201945529

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201945529 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：108114402 (22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 04 月 25 日

(51)Int. Cl.： *C11D1/34 (2006.01)* *C11D1/78 (2006.01)*
C11D3/04 (2006.01) *C11D3/20 (2006.01)*
C23F1/16 (2006.01) *H01L21/306 (2006.01)*

(30)優先權：2018/04/27 日本 2018-086438

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)
日本

(72)發明人：尾家俊行 OIE, TOSHIYUKI (JP) ；菊永孝裕 KIKUNAGA, TAKAHIRO (JP) ；堀田明伸 HORITA, AKINOBU (JP) ；山田健二 YAMADA, KENJI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 27 頁

(54)名稱

水性組成物及使用此組成物之清洗方法

(57)摘要

根據本發明可提供一種水性組成物，包含：

(A)以組成物總量基準計為 0.0001~10 質量%之選自於 C_{4-13} 烷基膦酸、C_{4-13} 烷基膦酸酯、C_{4-13} 烷基磷酸、及它們的鹽中之 1 種以上之化合物，及

(B)以組成物總量基準計為 0.0001~50 質量%之除 C_{4-13} 烷基膦酸與 C_{4-13} 烷基膦酸酯與 C_{4-13} 烷基磷酸以外之酸或其鹽。

【發明說明書】

【中文發明名稱】　水性組成物及使用此組成物之清洗方法

【技術領域】

【0001】

本發明關於水性組成物及使用此組成物之清洗方法，例如關於電子器件(例如半導體元件)之製造步驟中所使用的清洗用組成物、及使用此組成物之清洗方法。

【先前技術】

【0002】

如半導體元件等，在製造電子器件的過程中形成半導體積體電路時，通常會採用乾蝕刻步驟。在該乾蝕刻步驟中，會產生乾蝕刻殘渣(鋯系殘渣、鈦系殘渣、聚合物殘渣等)，而必須將其去除。用以去除該乾蝕刻殘渣之清洗劑宜為不會對係成為清洗對象之半導體積體電路所使用的配線用金屬材料(例如：銅、鈦、鈷、鎢等)造成不良影響(例如侵蝕)。

考慮如此的觀點，已開發出各種清洗劑。例如日本特表2013-533631號公報(專利文獻1)、日本特開2016-171294號公報(專利文獻2)、日本特開2006-83376號公報(專利文獻3)等已揭示用以去除乾蝕刻後所產生的乾蝕刻殘渣之清洗用組成物、使用該組成物之清洗方法等。

在形成半導體積體電路的過程有時會有使用硬遮罩的情況。就硬遮罩的材料而言，以往係使用矽系、鈦系材料，但近年也有人提出氧化鋯系之硬遮罩(非專利文獻1：M Padmanaban et al, J. Photopolym.Sci.Technol.,27(2014)503)。

又，以乾蝕刻形成導孔時，會選擇氟系氣體。若選擇氧化鋁作為蝕刻停止層的話，由於氧化鋁對氟系氣體之耐性高，故有即使為薄膜仍可發揮作為蝕刻停止層之功能的優點，並於近年已有人提出氧化鋁系之蝕刻停止層(非專利文獻2：16th MME workshop, Goeteborg, Sweden, 2005 “Etch stop materials for release by vapor HF etching”)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本特表2013-533631號公報

[專利文獻2]日本特開2016-171294號公報

[專利文獻3]日本特開2006-83376號公報

[非專利文獻]

【0004】

[非專利文獻1]M Padmanaban et al, J. Photopolym.Sci.Technol.,27(2014)503

[非專利文獻2]16th MME workshop, Goeteborg, Sweden, 2005 “Etch stop materials for release by vapor HF etching”

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】

電子器件所使用的配線用之金屬材料、或乾蝕刻時所使用的遮蔽材料有各種種類，其組合也很多樣。因此，考慮乾蝕刻殘渣之去除效率、對配線用之金屬材料的抗腐蝕效果等之觀點，要求新穎的清洗用組成物之開發。

[解決課題之手段]

【0006】

本發明提供如下之水性組成物、使用該水性組成物之清洗方法等。

[1]一種水性組成物，包含：

(A)以組成物總量基準計為0.0001~10質量%之選自於C_{4-13}烷基膦酸、C_{4-13}烷基膦酸酯、C_{4-13}烷基磷酸、及它們的鹽中之1種以上之化合物，及

(B)以組成物總量基準計為0.0001~50質量%之除C_{4-13}烷基膦酸與C_{4-13}烷基膦酸酯與C_{4-13}烷基磷酸以外之酸或其鹽。

[2]如上述[1]所記載之組成物，其pH落在0~7(例如：0~6、0~5、0~4或0~3)之範圍內。

[3]如上述[1]或[2]所記載之組成物，其中，前述(B)成分之酸或其鹽係氫氟酸、硝酸、硫酸、鹽酸、磷酸、乙酸或它們的鹽。

【0007】

[4]如上述[3]所記載之組成物，其中，前述酸係氫氟酸。

[5]如上述[1]~[4]中任一項所記載之組成物，其中，前述水性組成物包含選自於下列中之至少任一者：

作為前述烷基膦酸之正丁基膦酸、正戊基膦酸、正己基膦酸、正庚基膦酸、正辛基膦酸、正壬基膦酸、正癸基膦酸、正十一烷基膦酸、正十二烷基膦酸、正十三烷基膦酸、或它們的混合物，

作為前述烷基膦酸酯之膦酸正丁酯、膦酸正戊酯、膦酸正己酯、膦酸正庚酯、膦酸正辛酯、膦酸正壬酯、膦酸正癸酯、膦酸正十一酯、膦酸正十二酯、膦酸正十三酯、或它們的混合物，及

前述烷基膦酸及前述烷基膦酸酯的鹽。

[5a]如上述[1]~[5]中任一項所記載之組成物，其中，前述烷基膦酸係C_{5-12}烷基膦酸(宜為C_{5-11}烷基膦酸，為C_{5-9}烷基膦酸更佳，為C_{6-8}烷基膦酸再更佳)，

前述烷基膦酸酯係這些烷基膦酸的酯。

【0008】

[6]如上述[1]~[4]中任一項所記載之組成物，其中，前述水性組成物包含選自於下列中之至少任一者：

作為前述烷基磷酸之正丁基磷酸、正戊基磷酸、正己基磷酸、正庚基磷酸、正辛基磷酸、正壬基磷酸、正癸基磷酸、正十一烷基磷酸、正十二烷基磷酸、正十三烷基磷酸、磷酸-2-乙基己酯、磷酸異癸酯、或它們的混合物，以及

前述烷基磷酸的鹽。

[6a]如上述[1]~[6]中任一項所記載之組成物，其中，前述烷基磷酸係C_{4-13}烷基磷酸(宜為C_{5-11}烷基磷酸，為C_{5-9}烷基磷酸更佳，為C_{6-8}烷基磷酸再更佳)。

【0009】

[7]如上述[1]~[6]中任一項所記載之組成物，其中，前述烷基膦酸、前述烷基膦酸酯及前述烷基磷酸中，烷基鏈之數量為2以下。

[8]如上述[7]所記載之組成物，其中，前述烷基膦酸、前述烷基膦酸酯及前述烷基磷酸中，烷基鏈之數量為1。

[9]如上述[1]~[8]中任一項所記載之組成物，其中，前述烷基膦酸、前述烷基膦酸酯及前述烷基磷酸中，烷基鏈為直鏈狀。

[10]如上述[1]~[9]中任一項所記載之組成物，更含有鋇化合物。

[11]如上述[10]所記載之組成物，其中，前述鋇化合物包含選自於硝酸鋇、乙酸鋇、氯化鋇及氫氧化鋇中之至少任一者。

[11a]如上述[1]~[11]中任一項所記載之組成物，其係用以去除乾蝕刻後之殘渣(例如：氧化鋯系乾蝕刻殘渣)之乾蝕刻殘渣去除用組成物。

[11b]如上述[1]~[11]中任一項所記載之組成物，其係用以防止係成為清洗對象之電子器件的配線材料(例如：鈷或鈷合金等)腐蝕之組成物。

[11c]如上述[1]~[11]中任一項所記載之組成物，其係自前述烷基膦酸排除十二烷基膦酸。

[12]一種電子器件之清洗方法，包含下列步驟：

使如上述[1]~[11]中任一項所記載之組成物與電子器件接觸。

[13]一種電子器件之製造方法，包含下列步驟：

使如上述[1]~[11]中任一項所記載之組成物與電子器件接觸。

[14]一種蝕刻液，包含如上述[1]~[11]中任一項所記載之組成物。

[15]一種清洗液，包含如上述[1]~[11]中任一項所記載之組成物。

[發明之效果]

【0010】

有關本發明之理想態樣之水性組成物，即使在低pH區域(例如4以下)，仍會對鈷或鈷合金發揮良好的抗腐蝕效果。

又，有關本發明之另一理想態樣之水性組成物(例如摻合有氟化氫之組成物)，對鈷或鈷合金發揮良好的抗腐蝕效果，同時蝕刻殘渣的去除性也良好。

根據有關本發明之理想態樣之清洗方法，由於對鈷等配線材料之抗腐蝕效果、乾蝕刻殘渣去除性良好，故能在半導體元件等電子器件之製造步驟中，以良好產率製造高精度、高品質的電子器件。

【圖式簡單說明】

【0011】

[圖1]係導孔的底部為氧化鋁，且係去除乾蝕刻殘渣1前的半導體元件之具有氧化鋯系硬遮罩2、鈷或鈷合金3、氧化鋁4、低介電常數層間絕緣膜5、氮化矽6之結構之半導體元件之一形態之剖面圖之示意圖。

[圖2]係導孔的底部為鈷或鈷合金，且係去除乾蝕刻殘渣1前的半導體元件之具有氧化鋯系硬遮罩2、鈷或鈷合金3、氧化鋁4、低介電常數層間絕緣膜5、氮化矽6之結構之半導體元件之一形態之剖面圖之示意圖。

【實施方式】

【0012】

本發明中的水性組成物包含：

(A)以組成物總量基準計為0.0001~10質量%之選自於C_{4-13}烷基膦酸、C_{4-13}烷基膦酸酯、C_{4-13}烷基磷酸、及它們的鹽中之1種以上之化合物，及

(B)以組成物總量基準計為0.0001~50質量%之除(A)成分以外之酸，亦即除C_{4-13}烷基膦酸與C_{4-13}烷基膦酸酯與C_{4-13}烷基磷酸以外之酸，或這些酸的鹽。

另外，本說明書中，各成分之含量的範圍包含上限值與下限值，例如上述(A)成分之含量的範圍包含0.0001質量%與10質量%。

以下，針對有關本發明之水性組成物進行詳細地說明。

【0013】

[(A)成分：烷基膦酸或烷基磷酸等]

(A1)烷基膦酸以及烷基膦酸酯

本發明所使用的烷基膦酸係具有4~13個碳原子之C_{4-13}烷基膦酸(具有4~13個碳原子之烷基膦酸)。如此的烷基膦酸係為公知，且能於商業上取得(例如能從東京化成工業公司取得)。烷基膦酸宜為C_{5-11}烷基膦酸，為C_{5-9}烷基膦酸更佳，為C_{6-8}烷基膦酸再更佳。烷基膦酸的烷基部分可為直鏈，也可分支，但直鏈較佳。烷基膦酸的烷基部分若分支時，支鏈的數量宜為5以下，為3以下更佳，為1特佳。

【0014】

本發明之水性組成物中也可使用上述烷基膦酸的酯。亦即，也可使用上述C_{4-13}烷基膦酸(具有4~13個碳原子之烷基膦酸)之烷基酯。

若烷基膦酸通常以通式$R_1P(=O)(OH)_2$(R_1為烷基)表示時，通式$R_1P(=O)(OR_2)_2$(R_1為烷基，R_2為烷基或氫原子：惟，2個R_2中之至少一個為烷基)表示之烷基膦酸酯也能使用於水性組成物中。

又，本說明書所記載之烷基膦酸酯也包含亞磷酸之烷基酯(亞磷酸酯)。亦即，通式$R_1P(=O)(OR_2)_2$(R_1為氫原子，R_2為烷基或氫原子：惟，2個R_2中之至少

一個為烷基)表示之亞磷酸酯也能在本說明書中作為烷基膦酸酯而使用於水性組成物中。

由上可知，水性組成物中可使用如下通式(A)表示之化合物作為烷基膦酸或烷基膦酸酯。

$R_1P(=O)(OR_2)_2$···(A)

通式(A)中，R_1以及R_2分別獨立地為烷基或氫原子：惟，R_1及2個R_2之中，至少一個為烷基。

本發明所使用的烷基膦酸酯係合計具有4~13個碳原子之C_{4-13}烷基膦酸酯(合計具有4~13個碳原子之烷基膦酸酯)。烷基膦酸酯宜為C_{5-11}烷基膦酸酯，為C_{5-9}烷基膦酸酯更佳，為C_{6-8}烷基膦酸酯再更佳。又，上述通式(A)中的R_1及R_2之烷基鏈分別獨立地具有4~12個碳原子為佳，具有6~11個碳原子更佳，具有8~10個碳原子再更佳。

【0015】

烷基膦酸酯之烷基，亦即上述通式(A)之R_1及R_2可為直鏈，也可分支，但宜包含直鏈狀之烷基。

又，上述通式(A)中的烷基鏈之數量，亦即R_1及R_2之烷基鏈的合計數量宜為2以下。亦即，就烷基膦酸酯而言，可使用上述通式(A)之$R_1P(=O)(OR_2)_2$之中，R_1及R_2均為烷基者，可使用R_1為烷基且R_2中之一個以下為烷基者、或R_1為氫原子，且R_2中之二個以下為烷基者等。再更佳為僅具有單一烷基鏈之烷基膦酸，亦即，使用上述通式(A)之$R_1P(=O)(OR_2)_2$之R_1及2個R_2之中，僅任一個為烷基者較理想。使用上述通式(A)之僅R_1為烷基者特佳。

【0016】

本發明所使用的烷基膦酸的鹽為上述烷基膦酸的鹽，可列舉例如：銨鹽、四甲基銨鹽、四乙基銨鹽、四丙基銨鹽、四丁基銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銣鹽、銫鹽、鈹鹽、鎂鹽、鈣鹽、鍶鹽、鋇鹽等。

【0017】

就本發明所使用的烷基膦酸或其鹽而言，理想可列舉：正丁基膦酸、正戊基膦酸、正己基膦酸、正庚基膦酸、正辛基膦酸、正壬基膦酸、正癸基膦酸、正十一烷基膦酸、正十二烷基膦酸、正十三烷基膦酸、它們的鹽或它們的混合物。

就更理想使用的烷基膦酸或其鹽而言，係正戊基膦酸、正己基膦酸、正庚基膦酸、正辛基膦酸、正壬基膦酸、正癸基膦酸、正十一烷基膦酸、它們的鹽或它們的混合物。

又，本發明之水性組成物中也可使用上述烷基膦酸酯的鹽。例如可列舉對應於上述烷基膦酸的鹽者作為烷基膦酸酯的鹽。

【0018】

烷基膦酸、烷基膦酸酯、或它們的鹽在水性組成物中的濃度可考慮為蝕刻對象或清洗對象之電子器件的配線材料之種類、蝕刻步驟所使用的遮蔽材料之種類等而適當地變更。理想的烷基膦酸、烷基膦酸酯、或其鹽之濃度以組成物總量基準計為0.0003~5質量%，為0.0006~1質量%再更佳，為0.001~0.5質量%或0.01~0.1質量%特佳。

【0019】

(A2)烷基磷酸

本發明所使用的烷基磷酸係具有4~13個碳原子之C_{4-13}烷基磷酸(具有4~13個碳原子之烷基磷酸)。如此的烷基磷酸係為公知，且能於商業上取得(例如能從東京化成工業公司取得)。烷基磷酸宜為C_{5-11}烷基磷酸，為C_{5-9}烷基磷酸更佳，為C_{6-8}烷基磷酸再更佳。烷基磷酸的烷基部分可為直鏈，也可分支，但直鏈較佳。烷基磷酸的烷基部分若分支時，支鏈的數量宜為5以下，為3以下更佳，為1特佳。

【0020】

本發明之水性組成物中，就烷基磷酸而言，除可使用磷酸之單烷基酯以外，還可使用二烷基酯及三烷基酯。亦即，不僅可使用通式$P(=O)(OR_3)_3$(R_3均為氫原子)表示之磷酸之R_3之中僅1個被取代為烷基而成的磷酸之單烷基酯，也可將R_3之中2個被取代為烷基而成的二烷基酯以及R_3均被取代為烷基而成的三烷基酯使用於本發明之水性組成物中。惟，就烷基磷酸而言，烷基鏈之數量為2以下之二烷基酯(上述通式$P(=O)(OR_3)_3$之R_3中的2個為烷基者)及單烷基酯(上述通式$P(=O)(OR_3)_3$之R_3中僅1個為烷基者)較理想，烷基鏈之數量為1之單烷基酯更佳。亦即，烷基磷酸宜僅具有單個烷基鏈(以上述R_3表示之烷基)。

【0021】

烷基磷酸不考慮酯鍵之數量，合計具有4~13個碳原子。烷基磷酸不考慮酯鍵之數量，宜使用C_{5-11}烷基磷酸，使用C_{5-9}烷基磷酸更佳，使用C_{6-8}烷基磷酸再更佳。

又，上述通式$P(=O)(OR_3)_3$之R_3之烷基鏈宜具有4~12個碳原子，具有6~11個碳原子更佳，具有8~10個碳原子再更佳。烷基磷酸之烷基，亦即，上述通式$P(=O)(OR_3)_3$之R_3可為直鏈，也可分支，但宜包含直鏈狀之烷基。

【0022】

本發明所使用的烷基磷酸的鹽係上述磷酸之單烷基酯或二烷基酯的鹽，可列舉例如：銨鹽、四甲基銨鹽、四乙基銨鹽、四丙基銨鹽、四丁基銨鹽、鋰鹽、鈉鹽、鉀鹽、銣鹽、銫鹽、鈹鹽、鎂鹽、鈣鹽、鍶鹽、鋇鹽等。

【0023】

就本發明所使用的烷基磷酸或其鹽而言，理想可列舉：正丁基磷酸、正戊基磷酸、正己基磷酸、正庚基磷酸、正辛基磷酸、正壬基磷酸、正癸基磷酸、正十一烷基磷酸、正十二烷基磷酸、正十三烷基磷酸、磷酸-2-乙基己酯、磷酸異癸酯、它們的鹽或它們的混合物。

就更理想使用的烷基磷酸或其鹽而言，係正戊基磷酸、正己基磷酸、正庚基磷酸、正辛基磷酸、正壬基磷酸、正癸基磷酸、正十一烷基磷酸、磷酸-2-乙基己酯、磷酸異癸酯、它們的鹽或它們的混合物。

【0024】

烷基磷酸或其鹽在水性組成物中的濃度可考慮為蝕刻對象或清洗對象之電子器件的配線材料之種類、蝕刻步驟所使用的遮蔽材料之種類等而適當地變更。理想的烷基磷酸或其鹽之濃度以組成物總量基準計為0.0003~5質量%，為0.0006~1質量%再更佳，為0.001~0.5質量%或0.01~0.1質量%之範圍特佳。

【0025】

[(B)成分：除(A)成分以外之酸]

就本發明之水性組成物所使用的酸而言，除(A)成分以外之無機酸、有機酸均可使用。亦即，就水性組成物所使用的酸而言，可列舉除C_{4-13}烷基膦酸、為部分酯亦歸類在酸之C_{4-13}烷基膦酸酯、以及C_{4-13}烷基磷酸以外之酸。又，也可將除(A)成分以外之酸的鹽使用於水性組成物中。

就能在本發明使用的無機酸而言，可列舉例如：氫氟酸、硝酸、硫酸、鹽酸、磷酸等。其中，宜為氫氟酸，使用氫氟酸時，在pH低的區域會改善乾蝕刻殘渣之去除性。

【0026】

就能在本發明使用的有機酸而言，可列舉例如：碳數1~18之脂肪族羧酸、碳數6~10之芳香族羧酸，此外還可列舉碳數1~10之胺基酸等。

就碳數1~18之脂肪族羧酸而言，宜列舉：甲酸、乙酸、丙酸、乳酸、乙醇酸、二乙醇酸、丙酮酸、丙二酸、丁酸、羥基丁酸、酒石酸、琥珀酸、蘋果酸、馬來酸、富馬酸、戊酸、戊二酸、伊康酸、己二酸、己酸、己二酸、檸檬酸、丙三羧酸、反烏頭酸、庚酸、羊脂酸(caprylic acid)、月桂酸、肉荳蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸、亞麻油酸、次亞麻油酸等。

就碳數6~10之芳香族羧酸而言，宜列舉：苯甲酸、水楊酸、杏仁酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸等。

又，就碳數1~10之胺基酸而言，宜列舉：胺甲酸、丙胺酸、甘胺酸、天冬醯胺酸(asparagine)、天冬胺酸(aspartic acid)、肌胺酸、絲胺酸、麩醯胺酸(glutamine)、麩胺酸(glutamic acid)、4-胺基丁酸、亞胺基二丁酸、精胺酸、白胺酸、異白胺酸、氮基三乙酸等。

【0027】

本組成物中之酸的含量為0.0001~50質量%，宜為0.0005~20質量%，為0.001~10質量%更佳，為0.01~1質量%再更佳，為0.02~1質量%特佳。

【0028】

[(C)成分：水]

本發明之組成物為水性，包含水作為稀釋劑。本發明之水並無特別限制，宜為利用蒸餾、離子交換處理、過濾器處理、各種吸附處理等已將金屬離子、有機雜質、微粒粒子等予以去除而得者，為純水或超純水特佳。

本組成物中之水的含量通常為40~99.9998質量%，宜為89.5~99.998質量%。

【0029】

[(D)成分：鋇化合物]

有關本發明之水性組成物也可含有鋇化合物。本發明所使用的鋇化合物係含有鋇之無機物，具有防止氧化鋁腐蝕之效果。

就鋇化合物而言，可列舉例如：硝酸鋇、乙酸鋇、氯化鋇、氫氧化鋇、亞硫酸鋇、氯酸鋇、過氯酸鋇、過氧化鋇、鉻酸鋇、氧化鋇、氰化鋇、溴化鋇、碳酸鋇、偏硼酸鋇、碘化鋇、四氟硼酸鋇、硫酸鋇、硫化鋇、及氫氧化鋇與酸反應而得的鹽，它們可單獨使用或將2種以上組合使用。

它們之中，硝酸鋇、乙酸鋇、氯化鋇及氫氧化鋇為高水溶性，且取得容易，故較理想。

鋇化合物在組成物中的濃度為0.00005~10質量%，宜為0.00025~5質量%，為0.001~2質量%再更佳，為0.002~1質量%特佳。落在此範圍內可有效地抑制對氧化鋁之損壞。

【0030】

[其他成分]

本發明之水性組成物中，也可依期望在不損及本發明之目的的範圍內摻合以往使用於半導體用水性組成物中之添加劑。

例如可添加鹼(例如氨)、螯合劑、界面活性劑、消泡劑、氧化劑、還原劑、金屬抗腐蝕劑、水溶性有機溶劑等作為添加劑。這些添加劑係為公知，例如記載於日本特表2013-533631號公報中。

【0031】

[水性組成物(液狀組成物)之調製方法]

本發明之水性組成物(液狀組成物)係藉由將上述(A)成分、上述(B)成分、水、因應需要添加之上述(D)成分、上述其他成分予以攪拌直到均勻而製得。

本發明之水性組成物之pH的範圍並無特別限制，通常為0~7，宜為0~6，為0~5更佳，為0~4再更佳。

根據有關理想態樣之本發明之水性組成物，可防止鈷、氧化鋁等腐蝕，同時能有效率地去除乾蝕刻殘渣。

【0032】

[水性組成物之使用方法：電子器件之清洗/製造方法]

有關本發明之水性組成物係藉由以清洗用水性組成物(以下也稱為「清洗液」)之形式，於濕式蝕刻步驟(或其前後之步驟)中，與電子器件(例如半導體元件)接觸，而可將乾蝕刻殘渣予以去除。就接觸的方法而言，例如藉由將清洗液容納於清洗用容器中，並將係成為清洗對象之電子器件浸漬於清洗液，可去除乾蝕刻殘渣，清洗電子器件。或藉由利用單片清洗方式處理電子器件，可去除乾蝕刻殘渣，清洗電子器件。清洗用水性組成物除可使用作為乾蝕刻殘渣去除液(清洗液)以外，也適合使用作為蝕刻液。又，也可將水性組成物使用作為化學機械研磨(CMP)步驟後用來清洗電子器件之清洗液。

如上所述，有關本發明之水性組成物能適於使用在具有清洗電子器件之步驟的清洗方法以及包含如此步驟之電子器件之製造方法中。

使用本發明之清洗液的溫度通常為10~80℃，宜為15~70℃，為20℃~65℃再更佳，為20℃~60℃特佳。溫度可依清洗的條件、所使用的電子器件(例如半導體元件)而適當地選擇。

使用本發明之清洗液的時間通常為0.2~60分鐘。時間可依清洗的條件、所使用的電子器件(例如半導體元件)而適當地選擇。可使用有機溶劑、或水、碳酸水、氨水作為使用本發明之清洗液後的淋洗液。

【0033】

[成為清洗對象/製造對象之電子器件]

就作為本發明可適合使用的清洗對象以及製造對象之電子器件而言，例如係半導體元件及顯示元件，通常，乾蝕刻步驟後的中間產品係成為清洗的對象。半導體元件及顯示元件為：矽、非晶矽、多晶矽、玻璃等基板材料；氧化矽、氮化矽、碳化矽及它們的衍生物等絕緣材料；鉭、鉭合金、鎢、鈦-鎢等材料；鎵-砷、鎵-磷、銦-磷、銦-鎵-砷、銦-鋁-砷等化合物半導體及氧化銦等氧化物半導體。就作為本發明之清洗對象之電子器件而言，特佳可列舉：使用有鉭或鉭合金配線材料、氧化鋯系硬遮罩、低介電常數層間絕緣膜之元件。

【0034】

在本發明中，成為對象之乾蝕刻殘渣例如係將氧化鋯系之硬遮罩作為遮罩，並利用乾蝕刻在低介電常數層間絕緣膜上形成導孔、或溝時所產生者。乾蝕刻殘渣有部分係由於蝕刻氣體與氧化鋯系硬遮罩接觸而產生。因此，此時對象之乾蝕刻殘渣包含鋯。

[實施例]

【0035】

以下，利用實施例具體地說明本發明，但只要能發揮本發明的效果，則可將實施形態適當地予以變化。

另外，若無特別指定，則%意指質量%。

【0036】

[評價用晶圓]

<評價晶圓A>：用以評價乾蝕刻殘渣的去除狀態

從下層開始將氮化矽、層間絕緣膜、氮化矽、氧化鋯、進一步將光阻進行製膜，然後使光阻圖案化。

以光阻作為遮罩，利用乾蝕刻去除硬遮罩之預定的位置，並利用氧電漿所為之灰化將光阻去除。再以硬遮罩作為遮罩，利用乾蝕刻於氮化矽、層間絕緣膜上形成導孔。

【0037】

<設有膜之晶圓>：用以評價鈷及氧化鋁的損壞

分別以如下的製膜條件製得分別將鈷、氧化鋁之材質製膜而得的設有膜之晶圓。

(1)鈷：利用物理氣相沉積法進行製膜，以2000Å之厚度於Si上進行製膜。

(2)氧化鋁：利用物理氣相沉積法進行製膜，以1000Å之厚度於Si上進行製膜。

【0038】

[評價方法]

<乾蝕刻殘渣之去除狀態>

針對以各種水性組成物(清洗液)處理後之評價晶圓A實施SEM觀察。

測定設備：日立先端科技股份有限公司製之超高解析度場發射型掃描式電子顯微鏡SU9000(倍率10萬倍)

判定方法：

E：乾蝕刻殘渣完全被去除。

G：乾蝕刻殘渣幾乎完全被去除。

P：乾蝕刻殘渣之去除不足。

E、G判定為合格。

【0039】

<膜厚>

使用SII NanoTechnology股份有限公司製之螢光X射線裝置SEA1200VX(膜厚測定裝置A)、或n&k Technology公司製光學式膜厚計n&k1280(膜厚測定裝置B)測定設有膜之晶圓之膜厚。設有鈷膜之晶圓係使用膜厚測定裝置A測定膜厚，設有氧化鋁膜之晶圓係使用膜厚測定裝置B測定膜厚。

【0040】

<E.R.(蝕刻速率)>

以清洗液處理設有各種膜之晶圓，並藉由將處理前後之膜厚差除以處理時間來算出E.R.。

鈷的情況之E.R.為1Å/min以下、氧化鋁的情況之E.R.為25Å/min以下時為優良。

【0041】

<pH值之測定>

各實施例以及參考例之水性組成物的pH值，係於25℃使用pH計(堀場製作所股份有限公司製之pH計F-52)進行測定。

【0042】

[實施例1~31]

試驗中使用評價晶圓A及設有各種膜之晶圓。將前述晶圓以表1、表2所記載之處理溫度浸漬於表1、表2所記載之清洗液中，其後實施利用超純水所為之淋洗、利用乾燥氮氣噴射所為之乾燥。針對評價晶圓A係實施5分鐘之處理，並以SEM觀察處理後之晶圓。

針對設有各種膜之晶圓而言，設有鈷膜之晶圓係實施30分鐘之處理，設有氧化鋁膜之晶圓係實施5分鐘之處理。從處理前後之膜厚算出E.R.。

【0043】

[實施例1~31及參考例1~23]

試驗中使用評價晶圓A及設有鈷膜之晶圓、設有氧化鋁膜之晶圓。將前述晶圓以20℃或50℃浸漬(參照表中處理溫度之欄位)於表1、表2、表3所記載之水性組成物(清洗液)中，其後實施利用超純水所為之淋洗、利用乾燥氮氣噴射所為之乾燥。針對評價晶圓A係全部實施5分鐘之浸漬處理，並以SEM觀察處理後之晶圓。

設有鈷膜之晶圓係實施30分鐘之浸漬處理，設有氧化鋁膜之晶圓係實施5分鐘之浸漬處理，並從處理前後之膜厚算出E.R.。

由實施例1~31中可得知防止了鈷的損壞。

另一方面，由表3之參考例中可得知其並不能稱得上是很適合於抑制鈷的損壞之目的。

又，由表1、表2之含有HF之組成物中可得知能去除評價晶圓A所含的乾蝕刻殘渣。

此外，由表2之實施例中可得知含有鋇化合物之組成物防止了氧化鋁的損壞。

【0044】

[表1]

實施例	處理溫度/℃	組成							評價項目	
		烷基膦酸或烷基磷酸/質量%		酸/質量%		其他(質量%)	水(質量%)	pH	鈷E.R.(Å/min)	乾蝕刻殘渣之去除狀態
1	20	正癸基膦酸	0.01	HF	0.1		99.89	2.9	0.3	G
2	20	正己基膦酸	0.1	HF	0.1		99.8	2.9	0.2	E
3	20	正辛基膦酸	0.01	HF	0.1		99.89	3.0	0.1	E
4	20	正十二烷基磷酸銨	0.001	HF	0.1		99.899	2.9	0.5	E
5	20	正十二烷基膦酸	0.01	HF	0.1		99.89	3.0	0.2	G
6	20	正癸基膦酸銨	0.01	HF	0.1		99.89	3.0	0.4	G
7	20	正癸基膦酸鈉	0.01	HF	0.1		99.89	2.8	0.1	G
8	20	正癸基膦酸鉀	0.01	HF	0.1		99.89	2.8	0.5	G
9	20	正癸基膦酸銨	0.01	硫酸	0.01		99.98	3.0	0.4	-
10	20	正癸基膦酸銨	0.01	硝酸	0.01		99.98	3.0	0.3	-
11	20	正己基膦酸銨	0.5	硝酸	1		98.5	0.9	0.2	-
12	20	正癸基膦酸銨	0.01	鹽酸	0.01		99.98	3.0	0.2	-
13	20	正己基膦酸銨	0.5	磷酸	0.01		99.49	3.3	0.1	-
14	20	正癸基膦酸銨	0.01	乙酸	0.01		99.98	3.9	0.4	-
15	20	正辛基膦酸	0.01	HF	0.054	氨(0.046)	99.89	6.5	0.2	-
16	50	正辛基膦酸	0.01	HF	0.054	氨(0.046)	99.89	6.5	0.5	G
17	20	正癸基膦酸銨	0.01	HF	0.1	氨(0.05)	99.84	3.8	0.2	-
18	50	正癸基膦酸銨	0.01	HF	0.1	氨(0.05)	99.84	3.8	0.5	E
19	20	正己基膦酸銨	0.15	乙酸	10		89.85	2.6	0.1	-
20	20	正辛基膦酸	0.01	硝酸	0.001		99.989	4.2	0.2	-
21	20	正辛基膦酸	0.01	HF	1		98.99	1.3	0.5	E
22	20	正辛基膦酸	0.001	HF	0.02		99.979	3.0	0.8	G
23	20	磷酸-2-乙基己酯	0.01	HF	0.1		99.89	2.8	0.1	-
24	20	磷酸異癸酯	0.01	HF	0.1		99.89	2.9	0.2	-

【0045】

[表2]

實施例	處理溫度/℃	組成							評價項目		
		烷基膦酸或烷基磷酸/質量%		酸/質量%		其他(質量%)	水(質量%)	pH	鈷E.R.(Å/min)	乾蝕刻殘渣之去除狀態	氧化鋁E.R.(Å/min)
3	20	正辛基膦酸	0.01	HF	0.1		99.89	3.0	0.1	E	56
25	20	正辛基膦酸	0.01	HF	0.1	氨(0.05)	99.84	3.9	0.2	E	47
26	20	正辛基膦酸	0.01	HF	0.1	氨(0.085)	99.805	4.5	0.2	G	28
27	20	正辛基膦酸	0.01	HF	0.1	硝酸鋇(1)	98.89	3.0	0.6	E	3
28	20	正辛基膦酸	0.01	HF	0.1	氫氧化鋇8水合物(0.1)	99.79	3.3	0.5	E	2
29	20	正辛基膦酸	0.01	HF	0.1	氯化鋇(0.1)	99.79	3.1	0.2	E	2
30	20	正辛基膦酸	0.01	HF	0.1	氨(0.05) 硝酸鋇(0.002)	99.838	4.0	0.3	E	23
31	20	正辛基膦酸	0.01	HF	0.1	氨(0.085) 硝酸鋇(0.002)	99.803	4.5	0.3	G	12

【0046】

[表3]

參考例	處理溫度/℃	組成							評價項目
		烷基膦酸或烷基磷酸/質量%		酸/質量%		其他(質量%)	水(質量%)	pH	鈷E.R.(Å/min)
1	20			HF	0.1		99.9	2.9	31.0
2	20			HF	0.1	氨(0.05)	99.85	3.9	32.0
3	20			HF	0.1	氨(0.85)	99.815	4.5	31.0
4	20			HF	0.054	氨(0.046)	99.9	7.3	20.0
5	20			硫酸	0.01		99.99	3.0	32.0
6	20			硝酸	0.01		99.99	3.2	45.0
7	20			硝酸	1		99	0.9	45.0
8	20			鹽酸	0.01		99.99	3.3	47.0
9	20			磷酸	0.01		99.99	3.5	25.0
10	20			乙酸	0.01		99.99	3.9	9.0
11	20	正丙基膦酸	0.1	HF	0.1		99.8	2.8	19.0
12	20	正十四烷基膦酸銨	0.001	HF	0.1		99.899	2.9	8.0
13	20	苯基膦酸	0.1	HF	0.1		99.8	2.8	11.0
14	20	正丁烷硫醇	0.1	HF	0.1		99.8	2.9	6.0
15	20	正辛酸	0.1	HF	0.1		99.8	2.8	6.0
16	20	正癸烷磺酸鈉	0.1	HF	0.1		99.8	2.8	33.0
17	20	正辛基胺	0.1	HF	0.1		99.8	3.3	29.0
18	20	正己醇	0.1	HF	0.1		99.8	2.9	34.0
19	20	5-甲基-1H-苯并三唑	0.1	HF	0.1		99.8	3.0	5.7
20	20			乙酸	10		90	2.6	14.0
21	20			硝酸	0.001		99.999	4.2	6.0
22	20			HF	1		99	1.2	38.0
23	20			HF	0.02		99.98	2.8	45.0

[產業上利用性]

【0047】

有關本發明之理想態樣之水性組成物，即使在低pH區域(例如4以下)，仍會對鈷或鈷合金發揮良好的抗腐蝕效果。

又，有關本發明之另一理想態樣之水性組成物(例如摻合有氟化氫之組成物)，對鈷或鈷合金發揮良好的抗腐蝕效果，同時乾蝕刻殘渣的去除性也良好。

而且，根據有關本發明之理想態樣之蝕刻液、清洗液以及清洗方法，由於對鈷等配線材料之抗腐蝕效果、乾蝕刻殘渣去除性良好，故能在半導體元件等電子器件之製造步驟中，以良好產率製造高精度、高品質的電子器件。

【符號說明】

【0048】

1　氧化鋯系乾蝕刻殘渣

2　氧化鋯系硬遮罩

3　鈷或鈷合金

4　氧化鋁

5　低介電常數層間絕緣膜

6　氮化矽(SiN)

201945529

【發明摘要】

【中文發明名稱】　水性組成物及使用此組成物之清洗方法

【中文】

根據本發明可提供一種水性組成物，包含：

(A)以組成物總量基準計為0.0001~10質量%之選自於C_{4-13}烷基膦酸、C_{4-13}烷基膦酸酯、C_{4-13}烷基磷酸、及它們的鹽中之1種以上之化合物，及

(B)以組成物總量基準計為0.0001~50質量%之除C_{4-13}烷基膦酸與C_{4-13}烷基膦酸酯與C_{4-13}烷基磷酸以外之酸或其鹽。

【指定代表圖】　無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種水性組成物，包含：

(A)以組成物總量基準計為0.0001~10質量%之選自於C_{4-13}烷基膦酸、C_{4-13}烷基膦酸酯、C_{4-13}烷基磷酸、及它們的鹽中之1種以上之化合物，及

(B)以組成物總量基準計為0.0001~50質量%之除C_{4-13}烷基膦酸與C_{4-13}烷基膦酸酯與C_{4-13}烷基磷酸以外之酸或其鹽。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之水性組成物，其pH落在0~7之範圍內。

【第3項】

如申請專利範圍第1或2項之水性組成物，其中，該(B)成分之酸或其鹽係氫氟酸、硝酸、硫酸、鹽酸、磷酸、乙酸、或它們的鹽。

【第4項】

如申請專利範圍第3項之水性組成物，其中，該酸係氫氟酸。

【第5項】

如申請專利範圍第1至4項中任一項之水性組成物，其中，該水性組成物包含選自於下列中之至少任一者：

作為該烷基膦酸之正丁基膦酸、正戊基膦酸、正己基膦酸、正庚基膦酸、正辛基膦酸、正壬基膦酸、正癸基膦酸、正十一烷基膦酸、正十二烷基膦酸、正十三烷基膦酸、或它們的混合物，

作為該烷基膦酸酯之膦酸正丁酯、膦酸正戊酯、膦酸正己酯、膦酸正庚酯、膦酸正辛酯、膦酸正壬酯、膦酸正癸酯、膦酸正十一酯、膦酸正十二酯、膦酸正十三酯、或它們的混合物，及

該烷基膦酸及該烷基膦酸酯的鹽。

【第6項】

如申請專利範圍第1至4項中任一項之水性組成物，其中，該水性組成物包含選自於下列中之至少任一者：

作為該烷基磷酸之正丁基磷酸、正戊基磷酸、正己基磷酸、正庚基磷酸、正辛基磷酸、正壬基磷酸、正癸基磷酸、正十一烷基磷酸、正十二烷基磷酸、正十三烷基磷酸、磷酸-2-乙基己酯、磷酸異癸酯、或它們的混合物，以及

該烷基磷酸的鹽。

【第7項】

如申請專利範圍第1至6項中任一項之水性組成物，其中，該烷基膦酸、該烷基膦酸酯及該烷基磷酸中，烷基鏈之數量為2以下。

【第8項】

如申請專利範圍第7項之水性組成物，其中，該烷基膦酸、該烷基膦酸酯及該烷基磷酸中，烷基鏈之數量為1。

【第9項】

如申請專利範圍第1至8項中任一項之水性組成物，其中，該烷基膦酸、該烷基膦酸酯及該烷基磷酸中，烷基鏈為直鏈狀。

【第10項】

如申請專利範圍第1至9項中任一項之水性組成物，更含有鋇化合物。

【第11項】

如申請專利範圍第10項之水性組成物，其中，該銀化合物包含選自於硝酸銀、乙酸銀、氯化銀及氫氧化銀中之至少任一者。

【第12項】

一種電子器件之清洗方法，包含下列步驟：

使如申請專利範圍第1至11項中任一項之水性組成物與電子器件接觸。

【第13項】

一種電子器件之製造方法，包含下列步驟：

使如申請專利範圍第1至11項中任一項之水性組成物與電子器件接觸。

【第14項】

一種蝕刻液，包含如申請專利範圍第1至11項中任一項之水性組成物。

【第15項】

一種清洗液，包含如申請專利範圍第1至11項中任一項之水性組成物。

【發明圖式】

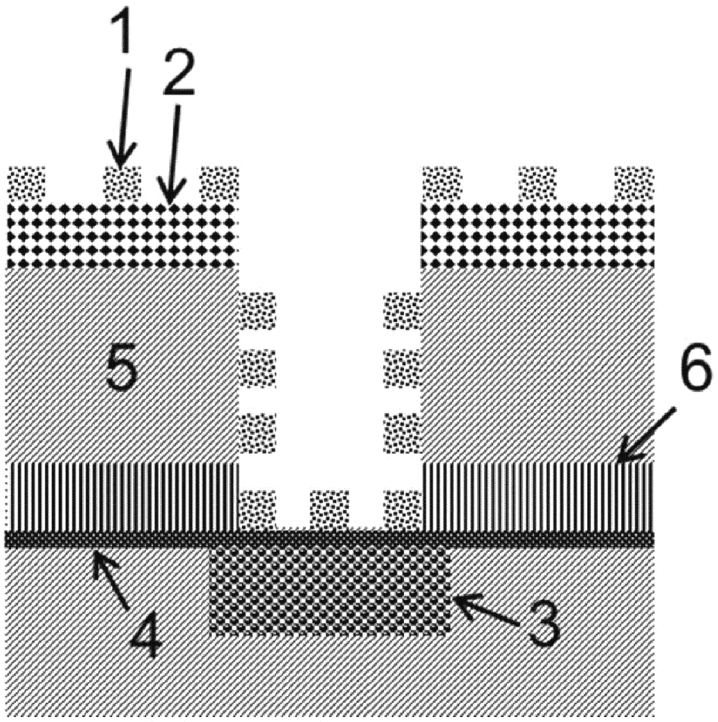


圖 1

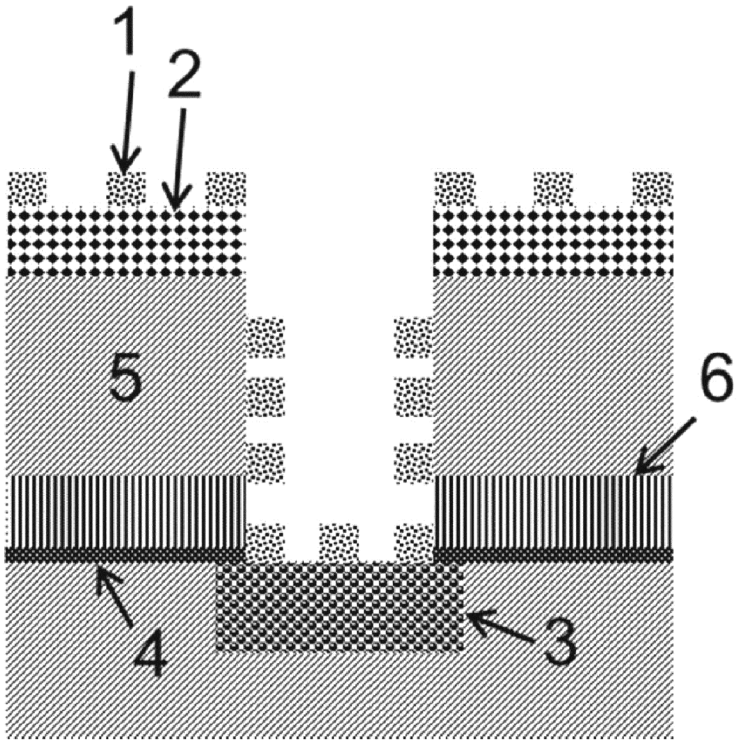


圖 2