

公告本**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：75129626

C23F 1/18, 1/38

※申請日期：95.8.11

※IPC 分類：H01L 21/268, 21/323

一、發明名稱：(中文/英文)

用於銅及銅/鎳層之穩定蝕刻溶液

STABILIZED ETCH SOLUTIONS FOR CU AND CU/NI LAYERS

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 AKTIENGESELLSCHAFT

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)

德國來恩河勞域沙芬市卡羅玻斯克街

CARL-BOSCH-STRASSE, 67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬丁 富樂格

FLUGGE, MARTIN

2. 雷蒙 梅立

MELLIES, RAIMUND

3. 湯瑪斯 勾曾樂特

GOELZENLEUCHTER, THOMAS

4. 瑪麗安 史維格

SCHWAGER, MARIANNE

5. 路迪格 歐斯登

OESTEN, RUEDIGER

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY

2. 德國 GERMANY

3. 德國 GERMANY

4. 德國 GERMANY

5. 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. 德國；2005年08月12日；102005038414.5

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。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種可用於半導體技術中對銅金屬鍍層以及Cu/Ni層達成特定蝕刻之新穎的儲存穩定之溶液。用該等新穎蝕刻溶液可對全銅金屬鍍層、銅/鎳合金層以及連續的銅及鎳層實施蝕刻及圖案化。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可用於半導體技術中對銅金屬鍍層以及Cu/Ni層達成特定蝕刻之新穎的儲存穩定之溶液。用該等新穎蝕刻溶液可對全銅金屬鍍層、銅/鎳合金層以及連續的銅及鎳層實施蝕刻及圖案化。

【先前技術】

自期刊及專利文獻可知，用於Cu及Ni金屬鍍層之微結構蝕刻的蝕刻劑本身已問世20多年了。具體而言，諸如由HNO₃及H₂O₂組成之蝕刻混合物(日本專利第48103043號或日本專利第57089481號)即用於此目的。前蘇聯專利第950799號闡述用HNO₃/H₂O₂混合物及各種輔助劑對V-Ni-Cu多層進行蝕刻。對蝕刻薄銅層而言，亦可向HNO₃與H₂O₂之混合物中加入其他酸及輔助劑(1974年日本專利第50140333號或前蘇聯專利第929738號)。

為穩定含有H₂O₂之酸性蝕刻混合物並防止Fe離子使H₂O₂分解，德國專利第2405214 A號揭示可添加EDTMPA (Dequest[®] 2041)。

當前，各種多層正越來越多地用於半導體技術中，包括Cu或僅由銅組成之層。

尤其有用的是由Cu及Ni層組成之多層，其頂層由貴金屬層(Au)封閉以與外部接觸，底層由Ti或TiW層封閉。

通常使用單獨的蝕刻溶液對該等層分別進行蝕刻。因此，根據層結構而定，需要相對多的作業步驟進行圖案

化。同時，由於可能的殘留層會對後續作業步驟造成極度破壞性結果，因而作業步驟數目提高了對過程精度的要求。

具體而言，到目前為止，依序排列之Cu及Ni層通常使用不同蝕刻溶液在分開步驟中實施蝕刻。

因此，舉例而言，可藉助 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液對銅層進行蝕刻，而藉助酸性過硫酸銨溶液對鎳層進行蝕刻。

$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液可用於在單一作業步驟中對依序排列的Cu及Ni層進行蝕刻。然而，當相應溶液用於蝕刻Cu層及Ni層時，蝕刻過程中蝕刻速率會急劇下降。此原因在於Cu及/或Ni離子進入該溶液而導致溶液中的過氧化氫催化分解。

因此，在對含銅金屬鍍層實施第一次蝕刻腐蝕後蝕刻溶液之組成會發生變化，此與Cu是否進一步進入無關。當蝕刻溶液中之 H_2O_2 被耗盡後，Cu及Ni蝕刻速率會發生顯著改變。此意謂使用以 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合物為主之不穩定蝕刻溶液來蝕刻Cu及Ni層僅具有有限可行性，而且只有用相對高的技術成本及不便利性才能獲得穩定的蝕刻速率。

【發明內容】

因此，本發明之一目的係提供便宜的穩定蝕刻溶液，其不僅允許對連續的銅及鎳層而且允許對Cu-Ni合金金屬鍍層實施簡便蝕刻且具有恆定蝕刻速率。具體而言，本發明之一目的係提供一種可在單一作業步驟中對依序排列的Cu及Ni層進行蝕刻之蝕刻溶液。特定言之，本發明之一目的

係提供經改良蝕刻溶液，其中可減少 H_2O_2 之催化分解，且對其而言，在蝕刻作業期間，該溶液中積聚之銅離子及(若適宜)鎳離子不會對所蝕刻半導體產品之品質造成負面影響。

本目的係藉助用於蝕刻銅層及鎳層或相應合金層之新穎的穩定蝕刻溶液達成，該蝕刻溶液包含硝酸(HNO_3)、過氧化氫(H_2O_2)、檸檬酸及水；且具體而言，藉助包括以全部組份計5重量%至50重量%之量的硝酸及以全部組份計1重量%至10重量%之量的過氧化氫之蝕刻溶液達成。該等溶液可包括以全部組份計0.5重量%至10重量%之量的檸檬酸。尤佳之蝕刻結果係用包含以全部組份計15重量%至35重量%之量的硝酸(HNO_3)、以全部組份計2重量%至6重量%之量的過氧化氫(H_2O_2)及以全部組份計2.5重量%至6.5重量%之量的檸檬酸之溶液達成。根據本發明，該等新穎蝕刻溶液可進一步包含附加物質，尤其是可在蝕刻作業實施期間增強該等溶液之性質並從而提高產品品質之物質。此等附加物質可為諸如潤濕劑或表面活性劑等之添加劑。

根據本發明，該等蝕刻溶液可用於半導體技術中。

本發明亦提供一種在半導體技術中蝕刻連續的銅層及鎳層之方法，其包括將具有相應層之半導體元件在上述蝕刻溶液中浸漬足夠長的時間，及在單一步驟中將該等金屬層蝕刻掉後，自該蝕刻溶液取出該等半導體元件、用水對其加以洗滌並對其進行乾燥。

過去人們一直嘗試穩定在含 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 之混合物中的活

性 H_2O_2 ，以在使用此等溶液時能保持一致的蝕刻速率。然而，至今仍未找到可防止過氧化氫催化分解且同時又對該蝕刻溶液之性質無負面影響的添加物質。選擇適宜穩定化添加物質的關鍵在於：將其加至所用溶液中時，不得對在通常作業條件下受處理的半導體元件之其他層造成任何損傷。

【實施方式】

現今吾人驚奇地發現，將檸檬酸加至含有 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 之蝕刻溶液中，可大程度地防止過氧化氫於銅離子存在下分解。即使此等銅及鎳離子的確會在該蝕刻溶液中積聚，蝕刻作業仍以高速進行。即使該溶液中此等金屬離子總量為約5重量%，該蝕刻作業仍能以一與使用新鮮的不含污染金屬離子之蝕刻溶液的蝕刻速率相比實質不變之速度進行。而且，即使在相對高的溫度下仍能保持對由銅及/或鎳離子引發的 H_2O_2 分解之抑制作用。因此，對該等新穎蝕刻溶液而言，在低溫及高達 90°C 之高溫兩種情況下皆可以幾乎恆定之蝕刻速率進行作業。

所添加檸檬酸之濃度以全部組份計可介於0.5重量%至10重量%之範圍內，較佳介於2.5重量%至6.5重量%範圍內。

用於蝕刻全銅或全鎳層金屬鍍層或相應合金金屬鍍層之適宜溶液可包含以全部組份計5重量%至50重量%之 HNO_3 。較佳使用濃度介於15重量%至35重量%間之蝕刻溶液。在該等溶液中， H_2O_2 之量以全部組份計可介於1重量%至10重量%之間。尤佳者係其 H_2O_2 含量介於2重量%至6

重量%的組份。

本發明之蝕刻溶液可使用半導體技術中常用類別等級的濃度為69.5重量%之高度純淨的硝酸製備。活性蝕刻劑即過氧化氫可用於形成一高純度水性溶液。若此溶液係新鮮製備的，則其可係不穩定的。或者，舉例而言，其可藉助添加適量2,6-吡啶二羧酸或EDTMPA加以穩定。較佳使用 H_2O_2 作為一經純化的31重量%濃度之商業慣用的用2,6-吡啶二羧酸穩定的水性溶液。該等蝕刻溶液可藉由添加相應量的適用於半導體技術之等級的高度純淨的水進行適當稀釋。

該等蝕刻溶液可藉由將稱重量的檸檬酸加至適量未稀釋的可能已經穩定的過氧化氫溶液中製備。然後可邊攪拌(若適宜)邊適當混合以此方式獲得之含有檸檬酸之過氧化氫溶液與量測量之濃硝酸，並用高度純淨的水稀釋。

人們已證明預先將檸檬酸溶於稀釋劑水中並將此溶液加至藉由使硝酸存於過氧化氫溶液中而製得之混合物中係明智的。

已證明第一種變體更加適合工業應用。

在所述方式中，所得水性蝕刻溶液除硝酸、過氧化氫及水外還包含檸檬酸作為所含過氧化氫之穩定劑且亦包含(若適宜)少量存於濃過氧化氫溶液中之一或多種穩定劑。如上文所述，後者化合物可係諸如商業上慣用之2,6-吡啶二羧酸、EDTMPA或其他穩定劑等化合物。

無需其他添加物質，該等溶液尤其適用於半導體技術中

對銅層及鎳層或相應合金層進行蝕刻，且於蝕刻作業中經相對長的時間仍能呈現一實質不變之蝕刻速率。

若需要，亦可為改良蝕刻作業之目的而將少量適用於半導體技術之添加劑(例如潤濕劑、表面活性劑等等)加至本發明之該等溶液中。此種添加劑用於改良金屬表面之可潤濕性且從而能有助於蝕刻作業之改良。然而，在實施的研究中已發現此等添加劑並非絕對必要，此乃因在高蝕刻速率下通常可獲得極佳之蝕刻結果而無需添加其他物質。

如上文所提及，本發明之蝕刻溶液具有實質不變之活性及足夠的穩定性，即使在高溫下亦不存在任何問題。其可在高達約90°C之溫度下使用。在介於約10至40°C間之溫度下使用該等溶液可達成尤佳結果。因此，在半導體技術中實施之蝕刻步驟較佳可於室溫下進行。

所述新穎蝕刻溶液以習用方式用於在半導體技術中對Cu-Ni層進行蝕刻。在適宜溫度下將欲處理之晶圓、欲蝕刻之載體銅、鎳或銅/鎳層浸漬於含有上述蝕刻溶液之浴中。端視欲蝕刻金屬層之厚度而定，蝕刻作業經20秒至若干分鐘之時間後結束，此時自蝕刻溶液取出晶圓並用高度純淨的水加以沖洗。可進行多次沖洗作業。隨後按習用方式對晶圓實施乾燥。

本發明蝕刻溶液之新穎組份具有之優點係其可在整個作業步驟持續期間以高蝕刻速率作業且該蝕刻溶液可使用更長時間。同時其已顯現出由於蝕刻週期縮短，幾乎完全有可能避免蝕刻溶液對其餘晶圓結構造成有害影響。此對於

原本會發生的「剝離」效應及不期望的金屬離子在晶圓表面之再沈積而言尤其如此。本文中已顯現添加檸檬酸可防止由Cu及/或Ni離子引發的過氧化氫之催化分解以及藉由對產品進行蝕刻造成的表面污染。本文中亦顯現，包括曝露於本發明組份之蝕刻作業顯然係以不同於使用迄今所採用的用於該等金屬鍍層之蝕刻溶液時之機制進行。金屬鍍層之溶解顯然不是由於金屬顆粒之簡單溶解去除而發生，而顯然是由於裸露金屬層之溶解性瓦解而發生。因此，實施蝕刻作業後，實際上不可能在蝕刻溶液中找到任何顆粒。此具有一特殊優勢，即不會由於顆粒在晶圓表面上之不期望沈積而造成品質降低。

此外，由於反應時間短，對晶圓曝露層及其他區域的可能蝕刻腐蝕被降至最小。

由於本發明蝕刻溶液能蝕刻銅層及鎳層二者，因而容易有可能使用該等溶液在單一作業步驟中對連續的銅層及鎳層進行蝕刻，從而可用單一作業步驟替代現有的使用不同銅及鎳蝕刻溶液的兩步蝕刻作業，且現在僅需要使用一種蝕刻溶液。以此方式使用本發明之蝕刻溶液可大大節約材料、時間及成本。

而且，用於連續的銅層及鎳層之一步蝕刻步驟可避免迄今由剩餘的銅及鎳殘留層產生之問題。

因此，藉由使用本發明蝕刻溶液可達成高品質蝕刻結果，而迄今只有用實質更大的複雜性及更高的成本方可獲得相當的結果。

十、申請專利範圍：

1. 一種用於蝕刻銅層及鎳層或相應合金層之穩定蝕刻溶液，其包含以全部組份計5重量%至50重量%之量的硝酸(HNO_3)、以全部組份計1重量%至10重量%之量的過氧化氫、以全部組份計2.5重量%至10重量%之量的檸檬酸，及水。
2. 如請求項1之蝕刻溶液，其包含以全部組份計15重量%至35重量%之量的硝酸(HNO_3)、以全部組份計2重量%至6重量%之量的過氧化氫(H_2O_2)及以全部組份計2.5重量%至6.5重量%之量的檸檬酸。
3. 如請求項1或2之蝕刻溶液，其包括諸如潤濕劑或表面活性劑等之添加劑。
4. 一種如請求項1至3中任一項之蝕刻溶液在半導體技術中之用途。
5. 一種在半導體技術中蝕刻連續的銅層及鎳層之方法，其包括將具有相應層的半導體元件在如請求項1至3中任一項之蝕刻溶液中浸漬足夠長時間，當該等金屬層已於一單一步驟中被蝕刻掉後，自該蝕刻溶液取出該等半導體元件，用水對其洗滌並對其進行乾燥。