[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
H01L 21/304
H01L 21/306 H01L 21/30
H01L 21/768 H01L 21/28

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99106300.7

[43]公开日 1999年12月15日

[11]公开号 CN 1238554A

[22]申请日 99.4.16 [21]申请号 99106300.7
[30]优先权
[32]98.4.16 [33]US [31]09/061,565
[71]申请人 西门子公司
地址 联邦德国慕尼黑
共同申请人 国际商业机器公司
[72]发明人 R·拉马尚德兰 W·纳茨勒
M·古特舍 赫津弘之 C·余

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 魏金玺 钟守期

权利要求书2页 说明书6页 附图页数4页

[54]发明名称 在铝/铜金属线路上除去活性离子蚀刻后的聚合物

[57]摘要

一种除去半导体或微电子复合结构的Al/Cu金属线路上的活性离子蚀刻后的侧壁聚合物轨迹的方法,包括:1)将蚀刻气体和酸性中和气体的混合物供入真空室,其中所述的复合结构被支撑,形成在RIE加工的Al/Cu金属线路上留下的侧壁聚合物轨迹的水溶性物质;用去离子水除去水溶性物质;和通过用只有水的等离子体方法或化学后续蚀刻方法从所述的复合结构除去光致抗蚀剂;或2)在进行RIE加工之前,用只有水的等离子体方法剥去半导体或微电子复合结构的光致抗蚀剂层;将蚀刻气体和酸性中和气体的混合物供入真空室,其中所述的复合结构被支撑,形成在RIE加工的Al/Cu金属线路上留下的侧壁聚合物轨迹的水溶性物质;和用去离子水除去水溶性物质。

ISSN1008-4274

99.04.19

权 利 要 求 书

1. 一种除去半导体或微电子复合结构的Al/Cu金属线路上活性离子蚀刻后的侧壁聚合物轨迹的方法，包括：

将蚀刻气体和酸性中和气体的混合物供入真空室，其中所述的复合结构被支撑，形成在RIE加工的Al/Cu金属线路上留下的侧壁聚合物轨迹的水溶性物质；用去离子水除去水溶性物质；和通过用只有水的等离子体方法或化学后续蚀刻方法从所述的复合结构除去光致抗蚀剂。

2. 根据权利要求1的方法，其中所述复合结构包括氧化硅层间电介质、阻挡层、金属堆积层和光致抗蚀剂层。

3. 根据权利要求2的方法，其中所述蚀刻气体是HF和所述酸性中和气体是NH_3。

4. 根据权利要求3的方法，其中在大于200℃的温度下除去所述的光致抗蚀剂。

5. 根据权利要求1的方法，其中所述的蚀刻气体和所述酸性中和气体的混合物是以等离子体形式存在的。

6. 一种除去半导体或微电子复合结构的Al/Cu金属线路上的离子蚀刻后的侧壁聚合物轨迹的方法，包括：

在进行RIE加工之前，用只有水的等离子体方法剥去半导体或微电子复合结构的光致抗蚀剂层；

将蚀刻气体和酸性中和气体的混合物供入真空室，其中所述的复合结构被支撑，形成在RIE加工的Al/Cu金属线路上留下的侧壁聚合物轨迹的水溶性物质；和

用去离子水除去水溶性物质。

7. 根据权利要求6的方法，其中在大约175－275℃的温度下进行只有水的等离子体方法以限制侧壁聚合物的厚度。

8. 根据权利要求7的方法，其中所述复合结构包括氧化硅层间电介质、阻挡层、金属堆积层和光致抗蚀剂层。

9. 根据权利要求8的方法，其中所述蚀刻气体是HF和所述酸性中和气体是NH_3。

99.04.19

10. 根据权利要求 6 的方法，其中所述的蚀刻气体和所述酸性中和气体的混合物是以等离子体形式存在的。

说　明　书

在铝/铜金属线路上除去活性离子蚀刻后的聚合物

本发明涉及一种使用含有蚀刻气体和酸性中和气体的化学混合物除去在半导体结构或微电子装置的Al/Cu金属线路上形成的RIE后聚合物轨迹的改进方法。更准确地说，该改进方法包括使用以气体或等离子体形式引入的侵蚀剂和酸性中和剂的混合物除去在进行金属（Al/Cu）活性离子蚀刻方法之后留下的侧壁聚合物，其中侵蚀剂是氟基物质如HF，和酸性中和剂是化学品如NH_3。

在ULSI（超大规模集成电路）装置中，通过亚微米通路孔实现在金属层之间的电连接。这些通路孔通常是使用CF_4或CHF_3和使用惰性气体混合物，使用各向异性的活性离子蚀刻（RIE）方法，通过侵蚀层间电介质（ILD）形成的。

在具有层间电介质为二氧化硅、阻挡层、金属堆积层和光致抗蚀剂的复合结构的RIE加工中，在光致抗蚀剂曝光和产生之后，本性主要为无机物的不溶性聚合物形成侧壁和一些化学成分是Al、Si、Ti、O、C和Cl。

目前，使用含铬的磷酸罐浴或其他溶剂基化学方法来进行金属活性离子蚀刻后的清洗。此外，在完成RIE加工和湿清洗步骤之间需要大约4小时。

目前的化学湿法清洗加工存在如下的一些缺点：

1)酸基化学方法（其中没有任何HF）不足以除去高硅含量（在位于支撑体区域的金属垫片中发现的）的聚合物轨迹；和

2)溶剂基化学方法通常需要较长的处理时间（与一般的酸基清洗需要2－4分钟相比大约为10分钟）和一般由于成本和环境需要处理的原因而阻碍使用。

在US5282925中公开了使用HF和NH_3的气体混合物蚀刻精确数量的二氧化硅和其他形式的掺杂氧化硅的装置和方法。这些方法包括：容许含有气体的反应物进入真空室到具有要蚀刻的材料的基层上在基层材料的表面上形成反应物膜；以基层材料的精确数量控制需蚀刻材料的表面上薄膜的组成和停留时间；和从室内和基层的表面上除去任何不需要的反应物和反应产物。

US5129958公开了一种在半导体水处理装置中清洗CVD沉积室的方法，包括用一种或多种还原气体与来自等离子体清洗氟步骤中的残留在其中的氟残留物

接触。

在Tong等人著的《电化学协会科研报告集》（Electrochemical Society Proceedings），第95－20卷，第235－242页中公开了通过汽相HF清洗除去聚合的/硅酸盐残留物和减小内部金属通路孔的接触电阻。蒸汽HF处理减小金属与通路的接触电阻，是由于在通路基处，蒸汽HF和Al/Al_2O_3之间反应形成的AlF_3的存在缘故。

US4159917公开了在硅半导体装置的制造方法中，利用氧化氮和氯化氢的无水清洗气体混合物与分子氮的载气一起在850－1100℃的温度范围内清洗半导体材料。

US5296093公开了一种除去在集成电路结构的形成中蚀刻聚硅层后残留的残留物的方法，其中，将先前的RIE蚀刻结构浸入HF浴中代替除去聚合的含硅/氧化物的残留物，在完成RIE蚀刻除去此残留物之后，用含铵碱/过氧化物的水溶液处理RIE蚀刻的结构。

在清洗RIE蚀刻材料的领域中，需要缩短在完成RIE方法和湿清洗步骤之间的大约4小时的时间。

换句话说，借助于各向异性的活性离子蚀刻（RIE）方法通过蚀刻层间电介质（ILD），在形成通路孔的活性离子蚀刻（RIE）方法的领域中，需要避免在RIE和湿清洗以及湿化学清洗法之间的连接时间。

本发明的一个目的是使用蚀刻气体和酸性中和气体的混合物作为清洗气体除去在Al/Cu金属线路上形成的活性离子蚀刻后的聚合物轨迹。

本发明的另一个目的是提供一种不包括使用湿化学清洗法的金属蚀刻后清洗方法。

本发明的另一个目的是提供一种通过使用气相化学的后金属蚀刻方法，其仅使用去离子水（DIW），省去了使用湿化学清洗法以及缩短了目前在金属蚀刻和清洗之间存在的时间或间隔。

本发明的另的一个目的是提供使用氟基侵蚀剂如HF和酸性中和剂如NH_3的气相化学法除去在Al/Cu金属线路上形成的活性离子蚀刻后的聚合物轨迹。

本发明的另一个目的是提供一种通过使用HF和NH_3的气体混合物将聚合物轨迹化学地改性成水溶性物质，除去在Al/Cu金属线路上的活性离子蚀刻后的聚合物轨迹，然后使用去离子水漂洗，除去水溶性的聚合物轨迹。

本发明的另一个目的是抑制金属 Al/Cu 线路的腐蚀，通过使用 NH_3 中和氯化物组份或者用氟化物交换氯化物组份来中和在轨迹中引起腐蚀的活性氯化物组份，以除去活性离子蚀刻后的聚合物轨迹。

本发明的另一个目的是使用集成方法有效除去在 Al/Cu 金属线路上的活性离子蚀刻后的聚合物轨迹，该方法省去了使用后湿化学清洗法以及在 RIE 和湿清洗步骤之间占用的时间延迟，由此按照金属蚀刻标准把生产方法连成整体。

通常，通过避免 RIE 和湿处理之间连接的时间和使用湿化学法清洗完成本发明，即在金属蚀刻方法之后，以气态或等离子体形式引入侵蚀剂和酸性中和剂的混合物，化学改性成水溶性形成的 RIE 后的聚合物轨迹，并抑制金属线路的腐蚀。

图 1 是表示本发明序列 1 的简图，其中，序列 1 中，RIE 聚合物首先在步骤 2 中被转化为水溶性化学形式，且在步骤 3 的过程中，除去水溶性化学形式的 RIE 聚合物。在步骤 4 中，通过等离子体方法或化学后续蚀刻方法除去剩余的光致抗蚀剂。因为此步骤通常在大于 200℃温度下发生，在 Al 金属线路表面上形成钝化层。

图 2 是描述本发明另一个实施方案的简图，其中，使用步骤 2 除去气提室内的光致抗蚀剂。在大约 175－200℃的低温下，用只有水的等离子体进行该方法，由此限制侧壁聚合物的厚度。在步骤 3 中，聚合物轨迹被化学改性，并在步骤 4 中用 DIW 冲洗干净。

图 3 是表示由序列 1 的方法得到的排列（array）和支撑体照片的显微照片，其中使用 $HF+NH_3$ 的混合物除去 Al/Cu 金属线路上的 BCl_3 RIE 蚀刻的聚合物轨迹。接着清洗和熔化。

图 4 是本发明序列 2 的另一个实施方案的的显微照片，其中表示了排列和支撑体的照片，是使所述的轨迹经过 $HF+NH_3$ 混合物处理和熔化之后，用水 DSQ 除去 Al/Cu 金属线路上的 BCl_3 RIE 蚀刻的聚合物轨迹的结果。

借助于下面本发明的优选实施方案的详细描述可以进一步理解本发明的前述的和其他目的以及优点。

经过金属蚀刻方法之后，利用气相化学法省去由于仅使用去离子水（DIW）而使用湿化学清洗以及缩短在金属蚀刻和清洗之间所需的时间。

此外，在本发明的方法中，提供了一种结合使用气相化学法和金属蚀刻工

具的方法，其中气相化学法使用氟基侵蚀剂如 HF 和酸性中和化学品如 NH_3。

首先用气体混合物将在 Al/Cu 金属线路上的 RIE 后聚合物轨迹化学改性成水溶性物质，然后使用去离子水冲洗除去该物质。

尽管在如何实现本发明时不希望受任何理论的约束，但是仍然相信在聚合物轨迹中的氯组份是增强腐蚀的活性物质，并相信聚合物中的氯化物部分（或作为游离的 Cl^- 或 HCl）被 NH_3 中和或者用氟化物交换，以及相信这些化学相互作用是抑制 Al/Cu 金属线路腐蚀的原因。

使用本发明的方法，在一体化方法中可以除去聚合物轨迹，其中金属蚀刻—气体化学法—DIW 基清洗省去了使用后湿化学清洗和缩短了 RIE 和湿法清洗步骤之间的时间延迟。于是，此一体化的本发明方法在金属蚀刻水平上将微电子装置的生产方法集成一个流水线。

实施例 1

在金属（Al/Cu）RIE 方法之后，在包含氧化硅的层间电介质、阻挡层、金属堆积层和光致抗蚀剂层的复合结构上，残留的是干壁聚合物轨迹，它们本性主要是无机物，且轨迹中的一些化学成分是 Al、Si、Ti、O、C 和 Cl。

通过将以气体或等离子体形式存在的侵蚀剂和酸性中和反应物的混合物引入反应室，可以避免在 RIE 和湿法清洗之间结合的时间，以及避免使用湿化学清洗。包含氟基物质的侵蚀剂是氢氟酸，而酸性中和化学品是氨气。

侵蚀剂与侧壁聚合物轨迹反应并将它们转化为另一种容易除去的化学物质，且这部分方法的化学反应如下：

$SiO_2+6HF+2NH_3=(NH_4)_2SiF_6+2H_2O$

$Al_2O_3+6HF=2AlF_3+3H_2O$

酸性中和化学品有效地中和任何可能存在的酸性物质，如 HCl，它们是在金属 RIE 方法过程中使用的蚀刻气体，或是在游离氯化物与水反应中可能形成的。

中和反应如下：

$HCl+NH_3=NH_4Cl$

蚀刻和中和反应的产物可溶于去离子水中。

现在，参考图 1，本发明的一个实施方案的步骤 1 中涉及使用金属蚀刻化学法，其中与现存的方法相比没有变化（活性离子蚀刻[RIE]；将水加热到大约

900℃温度，使进行反应Si（固）+SiO_2（固）=SiO（气）$_4$；或通过在接近大气压下暴露于HF、H_2O和N_2的气体混合物中氧化蚀刻，有效地高选择性地除去二氧化硅，而不会除去硅；或者将被活性氧化物覆盖的硅暴露于来自充满氟化氨的加热容器的气体中，或者在NH_3和NF_3气体中微波放电，接着提高硅的温度除去氧化物）。

因此，本发明第一个实施方案的序列1涉及使用本领域已知的金属蚀刻；然而，在图1表示的第一个实施方案的序列1中的步骤2需要进行气相化学法以便获得两个序列和方法的一体化，其中在使用HF和NH_3的混合物将RIE聚合物转变为水溶性化学物质后，获得水溶性化学品。在去离子水中漂洗水溶性化学品，由此除去可溶性的化学物质。在步骤4中，通过等离子体方法或化学后续蚀刻方法除去残留的光致抗蚀剂。在大于大约200℃的温度下发生该步骤，且在铝金属线路的表面上形成钝化层。

实施例2

在本发明的实施方案或序列2中，步骤1涉及使用如在实施例1中描述的金属蚀刻化学法对复合结构进行处理，复合结构包括二氧化硅层间电介质、阻挡层、金属堆积层和光致抗蚀剂层。在序列2的步骤2中，在反应室中使用只有水的等离子体方法气提光致抗蚀剂；因此在步骤3中，通过用氟化氢蚀刻气体和酸性中和气体氨气的混合物进行处理，化学改性形成的聚合物轨迹。其后，使用去离子水漂洗掉在步骤4中由侧壁聚合物形成的水溶性化学物质。

人们应该明白：在图1和2中表示的序列1和2中的实施方案中，如果需要，在水漂洗位置上可以部分使用酸基清洗剂，以除去金属线路的残留物，且所述的酸基清洗剂可以由稀释的硫酸和过氧化氢混合物组成。

在本发明的全文中，由于目前倾向于使用电介质硬的掩膜（二氧化硅和氮化硅层），与RIE方法结合的气相化学法可以有效地除去Al/Cu金属线路的聚合物轨迹。

正如图3中所见，100倍的显微照片描述了使用BCl_3RIE蚀刻获得的排列和支撑体，即经过HF＋NH_3的混合物处理和漂洗，接着熔化。

同样，在图4中，本发明序列2的方法描述了排列和支撑体，其中在BCl_3RIE蚀刻之后，水经过水BSQ处理，接着使用FH＋NH_3结合的气相化学法处理，其后漂洗获得支撑体。在图4中，表示了利用本发明序列2的结果，显微照片是以

100 倍显示。

重要的是应该注意：不能使用 HF 和 NH_3 的气体混合物来限定 Al/Cu 金属线路。为了形成 Al/Cu 金属线路，使用氯基等离子体化学法。一般的氯基等离子体源为 HCl/BCl_3 与 Cl_2 气体的混合物。

产生 Al/Cu 金属线路材料的复合结构如下：

氧化硅作为层间电介质、阻挡层、金属堆积层和光致抗蚀剂。在光致抗蚀剂曝光和产生之后，进行 RIE 以限定 Al/Cu 金属线路。这就留下具有 Al、Si、Ti、O、C 和 Cl，与一些数量的阻挡层元素的侧壁聚合物残留物。

在本发明中，使用特定的气体或 HF 和 NH_3 的等离子体混合物的原因是它们对于较好的后清洗是重要的。为了达到较好的后清洗，需要除去具有氯的侧壁聚合物，以防止增强对金属线路的腐蚀，和将残留物蚀刻/化学改性为水溶性物质，同时不会蚀刻金属线路本身。

因为氟化铝在水中具有有限的溶解性，和在室温下不会挥发，所以本发明方法的反应本身就是受约束的。

此外，在本发明中，NH_3 中和大部分游离的氯化物，由此防止金属线路的腐蚀。

一旦氯化物被中和，那么 HF/NH_3 将残留物蚀刻/化学改性以及中和为水溶性物质。

本发明方法最显著的优点是它可以直接与金属蚀刻工具进行而接触，其中有一个独立室进行此化学方法（在阻带之前或在阻带之后），由此允许最后步骤仅使用去离子水进行漂洗。

于是，在制备微电子装置的领域中显著的优点是使二氧化硅层间电介质、阻挡层、金属堆积层和光致抗蚀剂层的复合结构进行蚀刻/中和气体或等离子体混合物处理。

虽然注意到：本发明的优选实施方案使用了除去形成的后 RIE 聚合物轨迹的 Al/Cu 金属线路，但是应该明白本领域熟练的技术人员可以进行有效改进，包括同时或在反应室内在多层薄膜上用于 Al/Cu 之外的金属线路来实施本发明，而不脱离本发明的精神和范围。

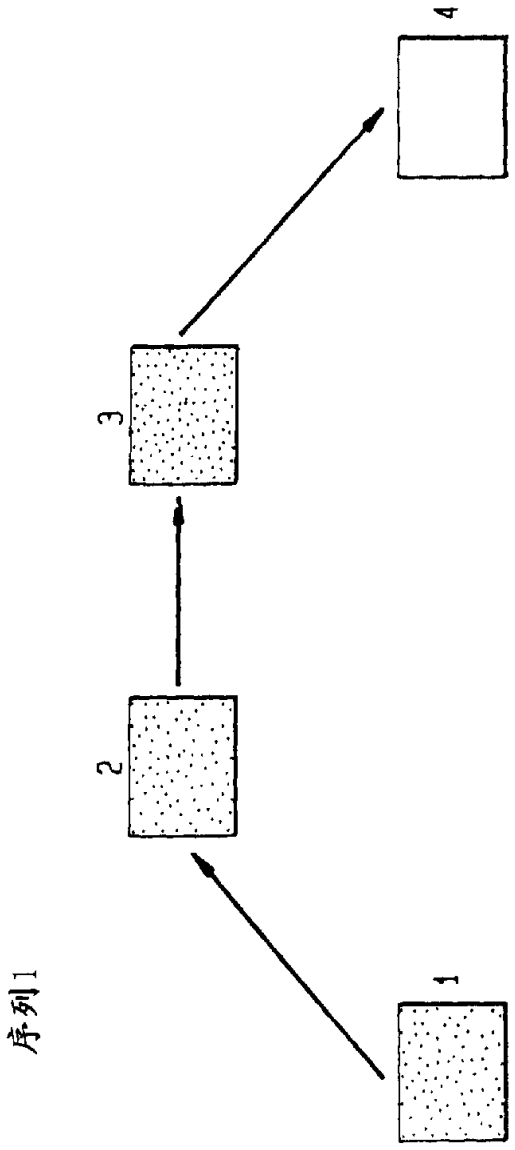
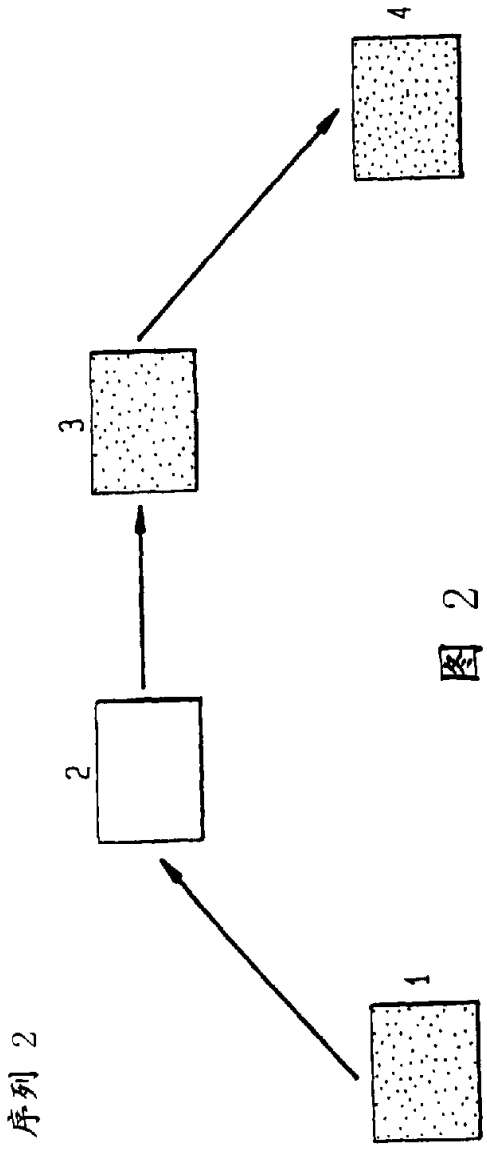


图 1



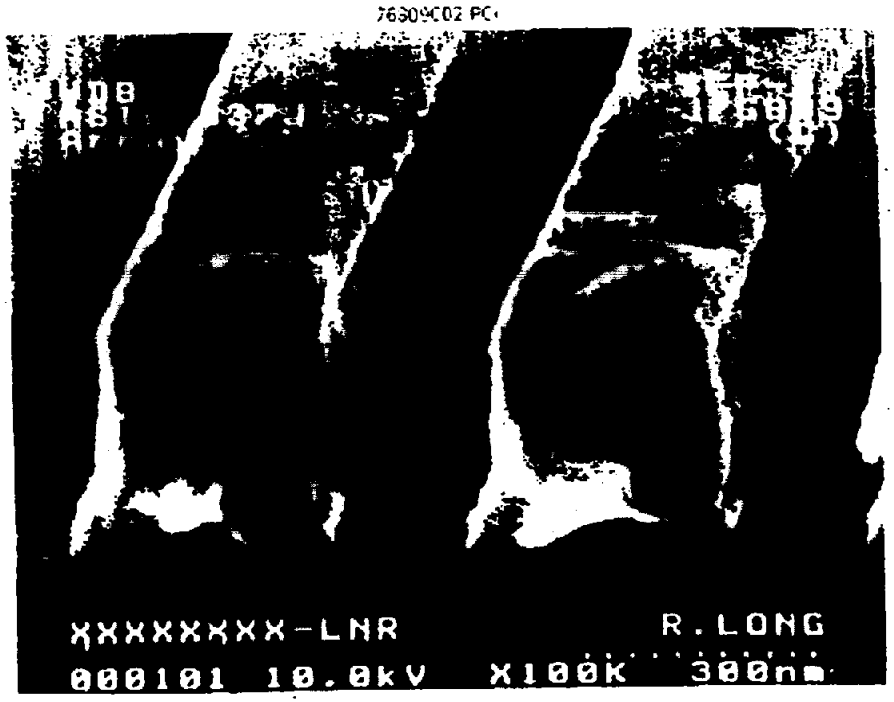
序列 2

图 2

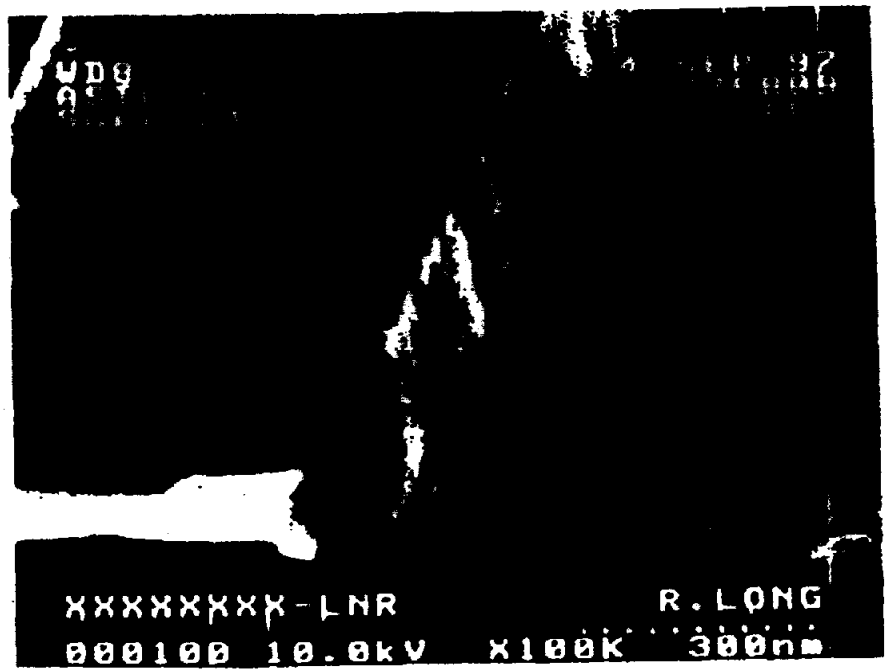
图 3

序列 1

排列



支撑

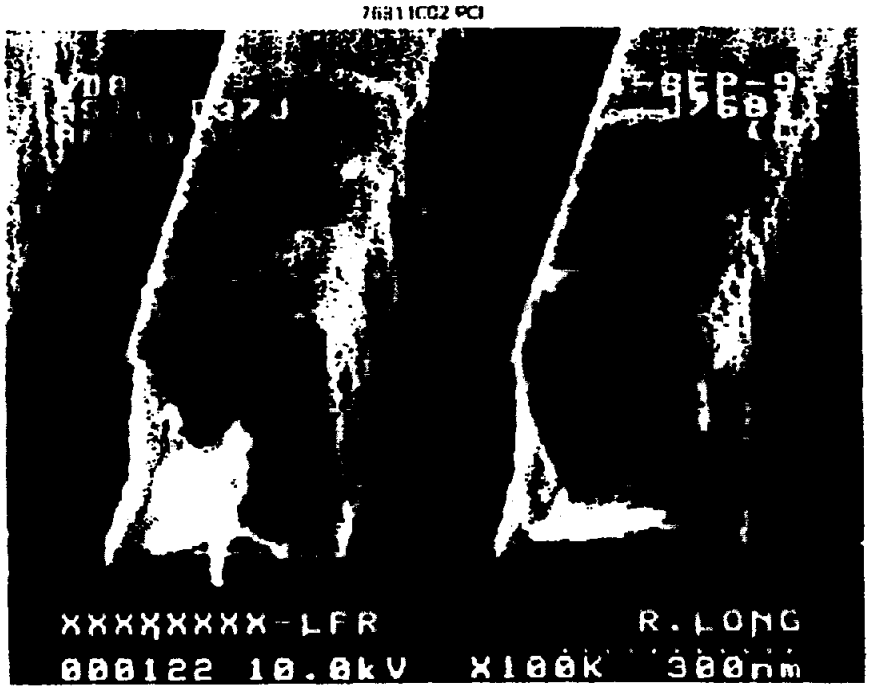


BCl_3 RIE → （$HF + NH_3$）→冲洗 → 熔化
（后续氧化）

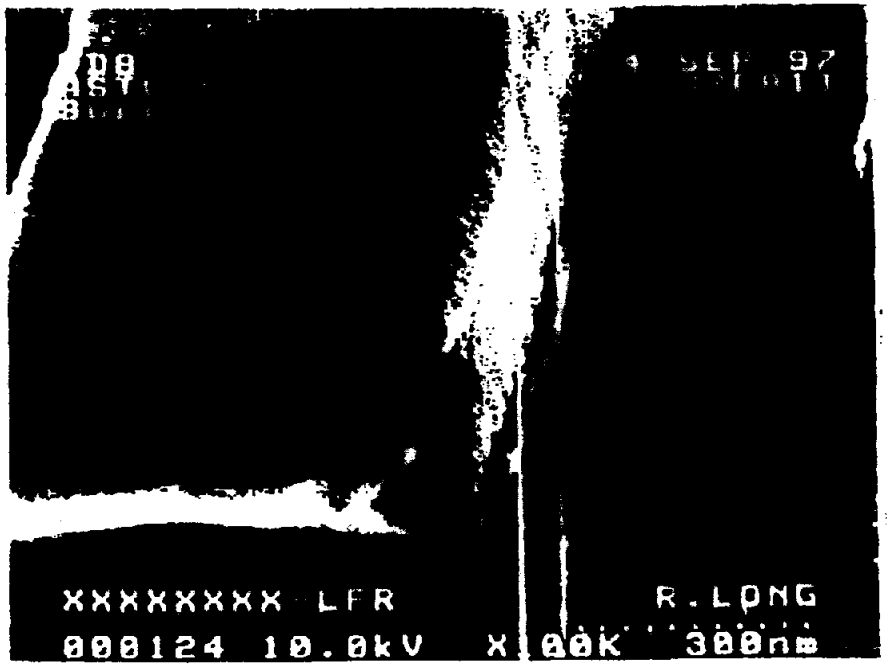
图4

序列 2

排列



支撑



BCl_3 RIE → 水基 → （$HF + NH_3$）→ 冲洗

后续

等离子体

氧化