



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90108439.5

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C23F 1/24

[45]授权公告日 1994年4月6日

[24]颁证日 94.1.9

[21]申请号 90108439.5

[22]申请日 90.9.26

[30]优先权

[32]89.10.3 [33]US[31]416,337

[73]专利权人 国际商业机器公司

地址 美国纽约

[72]发明人 拉里·威尔伯·奥斯丁

哈罗德·乔治·林德

H01L 21/306

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

标事务所

代理人 乔晓东

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 各向异性腐蚀硅片的改进方法与硅片腐蚀溶液

[57]摘要

一种各向异性腐蚀(100)硅片晶面的改进方法,它包括将其硅晶片浸渍在腐蚀溶液中,其腐蚀溶液含有一种芳族化合物,该芳族化合物苯环上具有至少两个相邻的羟基和一个极性官能团,一种胺和水。达到了高质量的腐蚀,其速率高得多。

## 权利要求书

1.一种腐蚀硅的方法，其特征在于，所述的硅与腐蚀溶液接触，其腐蚀溶液含有4-6摩尔%的在苯环上至少有两个相邻的羟基和一个极性官能团的芳族化合物、39-56摩尔%的胺和57-38摩尔%的水。

2.根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述的极性官能团是COOH。

3.根据权利要求2所述的方法，其特征在于所述的芳族化合物是**格酸**。

4.根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述的胺选自于由具有2-4碳原子的二胺与链烷醇胺组成的组，链烷醇胺中每个链烷醇基含2-3碳原子。

5.根据权利要求4所述的方法，其特征在于所述的胺是单乙醇胺。

6.根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述的腐蚀溶液还包含吡嗪或哌啶。

7.根据权利要求1所述的方法，其特征在于将过氧化氢加到所述的腐蚀溶液中。

8.根据权利要求1所述的方法，其特征在于将表面活性剂加到所述的腐蚀溶液中。

9.根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述腐蚀溶液的温度为115-125℃，pH为11-12。

10.根据权利要求1的方法，其特征在于所述芳族化合物进一步具有一COOH团；以及所述胺选自于由具有2-4碳原子的二胺与其中每个链烷醇基含2-3碳原子的链烷醇胺组成的组。

11.根据权利要求10所述的方法，其特征在于所述的芳族化合物是**格酸**，所述的胺是单乙醇胺。

12.根据权利要求11所述的方法，其特征在于所述腐蚀溶液的温度为115-125℃，pH为11-12。

13.根据权利要求12所述的方法，其特征在于所述的腐蚀溶液还含有吡嗪或吡啶。

14.根据权利要求13所述的方法，其特征在于将过氧化氢加到所述的腐蚀溶液中。

15.根据权利要求14所述的方法，其特征在于将一种表面活性剂加入到所述的腐蚀溶液中。

16.一种硅的腐蚀溶液，其特征在于，它含有4-6摩尔%的在苯环上具有至少两个相邻的羟基和

一个极性官能团的芳族化合物39-56摩尔%的胺和57-38摩尔%的水。

17.根据权利要求16所述的腐蚀溶液，其特征在于所述的极性官能团是COOH。

18.根据权利要求17所述的腐蚀溶液，其特征在于所述的芳族化合物是**格酸**。

19.根据权利要求16所述的腐蚀溶液，其特征在于，所述的胺选自于由具有2-4碳原子的二胺与链烷醇胺组成的组，其链烷醇胺中的每个链烷醇基含2-3碳原子。

20.根据权利要求19所述的腐蚀溶液，其特征在于所述的胺是单乙醇胺。

21.根据权利要求16所述的腐蚀溶液，其特征在于它还包含吡嗪或哌啶。

22.根据权利要求16所述的腐蚀溶液，其特征在于它还包含一种表面活性剂。

23.根据权利要求16的腐蚀溶液，**其**特征在于所述芳族化合物还进一步具有COOH组，和所述胺选自于由具有2-4碳原子的二胺和其中每个链烷醇基含2-3碳原子的链烷醇胺组成的组。

24.根据权利要求23所述的腐蚀溶液，其特征在于所述的芳族化合物是**格酸**，所述胺是单乙醇胺。

25.根据权利要求24所述的腐蚀溶液，其特征在于它还含吡嗪或哌啶。

26.根据权利要求25所述的腐蚀溶液，其特征在于它还含有一种表面活性剂。

本发明涉及硅的腐蚀，更具体地说，本发明涉及改进单晶硅各向异性的腐蚀。

在微电子器件的生产中，多年来都采用单晶硅的各向异性腐蚀。一个主要的特点是，腐蚀溶液腐蚀(100)晶面的速率比腐蚀(110)和(111)晶面要快得多，(110)和(111)晶面与(100)晶面形成54.74°而构成V形的侧壁。现有技术中已知腐蚀溶液举例如下：IBM Tech. Disc. Bull., Vol. 19, No. 9(2, 1977), P3623公开了一种用于各向异性腐蚀单晶硅的溶液，其溶液含1,2-乙二胺、焦儿茶酚和水；和IBM Tech. Disc. Bull., Vol. 19, No. 10(3, 1977), P3953也描述了这样一种溶液，其溶液含有前述文章中所叙述

的三种组分，而且还含有过氧化氢。

另外还可参见 1983 年 11 月 29 日颁布的 Bohlen 等人的 US 专利 4, 417, 946 和 1982 年 8 月 3 日公开的 Bohlen 等人的 US 专利 4, 342, 817, 这两篇专利公开了一种制造膜片的方法，使用的腐蚀溶液由 1, 2-乙二胺、焦儿茶酚、水和任选的过氧化氢所组成，以及 1981 年 10 月 6 日颁布的 Greenwood 的 US 专利 4, 293, 373 和 1980 年 10 月 28 日颁布的 Greenwood 的 US 专利 4, 229, 979, 这两篇专利公开了一种制造硅转换器的方法，该方法包含含有 1, 2-乙二胺、焦儿茶酚和水的溶液腐蚀硼掺杂的硅片。

还注意到，1972 年 3 月 21 日颁布的 Shipley, Jr. 等人的 US 专利 3, 650, 957, 该专利公开了一种用于腐蚀铜的溶液，这种溶液包含铜离子源、铜离子的络合剂，如羟基羧酸或链烷醇胺、氯离子或溴离子源和可溶解钼、钨或钽化合物的溶液。

1975 年 3 月 25 日颁布的 Stevenson 的 US 专利, 3, 873, 203 公开了含有胍和焦儿茶酚的腐蚀硅的混合物。

此外，1964 年 12 月 8 日颁布的 Hall 等人的 US 专利 3, 160, 539 涉及硅的腐蚀溶液，其中含哌啶。

IBM Tech. Discl. Bull., Col. 15, No. 1 (6, 1972) P. 173 公开了用于铝的腐蚀剂，它是由诸如哌啶或吡咯烷之类的仲有机胺水溶液组成。

另外，Beechko 于 1986 年 6 月 18 日提出的美国专利申请号 No. 875, 833 中公开了一种腐蚀单晶硅的特别有效的溶液。这种溶液包含乙醇胺、焦儿茶酚、水、过氧化氢和哌啶。已发现，该溶液腐蚀 (100) 硅晶面的速率约为  $40\mu$ /小时。

目前，已研制出一种腐蚀硅的改进方法，其中包括使硅与一种腐蚀溶液接触，其腐蚀溶液包含在苯环上至少有两个相邻的羟基和一个极性官能团的芳族化合物、一种胺和水。本发明的目的也在于腐蚀溶液本身。

根据本发明，(100) 硅晶面的腐蚀速率已达约  $125-140\mu$ /小时。例如，这种速率比上述 Beechko 申请中采用的腐蚀溶液一般所达到速率高三倍。并且，这种腐蚀溶液的工业应用是相当安全的，在环境方向也是与现行的处理技术相适应的。

实施本发明时，最好将待腐蚀的硅片浸渍在腐蚀液中。这里使用的温度较好的是  $100-125^{\circ}\text{C}$ ，更好的是约  $115-125^{\circ}\text{C}$ 。但是，根据诸多因素，如所要求的腐蚀速率，待腐蚀的几何形状，所使用的确切组成等，其实际的温度和时间可以改变。而这些对于本技术领域的技术人员来说都是显而易见的。此外，在大多数情况下溶液的 pH 范围为约 11-12 更可取。

正如上面所述，根据本发明使用的腐蚀溶液含有苯环上至少有两个相邻的羟基和一个极性官能团的芳族化合物。具有代表性的极性官能团是  $\text{COOH}$ 、 $\text{SO}_2\text{OH}$  或  $\text{NO}_2$ ，更可取的是  $\text{COOH}$ 。适宜的芳族化合物例如包括下述的化合物：

- 1, 2-二羟基苯-3, 5-二磺酸；
- 6, 7-二羟基-2-萘磺酸；
- 3, 4-二羟基苯甲酸；
- 2, 3-二羟基苯甲酸；
- 2, 3, 4-三羟基苯甲酸；
- 4-硝基儿茶酚；和
- 七叶亭 (6, 7-二羟香豆素)。

在特别优选的实施例中，芳族化合物是羧酸。本发明的腐蚀溶液可以使用极性相对较高的任何适宜的胺化合物。例如，适宜的胺如下：

a. 伯脂肪胺包括一元胺、二胺和三胺。这些胺一般含 2—8 个碳原子，更可取为 2—6 个碳原子，例如：乙胺、正丙胺、正丁胺、正戊胺、正己胺、1, 2-乙二胺、二氨基丙烷、二氨基丁胺、戊二胺、间-亚二甲苯基二胺和二亚乙基三胺。该组中特别可取的胺是其碳原子数为 2—4 的二胺，例如 1, 2-乙二胺和二氨基丙烷。

b. 链烷醇胺，即脂肪族羟基胺。这些胺中每个链烷醇基通常含 2—5 个碳原子。具体的例子有：单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单一、二一、三一丙醇胺、乙醇丙醇胺、二乙醇丙醇胺、以及单一、二一、三一丁醇胺。特别可取的链烷醇胺是每个链烷醇基有 2—3 个碳原子，例如乙醇胺类、丙醇胺类和乙醇丙醇胺类。

本发明特别可取的实施例中使用单一乙醇胺。

尽管组分的比例变化范围可以很宽，但腐蚀溶液可取地是含约 3—6 (摩尔) % 芳族化合物，约 32—65 (摩尔) % 胺和约 65—38 (摩尔) % 水。更可取地是，腐蚀溶液含约 4—6 (摩尔) % 芳族

化合物、约 39—56 (摩尔) %胺和约 57—38 (摩尔) %水。

腐蚀溶液还可加其他各种组分。例如，可以加入少量的 (如 0.2—0.3 (摩尔) %吡啶或哌啶或过氧化氢 (例如 0.5—3ml/1000ml 胺化合物) 以进一步提高该溶液的腐蚀速率。此外，可以加入少量的表面活性剂 (例如 0.5—3ml/1000ml 胺化合物)，如由 Minnesota Mining & Manufacturing Company 生产的“FC—129”，或其他氟化烃表面活性剂。希望有表面活性剂，这是因为表面活性剂显然是通过阻止释放出的氢气泡附着在腐蚀表面而提高腐蚀的均匀性。

本发明的腐蚀溶液提供高质量的腐蚀，凹孔、异常析出与刻面极小，腐蚀速率非常高。就此而论，在许多的应用中使用本发明都是很理想的。例如，还可使用该腐蚀溶液以 US 专利 4, 342, 817 中描述的方式腐蚀 P—掺杂的硅片，该专利整个公开的内容在这里引作参考文件。

在一个可取的应用中，可使用该腐蚀溶液以高速率 (约 125—140 $\mu$ /小时) 腐蚀 (100) 硅晶面，而在高掺杂硼的界面处停止腐蚀，在厚的硅片表面上形成大而薄的富硼窗口。这些硅产品在生产 X—射线和电子束遮拦片方面是很有用的。

除了腐蚀单晶硅，本发明的腐蚀溶液也能有效腐蚀其他硅，如多晶硅或外延生长硅。

下述实施例用来说明本发明。

#### 实例 1

在一个派热克斯耐热硬质玻璃反应器 (250mm $\times$ 200mm) 中装入 3 升单一乙醇胺和 600 毫升去离子水。由粉剂漏斗加入 900 克**桔酸**，再用 300ml 去离子水冲洗漏斗。再加入 20 克吡啶、4.5 毫升表面活性剂 (“FC—129”) 和 7.5 毫升 30% 过氧化氢，使其琥珀色溶液在水冷凝器中回流。

将该晶片浸入腐蚀溶液中于温度约 118—120 $^{\circ}$ C 下腐蚀 (100) 硅晶面取向的硅片达约 4—4.5 小时。该腐蚀溶液腐蚀 (100) 硅的速率约为 94 $\mu$ /小时。参见下列表 I。

#### 实例 2

在一个派热克斯耐热硬质玻璃反应器 (250mm $\times$ 200mm) 中装入 1400 毫升去离子水，1150 克**桔酸**、25 克吡啶、3800 毫升单一乙醇胺和 7 毫升表面活性剂 (“FC—129”)。该溶液在水冷凝

器中加热回流。

将该晶片浸入腐蚀溶液中于温度约 119 $^{\circ}$ C 下腐蚀 (100) 硅晶面取向的硅片达约 5.5 小时。该腐蚀溶液腐蚀 (100) 硅的速率约为 125 $\mu$ /小时。参见下列表 I。

#### 实例 3

在 500 毫升派热克斯耐热硬质玻璃反应锅中装入 335 毫升单一乙醇胺和 75 毫升去离子水。由粉剂漏斗加入 100.4 克**桔酸**。再加 25 毫升哌啶、1 毫升表面活性剂 (“FC—129”) 和 3 毫升 30% 过氧化氢。使该琥珀色溶液在水冷凝器中回流。

将该晶片浸入腐蚀溶液中于温度约 125 $^{\circ}$ C 下腐蚀 (100) 硅晶面取向的硅片达约 10 小时。该腐蚀溶液腐蚀 (100) 硅的速率约为 60—70 $\mu$ /小时。参见下列表 I。

#### 对比实例 A—G

为了对比，用表 I 列出的组成重复实例 3 的方法。在每个对比实例中，不是像前面叙述时所限定的那样，其组成中用芳族化合物代替**桔酸**。对于每一种情况，发现其 (100) 硅的腐蚀速率结果都是不可接受的。在下列表 I 中汇集了这些组成及其相应的结果。

(表 I 见文后)

#### 实施例 4—8

除了溶液中水量不同外，使用组分相同、其相对比例也相同的溶液实施实例 1 的方法。其结果汇集于下表 II。

(表 II 见文后)

表 I

组 成	实 例			对 比 例						
	1	2	3	A	B	C	D	E	F	G
单乙醇胺	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
哌 啶			×	×	×	×	×	×	×	×
吡 嗪	×	×								
水	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
表面活性剂 (FC-129)	×	×	×	×	×	×			×	×
过氧化氢	×		×	×	×	×			×	×
梧 酸	×	×	×							
酰氢醌					×					
1, 2-萘 - 4 - 磺酸						×				
茜素							×			
醌茜素								×		
2, 3-二羟基吡啶									×	
3, 6-二羟基吡嗪				×						
1, 2-萘										×
儿茶酚					×					
腐蚀结果*										
腐蚀速率 ( $\mu$ /小时)	94	125	60-70	S	N	N	N	N	NS	VS

使用了下列缩写: S: 慢; D: 无; VS: 很慢; NS: 非选样的

### 实施例 4—8

除了溶液中水量不同外,使用组分相同、其相对比例也相同的溶液实施实例 1 的方法。其结果汇集于下表 II。

表 II

	水量(摩尔%)	腐蚀速率( $\mu$ /小时)
实施例		
4	4 1	1 1 3
5	4 6	1 3 3
6	5 1	1 4 0
7	5 3	1 4 0
8	5 7	1 3 7