

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-541426  
(P2008-541426A)

(43) 公表日 平成20年11月20日(2008.11.20)

(51) Int.Cl.

H 0 1 L	2 1 / 3 0 4	(2 0 0 6 . 0 1)
C 1 1 D	7 / 5 0	(2 0 0 6 . 0 1)
C 1 1 D	7 / 1 6	(2 0 0 6 . 0 1)
C 1 1 D	3 / 4 3	(2 0 0 6 . 0 1)
C 1 1 D	3 / 3 6	(2 0 0 6 . 0 1)

F 1

H 0 1 L	2 1 / 3 0 4	6 4 7 A
C 1 1 D	7 / 5 0	
C 1 1 D	7 / 1 6	
C 1 1 D	3 / 4 3	
C 1 1 D	3 / 3 6	

テーマコード(参考)

2 H 0 9 6

4 H 0 0 3

5 F 1 5 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-510018 (P2008-510018)  
 (86) (22) 出願日 平成18年4月18日 (2006.4.18)  
 (85) 翻訳文提出日 平成19年10月31日 (2007.10.31)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/014466  
 (87) 国際公開番号 WO2006/121580  
 (87) 国際公開日 平成18年11月16日 (2006.11.16)  
 (31) 優先権主張番号 60/678,534  
 (32) 優先日 平成17年5月6日 (2005.5.6)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 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】エッチングおよび灰化後のフォトレジスト残渣およびバルクのフォトレジストを除去するための組成物

## (57) 【要約】

本発明は、マイクロエレクトロニクス基板を洗浄するための洗浄組成物を提供し、これは、本質的に完全にかかる基板を洗浄し、金属腐食を防止し、または本質的にそのような基板の金属元素の腐食をもたらさず、先行技術のアルカリ含有洗浄組成物で必要とされる洗浄時間と比較して、比較的短い洗浄時間および比較的低い温度でこれらを行うことができる。本発明は、マイクロエレクトロニクス基板を洗浄するための、マイクロエレクトロニクス基板の金属元素の有意な腐食をもたらさない、そのような洗浄組成物の使用方法も提供する。本発明の洗浄組成物は、(a)少なくとも1種の有機溶媒、(b)少なくとも1種の中和されていない無機リン含有酸、および(c)水を含む。本発明の洗浄組成物には、場合により、例えば界面活性剤、金属錯体化またはキレート化剤、腐食阻害剤などの他の成分が組成物中に存在してもよい。本発明の洗浄組成物は、無機リン含有酸成分を中和する有機アミン類、ヒドロキシルアミン類またはアンモニウム塩基などの他の強塩基が存在しないことを特徴とする。本発明の洗浄および残渣除去組成物は、アルミニウム、チタンおよびタンクステンを含有するマイクロエレクトロニクスの基板の洗浄に特に適する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

以下の成分：

- (a) 少なくとも 1 種の水溶性または水混和性有機溶媒、
- (b) 少なくとも 1 種の中和されていない無機リン含有酸、および、
- (c) 水

を含み、無機リン含有酸成分を中和する有機アミン、ヒドロキシルアミンおよび強塩基を含まない、マイクロエレクトロニクスの基板を洗浄するための組成物。

**【請求項 2】**

水混和性有機溶媒が、組成物の約 35 重量 % ないし約 95 重量 % を占め、有機溶媒成分の中和されていない無機リン含有酸成分に対する重量比が、約 3 : 1 ないし約 40 : 1 の範囲にある、請求項 1 に記載の組成物。 10

**【請求項 3】**

水が、組成物の重量に基づき、約 5 % ないし約 10 % の量で組成物中に存在する、請求項 2 に記載の組成物。

**【請求項 4】**

中和されていない無機リン含有酸が、亜リン酸 ( $H_3PO_3$ )、次亜リン酸 ( $H_3PO_2$ ) およびリン酸 ( $H_3PO_4$ ) からなる群から選択される酸を含む、請求項 1 に記載の組成物。 20

**【請求項 5】**

水溶性または水混和性有機溶媒成分が、N-メチルピロリジノン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコール、プロピレングリコールおよびジメチルアセトアミドからなる群から選択される、請求項 4 に記載の組成物。

**【請求項 6】**

中和されていない無機リン含有酸が、亜リン酸 ( $H_3PO_3$ )、次亜リン酸 ( $H_3PO_2$ ) およびリン酸 ( $H_3PO_4$ ) からなる群から選択される酸を含む、請求項 2 に記載の組成物。 30

**【請求項 7】**

水溶性または水混和性有機溶媒成分が、N-メチルピロリジノン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコール、プロピレングリコールおよびジメチルアセトアミドからなる群から選択される、請求項 6 に記載の組成物。 30

**【請求項 8】**

中和されていない無機リン含有酸が亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) を含む、請求項 6 に記載の組成物。

**【請求項 9】**

中和されていない無機リン含有酸が次亜リン酸 ( $H_3PO_2$ ) を含む、請求項 6 に記載の組成物。

**【請求項 10】**

さらに 1 - ヒドロキシエタン - 1,1, - ジホスホン酸を腐食阻害剤として含む、請求項 1 に記載の組成物。 40

**【請求項 11】**

マイクロエレクトロニクスの基板の洗浄方法であって、該基板は、フォトレジスト重合性物質、残渣および金属を含有し、該方法は、該基板を、洗浄組成物と、該基板を洗浄するのに十分な時間接触させることを含み、ここで、該洗浄組成物は、以下の成分：

- a . 少なくとも 1 種の水溶性または水混和性有機溶媒、
- b . 少なくとも 1 種の中和されていない無機リン含有酸、および、
- c . 水

を含み、該組成物は、無機リン含有酸成分を中和する有機アミン類、ヒドロキシルアミン類および強塩基を含まないものである、方法。

**【請求項 12】**

10

20

30

40

50

水混和性有機溶媒が、組成物の約35重量%ないし約95重量%を占め、有機溶媒成分の中和されていない無機リン含有酸成分に対する重量比が、約3:1ないし約40:1の範囲にある、請求項11に記載の方法。

**【請求項13】**

水が、組成物の重量に基づき、約5%ないし約10%の量で組成物中に存在する、請求項12に記載の方法。

**【請求項14】**

中和されていない無機リン含有酸が、亜リン酸( $H_3PO_3$ )、次亜リン酸( $H_3PO_2$ )およびリン酸( $H_3PO_4$ )からなる群から選択される酸を含む、請求項11に記載の方法。

10

**【請求項15】**

水溶性または水混和性有機溶媒成分が、N-メチルピロリジノン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコール、プロピレングリコールおよびジメチルアセトアミドからなる群から選択される、請求項14に記載の方法。

**【請求項16】**

中和されていない無機リン含有酸が、亜リン酸( $H_3PO_3$ )、次亜リン酸( $H_3PO_2$ )およびリン酸( $H_3PO_4$ )からなる群から選択される酸を含む、請求項12に記載の方法。

20

**【請求項17】**

水溶性または水混和性有機溶媒成分が、N-メチルピロリジノン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコール、プロピレングリコールおよびジメチルアセトアミドからなる群から選択される、請求項16に記載の方法。

**【請求項18】**

中和されていない無機リン含有酸が亜リン酸( $H_3PO_3$ )を含む、請求項16に記載の方法。

**【請求項19】**

中和されていない無機リン含有酸が次亜リン酸( $H_3PO_2$ )を含む、請求項16に記載の方法。

**【請求項20】**

さらに1-ヒドロキシエタン-1,1,-ジホスホン酸を腐食阻害剤として含む、請求項11に記載の方法。

30

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

**発明の分野**

本発明は、マイクロエレクトロニクスの基板、特にアルミニウムまたはチタン含有マイクロエレクトロニクス部品を洗浄するための方法およびエッティング後および/またはフォトレジスト灰化残渣の洗浄組成物に関する。本発明の組成物は、そのようなマイクロエレクトロニクスの基板を洗浄およびその後の水性すすぎに付す際に、金属の保護、即ち、腐食の阻害の増強を提供する。

40

**【背景技術】**

**【0002】**

**発明の背景**

多数のフォトレジスト剥離剤および残渣除去剤が、マイクロエレクトロニクス分野における製造ラインの下流またはバックエンドの洗浄剤としての使用のために提唱されてきた。製造工程において、フォトレジストの薄膜を基板物質に沈着させ、次いで回路設計を薄膜上で画像化する。ベーリングに続き、露光されたレジストをフォトレジスト現像剤で除去する。次いで、得られる画像を、プラズマエッティングガスまたは化学エッチャント溶液により、一般的には誘電体または金属である下層の物質に転写する。エッチャントガスまたは化学エッチャント溶液は、基板のフォトレジストに保護されていない領域を選択的に

50

攻撃する。プラズマエッティング工程の結果として、フォトレジストおよびエッティングされた物質の副産物が、基板およびフォトレジスト上のエッティングされた開口部（vias）の周囲または側壁に残渣として沈着する。

#### 【0003】

加えて、エッティング段階の終了に続き、次の工程操作を行えるように、基板の保護領域からレジストマスクを除去しなければならない。これは、プラズマ灰化段階において、適するプラズマ灰化ガスまたは湿式化学剥離剤の使用により達成できる。金属回路網に悪影響、例えば、腐食、エッティングまたは鈍化を与えずに、このレジストマスク物質の除去に適する洗浄組成物を見出すことには、課題が多いことも明らかになった。

#### 【0004】

マイクロエレクトロニクス構成の集積化レベルが高まるにつれて、そしてパターン化されたマイクロエレクトロニクスのデバイスの寸法が小さくなるにつれて、他の悪影響をもたらさずに適する剥離および洗浄特性をもたらす適当なフォトレジスト剥離および洗浄組成物を提供することはますます難しくなってきた。半導体およびフラットパネルディスプレイ（FPD）の分野では、フォトレジスト剥離、残渣除去および水によるすすぎに際する金属腐食の問題は、特にアルミニウム、チタンおよびタングステンおよび合金などの選択された金属の使用に伴う厳しい欠点である。

#### 【0005】

マイクロエレクトロニクスに適用するための典型的な残渣除去剤は、金属および誘電性攻撃または腐食を減らすことを試みて、典型的には極性有機溶媒中の有機アミン類またはヒドロキシリアルアミン類または他の強塩基と混和した極性有機溶媒を含むアルカリ含有組成物であり得る。アミン類、ヒドロキシリアルアミン類および他の強塩基は、溶媒混和物中でフォトレジストおよび残渣の除去の有効性を高めると示された。しかしながら、かかるアルカリ性灰化残渣除去製剤は、空気からの二酸化炭素の取込みを経験し、それは、殆どの場合、洗浄液の有効浴寿命を短縮する。さらに、これらのアルカリ性洗浄組成物は、比較的ゆっくりと作用し、基板が長時間高温で洗浄液中に維持されることを要する。さらに、このタイプの除去剤に続く水によるすすぎは、強アルカリ性水溶液を創成し得、それはパターン化された配線からのかなりの金属の、特にアルカリ性水性溶液中での腐食に非常に敏感であるアルミニウムの、損失を導き得る。これは、洗浄／剥離段階と水性のすすぎとの間に、中間すすぎを余儀なくさせる。典型的にはイソプロピルアルコールによるそのような中間すすぎは、製造工程に、望まれない時間、安全性の懸念、環境的結果および費用を追加する。

#### 【0006】

従って、マイクロエレクトロニクス基板からのエッティングおよび／または灰化残渣並びにバルクのフォトレジストの完全な除去を可能にするフォトレジストおよび残渣の剥離および洗浄組成物への要望、特に、有意な金属腐食をもたらさないそのような洗浄剤および残渣除去組成物への要望がある。

#### 【発明の開示】

#### 【0007】

##### 発明の要旨

本発明は、マイクロエレクトロニクス基板を洗浄するための洗浄組成物を提供し、これは、本質的に完全にかかる基板を洗浄し、金属腐食を防止し、または本質的にそのような基板の金属元素の腐食をもたらさず、先行技術のアルカリ含有洗浄組成物で必要とされる洗浄時間と比較して、比較的短い洗浄時間および比較的低い温度でこれらを行うことができる。本発明は、マイクロエレクトロニクス基板を洗浄するための、マイクロエレクトロニクス基板の金属元素の有意な腐食をもたらさない、そのような洗浄組成物の使用方法も提供する。本発明の洗浄組成物は、（a）少なくとも1種の水溶性または水混和性有機溶媒、（b）少なくとも1種の中和されていない無機リン含有酸、および（c）水を含む。本発明の洗浄組成物は、場合により、例えば界面活性剤、金属錯体化またはキレート化剤、腐食阻害剤などの他の成分の存在を組成物中に有してもよい。本発明の洗浄組成物は、

10

20

30

40

50

無機リン含有酸成分を中和する有機アミン類、ヒドロキシルアミン類またはアンモニウム塩基などの他の強塩基が存在しないことを特徴とする。本発明の洗浄および残渣除去組成物は、アルミニウム、チタンおよびタンクステンを含有するマイクロエレクトロニクスの基板の洗浄に特に適する。

#### 【 0 0 0 8 】

##### 発明の詳細な説明および好ましい実施態様

本発明は、マイクロエレクトロニクスの基板を洗浄するための洗浄組成物を提供し、これは、本質的に完全にかかる基板を洗浄し、金属腐食を防止し、または本質的にそのような基板の金属元素の腐食をもたらさない。本発明はまた、マイクロエレクトロニクスの基板の金属元素の有意な腐食をもたらさずにマイクロエレクトロニクスの基板を洗浄するための、かかる洗浄組成物の使用方法を提供する。本発明の洗浄組成物は、( a )少なくとも 1 種の有機溶媒、( b )少なくとも 1 種の中和されていない無機リン含有酸、および( c )水を含む。

#### 【 0 0 0 9 】

本発明の洗浄組成物は、1 種またはそれ以上の適する水溶性または水混和性有機溶媒を含有する。様々な有機溶媒の中で、適するのは、アルコール、ポリヒドロキシアルコール、例えば、グリセロール、グリコール、例えばプロピレンギリコールおよびジエチレングリコール、グリコールエーテル、例えば 2 - ( 2 - エトキシエトキシ ) エタノール ( カルビトール ) 、アルキル - ピロリジノン、例えば N - メチルピロリジノン ( N M P ) 、1 - ヒドロキシアルキル - 2 - ピロリジノン、例えば 1 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 2 - ピロリジノン ( H E P ) 、ジメチルホルムアミド ( D M F ) 、ジメチルアセトアミド ( D M A C ) 、スルホン、例えばスルホラン、およびスルホキシド、例えばジメチルスルホキシド ( D M S O ) である。有機溶媒は、好ましくは極性有機溶媒である。好ましい水溶性有機溶媒は、ジエチレングリコール、プロピレンギリコール、N - メチルピロリジノン、スルホラン、D M S O およびジメチルアセトアミドである。本発明の洗浄組成物は、1 種またはそれ以上の有機溶媒を、一般的には組成物の約 35 重量 % ないし約 95 重量 % 、好ましくは約 60 重量 % ないし約 90 重量 % 、より好ましくは約 75 重量 % ないし約 85 重量 % の量で含有する。

#### 【 0 0 1 0 】

本発明の洗浄組成物は、1 種またはそれ以上の中和されていない無機リン含有酸を含有する。任意の適する中和されていない無機リン含有酸を本発明の洗浄組成物で用い得る。かかる中和されていない無機リン含有酸の例には、亜リン酸 ( H<sub>3</sub> P O<sub>3</sub> ) 、次亜リン酸 ( H<sub>3</sub> P O<sub>2</sub> ) およびリン酸 ( H<sub>3</sub> P O<sub>4</sub> ) が含まれるが、これらに限定されない。洗浄組成物の中和されていない無機リン含有酸成分は、洗浄組成物中、有機溶媒成分の中和されていない無機リン含有酸成分に対する重量比が、約 3 : 1 ないし約 40 : 1 、好ましくは約 3 : 1 ないし約 20 : 1 、より好ましくは約 4 : 1 ないし約 10 : 1 であるような量で存在する。

#### 【 0 0 1 1 】

本発明の洗浄組成物の水成分は、組成物の約 3 重量 % ないし約 60 重量 % 、好ましくは約 5 重量 % ないし約 50 重量 % 、より好ましくは約 5 重量 % ないし約 10 重量 % の量で存在し得る。一般に、水成分は、中和されていない無機リン含有酸成分の一部として洗浄組成物に添加される。なぜなら、かかる酸は、通常は水含有溶液として利用可能であるからである。しかしながら、水は、酸成分とは別の成分として、または、それに追加して、添加してもよい。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明の組成物は、任意の適する水溶性の両性、非イオン性、陽イオン性または陰イオン性界面活性剤も含有し得る。界面活性剤の添加は、製剤の表面張力を低下させ、洗浄しようとする表面の潤滑を改善し、従って組成物の洗浄作用を改善する。界面活性剤は、さらなるアルミニウム腐食阻害が望ましいならば、アルミニウム腐食速度を下げるためにも添加し得る。さらに、界面活性剤の特性は、粒子の分散を補助し、より良好な洗浄を助長

10

20

30

40

50

し得る。任意の適する両性、陽イオン性または非イオン性界面活性剤を本発明の組成物で用い得る。特に適する界面活性剤の例には、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール(Surfynol-61)、エトキシリ化2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール(Surfynol-465)、ポリテトラフルオロエチレンセトキシプロピルベタイン(Zonyl FSK)、Zonyl FSH、Triton X-100、即ちオクチルフェノキシポリエトキシエタノールなどが含まれるが、これらに限定されない。界面活性剤は、一般的に、組成物の重量に基づき、0ないし約5wt%、好ましくは0.001ないし約3wt%の量で存在する。

#### 【0013】

本発明の洗浄組成物は、マイクロエレクトロニクスの洗浄組成物で用いられる腐食阻害剤および類似の非腐食性成分を含むがこれらに限定されない他の成分も、場合により含有できる。それらの化合物には、カテコール、レゾルシノール、没食子酸、没食子酸プロピル、ピロガロール、ヒドロキノン、ベンゾトリニアゾールの誘導体、および多官能性カルボン酸、例えばクエン酸、酒石酸、グルコン酸、糖酸、グリセリン酸、シュウ酸、フタル酸、マレイン酸、マンデル酸、マロン酸、乳酸およびサリチル酸が含まれ得る。

10

#### 【0014】

有機または無機キレート化または金属錯体化剤は必須ではないが、本発明の洗浄組成物に組み込まれると、例えば製品の安定性、洗浄、および腐食防止の改善などの実質的な利益を与える。適するキレート化または錯体化剤の例には、trans-1,2-シクロヘキサンジアミンテトラ酢酸(CyDTA)、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、ピロリン酸塩、アルキリデン-ニリン酸誘導体(例えば1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスフェート(HEDPA))が含まれるが、これらに限定されない。キレート化剤は、組成物の重量に基づき、0ないし約5wt%、好ましくは約0.1ないし約2wt%の量で組成物中に存在し得る。

20

#### 【0015】

本発明のある好ましい実施態様では、洗浄組成物は、次亜リン酸および水を、N-メチルピロリジノン、スルホラン、ジエチレングリコールおよびDMSOの1種またはそれ以上と共に含む。他の好ましい実施態様では、洗浄組成物は、亜リン酸および水を、N-メチルピロリジノン、スルホラン、ジエチレングリコールおよびDMSOの1種またはそれ以上と共に含む。

30

#### 【0016】

本発明の他の態様では、本発明は、マイクロエレクトロニクスの基板の洗浄方法を含み、その基板は、フォトレジスト重合性物質、灰化またはエッチング残渣などの残渣、および金属含有層を含有し、その方法は、その基板を、洗浄組成物と、基板を洗浄するのに十分な時間接触させることを含み、ここで、洗浄組成物は、以下の成分：

- a. 少なくとも1種の水溶性または水混和性有機溶媒、
- b. 少なくとも1種の中和されていない無機リン含有酸、および、
- c. 水

を含み、その組成物は、無機リン含有酸成分を中和する有機アミン類、ヒドロキシリアルアミン類および強塩基を含まないものである。本方法は、複数の金属層を含有するマイクロエレクトロニクスの基板、特にアルミニウム、チタンおよびタングステンの金属の存在を特徴とする基板の洗浄に、特に適する。

40

#### 【実施例】

#### 【0017】

本発明の組成物、マイクロエレクトロニクスの基板を洗浄するためのそれらの使用、およびそれらの非金属腐食特性は、以下の実施例により例示説明されるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0018】

以下の実施例および表中、以下の略号を用いる。

NMP = N-メチルピロリジノン

D EG = ディエチレングリコール

50

D M S O = ジメチルスルホキシド

P G = プロピレングリコール

D M A C = ジメチルアセトアミド

H P A = 次亜リン酸

P A = 亜リン酸

H E D P A = 1 - ヒドロキシエタン - 1 , 1 - ジホスホン酸

### 【 0 0 1 9 】

#### 実施例 1 - 7

本発明の組成物中に、フォトレジストで被覆し、露光し、現像し、ハードエッチングし、灰化して、一般的には低温で非常に洗浄しにくいチタンに富むビアを施した Al / Ti N (アルミニウム / 窒化チタン) 層を有する基板を浸すことにより、本発明の組成物をマイクロエレクトロニクスのデバイスを洗浄する能力について試験した。サンプルの基板を洗浄組成物に 45 ℃ で 10 分間浸し、続いて 1 分間 DI 水ですすいだ。表 1 の結果は、本発明の組成物の洗浄および比較的非腐食性の性質を立証する。

表 1

#### 【 表 1 】

組成物	溶媒	%	酸	%	% 水	% 洗浄	% エッチング
1	NMP	83.3	HPA	8.3	8.3	90	5
2	NMP	83.3	PA	8.3	8.3	70	20
3	DMSO	83.3	HPA	8.3	8.3	70	20
4	スルホラン	83.3	HPA	8.3	8.3	70	20
5	スルホラン	40	HPA	10	50	80	10
6	DEG	83.3	HPA	8.3	8.3	90	5
7	DEG	90	HPA	4.5	4.5	70	10

### 【 0 0 2 0 】

#### 実施例 8 - 1 7

本発明の組成物中に、フォトレジストで被覆し、露光し、現像し、ハードエッチングし、灰化して、一般的には実施例 1 - 7 のビアより洗浄し易い金属ラインを施した Al / Ti N 層を有する基板を浸すことにより、本発明の組成物をマイクロエレクトロニクスのデバイスを洗浄する能力について試験した。サンプルの基板を組成物に 65 ℃ で 20 分間浸し、続いて 1 分間 DI 水ですすいだ。表 2 の結果は、特に選択された添加物の存在下で、本発明の組成物の洗浄および比較的非腐食性の性質を立証する。

表 2

#### 【 表 2 】

組成物	溶媒	%	% HPA	% 水	% HEDPA	洗浄	エッチング
8	DMSO	77	3.8	10	9.2	100%	0%
9	DMSO	83	4.2	7.8	5	100%	10%
10	NMP	86	2.2	6.6	5.2	90%	0%
11	NMP	77	3.8	10	9.2	100%	10%
12	NMP	86	4.3	7.1	2.6	100%	50%
13	NMP	83	4.2	7.8	5	100%	20%
14	PG	83	4.2	7.8	5	100%	20%
15	DMAC	71.4	7.1	13	8.5	100%	20%
16	DMAC	90.1	2.3	4.9	2.7	70%	20%
17	DMSO	77	3.8(PA)	10	9.2	100%	0%

### 【 0 0 2 1 】

特定の実施態様を参照して本発明を説明したが、本明細書で開示された発明概念の精神

10

20

30

40

50

および範囲から逸脱せずに、変更、改変および変形を成し得ることが理解されよう。従つて、添付の特許請求の範囲の精神および範囲の内にある、全てのそのような変更、改変および変形を含むことを意図している。

【手続補正書】

【提出日】平成19年11月13日(2007.11.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の成分：

- (a) 少なくとも1種の水溶性または水混和性有機溶媒、
- (b) 少なくとも1種の中和されていない無機リン含有酸、および、
- (c) 水

並びに、場合により、

- (d) 少なくとも1種の界面活性剤、
- (e) 少なくとも1種の腐食阻害剤、および、
- (f) 少なくとも1種の金属キレート化または錯体化剤、

からなり、無機リン含有酸成分を中和する有機アミン、ヒドロキシルアミンおよび強塩基を含まない、マイクロエレクトロニクスの基板を洗浄するための組成物。

【請求項2】

水混和性有機溶媒が、本質的に組成物の約35重量%ないし約95重量%を占め、有機溶媒成分の中和されていない無機リン含有酸成分に対する重量比が、約3：1ないし約40：1の範囲にある、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

水が、組成物の重量に基づき、約5%ないし約10%の量で組成物中に存在する、請求項2に記載の組成物。

【請求項4】

中和されていない無機リン含有酸が、亜リン酸( $H_3PO_3$ )、次亜リン酸( $H_3PO_2$ )およびリン酸( $H_3PO_4$ )からなる群から選択される酸を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】

水溶性または水混和性有機溶媒成分が、N-メチルピロリジノン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコール、プロピレングリコールおよびジメチルアセトアミドからなる群から選択される、請求項4に記載の組成物。

【請求項6】

中和されていない無機リン含有酸が、亜リン酸( $H_3PO_3$ )、次亜リン酸( $H_3PO_2$ )およびリン酸( $H_3PO_4$ )からなる群から選択される酸を含む、請求項2に記載の組成物。

【請求項7】

水溶性または水混和性有機溶媒成分が、N-メチルピロリジノン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコール、プロピレングリコールおよびジメチルアセトアミドからなる群から選択される、請求項6に記載の組成物。

【請求項8】

中和されていない無機リン含有酸が亜リン酸( $H_3PO_3$ )を含む、請求項6に記載の組成物。

【請求項9】

中和されていない無機リン含有酸が次亜リン酸( $H_3PO_2$ )を含む、請求項6に記載

の組成物。

【請求項 1 0】

1 - ヒドロキシエタン - 1 , 1 , - ジホスホン酸が腐食阻害剤として存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 1】

マイクロエレクトロニクスの基板の洗浄方法であって、該基板は、フォトレジスト重合性物質、残渣および金属を含有し、該方法は、該基板を、洗浄組成物と、該基板を洗浄するのに十分な時間接触させることを含み、ここで、該洗浄組成物は、以下の成分：

- ( a ) 少なくとも 1 種の水溶性または水混和性有機溶媒、
- ( b ) 少なくとも 1 種の中和されていない無機リン含有酸、および、
- ( c ) 水

並びに、場合により、

- ( d ) 少なくとも 1 種の界面活性剤、
- ( e ) 少なくとも 1 種の腐食阻害剤、および、
- ( f ) 少なくとも 1 種の金属キレート化または錯体化剤、

からなり、該組成物は、無機リン含有酸成分を中和する有機アミン類、ヒドロキシリアルアミン類および強塩基を含まないものである、方法。

【請求項 1 2】

水混和性有機溶媒が、本質的に組成物の約 35 重量 % ないし約 95 重量 % を占め、有機溶媒成分の中和されていない無機リン含有酸成分に対する重量比が、約 3 : 1 ないし約 40 : 1 の範囲にある、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

水が、組成物の重量に基づき、約 5 % ないし約 10 % の量で組成物中に存在する、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

中和されていない無機リン含有酸が、亜リン酸 ( $H_3PO_3$ )、次亜リン酸 ( $H_3PO_2$ ) およびリン酸 ( $H_3PO_4$ ) からなる群から選択される酸を含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

水溶性または水混和性有機溶媒成分が、N - メチルピロリジノン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコール、プロピレングリコールおよびジメチルアセトアミドからなる群から選択される、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

中和されていない無機リン含有酸が、亜リン酸 ( $H_3PO_3$ )、次亜リン酸 ( $H_3PO_2$ ) およびリン酸 ( $H_3PO_4$ ) からなる群から選択される酸を含む、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 7】

水溶性または水混和性有機溶媒成分が、N - メチルピロリジノン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコール、プロピレングリコールおよびジメチルアセトアミドからなる群から選択される、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

中和されていない無機リン含有酸が亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) を含む、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 9】

中和されていない無機リン含有酸が次亜リン酸 ( $H_3PO_2$ ) を含む、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 0】

1 - ヒドロキシエタン - 1 , 1 , - ジホスホン酸が腐食阻害剤として存在する、請求項 1 に記載の方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2006/014466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. G03F7/42 H01L21/3213

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
G03F H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 783 695 B1 (K.J. TOREK ET AL.) 31 August 2004 (2004-08-31) figures 4,5 column 8, lines 11-14 claims 1,12	1-7, 10-17,20
X	EP 1 035 446 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 13 September 2000 (2000-09-13) page 5; example 10; table 1	1,4,11, 14
X	EP 0 827 188 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 4 March 1998 (1998-03-04) page 5, line 2 claims 1,6	1-20
		-/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report

23 October 2006

14/11/2006

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.O. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dupart, Jean-Marc

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2006/014466

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages .	Relevant to claim No.
X	US 3 138 557 A (B. ARDEN ET AL.) 23 June 1964 (1964-06-23) column 5, lines 45-53 -----	1,4
A	US 2003/152874 A1 (H. NAKAHARA ET AL.) 14 August 2003 (2003-08-14) page 2, paragraph 20 claims -----	1-20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/US2006/014466

**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
  
  
2.  Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
  
  
  
3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
  
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2006 /014466

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1(part)-7(part), 10(part)-17(part), 20(part)

composition for cleaning microelectronic substrates (see claim 12) comprising: (a) a water-soluble or water-miscible organic solvent, (b) phosphoric acid ( $H_3PO_4$ ), and (c) water, wherein the composition is free of organic amines, hydroxylamines and strong bases / method of cleaning a microelectronic substrate using said cleaning composition for a time sufficient to clean the substrate

2. claims: 1(part)-7(part), 8, 10(part)-17(part), 18, 20(part)

composition for cleaning microelectronic substrates (see claim 12) comprising: (a) a water-soluble or water-miscible organic solvent, (b) phosphorous acid ( $H_3PO_3$ ), and (c) water, wherein the composition is free of organic amines, hydroxylamines and strong bases / method of cleaning a microelectronic substrate using said cleaning composition for a time sufficient to clean the substrate

3. claims: 1(part)-7(part), 9, 10(part)-17(part), 19, 20(part)

composition for cleaning microelectronic substrates (see claim 12) comprising: (a) a water-soluble or water-miscible organic solvent, (b) hypophosphorous acid ( $H_3PO_2$ ), and (c) water, wherein the composition is free of organic amines, hydroxylamines and strong bases / method of cleaning a microelectronic substrate using said cleaning composition for a time sufficient to clean the substrate

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/US2006/014466
---

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6783695	B1	31-08-2004	AU	5936500 A	31-01-2001
			EP	1196949 A1	17-04-2002
			JP	2003503556 T	28-01-2003
			WO	0101474 A1	04-01-2001
			US	6562726 B1	13-05-2003
EP 1035446	A	13-09-2000	JP	2000258924 A	22-09-2000
			SG	76645 A1	21-11-2000
			TW	521336 B	21-02-2003
			US	6323169 B1	27-11-2001
EP 0827188	A	04-03-1998	DE	69724892 D1	23-10-2003
			DE	69724892 T2	13-05-2004
			JP	10055993 A	24-02-1998
			SG	60096 A1	22-02-1999
			US	5972862 A	26-10-1999
US 3138557	A	23-06-1964	NONE		
US 2003152874	A1	14-08-2003	JP	2003177556 A	27-06-2003

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 1 1 D 3/06 (2006.01)	C 1 1 D 3/06	
G 0 3 F 7/42 (2006.01)	H 0 1 L 21/304 6 4 7 Z	
	H 0 1 L 21/304 6 4 7 B	
	G 0 3 F 7/42	

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

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葵

(72) 発明者 ショーン・エム・ケイン

アメリカ合衆国 4 4 1 2 4 オハイオ州リンドハースト、リッジベリー・ブルバード 4 9 7 1 番

F ターム(参考) 2H096 AA25 BA01 BA09 LA03

4H003 DA09 DA15 DB03 EA08 EB24 ED02 ED29 ED31 ED32 FA07

FA15

5F157 AA34 AA36 AA63 AA64 AA65 AA93 AA94 BC03 BC05 BC52

BC54 BD02 BD03 BD09 BE12 BE48 BE60 BF12 BF23 BF38

DA21 DB03