

文章编号: 1007 - 4252(2020)04 - 0004 - 244

集成电路铝制程刻蚀后清洗液技术原理与性能提升

冯黎^{1,*}, 蒋闯²

- (1. 上海新微技术研发中心有限公司, 上海 201800;
2. 上海新阳集成电路材料股份有限公司, 上海 201616)

摘要: 集成电路材料是集成电路产业发展的基础, 集成电路材料国产化是我国集成电路产业发展的重要保障。其中湿化学品为集成电路材料的关键材料之一, 新阳作为国产集成电路材料中的代表型企业, 成功将铝制程刻蚀后清洗液 SYS9070 推进至国内领先制造商实现量产。本文主要介绍了铝制程刻蚀后清洗液的工艺原理、技术难点及产品工艺表现, 最后总结了攻克该技术对中国集成电路产业链的进一步升级和完善的意义。

关键词: 集成电路; 清洗液; 湿化学品; 刻蚀率

中图分类号: TN04/TN47

文献标志码: A

The Theory and Improved Performance of Post Etch Polymer Remover

FENG Li^{1,*}, JANG Chuang²

- (1. Shanghai Industrial μ Technology Research Institute Co., Ltd, Shanghai 201800, China;
2. Shanghai Sinyang Semiconductor Materials Co., Ltd, Shanghai 201600, China;)

Abstract: Semiconductor materials are the cornerstone of the IC industry, and localization of semiconductor materials is the key to ensuring the fast and healthy growth for the IC industry in China. And wet chemicals are critical to the semiconductor industry. As a leading domestic wet chemical provider, Sinyang has successfully provided post etch polymer remover SYS9070 for leading semiconductor manufacture company in mass production. This article introduces principles of the manufacturing process, product performance of post etch polymer remover SYS9070, and summarizes the significance of overcoming the technological challenges.

Key words: Semiconductor; Polymer Remover; Wet Chemicals; Etching Rate.

0 引言

集成电路材料是集成电路产业发展的基础, 其

融合了当代众多学科的先进成果。近年来, 全球每年约 500 亿美元的集成电路材料, 支撑了全球每年

收稿日期: 2020-05-21; 修订日期: 2020-06-23

作者简介: 冯黎 (1972-), 女, 上海, 硕士, 现任上海新微技术研发中心有限公司副总经理, 有 20 年集成电路领域技术与管理经验, 曾任职于东京电子与上海新阳 (E-mail: flora.feng@sitrigroup.com); 蒋闯 (1985-), 男, 上海, 硕士, 长期从事于集成电路材料干法刻蚀后清洗研发工作。

超过 4000 亿美元的集成电路产业。近十几年集成电路发展显示,制造技术每前进两个技术节点就会引进新的材料或采用新的结构,形成新一代工艺技术。

集成电路材料国产化是国产集成电路产业发展的重要保障。近年来在国家科技重大专项以及各级政府集成电路专项的支持下,我国集成电路中高端材料的研发和产业化取得了一个接着一个突破,不断提升集成电路材料的国产化率指标。

集成电路材料主要分为八类,包括衬底材料、掩模版、光刻胶、光刻胶配套材料、抛光材料、电子气体、靶材和蒸发材料、湿化学品等。其中湿化学品占比约 9%,是集成电路制造的关键材料,对集成电路的性能与良率起到至关重要的作用。

铝制程所需蚀刻后残余物清洗液作为一种重要湿化学品在集成电路制造后段金属互连中的作用极为关键,需要在铝布线的基板、形成金属布线和层间膜的基板防腐蚀、防损坏性能与光刻胶膜、灰化处理残渣物的清洗性达到良好的平衡。上海新阳在清洗液这一技术分支中投入了较多的研发力量,已开发出铝制程所需蚀刻后残余物清洗液 SYS9070 系列,成功进入领先制造企业实现量产。

1 铝制程所需蚀刻后残余物清洗液主要生产公司与技术市场状况

当前集成电路生产所采用的铝制程所需蚀刻后残余物清洗液生产企业和产品主要有美国陶氏杜邦公司(DOW/DUPONT)的 EKC270/270T 和美国空气产品公司(AIR PRODUCT,现为德国 MERCK)的 ACT940,国内主要有上海新阳 SYS9070 和上海安集 ICS9000。

美国陶氏杜邦公司是世界上主要的生产集成电路成型加工所用化学品的公司,在先进集成电路铝制程方面目前属于主导地位,最先开发出铝制程所需蚀刻后残余物清洗液 EKC270/EKC270T。该产品适用于铝互连的残留物的去除主要采用基于胺的化学试剂,这类产品一般包含羟胺、有机溶剂、缓蚀剂及水等。美国空气产品公司是世界上主要的生产集成电路成型加工所用化学品的公司,气体公司已开发出铝制程所需蚀刻后残余物清洗液 ACT940。ACT940 为气体公司早期开发出的碱性清洗液,在

市场也有广泛应用。

新阳集成电路在清洗液这一技术分支中投入了较多的研发力量,目前公司开发出铝制程所需蚀刻后残余物清洗液 SYS9070 系列占据市场较大份额。目前公司的清洗液领域具备着很强的发展潜力。

2 铝制程所需蚀刻后残余物清洗液的主要工艺原理与工艺难点

为平衡清洁效果与抗腐蚀能力,目前集成电路制造所采用的蚀刻后残余物清洗液产品一般包含羟胺、有机溶剂、缓蚀剂及水等。羟胺与含有金属、碳、氧等元素的聚合物发生反应使得聚合物分子链断裂成的小分子,然后产品中的其它胺类化合物与其中的一些小分子反应,形成溶解于清洗液的物质。其它一些含有金属元素的小分子与酚类化合物发生络合作用,从而使得这些小分子溶解于清洗液中。该体系中的水提供质子,提高了羟胺的反应活性。其主要工艺原理如图 1 所示。

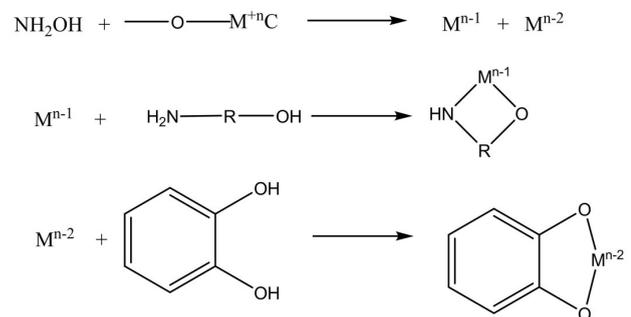


图 1 蚀刻后残余物清洗液清洗原理

Fig. 1 Mass removing principle of residue after etching

由于该清洁剂主要用于集成电路制造后段铝互连制程,因此易于在特定条件下发生电化学反应,产生电迁移造成金属连线断路等问题。研究表明,蚀刻后残余物清洗液的配方与工艺条件会极大影响产品的可靠性硅片级电迁移测试项目 WLR Iso-EM (Wafer Level Reliability Isothermal Electro-Migration)。

由于其工艺特殊性与对产品可靠性的重要程度,蚀刻后残余物清洗液的工艺基本要求为:

- 1) 优异的清洗能力
- 2) 较宽的工艺窗口
- 3) 对介质层(铝、钛、氮化钛、钨、poly 等)优异

的兼容性

4) 优异的润湿性, 以实现高深宽比 VIA 的清洗

5) 可避免电化学腐蚀产生(避免由电位差导致的腐蚀, 如铝与铜之间, 钨与铝之间的电位腐蚀, 从而引起的腐蚀坑, 甚至器件失效等问题)

6) 较长的产品寿命

7) 高纯高净

3 新阳 SYS9070 产品在集成电路制造中的工艺测试结果

新阳 SYS9070 是基于羟胺, 辅以胺、水及其他添加剂的铝互连制程刻蚀后清洗液。新阳 SYS9070 的产品主要参数同主流基准的产品比较如表 1 所示。从相互对照的结果可以看出新阳 SYS9070 的主要产品指标如颗粒度与金属含量均优于或等同于业界主流产品指标。

新阳 SYS9070 与业界当前主流产品在产品工艺性能及供应物流方面的表现如表 2 所示。新阳 SYS9070 在刻蚀率、铝保护及清洗能力等工艺重要指标上达到与主流产品相同的效果, 在产品寿命与供应物流方面均优于主流产品。

表 1 新阳 SYS9070 与业界基准产品的主要参数对比

Table 1 The main parameter comparison of SYS9070 and industry products

Item	Unit	SYS9070	Baseline
Appearance	-	Reddish brown liquid	Reddish brown liquid
Density (25°C)	g/cm ³	1.078±0.005	1.072±0.005
pH(10% solution)	-	9.5-11.5	9.5-11.5
Particles(>0.5μm)	cts/ml	<10	<100
Particles(>0.3μm)	cts/ml	<100	-
Particles(>0.2μm)	cts/ml	<200	-
Ag(Silver)	ppb	<40	<50
Al(Aluminum)	ppb	<40	<100
Ca(Calcium)	ppb	<40	<50
Cd(Cadmium)	ppb	<40	<50
Cr(Chromium)	ppb	<40	<50
Cu(Copper)	ppb	<40	<50
Fe(Iron)	ppb	<40	<50
K(Potassium)	ppb	<40	<50
Li(Lithium)	ppb	<40	<50
Mg(Magnesium)	ppb	<40	<50
Mn(Manganese)	ppb	<40	<50
Na(Sodium)	ppb	<40	<50
Ni(Nickel)	ppb	<40	<50
Pb(Lead)	ppb	<40	<100
Zn(Zinc)	ppb	<40	<100

表 2 新阳 SYS9070 与业界基准产品主要性能指标对比

Table 2 The main performance comparison of SYS9070 and industry products

Items	SYS9070	Baseline	SYS9070 advantages
Formulation	Ammonia, HDA, inhibitor, additive, DIW $\leq 30\%$	Ammonia, HDA, inhibitor, additive, DIW $\leq 30\%$	1. Local materials 2. Lower cost 3. Longer life time
Viscosity (mPa. s@25C)	10.4	12.1	
pH value (25C)	9.5-11.5	9.5-11.5	
Al protection	Protected by amine and inhibitor ER 0.86A/min	Protected by amine ER 1.13A/min	1. No galvanic corrosion
Film compatible	Ti 0.54A/min TiN 0.13A/min FSG 0.36A/min SION 0.52A/min	Ti 0.62/min TiN 0.23A/min FSG 0.24A/min SION 0.62A/min	1. Film etch rate is comparable
Post etch residue removal ability	Strong	Strong	1. Better remove performance
Place of production	shanghai	Japan/USA	1. Delivery in-time and safe

3.1 新阳 SYS9070 主要工艺应用场景清洗缺陷测试结果

新阳 SYS9070 清洗液的离线测试采用 200mm 酸槽机器 (清洗槽容积为 40 升,清洗方式为浸渍,工艺温度为 70 度),测试结果如图 2 和图 3 所示。图 2 中分别显示了新阳 SYS9070 清洗液在三种主要应用场景①金属刻蚀后清洗 (Metal Layer)、②通孔刻蚀后清洗 (VIA Layer)、③钝化层刻蚀后清洗 (PAD Layer) 的清洗结果显微照片,结果显示新阳 SYS9070 清洗液清洗后的效果达到工艺需求,无异物残留且无金属腐蚀缺陷出现。图 3 显示了上述三种应用场景中新阳 SYS9070 清洗液在清洗前后的微观图片对比,结果更清楚的表现了新阳 SYS907 清洗液出色的清洗能力与优异的金属抗腐蚀能力。

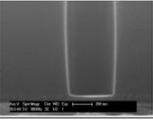
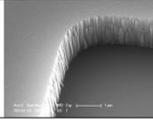
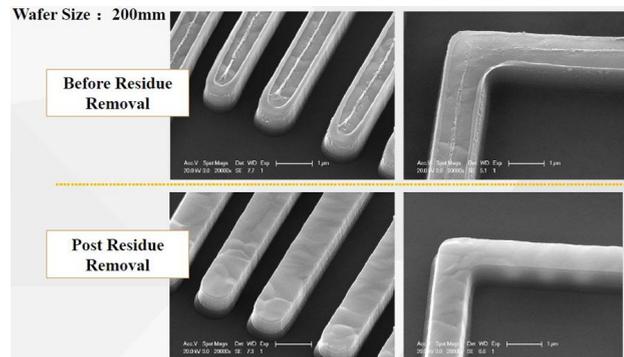
Sample Wafer	Metal layer	VIA layer	PAD Layer
step	post etch clean	post etch clean	post etch clean
SEM			
SYS9070 process	70°C	70°C	70°C

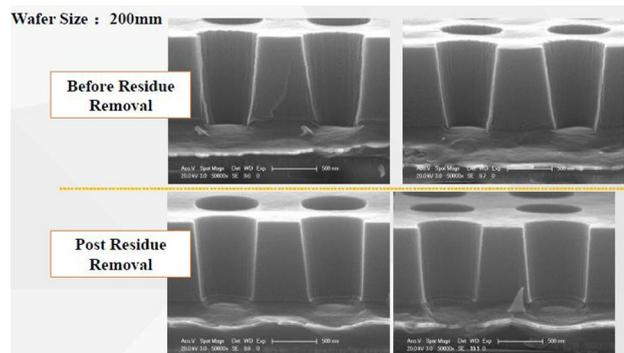
图 2 新阳 SYS9070 清洗液在三种主要应用场景的测试结果

Fig. 2 The Testing results of SYS9070 in three applications

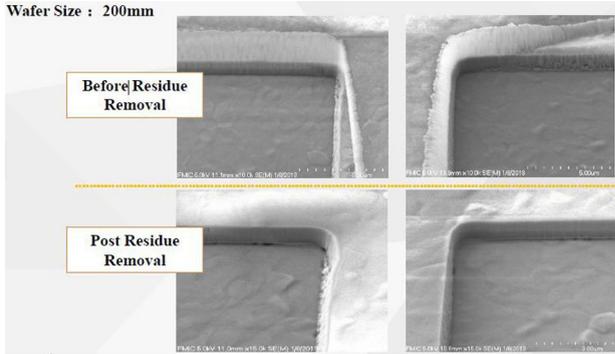
①金属刻蚀后清洗 (Metal Layer) ②通孔刻蚀后清洗 (VIA Layer) ③钝化层刻蚀后清洗 (PAD Layer)



(a) 新阳 SYS9070 清洗液在金属刻蚀后清洗的测试结果



(b) 新阳 SYS9070 清洗液在通孔刻蚀后清洗的测试结果



(c)新阳 SYS9070 清洗液在钝化层刻蚀后清洗的测试结果
图 3 新阳 SYS9070 清洗液在三种主要应用场景工艺前后对照结果

Fig. 3 The comparison of SYS9070 in three applications

3.2 新阳 SYS9070 刻蚀率测试结果

对不同材料的刻蚀率可以模拟在应用场景中新阳 SYS9070 对不同材料的腐蚀能力,从而反映产品基底材质在刻蚀后清洗工艺中避免受到腐蚀的能力。

新阳实验室测试了新阳 SYS9070 针对常用材料基底的刻蚀率,结果如表 3 所示。可见新阳 SYS9070 对常见基底材料的刻蚀率远超工艺需求,体现了其出色的抗腐蚀能力。表 4 列举了新阳 SYS9070 在客户端离线测试与产品测试结果。离线测试颗粒缺陷与刻蚀率达到业界需求标准,产品测试结果如产品缺陷检测、电性、良率以及可靠性等测试项目均达到客户需求。

表 3 新阳 SYS9070 对常见材质的刻蚀率测试结果

Table 3 The testing results of SYS9070 etching rate with common materials

Corrosion Rate($\text{\AA}/\text{min}$)@ 70 $^{\circ}\text{C}$ 30min									
Film	Al	W	TiN	Ti	U-Poly	BPSG	SOG	OXIDE	PESiN
Thickness(\AA)	12000	1000	1000	1000	6000	3000	2000	4000	2000
Corrosion Rate($\text{\AA}/\text{min}$)	< 1.5	<1.5	<0.05	<1.0	<0.2	<1.5	<1	<1.5	< 0.3
SPEC($\text{\AA}/\text{min}$)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5

表 4 新阳 SYS9070 在制造商客户端产品测试结果

Table 4 The product testing results of SYS9070 in the manufacturer

Item	SPEC	Result
>0.2 μm and >1 μm particle	<10pcs	PASS
Ai/Ti/TiN/W/Upoly/FSG/SiN/SiON	<5 $\text{\AA}/\text{min}$	PASS
Inline Defect	No surface particle No Water Mark	PASS
Final WAT	Comparable with Baseline	PASS
EM	Comparable with Baseline	PASS
CP yield	Comparable with Baseline	PASS
Bond ability test	Comparable with Baseline	PASS

3.3 新阳 SYS9070 产品寿命测试

制造成本与生产管理要求清洗液需要尽可能提高其使用寿命。清洗液中 HDA 与水分占比可以较好的反映产品寿命,随着清洗液清洗产品批次数增多,清洗液中主要组分 HDA 占比将逐渐变低。图 4 显示了新阳 SYS9070 与业界主流基准产品的 HDA 占比随使用批次变化的对比,新阳 SYS9070 相较于

同类产品略高,显示了其优秀的使用寿命。图 5 针对水分占比对新阳 SYS9070 与同类主流产品作了对比,结果显示水占比指标随着使用批次增加两者基本持平。

HDA Trend across bath life

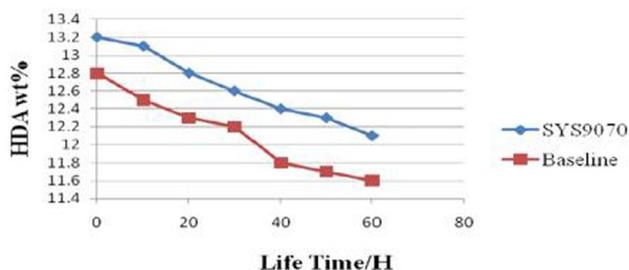


图4 新阳 SYS9070 清洗液与基准产品 HAD 占比随使用批次变化对照结果

Fig. 4 The proportions of SYS9070 and HAD

H2O Trend across bath life

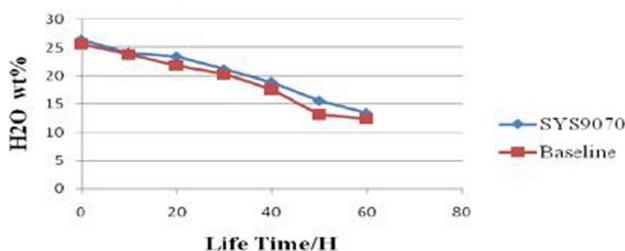


图5 新阳 SYS9070 清洗液与基准产品水分占比随使用批次变化对照结果

Fig. 5 The proportions of SYS9070 and H₂O

4 新阳 SYS9070 产品研发应用中的技术难点攻关

集成电路铝制程刻蚀后清洗液主要用于集成电路制造后段工艺金属互连刻蚀后的清洗工艺,同制造工艺前段相比需要综合考虑金属保护、润湿性等诸多要素,因此铝制程刻蚀后清洗液开发技术难点多,研发周期长。

4.1 颗粒度增多导致的缺陷

由于清洗液颗粒表面有电性,易于由小颗粒积聚为大颗粒,引起颗粒异常增高。针对之一原因的解决方案为在清洗液中加入分散剂,提高溶液的溶解性,以分散聚合物从而降低颗粒缺陷。

由于聚合物剥离后在溶液不能完全溶解致使颗粒异常增高。针对这一原因的解决方案为通过调整配方提高清洗液聚合物溶解能力,使剥离后的聚合物在清洗液中完全溶解。

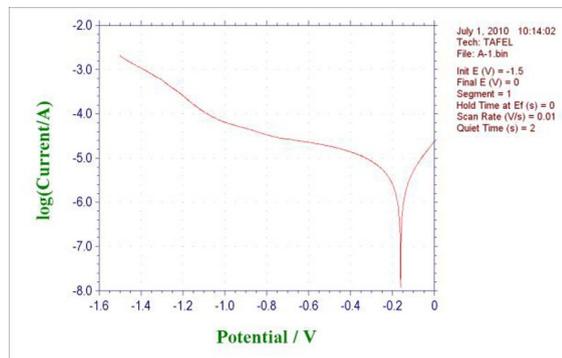
由于溶液本身的颗粒导致缺陷。这一原因的解决方案为通过逐层过滤工艺,降低溶液自身颗粒。

4.2 清洗液寿命的提升

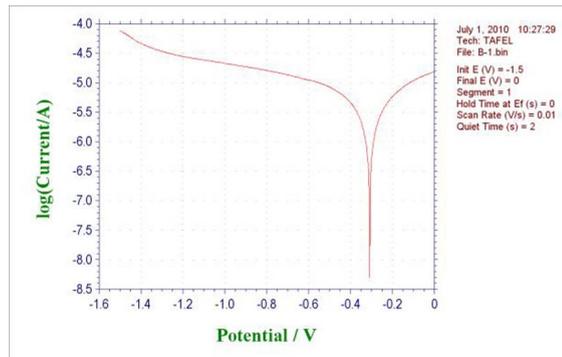
清洗液的寿命主要取决于清洗设备槽体的密闭性、产品聚合物的严重程度以及清洗液的成分组成等因素。上海新阳 SYS9070 主要通过产品配方优化调整,在羟胺、水、氨、缓蚀剂等因子间寻找综合平衡点,通过不断优化从而使得上海新阳 SYS9070 的使用寿命在国内领先制造商量产测试可达 40-60 小时,略高于业界主流领先供应商。

4.3 电偶腐蚀问题

为解决电偶腐蚀问题,上海新阳在研发中探索出一套基于电化学研究抗蚀剂的方法。该方法通过特制的铝电极在外加电流作用下的电流-阳极极化曲线的关系进行抗蚀剂的筛选研究。图 6(a) 显示了未加抗蚀剂的清洗液腐蚀能力较高,以致在阳极极化部分电流密度较大,因此对铝的腐蚀性较强。加入抗蚀剂 A 以后,阳极极化部分电流密度有所减小,对铝的腐蚀性降低,结果如图 6(b) 所示,从而达到降低电偶腐蚀的效果。



(a) 未加抗蚀剂



(b) 加入抗蚀剂

图6 新阳特制的铝电极在外加电流作用下的电流-阳极极化曲线

Fig. 6 Current anodic polarization curve of xinyang characteristic aluminum electrode under applied current

4.4 铝腐蚀

清洗液在生产过程中对铝金属的腐蚀性是重要质量指标之一。为降低其铝腐蚀性,上海新阳 SYS9070 通过加入芳香族化合物,如可与硫系耐蚀剂发生协同效应的酚类,有效的抑制了高 k 栅介质的腐蚀,从而提高器件的可靠性。在缓蚀剂中添加多个组分的物质相比只添加硫系耐蚀剂所表现出来的效率高。值得注意的是所得到的效率并非简单叠加,需要不断研发测试寻找最佳优化方案。研究发现该类缓蚀剂的效率随着富电子芳香分子浓度的提高、在缓蚀剂中浸泡时间的增长以及氧气含量的增加而增强。芳香族化合物中的 π 电子、超高分子量的烷烃链以及通常的取代基团均可提高缓蚀剂的效率,其中自由电子对是最佳的影响因素,基团所在的位置亦为重要的影响因素。该类化合物本身具有良好的水溶性,因此在清洗工艺完毕后可以用水或其它冲洗介质从基质上冲洗掉以减少污染和缺陷。

4.5 润湿性能

随着集成电路制造技术尺寸的缩小,对于光刻胶膜和灰化后的残渣物的清洗要求愈加严格,因此要求清洗液具备更高的润湿能力。干法蚀刻清洗液一般通过加入表面活性剂,起到降低干法蚀刻后残留物与基板的表面张力,但是其气泡性会造成干法蚀刻清洗液产生泡沫造成基板不易彻底清洗。因此表面活性剂的选择不仅需要提高表面张力的均衡性,同时需要提高残留物的剥离性能,使得残留物的剥离更加完全、快速和彻底。上海新阳 SYS9070 通过调节清洗组合的粘度,改良对清洗对象的润湿性,对残渣物的除去性,以及对基板和绝缘膜等的防腐蚀性,从而解决润湿性问题。

5 结论与展望

上海新阳 SYS9070 通过不断产品优化与上下

游合作,通过产品优异的性能与出色的产品寿命,最终成为国内领先晶圆制造商铝制程刻蚀后清洗液第一供应商。本文主要介绍了铝制程刻蚀后清洗液的工艺原理、技术要点和完善过程。上海新阳 SYS9070 的离线测试和产品测试结果表明其经过改进后的产品性能符合集成电路生产需求,从而成功进入国内领先晶圆制造商供应链。

该集成电路湿化学品材料对提高国产集成电路材料的本土化水平具有重要意义。上海新阳实现产品和技术升级,从中低端的封装测试领域的电子材料提升到中高端的晶圆制造领域的核心工艺材料,并将在高端产品布局延展。集成电路制造商获得了国产化替代材料,获得了更好的议价能力,以及与材料商的携手研发有利于提高工艺水平提升器件性能。同时中国集成电路产业链得到进一步升级和完善,产业链更加安全可控。中国集成电路材料和原材料公司不断实现产品升级和技术改造,必将更好的服务与推动未来中国集成电路的持续发展。

参考文献:

- [1]王龙兴. 全球半导体材料市场分析[J]. 集成电路应用, 2019, 36(01):7-10+15.
- [2]彭利. 湿法后道清洗药液及设备的研究[J]. 中国新通信, 2016, 18(006):129-129, 130.
- [3]彭洪修, 刘兵, 陈东强. 集成电路后段光刻胶去除技术进展[J]. 集成电路应用, 2018, 035(007):29-32.
- [4]Yaw S. Obeng, R. S. Raghavan. Back End, Chemical Cleaning in Integrated Circuit Fabrication: A Tutorial [M]. MRS Symposium Proceedings, 1997:477.
- [5]Sung Bea Kim, Hyeongtag Jeon. Characteristics of the Post-Etch Polymer Residues Formed at the Via Hole and Polymer Removal Using a Semi-Aqueous Stripper [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2006, 49(05):1991-1997.
- [6]张文杰, 易万兵, 吴瑾. 铝互连线的电迁移问题及超深亚微米技术下的挑战[J]. 物理学报, 2006(10):447-457.