



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101238242 B

(45) 授权公告日 2011. 05. 04

(21) 申请号 200680028516. 0

(22) 申请日 2006. 08. 07

(30) 优先权数据

102005038414. 5 2005. 08. 12 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 02. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/065104 2006. 08. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02007/020206 DE 2007. 02. 22

(73) 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M·弗吕格 R·梅利斯

T·戈尔策洛伊希特尔 M·施瓦格尔

R·厄斯滕

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C23F 1/18 (2006. 01)

C23F 1/28 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特開平 7-235752 A, 1995. 09. 05, 实施例 3、第 11-15 段.

CN 1223308 A, 1999. 07. 21, 权利要求 1-3.

JP 特開平 8-311663 A, 1996. 11. 26, 全文.

JP 特開 2004-43895 A, 2004. 02. 12, 第 1 段, 第 21, 23-24 段.

吴水清. 过氧化氢在表面技术中的应用. 表面技术 26 2. 1997, 26 (2), 1-4.

审查员 张晓冬

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

用于铜和铜 / 镍层的稳定化的蚀刻溶液

(57) 摘要

本发明涉及新型的在储存中稳定的溶液, 在半导体技术中可借助该溶液对由铜以及 Cu/Ni 层构成的特定金属敷层蚀刻。该新型蚀刻溶液可对纯铜敷层、铜 / 镍合金层以及顺序的铜和镍层进行蚀刻和结构化。该溶液含有硝酸、过氧化氢、柠檬酸和水。

1. 一种用于蚀刻铜层和镍层或相应合金的层的稳定化的蚀刻溶液,其由如下组分组成:

基于整个组成为 5-50 重量%的硝酸,
基于整个组成为 1-10 重量%的过氧化氢,
基于整个组成为 0.5-10 重量%的柠檬酸,
水,
以及任选少量一种或多种稳定剂。

2. 根据权利要求 1 的蚀刻溶液,其中硝酸的量基于整个组成为 15-35 重量%、过氧化氢的量基于整个组成为 2-6 重量%和柠檬酸的量基于整个组成为 2.5-6.5 重量%。

3. 根据权利要求 1 或 2 的蚀刻溶液,其中稳定剂为 2,6-吡啶二甲酸或乙二胺四(亚甲基膦酸)。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的蚀刻溶液在半导体技术中的用途。

5. 一种在半导体技术中蚀刻顺序的铜层和镍层的方法,其包括将具有相应层的半导体元件在根据权利要求 1-3 中任一项的蚀刻溶液中浸没足够长时间,并且,在已在单步骤中蚀刻掉所述铜层和镍层之后,由蚀刻溶液取出所述半导体元件,用水将其洗涤,并将其干燥。

用于铜和铜 / 镍层的稳定化的蚀刻溶液

[0001] 本发明涉及新型储存稳定的溶液,其可在半导体技术中用于对铜敷层以及 Cu/Ni 层进行特定蚀刻。用所述新型蚀刻溶液可对全铜敷层、铜 / 镍合金层以及顺序的铜和镍层进行蚀刻和图案化。

[0002] 由期刊和专利文献可知,用于 Cu 和 Ni 敷层的微结构蚀刻的蚀刻剂本身已公知超过 20 年。特别地,由 HNO_3 和 H_2O_2 组成的蚀刻混合物本身 (JP48103043 或 JP 57089481) 已知用于该目的。专利 SU 950799 描述了用 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合物和各种辅助剂对 V-Ni-Cu 多层进行蚀刻。对于薄铜层的蚀刻而言,也可向 HNO_3 和 H_2O_2 的混合物中加入其它酸和辅助剂 (1974 年的 JP 50140333 或 SU 929738)。

[0003] 为稳定含有 H_2O_2 的酸性蚀刻混合物并防止 Fe 离子使 H_2O_2 分解,DE2405214A 公开了添加 EDTMPA (Dequest[®] 2041)。

[0004] 当前,各种包含 Cu 的多层或仅由铜组成的层正越来越多地用于半导体技术中。

[0005] 尤其有用的是由 Cu 和 Ni 层组成的多层,其顶层由贵金属层 (Au) 闭合从而与外部接触,底层由 Ti 或 TiW 层闭合。

[0006] 通常使用单独的蚀刻溶液对这些层分别进行蚀刻。因此,根据层结构,需要较多的操作步骤进行图案化。同时,由于可能的残留层会对随后的操作步骤造成极度破坏性结果,因而操作步骤数目提高了对过程精度的要求。

[0007] 到目前为止,Cu 和 Ni 层序列通常使用不同蚀刻溶液在分开步骤中进行蚀刻。

[0008] 因此,例如,可借助 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液对铜层进行蚀刻,而借助酸性过二硫酸铵溶液对镍层进行蚀刻。

[0009] $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液可用于在单一操作步骤中对 Cu 和 Ni 层序列进行蚀刻。然而,当相应溶液用于蚀刻 Cu 层和 Ni 层时,蚀刻过程中蚀刻速率急剧下降。原因在于 Cu 和 / 或 Ni 离子进入该溶液中而导致溶液中的过氧化氢催化分解。

[0010] 因此,在含铜敷层上第一次蚀刻侵蚀后蚀刻溶液的组成发生变化,而与 Cu 是否进一步进入无关。当蚀刻溶液中的 H_2O_2 被消耗后,对 Cu 和 Ni 的蚀刻速率会显著改变。这意味着,使用基于 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合物的未稳定化蚀刻溶液来蚀刻 Cu 和 Ni 层仅具有有限的可行性,而且仅在技术成本较高时可获得稳定的蚀刻速率,而且不方便。

[0011] 因此,本发明的目的是提供便宜的稳定化的蚀刻溶液,其不仅允许对顺序的铜和镍层而且允许对 Cu-Ni 合金敷层简便地蚀刻且具有恒定的蚀刻速率。特别地,本发明的目的是提供一种可在单一操作步骤中对 Cu 和 Ni 层序列进行蚀刻的蚀刻溶液。尤其地,本发明的目的是提供改进的蚀刻溶液,其中减少了 H_2O_2 的催化分解,并且对其而言,在蚀刻操作期间,该溶液中积聚的铜离子和合适的话镍离子不会对蚀刻的半导体产品的质量造成不利影响。

[0012] 本目的借助用于蚀刻铜层和镍层或相应合金的层的新型稳定化的蚀刻溶液实现,该蚀刻溶液包含硝酸 (HNO_3)、过氧化氢 (H_2O_2)、柠檬酸和水,特别是借助包含基于整个组成为 5-50 重量%的硝酸和基于整个组成为 1-10 重量%的过氧化氢的蚀刻溶液实现。这些溶液可包含基于整个组成为 0.5-10 重量%的柠檬酸。特别好的蚀刻结果用包含基于整个组

成为 15-35 重量%的硝酸 (HNO_3)、基于整个组成为 2-6 重量%的过氧化氢 (H_2O_2) 和基于整个组成为 2.5-6.5 重量%的柠檬酸的这类溶液实现。根据本发明,该新型蚀刻溶液可进一步包含额外的物质,尤其是在蚀刻操作实施期间增强所述溶液的性能并从而导致产品质量改进的那些。这类添加物可为诸如润湿剂或表面活性剂的添加剂。

[0013] 根据本发明,这些蚀刻溶液可用于半导体技术中。

[0014] 本发明还提供了一种在半导体技术中蚀刻顺序的铜层和镍层的方法,其包括将具有相应层的半导体元件在如上所述的蚀刻溶液中浸没足够长的时间,并且,在已在单一步骤中蚀刻掉所述金属层之后,由蚀刻溶液取出所述半导体元件,用水将其洗涤,并将其干燥。

[0015] 过去人们一直尝试在含 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 的混合物中稳定活性 H_2O_2 ,以在使用这类溶液时能保持一致的蚀刻速率。然而,至今仍未找到防止过氧化氢催化分解且同时对蚀刻溶液的性能无不利影响的添加物。选择合适的稳定化添加物的关键在于将其加入所用溶液中时,不得对在典型操作条件下处理的半导体元件的其它层造成任何损害。

[0016] 现已惊奇地发现,将柠檬酸加入含有 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 的蚀刻溶液中,可大大防止过氧化氢在铜离子存在下的分解。即使这类铜和镍离子确实在蚀刻溶液中积聚,蚀刻操作仍以高速进行。即使这类金属离子在溶液中的含量总共为约 5 重量%,蚀刻操作仍能以与使用新鲜的尚不含污染金属离子的蚀刻溶液的蚀刻速率相比几乎未变的速度进行。此外,即使在较高的温度下也保持了对由铜和 / 或镍离子引起的 H_2O_2 分解的抑制作用。因此,这些新型蚀刻溶液在低温和高达 90°C 的高温下均可以以几乎恒定的蚀刻速率进行操作。

[0017] 所添加的柠檬酸的浓度基于整个组成可在 0.5-10 重量%的范围内,优选 2.5-6.5 重量%的范围。

[0018] 适于蚀刻全铜或全镍敷层或相应的合金敷层的溶液可包含基于整个组成为 5-50 重量%的 HNO_3 。优选使用所述浓度在 15-35 重量%范围内的蚀刻溶液。在这些溶液中, H_2O_2 的量基于整个组成可以在 1-10 重量%范围内。特别优选 H_2O_2 含量在 2-6 重量%范围内的组合物。

[0019] 本发明的蚀刻溶液可使用半导体技术中常用类别品级的浓度为 69.5 重量%的高纯化硝酸制备。活性蚀刻剂 - 过氧化氢可以高纯度水溶液的形式使用。若该溶液是新鲜制备的,则其可是未稳定化的。或者,其可以是例如借助适量的 2,6- 吡啶二甲酸或 EDTMPA 稳定化的。优选 H_2O_2 作为工业上常用的,经纯化的,浓度为 31 重量%的经 2,6- 吡啶二甲酸稳定化的水溶液使用。所述蚀刻溶液通过添加相应量的适用于半导体技术的品级的高纯化的水而适当稀释。

[0020] 所述蚀刻溶液可通过将称重量的柠檬酸加入适量未稀释的可已经稳定化的过氧化氢溶液中制备。然后可将以此方式获得的含有柠檬酸的过氧化氢溶液与测量量的浓硝酸适当混合,合适的话在冷却下进行,并用高纯化的水稀释。

[0021] 已证明明智的是,预先将柠檬酸溶于稀释剂水中并将该溶液加入由在过氧化氢溶液中的硝酸制得的混合物中。

[0022] 已证明第一种方案在工业应用中更合适。

[0023] 以所述方式,得到除硝酸、过氧化氢和水外还包含作为存在的过氧化氢的稳定剂的柠檬酸,合适的话还包含少量一种或多种存在于浓过氧化氢溶液中的稳定剂的蚀刻水溶

液。如上文所述,所述稳定剂可以为诸如工业上常用的 2,6- 吡啶二甲酸、EDTMPA 或其它稳定剂的化合物。

[0024] 无需其它添加物,这些溶液尤其适于在半导体技术中对铜层和镍层或相应的合金层进行蚀刻,并且在蚀刻操作中经较长时间仍能呈现几乎不变的蚀刻速率。

[0025] 若需要的话,为了改进蚀刻操作,也可将少量适用于半导体技术的添加剂加入本发明的这些溶液中,如润湿剂、表面活性剂等。这类添加剂用于改进金属表面的润湿性并因此能有助于改进蚀刻操作。然而,在实施的研究中已发现,这类添加剂并非绝对必要的,这是因为通常无需其他添加物就获得在高蚀刻速率下的优异的蚀刻结果。

[0026] 如上文所提及,本发明的蚀刻溶液即使在高温下也毫无问题地具有几乎不变的活性和足够的稳定性。其可在高达约 90℃ 的温度下使用。在约 10 至 40℃ 的温度范围内使用所述溶液实现特别好的结果。因此,在半导体技术中进行的蚀刻步骤可优选在室温下进行。

[0027] 所述本发明蚀刻溶液以常规方式在半导体技术中用于对 Cu-Ni 层进行蚀刻。在合适的温度下,将待处理的带有铜、镍或铜 / 镍层的晶片浸没于含有如上所述的蚀刻溶液的浴中。取决于待蚀刻金属层的厚度,蚀刻操作在持续 20 秒至若干分钟后通过由蚀刻溶液取出晶片并用高纯水清洗而结束。可进行多次清洗操作。随后按常规方式干燥晶片。

[0028] 本发明蚀刻溶液的新型组合物具有的优点是,其可在整个操作步骤持续期间以高蚀刻速率操作,并且该蚀刻溶液可使用更长时间。同时已显现出,由于蚀刻持续时间缩短,几乎可完全避免蚀刻溶液对晶片其余结构的有害影响。这对于原本会发生的“剥离 (lift-off)”效应和不希望的金属离子在晶片表面的再沉积而言尤其如此。在本发明中,已显现的是,添加柠檬酸防止了过氧化氢被 Cu 和 / 或 Ni 离子催化分解以及防止了蚀刻产物对表面的污染。在本发明中,还显现的是,包括暴露于本发明组合物的蚀刻操作显然是按照与使用迄今对这些金属敷层所采用的蚀刻溶液时不同的机理进行。金属敷层的溶解显然不是通过金属颗粒的简单溶解去除而发生,而显然是由于裸露金属层的溶解性分散 (break up) 而发生。因此,进行蚀刻操作后,几乎不能在蚀刻溶液中找到任何颗粒。这具有的特殊优势在于也不会由于颗粒在晶片表面上的不期望沉积而造成质量降低。

[0029] 此外,由于反应时间短,对晶片暴露层和其它区域的可能蚀刻侵蚀降至最小。

[0030] 由于本发明蚀刻溶液能同时蚀刻铜层和镍层,因而,无疑可使用这些溶液在单一操作步骤中对顺序的铜层和镍层进行蚀刻,从而可用单一操作步骤代替现有的对铜和镍使用不同的蚀刻溶液的两步蚀刻操作,且现在仅需要使用一种蚀刻溶液。这样,使用本发明的蚀刻溶液可显著节约材料、时间和成本。

[0031] 此外,用于顺序的铜层和镍层的一步蚀刻步骤可以避免迄今由剩余的铜和镍残留层导致的问题。

[0032] 因此,通过使用本发明的蚀刻溶液可实现高质量蚀刻结果,而迄今只有显著更复杂地和以更高的成本方可获得相当的结果。