



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 16 219 T2** 2004.04.22

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 909 311 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 16 219.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/02794**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 906 398.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/036045**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.02.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **20.08.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.04.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.04.2004**

(51) Int Cl.7: **C11D 3/18**

**C11D 3/30, C11D 3/04, C11D 3/44,  
B08B 3/08, C11D 7/06, C11D 7/26,  
C11D 7/28, C11D 7/32, C23F 3/06,  
C23G 1/00, H01L 21/3105**

(30) Unionspriorität:

**801911 14.02.1997 US**

(73) Patentinhaber:

**EKC Technology, Inc., Hayward, Calif., US**

(74) Vertreter:

**Weickmann & Weickmann, 81679 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, FI, FR, GB, IE, IT, LI, LU**

(72) Erfinder:

**SMALL, J., Robert, Dublin, US**

(54) Bezeichnung: **REINIGUNGSNACHBEHANDLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## EINLEITUNG

## Technisches Gebiet

[0001] Die National Technology Roadmap für die Halbleiter-Industrie (1994) gibt an, dass die gegenwärtigen Computerchips mit Featuregrößen von 0,35 µm 2001 auf eine Featuregröße von 0,18 µm verringert sein werden. Der DRAM-Chip wird einen Speicher von 1 Gigabit besitzen und eine CPU (Zentraleinheit) wird 13 Millionen Transistoren/cm<sup>2</sup> besitzen (gegenwärtig enthalten sie nur 4 Millionen). Die Anzahl an Metallschichten (die "Drähte") wird von den gegenwärtigen 2–3 auf 5–6 ansteigen, und die Betriebsfrequenz, welche gegenwärtig 200 MHz ist, wird auf 500 MHz ansteigen. Dies wird das Bedürfnis für eine dreidimensionale Konstruktion auf dem Wafer-Chip erhöhen, um die Verzögerungen der elektrischen Signale zu verringern. Gegenwärtig sind es ungefähr 840 m an "Drähten"/Chip, 2001 wird (ohne wesentliche Designänderungen) ein typischer Chip aber 10000 m besitzen. Diese Drahtlänge würde die Geschwindigkeitseigenschaften des Chips stark beeinträchtigen.

[0002] Es müssen neuere Verfahren entwickelt werden, um die Wafer zu ätzen, planarisieren und nach jedem dieser kritischen Schritte zu reinigen. Diese Erfindung bezieht sich auf ein neues Verfahren zur Behandlung (Herstellung) eines Wafers nach einem nasschemischen Verfahrensschritt (Nachätzrückstandreinigungsschritt PER = post etch residue cleaning step). Insbesondere bezieht sich diese Erfindung auf die Entfernung restlicher Amine bei einer Aminbasierenden nasschemischen Behandlung. Gewöhnlich wird Amin-basierende Chemie verwendet, um Nachätzreste zu entfernen ("Polymerreste", "Gitter", Vails, etc.). Diese chemischen Zusammensetzungen sind auch bei einer Nach-CMP-Reinigung und zum Polieren von Kupferwafern bei der CMP-Planarisierung anwendbar.

[0003] An manchem Punkt des nasschemischen Behandelns (zum Metallätzen oder bei der Nachätzrückstandsentsorgung etc.) eines Wafers in der Halbleiterindustrie (oder von Flachbildschirmen, mikroelektromechanischen Vorrichtungen etc.) muss das Material einen Spülschritt oder einen Nachreinigungsbehandlungsschritt "durchlaufen". Solche Spülschritte sind so gestaltet, dass die in dem vorhergehenden Schritt aufgebrauchten Chemikalien entfernt werden, und dass jegliche weiteren chemischen Auswirkungen durch die vorherigen Chemikalien gestoppt werden. Diese Lösungen sind auch so gestaltet, dass sie Feststoffpartikel auf den Substratoberflächen verringern. Spülungen stellen im Allgemeinen ein Zweiteilesystem dar, d. h. ein Bad, das eine "milde" organische Chemikalie enthält (milde Lösungsmittel verdünnen die vorherige Amin-basierende Chemikalie nur und können Isopropylalkohol (IPA) oder N-Methylpyrrolidon (NMP) sein), gefolgt von einer Wasser-Spülung und schließlich einem Trocknungsschritt, welcher aus einer Dampf-IPA-Trocknung bestehen kann. Bei manchen Anlagen wird das Produkt direkt von der primären chemischen Behandlung in entweder IPA oder Wasser eingebracht. In manchen Fällen ist das Wasserbad mit CO<sub>2</sub> gesättigt, um den pH-Wert des Bades auf einen leicht niedrigeren pH-Wert (sauer) einzustellen.

[0004] Als Beispiel der Ergebnisse, die mit einem Spülsystem des Standes der Technik erhalten werden, ist **Fig. 1** ein Diagramm der Ergebnisse, die mit einer Computersimulation von Sandia Laboratories unter Verwendung von Fluidströmungsgleichungen für einen Schnell-Dump-Spüler (QDR = Quick Dump Rinser), in welchem ein Wasserspray auf die Wafer-Oberflächen gerichtet wird, welche mit einer Amin-enthaltenden nasschemischen Lösung behandelt worden war, erhalten wurden, wobei das Wasser von der Spülung in einem Bad, in welchem die Wafer enthalten sind, gesammelt wird. Der Boden des Bades wird dann geöffnet, um das gesammelte Wasser schnell auszukippen. Wie gezeigt ist, verbleiben anstelle der theoretischen niedrigen auf den Wafern verbleibenden Aminmengen wie es durch Kurve **4** gezeigt wird, höhere Aminmengen, wie es durch die typische Kurve **6** oder die Kurve **8** des ungünstigsten Falls gezeigt wird.

[0005] Mehrere der gegenwärtigen Spüllösungsmittel weisen einen niedrigen Flammpunkt (der Flammpunkt von IPA beträgt 22°C, geschlossener Tiegel, der von NMP beträgt 86°C, geschlossener Tiegel) und/oder SARA-Titel III-Protokolle auf. Ein SARA-Titel III-Protokoll bedeutet, dass die Chemikalie kontrolliert und die Mengen jährlich der Regierung mitgeteilt werden müssen. Isopropylalkohol und NMP sind in der Liste von mehreren hundert Verbindungen enthalten.

## Relevante Literatur

[0006] "Metal Corrosion in Wet Resist-Stripping Process", Pai, P., Ting, C., Lee, W.; Kuroda, R. SEMI CMP User & Supplier Workshop; October 18–19, Austin, Texas.  
 Jairath R. et al.; Proc. of Mat. Research Soc., Spring Meeting, Vol.337, S.121. Fruitman, C. et al.; VMIC 1995, Santa Clara, California.  
 Scherber, D.; Planarization Technology, CMP; July 19, San Francisco, California.  
 Semiconductor Pure Water and Chemicals Seminar; March 4, 1996; Santa Clara, California.

Kaufman, F.; J. Electrochem. Soc. 138(11), S. 3460, 1991.

Allied Signal: "Hydroxylamine Redox Properties."

[0007] Die Erfindung löst die folgenden mit dem Stand der Technik verbundenen Probleme:

- Sie verringert oder eliminiert Korrosionsprobleme
- Sie eliminiert die Verwendung entzündlicher Lösungsmittel
- Sie eliminiert SARA-Titel III-Chemikalien
- Sie verringert mobile Ionen und Übergangsmetallionen

[0008] Die Nachreinigungsbehandlungslösung dieser Erfindung weist die folgenden Merkmale auf:

- auf Wasser basierend
- weist vorzugsweise einen pH-Wert zwischen 4,2 bis 4,4 auf
- eine hohe Neutralisationskapazität
- so gestaltet, dass sie mobile und Übergangsmetall"-Ausschuss"-Ionen kontrolliert
- mögliche Reparatur von Metalloxid-Schäden

[0009] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Entfernung von chemischen Resten von metallischen oder dielektrischen Oberflächen, wobei die chemischen Reste in einem vorhergehenden Verfahrensschritt aufgebracht worden waren, und zum Stoppen weiterer chemischer Wirkungen, die von den chemischen Resten ausgehen, bereit, wobei das Verfahren das Inkontaktbringen des Metalls oder der dielektrischen Oberfläche mit einer Zusammensetzung umfasst, wobei die Zusammensetzung eine wässrige Lösung umfasst, die einen pH-Wert zwischen 3,5 und ungefähr 7 aufweist und

- (a) eine monofunktionelle, difunktionelle oder trifunktionelle organische Säure;
- (b) eine puffernde Menge Hydroxylamin enthält.

[0010] Das Verfahren gemäß der Erfindung zur Entfernung von chemischen Resten von einer metallischen oder dielektrischen Oberfläche umfasst das Inkontaktbringen des Metalls oder der dielektrischen Oberfläche mit der obigen Zusammensetzung für eine Zeitdauer, die ausreicht, um die chemischen Reste zu entfernen.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0011] **Fig. 1** ist ein Diagramm, das die Ergebnisse zeigt, welche mit einem Verfahren des Standes der Technik erhalten wurden.

[0012] **Fig. 2** ist ein Flussdiagramm, welches eine typische Verfahrenssequenz zeigt, in welcher die Nachreinigungsbehandlung dieser Erfindung vorteilhafterweise eingesetzt wird.

[0013] **Fig. 3** ist ein Diagramm, bei welchem die Korrosionsrate eines Al-Metalls auf einem Wafer gegen die Menge eines Amins, das in einem Wasserspülsystem gelöst ist, aufgetragen ist.

[0014] **Fig. 4** ist ein Pourbaix-Diagramm für Al.

[0015] Die **Fig. 5A bis 5C** sind Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (SEM) vergleichbarer Ergebnisse, die mit und ohne die Verwendung der Nachreinigungsbehandlung dieser Erfindung erhalten wurden.

[0016] Die **Fig. 6-8** sind Balkendiagramme, die die Ergebnisse zeigen, welche mit der Erfindung erhalten wurden.

#### BESCHREIBUNG SPEZIFISCHER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0017] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren, das eine neue Reihe von Chemikalien involviert (Nachreinigungsbehandlungslösungen), welche zur Behandlung von Substraten gestaltet sind. Die Nachreinigungsbehandlungen weisen sechs wichtige Merkmale auf:

1. Neutralisieren wesentlicher Mengen von Hydroxylamin-basierenden, Amin-basierenden und Alkanolamin-basierenden Chemikalien.
2. Sie können bei einer Nach-CMP-Reinigung verwendet werden, um chemische Additive und Aufschlammungspartikel von Wafer-Oberflächen zu entfernen.
3. Sie sind wässrige Lösungen, das bedeutet, dass sie keinen Flammpunkt besitzen.
4. Die Bestandteile sind nicht auf den SARA-Titel III-Listen.
5. Sie verringern die Menge mobiler Ionen und "Ausschuss"-Übergangsmetallionen, die auf der Oberfläche des Wafers absorbiert sind.
6. Es ist eine milde Oxidationslösung, die so gestaltet ist, dass sie Schädigungen auf den Metalloxidfilmen nach dem Amin-Chemikalien-Schritt "reparieren" kann.
7. Sie verhindern die Bildung eines Amin-Präzipitats, wie es bei IPA-Spülungen vorkommen kann.

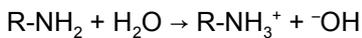
[0018] In Bezug auf die Zeichnungen, insbesondere auf **Fig. 2**, ist dort eine typische Verfahrenssequenz der

Erfindung gezeigt. Nach einem Ätzschritt **10** werden ein Veraschungsschritt **12**, ein Nassschemieschritt **14** oder sowohl ein Veraschungsschritt **12** als auch ein Nassschemieschritt **14** verwendet, um Photoresist- und Ätzreste zu entfernen. Gemäß dem Stand der Technik wird eine carbonisierte Wasser-Spülung **16**, eine Isopropylalkohol-Spülung **18** oder eine N-Methylpyrrolidon-Spülung **20** verwendet, um Trümmer und jegliche verbleibenden Nasschemikalien von dem geätzten Substrat zu entfernen. Gemäß der Erfindung wird die Nachreinigungsbehandlungslösungsspülung **22** anstelle der Spülungen **16**, **18** oder **20** verwendet. Eine DI-Wasser-Spülung **24** vervollständigt die Verfahrenssequenz, die in **Fig. 2** gezeigt ist.

## Hintergrund

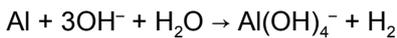
### Nachätzrückstandschemikalien-Neutralisierung

[0019] Ein wichtiges Merkmal der Nachreinigungsbehandlungsschemie ist ihre Fähigkeit, Amineigenschaften, welche von dem Bad mit den Wafern und der Wanne ausgeübt (ausgetragen (drag out)) werden, schnell zu neutralisieren. Es ist klar, dass niedrige Konzentrationen (3–20%) an Aminen in Wasser-Spülungen eine Korrosion von Metallstrukturen, insbesondere Al-Metallstrukturen, verursachen können (siehe **Fig. 3**). Der primäre Grund ist, dass das Amin mit Wasser reagiert, um Hydroxidationen zu bilden:



[0020] Die Hydroxylgruppen greifen dann die Metalloberfläche oder die Korngrenzen an und "ätzen" die Strukturen.

[0021] Ein möglicher Mechanismus für diesen Angriff ist, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches ein amphoterer Material ist, durch Säuren mit einem pH-Wert < 4 oder Basen mit einem pH-Wert > 10 entfernt werden kann:



[0022] **Fig. 3** veranschaulicht die Korrosionsrate von Al-Metall auf einem Wafer, aufgetragen gegen die Menge von Aminen, die in einem Wasserspülungssystem gelöst sind. Das Diagramm zeigt deutlich, dass sehr kleine Mengen von Aminen sehr korrosiv gegenüber dem Metall sind.

[0023] Die Verwendung einer sauren Spüllösung, die aus Schwefelsäure oder Salpetersäure ( $K_a > 1$ ) besteht, würde die Amine neutralisieren, aber solange der pH-Wert nicht vorsichtig auf oberhalb von 4 eingestellt wird, werden viele Metalle leicht korrodieren (siehe **Fig. 4**, Pourbaix Diagramm für Aluminium). Es könnte sehr schwierig sein, die chemische Aktivität der Nachreinigungsbehandlungsspülung mit solchen Säuren während ihrer Haltbarkeit zu kontrollieren.

[0024] Mehrere Mineralsäuren, Schwefelsäure und Salpetersäure werden verwendet, um Metalloxidreste vor Beschichtungsverfahren zu ätzen oder zu entfernen, oder um Kesselstein von Kesselrohren zu entfernen. Viele organische Säuren (Zitronensäure, Glukonsäure, Essigsäure) weisen pH-Werte auf, die niedrig genug sind (1,5 bis 2,3), sodass sie zur Entfernung von Metalloxiden oder Kesselstein verwendet werden können. Es bestehen viele kommerzielle Formulierungen, die verschiedene Arten von Säuren verwenden, um Metallstrukturen "abzubeizen". Diese Prozeduren wären schädlich für Verfahren in der Halbleiterindustrie.

[0025] Wie diese Erfindung zeigen wird, sind die Nachreinigungsbehandlungslösungen nicht dazu gestaltet, um Metalloxide zu entfernen, sondern um die Oxidschicht zu erhalten. Daher muss der pH-Wert der Lösung so modifiziert sein, dass nur Amin-Verunreinigungen neutralisiert werden, ohne dass die Metalloxid-Beschichtungen zerstört werden.

[0026] Isopropylalkohol-Spüllösungen sind entzündlich, und die Chemikalie ist auf der SARA-Titel III-Liste. Die carbonisierten Wasserspüllösungen besitzen wegen der begrenzten  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit in Wasser nur eine begrenzte Neutralisationskapazität.

### Nach-Reinigungsverfahren bei chemisch-mechanischer Planarisierung

[0027] Sowohl die interdielektrischen Schichten als auch die Metallpolierverfahren für chemisch-mechanische Planarisierungs-(CMP)-Verfahren müssen schließlich einen Endreinigungsschritt durchlaufen, um Spuren von Aufschlammung und der Chemikalien zu entfernen. Obwohl das Verfahren einfach zu sein scheint, d. h. ein Bürstenschrubben- und ein Spülzyklus, wird ein beträchtlicher Aufwand betrieben, um zu bestimmen, ob das Verfahren entweder ein Bürsten von einer Seite, beiden Seiten, ein Einzelwafer- oder Chargenbehandeln, Sprüngeräte oder sogar Tauchtanks beinhalten sollte. Kürzlich beurteilte eine Ingenieurgruppe, die mit Nachreinigungs-CMP arbeitet, die Wafer-Sauberkeit, (Aufschlammungs- und Block(pad)partikel- und metallische Kontamination) als das wichtigste Anliegen bei dem Nachreinigungsschritt. Die Verfahrens-Zuverlässigkeit und die Defektmesstechnik waren die zwei anderen wichtigen Anliegen.

[0028] Die Menge restlicher Partikel muss < 0,05 Partikel/cm<sup>2</sup> sein, und 90% dieser Partikel müssen eine Größe von kleiner als 0,2 µm haben. Linienbreiten von 0,35 µm werden die Entfernung von Partikeln bis 0,035 µm oder weniger erfordern. Eine unvollständige Partikelentfernung wird die Waferausbeute herabsetzen. Auch niedrige Grade an Defekten (Kratzer) und eine annehmbare Planarität sind sehr wichtig.

[0029] Die meisten Betriebe haben ihre eigene interne Technologie für ihre Nachreinigungs-CMP-Schritte entwickelt. Die meisten dieser "Chemikalien" beinhalten DI-Wasser mit entweder hinzugefügtem Ammoniumhydroxid oder HF, während manche Firmen die Standardschritte RCA SC-1 (NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O) und SC-2 (HCl : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O) verwenden, die gewöhnlich in dem Front-End-Verfahren verwendet werden.

[0030] Es bestehen fünf Mechanismen zur Entfernung von Verunreinigungen (Partikel und/oder Ionen) von den Wafer-Oberflächen:

- Physikalische Desorption durch Lösungsmittel: Entfernung einer kleinen Menge an stark absorbiertem Material mit einem großen Volumen an schwach absorbiertem Lösungsmittel (Veränderung der Wechselwirkung der Oberflächenladungen)
- Veränderung der Oberflächenladung mit entweder Säuren oder Basen: Die Si-OH-Gruppe kann in Säure protoniert (positiv gemacht) werden oder mit Basen durch Entfernung des Protons negativ gemacht werden.
- Ionenkomplexierung: Entfernung von adsorbierten Metallionen durch Zugabe von Säure (d. h. Ionenaustausch).
- Oxidation oder Abbau von Verunreinigungen: Oxidation von Metallen, organischen Materialien oder der Oberfläche von Aufschlammungspartikeln wird die chemischen Kräfte zwischen den Verunreinigungen und der Substratoberfläche verändern. Die chemische Reaktion kann entweder durch Redox-Chemie oder durch freie Radikale erfolgen.
- Ätzen der Oberfläche: Die Verunreinigung und eine bestimmte Dicke der Substratoberfläche wird aufgelöst.

Siliciumoxidchemie

[0031] Der Mechanismus des dielektrischen Polierens wird noch entwickelt, aber das Polierverfahren scheint zwei gleichlaufende Verfahren zu beinhalten: ein mechanisches Verfahren, das die Verformung der Oberfläche involviert und der chemische Angriff von Hydroxid (OH<sup>-</sup>), um Silanolbindungen zu bilden.

SiO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O	< = = = >	Si(OH) <sub>4(nq)</sub>	pH<9	log K <sub>a</sub> = - 2,7	Gl.1
Si(OH) <sub>4</sub> + <sup>-</sup> OH	< = = = >	SiO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> +2H <sub>2</sub> O	pH>9	log K <sub>a</sub> = - 1,7	Gl.2
SiO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	= = = >	mehrkernige Spezies	pH>10,5		Gl.3
Si(OH) <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	= = = >	(HO) <sub>3</sub> Si--O-- Si(OH) <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O			Gl.4

Tabelle I

[0032] In einer Aufschlammung (kolloidale Suspension) ist der pH-Wert wichtig und für das Siliciumoxidsystem muss er im Bereich von 10 bis 10,5 liegen. Gegenwärtige CMP-Verwender verwenden Siliciumoxid-basierende Aufschlammungen, welche mit Natriumhydroxid "gepuffert" wurden, die jetzt aber mit Kalium- oder Ammoniumhydroxidlösungen formuliert werden. Die Ätzzraten können im Bereich von 1700 Å/min sein.

[0033] Wenn der pH-Wert zu hoch ist, können die mehrkernigen Spezies anfangen, auf unvorhersehbare Weise auszufallen. Es besteht auch die Möglichkeit eines Oxidationsprozesses unter Bildung von SiO-Si-Bindungen, Gleichung 4.

[0034] Es bestehen andere wichtige Merkmale der Siliciumoberfläche, welche die Ätzzraten und die letztlichen Oberflächenbedingungen beeinflussen; (Metallkontamination und mögliche Mikrokratzer). Wie oben erwähnt, sind auf einer typischen Siliciumoberfläche unter neutralen oder basischen Bedingungen -OH-Gruppen (die Siliciumoberfläche ist damit bedeckt). Die Siliciumoberfläche ist hydrophil (die Oberfläche ist "benetzbar"). Diese Gruppen aktivieren die Oberfläche zu einer Anzahl möglicher chemischer oder Physioabsorptions-Erscheinun-

gen. Die Si-ON-Gruppen besitzen eine schwach saure Wirkung, welche die Bildung von Salzen und den Austausch des Protons ( $H^+$ ) gegen verschiedene Metalle erlaubt (ähnlich zu den Ionenaustauschharzen). Diese  $SiO^-$ - und  $Si-OH$ -Gruppen können auch als Liganden zur Komplexbildung von Al, Fe, Cu, Sn und Ca dienen. Natürlich ist die Oberfläche sehr dipolar und somit können elektrostatische Ladungen akkumulieren oder verloren gehen, abhängig von dem pH-Wert, der Ionenkonzentration oder Ladung der Gesamtlösung. Diese akkumulierte Oberflächenladung kann als Zeta-Potential gemessen werden.

[0035] Wenn die Silicium (Si)-Fläche unterhalb der Oxidschicht aufgrund eines zu aggressiven Polierverfahrens freigesetzt wird, könnte dies zu elektrochemischen Problemen führen, da Silicium ein niedriges Redox-Potential besitzt, was dazu führen kann, dass Cu, Au, Pt, Pd, Hg und Ag auf die Siliciumfläche "plattiert" werden. Auch das Aussetzen an Licht wird die Redox-Reaktion von Kupfer bewirken. Das Licht wird in dem Halbleiter-Si-Material Elektronen "erzeugen", das dann das Kupferion zu  $Cu^0$  reduziert.

#### CMP-Metallchemie

[0036] Es wurde auch festgestellt, dass diese Nachreinigungsbehandlungslösungen verwendet werden können, um eine CMP-Planarisierung von Kupfermetallfilmen durchzuführen. Diese Art von Polieren beruht auf der Oxidation der Metalloberfläche und dem nachfolgenden Abrieb der Oxidfläche mit einer Emulsionsaufschlämmung. In diesem Prozess ist der pH-Wert der Chemikalie wichtig. Die allgemeinen Gleichungen sind ( $M$  = Metallatom):  $M^0 \rightarrow M^{n+} + n e^- + [Ox]_y \rightarrow Mo_x$  oder  $[M(OH)_x]$

[0037] Bei idealen Bedingungen wird die Rate der Metalloxid( $MO_x$ )-Bildung ( $V_f$ ) gleich der Rate des Oxidpolierens ( $V_p$ ) sein, ( $V_f = V_p$ ). Wenn der pH-Wert zu niedrig ist (sauer), dann kann die Chemikalie schnell in das Oxid eindringen und das Metall angreifen ( $V_f < V_p$ ), sodass das Metall ohne jegliche weitere Oxidbildung freigelegt wird. Dies bedeutet, dass alle Metallflächen an höheren Stellen und in Tälern zu gleicher Rate entfernt werden. Eine Planarisierung der Oberfläche wird nicht erreicht. Dies könnte dazu führen, dass Metallstecker (metal plug connectors) unterhalb der Planarisierungsoberfläche eingelassen werden ("dishing"), was schließlich zu einer schlechten Stufenbedeckung und zu einem möglichen schlechten Kontaktwiderstand führen wird.

[0038] Wenn der pH-Wert zu hoch ist (basisch), dann kann die Oxidschicht undurchdringlich für Chemikalien sein und das Metall wird passiv, ( $V_f > V_p$ ) und die Metallpolierungsrate wird langsam. Das selektive Metallpolieren zu Oxid reicht im Allgemeinen von 20 bis 100 : 1, abhängig von der Metallart. Wolfram-Metall sollte Selektivitäten  $> 50 : 1$  für Metall zu Oxid besitzen, Kupfer könnte eine Selektivität von  $> 140 : 1$  Metall zu Oxid besitzen. Die Ätzraten können bis zu 7000 Å/min sein. Die chemische Diffusionsrate und die Art der Metalloxidfläche sind wichtig für ein erfolgreiches Planarisierungsverfahren. Ein detaillierter Mechanismus wurde von Kaufman, F.; J. Electrochem. Soc.; 138 (11), S.3460, 1991 vorgeschlagen.

[0039] Kupferfilme stellen ein schwieriges Problem dar, da es ein weiches Metall ist und leicht durch Aufschlämmungspartikel beschädigt wird. Die chemischen Additive können sehr wichtig sein, um diese Unvollkommenheiten wegzuzüchten.

#### Arten von Chemikalien

[0040] In diesen Nachreinigungsbehandlungsformulierungen können eine Vielzahl von Chemikalien verwendet werden.

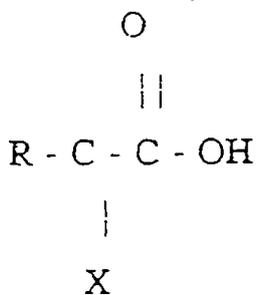
#### Säuren

[0041] Es gibt eine Vielzahl organischer Chemikalien, die bei den Nachreinigungsbehandlungschemikalien verwendet werden können. Die Art der organischen Säure ist sehr wichtig. Manche möglichen Säuren und ihre  $pK_a$ -Werte sind wie folgt:

<b>Einbasig</b>	<b>pK<sub>a1</sub></b>	<b>pK<sub>a2</sub></b>	<b>pK<sub>a3</sub></b>
Ameisensäure	3,8		
Essigsäure	4,8		
Propionsäure	4,9		
N-Buttersäure	4,9		
Isobuttersäure	4,8		
Benzoessäure	4,2		
<b>Zweibasig</b>			
Ascorbinsäure	4,2	11,6	
Glukonsäure	3,5	4,7	
Äpfelsäure	3,4	5,1	
Malonsäure	2,8	5,7	
Oxalsäure	1,3	4,3	
Succinsäure	4,1	5,6	
Weinsäure	2,9	4,2	
<b>Dreibasig</b>			
Zitronensäure	3,1	4,8	6,9
Gallussäure	4,2	8,9	

Tabelle II

Allgemeine Struktur der Säure



X = -OH, -NHR, -H, -Halogen, -CO<sub>2</sub>H und -CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H, -CHOH-CO<sub>2</sub>H

R = im Allgemeinen aliphatisch, H oder aromatisch

[0042] Die Konzentrationen können von 1 bis 25 Gew.% variieren. Der wichtige Faktor ist die Löslichkeit der Säure- und Baseprodukte mit jeglichen zusätzlichen Mitteln in den wässrigen Lösungen.

## Basen

[0043] Die basische Komponente zur Einstellung des pH-Wertes der Puffer-Nachreinigungsbehandlung ist Hydroxylamin, als freie Base, welches zusammen mit anderen Hydroxylaminsalzen (Sulfat, Nitrat, Chlorid etc.) verwendet werden kann.

## Oxidationsmittel

[0044] Die Integration von Oxidationsmitteln ist ein wichtiger Teil dieser Erfindung. Wenn die Metallstrukturen von Nachätzresten oder nach einer CMP-Planarisierungsbehandlung gereinigt werden, kann die Oxidbeschichtung der Metallfläche beschädigt (entfernt) worden sein. Es ist vorteilhaft, wenn diese beschädigte Metallfläche vor weiteren Herstellungsverfahrensschritten, welche den Schaden vergrößern könnten und die Vorrichtung möglicherweise wertlos machen könnten, repariert wird. Gewöhnlich wurde eine Mischung von Was-

Wasserstoffperoxid in IPA als separaten Verfahrensschritt verwendet. Manche Anwender tauchen die Wafer für mehrere Sekunden bis Minuten in ein Wasserstoffperoxid-Bad. Die Wafer werden dann schließlich in Wasser gespült und getrocknet. Der Nachteil ist, dass neben den üblichen Spülbädern ein separates Bad vorhanden sein muss.

[0045] Es wäre ein Vorteil, wenn das Oxidationsmittel in einem der Spülbäder enthalten sein könnte. Wasserstoffperoxid ist eines der üblichsten kommerziell erhältlichen Oxidationsmittel. Wasserstoffperoxid weist eine kurze Haltbarkeit auf und könnte ein zu aggressives Oxidationsmittel sein, welches dicke Metalloxidfilme bilden würde, welche darauffolgende Verfahrensschritte beeinträchtigen könnten.

[0046] Das Redoxpotential für Wasserstoffperoxid (sauer) und Hydroxylamin (in Säure und Base) ( $E_v$  bei SHE) sind wie folgt:



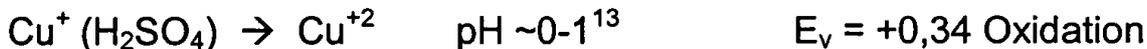
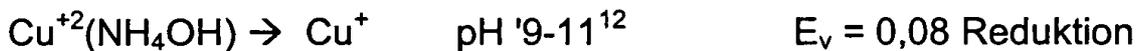
[0047] Zum Glück werden wenige Metallionen zum Oxidationszustand 0 reduziert, wenn Hydroxylamin unter reduzierenden Bedingungen (basische Lösungen) verwendet wird. Dies ist in CMP-Verfahren wichtig, um eine Kontamination der Wafer-Oberfläche mit Metallpartikeln zu vermeiden.

[0048] Neben der Tatsache, dass es ein Redoxmittel ist, kann Hydroxylamin wie Ammoniak mit vielen Metallen Komplexsalze bilden, einschließlich  $Al(SO_4)_2 \cdot NH_2OH \cdot H_2O$  und  $Cu(X)_2 \cdot NH_2OH \cdot H_2O$ .

[0049] Ein wichtiger Vorteil der Verwendung von Hydroxylamin-artigen Verbindungen sind ihre Abbauprodukte. Abhängig von dem pH-Wert, den Metallionen und der Konzentration der Lösung wird Hydroxylamin zu Wasser, Stickstoff, Ammoniak und  $N_2O$  abgebaut. Die Bildung von Stickstoff erfolgt auch durch eine langsame interne Redox-Reaktion bei pH-Werten oberhalb von 8.

[0050] Die freie Base Hydroxylamin ist, abgesehen von der Tatsache, dass sie eine gute Base ist, unter sauren Bedingungen ein mildes Oxidationsmittel. Solche Oxidationsmittel weisen eine gute Haltbarkeit auf und werden unter normalen Verfahrensbedingungen (bis zu 30 min) keine dicken Oxidfilme bilden.

[0051] Hydroxylamin ist ein selektiveres (kontrollierbarer) Oxidations- und Reduktionsmittel. Diese zweiseitige Fähigkeit wird erreicht, indem der pH-Wert von saurem zu basischem Medium verändert wird, d. h.



[0052] Weitere Oxidationsmittel schließen Ammoniumperoxydisulfat, Peressigsäure, Harnstoffhydroperoxid und Natriumpercarbonat oder Natriumperborat ein.

[0053] Die Konzentrationen können von 0,5 bis 30 Gew.% variieren.

#### Chelatisierungsmittel

[0054] Ein zusätzliches Merkmal dieser Erfindung ist, zusätzlich kleine Mengen an Metallionen-Chelatisierungsmittel zuzugeben, welche Übergangsmetallionen-Komplexe bilden können. Die Chelatisierungsmittel schließen di-, tri-, tetrafunktionelle Gruppen, d. h. EDTA, Oxime, Milchsäure, 8-Hydroxychinolin und andere wohlbekanntes Mittel ein, die unter sauren Bedingungen chelatisieren. Andere mögliche Mittel sind Polyethylenoxid, Polyethylenimin und Kronenether. Die letzteren zwei Verbindungen weisen eine veränderliche Affinität für mobile Ionen auf (Li, Na, K und bestimmte Erdalkalitionen). Die Konzentrationen variieren vorzugsweise von 0,01 bis 10 Gew.%.

#### Oberflächenaktive Mittel

[0055] In diesen Formulierungen können oberflächenaktive Mittel (nichtionische, anionische und kationische) enthalten sein. Obwohl die Oberflächenspannungen der Nachreinigungsbehandlungslösungen  $\sim 70$  Dyne/cm sein werden, können spezielle Situationen vorliegen, bei welchen die Oberflächenspannung verringert werden muss.

#### BEISPIELE

##### Punkt 1

[0056] Die Nachreinigungsbehandlungslösungen werden verschiedene organische Säuren mit Dissoziations-

konstanten von niedriger als 1 enthalten. Beispiele schließen Ameisen-, Essig-, Propan-, Buttersäuren oder difunktionelle oder trifunktionelle wasserlösliche organische Säuren, d. h. Zitronensäure etc. ein.

[0057] Wenn ein Nachreinigungsbehandlungsbad nur kleine Mengen an Aminen (ein oder zwei Wannenbeladungen an Wafern) neutralisieren kann, würde dies aufgrund des häufigen Erfordernisses, die Lösung auszutauschen, die Kosten des Wafer-Reinigungsverfahrens erhöhen. Diese Auswirkung kann durch das folgende Beispiel überwunden werden.

#### Beispiel 1

[0058] Es wurden Experimente durchgeführt, um die "Pufferkapazität" oder Amin-Neutralisierungsstärke einer Nachreinigungsbehandlung zu bestimmen. Die Chemikalie wurde so gestaltet, dass Amine bis zu einem pH-Wert der Lösung von 7 neutralisiert werden. Wenn der pH-Wert über diesen Wert ansteigt (basischer wird), steigt die Möglichkeit einer Metallkorrosion an.

[0059] Die allgemeine Verfahrensweise für den Test war, eine 100 g-Probe der Nachreinigungsbehandlungslösung (89 Teile Wasser, 8 Teile Zitronensäure und 3 Teile 50% Hydroxylamin) in einem Gefäß mit einem magnetischen Rührstäbchen zu verwenden. Der pH-Wert wurde mit einem Fischer-pH-Meter überwacht, welcher eine Zweipunktkalibrierung aufwies.

[0060] Es wurden verschiedene Aminchemikalien zugegeben, bis ein pH-Wert von 7 erreicht war.

Chemikalie	Prozent in Endlösung	End-pH-Wert
A = 55% DGA; 10% Gallussäure; 30% HDA; 5% H <sub>2</sub> O	13%	7
B = 27,5% DGA; 27,5% MEA; 30% HDA; 10% Gallussäure; 5% H <sub>2</sub> O	11,5%	7,2
C = 60% DGA; 5% Catechin; 35% HDA	10,7%	7,1
D = 100% NMP	1666+%	6,2
E = 50% NMP; 50% DGA	57%	7,4

**Tabelle III**

(% in Endlösung = Aminmenge/100 g Nachreinigungsbehandlung + Amin)

Abkürzungen: DGA = Diglykolamin; HDA = Hydroxylamin (ausgedrückt als prozentualer Anteil einer kommerziell erhältlichen 50%igen wässrigen Lösung); MEA = Monoethanolamin; NMP = N-Methylpyrrolidon.

[0061] Die Amin- und Amin/Hydroxylamin-Chemikalien werden von EKC Technology, Inc., Hayward, CA verkauft.

[0062] Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe von Zusammensetzung D den pH-Wert nie über 7 ansteigen lässt, und dass Zusammensetzung E eine ähnliche aber geringere Wirkung auf die Nachreinigungsbehandlung aufweist.

[0063] Die Daten für die Zusammensetzungen A, B und C können verwendet werden, um die potenzielle Neutralisationskapazität zu berechnen, angenommen, ein typisches Spülbad weist 6,5 Gal (24,6 l) auf, dann wird die Menge an zugegebenen Aminen im Bereich zwischen 2,6 bis 3,2 l liegen. Daher wird, wenn ein Austrag von ~ 22 g Amin/25 Wafer-Wanne die Anzahl an Wafer-Wannen im Bereich von 120 bis 145 Wannen liegt.

## Punkt 2

[0064] Ein weiteres Verfahren, um die "Pufferkapazität" der Nachreinigungsbehandlung zu testen, und um zu zeigen, dass die Lösung die Metallfilme nicht ätzt, ist, Proben der Nachreinigungsbehandlungslösung, die in Beispiel 1 verwendet wird, zu nehmen und 8–10 Gew.% verschiedener Arten an Hydroxylamin- und/oder Amin-Chemikalien zuzugeben. Die bedeckten Metall-Wafer wurden für 30 min in die "gedopte" Lösung getaucht und dann in DI-Wasser gespült. Der Widerstand ( $\text{Ohm}/\text{cm}^2$ ) der Filme wurde vor und nach dem Test gemessen. Die gewichtsprozentualen Angaben der EKC Technology-Chemikalien aus Tabelle III von Beispiel 1 sind in Klammern angegeben.

## Beispiel 2

		<b>davor</b>	<b>danach</b>
C (8%)	Al	66,98 ± 0,814	67,11 ± 0,1,202
	Ti	2,527 ± 1,147	2,499 ± 1,038
	W	440,9 ± 0,583	440,2 ± 0,562
E (10%)	Al	67,50 ± 3,030	66,73 ± 2,921
	Ti	2,476 ± 2,264	2,460 ± 2,313
	W	443,8 ± 0,466	442,9 ± 0,348
A (8%)	Al	65,16 ± 1,990	64,95 ± 1,168
	Ti	2,523 ± 1,120	2,516 ± 1,147
	W	429,9 ± 1,302	429,7 ± 1,279

Innerhalb des experimentellen Fehlers zeigen die Ergebnisse, dass kein Verlust der Metalldicke auftrat.

Al = Al/0,5 % Cu, 5000 Å; Ti = 3000 Å; W = Ti 100 Å, W 5000 Å

Tabelle IV

[0065] Gemusterte Wafer wurden mit der Nachreinigungsbehandlungslösung, die in Beispiel 1 verwendet wurde, die mit Amin-Nasschemikalien versetzt wurde, getestet, um die Wirkung von Hydroxylamin und/oder Amin-Nasschemie-Austrag zu simulieren. **Fig. 5A** zeigt einen gemusterten Wafer vor dem Behandeln mit einer beliebigen Nasschemikalie als Kontrolle. Die gemusterten Wafer wurden für 30 min in die gedopten Lösungen getaucht, bevor sie mit DI-Wasser gespült wurden. **Fig. 5B** zeigt die Ergebnisse, die mit der Nachreinigungsbehandlungslösung von Beispiel 1 erhalten wurden, zu welcher 10 Gew.% Lösung E gegeben wurden (Tabelle III). **Fig. 5C** zeigt die Ergebnisse, die mit der Nachreinigungsbehandlungslösung von Beispiel 1 erhalten wurden, zu welcher 8 Gew.% Lösung C gegeben wurden (Tabelle III). Diese SEM-Aufnahmen zeigen ferner, dass nach dem Durchlauf durch die Nachreinigungsbehandlungslösung, die mit verschiedenen Hydroxylamin- und/oder Aminchemikalien "gedopt" war, kein Angriff der Metallstruktur auftrat.

## Punkt 3

[0066] Gegenwärtige Wolframmetall-CMP-Planarisierungschemikalien sind entweder Wasserstoffperoxid- oder Eisennitrat-Lösungen. Abgesehen von der Tatsache, dass die Metalloxidfilme beschädigt werden, können diese Chemikalien mobile und Übergangsmetallionen in die Metallfilme einbringen.

[0067] Die Nachreinigungsbehandlungslösungen können als Nach-CMP-Reinigungsbehandlungskemikalien verwendet werden. Während der CMP-Metallplanarisierung werden die Chemikalien-Aufschlammungslösungen die natürlichen Oxidfilme auf dem Metall zerstören. Die Reparatur dieser Metalloxidschicht erfordert ein Oxidationsreagenz, welches stabil ist, und welches nicht zu einer Kontamination mit mobilen Ionen beiträgt, die Umgebung nicht "anfärbt" und im Allgemeinen umweltfreundlich ist. Wasserstoffperoxid-Systeme sind nicht stabil und können Oxide mit einer Dicke von mehreren  $\mu\text{m}$  bilden, wenn sie nicht genau kontrolliert werden.

[0068] Hydroxylamin (oder die Salze davon) in der sauren Lösung stellt ein mildes Oxidationsmittel dar ( $E^0 = -0,05 \text{ V}$ ).

## Beispiel 3

[0069] Die folgenden Daten zeigen die Wirkung von Spülungen, die organische Säuren enthalten und mit entweder Hydroxylamin oder Ammoniumhydroxid auf einen End-pH-Wert von 4,5 gepuffert sind.

	<b>Lösung 1</b>	<b>Lösung 2</b>
Propionsäure	92 Teile	92,5 Teile
Wasser	808 Teile	808 Teile
Salicylsäure	1 Teil	0
Salicylaldoxin	0,2 Teile	0
27% NH <sub>4</sub> OH	31 Teile	
50% NH <sub>2</sub> OH		35,6
pH-Wert	4,5	4,5

Tabelle V

[0070] Titan-Stücke (1,33 g) und ein Ti-Wafer mit 4000 Å wurden für 24 h bei Raumtemperatur in die Lösungen eingebracht. Die Proben wurden mit IPA und Wasser gespült und getrocknet und dann gewogen.

	<b>Lösung 1</b>	<b>Lösung 2</b>
Ti-Stück	-0,0071%	+0,0075%
Ti-Wafer	keine Veränderung	keine Veränderung

Tabelle VI

[0071] Die Daten zeigen, dass die Metallproben, die mit Hydroxylamin-gepufferten Lösungen bearbeitet wurden, nicht geätzt waren (Gewichtsverlust) sondern einen leichten Gewichtszuwachs aufwiesen (Zunahme der Oxiddicke).

[0072] Es wurden auch andere Nachbehandlungslösungen getestet.

	<b>Lösung 3</b>	<b>Lösung 4</b>
Zitronensäure	75 Teile	75 Teile
Wasser	825 Teile	825 Teile
27% NH <sub>4</sub> OH	22,2 Teile	
50% NH <sub>2</sub> OH		18,6 Teile
pH-Wert	4,5	4,5

Tabelle VII

[0073] Titan-Stücke und Ti-Wafer (4000 Å) wurden in Lösung C von Beispiel 1 eingebracht, welche für 30 min auf 65°C erhitzt wurde. Die Proben wurden dann in eine IPA-Lösung oder in die Behandlungslösungen transferiert.

	<b>IPA</b>	<b>Lösung 3</b>	<b>Lösung 4</b>
Ti-Stück	+0,023%	+0,014%	+0,020%
Ti-Wafer	n.d.	+0,044%	+0,030%

Tabelle VIII

[0074] Die Daten zeigen, dass obwohl die Chemikalie der Lösung C in die IPA- oder Behandlungslösungen eingebracht wurde, keine nachteiligen Auswirkungen (Gewichtsverlust) auftraten. Ein Fachmann würde durch die IPA-Spülung keine Auswirkung erwarten, da kein Wasser vorhanden ist, um das korrosive Hydroxidion zu

begünstigen, jedoch konnten die wässrigen Nachreinigungsbehandlungslösungen jegliche Hydroxyl/Aminspezies, die von der Chemikalie von Lösung C gebildet wurden, erfolgreich neutralisiert werden. Deshalb trat kein Gewichtsverlust auf.

#### Punkt 4

[0075] Ein weiteres wichtiges Merkmal dieser Nachreinigungsbehandlungslösungen ist, dass die Metallmerkmale auf dem Wafer nicht geätzt oder korrodiert werden dürfen, nachdem sie aus der Aminreinigungskemikalie entfernt wurden. Dies ist ähnlich zu dem oben angegebenen Punkt, welcher die Nach-CMP-Reinigungsverfahren betrifft.

[0076] Dieser Punkt wurde mit Wafern getestet, die mit verschiedenen Metallen, im Allgemeinen zwischen 3000 und 5000 Å, beschichtet waren.

#### Beispiel 4

[0077] Verschiedene Metall-beschichtete (blanket) Wafer, mit 3000 bis 5000 Å an Al/(0,5%)Cu, Ti, TiW, W, Ta und Cu, wurden mit der Nachreinigungsbehandlungslösung von Beispiel 1 bei Raumtemperaturbedingungen getestet. Die Lösungen wurden während des einstündigen Tests gerührt.

[0078] Jeder Wafer (mit Ausnahme von TiW) wurde mit einer Prometrix-Vierpunktsonde zur Bestimmung der Beschichtungsmetall-Filmdicke gemessen. Die Wafer wurden dann einzeln in die Chemikalie in Behältern mit magnetischen Rührstäbchen getaucht. Die Wafer wurden mit DI-Wasser gespült und dann mit Stickstoff getrocknet. Die Wafer wurden wieder durch eine Vierpunktsonde gemessen.

[0079] Vierpunktsonden-Messungen zeigen, dass die Ätzrate für Al/(0,5%)Cu, Ti, W und Ta weniger als 1 Å/min war. Der Kupfer-Wafer wies eine Ätzrate von 17 Å/min auf.

[0080] Der TiW-Wafer würde keine Ablesung mit der Sonde ergeben, sodass er auf möglichst genau 0,01 mg eingewogen wurde. Am Ende des Tests hatte der Wafer 0,01 mg hinzugewonnen.

[0081] Die Tabelle IX fasst die Ergebnisse für die getesteten Metalle Innerhalb der Messgenauigkeit zusammen, da die Genauigkeit der Vierpunktsonden-Messungen höchstens 1 Å/min ist, mit Ausnahme von Kupfer.

[0082]

#### Korrosion von Metallen

Al/0,5% Cu	0 Å/min
Ti	0 Å/min
W	0 Å/min
TiW	0 Å/min

[0083] Nachreinigungsbehandlungslösung von Beispiel 1, Raumtemperatur – 60 min.

#### Tabelle IX

[0084] Mit Ausnahme der Ergebnisse für den Kupfer-Wafer (3000 Å mit 100 Å Ti) waren die anderen Ätzraten, wie sie ausgehend von der obigen theoretischen Diskussion erwartet wurden. Die Nachreinigungsbehandlungslösung (Beispiel 1-Zusammensetzung) wurde so gebildet, dass sie bei pH 4 bis 4,5 gepuffert war, was die Oxidfilme auf Metallen nicht angreifen sollte. Diese Ergebnisse stimmen mit den oben für Ti-Wafer, Ti-Stücke und Al-Stücke angegebenen Beispielen überein.

[0085] Obwohl der Kupfer-Wafer eine 17 Å/min-Ätzrate aufwies, ist dies nicht zuviel. Für eine typische 5 min-Spülung wird der Gesamtverlust nur 85 Å betragen.

#### Beispiel 5

[0086] Es ist wichtig zu wissen, ob irgendwelche Kompatibilitätsprobleme zwischen den Nachreinigungsbehandlungslösungen und den Substraten, welche gewöhnlich bei BEOL (Back End of the Line, nach Metallablagerung) in den Halbleiterverfahren angetroffen werden, auftreten werden. Diese Substrate können Metalle (W, Ti, Al und möglicherweise Cu) und auch dielektrische Materialien sein, welche gewöhnlich Borphosphorsilikatglass (BPSG) (~ 5 Gew.% für sowohl Bor als auch Phosphor) und Tetraethylorthosilikat (TEOS) sind.

[0087] Mit einem Geartner Scientific L115-Ellipsometer wurden Filmdicken für beschichtete 3" (7,62 cm) BPSG (3000 Å, verdichtet) und einen 3" (7,62 cm) TEOS (5000 Å)-Wafer bestimmt. Beide Wafer wurden für 60 min bei Raumtemperatur in die Nachreinigungsbehandlungslösung, die in Beispiel 1 verwendet wird, getaucht, dann mit DI-Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet. Die Proben wurden dann auf die Filmdicke

hin bestimmt.

[0088] Innerhalb der Grenzen des Experiments traten keine beträchtlichen Veränderungen der Filmdicke auf. Der anfängliche mittlere TEOS-Wert der Dicke betrug 5119 Å (Standardabweichung 144,6 Å,  $3\sigma$ ) mit einem mittleren Endwert von 5128 Å (Standardabweichung 145,3 Å,  $3\sigma$ ). Die mittleren Dickewerte von BPSG (davor) waren 3095 Å (Standardabweichung 215 Å,  $3\sigma$ ).

#### Punkt 6

[0089] Ein weiteres wichtiges Merkmal dieser Erfindung ist die Fähigkeit, den Grad an bestimmten Übergangs- und mobilen Ionen zu verringern oder zu erniedrigen, welche auf der Wafer-Fläche absorbiert werden könnten. Diese Ionen werden als Verunreinigungen in den Reinigungschemikalien oder als partikuläre Teilchen von der Verfahrensausrüstung oder durch Ablagerungsplasmaätzrückstände, welche während des Ätzverfahrens gebildet werden, in die Wafer eingebracht.

[0090] Ein Weg der Veranschaulichung dieser Chelatisierungswirkung zur Entfernung von Übergangs- und mobilen Metallkationen von einer Wafer-Oberfläche ist, eine Nachreinigungsbehandlungslösung vor und nach dem Eintauchen in die Lösung zu untersuchen.

#### Beispiel 6

[0091] Es wurden Wafer von 3 Inch mit 3000 Å BPSG oder 5000 Å TEOS in eine Lösung getaucht, die aus ~ 100 ppb Natrium, Kalium, Calcium und Eisen(III) zusammengesetzt war. Die Wafer wurden dann mit einem Stickstofffluss getrocknet. Die Wafer wurden dann für 20 min in die Nachreinigungsbehandlungslösung von Beispiel 1 eingetaucht. Die Proben der Lösung, davor und danach, wurden dann durch GFAA analysiert.

Metall (ppb)	BPSG		TEOS	
	davor	danach	davor	danach
Na	44	63	43	52
K	8	23	11	15
Fe	91	105	96	106
Cu	5	5	5	5
Pb	189	196	202	201
Mn	5	5	5	5
Zn	14	17	17	18
Ni	10	5	13	16

Tabelle X

[0092] Die Ergebnisse zeigen, dass nach jedem Test die Na-, K-, Ca- und Fe-Kationen in den Lösungen zugenommen haben. Die Kombination dieser wässrigen Lösung und Chelatisierungsmittel (Zitronensäure und Hydroxylamin) helfen, die Metallkontaminierungen zu entfernen. Die letzten fünf Metalle (Cu bis Ni) wurden als typische Hintergrundwerte hinzugegeben.

#### Beispiel 7

[0093] Wafer mit 3 Inch (7,62 cm) mit 5000 Å thermischem Siliciumdioxid wurden in eine Lösung getunkt, die aus ~ 100 ppb jeweils von Natrium, Kalium, Calcium und Eisen zusammengesetzt war. Die Wafer wurden mit einem Stickstofffluss getrocknet. Die Wafer wurden dann in Stücke geteilt und dann entweder in DI-Wasser oder die Nachreinigungsbehandlungslösung von Beispiel 1 getaucht. Die Proben wurden für 20 min bei Raumtemperatur eingetaucht. Die Proben wurden dann entfernt und in IPA gespült und mit einem Stickstofffluss getrocknet. Die Proben wurden durch TXRF (Gesamt-Röntgenstrahlfluoreszenz) analysiert ( $10^{10}$  Atome/cm<sup>2</sup>). Unter diesen Bedingungen können nur Kalium, Calcium und Eisen gemessen werden. Es wird im Allgemeinen angenommen, dass die Natrium-Konzentrationen (Atome/cm<sup>2</sup>) ähnlich denen der Kalium-Werte sind.

		<b>Thermisches Oxid</b>	
		davor	danach
Nachreinigungs- behandlungslösung von Beispiel 1	K	60	<20
DI-Wasser	K	60	600
Nachreinigungs- behandlungslösung von Beispiel 1	Ca	80	10
DI-Wasser	Ca	80	6200
Nachreinigungs- behandlungslösung von Beispiel 1	Fe	700	50
DI-Wasser	Fe	700	2300

Tabelle XI

[0094] Fig. 6 ist ein Diagramm der obigen Ergebnisse, das die beträchtliche Verbesserung der Kontrolle der mobilen Ionen zeigt, welche mit den Nachreinigungsbehandlungslösungen erhalten wird, während eine DI-Wasser-Spülung hingegen die Menge an vorhandenen mobilen Ionen erhöht.

## Beispiel 8

[0095] Wafer mit 3 Inch (7,62 cm) mit 5000 Å PBSPG und 3000 Å TEOS wurden in eine Lösung getunkt, die aus ~ 100 ppb von jeweils Natrium, Kalium, Calcium und Eisen zusammengesetzt war. Die Wafer wurden mit einem Stickstofffluss getrocknet. Die Wafer wurden dann in Stücke geteilt und dann entweder in DI-Wasser oder die Nachreinigungsbehandlungslösung von Beispiel 1 getaucht. Die Proben wurden für 20 min bei Raumtemperatur eingetaucht. Die Proben wurden dann entfernt und in IPA gespült und mit einem Stickstofffluss getrocknet. Die Proben wurden durch TXRF (Gesamt-Röntgenstrahlfluoreszenz) auf Eisen hin analysiert. Die Einheiten sind  $10^{10}$  Atome/cm<sup>2</sup>.

	<b>BPSG</b>		<b>TEOS</b>	
	davor	danach	davor	danach
Nachreinigungs- behandlungs- lösung A	800	200	2600	90
DI-Wasser	600	500	2500	800

Tabelle XII

[0096] Die Fig. 7 und 8 sind Diagramme der erhaltenen Ergebnisse, ausgedrückt als prozentuale Veränderung an mobilen Ionen im Fall der BPSG-Ergebnisse und ausgedrückt als  $10^{10}$  Atome/cm<sup>2</sup> im Fall der TEOS-Ergebnisse.

[0097] Wie die Ergebnisse zeigen, wiesen die mit der Nachreinigungsbehandlungslösung von Beispiel 1 behandelten Wafer wesentlich verringerte restliche Metallionen, die auf der Wafer-Oberfläche verblieben, auf.

[0098] Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Nachreinigungsbehandlungslösung dieser Erfindung wässrig, nicht entzündlich und DI-Wasserabfluss (drain)-kompatibel sind (keine spezielle EPA-Handhabung ist erforderlich). Sie spült wirksam Spuren von Amin- und basischen (pH-Wert > 7) Chemikalien von Wafer-Oberflächen weg, wodurch die Möglichkeit der Korrosion durch Aminbasierende Chemikalien und über-

schüssige OH<sup>-</sup>-Ionen von einer DI-Wasser-Spülung eliminiert wird. Die Nachreinigungsbehandlungslösung kann nach Vordiffusionsreinigungen, vor Implantations-Reinigungen und vor Ablagerungs-Reinigungen unter im Wesentlichen den gleichen Bedingungen wie oben beschrieben, verwendet werden. Die Lösung kann auch für eine chemischmechanische Polier-Nachreinigung und als chemisch-mechanische Polierlösung für Kupfer-substrate verwendet werden.

[0099] Die Erfindung wurde nun vollständig beschrieben und es wird einem Fachmann offensichtlich sein, dass viele Veränderungen und Modifikationen durchgeführt werden können, ohne dass von dem Umfang der anhängigen Ansprüche abgewichen wird.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung restlicher Amine von einer metallischen oder dielektrischen Oberfläche, wobei das Verfahren das Inkontaktbringen der metallischen oder dielektrischen Oberfläche mit einer Halbleiter-Nachreinigungsbehandlungszusammensetzung für eine Zeitdauer umfasst, die ausreicht, um die restlichen Amine zu entfernen, wobei die Zusammensetzung eine wässrige Lösung umfasst, die einen pH-Wert zwischen ungefähr 3,5 und ungefähr 7 aufweist, und

- (a) eine monofunktionelle, difunktionelle oder trifunktionelle organische Säure; und
- (b) eine puffernde Menge Hydroxylamin enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung einen pH-Wert zwischen ungefähr 4 und ungefähr 6 aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei die monofunktionelle, difunktionelle oder trifunktionelle organische Säure ausgewählt ist aus Ameisen-, Essig-, Propion-, n-Butter-, Isobutter-, Benzoe-, Ascorbin-, Glucon-, Äpfel-, Malon-, Oxal-, Succin-, Wein-, Zitronen- und Gallussäuren.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die organische Säure Zitronensäure ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Zusammensetzung zusätzlich eine puffernde Menge eines Hydroxylaminsalzes umfasst.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die organische Säure in einer Menge von ungefähr 1 Gew.-% bis ungefähr 25 Gew.-% vorhanden ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die organische Säure in einer Menge von ungefähr 2 bis ungefähr 11 Gew.-% vorhanden ist, und wobei die Zusammensetzung einen pH-Wert zwischen ungefähr 4 und ungefähr 6 aufweist.

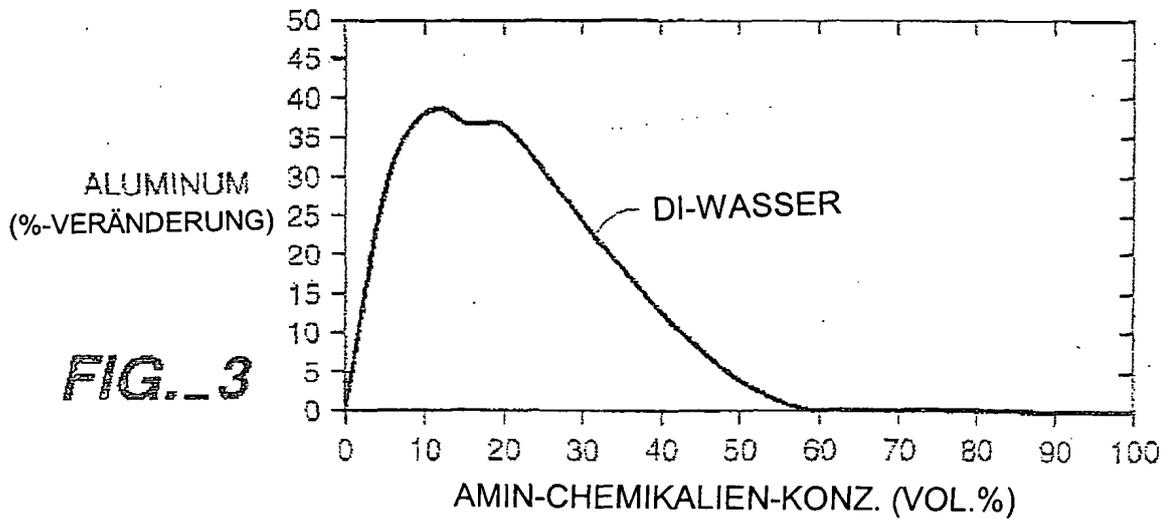
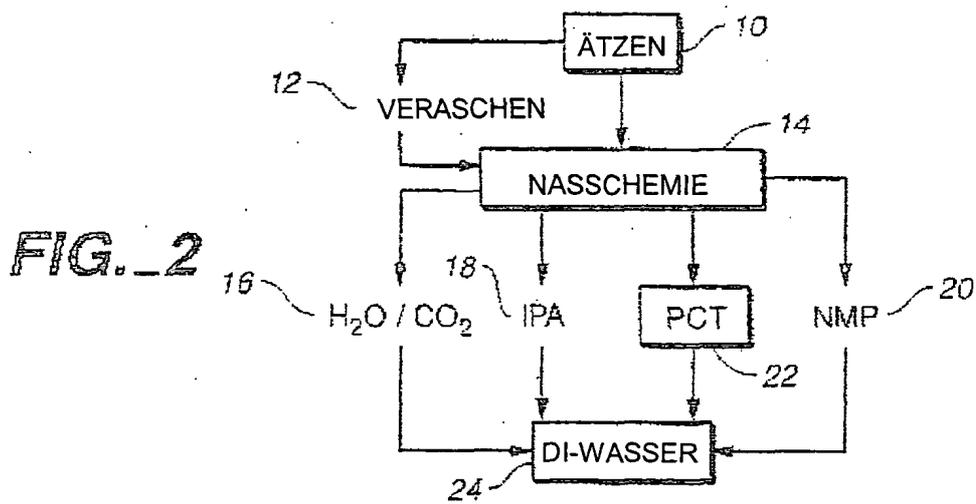
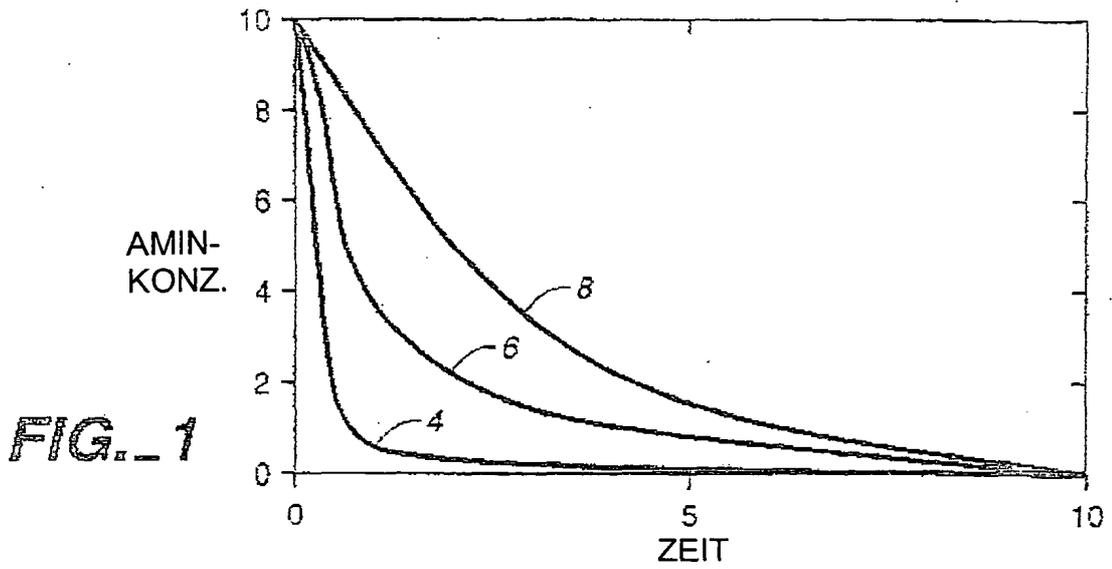
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Zusammensetzung zusätzlich umfasst (c) ein Ammoniumperoxydisulfat, Peressigsäure, Harnstoffhydroperoxid, Natriumpercarbonat oder Natriumperborat als Oxidationsmittel.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Zusammensetzung zusätzlich umfasst (c) ein Chelatisierungsmittel, das mit Übergangsmetallionen und mobilen Ionen einen Komplex bildet.

10. Verfahren nach Anspruch 9, in welchem das Chelatisierungsmittel Ethylendiamintetraessigsäure, ein Oxim, 8-Hydroxychinolin, ein Polyalkylenpolyamin oder ein Kronenether ist.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



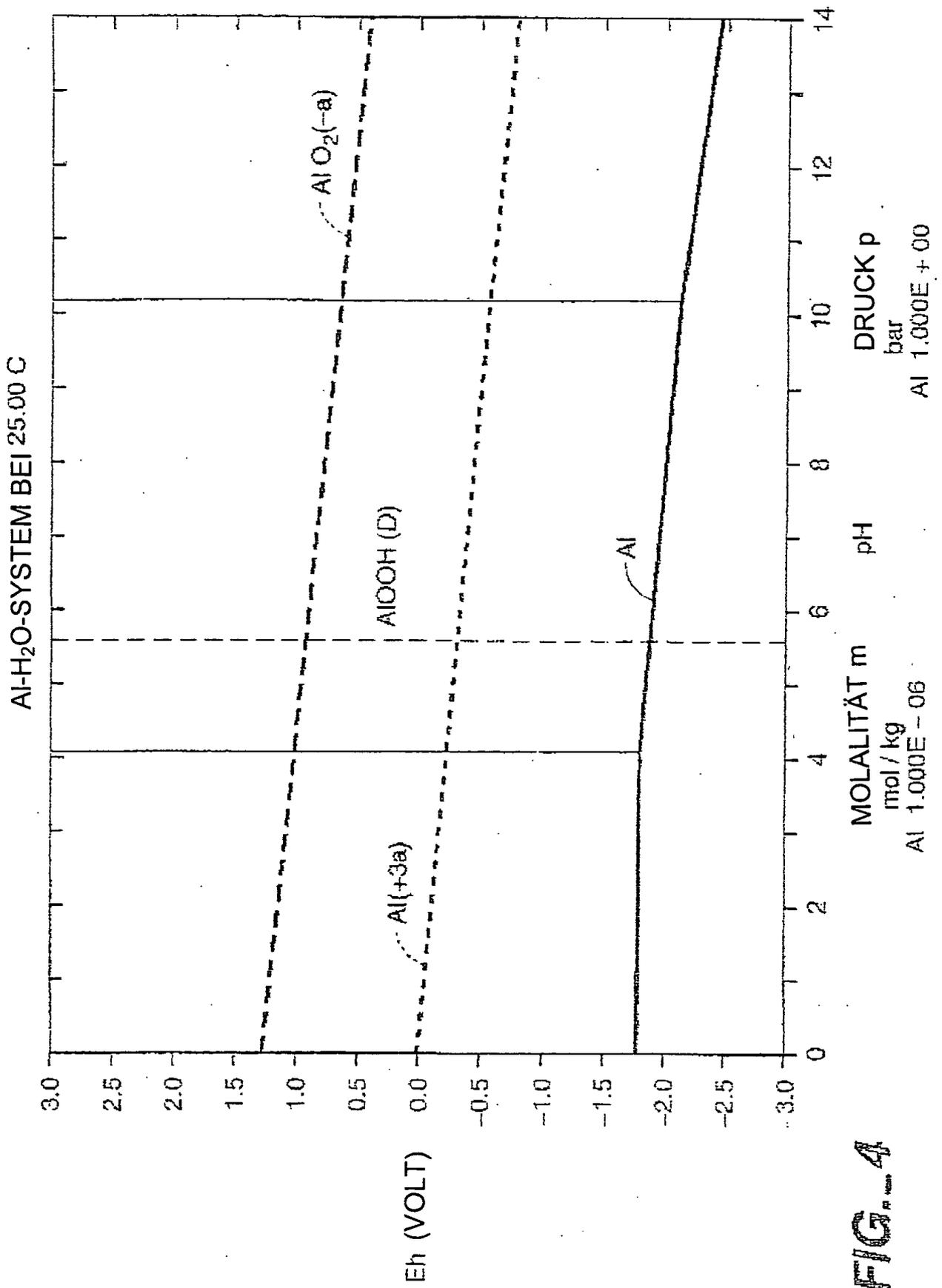


FIG. 4

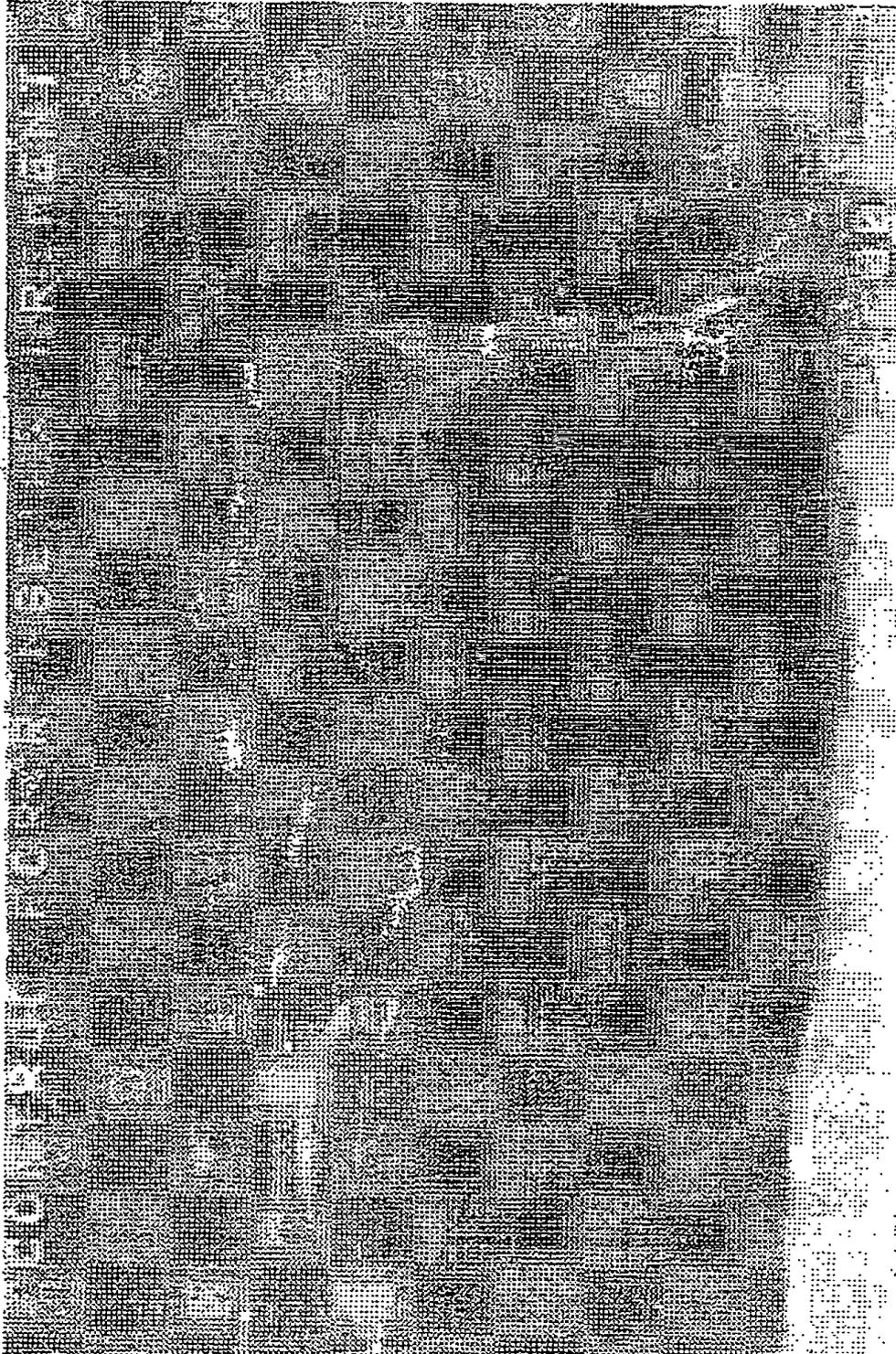


FIG. 5A

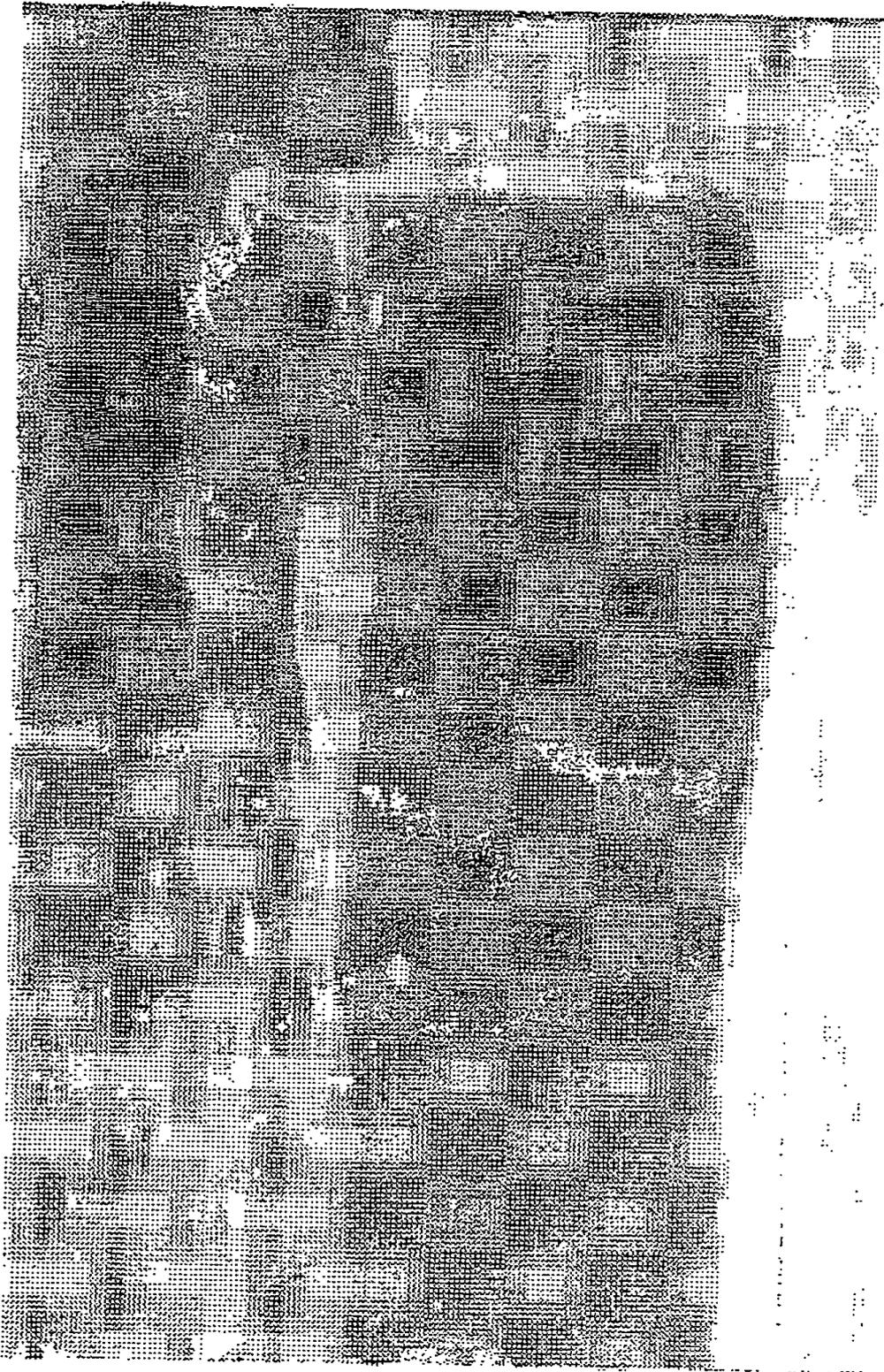


FIG. 5B

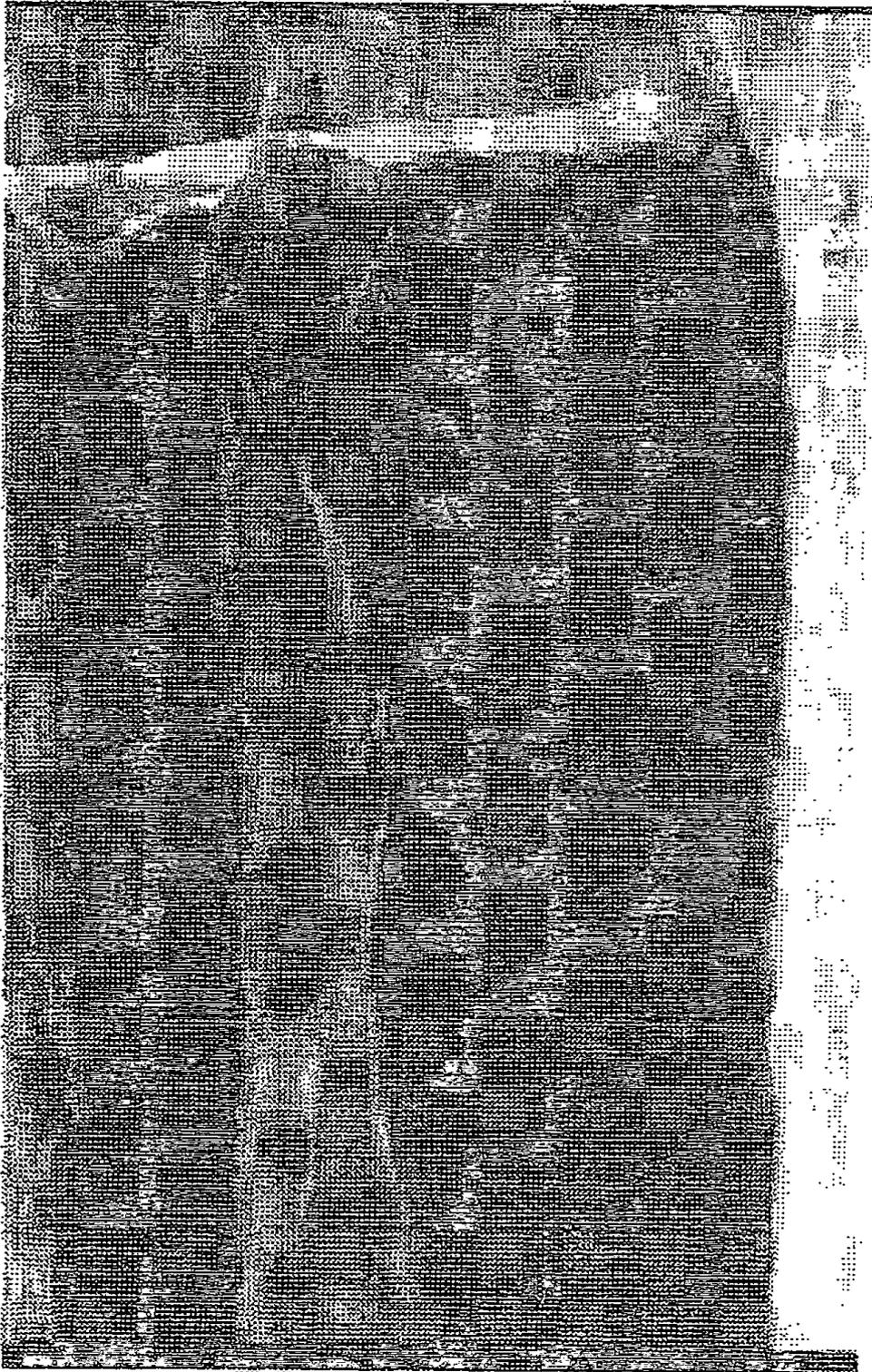


FIG. 5C

