(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112005345 B
(45)授权公告日 2025.01.28

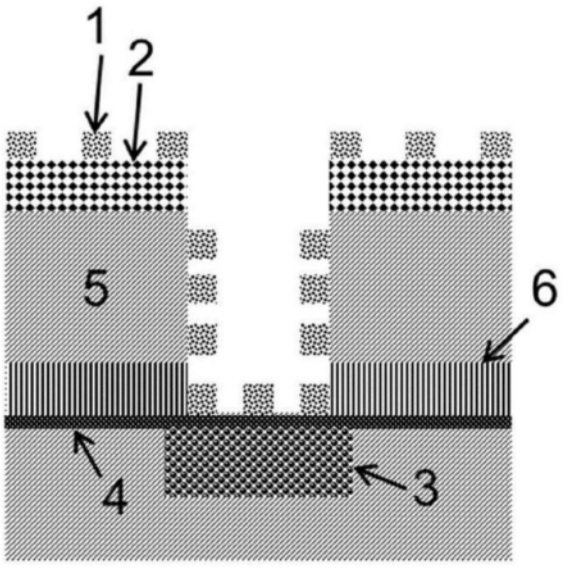
(21)申请号 201980027285.9
(22)申请日 2019.04.25
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112005345 A
(43)申请公布日 2020.11.27
(30)优先权数据
2018-086438 2018.04.27 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.10.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/017586 2019.04.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/208684 JA 2019.10.31
(73)专利权人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 尾家俊行 菊永孝裕 堀田明伸 山田健二
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
H01L 21/304(2006.01)
C11D 7/06(2006.01)
C11D 7/08(2006.01)
C11D 7/10(2006.01)
C11D 7/26(2006.01)
C11D 7/36(2006.01)
C23F 1/16(2006.01)
C23G 1/02(2006.01)
H01L 21/308(2006.01)
H01L 21/3205(2006.01)
H01L 21/768(2006.01)
(56)对比文件
WO 2018061670 A1,2018.04.05
US 2015337245 A1,2015.11.26
审查员 韩增智
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

水性组合物和使用其的清洗方法

(57)摘要

根据本发明,可以提供一种水性组合物,其包含:以组合物总量基准计为0.0001～10质量%的(A)选自C_{4-13}烷基膦酸、C_{4-13}烷基膦酸酯、C_{4-13}烷基磷酸、和它们的盐中的1种以上的化合物;和,以组合物总量基准计为0.0001～50质量%的(B)除C_{4-13}烷基膦酸、C_{4-13}烷基膦酸酯和C_{4-13}烷基磷酸以外的酸或其盐。



CN 112005345 B

1.一种水性组合物,其包含:

以组合物总量基准计为0.0001～10质量%的(A)选自C_{5-11}烷基膦酸、C_{5-11}烷基膦酸酯、C_{4-13}烷基磷酸、和它们的盐中的1种以上的化合物;和,

以组合物总量基准计为0.0001～50质量%的(B)除C_{5-11}烷基膦酸、C_{5-11}烷基膦酸酯和C_{4-13}烷基磷酸以外的酸或其盐,

所述水性组合物的pH处于0～7的范围。

2.根据权利要求1所述的组合物,其中,所述(B)成分的酸或其盐为氢氟酸、硝酸、硫酸、盐酸、磷酸、乙酸、或它们的盐。

3.根据权利要求2所述的组合物,其中,所述酸为氢氟酸。

4.根据权利要求1或2所述的组合物,其中,所述水性组合物包含选自如下物质中的至少任意者:

作为所述烷基膦酸的、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、或它们的混合物;

作为所述烷基膦酸酯的、正戊基膦酸酯、正己基膦酸酯、正庚基膦酸酯、正辛基膦酸酯、正壬基膦酸酯、正癸基膦酸酯、正十一烷基膦酸酯、或它们的混合物;和,

所述烷基膦酸和所述烷基膦酸酯的盐。

5.根据权利要求1或2所述的组合物,其中,所述水性组合物包含选自如下物质中的至少任意者:

作为所述烷基磷酸的、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、磷酸异癸酯、或它们的混合物;以及,

所述烷基磷酸的盐。

6.根据权利要求1或2所述的组合物,其中,所述烷基膦酸、所述烷基膦酸酯和所述烷基磷酸中,烷基链的数量为2以下。

7.根据权利要求6所述的组合物,其中,所述烷基膦酸、所述烷基膦酸酯和所述烷基磷酸中,烷基链的数量为1。

8.根据权利要求1或2所述的组合物,其中,所述烷基膦酸、所述烷基膦酸酯和所述烷基磷酸中,烷基链为直链状。

9.根据权利要求1或2所述的组合物,其中,还包含钡化合物。

10.根据权利要求9所述的组合物,其中,所述钡化合物包含选自硝酸钡、乙酸钡、氯化钡和氢氧化钡中的至少任意者。

11.一种电子器件的清洗方法,其包括如下工序:使权利要求1～10中任一项所述的组合物与电子器件接触。

12.一种电子器件的制造方法,其包括如下工序:使权利要求1～10中任一项所述的组合物与电子器件接触。

13.一种蚀刻液,其包含权利要求1～10中任一项所述的组合物。

14.一种清洗液,其包含权利要求1～10中任一项所述的组合物。

水性组合物和使用其的清洗方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水性组合物和使用其的清洗方法,例如涉及:电子器件(例如半导体元件)的制造工序中使用的清洗用组合物、和使用其的清洗方法。

背景技术

[0002] 制造半导体元件等电子器件的过程中,形成半导体集成电路时,通常采用干蚀刻工序。该干蚀刻工序中,产生干蚀刻残渣(锆系残渣、钛系残渣、聚合物残渣等),需要将其去除。用于去除该干蚀刻残渣的清洗剂优选对成为清洗对象的半导体集成电路中使用的布线用金属材料(例如铜、钛、钴、钨等)不造成不良影响(例如侵蚀)者。

[0003] 从这样的观点出发,开发了各种清洗剂。例如,日本特表2013-533631号公报(专利文献1)、日本特开2016-171294号公报(专利文献2)、日本特开2006-83376号公报(专利文献3)等公开了用于去除在干蚀刻后产生的干蚀刻残渣的清洗用组合物、使用其的清洗方法等。

[0004] 在形成半导体集成电路的过程中有时使用硬掩模。作为硬掩模的材料,一直以来使用硅系、钛系,但近年来,还提出了氧化锆系的硬掩模(非专利文献1:M Padmanaban et al,J.Photopolym.Sci.Technol.,27(2014)503)。

[0005] 另外,以干蚀刻形成导通孔时,选择氟系的气体。如果选择氧化铝作为蚀刻阻挡层,则氧化铝对氟系的气体的耐性高,因此,有即使为薄的膜也作为蚀刻阻挡层发挥功能的优点,近年来,提出了氧化铝系的蚀刻阻挡层(非专利文献2:16th MME workshop,Goeteborg,Sweden,2005“Etch stop materials for release by vapor HF etching”)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特表2013-533631号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2016-171294号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2006-83376号公报

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献1:M Padmanaban et al,J.Photopolym.Sci.Technol.,27(2014)503

[0013] 非专利文献2:16th MME workshop,Goeteborg,Sweden,2005“Etch stop materials for release by vapor HF etching”

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 电子器件中使用的布线用的金属材料、干蚀刻时使用的掩蔽材料中有多种,其组合也为多种。因此,从干蚀刻残渣的去除效率、对布线用的金属材料的防腐蚀效果等的观点出发,要求开发出新的清洗用组合物。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明提供以下的水性组合物、使用其的清洗方法等。

[0018] [1]一种水性组合物,其包含:以组合物总量基准计为0.0001～10质量%的(A)选自C_{4-13}烷基膦酸、C_{4-13}烷基膦酸酯、C_{4-13}烷基磷酸、和它们的盐中的1种以上的化合物;和,

[0019] 以组合物总量基准计为0.0001～50质量%的(B)除C_{4-13}烷基膦酸、C_{4-13}烷基膦酸酯和C_{4-13}烷基磷酸以外的酸或其盐。

[0020] [2]根据上述[1]所述的组合物,其pH处于0～7(例如0～6、0～5、0～4或0～3)的范围。

[0021] [3]根据上述[1]或[2]所述的组合物,其中,前述(B)成分的酸或其盐为氢氟酸、硝酸、硫酸、盐酸、磷酸、乙酸或它们的盐。

[0022] [4]根据上述[3]所述的组合物,其中,前述酸为氢氟酸。

[0023] [5]根据上述[1]～[4]中任一项所述的组合物,其中,前述水性组合物包含选自如下物质中的至少任意者:

[0024] 作为前述烷基膦酸的、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、或它们的混合物;

[0025] 作为前述烷基膦酸酯的、正丁基膦酸酯、正戊基膦酸酯、正己基膦酸酯、正庚基膦酸酯、正辛基膦酸酯、正壬基膦酸酯、正癸基膦酸酯、正十一烷基膦酸酯、正十二烷基膦酸酯、正十三烷基膦酸酯、或它们的混合物;和,

[0026] 前述烷基膦酸和前述烷基膦酸酯的盐。

[0027] [5a]根据上述[1]～[5]中任一项所述的组合物,其中,前述烷基膦酸为C_{5-12}烷基膦酸(优选C_{5-11}烷基膦酸、更优选C_{5-9}烷基膦酸、进一步优选C_{6-8}烷基膦酸),

[0028] 前述烷基膦酸酯为这些烷基膦酸的酯。

[0029] [6]根据上述[1]～[4]中任一项所述的组合物,其中,前述水性组合物包含选自如下物质中的至少任意者:

[0030] 作为前述烷基磷酸的、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-乙基已酯、磷酸异癸酯、或它们的混合物;以及,

[0031] 前述烷基磷酸的盐。

[0032] [6a]根据上述[1]～[6]中任一项所述的组合物,其中,前述烷基磷酸为C_{4-13}烷基磷酸(优选C_{5-11}烷基磷酸、更优选C_{5-9}烷基磷酸、进一步优选C_{6-8}烷基磷酸)。

[0033] [7]根据上述[1]～[6]中任一项所述的组合物,其中,前述烷基膦酸、前述烷基膦酸酯和前述烷基磷酸中,烷基链的数量为2以下。

[0034] [8]根据上述[7]所述的组合物,其中,前述烷基膦酸、前述烷基膦酸酯和前述烷基磷酸中,烷基链的数量为1。

[0035] [9]根据上述[1]～[8]中任一项所述的组合物,其中,前述烷基膦酸、前述烷基膦酸酯和前述烷基磷酸中,烷基链为直链状。

[0036] [10]根据上述[1]～[9]中任一项所述的组合物,其中,还包含钡化合物。

[0037] [11]根据上述[10]所述的组合物,其中,前述钡化合物包含选自硝酸钡、乙酸钡、氯化钡和氢氧化钡中的至少任意者。

[0038] [11a]根据上述[1]～[11]中任一项所述的组合物,其为用于去除干蚀刻后的残渣(例如氧化锆系干蚀刻残渣)的干蚀刻残渣去除用组合物。

[0039] [11b]根据上述[1]～[11]中任一项所述的组合物,其为用于对成为清洗对象的电子器件的布线材料(例如钴或钴合金等)进行防腐蚀的组合物。

[0040] [11c]根据上述[1]～[11]中任一项所述的组合物,其中,从前述烷基膦酸中排除十二烷基膦酸。

[0041] [12]一种电子器件的清洗方法,其包括如下工序:使上述[1]～[11]中任一项所述的组合物与电子器件接触。

[0042] [13]一种电子器件的制造方法,其包括如下工序:使上述[1]～[11]中任一项所述的组合物与电子器件接触。

[0043] [14]一种蚀刻液,其包含上述[1]～[11]中任一项所述的组合物。

[0044] [15]一种清洗液,其包含上述[1]～[11]中任一项所述的组合物。

[0045] 发明的效果

[0046] 对于本发明的优选方案中所述的水性组合物,即使在低的pH区域(例如4以下)中对钴或钴合金也发挥良好的防腐蚀效果。

[0047] 另外,对于本发明的另一优选方案中所述的水性组合物(例如配混了氟化氢的组合物),对钴或钴合金发挥良好的防腐蚀效果,且在蚀刻残渣的去除性方面也是良好的。

[0048] 根据本发明的优选方案中所述的清洗方法,对钴等布线材料的防腐蚀效果、干蚀刻残渣去除性良好,因此,在半导体元件等电子器件的制造工序中,可以成品率良好地制造高精度、高品质的电子器件。

附图说明

[0049] 图1为导通孔的底为氧化铝、具有去除干蚀刻残渣1前的半导体元件中的氧化锆系硬掩模2、钴或钴合金3、氧化铝4、低介电常数层间绝缘膜5、氮化硅6的结构的半导体元件的一方案中的截面图的示意图。

[0050] 图2为导通孔的底为钴或钴合金、具有去除干蚀刻残渣1前的半导体元件中的氧化锆系硬掩模2、钴或钴合金3、氧化铝4、低介电常数层间绝缘膜5、氮化硅6的结构的半导体元件的一方案中的截面图的示意图。

具体实施方式

[0051] 本发明中的水性组合物包含:以组合物总量基准计为0.0001～10质量%的(A)选自C_{4-13}烷基膦酸、C_{4-13}烷基膦酸酯、C_{4-13}烷基磷酸、和它们的盐中的1种以上的化合物;和,

[0052] 以组合物总量基准计为0.0001～50质量%的(B)除(A)成分以外的酸、即、除C_{4-13}烷基膦酸、C_{4-13}烷基膦酸酯和C_{4-13}烷基磷酸以外的酸、或这些酸的盐。

[0053] 需要说明的是,本说明书中,各成分的含量的范围包括上限值和下限值,例如,上述(A)成分的含量的范围中,包含0.0001质量%和10质量%。

[0054] 以下,对本发明所述的水性组合物详细地进行说明。

[0055] [(A)成分:烷基膦酸或烷基磷酸等]

[0056] (A1)烷基膦酸和烷基膦酸酯

[0057] 本发明中使用的烷基膦酸为具有4～13个碳原子的C_{4-13}烷基膦酸(具有4～13个碳原子的烷基膦酸)。这样的烷基膦酸为公知的,而且能在商业上获得(例如能自东京化成工业株式会社获得)。烷基膦酸优选C_{5-11}烷基膦酸、更优选C_{5-9}烷基膦酸、进一步优选C_{6-8}烷基膦酸。烷基膦酸的烷基部分可以为直链也可以为支链,优选直链。烷基膦酸的烷基部分在分支的情况下,支链的数量优选5以下、更优选3以下、特别优选1。

[0058] 本发明的水性组合物中,也可以使用上述烷基膦酸的酯。即,也可以使用上述C_{4-13}烷基膦酸(具有4～13个碳原子的烷基膦酸)的烷基酯。

[0059] 烷基膦酸通常用通式$R_1P(=O)(OH)_2$(R_1为烷基)表示,然而通式$R_1P(=O)(OR_2)_2$(R_1为烷基、R_2为烷基或氢原子:其中,2个R_2中的至少一者为烷基)所示的烷基膦酸酯也能用于水性组合物。

[0060] 另外,本说明书中记载的烷基膦酸酯也包含膦酸的烷基酯(膦酸酯)。即,通式$R_1P(=O)(OR_2)_2$(R_1为氢、R_2为烷基或氢原子:其中,2个R_2中的至少一者为烷基)所示的膦酸酯也在本说明书中作为烷基膦酸酯能用于水性组合物。

[0061] 由以上表明,水性组合物中,作为烷基膦酸或烷基膦酸酯,可以使用以下的通式(A)所示的化合物。

[0062] $R_1P(=O)(OR_2)_2$・・・(A)

[0063] (通式(A)中,R_1和R_2各自独立地为烷基或氢原子:其中,R_1和2个R_2中的至少一者为烷基。)

[0064] 本发明中使用的烷基膦酸酯为总计具有4～13个碳原子的C_{4-13}烷基膦酸酯(总计具有4～13个碳原子的烷基膦酸酯)。烷基膦酸酯优选C_{5-11}烷基膦酸酯、更优选C_{5-9}烷基膦酸酯、进一步优选C_{6-8}烷基膦酸酯。另外,上述通式(A)中的R_1和R_2的烷基链各自独立地优选具有4～12个碳原子、更优选具有6～11个碳原子、进一步优选具有8～10个碳原子。

[0065] 烷基膦酸酯的烷基、即、上述通式(A)的R_1和R_2可以为直链也可以为支链,优选包含直链状的烷基。

[0066] 另外,上述通式(A)中的烷基链的数量、即、R_1和R_2的烷基链的总计数优选2以下。即,作为烷基膦酸酯,也可以使用上述通式(A)的$R_1P(=O)(OR_2)_2$中的R_1和R_2均为烷基者,也可以使用R_1为烷基、R_2的一者以下为烷基者,或者R_1为氢、R_2的二者以下为烷基者等。进一步优选的是,优选使用仅具有单一的烷基链的烷基膦酸、即、上述通式(A)的$R_1P(=O)(OR_2)_2$的R_1和2个R_2中、仅任一者为烷基者。特别优选的是,优选使用上述通式(A)的仅R_1为烷基者。

[0067] 本发明中使用的烷基膦酸的盐为上述烷基膦酸的盐,例如可以举出铵盐、四甲基铵盐、四乙基铵盐、四丙基铵盐、四丁基铵盐、锂盐、钠盐、钾盐、铷盐、铯盐、铍盐、镁盐、钙盐、锶盐、钡盐等。

[0068] 作为本发明中使用的烷基膦酸或其盐,优选可以举出正丁基膦酸、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、它们的盐或它们的混合物。

[0069] 作为更优选使用的烷基膦酸或其盐,为正戊基膦酸、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、它们的盐或它们的混合物。

[0070] 另外,本发明的水性组合物中,也可以使用上述烷基膦酸酯的盐。例如,作为烷基膦酸酯的盐,可以举出与上述烷基膦酸的盐对应者。

[0071] 烷基膦酸、烷基膦酸酯、或它们的盐的水性组合物中的浓度可以考虑成为蚀刻对象或清洗对象的电子器件的布线材料的种类、蚀刻工序中使用的掩蔽材料的种类等而适宜变更。优选的烷基膦酸、烷基膦酸酯、或其盐的浓度以组合物总量基准计为0.0003～5质量%、进一步优选0.0006～1质量%、特别优选0.001～0.5质量%、或0.01～0.1质量%。

[0072] (A2)烷基磷酸

[0073] 本发明中使用的烷基磷酸为具有4～13个碳原子的C_{4-13}烷基磷酸(具有4～13个碳原子的烷基磷酸)。这样的烷基磷酸为公知的,而且能在商业上获得(例如能自东京化成工业株式会社获得)。烷基磷酸优选C_{5-11}烷基磷酸、更优选C_{5-9}烷基磷酸、进一步优选C_{6-8}烷基磷酸。烷基磷酸的烷基部分可以为直链也可以为支链,优选直链。烷基磷酸的烷基部分为分支的情况下,支链的数量优选5以下、更优选3以下、特别优选1。

[0074] 本发明的水性组合物中,作为烷基磷酸,除磷酸的单烷基酯之外,还可以使用二烷基酯和三烷基酯。即,不仅通式P(=O)$(OR_3)_3$(R_3均为氢原子)所示的磷酸的R_3中的仅1个被烷基所取代的磷酸的单烷基酯、而且R_3中的2个被烷基所取代的二烷基酯、以及R_3均被烷基所取代的三烷基酯都能用于本发明的水性组合物。其中,作为烷基磷酸,优选烷基链的数量为2以下的二烷基酯(上述通式P(=O)$(OR_3)_3$的R_3中的2个为烷基者)和单烷基酯(上述通式P(=O)$(OR_3)_3$的R_3中的仅1个为烷基者),更优选烷基链的数量为1的单烷基酯。即,烷基磷酸优选具有单一的烷基链(作为上述R_3表示的烷基)。

[0075] 烷基磷酸无论酯键的数量均具有总计为4～13个的碳原子。烷基磷酸无论酯键的数量均优选使用C_{5-11}烷基磷酸、更优选使用C_{5-9}烷基磷酸、进一步优选使用C_{6-8}烷基磷酸。

[0076] 另外,上述通式P(=O)$(OR_3)_3$的R_3的烷基链优选具有4～12个碳原子、更优选具有6～11个碳原子、进一步优选具有8～10个碳原子。烷基磷酸的烷基、即、上述通式P(=O)$(OR_3)_3$的R_3可以为直链也可以为支链,优选包含直链状的烷基。

[0077] 本发明中使用的烷基磷酸的盐为上述磷酸的单烷基酯或者二烷基酯的盐,例如可以举出铵盐、四甲基铵盐、四乙基铵盐、四丙基铵盐、四丁基铵盐、锂盐、钠盐、钾盐、铷盐、铯盐、铍盐、镁盐、钙盐、锶盐、钡盐等。

[0078] 作为本发明中使用的烷基磷酸或其盐,优选可以举出正丁基磷酸、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、磷酸异癸酯、它们的盐或它们的混合物。

[0079] 作为更优选使用的烷基磷酸或其盐,为正戊基磷酸、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、磷酸异癸酯、它们的盐或它们的混合物。

[0080] 烷基磷酸或其盐的水性组合物中的浓度可以根据成为蚀刻对象或清洗对象的电子器件的布线材料的种类、蚀刻工序中使用的掩蔽材料的种类等而适宜变更。优选的烷基磷酸或其盐的浓度以组合物总量基准计为0.0003～5质量%、进一步优选0.0006～1质量%、特别优选0.001～0.5质量%、或0.01～0.1质量%的范围。

[0081] [(B)成分:(A)成分以外的酸]

[0082] 本发明的水性组合物中使用的酸可以使用除(A)成分以外的无机酸、有机酸中的任意者。即,作为水性组合物中使用的酸,可以举出除C_{4-13}烷基膦酸、为部分酯且也相当于酸的C_{4-13}烷基膦酸酯、和C_{4-13}烷基磷酸以外的酸。另外,也可以将除(A)成分以外的酸的盐用

于水性组合物。

[0083] 作为本发明中能使用的无机酸,例如可以举出氢氟酸、硝酸、硫酸、盐酸、磷酸等。其中,优选氢氟酸,使用氢氟酸的情况下,在pH低的区域干蚀刻残渣的去除性改善。

[0084] 作为本发明中能使用的有机酸,例如可以举出碳数1～18的脂肪族羧酸、碳数6～10的芳香族羧酸,此外还可以举出碳数1～10的氨基酸等。

[0085] 作为碳数1～18的脂肪族羧酸,优选可以举出甲酸、乙酸、丙酸、乳酸、乙醇酸、二乙醇酸、丙酮酸、丙二酸、丁酸、羟基丁酸、酒石酸、琥珀酸、苹果酸、马来酸、富马酸、戊酸、戊二酸、衣康酸、己二酸、己酸、己二酸、柠檬酸、丙烷三羧酸、顺式-乌头酸、庚酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等。

[0086] 作为碳数6～10的芳香族羧酸,优选可以举出苯甲酸、水杨酸、扁桃酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸等。

[0087] 另外,作为碳数1～10的氨基酸,优选可以举出氨基甲酸、丙氨酸、甘氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、肌氨酸、丝氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、4-氨基丁酸、亚氨基二丁酸、精氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、次氮基三乙酸等。

[0088] 本组合物中的酸的含量为0.0001～50质量%、优选0.0005～20质量%、更优选0.001～10质量%、进一步优选0.01～1质量%。特别优选0.02～1质量%。

[0089] [(C)成分:水]

[0090] 本发明的组合物为水性,包含水作为稀释剂。本发明的水没有特别限定,优选通过蒸馏、离子交换处理、过滤器处理、各种吸附处理等而去除了金属离子、有机杂质、颗粒粒子等而成者,特别优选纯水或超纯水。

[0091] 本组合物中的水的含量通常为40～99.9998质量%、优选89.5～99.998质量%。

[0092] [(D)成分:钡化合物]

[0093] 本发明中所述的水性组合物可以含有钡化合物。本发明中使用的钡化合物为含有钡的无机物,有对氧化铝防腐蚀的效果。

[0094] 作为钡化合物,例如可以举出:硝酸钡、乙酸钡、氯化钡、氢氧化钡、亚硫酸钡、氯酸钡、高氯酸钡、过氧化钡、铬酸钡、氧化钡、氰化钡、溴化钡、碳酸钡、偏硼酸钡、碘化钡、四氟硼酸钡、硫酸钡、硫化钡、和使氢氧化钡与酸反应而得到的盐,它们可以单独使用或组合2种以上而使用。

[0095] 其中,硝酸钡、乙酸钡、氯化钡和氢氧化钡有高的水溶性,容易获得,故优选。

[0096] 钡化合物的组合物中的浓度为0.00005～10质量%、优选0.00025～5质量%、进一步优选0.001～2质量%、特别优选0.002～1质量%。通过处于该范围,从而可以有效地抑制对氧化铝的损伤。

[0097] [其他成分]

[0098] 本发明的水性组合物中,根据期望可以在不有损本发明的目的的范围内配混一直以来用于半导体用水性组合物的添加剂。

[0099] 例如,作为添加剂,可以添加碱(例如氨)、螯合剂、表面活性剂、消泡剂、氧化剂、还原剂、金属防蚀剂、水溶性有机溶剂等。这些添加剂为公知的,例如记载于日本特表2013-533631号公报。

[0100] [水性组合物(液态组合物)的制备方法]

[0101] 本发明的水性组合物(液态组合物)可以通过如下来制备:加入上述(A)成分、上述(B)成分、水,根据需要加入上述(D)成分、上述其他成分,进行搅拌直至成为均匀。

[0102] 本发明的水性组合物的pH的范围没有特别限定,通常为0～7、优选0～6、更优选0～5、进一步优选0～4。

[0103] 根据优选方案中所述的本发明的水性组合物,可以对钴、氧化铝进行防腐蚀等,且效率良好地去除干蚀刻残渣。

[0104] [水性组合物的使用方法:电子器件的清洗/制造方法]

[0105] 本发明中所述的水性组合物作为清洗用水性组合物(以下,也称为"清洗液"),在湿蚀刻工序(或其前后的工序)中,与电子器件(例如半导体元件)接触,从而可以将干蚀刻残渣去除。作为接触的方法,例如将清洗液收纳于清洗用容器,使成为清洗对象的电子器件浸渍于清洗液,从而可以将干蚀刻残渣去除,对电子器件进行清洗。或,以单张清洗方式对电子器件进行处理,从而可以将干蚀刻残渣去除,对电子器件进行清洗。清洗用水性组合物除适合用于干蚀刻残渣去除液(清洗液)之外还可以适合作为蚀刻液使用。另外,作为在化学机械研磨(CMP)的工序后对电子器件进行清洗的清洗液,也可以使用水性组合物。

[0106] 如此,本发明中所述的水性组合物能适合用于具备对电子器件进行清洗的工序的清洗方法、和包括这样的工序的电子器件的制造方法中。

[0107] 使用本发明的清洗液的温度通常为10～80℃、优选15～70℃、进一步优选20℃～65℃、特别优选20℃～60℃。温度可以根据清洗的条件、使用的电子器件(例如半导体元件)而适宜选择。

[0108] 使用本发明的清洗液的时间通常为0.2～60分钟。时间可以根据清洗的条件、使用的电子器件(例如半导体元件)而适宜选择。作为使用本发明的清洗液后的冲洗液,可以使用有机溶剂、水、碳酸水、氨水。

[0109] [成为清洗对象/制造对象的电子器件]

[0110] 本发明可以适合使用的清洗对象、和作为制造对象的电子器件例如为半导体元件和显示元件,通常,干蚀刻工序后的中间制品成为清洗的对象。半导体元件和显示元件为硅、非晶质硅、多晶硅、玻璃等基板材料、氧化硅、氮化硅、碳化硅和它们的衍生物等绝缘材料、钴、钴合金、钨、钛-钨等材料、镓-砷、镓-磷、铟-磷、铟-镓-砷、铟-铝-砷等化合物半导体和铬氧化物等氧化物半导体。作为成为本发明的清洗对象的电子器件,特别优选可以举出使用钴或钴合金布线材料、氧化锆系硬掩模、低介电常数层间绝缘膜的元件。

[0111] 对于本发明中成为对象的干蚀刻残渣,例如是将氧化锆系的硬掩模作为掩模,通过干蚀刻在低介电常数层间绝缘膜中形成导通孔、沟槽时产生的。干蚀刻残渣的一部分通过蚀刻气体与氧化锆系硬掩模接触而产生。因此,这种情况下,对象的干蚀刻残渣包含锆。

[0112] 实施例

[0113] 以下,根据实施例对本发明具体地进行说明,但只要发挥本发明的效果就可以适宜变更实施方式。

[0114] 需要说明的是,只要没有特别指定,%就是指质量%。

[0115] [评价用晶圆]

[0116] <评价晶圆A>:用于干蚀刻残渣的去除状态的评价

[0117] 从下层起将氮化硅、层间绝缘膜、氮化硅、氧化锆、并且光致抗蚀剂制膜,接着,对

光致抗蚀剂进行图案化。

[0118] 将光致抗蚀剂作为掩模,以干蚀刻去除硬掩模的规定部位,利用基于氧等离子体的灰化去除光致抗蚀剂。进一步将硬掩模作为掩模,通过干蚀刻在氮化硅、层间绝缘膜中形成导通孔。

[0119] <带膜的晶圆>:用于钴和氧化铝的损伤评价

[0120] 分别在以下的制膜条件下制作钴、氧化铝各自的材质经制膜而成的带膜的晶圆。

[0121] (1)钴;以物理气相沉积法制膜,以2000Å的厚度在Si上制膜。

[0122] (2)氧化铝;以物理气相沉积法制膜,以1000Å的厚度在Si上制膜。

[0123] [评价方法]

[0124] <干蚀刻残渣的去除状态>

[0125] 对于以各种水性组合物(清洗液)处理后的评价晶圆A,进行SEM观察。

[0126] 测定设备;Hitachi High-Technologies Corporation制、超高分辨率场发射扫描电子显微镜SU9000(倍率10万倍)

[0127] 判定方法:

[0128] E:干蚀刻残渣被完全去除。

[0129] G:干蚀刻残渣大致被完全去除。

[0130] P:干蚀刻残渣的去除不充分。

[0131] 将E、G判定作为合格。

[0132] <膜厚>

[0133] 带膜的晶圆的膜厚使用SII NanoTechnology Inc制荧光X射线装置SEA1200VX(膜厚测定装置A)、或者n&k technology company制光学式膜厚计n&k1280(膜厚测定装置B)而测定。带钴膜的晶圆使用膜厚测定装置A测定膜厚,带氧化铝膜的晶圆使用膜厚测定装置B测定膜厚。

[0134] <E.R.(蚀刻速率)>

[0135] 对各带膜的晶圆用清洗液进行处理,处理前后的膜厚差除以处理时间,从而算出E.R.。

[0136] 钴的情况下,将E.R.为1Å/分钟以下的情况作为良品,氧化铝的情况下,将E.R.为25Å/分钟以下的情况作为良品。

[0137] <pH值的测定>

[0138] 各实施例和参考例的水性组合物的pH值在25℃下、使用pH计(株式会社堀场制作所制pH计F-52)而测定。

[0139] [实施例1~31]

[0140] 试验中使用评价晶圆A和带各种膜的晶圆。在表1、表2中记载的处理温度下浸渍于表1、表2中记载的清洗液,之后,进行利用超纯水的冲洗、利用干燥氮气气体喷射的干燥。对于评价晶圆A,进行5分钟处理,用SEM观察处理后的晶圆。

[0141] 对于各种带膜的晶圆,带钴膜的晶圆进行30分钟处理、带氧化铝的晶圆进行5分钟处理。由处理前后的膜厚算出E.R.。

[0142] [实施例1~31和参考例1~23]

[0143] 试验中使用评价晶圆A和带钴膜的晶圆、带氧化铝膜的晶圆。在20℃或50℃下浸渍(参照表中处理温度的项)于表1、表2、表3中记载的水性组合物(清洗液)中,之后,进行利用超纯水的冲洗、利用干燥氮气气体喷射的干燥。对于评价晶圆A,全部进行5分钟浸渍处理,用SEM观察处理后的晶圆。

[0144] 带钴膜的晶圆进行30分钟浸渍处理、带氧化铝膜的晶圆进行5分钟浸渍处理,由处理前后的膜厚算出E.R.。

[0145] 可知,实施例1～31中,防止了钴的损伤。

[0146] 另一方面,可知,表3的参考例中,可以说不太适合于抑制钴的损伤的目的。

[0147] 另外可知,表1、表2的含HF的组合物中,可以去除评价晶圆A中所含的干蚀刻残渣。

[0148] 进一步可知,表2的实施例中,包含钡化合物的组合物防止了氧化铝的损伤。

[0149] [表1]

[0150]

实施例	处理温度/℃	组成							评价项目	
		烷基膦酸或烷基磷酸/质量%		酸/质量%		其他(质量%)	水(质量%)	pH	钴 E.R.(Å/分钟)	干蚀刻残渣的去除状态
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	正十二烷基磷酸铵	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	正癸基膦酸铵	0.01	HF	0.1		99.89	3.0	0.4	G
7	20	正癸基膦酸钠	0.01	HF	0.1		99.89	2.8	0.1	G
8	20	正癸基膦酸钾	0.01	HF	0.1		99.89	2.8	0.5	G
9	20	正癸基膦酸铵	0.01	硫酸	0.01		99.98	3.0	0.4	-
10	20	正癸基膦酸铵	0.01	硝酸	0.01		99.98	3.0	0.3	-
11	20	正己基膦酸铵	0.5	硝酸	1		98.5	0.9	0.2	-
12	20	正癸基膦酸铵	0.01	盐酸	0.01		99.98	3.0	0.2	-
13	20	正己基膦酸铵	0.5	磷酸	0.01		99.49	3.3	0.1	-
14	20	正癸基膦酸铵	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	正癸基膦酸铵	0.01	HF	0.1	氨(0.05)	99.84	3.8	0.2	-
18	50	正癸基膦酸铵	0.01	HF	0.1	氨(0.05)	99.84	3.8	0.5	E
19	20	正己基膦酸铵	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	磷酸异癸酯	0.01	HF	0.1		99.89	2.9	0.2	-

[0151] [表2]

[0152]

实施例	处理温度/℃	组成							评价项目		
		烷基膦酸或烷基磷酸/质量%		酸/质量%		其他(质量%)	水(质量%)	pH	钴E.R.(Å/分钟)	干蚀刻残渣的去除状态	氧化铝E.R.(Å/分钟)
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	硝酸钡(1)	98.89	3.0	0.6	E	3
28	20	正辛基膦酸	0.01	HF	0.1	氢氧化钡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	氯化钡(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)硝酸钡(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)硝酸钡(0.002)	99.803	4.5	0.3	G	12

[0153] [表3]

[0154]

参考例	处理温度/℃	组成							评价项目
		烷基膦酸或烷基磷酸/质量%		酸/质量%		其他(质量%)	水(质量%)	pH	钴 E.R.(Å/分钟)
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			盐酸	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	正十四烷基膦酸铵	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	正癸烷膦酸钠	0.1	HF	0.1		99.8	2.8	33.0
17	20	正辛胺	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	6.7
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

[0155] 产业上的可利用性

[0156] 对于本发明的优选方案中所述的水性组合物,即使在低的pH区域(例如4以下)中对钴或钴合金也发挥良好的防腐蚀效果。

[0157] 另外,对于本发明的另一优选方案中所述的水性组合物(例如配混了氟化氢的组合物),对钴或钴合金发挥良好的防腐蚀效果,且在干蚀刻残渣的去除性方面也是良好的。

[0158] 而且,根据本发明的优选方案中所述的蚀刻液、清洗液和清洗方法,对钴等布线材料的防腐蚀效果、干蚀刻残渣去除性良好,因此,在半导体元件等电子器件的制造工序中,可以成品率良好地制造高精度、高品质的电子器件。

[0159] 附图标记说明

[0160] 1.氧化锆系干蚀刻残渣

[0161] 2.氧化锆系硬掩模

[0162] 3.钴或钴合金

[0163] 4.氧化铝

[0164] 5.低介电常数层间绝缘膜

[0165] 6.氮化硅(SiN)

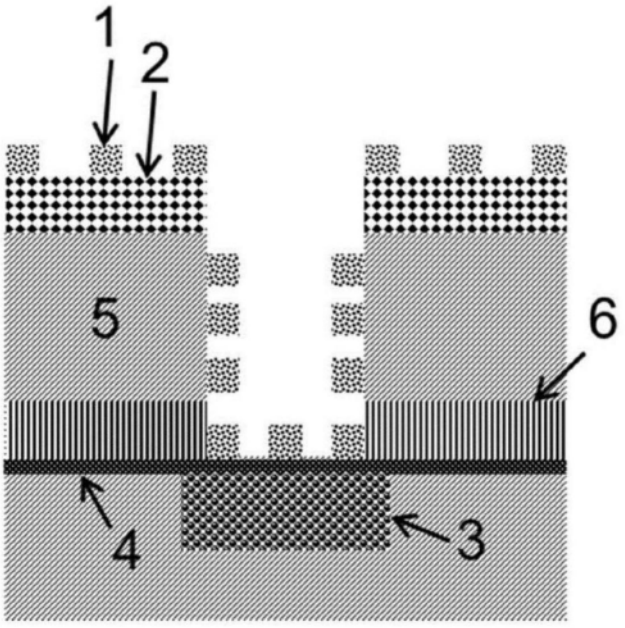


图1

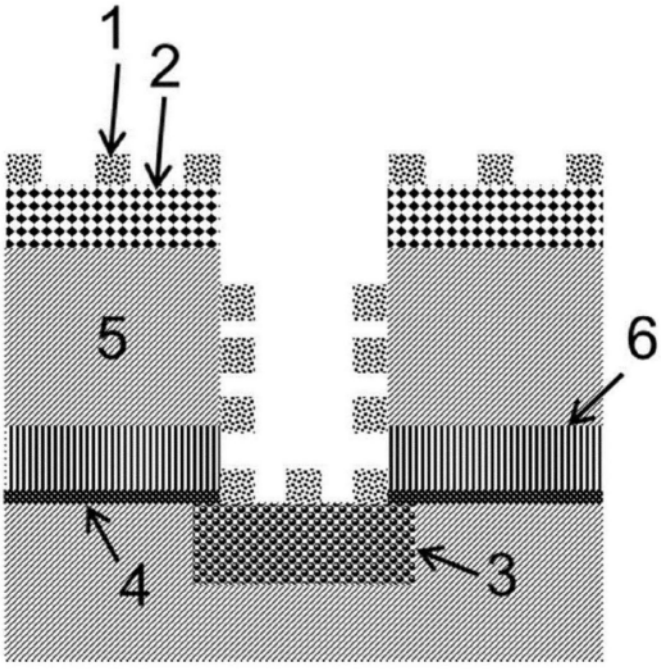


图2