



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I848933 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：108106667

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 02 月 27 日

(51)Int. Cl. : C09K13/00 (2006.01)

H01L21/311 (2006.01)

H01L21/033 (2006.01)

H01J37/32 (2006.01)

H01L21/67 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/02 日本

2018-037143

(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)；堀田明伸 HORITA, AKINOBU (JP)；山田健二 YAMADA, KENJI (JP)；菊永孝裕 KIKUNAGA, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

CN 101681130A

CN 107078044A

審查人員：梁雅閔

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 23 頁

(54)名稱

抑制氧化鋁之損害之組成物的用途及使用此組成物之半導體基板之製造方法

(57)摘要

本發明關於在半導體積體電路之製造步驟中能抑制氧化鋁之損害，同時去除存在半導體積體電路表面之乾蝕刻殘渣之組成物，以及關於具有氧化鋁之半導體基板之洗淨方法，更關於具有氧化鋁層之半導體基板之製造方法。本發明之組成物之特徵為：含有 0.00005~1 質量%之鋇化合物(A)及 0.01~20 質量%之氟化合物(B)，且 pH 為 2.5~8.0 之範圍。



I848933

【發明摘要】

【中文發明名稱】

抑制氧化鋁之損害之組成物的用途及使用此組成物之半導體基板之製造方法

【中文】

本發明關於在半導體積體電路之製造步驟中能抑制氧化鋁之損害，同時去除存在半導體積體電路表面之乾蝕刻殘渣之組成物，以及關於具有氧化鋁之半導體基板之洗淨方法，更關於具有氧化鋁層之半導體基板之製造方法。本發明之組成物之特徵為：含有0.00005~1質量%之鋇化合物(A)及0.01~20質量%之氟化合物(B)，且pH為2.5~8.0之範圍。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

抑制氧化鋁之損害之組成物的用途及使用此組成物之半導體基板之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明關於能在半導體積體電路之製造步驟中抑制氧化鋁之損害，且能將存在於半導體積體電路表面之乾蝕刻殘渣去除之組成物，及使用此組成物之半導體基板之製造方法。

【先前技術】

【0002】

半導體積體電路之乾蝕刻步驟中，一般而言會產生來自蝕刻氣體成分、被蝕刻層、遮罩層(阻劑、硬遮罩等)等之殘渣物(稱為乾蝕刻殘渣)。若未去除該乾蝕刻殘渣就進入下個步驟的話，產率會降低，故需要有去除乾蝕刻殘渣之步驟。

利用氧電漿去除乾蝕刻殘渣時，暴露於氧電漿等之材質會受到損害，並產生電特性顯著劣化之問題。因此，需要和氧電漿步驟相同程度地去除乾蝕刻殘渣，且不會對其他材質造成損害之方法。

實施乾蝕刻直到抵達係配線材料之鈷時，有時會有鈷暴露於乾蝕刻氣體而變質，並對電特性造成影響的情況。因此吾人已想到在鈷之上設置蝕刻停止層(etch-stop layer)，並利用乾蝕刻形成導孔直到到達蝕刻停止層，然後以對鈷之影響較少的方法，將導孔底部的蝕刻停止層去除，並使鈷露出之步驟。

一般而言，利用乾蝕刻形成導孔時，會選擇氟系氣體，如果選擇氧化鋁作為蝕刻停止層的話，會有因為氧化鋁對氟系氣體之耐性高，故即使為薄膜仍會發揮作為蝕刻停止層之功能之優點(非專利文獻1)。

選擇氧化鋁作為蝕刻停止層時，在該去除乾蝕刻殘渣之步驟必須同時抑制對氧化鋁之損害，需要可達成該目的之藥液。

又，不僅氧化鋁，抑制對鈷或低介電常數層間絕緣膜之損害亦取決於基板的結構而有其必要。

又，乾蝕刻時作為遮罩使用之硬遮罩一般係使用矽系、鈦系，但近年也有使用氧化鋯系之硬遮罩之例(非專利文獻2)。因此，使用氧化鋯系硬遮罩時，乾蝕刻殘渣會含有氧化鋯。

[先前技術文獻]

[非專利文獻]

【0003】

[非專利文獻1]16th MME workshop, Goeteborg, Sweden, 2005 “Etch stop materials for release by vapor HF etching”

[非專利文獻2]M Padmanaban et al, J. Photopolym. Sci. Technol., 27(2014)503

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】

本發明之課題係提供抑制氧化鋁之損害且可去除乾蝕刻殘渣之組成物，及使用此組成物之半導體基板之製造方法。

[解決課題之手段]

【0005】

本發明人們經過反復深入研究後之結果發現，利用如下發明可解決本課題。
本發明如下所述。

【0006】

[1] 一種組成物，含有0.00005~1質量%之鋇化合物(A)及0.01~20質量%之氟化合物(B)，且pH為2.5~8.0之範圍。

[2] 如[1]所記載之組成物，其中，鋇化合物(A)含有選自由硝酸鋇、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、硫酸鋇及硫化鋇構成之群組中之一者以上。

[3] 如[1]所記載之組成物，其中，鋇化合物(A)含有選自由硝酸鋇、乙酸鋇、氯化鋇及氫氧化鋇構成之群組中之一者以上。

[4] 如[1]~[3]中任一項所記載之組成物，其中，氟化合物(B)含有氫氟酸或氟化物鹽。

[5] 如[1]~[4]中任一項所記載之組成物，其中，pH為3.1~7.4之範圍。

[6] 如[1]~[5]中任一項所記載之組成物，其中，過氧化氫之含量未達0.002質量%。

[7] 如[1]~[6]中任一項所記載之組成物，更含有0.01~10質量%之苯并三唑化合物(C)。

[8] 如[1]~[7]中任一項所記載之組成物，更含有0.0005~1質量%之具有吡咯烷酮結構之化合物(D)。

[9] 如[1]~[8]中任一項所記載之組成物，其中，於50℃之氧化鋁之蝕刻速率為40埃/min(4.0×10^{-9} m/min)以下。

[10] 如[1]~[9]中任一項所記載之組成物，其中，於50℃之鈷之蝕刻速率為1.0埃/min(1.0×10^{-10} m/min)以下。

[11] 如[1]~[10]中任一項所記載之組成物，其中，於50℃之低介電常數層間絕緣膜之蝕刻速率為1.0埃/min(1.0×10^{-10} m/min)以下。

[12] 如[1]~[11]中任一項所記載之組成物，係用於去除具有氧化鋁層之半導體基板之乾蝕刻殘渣。

[13] 一種具有氧化鋁層之半導體基板之製造方法，係使用如[1]~[12]中任一項所記載之組成物。另外，本發明之製造方法包括使用如[1]~[12]中任一項所記載之組成物來去除乾蝕刻殘渣之步驟。

[14] 一種具有氧化鋁層之半導體基板之洗淨方法，包括使用如[1]~[12]中任一項所記載之組成物來去除乾蝕刻殘渣之步驟。

[發明之效果]

【0007】

根據本發明之理想態樣，藉由使用本發明之組成物，在半導體電路之製造步驟中，可抑制氧化鋁之損害，同時去除被處理物表面上之乾蝕刻殘渣，且能以良好產率製造高精度、高品質之半導體基板。

【圖式簡單說明】

【0008】

【圖1】係導孔的底部為氧化鋁的情況下之乾蝕刻殘渣去除前之半導體基板之具有低介電常數層間絕緣膜、鈷或鈷合金、氧化鋁、鈦系硬遮罩之結構之半導體基板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的情況下之乾蝕刻殘渣去除前之半導體基板之具有低介電常數層間絕緣膜、鈷或鈷合金、氧化鋁、鈦系硬遮罩之結構之半導體基板之一形態之剖面圖之示意圖。

【圖3】係導孔的底部為氧化鋁的情況下之乾蝕刻殘渣去除前之半導體基板之具有低介電常數層間絕緣膜、鈷或鈷合金、氧化鋁、氧化鋯系硬遮罩之結構之半導體基板之一形態之剖面圖之示意圖。

【圖4】係導孔的底部為鈷或鈷合金的情況下之乾蝕刻殘渣去除前之半導體基板之具有低介電常數層間絕緣膜、鈷或鈷合金、氧化鋁、氧化鋯系硬遮罩之結構之半導體基板之一形態之剖面圖之示意圖。

【實施方式】

【0009】

本發明中的組成物含有鋇化合物(A)及氟化合物(B)。以下針對它們詳細地說明。

【0010】

[鋇化合物(A)]

本發明之鋇化合物(A)係含有鋇之無機物，具有抗腐蝕氧化鋁之效果。

就鋇化合物(A)之具體例而言，可列舉：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、及使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。

它們之中由於硝酸鋇、乙酸鋇、氯化鋇及氫氧化鋇具有高水溶性且取得容易，故較理想。

鋇化合物(A)在組成物中的濃度(含量)為0.00005~1質量%，宜為0.00025~0.75質量%，為0.001~0.1質量%更佳，為0.004~0.06質量%特佳。藉由落在此範圍內，可有效地抑制對氧化鋁之損害。

【0011】

[氟化合物(B)]

本發明中的氟化合物(B)係含有氟原子之化合物(惟，排除具有碳-氟(C-F)鍵結者)，就具體例而言，可列舉：氫氟酸、氟化物鹽、四氟硼酸、四氟硼酸鹽、六氟矽酸、六氟矽酸鹽、六氟磷酸及六氟磷酸鹽等。

在此，氟化物鹽若為氫氟酸與無機鹼或有機鹼之鹽即無特別限制。就氟化物鹽之具體例而言，宜列舉：氟化銨、氟化鋰、氟化鈉、氟化鉀、氟化銣、氟化銻、氟化鉍、氟化鎂、氟化鈣、氟化鋇、氟化四甲基銨、氟化四乙基銨、氟化四丙基銨及氟化四丁基銨等。

氟化合物(B)具有去除乾蝕刻殘渣之效果。它們之中，乾蝕刻殘渣之去除性高，且取得容易的氫氟酸及氟化物鹽較理想。又，它們可單獨使用或將2種以上組合使用。

氟化合物(B)在組成物中之濃度(含量)為0.01~20質量%，宜為0.02~17.5質量%，為0.03~15.0質量%更佳，為0.05~10.0質量%特佳。藉由落在此範圍內，可有效地抑制對氧化鋁之損害。

【0012】

[苯并三唑化合物(C)]

本發明為了提高對鈷或鈷合金之抗腐蝕性，也可添加苯并三唑化合物(C)。

苯并三唑化合物(C)係指具有苯并三唑骨架之化合物，就具體例而言，可列舉：苯并三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、及2,2'-[[[(甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亞胺基]雙乙醇等。其他若為具有苯并三唑骨架之化合物也可使用。它們可單獨使用或將2種以上組合使用。

使用苯并三唑化合物(C)時，苯并三唑化合物(C)在組成物中的濃度(含量)通常為0.01~10質量%，宜為0.025~7.5質量%，為0.05~5.0質量%更佳，為0.1~1.0質量%特佳。藉由落在此範圍內，可有效地抑制對鈷或鈷合金之損害。

【0013】**[具有吡咯烷酮結構之化合物(D)]**

本發明為了提高對低介電常數層間絕緣膜及鈷或鈷合金之抗腐蝕性，也可添加具有吡咯烷酮結構之化合物(D)。

本發明所使用的具有吡咯烷酮結構之化合物(D)係指重複單元中含有吡咯烷酮之單元之寡聚物或聚合物，具體而言係聚乙烯吡咯烷酮、含有吡咯烷酮之單元之無規共聚物、含有吡咯烷酮之單元之交替共聚物、含有吡咯烷酮之單元之嵌段共聚物、含有吡咯烷酮之單元之分支聚合物。

具有吡咯烷酮結構之化合物(D)之重量平均分子量通常為1000~5000000，宜為1300~3500000，為1600~2800000更佳，為2000~1200000特佳，具有吡咯烷酮結構之化合物(D)中的吡咯烷酮之單元佔重複單元之比率通常為50%以上，宜為60%以上，為65%以上更佳，為70%以上特佳。藉由落在這些範圍內，可有效地抑制對低介電常數層間絕緣膜及鈷或鈷合金之損害。

就具有吡咯烷酮結構之化合物(D)而言，例如可取得第一工業製藥股份有限公司製之PITZCOL(商標)系列並適當地使用。

使用具有吡咯烷酮結構之化合物(D)時，具有吡咯烷酮結構之化合物(D)在組成物中的濃度(含量)通常為0.0005~1質量%，宜為0.001~0.75質量%，為0.002~0.5質量%更佳，為0.003~0.1質量%特佳。落在上述範圍內的話，可有效果地抑制對低介電常數層間絕緣膜及鈷或鈷合金之損害。

【0014】**[其他成分]**

本發明之組成物中也可依期望在不損及本發明之目的之範圍內摻合自以往即已使用於半導體用組成物之成分。

例如可添加作為溶劑之二乙二醇單丁醚、作為添加劑之鹼、酸、螯合劑、界面活性劑、消泡劑、氧化劑、還原劑、金屬抗腐蝕劑及水溶性有機溶劑等。

【0015】

[水]

本發明之組成物之剩餘部分為水。就可使用於本發明之水而言，並無特別限制，但宜為利用蒸餾、離子交換處理、過濾器處理、各種吸附處理等將金屬離子、有機雜質、微粒等去除而得者，為純水更佳，為超純水特佳。

組成物中之水的濃度(含量)宜為45~100質量%，為90~100質量%更佳，為95~100質量%再更佳。

【0016】

[組成物之調製方法]

本發明之組成物係藉由將水(宜為超純水)添加到鋇化合物(A)、氟化合物(B)及因應需要之其他成分中，並攪拌直到成為均勻為止而製得。

組成物之pH的範圍為2.5~8.0，宜為2.7~7.8，為2.9~7.6更佳，為3.1~7.4特佳，另外，宜未達7.0，為3.1~6.5更佳。pH藉由落在此範圍內，可有效地抑制對鈷或鈷合金、氧化鋁、低介電常數層間絕緣膜、氮化矽之損害，同時去除乾蝕刻殘渣。

另外，本發明之組成物實質上不含過氧化氫較理想，令過氧化氫在組成物中的濃度(含量)為未達0.002質量%更佳。

【0017】

[組成物之使用方法]

使用本發明之組成物的溫度通常為20~70℃，宜為30~60℃，為40~55℃特佳。取決於乾蝕刻之條件、所使用的半導體基板之構成而適當選擇即可。

使用本發明之組成物的時間通常為0.2~60分鐘。取決於乾蝕刻之條件、所使用的半導體基板之構成而適當選擇即可。

本發明之組成物，例如可使其與半導體基板表面接觸來使用。根據本發明之理想態樣，藉由使本發明之組成物與半導體基板表面接觸，可從半導體基板表面將乾蝕刻殘渣去除。根據本發明之特別理想之態樣，在半導體基板具有含有氧化鋁之氧化鋁層時，可抑制對氧化鋁層所含有的氧化鋁之損害，同時從半導體基板表面將乾蝕刻殘渣去除。

使本發明之組成物與半導體基板表面接觸之方法並無特別限制，例如可採用如下方法：利用滴加(單晶片旋轉處理)或噴霧等形式使本發明之組成物與半導體基板表面接觸之方法、或使半導體基板浸漬於本發明之組成物中之方法等。本發明中採用任一方法均可。

就使用本發明之組成物後之淋洗液而言，可任選使用有機溶劑或水。

【0018】

[半導體基板]

就可適當地使用本發明之組成物之半導體基板而言，

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；

鈷、鈷合金、鎢、鈦-鎢等材料；

銻-砷、銻-磷、銾-磷、銾-銻-砷、銾-鋁-砷等化合物半導體及氧化鉻等氧化物半導體，尤其是使用有低介電常數層間絕緣膜之基板，具有任一材料之半導體基板也宜具有含有氧化鋁之氧化鋁層。具體而言，例如具有氧化鋁層作為蝕刻停止層等。

氧化鋁層中之氧化鋁的含量宜為30質量%以上，為50質量%以上更佳，為70質量%以上再更佳，為90質量%以上又更佳，為100質量%特佳。

【0019】

在本發明中成為去除對象之乾蝕刻殘渣，可列舉例如將鈦系、氧化鋯系之硬遮罩作為遮罩，並利用乾蝕刻於低介電常數層間絕緣膜形成導孔、溝時所產生者。此時，乾蝕刻殘渣的一部分係藉由蝕刻氣體與鈦系硬遮罩或氧化鋯系硬遮罩接觸而產生。因此，去除對象之乾蝕刻殘渣通常含有鈦或鋯。

【0020】

本發明之組成物宜在去除乾蝕刻殘渣之步驟中能充分地抑制氧化鋁之損害。例如將前述半導體基板浸漬於本發明之組成物並於50℃進行測定時之氧化鋁之蝕刻速率宜為40埃/min(4.0×10^{-9} m/min)以下，為35埃/min(3.5×10^{-9} m/min)以下更佳，為33埃/min(3.3×10^{-9} m/min)以下再更佳，為15埃/min(1.5×10^{-9} m/min)以下特佳。

又，在本發明之一態樣中，半導體基板除了具有氧化鋁，還具有鈷或鈷合金，更具有低介電常數層間絕緣膜時，可抑制對它們的損害更理想。

例如將前述半導體基板浸漬於本發明之組成物並於50℃進行測定時之鈷之蝕刻速率宜為5.0埃/min(5.0×10^{-10} m/min)以下，為3.0埃/min(3.0×10^{-10} m/min)以下更佳，為1.0埃/min(1.0×10^{-10} m/min)以下再更佳，為0.5埃/min(0.5×10^{-10} m/min)以下又更佳，為0.3埃/min(0.3×10^{-10} m/min)以下特佳。

又，將前述半導體基板浸漬於本發明之組成物並於50℃進行測定時之低介電常數層間絕緣膜之蝕刻速率宜為5.0埃/min(5.0×10^{-10} m/min)以下，為3.0埃/min(3.0×10^{-10} m/min)以下更佳，為1.0埃/min(1.0×10^{-10} m/min)以下再更佳，為0.5埃/min(0.5×10^{-10} m/min)以下又更佳，為0.2埃/min(0.2×10^{-10} m/min)以下特佳。

【0021】

[具有氧化鋁層之半導體基板之製造方法]

本發明之半導體基板之製造方法包括使用本發明之組成物來去除乾蝕刻殘渣之步驟。例如包括在利用乾蝕刻來形成導孔、溝之後，使乾蝕刻殘渣去除前之具有氧化鋁層之半導體基板與本發明之組成物接觸，而從半導體基板表面去除乾蝕刻殘渣之步驟。

【0022】

本發明之組成物的使用溫度及使用時間係如前述「組成物之使用方法」中所述。關於具有氧化鋁層之半導體基板係如前述「半導體基板」中所述。使本發明之組成物與具有氧化鋁層之半導體基板表面接觸之方法並無特別限制，例如可採用如下方法：利用滴加(單晶片旋轉處理)或噴霧等形式使本發明之組成物與半導體基板表面接觸之方法、或使半導體基板浸漬於本發明之組成物中之方法等。本發明中採用任一方法均可。

【0023】

圖1至4係顯示利用乾蝕刻來形成導孔後，於乾蝕刻殘渣去除前之具有氧化鋁層之半導體基板之剖面結構之一例。

【0024】

圖1係導孔的底部為氧化鋁的情況下之乾蝕刻殘渣去除前之半導體基板之具有低介電常數層間絕緣膜、鈷或鈷合金、氧化鋁、鈦系硬遮罩之結構之半導體基板之一形態之剖面圖之示意圖。圖1係於半導體基板上疊層鈷或鈷合金3作為配線材料，並疊層氧化鋁4作為蝕刻停止層，再於其上按順序疊層低介電常數層間絕緣膜5、鈦系硬遮罩2。導孔的底部為氧化鋁4，且導孔及鈦系硬遮罩2的表面附著有鈦系乾蝕刻殘渣1。

【0025】

圖2係導孔的底部為鈷或鈷合金的情況下之乾蝕刻殘渣去除前之半導體基板之具有低介電常數層間絕緣膜、鈷或鈷合金、氧化鋁、鈦系硬遮罩之結構之

半導體基板之一形態之剖面圖之示意圖。圖2係於半導體基材上疊層鈷或鈷合金3作為配線材料，並疊層氧化鋁4作為蝕刻停止層，再於其上按順序疊層低介電常數層間絕緣膜5、鈦系硬遮罩2。導孔的底部為鈷或鈷合金3，且導孔及鈦系硬遮罩2的表面附著有鈦系乾蝕刻殘渣1。

【0026】

圖3係導孔的底部為氧化鋁的情況下之乾蝕刻殘渣去除前之半導體基板之具有低介電常數層間絕緣膜、鈷或鈷合金、氧化鋁、氧化鋇系硬遮罩之結構之半導體基板之一形態之剖面圖之示意圖。圖3係於半導體基材上疊層鈷或鈷合金3作為配線材料，並疊層氧化鋁4作為蝕刻停止層，再於其上按順序疊層低介電常數層間絕緣膜5、氧化鋇系硬遮罩7。導孔的底部為氧化鋁4，且導孔及氧化鋇系硬遮罩7的表面附著有氧化鋇系乾蝕刻殘渣6。

【0027】

圖4係導孔的底部為鈷或鈷合金的情況下之乾蝕刻殘渣去除前之半導體基板之具有低介電常數層間絕緣膜、鈷或鈷合金、氧化鋁、氧化鋇系硬遮罩之結構之半導體基板之一形態之剖面圖之示意圖。圖4係於半導體基材上疊層鈷或鈷合金3作為配線材料，並疊層氧化鋁4作為蝕刻停止層，再於其上按順序疊層低介電常數層間絕緣膜5、氧化鋇系硬遮罩7。導孔的底部為鈷或鈷合金3，且導孔及氧化鋇系硬遮罩7的表面附著有氧化鋇系乾蝕刻殘渣6。

【0028】

本發明之半導體基板之製造方法可藉由使如此的乾蝕刻殘渣去除前之具有氧化鋁層之半導體基板與本發明之組成物接觸來從半導體基板表面去除乾蝕刻殘渣。藉此能以良好產率製造半導體基板。根據本發明之理想態樣，可在去除乾蝕刻殘渣之步驟充分地抑制對氧化鋁層所含有的氧化鋁之損害。又，本發明之一態樣中，半導體基板除了具有氧化鋁，還具有鈷或鈷合金，更具有低介電

常數層間絕緣膜時，可抑制對它們的損害。藉此，可製造半導體基板而不會對電特性造成影響。

【0029】

[具有氧化鋁層之半導體基板之洗淨方法]

本發明之半導體基板之洗淨方法包括使用本發明之組成物來去除乾蝕刻殘渣之步驟。例如包括在利用乾蝕刻來形成導孔、溝之後，使乾蝕刻殘渣去除前之具有氧化鋁層之半導體基板與本發明之組成物接觸，而從半導體基板表面去除乾蝕刻殘渣之步驟。

【0030】

本發明之組成物的使用溫度及使用時間係如前述「組成物之使用方法」中所述。關於使本發明之組成物與具有氧化鋁層之半導體基板表面接觸之方法，亦如前述「具有氧化鋁層之半導體基板之製造方法」中所述。又，關於係洗淨對象之具有氧化鋁層之半導體基板，亦如前述「半導體基板」及前述「具有氧化鋁層之半導體基板之製造方法」中所述。

【0031】

藉由使用本發明之半導體基板之洗淨方法，可從半導體基板表面去除乾蝕刻殘渣。本發明之洗淨方法之理想態樣可於去除乾蝕刻殘渣之步驟充分地抑制對氧化鋁之損害。又，本發明之洗淨方法之一態樣可在半導體基板具有鈷或鈷合金作為配線材料，更具有低介電常數層間絕緣膜時，能充分地抑制對它們的損害。藉此，可製造半導體基板而不會對電特性造成影響。

[實施例]

【0032】

以下，利用實施例具體地說明本發明，但只要能達成本發明之效果，則可適當地變更實施形態。

另外，除非特別指明，否則%意指質量%。

【0033】

[評價用晶圓]

<評價晶圓A>：用以評價鈦(Ti)系殘渣之去除

從下層開始將氮化矽、層間絕緣膜、氮化矽、氧化鈦、光阻予以製膜，然後使光阻圖案化。

以光阻為遮罩，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來去除光阻。再以硬遮罩為遮罩，利用乾蝕刻於氮化矽、層間絕緣膜形成導孔。

<評價晶圓B>：用以評價氧化鋯(Zr)系殘渣之去除

從下層開始將氮化矽、層間絕緣膜、氮化矽、氧化鋯、光阻予以製膜，然後使光阻圖案化。

以光阻為遮罩，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來去除光阻。再以硬遮罩為遮罩，利用乾蝕刻於氮化矽、層間絕緣膜形成導孔。

【0034】

<設有膜之晶圓>：用以評價組成物所致對於氧化鋁、鈷、低介電常數層間絕緣膜之損害

使用使氧化鋁、鈷、低介電常數層間絕緣膜(TEOS「矽酸四乙酯」)之各個材質予以製膜而得之各別之設有膜之晶圓(設有氧化鋁膜之晶圓、設有鈷膜之晶圓、設有TEOS膜之晶圓)。

【0035】

[評價方法]

<殘渣之去除評價>

對於經各種組成物處理後之評價晶圓A及評價晶圓B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電場發射型掃描電子顯微鏡SU9000(倍率10萬倍)

判定方法：

E：乾蝕刻殘渣被完全去除。

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。

【0036】

<E.R.(蝕刻速率)>

對各別之設有膜之晶圓利用50℃之組成物進行處理，並將處理前後之膜厚差除以處理時間來算出E.R.。設有膜之晶圓的膜厚係使用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)進行測定。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、設有TEOS膜之晶圓係使用膜厚測定裝置B測定膜厚。

將下列情況評為良品：

氧化鋁之E.R.為40埃/min以下；

鈷之E.R.為1.0埃/min以下；

TEOS之E.R.為1.0埃/min以下。

【0037】

[實施例1~8及比較例1~12]

試驗係使用評價晶圓A、評價晶圓B及設有氧化鋁膜之晶圓。於50℃浸漬於表1所記載之組成物中，然後實施超純水所為之淋洗、乾燥氮氣噴射所為之乾燥。

針對評價晶圓A及評價晶圓B皆實施1分鐘之浸漬處理，並利用SEM觀察處理後之晶圓。

針對設有氧化鋁膜之晶圓實施5分鐘之浸漬處理，並由處理前後之膜厚算出E.R.(比較例於5分鐘之浸漬處理時，氧化鋁膜完全溶解，故除了比較例11之外，係實施30秒鐘之浸漬處理並算出E.R.)。

各組成物之pH係於25℃使用pH計(堀場製作所股份有限公司製pH meter F-52)進行測定。

可知實施例1~8可防止氧化鋁之損害，同時將乾蝕刻殘渣完全去除。

另一方面，可知比較例無法使用於抑制氧化鋁之損害並去除被處理物表面之乾蝕刻殘渣之目的。尤其可知比較例4~10係使用將陽離子變更為與鋇同族之Be、Mg、Ca、Sr者，但無法獲得和鋇鹽同樣的效果。

【0038】

【表1】

	鋇化合物(A)	氟化合物(B)	其他	H ₂ O	pH	殘渣去除性		E.R.(埃/min) Al ₂ O ₃
						Ti系	Zr系	
實施例1	硝酸鋇(0.005)	NH ₄ F(1.0)	-	99.0	5.8	E	E	7
實施例2	乙酸鋇(0.005)	NH ₄ F(1.0)	-	99.0	5.9	E	E	8
實施例3	氯化鋇(0.005)	NH ₄ F(1.0)	-	99.0	5.9	E	E	7
實施例4	硝酸鋇(0.1)	HF·KF(0.1)	-	99.8	3.9	E	E	3
實施例5	硝酸鋇(0.001)	NH ₄ F(0.3)	-	99.7	6.6	G	E	33
實施例6	硝酸鋇(0.1)	氫氟酸(0.05)	-	99.9	3.1	E	E	5
實施例7	硝酸鋇(0.05)	NH ₄ F(10)	-	90.0	7.1	E	E	10
實施例8	硝酸鋇(0.005)	NH ₄ F(1.0)	DGBE(50)	49.0	6.9	E	E	29
比較例1	-	NH ₄ F(1.0)	-	99.0	5.8	E	E	144
比較例2	-	氫氟酸(0.05)	-	100.0	3.1	E	E	86
比較例3	-	HF·KF(0.1)	-	99.9	3.8	E	E	350
比較例4	-	NH ₄ F(1.0)	硝酸鎂(0.005)	99.0	6	E	E	110
比較例5	-	NH ₄ F(1.0)	硝酸鈣(0.005)	99.0	6	E	E	100
比較例6	-	NH ₄ F(1.0)	硝酸鋇(0.005)	99.0	6	E	E	120
比較例7	-	NH ₄ F(1.0)	硝酸鉍(2.0)	97.0	6	E	E	142
比較例8	-	NH ₄ F(1.0)	硝酸鎂(2.0)	97.0	6	E	E	140
比較例9	-	NH ₄ F(1.0)	硝酸鈣(2.0)	97.0	6	E	E	140
比較例10	-	NH ₄ F(1.0)	硝酸鋇(2.0)	97.0	6	E	E	146
比較例11	硝酸鋇(0.005)	NH ₄ F(1.0)	氮(0.1)	98.9	8.9	P	P	12
比較例12	硝酸鋇(0.1)	氫氟酸(0.05)	硝酸(0.01)	99.8	1.7	E	E	120

DGBE；二乙二醇單丁醚

【0039】

[實施例9~13]

實施合併使用了苯并三唑化合物(C)及具有吡咯烷酮結構之化合物(D)之表2之組成的評價。試驗中使用評價晶圓A、評價晶圓B、設有氧化鋁膜之晶圓、設有鈷膜之晶圓及設有TEOS膜之晶圓。於50℃浸漬於表2所記載之組成物中，然後，實施超純水所為之淋洗、乾燥氮氣噴射所為之乾燥。針對評價晶圓A及評價晶圓B係和實施例1~8同樣地實施1分鐘之浸漬處理，並利用SEM觀察處理後之晶圓。針對設有氧化鋁膜之晶圓係和實施例1~8同樣地實施5分鐘之浸漬處理，並算出E.R.。針對設有鈷膜之晶圓及設有TEOS膜之晶圓分別實施30分鐘之浸漬處理，並算出E.R.。可知實施例9、10可防止氧化鋁、鈷之損害，同時將乾蝕刻殘渣完全去除。進一步可知實施例11~13可防止氧化鋁、鈷、低介電常數層間絕緣膜之損害，同時將乾蝕刻殘渣完全去除。

【0040】

【表2】

	鋁化合物 (A)	氟化合物 (B)	苯并三唑化合物 (C)	吡咯烷酮化合物 (D)	H ₂ O	pH	殘渣去除性		E.R.(埃/min)		
							Ti系	Zr系	Al ₂ O ₃	Co	TEOS
實施例9	硝酸鋇(0.005)	NH ₄ F(1.0)	5-MBT(0.1)	-	98.9	6	E	G	12	0.2	-
實施例10	硝酸鋇(0.005)	NH ₄ F(1.0)	TTLYK(0.2)	-	98.8	7.4	G	G	8	0.1	-
實施例11	硝酸鋇(0.005)	NH ₄ F(1.0)	BT(1.0)	PVP-K90(0.003)	98.0	6	E	E	10	0.1	0.1
實施例12	硝酸鋇(0.005)	NH ₄ F(1.0)	BT(1.0)	PVP-K12(0.1)	97.9	6	E	E	9	0.3	0.2
實施例13	硝酸鋇(0.005)	NH ₄ F(1.0)	BT(1.0)	VPVA73(0.05)	97.9	6	E	E	9	0.3	0.2

5-MBT：5-甲基-1H-苯并三唑

TTLYK；2,2’-[[[(甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亞胺基]雙乙醇

BT：苯并三唑

PVP-K90：聚乙烯吡咯烷酮(重量平均分子量1200000)

PVP-K12：聚乙烯吡咯烷酮(重量平均分子量2000)

VPVA73：乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物(乙烯吡咯烷酮單元之重複單元的比率為70%)

【符號說明】

【0041】

- 1 鈦系乾蝕刻殘渣
- 2 鈦系硬遮罩
- 3 鈷或鈷合金
- 4 氧化鋁
- 5 低介電常數層間絕緣膜
- 6 氧化鋯系乾蝕刻殘渣
- 7 氧化鋯系硬遮罩

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種組成物的用途，用於去除具有氧化鋁層之半導體基板之乾蝕刻殘渣，該組成物含有0.00005~1質量%之鋇化合物(A)及0.01~20質量%之氟化合物(B)，且pH為2.5~8.0之範圍。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之組成物的用途，其中，鋇化合物(A)含有選自由硝酸鋇、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、硫酸鋇及硫化鋇構成之群組中之一者以上。

【第3項】

如申請專利範圍第1項之組成物的用途，其中，鋇化合物(A)含有選自由硝酸鋇、乙酸鋇、氯化鋇及氫氧化鋇構成之群組中之一者以上。

【第4項】

如申請專利範圍第1至3項中任一項之組成物的用途，其中，氟化合物(B)含有氫氟酸或氟化物鹽。

【第5項】

如申請專利範圍第1至3項中任一項之組成物的用途，其中，pH為3.1~7.4之範圍。

【第6項】

如申請專利範圍第1至3項中任一項之組成物的用途，其中，過氧化氫之含量未達0.002質量%。

【第7項】

如申請專利範圍第1至3項中任一項之組成物的用途，更含有0.01~10質量%之苯并三唑化合物(C)。

【第8項】

如申請專利範圍第1至3項中任一項之組成物的用途，更含有0.0005~1質量%之具有吡咯烷酮結構之化合物(D)。

【第9項】

如申請專利範圍第1至3項中任一項之組成物的用途，其中，於50℃之氧化鋁之蝕刻速率為40埃/min(4.0×10^{-9} m/min)以下。

【第10項】

如申請專利範圍第1至3項中任一項之組成物的用途，其中，於50℃之鈷之蝕刻速率為1.0埃/min(1.0×10^{-10} m/min)以下。

【第11項】

如申請專利範圍第1至3項中任一項之組成物的用途，其中，於50℃之低介電常數層間絕緣膜之蝕刻速率為1.0埃/min(1.0×10^{-10} m/min)以下。

【第12項】

一種具有氧化鋁層之半導體基板之製造方法，包括使用如申請專利範圍第1至11項中任一項之組成物的用途中的組成物來去除乾蝕刻殘渣之步驟。

【第13項】

一種具有氧化鋁層之半導體基板之洗淨方法，包括使用如申請專利範圍第1至11項中任一項之組成物的用途中的組成物來去除乾蝕刻殘渣之步驟。

【發明圖式】

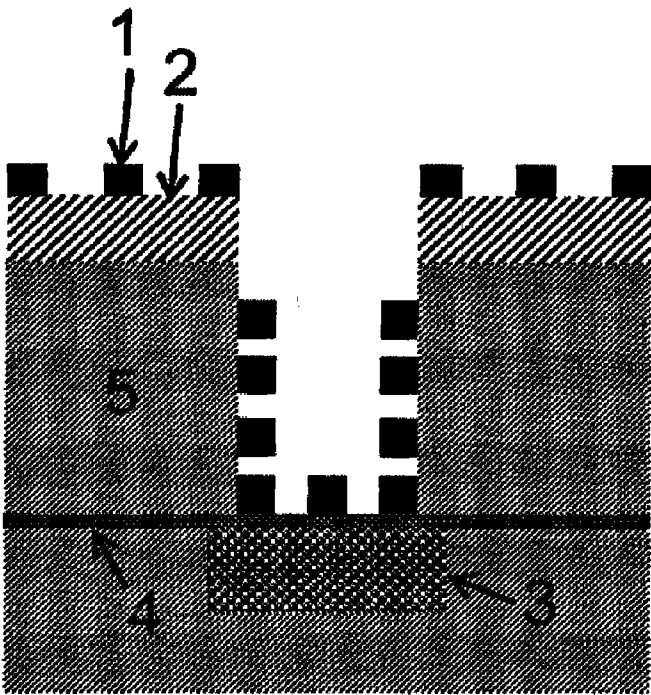


圖 1

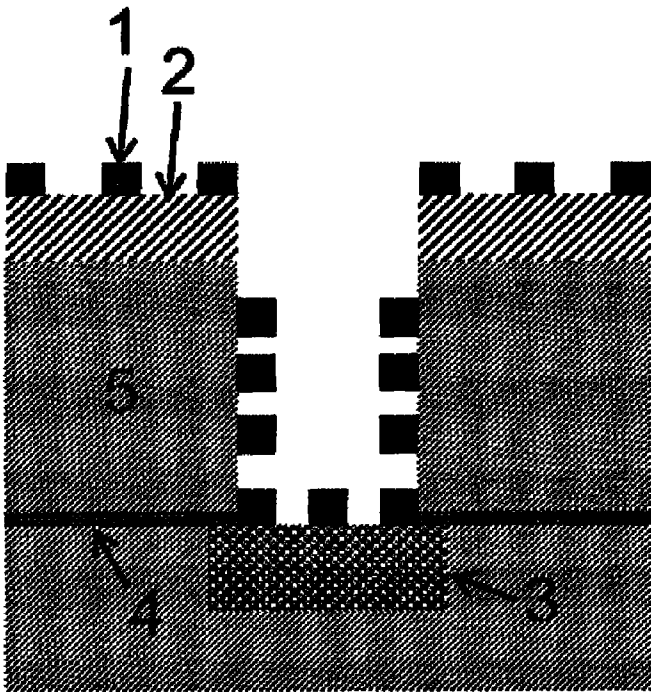


圖 2

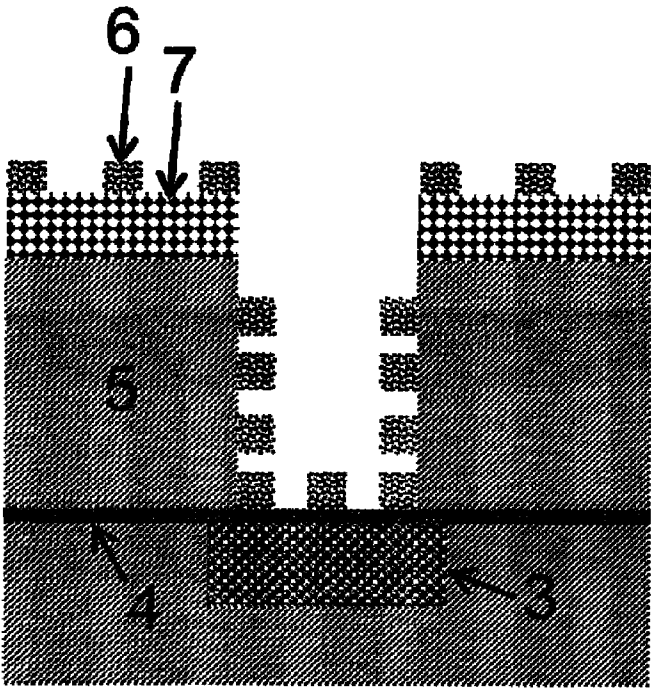


圖 3

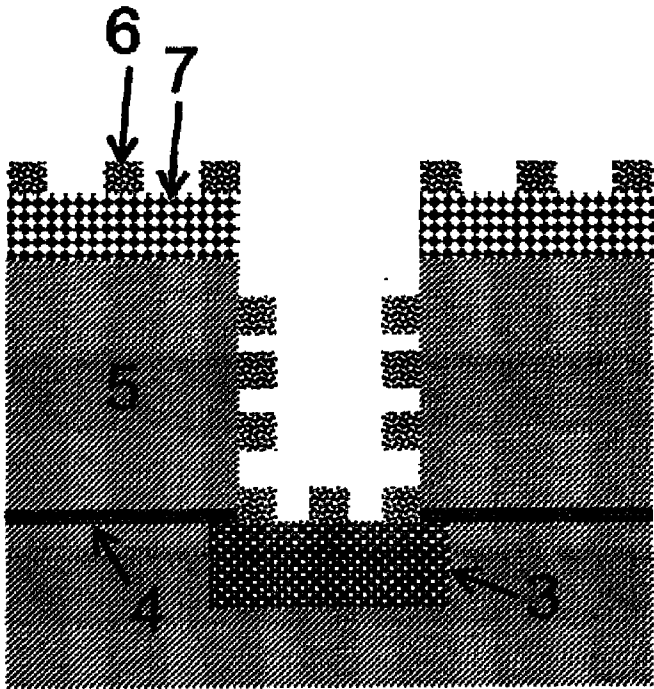


圖 4