

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5385231号
(P5385231)

(45) 発行日 平成26年1月8日 (2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日 (2013.10.11)

(51) Int.Cl. F I

C 1 1 D 7/32 (2006.01) C 1 1 D 7/32

H O 1 L 21/304 (2006.01) H O 1 L 21/304 6 4 7 A

H O 1 L 21/027 (2006.01) H O 1 L 21/30 5 7 2

G O 3 F 7/42 (2006.01) G O 3 F 7/42

C 1 1 D 7/06 (2006.01) C 1 1 D 7/06

請求項の数 11 外国語出願 (全 21 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2010-194140 (P2010-194140) | (73) 特許権者 | 591035368 |
| (22) 出願日 | 平成22年8月31日 (2010.8.31) | | エア プロダクツ アンド ケミカルズ |
| (65) 公開番号 | 特開2011-80042 (P2011-80042A) | | インコーポレイテッド |
| (43) 公開日 | 平成23年4月21日 (2011.4.21) | | AIR PRODUCTS AND CH |
| 審査請求日 | 平成23年1月18日 (2011.1.18) | | EMICALS INCORPORATE |
| (31) 優先権主張番号 | 61/238,268 | | D |
| (32) 優先日 | 平成21年8月31日 (2009.8.31) | | アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | ンタウン ハミルトン ブールヴァード |
| (31) 優先権主張番号 | 12/859,624 | | 7201 |
| (32) 優先日 | 平成22年8月19日 (2010.8.19) | | 7201 Hamilton Boule |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | vard, Allentown, Pe |
| | | | nnsylvania 18195-15 |
| | | | 01, USA |
| | | (74) 代理人 | 100099759 |
| | | | 弁理士 青木 篤 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 水系ストリッピング及び洗浄配合物、並びにその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の成分を含む、水系ストリッピング及び洗浄配合物：

ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン塩化合物、及びそれらの混合物からなる群から選択される、1～30重量%の少なくとも1つ；

アルキルジヒドロキシベンゼンとヒドロキシキノリンとの混合物を含む、0.1～5重量%の腐食防止剤、ここで前記アルキルジヒドロキシベンゼンは、2～6個の炭素原子を含む直鎖又は分枝鎖アルキル基を有し、かつ前記ヒドロキシキノリンは、2-ヒドロキシキノリン、4-ヒドロキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、及び8-ヒドロキシキノリンからなる群から選択される；

前記ヒドロキシルアミンに混和性である5%～45重量%のアルカノールアミン、5%～45重量%の水溶性溶媒、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、1つの成分；及び

少なくとも50重量%の水。

【請求項 2】

前記1つの成分が、アルカノールアミンである、請求項1に記載の配合物。

【請求項 3】

前記アルカノールアミンが、モノエタノールアミン、アミノエトキシエタノール、アミノプロピルモルホリン、モノエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノール

アミン、N - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ターシャリーブチルジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、2 - アミノ - 1 - プロパノール、3 - アミノ - 1 - プロパノール、2 - アミノ - 1 - ブタノール、イソブタノールアミン、2 - アミノ - 2 - エトキシプロパノール、2 - アミノ - 2 - エトキシエタノール、及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 2 に記載の配合物。

【請求項 4】

前記アルキルジヒドロキシベンゼンが、ターシャリーブチルカテコールであり、前記ヒドロキシキノリンが、8 - ヒドロキシキノリンであり、かつ前記アルカノールアミンが、モノエタノールアミンである、請求項 2 又は 3 に記載の配合物。

10

【請求項 5】

前記 1 つの成分が、水溶性溶媒である、請求項 1 に記載の配合物。

【請求項 6】

前記水溶性溶媒が、エチレングリコール、プロピレングリコール、ベンジルアルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルウレア、グリセロール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、n - メチルピロリドン、テトラヒドロフルフラールアルコール、テトラメトキシエタン、及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 5 に記載の配合物。

【請求項 7】

前記アルキルジヒドロキシベンゼンが、ターシャリーブチルカテコールであり、かつ前記ヒドロキシキノリンが、8 - ヒドロキシキノリンである、請求項 5 又は 6 に記載の配合物。

20

【請求項 8】

前記 1 つの成分が、前記ヒドロキシルアミンと混和性である前記アルカノールアミンと前記水溶性溶媒との組み合わせである、請求項 1 に記載の配合物。

【請求項 9】

前記アルカノールアミンが、モノエタノールアミン、アミノエトキシエタノール、アミノプロピルモルホリン、モノエタノールアミン、N - メチルエタノールアミン、N - エチルエタノールアミン、N, N - ジメチルエタノールアミン、N, N - ジエチルエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ターシャリーブチルジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、2 - アミノ - 1 - プロパノール、3 - アミノ - 1 - プロパノール、2 - アミノ - 1 - ブタノール、イソブタノールアミン、2 - アミノ - 2 - エトキシプロパノール、2 - アミノ - 2 - エトキシエタノール、及びそれらの混合物からなる群から選択され；且つ

30

前記水溶性溶媒が、エチレングリコール、プロピレングリコール、ベンジルアルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルウレア、グリセロール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、n - メチルピロリドン、テトラヒドロフルフラールアルコール、テトラメトキシエタン、及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 8 に記載の配合物。

40

【請求項 10】

前記アルキルジヒドロキシベンゼンが、ターシャリーブチルカテコールであり、前記ヒドロキシキノリンが、8 - ヒドロキシキノリンであり、かつ前記アルカノールアミンが、モノエタノールアミンである、請求項 8 又は 9 に記載の配合物。

【請求項 11】

半導体基板を請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の配合物と接触させる工程を含む、半導体基板からフォトレジスト、エッチング又はアッシング残渣、及び混入物を除去する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

アッシング（灰化）された基板及びアッシングされていない基板のA1バックエンド工程（A1-BEOL: A1 Back-End-of-the-Line）洗浄のための従来のストリッピング及び洗浄配合物は、典型的にはヒドロキシルアミン、溶媒（任意）、アルカノールアミン（任意）、水、及び腐食防止剤又はキレート剤を含む。従来の化学物質は、典型的には多量の有機成分及びアミン、並びに少量の水を含む。

【背景技術】

【0002】

このような化学物質の典型的な例は、特許文献1～5に見受けられる。これらの特許において、ジヒドロキシ芳香族腐食防止剤、その中でもカテコール（ジヒドロキシベンゼン）が一般に使用される。カテコールはアルミニウムのための腐食防止剤として使用されている。その上、カテコールは、ヒドロキシルアミン含有配合物の安定性を増すためのキレート剤として使用されている。

10

【0003】

効果的な洗浄剤の鍵となる性質が、下層の相互接続誘電体又は金属を実質的に攻撃することなく、ポストエッチ及び／又はポストアッシュ残渣を攻撃及び／又は溶解すること、すなわち腐食防止剤の選択が、金属エッチング速度を制御するための鍵であることは、当業者に周知である。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0004】

【特許文献1】米国特許5,911,835号

【特許文献2】米国特許6,110,881号

【特許文献3】米国特許6,319,885号

【特許文献4】米国特許7,051,742号

【特許文献5】米国特許7,144,849号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

A1相互接続構造のためのBEOL用途において、腐食防止剤はアルミニウム及び他の相互接続金属／フィルムのエッチングの障害が可能でなければならない。しかし、アルミニウムは電気化学的に非常に活性なため、最も腐食及び／又はエッチングの影響を受けやすい。

30

【0006】

そのため、相互接続構造の露出した表面を、腐食、溶解又は曇らせることなく、これらの不要な残渣を除去することが可能な洗浄配合物及び方法を提供することが望まれてきた。ヒドロキシルアミンは、残渣及びアッシングされていないフォトレジストを半導体基板から除去するのに非常に効果的であるが、これは、室温でさえ、分解されがちである。ヒドロキシルアミンを安定化させること、又はヒドロキシルアミンの分解を促進しないことが可能な、ヒドロキシルアミンを含む洗浄配合物のための成分を探すことは重要なことである。したがって、アルミニウムのエッチング速度を制御すること、及びヒドロキシルアミンを含む洗浄配合物に関してヒドロキシルアミンを安定化することが望まれる。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

したがって本発明の1つの面は、フォトレジスト、ポストエッチ及びポストアッシュ残留物、A1バックエンド工程相互接続構造からの残渣、及び混入物を除去するための水系配合物である。

【0008】

1つの実施形態において、本発明は下記の成分を含む水系配合物を提供する（水系配合物は少なくとも50重量%の水を含む）：ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン塩化

50

合物、及びそれらの混合物；アルキルジヒドロキシベンゼン；ヒドロキシキノリン；上記ヒドロキシルアミンに混和性であるアルカノールアミン；及び水。

【0009】

別の実施形態において、本発明は下記の成分を含む水系配合物を提供する（ここで水系配合物は少なくとも50重量%の水を含む）：ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン塩化合物、及びそれらの混合物；アルキルジヒドロキシベンゼン；ヒドロキシキノリン；水溶性溶媒；及び水。

【0010】

また、別の実施形態において、本発明は下記の成分を含む水系配合物を提供する（ここで水系配合物は少なくとも50重量%の水を含む）：ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン塩化合物、及びそれらの混合物；アルキルジヒドロキシベンゼン；ヒドロキシキノリン；上記ヒドロキシルアミンに混和性であるアルカノールアミン；水溶性溶媒；及び水。

10

【0011】

本発明の別の面では、：上記の配合物を基板に適用して、フォトレジスト、ポストエッチ及びポストアッシュ残留物、並びに基板からの混入物を除去することを含む、基板から、ポストエッチ及びポストアッシュ残留物を除去する方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、ターフェル（T a f e l）分析による、腐食電流密度の対数に対する、参照電極と比較した電極の腐食電位プロットを示している。

20

【図2】図2は、水系配合物及び溶媒系配合物（両方とも腐食防止剤としてカテコールを有する）のターフェル分析を示している。

【図3】図3は、腐食防止剤としてカテコールを含む水系配合物での、温度の関数としてのヒドロキシルアミンの安定性を示している。

【図4】図4は、腐食防止剤としてカテコールを含まない水系配合物での、温度の関数としてのヒドロキシルアミンの安定性を示している。

【図5】図5は、（a）ターシャリーブチルカテコール（t B C）及び8 - ヒドロキシキノリン（8 H Q）；並びに（b）8 - ヒドロキシキノリン（8 H Q）を含む水系配合物のターフェル分析を示している。

30

【図6】図6は、（a）ターシャリーブチルカテコール（t B C）及び8 - ヒドロキシキノリン（8 H Q）；並びに（b）ターシャリーブチルカテコール（t B C）を含む水系配合物のターフェル分析を示している。

【図7】図7は、ターシャリーブチルカテコール（t B C）及び8 - ヒドロキシキノリン（8 H Q）を含む水系配合物における、温度の関数としてのヒドロキシルアミンの安定性を示している。

【発明を実施するための形態】

【0013】

洗浄配合物は、アッシングされた基板及びアッシングされていない基板のA l - B E O L（バックエンド工程）洗浄のために必要とされる。効果的な洗浄剤の鍵となる性質は、下層の相互接続誘電体又は金属を実質的に攻撃することなく、ポストエッチ及びポストアッシュ残渣を攻撃及び溶解するという能力であること；腐食防止剤の選択は、金属エッチング速度を制御するための鍵であることが、当業者に周知である。

40

【0014】

アルミニウムは電気化学的に非常に活性なため、腐食及び／又はエッチングの影響を受けやすい。A l 相互接続構造のために、腐食防止剤は、アルミニウム及び他の相互接続金属及び／又はフィルムのエッチングの阻害を可能にしなければならない。

【0015】

従来の洗浄配合物は、典型的にはヒドロキシルアミン、溶媒（任意）、アルカノールアミン（任意）、水、及び腐食防止剤又はキレート剤を含む。洗浄配合物におけるヒドロキ

50

シルアミン類（及びアミン類）の腐食作用を調節する1つの方法は、水レベルを低く保ち、そして高濃度の溶媒を使用すること、すなわち溶媒系配合物を使用することである。上に列挙した特許の多くにおいて、カテコールはアルミニウムのための腐食防止剤、及び/又はヒドロキシシルアミン含有溶媒系配合物の安定性を増すためのキレート剤として使用されている。

【0016】

A1-BEOL洗浄のためのヒドロキシシルアミンを含む水系配合物が、本発明で開発された。ここで、「水系」とは、少なくとも50重量%の水を有する配合物を言う。

【0017】

水系配合物は典型的には、下記の成分を含む：ヒドロキシシルアミン、ヒドロキシアルミン塩化合物、及びそれらの混合物から選択される、1～30重量%の少なくとも1つ；0.1～5重量%の腐食防止剤；5～45重量%の水溶性溶媒、上記ヒドロキシシルアミンに混和性である5～45重量%のアルカノールアミン、及びこれら2つの組合せからなる群から選択される1成分を含む。

【0018】

水溶性溶媒としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ペンシルアルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルウレア、グリセロール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、n-メチルピロリドン、テトラヒドロフルフラールアルコール、テトラメトキシエタン、及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0019】

このヒドロキシシルアミンに混和性であるアルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、アミノエトキシエタノール、アミノプロピルモルホリン、モノエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ターシャリーブチルジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-ブタノール、イソブタノールアミン、2-アミノ-2-エトキシプロパノール、2-アミノ-2-エトキシエタノール、及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0020】

本発明における水系配合物のために、異なる腐食防止剤が使用される。カテコールに加えて、有機化合物の組み合わせ、特にアルキルジヒドロキシベンゼン類及びヒドロキノリン類が検証された。アルキルジヒドロキシベンゼン類としては、ターシャリーブチルカテコールのような、2～6個の炭素原子を含む直鎖又は分枝鎖アルキル基を有するものが挙げられるが、これらに限定されない。ヒドロキノリン類としては、2-ヒドロキシキノリン、4-ヒドロキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、及び8-ヒドロキシキノリンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0021】

以下の実施例において、カテコールは、実施例1～3で検証され、そしてターシャリーブチルカテコールと8-ヒドロキシキノリンとの組合せは、実施例4～5で検証された。

【実施例】

【0022】

以下の実施例は本発明をさらに説明する目的で提供されるものであり、本発明をなんら限定するものではない。

【0023】

（実施例1）

〔腐食防止剤/キレート剤としてのカテコール〕

異なるレベルの水、溶媒、及びヒドロキシシルアミンを含む3つの配合物を、この実施例で検証した。カテコールを腐食防止剤として使用した。カテコールはこの分野では周知の腐食防止剤であり、上に列挙した特許で共通の成分であるので、本実施例ではカテコー

10

20

30

40

50

ルを選択した。

【 0 0 2 4 】

表 1 に 3 つの配合物のアルミニウムエッチング速度を列挙した。

【 0 0 2 5 】

【表 1】

表 1

配合物腐食防止剤としてカテコールを含むヒドロキシルアミン配合物についての、アルミニウムエッチング速度

| | 配合物 A | 配合物 B | 配合物 18647-76I |
|----------------------|----------|----------|------------------|
| モノエタノールアミン | 59.20 | 65.00 | 20.00 |
| ヒドロキシルアミン | 18.05 | 10 | 7.5 |
| カテコール | 4.70 | 5.00 | 5.00 |
| 水 | 18.05 | 20 | 67.5 |
| Alエッチング速度 (ER) (Å/分) | 1 | 1 | 7 |
| ERの温度 (°C) | 55 | 45 | 45 |

10

【 0 0 2 6 】

表 1 において、配合物 A 及び B では、水が比較的少なく (2 0 % 未満)、モノエタノールアミン溶媒は比較的多い (5 0 % よりも多い)。したがって、配合物 A 及び B は溶媒系配合物であった。それとは逆に、配合物 1 8 6 4 7 - 7 6 I は、比較的多量の (5 0 % よりも多い) 水及び比較的少量のモノエタノールアミン溶媒 (2 0 % 以下) を含んでいた。したがって、配合物 1 8 6 4 7 - 7 6 I は水系配合物であった。

【 0 0 2 7 】

表 1 に示す通り、配合物 A 及び B は、カテコールを腐食防止剤として使用した場合に、アルミニウムエッチング速度が比較的遅かった。配合物 1 8 6 4 7 - 7 6 I は、カテコールを腐食防止剤として使用した場合に、アルミニウムエッチング速度が比較的速かった (配合物 A 及び B よりも 7 倍速い)。明らかに、腐食防止剤としてのカテコールの有効性は、水含有率が低い場合 (2 0 % 以下) の場合に有利である。水含有率が增大するにつれて、アルミニウムエッチング速度が実質的に増大する。

20

30

【 0 0 2 8 】

(実施例 2)

〔カテコールを使用した腐食速度の電気化学的特性評価〕

電気化学において周知のターフェル分析方法を用いて、腐食速度の特性評価を行った。図 1 に、腐食電流密度の対数に対して、参照電極と比較した典型的な電極の電位プロットを示した。

【 0 0 2 9 】

A 1 / 0 . 5 重量 % C u サンプルについての電気化学ポテンシャル対電流密度を、一連の水系ヒドロキシルアミン洗浄配合物で測定して、種々の阻害剤の腐食抑制を特性評価した。

40

【 0 0 3 0 】

腐食防止剤としてカテコールを使用した配合物のターフェルプロットを、図 2 に示した。配合物 A (溶媒系配合物) 及び配合物 1 8 6 4 7 - 7 6 I (水系配合物) の両方を、図 2 に比較のために示した。

【 0 0 3 1 】

配合物 A は、配合物 1 8 6 4 7 - 7 6 I よりもより低い腐食電流を有しており、このことは、腐食防止剤としてのカテコールが、配合物 A においてより良く機能していることを

50

示唆した。また、カテコールは、水系系においては貧弱な腐食防止剤であることが示された。このことは、表 1 に示されたより速い A 1 エッチング速度データと一致する。

【 0 0 3 2 】

(実施例 3)

〔カテコールを使用した水系配合物におけるヒドロキシルアミンの安定性〕

カテコール及び他のジヒドロキシベンゼン類は、特に洗浄配合物の安定性を制御するために、幾つかの特許文献においてキレート剤として使用されている（特許文献 1 ～ 5 を参照のこと）。キレート剤の主な役割は、溶液中のヒドロキシルアミンを安定化し、その劣化を防ぐことである。

【 0 0 3 3 】

キレート剤としてカテコールを有する水系配合物 1 8 6 4 7 - 7 6 I におけるヒドロキシルアミン安定性（又はヒドロキシルアミンの分解）の測定を行った。さらに具体的には、配合物 1 8 6 4 7 - 7 6 I における溶液中の標準化されたヒドロキシルアミン濃度を、時間の関数として、サンプルについて室温、4 0 、 5 0 、及び 6 0 で測定した。結果を図 3 に示した。

【 0 0 3 4 】

結果によると、溶液に残存するヒドロキシルアミンの量は、サンプルの温度が上昇するにつれて劇的に減少することが示唆された。実際、配合物が 6 0 で保持された場合、9 7 % のヒドロキシルアミンが 1 週間で失われた。

【 0 0 3 5 】

配合物 1 8 6 4 7 - 7 8 E（1 8 6 4 7 - 7 6 I と同じレベルのモノエタノールアミン及びヒドロキシルアミンを含んでいるが、カテコールを含まない）を、同じ条件下で検証した。さらに具体的には、配合物 1 8 6 4 7 - 7 8 E は、2 0 重量 % のモノエタノールアミン、7 . 5 重量 % のヒドロキシルアミン、及び 7 2 . 5 重量 % の水を含んでいた。

【 0 0 3 6 】

結果を図 4 に示した。図 4 によれば、配合物 1 8 6 4 7 - 7 8 E 中のヒドロキシルアミンは、サンプルが上昇した温度に保持されているにも関わらず劣化していないことが示唆された。水系配合物は、「安定剤」であるカテコール無しで、比較的安定である。これらのデータに基けば、カテコールは、安定剤であるよりもむしろ、水系配合物中のヒドロキシルアミン分解のための触媒であるという結論に至るのが妥当であろう。

【 0 0 3 7 】

この結果は先行技術の開示とは正反対であることに注意すべきである。本発明者らの結果は、水系配合物においてカテコールを使用することは、ヒドロキシルアミンの安定化には効果がなく、実はカテコールの使用は、ヒドロキシルアミンの分解又は劣化の触媒に効果的であることを示唆する。

【 0 0 3 8 】

(実施例 4)

〔ヒドロキシルアミンの分解を触媒しない、A 1 エッチングのための効果的な腐食防止剤〕

水系配合物 1 8 6 4 7 - 7 6 K、1 8 6 4 7 - 7 9 A、及び 1 8 6 4 7 - 7 8 F を本実施例で検証した。配合物中のアルカノールアミン及びヒドロキシルアミン濃度は、同等のレベルに保持された（表 2 を参照のこと）。腐食防止剤としては、配合物 1 8 6 4 7 - 7 6 K は、1 重量 % のターシャリーブチルカテコール（t B C）及び 1 重量 % の 8 - ヒドロキシキノリン（8 H Q）を含み、1 8 6 4 7 - 7 9 A は、1 重量 % の 8 - ヒドロキシキノリン（8 H Q）を含み、かつ配合物 1 8 6 4 7 - 7 8 F は、1 重量 % のターシャリーブチルカテコール（t B C）を含んでいた。

【 0 0 3 9 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

ターフェルプロットによる水系ヒドロキシルアミン配合物についての、
Al/0.5Cu腐食電流

| | 配合物 18647-76K | 配合物 18647-79A | 配合物 18647-78F | 配合物 18647-76I |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| モノエタノールアミン | 20 | 20 | 20 | 20 |
| ヒドロキシルアミン | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 |
| 水 | 70.5 | 71.5 | 71.5 | 67.5 |
| 8-ヒドロキシキノリン | 1 | 1 | 0 | 0 |
| t-ブチルカテコール | 1 | 0 | 1 | 0 |
| カテコール | | | | 5.0 |
| 腐食電流密度 i_{corr} ($\text{\AA}/\text{cm}^2$) | 8×10^{-8} | 3×10^{-5} | 2×10^{-7} | 1×10^{-6} |

10

【0040】

2つの配合物18647-76K、及び18647-79Aに対するターフェル結果を、図5に示した。18647-79Aについてのアノード分極曲線によれば、限界電流に達しようとしている不動態であることが強く示唆され、一方で18647-76Kについてのアノード分極曲線によれば、完全な活性分極であることが示唆された。このことにより、18647-79Aについては、不動態皮膜がAl表面上に形成されることが考えられ、一方で18647-76Kについては、その可能性はないことが示唆された。洗浄の観点からみると、このことは、配合物18647-76Kでは、Al上に形成される不動態皮膜を除去するための余分な努力の必要はなく、一方で18647-79Aでは、除去するのに余分な努力が必要となる不動態皮膜が形成されるかもしれないということを暗示する。金属皮膜上に不動態皮膜を残さないことが重要である。なぜなら、このような皮膜は、半導体デバイスの電気性能に影響を与えるからである。

20

【0041】

2つの配合物18647-76K及び18647-78Fに対するターフェル結果を、図6に示した。18647-78Fについてのアノード分極曲線は、比較的高い電位で限界電流を達成しようとしている不動態であることを強く示唆することが示された。また、18647-78Fについて、除去することが難しい不動態皮膜が、Al表面上に形成され得ることが示唆された。

30

【0042】

表2に示すように、配合物18647-79A及び18647-78Fの腐食電流は両方とも、配合物18647-76Kよりも高く、配合物18647-79Aは、約2.5倍高かった。実施例2についての図2からの配合物18647-76Iの腐食電流も、比較のために表2に列挙した。

40

【0043】

図5及び6中のデータ並びに表2は、t-BCと8HQとの組み合わせが、各成分それぞれよりも、Al腐食に対する良好な腐食阻害をもたらすという、驚くべき結果を示した。さらに、混合腐食防止剤についてのターフェル曲線は、限界腐食電流を示さず、これは評価される電位の範囲内の完全な不動態を示唆している。このことにより18647-76K中の腐食防止剤の組み合わせの相乗効果が示された。

【0044】

1重量%のカテコール及び1重量%の8-ヒドロキシキノリン(8HQ)を含む配合物18657-76B、並びに1重量%のターシャリーブチルカテコール(tBC)及び1重量%の8-ヒドロキシキノリン(8HQ)を含む配合物18647-76KのAlエッ

50

チング速度を測定し、表 3 に示した。配合物中のアルカノールアミン及びヒドロキシルアミン濃度は同じレベルに保った。

【 0 0 4 5 】

表 3 における結果によると、1 8 6 4 7 - 7 6 B についての 4 5 でのエッチング速度が、1 8 6 4 7 - 7 6 K についてのものよりも高かったことが示された。このことにより、カテコールと 8 H Q との混合物は、A 1 のための劣った腐食防止剤であるということが示唆された。

【 0 0 4 6 】

【表 3】

10

表 3

Al エッチング速度に対する、
カテコール及び tBC と 8HQ との組合せの影響の比較

| | 配合物 18647-76K | 配合物 18647-76B |
|-----------------------|------------------|------------------|
| モノエタノールアミン | 20.0 | 20.0 |
| ヒドロキシルアミン | 7.5 | 7.5 |
| カテコール | 0.0 | 1.0 |
| 8 ヒドロキシキノリン | 1.0 | 1.0 |
| t-ブチルカテコール | 1.0 | 0.0 |
| 水 | 70.5 | 70.5 |
| Al エッチング速度 (ER) (Å/分) | 1.0 | 70.0 |
| ER の温度 (°C) | 45.0 | 45.0 |

20

【 0 0 4 7 】

一方、t B C と 8 H Q との混合物は一貫して、A 1 のための優れた腐食防止剤であることが示されている。

【 0 0 4 8 】

(実施例 5)

〔ターシャリーブチルカテコール (t B C) と 8 - ヒドロキシキノリン (8 H Q) との組合せを使用した水系配合物におけるヒドロキシルアミンの安定性〕

1 重量 % の t B C 及び 1 重量 % の 8 H Q の組合せを含む水系配合物 1 8 6 4 7 - 7 6 K におけるヒドロキシルアミンの安定性 (又はヒドロキシルアミンの分解) を測定した。結果を図 7 に示した。

【 0 0 4 9 】

結果によると、配合物 1 8 6 4 7 - 7 6 K は、6 週間以上の間、広範囲な温度に渡って非常に安定なヒドロキシルアミン濃度を有することが示された。したがって、水系ストリッピング配合物における腐食防止剤としての t B C と 8 H Q との組合せは、ヒドロキシルアミンを劣化させず、また最も重要なことはヒドロキシルアミンの分解を触媒しない。

40

【 0 0 5 0 】

(実施例 6)

ガルバニックカップル電流 (G C C : G a l v a n i c C o u p l e C u r r e n t) とは、電解質と接触しながら別の金属と電気的に接触している場合の、電気化学的に活性な金属の酸化 (エッチング速度) の尺度である。

【 0 0 5 1 】

一連の配合物を調製し (表 4 を参照のこと) 、そして電解質として、ガルバニックカップル電流測定にて検証した。

【 0 0 5 2 】

これらの検証において、A 1 / 0 . 5 重量 % C u は活性な電極であり、T i N に接続さ

50

れ、そして洗浄配合物（電解質）に浸された。二つの金属の間の電流を、ガルバノスタット/ポテンシオスタットを用いて測定した。比較的高いガルバニックカップル電流は、比較的高い腐食速度を示唆する。

【0053】

より詳細には、400 ml のテフロン（登録商標）ビーカーを250 ml の配合物で満たした。サンプルを35℃までホットプレート上で加熱し、磁気スターラーバーを使用して溶液を撹拌した。Al / 0.5% Cuウエハの8 cm × 2 cm片を、配合物中に4 cmの深さに浸した。比較的小さいサイズのTiN片も、配合物の中の同じ深さに浸した。ウエハサンプルを4 cmの距離で離れた。Al / 0.5% Cuは、作用電極であり、TiNは、対電極及び参照電極であった。Al / 0.5% Cuは、電気化学的にTiNに対して活性であるので、GCCはアルミニウムの腐食速度を示唆する。次いで、Gamryのガルバノスタット/ポテンシオスタットを、2つの試料片に接続した。GCCを900秒に渡って測定した。

10

【0054】

異なる溶媒を用いて、配合物の始めの3組を調製した。

【0055】

配合物83A、83B、及び83Cは、プロピレングリコールを含んでいた。配合物83D、83E及び83Fは、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルを含んでいた。配合物83G、83H及び83Iは、テトラヒドロフルフラールアルコールを含んでいた。

20

【0056】

溶媒を入れずに配合物の4つ目のセットを調製した。それらは、18647-76K、18647-78F及び18647-79Aであった。

【0057】

各グループにおいて、腐食防止剤を、1重量%のtertブチルカテコール（tBC）と1重量%の8-ヒドロキシキノリン（8HQ）との混合物、1%のtBCのみ、又は1重量%の8HQのみと変化させた。

【0058】

結果を以下の表4に記載した。

【0059】

グループ中の最初の3組の配合物のガルバニックカップル電流（GCC）を比較することにより、最も効果的にGCCを減少させている（すなわちAl腐食を抑えている）腐食防止剤が評価された。

30

【0060】

【表 4】

表 4

溶媒及び種々の腐食防止剤を含む配合物のガルバニックカップル電流

| 成分 | 配合物 83A (重量%) | 配合物 83B (重量%) | 配合物 83C (重量%) |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| モノエタノールアミン | 20.00 | 20.00 | 20.00 |
| ヒドロキシルアミン | 7.50 | 7.50 | 7.50 |
| 水 | 55.50 | 56.50 | 56.50 |
| プロピレングリコール | 15.00 | 15.00 | 15.00 |
| 8-ヒドロキシキノリン | 1.00 | — | 1.00 |
| ターシャリーブチルカテコール | 1.00 | 1.00 | — |
| GCC (Amp/cm ²) | 2.28×10^{-6} | 1.39×10^{-5} | 1.24×10^{-4} |

10

【0061】

【表 5】

20

| 成分 | 配合物 83D (重量%) | 配合物 83E (重量%) | 配合物 83F (重量%) |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| モノエタノールアミン | 20.00 | 20.00 | 20.00 |
| ヒドロキシルアミン | 7.50 | 7.50 | 7.50 |
| 水 | 55.50 | 56.50 | 56.50 |
| 8-ヒドロキシキノリン | 1.00 | — | 1.00 |
| ターシャリーブチルカテコール | 1.00 | 1.00 | — |
| ジプロピレングリコール モノメチルエーテル | 15.00 | 15.00 | 15.00 |
| GCC (Amp/cm ²) | 2.54×10^{-6} | 3.27×10^{-6} | 9.81×10^{-5} |

30

【0062】

【表 6】

| 成分 | 配合物 83G (重量%) | 配合物 83H (重量%) | 配合物 83I (重量%) |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| モノエタノールアミン | 20.00 | 20.00 | 20.00 |
| ヒドロキシルアミン | 7.50 | 7.50 | 7.50 |
| 水 | 55.50 | 56.50 | 56.50 |
| 8-ヒドロキシキノリン | 1.00 | - | 1.00 |
| ターシャリーブチルカテコール | 1.00 | 1.00 | - |
| テトラヒドロフルフラール アルコール | 15.00 | 15.00 | 15.00 |
| GCC (Amp/cm ²) | 4.55×10^{-6} | 5.15×10^{-5} | 1.51×10^{-4} |

10

【0063】

【表 7】

| 成分 | 18647-76K (重量%) | 18647-78F (重量%) | 18647-79A (重量%) |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| モノエタノールアミン | 20.00 | 20.00 | 20.00 |
| ヒドロキシルアミン | 7.50 | 7.50 | 7.50 |
| 水 | 70.50 | 71.50 | 71.50 |
| 8-ヒドロキシキノリン | 1.00 | - | 1.00 |
| ターシャリーブチルカテコール | 1.00 | 1.00 | - |
| GCC (Amp/cm ²) | 1.08×10^{-6} | 2.65×10^{-5} | 1.55×10^{-4} |

20

【0064】

表 4 によると、最も低いガルバニックカップル電流は常に、1 重量%の t B C と 1 重量%の 8 H Q との混合物が使用された場合に得られることが示唆される。1 %の t B C のみ又は 1 %の 8 H Q のみを含む配合物は、比較的高い G C C を示し、これは比較的速い A 1 腐食速度を示唆している。これらのデータは、2 つの阻害剤の混合物は、それぞれ 1 つのいずれかの阻害剤よりも好ましいことを示唆する。

30

【0065】

8 - ヒドロキシキノリンと共にメチルジヒドロキシベンゼン類を有する腐食防止剤を入れて、配合物の 5 番目の組を調製した。2 つのメチルジヒドロキシベンゼン、すなわち 2 - メチルレソルシノール (2 M R) 及びメチルヒドロキノ (M H Q) を使用した。2 M R を含む 4 B 及び 4 G を、表 5 に示し、かつ M H Q を含む 4 C 及び 4 H を、表 6 に示した。

40

【0066】

【表 8】

表 5

腐食防止剤としての2-メチルレソルシノール（2MR）及び8HQの影響

| 成分 | 配合物 4B (重量%) | 配合物 4G (重量%) | 配合物 79A (重量%) |
|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| モノエタノールアミン | 20.00 | 20.00 | 20.00 |
| ヒドロキシルアミン | 7.50 | 7.50 | 7.50 |
| 水 | 70.75 | 71.75 | 71.50 |
| 8-ヒドロキシキノリン | 1.00 | 0.00 | 1.00 |
| 2-メチルレソルシノール | 0.75 | 0.75 | 0.00 |
| GCC (A/cm ²) | 1.66×10^{-04} | 7.08×10^{-05} | 1.55×10^{-04} |

10

【0067】

8-ヒドロキシキノリンと共にメチルジヒドロキシベンゼンを含む配合物のGCCに対する影響は、表5及び6の両方に示した。配合物4B、4G、4C及び4Hも、配合物18647-79Aと比較した。

20

【0068】

メチルジヒドロキシベンゼン〔2-メチルレソルシノール（2MR）及びメチルヒドロキノン（MHQ）〕を有する配合物は、8HQと組み合わせたときに、tBCと比較して異なるGCCの反応を示した。また、2MR及びMHQを含む配合物は、それらが配合物中に単独で存在する場合よりも高いGCC値を示した。このことは、メチルジヒドロキシベンゼンが、8HQの存在により腐食を促進させることを示唆する。

【0069】

【表 9】

表 6

腐食防止剤としてのメチルヒドロキノン（MHQ）及び8HQの影響

| 成分 | 配合物 4C (重量%) | 配合物 4H (重量%) | 配合物 79A (重量%) |
|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| モノエタノールアミン | 20.00 | 20.00 | 20.00 |
| ヒドロキシルアミン | 7.50 | 7.50 | 7.50 |
| 水 | 70.75 | 71.75 | 71.50 |
| 8-ヒドロキシキノリン | 1.00 | 0.00 | 1.00 |
| メチルヒドロキノン | 0.75 | 0.75 | 0.00 |
| GCC (A/cm ²) | 2.51×10^{-04} | 1.70×10^{-04} | 1.55×10^{-04} |

30

40

【0070】

異なる水溶性溶媒を用い、かつモノエタノールアミンを用いないで、配合物の7番目の組を調製した。これらの配合物9M、9N、9Oは、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルを使用して調製した。

【0071】

【表 10】

表 7
溶媒の影響

| 成分 | 配合物 9N (重量%) | 配合物 9O (重量%) | 配合物 9M (重量%) |
|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| ジプロピレングリコール モノメチルエーテル | 20.00 | 20.00 | 20.00 |
| ヒドロキシルアミン | 10.00 | 10.00 | 10.00 |
| 水 | 69.30 | 69.50 | 69.80 |
| 8-ヒドロキシキノリン | 0.20 | 0.00 | 0.20 |
| t-ブチルカテコール | 0.50 | 0.50 | 0.00 |
| GCC (A/cm ²) | 6.06×10^{-08} | 6.08×10^{-06} | 6.67×10^{-08} |

10

【0072】

異なる腐食防止剤濃度を有する配合物の8番目の組を調製した(表8を参照)。これらは配合物10A、10B及び9Fである。腐食防止剤は、tBCと8HQとの組合せであ

20

【0073】

腐食防止剤の濃度変化の影響を、表8に示した。配合物10A、10B及び9Fは、tBC及び8HQを合計で4%使用した。ここでも、2つの腐食防止剤の組み合わせは、それら個別のときよりも低いGCCをもたらした。

【0074】

腐食防止剤が効果的であるためには溶液に溶解されなければならないというのは、当業者に理解されていることである。腐食防止剤をその溶解限度を超えて溶液に添加することは腐食阻害を改善することにならず、かつ半導体ウエハの洗浄において、例えばウエハ表面上への固体粒子の堆積のような他の問題点を引き起こす。腐食防止剤の総量の上限は、

30

【0075】

【表 11】

表 8
腐食防止剤濃度の影響

| 成分 | 配合物 10A (重量%) | 配合物 10B (重量%) | 配合物 9F (重量%) |
|--------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| モノエタノールアミン | 20.00 | 20.00 | 20.00 |
| ヒドロキシルアミン | 7.50 | 7.50 | 7.50 |
| 水 | 68.50 | 70.50 | 70.50 |
| 8-ヒドロキシキノリン | 2.00 | 0.00 | 2.00 |
| T-ブチルカテコール | 2.00 | 2.00 | 0.00 |
| GCC (A/cm ²) | $1.03E \times 10^{-07}$ | 1.56×10^{-07} | 2.58×10^{-04} |

40

【0076】

実施例1～3の結果により、カテコールは効果的な腐食防止剤ではなく、かつヒドロキ

50

シルアミンの安定化にも効果的ではないことが示された。実際カテコールを使用することにより、水系配合物に含まれるヒドロキシシルアミンの分解又は劣化が効果的に触媒される。

【 0 0 7 7 】

実施例 4 及び 5 の結果によると、t - B C と 8 H Q との組合せは、アルミニウムのための優れた腐食防止剤であり、水系配合物に含まれるヒドロキシシルアミンのための優れた安定化剤であることが示された。結果を、カテコールを単独で使

【 0 0 7 8 】

実施例 6 の結果は、いくつかの教示を有する。

【 0 0 7 9 】

最も低いガルバニックカップル電流は、t B C と 8 H Q との混合物を使用した場合に得られた。これは、いずれかの成分を個々に使用した場合と対照される。この結果は、モノエタノールアミンを水溶性溶媒無しで含む配合物、水溶性溶媒をモノエタノールアミン無しで含む配合物、又はモノエタノールアミンと異なる水溶性溶媒との組み合わせを含む配合物の場合でも同じである。また結果は、t B C と 8 H Q との組合せがアルミニウムのための優れた腐食防止剤であることを示唆している。

【 0 0 8 0 】

さらに、メチルジヒドロキシベンゼン類は、8 H Q の存在下で腐食を増大させることが分かった。

【 0 0 8 1 】

最後に、配合物中の総腐食防止剤には上限があることが分かった。

【 0 0 8 2 】

結論として、ヒドロキシシルアミンを含み、かつアルキルジヒドロキシベンゼン類（例えばターシャリーブチルカテコール、すなわち t - B C ）、及びヒドロキシキノリン（例えば 8 - ヒドロキシキノリン、すなわち 8 H Q ）を混合した成分を伴う水系配合物は、以下の特徴を有する：（ 1 ）比較的低い A 1 腐食速度（電気化学的測定により決定される）、及び（ 2 ）配合物中のヒドロキシシルアミンの優れた安定性。

【 0 0 8 3 】

前述の実施例及び好ましい実施形態の記載は、例示として受け取られるべきであり、請求項によって規定される本発明を限定するものではない。容易に理解されるように、種々の改変及び上記に述べた特徴の組合せが、請求項に記載されている本発明から逸脱しない範囲で利用できる。このような改変は、本発明の精神及び範囲から逸脱しているとは見なされず、かつこのような全ての改変は、上記の請求項の範囲に含まれるものである。

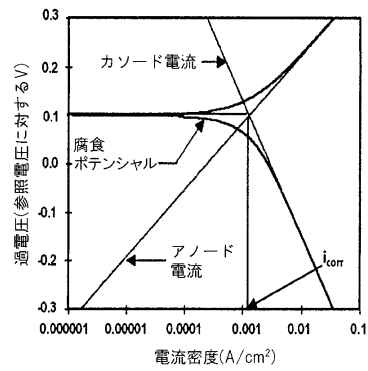
10

20

30

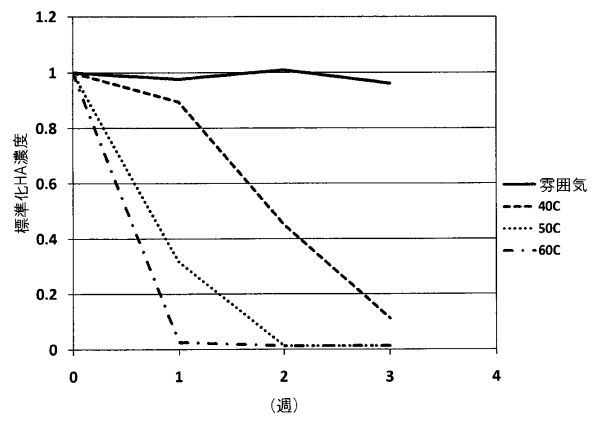
【図 1】

図1



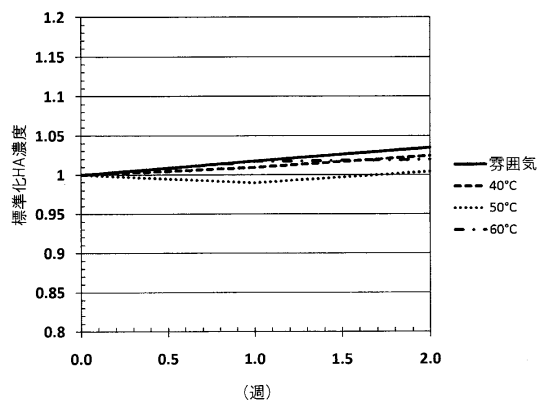
【図 3】

図3



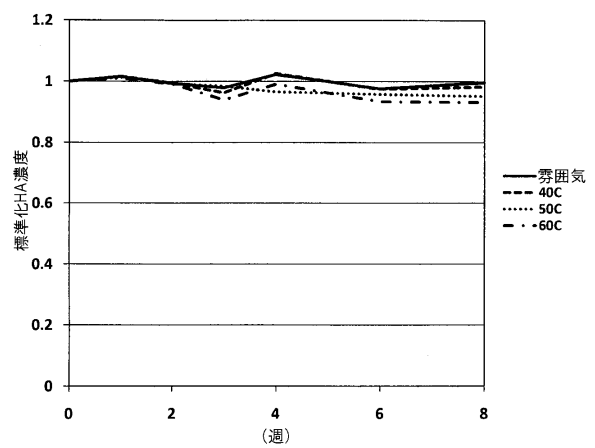
【図 4】

図4



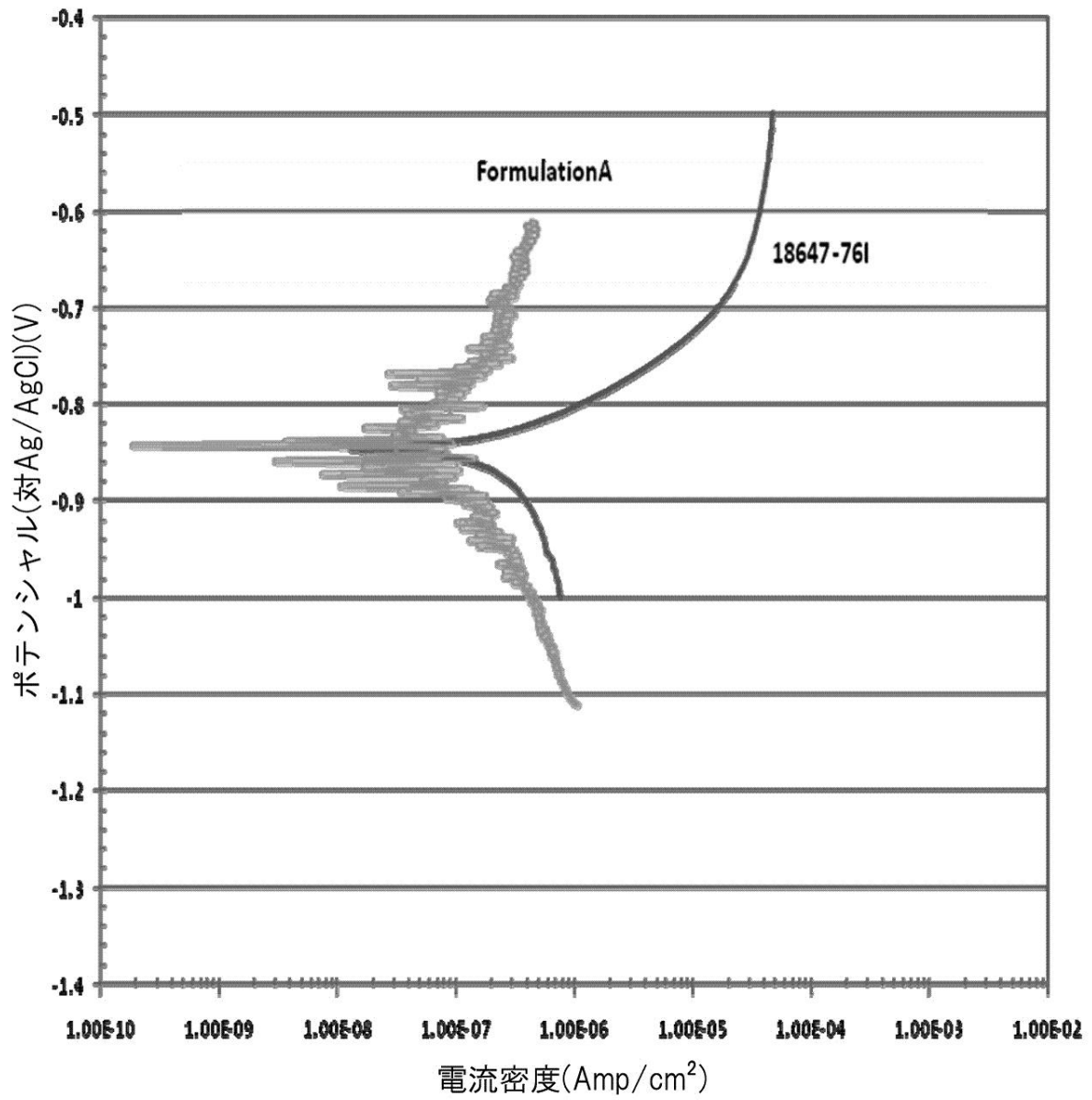
【図 7】

図7



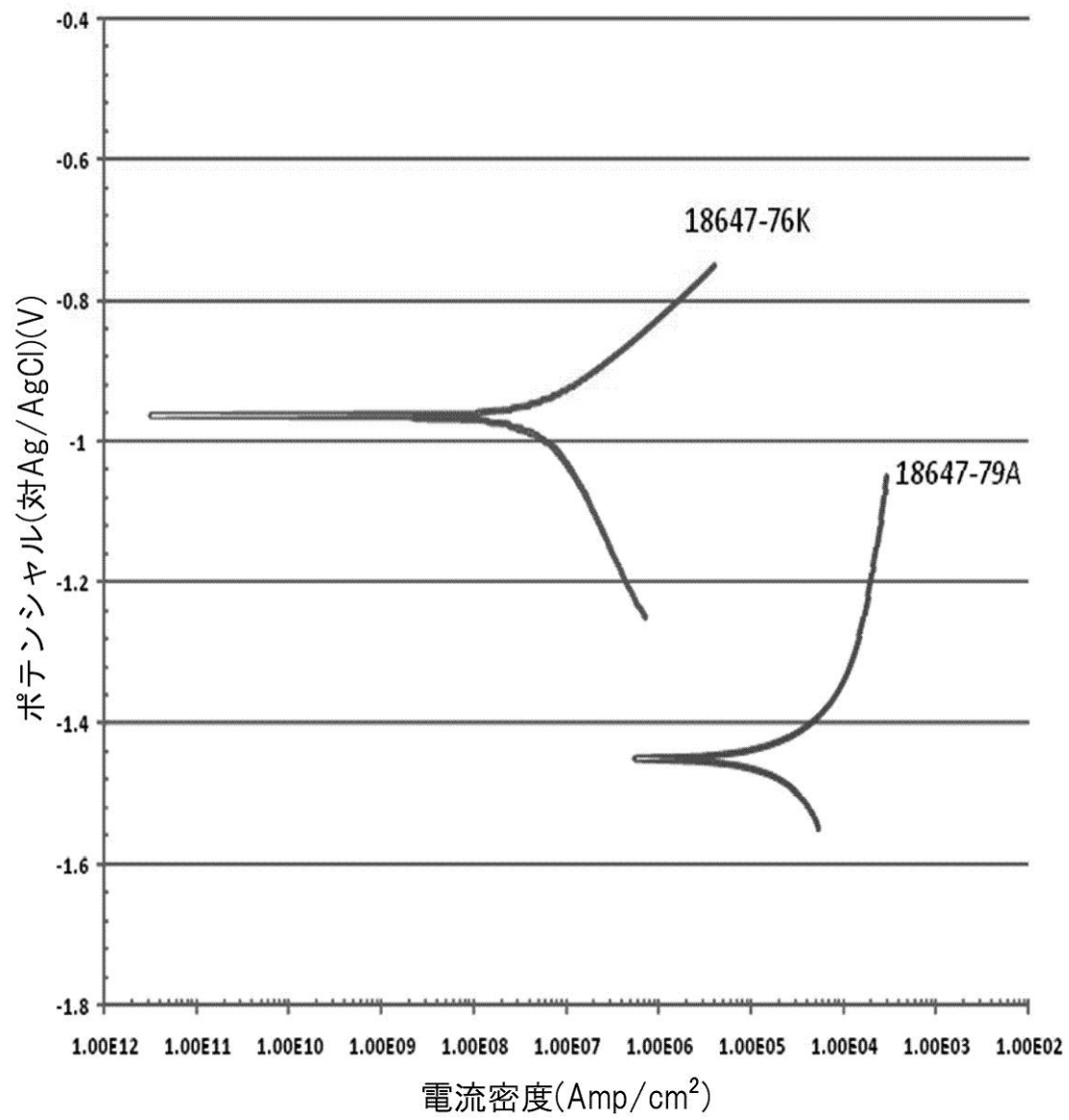
【図2】

図2



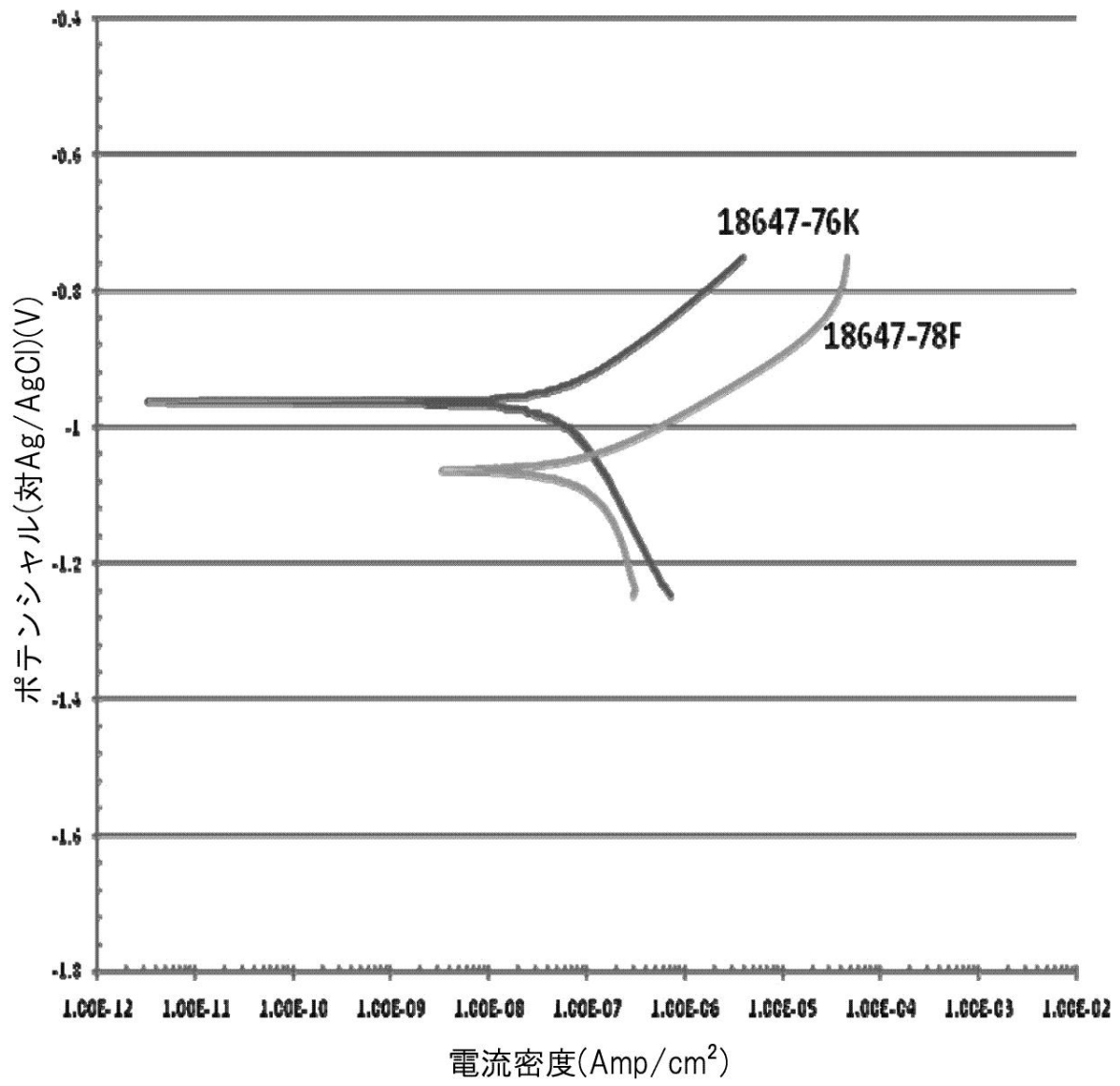
【図5】

図5



【図6】

図6



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 1 1 D 7/10 (2006.01) C 1 1 D 7/10
C 1 1 D 7/26 (2006.01) C 1 1 D 7/26
C 1 1 D 7/50 (2006.01) C 1 1 D 7/50
- (74)代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
- (74)代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
- (74)代理人 100128495
 弁理士 出野 知
- (74)代理人 100093665
 弁理士 蛭谷 厚志
- (74)代理人 100123593
 弁理士 関根 宣夫
- (72)発明者 マデューカル バスカラ ラオ
 アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 8 0 5 1, フォーゲルズビル, サミット サークル 8 7 8
 2
- (72)発明者 ゴータム パネルジー
 アメリカ合衆国, アリゾナ 8 5 2 2 4, チャンドラー, ウェスト ケント ドライブ 1 5 6 0
- (72)発明者 トーマス マイケル ウィーダー
 アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 8 0 4 9, エメーアス, ソサイエティー パーク コート
 1 4 5
- (72)発明者 リ イ - チャ
 台湾, タンスイ チン 2 5 1, タンジン ロード, レーン 7 7, 1 2 フロアー, ナンバー 3 1
- (72)発明者 リュ ウェン ダル
 台湾, シンチュ シェン 3 0 2, チュペイ シティ, チュン シャン ロード, ナンバー 3 0
 9
- (72)発明者 ウー アイピン
 アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 8 0 6 2, マカンギー, ローリング メドウ ドライブ 2
 1 4 2

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 1 1 9 4 4 4 (J P , A)
 特開平 1 1 - 1 9 4 5 0 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 0 5 6 4 8 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 1 9 9 9 7 1 (J P , A)
 特表 2 0 0 7 - 5 2 6 5 2 3 (J P , A)
 特表 2 0 0 8 - 5 3 7 1 8 2 (J P , A)
 特表 2 0 0 1 - 5 0 0 9 2 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C 1 1 D 7 / 3 2
 C 1 1 D 7 / 0 6
 C 1 1 D 7 / 1 0
 C 1 1 D 7 / 2 6
 C 1 1 D 7 / 5 0

| | |
|---------|-------------|
| G 0 3 F | 7 / 4 2 |
| H 0 1 L | 2 1 / 0 2 7 |
| H 0 1 L | 2 1 / 3 0 4 |