



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110189995 A

(43)申请公布日 2019.08.30

(21)申请号 201910535292.1

(51)Int.CI.

(22)申请日 2011.12.06

H01L 21/311(2006.01)

(30)优先权数据

H01L 21/67(2006.01)

61/421,808 2010.12.10 US

(62)分案原申请数据

201180053463.9 2011.12.06

(71)申请人 东京毅力科创FSI公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 安东尼·S·拉特科维奇

杰弗里·W·布特鲍

大卫·S·贝克

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 高世豪 蔡胜有

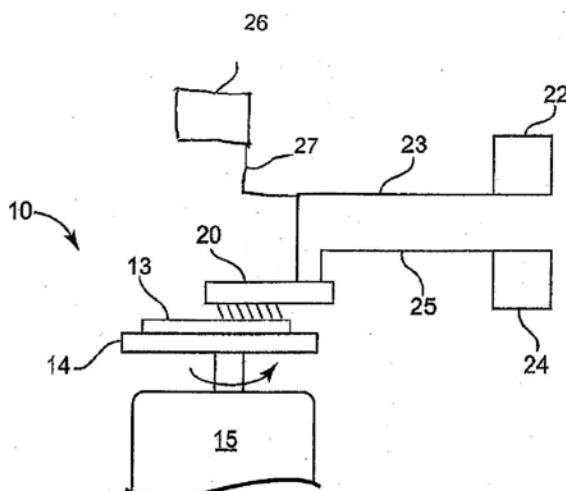
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

用于从衬底选择性地移除氮化物的方法

(57)摘要

一种从衬底选择性地移除氮化硅的方法，包括：提供其表面上具有氮化硅的衬底；以及在大于约150℃的温度下，将磷酸和硫酸作为混合酸液体流散布至衬底的表面上。在该方法中，在混合酸液体流的液体溶液通过喷嘴时或在混合酸液体流的液体溶液通过喷嘴之后，将水添加到混合酸液体流的液体溶液中。该方法对氮化硅的蚀刻提供了优异的选择性，并且还提供了快速蚀刻，从而提高了用于处理衬底的工具的生产效率。



1. 一种从衬底选择性地移除氮化硅的方法,包括:

a) 提供其表面上具有氮化硅的衬底;以及

b) 在大于约150℃的温度下,将磷酸和硫酸作为混合酸液体流散布到所述衬底的所述表面上,其中在所述混合酸液体流的液体溶液通过喷嘴时或在所述混合酸液体流的所述液体溶液通过喷嘴之后,将水添加至所述混合酸液体流的所述液体溶液中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中添加水的所述混合酸液体流的所述液体溶液为磷酸和硫酸的混合物,或者

其中添加水的所述混合酸液体流的所述液体溶液为磷酸溶液,或者

其中添加水的所述混合酸液体流的所述液体溶液为硫酸溶液。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中在大于约180℃的温度下散布所述混合酸液体流,或者

其中在约200℃或大于约200℃的温度下散布所述混合酸液体流,或者

其中在约190℃至240℃的温度下散布所述混合酸液体流,或者

其中在约150℃至180℃的温度下散布所述混合酸液体流。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中在添加水之后,所述混合酸液体流的水含量为约10重量%至约20重量%,或者

其中在添加水之后,所述混合酸液体流的水含量为约11重量%至约15重量%。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中通过以3:1至1:6的磷酸与硫酸的体积比将磷酸溶液与硫酸溶液进行混合来制备所述混合酸液体流,所述磷酸溶液为至少约80重量%的磷酸,所述硫酸溶液为至少约重量90%的硫酸,优选地,其中所述磷酸溶液为85重量%的磷酸,并且所述硫酸溶液是98重量%的硫酸,优选地,其中所述磷酸与所述硫酸的所述体积比为1:2至1:4,优选地,其中在添加水时所述液体硫酸溶液具有不大于约5:1的水/硫酸摩尔比。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所添加的水是水蒸气形式,优选地,其中在约80℃至约110℃的温度下提供所述水蒸气,优选地,其中在约100℃的温度下提供所述水蒸气。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中在散布所述混合酸液体流期间所述衬底是旋转的,其中添加了水的所述混合酸液体流以连续流的形式撞击所述衬底,和/或

其中添加了水的所述混合酸液体流以液体气溶胶滴的形式撞击所述衬底,和/或

其中在作为混合酸液体流从所述喷嘴散布之前,将所述磷酸和所述硫酸在用于储存的容器中进行混合,和/或

其中将所述磷酸和所述硫酸在所述喷嘴的上游位置处在管线中混合以形成混合酸液体流,和/或

其中在作为混合酸液体流从所述喷嘴喷射出之前,将所述磷酸和所述硫酸在喷嘴组合件中进行混合,和/或

其中所述磷酸和所述硫酸作为分开的液体溶液以流的形式从所述喷嘴组合件的分开的孔中散布,所述分开的流随后在所述喷嘴的外部并且在与所述衬底表面接触之前撞击并形成混合酸液体流,和/或

其中将所述磷酸和所述硫酸喷洒到所述衬底的所述表面上,和/或

其中使所述磷酸和所述硫酸流到所述衬底的所述表面上。

8. 一种从衬底选择性地移除氮化硅的方法,包括:
  - a) 提供其表面上具有氮化硅的衬底;以及
  - b) 作为分开的流散布磷酸和硫酸;
  - c) 在与所述衬底表面接触之前,使所述磷酸和所述硫酸的所述分开的流撞击以形成混合酸液体流;以及
  - d) 使所述混合酸液体流接触所述衬底表面。

## 用于从衬底选择性地移除氮化物的方法

[0001] 本申请是申请日为2011年12月6日,申请号为“201180053463.9”,发明名称为“用于从衬底选择性地移除氮化物的方法”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 优先权声明

[0003] 本申请要求于2010年12月10日提交的发明名称为“PROCESS FOR SELECTIVELY REMOVING NITRIDE FROM SUBSTRATES”的美国临时申请第61/421808号的优先权,其公开的全部内容通过引用合并到本文中以用于所有目的。

### 技术领域

[0004] 本发明涉及用于从衬底移除氮化物的方法。更具体地,本发明涉及使用硫酸、磷酸以及水从衬底移除氮化物,所述氮化物优选地为氮化硅。

### 背景技术

[0005] 随着不断增加有源元件的封装密度,电子技术的进步使集成电路形成在衬底(如硅片)上。通过连续的施加、处理以及从衬底选择性地移除各种材料来实施电路的形成。在半导体晶片技术中,已经研制了用于从衬底移除特定种类材料的各种组合物。例如,通常表示为SC-1的组合物,其包括约1:1:5的体积比(或稍高的稀释比)的NH<sub>4</sub>OH(29wt%) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30wt%) / 水的混合物,SC-1通常用于移除颗粒并且用于再氧化疏水硅表面。同样地,通常表示为SC-2的组合物,其包括约1:1:5(或稍高的稀释比)的体积比的HCl(37wt%) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30wt%) / 水的混合物,SC-2通常用于移除金属。另外的组合物,通常称为Piranha组合物,其包括约2:1至20:1的体积比的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(98wt%) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30wt%),Piranha通常用于移除有机污染物或一些金属层。

[0006] 美国专利第7,592,264号中描述了从衬底移除材料,优选地为光刻胶。在该专利中,液体硫酸组合物包括硫酸和/或其干燥物质以及前体,并具有不大于5:1的水/硫酸摩尔比,将该液体硫酸组合物以如下量散布至涂覆衬底的材料上,该量使得能够有效地充分均匀地涂覆衬底的材料。无论是在散布液体硫酸组合物之前、期间或之后,将衬底优选地加热到至少约为90°C的温度。在衬底为至少约90°C的温度之后,液体硫酸组合物暴露于如下量的水蒸气,该量使得能够有效地增加液体硫酸组合物的温度至高于暴露于水蒸气之前的液体硫酸组合物的温度。然后,优选地漂洗衬底以移除材料。

[0007] 美国专利第7,819,984号中描述了一种处理衬底的方法,由此在其表面上具有材料的衬底被放置在处理室中,随着引导水蒸气的流撞击衬底表面和/或撞击液体处理组合物,引导液体处理组合物的流撞击衬底表面。

[0008] 氮化硅在多种器件的形成中用作掩模材料。在这些处理技术中,与在衬底上适当位置的其它材料、特别是氧化硅相比,通过蚀刻选择性地移除氮化硅掩模。由于蚀刻氮化硅与蚀刻二氧化硅相比具有约为35:1的选择性,所以将包括氮化硅的衬底浸没在沸腾H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的浴中已被用作这样实施的蚀刻工艺。为了控制选择性和刻蚀速率,通过以所需水平将涂覆晶片的牺牲氮化硅和硅化物合并到浴中来首先进行时效处理浴来对这种浴进行预先处理。

A.L.P.Rotondaro等人的“USE OF H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>FOR ETCH RATE AND SELECTIVITY CONTROL OF BOILING H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>”,Electrochemical Society Proceedings,第99-36卷,第385-390页(1999)描述了避免浴的这样的时效处理(seasoning),其中,通过向浴添加硫酸来提高磷酸浴的刻蚀速率和选择性。

[0009] 期望的是确定用于处理衬底的可替换的技术和组合物,特别是从衬底(如半导体晶片)移除氮化物材料,特别是氮化硅。

## 发明内容

[0010] 本发明提供了一种用于从衬底的表面(优选地为用于集成电路制造的在工艺中的半导体晶片)选择性地移除氮化硅膜的方法。该方法对氮化硅的蚀刻提供了优异的选择性,并且还提供了快速蚀刻,从而提高了用于处理衬底的工具的生产效率。

[0011] 在本方法中,通过如下步骤从衬底选择性地移除氮化硅:a) 提供其表面上具有氮化硅的衬底;b) 在大于约150℃的温度下,将磷酸和硫酸作为混合酸液体流散布到衬底的表面上,其中当混合酸液体流的液体溶液通过喷嘴时或在混合酸液体流的液体溶液通过喷嘴之后,将水添加至混合酸液体流的液体溶液中。添加水的混合酸液体流可以以连续流的形式或作为液体气溶胶滴而撞击衬底。对于本发明的目的,“散布”是指将磷酸和硫酸作为材料流输送到表面上,如将液体喷洒或倾倒在表面上。对于本发明的目的,散布是将处理材料从源动态地输送到表面,仅作短暂的停留,与将衬底浸没在例如处理浴中截然不同。在本发明的实施方案中,通过喷洒、即在压力下将材料作为排出物施加而将混合酸液体散布到表面上。在另一实施方案中,通过流动、即作为不加压的连续或不连续的流施加材料而将混合酸液体散布在表面上。

[0012] 已经出乎意料地发现,通过在本散布处理过程中添加水,显著提高了氮化硅的刻蚀速率。另外,已经发现,氮化硅蚀刻速率随温度的升高而显著增加,并且当以水蒸气的形式添加水时,氮化硅蚀刻速率进一步增加。在本发明的优选方法中,在约180℃的温度或大于约180℃的温度下,更优选地在约200℃或大于约200℃下,且优选地在约190℃至240℃的温度下,将混合酸液体流散布到衬底的表面上。在本发明的优选方法中,以水蒸气的形式添加水。

[0013] 在本发明的一个实施方案中,以相对于氧化硅为100:1或更大的速率移除氮化硅。在另一实施方案中,绝对移除速率大于50埃/分钟。该选择性和高移除速率是特别有利的,这是因为它便于使用利用单晶片处理工具的氮化硅蚀刻技术。另外,本发明提供了高效的氮化物蚀刻能力,而无需复杂的传统165℃、85%磷酸湿槽处理,所述处理需要化学的“时效处理”,即通过处理仿真晶片来建立和维持溶解的氧化硅浓度。现有技术使用时效处理浴是不利的,原因是浴的寿命有限,由于浴中过多的硅,高水平的颗粒缺陷可能被引入到衬底表面上。因而,本发明提供了一种单次通过、使用点混合(point-of-use blended)、新鲜化学品而不需要时效处理的情况下实现高选择性和移除速率目标的方法。

[0014] 另外本散布技术可以在比现有技术的浴操作的温度更高的温度下操作。如本文所述的使用点混合使能够实现快速的、单晶片、单次通过工艺。

## 附图说明

[0015] 附图合并到本申请中且构成本申请一部分,其示出本发明的几个方面,并与实施方案的描述一起说明本发明的原理。附图的简要描述如下:

[0016] 图1是可以实施本发明方法的一个实施方案的设备的概略图。

[0017] 图2是用于实施本发明方法的一个实施方案的喷杆的截面图。

[0018] 图3是可以实施本发明方法的一个实施方案的设备的概略图。

## 具体实施方式

[0019] 下面描述的本发明的实施方案无意于穷举或将本发明限制在下面详细描述中公开的具体形式。相反,选择和描述实施方案的目的是使得可以有利于本领域的技术人员评价和理解本发明的原理和实践。

[0020] 如上文所述,提供表面上具有氮化硅的衬底。衬底优选地是半导体衬底,最优选地是在工艺中的硅晶片。衬底为通过掩模和蚀刻操作设置有一个或更多个电子器件的中间阶段,其中,相对于保留在衬底上的其它材料(如氧化硅)优先地移除氮化硅。

[0021] 通过在大于约150°C的温度下将磷酸和硫酸作为混合酸液体流散布到衬底的表面上来实施氮化硅的选择性移除,其中,在混合酸液体流的液体溶液通过喷嘴时或在混合酸液体流的液体溶液通过喷嘴之后,将水添加到混合酸液体流的液体溶液。已经发现添加水能够提高氮化硅的刻蚀速率。与硅化物、多晶硅以及二氧化硅相比,本方法也表现出优异的氮化硅蚀刻的选择性。

[0022] 在所有温度下都观察到上述氮化物蚀刻增强效果,因此有利地允许在相对低的处理温度下(即从约150°C至180°C)选择性蚀刻。在这样的处理温度下提供选择性蚀刻的能力对于不期望使用较高温度条件的一些衬底、器件参数或工具设置是有利的。然而,在约180°C的温度或大于约180°C的温度下,更优选地在约200°C或大于约200°C下,优选地在约190°C至240°C的温度下,氮化物蚀刻增强效果更为显著。在这些较高的温度下,观察到的蚀刻速率和对于氮化物的蚀刻选择性特别出乎意料。

[0023] 可以以多种方式混合磷酸和硫酸以提供混合酸液体流。在一个实施方案中,在作为混合酸液体流从喷嘴散布之前,可以将磷酸和硫酸在用于存储的容器中进行混合。可替换地,可以在喷嘴上游的位置处的管道中混合磷酸和硫酸以形成混合酸液体流。在另一实施方案中,在作为混合酸液体流从喷嘴喷出之前,可以将磷酸和硫酸在喷嘴组合件中进行混合。在另一实施方案中,磷酸溶液和硫酸溶液可以作为分开的液体溶液以流的形式从喷嘴组合件的分开的孔中散布。这些分开的流然后在喷嘴的外部并且在与衬底表面接触之前撞击并且形成混合酸液体流。液体可以以液体流或气溶胶的形式散布。

[0024] 可以将混合酸液体流的液体在散布工艺中的任何期望位置处加热到期望的应用温度。例如,可以逐个预热,然后将液体混合,或者可以将液体混合并随后将其加热到期望的温度。液体可以批量加热,或者根据需要在工艺管道中加热。

[0025] 在本发明的一个实施方案中,通过以3:1至1:6的磷酸与硫酸的体积比将至少约80重量%磷酸的磷酸溶液与至少约90重量%硫酸的硫酸溶液进行混合来制备混合酸液体流。在另一实施方案中,磷酸溶液是85重量%的磷酸,硫酸溶液是98重量%的硫酸。

[0026] 在本发明的实施方案中,磷酸与硫酸的体积比为1:2至1:4。

[0027] 在一个优选实施方案中，液体硫酸溶液具有不大于约5:1的水/硫酸摩尔比。因而，液体硫酸溶液受水含量限制。在一个实施方案中，液体硫酸溶液可以包括溶剂，该溶剂基本上不干扰随后添加的水（优选地是水蒸气）与硫酸的协调，如本文中更详细讨论的。优选的这样的溶剂对于待处理的衬底（如晶片）是惰性的，如氟基液体。这样的惰性溶剂的一个实例包括可从3M、St.Paul以及MN商业获得的Fluorinert<sup>TM</sup>溶剂。应当指出上述摩尔比指的是水/硫酸的摩尔比，而不是溶剂/硫酸比。此处强调基本上不干扰随后添加的水与硫酸的协调的溶剂不影响本发明的实施方案的该比例。更优选地，液体硫酸组合物是高度浓缩的。优选地，以至少约80体积%，更优选地以至少约90体积%，最优选地至少约94体积%的硫酸浓度配制液体硫酸溶液。

[0028] 当混合酸液体流的液体溶液通过喷嘴时或在混合酸液体流的液体溶液通过喷嘴之后，将水添加到混合酸液体流的液体溶液中。已经发现，在混合酸液体流施加到衬底之前立即向系统添加水提供了许多益处。首先，相比于具有较早添加水的更稀的溶液，混合酸液体流可以容易地被加热到更高的温度。这是因为浓酸的沸点高于稀酸的沸点。另外，当液体水特别地添加到浓硫酸时，通过混合这些溶剂得到的热量在混合过程中有利地加热了所得到的混合物。

[0029] 当以水蒸气的形式添加水时有特别的优点。蒸气阶段的水比液体状态的水具有更多的能量，这大致对应于存储在水蒸气中的气化热。虽然不受理论的约束，但是相比于在液体状态下或在更低温度下的水，水蒸气还可以处于相对于氮化硅更易反应的状态。虽然不受理论的约束，但是还认为混合酸液体流的浓缩液体硫酸组合物具有干燥效果，从而导致水蒸气中的水冷凝到混合酸液体流中并且释放能量，该能量大致对应于存储在水蒸气中的气化热。

[0030] 对于本发明的目的，水蒸气定义为气态形式的水，与通常称为“雾”的水的小滴有区别。因为雾是以小滴的形式冷凝的水，所以当雾停留在表面上时，基本上不存在对应于汽化热的净增温效应(net warming effect)。对于本发明的目的，蒸汽是在水的沸点或高于水的沸点的气化水，水的沸点取决于压力，例如，如果压力为1大气压，则水的沸点为100°C。当以大于水的沸点的温度提供蒸汽时，它被称为过热蒸汽。可以从包括除水以外的成分的组合物（如溶解的气体（如氮气））任选地提供水蒸气。可以预期的是，可以以任意方式提供水蒸气，或者基本上是纯的，或以组合物的形式，或者高于、或低于或等于100°C，并且具有或者高于、低于或等于1atm的水蒸气的压力或分压。

[0031] 已经发现如上所述将浓硫酸溶液和含水的溶液特别地混合是释放能量的放热相互作用。因此，为了利用该额外的能量并提升更高的蚀刻速率，在将混合酸液体流施加到衬底之前立即混合这些溶液是有利的。此外，在与水或者特别是与蒸汽混合之前，此放热效应可以使液体酸溶液能够被加热到较低的初始温度，如150°C。另外，在蒸汽或水蒸气的存在用此化学混合物处理衬底，或在浇注或散布化学混合物的同时散布蒸气或水蒸气，可以提供额外的温度增加，如所预计的，蒸汽溶解到具有高浓度硫酸的混合酸液体流中将产生额外的放热或能量的释放。

[0032] 图1示出用于实施本发明的修改的喷洒处理系统10。在系统10中，例如作为具体的微电子器件的晶片13支承在由旋转马达15驱动的可旋转卡盘14上。系统10的这部分相当于常规的喷洒处理器装置。喷洒处理器一般是已知的，其提供利用通过在转盘或圆盘传送带

上使晶片自转或旋转(或者绕它们自身的轴或绕公共轴)产生的离心力来移除液体的能力。美国专利第6,406,551号和第6,488,272号描述了适合用于本发明的示例性喷洒处理器机器,其全部内容通过引用合并到本文中。喷洒处理器型机器可以从FSI International, Inc of Chaska以及Minnesota等以例如商标**ORION®、MERCURY®**以及**ZETA®**中的一个或更多个得到。在美国专利公开号第2007/0245954号、发明名称为“**BARRIER STRUCTURE AND NOZZLE DEVICE FOR USE IN TOOLS USED TO PROCESS MICROELECTRONIC WOXPieces WITH ONE OR MORE TREATMENT FLUIDS**”中描述了适合用于本发明的工具系统的另一实例;或者如在美国专利申请公开号第2005/0205115号、发明名称为“**RESIST STRIPPINGMETHOD AND RESIST STRIPPING APPARATUS**”或美国专利申请公开号第2009/0280235号、发明名称为“**TOOLS AND METHODS FOR PROCESSING MICROELECTRONIC WORKPIECES USING PROCESS CHAMBER DESIGNS THAT EASILY TRANSITION BETWEEN OPEN AND CLOSED MODES OF OPERATION**”中所描述的。

[0033] 喷杆20包括将液体以连续流的形式或作为液体气溶胶滴引至晶片13上的多个喷嘴。从液体供给容器22通过管道23提供硫酸溶液,从供给容器24通过管道25类似地提供水蒸气流。从磷酸供给容器26通过管道27提供磷酸至硫酸供给管道23。该配置允许将磷酸添加到硫酸溶液,益处是在硫酸的存在下,磷酸不用被存储和加热,另外,在处理方法中使用的磷酸的量可以根据具体工艺要求与硫酸的量独立地控制。因而,处理过程中,可以根据需要施加可变的磷酸浓度。可替换地,可以在管道25处将磷酸提供给水蒸气流。喷杆20优选地设置有多个喷嘴以产生使水蒸气流撞击混合酸液体流而产生的处理组合物的气溶胶滴。在一个优选的实施方案中,当喷杆20位于晶片13上方时,在喷杆20中,在对应于晶片的半径或晶片的全直径的位置处以约3.5mm的间隔设置喷嘴。与在晶片外边缘处的喷嘴的间距相比,可以任选地在更靠近旋转轴处以不同的间距设置喷嘴。美国专利申请公开号第2008/0008834号、发明名称为“**BARRIER STRUCTURE AND NOZZLE DEVICE FOR USE IN TOOLS USED TO PROCESS MICROELECTRONIC WORKPIECES WITH ONE OR MORE TREATMENT FLUIDS**”描述了更优选的喷杆配置。

[0034] 图2示出描述了本发明的优选的喷嘴配置的喷杆30的横截面图。对于本发明的目的,在本体中取向为提供彼此撞击的流的一组整体式布置的孔被视为是单一喷嘴。在所示的配置中,酸液体流孔32和34被向内引导以提供撞击流42和44,如本实施方案所示的水蒸气散布孔36位于液体酸溶液孔32和34之间,因此,水蒸气流46与液体酸流42和44在喷嘴本体以外撞击。由于该撞击,发生雾化,从而形成液体气溶胶滴48。另外,当水蒸气流从水蒸气散布孔36出来时,由于水蒸气流的相对高压,所以增强了小滴朝向衬底的表面的方向动量。在喷嘴组合件中位于中央的该孔因而提供了有利的定向朝向,以有助于从衬底的表面移除材料。可替换地,可以倒转孔的定位,即,可以从孔36散布酸液体流,可以从孔32和34散布水蒸气。

[0035] 任选地,另外的成分(如气体)可以从喷嘴组合件中的一个或更多个孔中散布。

[0036] 选择流的位置、方向和流的相对力以优选地提供所得到的液体气溶胶滴的定向流动,使得将小滴引导至衬底的表面以实现期望的处理。

[0037] 在一个实施方案中,使液体气溶胶滴以垂直于晶片表面的角度接触表面。在另一实施方案中,使液体气溶胶滴与晶片表面成约10度至小于90度的角度接触晶片的表面。在

另一实施方案中,使液体气溶胶滴与晶片表面成约30度至约60度的角度接触晶片的表面。在一个实施方案中,在气溶胶滴与晶片表面接触期间,晶片以约10rpm至约1000rpm的速率自转。在另一实施方案中,晶片以约50rpm至约500rpm的速率自转。液滴与晶片接触的方向在一个实施方案中可以与晶片绕轴自转的同心圆对准,或在另一实施方案中可以部分地或完全地定向远离晶片的旋转的轴。系统10优选地采用合适的控制装置(未示出)以监测和/或控制流体流动、流体压力、流体温度以及其组合等的一个或更多个以获得在实施要完成的具体工艺目标中期望的工艺参数等。

[0038] 图3示出用于实施本发明一个方面的其中液体酸溶液散布至衬底的表面的修改的喷洒处理系统50的一个实例。在系统50中,例如作为具体的微电子装置,晶片53支承在由旋转马达55驱动的可旋转的卡盘54上。如上述在系统10中,系统50的这部分相当于常规的喷洒处理器装置。将液体硫酸溶液从液体供给容器62通过管道63提供到配置成以将液体酸流分配至衬底表面上的散布孔70。从磷酸供给容器66通过管道67将磷酸提供到硫酸供给管道63。该配置允许将磷酸溶液添加至硫酸溶液,益处是在硫酸的存在下,磷酸不用被存储和加热,另外,可以将在处理方法中使用的磷酸的量可以根据具体工艺要求与硫酸的量独立地控制。因此,在期望的处理工艺中,可以施加可变的磷酸浓度。将水蒸气流从供给容器64通过管道65类似地提供至散布孔72。可替换地,可以在管道65处将磷酸提供至水蒸气流。可以配置散布孔70和72使得液体硫酸组合物和水蒸气流在撞击衬底的表面之前相交。在本发明的实施方案中,在处理期间将散布孔70和72移到一起以扫描整个衬底的表面。在本发明的实施方案中,可以将管道65和63连接以形成两个孔喷嘴阵列以有助于扫描整个衬底表面的定位控制。

[0039] 在本发明的实施方案中,可以将对处理过程中的特定物质呈惰性的气体(如氮气)引导至晶片的背面以调节晶片温度并且提高蚀刻均匀性。在一个优选实施方案中,引导气体流至对应于混合酸液体流的主要影响区域的晶片的背面以提供局部的抵消冷却效果。

[0040] 在本发明的一个实施方案中,使用用于根据期望改变衬底表面特性的预处理液体(如酸预处理)来预处理衬底。例如,可以用稀释的HF组合物来预处理衬底以移除可能已经形成在氮化物上的任意表面氧化物。

[0041] 在本发明的一个实施方案中,混合酸液体流或添加的水可以包括少量的HF。有利地,本工艺还包括少量热的、稀释的HF,其优选地小于2%,更优选地小于施加到衬底的液体的总重量的百分之一,其可以提高氮化物蚀刻速率和选择性。美国专利6835667中描述了合适的HF溶液和物质,其内容通过引用合并到本文中。

[0042] 或者在散布处理组合物之前、期间或之后,将晶片优选地加热到至少约90°C的温度。更优选地,将晶片加热到约90°C至约150°C的温度。在另一实施方案中,将晶片加热到约95°C至约120°C的温度。例如,可以通过使用辐射热加热室、在施加浓硫酸的组合物之前基本上移除加热的液体的条件下将热水或其它液体溶液引至晶片、将加热气体引至室等实施该加热。

[0043] 在本发明的一个实施方案中,可以通过将一个或更多个晶片浸没进加热的液体浴中、迅速地排出浴中的物质(如“快速倾卸”(quickdump)的步骤)和进行如下所述的其它处理步骤来预热晶片。溶液可以是例如DI水、包括硫酸的DI水、硫酸/过氧化氢的混合物、惰性流体(如碳氟化合物)以及硫酸/臭氧混合物等。本实施方案可以通过更有效地加热晶片来

提供提高处理工艺的生产量方面的大量益处。可以用于采用本方案的特别合适的处理系统的一个实例是FSI International、Chaska、Minnesota市售的**Magellan®** 系统。

[0044] 本发明的方法可用于同时处理多个晶片状物体，如在喷洒处理工具如FSI International、Inc.、Chaska、MN市售的**MERCURY®**或**ZETA®**喷洒处理器或FSI International、Chaska、Minnesota也市售的**Magellan®** 系统中处理批量晶片时那样。

[0045] 本发明优选地用在移动或固定晶片的单晶片处理应用中。本发明允许以足够快的速率选择性地移除氮化硅以使得能够经济地使用单一晶片处理系统。单一晶片系统能够较好地控制每个晶片的处理条件，避免在灾难性的工艺故障的情况下损坏多个晶片，这是因为一次只处理一个晶片。

[0046] 具体地将本发明所描述的实施方案中的每个实施方案作为在线晶片处理过程中的中间过程认作本发明的实施方案。

[0047] 实施例

[0048] 现在将参考示出了本发明的原理和实践的下面的实施例描述本发明的代表性的实施方案。

[0049] 下面的实施例证明了通过添加蒸汽来提高氮化硅蚀刻速率。

[0050] 实施例1(对照)：

[0051] 以1:1的体积比将85重量%的磷酸与98重量%的硫酸进行混合，且以1.4L/min的总流量喷洒至具有LPCVD氮化硅膜的衬底试样上。在散布1分钟后，用于控制过程所施加的混合物中水的总含量是约9.3%wt。该水含量包括酸溶液中存在的水。在散布期间晶片上观察到的温度为165°C。对于该过程的氮化物的移除速率为**6.36 Å/分钟**，并且氧化硅的移除速率为**0.22 Å/分钟**。

[0052] 实施例2

[0053] 以1:1的体积比将85重量%的磷酸与98重量%的硫酸进行混合，且以1.4L/min的总流量和散布喷嘴处的添加的蒸汽一起喷洒至具有LPCVD氮化硅膜的衬底试样上。在散布1分钟后，用于控制过程所施加的混合物中水的总含量是约13.2%wt。在散布期间晶片上观察到的温度为170°C。包括添加蒸汽的该过程的氮化物的移除速率为**30.94 Å/分钟**，通过添加蒸汽氮化物蚀刻速率提高了5倍。氧化硅的移除速率为**0.33 Å/分钟**。

[0054] 实施例3

[0055] 以1:1的体积比将85重量%的磷酸与98重量%的硫酸进行混合，且以1.6L/min的总流量散布至具有LPCVD氮化硅膜的衬底试样上。在散布3分钟后，用于控制过程所施加的混合物中水的总含量是约9.3%wt。该水含量包括酸溶液中存在的水。在散布期间晶片上观察到的温度为190°C。对于该过程的氮化物的移除速率为**65.5 Å/分钟**(总氮化物为**196.7 Å**)，氧化硅的移除速率为**1.12 Å/分钟**。

[0056] 实施例4

[0057] 以1:1的体积比将85重量%的磷酸与98重量%的硫酸进行混合，且以1.6L/min的

总流量和散布喷嘴处添加的蒸汽一起散布至具有LPCVD氮化硅膜的衬底试样上。在散布3分钟后,用于对照过程所施加的混合物中水的总含量是约13.2%wt。在散布期间晶片上观察到的温度为195°C。包括添加蒸汽的该过程的氮化物的移除速率为**98.7 Å/分钟**(总氮化物为**296.0 Å**),通过添加蒸汽的氮化物蚀刻速率提高了50.7%。氧化硅的移除速率为**1.73 Å/分钟**。

[0058] 在本文中引用的所有专利、专利申请以及出版物通过引用进行合并,如单独地合并一样。除非另有说明,所有的部分和百分数均按重量计,所有的分子量是重量平均分子量。仅为清楚明白起见,已经给出前面详细的描述。从中应理解没有不必要的限制。本发明不限于示出和描述的具体细节,对本领域技术人员明显的变化将包括在由权利要求限定的本发明内。

[0059] 以下内容对应于母案申请的原始权利要求书:

[0060] 1.一种从衬底选择性地移除氮化硅的方法,包括:

[0061] a)提供其表面上具有氮化硅的衬底;以及

[0062] b)在大于约150°C的温度下,将磷酸和硫酸作为混合酸液体流散布到所述衬底的所述表面上,其中在所述混合酸液体流的液体溶液通过喷嘴时或在所述混合酸液体流的所述液体溶液通过喷嘴之后,将水添加至所述混合酸液体流的所述液体溶液中。

[0063] 2.根据项1所述的方法,其中添加水的所述混合酸液体流的所述液体溶液为磷酸和硫酸的混合物。

[0064] 3.根据项1所述的方法,其中添加水的所述混合酸液体流的所述液体溶液为磷酸溶液。

[0065] 4.根据项1所述的方法,其中添加水的所述混合酸液体流的所述液体溶液为硫酸溶液。

[0066] 5.根据项1所述的方法,其中在大于约180°C的温度下散布所述混合酸液体流。

[0067] 6.根据项1所述的方法,其中在约200°C或大于约200°C的温度下散布所述混合酸液体流。

[0068] 7.根据项1所述的方法,其中在约190°C至240°C的温度下散布所述混合酸液体流。

[0069] 8.根据项1所述的方法,其中在约150°C至180°C的温度下散布所述混合酸液体流。

[0070] 9.根据项1所述的方法,其中在添加水之后,所述混合酸液体流的水含量为约10重量%至约20重量%。

[0071] 10.根据项1所述的方法,其中在添加水之后,所述混合酸液体流的水含量为约11重量%至约15重量%。

[0072] 11.根据项1所述的方法,其中通过以3:1至1:6的磷酸与硫酸的体积比将磷酸溶液与硫酸溶液进行混合来制备所述混合酸液体流,所述磷酸溶液为至少约80重量%的磷酸,所述硫酸溶液为至少约重量90%的硫酸。

[0073] 12.根据项11所述的方法,其中所述磷酸溶液为85重量%的磷酸,并且所述硫酸溶液是98重量%的硫酸。

[0074] 13.根据项11所述的方法,其中所述磷酸与所述硫酸的所述体积比为1:2至1:4。

[0075] 14.根据项11所述的方法,其中在添加水时所述液体硫酸溶液具有不大于约5:1的

水/硫酸摩尔比。

- [0076] 15. 根据项1所述的方法,其中所添加的水是水蒸气形式。
- [0077] 16. 根据项15所述的方法,其中在约80°C至约110°C的温度下提供所述水蒸气。
- [0078] 17. 根据项15所述的方法,其中在约100°C的温度下提供所述水蒸气。
- [0079] 18. 根据项1所述的方法,其中在散布所述混合酸液体流期间所述衬底是旋转的。
- [0080] 19. 根据项1所述的方法,其中添加了水的所述混合酸液体流以连续流的形式撞击所述衬底。
- [0081] 20. 根据项1所述的方法,其中添加了水的所述混合酸液体流以液体气溶胶滴的形式撞击所述衬底。
- [0082] 21. 根据项1所述的方法,其中在作为混合酸液体流从所述喷嘴散布之前,将所述磷酸和所述硫酸在用于储存的容器中进行混合。
- [0083] 22. 根据项1所述的方法,其中将所述磷酸和所述硫酸在所述喷嘴的上游位置处在管线中混合以形成混合酸液体流。
- [0084] 23. 根据项1所述的方法,其中在作为混合酸液体流从所述喷嘴喷射出之前,将所述磷酸和所述硫酸在喷嘴组合件中进行混合。
- [0085] 24. 根据项1所述的方法,其中所述磷酸和所述硫酸作为分开的液体溶液以流的形式从所述喷嘴组合件的分开的孔中散布,所述分开的流随后在所述喷嘴的外部并且在与所述衬底表面接触之前撞击并形成混合酸液体流。
- [0086] 25. 根据项1所述的方法,其中将所述磷酸和所述硫酸喷洒到所述衬底的所述表面上。
- [0087] 26. 根据项1所述的方法,其中使所述磷酸和所述硫酸流到所述衬底的所述表面上。
- [0088] 27. 一种从衬底选择性地移除氮化硅的方法,包括:
  - [0089] a) 提供其表面上具有氮化硅的衬底;以及
  - [0090] b) 作为分开的流散布磷酸和硫酸;
  - [0091] c) 在与所述衬底表面接触之前,使所述磷酸和所述硫酸的所述分开的流撞击以形成混合酸液体流;以及
  - [0092] d) 使所述混合酸液体流接触所述衬底表面。

26

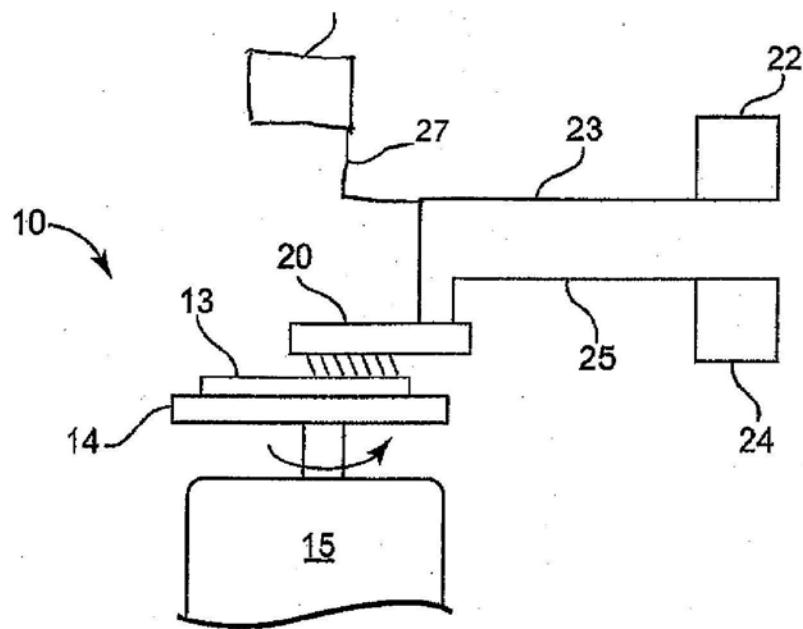


图1

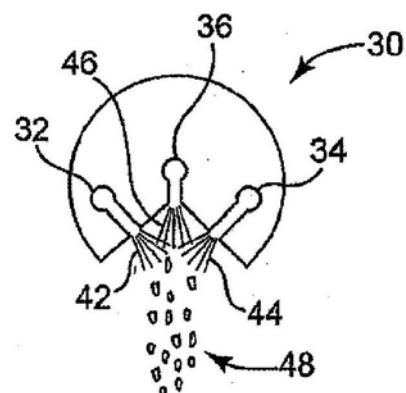


图2

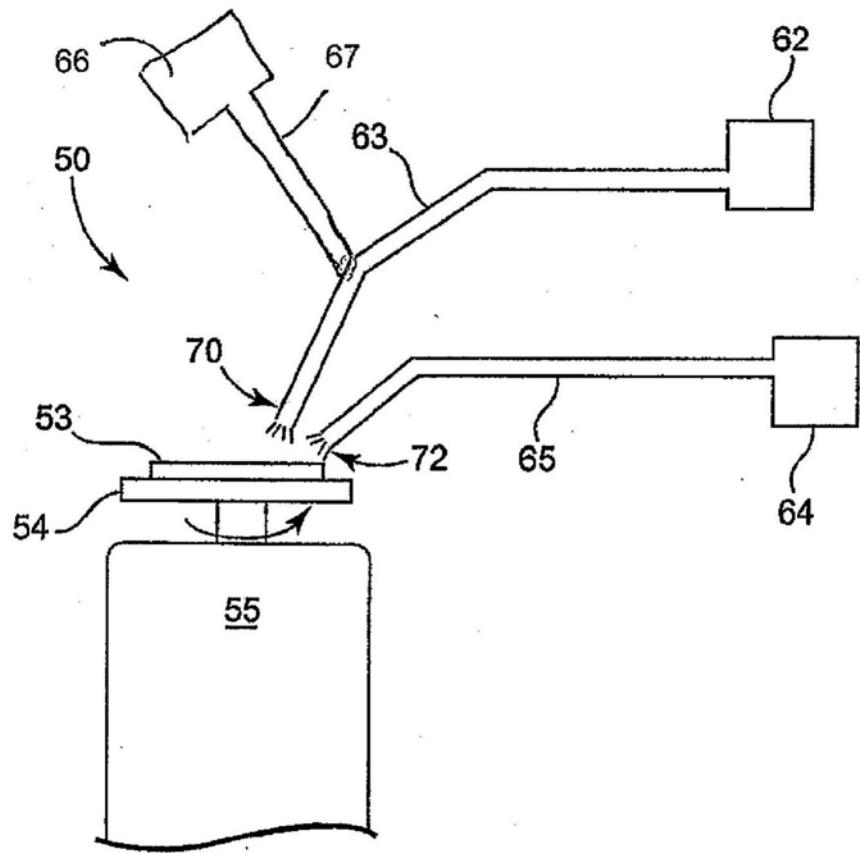


图3