

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5237300号
(P5237300)

(45) 発行日 平成25年7月17日(2013.7.17)

(24) 登録日 平成25年4月5日(2013.4.5)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 21/304 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 7 Z
C 1 1 D 3/08 (2006.01)	C 1 1 D 3/08
C 1 1 D 3/43 (2006.01)	C 1 1 D 3/43
C 1 1 D 17/08 (2006.01)	C 1 1 D 17/08
C 1 1 D 3/04 (2006.01)	C 1 1 D 3/04

請求項の数 24 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-543273 (P2009-543273)	(73) 特許権者	599006351
(86) (22) 出願日	平成19年12月21日(2007.12.21)		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
(65) 公表番号	特表2010-515246 (P2010-515246A)		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
(43) 公表日	平成22年5月6日(2010.5.6)	(74) 代理人	100079108
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/088644		弁理士 稲葉 良幸
(87) 国際公開番号	W02008/080097	(74) 代理人	100109346
(87) 国際公開日	平成20年7月3日(2008.7.3)		弁理士 大貫 敏史
審査請求日	平成22年12月20日(2010.12.20)	(72) 発明者	ヴィンティン、パメラ、エム。
(31) 優先権主張番号	60/871,362		アメリカ合衆国、サウスカロライナ州 29406、ノース チャールストン、アパート. 614、エルムズ プランテーション ブルバード 2605
(32) 優先日	平成18年12月21日(2006.12.21)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/886,830		
(32) 優先日	平成19年1月26日(2007.1.26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 エッチング後残留物を除去するための液体洗浄剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種のエッチャントと、水と、シリカ源と、少なくとも1種の有機溶媒と、少なくとも1種の金属腐食防止剤と、を含む水性洗浄組成物であって、前記少なくとも1種のエッチャントが、フッ化水素酸、フルオロケイ酸、フッ化アンモニウム塩、重フッ化アンモニウム塩、フルオロケイ酸アンモニウム、プロピレングリコール/HF、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるフッ素種を含み、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するために適切である水性洗浄組成物。

【請求項 2】

前記プラズマエッチング後残留物が、チタン含有化合物、高分子化合物、銅含有化合物、タングステン含有化合物、コバルト含有化合物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される残留物を含む請求項 1 に記載の洗浄組成物。

【請求項 3】

前記少なくとも1種のエッチャントが、フルオロケイ酸を含む請求項 1 に記載の洗浄組成物。

【請求項 4】

前記少なくとも1種の有機溶媒が、アルコール、エーテル、ピロリジノン、アミン、グリコール、グリコールエーテル、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される種を含む請求項 1 に記載の洗浄組成物。

10

20

【請求項5】

前記少なくとも1種の有機溶媒が、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ジオール、3-クロロ-1,2-プロパンジオール、トリオール、3-クロロ-1-プロパンチオール、1-クロロ-2-プロパノール、2-クロロ-1-プロパノール、3-クロロ-1-プロパノール、3-ブromo-1,2-プロパンジオール、1-ブromo-2-プロパノール、3-ブromo-1-プロパノール、3-ヨード-1-プロパノール、4-クロロ-1-ブタノール、2-クロロエタノール、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、テトラヒドロフラン(THF)、N-メチルピロリジノン(NMP)、シクロヘキシルピロリジノン、N-オクチルピロリジノン、N-フェニルピロリジノン、メチルジエタノールアミン、ギ酸メチル、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラメチレンスルホン(スルホラン)、ジエチルエーテル、フェノキシ-2-プロパノール(PPh)、プロプリオフェノン、乳酸エチル、酢酸エチル、安息香酸エチル、アセトニトリル、アセトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-プロパンジオール、ジオキサソ、ブチリルラクトン、ブチレンカルボナート、エチレンカルボナート、プロピレンカルボナート、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールn-プロピルエーテル(DPGE)、トリプロピレングリコールn-プロピルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ガンマ-ブチロラクトン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される亜種を含む請求項1に記載の洗浄組成物。

【請求項6】

少なくとも1種のキレート剤を更に含み、前記少なくとも1種のキレート剤が、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオン(hfacH)、1,1,1-トリフルオロ-2,4-ペンタンジオン(tfac)、およびアセチルアセトナート(acac)、イミノ二酢酸、ピラゾラート、アミジナート、グアニジナート、ケトイミン、ジエン、ポリアミン、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、1,2-シクロヘキサジアミン-N,N,N',N'-四酢酸(CDTA)、エチドロン酸、メタンスルホン酸、塩酸、酢酸、アルキルアミン、アリールアミン、グリコールアミン、アルカノールアミン、トリアゾール、チアゾール、テトラゾール、イミダゾール、1,4-ベンゾキノン、8-ヒドロキシキノリン、サリチリデンアニリン、テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン、2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾール、2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾチアゾール、ヒドロキシキノリンスルホン酸(HQSA)、スルホサリチル酸(SSA)、サリチル酸(SA)、フッ化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、ピリジン、2-エチルピリジン、2-メトキシピリジン、3-メトキシピリジン、2-ピコリン、ピリジン誘導体、ジメチルピリジン、ピペリジン、ピペラジン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、エチルアミン、メチルアミン、イソブチルアミン、tert-ブチルアミン、トリブチルアミン、ジプロピルアミン、ジメチルアミン、ジグリコールアミン、モノエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ピロール、イソオキサゾール、1,2,4-トリアゾール、ピピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、インドール、イミダゾール、N-メチルモルホリン-N-オキシド

(NMMO)、トリメチルアミン-N-オキシド、トリエチルアミン-N-オキシド、ピリジン-N-オキシド、N-エチルモルホリン-N-オキシド、N-メチルピロリジン-N-オキシド、N-エチルピロリジン-N-オキシド、1-メチルイミダゾール、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、アニリン、アニリン誘導体、ペンタメチルジエントリアミン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される種を含む請求項1に記載の洗浄組成物。

【請求項7】

前記少なくとも1種の金属腐食防止剤が、ベンゾトリアゾール(BTA)、1,2,4-トリアゾール(TAZ)、5-アミノテトラゾール(ATA)、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、5-アミノ-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、3-アミノ-1H-1,2,4トリアゾール、3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール、トリルトリアゾール、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、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、1-アミノ-1,2,4-トリアゾール、2-(5-アミノ-ペンチル)-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-5-メチル-1,2,3-トリアゾール、3-メルカプト-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、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(ハロ=F、Cl、Br、I)、ナフトトリアゾール、1H-テトラゾール-5-酢酸、2-メルカプトベンゾチアゾール(2-MBT)、1-フェニル-2-テトラゾリン-5-チオン、2-メルカプトベンゾイミダゾール(2-MBI)、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-メルカプトチアゾリン、2,4-ジアミノ-6-メチル-1,3,5-トリアジン、チアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアジン、メチルテトラゾール、ビスムチオールI、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、イミダゾリンチオン、4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール、5-アミノ-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、ベンゾチアゾール、リン酸トリトリル、インダゾール、アデニン、シトシン、グアニン、チミン、リン酸阻害剤、アミン、ピラゾール、プロパンチオール、シラン、第2級アミン、ベンゾヒドロキサム酸、複素環式窒素阻害剤、クエン酸、アスコルビン酸、チオ尿素、1,1,3,3-テトラメチル尿素、尿素、尿素誘導体、尿酸、エチルキサントゲン酸カリウム、グリシン、イミノ二酢酸、酸、ホウ酸、マロン酸、コハク酸、ニトリロ三酢酸、スルホラン、2,3,5-トリメチルピラジン、2-エチル-3,5-ジメチルピラジン、キノキサリン、アセチルピロール、ピリダジン、ヒスタジン、ピラジン、グルタチオン(還元型)、システイン、シスチン、チオフエン、メルカプトピリジンN-オキシド、チアミンHCl、テトラエチルチウラムジスルフィド、2,5-ジメルカプト-1,3-チアジアゾールアスコルビン酸、アスコルビン酸、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される種を含む請求項1に記載の洗浄組成物。

【請求項8】

前記シリカ源がTEOSを含む請求項1に記載の洗浄組成物。

【請求項9】

前記少なくとも1種のエッチャントがフルオロケイ酸アンモニウムを含む請求項1に記載の洗浄組成物。

【請求項10】

少なくとも1種の有機溶媒と、少なくとも1種のエッチャントと、少なくとも1種のキレート剤と、シリカ源と、少なくとも1種の腐食防止剤と、水とを含み、エッチャントに対する有機溶媒の重量パーセント比が約5~約8であり、エッチャントに対する水の重量パーセント比が約85~約91であり、エッチャントに対するシリカ源の重量パーセント比が約0.1~約0.5であり、エッチャントに対するキレート剤の重量パーセント比が約0.5~約2.5であり、エッチャントに対する腐食防止剤の重量パーセント比が約1~約4である請求項1に記載の洗浄組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

少なくとも 1 種の有機溶媒と、少なくとも 1 種のエッチャントと、シリカ源と、少なくとも 1 種の腐食防止剤と、水とを含み、エッチャントに対する有機溶媒の重量パーセント比が約 3 ~ 約 7 であり、エッチャントに対する水の重量パーセント比が約 88 ~ 約 93 であり、エッチャントに対するシリカ源の重量パーセント比が約 0.1 ~ 約 0.5 であり、エッチャントに対する腐食防止剤の重量パーセント比が約 1 ~ 約 4 である請求項 1 に記載の洗浄組成物。

【請求項 1 2】

前記シリカ源がテトラアルコキシシラン化合物を含む請求項 1 に記載の洗浄組成物。

【請求項 1 3】

pH が約 0 ~ 約 4.5 の範囲である請求項 1、1 1 または 1 2 のいずれか一項に記載の洗浄組成物。

【請求項 1 4】

前記組成物がフルオロケイ酸と TEOS を含む請求項 1 に記載の洗浄組成物。

【請求項 1 5】

材料をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記材料を除去する方法であって、前記方法が、前記マイクロ電子デバイスから前記材料を少なくとも部分的に除去するのに十分な時間、前記マイクロ電子デバイスを水性洗浄組成物と接触させることを含み、前記水性洗浄組成物が、少なくとも 1 種のエッチャント、水、シリカ源、少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の金属腐食防止剤を含み、前記少なくとも 1 種のエッチャントが、フッ化水素酸、フルオロケイ酸、フッ化アンモニウム塩、重フッ化アンモニウム塩、フルオロケイ酸アンモニウム、プロピレングリコール/HF、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるフッ素種を含む方法。

【請求項 1 6】

前記材料が、プラズマエッチング後残留物、TiN、またはこれらの組み合わせを含む請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記接触が、約 1 分 ~ 約 30 分の時間、約 40 ~ 約 70 の範囲の温度、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される条件を含む請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記マイクロ電子デバイスが、半導体基板、フラットパネルディスプレイ、およびマイクロエレクトロメカニカルシステム (MEMS) からなる群から選択される物品の一部である請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記マイクロ電子デバイスが、超低誘電率誘電体層を含む請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記シリカ源がテトラアルコキシシラン化合物を含む請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記組成物との接触後に前記マイクロ電子デバイスを脱イオン水で洗い流すことをさらに含む請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記材料がプラズマエッチング後残留物及び/又は側壁残留物を含む請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記マイクロ電子デバイスから不揮発性材料を除去するためのポストベークステップをさらに含む請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記マイクロ電子デバイスから不揮発性材料を除去するためのイソプロパノール蒸気乾燥ステップをさらに含む請求項 1 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、マイクロ電子デバイスからエッチング後残留物（チタン含有、銅含有および/またはタングステン含有のエッチング後残留物を含む）を除去するための組成物、ならびにその製造および使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

関連技術の説明

半導体回路内の相互接続回路は、絶縁性誘電材料に包囲された導電性金属回路からなる。かつては、誘電材料としてテトラエチルオルトシリケート（TEOS）から蒸着されたシリケートガラスが広く使用され、金属相互接続のためにはアルミニウム合金が使用された。より速い処理速度への要求によって、TEOSおよびアルミニウム合金をより高性能の材料で代替すると共に、回路素子の小型化がもたらされた。アルミニウム合金は、銅の導電率がより高いために、銅または銅合金で代替された。TEOSおよびフッ素化シリケートガラス（FSG）は、有機ポリマー、有機/無機複合材料、有機シリケートガラス（OSG）、および炭素ドープ酸化物（CDO）ガラスなどの低極性材料を含むいわゆる低誘電率（low-k）誘電体によって代替された。これらの材料に多孔性、すなわち空気で満たされた細孔を取り込むと、材料の誘電率はさらに低下する。

【0003】

集積回路のデュアルダマシン加工の間、デバイスウェハ上にパターンを画像形成するためにフォトリソグラフィが使用される。フォトリソグラフィ技術は、コーティング工程、露光工程および現像工程を含む。ウェハはポジ型またはネガ型フォトレジスト物質でコーティングされ、続いて、その後の工程で保持または除去すべきパターンを画定するマスクで被覆される。マスクは適切に位置決めされた後、それを通して、紫外線（UV）光または深UV（DUV）光（約250nmまたは193nm）などの単色放射ビームに当てられ、露光したフォトレジスト材料は選択されたすすぎ溶液中での溶解性が増大または減少される。次に、可溶性のフォトレジスト材料が除去、すなわち「現像」され、マスクと同一のパターンが残される。

【0004】

その後、気相プラズマエッチングを使用して、現像されたフォトレジストコーティングのパターンを下側の層（ハードマスク層、層間誘電体（ILD）層、および/またはエッチング停止層を含み得る）に転写する。プラズマエッチング後残留物は、通常、バック・エンド・オブ・ザ・ライン（back-end-of-the-line、BEOL）構造体上に付着し、除去しなければ、次のケイ素化またはコンタクト形成を妨害し得る。プラズマエッチング後残留物は、通常、基板上およびプラズマガス中に存在する化学元素を含む。例えば、TiNハードマスクが例えばILD上のキャッピング層として使用される場合、プラズマエッチング後残留物はチタン含有種を含み、これらは従来の湿式洗浄化学を用いて除去するのが困難である。さらに、従来の洗浄化学は、多くの場合、ILDに損傷を与え、ILDの細孔内に吸収されることによって誘電率を増大させ、そして/あるいは金属構造を腐食する。例えば、緩衝化されたフッ化物および溶媒に基づく化学は、Ti含有残留物を完全に除去することができず、ヒドロキシルアミン含有およびアンモニア過酸化物の化学は銅を腐食する。

【0005】

チタン含有プラズマエッチング後残留物の望ましい除去に加えて、パターン形成されたデバイスの側壁上の高分子残留物、デバイスのオープンビア構造中の銅含有残留物、およびタングステン含有残留物などのプラズマエッチング後の工程中に付着される付加的な材料も好ましくは除去される。これまで、残留材料の全てをうまく除去するが、同時に、ILD、他の低誘電率誘電材料、および金属相互接続材料と適合性である湿式洗浄組成物は1つもなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

低誘電率誘電体などの新たな材料をマイクロ電子デバイスに組み込むと、洗浄性能に対する新しい要求が生じる。同時に、デバイス寸法の縮小は、限界寸法の変化およびデバイス要素への損傷に対する許容範囲を低減する。エッチング条件は、新たな材料の要求を満たすように変更され得る。同様に、プラズマエッチング後洗浄組成物も変更されなければならない。重要なのは、洗浄剤が下側にある誘電材料を損傷したり、あるいは、デバイス上の金属相互接続材料、例えば、銅、タングステン、コバルト、アルミニウム、ルテニウム、チタン、ならびにこれらの窒化物およびシリサイドを腐食したりしてはならないことである。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

そのために、本発明の目的は、チタン含有残留物、高分子側壁残留物、銅含有ビア残留物、タングステン含有残留物、および/またはコバルト含有残留物を含むがこれらに限定されないプラズマエッチング後残留物を、マイクロ電子デバイスから有効に除去するための改善された組成物を提供することであり、前記組成物は、ILD、金属相互接続材料、および/またはキャッピング層と適合性である。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

発明の概要

本発明は、一般に、洗浄組成物ならびにその製造および使用方法に関する。本発明の1つの態様は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するが、同時に、マイクロ電子デバイス表面上の金属およびILD材料を傷つけない組成物および方法に関する。

【 0 0 0 9 】

1つの態様では、本発明は、少なくとも1種のエッチャントと、少なくとも1種のキレート剤と、水と、場合により少なくとも1種の有機溶媒と、場合により少なくとも1種の腐食防止剤と、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤と、場合により少なくとも1種の界面活性剤と、場合によりシリカ源とを含む水性洗浄組成物に関し、前記水性洗浄組成物は、材料をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記材料を洗浄するために適切である。材料は、プラズマエッチング後残留物、TiN層、CMP後残留物、およびこれらの組み合わせを含み得る。

【 0 0 1 0 】

もう1つの態様では、本発明は、フルオロケイ酸と、少なくとも1種のキレート剤と、水とを含む水性洗浄組成物に関し、水の量は組成物の全重量を基準として約75重量%未満であり、前記水性洗浄組成物は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するために適切である。

【 0 0 1 1 】

さらにもう1つの態様では、本発明は、少なくとも1種のエッチャントと、少なくとも1種の金属腐食防止剤と、水と、場合により少なくとも1種の有機溶媒と、場合により少なくとも1種の金属キレート剤と、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤と、場合により少なくとも1種の界面活性剤と、場合によりシリカ源とを含む水性洗浄組成物に関し、前記水性洗浄組成物は、材料をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記材料を洗浄するために適切である。材料は、プラズマエッチング後残留物、TiN層、CMP後残留物、およびこれらの組み合わせを含み得る。

【 0 0 1 2 】

もう1つの態様では、本発明は、フルオロケイ酸と、少なくとも1種の金属腐食防止剤と、水とを含む水性洗浄組成物に関し、水の量は組成物の全重量を基準として約75重量%未満であり、前記水性洗浄組成物は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するために適切である。

10

20

30

40

50

【0013】

さらにもう1つの態様では、本発明は、少なくとも1種のエッチャントと、少なくとも1種の有機溶媒と、水と、場合により少なくとも1種の金属腐食防止剤と、場合により少なくとも1種の金属キレート剤と、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤と、場合により少なくとも1種の界面活性剤と、場合によりシリカ源とを含む水性洗浄組成物に関し、前記水性洗浄組成物は、材料をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記材料を洗浄するために適切である。材料は、プラズマエッチング後残留物、TiN層、CMP後残留物、およびこれらの組み合わせを含み得る。

【0014】

さらにもう1つの態様では、本発明は、少なくとも1種のエッチャント源と、少なくとも1種の有機溶媒と、少なくとも1種のキレート剤と、少なくとも1種の金属腐食防止剤と、水とを含む水性洗浄組成物に関し、前記水性洗浄組成物は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するために適切である。

10

【0015】

またさらにもう1つの態様では、本発明は、フルオロケイ酸と、少なくとも1種の有機溶媒と、少なくとも1種のキレート剤と、少なくとも1種の金属腐食防止剤と、水とを含む水性洗浄組成物に関し、水の量は組成物の全重量を基準として約75重量%未満であり、前記水性洗浄組成物は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するために適切である。

20

【0016】

本発明のもう1つの態様は、少なくとも1種の有機溶媒と、少なくとも1種のエッチャントと、少なくとも1種のキレート剤と、シリカ源と、少なくとも1種の腐食防止剤と、水とを含む水性洗浄組成物に関し、エッチャントに対する有機溶媒の重量パーセント比は約5～約8であり、エッチャントに対する水の重量パーセント比は約85～約91であり、エッチャントに対するシリカ源の重量パーセント比は約0.1～約0.5であり、エッチャントに対するキレート剤の重量パーセント比は約0.5～約2.5であり、エッチャントに対する腐食防止剤の重量パーセント比は約1～約4である。

【0017】

本発明のさらにもう1つの態様は、少なくとも1種の有機溶媒と、少なくとも1種のエッチャントと、シリカ源と、少なくとも1種の腐食防止剤と、水とを含む水性洗浄組成物に関し、エッチャントに対する有機溶媒の重量パーセント比は約3～約7であり、エッチャントに対する水の重量パーセント比は約88～約93であり、エッチャントに対するシリカ源の重量パーセント比は約0.1～約0.5であり、エッチャントに対する腐食防止剤の重量パーセント比は約1～約4である。

30

【0018】

本発明のもう1つの態様は、少なくとも1種の有機溶媒と、少なくとも1種のエッチャントと、少なくとも1種の腐食防止剤と、水とを含む水性洗浄組成物に関し、エッチャントに対する有機溶媒の重量パーセント比は約60～約90であり、エッチャントに対する水の重量パーセント比は約2～約30であり、エッチャントに対する腐食防止剤の重量パーセント比は約0.01～約0.5である。

40

【0019】

本発明のさらにもう1つの態様は、少なくとも1種の有機溶媒と、少なくとも1種の金属キレート剤と、場合により少なくとも1種の界面活性剤と、場合により少なくとも1種の腐食防止剤と、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤と、場合により少なくとも1種のエッチャントと、場合により水とを含む洗浄組成物に関し、前記洗浄組成物は、材料をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するために適切である。材料は、プラズマエッチング後残留物、CMP後残留物、およびこれらの組み合わせを含み得る。

【0020】

50

さらにもう1つの態様では、本発明は、少なくとも1種の有機溶媒と、少なくとも1種の金属キレート剤と、少なくとも1種の腐食防止剤と、水とを含む洗浄組成物に関し、前記洗浄組成物は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するために適切である。

【0021】

さらにもう1つの態様では、本発明は、少なくとも1種の有機溶媒および少なくとも1種の金属キレート剤を含む洗浄組成物に関し、前記洗浄組成物は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するために適切である。

【0022】

さらにもう1つの態様では、本発明は、少なくとも1種の有機溶媒および少なくとも1種の金属キレート剤からなる洗浄組成物に関し、前記洗浄組成物は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するために適切である。

【0023】

本発明のもう1つの態様は、水性洗浄組成物を形成するために以下の試薬の1つまたは複数を1つまたは複数の容器内に含むキットに関し、前記1つまたは複数の試薬は、少なくとも1種のエッチャント、水、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、および場合によりシリカ源からなる群から選択され、前記組成物はさらに、成分(I)、(II)または(III)：

(I) 少なくとも1種のキレート剤、場合により少なくとも1種の有機溶媒、および場合により少なくとも1種の腐食防止剤、

(II) 少なくとも1種の金属腐食防止剤、場合により少なくとも1種の有機溶媒、および場合により少なくとも1種の金属キレート剤、または

(III) 少なくとも1種の有機溶媒、場合により少なくとも1種のキレート剤、および場合により少なくとも1種の腐食防止剤、

を含むことを特徴とし、キットは、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するために適切である水性洗浄組成物を形成するように適合される。

【0024】

本発明のさらにもう1つの態様は、洗浄組成物を形成するために以下の試薬の1つまたは複数を1つまたは複数の容器内に含むキットに関し、前記1つまたは複数の試薬は、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、場合により少なくとも1種の腐食防止剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種のエッチャント、および場合により水からなる群から選択され、キットは、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するために適切である水性洗浄組成物を形成するように適合される。

【0025】

本発明のさらにもう1つの態様は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を除去する方法に関し、前記方法は、マイクロ電子デバイスから前記残留物を少なくとも部分的に除去するのに十分な時間、マイクロ電子デバイスを水性洗浄組成物と接触させることを含み、水性洗浄組成物は、少なくとも1種のエッチャント、少なくとも1種のキレート剤、および水、場合により少なくとも1種の有機溶媒、場合により少なくとも1種の腐食防止剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、および場合によりシリカ源を含む。

【0026】

本発明のさらにもう1つの態様は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を除去する方法に関し、前記方法は、マイクロ電子デバイスから前記残留物を少なくとも部分的に除去するのに十分な時間、マイクロ電子デバイ

10

20

30

40

50

スを水性洗浄組成物と接触させることを含み、水性洗浄組成物は、少なくとも1種のエッチャント、少なくとも1種の金属腐食防止剤、および水、場合により少なくとも1種の有機溶媒、場合により少なくとも1種の金属キレート剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、および場合によりシリカ源を含む。

【0027】

本発明のもう1つの態様は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を除去する方法に関し、前記方法は、マイクロ電子デバイスから前記残留物を少なくとも部分的に除去するのに十分な時間、マイクロ電子デバイスを水性洗浄組成物と接触させることを含み、水性洗浄組成物は、少なくとも1種のエッチャント、少なくとも1種の有機溶媒、および水、場合により少なくとも1種のキレート剤、場合により少なくとも1種の腐食防止剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、および場合によりシリカ源を含む。

10

【0028】

本発明のもう1つの態様は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を除去する方法に関し、前記方法は、マイクロ電子デバイスから前記残留物を少なくとも部分的に除去するのに十分な時間、マイクロ電子デバイスを水性洗浄組成物と接触させることを含み、水性洗浄組成物は、少なくとも1種のエッチャント源、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種のキレート剤、少なくとも1種の金属腐食防止剤、および水を含む。

20

【0029】

本発明のさらなる態様は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を除去する方法に関し、前記方法は、マイクロ電子デバイスから前記残留物を少なくとも部分的に除去するのに十分な時間、マイクロ電子デバイスを洗浄組成物と接触させることを含み、洗浄組成物は、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、場合により少なくとも1種の腐食防止剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種のエッチャント、および場合により水を含む。

【0030】

さらにもう1つの態様では、本発明は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を除去する方法に関し、前記方法は、マイクロ電子デバイスから前記残留物を少なくとも部分的に除去するのに十分な時間、マイクロ電子デバイスを洗浄組成物と接触させることを含み、洗浄組成物は、少なくとも1種の有機溶媒および少なくとも1種のキレート剤を含む。

30

【0031】

本発明のもう1つの態様は、本発明の水性洗浄組成物、マイクロ電子デバイス、およびプラズマエッチング後残留物を含む製造品に関する。

【0032】

さらなる態様では、本発明はマイクロ電子デバイスの製造方法に関し、前記方法は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を少なくとも部分的に除去するのに十分な時間、マイクロ電子デバイスを本発明の水性洗浄組成物と接触させることを含む。

40

【0033】

本発明のもう1つの態様は、本発明の洗浄組成物、超低誘電率誘電体層を含むマイクロ電子デバイス、およびプラズマエッチング後残留物を含む製造品に関する。

【0034】

さらなる態様では、本発明はマイクロ電子デバイスの製造方法に関し、前記方法は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を少なくとも部分的に除去するのに十分な時間、マイクロ電子デバイスを本発明の洗浄組成物と接触させることを含む。

50

【 0 0 3 5 】

本発明のもう1つの態様は、TiOF結晶をその上に有するマイクロ電子デバイスからTiOF結晶を除去する方法に関し、前記方法は、マイクロ電子デバイスから前記TiOF結晶を少なくとも部分的に除去するのに十分な時間、マイクロ電子デバイスを水性洗浄組成物と接触させることを含み、水性洗浄組成物は、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種のエッチャント、シリカ源、少なくとも1種のタングステン腐食防止剤、および水を含む。

【 0 0 3 6 】

本発明のさらにもう1つの態様は、本明細書に記載される方法および/または組成物を用いてプラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄し、そして場合によりマイクロ電子デバイスを製品に組み込むことを含む本発明の方法を用いて製造された、改善されたマイクロ電子デバイスおよびそれを組み込んだ製品に関する。

10

【 0 0 3 7 】

本発明の他の態様、特徴および利点は、次の開示および特許請求の範囲からより十分に明らかであろう。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 8 】

【 図 1 】 本発明の配合物 A によるウェハ洗浄の前後のブランケット化 U L K ウェハの F T I R スペクトルである。

20

【 図 2 】 本発明の配合物 B によるウェハ洗浄の前後のブランケット化 U L K ウェハの F T I R スペクトルである。

【 図 3 A 】 配合物 A B 中に浸漬する前のブランケット化 C o W P ウェハの顕微鏡写真である。

【 図 3 B 】 配合物 A B 中に 5 0 で 2 時間浸漬した後のブランケット化 C o W P ウェハの顕微鏡写真である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 9 】

発明の詳細な説明およびその好ましい実施形態

本発明は、残留物、好ましくはエッチング後残留物、より好ましくはチタン含有エッチング後残留物、高分子側壁残留物、銅含有ビアおよびライン残留物、ならびに/またはタングステン含有エッチング後残留物を、前記残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから除去するための組成物に関し、前記組成物は、好ましくは、マイクロ電子デバイス表面上の、超低誘電率 (U L K) I L D 材料、例えば O S G および多孔質 C D O など、金属相互接続材料、例えば銅およびタングステン、ハードマスクキャッピング層、例えば T i N、ならびにコバルトキャッピング層、例えば C o W P と適合性である。さらに、本発明は、残留物、好ましくはエッチング後残留物、より好ましくはチタン含有エッチング後残留物、高分子側壁残留物、銅含有ビアおよびライン残留物、タングステン含有エッチング後残留物、ならびに/またはコバルト含有エッチング後残留物を、前記残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから、組成物を用いて除去する方法に関し、前記組成物は、好ましくは、マイクロ電子デバイス表面上の超低誘電率 (U L K) I L D 材料、金属相互接続材料、およびキャッピング層と適合性である。

30

40

【 0 0 4 0 】

参照を容易にするため、「マイクロ電子デバイス」は、マイクロエレクトロニクス、集積回路、またはコンピューターチップの用途で使用するために製造された、半導体基板、フラットパネルディスプレイ、およびマイクロエレクトロメカニカルシステム (M E M S) に相当する。「マイクロ電子デバイス」という用語が決して限定であることを意味せず、最終的にマイクロ電子デバイスまたはマイクロ電子アセンブリになり得る基板はどれも含まれることは理解されるべきである。特に、マイクロ電子デバイス基板は、パターン形成された基板、ブランケット化基板、および/または試験基板でよい。

50

【 0 0 4 1 】

本明細書において使用される「エッチング後残留物」および「プラズマエッチング後残留物」は、気相プラズマエッチング加工、例えばBEOLデュアルダマシン加工の後に残存する材料に相当する。エッチング後残留物は、本質的に、有機、有機金属、有機ケイ素、または無機でよく、例えば、ケイ素含有材料、チタン含有材料、窒素含有材料、酸素含有材料、高分子残留材料、銅含有残留材料（酸化銅残留物を含む）、タングステン含有残留材料、コバルト含有残留材料、塩素およびフッ素などのエッチングガス残留物、ならびにこれらの組み合わせであり得る。

【 0 0 4 2 】

本明細書における定義では、「低誘電率誘電材料」およびULKは、層状マイクロ電子デバイスにおいて誘電材料として使用されるどの材料にも相当し、この材料は、約3.5未満の誘電率を有する。好ましくは、低誘電率誘電材料には、ケイ素含有有機ポリマー、ケイ素含有有機/無機複合材料、有機シリケートガラス(OSG)、TEOS、フッ素化シリケートガラス(FSG)、二酸化ケイ素、および炭素ドープ酸化物(CDO)ガラスなどの低極性材料が含まれる。最も好ましくは、低誘電率誘電材料は、オルガノシランおよび/またはオルガノシロキサン前駆体を用いて付着される。低誘電率誘電材料が、様々な密度および様々な多孔性を有し得ることは認識されるべきである。

10

【 0 0 4 3 】

本明細書における定義では、「高分子側壁残留物」という用語は、プラズマエッチング後の工程の後に、パターン形成されたデバイスの側壁に残存する残留物に相当する。残留物は実質的に事実上高分子であるが、側壁残留物中には、無機種、例えばチタン、ケイ素、タングステン、コバルトおよび/または銅を含有する種も同様に存在し得ることは認識されるべきである。

20

【 0 0 4 4 】

本明細書における使用では、「約」は、記載される値の±5%に相当することが意図される。

【 0 0 4 5 】

本明細書における使用では、エッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するための「適切性」は、マイクロ電子デバイスからの前記残留物の少なくとも部分的な除去に相当する。好ましくは、除去すべき1種または複数の材料の少なくとも約90%、より好ましくは1種または複数の材料の少なくとも95%、そして最も好ましくは1種または複数の材料の少なくとも99%がマイクロ電子デバイスから除去される。

30

【 0 0 4 6 】

本明細書において使用される「キャッピング層」は、プラズマエッチング工程中に誘電材料および/または金属材料（例えば、コバルト）を保護するためにこれらの上に付着された材料に相当する。ハードマスクキャッピング層は、従来、ケイ素、窒化ケイ素、酸化ケイ素、窒化チタン、酸窒化チタン、チタン、タンタル、窒化タンタル、モリブデン、タングステン、これらの組み合わせ、および他の同様の化合物である。コバルトキャッピング層は、CoWPおよび他のコバルト含有材料またはタングステン含有材料を含む。

40

【 0 0 4 7 】

「実質的に全くない」は、本明細書では、2重量%未満、好ましくは1重量%未満、より好ましくは0.5重量%未満、そして最も好ましくは0.1重量%未満であると定義される。

【 0 0 4 8 】

本明細書における使用では、「半水性」という用語は、水および有機成分の混合物を指す。「非水性」は、実質的に水が全くない組成物を指す。

【 0 0 4 9 】

本発明の組成物は、以下でより詳細に説明されるように、様々な種類の特定の配合物で具体化することができる。

50

【 0 0 5 0 】

このような組成物の全てにおいて、組成物の特定の成分が0の下限を含む重量パーセント範囲と関連して議論される場合、組成物の種々の特定の実施形態にこのような成分が存在しても存在しなくてもよく、そしてこのような成分が、存在する場合には、このような成分が使用される組成物の全重量を基準として、0.001重量パーセントという低い濃度で存在し得ることは理解されるであろう。

【 0 0 5 1 】

チタン含有エッチング後残留材料は、従来技術のアンモニア含有組成物を用いて除去するのが困難であることが知られている。本発明者らは、アンモニアおよび/または強塩基（例えば、NaOH、KOHなど）が実質的に全くなく、好ましくは酸化剤が実質的に全くなく、チタン含有残留物をその上に有するマイクロ電子デバイス表面からそれを効率のおよび選択的に除去する洗浄組成物を発見した。さらに、組成物は、下側のILD、金属相互接続材料、例えば、Cu、Al、CoおよびW、ならびに/またはキャッピング層に実質的に損傷を与えることなく、高分子側壁残留物、銅含有残留物、コバルト含有残留物、および/またはタングステン含有残留物を実質的に除去し得る。さらに、組成物は、トレンチまたはビアのどちらが最初にエッチングされたか（すなわち、トレンチファーストまたはビアファーストスキーム）に関係なく使用することができる。重要なのは、所望される場合には、本発明のいくつかの組成物が、TiN層を有効にエッチングすることである。

【 0 0 5 2 】

第1の態様では、本発明の洗浄組成物は水性または半水性であり、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイス表面からそれを除去するために、少なくとも1種のエッチャント源、少なくとも1種の金属キレート剤、水、場合により少なくとも1種の有機溶媒、場合により少なくとも1種の腐食防止剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、および場合によりシリカ源を含む。ここで、プラズマエッチング後残留物は、チタン含有残留物、高分子残留物、銅含有残留物、タングステン含有残留物、コバルト含有残留物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される種を含む。もう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、フルオロケイ酸、少なくとも1種の金属キレート剤、および水を含む。またもう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、少なくとも1種のエッチャント源、少なくとも1種の金属腐食防止剤、水、場合により少なくとも1種の有機溶媒、場合により少なくとも1種のキレート剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、および場合によりシリカ源を含む。さらにもう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、フルオロケイ酸、少なくとも1種の金属腐食防止剤、および水を含む。さらにもう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、少なくとも1種のエッチャント源、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、および水を含む。もう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、フルオロケイ酸、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属腐食防止剤、および水を含む。さらにもう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、フルオロケイ酸、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属腐食防止剤、および水を含む。さらにもう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、フルオロケイ酸、少なくとも1種のエッチャント源、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、少なくとも1種の金属腐食防止剤、および水を含む。さらにもう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、フルオロケイ酸、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属腐食防止剤、および水を含む。さらにもう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、フルオロケイ酸、少なくとも1種のエッチャント源、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属腐食防止剤、溶解シリカ、および水を含む。さらにもう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は

10

20

30

40

50

、フルオロケイ酸、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、少なくとも1種の金属腐食防止剤、溶解シリカ、および水を含む。さらにもう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、少なくとも1種のエッチャント源、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属腐食防止剤、溶解シリカ、および水を含む。さらにもう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、フルオロケイ酸、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属腐食防止剤、溶解シリカ、および水を含む。もう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、少なくとも1種のエッチャント、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、少なくとも1種の腐食防止剤および水を含む。またもう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、少なくとも1種のエッチャント、少なくとも1種の有機溶媒、水、場合により少なくとも1種のキレート剤、場合により少なくとも1種の腐食防止剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、および場合により少なくとも1種のシリカ源を含む。

10

【0053】

第1の態様の1つの実施形態では、本発明は、チタン含有残留物、高分子残留物、銅含有残留物、タングステン含有残留物、コバルト含有残留物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるプラズマエッチング後残留物を洗浄するための水性組成物に関し、前記組成物は、組成物の全重量を基準として以下の範囲で存在する、少なくとも1種のエッチャント源、少なくとも1種のキレート剤、水、場合により少なくとも1種の有機溶媒、場合により少なくとも1種の金属腐食防止剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合によりシリカ源、および場合により少なくとも1種の界面活性剤を含む。

20

【0054】

【表1】

成分	重量%
エッチャント源	約0.05%～約20%
キレート剤	約0.5%～約30%
水	約50%～約97%
有機溶媒	0%～約50重量%
金属腐食防止剤	0%～約10%
界面活性剤	0～約10%
低誘電率不動態化剤	0～約10%
シリカ源	0～約5%

30

【0055】

第1の態様のもう1つの実施形態では、本発明は、チタン含有残留物、高分子残留物、銅含有残留物、タングステン含有残留物、コバルト含有残留物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるプラズマエッチング後残留物を洗浄するための水性組成物に関し、前記組成物は、組成物の全重量を基準として以下の範囲で存在する、少なくとも1種のエッチャント源、少なくとも1種の腐食防止剤、水、場合により少なくとも1種の有機溶媒、場合により少なくとも1種のキレート剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合によりシリカ源、および場合により少なくとも1種の界面活性剤を含む。

40

【0056】

【表 2】

成分	重量%
エッチャント源	約 0.05 % ~ 約 20 %
腐食防止剤	約 0.01 % ~ 約 10 %
水	約 30 % ~ 約 97 %
有機溶媒	0 % ~ 約 50 重量%
金属キレート剤	0 % ~ 約 30 %
界面活性剤	0 ~ 約 10 %
低誘電率不動態化剤	0 ~ 約 10 %
シリカ源	0 ~ 約 5 %

10

【 0 0 5 7 】

第 1 の態様のさらにもう 1 つの実施形態では、本発明は、チタン含有残留物、高分子残留物、銅含有残留物、タングステン含有残留物、コバルト含有残留物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるプラズマエッチング後残留物を洗浄するための水性組成物に関し、前記組成物は、組成物の全重量を基準として以下の範囲で存在する、少なくとも 1 種のエッチャント源、少なくとも 1 種の有機溶媒、水、場合により少なくとも 1 種の腐食防止剤、場合により少なくとも 1 種のキレート剤、場合により少なくとも 1 種の低誘電率不動態化剤、場合によりシリカ源、および場合により少なくとも 1 種の界面活性剤を含む。

20

【 0 0 5 8 】

【表 3】

成分	重量%
エッチャント源	約 0.05 % ~ 約 20 %
有機溶媒	約 2 % ~ 約 45 %
水	約 50 % ~ 約 97 %
腐食防止剤	0 % ~ 約 30 重量%
金属キレート剤	0 % ~ 約 30 %
界面活性剤	0 ~ 約 10 %
低誘電率不動態化剤	0 ~ 約 10 %
シリカ源	0 ~ 約 5 %

30

40

【 0 0 5 9 】

特に、少なくとも 1 種のエッチャントの重量パーセントは「純粋な (neat)」エッチャントを含むか、あるいはエッチャントに対するプロピレングリコールの重量比に関係なくプロピレングリコール / エッチャント混合物の量を含む。洗浄組成物中のエッチャントの重量パーセントが、洗浄組成物に添加される PG / エッチャント成分の重量パーセントよりも少ないことは当業者によって認識されるべきである。例えば、0.5 重量%の PG /

50

H F (9 6 : 4) 混合物を含む洗浄組成物中の H F の重量パーセントは、実際は、 0 . 0 2 重量%である。

【 0 0 6 0 】

本発明の広範な実施では、第 1 の態様の洗浄組成物は、(i) 少なくとも 1 種のエッチャント源、少なくとも 1 種の金属キレート剤、および水、(i i) フルオロケイ酸、少なくとも 1 種の金属キレート剤、および水、(i i i) 少なくとも 1 種のエッチャント源、少なくとも 1 種の金属腐食防止剤、および水、(i v) フルオロケイ酸、少なくとも 1 種の金属腐食防止剤、および水、(v) 少なくとも 1 種のエッチャント源、少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の金属キレート剤、および水、(v i) フルオロケイ酸、少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の金属キレート剤、および水、(v i i) 少なくとも 1 種のエッチャント源、少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の金属腐食防止剤、および水、(v i i i) フルオロケイ酸、少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の金属腐食防止剤、および水、(i x) 少なくとも 1 種のエッチャント源、少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の金属キレート剤、少なくとも 1 種の金属腐食防止剤、および水、(x) フルオロケイ酸、少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の金属キレート剤、少なくとも 1 種の金属腐食防止剤、および水、(x i) 少なくとも 1 種のエッチャント源、少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の金属キレート剤、少なくとも 1 種の金属腐食防止剤、溶解シリカ、および水、(x i i) フルオロケイ酸、少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の金属キレート剤、少なくとも 1 種の金属腐食防止剤、溶解シリカ、および水、(x i i i) 少なくとも 1 種のエッチャント源、少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の金属腐食防止剤、溶解シリカ、および水、(x i v) フルオロケイ酸、少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の金属腐食防止剤、溶解シリカ、および水、(x v) 少なくとも 1 種のエッチャント、少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の低誘電率不動態化剤、少なくとも 1 種の腐食防止剤および水、あるいは(x v i) 少なくとも 1 種のエッチャント、少なくとも 1 種の有機溶媒、および水、を含む、それらからなる、またはそれらから本質的になることができる。

【 0 0 6 1 】

水は溶媒として役立つように含有され、残留物、例えば水溶性の酸化銅残留物の溶解を助ける。水は好ましくは脱イオン化される。

【 0 0 6 2 】

本発明の好ましい実施形態では、第 1 の態様の水性洗浄組成物は、実質的に、過酸化物含有化合物および硝酸などの酸化剤が全くない。もう 1 つの好ましい実施形態では、第 1 の態様の水性洗浄組成物は、洗浄すべき基板との接触の前に、実質的に研磨材料が全くない。

【 0 0 6 3 】

第 1 の態様の水性洗浄組成物の p H 範囲は約 0 ~ 約 5 であり、好ましくは約 0 ~ 約 4 . 5、そして最も好ましくは約 0 ~ 約 2 . 5 である。

【 0 0 6 4 】

エッチャント源はエッチング後残留物種の粉碎および可溶化を助け、ポリマー側壁残留物の除去および T i N ハードマスクの若干のエッチングに役立つ。本明細書において意図されるエッチャント源としては、フッ化水素酸 (H F)、フルオロケイ酸 (H_2SiF_6)、フルオロホウ酸、フルオロケイ酸アンモニウム塩 ($(NH_4)_2SiF_6$)、ヘキサフルオロリン酸テトラメチルアンモニウム、フッ化アンモニウム塩、重フッ化アンモニウム塩、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム (T B A - B F_4)、約 9 0 : 1 0 ~ 約 9 9 : 1、好ましくは約 9 3 : 7 ~ 約 9 8 : 2 の重量比のプロピレングリコール / H F、約 7 5 : 2 5 ~ 約 9 5 : 5、好ましくは約 8 0 : 2 0 ~ 約 9 0 : 1 0 の重量比のプロピレングリコール / フッ化テトラアルキルアンモニウム (ここで、アルキル基は互いに同じでも異なってもよく、直鎖または分枝状 C₁ ~ C₆ アルキル基 (例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル) からなる群から選択される)、約 7 5 : 2 5 ~ 約 9 5 : 5、好ましくは約 8 0 : 2 0 ~ 約 9 0 : 1 0 の重量比のプロピレング

リコール/フッ化テトラブチルアンモニウム、約75:25~約95:5、好ましくは約80:20~約90:10の重量比のプロピレングリコール/フッ化ベンジルトリメチルアンモニウム、およびこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。好ましくは、エッチャント源は、フルオロケイ酸、プロピレングリコール/HF混合物、TBA-BF₄、およびこれらの組み合わせを含む。銅含有層との適合性が重要である場合、水性洗浄組成物のpHがより高い(例えば、約2~約4の範囲、より好ましくは約3)ように、従って銅含有層とより適合性であるように、フルオロケイ酸アンモニウムを使用することができる。

【0065】

有機溶媒は有機残留物の浸透/膨潤および/または溶解を助け、マイクロ電子デバイス構造の表面を湿潤させて残留物の除去を容易にし、残留物の再付着を防止し、そして/あるいは下側の材料、例えばULKを不動態化する。本明細書において意図される有機溶媒としては、アルコール、エーテル、ピロリジノン、グリコール、アミン、およびグリコールエーテルが挙げられるがこれらに限定されず、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、および高級アルコール(C₂~C₄ジオールおよびC₂~C₄トリオールなど)、ハロゲン化アルコール(3-クロロ-1,2-プロパンジオール、3-クロロ-1-プロパンチオール、1-クロロ-2-プロパノール、2-クロロ-1-プロパノール、3-クロロ-1-プロパノール、3-ブロモ-1,2-プロパンジオール、1-ブロモ-2-プロパノール、3-ブロモ-1-プロパノール、3-ヨード-1-プロパノール、4-クロロ-1-ブタノール、2-クロロエタノールなど)、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、テトラヒドロフラン(THF)、N-メチルピロリジノン(NMP)、シクロヘキシルピロリジノン、N-オクチルピロリジノン、N-フェニルピロリジノン、メチルジエタノールアミン、ギ酸メチル、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラメチレンスルホン(スルホラン)、ジエチルエーテル、フェノキシ-2-プロパノール(PPH)、プロプリオフェノン、乳酸エチル、酢酸エチル、安息香酸エチル、アセトニトリル、アセトン、エチレングリコール、プロピレングリコール(PG)、1,3-プロパンジオール、1,4-プロパンジオール、ジオキサン、ブチリルラクトン、ブチレンカルボナート、エチレンカルボナート、プロピレンカルボナート、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(すなわち、ブチルカルビトール)、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル(DPGME)、トリプロピレングリコールメチルエーテル(TPGME)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールn-プロピルエーテル(DPGPE)、トリプロピレングリコールn-プロピルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、およびこれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。さらに、有機溶媒は、他の両親媒性種、すなわち界面活性剤と同様に親水性部分および疎水性部分の両方を含有する種を含むことができる。通常疎水性部分は、炭化水素またはフルオロカーボン基からなる分子基を含有することによって付与され、通常親水性部分は、イオン性官能基または非帯電極性官能基のいずれかを含有することによって付与され得る。好ましくは、有機溶媒は、トリプロピレングリコールメチルエーテル(TPGME)、ジプロピレングリコールメチルエーテル(DPGME)、プロピレングリコール、ガンマ-ブチロラクトン、およびこれらの組み合わせを含む。存在する場合、組成物は、組成物の全重量を基準として少なくとも0.01重量%の有機溶媒を含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

金属腐食防止剤は、金属、例えば、銅、タングステン、および/またはコバルトの相互接続金属の過剰エッチングを除去する働きをする。適切な腐食防止剤としては、アゾール、例えば、ベンゾトリアゾール (B T A)、1, 2, 4 - トリアゾール (T A Z)、5 - アミノテトラゾール (A T A)、1 - ヒドロキシベンゾトリアゾール、5 - アミノ - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - チオール、3 - アミノ - 1 H - 1, 2, 4 トリアゾール、3, 5 - ジアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、トリルトリアゾール、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、3 - アミノ - 5 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール、1 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、2 - (5 - アミノ - ペンチル) - 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 - 5 - メチル - 1, 2, 3 - トリアゾール、3 - メルカプト - 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、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 (ハロ = F, C l, B r または I)、ナフトトリアゾール、1 H - テトラゾール - 5 - 酢酸、2 - メルカプトベンゾチアゾール (2 - M B T)、1 - フェニル - 2 - テトラゾリン - 5 - チオン、2 - メルカプトベンゾイミダゾール (2 - M B I)、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール、2 - メルカプトチアゾリン、2, 4 - ジアミノ - 6 - メチル - 1, 3, 5 - トリアジン、チアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアジン、メチルテトラゾール、ビスムチオール I、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、イミダゾリンチオン、4 - メチル - 4 H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - チオール、5 - アミノ - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - チオール、ベンゾチアゾール、リン酸トリトリル、インダゾール、DNA 塩基 (例えば、アデニン、シトシン、グアニン、チミン)、リン酸阻害剤、アミン、ピラゾール、イミノ二酢酸 (I D A)、プロパンチオール、シラン、第 2 級アミン、ベンゾヒドロキサム酸、複素環式窒素阻害剤、クエン酸、アスコルビン酸、チオ尿素、1, 1, 3, 3 - テトラメチル尿素、尿素、尿素誘導体、尿酸、エチルキサントゲン酸カリウム、グリシン、およびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。ジカルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、ニトリロ三酢酸、およびこれらの組み合わせも有用な銅不動態化剤種である。アゾールは銅表面に化学的に吸着し、不溶性の酸化第一銅表面錯体を形成することが一般に認められている。好ましくは、腐食防止剤は、アスコルビン酸、イミノ二酢酸 (I D A)、およびベンゾトリアゾール (B T A) を含む。存在する場合、組成物は、組成物の全重量を基準として少なくとも 0 . 0 1 重量 % の腐食防止剤を含む。

【 0 0 6 7 】

キレート剤の含有は、エッチング後残留物種中の酸化された銅および/またはタングステン金属をキレートし、そして/あるいは T i N および/またはチタン含有残留物と反応する働きをする。適切なキレート剤としては、フッ素化 - ジケトンキレート剤 (例えば 1, 1, 1, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 2, 4 - ペンタンジオン (h f a c H)、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2, 4 - ペンタンジオン (t f a c)、およびアセチルアセトナート (a c a c) など)、イミノ二酢酸、ピラゾラート、アミジナート、グアニジナート、ケトイミン、ジエン、ポリアミン、エチレンジアミン四酢酸 (E D T A)、1, 2 - シクロヘキサンジアミン - N, N, N', N' - 四酢酸 (C D T A)、エチドロン酸、メタンスルホン酸、塩酸、酢酸、アセチルアセトン、アルキルアミン、アリールアミン、グリコールアミン、アルカノールアミン、トリアゾール、チアゾール、テトラゾール、イミダゾール、1, 4 - ベンゾキノン、8 - ヒドロキシキノリン、サリチリデンアニリン、テトラクロロ - 1, 4 - ベンゾキノン、2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - ベンゾオキサゾール、2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - ベンゾチアゾール、ヒドロキシキノリンスルホン酸 (H Q S A)、スルホサリチル酸 (S S A)、サリチル酸 (S A)、ハロゲン化 (例えば、フッ化、塩化、臭化、ヨウ化) テトラメチルアンモニウム、ならびにアミンおよびアミン - N - オキシドが挙げられるがこれらに限定されず、例えば、ピリジン、2 - エチ

ルピリジン、2 - メトキシピリジンおよびその誘導体、例えば3 - メトキシピリジン、2 - ピコリン、ピリジン誘導体、ジメチルピリジン、ピペリジン、ピペラジン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、エチルアミン、メチルアミン、イソブチルアミン、tert - ブチルアミン、トリブチルアミン、ジプロピルアミン、ジメチルアミン、ジグリコールアミン、モノエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ピロール、イソオキサゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、ピピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、インドール、イミダゾール、N - メチルモルホリン - N - オキシド (NMMO)、トリメチルアミン - N - オキシド、トリエチルアミン - N - オキシド、ピリジン - N - オキシド、N - エチルモルホリン - N - オキシド、N - メチルピロリジン - N - オキシド、N - エチルピロリジン - N - オキシド、1 - メチルイミダゾール、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、アニリン、アニリン誘導体、ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA)、および上記のいずれかの組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。好ましくは、キレート剤は、メタンスルホン酸、塩酸、PMDETA、およびこれらの組み合わせである。存在する場合、組成物は、組成物の全重量を基準として少なくとも0.01重量%のキレート剤を含む。

【0068】

本発明の第1の態様の組成物は、場合によりさらに、残留物の除去を助け、表面を湿潤させ、そして/あるいは残留物の再付着を防止するために界面活性剤を含んでもよい。実例となる界面活性剤としては、両性塩、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、フルオロアルキル界面活性剤、SURFONYL (登録商標) 104、TRITON (登録商標) CF-21、ZONYL (登録商標) UR、ZONYL (登録商標) FSO-100、ZONYL (登録商標) FSN-100、3M Fluorad フルオロ界面活性剤 (すなわち、FC-4430およびFC-4432)、ジオクチルスルホコハク酸塩、2, 3 - ジメルカプト - 1 - プロパンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸、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、R₁ベンゼンスルホン酸またはその塩 (ここで、R₁は直鎖または分枝状C₈ ~ C₁₈アルキル基である)、両親媒性フルオロポリマー、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、ポリアクリレートポリマー、ジノニルフェニルポリオキシエチレン、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、および上記の界面活性剤の少なくとも1つを含む組み合わせ、ドデシル硫酸ナトリウム、両性イオン界面活性剤、エアロゾル - OT (AOT) およびそのフッ素化類似体、アルキルアンモニウム、ペルフルオロポリエーテル界面活性剤、2 - スルホコハク酸塩、リン酸ベースの界面活性剤、硫黄ベースの界面活性剤、ならびにアセト酢酸ベースのポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。存在する場合、組成物は、組成物の全重量を基準として少なくとも0.01重量%の界面活性剤を含む。

【0069】

本発明の第1の態様の組成物は、さらにシリカ源を含んでもよい。驚くことに、高いTiN : ULKの選択性は、エッチャントおよび溶解シリカを含む水性組成物を用いて獲得されることが発見された。シリカは、微細シリカ粉末として、あるいはTEOSなどのテトラアルコキシシランとして、好ましくは約4 : 1 ~ 約5 : 1のエッチャント対シリカ源の比率で組成物に添加することができる。特に好ましい実施形態では、エッチャント源はフルオロケイ酸であり、シリカ源はTEOSである。好ましい実施形態はさらに、組成物中のシリカ源の溶解を容易にするためにグリコールベースの溶媒を含む。存在する場合、組成物は、組成物の全重量を基準として少なくとも0.01重量%のシリカを含む。

【0070】

低誘電率層の化学的な攻撃を低減し、さらなる酸化からウェハを保護するために低誘電率不動態化剤が含有されてもよい。ホウ酸は現在好ましい低誘電率不動態化剤であるが、例えば、3 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸、マロン酸、イミノ二酢酸、およびこれらの混合物などの他のヒドロキシル添加剤もこのような目的のために有利に使用され得る。好ま

10

20

30

40

50

しくは、低誘電率不動態化剤はイミノ二酢酸を含む。存在する場合、組成物は、組成物の全重量を基準として少なくとも0.01重量%の低誘電率不動態化剤を含む。好ましくは、下側の低誘電率材料の全重量を基準として、下側の低誘電率材料の2重量%未満、より好ましくは1重量%未満、最も好ましくは0.5重量%未満が、本発明の除去組成物を用いてエッチング/除去される。

【0071】

種々の好ましい実施形態では、本発明の第1の態様の水性洗浄組成物は以下の配合物A~Sで配合され、全ての割合は、配合物の全重量を基準とした重量によるものである。

配合物A： フルオロケイ酸：1.2重量%、ブチルカルビトール：15.0重量%、水：72.8重量%、アスコルビン酸：1.0重量%、メタンスルホン酸：10.0重量%

10

配合物B： フルオロケイ酸：1.2重量%、ブチルカルビトール：15.0重量%、水：72.8重量%、アスコルビン酸：1.0重量%、酢酸：10.0重量%

配合物C： フルオロケイ酸：1.2重量%、水：87.8重量%、ZONYL FSO-100：0.5重量%、アスコルビン酸：0.5重量%、酢酸：10.0重量%

配合物D： フルオロケイ酸：0.7重量%、ブチルカルビトール：8.0重量%、水：86.1重量%、アスコルビン酸：0.2重量%、メタンスルホン酸：5.0重量%

配合物E： フルオロケイ酸：0.9重量%、ブチルカルビトール：32.4重量%、水：59.9重量%、アスコルビン酸：0.3重量%、メタンスルホン酸：6.5重量%

配合物F： フルオロケイ酸：0.6重量%、ブチルカルビトール：19.7重量%、水：67.7重量%、アスコルビン酸：0.2重量%、メタンスルホン酸：11.8重量%

20

配合物G： フルオロケイ酸：0.7重量%、ブチルカルビトール：8.0重量%、水：85.9重量%、アスコルビン酸：0.2重量%、メタンスルホン酸：5.0重量%、塩酸：0.2重量%

配合物H： フルオロケイ酸：0.7重量%、ブチルカルビトール：8.0重量%、水：88.3重量%、アスコルビン酸：0.5重量%、NMMO：2.5重量%

配合物I： 水：88.63重量%、ジ(プロピレングリコール)メチルエーテル：6.75重量%、 H_2SiF_6 ：1.01重量%、TEOS：0.29重量%、ペンタメチルジエチレントリアミン：1.20重量%、アスコルビン酸：2.41重量%、pH=3、密度=1.01g/mL

30

配合物J： 水：91.64重量%、ジ(プロピレングリコール)メチルエーテル：5.00重量%、 H_2SiF_6 ：1.01重量%、TEOS：0.35重量%、スルホラン：2.00重量%、pH=1.60、密度=1.01g/mL

配合物K： 3-クロロ-1,2-プロパンジオール：40.00重量%、水：43.40重量%、ホウ酸：1.00重量%、トリプロピレングリコールメチルエーテル：25.00重量%、アスコルビン酸：0.50重量%、TBA-BF₄：0.10重量%

配合物L： 3-クロロ-1,2-プロパンジオール：40.00重量%、水：35.50重量%、ホウ酸：1.00重量%、トリプロピレングリコールメチルエーテル：20.00重量%、アスコルビン酸：2.00重量%、TBA-BF₄：0.50重量%、マロン酸：1.00重量%

40

配合物M： 水：88.97重量%、ジ(プロピレングリコール)メチルエーテル：6.71重量%、 H_2SiF_6 ：1.01重量%、TEOS：0.30重量%、アスコルビン酸：2.39重量%、イミノ二酢酸：0.62重量%

配合物N： 水：89.45重量%、ジ(プロピレングリコール)メチルエーテル：6.83重量%、 $(NH_4)_2SiF_6$ ：0.99重量%、TEOS：0.29重量%、アスコルビン酸：2.44重量%、pH=2.9、密度=1.01g/mL

配合物O： 水：79.0重量%、3-クロロ-1,2-プロパンジオール：20.0重量%、BzTMAF：0.15重量%、プロピレングリコール：0.85重量%、pH=2.7

50

配合物P： 水：78.7重量%、3-クロロ-1,2-プロパンジオール：20.0重量%、Bz TMAF：0.15重量%、プロピレングリコール：0.85重量%、BTA：0.3重量%、pH=3.5

配合物Q： 水：90.6重量%、3-クロロ-1,2-プロパンジオール：8.0重量%、Bz TMAF：0.2重量%、プロピレングリコール：1.1重量%、BTA：0.1重量%、pH=3.6

配合物R： 水：90.45重量%、3-クロロ-1,2-プロパンジオール：8.0重量%、Bz TMAF：0.19重量%、プロピレングリコール：1.06重量%、BTA：0.3重量%、pH3.5

配合物S： 水：79.50~79.99重量%、DMSO：20.0重量%、ヘキサフルオロリン酸テトラメチルアンモニウム0.01~0.5重量%

【0072】

第1の態様のもう1つの実施形態では、本発明の水性組成物はフルオロケイ酸、少なくとも1種のキレート剤、および水を含み、フルオロケイ酸に対するキレート剤の重量パーセント比は約5~約20であり、そして水の量は、組成物の全重量を基準として75重量%未満である。特に好ましい実施形態では、キレート剤はメタンスルホン酸を含む。

【0073】

この態様のもう1つの実施形態では、本発明の第1の態様の水性組成物は、フルオロケイ酸、少なくとも1種の金属腐食防止剤、および水を含み、フルオロケイ酸に対する金属腐食防止剤の重量パーセント比は約0.30~約0.35または約0.80~約0.85であり、そして水の量は、組成物の全重量を基準として75重量%未満である。特に好ましい実施形態では、キレート剤はアスコルビン酸を含む。

【0074】

第1の態様のもう1つの実施形態では、本発明の水性組成物は、フルオロケイ酸、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種のキレート剤、少なくとも1種の金属腐食防止剤、および水を含み、フルオロケイ酸に対する有機溶媒の重量パーセント比は約10~約15であり、フルオロケイ酸に対するキレート剤の重量パーセント比は約5~約12であり、フルオロケイ酸に対する金属腐食防止剤の重量パーセント比は約0.80~約0.85であり、そして水の量は、組成物の全重量を基準として75重量%未満である。特に好ましい実施形態では、水性組成物は、フルオロケイ酸、ジエチレングリコールブチルエーテル、およびアスコルビン酸を含む。

【0075】

第1の態様のもう1つの実施形態では、本発明の水性組成物は、フルオロケイ酸、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種のキレート剤、少なくとも1種の金属腐食防止剤、および水を含み、フルオロケイ酸に対する有機溶媒の重量パーセント比は約30~約38であり、フルオロケイ酸に対するキレート剤の重量パーセント比は約5~約20であり、フルオロケイ酸に対する金属腐食防止剤の重量パーセント比は約0.30~約0.35であり、そして水の量は、組成物の全重量を基準として75重量%未満である。特に好ましい実施形態では、水性組成物は、フルオロケイ酸、ジエチレングリコールブチルエーテル、アスコルビン酸、およびメタンスルホン酸を含む。

【0076】

第1の態様のもう1つの実施形態では、水性組成物は、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種のエッチャント、少なくとも1種のキレート剤、シリカ源、少なくとも1種のタングステン腐食防止剤、および水を含む。適切なタングステン腐食防止剤としては、スルホラン、2-メルカプトチアゾリン、2,3,5-トリメチルピラジン、2-エチル-3,5-ジメチルピラジン、キノキサリン、アセチルピロール、ピリダジン、ヒスタジン、ピラジン、グリシン、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール(BTA)、イミノ二酢酸(IDA)、グルタチオン(還元型)、システイン、2-メルカプトベンゾイミダゾール、シスチン、チオフェン、メルカプトピリジンN-オキシド、チアミンHCl、テトラエチルチウラムジスルフィド、1,2,4-トリアゾール、2,5-ジメルカプト-

10

20

30

40

50

1, 3 - チアジアゾールアスコルビン酸、アスコルビン酸、およびこれらの組み合わせ、好ましくは、スルホラン、ピラジン、グリシン、ヒスチジン、アスコルビン酸、およびこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。特に好ましい実施形態では、水性組成物は、少なくとも1種の有機溶媒、エッチャント、少なくとも1種のキレート剤、シリカ源、少なくとも1種のW腐食防止剤および水を含み、エッチャントに対する有機溶媒の重量パーセント比は約5～約8、好ましくは約6.5～約7であり、エッチャントに対する水の重量パーセント比は約85～約91、好ましくは約86～約89であり、エッチャントに対するシリカ源の重量パーセント比は約0.1～約0.5、好ましくは約0.25～約0.35であり、エッチャントに対するキレート剤の重量パーセント比は約0.5～約2.5、好ましくは約1～約1.5であり、そしてエッチャントに対するW腐食防止剤の重量パーセント比は約1～約4、好ましくは約2～約2.5である。この実施形態の組成物は、実質的にULK、CuまたはWを除去することなくTiNをエッチングするため、あるいはCuまたはWのCMPのために使用することができる。好ましくは、エッチャントはフルオロケイ酸を含む。例えば、1つの実施形態では、水性組成物は、水、ジ(プロピレングリコール)メチルエーテル、ペンタメチルジエチレントリアミン、フルオロケイ酸、TEOSおよびアスコルビン酸を含む、それらからなる、またはそれらから本質的になることができる。

10

【0077】

第1の態様のもう1つの実施形態では、水性組成物は、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種のエッチャント、シリカ源、少なくとも1種のタングステン腐食防止剤、および水を含む。特に好ましい実施形態では、水性組成物は、少なくとも1種の有機溶媒、エッチャント、シリカ源、少なくとも1種のW腐食防止剤および水を含み、エッチャントに対する有機溶媒の重量パーセント比は約3～約7、好ましくは約4.5～約7であり、エッチャントに対する水の重量パーセント比は約88～約93、好ましくは約90～約91であり、エッチャントに対するシリカ源の重量パーセント比は約0.1～約0.5、好ましくは約0.25～約0.35であり、エッチャントに対するW腐食防止剤の重量パーセント比は約1～約4、好ましくは約2～約2.5である。この実施形態の組成物は、実質的にULK、CuまたはWを除去することなくTiNをエッチングするため、あるいはCuまたはWのCMPのために使用することができる。好ましくは、エッチャントはフルオロケイ酸を含む。例えば、1つの実施形態では、水性組成物は、水、ジ(プロピレングリコール)メチルエーテル、フルオロケイ酸、TEOSおよびスルホランを含む、それらからなる、またはそれらから本質的になることができる。もう1つの実施形態では、水性組成物は、水、ジ(プロピレングリコール)メチルエーテル、フルオロケイ酸アンモニウム、TEOSおよびアスコルビン酸を含む、それらからなる、またはそれらから本質的になることができる。

20

30

【0078】

第1の態様のもう1つの実施形態では、水性組成物は、少なくとも1種のエッチャント、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、少なくとも1種の腐食防止剤および水を含む。特に好ましい実施形態では、水性組成物は、TBA-BF₄、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、少なくとも1種の腐食防止剤および水を含み、低誘電率不動態化剤に対する有機溶媒の重量パーセント比は約30～約70、好ましくは約50～約65であり、低誘電率不動態化剤に対する水の重量パーセント比は約25～約60、好ましくは35～約50であり、低誘電率不動態化剤に対する腐食防止剤の重量パーセント比は約0.1～約5、好ましくは約0.5～約3であり、そして低誘電率不動態化剤に対するエッチャントの重量パーセント比は約0.01～約2、好ましくは約0.05～約1である。

40

【0079】

本発明の第1の態様のさらにもう1つの実施形態では、水性組成物は、水、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の腐食防止剤、および少なくとも1種のエッチャントを含む。特に好ましい実施形態では、水性組成物は、水、少なくとも1種の有機溶媒、およ

50

びプロピレングリコール/フッ化ベンジルトリメチルアンモニウムエッチャントを含み、PG/フッ化ベンジルトリメチルアンモニウムエッチャントに対する有機溶媒の重量パーセント比は約60～約90、好ましくは約70～約80であり、PG/フッ化ベンジルトリメチルアンモニウムエッチャントに対する水の重量パーセント比は約2～約30、好ましくは15～約25であり、そしてPG/フッ化ベンジルトリメチルアンモニウムエッチャントに対する腐食防止剤の重量パーセント比は約0.01～約0.5、好ましくは約0.1～約0.3である。例えば、1つの実施形態では、水性組成物は、水、3-クロロ-1,2-プロパンジオール、フッ化ベンジルトリメチルアンモニウム：プロピレングリコール、およびベンゾトリアゾールを含む、それらからなる、またはそれらから本質的になることができる。

10

【0080】

第1の態様のもう1つの実施形態では、本明細書に記載される水性組成物はさらにプラズマエッチング後残留物を含み、プラズマエッチング後残留物は、チタン含有残留物、高分子残留物、銅含有残留物、タングステン含有残留物、コバルト含有残留物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される残留材料を含む。残留材料は、本発明の水性組成物中に溶解および/または懸濁され得る。

【0081】

第1の態様のさらにもう1つの実施形態では、本明細書に記載される水性組成物はさらに窒化チタン残留材料を含む。残留材料は、本発明の水性組成物中に溶解および/または懸濁され得る。

20

【0082】

本発明の第1の態様の組成物は、パターン形成されたまたはブランケットのタングステン層、銅層および/またはULK層を実質的にエッチングすることなく、TiN、側壁残留物、および/またはエッチング後残留物を選択的に除去するために有用である。水溶液に加えて、本明細書では、泡、霧、臨界未満流体または超臨界流体（すなわち、溶媒は水の代わりにCO₂などである）として水性洗浄組成物が配合され得ることも意図される。

【0083】

第2の態様では、本発明の洗浄組成物は半水性または非水性であり、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスの表面からそれを除去するために、少なくとも1種の有機溶媒、および少なくとも1種の金属キレート剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、場合により少なくとも1種の腐食防止剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種のエッチャント、および場合により水を含み、プラズマエッチング後残留物は、チタン含有残留物、高分子残留物、銅含有残留物、タングステン含有残留物、コバルト含有残留物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される種を含む。もう1つの実施形態では、洗浄組成物は、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、および少なくとも1種の腐食防止剤を含む。さらにもう1つの実施形態では、洗浄組成物は、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、少なくとも1種の腐食防止剤、および水を含む。もう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、少なくとも1種の腐食防止剤、少なくとも1種の界面活性剤、および水を含む。またもう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、少なくとも1種の腐食防止剤、少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、および水を含む。さらにもう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、少なくとも1種の腐食防止剤、少なくとも1種の界面活性剤、少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、および水を含む。もう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、および少なくとも1種のエッチャントを含む。もう1つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、少なくとも1種の腐食防止剤、および少なくとも1種のエッチャントを含む。本発明のこの態様の洗浄組成物は、プラズマエッチング後残留物を除去する

30

40

50

が、同時に、マイクロ電子デバイス表面上のコバルトおよびコバルト含有合金、例えば、C o W P、T i N、およびI L D材料を含む金属層を傷つけない。

【 0 0 8 4 】

第2の態様の1つの実施形態では、本発明は、チタン含有残留物、高分子残留物、銅含有残留物、タングステン含有残留物、コバルト含有残留物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるプラズマエッチング後残留物を洗浄するための水性組成物に関し、前記組成物は、組成物の全重量を基準として以下の範囲で存在する、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、少なくとも1種の腐食防止剤、水、場合により少なくとも1種の界面活性剤、および場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤を含む。

10

【 0 0 8 5 】

【表4】

成分	重量%	好ましい重量%
有機溶媒	約5%～約50%	約20%to 約45%
キレート剤	約0.5%～約30%	約2%～約20%
金属腐食防止剤	約0.01%～約10%	約0.1%～約2%
水	約50%～約97%	約40%～約75%
界面活性剤	0～約10%	0.01～約2.5%(存在する場合)
低誘電率不動態化剤	0～約10%	0.01～約2.5%(存在する場合)

20

【 0 0 8 6 】

第2の態様のもう1つの実施形態では、本発明は、チタン含有残留物、高分子残留物、銅含有残留物、タングステン含有残留物、コバルト含有残留物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるプラズマエッチング後残留物を洗浄するための非水性組成物に関し、前記組成物は、組成物の全重量を基準として以下の範囲で存在する、少なくとも1種の有機溶媒および少なくとも1種の金属キレート剤を含む。

【 0 0 8 7 】

【表5】

成分	重量%	好ましい重量%	最も好ましい重量%
有機溶媒	約2%～約99%	約70%～約95%	約80%～約90%
キレート剤	約0.1%～約30%	約5%～約25%	約10%～約20%

30

【 0 0 8 8 】

第2の態様のさらにもう1つの実施形態では、本発明は、チタン含有残留物、高分子残留物、銅含有残留物、タングステン含有残留物、コバルト含有残留物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるプラズマエッチング後残留物を洗浄するための組成物に関し、前記組成物は、組成物の全重量を基準として以下の範囲で存在する、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、および少なくとも1種のエッチャントを含む。

40

【 0 0 8 9 】

【表 6】

成分	重量%	好ましい重量%	最も好ましい重量%
有機溶媒	約 2 %～約 99 %	約 65 %to 約 95 %	約 75 %to 約 90 %
キレート剤	約 0.1 %～約 30 %	約 5 %～約 25 %	約 10 %～約 20 %
エッチャントまたは PG/エッチャント混合物	約 0.01 %～約 10 %	約 0.1 %～約 5%	約 0.5%～約 3%

【 0 0 9 0 】

10

特に、少なくとも 1 種のエッチャントの重量パーセントは「純粋な」エッチャントを含むか、あるいはエッチャントに対するプロピレングリコールの重量比に関係なくプロピレングリコール/エッチャント混合物の量を含む。洗浄組成物中のエッチャントの重量パーセントが、洗浄組成物に添加される PG / エッチャント成分の重量パーセントよりも少ないことは当業者によって認識されるべきである。例えば、0.5 重量%の PG / HF (96 : 4) 混合物を含む洗浄組成物中の HF の重量パーセントは、実際は、0.02 重量%である。

【 0 0 9 1 】

第 2 の態様のさらにもう 1 つの実施形態では、本発明は、チタン含有残留物、高分子残留物、銅含有残留物、タングステン含有残留物、コバルト含有残留物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるプラズマエッチング後残留物を洗浄するための組成物に関し、前記組成物は、組成物の全重量を基準として以下の範囲で存在する、少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の金属キレート剤、少なくとも 1 種の腐食防止剤、および少なくとも 1 種のエッチャントを含む。

20

【 0 0 9 2 】

【表 7】

成分	重量%	好ましい重量%	最も好ましい重量%
有機溶媒	約 2 %～約 99 %	約 65 %to 約 95 %	約 70 %to 約 85 %
キレート剤	約 0.1 %～約 30 %	約 5 %～約 25 %	約 10 %～約 20 %
エッチャントまたは PG/エッチャント混合物	約 0.01 %～約 10 %	約 0.1 %～約 5%	約 0.1%～約 2%
腐食防止剤	約 0.01 %～約 5 %	約 0.1 %～約 3%	約 0.2～約 1.5%

30

【 0 0 9 3 】

特に、少なくとも 1 種のエッチャントの重量パーセントは「純粋な」エッチャントを含むか、あるいはエッチャントに対するプロピレングリコールの重量比に関係なくプロピレングリコール/エッチャント混合物の量を含む。洗浄組成物中のエッチャントの重量パーセントが、洗浄組成物に添加される PG / エッチャント成分の重量パーセントよりも少ないことは当業者によって認識されるべきである。例えば、0.5 重量%の PG / HF (96 : 4) 混合物を含む洗浄組成物中の HF の重量パーセントは、実際は、0.02 重量%である。

40

【 0 0 9 4 】

本発明の広範な実施では、洗浄組成物は、(i) 少なくとも 1 種の有機溶媒および少なくとも 1 種のキレート剤、(i i) 少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の金属キレート剤、および少なくとも 1 種の腐食防止剤、(i i i) 少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の金属キレート剤、少なくとも 1 種の腐食防止剤、および水、(i v) 少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の金属キレート剤、少なくとも 1 種の腐食防止剤、および水、(v) 少なくとも 1 種の有機溶媒、少なくとも 1 種の金属キレート剤、少

50

なくとも1種の腐食防止剤、少なくとも1種の界面活性剤、および水、(v i) なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、少なくとも1種の腐食防止剤、少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、および水、(v i i) なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、少なくとも1種の腐食防止剤、少なくとも1種の界面活性剤、少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、および水、(v i i i) なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、および少なくとも1種のエッチャント、ならびに(i x) なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種の金属キレート剤、少なくとも1種の腐食防止剤、および少なくとも1種のエッチャント、を含む、それらからなる、またはそれらから本質的になることができる。

【0095】

10

除去組成物の成分の重量パーセント比の範囲は：キレート剤に対する有機溶媒が約0.1～約20、好ましくは約3.5～約15、さらにより好ましくは約3.5～約5であり、キレート剤に対する水(存在する場合)が約0.1～約50、好ましくは約1～約25、最も好ましくは約2～約12であり、キレート剤に対する金属腐食防止剤(存在する場合)が約0.001～約0.2、好ましくは約0.01～約0.1であり、キレート剤に対する低誘電率不動態化剤(存在する場合)が約0.001～約0.2、好ましくは約0.01～約0.1であり、そしてキレート剤に対するエッチャントまたはPG/エッチャント混合物(存在する場合)が約0.01～約1、好ましくは約0.025～約0.35、さらにより好ましくは約0.025～約0.15である。

【0096】

20

本発明のこの態様のための有機溶媒、キレート剤、腐食防止剤、エッチャント、および界面活性剤は上記に既に記載された。好ましくは、溶媒は、トリプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコール、ガンマ-ブチロラクトン(butylrolactone)および/または3-クロロ-1,2-プロパンジオールを含む。好ましくは、キレート剤は、メタンスルホン酸、ジイソプロピルアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、およびこれらの組み合わせを含む。好ましいエッチャントは、PG/HF(96:4)、PG/フッ化テトラブチルアンモニウム(85/15)、TBA-BF₄、またはこれらの組み合わせを含む。

【0097】

水は好ましくは脱イオン化される。

30

【0098】

種々の好ましい実施形態では、本発明のこの態様の水性洗浄組成物は以下の配合物AA～AYで配合され、全ての割合は、配合物の全重量を基準とした重量によるものである。

配合物AA： 30.0重量%のジエチレングリコールブチルエーテル、62.87重量%の水、5.63重量%のHCl、1.00重量%のトリエタノールアミン、0.50重量%のアスコルビン酸

配合物AB： 30.0重量%のジエチレングリコールブチルエーテル、54.00重量%の水、10.00重量%のメタンスルホン酸、5.00重量%アセチルアセトン、0.50重量%のイミノ二酢酸、0.50重量%のアスコルビン酸

配合物AC： 30.0重量%のジエチレングリコールブチルエーテル、15.0重量%のジエチレングリコールメチルエーテル、44.00重量%の水、10.00重量%のメタンスルホン酸、0.50重量%のイミノ二酢酸、0.50重量%のアスコルビン酸

40

配合物AD： 30.0重量%のジエチレングリコールブチルエーテル、15.0重量%のトリプロピレングリコールメチルエーテル、44.00重量%の水、10.00重量%のメタンスルホン酸、0.50重量%のイミノ二酢酸、0.50重量%のアスコルビン酸

配合物AE： 90.0重量%の3-クロロ-1,2-プロパンジオール、10.0重量%のメタンスルホン酸

配合物AF： 90.0重量%の3-クロロ-1,2-プロパンジオール、9.0重量%のメタンスルホン酸、1.0重量%の塩化テトラメチルアンモニウム

50

配合物 A G : 80.0 重量%の3 - クロロ - 1 , 2 - プロパンジオール、20.0 重量%のジソプロピルアミン

配合物 A H : 80.0 重量%のトリプロピレングリコールメチルエーテル、20.0 重量%のジソプロピルアミン

配合物 A I : 80.0 重量%のトリプロピレングリコールメチルエーテル、20.0 重量%のペンタメチルジエチレントリアミン

配合物 A J : 40.0 重量%の3 - クロロ - 1 , 2 - プロパンジオール、40.0 重量%のトリプロピレングリコールメチルエーテル、20.0 重量%のペンタメチルジエチレントリアミン

配合物 A K : 30.0 重量%の3 - クロロ - 1 , 2 - プロパンジオール、30.0 重量%のトリプロピレングリコールメチルエーテル、30.0 重量%のプロピレンカルボナート、10.0 重量%のメタンスルホン酸

10

配合物 A L : メタンスルホン酸 : 10.00 重量%、トリ (プロピレングリコール) メチルエーテル : 50.00 重量%、3 - クロロ - 1 , 2 - プロパンジオール : 40.00 重量%、pH = 1.70 (水で50 : 1に希釈)、密度 = 1.14 g mL⁻¹、25 における粘度 = 31.35 cSt

配合物 A M : ペンタメチルジエチレントリアミン : 10.00 重量%、トリ (プロピレングリコール) メチルエーテル : 50.00 重量%、プロピレングリコール : 40.00 重量%、pH = 10.56 (水で50 : 1に希釈)、密度 = 0.98 g mL⁻¹、25 における粘度 = 14.55 cSt

20

配合物 A N : ペンタメチルジエチレントリアミン : 10.00 重量%、トリ (プロピレングリコール) メチルエーテル : 50.00 重量%、プロピレングリコール : 39.25 重量%、PG / HF (96 : 4) : 0.75 重量%、pH = 10.40 (水で50 : 1に希釈)、密度 = 0.98 g / mL

配合物 A O : ペンタメチルジエチレントリアミン : 10.00 重量%、トリ (プロピレングリコール) メチルエーテル : 50.00 重量%、プロピレングリコール : 39.50 重量%、PG / HF (96 : 4) : 0.50 重量%、pH = 10.40 (水で50 : 1に希釈)、密度 = 0.98 g / mL

配合物 A P : ペンタメチルジエチレントリアミン : 20.00 重量%、トリ (プロピレングリコール) メチルエーテル : 44.44 重量%、プロピレングリコール : 35.556 重量%、pH = 10.56 (水で50 : 1に希釈)、密度 = 0.98 g / mL

30

配合物 A Q : ペンタメチルジエチレントリアミン : 9.756 重量%、トリ (プロピレングリコール) メチルエーテル : 48.780 重量%、プロピレングリコール : 39.024 重量%、PG / テトラブチルフッ化アンモニウム (85 : 15) : 2.440 重量%

配合物 A R : ペンタメチルジエチレントリアミン : 9.756 重量%、トリ (プロピレングリコール) メチルエーテル : 48.780 重量%、プロピレングリコール : 39.024 重量%、PG / ベンジルメチルフッ化アンモニウム (85 : 15) : 2.440 重量%

配合物 A S : ペンタメチルジエチレントリアミン : 20.00 重量%、トリ (プロピレングリコール) メチルエーテル : 44.20 重量%、プロピレングリコール : 35.30 重量%、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム (TBA - BF₄) : 0.50 重量%

40

配合物 A T : ペンタメチルジエチレントリアミン : 20.00 重量%、トリ (プロピレングリコール) メチルエーテル : 39.75 重量%、プロピレングリコール : 39.75 重量%、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム (TBA - BF₄) : 0.50 重量%

配合物 A U : ペンタメチルジエチレントリアミン : 20.00 重量%、トリ (プロピレングリコール) メチルエーテル : 22.30 重量%、プロピレングリコール : 57.20 重量%、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム (TBA - BF₄) : 0.5

50

0 重量%

配合物 A V : ペンタメチルジエチレントリアミン : 20.00 重量%、トリ(プロピレングリコール)メチルエーテル : 20.00 重量%、プロピレングリコール : 42.00 重量%、ガンマ-ブチロラクトン (GBL) : 15.00 重量%、PG/HF (96 : 4) : 3.00 重量%

配合物 A W : ペンタメチルジエチレントリアミン : 20.00 重量%、プロピレングリコール : 52.00 重量%、ガンマ-ブチロラクトン : 25.00 重量%、PG/HF (96 : 4) : 3.00 重量%、pH = 9.90 (水で 50 : 1 に希釈)、密度 = 1.03 g/mL

配合物 A X : ペンタメチルジエチレントリアミン : 20.00 重量%、プロピレングリコール : 52.00 重量%、トリ(プロピレングリコール)メチルエーテル : 25.00 重量%、PG/HF (96 : 4) : 3.00 重量%

配合物 A Y : ペンタメチルジエチレントリアミン : 19.98 重量%、プロピレングリコール : 51.31 重量%、ガンマ-ブチロラクトン : 24.97 重量%、PG/HF (96 : 4) : 2.99 重量%、ベンゾトリアゾール : 0.75 重量%、pH = 10.03 (水で 50 : 1 に希釈)、密度 = 1.03 g/mL

【0099】

第2の態様のもう1つの実施形態では、本明細書に記載される洗浄組成物はさらにブラズマエッチング後残留物を含み、ブラズマエッチング後残留物は、チタン含有残留物、高分子残留物、銅含有残留物、タングステン含有残留物、コバルト含有残留物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される残留材料を含む。重要なのは、残留材料が、本発明の水性組成物中に溶解および/または懸濁され得ることである。

【0100】

第2の態様の特に好ましい実施形態では、洗浄組成物は、少なくとも1種のグリコールエーテル、水、メタンスルホン酸、イミノ二酢酸、およびアスコルビン酸を含み、少なくとも1種のグリコールエーテルは、ジエチレングリコールブチルエーテルおよび/またはトリプロピレングリコールメチルエーテルを含む。第2の態様のもう1つの好ましい実施形態では、洗浄組成物は、ペンタメチルジエチレントリアミン、プロピレングリコール、ガンマ-ブチロラクトン (butyrolactone) および PG/HF を含む。さらにもう1つの好ましい実施形態では、洗浄組成物は、ペンタメチルジエチレントリアミン、プロピレングリコール、ガンマ-ブチロラクトン (butyrolactone)、PG/HF、およびベンゾトリアゾールを含む。

【0101】

本発明の第1の態様の組成物は、パターン形成されたまたはブランケットのタングステン層、TiN、銅層および/またはULK層を実質的にエッチングすることなく、側壁残留物、および/またはエッチング後残留物を選択的に除去するために有用である。液体溶液に加えて、本明細書では、泡、霧、臨界未満流体または超臨界流体(すなわち、溶媒は水の代わりにCO₂などである)として本発明の両方の態様の組成物が配合され得ることも意図される。

【0102】

有利に、本発明の両方の態様の洗浄組成物は、デバイス上に存在するILD、キャッピング層、および/または金属相互接続層を傷つけることなく、マイクロ電子デバイスの上表面、側壁、ならびにビアおよびラインからブラズマエッチング後残留物を有効に除去する。さらに、組成物は、トレンチまたはビアのどちらが最初にエッチングされたかに関係なく使用することができる。

【0103】

一般的な洗浄用途では、高度に濃縮された形態を極度に希釈して使用するのが一般的な実施であることは認識されるであろう。例えば、洗浄組成物は、溶解の目的で少なくとも約20重量%を含むより濃縮した形態で製造し、その後、製造業者において、製造工場での使用前、および/または使用中に、追加の溶媒(例えば、水および/または有機溶媒

10

20

30

40

50

)で希釈することができる。希釈比は、希釈剤約0.1部：除去組成物の濃縮物1部～希釈剤約3部：除去組成物の濃縮物1部、好ましくは約1：1の範囲でよい。希釈の際、除去組成物の多くの成分の重量パーセント比は変化しないままであることが理解される。

【0104】

本発明の両方の態様の組成物は、それぞれの成分を単に添加し、均一な状態まで混合することによって容易に配合される。さらに、組成物は、シングルパッケージ配合物として、あるいは使用時に混合されるマルチパート配合物として、好ましくはマルチパート配合物として容易に配合され得る。マルチパート配合物の個々の部分は、ツールで、またはツール上流の貯蔵タンク中で混合することができる。それぞれの成分の濃度は、特定の多数の組成物において大きく異なり、すなわち、本発明の広範な実施においてより希釈またはより濃縮され得る。そして、本発明の組成物が、様々にそして代替的に、本明細書における開示と矛盾しない成分の任意の組み合わせを含む、そうした組み合わせからなる、またはそうした組み合わせから本質的になり得ることは認識されるであろう。

10

【0105】

従って、本発明のもう一つの態様は、本発明の組成物を形成するように適合された1つまたは複数の成分を1つまたは複数の容器内に含むキットに関する。好ましくは、キットは、製造工場においてまたは使用時に、水および/または有機溶媒を追加してまたは追加せずに混ぜ合わせるために、少なくとも1種のエッチャント源、少なくとも1種の金属キレート剤、場合により水、場合により少なくとも1種の有機溶媒、場合により少なくとも1種の腐食防止剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、および場合によりシリカ源の好ましい組み合わせを1つまたは複数の容器内に含む。あるいは、キットは、製造工場においてまたは使用時に、水および/または有機溶媒を追加してまたは追加せずに混ぜ合わせるために、少なくとも1種のエッチャント源、少なくとも1種の金属腐食防止剤、場合により水、場合により少なくとも1種の有機溶媒、場合により少なくとも1種のキレート剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、および場合によりシリカ源の好ましい組み合わせを1つまたは複数の容器内に含む。あるいは、キットは、製造工場においてまたは使用時に、水および/または有機溶媒を追加してまたは追加せずに混ぜ合わせるために、少なくとも1種のエッチャント源、少なくとも1種の有機溶媒、場合により水、場合により少なくとも1種の金属腐食防止剤、場合により少なくとも1種のキレート剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、および場合によりシリカ源の好ましい組み合わせを1つまたは複数の容器内に含む。あるいは、キットは、製造工場においてまたは使用時に、水および/または有機溶媒を追加してまたは追加せずに混ぜ合わせるために、少なくとも1種の有機溶媒、および少なくとも1種の金属キレート剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、場合により少なくとも1種の腐食防止剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種のエッチャント、および場合により水の好ましい組み合わせを1つまたは複数の容器内に含む。キットの容器は、前記洗浄組成物の成分を貯蔵および出荷するために適切でなければならず、例えば、NOWPak（登録商標）容器（Advanced Technology Materials, Inc. (Danbury, Conn., USA)）である。除去組成物の成分を含有する1つまたは複数の容器は、好ましくは、前記1つまたは複数の容器内の成分をブレンドおよび分配のために流体連通させるための手段を含む。例えば、NOWPak（登録商標）容器に関して、ライナーの内容物の少なくとも一部を放出させ、従ってブレンドおよび分配のための流体連通を可能にするように、前記1つまたは複数の容器内のライナーの外側にガス圧力が加えられてもよい。あるいは、従来の加圧可能な容器のヘッドスペースにガス圧力が加えられてもよいし、流体連通を可能にするためにポンプが使用されてもよい。さらに、システムは、好ましくは、ブレンドされた除去組成物をプロセスツールに分配するための分配ポートを含む。

20

30

40

【0106】

前記1つまたは複数の容器のライナーを製造するために、好ましくは、実質的に化学的

50

に不活性で不純物を含まないフレキシブルおよび弾性高分子膜材料（高密度ポリエチレンなど）が使用される。望ましいライナー材料は、同時押出またはバリア層を必要とせず、そしてライナー内に配分される成分の純度要求に悪影響を与え得る顔料、紫外線阻害剤、または加工剤をどれも用いずに加工される。望ましいライナー材料のリストとしては、未使用の（添加剤なし）ポリエチレン、未使用のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリブチレンなどを含む膜が挙げられる。このようなライナー材料の好ましい厚さは、例えば20ミル（0.020インチ）の厚さのように、約5ミル（0.005インチ）～約30ミル（0.030インチ）の範囲である。

10

【0107】

本発明のキットのための容器に関して、以下の特許および特許出願の開示は、そのそれぞれの全体が参照によって本明細書に援用される：「APPARATUS AND METHOD FOR MINIMIZING THE GENERATION OF PARTICLES IN ULTRAPURE LIQUIDS」という表題の米国特許第7,188,644号明細書、「RETURNABLE AND REUSABLE, BAG-IN-DRUM FLUID STORAGE AND DISPENSING CONTAINER SYSTEM」という表題の米国特許第6,698,619号明細書、および「SYSTEMS AND METHODS FOR MATERIAL BLENDING AND DISTRIBUTION」という表題の米国仮特許出願第60/916,966号明細書（2007年5月9日にJohn E.Q. Hughesの名前で出願）。

【0108】

20

マイクロ電子製造作業に適用される場合、本発明の両方の態様の洗浄組成物は、プラズマエッチング後残留物をマイクロ電子デバイスの表面から洗浄するために有用に使用され、デバイスの表面から別の材料を除去するために配合された他の組成物の適用の前または後に前記表面に適用することができる。重要なのは、本発明の組成物がデバイス表面上のILD材料に損傷を与えず、好ましくは、除去処理前にデバイス上に存在する残留物の少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%を除去し、そして最も好ましくは除去すべき残留物の少なくとも99%が除去されることである。

【0109】

プラズマエッチング後残留物の除去用途では、組成物は、任意の適切な方法で、例えば、洗浄すべきデバイスの表面に組成物をスプレーすることによって、洗浄すべきデバイスを静的または動的な大量の組成物中に浸漬することによって、洗浄すべきデバイスを組成物がその上に吸収された別の材料（例えば、パッドまたは繊維の吸着剤アプリケーション要素）と接触させることによって、あるいは洗浄すべきデバイスと組成物を除去接触させる他の任意の適切な手段、方法または技術によって、洗浄すべきデバイスに適用され得る。さらに、本明細書では、バッチまたはシングルウェハ加工が意図される。

30

【0110】

プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスからそれを除去するための本発明の両方の態様の組成物の使用において、通常、組成物は、約20～約90、好ましくは約40～約70、そして最も好ましくは約50～約60の範囲の温度で約1分～約30分間、好ましくは約1分～10分間、デバイスと静的または動的に接触させられる。好ましくは、接触は静的である。このような接触時間および温度は実例であり、本発明の広範な実施において、デバイスからエッチング後残留材料を少なくとも部分的に除去するために有効である他のどんな適切な時間および温度条件が使用されてもよい。残留材料のマイクロ電子デバイスからの「少なくとも部分的な除去」は、材料の少なくとも90%の除去、好ましくは少なくとも95%の除去に相当する。最も好ましくは、本発明の組成物を用いて前記残留材料の少なくとも99%が除去される。

40

【0111】

所望の除去作用が達成された後、本発明の組成物の所与の最終用途において所望され、そして有効であり得るように、例えば、すすぎ、洗い、または他の除去ステップによって、本発明の両方の態様の組成物は、既に適用されたデバイスから容易に除去することがで

50

きる。例えば、デバイスは、脱イオン水を含むすすぎ溶液ですすぎ、そして／あるいは乾燥させることができる（例えば、スピン乾燥、 N_2 、蒸気乾燥など）。

【0112】

必要な場合には、洗浄後のベークステップおよび／またはイソプロパノール蒸気乾燥ステップは、低誘電率誘電材料の静電容量を変化させないように、ILD材料の細孔内に吸収され得る不揮発性材料を除去する必要がある。

【0113】

本発明のもう一つの態様は、本発明の方法に従って製造された改善されたマイクロ電子デバイス、およびこのようなマイクロ電子デバイスを含有する製品に関する。

【0114】

本発明のまたさらなる態様はマイクロ電子デバイスを含む物品の製造方法に関し、前記方法は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するために十分な時間、マイクロ電子デバイスを組成物と接触させることと、前記マイクロ電子デバイスを前記物品内に組み込むこととを含み、組成物は、少なくとも1種のエッチャント源、少なくとも1種の金属キレート剤、水、場合により少なくとも1種の有機溶媒、場合により少なくとも1種の腐食防止剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、および場合によりシリカ源を含む。

【0115】

本発明のまたさらなる態様はマイクロ電子デバイスを含む物品の製造方法に関し、前記方法は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するために十分な時間、マイクロ電子デバイスを組成物と接触させることと、前記マイクロ電子デバイスを前記物品内に組み込むこととを含み、組成物は、少なくとも1種のエッチャント源、少なくとも1種の金属腐食防止剤、水、場合により少なくとも1種の有機溶媒、場合により少なくとも1種のキレート剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、および場合によりシリカ源を含む。

【0116】

本発明のまたさらなる態様はマイクロ電子デバイスを含む物品の製造方法に関し、前記方法は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するために十分な時間、マイクロ電子デバイスを組成物と接触させることと、前記マイクロ電子デバイスを前記物品内に組み込むこととを含み、組成物は、少なくとも1種のエッチャント源、少なくとも1種の有機溶媒、水、場合により少なくとも1種の金属腐食防止剤、場合により少なくとも1種のキレート剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、および場合によりシリカ源を含む。

【0117】

本発明のまたさらなる態様はマイクロ電子デバイスを含む物品の製造方法に関し、前記方法は、プラズマエッチング後残留物をその上に有するマイクロ電子デバイスから前記残留物を洗浄するために十分な時間、マイクロ電子デバイスを組成物と接触させることと、前記マイクロ電子デバイスを前記物品内に組み込むこととを含み、組成物は、少なくとも1種の有機溶媒、および少なくとも1種の金属キレート剤、場合により少なくとも1種の界面活性剤、場合により少なくとも1種の腐食防止剤、場合により少なくとも1種の低誘電率不動態化剤、場合により少なくとも1種のエッチャント、および場合により水を含む。

【0118】

さらにもう一つの態様では、本発明の両方の態様の組成物は、マイクロ電子デバイス製造方法の他の態様において、すなわちプラズマエッチング後残留物の洗浄ステップに続いて用いることができる。例えば、組成物は、化学機械研磨（CMP）後の洗浄として希釈および使用することができる。あるいは、本発明の組成物は、汚染材料をその再使用のた

10

20

30

40

50

めにフォトマスク材料から除去するために使用することができる。さらにもう1つの代替例では、本発明の第1の態様の組成物は、当業者によって容易に決定されるように、TiNハードマスクをエッチングするために使用することができる。

【0119】

TiNハードマスクを含むBEOL構造に関連する1つの不都合は、TiOF結晶の形成である。従って、さらにもう1つの態様では、本発明は、TiOF結晶をその上に有するマイクロ電子デバイスからそれを除去することを含む方法に関し、前記方法は、前記TiOF結晶をマイクロ電子デバイスから少なくとも部分的に除去するために十分な時間、マイクロ電子デバイスを水性洗浄組成物と接触させることを含み、水性洗浄組成物は、少なくとも1種の有機溶媒、少なくとも1種のエッチャント、シリカ源、少なくとも1種のタングステン腐食防止剤、および水を含む。好ましくは、接触条件は約35 ~ 約75、好ましくは約50 ~ 約60の範囲の温度を含み、そして時間は約10分 ~ 約50分、好ましくは約20分 ~ 約35分の範囲である。重要なことには、水性洗浄組成物は、存在し得るULK、Cuおよび/またはW材料に実質的に損傷を与えないことが必須である。特に好ましい実施形態では、水性組成物は、少なくとも1種の有機溶媒、エッチャント、シリカ源、少なくとも1種のW腐食防止剤および水を含み、エッチャントに対する有機溶媒の重量パーセント比は約3 ~ 約7であり、エッチャントに対する水の重量パーセント比は約88 ~ 約93であり、エッチャントに対するシリカ源の重量パーセント比は約0.1 ~ 約0.5であり、そしてエッチャントに対するW腐食防止剤の重量パーセント比は約1 ~ 約4である。

10

20

【0120】

さらにもう1つの態様では、本発明は、マイクロ電子デバイス基板、残留材料、および洗浄組成物を含む製造品に関し、洗浄組成物は、本明細書に記載されるどの組成物でもよく、そして残留材料は、チタン含有残留物、高分子残留物、銅含有残留物、タングステン含有残留物、コバルト含有残留物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0121】

本発明の特徴および利点は、以下の非限定的な実施例によってより詳しく説明され、別途明確に記載されない限り、全ての部および百分率は重量によるものである。

【実施例】

30

【0122】

実施例1

配合物A ~ H中のブランケット化ULK、窒化チタン、CuおよびWのエッチング速度を決定した。ブランケット化材料の厚さは、50で配合物A ~ H中に浸漬する前および浸漬した後に測定した。厚さは、組成物の抵抗率を、残存する膜の厚さおよびそれから計算されるエッチング速度と相関させる4点プローブ測定を用いて決定した。実験的エッチング速度は表1に報告される。

【0123】

【表 8】

表 1: 配合物 A~H 中に浸漬した後の ULK、TiN、Cu および W のエッチング速度($\text{\AA}\text{分}^{-1}$)

配合物	エッチング速度/ $\text{\AA}\text{分}^{-1}$			
	ULK	TiN	Cu	W
A	0	0	0	0
B	0	0	0	0
C	0	0	0	0
D	0	0	0	0
E	0	0	0	0
F	0	0	0	0
G	0	0	0	0
H	0	0	0	2.2

10

【0124】

フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) および静電容量データを用いて ULK 適合性の研究も実施した。図 1 および 2 では、特に $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ の炭化水素吸収領域において、配合物 A および B とそれぞれ接触させた ULK には ULK 対照に対して目につく変化は観察されなかったことが分かり、これは、有機不純物が ULK に吸収されなかったことを示唆する。また、Hg プローブを用いて決定される静電容量データも、ULK が本発明の配合物によって有害な影響を受けなかったことを示唆する (表 2 を参照)。

20

【0125】

【表 9】

表 2: 配合物 A、B、および H 中に浸漬された ULK に対する ULK 対照の静電容量

サンプル	静電容量 (pF)
対照	35.5 ± 0.4
配合物 A	35.7 ± 0.3
配合物 B	35.7 ± 0.3
配合物 H	35.6 ± 0.3

30

【0126】

実施例 2

配合物 AA および AB 中のブランケット化 ULK、窒化チタン、Cu および W のエッチング速度を決定した。ブランケット化材料の厚さは、 50 \AA で配合物 AA および AB 中に浸漬する前および浸漬した後に測定した。厚さは、組成物の抵抗率を、残存する膜の厚さおよびそれから計算されるエッチング速度と関連させる 4 点プローブ測定を用いて決定した。実験的エッチング速度は表 3 に報告される。

40

【0127】

【表 10】

表 3: 配合物 AA および AB 中に浸漬した後の ULK、TiN、Cu および W のエッチング速度($\text{\AA}\text{分}^{-1}$)

配合物	エッチング速度/ $\text{\AA}\text{分}^{-1}$			
	ULK	TiN	Cu	W
AA	0	0	0	0
AB	0	0	0	0

50

【 0 1 2 8 】

F T I Rおよび静電容量データを用いてULK適合性の研究も実施した。特に2800 ~ 3000 cm^{-1} の炭化水素吸収領域において、配合物ABと接触させたULKにはULK対照に対して目につく変化は観察されなかった。これは、有機不純物がULKに吸収されなかったことを示唆する。また、Hgプローブを用いて決定される静電容量データも、ULKが本発明の配合物によって有害な影響を受けなかったことを示唆する（表4を参照）。

【 0 1 2 9 】

【表11】

10

表4: 配合物 AB 中に浸漬された ULK に対する ULK 対照の静電容量

サンプル	静電容量 (pF)
エッチング後の ULK 対照	44.0 ± 0.6
配合物 AB(50°Cで5分間)+ポストバーク	44.2 ± 0.6

【 0 1 3 0 】

コバルト適合性も決定した。1300 の厚さを有するブランケット化CoWPウェハを50 で2時間、配合物AB中に浸漬した。重量分析に基づいて、浸漬の前および後のクーポンの重量は変化しなかった。これは、配合物ABがCoWPをエッチングしなかったことを示唆する。これはさらに、配合物ABにおける加工の前（図3A）および後（図3B）のブランケット化CoWPウェハの顕微鏡写真である図3Aおよび3Bにおいて証明される。

20

【 0 1 3 1 】

実施例3

配合物AC~AK中のブランケット化ULK、窒化チタン、CuおよびWのエッチング速度を決定した。ブランケット化材料の厚さは、50 で65分間、配合物AC~AK中に浸漬する前および浸漬した後に測定した。厚さは、組成物の抵抗率を、残存する膜の厚さおよびそれから計算されるエッチング速度と相関させる4点プローブ測定を用いて決定した。実験的エッチング速度は表5に報告される。

30

【 0 1 3 2 】

【表12】

表5: 配合物 AC~AK 中に浸漬した後の ULK、TiN、Cu および W のエッチング速度(\AA 分 $^{-1}$)

配合物	エッチング速度/ \AA 分 $^{-1}$			
	ULK	TiN	Cu	W
AC	0	0	1.5	0
AD	0	0	0.2	0
AE	0	0	0	0
AF	0	0	0	0
AG	0	0	1.2	0
AH	0	0	0	0
AI	-	-	6.3	0
AJ	-	-	2.6	0
AK	-	-	2.4	0

40

【 0 1 3 3 】

50

FTIRおよび静電容量データを用いて50 で65分間、ULK適合性の研究も実施した。Hgプローブを用いて決定される静電容量データは、表6に報告される。ポストベークステップは、適用可能な場合には、200～210 で10分間実施した。

【0134】

【表13】

表6: 配合物AD～AF中に浸漬されたULKに対するULK対照の静電容量

サンプル	静電容量(pF)
エッチング後のULK対照	43.4 ± 1.5
配合物AD	48.0 ± 0.9
配合物AD+ポストベーク	42.5 ± 0.7
配合物AE	48.0 ± 1.7
配合物AE+ポストベーク	42.3 ± 0.5
配合物AF	45.0 ± 1.8
配合物AF+ポストベーク	41.7 ± 0.4
配合物AF+IPA乾燥	41.7 ± 0.6

10

【0135】

配合物は、ポストベークまたはIPA乾燥が用いられる場合、エッチング後のULKの著しい静電容量の増大を生じないことが分かる。さらに、特に2800～3000 cm⁻¹の炭化水素吸収領域において、配合物AEまたはAFと接触させたエッチング後のULK（ポストベークおよびIPA乾燥は両方ともなし）には、エッチング後のULK対照に対して目につく変化は観察されなかった。これは、有機不純物がULKに吸収されなかったことを示唆する。

20

【0136】

実施例4

配合物AL～AY中のブランケット化ULK、窒化チタン、CuおよびWのエッチング速度を決定した。ブランケット化材料の厚さは、他に記載がない限り、50 で65分間、配合物AL～AY中に浸漬する前および浸漬した後に測定した。厚さは、組成物の抵抗率を、残存する膜の厚さおよびそれから計算されるエッチング速度と関連させる4点プローブ測定を用いて決定した。実験的エッチング速度は表7に報告される。

30

【0137】

【表 1 4】

表 7: 配合物 AL～AY 中に浸漬した後の ULK、TiN、Cu および W のエッチング速度($\text{\AA}\text{分}^{-1}$)

配合物	エッチング速度/ $\text{\AA}\text{分}^{-1}$			
	ULK	TiN	Cu	W
AL	0	0	0.7	0
AM	0	0	0	0
AN	0	0	0.8	0
AO	0	0	0.5	0
AP	0	0	0	0
AQ	0	0	0	0
AR	0	0	0	0
AS	0	0	0	0
AT	0	0	0	0
AU	0	0	0	0
AV	0	0(35分)	4.8	0
AW	0	-(35分)	-	0
AX	0	-(35分)	-	0
AY	0	0(35分)	0.2	0

10

20

【0 1 3 8】

配合物 AM、AN、AO および / または AU について、FTIR および静電容量データを用いて 50 で 65 分間、ULK 適合性の研究も実施した。Hg プローブを用いて決定される静電容量データは、表 8 に報告される。

【0 1 3 9】

【表 1 5】

表 8: 配合物 AN および AO 中に浸漬された ULK に対する ULK 対照の静電容量

30

サンプル	静電容量 (pF)
エッチング後の ULK 対照	30.8 ± 2.1
配合物 AN	29.3 ± 0.4
配合物 AO	30.3 ± 0.5

【0 1 4 0】

配合物は、ポストバークまたは IPA 乾燥が用いられる場合、エッチング後の ULK の著しい静電容量の増大を生じないことが分かる。さらに、配合物 AM、AN、AO、または AU と接触させたエッチング後の ULK には、エッチング後の ULK 対照に対して目につく変化は観察されなかった。これは、有機不純物が ULK に吸収されなかったことを示唆する。

40

【0 1 4 1】

実施例 5

配合物 I～L 中のブランケット化 ULK、窒化チタン、Cu および W のエッチング速度を決定した。ブランケット化材料の厚さは、他に記載がない限り 50 で 65 分間、配合物 I～L 中に浸漬する前および浸漬した後に測定した。厚さは、組成物の抵抗率を、残存する膜の厚さおよびそれから計算されるエッチング速度と相関させる 4 点プローブ測定を用いて決定した。実験的エッチング速度は表 9 に報告される。

【0 1 4 2】

50

【表 16】

表 9: 配合物 I~L 中に浸漬した後の ULK、TiN、Cu および W のエッチング速度($\text{\AA}/\text{分}^{-1}$)

配合物	エッチング速度/ $\text{\AA}/\text{分}^{-1}$			
	ULK	TiN	Cu	W
I	0	5(35分)	0	0
J	-	50(35分)	-	0
K	-	-	0.3	0
L	-	-	0.1	0
M	0	13(35分)	0.5	0

10

【0143】

重要なことには、配合物 I、J および M は、必要な場合に、TiN ハードマスクの除去のために有用であることが分かる。

【0144】

実施例 6

配合物 N ~ R 中のブランケット化 ULK、窒化チタン、Cu および W のエッチング速度を決定した。ブランケット化材料の厚さは、50 から 30 分間、配合物 N ~ R 中に浸漬する前および浸漬した後に測定した。厚さは、組成物の抵抗率を、残存する膜の厚さおよびそれから計算されるエッチング速度と関連させる 4 点プローブ測定を用いて決定した。実験的エッチング速度は表 10 に報告される。

20

【0145】

【表 17】

表 10: 配合物 N~R 中に浸漬した後の ULK、TiN、Cu および W のエッチング速度($\text{\AA}/\text{分}^{-1}$)

配合物	エッチング速度/ $\text{\AA}/\text{分}^{-1}$			
	ULK	TiN(ΔR_s)	Cu	W
N	0	3.0	0	0
O	0	2.6	9.0	0
P	0	2.8	0.13	0
Q	0	2.4	0	0
R	0	2.2	0	0

30

【0146】

本発明は、実例となる実施形態および特徴に関連して本明細書に様々に開示されたが、上記に記載された実施形態および特徴が本発明を限定することが意図されないこと、そして本明細書の開示に基づいて、他の変更、修正および他の実施形態が当業者に示唆され得ることは認識されるであろう。従って、本発明は、以下に記載される特許請求の範囲の精神および範囲内のこのような変更、修正および代替実施形態を全て包含すると広く解釈されるべきである。

40

【 図 1 】

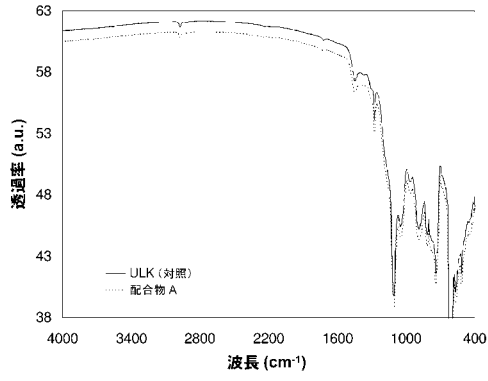


図 1

【 図 2 】

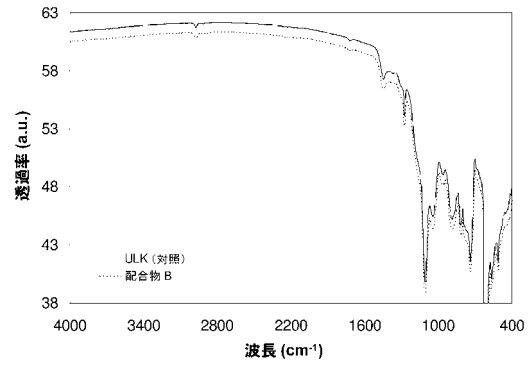


図 2

【 図 3 A 】

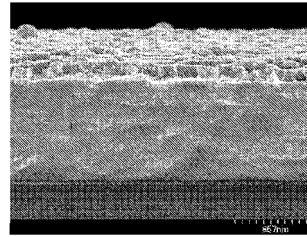


図3A

【 図 3 B 】

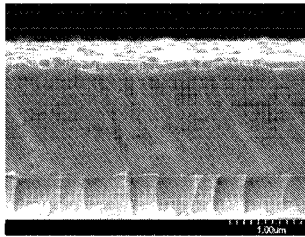


図3B

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
C 1 1 D	3/20 (2006.01)	C 1 1 D 3/20
C 1 1 D	3/26 (2006.01)	C 1 1 D 3/26
C 1 1 D	3/28 (2006.01)	C 1 1 D 3/28
C 1 1 D	3/30 (2006.01)	C 1 1 D 3/30
		H 0 1 L 21/304 6 4 7 B

(31)優先権主張番号 60/895,302
 (32)優先日 平成19年3月16日(2007.3.16)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 60/947,178
 (32)優先日 平成19年6月29日(2007.6.29)
 (33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ジアン, ピン
 アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 8 1 0, ダンベリー, ユニット 5 6, サウス ストリート 1 0
 (72)発明者 コルゼンスキー, マイケル ビー.
 アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 8 1 0, ダンベリー, ウッドクレスト レーン 1 1 0
 (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, コネチカット州 0 6 7 7 6, ニュー ミルフォード, スカイビュー ドライブ 2 0
 (72)発明者 クーパー, エマニュエル アイ.
 アメリカ合衆国, ニューヨーク州 1 0 5 8 3, スカーズデール, アサーストン ロード 2 5
 (72)発明者 スウ, ミン-アン
 台湾, 2 5 1, 台北, タムスイ, イースト ロード セクション 2, チュン-チェン, ナンバー . 8 3 - 3, 1 1 階
 (72)発明者 フレチャー, クリスティン, エー.
 アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 7 7 6, ニュー ミルフォード, ポスト オフィス ボックス 1 3 2 1

審査官 莊司 英史

(56)参考文献 特表2005-500408(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 H 0 1 L 2 1 / 3 0 4
 C 1 1 D 3 / 0 4
 C 1 1 D 3 / 0 8
 C 1 1 D 3 / 2 0
 C 1 1 D 3 / 2 6
 C 1 1 D 3 / 2 8
 C 1 1 D 3 / 3 0
 C 1 1 D 3 / 4 3
 C 1 1 D 1 7 / 0 8