

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6329909号
(P6329909)

(45) 発行日 平成30年5月23日(2018.5.23)

(24) 登録日 平成30年4月27日(2018.4.27)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/308 (2006.01)	HO 1 L 21/308 A
HO 1 L 21/304 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 7 Z
HO 1 L 21/3205 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 7 B
HO 1 L 21/768 (2006.01)	HO 1 L 21/88 Z
HO 1 L 23/522 (2006.01)	

請求項の数 16 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2014-550456 (P2014-550456)	(73) 特許権者	505307471
(86) (22) 出願日	平成24年12月27日 (2012.12.27)		インテグリス・インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2015-506583 (P2015-506583A)		アメリカ合衆国、マサチューセッツ・O 1
(43) 公表日	平成27年3月2日 (2015.3.2)		8 2 1-4 6 0 0、ビレリカ、コンコード
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/071777		・ロード・1 2 9
(87) 国際公開番号	W02013/101907	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開日	平成25年7月4日 (2013.7.4)		園田・小林特許業務法人
審査請求日	平成27年12月24日 (2015.12.24)	(72) 発明者	バーンズ, ジェフリー, エー.
(31) 優先権主張番号	61/726, 782		アメリカ合衆国、コネチカット州 O 6 7
(32) 優先日	平成24年11月15日 (2012.11.15)		5 1, ベスレヘム, チューリップ ツリー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		レーン 2
(31) 優先権主張番号	61/580, 942	(72) 発明者	クーパー, エマニュエル, アイ.
(32) 優先日	平成23年12月28日 (2011.12.28)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州 1 0 5
(33) 優先権主張国	米国 (US)		8 3, スカースデール, アサーストン ロ
			ード 2 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】窒化チタンを選択的にエッチングするための組成物および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒化チタンをその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンを選択的に除去するための組成物であって、

酸化バナジウム、バナジウム酸アンモニウム、過ヨウ素酸、ヨウ素酸および 1, 4-ベンゾキノンからなる群から選択される少なくとも 1 種の酸化剤、

テトラフルオロホウ酸またはヘキサフルオロケイ酸を含む少なくとも 1 種のエッチング液、

少なくとも 1 種の溶媒および、

5-メチルーベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾールカルボン酸、ペンチレンテトラゾール、5-フェニルー1H-テトラゾール、5-ベンジルー1H-テトラゾール、Ablumine 0、2-ベンジルピリジン、スクシンイミド、アデノシン、カルバゾール、サッカリン、ベンゾインオキシム、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)、PEG-PPGコポリマー、ミリスチルトリメチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド及びこれらの組合せからなる群から選択される種を含む、少なくとも 1 種の腐食抑制剤、

を含み、過酸化水素を実質的に含まない組成物。

【請求項 2】

前記エッチング液が、 H_2ZrF_6 、 H_2TiF_6 、 HPF_6 、 HF 、アンモニウムフルオリド、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロケイ酸、テトラブチルアンモニウムテ

トラフルオロボレート (TBA-BF_4)、アンモニウムヘキサフルオロシリケート、アンモニウムヘキサフルオロチタネート、テトラアルキルアンモニウムフルオリド ($\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{F}$)、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド ($\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{OH}$) (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は同一であっても、または互いに異なってよく、かつ直鎖もしくは分枝鎖 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基からなる群から選択される)、弱塩基およびそれらの組み合わせからなる群から選択される種を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記酸化剤が過ヨウ素酸を含む、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

ケトンを含む、少なくとも 1 種のヨウ素捕捉剤をさらに含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

4-メチル-2-ペンタノン、2, 4-ジメチル-3-ペンタノン、シクロヘキサノン、5-メチル-3-ヘプタノン、3-ペンタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、2, 5-ヘキサンジオン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、アセトン、ブタノン、2-メチル-2-ブタノン、3, 3-ジメチル-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、シクロペンタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、1-フェニルエタノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、4-オクタノン、ジシクロヘキシルケトン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン、2-アセチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、メントンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される種を含む少なくとも 1 種のヨウ素捕捉剤をさらに含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

4-メチル-2-ペンタノン、2, 4-ジメチル-3-ペンタノンおよびシクロヘキサノンからなる群から選択される、少なくとも 1 種のヨウ素捕捉剤をさらに含む、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 種の溶媒が水を含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記組成物の全重量に基づき、少なくとも約 98 重量%の水を含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

少なくとも 1 種の界面活性剤、少なくとも 1 種の低誘電率不動態化剤、少なくとも 1 種のケイ素含有化合物およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 種の追加成分をさらに含む、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

ホウ酸、アンモニウムペンタボレート、ナトリウムテトラボレート、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、マロン酸、イミノジ酢酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 種の不動態化剤を含む、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン (TEOS)、N-プロピルトリメトキシシラン、N-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、アンモニウムヘキサフルオロシリケート、ケイ酸ナトリウム、テトラメチルアンモニウムシリケート (TMAH) およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 種のケイ素含有化合物を含む、請求項 9 または 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

アミン、研磨剤材料、クロリド供給源、金属ハロゲン化物およびそれらの組み合わせを実質的に含まない、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 3】

pHが0～4の範囲である、請求項1～1 2のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 4】

窒化チタン材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタン材料をエッチングする方法であって、前記表面を、請求項1～1 2のいずれか一項に記載の組成物と接触させる工程を含み、前記組成物が、金属および絶縁材料と比較して、前記表面から前記窒化チタン材料を選択的に除去する方法。

【請求項 1 5】

前記接触させる工程が、約20℃～約100℃の範囲の温度で、約0.3分～約30分の範囲の時間を含む、請求項1 4に記載の方法。

10

【請求項 1 6】

前記表面を前記組成物と接触させた後、前記組成物を前記表面からすすぐ、請求項1 4又は1 5に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

分野

本発明は、金属導体および絶縁体材料（すなわち、低誘電率誘電体）の存在下で、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣を選択的にエッチングするための組成物および方法、特に、銅、タングステンおよび低誘電率誘電体材料の曝露された層もしくは下の層のものよりも高いエッチング速度および選択性で、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣を効果的かつ効率的にエッチングするための組成物および方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

関連技術の説明

フォトレジストマスクは、半導体または誘電体などの材料をパターン化するために、半導体産業で一般に使用される。1つの応用において、フォトレジストマスクは、マイクロエレクトロニクスデバイスのバックエンド金属化において相互接続を形成するためのデュアルダマシンプロセスに使用される。デュアルダマシンプロセスには、銅の層などの金属導体層上に配置される低誘電率誘電層上にフォトレジストマスクを形成する工程が関与する。次いで、低誘電率誘電層は、フォトレジストマスクによってエッチングされて、金属導体層を曝露させるビアおよび／またはトレンチを形成する。一般にデュアルダマシンプロセスとして知られているビアおよびトレンチは、通常、2つのリソグラフィ工程を使用して画定される。次いで、フォトレジストマスクは低誘電率誘電層から除去され、その後、伝導性の材料はビアおよび／またはトレンチに堆積して、相互接続を形成する。

30

【0003】

マイクロエレクトロニクスデバイスのサイズが低下し、ビアおよびトレンチの限界寸法を達成することがより困難となる。したがって、ビアおよびトレンチのより良好なプロファイル制御を提供するために、金属ハードマスクが使用される。金属ハードマスクは、チタンまたは窒化チタン製であることが可能であり、そして、デュアルダマシンプロセスのビアおよび／またはトレンチを形成した後、湿式エッチングプロセスによって除去される。下の金属導体層および低誘電率誘電体材料に影響を及ぼすことなく、湿式エッチングプロセスが金属ハードマスクおよび／またはフォトレジストエッチング残渣を効果的に除去する除去化学を使用することが必要である。言い換えると、除去化学は、金属導体層および低誘電率誘電層に高度に選択的であることが必要とされる。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって、本発明の対象は、ハードマスクのエッチング速度を悪化させずに、存在す

50

る金属導体層および低誘電率誘電層と比較して、ハードマスク材料の選択的除去のための改善された組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

発明の概要

本発明は、存在する金属導体層および低誘電率誘電層と比較して、ハードマスク層および／またはフォトレジストエッチング残渣を選択的にエッチングするための組成物および方法に関する。特に、本発明は、銅、タングステンおよび低誘電率誘電層と比較して、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣を選択的にエッチングするための組成物および方法に関する。

10

【0006】

一態様において、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料を選択的に除去するための組成物であって、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液および少なくとも1種の溶媒を含み、過酸化水素を実質的に含まない組成物が記載される。

【0007】

もう1つの態様において、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料を選択的に除去するための組成物であって、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の金属腐食抑制剤および少なくとも1種の溶媒を含む組成物が記載される。

20

【0008】

なおもう1つの態様において、窒化チタン材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタン材料をエッチングする方法であって、表面を、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液および少なくとも1種の溶媒を含む組成物と接触させる工程を含み、組成物が過酸化水素を実質的に含まず、組成物が、金属および絶縁材料と比較して、表面から窒化チタン材料を選択的に除去する方法が記載される。

【0009】

さらにもう1つの態様において、窒化チタン材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタン材料をエッチングする方法であって、表面を、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の金属腐食抑制剤および少なくとも1種の溶媒を含む組成物と接触させる工程を含み、組成物が、金属および絶縁材料と比較して、表面から窒化チタン材料を選択的に除去する方法が記載される。

30

【0010】

本発明の他の態様、特徴および実施形態は、以下の開示および添付の請求の範囲からより完全に明白となるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0011】

詳細説明およびそれらの好ましい実施形態

一般に、本発明は、存在する金属導体層および低誘電率誘電層と比較して、ハードマスク層および／またはフォトレジストエッチング残渣を選択的にエッチングするための組成物および方法に関する。特に、本発明は、銅、タングステンおよび低誘電率誘電層と比較して、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣を選択的にエッチングするための組成物および方法に関する。マイクロエレクトロニクスデバイス上で存在し得る他の材料は、前記組成物によって実質的に除去されてはならないか、または侵食されてはならない。

40

【0012】

参照の容易さのために、「マイクロエレクトロニクスデバイス」は、マイクロエレクト

50

ロニクス、集積回路、エネルギー回収またはコンピュータチップ用途での使用のために製造される、半導体基板、フラットパネルディスプレイ、相変化メモリデバイス、ソーラーパネル、ならびにソーラーセルデバイス、フォトボルタイクスおよび微小電気機械システム(MEMS)を含む他の製品に相当する。「マイクロエレクトロニクスデバイス」、「マイクロエレクトロニクス基板」および「マイクロエレクトロニクスデバイス構造」という用語は、いずれかの様式で限定されるように意味されず、最終的にマイクロエレクトロニクスデバイスまたはマイクロエレクトロニクスアセンブリになるいずれの基板または構造も含むことは理解されるべきである。マイクロエレクトロニクスデバイスは、パターン化可能、ブランケット化可能であり、制御および／または試験デバイスであることができる。

10

【0013】

「ハードマスクキャッピング層」は、本明細書で使用される場合、プラズマエッチング工程の間、それを保護するために誘電体材料上に堆積される材料に相当する。ハードマスクキャッピング層は、従来から、窒化ケイ素、酸化窒化ケイ素、窒化チタン、酸化窒化チタン、チタンおよび他の同様の化合物である。

【0014】

本明細書に使用される場合、「窒化チタン」および「 TiN_x 」は、純粋な窒化チタン、ならびに異なる化学量論および酸素含有量を含む不純な窒化チタン(TiO_xN_y)に相当する。

【0015】

本明細書に使用される場合、「約」は、明示された値の±5%に相当するように意図される。

20

【0016】

本明細書に定義されるように、「低誘電率誘電体材料」は、層状マイクロエレクトロニクスデバイスで誘電体材料として使用され、約3.5未満の比誘電率を有する、いずれかの材料に相当する。好ましくは、低誘電率誘電体材料には、低極性材料、例えば、ケイ素含有有機ポリマー、ケイ素含有ハイブリッド有機／無機材料、有機ケイ酸塩ガラス(OSG)、TEOS、フッ素化ケイ酸塩ガラス(FSG)、二酸化ケイ素、および炭素ドープ酸化物(CDO)ガラスが含まれる。低誘電率誘電体材料が様々な密度および様々な多孔性を有してもよいことは認識される。

30

【0017】

本明細書に定義されるように、「金属導体層」は、銅、タングステン、コバルト、モリブデン、アルミニウム、ルテニウム、上記を含む合金およびそれらの組み合わせを含む。

【0018】

本明細書に定義されるように、「アミン」種は、少なくとも1種の第1級、第2級および第3級アミンを含むが、ただし、(i)カルボン酸基およびアミン基を両方含む種、(ii)アミン基を含む界面活性剤、ならびに(iii)アミン基が置換基である(例えば、アリールまたは複素環式部分に結合する)種は、本定義による「アミン」とは考えられない。アミンの式は $NR^1R^2R^3$ によって表すことができ、式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一であるか、または互いに異なることが可能であり、かつ水素、直鎖もしくは分枝鎖 $C_1 \sim C_6$ アルキル(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル)、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール(例えば、ベンジル)、直鎖もしくは分枝鎖 $C_1 \sim C_6$ アルカノール(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール)、ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択されるが、ただし、 R^1 、 R^2 および R^3 が全て水素である場合は除く。

40

【0019】

本明細書に定義されるように、「フォトレジストエッチング残渣」は、フォトレジスト材料を含むいずれの残渣、または当業者によって容易に理解されるエッチングもしくは灰化工程後のフォトレジストの副産物である材料に相当する。

【0020】

50

「実質的に含まない」とは、本明細書中、2重量%未満、好ましくは1重量%未満、より好ましくは0.5重量%未満、さらに好ましくは0.1重量%、最も好ましくは0重量%未満として定義される。

【0021】

本明細書に使用される場合、「フルオリド」種は、イオンフルオリド (F^-) または共有結合フッ素を含む種に相当する。フルオリド種は、フルオリド種として含まれ得るか、またはその場で生じ得ることは認識される。

【0022】

本明細書に使用される場合、「クロリド」種は、イオンクロリド (Cl^-) を含む種に相当するが、クロリドアニオンを含む界面活性剤は、本定義による「クロリド」とは考えられない。

10

【0023】

本明細書に定義されるように、強塩基は、11より高い少なくとも1つの pK_a を有するいずれかの塩基であり、弱塩基は、11未満の少なくとも1つの pK_a を有するいずれかの塩基である。

【0024】

本発明の組成物は広範囲の種々の特定の調合物に具体化されてもよく、以下により完全に記載される。

【0025】

組成物の特定の成分が、ゼロの下限を含む重量%範囲に関して検討される全てのそのような組成物において、そのような成分は、組成物の様々な特定の実施形態に存在していても、存在しなくてもよいこと、および、そのような成分が存在する場合、それらは、そのような成分が使用される組成物の全重量に基づき、0.001重量%程度の低濃度で存在してもよいことが理解されるであろう。

20

【0026】

本発明の実施形態は、ハードマスクおよび／またはフォトレジストエッチング残渣を除去するための化学を含む。一実施形態において、除去組成物は、誘電層上の金属ハードマスクおよび／またはフォトレジストエッチング残渣を除去する湿式エッチング溶液であり、かつ誘電層の下に金属導体層および誘電層自体に高度に選択的である。より特定の実施形態において、除去組成物は、窒化チタン層および／またはフォトレジストエッチング残渣を除去する湿式エッチング溶液であり、銅、タングステンおよび低誘電率誘電体材料の少なくとも1種に高度に選択的である。

30

【0027】

したがって、一態様において、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料を選択的に除去するための組成物であって、少なくとも1種の酸化剤および少なくとも1種のエッチング液を含み、過酸化水素を実質的に含まない組成物が記載される。一実施形態において、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料を除去するための組成物は、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液および少なくとも1種の溶媒を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない。もう1つの実施形態において、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料を除去するための組成物は、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の腐食抑制剤および少なくとも1種の溶媒を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない。なおもう1つの実施形態において、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチン

40

50

グ残渣材料を除去するための組成物は、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の腐食抑制剤、少なくとも1種の界面活性剤および少なくとも1種の溶媒を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない。さらにもう1つの実施形態において、窒化チタンおよび／またはフォトリジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトリジストエッチング残渣材料を除去するための組成物は、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の腐食抑制剤、少なくとも1種の溶媒を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない。さらなる実施形態において、窒化チタンおよび／またはフォトリジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトリジストエッチング残渣材料を除去するための組成物は、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の腐食抑制剤、少なくとも1種の溶媒および少なくとも1種のイオン捕捉剤を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない。第1の態様の各実施形態において、少なくとも1種のケイ素含有化合物を添加することができる。好ましくは、これらの組成物は、組成物の全重量に基づき、少なくとも95重量%の水、より好ましくは少なくとも97重量%の水、そして最も好ましくは少なくとも98重量%の水を含む。有利には、これらの組成物は50:1より高いTi/N対タングステン選択性および $1 \text{ \AA} \text{分}^{-1}$ 未満のタングステン除去速度を有し、さらに好ましくは、60:1より高いTi/N対タングステン選択性および $0.5 \text{ \AA} \text{分}^{-1}$ 未満のタングステン除去速度を有する。これらの組成物は、本明細書に定義されるようなアミン、研磨剤材料、クロリド供給源、ハロゲン化金属およびそれらの組み合わせを実質的に含まない。これらの組成物は、0~4、好ましくは1~3の範囲のpH値を有する。

【0028】

第2の態様において、窒化チタンおよび／またはフォトリジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトリジストエッチング残渣材料を選択的に除去するための組成物であって、少なくとも1種の酸化剤および少なくとも1種のエッチング液を含む組成物が記載される。一実施形態において、窒化チタンおよび／またはフォトリジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトリジストエッチング残渣材料を除去するための組成物は、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の金属腐食抑制剤および少なくとも1種の溶媒を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になる。もう1つの実施形態において、窒化チタンおよび／またはフォトリジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトリジストエッチング残渣材料を除去するための組成物は、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種のカルボン酸塩、少なくとも1種の金属腐食抑制剤および少なくとも1種の溶媒を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になる。なおもう1つの実施形態において、窒化チタンおよび／またはフォトリジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトリジストエッチング残渣材料を除去するための組成物は、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種のカルボン酸塩、少なくとも1種の金属腐食抑制剤、少なくとも1種の酸化剤安定剤および少なくとも1種の溶媒を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になる。さらにもう1つの実施形態において、窒化チタンおよび／またはフォトリジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトリジストエッチング残渣材料を除去するための組成物は、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種のカルボン酸塩、少なくとも1種の金属腐食抑制剤、少なくとも1種の酸化剤安定剤、少なくとも1種の界面活性剤および少なくとも1種の

10

20

30

40

50

溶媒を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になる。もう1つの実施形態において、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料を除去するための組成物は、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の金属腐食抑制剤、少なくとも1種の酸化剤安定剤、少なくとも1種の界面活性剤および少なくとも1種の溶媒を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になる。なおもう1つの実施形態において、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料を除去するための組成物は、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の金属腐食抑制剤、少なくとも1種の酸化剤安定剤および少なくとも1種の溶媒を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になる。第2の態様の各実施形態において、少なくとも1種のケイ素含有化合物を添加することができる。これらの組成物は、ケイ酸塩、研磨剤材料、クロリド供給源、ハロゲン化金属およびそれらの組み合わせを実質的に含まない。これらの組成物は、約5～約10、好ましくは約6～約9の範囲のpH値を有する。

【0029】

エッチング液は、窒化チタンのエッチング速度を増加させるために添加される。考えられるエッチング液には、限定されないが、HF、アンモニウムフルオリド、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロケイ酸、 $B-F$ または $Si-F$ 結合を含有する他の化合物、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート($TBA-BF_4$)、テトラアルキルアンモニウムフルオリド($NR_1R_2R_3R_4F$)、強塩基、例えば、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド($NR_1R_2R_3R_4OH$) (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は同一であっても、または互いに異なってもよく、かつ水素、直鎖もしくは分枝鎖 $C_1\sim C_6$ アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル)、 $C_1\sim C_6$ アルコキシ基(例えば、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル)置換または未置換アリール(例えば、ベンジル)からなる群から選択される)、弱塩基およびそれらの組み合わせが含まれる。好ましくは、フルオリド供給源は、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロケイ酸、 H_2ZrF_6 、 H_2TiF_6 、 HPF_6 、アンモニウムフルオリド、テトラメチルアンモニウムフルオリド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、アンモニウムヘキサフルオロシリケート、アンモニウムヘキサフルオロチタネート、またはアンモニウムフルオリドとテトラメチルアンモニウムフルオリドとの組み合わせを含む。あるいは、またはフルオリド供給源に加えて、エッチング液は、強塩基、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド($TMAH$)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド($TEAH$)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド($TPAH$)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド($TBAH$)、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド($BTMAH$)、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド($BTEAH$)、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド($TBPH$)、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリエチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリプロピルアンモニウムヒドロキシド、(1-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド($DEDMAH$)、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン(TMG)、炭酸グアニジン、アルギニンおよびそれらの組み合わせを含むことができる。考えられる弱塩基には、限定されないが、水酸化アンモニウム、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)、トリエタノールアミン(TEA)、エチレンジアミン、システインおよびそれらの組み合わせが含まれる。最も好ましくは、エッチング液はヘキサフルオロケイ酸を含む。

【0030】

酸化剤は、 TiN_x 中の Ti_3^+ を酸化させるために含まれる。本明細書で考えられる

酸化剤には、限定されないが、過酸化水素 (H_2O_2)、 FeCl_3 、 FeF_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoF_3 、 MnF_3 、オキシソ ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$)、過ヨウ素酸、ヨウ素酸、酸化バナジウム (V)、酸化バナジウム (IV、V)、バナジウム酸アンモニウム、アンモニウム多原子塩 (例えば、アンモニウムペルオキシモノスルフェート、亜塩素酸アンモニウム (NH_4ClO_2)、塩素酸アンモニウム (NH_4ClO_3)、ヨウ素酸アンモニウム (NH_4IO_3)、硝酸アンモニウム (NH_4NO_3)、過ホウ酸アンモニウム (NH_4BO_3)、過塩素酸アンモニウム (NH_4ClO_4)、過ヨウ素酸アンモニウム (NH_4IO_4)、過硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)、次亜塩素酸アンモニウム (NH_4ClO)、タングステン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)$)、ナトリウム多原子塩 (例えば、過硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、次亜塩素酸ナトリウム (NaClO)、過ホウ酸ナトリウム)、カリウム多原子塩 (例えば、ヨウ素酸カリウム (KIO_3)、過マンガン酸カリウム (KMnO_4)、過硫酸カリウム、硝酸 (HNO_3)、過硫酸カリウム ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、次亜塩素酸カリウム (KClO)、テトラメチルアンモニウム多原子塩 (例えば、亜塩素酸テトラメチルアンモニウム ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{ClO}_2$)、塩素酸テトラメチルアンモニウム ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{ClO}_3$)、ヨウ素酸テトラメチルアンモニウム ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{IO}_3$)、過ホウ酸テトラメチルアンモニウム ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{BO}_3$)、過塩素酸テトラメチルアンモニウム ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{ClO}_4$)、過ヨウ素酸テトラメチルアンモニウム ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{IO}_4$)、過硫酸テトラメチルアンモニウム ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{S}_2\text{O}_8$)、テトラブチルアンモニウム多原子塩 (例えば、テトラブチルアンモニウムペルオキシモノスルフェート)、ペルオキシモノ硫酸、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)、過酸化尿素水素 ($(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)\text{H}_2\text{O}_2$)、過酢酸 ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{OOH}$)、1, 4-ベンゾキノ、トルキノ、ジメチル-1, 4-ベンゾキノ、クロラニル、アロキサン、N-メチルモルホリンN-オキシド、トリメチルアミンN-オキシドおよびそれらの組み合わせが含まれる。酸化剤が塩である場合、水和することも、または無水であることも可能である。酸化剤は、デバイスウエハへの組成物の導入の前に、製造業者で組成物に導入されてもよく、あるいはデバイスウエハで、すなわち、その場で導入されてもよい。好ましくは、第2の態様の組成物のための酸化剤は過酸化水素を含む。好ましくは、第1の態様の組成物のための酸化剤は、酸化バナジウム、ヨウ素酸アンモニウム、過ヨウ素酸アンモニウム、ヨウ素酸または過ヨウ素酸を含む。

【0031】

酸化剤がヨウ素酸塩または過ヨウ素酸塩を含む場合、好ましくは除去組成物にヨウ素捕捉剤が添加される。理論によって拘束されることを望まないが、ヨウ素酸塩または過ヨウ素酸塩が低減され、ヨウ素が蓄積し、それによって銅のエッチング速度が増加すると考えられる。ヨウ素捕捉剤には、限定されないが、ケトン、より好ましくは、カルボニルに対してアルファ水素を有するケトン、例えば、4-メチル-2-ペンタノン、2, 4-ジメチル-3-ペンタノン、シクロヘキサノン、5-メチル-3-ヘプタノン、3-ペンタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、2, 5-ヘキサジオン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、アセトン、ブタノン、2-メチル-2-ブタノン、3, 3-ジメチル-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、シクロペンタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、1-フェニルエタノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、4-オクタノン、ジシクロヘキシルケトン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン、2-アセチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、メントンおよびそれらの組み合わせが含まれる。好ましくは、ヨウ素捕捉剤は、4-メチル-2-ペンタノン、2, 4-ジメチル-3-ペンタノンまたはシクロヘキサノンを含む。

【0032】

カルボン酸塩は、 TiN_x のエッチング速度を増加させるために添加されて、主に酸化耐性である。理論によって拘束されることを望まないが、カルボン酸塩はその場で反応を

受け、非常に強酸化剤であるペルカルボン酸塩を生じると考えられる。好ましくは、カルボン酸塩は、アンモニウムカチオンまたはテトラアルキルアンモニウムカチオン（ $[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$ 、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一であっても、または互いに異なってよく、かつ水素および $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル）からなる群から選択される）と、酢酸、安息香酸、プロピオン酸、クエン酸、ギ酸、シュウ酸、酒石酸、コハク酸、乳酸、マレイン酸、マロン酸、フマル酸、リンゴ酸、アスコルビン酸、マンデル酸およびフタル酸からなる群から選択されるアニオンとを含む。最も好ましくは、カルボン酸塩は、酢酸アンモニウム、安息香酸アンモニウムまたはそれらの組み合わせを含む。

【0033】

金属腐食抑制剤は、酸化剤およびカルボン酸塩（存在する場合）の酸化活性を阻害するために添加される。本明細書で考えられる金属腐食抑制剤には、限定されないが、5-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-チオール（ATDT）、ベンゾトリアゾール（BTA）、1, 2, 4-トリアゾール（TAZ）、トリルトリアゾール、5-メチル-ベンゾトリアゾール、5-フェニル-ベンゾトリアゾール、5-ニトロ-ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾールカルボン酸、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、1-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、2-（5-アミノ-ペンチル）-ベンゾトリアゾール、1-アミノ-1, 2, 3-トリアゾール、1-アミノ-5-メチル-1, 2, 3-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、3-イソプロピル-1, 2, 4-トリアゾール、5-フェニルチオール-ベンゾトリアゾール、ハローベンゾトリアゾール（ハロ＝F、Cl、BrまたはI）、ナフトトリアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール（MBI）、2-メルカプトベンゾチアゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-メルカプトチアゾリン、5-アミノテトラゾール、ペンチレンテトラゾール、5-フェニル-1H-テトラゾール、5-ベンジル-1H-テトラゾール、Ablumine 0 (Taiwan Surfactant)、2-ベンジルピリジン、スクシンイミド、2, 4-ジアミノ-6-メチル-1, 3, 5-トリアジン、チアゾール、トリアジン、メチルテトラゾール、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 5-ペンタメチレンテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、ジアミノメチルトリアジン、イミダゾリンチオン、4-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール、ベンゾチアゾール、イミダゾール、インジアゾール、アデノシン、カルバゾール、サッカリンおよびベンゾインオキシムが含まれる。追加的な腐食抑制剤には、カチオン系四級塩、例えば、ベンザルコニウムクロリド、ベンジルジメチルドデシルアンモニウムクロリド、ミリスチルトリメチルアンモニウムブロミド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルピリジニウムクロリド、Aliquat 336 (Cognis)、ベンジルジメチルフェニルアンモニウムクロリド、Crodaquat TES (Croda Inc.)、Rewoquat CPEM (Witco)、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムp-トルエンスルホネート、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、1-メチル-1'-テトラデシル4, 4'-ビピリジウムジクロリド、アルキルトリメチルアンモニウムブロミド、アンプロリウムヒドロクロリド、ベンゼトニウムヒドロキシド、ベンゼトニウムクロリド、ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロリド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムブロミド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロリド、セチルピリジニウムクロリド、コリンp-トルエンスルホネート塩、ジメチルジオクタデシルアンモニウムブロミド、ドデシルエチルジメチルアンモニウムブロミド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、エチルヘキサデシルジメチルアンモニウムブロミド、ジラール試薬、ヘキサデシル（2-ヒドロキシエチル）ジメチルアンモニウム二水素ホスフェート、デキサデシルピリジニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、メチルベンゼトニウムクロリド、Hyamine（登録商標）1622、Luviquat（商標）、N, N', N', -ポリオキシエチレン（10）-N-タロー-1, 3-ジアミノプロパン液、オキシフェノニウムブロミド、テトラヘ

10

20

30

40

50

ブチルアンモニウムブロミド、テトラキス（デシル）アンモニウムブロミド、トンゾニウムブロミド、トリドデシルアンモニウムクロリド、トリメチルオクタデシルアンモニウムブロミド、1-メチル-3-n-オクチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-デシル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-デシル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、トリドデシルメチルアンモニウムブロミド、ジメチルジステアリルアンモニウムクロリドおよびヘキサメソニウムクロリドが含まれる。他の腐食抑制剤には、非イオン性界面活性剤、例えば、PolyFox PF-159 (OMNOVA Solutions)、ポリ（エチレングリコール）（「PEG」）、ポリ（プロピレングリコール）（「PPG」）、PEG-PPGコポリマー、例えば、Pluronic F-127 (BASF)、アニオン性界面活性剤、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナトリウムドデシルベンゼンスルホネートおよびそれらの組み合わせが含まれる。四級塩は、腐食抑制剤（特に銅およびタングステンに対して）および湿潤剤の両方として機能することが可能である。四級塩は、クロリドまたはブロミドとして最も商業的に入手可能であるが、ハロゲン化アニオンを、硫酸、メタンスルホン酸、硝酸、水酸化物などの非ハロゲン化アニオンとイオン交換することは容易であることは当業者には明らかであろう。そのような変換された四級塩も本明細書に考察される。特に好ましい実施形態において、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾールは、銅に対する酸化剤の酸化活性を阻害することが知られている。他の好ましい腐食抑制剤には、カチオン系四級塩、より好ましくはミリスチルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンザルコニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムp-トルエンスルホネートおよびヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ならびに5-ベンジル-1H-テトラゾールなどのテトラゾールが含まれる。

10

20

【0034】

第1または第2の態様の組成物は、低誘電率誘電層の化学的攻撃を低下させるため、およびウエハを追加的な酸化から保護するために、少なくとも1種の低誘電率不動態化剤を含むことが可能である。好ましい低誘電率不動態化剤には、限定されないが、ホウ酸、ホウ酸塩、例えば、アンモニウムペンタボレート、ナトリウムテトラボレート、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、マロン酸、イミノジ酢酸が含まれる。存在する場合、組成物は、組成物の全重量に基づき、約0.01重量%～約2重量%の低誘電率不動態化剤を含む。好ましくは、下層の低誘電率材料の全重量に基づき、2重量%未満、より好ましくは1重量%未満、最も好ましくは0.5重量%未満の下層の低誘電率材料が、本明細書に記載の組成物を使用してエッチング／除去される。

30

【0035】

第1または第2の態様の組成物は、エッチング液供給源の活性を低下させるために、少なくとも1種のケイ素含有化合物をさらに含むことができる。一実施形態において、少なくとも1種のケイ素含有化合物は、アルコキシシランを含む。考えられるアルコキシシランは、一般式 $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ （式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一であっても、または互いに異なってもよく、かつ直鎖 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル）、分枝鎖 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ）、フェニル基およびそれらの組み合わせからなる群から選択される）を有する。アルコキシシランとして特徴づけられるためには、 R^1 、 R^2 、 R^3 または R^4 の少なくとも1個が $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルコキシ基でなければならないことを当業者は認識すべきである。考えられるアルコキシシランには、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン（TEOS）、N-プロピルトリメトキシシラン、N-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシランおよびそれらの組み合わせが含まれる。アルコキシシランの代わりに、またはアルコキシシランに加えて使用可能な他のケイ素含有化合物には、アンモニウムヘキサフルオロシリケート、ケイ酸ナトリウム、テトラメチルアンモニウムシリケート（TMAS）およびそれらの組み合わせが含まれる。好ましくは、ケイ素含有化合物は、TEOS、TMASおよびケイ酸ナトリウムを含む。存在する場合、ケイ素

40

50

含有化合物の量は、組成物の全重量に基づき、約0.001重量%～約2重量%の範囲である。

【0036】

酸化剤安定剤は、特に酸化剤が他の成分と組み合わせられる場合、使用前のいずれかの時点で水性組成物に添加することができる。酸化剤安定剤には、限定されないが、グリシン、セリン、プロリン、ロイシン、アラニン、アスパラギン、アスパラギン酸、グルタミン、バリンおよびリジン、ニトリロトリ酢酸、イミノジ酢酸、エチドロロン酸、エチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）、（1, 2-シクロヘキシレンジニトリロ）テトラ酢酸（CDTA）、尿酸、テトラグリム、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、プロピレンジアミンテトラ酢酸、エチレンジアミンジコハク酸、スルファニルアミドおよびそれらの組み合わせが含まれる。好ましくは、酸化剤安定剤は、CDTA、スルファニルアミドまたはそれらの組み合わせを含む。

10

【0037】

確実に湿潤するため、特にpHが低い場合、界面活性剤、好ましくは酸化耐性フッ素化アニオン系界面活性剤を水性組成物に添加することができる。本発明の組成物で考えられるアニオン系界面活性剤には、限定されないが、フルオロ界面活性剤、例えばZONYL（登録商標）URおよびZONYL（登録商標）FS-62（DuPont Canada Inc., Mississauga, Ontario, Canada）、ならびにアンモニウムフルオロアルキルスルホネート、例えば、Novec（商標）4300（3M）が含まれる。使用されるエッチング液がフルオリドを含む場合、界面活性剤およびエッチング液として使用することができる長鎖テトラアルキルアンモニウムフルオリドを使用することが考えられる。

20

【0038】

少なくとも1種の溶媒は、水、少なくとも1種の水混和性有機溶媒またはそれらの組み合わせを含むことができ、少なくとも1種の水混和性有機溶媒は、式 $R^1 R^2 R^3 C(OH)$ （式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに独立して、水素、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{30}$ アルケン、シクロアルキル、 $C_2 \sim C_{30}$ アルコキシおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される）の化合物からなる群から選択される。例えば、少なくとも1種の溶媒は、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ブチレンカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル（DPGME）、トリプロピレングリコールメチルエーテル（TPGME）、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールn-プロピルエーテル（DPGPE）、トリプロピレングリコールn-プロピルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、2, 3-ジヒドロデカフルオロペンタン、エチルペフルフルオロブチルエーテル、メチルペフルフルオロブチルエーテル、アルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、4-メチル-2-ペンタノールおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1種を含むことができる。好ましくは、少なくとも1種の溶媒は、水、最も好ましくは脱イオン水を含む。

30

40

【0039】

もう1つの実施形態において、本発明のいずれの組成物も、水性組成物で懸濁および／

50

または溶解される窒化チタンおよび／またはフォトリソレジストエッチング材料残渣をさらに含んでもよい。

【0040】

一実施形態において、第1の態様の組成物は、組成物の全重量に基づき、以下の範囲で存在する、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液および少なくとも1種の溶媒を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない。

【0041】

【表1】

成分	重量%	より好ましい重量%	最も好ましい重量%
酸化剤	約0.001重量% ～約2重量%	約0.001重量% ～約1重量%	約0.001重量% ～約0.2重量%
エッチング液	約0.01重量% ～約10重量%	約0.01重量% ～約5重量%	約0.1重量% ～約2重量%
水	約88重量% ～約99.99重量%	約94重量% ～約99.99重量%	約99重量% ～約99.9重量%

10

【0042】

好ましくは、酸化剤は、酸化バナジウム、ヨウ素酸アンモニウム、過ヨウ素酸または1, 4-ベンゾキノンを含む。好ましくは、エッチング液は、テトラフルオロホウ酸またはヘキサフルオロケイ酸を含む。酸化剤がヨウ素酸塩または過ヨウ素酸塩化合物を含む場合、第1の態様の除去組成物は、好ましくは、少なくとも1種のヨウ素捕捉剤をさらに含む。

20

【0043】

もう1つの実施形態において、第1の態様の組成物は、組成物の全重量に基づき、以下の範囲で存在する、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の溶媒および少なくとも1種の腐食抑制剤を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない。

【0044】

【表2】

成分	重量%	より好ましい重量%	最も好ましい重量%
酸化剤	約0.001重量% ～約2重量%	約0.001重量% ～約1重量%	約0.001重量% ～約0.2重量%
エッチング液	約0.01重量% ～約10重量%	約0.01重量% ～約5重量%	約0.1重量% ～約2重量%
腐食抑制剤	約0.001重量% ～約2重量%	約0.001重量% ～約1重量%	約0.0001重量% ～約1重量%
水	約86重量% ～約99.99重量%	約93重量% ～約99.99重量%	約98.5重量% ～約99.9重量%

30

40

【0045】

好ましくは、酸化剤は、酸化バナジウム、ヨウ素酸アンモニウム、過ヨウ素酸または1, 4-ベンゾキノンを含む。好ましくは、エッチング液は、テトラフルオロホウ酸またはヘキサフルオロケイ酸を含む。酸化剤がヨウ素酸塩または過ヨウ素酸塩化合物を含む場合、第1の態様の除去組成物は、好ましくは、少なくとも1種のヨウ素捕捉剤をさらに含む。

【0046】

もう1つの実施形態において、第1の態様の組成物は、組成物の全重量に基づき、以下の範囲で存在する、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくと

50

も1種の溶媒、少なくとも1種の腐食抑制剤および少なくとも1種の界面活性剤を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない。

【0047】

【表3】

成分	重量%	より好ましい重量%	最も好ましい重量%
酸化剤	約0.001重量% ～約2重量%	約0.001重量% ～約1重量%	約0.001重量% ～約0.2重量%
エッチング液	約0.01重量% ～約10重量%	約0.01重量% ～約5重量%	約0.1重量% ～約2重量%
腐食抑制剤	約0.001重量% ～約2重量%	約0.001重量% ～約1重量%	約0.0001重量% ～約1重量%
界面活性剤	約0.001重量% ～約2重量%	約0.001重量% ～約1重量%	約0.001重量% ～約0.2重量%
水	約84重量% ～約99.99重量%	約92重量% ～約99.99重量%	約98.5重量% ～約99.9重量%

10

【0048】

好ましくは、酸化剤は、酸化バナジウム、ヨウ素酸アンモニウム、過ヨウ素酸または1, 4-ベンゾキノンを含む。好ましくは、エッチング液は、テトラフルオロホウ酸またはヘキサフルオロケイ酸を含む。酸化剤がヨウ素酸塩または過ヨウ素酸塩化合物を含む場合、第1の態様の除去組成物は、好ましくは、少なくとも1種のヨウ素捕捉剤をさらに含む。

20

【0049】

なおもう1つの実施形態において、第1の態様の組成物は、組成物の全重量に基づき、以下の範囲で存在する、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の溶媒、少なくとも1種の腐食抑制剤および少なくとも1種の不動態化剤を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない。

30

【0050】

【表4】

成分	重量%	より好ましい重量%	最も好ましい重量%
酸化剤	約0.001重量% ～約2重量%	約0.001重量% ～約1重量%	約0.001重量% ～約0.2重量%
エッチング液	約0.01重量% ～約10重量%	約0.01重量% ～約5重量%	約0.1重量% ～約2重量%
腐食抑制剤	約0.001重量% ～約2重量%	約0.001重量% ～約1重量%	約0.0001重量% ～約1重量%
不動態化剤	約0.001重量% ～約2重量%	約0.001重量% ～約1重量%	約0.001重量% ～約0.2重量%
水	約84重量% ～約99.99重量%	約92重量% ～約99.99重量%	約98.5重量% ～約99.9重量%

40

【0051】

好ましくは、酸化剤は、酸化バナジウム、ヨウ素酸アンモニウム、過ヨウ素酸または1, 4-ベンゾキノンを含む。好ましくは、エッチング液は、テトラフルオロホウ酸またはヘキサフルオロケイ酸を含む。酸化剤がヨウ素酸塩または過ヨウ素酸塩化合物を含む場合、第1の態様の除去組成物は、好ましくは、少なくとも1種のヨウ素捕捉剤をさらに含む

50

【0052】

もう1つの実施形態において、第1の態様の組成物は、組成物の全重量に基づき、以下の範囲で存在する、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の溶媒、少なくとも1種の腐食抑制剤、少なくとも1種のケイ素含有化合物および少なくとも1種の不動態化剤を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない。

【0053】

【表5】

成分	重量%	より好ましい重量%	最も好ましい重量%
酸化剤	約0.001重量% ～約2重量%	約0.001重量% ～約1重量%	約0.001重量% ～約0.2重量%
エッチング液	約0.01重量% ～約10重量%	約0.01重量% ～約5重量%	約0.1重量% ～約2重量%
腐食抑制剤	約0.001重量% ～約2重量%	約0.001重量% ～約1重量%	約0.0001重量% ～約1重量%
不動態化剤	約0.001重量% ～約2重量%	約0.001重量% ～約1重量%	約0.001重量% ～約0.2重量%
ケイ素含有化合物	約0.001重量% ～約1重量%	約0.01重量% ～約0.5重量%	約0.01重量% ～約0.5重量%
水	約84重量% ～約99.99重量%	約92重量% ～約99.99重量%	約98.5重量% ～約99.9重量%

【0054】

好ましくは、酸化剤は、酸化バナジウム、ヨウ素酸アンモニウム、過ヨウ素酸または1, 4-ベンゾキノンを含む。好ましくは、エッチング液は、テトラフルオロホウ酸またはヘキサフルオロケイ酸を含む。酸化剤がヨウ素酸塩または過ヨウ素酸塩化合物を含む場合、第1の態様の除去組成物は、好ましくは、少なくとも1種のヨウ素捕捉剤をさらに含む。

【0055】

最も好ましくは、第1の態様の除去組成物は、少なくとも1種のヨウ素酸塩または過ヨウ素酸塩酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の溶媒、少なくとも1種の腐食抑制剤、少なくとも1種の不動態化剤、少なくとも1種のケイ素含有化合物および少なくとも1種のヨウ素捕捉剤を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない。さらに好ましくは、第1の態様の除去組成物は、少なくとも1種のヨウ素酸塩または過ヨウ素酸塩酸化剤、ヘキサフルオロケイ酸、水、少なくとも1種の腐食抑制剤、少なくとも1種の不動態化剤、少なくとも1種のケイ素含有化合物および少なくとも1種のヨウ素捕捉剤を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない。最も好ましくは、第1の態様の除去組成物は、ヨウ素酸アンモニウム、ヘキサフルオロケイ酸、水、TEOS、少なくとも1種の腐食抑制剤、少なくとも1種の不動態化剤、ならびに4-メチル-2-ペンタノン、2, 4-ジメチル-3-ペンタノン、シクロヘキサノンおよび5-メチル-3-ヘプタノンからなる群から選択される少なくとも1種のヨウ素捕捉剤を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない。もう1つの選択肢において、第1の態様の除去組成物は、少なくとも1種のヨウ素酸塩または過ヨウ素酸塩酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の溶媒、少なくとも1種の腐食抑制剤および少なくとも1種のケイ素含有化合物を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない。さらに好ましくは、第1の態様の除去組成物は、少なくとも1種のヨウ素酸塩または過ヨウ素酸塩酸化剤、ヘキサフルオロケイ酸、水、少なくとも1種の腐食抑制剤およ

び少なくとも1種のケイ素含有化合物を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない。最も好ましくは、第1の態様の除去組成物は、ヨウ素酸アンモニウム、ヘキサフルオロケイ酸、水、TEOSおよび少なくとも1種の腐食抑制剤を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない。

【0056】

第2の態様の組成物の一実施形態において、組成物は、組成物の全重量に基づき、以下の範囲で存在する、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の金属腐食抑制剤、少なくとも1種の酸化剤安定剤および少なくとも1種の溶媒を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になる。

10

【0057】

【表6】

成分	重量%	より好ましい重量%	最も好ましい重量%
酸化剤	約0.001重量% ～約50重量%	約1重量% ～約30重量%	約10重量% ～約30重量%
エッチング液	約0.01重量% ～約10重量%	約0.1重量% ～約5重量%	約0.2重量% ～約4重量%
金属腐食抑制剤	約0.01重量% ～約1重量%	約0.02重量% ～約1重量%	約0.02重量% ～約0.5重量%
酸化剤安定剤	約0.0001重量% ～約0.5重量%	約0.0005重量% ～約0.2重量%	約0.001重量% ～約0.1重量%
水	約39重量% ～約99重量%	約64重量% ～約99重量%	約66重量% ～約90重量%

20

【0058】

好ましくは、酸化剤は過酸化水素を含み、かつエッチング液はTMAHを含む。

【0059】

第2の態様の組成物のなもう1つの実施形態において、組成物は、組成物の全重量に基づき、以下の範囲で存在する、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の金属腐食抑制剤、少なくとも1種の酸化剤安定剤、少なくとも1種のカルボン酸塩、少なくとも1種の界面活性剤および少なくとも1種の溶媒を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になる。

30

【0060】

【表 7】

成分	重量%	より好ましい重量%	最も好ましい重量%
酸化剤	約0.001重量% ～約50重量%	約1重量% ～約30重量%	約10重量% ～約30重量%
エッチング液	約0.01重量% ～約10重量%	約0.1重量% ～約5重量%	約0.2重量% ～約4重量%
金属腐食抑制剤	約0.01重量% ～約1重量%	約0.02重量% ～約1重量%	約0.02重量% ～約0.5重量%
酸化剤安定剤	約0.0001重量% ～約0.5重量%	約0.0005重量% ～約0.2重量%	約0.001重量% ～約0.1重量%
界面活性剤	約0.0001重量% ～約0.5重量%	約0.0005重量% ～約0.2重量%	約0.001重量% ～約0.1重量%
カルボン酸塩	約1重量% ～約50重量%	約2重量% ～約25重量%	約5重量% ～約15重量%
溶媒	約1重量% ～約99重量%	約39重量% ～約97重量%	約51重量% ～約85重量%

10

【0061】

好ましくは、酸化剤は過酸化水素を含み、エッチング液はTMAHを含み、かつカルボン酸塩は酢酸アンモニウムを含む。

20

【0062】

組成物の濃縮物を使用前に希釈することは一般的であることは認識されるであろう。例えば、組成物は、より濃縮した形態で製造されてもよく、その後、製造業者で使用前に、および／または製造時の使用の間、少なくとも1種の溶媒で希釈されてもよい。希釈率は、約0.1部の希釈剤：1部の組成物濃縮物～約100部の希釈剤：1部の組成物濃縮物の範囲にあってもよい。さらに、本明細書に記載される組成物は、時間とともに不安定となる可能性のある酸化剤を含むことも認識されるべきである。したがって、濃縮形態は酸化剤を実質的に含まなくなる可能性があり、そして酸化剤を、製造業者によって使用前に、および／または製造時の使用の間に濃縮物または希釈組成物に導入することができる。

【0063】

30

本明細書に記載される組成物は、それぞれの成分の単純な添加および均一な条件への混合によって容易に調製される。さらに組成物は、シングルパッケージ調合物または使用時またはその前に混合されるマルチパート調合物として容易に調製されてもよく、マルチパート調合物が好ましい。マルチパート調合物の個々の部分は、ツールで、または混合領域／区域で、例えば、インライン混合機またはツール上流の貯蔵タンクにおいて混合されてもよい。一緒に混合した時に所望の組成物を形成するマルチパート調合物の様々な部分が成分／構成要素のいずれの組み合わせを含有してもよいと考えられる。それぞれの成分の濃度は、特定の複数の組成物において広範囲に多様であってよく、すなわち、より希釈されていても、より濃縮していてもよく、組成物は、本明細書の開示と一致する成分のいずれかの組み合わせを様々な、代わりとして含むことができるか、それらからなることができるか、またはそれらから本質的になることができることは認識されるであろう。

40

【0064】

したがって、第3の態様は、1つまたは複数の容器と、本明細書に記載される組成物を形成するために適応される1種またはそれ以上の成分とを含むキットに関する。キットの容器は、前記除去組成物成分を貯蔵して、出荷するために適切でなければならず、例えば、NOWPak（登録商標）容器（Advanced Technology Materials, Inc., Danbury, Conn., USA）である。組成物の成分を含有する1つまたは複数の容器は、好ましくは、ブレンドおよび調合のための流体連通した前記1つまたは複数の容器において成分を運搬するための手段を含む。例えば、NOWPak（登録商標）容器に関して、前記1つまたは複数の容器において、ライナーの含有量の少なくとも一部が放出されて、したがって、ブレンドおよび

50

調合のための流体連通が可能となるように、ライナーの外部に気体圧力が適用されてもよい。あるいは、気体圧力は従来の加圧可能な容器のヘッド空間に適用されるか、または流体連通を可能にするためにポンプが使用されてもよい。加えて、このシステムは、好ましくはブレンドされた組成物をプロセスツールに分配するための分配ポートを含む。

【0065】

高密度ポリエチレンなどの実質的に化学的に不活性であり、不純物がなく、可撓性および弾性ポリマーフィルム材料は、前記1つまたは複数の容器用ライナーを製造するために、好ましくは使用される。望ましいライナー材料は、共有押出形成またはバリア層を必要とすることなく、そしてライナーに配置される成分の純度の必要条件に悪影響を及ぼし得るいずれかの顔料、UV抑制剤または加工剤を含まずに加工される。望ましいライナー材料のリストには、バージン（添加剤を含まない）ポリエチレン、バージンポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリブチレンなどを含むフィルムが含まれる。そのようなライナー材料の好ましい厚さは、約5ミル（0.005インチ）～約30ミル（0.030インチ）、例えば20ミル（0.020インチ）の厚さの範囲内である。

【0066】

キットのための容器に関して、以下の特許および特許出願の開示は、それぞれが全体的に参照によって本明細書に組み込まれる：「APPARATUS AND METHOD FOR MINIMIZING THE GENERATION OF PARTICLES IN ULTRAPURE LIQUIDS」と題された米国特許第7, 188, 644号；「RETURNABLE AND REUSABLE, BAG-IN-DRUM FLUID STORAGE AND DISPENSING CONTAINER SYSTEM」と題された米国特許第6, 698, 619号；および2008年5月9日出願の「SYSTEMS AND METHODS FOR MATERIAL BLENDING AND DISTRIBUTION」と題されたPCT/US08/63276号。

【0067】

第4の態様において、本発明は、本明細書に記載される第1の態様の組成物または第2の態様の組成物を使用して、窒化チタン材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタン材料をエッチングする方法に関する。例えば、窒化チタン材料は、マイクロエレクトロニクスデバイス上に存在する金属導体および絶縁体材料に実質的損害を与えず／除去することなく除去され得る。したがって、好ましい実施形態において、本明細書に記載される第1の態様の組成物または第2の態様の組成物を使用して、金属導体および絶縁体材料と比較して、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料を選択的かつ実質的に除去する方法が記載される。もう1つの好ましい実施形態において、本明細書に記載される第1の態様の組成物を使用して、金属導体（例えば、銅）、タングステンおよび絶縁体材料と比較して、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料を選択的かつ実質的に除去する方法が記載される。

【0068】

エッチング適用において、組成物は、その上に窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料を有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面に、いずれかの適切な様式で、例えば、デバイスの表面上に組成物を噴霧することによって、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料を含むデバイスの浸漬（組成物の静的または動的体積で）によって、組成物がその上に吸収されるもう1つの材料、例えば、パッド、または繊維吸着剤アプリーケーター要素とデバイスを接触させることによって、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料を含むデバイスを循環組成物と接触させることによって、または組成物が、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料との除去接触にもたらされる他のいずれかの適切な手段、方法もしくは技術によって適用される。適用は、動的または静的クリーニングのために、バッチまたは

シングルウェハ装置においてであってもよい。有利には、本明細書に記載される組成物は、マイクロエレクトロニクスデバイス構造上に存在し得、そして組成物に曝露される、金属および絶縁材料（すなわち、低誘電率誘電体）などの他の材料と比較して、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料のためのそれらの選択性によって、高度に効率的かつ高度に選択的な様式で、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料の少なくとも一部の除去を達成する。

【0069】

窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイス構造から窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料を除去するための第1または第2の態様の組成物の使用において、組成物は、典型的に、約0.3分～約30分、好ましくは約0.5分～約3分の十分な時間で、約20℃～約100℃、好ましくは約45℃～約60℃の範囲の温度で、シングルウェハツールでデバイス構造と接触する。そのような接触時間および温度は実例であり、そして、デバイス構造から窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料少なくとも部分的に除去するために有効であるいずれかの他の適切な時間および温度条件が使用されてもよい。

10

【0070】

一実施形態において、組成物はデバイス構造への供給の間にインラインで加熱される。インラインで加熱することによって、浴自体よりも、組成物寿命は増加する。

【0071】

20

所望のエッチング作用の達成に続いて、組成物は、本明細書に記載される組成物の所与の最終用途で所望であり、かつ有効であり得る、例えば、すすぎ、洗浄または他の除去工程があらかじめ適用されたマイクロエレクトロニクスデバイスから容易に除去することができる。例えば、デバイスを、脱イオン水を含むリンス溶液ですすぎ、そして／または乾燥（例えば、スピン乾燥、N₂、水蒸気乾燥）させてもよい。

【0072】

第1または第2の態様の組成物は、好ましくは、金属導体および絶縁（すなわち低誘電率誘電体）材料と比較して、窒化チタン材料を選択的にエッチングする。一実施形態において、窒化チタンのエッチング速度は高く（少なくとも500 Å分⁻¹、好ましくは50℃で少なくとも約350 Å分⁻¹、そして60℃で少なくとも約500 Å分⁻¹である）、一方、金属のエッチング速度は低い（約0.01～約10 Å分⁻¹、好ましくは約0.1～約5 Å分⁻¹）。

30

【0073】

本発明の第5の態様は、本明細書に記載される方法によって製造される改善されたマイクロエレクトロニクスデバイス、およびそのようなマイクロエレクトロニクスのデバイスを含む製品に関する。

【0074】

第6の態様は、マイクロエレクトロニクスデバイスを含む物品の製造方法であって、窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料をその上に有するマイクロエレクトロニクスデバイスの表面から窒化チタンおよび／またはフォトレジストエッチング残渣材料をエッチングによって除去するために十分な時間、マイクロエレクトロニクスデバイスを組成物と接触させる工程と、前記マイクロエレクトロニクスデバイスを前記物品に組み込む工程とを含み、組成物が、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液および少なくとも1種の溶媒を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になり、組成物は過酸化水素を実質的に含まない方法に関する。あるいは組成物は、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の金属腐食抑制剤、少なくとも1種の酸化剤安定剤および少なくとも1種の溶媒を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になる。さらに別の選択肢で、組成物は、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のエッチング液、少なくとも1種の金属腐食抑制剤、少なくとも1種の酸化剤安定剤、少なくとも1種のカルボン酸塩、少なくとも1種の界面活性剤お

40

50

よび少なくとも1種の溶媒を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になる。組成物は窒化チタン材料をさらに含んでもよい、それからなってもよい、またはそれらから本質的になってもよい。

【0075】

本発明の第7の態様は、マイクロエレクトロニクスデバイス基板、上記基板上の窒化チタン層および本明細書に記載される組成物を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になる製造物品に関する。

【0076】

本発明の特徴および効果は、以下に記載する実例となる実施例によって、より完全に示される。

【実施例】

【0077】

実施例1

第2の態様による3種の組成物を、下記表1の通りに調製した。TiN（タイプ1）、TiN（タイプ2）、銅、酸化窒化ケイ素および超低誘電率誘電体のクーポンを、50℃および時間に対する厚さ損失の勾配に基づき決定されたそれぞれのエッチング速度で、各調合物中に浸漬した。表1から、金属（例えば銅）および誘電体材料と比較してTiNの選択性は、少なくとも約200：1～約500：1であることがわかった。加えて、カルボン酸塩を含む組成物Cのエッチング速度は、驚くべきことに、酸化剤の濃度が組成物AおよびBの40％未満であるとしても、カルボン酸塩を含まないものより高い。これは、銅などの金属導体への攻撃の最小化のため、有利である。

【0078】

【表8】

表1: 調合およびエッチング速度

調合	A/重量%	B/重量%	C/重量%
脱イオン水	72.48	72.10	73.5
過酸化水素	27.00	27.00	15.96
フッ素化アンモニウム	0.40		0.4
TMAH		0.80	
CDTA		0.001	0.001
スルファミルアミド	0.01		
5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール	0.10	0.10	0.1
酢酸アンモニウム			10
Novec 4300	0.01		0.01
TiNタイプ1エッチング速度($\text{\AA}/\text{分}^{-1}$)	240.8	263.5	294.8
TiNタイプ2エッチング速度($\text{\AA}/\text{分}^{-1}$)	153.6	175.4	210.2
4分のTiNタイプ2 損失($\text{\AA}$)	614.32	701.44	840.72
Cuエッチング速度($\text{\AA}/\text{分}^{-1}$)	0.66	0.98	0.81
SiONエッチング速度($\text{\AA}/\text{分}^{-1}$)	1.07	0.03	0.59
ULKエッチング速度($\text{\AA}/\text{分}^{-1}$)	0.96	0.96	1.10

【0079】

実施例2

第1の態様による7種の組成物（すなわち、実質的に過酸化水素を含まない）を、下記表2の通りに調製した。TiN（タイプ1）、銅、PETEOS誘電体およびタングステンのクーポンを、50℃または60℃で各調合物中に浸漬し、エッチング速度は所与の時間間隔における損失から推定された。表2から、CuおよびWならびに誘電体材料と比較してTiNの選択性は、多くの場合、 $>50:1$ 、いくつかの場合、 $>100:1$ であることがわかった。調合物Jに注目すると、実際の組成物は、0.1％のHFおよび0.1％のホウ酸を有し、これは数分で、0.11％の HBF_4 および0.023％のホウ酸（

記載される)に変換されることが予想されるが、存在する種は、最終的には平衡に、主に $\text{HBF}_3\text{OH} + \text{HBF}_4$ となってもよい。

【0080】

【表9】

表2: 調合およびエッチング速度

調合	D/重量% (60°C)	E/重量% (60°C)	F/重量% (60°C)	G/重量% (50°C)	H/重量% (50°C)	I/重量% (60°C)	J/重量% (60°C)
脱イオン水	99.46	99.46	99.465	99.06	99.09	99.089	98.767
V_5O_{13}	0.01	0.01		0.01	0.01		
ヨウ素酸アンモニウム			0.005				
過ヨウ素酸						0.01	
テトラフルオロホウ酸				0.8	0.8	0.8	0.11
ヘキサフルオロケイ酸	0.4	0.4	0.4				
ホウ酸							0.023
1,4-ベンゾキノン							1
5-フェニル-1-テトラゾール	0.03	0.03	0.03	0.03			
5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール					0.1		0.1
ミリスチルトリメチルアンモニウムブロミド			0.1				
ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド				0.1			
ベンザルコニウムクロリド	0.1					0.001	
ベンジルジメチルドデシルアンモニウムクロリド		0.1					
PolyFox PF-159						0.1	
TiNタイプ1エッチング速度 (0.8~1分の損失から) (Å分 ⁻¹)	146.8	97.4	139.0	111.5	106.0	183.2	93.5
Cuエッチング速度(Å分 ⁻¹) (30分の損失から)	6.1	2.9	1.0	1.9	2.2	10.4	0.9
Wエッチング速度(Å分 ⁻¹) (30分の損失から)	3.8	0.9	1.1	4.4	2.3	3.0	---
PETEOSエッチング速度 (Å分 ⁻¹)(30分の損失から)	1.4	1.5	1.6	2.5	---	1.1	0.4

【0081】

実施例3

3種の組成物を、表3に示すように調製した。

【0082】

【表10】

表3: ヨウ素捕捉剤を含む組成物

成分	K	L	M
脱イオン水	98.845	98.645	98.845
H_2SiF_6	0.8	0.8	0.8
ヨウ素酸アンモニウム	0.01	0.01	0.01
5-ベンジル-テトラゾール	0.04	0.04	0.04
ミリスチルトリメチルアンモニウムBr	0.005	0.005	0.005
TEOS	0.2	0.2	0.2
4-メチル-2-ペンタノン	0.1	-	-
2,4-トリメチル-3-ペンタノン	-	0.3	-
シクロヘキサノン	-	-	0.1

【0083】

500および750ウエハバスローディングを有する組成物を模倣するK、LおよびMの組成物は、ある種の体積の化学および500または750ウエハへの曝露を仮定して、

溶液に溶解されるCu（硫酸銅として）、TiN（スズ粉末として）およびW（タングステン酸アンモニウムとして）の質量を算出することによって調製された。Cu、TiN、WおよびPETEOSのクーポンは、クリーンなK、LおよびM、ならびに500ウエハロードK、LおよびM溶液、ならびに750ウエハロードK、LおよびM溶液に60℃で特定の時間量で浸漬した。例えば、TiNクーポンは30秒間浸漬し、そしてCu、WおよびPETEOSは、5、15および30分間試験した。結果を下記の表4に示す。

【0084】

【表11】

表4: 調合物K、LおよびMにおけるTiN、W、CuおよびPETEOSエッチング速度

調合物	TiNエッチング速度/A分 ⁻¹	TiN標準偏差	Wエッチング速度/A分 ⁻¹	Cuエッチング速度/A分 ⁻¹	PETEOSエッチング速度/A分 ⁻¹
K	91.3	8.9	<0.5	0.6	<0.5
K(500ウエハロード)	85.7	8.1	0.6	<0.5	<0.5
K(750ウエハロード)	64.5	7.5	0.8	0.6	<0.5
L	92.2	7.1	<0.5	0.6	<0.5
L(500ウエハロード)	81.3	7.6	<0.5	1.1	<0.5
L(750ウエハロード)	45.3	6.2	0.6	1.0	<0.5
M	98.1	6.5	0.6	0.5	<0.5
M(500ウエハロード)	85.4	7.1	1.0	0.7	<0.5
M(750ウエハロード)	44.4	1.7	1.0	0.5	<0.5

10

【0085】

試験された3つのヨウ素捕捉剤の全てが、バスローディング寿命を、エッチング速度試験に基づき、約500ウエハまで延長することができたことがわかる。750ウエハバスローディングにおいて、制限因子はTiNエッチング速度であり、試験された最も有効なヨウ素捕捉剤は、4-メチル-2-ペンタノンであった。

20

【0086】

実施例4

以下の置換基を有する10種の濃縮調合物を、本明細書に記載される第2の態様に従って調製した。それぞれ、0.01重量%のCDTAおよび1.000重量%の5-メチルBTA、ならびに以下の表5に記載されるエッチング液を含んだ。

【0087】

【表12】

表5: 調合物AA～JJのエッチング液

調合物	エッチング液	純粋エッチング液の重量%	水の重量%
AA	TMAH	8.000	90.990
BB	40% TEAH	12.93	86.06
CC	40 % TPAH	17.86	81.13
DD	40 % TPAH	35.71	63.28
EE	55 % TBAH	22.77	76.22
FF	KOH	4.93	94.06
GG	40 % TBPH	24.27	74.72
HH	20 % BTEAH	18.38	80.61
II	TMG	10.11	88.88
JJ	20 % DEDMAH	10.47	88.52

30

40

【0088】

濃縮した調合物は、30%の過酸化水素で9:1に希釈された（9部のH₂O₂対1部の濃縮物）。TiN、Cu、Co、TEOSおよびLTO（低温酸化物）のクーポンを、50℃でそれぞれ希釈された調合物に浸漬し、そしてそのエッチング速度を測定した。大部分のTiN（200Å）は、1分の方法時間の範囲内でクリーニングされた。結果は下記の表6にまとめた。

【0089】

【表 1 3】

表6: 調合物AA～JJのCu、TiN、LTO、TEOSおよびCoのエッチング速度

調合物	Cuエッチング 速度(Å/分)	TiNエッチング 速度(Å/分)	LTOエッチング 速度(Å/分)	TEOSエッチング 速度(Å/分)	Coエッチング 速度(Å/分)
AA	0.7	>500	<0.5	<0.5	<0.5
BB	0.419	371.8	0.6341	0.0216	-0.2612
CC	0.237	236.5	0.1852	0.0298	-0.18
DD	0.266	277.6	0.3692	0.1996	-0.203
EE	0.978	180.2	0.0474	-0.111	0.457
FF	0.669	418.5	-0.1559	0.38	0.69
GG	0.0157	362.2	0.0255	0.202	-0.806
HH	0.552	228.9	0.1394	-0.27	0.2849
II	1.184	279.7	0.2531	-0.032	0.0754
JJ	0.92	233.2	-0.0188	0.0485	-0.4176

【0090】

有利に、様々なエッチング液を含む調合物は、銅、コバルトまたは低誘電率誘電体材料を実質的に除去することなく、TiNを効果的に除去することがわかる。

【0091】

実施例 5

調合物を、下記の表に示すように第1の態様に従って調製し、それによって、量は、調合物の全重量に基づき、重量パーセントで提供される。調合物の残量は、脱イオン水であった。TiN、Cu、WおよびLTO（低温酸化物）のクーポンを、50℃でそれぞれ希釈された調合物に浸漬し、そしてそのエッチング速度を測定した。特に、TiNエッチング速度は、異なるスズバッチ、したがって、異なるフィルム特性のために比較できなかった。結果は下記の表7にまとめた。

【0092】

【表 1 4】

表7: 調合物KK～PPおよびエッチング速度

	調合物 KK	調合物 LL	調合物 MM	調合物 NN	調合物 OO	調合物 PP
H ₂ SiF ₆	0.8	0.8	0.8	0.4	0.4	0.4
NH ₄ IO ₃	0.01	0.01	0.01			
過ヨウ素酸				0.125	0.125	0.125
5-フェニルテトラゾール				0.003	0.003	0.003
5ベンジルテトラゾール	0.04	0.04	0.04			
ミリスチルトリメチル アンモニウムブロミド	0.005					
ヘキサデシルトリメチル アンモニウム p-トルエンスルホネート		0.005		0.005		
ヘキサデシルトリメチル アンモニウムヒドロキシド			0.005		0.005	
TEOS	0.2	0.2	0.2			0.005
Cuエッチング速度(Å/分)	1.17	0.18	0.22	7.25	0.23	10.85
Wエッチング速度(Å/分)	0.7	1.07	2.32	0.28	161.45	0.67
LTOエッチング速度(Å/分)	0.35	1.03	0.71	4.17	3.96	3.87
TiNエッチング速度(Å/分)	101.41	43.22	657.04	236.16	62.98	755.82

【0093】

これらの実験からの結論は、非ブロミド界面活性剤／腐食抑制剤は、ヨウ素酸アンモニ

ウム系において高度に有効であり、それによって、TiNはCu、WおよびLTO以上に選択的にエッチングされたということである。

【0094】

実施例 6

調合物を、下記の表で示すように第1の態様に従って調製し、それによって、量は、調合物の全重量に基づき、重量パーセントで提供される。調合物の残量は、脱イオン水であった。TiN、Cu、WおよびPETEOSのクーポンを、50℃でそれぞれ希釈された調合物に浸漬し、そしてそのエッチング速度を測定した。結果は下記の表8にまとめた。

【0095】

【表15】

10

表8: 調合物RR～VVおよびエッチング速度

	調合物 RR	調合物 SS	調合物 TT	調合物 UU	調合物 VV
フルオリド供給源	0.8重量% H ₂ SiF ₆	0.8 wt% H ₂ ZrF ₆	0.8 wt% H ₂ TiF ₆	0.8 wt% HPF ₆	1 wt% HF
TEOS	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
4-メチル-2-ペンタノン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ミリスチルトリメチル アンモニウムブロミド	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
メチルBTA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ヨウ素酸アンモニウム	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
DI水	98.49	98.49	98.49	98.49	98.29
Cuエッチング速度(Å/分)	0.7	0.6	1.0	0.6	0.5
Wエッチング速度(Å/分)	2.1	1.8	2.2	6.2	9.8
TiNエッチング速度(Å/分)	117.1	78.6	40.5	122.8	420.9
PETEOSエッチング速度(Å/分)	0.9	0.5	1.7	5.1	-

20

【0096】

これらの実験からの結論は、種々のフルオリド供給源がヨウ素酸アンモニウム系で有効であり、それによって、TiNはCu、WおよびLTO以上に選択的にエッチングされたということである。エッチング速度は、pHに強く影響を受けるようである。

30

【0097】

実施例 7

調合物を、下記の表で示すように第1の態様に従って調製し、それによって、量は、調合物の全重量に基づき、重量パーセントで提供される。調合物の残量は、脱イオン水であった。TiN、Cu、W、TEOSおよびLTO（低温酸化物）のクーポンを、50℃でそれぞれ調合物に浸漬し、そして表9に示すように、そのエッチング速度を測定した。

【0098】

40

【表 1 6】

表9: 調合物WW~ZZ-2およびエッチング速度

	調合物 WW	調合物 XX	調合物 YY	調合物 ZZ	調合物 ZZ-1	調合物 ZZ-2
フッ化物供給源	1.2重量% H ₂ SiF ₆	1.2重量% H ₂ SiF ₆	1.2重量% H ₂ SiF ₆	0.8重量% H ₂ SiF ₆	0.8重量% H ₂ SiF ₆	0.8重量% H ₂ SiF ₆
ヨウ素酸アンモニウム				0.01	0.01	0.01
過ヨウ素酸	0.003					
V6O13		0.01				
NH4VO3			0.01			
TEOS	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
ベンザルコニウムクロリド	0.004	0.004	0.004			0.005
ミリスチルトリメチル アンモニウムブロミド				0.005	0.005	
5メチルBTA				0.5	0.5	0.5
4-メチル-2-ペンタノン					0.1	0.1
DI水	98.49	98.49	98.49	98.49	98.39	98.39
Cuエッチング速度(Å/分)				0.5	1.7	1.3
Wエッチング速度(Å/分)	< 0.5	0.9	0.8	< 0.5	< 2.3	< 0.5
TiNエッチング速度(Å/分)	109.1	122.6	132.9	49.33	51.57	39.49
LTOエッチング速度(Å/分)	1.3	1.1	1.0	1.4	< 0.5	< 0.5
TEOSエッチング速度(Å/分)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5

【0099】

種々の酸化剤およびより高いフルオリド濃度によるこれらの実験からの結論は、より高いTiNエッチング速度、したがって、他の金属導体層および誘電体層に対するより高い選択性が達成されるということである。

【0100】

実施例 8

0.01重量%のヨウ素酸アンモニウム、0.8重量%のヘキサフルオロケイ酸、0.2重量%のTEOS、0.04重量%の5-ベンジルテトラゾール、表10に開示される腐食抑制剤および残量の水を含む、第1の態様の調合物を調製した。それぞれのpHは1~3の範囲にあった。エッチング速度測定は、商業的に入手可能なTiNおよびWクーポンを、それぞれの調合物に50℃で一定時間浸漬し、そしてTiNおよびW損失を分析することによって実行した。この結果も表10に示す。

【0101】

10

20

30

【表 1 7】

表10:

調合物	腐食抑制剤/重量%	Wエッチング 速度/Å分-1	TiNエッチング 速度/Å分-1	TiN/W 選択性
A1	0.005重量%ミリスチルトリメチルアンモニウムブロミド	0.70	46.63	66.9
A1	0.005重量%ミリスチルトリメチルアンモニウムブロミド	0.90	45.27	50.4
A1	0.005重量%ミリスチルトリメチルアンモニウムブロミド	0.60	33.67	55.9
A1	0.005重量%ミリスチルトリメチルアンモニウムブロミド	0.79	22.76	28.9
A2	0.005重量%ベンザルコニウムクロリド	0.84	39.67	47.0
A3	0.0025重量%ヘキサデシルトリメチルアンモニウム p-トルエンサルホネート	8.35	17.93	2.1

10

【0 1 0 2】

【表 18】

A4	0.01重量%ヘキサデシルトリメチルアンモニウム p-トルエンスルホネート	1.88	19.80	10.5
A5	0.025重量%ヘキサデシルトリメチルアンモニウム ヒドロキシド	5.53	19.76	3.6
A6	0.01重量%ヘキサデシルトリメチルアンモニウム ヒドロキシド	0.93	33.40	35.9
A7	0.0025重量%ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート	8.59	69.68	8.1
A8	0.01重量%ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート	22.17	27.15	1.2
A10	0.005重量%ベンザルコニウムクロリド	0.59	33.88	57.6
A11	0.0025重量%ベンジルドデシルジメチルアンモニウム クロリド	0.71	44.41	62.5
A12	0.01重量%ベンジルドデシルジメチルアンモニウム クロリド	0.75	31.37	41.6
A13	0.0025重量%ベンゼトニウムクロリド	0.55	24.87	44.8
A14	0.01重量%ベンゼトニウムクロリド	0.62	13.86	22.4
A15	0.0025重量%ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.45	51.79	114.2
A16	0.01重量%ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.80	45.72	56.9
A17	0.05重量%サッカリン	0.84	44.21	52.8
A18	0.125重量%サッカリン	0.76	50.68	66.7
A19	0.00025重量%l-メチル-3-n-オクチルイミダゾリウム テトラフルオロボレート	0.49	30.52	62.7
A20	0.001重量%l-メチル-3-n-オクチルイミダゾリウム テトラフルオロボレート	0.37	27.98	76.5
A21	0.00025重量%l-デシル-3-メチルイミダゾリウム テトラフルオロボレート	0.40	28.27	70.5
A22	0.001重量%l-デシル-3-メチルイミダゾリウム テトラフルオロボレート	0.40	30.79	77.4
A23	0.00025重量%l-デシル-3-メチルイミダゾリウム クロリド	0.40	26.32	66.5
A24	0.001重量%l-デシル-3-メチルイミダゾリウムクロリド	0.49	28.74	58.8
A25	0.00025重量%トリドデシルメチルアンモニウムブロミド	0.31	28.76	91.5
A26	0.001重量%トリドデシルメチルアンモニウムブロミド	0.26	30.15	115.4
A27	0.00025重量%ヘキサデシルトリメチルアンモニウム ブロミド	0.35	22.64	63.9
A28	0.001重量%ヘキサデシルトリメチルアンモニウム ブロミド	0.51	13.89	27.2
A29	0.00025重量%ジメチルジステアリルアンモニウム クロリド	0.30	19.86	66.7
A30	0.001重量%ジメチルジステアリルアンモニウム クロリド	0.51	23.77	46.4
A31	0.00025重量%ヘキサメトニウムクロリド	0.20	26.59	136.4
A32	0.001重量%ヘキサメトニウムクロリド	0.36	28.17	79.2
A33	0.00025重量%テトラヘプチルアンモニウムブロミド	0.65	21.32	32.9
A34	0.001重量%テトラヘプチルアンモニウムブロミド	0.53	23.34	44.2
A35	0.00025重量%テトラキスデシルアンモニウムブロミド	0.24	27.29	113.7
A36	0.001重量%テトラキスデシルアンモニウムブロミド	0.52	19.29	37.1

ある種のカチオン四級塩の含有が、タングステンと比較して、T i Nの除去の選択性に対する実質的な影響を有することがわかる。

【0104】

本発明が、本発明の特定の態様、特徴および実施形態に関して本明細書に記載されるが、本発明の有用性がそのように限定されず、むしろ、本明細書に開示に基づき、本発明の分野の当業者が連想するように、数多くの他の変形、修正および他の実施形態まで延長されて、それらを包含するということは認識される。同様に、以下に主張される本発明は、その精神および範囲内の全てのそのような変形、修正および他の実施形態を含むものとして概括的に解釈されるように意図される。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 61/675,640

(32)優先日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 チェン, リーミン

アメリカ合衆国, コネチカット州 06854, ノーウォーク, ノース ウォーター ストリート
77 シー405

(72)発明者 リッピー, スティーブン

アメリカ合衆国, コネチカット州 06804, ブルックフィールド, ディーン ロード 20

(72)発明者 ラジャラム, レカー

アメリカ合衆国, ニューヨーク州 10606, ホワイト プレインズ, バンクス ストリート
15, 114アイ

(72)発明者 トゥ, シェン-ハン

アメリカ合衆国, コネチカット州 06810, ダンプリー, コマース ドライブ 7

審査官 齊田 寛史

(56)参考文献 特表2009-512194 (JP, A)

特開2005-097715 (JP, A)

特表2009-527131 (JP, A)

特表2010-515246 (JP, A)

特表2004-509219 (JP, A)

特表2005-516384 (JP, A)

特公昭48-017916 (JP, B1)

特開昭56-033538 (JP, A)

特開2009-231354 (JP, A)

特開2006-059906 (JP, A)

特開平01-308690 (JP, A)

特表2009-516928 (JP, A)

特開2009-021516 (JP, A)

特開2009-019255 (JP, A)

特開2008-107494 (JP, A)

特開2005-333104 (JP, A)

米国特許出願公開第2010/0190347 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/308

H01L 21/304

H01L 21/3205

H01L 21/768

H01L 23/522

CAplus/REGISTRY (STN)