

# 發明專利說明書 200306348

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92106608 ※IPC分類： C11D 10/60, H01L 24/04

※ 申請日期： 92-03-25

## 壹、發明名稱

(中文) 用來清洗半導體基板產生之殘餘物的酸鹼度緩衝組成物

(英文) pH Buffered Compositions Useful for Cleaning Residue from Semiconductor Substrates

## 貳、發明人 (共 5 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 瑪莉亞·法諦瑪·塞卓

(英文) Ma. Fatima Seijo

住居所地址：(中文) 美國加州海瓦德市佐羅路 24155 號

(英文) 24155 Zorro Court, Hayward, California 94541, USA

國籍：(中文) 美國

(英文) USA

## 參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 尖端科技材料公司

(英文) Advanced Technology Materials, Inc.

住居所或營業所地址：(中文) 美國康乃狄格州丹伯里市康摩斯道 7 號

(英文) 7 Commerce Drive, Danbury, Connecticut 06810, USA

國籍：(中文) 美國

(英文) USA

代表人：(中文) 奧利佛·A·M·齊茨曼

(英文) Oliver A. M. Zitzmann

續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人   2  

姓名：(中文) 威廉·A·瓦格薩  
 (英文) William A. Wojtczak

住居所地址：(中文) 美國德州奧斯丁市里約布拉佛巷 6803 號  
 (英文) 6803 Rio Bravo Lane, Austin, Texas 78737, USA

國籍：(中文) 美國 (英文) USA

發明人   3  

姓名：(中文) 大衛·柏恩哈德  
 (英文) David Bernhard

住居所地址：(中文) 美國康乃狄格州紐鎮巴特菲路 33 號  
 (英文) 33 Butterfield Road, Newtown, Connecticut 06470, USA

國籍：(中文) 美國 (英文) USA

發明人   4  

姓名：(中文) 湯瑪斯·A·包姆  
 (英文) Thomas A. Baum

住居所地址：(中文) 美國康乃狄格州紐費菲市函德巷 2 號  
 (英文) 2 Handol Lane, New Fairfield, Connecticut 06812, USA

國籍：(中文) 美國 (英文) USA

發明人   5  

姓名：(中文) 大衛·明塞格  
 (英文) David Minsek

住居所地址：(中文) 美國紐約州普列三維市米多巷 38 號  
 (英文) 38 Meadow Lane, Pleasantville, New York 10570, USA

國籍：(中文) 美國 (英文) USA

發明人   6  

姓名：(中文)  
 (英文)

住居所地址：(中文)  
 (英文)

國籍：(中文) (英文)

## 捌、聲明事項

本案係符合專利法第二十條第一項□第一款但書或□第二款但書規定之期間，其日期為：\_\_\_\_\_

本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 美國；2002/03/25；10/105,704

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

4. \_\_\_\_\_

5. \_\_\_\_\_

6. \_\_\_\_\_

7. \_\_\_\_\_

8. \_\_\_\_\_

9. \_\_\_\_\_

10. \_\_\_\_\_

主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用於製造半導體裝置之半水性 (semi-aqueous) 清洗配方，及一種使用此清洗配方製造半導體裝置之方法。更特定言之，本發明係關於一種用來清洗半導體基板上之有機材料、有機金屬殘餘物、有機矽殘餘物、側壁聚合物及無機殘餘物的半水性清洗配方。

### 【先前技術】

晶圓製程包括一系列的設置層。各層牽涉一系列的步驟，其可包括微影 (photolithography)、蝕刻、剝除、擴散、離子植入、沈積、及化學機械拋光的全部或部分。

微影係利用感光性聚合薄膜層 (光阻劑) 將影像轉移至晶圓表面的方法。影像係利用顯影方法而自光罩轉移至光阻劑層，其包括使薄膜區域暴露至未經光罩阻斷的光 / UV 光源，而於晶圓上產生圖案。圖 1(a)-1(d) 描繪範例之光阻劑方法之四個關鍵的微影步驟。在圖 1a 中，將光阻劑 (10) 沈積於在矽基板 (14) 上之二氧化矽、介電質、硬光罩、蝕刻止停 (etch stop)、及 / 或障壁層 (12) 上。光源 (16) (如由面向下的箭頭所指示) 使未被光罩 (18) 阻擋的光阻劑 (10) 曝光。經曝光的光阻劑 (20) (向下箭頭穿透光阻劑層之區域) 溶解於顯影溶液中，而留下與光罩 (18) 相同的光阻劑圖案。圖 1(b) 描繪於經曝光之光阻劑溶解後之在二氧化矽層 (12) 上之光阻劑圖案 (22)。在圖 1(c) 中，接著將二氧化矽層 (12) 置於電漿蝕刻程序或典型上使用氟化化合物之濕式

蝕刻程序中，以將未經光阻劑(22)保護之區域中的氧化物移除，而產生通道及／或渠溝之圖案化二氧化矽層。此時，光阻劑已提供其有效用途，且其必需利用灰化及／或濕式剝除步驟移除。由於光阻劑係有機物質，其若殘留於晶圓表面上將會造成瑕疵，因而必需將其完全移除。

使用於移除二氧化矽或其他基板材料之電漿蝕刻程序需使基板表面暴露至UV輻射。輻射有使光阻劑材料交聯的傾向，而使其更難在後續的灰化或濕式剝除步驟中移除。

灰化係製程所使用的一般術語，其包括經由使經塗布光阻劑之晶圓暴露至氧或氫電漿，以自基板表面將光阻劑薄膜燃燒而移除光阻劑塗層。另外，濕式剝除典型上包括使經覆蓋光阻劑之基板與主要由有機溶劑及胺所組成之剝除劑溶液接觸。在此兩者之中，電漿灰化由於當於真空中進行時較不易受到污染，而為更受歡迎之移除光阻劑的方法。圖1(d)顯示將光阻劑層電漿灰化移除後，在矽基板(14)上之圖案化二氧化矽層(12)具有殘留自灰化程序的顆粒及殘餘物(24)。

在渠溝或通道填補之前，必需將自電漿蝕刻及光阻劑移除程序殘留之顆粒及殘餘物自晶圓表面清除掉。沈積物可改變，但其將最可能包括至少一蝕刻氣體成份、經由蝕刻而圖案化之薄膜成份、及光阻劑。如使其殘留，則沈積物將會造成半導體裝置之可靠度顯著劣化。因此，必需將晶圓表面上的此種沈積物充分地清除掉。

關於將新穎材料諸如銅及低介電常數材料整合的製造

工作，有需要用於其中長渠溝及窄通道會捕捉顆粒之蝕刻後及灰化後殘餘物移除的新穎清洗技術。很難克服具  $k < 3.0$  之低介電常數材料與現有之鋁或新穎銅鑲嵌 (damascence) 程序的整合。

低介電常數薄膜諸如經摻雜碳之氧化物 (OSG) 包括 Si-O、Si-H 及 Si-C 鏈結。薄膜結構為多孔性較佳，其中薄膜之多孔性質係歸因於前驅物材料之失去揮發性有機物種或固有結構。在高度酸性或鹼性水性配方之存在下，Si-O 及 Si-H 鏈結轉變為 OH 基，而破壞 Si-O 鏈結之完整性及提高低 k 薄膜之介電性質。

一種有用之經摻雜碳之氧化物 (OSG) 係具有在 2.7-3.0 之範圍內之介電常數的低 k 材料。用於光阻劑移除及電漿 / 灰化後殘餘物移除之單一晶圓工具的趨勢係需要短清洗時間以維持晶圓出料量。同時，有機矽石玻璃 (OSG) 介電質的引入使得鹼性剝除劑及灰化後殘餘物移除劑較不可行，由於其會侵蝕 OSG。高清洗速率及與 OSG 之相容性的解決辦法需要新穎的化學性，其係以可清洗及移除顆粒，而不會侵蝕基板表面的方式調配。

包含高度酸性氫氟酸之先前技藝的清洗配方當晶圓基板係由諸如矽、二氧化矽、鎢、鎢-鈦合金或氮化鈦之材料製成時有效。此種材料相當可抵抗氫氟酸的侵蝕。然而，當由相當不可抵抗氟化合物之侵蝕之材料，諸如鋁、含銅之鋁合金、銅或經摻雜碳之氧化物製成時，清潔劑會顯著地侵蝕及溶解導電性線條圖案及 / 或介電質。

其他先前技藝的清洗配方係使用烷醇胺移除光阻劑殘餘物。然而，如在使用時存在有水，則烷醇胺會解離及產生加速金屬及介電質之侵蝕的鹼性溶液。

其他先前技藝的清洗配方使用不再可與新穎低 k 介電質相容之有機溶劑，其會與有機及氫取代基反應，而產生化學性改變的介電材料。

因此，有需要一種當低介電常數薄膜及包含鋁及／或銅之導電性線條暴露至電漿蝕刻及光阻劑灰化條件時，可將由半導體晶圓表面及在通道孔洞內部及周圍所產生之有機材料、有機金屬殘餘物、有機矽殘餘物、側壁聚合物及無機殘餘物移除的改良清洗配方。

此外，有需要一種不會受酸性及／或鹼性成份之濃度之小變化影響的清潔配方。

因此，本發明之一目的為提供一種當低介電常數薄膜及包含鋁及／或銅之導電性線條暴露至電漿蝕刻及光阻劑灰化條件時，可將由半導體晶圓表面所產生之有機材料、有機金屬殘餘物、有機矽殘餘物、側壁聚合物及無機殘餘物移除的改良清洗配方。

本發明之再一目的為製造一種具有在不會侵蝕金屬及／或介電薄膜，且不會受酸性及／或鹼性成份之濃度之小變化影響之範圍內之 pH 的清潔配方。

本發明之又再一目的為提供一種滿足以上目的之用於製造半導體裝置之清潔劑。

本發明之又再一目的為提供一種製造半導體裝置之方

法，其包括利用當低介電常數薄膜及包含鋁及／或銅之導電性線條暴露至電漿蝕刻及光阻劑灰化條件時，可將由半導體晶圓表面所產生之有機材料、有機金屬殘餘物、有機矽殘餘物、側壁聚合物及無機殘餘物移除之清洗配方清洗晶圓表面之步驟。

#### 【發明內容】

本發明係關於一種包含緩衝系統之用於半導體裝置之半水性清洗配方，及一種使用此半水性配方清洗半導體基板之低溫方法。

本發明之一態樣係關於一種包含緩衝系統之半水性清洗配方。

本發明之再一態樣係關於一種包含緩衝系統、氟化物鹽及極性有機溶劑及水之半水性清洗配方。

本發明之又再一態樣係關於一種自半導體基板移除顆粒之方法，其包括提供一包含緩衝系統之半水性清洗配方，及使晶圓表面與清洗配方接觸一段足以達成至少部分顆粒移除的時間。

#### 【實施方式】

本發明係關於一種提供由晶圓表面所產生顆粒之同時清洗及／或移除，同時並維持固定 pH，因而避免基板之不必要侵蝕之半導體晶圓用之半水性清洗配方。

本配方提供基板之有效清洗，其意謂更有效的殘餘物移除，其依序意謂可由被清洗之基板得到較高的產品良率。

在一具體例中，本發明係關於一種包含緩衝系統之半水

性清洗配方，其中該緩衝系統包含至少一有機酸、有機酸之鹽或其他共軛鹼、及水，以致緩衝系統提供自約 100 至 1000 mM 之使 pH 改變 1 個單位之緩衝能力。緩衝能力僅利用緩衝劑之溶液測量。使用於配方中之水係以全體配方之自約 0 至 70.0% 體積比之量存在的高純度去離子水較佳，自約 5.0 至 25.0% 體積比更佳，及自約 8.0 至 15.0% 體積比最佳。

此處所使用之術語「半水性」係指水及有機成份之混合物。

本發明之緩衝系統應包含全體組成物之自約 1.0 至 70% 體積比，及自約 5.0 至 45% 體積比更佳。應將本溶液之 pH 維持在 3.0 至 8.0 之範圍內，約 4 至 7 更佳，及約 4.0 至 6.5 最佳。術語「緩衝系統」係指提供展現緩衝能力，即在極限內中和酸或鹼，而使原來之 pH 發生相當少或未發生變化之能力之在溶液中之緩衝系統之化合物的組合。本發明之緩衝系統可將本配方之 pH 維持在  $\pm 1$  之 pH 內，及因此限制氧化物蝕刻及／或金屬侵蝕的可能。

此處所使用之術語「緩衝能力」係經定義為當加至 1 公升（一標準單位）之緩衝溶液時，使 pH 改變 1 個單位所需之強酸或鹼（或分別為氫或氫氧根離子）的毫莫耳數（mM）。緩衝能力將視緩衝劑成份之種類及濃度而定。

有用於本發明之緩衝系統的有機酸包括，但不限於：甲酸、三氟乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、庚酸、乳酸、草酸、蘋果酸、丙二酸、琥珀酸、反丁烯二酸、己二酸、苯甲酸、

酞酸及檸檬酸。有用於本發明之緩衝系統的共軛鹼包括，但不限於：有機酸之鹽、氨、氫氧化四甲銨、氫氧化四烷基銨、2-(甲胺基)乙醇、單異丙醇胺、2-(2-胺乙氧基)乙醇(diglycolamine)、N,N-二甲基-2-(2-胺乙氧基)乙醇、1-(2-胺乙基)六氫吡啶、1-(2-羥乙基)六氫吡啶、1-(2-胺乙基)六氫吡啶、1-(3-胺丙基)咪唑、1,8-二吡雙環[5.4.0]十一-7-烯、N,N,N'-三甲胺基乙醇胺、五甲基二伸乙三胺、乙基嗎啉、羥乙基嗎啉、胺丙基嗎啉、三乙醇胺、及甲基二乙醇胺。在一較佳具體例中，本發明之緩衝系統包含乳酸及乳酸銨。

在一具體例中，本發明之清洗配方包含一多成份緩衝系統，諸如乳酸／乳酸鹽及檸檬酸／檸檬酸鹽緩衝系統。

在另一具體例中，本發明係關於一種包含一緩衝系統，及視需要包含一氟化物來源之半水性清洗配方。氟化物來源係以自約 0 至 25.0% 體積比之量存在較佳，自約 0 至 8.0% 體積比更佳，及自約 0 至 1.0% 體積比最佳。適當的氟化物化合物係氟化銨及其衍生物，包括，但不限於：

氟化銨；

雙氟化銨；

氟化四烷基銨，其中各烷基可相同或不同，且係選自包括 C<sub>1</sub> 至 C<sub>4</sub>，諸如

氟化四甲銨(TMAF)；及

氟化胺鹽，諸如，

氟化甲基二乙醇銨(MDEAF)；

氟化三乙醇銨 (TEAF)；

氟化二甘醇銨 (DGAF)；

三乙胺參(氟化氫)(TREAT-HF)。

在另一具體例中，本發明係關於一種有用於移除半導體基板所產生之顆粒的半水性清洗配方，其中該配方包含一緩衝系統，及視需要包含一氟化物來源及一有機溶劑系統。此有機溶劑系統可溶於水較佳。有機溶劑系統包含至少一極性溶劑成份較佳。清洗配方可包含溶劑系統之自約 0-95% 體積比，在 0 及 80% 體積比之間更佳，及在有機溶劑系統之 0 及 70% 體積比之間最佳。有機溶劑系統之至少一成份包含醯胺或醚官能基較佳。較佳的溶劑包括，但不限於，甲醯胺醯胺二醇醚、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、1-環己基-2-吡咯啉酮、N-甲基吡咯啉酮、N-環己基吡咯啉酮、N-羥乙基吡咯啉酮、N-辛基吡咯啉酮、1,3-二甲基六氫吡啶酮、乙二醇、丙二醇、苯氧乙醇、四氫噻吩砒、 $\gamma$  丁內酯、丁內酯、1,4-丁二醇、N,N-二甲基乙醯乙醯胺、N-環己基吡咯啉酮、N-辛基吡咯啉酮、1-苯氧基-2-丙醇、苯氧乙醇、二甲亞砒、二乙二醇單丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丙醚、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及其混合物。

在另一具體例中，本發明之半水性清洗配方可進一步及視需要包含腐蝕抑制劑及／或清潔劑。清潔劑可以全體清洗配方之自約 0 至 5.0% 體積比之濃度存在，以全體清洗配方之 0 至 2% 體積比較佳，及全體清洗配方之自約 0 至 2.0%

體積比最佳。腐蝕抑制劑可以全體清洗配方之自約 0 至 2.5% 體積比之濃度存在，以全體清洗配方之 0 至 1.0% 體積比較佳，及全體清洗配方之約 0 至 0.5% 體積比最佳。

腐蝕抑制劑可與可為金屬或非金屬之基板表面反應，而使表面鈍化及防止在清洗過程中之過度蝕刻。清潔劑係鉗合至待移除之特定的金屬或非金屬成份，以產生可在拋光過程中容易地移除之可溶解成份的物質。本發明之腐蝕抑制劑及清潔劑為羧酸較佳。更明確言之，羧酸可選自，但不限於甘胺酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、檸檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、氨基三乙酸、其鹽及其之混合物。或者，羧酸可為優先具有含氮官能基之二、三或四羧酸。在最佳形式中，腐蝕抑制劑及清潔劑為亞胺二乙酸。其他有用作為腐蝕抑制劑及／或清潔劑之物質包括，但不限於，乙二胺四乙酸(EDTA)、苯并三唑(BTA)、甲苯三唑、BTA 衍生物諸如 BTA 羧酸、硼酸、氟硼酸、脒胺酸、鹵乙酸、葡萄糖、十二基硫醇及其混合物。

在又另一具體例中，本發明可進一步及視需要包含至少一界面活性劑。適當的界面活性劑包括，但不限於，兩性、陽離子、陰離子、及非離子性，其可以至多 0.5% 之量個別或結合存在，以至多 0.1% 較佳，及至多 0.05% 體積比更佳。表面活性劑之明確的非限制性例子為 Surfynol®、Triton®、Tergitol®、及 Tween®。

在一具體例中，本發明係關於一種包含至少一雙官能成份之清洗配方，其中至少一成份提供作為緩衝系統及／或

溶劑系統之成份以及鉗合劑、界面活性劑、腐蝕抑制劑及／或安定劑之至少一者。

在一具體例中，本發明之半水性清洗配方包含：

<u>成份</u>	<u>體積百分比</u>
包含下列成份之緩衝系統：	
有機酸	0.1 至 35.0；
有機酸之鹽或共軛鹼	0.1 至 40.0；
水	1.0 至 70.0；及
<hr/>	
有機溶劑系統	0 至 95.0；及
氟化物鹽	0 至 25.0。

在一具體例中，本發明係關於一種包含下列成份之半水性清洗配方：乳酸、乳酸銨及水緩衝系統；1-環己基-2-吡咯啉酮及 N,N-二甲基乙醯胺溶劑系統；及氟化銨。

在一更佳具體例中，本發明之半水性清洗配方包含：

<u>成份</u>	<u>體積百分比</u>
包含下列成份之緩衝系統：	
乳酸	8.14-13.26；
乳酸銨	13.25-16.95；
水	8.2-10；及
<hr/>	
有機溶劑系統：包含：	
1-環己基-2-吡咯啉酮	29.1-31.5
N,N-二甲基乙醯胺	34.0-36.8；及
<hr/>	
氟化銨	0.27-0.33。

本發明之其他範例的配方包括，但不限於：

<u>成份</u>	<u>體積百分比</u>
-----------	--------------

包含下列成份之緩衝系統：

甲酸	26.2；
----	-------

1-(2-胺乙基)六氫吡啶	37.0；
---------------	-------

(AEP)

水	32.8；及
---	--------

---

腐蝕抑制劑：包含：

亞胺二乙酸	3.5
-------	-----

---

氟化銨	0.5。
-----	------

<u>成份</u>	<u>體積百分比</u>
-----------	--------------

包含下列成份之緩衝系統：

甲酸	28.7；
----	-------

1-(2-胺乙基)六氫吡啶	37.0；
---------------	-------

(AEP)

水	33.8；及
---	--------

---

氟化銨	0.5。
-----	------

<u>成份</u>	<u>體積百分比</u>
-----------	--------------

包含下列成份之緩衝系統：

甲酸	26.4；
----	-------

1-(2-胺乙基)六氫吡啶	37.6；
---------------	-------

(AEP)

水	32.5 ; 及
---	----------

---

腐蝕抑制劑：包含：

亞胺二乙酸	3.5
-------	-----

<u>成份</u>	<u>體積百分比</u>
-----------	--------------

包含下列成份之緩衝系統：

甲酸	31.0 ;
----	--------

1-(2-胺乙基)六氫吡啶	36.1 ;
---------------	--------

(AEP)

水	32.9
---	------

本發明之清洗配方可具有多重清洗用途，且並不限於蝕刻後及光阻劑殘餘物移除。舉例來說，本發明之清洗配方當以水以自約 1 份配方對 12 份水之比稀釋時，可有用於化學機械拋光後清洗。

清洗配方有用於清洗多種顆粒殘餘物之晶圓表面，尤其係經摻雜碳之介電薄膜所產生之蝕刻後及灰化後殘餘物。在一具體例中，本發明係關於一種自半導體基板移除顆粒之方法。代表性的顆粒組成物包括正型光阻劑、電子束光阻劑、X 射線光阻劑、離子束光阻劑等等。電漿加工殘餘物側壁聚合物之例子尤其包括金屬-有機錯合物及／或光阻劑之有機聚合物樹脂之無機鹽、氧化物、氫氧化物或錯合物。

在另一具體例中，本發明係關於一種自半導體晶圓表面移除顆粒之方法，該方法包括提供一包含緩衝系統之半水

性清洗配方，及使晶圓表面與該清洗配方接觸一段足以達成至少部分顆粒移除的時間。

使用本發明之清洗組成物清洗晶圓表面之方法包括使其上具有殘餘物，尤其係有機金屬或金屬氧化物殘餘物之基板，與本發明之清洗組成物在足以將殘餘物移除之溫度下，接觸一段足以將殘餘物移除之時間。視需要可使用攪拌、擾動、循環、超音波或其他技藝中已知之技術。一般將基板浸泡於清洗組成物中。時間及溫度係基於待自基板移除之特定材料而決定。一般而言，溫度係在自約環境溫度或室溫至 45°C 之範圍內，及接觸時間係自約 30 秒至 60 分鐘。本發明之較佳的接觸溫度及時間係 20 至 45°C 及自約 1 至 10 分鐘。可利用熟悉技藝人士所容易知曉的任何方法將配方自晶圓移除。然而，配方係經由旋轉乾燥而移除較佳。一般而言，以諸如乙醇或去離子水之溶劑沖洗晶圓，以完成清洗程序較佳。

在一具體例中，本發明係關於一種自半導體基板移除顆粒之方法，其包括在半導體基板上形成絕緣薄膜之步驟，將絕緣薄膜乾式蝕刻成指定圖案之步驟，及利用包含緩衝系統、有機溶劑系統及氟化物來源之半水性清洗配方清洗所得產物之步驟。

在另一具體例中，本發明係關於一種自半導體基板移除顆粒之方法，其包括在半導體基板上由金屬材料或半導體材料形成導電性線條圖案之步驟，在導電性線條圖案上形成絕緣薄膜之步驟，利用乾式蝕刻在絕緣薄膜中形成通道

孔洞之步驟，及利用包含緩衝系統、有機溶劑系統及氟化物來源之半水性清洗配方清洗所得產物之步驟。

在又另一具體例中，本發明係關於一種自半導體基板移除顆粒之方法，其包括在半導體基板上形成金屬材料或半導體材料之薄膜之步驟，將薄膜乾式蝕刻成導電性線條圖案之步驟，及利用包含緩衝系統、有機溶劑系統及氟化物來源之半水性清洗配方清洗所得產物之步驟。

在另一具體例中，本發明之方法可進一步包括一擾動裝置，其中使晶圓與清洗配方接觸，並利用振搖、大音波 (megasonic) 或超音波擾動，以促進黏著至基板表面或陷於通道或渠溝內之顆粒的釋放。

本發明並不限於文中所展示及說明之特殊具體例，但可不脫離本發明之範圍及精神而進行各種變化及修改。

本發明之特徵、態樣及優點參照以下關於本發明之非限制性實施例而作進一步展示。

## 實施例

### 實施例 1: 100% 下之金屬蝕刻速率

配方：

大約 6 之 pH

#### 成份

#### 體積百分比

包含下列成份之緩衝系統：

硼酸	5.0 ;
甲酸	19.0 ;
1-(2-胺乙基)六氫吡啶	26.0 ;

(AEP)

水	48.6 ; 及
---	----------

腐蝕抑制劑：包含：

檸檬酸	0.4 ; 及
-----	---------

氟化銨	1.0
-----	-----

建議方法條件：

時間：10 分鐘

方法溫度：40°C

DI H<sub>2</sub>O 清洗：3 分鐘

表 1：

薄膜	蝕刻速率 @100%
AlCu	1-8 埃 / 分鐘
Cu	1.2-4.1 埃 / 分鐘
TaN	13.6 埃 / 分鐘
Ti	0.55 埃 / 分鐘
W	0.2 埃 / 分鐘
TiN	5.6 埃 / 分鐘
熱 Ox	3.0 埃 / 分鐘
多晶矽	0.6 埃 / 分鐘

**實施例 2：金屬線之清洗**

使用與實施例 1 所使用者相同的配方清洗鋁 / 銅金屬線：

圖 2 及圖 3 顯示在利用以上配方清洗之前(圖 2)及之後(圖 3)的鋁 / 銅金屬線。實驗條件包括 40°C 之加工溫度 10 分鐘之時間，隨後再進行去離子(DI)水清洗。

**實施例 3：通道結構之清洗**

使用與實施例 1 所使用者相同的配方清洗通道結構：

圖 4 及圖 5 顯示在利用以上配方清洗之前(圖 4)及之後

(圖 5)之包含二氧化矽的通道結構。實驗條件包括 40°C 之加工溫度 10 分鐘之時間，隨後再進行去離子(DI)水清洗。

雖然本發明已經詳細說明，但應明瞭可不脫離如由隨附之申請專利範圍所說明之本發明之精神及範圍而對其進行各種變化、取代及改變。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1(a)-1(d)顯示一範例光阻劑方法之四個關鍵的微影步驟。

圖 2 顯示在化學加工前之具有殘餘物之鋁金屬線條。

圖 3 顯示於化學加工後之圖 2 之鋁金屬線條。

圖 4 顯示在化學加工前之具有殘餘物之通道結構。

圖 5 顯示於化學加工後之圖 4 之通道結構。

(元件符號說明)

- 10 光阻劑
- 12 二氧化矽層
- 14 矽基板
- 16 光源
- 18 光罩
- 20 經曝光的光阻劑
- 22 光阻劑圖案
- 24 殘餘物

#### 肆、中文發明摘要

一種有用於移除在半導體裝置之乾式蝕刻程序中所形成的半導體晶圓基板上之顆粒的半水性清洗配方，此清洗配方包含緩衝系統、極性有機溶劑、及氟化物來源。

#### 伍、英文發明摘要

A semi-aqueous cleaning formulation useful for removing particles from semiconductor wafer substrates formed during a dry etching process for semiconductor devices, the cleaning formulation comprising a buffering system a polar organic solvent, and a fluoride source.

## 拾、申請專利範圍

1. 一種用於半導體裝置之半水性 (semi-aqueous) 清洗配方，其包含一緩衝系統。

2. 如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，更包含一極性有機溶劑。

3. 如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，更包含一氟化物來源。

4. 如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，該緩衝系統包含至少一有機酸。

5. 如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，該緩衝系統包含至少一有機酸及有機酸之鹽。

6. 如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，該緩衝系統包含至少一有機酸、至少一共軛鹼及水。

7. 如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，包含自約 1.0 至 75.0% 體積比之緩衝系統。

8. 如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，包含範圍自約 4 至 7 的 pH。

9. 如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，具有 100 至 1000 mM 之緩衝能力。

10. 如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，該緩衝系統包含選自包括下列之有機酸：甲酸、三氟乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、庚酸、乳酸、草酸、蘋果酸、丙二酸、琥珀酸、反丁烯二酸、己二酸、苯甲酸、酞酸及檸檬酸。

11. 如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，該

緩衝系統包含一有機酸之鹽，其中該有機酸之鹽係選自包括：甲酸鹽、三氟乙酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽、戊酸鹽、庚酸鹽、乳酸鹽、草酸鹽、蘋果酸鹽、丙二酸鹽、琥珀酸鹽、反丁烯二酸鹽、己二酸鹽、苯甲酸鹽、酞酸鹽及檸檬酸鹽。

12.如申請專利範圍第1項之半水性清洗配方，其中，該緩衝系統包含選自包括下列之共軛鹼：氨、氫氧化四甲銨、氫氧化四烷基銨、2-(甲胺基)乙醇、單異丙醇胺、2-(2-胺乙氧基)乙醇(diglycolamine)、N,N-二甲基-2-(2-胺乙氧基)乙醇、1-(2-胺乙基)六氫吡啶、1-(2-羥乙基)六氫吡啶、1-(2-胺乙基)六氫吡啶、1-(3-胺丙基)咪唑、1,8-二吡雙環[5.4.0]十一-7-烯、N,N,N'-三甲胺基乙醇胺、五甲基二伸乙三胺、乙基嗎啉、羥乙基嗎啉、胺丙基嗎啉、三乙醇胺、及甲基二乙醇胺。

13.如申請專利範圍第1項之半水性清洗配方，其中，該緩衝系統包含乳酸、乳酸銨及水。

14.如申請專利範圍第1項之半水性清洗配方，其中，該清洗配方更包含一極性有機溶劑系統。

15.如申請專利範圍第1項之半水性清洗配方，其中，該清洗配方更包含一極性有機溶劑系統，其中該有機溶劑系統之至少一成份係選自包括：N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、1-環己基-2-吡咯啶酮、N-甲基吡咯啶酮、N-環己基吡咯啶酮、N-羥乙基吡咯啶酮、N-辛基吡咯啶酮、1,3-二甲基六氫吡啶酮、乙二醇、丙二醇、苯氧乙醇、四氫噻吩磺、 $\gamma$  丁內酯、1,4-丁二醇、N,N-二甲基乙醯乙醯

胺、N-環己基吡咯啉酮、N-辛基吡咯啉酮、1-苯氧基-2-丙醇、苯氧乙醇、二甲亞砷、二乙二醇單丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丙醚、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及其混合物。

16.如申請專利範圍第14項之半水性清洗配方，其中，該極性有機溶劑係可溶於水。

17.如申請專利範圍第14項之半水性清洗配方，其中，包含自約10.0至95.0%體積比之溶劑系統。

18.如申請專利範圍第14項之半水性清洗配方，其中，該極性有機溶劑系統包含至少一具有醯胺官能基之成份。

19.如申請專利範圍第1項之半水性清洗配方，其中，更包含一氟化物來源。

20.如申請專利範圍第1項之半水性清洗配方，其中，更包含一極性有機溶劑系統及一氟化物來源。

21.如申請專利範圍第1項之半水性清洗配方，其中，更包含自約0.1至25.0%體積比之氟化物來源。

22.如申請專利範圍第19項之半水性清洗配方，其中，該氟化物來源係選自包括：氟化銨及其衍生物。

23.如申請專利範圍第19項之半水性清洗配方，其中，該氟化物來源係選自包括：

氟化銨；

雙氟化銨；

氟化四烷基銨，其中各烷基可相同或不同，且係選自包括C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>，諸如

氟化四甲銨 (TMAF)；及

氟化胺鹽，諸如，

氟化甲基二乙醇銨 (MDEAF)；

氟化三乙醇銨 (TEAF)；

氟化二甘醇銨 (DGAF)；及

三乙胺參(氟化氫)(TREAT-HF)。

24.如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，更包含一腐蝕抑制劑。

25.如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，更包含一清潔劑。

26.如申請專利範圍第 24 項之半水性清洗配方，其中，該腐蝕抑制劑係為羧酸。

27.如申請專利範圍第 25 項之半水性清洗配方，其中，該清潔劑係為羧酸。

28.如申請專利範圍第 24 項之半水性清洗配方，其中，該腐蝕抑制劑係選自包括下列之羧酸：甘胺酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、檸檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、氨基三乙酸、其鹽及其之混合物。

29.如申請專利範圍第 25 項之半水性清洗配方，其中，該清潔劑係選自包括下列之羧酸：甘胺酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、檸檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、氨基三乙酸、其鹽及其之混合物。

30.如申請專利範圍第 24 項之半水性清洗配方，其中，該腐蝕抑制劑係為二、三或四羧酸。

31.如申請專利範圍第 25 項之半水性清洗配方，其中，該清潔劑係為二、三或四羧酸。

32.如申請專利範圍第 24 項之半水性清洗配方，其中，該腐蝕抑制劑係選自包括：乙二胺四乙酸(EDTA)、苯并三唑(BTA)、甲苯三唑、BTA 衍生物諸如 BTA 羧酸、硼酸、氟硼酸、胍胺酸、鹵乙酸、葡萄糖、十二基硫醇及其混合物。

33.如申請專利範圍第 25 項之半水性清洗配方，其中，該清潔劑係選自包括：乙二胺四乙酸(EDTA)、苯并三唑(BTA)、甲苯三唑、BTA 衍生物諸如 BTA 羧酸、硼酸、氟硼酸、胍胺酸、鹵乙酸、葡萄糖、十二基硫醇及其混合物。

34.如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，更包含一界面活性劑。

35.如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，該緩衝系統包含：

<u>成份</u>	<u>體積百分比</u>
有機酸	0.1 至 25；
有機酸之鹽或共軛鹼	0.1 至 25.0；及
水	1.0 至 70.0。

36.如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，該配方包含：

<u>成份</u>	<u>體積百分比</u>
有機酸	0.1 至 25；
有機酸之鹽或共軛鹼	0.1 至 25.0；

水	1.0 至 70.0 ;
有機溶劑系統	10.0 至 95.0 ; 及
氟化物鹽	0.1 至 25 。

37.如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，包含：乳酸、乳酸銨、水、1-環己基-2-吡咯啉酮及 N,N-二甲基乙醯胺及氟化銨。

38.如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，該配方包含：

<u>成份</u>	<u>體積百分比</u>
乳酸	8.14-13.26 ;
乳酸銨	13.25-16.95 ;
水	8.2-10 ;
1-環己基-2-吡咯啉酮	29.1-31.5 ;
N,N-二甲基乙醯胺	34.0-36.8 ; 及
氟化銨	0.27-0.33 。

39.如申請專利範圍第 36 項之半水性清洗配方，其中，其係經水以自約 1 份配方對 12 份水之比例稀釋。

40.如申請專利範圍第 1 項之半水性清洗配方，其中，該配方包含：

<u>成份</u>	<u>體積百分比</u>
乳酸	8.14-13.26 ;
乳酸銨	13.25-16.95 ;
水	8.2-10 ; 及
1-環己基-2-吡咯啉酮	29.1-31.5 ;

N,N-二甲基乙醯胺 34.0-36.8；及

氟化鉍 0.27-0.33。

41.如申請專利範圍第1項之半水性清洗配方，其中，該配方包含：

<u>成份</u>	<u>體積百分比</u>
甲酸	26.2；
1-(2-胺乙基)六氫吡啶 (AEP)	37.0；
水	32.8；及
亞胺二乙酸	3.5
氟化鉍	0.5。

42.如申請專利範圍第1項之半水性清洗配方，其中，該配方包含：

<u>成份</u>	<u>體積百分比</u>
甲酸	28.7；
1-(2-胺乙基)六氫吡啶 (AEP)	37.0；
水	33.8；及
氟化鉍	0.5。

43.如申請專利範圍第1項之半水性清洗配方，其中，該配方包含：

<u>成份</u>	<u>體積百分比</u>
甲酸	26.4；
1-(2-胺乙基)六氫吡啶	37.6；

(AEP)

水 32.5；及

亞胺二乙酸 3.5。

44.如申請專利範圍第1項之半水性清洗配方，其中，該配方包含：

<u>成份</u>	<u>體積百分比</u>
甲酸	31.0；
1-(2-胺乙基)六氫吡嘐	36.1；
(AEP)	
水	32.9。

45.一種自半導體晶圓表面移除顆粒之方法，該方法包含使晶圓表面與半水性清洗配方接觸一段足以達成至少部分顆粒自晶圓表面移除的時間，該清洗配方包含一緩衝系統。

46.如申請專利範圍第45項之方法，其中，該清洗配方更包含一有機溶劑系統及一氟化物來源。

47.如申請專利範圍第45項之方法，其中，該顆粒係為金屬氧化物殘餘物。

48.一種自半導體基板移除顆粒之方法，其包括：在半導體基板上形成絕緣薄膜；將絕緣薄膜乾式蝕刻成指定圖案，因而產生包含至少一自半導體基板上之絕緣薄膜所產生之產物的顆粒；及利用包含緩衝系統、有機溶劑系統及氟化物來源之半水性清洗配方清洗所產生之產物。

49.一種自半導體基板移除顆粒之方法，其包括：在半導體基板上由金屬材料或半導體材料形成導電性線條圖案；

在導電性線條圖案上形成絕緣薄膜，利用乾式蝕刻在絕緣薄膜中形成通道孔洞，因而產生包含至少一自半導體基板上之絕緣薄膜或金屬材料所產生之產物的顆粒；及利用包含緩衝系統、有機溶劑系統及氟化物來源之半水性清洗配方清洗所得之產物。

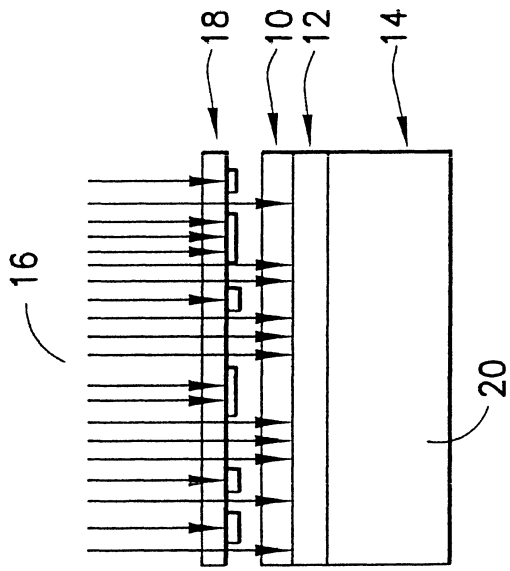


圖 1a

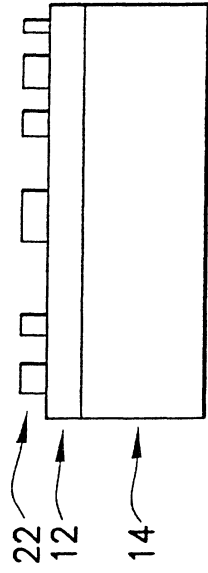


圖 1b

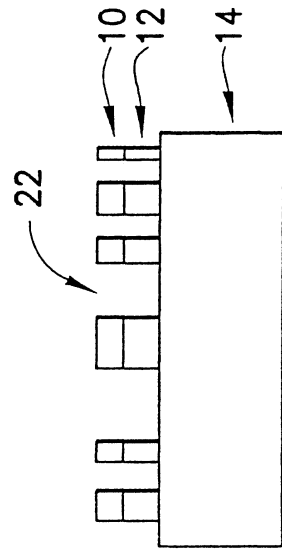


圖 1c

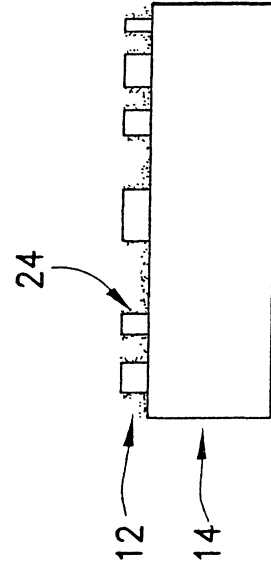
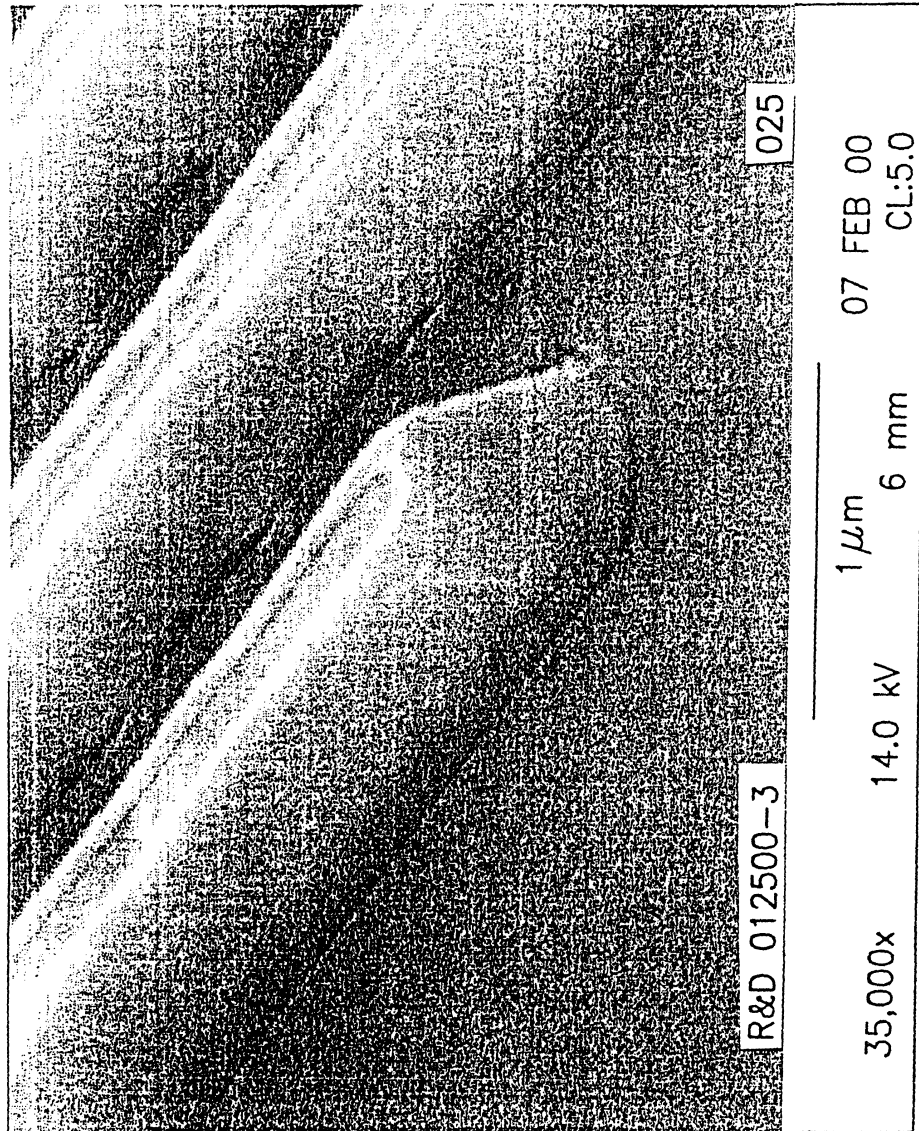
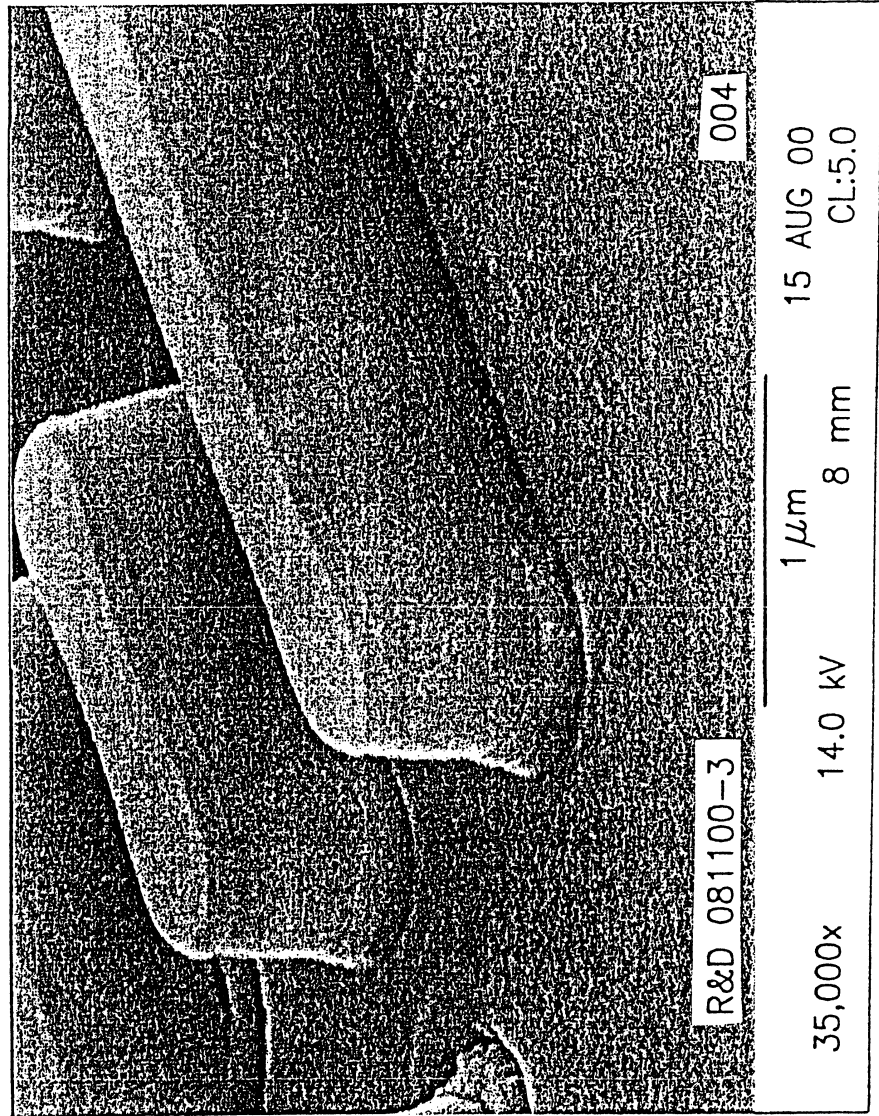
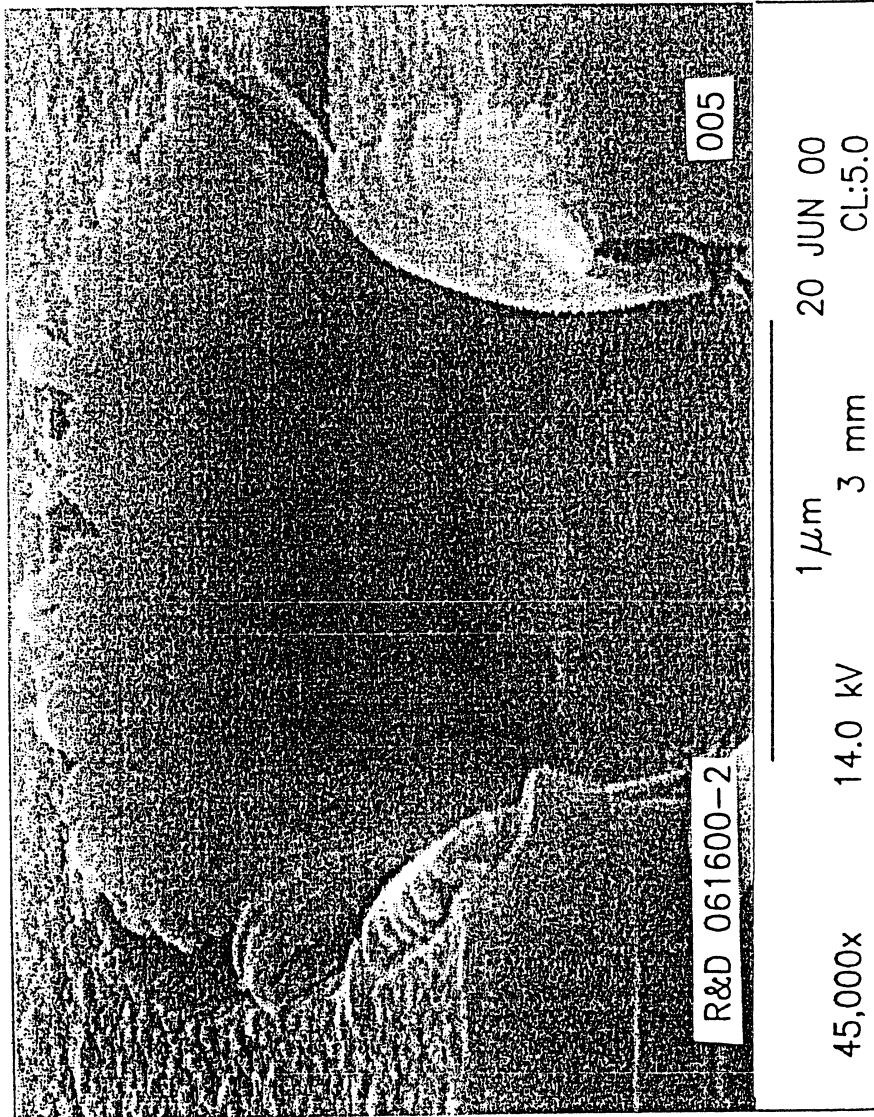


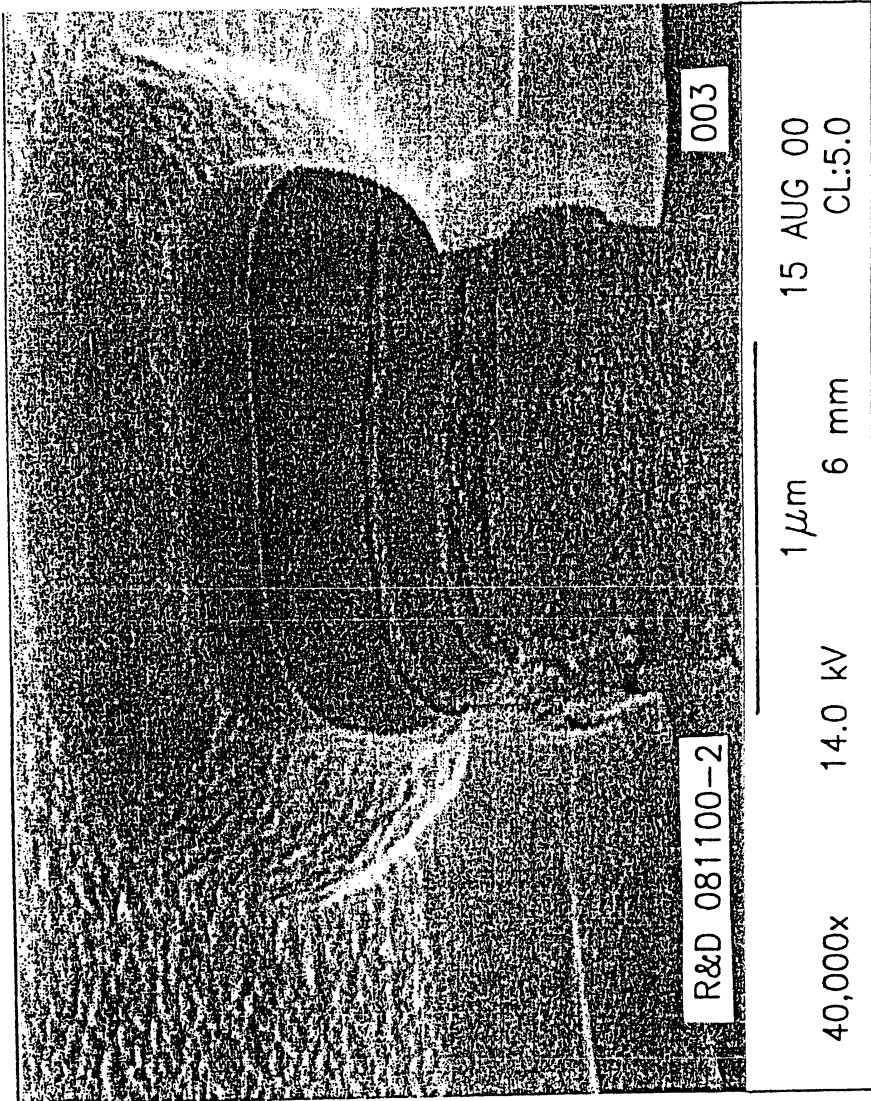
圖 1d







4



5

陸、(一)、本案指定代表圖為：第5圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：