(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118119686 A
(43)申请公布日 2024.05.31

(21)申请号 202280068831.5
(22)申请日 2022.10.06
(30)优先权数据
63/254,625 2021.10.12 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.04.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2022/045845 2022.10.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/064145 EN 2023.04.20
(71)申请人 富士胶片电子材料美国有限公司
地址 美国罗得岛州
(72)发明人 M·伯杰罗帕夫里克
C·巴列斯特罗斯
(74)专利代理机构 北京博思佳知识产权代理有限公司 11415
专利代理师 方志炜
(51)Int.Cl.
C09K 13/08(2006.01)
H01L 21/306(2006.01)
H01L 21/3213(2006.01)
C09K 13/10(2006.01)

权利要求书6页 说明书10页

(54)发明名称

蚀刻组合物

(57)摘要

本公开有关于一种蚀刻组合物,其可用于如从半导体基板上选择性地去除硅锗(SiGe),作为多步骤半导体制程中的中间步骤。

CN 118119686 A

1.一种蚀刻组合物,包含:

至少一种含氟酸,所述至少一种含氟酸包含氢氟酸或六氟硅酸;

至少一种氧化剂;

至少一种有机酸或其酸酐,所述至少一种有机酸包含甲酸、乙酸、丙酸或丁酸;

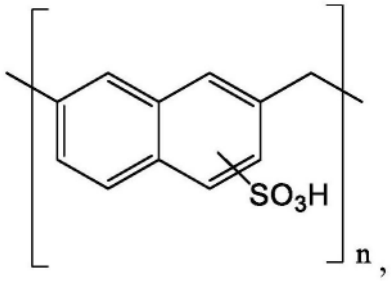
至少一种聚合萘磺酸;

至少一种六氟硅酸盐;

至少一种胺,所述至少一种胺包含式(I):$N-R_1R_2R_3$的胺,其中R_1是任选地经OH或NH_2取代的C_1-C_8烷基,R_2是H或任选地经OH取代的C_1-C_8烷基,及R_3是任选地经OH取代的C_1-C_8烷基;及

水。

2.如权利要求1所述的组合物,其中所述至少一种聚合萘磺酸包含具有以下结构的磺酸:



其中n是3至6。

3.如权利要求1所述的组合物,其中所述至少一种聚合萘磺酸的量占所述组合物的约0.005重量%至约0.15重量%。

4.如权利要求1所述的组合物,其中所述式(I)的胺是二异丙胺、N-丁基二乙醇胺、N-(3-氨基丙基)-二乙醇胺、N-辛基葡糖胺、N-乙基葡糖胺、N-甲基葡糖胺或1-[双(2-羟乙基)氨基]-2-丙醇。

5.如权利要求4所述的组合物,其中所述至少一种胺的量占所述组合物的约0.001重量%至约0.15重量%。

6.如权利要求1所述的组合物,其中所述至少一种含氟酸的量占所述组合物的约0.05重量%至约2重量%。

7.如权利要求1所述的组合物,其中所述至少一种氧化剂包含过氧化氢或过乙酸。

8.如权利要求1所述的组合物,其中所述至少一种氧化剂的量占所述组合物的约5重量%至约20重量%。

9.如权利要求1所述的组合物,其中所述至少一种有机酸或其酸酐包含乙酸或乙酸酐。

10.如权利要求1所述的组合物,其中所述至少一种有机酸或其酸酐的量占所述组合物的约30重量%至约90重量%。

11.如权利要求1所述的组合物,其中所述至少一种六氟硅酸盐包含六氟硅酸铵或六氟硅酸四烷基铵。

12.如权利要求1所述的组合物,其中所述至少一种六氟硅酸盐的量占所述组合物的约0.01重量%至约1重量%。

13.如权利要求1所述的组合物,其中所述水的量占所述组合物的约10重量%至约75重

量%。

14.如权利要求1所述的组合物,进一步包含至少一种有机溶剂。

15.如权利要求14所述的组合物,其中所述至少一种有机溶剂包含醇或亚烷基二醇醚。

16.如权利要求15所述的组合物,其中所述至少一种有机溶剂包含丙二醇、己二醇、1,3-丙二醇或乙二醇丁醚。

17.如权利要求14所述的组合物,其中所述至少一种有机溶剂的量占所述组合物的约10重量%至约40重量%。

18.如权利要求1所述的组合物,进一步包含至少一种无机酸。

19.如权利要求18所述的组合物,其中所述至少一种无机酸包含硫酸或硼酸。

20.如权利要求18所述的组合物,其中所述至少一种无机酸的量占所述组合物的约0.1重量%至约5重量%。

21.如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物具有1至3的pH。

22.如权利要求1所述的组合物,其中,

所述至少一种含氟酸包含氢氟酸且其量占所述组合物的约0.05重量%至约0.5重量%;

所述至少一种氧化剂的量占所述组合物的约5重量%至约10重量%;

所述至少一种有机酸或其酸酐的量占所述组合物的约50重量%至约80重量%;

所述至少一种聚合萘磺酸的量占所述组合物的约0.005重量%至约0.1重量%;

所述至少一种六氟硅酸盐的量占所述组合物的约0.01重量%至约1重量%;

所述至少一种胺的量占所述组合物的约0.001重量%至约0.1重量%。

23.如权利要求22所述的组合物,其中所述至少一种氧化剂占所述组合物的约6重量%至约10重量%。

24.如权利要求22所述的组合物,其中所述至少一种有机酸或其酸酐占所述组合物的约60重量%至约80重量%。

25.如权利要求22所述的组合物,其中所述至少一种聚合萘磺酸占所述组合物的约0.005重量%至约0.05重量%。

26.如权利要求22所述的组合物,其中所述至少一种六氟硅酸盐占所述组合物的约0.05重量%至约0.5重量%。

27.如权利要求22所述的组合物,其中所述至少一种胺占所述组合物的约0.005重量%至约0.05重量%。

28.如权利要求22所述的组合物,进一步包含无机酸。

29.如权利要求28所述的组合物,其中所述至少一种无机酸包含硫酸。

30.如权利要求28所述的组合物,其中所述至少一种无机酸的量占所述组合物的约0.1重量%至约5重量%。

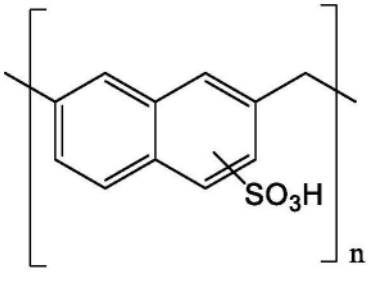
31.如权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含:

氢氟酸;

过氧化氢;

乙酸;

具有以下结构的磺酸:



其中n是3至6;

N-(3-氨基丙基)-二乙醇胺;

硫酸;

六氟硅酸铵;及

水。

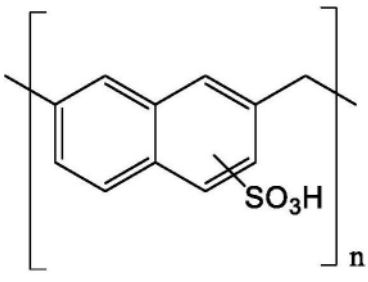
32.如权利要求31所述的组合物,其中所述组合物包含:

氢氟酸,其量占所述组合物的约0.05重量%至约0.5重量%;

过氧化氢,其量占所述组合物的约5重量%至约10重量%;

乙酸,其量占所述组合物的约50重量%至约80重量%;

具有以下结构的磺酸:



其中n是3至6,所述磺酸的量占所述组合物的约0.005重量%至约0.1重量%;

N-(3-氨基丙基)-二乙醇胺,其量占所述组合物的约0.001重量%至约0.1重量%;

硫酸,其量占所述组合物的约0.1重量%至约5重量%;

六氟硅酸铵,其量占所述组合物的约0.01重量%至约1重量%;及

水。

33.一种方法,包含:

使包含SiGe膜的半导体基板与如权利要求1所述的组合物接触,以基本上去除所述SiGe膜。

34.如权利要求33所述的方法,其中所述SiGe膜包含约10重量%至约25重量%的Ge。

35.如权利要求33所述的方法,进一步包含在所述接触步骤之后,用冲洗溶剂冲洗所述半导体基板。

36.如权利要求33所述的方法,进一步包含在所述冲洗步骤之后,干燥所述半导体基板。

37.如权利要求33所述的方法,其中所述方法基本上不去除SiN、多晶硅或SiCO。

38.一种方法,包含:

使包含SiGe膜及含硼掺杂SiGe的膜的半导体基板与蚀刻组合物接触,以基本上去除所述SiGe膜;

其中所述蚀刻组合物包含：

至少一种含氟酸，所述至少一种含氟酸包含氢氟酸或六氟硅酸；

至少一种氧化剂；

至少一种有机酸或其酸酐，所述至少一种有机酸包含甲酸、乙酸、丙酸或丁酸；

至少一种聚合萘磺酸；

至少一种无机酸，其不同于所述至少一种含氟酸；

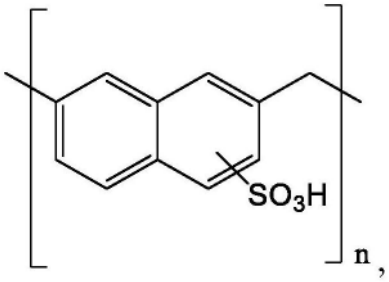
至少一种胺，所述至少一种胺包含式(I)：$N\text{-}R_1R_2R_3$的胺，其中R_1是任选地经OH或NH_2取代的$C_1\text{-}C_8$烷基，R_2是H或任选地经OH取代的$C_1\text{-}C_8$烷基，及R_3是任选地经OH取代的$C_1\text{-}C_8$烷基；及

水。

39.如权利要求38所述的方法，其中所述方法基本上不去除所述含硼掺杂SiGe的膜。

40.如权利要求38所述的方法，其中所述方法在25℃下以最多约3Å/分的蚀刻速率去除所述含硼掺杂SiGe的膜。

41.如权利要求38所述的方法，其中所述至少一种聚合萘磺酸包含具有以下结构的磺酸：



其中n是3至6。

42.如权利要求38所述的方法，其中所述至少一种聚合萘磺酸的量占所述组合物的约0.005重量％至约0.15重量％。

43.如权利要求38所述的方法，其中所述式(I)的胺是二异丙胺、N-丁基二乙醇胺、N-(3-氨基丙基)-二乙醇胺、N-辛基葡糖胺、N-乙基葡糖胺、N-甲基葡糖胺或1-[双(2-羟乙基)氨基]-2-丙醇。

44.如权利要求38所述的方法，其中所述至少一种胺的量占所述组合物的约0.001重量％至约0.15重量％。

45.如权利要求38所述的方法，其中所述至少一种含氟酸的量占所述组合物的约0.1重量％至约2重量％。

46.如权利要求38所述的方法，其中所述至少一种氧化剂包含过氧化氢或过乙酸。

47.如权利要求38所述的方法，其中所述至少一种氧化剂的量占所述组合物的约5重量％至约20重量％。

48.如权利要求38所述的方法，其中所述至少一种有机酸或其酸酐包含乙酸或乙酸酐。

49.如权利要求38所述的方法，其中所述至少一种有机酸或其酸酐的量占所述组合物的约30重量％至约90重量％。

50.如权利要求38所述的方法，其中所述水的量占所述组合物的约10重量％至约75重量％。

51.如权利要求38所述的方法,进一步包含至少一种有机溶剂。

52.如权利要求51所述的方法,其中所述至少一种有机溶剂包含醇或亚烷基二醇醚。

53.如权利要求52所述的方法,其中所述至少一种有机溶剂包含丙二醇、己二醇、1,3-丙二醇或乙二醇丁醚。

54.如权利要求51所述的方法,其中所述至少一种有机溶剂的量占所述组合物的约10重量%至约40重量%。

55.如权利要求38所述的方法,进一步包含至少一种硼酸。

56.如权利要求55所述的方法,其中所述至少一种硼酸包含苯硼酸或萘-1-硼酸。

57.如权利要求55所述的方法,其中所述至少一种硼酸的量占所述组合物的约0.01重量%至约0.5重量%。

58.如权利要求38所述的方法,进一步包含至少一种无机酸。

59.如权利要求58所述的方法,其中所述至少一种无机酸包含硫酸或硼酸。

60.如权利要求58所述的方法,其中所述至少一种无机溶剂的量占所述组合物的约0.1重量%至约5重量%。

61.如权利要求38所述的方法,其中所述组合物具有1至3的pH。

62.如权利要求38所述的方法,其中所述组合物包含:

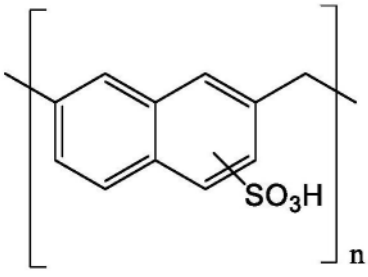
氢氟酸;

过氧化氢;

乙酸;

乙酸酐;

具有以下结构的磺酸:



其中n是3至6;

N-(3-氨基丙基)-二乙醇胺;

硫酸;及

水。

63.如权利要求62所述的方法,其中所述组合物进一步包含苯硼酸。

64.如权利要求38所述的方法,其中所述组合物包含:

氢氟酸,其量占所述组合物的约0.05重量%至约0.5重量%;

过氧化氢,其量占所述组合物的约5重量%至约10重量%;

乙酸及乙酸酐,所述乙酸及乙酸酐的总量占所述组合物的约50重量%至约80重量%;

具有以下结构的磺酸:



其中n是3至6,所述磺酸的量占所述组合物的约0.005重量%至约0.1重量%;

N-(3-氨基丙基)-二乙醇胺,其量占所述组合物的约0.001重量%至约0.1重量%;

硫酸,其量占所述组合物的约0.1重量%至约5重量%;及

水。

65.如权利要求64所述的方法,其中所述组合物进一步包含苯硼酸,其量占所述组合物的约0.01重量%至约0.5重量%。

66.一种由如权利要求33所述的方法形成的制品,其中所述制品是半导体器件。

67.如权利要求66所述的制品,其中所述半导体器件是集成电路。

蚀刻组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请主张于2021年10月12日提交的美国临时申请第63/254,625号的优先权,其内容通过引用整体并入本文。

技术领域

[0003] 本公开有关于一种蚀刻组合物及使用蚀刻组合物的方法。特别地,本公开有关于可在其它暴露的或下面的材料,如金属导体(如,铜)、障壁材料、绝缘体材料(如,低k介电材料)的存在下,选择性地蚀刻硅锗的蚀刻组合物。

背景技术

[0004] 半导体工业正在快速地减小微电子器件、硅芯片、液晶显示器、MEMS(微机电系统)、印刷线路板等中的电子电路及电子部件的尺寸并增加其密度。其中的集成电路被分层或堆栈,每个电路层之间的绝缘层厚度不断减小,特征尺寸越来越小。随着特征尺寸的缩小,图案变得更小,及器件性能参数变得更严谨且更稳健。结果,由于较小的特征尺寸,迄今为止可以接受的各种问题,不再能够被接受或变得更成问题。

[0005] 在先进集成电路的生产中,为了使与更高密度相关的问题最小化并优化性能,已经采用了高k及低k绝缘体以及各种障壁层材料。

[0006] 硅锗(SiGe)可作为纳米线及/或纳米片用在半导体器件、液晶显示器、MEMS(微机电系统)、印刷线路板等的制造中。例如,其可用作多栅极器件,如多栅极场效晶体管(FET)(如,栅极全环绕FET)中的栅极材料。

发明内容

[0007] 在半导体器件的建构中,经常需要蚀刻硅锗(SiGe)。在SiGe的各种用途及器件环境中,在蚀刻硅锗材料的同时会有其它层与其接触或以其它方式暴露。通常需要在这些其它材料(如,金属导体、介电质及硬掩模)存在的情况下对SiGe进行高度选择性蚀刻,以提高器件良率及延长使用寿命。SiGe的蚀刻制程可以是等离子体蚀刻制程。然而,在SiGe层上使用等离子体蚀刻制程可能会对栅极绝缘层及半导体基板中的任一个或两者造成损坏。此外,蚀刻制程可能通过蚀刻栅电极暴露的栅极绝缘层而去除半导体基板的一部分。晶体管的电气特性可能会受到负面影响。为了避免这种蚀刻损坏,可采用额外的保护器件制造步骤,但成本很高。

[0008] 本公开有关相对于半导体器件中存在的硬掩模层、栅极材料(如,SiN、多晶硅或SiOx)、导电材料(如,硼掺杂SiGe)及低k介电层(如,SiN、多晶硅、SiOx、碳掺杂氧化物或SiCO),选择性地蚀刻SiGe的组合物及方法。更具体地,本公开有关相对于硼掺杂SiGe或低k介电层,选择性地蚀刻SiGe的组合物及方法。

[0009] 在一方面,本公开的特征在于一种蚀刻组合物,其包括a)至少一种含氟酸,该至少一种含氟酸包括氢氟酸或六氟硅酸;b)至少一种氧化剂;c)至少一种有机酸或其酸酐,该至

少一种有机酸包括甲酸、乙酸、丙酸或丁酸;d)至少一种聚合萘磺酸;e)至少一种六氟硅酸盐;(f)至少一种胺,该至少一种胺包括式(I):N-$R_1R_2R_3$的胺,其中R_1是任选地经OH或NH_2取代的C_1-C_8烷基,R_2是H或任选地经OH取代的C_1-C_8烷基,及R_3是任选地经OH取代的C_1-C_8烷基;及g)水。

[0010] 在另一方面,本公开的特征在于一种方法,其包括使包含SiGe膜的半导体基板与本文所述的蚀刻组合物接触,以基本上去除该SiGe膜。

[0011] 在另一方面,本公开的特征在于一种方法,其包括使包含SiGe膜及含硼掺杂SiGe的膜的半导体基板与蚀刻组合物接触,以基本上去除该SiGe膜,其中蚀刻组合物包括a)至少一种含氟酸,该至少一种含氟酸包括氢氟酸或六氟硅酸;b)至少一种氧化剂;c)至少一种有机酸或其酸酐,该至少一种有机酸包括甲酸、乙酸、丙酸或丁酸;d)至少一种聚合萘磺酸;e)至少一种无机酸,其与该至少一种含氟酸不同;(f)至少一种胺,该至少一种胺包括式(I):N-$R_1R_2R_3$的胺,其中R_1是任选地经OH或NH_2取代的C_1-C_8烷基,R_2是H或任选地经OH取代的C_1-C_8烷基,及R_3是任选地经OH取代的C_1-C_8烷基;及g)水。

[0012] 在又一方面,本公开的特征在于一种通过本文描述的方法形成的制品,其中该制品是半导体器件(如,集成电路)。

具体实施方式

[0013] 如本文所定义,除非另有说明,否则所有表示的百分比均应理解为相对于组合物总重量的重量百分比。除非另有说明,否则环境温度定义为约16至约27摄氏度(℃)之间。

[0014] 一般而言,本公开的特征在于一种蚀刻组合物(如,用于选择性去除SiGe的蚀刻组合物),其包括a)至少一种含氟酸,至少一种含氟酸包括氢氟酸(HF)或六氟硅酸(H_2SiF_6);b)至少一种氧化剂,至少一种氧化剂包括过氧化氢;c)至少一种有机酸或其酸酐,至少一种有机酸包括甲酸、乙酸、丙酸或丁酸;d)至少一种聚合萘磺酸;e)至少一种胺,至少一种胺包括式(I):N-$R_1R_2R_3$的胺,其中R_1是任选地经OH或NH_2取代的C_1-C_8烷基,R_2是H或任选地经OH取代的C_1-C_8烷基,及R_3是任选地经OH取代的C_1-C_8烷基;及f)水。

[0015] 通常,本公开的蚀刻组合物可包含至少一种(如,两、三或四种)含氟酸。本文所述的含氟酸可为无机酸,如HF或H_2SiF_6。在一些实施例中,至少一种含氟酸的量占本公开的蚀刻组合物的至少约0.05重量%(如,至少约0.06重量%、至少约0.07重量%、至少约0.08重量%、至少约0.09重量%、至少约0.1重量%、至少约0.15重量%、至少约0.2重量%、至少约0.4重量%、至少约0.5重量%、至少约0.6重量%、至少约0.8重量%、至少约1重量%、至少约1.2重量%、至少约1.4重量%或至少约1.5重量%)至最多约2重量%(如,最多约1.9重量%、最多约1.8重量%、最多约1.7重量%、最多约1.6重量%、最多约1.5重量%、最多约1.2重量%、最多约1重量%、最多约0.5重量%、最多约0.4重量%或最多约0.2重量%)。不希望受理论束缚,据信含氟酸可促进及增强蚀刻制程期间半导体基板上SiGe的去除。

[0016] 在一些实施例中,本公开的蚀刻组合物(如,除了上述含氟酸之外)还可任选地包括至少一种(如,两、三或四种)含氟酸的盐。例如,盐可为氟化物盐(如,氟化铵)或六氟硅酸盐。六氟硅酸盐的例子包括六氟硅酸铵($(NH_4)_2SiF_6$)或六氟硅酸四烷基铵(如,包括C_1-C_6烷基的六氟硅酸四烷基铵)。六氟硅酸四烷基铵的例子包括六氟硅酸四甲基铵、六氟硅酸四乙基铵、六氟硅酸四丙基铵(如,六氟硅酸四(正丙基)铵或六氟硅酸四异丙基铵)及六氟硅酸

四丁基铵(如,六氟硅酸四(正丁基)铵、六氟硅酸四异丁基铵及六氟硅酸四(叔丁基)铵)。

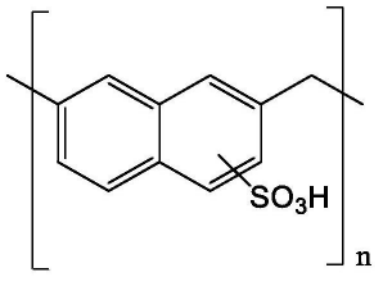
[0017] 在一些实施例中,含氟酸的盐的量可占本公开的蚀刻组合物的至少约0.01重量%(如,至少约0.02重量%、至少约0.04重量%、至少约0.05重量%、至少约0.06重量%、至少约0.08重量%、至少约0.1重量%、至少约0.12重量%、至少约0.14重量%或至少约0.15重量%)至最多约1重量%(如,最多约0.9重量%、最多约0.8重量%、最多约0.7重量%、最多约0.6重量%、最多约0.5重量%、最多约0.4重量%、最多约0.3重量%、最多约0.2重量%或最多约0.15重量%)。不希望受理论束缚,据信含氟酸的盐可减少蚀刻制程期间半导体基板上Si的蚀刻或去除。

[0018] 本公开的蚀刻组合物可包括至少一种(如,两、三或四种)适用于微电子应用的氧化剂。合适的氧化剂的例子包括,但不限于,氧化酸或其盐(如,硝酸、过锰酸或过锰酸钾)、过氧化物(如,过氧化氢、二烷基过氧化物、过氧化脲)、过磺酸(如,六氟丙烷过磺酸、甲烷过磺酸、三氟甲烷过磺酸或对甲苯过磺酸)及其盐、臭氧、过氧羧酸(如,过乙酸)及其盐、过磷酸及其盐、过硫酸及其盐(如,过硫酸铵或过硫酸四甲基铵)、过氯酸及其盐(如,过氯酸铵、过氯酸钠或过氯酸四甲基铵),以及过碘酸及其盐(如,过碘酸、过碘酸铵或过碘酸四甲基铵)。这些氧化剂可单独使用或组合使用。

[0019] 在一些实施例中,至少一种氧化剂可占本公开的蚀刻组合物的至少约5重量%(如,至少约6重量%、至少约7重量%、至少约8重量%、至少约9重量%、至少约10重量%、至少约11重量%、至少约13重量%或至少约15重量%)至最多约20重量%(如,最多约18重量%、最多约16重量%、最多约15重量%、最多约14重量%、最多约12重量%或最多约10重量%)。不希望受理论束缚,据信氧化剂可促进及增强半导体基板上SiGe的去除。

[0020] 一般而言,本公开的蚀刻组合物可包括至少一种(如,两、三或四种)有机酸或其酸酐。在一些实施例中,有机酸可为甲酸、乙酸、丙酸或丁酸。在一些实施例中,有机酸酐可为甲酸酐、乙酸酐、丙酸酐或丁酸酐。在一些实施例中,至少一种有机酸或其酸酐(单独或组合)可占本公开的蚀刻组合物的至少约30重量%(如,至少约35重量%、至少约40重量%、至少约45重量%、至少约50重量%、至少约55重量%或至少约60重量%)至最多约90重量%(如,最多约85重量%、最多约80重量%、最多约75重量%、最多约70重量%、最多约65重量%、最多约60重量%、最多约55重量%、最多约50重量%、最多约45重量%或最多约40重量%)。不希望受理论束缚,据信有机酸或其酸酐可促进及增强半导体基板上SiGe的去除。

[0021] 本公开的蚀刻组合物通常可包括至少一种聚合萘磺酸(或聚(萘磺酸)),如,作为表面活性剂或选择性抑制剂。在一些实施例中,聚合萘磺酸可为具有以下化学结构的磺酸:

[0022] 

[0023] 其中n是3、4、5或6。此聚合萘磺酸的商品例子包括可从Takemoto Oil&Fat Co.,Ltd.获得的Takesurf A-47系列产品。在一些实施例中,至少一种聚合萘磺酸可占本公开的蚀刻组合物的至少约0.005重量%(如,至少约0.006重量%、至少约0.007重量%、至少约

0.008重量%、至少约0.009重量%、至少约0.01重量%、至少约0.02重量%、至少约0.03重量%、至少约0.04重量%、至少约0.05重量%或至少约0.1重量%)至最多约0.15重量%(如,最多约0.14重量%、最多约0.12重量%、最多约0.1重量%、最多约0.08重量%、最多约0.06重量%、最多约0.05重量%、最多约0.04重量%或最多约0.02重量%)。不希望受理论束缚,据信当使用本公开的蚀刻组合物从半导体基板去除SiGe时,聚合萘磺酸可选择性地抑制SiN、多晶硅及SiCO的去除。

[0024] 一般而言,本公开的蚀刻组合物可包括至少一种(如,两、三或四种)胺。在一些实施例中,胺可为式(I):N-$R_1R_2R_3$的胺,其中R_1是任选地经OH或NH_2取代的C_1-C_8烷基,R_2是H或任选地经OH取代的C_1-C_8烷基,及R_3是任选地经OH取代的C_1-C_8烷基。合适的式(I)的胺的例子包括二异丙胺、N-丁基二乙醇胺、N-(3-氨基丙基)-二乙醇胺、N-辛基葡糖胺、N-乙基葡糖胺、N-甲基葡糖胺及1-[双(2-羟乙基)氨基]-2-丙醇。

[0025] 在一些实施例中,至少一种胺可占本公开的蚀刻组合物的至少约0.001重量%(如,至少约0.002重量%、至少约0.004重量%、至少约0.005重量%、至少约0.006重量%、至少约0.008重量%、至少约0.01重量%、至少约0.02重量%、至少约0.05重量%或至少约0.1重量%)至最多约0.15重量%(如,最多约0.14重量%、最多约0.12重量%、最多约0.1重量%、最多约0.08重量%、最多约0.06重量%、最多约0.05重量%、最多约0.04重量%或最多约0.02重量%)。不希望受理论束缚,据信当使用本公开的蚀刻组合物从半导体基板去除SiGe时,胺可选择性地抑制SiN、多晶硅及SiCO的去除。

[0026] 一般而言,本公开的蚀刻组合物可包括水作为溶剂。在一些实施例中,水可为去离子水及超纯水,不含有机污染物且具有约4至约17百万欧姆或至少约17百万欧姆的最小电阻率。在一些实施例中,水的量占蚀刻组合物的至少约10重量%(如,至少约12重量%、至少约14重量%、至少约15重量%、至少约16重量%、至少约18重量%、至少约20重量%、至少约25重量%、至少约30重量%、至少约35重量%、至少约40重量%、至少约45重量%、至少约50重量%、至少约55重量%或至少约60重量%)至最多约75重量%(如,最多约70重量%、最多约65重量%、最多约60重量%、最多约55重量%、最多约50重量%、最多约45重量%、最多约40重量%、最多约35重量%、最多约30重量%、最多约25重量%或最多约20重量%)。不希望受理论束缚,据信,如果水的量大于组合物的75重量%,则在蚀刻制程期间将不利地影响SiGe的蚀刻速率及减少其的去除。另一方面,不希望受理论束缚,据信本公开的蚀刻组合物应包括一定位准的水(如,至少约10重量%),以保持所有其它组分溶解及避免蚀刻性能降低。

[0027] 在一些实施例中,本公开的蚀刻组合物可进一步包括至少一种(如,两、三或四种)有机溶剂。在一些实施例中,至少一种有机溶剂可包括醇或亚烷基二醇醚。合适的有机溶剂的例子包括丙二醇、己二醇、1,3-丙二醇、乙二醇丁醚及3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇。在一些实施例中,至少一种有机溶剂可占蚀刻组合物的至少约10重量%(如,至少约15重量%、至少约20重量%、至少约25重量%、至少约30重量%或至少约35重量%)至最多约40重量%(如,最多约35重量%、最多约30重量%、最多约25重量%、最多约20重量%或最多约15重量%)。

[0028] 在一些实施例中,本公开的蚀刻组合物可进一步包括至少一种(如,两、三或四种)糖醇(如,甘露糖醇或山梨糖醇)。在一些实施例中,至少一种糖醇可占蚀刻组合物的至少约

0.001重量％(如,至少约0.002重量％、至少约0.005重量％、至少约0.01重量％、至少约0.02重量％或至少约0.05重量％)至最多约0.1重量％(如,最多约0.08重量％、最多约0.06重量％、最多约0.05重量％、最多约0.04重量％、最多约0.02重量％或最多约0.01重量％)。不希望受理论束缚,据信在本公开的蚀刻组合物中包含糖醇可抑制多晶硅的蚀刻速率。

[0029] 在一些实施例中,本公开的蚀刻组合物可进一步包括至少一种(如,两、三或四种)硼酸(boronic acid)。例如,该硼酸可具有下式:$R-B(OH)_2$,其中R是C_1-C_{10}烷基、芳基或杂芳基,其中芳基或杂芳基可任选地经1至6个(如,1、2、3、4、5或6个)C_1-C_{10}烷基取代。合适的硼酸的例子包括苯硼酸及萘-1-硼酸。

[0030] 在一些实施例中,该至少一种硼酸可占蚀刻组合物的至少约0.01重量％(如,至少约0.02重量％、至少约0.03重量％、至少约0.04重量％、至少约0.05重量％、至少约0.1重量％、至少约0.2重量％或至少约0.3重量％)至最多约0.5重量％(如,最多约0.4重量％、最多约0.3重量％、最多约0.2重量％、最多约0.1重量％、最多约0.08重量％或最多约0.05重量％)。不希望受理论束缚,据信在本公开的蚀刻组合物中包含硼酸(boronic acid)可抑制SiOx的蚀刻速率。

[0031] 在一些实施例中,本公开的蚀刻组合物可进一步包括至少一种(如,两、三或四种)无机酸(如,矿酸)。合适的无机酸的例子包括硫酸及硼酸(boric acid)。通常,本文所述的无机酸不是硼酸(boronic acid),因为硼酸(boronic acid)通常被视为有机酸。

[0032] 在一些实施例中,至少一种无机酸可占蚀刻组合物的至少约0.1重量％(如,至少约0.2重量％、至少约0.3重量％、至少约0.4重量％、至少约0.5重量％、至少约0.6重量％、至少约0.7重量％、至少约0.8重量％、至少约0.9重量％、至少约1重量％、至少约2重量％或至少约3重量％)至最多约5重量％(如,最多约4.5重量％、最多约4重量％、最多约3.5重量％、最多约3重量％、最多约2.5重量％、最多约2重量％、最多约1.5重量％或最多约1重量％)。

[0033] 在一些实施例中,本公开的蚀刻组合物可具有至少约1(如,至少约1.2、至少约1.4、至少约1.5、至少约1.6、至少约1.8、至少约2、至少约2.2、至少约2.4或至少约2.5)及/或最多约3(如,最多约2.8、最多约2.6、最多约2.5、最多约2.4、最多约2.2、最多约2或最多约1.5)的pH。不希望受理论束缚,据信具有pH值高于3的蚀刻组合物,相对于低k介电材料(如,SiOx),不具有足够的SiGe选择性,如此这样的蚀刻组合物可能会显著地增加低k介电材料的蚀刻速率。再者,据信pH值低于1的蚀刻组合物,由于强酸性会分解组合物中的某些组分。

[0034] 此外,在一些实施例中,本公开的蚀刻组合物可包含添加剂,如pH调节剂、腐蚀抑制剂、表面活性剂、额外的有机溶剂、杀生物剂及消泡剂作为可选的组分。合适的添加剂的例子包括醇(如,聚乙烯醇)及有机酸(如,亚氨基二乙酸、丙二酸、草酸、丁二酸及苹果酸)。合适的消泡剂的例子包括聚硅氧烷消泡剂(如,聚二甲基硅氧烷)、聚乙二醇甲基醚聚合物、环氧乙烷/环氧丙烷共聚物及环氧丙基醚封端的炔二醇乙氧基化物(如,美国专利第6,717,019号中描述的那些,在此通过引用并入本文)。合适的表面活性剂的例子可为阳离子、阴离子、非离子或两性的。

[0035] 通常,本公开的蚀刻组合物可具有相对高的SiGe/介电材料(如,SiN、多晶硅或SiCO)蚀刻选择性(即,在相同条件下测量蚀刻速率时,高的SiGe蚀刻速率对介电材料蚀刻

速率比)。在一些实施例中,蚀刻组合物可具有至少约2(如,至少约3、至少约4、至少约5、至少约6、至少约7、至少约8、至少约9、至少约10、至少约15、至少约20、至少约30、至少约40或至少约50)及/或最多约500(如,最多约100)的SiGe/介电材料蚀刻选择性。

[0036] 在一些实施例中,本公开的蚀刻组合物在去除含硼掺杂SiGe(即,SiGe:B)的膜的去除方面,可具有相对低的蚀刻速率。例如,蚀刻组合物可在25℃下具有最多约3Å/分(如,最多约2.5Å/分、最多约2Å/分、最多约1.5Å/分、最多约1Å/分或最多约0.5Å/分)至0Å/分的SiGe:B蚀刻速率。

[0037] 在一些实施例中,本公开的蚀刻组合物可特别排除一种或多种添加剂组分,若多于一种,则可特别排除添加剂组分的任一组合。这些组分选自于由下列所组成的组:有机溶剂、pH调节剂、聚合物、除氧剂、季铵化合物(包括季铵氢氧化物(如,TMAH)及盐)、胺、碱性碱(如,NaOH、KOH及LiOH)、除消泡剂以外的表面活性剂、消泡剂、含氟化合物(如,氟化物化合物或氟化化合物(如,聚合物/表面活性剂))、磨料(如,二氧化硅/二氧化铈磨料、非离子磨料、表面改性磨料或带负电/带正电磨料)、含硅化合物(如,硅酸盐或硅烷(如,烷氧基硅烷))、表面活性剂(如,阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂)、塑化剂、羟基羧酸(如,含有超过两个羟基的羟基羧酸)、缺少氨基的羧酸及聚羧酸、环状化合物(如,唑(如,二唑、三唑或四唑)、三嗪及含有至少两个环的环状化合物,如经取代或未经取代的萘,或经取代或未经取代的联苯醚)、缓冲剂、非唑腐蚀抑制剂及金属盐(如,金属卤化物)。

[0038] 本公开的蚀刻组合物可通过简单地将组分混合在一起来制备,或可通过混合套组(kit)中的两种组合物来制备。该套组中的第一组合物可为氧化剂(如,H_2O_2)的水溶液。该套组中的第二组合物可包含本公开的蚀刻组合物的剩余组分(呈预定比例的浓缩形式),使得这两种组合物的混合可产生本公开所期望的蚀刻组合物。

[0039] 在一些实施例中,本公开的特征在于一种蚀刻包含至少一种SiGe膜的半导体基板的方法。该方法可包括使包含至少一种SiGe膜的半导体基板与本公开的蚀刻组合物接触,以去除SiGe膜。该方法可进一步包括在接触步骤之后用冲洗溶剂冲洗半导体基板,及/或在冲洗步骤之后干燥半导体基板。在一些实施例中,该方法基本上不会去除半导体基板中的金属导体(如,Cu)或介电材料(如,SiN、多晶硅或SiCO)。例如,该方法不会去除半导体基板中的金属导体或介电材料超过约5重量%(如,超过约3重量%或超过约1重量%)。

[0040] 在一些实施例中,半导体基板中的SiGe膜可在SiGe膜中包括至少约10重量%(如,至少约12重量%、至少约14重量%、至少约15重量%、至少约16重量%、至少约18重量%或至少约20重量%)及/或最多约35重量%(如,最多约34重量%、最多约32重量%、最多约30重量%、最多约28重量%、最多约26重量%、最多约25重量%、最多约24重量%、最多约22重量%、最多约20重量%、最多约18重量%、最多约16重量%或最多约15重量%)的Ge。不希望受理论束缚,据信与含有超过35重量%或小于10重量%的Ge的膜相比,含有约10重量%至约35重量%的Ge的SiGe膜可更容易地通过蚀刻组合物从半导体基板上去除。

[0041] 在一些实施例中,蚀刻方法包括以下步骤:

[0042] (A)提供包含SiGe膜的半导体基板;

[0043] (B)使半导体基板与本文所述的蚀刻组合物接触;

[0044] (C)用一种或多种合适的冲洗溶剂冲洗半导体基板;及

[0045] (D)可选地,(如,通过可去除冲洗溶剂且不会损害半导体基板的完整性的任何合适的方式)干燥半导体基板。

[0046] 在一些实施例中,本公开的特征还在于一种蚀刻含有SiGe膜及含硼掺杂SiGe的膜的半导体基板的方法。该方法可包括使半导体基板与本公开的蚀刻组合物接触,以去除SiGe膜。在一些实施例中,该方法基本上不会去除含硼掺杂SiGe的膜。

[0047] 在该方法中要蚀刻的含SiGe的半导体基板,可含有机及有机金属的残留物,及一系列金属氧化物,其中的一些或全部也可在蚀刻过程中被去除。

[0048] 本文所述的半导体基板(如,晶圆)通常由硅、硅锗、III-V族化合物(如,GaAs)或其任一组合构成。半导体基板可额外地含有暴露的集成电路结构,如互连特征件(如,金属线及介电材料)。用于互连特征件的金属及金属合金包括,但不限于,铝、铝铜合金、铜、钛、钽、钴、硅、氮化钛、氮化钽及钨。半导体基板还可含层间的介电、多晶硅、氧化硅、氮化硅、碳化硅、氧化钛及碳掺杂氧化硅层。

[0049] 半导体基板可通过任何合适的方法与蚀刻组合物接触,如将蚀刻组合物放入槽中并将半导体基板浸入及/或浸没在蚀刻组合物中、将蚀刻组合物喷洒到半导体基板上、使蚀刻组合物流到半导体基板上,或其任一组合。

[0050] 本公开的蚀刻组合物可在最高约85℃(如,从约20℃至约80℃、从约55℃至约65℃或从约60℃至约65℃)的温度下有效地使用。在此温度范围内,SiGe的蚀刻速率随着温度的升高而增加,因此在较高温度下的制程可以运行较短的时间。相反,较低的蚀刻温度通常需要较长的蚀刻时间。

[0051] 蚀刻时间可随着所采用的特定蚀刻方法、厚度及温度在很宽的范围内变化。当在浸入式批次型制程中蚀刻时,合适的时间范围是,例如,至多约10分钟(如,从约1分钟至约7分钟、从约1分钟至约5分钟或从约2分钟至约4分钟)。单个晶圆制程的蚀刻时间可在约30秒至约5分钟的范围内(如,从约30秒至约4分钟、从约1分钟至约3分钟或从约1分钟至约2分钟)。

[0052] 为了进一步提高本公开的蚀刻组合物的蚀刻能力,可使用机械搅拌方式。合适的搅拌方式的例子包括,在蚀刻期间使蚀刻组合物在基板上循环、使蚀刻组合物在基板上流动或喷洒,及使用超音波或兆频音波搅拌。半导体基板相对于地面的方向可为任何角度。较佳的是水平或垂直方向。

[0053] 在蚀刻之后,可用合适的冲洗溶剂以使用或不使用搅拌方式冲洗半导体基板约5秒至至多约5分钟。可采用使用不同冲洗溶剂的多冲洗步骤。合适的冲洗溶剂的例子包括,但不限于,去离子(DI)水、甲醇、乙醇、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮、γ-丁内酯、二甲亚砜、乳酸乙酯及丙二醇单甲醚乙酸酯。可选地或附加地,可使用pH>8的水性冲洗液(如,稀氢氧化铵水溶液)。冲洗溶剂的例子包括,但不限于,稀氢氧化铵水溶液、DI水、甲醇、乙醇及异丙醇。可以使用与施用本文所述的蚀刻组合物相似的方式来施用冲洗溶剂。蚀刻组合物在冲洗步骤开始之前可以是已经从半导体基板上去除的,或者在冲洗步骤开始时仍与半导体基板接触。在一些实施例中,冲洗步骤中使用的温度在16℃与27℃之间。

[0054] 任选地,在冲洗步骤之后将半导体基板干燥。可使用本领域中已知的任何合适的干燥方式。合适的干燥方式的例子包括:旋转干燥、使干燥气体流过半导体基板、或用加热

工具(如加热板或红外线灯)加热半导体基板、Maragoni干燥法、Rotagoni干燥法、IPA干燥法或其任一组合。干燥时间取决于所采用的具体方法,但通常大约30秒至几分钟。

[0055] 在一些实施例中,本文所述的蚀刻方法进一步包括由通过上述方法获得的半导体基板形成半导体器件(如,诸如半导体芯片的集成电路器件)。

[0056] 参考以下示例更详细地说明本公开,这些示例是出于说明性目的并且不应被解释为限制本公开的范围。

[0057] 示例

[0058] 除非另有说明,否则所列的任何百分比均按重量(重量%)计。除非另有说明,否则在测试期间使用1英寸的搅拌棒以250rpm进行受控搅拌。

[0059] 一般程序1

[0060] 制剂的混合

[0061] 在搅拌的同时,向经计算好量的溶剂中添加该制剂的剩余组分,制备蚀刻组合物的样品。获得均匀溶液后,加入任选的添加剂,如果有使用的话。

[0062] 一般程序2

[0063] 材料及方法

[0064] 使用市售未图案化直径300mm的晶圆,切割成0.5”x1.0”供评估用的测试试片,进行膜上的覆盖膜(blanket film)蚀刻速率的测量。用于测试的主要覆盖膜材料包括1)沉积在硅基板上厚度约500Å的SiGe膜;2)沉积在硅基板上厚度约600Å的SiN膜,3)沉积在硅基板上厚度约1000Å的多晶硅膜;4)沉积在硅基板上厚度约200Å的SiCO膜,5)沉积在硅基板上厚度约1200Å的SiOx膜,及6)沉积在硅基板上厚度约250Å的硼掺杂SiGe膜。

[0065] 测量覆盖膜测试试片处理前及处理后的厚度,以确定覆盖膜蚀刻速率。对于SiGe、SiOx及多晶硅覆盖膜,通过使用Woollam VASE的椭圆亮度法,测量处理前及处理后的膜厚度。

[0066] 一般程序3

[0067] 用烧杯测试进行蚀刻评估

[0068] 所有的覆盖膜蚀刻测试均在含有100g样品溶液的125mL PFA瓶中,于温控水批次(25℃)下,以250rpm连续搅拌进行,全程使用PFA螺钉定位,使蒸发损失最小化。将具有一侧暴露于样品溶液的覆盖介电膜的所有覆盖测试试片,用金刚石划片器切割成0.5”x 1.0”正方形测试试片尺寸,供烧杯规模测试用。使用单个4”长的锁定塑料镊子夹将每个单独的测试试片夹住定位。将一边被锁定镊子夹夹住的测试试片,悬挂在125mL PFA瓶中并浸入100g测试溶液中,同时在25℃下以250rpm连续搅拌溶液。使测试试片在搅拌的溶液中保持静止,直到处理时间(如一般程序3A中所述)过去。在测试溶液中的处理时间过去后,立即从125mL PFA瓶中取出样品试片并根据一般程序3A冲洗。在最后的IPA冲洗步骤之后,使用手持式氮气鼓风机,对所有测试试片进行过滤氮气吹扫步骤处理,强力去除所有的IPA痕迹,产生供测试测量用的最终干燥样品。

[0069] 一般程序3A(覆盖测试试片)

[0070] 根据一般程序3,在处理时间2至10分钟后,立即将试片浸入300mL体积的超高纯度去离子(DI)水中伴随温和搅拌15秒,接着浸入300mL异丙醇(IPA)中伴随温和搅拌15秒,及

在300mL IPA中进行最后冲洗,伴随温和搅拌15秒。根据一般程序3完成处理。

[0071] 示例1

[0072] 根据一般程序1制备制剂示例1-8(FE-1至FE-8),并根据一般程序2、3及3A进行评估。具体地,针对每个测试基板,蚀刻测试在25℃下进行2分钟,同时以250rpm搅拌蚀刻组合物。制剂及测试结果总结在下表1中。

[0073] 表1

[0074]

组合物[重量%]	FE-1	FE-2	FE-3
氢氟酸	0.2%	0.065%	0.105%
过氧化氢	8.5%	7.05%	7.05%
乙酸	69.24%	47.4%	47.005%
Takesurf A-47Q	0.01%	0.01%	0.01%
APDA	0.01%	0.01%	0.01%
硫酸	0.9%	0.65%	0.65%
乙酸酐	无	27.50%	27.5%
苯硼酸	无	无	0.05%
水	21.14%	17.315%	17.62%
总计	100%	100%	100%
测试结果			
SiGe25 ER (Å/分)	182.6	54.1	73.7
SiGe:B ER (Å/分)	45.7	1.8	0
多晶硅 ER (Å/分)	5.3	0	1
SiCO ER (Å/分)	2.4	0	0
SiOx ER (Å/分)	19.7	1.3	2.9
SiN ER (Å/分)	0.6	0	0

[0075] APDA=N-(3-氨基丙基)-二乙醇胺SiGe25=含25重量%Ge的SiGe膜

[0076] SiGe:B=硼掺杂SiGe膜ER=蚀刻速率

[0077] N/A=不适用

[0078] 如表1所示,FE-1至FE-3均表现出相对高的SiGe25/SiGe:B、SiGe25/多晶硅、SiGe25/SiCO、SiGe25/SiOx及SiGe25/SiN蚀刻选择性。特别是,与FE-1(不包括乙酸酐)相比,FE-2(包括乙酸酐)出人意料地表现出显著降低的SiGe:B蚀刻速率。此外,与FE-2(不包括苯硼酸)相比,FE-3(包括苯硼酸)出人意料地进一步降低了SiGe:B蚀刻速率。

[0079] 示例2

[0080] 根据一般程序1制备制剂示例4-6(FE-4至FE-6),并根据一般程序2、3及3A进行评估。针对每个测试基板,蚀刻测试在24℃下进行,同时以250rpm搅拌蚀刻组合物。针对SiGe21,蚀刻时间为60秒,针对SiOx,蚀刻时间为10分钟,及针对硅,蚀刻时间为90秒。制剂及测试结果总结在下表2中。

[0081] 表2

[0082]

组合物[重量%]	FE-4	FE-5	FE-6
氢氟酸	0.2%	0.2%	0.2%
过氧化氢	8.5%	8.5%	8.5%
乙酸	69.17%	69.17%	69.17%
Takesurf A-47Q	0.01%	0.01%	0.01%
APDA	0.01%	0.01%	0.01%
硫酸	0.9%	0.9%	0.9%
六氟硅酸铵	无	0.073%	0.146%
水	21.21%	21.137%	21.064
总计	100%	100%	100%
测试结果			
SiGe 21 晶体 ER (Å/分)	92.88	100.43	102.89
SiOx ER (Å/分)	17.61	19.17	18.1
Si 损失(Å)	1.65	0.62	0.58

[0083] 如表2所示,FE-4至FE-6均表现出相对高的SiGe21/SiOx蚀刻选择性。另一方面,与FE-4(不包括六氟硅酸铵)相比,FE-5及FE-6(包括六氟硅酸铵)出人意料地表现出显著降低的Si损失。

[0084] 虽然本公开已参照其某些实施例进行了详细描述,但应理解,修改及变化均在所述及要求保护的精神及范围内。