

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4138891号

(P4138891)

(45) 発行日 平成20年8月27日 (2008. 8. 27)

(24) 登録日 平成20年6月13日 (2008. 6. 13)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/304 (2006. 01)
B O 8 B 3/08 (2006. 01)
C 1 1 D 7/26 (2006. 01)
C 1 1 D 7/32 (2006. 01)
C 1 1 D 7/50 (2006. 01)

H O 1 L 21/304 6 4 7 A
 B O 8 B 3/08 Z
 C 1 1 D 7/26
 C 1 1 D 7/32
 C 1 1 D 7/50

請求項の数 26 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-542782
 (86) (22) 出願日 平成10年3月17日 (1998. 3. 17)
 (65) 公表番号 特表2001-526836 (P2001-526836A)
 (43) 公表日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1998/005150
 (87) 国際公開番号 W01998/045399
 (87) 国際公開日 平成10年10月15日 (1998. 10. 15)
 審査請求日 平成17年3月15日 (2005. 3. 15)
 (31) 優先権主張番号 08/833, 382
 (32) 優先日 平成9年4月4日 (1997. 4. 4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者

イーケーシー テクノロジー, インコーポ
 レイティド
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 9 4 5
 4 5, ヘイワード, パーリントン コート
 2 5 2 0

(74) 代理人

弁理士 片山 英二

(74) 代理人

弁理士 小林 純子

(74) 代理人

弁理士 小池 誠

(74) 代理人

弁理士 黒田 薫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンジアミン四酢酸またはそのアンモニウム塩である半導体プロセス残渣除去組成物および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 ~ 5 0 重量 % の少なくとも 1 種のエチレンジアミン四酢酸またはその一、二、三もしくは四アンモニウム塩、 2 5 ~ 7 5 重量 % のアミンまたはアルカノールアミン、水またはジメチルスルホキシド、エチレングリコール、エチレングリコールアルキルエーテル、ジエチレングリコールアルキルエーテル、トリエチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールアルキルエーテル、N - 置換ピロリドン、スルホランおよびジメチルアセトアミドから選ばれる極性有機溶媒を含んでなる、フォトレジストまたは他の高分子材料または残渣をチタンを含む基板から除去するための組成物。

【請求項 2】

0 . 1 5 ~ 1 0 重量 % の有機または無機のアンモニウム塩をさらに含んでなる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

当該アンモニウム塩がアンモニアおよびエチレンジアミン四酢酸から当該組成物中で形成される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

5 ~ 2 5 重量 % のさらなるキレート剤をさらに含んでなる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

当該キレート剤がカテコールまたは没食子酸である、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

10

20

当該組成物がヒドロキシルアミンを含まない組成物である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

フォトレジスト、他の高分子材料または残渣を基板から除去するのに十分な時間および温度で、1 ~ 50 重量%の少なくとも 1 種のエチレンジアミン四酢酸またはその一、二、三もしくは四アンモニウム塩および 25 ~ 75 重量%のアミンまたはアルカノールアミンを含んでなる組成物と基板とを接触させることを含む、フォトレジストまたは他の高分子材料または残渣をチタンを含む基板から除去するための方法。

【請求項 8】

当該時間が 2 ~ 60 分であり、当該温度が 20 ~ 110 である、請求項 7 に記載の方法。

10

【請求項 9】

有機または無機のアンモニウム塩と基板とを同時に接触させることをさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

当該アンモニウム塩がエチレンジアミン四酢酸およびアンモニアから形成される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

さらなるキレート剤と基板とを同時に接触させることをさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

当該キレート剤がカテコールまたは没食子酸である、請求項 11 に記載の方法。

20

【請求項 13】

当該基板が集積回路のチタン層を含んでなる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 14】

当該組成物がヒドロキシルアミンを含まない組成物である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 15】

1 ~ 50 重量%の少なくとも 1 種のエチレンジアミン四酢酸またはその一、二、三もしくは四アンモニウム塩、25 ~ 75 重量%の水、25 ~ 75 重量%の極性有機溶媒を含んでなる、有機、有機金属及び金属酸化物の残渣を基板から除去するための組成物。

【請求項 16】

0.15 ~ 10 重量%の酒石酸アンモニウム、蟻酸アンモニウム、フッ化アンモニウム、硝酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム及び燐酸アンモニウムからなる群から選ばれるアンモニウム塩をさらに含む、請求項 15 に記載の組成物。

30

【請求項 17】

当該エチレンジアミン四酢酸またはその一、二、三もしくは四アンモニウム塩の含有量が 13 ~ 50 重量%である、請求項 15 に記載の組成物。

【請求項 18】

当該極性有機溶媒が、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、エチレングリコールアルキルエーテル、ジエチレングリコールアルキルエーテル、トリエチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールアルキルエーテル、N-置換ピロリドン、スルホラン、ジメチルアセトアミドまたはその組み合わせである、請求項 15 に記載の組成物。

40

【請求項 19】

25 ~ 75 重量%の少なくとも 1 種のアミンまたはアルカノールアミンをさらに含む、請求項 15 に記載の組成物。

【請求項 20】

当該少なくとも 1 種のアミンまたはアルカノールアミンが、エチレンジアミン、ジエトリアミン、2-メチレンアミノプロピレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、t-ブチルジエタノールアミン、イソプロパノール

50

ルアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、3 - アミノ - 1 - プロパノール、イソブタノールアミン、2 - (2 - アミノエトキシ) エタノール、2 - アミノ - 2 - エトキシプロパノール、メチルエタノールアミン、及び N , N - ジエチレンヒドロキシルアミンからなる群から選ばれる、請求項 1 9 に記載の組成物。

【請求項 2 1】

5 ~ 25 重量 % のカテコールまたは没食子酸をさらに含む、請求項 1 5 に記載の組成物。

【請求項 2 2】

1 ~ 50 重量 % の少なくとも 1 種のエチレンジアミン四酢酸またはその一、二、三もしくは四アンモニウム塩、15 ~ 75 重量 % の水、25 ~ 75 重量 % の極性有機溶媒、25 ~ 75 重量 % の少なくとも 1 種のアミンまたはアルカノールアミン、0 . 15 ~ 10 重量 % の酒石酸アンモニウム、蟻酸アンモニウム、フッ化アンモニウム、硝酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム及び燐酸アンモニウムからなる群から選ばれるアンモニウム塩を含んでなる、有機、有機金属及び金属酸化物の残渣を基板から除去するための組成物。

10

【請求項 2 3】

当該エチレンジアミン四酢酸またはその一、二、三もしくは四アンモニウム塩の含有量が 17 . 5 ~ 50 重量 % である、請求項 2 2 に記載の組成物。

【請求項 2 4】

当該極性有機溶媒が、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、エチレングリコールアルキルエーテル、ジエチレングリコールアルキルエーテル、トリエチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールアルキルエーテル、N - 置換ピロリドン、スルホラン、ジメチルアセトアミドまたはその組み合わせである、請求項 1 5 に記載の組成物。

20

【請求項 2 5】

当該少なくとも 1 種のアミンまたはアルカノールアミンが、エチレンジアミン、ジエレントリアミン、2 - メチレンアミノプロピレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、t - ブチルジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、3 - アミノ - 1 - プロパノール、イソブタノールアミン、2 - (2 - アミノエトキシ) エタノール、2 - アミノ - 2 - エトキシプロパノール、メチルエタノールアミン、及び N , N - ジメチルヒドロキシルアミンからなる群から選ばれる、請求項 2 2 に記載の組成物。

30

【請求項 2 6】

5 ~ 25 重量 % のカテコールまたは没食子酸をさらに含む、請求項 2 2 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

発明の起点

本願は、出願番号第08/628,060号(1996年4月17日出願)の一部継続出願であり、この出願番号第08/628,060号は出願番号第08/078,657号(1993年6月21日出願)の一部継続出願であり、この出願番号第08/078,657号は出願番号第07/911,102号(1992年7月9日出願、現在は米国特許第5,334,332号)の一部継続出願であり、この出願番号第07/911,102号は出願番号第07/610,044号(1990年11月5日出願、現在は米国特許第5,279,771号)の一部継続出願である。これらの出願の開示は、これにより、参考文献として本願に取り入れられる。

40

発明の背景

1 . 発明の分野

本発明は、一般に、有機、有機金属および金属酸化物の残渣を基板から除去するための洗浄用組成物並びに方法に関する。より詳細には、本発明は、シリコンウェーハ上の集積回路の加工におけるプラズマエッチング過程および同様の過程の後のエッチング残渣などの半導体素子の加工残渣を半導体素子基板から除去するための組成物および方法に関する。もっとも詳細には、本発明は、集積回路に用いられ得る金属層または絶縁層(チタン層を含む)への実質的な侵蝕を回避しつつ、これらの材料の除去に有効な組成物および方法に関

50

する。

2. 従来技術の説明

集積回路の製造はより複雑になり、シリコンまたは他の半導体ウェーハ上に加工される回路素子の寸法はより小さくなってきたので、このような材料から形成される残渣を除去するのに使用される技術の継続的な改良が必要とされてきた。加工過程におけるフォトレジストまたは他の高分子材料の使用が完了した後に、酸素プラズマ酸化を使用してフォトレジストまたは他の高分子材料を除去することが多い。このような高エネルギー法は、概して、加工過程に形成されている構造体の側壁に有機金属および他の残渣を形成させることになる。

集積回路の加工には、アルミニウム、アルミニウム/シリコン/銅、チタン、窒化チタン、チタン/タンゲステン、タンゲステン、酸化珪素、ポリシリコン結晶などを含む、さまざまな金属層および他の層が一般的に用いられる。このような種々の層を使用する結果、種々の有機金属残渣が高エネルギー法において形成される。洗浄用組成物は、このような残渣の除去に有効であることに加えて、集積回路の加工に使用される種々の冶金または絶縁体を侵蝕してはならない。

本願の譲受人であるEKC Technology, Inc. は、集積回路の加工に好適なさまざまな残渣除去組成物および方法を開発し、市場に出してきた。これらの組成物および方法の中には、集積回路の加工において、フォトレジスト、ポリアミドまたは他の高分子層を基板から剥離するのににも有用であるものもあり、EKCはまた、集積回路の加工において、このような高分子層を基板から剥離するためのさまざまな組成物並びに方法をも開発してきた。このような組成物および方法は以下の譲受人が共通の発行特許に開示されている。米国特許第5,482,566号（1996年1月9日付でLeeに対して発行）、米国特許第5,399,464号（1995年3月21日付でLeeに対して発行）、米国特許第5,381,807号（1995年1月17日付でLeeに対して発行）、米国特許第5,334,332号（1994年8月2日付でLeeに対して発行）、米国特許第5,279,771号（1994年1月18日付でLeeに対して発行）、米国特許第4,824,763号（1989年4月25日付でLeeに対して発行）、および米国特許第4,395,348号（1983年7月26日付でLeeに対して発行）。これらの組成物は集積回路加工用途において相当の成功を納めた。しかしながら、集積回路およびそれらの加工方法のさらなる開発により、残渣除去組成物および方法の改良に対する必要性が生じていた。

サブミクロンの大きさの素子の加工などの集積回路産業における限界寸法を小さくしようとする継続的な努力の結果として、エッチング残渣の除去および基板と、湿式加工に用いられる化学物質との適合性が、超大規模集積（VLSI）法および極超大規模集積（ULSI）法において許容可能な収率を得るのに益々重要になっている。このようなエッチング残渣の組成物は、一般に、エッチングされた基板、下にある基板、フォトレジストおよびエッチングガスで構成されている。ウェーハの基板と湿式化学物質との適合性は、ポリシリコン、多層相互結合の誘電体層、および薄膜蒸着における金属被覆の加工、ウェーハのエッチングおよびポストエッチ（post-etch）処理に非常に依存しており、ある加工方法と別の加工方法とではまったく異なっていることが多い。上記組成物の中には、チタン金属層を含んでいるものなどの、特定の金属または絶縁体の基板上で腐食を生ずるものもある。チタンは、半導体製造過程において、より広範に使用されるようになっている。チタンは、特定の原子の電気移動を防ぐためのバリヤー層として、かつ、他の金属の上の反射防止層として用いられる。

発明の要約

従って、本発明の目的は、現行の半導体加工における要求条件を満たすのに好適な、残渣除去のための改良された組成物およびこのような組成物を使用する方法を提供することである。

本発明のもう1つの目的は、1層またはそれ以上のチタン金属層を含んでいるウェーハおよび他の基板から、このようなチタン層を実質的に侵蝕すること無く残渣を除去するのに好適な、このような組成物および方法を提供することである。

これらの目的および関連している目的は、本明細書に開示されている残渣除去組成物およ

10

20

30

40

50

び方法の使用によって達成することができる。本発明に係る残渣除去組成物は、エチレンジアミン四酢酸またはその一、二、三もしくは四アンモニウム塩および水または極性有機溶媒を含んでなる。基板から残渣を除去するための本発明に係る方法は、基板から残渣を除去するのに十分な時間および温度で、エチレンジアミン四酢酸またはその一、二、三もしくは四アンモニウム塩を含有している組成物と基板とを接触させることを含む。エチレンジアミン四酢酸をその酸の形で使用する場合は、エチレンジアミン四酢酸を主たる有効成分として単独で用いることも、またはアンモニアと組み合わせて、その場でアンモニウム塩を形成させて用いることも、いずれも可能である。

実際に、エチレンジアミン四酢酸またはその一、二、三もしくは四アンモニウム塩の使用により、チタンに対する侵蝕が従来の組成物よりも少なくとも約3倍少ない残渣除去用組成物が生ずることが見出された。同時に、エチレンジアミン四酢酸またはその一、二、三もしくは四アンモニウム塩を含有している組成物は、少なくとも従来技術の洗浄用組成物の残渣除去用組成物と同等の性能を示す。

本発明の前述の目的および関連している目的の達成、利点および特徴は、本発明の以下のより詳細な説明を概観し、その中の図面をひとまとめにして考えれば、当業者には、より容易に明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

図1A～8Cは、本発明の組成物および方法を使用して達成された比較の結果を示す走査電子顕微鏡（SEM）写真である。

発明の詳細な説明

本発明に使用するのに好適なエチレンジアミン四酢酸（EDTA）またはその一、二、三もしくは四アンモニウム塩は、分解温度が比較的高いものが好ましい。このようなEDTAの中で分解温度がより高い好ましい具体例には、EDTA二アンモニウムおよびEDTA四アンモニウムが含まれる。

当該組成物は、少なくとも約1～50重量%の少なくとも1種のエチレンジアミン四酢酸またはその一、二、三もしくは四アンモニウム塩、任意に、約25～約75重量%の1種またはそれ以上のアミンまたはアルカノールアミン、任意に、約25～約75重量%の有機極性溶媒、任意に、約0.15～約10重量%の有機または無機のアンモニウム塩、任意に、約5～約25重量%のさらなるキレート剤（例えばカテコールまたは没食子酸）、および約25～約75重量%の水（例えばEDTAまたはそのアンモニウム塩の一部として）を含んでなるのが望ましい。エチレンジアミン四酢酸を酸の形で用いる場合は、当該組成物は約1～10重量%のアンモニアを任意に含有していてもよい。

エチレンジアミン四酢酸（EDTA）は世界でもっとも広範に使用されているキレート剤の1種である。水および大抵の有機溶媒に可溶性である、そのアンモニウム塩は、アンモニウムのキレート化部位が余分にあるため、EDTAよりも強いキラントであるはずである。これらの有機アンモニウム塩は、アンモニウム系集積回路洗浄用調合物のための良好な出発化学物質である。

当該組成物に好適なアミンには、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、2-メチレンアミノプロピレンジアミンなどが含まれる。

当該組成物に好適なアルカノールアミンの例には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、t-ブチルジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン（2-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール）、トリイソプロパノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、イソブタノールアミン、2-（2-アミノエトキシ）エタノール（ジグリコールアミン）、2-アミノ-2-エトキシプロパノール、メチルエタノールアミン、N,N-ジエチレンヒドロキシルアミンなどが含まれる。

当該組成物に好適な極性溶媒の例には、水の他には、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、エチレングリコールアルキルエーテル、ジエチレングリコールアルキルエーテル、トリエチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールアルキルエーテル、N-置換ピロリドン、スルホラン、ジメチルアセトアミドなどが含まれる。当該技術分野において既知のさらなる極性溶媒もまた本発明の組成物に使用す

10

20

30

40

50

ることができる。

当該組成物に好適なアンモニウム塩の例には、EDTAアンモニウム塩の他には、酒石酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、蟻酸アンモニウム、グルコン酸アンモニウムなどの有機アンモニウム塩、フッ化アンモニウム、硝酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、リン酸アンモニウムなどの無機アンモニウム塩が含まれる。

本発明の残渣洗浄用組成物は、アルミニウム層またはチタン層、酸化物層（例えば酸化珪素）、窒化物層（例えば窒化珪素）などの金属層を含む、さまざまな集積回路シリコンウェーハ基板から有機金属および金属酸化物の残渣を除去するのに有効である。本発明の洗浄用組成物はまた、集積回路の加工に利用されるエッチング装置の基板上に発生する有機金属および金属酸化物の残渣を除去するのにも有効である。市販のエッチング装置の例には、Lam Research、Tegal、Electrotech、Applied Materials、Tokyo Electron、Hitachi などから入手可能なものが含まれる。

10

本発明の洗浄用組成物を使用して基板を洗浄する方法には、有機金属および金属酸化物の残渣がその上にある基板と、本発明の剥離用および洗浄用の組成物とを、当該残渣を除去するのに十分な時間および温度で接触させることが含まれる。当該基板を当該剥離用および洗浄用の組成物中に浸すのが一般的である。当該時間および温度は基板から除去される個々の材料に基づいて決定される。一般には、当該温度は、約周囲温度または室温～約120 の範囲にあり、当該接触時間は約2～60分である。

当該基板を、次に、イソプロピルアルコールなどの極性溶媒中で濯ぎ、次いで脱イオン水で濯いでよい。当該基板を、次に、遠心脱水機によるなどして機械的に乾燥するか、または窒素を吹きつけて乾燥する。

20

以下に非限定的な例を示し、本発明をさらに説明する。

レジストまたは他の有機残渣を基板から除去するのに好適な、本発明に係る洗浄用組成物の例を下記の表Iに示す。

表 I

洗浄用 組成物	EDTAまたは 塩（重量％）	他の成分 （重量％）	アルコールアミン （重量％）	溶媒 （重量％）	
A	17.5% TAE	5% カテコール	60 % DGA	17.5% 水	10
B	5 % DAE	5% クエン酸	12.5% HDA; 5 % MEA	72.5% 水	
C	5 % DAE		17.5% HDA; 60 % DGA	17.5% 水	
D	5 % EDTA		15 % HDA; 10 % DHA	15 % 水; 55 % DMSO	
E	5 % DAE		15 % HDA; 10 % DHA	15 % 水; 55 % DMSO	20
F	5 % DAE		20 % HDA	20 % 水; 55 % DMSO	
G	5 % TAE		20 % HDA	20 % 水; 55 % DMAC	
H	13 % EDTA	5% カテコール 3% NH ₃ (28-30%水溶液)	60 % DGA	19 % 水	30

略符：

EDTA = エチレンジアミン四酢酸

DAE = EDTA二アンモニウム

TAE = EDTA四アンモニウム

DGA = ジグリコールアミン

HDA = ヒドロキシルアミン

MEA = モノエタノールアミン

DMSO = ジメチルスルホキシド

DMAC = ジメチルアセトアミド

DHA = N,N-ジエチレンヒドロキシルアミン

以下の実験手順を上記組成物で使用した。化学物質は受け入れたままで使用した。透明な溶液が得られるまで混合物を室温で攪拌することによって溶液を調製した。場合によっては、固体成分の溶媒和を促進するのに加熱が必要であった。

これらの調製された洗浄用溶液中で、これらの調合物の性状により、45、55 および65において、30分間にわたって、アッシング処理されたヴァイア、アッシング処理されていないウェーハおよびTiN/Al-Cu/Ti/TiN/TiまたはTiN/Al-Cu-Si/Tiの積重ねを有する金属ウェーハを処理した。これらの種々の洗浄用溶液中での処理の前後に、これらのウェーハを粉々に砕き、その後、FE Hitachi 4500走査電子顕微鏡下で、ヴァイアにおけるポストアッシング処理残渣除去 (post ash residue removal) および金属の積重ね上での基板の適合性を調べた。

例 1

30

40

50

酸化珪素誘電体層における大きさが $1.2\mu\text{m}$ のヴァイア開口部を、標準的な酸化珪素プラズマエッチング法を使用して、フォトレジストでパターン付けされた開口部を通してエッチングした。当該フォトレジストを酸素プラズマアッシング処理によって除去した。図1Aは、この例で使用されたタイプの典型的な基板の走査電子顕微鏡（SEM）画像の顕微鏡写真であり、基板表面上、特にヴァイア開口部の周りに大量の有機金属エッチング残渣が残ったことを示している。この基板を、次に、組成物A中で55において30分間にわたって処理した。図1B（得られたSEM写真）は、組成物Aがすべての有機金属残渣を除去したことを示している。

例2

この例は、組成物Aがチタン冶金を侵蝕しないことを示している。TiN/Al-Cu/Ti/TiN/Ti冶金のサンドイッチ状の金属薄膜基板にパターン付けし、プラズマ金属エッチング機中でエッチングした。図2Aは、酸素プラズマアッシング処理によってフォトレジストを除去した後も金属線の表面上に有機金属残渣が残っていることを示している。当該ウェーハを55において30分間にわたって組成物Aに曝したところ、図2Bに示すように、有機金属残渣が実質的に完全に除去され、チタン冶金への侵蝕はまったく無かった。

10

例3

洗浄温度を 45° としたことを除いては、例1および2の手順を繰り返した。図3Aおよび3Bは得られた結果を示している。図3Aの目視によって、アッシング処理されたヴァイアウェーハのおよそ90%が洗浄されたことが確認された。金属の腐食はまったく無いか、あるいはあっても下にあるアルミニウム冶金が侵蝕され始めているだけであるかの、いずれかであった。図3Bは、TiN/Al-Cu/Ti/TiN/Tiの積重ねウェーハが完全に洗浄され、金属の腐食はまったく無いか、または当該積重ね冶金におけるアルミニウム層が侵蝕され始めているだけであるかの、いずれかであることを示している。

20

例4

またしても洗浄温度を 45° として、組成物Cを用いて例3の手順を繰り返した。図4Aおよび4Bは得られた結果を示している。図4Aの目視によって、アッシング処理されたヴァイアウェーハが完全に洗浄されたことが確認された。金属の腐食は完全に抑制されていた。図4Bは、金属腐食がまったく無い上部のTiN層の清浄な概観によって示されるように、TiN/Al-Cu/Ti/TiN/Tiの積重ねウェーハが完全に洗浄されたことを示している。

30

例5

洗浄温度を 65° としたことを除いては、組成物Dを用いて例3の手順を繰り返した。図5A、5Bおよび5Cは得られた結果を示している。図5Aの目視によって、アッシング処理されたヴァイアウェーハの90%が洗浄されたことが確認された。金属の腐食はまったく無かった。図5Bは、アッシング処理されていないヴァイアウェーハ上の残渣が殆ど完全に洗浄され、ヴァイアの底にのみ幾らかの残渣が残ったことを示している。図5Cは、TiN/Al-Cu/Ti/TiN/Tiの積重ねウェーハが完全に洗浄され、金属の腐食はまったく無かったことを示している。

40

例6

組成物Eを用いて例5の手順を繰り返した。図6A、6Bおよび6Cは得られた結果を示している。図6Aの目視によって、アッシング処理されたヴァイアウェーハの表面および側壁が洗浄され、ヴァイアの底にのみ残渣が残ったことが確認された。金属の腐食はまったく無かった。図6Bは、非アッシング処理（no-ash）ウェーハのヴァイアの表面および側壁の残渣が完全に洗浄され、ヴァイアの底にのみ幾らかの残渣が残り、金属の腐食がまったく無かったことを示している。図6Cは、TiN/Al-Cu-Si/Tiの積重ねウェーハが完全に洗浄されたことを示している。

例7

組成物Fを用いて例5の手順を繰り返した。図7A、7Bおよび7Cは得られた結果を示している。図7Aの目視によって、アッシング処理されたヴァイアウェーハの側壁および

50

底が完全には洗浄されなかったことが確認された。金属の腐食はまったく無かった。図 7 B は、非アッシング処理ウェーハ上の残渣が完全に洗浄され、我慢できる程度の小さなアルミニウムのアンダーカットのみがあったことを示している。図 7 C は、TiN / Al - Cu / Ti / TiN / Ti の積重ねウェーハが完全に洗浄され、金属の腐食はまったく無かったことを示している。

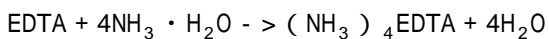
例 8

組成物 G を用いて例 5 の手順を繰り返した。図 8 A、8 B および 8 C は得られた結果を示している。図 8 A の目視によって、アッシング処理されたヴァイアウェーハの表面および側壁が洗浄され、ヴァイアの底にのみ残渣が残ったことが確認された。金属の腐食はまったく無かった。図 8 B は、非アッシング処理ウェーハのヴァイアの表面および側壁の残渣が完全に洗浄され、ヴァイアの底にのみ残渣が残り、金属の腐食がまったく無かったことを示している。図 8 C は、TiN / Al - Cu / Ti / TiN / Ti の積重ねウェーハが完全に洗浄され、金属の腐食はまったく無いか、またはチタンが侵蝕され始めているだけであるか、のいずれかであることを示している。

10

例 9

3 種の異なるタイプのウェーハに組成物 H を用いて例 1 の手順を繰り返した。組成物 H を混合すると、相当量の熱が発生し、下記反応式



に準じて EDTA 四アンモニウムがその場で形成されたことを示した。図 9 A、9 B および 9 C は得られた結果を示している。図 9 A の目視によって、アッシング処理されたヴァイアウェーハは約 80% しか洗浄されなかったことが確認された。幾らかの大きなポリマー剥離が認められた。図 9 B は、TiN / Al - Cu / Ti / TiN / Ti の積重ねウェーハが完全に洗浄され、アルミまたはチタンのいずれの層の腐食もまったく無いことを示している。図 9 C に示されているように、TiN / Al - Cu - Si / TiN の積重ねもまた完全に洗浄され、アルミニウムまたはチタンの腐食はまったく無かった。

20

本発明の上述の目的を達成することができる新規な組成物および方法が提供されたことは、既に当業者に明らかであるはずである。本発明の、改良されたエチレンジアミン四酢酸またはその一、二、三もしくは四アンモニウム塩をベースとする組成物および方法は、現行の半導体加工における要求条件を満たすのに好適である。当該組成物および方法は、1 層またはそれ以上のチタン金属層を含んでいるウェーハおよび他の基板から、このようなチタン層を実質的に侵蝕すること無く、フォトリジスト残渣および他の残渣を除去するのに好適である。

30

さらに、本明細書に示され、記載されている本発明の形および詳細をさまざまに変化させてもよいことは当業者に明らかなはずである。このような変化は本明細書に添付されている請求項の精神および範囲内に包含されると解する。

【図 1 A】

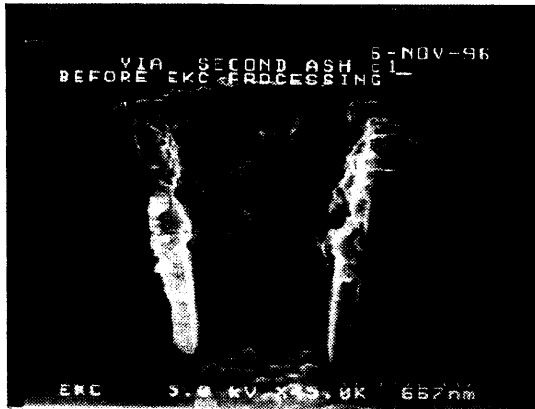


FIG._1A

【図 1 B】

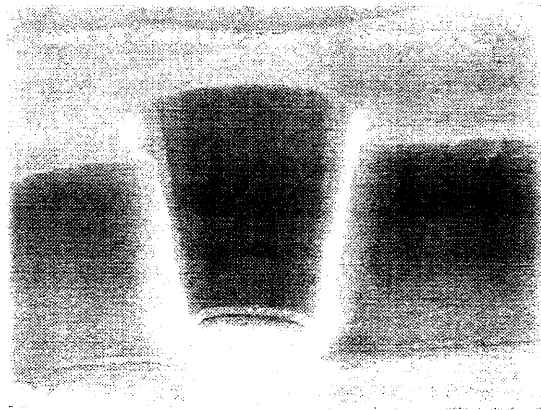


FIG._1B

【図 2 A】

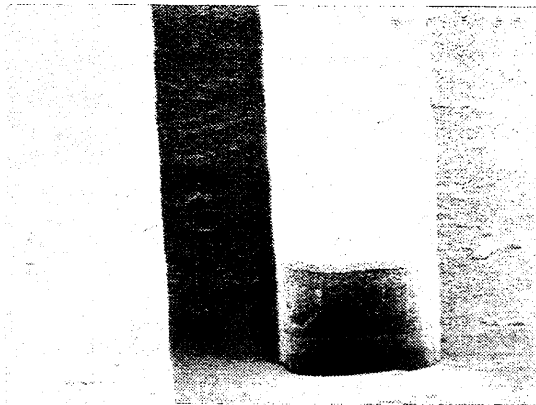


FIG._2A

【図 2 B】



FIG._2B

【図 3 A】



FIG._3A

【図 3 B】

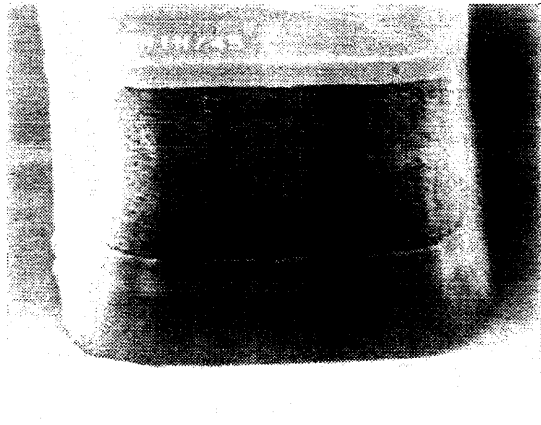


FIG._3B

【図 4 A】

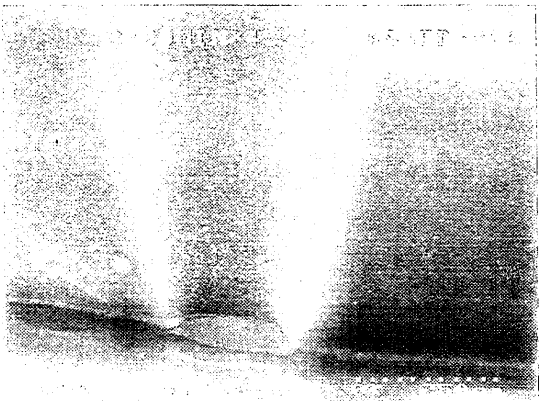


FIG._4A

【図 4 B】

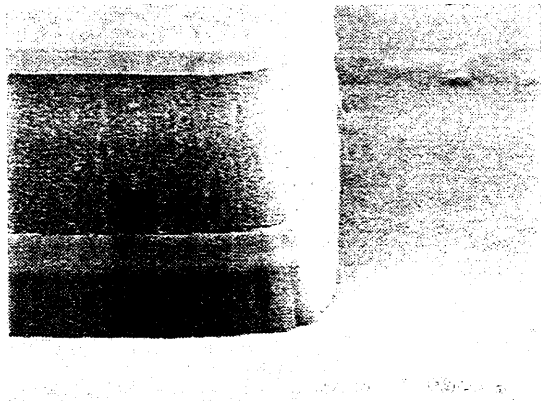


FIG._4B

【図 5 A】

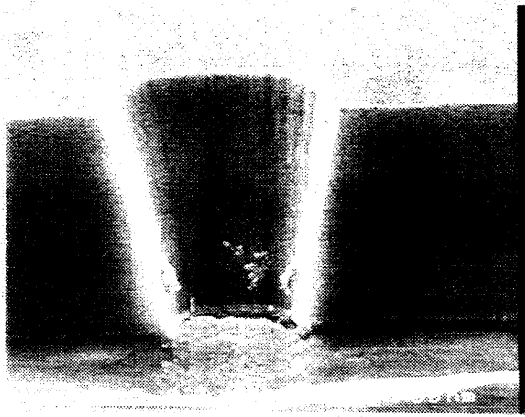


FIG._5A

【図 5 B】



FIG._5B

【図 5 C】

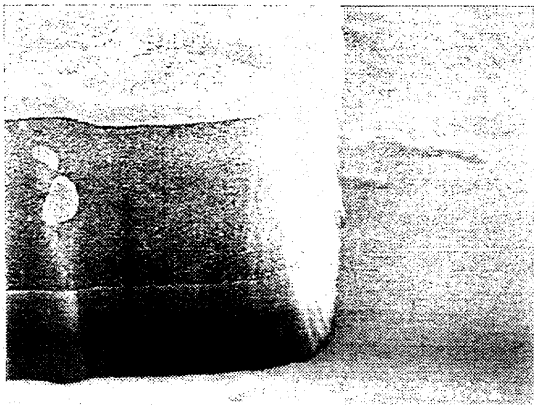


FIG._5C

【図 6 A】

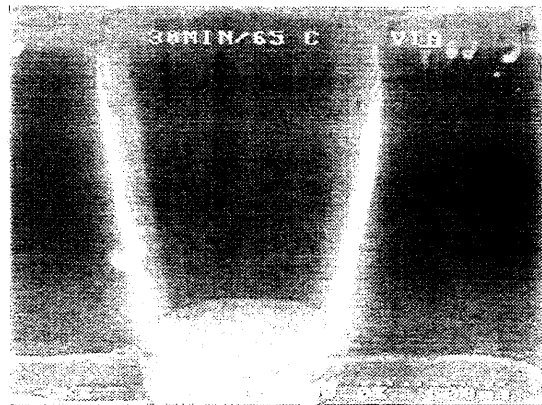


FIG._6A

【図 6 B】

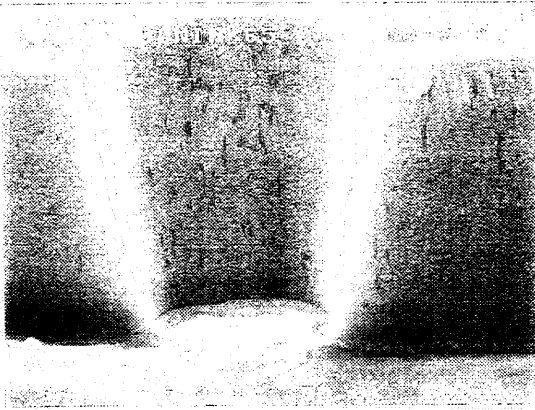


FIG._6B

【図 6 C】

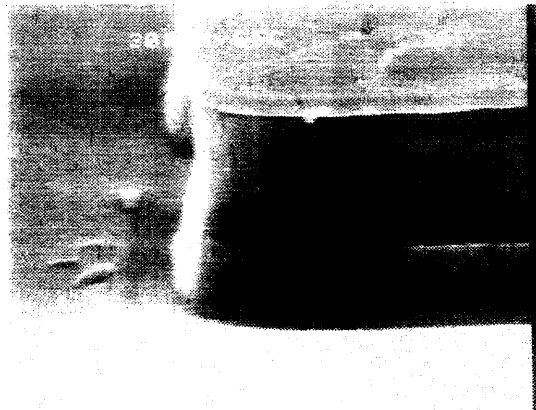


FIG._6C

【図 7 A】



FIG._7A

【図 7 C】



FIG._7C

【図 7 B】

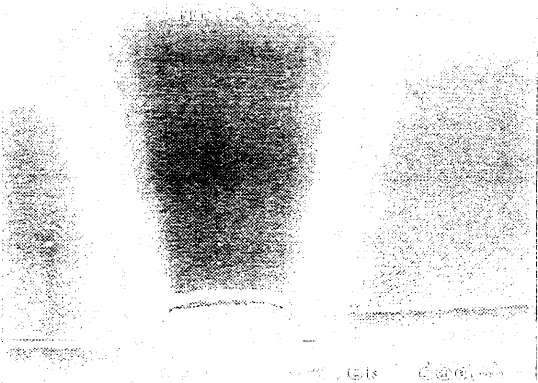


FIG._7B

【図 8 A】

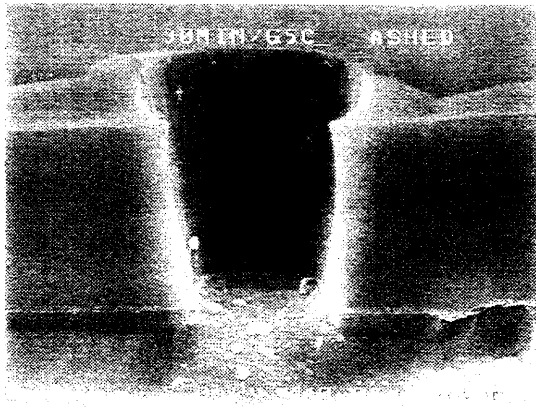


FIG._8A

【図 8 B】

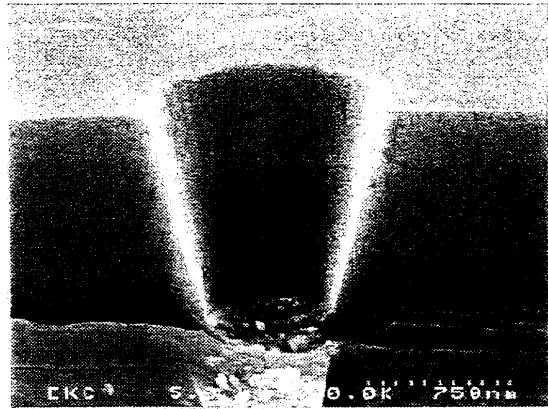


FIG._8B

【図 8 C】

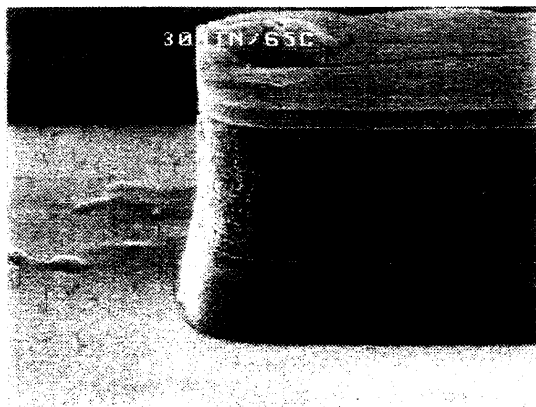


FIG._8C

【図 9 A】

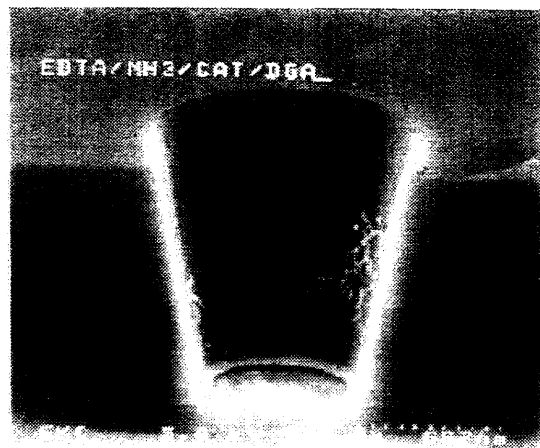


FIG._9A

【図 9 B】

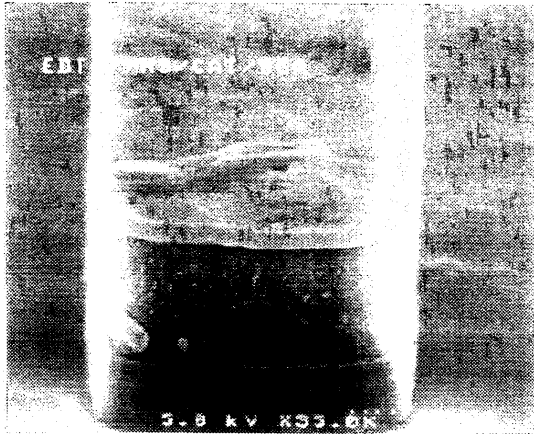


FIG._9B

【図 9 C】



FIG._9C

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 F 7/42 (2006.01) G 0 3 F 7/42
H 0 1 L 21/308 (2006.01) H 0 1 L 21/308 E

(72)発明者 リー, ウェイ ムン
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 9 4 5 3 9, フレモント, エイブユロ ウェイ 4 0 8 9 8

(72)発明者 チェン, ツェフエイ ジェシー
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 9 4 5 5 5, フレモント, ケンウッド ドライブ 3 4 3 0 3

審査官 久保 克彦

(56)参考文献 特開平 0 7 - 2 9 7 1 5 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

H01L 21/304
 B08B 3/08
 C11D 7/26
 C11D 7/32
 C11D 7/50
 G03F 7/42
 H01L 21/308