



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년11월27일
G03F 7/42 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0649418
	(24) 등록일자	2006년11월17일

(21) 출원번호	10-2005-7003010	(65) 공개번호	10-2005-0058448
(22) 출원일자	2005년02월22일	(43) 공개일자	2005년06월16일
심사청구일자	2005년02월22일		
번역문 제출일자	2005년02월22일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2003/010547	(87) 국제공개번호	WO 2004/019134
국제출원일자	2003년08월21일	국제공개일자	2004년03월04일

(30) 우선권주장	JP-P-2002-00242392	2002년08월22일	일본(JP)
	JP-P-2002-00299657	2002년10월11일	일본(JP)

(73) 특허권자 다이킨 고교 가부시킴가이샤
일본국 오사카시 기타구 나카자끼니시 2쵸메 4반 12고우메다센터빌딩

(72) 발명자 이타노 미츠시
일본국 오사카후 셋츠시 니시히토즈야 1반 1고 다이킨고교 가부시킴가
이샤 요도가와 세이사쿠쇼 내

가네무라 다카시
일본국 오사카후 셋츠시 니시히토즈야 1반 1고 다이킨고교 가부시킴가
이샤 요도가와 세이사쿠쇼 내

나카무라 신고
일본국 오사카후 셋츠시 니시히토즈야 1반 1고 다이킨고교 가부시킴가
이샤 요도가와 세이사쿠쇼 내

가미야 후미히로
일본국 오사카후 셋츠시 니시히토즈야 1반 1고 다이킨고교 가부시킴가
이샤 요도가와 세이사쿠쇼 내

게즈카 다케히코
일본국 오사카후 셋츠시 니시히토즈야 1반 1고 다이킨고교 가부시킴가
이샤 요도가와 세이사쿠쇼 내

(74) 대리인 한양특허법인

심사관 : 조한솔

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 박리액

(57) 요약

본 발명은, 유기산 및 유기용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 ; 및 불화수소(HF)를 포함하는, low-k막용의 레지스트 박리액 및 비아홀 또는 캐패시터 세정액 ; 및 이들을 이용한 레지스트 박리 방법 및 비아홀 또는 캐패시터의 세정 방법을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

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.

(i) HF 및 (ii) 프로톤 공여성 용매와, (iii) 중성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 친(親)프로톤성 용매 및 극성 소(疎)프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물을 포함하고,

(i) HF(불화수소) : (ii) 프로톤 공여성 용매 : (iii) 중성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 친프로톤성 용매 및 극성 소프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물의 중량비가

(i) 0.05~5중량% : (ii) 1~98.95 중량% : (iii) 1~98.95 중량%이고,

처리 시간 0.1분~120분의 사이의 (1) 절연막 배리어의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (2) low-k막의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (3) Cu의 에칭 속도가 10Å/min 이하이고, Cu/low-k 다층 배선 구조에서의 다마신 및 듀얼다마신 구조를 형성할 때의 드라이 에칭 후의 레지스트, 반사 방지막 및 이들을 포함하는 에칭 잔사 등을 제거하는 레지스트 박리액.

청구항 41.

(i) HF 및 (ii) 프로톤 공여성 용매와, (iii) 중성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 친(親)프로톤성 용매 및 극성 소(疎)프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물을 포함하는 박리액에 추가로 (iv) 물을 포함하고,

(i) HF(불화수소) : (ii) 프로톤 공여성 용매 : (iii) 중성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 친프로톤성 용매 및 극성 소프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물 : (iv) 물의 중량비가

(i) 0.05~5 중량% : (ii) 1~98.93 중량% : (iii) 1~98.93 중량% : (iv) 0.02~90 중량%이고,

처리 시간 0.1분~120분의 사이의 (1) 절연막 배리어의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (2) low-k막의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (3) Cu의 에칭 속도가 10Å/min 이하이고, Cu/low-k 다층 배선 구조에서의 다마신 및 듀얼다마신 구조를 형성할 때의 드라이 에칭 후의 레지스트, 반사 방지막 및 이들을 포함하는 에칭 잔사 등을 제거하는 레지스트 박리액. .

청구항 42.

(i) HF 및 (ii) 프로톤 공여성 용매와, (iii) 중성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 친프로톤성 용매 및 극성 소프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물과 (iv) 물을 포함하는 박리액에 추가로, (v) 산, (vi) 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매, (vii) 불소 함유 유기 화합물의 적어도 하나를 포함하고,

(i) HF : (ii) 프로톤 공여성 용매 : (iii) 중성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 친프로톤성 용매 및 극성 소프로톤성 용매의 적어도 1종의 유기 화합물 : (iv) 물 : (v) 산 : (vi) 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 : (vii) 불소 함유 유기 화합물의 중량비가,

(i) 0.05~5 중량% : (ii) 1~98.83 중량% : (iii) 1~98.83 중량% : (iv) 0.02~90 중량% : (v) 0~10 중량% : (vi) 0~50 중량% : (vii) 0~70 중량%이고 (단, 산, 도너수가 25이상의 극성 친프로톤성 용매 및 불소함유 유기화합물의 합계량은 0.1~74.93 중량%이다.),

처리 시간 0.1분~120분의 사이의 (1) 절연막 배리어의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (2) low-k막의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (3) Cu의 에칭 속도가 10Å/min 이하이고, Cu/low-k 다층 배선 구조에서의 다마신 및 듀얼다마신 구조를 형성할 때의 드라이 에칭 후의 레지스트, 반사 방지막 및 이들을 포함하는 에칭 잔사 등을 제거하는 레지스트 박리액.

청구항 43.

(i) HF 및 (ii) 프로톤 공여성 용매와, (iii) 중성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 친프로톤성 용매 및 극성 소프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물과 (iv) 물과 (v) 산, (vi) 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 및 (vii) 불소 함유 유기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 박리액에 추가로, (viii) 암모니아 및/또는 아민을 포함하고,

(i) HF : (ii) 프로톤 공여성 용매 : (iii) 중성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 친프로톤성 용매 및 극성 소프로톤성 용매의 적어도 1종의 유기 화합물 : (iv) 물 : (v) 산 : (vi) 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 : (vii) 불소 함유 유기 화합물 : (viii) 암모니아 및/또는 아민의 중량비가

(i) 0.05~5 중량% : (ii) 1~98.73 중량% : (iii) 1~98.73 중량% : (iv) 0.02~90 중량% : (v) 0~10 중량% : (vi) 0~50 중량% : (vii) 0~70 중량% : (viii) 0.05~10 중량%인 박리액이고(단, 산, 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 및 불소 함유 유기 화합물의 합계량은 0.1~74.83 중량%이다),

처리 시간 0.1분~120분의 사이의 (1) 절연막 배리어의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (2) low-k막의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (3) Cu의 에칭 속도가 10Å/min 이하이고, Cu/low-k 다층 배선 구조에서의 다마신 및 듀얼다마신 구조를 형성할 때의 드라이 에칭 후의 레지스트, 반사 방지막 및 이들을 포함하는 에칭 잔사 등을 제거하는 레지스트 박리액.

청구항 44.

(i) HF와 (ii) 중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 친프로톤성 용매 및 극성 소프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물 및 (iii) 물을 포함하고,

(i) HF(불화수소) : (ii) 중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 친프로톤성 용매 및 극성 소프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물 : (iii) 물의 중량비가

0.05~5 중량% : 85~99.93 중량% : 0.02~10 중량%이고,

처리 시간 0.1분~120분의 사이의 (1) 절연막 배리어의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (2) low-k막의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (3) Cu의 에칭 속도가 10Å/min 이하이고, Cu/low-k 다층 배선 구조에서의 다마신 및 듀얼다마신 구조를 형성할 때의 드라이 에칭 후의 레지스트, 반사 방지막 및 이들을 포함하는 에칭 잔사 등을 제거하는 레지스트 박리액.

청구항 45.

(i) HF와 (ii) 중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 친프로톤성 용매 및 극성 소프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물 및 (iii) 물을 포함하는 박리액에 추가로, 산, 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 및 불소 함유 유기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고,

(i) HF : (ii) 중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 친프로톤성 용매 및 극성 소프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물 : (iii) 물 : (iv) 산 : (v) 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 : (vi) 불소 함유 유기 화합물의 중량비가

(i) 0.05~5 중량% : (ii) 25~99.83 중량% : (iii) 0.02~10 중량% : (iv) 0~10 중량% : (v) 0~50 중량% : (vi) 0~70 중량%이고(단, 산, 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 및 불소 함유 유기 화합물의 합계량은 0.1~74.93 중량%이다),

처리 시간 0.1분~120분의 사이의 (1) 절연막 배리어의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (2) low-k막의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (3) Cu의 에칭 속도가 10Å/min 이하이고, Cu/low-k 다층 배선 구조에서의 다마신 및 듀얼다마신 구조를 형성할 때의 드라이 에칭 후의 레지스트, 반사 방지막 및 이들을 포함하는 에칭 잔사 등을 제거하는 레지스트 박리액.

청구항 46.

(i) HF와 (ii) 중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 친프로톤성 용매 및 극성 소프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물과 (iii) 물과, (iv) 산, (v) 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 및 (vi) 불소 함유 유기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 박리액에, 추가로, (vii) 암모니아 및/또는 아민을 포함하고,

(i) HF : (ii) 중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 친프로톤성 용매 및 극성 소프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물 : (iii) 물 : (iv) 산 : (v) 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 : (vi) 불소 함유 유기 화합물 : (vii) 암모니아 및/또는 아민의 중량비가 (i) 0.05~5 중량% : (ii) 25~99.78 중량% : (iii) 0.02~10 중량% : (iv) 0~10 중량% : (v) 0~10 중량% : (vi) 0~70 중량% : (vii) 0.05~10 중량%이고(단, 산, 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 및 불소 함유 유기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 합계량은 0.1~74.88중량%이다),

처리 시간 0.1분~120분의 사이의 (1) 절연막 배리어의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (2) low-k막의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (3) Cu의 에칭 속도가 10Å/min 이하이고, Cu/low-k 다층 배선 구조에서의 다마신 및 듀얼다마신 구조를 형성할 때의 드라이 에칭 후의 레지스트, 반사 방지막 및 이들을 포함하는 에칭 잔사 등을 제거하는 레지스트 박리액.

청구항 47.

제40항에 있어서, 중성 용매가 알코올류이고, 프로톤 공여성 용매가 모노카르복시산류, 폴리카르복시산류 및 술폰산류이고, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매가 에스테르류 및 에테르류이고, 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매가, 에스테르류, 에테르류 케톤류 및 산 무수물류인 박리액.

청구항 48.

삭제

청구항 49.

삭제

청구항 50.

삭제

청구항 51.

삭제

청구항 52.

제40항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 프로톤 공여성 용매인 카르복시산류와, 중성 용매인 알코올류, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매인 에스테르류 및 에테르류의 군 중에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 박리액.

청구항 53.

제52항에 있어서, 카르복시산이 아세트산인 박리액.

청구항 54.

제47항에 있어서, 중성 용매인 알코올류와 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매인 에스테르류 및 에테르류의 군 중에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 박리액.

청구항 55.

제47항에 있어서, 알코올이 프로판올, 이소프로판올, t-부탄올, 알릴알코올 및 에틸렌글리콜로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 박리액.

청구항 56.

제40항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매인 에스테르류 및 에테르류 중에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 박리액.

청구항 57.

삭제

청구항 58.

제44항에 있어서, HF, 아세트산, 물을 포함하고, HF : 아세트산 : 물의 중량비가 0.05~5 중량% : 85~99.93 중량% : 0.02~10 중량%인 박리액.

청구항 59.

제44항에 있어서, HF, 이소프로판올, 물을 포함하고, HF : 이소프로판올 : 물의 중량비가 1~7 중량% : 88~98.5 중량% : 0.5~5 중량%인 박리액.

청구항 60.

제44항에 있어서, HF, 아세트산, 이소프로판올, 물을 포함하고, HF : 아세트산 : 이소프로판올 : 물의 중량비가 0.05~6 중량% : 1~98.93 중량% : 1~98.85 중량% : 0.02~12 중량%인 박리액.

청구항 61.

제44항에 있어서, HF, 1, 2-디메톡시에탄, 물을 포함하고, HF : 1, 2-디메톡시에탄 : 물의 중량비가 0.50~5 중량% : 85.00~99.3 중량% : 0.20~10 중량%인 박리액.

청구항 62.

제44항에 있어서, HF, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸의 적어도 1종, 물을 포함하고, HF : 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸의 적어도 1종 : 물의 중량비가 0.50~5 중량% : 85.00~99.30 중량% : 0.20~10 중량%인 박리액.

청구항 63.

제44항에 있어서, HF, 1, 4-디옥산, 물을 포함하고, HF : 1, 4-디옥산 : 물의 중량비가 0.50~5 중량% : 85.00~99.3 중량% : 0.2~10 중량%인 박리액.

청구항 64.

제44항에 있어서, HF, 1, 4-디옥산과 무수아세트산 및 아세트산의 적어도 1종, 물을 포함하고, HF : 1, 4-디옥산과 무수아세트산 및 아세트산의 적어도 1종 : 물의 중량비가 0.50~6 중량% : 82.00~99.30 중량% : 0.2~12 중량%인 박리액.

청구항 65.

제44항에 있어서, HF, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노알릴에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르 및 에틸렌글리콜메틸에틸에테르의 적어도 1종, 물을 포함하고,

HF : 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노알릴에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로

로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르 및 에틸렌글리콜메틸에틸에테르의 적어도 1종 : 물의 중량비가 0.50~5 중량% : 85.00~99.30 중량% : 0.20~10 중량%인 박리액.

청구항 66.

HF, 메탄술폰산, 물을 포함하고,

HF : 메탄술폰산 : 물의 중량비가 0 중량% 초과 5 중량% 이하 : 45 중량% 이상 100 중량% 미만 : 0 중량% 초과 50 중량% 이하이고,

처리 시간 0.1분~120분의 사이의 (1) 절연막 배리어의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (2) low-k막의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (3) Cu의 에칭 속도가 10Å/min 이하이고, Cu/low-k 다층 배선 구조에서의 다마신 및 듀얼다마신 구조를 형성할 때의 드라이 에칭 후의 레지스트, 반사 방지막 및 이들을 포함하는 에칭 잔사 등을 제거하는 레지스트 박리액.

청구항 67.

삭제

청구항 68.

삭제

청구항 69.

삭제

청구항 70.

삭제

청구항 71.

제40항 내지 제46항 중 어느 한 항 기재의 박리액을 비아홀 또는 캐패시터의 세정을 위해서 사용하는 비아홀 또는 캐패시터의 세정액.

청구항 72.

삭제

청구항 73.

삭제

명세서

기술분야

본 발명은, low-k막용 레지스트 박리액 및 비아홀 또는 캐패시터 세정액에 관한 것이다.

배경기술

반도체의 디바이스에 있어서, 최근 SiO₂막 대신에 비유전율(比誘電率)이 낮은 low-k막(저유전율 막)을 이용하는 기술이 개발되어 있고, 그것에 따라서 반도체 디바이스의 제조 공정에서 low-k막을 에칭할 필요가 생긴다. 종래에는, 막을 드라이 에칭한 후에는 O₂ 플라즈마 애싱(ashing)를 행하여, 레지스트를 제거하고 있었지만, 이와 같은 처리는 low-k막에 손상을

주어 버린다. 따라서, O_2 플라즈마 애싱을 행하지 않고(혹은 H_2 플라즈마 애싱 또는 가벼운 O_2 플라즈마 애싱을 한 후에), 레지스트를 약액으로 박리하는 것이 바람직하다. 그러나, 현재 제안되어 있는 레지스트 박리액에서는, low-k막 상에 형성된 레지스트(예를 들면, KRF(크립톤 에프)) 레지스트 자체를 박리할 수 없고, low-k막이 에칭되어 버려서, 박리액으로서 사용할 수 없다.

또, 반도체 디바이스의 제조 공정에서, 비아홀을 형성한 후, 비아홀의 측벽 및/또는 저면에 티탄 화합물 및/또는 폴리머가 잔존하는 경우가 있다. 따라서, 해당 티탄 화합물 및/또는 폴리머를 비아홀로부터 제거하기 위한 조성물의 개발이 요구되고 있다.

또한, 반도체 디바이스의 제조 공정에서, 메탈 캐패시터를 형성할 때, 메탈 캐패시터의 상부 또는 하부 전극 메탈막(TiN, Ti 등)의 드라이 에칭 후에 폴리머, 레지스트 잔사 및 티탄 화합물이 잔존하는 경우가 있다. 따라서, 해당 폴리머, 레지스트 잔사 및 티탄 화합물을 제거하기 위한 조성물의 개발이 요구되고 있다.

최근까지, 배선 재료로서 Al 혹은 Al 합금 등을 이용하여, 층간 절연막으로서 SiO_2 막을 사용하는 Al/ SiO_2 다층 배선 구조의 반도체 디바이스가 중심으로 제작되어 왔다. 현재는, 디바이스의 미세화에 따른 배선 지연을 저감하기 위해서, 배선 재료로서 저항값이 낮은 Cu를 이용하여, 층간 절연막으로서 SiO_2 막 대신에 배선간 용량이 작은 low-k막(저유전율 막)을 이용하는 Cu/low-k 다층 배선 구조가 개발되어 있다.

Al/ SiO_2 다층 배선 구조에서는, 가공하는 웨이퍼에 대해서 수평 방향으로 전류를 공급하는 배선층과 각 배선층 사이를 접속하는 수직 방향의 구멍형의 배선인 비아층을 각각 형성한다. 배선층은 메탈 드라이 에칭에 의해 불록형의 Al 등의 금속 배선을 가공하고, 그 배선의 주위를 SiO_2 막 등의 층간 절연막으로 매설함으로써 형성된다. 비아층은 SiO_2 막 등의 층간 절연막을 퇴적한 후에, 층간 절연막 드라이 에칭에 의해 구멍(비아홀)을 가공하여, Al이나 W 등의 금속을 매설하여 형성한다.

Cu/low-k 다층 배선 구조에서는, 드라이 에칭에 의해, 우선 low-k막에 홈(트렌치)이나 구멍(비아홀)을 가공하고, 그 가공 부분에 주로 구리 등의 배선 재료를 매설하여 배선 구조를 형성하는 다마신이라고 불리는 방법에 의해 가공이 행해진다. 또한, 듀얼다마신이라는 방법에서는, 배선을 위한 트렌치와 비아홀을 동시에 low-k막에 형성하고, 그 후, 구리 등의 배선 재료를 매설한다. 듀얼다마신 구조의 형성에는, 비아홀을 먼저 형성한 후, 배선을 위한 홈을 형성하는 비아 퍼스트 프로세스, 이 반대의 순서로 배선을 위한 트렌치를 먼저 형성한 후, 비아홀을 형성하는 트렌치 퍼스트 프로세스, 그 외에 미들 퍼스트 프로세스, 듀얼 하드마스트 프로세스 등이 있다. 듀얼다마신의 프로세스 등에서는 매설재를 사용하는 경우가 많다. 예를 들면, 비아 퍼스트의 프로세스에서, 비아홀을 드라이 에칭에 의해 형성한 후, 매설재를 매설하고, 트렌치를 형성하기 위한 리소그래피를 행하여 에칭한다. 그 후, 매설재는 선택적으로 제거할 필요가 있다.

Al/ SiO_2 다층 배선 구조에서는, 배선 형성을 위한 메탈 에칭에는 염소나 브롬화수소 등의 가스가 이용되고, 비아홀 형성을 위한 비아 에칭에는, 플루오로카본 가스나 하이드로플루오로카본 가스, Ar 등의 불활성 가스 및 산소나 일산화탄소 등의 산소 함유 가스 등의 혼합 가스가 이용된다. 메탈 에칭이나 비아홀 가공을 위한 층간 절연막의 비아 에칭 후에는, 레지스트나 에칭 잔사 등의 불필요한 것을 제거하기 위해서 산소를 포함한 플라즈마에 의해 애싱(ashing, 灰化)을 행한다. 이 애싱 후에 존재하는 잔사를 박리액으로 제거한다. 여기에서의 잔사는, 메탈 에칭에서는, 레지스트 등의 유기물을 약간 포함하는 알루미늄 등의 산화물이다. 이 잔사는, 알루미늄 배선의 측벽에 형성되기 때문에, 사이드월 폴리머, 래빗이어 등으로 불리는 경우도 있다. 비아 에칭의 경우에는, 레지스트나 플루오로카본 폴리머 등의 유기물을 약간 포함하는 금속 배리어막인 Ti나 TiN 등의 산화물이나 불화물이다. 이 잔사도 사이드월 폴리머라고 불리는 경우가 있다. 이와 같이, 메탈이나 비아홀에서의 에칭 후의 잔사는, 산소 플라즈마로 레지스트가 없어질 때까지 애싱 처리하는 경우가 많고, 에칭 잔사의 주성분은 무기화한 산화물이다.

이것에 대해서, Cu/low-k 다층 배선 구조에서는, 플루오로카본 가스와 질소 등과의 혼합 가스를 이용한 드라이 에칭에 의해, low-k막에 홈(트렌치)이나 구멍(비아홀) 등의 다마신 구조를 가공한다. 드라이 에칭 가스에 질소를 사용하면, 가공 정밀도를 늘릴 수 있다. 그러나, 실리콘을 함유하는 low-k막과의 사이에서 불휘발성의 질화된 실리콘의 잔사가 생긴다. 에칭 후의 레지스트나 잔사를 제거하기 위해서, 산소를 포함한 플라즈마에 의해 완전히 애싱을 행하면, low-k막에 비유전율의 변화를 초래하는 손상을 준다. 이 때문에, 플라즈마 애싱을 행하지 않고, 수소, 질소, 희가스 및 이들의 혼합 가스 등의 플라즈마로 애칭하거나, 또는 가벼운 산소를 포함한 플라즈마 애싱하는 경우가 많다. 또, low-k막에 주는 손상을 될 수 있는 한 적게 하려고 완전히 레지스트나 매설재를 애싱에 의해 제거하지 않은 경우도 많다. 플라즈마에 의한 애싱 처리에 질소를 포함한 가스를 이용한 경우에는, 잔사는 더욱 질소화된 실리콘을 많이 포함한다. 이와 같은 경우, 애싱 후에도, 비교적 많

은 레지스트, 반사 방지막, 매설재 및 질소를 함유하는 실리콘 질화물과 같은 에칭 잔사가 존재한다. 상당한 정도, 애싱하였다고 해도, 레지스트, 반사 방지막 및 매설재를 전부 제거하는 것은 어렵다. 이와 같이, 다마신 프로세스에서의 에칭 후에 존재하는 잔사의 주성분은, 실리콘 질화물과 같은 무기물을 포함하는 레지스트, 반사 방지막, 매설재 및 플루오로카본 폴리머에 유래하는 유기물이다.

Al/SiO₂ 다층 배선 구조의 형성 과정에서, 드라이 에칭에서 생긴 무기화한 잔사를 제거하는 박리액의 특허나 혹은 형성한 패턴의 세정을 행하는 세정액의 특허가 많이 출원되어 있다. 일본국 특개평 1-146331호 공보에서는, 불산과 이소프로판올 등의 유기용매를 혼합한 세정액을 이용하고 있다. 이 세정액에 의해 습윤성이 좋은 균일한 세정이 가능한 것이 기술되어 있다. 그러나, 본 발명에서 대상으로 하는 드라이 에칭에서 생긴 잔사나 레지스트의 제거에 대해서는 언급되어 있지 않다. 일본 특허 제3255551호 공보에서는, HF, 수용성 유기용매, 방향족 히드록시 화합물, 아세틸렌알코올, 카르복실기 함유 유기 화합물 및 그 무수물, 및 트리알콜 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 방식제를 함유하는 레지스트용 박리액 조성물이 개시되어 있다. 유기용매로서, 술폰시드류, 아미드류, 다가알코올 등에 효과가 있다고 되어 있다. 일본국 특개평 10-50647호 공보에서는, 콘택트홀 형성 후, 에칭 잔사, 금속 물질 등의 오염 물질을 포함하는 콘택트홀 저면의 자연 산화막과 측벽의 산화막을 주의깊게 에칭하여 콘택트홀을 세정한다. 0.25중량%~0.5중량% 정도의 저농도의 불화수소와 이소프로판올과 DIW(Deionized water)의 혼합 용액에서, 플라즈마 실리콘 산화막, 저압 화학 기상 증착 실리콘 산화막 및 BPSG막의 3종류의 막을 관통하여 형성된 콘택트홀을 세정하였을 때에 단차가 없는 균일한 프로파일을 얻을 수 있는 것이 개시되어 있다. USP6150282호에는, 실리콘 산화막에 비아홀 형성 후의 에칭 잔사의 세정액과 세정 방법에 대해서 불화수소와 유기용매를 이용하는 것이 개시되어 있다. USP6150282호에서는, 불화수소, 유기용매 및 물로 이루어지는 박리액으로, 마스크, 에칭 잔사, 실리콘 산화막 및 실리콘 질소화막의 적어도 1종을 동시에 박리 및 에칭 처리하는 방법이 개시되어 있다. 일본국 특개평 11-340183호 공보에서는, 20중량% 이하의 불화수소와 유전율 10 이상의 알코올 등을 포함하는 세정액을 이용하여, 비아홀 에칭 후의 세정이나 메탈 배선의 드라이 에칭 후의 사이드월 폴리머를 알루미늄 등의 금속 배선의 부식을 억제하여 제거할 수 있는 것이 나타나 있다.

그러나, 이들 문헌은 층간 절연막으로서 low-k막을, 배선 재료로서 구리를 사용하는 것을 상정하고 있지 않다. 이들은 Al/SiO₂ 다층 배선 구조를 형성할 때에 드라이 에칭 후의 무기질 잔사를 제거 및 가공한 패턴을 세정하려고 하고 있는 것이다.

본 발명은, low-k막용의 레지스트 박리액 및 비아홀용의 세정액 및 메탈 캐패시터용의 세정액을 제공하는 것을 주된 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

본 발명은, Cu/low-k 다층 배선 구조를 형성할 때에 있어서의 드라이 에칭 후의 레지스트, 반사 방지막, 매설재 및 이들을 포함하는 에칭 잔사를 제거 및 박리하는 것을 대상으로 하고 있다. Al/SiO₂ 다층 배선 구조의 경우와는 대상이 다르다. 층간 절연막으로서 low-k막을 이용한 경우의 에칭 잔사는, 레지스트, 반사 방지막 및 매설재 등의 유기물이 많고, SiN과 같은 질화된 실리콘의 잔사를 포함한 것이 된다. 이와 같은 잔사를 제거하기 위해서는, 유기 화합물을 많이 포함하고, 실리콘 질화물을 선택적으로 용해시키는 박리액이 필요하다. 본 발명자는, 박리액이 실리콘 질화물을 선택적으로 용해시키는 효과는 실리콘 질화막(SiN)을 선택적으로 에칭하는 효과를 지표로서 평가할 수 있는 것을 확인하고 있다. 즉, 실리콘 질화막(SiN)을 선택적으로 에칭하는 박리액일수록, 에칭 잔사 중의 실리콘 질화물을 잘 용해시키고, 잔사 제거의 효과가 크다. 또, low-k막과 조합하여 배선 재료로서 구리가 사용된다. 구리를 박리액에 의해 에칭하지 않는 것이 필요하게 된다. 이들의 요구를 만족하는 박리액은 이전에는 개발되어 있지 않다.

본 발명의 박리액은 불화수소와 유기산 및/또는 유기용매의 혼합액으로 이루어지고, 배선 재료인 구리 등의 금속, 절연막 배리어나 low-k막 및 에칭 잔사의 에칭을 컨트롤하는 것이 가능하다. 즉, 본 발명의 박리액은 이하의 특징을 갖는다:

- (1) 구리 등의 금속의 부식을 억제하는 것;
- (2) 절연막 배리어를 선택적으로 에칭하여 절연막 배리어나 low-k막과 에칭 잔사의 계면을 박리하여 분리시키는 것;
- (3) 에칭 잔사 중의 실리콘 질화물(SiN) 등을 선택적으로 용해시키는 것; 및
- (4) 에칭 잔사의 유기 성분을 유기용매에 의해 용해시키는 것.

이들의 특징에 의해서 본 발명의 에칭액은, 에칭 잔사를 제거할 수 있다.

예를 들면, 본 발명에서, 불화수소와 이소프로판올 및 물로 이루어지는 박리액에서는, 불화수소 : 이소프로판올 : 물의 중량비가, 1.00~5.00중량% : 87.00~98.5중량% : 0.50~8.00중량%인 경우에 박리액으로서의 효과가 크다.

불화수소, 이소프로판올 등의 유기용매 및 물로 이루어지는 세정액 및 박리액은, 많이 출원되어 있다. 이들은, Cu/low-k 다층 배선 구조를 형성하기 위한 것이 아니라, Al/SiO₂ 다층 배선 구조를 형성하기 위해서 사용되는 것 만으로, 제거 대상이 완전히 다르다. 이하 이들의 내용을 나타낸다.

일본국 특개평 1-146331호 공보, 일본국 특개평 10-50647호 공보에서는, 동일 불화수소와 이소프로판올 및 물로 이루어지는 세정액이지만, 이들의 불화수소 농도는 0.5중량% 이하이고, 절연막 배리어나 실리콘 질화막(SiN)을 선택적으로 에칭할 수 없기 때문에, 레지스트, 반사 방지막, 매설재 및 에칭 잔사의 제거성이 나쁘다. 특히, 일본국 특개평 10-50647호 공보는, 콘택트홀을 세정하였을 때에 단차가 없는 균일한 프로파일을 얻는 것 등을 목적으로 하고 있고, 거기에서 사용되는 플라즈마 실리콘 산화막, 저압 화학 기상 증착 실리콘 산화막 및 BPSG막의 에칭 속도가 거의 동일한 것을 특징으로 하고 있다.

이것에 대해서, 본 발명은, 이것과 완전히 반대의 구성이고, 절연막 배리어나 실리콘 질화막(SiN)을 low-k막에 대해서 선택적으로 에칭하는 것을 특징으로 하고 있다. 본 발명의 박리액으로, 플라즈마 실리콘 산화막, 저압 화학 기상 증착 실리콘 산화막 및 BPSC막을 에칭하면, 실리콘 질화물과 동일하게, BPSG막을 극단적으로 많이 에칭하게 된다.

일본 특허 제3255551호에서는, 유기용매로서, 술폭시드류, 아미드류, 다가알코올 등에 효과가 있다고 되어 있다. 다가알코올은, 실리콘 질화물(SiN)을 low-k막에 대해서 선택적으로 에칭하는 효과가 작다. 술폭시드류, 아미드류는, 구리의 부식이 크고, 특히 실시예로서 예를 들고 있는 디메틸술폭시드는 심하게 구리를 부식시킨다. 방식제를 첨가하고 있지만, 이것은, 배선 재료로서 구리를 대상으로 하고 있지 않은 것이 분명하다. 이것에 대해서, 방식제를 필요로 하지 않는 유기용매를 선택한 것이 본 발명이다. 즉, 일본 특허 제3255551호에서는, Cu/low-k 다층 배선 구조를 형성하기 위해서 사용하는 박리액이 아니다.

USP6150282호는, 실질적으로 수분을 포함하지 않고, 금속의 부식이 적은 것을 특징으로 하고 있다. 이것에 대해서, 본 발명에서는, 에칭 잔사에 실리콘 질화물(SiN)을 포함하는 경우에는 수분이 필요하다. 수분이 없으면 실리콘 질화물(SiN)을 low-k막에 대해서 선택적으로 제거할 수 없기 때문이다. 또, 본 발명에서는 수분을 극한까지 적게 하지 않아도, 구리의 부식이 작은 유기용매를 선택하고 있다. 예시한 이소프로판올은 그 하나이다. USP6150282호에서, 수분을 적게 하지 않으면 안되는 것은 알루미늄 등의 Al/SiO₂ 다층 배선 구조의 형성에 사용되는 금속을 부식시키지 않는 것을 대상으로 하고 있기 때문이다. 이것으로부터, USP6150282호도, Cu/low-k 다층 배선 구조를 형성하기 위해서 사용하는 박리액이 아니다.

USP6150282호에서는, 옥시란, 술포란, 에스테르, 케톤, 알데히드, 락톤, 할로젠을 포함하는 탄화수소, 알코올, 아민 및 이미드 등을 유기용매로서 이용하고 있다. Cu/low-k 다층 배선 구조의 형성용에 박리액으로서 이용하는 유기용매는 수용성인 것이 중요하지만, 이것이 나타나 있지 않다. 박리 처리 후에 박리액을 제거할 때에, 수용성의 유기용매를 이용한 경우에는, 중간인 린스가 불필요하고, 순수(純水)만으로 피처리물에 남은 박리액을 제거할 수 있다. 본 발명의 박리액은, 레지스트, 반사 방지막, 매설재 및 이들을 포함하는 에칭 잔사를 제거할 때에, 이들의 접하는 절연막 배리어나 low-k막을 약간 균일하게 에칭한다. 이 경우에, 비수용성의 유기용매를 이용하면 절연막 배리어나 low-k막의 표면 거칠기가 생겨서, 박리 후의 형상이 나빠진다. 이와 같은 것으로부터도, Cu/low-k 다층 배선 구조의 형성용에 박리액으로서 이용하는 유기용매는 수용성인 것이 바람직하다. USP6150282호에서는 이와 같은 것이 나타나 있지 않다. 할로젠을 포함하는 탄화수소는 비수용매이고, 그 밖의 옥시란, 술포란, 에스테르, 케톤, 알데히드, 락톤, 알코올, 아민 및 이미드에도 비수용성의 것은, 이상과 같은 이유로부터, Cu/low-k 다층 배선 구조의 형성용에 박리액으로서 사용하기 어렵다.

또, 술포란, 아민 및 이미드를 이용한 경우에는 구리를 부식시킨다. 알코올은 1개의 OH기를 갖는 알코올이 바람직한 것으로 하고 있지만, 메탄올을 이용한 경우에는 구리를 부식시킨다. 에탄올도 이소프로판올에 비하면 구리의 부식량이 많다. 본 발명에서는, 메탄올, 에탄올은 단독으로는 사용하지 않지만, 다른 유기용매와 병용하는 것은 가능하다.

이것에 대해서, 프로판올이나 t-부탄올 등 탄소수가 3이상인 수용성 알코올은 구리의 부식이 적고, 박리 처리 후에, 순수로 린스하는 것 만으로 박리액을 제거할 수 있기 때문에, 적은 공정수로 효과적인 박리 처리를 할 수 있다. 본 발명자는 이와 같은 프로판올이나 t-부탄올 등 탄소수가 3이상인 수용성 알코올이 Cu/low-k 다층 배선 구조의 형성용에 유용한 것을 발견하였다. USP6150282호에서는 이와 같은 것이 나타나 있지 않고, Cu/low-k 다층 배선 구조의 형성을 위한 박리액으로서 부적절한 것이 많이 포함되어 있다. 에스테르, 케톤에서도, 수용성인 것이 바람직하고, 아세트산메틸, 아세트산에틸,

아세트산부틸, 아세톤 등이 실리콘 질화물(SiN)을 low-k막에 대해서 선택적으로 에칭하는 효과가 크고, Cu/low-k 다층 배선 구조의 형성시에 레지스트, 반사 방지막 및 이들을 포함하는 에칭 잔사를 효과적으로 제거할 수 있는 최적의 에스테르 및 케톤인 것을 본 발명에서는 나타내고 있다. 이것에 대해서, USP6150282호에서는, Cu/low-k 다층 배선 구조의 형성을 위한 박리액으로서 유용한 유기용매가 구체적으로 아무것도 나타나 있지 않다.

일본국 특개평 11-340183호 공보에서는, 20중량% 이하의 불화수소와 유전율 10이상의 알코올(R-OH) 등을 포함하는 세정액을 이용하여, 금속의 부식이 적은 사이드월 폴리머 제거액을 제공하는 것을 특징으로 하고 있다. $R-OH + 2HF \rightarrow (R-OH)H^+ + HF_2^-$ 에 의해, HF를 약간 해리시켜서, 미량의 HF_2^- 이온을 생성시킨다. 생성한 미량의 HF_2^- 에 의해, 사이드월 폴리머를 제거하여, Al에 대한 반응을 억제하고 있다. 이것에 대해서, 본 발명은, 알코올 등의 유기용매에 의해, 수소 결합 폴리머(HF)_n을 해리시켜서, HF와 HF 및 (HF)_n(n은 2이상)으로부터 공급되는 프로톤 H^+ 에 의해, 절연막 배리어나 실리콘 질화막(SiN)을 low-k막에 대해서 선택적으로 에칭함으로써 에칭 잔사를 제거한다.

일본국 특개평 11-340183호 공보에서 사이드월 폴리머 제거액으로서 효과가 있는 유기용매로서 메탄올이 실시예로 나타나 있다. Al/SiO₂ 다층 배선 구조에서의 알루미늄 배선을 형성할 때에 생기는 사이드월 폴리머는 애싱에 의해 무기화되어 있는 경우가 많다. 이 폴리머를 제거하는 지표로서 알루미늄산화막(Al₂O₃막)의 에칭 속도를 이용할 수 있다. 이 막의 에칭 속도가 클수록 사이드월 폴리머가 제거되기 쉽다. 메탄올을 이용한 경우, 실시예에 나타내는 바와 같이 이소프로판올에 비해서, Al₂O₃막의 에칭 속도는 크고, 알루미늄 배선의 사이드월 폴리머를 제거하는 효과가 이소프로판올에 비해서 크다. 실리콘 질화막(SiN)은, 이소프로판올에 비해서 메탄올의 쪽이 선택적으로 에칭할 수 있다. 그러나, 구리의 부식에서는, 메탄올은 이소프로판올에 비해서 현저하게 구리를 부식시킨다.

일본국 특개평 11-340183호 공보에서는, 이소프로판올을 비롯한 다른 용매에, 구리의 부식을 억제하는 효과가 있는 것을 나타내고 있지 않다. 또, Cu/low-k 다층 배선 구조의 형성시에 제거하는 레지스트, 반사 방지막 및 이들을 포함하는 에칭 잔사 등은 유기물을 많이 포함하고 있다. 이들의 유기물은 메탄올보다도 이소프로판올의 쪽이 용해하기 쉽고 제거되기 쉬운 것도 개시하고 있지 않다. 이들은 일본국 특개평 11-340183호 공보가, Cu/low-k 다층 배선 구조를 형성하기 위해서 사용하는 박리액이 아닌 것을 나타내고 있다.

본 발명에서는, 불화수소, 유기용매 및 물로 이루어지는 박리액에서, 이소프로판올이나 아세트산 등을 비롯하여, 구리의 부식이 작고, 실리콘 질화막(SiN)을 low-k막에 대해서 선택적으로 에칭하는 유기산 및/또는 유기용매를 사용함으로써,

Cu/low-k 다층 배선 구조를 형성하기 위해서 유용한 박리액을 공급한다.

본 발명은, 이하의 각 항에 나타내는 박리액 및 박리 방법, 세정액 및 세정 방법 등에 관한 것이다.

- 항1. 유기산 및 유기용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종, 및 불화수소(HF)를 포함하는 low-k막용의 레지스트 박리액.
- 항2. 또한, 암모니아 및 아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 항1에 기재된 레지스트 박리액.
- 항3. 초음파 세정용인 항1에 기재된 박리액.
- 항4. low-k막의 비유전율이, 1보다 크고, 3이하인 항1에 기재된 박리액.
- 항5. SiN막을 1Å 이상 에칭할 수 있는 항1에 기재된 박리액.
- 항6. 유기산 또는 유기용매의 SP(solubility parameter)값이 7~17인 항1에 기재된 박리액.
- 항7. HF의 농도가 0.01~10중량%인 항1에 기재된 박리액.
- 항8. 유기산 및 유기용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 유기산, 혹은 유기산 및 유기용매의 혼합물이고, HF의 농도가 0.01~5중량%인 항1에 기재된 박리액.

항9. 유기산 및 유기용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 유기용매이고, HF의 농도가 0.01~10중량%인 항1에 기재된 박리액.

항10. 또한 물을 포함하고, HF : 유기산 : 물의 중량비가 0.01~5중량% : 49~99.9중량% : 0~50중량%이고, 유기산이 모노카르복시산, 술폰산 및 폴리카르복시산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 항1에 기재된 박리액.

항11. 모노카르복시산이, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 길초산, 카프론산, 카프릴산, 모노클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 모노플루오로아세트산, 디플루오로아세트산, 트리플루오로아세트산, α-클로로부티르산, β-클로로부티르산, γ-클로로부티르산, 젖산, 글리콜산, 피루빈산, 글리옥살산, 메타크릴산 및 아크릴산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고,

술폰산이, 메탄술폰산, 벤젠술폰산, 트리플루오로메탄술폰산 및 톨루엔술폰산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고,

폴리카르복시산이, 옥살산, 숙신산, 아디핀산, 주석산 및 쿠엔산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 항10에 기재된 박리액.

항12. 또한 물을 포함하고, HF : 유기용매 : 물의 중량비가 0.01~10중량% : 49~99.9중량% : 0~50중량%이고, 유기용매가 1가 알코올류, 폴리올류, 케톤류, 아미드류, 니트릴류, 알데히드류, 알킬렌글리콜모노알킬에테르, 에테르류, 에스테르류, 탄화수소류, 할로젠 화합물류, 불소알코올, 인산에스테르류 및 질소 함유 화합물류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 항9에 기재된 박리액.

항13. HF : 암모니아 및 아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 : 유기용매 : 물의 중량비가 0.01~10중량% : 0.01~30중량% : 49~99.9중량% : 0~50중량%이고, 유기용매가 1가 알코올류, 폴리올류, 케톤류, 아미드류, 니트릴류, 알데히드류, 알킬렌글리콜모노알킬에테르, 에테르류, 에스테르류, 탄화수소류, 할로젠 화합물류, 불소알코올, 인산에스테르류 및 질소 함유 화합물류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 항2에 기재된 박리액.

항14. 1가 알코올류가, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올(IPA), 1-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, t-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 4-헵탄올, 1-옥탄올, 1-노닐알코올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 라우릴알코올 및 시클로헥산올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고(단, 메탄올, 에탄올은 다른 유기용매 또는 유기산과 병용된다);

폴리올류가, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1, 2-프로판디올, 프로필렌글리콜, 2, 3-부탄디올 및 글리세린으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고;

케톤류가, 아세톤, 아세틸아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 디에틸케톤 및 디이소부틸케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고;

아미드류가, N-메틸포름아미드, N, N-디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드 및 N, N-디메틸아세트아미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고;

니트릴류가, 아세트니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴 및 벤조니트릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고;

알데히드류가, 포름알데히드, 아세트알데히드 및 프로피온알데히드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고;

알킬렌글리콜모노알킬에테르가, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 및 에틸렌글리콜모노에틸에테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고;

에테르류가, 테트라히드로푸란, 디옥산, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 테트라히드로피란, 아니솔, 1, 2-디메톡시에탄 및 디에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고,

에스테르류가, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산펜틸, 아세트산헥실, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산이소프로필, 프로피온산부틸, 프로피온산이소부틸, 프로피온산펜틸, 프로피온산헥실, 부티르산메틸, 부티르산에틸, 부티르산프로필, 부티르산이소프로필, 부티르산부틸, 부티르산이소부틸, 부티르산펜틸, 부티르산헥실, 이소부티르산메틸, 이소부티르산에틸, 이소부티르산프로필, 이소부티르산이소프로필, 이소부티르산부틸, 이소부티르산이소부틸, 이소부티르산펜틸, 이소부티르산헥실, 길초산메틸, 길초산에틸, 길초산프로필, 길초산이소프로필, 길초산부틸, 길초산이소부틸, 길초산펜틸, 길초산헥실, 이소길초산메틸, 이소길초산에틸, 이소길초산프로필, 이소길초산이소프로필, 이소길초산부틸, 이소길초산이소부틸, 이소길초산펜틸, 이소길초산헥실, 카프로산메틸, 카프로산에틸, 카프로산프로필, 카프로산이소프로필, 카프로산부틸, 카프로산이소부틸, 카프로산펜틸, 카프로산헥실, 카프릴산메틸, 카프릴산에틸, 카프릴산프로필, 카프릴산이소프로필, 카프릴산부틸, 카프릴산이소부틸, 카프릴산펜틸, 카프릴산헥실, 옥탄산메틸, 옥탄산에틸, 옥탄산프로필, 옥탄산이소프로필, 옥탄산부틸, 옥탄산이소부틸, 옥탄산펜틸, 옥탄산헥실, 노난산메틸, 노난산에틸, 노난산프로필, 노난산이소프로필, 노난산부틸, 노난산이소부틸, 노난산펜틸, 노난산헥실, 데칸산메틸, 데칸산에틸, 데칸산프로필, 데칸산이소프로필, 데칸산부틸, 데칸산이소부틸, 데칸산펜틸, 데칸산헥실, 도데칸산메틸, 도데칸산에틸, 도데칸산프로필, 도데칸산이소프로필, 도데칸산부틸, 도데칸산이소부틸, 도데칸산펜틸, 도데칸산헥실, 라우릴산메틸, 라우릴산에틸, 라우릴산프로필, 라우릴산이소프로필, 라우릴산부틸, 라우릴산이소부틸, 라우릴산펜틸, 라우릴산헥실, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산펜틸, 아크릴산헥실, 옥살산모노메틸, 옥살산디메틸, 옥살산모노에틸, 옥살산디에틸, 옥살산모노프로필, 옥살산디프로필, 옥살산모노부틸, 옥살산디부틸, 숙신산모노메틸, 숙신산디메틸, 숙신산모노에틸, 숙신산디에틸, 숙신산모노프로필, 숙신산디프로필, 숙신산모노부틸, 숙신산디부틸, 아디핀산모노메틸, 아디핀산디메틸, 아디핀산모노에틸, 아디핀산디에틸, 아디핀산모노프로필, 아디핀산디프로필, 아디핀산모노부틸, 아디핀산디부틸, 주석산모노메틸, 주석산디메틸, 주석산모노에틸, 주석산디에틸, 주석산모노프로필, 주석산디프로필, 주석산모노부틸, 주석산디부틸, 쿠엔산모노메틸, 쿠엔산디메틸, 쿠엔산모노에틸, 쿠엔산디에틸, 쿠엔산모노프로필, 쿠엔산디프로필, 쿠엔산모노부틸, 쿠엔산디부틸, 프탈산디메틸, 프탈산디에틸, 프탈산디프로필, 프탈산디부틸, 프탈산디펜틸, 프탈산디헥실, 프탈산디헵틸, 프탈산디옥틸, 프탈산디노닐, 프탈산디데실, 프탈산디도데실, 테레프탈산디메틸, 테레프탈산디에틸, 테레프탈산디프로필, 테레프탈산디부틸, 테레프탈산디펜틸, 테레프탈산디헥실, 테레프탈산디헵틸, 테레프탈산디옥틸, 테레프탈산디노닐, 테레프탈산디데실, 테레프탈산디도데실, 탄산프로필렌 및 γ -부티로락톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고 ;

탄화수소류가, 헥산, 시클로헥산, 옥탄, 이소옥탄, 벤젠 및 톨루엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고 ;

할로젠 화합물류가, 클로로포름, O-디클로로벤젠, 퍼플로로헥산 및 퍼플로로메틸시클로헥산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고 ;

불소알코올류가, 트리플루오로에탄올, 펜타플루오로프로판올 및 2, 2, 3, 3-테트라플루오로프로판올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고 ;

인산에스테르류가, 인산디메틸, 인산디부틸, 인산디페닐, 인산디벤질, 인산트리메틸, 인산트리에틸, 인산트리프로필, 인산트리부틸 및 인산트리페닐로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고 ;

질소 함유 화합물류가, 테트라메틸 요소 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 항12에 기재된 박리액.

항15. low-k막의 표면상 혹은 low-k막상의 반사 방지막(BARC)을 통해서 레지스트를 갖는 피처리물을, 레지스트를 박리하지만 low-k막에 실질적으로 손상을 주지 않는 온도 및 시간으로 제1항에 기재된 박리액을 이용하여 처리하는 것을 특징으로 하는 레지스트 박리 방법.

항16. 박리액으로 처리하기 전에, 레지스트를, low-k막에 실질적으로 손상을 주지 않을 정도로 애싱 처리하는 것을 특징으로 하는 항15에 기재된 방법.

항17. low-k막에 실질적으로 손상을 주지 않는 것이, 실질적으로 low-k막을 에칭하지 않는 것 및/또는 처리 전후의 low-k막의 비유전율이 실질적으로 변화하지 않는 것인 항15에 기재된 방법.

항18. 피처리물의 처리를, 초음파 세정하면서 행하는 것을 특징으로 하는 항15에 기재된 방법.

항19. 항15에 기재된 방법에 의해 얻을 수 있는 레지스트 박리 처리물.

항20. 유기산 및 유기용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종, 및 불화수소(HF)를 포함하는 비아홀 또는 캐패시터 세정액.

항21. 또한, 암모니아 및 아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 항20에 기재된 세정액.

항22. 초음파 세정용인 항20에 기재된 박리액.

항23. TiN막을 0.01Å 이상 에칭할 수 있는 항20에 기재된 세정액.

항24. 또한 물을 포함하고, HF : 유기산 : 물의 중량비가 0.01~5중량% : 49~99.9중량% : 0~50중량%이고, 유기산이 모노카르복시산, 술폰산 및 폴리카르복시산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 항20에 기재된 세정액.

항25. 모노카르복시산이, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 길초산, 카프론산, 카프릴산, 모노클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 모노플루오로아세트산, 디플루오로아세트산, 트리플루오로아세트산, α-클로로부티르산, β-클로로부티르산, γ-클로로부티르산, 젖산, 글리콜산, 피루빈산, 글리옥살산, 메타크릴산 및 아크릴산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고,

술폰산이, 메탄술폰산, 벤젠술폰산, 트리플루오로메탄술폰산 및 톨루엔술폰산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고,

폴리카르복시산이, 옥살산, 숙신산, 아디핀산, 주석산 및 쿠엔산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 항24에 기재된 세정액.

항26. 또한 물을 포함하고, HF : 유기용매 : 물의 중량비가 0.01~10중량% : 49~99.9중량% : 0~50중량%이고, 유기용매가 1가 알코올류; 폴리올류; 케톤류; 아미드류; 니트릴류; 알데히드류; 알킬렌글리콜모노알킬에테르; 에테르류; 에스테르류; 탄화수소류; 할로젠 화합물류, 불소알코올, 인산에스테르류 및 질소 함유 화합물류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 항20에 기재된 세정액.

항27. HF : 암모니아 및 아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 : 유기용매 : 물의 중량비가 0.01~10중량% : 0.01~30중량% : 49~99.9중량% : 0~50중량%이고, 유기용매가 1가 알코올류; 폴리올류; 케톤류; 아미드류; 니트릴류; 알데히드류; 알킬렌글리콜모노알킬에테르; 에테르류; 에스테르류; 탄화수소류; 할로젠 화합물류, 불소알코올, 인산에스테르류 및 질소 함유 화합물류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 항21에 기재된 세정액.

항28. 1가 알코올류가, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올(IPA), 1-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, t-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 4-헵탄올, 1-옥탄올, 1-노닐알코올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 라우릴알코올 및 시클로헥산올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고;

폴리올류가, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1, 2-프로판디올, 프로필렌글리콜, 2, 3-부탄디올 및 글리세린으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고;

케톤류가, 아세톤, 아세틸아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 디에틸케톤 및 디이소부틸케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고;

아미드류가, N-메틸포름아미드, N, N-디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드 및 N, N-디메틸아세트아미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고;

니트릴류가, 아세트니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴 및 벤조니트릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고;

알데히드류가, 포름알데히드, 아세트알데히드 및 프로피온알데히드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고;

알킬렌글리콜모노알킬에테르가, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 및 에틸렌글리콜모노에틸에테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고 ;

에테르류 ; 테트라히드로푸란, 디옥산, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 테트라히드로피란, 아니솔, 1, 2-디메톡시에탄 및 디에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고 ;

에스테르류가, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산펜틸, 아세트산헥실, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산이소프로필, 프로피온산부틸, 프로피온산이소부틸, 프로피온산펜틸, 프로피온산헥실, 부티르산메틸, 부티르산에틸, 부티르산프로필, 부티르산이소프로필, 부티르산부틸, 부티르산이소부틸, 부티르산펜틸, 부티르산헥실, 이소부티르산메틸, 이소부티르산에틸, 이소부티르산프로필, 이소부티르산이소프로필, 이소부티르산부틸, 이소부티르산이소부틸, 이소부티르산펜틸, 이소부티르산헥실, 길초산메틸, 길초산에틸, 길초산프로필, 길초산이소프로필, 길초산부틸, 길초산이소부틸, 길초산펜틸, 길초산헥실, 이소길초산메틸, 이소길초산에틸, 이소길초산프로필, 이소길초산이소프로필, 이소길초산부틸, 이소길초산이소부틸, 이소길초산펜틸, 이소길초산헥실, 카프론산메틸, 카프론산에틸, 카프론산프로필, 카프론산이소프로필, 카프론산부틸, 카프론산이소부틸, 카프론산펜틸, 카프론산헥실, 카프릴산메틸, 카프릴산에틸, 카프릴산프로필, 카프릴산이소프로필, 카프릴산부틸, 카프릴산이소부틸, 카프릴산펜틸, 카프릴산헥실, 옥탄산메틸, 옥탄산에틸, 옥탄산프로필, 옥탄산이소프로필, 옥탄산부틸, 옥탄산이소부틸, 옥탄산펜틸, 옥탄산헥실, 노난산메틸, 노난산에틸, 노난산프로필, 노난산이소프로필, 노난산부틸, 노난산이소부틸, 노난산펜틸, 노난산헥실, 데칸산메틸, 데칸산에틸, 데칸산프로필, 데칸산이소프로필, 데칸산부틸, 데칸산이소부틸, 데칸산펜틸, 데칸산헥실, 도데칸산메틸, 도데칸산에틸, 도데칸산프로필, 도데칸산이소프로필, 도데칸산부틸, 도데칸산이소부틸, 도데칸산펜틸, 도데칸산헥실, 라우릴산메틸, 라우릴산에틸, 라우릴산프로필, 라우릴산이소프로필, 라우릴산부틸, 라우릴산이소부틸, 라우릴산펜틸, 라우릴산헥실, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산펜틸, 아크릴산헥실, 옥살산모노메틸, 옥살산디메틸, 옥살산모노에틸, 옥살산디에틸, 옥살산모노프로필, 옥살산디프로필, 옥살산모노부틸, 옥살산디부틸, 숙신산모노메틸, 숙신산디메틸, 숙신산모노에틸, 숙신산디에틸, 숙신산모노프로필, 숙신산디프로필, 숙신산모노부틸, 숙신산디부틸, 아디핀산모노메틸, 아디핀산디메틸, 아디핀산모노에틸, 아디핀산디에틸, 아디핀산모노프로필, 아디핀산디프로필, 아디핀산모노부틸, 아디핀산디부틸, 주석산모노메틸, 주석산디메틸, 주석산모노에틸, 주석산디에틸, 주석산모노프로필, 주석산디프로필, 주석산모노부틸, 주석산디부틸, 쿠엔산모노메틸, 쿠엔산디메틸, 쿠엔산모노에틸, 쿠엔산디에틸, 쿠엔산모노프로필, 쿠엔산디프로필, 쿠엔산모노부틸, 쿠엔산디부틸, 프탈산디메틸, 프탈산디에틸, 프탈산디프로필, 프탈산디부틸, 프탈산디펜틸, 프탈산디헥실, 프탈산디헵틸, 프탈산디옥틸, 프탈산디노닐, 프탈산디데실, 프탈산디도데실, 테레프탈산디메틸, 테레프탈산디에틸, 테레프탈산디프로필, 테레프탈산디부틸, 테레프탈산디펜틸, 테레프탈산디헥실, 테레프탈산디헵틸, 테레프탈산디옥틸, 테레프탈산디노닐, 테레프탈산디데실, 테레프탈산디도데실, 탄산프로필렌 및 γ -부티로락톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고 ;

탄화수소류가, 헥산, 시클로헥산, 옥탄, 이소옥탄, 벤젠 및 톨루엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고 ;

할로젠 화합물류가, 클로로포름, O-디클로로벤젠, 퍼플로로헥산 및 퍼플로로메틸시클로헥산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고 ;

불소알코올류가, 트리플루오로에탄올, 펜타플루오로프로판올 및 2, 2, 3, 3-테트라플루오로프로판올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고 ;

인산에스테르류가, 인산디메틸, 인산디부틸, 인산디페닐, 인산디벤질, 인산트리메틸, 인산트리에틸, 인산트리프로필, 인산트리부틸 및 인산트리페닐로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고 ;

질소 함유 화합물류가, 테트라메틸 요소 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 항26에 기재된 세정액.

항29. 티탄 화합물 및 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 측벽 및 저면으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종에 부착된 비아홀을 갖는 피처리물을, 제20항에 기재한 세정액을 이용하여 세정하는 것을 특징으로 하는 비아홀 세정 방법.

항30. 피처리물의 처리를, 초음파 세정하면서 행하는 것을 특징으로 하는 항29에 기재된 방법.

항31. 항29에 기재된 방법에 의해 얻을 수 있는 세정 처리물.

항32. 메탈 캐패시터의 상부 또는 하부 전극을 갖는 피처리물에 있어서, 이 전극의 측벽, 저면 및 표면으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종에 레지스트 잔사, 폴리머 및 티탄 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 부착된 피처리물을, 항20에 기재된 세정액을 이용하여 세정하는 것을 특징으로 하는 캐패시터 세정 방법.

항33. 피처리물의 처리를, 초음파 세정하면서 행하는 것을 특징으로 하는 항32에 기재된 방법.

항34. 항32의 방법에 의해 얻을 수 있는 세정 처리물.

항35. 박리액에 의한 처리 시간 0.1분~120분의 사이의 (1) 절연막 배리어의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (2) low-k막의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (3) Cu의 에칭 속도가 5Å/min 이하이고, Cu/low-k 다층 배선 구조에서의 다마신 및 듀얼다마신 구조를 형성할 때의 드라이 에칭 후의 레지스트, 반사 방지막, 매설재 및 이들을 포함하는 에칭 잔사 등을 제거하는 항1에 기재된 레지스트 박리액.

항36. 절연막 배리어 및 low-k막이 SiN, SiC, SiCN, SiOC, SiO₂ 등 Si 함유 화합물인 항35에 기재된 박리액.

항37. 질소를 포함하는 가스 혹은 에칭 가스와 질소의 혼합 가스를 사용하여 에칭한 후의 레지스트, 반사 방지막, 매설재 및 이들을 포함하는 에칭 잔사를 플라즈마에 의한 애싱 처리의 유무에 관계없이 제거하는 항35에 기재된 박리액.

항38. 질소를 포함하는 가스 혹은 에칭 가스와 질소의 혼합 가스를 사용하여 애싱한 후의 레지스트, 반사 방지막, 매설재 및 이들을 포함하는 에칭 잔사를 제거하는 항35에 기재된 박리액.

항39. 불활성 가스를 용해시켜서, 박리액 중의 산소 분압을 포화 용해한 공기의 산소 분압 이하로 한 항35에 기재된 박리액.

항40. (i) HF 및 (ii) 프로톤 공여성 용매와, (iii) 중성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물을 포함하고, (i) HF(불화수소) : (ii) 프로톤 공여성 용매 : (iii) 중성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물의 중량비가 (i) 0.05~5중량% : (ii) 1~98.95중량% : (iii) 1~98.95중량%인 항35에 기재된 박리액.

항41. (i) HF 및 (ii) 프로톤 공여성 용매와, (iii) 중성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물을 포함하는 박리액에 또한 (iv) 물을 포함하고, (i) HF(불화수소) : (ii) 프로톤 공여성 용매 : (iii) 중성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물 : (iv) 물의 중량비가 (i) 0.05~5중량% : (ii) 1~98.93중량% : (iii) 1~98.93중량% : (iv) 0.02~90중량%인 항35에 기재된 박리액.

항42. (i) HF 및 (ii) 프로톤 공여성 용매와, (iii) 중성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물과 (iv) 물을 포함하는 박리액에 또한, (v) 산, (vi) 도너수가 25 이상인 극성 친(親)프로톤성 용매, (vii) 불소 함유 유기 화합물의 적어도 1개를 포함하고, (i) HF : (ii) 프로톤 공여성 용매 : (iii) 중성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매의 적어도 1종의 유기 화합물 : (iv) 물 : (v) 산 : (vi) 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 : (vii) 불소 함유 유기 화합물의 중량비가, (i) 0.05~5중량% : (ii) 1~98.83중량% : (iii) 1~98.83중량% : (iv) 0.02~90중량% : (v) 0~10중량% : (vi) 0~50중량% : (vii) 0~70중량%인 항35에 기재된 박리액(단, 산, 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 및 불소 함유 유기 화합물의 합계량은 0.1~74.93중량%이다).

항43. (i) HF 및 (ii) 프로톤 공여성 용매와, (iii) 중성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물과 (iv) 물과 (v) 산, (vi) 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 및 (vii) 불소 함유 유기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 박리액에 또한, 암모니아 및/또는 아민을 포함하고, (i) HF : (ii) 프로톤 공여성 용매 : (iii) 중성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매의 적어도 1종의 유기 화합물 : (iv) 물 : (v) 산 : (vi) 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 : (vii) 불소 함유 유기 화합물 : (viii) 암모니아

및/또는 아민의 중량비가, (i) 0.05~5중량% : (ii) 1~98.73중량% : (iii) 1~98.73중량% : (iv) 0.02~90중량% : (v) 0~10중량% : (vi) 0~50중량% : (vii) 0~70중량% : (viii) 0.05~10중량%인 항35에 기재된 박리액(단, 산, 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 및 불소 함유 유기 화합물의 합계량은 0.1~74.83중량%이다).

항44. (i) HF와 (ii) 중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물 및 (iii) 물을 포함하고, (i) HF(불화수소) : (ii) 중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물 : (iii) 물의 중량비가 0.05~5중량% : 85~99.93중량% : 0.02~10중량%인 항35에 기재된 박리액.

항45. (i) HF와 (ii) 중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물 및 (iii) 물을 포함하는 박리액에 또한, 산, 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 및 불소 함유 유기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고, (i) HF : (ii) 중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물 : (iii) 물 : (iv) 산 : (v) 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 : (vi) 불소 함유 유기 화합물의 중량비가 (i) 0.05~5중량% : (ii) 25~99.83중량% : (iii) 0.02~10중량% : (iv) 0~10중량% : (v) 0~50중량% : (vi) 0~70중량%인 항35에 기재된 박리액(단, 산, 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 및 불소 함유 유기 화합물의 합계량은 0.1~74.93중량%이다).

항46. (i) HF와 (ii) 중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물과 (iii) 물과, (iv) 산, (v) 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 및 (vi) 불소 함유 유기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 박리액에 또한, (vii) 암모니아 및/또는 아민을 포함하고, (i) HF : (ii) 중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 화합물 : (iii) 물 : (iv) 산 : (v) 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 : (vi) 불소 함유 유기 화합물 : (vii) 암모니아 및/또는 아민의 중량비가 (i) 0.05~5중량% : (ii) 25~99.78중량% : (iii) 0.02~10중량% : (iv) 0~10중량% : (v) 0~50중량% : (vi) 0~70중량% : (vii) 0.05~10중량%인 항35에 기재된 박리액(단, 산, 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매 및 불소 함유 유기 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 합계량은 0.1~74.88중량%이다).

항47. 중성 용매가 알코올류이고, 프로톤 공여성 용매가 모노카르복시산류, 폴리카르복시산류 및 술폰산류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매가 에스테르류, 에테르류, 케톤류 및 산 무수물류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 항40에 기재된 박리액.

항48. (I) 중성 용매의 알코올류가 메틸알코올, 에틸알코올, 프로판올, 이소프로판올, t-부탄올, 알릴알코올, 에틸렌글리콜이고, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노프로필에테르, 트리에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노이소프로필에테르, 프로필렌글리콜모노이소부틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노이소프로필에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 에틸렌글리콜모노알릴에테르이고, (II) 프로톤 공여성 용매의 모노카르복시산류가 개미산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 모노클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 모노플루오로아세트산, 디플루오로아세트산, 트리플루오로아세트산, α-클로로부티르산, β-클로로부티르산, γ-클로로부티르산, 젖산, 글리콜산, 피루빈산, 글리옥살산, 메타크릴산 및 아크릴산, 폴리카르복시산이, 옥살산, 숙신산, 아디핀산 및 쿠엔산이고, 술폰산류가 메탄술폰산, 벤젠술폰산, 톨루엔술폰산, 트리플루오로메탄술폰산이고,

(III) 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매의 에스테르류가 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 탄산프로필렌, 탄산에틸렌, 아황산에틸렌, 락톤, 인산트리부틸, 인산트리메틸이고 ; 에테르류가 디옥산, 트리옥산 및 디글라임, 1, 2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 디메톡시메탄, 디메톡시프로판, 디에톡시메탄, 1, 1-디메톡시에탄, 에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 트리에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글

리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트이고; 케톤류가 아세톤이고; 산 무수물류가 무수아세트산인 항47에 기재된 박리액.

항49. 산이 염화수소, 브롬화수소, 요오드화수소 및 이들의 수용액, 황산, 질산, 인산, 카르복시산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 항42, 43, 45 또는 46에 기재된 박리액.

항50. 불소 함유 유기 화합물이 CHF₂CF₂OCH₂CF₃, CHF₂CF₂OCH₃ 등의 불소 함유 에테르류, CH₃CCl₂F, CClF₂CF₂CHClF 등의 하이드로클로로플루오로카본(HCFC)류인 항42, 43, 45 또는 46에 기재된 박리액.

항51. 도너수가 25 이상인 극성 친프로톤성 용매가, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸인산트리아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 1, 1, 3, 3-테트라메틸 요소, N-메틸프로피온아미드, 디메틸이미다졸리디논 등의 아미드류이고, 디메틸술폭시드, 술포란, 디메틸티오포름아미드, N-메틸티오피롤리돈 등의 유황 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 항42, 43, 45 또는 46에 기재된 박리액.

항52. 프로톤 공여성 용매인 카르복시산류와, 중성 용매인 알코올류, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매인 에스테르류 및 에테르류의 군 중에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 항40 내지 46 중 어느 한 항에 기재된 박리액.

항53. 카르복시산이 아세트산인 항52에 기재된 박리액.

항54. 중성 용매인 알코올류와 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매 에스테르류 및 에테르류의 군 중에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 항47에 기재된 박리액.

항55. 알코올이 프로판올, 이소프로판올, t-부탄올, 알릴알코올, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노프로필에테르, 트리에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노이소프로필에테르, 프로필렌글리콜모노이소부틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노이소프로필에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 에틸렌글리콜모노알릴에테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 항47에 기재된 박리액.

항56. 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매인 에스테르류 및 에테르류 중에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 항40 내지 46 중 어느 한 항에 기재된 박리액.

항57. 에스테르류가 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 탄산프로필렌 및 탄산에틸렌이고, 에테르류가 1, 2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 디옥산, 트리옥산, 디글라임, 에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 트리에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 항40 내지 46 중 어느 한 항에 기재된 박리액.

항58. HF, 아세트산, 물을 포함하고, HF : 아세트산 : 물의 중량비가 0.05~5중량% : 85~99.93중량% : 0.02~10중량%인 항44에 기재된 박리액.

항59. HF, 이소프로판올, 물을 포함하고, HF : 이소프로판올 : 물의 중량비가 1~7중량% : 88~98.5중량% : 0.5~5중량%인 항44에 기재된 박리액.

항60. HF, 아세트산, 이소프로판올, 물을 포함하고, HF : 아세트산 : 이소프로판올 : 물의 중량비가 0.05~6중량% : 1~98.93중량% : 1~98.93중량% : 0.02~12중량%인 항44에 기재된 박리액.

항61. HF, 1, 2-디메톡시에탄, 물을 포함하고, HF : 1, 2-디메톡시에탄 : 물의 중량비가 0.50~5중량% : 85.00~99.3중량% : 0.20~10중량%인 항44에 기재된 박리액.

항62. HF, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸의 적어도 1종, 물을 포함하고, HF : 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸의 적어도 1종 : 물의 중량비가 0.50~5중량% : 85.00~99.30중량% : 0.20~10중량%인 항44에 기재된 박리액.

항63. HF, 1, 4-디옥산, 물을 포함하고, HF : 1, 4-디옥산 : 물의 중량비가 0.50~5중량% : 85.00~99.3중량% : 0.2~10중량%인 항44에 기재된 박리액.

항64. HF, 1, 4-디옥산과 무수아세트산 및 아세트산의 적어도 1종, 물을 포함하고, HF : 1, 4-디옥산과 무수아세트산 및 아세트산의 적어도 1종 : 물의 중량비가 0.50~6중량% : 82.00~99.30중량% : 0.2~12중량%인 항44에 기재된 박리액.

항65. HF, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노알릴에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르 및 에틸렌글리콜메틸에틸에테르의 적어도 1종, 물을 포함하고, HF : 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노알릴에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르 및 에틸렌글리콜메틸에틸에테르의 적어도 1종 : 물의 중량비가 0.50~5중량% : 85.00~99.30중량% : 0.20~10중량%인 항44에 기재된 박리액.

항66. HF, 메탄술폰산, 물을 포함하고, HF : 메탄술폰산 : 물의 중량비가 0중량%를 넘고 5중량% 이하, : 45중량% 이상 100중량% 미만 : 0중량%를 넘고 50중량% 이하인 항35에 기재된 박리액.

항67. 항1 또는 35에 기재된 박리액을 이용하여 플라즈마 프로세스에 의한 손상을 받은 low-k막을 남겨두고 에칭 잔사를 제거하는 것을 특징으로 하는 박리 방법.

항68. 불활성 가스를 혼합하여, 산소 분압이 공기의 산소 분압 이하인 분위기(실질적으로 불활성 가스 중)에서 박리 처리를 하는 항15 또는 67에 기재된 방법.

항69. 항15 또는 67에 기재된 박리 처리를 하는 방법을 실시한 박리 처리물에 대해서, 불활성 가스를 혼합하여 산소 분압이 공기의 산소 분압 이하인 분위기(실질적으로 불활성 가스 중)에서, 불활성 가스를 용해시켜서, 물 속의 산소 분압을 포화 용해한 공기의 산소 분압 이하로 한 물을 이용하여 박리액을 제거하는 린스 처리를 하는 방법.

항70. 항67 또는 68에 기재된 박리 방법 및 항69에 기재된 린스 처리 방법에 의해서 처리를 함으로써 얻을 수 있는 박리 처리물.

항71. 항35에 기재된 박리액을 비아홀 또는 캐패시터의 세정을 위해서 사용하는 항20에 기재된 비아홀 또는 캐패시터의 세정액.

항72. 항71의 비아홀 또는 캐패시터의 세정액을 이용하여 세정하는 항29의 비아홀 세정 방법 또는 항32에 기재된 캐패시터 세정 방법.

항73. 항71의 비아홀 또는 캐패시터의 세정액으로 세정 처리를 함으로써 얻을 수 있는 세정 처리물.

실시예

본 발명은, low-k막용의 레지스트 박리액 및 박리 방법, 비아홀 세정액 및 세정 방법 및 캐패시터 세정액 및 세정 방법에 관한 것이다.

본 발명의 박리액 및 세정액은, 유기산 및 유기용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종, 및 불화수소(HF)를 필수 성분으로서 함유하는 조성물이다.

유기산으로서는, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 길초산, 카프론산, 카프릴산, 모노클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 모노플루오로아세트산, 디플루오로아세트산, 트리플루오로아세트산, α -클로로부티르산, β -클로로부티르산, γ -클로로부티르산, 젖산, 글리콜산, 피루빈산, 글리옥살산, 아크릴산 등의 모노카르복시산; 메탄술폰산, 톨루엔술폰산 등의 술폰산; 옥살산, 숙신산, 아디핀산, 주석산, 쿠엔산 등의 폴리카르복시산 등을 들 수 있다. 이들 유기산 중에서도, 아세트산이 특히 바람직하다.

유기용매로서는, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올(IPA), 1-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, t-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 1-헥산올, 1-헵산올, 4-헵산올, 1-옥탄올, 1-노닐알코올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 라우릴알코올, 시클로헥산올 등의 1가 알코올류;

에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1, 2-프로판디올, 프로필렌글리콜, 2, 3-부탄디올, 글리세린 등의 폴리올류;

아세톤, 아세틸아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 디에틸케톤, 디이소부틸케톤 등의 케톤류;

N-메틸포름아미드, N, N-디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N, N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류;

아세트니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴류;

포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드 등의 알데히드류;

에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 알킬렌글리콜모노알킬에테르;

테트라히드로푸란, 디옥산, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 테트라히드로피란, 아니솔, 1, 2-디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류;

아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산펜틸, 아세트산헥실, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산이소프로필, 프로피온산부틸, 프로피온산이소부틸, 프로피온산펜틸, 프로피온산헥실, 부티르산메틸, 부티르산에틸, 부티르산프로필, 부티르산이소프로필, 부티르산부틸, 부티르산이소부틸, 부티르산펜틸, 부티르산헥실, 이소부티르산메틸, 이소부티르산에틸, 이소부티르산프로필, 이소부티르산이소프로필, 이소부티르산부틸, 이소부티르산이소부틸, 이소부티르산펜틸, 이소부티르산헥실, 길초산메틸, 길초산에틸, 길초산프로필, 길초산이소프로필, 길초산부틸, 길초산이소부틸, 길초산펜틸, 길초산헥실, 이소길초산메틸, 이소길초산에틸, 이소길초산프로필, 이소길초산이소프로필, 이소길초산부틸, 이소길초산이소부틸, 이소길초산펜틸, 이소길초산헥실, 카프론산메틸, 카프론산에틸, 카프론산프로필, 카프론산이소프로필, 카프론산부틸, 카프론산이소부틸, 카프론산펜틸, 카프론산헥실, 카프릴산메틸, 카프릴산에틸, 카프릴산프로필, 카프릴산이소프로필, 카프릴산부틸, 카프릴산이소부틸, 카프릴산펜틸, 카프릴산헥실, 옥탄산메틸, 옥탄산에틸, 옥탄산프로필, 옥탄산이소프로필, 옥탄산부틸, 옥탄산이소부틸, 옥탄산펜틸, 옥탄산헥실, 노난산메틸, 노난산에틸, 노난산프로필, 노난산이소프로필, 노난산부틸, 노난산이소부틸, 노난산펜틸, 노난산헥실, 데칸산메틸, 데칸산에틸, 데칸산프로필, 데칸산이소프로필, 데칸산부틸, 데칸산이소부틸, 데칸산펜틸, 데칸산헥실, 도데칸산메틸, 도데칸산에틸, 도데칸산프로필, 도데칸산이소프로필, 도데칸산부틸, 도데칸산이소부틸, 도데칸산펜틸, 도데칸산헥실, 라우릴산메틸, 라우릴산에틸, 라우릴산프로필, 라우릴산이소프로필, 라우릴산부틸, 라우릴산이소부틸, 라우릴산펜틸, 라우릴산헥실, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산펜틸, 아크릴산헥실, 옥살산모노메틸, 옥살산디메틸, 옥살산모노에틸, 옥살산디에틸, 옥살산모노프로필, 옥살산디프로필, 옥살산모노부틸, 옥살산디부틸, 숙신산모노메틸, 숙신산디메틸, 숙신산모노에틸, 숙신산디에틸, 숙신산모노프로필, 숙신산디프로필, 숙신산모노부틸, 숙신산디부틸, 아디핀산모노메틸, 아디핀산디메틸, 아디핀산모노에틸, 아디핀산디에틸, 아디핀산모노프로필, 아디핀산디프로필, 아디핀산모노부틸, 아디핀산디부틸, 주석산모노메틸, 주석산디메틸, 주석산모노에틸, 주석산디에틸, 주석산모노프로필, 주석산디프로필, 주석산모노부틸, 주석산디부틸, 쿠엔

산모노메틸, 쿠엔산디메틸, 쿠엔산모노에틸, 쿠엔산디에틸, 쿠엔산모노프로필, 쿠엔산디프로필, 쿠엔산모노부틸, 쿠엔산디부틸, 프탈산디메틸, 프탈산디에틸, 프탈산디프로필, 프탈산디부틸, 프탈산디펜틸, 프탈산디헥실, 프탈산디헵틸, 프탈산디옥틸, 프탈산디노닐, 프탈산디데실, 프탈산디도데실, 테레프탈산디메틸, 테레프탈산디에틸, 테레프탈산디프로필, 테레프탈산디부틸, 테레프탈산디펜틸, 테레프탈산디헥실, 테레프탈산디헵틸, 테레프탈산디옥틸, 테레프탈산디노닐, 테레프탈산디데실, 테레프탈산디도데실, 탄산프로필렌, γ -부티로락톤 등의 에스테르류;

헥산, 시클로헥산, 옥탄, 이소옥탄, 벤젠, 톨루엔 등의 탄화 수소류;

클로로포름, o-디클로로벤젠, 퍼플로로헥산, 퍼플로로메틸시클로헥산 등의 할로젠 화합물류;

트리플루오로에탄올(예를 들면 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 펜타플루오로프로판올(예를 들면 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2, 2, 3, 3-테트라플루오로프로판올 등의 불소알코올;

무수아세트산, 디메틸술폭시드, 술포란, 니트로메탄;

테트라메틸 요소, N-메틸-2-피롤리돈 등의 질소 함유 유기용매;

인산디메틸, 인산디부틸, 인산디페닐, 인산디벤질, 인산트리메틸, 인산트리에틸, 인산트리프로필, 인산트리부틸, 인산트리페닐 등의 인산에스테르계 용매 등을 들 수 있다.

이들 유기용매 중에서도, 이소프로판올(IPA), 1-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, t-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1, 2-프로판디올, 시클로헥산올, 프로필렌글리콜, 글리세린, 디부틸에테르, N-메틸포름아미드, N, N-디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N, N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 테트라히드로푸란, 디옥산, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산펜틸, 아세트산헥실, 디메틸술폭시드, 술포란, 옥탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔이 바람직하고, IPA, 헥산올, 시클로헥산올, 라우릴알코올, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜, 글리세린, 디부틸에테르, 아세트산부틸, 옥탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔이 보다 바람직하다. 또한, 메탄올, 에탄올은 Cu 등의 배선 재료를 부식하지 않는 양으로 더욱 배합할 수 있다.

본 발명의 박리액을 초음파 세정용으로서 이용하는 경우에는, 유기용매로서는, 에스테르류, 케톤류, 1가 알코올류, 다가 알코올류, 아미드류, 에테르류, 알킬렌글리콜모노알킬에테르, 인산에스테르, 질소 함유 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

유기산 또는 유기용매는, 레지스트의 박리성, 비아홀 및 콘택트홀의 세정성의 점에서, SP값이 7~17 정도인 것이 바람직하고, 8~17 정도인 것이 보다 바람직하며, 9~17 정도인 것이 더욱 바람직하다.

본 발명의 박리액 및 세정액에서, HF의 함유량은, 다른 성분의 종류에 따라서 적당히 설정할 수 있고 특별히 한정되는 것이 아니지만, 통상, 박리액 및 세정액 전량에 기초하여(이하, 각 성분의 함유량에 대해서는 동일하게 한다), 유기산을 포함하는 경우(유기산을 포함하고 유기용매를 포함하지 않는 경우, 및, 유기산 및 유기용매를 포함하는 경우)에는 0.01~5중량% 정도, 바람직하게는 0.05~3중량% 정도, 더욱 바람직하게는 0.1~1중량% 정도이고, 유기산을 포함하지 않는 경우(유기용매를 포함하고, 유기산을 포함하지 않는 경우)에는 0.01~10중량% 정도, 바람직하게는 0.05~5중량% 정도, 더욱 바람직하게는 0.1~3중량% 정도이다.

박리액 및 세정액이 물을 함유하는 경우의 물의 함유량은, 70중량% 이하 정도, 바람직하게는 50중량% 이하 정도, 보다 바람직하게는 5중량% 이하 정도이다.

유기산 및 유기용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 함유량은, 30~99.99중량% 정도, 바람직하게는 50~99.9중량% 정도, 보다 바람직하게는 90~99.9중량% 정도, 더욱 바람직하게는 95~99.9중량% 정도이다.

HF로서는, 희(希)불산(50중량% 수용액)을 통상 이용하지만, 물을 포함하지 않는 경우에는, 100% HF를 이용할 수도 있다.

본 발명의 바람직한 박리액 및 세정액 및 그 배합비의 일례를 이하에 나타낸다.

또한, 본 명세서에서 특별히 언급하지 않으면, 「HF」의 배합량은 무수 HF의 배합량을 의미한다.

·HF : 유기산 : 물 = 0.01~5중량% : 49~99.9중량% : 0~50중량%

·HF : 유기용매 : 물 = 0.01~10중량% : 49~99.9중량% : 0~50중량%

본 발명의 보다 바람직한 박리액 및 세정액 및 그 배합비를 이하에 나타낸다.

·HF : 아세트산 : 물 = 0.05~5중량% : 90~99.95중량% : 0~5중량%

·HF : IPA : 물 = 0.1~10중량% : 80~99.9중량% : 0~10중량%

·HF : 헥산올 : 물 = 0.1~10중량% : 80~99.9중량% : 0~10중량%

·HF : 라우릴알코올 : 물 = 0.1~10중량% : 80~99.9중량% : 0~10중량%

·HF : 프로필렌글리콜 : 물 = 0.1~10중량% : 80~99.9중량% : 0~10중량%

·HF : 디에틸렌글리콜 : 물 = 0.1~10중량% : 80~99.9중량% : 0~10중량%

·HF : 에틸렌글리콜 : 물 = 0.1~10중량% : 80~99.9중량% : 0~10중량%

·HF : 글리세린 : 물 = 0.1~10중량% : 80~99.9중량% : 0~10중량%

·HF : 시클로헥산올 : 물 = 0.1~10중량% : 80~99.9중량% : 0~10중량%

·HF : 디부틸에테르 : 물 = 0.1~10중량% : 80~99.9중량% : 0~10중량%

·HF : 아세트산부틸 : 물 = 0.1~10중량% : 80~99.9중량% : 0~10중량%

·HF : 옥탄 : 물 = 0.1~10중량% : 80~99.9중량% : 0~10중량%

·HF : 시클로헥산 : 물 = 0.1~10중량% : 80~99.9중량% : 0~10중량%

·HF : 벤젠 : 물 = 0.1~10중량% : 80~99.9중량% : 0~10중량%

·HF : 톨루엔 : 물 = 0.1~10중량% : 80~99.9중량% : 0~10중량%.

본 발명의 더욱 바람직한 박리액 및 세정액 및 그 배합비를 이하에 나타낸다.

·HF : 아세트산 : 물 = 0.1~3중량% : 94~99.99중량% : 0~3중량%

·HF : IPA : 물 = 0.1~5중량% : 90~99.9중량% : 0~5중량%

·HF : 헥산올 : 물 = 0.1~5중량% : 90~99.9중량% : 0~5중량%

·HF : 라우릴알코올 : 물 = 0.1~5중량% : 90~99.9중량% : 0~5중량%

·HF : 프로필렌글리콜 : 물 = 0.1~5중량% : 90~99.9중량% : 0~5중량%

·HF : 디에틸렌글리콜 : 물 = 0.1~5중량% : 90~99.9중량% : 0~5중량%

·HF : 에틸렌글리콜 : 물 = 0.1~5중량% : 90~99.9중량% : 0~5중량%

- HF : 글리세린 : 물 = 0.1~5중량% : 90~99.9중량% : 0~5중량%
- HF : 시클로헥산올 : 물 = 0.1~5중량% : 90~99.9중량% : 0~5중량%
- HF : 디부틸에테르 : 물 = 0.1~5중량% : 90~99.9중량% : 0~5중량%
- HF : 아세트산부틸 : 물 = 0.1~5중량% : 90~99.9중량% : 0~5중량%
- HF : 옥탄 : 물 = 0.1~5중량% : 90~99.9중량% : 0~5중량%
- HF : 시클로헥산 : 물 = 0.1~5중량% : 90~99.9중량% : 0~5중량%
- HF : 벤젠 : 물 = 0.1~5중량% : 90~99.9중량% : 0~5중량%
- HF : 톨루엔 : 물 = 0.1~5중량% : 90~99.9중량% : 0~5중량%.

본 발명의 박리액 또는 세정액은, 초음파 세정에 이용할 수 있지만, 그 경우에는, 또한, 암모니아 및 아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 조성물인 것이 바람직하다.

아민으로서는, 히드록실아민류, 알칸올아민, NR_3 로 나타내는 제1급, 제2급, 제3급 아민, 지환식 아민, 복소환식 아민 등을 들 수 있다.

구체적으로는, 히드록실아민, N, N-디에틸히드록실아민, 등의 히드록실아민류를 들 수 있다.

알칸올아민으로서는, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민을 들 수 있다.

NR_3 에서, 3개의 R은, 동일 또는 상이하고, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄화 수소기, 또는 수소 원자이다. 단, 3개의 R이 모두 수소 원자인 경우는 제외한다.

불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄화 수소기로서는, 직쇄 또는 분기를 갖는 탄소수 1~18, 바람직하게는 1~12의 알킬기, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 페닐기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 치환되어 있지 않은 탄소수 1~18의 알킬기가 바람직하다.

NR_3 로 나타내어지는 화합물로서는, 구체적으로는, 지방족 아민, 예를 들면 메틸아민, 에틸아민 등의 제1급 아민; 디메틸아민; 디에틸아민 등의 제2급 아민; 트리메틸아민, 트리에틸아민 등의 제3급 아민을 들 수 있다. 방향족 아민으로서는, 아닐린, 메틸아닐린 등을 들 수 있다.

또, 시클로헥실아민, 디시클로헥실아민 등의 지환식 아민; 피롤, 피롤리딘, 펠로리돈, 피리딘, 모르폴린, 피라진, 피페리딘, N-히드록시에틸피페리딘, 옥사졸, 티아졸 등의 복소환식 아민 등을 들 수 있다.

암모니아 및/또는 아민을 포함하는 경우, 액을 혼합함으로써 불화수소산과 암모니아 및/또는 아민의 1대1, 또는 1대2의 염을 형성한다. 본 발명의 박리액 또는 세정액에서는, 불화수소산과 암모니아 및/또는 아민이 염으로서 존재하고 있어도 된다.

암모니아 및/또는 아민을 포함하는 경우, 그 배합량은, 물비로 불화수소산보다 적은 쪽이 바람직하고, 예를 들면, 상기의 2성분을 함유하는 박리액 또는 세정액에서, 불화수소산과 암모니아 및/또는 아민의 물비가, 불화수소산 : 암모니아 및/또는 아민 = 1 : 0.01~1 : 1몰 정도이다.

또한 아민을 포함하는 조성물의 경우의 바람직한 박리액 및 세정액 및 그 배합비의 일례를 이하에 나타낸다.

·HF : 암모니아 및/또는 아민 : 유기용매 : 물 = 0.01~10중량% : 0.01~30중량% : 49~99.9중량% : 0~50중량% 본 발명의 박리액 및 세정액은, 음이온계, 양이온계 및 비이온계 계면활성제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 계면활성제를 함유하고 있어도 된다. 계면활성제의 함유량은, 본 발명 소기의 효과가 발휘되는 한 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상, 0.0001~10중량% 정도이고, 0.001~5중량% 정도가 바람직하고, 특히 0.01~1중량% 정도가 바람직하다.

또, 레지스트 박리액으로서 이용하는 경우에는, SiN막을 1Å 이상 에칭할 수 있는 조성물인 것이 바람직하고, 세정액의 경우에는 TiN막을 0.01Å 이상 에칭할 수 있는 조성물인 것이 바람직하다.

본 발명의 박리액은, low-k막의 에칭에 이용하는 레지스트(네거티브형 및 포지티브형 레지스트를 포함한다) 레지스트 변질물에 유리하게 사용할 수 있다.

본 발명의 방법에서 박리의 대상으로 하는 레지스트는, KrF(크립톤 에프), ArF, F₂ 레지스트 등의 공지의 레지스트를, C4F8 등 에칭 가스로 에칭 처리한 후의 레지스트이다.

본 명세서에서, 「레지스트」에는, 에칭 공정에 의해 레지스트의 표면의 일부 또는 전부가 변질된 것도 포함되고, 본 발명의 레지스트 박리액은, 이와 같은 레지스트의 변질물을 박리할 수도 있다.

에칭 공정에 의해 에칭 가스가 중합하여 생긴 폴리머가, 에칭에 의해 형성된 홈 내지 구멍 속에 존재하는 경우에는, 레지스트를 박리할 때에 동시에 이 폴리머를 박리하고 있어도 된다.

본 명세서에서, low-k막이란, O₂ 플라즈마 애싱에 의해 손상을 받는 것을 나타내고, 구체적으로는, 비유전율이, 1보다 크고, 4이하 정도, 바람직하게는 3이하 정도, 보다 바람직하게는 2.8이하 정도, 더욱 바람직하게는 2.6이하 정도의 절연막을 의미한다. low-k막으로서, 예를 들면, Black Diamond(상품명, 어플라이드머티리얼즈사제), 코랄(상품명, Novellus사제), LKD 시리즈(상품명, JSR사제), 오로라(상품명, ASM사제), HSG 시리즈(상품명, 日立化成社제), Nanoglass(상품명, Honewell사제), IPS(상품명, 觸媒化成社제), Z₃M(상품명, Dow Corning사제), XLK(상품명, Dow Corning사제), FOx(상품명, Dow Corning사제) 등을 들 수 있다.

상기 레지스트로서는, KrF(크립톤 에프), ArF, F₂ 레지스트 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것이 아니다.

본 발명의 방법에서는, 예를 들면, 반도체 기판(예를 들면, SiN, 구리, TaN, SiC 등) 상에 low-k막을 형성하고, 이어서 레지스트를 형성하고, 그 후 포토리소그래피에 의해 패턴을 형성하여, 해당 패턴에 따라서 low-k막을 에칭한 후, 본 발명의 박리액에 접촉시킴으로써 레지스트(레지스트의 변질물을 포함한다)를 박리(제거)할 수 있다. 따라서, 본 발명의 박리액은, low-k막 및 레지스트에 구멍 또는 홈을 형성하고, 레지스트(레지스트의 변질물을 포함한다)가 부착된 상태의 것을 피처리물로 하여, 해당 레지스트(및 레지스트의 변질물)를 박리하는 액이다. 또한, 에칭에 의해 얻어진 low-k막의 구멍의 벽면 및/또는 저면에 폴리머(에칭 가스의 중합물)가 부착된 것이어도 된다.

기판 상에 low-k막을 형성한 후에는, 필요에 따라서 low-k막 상에 SiN, SiC, TaN막 등을 형성하고, 이 SiN, SiC, TaN막 등을 low-k막과 함께 에칭할 수도 있다.

또, 레지스트의 표면 상에는, 반사 방지막을 형성할 수 있고, 이들 반사 방지막은, 레지스트와 함께 박리할 수 있다.

low-k막 및 레지스트는, 통상, 각각 0.01~2μm 정도, 0.001~0.2μm 정도, 0.01~10μm 정도의 두께를 갖고 있다. 또, 필요에 따라서 형성되는 SiN막, SiC막, TaN막, 반사 방지막 등도, 통상, 각각 0.01~2μm 정도, 0.001~0.2μm 정도, 0.01~10μm, 0.01~0.1μm 정도의 두께를 갖고 있다.

본 발명의 방법에서는, 에칭 후, 본 발명의 박리액에 접촉시키기 전에, 필요에 따라서, 실질적으로 low-k막에 손상을 주지 않을 정도로, 가벼운 O₂ 플라즈마 애싱(예를 들면, 가벼운 O₂ 플라즈마 애싱 전후의 비유전율의 변화가, 바람직하게는 20% 이하 정도, 보다 바람직하게는 10% 이하 정도, 더욱 바람직하게는 5% 이하 정도로 애싱) 또는 가벼운 H₂ 플라즈마 애싱을 해도 된다. 전처리로서 가벼운 O₂ 플라즈마 애싱이나 가벼운 H₂ 플라즈마 애싱을 행하는 경우에는, 동일 박리액을 이용한 경우에도, 에칭 후 직접 레지스트를 박리하는 경우와는 온도, 시간 등의 최적 조건이 다른 경우가 있다.

본 발명의 박리액을 이용한 레지스트의 박리 방법은, 레지스트(레지스트 변질물을 포함한다)를 제거할 수 있고, 또한, low-k막에 실질적으로 손상을 주지 않을 정도의 온도 및 시간으로 행하는 것이다. low-k막에 실질적으로 손상을 주지 않는다는 것은, 박리액을 이용한 처리 전후의 low-k막의 물성이, 예를 들면 반도체 기판에 이용되었을 때에 그 성능에 영향을 주지 않을 정도밖에 변화하고 있지 않은 것, 예를 들면 레지스트와 low-k막의 계면에서 실질적으로 low-k막을 침범하지(에칭한다) 않고, 피처리물의 막의 적층 방향의 단면 형상을 실질적으로 변화시키지 않는 것, 혹은, 박리액을 이용한 처리 전후에 low-k막의 비유전율이 실질적으로 변화하지 않는 것을 말한다. 실질적으로 low-k막을 에칭하지 않는다는 것은, low-k막의 에칭량이, 바람직하게는 200nm 이하 정도, 보다 바람직하게는 100nm 이하 정도, 더욱 바람직하게는 50nm 이하 정도인 것을 말한다. 박리액을 이용한 처리 전후의 low-k막의 비유전율이 실질적으로 변화하지 않는다는 것은, 비유전율의 변화가, 바람직하게는 20% 이하 정도, 보다 바람직하게는 10% 이하 정도, 더욱 바람직하게는 5% 이하 정도인 것을 말한다.

박리액에서의 처리는, 예를 들면, 에칭 후의 기판을 피처리물로서 본 발명의 박리액에 침지함으로써 행할 수 있다. 박리액으로의 침지 조건은, 레지스트를 박리할 수 있고, low-k막에 실질적으로 손상을 주지 않으면 특별히 한정되는 것은 없고, 박리액의 종류나 온도에 따라서 적당히 설정할 수 있다. 예를 들면, 박리액의 액 온도가 15~60℃ 정도이면, 0.1~30분간 정도, 바람직하게는 0.5~20분간 정도 침지하면 된다. 보다 구체적으로는, HF : 아세트산 : 물 = 0.05~1중량% : 98~99.5중량% : 0~1중량%인 박리액의 경우에는, 액 온도가 23℃ 정도이면, 0.1~20분간 정도 침지시키면 된다. HF : 에틸아민 : 에틸렌글리콜 : 물 = 0.05~2중량% : 0.01~2중량% : 94~99.5중량% : 0~2중량%인 박리액의 경우에는, 0.1~20분간 정도 침지시키면 된다.

또, 박리액을 피처리물에 접촉시키면 레지스트의 박리를 행할 수 있기 때문에, 예를 들면, 피처리물을 회전시키면서 그 위에서 액을 공급하여 세정해도 되고, 피처리물에 조성물을 스프레이로 계속 분사하여 세정해도 된다.

본 발명의 박리액에서의 처리는, 레지스트의 종류나 에칭 등의 조건에 의해 레지스트가 박리하기 어려운 경우, 예를 들면 피처리물을 박리액에 침지하여 초음파 세정을 행해도 된다.

초음파 세정을 행할 때의 조건은, 레지스트가 박리하면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상 23℃ 정도이면, 20~1200kHz, 50~3000W에서, 0.1~20분간 정도이다.

보다 구체적으로는, HF : 아세트산 : 물 = 0.05~1중량% : 98~99.5중량% : 0~1중량%인 박리액의 경우에는, 액 온도가 23℃ 정도이면, 20~1200kHz, 50~3000에서, 0.1~20분간 정도, HF : 에틸아민 : 에틸렌글리콜 : 물 = 0.05~2중량% : 0.05~2중량% : 94~99.5중량% : 0~2중량%인 박리액의 경우에는, 액 온도가 23℃ 정도이면, 20~1200kHz, 50~3000W에서, 0.1~20분간 정도이다.

본 발명 박리액을 이용하여 레지스트의 박리를 행한 반도체 기판은, 예를 들면, 구리나 알루미늄 배선을 하는 등, 관용되어 있는 방법(예를 들면, 상세한 설명의 반도체 CMP 기술, 土肥俊郎 편저 2001년에 기재된 방법)에 따라서, 다양한 종류의 반도체 장치로 가공할 수 있다.

본 발명의 세정액은, 드라이 에칭에 유래하는 티탄 화합물(예를 들면, 불화 티탄, 산화 티탄 등) 및/또는 폴리머의 세정성을 갖고 있다. 따라서, 본 발명의 세정액은, 예를 들면, 반도체 제조 프로세스에서, 드라이 에칭 처리 후에, 비아홀 등의 측벽 및/또는 저면에 잔존하는 불화 티탄, 폴리머 등을 박리하여 비아홀을 세정하는 것을 목적으로 하고, 즉, 비아홀 세정액으로서 이용할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 세정액은, 비아홀 등을 형성 공정에서 발생한 티탄 화합물 및/또는 폴리머를 박리하여 비아홀 등을 세정하는 데에 이용할 수 있다. 본 발명의 세정액에 의하면, 비아홀을 저온 또한 단시간에 세정하는 것이 가능하다.

또한, 본 발명의 박리액은, 드라이 에칭에 유래하는 레지스트 잔사, 티탄 화합물, 폴리머 등을 세정할 수 있다. 따라서, 본 발명의 박리액은, 예를 들면, 반도체 제조 프로세스에서, 메탈 캐패시터 상부 또는 하부 전극 메탈막(TiN, Ti 등)의 드라이 에칭 처리(및 애싱 처리) 후의, 레지스트 잔사, 폴리머, 티탄 화합물을 박리하여 캐패시터를 세정하는 것을 목적으로 하고, 즉, 캐패시터 세정액으로서 이용할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 세정액은, 메탈 캐패시터 등 형성 공정에서 발생하여, 상부 또는 하부 전극의 측벽, 저면 및 표면으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1층에 부착된 레지스트 잔사, 티탄 화합물 및 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1층을 박리하여 캐패시터를 세정하는 것에 이용할 수 있다.

또한, 티탄 화합물은, 반도체의 제조의 에칭 공정에서, 드라이 에칭 가스로서 불소를 포함하는 가스(예를 들면, C_4F_8 등)를 이용하여, 기판 등에 티탄을 포함하는 것(예를 들면, TiN 등)이 이용되고 있는 경우에 발생한다. 또한, 본 발명에서, 「폴리머」는, 에칭시에 에칭 가스가 증합된 것을 말한다. 또한, 본 발명에서, 「레지스트 잔사」는 에칭 공정 후의 애싱에 의해 발생하는 레지스트의 가스를 말한다.

본 발명의 세정액을 이용한 처리는, 피처리물(예를 들면 비아홀, 메탈 캐패시터 하부 또는 상부 전극으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1층을 형성한 반도체 기판에 있어서, 비아홀의 측벽 및/또는 저면 상에 폴리머 및/또는 티탄 화합물이 부착되어 있는 기판이나 메탈 캐패시터 상부 또는 하부 전극 메탈막(TiN, Ti 등)에 레지스트 잔사 및/또는 폴리머 및/또는 티탄 화합물이 부착되어 있는 기판을 세정액에 침지함으로써 행할 수 있다. 침지의 조건은, 세정액의 종류에 따라서 적당히 설정할 수 있지만, 예를 들면 15~60℃ 정도, 바람직하게는 실온 정도로 0.1~20분간 정도 처리함으로써 행할 수 있다. 이 경우, 세정액을 피처리물에 접촉시키면 되고, 예를 들면, 피처리물을 회전시키면서 그 위에서 세정액을 공급하여 세정해도 되고, 피처리물에 세정액을 스프레이로 계속 분사하여 처리해도 된다.

본 발명의 세정액에서의 처리는, 에칭 등의 조건에 의해 세정하기 어려운 폴리머가 생긴 경우 등, 예를 들면 피처리물을 세정액에 침지하여 초음파 세정을 행해도 된다. 그 때의 조건은, 특별히 한정되는 것이 아니지만, 박리액의 액 온도가 15~60℃ 정도이면, 20~1200kHz, 50~3000W에서, 0.1~30분간 정도이다.

보다 구체적으로는, HF : 아세트산 : 물 = 0.05~1중량% : 98~99.5중량% : 0~1중량%인 박리액의 경우에는, 액 온도가 23℃ 정도이면, 20~1200kHz, 50~3000W에서, 0.5~20분간 정도 HF : 아민 또는 암모니아 : 에틸렌글리콜 : 물 = 0.05~2중량% : 0.05~2중량% : 94~99.5중량% : 0~2중량%인 박리액의 경우에는, 액 온도가 23℃ 정도이면, 20~1200kHz, 50~3000W에서, 0.5~20분간 정도이다.

본 발명의 조성물을 이용하여 비아홀, 캐패시터 등의 세정을 행한 반도체 기판은, 관용되어 있는 방법(예를 들면, Atlas of IC Technologies : An Introduction to VLSI Processes by W. Maly, 1987 by The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc.에 기재된 방법)에 따라서, 다양한 종류의 반도체 장치로 가공할 수 있다.

또한, 본 발명에서는, 유기산 및 유기용매 중, 중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종, 및 불화수소(HF)를 필수 성분으로서 함유하는 조성물에 low-k막용의 레지스트, 반사 방지막, 매설재 및 이들을 포함하는 에칭 잔사의 박리액, 비아홀 세정액 및 캐패시터 세정액으로서 특히 유효한 효과가 있다.

본 발명의 박리액은, 드라이 에칭 후의 레지스트 등을 포함시킨 에칭 잔사를 박리하는 처리 공정에서,

(1) 절연막 배리어의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (2) low-k막의 에칭량이 1Å 이상 200Å 이하, (3) Cu의 에칭 속도가 5Å/min 이하인 조건으로 에칭 잔사를 제거하기 위한 조성물이다. 이 조성물을 이용한 박리의 처리 시간은, 0.1분 내지 120분, 특히 1분 내지 60분이다. 절연막 배리어 및 low-k막의 에칭량은, 처리 시간에 맞추어 상기 범위로 컨트롤된다.

절연막 배리어에는, 처리 시간의 경과와 함께, 에칭이 계속 진행되는 막과 에칭이 정지하는 경향을 나타내는 막의 2종류가 있다. 에칭이 계속 진행되는 막은, SiN, SiO₂, SiOC 등이고, 에칭이 정지하는 경향을 나타내는 막으로서는 SiC, SiCN 등이 있다.

에칭이 계속 진행되는 SiC, SiCN 등의 절연막 배리어의 에칭량이 5Å일 때의 low-k막의 에칭량은 5~190Å, Cu의 에칭량은 0.02~2Å이다.

SiN, SiO₂, SiOC 등의 에칭이 계속 진행되는 절연막 배리어의 에칭량이 50Å일 때의 low-k막의 에칭량은 35~195Å, Cu의 에칭량은 0.02~2Å이다.

절연막 배리어란, 반도체 디바이스의 배선 공정에서의 Cu/low-k 다층 배선 구조를 제작할 때에, (1) low-k막을 패터닝용의 하드마스크, (2) 구리의 확산 방지를 위한 배리어, (3) low-k막의 에칭을 방지하기 위한 에치 스톱퍼, (4) low-k막의 보호와 하지로의 밀착성의 향상, (5) 구리의 CMP 공정에서의 low-k막의 보호(키퍼) 등을 위해서 사용되는 절연막이다. 이들의 기능을 갖고, low-k막의 비유전율을 손상하지 않도록, 절연막 배리어의 비유전율도 작은 것이 요망되고 있다. 절연막 배리어로서는, 질화규소(SiN), 탄화규소(SiC), 탄화질화규소(SiCN) 등의 실리콘(Si) 함유 화합물을 들 수 있다.

low-k막이란 이미 설명한 막에 더하여, Orion(상품명 Tricon사제) 등의 비유전율이 2.4 이하의 새롭게 형성되게 된 막을 들 수 있다. low-k막은 주로 도포와 유기 플라즈마 CVD에 의해 생성된다. 도포의 경우에는 원료 고유의 막의 명칭이 붙여지고, 유기 플라즈마 CVD의 경우에는 원료와 장치에 의해 고유의 막의 명칭이 붙여진다. Orion 등도 유기 플라즈마 CVD 막의 하나이다.

본 발명의 박리액은 불화수소와 중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매의 적어도 1종의 용액으로 이루어지고, 배선 재료인 구리 등의 금속, 절연막 배리어나 low-k막, 레지스트, 반사 방지막, 매설재 및 이들을 포함하는 에칭 잔사의 에칭을 컨트롤하는 것이 가능하다. 즉, 본 발명의 박리액은 이하의 특징을 갖는다. (1) 구리 등의 금속의 부식을 억제하고, (2) 절연막 배리어를 선택적으로 에칭하여 절연막 배리어나 low-k막과 에칭 잔사의 계면을 박리하여 분리시키고, (3) 에칭 잔사 중의 실리콘 질화물(SiN) 등을 선택적으로 용해시키는 것 및 (4) 레지스트, 반사 방지막 및 이들을 포함하는 에칭 잔사의 유기 성분을 유기용매에 의해 용해시킴으로써 레지스트, 반사 방지막, 매설재 및 이들을 포함하는 에칭 잔사를 제거할 수 있다. 에칭 잔사란, 레지스트, 반사 방지막, 매설재 등의 반도체 디바이스 제작에 사용하는 보조 재료 및 드라이 에칭이나 드라이 에칭 후의 애싱의 프로세스에서 발생하는 반응 생성물이나 스퍼터링물 등의 부착물이나 퇴적물 및 제거하는 것이 필요하게 되는 잔류물이다.

여기에서 말하는 부착물이나 퇴적물은, 에칭 가스 플라즈마 자체로부터 발생하는 플루오로카본 함유 폴리머 등의 물질, 레지스트, 반사 방지막, 매설재, 절연막 배리어, low-k막, 배선 재료인 금속 등의 디바이스의 구성 재료가 에칭시에 플라즈마에 폭로됨으로써 반응에 의해서 생성되는 물질 및 플라즈마 중의 이온에 의해 스퍼터링되었을 때에 발생한 물질 등이 부착이나 퇴적된 것이다. 제거하는 것이 필요하게 되는 잔류물이란, 에칭 및 애싱에 의해 변질된 부분을 포함하는 레지스트, 반사 방지막 및 매설재 등을 포함하는 제거해야 할 대상물이고, 에칭 후, 다음 공정에 불필요한 것을 나타낸다. 본 발명의 박리액을 이용한 박리 및 세정의 처리 시간은, 0.1분 내지 120분이다. 처리 시간은 통상, 처리 방법에 따라 다르다. 매엽식의 장치에서는 10분 이내, 배치식의 장치에서는 60분 이내 등으로 장치와 처리액의 효과에 의해 결정된다. 본 발명의 박리액에서는, 0.1분이라는 단시간에서 120분까지의 장시간에서의 처리에 대응한다.

절연막 배리어, low-k막의 에칭량이 적으면 에칭 잔사가 박리하기 어렵게 되고, 에칭량이 많으면 설계 치수보다도 큰 패턴이 되어 문제가 발생한다. 또한, low-k막의 에칭량에 대한 절연막 배리어의 에칭량의 비는 0.3 이상인 것이 바람직하다. 이 비는 1.0 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이 에칭의 비가 작으면 low-k막의 쪽이 절연막 배리어보다 많이 에칭되고, 절연막 배리어와 low-k막 경계에 단차가 생긴다. 이 단차는 배리어 메탈의 매설이나 배선 재료인 구리의 매설시에 low-k막이 절연막 배리어의 그늘에 가려진 형태가 되고, 이들의 매설이 불완전하게 되어 불량률의 원인이 된다.

실리콘(Si)을 함유한 low-k막의 드라이 에칭시에, 질소를 포함하는 가스 혹은 에칭 가스와 질소의 혼합 가스를 에칭 가스로서 이용한 경우, low-k막의 성분의 규소와 질소가 반응하여 질화규소(SiN)에 조성이 비슷한 Si-N 결합을 갖는 화합물이 생성되고, 이것을 포함한 에칭 잔사가 존재한다. 또, 에칭 잔사를, 질소를 포함한 가스에 의해 애싱하면 동일하게 low-k막의 성분의 규소와 질소가 반응하여 질화규소(SiN)에 조성이 비슷한 Si-N 결합을 갖는 화합물을 생성한다. 불화수소를 포함한 본 발명의 박리액에서는, 이 Si-N 결합을 포함하는 에칭 잔사를 유효하게 선택적으로 제거할 수 있다. 또, 에칭 후, 이 잔사를 플라즈마 처리하여 회화 혹은 반응 등에 의해 일부 제거하는 애싱 공정 후의 에칭 잔사도 선택적으로 제거 가능하다. 여기에서의 플라즈마 처리에는, 산소, 수소, 질소, 헬륨, 아르곤, 네온, 크립토, 크세논 등의 희가스, 물, 알코올 등 플라즈마가 사용된다.

유기산 및 유기용매로서는, 중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다. 중성 용매, 프로톤 공여성 용매는 양성 용매로서 분류되고, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매는 비프로톤성 용매로서 일반적으로 분류되어 있다. 비프로톤성 용매 중에서 쌍극자 모멘트, 비유전율이 비교적 큰 용매가 극성 비프로톤성 용매라고 불리고, 이 이외의 쌍극자 모멘트와 비유전율이 대단히 작고, 산성, 염기성도 대단히 약한 용매는 불활성 용매라고 불린다. 극성 비프로톤성 용매는, 물보다도 염기성이 강한 것은 극성 친프로톤성 용매, 물보다도 염기성이 약한 것은 극성 소(疎)프로톤성 용매로 더욱 분류할 수 있다.

중성 용매는 알코올류가 바람직하고, 프로톤 공여성 용매는 모노카르복시산류, 폴리카르복시산류 및 술폰산류가 바람직하고, 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매는 에스테르류, 에테르류, 케톤류 및 산 무수물류가 바람직하다.

(I) 중성 용매의 (1) 알코올류는 메틸알코올, 에틸알코올, 프로판올, 이소프로판올, t-부탄올, 알릴알코올, 에틸렌글리콜이고, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 디

에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노프로필에테르, 트리에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노이소프로필에테르, 프로필렌글리콜모노이소부틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노이소프로필에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 에틸렌글리콜모노알릴에테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고(메틸알코올, 에틸알코올은 단독으로 사용하지 않고, 다른 용매와 병용된다)

(II) 프로톤 공여성 용매의 (1) 모노카르복시산류가 개미산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 모노클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 모노플루오로아세트산, 디플루오로아세트산, 트리플루오로아세트산, α -클로로부티르산, β -클로로부티르산, γ -클로로부티르산, 젖산, 글리콜산, 피루빈산, 글리옥살산, 메타크릴산 및 아크릴산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, (2) 폴리카르복시산이, 옥살산, 숙신산, 아디핀산 및 쿠엔산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, (3) 술폰산류가 메탄술폰산, 벤젠술폰산, 톨루엔술폰산 및 트리플루오로메탄술폰산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고,

(III) 도너수가 24 이하인 극성 비프로톤성 용매의 (1) 에스테르류가 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 탄산프로필렌, 탄산에틸렌, 아황산에틸렌, 락톤, 인산트리부틸, 인산트리메틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, (2) 에테르류가 디옥산, 트리옥산 및 디글라임이고, 1, 2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 디메톡시메탄, 디메톡시프로판, 디에톡시메탄, 1, 1-디메톡시에탄, 에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, (3) 케톤류가 아세톤, (4) 산 무수물류가 무수아세트산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.

이들 중에서도 레지스트, 반사 방지막 및 매설재를 포함하는 에칭 잔사에 유기물이 많이 포함되는 경우, 유기 성분을 용해시키기 쉬운 용매의 쪽이 보다 바람직하다. 예를 들면, 알코올류에서는, 메탄올보다도 에탄올, 또한 이소프로판올의 쪽이 보다 바람직하다.

중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24이하인 극성 비프로톤성 용매 중에서, 카르복시산류, 알코올류, 에스테르류 및 에테르류가 바람직하다. 또한 이들 중에서도 모노카르복시산류는 아세트산이 특히 바람직하고, 알코올류는 이소프로판올(IPA), 1-프로판올, t-부탄올, 알릴알코올, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노프로필에테르, 트리에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노이소프로필에테르, 프로필렌글리콜모노이소부틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노이소프로필에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 에틸렌글리콜모노알릴에테르가 특히 바람직하고, 에스테르류는 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 탄산프로필렌, 탄산에틸렌이 특히 바람직하고, 에테르류는, 1, 2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 디옥산, 트리옥산, 디글라임, 에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트가 특히 바람직하다.

HF, 유기용매 및/또는 유기산과 물로 이루어지는 박리액에서, 절연막 배리어를 선택적으로 에칭하여 절연막 배리어나 low-k막과 에칭 잔사의 계면을 박리하여 분리시키고, 에칭 잔사 중의 실리콘 질화물(SiN) 등을 선택적으로 용해시키는 효

과가 있는 유기용매는, 중성 용매, 프로톤 공여성 용매인 양성 용매 및 도너수가 24이하인 극성 비프로톤성 용매인 비프로톤성 용매이다. 중성 용매, 프로톤 공여성 용매 중에서는, 액셉터수가 많은 쪽이, 이 효과는 크고, 극성 비프로톤성 용매에서는 도너수가 작은 쪽이, 이 효과가 크다. 또, HF의 농도를 높게 하면 그 효과는 커진다.

배선 재료인 구리에 주목하면, 양성 용매로 자기 프로토리시스 정수가 크고 도너수가 큰 용매, 비프로톤성 용매에서는 도너수가 작은 용매를 이용한 경우에 구리의 부식이 작다. 양성 용매에서 자기 프로토리시스 정수가 크고 도너수가 큰 용매란, 예를 들면 알코올류에서는 이소프로판올(IPA), 1-프로판올, t-부탄올 등이다. 비프로톤성 용매에서는 도너수가 작은 용매란, 도너수가 24이하인 극성 비프로톤성 용매이고, 에스테르류, 에테르류, 케톤류 및 산 무수물류 등이 이것에 해당한다. 이것에 대해서, 자기 프로토리시스 정수가 작고 도너수가 작은 양성 용매나 도너수가 24이상인 극성 친프로톤성 용매는 구리를 부식하기 쉽다. 자기 프로토리시스 정수가 작고 도너수가 작은 양성 용매는, 예를 들면 알코올류에서는 메탄올, 에탄올 등을 들 수 있다. 도너수 24이상인 극성 친프로톤성 용매는, 디메틸포름아미드 등의 아미드류나 디메틸술폰 등 유황 함유 화합물 등을 들 수 있다.

한편으로 구리의 부식량은 구리의 자연 산화막의 제거 속도와도 관계한다. 구리의 자연 산화막의 제거 속도가 크면. 보호막으로서의 산화막이 없어지기 때문에 구리의 부식량은 많아진다. 구리의 자연 산화막은 반도체 디바이스를 제작하는 데 있어서 어쨌든 제거하지 않으면 안된다. 박리액으로 레지스트나 반사 방지막, 매설재 및 에칭 잔사를 제거하는 동시에, 이들 구리의 자연 산화막도 제거하는 것이 바람직하다. 방금 전의 구리의 부식과 구리의 자연 산화막의 제거의 사이에는 상관이 있다. 구리를 부식하기 쉬운 용매일수록 자연 산화막도 제거하기 쉽다. 따라서, 구리를 부식하기 쉬운 용매를 부식하기 어려운 용매에 가함으로써, 박리 처리 시간 내에, 자연 산화막의 제거도 가능해진다. 예를 들면, 메탄올을 이소프로판올에 첨가하면 그 첨가량에 의해 구리의 자연 산화막의 제거 속도를 컨트롤할 수 있다. 박리 처리 시간에 구리의 자연 산화막을 전부 제거할 수 있도록 첨가량을 조정함으로써, 박리액으로 레지스트나 반사 방지막, 매설재 및 에칭 잔사를 제거하는 동시에, 이들 구리의 자연 산화막도 제거하는 것이 가능해진다.

자기 프로토리시스란, 중성 용매, 프로톤 공여성 용매 등의 양성 용매가, 용매 사이에서 프로톤의 수수가 일어나는 것을 말한다. 즉, 이들의 용매는 자기 프로토리시스 정수(pK_{SH})가 작다.

자기 프로토리시스 ; $SH + SH \rightleftharpoons SH^{2+} + S^{2-}$ (SH ; 양성 용매)

자기 프로토리시스 정수 ; $pK_{SH} = [SH^{2+}] * [S^{2-}] / [SH]^2$

액셉터수(A_N)란, Mayer-Gutmann이 제안한 액셉터성의 척도, 즉 용매의 루이스 염기로서의 척도이다. n-헥산 중에 용해된 (C2F5)3PO의 ^{31}P -NMR 화학 시프트값을 0으로 하고, 1, 2-디클로로에탄 중의 (C2F5)3PO·SbCl₅ 착체의 ^{31}P -NMR 화학 시프트값을 100으로 하였을 때, 어느 순용매 중에 용해된 (C2F5)3PO의 ^{31}P -NMR 화학 스프트값을 A_N 으로 한다. $A_N = 100\delta(\text{용매}) / [\delta(1, 2\text{-디클로로에탄 중의 (C2F5)3PO} \cdot \text{SbCl}_5) - \delta(n\text{-헥산 중에 용해된 (C2F5)3PO})]$ 이다.

도너수(D_N)란 Cutmann이 제안한 도너성의 척도, 즉 용매의 루이스산으로서의 척도이다. 1, 2-디클로로에탄 중의 SbCl₅ ($10^{-3}\text{mol dm}^{-3}$)와 용매($10^{-3}\text{mol dm}^{-3}$)가 반응할 때의 엔탈피를 kcal mol⁻¹의 단위로 나타낸 수치의 절대값을 D_N 으로 한다. $D_N = -\Delta H(\text{SbCl}_5) / \text{kcal mol}^{-1}$ 이다.

측정값으로서 보고되어 있지 않아도 이것에 준하는 액셉터수, 도너수를 갖는 유기용매는 다수 존재한다. 유기용매의 액셉터성, 도너성은 어느 정도 추측할 수 있다. 예를 들면 알킬기가 커짐에 따라서 액셉터수는 작아지는 경향을 갖는다. $A_N(\text{HOH}) = 54.8$, $A_N(\text{CH}_3\text{OH}) = 41.3$, $A_N(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 37.1$, $A_N(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) = 33.5$ 가 되고, 알킬기의 증가와 함께 순서대로 작아진다. 알킬기가 큰 쪽이 전자 공여성 I 효과(Inductive Effect)는 크고, 수산기 -OH의 H의 전자 밀도가 높아져서 전자 수용성이 약해지고 있기 때문이라고 생각할 수 있다. C4H9OH의 A_N 의 보고는 없지만, $A_N(\text{CHCl}_3) = 23.1$ 이기 때문에, A_N 는 24이상인 것을 추측할 수 있다. 이와 같이, 도너수, 액셉터수를 기지의 물질과 비교함으로써, 도너성, 액셉터성을 나타내는 원자의 전자 밀도의 증감을 고려하면, 그 물질의 도너성, 액셉터성의 정도를 알 수 있고, 반드시 문헌값 등의 측정값은 필요 없다. 유기용매의 액셉터성이 높다는 것은, 용매의 루이스 염기성이 강하다는 것이다.

일반적으로 액셉터수 20이상의 용매는 양성 용매이고, 양성 용매는 중성, 프로톤 공여성 및 친프로톤성 용매로서 분류되어 있다. 프로톤, 즉 수소 이온의 수수가 빈번하게 일어남으로써, 수소 이온이 관여한 에칭은 진행되기 쉬워진다.

유기용매의 도너성이 높다는 것은 용매의 루이스 산성이 강하다는 것이다. 거꾸로 말하면, 도너수가 작다는 것은 루이스 산성이 약하다는 것이고, 액셉터수가 큰 경우와 동일하게, 수소 이온이 관여한 에칭은 진행되기 쉬워진다.

이상과 같은 것으로부터, 절연막 배리어로서 사용되는 질화규소(SiN), 탄화규소(SiC), 탄화질화규소(SiCN) 등의 실리콘(Si) 함유 화합물의 에칭에는 수소 이온의 관여가 강하기 때문에, low-k막으로서 사용되는 산화규소(SiO₂), 인(P), 비산(As), 안티몬(Sb)이나 붕소(B) 등을 도프한 BPSG라고 불리는 산화규소(SiO₂), 메틸기(-CH₃) 등의 유기 성분이나 수소(H) 등을 포함한 저유전율막(low-k막, SiOC, SiOC : H 등의 조성을 나타낸 형태로 표현되는 경우도 있다) 등의 실리콘(Si) 함유 화합물에 비해서 SiN, SiC, SiCN 등의 실리콘(Si) 함유 화합물은 에칭되기 쉽다. 따라서, 에칭 잔사를 제거할 때에, low-k막을 필요 이상으로 에칭하지 않고, low-k막이 절연막 배리어의 그늘이 되는 것과 같은 단차가 적고, 손상이 적은 잔사의 박리가 가능해진다.

또한, 이상의 유기산 및 유기용매의 적어도 1종류 이상을 포함하는 경우, 이들에 도너수가 25이상인 극성 친프로톤 용매, 산 및 불소 함유 유기 화합물 등을 첨가하는 경우도 있다.

도너수가 25이상인 극성 친프로톤 용매를 첨가하면, 반사 방지막 및 매설재의 제거 능력은 저하한다. 그러나, 배선 재료인 구리에 형성된 산화막을 제거하는 속도를 크게 하는 효과를 부여할 수 있다. 구리의 산화막을 남겨 두면 절연 불량을 일으키는 원인이 될 가능성이 있다. 따라서 반사 방지막 및 매설재의 제거와 구리의 산화막의 제거를 효과적으로 하는 것이 가능해진다. 도너수가 25이상인 극성 친프로톤 용매로서는, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸인산트리아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 1, 1, 3, 3-테트라메틸 요소, N-메틸프로피온아미드, 디메틸이미다졸리딘 등의 아미드류나 디메틸술폰, 술폰산, 디메틸티오포름아미드, N-메틸티오포릴리돈, 디메틸술폰, 디에틸술폰, 비스(2-히드록시에틸)술폰, 테트라메틸렌술폰 등의 유황 화합물류를 들 수 있다.

산을 가한 경우에는, 수소 이온의 효과에 의해, low-k막이나 스토퍼막에 대해서, 반사 방지막 및 매설재를 보다 선택적으로 제거하는 것이 가능해진다. 이와 같은 산으로서 염화수소, 브롬화수소, 요오드화수소 및 이들의 수용액, 황산, 질산, 인산, 카르복시산 등을 들 수 있다.

불소 함유 유기 화합물을 혼합한 경우에는, 반사 방지막 및 매설재의 제거액의 침투성을 높이는 효과가 있다. 반사 방지막이나 매설재와 low-k막이나 스토퍼막 등의 그 밖의 재료와의 계면에 침투하기 쉽게 되어 제거의 효과가 향상한다. 불소 함유 유기 화합물로서 CHF₂CF₂OCH₂CF₃, CHF₂CF₂OCH₃ 등의 하이드로플로로에테르(HFE)류, CH₃CCl₂F 등의 하이드로클로로플루오로카본(HCFC)류 등이 있다.

본 발명의 박리액 및 세정액에서, 에칭종을 발생시키는 원천의 하나의 형태로서 불화수소 혹은 불화수소와 암모니아 및/또는 아민과의 조합한 것을 포함하는 것이 바람직하다. 여기에서의 에칭종이란, 절연막 배리어와 low-k막을 에칭하는 활성종, 에칭 잔사 중에 Si-N 결합을 갖는 화합물을 용해시키기 위한 활성종 등 에칭에 유효한 활성종의 것이다. 에칭 잔사에 유기 성분을 포함하는 경우에는 유기산 및 유기용매를 많이 이용하여, 잔사의 용해성을 높이는 것이 바람직하다. 불화수소는 가스로서 도입해도, 100% 불화수소 액체 혹은 물로 희석한 불화수소산으로서 첨가해도, 어느 것이어도 된다. 암모니아, 아민도 동일하게 가스 혹은 액체로서 가할 수 있다.

단, 불화수소와 암모니아, 아민을 유기용매가 많은 조성의 용액에 가하는 경우, 불화수소와 암모니아, 아민을 먼저 혼합하여 염을 생성하는 것은 바람직하지 않다. 유기용매에 용해하기 어렵게 되기 때문이다. 통상, 불화수소나 암모니아, 아민 중의 어느 하나를 먼저 유기용매에 첨가하여, 충분히 혼합한 후에 나머지를 가한다. 이와 같은 방법에 의해, 용액 중에서 염을 생성하여 결정화하는 것을 방지할 수 있고, 완전히 이온으로서 분리한 상태의 염의 전해 용액으로서가 아니라, 용매화한 이온쌍으로서 용해시킬 수 있다. 이 이온쌍의 한쪽이 에칭종이 된다.

본 발명의 박리액 및 세정액의 불화수소의 함유량은, 절연막 배리어와 low-k막의 에칭량 및 Si-N 결합을 포함하는 에칭 잔사인 경우의 에칭량도 고려하여, 에칭 잔사의 제거 효과에 의해 결정된다. 불화수소의 공급원으로서, 희(希)불산(50중량% 수용액)을 통상 이용하지만, 박리액에 물을 포함하지 않는 경우에는, 100% 불화수소를 이용할 수도 있다. 박리액 및 세정액 전량에 기초하여(이하, 각 성분의 함유량에 대해서는 동일하게 한다) 불화수소의 함유량은 0중량%~10중량%의 범위이다.

프로톤 공여성 용매만을 포함하는 경우의 불화수소의 함유량은, 0.05~5중량% 정도, 바람직하게는 0.1~3중량% 정도, 더욱 바람직하게는 0.5~3중량% 정도이다.

프로톤 공여성 용매와 도너수가 24이하인 극성 비프로톤성 용매 및/또는 중성 용매를 포함하는 불화수소의 함유량은, 0.05~10중량%정도, 바람직하게는 0.1~5중량%정도, 더욱 바람직하게는 0.5~5중량% 정도이다.

중성 용매 및/또는 극성 비프로톤성 용매를 포함하는 경우의 불화수소의 함유량은, 0.1~10중량% 정도, 바람직하게는 0.5~7중량% 정도, 더욱 바람직하게는 1~5중량% 정도이다.

박리액 및 세정액이 물을 함유하는 경우의 물의 함유량은, 90중량% 이하 정도, 바람직하게는 10중량% 이하 정도, 보다 바람직하게는 5중량% 이하 정도이다.

중성 용매, 프로톤 공여성 용매, 도너수가 24이하인 극성 비프로톤성 용매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 함유량은, 25~99.99중량% 정도, 바람직하게는 50~99.99중량% 정도, 보다 바람직하게는 85~99.99중량% 정도, 더욱 바람직하게는 95~99.99중량% 정도이다.

본 발명의 바람직한 박리액 및 세정액 및 그 배합비의 일례를 이하에 나타낸다.

·HF : 프로톤 공여성 용매 : 물 = 0.05~5중량% : 89.95~99.95중량% : 0~10중량%

·H : 도너수가 24이하인 극성 비프로톤성 용매 : 물 = 0.5~5중량% : 89.5~99.5중량% : 0~10중량%

·HF : 중성 용매 : 물 = 0.5~5중량% : 89.5~99.5중량% : 0~10중량%

본 발명의 보다 바람직한 박리액 및 세정액 및 그 배합비의 일례를 이하에 나타낸다.

·HF : 아세트산 : 물 = 0.05~5중량% : 85~99.95중량% : 0~10중량%

·HF : 이소프로판올 : 물 = 0.5~5중량% : 85~99.5중량% : 0~10중량%

·HF : 아세트산 : IPA : 물 = 0.1~5중량% : 1~98.9중량% : 1~98.9중량% : 0~10중량%

·HF : 메탄올 : 이소프로판올 : 물 = 0.1~5중량% : 1~80중량% : 1~98.9중량% : 0~10중량%

·HF : 1, 2-디메톡시에탄 : 물 = 0.5~5중량% : 85~99.5중량% : 0~10중량%

·HF : 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 : 물 = 0.5~5중량% : 85~99.5중량% : 0~10중량%

·HF : 1, 4-디옥산 : 물 = 0.5~5중량% : 85~99.5중량% : 0~10중량%

·HF : 탄산프로필렌 : 물 = 0.5~5중량% : 85~99.5중량% : 0~10중량%

·HF : 1, 4-디옥산과 아세트산 및 무수아세트산으로부터 선택되는 적어도 1종 : 물 = 0.1~5중량% : 85~99.9중량% : 0~10중량%

·HF : 에틸렌글리콜모노메틸에테르 : 물 = 0.5~5중량% : 85~99.5중량% : 0~10중량%

·HF : 메탄술폰산 : 물 = 0.001~5중량% : 85~99.999중량% : 0~10중량%

본 발명의 더욱 바람직한 박리액 및 세정액 및 그 배합비의 일례를 이하에 나타낸다.

·HF : 아세트산 : 물 = 0.1~5중량% : 85~99.88중량% : 0.02~10중량%

·HF : IPA : 물 = 1~4중량% : 88~98.5중량% : 0.5~8중량%

·HF : 아세트산 : IPA : 물 = 0.1~5중량% : 1~98.85중량% : 1~98.85중량% : 0.05~10중량%

·HF : 메탄올 : IPA : 물 = 0.1~5중량% : 1~80중량% : 1~98.85중량% : 0.05~10중량%

·HF : 1, 2-디메톡시에탄 : 물 = 0.5~5중량% : 85~99.3중량% : 0.2~10중량%

·HF : 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 : 물 = 0.5~5중량% : 85~99.3중량% : 0.2~10중량%

·HF : 1, 4-디옥산 : 물 = 0.5~5중량% : 85~99.3중량% : 0.2~10중량%

·HF : 탄산프로필렌 : 물 = 0.5~5중량% : 85~99.3중량% : 0.2~10중량%

·HF : 1, 4-디옥산과 아세트산 및 무수아세트산으로부터 선택되는 적어도 1종 : 물 = 0.1~5중량% : 85~99.9중량% : 0~10중량%

·HF : 에틸렌글리콜모노메틸에테르 : 물 = 0.5~5중량% : 85~99.3중량% : 0.2~10중량%

·HF : 메탄술폰산 : 물 = 0.001~5중량% : 85~99.998중량% : 0.001~10중량%

또한, 이들에, 암모니아 및/또는 아민, 도너수가 25이상인 극성 친프로톤 용매, 산, 불소 함유 유기 화합물 등을 첨가하는 경우도 있다. HF(불화수소) : 암모니아 및/또는 아민 : 유기산 및 유기용매의 적어도 1종류 : 물 : 산 : 도너수가 25이상인 극성 친프로톤성 용매 : 불소 함유 유기 화합물의 중량비는, 0.05~5중량% : 0.05~10중량% : 50~99.83중량% : 0.02~10중량% : 0.05~50중량% : 0~70중량%인 것이 바람직하다.

또한, 드라이 에칭이나 그 후의 산소, 수소, 질소, 회가스 등을 이용한 플라즈마에 의한 애싱(레지스트나 폴리머의 플라즈마 프로세스에 의한 제거) 손상을 받은 low-k막과 반사 방지막 및 매설재를 동시 혹은 각각 에칭 잔사를 제거하는 것도 가능하다. 또, 약액 조성에 의해서는 손상을 받은 low-k막을 제거하지 않고 남겨 두고, 반사 방지막 및 매설재를 제거하는 것도 가능하다.

구리 및 구리의 합금 등 배선 재료에서는, 박리액 중의 용존 산소량, 수소 이온량 등이 많으면 부식이 진행된다. 특히 용존 산소량은 구리의 부식을 제어하는 점에서 중요하다. 박리액 중의 용존 산소량을 저감할 수 있으면, 구리의 부식은 대폭으로 억제할 수 있다. 이와 같이, 배선 재료인 구리 등의 금속이 공존하는 경우에는, 불활성 가스를 혼합하여 산소 분압이 공기의 산소 분압 이하인 분위기(실질적으로 불활성 가스 중)에서, 박리액에 불활성 가스를 용해시켜서, 박리액 중의 산소 분압을 포화 용해한 공기의 산소 분압 이하로 한 박리액으로, 레지스트, 반사 방지막 및 이들을 포함하는 에칭 잔사를 제거함으로써, 부식을 억제할 수 있다. 이 경우, 또한, 불활성 가스를 용해시켜서, 물 속의 산소 분압을 포화 용해하여 공기의 산소 분압 이하로 한 물을 이용하여 제거액을 제거하는 린스를 행하면 린스 단계에서의 부식도 억제할 수 있어서, 더욱 효과적이다. 불활성 가스로서는, 질소(N₂), 헬륨, 네온, 아르곤 등의 회가스가 예시된다. 또한, 아황산, 아황산 암모늄 등의 아황산염과 같은 탈산소제나 피로갈룰, 프탈산, 벤조트리아졸, D-소르비톨 등의 일반적으로 사용되는 방식제를 첨가해도 된다. 이들에 의해, 구리의 부식을 억제하는 효과가 있다.

본 발명에 의하면, low-k막을 실질적으로 손상하지 않고, 레지스트를 박리하여, 제거할 수 있는 레지스트 박리액을 제공할 수 있다. 또, 비아홀, 캐패시터 등에 잔존하는 티탄 화합물을 세정하는 세정액, 티탄 화합물 등을 제거할 수 있는 비아홀, 캐패시터 등의 세정액을 제공할 수 있다.

(실시 형태)

이하에 실시예를 나타내어 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 한정되는 것이 아니다.

하기 조성물의 에칭량은, 각 조성물을 이용하여 23℃에서 각 막을 에칭하고, 에칭 처리전의 막두께와 에칭 처리후의 막두께의 차이를 산출한 것이다.

또한, 이하에서, SiN막의 에칭 레이트는 나노메트릭스재팬주식회사제 나노스펙 3000AF-T를 이용하여 에칭 전후의 막두께를 측정함으로써 행하였다. 또, 금속[TiN막]의 에칭 레이트는 共和理研社 저항률 측정기 K-705RS를 이용하여 에칭 전후의 저항률을 측정하고, 저항률로부터 막두께를 구하였다.

또, 레지스트의 박리성, 단면 형상은, 日立製作所社, 주사형 전자 현미경(S-5000)의 사진 촬영에 의해 관찰하였다.

시험예 1 : 레지스트 박리성

low-k막(포러스 MSQ), SiN막, 반사 방지막(BARC), 레지스트(KrF)막이 형성된 Si 기판에 대해서, 에칭 처리를 행하여, SiN막의 표면 상에 레지스트(표면의 레지스트가 에칭 처리에 의해 변질된 것을 포함한다)를 갖는 피처리물을 얻었다.

하기 표 1~4에 나타내는 박리액에, 23℃에서, 소정 시간 교반하면서 침지하였다. 이용한 유기산 및 유기용매의 SP값은 이하에 나타내는 바와 같다.

아세트산 : 10.1

헥산올 : 10.7

라우릴알코올 : 9.8

프로필렌글리콜 : 12.6

디에틸렌글리콜 : 12.1

글리세린 : 16.5

IPA : 11.5

가벼운 O₂ 플라즈마 애싱은 통상보다도 짧은 시간으로 O₂ 플라즈마 애싱을 행하고, low-k막에 실질적으로 손상을 주지 않도록 하여 행하였다.

또한, 이하의 표 중의 레지스트 박리성에서 「A」는 양호, 「B」는 양, 「C」는 불량을 나타낸다.

표 1

	조성 (mass%)			침지 시간 (분)	가벼운 O ₂ 플라즈마 예칭의 유무	레지스트 박리성	SiN막의 예칭 량 (Å)
	HF	물	아세트산				
실시예 1	0.05	0.05	99.9	30	무	A	39
실시예 2	0.05	0.05	99.9	40	무	A	52
실시예 3	0.1	0.1	99.8	20	무	A	56
실시예 4	0.15	0.15	99.7	15	무	A	51
실시예 5	0.2	0.2	99.6	3	무	A	15
실시예 6	0.2	0.2	99.6	6	무	A	30
실시예 7	0.25	0.25	99.5	5	무	A	35
실시예 8	0.25	0.25	99.5	10	무	A	62
실시예 9	0.4	0.4	99.2	10	무	A	60
실시예 10	0.5	0.5	99.0	10	무	A	75
실시예 11	0.75	0.75	98.5	0.5	무	A	10
실시예 12	0.75	0.75	98.5	1	무	A	20
실시예 13	0.75	0.75	98.5	3	무	A	60
실시예 14	0.05	0.05	99.9	15	유	A	20
실시예 15	0.05	0.05	99.9	25	유	A	53
실시예 16	0.1	0.1	99.8	20	유	A	56
실시예 17	0.15	0.15	99.7	15	유	A	51
실시예 18	0.2	0.2	99.6	10	유	A	47
실시예 19	0.25	0.25	99.5	3	유	A	21
실시예 20	0.25	0.25	99.5	5	유	A	35
실시예 21	0.25	0.25	99.5	10	유	A	62
실시예 22	0.4	0.4	99.2	10	유	A	60
실시예 23	0.5	0.5	99.0	10	유	A	75
실시예 24	0.75	0.75	98.5	0.5	유	A	10
실시예 25	0.75	0.75	98.5	1	유	A	20
실시예 26	0.75	0.75	98.5	3	유	A	60

표 2

	조성	침지 시간 (분)	가벼운 02 플라즈마 액상의 유무	레지스트 박리성	SiN막의 에칭량 (Å)
실시예27	1mass%HF+1mass%H ₂ O+ 헥산올	10	무	A	251
실시예28	0.4mass%HF+0.4mass%H ₂ O + 라우릴알코올	10	무	A	283
실시예29	1.5mass%HF+1.5mass%H ₂ O + 프로필렌글리콜	5	무	A	22
실시예29	1.5mass%HF+1.5mass%H ₂ O + 프로필렌글리콜	10	무	A	48
실시예30	1.5mass%HF+1.5mass%H ₂ O + 프로필렌글리콜	15	무	A	72
실시예31	2.5mass%HF+2.5mass%H ₂ O + 프로필렌글리콜	10	무	A	203
실시예32	1.5mass%HF+1.5mass%H ₂ O + 에틸렌글리콜	10	무	A	180
실시예33	2mass%HF+2mass%H ₂ O + 디에틸렌글리콜	7.5	무	A	40
실시예34	2mass%HF+2mass%H ₂ O + 디에틸렌글리콜	10	무	A	87
실시예35	3mass%HF+3mass%H ₂ O+ 글리세린	10	무	A	480
실시예36	1.5mass%HF+1.5mass%H ₂ O+IPA	10	무	A	41
실시예37	1.5mass%HF+1.5mass%H ₂ O+IPA	15	무	A	62
실시예38	1mass%HF+1mass%H ₂ O+ 헥산올	10	유	A	251
실시예39	0.4mass%HF+0.4mass%H ₂ O + 라우릴알코올	10	유	A	283
실시예40	2.5mass%HF+2.5mass%H ₂ O + 프로필렌글리콜	10	유	A	203
실시예41	1.5mass%HF+1.5mass%H ₂ O + 에틸렌글리콜	10	유	A	180
실시예42	2mass%HF+2mass%H ₂ O + 디에틸렌글리콜	10	유	A	40
실시예43	3mass%HF+3mass%H ₂ O+ 글리세린	10	유	A	480

*표 2중, HF 및 H₂O 이외의 성분의 배합량은, HF 및 H₂O의 전량이다.

표 3

	조성 (mass%)			침지 시간 (분)	가벼운 02의 플라 즈마 액상의 유무	레지스트 박리성
	NH ₄ F	물	아세트산			
비교예 1	0	0	100	10	무	C
비교예 2	0	0	100	10	유	C

표 4

	조성	침지 시간 (분)	가벼운 02의 플라 즈마 액상의 유무	레지스트 박리성
비교예 3	IPA	10	무	C
비교예 4	IPA	10	유	C

** 표 4 중, 농도는, 조성물 전체 중량(kg)에 대한 몰수를 나타낸다.

실시예 1~46의 박리액으로 처리한 기판으로부터는, 레지스트가 완전히 박리되어 있었다. 또, 반사 방지막도 박리되어 있었다. 또한, 반사 방지막이 부착되어 있는 SiN막의 에칭량은 모두 1 Å 이상이였다. 한편, 비교예 1~3의 액으로 처리한 기판은, 레지스트를 제거할 수 없었다.

시험예 2 : 단면형상

실시예 1, 5, 6, 7, 11, 12, 14, 15, 19, 20, 24, 25, 29, 30, 33, 34, 36, 37 및 42에 대해서, 기판을 수직 방향으로 절단한 단면도를 SEM으로 관찰하여, 박리액에서의 처리전의 단면도와 비교하여, low-k막으로의 박리액의 영향을 확인하였다.

실시에 1, 5, 6, 7, 11, 12, 14, 15, 19, 20, 24, 25, 29, 30, 33, 34, 36, 37 및 42에서는 단면 형상은 박리액에서의 처리의 전후에서 실질적으로 변화하지 않고, low-k막이 손상을 받고 있지 않은 것을 확인할 수 있었다.

본 발명의 박리액에 의하면, low-k막에 손상을 주지 않고, 레지스트를 제거하는 것이 가능한 것을 알았다.

비교예 4

HF/H₂O = 15중량%/85중량%/(23℃, 10분간, 가벼운 O₂ 플라즈마 애싱이 있거나 또는 없음)

비교예 4에서는 레지스트는 박리할 수 있지만 low-k막에 손상을 주어 버려서 low-k막마다 박리하였다.

시험예 3 : 폴리머 및 티탄 화합물 세정성

저부에 TiN막을 갖는 산화막이 부착된 Si 웨이퍼에 레지스트를 형성하여 드라이 에칭을 행하고, O₂ 플라즈마 애싱을 하여 비아홀을 갖는 피처리물을 얻었다. 비아홀의 측면 및 저면에는, 폴리머 및 티탄 화합물이 잔존하고 있었다.

이 피처리물을, 하기의 세정액(실시에 44)에 23℃에서, 소정 시간 교반하면서 침지하였다.

실시에 44 : HF/H₂O/아세트산 = 0.75중량%/0.75중량%/98.5중량%(10분간)

실시에 44의 세정액으로 처리하면, 비아홀에 잔존하고 있었던 폴리머 및 티탄 화합물이 제거되어, 비아홀을 세정할 수 있었다. 또, TiN막의 에칭량은 2.4 Å 이었다.

시험예 4 : 레지스트 잔사 세정성 시험

저부에 산화막을 갖는 TiN(상층)/Ta₂O₅(하층)가 부착된 Si 웨이퍼에 레지스트를 형성하여 TiN(상층)/Ta₂O₅(하층)의 드라이 에칭을 행하고, O₂ 플라즈마 애싱을 하여 메탈 캐패시터 전극을 갖는 피처리물을 얻었다. 전극의 표면에는, 레지스트 잔사가 잔존하고 있었다.

이 피처리물을, 하기의 세정액(실시에 45 및 46)에 23℃에서, 소정 시간 교반하면서 침지하였다.

실시에 45 : HF/H₂O/아세트산 = 1.5중량%/1.5중량%/97중량%(10분간)

실시에 46 : HF/H₂O/아세트산 = 3중량%/3중량%/96중량%(10분간)

실시에 45 및 46의 세정액으로 처리하면, 메탈 캐패시터 전극 표면에 잔존하고 있었던 레지스트 잔사가 제거되어, 캐패시터를 세정할 수 있었다. 또 TiN막의 에칭량은 실시에 45에서는 6.2 Å, 실시에 46에서는 12 Å 이었다.

캐패시터의 전극 표면의 레지스트 잔사를 박리할 수 있고, 비아홀에 잔존하는 폴리머 및 티탄 화합물을 제거할 수 있으면, 캐패시터의 전극 표면의 폴리머나 티탄 화합물도 세정할 수 있는 것이 예측된다.

실시에 47~50

low-k막[CVD계] 및 레지스트막[KrF]이 형성된 Si 기판에 대해서, 에칭 처리를 행하여, low-k막의 표면 상에 레지스트(레지스트가 에칭 처리에 의해 변질된 것을 포함한다) 및 형성된 홀에 폴리머를 갖는 피처리물을 얻었다. 또한, 레지스트의 애싱은 행하고 있지 않다.

실시에 47~50의 조성의 박리액을 조제하여, 피처리물을 침지하고, 초음파[950kHz, 600W]를 조사하면서 표 5에 나타내는 시간 세정을 행하였다. 초음파 세정기는, 주식회사카이쥬샤제 고주파 초음파 세정기 하이·메가소닉(발진기 : 모델명 6848, 진동자 : 7857S형)을 사용하였다.

실시에 47~50의 박리액으로 처리한 기판으로부터는, 레지스트가 완전히 박리되어 있었다. 또, 폴리머도 제거되어 있었다.

하기 표 6에 나타내는 유기 용제를 용매로서 이용하여, 불산 및 아민을 포함하는 박리액을 조제하여, 초음파 세정을 행한 바, 레지스트 및 폴리머를 박리하는 것이 가능하였다.

표 5 및 표 6에 기재된 조성물이 비아홀 내의 폴리머를 박리하는 것을 상기 시험으로부터 확인할 수 있었기 때문에, 이들 조성물이 비아홀에 잔존하는 티탄 화합물을 세정할 수 있는 것을 예측할 수 있다. 또, 이들 조성물이 캐패시터의 전극 표면의 레지스트 잔사, 폴리머 및 티탄 화합물을 세정할 수 있는 것이 예측된다.

표 5

용매			HF	아민	초음파 조사시간	레지스트 박리성
다가 알코올	실시예47	에틸렌 글리콜	1mol/kg	모노에탄올아민 0.5mol/kg	10min	A
아미드	실시예48	N,N-디메틸 포름아미드	0.02mol/kg	모노에탄올아민 0.01mol/kg	20min	A
	실시예49	N,N-디메틸 포름아미드	0.02mol/kg	에틸아민 0.01mol/kg	20min	A
	실시예50	N-메틸 포름아미드	0.5mol/kg	모노에탄올아민 0.25mol/kg	10min	A

표 6

	용매
에스테르	실시예51 아세트산부틸
	실시예52 프탈산디메틸
	실시예53 탄산프로필렌
케톤	실시예54 메틸이소부틸케톤
	실시예55 시클로헥산올
알코올	실시예56 1-도데칸올
	실시예57 1-헥산올
	실시예58 1-부탄올
	실시예59 이소프로필알코올
	실시예60 1-프로판올
다가 알코올	실시예61 프로필렌글리콜
질소 함유 화합물	실시예62 N-메틸-2-피롤리돈
	실시예63 테트라메틸 요소
인산에스테르	실시예64 인산트리메틸
	실시예65 인산트리에틸
알킬렌글리콜 모노알킬에테르	실시예66 2-에톡시에탄올

시험예 5: 레지스트 박리성

포러스 low-k막(포러스 MSQ), SiC막, 실리콘을 함유하는 반사 방지막(BARC), 레지스트(KrF)막이 형성된 Si 기판에 대해서, 비아 에칭 처리를 행하여, SiC막의 표면 상에 레지스트(표면의 레지스트가 에칭 처리에 의해 변질된 것을 포함한다) 및 반사 방지막을 갖고, 비아홀 내에는 에칭 잔사가 존재하는 구리배선 형성전의 다마신 구조의 피처리물을 얻었다. 이 피처리물을 이하에 나타내는 표 7에 나타내는 박리액에 23℃에서 소정 시간 교반하면서 침지하였다.

실시예 67~83

실시예 67~83에서는, 상술한 피처리물을 제작 후, 레지스트, 반사 방지막 및 에칭 잔사를 제거하기 위한 산소 애싱 등의 플라즈마 처리를 행하고 있지 않다. 표 7에 나타낸 실시예 67~83에 나타낸 박리액을 이용한 경우의 처리 시간 내의 SiC 에칭량은 1Å 이상, SiN 에칭량은 12Å 이상이고, 이들의 박리액으로 처리한 기판으로부터는, 레지스트, 반사 방지막 및 에칭 잔사가 모두가 완전히 제거되어 있었다. SiN을 에칭하는 효과, 즉, SiN과 같은 실리콘 질화물을 포함하는 에칭 잔사를 용해시키는 효과가 있는 용매는, 여기에 나타낸 바와 같은 중성 용매(메탄올, 에탄올, 이소프로판올), 프로톤 공여성 용매(트리플루오로아세트산, 아세트산, 개미산) 등의 양성 용매, 도너수가 24이하인 극성 비프로톤성 용매(1, 2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 1, 4-디옥산, 탄산프로필렌, 아세톤) 등의 비프로톤성 용매이고, 이들의 용매를 이용한 경우에는, 레지스트, 반사 방지막 및 에칭 잔사를 제거하는 효과가 높아지는 것을 나타내고 있다. 이들의 실시예에서는, HF 농도를 높게 하면 레지스트, 반사 방지막 및 에칭 잔사의 제거 효과도 높아지는 것을 확인하고 있다. 또, SiC를 1Å 이상 에칭함으로써, 레지스트, 반사 방지막 및 에칭 잔사의 각 계면을 피리시켜서, 이들을 제거하는 효과를 늘리고 있다.

실시에 71에 나타내는 HF 농도 이상의 HF와 에탄올의 조합으로 이용한 경우에 구리의 부식이 발생한다. 그 밖의 표 7에 나타난 실시예에서는 구리의 부식은 거의 없고, 실질상 문제로는 되지 않는다.

한편, 표 8에 나타낸 비교예 5~9의 액으로 처리한 기판은, 레지스트, 반사 방지막 및 에칭 잔사의 제거를 제거할 수 없었다. SiC를 1 Å 이상 에칭하는 것만으로는, 레지스트, 반사 방지막 및 에칭 잔사를 제거하는 효과는 작고, SiN과 SiC를 함께 에칭하는 것이, 이들을 제거하기 위해서는 필요하다. 비교예 5~9의 액에서는 구리도 부식되기 쉽고, 실시예에 나타낸 바와 같은 단독의 용매를 이용한 경우에는 박리액으로서 적합하지 않다.

실시에 67~83 및 비교예 5~9에서는, 양성 용매로 자기 프로토리시스 정수가 크고 도너수가 큰 용매, 비프로톤성 용매로서는 도너수가 작은 용매를 이용한 경우에 구리의 부식이 작은 것도 실증되어 있다. 양성 용매로 자기 프로토리시스 정수가 크고 도너수가 큰 용매란, 예를 들면 알코올류에서는 이소프로판올(IPA), 1-프로판올, t-부탄올 등이다. 비프로톤성 용매에서는 도너수가 작은 용매란, 도너수가 24이하인 극성 비프로톤성 용매이고, 에스테르류, 에테르류, 케톤류 및 산 무수물류 등이 이것에 해당한다. 이것에 대해서, 자기 프로토리시스 정수가 작고 도너수가 작은 양성 용매나 도너수가 24이상인 극성 친프로톤성 용매는 구리를 부식하기 쉽다. 자기 프로토리시스 정수가 작고 도너수가 작은 양성 용매는, 예를 들면 알코올류에서는 메탄올, 에탄올 등을 들 수 있다. 도너수 25이상의 극성 친프로톤성 용매는, 디메틸포름아미드 등의 아미드류나 디메틸술폰 등 유황 함유 화합물 등을 들 수 있다.

비교예 5~9에서는 HF의 농도를 크게 하면 박리성은 다소 개선되지만 효과는 작다. 또, 구리배선이 노출되는 부분에서는, 구리의 부식을 촉진하기 위해서 사용하기 어렵다. 그러나, 비교예 5~9에 나타낸 유기용매는 구리의 자연 산화막을 제거하는 효과는 있다. 구리의 자연 산화막은 배선의 저항을 높게 하여 접촉 불량을 일으킬 가능성이 있기 때문에 제거하는 것이 바람직하다. 실시예 67~83에 비교예 5~9에 나타낸 유기용매를 혼합하여, 구리의 부식이 적은 처리 시간으로, 레지스트, 반사 방지막 및 에칭 잔사를 제거하는 동시에 구리의 자연 산화막만을 제거하기 위해서 사용할 수 있다. 표 9에 나타낸 비교예 11, 비교예 12는, Al/SiO₂ 다층 배선 구조를 형성할 때에, 폴리머 박리액으로서 이용되는 대표적인 조성의 약액으로 처리한 예이다. 이 경우도, 구리의 부식은 많지 않지만, 레지스트, 반사 방지막 및 에칭 잔사를 모두 제거할 수 없다. 처리 시간을 길게 하면, 이들의 제거성은 다소 개선되지만, 구리의 부식이 진행되는 것과 low-k의 에칭량이 많아져서 치수대로의 가공이 어려워진다.

산소 플라즈마, 수소 플라즈마 및 물 플라즈마 등에 의한 플라즈마에 의한 애싱 처리를 행한 결과에 대해서도, 실시예, 비교예와 함께, 거의 동일한 효과이었다.

표 7

실시예 No	조성					유기용매의 물성			처리 시간	에칭량		에칭량에 의한 부식 [Low-K]	박리성 레지스트, BARC	잔사	형상			
	HF		유기산		물	액상도 수	도너 수	자기 프로토리시스 정수		SiC	SiN							
	mass%	종류	mass%	종류												mass%		
67	0.4	—	유기용매 혼합물	98.2	—	—	0.4	105.3	—	1.0	6.4	31.0	1.3	A	A	A		
68	1.0	—	개미산	96.1	—	—	1.0	83.6	19.0	6.2	0.5	2.6	33.1	1.1	A	A	A	
69	0.7	—	아세트산	98.5	—	—	0.8	52.9	2.0	14.5	0.7	3.2	11.5	0.6	A	A	A	
70	0.2	—	아세트산	99.6	—	—	0.2	52.9	2.0	14.5	3.0	2.0	14.1	0.4	A	A	A	
71	1.0	—	에탄올	97.6	—	—	1.0	37.9	32.0	18.9	7.5	1.0	30.0	0.3	B	A	A	
72	0.6	—	이소프로판올 무수물	98.5	—	—	0.8	33.6	36.0	20.8	7.5	1.8	27.9	0.4	A	A	A	
73	0.8	—	아세트	97.5	—	—	0.8	12.5	17.0	>32.5	10.0	1.0	24.4	0.3	A	A	A	
74	0.5	—	1,4-디옥산	98.0	—	—	0.5	10.8	14.8	—	5.0	4.0	22.4	0.8	A	A	A	
75	0.6	—	아세트산에틸	98.3	—	—	0.6	10.7	16.5	—	5.0	1.0	22.8	0.4	A	A	A	
76	0.5	—	아세트산에틸	98.5	—	—	0.5	9.3	17.1	22.8	10.0	2.2	55.2	1.1	A	A	A	
77	0.5	—	1,2-디메톡시 에탄	98.0	—	—	0.5	10.2	23.9	—	15.0	2.4	30.6	1.0	A	A	A	
78	2.3	—	1,2-디메톡시 에탄	94.5	—	—	2.3	10.2	23.9	—	5.0	1.6	53.2	0.9	A	A	A	
79	0.6	—	테트라하이드로부란	97.8	—	—	0.6	8.0	20.0	—	10.0	2.6	32.0	0.4	A	A	A	
80	2.0	—	1,4-디옥산	93.6	—	무수 아세트산	11.4	2.0	11.0	14.8	—	5.0	1.6	33.2	1.0	A	A	A
81	2.0	—	1,4-디옥산	93.6	—	아세트산	22.8	0.0	11.0	14.8	—	5.0	1.6	33.2	1.0	A	A	A
82	0.6	—	1,2-디메톡시 에탄	96.9	—	아세트산	39.3	0.6	32.0	23.9	—	10.0	7.0	41.2	0.3	A	A	A
83	0.6	—	트리메틸렌 글리콜 디메틸에테르	98.9	—	—	0.6	—	—	—	5.0	4.3	60.0	1.9	A	A	A	

A:양호, B:양, C:불량, -:평가없음

표 8

비 교 예	조성				유기용매의 물성				처리 시간	에칭량		에칭량의 비 SIN / Low- k막	부식 구리	박리성			형 상
	HF		유기용매		물	액셀러 수	도너	자기 프로토리 시스 정수		SiC	SiN			레지 스트	BARC	잔사	
	No	mass%	종류	mass%													
5	0.58	DMSO	97.9	0.58	19.3	29.9	33.3	5	0.6	3	0.1	C	C	C	-		
6	0.62	DMF	98.3	0.62	16.0	26.6	29.4	5	1.8	5	0.1	C	B	B	C		
7	0.53	DMA	98.0	0.53	13.6	27.8	23.9	5	1.2	0	0.0	C	B	B	C		
8	0.46	NMP	98.1	0.46	13.3	27.3	25.6	5	0.0	0	0.0	C	C	C	C		
9	0.40	DMI	99.2	0.40	-	-	-	5	1.4	4	0.1	C	B	B	C		
10	0.50	-	-	99.50	-	-	-	5	2.0	650	0.1	C	C	C	C		

DMSO(디메틸술폰), DMF(디메틸포름아미드), DMA(디메틸아세트아미드), NMP(N메틸피롤리돈), DMI(디메틸이미다졸리딘)

A:양호, B:양, C:불량, -:평가없음

표 9

비 교 예	조성				유기용매의 물성			처리 시간	에칭량		에칭량 의 비	부식	박리성			형 상			
	NH4F		유기용매		물	액상 수	도너 수		자기 부도 체수 상수	SiC			SiN	SiN / Low-k막	구리		레지 스트	BARC	잔사
	No	mass%	종류	mass%															
11	0.6	DMF	70.6	29	19.3	29.9	33.3	5	0	4	0.1	B	C	C	C	-			
12	0.6	DMSO	69	30.4	16.0	26.6	29.4	5	0	4	0.1	B	C	C	C	-			

DMSO (디메틸 술폰시드), DMF (디메틸 포름아이드)

A: 양소, B: 양, C: 불량, -: 평가없음

DMSO(디메틸설폭사이드), DMF(디메틸포름아미드)

A:양호, B:양, C:불량, -:평가없음

표 10에 나타난 비교예 13~43은, 지금까지 박리액 및 세정액으로서 출원된 특허에 기재된 실시예의 조성물 등을 이용하여, 본 발명에서 사용한 피처리물을 처리한 결과를 나타낸 것이다. 이들의 비교예에 나타난 박리액 및 세정액은, Al/SiO₂ 다층 배선 구조를 제작하기 위해서 개발된 것이 대부분을 차지한다.

비교예 13~16은, 일본국 특개평 1-146331호 공보의 실시예에서 나타난 조성물로 본 발명의 피처리물을 처리한 결과이다. 불화수소와 이소프로판올 및 물로 이루어지는 세정액이지만, 이들의 불화수소 농도는 0.5중량% 이하이고, 절연막 배리어나 실리콘 질화막(SiN)을 선택적으로 에칭할 수 없기 때문에, 레지스트, 반사 방지막 및 에칭 잔사의 제거성이 나쁘다. 또, 수분이 많으면, 유기 조성물인 레지스트나 반사 방지막(BARC)은 제거할 수 없고, 에칭 잔사의 제거성도 저하하여, 구리의 부식도 큰 것을 나타내고 있다.

비교예 17~19도 일본국 특개평 1-146331호 공보의 실시예에서 나타난 조성물로 본 발명의 피처리물을 처리한 결과이다. 유기용매로서 아세트산을 이용한 경우에, 수분량이 많은 경우와 더욱 많은 경우의 예이다. HF 농도에 대해서 수분량이 많기 때문에, 레지스트, 반사 방지막(BARC) 및 에칭 잔사를 제거할 수 없다. 수분량이 많아짐에 따라서 SiC의 에칭량은 감소하여, SiN 및 low-k막의 에칭량이 많고, 설계 치수대로의 가공이 곤란해진다.

비교예 20, 21은, 일본국 특개평 8-202052호 공보의 실시예로 나타난 조성물로 본 발명의 피처리물을 처리한 결과이다. 비교예 20은 SiC의 에칭량이 적기 때문에, 레지스트 및 반사 방지막(BARC)의 제거를 할 수 없고, 비교예 21은, 실리콘 질화물(SiN)을 low-k막에 대해서 선택적으로 에칭하는 효과가 작기 때문에 에칭 잔사의 제거를 할 수 없다. Low-k막에 대한 SiN의 에칭의 선택비가 작기 때문에, 레지스트, 반사 방지막(BARC) 및 에칭 잔사를 제거하기 위해서 처리 시간을 길게 하면 low-k막의 에칭량이 많아져서, 치수대로의 가공이 곤란해진다. 일본국 특개평 8-202052호 공보에서는, 유기용매로서, 설폭사이드류, 아미드류, 다가 알코올 등에 효과가 있다고 되어 있다. 설폭사이드류, 아미드류는, 구리의 부식이 크고, 특히 실시예로서 예를 들고 있는 디메틸설폭사이드는 심하게 구리를 부식시킨다. 방식제를 첨가하고 있지만, 이것은, 배선 재료로서 구리를 대상으로 하고 있지 않은 것이 분명하다. 이것에 대해서, 방식제를 필요로 하지 않는 유기용매를 선택한 것이 본 발명이다. 즉, 일본국 특개평 8-202052호는, Cu/low-k 다층 배선 구조를 형성하기 위해서 사용하는 박리액에는 적합하지 않은 것을 나타내고 있다.

비교예 22는 일본국 특개평 10-50647호 공보의 실시예에서 나타난 조성물로 본 발명의 피처리물을 처리한 결과이다. 이 조성에서는 SiC, SiN의 에칭은 모두 적고, 레지스트, 반사 방지막(BARC) 및 에칭 잔사를 모두 완전히 제거할 수 없다. Low-k막에 대한 SiN의 에칭의 선택비가 작기 때문에, 레지스트, 반사 방지막(BARC) 및 에칭 잔사를 제거하기 위해서 처리 시간을 길게 하면 low-k막의 에칭량이 많아져서, 치수대로의 가공이 곤란해진다.

비교예 23~25는 USP6150282호의 실시예, 비교예 26은 USP6150282호의 실시예로 나타난 조성물로 본 발명의 피처리물을 처리한 결과이다.

비교예 23~25는, 탄산프로필렌을 용매에 이용한 경우에는, 구리의 부식은 작고, 에칭 잔사의 박리성도 나쁘지 않다. 그러나, BARC, 레지스트의 박리성은 나쁘고, 이들을 완전히 제거할 수 없다. 또, 가공 형상도 좋지 않다.

비교예 26은, 실질적으로 수분을 포함하지 않고, 금속의 부식이 적은 것을 특징으로 하고 있다. 수분이 없으면 실리콘 질화물(SiN)을 low-k막에 대해서 선택적으로 제거할 수 없기 때문에, 특히 에칭 잔사의 박리성이 나빠진다. 이 경우에는 레지스트 및 반사 방지막(BARC)도 제거할 수 없다.

비교예 26~35는 일본국 특개평 11-340183호 공보의 실시예로 나타난 조성물로 본 발명의 피처리물을 처리한 결과이다. HF 농도가 낮은 경우에는, SiC와 SiN의 에칭 속도가 작고, 레지스트, 반사 방지막(BARC) 및 에칭 잔사를 제거할 수 없다. HF 농도를 높게 하면, 용매에 메탄올을 사용하고 있기 때문에 구리의 부식이 심하다. 따라서, Cu/low-k 다층 배선 구조를 형성하기 위해서 사용하는 박리액으로서는 적합하지 않다.

비교예 36~41은 일본국 특개평 11-340183호 공보의 실시예로 나타난 조성물로 유기용매를 메탄올로부터 이소프로판올(IPA)로 바꾸어, 본 발명의 피처리물을 처리한 결과이다. 이소프로판올을 이용한 경우에도, HF 농도가 낮은 경우나, HF 농도가 높아도 수분량이 적은 경우에는, 레지스트, 반사 방지막(BARC) 및 에칭 잔사를 제거할 수 없다.

비교예 42, 비교예 43은, 유기용매로서 아세트산을 이용하여, HF 농도가 낮은 경우와 높은 경우를 나타낸 것이다. HF 농도가 낮으면 레지스트, 반사 방지막 및 에칭 잔사를 모두 제거할 수는 없다. 농도가 높은 경우에는, 레지스트, 반사 방지막 및 에칭 잔사를 모두 제거할 수 있지만, 절연막 배리어인 SiC와 low-k막의 계면이 박리하여, low-k막의 사이드 에칭이 진행되어 설계 치수대로의 가공 형상을 얻을 수 없다.

표 10

비 교 예	조성						처리 시간	에칭량		에칭량 의 비 SIN / Low-k 막 A	부 식 구 리	박리성			형 상
	HF	유기용매		물		방식제		SiC	SIN			레지스트	BARC	잔사	
	mass%	종류	mass%	mass%	종류	mass%		A	A						
13	0.3	이소 프로판올	16.4	83.3	-	-	5.0	0.2	31.0	0.5	C	C	C	C	C
14	0.3		34.3	65.3	-	-	5.0	0.3	30.0	0.5	C	C	C	C	C
15	0.3		53.9	45.7	-	-	5.0	0.3	28.0	0.5	C	C	C	C	C
16	0.3		75.5	24.2	-	-	5.0	0.4	25.0	0.4	C	C	C	B	C
17	0.3	아세트산	10.7	89.0	-	-	2.0	0.4	50.0	0.5	A	C	C	C	-
18	0.3		31.5	68.2	-	-	2.0	0.6	35.0	0.5	A	C	C	C	-
19	0.3		61.5	38.2	-	-	2.0	0.7	25.0	0.6	A	C	C	B	-
20	2.0	디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르	86.0	2.0	카테콜	10.0	1.0	0.5	10.0	0.1	A	C	C	C	C
21	5.0	디메틸 술폰시드	80.0	5.0	카테콜 : 살리실산	5 : 5	1.0	2.0	1.0	0.1	A	C	C	C	C
22	0.4	이소 프로판올	95.6	4.0	-	-	5.0	0.5	9.0	0.2	A	C	C	A	C
23	0.4	탄산 프로필렌	99.2	0.4	-	-	5.0	2.6	27.0	0.6	A	C	B	A	C
24	0.8		98.4	0.8	-	-	5.0	3.0	40.0	0.6	A	C	B	A	C
25	1.1		97.7	1.1	-	-	5.0	3.2	58.0	0.6	A	C	B	A	C
26	1.0		99.1	0.0	-	-	5.0	0.7	8.0	0.2	A	C	C	C	C
27	0.1	메탄올	99.9	0.0	-	-	5.0	0.4	2.5	0.1	B	C	C	C	-
28	0.1		98.9	1.0	-	-	5.0	0.4	3.5	0.3	B	C	C	C	-
29	0.1		94.9	5.0	-	-	5.0	0.4	4.0	0.3	B	C	C	C	-
30	1.0		99.0	0.0	-	-	5.0	2.0	11.6	0.1	C	C	C	C	-
31	1.0		98.0	1.0	-	-	5.0	2.0	17.3	3.6	C	C	C	B	C
32	1.0		94.0	5.0	-	-	5.0	2.0	23.1	3.7	C	C	C	B	C
33	5.0		95.0	0.0	-	-	5.0	2.3	8.3	0.2	C	C	C	C	C
34	5.0		94.0	1.0	-	-	5.0	2.2	8.6	0.3	C	C	C	A	C
35	5.0		90.0	5.0	-	-	5.0	2.2	62.9	4.0	C	C	C	A	C
36	0.1		99.9	0.0	-	-	5.0	0.4	0.8	0.1	A	C	C	C	-
37	0.1	IPA	98.9	1.0	-	-	5.0	0.4	1.2	0.2	A	C	C	C	-
38	0.1		94.9	5.0	-	-	5.0	0.4	1.3	0.3	A	C	C	C	-
39	1.0		99.0	0.0	-	-	5.0	2.2	2.9	0.2	A	C	C	C	-
40	5.0		95.0	0.0	-	-	5.0	2.0	3.9	0.3	A	C	C	C	-
41	5.0		94.0	1.0	-	-	5.0	0.8	21.0	0.5	A	C	C	C	-
42	0.003	아세트산	99.994	0.003	-	-	2.0	0.0	0.2	0.1	A	C	C	C	-
43	8.0		84.0	8.0	-	-	2.0	4.2	780.0	0.2	A	C	A	A	C

A:양호, B:양, C:불량, -:평가없음

A:양호, B:양, C:불량, -:평가없음

시험예 6 : 단면 형상

실시예 67~83과 비교예 5~43에 대해서, 기판을 수직 방향으로 절단한 단면도를 SEM으로 관찰하여, 박리액에서의 처리 전의 단면도와 비교하여, low-k막으로의 박리액의 영향을 확인하였다. 실시예 67~83에서는 단면 형상은 박리액에서의 처리의 전후에서 실질적으로 변화가 없고, low-k막이 손상을 받고 있지 않은 것을 확인할 수 있었다.

본 발명의 박리액에 의하면, low-k막에 손상을 주지 않고, 레지스트, 반사 방지막 및 이들을 포함하는 에칭 잔사를 제거하는 것이 가능한 것을 알았다.

비교예 10

HF/H₂O = 0.5중량%/99.5중량%

비교예 10에서는 레지스트, 반사 방지막은 박리할 수 있지만 low-k막에 손상을 주어 버려서 low-k막과 함께 박리하였다.

비교예 5~9, 11, 12는 레지스트, 반사 방지막 및 이들을 포함하는 에칭 잔사를 제거할 수 없기 때문에, 형상의 평가도 할 수 없었다. 이들을 제거할 때까지 처리 시간을 길게 하면, low-k막의 에칭량이 많아져서, 설계 치수대로의 가공을 할 수 없게 되어, 가공 형상은 현저하게 나빠진다.

비교예 13~43에서도, 레지스트, 반사 방지막 및 이들을 포함하는 에칭 잔사를 제거할 수 없기 때문에, 형상의 평가를 할 수 없는 경우나, 레지스트, 반사 방지막 및 이들을 포함하는 에칭 잔사 중 어느 하나를 제거할 수 있어도 가공 형상이 좋지 않은 경우 뿐이었다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 의하면, low-k막을 실질적으로 손상하지 않고, 레지스트를 박리하여, 제거할 수 있는 레지스트 박리액을 제공할 수 있다. 또, 비아홀, 캐패시터 등에 잔존하는 티탄 화합물을 세정하는 세정액, 티탄 화합물 등을 제거할 수 있는 비아홀, 캐패시터 등의 세정액을 제공할 수 있다.