

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00811478.1

[51] Int. Cl.

H01L 21/311 (2006.01)

C23F 1/26 (2006.01)

C04B 35/453 (2006.01)

C04B 35/475 (2006.01)

C04B 41/53 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年4月19日

[11] 授权公告号 CN 1252802C

[22] 申请日 2000.8.9 [21] 申请号 00811478.1

[30] 优先权

[32] 1999.8.9 [33] DE [31] 19937503.8

[86] 国际申请 PCT/DE2000/002652 2000.8.9

[87] 国际公布 WO2001/011673 德 2001.2.15

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.7

[71] 专利权人 因芬尼昂技术股份公司

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 F·欣特梅尔

审查员 聂少岩

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 谭明胜

权利要求书4页 说明书6页

[54] 发明名称

刻蚀含铋氧化物膜的方法

[57] 摘要

本发明提供一种刻蚀氧化物膜的方法，其中氧化物膜至少包括一种含铋氧化物，尤其包括一种铁电含铋混合氧化物，这种方法含有下列步骤：a) 制备衬底，在其上涂敷至少一层至少包括一种含铋氧化物的氧化物膜，b) 使刻蚀液与此衬底接触，使得刻蚀液可以与氧化物膜发生反应，其中刻蚀液包括2-20重量百分比的氟离子给体，15-60重量百分比的硝酸和20-83重量百分比的水，以及c) 从衬底上去掉刻蚀液。此刻蚀液也应用在含铋氧化物膜的结构化方法中。

1. 一种刻蚀氧化物膜的方法，这些氧化物膜至少包括一种含铋氧化物，该方法包括下列步骤：

5 a) 制备衬底，在其上涂敷至少一层至少包括一种含铋氧化物的氧化物膜，

b) 使刻蚀液与此衬底接触，使得刻蚀液可以与氧化物膜发生反应，其中刻蚀液包括 2-20 重量百分比的氟离子供体，15-60 重量百分比的硝酸和 20-83 重量百分比的水，以及

c) 从衬底上去掉刻蚀液。

10 2. 按权利要求 1 的方法，其特征在于，氟离子供体是氟化铵 NH_4F 。

3. 按权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，为了调整 pH 值，刻蚀液还包括无机酸。

4. 按权利要求 3 的方法，其特征在于，无机酸为盐酸 HCl 或硫酸 H_2SO_4 。

15 5. 按权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，刻蚀液附加地还包含有机表面活性物质。

6. 按权利要求 5 的方法，其特征在于，有机表面活性物质为醇类。

7. 按权利要求 6 的方法，其特征在于，醇类为乙醇或异丙醇。

20 8. 按权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，氧化物层是经退火处理的氧化物层。

9. 按权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，氧化物膜由氧化锶 SrO 、三氧化二铋 Bi_2O_3 和五氧化二钽 Ta_2O_5 的混合物组成。

25 10. 按权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，氧化物膜至少包括下列氧化物之一：锶铋钽酸盐 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ；其中钽至少部分地由过渡金属族中的或镧系中的一种其它金属取代的锶铋钽酸盐衍生物；铋钛酸盐 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 以及锶铋钛酸盐 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 。

11. 按权利要求 10 的方法，其特征在于，氧化物膜至少包括一种通式为 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_9$ 的掺铌氧化物，其中 $0 < x < 2$ 。

30 12. 按权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，在去除刻蚀液后，用盐酸水溶液处理衬底。

13. 按权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，用机械摩擦增强刻蚀液对混合氧化物膜的作用。

14. 一种用于氧化物膜结构化的方法，这些氧化物膜至少包括一种含铋氧化物，该方法包括步骤：

a) 制备衬底，在其表面上具有至少包括一种含铋氧化物的氧化物膜，

5 b) 在氧化物膜上涂敷掩模，

c) 使刻蚀液与此衬底接触，使得刻蚀液可以与未经掩模掩盖的氧化物膜的区域发生反应，其中刻蚀液包括 2-20 重量百分比的氟离子供体，15-60 重量百分比的硝酸和 20-80 重量百分比的水，

d) 从衬底上去除刻蚀液，以及

10 e) 去除掩模。

15. 按权利要求 14 的方法，其特征在于，氟离子供体是氟化铵 NH_4F 。

16. 按权利要求 14 的方法，其特征在于，氟离子供体是氟化氢铵 NH_4HF_2 。

15 17. 按权利要求 14 的方法，其特征在于，氟离子供体是氟化铵 NH_4F 和氟化氢铵 NH_4HF_2 。

18. 按权利要求 14-17 之一的方法，其特征在于，为了调整 pH 值，刻蚀液还包括无机酸。

20 19. 按权利要求 18 的方法，其特征在于，无机酸为盐酸 HCl 或硫酸 H_2SO_4 。

20. 按权利要求 14-17 之一的方法，其特征在于，刻蚀液附加地还包含有机表面活性物质。

21. 按权利要求 20 的方法，其特征在于，有机表面活性物质为醇类。

25 22. 按权利要求 21 的方法，其特征在于，醇类为乙醇或异丙醇。

23. 按权利要求 14-17 之一的方法，其特征在于，氧化物层是经退火处理的氧化物层。

24. 按权利要求 14-17 之一的方法，其特征在于，氧化物膜由氧化锶 SrO ，三氧化二铋 Bi_2O_3 和五氧化二钽 Ta_2O_5 的混合物组成。

30 25. 按权利要求 14-17 之一的方法，其特征在于，氧化物膜至少包括下列氧化物之一：锶铋钽酸盐 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ；其中钽至少部分地由过渡金属族中的或镧系中的一种其它金属取代的锶铋钽酸盐衍生物，铋

钛酸盐 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 以及铋钛酸盐 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 。

26. 按权利要求 25 的方法，其特征在于，氧化物膜至少包括一种通式为 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_9$ 的掺铌氧化物，其中 $0 \leq x \leq 2$ 。

27. 按权利要求 14-17 之一的方法，其特征在于，在去除刻蚀液后，用盐酸水溶液处理衬底。

28. 按权利要求 14-17 之一的方法，其特征在于，用机械摩擦增强刻蚀液对混合氧化物膜的作用。

29. 按权利要求 1 的方法，其中，含铋氧化物为铁电含铋混合氧化物。

30. 按权利要求 14 的方法，其中，含铋氧化物为铁电含铋混合氧化物。

31. 按权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，为了调整 pH 值，刻蚀液还包括无机酸的无机盐。

32. 按权利要求 31 的方法，其特征在于，无机酸的无机盐为氯化铵 NH_4Cl 或溴化铵 NH_4Br 。

33. 按权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，为了调整 pH 值，刻蚀液还包括无机酸，和无机酸的无机盐。

34. 按权利要求 33 的方法，其特征在于，无机酸为盐酸 HCl 或硫酸 H_2SO_4 。

35. 按权利要求 33 的方法，其特征在于，无机酸的无机盐为氯化铵 NH_4Cl 或溴化铵 NH_4Br 。

36. 按权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，刻蚀液附加地还包含酸类。

37. 按权利要求 36 的方法，其特征在于，酸类为醋酸或丙酸。

38. 按权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，刻蚀液附加地还包含有机表面活性物质和酸类。

39. 按权利要求 38 的方法，其特征在于，有机表面活性物质为醇类。

40. 按权利要求 39 的方法，其特征在于，醇类为乙醇或异丙醇。

41. 按权利要求 38 的方法，其特征在于，酸类为醋酸或丙酸。

42. 按权利要求 14-17 之一的方法，其特征在于，为了调整 pH 值，刻蚀液还包括无机酸的无机盐。

43. 按权利要求 42 的方法, 其特征在于, 无机酸的无机盐为氯化铵 NH_4Cl 或溴化铵 NH_4Br 。

44. 按权利要求 14-17 之一的方法, 其特征在于, 为了调整 pH 值, 刻蚀液还包括无机酸, 和无机酸的无机盐。

5 45. 按权利要求 44 的方法, 其特征在于, 无机酸为盐酸 HCl 或硫酸 H_2SO_4 。

46. 按权利要求 44 的方法, 其特征在于, 无机酸的无机盐为氯化铵 NH_4Cl 或溴化铵 NH_4Br 。

10 47. 按权利要求 14-17 之一的方法, 其特征在于, 刻蚀液附加地还包含酸类。

48. 按权利要求 47 的方法, 其特征在于, 酸类为醋酸或丙酸。

49. 按权利要求 14-17 之一的方法, 其特征在于, 刻蚀液附加地还包含有机表面活性物质和酸类。

15 50. 按权利要求 49 的方法, 其特征在于, 有机表面活性物质为醇类。

51. 按权利要求 50 的方法, 其特征在于, 醇类为乙醇或异丙醇。

52. 按权利要求 49 的方法, 其特征在于, 酸类为醋酸或丙酸。

53. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 氟离子供体是氟化氢铵 NH_4HF_2 。

20 54. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 氟离子供体是氟化铵 NH_4F 和氟化氢铵 NH_4HF_2 。

刻蚀含铋氧化物膜的方法

本发明涉及一种刻蚀含铋氧化物膜的方法。本发明此外还涉及一种含铋氧化物膜的结构化方法。

铁电存储器装置与常规存储器装置如 DRAM 和 SRAM 相比具有的优点是，存储的信息即使在中断电源电压或电源电流时也不会丢失，而是保持存储。铁电存储器装置的这种非易失性建立在这样的事实基础上，即在铁电材料上，由外部电场所加上的极化在关断外部电场后也基本上保持。铁电层，例如由 PZT(铅锆钛酸盐)组成，例如在应用 HF, HNO₃ 和 H₂O₂ 的条件下可以湿法化学进行结构化。为了能够制造铁电存储器装置，尤其是高集成度铁电存储器装置，曾建议采用含铋混合氧化物，例如铌铋钽酸盐(SBT, SrBi₂Ta₂O₉)，作为铁电层。

可惜已证实，通常含铋混合氧化物用根据 US 5, 873, 977 的 RIE 方法只能不充分地结构化。即使在采用反应气体比如氧，氯，溴，氯化氢或溴化氢时，剥蚀主要是或几乎全部是基于物理刻蚀部分。与此相应地，该种刻蚀几乎不具备对其它材料的选择性，而且使得通常只能达到结构化的不好的尺寸精度。

因此本发明的任务是提供一种新的刻蚀方法，它能明显地减少或完全避免上述缺点。尤其本发明的任务是提供一种刻蚀方法，它既可以刻蚀未经退火处理的含铋氧化物膜，也可以经刻蚀经退火处理的含铋，尤其是包含铌铋钽酸盐的氧化物膜。

本发明通过在独立权利要求 1 中给出的刻蚀氧化物膜的方法，以及通过在独立权利要求 11 中给出的结构化氧化物膜的方法解决此项任务。本发明其它有利的细节、观点和扩展由从属权利要求和说明中获得。

根据本发明，此项任务通过一种刻蚀氧化物膜的方法解决，这些氧化物膜包括至少一种含铋氧化物，尤其包括一种铁电含铋混合氧化物。此方法包括下列步骤：制备衬底、在其上涂敷至少一层包括至少一种含铋氧化物的氧化物膜；使刻蚀液与此衬底接触，使得刻蚀液可以与氧化物膜发生反应，其中刻蚀液包括 2-20 重量百分比的氟离子供体、15-60 重量百分比的硝酸和 20-83 重量百分比的水；以及从

衬底上去掉刻蚀液。

“氟离子供体”一词在此包括所有含氟化合物，它们在水溶液中至少部分地解离为氟阴离子和带反电荷的阳离子。在优选的实施结构中氟离子供体是氟化铵 NH_4F 和/或氟化氢铵 NH_4HF_2 。

5 “使接触”一词在此包括所有在湿法化学刻蚀中常用的方法，尤其把衬底侵入刻蚀液中，或用刻蚀液喷洒衬底。

在本发明的一种有利的扩展中，为了调整 pH 值，刻蚀液可包括无机酸，尤其盐酸 HCl 或硫酸 H_2SO_4 和/或无机酸的无机盐，尤其氯化铵 NH_4Cl 或溴化铵 NH_4Br 。通过这些添加物可以实现酸化或缓冲，用
10 此方法可以根据待刻蚀膜的特性可变地调整刻蚀液。此外，通过这些添加物可以影响刻蚀液的极性并专门针对刻蚀过程最终产物的溶解度进行调节。

另地，刻蚀液还可以包含有机表面活性物质，优选为醇类，尤其乙醇或异丙醇，和/或酸类，尤其醋酸或丙酸。这些有机附加物允许
15 改变刻蚀液的表面张力，并从而调整刻蚀液的浸润能力。

在本发明另一种实施结构中，待刻蚀的氧化物膜是经退火处理的氧化物膜。不必拘泥于某一确定的解释，可以认为，在酸性介质中氟离子的存在对于刻蚀作用有重要意义。据推测在含铋氧化物层中的氧化物离子通过酸被质子化，并从而转变成氢氧离子。这些可以由具有
20 与氢氧化物离子可比较离子半径的氟离子替换。这个过程导致形成可在酸中溶解的氟化物络合物。

在本发明方法的一个有利的实施方案中，刻蚀一种由氧化锶 SrO 、三氧化二铋 Bi_2O_3 和五氧化二钽 Ta_2O_5 混合物组成的氧化物膜。在本发明方法一种特别有利的扩展中，待刻蚀的氧化物膜至少包括下列组
25 合的氧化物之一：锶铋钽酸盐 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ；其中钽至少部分地由过渡金属族中的或镧系中的一种其它金属取代的锶铋钽酸盐衍生物，铋钛酸盐 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 以及锶铋钛酸盐 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 。在另一种有利的实施结构中，氧化物膜包括至少一种通式为 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_9$ （其中 $0 \leq x \leq 2$ ）的掺铌氧化物。本发明的含铋氧化物膜在此可以按照所
30 有在半导体工艺中常用的方法，尤其是用 CVD 法、溶胶凝胶法、或溅射法涂敷到衬底上。

在本发明方法的一种特别有利的实施方案中，在去除刻蚀液后用

盐酸水溶液处理衬底。通过这种处理可以简单和快速地从衬底去除在刻蚀液作用和去除后留在衬底上的残余物，并且从而为进一步的处理准备好衬底表面。

5 在方法的一种特别优选的实施方案中，用机械摩擦增强刻蚀液对氧化物膜的作用。借此可以进一步减少溶解氧化物膜所需的作用时间，并从而加速该方法。在这里对机械摩擦尤其可理解为专业人员已知的机械抛光或化学机械抛光方法。

10 此外本发明包括一种至少包括含铋氧化物，尤其一种铁电含铋氧化物的氧化物膜的结构化方法，其中该方法包括下列步骤：制备衬底，该衬底表面上具有至少含一种铋氧化物的氧化物膜；在氧化物膜上涂敷掩模；使刻蚀液与此衬底接触，使刻蚀液能与未经掩模掩盖的氧化膜的区域反应，其中刻蚀液包括 2-20 重量百分比的氟离子供体、15-60 重量百分比的硝酸和 20-80 重量百分比的水；从衬底上去除刻蚀液；以及去除掩模。

15 上述的本发明方法既适用于经退火处理的含铋氧化物膜，也适用于未经退火处理的含铋氧化物膜。因为经退火处理的氧化物膜对刻蚀液有较大的化学耐性，未经退火处理的薄膜的刻蚀使得使用强稀释的、允许对衬底起轻度刻蚀的刻蚀液成为可能。

20 在用于氧化物膜结构化方法的一种方案中，在衬底上涂敷铈铋钽酸盐氧化物膜并在其退火处理后，在氧化物层上涂覆光刻胶。适合的光刻胶和其涂覆方法对专业人员是已知的。按常规方法光刻胶经掩模曝光，随后显影并再从未曝光的区域去掉。随后使在权利要求中所述的适当稀释的刻蚀液与衬底接触，使得刻蚀液可以作用在氧化物膜上。在未受光刻胶保护的区域内，在经适当刻蚀时间使氧化物膜被去
25 掉之后，将刻蚀液从衬底去除。概括讲，本发明中刻蚀液从衬底去除是按半导体工艺已知方法进行的。尤其这可以通过把衬底从刻蚀液中移出进行，或通过用一种或多种清洗液，比如水来冲洗衬底进行。一种组合也是可能的，使得衬底可以在从刻蚀液中移开之后，还用一种或多种清洗液再处理。尤其为了加速经刻蚀的衬底的干燥，可以用容
30 易挥发的，优先可与水混合的溶剂，比如丙酮再冲洗衬底。在从衬底上去掉刻蚀液之后再去掉光刻胶。

在用于结构化氧化物膜方法的另一方案中，在氧化物膜退火处理

之前进行结构化。为此在淀积在衬底上的氧化物层上，通过如上所述常规方法涂敷结构化的光刻胶层，并随后借助一种在专利申请中说明的刻蚀液将未被掩盖区域的去掉。在此方案中一般可以使用稀释的刻蚀液，实现氧化物层的去除。如果衬底应该特别轻度被刻蚀时，也就是应该避免衬底与刻蚀液可能出现的反应，则这种方法是有点的。

下面应借助实施例进一步说明本发明：

1. 刻蚀液：

适合于本发明方法的刻蚀液可以如下得到：

刻蚀液 1: 1.25g 氟化铵 NH_4F 溶解在 6.8g 的 65% 的硝酸 HNO_3 中。

刻蚀液 1a: 1 重量份刻蚀液 1 用 1 重量份去离子水 H_2O 稀释。

刻蚀液 1b: 1 重量份刻蚀液 1 用 2 重量份去离子水 H_2O 稀释。

刻蚀液 2: 1.9g 氟化氢铵 NH_4HF_2 溶解在 7.0g 的 65% 的硝酸 HNO_3 中。

刻蚀液 2a: 1 重量份刻蚀液 2 用 1 重量份去离子水 H_2O 稀释。

刻蚀液 2b: 1 重量份刻蚀液 2 用 2 重量份去离子水 H_2O 稀释。

在下面表 1 中列出组成以及成分的重量百分比。

表 1: 刻蚀液 1, 1a, 1b, 2, 2a, 和 2b 的组成。

	刻蚀液 1	刻蚀液 1a	刻蚀液 1b	刻蚀液 2	刻蚀液 2a	刻蚀液 2b
HNO_3 (g)	4.42	4.42	4.42	4.55	4.55	4.55
HNO_3 (重量%)	54.9	27.5	18.3	51.1	25.6	17.0
NH_4F (g)	1.25	1.25	1.25	---	---	---
NH_4F (重量%)	15.5	7.8	5.2	---	---	---
NH_4HF_2 (g)	---	---	---	1.9	1.9	1.9
NH_4HF_2 (重量%)	---	---	---	21.4	10.7	7.1
H_2O (g)	2.38	10.43	18.48	2.45	11.35	20.25
H_2O (重量%)	29.6	64.8	76.5	27.5	63.8	75.8

2. 刻蚀方法:

通过 CVD 工艺, 在约 430°C 温度下, 在 Pt 电极上淀积厚 120nm 的 SrO/Bi₂O₃/Ta₂O₅ 的薄膜。在该薄膜的组成中, Sr、Bi 和 Ta 以 18% 的 Sr、45% 的 Bi 和 37% 的 Ta 的比例存在。随后有 SrO/Bi₂O₃/Ta₂O₅ 薄膜的 Pt 电极在约 800°C 的温度下在 O₂ 气氛中退火处理 1 小时。

随后, 在各 4cm² (2x2cm) 大的样品上, 每个滴上 10 滴上述刻蚀液 1、1a、1b、2、2a、以及 2b 中的一种, 以便重新去掉陶瓷层。在一定的刻蚀时间之后重新显现出 Pt 电极的银白色。在表 2 中列出了各种不同样品的相关刻蚀时间。接着用去离子水冲洗并弄干燥样品。为了加快干燥过程, 样品用去离子水冲洗之后, 另外再用丙酮冲洗。

在采用未稀释刻蚀混合液 1 和 2 时, 有时观察到形成残留物。这种残留物的出现与薄膜组成及薄膜预处理, 比如退火处理条件有关。然而这些残留物却可以通过应用含水盐酸再去掉。在浓盐酸中这些残留物在几秒钟内溶解。通过 XRF 检测的表面分析显示, 在刻蚀面上已不再具有薄膜残留物。

刻蚀时间可以附加地通过机械摩擦缩短。在实验室试验中, 可以用加有棉层的小棍的摩擦进行。除加快刻蚀过程外, 如此也可避免残留物的形成。

表 2: 采用不同刻蚀液时的刻蚀时间

溶液	刻蚀时间(sec.)	说明
1	10	残余物
1a	30	
1b	90	
2	5	残余物
2a	20	
2b	60	

刻蚀液的改性:

作为附加成分, 本发明方法中应用的刻蚀液还可以包括调节 pH 值的添加物和表面活性添加物。

通过混入其它无机成分, 比如 NH₄Cl, NH₄Br 或无机酸, 如 HCl

或 H_2SO_4 可以实现刻蚀液的缓冲或酸化。此外，通过这些添加物可以影响刻蚀液的极性，并且从而进一步改善刻蚀过程最终产物的溶解度。

5 通过混入有机化合物可以实现对刻蚀液表面张力的改性，并且从而可以调节刻蚀液的浸润能力。特别适用的化合物种类是醇类尤其是乙醇或异丙醇和酸类尤其是醋酸或丙酸。

适用氧化物层的实施例：

概括地说，本发明可刻蚀和/或结构化至少包括一种含铋氧化物，尤其是铁电含铋混合氧化物的氧化物膜。

10 比如用本发明方法可以刻蚀或结构化由氧化锶 SrO ，三氧化二铋 Bi_2O_3 和五氧化二钽 Ta_2O_5 的混合物组成的层。此外，本发明方法适于刻蚀或结构化由锶铋钽酸盐 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ，或锶铋钽酸盐衍生物，其中钽至少部分地由过渡金属族中的或铜系中的另一金属取代。这样的衍生物例如是通式组成为 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_9$ （其中 $0 \leq x \leq 2$ ）的掺铌氧化物。
15 物。其它适用的层材料是铋钛酸盐 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 以及锶铋钛酸盐 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ 。