

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4256258号  
(P4256258)

(45) 発行日 平成21年4月22日(2009.4.22)

(24) 登録日 平成21年2月6日(2009.2.6)

(51) Int.Cl.

F 1

C 11 D	3/26	(2006.01)	C 11 D	3/26
C 11 D	3/42	(2006.01)	C 11 D	3/42
C 23 G	1/18	(2006.01)	C 23 G	1/18
C 23 G	5/036	(2006.01)	C 23 G	5/036
H 01 L	21/304	(2006.01)	H 01 L	21/304

6 2 2 Q

請求項の数 1 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-512357 (P2003-512357)  
 (86) (22) 出願日 平成14年7月8日 (2002.7.8)  
 (65) 公表番号 特表2004-536910 (P2004-536910A)  
 (43) 公表日 平成16年12月9日 (2004.12.9)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/021375  
 (87) 國際公開番号 WO2003/006598  
 (87) 國際公開日 平成15年1月23日 (2003.1.23)  
 審査請求日 平成17年6月29日 (2005.6.29)  
 (31) 優先権主張番号 60/304,036  
 (32) 優先日 平成13年7月9日 (2001.7.9)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 503077143  
 マリンクロッド・ペイカー・インコーポレイテッド  
 M A L L I N C K R O D T B A K E R,  
 I N C.  
 アメリカ合衆国O 8 8 6 5 ニュージャージー  
 一州 フィリップスバーグ、レッド・スク  
 ル・レイン 2 2 2 番  
 (74) 代理人 100081422  
 弁理士 田中 光雄  
 (74) 代理人 100101454  
 弁理士 山田 卓二  
 (74) 代理人 100067035  
 弁理士 岩崎 光隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】基板適合性が改善されたアンモニア不含アルカリ性マイクロエレクトロニクス洗浄組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

マイクロエレクトロニクス基板を洗浄するための水性洗浄組成物であつて：  
 重量で0.05%ないし30%の、テトラメチルアンモニウム水酸化物；  
 重量で0.5ないし99.95%の、トリエタノールアミン；  
 重量で0より多く、99.45%までの、スルホラン；  
 重量で0より多く、5%までの、トランス-1,2-シクロヘキサンジアミンテトラ酢酸；および  
 水  
 からなる、洗浄組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

## 発明の分野

本発明は、マイクロエレクトロニクス基板洗浄のためのアンモニア不含洗浄組成物、特に、高感度低 および高 の誘電体並びに銅金属被覆を特徴とするマイクロエレクトロニクス基板に有用であり、それらとの適合性が改善されたような洗浄組成物に関する。本発明はまた、フォトレジストのストリッピング、プラズマ生成有機、有機金属および無機化合物由来の残渣の洗浄、および化学機械研磨(CMP)などの平坦化工程由来の残渣、並びに平坦化スラリー残渣中の添加物の洗浄のための、かかる洗浄組成物の使用に関する。

10

20

**【 0 0 0 2 】****発明の背景**

製造ラインの下流または後端の洗浄剤として、マイクロエレクトロニクス分野で使用するための多数のフォトレジストストリッパーおよび残渣除去剤が提唱されてきた。製造工程では、フォトレジストの薄膜をウエーハー基板に堆積させ、回路設計を薄膜上で画像化する。焼付けに続き、非重合レジストをフォトレジスト現像剤で除去する。次いで、生じる画像を、反応性プラズマエッチングガスまたは化学腐食液により、一般的に誘電性または金属である下層の材料に転写する。腐食ガスまたは化学腐食液は、基板のフォトレジスト非保護領域を選択的に攻撃する。プラズマエッチング工程の結果、フォトレジスト、エッチングガスおよびエッチングされた材料の副産物は、基板のエッチングされた開口部の側壁周辺または側壁上に残渣として堆積する。

**【 0 0 0 3 】**

加えて、エッチング段階の終了に続き、レジストマスクをウエーハーの保護領域から除去し、最終仕上げ操作を実施できるようにしなければならない。これは、適するプラズマ灰化ガスまたは湿式化学ストリッパーを使用して、プラズマ灰化段階で達成できる。金属回路構成は、悪影響（例えば、腐食、溶出または鈍化）を与えずにこのレジストマスク材料を除去するのに適する洗浄組成物を見出しつつ、問題も明らかにしてきた。

**【 0 0 0 4 】**

マイクロエレクトロニクス製造の集積化レベルが高まり、パターン化されたマイクロエレクトロニクス素子の大きさが小さくなるにつれて、銅金属被覆、低 および高 の誘電体を採用することが当分野でますます一般的になってきた。これらの材料は、許容し得る洗浄組成物を見出すというさらなる挑戦を提起した。Al / SiO<sub>2</sub> または Al (Cu) / SiO<sub>2</sub> 構造を含有する「伝統的」または「常套の」半導体素子のために以前に開発してきた多数の工程技法組成物は、銅金属被覆された低 または高 誘電体構造には採用できない。例えば、ヒドロキシルアミンベースのストリッパーまたは残渣除去組成物は、Al 金属被覆素子の洗浄に成功裏に使用されるが、銅金属被覆のものには実用上適さない。同様に、多数の銅金属被覆 / 低 ストリッパーは、組成物に有意な調整が為されなければ、Al 金属被覆素子に適さない。

**【 0 0 0 5 】**

エッチングおよび / または灰化工程に続くこれらのエッチングおよび / または灰化残渣の除去には、問題があることがわかつてきた。これらの残渣の完全な除去または中性化の失敗は、水分の吸着と、金属構造の腐食を引き起こし得る望まざる材料の形成を招き得る。回路構成材料は望まざる材料によって腐食され、回路構成配線中の非連続と、望まざる電気抵抗の増大をもたらす。

**【 0 0 0 6 】**

現在の後端洗浄剤は、ある種の高感度誘電体および金属被覆に、総合的に許容できないものからわずかに満足なものまで範囲に渡る、広範囲の適合性を示す。多数の現在のストリッパーまたは残渣洗浄剤は、多孔性および低 の誘電体並びに銅金属被覆などの進歩した相互接続材料には許容され得ない。加えて、典型的に採用されるアルカリ性洗浄液は、多孔性および低 および高 の誘電体並びに / または銅金属被覆に対して過剰に攻撃的である。その上、これらのアルカリ性洗浄組成物の多くは、特に高 pH 範囲および高い工程温度で乏しい製品安定性を示す有機溶媒を含有する。

**【 0 0 0 7 】****発明の簡単な概要**

従って、後端洗浄操作に適するマイクロエレクトロニクス洗浄組成物に対する要望がある。その組成物は、有効な洗浄剤であり、かつフォトレジストのストリッピング、プラズマ工程で生成された有機、有機金属および無機材料に由来する残渣の洗浄、および化学機械研磨などの平坦化工程由来の残渣の洗浄などに適用可能である。本発明は、多孔性および低 および高 誘電体などの進歩した相互接続材料および銅金属被覆に良好な適合性を有する、フォトレジストのストリッピング、半導体表面および構造の調製 / 洗浄に有効な

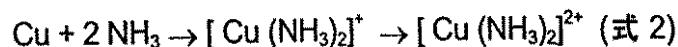
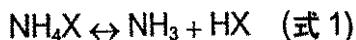
組成物に関する。

【0008】

アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) および水酸化アンモニウムおよび他の塩 ( $\text{NH}_4\text{X}$ 、 $\text{X} = \text{OH}$ 、炭酸塩など) などのアンモニア由来塩基が、錯体形成を通して銅などの金属を溶出 / 腐食できることがわかつてきた。従って、低 誘電体 (即ち、値 3 またはそれ以下) または高 誘電体 (即ち、値 20 またはそれ以上) および銅金属被覆との適合性が必要とされる場合、それらは半導体洗浄製剤に使用されるには劣等な選択肢である。これらの化合物は、平衡過程を通してアンモニアを生成できる。アンモニアは銅などの金属と錯体を形成でき、以下の式に記載のように金属腐食 / 溶出をもたらす。

【化1】

10



【0009】

従って、水酸化アンモニウムおよびアンモニウム塩は、式1に記載の平衡過程を介して、特にアミンやアルカノールアミンなどの他の塩基が添加された場合、求核性かつ金属キレート性のアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を提供できる。酸素の存在下では、銅などの金属は、式2に記載のようにアンモニアとの錯体形成を介して溶出 / 腐食され得る。かかる錯体形成は、さらに平衡 (式1) を右に移行させることができ、さらなるアンモニアを提供し、高い金属溶出 / 腐食を導く。

20

【0010】

一般に、高感度低 誘電体は、強アルカリ性条件下で有意に分解する。アンモニアおよびアンモニア誘導塩基も、水素シルセスキオキサン (HSQ) やメチルシルセスキオキサン (MSQ) などの高感度誘電体と乏しい適合性を示す。再度、それらはアンモニアおよび / または他の求核種を提供でき、従って高感度誘電体の反応 / 分解を導く。

【0011】

少なくとも 1 つの腐食阻害腕または部分を含有する溶媒中の、非求核性、正荷電対イオン (テトラアルキルアンモニウムなど) を含有する非アンモニア産生強塩基アルカリ性洗浄製剤が、高感度多孔性もしくは低 の誘電体および / または銅金属被覆と、より改善された適合性を示すことがわかつてきた。好ましい溶媒マトリックスは、立体障害効果および / または (水酸化物イオンなどの求核種に関する) 求核反応に対する低または無反応性のために、強アルカリ性条件に耐性である。誘電体適合性の改善は、部分的には、組成物中に望まざる求核種が不在するために達成される。銅金属被覆との良好な適合性は、ある種の銅適合性または"腐食阻害性"溶媒の選択的使用により達成される。これらの化合物は、半水性から実際的に非水性 (有機溶媒ベース) の洗浄液またはスラリーに製剤できる。

30

【0012】

発明の詳細な説明

本発明の新規後端洗浄組成物は、非求核性、正荷電対イオンを含有する任意の適切な非アンモニア産生強塩基の 1 種またはそれ以上、および強アルカリ性条件下で安定であり、かつ溶媒化合物中に金属腐食阻害腕を有する任意の適する溶媒の 1 種またはそれ以上を含む。本発明の洗浄組成物における使用に適する、非求核性、正荷電対イオンを含有する適切な非アンモニア産生強塩基の中で、式  $[(\text{R})_4\text{N}^+]_p[\text{X}^{-q}]$  (式中、各 R は、独立して置換または非置換アルキル、好ましくは、炭素数 1 ないし 22、より好ましくは炭素数 1 ないし 6 のアルキルである ( $\text{R} = \text{H}$ ) ; そして、 $\text{X} = \text{OH}$ 、または炭酸塩などの適する塩陰イオン; p および q は等しく、1 ないし 3 の整数である。) のテトラアルキルアンモニウム水酸化物が言及され得る。適する強塩基には、 $\text{KOH}$  および  $\text{NaOH}$  も含まれる。非求核性、正荷電対イオンを含有する非アンモニア産生強塩基を含有する洗浄組成物は、多孔性および低 誘電体並びに銅金属被覆と、大きく改善された適合性を示す。アンモニア不含テトラアルキルアンモニウム水酸化物 (TAAH) は、非常に強い塩基であ

40

50

るが、それらは、水酸化アンモニウムを有する洗浄組成物と比較して、驚異的に改善された多孔性および低の誘電体との適合性をもたらすとわかった。特に好ましいのは、テトラメチルアンモニウム水酸化物、テトラブチルアンモニウム水酸化物および水酸化コリンである。

#### 【0013】

金属腐食を制御または阻害するという以前の試みは、注意深いpHの制御および/または重量で<2%の比較的低濃度でのベンゾトリアゾール(BT)などの腐食阻害化合物の使用を包含してきたが、1種またはそれ以上の"腐食阻害溶媒"、即ち、金属と錯体形成できる少なくとも2つの部位を有する溶媒化合物、を採用すると、本発明の洗浄組成物に銅金属腐食の制御において予想外の有意な改善がもたらされ得るとわかった。

10

#### 【0014】

かかる腐食阻害溶媒として好ましいのは、金属と錯体形成できる2つまたはそれ以上の部位を有し、そして以下の2つの一般式の一方を有する化合物である：



または



式中、WおよびYは、=O、-OR、-O-C(O)-R、-C(O)-、-C(O)-R、-S、-S(O)-R、-SR、-S-C(O)-R、-S(O)<sub>2</sub>-R、-S(O)<sub>2</sub>、-N、-NH-R、-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>、-N-C(O)-R、-NR<sub>1</sub>-C(O)-R<sub>2</sub>、-P(O)、-P(O)-ORおよび-P(O)-(OR)<sub>2</sub>から各々独立して選択され；Xは、アルキレン、シクロアルキレンまたはO、S、NおよびP原子から選択される1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含有するシクロアルキレン、アリーレンまたはO、S、NおよびP原子から選択される1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含有するアリーレンであり；各R、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、水素、アルキル、シクロアルキルまたはO、S、NおよびP原子から選択される1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含有するシクロアルキル、およびアリールまたはO、S、NおよびP原子から選択される1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含有するアリールから各々独立して選択され；n<sub>1</sub>およびn<sub>2</sub>の各々は、独立して0ないし6の整数であり；そして、Xがアルキレン、シクロアルキレンまたはアリーレンであるとき、zは1ないし6の整数であり；XがO、S、NおよびP原子から選択される1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含有するシクロアルキレンまたはO、S、NおよびP原子から選択される1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含有するアリーレンであるとき、zは0ないし5の整数であり；Tは、-O、-S、-Nおよび-Pから選択され；Zは、水素、-OR<sub>5</sub>、-N(R<sub>5</sub>)<sub>2</sub>および-SR<sub>5</sub>から選択され；R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>の各々は、水素、アルキル、シクロアルキルまたはO、S、NおよびP原子から選択される1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含有するシクロアルキル、およびアリールまたはO、S、NおよびP原子から選択される1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含有するアリールから各々独立して選択され；mは0ないし6の整数であり、そしてyは1ないし6の整数である。

20

#### 【0015】

上記定義において、アルキルおよびアルキレンは、好ましくは炭素数1ないし6、より好ましくは炭素数1ないし3であり、シクロアルキルおよびシクロアルキレンは、好ましくは炭素数3ないし6であり、アリールおよびアリーレンは、好ましくは炭素数約3ないし14、より好ましくは炭素数約3ないし10である。アルキルは、好ましくはメチル、エチルまたはプロピルであり；アルキレンは、好ましくはメチレン、エチレンまたはプロピレンであり；アリールは、好ましくはフェニルであり；アリーレンは、好ましくはフェニレンであり；ヘテロ置換シクロアルキルは、好ましくはジオキシリル、モルホリニルおよびピロリジニルであり；ヘテロ置換アリールは、好ましくはピリジニルである。

30

#### 【0016】

かかる腐食阻害溶媒の適する例には、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、モノエタノールアミン、ジ

40

50

エタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(メチルアミノ)エタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-(2-アミノエトキシ)-エタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)アセトアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)スクシンイミドおよび3-(ジエチルアミノ)-1,2-プロパンジオールが含まれるが、これらに限定されるわけではない。

#### 【0017】

非アンモニア産生強塩基を含有する本発明の洗浄組成物は、水性、半水性または有機溶媒ベースの組成物に製剤できる。非求核性、正荷電対イオンを含有する非アンモニア産生強塩基を、腐食阻害溶媒単独と共に、または、他の安定な溶媒、好ましくは、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン(SFL)およびジメチルピペリドンなどの、強塩基耐性であり、かつ非妨害求核種を含有しない1つまたはそれ以上の極性有機溶媒と組合せて、使用できる。洗浄組成物はまた、有機または無機酸、好ましくは弱い有機または無機酸、障害アミン、障害アルカノールアミンおよび障害ヒドロキシルアミンも、場合により含有し得る。洗浄組成物は、ベンゾトリアゾール、および2つまたはそれ以上のOHまたはOR基(Rはアルキルまたはアリールである)を含有するアリール化合物、例えば、カテコール、ピロガロール、レゾルシノールなどの他の金属腐食阻害剤も含有できる。洗浄組成物は、例えば、ジメチルヘキシノール(hexynol)(サーフィノール(Surfynol)-61)、エトキシリ化テトラメチルデシンジオール(サーフィノール-465)、ポリテトラフルオロエチレンセトキシ(cetoxo)プロピルベタイン(ゾニール(Zonyl)FSK)、(ゾニールFSH)などの、いかなる適する界面活性剤も含有し得る。  
10

#### 【0018】

いかなる適する金属イオン不含珪酸塩も、本発明の組成物で使用し得る。珪酸塩は、好ましくは、テトラアルキルアンモニウム珪酸塩(アルキルまたはアルコキシ基には、一般に炭素数1ないし4のヒドロキシおよびアルコキシ含有アルキル基が含まれる)などの第四珪酸アンモニウムである。最も好ましい金属イオン不含珪酸塩成分は、テトラメチルアンモニウム珪酸塩である。本発明のための他の適する金属イオン不含珪酸塩供給源は、高密度にアルカリ性の洗浄剤の中で任意の1つまたはそれ以上の次の材料を溶解させることにより、その場で生成され得る。洗浄剤中で珪酸塩を生成させるのに有用な適する金属イオン不含材料は、固体シリコンウエーハー、珪酸、コロイダル・シリカ、ヒュームド・シリカまたは任意の他の適する形態のシリコンまたはシリカである。メタ珪酸ナトリウムなどの金属珪酸塩を使用し得るが、集積回路に対する金属汚染の有害な効果のために推奨されない。珪酸塩は、約0ないし10重量%の量で、好ましくは約0.1ないし約5重量%の量で、組成物中に存在し得る。  
30

#### 【0019】

本発明の組成物は、製剤が溶液中に金属を保持する受容量を増大させ、ウエーハー基板上の金属残渣の分解を高めるために、適する金属キレート剤とも製剤し得る。一般的に、キレート剤は、約0ないし5重量%の量で、好ましくは約0.1ないし2重量%の量で、組成物中に存在する。この目的のために有用な典型的なキレート剤の例は、以下の有機酸およびそれらの異性体および塩である:(エチレンジニトリロ)テトラ酢酸(EDTA)、ブチレンジアミンテトラ酢酸、(1,2-シクロヘキシレンジニトリロ)テトラ酢酸(CyDTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DETPA)、エチレンジアミンテラプロピオン酸、(ヒドロキシエチル)エチレンジアミントリ酢酸(HEDTA)、N,N,N',N'-エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン)酸(EDTMP)、トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸(TTHA)、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン-N,N,N',N'-テトラ酢酸(DHPTA)、メチルイミノジ酢酸、プロピレンジアミンテトラ酢酸、ニトロロトリ酢酸(NTA)、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、糖酸、グリセリン酸、亜酸、フタル酸、マレイン酸、マンデル酸、マロン酸、乳酸、サリチル酸、カテコール、没食子酸、プロピル没食子酸塩、ピロガロール、8-ヒドロキシキノリンおよ  
40  
50

びシステイン。好ましいキレート剤は、EDTA、CYDTAなどのアミノカルボン酸、およびEDTMPなどのアミノホスホン酸である。

#### 【0020】

洗浄組成物は、例えば、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウムおよびフッ化アンモニウムなどのフッ化化合物を洗浄組成物中に場合により含有し得る。他の適するフッ化物には、例えば、フッ化ホウ酸塩、テトラブチルアンモニウムフッ化ホウ酸塩、アルミニウム六フッ化物、アンチモンフッ化物などが含まれる。フッ化物成分は、0ないし10重量%、好ましくは約0.1ないし5重量%の量で存在する。

#### 【0021】

従って、フォトレジスト、プラズマエッティング／灰化後の残渣、犠牲的吸光材料および反射防止膜（ARC）を効果的に除去および洗浄するにあたり、幅広い加工／操作pHおよび温度を使用できる。このタイプの製剤のいくつかが、タンタル（Ta）または窒化タンタル境界層および酸化タンタルなどのタンタルを構造中に含有する非常に困難なサンプルを洗浄するのに特に効果的であることもわかった。

#### 【0022】

本発明の洗浄組成物は、約0.05ないし約30重量%の非アンモニア<sub>10</sub>產生強塩基；約0.5ないし約9.9.95重量%の腐食阻害溶媒成分；約0ないし約95.45重量%の水または他の有機共溶媒；約0ないし40重量%の立体障害アミン、アルカノールアミンまたはヒドロキシルアミン；約0ないし40重量%の有機または無機酸；約0ないし40重量%の、ベンゾトリアゾール、カテコールなどの金属腐食阻害化合物；約0ないし5重量%の界面活性剤；約0ないし10重量%の珪酸塩；約0ないし5重量%のキレート剤；および約0ないし10重量%のフッ化化合物を一般的に含む。

#### 【0023】

本願の以下の部分では、指定された化合物を明示するのに以下の略語を採用する。

H E P = 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリジノン

T M A H = 25% テトラメチルアンモニウム水酸化物

B T = ベンゾトリアゾール

D M S O = ジメチルスルホキシド

T E A = トリエタノールアミン

C y D T A = トランス - 1, 2 - シクロヘキサンジアミンテトラ酢酸

S F L = スルホラン

E G = エチレングリコール

C A T = カテコール

E D T M P = エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）

D M P D = ジメチルピペリドン

T M A F = 25% テトラメチルアンモニウムフッ化物

B S A = ベンゼンスルホン酸

T M A S = 10% テトラメチルアンモニウム珪酸塩

#### 【0024】

これらのタイプの製剤の例を、以下の表1A、1Bおよび1Cに記載する。表中、成分の量は、重量による割合で示す。

10

20

30

40

【表1】

表1A  
組成物

成分	A	B	C	D	E	F	G	H	
HEP	90							90	
H <sub>2</sub> O		7	8	32	16	12		8	
TMAH	10.8	15	16	16	16	24	10	2.7	
BT	0.11							0.11	
DMSO		16							10
TEA		16	16	16		24	10		
CyDTA			0.2	0.2			0.3		
SFL			16	16	24	24	40		
EG									
CAT									
EDTMP									
DMPD									

【0025】

【表2】

表1B  
組成物

成分	I	J	K	L	
HEP					
H <sub>2</sub> O	54	54	32	32	
TMAH	45	36	4	16	
BT					
DMSO					
TEA	36	36	16	15	
CyDTA			0.4		
SFL					30
EG	54	54	48		
CAT			6		
EDTMP	0.36	0.36		0.4	
DMPD				16	

【0026】

表1Cには、さらに添加された任意の成分を有する表1Aの組成物DおよびFの変形物を記載する。

【表3】

表1C  
組成物

成分	M	N	O	P	Q	R	S	
組成物D	100	100	100				100	
組成物F				100	100	100		
TMAF	2.5			2.5				
TMAH		2			2		2	
H <sub>2</sub> O				10	10	10		
BSA			2			2		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		0.5			0.5		0.5	
TMAS						1		50

## 【0027】

表1 Aの組成物DおよびF、並びに表1 Cの組成物MないしSについて、様々な誘電体に対する層間誘電体(ILD)エッティング率を以下の試験方法により評価した。

ルドルフ干渉計を使用してウエーハー小片の薄膜の厚さを測定した。ウエーハー小片を(シリコンウエーハーに堆積したILD材料と共に)、指示された温度で30分間、明示した洗浄組成物に浸し、続いて蒸留水ですすぎ、窒素流/気流下で乾燥させた。処理に続いて厚さを再度測定し、指示された処理によりもたらされた薄膜の厚さの変化に基づいてエッティング率を算出した。結果を表2、3、4および5に示す。

## 【0028】

【表4】

表2

誘電体エッティング率(Å/分)、45°C(30分)

組成物	CDO	Black Diamond	SiLK	Coral	FSG	TEOS	FOx-16	SiN
D	2	7	<1	<1	<1	<1	----	<1
F	2	7	<1	<1	<1	<1	----	<1

## 【0029】

【表5】

表3

誘電体エッティング率(Å/分)、55°C(30分)

組成物	CDO	Black Diamond	SiLK	Coral	FSG	TEOS	FOx-16	SiN
D	----	29	<1	6	<1	1	----	<1
F	2	25	3	4	<1	4	----	<1

20

30

## 【0030】

【表6】

表4

誘電体エッティング率(Å/分)、65°C(30分)

組成物	CDO	Black Diamond	SiLK	Coral	FSG	TEOS	FOx-16	SiN
D	2	42	5	9	<1	1	----	<1
F	2	40	5	8	<1	1	----	<1

40

## 【0031】

## 【表7】

表5

誘電体エッティング率(Å/分)、70°C(30分)

組成物	CDO	SiLK	Coral	TEOS
M	5	<1	12	3
N	5	<1	14	3
O	4	2	12	2
P	<1	<1	5	1
Q	<1	<1	3	<1
R	2	<1	2	<1
S	<1	<1	<1	3

10

## 【0032】

表2、3、4および5において、誘電体は以下の通りである。

CDO=炭素ドープ酸化物；

Black Diamond<sup>登録商標</sup>=炭素ドープ酸化物の銘柄；

20

SiLK<sup>TM</sup>=有機ポリマー；Coral<sup>登録商標</sup>=炭素ドープ酸化物の銘柄；

FSG=フッ素化珪酸塩ガラス；

TEOS=テトラエチルオルト珪酸塩；

Fox-16<sup>登録商標</sup>=流動酸化物(HSQ型)；および

SiN=シリコン窒化物

## 【0033】

以下の実施例は、比較的乏しい本発明の組成物のA1適合性と比較して、素晴らしいCu適合性を例証する。表1Aの組成物DおよびF、並びに表1Bの組成物Lについてデータを提示する。

30

## 【0034】

本発明の洗浄組成物について、銅およびアルミニウムエッティング率を、以下の表6および7のエッティング率データにより立証する。エッティング率は、以下の試験方法を利用して判定した。約13×50mmのアルミニウムまたは銅の薄片小片を採用した。薄片小片の重量を測定した。薄片小片を2-プロパノール、蒸留水およびアセトンで洗浄した後、薄片小片を乾燥オーブン中で乾燥させた。次いで、洗浄、乾燥された薄片小片を、予熱した本発明の洗浄組成物が入ったゆるく栓をした容器に入れ、2ないし24時間の期間、指示された温度で真空オーブン中に置いた。処理並びにオーブンおよび容器からの取出しに続き、洗浄された薄片を大多量の蒸留水ですすぎ、乾燥オーブン中で約1時間乾燥させ、室温に冷却させ、重量減損または重量変化に基づきエッティング率を判定した。

40

## 【0035】

## 【表8】

表6

金属エッティング率(Å/分) 55°C(24時間調査)

組成物	Cuエッティング率	A1エッティング率
D	<1	>1,000
F	<1	>1,000

## 【0036】

50

## 【表9】

表7

金属エッティング率(Å/分) 65°C (24時間調査)

組成物	Cuエッティング率	A1エッティング率
D	<1	>1,000
F	<1	>1,000
L	1	

## 【0037】

10

組成物中に存在する本発明の腐食阻害溶媒を有する利点を、様々な腐食阻害溶媒を利用する以下の実施例により、腐食阻害溶媒が存在しない比較実施例と共に、立証する。Cuエッティング率試験は前記と同様の方法で実行し、結果を表8に示す。

## 【0038】

## 【表10】

表8

Cuエッチング率(Å/時) 70-75°C (オープン温度) (24時間調査)

組成物成分の重量による割合	阻害剤の本体	阻害剤の重量%	Cuエッチング率(Å/時)
22:32 25%TMAH- DMSO	なし	0	220
22:16:16 25%TMAH- DMSO- 2-(メチルアミノ)エタノール	2-(メチルアミノ)エタノール	30	<10
22:16:16 25%TMAH- DMSO- N,N-ジメチレンエタノールアミン	N,N-ジメチレンエタノールアミン	30	<10
22:16:16 25%TMAH- DMSO- 3-(ジエチルアミノ)-1,2-プロパンジオール	3-(ジエチルアミノ)-1,2-プロパンジオール	30	<10
32:15:7 DMSO-25% TMAH-H <sub>2</sub> O	なし	0	220
16:15:7:16 DMSO-25% TMAH- H <sub>2</sub> O -トリエタノールアミン	トリエタノールアミン	30	<10
16:15:7:16 DMSO-25% TMAH- H <sub>2</sub> O -ジエタノールアミン	ジエタノールアミン	30	<10
16:15:7:16 DMSO-25% TMAH- H <sub>2</sub> O -モノエタノールアミン	モノエタノールアミン	30	<10
16:15:7:16 DMSO-25% TMAH- H <sub>2</sub> O -HEP	HEP	30	<10
24:15:7:8 DMSO-25% TMAH- H <sub>2</sub> O -トリエタノールアミン	トリエタノールアミン	15	<10
24:15:7:8 DMSO-25% TMAH- H <sub>2</sub> O -ジエタノールアミン	ジエタノールアミン	15	<10

## 【0039】

同様のCuエッチング率試験を、腐食阻害溶媒を含む、および含まない、TMAH、DMSOおよびH<sub>2</sub>O含有製剤で実行した。エッチング率データを表9に提示する。

## 【表 1 1】

表 9

Cu エッチング率 (Å/時) 70 - 75°C (オープン温度)

(24時間調査)

阻害剤の本体	阻害剤の重量 %	Cuエッチング率 (Å/時)
なし	0	140
2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール	30	<10
1-アミノ-2-プロパノール	30	<10
2-(2-アミノエトキシ)-エタノール	30	<10

10

## 【0040】

組成物中に存在する腐食阻害溶媒を有する、および有さない、SFLとTMAHの製剤で、他の系列のCuエッチング率試験を実行した。かかる試験のデータを表10に提示する。

## 【表 1 2】

表 10

20

Cu エッチング率 (Å/時) 70 - 75°C (オープン温度)

(24時間調査)

組成物成分の重量による割合	阻害剤の本体	阻害剤の重量%	Cuエッチング率(Å/時)
10:50 25%TMAH-SFL	なし	0	30
10:40:10 25%TMAH-SFL-TEA	TEA	17	<10

30

## 【0041】

以下の実施例は、アンモニウム塩基（例えば水酸化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )）と比較して、本発明の非アンモニウム強塩基（例えばTMAF）の、高感度低誘電体（水素シリセスキオキサン (HSQ) 型  $\text{FO}_{15}$  登録商標 流動酸化物など）との優れた適合性を立証する。試験方法は以下の通りである。誘電体薄膜で被覆されたウエーハーサンプルを磁気攪拌（攪拌速度 300 rpm）された湿式化学溶液に、続いてイソプロパノールに浸し、蒸留水ですすいだ。IR分析の前に窒素流でサンプルを乾燥させた。

## 【0042】

重水素化トリグリシン硫酸塩 (DTGS) 検出器を使用して、Nicolet 740 FTIR 分光計により透過IRスペクトルを得た。スペクトルを  $4 \text{ cm}^{-1}$  の解像度で捕捉し、32回のスキャンを平均した。フーリエ変換赤外 (FTIR) 分析は、HSQ誘電体の構造変化のモニタリング手段を提供する。典型的な堆積HSQ薄膜の赤外吸光バンドの割当 (assignment) は、以下の通りである。

40

## 【表13】

H S Q 誘電体の赤外吸光バンド割当

吸光周波数 (cm <sup>-1</sup> )	バンド割当
2,250	Si-H 伸縮
1,060-1,150	Si-O-Si 伸縮
830-875	H-Si-O 混成振動

## 【0043】

HSQ薄膜中のSi-H結合含量は、2,250 cm<sup>-1</sup>のSi-H吸光バンドのピーク面積を測定することにより判定できる。シリコンウエーハー本来の650-525 cm<sup>-1</sup>の吸光(Si-Siの格子様結合およびSi-C不純物に由来する)を内部標準/参照として使用して、良好な精度(相対的標準偏差: 2-5%)の定量的IR分析に至った。

## 【0044】

## 【表14】

表11

FOX-15 HSQ低κ誘電体との適合性

組成物成分の重量による割合	処理後に残っているSi-Hの% (FTIR測定による)	処理後に残っている薄膜の厚さ%
90:8:1:0.11; HEP-H <sub>2</sub> O-NH <sub>4</sub> OH-BT	20	96
90:8:2.86:0.11; HEP-H <sub>2</sub> O-TMAH-BT	92.5	100

薄膜のもとの厚さ: 4,500 Å

## 【0045】

以下の試験において、本発明の組成物の洗浄能力を例証する。試験では、以下のバイア構造、即ちフォトレジスト/炭素ドープ酸化物/シリコン窒化物/銅の、シリコン窒化物に穴があけられて銅を露出しているウエーハーを含むマイクロエレクトロニクス構造を、指示された温度と時間で洗浄液に浸し、水すぎ、乾燥させ、SEM検分により洗浄を判定した。結果を表12に示す。

## 【0046】

## 【表15】

表12

組成物および工程条件	洗浄性能
組成物F, 75°C, 40分	100% 清浄；全PR(バルクPRおよび硬化、重合した"バイア襟/フェンス")の除去
組成物D, 75°C, 20分	100% 清浄；全PR(バルクPRおよび硬化、重合した"バイア襟/フェンス")の除去
組成物B, 75°C, 40分	100% 清浄；全PR(バルクPRおよび硬化、重合した"バイア襟/フェンス")の除去

## 【0047】

同じ洗浄試験を、以下のライン構造、即ち、フォトレジスト/窒化タンタル/FSG/銅のウエーハーを含むマイクロエレクトロニクス基板に対して実行した。比較の目的で、

10

20

30

40

50

2つの先行技術の市販洗浄製品も試験した。洗浄結果を表13に記載する。

【表16】

表13

工程条件および組成物	洗浄性能	基板適合性
組成物 F, 75°C, 20分	100% 清浄；全PR（バルクPRおよび硬化、重合した“フェンス”）の除去	TaNおよびFSGに100%適合
EKC-265 <sup>登録商標</sup> , 75°C, 20分	清浄ではない；バルクPRを除去したが、硬化、重合した“フェンス”が残った	
ATMI ST-250, 30°C, 20分（フッ化物ベースのストリッパー）	清浄ではない；何も変化せず	

10

【0048】

同様の洗浄試験を、以下のバイア構造、即ち、フォトレジスト／炭素ドープ酸化物／窒化シリコン／銅の、シリコン窒化物に穴があけられず、銅が露出していないウエーハーを含むマイクロエレクトロニクス構造に対して実行した。結果を表14に記載する。

20

【表17】

表14

組成物および工程条件	洗浄性能
組成物 D, 70°C, 20分	100% 清浄；全PR（バルクPRおよび硬化、重合した“バイア襟／フェンス”）の除去

【0049】

同様の洗浄試験を、以下のバイア構造、即ち、pTEOS/Coral/SiN/Coral/SiN/銅のウエーハーを含むマイクロエレクトロニクス構造に対して実行した。結果を表15に記載する。

30

【表18】

表15

組成物および工程条件	洗浄性能	基板適合性
組成物 B, 65°C, 20分	100% 清浄；全残渣の除去	Cu金属、誘電体およびエッチング停止／境界層に適合

40

【0050】

前述の本発明の説明で、本発明に対してその精神と範囲を逸脱することなく改変を為し得ることを、当業者は理解するであろう。従って、本発明の範囲が、例示および記載された特定の実施態様に限定されることは企図されていない。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 01L 21/304 647A  
H 01L 21/304 647B  
H 01L 21/304 647Z

(74)代理人 100062144

弁理士 青山 葉

(72)発明者 チェン - ピン・シャーマン・シュ

アメリカ合衆国 07920 ニュージャージー州バスキング・リッジ、リンデン・ドライブ 95 番

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特開平07-297158 (JP, A)

特表2003-515254 (JP, A)

特表2002-515537 (JP, A)

特表2003-526111 (JP, A)

特表2000-503342 (JP, A)

特開2001-005201 (JP, A)

特開平10-289891 (JP, A)

特開平09-319098 (JP, A)

特開平11-316465 (JP, A)

国際公開第99/060448 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11D 3/26

C11D 3/42

C23G 1/18

C23G 5/036

H01L 21/304