

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.⁸

H01L 21/3105 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2006-0014388

(43) 공개일자

2006년02월15일

(21) 출원번호 10-2005-7020812
 (22) 출원일자 2005년11월02일
 번역문 제출일자 2005년11월02일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2004/013588
 국제출원일자 2004년05월03일

(87) 국제공개번호 WO 2004/100245
 국제공개일자 2004년11월18일

(30) 우선권주장 60/467,134 2003년05월02일 미국(US)

(71) 출원인 이케이씨 테크놀로지, 인코포레이티드
 미국 94545 캘리포니아 헤이워드 배링턴 코트 2520

(72) 발명자 서내트 미하엘라
 미국 캘리포니아주 94513 브랜트우드 코이스 파크웨이 1243
 리 시힝
 미국 캘리포니아주 94536 프래몬트 애로우테일 테라스 925

(74) 대리인 김창세
 장성구

심사청구 : 없음

(54) 반도체 공정에서의 에칭후 잔류물의 제거 방법

요약

본 발명은, 저-k 유전체 물질을 포함하는 기판으로부터 에칭 잔류물을 세정하는 방법으로서, H_2SiF_6 또는 HBF_4 , 유기 용매, 아민, 부식 억제제 및 물을 포함하고 에칭후 잔류물을 박락시킬 수 있고 산화물 손실을 최소화시킬 수 있는 pH 7 미만의 조성물을, 상기 기판과 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명은 세정 과정과 관련된 원하지 않는 산화물 손실을 감소시키면서 에칭후 잔류물을 박락시키는데 효과적으로 사용될 수 있는 플루오라이드계 세정 용액에 관한 것이다.

배경기술

플루오라이드 함유 화학물질은 반도체 산업에서 프라임(prime) 규소 웨이퍼와 함께 수년간 사용되어 왔다. 낮은 pH 용액으로 프라임 웨이퍼를 세정하는 방법을 교시하는 특허로는 미국 특허 제 5,560,857 호, 미국 특허 제 5,645,737 호, 미국 특허 제 5,181,985 호, 미국 특허 제 5,603,849 호 및 미국 특허 제 5,705,089 호가 포함된다.

전처리(Front End Of Line, FEOL) 세정 공정 후, 웨이퍼는 반도체 디바이스를 위한 전형적인 후처리(Back End Of Line, BEOL) 제조 공정이 진행되며, 여기서 상기 디바이스는 동적 랜덤 액세스 메모리(dynamic random access memory, DRAM), 정적 랜덤 액세스 메모리(static random access memory, SRAM), 로직(logic), 전기적 프로그램화 판독 전용 메모리(electrically programmable read only memory, EPROM), 규소상 상보성 금속(complementary metal on silicon, CMOS) 등일 수 있다. 화학 반응(액체 또는 플라즈마)을 사용하는 에칭 제작 기술이 상기 반도체 기판 상의 배선 구조를 형성시키는 방법으로서 사용되어 왔다. 보통, 종래 공정 단계로부터 오염된 기판을 금속, 음이온 및/또는 유기 잔류물로 세정하기 위해 소위 "RCA 린스(RCA rinse)"로 지칭되는 순서에서 최종 공정 단계로서도 또한 사용된다. 최종 RCA 세정 단계로서 플루오라이드 화학물질(통상적으로 HF)을 사용하면, 규소 웨이퍼 표면이 방수되는 소수성 상태가 되게 할 것이다(표면이 Si-H 기로 덮여 있다). 조건들(시간, 온도, 용액 조성)을 세심하게 모니터링하지 않는다면, 기판이 손상될 수 있다.

포토레지스트 필름을 웨이퍼 상에 침착시켜 마스크를 형성한 후, 기판 디자인을 필름 층에 이미지화하고, 베이킹하고, 비현상된 이미지는 현상제로 제거된다. 그 다음, 잔류 이미지는 플라즈마 에너지로 촉진된 반응성 에칭 기체를 사용하는 에칭을 통해 하위 물질(유전체 또는 금속)로 전달된다. 에칭제 기체는 선택적으로는 기판의 비보호된 영역을 침범한다. 액체 또는 습식 에칭 화학물질은 수년간 에칭 물질, 산화물 및 유전체에 광범위하게 사용되어 왔다. 이를 화학물질은 공격적인 등방성 에칭을 제공한다(모든 유전체에서 동일하게 에칭된다). 플라즈마 에칭, 반응성 이온 에칭 또는 이온 밀링이 더욱더 많이 사용되며, 이러한 에칭 공정은 플라즈마 기체, 반응된 종류 및 포토레지스트의 상호작용으로부터의 원하지 않는 잔류물을 생성시킨다. 잔류물의 조성물은 에칭, 레지스트, 하위 기판 및 사용되는 공정 조건의 유형에 의해 영향을 받는다.

에칭 잔류물이 기판으로부터 제거되지 않으면, 잔류물은 기판과 관련된 연속 공정을 방해할 수 있다. 불량한 세정은 낮은 디바이스 수율, 낮은 디바이스 신뢰도 및 낮은 디바이스 성능을 초래한다.

반도체로부터의 더욱 빠른 처리 속도에 대한 요구를 충족시키기 위해, 상호연결 물질로서 사용되는 통상적인 Al 또는 Al 합금이 전형적으로 공지의 다마센(damascene) 공정을 이용하여 Cu 또는 Cu 합금으로 대체되어졌다. 규소 나이트라이드 일 수 있는 장벽 필름 및 저-k 필름이 연속적으로 기판 상에 형성된 후, 내성 마스크가 형성된다. 일반적인 저-K 유전체는 CORAL, 테트라에틸오쏘실리케이트(TEOS), SiOC, 다공성 MSQ, SiON 및 봉소 포스포실리케이트 유리(BPSG)를 포함한다. p-TEOS 필름보다 낮은 유전 상수를 갖는 새로운 저-k-필름은 다공성 실리카 등과 같은 무기 물질로 형성된 필름, 폴리아미드, 폴리아릴렌 등과 같은 유기 물질로 형성된 필름 및 전술된 무기 및 유기 물질로 형성된 필름을 포함한다. 다음, 노출된 저-k 필름은 건식 에칭되어 장벽 필름을 노출시켜, 바이아 홀(via hole)이 형성된다. 이때, 건식 에칭에 사용된 반응성 생성물 및 저-k 필름 및 레지스트 필름은 레지스트 잔류물로서 바이아 홀에 축적된다. 그 후, 레지스트 필름이 플라즈마 애싱(ashing)에 의해 제거되어, 애싱 동안 가열하기 위한 레지스트 및 플라즈마의 반응에 의해 저-k 필름의 표면에 개질된 필름을 남긴다. 그 후, 레지스트 잔류물은 플루오라이드계 세정 조성물로 가공함에 의해 제거된다. 레지스트 잔류물의 확실한 제거를 위해, 보통 세정 조성물은 유전체의 측벽을 통해 강하게 공격하여 장치의 치수를 변화시키는 하이드로플루오르산을 갖고(문헌 [Ireland, P., *Thin Solid Films*, 304, pp. 1-12(1997)]에 교시되어 있다), 가능하게는 절연 필름을 균등하게 일정하게 에칭시키는 유전체가 사용되어지고, 바이아 홀이 확장된다. HF가 또한 유전체 물질을 공격하는 것은 일반적이다. 이런 공격은 바람직하지 않다(문헌 [Lee, C and Lee, S., *Solid State Electronics*, 4, pp.921-923(1997)] 참고). 이어서, 트렌치 형성을 위해 패턴화된 레지스트 필름이 저-k 필름 상에 형성되고, 레지스트 마스크를 사용하여, 저-k 필름이 이의 중간 위치로 건식 에칭되어 트렌치를 형성한다. 건식 에칭에 사용된 가스 및 저-k 필름의 반응성 생성물인 레지스트 잔류물이 바이아 홀 및 트렌치에 축적된다. 이런 레지스트 필름은 플라즈마 애싱에 의해 제거되고, 레지스트 잔류물은 통상적인 불소 유형 화합물계 세정 조성물로 가공함에 의해 제거된다. 통상적인 세정 조성물은 레지스트 잔류물을 제거하고, 또한 저-k 필름의 표면을 에칭시켜, 바이아 홀의 내부 직경을 추가로 확장시키고, 트렌치의 폭을 증가시킨다. 그 후, 장벽 필름, 예컨대 규소 나이트라이드는 건식 에칭에 의해 제거되어 묻혀 있던 구리 상호연결부를 노출시킨다. 그 후, 구리 상호연결부의 표면은 세정 조성물로 세정된다. 통상적인 플루오라이드계 세정 조성물에서, 구리 부식 억제제, 예컨대 벤조트라이아졸(BTA)이 첨가되어 구리 상호연결부의 부식을 억제한다. 그러나, 이런 세정 조성물의 경우, 구리 부식 억제가 레지스트 잔류물 제거 작용의 개선 시도와 대립되는 문제가 있다. 최종적으로, 구리는 도금 등에 의해 바이아 홀 및 트렌치에 충전된다.

다양한 유형의 절연체 및 금속, 예컨대 알루미늄, 알루미늄/규소/구리, 타이타늄, 타이타늄 나이트라이드, 타이타늄/텅스텐, 텅스텐, 규소 옥사이드, 폴리규소 결정 등의 플라즈마 에칭의 결과로서 발생된 모든 유형의 잔류물을 제거하지만, 기저 유전체 및 종종 금속을 부식 또는 화학적으로 변화시키지 않는 세정 용액에 대한 요구는 가공 영역에서 더욱 효과적인 화학물질에 대한 필요성을 제공한다.

또한, 포토레지스트 코팅의 제거를 위해 사용되는 스트라이핑 조성물 및 에칭후 잔류물의 제거를 위한 세정 조성물은 대부분의 경우에 고도로 가연성이고, 일반적으로 인간 및 환경에 유해하고, 바람직하지 못한 정도의 독성을 보이는 반응성 용

매 혼합물을 포함한다. 또한, 이들 조성물은 유독할 뿐만 아니라, 이들이 유독성 폐기물로서 처분되어야 하기 때문에 이들의 처리도 고비용적이다. 또한, 이들 조성물은 일반적으로 욕(bath) 수명을 심각하게 제한하고, 대부분의 경우 재생 또는 재사용가능하지 않다.

세정능을 유지하면서 산화물 손실의 감소를 주장하는 수많은 제제가 기술되었다. 이들 조성물은 플루오라이드 공급원으로서 하나 이상의 HF, 암모늄 플루오라이드 및/또는 암모늄 바이플루오라이드와 그 외에 물, 유기 용매 및 다양한 첨가제를 조합시킨다. 부식 및 유전체 공격의 제어에 사용된 메커니즘은 물 함량의 감소, 플루오라이드 함량(HF로서)을 0.2% 미만, 보통 0.1% 미만으로 감소시키는 것을 포함하고, pH를 중성 부근, 예컨대 4 내지 10, 보통 5 내지 9로 제어한다.

전형적으로 물은 HF-부식을 증가시킨다(실리카는 25°C에서 HF/물 중에서 21Å/분의 에칭 속도를 갖지만, HF/아이소류 탄올 중에서의 에칭 속도는 단지 2.1Å/분이고, HF/아세톤 중에서의 에칭 속도는 단지 0.12Å/분으로 문헌 [NSF/SRC Eng. Res. Center, Environmentally Benign Semiconductor Manufacturing, Aug. 5-7, 1998, Standford University]에 보고되어 있다). 몇몇 저-k 물질이 물에 의해 변화될 수 있다. 극성 유기 용매, 전형적으로 아마이드, 에터 또는 이들의 혼합물은 부분적으로 또는 완전하게 물을 감소시킬 수 있다. 이들 용매는 일부 물질에서 필수적일 수 있지만, 이들은 비싸고, 처리 문제를 발생시킨다.

묽은 조성물은 예컨대 욕에서 반복 사용 후 효능을 잃을 수 있다. 또한, 최근의 정보는 둑은 HF 용액이 더욱 신규의 CF_x 에 청 잔류물의 세정에 비효과적일 수 있다고 언급한다(문헌 [K. Ueno et al., "Cleaning of CHF_3 Plasma-Etched $\text{SiO}_2/\text{SiN}/\text{Cu}$ Via Structures with Dilute Hydrofluoric Acid Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, (7) 1997]). 또한, 기저 TiSi_2 층의 공격이 있는 것으로 나타나기 때문에, TiSi_2 로 개방된 접촉 홀은 둑은 HF 용액으로 세정하기 어려웠다. 또한, 좁은 친수성 접촉 홀에서의 화학물질의 대량 수송이 어려울 수 있다(문헌 [Baklanov, M.R. et al., *Proc. Electrochem. Soc.*, 1998, 97-35, pp.602-609]).

따라서, 다양한 기관으로부터 다양한 침착물을 효과적으로 세정하는 개선된 세정 조성물의 개발에 대한 필요성이 존재한다. 특히 집적 회로 제조 분야에서, 세정되는 기관 상에서의 공격을 회피하는 개선된 세정능에 대한 요구가 일정하게 증가하고 있음이 인정되어 있다. 이는, 더욱 덜 난해한 집적 회로 기관의 세정에 적당한 조성물은 제조 공정에서 더욱 발전된 집적 회로를 함유하는 기관에서 만족스러운 결과의 생성가능성이 없을 수 있음을 의미한다. 또한, 세정 조성물은 경제적이고, 환경 친화적이고, 사용이 용이해야 한다.

발명의 상세한 설명

제 1 실시양태에서, 본 발명은, 에칭후 잔류물을 박락시킬 수 있고 산화물 손실을 최소화시킬 수 있는 조성물에 관한 것으로서, (a) H_2SiF_6 , HBF_4 또는 이들 모두; (b) 유기 용매; (c) 선택적으로 아민; (d) 부식 억제제; 및 (e) 물을 포함하며, 다른 실시양태에서는 이 조성물은 H_2SiF_6 , 물 및 선택적으로 부식 억제제를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 조성물은 H_2SiF_6 및 7 미만의 pH를 갖는다.

하나의 실시양태에서, 조성물은 (a) 조성물의 약 0.001 내지 약 5중량%의 총 농도, 예컨대 약 0.3 내지 약 4중량%의 총 농도의 H_2SiF_6 , HBF_4 또는 이들 모두; (b) 조성물의 약 50 내지 약 98중량%의 농도의 유기 용매; (c) 조성물의 약 1.5중량% 미만의 농도의 아민; (d) 조성물의 약 0.001 내지 약 10중량%의 농도의 부식 억제제; 및 (e) 잔량의 물을 함유한다. 다른 실시양태에서, 조성물은 (a) 조성물의 약 0.05 내지 약 3중량%의 총 농도, 예컨대 약 0.5 내지 약 2중량%의 총 농도의 H_2SiF_6 , HBF_4 또는 이들 모두; (b) 조성물의 약 60 내지 약 95중량%의 농도의 유기 용매; (c) 조성물의 약 1중량% 미만의 농도의 아민; (d) 조성물의 약 0.05 내지 약 7중량%의 농도의 부식 억제제; 및 (e) 잔량의 물을 함유한다. 또 다른 실시양태에서, 조성물은 (a) 조성물의 약 0.1 내지 약 2중량%의 총 농도, 예컨대 약 0.7 내지 약 1.7중량%의 총 농도의 H_2SiF_6 , HBF_4 또는 이들 모두; (b) 조성물의 약 75 내지 약 95중량%의 농도의 유기 용매; (c) 조성물의 약 0.5중량% 미만의 농도의 아민; (d) 조성물의 약 0.1 내지 약 5중량%의 농도의 부식 억제제; 및 (e) 잔량의 물을 함유한다. 유리하게는, 하나의 실시양태에서, 조성물의 pH는 약 1 내지 약 6, 다르게는 약 1 내지 약 5일 수 있다.

하나의 실시양태에서, 조성물은 약 0.001 내지 약 5중량%, 예컨대 약 0.3 내지 약 4중량%의 H_2SiF_6 , 선택적으로 조성물의 약 0.001 내지 약 10중량%의 농도의 부식 억제제 및 물을 함유한다. 물의 양은 바람직하게는 약 90중량% 이상, 예컨대 98중량% 이상이다. 다른 실시양태에서, 조성물은 약 0.5 내지 약 2중량%의 H_2SiF_6 , 및 약 0.05 내지 약 7중량%의 부식 억제제를 함유한다. 또 다른 실시양태에서, 조성물은 약 0.7 내지 약 1.7중량%의 H_2SiF_6 를 함유한다.

본 발명의 다른 실시양태는 본 발명의 조성물을 이용하여 에칭후 레지스트 잔류물을 박락시키는 방법에 관한 것이다. 바람직한 실시양태에서, 본 발명은, 에칭으로 생성된 레지스트 잔류물이 있는 기판을 제공하는 단계, 조성물이 레지스트 잔류물을 실질적으로 제거하기에 충분한 온도에서 충분한 시간동안 본 발명의 조성물을 기판과 접촉시키는 단계, 및 선택적이거나, 바람직하게는 기판을 세정하는 단계를 포함한다. 시간은 5초 내지 30분의 범위일 수 있고, 전형적으로는 10초 내지 15분일 수 있고, 온도는 조성물의 동결점 바로 위에서부터 조성물의 비등점까지의 범위일 수 있고, 전형적으로는 주위 온도 내지 약 40°C이다.

달리 규정되지 않는 한, 본원에 표시된 모든 %는 중량%를 언급하는 것으로 이해되어야만 한다. 또한, 용어 "약"은 값의 범위를 언급할 때 사용되는 경우, 범위의 어느 한 값 또는 범위의 양쪽 값 모두를 의미하는 것으로 이해되어야만 한다.

본 발명은, (a) H_2SiF_6 또는 HBF_4 , (b) 유기 용매, (c) 선택적으로 아민, (d) 부식 억제제 및 (e) 물을 포함하는, 에칭후 레지스트 잔류물 제거에 효과적인 조성물에 관한 것이다. 조성물의 pH는 7보다 낮다.

본 발명의 조성물에서, 전형적으로 세정 용액에 포함되는 종래의 플루오라이드 화합물은 유리하게는 H_2SiF_6 및 HBF_4 를 포함하는 플루오라이드 화합물로 대체될 수 있다. 조성물 내에 함유된 H_2SiF_6 또는 HBF_4 의 양이 너무 낮다면, 조성물의 레지스트 잔류물 박락력이 너무 약하다. 따라서, 하나의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 조성물의 약 0.001 내지 약 5중량%, 바람직하게는 약 0.005 내지 약 3중량%, 예컨대 약 0.01 내지 약 2.5중량% 또는 약 0.1 내지 약 2중량%의 농도로 H_2SiF_6 또는 HBF_4 를 함유한다. 더욱 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 조성물의 약 0.3 내지 약 4중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 2중량%, 예컨대 약 0.7 내지 약 1.7중량%의 농도의 H_2SiF_6 를 함유한다.

하나의 실시양태에서, 조성물은 예컨대 약 0.001 내지 약 5중량%의 H_2SiF_6 , 선택적으로는 조성물의 약 0.001 내지 약 10중량%의 농도의 부식 억제제 및 물을 함유한다. 물의 양은 바람직하게는 약 90중량% 이상, 예컨대 98중량% 이상이다. 다른 실시양태에서는, 조성물은 약 0.05 내지 약 7중량%의 부식 억제제를 추가로 함유한다.

또한, 본 발명의 조성물의 많은 실시양태는 또한 유기 용매를 함유한다. 이러한 유기 용매의 예는 아마이드, 예컨대 N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, N,N-다이에틸폼아마이드, N,N-다이에틸아세트아마이드, N-메틸폼아마이드 및 N-메틸아세트아마이드; 피롤리돈, 예컨대 N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈 및 N-하이드록시에틸-2-피롤리돈; 이미다졸린딘온, 예컨대, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리딘온 및 1,3-다이에틸-2-이미다졸리딘온; 알킬유레아, 예컨대 테트라메틸 유레아 및 테트라에틸 유레아; 다가 알코올 및 이들의 유도체, 예컨대 에틸렌 글라이콜, 에틸렌 글라이콜 모노-메틸 에터, 에틸렌 글라이콜 모노-에틸 에터, 에틸렌 글라이콜 모노-뷰틸 에터, 에틸렌 글라이콜 모노-메틸 에터 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 모노-에틸 에터 아세테이트, 다이에틸렌 글라이콜, 다이에틸렌 글라이콜 모노메틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 모노-에틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 모노-프로필 에터, 다이에틸렌 글라이콜 모노-뷰틸 에터, 트라이에틸렌 글라이콜 모노-메틸 에터, 프로필렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜 모노-메틸 에터, 프로필렌 글라이콜 모노-에틸 에터, 프로필렌 글라이콜 모노-뷰틸 에터, 다이프로필렌 글라이콜 모노-메틸 에터, 다이프로필렌 글라이콜 모노-에틸 에터, 다이프로필렌 글라이콜 모노-프로필 에터, 다이프로필렌 글라이콜 모노-뷰틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 다이에틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 다이프로필 에터, 다이에틸렌 글라이콜 다이에틸 에터; 셀록사이드, 예컨대 다이메틸 셀록사이드 및 다이에틸 셀록사이드; 락톤, 예컨대 γ-부티로락톤 및 δ-발레로락톤; 옥시카본산 유도체, 예컨대 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 프로필 락테이트 및 뷰틸 락테이트; 옥사졸리딘온, 예컨대 3-메틸-2-옥사졸리딘온 및 3-에틸-2-옥사졸리딘온 등; 및 이의 조합을 포함하지만 이에 국한되지 않는다. 본원에서 사용되는 유기 용매는 아민 또는 물을 포함하지 않는 것으로 이해되어야만 한다. 바람직한 유기 용매는 아마이드, 에터 또는 이의 혼합물을 포함한다. 가장 바람직한 유기 용매는 아마이드, 예컨대 N-알킬-2-피롤리돈이다.

하나의 바람직한 실시양태에서, 조성물은 조성물의 약 50 내지 약 98중량%, 바람직하게는 약 60 내지 약 95중량%, 예컨대 약 75 내지 약 95중량%, 약 70 내지 약 80중량%의 농도의 유기 용매를 함유한다.

선택적으로, 아민은 본 발명의 성분으로서 포함될 수 있다. 본원에서 사용되는 아민은 상기 언급된 바와 같이 유기 용매로서 분류되지 않는다. 본 발명의 조성물에 유용할 수 있는 아민의 예로는, 알칸올아민, 예컨대 모노-, 다이- 및 트라이-아이소프로판올아민, 2-(2-아미노에틸아미노)-에탄올, 2-(2-아미노에톡시)-에탄올("DGA"), 2-아미노에탄올("모노에탄올아민" 또는 "MEA"), 2-(N-메틸아미노)에탄올("모노메틸 에탄올아민" 또는 "NMEA"), 2-아미노-1-프로판올("모노아이소프로판올아민" 또는 "MIPA"), 2-(N-하이드록시에틸-아미노)-에탄올("다이에탄올아민" 또는 "DEA"), 2-[2-(2-아미노에틸)-(2-하이드록시에틸)-아미노]-에탄올("N,N-비스-하이드록시에틸-에틸렌다이아민"), N,N,N-트리스-(2-하이드록시에틸)-암모니아("트라이에틸아민" 또는 "TEA"), N-아미노에틸-N'-하이드록시에틸-에틸렌다이아민, N,N'-다이하이드록시에틸-에틸렌다이아민, 2-[2-(2-아미노에톡시)-에틸아미노]-에탄올, 2-[2-(2-아미노에틸아미노)-에톡시]-에탄올, 2-[2-(2-아미노에톡시)-에톡시]-에탄올, t-아릴뷰틸다이에탄올아민, 아이소프로판올아민, 다이아이소프로판올아민, 3-아미노-1-프로판올("N-프로판올아민" 또는 "NPA"), 아이소뷰탄올아민, 2-(2-아미노에톡시)프로판올 등; 및 이의 조합; 다른 알코올-아민, 예컨대 하이드록시아닐린(예를 들면 1-하이드록시-2-아미노벤젠), 하이드록실아민, 하이드록실아민 유도체; 등; 및 이의 조합이 포함되지만 이에 국한되지 않는다.

바람직한 알칸올아민은 2개의 탄소 원자 연결 알칸올아민이다. 본 발명에 포함되기에 적합한 일반적인 2탄소 원자 연결 알칸올아민 화합물은, 구조식 $N(X,Y)-C(R_1,R_1')-C(R_2,R_2')-Z-O-R_3$ [여기서, R_1, R_1', R_2, R_2' 및 R_3 은 서로 독립적으로 수소 또는 1 내지 7개의 탄소 원자를 함유하는 선형, 분지형 또는 환상 탄화수소이고; Z 는 일반식 $(-Q-CR_1R_1'-CR_2R_2')-m$ -을 갖는 기이되, m 은 0 내지 3의 수이고, 즉 m 이 0이면 상기 일반식에서 $-CR_2R_2'$ -기와 $-OR_3$ 기 사이에는 원자가 없고, m 이 1보다 크면 상기 이들 잔류물에 대해 설정된 변수 이내에서, R_1, R_1', R_2 및 R_2' 는 각각의 반복 단위에서 독립적으로 정의될 수 있고, m 이 1보다 크면, Q 는 각각의 반복 단위에서 독립적으로 정의될 수 있고, 각각의 Q 는 독립적으로 $-O-$ 또는 $-NR_3-$ 이고; X 및 Y 는 각각의 경우 독립적으로 수소, C_1-C_7 선형, 분지형 또는 환상 탄화수소이거나, 또는 일반식 $-CR_1R_1'-CR_2R_2'-Z-F$ 를 갖는 기이되, F 는 $-O-R_3$ 또는 $-NR_3R_4$ (여기서, R_4 는 상기 R_1, R_1', R_2, R_2' 및 R_3 과 유사하게 정의된다)이고, Z, R_1, R_1', R_2, R_2' 및 R_3 은 상기 정의된 바와 같거나, 또는 X 및 Y 는 함께 연결되어 질소 함유 헤테로사이클릭 C_4-C_7 고리를 형성한다]을 갖는다.

바람직한 실시양태에서는, 조성물은 m 이 1이상인 2탄소 원자 연결 알칸올아민 화합물을 함유한다. 다른 바람직한 실시양태에서, 조성물은 m 이 1이고, R_1, R_1', R_2, R_2' 및 R_3 이 모두 수소이거나 C_1-C_4 선형 또는 분지형 탄화수소인 2-탄소 원자 연결 알칸올아민 화합물을 함유한다. 더욱 바람직한 실시양태에서, 조성물은 m 이 1이고, R_1, R_1', R_2, R_2' 및 R_3 이 모두 수소이거나 C_1-C_4 선형 또는 분지형 탄화수소이고, Q 가 $-NR_3$ 인 2-탄소 원자 연결 알칸올아민 화합물을 함유한다. 가장 바람직한 실시양태에서, 조성물은 m 이 1이고, R_1, R_1', R_2, R_2' 및 R_3 이 모두 수소이고, X 및 Y 가 독립적으로 수소 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_4 탄화수소이고, Q 가 $-NH-$, $-NCH_3-$ 또는 $-N[(C_2-C_4)]$ 선형 또는 분지형 탄화수소]-인 2-탄소 원자 연결 알칸올아민 화합물을 함유한다.

본 발명에 따른 하이드록실아민 및 하이드록실아민 유도체는 구조식 $N(X,Y)-O-R_3$ (여기서, R_3 은 수소, 또는 1 내지 7개의 탄소 원자를 함유하는 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소이고; X 및 Y 는 독립적으로 수소, 또는 1 내지 7개의 탄소 원자를 함유하는 선형, 분지형, 또는 환형 탄화수소이거나; 또는 X 및 Y 는 함께 연결되어 질소-함유 헤�테로사이클릭 C_4-C_7 고리를 형성한다)을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 바람직하게는 X, Y 및 R_3 이 독립적으로 수소, 또는 1 내지 2개의 탄소 원자를 함유하는 알킬이다.

본 발명에 따른 하이드록실아민 유도체의 예는 하이드록실아민, N-메틸-하이드록실아민, N,N-다이메틸-하이드록실아민, N-에틸-하이드록실아민, N,N-다이에틸-하이드록실아민, 메톡실아민, 예톡실아민, N-메틸-메톡실아민 등을 포함하지만 이에 국한되지 않는다. 본원에서 사용된 바와 같이, 하이드록실아민은 유기물이 아니고, 하이드록실아민 및 하이드록실아민 유도체의 끓는점 및 인화점은 제형에 전혀 문제되지 않는다. 상기 정의된 하이드록실아민 및 이의 유도체는 염, 예컨대 설페이트 염, 나이트레이트 염 등, 또는 이들의 조합으로서 입수 가능하고(본 발명에 따른 조성물 중에 포함될 수 있다), 본 발명은 하이드록실 화합물 및 이들의 유도체의 상기 형태를 포함하는 것으로 이해된다. 이러한 염은 하이드록실아민 유도체의 이론적인 인화점을 크게 증가시킨다. 따라서, 또 다른 실시양태에서, 조성물은 하이드록실아민, 하이드록실아민의 설페이트 또는 나이트레이트 염, 또는 이들의 조합을 함유한다. 하이드록실아민은 본원에 기술한 제형의 부분 집합 중에서 바람직하지 않는다. 따라서, 일부 실시양태에서, 본 발명에 따른 조성물은 실질적으로 하이드록실아민 및/또는 이들의 유도체를 함유하지 않는다. 부가적으로, 하이드록실아민은 수용액(즉, 50% 수성) 중에서 시판된다. 전형적으로, 하이드록실아민 유도체는 더욱 더 농축된 수성 형태, 예컨대 85% 용액과 15% 물의 형태로 입수 가능하다. 그러나, 하이드록실아민 및/또는 하이드록실아민 유도체는 일부 경우 및 일부 농도에서, 물-미함유 제형 중 수득되거나 또는 제조될 수 있다.

바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 조성물은 물을 함유한다. 물은 대부분의 잔류물을 제거한 조성물 중에서 바람직하고, 또 다른 실시양태에서, 조성물은 주로, 예컨대 90%보다 많은 물이다. 상기 기재한 바와 같이, 다른 실시양태에서, 본 발명에 따른 조성물은 실질적으로 물을 함유하지 않는다.

하나의 바람직한 실시양태에서, 아민의 농도는 조성물의 1.5중량% 미만, 바람직하게는 1중량% 미만, 예컨대, 0.5중량% 미만일 수 있다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, 존재하는 경우, 유리하게는 아민 농도가 조성물의 약 0.005 내지 약 1중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 0.5중량%, 예컨대 약 0.05 내지 약 0.15중량%, 약 0.1 내지 약 0.2 중량%, 또는 약 0.1중량%일 수 있다.

또한, 본 발명의 조성물은 유리하게 성분으로서 부식 억제제를 함유할 수 있다. 부식 억제제의 예는 암모늄의 나이트레이트 염; 탄화수소-치환된 암모늄 나이트레이트 염; 벤조트라이아졸; 2,4-펜탄다이온 다이옥심; 1,6-다이옥사스피로[4,4]노네인 2,7-다이온(다이-에터); 싸이오유레아; 암모늄 바이설파이트; 콜린 염, 예컨대 바이설파이트, 나이트레이트, 하이드록사이드 등, 또는 이들의 조합; 비스콜린 염, 예컨대 바이설파이트, 나이트레이트, 하이드록사이드 등, 또는 이들의 조합; 트리스콜린 염, 예컨대 바이설파이트, 나이트레이트, 하이드록사이드 등, 또는 이들의 조합; 글라이세롤; 소르비톨; 젤라틴; 녹말; 인산; 규산; 폴리에틸렌 옥사이드; 폴리에틸렌 아민; 벤조트라이아졸; 갈산 또는 갈산 에스터; 글라이콜산 또는 글라이콜산 에스터; 당 알코올, 예컨대 트라이톨, 에리트리톨, 아도니톨, 자일릴톨, 테리톨, 이데톨, 및 둘시톨; 등 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 국한되지 않는다.

하나의 바람직한 실시양태에서, 조성물은 조성물의 약 0.001 내지 약 10중량%, 바람직하게는 약 0.05 내지 약 7중량%, 예컨대 약 0.1 내지 약 5중량%, 약 0.05 내지 약 2중량%, 약 4 내지 약 7중량%, 또는 약 4.5 내지 약 5중량%의 농도에서 부식 억제제를 함유한다.

본 발명의 pH는 8.5보다 낮고, 전형적으로는 7보다 낮다. 바람직한 조성물에서, pH는 약 1 내지 약 6, 더욱 바람직하게는 약 1.9 내지 약 5일 수 있다.

필요하거나 또는 바람직한 경우, 무기산, 예컨대 황산, 질산, 염산, 및 인산; 유기산, 예컨대 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 글라이콜산, 및 시트르산; 암모니아 또는 암모늄 염, 예컨대 하이드록사이드; 유기 아민, 예컨대 에틸렌다이아민 및 이들의 각 암모늄 염; 4급(예, C₁-C₁₀ 탄화수소-치환됨) 암모늄 염기; 등 및 이들의 조합(pH 완충제 포함)을 포함하지만 이에 국한되지 않는 pH 조절제를 사용함으로써 pH를 조절할 수 있다. 상기 첨가된 pH 조절제의 양은 조성물의 특정 성분에 따라 당해 분야의 일반적인 숙련자에 의해 용이하게 측정될 수 있다. 바람직한 산성 pH 조절제는 인산이다.

본 발명에 따른 반도체 장치의 제조 방법은 반도체 기판 상에 주요한 성분으로서 구리를 갖는 금속 필름을 형성하는 단계, 그 위에 저-k 필름과 같은 절연 필름을 형성하는 단계, 추가로 그 위에 레지스트 필름을 형성하는 단계, 마스크로서 레지스트 필름을 사용하여 건조 에칭함으로써 절연 필름에 정공 또는 트랜치를 제공하는 단계, 가스 플라즈마 공정 또는 열 처리에 의해 레지스트를 제거하는 단계, 및 상기 기재한 바와 같은 레지스트를 제거하기 위해 세정 조성물을 사용하여, 건조 에칭 시점에서, 에칭 가스 및 레지스트 필름 및 절연체 필름간의 반응 때문에 발생한 레지스트 잔류물을 제거하는 단계를 포함한다. 본 발명에서 사용한 에칭 가스는 주요 성분으로서 플루오로탄소를 포함하고, 에칭 가스 및 레지스트 필름 및 저-k 필름 같은 절연 필름간의 반응에 따라 발생한 레지스트 잔류물은 레지스트 잔류물, 탄소 잔류물 및 이들의 복합물을 포함한다.

본 발명에 따른 반도체 장치를 제조하는 또 다른 방법은, 반도체 기판 상에 주요 성분으로서 구리를 갖는 금속 필름을 형성하는 단계, 그 위에 저-k 필름과 같은 절연 필름을 형성하는 단계, 추가로 그 위에 레지스트 필름을 형성하는 단계, 마스크로서 레지스트 필름으로 건조 에칭을 수행함으로써 절연 필름에 정공 또는 트랜치를 제공하는 단계, 및 상기 기술한 바와 같은 레지스트를 제거하기 위해 세정 조성물을 사용하여 건조 에칭 시점에서 에칭 가스 및 레지스트 필름 및 절연 필름간의 반응 때문에 발생한 남아 있는 레지스트 필름 및 레지스트 잔류물을 제거하는 단계를 포함한다.

본 조성물의 잔류 세정 조성물은 일반적으로 유기 금속 및 기판(예컨대, 규소; SiGe; 제 3 내지 제 5족 화합물, 예컨대 GaAs, GaP, InP 등; 제 2 내지 제 6족 화합물, 예컨대 TeS; 자성 물질, 예컨대 NiFe; 유리, 예컨대 평판 또는 LC 디스플레이에 사용된 것; 또는 이들의 임의 조합, 특히 금속 및/또는 금속 합금 층, 선택적으로 상호연결을 위한 바이아(via) 정공 특성을 지닌, 예컨대 알루미늄, 타이타늄, 구리, 탄탈륨, 및/또는 텅스텐을 함유하는 층; 옥사이드 층, 예컨대 규소 옥사이드; 나이트라이드 층, 예컨대 규소 나이트라이드; 옥시나이트라이드 층; 실리콘; 폴리실리콘; 등 및 이들의 조합을 포함하는 기판) 상에 다양한 집적 회로 구조로부터 선택된 금속 옥사이드 잔류물을 제거하기에 효과적이다. 또한, 본 발명의 세정 조성

물은 집적 회로의 제작에 이용한 에칭 장비의 기판 상에 발생된 유기 금속 및 금속 옥사이드 잔류물을 제거하기에 효과적일 수 있다. 시판되는 에칭 장비의 예는 램 리서치(Lam Research), 테갈(Tegal), 일렉트로테크(Electrotech), 어플라이드 머테리얼(Applied Material), 도쿄 일렉트론(Tokyo Electron), 히타찌(Hitachi) 등으로부터 입수 가능한 것을 포함한다.

본 발명의 또 다른 양태는 본 발명의 조성물을 사용한 기판을 세정하는 방법에 관한 것으로, 이러한 방법은 잔류물을 제거하기 위한 시간 동안 및 충분한 온도에서 스트립(strip) 및 세정 조성물과 유기 금속 및/또는 금속 옥사이드 잔류물을 갖는 기판을 접촉시키는 것을 포함한다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 특히 기판이 옥사이드, 나이트라이드, 또는 옥시나이트라이드인 경우, 잔류물을 기판에 관찰되지 않는 어떠한 에칭, 즉 작동 조건에서 침지의 분당 약 1 Å 또는 그 미만의 에칭 비율로 유리하게 제거될 수 있다.

하나의 실시양태에서, 기판은 본 발명에 따른 조성물 내에 침지될 수 있다. 몇몇 경우에서, 생산 라인 진행이 일시적으로 중단된 경우, 매우 낮은 에칭 속도를 갖는 본 발명의 잔류물 제거제에 노출된 이러한 기판들이 이용될 수 있는 반면, 더욱 활성적인 배합물 내에 침지된 기판들은 파괴된다. 하나의 다른 실시양태에서, 본 발명에 따른 조성물은 예를 들어, 분무, 비말(droplet) 도포, 코팅, (기판에 흐르는 과량의 조성물로) 오버코팅 등 또는 그들의 조합에 의해 기판의 표면에 도포될 수 있다.

본 발명의 조성물이 실제로 사용될 수 있는 시간 및 온도에 특별한 제한이 없다. 예를 들어, 박락 시간 및 박락 온도 둘 다는 레지스트 잔류물의 조건 및 조성물 내에 사용될 특정 성분 같은 요인을 기초로 당업자에 의해 쉽게 측정될 수 있다.

또한, 본 발명은, 에칭으로 생성된 레지스트 잔류물을 가진 기판을 제공하는 단계; 실질적으로 조성물에서 레지스트 잔류물을 제거하기에 충분한 시간 및 온도에서 기판을 본 발명의 조성물과 접촉시키는 단계; 및 상기 기판을 세정하는 단계를 포함하는 에칭후 레지스트 잔류물을 박락시키는 방법에 관한 것이다.

세정 단계는 수용성 유기 용매(예를 들어, 아이소프로판올), 수용성 유기 용매 및 물의 혼합물, 또는 물(예를 들어, 엑스트라 퓨어, 증류-탈이온수, 이차 탈이온수)을 단독으로 사용하여 수행될 수 있다.

실시예

본 발명의 특정 실시양태 및 본 발명의 특정 이점은 하기의 비-제한적인 실시예에 의해 예시된다. 제한된 수의 실시예가 본원에서 개시됨에도 불구하고, 본 발명의 목적 및 관심에서 벗어나지 않고 물질 및 방법 둘 다에 대한 수많은 변형이 실행될 수 있음을 당업자는 분명히 이해할 것이다.

실시예 1

조성물 A를 표 1의 성분에 따라서 제조하였다. 용액의 pH는 약 1.9이었다. TEOS(테트라에톡시실레인) 및 AlCu 기판을 시판중인 에칭제에서 염화 플라즈마로 에칭하였다. 잔류물이 있는 생성된 금속 웨이퍼를 작은 표본 조각으로 절단시킨 후, 상기 작은 표본 조각을 표 1의 용액에 침지시키고, 약 실온에서 약 5분 동안 세정하였다. 상기 표본 조각을 꺼내고, 탈이온수로 세정하고, N₂의 플로(flow)로 건조시켰다. 세정 및 옥사이드 손실을 측정하기 위해 히타찌(Hitachi) 4500 FE-SEM으로 SEM을 수행하였다. 탁월한 레지스트 제거가 관측되었다. 관측된 옥사이드 손실은 표 2에 요약되어 있다.

[표 1]

조성물 A		
성분	사용량(g)	중량%
H ₂ SiF ₆	1.4	1.5
NMP	75.5	79
MEA	0.1	0.1
자일리톨	4.7	4.9
H ₂ O	13.9	나머지

[표 2]

관측된 옥사이드 손실			
표본	처리전 두께(Å)	처리후 두께(Å)	변화(Å)
TEOS #1	3011	3008	3
TEOS #2	3023	3019	4
TEOS #3	2966	2990	6
AlCu #1	5121	4222	899
AlCu #2	5119	4212	907
AlCu #3	5130	4219	911

실시예 2

조성물 B를 표 3의 성분에 따라 제조하였다. 용액의 시작 pH는 4.2이었다. TEOS 및 AlCu 기판을 시판중인 에칭제에서 염화 플라즈마로 에칭하였다. 잔류물이 있는 생성된 금속 웨이퍼를 작은 표본 조각으로 절단시킨 후, 상기 작은 표본 조각을 약 실온에서 약 24시간 동안 세정하기 위해 표 1의 용액에 침지시켰다. 상기 표본 조각을 꺼내고, 탈이온수로 세정하고, N₂의 플로(flow)로 건조시켰다. 세정 및 옥사이드 손실을 측정하기 위해 히타치 4500 FE-SEM으로 SEM을 수행하였다. 탁월한 레지스트 제거가 관측되었다. 관측된 옥사이드 손실은 표 4에 요약되어 있다.

[표 3]

조성물 B		
성분	사용량(g)	증량%
H ₂ SiF ₆	0.2	0.25
NMP	75.5	76
MEA	0.1	0.1
자일리톨	4.7	4.7
H ₂ O	18.7	나머지

[표 4]

관측된 옥사이드 손실			
표본	처리전 두께(Å)	처리후 두께(Å)	변화(Å)
TEOS #1	3019	3016	3
TEOS #2	3010	3006	4
TEOS #3	2989	2988	1
AlCu #1	5119	5024	95
AlCu #2	5189	5085	104
AlCu #3	5145	5009	136

24시간 동안 TEOS(옥사이드) 손실은 매우 낮고, 금속 손실은 낮았다.

실시예 3 내지 21

표 5의 조성물은 본 발명의 수분 함량이 높은 실시양태에 따른 추가적인 예를 개시한다.

[표 5]

실시예	H ₂ SiF ₆ (부)	물(부)	pH	다른 성분(부)	애칭 속도(Å/분)
3	0.24	약 99	4.6	자일리톨 1부; pH를 조정하기 위한 Ch(III)	약 47(A1) 약 13(Cu)
4	0.24	약 99	4.6	자일리톨 1부; pH를 조정하기 위한 Ch(III)	
5	0.24	약 99	4.6	pH를 조정하기 위한 Ch(III)	
6	0.24	약 99	5.9	자일리톨 1부; pH를 조정하기 위한 Ch(III)	약 70(A1)
7	0.25	약 98	5.2	콜린 하이드록사이드 1부	
8	0.24	약 99	1.4	H ₃ PO ₃ 0.25부	약 150(A1)
9	0.24	약 99	1.1	H ₃ PO ₃ 0.75부	약 85(A1)
10	0.24	약 99	5.5	H ₃ PO ₃ 0.75부 pH를 조정하기 위한 Ch(III)	약 53(A1)
11	0.24	약 99	1.3	NTMPA 1부	약 24(A1)
12	0.24	약 99	5.2	NTMPA 1부 pH를 조정하기 위한 TMAH	약 22(A1)
13	0.24	약 99	5.6	NTMPA 1부 pH를 조정하기 위한 TEA	약 15(A1)
14	0.25	약 99	1.3	NTMPA 1.5부	약 8.5(A1)
15	0.24	약 99	1.4	HPA 1부	약 270(A1)
16	0.24	약 99	5.4	HPA 1부 pH를 조정하기 위한 Ch(III)	약 59(A1)
17	0.25	약 99		소르비톨 1부	
18	0.25	약 99		소르비톨 2부	
18	0.25	약 99		소르비톨 5부	

* 표 5에서 성분의 중량부. 일반적으로, 조성물이 부로 표시되는 경우, 부의 총 수는 대략적으로 100부 ± 약 5부이다.

Ch(III)는 트리스-콜린 하이드록사이드이고; NTMPA는 물중의 나이트릴로트리스(메틸렌 포스포산)의 50% 용액이고; TEA는 트라이에틸아민이고; TMAH는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드이고; HPA는 물중의 H₃PO₂의 50% 용액이다.

표 5의 조성물은 약 30초 내지 1분의 시간 동안 저-K 물질 TEOS를 세정하는데 유용하였다. 용매를 사용하지 않는 것은 환경 친화적이고 저-비용이기 때문에 이러한 조성물은 바람직하고, 욕수명 안정성 문제가 야기되지 않는다. 그러나, H₂SiF₆의 양은 유리하게도 0.5% 이하, 예를 들어 0.15 내지 0.4%(예; 0.2 내지 0.3%)이다.

수분 함량이 높은 실시양태는 바람직하게 실질적으로 유기 용매-미함유(유기 용매를 5% 미만, 바람직하게 1% 미만, 더욱 바람직하게 함유하지 않음)이다. 바람직한 수분 함량이 높은 실시양태는 소량의 자일리톨을 함유하는 실시예 3이다. 에틸렌 글라이콜 45부 또는 에틸렌 글라이콜 75부를 실시예 3의 조성물 100부에 첨가하는 것은 알루미늄 부식을 감소시키지 않고, 실제로는 알루미늄 부식을 소량 증가시켰다.

1.5 이하의 pH에 도달하기 위해 산을 첨가하는 것은 알루미늄 부식을 현저하게 증가시켰다. 콜린 같은 부식 억제제로 pH를 증가시키는 것은 알루미늄을 탁월하게 보호하지는 않지만, 첨가된 포스포릭산 및/또는 포스포러스산의 영향을 개선시킬 수 있었다. pH를 조정하기 위한 더욱 용이한 성분은 TMAH 및 TEA였고, 놀랍게도 이러한 물질로 pH가 약 5 내지 6

사이로 조정되는 경우, 알루미늄의 부식이 현저하게 감소되었다. 포스포네이트-계 부식 억제제(예를 들어, 나이트릴로트리스(메틸렌 포스폰산)는 매우 낮은 pH값(예를 들어, 1.5미만)에서 0.5% 이하의 양으로 금속 부식을 차단하는데 효과적이다.

실시예 3 내지 18의 조성물은, 비교적 환경 친화적이고, 비교적 저-비용이고, 비교적 안정한 반면, 낮은 TEOS 에칭 속도 및 수용가능한 Cu 에칭 속도, 1분 미만의 세정 시간을 보이기 때문에 단일 웨이퍼 세정 용도로 사용될 수 있다. 추가적으로, 이러한 조성물은 레지스트-세정 능력을 증가시키기 위해 선택적으로 유기 용매(예를 들어, 에틸렌 글라이콜)를 포함할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

저-k 유전체 물질을 포함하는 기판으로부터 에칭 잔류물을 세정하는 방법으로서,

(a) H_2SiF_6 , (b) 유기 용매, (c) 아민, (d) 부식 억제제 및 (e) 물을 포함하고 에칭후 잔류물을 박락시킬 수 있고 산화물 손실을 최소화시킬 수 있는 pH 7 미만의 조성물을, 이로부터 상기 잔류물이 실질적으로 제거되기에 충분한 온도 및 시간 동안 상기 기판과 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

조성물이, (a) 조성물의 약 0.001 내지 약 5중량%의 총 농도의 H_2SiF_6 , (b) 조성물의 약 50 내지 약 98중량%의 농도의 유기 용매, (c) 조성물의 약 1.5중량% 미만의 농도의 아민, (d) 조성물의 약 0.001 내지 약 10중량%의 농도의 부식 억제제, 및 (e) 잔량의 물을 포함하는 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

조성물이, (a) 조성물의 약 0.05 내지 약 3중량%의 총 농도의 H_2SiF_6 , (b) 조성물의 약 60 내지 약 95중량%의 농도의 유기 용매, (c) 조성물의 약 1중량% 미만의 농도의 아민, (d) 조성물의 약 0.05 내지 약 7중량%의 농도의 부식 억제제, 및 (e) 잔량의 물을 포함하는 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

조성물이, (a) 조성물의 약 0.1 내지 약 2중량%의 총 농도의 H_2SiF_6 , (b) 조성물의 약 75 내지 약 95중량%의 농도의 유기 용매, (c) 조성물의 약 0.5중량% 미만의 농도의 아민, (d) 조성물의 약 0.1 내지 약 5중량%의 농도의 부식 억제제, 및 (e) 잔량의 물을 포함하는 방법.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

조성물의 pH가 약 1 내지 약 7인 방법.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

조성물의 pH가 약 3 내지 약 6인 방법.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

기판을 행구는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 8.

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

조성물이 약 0.3 내지 약 4중량%의 H_2SiF_6 을 포함하는 방법.

청구항 9.

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

조성물이 약 0.2 내지 약 2중량%의 H_2SiF_6 을 포함하는 방법.

청구항 10.

저- k 유전체 물질을 포함하는 기판으로부터 예칭 잔류물을 세정하는 방법으로서,

(a) HBF_4 , (b) 유기 용매, (c) 아민, (d) 부식 억제제 및 (e) 물을 포함하고 예칭 후 잔류물을 박락시킬 수 있고 산화물 손실을 최소화시킬 수 있는 pH 7 미만의 조성물을, 이로부터 상기 잔류물이 실질적으로 제거되기에 충분한 온도 및 시간 동안 상기 기판과 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

조성물이, (a) 조성물의 약 0.001 내지 약 5중량%의 총 농도의 HBF_4 , (b) 조성물의 약 50 내지 약 98중량%의 농도의 유기 용매, (c) 조성물의 약 1.5중량% 미만의 농도의 아민, (d) 조성물의 약 0.001 내지 약 10중량%의 농도의 부식 억제제, 및 (e) 잔량의 물을 포함하는 방법.

청구항 12.

제 10 항에 있어서,

(a) 조성물의 약 0.05 내지 약 3중량%의 총 농도의 HBF_4 , (b) 조성물의 약 60 내지 약 95중량%의 농도의 유기 용매, (c) 조성물의 약 1중량% 미만의 농도의 아민, (d) 조성물의 약 0.05 내지 약 7중량%의 농도의 부식 억제제, 및 (e) 잔량의 물을 포함하는 방법.

청구항 13.

제 10 항에 있어서,

(a) 조성물의 약 0.1 내지 약 2중량%의 총 농도의 HBF_4 , (b) 조성물의 약 75 내지 약 95중량%의 농도의 유기 용매, (c) 조성물의 약 0.5중량% 미만의 농도의 아민, (d) 조성물의 약 0.1 내지 약 5중량%의 농도의 부식 억제제, 및 (e) 잔량의 물을 포함하는 방법.

청구항 14.

제 10 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

조성물의 pH가 약 1 내지 약 6인 방법.

청구항 15.

제 10 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

조성물의 pH가 약 1 내지 약 5인 방법.

청구항 16.

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

기판을 행구는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 17.

저- k 유전체 물질을 포함하는 기판으로부터 예칭 잔류물을 세정하는 방법으로서,

(a) H_2SiF_6 , (b) 물 및 (c) 부식 억제제를 포함하고 예칭후 잔류물을 박락시킬 수 있고 산화물 손실을 최소화시킬 수 있는 pH 7 미만의 조성물을, 이로부터 상기 잔류물이 실질적으로 제거되기에 충분한 온도 및 시간 동안 상기 기판과 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 18.

제 17 항에 있어서,

부식 억제제가 폴리사카라이드인 방법.

청구항 19.

제 18 항에 있어서,

부식 억제제가 자일리톨, 소르비톨 및 이노시톨로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 20.

제 17 항에 있어서,

부식 억제제가 유기 포스페이트인 방법.

청구항 21.

제 20 항에 있어서,

부식 억제제가 나이트릴로트리스(메틸렌 포스폰산)인 방법.

청구항 22.

제 17 항에 있어서,

부식 억제제가 콜린 하이드록사이드, 트리스-콜린 하이드록사이드 또는 이들의 조합물인 방법.

청구항 23.

제 22 항에 있어서,

pH가 약 5 내지 약 6인 방법.

청구항 24.

제 17 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

조성물 중에 유기 용매가 실질적으로 존재하지 않는 방법.

청구항 25.

제 17 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

조성물이 본질적으로 (a) H_2SiF_6 , (b) 물 및 (c) 부식 억제제로 이루어진 방법.

청구항 26.

제 17 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,

H_2SiF_6 이 약 0.2 내지 약 0.3중량%의 양으로 존재하는 조성물.