

1309675

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

附件二：第 92129184 號修正後無劃線之中文說明書替換本

(含申請專利範圍)

民國 95 年 9 月 19 日 呈

年 月 日

修正
補充

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92129184

※申請日期：92 年 10 月 21 日

※IPC 分類：C10D11/00 (2006.01)

壹、發明名稱：

(中) 清潔半導體裝置用之含水磷酸組成物

(外) Aqueous phosphoric acid compositions for cleaning semiconductor devices

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 依凱希科技公司

(英) EKC TECHNOLOGY, INC.

代表人：(中) 1. 李威敏

(英) 1. LEE, WAI MUN

地 址：(中) 美國加州海沃德貝林頓廣場二五二〇號

(英) 2520 Barrington Court, Hayward, CA 94545, USA

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 傑洛米 戴維特

(英) DAVIOT, JEROME

地 址：(中) 英國蘇格蘭葛拉斯高懷特希爾街一一九號三之一

(英) 3/1 119 Whitehill St., Glasgow, Scotland G312LS, United Kingdom

2. 姓 名：(中) 克里托夫 瑞得

(英) REID, CHRISTOPHER

地 址：(中) 英國蘇格蘭葛拉斯高喬登希爾南布瑞大道二〇七號

(英) 207 South Brae Drive, Jordanhill, Glasgow, Scotland G131TT, United Kingdom

3. 姓 名：(中) 道格拉斯 荷姆斯

(英) HOLMES, DOUGLAS

地 址：(中) 英國蘇格蘭威爾橋布拿克里森特五號

(英) 5 Bonar Crescent, Bridge of Weir, Scotland PA113EH, United Kingdom

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2002/10/22 ; 60/419,968 ☒ 有主張優先權

2. 美國 ; 2002/12/03 ; 60/430,365 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含磷酸的稀釋含水溶液，及包含以該稀釋含水溶液自半導體基板清潔電漿蝕刻殘渣的方法。依據本發明的組成物及方法可有利地提供清潔效率及物質的相容性。

【先前技術】

在半導體製造中，需要用清潔劑，一種相當有名的清潔劑類為取自 EKC 技術，名為 HAD®。

【發明內容】

稀釋的磷酸含水溶液與鹼性化合物及/或酸的組合可方便使用於清潔半導體基板的電漿灰殘渣。在半導體製造中，需要用清潔劑，一種相當有名的清潔劑類為取自 EKC 技術，名為 HAD®。

磷酸很容易以 85% 的 H_3PO_4 水溶液取得。在本說明書中，磷酸的濃度係指定為 85% 的 H_3PO_4 水溶液重的百分比，例如濃度約 2% 即相當於約 1.7% H_3PO_4 。其他化合物的濃度則指定以 100% 為基礎，即使化合物通常是以含水溶液供應（例如羥基胺通常以在水中的 50% 溶液供應）。

本發明包括含水的半導體清潔溶液，含有：水至少約 75 重量%、或是至少約 85 重量%；磷酸自約 0.5 重量%至約 10 重量%；及至少一種選自由第四級銨的氫氧化物、

(2)

羥基胺的衍生物及其混合物所組成群組的鹼性化合物。溶液隨意之也可含有一種或多種其他酸化合物、一種或多種含氟化合物、及/或一種或多種烷醇胺(alkanolamine)。溶液的 pH 較有利可在約 2 及約 6 之間。

在一具體實例中，至少一種鹼性成份含有羥基胺衍生物的量自約 0.3 重量%至約 1 重量%。在另一具體實例中，至少一種鹼性成份含有且較佳是羥基胺或 N,N-二乙基羥基胺。

在另一具體實例中，至少一種鹼性成份含有第四級銨化合物的量自約 0.5 重量%至約 3 重量%。在另一具體實例中，至少一種鹼性成份含有且較佳是氫氧化膽鹼。

在另一具體實例中，含有非必須的一種或多種其他酸化合物，且可包括鹽酸、硝酸、過碘酸、焦磷酸、氟矽酸、硫酸、甲磺酸、草酸、乳酸、檸檬酸、二甲苯磺酸、甲苯磺酸、甲酸、酒石酸、丙酸、苯甲酸、抗壞血酸、葡萄糖酸、蘋果酸、丙二酸、丁二酸、五倍子酸、丁酸、三氟醋酸、或其混合物。替代或較佳的是一種或多種其他酸化合物較佳包含乙醇酸、甲磺酸、焦磷酸、草酸、乳酸或檸檬酸。在另一具體實例中，一種或多種其他酸的含量可自約 0.2 重量%至約 5 重量%。

而在另一具體實例，非必要的一種或多種含氟化合物的含量自約 0.01 重量%至約 0.1 重量%。在進一步的另一具體實例中，一種或多種含氟化合物包含且較佳為二氟化銨及/或氟化銨。

(3)

在一具體實例中，溶液可進一步含有有機溶劑，其量自約 5 重量 % 至約 15 重量 %。在另一具體實例中，有機溶劑含有有機酸烷基酯。

另一具體實例的溶液可進一步含有界面活性劑。

而在另一具體實例，溶液可進一步含有一種或多種烷醇胺，較佳是單乙醇胺、2-(2-羥基乙基胺基)乙醇、2-(2-胺基乙氧基)乙醇、N,N,N-參(2-羥基乙基)-氨、異丙醇胺、3-胺基-1-丙醇、2-胺基-1-丙醇、2-(N-甲基胺基)乙醇、2-(2-胺基乙基胺基)乙醇或其混合物。進一步的另一具體實例，含有一種或多種烷醇胺，其量自約 0.5 重量 % 至約 5 重量 %。

另一替代的具體實例，溶液基本上不含一種或多種以下的物質：其他酸化合物、含氟化合物、烷醇胺、羥基胺衍生物、有機溶劑、及其組合者。在另一替代的具體實例中，溶液基本上可不含其他的外加成份。

定義：

除非另外指定，否則所有在此表示的百分比應該被理解為是指重量的百分比。而詞語「約」當用以指值的範圍時，應該被理解為是指在範圍內的值或在範圍內的二個值。

在此所用的詞語「基本上沒有」以及「基本上不含」是指如下意義的組成物：

對主要成份而言，含有其他酸成份（非磷酸），極性

(4)

有機溶劑包括含非羟基的胺類、水、有機溶劑、羟基胺及羟基胺的衍生物，前述詞語應該被理解為組成物含有低於 1.5%、較佳低於約 1%、最佳低於約 0.1% 的以下所指的特定元素：

對次要成份而言，含有螯合劑、腐蝕抑制劑、含氟化合物、界面活性劑及其類似者，前述的詞語應該被理解為組成物含有低於 0.1%、較佳低於約 0.01%、最佳低於約 0.005% 的以下所指的特定元素：

對痕量污染物而言，諸如金屬或金屬離子，前述的詞語應該被理解為組成物含有低於約 50 ppm、較佳低於約 10 ppm。

當使用前述的一種詞語時，較佳的是組成物中完全沒有添加任何其後特別指出的元素，或至少添加的元素含量不會使諸如元素影響效率、貯存、需要有安全考量的可使用性、或組成物的穩定性。

較佳具體實例之詳細敘述：

稀釋的磷酸含水溶液合併鹼性化合物及/或酸可方便使用於清潔半導體基板的電漿灰殘渣。清潔劑及殘渣去除劑為稀釋的，且含有工業中所要的相當便宜的成份，因為製造清潔劑及殘渣去除劑的成本大大地受其所含的高成本成份所提高。同樣地，稀釋的清潔劑及殘渣去除劑更容易處置，特別是若其內大部分或所有成份相當不毒時。最後，稀釋的清潔劑較不易受到因少量水的蒸發而改變性質。

(5)

在一具體實例中，本發明為含有以下的清潔及去除殘渣的組成物：

極性溶劑，較佳為水，但非必要成份為極性有機溶劑或水及極性有機溶劑的混合物，其中極性溶劑的含量至少約 75%，或是至少約 85%，且較佳具體實例中至少約 92% 的極性溶劑，例如至少約為水重量的 94%；

磷酸或其鹽，其中磷酸或其鹽的含量自約 0.01% 至約 10%，較佳自約 0.1% 至約 6%，更佳自約 1% 至約 4%，例如在約為 85% 磷酸重量的 1.7% 至約 2.5% 之間；

非必要的鹼性化合物，諸如在此所述的第四級銨化合物，較佳為氫氧化膽鹼、膽鹼的衍生物諸如雙及參膽鹼、或其混合物，在溶液中的含量自約 0.2% 至約 5%，較佳自約 0.5% 至約 3%，例如自約為重量的 1% 至約 2.5%；

非必要的鹼性化合物，諸如羥基胺的衍生物，較佳為羥基胺或二乙基羥基胺，在溶液中的含量自約 0.1% 至約 5%，較佳自約 0.2% 至約 3%，例如自約為重量的 0.5% 至約 1%，但不包括可能存在的鹽的反離子；

非必要的鹼性化合物，諸如在此所述的烷醇胺，較佳為 AEEA，在溶液中的含量自約 0.2% 至約 5%，較佳自約 0.5% 至約 3%，例如自約為重量的 1% 至約 2.5%；

非必要的含氟化合物，諸如氟化氫、氟化銨、二氟化銨、或其混合物，在溶液中的含量自約 0.001% 至約 0.5%，較佳自約 0.005% 至約 0.1%，例如自約為重量的 0.01% 至約 0.05%；

(6)

非必要的其他酸化合物，諸如無機酸像焦磷酸、過碘酸、或氟矽酸，有機酸像檸檬酸、乳酸、乙醇酸、草酸，混成酸像甲磺酸，或其混合物，在溶液中的含量自約 0.05% 至約 6%，較佳自約 0.2% 至約 4%，例如自約為重量的 0.5% 至約 2%；

非必要的螯合劑，例如鄰苯二酚、EDTA、DTPA、或其混合物，在溶液中的含量自約 0.1% 至約 8%，例如自約為重量的 0.5% 至約 2%；

非必要的胺（非羥基胺衍生物或烷醇胺），在溶液中的含量自約 0.1% 至約 20%，例如自約為重量的 0.5% 至約 4%；

非必要的界面活性劑，例如環氧聚醯胺化合物，在溶液中的含量自約 0.01% 至約 3%，例如自約為重量的 0.1% 至約 0.5%。

在較佳具體實例中，稀釋的含水清潔劑基本上由約為 1.5 重量% 至約 2.5 重量% 的磷酸、約為 0.5 重量% 至約 1 重量% 的羥基胺衍生物較佳為羥基胺、及約為 0.005 重量% 至約 0.04 重量% 的含氟化合物較佳為二氟化銨所組成。

在較佳具體實例中，稀釋的含水清潔劑基本上由約為 1.5 重量% 至約 2.5 重量% 的磷酸、約為 0.5 重量% 至約 1 重量% 的羥基胺衍生物較佳為羥基胺、約為 0.005 重量% 至約 0.04 重量% 的含氟化合物較佳為二氟化銨、及約為 0.05 重量% 至約 0.2 重量% 的界面活性劑較佳為環氧聚醯胺化合物所組成。

(7)

在較佳具體實例中，稀釋的含水清潔劑基本上由約為 1.5 重量%至約 2.5 重量%的磷酸、約為 0.5 重量%至約 1 重量%的羥基胺衍生物較佳為羥基胺、及約為 0.005 重量%至約 0.1 重量%的含氟化合物較佳為氟化鉍所組成。

在較佳具體實例中，稀釋的含水清潔劑基本上由約為 1.5 重量%至約 2.5 重量%的磷酸、約為 0.5 重量%至約 1 重量%的羥基胺衍生物較佳為羥基胺、約為 0.005 重量%至約 0.1 重量%的含氟化合物較佳為氟化鉍、及約為 5 重量%至約 15 重量%的極性有機溶劑較佳為有機酸烷基酯諸如乳酸乙酯所組成。

在較佳具體實例中，稀釋的含水清潔劑基本上由約為 1.5 重量%至約 2.5 重量%的磷酸、及約為 0.5 重量%至約 1.5 重量%的第四級鉍鹽較佳為氫氧化膽鹼所組成。

在較佳具體實例中，稀釋的含水清潔劑基本上由約為 1.5 重量%至約 4 重量%的磷酸、及約為 1 重量%至約 4 重量%的其他酸化合物較佳為有機酸諸如草酸、乳酸、檸檬酸、乙醇酸或其混合物所組成。

在較佳具體實例中，稀釋的含水清潔劑基本上由：

約為 1.5 重量%至約 4 重量%、更佳在約 1.7 重量%至約 2.5 重量%之間、例如約 2 重量%的 85%磷酸；

約為 0.3 重量%至約 4 重量%、更佳在約 0.5 重量%至約 2 重量%之間、例如約 1 重量%的第一種有機酸化合物，較佳為雙官能基有機酸，諸如草酸二水合物；

約為 0.3 重量%至約 4 重量%、更佳在約 0.5 重量%至

(8)

約 2 重量 % 之間、例如約 1 重量 % 的第二種有機酸化合物，其與第一種有機酸化合物不同，較佳為單官能基有機酸，諸如甲酸；以及

在約 90 重量 % 至約 99 重量 % 之間、更佳在約 93 重量 % 至約 98 重量 %、例如約 96 重量 % 的水。該組成物基本上無有機溶劑，基本上無 SARA 3 有害化合物，對 ST 配方表現極少的腐蝕性。非必要的組成物包含在自約 0.1 % 及至約 1 % 之間的螯合劑，諸如 EDTA。

其他稀釋的含水清潔劑的組成物基本上由：

隨意之約為 0.5 重量 % 至約 6 重量 % 的 85 % 磷酸；

約為 2 重量 % 至約 12 重量 %、更佳在約 3 重量 % 至約 10 重量 % 之間的第一種有機酸化合物，較佳為雙官能基有機酸，諸如草酸二水合物；

隨意之約為 0.2 重量 % 至約 15 重量 %、更佳在約 6 重量 % 至約 12 重量 % 之間的第二種有機酸化合物，其與第一種有機酸化合物不同，較佳為單官能基有機酸，諸如甲酸；

隨意之在約 0.05 重量 % 至約 1.5 重量 % 之間、更佳在約 0.5 重量 % 至約 1.5 重量 % 的銨鹽，例如氫氧化銨、具 2 或 3 個取代的烷基氫氧化銨、較佳為 3 個取代，烷基部分獨立地選自甲基及乙基，例如四甲基氫氧化銨、或其混合物；

在約 80 重量 % 至約 94 重量 % 之間的水。該組成物基本上無有機溶劑，基本上無 SARA 3 有害化合物，對 ST

(9)

配方表現極少的腐蝕性。組成物隨意之可含有在自約 0.1% 及至約 1% 之間的螯合劑，諸如 EDTA。

磷酸可取自 85% 的 H_3PO_4 水溶液，在本說明書中，磷酸的濃度係指定為 85% 的 H_3PO_4 水溶液重的百分比，例如濃度約 2% 即相當於約 1.7% H_3PO_4 。除非特別說明，否則其他化合物的濃度則指定以 100% 為基礎，即使化合物通常是以含水溶液供應（例如羥基胺通常以在水中的 50% 溶液供應）。

本發明包括含水的半導體清潔溶液，含有：水至少約 75 重量%、或是至少約 85 重量%；磷酸自約 0.5 重量%至約 10 重量%；及至少一種選自由第四級銨的氫氧化物、羥基胺的衍生物及其混合物所組成群組的鹼性化合物。溶液隨意之也可含有一種或多種其他酸化合物、一種或多種含氟化合物、及/或一種或多種烷醇胺。溶液的 pH 較有利可在約 2 及約 6 之間。

依據本發明的原則，雖然當考量清潔力、物質相容性及成本時，磷酸的濃度約 0.5 重量%至約 6 重量%、較佳約 2 重量%至約 3 重量%為佳，但磷酸的濃度達 10% 有利於清潔。在另一具體實例中，磷酸的濃度也可自約 1 重量%至約 8 重量%、自約 2 重量%至約 6 重量%、自約 1 重量%至約 4 重量%。

在本說明書中，稀釋的含水溶液定意為含有至少約 75 重量%的水，較佳至少約 85 重量%，例如至少約 90 重量%或至少約 95 重量%。在具體實例中，依據本發明溶液

(10)

中的水濃度自約 75 重量 % 至約 95 重量 %。在另一具體實例中，依據本發明溶液中的水濃度自約 80 重量 % 至約 90 重量 %。

在具體實例中，依據本發明的稀釋含水溶液所含的磷酸基本上無研磨性顆粒，諸如典型的金屬氧化物研磨劑（例如氧化鋁、氧化矽、氧化鈾、氧化鋯、氧化鎂及其類似者）。

鹼性化合物

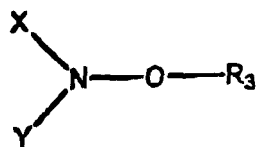
稀釋的含水磷酸水溶液也可含有鹼性化合物，以增進清潔劑的使用。示範性的鹼性化合物包含但不限於第四級銨化合物、羥基胺或羥基胺衍生物、烷醇胺、及其混合物。在一些具體實例中，胺可作為鹼性化合物。在另一具體實例中，胺僅能充作其他添加的成份。

示範性的第四級銨化合物包含但不限於氫氧化銨；烷基銨化合物，諸如單烷基氫氧化銨、二烷基氫氧化銨、三烷基氫氧化銨、及 / 或四烷基氫氧化銨（例如四甲基氫氧化銨、氫氧化膽鹼、二（2-羥基乙基）二甲基氫氧化銨、三（2-羥基乙基）甲基氫氧化銨、其類似者、及其混合物）。而對這些第四級銨化合物較佳為反離子的氫氧化物，其他可替代的反離子也可接受，包含但不限於雙亞硫酸根、亞硫酸根、硫酸根、硝酸根、亞硝酸根、磷酸根、亞磷酸根、碳酸根、三氟醋酸根、來自有機酸的有機酯類諸如那些在此所列者、及其類似者、及其組合。含有二個或多

(11)

個銨的部分的化合物也有用，同時可作為清潔添加劑及螯合劑。

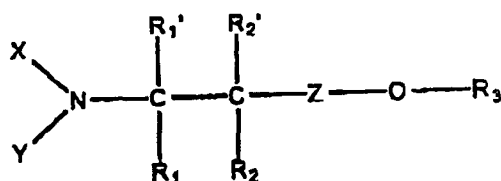
示範性的羥基胺衍生物符合以下通式：



其中 R_3 為氫或直鏈、分支鏈或環狀的碳氫化物，含自 1 至 7 個碳原子；其中 X 及 Y 互相獨立地為氫或直鏈、分支鏈或環狀的碳氫化物，含自 1 至 7 個碳原子，或其中 X 及 Y 連在一起，形成含氮的 C_4 - C_7 雜環。

依據本發明的羥基胺衍生物實例包含但絕非限於羥基胺；烷基羥基胺諸如 N-甲基羥基胺、N,N-二甲基羥基胺、N-乙基羥基胺、N,N-二乙基羥基胺、甲氧基胺、乙氧基胺、N-甲基甲氧基胺、N-異丙基羥基胺、及其類似者、及其組合物。應該瞭解的是如上定義的羥基胺及其衍生物可如上所述、以其鹽（例如硫酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽、或類似者）、或以其組合取得（可包含在本發明的組成物中）。在本發明中，這些羥基胺鹽及其衍生物應該具有在此的羥基胺的特徵，而非如第四級銨化合物。

依據本發明的烷醇胺可有利地為具有如下結構式的二個碳原子連結的烷醇胺：



其中 R_1 、 R_1' 、 R_2 及 R_2' 在每一情形中皆互相獨立地

(12)

為氫或直鏈、分支鏈或環狀的碳氫化物，含自 1 至 7 個碳原子；其中 Z 為具有化學式為 $(-Q-CR_1R_1'-CR_2R_2')$ _m 的基團，m 為自 0 至 3 的整數（即當 m=0 時，在上述化學式中的 $-CR_2R_2'$ -基團及 $-OR_3$ 基團之間無原子）， R_1 、 R_1' 、 R_2 及 R_2' 可用每一重複單元獨立地定義，若 m>1，在上述對這些部分所說明的參數之內，且 Q 可用每一重複單元獨立地定義，若 m>1，每一 Q 可獨立地為 $-O-$ 或 $-NR_3-$ ；且其中 X 及 Y 在每一情形中皆互相獨立地為氫、 C_1-C_7 的直鏈、分支鏈或環狀的碳氫化物，或具有化學式為 $-CR_1R_1'-CR_2R_2'-Z-F$ 的基團，F 為 $-O-R_3$ 或 $-NR_3R_4$ ，而 R_4 的定義與上面的 R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 及 R_3 類似，且 Z、 R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 及 R_3 的定義如上，或其中 X 及 Y 連結在一起形成含氮的雜環 C_4-C_7 環。

示範性烷醇胺包含但不限於單乙醇胺、2-（2-羥基乙基胺基）乙醇（即二乙醇胺或 DEA）、2-（2-胺基乙氧基）乙醇（即二甘醇胺或 DGA）、N,N,N-參（2-羥基乙基）-氨（即三乙醇胺或 TEA）、異丙醇胺、3-胺基-1-丙醇（即正-丙醇胺或 NPA）、2-胺基-1-丙醇（「單異丙醇胺」或 "MIPA"）、2-（N-甲基胺基）乙醇（即單甲基乙醇胺或 MMEA）、2-（2-胺基乙基胺基）乙醇（即胺基乙基胺基乙醇或 AEEA）、及其混合物。

氫氧化膽鹼及羥基胺為較佳的鹼性化合物。在替代的較佳具體實例中，烷醇胺可為較佳的鹼性化合物。

在具體實例中，依據本發明的鹼性化合物在溶液中的

(13)

含量自約 0.5%至約 5%，或是自約 0.5%至約 3%，自約 1%至約 3%，自約 0.2%至約 1.5%，自約 0.2%至約 2%，自約 0.2%至約 1%，自約 0.5%至約 1.5%，自約 1.5%至約 3%，或自約 1.5%至約 2.5%。

在另一具體實例中，依據本發明的溶液基本上可不含鹼性化合物。在進一步的另一具體實例中，依據本發明的溶液基本上可不含烷醇胺，但可含有第四級銨化合物及/或羥基胺或羥基胺衍生物。而在另一具體實例中，依據本發明的溶液基本上可不含羥基胺或羥基胺衍生物，但可含有第四級銨化合物及/或烷醇胺。而在另一具體實例中，依據本發明的溶液基本上可不含第四級銨化合物，但可含有羥基胺或羥基胺衍生物及/或烷醇胺。而在另一具體實例中，依據本發明的溶液基本上可不含第四級銨化合物及羥基胺或羥基胺衍生物，但可含有烷醇胺。而在另一具體實例中，依據本發明的溶液基本上可不含第四級銨化合物及烷醇胺，但可含有羥基胺或羥基胺衍生物。而在另一具體實例中，依據本發明的溶液基本上可不含烷醇胺及羥基胺或羥基胺衍生物，但可含有第四級銨化合物。

其他酸

稀釋的磷酸含水溶液可包含其他酸化合物，以增進清潔劑的使用。示範性的酸化合物包含但不限於其他無機酸諸如氫氯酸、硝酸、過碘酸、焦磷酸、氟矽酸、硫酸、及類似者、及其混合物；有機酸諸如草酸、乳酸、檸檬酸、

(14)

甲酸、酒石酸、丙酸、苯甲酸、抗壞血酸、葡萄糖酸、蘋果酸、丙二酸、丁二酸、五倍子酸、丁酸、及類似者、及其混合物；其他混成酸諸如甲磺酸、二甲苯磺酸、甲苯磺酸、三氟醋酸、及類似者、及其混合物；及其混合物。

在具體實例中，依據本發明的其他酸化合物在溶液中的含量自約 0.5%至約 5%，或是自約 0.5%至約 3%，自約 1%至約 3%，自約 0.2%至約 1.5%，自約 0.2%至約 2%，自約 0.2%至約 1%，自約 0.5%至約 1.5%，自約 1.5%至約 3%，或自約 1.5%至約 2.5%。

多官能羧酸（即在同一分子上，具有二或多個、或是三或多個羧酸官能基的化合物）為較佳的酸。

在另一具體實例中，依據本發明的溶液基本上可不含其他酸化合物。

氟化合物

稀釋的磷酸含水溶液也可包含氟化合物，以增進清潔劑的使用。適用的氟化合物包含但不限於氟化銨、二氟化銨、氟化氫、氟化烷基銨、二氟化烷基銨、及類似者、及其混合物。在另一具體實例中，依據本發明的溶液基本上可不含含氟的化合物。

在具體實例中，含氟化合物在溶液中的含量自約重量的 0.001%至約 0.5%，較佳自約 0.005%至約 0.1%，例如自約 0.01%至約 0.05%。

(15)

其他成份

稀釋的磷酸水溶液隨意之可含有另外的成份，諸如有機溶劑、螯合劑（例如那些不能作為其他酸化合物者）、胺（例如上所述那些不能作為第四級銨化合物、羥基胺或羥基胺衍生物、或烷醇胺）及/或界面活性劑。在具體實例中，另外的成份包含但不限於那些在前述所列可加入溶液中以獲得特殊目的者。在另一具體實例中，依據本發明的稀釋含水溶液基本上不含另外的成份。

有機溶劑可為極性或非極性。雖然可使用高沸點的醇類與類似者，但通常非極性有機溶劑較不佳。極性有機溶劑供作為依據本發明的組成物實例包含但絕非限於二甲亞碸、乙二醇、有機酸烷基（例如 C_1-C_6 ）酯諸如乳酸乙酯、乙二醇烷基醚、二乙二醇烷基醚、三乙二醇烷基醚、丙二醇、丙二醇烷基醚、二甲亞碸、N-取代吡咯啉酮諸如N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、四亞甲基碸(sulfolane)、二甲基乙醯胺、及類似者、或其任意組合。在一具體實例中，含有極性有機溶劑，極性有機溶劑的沸點為至少約 85°C ，或是至少約 90°C 或至少約 95°C 。因為一些有機溶劑可能與依據本發明含水磷酸溶液的水僅略微互溶，當不含烷基醇胺及類似者時必須加以注意。

在具體實例中，依據本發明的有機溶劑在溶液中的含量自約 2%至約 15%，或是自約 5%至約 15%，自約 8%至約 12%，自約 7%至約 15%，自約 3%至約 10%，或自約 4%至約 13%。

(16)

依據本發明，從極性有機溶劑中分離出胺類，特別是烷醇胺且也特別是低分子量胺類，且並不歸類於極性有機溶劑。除了那些特別排除者，其他另外的極性有機溶劑在本技藝中已知名，也可用作為本發明的組成物。在替代的具體實例中，依據本發明的組成物基本上不含在此所定義的有機溶劑。

螯合劑的實例包含但絕非限於單、雙、或多羥基苯類型的化合物，例如鄰苯二酚、間苯二酚、丁基化羥基甲苯(BHT)、及類似者、或其組合。在具體實例中，螯合劑包含三或多個含羧酸的部分，例如乙二胺四醋酸(EDTA)、非金屬 EDTA 鹽、及類似者、或其組合。含有二個羧酸部分的化合物較不佳。一具體實例使用同時含有羥基及羧酸部分的化合物。一具體實例使用含有硫醇團的芳族化合物例如硫酚、胺基羧酸、二胺例如乙二胺、多元醇、聚環氧乙烷、聚胺、聚亞胺、或其組合。在具體實例中，在一種成份中可使用一或多種螯合劑，而螯合劑係選自上述基團。可替代或另外的一些螯合劑說明於 1995 年 5 月 23 日發證給 Ward 的 U.S 專利 No.5,417,877，且通常讓渡為於 1997 年 9 月 30 日發證給 Lee 的 U.S 專利 No.5,672,577，其每一揭示以提及的方式併入本文。在一替代的具體實例中，組成物基本上不含螯合劑。

在具體實例中，依據本發明的螯合劑在溶液中的含量自約 0.1%至約 10%，或是自約 1%至約 10%，自約 0.5%至約 5%，自約 0.5%至約 3%，自約 0.1%至約 2%，或自約

(17)

1%至約3%。

在具體實例中，依據本發明的組成物隨意之可含胺化合物，其非為含羥基的胺，也不是烷醇胺。該胺化合物的實例包含但絕非限於鄰-二胺基苯、對-二胺基苯、N-(2-胺基乙基)-乙二胺(AEEDA)、哌啶、N-取代哌啶衍生物、哌啶、N-取代哌啶衍生物、二伸乙基三胺、2-亞甲基胺基伸丙基二胺、伸己基四胺、及其類似者、或其組合。胺類會增加一些敏感性金屬的腐蝕。在一替代的具體實例中，依據本發明的組成物基本上不含含非羥基的胺化合物。

在具體實例中，依據本發明的胺化合物在溶液中的含量自約0.1%至約10%，或是自約1%至約10%，自約0.5%至約5%，自約0.5%至約3%，自約0.1%至約2%，或自約1%至約3%。

在具體實例中，依據本發明的組成物也可含有界面活性劑。界面活性劑的實例包含但絕非限於月桂硫酸鈉、硬脂酸鈉、環氧聚醯胺、及其類似者、或其組合。在一替代的具體實例中，依據本發明的組成物基本上不含界面活性劑。

在具體實例中，依據本發明的界面活性劑在溶液中的含量自約0.1%至約10%，或是自約1%至約10%，自約0.5%至約5%，自約0.5%至約3%，自約0.1%至約2%，或自約1%至約3%。

pH

(18)

稀釋的磷酸含水溶液的 pH 在每一配方之間可有很大的變化，藉由評估於不同 pH 水準時的清潔效率與物質相容性，馬上可確定最適 pH。特別是隨不同基板，可使用不同的 pH 值。在具體實例中，溶液的 pH 值在約 1.5 及約 5 之間，或是在約 2 及約 4.5 之間，在約 1.5 及約 10 之間，在約 1.5 及約 9 之間，在約 2 及約 6 之間，或在約 1.5 及約 6 之間。

基板

稀釋的磷酸含水溶液可有利於清潔來自不同比例的導孔 (via) 及來自金屬結構的殘渣。金屬結構可為簡單的金屬塞，諸如鎢或包含氮化鈦、鋁、銅、鋁/銅合金、鈦、鎢、鉭中二或多種金屬的堆疊、及其他用於半導體製造的金屬、及其混合物或合金。另外或可替代的是基板可含有（例如至少一或多層的一部份）金屬的氮化物、金屬的氧化物、金屬的氧基氮化物及/或具金屬以外的原子或化合物的「金屬合金」（例如磷、硼、硫、或類似者）。

清潔方法

稀釋的磷酸含水溶液可藉由許多方法施用在半導體基板，例如可應用作為基板在其中浸泡的浴液。或是含水溶液可以施用噴霧使導向基板的表面。也可使用機械攪拌、超音波及巨超音波 (megasonic)、浸浴循環、旋轉或基板的其他運動，及本技藝中所熟知的其他另外步驟。

(19)

雖然約 20℃ 至約 30℃ 的「室溫」操作對大多數的應用提供清潔效率與物質相容性的良好組合，稀釋的磷酸含水溶液的低揮發性容許清潔方法使用高的操作溫度，例如達約 90℃ 或更高。

清潔方法所需要的時間視待去除的殘渣、操作溫度與施用方法而定。一般的時間自約 5 至約 30 分鐘，或是自約 3 至約 30 分鐘，自約 3 至約 15 分鐘，自約 3 至約 20 分鐘，自約 5 至約 10 分鐘，自約 5 至約 15 分鐘，自約 5 至約 20 分鐘，藉由評估於不同時間的清潔效率與物質相容性，馬上可確定時間。

考量含有磷酸時去除後蝕刻殘渣的情況，相信是經過中間磷酸錯合物的產生，但並未與理論結合，含有第四級銨或經由酸鹼反應產生陽離子會強化摻合物的清潔能力。相信此增強是起於由鹼而來的陽離子及陰離子性殘渣磷酸鹽錯合物之間的靜電作用。

再者，並未與理論結合，研究指示殘渣去除可能非為被氫離子啟動的解離機制，因為當溶液僅含磷酸及其他酸化合物時，會獲得不良的清潔結果，即使那些其他酸非常強。因此，結論為依據本發明的較佳溶液的清潔能力可能主要是因為其他酸成份的螯合特性及溶解能力（例如與磷酸組合時）。

清洗步驟通常、雖然並非總是接在稀釋的磷酸含水溶液施用之後，清洗物質可為水、醇諸如異丙醇、水/醇摻合物，或是 U.S.專利 No.5,981,454 所述的清洗物質，其

(20)

整個揭示以提及方式併入本文。較佳為使用清洗步驟，且水為較佳的清洗物質。

【實施方式】

實例

參考以下實例說明本發明的示範性具體實例，其用以示例，而非用以侷限本發明的範疇。

實例 1-28

如表 1 及表 2 所述的稀釋的磷酸含水溶液作為清潔來自於半導體基板的電漿蝕刻殘渣。溶液成份使用以下縮寫：

TMAH	氫氧化四甲基銨
CHOL	氫氧化膽鹼
DEHA	N,N-二乙基羥基胺
AEEA	2-(2-胺基乙基胺基)乙醇
MSA	甲磺酸
PPA	焦磷酸
ABF	二氟化銨
AF	氟化銨
EPA	環氧聚醯胺
EL	乳酸乙酯

除非特別指定，否則這些實例在表中所限定的所有值除了 pH 值及腐蝕與清潔評比以外，皆以重量百分比表示

(21)

表 1

實 例	磷 酸	鹼 性 化 合 物	其 他	pH
1	2	DEHA 0.94		
2	2	AEEA 1.2		
3	2	CHOL 0.99		2.1
4	2	羥基胺 0.65	ABF 0.02, EPA 0.12	5.2
5	2	羥基胺 0.65	ABF 0.02	5.2
6	3	羥基胺 0.75	AF 0.04	5
7	2	羥基胺 0.65	AF 0.04; EL 10.0	5
8	2	羥基胺 0.5		5
9	2	AEEA 1		2.8
10	6	CHOL 2.2		
11	6	AEEA 2		
12	6	CHOL 2.2	乙醇酸 2	

表 2

實例	磷酸	酸	其他	pH
13	2	MSA 1.47		
14	2	PPA 3.0		0.8
15	2	氟矽酸 0.24		
16	2	草酸 2.0		
17	4	草酸 2.0		
18	6	乙醇酸 1.0		
19	3	草酸 2.0		
20	3	乳酸 2.0		
21	4	乳酸 2.0		
22	3	檸檬酸 2.0		
23	4	檸檬酸 2.0		
24	3	PPA 0.5		
25	3	乙醇酸 2.0		
26	6	乙醇酸 2.0		
12	6	乙醇酸 2.0	CHOL 2.2	
27	3	PPA 2.0		
28	3	PPA 4.0		

實例 25 的溶液是使用浸浴方法，以清潔來自導孔的電漿蝕刻殘渣。殘渣約在 30℃ 下、約 8 分鐘後去除。同樣的溶液約在 30℃ 下、約 5 分鐘後去除金屬線的殘渣。

(23)

實例 3 的溶液是使用噴霧方法，在 Semitool 裝置中清潔來自金屬堆疊電漿蝕刻殘渣。堆疊是由在矽膠上的氮化鈦-鋁/銅合金-鈦-氮化鈦所組成。在此工具中的方法條件為約 30℃、流率大約每分鐘 1 加侖 (GPM)、每分鐘約 140 或約 300 轉 (RPM)、使用時間約 5 或約 10 分鐘。在二個 RPM 設定及二種使用時間下可去除殘渣。在約 5 分鐘時未發現腐蝕或凹洞，雖然在約 10 分鐘時發現略有凹洞。

實例 4-5 的溶液用在如前述的 Semitool 中，以清潔金屬堆疊。在二個 RPM 設定及二種使用時間下，可去除二個樣品的殘渣且未發現腐蝕或凹洞。

實例 3-5 的溶液用在 Semitool 裝置中，以噴霧方法清潔鉅基板上的鋁線，方法條件與前述相同。在二個 RPM 設定及二種使用時間下，可去除殘渣且未發現腐蝕或凹洞。

實例 3 的溶液用在 FSI 裝置中，以噴霧方法清潔來自三種金屬堆疊來源的電漿蝕刻殘渣。所有堆疊是由在矽膠上的氮化鈦-鋁/銅合金-鈦-氮化鈦所組成。在此工具中的方法條件為約 25 或 35℃、流率大約每分鐘 1 公升 (LPM)、約 400 RPM、使用時間約 5 或約 10 分鐘。對於第一種來源的堆疊，殘渣在 25℃ 下約 10 分鐘去除，未有腐蝕或凹洞。對於第二種來源的堆疊，留有痕量殘渣，但這些似乎可用更長的使用時間加以去除，未發現腐蝕或凹洞。對於第三種來源的堆疊，殘渣在二種溫度下、約 10 分鐘後

(24)

去除，未觀察到腐蝕或凹洞。

實例 4-7 的溶液在室溫下使用浸浴的方法，以去除來自三種來源的金屬堆疊的電漿蝕刻殘渣。殘渣在約 5 分鐘之內去除，約在 20 分鐘之後，未發現腐蝕或凹洞。

實例 19、20、23 及 25 的溶液在室溫下使用浸浴的方法，以去除來自香檳色導孔及金屬線的電漿蝕刻殘渣。殘渣在約 3-15 分鐘的處理時間內去除，未發現腐蝕或凹洞。

所有上述的方法實例是在清潔步驟之後，使用去離子水 (DIW) 清洗。

實例 29-33 及比較性實例 1

在實例 29-33，一系列稀釋的磷酸含水溶液及氫氧化膽鹼如以下表 3 所示加以製備，且使用浸浴方法去除殘渣。比較性實例 1 顯示使用稀釋的含水氫氧化膽鹼溶液而不含任何磷酸的結果。清潔效率以 0-10 點的尺度加以評比，10 為完全去除。腐蝕及凹洞以 0-10 點的尺度加以評比，0 為無腐蝕及凹洞。

表 3

實例	pH	腐蝕	清潔	磷酸	氫氧化膽鹼
29	1.4	0	6	2	0
30	2	0	10	2	2.2
31	5	0.5	10	2	4.8
32	7	1	8	2	5.5
33	9	4	10	2	8
比較性實例 1	12	10	10	0	2.2

以 pH 為自約 5 至約 9 的溶液可使處理時間及溫度最佳化，提供完全清潔及可接受的腐蝕與凹洞。所有上述的方法實例是在清潔步驟之後，使用去離子水 (DIW) 清洗。

雖然本發明參考特定具體實例說明，很明顯的是那些熟悉本技藝者可在不偏離如所附申請專利範圍定義的精神與範疇之下，作許多變化。特別是對那些熟悉本技藝者會很清楚本發明可用其他特定形式、結構、配置、比率及以其他元素、物質與成份加以示例，而不偏離其精神或重要特性。熟悉本技藝者會體會可以對物質、方法及用在本發明操作的其他成份作許多變化的方式來使用本發明，其特別適合於特定的環境以及操作的需求而不偏離本發明的原則。所以現在所揭示的具體實例在各方面應視為說明用而

(26)

非限制所附申請專利範圍指示的本發明的範疇，且非限制
前述的說明。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：清潔半導體裝置用之含水磷酸組成物

本發明係關於含磷酸的稀釋含水溶液，及包含以該稀釋含水溶液自半導體基板清潔電漿蝕刻殘渣的方法。依據本發明的溶液較有利含有鹼性化合物、一種或多種其他酸化合物、及/或含氟化合物，且可隨意之含有另外的成份，諸如有機溶劑、螯合劑、胺、及/或界面活性劑。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

AQUEOUS PHOSPHORIC ACID COMPOSITIONS FOR CLEANING SEMICONDUCTOR DEVICES

The present invention relates to dilute aqueous solutions containing phosphoric acid and methods for cleaning plasma etch residue from semiconductor substrates including such dilute aqueous solutions. The solution according to the invention may advantageously contain an alkaline compound, one or more other acid compounds, and/or a fluoride-containing compound and may optionally contain additional components such as organic solvents, chelating agents, amines, and/or surfactants.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種用於清除蝕刻殘渣之含水的半導體清潔溶液，該溶液具有介於約 1.5 與約 6 之間的 pH 值且包含：

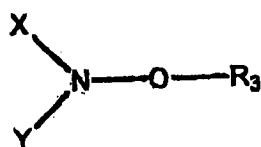
水至少 75 重量 %；

磷酸自 0.5 重量 % 至 10 重量 %；

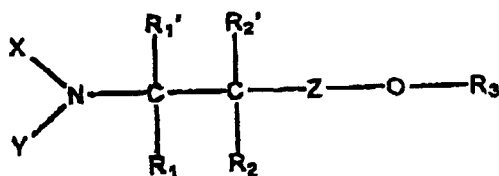
隨意的一或多種其他酸化合物；

隨意的一或多種含氟化合物；及

至少一種由以下各物組成的群組中選出的鹼性化合物：
第四級銨的氫氧化物；具有結構式如下的羥基胺衍生物：



其中 R_3 為氫或直鏈、分支鏈或環狀的碳氫化物，含自 1 至 7 個碳原子；其中 X 及 Y 互相獨立地為氫或直鏈、分支鏈或環狀的碳氫化物，含自 1 至 7 個碳原子，或其中 X 及 Y 連在一起，形成含氮的 C_4 - C_7 雜環；一種或多種具有以下結構式的烷醇胺：



其中 R_1 、 R_1' 、 R_2 及 R_2' 在每一情形中皆互相獨立地為氫或直鏈、分支鏈或環狀的碳氫化物，含自 1 至 7 個碳原子；其中 Z 為具有化學式為 $(-\text{Q}-\text{CR}_1\text{R}_1'-\text{CR}_2\text{R}_2')$ $_m$ 的基團，m 為自 0 至 3 的整數（即當 $m=0$ 時，在上述化學式

(2)

中的 $-\text{CR}_2\text{R}_2'-$ 基團及 $-\text{OR}_3$ 基團之間無原子)， R_1 、 R_1' 、 R_2 及 R_2' 可用每一重複單元獨立地定義，若 $m>1$ ，在上述對這些部分所說明的參數之內，且 Q 可用每一重複單元獨立地定義，若 $m>1$ ，每一 Q 可獨立地為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}_3-$ ；且其中 X 及 Y 在每一情形中皆互相獨立地為氫、 C_1-C_7 的直鏈、分支鏈或環狀的碳氫化物，或具有化學式為 $-\text{CR}_1\text{R}_1'-\text{CR}_2\text{R}_2'-\text{Z}-\text{F}$ 的基團， F 為 $-\text{O}-\text{R}_3$ 或 $-\text{NR}_3\text{R}_4$ ，而 R_4 的定義與上面的 R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 及 R_3 類似，且 Z 、 R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 及 R_3 的定義如上，或其中 X 及 Y 連結在一起形成含氮的雜環 C_4-C_7 環。

2. 如申請專利範圍第 1 項之含水的半導體清潔溶液，其中該至少一種鹼性成份含有其量為約 0.3 重量%至約 1 重量%之羥基胺或 N,N -二乙基羥基胺。

3. 如申請專利範圍第 1 項之含水的半導體清潔溶液，其中該至少一種鹼性成份含有第四級銨化合物，其含量自約 0.5 重量%至約 3 重量%。

4. 如申請專利範圍第 1 項之含水的半導體清潔溶液，其中該含水的半導體清潔溶液含有選自下列的一種或多種其他酸化合物：乙醇酸、甲磺酸、焦磷酸、草酸、乳酸及檸檬酸，其中該一種或多種其他酸的含量自約 0.2 重量%至約 5 重量%。

5. 如申請專利範圍第 1 項之含水的半導體清潔溶液，其中該含水的半導體清潔溶液含有其量自約 0.01 重量%至約 0.1 重量%的一種或多種含氟化合物。

(3)

6. 如申請專利範圍第 1 項之含水的半導體清潔溶液，其進一步含有有機酸酯，含量自約 5 重量%至約 15 重量%。

7. 如申請專利範圍第 1 項之含水的半導體清潔溶液，其中該至少一種鹼性化合物包括其量自約 0.5 重量%至約 5 重量%的一種或多種烷醇胺。

8. 如申請專利範圍第 1 項之含水的半導體清潔溶液，其中該溶液不含其他酸化合物、含氟化合物、及烷醇胺。

9. 一種自半導體基板清潔蝕刻殘渣的方法，其包含使其上具有蝕刻殘渣的半導體基板與稀釋的含水清潔劑及殘渣去除劑接觸，該稀釋的含水清潔劑及殘渣去除劑基本上由水、1.5 重量%至 2.5 重量%的磷酸、0.5 重量%至 1 重量%的羥基胺或羥基胺衍生物、及 0.005 重量%至 0.04 重量%的含氟化合物所組成，且其中該清潔劑及殘渣清除劑不含界面活性劑。

10. 一種自半導體基板清潔蝕刻殘渣的方法，其包含使其上具有蝕刻殘渣的半導體基板與稀釋的含水清潔劑及殘渣去除劑接觸，該稀釋的含水清潔劑及殘渣去除劑基本上由水、1.5 重量%至 2.5 重量%的磷酸、0.5 重量%至 1 重量%的羥基胺衍生物、0.005 重量%至 0.04 重量%的含氟化合物、及 0.05 重量%至 0.2 重量%的界面活性劑所組成。

11. 一種自半導體基板清潔蝕刻殘渣的方法，其包含

(4)

使其上具有蝕刻殘渣的半導體基板與稀釋的含水清潔劑及殘渣去除劑接觸，該稀釋的含水清潔劑及殘渣去除劑基本上由水、1.5 重量%至 2.5 重量%的磷酸、0.5 重量%至 1 重量%的羥基胺衍生物、0.005 重量%至 0.1 重量%的含氟化合物、及 5 重量%至 15 重量%的極性有機溶劑所組成。

12. 一種自半導體基板清潔蝕刻殘渣的方法，其包含使其上具有蝕刻殘渣的半導體基板與稀釋的含水清潔劑及殘渣去除劑接觸，該稀釋的含水清潔劑及殘渣去除劑基本上由 1.5 重量%至 4 重量%的 85%磷酸、0.3 重量%至 4 重量%的草酸二水合物、0.3 重量%至 4 重量%的單官能基有機酸、至少 90 重量%的水所組成，及隨意之在約 0.1 重量%至約 1 重量%之間的螯合劑，其中該配方不含有機溶劑及 SARA 3 有害化合物。

13. 一種自半導體基板清潔蝕刻殘渣的方法，其包含使其上具有蝕刻殘渣的半導體基板與稀釋的含水清潔劑及殘渣去除劑接觸，該稀釋的含水清潔劑及殘渣去除劑基本上由隨意之約 0.5 重量%至約 6 重量%的 85%磷酸；約 2 重量%至約 12 重量%的草酸二水合物；隨意之約 0.2 重量%至約 15 重量%的單官能基有機酸；隨意之在約 0.05 重量%至約 1.5 重量%之間的氫氧化銨、具 2 或 3 個烷基部分獨立選自甲基及乙基部分的取代的烷基氫氧化銨，或其混合物；隨意之在約 0.1 重量%至約 1 重量%之間的螯合劑；及水所組成；其中該清潔劑及殘渣去除劑的 pH 值在 1.5 與 9 之間，且該清潔劑及殘渣去除劑不含有機溶劑及

(5)

SARA 3 有害化合物。

14. 一種自半導體基板清潔蝕刻殘渣的方法，其包含使其上具有蝕刻殘渣的半導體基板與稀釋的含水清潔劑及殘渣去除劑接觸，該稀釋的含水清潔劑及殘渣去除劑基本上由約 1.5 重量%至約 4 重量%的 85%磷酸、約 1 重量%至約 4 重量%的乙醇酸、及約 92 重量%至約 97.5 重量%的水所組成。

- 柒、（一）、本案指定代表圖為：第____圖
（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

- 捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無