



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월18일
(11) 등록번호 10-1009550
(24) 등록일자 2011년01월12일

(51) Int. Cl.

C11D 7/32 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7000268

(22) 출원일자(국제출원일자) 2002년07월08일

심사청구일자 2007년04월04일

(85) 번역문제출일자 2004년01월08일

(65) 공개번호 10-2004-0018438

(43) 공개일자 2004년03월03일

(86) 국제출원번호 PCT/US2002/021375

(87) 국제공개번호 WO 2003/006598

국제공개일자 2003년01월23일

(30) 우선권주장

60/304,036 2001년07월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

W01998016330 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

아반토르 퍼포먼스 머티리얼스, 인크.

미국 08865 뉴저지주 필립스버그 레드 스쿨 레인 222

(72) 발명자

허수치엔-핀서만

미합중국엔제이07920베스킹리드지리텐드라이브95

(74) 대리인

특허법인우린

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 고영수

(54) 기관과의 양립성이 향상된 무암모니아 알칼리마이크로일렉트로닉 세정 조성물

(57) 요약

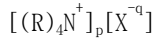
마이크로일렉트로닉 기관 세정용 무암모니아 세정 조성물, 구체적으로는 과민성 다공성 저유전율 및 고유전율 유전체와 구리 배선으로 특징되는 마이크로일렉트로닉 기관에 유용하며 그 양립성이 향상된 세정 조성물. 포토리지스트의 제거, 플라즈마 공정시 발생하는 유기물, 유기금속물질, 무기물로부터 발생하는 잔류물의 세정, 및 평탄화공정의 부산물의 세정용 세정 조성물. 상기 세정 조성물은 비친핵성, 양전하를 띤 반대이온을 포함하는 하나 이상의 무암모니아 발생강염기와 하나 이상의 부식방지제 화합물을 포함하며, 상기 부식방지제 화합물은 금속과 착화합물을 형성할 수 있는 적어도 두 개의 사이트를 구비한다.

특허청구의 범위

청구항 1

다공성 유전체, 저유전율 유전체 또는 고유전율 유전체 중 적어도 하나와 구리배선을 포함하는 패턴된 (Patterned) 마이크로 일렉트로닉 회로 기판의 세정이 가능한 세정 조성물에 있어서,

다음과 같은 화학식을 가지며,



이때 상기 R은 독립적으로 치환되거나 혹은 치환되지 않은 알킬기이고, X는 OH 또는 염 음이온이며, p 및 q는 서로 동일한 1에서 3의 정수인 것을 특징으로 하는 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 또는 그 염에 해당하고, 비친핵성, 양전하를 띤 반대이온을 포함하는 0.05에서 30중량%의 하나 이상의 무암모니아 발생 강염기와;

금속과 착화합물을 형성할 수 있는 적어도 두 개의 사이트를 갖고, 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 글리세롤(glycerol), 디에틸렌글리콜디메틸에테르 (diethylene glycol dimethyl ether), 트리에탄올아민(triethanolamine), N,N-디메틸에탄올아민(N,N-dimethylethanolamine), 1-(2-하이드록시에틸)-2-피롤리디논(1-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidinone), 4-(2-하이드록시에틸)모포린(4-(2-hydroxyethyl)morpholine), N-(2-하이드록시에틸)석신이미드(N-(2-hydroxyethyl)succinimide) 및 3-(디에틸아미노)-1,2-프로판디올(3-(diethylamino)-1,2-propandiol)으로 이루어진 그룹에서 선택된 0.5에서 99.95중량%의 하나 이상의 부식방지용매 성분과;

디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 술폴란(sulfolane, SFL) 및 디메틸 피페리돈(dimethyl piperidone)으로 이루어진 그룹에서 선택된 0 초과 95.45중량%의 적어도 하나의 유기 공-용매(co-solvent)와;

(에틸렌디니트릴로)테트라아세트산((ethylenedinitrilo)tetraacetic acid, EDTA), 부틸렌디아민테트라아세트산(butylenediaminetetraacetic acid), (1,2-시클로헥실렌디니트릴로)테트라아세트산((1,2-cyclohexylenedinitrilo)tetraacetic acid, CyDTA), 아미노포스포닉산(aminophosphonic acids)으로 구성된 그룹으로부터 선택된 0에서 5중량%의 금속 킬레이트제; 그리고

물을 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 마이크로 일렉트로닉 기판을 세정하기 위한 수성의 세정 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R은 탄소수 1에서 22인 알킬기이고, 상기 X는 OH인 것을 특징으로 하는 세정 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 R은 탄소수 1에서 6인 알킬기인 것을 특징으로 하는 세정 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 부식방지 용매는 트리에탄올아민(triethanolamine)인 것을 특징으로 하는 세정 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 세정 조성물은,

테트라메틸암모늄 하이드록사이드(tetramethylammonium hydroxide), 트리에탄올아민(triethanolamine), 트랜스-1,2-시클로헥산디아민 테트라아세트산(trans-1,2-cyclohexanediamine tetraacetic acid), 술폴란(sulfolane) 그리고 물을 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 세정 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 세정 조성물은,

테트라메틸암모늄 하이드록사이드(tetramethylammonium hydroxide), 디메틸 술폭사이드(dimethyl sulfoxide), 트리에탄올아민(triethanolamine) 그리고 물을 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 세정 조성물.

청구항 7

다공성 유전체, 저유전율 유전체 그리고 고유전율 유전체 중 적어도 하나와 구리배선을 포함하는 패턴된 마이크로 일렉트로닉 기판을 세정하는 방법에 있어서, 상기 방법은 기판을 세정하기에 충분한 시간 동안 제1항 내지 6항 중 어느 한 항에 의한 조성물을 포함하는 수성의 세정 조성물과 패턴된 기판을 접촉시키는 것을 포함하여 수행됨을 특징으로 하는 세정 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 마이크로일렉트로닉 기관 세정용 무암모니아 세정 조성물, 특히 과민성(sensitive) 저유전율(low- κ) 및 고유전율(high- κ) 유전체와 구리 배선으로 특징지어지는 마이크로일렉트로닉 기관에 유용하며 그 양립성이 향상된 세정 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 포토리지스트의 제거, 플라즈마 공정시 발생하는 유기물, 유기금속물질, 무기물로부터 발생하는 잔류물의 세정, 및 화학적 기계적 연마(CMP)와 같은 평탄화공정의 부산물과 평탄화 슬러리 잔류물의 첨가제의 세정에 상기 세정 조성물을 이용하는 것에 관한 것이다.

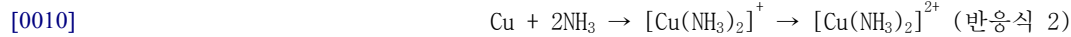
배경 기술

- [0002] 마이크로일렉트로닉 분야에서 많은 포토리지스트 박리제(stripper) 및 잔류물 제거제가 제조 공정라인 세정기의 하부 단계 또는 종말(back end)처리로서 사용되어 왔다. 제조공정에서 포토리지스트 박막이 웨이퍼 기판위에 증착되고 상기 박막상에 회로 배선이 투영된다. 베이킹(baking)을 거쳐 비중합된 리지스트는 포토리지스트 현상액으로 제거된다. 최종적으로 반응성 플라즈마 식각 가스 또는 화학적 식각액에 의하여 리지스트 하부 물질, 일반적으로는 유전체나 금속 물질 상에 이미지가 전사된다. 상기 식각 가스나 화학적 식각액은 기판 위의 포토리지스트로 보호되지 않는 영역을 선택적으로 침해한다. 플라즈마 에칭 과정의 결과로 포토리지스트, 에칭 가스 및 식각된 부산물이 기판 상의 식각된 개구부의 측벽 주위나 측벽상에 잔류물로서 남게 된다.
- [0003] 더불어, 에칭 단계의 종료 후에는 리지스트 마스크가 웨이퍼의 보호 영역으로부터 제거되어야만 최종 마무리 과정을 수행할 수 있다. 이것은 플라즈마 애싱(ashing) 단계에서 적절한 플라즈마 애싱 가스 또는 습윤성 화학적 박리제를 사용하여 수행된다. 이와 같은 리지스트 마스크 물질을 금속 회로의 부식, 분해 또는 불명확화(dulling) 등의 나쁜 영향 없이 제거할 수 있는 적절한 세정제 조성물을 개발하는 것은 해결과제로 대두되어 왔다.
- [0004] 마이크로일렉트로닉 제조 집적도가 증가하고 마이크로일렉트로닉 디바이스의 패턴 크기가 줄어들어 따라, 종래 기술에서 구리 배선, 저유전율 및 고유전율 유전체를 채용하는 것이 점차적으로 일반화되었다. 이러한 물질들은 수용가능한 세정제 조성물의 개발이라는 부가적인 과제를 안고왔다. 많은 제조기술에서 Al/SiO₂ 또는 Al(Cu)/SiO₂ 구조를 포함하는 "전통적인" 혹은 "종래의" 반도체 디바이스용으로 이미 개발되어 왔던 조성물들은 구리 배선된 저유전율 또는 고유전율 유전체 구조와 더불어 사용될 수 없다. 예를 들어, 하이드록실아민계(hydroxylamine based) 박리제 또는 잔류물 제거제 조성물은 Al 배선 구조를 갖는 디바이스의 세정에는 성공적으로 사용되지만 구리 배선 구조에는 실제로 적절하지 못하다. 이와 유사한 이유로, 많은 구리 배선된/저유전율 박리제는 조성물이 상당히 조정되지 않는한 Al 배선된 디바이스용으로 적절하지 않다.
- [0005] 에치 및/또는 애쉬 공정 후에 이와 같은 에치 및/또는 애쉬 잔류물의 제거가 해결과제로 대두되어 왔다. 이러한 잔류물을 완전히 제거하거나 중화시키지 못하게 되면 수분의 흡입 및 금속 구조에 부식을 야기하는 바람직하지 못한 물질이 형성되는 결과를 가져온다. 회로 물질들이 상기 바람직하지 못한 물질에 의해 부식되고 회로 배선의 단락이 발생하며 전기저항의 불필요한 증가를 야기한다.
- [0006] 현재의 종말 세정제는 과민성 유전체 및 금속 배선과의 양립성이 완전히 수용불가능한 것에서부터 최저 조건을 만족시키는 것에 이르기까지 넓은 범위를 보이고 있다. 많은 현용 박리제 또는 잔류물 세정제는 다공성이며 저유전율 및 고유전율 유전체와 구리 배선과 같은 개선된 상호 연결물질들에 적합하지 않다. 더불어 통상적으로 사용되어온 알칼리 세정액은 다공성 및 저유전율 및 고유전율 유전체 및/또는 구리 배선에 대하여 과도하게 침식성을 갖고 있다. 뿐만 아니라 이러한 많은 알칼리 세정 조성물은 특히 높은 pH 범위 및 높은 공정온도하에서 생산 안정성이 떨어지는 유기용매를 포함한다.

발명의 상세한 설명

- [0007] 따라서, 효과적인 세정제이면서 포토리지스트의 제거 및 플라즈마 처리시 발생하는 유기물, 유기금속물질, 무기물로부터 플라즈마 애쉬 잔류물의 세정에 적합한 종말 세정처리용 마이크로일렉트로닉 세정 조성물이 필요하게 되었다. 본 발명은 다공성 및 저유전율 및 고유전율 유전체와 같은 개선된 연결물질 및 구리 배선과 양립성이 우수하면서 포토리지스트 제거, 반도체 표면 및 구조상에 남아있는 잔류물의 처리/세정에 효과적인 조성물에 관한 것이다.
- [0008] 암모니아(NH₃) 및 수산화암모늄이나 기타 다른 염 등과 같은 암모니아유도염(NH₄X, 여기서 X는 OH, 탄산염 등)은 착화합물을 형성함으로써 구리와 같은 금속을 분해/부식시킬 수 있다고 알려져 왔다. 따라서, 저유전율(예를 들어 ϵ_k 값이 3 이하) 또는 고유전율(예를 들어 ϵ_k 값이 20 이상) 유전체 및 구리 배선과의 양립성이 요구되는 경우에는 반도체 세정제 배합에 있어서 상기 물질들은 잘 선택되지 않았다. 이들 화합물들은 평형반응(equilibrium process)을 통해 암모니아를 배출한다. 암모니아는 구리 등과 같은 금속과 더불어 착화합물을 형성하여 아래의 식에 따른 반응을 통해 금속을 부식/분해하는 결과를 가져온다.

- [0009]
$$NH_4X \leftrightarrow NH_3 + HX \text{ (반응식 1)}$$



[0011] 반응식 1에 나타난 평형반응을 통하여, 특히 아민 및 알카놀아민과 같은 다른 염기들이 첨가되는 경우에는, 수산화암모늄 및 암모늄염이 핵친화성 금속-킬레이트 암모니아(NH_3)를 생성하게 된다. 산소의 존재하에서 구리와 같은 금속은 반응식 2에 나타난 바와 같이 암모니아와 착화합물 형성을 통해 분해/부식될 수 있다. 그러한 착화합물은 상기 평형반응(반응식 1)을 더욱더 오른 쪽 반응으로 이동시켜 더 많은 암모니아를 생성해내고 더 심하게 금속의 분해/부식을 가져오게 된다.

[0012] 일반적으로 과민성 저유전율 유전체는 강알칼리 상태에서 품질이 심각하게 떨어지게 된다. 암모니아 및 암모니아유도염은 또한 하이드로젠 실세퀴옥산(hydrogen silsequioxane, HSQ) 및 메틸 실세퀴옥산(methyl silsequioxane, MSQ) 등과 같은 과민성 유전체와의 양립성이 좋지 못하다. 게다가 상기 물질들은 암모니아 및/또는 기타 친핵성물질들을 공급하여 과민성 유전체의 반응/분해를 가져온다.

[0013] 적어도 하나의 부식 방지제를 포함하는 용매에 비친핵성, 양전하를 띤 반대이온(테트라알킬암모늄과 같은)을 포함하며 암모니아를 발생시키지 않는 강염기 알칼리 세정 배합물은 과민성 다공성 저유전율 및 고유전율 유전체와 구리 배선에 대한 매우 향상된 양립성을 보여주는 것을 확인하였다. 상기 바람직한 용매 매트릭스는 입체장애(steric hindrance) 효과 및/또는 (수산화이온과 같은 친핵성물질에 대하여) 친핵성 반응에 대해 낮은 반응성 또는 비반응성으로 인하여 강염기 조건에 친화적이지 않다. 상기 조성물에 원치않는 핵친화성물질의 존재에 기인하여 향상된 유전체 양립성을 부분적으로 얻는다. 구리 배선과의 양호한 양립성은 특정의 구리-양립가능한 즉 "부식 방지" 용제를 선택적으로 사용하여 얻는다. 이러한 성분들은 반수용성(semi-aqueous)에서 실질적으로 비수용성(유기용매에 기초한) 세정 용액 또는 슬러리로 배합될 수 있다.

실시예

[0014] 본 발명의 종말 세정 조성물은 비친핵성, 양전하를 띤 반대이온을 포함하며 암모니아를 발생시키지 않는(non-ammonium producing) 하나 이상의 적당한 강염기 및 강염기 조건에서 안정한 금속 부식방지제를 갖는 하나 이상의 적절한 용매를 포함하여 구성된다. 본 발명의 세정 조성물에 사용되는 비친핵성, 양전하를 띤 반대이온을 포함하며 암모니아를 발생시키지 않는 강염기 중에는 다음의 식 $[(\text{R})_4\text{N}^+]_p [\text{X}^-]_q$ 으로 표현되는 앞서 언급된 테트라알킬암모늄 수산화물 또는 염이 포함될 수 있는데, 여기서, R은 독립적으로 치환되거나 혹은 치환되지 않은 알킬기이며, 바람직하게는 탄소수 1에서 22, 더욱 바람직하게는 탄소수 1에서 6인 알킬기이고 ($\text{R} \neq \text{H}$); $\text{X} = \text{OH}$ 또는 카보네이트 등과 같은 적절한 염 음이온이며; p 및 q는 동일하며 1에서 3의 정수이다. 적절한 강염기는 또한 KOH 및 NaOH를 포함한다. 비친핵성, 양전하를 띤 반대이온을 포함하며 암모니아를 발생시키지 않는 강염기를 포함하는 세정 조성물은 다공성 저유전율 유전체와 구리 배선에 대하여 매우 향상된 양립성을 보여준다. 무암모니아 테트라알킬암모늄 하이드록사이드(TAAH)는 매우 큰 강염기이지만, 암모늄 하이드록사이드 세정 조성물과 비교할 때 놀랍게도 다공성 및 저유전율 유전체와의 향상된 양립성을 가져오는 것으로 밝혀졌다. 특히, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 및 콜린 하이드록사이드 등이 바람직하다.

[0015] 금속 부식을 제어하거나 방지하려는 이전의 시도들은 pH의 신중한 조절 및/또는 벤조트리아졸과 같은 부식방지 화합물을 중량비 2% 미만인 비교적 적은 농도로 사용하는 것인 반면, 본 발명의 세정 조성물은 하나 이상의 '부식방지제', 즉 금속과 착화합물을 형성할 수 있는 적어도 두 사이트를 갖는 용매 화합물을 사용할 때 기대치 못했던 구리 금속 부식 제어의 현저한 향상을 가져올 수 있다.

[0016] 그러한 바람직한 부식방지제는 금속과 착화합물을 형성할 수 있는 둘 이상의 사이트를 가지며 다음과 같은 두 일반식중의 어느 하나로 표현된다:



[0018] 또는



[0020] 여기서, W와 Y는 각각 $=\text{O}$, $-\text{OR}$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{R}$, $-\text{S}$, $-\text{S}(\text{O})-\text{R}$, $-\text{SR}$, $-\text{S}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$, $-\text{S}(\text{O})_2-\text{R}$, $-\text{S}(\text{O})_2$, $-\text{N}$, $-\text{NH}-\text{R}$, $-\text{NR}_1\text{R}_2$, $-\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$, $-\text{NR}_1-\text{C}(\text{O})-\text{R}_2$, $-\text{P}(\text{O})$, $-\text{P}(\text{O})-\text{OR}$ 및 $-\text{P}(\text{O})-(\text{OR})_2$ 로부터 독립적으로 선택되며; X는 알킬렌, 시클로알킬렌 또는 O, S, N 및 P로부터 선택되는 원자를 하나 이상 포함하는

시클로알킬렌, 및 아릴렌 또는 O, S, N 및 P로부터 선택되는 원자를 하나 이상 포함하는 아릴렌 중에서 선택되며; R, R₁ 및 R₂는 각각 수소, 알킬기, 시클로알킬기 또는 O, S, N 및 P로부터 선택되는 원자를 하나 이상 포함하는 시클로알킬기, 및 아릴기 또는 O, S, N 및 P로부터 선택되는 원자를 하나 이상 포함하는 아릴기 중에서 독립적으로 선택되며; n₁ 및 n₂는 각각 0에서 6 사이의 독립적인 정수이며; z는 X가 알킬렌, 시클로알킬렌 또는 아릴렌인 경우는 1에서 6사이의 정수이고; X가 O, S, N 및 P로부터 선택되는 원자를 하나 이상 포함하는 시클로알킬렌 또는 O, S, N 및 P로부터 선택되는 원자를 하나 이상 포함하는 아릴렌이면 z는 0에서 5 사이의 정수이고; T는 -O, -S, -N, 및 -P에서 선택되며; Z는 수소, -OR₅, -N(R₅)₂, 및 -SR₅로부터 선택되며; 각각의 R₃, R₄, R₅는 수소, 알킬기, 시클로알킬기 또는 O, S, N 및 P로부터 선택되는 원자를 하나 이상 포함하는 시클로알킬기, 및 아릴기 또는 O, S, N 및 P로부터 선택되는 원자를 하나 이상 포함하는 아릴기 중에서 독립적으로 선택되며; m은 0에서 6 사이의 정수이며, y는 1에서 6사이의 정수이다.

[0021] 상기 알킬 및 알킬렌의 정의에 있어서, 탄소수는 1에서 6, 바람직하게는 1에서 3이 적당하며, 시클로알킬 및 시클로알킬렌은 탄소수가 3에서 6, 아릴 및 아릴렌은 탄소수 3에서 14, 바람직하게는 3에서 10이 적당하다. 알킬로는 메틸, 에틸 또는 프로필이 바람직하고; 알킬렌으로는 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌이 바람직하고; 아릴로는 페닐이 바람직하고; 아릴렌으로는 페닐렌이 바람직하다; 여기에 치환되는 시클로알킬로는 디옥실(dioxyl), 모포리닐(morpholinyl) 또는 피롤리디닐(pyrrolidinyl)이 바람직하며, 치환되는 아릴로는 피리디닐(pyridinyl)이 바람직하다.

[0022] 이러한 부식방지제의 적절한 예로는 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 글리세롤(glycerol), 디에틸렌글리콜디메틸에테르(diethylene glycol dimethyl ether), 모노에탄올아민(monoethanolamine), 디에탄올아민(diethanolamine), 트리에탄올아민(triethanolamine), N,N-디메틸에탄올아민(N,N-dimethylethanolamine), 1-(2-하이드록시에틸)-2-피롤리디논(1-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidinone), 4-(2-하이드록시에틸)모포린(4-(2-hydroxyethyl)morpholine), 2-(메틸아미노)에탄올(2-(methylamino)ethanol), 2-아미노-2-메틸-1-프로판올(2-amino-2-methyl-1-propanol), 1-아미노-2-프로판올(1-amino-2-propanol), 2-(2-아미노에톡시)-에탄올(2-(2-aminoethoxy)-ethanol), N-(2-하이드록시에틸)아세트아마이드(N-(2-hydroxyethyl)acetamide), N-(2-하이드록시에틸)석신이미드(N-(2-hydroxyethyl)succinimide) 및 3-(디에틸아미노)-1,2-프로판디올(3-(diethylamino)-1,2-propandiol) 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0023] 무암모니아 발생 강염기를 포함하는 본 발명의 세정 조성물은 수용성, 반수용성 또는 유기용매 기초 조성물로 배합될 수 있다. 비친핵성이며 양전하를 띤 반대이온을 포함하는 상기 무암모니아 발생 강염기는 오직 부식방지제와 함께 사용되거나 또는 다른 안정한 용매와 조합하여 사용될 수 있으며, 바람직하게는 강염기에 친화적이지 않고(resistant) 비장애적(unhindered) 핵친화성물질을 포함하지 않는 하나 이상의 극성 유기 용매, 예를 들어 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 술폴란(sulfolane, SFL) 및 디메틸 피페리돈(dimethyl piperidone) 등을 포함하여 사용될 수 있다. 상기 세정 조성물은 또한 선택적으로 유기산 또는 무기산, 바람직하게는 약유기산 또는 약무기산, 장애적(hindered) 아민, 장애적 알칸올아민, 및 장애적 하이드록실아민을 포함할 수 있다. 상기 세정 조성물은 또한 다른 부식방지제를 포함할 수 있는데, 예를 들어 벤조트리아졸(benzotriazole), 및 2 이상의 OH기 또는 OR기를 포함하는 아릴 화합물, 여기서 R은 카테콜(catechol), 파이로갈롤(pyrogallol), 레졸시놀(resorcinol) 등과 같은 알킬 또는 아릴이다.

[0024] 상기 세정 조성물은 또한 계면활성제, 예를 들어 디메틸헥시놀(dimethyl hexynol)(Surfynol-61), 에톡시레이티드 테트라메틸 디시네디올(ethoxylated tetramethyl decynediol)(Surfynol-465), 폴리테트라플루오로에틸렌 세톡시프로필베타인(polytetrafluoroethylene cetoxypropylbetaine) (Zonyl FSK), (Zonyl FSH) 등을 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 조성물에는 적절한 무금속이온 실리케이트가 사용될 수 있다. 상기 실리케이트는 4가(quaternary) 암모늄 실리케이트, 예를 들어 테트라알킬 암모늄 실리케이트(알킬 또는 알콕시 그룹에 탄소수 1에서 4인 알킬 그룹이 있는 하이드록시- 및 알콕시-를 포함하는)가 바람직하다. 가장 바람직한 무금속이온 실리케이트 성분은 테트라메틸 암모늄 실리케이트이다. 본 발명에서 또 다른 무금속이온 실리케이트로는 고 알칼리 세정제에 다음의 물질중 하나 이상을 분해하여 동시(in-situ) 생성될 수 있다. 세정제에서 실리케이트를 생성해내는 적절한 무금속이온 물질로는 고상 실리콘 웨이퍼, 규산, 콜로이드상 실리카, 폼드실리카(fumed silica), 또는 기타 적절한 형태의 실리콘 또는 실리카 등이 있다. 소듐 메타실리케이트와 같은 금속 실리케이트도 사용될 수 있었지만, 집적회로상의 금속오염이라는 악영향 때문에 추천할만하지는 않다. 상기 실리케이트들은 본 발명의 조성물 내에서 약 0에서 10중량%, 바람직하게는 약 0.1에서 5중량%의 함량으로 존재할 수 있다.

- [0026] 본 발명의 조성물은 또한 적절한 금속 킬레이트제와 배합되어 용액속에 금속을 보유하는 능력을 증가시키고 웨이퍼 기판 상의 금속 잔류물의 분해를 향상시킬 수 있다. 상기 킬레이트제는 본 발명의 조성물 내에 보통 약 0에서 5중량%, 바람직하게는 0.1에서 2중량%의 함량으로 존재한다. 상기 목적으로 사용되는 킬레이트 물질의 전형적인 예로는 다음의 유기산 및 그 이성질체와 염이 있다: (에틸렌디니트릴로)테트라아세트산((ethylenedinitrilo)tetraacetic acid, EDTA), 부틸렌디아민테트라아세트산(butylenediaminetetraacetic acid), (1,2-시클로헥실렌디니트릴로)테트라아세트산((1,2-cyclohexylenedinitrilo)tetraacetic acid, CyDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(diethylenetriaminepentaacetic acid, DETPA), 에틸렌디아민테트라프로피온산(ethylenediaminetetrapropionic acid), (하이드록시에틸)에틸렌디아민트리아세트산((hydroxyethyl)ethylenediaminetriacetic acid, HEDTA), N,N,N',N'-에틸렌디아민테트라(메틸렌포스포닉)산(N,N,N',N'-ethylenediaminetetra (methylenephosphonic) acid, EDTMP), 트리에틸렌테트라아민헥사아세트산(triethylenetetraminehexaacetic acid, TTHA), 1,3-디아미노-2-하이드록시프로판-N,N,N',N'-테트라아세트산(1,3-diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid, DHPTA), 메틸이미노디아세트산(methyliminodiacetic acid), 프로필렌디아민테트라아세트산(propylenediaminetetraacetic acid), 니트로로트리아세트산(nitrolotriacetic acid, NTA), 시트르산(citric acid), 타르타르산(tartaric acid), 글루코닉산(gluconic acid), 사카린산(saccharic acid), 글리세르산(glyceric acid), 옥살산(oxalic acid), 프탈산(phthalic acid), 말산(maleic acid), 만델산(mandelic acid), 말론산(malonic acid), 락산(lactic acid), 살리실산(salicylic acid), 카테콜산(catechol acid), 갈릭산(galic acid), 프로필갈레이트(propyl gallate), 파이로갈롤(pyrogallol), 8-하이드록시퀴놀린(8-hydroxyquinoline) 및 시스테인(cysteine). 바람직한 킬레이트제는 EDTA, CyDTA 와 같은 아미노카르복실산과 EDTMP와 같은 아미노포스포닉산이다.
- [0027] 상기 세정 조성물은 또한 선택적으로 불화물 화합물, 예를 들어 테트라메틸암모늄플루오라이드(tetramethylammonium fluoride), 테트라부틸암모늄플루오라이드(tetrabutylammonium fluoride), 암모늄플루오라이드(ammonium fluoride) 등을 포함할 수 있다. 다른 적절한 불화물로는 예를 들어 플루오로보레이트(fluoroborates), 테트라부틸암모늄 플루오로보레이트(tetrabutylammonium fluoroborates), 알루미늄 헥사플루오라이드(aluminium hexafluorides), 안티모니 플루오라이드(antimony fluorides) 등이다. 상기 불화물 성분은 0에서 10중량%, 바람직하게는 약 0.1에서 5중량%의 함량으로 존재한다.
- [0028] 따라서, 넓은 범위의 공정/처리 pH 및 온도로 포토리지스트, 포스트 플라즈마 에치/에시 잔류물, 회생적인 광흡수물질 및 비반사성 코팅물질(ARC)의 효과적인 제거 및 세정을 할 수 있다. 이와 같은 타입의 배합물중 일부는 탄탈륨(Ta) 또는 탄탈륨나이트라이드 장벽층 및 탄탈륨옥사이드 등과 같이 구조상에 탄탈륨을 포함하는 세정이 매우 어려운 샘플들에 특히 효과적임이 확인되었다.
- [0029] 본 발명의 세정 조성물은 약 0.05에서 30중량%의 무암모니아 발생 강염기; 약 0.5에서 99.95중량%의 부식방지제 성분; 약 0에서 95.45중량%의 물 또는 기타 유기 공-용매(co-solvent); 약 0에서 40중량%의 입체장애적 아민, 알칸올아민 또는 하이드록실아민; 약 0에서 40중량%의 유기 또는 무기 산; 벤조트리아졸, 카테콜 등과 같은 약 0에서 40중량%의 금속 부식방지 화합물; 약 0에서 5중량%의 계면활성제; 약 0에서 10중량%의 실리케이트; 약 0에서 5중량%의 금속 킬레이트제; 및 약 0에서 10중량%의 불화물 화합물을 포함하여 구성된다.
- [0030] 이하에서 아래의 물질에 대하여 다음과 같은 약어를 사용한다.
- [0031] HEP = 1-(2-하이드록시에틸)-2-피롤리디논(1-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidinone)
- [0032] TMAH = 25% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(tetramethylammonium hydroxide)
- [0033] BT = 벤조트리아졸(benzotriazole)
- [0034] DMSO = 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide)
- [0035] TEA = 트리에탄올아민(triethanolamine)
- [0036] CyDTA = 트랜스-1,2-시클로헥산디아민 테트라아세트산(trans-1,2-cyclohexanediamine tetraacetic acid)
- [0037] SFL = 술폴란(sulfolane)
- [0038] EG = 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)

- [0039] CAT = 카테콜(catechol)
- [0040] DMPD = 디메틸피페리돈(dimethyl piperidone)
- [0041] TMAF = 25% 테트라메틸암모늄 플루오라이드(tetramethylammonium fluoride)
- [0042] BSA = 벤젠술폰산(benzenesulfonic acid)
- [0043] TMS = 10% 테트라메틸암모늄 실리케이트(tetramethylammonium silicate)

[0044] 이들 물질의 배합을 각 성분의 함량을 중량부로 표시하여 다음의 표 1A, 1B 및 1C에 나타내었다.

[0045] [표 1A]

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

[0060] [표 1B]

조성				
성분	I	J	K	L
HEP				
H ₂ O	54	54	32	32
TMAH	45	36	4	16
BT				
DMSO				
TEA	36	36	16	15
CyDTA			0.4	
SFL				
EG	54	54	48	

[0072]	CAT			6				
[0073]	EDTMP	0.36	0.36		0.4			
[0074]	DMPD				16			

[0075] 표 1C에서는 표 1A의 조성 D 및 F에 선택적으로 추가된 성분을 포함하는 변형된 조성이 제시되어 있다.

[0076] [표 1C]

[0077]		조성						
[0078]	성분	M	N	O	P	Q	R	S
[0079]	조성 D	100	100	100				100
[0080]	조성 F				100	100	100	
[0081]	TMAF	2.5			2.5			
[0082]	TMAH		2			2		2
[0083]	H ₂ O				10	10	10	
[0084]	BSA			2			2	
[0085]	H ₂ SO ₄		0.5			0.5		0.5
[0086]	TMAS							1

[0087] 표 1A의 조성 D 및 F와 표 1C의 조성 M 내지 S에 대해서 각종 유전체에 대한 상호연결 유전물(ILD) 식각율을 다음의 테스트 방법에 의하여 평가하였다.

[0088] 웨이퍼 시편의 막두께는 러돌프 인터페로미터(Rudolph Interferometer)를 사용하여 측정한다. 상기 웨이퍼 시편(실리콘 웨이퍼 상에 증착된 ILD물질이 구비됨)을 지정된 세정 조성물에 지시된 온도에서 30분 동안 담그고난 후, 탈이온수로 세척하고 질소 기류하에 건조하였다. 상기 처리 후 두께를 다시 측정하였고 그 처리에 따른 막두께 변화에 기초하여 식각율을 계산하였다. 그 결과는 표 2, 3, 4 및 5에 나타나 있다.

표 2

[0089] 유전체 식각율(Å/min) 45℃ (30분)

조성	CDO	Black Diamond	SiLK	Coral	FSG	TEOS	FOX-16	SiN
D	2	71	< 1	< 1	< 1	< 1	---	< 1
F	2	7	< 1	< 1	< 1	< 1	---	< 1

표 3

[0090] 유전체 식각율(Å/min) 55℃ (30분)

조성	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

표 4

[0091] 유전체 식각율(Å/min) 65℃ (30분)

조성	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

표 5

[0092] 유전체 식각율(Å/min) 70℃ (30분)

조성	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

[0093] 표 2, 3, 4 및 5에서 상기 유전체는 다음과 같다.

[0094] CDO = 탄소도핑산화물(carbon doped oxide);

[0095] Black Diamond™ = 탄소도핑산화물의 브랜드;

[0096] SiLK™ = 유기폴리머;

[0097] Coral™ = 탄소도핑산화물의 브랜드;

[0098] FSG = 불소함유실리케이트글래스(fluorinated silicate glass);

[0099] TEOS = 테트라에틸오소실리케이트(tetraethylorthosilicate);

[0100] Fox-16™ = 유동가능 산화물(flowable oxide (HSQ type)); 및

[0101] SiN = 실리콘질화물(silicon nitride).

[0102] 다음의 실시예는 본 발명의 조성물이 상대적으로 좋지 못한 Al 양립성에 비하여 우수한 Cu 양립성을 설명한다. 아래의 데이터는 표 1A의 조성 D 및 F와 표 1B의 조성 L에 대한 것이다.

[0103] 본 발명의 세정 조성물의 구리 및 알루미늄 식각율을 다음의 표 6 및 7의 식각율 데이터에 의하여 설명한다. 상기 식각율은 다음의 방법에 의하여 결정되었다. 대략 13×50 크기의 알루미늄 또는 구리 박편을 사용하였다. 상기 박편의 무게를 측정하였다. 상기 박편을 2-프로판올, 증류수 및 아세톤으로 세정한 후 건조 오븐에서 건조하였다. 그 다음 세정 및 건조된 박편을 예비가열된 본 발명의 세정 조성물이 담겨 두껍이 느슨하게 닫혀 있는 병에 넣고 지시된 온도에서 두시간에서 스물 네 시간 동안 진공 오븐에 놓아두었다. 상기 오븐 및 병에서의 처리 후 세정된 박편들을 충분한 양의 증류수로 씻어내고 건조 오븐에서 약 한시간 정도 건조한 다음 상온으로 냉각시켜 무게 감소 또는 무게 변화에 따른 식각율을 조사하였다.

표 6

[0104] 금속 식각율(Å/min) 55℃ (24시간)

조성	Cu 식각율	Al 식각율
D	< 1	> 1,000
F	< 1	> 1,000

표 7

[0105] 금속 식각율(Å/min) 65℃ (24시간)

조성	Cu 식각율	Al 식각율
D	< 1	> 1,000
F	< 1	> 1,000
L	1	

[0106] 조성물에 본 발명의 부식방지제를 포함하는 것의 이점을 다양한 부식방지제를 사용한 다음의 실시예를 통하여 부식방지제가 없는 두 비교예의 데이터와 함께 설명한다. 앞서 기술된 것과 동일한 방법으로 구리 식각율 테스트를 수행하여 그 결과를 표 8에 나타내었다.

표 8

[0107] 구리 식각율(Å/hour) 70 - 75℃ (오븐온도) (24시간)

조성물 성분의 중량부	부식방지제	함량 중량%	Cu 식각율(Å/hour)
22:32 25%TMAH-DMSO	없음	0	220
22:16:16 25%TMAH-DMSO-2-(메틸아미노)에탄올	2-(메틸아미노)에탄올	30	< 10
22:16:16 25%TMAH-DMSO-N,N-디메틸에탄올아민	N,N-디메틸에탄올아민	30	< 10
22:16:16 25%TMAH-DMSO-3-(디에틸아미노)-1,2-프로판디올	3-(디에틸아미노)-1,2-프로판디올	30	< 10
32:15:7 DMSO-25%TMAH-H ₂ O	없음	0	220
16:15:7:16 DMSO-25%TMAH-H ₂ O-트리에탄올아민	트리에탄올아민	30	< 10
16:15:7:16 DMSO-25%TMAH-H ₂ O-디에탄올아민	디에탄올아민	30	< 10
16:15:7:16 DMSO-25%TMAH-H ₂ O-모노에탄올아민	모노에탄올아민	30	< 10
16:15:7:16 DMSO-25%TMAH-H ₂ O-HEP	HEP	30	< 10
24:15:7:8 DMSO-25%TMAH-H ₂ O-트리에탄올아민	트리에탄올아민	15	< 10
24:15:7:8 DMSO-25%TMAH-H ₂ O-디에탄올아민	디에탄올아민	15	< 10
24:15:7:8 DMSO-25%TMAH-H ₂ O-모노에탄올아민	모노에탄올아민	15	< 10
24:15:7:8 DMSO-25%TMAH-H ₂ O-HEP	HEP	15	< 10

[0108] TMAH, DMSO 및 H₂O를 포함하는 배합에 대하여 부식방지제가 있고 없는 경우에 대해 동일한 구리 식각율 테스트를 수행하여 그 식각율 데이터를 표 9에 나타내었다.

표 9

[0109] 구리 식각율(Å/hour) 70 - 75℃ (오븐온도) (24시간)

부식방지제	합량 중량%	Cu 식각율(Å/hour)
없음	0	140
2-아미노-2-메틸-1-프로판올	30	< 10
1-아미노-2-프로판올	30	< 10
2-(2-아미노에톡시)-에탄올	30	< 10

[0110] SFL 및 TMAH 배합에 대하여 부식방지제가 있고 없는 경우에 대해 또 다른 구리 식각율 테스트를 수행하였다. 그 테스트 데이터를 표 10에 나타내었다.

표 10

[0111] 구리 식각율(Å/hour) 70 - 75℃ (오븐온도) (24시간)

조성물 성분의 중량부	부식방지제	합량 중량%	Cu 식각율(Å/hour)
10:50 25%TMAH-SLF	없음	0	30
10:40:10 25%TMAH-SLF-TEA	TEA	17	< 10

[0112] 다음의 실시예는 본 발명의 무암모니아 강염기, 예컨대 TMAH가, 암모늄 염기, 예컨대 암모늄 하이드록사이드(NH₄H)와 비교해 볼 때 하이드로젠 실세퀴옥산(HSQ) 타입 FOx-16™ 유동가능 산화물과 같은 과민성 저유전율 유전체와의 양립성이 월등함을 보여준다. 테스트 과정은 다음과 같다. 유전체 필름이 코팅된 웨이퍼 샘플을 자기적으로 교반되는(교반속도 300rpm) 습식 화학 용액에 담근 후, 이소프로판올 및 증류수로 세척하였다. 그 다음 상기 샘플을 질소 기류하에 건조하고나서 IR 분석을 하였다.

[0113] 중수소화된 트리글리신 설페이트(DTGS) 감지기를 사용한 Nicolet 740 FTIR 스펙트로미터로 투과 IR 스펙트럼을 얻었다. 스펙트럼은 4cm⁻¹의 분해능으로 얻었고 32 스캔에 대한 평균을 구하였다. 퓨리에변환적외선분광기(FTIR) 분석으로 HSQ 유전체의 구조변화를 모니터링하였다. 통상적으로 증착된 HSQ 필름의 적외선 흡수밴드 배열은 다음과 같다.

[0114] HSQ 유전체의 적외선 흡수밴드 배열

흡수 파장(cm ⁻¹)	밴드 배열
2,250	Si-H Stretch
1,060 - 1,150	Si-O-Si Stretch
830 - 875	H-Si-O hybrid vibration

[0116] HSQ 필름에서 Si-H 결합의 양은 2,250cm⁻¹에서 Si-H 흡수밴드의 피크 영역을 측정함으로써 결정할 수 있다. 내부의 표준/기준으로서(Si-Si 격자결합 및 Si-C 불순물로부터) 650-525cm⁻¹에서 실리콘 웨이퍼의 내재적인 흡수를 이용하면 매우 정확하게(상대표준편차: 2-5%) 정량적인 IR 분석을 할 수 있다.

표 11

[0117] FOx-15 HSQ 저유전율 유전체와의 양립성

조성물 성분의 중량부	처리후 잔류하는 Si-H % (FTIR 측정)	처리후 잔류하는 필름 두께 %
90:8:1:0.11; HEP-H ₂ O-NH ₄ OH-BT	20	96
90:8:2.66:0.11; HEP-H ₂ O-TMAH-BT	92.5	100

[0118] 최초 막 두께: 4,500 Å

[0119] 본 발명의 세정 조성물의 세정 능력을 다음의 테스트, 즉 포토리지스트/탄소도핑된 산화물/실리콘질화물/구리의 수직 구조를 가지며 상기 실리콘질화물은 펀치쓰루(punched through)되어 구리를 노출시키고 있는 웨이퍼로 구성되는 마이크로일렉트로닉 구조물을 지시된 온도와 시간에 대하여 세정 용액에 침투시키고, 그 다음 물로 세척한 후, 건조하여 SEM 조사로 세정 상태를 확인하는 방법을 통하여 설명한다. 그 결과는 다음의 표 12에 나타나 있다.

표 12

[0120]

조성 및 공정 조건	세정 능력
조성 F, 75℃, 40min	100%세정; 모든 PR 제거(벌크PR 및 경화된 고분자 "via collar/fence")
조성 D, 75℃, 20min	100%세정; 모든 PR 제거(벌크PR 및 경화된 고분자 "via collar/fence")
조성 B, 75℃, 40min	100%세정; 모든 PR 제거(벌크PR 및 경화된 고분자 "via collar/fence")

[0121] 포토리지스트/탄탈륨나이트라이드/FSG/구리의 수직 구조를 갖는 웨이퍼로 구성되는 마이크로일렉트로닉 기판에 대하여 동일한 세정 테스트를 수행하였다.

[0122] 그 세정 결과는 표 13에 나타나 있다.

표 13

[0123]

조성 및 공정 조건	세정 능력	기판과의 양립성
조성 F, 75℃, 20min	100%세정; 모든 PR 제거(벌크PR 및 경화된 고분자 "via fence")	Ta ₂ N ₅ 및 FSG와 100% 양립가능
EKC-265™, 75℃, 20min 표 1의 조성 B	세정되지 않음; 벌크PR 제거, 경화된 고분자 "fence"는 잔류	
ATMI ST-250, 35℃, 20min (불화물계 박리제)	세정되지 않음; 무변화	

[0124] 포토리지스트/탄소도핑된 산화물/실리콘질화물/구리의 수직 구조를 가지며 상기 실리콘질화물은 펀치쓰루(punched through)되어 있지 않은 웨이퍼로 구성되는 마이크로일렉트로닉 구조물에 대해 동일한 세정 테스트를 수행하였다. 그 결과는 표 14에 나타내었다.

표 14

[0125]

조성 및 공정 조건	세정 능력
조성 D, 70℃, 20min	100%세정; 모든 PR 제거(벌크PR 및 경화된 고분자 "via collar/fence")

[0126] pTEOS/Coral/SiN/Coral/SiN/Cu 구조의 웨이퍼로 구성되는 마이크로일렉트로닉 구조물에 대해 동일한 세정 테스트를 수행하였다. 그 결과는 표 15에 나타내었다.

표 15

[0127]

조성 및 공정 조건	세정 능력	기관과의 양립성
조성 B, 65℃, 20min	100%세정; 모든 PR 제거	구리 금속, 유전체 및 에치스톱 /장벽층과 양립가능

[0128]

이상과 같이 본 발명을 설명하였는 바, 본 발명의 본질과 범위를 벗어나지 않은 채 본 발명의 대한 개량이 가능함은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명의 범위는 앞서 설명된 특정 실시예에 한정되지 않을 것이다.