

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-515933

(P2006-515933A)

(43) 公表日 平成18年6月8日(2006.6.8)

(51) Int.CI.	F 1	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/42</b> (2006.01)	G03F 7/42	2 H 09 6
<b>B08B 3/08</b> (2006.01)	B08B 3/08	Z 3 B 2 0 1
<b>H01L 21/304</b> (2006.01)	H01L 21/304	6 4 7 A 5 F 0 3 3
<b>H01L 21/027</b> (2006.01)	H01L 21/30	5 7 2 B 5 F 0 4 6
<b>H01L 21/3205</b> (2006.01)	H01L 21/88	B

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2005-510014 (P2005-510014)	(71) 出願人	599006351 アドバンスド テクノロジー マテリアルズ、インコーポレイテッド アメリカ合衆国、コネチカット州 06810, ダンブリー、コマース ドライブ 7
(86) (22) 出願日	平成15年12月17日 (2003.12.17)	(74) 代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(85) 翻訳文提出日	平成17年7月25日 (2005.7.25)	(74) 代理人	100093861 弁理士 大賀 真司
(86) 國際出願番号	PCT/US2003/040439	(74) 代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(87) 國際公開番号	W02004/059700		
(87) 國際公開日	平成16年7月15日 (2004.7.15)		
(31) 優先権主張番号	60/434,971		
(32) 優先日	平成14年12月20日 (2002.12.20)		
(33) 優先権主張國	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	10/389,214		
(32) 優先日	平成15年3月14日 (2003.3.14)		
(33) 優先権主張國	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト除去

## (57) 【要約】

ここに開示されるのは、半導体処理のための組成物および方法である。一の実施形態において、フォトレジストの除去のためのウェットクリーニング組成物を提供する。この組成物は、強塩基と、酸化剤と、極性溶媒と、を含む。別の実施形態において、フォトレジストを除去するための方法を提供する。この方法は、約0.1から約30重量パーセントの強塩基と、約1から約30重量パーセントの酸化剤と、約20から約95重量パーセントの極性溶媒とを含むウェットクリーニング組成物を付与する工程と、フォトレジストを除去する工程とを含む。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

クリーニング溶液であつて、  
極性溶媒と、  
前記溶液の約3.5重量%以下を構成するとき、約11.5を超えるpHを前記溶液にもたらす塩基と、を含むクリーニング溶液。

**【請求項 2】**

前記極性溶媒は、水、アルコール、エチレン、アミド、プロピレン、炭酸塩およびグリコールのうちの1つである、請求項1に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 3】**

前記塩基は、側鎖として、水素、アルキルおよび置換アルキルのうちの1つを有する窒素含有化合物である、請求項1に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 4】**

前記極性溶媒は、前記溶液の約20重量%から約95重量%を構成する、請求項1に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 5】**

前記塩基は、水酸化アンモニウムおよび水酸化テトラメチルアンモニウムのうちの1つである、請求項1に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 6】**

前記塩基は、前記溶液の約0.1重量%から約30重量%を構成する、請求項1に記載のクリーニング溶液。 20

**【請求項 7】**

酸化剤、共溶媒およびキレート化剤のうちの1つをさらに含む、請求項1に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 8】**

約11.5を超えるpHを有し、かつ、  
極性溶媒と、  
塩基と、

酸化剤、共溶媒、界面活性剤およびキレート化剤のうちの1つと、を含むクリーニング溶液。 30

**【請求項 9】**

前記酸化剤は、前記溶液の約1%から約30%を構成する、請求項8に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 10】**

前記酸化剤は、アミン-N-オキシド、過ホウ酸塩、過炭酸塩および過酸化物のうちの1つである、請求項8に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 11】**

前記酸化剤は、水素、メチル、およびアルキル側基のうちの1つを含む窒素含有化合物である、請求項8に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 12】**

前記共溶媒は、前記溶液の約50重量%までを構成する、請求項8に記載のクリーニング溶液。 40

**【請求項 13】**

前記共溶媒は、アルキルアミン、アルダノールアミンおよびグリコールのうちの1つである、請求項8に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 14】**

前記界面活性剤は、前記溶液の約20重量%までを構成する、請求項8に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 15】**

前記界面活性剤は、フルオロアルキル、グリコール、カルボン酸塩、ドデシルベンゼン 50

スルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、シリコーンポリマー、ポリアクリレートポリマー、アセチレンジオール、アルキルアンモニウムおよびアルキルアンモニウム塩のうちの1つである、請求項8に記載のクリーニング溶液。

【請求項16】

前記キレート化剤は、前記溶液の約10重量%までを構成する、請求項8に記載のクリーニング溶液。

【請求項17】

前記キレート化剤は、トリアゾール、チアゾール、テトラゾール、イミジゾール、リン酸塩、チオール、アジン、グリセロール、アミノ酸、カルボン酸、アルコール、アミド、およびキノリンのうちの1つである、請求項8に記載のクリーニング溶液。

10

【請求項18】

中にトレンチがパターニングされた半導体基板と、

前記トレンチによって収容された金属線であって、前記トレンチが、溶液でクリーニングされて、前記金属線を収容し、前記溶液が、約11.5を超えるpHを有する、金属線と、を含む装置。

【請求項19】

前記溶液は、極性溶媒、酸化剤、共溶媒、界面活性剤およびキレート化剤のうちの1つを含む、請求項18に記載の装置。

【請求項21】

フォトレジストを半導体基板上にパターニングする工程と、  
約11.5を超えるpHを有するクリーニング溶液で、前記半導体基板をクリーニングする工程と、を含む方法。

20

【請求項22】

前記クリーニング溶液は、極性溶媒、酸化剤、共溶媒、界面活性剤およびキレート化剤のうちの1つを含む、請求項20に記載の方法。

【請求項23】

前記クリーニング工程は、前記半導体基板から前記フォトレジストを除去する工程を含む、請求項20に記載の方法。

【請求項24】

前記パターニング工程後、前記半導体基板内にトレンチを形成する工程と、  
前記クリーニング工程後、前記トレンチ内に金属線を堆積させる工程と、  
前記半導体基板に化学的機械的平坦化を行う工程と、をさらに含む、請求項20に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本出願は、2002年12月20日に出願された米国仮特許出願第60/434,971号の優先権を主張する。

【0002】

発明の分野

本発明は、半導体処理に関し、より詳細には、フォトレジスト除去に関する。

【背景技術】

【0003】

発明の背景

集積回路は、フォトレジストが基板上にコーティングされ、フォトレジスト層が照射および現像によってパターニングされ、パターンが基板に転写され、フォトレジストが除去される一般的な一連の工程によって製造される。この一連の工程は繰返されて、パターニングされた回路の多数の層を蓄積する。フォトレジスト除去工程については、特に、存在する他の材料を損傷することなく、ウェットクリーニングのみを用いて、エッチングされ

50

たフォトレジスト残留物を除去することが困難または不可能なことがあるので、プラズマアッシングが通常使用される。

#### 【0004】

ポジティブフォトレジストは、アルカリ水溶液ならびに選択された有機および無機化合物からなる組成物に可溶性である。しかし、誘電体材料をエッティングするために用いられる気相プラズマエッチなどの気相プラズマエッチに曝されたフォトレジストは、典型的には、表面上に硬化クラストまたは残留物を生じさせる。残留物は、典型的には、架橋有機ポリマーからなり、小量のシリコン、金属、およびハロゲンまたは他の原子を含有することがある。

#### 【0005】

ダマシンまたはデュアルダマシンプロセスは、通常、上述されたプラズマエッチなどのプラズマエッチを用いる。プラズマエッチは、シリケートベースの中間層誘電体（ILD）材料をエッティングするためにフッ素ベースのプラズマエッチであってもよい。これらの材料としては、シリケート、オルガノシリケートおよびフルオロシリケートを挙げてもよい。フッ素ベースのプラズマエッティングは、上述された残留物を形成する架橋有機ポリマーのフッ素化を引起すことがある。このフッ素化は、典型的には、耐化学性を増加させる。したがって、残留物は、従来のウェットストリッピング技術によって除去することができるが、不可能でないとしても困難になる。酸化または還元プラズマを用いるアッシングは、残留物を除去することができる。しかし、プラズマアッシングは、ILD材料、特に低k ILD材料を損傷する傾向がある。

10

20

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

したがって、フォトレジスト残留物を除去することができるが、ILD材料を損傷しないフォトレジスト除去が必要である。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

#### 発明の概要

ここに開示されるのは、半導体処理のための組成物および方法である。一の実施形態において、フォトレジストの除去のためのウェットクリーニング組成物を提供する。この組成物は、強塩基と、酸化剤と、極性溶媒と、を含む。別の実施形態において、フォトレジストを除去するための方法を提供する。この方法は、(i) 約0.1から約30重量パーセントの強塩基と、約1から約30重量パーセントの酸化剤と、約20から約95重量パーセントの極性溶媒とを含むウェットクリーニング組成物を付与する工程と、(ii) フォトレジストを除去する工程とを含む。

30

#### 【0008】

本発明のより完全な理解、ならびに本発明のさらなる特徴および利点は、次の詳細な説明および図面を参照することによって得られるであろう。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

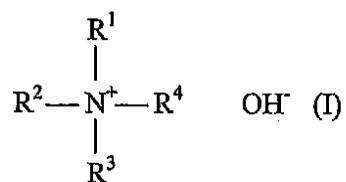
#### 【0009】

#### 好みしい実施形態の詳細な説明

ここに開示されるのは、半導体処理のための組成物および方法である。本発明の一態様によれば、フォトレジストの除去のためのウェットクリーニング組成物を提供する。この組成物は、強塩基を含む。たとえば、強塩基は、溶液の約3.5%以下を構成する場合でさえ、約11.5を超えるpHを有する溶液をもたらしてもよい。すなわち、強塩基は、溶液の約3.5重量パーセント以下であってもよい。しかし、ここでさらに説明されるように、より高い強塩基濃度が望ましいであろう。強塩基は、フォトレジスト、たとえば、未照射のポジティブフォトレジストの除去を助ける。組成物は、また、酸化剤と、極性溶媒とを含む。下記に示された式Iの強塩基を、本発明の教示に従って使用してもよい。

40

## 【化1】



10

ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、および $\text{R}^4$ は、各々、水素、アルキル基または置換アルキル基のうちの1つである。適切な強塩基としては、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、水酸化コリン(choline hydroxide)および上記強塩基の少なくとも1つを含む組合せが挙げられるが、これらに限定されない。例示的な実施形態において、強塩基は、水酸化テトラメチルアンモニウムを含む。

## 【0010】

説明されたクリーニング組成物または溶液は、半導体基板からフォトレジスト残留物をクリーニングするのに特に有用である。たとえば、一の実施形態において、半導体基板がパターニングされて、その中にトレンチを形成する。これは、フォトレジストを使用する様で行われる。フォトレジストおよびいかなる残留物も、説明されたクリーニング溶液でトレンチおよび基板から除去してもよい。金属線などの半導体特徴をトレンチに形成し、その後、化学的機械的平坦化(planarization)によって金属線を隔離してもよい。さらなる半導体処理が続いて、完成した半導体デバイスを形成してもよい。

20

## 【0011】

例示的な実施形態において、本発明の組成物は、約0.1重量パーセント以上の強塩基を含み、約1重量パーセント以上の強塩基が好ましく、約5重量パーセント以上の強塩基がより好ましい。この例示的な実施形態において、本発明の組成物は、さらに、約30重量パーセント以下の強塩基を含み、約20重量パーセント以下の強塩基が好ましく、約10重量パーセント以下の強塩基がより好ましい。

30

## 【0012】

組成物は、酸化剤をさらに含む。適切な酸化剤としては、無機酸化剤、有機酸化剤、たとえば、アミン-N-オキシド、過ホウ酸塩、過硫酸塩、過炭酸塩、および上記酸化剤の少なくとも1つを含む組合せが挙げられるが、これらに限定されない。例示的な実施形態において、酸化剤は、有機酸化剤を含む。下記に示された一般式IIの有機酸化剤を、本発明の教示に従って使用してもよい。

40

## 【化2】



ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、および $\text{R}^3$ は、水素、メチル基またはさらには置換アルキル基もしくは非置換アルキル基であってもよい。 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、アルキル鎖の2つの末端を形成してもよい。

## 【0013】

過酸化物、たとえば、過酸化水素および置換アルキルまたはアリール過酸化物を、本発明の教示に従って使用してもよいが、アミン-N-オキシドが、一般的の過酸化物と比較してより穏やかな酸化剤であるという利点がある。さらに、アミン-N-オキシドは、一般的の過酸化物と比較して、より急速でなく分解する。特に、アルカリ環境中の過酸化水素が

50

急速に分解し、酸素および水を生じ、特に周囲より高い温度において短い浴寿命をもたらす状態であることが周知である。また、過酸化水素は、酸化可能な有機種、たとえば、アミンおよびアルコールの存在下で不安定なことがある。したがって、本発明の教示に従つて、非過酸化物酸化剤が好ましい。

#### 【0014】

例示的な実施形態において、本発明の組成物は、約1重量パーセント以上の酸化剤を含み、約5重量パーセント以上の酸化剤が好ましく、約10重量パーセント以上の酸化剤がより好ましい。この例示的な実施形態において、本発明の組成物は、さらに、約30重量パーセント以下の酸化剤を含み、約20重量パーセント以下の酸化剤が好ましく、約15重量パーセント以下の酸化剤がより好ましい。

10

#### 【0015】

組成物は、極性溶媒をさらに含む。極性溶媒は、イオン成分を、フォトレジストおよびフォトレジスト残留物の両方に可溶性にする。適切な極性溶媒としては、水、エチレン、プロピレン、他のグリコール溶媒、グリコールエーテル、アルコール、アミド、炭酸塩、および上記極性溶媒の少なくとも1つを含む組合せが挙げられるが、これらに限定されない。例示的な実施形態において、極性溶媒は、その低コストおよび非毒性によって水を含む。

#### 【0016】

例示的な実施形態において、本発明の組成物は、約20重量パーセント以上の極性溶媒を含み、約30重量パーセント以上の極性溶媒が好ましく、約40重量パーセント以上の極性溶媒がより好ましい。この例示的な実施形態において、本発明の組成物は、さらに、約95重量パーセント以下の極性溶媒を含み、約85重量パーセント以下の極性溶媒が好ましく、約75重量パーセント以下の極性溶媒がより好ましい。

20

#### 【0017】

組成物は、キレート化剤をさらに含んでもよい。適切なキレート化剤としては、非置換トリアゾール、置換トリアゾール、チアゾール、テトラゾール、イミダゾール、リン酸塩、チオールおよびアジン、グリセロール、アミノ酸、カルボン酸、アルコール、アミド、キノリン、ならびに上記キレート化剤の少なくとも1つを含む組合せが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0018】

非置換トリアゾールとしては、1,2,3-トリアゾールおよび1,2,4-トリアゾールが挙げられるが、これらに限定されない。さらに、トリアゾールを、アルキル基、アミノ基、ベンゾ基、チオール基、メルカプト基、イミノ基、カルボキシ基、ニトロ基、および上記置換基の少なくとも1つを含む組合せと置換してもよい。置換トリアゾールとしては、ベンゾトリアゾール、ポリルトリアゾール(polyl triazole)、5-フェニル-ベンゾトリアゾール、5-ニトロ-ベンゾトリアゾール、1-アミノ-1,2,3-トリアゾール、1-アミノ-1,2,4-トリアゾール、1-アミノ-5-メチル-1,2,3-トリアゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、2-(5-アミノ-ペンチル)-ベンゾトリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-イソプロピル-1,2,4-トリアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、5-フェニルチオール-ベンゾトリアゾール、ハロ-ベンゾトリアゾール、ナプソトリアゾール(naphthotriazole)が挙げられるが、これらに限定されない。チアゾール、テトラゾール、イミダゾール、リン酸塩、チオールおよびアジンとしては、2-メルカプトベンゾイミジゾール(mercaptobenzimidazole)、2-メルカプトベンゾチアゾール、5-アミノテトラゾール、5-アミノ-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、チアゾール、トリアジン、メチルテトラゾール、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,5-ペンタメチレンテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、ジアミノメチルトリアジン、メルカプトベンゾチアゾール、イミダゾリンチオン、メルカプトベンゾイミダゾール、4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール、ベンゾチアゾール、リン酸トリトリル、インジアゾール(in

30

40

50

diazole)、および上記の少なくとも1つを含む組合せが挙げられるが、これらに限定されない。グリセロール、アミノ酸、カルボン酸、アルコール、アミド、キノリンとしては、グアニン、アデニン、グリセロール、チオグリセロール、ニトリロ三酢酸、サリチルアミド、イミノ二酢酸、ベンゾグアナミン、メラミン、チオシアヌル酸、アントラニル酸、8-ヒドロキシキノリン、5-カルボン酸-ベンゾトリアゾール、3-メルカプトプロパノール、ホウ酸、およびイミノ二酢酸が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0019】

組成物に曝された金属表面、たとえば、銅、タンクステン、アルミニウム、およびそれらの合金のエッチングまたは腐食を防止するために、キレート化剤を組成物に加えてよい。したがって、半導体デバイスに使用される金属および誘電体材料との組成物の適合性を増加させるために、キレート化剤を使用してもよい。10

#### 【0020】

例示的な実施形態において、本発明の組成物は、約10重量パーセント以下のキレート化剤を含み、約7重量パーセント以下のキレート化剤が好ましく、約4重量パーセント以下のキレート化剤がより好ましい。

#### 【0021】

組成物は、共溶媒をさらに含んでもよい。組成物の特性、すなわち、組成物が、フォトレジスト残留物を膨潤させ、溶解し、持上げる能力を向上させるために、共溶媒を加えてよい。適切な共溶媒としては、N,N-ジメチルジグリコールアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン、アミノプロピルモルホリン、トリエタノールアミン、メチルエタノールアミンなどの置換アルキルアミンまたはアルカノールアミン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール溶媒、ジ(エチレングリコール)モノエチルエーテル、ジ(プロピレングリコール)プロピルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、ジ(プロピレングリコール)ブチルエーテル、ブチルカルビトール、ポリグリコールエーテルなどのグリコールエーテル、および上記共溶媒の少なくとも1つを含む組合せが挙げられるが、これらに限定されない。20

#### 【0022】

さらに、共溶媒は、極性でなければならない。極性化合物が、極性溶媒と混和性のままであり、水酸化テトラメチルアンモニウムなどのイオン種を溶解した状態に保つ。例示的な実施形態において、本発明の組成物は、約50重量パーセント以下の共溶媒を含み、約30重量パーセント以下の共溶媒が好ましく、約20重量パーセント以下の共溶媒がより好ましい。30

#### 【0023】

組成物は、界面活性剤をさらに含んでもよい。不溶性フォトレジスト残留物の持上げ、および強塩基に曝された状態で発生することがあるシリコンエッティングを低減するのを助けるために、界面活性剤を加えてよい。適切な界面活性剤としては、フルオロアルキル界面活性剤などの、アニオン、カチオン、非イオン界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコールエーテル、カルボン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸またはその塩、ポリアクリレートポリマー、シリコーンまたは変性シリコーンポリマー、アセチレンジオールまたは変性アセチレンジオール、アルキルアンモニウムまたは変性アルキルアンモニウム塩、および上記界面活性剤の少なくとも1つを含む組合せが挙げられるが、これらに限定されない。40

#### 【0024】

例示的な実施形態において、本発明の組成物は、約20重量パーセント以下の界面活性剤を含み、約15重量パーセント以下の界面活性剤が好ましく、約10重量パーセント以下の界面活性剤がより好ましい。

#### 【0025】

本発明の別の態様は、フォトレジストを除去するための方法を提供する。この方法は、約0.1から約30重量パーセントの強塩基と、約1から約30重量パーセントの酸化剤50

と、約20から約95重量パーセントの極性溶媒とを含むウェットクリーニング組成物を付与する工程と、フォトレジストを除去する工程とを含む。

#### 【0026】

ここで使用されるようなフォトレジストという用語は、一般に、フォトレジストを含むいかなる層にも適用できる。したがって、たとえば、本発明の教示に従って、ここでの組成物および方法を用いて、フォトレジストおよびフォトレジスト残留物を除去してもよい。さらに、本発明の教示は、いかなるフォトレジスト残留物、すなわち、フッ素ベースのプラズマエッチングを含むがこれに限定されないエッチングプロセスから生じるいかなるフォトレジスト残留物の除去にも適用される。

#### 【0027】

本発明の例示的な実施形態がここで説明されたが、本発明はそれらの厳密な実施形態に限定されないこと、また、本発明の範囲または精神から逸脱することなく、当業者によって、さまざまな他の変更および修正がそこに行われてもよいことが理解されるべきである。次の実施例は、本発明の範囲および精神を例示するために提供される。これらの実施例が例示的な目的のためにのみ示されるので、そこで具体化される本発明は、それに限定されるべきではない。

#### 【実施例】

#### 【0028】

次の配合物は、半導体基板からのフォトレジストの実質的なクリーニングをもたらした。本発明の教示に従う実質的なクリーニングは、半導体デバイスからのフォトレジストの80パーセントを超える除去であると定義し、光学および電子顕微鏡法によって定めてもよい。ここで使用された基板は、オルガノシリケート誘電体でコーティングされたシリコンウェーハ上にコーティングされた化学增幅フォトレジストからなった。さらに、フォトレジストをパターニングされた放射線に曝し、現像し、次に、パターンをプラズマエッチによって誘電体に転写した。

#### 【0029】

#### 実施例1

組成物Aを次のように調製した。

#### 【0030】

#### 【表1】

組成物A	
成分	重量パーセント
N-メチルモルホリン-N-オキシド (50重量パーセント溶液)	13.5
TMAH(25重量パーセント溶液)	7.3
水	79.2

#### 【0031】

本実施例において、N-メチルモルホリン-N-オキシドを50重量パーセント溶液として供給し使用し、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を25重量パーセント溶液として供給し使用し、さらなる実施例において、N-メチルモルホリン-N-オキシドおよび水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を使用した。

#### 【0032】

フォトレジスト基板を、組成物A中に20分間70度浸漬することによってクリーニングした。光学および電子顕微鏡法によって観察されたように、フォトレジストおよびエッチ残留物のすべてが基板から除去された。誘電体材料の著しいエッチングは観察されなかった。

#### 【0033】

10

20

30

40

50

## 実施例 2

各々が、13.5重量パーセントのN-メチルモルホリン-N-オキシドと、7.3重量パーセントのTMAHと、78.9重量パーセントの水と、下記に示されたような抑制剤2-メルカプトベンゾイミダゾール(2-MBI)0.3重量パーセントとを含有する組成物B、C、およびDを調製した。実施例3においてわかり得るように、溶液による銅または他の金属のエッチングを遅らせるために、2-MBIを配合物に含めた。

【0034】

【表2】

組成物	添加剤
B	2,4-ジアミノ-6-メチル-1,3,5-トリアジン
C	5-アミノ-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール
D	2-メルカプトベンゾイミジゾール

10

【0035】

フォトレジスト基板を、ストリッパ中に20分間70°Cで浸漬することによってクリーニングした。

【0036】

## 実施例3

シリコンウェーハ上の銅(Cu)のプランケットコートィングのエッチ速度を、上で調製されたような組成物AからDを使用して測定した。銅層は、物理蒸着によって堆積させ、厚さが約1000オングストローム(Å)であった。サンプルを一定の時間組成物中に浸漬し、4点プローブ電気測定を用いる前および後の両方で厚さを測定した。エッチ速度を、厚さの差、すなわち、エッチング前の厚さ引くエッチング後の厚さを、分単位の時間で割ることによって計算した。組成物AからDのエッチ速度は、下記に示されている。

20

【0037】

【表3】

30

組成物	70°CでのCuエッチ速度(Å/分)
A	15.8
B	1.5
C	3.2
D	1.1

【0038】

## 実施例4

組成物Eを次のように調製した。

40

【0039】

【表4】

組成物E	
成分	重量パーセント
N-メチルモルホリン-N-オキシド (50重量パーセント溶液)	13.5
TMAH(25重量パーセント溶液)	7.5
2-メルカプトベンゾイミジゴール	0.08
水	64.1
N,N-ジメチルジグリコールアミン	15.0
ポリエチレングリコール4-ノニルフェニルエーテル	0.05

10

## 【0040】

ポリエチレングリコール4-ノニルフェニルエーテルは、約5のエチレングリコール繰返し単位を含有する界面活性剤である。組成物E中に15分間70で浸漬した後、半導体のすべての領域からの100パーセントのフォトレジスト残留物除去があった。

## 【0041】

実施例5

20

組成物Fを次のように調製した。

## 【0042】

【表5】

組成物F	
成分	重量パーセント
N-メチルモルホリン-N-オキシド (50重量パーセント溶液)	13.5
TMAH(25重量パーセント溶液)	6.5
2-メルカプトベンゾイミジゴール	0.01
水	76.09
非イオン性フルオロ界面活性剤	0.1

30

## 【0043】

ポリシリコン上の組成物AおよびFの可能なエッティング効果を、シリコン上のポリシリコンの1000のウェーハセクションを、各組成物中に15分間70で浸漬することによって定めた。組成物Fは、ポリシリコン表面の観察できるエッティングまたは粗面化を示さなかった。組成物Aは、ポリシリコン表面のわずかな観察できる粗面化を示した。

40

## 【0044】

実施例6

組成物Gを次のように調製した。

## 【0045】

【表6】

組成物G	
成分	重量パーセント
N-メチルモルホリン-N-オキシド (50重量パーセント溶液)	13.5
TMAH(25重量パーセント溶液)	6.5
2-メルカプトベンゾイミジゾール	0.01
水	79.9
変性アセチレンジオール界面活性剤	0.1

10

## 【0046】

フォトレジスト基板を、組成物G中に20分間70℃で浸漬することによってクリーニングした。光学および電子顕微鏡法によって観察されたように、フォトレジストおよびエッチ残留物のすべてが基板から除去された。しかし、ポリシリコンのエッティングまたは粗面化が同じ条件下で観察された。

## 【0047】

## 実施例7

組成物Hを次のように調製した。

20

## 【0048】

【表7】

組成物H	
成分	重量パーセント
N-メチルモルホリン-N-オキシド (50重量パーセント溶液)	13.5
TMAH(25重量パーセント溶液)	3.5

成分	重量パーセント
2-メルカプトベンゾイミジゾール	0.01
水	82.89
2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール	0.1

30

## 【0049】

実施例5で説明されたようなポリシリコンコーティングされたウェーハは、組成物H中に15分間70℃で浸漬されたとき、観察できるエッティングまたは粗面化を示さなかった。しかし、組成物Hは、基板からフォトレジストクラストのバルクを除去することができなかった。

40

## 【0050】

## 実施例8

組成物Iを次のように調製した。

## 【0051】

【表8】

組成物I	
成分	重量パーセント
N-メチルモルホリン-N-オキシド (50重量パーセント溶液)	13.5
TMAH(25重量パーセント溶液)	7.3
2-メルカプトベンゾイミジゴール	0.2
水	43.9
非イオン性フルオロ界面活性剤	0.1
ブチルカルビトール	5
N,N-ジメチルジグリコールアミンアミン	15
1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン	15

10

## 【0052】

組成物Iの使用は、ポリシリコンの適度の保護とともにフォトレジストの除去を示した。ポリシリコンをサンプル中に15分間70℃で浸漬したとき、いくらかのエッティングまたは粗面化が示された。銅エッチ速度は0.15μm/分で低いままであり、タンゲステンエッチ速度は0.67μm/分であった。銅サンプルおよびタンゲステンサンプルを、40分間70℃で浸漬した。

20

## 【0053】

## 実施例9

組成物Jを次のように調製した。

## 【0054】

## 【表9】

組成物J	
成分	重量パーセント
N-メチルモルホリン-N-オキシド (50重量パーセント溶液)	13.5
TMAH(25重量パーセント溶液)	7.3
2-メルカプトベンゾイミジゴール	0.2
水	49
ペンタメチルジエチレントリアミン	30

30

## 【0055】

組成物Jは、トレンチ特徴からのフォトレジストおよび残留物の完全な除去、ならびにボンドパッド領域からの約40パーセントのフォトレジスト残留物除去をもたらした。トレンチ特徴は、約0.2ミクロンの寸法の1:1の線/空間対からなり、ボンドパッド領域は、約2ミクロンの寸法の正方形ダミー特徴の正方形アレイからなった。

40

## 【0056】

## 実施例10

組成物Kを次のように調製した。

## 【0057】

## 【表10】

組成物K	
成分	重量パーセント
N-メチルモルホリン-N-オキシド (50重量パーセント溶液)	13.5
TMAH(25重量パーセント溶液)	7.3
2-メルカプトベンゾイミジゾール	0.2
水	58.0
ペンタメチルジエチレントリアミン	20.0
ホウ酸	1.0

10

20

30

## 【0058】

組成物Kは、組成物K中に20分間70°で浸漬することでクリーニングされたボンドパッド領域5パーセントとともに、トレンチ特徴上のいくらかの残留フォトレジストをもたらした。

## 【0059】

## 実施例11

組成物Lを次のように調製した。

## 【0060】

## 【表11】

組成物L	
成分	重量パーセント
N-メチルモルホリン-N-オキシド (50重量パーセント溶液)	13.5
TMAH(25重量パーセント溶液)	7.3
2-メルカプトベンゾイミジゾール	0.2
水	49.0
N-(3-アミノプロピル)-モルホリン	30.0

## 【0061】

組成物Lは、16分間70°で浸漬されたとき、トレンチ特徴からの完全なフォトレジスト除去、およびボンドパッド領域からの99.9パーセントを超える除去をもたらした。

## 【0062】

## 実施例12

組成物Mを次のように調製した。

## 【0063】

40

【表12】

組成物M	
成分	重量パーセント
N-メチルモルホリン-N-オキシド (50重量パーセント溶液)	13.5
TMAH(25重量パーセント溶液)	7.3
2-メルカプトベンゾイミジゴール	0.2
水	49.0
N-ヒドロキシエチルモルホリン	30.0

10

## 【0064】

組成物Mは、16分間70°で浸漬されたとき、トレンチ特徴の10パーセントのフォトレジスト除去、およびボンドパッド領域の0パーセントのフォトレジスト除去をもたらした。

## 【0065】

## 実施例13

組成物Nを次のように調製した。

## 【0066】

【表13】

20

組成物N	
成分	重量パーセント
N-メチルモルホリン-N-オキシド (50重量パーセント溶液)	13.5
TMAH(25重量パーセント溶液)	7.3
2-メルカプトベンゾイミジゴール	0.08
水	64.1
N,N-ジメチルジグリコールアミンアミン	15.0

30

## 【0067】

組成物Nは、20分間70°で浸漬されたとき、トレンチ特徴からの完全なフォトレジストクラスト除去、およびボンドパッド領域からの95パーセントのフォトレジスト除去をもたらした。

## 【0068】

## 実施例13

組成物Oを次のように調製した。

## 【0069】

【表14】

組成物O	
成分	重量パーセント
N-メチルモルホリン-N-オキシド (50重量パーセント溶液)	12.6
TMAH(25重量パーセント溶液)	11.7
2-メルカプトベンゾイミジゾール	0.08
水	75.3
ポリエチレングリコールジノニルフェニルエーテル	0.3

10

## 【0070】

ポリエチレングリコールジノニルフェニルエーテルは、約150のエチレングリコール繰返し単位を含有する界面活性剤である。組成物Oは、20分間70で浸漬されたとき、トレンチ特徴からの完全なフォトレジストクラスト除去、およびボンドパッド領域からの完全なパーセントのフォトレジスト除去をもたらした。

## 【0071】

## 比較例1

比較組成物Iは、10重量パーセントのヒドロキシルアミンと、10重量パーセントの水と、80重量パーセントのジグリコールアミンとからなった。エッティングされたフォトレジスト基板を、組成物中に、30、50、および60分間70で浸漬し、その後、水ですすいだ。光学および電子顕微鏡法による検査は、比較組成物Iが、フォトレジスト残留物の上層の下からフォトレジストを溶解したが、すべての領域で残留物の層を崩壊しサンプルに付着したままにしたことを示した。

## 【手続補正書】

【提出日】平成17年8月18日(2005.8.18)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

クリーニング溶液であって、

極性溶媒と、

前記溶液の約3.5重量%以下を構成するとき、約11.5を超えるpHを前記溶液にもたらす塩基と、を含み、

フォトレジストエッティングプロセスから生じる残留物を除去するのに適しているクリーニング溶液。

## 【請求項2】

前記極性溶媒は、水、アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、それらのグリコールエーテル、アミドおよび炭酸塩のうちの1つである、請求項1に記載のクリーニング溶液。

## 【請求項3】

前記塩基、置換基として、水素、アルキルおよび置換アルキルのうちの1つを有する窒素含有化合物である、請求項1に記載のクリーニング溶液。

## 【請求項4】

前記極性溶媒は、前記溶液の約20重量%～約95重量%を構成する、請求項1に記載のクリーニング溶液。

20

**【請求項 5】**

前記塩基は、水酸化アンモニウムおよび水酸化テトラメチルアンモニウムのうちの1つである、請求項1に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 6】**

前記塩基は、前記溶液の約0.1重量%～約30重量%を構成する、請求項1に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 7】**

酸化剤、共溶媒、およびキレート化剤のうちの1つをさらに含む、請求項1に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 8】**

約11.5を超えるpHを有するクリーニング溶液であって、フォトレジストエッティングプロセスから生じる残留物を除去するのに適しており、

極性溶媒と、

塩基と、

酸化剤、共溶媒、界面活性剤、およびキレート化剤のうちの1つ以上と、を含むクリーニング溶液。

**【請求項 9】**

前記酸化剤は、前記溶液の約1%～約30%を構成する、請求項8に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 10】**

前記酸化剤は、アミン-N-オキシド、過ホウ酸塩、過炭酸塩および過酸化物のうちの1つである、請求項8に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 11】**

前記酸化剤は、水素、メチル、およびアルキル側基のうちの1つを含む窒素含有化合物である、請求項8に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 12】**

前記共溶媒は、前記溶液の約50重量%までを構成する、請求項8に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 13】**

前記共溶媒は、アルキルアミン、アルカノールアミンおよびグリコールのうちの1つである、請求項8に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 14】**

前記界面活性剤は、前記溶液の約20重量%までを構成する、請求項8に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 15】**

前記界面活性剤は、フルオロアルキル、グリコール、カルボン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、シリコーンポリマー、ポリアクリレートポリマー、アセチレンジオール、アルキルアンモニウムおよびアルキルアンモニウム塩のうちの1つである、請求項8に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 16】**

前記キレート化剤は、前記溶液の約10重量%までを構成する、請求項8に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 17】**

前記キレート化剤は、トリアゾール、チアゾール、テトラゾール、イミジゾール、リン酸塩、チオール、アジン、グリセロール、アミノ酸、カルボン酸、アルコール、アミド、およびキノリンのうちの1つである、請求項8に記載のクリーニング溶液。

**【請求項 18】**

中にトレンチがパターニングされた半導体基板と、

前記トレンチによって収容された金属線と、を含み、

前記トレンチが、前記金属線を収容するように、約11.5を超えるpHを有する溶液

でクリーニングされて、前記溶液が、前記トレンチのパターニングの間、フォトレジストをエッチングすることから生じる残留物を除去するのに適している、金属線とを含む装置。

【請求項 19】

前記溶液が、極性溶媒、酸化剤、共溶媒、界面活性剤、およびキレート化剤のうちの1つ以上を含む、請求項18に記載の装置。

【請求項 20】

フォトレジストを半導体基板上にパターニングする工程と、

約11.5を超えるpHを有するクリーニング溶液で、前記半導体基板をクリーニングして、前記フォトレジストをパターニングすることから生じる残留物を除去する工程と、を含む方法。

【請求項 21】

前記クリーニング溶液は、極性溶媒、酸化剤、共溶媒、界面活性剤、およびキレート化剤のうちの1つ以上を含む、請求項20に記載の方法。

【請求項 22】

前記クリーニング工程は、前記半導体基板から前記フォトレジストを除去する工程を含む、請求項20に記載の方法。

【請求項 23】

前記パターニング工程後、前記半導体基板内にトレンチを形成する工程と、

前記クリーニング工程後、前記トレンチ内に金属線を堆積させる工程と、

前記半導体基板に化学的機械的平坦化を行う工程と、をさらに含む、請求項20に記載の方法。

【請求項 24】

クリーニング溶液であって、

極性溶媒と、

約13を超えるpHを前記溶液にもたらす塩基と、を含み、フォトレジストエッチングプロセスから生じる残留物を除去するのに適しているクリーニング溶液。

【請求項 25】

酸化剤をさらに含む、請求項24に記載のクリーニング溶液。

【請求項 26】

アミン-N-オキシドを含む酸化剤をさらに含む、請求項24に記載のクリーニング溶液。

【請求項 27】

フォトレジストを半導体基板上にパターニングする工程と、

約13を超えるpHを有するクリーニング溶液で、前記半導体基板をクリーニングして、前記フォトレジストをパターニングすることから生じる残留物を除去する工程と、を含む方法。

【請求項 28】

酸化剤をさらに含む、請求項27に記載のクリーニング溶液。

【請求項 29】

アミン-N-オキシドを含む酸化剤をさらに含む、請求項27に記載のクリーニング溶液。

【請求項 30】

フォトレジストエッチングプロセスから生じる残留物を除去するのに適した、極性溶媒を含むクリーニング溶液を製造する方法であって、

前記溶液に、約13を超えるpHを前記溶液にもたらすのに適した塩基を加える工程を含む方法。

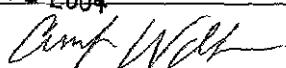
【請求項 31】

アミン-N-オキシドを含む酸化剤を、前記溶液に加える工程をさらに含む、請求項30に記載の方法。

## 【請求項 3 2】

クリーニング溶液であつて、  
極性溶媒と、  
約 11.5 を超える pH を前記溶液にもたらす塩基と、  
アミン・N・オキシドを含む酸化剤と、を含むクリーニング溶液。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US03/40439						
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : G03C 5/00; B08B 3/00 US CL : 430/329; 510/176, 402, 504; 134/34, 902; 438/906 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC								
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 430/329; 510/176, 402, 504; 134/34, 902; 438/906								
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched								
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) NONE								
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Category *</th> <th style="text-align: left;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="vertical-align: top;">Y, P</td> <td>US 6,599,370 B2 (SKKEE) 29 July 2003, see entire document.</td> <td>1-24</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y, P	US 6,599,370 B2 (SKKEE) 29 July 2003, see entire document.	1-24
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
Y, P	US 6,599,370 B2 (SKKEE) 29 July 2003, see entire document.	1-24						
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.								
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed								
Date of the actual completion of the international search  04 August 2004 (04.08.2004)	Date of mailing of the international search report  <b>25 AUG 2004</b>							
Name and mailing address of the ISA/US  Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer <b>MARIAN KNODE</b>  Telephone No. 571-272-1700							

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ミンセク , デービッド , ダブリュー .

アメリカ合衆国 , ニューヨーク州 10570 , プレザントビル , メドー レーン 38

(72)発明者 ラス , メリッサ , ケー .

アメリカ合衆国 , コネチカット州 06810 , ダンベリー , 15 - エフ , クロウズ ネスト  
レーン 27

(72)発明者 バーンハード , デービッド , ティー .

アメリカ合衆国 , コネチカット州 06470 , ニュータウン , バターフィールド ロード 33

(72)発明者 パウム , トーマス , エイチ .

アメリカ合衆国 , コネチカット州 06812 , ニュー フェアフィールド , ハンドル  
レーン 2

F ターム(参考) 2H096 AA25 JA04 LA03

3B201 AA02 AA03 BB94 BB95

5F033 HH07 MM01 QQ20 QQ48 QQ91 QQ95 QQ96 WW00 WW04

5F046 MA02