

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 13/00 (2006.01)

H01L 21/311 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510120297.6

[43] 公开日 2006 年 5 月 17 日

[11] 公开号 CN 1772842A

[22] 申请日 2005.11.9

[21] 申请号 200510120297.6

[30] 优先权

[32] 2004.11.10 [33] KR [31] 91503/04

[71] 申请人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 金美英 李晓山 洪郁善 吴峻焕
李相旻

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 5 页

[54] 发明名称

蚀刻溶液和除去低 - K 电介质层的方法

[57] 摘要

本发明公开一种用于蚀刻基底上的低 - k 电介质层的蚀刻溶液，该溶液包含有效比例的用于氧化低 - k 电介质层的氧化剂及有效比例的用于除去氧化物的氧化物蚀刻剂。利用该蚀刻溶液，通过单步骤处理工艺，可容易地除去低 - k 电介质层。

1. 一种电介质层蚀刻溶液, 包含:
有效比例的用于氧化低-k 电介质层的氧化剂; 及
5 有效比例的用于除去氧化物的氧化物蚀刻剂。
2. 根据权利要求 1 的电介质层蚀刻溶液, 该蚀刻溶液还包含有效比例的
表面活性剂, 所选择的表面活性剂可以改善低-k 电介质层的润湿性。
3. 根据权利要求 1 的电介质层蚀刻溶液, 其中所述氧化剂选自: H_3PO_4 ,
 HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HClO_2 , H_2O_2 , NaOCl , ClO_2 , CH_3COOOH , O_3 ,
10 及其混合物。
4. 根据权利要求 1 的电介质层蚀刻溶液, 其中所述氧化物蚀刻剂选自:
 HF , HBF_4 , NH_4F , 及其混合物。
5. 根据权利要求 1 的电介质层蚀刻溶液,
其中所述氧化剂选自: H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HClO_2 , H_2O_2 ,
15 NaOCl , ClO_2 , CH_3COOOH , O_3 , 及其混合物; 并且
其中所述氧化物蚀刻剂选自: HF , HBF_4 , NH_4F , 及其混合物。
6. 根据权利要求 1 的电介质层蚀刻溶液,
其中该电介质层蚀刻溶液还包含去离子水; 并且
其中该电介质层蚀刻溶液基本上由下列物质组成: 约 30~90% 体积的氧
20 化剂, 约 0.1~30% 体积的氧化物蚀刻剂, 及约 0.1~40% 体积的去离子水。
7. 根据权利要求 6 的电介质层蚀刻溶液,
其中所述氧化剂选自: H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HClO_2 , H_2O_2 ,
 NaOCl , ClO_2 , CH_3COOOH , O_3 , 及其混合物; 并且
其中所述氧化物蚀刻剂选自: HF , HBF_4 , NH_4F , 及其混合物。
- 25 8. 根据权利要求 6 的电介质层蚀刻溶液, 还包含按所述氧化剂和氧化
物蚀刻剂的总稀释体积计为约 0.05~10% 体积的表面活性剂。
9. 根据权利要求 1 的电介质层蚀刻溶液, 其中所述电介质层为碳掺杂
的氧化硅层。
10. 一种利用权利要求 1 的蚀刻溶液蚀刻低-k 电介质层的方法, 该方法
30 包括下列步骤:
提供其上形成有低-k 电介质层的晶片; 及

使该晶片的电介质层与所述蚀刻溶液接触。

11. 一种蚀刻低-k 电介质层的方法，该方法包括下列步骤：

提供其上至少形成有低-k 电介质层的晶片；及

5 使该晶片的电介质层与至少包含氧化剂和氧化物蚀刻剂的蚀刻溶液接触。

12. 根据权利要求 11 的方法，其中所述低-k 电介质层为碳掺杂的氧化硅层。

13. 根据权利要求 11 的方法，还包括向所述蚀刻溶液中加入表面活性剂以改善低-k 电介质层的润湿性的步骤。

10 14. 根据权利要求 11 的方法，其中所述氧化剂选自： H_3PO_4 ， HNO_3 ， H_2SO_4 ， HClO_4 ， HClO_2 ， H_2O_2 ， NaOCl ， ClO_2 ， CH_3COOOH ， O_3 ，及其混合物。

15 15. 根据权利要求 11 的方法，其中所述氧化物蚀刻剂选自： HF ， HBF_4 ， NH_4F ，及其混合物。

16. 一种由其上具有低-k 电介质层的可再利用的晶片制备晶片的方法，该方法包括下列步骤：利用权利要求 11 的低-k 电介质层蚀刻方法，从所述可再利用的晶片上完全除去低-k 电介质层。

17. 一种蚀刻基底上的低-k 电介质层的方法，该方法包括下列步骤：氧化该低-k 电介质层，形成氧化的低-k 电介质层；及基本上同时将该氧化的低-k 电介质层氟化成挥发性的氟化物。

18. 根据权利要求 17 的方法，其中所述氧化低-k 电介质层和将氧化的低-k 电介质层氟化，是通过单一的蚀刻溶液完成的。

19. 根据权利要求 18 的方法，其中所述蚀刻溶液基本上由下列物质组成：

25 有效比例的用于氧化低-k 电介质层的氧化剂；及

有效比例的用于将氧化的低-k 电介质层氟化成挥发性的氟化物，进而基本上完全从基底上除去低-k 电介质层的氧化物蚀刻剂。

20. 根据权利要求 19 的蚀刻低-k 电介质层的方法，

其中所述氧化剂选自： H_3PO_4 ， HNO_3 ， H_2SO_4 ， HClO_4 ， HClO_2 ， H_2O_2 ， NaOCl ， ClO_2 ， CH_3COOOH ， O_3 ，及其混合物；并且

其中所述氧化物蚀刻剂选自： HF ， HBF_4 ， NH_4F ，及其混合物。

21. 一种低-k 电介质层蚀刻溶液, 包含:
有效比例的用于氧化低-k 电介质层的氧化剂; 及
有效比例的用于除去氧化物的氧化物蚀刻剂,
其中该蚀刻溶液中氧化剂与氧化物蚀刻剂的体积比为约 1:1~900:1。
- 5 22. 根据权利要求 21 的低-k 电介质层蚀刻溶液,
其中所述氧化剂选自: H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HClO_2 , H_2O_2 ,
 NaOCl , ClO_2 , CH_3COOOH , O_3 , 及其混合物; 并且
其中所述氧化物蚀刻剂选自: HF , HBF_4 , NH_4F , 及其混合物。
23. 一种低-k 电介质层蚀刻溶液组合物, 包含:
- 10 约 30~90%体积的用于有效氧化低-k 电介质层的氧化剂;
约 0.1~30%体积的用于有效除去氧化物的氧化物蚀刻剂; 及
去离子水。

蚀刻溶液和除去低-K电介质层的方法

5

相关申请的交叉参考

根据 35 U.S.C. § 119, 该美国非-临时专利申请要求于 2004 年 11 月 10 日提交的韩国专利申请 2004-91503 的优先权, 其全部内容引入本发明中作为参考。

技术领域

10 本发明涉及半导体元件的制造, 更具体地, 本发明涉及蚀刻低-k 电介质层的蚀刻溶液, 及利用该蚀刻溶液蚀刻低-k 电介质层的方法。

背景技术

在半导体集成电路的制造工艺中, 常利用诸如 SiO_2 等绝缘材料进行电
15 隔离和电绝缘, 或者使构成半导体集成电路至少一部分的导电结构(如金属配线线路)与其它相邻的导电结构相绝缘。然而, 由于目前的半导体集成电路的制造工艺需要更高的集成度, 所以彼此纵横相邻的金属配线线路之间的距离正在逐渐地缩短。结果, 由彼此被 SiO_2 绝缘的相邻金属配线线路引起的耦合电容增加了。该耦合电容的增加反过来又导致半导体元件的速度降低和
20 串扰水平的增加。而且, 耦合电容的增加还增加了元件的功耗。

为了解决该问题, 需要更有效的利用介电常数比 SiO_2 低的低-k 介电材料使金属配线线路彼此电隔离和绝缘的方法。广泛地使用碳组分(包括碳本身)掺杂的 SiO_x 作为这种低-k 介电材料。在这种掺杂的 SiO_2 中, 至少部分与硅结合的氧原子被碳组分(如有机物基团, 包括碳本身)所替代。在下文中,
25 有机碳组分掺杂的氧化硅被称作有机-硅酸盐玻璃(OSG)。这种 OSG 材料通常是利用有机-硅烷和有机-硅氧烷通过化学气相沉积法形成的。

另一方面, 在现代的高性能半导体集成电路的制造工艺中, 为了控制工艺质量, 在特定工艺之后常进行各种测试过程, 并希望在测试后能够再利用该用于测试过程的晶片。具体地, 近来由于这些晶片直径的增加, 使得它们
30 更加昂贵, 所以节约成本的重要问题是能够再利用这些昂贵的晶片。

为了能够再利用晶片, 通常需要除去为了测试而形成于晶片上的薄膜。

这种薄膜的去除一般包括其中使用适当化学药品的湿法蚀刻法,或者其中使用浆料的化学机械抛光(CMP)法。然而,由于 CMP 法包括更复杂的工艺步骤,导致产率低于湿法蚀刻法,并且需要比湿法蚀刻法更困难的批量晶片处理,所以通常优选湿蚀刻法。

- 5 然而,众所周知,由硅-氧-碳形成的低-k 电介质层具有一般为疏水性的性质。因此,由于低-k 电介质层根本不能被去离子水所润湿,并且几乎不能被其它化学药品所湿法蚀刻,所以其上已经形成有低-k 的 OSG 介质层的测试晶片往往不能再利用,而只能废弃。

- 引入本文作为参考的授予 Lu 的 US 6693047 公开了一种其上形成有低-k
10 电介质层的晶片的再利用的方法。根据在 US 6693047 中所公开的方法,将其上形成有低-k 电介质层的晶片进行炉-氧化(furnace oxidized)或等离子体氧化,以除去碳组分。然后,利用氧化物薄膜湿法蚀刻溶液,除去薄膜的氧化部分。然而,在 US 6693047 中,由于氧化过程和湿法蚀刻过程是作为单独的工艺步骤进行的,所以这些过程的组合并不经济。而且,在 US 6693047
15 中,由于用炉氧化或等离子体氧化作为氧化方法,所以需要花费较长的时间来进行氧化,这对于经济操作和生产率都是不利的。因此,需要一种新的技术,以蚀刻测试晶片等上的低-k 的 OSG 或类似电介质层。

发明内容

- 20 因此,本发明的一般性目的是提供一种从晶片上除去低-k 电介质层(如 OSG 层)的蚀刻溶液和采用该蚀刻溶液的蚀刻方法。

 为了实现上述目的,根据本发明的实施方案提供一种用于除去低-k 电介质层的蚀刻溶液。就本发明来说,利用这种蚀刻溶液,通过实施单一步骤的蚀刻工艺,即可蚀刻低-k 电介质层。

- 25 根据本发明实施方案的低-k 电介质层的蚀刻溶液,包含有效比例的氧化剂和有效比例的氧化物蚀刻剂。据信,蚀刻溶液中的氧化剂氧化低-k 电介质层,形成 SiO_x 物质。另一方面,据信,氧化物蚀刻剂接着基本上同时除去(剥去) SiO_x 物质。

- 更具体地,根据本发明,当其上形成有 SiOC-基的低-k 电介质层的晶片
30 接触根据本发明的洗涤(蚀刻)溶液时,氧化和氟化连续地发生,使得低-k 电介质层有效并较迅速地晶片上除去。

已经发现的可采用本发明的蚀刻溶液和蚀刻方法的低-k 电介质层并不限于上述 OSG 电介质层。例如, 已经发现, 三甲硅烷(TMS) (可以商品名 BLACKDIAMONDTM 得到), 四甲基环四硅烷(TMCTS) (可以商品名 CoralTM 得到), 二甲基二甲氧硅烷(DMDMOS) (可以商品名 AuroraTM 得到), 氢硅倍半氧烷(hydrogen silsesquioxane) (HSG), 氟化聚亚芳基醚(FLARE), 干凝胶(Xerogel), 气凝胶(Aerogel), 聚对二甲苯(Parylene), 聚萘(Polynaphthalene), 可以商品名 SILKTM 得到的物质, MSQ, BCB, 聚酰亚胺(Polyimide), 特氟隆(Teflon), 及无定形的氟化碳均可用作低-k 电介质层, 且蚀刻效果优良。

例如, 如果低-k 电介质层为包含硅、氧和碳的电介质层(或者碳掺杂的氧化硅层, 在下文中称作 SiOC 电介质层), 那么确信氧化剂将把 SiOC 电介质层氧化成 SiO_x 物质, 并除去包含碳的有机物基团。另一方面, 在氧化物蚀刻剂将 SiO_x 氟化成挥发性物质如 SiF_w 和 H_ySiF_z (式中 w、y 和 z 为正整数) 进而有效地将其从晶片表面除去的步骤中, 氧化物蚀刻剂除去了 SiO_x 物质。

根据本发明实施方案, 为了提高一般为疏水性的低-k 电介质层如 OSG 层的润湿性, 本发明的蚀刻溶液还可以包含有效比例的表面活性剂。所选择的表面活性剂可以有效地将一般为疏水性的低-k 电介质层转变成一般为亲水性的低-k 电介质层。因此, 与不含表面活性剂的相似的蚀刻溶液相比, 包含表面活性剂的蚀刻溶液的蚀刻速度(etching ratio)会有利地增加。

用于本发明的低-k 电介质层蚀刻溶液的氧化剂不限于一种特定的物质。例如, 可以使用 H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HClO_2 , H_2O_2 , NaOCl , ClO_2 , CH_3COOOH (过乙酸: PAA), 及 O_3 , 或者其中的两种或多种的混合物作为氧化剂。对于本发明的某些实施方案, 优选 CH_3COOOH 作为氧化剂。

通过混合 CH_3COOH 与 H_2O_2 , 容易制得 CH_3COOOH , CH_3COOOH 作为试剂也相对便宜。

用于本发明的低-k 电介质层蚀刻溶液的氧化物蚀刻剂不限于一种特定的物质, 而相反其实例可以包括任何相容的氟化物基还原剂。可以使用 HF , HBF_4 , 及 NH_4F , 或者其中的两种或多种的混合物作为氟化物基还原剂。对于本发明的某些实施方案, 优选 HF 作为氧化物蚀刻剂。由于 HF 广泛地用于普通半导体的制造工艺, 所以 HF 一般可以容易地得到。

用于本发明的蚀刻溶液的表面活性剂可以选自非离子型表面活性剂和离子型表面活性剂。离子型表面活性剂包括阴离子型、阳离子型或两性表面

活性剂。阴离子型表面活性剂包括但不限于全氟烷基磺酸钾和胺全氟烷基磺酸盐。阳离子型表面活性剂包括但不限于氟化烷基季铵碘化物。两性表面活性剂包括但不限于含氟烷基磺酸盐和钠盐。非离子型表面活性剂包括氟化烷基烷氧基化, 氟化聚酯, 及由 Wako Chemical 公司出售的称为 NCW1002^R 的物质。

5 根据本发明实施方案, 提供一种利用本文中所定义的低-k 电介质层蚀刻溶液从半导体晶片上除去低-k 电介质层的方法。根据除去低-k 电介质层的方法之一, 通过将晶片在蚀刻溶液中浸渍有效的时间, 以使其上形成有低-k 电介质层的晶片与低-k 电介质层蚀刻溶液接触。当蚀刻溶液的温度升高至室温之上时, 蚀刻速度增加。例如, 根据本发明, 优选用于处理晶片的蚀刻溶液的温度为约 25~80℃。

附图说明

说明书包括附图以提供对本发明的进一步理解, 附图并入说明书中并构成说明书的一部分。附图图示说明了本发明示例性实施方案, 与说明书一起用于解释本发明的原理。在附图中:

图 1 利用方框图和相关的两步化学方程式来说明根据本发明的蚀刻 SiOC 电介质层的方法;

20 图 2A 至图 2C 按时间顺序给出了根据本发明处理的在不同浸渍时间的晶片的垂直扫描电镜(V-SEM)照片, 其中该晶片上形成有低-k 电介质层, 并在约 25℃下浸渍在根据本发明的蚀刻溶液中;

图 3 是晶片浸渍到根据本发明的低-k 电介质层蚀刻溶液中之前和之后的 FT-IR 光谱;

25 图 4A 和图 4B 将本发明的低-k 电介质层蚀刻溶液施加到其上形成低-k 电介质层的基底上之前和之后的接触角的测量结果; 及

图 5 至图 8 是图示下述实验例 1 至 4 的试验结果的曲线图。

具体实施方式

下面将参考附图更详细地描述本发明优选实施方案。然而, 将会理解本发明可以以不同形式实施而不应该看作是限制于本文中所提出的实施方案。相反, 提供这些实施方案以便公开将是彻底而完整的, 并且对于本领域的技

术人员来说将完全表达本发明的范围。

概括地讲,本发明涉及用于蚀刻半导体基底上的低-k 电介质层的蚀刻溶液,及利用它蚀刻低-k 电介质层的方法。具体地,本发明可以有效地用于从半导体晶片上除去 SiOC-基电介质层。根据本发明,低-k 电介质层的蚀刻包括利用本发明的蚀刻溶液,在低-k 电介质层上基本同时地进行氧化和氟化处理过程。为了进行氧化和氟化,使用有效比例的氧化剂和有效比例的氧化物蚀刻剂,以形成蚀刻溶液。氧化剂将低-k 电介质层氧化成 SiO_x 物质。同时,以例如氢化碳即 CH_x 物质的形式,从低-k 电介质层上除去实际上包括碳的有机物基团。氧化物蚀刻剂将作为氧化产物而形成的 SiO_x 物质氟化,以从晶片表面上除去(剥去) SiO_x 。蚀刻溶液中氧化剂和氧化物蚀刻剂的量(按体积百分比)可以根据要除去的低-k 电介质层及其它工艺参数而变化。

例如,蚀刻溶液中可以包含体积比为约 1:1~900:1 的氧化剂和氧化物蚀刻剂。更具体地,低-k 电介质层蚀刻溶液可以包含约 30~90%体积比例的氧化剂,并且它可以包含约 0.1~30%体积比例的氧化物蚀刻剂。

作为更具体的实例,本发明的低-k 电介质层蚀刻溶液可以包含约 30~90%体积的氧化剂,约 0.1~30%体积的氧化物蚀刻剂,及约 0.1~40%体积的去离子水。

另一方面,在本发明的包含表面活性剂的实施方案中,按氧化剂和氧化物蚀刻剂的总的稀释体积计,可以包含约 0.05~10%的表面活性剂。即,可以包含这样量的表面活性剂,使得氧化剂和氧化物蚀刻剂的总稀释体积与表面活性剂体积的比为约 100:0.05~10:1。在本说明书中如果没有具体提及,则表面活性剂的用量,按氧化剂和氧化物蚀刻剂的总的稀释体积计,为规定的百分数。

图 1 利用方框图和相关的化学方程式说明根据本发明的蚀刻 SiOC 电介质层的方法。参考图 1,将其上形成低-k 电介质层 SiOC 的硅晶片(Si)浸入到蚀刻溶液中,该蚀刻溶液包含作为氧化剂的 CH_3COOOH 和作为氧化物蚀刻剂的 HF。此时, SiOC 电介质层被氧化剂(如 CH_3COOOH)氧化成 SiO_x 物质,该 SiO_x 物质基本上立即被氧化物蚀刻剂(如 HF)氟化成挥发性组分如 SiF_4 和 H_2SiF_6 ,由此该挥发性组分被从硅(Si)晶片表面上剥去。

在本发明的实施方案中,可以使用 H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HClO_2 , H_2O_2 , NaOCl , ClO_2 , CH_3COOOH , O_3 , 及其混合物作为低-k 电介质层蚀刻

溶液的氧化剂组分。对于本发明的许多实施方案，优选 CH_3COOOH 作为氧化剂。通过混合 CH_3COOH 与 H_2O_2 容易得到 CH_3COOOH ，并且它相对便宜。可以用去离子水稀释 CH_3COOOH ，如稀释到约 15%，以便使用。

- 氧化物蚀刻剂可以包括，例如，氟化物基还原剂。可以使用 HF ， HBF_4 ，
5 NH_4F ，及其混合物作为该氟化物基还原剂。对于本发明的许多实施方案，
优选 HF 作为氧化物蚀刻剂。可以用去离子水稀释 HF ，如稀释到约 49%，
以便使用。在另一个实例中，可以使用 HF 和 NH_4F 的混合物(所谓的 BOE)
作为氟化物基还原剂。

(蚀刻溶液的制备)

- 10 通过下列步骤可以容易制得低-k 电介质层蚀刻溶液：制备上述氧化剂和
氧化物蚀刻剂组分，及将它们以适当比例彼此混合，得到具有所需的体积百
分数的溶液。此外，为了提高要处理的低-k 电介质层的水分特性(润湿性)，
可以加入表面活性剂组分，相对于氧化剂和氧化物蚀刻剂的总稀释体积，表
面活性剂用量一般按规定的百分数来计算。如果需要的话，可以控制表面活
15 性剂的加入量，以便不阻止或不当地干扰蚀刻。作为表面活性剂，可以使用
非离子型表面活性剂或离子型表面活性剂。作为离子型表面活性剂，可以使
用阴离子型、阳离子型或两性表面活性剂。

(低-k 电介质层的蚀刻)

- 当使用按上所述制得的蚀刻溶液时，可以通过单一处理工艺容易并迅速
20 地除去低-k 电介质层。仅通过使其上形成有低-k 电介质层的晶片与蚀刻溶液
接触，即可从晶片上除去低-k 电介质层。例如，在一种接触法中，蚀刻溶液
可以通过将晶片浸渍在装有蚀刻溶液的桶中与晶片接触。而且，为了提高蚀
刻速度，可以在将晶片浸入到蚀刻溶液中的同时，利用任何适宜的流体搅拌
方法搅拌蚀刻溶液。上述浸渍法可用于实施批量晶片处理工艺。然而，也可
25 能通过旋转法使蚀刻溶液与晶片接触。即，可以将晶片固定在旋转盘上，以
便将蚀刻溶液喷撒到晶片的表面上。该旋转法用于处理单个晶片，以节约使
用蚀刻溶液。

- 图 2A 至图 2C 按时间顺序给出了根据本发明处理的在不同浸渍时间的
晶片的垂直扫描电镜(V-SEM)照片，其中该晶片上形成有低-k 电介质层，并
30 在约 65°C 下浸渍在根据本发明的蚀刻溶液中。这里使用的蚀刻溶液基本上由
90%体积的用水稀释到 15%的 CH_3COOOH ，10%体积的用水稀释到 49%的

HF, 及按所使用的稀释的 CH_3COOOH 和稀释的 HF 的总体积计为 0.6% 体积的非离子型表面活性剂组成。在本实验中, 晶片最初具有形成于其上的厚度为约 5320 Å 的低-k 电介质层。为了开始本发明的处理方法, 将具有电介质层的晶片浸渍在蚀刻溶液中。图 2A 是晶片浸渍在蚀刻溶液中之前的 V-SEM 照片。图 2B 是将晶片在蚀刻溶液中浸渍 5 分钟之后的 V-SEM 照片。图 2C 是将晶片在蚀刻溶液中浸渍 8 分钟之后的 V-SEM 照片。

首先, 从图 2B 可以看出, 处理 5 分钟之后的低-k 电介质层比图 2A 的低-k 电介质层具有更多的孔, 而且还可以看出低-k 电介质层的厚度由 5320 Å 降低到 3651 Å。据信, 这是因为包括碳的有机物基团在低-k 电介质层被蚀刻溶液氧化时至少部分被除去。从图 2C 可以看出, 在处理仅 8 分钟后, 低-k 电介质层已经基本上完全从晶片表面上除去。

为了更好地说明上述低-k 电介质层蚀刻溶液的蚀刻性能, 测得在施加蚀刻溶液之前和之后晶片的 FT-IR 光谱。图 3 图示了在将晶片浸入到蚀刻溶液之前和之后的 FT-IR 光谱。如上所述, 在 65°C 下, 利用蚀刻溶液蚀刻 SiOC 基低-k 电介质层约 8 分钟, 该蚀刻溶液基本上由 90% 体积的用去离子水稀释到 15% 的 CH_3COOOH , 10% 体积的用去离子水稀释到 49% 的 HF, 及按稀释的 CH_3COOOH 和稀释的 HF 的总体积计, 0.6% 体积的非离子型表面活性剂组成。在图 3 中, 附图标记 P1 表示碳-氢键结构的峰, 附图标记 P2 和 P3 表示 Si- CH_3 键结构的峰, 附图标记 P4 表示 Si-O-Si 键结构的峰。在图 3 中, 光谱 1 表示在施加蚀刻溶液之前的 FT-IR 光谱, 光谱 2 表示在施加蚀刻溶液之后的 FT-IR 光谱。

参考图 3, 可见所有 P1、P2、P3 和 P4 峰都出现在光谱 1 中, 这表示在施加蚀刻溶液之前, 低-k 电介质层包含有机物基团, 该有机物基团包含碳。另一方面, 在光谱 2 中, 不存在 C-H 键结构的峰(由光谱 1 中的 P1 表示)和 Si- CH_3 键结构的峰(由光谱 1 中的 P2 和 P3 表示); 并且, 显著减少甚至几乎根本不出现 Si-O-Si 键结构的峰(由光谱 1 中的 P4 表示)。即, 通过由施加蚀刻溶液产生的低-k 电介质层化学结构的变化, 可见除去了包含碳的有机物基团, 显著减少了 SiO_x , 及基本上除去了低-k 电介质层。

为了更好地说明根据本发明的低-k 电介质层蚀刻溶液的性能, 在蚀刻溶液处理之前和之后测量了接触角。在 65°C 下, 将其上形成 SiOC 基低-k 电介质层的晶片浸入到低-k 电介质层蚀刻溶液中约 8 分钟, 该蚀刻溶液基本上由

90%体积的用去离子水稀释到 15%的 CH_3COOOH ，及 10%体积的用去离子水稀释到 49%的 HF 组成。图 4A 和 4B 图示了施加低-k 电介质层蚀刻溶液到其上形成 SiOC 基低-k 电介质层的基底之前和之后测量接触角的结果。如图 4A 所示，在施加蚀刻溶液之前，基底的接触角为约 85° 。然而，如图 4B 所示，在施加蚀刻溶液之后，基底的接触角为约 65° ，该接触角由处理前的 85° 充分减少。这表明已经从基底基本上除去了低-k 电介质层。

测量了根据本发明各个实施方案的具有各种组成的蚀刻溶液的蚀刻能力和效果。这些对比试验的结果示于图 5 至 8 中。在下文中要描述的所有实验中，蚀刻进行约 5 分钟。即，将其上形成 SiOC 基低-k 电介质层的晶片浸入到蚀刻溶液约 5 分钟。用去离子水将用于本实验的 CH_3COOOH 氧化剂稀释到 15%，并用去离子水将用于本实验的 HF 氧化物蚀刻剂稀释到 49%。在其中加入表面活性剂的实施方案中，按氧化剂和氧化物蚀刻剂的总稀释体积计，表面活性剂的量为规定值%体积。

(实验 1)

为了说明表面活性剂对蚀刻的影响，进行了实验 1。在本实验 1 中，为了检验它们在蚀刻低-k 电介质层中的效果，比较了根据本发明的两种蚀刻溶液的蚀刻速度。在第一种情况下，低-k 电介质层蚀刻溶液(第一蚀刻溶液)基本上由均被适当稀释的 90%体积的 CH_3COOOH 和 10%体积的 HF 组成。在第二种情况下，通过向第一蚀刻溶液中加入约 0.6%体积的非离子型表面活性剂，低-k 电介质层蚀刻溶液(第二蚀刻溶液)额外包含表面活性剂。分别在约 25°C 下测量蚀刻速度。图 5 图示说明了实验 1 的结果。参考图 5，可见第一蚀刻溶液(其不含表面活性剂)的蚀刻速度为约 $280 \text{ \AA}/\text{分钟}$ ，而第二蚀刻溶液(其包含表面活性剂)的蚀刻速度为约 $350 \text{ \AA}/\text{分钟}$ 。因而，与第一蚀刻溶液相比，第二蚀刻溶液(其包含表面活性剂)的蚀刻速度稍微增加。如前所述，向蚀刻溶液中加入表面活性剂增加了低-k 电介质层的润湿能力(润湿性)。

(实验 2)

为了比较基于包含在蚀刻溶液中氧化剂种类的根据本发明不同蚀刻溶液的蚀刻能力，进行了实验 2。在实验 2 中，测量并比较了包含 H_2O_2 作为氧化剂的蚀刻溶液(第三蚀刻溶液)和包含 CH_3COOOH (PAA)作为氧化剂的蚀刻溶液(第四蚀刻溶液)的蚀刻速度。与用于实验 1 的条件相似，在约 25°C 下进行蚀刻。第三蚀刻溶液基本上由 90%体积的 H_2O_2 ，10%体积的 HF ，及 0.6%

体积的表面活性剂组成, H_2O_2 和 HF 均被适当稀释。第四蚀刻溶液基本上由 90% 体积的 PAA, 10% 体积的 HF , 及 0.6% 体积的表面活性剂组成, PAA 和 HF 均被适当地稀释, 该第四蚀刻溶液与第二蚀刻溶液(上面实验 1)相似。实验 2 的结果示于图 6 中。

- 5 参考图 6, 可见第四蚀刻溶液(含有 PAA)的蚀刻速度为约 350 Å/分钟, 而第三蚀刻溶液(含有 H_2O_2)的蚀刻速度仅为约 40 Å/分钟。因而, 包含 CH_3COOOH 作为氧化剂的第四蚀刻溶液比利用 H_2O_2 作为氧化剂的第三蚀刻溶液具有更高的蚀刻能力。相信该差别的解释在于 CH_3COOOH 具有比 H_2O_2 更高的氧化电位。

10 (实验 3)

- 为了说明包含在蚀刻溶液中的氧化物蚀刻剂的量, 具体为 HF 的量, 对蚀刻效果的影响, 进行实验 3。将包含 10% 体积 HF 的蚀刻溶液(第五蚀刻溶液)与包含 20% 体积 HF 的蚀刻溶液(第六蚀刻溶液)进行比较。第五蚀刻溶液基本上由 90% 体积的 CH_3COOOH , 10% 体积的 HF , 及 0.6% 体积的表面活性剂组成, CH_3COOOH 和 HF 均被适当地稀释, 该第五蚀刻溶液与第二蚀刻溶液(上面实验 1)相似。第六蚀刻溶液基本上由 80% 体积的 CH_3COOOH , 20% 体积的 HF , 及 0.6% 体积的表面活性剂组成, CH_3COOOH 和 HF 均被适当地稀释。在约 25°C 和约 65°C 下进行实验 3。实验 3 的结果示于图 7 中。在图 7 中, 使用符号 ◆(空心的小正方形)表示第五蚀刻溶液的蚀刻速度, 使用符号 ■(填满的小正方形)表示第六蚀刻溶液的蚀刻速度。
- 15
- 20

 参考图 7, 注意到蚀刻速度随着蚀刻溶液中 HF 的量(%体积)的增加而增加。然而同时, 随着蚀刻温度增加, 两种蚀刻溶液的蚀刻速度差没有较大地改变, 即, 每种溶液的蚀刻速度以大约相同的速度随着温度增加而增加。

 (实验 4)

- 25 为了说明本发明蚀刻溶液的蚀刻速度根据处理温度的变化, 进行了实验 4。在实验 4 中, 在各个处理温度下, 测量了蚀刻溶液(第七蚀刻溶液)的蚀刻速度, 该蚀刻溶液基本上由均被适当稀释的 90% 体积的 CH_3COOOH 和 10% 体积的 HF 组成。图 8 图示说明了实验 4 的结果。

 参考图 8, 可见随着蚀刻溶液温度(处理温度)的增加, 蚀刻速度增加。

- 30 对本领域的技术人员来说将显而易见, 参考上述各个实验的结果, 可以制得根据本发明具有各种组成并具有适当蚀刻特性的蚀刻溶液。

如上所述,根据本发明,通过单一和相对迅速而且便宜的方法,可能容易地从硅基底上除去低-k 电介质层,因此,可能再利用用于测试的昂贵晶片。

5 尽管已经参考其优选实施方案具体说明和描述了本发明,但是本领域的技术人员将会理解其中可以进行各种形式和细节上的改变,而不脱离由所附的权利要求书所界定的本发明的精神和范围。例如,本发明的蚀刻溶液还可以有效地应用于在半导体元件制备过程中选择性地除去低-k 电介质层的方法。例如,为了延伸形成在用于形成配线的低-k 电介质层中的沟槽,可以使用根据本发明的蚀刻溶液。在此情况下,配线的宽度稍微增加,从而可以减小配线的电阻。

10 如上所述,根据本发明,通过单一方法可能容易地除去低-k 电介质层。

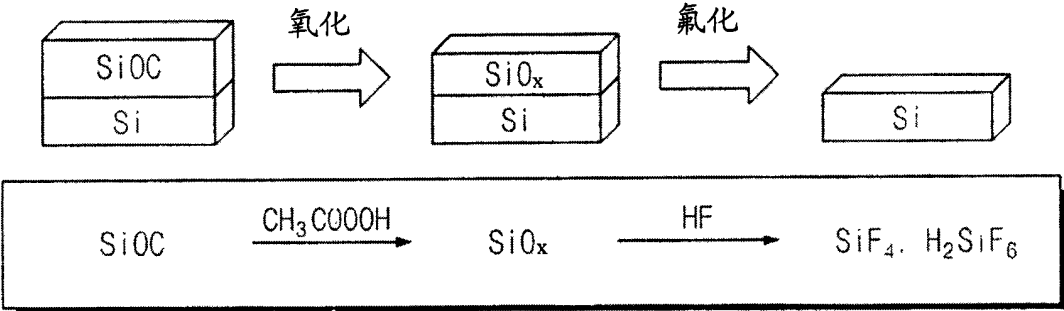


图 1

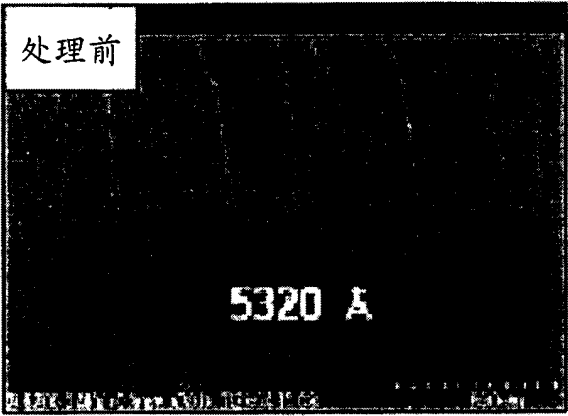


图 2A

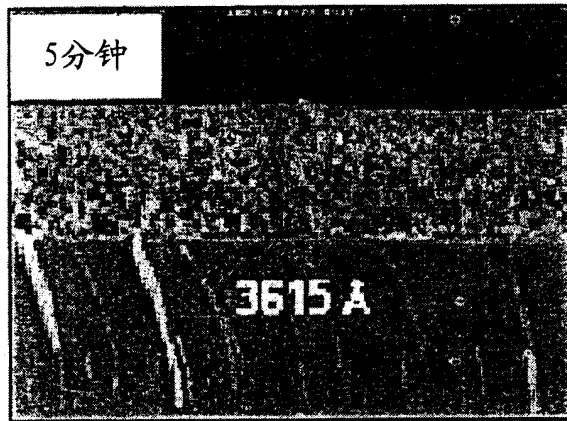


图 2B

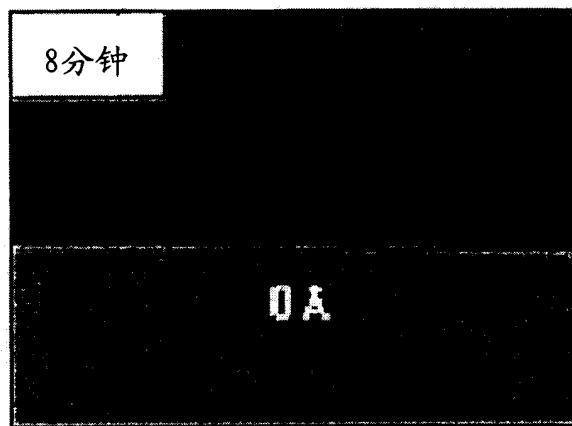


图 2C

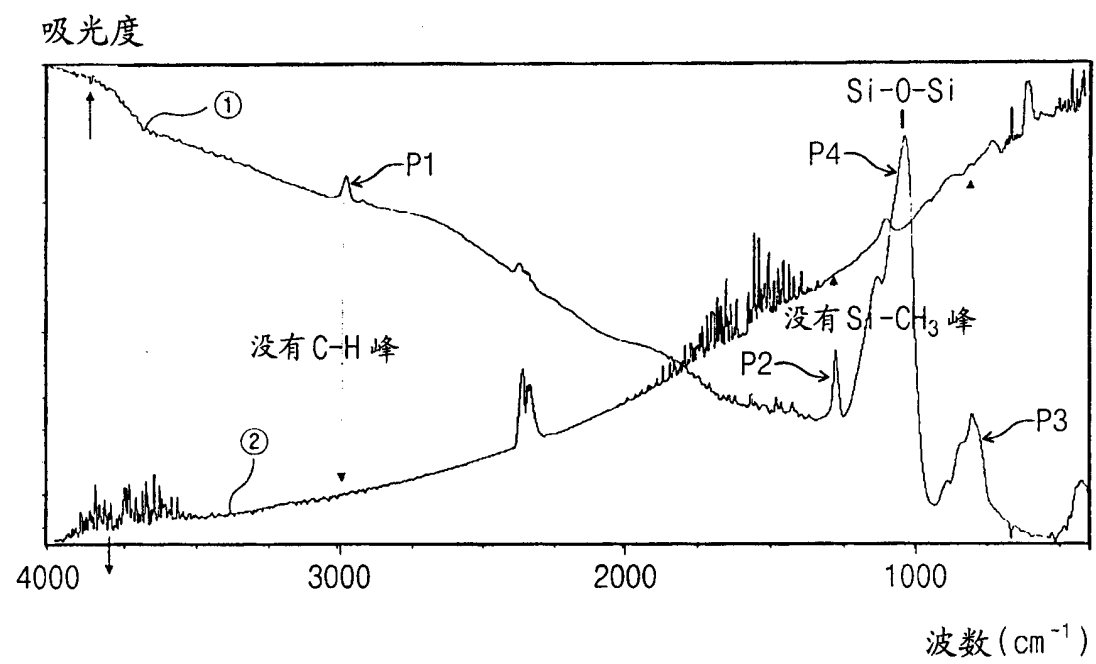


图 3

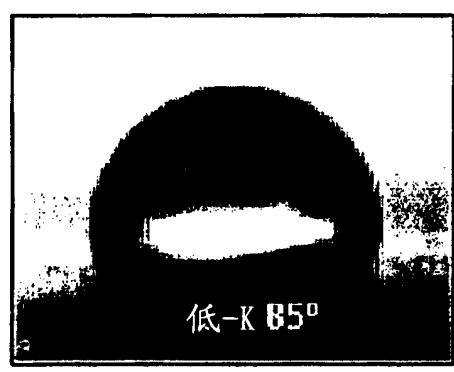


图 4A

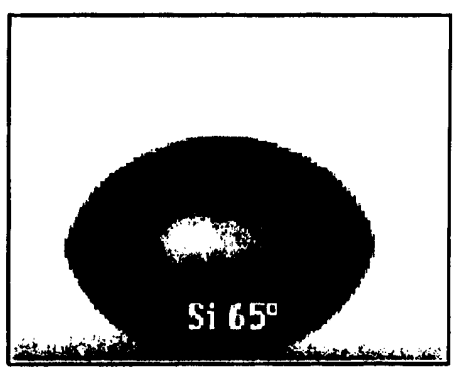


图 4B

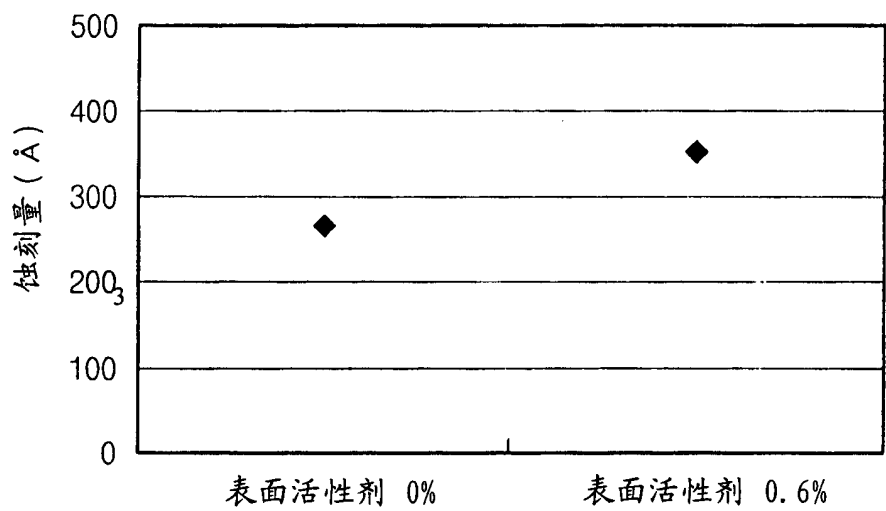


图 5

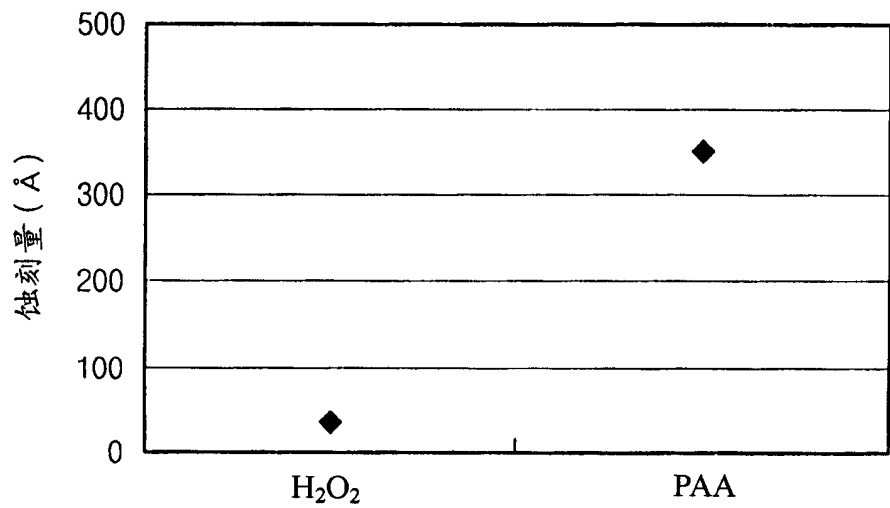


图 6

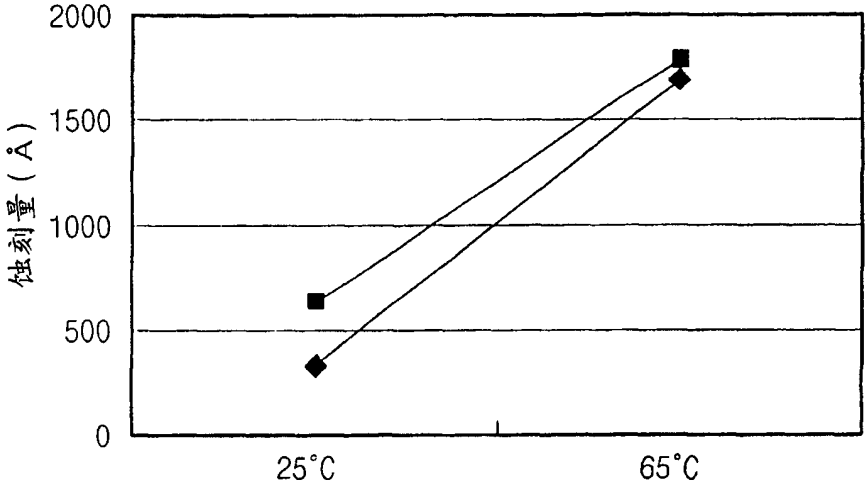


图 7

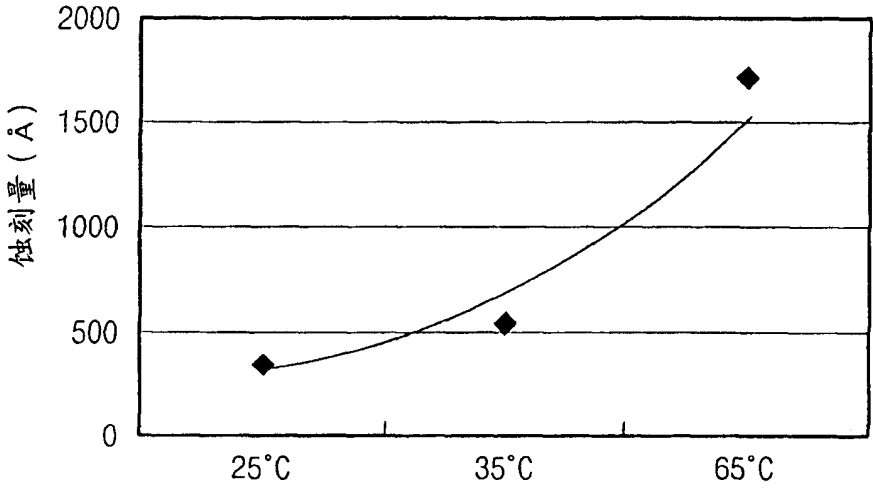


图 8