

(英) GERMANY

5. 姓名：(中) 魯道夫 惠恩
(英) RHEIN, RUDOLF
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、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】

1. 德國 ; 2002/06/22 ; 102 27 867.9 ☒ 有主張優先權

(英) GERMANY

5. 姓名：(中) 魯道夫 惠恩
(英) RHEIN, RUDOLF
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、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】

1. 德國 ; 2002/06/22 ; 102 27 867.9 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於半導體元件產製期間自金屬表面，特別是鋁或含鋁之表面移除所謂之“側壁殘餘物”的組成物。

【先前技術】

在積體電路中導體軌跡原則上由鋁或鋁／銅合金（0.5%銅）組成，其藉濺射沈積在整個表面上。此結構隨後藉著用光阻物塗覆、曝光及顯影來形成。在隨後之乾蝕刻方法中，鋁被構造，在此期間，聚合物特別形成自光阻物和蝕刻氣體之構成成份且以連續層形式優先地沈積在鋁導體軌跡之側壁上。即使在藉氧電漿或卡羅酸（Caro's acid）移除光阻物之後，這些聚合物仍殘留在導體軌跡上。這些所謂的殘餘聚合物，彼通常已知為“側壁殘餘物”必須在繼續產製方法之前被完全地移除以確保 IC 成份之功能及可靠性。這些側壁殘餘物在以下稱為殘餘聚合物。

在慣常的方法中，殘餘聚合物藉已知為汽提劑或汽提劑溶液之溶液來溼式清洗而移除。慣用的汽提劑包括絡合劑、腐蝕抑制劑及極性溶劑。在最常用之產物 EKC 265 中，這些成份羥基胺、單乙醇胺、兒茶酚和水。

更近之發展已使其也能使用純的無機汽提劑。例如，WO 97/36209 A1（Merck）描述基於稀釋硫酸／過氧化氫溶液（DSP）的組成物。在美國專利 5,698,503 及 5

， 709， 756 中，基於氟化銨之溶液的相當的洗滌劑依次被使用。

稀釋的硫酸／過氧化氫溶液（DSP）本身並不足以移除殘餘聚合物且因此會包括另外的添加劑。此種添加劑是例如濃度在 10 至 100 毫克／公斤範圍間之少量氫氟酸。氫氟酸對鋁和鋁／銅合金稍有苛性作用。侵襲發生在整個面積，欲不危害金屬化作用。因例如氯離子所致之小孔腐蝕不會發生。

因蝕刻不足，殘餘聚合物層由金屬表面分離且藉液體來洗出（舉離）。藉蝕刻表面所曝露之金屬表面隨後藉過氧化氫來再鈍化。

在使用氫氟酸作為蝕刻添加劑中的缺點包括濃度必須極精確地被保持且偵測。過高的濃度會過度地侵襲金屬表面，同時不恰當的氫氟酸濃度並不會達成恰當的清潔作用。

依其中欲利用汽提劑溶液的工廠，會設定不同的 HF 濃度。在旋轉蝕刻機中使用汽提劑溶液時，常使用 HF 濃度為 100 毫克／公斤之汽提劑。相反地，HF 濃度僅 10 毫克／公斤之組成物則用在槽單元中。

特別地，供用於槽單元中之極低濃度的溶液使方法控制極複雜。濃度僅可異於通稱值值數 ppm。此目標僅可藉連續精密的測量及氫氟酸之經控制的補足來達成。惟一可能是若單元具有線上分析及對應的計量系統。

文獻

Merck 專利 WO 97 / 36209。在乾蝕刻後用於移除側壁殘餘物的溶液及方法

Ashland . Technical Note，含氟化物之汽提劑

SEZ . 無機化學 DSP

歐洲專利 0 773 480A1，供光阻物用之移除劑溶液組成物及使用後以移除光阻物的方法

歐洲專利 0 485 161A1，汽提用組成物及由基底汽提光阻物的方法

美國專利申請案 5，698，503，汽提和清潔用組成物

美國專利申請案 5，709，756，鹼性之汽提和清潔用組成物

歐洲專利 0 596 515B1，產生經減低之金屬腐蝕的鹼性光阻物汽提組成物

【發明內容】

目的

本發明之目的包括提供一種用於移除殘餘聚合物（所謂之“側壁殘餘物”）的安定組成物或汽提劑溶液，其在添加劑之大的濃度範圍中對鋁或鋁／銅合金給予安定的蝕刻速率，且完全移除上述殘餘聚合物，卻不危害金屬化層或導體軌跡或有苛性腐蝕。

此目的藉一種用來產製半導體之組成物來達成，其包括總量 10－500 毫克／公斤之 H_2SiF_6 及／或 HBF_4 ，12－

(4)

17 重量 % 之 H_2SO_4 ，2-4 重量 % H_2O_2 ，可選擇地添加劑，於水溶液中。

本發明因此係關於包括 H_2SiF_6 及 / 或 HBF_4 作為殘餘聚合物移除劑的組成物於半導體產製中之一方法步驟中的用途，特別是用以自 Al 或含 Al 之導體軌跡移除殘餘聚合物。

這些組成物較佳地在乾蝕刻後被用來移除在金屬導體軌跡及接觸孔上之殘餘聚合物。本發明因此也關於此種組成物用於自鋁或銅 / 鋁合金移除殘餘聚合物的用途，特別是包括總量 10-500 毫克 / 公斤之 H_2SiF_6 及 / 或 HBF_4 ，12-17 重量 % 之 H_2SO_4 ，2-4 重量 % H_2O_2 ，可選擇地結合有添加劑，於水溶液中的組成物的用途。這些組成物較佳地在半導體產製中之一方法步驟中，使用旋轉蝕刻機或在槽單元中被用來，移除殘餘聚合物。

依本發明，依本發明之組成物被用在自 Al 或含 Al 之半導體軌跡移除殘餘聚合物的方法。

【實施方式】

本發明的描述

如所述，硫酸及過氧化氫以及含氟之無機添加物是汽提劑之主要的構成成份。目前最常用之無機組成物是上述之 DSP 混合物，其由硫酸、過氧化氫及濃度在 10 至 100 毫克 / 公斤範圍中之作為添加劑的純氫氟酸組成。

若使用添加物如氟化銨、氟化四甲基銨或氟膦酸而非

(5)

氫氟酸，則這些對鉛顯出相同之蝕刻行為，亦即，對汽提劑中所存在之氟化物濃度有線性關係。對 HF 、 NH_4F 、 TMAF 及 H_2PO_3 而言，與蝕刻成份濃度有關之此種型式之線性蝕刻行為顯示於圖 1 中。所有這些添加物之蝕刻速率落在作圖中之直線上的事實提示在酸性溶液中之氟化物成份完全地轉變成 HF 。

相反地氟化合物六氟矽酸及四氟硼酸的蝕刻行為則完全不同，如實驗已顯示地。雖然蝕刻速率在開始時隨濃度而增加，但隨著濃度進一步增加，蝕刻速率仍實質維持恆定。此行為也顯示在圖 1 之作圖中。

雖然通常據了解：六氟矽酸和四氟硼酸是強酸，實驗現已顯示：它們的使用而非上述添加物的使用可以有利地影響汽提劑溶液的行為。即使這些成份相當少量地添加，此正面效應是極清楚顯明的。然而，不僅蝕刻速率可以藉六氟矽酸及／或四氟硼酸之添加而有利地被影響；同時，由鋁或鋁合金組成之導體軌跡之表面之鈍化以抵抗腐蝕也因此被達成。

這些成份之“雙重”抑制劑作用使此項需要移除殘餘聚合物的方法步驟能較長時間地且在甚為較大的濃度範圍內以恆定的汽提劑作用來實施。

在產製方法期間添加劑含量之持續測量及補充因此是多餘的。設備成本因此被節省，同時達成較大的方法安全性。

經由六氟矽酸及／或四氟硼酸以 100 至 500 毫克／公

斤之濃度用於組成物中，殘餘聚合物有極好結果地被移除，其可藉 SEM 研究來確。同時，在該濃度範圍內，並沒有明顯的鋁或鋁合金之侵襲。與作為添加物之 HF 直接比較，六氟矽酸之有利的作用是明顯的。HF 僅自 100 毫克／公斤即有顯著表面蝕刻（參見圖 3，相片 5）。

使用具有以下層結構之構述的乾膠片實施實驗：

- SiO_2 （熱氧化物基底）
- 經濺射之鈦 100 奈米
- 經濺射之鋁（0.5% Cu） 900 奈米
- 經濺射之 TiN 100 奈米

鋁導體軌跡藉塗覆以光阻物，曝光且隨後顯影且藉 UV 輻射熟化光阻物而構造化。

乾膠片而後在 LAM TCP 9600 中之蝕刻室中，用 Cl_2 ／ BCl_3 和 N_2 作為蝕刻用氣體來蝕刻。

光阻層於汽提室中藉 O_2 ／ H_2O 電漿處理，接著於另一室中用溫水處理以除去氯（防止腐蝕）而移除。

在乾蝕刻後用以移除殘餘聚合物的方法，亦即汽提方法，首先依 DIN 50453 在可再現之條件下於燒杯實驗中發展。此方法隨後傳遞至 SEZ 旋轉蝕刻機及 Mattson AWP 200 槽單元，二者有以下方法參數：

SEZ 旋轉蝕刻機

Mattson AWP 200

蝕刻：	40-60 秒在 25℃ 下	45-90 秒在 25℃
用超純之水清洗：	30 秒在室溫下	10 分鐘在室溫下
乾燥	N ₂	Marangoni

第 1 實驗使用一種相當於現在被使用之 DSP 混合物的組成物來實施，該混合物是一種濃度在 12 至 17 重量 % 之硫酸及濃度在 2 至 4 重量 % 之過氧化氫的水溶液。個別使用 H₂SiF₆ 及 HBF₄，也可使用二化合物之結合者作為氟化物離子供應者。

這些實驗顯示：個別氟化物離子供應者 H₂SiF₆ 及 HBF₄，以及彼此結合者之添加使得良好之殘餘聚合物的移除能被達成，而較佳之鈍化由 H₂SiF₆ 所引起。因這實驗結果及因其較佳之處置性，H₂SiF₆ 使用因此是較佳的。

本質上適於在乾蝕刻後移除殘餘聚合物的溶液是那些包括濃度在 1 至 17 重量 % 範圍中的硫酸者。特別良好之結果用包括 12 至 17 重量 % 之硫酸的組成物來達成。

包括濃度在 1 至 12 重量 % 範圍中的 H₂O₂ 的組成物已證實適於移除殘餘聚合物。較佳是使用包括濃度在 2 至 4 重量 % 範圍中的 H₂O₂ 的組成物。

在這些濃度範圍中，對鋁之蝕刻速率是實質恆定的且可僅藉添加物的含量來決定。圖 2 顯示：在 500 毫克 / 公斤之 H₂SiF₆ 之固定含量下對鋁之蝕刻速率的關係。

特別適合的組成物已證明是那些包括 12 至 17 重量 % H_2SO_4 ，2 至 4 重量 % H_2O_2 及 100 至 500 毫克 / 公斤 H_2SiF_6 者。較佳者是相當的組成物，其中氟化物供應是 H_2SiF_6 結合 HBF_4 且此二化合物之總量是 100 至 500 毫克 / 公斤。本發明之進一步較佳的實體包括組成物，此組成物包括量為 100 至 500 毫克 / 公斤之 HBF_4 作為唯一之含氟化合物者。

實驗已顯示：相當的組成物特別適合在對金屬導體軌跡乾蝕刻後移除殘餘聚合物。

這些水性組成物特別適合自鋁移除殘餘聚合物，而不侵襲此金屬。

雖然迄今所用之作為汽提劑之含有純 HF 作為添加物的 DSP 混合物中的 HF 含量與依本發明組成物相比，若方法持續實施，則會持續下降，不利地影響清潔作用，但經消耗之 HF 顯然持續地被作為有效添加物之 H_2SiF_6 或 HBF_6 在平衡反應中所補足，以致想要的濃度在經延長的時間中顯然維持恆定。以此方式被安定化之溶液首先使方法安定性能被顯著改良且其次使成本能節省，因無需複雜的線上偵測及計量系統。再者，依本發明之氟化物離子供應者顯著地比純 HF 溶液，對所用之儲存容器及生產設施更不具腐蝕性，此意謂依本發明之氟化物離子供應者就此而論也對方法安全性有相當的貢獻。

以下給予實例以供說明之目的及供本發明之更佳了解的目的。因本發明在所述限制中之一般正當性，這些實例

不適於限制本發明在僅實例所給之值中。

實例：

實例 1：

具有上述層結構之經蝕刻的乾膠片在 SEZ 旋轉蝕刻機中處理。此技術是單一乾膠片方法，其中水平放置在處理室中之乾膠片被設定以轉動且藉經由噴嘴之蝕刻用液體來衝擊。在此方法中，噴嘴臂在乾膠片表面上水平地前後移動。蝕刻方法後是依相同原則用超純之水之清洗方法。爲了乾燥，乾膠片最後在高轉動速度下用 N₂ 來吹乾。

步驟 1：汽提

混合物之組成：

硫酸：12.0 重量 %

過氧化氫：2.4 重量 %

H₂SiF₆：500 毫克 / 公斤

600 rpm，流速 1 升 / 分鐘，25℃，30 秒。

步驟 2：用超純之水之清洗

600 rpm，流速 1 升 / 分鐘，25℃，30 秒。

步驟 3：藉 N₂ 吹離之旋轉乾燥

2000 rpm，150 升 / 分鐘

(10)

圖 3 顯示經完全清潔之表面，對金屬化沒有侵襲。
在超過 500 毫克／公斤之 H_2SiF_6 之濃度下，金屬化被表面蝕刻，參見圖 3，照片 4 為用 1000 毫克／公斤者。

實例 2：

如同實例 1 中之相同的乾膠片在 Mattson AWP 200 槽單元中處理。

步驟 1：汽提

混合物之組成物：

硫酸：12.0 重量 %

過氧化氫：2.4 重量 %

H_2SiF_6 ：100 毫克／公斤

15 升／分鐘循環，25℃，45 秒

步驟 2：用超純之水清洗

35 升／分鐘通流，25℃，10 分鐘。

步驟 3：Marangoni 乾燥器

圖 3 顯示經完全清潔的表面，對金屬化沒有侵襲。

實例 3

如同實例 1 中之相同的乾膠片在燒杯中處理。為了汽提方法之更佳的特徵化，使用有極厚聚合物層的乾膠片。

步驟 1：汽提

混合物之組成物：

硫酸：	12 重量 %
過氧化氫：	2.4 重量 %
H_2SiF_6 ：	100 毫克 / 升
庚酸：	80 毫克 / 公斤

100 rpm，25℃，60 秒。

步驟 2：在燒杯中用超純之水來清洗

25℃，5 分鐘。

步驟 3：在氮氣爐中乾燥

100℃，10 分鐘。

在圖 12 中明顯的，聚合物已由薄殘餘層上移除。

對實例 3 之比較性實例

作為參考，相同的乾膠片如上地用相同組成物但不添加表面活性劑者來處理。

在圖 13 中，顯著較厚之聚合物層是明顯的。

所添加之表面活性劑因此將表面較佳地潤溼，此對汽提作用有正面的影響。

在附件中所示之 SEZ 照片顯示使用依本發明之組成物移除殘餘聚合物的結果。藉著在 SEZ 旋轉蝕刻機中使用不同的 H_2SiF_6 濃度汽提而達成結果：

圖 3 顯示在處理前具有鋁導體軌跡之乾膠片斷面。

圖 4 顯示在以包括 100 ppm H_2SiF_6 之組成物汽提後，相關乾膠片之斷面，圖 5 顯示以 500 ppm H_2SiF_6 者，圖 6 顯示以 1000 ppm H_2SiF_6 者。圖 4-6 顯示沒有殘餘聚合物之導體軌跡。藉比較，圖 7-9 顯示在相同條件下，但使用不同 HF 濃度所得之結果：圖 7 是 100 ppm HF，圖 8 是 200 ppm HF 且圖 9 是 500 ppm HF。在使用 100 ppm HF 時，聚合物殘餘物和表面蝕刻是明顯的。雖然使用 200 ppm HF 得到殘餘聚合物之實質完全的移除，它也導致比使用 100 ppm HF 者更增加之表面蝕刻。在使用包括 500 ppm HF 之組成物時，發現金屬導體軌跡之極強的表面蝕刻。圖 10 和 11 顯示：藉著在 Mattson AWP 槽處理器中移除殘餘聚合物所得之結果：圖 10 使用 100 ppm H_2SiF_6 且圖 11 使用 600 ppm H_2SiF_6 在這些情況中，也發現極良好之殘餘聚合物的移除，而甚至在 600 ppm 下表面蝕刻保持在可接受之限度內。

圖 12 顯示在用包括 12 重量 % H_2SO_4 ，2.4 重量 % H_2O_2 ，100 ppm H_2SiF_6 及經添加之表面活性劑的汽提劑溶液處理後之導體軌跡。藉比較，圖 13 顯示在用如同圖 12 中之相當的汽提劑溶液，但沒有經添加之表面活性劑者處理後之導體軌跡。

伍、中文發明摘要

發明名稱：用於移除側壁殘餘物的組成物

本發明係關於一種用於半導體元件產製期間自金屬表面，等別是自鋁或含鋁之表面移除所謂之側壁殘餘物的組成物。

陸、英文發明摘要

發明名稱：

Composition for the removal of sidewall residues

The present invention relates to a composition for the removal of so-called sidewall residues from metal surfaces, in particular from aluminium or aluminium-containing surfaces, during the production of semiconductor elements.

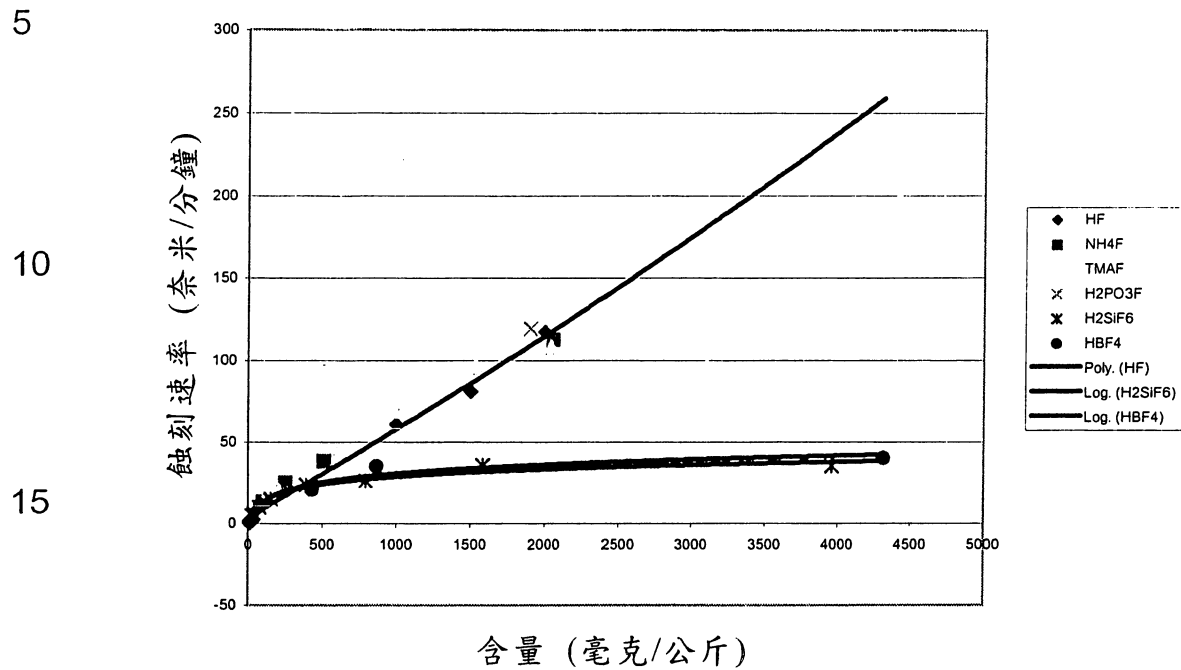
1249087

公告本

840000

圖 1

25°C 下在鋁上之蝕刻速率



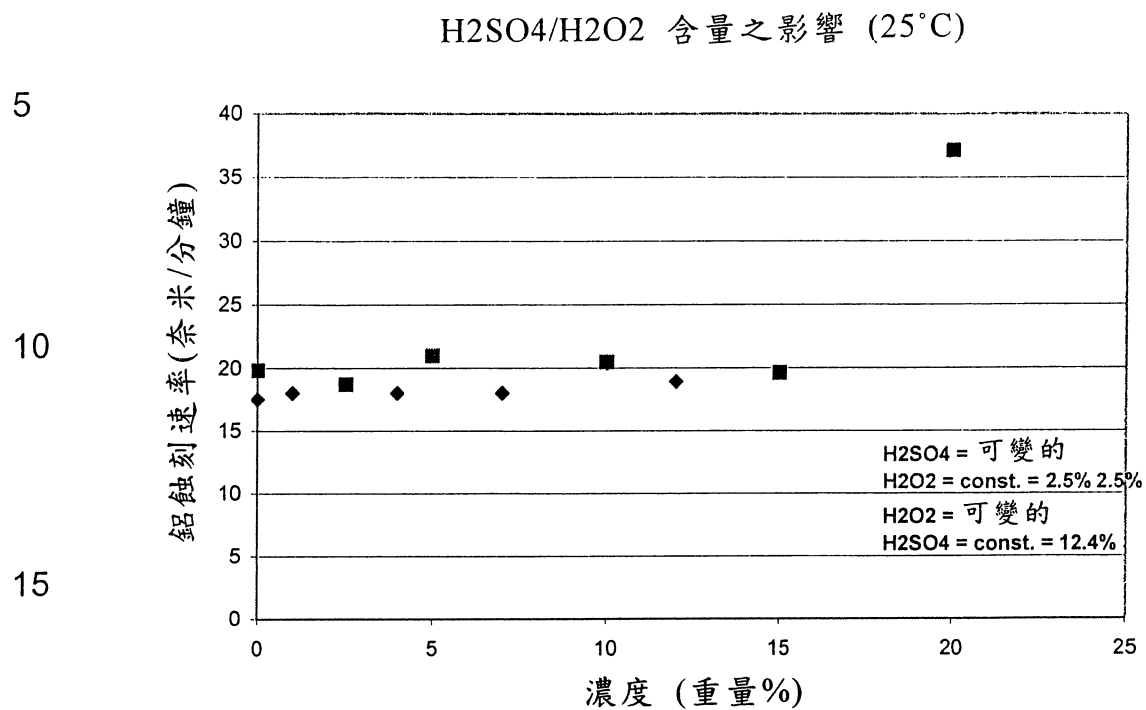
20

25

30

35

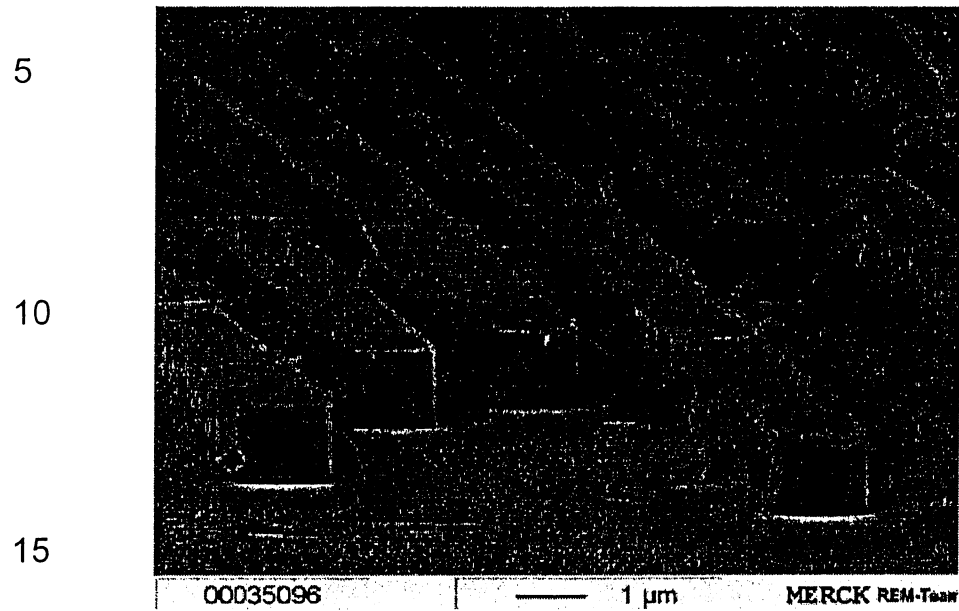
圖 2



汽提導致具有不同 H_2SiF_6 濃度之 SEZ 旋轉蝕刻劑

圖 3

未汽提之殘蝕聚合物



20

25

30

35

1249087

圖 4

用 100 ppm H_2SiF_6 汽提後

5

10

15



20

25

30

35

圖 5

用 500 ppm H_2SiF_6 汽提後

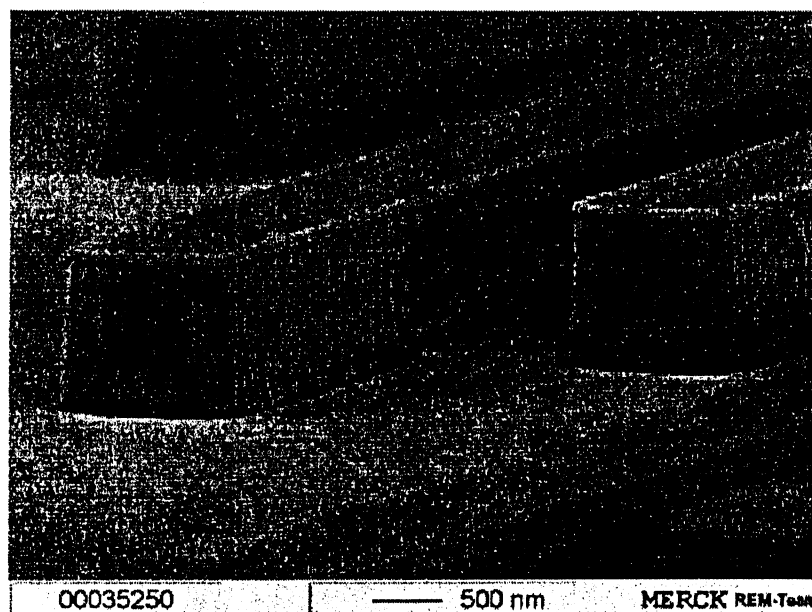


圖 6

用 1000 ppm H_2SiF_6 汽提後

20

25

30

35

圖 7

用 100 ppm HF 汽提後

5
10
15
20
25
30
35

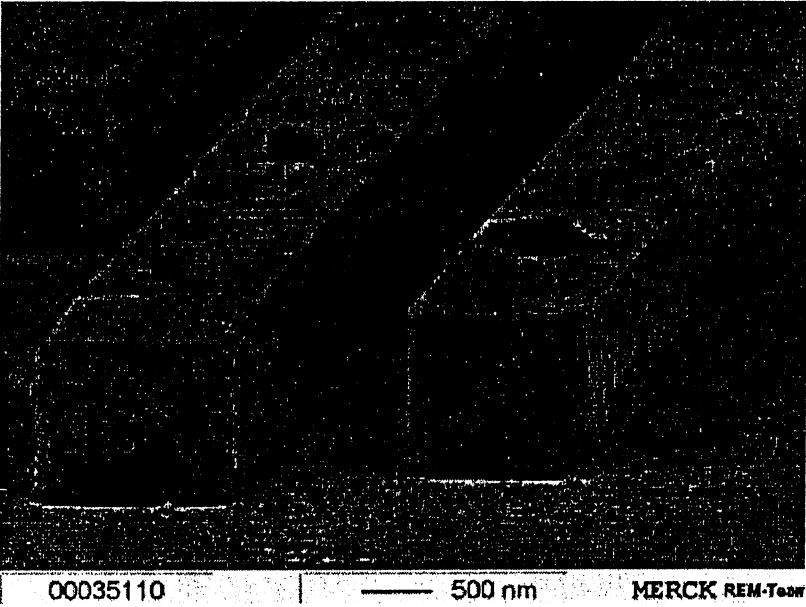


圖 8

用 200 ppm HF 汽提後

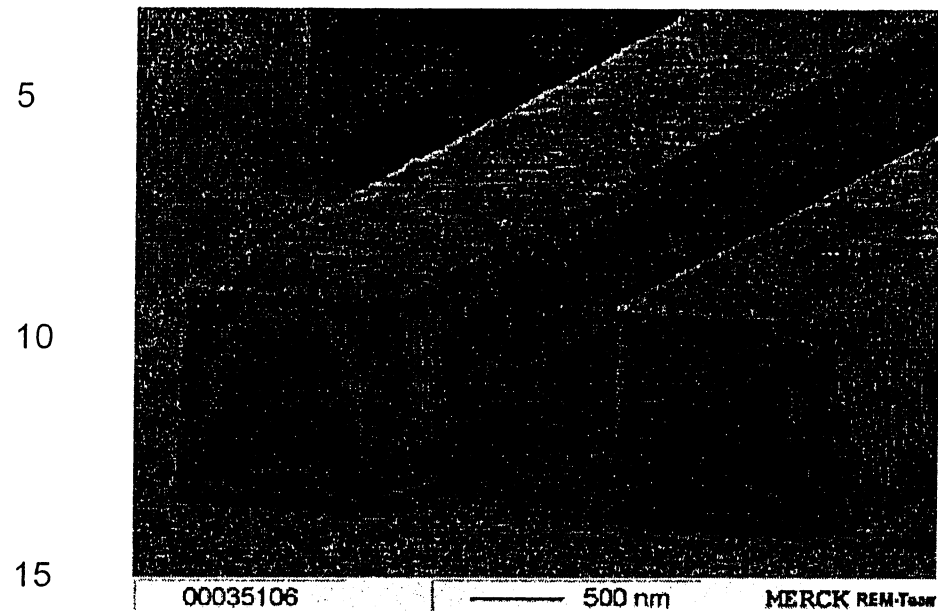
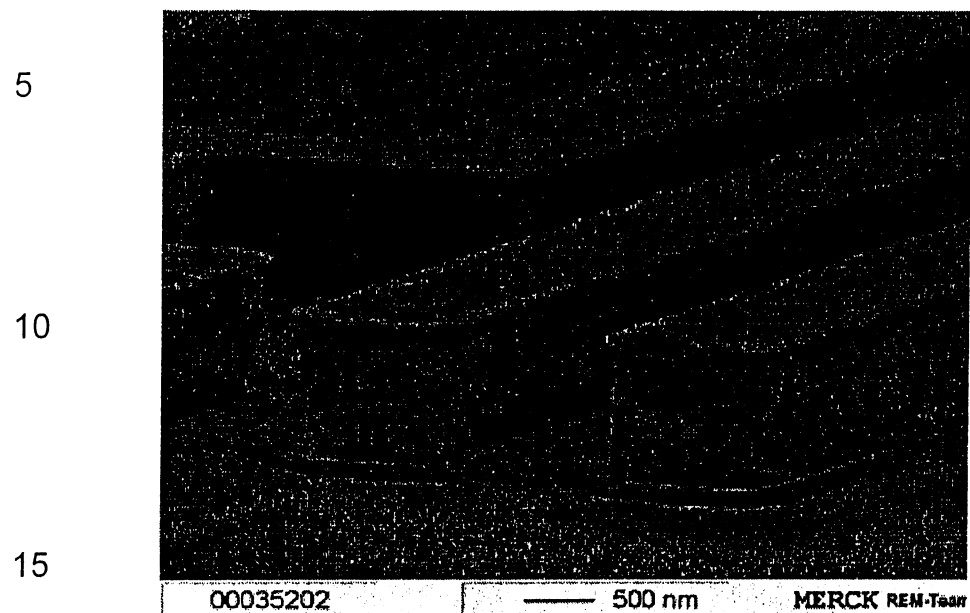


圖 9

用 500 ppm HF 汽提後



20

25

30

35

在 Mattson AWP 槽方法中以不同的 H_2SiF_6 濃度汽提的結果

圖 10

用 100 ppm H_2SiF_6 汽提後

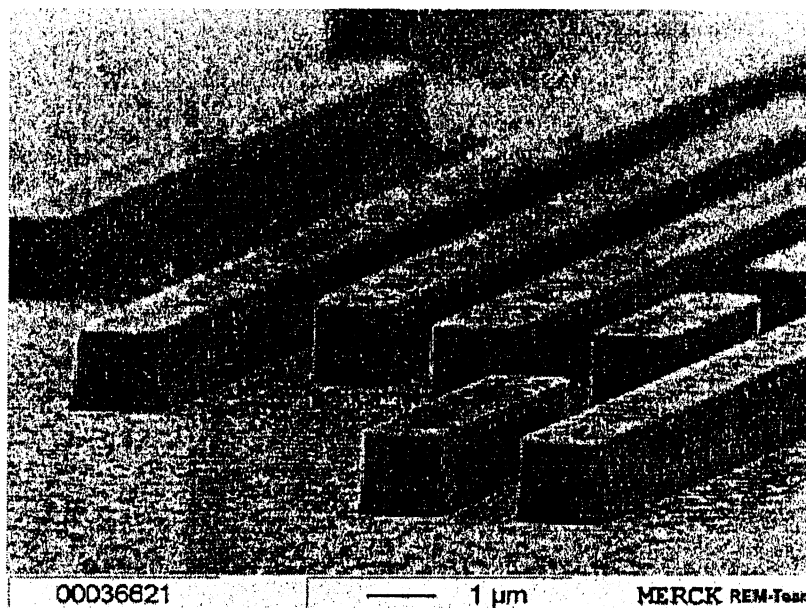


圖 11

用 600 ppm H_2SiF_6 汽提後

5

10

15

20

25

30

35

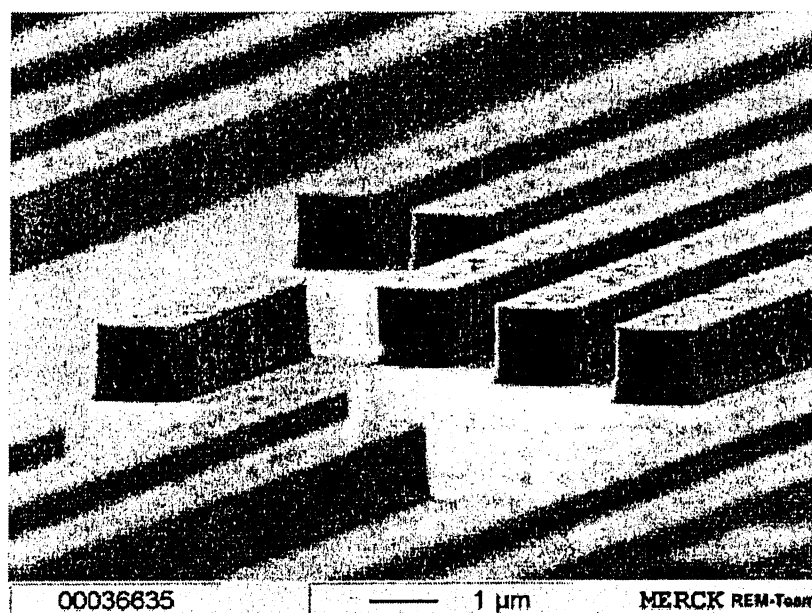


圖 12 使用添加有表面活性劑之組成物後的結果

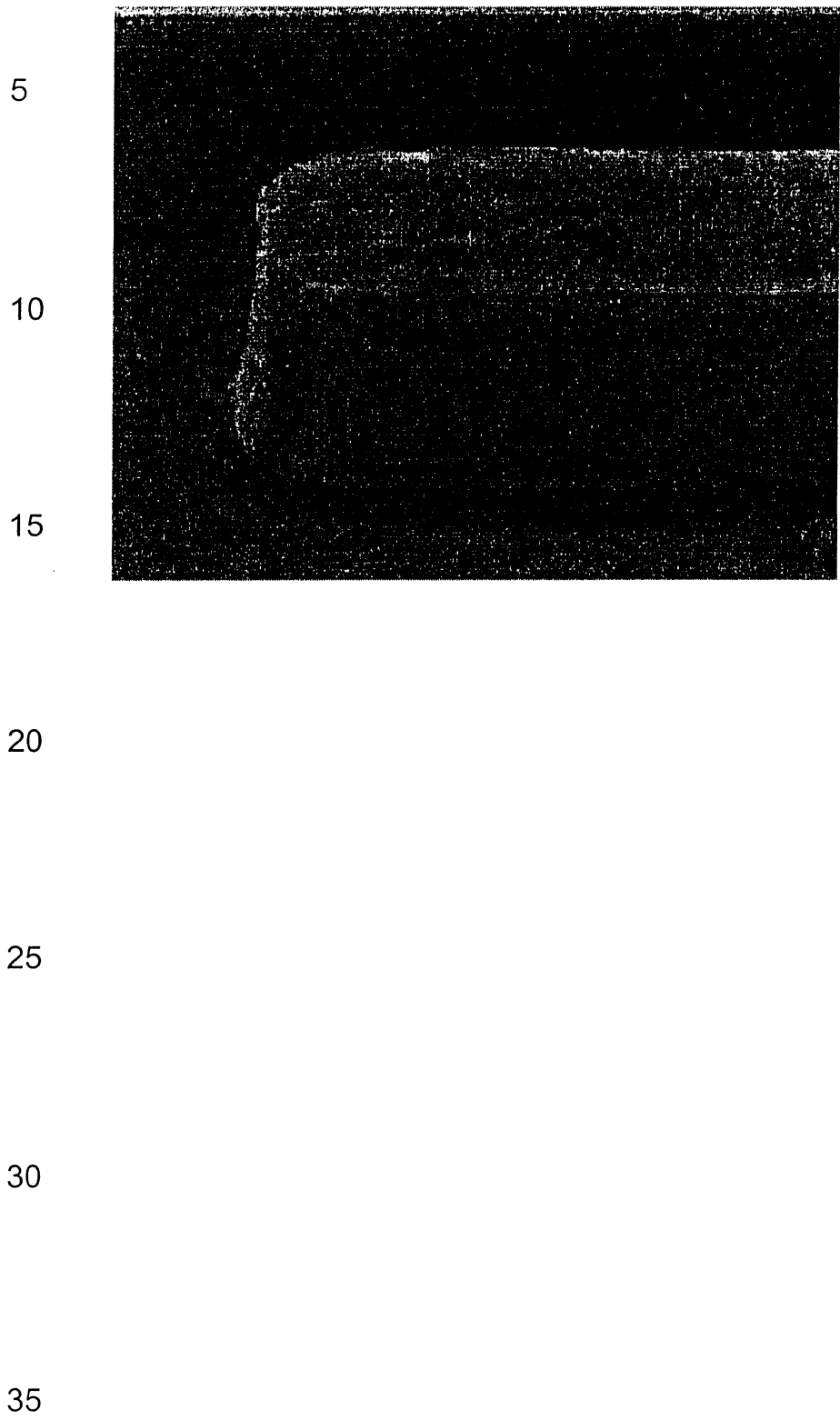
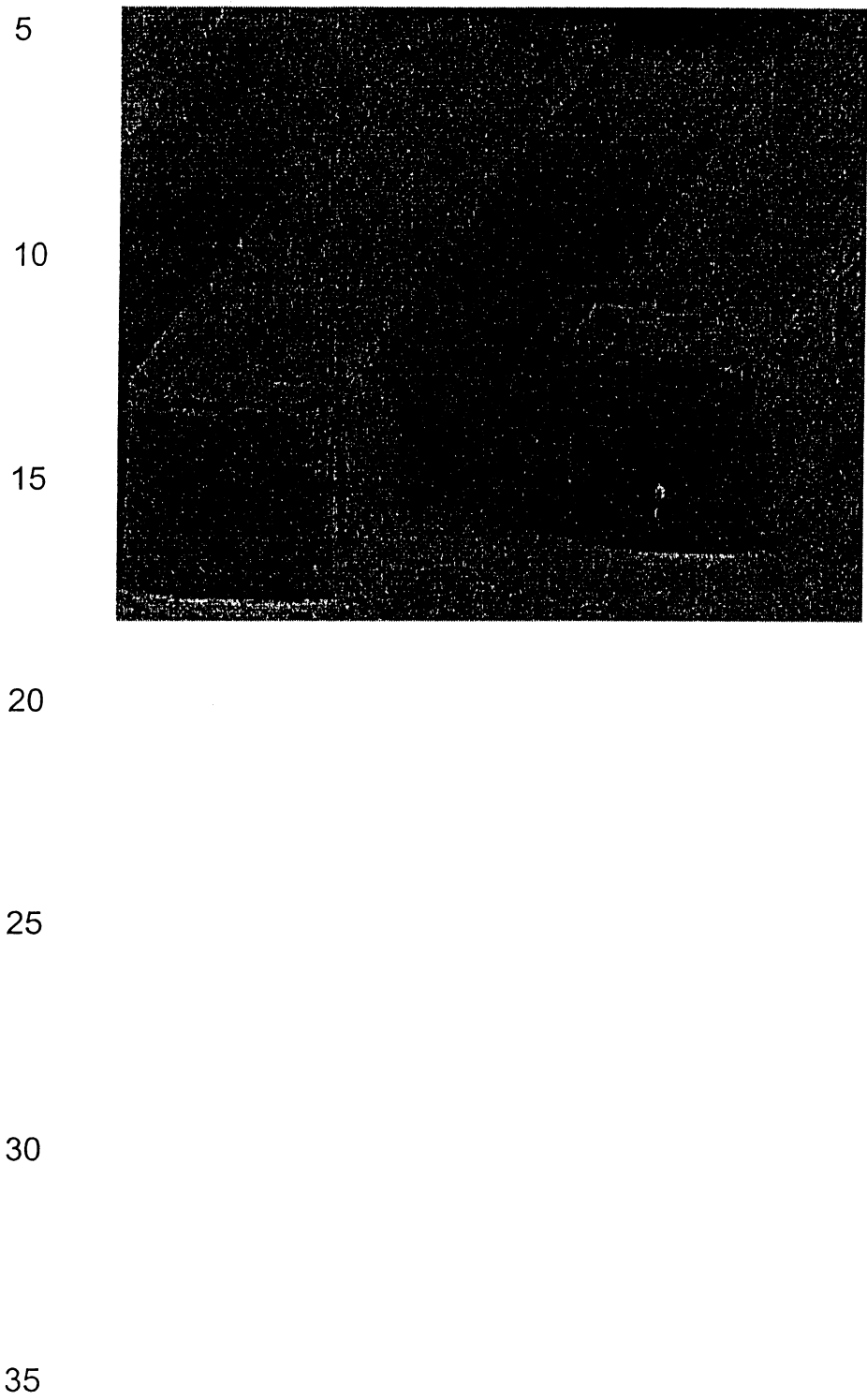


圖 13

與圖 12 相比：使用不添加表面活性劑之組成物後的結果



柒、(一)、本案指定之代表圖為：第 1 圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

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

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

民國 92 年 7 月 8 日 呈

840960

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92116289

※申請日期：92 年 06 月 16 日

※IPC 分類：

一、發明名稱：

(中) 用於移除側壁殘餘物的組成物

(英) Composition for the removal of sidewall residues

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) B A S F 股份有限公司

(英) BASF AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：(中) 1. 瑞豪德 科斯特 2. 湯馬士 辛尼埃克

(英) 1. KOSTER, REINHOLD 2. CIMNIAK, THOMAS

地 址：(中) 德國魯得威格薛分卡爾博世街三十八號

(英) Carl-Bosch Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 雷穆德 梅利斯

(英) MELLIES, RAIMUND

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 馬可 包納

(英) BOERNER, MARC

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓 名：(中) 露西亞 阿諾

(英) ARNOLD, LUCIA

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓 名：(中) 安德莉亞 巴克

(英) BARKO, ANDREA

國 籍：(中) 德國

拾、申請專利範圍

附件 2A：第 92116289 號專利申請案

中文申請專利範圍 替換本

民國 94 年 8 月 25 日修正

1. 一種用於半導體製造之方法步驟中自鋁或銅／鋁合金移除殘餘聚合物的組成物，其包括於水溶液中，總量為 10－500 毫克／公斤之 H_2SiF_6 及／或 HBF_4 ，12－17 重量％之 H_2SO_4 ，2－4 重量％ H_2O_2 ，可選擇地組合添加物於水溶液中。

2. 一種包括 H_2SiF_6 及／或 HBF_4 之組成物的用途，該組成物在半導體製造之方法步驟中作為殘餘聚合物移除劑，其中該組成物包括於水溶液中，總量為 10－500 毫克／公斤之 H_2SiF_6 及／或 HBF_4 ，12－17 重量％之 H_2SO_4 ，2－4 重量％ H_2O_2 ，可選擇地組合添加物於水溶液中。

3. 如申請專利範圍第 2 項之用途，係用以自鋁或含鋁之導體軌跡移除殘餘聚合物。

4. 如申請專利範圍第 2 項之用途，係用以在乾蝕刻後移除在金屬導體軌跡和接觸孔上之殘餘聚合物。

5. 一種如申請專利範圍第 1 項之組成物的用途，係用以自鋁或銅／鋁合金移除殘餘聚合物。

6. 如申請專利範圍第 2 或 5 項之用途，係用以在使用旋轉蝕刻機或在槽單元中之半導體製造中的一方法步驟中移除殘餘聚合物。

7. 一種自鋁或含鋁之導體軌跡移除殘餘聚合物的方

法，其特徵在於使用如申請專利範圍第1項之組成物來移除殘餘聚合物。