

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95118751

※ 申請日期：95/05/26

※IPC 分類：C11D1/62, 3/30, 7/32, 11/00

一、發明名稱：(中文/英文)

銅鈍化之後段化學機械拋光清洗組成物及利用該組成物之方法

COPPER PASSIVATING POST-CHEMICAL MECHANICAL POLISHING CLEANING
COMPOSITION AND METHOD OF USE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

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

代表人：(中文/英文)

丹尼爾 夏基 / Daniel P. Sharkey

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國康乃狄格州丹伯里市康摩斯道 7 號

7 Commerce Drive, Danbury, CT 06810, USA

國籍：(中文/英文)

美國 / USA

三、發明人：(共 6 人)

姓名：(中文/英文) ID :

(1) 傑佛里 巴尼斯 / Jeffrey A. Barnes

(2) 伊麗莎白 沃克 / Elizabeth Walker

(3) 達利 彼得斯 / Darryl W. Peters

(4) 凱爾 巴托什 / Kyle Bartosh

(5) 伊瓦 歐達克 / Ewa B. Oldak

(6) 凱文 揚德斯 / Kevin P. Yanders

國籍：(中文/英文)

(1)-(4), (6)美國 / USA (5) 波蘭 / Poland

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2005/05/26；60/684,812

2. 美國；2005/11/10；60/736,036

3. 美國；2006/02/13；60/773,126

4.

5.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

(1)-(4), (6)美國 / USA (5) 波蘭 / Poland

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2005/05/26；60/684,812

2. 美國；2005/11/10；60/736,036

3. 美國；2006/02/13；60/773,126

4.

5.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於自微電子裝置清洗後段化學機械拋光(CMP)殘留物、後段蝕刻殘留物及／或污染物之鹼性水性組成物，其中該水性清洗組成物有效地移除後段 CMP 殘留物、後段蝕刻殘留物，及使金屬互連材料鈍化，而不會損壞微電子裝置上之低 k 介電材料。

【先前技術】

隨半導體裝置幾何形體之持續縮小至低於 0.18 微米，而將更多重點放在改良的互連結構上，以使電阻-電容(RC)延遲減至最小。使互連延遲減至最小的策略包括改良互連金屬之傳導性及降低介電層的介電常數(k)值。舉例來說，在改良的裝置中，銅已替代習知之鋁成為互連金屬。當與習知之 Al 金屬化比較時，銅較鋁更具傳導性(因此可降低電阻-電容時延)，且亦較不易發生電遷移(electromigration)。

在製造深次微米半導體時，使用銅鑲嵌(damascene)製程於低 k 介電層中形成傳導性銅線路。鑲嵌製程的一重要步驟係用於移除在介電層表面上方之過剩銅的銅化學機械拋光(CMP)。

CMP 製程包括將半導體裝置之平且薄的基板在 CMP 漿液之存在下在受控制的壓力及溫度下靠潤濕的拋光墊固定及旋轉。漿液包含適合於特定 CMP 製程及需求的研磨材料及化學添加劑。於 CMP 製程後，會有由來自拋光漿液之顆

粒、添加至漿液之化學物質、及拋光漿液之反應副產物所組成的污染物殘留於晶圓表面上。此外，將矽晶圓上之銅／低介電常數材料拋光通常會產生沉積於晶圓表面上之富含碳之顆粒。在微電子裝置製程中在任何進一步的步驟之前必需將所有的污染物移除，以避免將瑕疵引入至裝置中及使裝置可靠性退化。此等污染物之顆粒通常小於 0.3 微米。

習知之濕式技術係使用在晶圓表面上之流體流動以移除污染物，因此，其效率受限於由流體流動所產生之邊界層的厚度。小於邊界層之顆粒（例如，小於 0.3 微米）會受到防護不受流體的物理拖曳力影響，因此而殘留於晶圓表面上。由於化學及氫鍵結所致之額外的黏著會進一步地使濕式清洗技術的清洗能力複雜化，而使此等製程對於移除較小尺寸污染物的效率顯著地降低。

典型上，濕式技術係使用水性清洗溶液（例如，以氫氧化銨為主成分之鹼性溶液）與刷洗、噴射或超聲結合之形式。水性清洗溶液經由衝擊晶圓表面或在自晶圓移除已移動的污染物之前與污染物反應而移除污染物。一些污染物會對水性溶液中之化學成分不利地為化學惰性。舉例來說，附著至晶圓之富含碳之顆粒或化學反應副產物可能無法藉由水性清洗溶液中之化學物質而容易地移除。

可將超音波 (megasonics) 與此等習知之濕式技術結合使用，以顯著地降低邊界層厚度。然而，其仍不足以自晶圓表面有效率地移除尺寸小於 0.3 微米之顆粒。

在雙重鑲嵌積體中使用低 k 介電薄膜諸如摻雜碳之氧化物或有機薄膜，對其中僅使用水基化學物質之後段 CMP 清洗係增加進一步的挑戰。此等薄膜以及 CMP 止停層（諸如碳化矽、氮化矽、及氧氮化矽）為相當疏水性，因此難以利用水基清洗溶液清洗。此外，由於在大多數類型之中性至酸性漿液內之碳原子具有與銅表面相反的電位，因此富含碳之顆粒可能會黏附至銅表面，而產生額外的表面瑕疵。

微電子裝置製造所常見之另一產生殘留物的製程包括將經顯影光阻劑塗層之圖案轉移至下方層（其可由硬光罩、層間介電質 (ILD)、及蝕刻止停層所組成）的氣相電漿蝕刻。後段氣相電漿蝕刻殘留物（其可包括存在於基板上及電漿氣體中之化學元素）典型上會沈積在後段製程 (BEOL) 結構上，及若未將其移除的話，其會干擾後續的矽化或接點形成。習知之清洗化學物質通常會損壞 ILD，吸收至 ILD 之孔隙中，因而提高介電常數及／或侵蝕金屬結構。

Peters 等人之美國專利第 6,558,879 號係關於在半導體及微電路之製造中用於自金屬或介電質表面移除殘留物的剝除及清洗組成物。此組成物包含水、有機共溶劑及腐蝕抑制劑。較佳的溶劑 - N,N'-二甲基乙醯胺 (DMAC) - 由於會自超低 k 介電材料萃取碳，使該介電材料之介電常數提高，因而不利地在半導體工業中具有不良的接受度。

微電子裝置製造中之另一常見的問題係於 CMP 加工後殘留於半導體裝置基板上的膜狀殘留物。此等殘留物可包括鈍化劑化合物諸如苯并三唑(BTA)。若未經移除的話，此等殘留物會對銅線路造成損壞，或使銅金屬化嚴重粗糙化，以及導致於後段 CMP 移除程序後施加之層的不良黏著。銅金屬化的嚴重粗糙化尤其成問題，因過度粗糙的銅會導致產物半導體裝置之不良的電性能。

提供用於微電子裝置之後段 CMP 及／或後段蝕刻清洗，以自該裝置之表面無瑕疵且無刮痕地移除 CMP 殘留物、後段蝕刻殘留物及／或污染物之改良的水性組成物在技藝中將係一項重大進步。該水性組成物自裝置表面達成實質的殘留物及污染物移除，且使經暴露的互連材料(例如，銅)鈍化，而不會損壞低 k 介電材料較佳。

【發明內容】

本發明大致係關於用於自具有後段 CMP 殘留物、後段蝕刻殘留物及／或污染物之微電子裝置上清洗該殘留物及／或污染物，同時並使微電子裝置表面上之金屬互連材料鈍化的鹼性水性組成物及方法。

因此，在一較佳具體例中，本發明之調配物包含至少一胺、及至少一鈍化劑及其餘為水。在另一具體例中，本發明之調配物包含至少一胺、至少一鈍化劑、至少一還原劑及其餘為水。在又另一具體例中，本發明之調配物包含至少一胺、至少一鈍化劑、至少一表面活性劑、視需要之至少一還原劑及其餘為水。在又再一具體例中，本發明之調

配物包含至少一胺、至少一鈍化劑、至少一第四級鹼、視需要之至少一還原劑及其餘為水。在又再一具體例中，本發明之調配物包含至少一胺、至少一鈍化劑、至少一第四級鹼、至少一還原劑、視需要之至少一表面活性劑及其餘為水。在又再一具體例中，本發明之調配物包含至少一胺、至少一鈍化劑、至少一第四級鹼、視需要之至少一錯合劑及其餘為水。在又另一具體例中，本發明之調配物包含至少一胺、至少一鈍化劑、視需要之至少一表面活性劑、視需要之至少一第四級鹼、視需要之至少一錯合劑、視需要之至少一還原劑及其餘為水。

在一特佳具體例中：胺相對於鈍化劑之比的範圍係(2至25)：(0.05至15)；胺相對於錯合劑(當存在時)之比的範圍係(2至25)：(0.001至25)；胺相對於還原劑(當存在時)之比的範圍係(2至25)：(0.001至25)；胺相對於第四級鹼(當存在時)之比的範圍係(2至25)：(0.001至10)；及胺相對於表面活性劑(當存在時)之比的範圍係(2至25)：(0.001至1)；及其餘為水。

本發明之一態樣係關於一種鹼性水性清洗組成物，其包含至少一胺、至少一鈍化劑、視需要之至少一第四級鹼、視需要之至少一還原劑及水，其中該鹼性水性清洗組成物適用於自具有殘留物及污染物之微電子裝置上清洗該殘留物及污染物。此鹼性水性清洗組成物視需要可進一步包含至少一表面活性劑。此鹼性水性清洗組成物包含至少一還原劑，且該還原劑包含抗壞血酸較佳。

在另一態樣中，本發明係關於一種套組，其包括容納於一或多個容器中之用於形成鹼性水性清洗組成物的一或多種試劑，該一或多種試劑係選自由至少一胺、至少一鈍化劑、視需要之至少一第四級鹼、視需要之至少一還原劑、及視需要之水所組成之群，且其中該套組適於形成適用於自微電子裝置清洗材料的鹼性水性清洗組成物，其中該材料係選自由後段 CMP 殘留物、後段氣相電漿蝕刻殘留物、及其污染物所組成之群。該鹼性水性清洗組成物視需要可進一步包含至少一表面活性劑。該鹼性水性清洗組成物包含至少一還原劑，且該還原劑包含抗壞血酸較佳。

在又另一態樣中，本發明係關於一種自具有殘留物及污染物之微電子裝置上清洗該殘留物及污染物之方法，該方法包括使微電子裝置與鹼性水性清洗組成物接觸足夠的時間，以自微電子裝置至少部分清洗該殘留物及污染物，其中該鹼性水性清洗組成物包含至少一胺、至少一鈍化劑、視需要之至少一第四級鹼、視需要之至少一還原劑、及水。該鹼性水性清洗組成物視需要可進一步包含至少一表面活性劑。該鹼性水性清洗組成物包含至少一還原劑，且該還原劑包含抗壞血酸較佳。

在再一態樣中，本發明係關於一種製造微電子裝置之方法，該方法包括使微電子裝置與鹼性水性清洗組成物接觸足夠的時間，以自具有殘留物及污染物之微電子裝置至少部分上清洗該殘留物及污染物，其中該鹼性水性清洗組成物包含至少一胺、至少一鈍化劑、視需要之至少一還原

劑、視需要之至少一表面活性劑、視需要之至少一第四級鹼、及水。該鹼性水性清洗組成物包含至少一還原劑，且該還原劑包含抗壞血酸較佳。

本發明之又一態樣係關於經改良的微電子裝置、及併入該裝置之產品，其係利用包括使用文中說明之方法及／或組成物自具有殘留物及污染物之微電子裝置上清洗該殘留物及污染物之本發明之方法所製得，及視需要將該微電子裝置併入至產品中。

本發明之其他態樣、特徵及優點將可由隨後之揭示內容及隨附之申請專利範圍而更完整明瞭。

【實施方式】

本發明係關於自具有後段 CMP 殘留物、後段蝕刻殘留物及／或污染物之微電子裝置上清洗此等材料的鹼性水性組成物，該組成物對殘留物／污染物材料具有高選擇性，同時並可使微電子裝置上之金屬互連材料(例如，銅及鈷)鈍化。

為容易參考起見，「微電子裝置」係相當於經製造使用於微電子、積體電路、或電腦晶片應用中之半導體基板、平面顯示器、及微機電系統(MEMS)。應明瞭術語「微電子裝置」並不具任何限制意味，且其包括任何最終將成為微電子裝置或微電子組件的基板。

此處所使用之「後段 CMP 殘留物」係相當於來自拋光漿液之顆粒、富含碳之顆粒、拋光墊顆粒、刷的脫落顆粒、設備構造材料之顆粒、銅、銅之氧化物、及任何其他作為

CMP 製程之副產物的材料。

此處所使用之「污染物」係相當於存在於 CMP 漿液中之化學物質、拋光漿液之反應副產物、及任何其他作為 CMP 製程之副產物的材料。

此處所定義之「低 k 介電材料」係相當於任何在層狀微電子裝置中使用作為介電材料的材料，其中該材料具有小於約 3.5 之介電常數。低 k 介電材料較佳包括低極性材料諸如含矽有機聚合物、含矽有機／無機混成材料、有機矽酸鹽玻璃 (OSG)、TEOS、氟化矽酸鹽玻璃 (FSG)、二氧化矽、及摻雜碳之氧化物 (CDO) 玻璃。應明瞭低 k 介電材料可具有不同的密度及不同的孔隙度。

此處所定義之「後段蝕刻殘留物」係相當於在氣相電漿蝕刻程序 (例如，BEOL 雙重鑲嵌加工) 後殘留之材料。後段蝕刻殘留物之性質可為有機、有機金屬、有機矽、或無機，例如，含矽材料、碳基有機材料、及蝕刻氣體殘留物 (包括，但不限於，氧及氟)。

此處所使用之「約」係指相當於所述值的 $\pm 5\%$ 。

此處所使用之「適用」於自其上具有殘留物及污染物之微電子裝置清洗該殘留物及污染物係相當於自微電子裝置至少部分移除該殘留物／污染物。使用本發明之組成物自微電子裝置移除至少 85% 之殘留物／污染物較佳，移除至少 90% 之殘留物／污染物更佳，至少 95% 又更佳，及至少 99% 最佳。

此處所定義之「錯合劑」包括熟悉技藝人士知曉為錯合

劑、鉗合劑及／或錯隔劑之該等化合物。錯合劑將化學結合或物理固定待使用本發明之組成物移除的金屬原子及／或金屬離子。

應注意本發明之水性組成物必需對互連金屬及／或互連器金屬矽化物材料具有良好的金屬相容性，例如，低蝕刻速率。相關的金屬包括，但不限於，銅、鎢、鈷、鋁、鉭、鈦及鈎。

如後文之完整說明，本發明之組成物可以廣泛明確之調配物具體實施。

在所有此等組成物中，當組成物之特定成分係參照包括零下限的重量百分比範圍作論述時，當明瞭在組成物之各種特定具體例中可存在或不存在此等成分，及在存在此等成分之情況中，以其中使用此等成分之組成物的總重量計，其可以低至 0.001 重量百分比之濃度存在。

(後段蝕刻殘留物移除組成物)

在一態樣中，本發明係關於一種用於自具有經暴露金屬及金屬合金材料(例如，銅互連體)之微電子裝置移除後段蝕刻殘留物的水性後段蝕刻殘留物移除組成物。根據一具體例之組成物包含至少一胺、及至少一鉍化劑及其餘為水，其係以基於組成物之總重量在以下範圍內之量存在：

成分	重量%
胺	約 0.001%至約 25%
鈍化劑	約 0.001%至約 5%
水	其餘量

在另一具體例中，水性後段蝕刻殘留物移除組成物包含至少一胺、至少一鈍化劑、至少一第四級鹼、視需要之至少一錯合劑及其餘為水，其係以基於組成物之總重量在以下範圍內之量存在：

成分	重量%
第四級鹼	約 0.001%至約 20%
胺	約 0.001%至約 25%
鈍化劑	約 0.001%至約 5%
錯合劑	0 至約 10%
水	其餘量

當組成物包含錯合劑時，錯合劑之量係在以組成物之總重量計自約 0.001%至 10 重量%之範圍內。

在廣泛實施本發明時，水性後段蝕刻殘留物移除組成物可包含胺、鈍化劑、視需要之第四級鹼、視需要之錯合劑及水，由其所組成，或基本上由其所組成。或者，在廣泛實施本發明時，水性後段蝕刻殘留物移除組成物可包含第四級鹼、胺、鈍化劑、視需要之錯合劑及水，由其所組成，或基本上由其所組成。水經去離子化較佳。

濃縮水性後段蝕刻殘留物移除組成物中之成分係以基於組成物之總重量在以下範圍內之量存在較佳：約 0.01 至約 10% 之第四級鹼(當存在時)，約 1% 至約 15% 之胺，約 0.001% 至約 1% 之鈍化劑，約 0.01% 至約 5% 之錯合劑(當存在時)，及其餘為 DI 水。

本發明之組成物可用於包括，但不限於，後段蝕刻殘留物移除、表面製備、後段電鍍清洗及後段 CMP 殘留物移除的應用。

● 微電子裝置上之介電材料(包括低 k 介電材料諸如 OSG) 及經暴露之金屬及金屬合金材料(例如，銅、鈷、鎢、鋁等等)應不會被水性後段蝕刻殘留物移除組成物所損壞。銅材料之蝕刻速率係在約 0.5 埃(Å)/分鐘至約 10 埃/分鐘之範圍內較佳，約 0.5 埃/分鐘至約 5 埃/分鐘更佳。

● 本發明之水性後段蝕刻殘留物移除組成物不含氧去除劑諸如五倍子酸及抗壞血酸較佳。藉由將易發生氧化還原反應之環境中隨時間氧化的該氧去除劑去除，調配物可具有延長的適用期而具有較少的移除性能變化。銅表面經水性後段蝕刻殘留物移除組成物中之鈍化劑鈍化，因而使銅的粗糙化減至最小，且降低銅蝕刻速率及附隨地降低銅腐蝕。本發明之水性後段蝕刻殘留物移除組成物的第二個優點為免除個別的後段移除 BTA 施用以及較 BTA 層易移除的銅鈍化層，因而降低擁有成本。

在廣泛實施本發明時，水性後段蝕刻殘留物移除組成物之 pH 範圍係約大於 11，在約 11 至約 15 之範圍內更佳。

胺化合物可為第一或第二胺，且係選自由以下化合物所組成之群：單乙醇胺(MEA)、N-甲基乙醇胺(NMEA)、胺乙基乙醇胺、N-甲基胺基乙醇、胺基乙氧乙醇、二乙醇胺、1-胺基-2-丙醇、單異丙醇胺、異丁醇胺、C₂-C₈烷醇胺、三伸乙二胺、及其之組合。胺化合物包括單乙醇胺較佳。

此處所使用之術語鈍化劑係指與新鮮銅表面及／或經氧化銅薄膜反應，以鈍化或保護含銅層的任何物質。本發明之水性後段蝕刻殘留物移除組成物中之鈍化劑可包含一或多種成分較佳，包括，例如，三唑，諸如 1, 2, 4-三唑(TAZ)，或經諸如 C₁-C₈烷基、胺基、硫醇、巰基、亞胺基、羧基及硝基之取代基取代的三唑，諸如苯并三唑、甲苯三唑、5-苯基-苯并三唑、5-硝基-苯并三唑、3-胺基-5-巰基-1, 2, 4-三唑、1-胺基-1, 2, 4-三唑、羥基苯并三唑、2-(5-胺基戊基)苯并三唑、1-胺基-1, 2, 3-三唑、1-胺基-5-甲基-1, 2, 3-三唑、3-胺基-1, 2, 4-三唑、3-巰基-1, 2, 4-三唑、3-異丙基-1, 2, 4-三唑、5-苯基硫醇-苯并三唑、鹵基-苯并三唑(鹵基=F、Cl、Br 或 I)、萘并三唑等等，以及噻唑、四唑、咪唑、磷酸酯、硫醇及吡類諸如 2-巰基苯并咪唑(MBI)、2-巰基苯并噻唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-巰基噻唑啉、5-胺基四唑、5-胺基-1, 3, 4-噻二唑-2-硫醇、2, 4-二胺基-6-甲基-1, 3, 5-三吡、噻唑、三吡、甲基四唑、1, 3-二甲基-2-咪唑啉酮、1, 5-五亞甲基四唑、1-苯基-5-巰基四唑、二胺甲基三吡、咪唑啉硫酮、巰基苯并咪唑、4-甲基-4H-1, 2, 4-三唑-3-硫醇、5-胺基

-1, 3, 4-噻二唑-2-硫醇、苯并噻唑、磷酸三甲苯酯、咪唑、吡二唑等等。進一步涵蓋於水性後段蝕刻殘留物移除組成物中之鈍化劑包括羧酸諸如苯甲酸及苯甲酸銨。鈍化劑較佳包含 TAZ、MBI、及其之組合。

此處所涵蓋之視需要的第四級鹼包括，但不限於， $(NR^1R^2R^3R^4)OH$ ，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 可彼此相同或不同，且各係獨立選自由氫、直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷基、及經取代和未經取代芳基所組成之群。涵蓋的第四級鹼包括膽鹼、氫氧化四丁銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四甲銨、氫氧化四丙銨、及其之組合。第四級鹼較佳包括氫氧化四甲銨 (TMAH)。

此處涵蓋之錯合劑必需可在高溶液 pH 下與金屬及／或金屬離子結合，以促進自經暴露的介電質表面移除該材料。此處涵蓋之錯合劑包括乙酸、丙酮肟、丙胺酸、精胺酸、天冬醯胺酸、天冬胺酸、苯甲酸、甜菜鹼、二甲基乙二肟、反丁烯二酸、麩胺酸、麩醯胺酸、戊二酸、甘油、甘胺酸、羥乙酸、乙醛酸、組胺酸、亞胺二乙酸、間苯二甲酸、伊康酸、乳酸、白胺酸、離胺酸、順丁烯二酸、蘋果酸、丙二酸、草酸、2, 4-戊二酮、苯基乙酸、苯基丙胺酸、酞酸、脯胺酸、焦蜜石酸、金雞納酸、絲胺酸、山梨醇、琥珀酸、對苯二甲酸、1, 2, 4-苯三甲酸、1, 3, 5-苯三甲酸、酪胺酸、纈胺酸、木糖醇、前述胺基酸之衍生物、及其之組合，其限制條件為錯合劑不包含檸檬酸。此處涵蓋之其他錯合劑包括聚乙醚 (PEG)、二醇醚諸如二甘醇

單甲基醚(甲基卡必醇)、三甘醇單甲基醚、二甘醇單乙基醚、三甘醇單乙基醚、乙二醇單丙基醚、乙二醇單丁基醚、二甘醇單丁基醚(丁基卡必醇)、三甘醇單丁基醚、乙二醇單己基醚、二甘醇單己基醚、乙二醇苯基醚、丙二醇甲基醚、二丙二醇甲基醚、三丙二醇甲基醚(TPGME)、丙二醇正丙基醚、二丙二醇正丙基醚(DPGPE)、三丙二醇正丙基醚、丙二醇正丁基醚、二丙二醇正丁基醚(DPGBE)、三丙二醇正丁基醚、丙二醇苯基醚(苯氧-2-丙醇)及其之組合。錯合劑較佳包含乳酸。

本發明之水性後段蝕刻移除組成物於調配物中不需要表面活性劑，但此並不將在此等試劑可能有利之特定應用中於本發明之移除溶液中使用表面活性劑排除在外。舉例來說，可將十三基苯磺酸(TSA-99)添加至本發明之水性後段蝕刻移除組成物。

此外，水性後段 CMP 清洗組成物可進一步包含氧化劑、共溶劑、蝕刻劑、消泡劑、額外的 pH 調整劑等等。可添加共溶劑以促進有機光阻劑的移除。

在各種具體例中，將水性後段蝕刻殘留物移除組成物調配為以下的調配物 AA-AP，其中部分為較佳，及部分係製備供比較用，其中所有百分比係以調配物總重量為基準以重量計：

調配物 AA 苯甲酸銨 0.10%，乳酸(85%溶液)2%，MEA 9%，TMAH 5%，DI 水 83.90%

調配物 AB BTA 0.10%，乳酸(85%溶液)2%，MEA 9%，TMAH

5%，DI 水 83.90%

調配物 AC MBI 0.10%，乳酸(85%溶液)2%，MEA 9%，TMAH

5%，DI 水 83.90%

調配物 AD TAZ 0.10%，乳酸(85%溶液)2%，MEA 9%，TMAH

5%，DI 水 68.90%

調配物 AE 苯甲酸銨 0.10%，TAZ 0.10%，乳酸(85%溶液)2%，MEA 9%，TMAH 5%，DI 水 83.80%

調配物 AF 苯甲酸銨 0.10%，MBI 0.10%，乳酸(85%溶液)2%，MEA 9%，TMAH 5%，DI 水 83.80%

調配物 AG TAZ 0.5%，MEA 20%，TMAH 5%，丁基卡必醇 10%，DI 水 64.50%

調配物 AH TAZ 0.5%，MEA 10%，TMAH 5%，甲基卡必醇 20%，DI 水 64.50%

調配物 AI 苯甲酸銨 1%，MEA 9%，TMAH 5%，乳酸(85%溶液)2%，DI 水 83%

調配物 AJ MBI 0.1%，MEA 20%，TMAH 5%，乳酸(85%溶液)2%，DI 水 72.9%

調配物 AK MBI 0.1%，MEA 20%，DMSO 20%，TMAH 5%，乳酸(85%溶液)2%，DI 水 52.9%

調配物 AL MBI 0.1%，MEA 20%，TMAH 5%，TSA-99 0.5%，乳酸(85%溶液)2%，DI 水 72.4%

調配物 AM MBI 0.1%，MEA 20%，TMAH 5%，二甘醇己基醚 0.5%，乳酸(85%溶液)2%，DI 水 72.4%

調配物 AN MBI 0.1%，MEA 20%，DMSO 20%，TMAH 5%，

TSA-99 0.5%，乳酸(85%溶液)2%，DI水 52.4%

調配物 AO MBI 0.1%，MEA 20%，TMAH 5%，二甘醇己基醚 0.5%，乳酸(85%溶液)2%，DMSO 20%，DI水 52.4%

調配物 AP MBI 0.10%，乳酸 1.86%，MEA 9%，TMAH 5%，DI水 84.04%

在一較佳具體例中，本發明之水性後段蝕刻殘留物移除組成物包含單乙醇胺、TMAH、乳酸及 MBI。

在另一具體例中，水性後段蝕刻殘留物移除組成物包含至少一胺、至少一鈍化劑、後段蝕刻殘留物、視需要之至少一第四級鹼、視需要之至少一錯合劑、視需要之至少一表面活性劑及其餘為水。應注意後段蝕刻殘留物可溶解及／或懸浮於本發明之移除組成物中。

本發明之水性後段蝕刻殘留物移除組成物應具有顯著低於去離子水的表面張力。此可增進本發明之水性組成物自裝置表面清洗後段蝕刻殘留物及污染物的能力。

在本發明之一具體例中，提供濃縮的水性後段蝕刻殘留物移除組成物，其可經稀釋以使用作為移除溶液。濃縮組成物或「濃縮物」有利地使使用者可在使用時將濃縮物稀釋至期望的強度及鹼度。此外，產物之濃縮物具有較長的適用期且較容易運送及儲存。濃縮清洗組成物之稀釋可在約 1:1 至約 200:1 之範圍內，其中清洗組成物係利用溶劑(例如，去離子水)而於工具上或恰於工具之前稀釋。濃縮的清洗組成物係以約 5:1 至約 50:1 之範圍稀釋較佳。

本發明之水性後段蝕刻殘留物移除組成物的一重要特

徵為非水性成分(除水之外的成分)係少量(以低於約 30 重量%較佳)存在於組成物中。由於後段蝕刻殘留物移除組成物係被大量地使用，因而可更經濟地調配有有效的移除組成物相當重要，而具有經濟上的優勢。再者，由於移除組成物係為水基，因而本發明之移除組成物更容易處置。

本發明之水性後段蝕刻殘留物移除組成物係藉由簡單地添加各別成分及混合至均勻狀態而容易地調配得。此外，水性後段蝕刻殘留物移除組成物可容易地調配為單包裝調配物或在使用時或使用前再混合的多份調配物，例如，多份調配物的個別份可於工具或於工具上游的儲槽中混合。在本發明之廣泛實行中，各別成份之濃度可在水性後段蝕刻殘留物移除組成物之特定倍數內寬廣地改變，即更稀或更濃，且當明瞭本發明之水性後段蝕刻殘留物移除組成物可變化及替代地包含與本文之揭示一致之成分的任何組合，由其所組成，或基本上由其所組成。

因此，本發明之另一態樣係關於一種套組，其包括容納於一或多個容器中之兩種或兩種以上之適於形成本發明之組成物的成分。套組包括容納於一或多個容器中用於在製造點或使用點與水結合之至少一胺及至少一鈍化劑較佳。在另一具體例中，套組包括容納於一或多個容器中用於在製造點或使用點與水結合之至少一胺、至少一鈍化劑、視需要之至少一錯合劑、及視需要之至少一第四級鹼。熟悉技藝人士當明瞭此處涵蓋其他的組合。

除了水溶液之外，此處亦涵蓋可將水性後段蝕刻殘留物

移除組成物調配為泡沫、霧、次臨界或超臨界流體(即其中該溶劑為 CO₂ 等等，而非水)。

當應用至微電子製造操作時，本發明之水性後段蝕刻殘留物移除組成物可有效用於自微電子裝置之表面清洗後段蝕刻殘留物，同時並使金屬互連材料鈍化。本發明之移除組成物應不致損壞裝置表面上之低 k 介電材料，且以移除在殘留物移除前存在於裝置上之殘留物的至少 85% 較佳，至少 90% 更佳，至少 95% 又更佳，及至少 99% 最佳。

在後段蝕刻移除應用中，移除組成物係以任何適當的方式施用至待清洗之裝置，例如，經由將移除組成物噴塗於待清洗裝置之表面上，經由將待清洗裝置浸泡(於大量的移除組成物中)，經由使待清洗裝置與經移除組成物飽和之另一材料(例如，墊、或纖維吸收性塗布器元件)接觸，或藉由任何其他藉以使移除組成物與待清洗裝置進行移除接觸之適當的手段、方式或技術。此外，此處涵蓋批式或單一晶圓加工。

在使用本發明之組成物於自其上具有後段蝕刻殘留物之微電子裝置清洗該殘留物時，典型上使水性後段蝕刻殘留物移除組成物與裝置在自約 20°C 至約 50°C 範圍內之溫度下接觸自約 30 秒至約 20 分鐘之時間(以約 2 分鐘較佳)。此等接觸時間及溫度係為說明性，在廣泛實施本發明時，可使用任何其他可有效地自裝置至少部分清洗後段蝕刻殘留物/污染物的適當時間及溫度條件。「至少部分清洗」係相當於移除在殘留物移除前存在於裝置上之殘留

物的至少 85%，至少 90%更佳，至少 95%又更佳，及至少 99%最佳。

當應用至微電子製造操作時，本發明之水性後段蝕刻殘留物移除組成物可有效用於自微電子裝置之表面清洗後段 CMP 殘留物，同時並使金屬互連材料鈍化。本發明之清洗組成物應不致損壞裝置表面上之低 k 介電材料，且以移除在殘留物移除前存在於裝置上之殘留物的至少 85%較佳，至少 90%更佳，至少 95%又更佳，及至少 99%最佳。

在另類的後段 CMP 殘留物及污染物清洗應用中，水性後段蝕刻殘留物移除組成物可使用於相當多樣的習知清洗工具中，包括 Veriteq 單一晶圓超音波 Goldfinger, OnTrak 系統 DDS(雙面洗滌器)、Laurell 旋轉噴塗工具、SEZ 單一晶圓噴塗沖洗、Applied Materials Mirra-Mesa™ /Reflexion™/Reflexion LK™、及 Megasonic 批式濕式台面系統。

在使用本發明之組成物於自其上具有後段 CMP 殘留物及污染物之微電子裝置清洗該等物質時，典型上使水性後段蝕刻殘留物移除組成物與裝置在自約 20°C 至約 50°C 範圍內之溫度下接觸自約 5 秒至約 10 分鐘之時間(以約 15 秒至 5 分鐘較佳)。此等接觸時間及溫度係為說明性，在廣泛實施本發明時，可使用任何其他可有效地自裝置至少部分清洗後段 CMP 殘留物/污染物的適當時間及溫度條件。

於達成期望的清洗作用後，視在本發明組成物之指定最

終應用中所期望及效力，可將水性後段蝕刻殘留物移除組成物自其先前經施用之裝置容易地移除。沖洗溶液包括去離子水較佳。於沖洗程序後，可使用氮氣或旋轉乾燥程序將裝置乾燥。

本發明之又一態樣係關於根據本發明之方法所製得之經改良的微電子裝置，及包含此等微電子裝置之產品。

本發明之又再一態樣係關於製造包含微電子裝置之物件之方法，該方法包括使微電子裝置與水性後段蝕刻殘留物移除組成物接觸足夠的時間，以自其上具有後段蝕刻殘留物之微電子裝置清洗該殘留物及污染物，及將該微電子裝置併入該物件中，其中該水性後段蝕刻殘留物移除組成物包含至少一胺、至少一鈍化劑、視需要之至少一第四級鹼、視需要之至少一錯合劑及水。

本發明之又再一態樣係關於製造包含微電子裝置之物件之方法，該方法包括使微電子裝置與水性後段蝕刻殘留物移除組成物接觸足夠的時間，以自其上具有後段蝕刻殘留物之微電子裝置清洗該殘留物，及將該微電子裝置併入該物件中，其中該水性後段蝕刻殘留物移除組成物包含至少一胺、至少一鈍化劑、視需要之至少一錯合劑、視需要之至少一第四級鹼及水。

(後段 CMP 清洗組成物)

在另一態樣中，本發明係關於一種用於自具有後段 CMP 殘留物及污染物之微電子裝置上清洗該殘留物及污染物的水性後段 CMP 清洗組成物，該組成物包含基於組成物之

總重量以下列範圍存在的至少一胺、至少一鈍化劑及其餘為水。

成分	重量%
胺	約 0.001% 至 約 25%
鈍化劑	約 0.001% 至 約 5%
水	其餘量

在另一其他具體例中，本發明之調配物包含基於組成物之總重量以下列範圍存在的至少一胺、至少一鈍化劑、至少一表面活性劑、視需要之至少一還原劑及其餘為水。

成分	重量%
胺	約 0.001% 至 約 25%
鈍化劑	約 0.001% 至 約 5%
表面活性劑	約 0.001% 至 約 5%
還原劑	0 至 約 20%
水	其餘量

在又另一其他具體例中，本發明之調配物包含基於組成物之總重量以下列範圍存在的至少一胺、至少一鈍化劑、至少一第四級鹼、視需要之至少一還原劑及其餘為水。

成分	重量%
胺	約 0.001% 至 約 25%
鈍化劑	約 0.001% 至 約 5%
第四級鹼	約 0.001% 至 約 25%
還原劑	0 至 約 20%

水

其餘量

在再一其他具體例中，本發明之調配物包含基於組成物之總重量以下列範圍存在的至少一胺、至少一鈍化劑、至少一還原劑、視需要之至少一表面活性劑、視需要之至少一第四級鹼及其餘為水。

成分

重量%

胺

約 0.001%至約 25%

鈍化劑

約 0.001%至約 5%

還原劑

約 0.001%至約 20%

表面活性劑

0 至約 5%

第四級鹼

0 至約 25%

水

其餘量

在再一其他具體例中，本發明之調配物包含基於組成物之總重量以下列範圍存在的至少一胺、至少一鈍化劑、至少一第四級鹼、至少一還原劑、視需要之至少一表面活性劑及其餘為水。

成分

重量%

胺

約 0.001%至約 25%

鈍化劑

約 0.001%至約 5%

第四級鹼

約 0.001%至約 25%

還原劑

約 0.001%至約 20%

表面活性劑

0 至約 5%

水

其餘量

在廣泛實施本發明時，水性後段 CMP 清洗組成物可如前文所述包含胺、鈍化劑、視需要之還原劑、視需要之第四級鹼、視需要之表面活性劑及水，由其所組成，或基本上由其所組成。水經去離子化較佳。

在廣泛實施本發明時，水性後段 CMP 清洗組成物之 pH 範圍係約大於 9，在約 10 至約 12 之範圍內最佳。

胺化合物可為第一或第二胺，且係選自由以下化合物所組成之群：單乙醇胺(MEA)、N-甲基乙醇胺(NMEA)、胺乙基乙醇胺、N-甲基胺基乙醇、胺基乙氧乙醇、二乙醇胺、1-胺基-2-丙醇、單異丙醇胺、異丁醇胺、C₂-C₈ 烷醇胺、三伸乙二胺、及其之組合。胺化合物包括單乙醇胺或單異丙醇胺較佳。此處亦可涵蓋將第三胺以約 0.01 重量%至約 20 重量%之量添加至水性後段 CMP 清洗組成物作為摩擦降低劑，只要存在一些量的第一及／或第二胺即可。所涵蓋的第三胺包括，但不限於，三乙醇胺、甲基二乙醇胺、三乙胺、N,N-二甲基甘醇胺、N,N-二甲基二甘醇胺、及五甲基二伸乙三胺。

此處所使用之術語鈍化劑係指與新鮮銅表面及／或經氧化銅薄膜反應，以鈍化或保護含銅層的任何物質。本發明之水性後段 CMP 清洗組成物中之鈍化劑可包含一或多種前文列舉的成分較佳。鈍化劑為 1,2,4-三唑更佳。

水性後段 CMP 清洗組成物可視需要包含選自由以下化合物所組成之群之還原劑：抗壞血酸、L(+)-抗壞血酸、異抗壞血酸、抗壞血酸衍生物、五倍子酸、乙二醛、及其

之組合。

水性後段 CMP 清洗組成物可視需要包含第四級鹼，其包括，但不限於， $(NR^1R^2R^3R^4)OH$ ，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 可彼此相同或不同，且各係獨立選自由氫、直鏈或分支鏈 C_1-C_{10} 烷基、及經取代或未經取代芳基所組成之群。水性後段 CMP 清洗組成物包含至少一第四級鹼較佳，該第四級鹼較佳包括氫氧化四甲銨 (TMAH)。

水性後段 CMP 清洗組成物可視需要包含表面活性劑。表面活性劑較佳為促進分散／懸浮，降低液體表面張力，及降低固體與液體間之表面張力的表面活性劑。此外，據推測表面活性劑亦可作為表面改質劑，提高調配物之黏度，因而降低作用於晶圓上的剪應力。此處涵蓋的表面活性劑包括，但不限於，非離子表面活性劑，諸如氟烷基表面活性劑、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇或聚丙二醇醚、羧酸鹽、十二基苯磺酸 (DDBSA) 或其鹽、聚丙烯酸酯聚合物、二壬基聚氧伸乙基、聚矽氧或經改質聚矽氧聚合物、乙炔二醇或經改質乙炔二醇、及烷基銨或經改質烷基銨鹽、羥乙基纖維素 (500-35,000 MW)、羥丙基纖維素 (500-35,000 MW)、甲基羥丙基纖維素 (500-35,000 MW)、NATROSOL® 250 羥乙基纖維素、KLUCEL® EF 羥丙基纖維素、以及包含至少一種前述之表面活性劑的組合。或者，表面活性劑可為陰離子及非離子表面活性劑之混合物。在一較佳具體例中，表面活性劑為十二基苯磺酸、NATROSOL® 及／或 KLUCEL®。

此外，水性後段 CMP 清洗組成物可進一步包含鉗合劑、蝕刻劑、消泡劑、pH 調整劑、增稠劑諸如水溶性高分子量化合物等等。

微電子裝置上之介電材料(包括低 k 介電材料諸如 OSG)及經暴露之金屬及金屬合金材料(例如，銅、鈷、鎢、鋁等等)應不會被水性後段蝕刻殘留物移除組成物所損壞。銅材料之蝕刻速率係在約 0.5 埃/分鐘至約 10 埃/分鐘之範圍內較佳，約 0.5 埃/分鐘至約 5 埃/分鐘更佳。

濃縮清洗組成物中之成分係以基於組成物之總重量在下列範圍內之量存在較佳：約 0.01%至約 62%之胺，約 0.005%至約 25%之還原劑，約 0.005%至約 14%之鈍化劑，約 0.001 至約 25%之第四級鹼及其餘為水。

在一較佳具體例中，本發明之水性後段 CMP 清洗組成物包含單乙醇胺、抗壞血酸、及 TAZ。

在一特佳具體例中，本發明之水性後段 CMP 清洗組成物包含單乙醇胺、抗壞血酸、五倍子酸、TMAH、及 TAZ。

在另一特佳具體例中，本發明之水性後段 CMP 清洗組成物包含單乙醇胺、五倍子酸、TMAH、及 TAZ。

在各種具體例中，將水性後段 CMP 清洗組成物調配為以下的調配物 BA-CM，其中部分為較佳，及部分係製備供比較用，其中所有百分比係以調配物總重量為基準以重量計：

調配物 BA MEA 7.2%，TMAH 4%，抗壞血酸 1.6%，五倍子酸 2.8%，EDTA 0.01%，DI 水 84.4%

調配物 BB MEA 7.2%，TMAH 4%，抗壞血酸 1.6%，TAZ 1%，
五倍子酸 2.8%，EDTA 0.01%，DI 水 83.4%

調配物 BC MEA 7.2%，TMAH 4%，抗壞血酸 1.6%，TAZ 3%，
五倍子酸 2.8%，EDTA 0.01%，DI 水 81.4%

調配物 BD MEA 7.2%，TMAH 4%，抗壞血酸 1.6%，TAZ 5%，
五倍子酸 2.8%，EDTA 0.01%，DI 水 74.4%，pH 10.3

調配物 BE MEA 8.8%，TMAH 4.9%，抗壞血酸 3.43%，
TAZ 1.96%，DI 水 80.91%

調配物 BF MEA 4.5%，TMAH 2.5%，抗壞血酸 1.75%，
TAZ 1%，DI 水 90.25%，pH 11.4

調配物 BG MEA 4.5%，TMAH 2.5%，抗壞血酸 1%，五倍
子酸 1.75%，TAZ 1%，DI 水 89.25%，pH 10.8

調配物 BH MEA 7.2%，TMAH 4%，抗壞血酸 1.6%，五倍
子酸 2.8%，BTA 1.6%，EDTA 0.01%，DI 水 82.8%

調配物 BI MEA 7.2%，TMAH 4%，抗壞血酸 1.6%，五倍
子酸 2.8%，BTA 8.5%，EDTA 0.01%，DI 水 75.9%

調配物 BJ MEA 7.2%，TMAH 4%，抗壞血酸 1.6%，五倍
子酸 2.8%，羧基 BTA 2.2%，EDTA 0.01%，DI 水 82.8%

調配物 BK MEA 7.2%，TMAH 4%，抗壞血酸 1.6%，五倍
子酸 2.8%，羧基 BTA 11.8%，EDTA 0.01%，DI 水 72.6%

調配物 BL MEA 7.2%，TMAH 4%，抗壞血酸 1.6%，五倍
子酸 2.8%，ATA 1.2%，EDTA 0.01%，DI 水 83.2%

調配物 BM MEA 7.2%，TMAH 4%，抗壞血酸 1.6%，五倍
子酸 2.8%，ATA 6.1%，EDTA 0.01%，DI 水 78.3%

調配物 BN MEA 9%，TMAH 2.5%，抗壞血酸 3.5%，TAZ 1.0%，DI 水 84.0%

調配物 BO MEA 4.5%，TMAH 2.5%，抗壞血酸 1.75%，TAZ 5.0%，DI 水 86.25%

調配物 BP MEA 9%，TMAH 2.5%，抗壞血酸 3.5%，TAZ 5.0%，DI 水 80.0%

調配物 BQ MEA 9%，TMAH 5%，抗壞血酸 3.5%，TAZ 2.0%，DI 水 81.5%，pH 11.6

調配物 BR MEA 9%，TMAH 5%，抗壞血酸 2%，五倍子酸 3.5%，TAZ 2%，DDBSA 0.11%，DI 水 78.39%

調配物 BS MEA 9%，TMAH 5%，抗壞血酸 2%，五倍子酸 3.5%，TAZ 2%，NATROSOL® 250 0.1%，DI 水 78.4%

調配物 BT MEA 9%，TMAH 5%，抗壞血酸 3.5%，TAZ 2%，NATROSOL® 250 0.1%，DI 水 80.4%

調配物 BU MEA 9%，TMAH 5%，抗壞血酸 3.5%，TAZ 2%，KLUCEL® EF 0.1%，DI 水 80.4%

調配物 BV MEA 8.82%，TMAH 4.9%，抗壞血酸 3.43%，TAZ 1.96%，NATROSOL® 250 1.00%，DI 水 79.89%

調配物 BW MEA 8.82%，TMAH 4.9%，抗壞血酸 3.43%，TAZ 1.96%，NATROSOL® 250 0.50%，DI 水 80.39%

調配物 BX MEA 8.82%，TMAH 4.9%，抗壞血酸 3.43%，TAZ 1.96%，KLUCEL® EF 1.00%，DI 水 79.89%

調配物 BY MEA 8.82%，TMAH 4.9%，抗壞血酸 3.43%，TAZ 1.96%，KLUCEL® EF 0.50%，DI 水 80.39%

調配物 BZ MEA 10.29%，TMAH 5.71%，抗壞血酸 4.00%，
TAZ 2.29%，KLUCEL® EF 1.14%，DI 水 76.57%

調配物 CA MEA 9%，抗壞血酸 3.5%，TAZ 2%，十二基
苯磺酸 0.11%，DI 水 85.39%

調配物 CB MEA 8.82%，TMAH 4.9%，抗壞血酸 3.43%，
TAZ 1.96%，十二基苯磺酸 0.11%，DI 水 80.78%，pH 12.0

調配物 CC 9 重量%單乙醇胺，5 重量%氫氧化四甲銨，
3.5 重量%抗壞血酸，82.5 重量% H₂O

調配物 CD 9 重量%單乙醇胺，5 重量%氫氧化四甲銨，
3.5 重量%五倍子酸，82.5 重量% H₂O

調配物 CE 9 重量%單乙醇胺，5 重量%氫氧化四甲銨，
3.5 重量%五倍子酸，2% 1,2,4-三唑，80.5 重量% H₂O

調配物 CF 11 重量% 1-胺基-2-丙醇，5 重量%氫氧化四
甲銨，3.5 重量%五倍子酸，2 重量%抗壞血酸，78.5 重量
% H₂O

調配物 CG 11 重量% 1-胺基-2-丙醇，5 重量%氫氧化四
甲銨，3.5 重量%五倍子酸，2 重量%抗壞血酸，2% 1,2,4-
三唑，76.5 重量% H₂O

調配物 CH 7.2 重量%單乙醇胺，4 重量%氫氧化四甲銨，
2.8 重量%五倍子酸，1.6 重量%抗壞血酸，84.4 重量% H₂O

調配物 CI 7.2 重量%單乙醇胺，4 重量%氫氧化四甲銨，
2.8 重量%五倍子酸，1.6 重量%抗壞血酸，2% 1,2,4-三唑，
82.4 重量% H₂O

調配物 CJ 9 重量%單乙醇胺，5 重量%氫氧化四甲銨，

3.5 重量%抗壞血酸，1% 苯并三唑，81.5 重量% H₂O

調配物 CK 9 重量%單乙醇胺，5 重量%氫氧化四甲銨，

3.5 重量%五倍子酸，1% 苯并三唑，81.5 重量% H₂O

調配物 CL 11 重量% 1-胺基-2-丙醇，5 重量%氫氧化四甲銨，3.5 重量%五倍子酸，2 重量%抗壞血酸，1% 苯并三唑，77.5 重量% H₂O

調配物 CM 9 重量%單乙醇胺，5 重量%氫氧化四甲銨，

3.5 重量%五倍子酸，2 重量%抗壞血酸，1% 苯并三唑，79.5 重量% H₂O

本發明人發現含有鈍化劑之鹼性水性組成物的顆粒移除效率及有機瑕疵移除能力顯著地較不含鈍化劑的相對組成物大。舉例來說，於此處提出在後段 CMP 清洗組成物中存在鈍化劑可促進 BTA 的移除，BTA 典型上係 CMP 漿液之一成分，且有在先前之 CMP 程序中於經暴露之銅表面上形成厚且不均勻之膜的傾向。

舉例來說，如於發明背景中所論述，BTA 係許多 CMP 漿液的一成分，且於 CMP 程序完成後，會有不均勻的 BTA 膜殘留於經暴露的銅結構上。於利用含 BTA 漿液的 CMP 後，微電子裝置之經暴露的銅表面會受 BTA-Cu⁺膜以及來自漿液的顆粒污染(見圖 1 之左側)。於引入包含鈍化劑的後段 CMP 清洗組成物後，據推論 BTA-Cu⁺層被下切(undercut)及提昇，未蝕刻基板，而留下鈍化劑-Cu⁺層(見圖 1 之右側)。所得之表面為親水性且極易潤濕。

本發明之水性後段 CMP 清洗組成物應具有顯著低於去

離子水的表面張力。此可增進本發明之水性組成物自裝置表面清洗後段 CMP 殘留物及污染物的能力。

在另一具體例中，水性後段 CMP 殘留物移除組成物包含至少一胺、至少一鈍化劑、後段 CMP 殘留物、視需要之至少一第四級鹼、視需要之至少一還原劑、視需要之至少一錯合劑及其餘為水。應注意後段 CMP 殘留物可溶解及／或懸浮於本發明之移除組成物中。

在又另一具體例中，水性後段 CMP 移除組成物包含至少一胺、抗壞血酸、至少一鈍化劑、視需要之至少一第四級鹼、視需要之至少一額外的還原劑及水，其中該鹼性水性清洗組成物適用於自其上具有殘留物及污染物之微電子裝置清洗該殘留物及污染物。清洗水性後段 CMP 移除組成物不含氟化物源、氧化劑、及／或研磨材料較佳。

在本發明之一具體例中，提供可經稀釋以使用作為清洗溶液的濃縮水性後段 CMP 清洗組成物。濃縮組成物或「濃縮物」有利地使使用者（例如，CMP 製程工程師）可在使用時將濃縮物稀釋至期望的強度及鹼度。此外，產物之濃縮物具有較長的適用期且較容易運送及儲存。濃縮清洗組成物之稀釋可在約 1:1 至約 200:1 之範圍內，其中清洗組成物係利用溶劑（例如，去離子水）而於工具上或恰於工具之前稀釋。濃縮的清洗組成物係以約 5:1 至約 50:1 之範圍稀釋較佳。

本發明之水性後段 CMP 清洗組成物的一重要特徵為非水性成分（除水之外的成分）係少量（通常低於約 30 重量%）

存在於組成物中。由於後段 CMP 清洗組成物係被大量地使用，因而可更經濟地調配有有效的清洗組成物相當重要，而具有經濟上的優勢。再者，由於清洗組成物係為水基，因而本發明之清洗組成物更容易處置。

本發明之水性後段 CMP 清洗組成物係藉由簡單地添加各別成分及混合至均勻狀態而容易地調配得。此外，水性後段 CMP 清洗組成物可容易地調配為單包裝調配物或在使用時或使用前再混合的多份調配物，例如，多份調配物的個別份可於工具或於工具上游的儲槽中混合。在本發明之廣泛實行中，各別成份之濃度可在水性後段 CMP 清洗組成物之特定倍數內寬廣地改變，即更稀或更濃，且當明瞭本發明之水性後段 CMP 清洗組成物可變化及替代地包含與本文之揭示一致之成分的任何組合，由其所組成，或基本上由其所組成。

因此，本發明之另一態樣係關於一種套組，其包括容納於一或多個容器中之兩種或兩種以上之適於形成本發明之組成物的成分。套組包括容納於一或多個容器中用於在製造點或使用點與水結合之至少一胺、至少一鈍化劑、視需要之至少一第四級鹼、視需要之至少一表面活性劑、視需要之至少一還原劑較佳。熟悉技藝人士當明瞭此處涵蓋其他的組合。

除了水溶液之外，此處亦涵蓋可將水性後段 CMP 清洗組成物調配為泡沫、霧、次臨界或超臨界流體（即其中該溶劑為 CO₂ 等等，而非水）。

在又另一具體例中，可將本發明之水性後段 CMP 清洗組成物利用於微電子裝置製程的其他態樣中。舉例來說，可將水性後段 CMP 清洗組成物使用於後段鈷清洗，以自介電質區域移除含鈷顆粒，而不移除期望的鈷電鍍層且不會損壞介電材料。此外，可將本發明之水性後段 CMP 清洗組成物使用於移除後段蝕刻及後段灰化殘留物以及使用於 CMP 拋光工具的擦光程序中。

在後段 CMP 殘留物及污染物清洗應用中，水性後段 CMP 清洗組成物可使用於相當多樣的習知清洗工具中，包括 Veriteq 單一晶圓超音波 Goldfinger, OnTrak 系統 DDS (雙面洗滌器)、Laurell 旋轉噴塗工具、SEZ 單一晶圓噴塗沖洗、Applied Materials Mirra-Mesa™ /Reflexion™ /Reflexion LK™、及 Megasonic 批式濕式台面系統。

當應用至微電子製造操作時，本發明之水性後段 CMP 清洗組成物可有效用於自微電子裝置之表面清洗後段 CMP 殘留物及污染物，同時並使金屬互連材料鈍化。本發明之清洗組成物應不致損壞裝置表面上之低 k 介電材料，且以移除在殘留物移除前存在於裝置上之殘留物的至少 85% 較佳，至少 90% 更佳，至少 95% 又更佳，及至少 99% 最佳。

在使用本發明之組成物於自具有後段 CMP 殘留物及污染物之微電子裝置上清洗該等物質時，典型上使水性後段 CMP 清洗組成物與裝置在自約 20°C 至約 50°C 範圍內之溫度下接觸自約 5 秒至約 10 分鐘之時間(以約 15 秒至 5 分鐘較佳)。此等接觸時間及溫度係為說明性，在本發明之

廣泛實行中，可使用任何其他可有效地自裝置至少部分清洗後段 CMP 殘留物／污染物的適當時間及溫度條件。「至少部分清洗」及「實質移除」皆係相當於移除在殘留物移除前存在於裝置上之殘留物的至少 85%，至少 90%更佳，至少 95%又更佳，及至少 99%最佳。

在另一具體例中，在擦光程序之前或之中，即在降低壓台向下力之前或之中，將水性後段 CMP 清洗組成物引入至步驟 II 壓台，藉此水性後段 CMP 清洗組成物置換步驟 II CMP 漿液，且促進在步驟 II CMP 程序之後段中步驟 II CMP 漿液自微電子裝置之表面的移除。

於達成期望的清洗作用後，視在本發明組成物之指定最終應用中所期望及效力，可將水性後段 CMP 清洗組成物自其先前經施用之裝置容易地移除。沖洗溶液包括去離子水較佳。

本發明之又另一態樣係關於根據本發明之方法所製得之經改良的微電子裝置，及包含此等微電子裝置之產品。

本發明之又再一態樣係關於製造包含微電子裝置之物件之方法，該方法包括使微電子裝置與水性後段 CMP 清洗組成物接觸足夠的時間，以自其上具有後段 CMP 殘留物及污染物之微電子裝置清洗該殘留物及污染物，及將該微電子裝置併入該物件中，其中該水性後段 CMP 清洗組成物包含選自由以下物質組成之群之成分：(a)至少一胺、至少一鈍化劑及水，(b)至少一胺、至少一鈍化劑、至少一還原劑及其餘為水，(c)至少一胺、至少一鈍化劑、至少一

表面活性劑、視需要之至少一還原劑及其餘為水，(d)至少一胺、至少一鈍化劑、至少一第四級鹼、視需要之至少一還原劑及其餘為水，及(e)至少一胺、至少一鈍化劑、至少一第四級鹼、至少一還原劑、視需要之至少一表面活性劑及其餘為水。

在另一態樣中，本發明係關於一種使用作為轉移溶液以保護電子裝置晶圓之銅的水性後段 CMP 清洗組成物。舉例來說，可在將該晶圓轉移至拋光壓台及／或後段 CMP 殘留物移除程序(即刷子洗滌、超音波等等)的期間將文中揭示之後段 CMP 清洗組成物噴塗於晶圓上。水性後段 CMP 清洗組成物在噴塗於晶圓上之前經水以約 20:1 至約 1000:1 之範圍稀釋較佳。

本發明之特徵及優點由以下的非限制性實施例作更完整說明，其中除非另作明確說明，否則所有份數及百分比係以重量計。

(實施例 1)

評估調配物 AA-AF 對於抑制銅腐蝕(即使銅蝕刻速率減至最小)的效力。裝置為毯覆銅晶圓。將各情況中之晶圓在各別組成物中於 50°C 下浸泡 10 分鐘，隨後進行去離子水沖洗及旋轉乾燥。在浸泡之前，使用 4 點探針測量技術測量樣品，以測定基板厚度成電阻率之函數。產生回歸曲線，且測定銅厚度成電阻率之函數，以得到銅於各組成物中之蝕刻速率。結果說明於圖 2。

(實施例 2)

將其上具有殘留物的圖案化晶圓於經攪拌(250 rpm)調配物 AC 的燒杯中在 40°C 下浸泡 2 分鐘。圖案化晶圓包括在銅表面上之 FSG 焊墊(bond pad)。於清洗後，以 DI 水沖洗晶圓，乾燥及進行掃描電子顯微鏡分析(SEM)。經測得銅之蝕刻速率為 1.4 埃/分鐘。

浸泡前後之對照晶圓的電子顯微照片分別示於圖 3A 及 3B。可看到僅於清洗 2 分鐘後，殘留物即被有效地移除。(實施例 3)

將後段通道蝕刻障壁貫穿晶圓於經攪拌(250 rpm)調配物 AC 的燒杯中在室溫下浸泡 2 分鐘。在通道蝕刻程序期間，使晶圓接受 50%過度蝕刻以提供重側壁聚合物殘留物。於清洗後，以 DI 水沖洗晶圓，乾燥及進行 SEM 分析。

對照通道晶圓及經斷裂對照通道晶圓在浸泡之前的電子顯微照片分別示於圖 4A 及 4B。通道晶圓及經斷裂通道晶圓在浸泡之後的電子顯微照片分別示於圖 5A 及 5B。可清楚看見於通道蝕刻及過度蝕刻程序後所殘留的殘留物實質上地自通道之側壁移除(參見，例如，圖 5B)。

(實施例 4)

測定 DI 水於經處理及未經處理銅表面上之接觸角。銅表面係未經處理時具有 72.5 ± 2.2 之 DI 水接觸角的電化學沈積銅材料。將 ECD 銅於如列舉於下表 1 之多種組成物中浸泡 1 分鐘，以 DI 水沖洗，以氮氣乾燥及測定 DI 水之接觸角。結果列表於表 1。

表 1：於經處理及未經處理銅表面上之 DI 水接觸角

	接觸角(°)
對照	72.5±2.2
0.1 wt.% BTA	49.8±1.5
0.01 wt.% CBTA	33.4±3.2
0.2 wt.% TAZ	12.5±1.7
0.1 wt.% ATA	16.4±1.3
調配物 BQ(以 10:1 稀釋)	12.5±1.0

此外，將 ECD 銅先以不含鈍化劑之清洗組成物處理，隨後再以 0.1 重量% BTA 處理，沖洗及乾燥。此經處理之銅表面具有約 50-60° 之接觸角。當將此經處理之 ECD 銅表面進一步浸泡於調配物 BQ(以 10:1 稀釋)中，沖洗及乾燥時，接觸角降至 12.5±1.0。

可看到經含有 0.1 重量% BTA 之組成物處理的銅具有大約 50°-60° 之接觸角，顯示經處理表面極具疏水性(即不易潤濕)。相對地，經 TAZ 處理之銅具有大約 10°-15° 之接觸角，顯示經處理表面為親水性。極有趣地，於將該經 BTA 處理之銅表面浸泡於包含 TAZ 的調配物 BQ 中之後，DI 水之接觸角減小至約 10°-15°(即經 TAZ 處理之表面的接觸角)，顯示 TAZ(i) 吸附至 BTA-Cu⁺ 表面或(ii)自 Cu 表面置換 BTA 而留下 TAZ-Cu⁺。

(實施例 5)

測定 DI 水於經處理及未經處理銅表面上之接觸角及相關的表面能，且說明於圖 6。所檢測的表面概述於下。

ECD Cu 電化學沈積銅(對照)

Cu-BTA 浸泡於天然 pH 下之 0.1% BTA 溶液

中的 ECD Cu

- Cu-2MBI 浸泡於天然 pH 下之 0.01% MBI 溶液中的 ECD Cu
- Cu-4302 浸泡於 0.1%之專利經改質三唑組成物中的 ECD Cu
- Cu₂O 經組成物處理以將表面 CuO 轉變為 Cu₂O 的 ECD Cu
- Cu-CBTA 浸泡於天然 pH 下之 0.01% CBTA 溶液中的 ECD Cu
- Cu-TAZ 浸泡於天然 pH 下之 0.2% TAZ 溶液中的 ECD Cu
- Cu-5ATA 浸泡於天然 pH 下之 0.2% ATA 溶液中的 ECD Cu

在許多受測試的溶液中，溶解於其中之銅鈍化劑的量係由該化合物在天然 pH(其傾向於在 pH 4-6 之範圍內)下的溶解度所決定。

結果說明可簡單地經由測量接觸角而非進行實際的清洗及鈍化實驗來預測適當的通用銅鈍化劑。舉例來說，結果說明銅鈍化劑將提供表面的最佳「潤濕」，因而提高水性清洗溶液可於後段 CMP 清洗期間滲透至高長徑比(aspect ratio)結構中之可能性及減小於經暴露之銅表面上形成「水斑」的能力。

(實施例 6)

於酸性及鹼性介質中測定 TAZ 之吸附於銅表面上。將石英晶體微量天平(QCM)上之電極鍍銅，且於 DI 水中在 23

°C 在大約 5 之 pH 下浸泡 360 秒。酸性對照實驗之結果說明於圖 7，其顯示在 300 秒時大約 1.66 微克／平方公分之由於氧化及水合程序所致之觀察得的質量增加。

隨後將經鍍銅之 QCM 電極浸泡於在 pH 5.8(溶液之天然 pH)下之含有 0.058 重量% TAZ 的溶液中。於酸性介質中之實驗結果說明於圖 8，其顯示於 300 秒時大約 0.38 微克／平方公分之觀察得的質量增加，其相當於大約 26 埃之 TAZ 薄膜厚度。圖 9 說明此於酸性介質中之實驗之相對於 Ag/AgCl 參考電極的相關開路電位(OCP)。可看到於 300 秒時具有大約 0.38 微克／平方公分之 QCM 測定厚度之經吸附 TAZ 的電位係相當於大約 0.18 伏特。

經由將經鍍銅之 QCM 電極浸泡於經使用 TMAH 調整至 pH 11.5 之鹼性 DI 水溶液中而重複實驗。鹼性對照實驗之結果說明於圖 10，其顯示在 300 秒時大約 0.44 微克／平方公分之觀察得的質量增加。

然後將經鍍銅之 QCM 電極浸泡於經使用 TMAH 調整至 pH 11.5 之含有 0.058 重量% TAZ 的溶液中。於鹼性介質中的 QCM 實驗結果不確定，但圖 11 說明此於鹼性介質中之實驗的相關 OCP。可看到於鹼性介質中之經吸附 TAZ 的電位係相當於大約 0.195 伏特。於酸性 TAZ 溶液與鹼性 TAZ 溶液中之 OCP 結果之間的相似性顯示 TAZ 將一致地吸附於經暴露的銅表面上，而不管溶液之 pH 為何。由於 CMP 需要具有各種 pH 值的各種不同漿液，且殘留的 CMP 漿液通常會污染後段 CMP 清洗組成物因而改變清洗組成物之 pH，

故此有關聯。鈍化劑不管 pH 為何皆相等地吸附至經暴露的銅，因而使清洗組成物之適用性加寬較佳。

(實施例 7)

於鹼性介質中測定 TAZ 之吸附於經 BTA 處理之銅表面上。將石英晶體微量天平(QCM)上之電極鍍銅，且於具有中性 pH 之 0.2 重量% BTA 溶液中在 23°C 下浸泡 300 秒。其後將經 BTA 處理之銅於具有 11.5 之 pH 的 0.1 重量% TAZ 溶液中浸泡 300 秒。OCP 及 QCM 實驗之結果分別說明於圖 12 及 13。可看到電極之質量減小，證實較重的 BTA 分子(MW 119.1 克/莫耳)被較輕的 TAZ 分子(69.07 克/莫耳)置換。此實驗之結果顯示至少一部分的 BTA 被 TAZ 分子置換。

(實施例 8)

圖 14 說明於兩不同清洗方法之後，殘留於銅、TEOS、珊瑚(Coral)及黑鑽石(BD; Black Diamond)上的總瑕疵數目。使用 Compass 瑕疵分析工具於計算各表面上具大於 0.1 微米尺寸之瑕疵的數目。第一清洗方法係技藝中所使用的習知方法，其中於 CMP 後，將晶圓浸泡於檸檬酸溶液中，並以不含鈍化劑的清洗組成物(在此例中係包含 MEA、TMAH、抗壞血酸及 DI 水的組成物)進行刷洗。第二清洗方法包括於 CMP 後將晶圓浸泡於調配物 BQ 中，隨後再以前述不含鈍化劑的清洗組成物刷洗。

參照圖 14，可看到根據第一方法清洗之銅具有實質數目的瑕疵，其大部分係可能由於存在來自先前 CMP 程序之

經吸附 BTA 所致的有機瑕疵。當根據第二方法清洗銅，其中將表面浸泡於包含 TAZ 之組成物(調配物 BQ)中時，瑕疵數目大大地減少。此等結果進一步證實在後段 CMP 清洗期間 BTA 被 TAZ 置換。因此，BTA 被 TAZ 置換的另一優點係表面瑕疵的數目減少，因此，整體微電子裝置的可靠性增加。

(實施例 9)

圖 15 說明在 CMP 擦光步驟期間之沖洗-擦光後，毯覆銅晶圓之總瑕疵、有機質瑕疵及顆粒瑕疵之數目成時間之函數，其中 CMP 擦光步驟係利用調配物 BF 之 10:1 稀釋(利用 DI 水)，隨後再在刷洗箱中使用包含 4.7% TMAH、20.6% TEA、3.3% 五倍子酸、11.2% 抗壞血酸及其餘為水之濃縮組成物的 30:1 稀釋進行後段 CMP 清洗。可看到有機質瑕疵、顆粒瑕疵及總瑕疵之數目隨刷洗時間之增加而減小。此等結果顯示刷洗對於移除實質量的瑕疵係為必要，其以至少 60 秒較佳。

(實施例 10)

圖 16A 係 Sematech 854 對照於焊墊邊緣處之放大 30,000 倍的掃描電子顯微照片，其中該晶圓上具有 CMP 殘留物及漿液污染物。圖 16B 係 Sematech 854 對照晶圓於一隨意選擇之焊墊處之放大 6,000 倍的 SEM。

使用 Laurell 旋轉噴塗工具利用本發明之清洗調配物的 60:1 稀釋(利用 DI 水)在 22°C 下將 Sematech 854 對照晶圓清洗 60 秒。

關於圖 17 至 26 係分別對應於利用調配物 BH-BM、BF 及 BN-BP 清洗，圖 A 係晶圓於旋轉／噴塗處理後於焊墊中心處之放大 30,000 倍的 SEM，圖 B 係晶圓於旋轉／噴塗處理後於焊墊邊緣處之放大 30,000 倍的 SEM，圖 C 係晶圓於旋轉／噴塗處理後於一隨意選擇之焊墊處之放大 6,000 倍的 SEM，及圖 D 係晶圓於旋轉／噴塗處理後於 0.18 微米線條圖案區域處之放大 6,000 倍的 SEM。

圖 17 及 18 係關於利用包含 BTA 之調配物(分別為調配物 BH 及 BI)清洗之晶圓，其證實含有 BTA 之後段 CMP 清洗組成物不適用於移除殘留物及污染物。

圖 19 係關於利用含有低濃度之 CBTA 之調配物(調配物 BJ)清洗的晶圓，其說明後段 CMP 殘留物及污染物被實質移除。然而，關於利用含高濃度 CBTA 之調配物(調配物 BK)清洗之晶圓的圖 20 說明更濃的調配物對於移除殘留物及污染物無效。雖然不希望受限於理論，但據認為此明顯的差異係由於在調配物中之鈍化劑與其他成分之間的平衡所致。高濃度的鈍化劑會抑制調配物的清洗能力。

圖 21 及 22 係關於利用包含 ATA 之調配物(分別為調配物 BL 及 BM)清洗之晶圓，其說明與 CBTA(即圖 19 及 20)相似的清洗行為，其中較低濃度的 ATA 組成物實質上地移除殘留物及污染物，但較高濃度的 ATA 組成物則否。進一步注意到對於含 ATA 之兩組成物，似乎有一膜吸附至晶圓之表面，此可能係由於過高的鈍化劑含量導致鈍化劑的不均勻顆粒沈積於銅上所致。

圖 23 係關於利用包含 TAZ 之調配物(調配物 BF)清洗之晶圓，其說明後段 CMP 殘留物及污染物被實質移除。

圖 24 係關於利用包含 TAZ 之調配物(調配物 BN)清洗之晶圓，其說明後段 CMP 殘留物被實質移除，然而有一膜在清洗過程中吸附至晶圓表面。

圖 25 係關於利用包含 TAZ 之調配物(調配物 B0)清洗之晶圓，其說明較小的後段 CMP 殘留物質被移除，但調配物無法自晶圓表面移除較大的顆粒物質。應注意 B0 調配物實質上地自專利晶圓(未示於此)移除所有的後段 CMP 殘留物質及污染物。此顯示所有調配物的效用係視晶圓上之材料性質以及先前 CMP 拋光的性質而定。

圖 26 係關於利用包含 TAZ 之調配物(調配物 BP)清洗之晶圓，其說明後段 CMP 殘留物及污染物被實質移除。

(實施例 11)

測定經稀釋之調配物 BR 及 BS 於介電材料上之接觸角。將調配物 BR 稀釋形成 2.561 BR: 97.839 DI 水溶液。將調配物 BS 稀釋形成 2.56 BS: 97.84 DI 水溶液。觀察得之接觸角的光學影像示於圖 27A 及 27B。

(實施例 12)

評估調配物 BQ、CC-CG 及 CJ-CM 對於自其上具有後段 CMP 殘留物及污染物之微電子裝置清洗該等物質的效力。裝置係於表面上具有經乾燥之 Arch10K CMP 漿液及其他後段 CMP 殘留物的圖案化 Sematech 854 晶圓。各情況中之晶圓係於旋轉/噴塗工具上利用經稀釋為 x:1(1 份清洗

組成物對 x 份去離子水)之特定清洗組成物於 22°C 在 100 rpm 下清洗 1 分鐘，隨後再進行 30 秒的去離子水沖洗及旋轉乾燥。使用 Nanoscope IIIa 原子力顯微鏡 (AFM) 進行前段及後段清洗分析。

由基板上之物體的減少評定清洗效力。將樣品基板上之顆粒「記錄」為自 231-235 強度的像素(pixel)範圍，其於典型的 AFM 影像上係相當於在其他黑暗背景上的白色物種。應用 Sigma Scan Pro 直方圖(histogram)，以過濾此等像素並計算顆粒數目。使用方程式(1)計算清洗效力。

$$\text{清洗效力} = \frac{\text{前段清洗顆粒數目} - \text{後段清洗顆粒數目}}{\text{前段清洗顆粒數目}} \times 100 \quad (1)$$

表 2 包括前文所述之組成物 BQ、CC-CG 及 CJ-CM 於所指示之稀釋下的後段 CMP 清洗效力結果。

表 2：本發明之組成物的後段 CMP 殘留物及污染物清洗效力。

調配物	稀釋	清洗效力 / %
BQ	30:1	99.0
CC	30:1	70.0
CD	30:1	97.4
CE	30:1	99.7
CF	30:1	98.0
CG	30:1	99.0
CJ	30:1	0
CK	30:1	0
CL	30:1	0
CM	30:1	0

可看到調配物 BQ 顯現 29%之超越不含銅鈍化劑 TAZ 之調配物 CC 的清洗改良。調配物 CE 及 CG 分別顯現 2%及 1%

之超越不含銅鈍化劑 TAZ 之調配物 CD 及 CF 的清洗改良。含有 BTA 作為鈍化劑之調配物(明確言之為 CJ、CK、CL、及 CM)由於在清洗過程中添加顆粒，因而具有極差的清洗作用。

(實施例 13)

評估在調配物 BQ 及 CC-CE 存在下之經拋光毯覆銅晶圓的銅粗糙化。各情況中之晶圓係於旋轉／噴塗工具上利用經稀釋為 x:1(1 份清洗組成物對 x 份去離子水)之特定清洗組成物於 22°C 在 100 rpm 下清洗 1 分鐘，隨後再進行 30 秒的去離子水沖洗及旋轉乾燥。使用 Nanoscope IIIa AFM 進行前段及後段清洗分析。粗糙化係以經 AFM 軟體計算的均方根糙度評定。結果列表於下表 3。

表 3：使用本發明之組成物的銅糙度

調配物	稀釋	RMS 糙度%
BQ	30:1	1.01
CC	30:1	1.42
CD	30:1	1.14
CE	30:1	1.17

數據顯示將鈍化劑添加至本發明之清洗組成物(即調配物 CC 及 CE)並不會由於調配物而不利地影響銅粗糙化。

(實施例 14)

評估調配物 CC、CD、CF、CH 及 CI 對於自其上具有後段 CMP 殘留物及污染物之微電子裝置清洗該等物質的效力。裝置係於表面上具有經乾燥之 Arch10K CMP 漿液的圖案化 Sematech 854 晶圓。藉由靜態浸泡進一步以 10ppm BTA

污染晶圓 2 小時。各情況中之晶圓係於旋轉／噴塗工具上利用經稀釋為 x:1(1 份清洗組成物對 x 份去離子水)之特定清洗組成物於 22°C 在 100 rpm 下清洗 1 分鐘，隨後再進行 30 秒的去離子水沖洗及旋轉乾燥。使用 Nanoscope IIIa 原子力顯微鏡(AFM)進行前段及後段清洗分析。根據實施例 12 之方法評定清洗效力且使用前文的方程式(1)計算。結果列表於下表 4。

表 4：本發明之組成物的後段 CMP 殘留物及污染物清洗效力。

調配物	稀釋	清洗效力/%
CC	30:1	92.6
CD	30:1	46.1
CF	30:1	86.4
CH	30:1	86.4
CI	30:1	98.6

可看到包含 TAZ 之調配物 CI 相較於沒有 TAZ 鈍化劑之調配物顯現漿液及 BTA 污染之改良的清洗作用。

(實施例 15)

評估調配物 BQ 及 CC-CG 對於自銅表面清洗 BTA 殘留物的效力。銅表面係藉由靜態浸泡而經 10ppm BTA 處理 2 小時的毯覆晶種晶圓。各情況中之晶圓係於旋轉／噴塗工具上利用經稀釋為 x:1(1 份清洗組成物對 x 份去離子水)之特定調配物於 22°C 在 100 rpm 下清洗 1 分鐘，隨後再進行 30 秒的去離子水沖洗及旋轉乾燥。然後使晶圓暴露至 H₂S 氣體 2 分鐘。由暴露至氣體所造成的變色顯示殘留於經 BTA 處理之銅表面上的 BTA 污染程度，其中由最小至最

大的 BTA 移除係對應於橙色 < 紅色 < 粉紅色 < 紫色 < 藍色。結果列表於下表 5。

表 5：於經特定調配物處理及暴露至 H₂S 氣體後所殘留的 BTA 污染程度

污染	調配物	於暴露至 H ₂ S 氣體後的顏色
無	無	紫色 / 藍色
10ppm BTA	無	橙色
10ppm BTA	CC	粉紅色
10ppm BTA	BQ	藍色
10ppm BTA	CD	粉紅色
10ppm BTA	CE	藍色
10ppm BTA	CF	紅色
10ppm BTA	CG	粉紅色 / 紫色

經包含 TAZ 之本發明之調配物(明確言之為 BQ、CE、及 CG)清洗的表面較不含 TAZ 鈍化劑之調配物更明顯地變色，即證實顯著的 BTA 移除。XPS 結果證實包含 TAZ 之調配物留下一薄層之經 TAZ 鈍化的銅。此等結果證實包含 TAZ 之本發明之調配物由晶圓表面置換 BTA 的理論。

(實施例 16)

調配各種具體例，其中所有百分比係基於調配物之總重量以重量計。一些調配物為較佳，及一些係調配供比較用。

調配物 DA 9 重量%單乙醇胺，91 重量% H₂O

調配物 DB 9 重量%單乙醇胺，0.1 重量% 2-巰基苯并咪唑，90.9 重量% H₂O

調配物 DC 11 重量% 1-胺基-2-丙醇，89 重量% H₂O

調配物 DD 11 重量% 1-胺基-2-丙醇，0.1 重量% 羧基苯并三唑，88.9 重量% H₂O

調配物 DE 11 重量% NMEA，89 重量% H₂O

調配物 DF 11 重量% NMEA，0.1 重量% 5-胺基四唑，88.9 重量% H₂O

調配物 DG 11 重量% NMEA，0.1 重量% 5-胺基四唑，1 重量%(40%)乙二醛，87.9 重量% H₂O

(實施例 17)

評估調配物 DA-DG 的銅蝕刻速率。基板為毯覆銅晶圓。各情況中之晶圓係於各別組成物中於 22°C 在 450 rpm 下浸泡 10 分鐘，隨後再進行 30 秒的去離子水沖洗及氮氣乾燥。使用 Res Map 四點探針進行前段及後段清洗分析，以測定銅厚度。使用方程式(2)計算在調配物存在下的銅蝕刻速率(ER)。使用方程式(3)計算蝕刻速率的變異。

$$CuER = \frac{A - B}{T} \quad (2)$$

其中 A 係浸泡前的基板厚度，單位埃；B 係浸泡後的基板厚度，單位埃；及 T 係時間，單位分鐘；

$$CuER \text{ 誤差} = \frac{\sqrt{SA^2 + SB^2}}{T} \quad (3)$$

其中 SA=處理前之基板厚度的變異，單位埃；SB 係浸泡後之基板厚度的變異，單位埃；及 T 係時間，單位分鐘。

蝕刻速率測定實驗之結果概述於下表 6 及 7，其中 DA 及 DB 之 20:1 溶液係代表 DA 及 DB 於 DI 水中之 20:1 稀釋。

表 6：於在調配物 DA-DG 中浸泡後的銅厚度及蝕刻速率

調配物	DA (20:1)	DB (20:1)	DA	DB	DC	DD	DE	DF	DG
浸泡前之厚度(A)	764.3	785	769.1	737.1	790.2	797.5	779.1	750.7	779.8
浸泡後之厚度(A)	636.7	783.4	506.7	724.3	478.3	685.9	630.6	627.9	693.3
ER(A/min ⁻¹)	12.8	0.2	26.2	1.3	31.2	11.2	14.9	12.3	8.7

表 7：銅厚度之變異及蝕刻速率之變異

調配物	DA (20:1)	DB (20:1)	DA	DB	DC	DD	DE	DF	DG
浸泡前之變異(A)	2.6	1.7	1.6	4.7	1	0.9	1.5	3	1.4
浸泡後之變異(A)	12.1	1.7	52.5	3.1	17.6	9.4	26.8	6.2	2.5
ER 變異 (A/min ⁻¹)	1.2	0.2	1.3	0.6	1.8	0.9	2.7	0.7	0.3

可看到將鈍化劑加至調配物 DB、DD、及 DF 可較調配物 DA、DC、及 DE(即沒有鈍化劑之調配物)促進甚低的蝕刻速率及樣品之銅蝕刻速率的較低變異。將還原劑乙二醛加至調配物 DG 相較於調配物 DE 及 DF(即不含還原劑之調配物)進一步降低蝕刻速率及銅蝕刻速率的變異。

(實施例 18)

製備具有以下所述之各別組成物之調配物 EA-EP 的樣品。

調配物 EA 9 重量%單乙醇胺，5 重量%氫氧化四甲銨，3.5 重量%抗壞血酸，82.5 重量% H₂O

調配物 EB 1 重量% 1, 2, 4-三唑，99 重量% H₂O

調配物 EC 1.75 重量%抗壞血酸，1 重量% 1, 2, 4-三唑，97.25 重量% H₂O

調配物 ED 2.5 重量%氫氧化四甲銨，1.75 重量%抗壞血

酸，1 重量% 1, 2, 4-三唑，94.75 重量% H₂O

調配物 EE 4.5 重量%單乙醇胺，1 重量% 1, 2, 4-三唑，94.5 重量% H₂O

調配物 EF 4.5 重量%單乙醇胺，1.75 重量%抗壞血酸，1 重量% 1, 2, 4-三唑，92.75 重量% H₂O

調配物 EG 2.5 重量%氫氧化四甲銨，1 重量% 1, 2, 4-三唑，96.5 重量% H₂O

調配物 EH 9 重量%單乙醇胺，5 重量%氫氧化四甲銨，3.5 重量%五倍子酸，2 重量%抗壞血酸，2 重量% 1, 2, 4-三唑，78.5 重量% H₂O

調配物 EI 9 重量%單乙醇胺，5 重量%氫氧化四甲銨，3.5 重量%五倍子酸，2 重量%抗壞血酸，1 重量%苯并三唑，79.5 重量% H₂O

調配物 EJ 9 重量%單乙醇胺，5 重量%氫氧化四甲銨，3.5 重量%五倍子酸，10.9 重量%抗壞血酸，71.6 重量% H₂O

調配物 EK 9 重量%單乙醇胺，5 重量%氫氧化四甲銨，3.5 重量%五倍子酸，10.9 重量%抗壞血酸，2 重量% 1, 2, 4-三唑，69.6 重量% H₂O

調配物 EL 5.5 重量%單異丙醇胺，1.75 重量%抗壞血酸，1 重量% 1, 2, 4-三唑，91.75 重量% H₂O

調配物 EM 7.75 重量%胺基乙氧乙醇，1.75 重量%抗壞血酸，1 重量% 1, 2, 4-三唑，89.5 重量% H₂O

調配物 EN 5.5 重量%單異丙醇胺，1.75 重量%抗壞血酸，92.75 重量% H₂O

調配物 EO 4.5 重量%單乙醇胺，1.75 重量%抗壞血酸，
93.75 重量% H₂O

調配物 EP 9.0 重量%單乙醇胺，3.5 重量%抗壞血酸，2
重量% 1,2,4-三唑，85.5 重量% H₂O

(實施例 19)

評估調配物 BG、EA-EG、EL 及 EM 對於自其上含有後段 CMP 殘留物及污染物之微電子裝置清洗該等物質的效力。裝置係於表面上具有經乾燥之 CMP 漿液及其他後段 CMP 殘留物的圖案化 Sematech 854 晶圓。各情況中之晶圓係於旋轉/噴塗工具上利用經稀釋為 x:1(1 份清洗組成物對 x 份去離子水)之特定清洗組成物於 22°C 在 100 rpm 下清洗 1 分鐘，隨後再進行 30 秒的去離子水沖洗及旋轉乾燥。使用 Nanoscope IIIa 原子力顯微鏡 (AFM) 進行前段及後段清洗分析。藉由如前文所述於基板上之物體的減少評定清洗效力且使用方程式 (1) 計算。

表 8 包括前文所述組成物 BG、EA-EG、EL 及 EM 於指示稀釋下的後段 CMP 清洗效力結果。

表 8：本發明之組成物的後段 CMP 殘留物及污染物清洗效力

調配物	稀釋	清洗效力 / %
EA	10:1	79
BG	5:1	100
EB	5:1	-4
EC	5:1	-2
ED	5:1	-3
EE	5:1	-42
EF	5:1	99
EG	5:1	-2
EL	5:1	99
EM	5:1	90

可看到調配物 EC(TAZ 及抗壞血酸)及調配物 EE (TAZ 及單乙醇胺)並未自晶圓表面清洗後段 CMP 殘留物及污染物。然而，意料之外且令人驚奇地，當將調配物 EC 及 EE 之成分結合形成調配物 EF(TAZ、抗壞血酸、單乙醇胺)時，清洗效力接近 100%。此驚人的效果進一步說明於圖 28 及 29，其分別呈現使用調配物 EC 及 EF 之前段及後段清洗的 AFM 影像。可清楚地看到調配物 EC 對自晶圓表面清洗之顆粒(即白斑)的數目並無影響，而調配物 EF 則有效地清洗晶圓表面。同樣地，調配物 EL 及 EN 具有接近 100%的清洗效力。

此外，調配物 EA 及 BG 於所指示的稀釋(即分別為 10:1 及 5:1)後相同，僅除了調配物 EA 不含鈍化劑。結果顯示鈍化劑(在此情況中為 TAZ)不僅作為有效的金屬鈍化劑，並且亦可增進後段 CMP 殘留物及污染物的清洗。

(實施例 20)

評估調配物 EA 及 BG 對於自其上含有後段 CMP 殘留物及污染物之微電子裝置清洗該等物質的效力。裝置係於表面上具有經乾燥之 CMP 漿液及其他後段 CMP 殘留物的圖案化 Sematech 854 晶圓。各情況中之晶圓係於旋轉/噴塗工具上利用經稀釋為 x:1(1 份清洗組成物對 x 份去離子水)之特定清洗組成物於 22°C 在 100 rpm 下清洗 1 分鐘，隨後再進行 30 秒的去離子水沖洗及旋轉乾燥。使用 Joule 掃描電子顯微鏡(SEM)進行前段及後段清洗分析。藉由如前文所述於基板上之物體的減少評定清洗效力且使用方程式(1)計算。

表 9 包括前文所述組成物 EA 及 BG 於指示稀釋下的後段 CMP 清洗效力結果。

表 9：本發明之組成物的後段 CMP 殘留物及污染物清洗效力

調配物	稀釋	清洗效力/%
EA	30:1	80
BG	30:1	98
BG	10:1	98

應注意實施例 20 顯示有效的調配物實質上可經稀釋，而不會有損於清洗組成物的清洗效力。此具有降低每個清洗晶圓之擁有成本的效益。

(實施例 21)

評估調配物 EA、BG、EJ 及 EK 對於自其上含有後段 CMP 殘留物及污染物之微電子裝置清洗該等物質的效力。裝置係於表面上具有經乾燥之 CMP 漿液及其他後段 CMP 殘留物的圖案化 Sematech 854 晶圓。各情況中之晶圓係於旋轉／噴塗工具上利用經稀釋為 x:1 (1 份清洗組成物對 x 份去離子水) 之特定清洗組成物於 22°C 在 100 rpm 下清洗 1 分鐘，隨後再進行 30 秒的去離子水沖洗及旋轉乾燥。使用 Nanoscope IIIa 原子力顯微鏡 (AFM) 進行後段清洗分析。藉由如前文所述於基板上之物體的減少評定清洗效力且使用方程式 (1) 計算。

表 10 包括前文所述組成物 EA、BG、EJ 及 EK 於指示稀釋下的後段 CMP 清洗顆粒計數結果。

表 10：使用本發明之組成物的後段 CMP 殘留物清洗效力

調配物	稀釋	顆粒數
EA	30:1	2104
BG	30:1	217
BG	5:1	158
EJ	30:1	1546
EK	10:1	270

如由與利用調配物 BG 及 EK 清洗相關的較低顆粒數所指示，實施例 21 進一步說明本發明之鹼性水性清洗組成物較佳包含鈍化劑諸如 TAZ。

(實施例 22)

評估調配物 EH 及 EI 對於使其上具有銅之微電子裝置上之銅鈍化的效力。樣品晶圓包括銅晶種層。各情況中之晶圓係於旋轉／噴塗工具上利用經稀釋為 30:1(1 份清洗組成物對 30 份去離子水)之清洗組成物於 22°C 在 100 rpm 下清洗 1 分鐘，隨後再進行 30 秒的去離子水沖洗及旋轉乾燥。分析靜態 10 ppm BTA 處理及未經處理樣品供比較用。分析係使用 XPS 於 15° 至 90° 之角度下進行。表 11 包括調配物 EH 及 EI 相對於靜態 BTA 及未經處理樣品的銅鈍化結果。

表 11：使用本發明之組成物的銅鈍化

調配物	XPS 角度	銅	氮	N/Cu
未經處理	15°	95.4	4.6	0.048
	90°	98.5	1.5	0.015
BTA	15°	32.6	67.4	2.07
	90°	63.3	36.7	0.58
EH	15°	82.6	17.4	0.21
	90°	89.3	10.7	0.12
EI	15°	33.3	66.7	2
	90°	57.1	42.9	0.75

氮對銅比指示在調配物與晶圓表面接觸後殘留於銅上之 BTA 或其他鈍化劑(即唑類)的量。如所預期，包含 BTA 的靜態 BTA 調配物及調配物 J 於晶圓表面上殘留一厚的 BTA 層。包含 TAZ 之調配物 EH 於晶圓表面上殘留一薄的鈍化層，由於較薄的鈍化膜較易於後續的方法步驟中移除且產生較少的有機質瑕疵，因而此係有利。

表 11 之結果進一步說明於圖 30。

(實施例 23)

測試在調配物 EA、BG、EF、EL、EN、及 EO 存在下之鈷的蝕刻速率與典型的工業檸檬酸鹽基清洗劑(檸檬酸二銨之 10 重量%水溶液)作比較。晶圓樣品具有鍍於經拋光銅上之 100 埃的鈷。將晶圓浸泡於在 700 rpm 攪拌速度下的調配物中。使樣品停留於溶液中直至鈷經完全移除為止，此係由銅與鈷之間的顏色差別經目測判定。

表 12：使用本發明之組成物的鈷蝕刻

調配物	稀釋	浸泡時間 (分鐘)	大約的蝕刻速率(Å/分)
EA	40:1	22	4.5
BG	20:1	>1080*	<0.09*
EF	20:1	>1080*	<0.09*
EL	20:1	>1080*	<0.09*
EN	20:1	45	2.2
EO	20:1	41	2.4
檸檬酸鹽溶液	40:1	5	20

* 儘管鈷仍殘留於樣品上，但於 1080 分鐘後將樣品移

出。

可看到檸檬酸二銨清洗劑對鈷具有最大的蝕刻速率，而本發明之調配物則較諸傳統的檸檬酸鹽基清洗劑有大大的改良。此外，比較調配物 EA 與 BG，將鈍化劑添加至組成物使鈷蝕刻速率減小至低於 0.5 埃／分鐘。

(實施例 24)

使用調配物 EA 及 BG 測試其對於後段 CMP 殘留物及污染物的擦光清洗效力。晶圓樣品係先前經 CMP 漿液拋光的毯覆銅晶圓。各情況中之晶圓係於 Applied Materials Reflexion™ 工具之第三壓台上使用變化的速度及 1 psi 之向下力利用經稀釋為 x:1 (1 份清洗組成物對 x 份去離子水) 之特定清洗組成物於 22°C 下清洗／擦光 15 秒，隨後再進行 Reflexion™ 工具的標準後段 CMP 清洗程序。使用具有 0.2 微米之瑕疵組距 (bin size) 設定的 KLA-SP1 表面瑕疵分析儀器進行後段拋光及清洗分析。表 13 包括前文所述組成物 EA 及 BG 於指示壓台速度下的瑕疵密度結果。

表 13：使用本發明之調配物於各種壓台速度下的擦光清洗

調配物	稀釋	壓台速度 (rpm)	平均瑕疵密度(瑕疵/cm ²)
EA	10:1	63	3.9
EA	10:1	107	2.4
BG	5:1	63	2.9
BG	5:1	107	1.6

可看到包含鈍化劑之調配物 BG 與組成物 EA 相比在相同條件下的瑕疵密度降低。

(實施例 25)

使用調配物 EA 及 BG 測試其對於後段 CMP 殘留物及污染物的擦光清洗效力。晶圓樣品係先前經 CMP 漿液拋光的毯覆銅晶圓。各情況中之晶圓係於 Applied Materials Reflexion™ 工具之第三壓台上在 107 rpm 之壓台速度及變化的向下力下利用經稀釋為 x:1 (1 份清洗組成物對 x 份去離子水) 之特定清洗組成物於 22°C 下清洗 / 擦光 15 秒，隨後再進行 Reflexion™ 工具的標準後段 CMP 清洗程序。使用具有 0.2 微米之瑕疵組距設定的 KLA-SPI 表面瑕疵分析儀器進行後段拋光及清洗分析。表 14 包括前文所述組成物 EA 及 BG 於指示向下力下的瑕疵密度結果。

表 14：使用本發明之調配物於各種向下力壓力下的擦光清洗

調配物	稀釋	向下力 (psi)	瑕疵密度 (瑕疵/cm ²)
EA	10:1	0	4.4
EA	10:1	1	2.2
EA	10:1	1	2.5
EA	10:1	2	3.5
BG	5:1	0	3
BG	5:1	1	1.1
BG	5:1	1	1.4
BG	5:1	2	0.6

可看到包含鈍化劑之調配物 BG 與組成物 EA 相比在相同條件下的瑕疵密度降低。

雖然本發明已參照說明具體例及特徵以不同方式揭示於文中，但當明瞭前文所述之具體例及特徵並非要限制本發明，且熟悉技藝人士基於文中之揭示內容當可思及其他的變化、修改及其他具體例。因此，應將本發明廣義地解釋為涵蓋在後文所載之申請專利範圍之精神及範疇內的所有此等變化、修改及其他具體例。

【圖式簡單說明】

圖 1 說明所提出之用於自微電子裝置之表面移除後段 CMP 殘留物及污染物的下切及提昇機構。

圖 2 說明毯覆銅晶圓之厚度係於調配物 AA-AF 中浸泡後之時間之函數。

圖 3A 係於調配物 AC 中浸泡前之對照晶圓的電子顯微照片。

圖 3B 係圖 3A 之對照晶圓於調配物 AC 中浸泡後之電子顯微照片。

圖 4A 係於調配物 AC 中浸泡前之後段通道-障壁貫穿晶圓的電子顯微照片。

圖 4B 係於調配物 AC 中浸泡前之經斷裂後段通道-障壁貫穿晶圓的電子顯微照片。

圖 5A 係於調配物 AC 中浸泡後之後段通道-障壁貫穿晶圓的電子顯微照片。

圖 5B 係於調配物 AC 中浸泡後之後段通道-障壁貫穿晶

圓的電子顯微照片。

圖 6 說明 DI 水於各種經處理及未經處理銅表面上之表面能及接觸角。

圖 7 說明石英晶體微量天平(QCM)之銅電極之質量係浸泡於天然 pH 之 DI 水中之時間之函數。

圖 8 說明 QCM 之銅電極之質量係浸泡於 pH 5.8 之 0.058 重量% TAZ 溶液中之時間之函數。

圖 9 說明銅電極之開路電位(OCP)係浸泡於 pH 5.8 之 0.058 重量% TAZ 溶液中之時間之函數。

圖 10 說明 QCM 之銅電極之質量係浸泡於經調整至 pH 11.5 之 DI 水中之時間之函數。

圖 11 說明銅電極之 OCP 係浸泡於 pH 11.5 之 0.058 重量% TAZ 溶液中之時間之函數。

圖 12 說明經 BTA 處理之銅電極之 OCP 係浸泡於 pH 11.5 之 0.1 重量% TAZ 溶液中之時間之函數。

圖 13 說明經 BTA 處理之銅電極之 QCM 之銅電極之質量係浸泡於 pH 11.5 之 0.1 重量% TAZ 溶液中之時間之函數。

圖 14 說明於根據兩不同清洗方法的後段 CMP 清洗之後，於銅、TEOS、珊瑚及黑鑽石上的瑕疵數目。

圖 15 說明在 CMP 擦光步驟期間之沖洗-擦光後，毯覆銅晶圓之瑕疵數目為時間之函數，其中 CMP 擦光步驟係利用調配物 BF 之 10:1 稀釋(利用 DI 水)，隨後再在刷洗箱中使用包含 4.7% TMAH、20.6% TEA、3.3% 五倍子酸、11.2% 抗壞血酸及其餘之水之濃縮組成物的 30:1 稀釋進行後段

CMP 清洗。

圖 16A 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於焊墊邊緣處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 16B 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於隨意選擇之焊墊處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 17A 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BH 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊中心處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 17B 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BH 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊邊緣處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 17C 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BH 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於隨意選擇之焊墊處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 17D 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BH 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於 0.18 微米線條圖案區域處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 18A 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BI 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊中心處之放大 30,000 倍的顯微照

片。

圖 18B 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BI 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊邊緣處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 18C 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BI 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於隨意選擇之焊墊處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 18D 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BI 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於 0.18 微米線條圖案區域處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 19A 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BJ 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊中心處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 19B 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BJ 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊邊緣處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 19C 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BJ 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於隨意選擇之焊墊處之放大 6,000 倍的

顯微照片。

圖 19D 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BJ 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於 0.18 微米線條圖案區域處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 20A 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BK 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊中心處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 20B 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BK 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊邊緣處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 20C 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BK 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於隨意選擇之焊墊處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 20D 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BK 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於 0.18 微米線條圖案區域處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 21A 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BL 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊中心處之放大 30,000 倍的顯微照

片。

圖 21B 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BL 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊邊緣處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 21C 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BL 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於隨意選擇之焊墊處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 21D 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BL 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於 0.18 微米線條圖案區域處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 22A 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BM 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊中心處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 22B 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BM 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊邊緣處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 22C 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BM 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於隨意選擇之焊墊處之放大 6,000 倍的

顯微照片。

圖 22D 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BM 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉/噴塗處理 60 秒後，於 0.18 微米線條圖案區域處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 23A 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BF 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉/噴塗處理 60 秒後，於焊墊中心處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 23B 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BF 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉/噴塗處理 60 秒後，於焊墊邊緣處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 23C 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BF 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉/噴塗處理 60 秒後，於隨意選擇之焊墊處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 23D 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BF 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉/噴塗處理 60 秒後，於 0.18 微米線條圖案區域處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 24A 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BN 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉/噴塗處理 60 秒後，於焊墊中心處之放大 30,000 倍的顯微照

片。

圖 24B 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BN 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊邊緣處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 24C 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BN 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於隨意選擇之焊墊處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 24D 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BN 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於 0.18 微米線條圖案區域處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 25A 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 B0 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊中心處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 25B 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 B0 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊邊緣處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 25C 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 B0 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於隨意選擇之焊墊處之放大 6,000 倍的

顯微照片。

圖 25D 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 B0 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於 0.18 微米線條圖案區域處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 26A 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BP 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊中心處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 26B 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BP 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於焊墊邊緣處之放大 30,000 倍的顯微照片。

圖 26C 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BP 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於隨意選擇之焊墊處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 26D 係受 CMP 污染之 Sematech 854 對照晶圓於在 22 °C 下在調配物 BP 之 60:1 稀釋(利用 DI 水)中之旋轉／噴塗處理 60 秒後，於 0.18 微米線條圖案區域處之放大 6,000 倍的顯微照片。

圖 27A 係經稀釋調配物 BR 於介電質表面上之接觸角的光學影像。

圖 27B 係經稀釋調配物 BS 於介電質表面上之接觸角的

光學影像。

圖 28 係在利用本發明之調配物 EC 清洗晶圓之前及之後之 Sematech 854 晶圓的原子力顯微術 (AFM) 影像。

圖 29 係在利用本發明之調配物 EF 清洗晶圓之前及之後之 Sematech 854 晶圓的 AFM 影像。

圖 30 說明使用本發明之調配物的氮對銅比，及因此說明銅鈍化膜之相對厚度。

五、中文發明摘要：

本發明係關於用於自具有後段化學機械拋光(CMP)殘留物、後段蝕刻殘留物及／或污染物之微電子裝置上清洗該殘留物及污染物的鹼性水性清洗組成物及方法。此鹼性水性清洗組成物包含胺、鈍化劑及水。此組成物高度有效地達成殘留物及污染物材料自微電子裝置之清洗，同時並使金屬互連材料鈍化。

六、英文發明摘要：

Alkaline aqueous cleaning compositions and processes for cleaning post-chemical mechanical polishing (CMP) residue, post-etch residue and/or contaminants from a microelectronic device having said residue and contaminants thereon. The alkaline aqueous cleaning compositions include amine, passivating agent, and water. The composition achieves highly efficacious cleaning of the residue and contaminant material from the microelectronic device while simultaneously passivating the metal interconnect material.

十一、圖式：

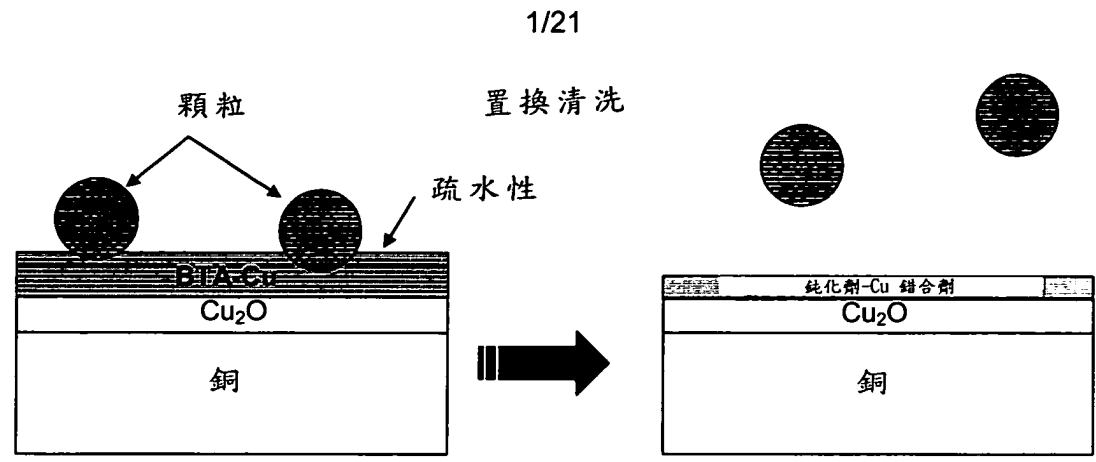


圖 1

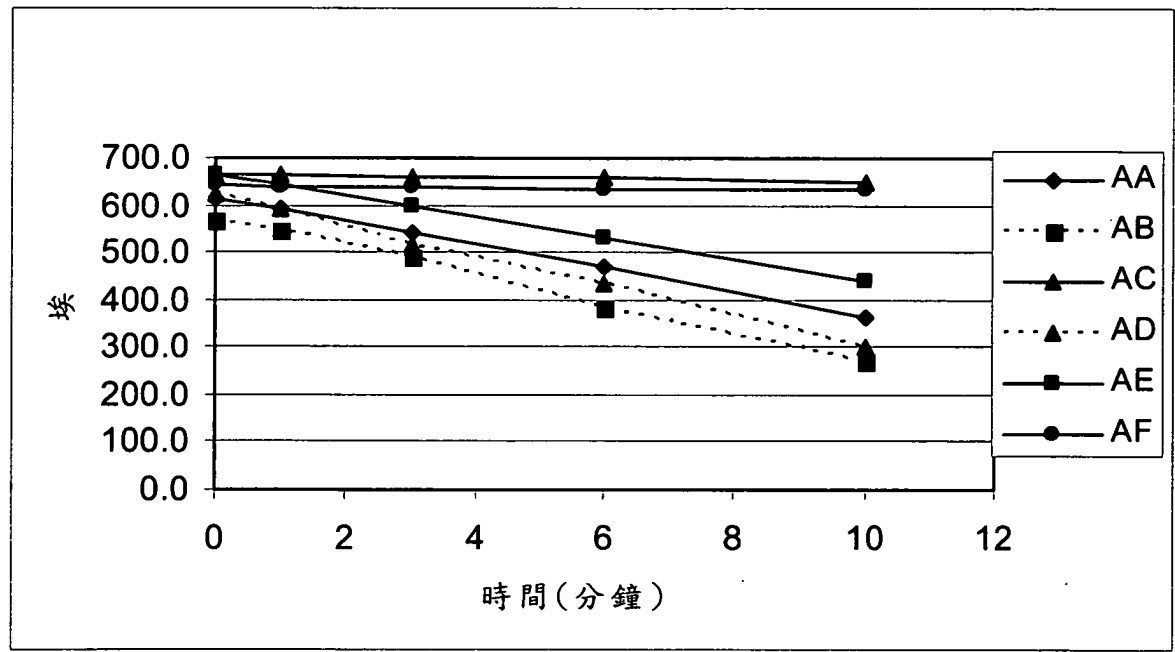
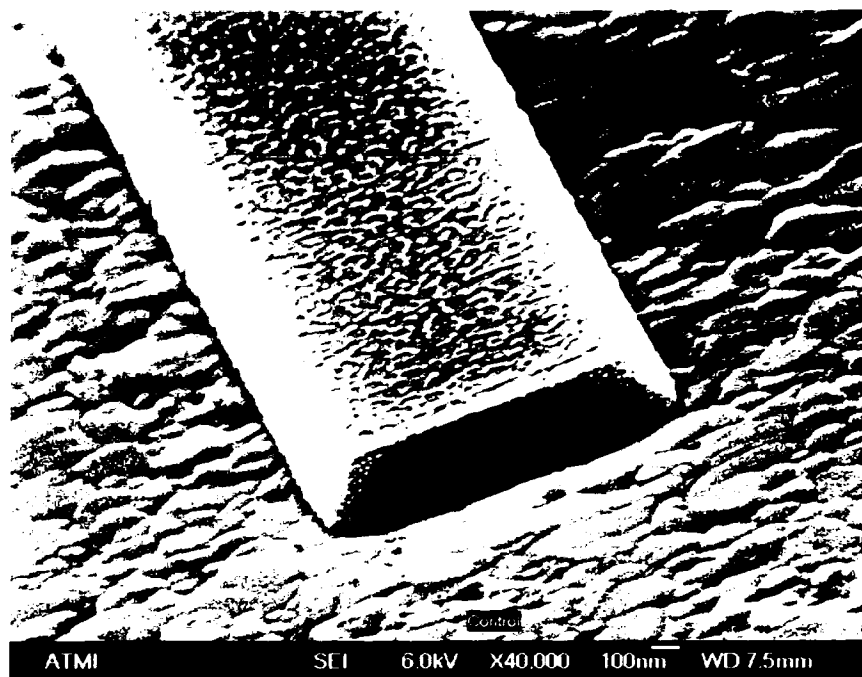
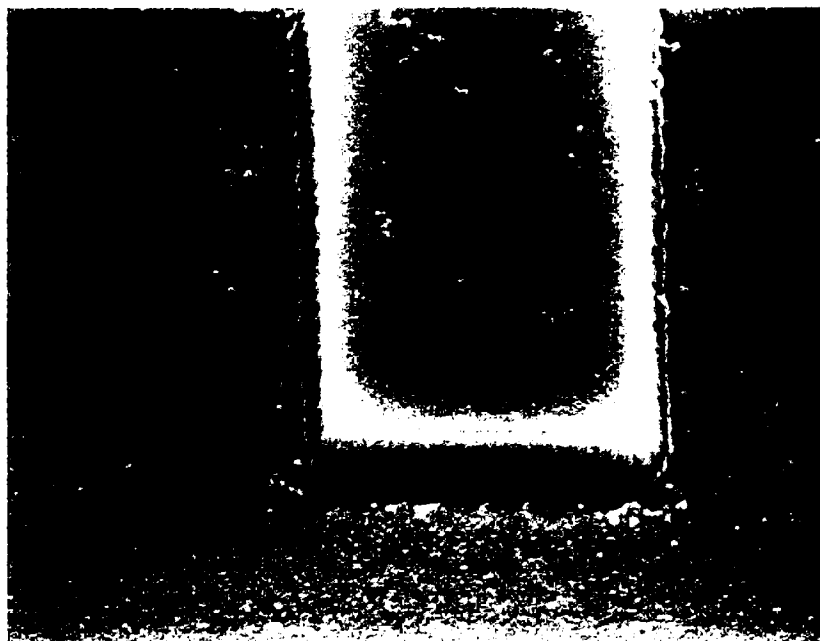


圖 2

2/21



3A



3B

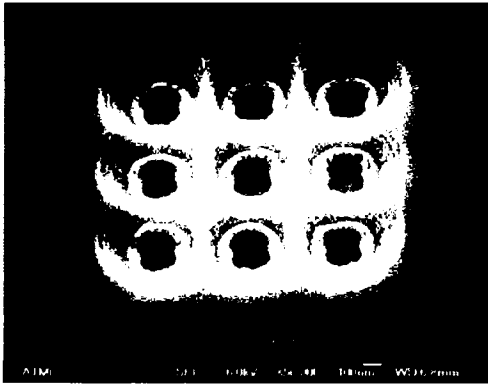
3/21



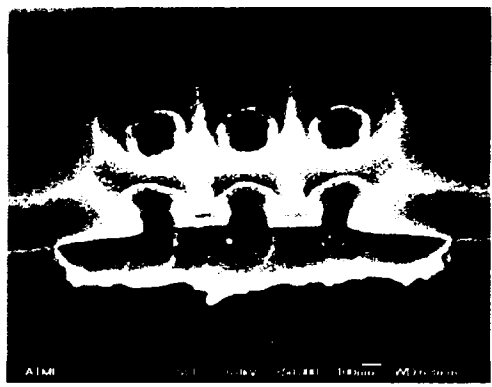
4A



4B

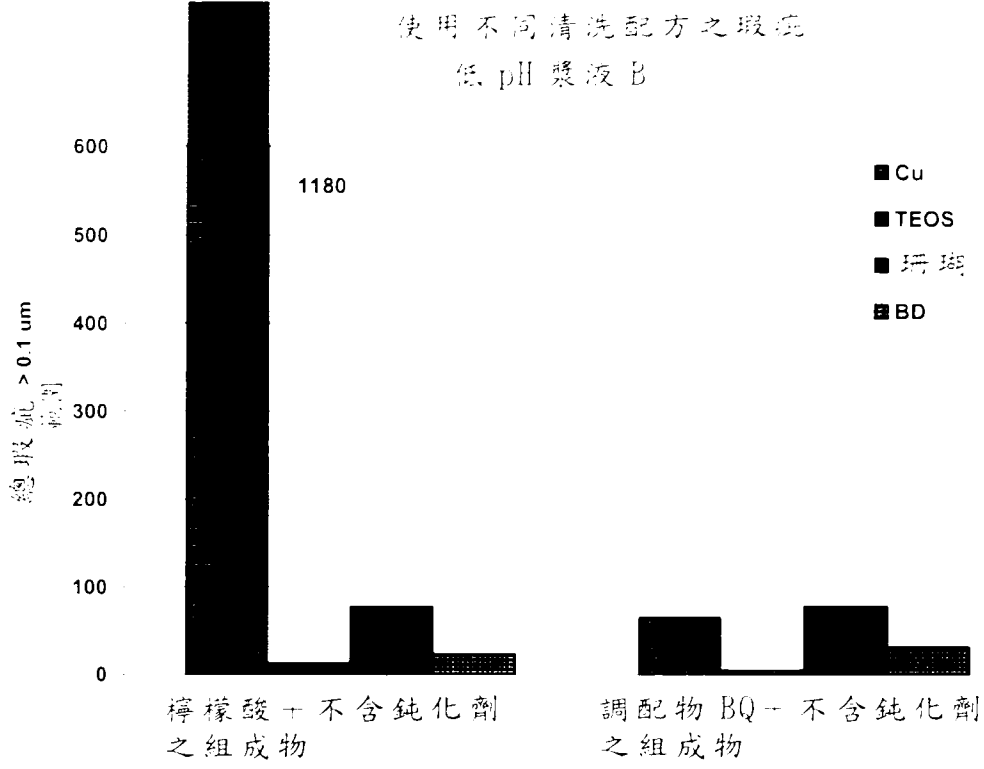


5A

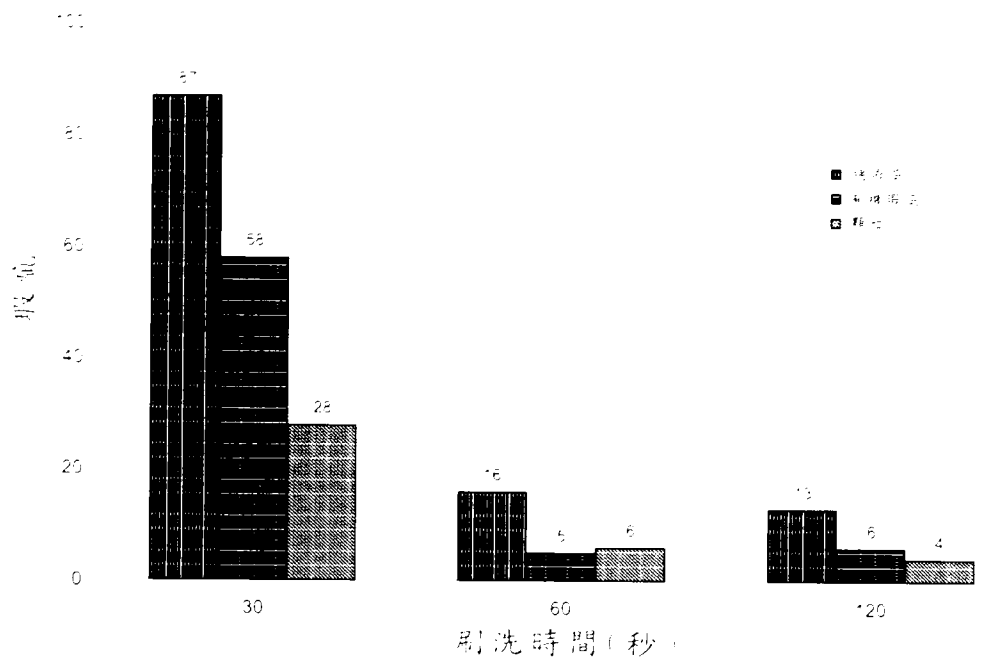


5B

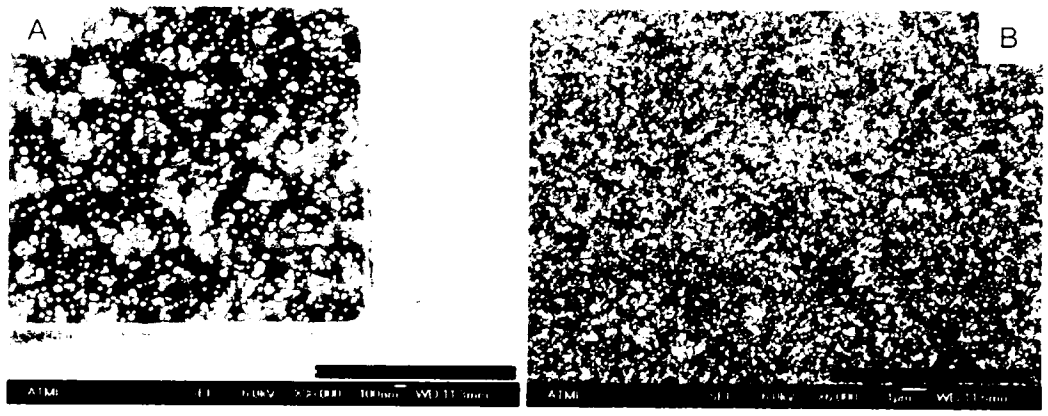
8/21



9/21

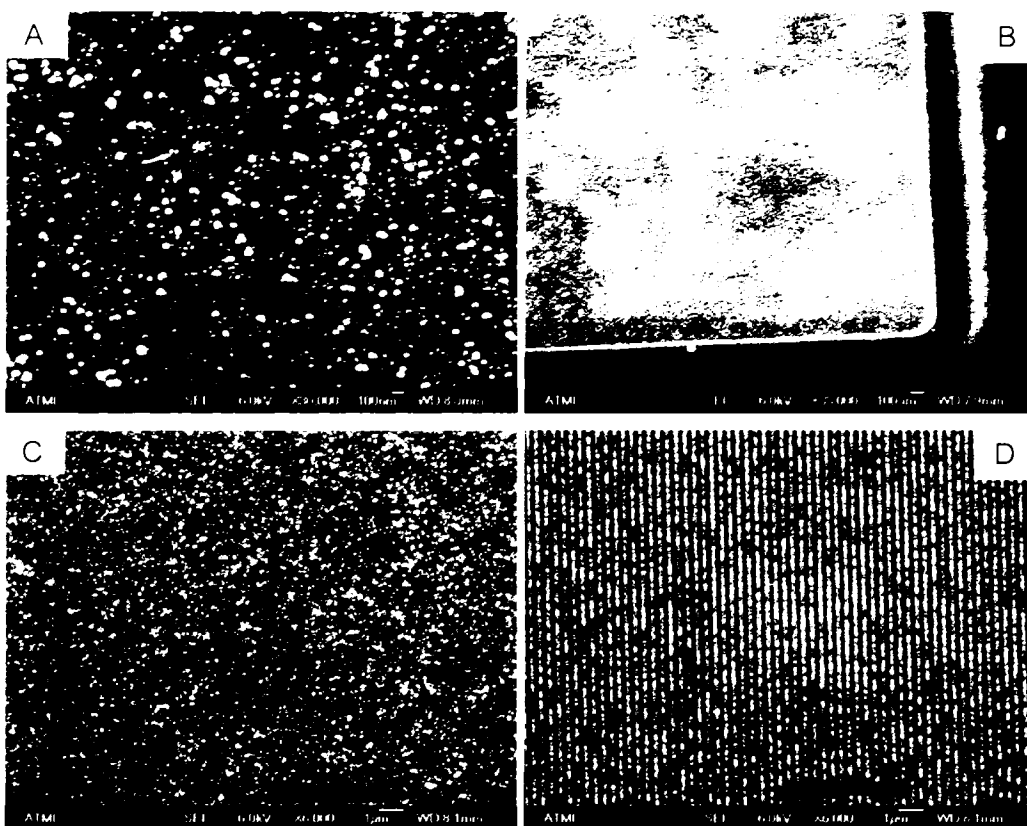


15

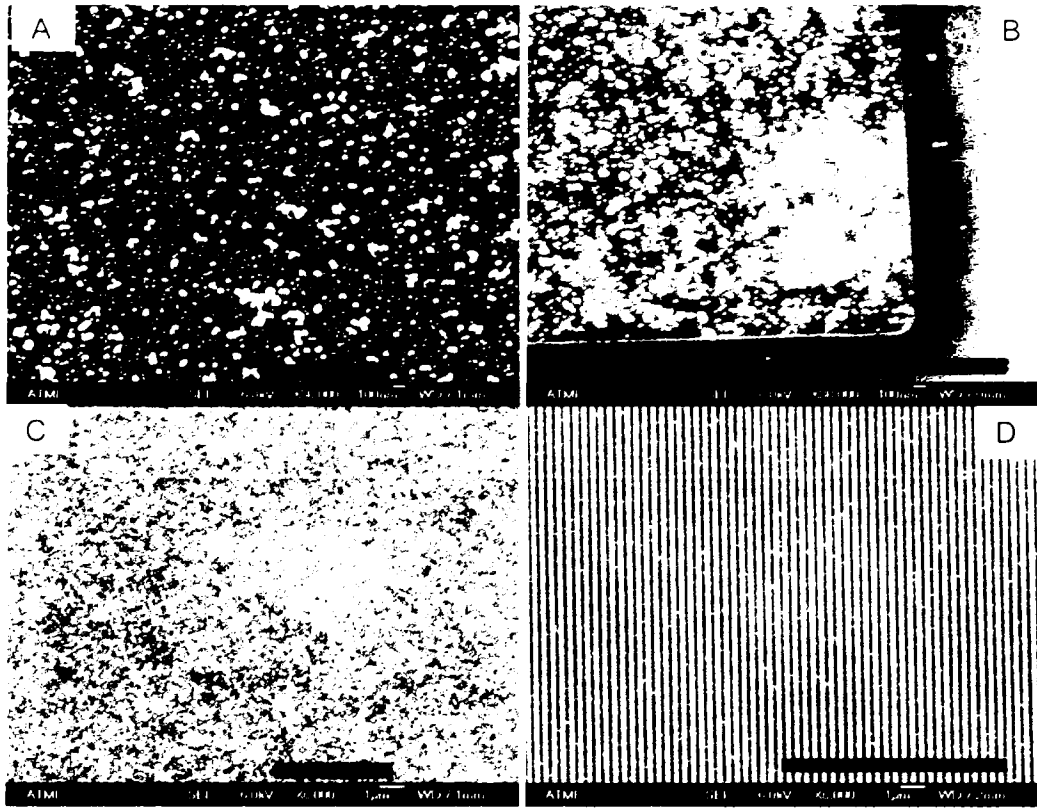


16

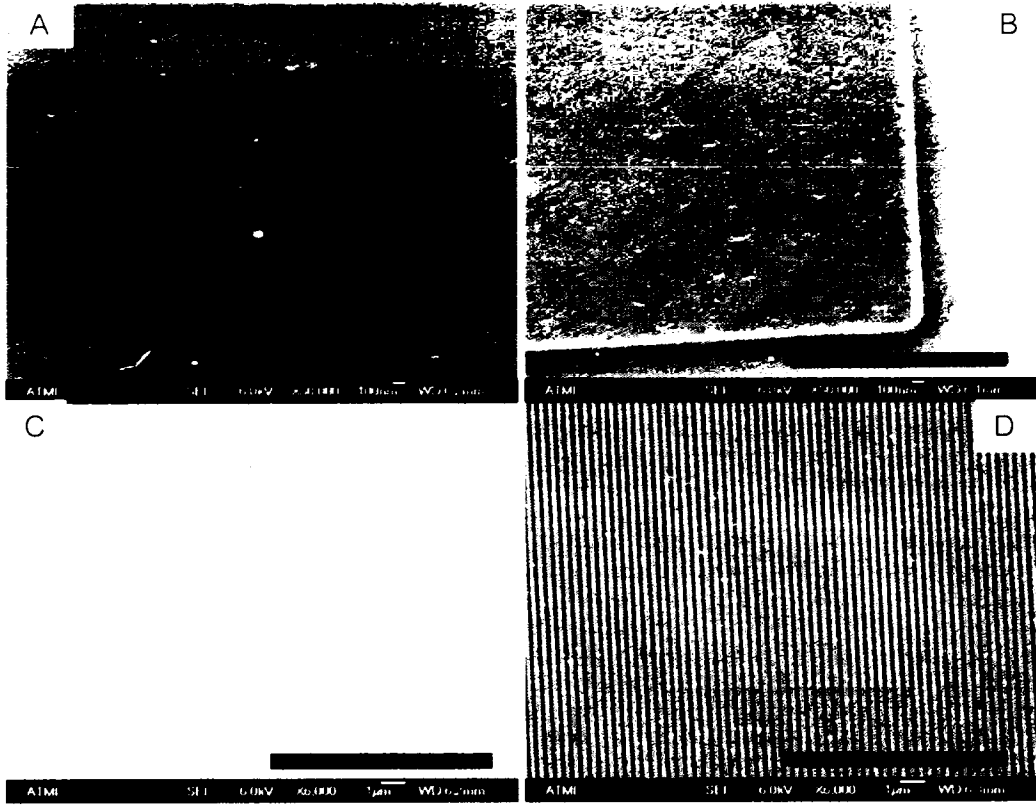
10/21



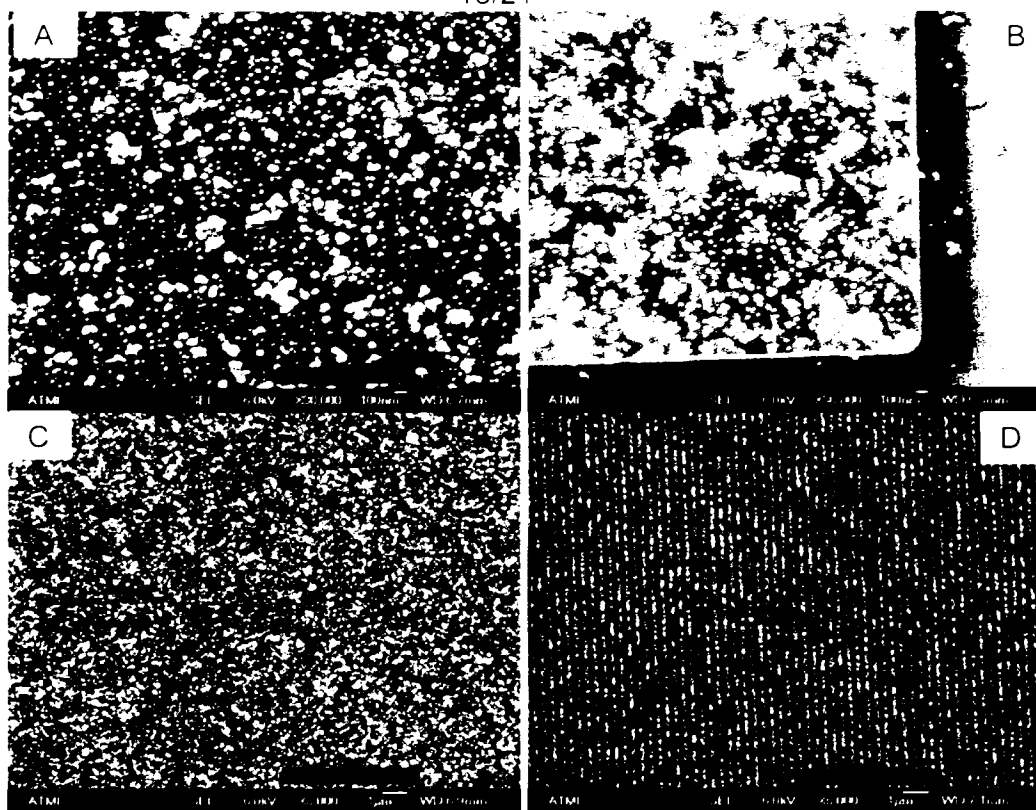
11/21



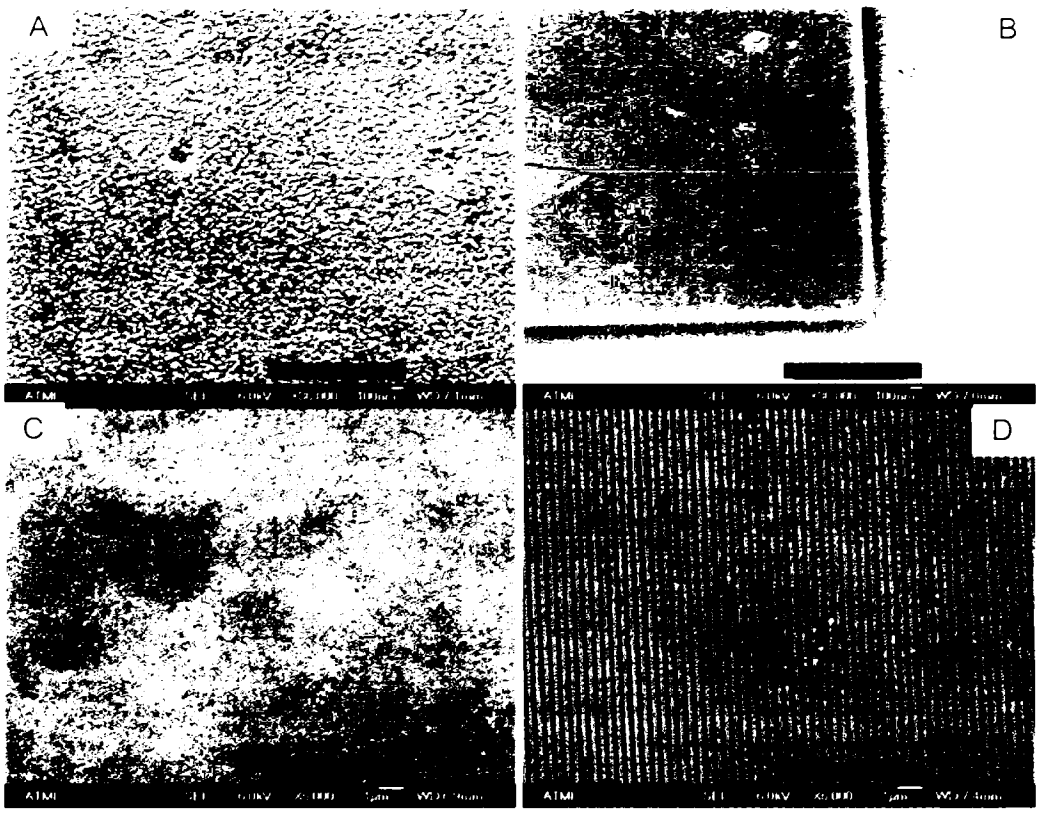
12/21



13/21

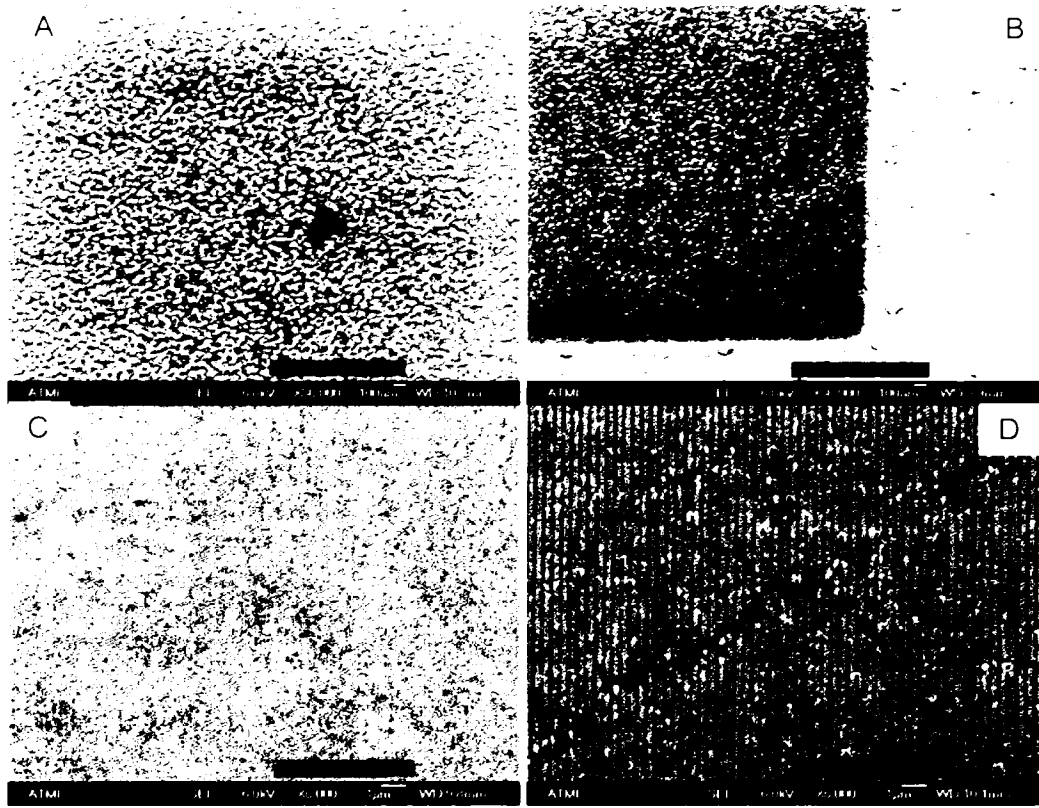


14/21



21

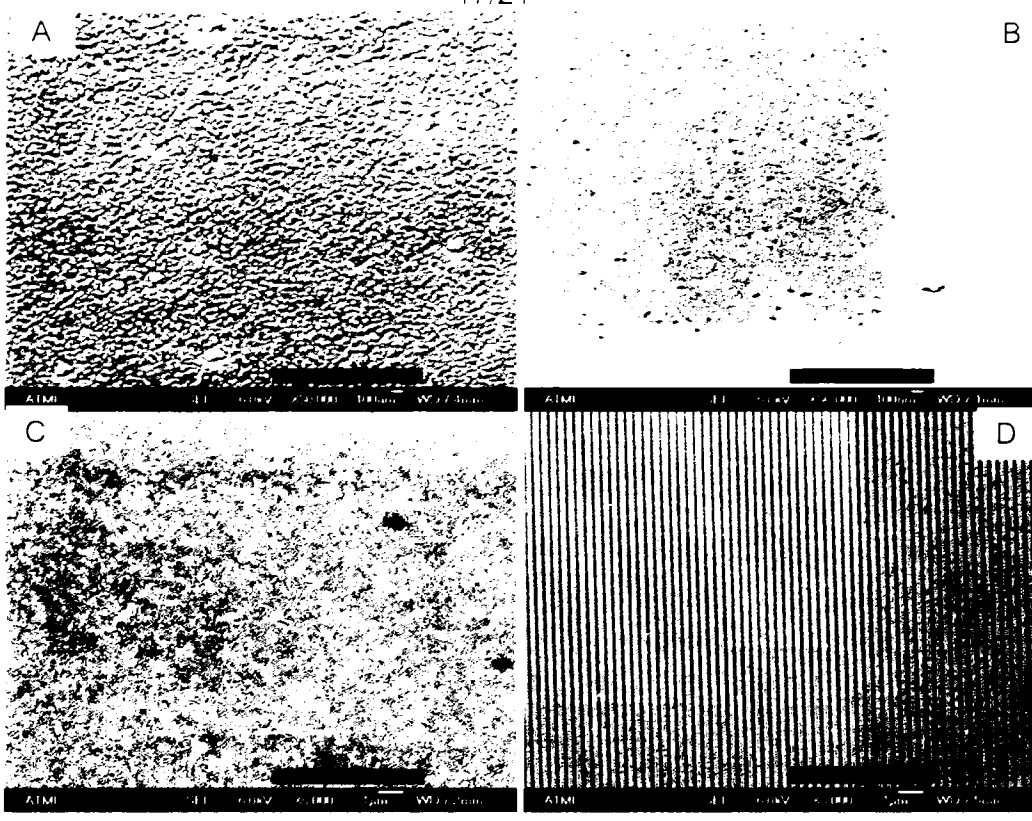
15/21

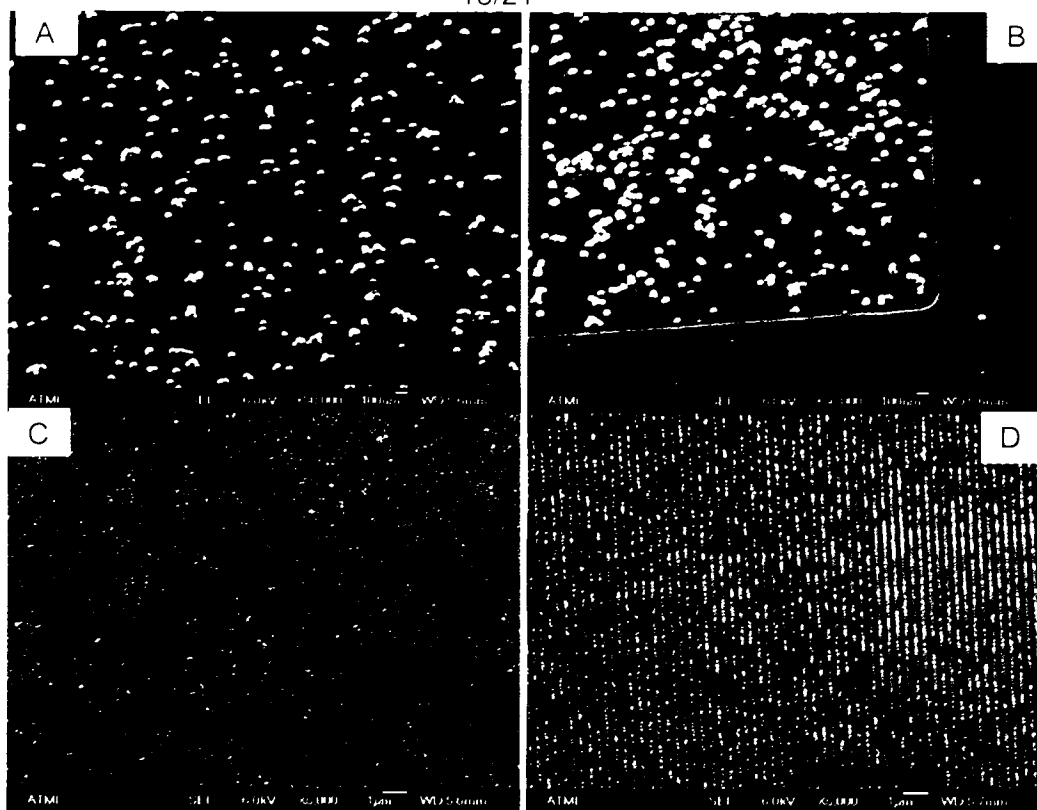


16/21

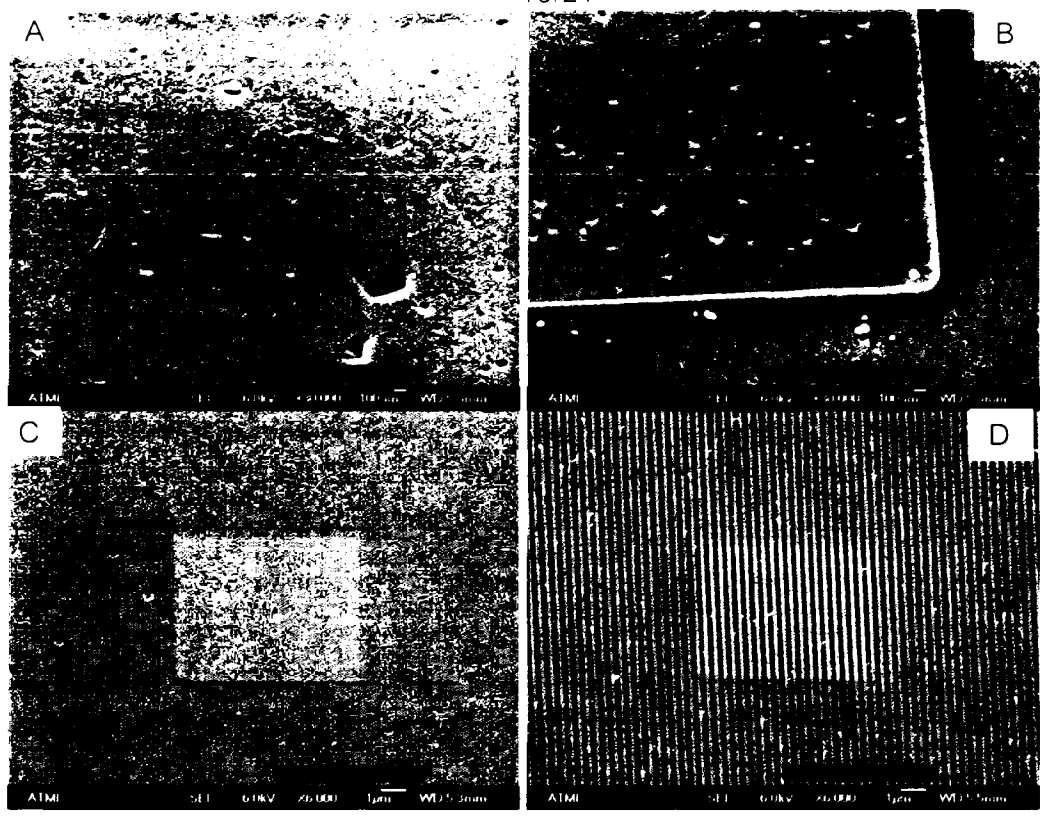


17/21

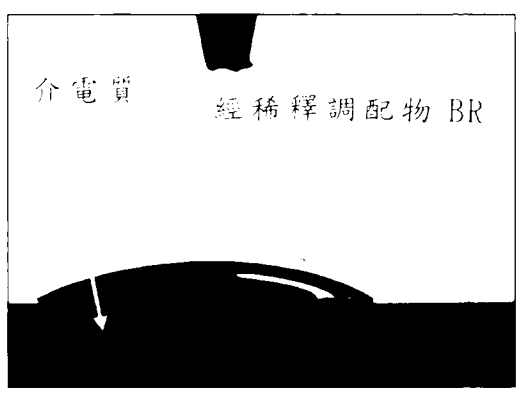




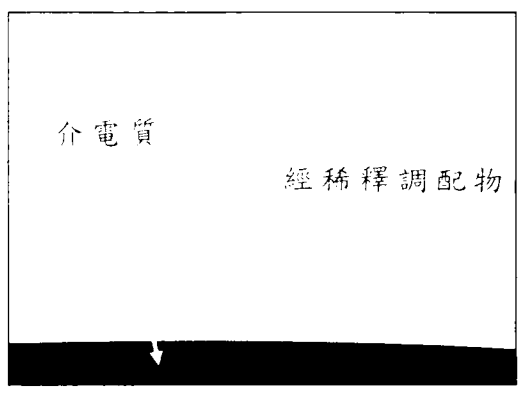
19/21



26



27A



27B

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3B) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

十、申請專利範圍：

1. 一種鹼性水性清洗組成物，其包含至少一胺、至少一鈍化劑、及水；其中該至少一鈍化劑包含選自由以下化合物所組成之群之物種：1, 2, 4-三唑(TAZ)、甲苯三唑、3-胺基-5-巰基-1, 2, 4-三唑、1-胺基-1, 2, 4-三唑、1-胺基-1, 2, 3-三唑、1-胺基-5-甲基-1, 2, 3-三唑、3-胺基-1, 2, 4-三唑、3-巰基-1, 2, 4-三唑、3-異丙基-1, 2, 4-三唑、萘并三唑、2-巰基萘并咪唑(MBI)、2-巰基萘并噻唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-巰基噻唑啉、5-胺基四唑(ATA)、5-胺基-1, 3, 4-噻二唑-2-硫醇、2, 4-二胺基-6-甲基-1, 3, 5-三吡啶、噻唑、三吡啶、甲基四唑、1, 3-二甲基-2-咪唑啉酮、1, 5-五亞甲基四唑、1-苯基-5-巰基四唑、二胺甲基三吡啶、咪唑啉硫酮、4-甲基-4H-1, 2, 4-三唑-3-硫醇、5-胺基-1, 3, 4-噻二唑-2-硫醇、萘并噻唑、磷酸三甲苯酯、咪唑、吡啶二唑、苯甲酸、苯甲酸銨及其之組合，及其中該鹼性水性清洗組成物係適用於自具有後段化學機械拋光(CMP)殘留物及污染物之微電子裝置上清洗該殘留物及污染物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鹼性水性清洗組成物，其包含至少一還原劑。

3. 如申請專利範圍第 2 項之鹼性水性清洗組成物，其中，該至少一還原劑包含抗壞血酸。

4. 如申請專利範圍第 2 項之鹼性水性清洗組成物，其進一步包含至少一額外的還原劑。

5. 如申請專利範圍第 1 項之鹼性水性清洗組成物，其中，該至少一胺包含選自由以下化合物所組成之群之胺化合物：單乙醇胺、N-甲基乙醇胺(NMEA)、胺乙基乙醇胺、N-甲基胺基乙醇、1-胺基-2-丙醇、胺基乙氧乙醇、二乙醇胺、單異丙醇胺、異丁醇胺、三伸乙二胺及其之組合。

6. 如申請專利範圍第 5 項之鹼性水性清洗組成物，其進一步包含選自由以下化合物所組成之群之第三胺：三乙醇胺、甲基二乙醇胺、三乙胺、N,N-二甲基甘醇胺、N,N-二甲基二甘醇胺及五甲基二伸乙三胺。

7. 如申請專利範圍第 4 項之鹼性水性清洗組成物，其中，該至少一額外的還原劑包含選自由以下化合物所組成之群之酸：異抗壞血酸、抗壞血酸衍生物、五倍子酸及其之組合。

8. 如申請專利範圍第 1 項之鹼性水性清洗組成物，其包含至少一第四級鹼，其中該至少一第四級鹼具有式 $(NR^1R^2R^3R^4)OH$ ，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 可彼此相同或不同，且各係獨立選自由氫、 C_1 - C_{10} 烷基及芳基所組成之群。

9. 如申請專利範圍第 8 項之鹼性水性清洗組成物，其中，該至少一第四級鹼係選自由膽鹼、氫氧化四丁銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四甲銨、氫氧化四丙銨、及其之組合所組成之群。

10. 如申請專利範圍第 8 項之鹼性水性清洗組成物，其中，該至少一第四級鹼包含氫氧化四甲銨(TMAH)。

11. 如申請專利範圍第 1 項之鹼性水性清洗組成物，其

進一步包含至少一表面活性劑。

12. 如申請專利範圍第 1 項之鹼性水性清洗組成物，其中，該微電子裝置包括選自由半導體基板、平面顯示器及微機電系統(MEMS)所組成之群之物件。

13. 如申請專利範圍第 1 項之鹼性水性清洗組成物，其 pH 為 9 至 12 之範圍內。

14. 如申請專利範圍第 1 項之鹼性水性清洗組成物，其中，該後段 CMP 殘留物及污染物包括選自由以下物質所組成之群之材料：來自 CMP 拋光漿液之顆粒、存在於 CMP 拋光漿液中之化學物質、CMP 拋光漿液之反應副產物、富含碳之顆粒、拋光墊顆粒、刷的脫落顆粒、設備構造材料之顆粒、銅及銅之氧化物。

15. 如申請專利範圍第 1 項之鹼性水性清洗組成物，其中，該至少一鈍化劑包含 1, 2, 4-三唑。

16. 如申請專利範圍第 1 項之鹼性水性清洗組成物，其中，該清洗組成物係以 5:1 至 50:1 之範圍稀釋。

17. 如申請專利範圍第 1 項之鹼性水性清洗組成物，其係選自由調配物 BA-BG 及 BL-CI 所組成之群，其中所有百分比係以調配物總重量為基準以重量計：

調配物 BA MEA 7.2%，TMAH 4%，抗壞血酸 1.6%，五倍子酸 2.8%，EDTA 0.01%，DI 水 84.4%；

調配物 BB MEA 7.2%，TMAH 4%，抗壞血酸 1.6%，TAZ 1%，五倍子酸 2.8%，EDTA 0.01%，DI 水 83.4%；

調配物 BC MEA 7.2%，TMAH 4%，抗壞血酸 1.6%，TAZ 3%，

五倍子酸 2.8%，EDTA 0.01%，DI 水 81.4%；

調配物 BD MEA 7.2%，TMAH 4%，抗壞血酸 1.6%，TAZ 5%，
五倍子酸 2.8%，EDTA 0.01%，DI 水 74.4%，pH 10.3；

調配物 BE MEA 8.8%，TMAH 4.9%，抗壞血酸 3.43%，
TAZ 1.96%，DI 水 80.91%；

調配物 BF MEA 4.5%，TMAH 2.5%，抗壞血酸 1.75%，
TAZ 1%，DI 水 90.25%，pH 11.4；

調配物 BG MEA 4.5%，TMAH 2.5%，抗壞血酸 1%，五倍
子酸 1.75%，TAZ 1%，DI 水 89.25%，pH 10.8；

調配物 BL MEA 7.2%，TMAH 4%，抗壞血酸 1.6%，五倍
子酸 2.8%，ATA 1.2%，EDTA 0.01%，DI 水 83.2%；

調配物 BM MEA 7.2%，TMAH 4%，抗壞血酸 1.6%，五倍
子酸 2.8%，ATA 6.1%，EDTA 0.01%，DI 水 78.3%；

調配物 BN MEA 9%，TMAH 2.5%，抗壞血酸 3.5%，TAZ
1.0%，DI 水 84.0%；

調配物 BO MEA 4.5%，TMAH 2.5%，抗壞血酸 1.75%，
TAZ 5.0%，DI 水 86.25%；

調配物 BP MEA 9%，TMAH 2.5%，抗壞血酸 3.5%，TAZ
5.0%，DI 水 80.0%；

調配物 BQ MEA 9%，TMAH 5%，抗壞血酸 3.5%，TAZ 2.0%，
DI 水 81.5%，pH 11.6；

調配物 BR MEA 9%，TMAH 5%，抗壞血酸 2%，五倍子酸
3.5%，TAZ 2%，DDBSA 0.11%，DI 水 78.39%；

調配物 BS MEA 9%，TMAH 5%，抗壞血酸 2%，五倍子酸

3.5%，TAZ 2%，NATROSOL® 250 0.1%，DI 水 78.4%；

調配物 BT MEA 9%，TMAH 5%，抗壞血酸 3.5%，TAZ 2%，
NATROSOL® 250 0.1%，DI 水 80.4%；

調配物 BU MEA 9%，TMAH 5%，抗壞血酸 3.5%，TAZ 2%，
KLUCEL® EF 0.1%，DI 水 80.4%；

調配物 BV MEA 8.82%，TMAH 4.9%，抗壞血酸 3.43%，
TAZ 1.96%，NATROSOL® 250 1.00%，DI 水 79.89%；

調配物 BW MEA 8.82%，TMAH 4.9%，抗壞血酸 3.43%，
TAZ 1.96%，NATROSOL® 250 0.50%，DI 水 80.39%；

調配物 BX MEA 8.82%，TMAH 4.9%，抗壞血酸 3.43%，
TAZ 1.96%，KLUCEL® EF 1.00%，DI 水 79.89%；

調配物 BY MEA 8.82%，TMAH 4.9%，抗壞血酸 3.43%，
TAZ 1.96%，KLUCEL® EF 0.50%，DI 水 80.39%；

調配物 BZ MEA 10.29%，TMAH 5.71%，抗壞血酸 4.00%，
TAZ 2.29%，KLUCEL® EF 1.14%，DI 水 76.57%；

調配物 CA MEA 9%，抗壞血酸 3.5%，TAZ 2%，十二基
苯磺酸 0.11%，DI 水 85.39%；

調配物 CB MEA 8.82%，TMAH 4.9%，抗壞血酸 3.43%，
TAZ 1.96%，十二基苯磺酸 0.11%，DI 水 80.78%，pH 12.0；

調配物 CC 9 重量%單乙醇胺，5 重量%氫氧化四甲銨，
3.5 重量%抗壞血酸，82.5 重量% H₂O；

調配物 CD 9 重量%單乙醇胺，5 重量%氫氧化四甲銨，
3.5 重量%五倍子酸，82.5 重量% H₂O；

調配物 CE 9 重量%單乙醇胺，5 重量%氫氧化四甲銨，

3.5 重量%五倍子酸，2% 1,2,4-三唑，80.5 重量% H₂O；

調配物 CF 11 重量% 1-胺基-2-丙醇，5 重量% 氫氧化四甲銨，3.5 重量% 五倍子酸，2 重量% 抗壞血酸，78.5 重量% H₂O；

調配物 CG 11 重量% 1-胺基-2-丙醇，5 重量% 氫氧化四甲銨，3.5 重量% 五倍子酸，2 重量% 抗壞血酸，2% 1,2,4-三唑，76.5 重量% H₂O；

調配物 CH 7.2 重量% 單乙醇胺，4 重量% 氫氧化四甲銨，2.8 重量% 五倍子酸，1.6 重量% 抗壞血酸，84.4 重量% H₂O；

調配物 CI 7.2 重量% 單乙醇胺，4 重量% 氫氧化四甲銨，2.8 重量% 五倍子酸，1.6 重量% 抗壞血酸，2% 1,2,4-三唑，82.4 重量% H₂O。

18. 一種套組，其包括容納於一或多個容器中之用於形成鹼性水性清洗組成物之一或多個以下試劑，該一或多個試劑係選自由至少一胺、至少一鈍化劑所組成之群；其中該至少一鈍化劑包含選自由以下化合物所組成之群之物種：1,2,4-三唑(TAZ)、甲苯三唑、3-胺基-5-巰基-1,2,4-三唑、1-胺基-1,2,4-三唑、1-胺基-1,2,3-三唑、1-胺基-5-甲基-1,2,3-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3-巰基-1,2,4-三唑、3-異丙基-1,2,4-三唑、萘并三唑、2-巰基萘并咪唑(MBI)、2-巰基萘并噻唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-巰基噻唑啉、5-胺基四唑(ATA)、5-胺基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡、噻唑、三吡、甲基四唑、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,5-五亞甲基四唑、

1-苯基-5-巰基四唑、二胺甲基三吡啶、咪唑啉硫酮、4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇、5-胺基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、苯并噻唑、磷酸三甲苯酯、咪唑、吡二唑、苯甲酸、苯甲酸銨及其之組合，且其中該套組適於形成申請專利範圍第1項之鹼性水性清洗組成物。

19. 如申請專利範圍第18項之套組，其中，該鹼性水性清洗組成物包含至少一還原劑，且其中該還原劑包含抗壞血酸。

20. 如申請專利範圍第18項之套組，其中，該清洗組成物係以5:1至50:1之範圍稀釋。

21. 一種自具有殘留物及污染物之微電子裝置上清洗該殘留物及污染物之方法，該方法包括使微電子裝置與鹼性水性清洗組成物接觸足夠的時間，以自微電子裝置至少部分清洗該殘留物及污染物，其中該鹼性水性清洗組成物包含至少一胺、至少一鈍化劑、及水，其中該至少一鈍化劑包含選自由以下化合物所組成之群之物種：1,2,4-三唑(TAZ)、甲苯三唑、3-胺基-5-巰基-1,2,4-三唑、1-胺基-1,2,4-三唑、1-胺基-1,2,3-三唑、1-胺基-5-甲基-1,2,3-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3-巰基-1,2,4-三唑、3-異丙基-1,2,4-三唑、萘并三唑、2-巰基苯并咪唑(MBI)、2-巰基苯并噻唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-巰基噻唑啉、5-胺基四唑(ATA)、5-胺基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡啶、噻唑、三吡啶、甲基四唑、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,5-五亞甲基四唑、1-苯基-5-

巰基四唑、二胺甲基三吡啶、咪唑啉硫酮、4-甲基-4H-1, 2, 4-三唑-3-硫醇、5-胺基-1, 3, 4-噻二唑-2-硫醇、苯并噻唑、磷酸三甲苯酯、咪唑、吡二唑、苯甲酸、苯甲酸銨及其之組合。

22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，該殘留物及污染物包括選自由以下物質所組成之群之後段 CMP 殘留物及污染物：來自 CMP 拋光漿液之顆粒、存在於 CMP 拋光漿液中之化學物質、CMP 拋光漿液之反應副產物、富含碳之顆粒、拋光墊顆粒、刷的脫落顆粒、設備構造材料之顆粒、銅及銅之氧化物。

23. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，該接觸時間係進行 15 秒至 5 分鐘。

24. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，該接觸溫度係在 20°C 至 50°C 範圍內進行。

25. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，該鹼性水性清洗組成物包含至少一還原劑。

26. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中，該至少一還原劑包含抗壞血酸。

27. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中，該鹼性水性清洗組成物包含至少一額外的還原劑，其包含選自由以下化合物所組成之群之酸：異抗壞血酸、抗壞血酸衍生物、五倍子酸及其之組合。

28. 如申請專利範圍第 21 項之方法，

其中，該至少一胺包含選自由以下化合物所組成之群之

胺化合物：單乙醇胺、N-甲基乙醇胺(NMEA)、胺乙基乙醇胺、N-甲基胺基乙醇、胺基乙氧乙醇、二乙醇胺、1-胺基-2-丙醇、單異丙醇胺、異丁醇胺、三伸乙二胺及其之組合。

29. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，該鹼性水性移除組成物包含至少一第四級鹼，其中該至少一第四級鹼具有式 $(NR^1R^2R^3R^4)OH$ ，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 可彼此相同或不同，且各係獨立選自由氫、 C_1 - C_{10} 烷基及芳基所組成之群。

30. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，該組成物之 pH 在 9 至 12 範圍內。

31. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，該微電子裝置係選自由半導體基板、平面顯示器及微機電系統(MEMS)所組成之群之物件。

32. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其進一步包括在使用時或使用前以溶劑稀釋該鹼性水性清洗組成物。

33. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中，該溶劑包含水。

34. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，該微電子裝置包括含銅材料。

35. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，該接觸包括選自由以下所組成之群之程序：將清洗組成物噴塗於微電子裝置之表面上；將微電子裝置浸泡於足夠量的清洗組成物中；使微電子裝置之表面與經清洗組成物飽和之另一材

料接觸；及使微電子裝置與循環的清洗組成物接觸。

36. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其進一步包括在與清洗組成物接觸之後以去離子水沖洗微電子裝置。

37. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，該微電子裝置包含鈷。

38. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，該後段 CMP 殘留物及污染物包含鈷。

2008 12 1

95.14

4/21

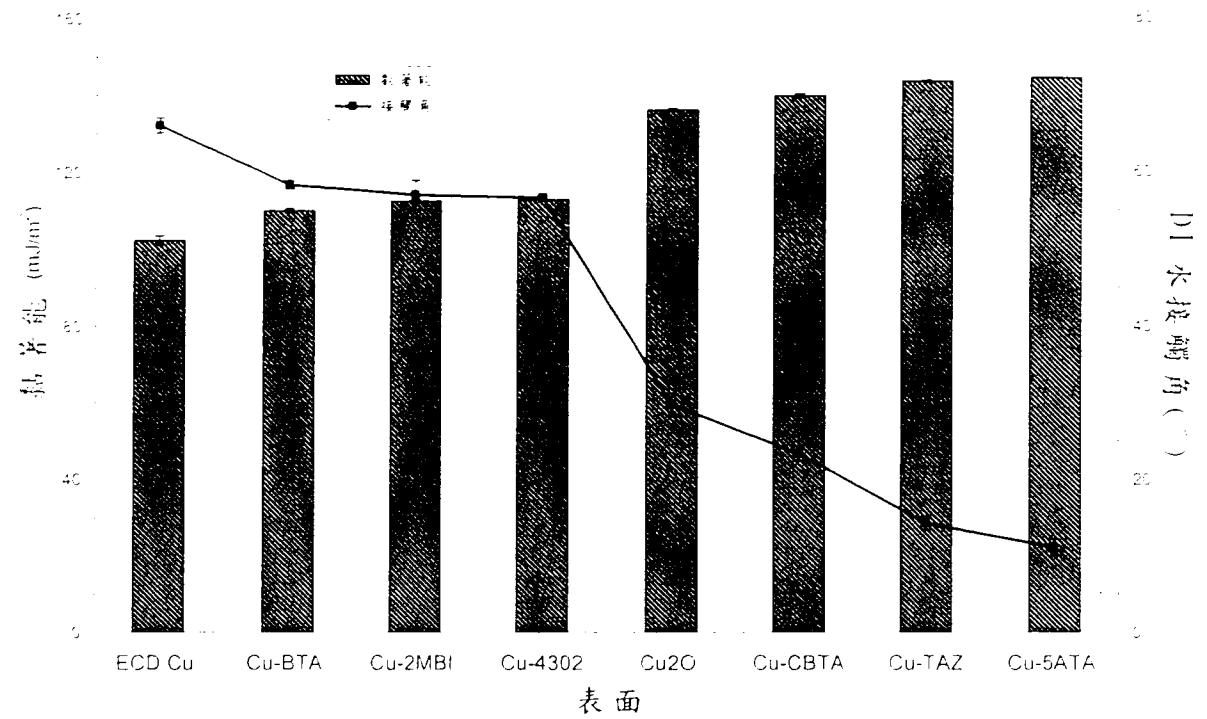


圖 6

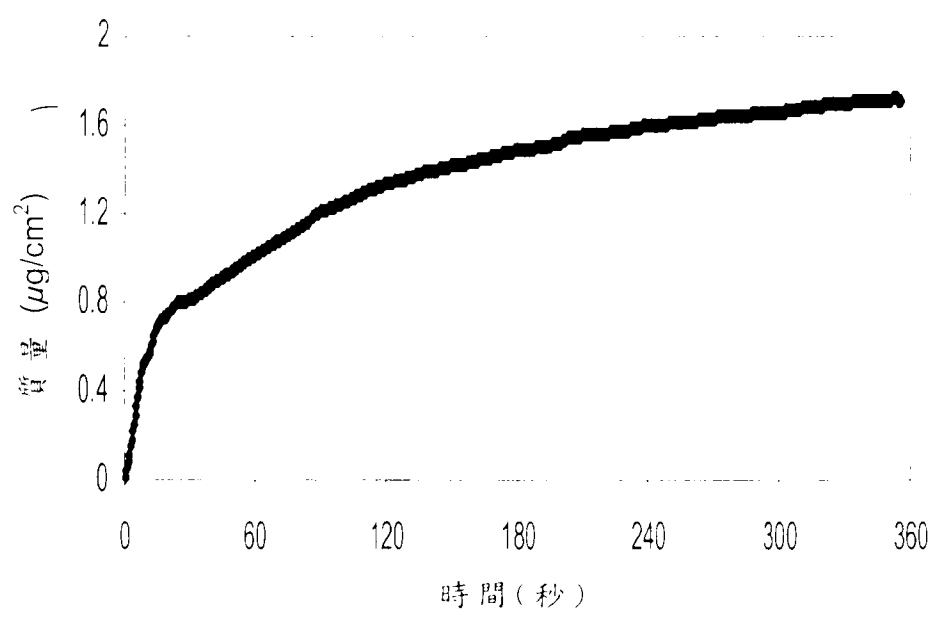


圖 7

5/21

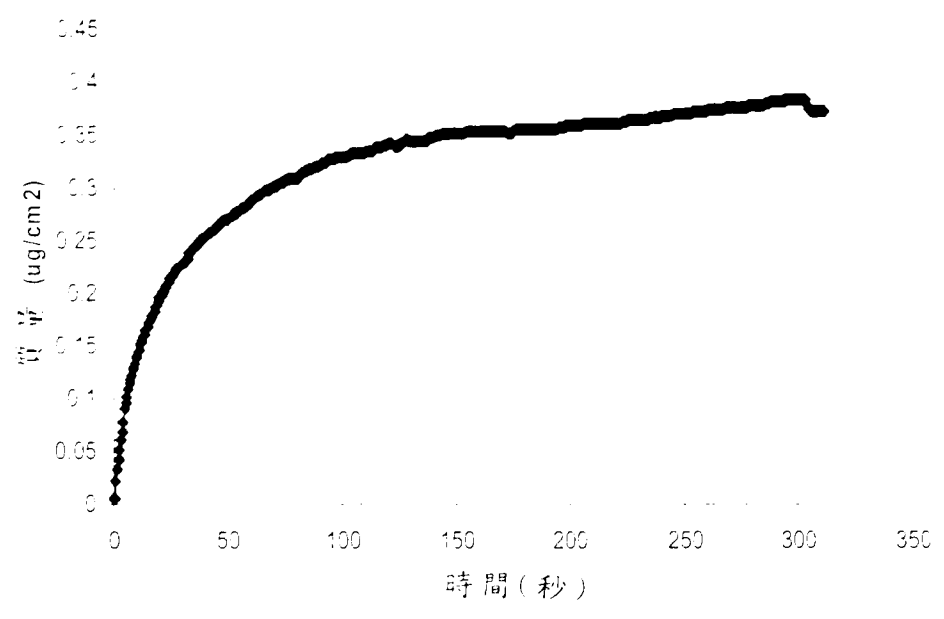


圖 8

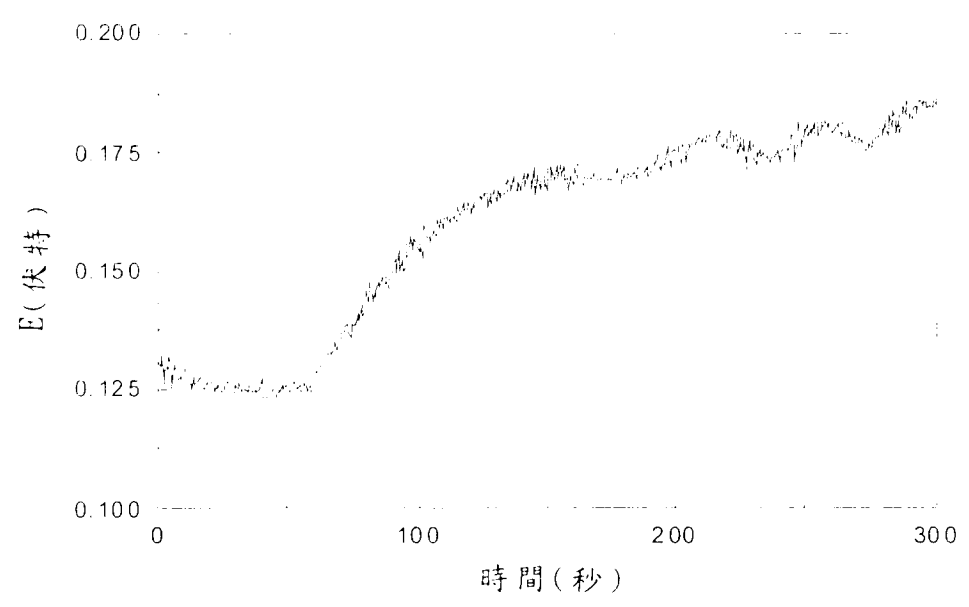


圖 9

6/21

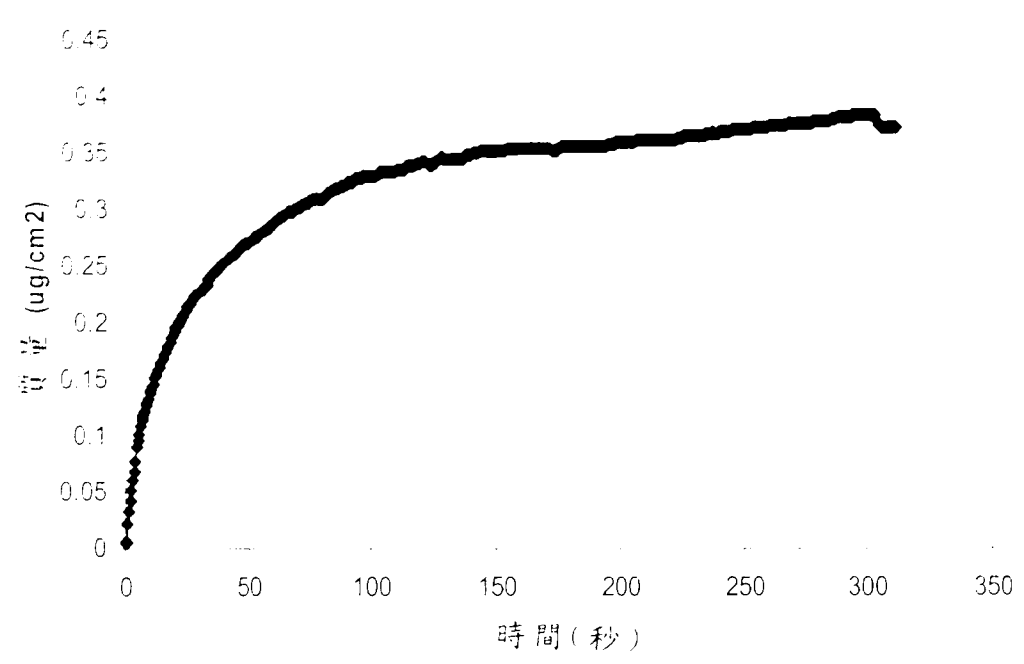


圖 10

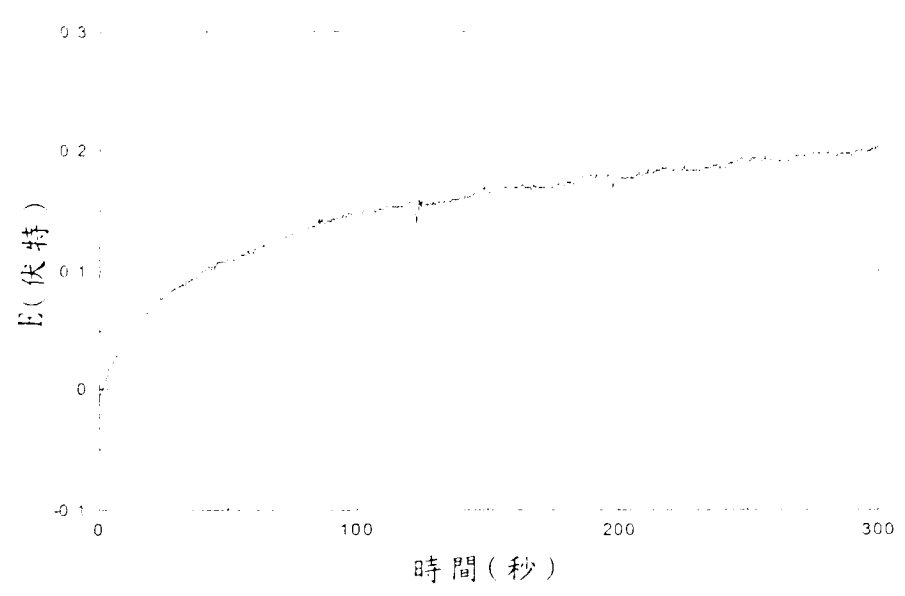


圖 11

7/21

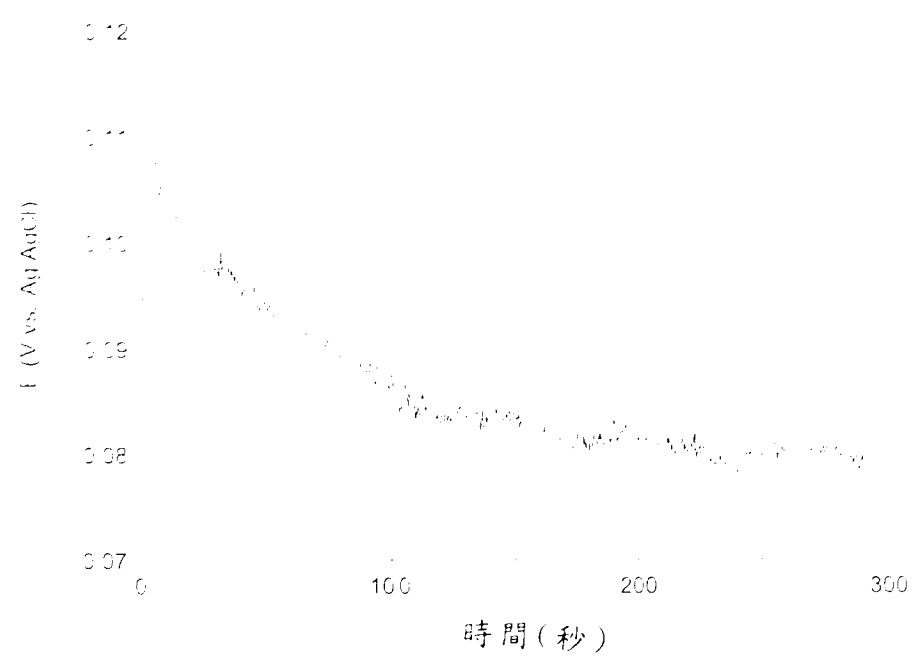


圖 12

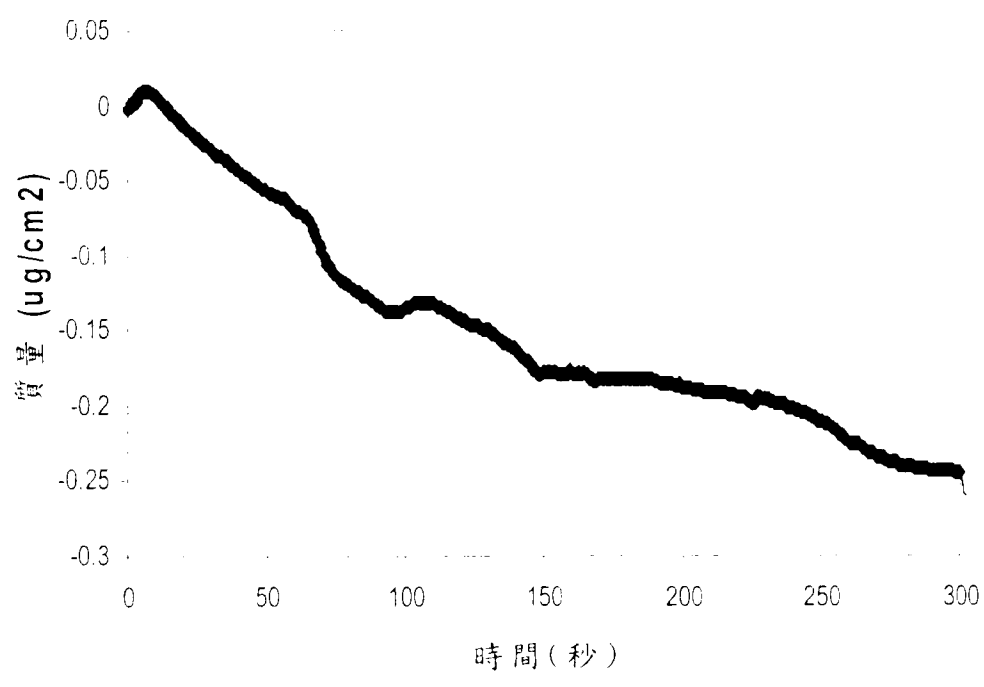
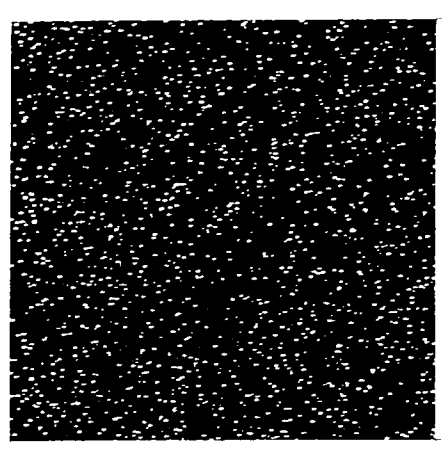
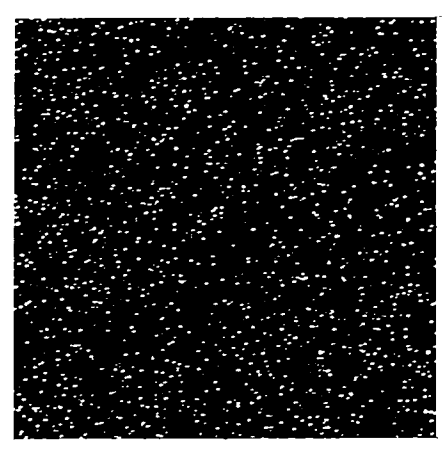


圖 13

20/21

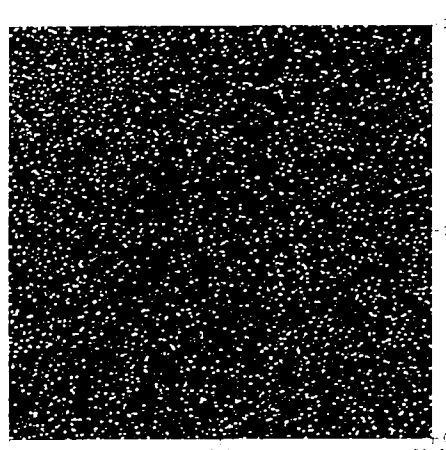


之前



之後

28



之前



之後

29

21/21

利用 Xps 測得之 N/Cu 比

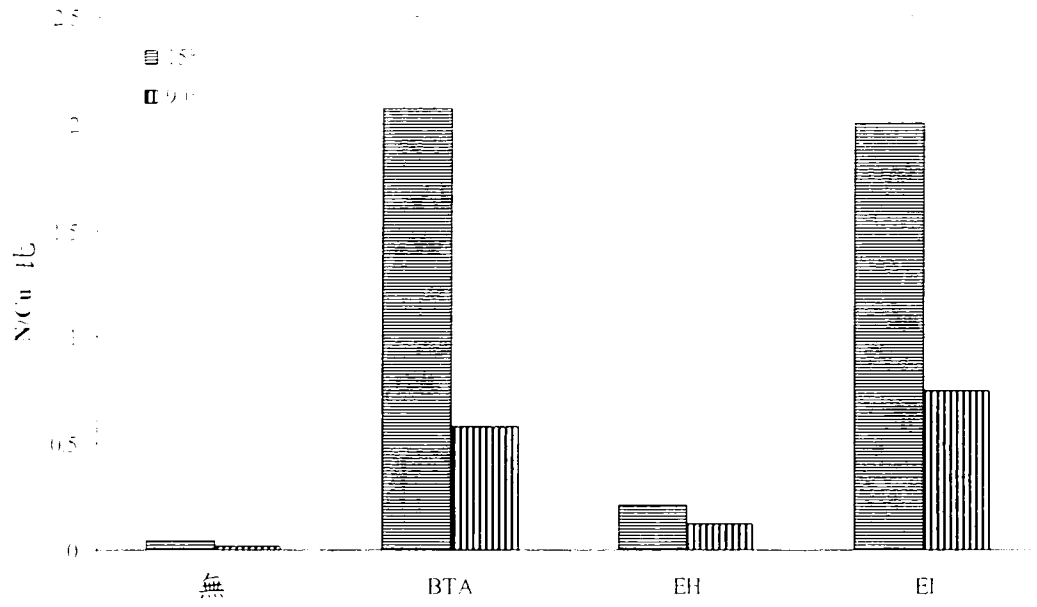


圖 30