

修正
補充
本
87年5月7日

公告本

申請日期	86.12.9
案號	8618556
類別	C23F1/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註) 第86118556號專利說明書修正頁 修正日期:87/05/07

發 明 專 利 說 明 書 462996

新 型

一、發明 新型名稱	中 文	蝕刻劑
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	1. 菊山裕久 2. 宮下雅之 3. 藪根辰弘 3. 大見忠弘
	國 籍	日 本
三、申請人	住、居所	1.~3. 日本國大阪府堺市海山町七丁 227 番地 4. 日本國宮城縣仙台市青葉區米袋 2-1-17-301
	姓 名 (名稱)	史鐵勒傑米華股份有限公司
代 表 人 姓 名	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市西區西本町二丁目三番六號
	代 表 人 姓 名	深田純子

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

462996

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權
 日本 1996/12/18 8-338701

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

【產業上利用領域】

本發明是有關於蝕刻劑，特別是有關於半導體元件製造時，將矽氧化物等絕緣層高速並且均一地微細加工用的蝕刻處理劑。

【習知技術】

伴隨電路積集度以及性能的提高，半導體積體電路製造步驟的濕式過程中，晶圓表面及微細加工表面的清洗、蝕刻以及圖案化的清淨化、精密化、高度化的重要性更為提高。

氫氟酸(HF)及氟化銨(NH₄F)的混合溶液(氫氟酸緩衝溶液)為上述濕蝕刻過程不可或缺的微細加工表面處理劑，其被使用於清洗以及圖案化的用途，然而，因為次微米(submicron)超高積集化的原因，所以其必須越來越具高性能與高機能。再者，雖然目前以8吋晶圓為主流，但預計在2000年將變成12吋晶圓。

晶圓濕式處理的方法以將25片~50片的晶圓置入卡式槽(cassette)，然後浸漬於卡式槽與蝕刻浴(etching bath)而進行蝕刻處理的批次(batch)方式為主流。再者，為了防止液體的攜入，亦進行非卡槽型式(cassette less type)的洗淨方式。

雖然上述批次方式具有可同時蝕刻複數個晶圓之高處理能力的優點，然而，其具有所謂在晶圓面內蝕刻均一性低下的缺點。若晶圓尺寸越大則此均一性低下現象更為明顯，故將來12吋的情況，欲以現行的批次方式得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

到晶圓面內蝕刻均一性將變得困難。而且，元件微細化更向上進展。

因此，為了提高蝕刻的均一性，可採用一邊將晶圓旋轉，一邊在晶圓上供給蝕刻液以進行蝕刻處理的單片式蝕刻處理方式。此種方法具有提高均一性的優點，然而具有處理上花費時間的缺點。

亦即，習知使用的氫氟酸緩衝溶液(BHF)，通常為調配各種 40% NH_4F 溶液與 50% HF 溶液的比例(例如以 400:1~6:1 的比例)混合，上述 BHF 對矽氧化層之蝕刻速度介於 2.7nm/分至 115nm/分之間。

在批次方式中，將 50 片帶有厚度 500nm 的氧化層晶圓，利用將 HF 與 NH_4F 以例如 7:1 的比例混合成之 BHF 進行時間約為 5 分鐘的蝕刻處理，然而，使用此 BHF 以單片式處理，僅處理 1 片就需要 5 分鐘，所以處理 50 片為 50 倍的時間，亦即需要 250 分鐘。

如上所述花費大量的時間，於量產工廠的生產線無法實現，故在量產工廠生產線使用單片式，每一片的處理時間必須縮短。此處，需要何種程度的處理能力，當視半導體製造過程全體的設計而定，然而，必須至少使處理能力最大，而各處理裝置之間的晶圓的交接流暢，且滯留時間極小。因此，必須至少與乾蝕刻裝置具有相同程度的處理能力。

現在單片式乾蝕刻過程，對厚度 500nm~1000nm 的矽氧化層之蝕刻能力為 25~30 片/小時左右。因此，蝕刻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

液必須具有蝕刻速度 200nm/分以上的能力。

然而，如上所述具有快速的蝕刻速度的習知蝕刻液，會同時將光阻溶解、剝離，所以對絕緣層的微細圖案之高速處理會有困難。亦即，習知不存在可以將微細圖案以高速蝕刻處理的蝕刻液。

【本發明欲解決的問題】

有鑑於上述狀況，本發明的目的在於提供一種蝕刻處理劑，其可抑制對光阻圖案的影響，而且可利用高速對微細圖案蝕刻處理。

亦即，本發明的目的在於提供一種蝕刻處理劑，將半導體製造過程的蝕刻過程置換成單片式蝕刻處理方式，而可處理現實的處理量。

再者，目的在於提供一種蝕刻處理液，可防止蝕刻後半導體表面的表面粗糙。

【解決問題的方法】

本發明的蝕刻劑，其為用以蝕刻處理形成於具有以光阻當作罩幕的基底上的絕緣層，其特徵在於：該蝕刻處理劑含有 8~19 重量%的氫氟酸，以及 12~42 重量%的氟化銨，而且氫離子濃度介於 $10^{-6.0}$ ~ $10^{-1.8}$ 之間。其中上述氫氟酸濃度為 15 重量%以上較佳。

再者，本發明的蝕刻劑，其為用以蝕刻處理形成於具有以光阻當作罩幕的基底上的矽氧化層，其特徵在於：該蝕刻劑對上述矽氧化層之蝕刻速度為 200nm/分鐘以上，而且對上述光阻的膜層減少量為 50nm/分鐘以下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

本發明的蝕刻劑，添加 0.001~1 重量%的界面活性劑較佳。

【發明實施例形態】

本發明的蝕刻液含有 8~19 重量%的 HF，並且含有 12~42 重量%的 NH_4F ，且氫離子(hydrogen ion)濃度介於 $10^{-6.0} \sim 10^{-1.8}$ mol/L 之間。

將 HF、 NH_4F 濃度變成上述範圍內，再者藉由調整蝕刻液的溫度，對於例如矽熱氧化層之蝕刻速度可達 200nm/分以上。而且，藉由調整氫離子濃度介於 $10^{-6.0} \sim 10^{-1.8}$ mol/L 的範圍內，可以防止蝕刻處理中光阻的剝離，且可抑制光阻層的減少速度為 50nm/分以下。其結果可使光阻的剝離、變細的絕緣層圖案尺寸誤差為最小，同時，整體晶圓的均一性可提高，可達成較高性能元件之高產率化。

並且，蝕刻液有時因組成而析出結晶，但是此情況可將蝕刻液加熱使結晶溶解。再者，藉由加熱可使蝕刻速度更加提高，若在 45℃ 以下對光阻層的減少幾乎沒有影響。特別是當氫氟酸為 15 重量%時，藉由加熱至 35~45℃ 以上，可得到極高的蝕刻速度。

本發明的蝕刻液可在 HF 水溶液混合預定量的 NH_4F 或 NH_3 氣體，再藉由加入水、調整濃度、pH 值而製作。

例如 50 重量%的 HF 水溶液與 50 重量%的 NH_4F 水溶液，混合成 HF 為 8~19 重量%，可容易得到本發明的蝕刻液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

再者，在本發明的蝕刻液中含有界面活性劑較佳，並且含有0.001~1重量%較佳。藉由添加界面活性劑，可抑制去除絕緣層後所露出的半導體表面的粗糙。再者，當圖案變微細時，蝕刻液難以浸濕絕緣層，所以蝕刻的均一性降低，然而，藉由界面活性劑可改善浸濕性，且蝕刻均一性提高。

而且，添加的界面活性劑在0.001重量%以下，幾乎無上述效果，而1重量%以上，效果相同。

本發明的界面活性劑適用的有：脂肪族胺($C_nH_{2n+1}NH_2$ ； $n=7\sim 14$)、脂肪族羧酸($C_nH_{2n+1}COOH$ ； $n=5\sim 11$)、脂肪族醇($C_nH_{2n+1}OH$ ； $n=6\sim 12$)。上述碳氫部分具有直鏈或枝鏈的構造皆可。再者，特別是，三種之中選擇至少二種配合使用較佳，且依 NH_4F 濃度、 HF 濃度選擇使用較佳。

本發明的蝕刻例如以下所進行。

本發明的蝕刻液在必要時加熱至預定溫度，使其不析出結晶，然後將其送入噴嘴(nozzle)，再從噴嘴供給於旋轉的晶圓上。使噴嘴在晶圓中心與外周之間移動供給，而將蝕刻液供給於整個晶圓。再者，使用晶圓半徑長度的一次元噴嘴，而省去上述噴嘴移動也可以。

在噴嘴處設置超高頻音波(megasonic)之超音波振動子，而一邊照射500kHz~數MHz之超音波，一邊供給蝕刻液較佳。藉此，可使蝕刻速度更為提高。

再者，利用本發明的蝕刻液進行蝕刻處理前的光阻

五、發明說明(6)

處理為光阻顯影後，照射紫外線，之後，最好經過高溫烘烤(baking)過程較佳。藉此，可更抑制膜層減少量，而以高均一性進行更微細的加工。

紫外線照射的條件例如為使用 UV 燈(220~320nm)，在 5~15mW/cm² 下照射 10~20 分鐘。

再者，高溫烘烤最好在含有 N₂ 或 Ar 氣體的環境下，以 110~250 °C，進行 10~30 分鐘。烘烤溫度 210~240 °C 更佳。

本發明的蝕刻液除了矽熱氧化層之外，可用於含有 P、B、As 的矽氧化層、二氧化鉬等氧化層、以及電漿氮化矽層等代表性絕緣層之蝕刻。

【實施例】

以下舉出實施例以更詳細說明本發明。

(實施例 1)

為了明確表示因蝕刻液組成的不同，而具有不同效果，本實施例之中，利用批次浸漬方式進行蝕刻，以比較蝕刻速度以及光阻層減少量。

首先，在矽晶圓上形成 1000nm 的熱氧化層，然後，形成 1μm 的光阻層。而光阻使用東京應化製的正型(positive)光阻 OFPR800、TSMR8900。

0.5μm、1μm、10μm 各種圖案曝光、顯影後，在 130 °C 進行 30 分鐘的烘烤。而且，對於 pH2.4 以下的蝕刻液，顯影後，使用 UV 氙燈以紫外線(8W/cm²)照射 15 分鐘，接著，在含有 N₂ 的環境中，以 230 °C 進行 15 分鐘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

的高溫烘烤。

並且將其浸漬於各種組成、溫度的蝕刻液 2 分鐘，然後量測矽熱氧化層之蝕刻速度(nm/min)以及光阻層的減少量等。其結果顯示於表 1。表 1 的光阻層減少量雖然與 OFPR800 有關，至於 TSMR8900 亦具有略為相同的結果，所以省略 TSMR 測試。此處，光阻的剝離是利用顯微鏡觀察，而層減少量的測定是使用光學性膜層厚度計測得。

並且，蝕刻液的 pH 是在 35 °C 所測定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

[表 1]

液組成			蝕刻溫度					
			25 °C		35 °C		45 °C	
HFwt%	NH ₄ Hwt%	pH	蝕刻速度 (nm/min)	層減少量 (nm)	蝕刻速度 (nm/min)	層減少量 (nm)	蝕刻速度 (nm/min)	層減少量 (nm)
5	0	<0.8	300	1000	483	1000	724	1000
5	20	3.6	950	0	1986	0	2958	0
7	15	2.4	1290	0	2235	0	3316	0
7	20	3.8	1380	0	2400	0	3613	0
7	35	4.4	1250	0	2256	0	3200	0
8	5	<0.8	960	1000	2012	1000	2850	1000
8	10	1.6	1460	100	2530	*300	3230	1000
8	12	1.8	1600	10	2780	10	4200	15
8	15	2.1	1750	0	3215	5	5360	5
8	35	4.2	1570	0	2750	0	4912	0
8	42	4.4	1420	0	2012	0	4570	0
10	0	<0.8	666	1000	1094	1000	1608	1000
10	5	<0.8	1396	1000	2337	1000	3578	1000
10	10	1.0	1978	1000	3303	1000	5475	1000
10	15	1.8	2233	5	3872	10	6251	10
10	18.5	2.4	2251	0	3783	0	6200	0
10	20	3.2	2185	0	3818	0	6122	0
10	24	3.6	2100	0	3639	0	6146	0
10	28	3.8	1959	0	3407	0	6008	0
10	32	4.0	1810	0	3164	0	5294	0
10	40	5.0	1760	0	2516	0	4623	0
15	20	<0.8	3750	1000	6495	1000	10377	1000
15	24	1.8	3817	5	6381	10	10541	10
15	27	2.0	---	---	6350	5	10341	5
15	27.8	2.4	---	---	6258	0	10079	0
15	35	3.6	3026	0	5435	0	9315	0
18	26.3	1.7	---	---	7437	*300	12154	500
18	30	1.9	---	---	7213	5	11960	10
18	31	2.0	---	---	7130	5	12030	10
19	20	0.9	4530	**500	7680	900	12690	1000
19	24	1.2	4732	*500	7980	700	13340	1000
19	31	1.8	---	---	8016	10	13416	10
23	20	<0.8	5990	1000	10128	1000	15885	1000
25	20	<0.8	6510	1000	11264	1000	17514	1000
25	25	<0.8	6420	1000	10006	1000	15900	1000

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

表 1 當中，未記載蝕刻速度的蝕刻劑表示在其溫度下有結晶析出。再者(*)記號代表觀察到 $0.5\mu\text{m}$ 的光阻圖案剝離，而(**)代表觀察到 $1.0\mu\text{m}$ 以上的光阻圖案剝離。層減少量為 1000nm 者表示光阻完全溶解。

從表 1 可清楚了解，本發明蝕刻劑可進行高速蝕刻，而且，即使微細圖案亦不致完全剝離，膜層減少量亦極小。

再者，可了解氫氟酸濃度為 15 重量%以上者，可更高速蝕刻，可得到 45°C ， $1\mu\text{m}$ 以上的蝕刻速度，而且，可抑制光阻膜層的減少量，而為極優異的蝕刻劑。

(實施例 2)

本實施例為使用東京應化製的負型(negative)光阻(OMR83)，與實施例 1 同樣進行相同步驟，而測量光阻的剝離、層減少量等。其結果顯示於表 2。

[表 2]

HF 濃度	NH_4F 濃度	層減少量(nm)
10	0	1000
10	5	1000
10	10	1000
10	15	15
10	18.5	5
10	20	0
10	24	0
10	38	0
10	32	0

五、發明說明(10)

如表 2 所示可了解，使用負光阻的場合，亦與正光阻得到略為相同的結果，本發明的蝕刻劑對於負光阻的溶解性亦很小。

(實施例 3)

為了研究界面活性劑的效果，將矽基部(base up)的晶圓浸漬於加熱至 35 °C 的各種蝕刻液中 10 分鐘，然後測量矽氧化層蝕刻時所露出的表面之表面粗糙度。其結果顯示於表 3。

此處，界面活性劑為 $C_8H_{17}NH_2$ 與 $C_9H_{19}COOH$ 以等莫耳比添加成各種濃度。並且，表面粗糙度 Ra 之測定時，使用原子間力顯微鏡。

[表 3]

HF 濃度	NH_4F 濃度	添加(ppm)	表面粗糙度 Ra(nm)
8	35	200	0.15
8	35	0	0.55
10	20	400	0.16
10	20	0	0.52
15	20	400	0.17
15	20	0	0.49
18	30	300	0.16
18	30	0	0.55
19	31	300	0.17
19	31	0	0.61

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(11)

由表 3 可清楚地了解，浸漬後的表面粗糙度因添加界面活性劑可保持於初期值(0.15~0.17nm)，藉由界面活性劑可抑制表面粗度。

【發明效果】

根據本發明的蝕刻液，蝕刻已形成光阻罩幕之矽晶圓表面的氧化層時，氧化層之蝕刻速度在 35℃ 為 200nm/分鐘以上，因特定組成在 45℃ 可達 1 μ m/分鐘以上。

若使用習知 7:1 的 BHF，利用單片式蝕刻 50 片 500nm 之晶圓需要約 300 分鐘，若使用高速蝕刻劑在 45℃ 具有 1 μ /分鐘的 BHF，進行同一處理，所需要時間可縮短至 30 分鐘。

上述縮短可將蝕刻步驟提前由批次方式移轉至單片式，而且，當然可使半導體元件的製造步驟所要求的蝕刻面內均一性、以及使濕蝕刻過程的處理能力大幅地提昇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：蝕刻劑)

【目的】本發明的目的在於提供一種蝕刻劑，可抑制對光阻圖案的影響，而且，可利用高速蝕刻絕緣層。

【解決方法】蝕刻處理形成於具有以光阻當作單幕的基底上的絕緣層之蝕刻劑，其特徵在於：該蝕刻處理劑含有 8~19 重量%的氫氟酸，以及 12~42 重量%的氟化銨，而且氫離子濃度介於 $10^{-6.0}$ ~ $10^{-1.8}$ 之間。而且，蝕刻處理形成於具有以光阻當作單幕的基底上的矽氧化層之蝕刻劑，其特徵在於：該蝕刻劑對上述矽氧化層之蝕刻速度為 200nm/分鐘以上，而且對上述光阻的膜層減少量為 50nm/分鐘以下。

英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種蝕刻處理劑，其為用以蝕刻處理形成於具有以光阻當作罩幕的基底上的絕緣層，其特徵在於：

該蝕刻處理劑含有 13~19 重量%的氫氟酸，以及 12~42 重量%的氟化銨，且其中氫離子濃度介於 $10^{-6.0}$ ~ $10^{-1.8}$ 之間。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之蝕刻處理劑，其中上述氫氟酸濃度為 15 重量%以上。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之蝕刻處理劑，其為用以蝕刻處理形成於具有以光阻當作罩幕的基底上的矽氧化層，其特徵在於：

該蝕刻處理劑對上述矽氧化層之蝕刻速度為 200nm/分鐘以上，而且對上述光阻的層減少量為 50nm/分鐘以下。

4. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項所述之蝕刻處理劑，其中包括 0.001~1 重量%的界面活性劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

修正
補充
本
87年5月7日

公告本

申請日期	86.12.9
案號	8618556
類別	C23F1/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註) 第86118556號專利說明書修正頁 修正日期:87/05/07

發明專利說明書 462996
新 型

一、發明 名稱	中 文	蝕刻劑
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	1.菊山裕久 2.宮下雅之 3.藪根辰弘 3.大見忠弘
	國 籍	日 本
三、申請人	住、居所	1.~3.日本國大阪府堺市海山町七丁 227 番地 4.日本國宮城縣仙台市青葉區米袋 2-1-17-301
	姓 名 (名稱)	史鐵勒傑米華股份有限公司
代 表 人 姓 名	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市西區西本町二丁目三番六號
		深田純子

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1. 一種蝕刻處理劑，其為用以蝕刻處理形成於具有以光阻當作罩幕的基底上的絕緣層，其特徵在於：

該蝕刻處理劑含有 13~19 重量%的氫氟酸，以及 12~42 重量%的氟化銨，且其中氫離子濃度介於 $10^{-6.0}$ ~ $10^{-1.8}$ 之間。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之蝕刻處理劑，其中上述氫氟酸濃度為 15 重量%以上。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之蝕刻處理劑，其為用以蝕刻處理形成於具有以光阻當作罩幕的基底上的矽氧化層，其特徵在於：

該蝕刻處理劑對上述矽氧化層之蝕刻速度為 200nm/分鐘以上，而且對上述光阻的層減少量為 50nm/分鐘以下。

4. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項所述之蝕刻處理劑，其中包括 0.001~1 重量%的界面活性劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線