

修正本 88.12.-8
 年 月 日
 補充

公告本

387936

申請日期	87.8.4
案 號	87112784
類 別	C1D ^{1/2} , H01L ^{1/46}

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

387936

附件一

第 87112784 號 發明 專利申請案		修正本 (88年12月8日)
一、發明 名稱	中 文	洗淨液
	英 文	WASHING SOLUTION
二、發明 人	姓 名	1.石川典夫 2.森清人 3.青木秀充
	國 籍	1.2.3.日本國
	住、居所	1.2.日本國埼玉縣草加市稻荷1-7-1 關東化學股份有限公司中央研究所內 3.日本國東京都港區芝5丁目7番1號 日本電氣股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	1.關東化學股份有限公司 2.日本電氣股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	1.日本國東京都中央區日本橋本町3丁目2番8號 2.日本國東京都港區芝5丁目7番1號
	代 表 人 姓 名	1.野澤俊太郎 2.金子尚志

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

修正本 88.12.-8
 補充

公告本

387936

申請日期	87.8.4
案號	87112784
類別	C1D 1/2, 1/01L 1/461

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

387936

附件一

第 87112784 號 發明專利說明書 修正本 專利申請案 新 型 (88年12月8日)	
一、發明名稱	中文 洗淨液 英文 WASHING SOLUTION
二、發明人	姓名 1.石川典夫 2.森清人 3.青木秀充 國籍 1.2.3.日本國 住、居所 1.2.日本國埼玉縣草加市稻荷1-7-1 關東化學股份有限公司中央研究所內 3.日本國東京都港區芝5丁目7番1號 日本電氣股份有限公司內
三、申請人	姓名(名稱) 1.關東化學股份有限公司 2.日本電氣股份有限公司 國籍 日本國 住、居所(事務所) 1.日本國東京都中央區日本橋本町3丁目2番8號 2.日本國東京都港區芝5丁目7番1號 代表人姓名 1.野澤俊太郎 2.金子尚志

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： 有 無主張優先權
 1997年8月12日 特願平9-228943(主張優先權)

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

[發明之詳細說明]

[發明所屬之技術範疇]

本發明係有關洗淨液者，尤其是有關用來除去施行金屬配線後基板之金屬污染之洗淨液者。

此外，本發明尤其有關於半導體製造工程中具有於化學性機械研磨 (CMP) 後使用之金屬配線的基板之洗淨液者。

[以往技術]

隨著 IC 之高度集積化，微量不純物對裝置之性能及成品率具有顯著影響，因此對污染控制有嚴格要求。亦即被要求將基板表面之金屬不純物濃度控制於 10^{10} atom/cm² 以下，因此在製造半導體之各製程中，各種洗淨液均被使用。

一般半導體用基板洗淨液包括硫酸-過氧化氫水溶液、氨水-過氧化氫水溶液-水 (SC-1)、塩酸-過氧化氫水溶液-水 (SC-2)、稀氟酸等，可順應目的而單獨或組合使用各種洗淨液。另一方面，近年來絕緣膜之平坦化、接續孔之平坦化、波紋狀配線等之引進化學性機械研磨 (CMP) 技術於半導體製造工程中，關於 CMP 後吸著於基板表面之金屬不純物的洗淨作業，例如於半導體世界月刊第 92 頁，3,1997 中，有使用檸檬酸水溶液之記載。另外於申請國際專利公開公報 W096/26538 號中，有將檸檬酸水溶液或乙二胺四乙酸 (EDTA) 等與氟化氫同時使用之記載。此外，本案於優先日前之申請案而於優先日後所公開之特開平 10-72594 (歐洲專利公開第 812011 號) 中，記載有含有檸檬酸等有機酸及錯合劑之洗淨液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

[發明擬解決之問題]

上述用來洗淨經施行金屬配線後之基板的一般洗淨液之性質為氧化性，同時為強酸或強鹼性，造成露出於金屬表面之金屬被腐蝕(蝕刻)之外，縱然是金屬以絕緣層等覆蓋埋設之情況，也有因為洗淨液之浸透而使金屬腐蝕，因而不能使用在半導體製造工程之情形。例如CMP之應用技術中，目前最受注目而被稱為W(鎢)-填塞之層間接續等技術，則不可能使用這種洗淨液。

一般金屬之CMP，是在供應由研磨劑粒子與化學藥劑之混合物構成之濃稠液同時將矽晶圓壓著在稱為拋光(buff)之布上使之旋轉，併用化學性作用與物理性作用，蝕刻層間絕緣膜及金屬材料而使膜平坦化之技術，但是在研磨後之矽氧化膜表面等處則有吸著大量金屬不純物之問題。因此，能夠有效除去這些金屬不純物之洗淨液廣受需求。

尤其在W(鎢)之CMP中，一般使用在研磨速度、加工精度等方面具優異之鋁硝酸亞鐵濃稠液，但因為氧化劑使用硝酸亞鐵，鎢覆蓋層被除去後，在露出之矽氧化膜表面上有吸著大量Fe之嚴重問題發生。因為此處使用之硝酸亞鐵濃度高，所以在矽氧化膜表面吸著之Fe表面濃度高達 10^{14} atoms/cm²以上，除了矽晶圓之外，也形成生產線之二次污染問題。因而在進入次一工序之前，最好除去因CMP而吸著於基板上之Fe到 10^{10} atoms/cm²以下。

前述在以往技術中含氟化氫之洗淨液，雖然可期待除

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

去金屬不純物，但是對金屬之腐蝕及蝕刻層間絕緣膜等問題則無法解決。

另一方面，為了解決對金屬腐蝕之問題，被用於鍍填塞之CMP後等場合之洗淨液，如前述以往技術中使用檸檬酸水溶液之方法，雖然對金屬不會造成腐蝕，但是經檸檬酸水溶液洗淨後之基板表面，Fe之濃度仍高達 10^{13} atoms/cm²左右，其效果絕對不能謂為充分。

再者，使用檸檬酸之洗淨液，為了得到充分洗淨效果，必需使用20至30%之高濃度，有關廢液處理等環境負荷大，也易增殖黴菌，在保存性上有問題。

如上所述，前述各問題之綜合解決方法到目前為止仍未知悉。

因此本發明之目的在於提供不腐蝕金屬、能夠容易並且有效除去基板表面之金屬不純物、而且沒有環境負荷及保存性等問題之被用來洗淨施行金屬配線後之基板的洗淨液。

[解決問題之方法]

本案發明人為了解決上述問題，經刻意深入研究，結果發現含有草酸、草酸銨、聚胺基羧酸類中之至少一種並且不含氟化氫之洗淨液，對半導體基板之洗淨有良好效果，尤其對CMP後吸著在矽晶圓上之金屬不純物有良好洗淨效果。亦即本發明是以含有草酸、草酸銨、聚胺基羧酸類中之至少一種，並且不含氟化氫為特徵之用來洗淨施行金屬配線後之基板的洗淨液。本發明中之草酸、草酸銨、或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

聚胺基羧酸類，與Fe形成之錯合物的安定度佳，因此可用來洗淨Fe，尤其是由草酸或草酸銨與聚胺基羧酸類併用可獲得更高洗淨力。此現象被認為是Fe與草酸及聚胺基羧酸形成溶解性更佳之三元錯合物，因而具有更高洗淨性之故。

本發明之洗淨液，對由其他濃稠液造成之例如Mn、Al、Ce等金屬不純物之洗淨也有效。其理由被認為是下列原故。

① Mn與草酸之錯合物安定性佳，其鹽類在草酸水溶液中之溶解度高。

② Al與草酸之錯合物安定性遠大於檸檬酸者。

③ Ce除了與乙二胺四乙酸(EDTA)形成安定錯合物之外，Ce之草酸鹽易溶於EDTA之鹼性溶液。

由於以上因素，除了Fe之外，對其他濃稠液造成之金屬不純物等也能發揮充分效果。

此外，本發明之洗淨液性質縱然為酸性，也具有不腐蝕鋁、鋁合金、銅、鎢、鈦、氮化鈦等金屬之理想特性。因此，本發明對施行金屬配線後之基板而言，不論其表面有金屬露出者或無金屬露出者，由於不會腐蝕該金屬，所以能夠有效洗淨CMP後吸著於基板表面之金屬不純物。此外，對構成電子構件之印刷基板或具有波紋構造之金屬配線基板，也能夠不蝕刻金屬配線部分而有效除去殘留於基板上之金屬污染物。

此外，本發明之洗淨液若與檸檬酸洗淨液比較，只要1/10濃度即能發揮充分洗淨效果，並且沒有增殖黴菌之顧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

慮，還能夠大幅改善環境之負荷。

[發明之實施形態]

本發明用來洗淨施行金屬配線後之基板的洗淨液，洗淨液中之草酸或草酸銨之濃度宜為0.1至10wt%，較佳為1.0至6wt%。

草酸濃度太低時，無法充分發揮洗淨效果。濃度太高時，無法期待與濃度相稱之效果，而且有結晶析出之顧慮。

聚胺基羧酸類中，以乙二胺四乙酸(EDTA)、反-1,2-環己烷二胺四乙酸(CyDTA)、硝鹽三乙酸、二乙三胺五乙酸(DTPA)、N-(2-羥乙基)乙二胺-N,N',N'-三乙酸(EDTA-OH)等化合物及其銨鹽較佳。這些化合物一般以游離酸或鹽類形式使用，但是遊離酸對水或酸之溶解度低，不利於高濃度溶液之調製。因此為了調製高濃度溶液，有必要使用水溶性鹽類，最好使用在半導體製造中對特性無不良影響之銨鹽等不含金屬之鹽類。

聚胺基羧之濃度，以0.0001至5wt%為宜，較佳為0.001至0.1wt%。濃度太低時，洗淨效果不充分；濃度太高時，無法期待與其相稱之效果。此外，常使用PH3至5之洗淨液。

以下以本發明之實施例及比較例共同對本發明作詳細說明，但是本發明並不受限於這些實施例。

[比較例]

[比較例1]

對預先浸漬於硝酸亞鐵溶液使污染之附有氧化膜的矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

晶圓，以全反射發光×線裝置(Technos公司製造，TREX-610T)測定矽晶圓表面之Fe濃度。隨後以200g檸檬酸溶解於800g水而成之20wt%水溶液於40℃洗淨3分鐘，經水洗、乾燥後再測定矽晶圓表面之Fe濃度，以評定去除Fe之能力(表4)。

[實施例]

[實施例1(草酸濃度與去除能力)]

將草酸溶解於水中，調製成0.1、1.0、3.4wt%之各種水溶液作為洗淨液。使用各種洗淨液，與比較例1同樣於40℃液溫洗淨3分鐘以評定去除Fe之能力(表1)。

	草酸濃度	表面Fe濃度($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)
洗淨前	-	20000
洗淨後	0.1%	473
	1.0%	23
	3.4%	11

[實施例2(處理溫度與去除能力)]

使用將草酸34g溶於966g水調製成之3.4wt%水溶液作為洗淨液，改變處理溫度為23、30、40℃，與比較例1同

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

樣洗淨3分鐘以評定去除Fe之能力(表2)。

[表2]

	處理溫度	表面Fe濃度($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)
洗淨前	—	20000
洗淨後	23℃	17
	30℃	16
	40℃	11

[施例3(pH與去除能力)]

在3.4wt%草酸水溶液中添加氨，調製成PH3.0、4.0、5.0、6.5之洗淨液。使用各洗淨液，與比較例1同樣於40℃液溫度洗淨3分鐘以評定去除Fe之能力(表3)。

五、發明說明(8)

[表 3]

	pH	表面 Fe 濃度 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)
洗淨前	—	20000
洗淨後	0.8	11
	3.0	17
	4.0	18
	5.0	14
	6.5	25

[實施例 4]

調製 3.4wt% 草酸銨水溶液作為洗淨液，與比較例 1 同樣於 40℃ 液溫洗淨 3 分鐘以評定去除 Fe 之能力 (表 4)。

[實施例 5]

使用將草酸 5.0g 與草酸銨 29g 溶於 966g 水調製而成之草酸與草酸銨混合液作為洗淨液，與比較例 1 同樣於 40℃ 液溫洗淨 3 分鐘以評定去除 Fe 之能力 (表 4)。

[實施例 6]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

將草酸 34g 與乙二胺四乙酸 0.1g 溶於 965.9g 水調製而成之水溶液作為洗淨液，與比較例 1 同樣於 40℃ 液溫洗淨 3 分鐘以評定去除 Fe 之能力(表 4)。

[實施例 7]

將草酸 34g 與反-1,2-環己烷二胺四乙酸 0.1g 溶於 965.9g 水調製而成之水溶液作為洗淨液，與比較例 1 同樣於 40℃ 液溫洗淨 3 分鐘以評定去除 Fe 之能力(表 4)。

[實施例 8]

使用將乙二胺四乙酸 0.1g 溶於 999.9g 水調製而成之水溶液作為洗淨液，與比較例 1 同樣於 40℃ 液溫洗淨 3 分鐘以評定去除 Fe 之能力(表 4)。

比較例 1 與實施例 4 至 8 之結果示於表 4。

[表 4]

	表面 Fe 濃度 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)
洗淨前	11996
比較例 1	2209
比較例 4	25.1
比較例 5	10.6
比較例 6	1.9
比較例 7	2.3
比較例 8	6.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

[實施例9(對各種金屬之蝕刻性)]

將附有各種金屬膜之基板，於40℃之3.4%草酸水溶液或10%檸檬酸水溶液浸漬60分鐘，經水洗、旋轉乾燥後，以螢光×線膜厚計測定金屬膜之厚度，求得膜之減少量(表5)。

[表5]

	膜減少量(Å)	
	鎢(W)	氮化鈦(TiN)
草酸	25	7
檸檬酸	117	8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 洗淨液)

本發明係有關用來洗淨施行金屬配線後之基板的洗淨液，是以含有草酸、草酸銨、聚胺基羧酸類中至少一種為其特徵，其目的在提供不腐蝕金屬、能夠容易去除基板表面之金屬不純物、對環境不構成負荷及保存性等問題之用來洗淨施行金屬配線後之基板的洗淨液。

英文發明摘要(發明之名稱: WASHING SOLUTION)

This invention relates to a washing solution for washing a metal-wired substrate, which contains at least one component selected from the group consisting of oxalic acid, ammonium oxalate and polyaminocarboxylic acid. The washing solution of this invention is capable of removing metal impurity on the substrate without corroding metal neither affecting environment.

六、申請專利範圍 387936

1. 一種洗淨液，係用來洗淨施行金屬配線後之基板，而以含有 (a) 0.1 至 10 重量 % 之選自草酸及草酸銨之至少一種，或 (b) 0.0001 至 0.1 重量之選自聚胺基羧酸及聚胺基羧酸之非金屬鹽之至少一種，或 (a) 與 (b) 之組成，並且不含氟化氫為其特徵者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之洗淨液，其中以含有草酸與聚胺基羧酸類、草酸銨與聚胺基羧酸類、草酸與草酸銨與聚胺基羧酸類之組合中之任一者。
3. 如申請專利範圍第 2 項之洗淨液，其中以在室溫下使用者。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之洗淨液，其中以可用於化學性機械研磨之後者。
5. 如申請專利範圍第 4 項之洗淨液，其中以可用於化學性機械研磨後有金屬露出於表面之基板者。
6. 如申請專利範圍第 4 項之洗淨液，其中以可用於化學性機械研磨後無金屬露出於表面之基板者。
7. 如申請專利範圍第 4 項之洗淨液，其中以可用於金屬填塞之化學性機械研磨之後者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

六、申請專利範圍 387936

1. 一種洗淨液，係用來洗淨施行金屬配線後之基板，而以含有 (a) 0.1 至 10 重量 % 之選自草酸及草酸銨之至少一種，或 (b) 0.0001 至 0.1 重量之選自聚胺基羧酸及聚胺基羧酸之非金屬鹽之至少一種，或 (a) 與 (b) 之組成，並且不含氟化氫為其特徵者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之洗淨液，其中以含有草酸與聚胺基羧酸類、草酸銨與聚胺基羧酸類、草酸與草酸銨與聚胺基羧酸類之組合中之任一者。
3. 如申請專利範圍第 2 項之洗淨液，其中以在室溫下使用者。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之洗淨液，其中以可用於化學性機械研磨之後者。
5. 如申請專利範圍第 4 項之洗淨液，其中以可用於化學性機械研磨後有金屬露出於表面之基板者。
6. 如申請專利範圍第 4 項之洗淨液，其中以可用於化學性機械研磨後無金屬露出於表面之基板者。
7. 如申請專利範圍第 4 項之洗淨液，其中以可用於金屬填塞之化學性機械研磨之後者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線