

發明專利說明書 200423244

※ 申請案號：93103573

※ 申請日期：93 年 2 月 13 日

※IPC 分類：

H01L21/304

壹、發明名稱：(中文/英文)

在使用端點產生稀硫酸過氧化物的方法

DILUTE SULFURIC PEROXIDE AT POINT-OF-USE

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID : C00189277

美商·應用材料股份有限公司

APPLIED MATERIALS, INC.

代表人：(中文/英文)(簽章)

史維尼瓊西 J

SWEENEY, JOSEPH J.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國加州聖大克勞拉市波爾斯大道 3050 號

3050 Bowers Avenue, Santa Clara, CA 95054, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國/USA

參、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

維哈佛貝可史帝文/VERHAVERBEKE, STEVEN

住居所地址：(中文/英文)

美國加州舊金山市威爾斯街 139 號第 10 公寓

139 Welsh Street, NR. 10, San Francisco, CA 94107, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國/USA

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

美國；2003年2月25日；60/450,117

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明實施例大致係關於一種半導體清潔製程，特定言之，係關於清除半導體基材表面殘留物質的製程。

【先前技術】

用來處理基材表面的清潔製程係隨著半導體產業的需求而演進。RCA 標準清潔製程係習知最早的清潔技術，其一般係使用兩步驟製程來處理基材表面：先以鹼性溶液處理，再接續以酸性溶液處理。第一步驟，習稱為 SC-1，乃係使用水、過氧化氫及氫氧化銨比例為 5:1:1 之混合溶液。第二步驟，習稱為 SC-2，乃係使用水、過氧化氫及氫化氫比例為 6:1:1 之混合溶液。

清潔製程的研發係視特定的表面狀況及污染物種類來發展，因此會用到各種不同的化學溶液，例如 SC-1、SC-2、去離子水、皮洛哈氏溶液 (piranha) 或卡洛氏溶液 (caros) (硫酸及過氧化氫)、熱硝酸、雷吉亞溶液 (aqua regia)、及濃的氫氟酸。一般係藉由將基材浸泡在一系列的清潔溶液中來進行清潔製程，單一基材表面經常就需使用到高達五種的化學溶液來處理。所得基材表面會對所使用清潔溶液的順序特別敏感。

稀硫酸過氧化物 (DSP) 是目前潔淨製程中用來移除鋁表面上後蝕刻光阻的潔淨溶液。DSP 是一種以硫酸及過氧化氫為基礎所調製而成的稀釋水溶液。雖然其化學成分與

皮洛哈氏溶液 (piranha) 相同，但 DSP 的稀釋度較能達成鋁表面上具控制程度的潔淨製程。

在典型潔淨製程中，基材不是被浸泡在化學溶液浴中，即是在其表面上噴上化學混合物。通常，被噴在表面上的過量化學混合物會從基材表面上滴落並被再循環回到製程中。這種再循環回到製程的情況非常常見，但也帶來多項缺點，包括造成潔淨溶液中出現污染物顆粒。隨著潔淨溶液處理過多批基材之後，這些在化學混合物中再循環的污染顆粒會逐漸增多並黏附在基材表面。基材表面上的顆粒物質會降低後續沉積層對基材的黏附性或造成不均勻的沉積層。此外，當一批基材被以具有再循環物質的潔淨溶液處理過後，該混合物中一個別化學物質的濃度將無法自一基材至另一基材處理過程中保持恆定，此係因其中的組成不斷被消耗之故。

因此亟需一種可潔淨基材的 DSP 製程，其中一化學溶液係可自一基材至另一基材處理過程中維持一恆定濃度。此外，自一基材表面移除的顆粒物質也不會污染後續製程。

【內容】

依據一實施例，本發明大致係提供一種移除一基材表面上殘留物質的方法，其包含將一包括硫酸及過氧化氫在內的溶液與一過氧化氫溶液混合，藉以製備出一潔淨溶液。本方法更包含施加一定量該潔淨溶液至殘留物質及基材表

面上一段時間，及以水將該潔淨溶液自基材表面上沖洗掉以形成一清洗溶液。該清洗溶液係一直與該潔淨溶液保持分開的狀態。

本發明另一實施例大致係提供一種以一定量潔淨溶液單次沖洗基材表面以移除基材表面殘留物質的方法，其包含將基材表面暴露在該定量潔淨溶液下，以水清洗基材表面以移除殘留物質及該定量潔淨溶液，並形成一包含水、該殘留物質及該定量潔淨溶液的清洗溶液，以完成該單次潔淨製程。該潔淨溶液包含硫酸、過氧化氫及氫氟酸。

本發明另一實施例大致係提供一種混合並分散一潔淨溶液以移除基材表面殘留物質的方法。本發明方法更包含提供一種包含硫酸及氫氟酸的水溶液，在一混合容器中將該水溶液與一過氧化氫溶液混合以形成一潔淨溶液，將該潔淨溶液轉移至殘留物質及基材表面上，以該潔淨溶液移除至少一部分基材表面上的殘留物質，並沖洗該基材表面以移除該潔淨溶液。

【實施方式】

本發明揭露自基材表面移除殘留物質的製程。一般來說，係在一基材表面上噴灑一潔淨溶液，沖洗該基材並一併將污染物沖洗掉，及收集洗液及污染物並將其丟棄。潔淨溶液包含一混合物，其係由水、硫酸、氫氟酸、過氧化氫及選擇性添加的表面活性劑所組成。

後蝕刻製程後殘留在基材表面的殘留物質係以此潔淨

溶液加以移除。鋁之後蝕刻製程會產生一般為無機性的殘留物，例如三氧化二鋁及二氧化矽。在圖案化和/或氧氣電漿乾蝕刻製程後，殘留物具有某些金屬氧化物，但大部分是碳-或矽-為主的聚合物污染物。

在製程之一實施例中，一過氧化氫溶液係與一包含硫酸及氫氟酸在內的水溶液在一混合容器中混合。在某些實施例中，該水溶液中含有表面活性劑。該水溶液及該過氧化氫溶液中係含有水，雖然水也可被直接添加到該潔淨溶液中或在混合該潔淨溶液的過程中添加。該潔淨溶液係被施用至基材上以移除表面上的殘屑，例如殘留物和/或顆粒物。自基材表面上沖洗下來的潔淨溶液、殘屑及任何沖洗水一起組成清洗溶液。該清洗溶液一般係當作廢料丟棄。

該清洗溶液將不會再被循環回到潔淨溶液中。相反的，基材係在所謂的「單次潔淨製程(single pass cleaning)」中被暴露在從未用過的新鮮潔淨溶液中。再循環的潔淨製程係在一循環迴路中將潔淨溶液與清洗溶液混合。「單次潔淨製程」有幾項優點，包括潔淨溶液中不會出現再循環的殘屑。雖然某些再循環的潔淨製程會將殘屑自溶液中過濾掉，但殘屑是否能被完全去除，以及增加過濾系統所可能增加的成本，一直都是造成半導體業者憂慮的地方。其次，再循環的潔淨製程也無法克服每批基材中每一基材表面上化學物質濃度不恆定的缺點，此係因從一基材到另一基材過程中潔淨溶液內的化學物質不斷被消耗之故所致。因此，一「單次潔淨製程」係將一基材暴露在一無殘屑且具恆定

化學物濃度的化學混合物中。

在一實施例中，一水溶液係包括硫酸、氫氟酸及水。舉例來說，一水溶液可包括，以重量計，硫酸(約 67%)、水(約 33%)及氫氟酸(約 0.17%)。該過氧化氫溶液包括過氧化氫及水。舉例來說，一過氧化氫溶液可包括，以重量計，過氧化氫(約 8%)及水(約 92%)。將該水溶液與該過氧化氫溶液以不同重量比例混合，以形成內含每一化學物質之欲求濃度的潔淨溶液。在一實例中，該水溶液與該過氧化氫溶液係以 1:20 的比例混合形成一潔淨溶液。在一實例中，在該水溶液與該過氧化氫溶液混合後，可進一步以水稀釋該潔淨溶液。

該潔淨溶液包含一混合物，其係由水、硫酸、氫氟酸及過氧化氫所組成。在一實施例中，該潔淨溶液中的硫酸濃度係介於約 0.5%至約 25%間，較佳係介於約 1.0%至約 10%間，更佳係介於約 2%至約 5%間。該潔淨溶液中的過氧化氫濃度係介於約 0.5%至約 25%間，較佳係介於約 1.0%至約 15%間，更佳係介於約 5%至約 10%間。該潔淨溶液中的氫氟酸濃度係介於約 1 ppm 至約 10,000 ppm 間，較佳係介於約 10 ppm 至約 1,000 ppm 間，更佳係介於約 50 ppm 至約 500 ppm 間。該潔淨溶液中的水的濃度係介於約 50%至約 99%間，較佳係介於約 75%至約 97%間，更佳係介於約 85%至約 95%間。

該潔淨溶液係藉由使用溶液中的每一化學組成來一除鋁晶圓上的殘留物質。硫酸可移除基材表面上的三氧化二

鋁。氫氟酸可移除基材表面上的聚合物殘留物。過氧化氫可在基材表面上造成一層氧化鋁保護層以減緩鋁受到酸的蝕刻。因此，可視各基材表面狀況和或殘留物種類藉由該等組成間的平衡來調整一潔淨溶液。

在製造設施中，一般以濃硫酸(即，98%)作為各種溶液(例如，皮洛哈氏溶液(piranha))的組成之一。濃硫酸在加水形成稀硫酸的解離過程中通常係一種放熱反應。對 DSP 應用而言，該放熱反應會在混合容器中造成無法控制的熱，其係一種無欲求的現象，因熱溶液必須冷卻後方能使用。本發明一態樣係以濃度為 70% 或以下的硫酸作為硫酸來源。在一實例中，係將濃度約為 67% 的硫酸與一過氧化氫溶液混合以造成小幅且在可控制範圍下的溫度上升 ($<3^{\circ}\text{C}$)，藉以製備出潔淨溶液。

在製程的某些實例中係使用了表面活性劑於潔淨溶液中。表面活性劑的優點是可藉由乳化降低潔淨溶液在基材表面上的表面張力，而將殘留物自基材表面移除。對此潔淨製程有用的表面活性劑包括二醇醚類、羧酸類、胺類、磺醯胺類、及氟化烷基磺醯胺類化合物。在一實施例中，該潔淨溶液中的表面活性劑濃度係介於約 0.1 ppm 至約 1,000 ppm 間，較佳係介於約 1 ppm 至約 100 ppm 間，更佳係介於約 1 ppm 至約 50 ppm 間。一般來說，表面活性劑係被拌入該水溶液中。舉例來說，一水溶液可包括約 67% 的硫酸、約 32% 的水、約 0.4% 的氫氟酸及約 0.1% 的表面活性劑。

潔淨製程一般係於溫度介於約 15°C 至約 200°C 間執行。許多製程溫度係介於約 15°C 至約 80°C 的範圍間。在其他實施例中，製程溫度係低於約 100°C 且較佳係低於約 50°C。在許多實施例中發現室溫(即，約 23°C)相當好用。在某些實施例中，暴露於潔淨溶液中一段約 1 秒至約 5 分鐘的時間，例如，一段少於 2 分鐘的時間。在另一實施例中，該段時間係約 60 秒。某些實施例在潔淨製程中係使用超音波技術。超音波製程降低來自基材表面顆粒物質的量。

在製程的另一實施例中，係組合硫酸及過氧化氫為一基礎溶液。視該基礎溶液中的硫酸及過氧化氫含量而決定是否添加水。將氟化氫加到該基礎溶液中以形成氫氟酸。雖然也可將氟化氫氣體直接通到該基礎溶液中，但添加已知濃度的氫氟酸可增加對氟化氫濃度的控制。

製程實施例可自基材表面移除多種殘留物。這些殘留物包括光阻、聚合物、矽、二氧化矽、鋁、三氧化二鋁、及表面物質顆粒或基材物質顆粒。可用於本發明實施例的基材包括(但不限於)諸如結晶矽(即，矽 <100>及矽 <111>)、二氧化矽、矽化鍺、鋁晶圓、摻雜或未摻雜的晶圓、及圖案化或未圖案化的晶圓之類的半導體晶圓。表面包括晶圓，薄膜，層，及具有介電性、導電性和阻障特性的物質，及包括矽聚合物、絕緣層上的矽(SOI)、有阻陷或無阻陷晶格。基材通常具有一內含至少一種金屬(例如鋁、鈦、鎢、鈮、和/或銅)的表面。本發明一態樣，基材表面包括金屬氮化物(即，氮化鈦、氮化鈮和/或氮化鎢)或金屬氧化物(即，三氧

化二鋁)。在一實施例中，晶圓係具有一含鋁的表面。

本發明潔淨製程通常係在蝕刻步驟之後進行，以移除光阻殘留物或顆粒物質。但是，潔淨步驟也可被用來移除經過數種半導體製程(例如，沉積製程)之基材表面上的殘屑。沉積製程包括原子層沉積(ALD)及化學氣相沉積(CVD)，其中 CVD 包括多種技術的使用，例如電漿輔助 CVD(RA-CVD)、原子層 CVD(ALCVD)、有機金屬性 CVD 或金屬有機性 CVD、(OMCVD 或 MOCVD)、雷射輔助 CVD(LA-CVD)、紫外光 CVD(UV-CVD)、熱線 CVD(HWCVD)、減壓 CVD(RP-CVD)、及超高真空 CVD(UHV-CVD)。

本發明製程可於習知潔淨設備上執行並包括批次或單次晶圓濕處理系統。製程可在約 1 毫托耳至約 2,000 毫托耳間的壓力下操作，但一般係在室壓下操作，即約 760 毫托耳壓力下操作。可用來執行基材表面潔淨製程的硬體設備如配備有 Tempest[®]濕潔淨室的 Oasis[®]系統，兩者均可購自加州聖塔卡拉市的應用材料公司。

實施例

上述發明詳細說明已描述了本發明特徵及操作方式，現參照實施例作更詳盡的說明。但是須知，下述實施例係本發明典型實施例，本發明範疇並不僅限於此，因本發明尚有多種等效變化。

實施例 1

一經過蝕刻製程的鍍鋁基材表面(300 毫米 OD)，其上

含顆粒物質(即，三氧化二鋁和二氧化矽)。將該基材置於 Tempest® 濕潔淨室中，並使其暴露於一潔淨溶液下，該潔淨溶液內含(以重量計)硫酸(3.6%)、過氧化氫(7.1%)、水(89.3%)、及氟化氫(125 ppm)。以一 550 瓦的超音波震盪器震盪該基材。室溫下，將潔淨溶液維持在該基材上約 20 秒的時間。基材上的鋁係被輕微蝕刻並損失約 2 奈米的厚度，同時完全移除其上的顆粒物質及光阻殘留物。

實施例 2

一經過孔洞蝕刻製程的鍍鋁基材表面(300 毫米 OD)，其上含顆粒物質(即，聚合物)。將該基材置於 Tempest® 濕潔淨室中，並使其暴露於一潔淨溶液下，該潔淨溶液內含(以重量計)硫酸(3.6%)、過氧化氫(7.1%)、水(89.3%)、及氟化氫(250 ppm)。以一 900 瓦的超音波震盪器震盪該基材。50 °C 下，將潔淨溶液維持在該基材上約 80 秒的時間。以去離子水沖洗約 30 秒以移除基材表面上的顆粒物。基材上的鋁係被輕微蝕刻並損失約 5 奈米的厚度，同時完全移除孔洞蝕刻製程後殘留的顆粒物質。

雖然本發明已藉由上述文字及實施例詳細說明，但習知技藝人士應知本發明範疇並不侷限於所述特定實施例或該等實施例之顯而易見的改良，而是由附隨之申請專利範圍來界定。

伍、中文發明摘要

本發明實施例大致提供一種移除基材表面殘留物質的方法，包含混合一水溶液與一過氧化氫溶液以形成一潔淨溶液。該水溶液包含硫酸及氫氟酸。一部分的潔淨溶液係被施加至基材表面一段時間。以水將該部分潔淨溶液自基材表面沖洗掉以形成一清洗溶液。該清洗溶液係在每一晶圓被潔淨後加以丟棄。

陸、英文發明摘要

Embodiments of the invention generally provide methods for removing a residue from a substrate surface, comprising mixing an aqueous solution with a hydrogen peroxide solution to produce a cleaning solution. The aqueous solution comprises sulfuric acid and hydrofluoric acid. A portion of the cleaning solution is applied to residue and the substrate surface a period. The portion of the cleaning solution is rinsed from the substrate with water to form a wash solution. The wash solution is discarded following cleaning of each wafer.

拾、申請專利範圍

1. 一種可移除基材表面殘留物質的方法，其包含：
將一包括硫酸及氫氟酸在內的水溶液與一過氧化氫溶液一起混合以產生一潔淨溶液；
將一定量的潔淨溶液施加到基材表面上一段時間；
及
以水將該定量的潔淨溶液自基材表面上沖洗掉以形成一清洗溶液。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該清洗溶液係保持在與該潔淨溶液彼此分開的狀態。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該潔淨溶液包含一表面活性劑，其係選自二醇醚類、羧酸類、胺類、磺醯胺類、及氟化烷基磺醯胺類化合物。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中該潔淨溶液中的表面活性劑濃度係介於約 1 ppm 至約 100 ppm 間。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該殘留物係選自光阻、聚合物、矽、二氧化矽、鋁、三氧化二鋁及表面物質顆粒或基材物質顆粒。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該潔淨溶液

中的過氧化氫濃度介於約 1%(重量%)至 15%(重量%)間。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該潔淨溶液中的硫酸濃度介於約 1%(重量%)至 10%(重量%)間。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中該該潔淨溶液中的氟化氫酸濃度介於約 10 ppm 至約 1,000 ppm 間。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中該潔淨溶液的溫度係介於約 15°C 至約 80°C 間。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中該段時間係少於約 2 分鐘。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該基材表面包含一物質，其係選自由鋁、銅、鎢、鈦、鉭、氮化鈦、氮化鉭、氮化鎢及其之組合所組成的群組中。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中該殘留物包含一光阻且該基材表面包含鋁。

13. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中該潔淨製

程包含超音波處理。

14. 一種可移除基材表面殘留物質的方法，其包含：

將一基材表面暴露在一定量的潔淨溶液中，該潔淨溶液包括硫酸、過氧化氫及氫氟酸；

以水沖洗該基材表面以移除一殘留物及該定量的潔淨溶液；

形成一包含水、殘留物質及該定量的潔淨溶液在內的清洗溶液；及

將該清洗溶液丟棄。

15. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中該潔淨溶液係藉由組合一過氧化氫溶液與一水溶液而形成。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述之方法，其中該水溶液包含硫酸及氫氟酸。

17. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中該潔淨溶液包括一表面活性劑。

18. 如申請專利範圍第 17 項所述之方法，其中該表面活性劑係選自二醇醚類、羧酸類、胺類、磺醯胺類、及氟化烷基磺醯胺類化合物。

19. 如申請專利範圍第 18 項所述之方法，其中該潔淨溶液中的表面活性劑濃度係介於約 1 ppm 至約 100 ppm 間。
20. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中該殘留物係選自光阻、聚合物、矽、二氧化矽、鋁、三氧化二鋁及表面物質顆粒或基材物質顆粒。
21. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中該潔淨溶液中的過氧化氫濃度介於約 1%(重量%)至 15%(重量%)間。
22. 如申請專利範圍第 21 項所述之方法，其中該潔淨溶液中的硫酸濃度介於約 1%(重量%)至 10%(重量%)間。
23. 如申請專利範圍第 22 項所述之方法，其中該該潔淨溶液中的氟化氫酸濃度介於約 10 ppm 至約 1,000 ppm 間。
24. 如申請專利範圍第 23 項所述之方法，其中該潔淨溶液的溫度係介於約 15°C 至約 80°C 間。
25. 如申請專利範圍第 24 項所述之方法，其中該段時間係少於約 2 分鐘。

26. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中該基材表面包含一物質，其係選自由鋁、銅、鎢、鈦、鉭、氮化鈦、氮化鉭、氮化鎢及其之組合所組成的群組中。
27. 如申請專利範圍第 26 項所述之方法，其中該殘留物包含一光阻且該基材表面包含鋁。
28. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中該潔淨製程包含超音波處理。
29. 一種混合並傳送一潔淨溶液以移除基材表面殘留物質的方法，其包含：
提供一水溶液，其包括硫酸及氫氟酸；
組合該水溶液與一過氧化氫溶液一起以產生一潔淨溶液；
將該潔淨溶液傳送到基材表面上；
自該基材表面上移除至少一部分的殘留物質；及
沖洗該基材表面以移除該潔淨溶液。
30. 如申請專利範圍第 29 項所述之方法，其中該殘留物係選自光阻、聚合物、矽、二氧化矽、鋁、三氧化二鋁及表面物質顆粒或基材物質顆粒。

31. 如申請專利範圍第 30 項所述之方法，其中該潔淨溶液中的過氧化氫濃度介於約 1%(重量%)至 15%(重量%)間。
32. 如申請專利範圍第 31 項所述之方法，其中該潔淨溶液中的硫酸濃度介於約 1%(重量%)至 10%(重量%)間。
33. 如申請專利範圍第 32 項所述之方法，其中該該潔淨溶液中的氟化氫酸濃度介於約 10 ppm 至約 1,000 ppm 間。
34. 如申請專利範圍第 33 項所述之方法，其中該潔淨溶液的溫度係介於約 15°C 至約 80°C 間。
35. 如申請專利範圍第 34 項所述之方法，其中該基材表面包含一物質，其係選自由鋁、銅、鎢、鈦、鉭、氮化鈦、氮化鉭、氮化鎢及其之組合所組成的群組中。
36. 如申請專利範圍第 35 項所述之方法，其中該潔淨製程包含超音波處理。
37. 如申請專利範圍第 36 項所述之方法，其中一單次基材表面處理係持續約 2 分鐘。

柒、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無指定代表圖

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無代表化學式