I393178

公告本

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：95103034

※ 申請日期：95/01/26　　※IPC 分類：H01L 21/30

一、發明名稱：（中文/英文）

半導體基板處理用之組成物

COMPOSITIONS FOR PROCESSING OF SEMICONDUCTOR SUBSTRATES

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

尖端科技材料公司 / Advanced Technology Materials, Inc.

代表人：（中文/英文）

丹尼爾 夏基 / Daniel P. Sharkey

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國康乃狄格州丹伯里市康摩斯道 7 號

7 Commerce Drive, Danbury, Connecticut 06810, USA

國　籍：（中文/英文）

美國 / USA

三、發明人：（共 6 人）

姓　名：（中文/英文）　　ID ：

(1) 伊麗莎白 沃克 / Elizabeth Walker

(2) 莎莉 納夏 / Shahri Naghshineh

(3) 傑佛里 巴尼斯 / Jeffrey A. Barnes

(4) 伊瓦 歐達克 / Ewa Oldak

(5) 達利 彼得斯 / Darryl W. Peters

(6) 凱文 揚德斯/ Kevin P. Yanders

國　籍：（中文/英文）

(1)~(3),(5),(6)美國 / USA　(4) 波蘭 / Poland

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；2005/01/27；11/046,262
2. 美國；2005/11/10；60/736,036
3.
4.
5.

☐ 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】

本發明係有關微電子裝置基板處理用之組成物，包括可用於微電子裝置晶圓的表面製備、前置鍍覆清潔、後蝕刻清潔和後化學機械拋光清潔用之組成物。

【先前技術】

微電子裝置晶圓可用來製造成積體電路。微電子裝置晶圓包括諸如矽等基板，於其中多區經過圖案化，來沉積具有絕緣性質、傳導性質或半傳導性質等不同材料。

為了獲得正確的圖案化，於基板上製造成各層時使用的過量材料必須被去除。進一步，為了製造功能可靠的電路，重要的必須有平坦的或平面的微電子晶圓表面。如此需要去除及/或拋光微電子裝置晶圓的某些表面。

化學機械拋光或平坦化(「CMP」)是一種處理程序，其中經由將諸如磨蝕之類的物理處理與諸如氧化或螯合之類的化學處理結合，而從微電子裝置晶圓表面去除材料，及將表面拋光(平坦化)。CMP的最基本形式係涉及施用料漿亦即磨蝕劑和活性化學溶液至拋光墊，該拋光墊擦光微電子裝置晶圓表面，來達成去除、平坦化與拋光處理。不期望去除處理或拋光處理純粹由物理動作或純粹由化學動作組成，反而期望二者的協同增效組合來達成快速且均勻的去除。於積體電路製造中，CMP料漿必須也可優先去除包含金屬與其它金屬的錯合物層薄膜，因此可製造高度平坦表面，供隨後微影術，或圖案化、蝕刻和薄膜處理之

用。

晚近銅用於積體電路的金屬互連裝置的使用日增。於微電子裝置製造之電路金屬化常用的銅鑲嵌處理程序中，必須被去除且被平坦化的各層包括厚約 1-1.5 微米之銅層和厚度約 0.05-0.15 微米之銅晶種層。此等銅層與介電質材料表面藉典型厚度約 50-300 埃的位障材料層隔開，如此防止銅擴散入氧化物介電質材料內部。於拋光後於晶圓表面獲得良好均勻度的關鍵，係使用對各種材料具有正確去除選擇性的 CMP 料漿。

前述處理操作涉及晶圓基板表面製備、沉積、鍍覆、蝕刻和化學機械拋光，需要不同的清潔操作來確保微電子裝置產品不含污染物，否則將對產品功能造成有害影響，或甚至造成產品無法用於期望得到的用途。

就此方面而言的一項特別議題為於 CMP 處理後留在微電子裝置基板上的殘餘物。此種殘餘物包括 CMP 材料和防蝕劑化合物諸如苯并三唑(BTA)。此等殘餘物若未被去除，可能損害銅線，或嚴重粗化銅金屬化，以及造成後 CMP 施用層不良黏著於裝置基板上。銅金屬化的嚴重粗化特別成問題，原因在於過粗的銅可能造成產品微電子裝置的電性能不佳。

另一種微電子裝置製造上常見的殘餘物產生程序涉及氣相電漿蝕刻，來轉印顯影的光阻塗層圖案至下方各層，下方各層可能包含硬罩層、層間介電質層(ILD)和蝕刻擋止層。後氣相電漿蝕刻殘餘物可能包括存在於基板上和電

漿氣體中的化學元素，典型係沉積於線(BEOL)結構體的背端，該殘餘物若未被去除，則可能干擾隨後的矽化或接點的形成。習知清潔化學經常損害 ILD，吸收入 ILD 的孔洞內部，因而提高介電常數，及/或腐蝕金屬結構。

下列專利案舉例說明微電子裝置基板清潔用的多種調配物。可用於銅金屬化基板的一清潔調配物型式係說明於美國專利 6,194,366 及 6,492,308，其含有四甲基氫氧化銨(TMAH)、單乙醇胺(MEA)、銅防蝕劑和水。此種調配物的缺點包括當暴露於氧氣時對分解降級敏感，又導致調配物的顏色加深，結果與微電子裝置處理工具結合的感測器獲得錯誤輸出，可能損害工具的功能和可靠度。此外，此種分解降級涉及清潔能力的喪失，於長期暴露於氧時夠嚴重，結果導致清潔調配物不具有顯著功效。

因此理由故，美國專利 6,194,366 及 6,492,308 所揭示之該型清潔調配物必須維持於氮氣包覆層下，或以其它方式來確保不會暴露於氧氣。

因此微電子產業持續尋求銅金屬化基板的清潔調配物的改良，且尋求微電子裝置結構處理用之組成物的改良，該等組成物包括各式各樣可用於微電子裝置晶圓的表面製備、前置鍍覆清潔、後蝕刻清潔、後灰化清潔和後化學機械拋光清潔的組成物。

【發明內容】

本發明係有關微電子裝置基板處理用之組成物，包括各式各樣可用於微電子裝置晶圓的表面製備、前置鍍覆清

潔、後蝕刻清潔和後化學機械拋光清潔的組成物。

如此，於較佳具體例中，本發明調配物包含至少一種胺、至少一種錯合劑及剩餘部分為水。於另一個具體例中，本發明調配物包含至少一種胺、至少一種錯合劑、至少一種第四鹼及剩餘部分為水。

於一個態樣中，本發明係有關一種包括(i)烷醇胺，(ii)第四氫氧化銨及(iii)錯合劑之組成物，其中該錯合劑包括選自於下列組成之組群中的至少一個成分：乙酸、丙酮肟、丙胺酸、5-胺基四唑、苯甲酸銨、精胺酸、天冬醯胺、天冬酸、苯甲酸、苯并三唑(BTA)、菜鹼、二甲基乙二肟、反丁烯二酸、麩胺酸、麩胺、戊二酸、甘油、甘胺酸、乙醇酸、乙醛酸、組胺酸、咪唑、亞胺基二乙酸、間苯二酸、衣康酸、乳酸、白胺酸、離胺酸、順丁烯二酸、蘋果酸、丙二酸、2-巰基苯并咪唑、草酸、2,4-戊二酮、苯乙酸、苯丙二酸、鄰苯二甲酸、脯胺酸、均苯四酸、奎寧酸、絲胺酸、山梨糖醇、丁二酸、對苯二酸、1,2,4-三唑、偏苯三酸、均苯三酸、酪胺酸、纈胺酸、木糖醇及前述胺基酸之衍生物，但該錯合劑不包括檸檬酸。

於另一態樣中，本發明係關於一種處理微電子裝置基板以去除非期望的材料、或製備該微電子裝置基板表面作為隨後處理之用的方法，此種方法包括該微電子裝置基板與有效量的一種組成物接觸，該組成物包含(i)烷醇胺，(ii)第四氫氧化銨及(iii)錯合劑，其中該錯合劑包括選自於下列組成之組群中的至少一個成分：乙酸、丙酮肟、丙胺

酸、5-胺基四唑、苯甲酸銨、精胺酸、天冬醯胺、天冬酸、苯甲酸、苯并三唑(BTA)、菜鹼、二甲基乙二肟、反丁烯二酸、麩胺酸、麩胺、戊二酸、甘油、甘胺酸、乙醇酸、乙醛酸、組胺酸、咪唑、亞胺基二乙酸、間苯二酸、衣康酸、乳酸、白胺酸、離胺酸、順丁烯二酸、蘋果酸、丙二酸、2-巯基苯并咪唑、草酸、2,4-戊二酮、苯乙酸、苯丙二酸、鄰苯二甲酸、脯胺酸、均苯四酸、奎寧酸、絲胺酸、山梨糖醇、丁二酸、對苯二酸、1,2,4-三唑、偏苯三酸、均苯三酸、酪胺酸、纈胺酸、木糖醇及前述胺基酸之衍生物，但該錯合劑不包括檸檬酸。

於又另一個態樣中，本發明係有關一種組成物，包含單乙醇胺、四甲基氫氧化銨、1,2,4-三唑及水，其中該組成物適合用於從其上有殘餘物和污染物的微電子裝置清潔該殘餘物和污染物，其中該殘餘物和污染物包含後化學機械拋光(CMP)殘餘物和污染物。

於又一態樣中，本發明係有關一種組成物，包含單乙醇胺、四甲基氫氧化銨、2-巯基苯并咪唑及水，其中該組成物適合用於從其上有殘餘物和污染物的微電子裝置清潔該殘餘物和污染物，其中該殘餘物和污染物包含後氣相電漿蝕刻殘餘物和污染物。

於又一態樣中，本發明係關於一種製造微電子裝置之方法，該方法包含該微電子裝置與一種組成物接觸夠長時間，足夠來從其上有殘餘物和污染物的微電子裝置，至少部分清潔該殘餘物和污染物，其中該組成物包括(i)烷醇

胺，(ii)第四氫氧化銨及(iii)錯合劑，其中該錯合劑包括選自於下列組成之組群中的至少一個成分：乙酸、丙酮肟、丙胺酸、5-胺基四唑、苯甲酸銨、精胺酸、天冬醯胺、天冬酸、苯甲酸、苯并三唑(BTA)、菜鹼、二甲基乙二肟、反丁烯二酸、麩胺酸、麩胺、戊二酸、甘油、甘胺酸、乙醇酸、乙醛酸、組胺酸、咪唑、亞胺基二乙酸、間苯二酸、衣康酸、乳酸、白胺酸、離胺酸、順丁烯二酸、蘋果酸、丙二酸、2-巰基苯并咪唑、草酸、2,4-戊二酮、苯乙酸、苯丙二酸、鄰苯二甲酸、脯胺酸、均苯四酸、奎寧酸、絲胺酸、山梨糖醇、丁二酸、對苯二酸、1,2,4-三唑、偏苯三酸、均苯三酸、酪胺酸、纈胺酸、木糖醇及前述胺基酸之衍生物，但該錯合劑不包括檸檬酸。

本發明之又另一態樣係有關使用本發明方法製造的改良式微電子裝置及結合該裝置之產品，該方法包含使用本文所述方法及/或組成物，來從其上有殘餘物和污染物之微電子裝置清潔該殘餘物及污染物，以及選擇性地將該微電子裝置結合成為產品。

其它本發明之態樣、特徵和具體例從後文揭示和隨附之申請專利範圍將更完整彰顯。

【實施方式】

本發明係有關可多樣化用於微電子裝置的製造之組成物，例如用於已經或期望接受進一步處理以具有銅金屬化之晶圓物件的處理，可用於諸如微電子裝置晶圓的表面製備、前置鍍覆清潔、後蝕刻清潔、後灰化清潔和後化學機

械拋光清潔等操作。

為方便敘述，「微電子裝置」係與製造供微電子、積體電路、或電腦晶片等應用的半導體基板、平板顯示器、及微機電系統(MEMS)相對應。須瞭解「微電子裝置」一詞絕非意圖為限制性，包括任何最終變成微電子裝置或微電子總成的任何基板。較佳該微電子裝置包含半導體基板。

此處所使用之「後 CMP 殘餘物」係相當於來自拋光料漿的粒子、富碳粒子、拋光墊粒子、刷子卸載粒子、設備組成材料粒子、銅、銅氧化物、以及任何其它屬於 CMP 處理之副產物之材料。

此處所使用之「污染物」一詞係相當於存在於 CMP 料漿的化學品、拋光料漿的反應副產物、及任何其它屬於 CMP 處理之副產物的材料。

此處所定義之「後蝕刻殘餘物」係相當於氣相電漿蝕刻處理例如 BEOL 雙道鑲嵌處理後剩餘的材料。後蝕刻殘餘物本質上可為有機、有機金屬、有機矽、或無機，例如含矽材料、以碳為主的有機材料和諸如氧氣和氟氣等蝕刻氣體殘餘物。

此處所定義之「錯合劑」一詞包括如熟諳技藝人士瞭解為錯合劑、螯合劑、鈍化劑及/或隔離劑等化合物。錯合劑將以化學方式組合或以物理方式保有欲使用本發明組成物去除之金屬原子及/或金屬離子。

此處所使用之「約」一詞意圖相應於所陳述數值的±5％。

此處所使用之「適合」用於從其上有殘餘物和污染物的

微電子裝置清潔該殘餘物和污染物一詞係相當於從該微電子裝置至少部分去除該殘餘物/污染物。較佳使用本發明組成物從該微電子裝置去除至少 90 %殘餘物/污染物，以及更佳至少去除 99 %殘餘物/污染物。

重要地，本發明之水性組成物必須具有良好金屬可相容性，例如於互連金屬上及/或於互連金屬矽化物材料上具有低蝕刻速率。所關注之金屬包括但非限於銅、鎢、鈷、鋁、鉭、鈦和銦。

本發明組成物可於寬廣多種特定調配物具體實施，容後詳述。

全部此等組成物中，其中組成物之特定成分係以包括零下限的重量百分比範圍討論，須瞭解此等成分可能存在或不存在於組成物之各個特定具體例，且於存在有此等成分之情況下，此等成分存在之濃度低抵 0.001 重量百分比，以其中採用此等成分之組成物之總重為基準。

本發明組成物為包括(i)烷醇胺，(ii)第四氫氧化銨及(iii)錯合劑之水性組成物，該等成分於組成物中存在的相對量可對組成物提供組成物使用之期望的表面製備及/或清潔功效。舉例言之，組成物可包括 0.001-90 wt.%烷醇胺，0.005-40 wt.%第四氫氧化銨，0.001-20wt.%錯合劑及剩餘部分為水。於較佳具體例中之組成物係調配成溶液之鹼度大於 0.004 毫當量鹼/克溶液。

根據本發明，此等組成物之錯合劑包括選自於下列組成之組群中的至少一個成分：乙酸、丙酮肟、丙胺酸、5-

胺基四唑、苯甲酸銨、精胺酸、天冬醯胺、天冬酸、苯甲酸、苯并三唑(BTA)、菜鹼、二甲基乙二肟、反丁烯二酸、麩胺酸、麩胺、戊二酸、甘油、甘胺酸、乙醇酸、乙醛酸、組胺酸、咪唑、亞胺基二乙酸、間苯二酸、衣康酸、乳酸、白胺酸、離胺酸、順丁烯二酸、蘋果酸、丙二酸、2-巯基苯并咪唑、草酸、2,4-戊二酮、苯乙酸、苯丙二酸、鄰苯二甲酸、脯胺酸、均苯四酸、奎寧酸、絲胺酸、山梨糖醇、丁二酸、對苯二酸、1,2,4-三唑、偏苯三酸、均苯三酸、酪胺酸、纈胺酸、木糖醇及前述胺基酸之衍生物，但該錯合劑不包括檸檬酸。其它於此處涵蓋之錯合劑包括聚乙二醇類(PEGs)，二醇醚類諸如二乙二醇一甲醚(甲基卡畢醇)、三乙二醇一甲醚、二乙二醇一乙醚、三乙二醇一乙醚、乙二醇一丙醚、乙二醇一丁醚、二乙二醇一丁醚(丁基卡畢醇)、三乙二醇一丁醚、乙二醇一己醚、二乙二醇一己醚、乙二醇丙醚、丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、三丙二醇甲醚(TPGME)、丙二醇正丙醚、丙二醇正丙醚(DPGPE)、三丙二醇正丙醚、丙二醇正丁醚、二丙二醇正丁醚(DPGBE)、三丙二醇正丁醚、丙二醇苯醚(苯氧基-2-丙醇)及其組合。

於特定態樣中，錯合劑可調配成額外不含沒食子酸或抗壞血酸。

於多個具體例中，本發明組成物可調配成另外包含、組成或基本組成於此處識別為此等組成物之成分。

重要地，微電子裝置上的介電質材料的包括低k介電質

材料諸如原矽酸玻璃(OSG)和暴露的金屬和金屬合金材料如銅、鎢、鋁等不會被組成物損害。較佳，銅材料之蝕刻速率係於約 0.5 埃/分鐘至約 10 埃/分鐘，更佳於約 0.5 埃/分鐘至約 5 埃/分鐘之範圍。

錯合劑係用來輔助需要清潔及/或表面製備之基板，例如微電子裝置基板之清潔和表面製備。

本發明組成物具有於空氣中安定之特性(亦即抗氧化性)。結果，本發明組成物可用於微電子裝置製造廠，而無須氮氣包覆層、或真空、或其它惰性環境來維持其安定和顏色。

於本發明之廣義範圍內之特定組成物多樣化包括：具有微電子裝置基板之後化學機械拋光(PCMP)清潔用途之組成物；具有供金屬鍍覆之微電子裝置基板之表面處理用途之組成物；以及具有於其蝕刻及/或灰化處理後之微電子裝置基板之清潔用途之組成物。

於各項應用中，本發明組成物可以高度濃縮形式使用，高度濃縮形式於此處係表示，以組成物總重為基準，組成物含有低於 20 %重量比水，較佳水含量係於 2 至 20 wt.%水之範圍，更佳係於 3 至 10 wt.%水之範圍，及最佳係於 3 至 8 wt.%水之範圍。此種濃縮組成物特別可用於微電子裝置晶圓的表面製備，以及用於極為困難去除的光蝕刻殘餘物和光阻殘餘物。須瞭解於一般清潔應用，常見實務係讓高度濃縮形式以極端稀釋方式使用。實例中之調配物可製作成較為濃縮來於使用點接收較高稀釋程度。

於其它應用中，本發明組成物可以高度稀釋形式利用，高度稀釋形式於此處表示組成物含有至少 95 %水，較佳水含量係於 95 至 99.999 wt. %水之範圍，更佳係於 97 至 99.99 wt.%水之範圍及最佳係於 98 至 99.9 wt.%水之範圍。此等稀釋組成物特別可用於微電子裝置結構的 PCMP 處理，用從結構表面去除 CMP 殘餘物，或用於製備供隨後鍍覆操作用的表面，以及用於從蝕刻處理後的微電子裝置基板表面清潔所得殘餘物。

本發明組成物包括烷醇胺，烷醇胺可為任一種適當類別，以組成物重量為基準，烷醇胺之典型存在量為由約 0.001%至約 90%重量比。可用於特定組成物之說明性烷醇胺類包括但非限於胺基乙基乙醇胺、N-甲基胺基乙醇、胺基乙氧基乙醇、二甲基胺基乙氧基乙醇、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、單乙醇胺、三乙醇胺、C_1-C_8烷醇胺類、1-胺基-2-丙醇、異丁醇胺、三伸乙基二胺及其組合。

於本發明之高度濃縮組成物中之烷醇胺濃度，以組成物重量為基準，可於約 2 至約 90 wt%之範圍，更佳以相同總重為基準，係於約 4 至約 45 wt%之範圍，及最佳係於約 6 至約 35 wt.%之範圍。

於本發明之高度稀釋組成物中之烷醇胺濃度，以組成物重量為基準，可於約 0.001 至約 6 wt%之範圍，更佳以相同總重為基準，係於約 0.01 至約 2.5 wt%之範圍，及最佳係於約 0.06 至約 2 wt.%之範圍。

根據本發明之組成物也包括第四氫氧化銨，以組成物重

量為基準，典型之存在量為由約 0.005%至約 40%重量比。第四氫氧化銨可屬於任一種類別。可用於特定組成物之說明性第四氫氧化銨包括但非限於膽鹼、四丁基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四甲基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨及其組合。

於本發明之高度濃縮組成物中之第四氫氧化銨濃度，以組成物重量為基準，可於約 0.01 至約 40 wt%之範圍，更佳以相同總重為基準，係於約 0.1 至約 20 wt%之範圍，及最佳係於約 0.5 至約 5 wt.%之範圍。

於本發明之高度稀釋組成物中之第四氫氧化銨濃度，以組成物重量為基準，可於約 0.00001 至約 2.5 wt%之範圍，更佳以相同總重為基準，係於約 0.0005 至約 1.5 wt%之範圍，及最佳係於約 0.005 至約 0.5 wt.%之範圍。

錯合劑濃度可為錯合劑可有效對含有該錯合劑之組成物期望使用之表面製備及/或清潔功效提供增強功效之任一種適當濃度。典型地，錯合劑濃度基於組成物(錯合劑、烷醇胺、第四氫氧化銨及水)總重，係於約 0.001 wt.%至約 20 wt.%之範圍。

於本發明之高度濃縮組成物中之錯合劑濃度，以組成物重量為基準，可於約 0.01 至約 20 wt%之範圍，更佳以相同總重為基準，係於約 0.1 至約 12 wt%之範圍，及最佳係於約 0.5 至約 5 wt.%之範圍。

於本發明之高度稀釋組成物中之錯合劑濃度，以組成物重量為基準，可於約 0.00001 至約 2.5 wt%之範圍，更佳

以相同總重為基準，係於約 0.005 至約 1.5 wt%之範圍，及最佳係於約 0.05 至約 0.5 wt.%之範圍。本發明組成物包括該組成物之期望最終用途之適量水，表面製備組成物通常含有比期望用於從接受清潔的基板去除殘餘物、顆粒及其它碎屑之組成物更大量的水。水較佳為去離子水，去離子水可經由蒸餾、過濾及/或其它純化操作製造，來提供具有適當特性之組成物用之水性介質。

組成物之 pH 可變更來製造最適合供期望之終端用途的組成物。通常，pH 為鹼性，例如大於 9，較佳具有 pH 大於 9.5，更佳大於 10 及最佳於約 10 至約 14 之範圍之組成物用於本發明之特定具體例之表面製備及/或清潔。

本發明組成物也可調配成具有特定鹼度特性，例如濃縮化學品具有鹼度於約 0.9 至約 3.5 毫當量鹼/克溶液之範圍。

本發明組成物之特性安定，不會以先前技術之基於防蝕劑/TMAH/MEA 調配物之方式分解降級。如此，組成物為儲存安定，不會喪失功效，可對抗氧媒介的分解降級，因此可用於周圍空氣環境下，而顏色不會加深也不會喪失功效。因此理由故，本發明組成物表示比較先前技術之基於防蝕劑/TMAH/MEA 調配物更驚人的改良，即使於長期暴露於氧氣或含氣體如空氣後，仍然保有澄清透明特性。此外，由於不含可氧化成分，故本發明組成物可於成批或單一晶圓處理工具循環利用。

除了不會隨著時間或當暴露於氧氣時改變顏色之外，本

發明組成物具有低銅粗化、良好 PCMP 清潔、良好 BTA 去除及良好後蝕刻和後灰化殘餘物去除等特性。

本發明之清潔溶液無須要求配方中含有界面活性劑，但也不排除於界面活性劑有利之特定用途，於本發明之清潔溶液使用界面活性劑。例如三癸基苯磺酸(TSA-99)可添加至本發明之水性後蝕刻去除組成物。

於一個特定具體例中，本發明揭示係有關具有從微電子裝置基板後蝕刻去除殘餘物之用途的組成物；此等組成物包括烷醇胺、第四氫氧化銨、錯合劑及剩餘部分為水，組成物如後：

烷醇胺例如單乙醇胺　　9 wt.%；

第四氫氧化銨例如四甲基氫氧化銨　　5 wt.%；

錯合劑例如乳酸　　1.9 wt.%；

及剩餘部分為水，其中組成物之全部成分之重量百分比合計為 100 wt.%。

於另一特定具體例中，本發明係關於具有後 CMP 去除來自微電子裝置基板之表面製備的殘餘物之用途之組成物；此等組成物包括烷醇胺、第四氫氧化銨、錯合劑及剩餘部分為水，組成物如後：

烷醇胺例如單乙醇胺　　0.3 wt.%；

第四氫氧化銨例如四甲基氫氧化銨　　0.166 wt.%；

錯合劑例如對苯二甲酸　　0.004 wt.%；

及剩餘部分水，其中組成物之全部成分之重量百分比合計為 100 wt.%。

於又另一個特定具體例中，該組成物可用於微電子裝置基板的清潔來從其上去除殘餘物，該組成物包括 9 wt.% 烷醇胺例如單乙醇胺，5 wt.%第四氫氧化銨例如四甲基氫氧化銨及錯合劑諸如含量 1.85 wt.%乳酸或含量 2.4 wt.% 甘胺酸或含量 2.4 wt.%丁二酸，組成物之剩餘部分為水。

於又另一個特定具體例中，該組成物可用於微電子裝置基板的清潔來從其上去除殘餘物，該組成物包括 14 wt.% 烷醇胺，例如 3 wt.%單乙醇胺及 11 wt.%三乙醇胺，5 wt.% 第四氫氧化銨例如四甲基氫氧化銨，及錯合劑諸如含量 1.85 wt.%乳酸或含量 2.4 wt.%甘胺酸或含量 2.4 wt.% 丁二酸，組成物之剩餘部分為水。

於另一個特定具體例中，該組成物可用於微電子裝置基板的表面處理供隨後鈷鍍覆之用，該組成物含有 5 wt.% 四甲基氫氧化銨，18.5 wt.%二甲基胺基乙氧基乙醇，1.9 wt.%草酸二水合物，以及剩餘部分為水。

於又另一個特定具體例中，該組成物可用於微電子裝置基板之表面處理供隨後鍍覆鈷之用，該組成物包括 22 wt.%烷醇胺，例如 1 wt.%單乙醇胺及 21 wt.%三乙醇胺，5 wt.%第四氫氧化銨例如四甲基氫氧化銨，及錯合劑諸如含量 1.85 wt.%乳酸或含量 2.4 wt.%甘胺酸或含量 2.4 wt.%丁二酸，組成物之剩餘部分為水。

於又另一個特定具體例中，此處揭示之發明係有關具有從其上有殘餘物之微電子裝置基板去除後蝕刻殘餘物及/或後灰化殘餘物之用途之組成物，該組成物包括約 60 至

約 90 wt.%烷醇胺類例如單乙醇胺，約 0.1 至約 5 wt.%第四氫氧化銨例如四甲基氫氧化銨及含量約 0.1 至約 5 wt.%之錯合劑諸如苯甲酸，組成物之剩餘部分為水。各成分之添加順序較佳為水、烷醇胺、第四氫氧化銨及錯合劑。較佳，具有可從微電子裝置基板去除後蝕刻殘餘物及/或後灰化殘餘之用途之組成物，實質上不含羥基胺和兒茶酚。此外，該等組成物可用於其上具有低 k 介電質材料包括原矽酸玻璃(OSG)之微電子裝置上，且不易腐蝕存在於該裝置上的鋁佈線及/或銅圖案。例如，該組成物較佳具有於約 20℃至約 40℃範圍之溫度，低於 5 埃/分鐘之銅蝕刻速率。

於本發明之另一個具體例中，組成物包括至少一種胺，至少一種錯合劑，至少一種第四鹼、水及選自於由後 CMP 殘餘物、後蝕刻殘餘物、後灰化殘餘物及苯并三唑所組成之組群之殘餘物材料。

本發明之組成物可製備成包含烷醇胺、第四氫氧化銨及錯合劑等成分之濃縮物，其可以此種形式儲存且運送，供隨後於使用點加水。於一般清潔用途，常見實施係製造成高度濃縮形式來於極端稀釋程度使用。實例之調配物可製作成更佳濃縮，用來於使用點更高度稀釋。用於此項用途，濃縮物可以高達 500:1 稀釋倍數溶解於水，例如以 20:1、40:1 或 100:1 稀釋劑水對濃縮物(體積稀釋為基準)的稀釋倍率溶解於水。

若干情況下，可能希望使用以淨形式亦即未經稀釋形式

使用濃縮物，來提供增強的清潔作用或表面製備作用。稀釋本質與稀釋程度可於本發明之廣義範圍內寬廣變化來獲得良好效果。

本發明組成物容易藉單純添加個別成分且混合成為均質來調配。此外，組成物容易調配出單一包裝調配物或多份式調配物，該多份式調配物於使用點或於使用點之前混合，例如多份式調配物之個分可於工具混合或於工具上游的儲存槽混合。

如此，本發明之另一態樣係有關一種套件組，於一個或多個容器內包括兩種或更多種適合用來形成本發明之組成物之成分。較佳該套件組於一個或多個容器內包括至少一種胺、至少一種錯合劑及至少一種第四鹼用來於工廠內或於使用點與水組合。

於殘餘物去除應用中，組成物係以任一種適當方式而施用至欲清潔的裝置，施用方式例如為經由噴塗該組成物至欲清潔的裝置表面上，經由浸泡欲清潔的裝置(於定量組成物內)，經由欲清潔的裝置接觸以該組成物飽和之另一種材料，例如襯墊或含纖維吸收劑施用器元件，或藉組成物與欲清潔的裝置進入移除接觸之任何其它適當手段、方式或技術。此外，批次式晶圓處理或單一晶圓處理預期涵蓋於本發明。於後 CMP 殘餘物和污染物清潔應用中，組成物可用於寬廣多種習知清潔工具，包括瓦鐵克(Verteq)的單一晶圓巨振盪(megasonic)葛芬格(Goldfinger)、翁崔克(OnTrak)系統 DDS(雙面擦洗器)、羅瑞爾(Laurell)

旋噴工具、SEZ單一晶圓噴霧清洗、應用材料公司(Applied Materials)米拉美沙(Mirra-Mesa)/麗夫勒辛(Reflexion)/麗夫勒辛LK及巨振盪批次式濕檯面系統。

當使用本發明組成物來從其上具有殘餘物和污染物之微電子裝置清潔後蝕刻殘餘物和污染物時，該組成物典型係與該裝置於約20℃至約50℃範圍之溫度接觸約30秒至約20分鐘，較佳約2分鐘時間。此種接觸時間和溫度係供舉例說明，於本發明之範圍內可採用任何其它適當之時間和溫度條件，其可有效從該裝置至少部分清潔後蝕刻殘餘物/污染物。「至少部分清潔」係相當於如前文說明之殘餘物去除前存在於裝置上的殘餘物，至少去除90%殘餘物。

當使用本發明組成物用於從其上具有殘餘物和污染物之微電子裝置清潔後CMP殘餘物和污染物時，組成物典型地係於約20℃至約50℃溫度範圍與該裝置接觸約5秒至約10分鐘，且較佳約15秒至約5分鐘時間。此種接觸時間和溫度為舉例說明，於本發明之廣義範圍內可有效從該裝置至少部分清潔後CMP殘餘物/污染物之任何其它適當時間和溫度條件皆可採用。

於達成期望的清潔動作後，如同本發明組成物之給定終端應用所期望且有效，組成物易從組成物先前使用的該裝置去除。較佳，清洗溶液包括去離子水。

本發明之又另一個態樣係有關根據本發明之方法製造之改良式微電子裝置、及關於含有此種微電子裝置之產品。

本發明之又一態樣係有關製造包含微電子裝置之物件之方法，該方法包含讓該微電子裝置與一種組成物接觸其上具有殘餘物和污染物之微電子裝置清潔後蝕刻殘餘物和污染物一段足夠長時間，以及將該微電子裝置結合入該物件，其中該組成物包括至少一種胺、至少一種錯合劑、至少一種第四鹼和水。

下列實施例僅供舉例說明本發明而非視為限制性。

實施例之組成物

下列實施例使用之組成物識別如後(全部重量百分比皆係以含水之組成物總重為基準)。

組成物 A：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.2%乙酸，剩餘部分為水

組成物 B：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.5%丙酮肟，剩餘部分為水

組成物 C：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.8%丙胺酸，剩餘部分為水

組成物 D：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.8% 5-胺基四唑，剩餘部分為水

組成物 E：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.7%天冬醯胺，剩餘部分為水

組成物 F：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，3.6%精胺酸，剩餘部分為水

組成物 G：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.7%天冬酸，剩餘部分為水

組成物 H：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.4%菜鹼，剩餘部分為水

組成物 I：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，4.0%檸檬酸，剩餘部分為水

組成物 J：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.7%氰尿酸，剩餘部分為水

組成物 K：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.5%半胱胺酸，剩餘部分為水

組成物 L：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.4%二甲基乙二肟，剩餘部分為水

組成物 M：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.2%伸乙基二胺，剩餘部分為水

組成物 N：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.4%反丁烯二酸，剩餘部分為水

組成物 O：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，4.3%葡糖二酸酯(glucarate)，剩餘部分為水

組成物 P：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，3.5%沒食子酸，剩餘部分為水

組成物 Q：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，3.0%麩胺酸，剩餘部分為水

組成物 R：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，3.0%麩胺，剩餘部分為水

組成物 S：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.7%戊二酸，剩餘部分為水

組成物 T：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.9%甘油，剩餘部分為水

組成物 U：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.6%甘胺酸，剩餘部分為水

組成物 V：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.6%乙醇酸，剩餘部分為水

組成物 W：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，3.2%組胺酸，剩餘部分為水

組成物 X：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.4%咪唑，剩餘部分為水

組成物 Y：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.7%亞胺基二乙酸，剩餘部分為水

組成物 Z：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.7%衣康酸，剩餘部分為水

組成物 AA：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.9%乳酸，剩餘部分為水

組成物 AB：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.7%白胺酸，剩餘部分為水

組成物 AC：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，3.0%離胺酸，剩餘部分為水

組成物 AD：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.4%順丁烯二酸，剩餘部分為水

組成物 AE：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.8%蘋果酸，剩餘部分為水

組成物 AF：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.2%丙二酸，剩餘部分為水

組成物 AG：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，3.1% 2-巯基苯并咪唑，剩餘部分為水

組成物 AH：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，4.2%黏液酸，剩餘部分為水

組成物 AI：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.9%草酸，剩餘部分為水

組成物 AJ：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.1% 2,4-戊二酮，剩餘部分為水

組成物 AK：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，3.4%苯丙胺酸，剩餘部分為水

組成物 AM：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，3.7%脯胺酸，剩餘部分為水

組成物 AN：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，4.0%奎寧酸，剩餘部分為水

組成物 AO：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.2%絲胺酸，剩餘部分為水

組成物 AP：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，3.8%山梨糖醇，剩餘部分為水

組成物 AQ：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.4%丁二酸，剩餘部分為水

組成物 AR：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，3.1%酒石酸，剩餘部分為水

組成物 AS：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，3.7%酪胺酸，剩餘部分為水

組成物 AT：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.4%纈胺酸，剩餘部分為水

組成物 AU：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，3.1%木糖醇，剩餘部分為水

組成物 AV：21%三乙醇胺，1%單乙醇胺，0.5%四甲基氫氧化銨，剩餘部分為水

組成物 AW：21%三乙醇胺，1%單乙醇胺，0.5%四甲基氫氧化銨，1.9%乳酸，剩餘部分為水

組成物 AX：21%三乙醇胺，1%單乙醇胺，0.5%四甲基氫氧化銨，1.9%草酸，剩餘部分為水

組成物 AY：21%三乙醇胺，1%單乙醇胺，0.5%四甲基氫氧化銨， 2.0%檸檬酸，剩餘部分為水

組成物 AZ：18.7%二甲基胺基乙氧基乙醇，0.9%胺基乙氧基乙醇，0.5%四甲基氫氧化銨，1.9%乳酸，剩餘部分為水

組成物 BA：18.7%二甲基胺基乙氧基乙醇，0.9%胺基乙氧基乙醇，0.5%四甲基氫氧化銨，1.9%草酸，剩餘部分為水

組成物 BB：18.7%二甲基胺基乙氧基乙醇，0.9%胺基乙氧基乙醇，0.5%四甲基氫氧化銨，2.0%檸檬酸，剩餘部分為水

組成物 BC：21%三乙醇胺，1%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.9%乳酸，剩餘部分為水

組成物 BD：21%三乙醇胺，1%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化

銨，0.9%乳酸，剩餘部分為水

組成物 BE：10%三乙醇胺，1%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.9%乳酸，剩餘部分為水

組成物 BF：1%三乙醇胺，1%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.9%乳酸，剩餘部分為水

組成物 BG：21%三乙醇胺，1%單乙醇胺，2.5%四甲基氫氧化銨，1.9%乳酸，剩餘部分為水

組成物 BH：21%三乙醇胺，1%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.4%丁二酸，剩餘部分為水

組成物 BI：21%三乙醇胺，1%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，2.2%丙二酸，剩餘部分為水

組成物 BJ：21%三乙醇胺，0.9% 1-胺基-2-丙醇，5%四甲基氫氧化銨，1.9%乳酸，剩餘部分為水

組成物 BK：21%三乙醇胺，0.9% 2-胺基-1-丁醇，5%四甲基氫氧化銨，1.9%乳酸，剩餘部分為水

組成物 BL：21%三乙醇胺，0.9% 2-胺基-2-甲基-1-丙醇，5%四甲基氫氧化銨，1.9%乳酸，剩餘部分為水

組成物 BM：21%三乙醇胺，1%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，3.4%鄰苯二甲酸，剩餘部分為水

組成物 BN：21%三乙醇胺，1%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，3.4%對苯二甲酸，剩餘部分為水

組成物 BO：18.7%二甲基胺基乙氧基乙醇，1%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.9%乳酸，剩餘部分為水

組成物 BP：10.6% 2-甲基胺基乙醇，1%單乙醇胺，5%四

甲基氫氧化銨，1.9%乳酸，剩餘部分為水

組成物 BQ：18.7%二甲基胺基乙氧基乙醇，0.9%胺基乙氧基乙醇，5%四甲基氫氧化銨，1.9%乳酸，剩餘部分為水

組成物 BR：18.7%二甲基胺基乙氧基乙醇，0.9%胺基乙氧基乙醇，5%四甲基氫氧化銨，3.4%對苯二甲酸，剩餘部分為水

組成物 BS：18.7%二甲基胺基乙氧基乙醇，0.9%胺基乙氧基乙醇，5%四甲基氫氧化銨，3.4%對苯二甲酸，剩餘部分為水

組成物 BT：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.9%乳酸，0.5% 2-巯基苯并咪唑，剩餘部分為水

組成物 BU：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，0.5% 2-巯基苯并咪唑，剩餘部分為水

組成物 CB：0.3 wt%單乙醇胺，0.166wt%四甲基氫氧化銨，0.003 wt%苯乙酸，剩餘部分為水

組成物 CC：0.3 wt%單乙醇胺，0.166wt%四甲基氫氧化銨，0.003 wt%乙酸，剩餘部分為水

組成物 CD：0.3 wt%單乙醇胺，0.166wt%四甲基氫氧化銨，0.003 wt%苯甲酸，剩餘部分為水

組成物 CE：0.3 wt%單乙醇胺，0.166wt%四甲基氫氧化銨，0.005 wt% 1,3,5-苯三羧酸(均苯三酸)，剩餘部分為水

組成物 CF：0.3 wt%單乙醇胺，0.166wt%四甲基氫氧化銨，0.006 wt% 1,2,4,5-苯四羧酸(均苯四酸)，剩餘部分為水

組成物 CG：0.3 wt%單乙醇胺，0.166wt%四甲基氫氧化銨，

0.005 wt% 1,2,4-苯三羧酸(偏苯三酸)，剩餘部分為水

組成物 CH：0.3 wt%單乙醇胺，0.166wt%四甲基氫氧化銨，0.004 wt% 1,2-苯二羧酸(鄰苯二甲酸)，剩餘部分為水

組成物 CI：0.3 wt%單乙醇胺，0.166wt%四甲基氫氧化銨，0.004 wt% 1,3-苯二羧酸(間苯二甲酸)，剩餘部分為水

組成物 CJ：0.3 wt%單乙醇胺，0.166wt%四甲基氫氧化銨，0.004 wt% 1,4-苯二羧酸(對苯二甲酸)，剩餘部分為水

組成物 CK：0.003 %苯甲酸胺，0.166%四甲基氫氧化銨，剩餘部分為水

組成物 CL：0.003 %苯甲酸胺，0.3%單乙醇胺，剩餘部分為水

組成物 CM：0.004 %鄰苯二甲酸，0.166%四甲基氫氧化銨，剩餘部分為水

組成物 CN：0.004 %鄰苯二甲酸，0.3%單乙醇胺，剩餘部分為水

組成物 CO：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，3.5%抗壞血酸，剩餘部分為水

組成物 CP：11%三乙醇胺，3%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1.85%乳酸，剩餘部分為水

組成物 CQ：76%單乙醇胺，2%四甲基氫氧化銨，2%苯甲酸，剩餘部分為水

組成物 CR：77%單乙醇胺，1%四甲基氫氧化銨，2%苯甲酸，剩餘部分為水

組成物 CS：77.5%單乙醇胺，2%四甲基氫氧化銨，2%苯甲

酸，剩餘部分為水

組成物 CT：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，010%苯甲酸銨，1.85%乳酸，83.90%水

組成物 CU：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，010%苯并三唑，1.85%乳酸，83.90%水

組成物 CV：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，010% 2-巯基苯并咪唑，1.85%乳酸，83.90%水

組成物 CW：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，010% 1,2,4-三唑，1.85%乳酸，83.90%水

組成物 CX：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，010% 1,2,4-三唑，0.10%苯甲酸銨，1.85%乳酸，83.80%水

組成物 CY：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，010% 2-巯基苯并咪唑，0.10%苯甲酸銨，1.85%乳酸，83.80%水

組成物 CZ：20%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，0.5% 1,2,4-三唑，10%丁基卡畢醇，64.50%水

組成物 DA：10%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，0.5% 1,2,4-三唑，20%甲基卡畢醇，64.50%水

組成物 DB：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，1%苯甲酸銨，1.85%乳酸，83%水

組成物 DC：20%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，0.10% 2-巯基苯并咪唑，1.85%乳酸，72.9%水

組成物 DD：20%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，0.10% 2-巯基苯并咪唑，1.85%乳酸，20%二甲亞碸，52.9%水

組成物 DE：20%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，0.10% 2-

巯基苯并咪唑，1.85%乳酸，0.5% TSA-99，72.4%水

組成物 DF：20%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，0.10% 2-巯基苯并咪唑，1.85%乳酸，0.5%二乙二醇己醚，72.4%水

組成物 DG：20%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，0.10% 2-巯基苯并咪唑，1.85%乳酸，20%二甲亞碸，0.5% TSA-99，52.4%水

組成物 DH：20%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，0.10% 2-巯基苯并咪唑，1.85%乳酸，0.5%二乙二醇己醚，20%二甲亞碸，52.4%水

組成物 DI：9%單乙醇胺，5%四甲基氫氧化銨，0.10% 2-巯基苯并咪唑，1.86%乳酸，84.04%水

(實施例 1)

PCMP 清潔 組成物用於 PCMP 854 晶圓(使用西瑪鐵克(Sematech) 854 晶圓圖案製造的晶圓)的後 CMP 清潔。晶圓表面上有乾燥後的料漿及其它 PCMP 殘餘物。各種情況下，晶圓係於旋轉/噴霧工具上使用稀釋成 30:1 (1 份組成物和 30 份去離子水作為稀釋劑)之溶液，於 22℃ 清潔 1 分鐘，使用 100 rpm 30 秒去離子水清洗及旋轉乾燥。使用奈諾史各普(Nanoscope) IIIa 原子力顯微鏡進行清潔前分析與清潔後分析。

清潔效果係藉基板上物體的減少來評等。試樣基板上的粒子係登錄為 231-235 強度像素範圍。應用西格瑪掃描普羅(Sigma Scan Pro)直方圖來過濾此等像素，計算粒子數

目。粒子的減少計算為：

$$清潔效果=\frac{(清潔前物體數目-清潔後物體數目)}{清潔前物體數目}\times 100$$

下表1含有以本發明之多種錯合劑於多種如前文識別之組成物進行前述測試所得PCMP清潔資料。

表1—清潔資料

調配物(30:1)	清潔功效
A	○
B	○
C	○
D	○
E	○
F	○
G	○
H	○
I	○
J	○
K	×
L	○
M	×
N	○
O	×
P	○
Q	○
R	○
S	○
T	○
U	○
V	○
W	○
X	○
Y	○
Z	○
AA	○
AB	○
AC	○
AD	○
AE	○
AF	○
AG	○
AH	×
AI	○
AJ	○
AK	○
AL	○
AM	○
AN	○
AO	○
AP	○

AQ	○
AR	○
AS	○
AT	○
AU	○

○=良好清潔，清潔功效大於 75。

x=不良清潔，清潔功效小於 75。

資料顯示並非全部錯合劑皆可於胺/第四氫氧化銨調配物將提供從基板有效清潔 CMP 殘餘物。含有半胱胺酸之組成物(K)、含有伸乙基二胺(M)、葡糖二酸酯(O)及黏液酸(AH)之組成物具有不良功效。資料顯示利用本發明之錯合劑之調配物可清潔 CMP 殘餘物。實施例 2、13 和 14 將顯示雖然諸如檸檬酸(I)、氰尿酸(J)和酒石酸(AR)等若干錯合劑具有良好清潔功效，但非較佳錯合劑。

(實施例 2)

<u>鈷鍍覆用之表面製備</u> 根據本發明之組成物用於微電子裝置晶圓亦即 Cu-TEO 854 晶圓(TEOS=原矽酸四乙酯)的表面製備供隨後鍍鈷之用。組成物稀釋 40:1(1 份組成物和 40 份去離子水作為稀釋劑)於鍍覆鈷之前，經由於 22℃靜態浸泡 30 秒施用於晶圓，以去離子水清洗。分析係使用 JEOL 掃描電子顯微鏡(SEM)進行。

相對於未含錯合劑之相應對照組成物(組成物 AV)，評估第一組組成物，個別組成物含有 0.5 wt%四甲基氫氧化銨，1 wt%單乙醇胺，21 wt%三乙醇胺，1.5-2.0 wt%錯合劑及剩餘部分為去離子水。本試驗中的評估的錯合劑為乳酸(組成物 AW)、草酸(組成物 AX)及檸檬酸(組成物 AY)。對照組成物含有 0.5 wt%四甲基氫氧化銨，1 wt%單乙醇

胺，21 wt%三乙醇胺及剩餘部分為去離子水。

也評估第二組組成物，各自含有 0.5 wt% TMAH，0.9 wt%胺基乙氧基乙醇，18.7wt%二甲基胺基乙氧基乙醇，1.5-2.0 wt%錯合劑和剩餘部分為去離子水。本測試中評估之錯合劑為乳酸(組成物 AZ)、草酸(組成物 BA)和檸檬酸(組成物 BB)。

選擇性資料顯示於表 2 和表 3，鈷沉積品質顯示於圖 1-7 之鍍鈷微電子裝置結構之顯微相片，含有各種錯合劑之組成物與圖 1-7 之顯微相片間之對應關係列舉於表 2 和表 3。

表 2—TMAH/MEA/TEA 組成物之鍍覆資料

調配物(40:1)	鍍覆選擇性	圖式號碼
AV	不良	1
AW	良好	2
AX	良好	3
AY	不良	4

表 3—TMAH/胺基乙氧基乙醇/二甲基胺基乙氧基乙醇之鍍覆資料

錯合劑	鍍覆選擇性	圖式號碼
AZ	良好	5
BA	良好	6
BB	不良	7

資料顯示各別組成物對鈷鍍覆之鍍覆選擇性，對含有乳酸作為錯合劑之組成物(組成物 AW 和 AZ)為良好，且對含有草酸作為錯合劑之組成物(組成物 AX 和 BA)為良好。顯

微相片顯示，比較未含錯合劑之組成物(組成物 AV；圖 1)，以及比較含有檸檬酸之組成物(組成物 AY 和 BB；分別為圖 4 和圖 7)，利用本發明錯合劑之組成物(圖 2、3、5 及 6)可顯著改良鍍覆。

(實施例 3)

銅侵蝕於裝置測試圖案上的 0.18 微米線　如前述組成物測試於 854 圖案化 Cu/TEOS 晶圓(TEOS=原矽酸四乙酯)上的銅侵蝕。晶圓剖面浸泡於稀釋 40:1 之溶液(1 份組成物和 40 份去離子水作為稀釋劑)於 22℃ 浸泡 5 分鐘。0.18 微米線藉 AFM 分析銅蝕刻，來判定線高度的改變，且以埃/分鐘為單位來測量蝕刻速率。資料列舉於下表 4。

表 4　對 0.18 微米線的銅侵蝕，係藉線高度的變化測定，單位為埃(A)，以及測量得之蝕刻速率(ER)，單位為埃/分鐘(A/min)

調配物(40:1)	δ線高度(A)	ER(A/分鐘)
AA	13	2.7
BC	4	0.9
BD	9	1.8
BE	3.9	0.8
BF	2.9	0.6
BG	7.9	1.6
BH	8.1	1.6
BI	6.2	1.2
BJ	11.8	2.4
BK	9.4	1.9
BL	12.5	2.5
BM	6.4	1.3
BN	3.0	0.6
BO	2.1	0.4
BP	7.7	1.5
BQ	3.0	0.6
AZ	3.9	0.8
BR	3.5	0.7
BA	2.5	0.5
AW	3.3	0.7
BS	0	0
AX	1.2	0.2

表4資料顯示對0.18微米銅線的侵蝕程度低，蝕刻速率小於3埃/分鐘。

(實施例4)

PCMP清潔 下表5標示之組成物稀釋40:1(1份組成物及40份去離子水作為稀釋劑)，且用於PCMP 854晶圓的後CMP清潔。晶圓表面上有乾燥的料漿和其它PCMP殘餘物。各種情況下，晶圓係於22℃於旋轉/噴霧工具上清潔，以100 rpm，30秒去離子水清洗，及旋轉乾燥。清潔前分析

和清潔後分析係使用奈諾史各普 IIIa 原子力顯微鏡進行。

清潔效果係藉基板上物體的減少來評等。試樣基板上的粒子係登錄為 231-235 強度像素範圍。應用西格瑪掃描普羅直方圖來過濾此等像素，計算粒子數目。粒子的減少計算為：

$$\text{清潔效果} = \frac{(\text{清潔前物體數目} - \text{清潔後物體數目})}{(\text{清潔前物體數目})} \times 100$$

此等清潔測試結果列舉於下表 5。

表 5—PCMP 清潔組成物之清潔資料

調配物(40:1)	清潔功效
BC	○
BE	○
BF	○
BN	○
BO	○
BD	○
BG	○
BH	○
BI	○
BK	○
BM	○

○=良好清潔，清潔功效大於 75。

x=不良清潔，清潔功效小於 75。

資料顯示此等組成物可提供從基板有效清潔 CMP 殘餘物。

(實施例 5)

PCMP 清潔 根據本發明之組成物用於 PCMP 854 晶圓的後

CMP 清潔。晶圓表面上有乾燥的料漿和其它 PCMP 殘餘物。各種情況下，晶圓係於 22 ℃於旋轉/噴霧工具上清潔，以 100 rpm，30 秒去離子水清洗，及旋轉乾燥。清潔前分析和清潔後分析係使用 JOEL SEM 進行。

清潔效果係藉基板上物體的減少來評等。試樣基板上的粒子係登錄為 231-235 強度像素範圍。應用西格瑪掃描普羅(Sigma Scan Pro)直方圖來過濾此等像素，計算粒子數目。粒子的減少計算為：

$$\text{清潔效果} = \frac{(\text{清潔前物體數目} - \text{清潔後物體數目})}{(\text{清潔前物體數目})} \times 100$$

此等清潔測試結果列舉於下表 6。

表 6—比較性清潔效能

調配物	清潔功效
CB	○
CC	○
CD	○
CE	○
CF	○
CB	○
CH	○
CI	○
CJ	○

○=良好清潔，清潔功效大於 75。

x=不良清潔，清潔功效小於 75。

前述資料顯示該等組成物可獲得絕佳清潔功效。

(實施例 6)

銅粗化 清潔溶液 CA-CJ 評估其用於銅腐蝕之功效。

銅晶圓剖面係得自於經拋光的銅晶圓，該剖面係根據實施例 5 之清潔測試程序測試。處理後，銅晶圓剖面接受 AFM 檢查，來判定表面粗化本質和粗化程度。結果列舉於下表 7。

表 7　銅粗化資料

調配物	粗度(奈米)
未經處理	0.7
CB	0.7
CC	0.7
CD	0.7
CE	0.7
CF	0.7
CG	0.7
CH	0.7
CI	0.7
CJ	0.7

前述資料顯示組成物粗化程度低。不會改變銅試樣的粗度。

(實施例 7)

組成物成分之協同增效性　清潔組成物 CK-CN 經評估來測定本發明組成物中，第四氫氧化銨和胺對清潔的影響。

清潔組成物採用 PCMP 854 晶圓(使用西瑪鐵克 854 晶圓圖案製造的晶圓)的後 CMP 清潔。晶圓表面上有乾燥的料漿和其它 PCMP 殘餘物。各種情況下，晶圓係於 22℃於旋轉/噴霧工具上清潔，以 100 rpm，30 秒去離子水清洗，及旋轉乾燥。清潔前分析和清潔後分析係使用奈諾史各普 IIIa 原子力顯微鏡進行。

清潔效果係藉基板上物體的減少來評等。試樣基板上的粒子係登錄為231-235強度像素範圍。應用西格瑪掃描普羅直方圖來過濾此等像素，計算粒子數目。粒子的減少計算為：

$$\text{清潔效果} = \frac{(\text{清潔前物體數目} - \text{清潔後物體數目})}{(\text{清潔前物體數目})} \times 100$$

此等清潔測試結果列舉於下表8。

表8—比較性清潔功效

調配物	清潔功效
CK	×
CL	×
CM	×
CN	×

○=良好清潔，清潔功效大於75。

×=不良清潔，清潔功效小於75。

前述結果顯示各種成分間的協同增效功效。當諸如胺或第四氫氧化銨等主要成分未存在於配方時，則清潔失效。

(實施例8)

藉電化學之銅蝕刻速率　製備清潔溶液，評估銅蝕刻速率的效能。

腐蝕(蝕刻)速率係從泰弗作圖(Tafel plot)測定，泰弗作圖係經由從-150mV至+150mV相對於開路電位以0.25mV/秒之掃描速率進行電位動態掃描而產生。工作電極為5毫米直徑銅桿(99.999%純度，阿爾發無機公司(Alfa Inorganics))裝在鐵弗龍(Teflon®)聚四氟乙烯管

內側的環氧樹脂內部。每次使用前清潔工作電極。反電極為1毫米鉑線(阿爾發無機公司)，參考電極為銀-氯化銀(飽和KCl)電極(普林斯頓應用研究公司(Princeton Applied Research Corp.))。恆電位計為普林斯頓應用研究公司型號2263。銅電極首先於+0.700V氧化5分鐘，然後讓其達到開路電位1小時。然後進行動態電位掃描，使用普林斯頓應用研究公司所提供的軟體作計算，來測定腐蝕速率。

結果顯示於下表9。

表9—銅蝕刻速率結果

調配物	銅腐蝕速率 (埃/分鐘)
B	3.1
M	11.5
U	3.3
V	3.3
Y	2.6
AA	3.9
AE	3.5
AG	0.01
AI	3.4
AN	2.8
BC	0.6
CB	3.2
CC	3.5
CD	1.8
CE	6.1
CF	2.2
CG	2.9
CH	2.2
CI	5.8
CJ	2.3

表9資料顯示根據本發明之組成物具有低腐蝕速率，低於7埃/分鐘。含有伸乙基二胺作為錯合劑之組成物M具有

極高腐蝕速率，高於 7 埃/分鐘。

(實施例 9)

苯并三唑(BTA)之去除 清潔組成物用來清潔使用 10 ppm BTA 溶液以 1 小時時間以靜態浸泡而污染的銅晶種晶圓，接著為去離子(DI)水清洗，然後以氮氣噴乾。試樣於 22℃ 100 rpm 的旋轉/噴霧工具上清潔 1 分鐘，以 30 秒去離子水清洗及旋轉乾燥。分析係使用 XPS 於 15 度角進行。組成物係以 30:1 的稀釋倍數(1 份組成物及 30 份去離子水作為稀釋劑)使用。資料顯示於下表 10。

表 10—藉 TMAH/MEA 組成物去除 BTA

前置處理	清潔調配物	XPS 角度	銅	氮	氮/銅	藉清潔去除%BTA
無	無	15	94.1	5.9	0.06	不適用
BTA	無	15	28.0	72.0	2.57	不適用
BTA	U	15	95.2	4.8	0.05	100
BTA	AA	15	95.7	4.3	0.05	100
BTA	AQ	15	94.0	6.0	0.06	100

表 10 資料顯示調配物可去除 BTA 污染。氮/銅比係等於以調配物處理後未污染的銅試樣。清潔後留在試樣上的 BTA 為有效 0% BTA。

(實施例 10)

後蝕刻殘餘物之去除 組成物用來清潔通孔內以殘餘物污染的後蝕刻晶圓。晶圓係於 22℃ 100 rpm 旋轉/噴霧工具清潔 45 秒，15 秒去離子水清洗及旋轉乾燥。分析係使用 JEOL SEM 進行。

結果列舉於下表 11。

表 11—於旋轉噴霧應用中藉組成物之後蝕刻殘餘物之去

除

清潔調配物	殘餘物
未經處理	存在
U	去除
AA	去除
AQ	去除
CO	存在

含有抗壞血酸之組成物 CO 無法如同含甘胺酸之組成物 U、含乳酸之組成物 AA 或含丁二酸之組成物 AQ 般，有效去除後蝕刻殘餘物。

(實施例 11)

後蝕刻殘餘物之去除 組成物用來清潔通孔內以殘餘物污染的後蝕刻晶圓。晶圓係於 22℃藉靜態浸泡 2 分鐘清潔，以去離子水清洗 15 秒及氮氣乾燥。分析係使用 JEOL SEM 進行。

結果列舉於下表 12。

表 12—於旋轉噴霧應用中藉組成物之後蝕刻殘餘物之去除

清潔調配物	殘餘物
未經處理	存在
U	去除
AA	去除
AQ	去除

類似實施例 10，含甘胺酸之組成物 U、含乳酸之組成物 AA 或含丁二酸之組成物 AQ 般，於浸泡處理可有效去除後蝕刻殘餘物。

(實施例 12)

銅蝕刻 如實施例 11 測試的相同組成物及根據美國專利

6,194,366之揭示含有沒食子酸作為錯合劑之相應的TMAH/MEA組成物用來清潔未經拋光的PVD銅晶圓。約1000埃銅係藉物理氣相沉積而沉積於晶圓上。

晶圓之清潔方式係於22℃藉靜態浸泡遞增1、2、3和4分鐘，接著使用去離子水清洗15秒及以氮氣乾燥。使用CD瑞斯美普(ResMap) 4點探針進行厚度測量。

對實施例11之組成物測得之銅蝕刻速率係低於對美國專利6,194,366之含沒食子酸組成物測得之蝕刻速率。圖8為含有不同錯合劑[沒食子酸(P)、乳酸(AA)、甘胺酸(U)、丁二酸(AQ)、2-巯基苯并咪唑(BU)和乳酸含2-巯基苯并咪唑(BT)]之個別TMAH/MEA組成物於銅基板上的蝕刻速率之圖，單位為埃/分鐘。

(實施例13)

銅粗化　根據本發明之組成物用來清潔拋光後之銅晶圓。各個案例之晶圓係於22℃,100 rpm於旋轉/噴霧工具清潔1分鐘，使用去離子水清洗30秒，及旋轉乾燥。分析係使用奈諾史各普IIIa原子力顯微鏡進行。

圖9為前述各種TMAH/MEA組成物之表面粗度之圖，單位為奈米，顯示比較未經處理的銅表面具有粗度1.4奈米，各種錯合劑相關的粗度的相對幅度。低粗度係粗度小於1.8奈米。高粗度係粗度大於1.8奈米。

表9資料顯示根據本發明之調配物具有低粗度。諸如檸檬酸(I)和氰尿酸(J)等錯合劑先前於實施例1顯示良好清潔功效，但此等調配物具有無法接受的粗度數量。先前

於實施例 1 顯示清潔功效不良的錯合劑諸如半胱胺酸(K)和伸乙基二胺(M)具有高粗度。如此顯示表面蝕刻並非去除 CMP 殘餘物的適當方法。

(實施例 14)

銅粗化 根據本發明之組成物用來清潔拋光後之銅晶圓。各個案例之晶圓係於 22℃,100 rpm 於旋轉/噴霧工具清潔 1 分鐘，使用去離子水清洗 30 秒，及旋轉乾燥。分析係使用奈諾史各普 IIIa 原子力顯微鏡進行。

圖 10 為前述各種 TMAH/MEA 組成物之表面粗度之圖，單位為奈米，顯示比較未經處理的銅表面具有粗度 1.4 奈米，各種錯合劑相關的粗度的相對幅度。

圖 10 資料顯示根據本發明之調配物具有低粗度。諸如酒石酸(AR)錯合劑先前於實施例 1 顯示有良好清潔功效，但此等調配物具有無法接受的粗度數量。

(實施例 15)

圖 11-20 為後蝕刻晶圓於 40,000X 和 80,000X 放大倍率之顯微相片。圖 11 和圖 12 顯示未經處理的晶圓。而全部其它案例中，晶圓係於旋轉/噴霧工具上於 22℃，100 rpm 清潔 45 秒，以去離子水清洗 15 秒及旋轉乾燥。圖 13 和 14 顯示使用含乳酸之 TMAH/MEA 組成物 AA 旋轉/噴霧後之晶圓。圖 15 和 16 顯示使用含甘胺酸之 TMAH/MEA 組成物 U 旋轉/噴霧後之晶圓。圖 17 和 18 顯示使用含丁二酸之 TMAH/MEA 組成物 AQ 旋轉/噴霧後之晶圓。圖 19 和 20 顯示使用含抗壞血酸之 TMAH/MEA 組成物 CO 旋轉/噴霧後之

晶圓。

更特別，圖 11 為後蝕刻晶圓放大 40,000X 之顯微相片，顯示於通孔內的殘餘物。

圖 12 為圖 11 之後蝕刻晶圓放大 80,000X 之顯微相片，進一步顯示通孔內之殘餘物細節。

圖 13 為圖 11 所示後蝕刻晶圓於使用 TMAH/MEA/乳酸水性清潔組成物 AA 以旋轉/噴霧清潔後，放大 40,000X 之顯微相片。通孔內之後蝕刻殘餘物係藉清潔組成物去除。

圖 14 為圖 13 之後蝕刻晶圓放大 80,000X 之顯微相片，進一步顯示通孔內之殘餘物細節。

圖 15 為圖 13 所示後蝕刻晶圓於使用 TMAH/MEA/甘胺酸水性清潔組成物 U 以旋轉/噴霧清潔後，放大 40,000X 之顯微相片。通孔內之後蝕刻殘餘物係藉清潔組成物去除。

圖 16 為圖 15 之後蝕刻晶圓放大 80,000X 之顯微相片，進一步顯示通孔內之殘餘物細節。

圖 17 為圖 11 所示後蝕刻晶圓於使用 TMAH/MEA/丁二酸水性清潔組成物 AQ 以旋轉/噴霧清潔後，放大 40,000X 之顯微相片。通孔內之後蝕刻殘餘物係藉清潔組成物去除。

圖 18 為圖 17 之後蝕刻晶圓放大 80,000X 之顯微相片，進一步顯示通孔內之殘餘物細節。

圖 19 為圖 11 所示後蝕刻晶圓於使用 TMAH/MEA/抗壞血酸水性清潔組成物 CO 以旋轉/噴霧清潔後，放大 40,000X 之顯微相片。通孔內之後蝕刻殘餘物係藉清潔組成物去除。

圖 20 為圖 19 之後蝕刻晶圓放大 80,000X 之顯微相片，進一步顯示通孔內之殘餘物細節。

(實施例 16)

圖 21-25 為經由於 22℃藉靜態浸泡 2 分鐘，以去離子水清洗 15 秒及以氮氣乾燥清潔晶圓後，後蝕刻晶圓於個別放大倍率 40,000X 和 80,000X 之顯微相片。圖 21 和圖 22 顯示使用含有孔酸之 TMAH/MEA 組成物 AA 浸泡清潔後之晶圓圖 23 顯示使用含有甘胺酸之 TMAH/MEA 組成物 U 浸泡清潔後之晶圓。圖 24 和 25 顯示使用含丁二酸之 TMAH/MEA 組成物 AQ 浸泡清潔後之晶圓。

更特別，圖 21 為圖 11 所示後蝕刻晶圓於使用 TMAH/MEA/乳酸水性清潔組成物 AA 浸泡清潔後，放大 40,000X 之顯微相片。通孔內之後蝕刻殘餘物係藉清潔組成物去除。

圖 22 為圖 21 之後蝕刻晶圓放大 80,000X 之顯微相片，進一步顯示通孔內之殘餘物細節。

圖 23 為圖 11 所示後蝕刻晶圓於使用 TMAH/MEA/甘胺酸水性清潔組成物 U 浸泡清潔後，放大 40,000X 之顯微相片。通孔內之後蝕刻殘餘物係藉清潔組成物去除。

圖 24 為圖 11 所示後蝕刻晶圓於使用 TMAH/MEA/丁二酸水性清潔組成物 AQ 浸泡清潔後，放大 40,000X 之顯微相片。通孔內之後蝕刻殘餘物係藉清潔組成物去除。

圖 25 為圖 24 之後蝕刻晶圓放大 80,000X 之顯微相片，進一步顯示通孔內之殘餘物細節。

(實施例 17)

評估調配物 CT-CY 用於防止銅腐蝕(亦即最小化銅蝕刻速率)之功效。裝置為經包覆銅晶圓。於各例中，晶圓浸泡於 50℃於個別組成物中 10 分鐘，接著藉去離水清洗及旋轉乾燥。於浸泡前，試樣使用四點探針測量技術測量，測定基板厚度為電阻率之函數。產生迴歸曲線，測得銅厚度之電阻率之函數用來導出銅於各個組成物之蝕刻速率。結果示於圖 26。

(實施例 18)

其上有殘餘物之圖案化晶圓於 40℃浸泡於經過攪動(250 rpm)調配物 CV 之燒杯內 2 分鐘。圖案化晶圓包括 FSG 接線墊於銅表面上。於清潔後，晶圓以去離子水清洗，乾燥，且接受掃描電子顯微術(SEM)拍照。銅蝕刻速率測得為 1.4 埃/分鐘。

浸泡前與浸泡後之對照晶圓的電子顯微相片分別顯示於圖 27A 和 27B。可知只在 2 分鐘清潔後殘餘物被有效去除。

(實施例 19)

後通孔蝕刻位障層擊穿晶圓於室溫浸泡於經過攪動(250 rpm)調配物 CV 之燒杯內 2 分鐘。於通孔蝕刻程序期間，晶圓接受 50%過度蝕刻來提供嚴重側壁聚合物殘餘物。於清潔後，晶圓以去離子清洗，乾燥且接受 SEM 檢查。

對照通孔晶圓和清潔後之經割裂的對照通孔晶圓於浸泡前之電子顯微相片分別顯示於圖 28A 和圖 28B。通孔晶圓和清潔後之經割裂的通孔晶圓於浸泡後之電子顯微相

片分別顯示於圖 29A 和圖 29B。顯然於通孔蝕刻處理和過度蝕刻處理後剩餘的殘餘物實質上從通孔側壁去除(參考圖 29B)。

(實施例 20)

專屬圖案化後蝕刻、後灰化鋁晶圓於室溫、40℃和 60℃分別浸泡於調配物 CQ 5 分鐘。浸泡規定時間後，晶圓以去離子水清洗及使用氮氣乾燥。使用日立公司或 JEOL 掃描電子顯微鏡拍攝電子顯微相片。分析電子顯微相片有關殘餘物的去除和基板的損壞。

於室溫，鋁蝕刻速率測得為 8 埃/分鐘，殘餘物的去除測得為完全，金屬的腐蝕低。於 40℃，鋁蝕刻速率測得為 9 埃/分鐘，殘餘物的去除測得為完全，金屬的腐蝕輕微。於 60℃，鋁蝕刻速率測得為 43 埃/分鐘，殘餘物的去除測得為完全，金屬的腐蝕嚴重。

圖 30A 和 31A 分別為圖案化後蝕刻、後灰化鋁晶圓通孔和接線墊邊緣浸泡於調配物 CQ 前的顯微相片。圖 30B 和 31B 分別為圖 30A 和 31A 之晶圓於室溫浸泡於調配物 CQ 5 分鐘後的顯微相片。可知後蝕刻殘餘物完全被去除，金屬腐蝕低。

圖 30C 和 31C 分別為圖案化後蝕刻、後灰化鋁晶圓，於 40℃浸泡於調配物 CQ 5 分鐘之顯微相片。比較圖 30C 和 31C 與對照組圖 30A 和 31A，可見後蝕刻殘餘物完全被去除，金屬略微腐蝕。

(實施例 21)

圖 32A 和 33A 顯示專屬電漿蝕刻 TEOS 晶圓蝕刻至銅基板，其中因長時間電漿過度蝕刻，銅基板嚴重受損，有顯著後蝕刻殘餘物留在 TEOS 結構上。晶圓於 40℃ 調配物 CQ 內靜態浸泡 2 分鐘。於浸泡規定時間後，晶圓以去離子水清洗及以氮氣乾燥。使用 JEOL 掃描電子顯微鏡拍攝電子顯微相片。

圖 32B、33B 及 34 為專屬電漿蝕刻 TEOS 晶圓浸泡於 40℃ 的調配物 CQ 2 分鐘後的顯微相片。比較圖 32B 和 33B 與對照組圖 32A 和 33A，可見後蝕刻殘餘物完全從 TEOS 結構上去除。

雖然已經於此處參考本發明之特定態樣、特徵和例示之具體例作說明，但須瞭解本發明之用途應用受限制，反而如熟諳本發明之業界人士基於本揭示顯然易知，擴充至涵蓋多項其它變化、修改及替代具體例。如此後文請求專利之發明意圖廣義解譯為涵蓋落入本發明之精髓及範圍內的全部此等變化、修改及替代具體例。

【圖式簡單說明】

圖 1 為於使用包括 TMAH、MEA 及 TEA 之水性組成物 AV(未含錯合劑)接受表面製備後已經過鍍覆的鈷鍍覆微電子裝置結構之顯微相片。

圖 2 為於使用包括 TMAH、MEA、TEA 及乳酸之水性組成物 AW 接受表面製備後已經過鍍覆的鈷鍍覆微電子裝置結構之顯微相片。

圖 3 為於使用包括 TMAH、MEA、TEA 及草酸之水性組成

物 AX 接受表面製備後已經過鍍覆的鈷鍍覆微電子裝置結構之顯微相片。

圖 4 為於使用包括 TMAH、MEA、TEA 及檸檬酸之水性組成物 AY 接受表面製備後已經過鍍覆的鈷鍍覆微電子裝置結構之顯微相片。

圖 5 為於使用包括 TMAH、胺基乙氧基乙醇、二甲基乙氧基乙醇及乳酸之水性組成物 AZ 接受表面製備後已經過鍍覆的鈷鍍覆微電子裝置結構之顯微相片。

圖 6 為於使用包括 TMAH、胺基乙氧基乙醇、二甲基乙氧基乙醇及草酸之水性組成物 BA 接受表面製備後已經過鍍覆的鈷鍍覆微電子裝置結構之顯微相片。

圖 7 為於使用包括 TMAH、胺基乙氧基乙醇、二甲基乙氧基乙醇及檸檬酸之水性組成物 BB 接受表面製備後已經過鍍覆的鈷鍍覆微電子裝置結構之顯微相片。

圖 8 為含有不同錯合劑(分別為沒食子酸、乳酸、甘胺酸和丁二酸)之 TMAH/MEA 組成物 P、AA、U、AQ、BT 及 BU 於銅基板上之蝕刻速率之圖，單位為埃/分鐘。

圖 9 為各種 TMAH/MEA 組成物之表面粗度之圖，單位為奈米，顯示相對於具有粗度為 1.4 奈米之未經處理的銅表面，與各種錯合劑相關聯之粗度之相對幅度。

圖 10 為各種 TMAH/MEA 組成物之表面粗度之圖，單位為奈米，顯示相對於具有粗度為 1.4 奈米之未經處理的銅表面，與各種錯合劑相關聯之粗度之相對幅度。

圖 11 為後蝕刻晶圓放大 40,000X 之顯微相片，顯示於

其通孔內的殘餘物。

圖 12 為圖 11 之後蝕刻晶圓放大 80,000X 之顯微相片，進一步顯示通孔內之殘餘物細節。

圖 13 為圖 11 所示後蝕刻晶圓於使用 TMAH/MEA/乳酸水性清潔組成物 AA 以旋轉/噴霧清潔後，放大 40,000X 之顯微相片，殘餘物已經被去除。

圖 14 為圖 13 之後蝕刻晶圓放大 80,000X 之顯微相片，進一步顯示通孔內之殘餘物細節。

圖 15 為圖 11 所示後蝕刻晶圓於使用 TMAH/MEA/甘胺酸水性清潔組成物 U 以旋轉/噴霧清潔後，放大 40,000X 之顯微相片，殘餘物已經被去除。

圖 16 為圖 15 之後蝕刻晶圓放大 80,000X 之顯微相片，進一步顯示通孔內之殘餘物細節。

圖 17 為圖 11 所示後蝕刻晶圓於使用 TMAH/MEA/丁二酸水性清潔組成物 AQ 以旋轉/噴霧清潔後，放大 40,000X 之顯微相片，殘餘物已經被去除。

圖 18 為圖 17 之後蝕刻晶圓放大 80,000X 之顯微相片，進一步顯示通孔內之殘餘物細節。

圖 19 為圖 11 所示後蝕刻晶圓於使用 TMAH/MEA/抗壞血酸水性清潔組成物 CO 以旋轉/噴霧清潔後，放大 40,000X 之顯微相片，殘餘物已經被去除。

圖 20 為圖 19 之後蝕刻晶圓放大 80,000X 之顯微相片，進一步顯示通孔內之殘餘物細節。

圖 21 為圖 11 所示後蝕刻晶圓於使用 TMAH/MEA/乳酸水

性清潔組成物 AA 浸泡清潔後，放大 40,000X 之顯微相片，殘餘物已經被去除。

圖 22 為圖 21 之後蝕刻晶圓放大 80,000X 之顯微相片，進一步顯示通孔內之殘餘物細節。

圖 23 為圖 11 所示後蝕刻晶圓於使用 TMAH/MEA/甘胺酸水性清潔組成物 U 浸泡清潔後，放大 40,000X 之顯微相片，殘餘物已經被去除。

圖 24 為圖 11 所示後蝕刻晶圓於使用 TMAH/MEA/丁二酸水性清潔組成物 AQ 浸泡清潔後，放大 40,000X 之顯微相片，殘餘物已經被去除。

圖 25 為圖 24 之後蝕刻晶圓放大 80,000X 之顯微相片，進一步顯示通孔內之殘餘物細節。

圖 26 係顯示經包覆之銅晶圓浸泡於調配物 CT-CY 後之厚度呈時間之函數。

圖 27A 為對照晶圓浸泡於調配物 CV 前之電子顯微相片。

圖 27B 為圖 3A 之對照晶圓浸泡於調配物 CV 後之電子顯微相片。

圖 28A 為後通孔位障擊穿晶圓浸泡於調配物 CV 前之電子顯微相片。

圖 28B 為經割裂之後通孔位障擊穿晶圓浸泡於調配物 CV 前之電子顯微相片。

圖 29A 為後通孔位障擊穿晶圓浸泡於調配物 CV 後之電子顯微相片。

圖 29B 為後通孔位障擊穿晶圓浸泡於調配物 AC 後之電

子顯微相片。

圖 30A 為圖案化後蝕刻、後灰化鋁晶圓通孔浸泡於調配物 CQ 前之電子顯微相片。

圖 30B 為圖 30A 之圖案化後蝕刻、後灰化鋁晶圓通孔於室溫浸泡於調配物 CQ 後之電子顯微相片。

圖 30C 為圖 30A 之圖案化後蝕刻、後灰化鋁晶圓通孔於 40℃ 浸泡於調配物 CQ 後之電子顯微相片。

圖 31A 為圖案化後蝕刻、後灰化鋁晶圓接線墊邊緣於浸泡於調配物 CQ 前之電子顯微相片。

圖 31B 為圖 31A 之圖案化後蝕刻、後灰化鋁晶圓接線墊邊緣於室溫浸泡於調配物 CQ 後之電子顯微相片。

圖 31C 為圖 31A 之圖案化後蝕刻、後灰化鋁晶圓接線墊邊緣於 40℃ 浸泡於調配物 CQ 後之電子顯微相片。

圖 32A 為被蝕刻至銅基板之電漿蝕刻 TEOS 晶圓浸泡於調配物 CQ 前之電子顯微相片。

圖 32B 為圖 32A 之電漿蝕刻 TEOS 晶圓浸泡於 40℃ 調配物 CQ 後之電子顯微相片。

圖 33A 為被蝕刻至銅基板之電漿蝕刻 TEOS 晶圓浸泡於調配物 CQ 前之電子顯微相片。

圖 33B 為圖 33A 之電漿蝕刻 TEOS 晶圓浸泡於 40℃ 調配物 CQ 後之電子顯微相片。

圖 34 為圖 32A 及 33A 之電漿蝕刻 TEOS 晶圓浸泡於 40℃ 調配物 CQ 後之電子顯微相片。

五、中文發明摘要：

可用於製造微電子裝置供晶圓基板諸如微電子裝置前驅結構之表面製備及/或清潔用之組成物。該組成物可用於已經接受或期望進一步接受包括銅金屬化之處理的晶圓的處理，例如用於諸如微電子裝置晶圓的表面製備、前置鍍覆清潔、後蝕刻清潔和後化學機械拋光清潔等操作。該組成物包含(i)烷醇胺，(ii)第四氫氧化銨及(iii)錯合劑，且為儲存安定，且當暴露於氧氣時顏色不會加深且具有抗分解降級性質。

六、英文發明摘要：

Compositions useful in microelectronic device manufacturing for surface preparation and/or cleaning of wafer substrates such as microelectronic device precursor structures. The compositions can be employed for processing of wafers that have, or are intended to be further processed to include, copper metallization, e.g., in operations such as surface preparation, pre-plating cleaning, post-etching cleaning, and post-chemical mechanical polishing cleaning of microelectronic device wafers. The compositions contain (i) alkanolamine, (ii) quaternary ammonium hydroxide and (iii) a complexing agent, and are storage-stable, as well as non-darkening and degradation-resistant in exposure to oxygen.

十一、圖式：

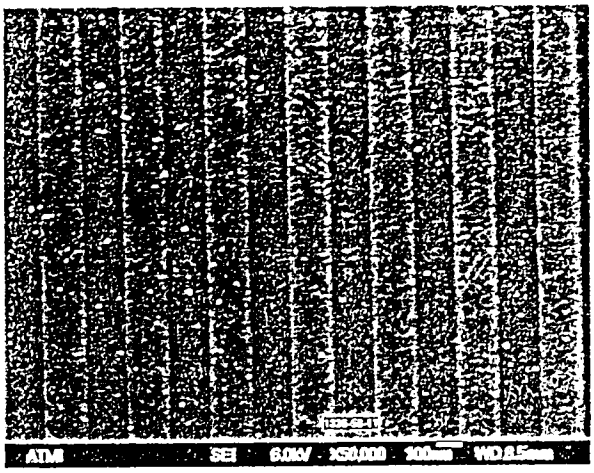


圖1

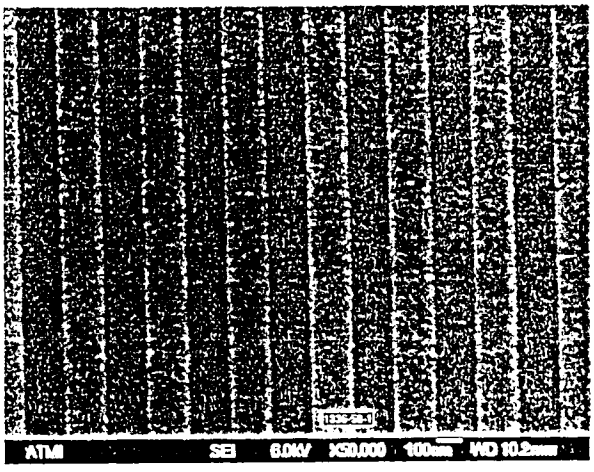
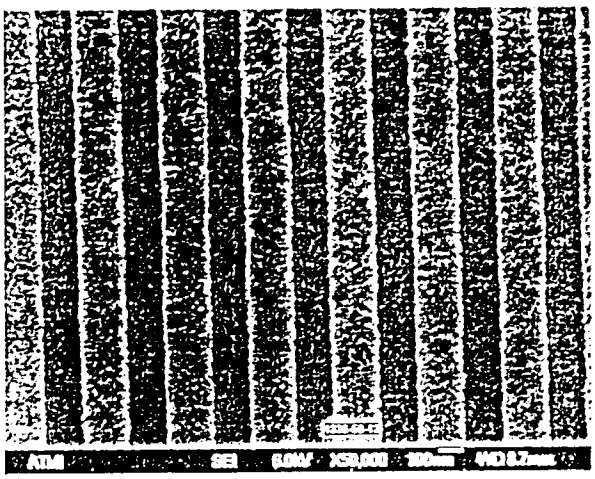
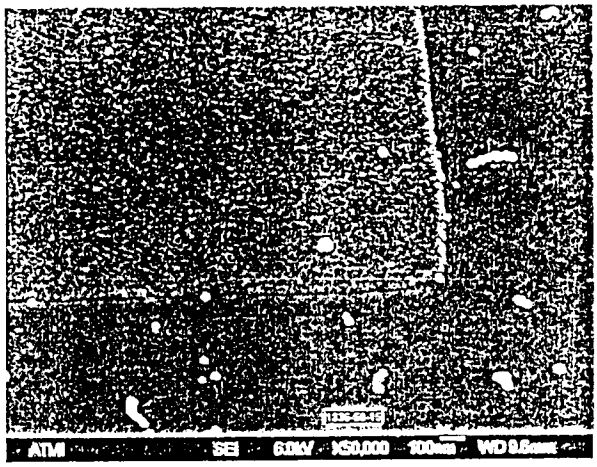


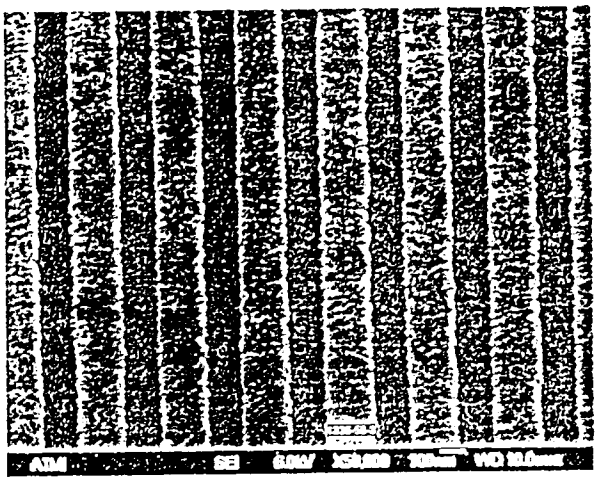
圖2



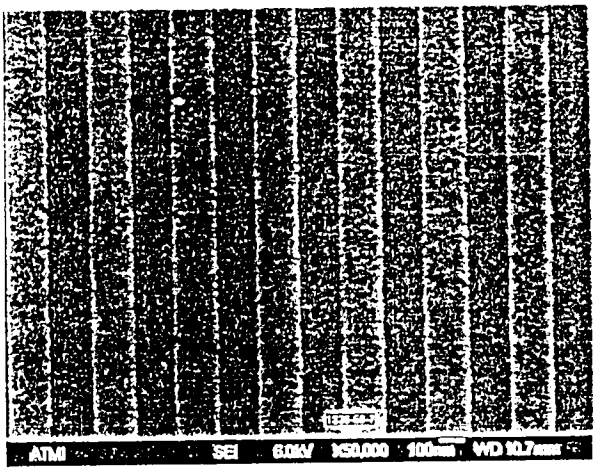
3



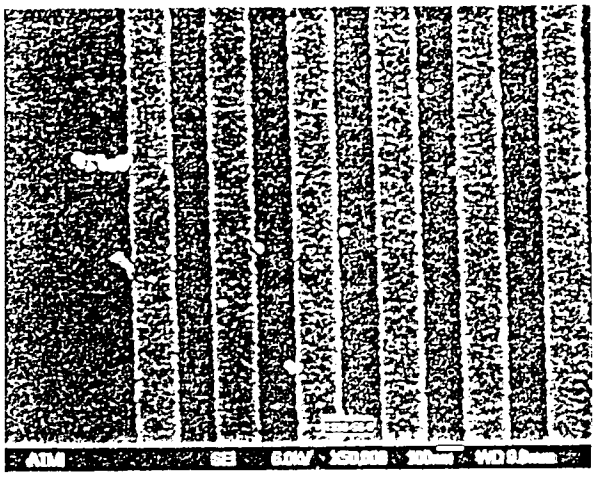
4



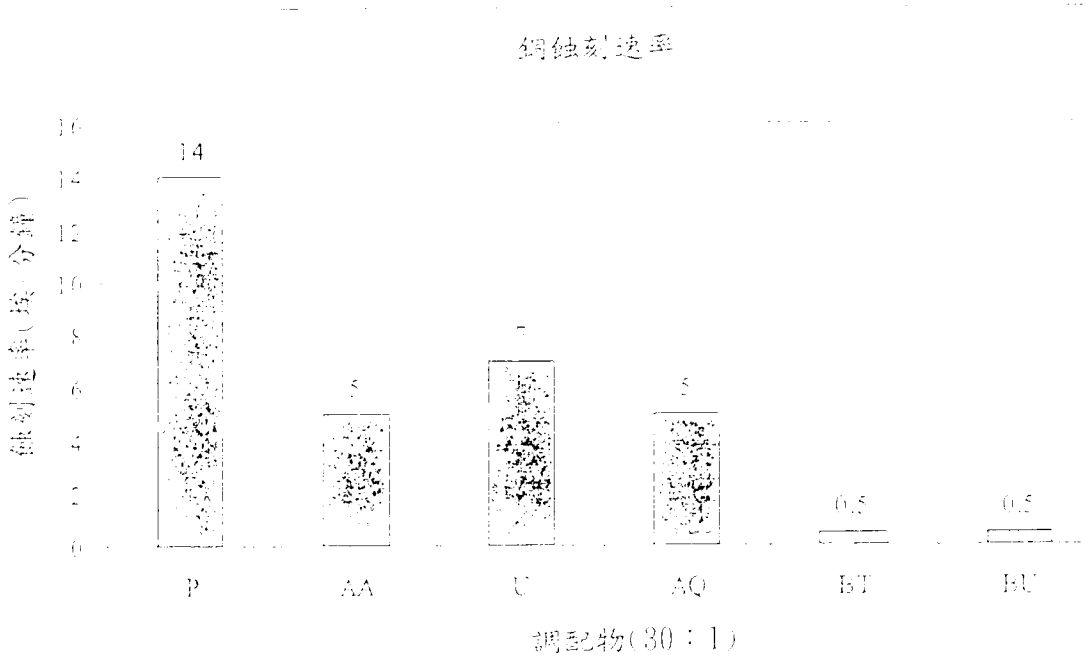
5



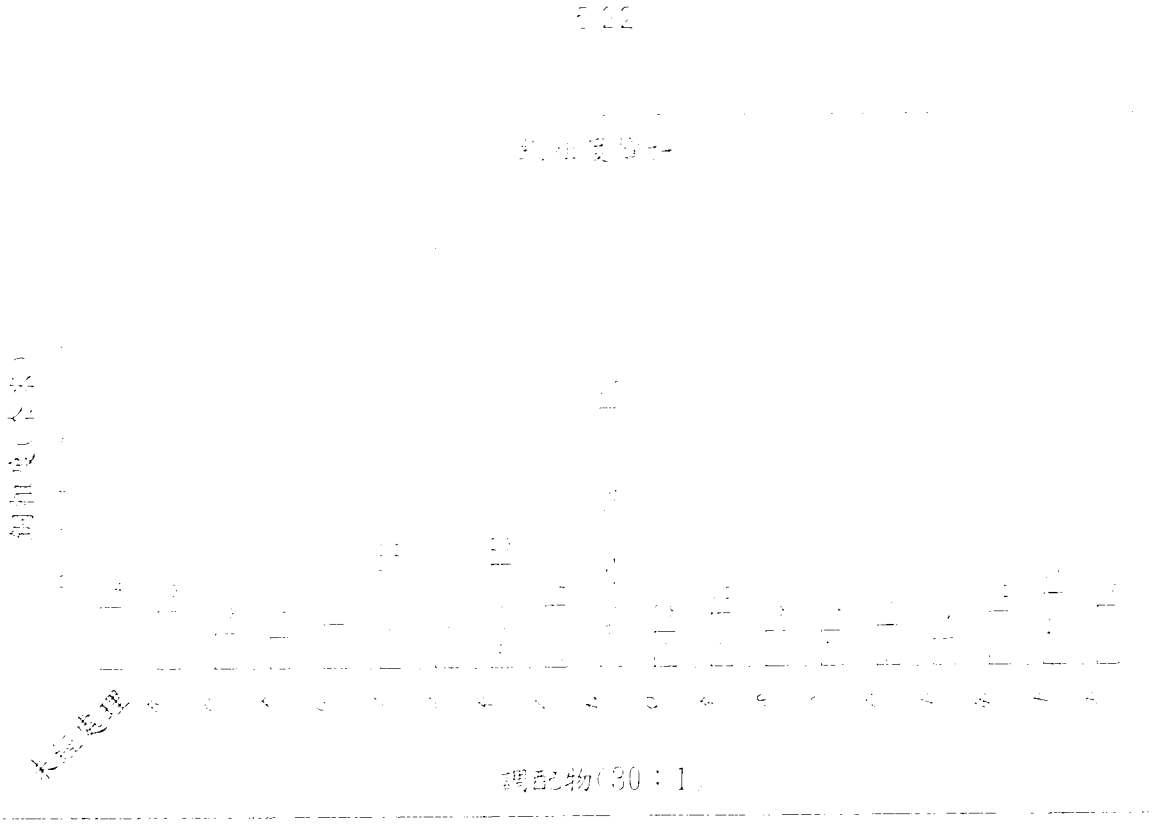
6

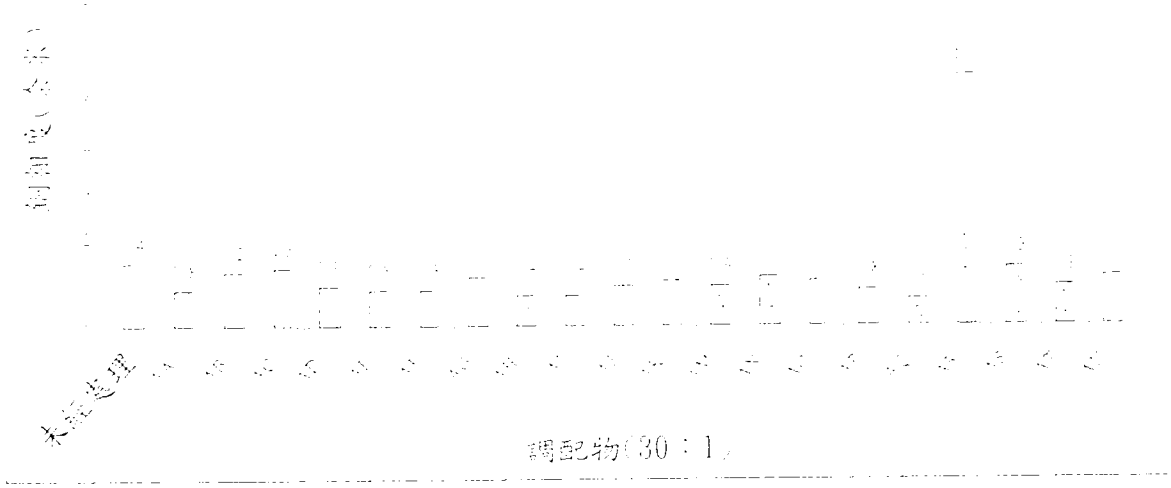


7

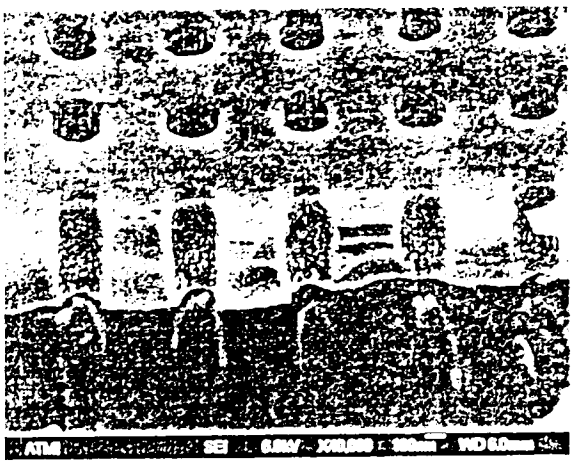


8


調配物(30：1)



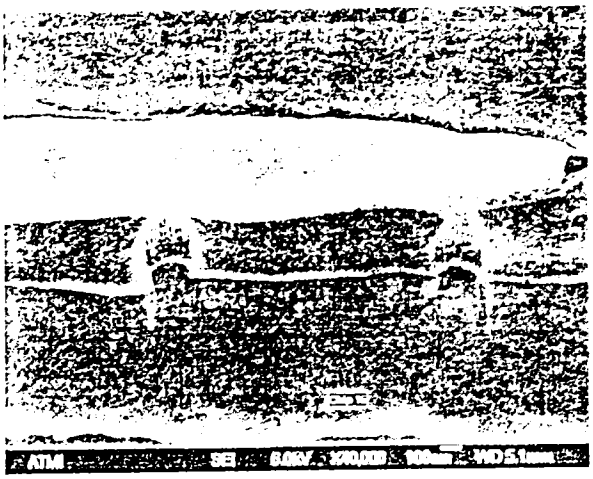
10



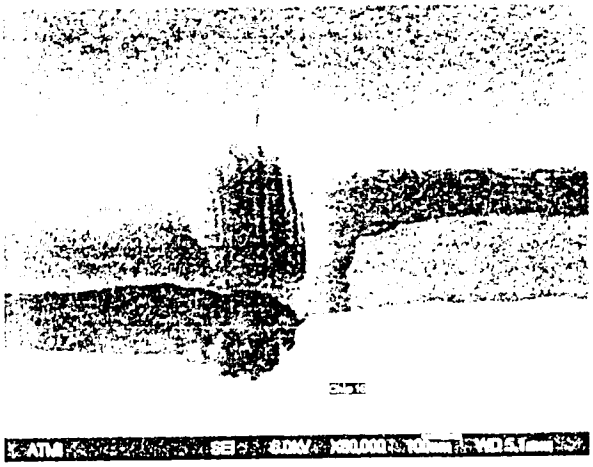
11



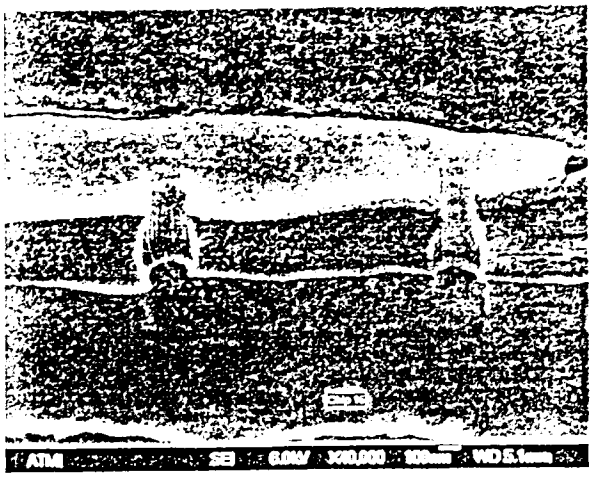
12



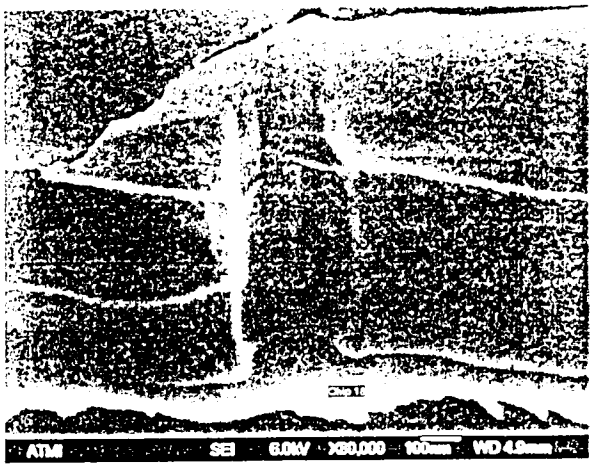
13



14



15



16

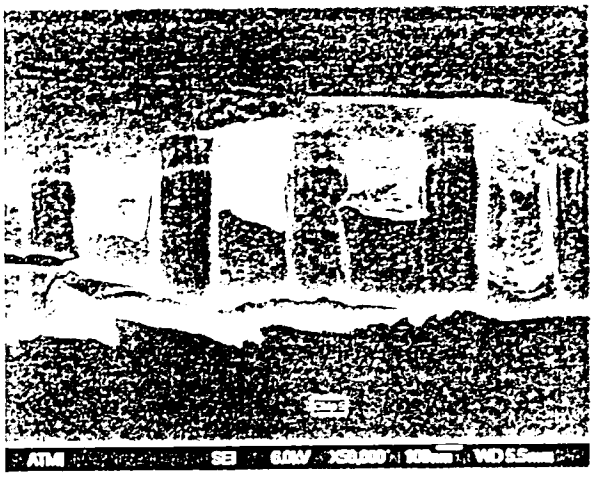
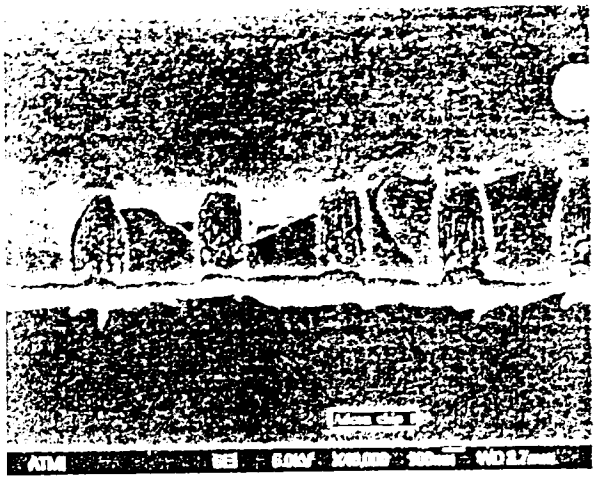


圖 17



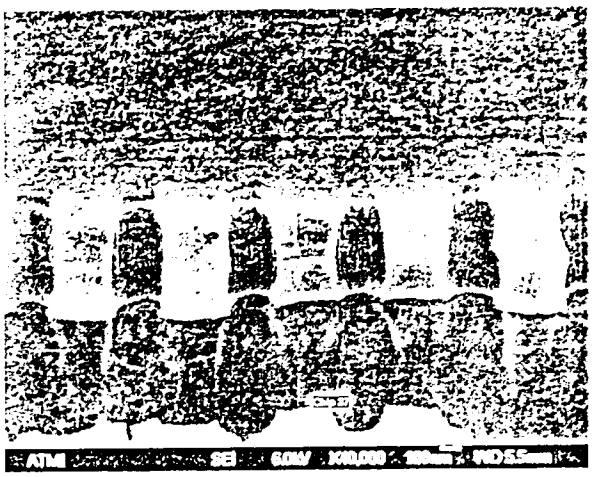
18



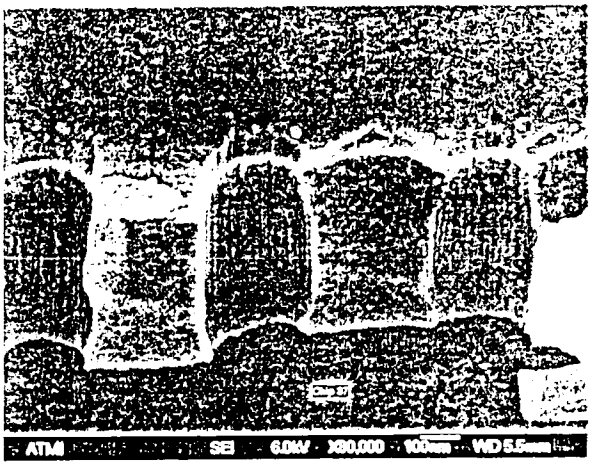
19



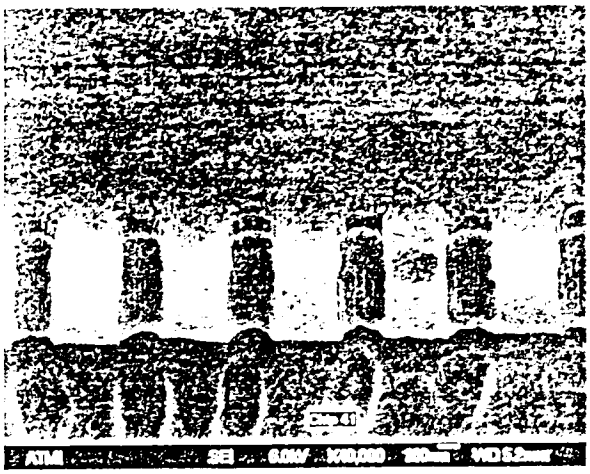
20



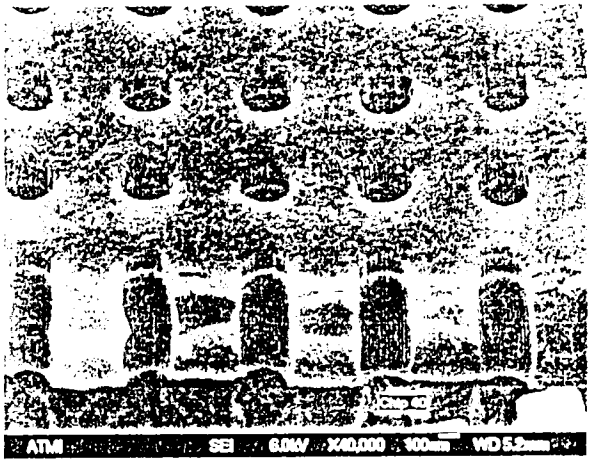
21



22



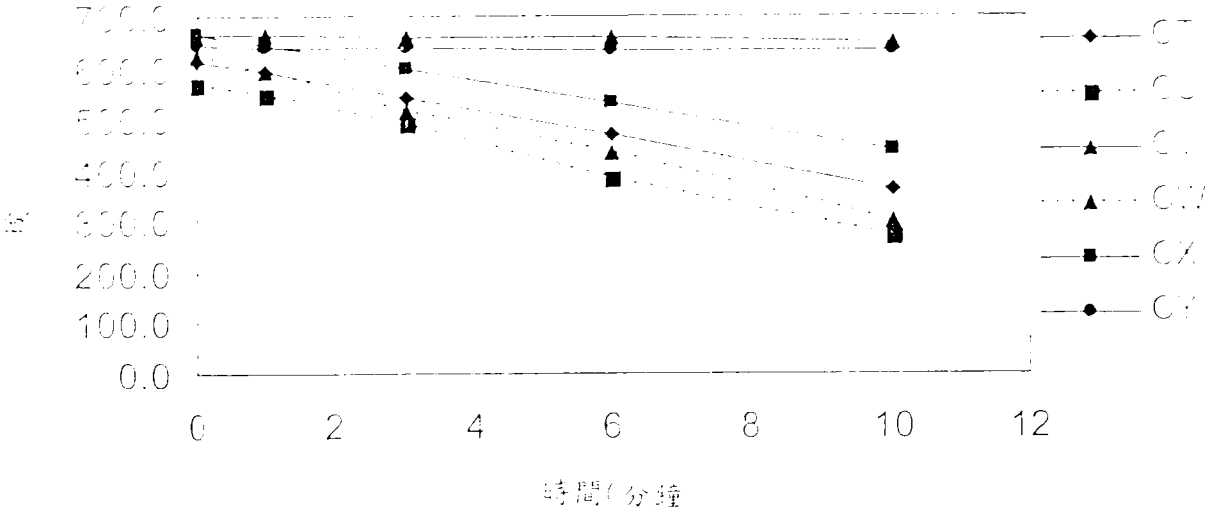
23

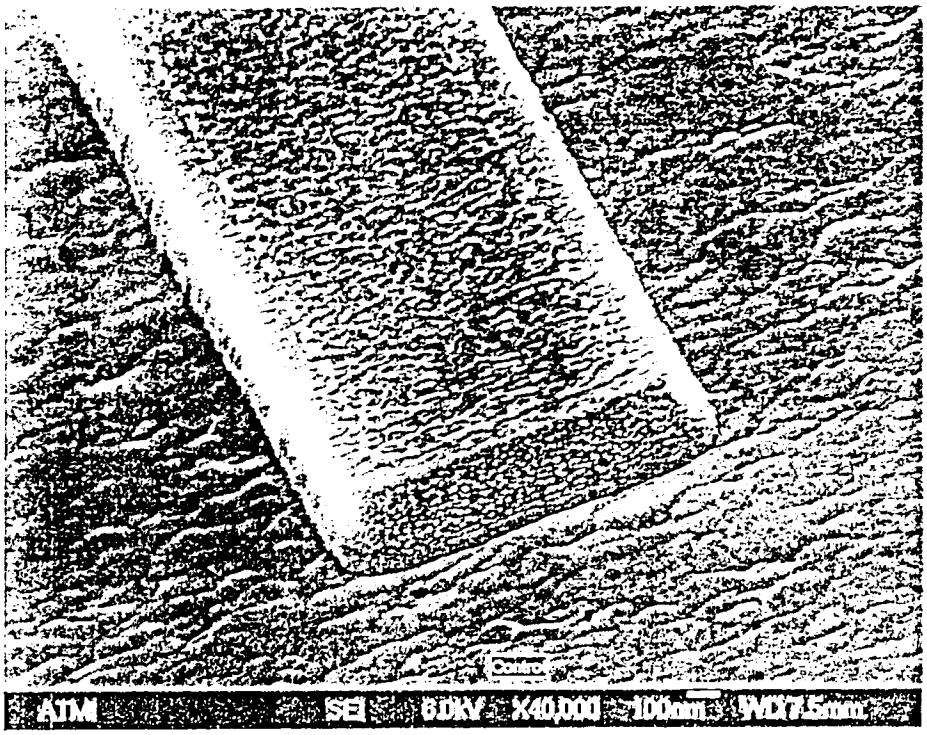


24

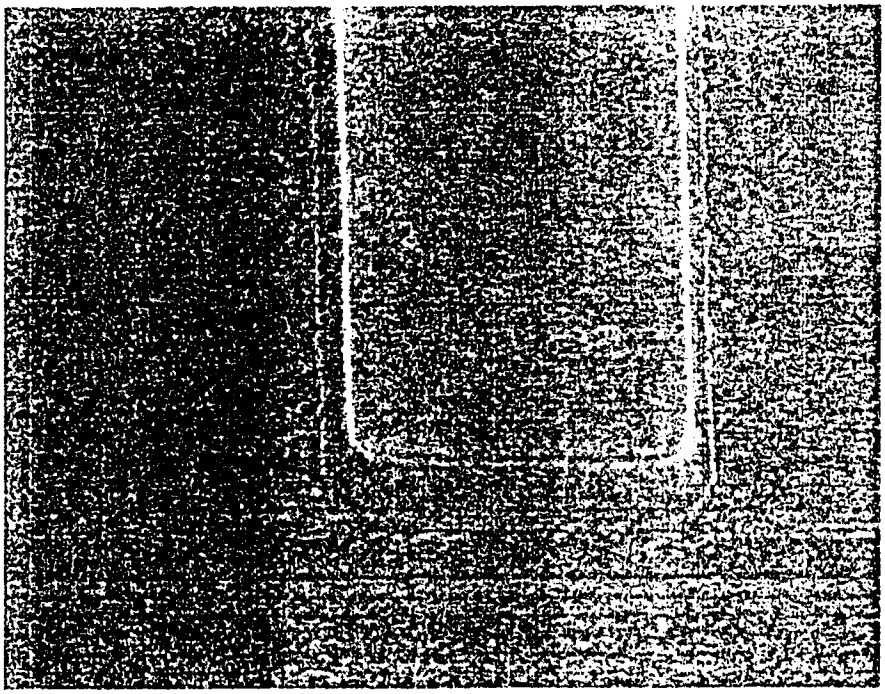


25

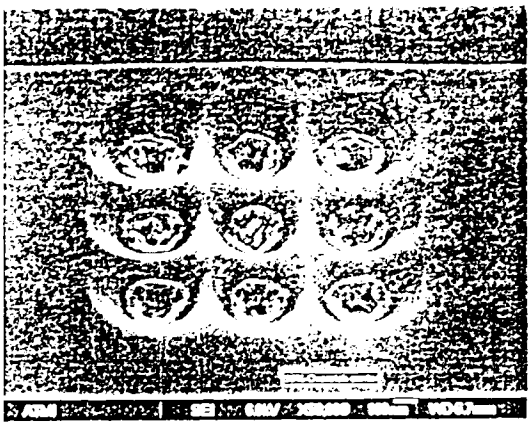

700.0
600.0
500.0
400.0
300.0
200.0
100.0
0.0
0
2
4
6
8
10
12
時間(分鐘)



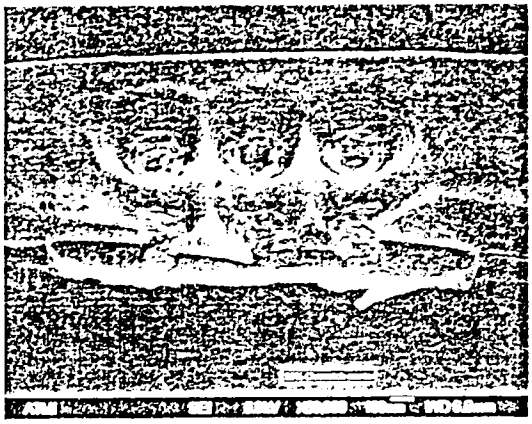
27A



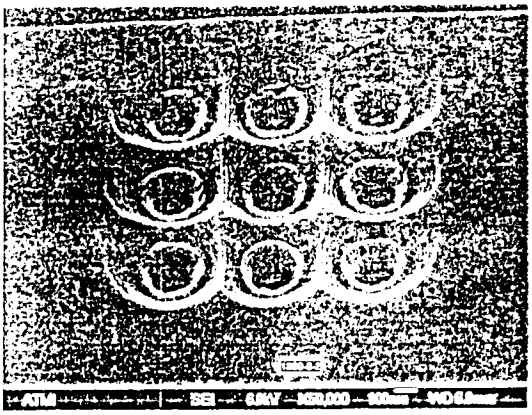
27B



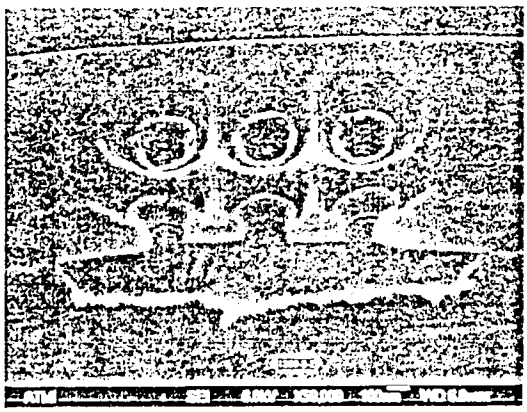
28A



28B



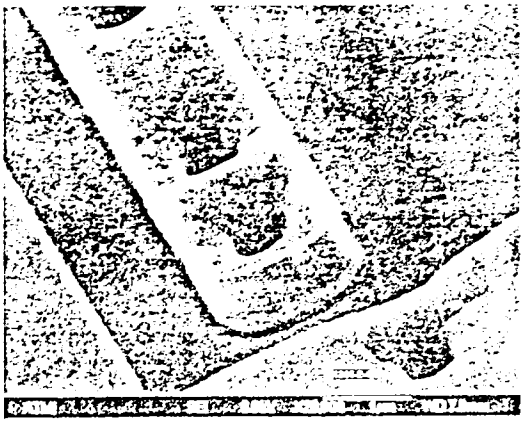
29A



29B



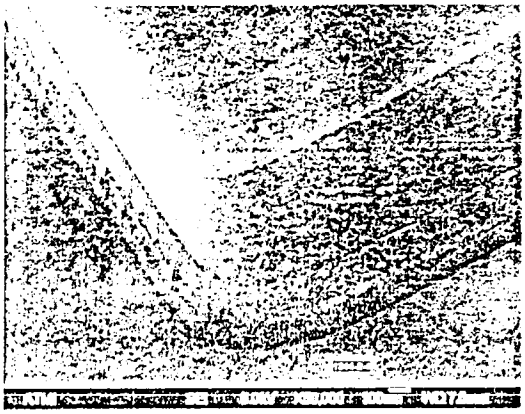
30A



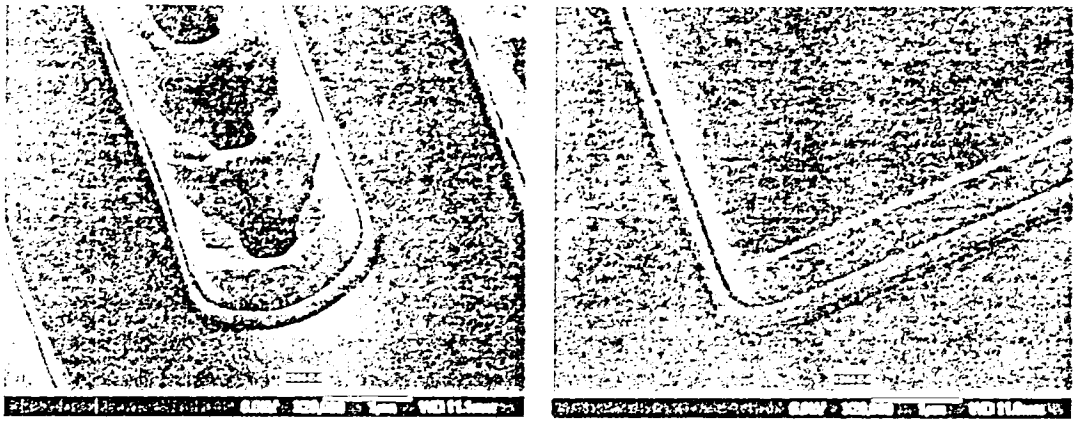
30B



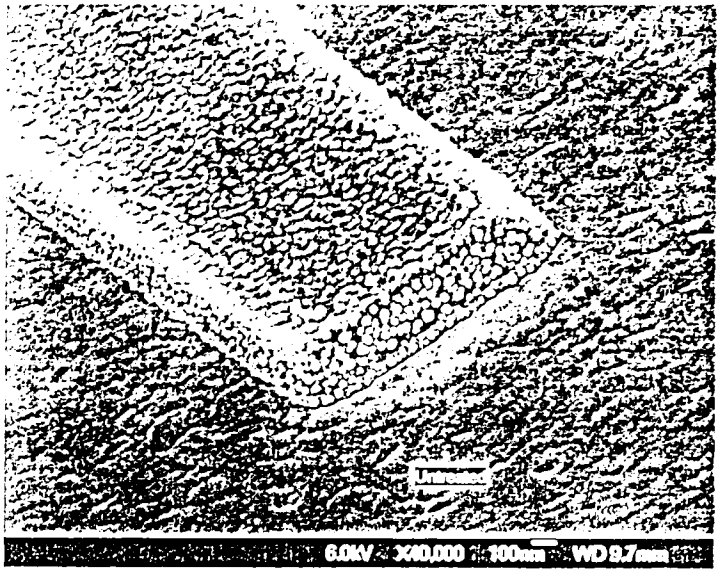
31A



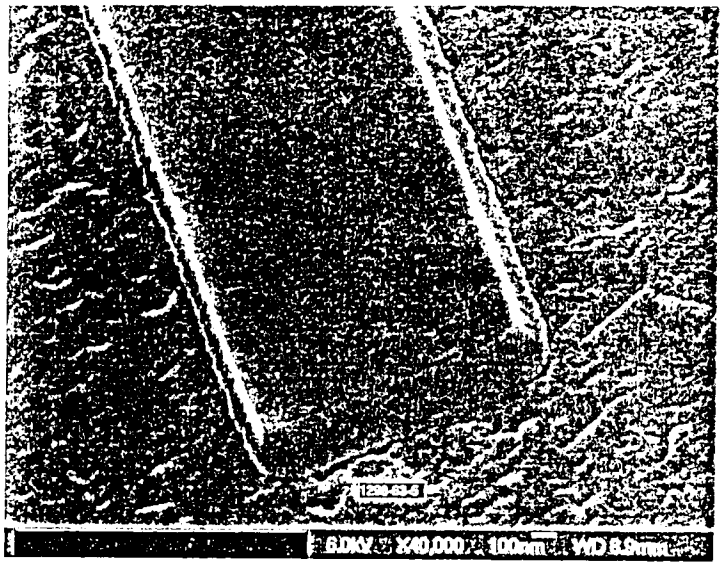
31B



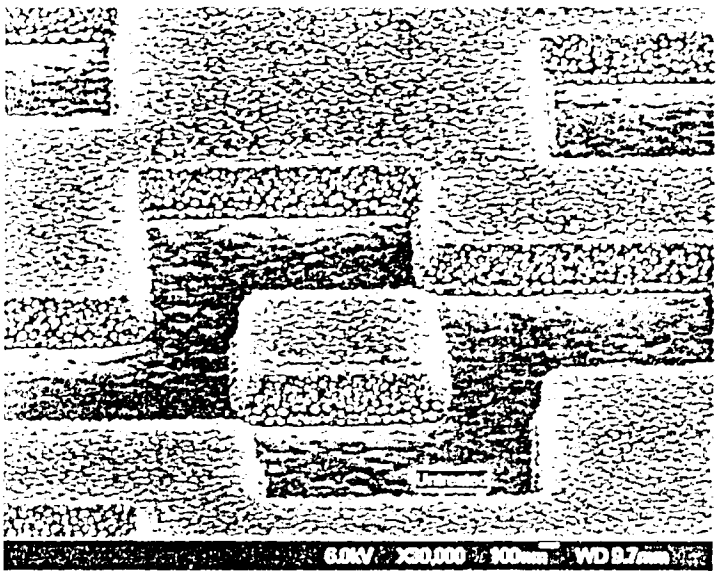
30C 31C



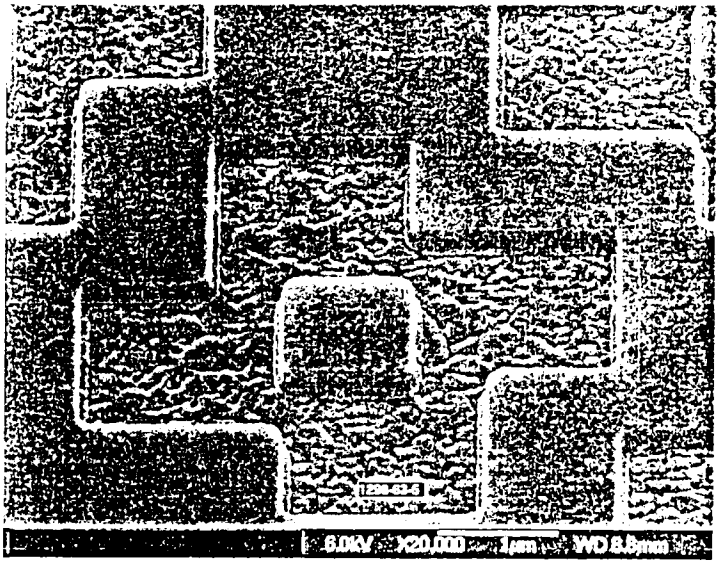
32A



32B

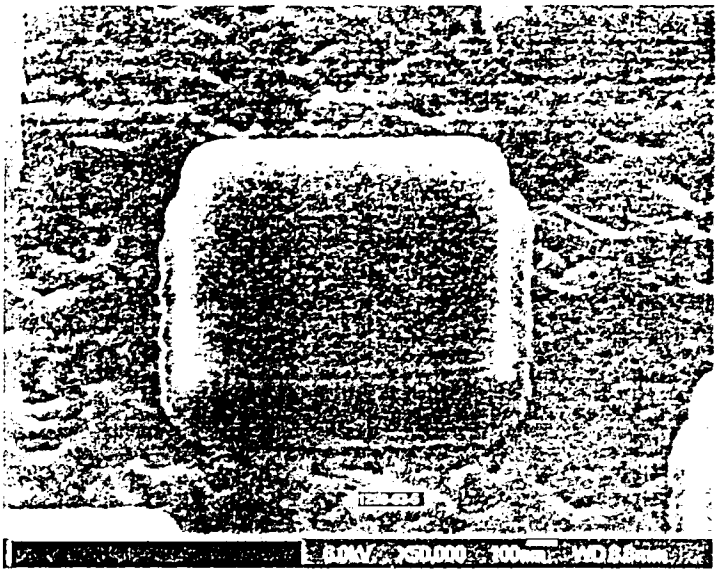


33A



33B

22 22



34

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 33B ）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

101年9月19日修正本
SEP 19 2012
替換本

十、申請專利範圍：

1.一種含有(i)烷醇胺(ii)第四氫氧化銨及(iii)錯合劑之水性組成物，其中，該錯合劑包括選自由下列組成之組群中的至少一個成分：丙酮肟、丙胺酸、5-胺基四唑、苯甲酸銨、精胺酸、天冬醯胺、天冬酸、苯甲酸、二甲基乙二肟、反丁烯二酸、麩胺酸、麩胺、戊二酸、乙醇酸、乙醛酸、組胺酸、咪唑、間苯二酸、衣康酸、白胺酸、離胺酸、蘋果酸、2-巰基苯并咪唑、苯乙酸、苯丙二酸、脯胺酸、均苯四酸、奎寧酸、絲胺酸、丁二酸、對苯二酸、偏苯三酸、均苯三酸、酪胺酸、纈胺酸及前述胺基酸之衍生物，但該錯合劑不包括檸檬酸。

2.如申請專利範圍第1項之水性組成物，其中，成分(i)、(ii)及(iii)係相對於彼此呈可供微電子裝置基板表面製備及/或清潔用的有效相對比例。

3.如申請專利範圍第1項之水性組成物，其中，以組成物總重為基準，包括0.001至90 wt.%烷醇胺，0.00001至40 wt.%第四氫氧化銨及0.00001至20 wt.%錯合劑。

4.如申請專利範圍第1項之水性組成物，其中，以組成物重量為基準，烷醇胺之存在量係由0.001 wt.%至90 wt.%。

5.如申請專利範圍第1項之水性組成物，其中，以組成物重量為基準，第四氫氧化銨之存在量係由0.005 wt.%至40 wt.%。

6.如申請專利範圍第1項之水性組成物，其中，以組成

物重量為基準，錯合劑之存在量係由 0.001 wt.%至 20 wt.%。

7.如申請專利範圍第 1 項之水性組成物，其進一步包含水。

8.如申請專利範圍第 7 項之水性組成物，其中，以組成物總重為基準，含有低於 20 wt.%水。

9.如申請專利範圍第 7 項之水性組成物，其中，以組成物重量為基準，水之存在量係由 95 wt.%至 99.999 wt.%。

10.如申請專利範圍第 1 項之水性組成物，其中，該烷醇胺包括選自由胺基乙基乙醇胺、N-甲基胺基乙醇、胺基乙氧基乙醇、二甲基胺基乙氧基乙醇、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、單乙醇胺、三乙醇胺及 C_1-C_8 烷醇胺類組成的組群中之至少一物種。

11.如申請專利範圍第 1 項之水性組成物，其中，該第四氫氧化銨係選自由單鹼、四丁基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四甲基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨及其組合所組成之組群。

12.如申請專利範圍第 1 項之水性組成物，其具有 pH 於 9 至 14 之範圍。

13.如申請專利範圍第 1 項之水性組成物，其於每克溶液中具有鹼度大於 0.004 毫當量鹼。

14.如申請專利範圍第 1 項之水性組成物，其中，成分(i)、(ii)及(iii)係以讓組成物暴露於氧氣時顏色不會加深之相對比例存在。

15.如申請專利範圍第1項之水性組成物，其中，該組成物不含沒食子酸或抗壞血酸。

16.如申請專利範圍第1項之水性組成物，其中，該組成物包含乳酸和2-巰基苯并咪唑。

17.如申請專利範圍第1項之水性組成物，其中，該組成物包含單乙醇胺和三乙醇胺。

18.如申請專利範圍第1項之水性組成物，其中，該組成物包含苯甲酸。

19.如申請專利範圍第1項之水性組成物，其中，該組成物進一步包含選自由後CMP殘餘物、後蝕刻殘餘物、後灰化殘餘物及苯并三唑所組成之組群之殘餘材料。

20.一種處理微電子裝置基板以去除非期望之材料或製備該微電子裝置基板表面供後續處理之用的方法，該方法包含將該微電子裝置基板與一有效量的水性組成物接觸，該組成物包含(i)烷醇胺，(ii)第四氫氧化銨及(iii)錯合劑，其中該錯合劑包括選自由下列組成之組群中的至少一個成分：丙酮肟、丙胺酸、5-胺基四唑、苯甲酸銨、精胺酸、天冬醯胺、天冬酸、苯甲酸、二甲基乙二肟、反丁烯二酸、麩胺酸、麩胺、戊二酸、乙醇酸、乙醛酸、組胺酸、咪唑、間苯二酸、衣康酸、白胺酸、離胺酸、蘋果酸、2-巰基苯并咪唑、苯乙酸、苯丙二酸、脯胺酸、均苯四酸、奎寧酸、絲胺酸、丁二酸、對苯二酸、偏苯三酸、均苯三酸、酪胺酸、纈胺酸及前述胺基酸之衍生物，但該錯合劑不包括檸檬酸。

21.如申請專利範圍第20項之方法，包含處理該微電子裝置基板以去除蝕刻殘餘物、灰化殘餘物或化學機械拋光殘餘物。

22.如申請專利範圍第20項之方法，包含處理該微電子裝置基板以去除苯并三唑。

23.如申請專利範圍第20項之方法，包含處理該微電子裝置基板以將其製備供後續沉積材料於其上。

24.如申請專利範圍第23項之方法，其中，該材料之沉積包含鍍鈷。

25.如申請專利範圍第20項之方法，其中，成分(i)、(ii)及(iii)係相對於彼此呈可供微電子裝置基板的表面製備及/或清潔用的有效相對比例。

26.如申請專利範圍第20項之方法，其中，以組成物總重為基準，該組成物包括0.001至90 wt.%烷醇胺，0.00001至40 wt.%第四氫氧化銨及0.00001至20 wt.%錯合劑。

27.如申請專利範圍第20項之方法，其中，以組成物重量為基準，該組成物包括0.001 wt.%至90 wt.%之烷醇胺。

28.如申請專利範圍第20項之方法，其中，以組成物重量為基準，該組成物包括0.005 wt.%至40 wt.%之第四氫氧化銨。

29.如申請專利範圍第20項之方法，其中，以組成物重量為基準，該組成物包括0.001 wt.%至20 wt.%之錯合劑。

30.如申請專利範圍第20項之方法，其中，該組成物包括水。

31.如申請專利範圍第30項之方法，其中，以組成物總重為基準，該組成物包括低於20 wt.%水。

32.如申請專利範圍第30項之方法，其中，以組成物重量為基準，該組成物包括由95 wt.%至99.999 wt.%之水。

33.如申請專利範圍第20項之方法，其中，該組成物包括選自由胺基乙基乙醇胺、N-甲基胺基乙醇、胺基乙氧基乙醇、二甲基胺基乙氧基乙醇、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、單乙醇胺、三乙醇胺及C_1-C_8烷醇胺類組成的組群中之至少一物種。

34.如申請專利範圍第20項之方法，其中，該組成物包含選自由單鹼、四丁基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四甲基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨及其組合所組成之組群。

35.如申請專利範圍第20項之方法，其中，該組成物具有pH於9至14之範圍。

36.如申請專利範圍第20項之方法，其中，該組成物於每克溶液中具有鹼度大於0.004毫當量鹼。

37.如申請專利範圍第20項之方法，其中，該組成物包含成分(i)、(ii)及(iii)，其以使組成物暴露於氧氣時顏色不會加深之相對比例存在。

38.如申請專利範圍第20項之方法，其中，該組成物不含沒食子酸或抗壞血酸。

39.如申請專利範圍第20項之方法，其中，該組成物包含乳酸和2-巰基苯并咪唑。

40.如申請專利範圍第20項之方法，其中，該組成物包

含單乙醇胺和三乙醇胺。

41.如申請專利範圍第20項之方法，其中，該組成物包含苯甲酸。

42.如申請專利範圍第20項之方法，其中，該組成物進一步包含選自由後CMP殘餘物、後蝕刻殘餘物、後灰化殘餘物及苯并三唑所組成之組群之殘餘材料。

43.一種套件組，於一或多個容器內包含用於形成水性組成物之試劑，其中該水性組成物含有(i)烷醇胺，(ii)第四氫氧化銨及(iii)錯合劑，其中該錯合劑包括選自由下列組成之組群中的至少一個成分：丙酮肟、丙胺酸、5-胺基四唑、苯甲酸銨、精胺酸、天冬醯胺、天冬酸、苯甲酸、二甲基乙二肟、反丁烯二酸、麩胺酸、麩胺、戊二酸、乙醇酸、乙醛酸、組胺酸、咪唑、間苯二酸、衣康酸、白胺酸、離胺酸、蘋果酸、2-巰基苯并咪唑、苯乙酸、苯丙二酸、脯胺酸、均苯四酸、奎寧酸、絲胺酸、丁二酸、對苯二酸、偏苯三酸、均苯三酸、酪胺酸、纈胺酸及前述胺基酸之衍生物，但該錯合劑不包括檸檬酸，且其中該套件組係被用作形成一適合用於自微電子裝置基板移除其上之不期望材料或製備該微電子裝置基板之表面以供後續處理的組成物。

44.如申請專利範圍第1項之水性組成物，其中，該組成物係用於半導體晶圓之後化學機械拋光清潔用途。

45.如申請專利範圍第1項之水性組成物，其中，該組成物係用於具有銅金屬化之半導體晶圓的清潔用途。