 號、第 4,984,597 號、第 5,571,337 號和第 5,569,330 號。可被使用之直接置換乾燥器包括 Marangoni 型式乾燥器，其由 Steag、Dainippon 和 Yield Up 之製造商提供。最佳地，使用美國專利第 4,791,761 號之系統和方法以乾燥電子元件。

乾燥流體流從一部份或完全蒸發之乾燥系統中生成為較佳。該乾燥流體流可為例如過熱、蒸汽和液體的混合物、飽和蒸汽，或蒸汽和非可凝結之氣體混合物。

所選擇之乾燥流體流的乾燥溶液較佳與容器中的最後處理流體為可溶的，並和電子元件表面不反應。乾燥溶液較佳為具有相對低之沸點以促進乾燥。例如，乾燥溶液較佳為選自具有在大氣壓下沸點為少於約 140 °C 的有機物。可以使用的乾燥溶液的實施例為蒸汽、醇類，如甲醇、乙

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

醇、1-丙醇、異丙醇、n-丁醇、仲丁醇、叔丁醇，或第三戊基醇、丙酮、乙腈、六氟丙酮、硝基甲烷、醋酸、丙酸、乙二醇單甲基醚、二氟乙烷、乙基醋酸酯、異丙基醋酸酯、1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、1,2-二氯乙烷、三氯乙烷、全氟-2-丁基四氫呋喃、全氟-1,4-二甲基環己烷或以上的組合。較佳地，乾燥溶液為 C₁ 至 C₆ 醇，如甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、n-丁醇、仲丁醇、第三丁醇、第三戊基醇、戊醇、己醇或以上的組合。

在本發明的一較佳具體實施例中，乾燥溶液是選擇在乾燥前可立即和處理容器中的處理溶液相混合，並與處理溶液形成一最低沸點之共沸物。因為水是化學處理最常用且常見之溶劑或最常見或最常用之水洗流體，與水形成最低沸點之共沸物的乾燥溶液為尤其較佳。

較佳地，為了降低電子元件再氧化和污染的風險，溼式處理和乾燥係在一單一容器中進行，而不需將電子元件從容器中移除。用於在單一容器中溼式處理和乾燥的合適溼式處理系統包括例如由 CFM Technologies 所製造之 Full Flow™ 溼式處理系統、由 Steag 製造之 Poeidon，以及由 Dainippon Screen 製造之 FL820L。

在乾燥之後，電子元件可以從乾燥容器中被去除，並以任何所欲的方式作更進一步的處理。

由使用本發明之方法中所獲得的電子元件較佳為實質上不含粒子污染。“實質上不含”係指半導體基板上較佳包含每 cm² 少於 0.05 個粒子，且更佳為每 cm² 少於 0.016 個

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

五、發明說明 (續)

粒子。殘留在半導體基板上粒子的大小較佳為直徑等於或小於 $0.3 \mu\text{m}$ ，更佳地係直徑少於 $0.12 \mu\text{m}$ ，如由 KLA Tencor SP1 粒子掃描器所量測的。劑佳地，使用本發明的方法，所有大於 $0.3 \mu\text{m}$ 的粒子可被去除。

本發明的方法尤其適用於從電子元件表面上去除非金屬粒子。非金屬粒子的實施例包括 SiO_2 、 Si_3N_4 、有機物，或以上的組合。

實施例

本發明的方法被用於溼式處理具有含銅表面的半導體晶圓。在所有實施例中的含銅晶圓係由矽和氧化矽所製成，並被完全覆蓋上 400 nm 的銅層。在溼式處理之後，使用 KLA Tencor 之 Tencor SP1 粒子掃描儀器以分析所選擇的晶圓。

比較實施例 1-3

一由 CFM Technologies, Inc 製造之 Full-Flow™ 8100 溼式處理系統係裝載有含銅晶圓。以每分鐘 12 加崙之速率並歷 120 秒之總注射時間，將容器充滿有表 1 之比較 1 所示的化學處理液體。在晶圓與化學處理溶液接觸期間，將晶圓曝於約 650kHz 頻率之百萬音速能量下歷約 1 分鐘。

化學處理溶液然後可以一具有溫度 30°C 及少於 100ppb 之氧的去離子水的水洗溶液置換。去離子水以 24 gpm 的流速導入處理容器中歷 60 秒，然後以 12 gpm 的流速循環 60 秒。重複該循環，直到存在於處理容器中的去離子水具有 5 mega-ohms 的電阻率。在到達該電阻率之後，

五、發明說明 (✓)

持續去離子水的流動以經由處理容器循環歷另一分鐘。總水洗時間係大於 3 分鐘，且晶圓在水洗時期間被暴露於百萬音速能量下。

在水洗之後，晶圓被一異丙醇的乾燥流體流所乾燥。異丙醇在 1.5 psig 的壓力、45 °C 下被經由處理容器導入歷 9 分鐘。

兩批以上的晶圓被以上述的方式處理總共三次。

然後從每批晶圓中取三個晶圓作粒子污染分析，將 6mm 邊緣排除在外，粒子範圍從 18 微米至 400 微米。平均結果如表 2 所示。

對於顯示在表 1 中之每個比較性化學處理溶液，重複以上的處理。對於每個比較實施例，除了比較 3 之外，步驟係與上所述相同，容器以 18 gpm 的速率充滿有化學處理溶液，並在完全充滿之後，將電子元件在沒有百萬音速能量下被浸漬歷一分鐘。此外，在比較 3 中的電子元件係根據比較 1 所用之步驟進行水洗，除了水洗溶液的溫度為 45 °C 且總水洗時間為約 2 分鐘之外。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(26)

表 1:化學處理溶液的組成

實施例	化學處理溶液之組成 (以體積份計)					
	H ₂ O	H ₂ O ₂	NH ₄ OH	HF	HCl	Surf. ¹
比較 1 (只以銅氧化溶液處理)	100	1.3	2.2	0.0	0.0	0.6
比較 2 ² (只以一不含氧化試劑或 HF 的 NH ₄ OH 溶液處理)	100	0.0	2.2	0.0	0.0	0.6
比較 3 ² (只以含 HF 溶液處理)	100	0.0	0.0	0.2	1.0	0.0

¹界面活性劑，VALTRON[®] SP2200，由 Valtech Corporation 提供。

²含低於約 100 ppb 的氧氣。

比較實施例 4--在以不含氧化試劑之 NH₄OH 溶液處理後，接著以含 HF 之溶液處理

用於比較實施例 1-3 中的 Full Flow 容器被裝載有含銅晶圓。該容器係充滿有第一化學處理溶液，其具有之組成為 H₂O : NH₄OH : 界面活性劑為 100 : 2.2 : 0.6 體積份，少於約 100 ppb 氧，且溫度為 30 °C。第一化學處理溶液以 12 gpm 的速率被導入容器中歷 120 秒之總注入時間。在容器被充滿之後，晶圓被浸漬於第一化學處理溶液中歷另一 120 秒。在將晶圓與第一化學處理溶液接觸期間，晶圓亦曝於一約 650 kHz 頻率之百萬音速能量下。

五、發明說明(27)

根據用於比較實施例 1 之步驟，然後直接以一去離子水水洗溶液（具有少於約 100ppb 氧）來置換第一化學處理溶液。然後該水洗直接被一第二化學處理溶液所置換，該溶液組成爲 $H_2O : NF : HCl$ 爲 100 : 0.2 : 1 體積份，少於約 100 ppb 氧，且溫度爲 30 °C。第二化學處理溶液以 18 gpm 的速率被導入該容器中歷 120 秒的總注入時間。在容器被充滿之後，晶圓被浸漬於第二化學處理溶液中歷另一 120 秒（無百萬音速能量）。

根據用於比較實施例 3 之步驟，然後直接以一去離子水水洗溶液（具有少於約 100ppb 氧）來置換第二化學處理溶液。在水洗之後，晶圓係根據比較實施例 1 至 3 所用的步驟來乾燥。

兩批以上的晶圓以上述的方法處理總共三次。

然後從每批晶圓中取三個晶圓作粒子污染分析，將 6mm 邊緣排除在外，粒子範圍從 18 微米至 400 微米。平均結果如表 2 所示。

實施例 5—以銅氧化溶液處理，接著以含 HF 溶液處理。重複比較實施例 4 之步驟，除了第一化學處理溶液含有 $H_2O : H_2O_2 : NH_4OH$: 界面活性劑爲 100 : 2.2 : 1.3 : 0.25 體積份。

兩批以上的晶圓以上述的方法處理總共三次。

然後從每批晶圓中取三個晶圓作粒子污染分析，將 6mm 邊緣排除在外，粒子範圍從 18 微米至 400 微米。平均結果如表 2 所示。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(28)

表 2 去除的粒子

實施例	平均 LPD ¹ 計數			
	前	後	Delta	去除%
比較 1	11841	1984	-9857	83
比較 2	10002	1951	-8051	80
比較 3	2115	291	-1824	86
比較 4	10002	1943	-8059	81
實施例 5	5334	3	-5331	99.9

¹平均光點缺陷計數

在表 2 中的數據報告在三個晶圓上所偵測出的每個晶圓的粒子平均數。“前”欄報告在溼式處理之前，每個晶圓的粒子平均數，“後”欄報告在溼式處理之後，每個晶圓的粒子平均數，而“Delta”欄報告在“前”及“後”溼式處理之間，每個晶圓上的粒子平均變化。一負值“Delta”係指在溼式處理期間，粒子被去除。“去除%”欄報告在基於溼式處理之前存在於晶圓上之粒子數下，粒子的去除%。

在表 2 中的數據論證本發明的方法在降低於溼式處理含銅電子元件期間粒子的污染是有效的。例如，在實施例 5 中，藉由以 SC1 溶液接觸含銅晶圓，且之後再以含氫氟酸和氫氯酸的溶液接觸晶圓，則可去除 99.9 % 的粒子。當考慮比較實施例時，這些結果係令人驚訝且出乎意料的。例如，以 SC1 溶液（比較實施 1）、氫氧化銨溶液（比較實施例 2）、氫氟酸/氫氯酸溶液（比較實施例 3），或

五、發明說明(29)

先氫氧化銨接著氫氟酸/氫氯酸之組合(比較實施例4)接觸含銅晶圓時,粒子之去除%不會高於86%。這些結果被概略的顯示在圖1中。圖1為顯示比較實施例1至4和5的粒子去除%之柱狀圖。如圖1所示,根據本發明的方法所處理之含銅晶圓係出乎意料的比比較實施例1至4要好。

雖然本發明已以特定的較佳具體實施例說明,但對於熟於此技藝者而言可清楚明白的對上述實施例進行數種修飾和變化。所提供之說明只為說明目的且不意圖來限制本發明。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

濕式處理具含銅表面之電子元件的方法

本發明提供一種溼式處理具有含銅表面之電子元件的方法。在本發明的方法中，含銅電子元件與一含氧化試劑的銅氧化溶液接觸，且接著與一蝕刻溶液接觸。本發明的方法尤其適用於清洗含銅元件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

Methods for Wet Processing Electronic Components
Having Copper Containing Surfaces

The present invention provides methods of wet processing electronic components having surfaces containing copper. In the methods of the present invention, copper containing electronic components are contacted with a copper oxidizing solution containing an oxidizing agent, and subsequently contacted with an etching solution. The methods of the present invention are particularly useful for cleaning copper containing components.

訂

表

六、申請專利範圍

1.一種溼式處理具有含銅表面之電子元件之方法，其包括：

(a) 將電子元件之表面與銅氧化溶液接觸歷第一接觸時間；及

(b) 隨後將電子元件表面與蝕刻溶液接觸歷第二接觸時間，其中蝕刻溶液保持於含水之 pH 值等於或小於 5 並包括蝕刻試劑及少於 5,000 ppb 的溶氧或懸浮氧，且其中將電子元件表面與銅氧化溶液及蝕刻試劑接觸可從電子元件表面去除污染物。

2.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中銅氧化溶液包括氧化試劑，其為選自由過氧化氫、臭氧、氰化鐵及其組合所組成之族群中。

3.根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中氧化試劑為選擇自過氧化氫、臭氧，及其組合所組成之族群中。

4.根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中銅氧化溶液包括水，至少約 0.1 體積%之過氧化氫（以銅氧化溶液之體積為基準），並保持在 pH 為 7 或更大。

5.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中銅氧化溶液包括水，過氧化氫，和氫氧化銨。

6.根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中存在於銅氧化溶液中的水、過氧化氫和氫氧化銨之體積比例係 $H_2O : H_2O_2 : NH_4OH$ 為約 5 : 1 : 1 至約 200 : 1 : 1。

7.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中蝕刻試劑為選自由氫氟酸、硫酸、氫氟酸、磷酸、醋酸、檸檬酸、酒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

石酸及其組合所組成之族群中。

8.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中蝕刻溶液為含氫氟酸之溶液，其包括氫氟酸和去離子水之體積比例為 $H_2O : HF$ 為約 5 : 1 至約 1000 : 1。

9.根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中含氫氟酸之溶液係保持在 pH 為約 3 或更低。

10.根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中含氫氟酸之溶液進一步包括有氫氯酸，其 $H_2O : HF : HCl$ 之體積比例為約 50 : 1 : 1 至約 1000 : 1 : 1。

11.根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中含氫氟酸之溶液包括有少於約 100 ppb 的溶氧或懸浮氧。

12.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中在電子元件與銅氧化溶液接觸之後，且在電子元件與蝕刻溶液接觸之前，將電子元件以含有去離子水之水洗溶液水洗。

13.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一銅氧化溶液或蝕刻溶液包括一界面活性劑，抗腐蝕劑，或其組合。

14.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中電子元件係於一或多個容器中被溼式處理。

15.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中電子元件係於單一容器中被處理。

16.根據申請專利範圍第 15 項之方法，其中在電子元件與銅氧化溶液接觸之後，銅氧化溶液直接被一水洗液體或該蝕刻溶液所置換。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

17.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中銅氧化溶液具有 pH 為至少約 7 或更大。

18.一種溼式處理具有含銅表面之電子元件之方法，其包括：

(a) 將一或多個具有含銅表面之電子元件置於一單一容器中；

(b) 將容器充滿有含氧化試劑的銅氧化溶液；

(c) 將電子元件與銅氧化溶液接觸歷一第一接觸時間，並從該容器中移除銅氧化溶液；

(d) 將容器充滿有一具有 pH 為 5 或更低且具有少於 5000ppb 溶氧或懸浮氧之含氫氟酸之溶液；及

(e) 將電子元件與含氫氟酸之溶液接觸歷一第二接觸時間，並從該容器中移除含氫氟酸之溶液，其中將電子元件表面與銅氧化溶液及含氫氟酸之溶液接觸可從電子元件表面去除污染物。

19.根據申請專利範圍第 18 項之方法，其中藉由使用另一處理流體的直接置換，將銅氧化溶液和含氫氟酸之溶液從該容器中移除。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

466728

891094-1

粒子去除%

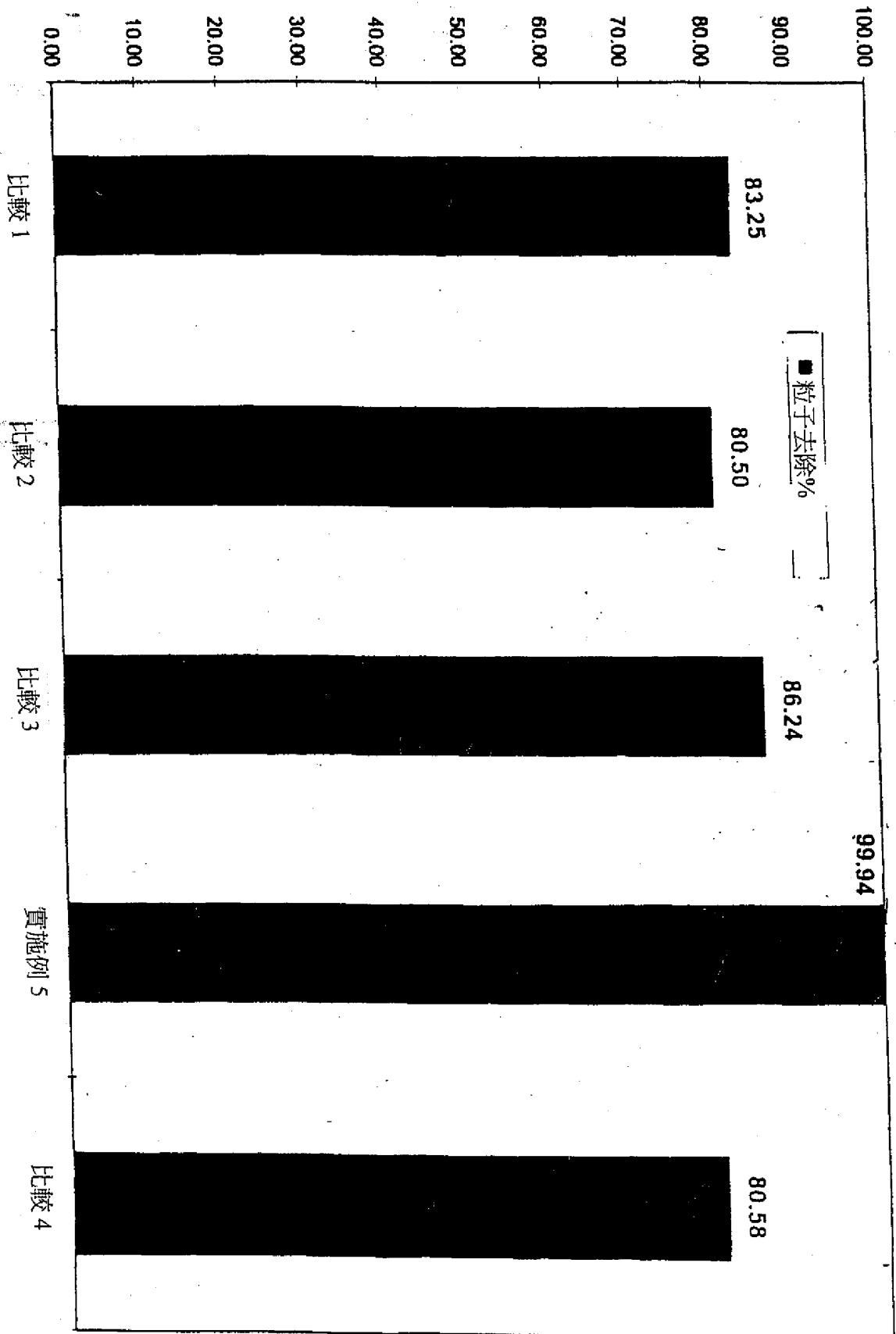


圖 1.