

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

美 國(地區) 申請專利，申請日期： 1998年4月16日 案號： 09/061,565 ， 有 無主張優先權

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()

發明背景

1. 發明領域

本發明相關於一種改良方法，其係使用含有蝕刻性氣體及中和酸之氣體之化學混合物，移除半導體構造或微電子裝置中後反應性離子蝕刻時 Al/Cu 金屬線路上所形成之聚合物導軌。更特別地，此改良方法係包括使用氣體或等離子體形式之蝕刻劑及中和酸之反應劑混合物，移除金屬 (Al/Cu) 後反應性離子蝕刻製程所遺留下之側圍聚合物，其中蝕刻劑係以氟為基礎之物種，如 HF，而中和酸之反應劑則為一種化學品，如 NH₃。

2. 先前技藝敘述

於超大型積體電路 (ULSI) 裝置中，金屬層間電子之連接係經由次微米通孔所完成。此等通孔係使用異向反應性離子蝕刻 (RIE) 製程，通常是以 CF₄ 或 CHF₃ 與惰性氣體混合物，對層間介電質 (ILD) 穿洞而形成。

於以含矽氧化物作為層間介電質、阻擋層、金屬堆積層、以及光阻材料之複合構造之 RIE 製程期間，待經將光阻材料暴露和顯影後，大部分本質上為無機性之不可溶聚合物可形成側圍，而且部分化學組成分為 Al、Si、Ti、O、C 和 Cl。

目前，後金屬 RIE 清潔係使用鉻-磷酸槽浴或以其他溶劑為基礎之化學而完成。另外，在 RIE 製程完成與溼式清潔步驟之間，會有大約 4 小時的特定時間空窗。

目前存在的溼式化學清潔方法有許多如下的缺點：

五、發明說明(>)

1)以酸為基礎之化學(其內不存有任何的HF)不足以移除其內所含高矽含量之聚合物導軌(如位於底座區中所發現之金屬腳);以及

2)以溶劑為基礎之化學,一般需要較長的製程時間(在與典型以酸為基礎之清潔所需2至4分鐘比較下,其需要大約10分鐘),且典型上其會為結果之花費和環境處理之需要所累。

一種精確使用HF和NH₃氣體混合物的設備和方法,蝕刻準確的二氧化矽及摻雜其他含矽氧化物形式之含量,係揭示於美國專利5,282,925。此等方法包含:容許將含有氣體之反應物進入位於真空室中具有欲行蝕刻材料之受質上,而在受質材料表面上形成反應物薄膜;控制組成物以及薄膜停留於欲在受質上以一定含量之準確材料於材料表面上進行蝕刻之時間;並且可移除來自於該室或受質表面上之任何非所需之反應物和反應產物。

美國專利5,129,958揭示一種用於清潔半導體薄膜製程設備中CVD沈積室之方法,其包含與來自於含有一或更多種還原氣體之等離子體氟之清潔步驟中其內所剩餘之氟殘餘物接觸。

童等人於電化學學會會報卷95-20中第235-242頁揭示,經由氣相HF清潔,可移除聚合物/矽酸鹽殘餘物,並且減少金屬間通孔接觸抗性。氣相HF的處理可減低金屬對通路之接觸抗性,此係歸因於AlF₃的存在,其係在通路基極中由蒸氣HF與Al/Al₂O₃間之反應所形成。

五、發明說明(ㄉ)

美國專利 4,159,917 揭示，在矽半導體裝置製造之方法中，於溫度介於 850°C 至 1100°C 之範圍間，經由含有一氧化氮和氯化氫以及分子氮之載氣體一起之無水清潔氣體混合物清潔半導體材料。

一種用於在形成積體電路構造時，移除蝕刻聚矽氧烷層之方法，其係揭示於美國 5,296,093，其中，藉由將先前經 RIE 蝕刻之構造浸漬於 HF 浴中，以替代聚合化含矽/氧化物殘餘物之移除，待經 RIE 蝕刻完成並移除該等殘餘物後，將經 RIE 蝕刻之構造以含有水性銨之鹼/過氧化物溶液處理。

在清潔經 RIE 蝕刻材料之技藝中，有需要減少 RIE 製程完成和溼式清潔步驟間大約 4 小時的時間空窗。

換言之，有需要避免 RIE 和溼式清潔間之時間偶合，以及在反應性離子蝕刻 (IRE) 製程該項技藝中，其係藉由在依照異向反應性離子蝕刻 (IRE) 製程，穿洞層間介電質 (IDE) 形成通孔時，溼式化學品清潔之使用。

發明概述

本發明之目的在於經由使用蝕刻氣體及作為氣體清潔之中和酸之氣體混合物，移除後 RIE 時 Al/Cu 金屬線上所形成之聚合物導軌。

本發明之另一目的在於提供一種不涉及溼式化學品使用之金屬蝕刻後的清潔方法。

本發明再有之目的在於提供一種後金屬蝕刻之方法，其係利用氣相化學，僅藉由使用去離子水 (DIW) 而消除

五、發明說明(4)

溼式化學品之使用，以及消除目前存在於金屬蝕刻及清潔間之時間空窗與跨距。

本發明尚另有之目的為提供後反應性離子蝕刻時，Al/Cu金屬線路上所形成聚合物導軌之移除，其係利用氣相化學，採用以氟為基礎之蝕刻劑，如HF，以及中和酸之化學品，如NH₃。

本發明仍另有之目的在於提供一種後反應性離子蝕刻時，Al/Cu金屬線路上所形成聚合物導軌移除方法。其係經由HF和NH₃氣體混合物，將聚合物導軌化學修飾成水溶性形式，然後將此水溶性聚合物導軌使用去離子水洗濯而移除。

本發明尚有之目的在於抑制Al/Cu金屬線路的腐蝕，其係經由NH₃中和氯化物成分或氟化物交換氯化物成分而中和導軌中引起腐蝕之活性氯化物成分，而使後反應性離子蝕刻之聚合物導軌移除。

本發明另有之目的在於經由整合製程消弭後來溼式化學品的使用以及RIE和溼式清潔步驟間所涉及時間延遲，而使Al/Cu金屬線路上所形成之聚合物導軌可有效移除，並因而使金屬蝕刻階段之製程效率更高。

廣言之，本發明係經由引入蝕刻劑以及氣體或等離子體形式之中和酸之反應物混合物，待經後金屬蝕刻製程，將後RIE之聚合物導軌經化學修飾成水溶性形式而抑制金屬線路的腐蝕，以避免RIE和溼式清潔間之時間偶合以及溼式化學清潔的使用而完成。

五、發明說明(5)

圖式之簡單說明

第1圖為一方塊圖，顯示本發明之結果1，其中，結果1係首先將RIE聚合物轉化成步驟2中之水溶性化學形式，並在步驟3期間，移除水溶性化學形式之RIE聚合物。在步驟4中，經由等離子體製程或化學下游蝕刻方法將殘餘之光阻材料移除。因為此步驟通常在大於200°C下進行，因此可在Al金屬線路表面上形成鈍化層。

第2圖為一方塊圖，描述本發明之另類具體實施例，其中步驟2係用來移除剝離室中之光阻材料。此製程係在約175-200°C之低溫下以僅有水之等離子體處理，因而限制側圍聚合物之厚度。在步驟3中之聚合物導軌經化學修飾，並於步驟4中以DIW洗去。

第3圖為顯微照片，顯示由結果1所造成之陣列及底座照片，其中，使用HF+NH₃混合物移除Al/Cu金屬線路上BCl₃RIE蝕刻時之聚合物導軌，隨後經由洗濯和熔合。

第4圖為本發明之另類具體實施例或結果2之顯微照片，其中陣列和底座照片顯示，待將導軌以HF+NH₃混合物處理並洗濯後，以水DSQ移除經BCl₃RIE蝕刻Al/Cu金屬線路上之聚合物導軌之結果。

發明詳細說明

本發明先前和其他目的以及優點可訴諸底下本發明之較佳具體實施例之詳細說明而更清楚瞭解。

待經後金屬蝕刻製程，利用氣相化學，僅使用去離子水(DIW)消弭溼式化學品的使用以及存在於金屬蝕刻與

五、發明說明(b)

清潔間之時間空窗。

此外，在本發明方法中，係提供一種將金屬蝕刻工具與氣相化學之使用整合的方法，其中氣相化學係使用以氟為基礎之蝕刻劑，如 HF，以及中和酸之化學品，如 NH_3 。

首先，經由氣體混合物將 Al/Cu 金屬線路上後 RIE 之聚合物導軌化學修飾成水溶性形式，然後使用去離子水洗濯而使其移除。

雖然並無奢望會有任何理論可與關於本發明是如何的完成來相結合，然而相信聚合物導軌中氯化物成分為活性物種，其可增強腐蝕，且聚合物導軌中氯化物的部分（一者為自由的 Cl^- 或者為 HCl ），可經以 NH_3 中和或與氟化物進行交換，而此化學反應係負責抑制 Al/Cu 金屬線路之腐蝕。

藉由利用本發明方法，聚合物導軌可在整合製程中被移除，其中金屬蝕刻一氣體化學 -- 以 DIW 為基礎的清潔，可消弭後溼式化學品的使用以及 RIE 和溼式清潔步驟間所涉及的時間延遲。因此，這整合製程可使微電子裝置在金屬蝕刻階段之生產製程效率更高。

實例 1

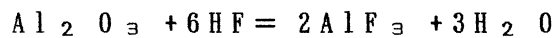
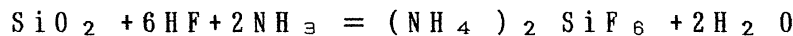
待經於一種含有含矽氧化物為層間介電質、阻擋層、金屬堆積層、以及光阻材料層之複合構造上後金屬 (Al/Cu) RIE 製程時，餘留之乾燥壁聚合物導軌在本質上大多為無機性，而且部分化學組成分為 Al、Si、Ti、O、C 和 Cl。

經由將氣體或等離子體形式之蝕刻劑及中和酸之反應

五、發明說明(7)

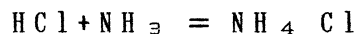
物引入反應室中，以避免RIE與溼式清潔間之時間偶合以及溼式化學清潔物的使用。含有以氟為基礎之蝕刻劑係氟化氫，而中和酸之化學品係氨氣。

使蝕刻劑與側圍聚合物導軌反應，並將其轉換成易移除之另外化學形式，而此製程部分之化學反應係如下：



中和酸之化學品可有效處理任何存在的酸性物種，如HCl，其係金屬RIE製程期間因使用蝕刻氣體或因自由的氯化物與水反應而形成的。

中和作用反應係如下：



獲自於蝕刻作用及中和作用反應之產物係可溶於去離子水中。

參考第1圖，其中，於本發明之一具體實施例之步驟1中，涉及金屬蝕刻化學的使用，其係與現存之方法(反應性離子蝕刻[RIE]；將晶片加熱至約900°C的溫度，進行反應 $\text{Si}(s) + \text{SiO}_2(s) = \text{SiO}_4(g)$ ；或經由暴露於接近大氣壓之HF、H₂O、及N₂氣體混合物中，對氧化物進行蝕刻，而有效高度選擇性移除二氧化矽而無移除矽；或將矽暴露，從經加熱充滿氟化銨之容器中，以天然氧化物覆蓋而成氣體或在NH₃和NF₃氣體中微波放電，隨後將矽的溫度提高而移除該氧化物)並無差異。

因此，本發明最初具體實施例之結果1係涉及該項技

五、發明說明(8)

藝所熟知之金屬蝕刻的使用；然而本發明最初具體實施例之結果1之步驟2係如第1圖所示，需要氣相化學以獲得二種結果以及製程的整合，其中，待經以HF和NH₃混合物將RIE聚合物轉化成水溶性化學形式，以獲得水溶性化學品。將此水溶性化學品以去離子水洗濯，而將可溶性化學物質移除。在步驟4中，以等離子體製程或化學下游蝕刻方法將殘餘光阻材料移除。此步驟需要在溫度大於約200°C下進行，並且可在鋁金屬線路表面上形成鈍化層。

實例2

在本發明具體實施例或結果2中，步驟1係涉及將金屬蝕刻化學，如實例1所述，用於一種含有含矽氧化物為層間介電質、阻擋層、金屬堆積層、以及光阻層之複合構造上。於結果2之步驟2中，將僅含水之等離子體製程應用於反應室中而剝脫光阻材料；於是，以氟化氫蝕刻氣體以及中和酸之氣體，如氨之混合物處理之，而使形成的聚合物導軌於步驟3中經化學修飾。其後，使用去離子水洗去步驟4中從側圍聚合物形成之水溶性化學物質。

應瞭解到就如第1和2圖中所示之結果1和2，若需要，在水洗濯站台時可部分使用以酸為基礎之清潔，使殘餘物自金屬線路中移除，而該以酸性為基礎之清潔係由稀硫酸和過氧化氫混合物所組成。

關於本發明，係具有使用電介質硬質掩模(二氧化矽

五、發明說明(9)

和氮化矽層)之目前趨勢,該具有RIE製程之整合氣相化學,能有效移除來自Al/Cu金屬線路之聚合物導軌。

如自第3圖所示,X100顯微相片描述經由使用 BCl_3 RIE蝕刻,其係受到 $\text{HF}+\text{NH}_3$ 混合物作用並洗濯,隨後熔合而獲得陣列及底座。

類似地,於第4圖中,本發明結果2之方法描述陣列及底座,其係在待經 BCl_3 後RIE蝕刻,將晶片受水BSQ作用,隨後以由 $\text{HF}+\text{NH}_3$ 組合之氣相化學處理,並因而經洗濯以獲得底座。第4圖係顯示利用本發明結果2之結果,該顯微相片係顯示在X100時。

注意到,不可用用 HF 和 NH_3 氣體混合物來對Al/Cu金屬線路定界限是重要的。為形成Al/Cu金屬線路,使用以氟為基礎之等離子體化學。典型以氟為基礎之等離子體之來源為含 Cl_2 氣體之 HCl/BCl_3 。

製造Al/Cu金屬線路之複合物質結構係如下:

以含矽氧化物為層間介電質、阻擋層、金屬堆積層、以及光阻材料。待經光阻材料暴露和顯影之後,進行RIE以定出Al/Cu金屬線路之界限。使具有Al、Si、Ti、O、C和Cl,以及部分含量之阻擋層元素之側圍聚合物殘餘物留下。

於本發明中,使用特別的 HF 和 NH_3 氣體或等離子體混合物之理由在於以良好的製程作為後清潔是重要的。為具有良好的製程以作為後清潔,其必須移除含氟之側圍聚合物,以避免金屬線路的腐蝕,並且同時不對金屬線

五、發明說明(10)

路本身蝕刻之蝕刻／化學修飾殘餘物成水溶性。

因為氟化銨在水中溶解度有限，且在室溫時不揮發，因此本發明製程之反應為自限性。

另外，於本發明中， NH_3 可中和大部分自由的氯化物，因而防止金屬線路的腐蝕。

一旦氯化物被中和，然後以 HF / NH_3 蝕刻／化學修飾並將殘餘物中和成水溶性形式。

本發明方法最顯著之優勢在於可直接與金屬蝕刻工具接觸，其中有一隔離室可進行此化學(後阻剝脫或前阻剝脫)，因而容許僅使用去離子水作為洗濯劑之最終步驟。

因此，將含矽氧化物作為層間介電質、阻擋層、金屬堆積層、以及光阻材料層遭受蝕刻／中和氣體或等離子體混合物作用係製備微電子裝置技藝中之顯著優點。

然而須注意到，本發明之較佳具體實施例係在於利用 Al/Cu 線路，其中後 RIE 形成之聚合物導軌被移除，此點可由習於該項技藝人士所瞭解，係可影響修飾，包括同時操作本發明或在反應室中之多重晶片，用於其他非 Al/Cu 之金屬導線在內，係無偏離本發明精神及本發明範圍。

在敘述完本發明之後，吾等宣稱其為新穎的，並且希望其經由專利證書而受到保護。

五、英文發明摘要(發明之名稱: Removal of Post-RIE Polymer on Al/Cu Metal Line)

A method for removal of post reactive ion etch sidewall polymer rails on a Al/Cu metal line of a semiconductor or microelectronic composite structure comprising:

1) supplying a mixture of an etching gas and an acid neutralizing gas into a vacuum chamber in which said composite structure is supported to form a water soluble material of sidewall polymer rails left behind on the Al/Cu metal line from the RIE process; removing the water soluble material with deionized water; and removing photo-resist from said composite structure by either a water-only plasma process or a chemical down stream etching method; or

2) forming a water-only plasma process to strip the photo-resist layer of a semiconductor or micro-electronic composite structure previously subjected to a RIE process;

supplying a mixture of an etching gas and an acid neutralizing gas into a vacuum chamber on which said structure is supported to form a water soluble material of saidwall polymer rails left behind on the Al/Cu metal line from the RIE process; and

removing the water soluble material with deionized water.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

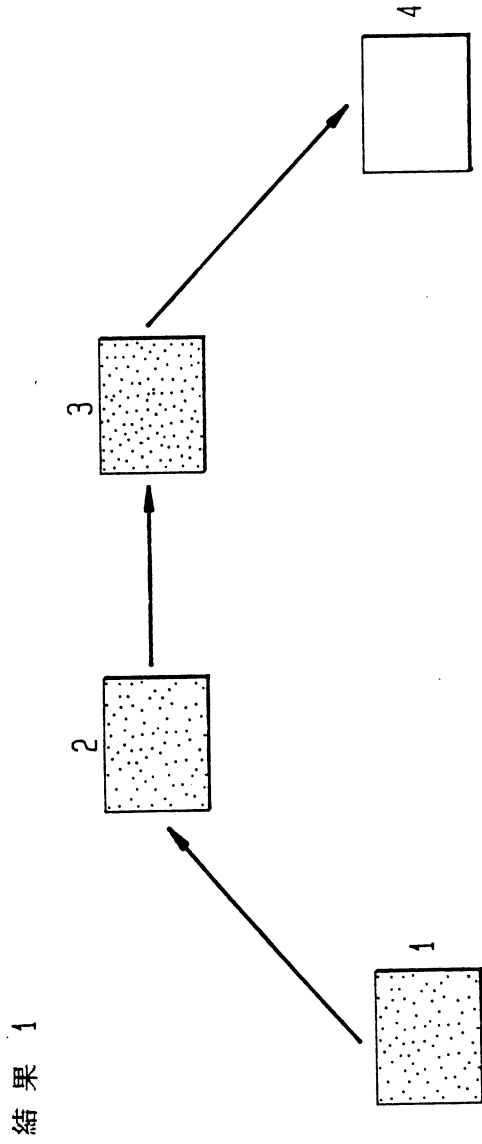
公告本

88106006

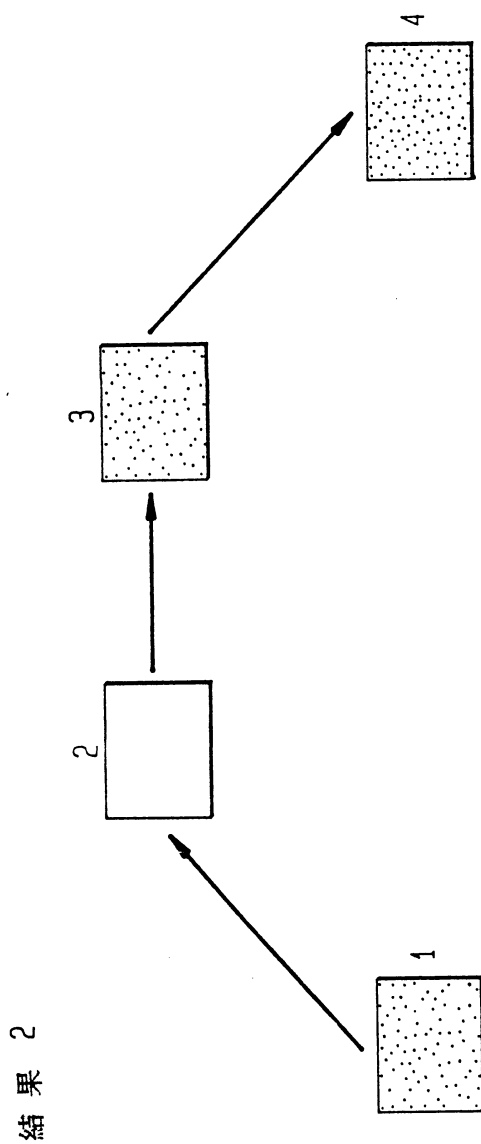
98 P 7501 US

1/4

第1圖

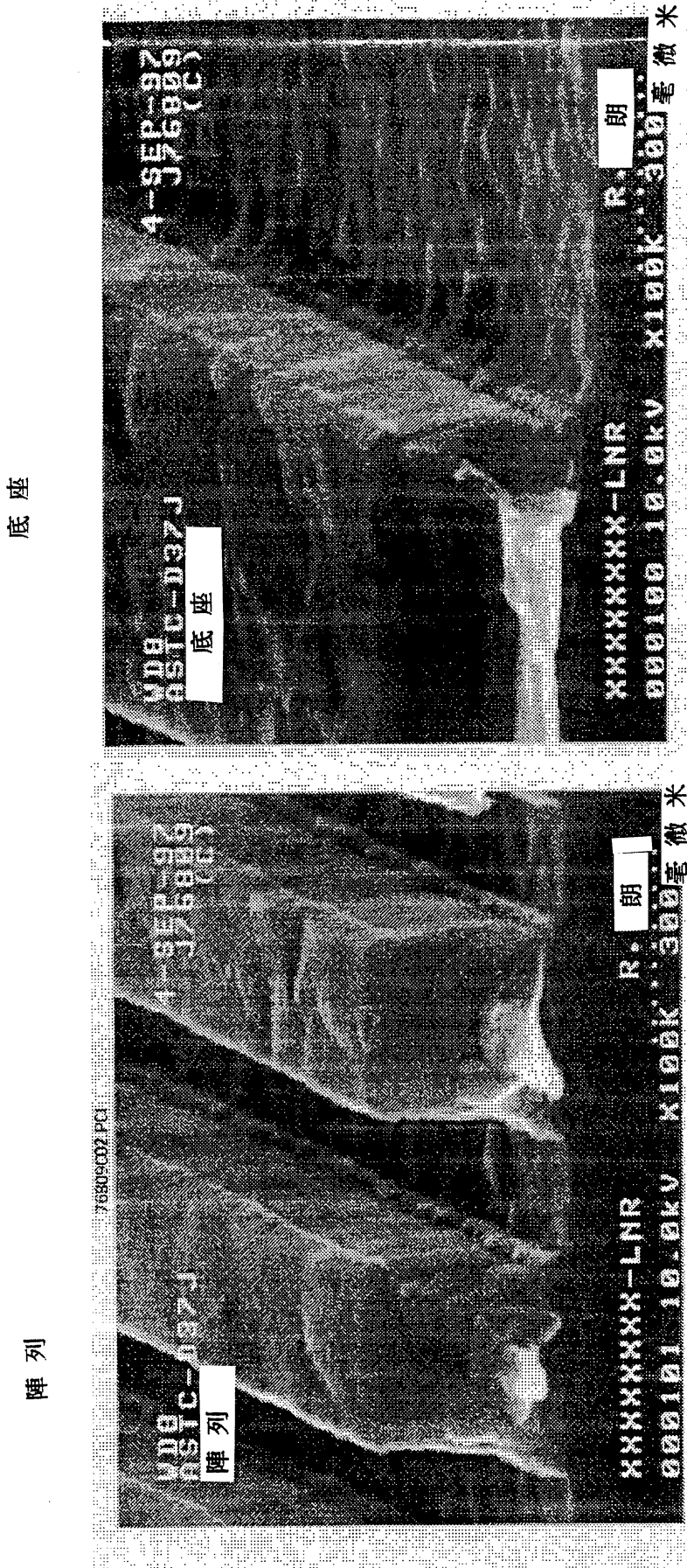


第2圖



第3圖

結果1



洗濯

→

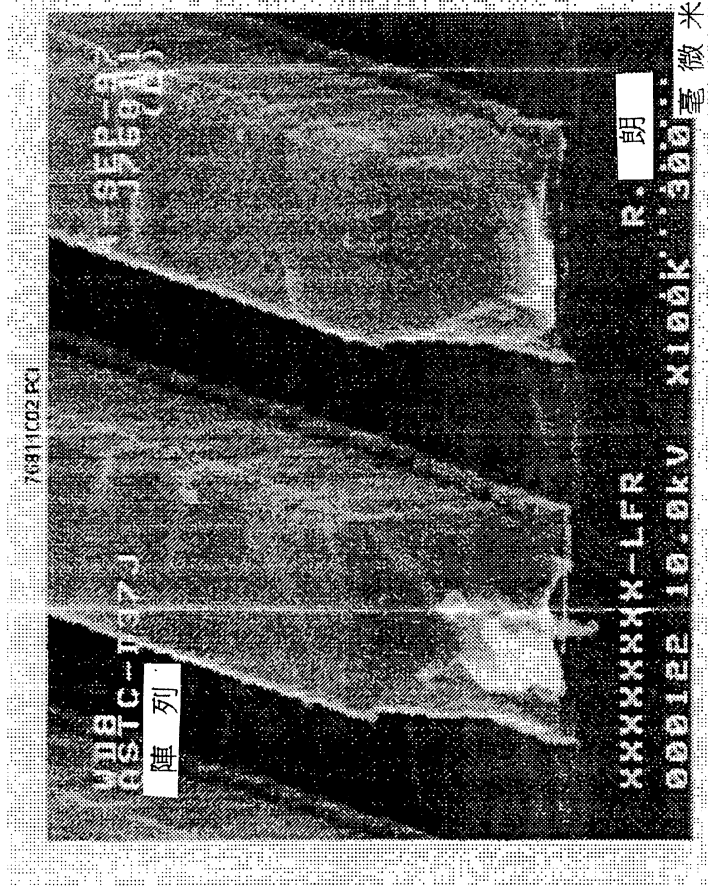
熔合

(下游氧化作用)

第 4 圖

陣 列

底 座

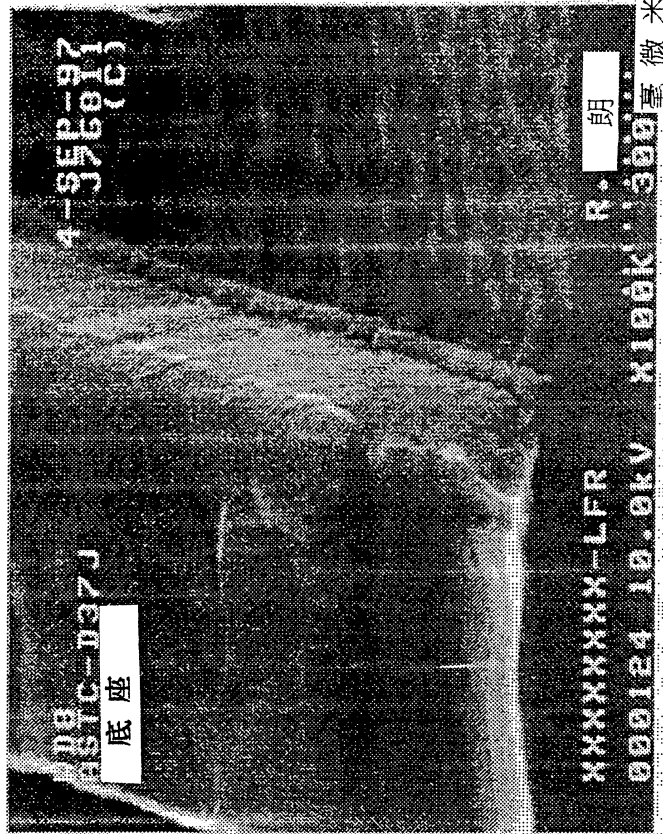


BCl_3 RIE

以水為基礎之下游
等離子體氧化作用

$(\text{HF} + \text{NH}_3)$

洗 濯



公告本

申請日期	88. 4. 15
案 號	88106006
類 別	C23F 4/00

A4
C4

p. 2 15

524892

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 (90年2月修正)		
一、發明 名稱	中 文	在 Al/Cu 金屬導線上之後反應性離子 蝕刻聚合物之移除方法
	英 文	Removal of Post-RIE Polymer on Al/Cu Metal Line
二、發明 創作人	姓 名	1. 瑞明古瑪 (Ravikumar RAMACHANDRAM) 2. 衛斯理 (Wesley NATZLE) 3. 馬丁 (Martin GUTSCHE) 4. 賀羅尤奇 (Hiroyuki AKATSU) 5. 成余 (Chien YU)
	國 籍	1. 印度 2. 美國 3. 德國 4. 日本 5. 美國
	住、居所	1. 美國紐約州12508畢肯好得森景道9號 2. 美國紐約州12561新派樂坎拿路140號 3. 德國朵芬 84405 戴門伯格 18A 號 4. 美國紐約州10598優克鎮高地威靈頓法院37號 5. 美國紐約州10930高地坊傑佛森街97號
三、申請人	姓 名 (名稱)	1. 西門斯股份有限公司 (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 2. 國際商業機器股份有限公司 (International Business Machines Corporation)
	國 籍	1. 德國 2. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 德國慕尼黑D-80333威田巴契廣場2號 2. 美國約紐州10504艾蒙克老橡樹路
	代 表 人 姓 名	1. 貝斯納 (Basner) 雷哈特 (Reinhardt) 2. 傑佛瑞 L. 霍曼 (Jeffrey L. Forman)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

修正
年 月 日
90. 1. 25

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

在 Al/Cu 金屬導線上之後反應性離子
蝕刻聚合物之移除方法

一種用於將半導體或微電子複合構造之 Al/Cu 金屬線路上後反應性離子蝕刻之側圍聚合物導軌移除之方法，其包含：

- 1) 將蝕刻性氣體及中和酸之氣體混合物供給至真空室，於該處中幫助該複合構造從 RIE 製程中 Al/Cu 金屬線路上所遺留下之側圍聚合物導軌形成水溶性物質；以去離子水移除水溶性物質；並且經由僅含水之等離子體製程或化學下游蝕刻方法從該複合構造中移除光阻材料；或
- 2) 形成僅含水之等離子體製程，以剝離先前受 RIE 製程作用之半導體或微電子複合結構之光阻材料層；將蝕刻性氣體及中和酸之氣體混合物供給至真空室，於該處中幫助該構造從 RIE 製程中 Al/Cu 金屬線路上所遺留下之側圍聚合物導軌形成水溶性物質；以及用去離子水移除水溶性物質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

修正
年 月 日
90. 1. 25

A8
B8
C8
D8

公告本

六、申請專利範圍

第 88106006 號「在 Al/Cu 金屬導線上之後反應性離子蝕刻聚合物之移除方法」專利案 (90 年 2 月修正)

六申請專利範圍：

1. 一種將佇立在半導體或微電子複合構造之 Al/Cu 金屬導線上之後反應性離子蝕刻側圍聚合物予以移除之方法，其包含：

將蝕刻性氣體及中和酸之氣體混合物供給至真空室，於該處中幫助該複合構造從 RIE 製程中 Al/Cu 金屬線路上所遺留下之側圍聚合物導軌形成水溶性物質；以去離子水移除水溶性物質；以及經由僅含水之等離子體製程或化學下游蝕刻方法從該複合構造中移除光阻材料。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該複合構造係包含含矽氧化物層間介電質、阻擋層、金屬堆積層、以及光阻材料層。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該蝕刻性氣體為 HF，而該中和酸之氣體為 NH₃。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中移除該光阻材料係在溫度超過 200°C 下完成。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該蝕刻性氣體及該中和酸之氣體混合物係等離子體形式。
6. 一種將佇立在半導體或微電子複合構造之 Al/Cu 金屬導線上之後反應性離子蝕刻側圍聚合物予以移除之方法，其包含：

六、申請專利範圍

形成僅含水之等離子體製程，以剝離先前受 RIE 製程作用之半導體或微電子複合結構之光阻材料層；將蝕刻性氣體及中和酸之氣體混合物供給至真空室，於該處中幫助該構造從 RIE 製程中 Al/Cu 金屬線路上所遺留下之側圍聚合物導軌形成水溶性物質；以及用去離子水移除水溶性物質。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中僅含水之等離子體製程係在溫度介於約 175 ~ 275°C 下進行以限制側圍聚合特厚度。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該複合構造係包含含矽氧化物層間介電質、阻擋層、金屬堆積層、以及光阻材料層。
9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該蝕刻性氣體為 HF，而該中和酸之氣體為 NH₃。
10. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該蝕刻性氣體及該中和酸之氣體混合物係等離子體形式。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線