



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 12 999 T2** 2006.12.28

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 457 550 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 12 999.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 011 792.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **08.02.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **05.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.12.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C11D 3/37** (2006.01)

C11D 1/00 (2006.01)

B08B 3/00 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 7/32 (2006.01)

G03F 7/42 (2006.01)

H01L 21/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2001034337 09.02.2001 JP

(73) Patentinhaber:

**Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa.,
US**

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**Peters, Darryl W., Stewartville, New Jersey 08886,
US; Egbe, Matthew I., West Norriton, Pennsylvania
19403, US**

(54) Bezeichnung: **Zusammensetzung zum Entfernen von Rückständen von der Mikrostruktur eines Objektes**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Zusammensetzung zum Entfernen von Rückständen von der Mikrostruktur eines Objektes. Die vorliegende Erfindung bezieht sich insbesondere auf eine Zusammensetzung zum Entfernen von Rückständen, wie Resists, die während eines Halbleiterherstellungsverfahrens erzeugt wurden, von einer Waferoberfläche mit einer feinen Struktur aus konvexen und konkaven Teilen.

[0002] Als ein Schritt bei der Herstellung eines Halbleiterwafers ist die Entfernung von Rückständen, wie Photoresists, UV-gehärteten Resists, mit Röntgenstrahl gehärteten Resists, veraschten Resists, Kohlenstoff-Fluor-enthaltendem Polymer, Plasmaätzrückständen und organischen oder anorganischen Verunreinigungen aus den anderen Schritten des Herstellungsverfahrens erforderlich. Allgemein werden das Trocken- und das Naßentfernungsverfahren angewendet. Bei dem Naßentfernungsverfahren wird der Halbleiterwafer in ein Mittel, wie eine Wasserlösung, umfassend einen Entferner zum Entfernen von Rückständen von der Oberfläche eines Halbleiterwafers, getaucht. Seit kurzem wird aufgrund seiner niedrigen Viskosität superkritisches CO₂ als ein solches Mittel verwendet.

[0003] Mehrere Rückstände können von der Oberfläche des Halbleiterwafers allerdings nicht allein mit dem superkritischen CO₂ entfernt werden. Um dieses Problem zu lösen, werden mehrere Additive für das superkritische CO₂ vorgeschlagen. Wie in der ungeprüften japanischen Patentveröffentlichung Nr. 10-125644 beschrieben, wird als ein Additiv für superkritisches CO₂ Methan oder ein oberflächenaktives Mittel mit einer CF_x-Gruppe verwendet. In der ungeprüften japanischen Patentveröffentlichung Nr. 8-191063 wird als ein solches Additiv Dimethylsulfoxid oder Dimethyl-formamid verwendet. Diese Additive sind zum Entfernen von Rückständen nicht immer wirksam.

[0004] Zusammensetzungen zum Entfernen von Rückständen von der Mikrostruktur eines Objektes sind ebenfalls aus WO 0133613-A, US 6242165 B, US 6306564 B, WO 0215251-A und US 5709756 A bekannt.

[0005] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Zusammensetzung zum wirksamen Entfernen von Rückständen von der Mikrostruktur eines Objektes bereitzustellen.

[0006] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Zusammensetzung zum Entfernen von Rückständen von dem Objekt, umfassend Kohlendioxid; ein Additiv zum Entfernen der Rückstände, umfassend ein Fluorid mit der Formel NR₁R₂R₃R₄F, wobei R₁, R₂, R₃ und R₄ Wasserstoff oder ein Alkylrest sind; und ein Hilfslösungsmittel zum Lösen des Additivs in dem Kohlendioxid bei einer Bedingung eines unter inneren Überdruck gesetzten Fluids bereitgestellt.

[0007] Die vorstehenden und weitere Eigenschaften und Merkmale der vorliegenden Erfindung gehen aus der folgenden ausführlichen Beschreibung mit Verweis auf die anhängenden Zeichnungen hervor, wobei gleiche Referenzzahlen gleiche Elemente bezeichnen und wobei:

[0008] [Fig. 1](#) eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zum Entfernen von Rückständen ist, welche für die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung nützlich ist.

[0009] [Fig. 2](#) eine schematische Darstellung einer anderen Ausführungsform der Vorrichtung zum Entfernen von Rückständen ist, welche für die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung nützlich ist.

[0010] [Fig. 3](#) den Einfluß der Konzentration von Tetramethylammoniumfluorid (hierin nachstehend als „TMAF“ bezeichnet) auf die Ätzrate zeigt.

[0011] [Fig. 4](#) den Einfluß der Konzentration von Ethanol auf die Ätzrate zeigt.

[0012] [Fig. 5](#) eine schematische Darstellung einer dritten Ausführungsform der Vorrichtung zum Entfernen von Rückständen ist, welche für die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung nützlich ist.

[0013] Die vorliegende Erfindung wird auf die Mikrostruktur eines Objektes, wie beispielsweise eines Halbleiterwafers mit einer feinen Struktur aus konvexen und konkaven Teilen auf seiner Oberfläche, und ein Substrat aus Metall, Kunststoff oder Keramik, welches eine kontinuierliche oder diskontinuierliche Schicht aus anderen Materialien bildet oder als eine solche verbleibt, angewendet.

[0014] Da das unter Druck gesetzte CO₂ allein nicht ausreicht, um Rückstände zu entfernen, wird das unter

Druck gesetzte CO₂ der vorliegenden Erfindung, zu welchem ein Additiv und ein Hilfslösungsmittel zugegeben werden, als ein Entferner zum Entfernen von Rückständen von dem Objekt verwendet. Das zu diesem Zweck verwendete Additiv kann zwar Rückstände entfernen, aber es kann sich im wesentlichen nicht selbst in CO₂ lösen. Das zu diesem Zweck verwendete Hilfslösungsmittel kann das Additiv in CO₂ homogen lösen oder dispergieren.

[0015] Das unter Druck gesetzte CO₂ weist eine hohe Dispergiergeschwindigkeit auf und ermöglicht das Dispergieren der gelösten Rückstände darin. Wenn CO₂ in einen superkritischen Zustand umgewandelt wird, dringt es wirksamer in die feinen Strukturteile des Objekts ein. Durch diese Eigenschaft wird das Additiv aufgrund der niedrigen Viskosität von CO₂ in die Poren oder konkaven Teile auf der Oberfläche des Objekts übertragen.

[0016] Das CO₂ wird auf 5 MPa oder mehr, aber nicht weniger als 7,1 MPa bei einer Temperatur von 31°C unter Druck gesetzt, um das CO₂ in den Zustand eines superkritischen Fluids umzuwandeln.

[0017] Gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt die Zusammensetzung zum Entfernen von Rückständen von der Mikrostruktur eines Objekts ein Additiv zum Entfernen der Rückstände, welches ein Fluorid mit der Formel NR₁R₂R₃R₄F umfaßt, wobei R₁, R₂, R₃ und R₄ Wasserstoff oder ein Alkylrest sind. Vorzugsweise wird das Fluorid verwendet, wobei die R Alkylgruppen sind. Vorzugsweise ist das Fluorid mit der Formel NR₁R₂R₃R₄F aus der Gruppe, bestehend aus Tetramethylammoniumfluorid (hierin nachstehend als TMAF bezeichnet), Tetraethylammoniumfluorid, Tetrapropylammoniumfluorid, Tetrabutylammoniumfluorid und Cholinfluorid ausgewählt.

[0018] Das Additiv kann außerdem eine basische Verbindung umfassen, da sie wirksam Polymere hydrolysiert, die bei der Herstellung eines Halbleiters gewöhnlich als ein Resist verwendet werden. Die basische Verbindung ist vorzugsweise mindestens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus quartärem Ammoniumhydroxid, Alkylamin, Alkanolamin und Hydroxylamin. Vorzugsweise wird eine Verbindung, umfassend mindestens eines von quartärem Ammoniumhydroxid und Hydroxylamin, zum Entfernen von Novolakphenol-resists von einem Halbleiterwafer verwendet. Das quartäre Ammoniumhydroxid kann irgendein quartäres Ammoniumhydroxid, beispielsweise Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumhydroxid, Tetrabutylammoniumhydroxid (hierin nachstehend als TBAH bezeichnet) und Cholin sein. Das Alkylamin kann irgendein Alkylamin, beispielsweise Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und Propylamin, Dipropylamin, sein. Das Alkanolamin kann irgendein Alkanolamin, beispielsweise Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin, sein.

[0019] Das Additiv wird vorzugsweise in einem Verhältnis von nicht weniger als 0,001 Gew.-%, stärker bevorzugt in einem Verhältnis von nicht weniger als 0,002 Gew.-% des Entfernens zugegeben. Wenn das Additiv in einem Verhältnis von mehr als 8 Gew.-% zugegeben wird, sollte mehr Hilfslösungsmittel zugegeben werden, aber die Menge von CO₂ wird entsprechend der Menge des zugegebenen Hilfslösungsmittels, welches das Eindringen von CO₂ in die Oberfläche des Objekts verringert, gesenkt. Der obere Bereich des Additivs beträgt 8 Gew.-%, vorzugsweise 6 Gew.-% und stärker bevorzugt 4 Gew.-%.

[0020] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird das Hilfslösungsmittel zu CO₂ zusammen mit dem Additiv zugegeben. Das Hilfslösungsmittel der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung, die sowohl zu CO₂ als auch zu dem Additiv eine Affinität aufweist. Ein solches Hilfslösungsmittel löst oder dispergiert das Additiv homogen in dem CO₂ bei einer Bedingung eines unter Druck gesetzten Fluids. Als das Hilfslösungsmittel wird ein Alkohol, Dimethylsulfoxid oder ein Gemisch davon verwendet. Der Alkohol kann irgendein Alkohol, beispielsweise Ethanol, Methanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether und Hexafluorisopropanol, vorzugsweise Ethanol und Methanol, sein.

[0021] Art und Menge des Hilfslösungsmittels werden in Abhängigkeit der Art und Menge des Additivs für das CO₂ ausgewählt. Die Menge des Hilfslösungsmittels beträgt vorzugsweise fünfmal mehr als die Menge des Additivs, da der Entferner leicht homogen und transparent wird. Alternativ kann der Entferner das Hilfslösungsmittel in einem Bereich von 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% umfassen. Bei Zugabe von mehr als 50 Gew.-% des Hilfslösungsmittels nimmt die Eindringgeschwindigkeit des Entfernens aufgrund der geringeren Menge an CO₂ ab. Vorzugsweise wird ein Entferner, umfassend CO₂, Alkohol als das Hilfslösungsmittel, quartäres Ammoniumfluorid und quartäres Ammoniumhydroxid als das Additiv, verwendet, da diese Additive durch Alkohol gut in CO₂ gelöst werden und CO₂-phil sind. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird das Objekt vorzugsweise mit einem Entferner, bestehend aus CO₂, einem Fluorid der Formel NR₁R₂R₃R₄F (R stellt Wasserstoff oder einen Alkylrest dar) und einer Verbindung mit einer Hydroxylgruppe, in Kontakt gebracht, während das CO₂ unter Druck ge-

setzt oder vorzugsweise im superkritischen Zustand gehalten wird. Dieser Entferner entfernt wirksamer veraschte Rückstände von dem Halbleiterwafer. Das Fluorid kann irgendein Fluorid der Formel $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{F}$ sein, wobei R Wasserstoff oder einen Alkylrest darstellt, wie beispielsweise Ammoniumfluorid, Tetramethylammoniumfluorid und Tetraethylammoniumfluorid. Vorzugsweise wird das Fluorid, wobei die R Alkylreste sind, wie Tetramethylammoniumfluorid und Tetraethylammoniumfluorid, verwendet, da solche Fluoride CO_2 -phil sind. In der vorliegenden Erfindung kann der Entferner das Fluorid vorzugsweise in einem Bereich von 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-% des Entfernens, stärker bevorzugt in dem Bereich von 0,002 Gew.-% bis 0,02 Gew.-% des Entfernens umfassen.

[0022] Das Hilfslösungsmittel ist vorzugsweise eine Verbindung mit einer Hydroxylgruppe, beispielsweise Alkohol (wie Ethanol, Methanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und Isobutanol, Phenol), Glykol (wie Ethylenglykol und Methylenglykol und Polyethylenglykol). Der Alkohol ist bevorzugt, da er das Fluorid, wie TMAF, in superkritischem CO_2 wirksam löst oder dispergiert. Als der Alkohol ist Ethanol bevorzugt, da eine größere Menge des Fluorids, wie TMAF, durch die Gegenwart des Ethanols in superkritischem CO_2 gelöst werden kann. Die Konzentration der Verbindung in superkritischem CO_2 hängt von der Art und Konzentration des Fluorids und der Art des Rückstands ab. Die Verbindung ist in superkritischem CO_2 vorzugsweise in einem Bereich von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% des Entfernens enthalten.

[0023] Vorzugsweise umfaßt das superkritische CO_2 außerdem Dimethylacetamid (hierin nachstehend als „DMAC“ bezeichnet). Die Menge des in CO_2 enthaltenen DMAC ist vorzugsweise die sechs- bis siebenfache Menge des in CO_2 enthaltenen Fluorids in bezug auf das Gewicht. Außerdem umfaßt das superkritische CO_2 vorzugsweise im wesentlichen kein Wasser, da dieses bei der Herstellung von Halbleiterwafern ein Hindernis darstellt.

[0024] [Fig. 1](#) zeigt eine vereinfachte schematische Zeichnung einer Vorrichtung, die zum Entfernen von Rückständen verwendet wird. Zuerst wird der Halbleiterwafer mit Rückständen auf seiner Oberfläche in einen Hochdruckbehälter **9** eingeführt und darin platziert, dann wird CO_2 aus einem CO_2 -Zylinder **1** zu dem Hochdruckbehälter **9** durch eine Hochdruckpumpe **2** zugegeben. Der Hochdruckbehälter **9** wird bei einer bestimmten Temperatur durch ein Thermostat **10** thermostatiert, wodurch das unter Druck gesetzte CO_2 in dem Hochdruckbehälter **9** in dem superkritischen Zustand gehalten wird. Ein Additiv und ein Hilfslösungsmittel werden dem Hochdruckbehälter **9** aus Tanks **3** und **6** durch Hochdruckpumpen **4** bzw. **7** zugeführt, während das Additiv und das Hilfslösungsmittel durch einen kontinuierlichen Flüssigkeitsmischer **11** auf dem Weg zu dem Hochdruckbehälter **9** gemischt werden. Die Fließgeschwindigkeiten des Additivs und des Hilfslösungsmittels werden durch Ventile **5** bzw. **8** auf die vorbestimmten Werte eingestellt. Das CO_2 , das Additiv und das Hilfslösungsmittel können kontinuierlich zugegeben werden.

[0025] [Fig. 2](#) zeigt eine andere Ausführungsform der Vorrichtung zum Entfernen von Rückständen. In dieser Vorrichtung wird das Additiv mit dem Hilfslösungsmittel durch den kontinuierlichen Flüssigkeitsmischer **11** gemischt, bevor es in den Hochdruckbehälter **9** eingespeist wird, wodurch heterogenes Kontaktieren vermieden wird. Das Verhältnis des Additivs zu dem Hilfslösungsmittel, das in den Hochdruckbehälter **9** eingespeist werden soll, wird durch einen Verhältnisregler **12** gesteuert, der die Einspeisungsgeschwindigkeit(en) des Additivs und/oder des Hilfslösungsmittels zu dem superkritischen CO_2 in dem Hochdruckbehälter **9** reguliert.

[0026] Das Entfernenverfahren wird bei einer Temperatur in dem Bereich von 31°C bis 210°C und bei einem Druck in dem Bereich von 5 MPa bis 30 MPa, vorzugsweise von 7,1 MPa bis 20 MPa, durchgeführt. Die zum Entfernen der Rückstände benötigte Zeit hängt von der Größe des Objektes sowie der Art und Menge der Rückstände ab und liegt gewöhnlich in dem Bereich von einer Minute bis mehreren zehn Minuten.

[0027] Hierin nachstehend wird die vorliegende Erfindung mit Verweis auf die Experimente beschrieben.

Experiment 1

[0028] Dieses Experiment wurde durch Eintauchen für 20 Minuten des in Tabelle 1 gezeigten Objekts in ein Additiv bei atmosphärischem Druck und bei einer Temperatur in dem Bereich von 40°C bis 100°C durchgeführt. Das Objekt für dieses Experiment war ein Siliciumwafer mit einer SiO_2 -Schicht, die mit einem Novolakphenolresist beschichtet, durch eine Entwicklung gemustert und zum Bilden von Mikrostrukturen auf seiner Oberfläche durch Trockenätzen eines Fluorgases behandelt wurde. Die Geschwindigkeit des Entfernen von Rückständen wurde als das Verhältnis eines Bereichs der Oberfläche, an dem Rückstände nach und vor dem Entfernen hafteten, durch ein Mikroskop bestimmt. Die Bezeichnungen „X“ und „O“ bedeuten eine Geschwindigkeit von weniger als 90% bzw. von 90% oder mehr. Die Bezeichnung „ø“ bedeutet eine Geschwindigkeit von

90% oder mehr bei zehnfachem Verdünnen des Additivs durch ein Hilfslösungsmittel wie Dimethylsulfoxid.

[0029] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Additiv	Entfernbarkeit
Aceton	X
Dimethylformamid	X
Dimethylsulfoxid	X
N-Methyl-2-pyrrolidon	X
Propylencarbonat	X
Methylamin	O
Ethylamin	O
Monoethanolamin	O
Hydroxytetramethylammoniumlösung*	Ø
Cholinlösung**	Ø
Hydroxylaminlösung***	Ø
Ammoniumfluoridlösung****	Ø

* Die Hydroxytetramethylammoniumlösung (Ethanol) umfaßt 25% Hydroxytetramethylammonium.

** Die Cholinlösung (Wasser) umfaßt 50% Cholin.

*** Die Hydroxylaminlösung (Wasser) umfaßt 50% Hydroxylamin.

**** Die Ammoniumfluoridlösung (Wasser : Dimethylformamid = 1 : 9) umfaßt ein Prozent Ammoniumfluorid.

[0030] Wie in Tabelle 1 gezeigt, weisen Alkylamin (wie Methylamin und Ethylamin), Alkanolamin (wie Monoethanolamin), quartäres Ammoniumhydroxid (wie TMAH und Cholin), Hydroxylamin und Ammoniumfluorid eine hohe Entfernbarkeit auf. Insbesondere weisen quartäres Ammoniumhydroxid, Hydroxylamin und Ammoniumfluorid eine ausgezeichnete Geschwindigkeit beim Entfernen von Rückständen auf.

Experiment 2

[0031] Dieses Experiment zur Untersuchung der Wirkung von Hilfslösungsmittel auf die Löslichkeit eines Additivs in CO₂ wurde mittels der in [Fig. 5](#) gezeigten Vorrichtung durchgeführt. CO₂ wurde in den Behälter **9** aus dem CO₂-Zylinder **1** durch die Pumpe **2** eingeführt. Der Druck und die Temperatur in dem Behälter wurden durch das Thermostat **10** bei 20 MPa und 80°C gehalten. Das Additiv und das Hilfslösungsmittel wurden in dem in Tabelle 2 gezeigten Verhältnis gemischt, dann wurde das Gemisch aus dem Mischtank **14** durch die Pumpe **4** in den Behälter **9** eingeführt. Es wurde dieselbe Menge an CO₂ wie die des Gemisches aus dem Behälter **9** evakuiert, so daß beim Einführen des Gemisches der Druck bei 20 MPa gehalten wurde. Die Wirkung des Hilfslösungsmittels, d. h., ob das Additiv in CO₂ gelöst war, wurde durch das Glasfenster **13** des Behälters **9** beobachtet. Wenn das Additiv nicht in CO₂ gelöst war, wurden durch das Fenster zwei Phasen beobachtet. Die Bezeichnung „X“ in Tabelle 2 bedeutet, daß zwei Phasen beobachtet wurden. Die Bezeichnung „O“ bedeutet, daß das Hilfslösungsmittel das Additiv in CO₂ homogen löst oder dispergiert (die zwei Phasen wurden nicht beobachtet).

Tabelle 2

Bsp.-Nr.	Additiv		Hilfslösungsmittel		Beobachtung
		Gew.-%		Gew.-%	
2-1	TMAH	1,21	Ethanol	22,1	O
2-2	TMAH	1,50	Dimethylsulfoxid	30,0	O
2-3	TBAH	0,40	Ethanol	38,1	O
2-4	Cholin	0,05	Ethanol	20,0	O
2-5	Cholin	1,76	Ethanol	35,3	O
2-6	Cholin	0,25	Ethanol	24,0	O
2-7	Cholin	0,29	Isopropanol	27,9	O
2-8	Cholin	0,39	DEGME	38,3	O
2-9	Monoethanolamin	0,05	Ethanol	25,0	O
2-10	kein		kein		O
2-11	kein		Ethanol	20,0	O
2-12	Cholin	0,05	kein		X

DEGME: Diethylenglykoldimethylether

[0032] Wie in Tabelle 2 gezeigt, wurden in den Experimenten Nr. 2-1 bis 2-9 die Wirkungen von Hilfslösungsmitteln bestätigt. Die Zustände in den durch das Fenster beobachteten Experimenten Nr. 2-1 bis 2-9 waren transparent, homogen und ohne zwei Phasen.

Experiment 3

[0033] Dieses Experiment zum Entfernen von Rückständen unter Verwendung eines Entferrers, umfassend Hochdruck-CO₂, Additiv(e) und Hilfslösungsmittel, wird mittels der Vorrichtung in [Fig. 1](#) durchgeführt. Das Objekt in diesem Experiment ist das gleiche wie das in Experiment 1. Die Art und Konzentration des Additivs und Hilfslösungsmittels in dem Entferner sind in Tabelle 3 gezeigt. Die Bezeichnung „O“, „Ø“ und „X“ in Tabelle 3 geben die Geschwindigkeit beim Entfernen von Rückständen an, die 90% oder mehr, 60% oder mehr bzw. 10% oder weniger beträgt.

Tabelle 3

Bsp.- Nr.	Additiv		Hilfslösungsmittel		Geschwin- digkeit
		Gew.-%		Gew.-%	
3-1	Cholin	0,05	Ethanol	20,0	O
3-2	Cholin	1,70	Ethanol	35,3	Ø
3-3	TMAH	1,21	Methanol	22,2	Ø
3-4	TMAH	1,50	Dimethylsulfoxid	30,0	Ø
3-5	kein		kein		X
3-6	kein		Ethanol	20,0	X
3-7	kein		Dimethylsulfoxid	30,0	X

[0034] Wie in Tabelle 3 gezeigt, wurden die Rückstände in den Experimenten Nr. 3-1 bis 3-4 wirksam entfernt.

Experiment 4

[0035] Dieses Experiment zum Entfernen von Rückständen von der Oberfläche der Halbleiterwafer wurde unter Verwendung eines Entfernens, umfassend Additive H, I, G, J, L und K, die das Fluorid der Formel $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{F}$ (R stellt Wasserstoff oder einen Alkylrest dar) umfassen. Die Zusammensetzungen der Additive sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Additive

Additiv	Fluorid (Gew.-% an Additiv)	andere Komponenten (Gew.-% an Additiv)	
H	TMAF (13,43)	DMAC (62,5)	DIW (24,07)
I	TMAF (4,48)	DMAC (67,5)	DIW (28,02)
G	NH_4F (5,0)	DMAC (64,2)	DIW (12,4), AcOH (8,0), NH_4OAc (10,4)
J	TBAF (25)	DMAC (43)	Ethanol (32)
L	TBAF (32)	DMAC (39)	Ethanol (29)
K	TMAF (5)	DMAC (62,5)	Ethanol (32,5)

DMAC: Dimethylacetamid, DIW: deionisiertes Wasser, TMAF: Tetramethylammoniumfluorid, PG: Propylenglykol, DMSO: Dimethylsulfoxid, AcOH: Essigsäure, TBAF: Tetrabutylammoniumfluorid, NH_4OAc : Ammoniumacetat.

[0036] In diesem Experiment wurden die drei Arten von Siliciumwafern A, B und C verwendet. Diese Siliciumwafer wiesen unterschiedliche Muster auf ihren Oberflächen auf, und die Entfernungseigenschaften ihrer Resists waren ebenfalls unterschiedlich. Die Siliciumwafer wurden zum Erzeugen der thermischen Oxide von Silicium auf ihrer Oberfläche hergestellt und in Chips (1 cm × 1 cm) gebrochen. Die Chips wurden in dem Fluoridgas geätzt. Dann wurden die Resists auf den Chips durch ein Plasma verascht, wodurch veraschte Resists erzeugt wurden. Die Chips wurden in den Hochdruckbehälter 9 gegeben. Die Lösungen der Additive H, I, G, J, K und L wurden zum Lösen des Fluorids in anderen Komponenten, die entsprechend in Tabelle 4 aufgeführt sind, hergestellt. Dann wurden diese Additive mit CO_2 und Ethanol in den Hochdruckbehälter in [Fig. 1](#) eingeführt. Die Temperatur von CO_2 in dem Hochdruckbehälter 9 betrug 40°C, der Druck 15 MPa und die zur Kontaktherstellung der Chips mit CO_2 benötigte Zeit 3 Minuten. Nach Entnahme der Chips aus dem Hochdruckbehälter 9 wurden diese mit einem Elektronenmikroskop beobachtet.

[0037] Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

Durch- lauf	Wafer	Additiv	Konzentration in Ent- ferner (Gew.-%)		Ergebnis
			Additiv	Ethanol	
1	A	H	0,05	5	ausgezeichnet
2	A	I	0,05	5	ausgezeichnet
3	B	H	0,05	5	mäßig
4	B	H	0,10	5	ausgezeichnet
5	B	H	0,25	5	mäßig
6	B	I	0,05	5	mäßig
7	C	H	0,10	5	ausgezeichnet
8	A	G	0,05	5	mäßig, aber Wasserspülung ist zum Entfernen des erneut aufge- tretenen Rückstands nötig
9	A	J	0,05	5	ausgezeichnet
10	A	K	0,05	5	ausgezeichnet
11	A	L	0,05	5	ausgezeichnet
12	B	J	0,10	5	ausgezeichnet
13	B	K	0,10	5	ausgezeichnet
14	B	L	0,10	5	ausgezeichnet

[0038] Die veraschten Resists auf dem Wafer-A wurden mit jeweils 0,05 Gew.-% von H und I mit 5 Gew.-% des in dem superkritischen CO₂ gelösten Ethanols gereinigt. Die Bezeichnung „ausgezeichnet“ bedeutet, daß auf der Oberfläche des Siliciumwafers (der Chips) keine Rückstände vorhanden waren. Die Bezeichnung „mäßig“ bedeutet, daß auf der Oberfläche einige Rückstände vorhanden waren oder ein geringes Verschwinden des Musters beobachtet wurde. In Durchlauf 8 unter Verwendung von NH₄F wurde zum Entfernen von Rückständen eine Wasserspülung benötigt, da auf der Oberfläche des Siliciumwafers (der Chips) erneut ein wasserlöslicher Rückstand auftrat. In den Durchläufen 1 bis 7 und 9 bis 14 wurde nach dem Entfernungsschritt kein Wasserspülungsschritt benötigt. In diesen Fällen wurde zum Spülen des Siliciumwafers vorzugsweise ein Lösungsmittel, umfassend CO₂ und Alkohol, beispielsweise Methanol und Ethanol, verwendet, aber kein Wasser. Außerdem wurde bei den Additiven J, K und L sowohl in dem Entfernungsschritt als auch dem Spülungsschritt im wesentlichen kein Wasser benötigt. Dieses Verfahren war ausgezeichnet, da es im wesentlichen kein Wasser, das bei der Herstellung von Halbleiterwafern ein Hindernis darstellt, benötigte.

[0039] Wafer-C enthielt schwieriger veraschte Resists, die von der Oberfläche des Siliciumwafers (der Chips) entfernt werden sollten. Um diese Resists zu entfernen, wurde eine längere Entfernungszeit (dreimal länger als bei Wafer-B) benötigt. Das Ergebnis war ausgezeichnet.

Experiment 5

[0040] Die Siliciumwafer wurden zum Erzeugen der thermischen Oxide von Silicium auf ihrer Oberfläche hergestellt und in Chips gebrochen. Die Chips wurden in den Hochdruckbehälter 9 in [Fig. 1](#) gegeben. Dann wur-

den ein Entferner, umfassend CO₂, die Additive und Ethanol, in den Hochdruckbehälter **9** eingeführt. Nach der Entfernungsbildung über mehrere zehn Minuten wurden die Chips entnommen und die Dicke der thermischen Oxide auf den Chips durch einen Ellipsometer gemessen. Die Ätzrate der thermischen Oxide wurde durch Dividieren der Abnahme der Dicke durch die Behandlungszeit bestimmt. Die Temperatur von CO₂ im superkritischen Zustand betrug 40°C, der Druck betrug 15 MPa, und die Behandlungszeit betrug 20 bis 60 Minuten.

[0041] Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

Additiv	Konzentration in Entferner (Gew.-%)		Ätzrate der thermischen Oxide von Silicium [Å/min]
	Additiv	Ethanol	
H	0,030	5,9	2,4
H	0,047	4,7	4,6
H	0,228	4,3	7,5
I	0,025	5,1	1,4
I	0,044	2,2	3,3
I	0,048	4,8	1,6
I	0,049	4,8	1,6
I	0,050	5,0	1,7
I	0,050	10,0	0,3
I	0,056	5,5	1,6
I	0,057	2,8	2,0
I	0,057	5,6	1,9
I	0,071	3,5	3,7
I	0,248	4,7	5,3
G	0,005	5,1	1,1
G	0,012	4,7	-0,1
G	0,028	5,5	3,9
G	0,039	5,1	8,3
G	0,043	4,2	7,9
G	0,044	4,4	5,1

[0042] Diese Daten von Tabelle 6 sind in den [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) eingetragen. Wie in [Fig. 3](#) gezeigt, hing die Ätzrate der thermischen Oxide von der Konzentration der Additive ab. Außerdem schwankte die Ätzrate, wenn die Konzentration des Additivs konstant war, entsprechend der Ethanolkonzentration, wie in [Fig. 4](#) gezeigt. Die Ätzrate konnte entsprechend der Entfernungsobjekte oder des Entfernungsvorgangs gesteuert werden. Wie aus den [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) ersichtlich ist, wurde die Ätzrate durch Einstellen der Konzentrationen des Additivs und Ethanols sowie deren Verhältnis gesteuert.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung zum Entfernen von Rückständen von der Mikrostruktur eines Objektes, umfassend: Kohlendioxid;
ein Additiv zum Entfernen der Rückstände, umfassend ein Fluorid mit der Formel $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{F}$, wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 Wasserstoff oder ein Alkylrest sind; und
ein Hilfslösungsmittel zum Lösen des Additivs in dem Kohlendioxid bei einer Bedingung eines unter inneren Überdruck gesetzten Fluids.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 Wasserstoff sind.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 ein Alkyl sind.
4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das Fluorid mit der Formel $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{F}$ aus der Gruppe, bestehend aus Tetramethylammoniumfluorid, Tetraethylammoniumfluorid, Tetrapropylammoniumfluorid, Tetra-butylammoniumfluorid und Cholinfluorid, ausgewählt ist.
5. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Hilfslösungsmittel ein Alkohol, Dimethylsulfoxid oder ein Gemisch davon ist.
6. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Hilfslösungsmittel eine Verbindung mit einer Hydroxylgruppe ist.
7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 6, wobei die Verbindung mit einer Hydroxylgruppe ein Alkohol oder ein Glykol ist.
8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, wobei die Verbindung mit einer Hydroxylgruppe aus der Gruppe, bestehend aus Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Hexafluoroisopropanol, Methylenglykol, Ethylenglykol und Polyethylenglykol, ausgewählt ist.
9. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Additiv weiter eine basische Verbindung umfaßt, wobei die basische Verbindung mindestens ein Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus quaternärem Ammoniumhydroxid, Alkylamin, Alkanolamin und Hydroxylamin, ist.
10. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Zusammensetzung im wesentlichen frei von Wasser ist.
11. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Kohlendioxid zu einer super kritischen Bedingung umgewandelt wird.
12. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Additiv in der Zusammensetzung in dem Bereich von 0,001 Gew.-% bis 8 Gew.-% vorhanden ist.
13. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Hilfslösungsmittel in der Zusammensetzung in dem Bereich von 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% vorhanden ist.
14. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die Rückstände aus Photoresisten, UV-gehärteten Resisten, mit Röntgenstrahl gehärteten Resisten, veraschten Resisten, Kohlenstoff-Fluor-enthaltendem Polymer, Plasmaätzrückständen und organischen oder anorganischen Kontaminanten, ausgewählt sind.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

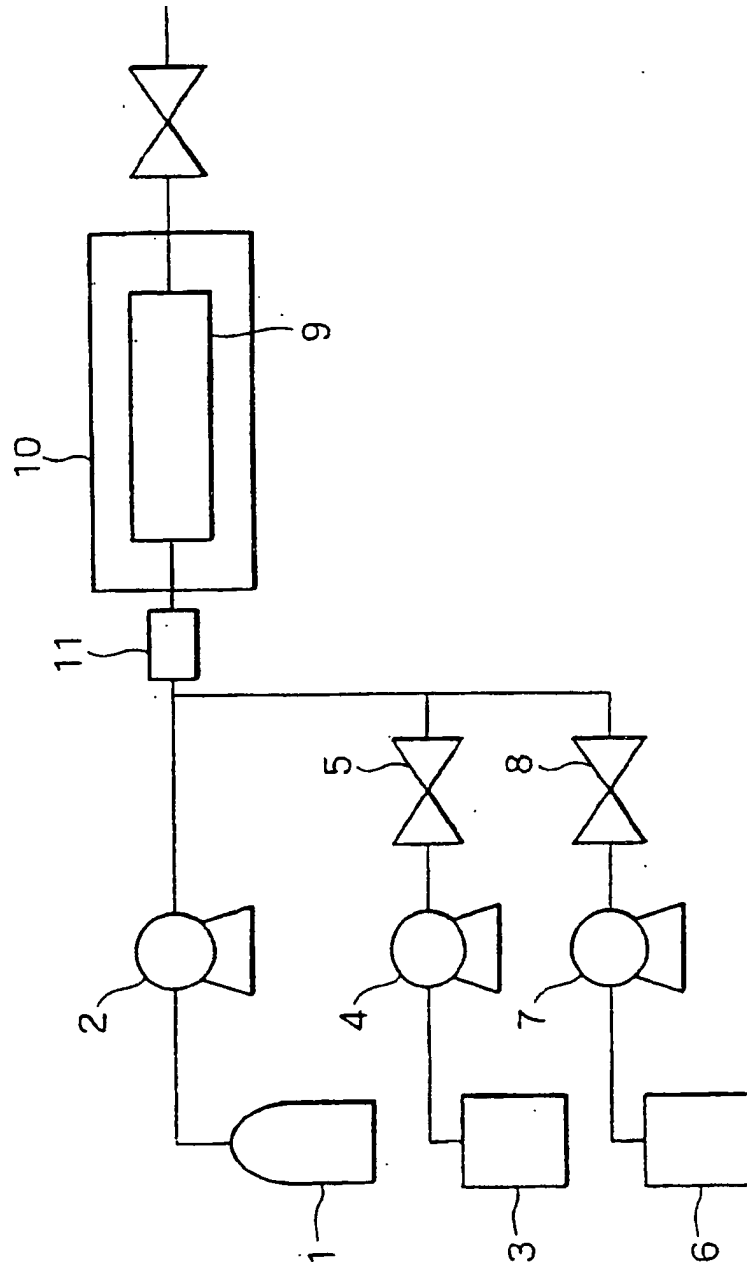


FIG. 2

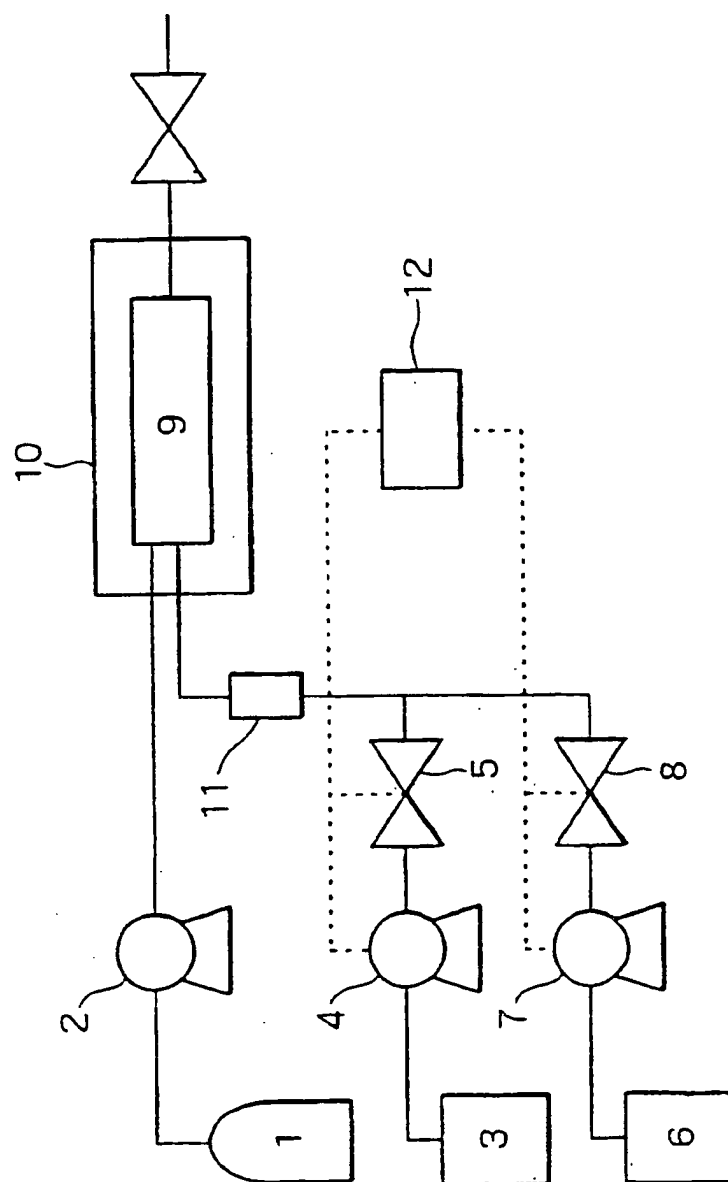


FIG. 3

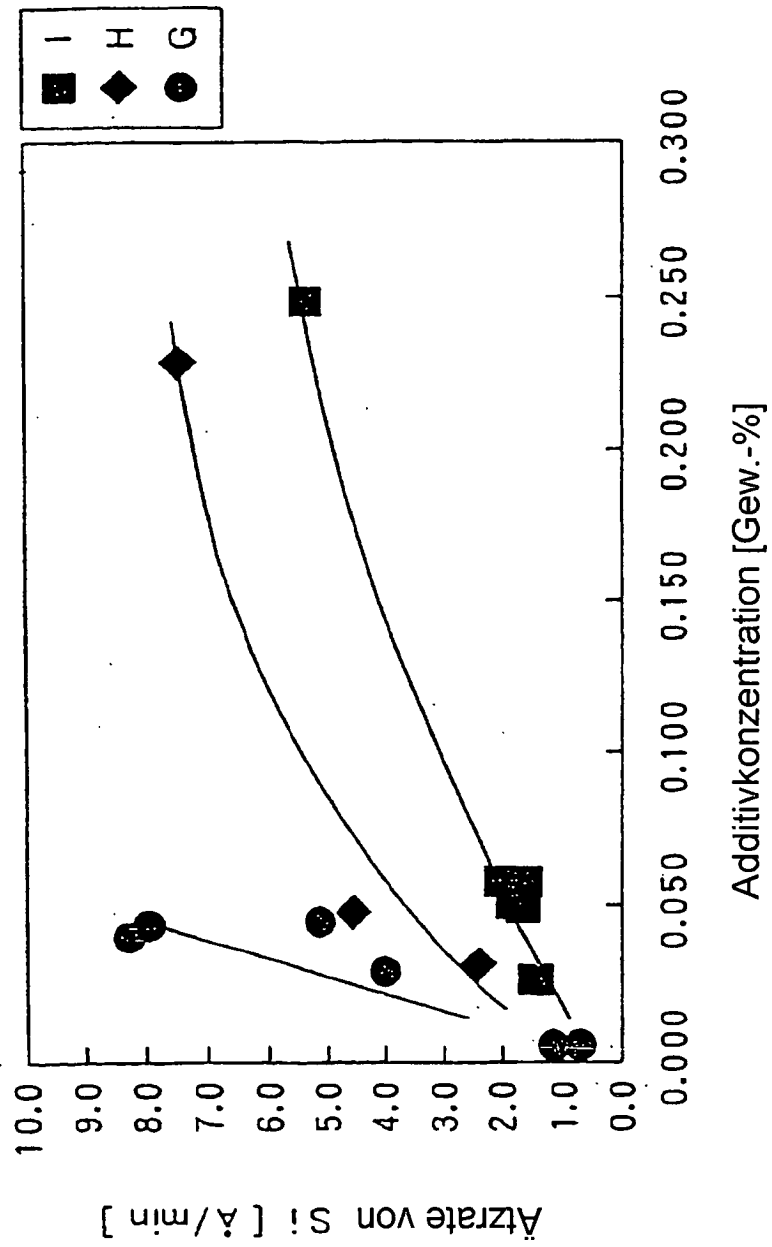


FIG. 4

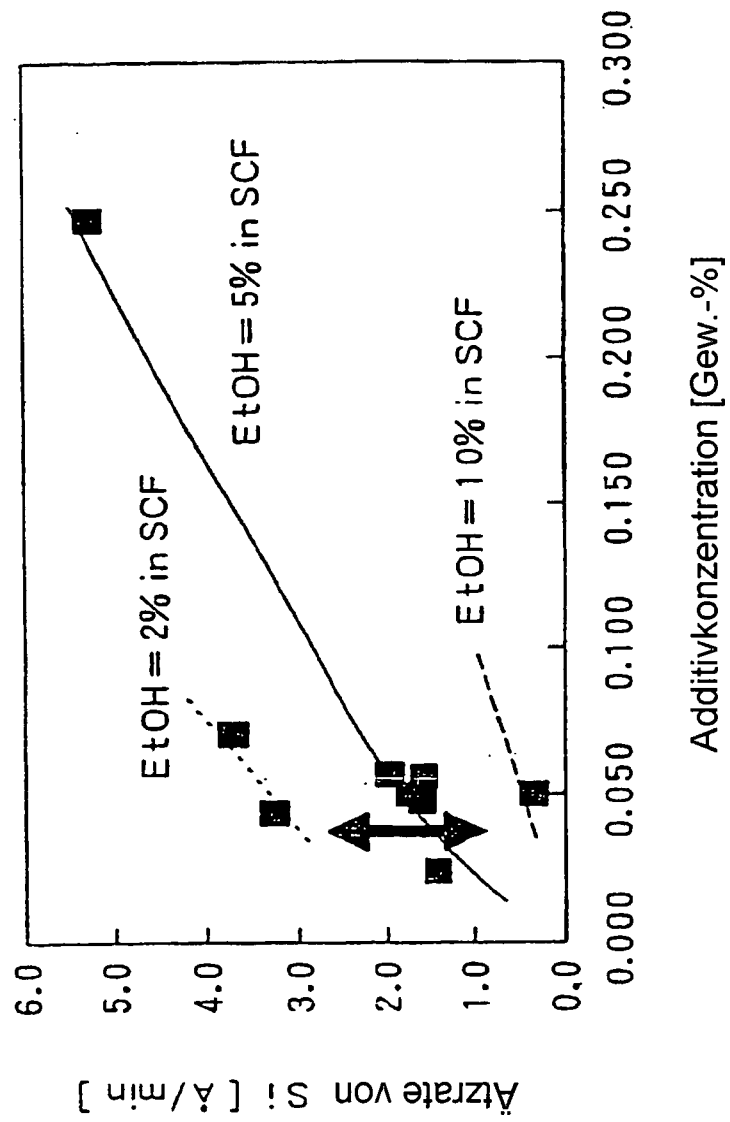


FIG. 5

