

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97117595

※ 申請日期：97.5.13

※IPC 分類：H01L 21/3105(2006.01)
H01L 21/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

由半導體元件移除蝕刻殘餘物之方法

METHOD FOR REMOVING ETCHING RESIDUES FROM
SEMICONDUCTOR COMPONENTS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商巴地斯顏料化工廠

BASF SE

代表人：(中文/英文)

1. 貝蕾爾

BIELLER

2. 寇斯特

KOESTER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國勞域沙芬市

67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 伯索德 費索托
FERSTL, BERTHOLD
2. 安德瑞亞 庫那
KUEHNER, ANDREAS

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY
2. 德國 GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2007年05月14日；07108147.5
- 2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在表面蝕刻後清潔半導體元件之結構化表面以移除光阻劑及蝕刻殘餘物之方法。

【先前技術】

半導體元件上之後段製程(BEOL)金屬化(導體軌道)實質上包括藉由濺鍍所施加且具有最高5%銅及/或矽之可選比率之鋁層。導體軌道係以光刻方式製造。個別金屬層間藉由通路螺柱(鎢或鋁)以垂直方式連接之 SiO_2 層可用作電介質。結構(導體軌道及通路螺柱)係藉由電漿蝕刻來製造。導體軌道通常係藉由以下製程步驟來製造：

1. 將以下各層全區域濺鍍至 SiO_2 絕緣層上：
 - a) 作為擴散障壁之薄Ti/TiN層，
 - b) AlCu金屬化層及
 - c) 作為抗反射塗層(ARC)之薄Ti/TiN層；
2. 藉由旋轉塗佈施用正性光阻劑，隨後對該等結構實施曝光及顯影；
3. 使用含鹵素蝕刻氣藉由電漿蝕刻來蝕刻該等層；
4. 移除光阻劑；
5. 藉由濕法移除蝕刻殘餘物(蝕刻後殘餘物，PER)；
6. 用水洗滌(噴霧法)。

SiO_2 層之建構係以類似方式進行，但在步驟1中構成 SiO_2 層而非Al(Si/Cu)層。

在步驟3期間蝕刻殘餘物(即所謂的蝕刻後殘餘物(PER))

以特別明顯之程度形成於鋁導體軌道之側壁上。同殘餘光阻劑一樣，在步驟4及6期間進一步處理之前，該等蝕刻殘餘物必須被完全移除。

光阻劑之移除尤其係在乾法之輔助下達成，例如使用氧或H₂O電漿來達成。然而，用電漿處理無法將在先前電漿蝕刻步驟期間所形成之殘餘物自表面完全移除。因此該等蝕刻殘餘物(通常亦稱為蝕刻後殘餘物(PER))必須藉由其他濕化學處理來移除。

此處可使用包含錯合劑及水之有機溶液。目前最常使用之產品係含胺有機溶劑混合物，視情況其可包含防蝕劑、錯合劑及表面活性劑。另外，舉例而言，WO 2005/098920揭示包含有機酸及氧化劑之酸性水溶液。

關於所述清潔方法之缺點係在不利條件下無法由表面充分移除頑固性蝕刻殘餘物，尤其在過度蝕刻之情況下或在儲存期間殘餘物老化之情況下。

【發明內容】

與上述先前技術相比，本發明之一目的係提供開始所提及類型之方法，甚至更頑固之蝕刻殘餘物亦可藉由該方法容易地移除且不會腐蝕半導體元件之結構。

本發明係以以下發現為基礎：在移除光阻劑之前使用酸性水溶液實施濕化學處理表現出顯著改良之清潔效應。

因此，本發明係關於一種在表面蝕刻後清潔半導體元件之結構化表面以移除光阻劑及蝕刻殘餘物之方法，其以以下所述順序包括：

- a) 使用包含一或多種酸及一或多種氧化劑之酸性水溶液處理該表面，
- b) 移除光阻劑及
- c) 使用去礦物質水洗滌。

令人驚訝地，與迄今為止習用之相反順序的方式相比，在電漿處理之前使用酸性水溶液實施濕化學處理可達成實質上經改良之清潔效應。令人驚訝地，與以相反清潔順序處理之情況相比，在該清潔方法期間實質上可更容易且更完全地移除蝕刻後殘餘物(PER)。

在此處，金屬化導體軌道及其他表面(例如包括TiN或SiO₂)皆未受到明顯腐蝕。

【實施方式】

在本發明方法之有利顯影中，在步驟b)與c)之間可重複實施步驟a)。

在本發明方法之進一步有利顯影中，酸性水溶液包括來自由羥基羧酸組成之群及/或由單-、二-及三羧酸組成之群之有機酸。有機酸尤佳係選自由以下各者組成之群：羥基乙酸、乳酸、羥基丁酸、甘油酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸及馬來酸。

氧化劑較佳係選自由過氧化氫及過氧二硫酸銨組成之群。

酸性水溶液基於總重量包含1 ppm至1%之量之至少一種陰離子型及/或一種非離子型表面活性劑之情況係更為有利的，因為此可促進表面之潤濕。

本發明方法尤其可用於製造半導體元件。因此本發明另外係關於製造半導體元件之方法，其包括本發明之清潔法。

下文詳細闡述本發明方法之各步驟。

在步驟a)中，使用包含一或多種酸及一或多種氧化劑之酸性水溶液處理表面。在此步驟中，移除大部分蝕刻殘餘物。處理通常實施10秒至1小時、較佳1分鐘至30分鐘、尤佳10分鐘至25分鐘。

可於室溫下實施該程序，但較佳亦可於至高約90°C之高溫下實施。程序較佳可於30°C至80°C、尤佳於40°C至75°C下實施。

在本發明之上下文中，具有約小於5、較佳小於4、尤佳小於3之pH之溶液係酸性溶液。原則上，所有常用的無機及/或有機酸皆可單獨地或以組合方式用於步驟a)中。此處，可以實例方式提及硫酸或檸檬酸。

用於實施步驟a)之較佳酸性溶液係包含至少一種有機酸之水溶液。選自由羧基羧酸及/或二-、及三羧酸組成之羧之酸尤佳。

適宜羧基羧酸係羧基乙酸、乳酸、羧基丁酸、甘油酸、蘋果酸、酒石酸及檸檬酸。適宜二羧酸係單獨地或以組合方式使用之丙二酸、丁二酸、戊二酸及馬來酸。

除至少一種(較佳有機)酸之外，酸性溶液中存在至少一種氧化劑。原則上，可以氧化方式分解蝕刻及光阻殘餘物且不過度腐蝕半導體結構之所有氧化劑皆可用作適宜氧化

劑。以不含金屬離子之氧化劑(例如過氧化氫及過氧二硫酸銨)為較佳且其可單獨地或以組合方式存在於酸性溶液中。以不包含HF或產生HF之化合物之酸性溶液為更佳。

另外，酸性溶液中可存在極多種改良清潔效果及保護不欲腐蝕表面之添加劑。因此，已證實溶液中存在防蝕劑之情況較佳。較佳可將咪唑啉化合物作為防蝕劑添加至意欲用於處理晶圓表面之溶液中，該表面具有(例如)包括鎢及鋁之金屬化。舉例而言，適宜咪唑啉化合物係苯并咪唑(經烷基取代之咪唑啉或1,2-二烷基咪唑啉)、胺基苯并咪唑及2-烷基苯并咪唑。使用包含油酸羥乙基咪唑啉作為防蝕劑之溶液可獲得特別好的清潔結果。

為提高清潔效果及保護晶圓表面，在溶液中添加非質子極性溶劑係有利的。用於該目的之適宜非質子極性溶劑係N-甲基吡咯啉酮(NMP)、乙二醇、丙二醇、二甲基亞砜(DMSO)及1-甲氧基-2-丙基醋酸酯(PGMEA)。該等有機溶劑可單獨地或以混合物形式存在於溶液中。

此外，已證實清潔溶液中亦存在表面活性物質之情況係較佳的。已證實陰離子型表面活性劑係適宜的表面活性物質。特別合適之表面活性劑係選自由脂肪族羧酸組成之群及/或由烷基苯磺酸組成之群之彼等物。舉例而言，適宜脂肪族羧酸係庚酸及辛酸。十二烷基苯磺酸尤其可用作烷基苯磺酸。

陰離子型表面活性劑可與非離子型表面活性劑一起使用或可替代非離子型表面活性劑。可使用之非離子型表面活

性劑係來自由烷基氧烷基化物及/或烷基酚氧乙基化物組成之群之彼等物。舉例而言，適用於該目的之烷基氧烷基化物係脂肪醇氧基化物。辛基苯基氧乙基化物尤其可以烷基酚氧乙基化物的形式來添加。此外，去水山梨醇化合物(例如聚氧乙烯去水山梨醇脂肪酸酯)適宜作為本發明溶液中之表面活性劑。該等表面活性劑包括諸如以商品名 Tween®市售之產品等表面活性劑。

所實施實驗顯示，與迄今為止已知之清潔溶液相比，在 40°C 至 70°C 之溫度範圍內，本發明溶液可產生實質上經改良之清潔效果。

在步驟 a) 中可使用之酸性清潔溶液較佳具有如下表所示之組成：

表 1

	1	2	3	4	5	6	7	8
有機酸	X	X	X	X	X	X	X	X
氧化劑	X	X	X	X	X	X	X	X
溶劑		X		X			X	X
表面活性劑			X	X		X	X	
防蝕劑					X	X	X	X

酸性清潔溶液較佳包含以下各組份：

- 以 0.1-30% 之量存在之有機酸，其係來自由羧基羧酸及/或二-及三羧酸組成之群
- 以 0.1-10% 之量存在之氧化劑
- 對於鎢及鋁而言以 1 ppm 至 1% 之量存在之防蝕劑，其係來自(例如)由咪唑啉化合物組成之群
- 以 0.1-10% 之量存在之非質子極性溶劑

- 以 1 ppm至 1%之量存在之陰離子型表面活性劑，其係來自自由脂肪族羧酸及烷基苯磺酸組成之群

及/或

- 以 1 ppm至 1%之量存在之非離子型表面活性劑，其係來自自由烷基氧烷基化物、烷基酚氧乙基化物及去水山梨醇化合物組成之群。

因此在具有改良特性之適宜清潔溶液中，組份較佳可以以下量存在：

- | | | |
|---|----------------|----------|
| - | 二-、三-或羥基羧酸 | 0.1-30% |
| - | 過氧化氫 | 0.1-30% |
| - | 防蝕劑 | 1 ppm-1% |
| - | 陰離子型或非離子型表面活性劑 | 1 ppm-1% |

然後在本發明方法之步驟b)中移除光阻劑。此步驟可使用有機剝除劑或藉由乾法來實施，例如使用氧電漿來實施。用一般包含極性有機溶劑之剝除劑移除光阻劑係眾所皆知的常用方法。用氧實施電漿處理亦為廣泛使用且眾所皆知的方法。

最後，在步驟c)中使用去礦物質水洗滌半導體元件之表面以移除經溶解之殘餘物及溶劑。在該情況下，去礦物質僅欲理解為意指無由水所引起之任何不期望的雜質(例如重金屬離子或顆粒)污染。應根據半導體元件使用之背景建立所需適宜純度。適宜純度之水可自市場上購得且其亦經常以超純水之名稱供應。

端視進一步處理而定，半導體元件亦可經乾燥。舉例而

言，此可於氮氣流下實施。

本發明方法可於噴霧用具上以及在罐處理器內使用。

有利地，步驟b)及c)中所用溶液係甚至在相對長時間儲存後亦不顯示分解之穩定組合物。組合物之顯著優點係其環境相容性，使得其可易於處置。若需要，其亦可循環利用。

令人吃驚地，與迄今為止已知之一步法相比，使用本發明之兩步清潔法有可能在相當的或較短清潔時間(剝除時間)內(尤其在表面形貌堅固且結合過度蝕刻區域之情況下)達成進一步經改良之清潔效果。甚至在不利之狀況下，在清潔製程中亦可完全移除蝕刻殘餘物(PER)，且金屬化導體軌道及其他表面(例如包含TiN或SiO₂)皆未受到明顯腐蝕。

所有引用文獻皆係由此以引用方式併入本專利申請案中。除非說明相反情況，否則所有所述比率皆係指以混合物總重計之重量比。

以下實例闡釋本發明，但並不限制本發明。

實例

在具有因過度蝕刻及若干天之老化而難於移除之蝕刻殘餘物之晶圓上實施測試。

實例 1

步驟 a)

在60°C下藉由以浸漬法(噴霧法可獲得相當的結果)用酸性清潔水溶液將半導體元件處理20分鐘來移除蝕刻殘餘

物。所用酸性清潔溶液對應於在 WO2005/098920 之實例 2 中所用者。

步驟 b)

用有機剝除劑(來自 BASF 之正性光阻劑剝除劑 Super X VLSI Selectipur®)移除光阻劑。

其後，於 22℃ 下使用去礦物質水實施 2 分鐘之洗滌，並使用氮氣實施 5 分鐘之乾燥。

圖 1 展示處理後之半導體元件。所有蝕刻殘餘物皆被完全移除。

實例 2

如實例 1 所述實施步驟 a)。

步驟 b)

藉由用氧電漿處理來移除光阻劑。

圖 2 展示處理後之半導體元件。所有蝕刻殘餘物皆被完全移除。

比較實例 A

程序如同實例 2 中所述，但以相反順序實施步驟 b) 及步驟 a)。

圖 3 展示處理後之半導體元件。蝕刻殘餘物仍然存在，尤其在通路螺柱區域。在該等最壞條件下，根據先前技術處理不能充分清潔表面。

【圖式簡單說明】

圖 1、2 及 3 展示處理後之半導體元件。

五、中文發明摘要：

一種在表面蝕刻後清潔半導體元件之結構化表面以移除光阻劑及蝕刻殘餘物之方法，其以以下所述順序包括：

- a) 使用包含一或多種酸及一或多種氧化劑之酸性水溶液處理該表面，
- b) 移除光阻劑及
- c) 使用去礦物質水洗滌。

六、英文發明摘要：

A method for cleaning structured surfaces of semiconductor components to remove photoresist and etching residues after the etching of the surface, comprising:

- a) treatment of the surface with an acidic aqueous solution comprising one or more acids and one or more oxidizing agents,
- b) removal of the photoresist and
- c) washing with demineralized water

in the stated sequence.

十、申請專利範圍：

1. 一種在表面蝕刻後清潔半導體元件之結構化表面以移除光阻劑及蝕刻殘餘物之方法，其以以下所述順序包括：
 - a) 使用包括一或多種酸及一或多種氧化劑之酸性水溶液處理該表面，
 - b) 移除光阻劑及
 - c) 使用去礦物質水洗滌。
2. 如請求項1之方法，在步驟b)及步驟c)之間重複實施步驟a)。
3. 如請求項1或2之方法，使用氧電漿或氧剝除劑來移除該光阻劑。
4. 如請求項1或2之方法，該酸性水溶液包括選自由羧基酸組成之群及/或由單-、二-及三羧酸組成之群之有機酸。
5. 如請求項4之方法，該有機酸係選自由以下各者組成之群：羧基乙酸、乳酸、羧基丁酸、甘油酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸及馬來酸。
6. 如請求項1或2之方法，該氧化劑係選自由過氧化氫及過氧二硫酸銨組成之群。
7. 如請求項1或2之方法，該酸性水溶液基於總重量包括1 ppm-1%之量之至少一種陰離子型及/或一種非離子型表面活性劑。
8. 一種製造半導體元件之方法，其包括如請求項1至7中任一項之清潔方法。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)