

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-84464

(P2014-84464A)

(43) 公開日 平成26年5月12日(2014.5.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 7/50 (2006.01)	C 1 1 D 7/50	4 H 0 0 3
C 1 1 D 7/32 (2006.01)	C 1 1 D 7/32	5 F 1 5 7
C 1 1 D 7/26 (2006.01)	C 1 1 D 7/26	
C 1 1 D 7/04 (2006.01)	C 1 1 D 7/04	
H 0 1 L 21/304 (2006.01)	H 0 1 L 21/304 6 4 7 A	
審査請求 有 請求項の数 37 O L 外国語出願 (全 44 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-219489 (P2013-219489)  
 (22) 出願日 平成25年10月22日 (2013.10.22)  
 (31) 優先権主張番号 61/717, 152  
 (32) 優先日 平成24年10月23日 (2012.10.23)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 61/817, 134  
 (32) 優先日 平成25年4月29日 (2013.4.29)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 14/010, 748  
 (32) 優先日 平成25年8月27日 (2013.8.27)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(71) 出願人 591035368  
 エア プロダクツ アンド ケミカルズ  
 インコーポレイテッド  
 AIR PRODUCTS AND CH  
 EMICALS INCORPORATE  
 D  
 アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ  
 ンタウン ハミルトン ブールヴァード  
 7201  
 7201 Hamilton Boule  
 vard, Allentown, Pe  
 nnsylvania 18195-15  
 01, USA

(74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クリーニング用組成物

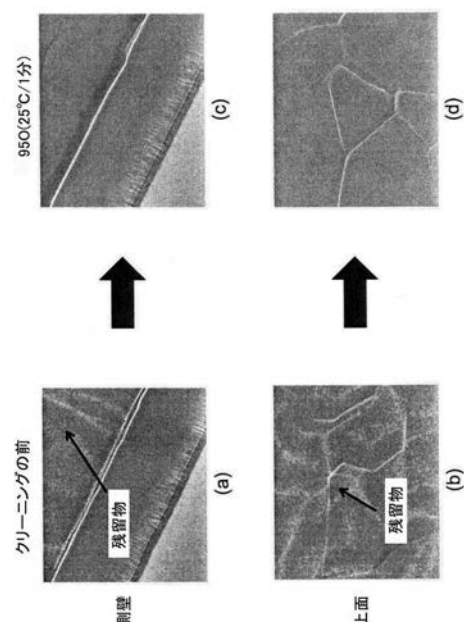
## (57) 【要約】

【課題】 パターニングされたマイクロエレクトロニクス・デバイスからエッチング後及び/又はアッシュ後の銅含有残留物を除去するための組成物及び方法を提供する。

【解決手段】 除去用組成物は、水と、水混和性有機溶媒と、アミン化合物と、有機酸と、フッ化物イオン供給源を含む。当該組成物は、露出した低k誘電材料と金属相互接続材料にダメージを与えることなく、マイクロエレクトロニクス・デバイスからエッチング後銅含有残留物を有効に除去する。

【選択図】 図 1

図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a) 約 15 重量% ~ 約 50 重量%の水と、  
b) 約 10 重量% ~ 約 65 重量%の水混和性有機溶媒と、  
c) 少なくとも 1 種類のアルカノールアミン及びアミノプロピルモルホリンからなる群より選択される約 1 重量% ~ 約 50 重量%のアミン化合物と、  
d) 約 1 重量% ~ 約 25 重量%の有機酸と、  
e) 約 0.01 重量% ~ 約 8 重量%のフッ化物イオン供給源と  
を含み、前記水混和性有機溶媒がエーテルではない、半導体基材から残留物を除去するのに有用な組成物。

10

## 【請求項 2】

ベンゾトリアゾール、アミノ-ベンゾトリアゾール、L-アスコルビン酸、没食子酸、バニリン、ジエチルヒドロキシルアミン、及びそれらの混合物からなる群より選択される約 0.1 重量% ~ 約 15 重量%の腐食防止剤をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

前記水混和性有機溶媒が、プロピレングリコール、グリセロール、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、及びそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 4】

前記水混和性有機溶媒がジメチルアセトアミドである、請求項 3 に記載の組成物。

20

## 【請求項 5】

前記水混和性有機溶媒がプロピレングリコールである、請求項 3 に記載の組成物。

## 【請求項 6】

前記水混和性有機溶媒がグリセロールである、請求項 3 に記載の組成物。

## 【請求項 7】

前記フッ化物イオン供給源が、フッ化アンモニウム及び第四級アンモニウム化合物からなる群より選択される、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 8】

前記フッ化物イオン供給源がフッ化アンモニウムである、請求項 7 に記載の組成物。

## 【請求項 9】

前記フッ化物イオン供給源が、フッ化テトラメチルアンモニウム及びフッ化テトラブチルアンモニウムからなる群より選択される第四級アンモニウム化合物である、請求項 7 に記載の組成物。

30

## 【請求項 10】

前記アミン化合物が、N-メチルエタノールアミン(NMEA)、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、トリエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、シクロヘキシルアミンジエタノール、及びそれらの混合物からなる群より選択されるアルカノールアミンである、請求項 1 に記載の組成物。

40

## 【請求項 11】

前記アルカノールアミンがモノエタノールアミンである、請求項 10 に記載の組成物。

## 【請求項 12】

前記アミン化合物がアミノプロピルモルホリンである、請求項 10 に記載の組成物。

## 【請求項 13】

前記アミン化合物がトリエタノールアミンである、請求項 10 に記載の組成物。

## 【請求項 14】

前記アミン化合物がトリエタノールアミンと 2-(2-アミノエトキシ)エタノールの

50

混合物である、請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 15】

a) 約 35 重量% ~ 約 50 重量%の水と、  
b) 約 10 重量% ~ 約 30 重量%の水混和性有機溶媒と、  
c) 少なくとも 1 種類のアルカノールアミン及びアミノプロピルモルホリンからなる群より選択される約 8 重量% ~ 約 50 重量%のアミン化合物と、  
d) 約 6 重量% ~ 約 10 重量%の有機酸と、  
e) 約 1 重量% ~ 約 8 重量%のフッ化物イオン供給源と  
を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 16】

ある誘電率を有する多孔質誘電材料を含む半導体基材を請求項 1 に記載のクリーニング用組成物と接触させるステップと、  
前記半導体基材から前記クリーニング用組成物を洗浄するステップと、  
前記半導体基材を乾燥させるステップと  
を含み、前記多孔質誘電材料の誘電率が 0.50 を超えて増加しない、半導体基材から残留物を除去する方法。

【請求項 17】

前記多孔質誘電材料の誘電率が 0.25 を超えて増加しない、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記クリーニング用組成物が、4 / 分以下の銅エッチング速度を提供する、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

a) 約 20 重量% ~ 約 84 重量%の水と、b) エーテルではない約 15 重量% ~ 約 40 重量%の水混和性有機溶媒と、c) 少なくとも 1 種類のアルカノールアミン及び少なくとも 1 種類のアミノプロピルモルホリンからなる群より選択される約 1 重量% ~ 約 5 重量%のアミン化合物とを含む、クリーニング用組成物に添加される補充用組成物。

【請求項 20】

約 4 重量% ~ 約 35 重量%のジエチルヒドロキシルアミンをさらに含み、前記水が前記補充用組成物の約 20 重量% ~ 約 80 重量%である、請求項 19 に記載の補充用組成物。

【請求項 21】

半導体基材を、a) 約 15 重量% ~ 約 50 重量%の水と、b) エーテルではない約 10 重量% ~ 約 65 重量%の水混和性有機溶媒と、c) 少なくとも 1 種類のアルカノールアミン及び少なくとも 1 種類のアミノプロピルモルホリンからなる群より選択される約 1 重量% ~ 約 20 重量%のアミン化合物と、d) 約 1 重量% ~ 約 25 重量%の少なくとも 1 種類の有機酸と、e) 約 0.01 重量% ~ 約 8 重量%のフッ化物イオン供給源とを含むクリーニング用組成物と接触させ、その結果として前記クリーニング用組成物の一部が失われる接触ステップと、

前記クリーニング用組成物に a) 約 20 重量% ~ 約 84 重量%の水と、b) エーテルではない約 15 重量% ~ 約 40 重量%の水混和性有機溶媒と、c) 少なくとも 1 種類のアルカノールアミン及び少なくとも 1 種類のアミノプロピルモルホリンからなる群より選択される約 1 重量% ~ 約 5 重量%のアミン化合物とを含む補充用組成物を添加するステップとを含む、半導体基材から望まない残留物を除去する方法。

【請求項 22】

前記半導体基材から前記クリーニング用組成物を洗浄する洗浄ステップと、前記半導体基材を乾燥させる乾燥ステップとをさらに含み、前記半導体基材がある誘電率を有する多孔質誘電材料を含み、前記接触ステップ、前記洗浄ステップ及び前記乾燥ステップの後に、前記多孔質誘電材料の誘電率が 0.50 を超えて増加しない、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記多孔質誘電材料の誘電率が 0.25 を超えて増加しない、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記クリーニング用組成物が約 1 重量%～約 15 重量%のジエチルヒドロキシルアミンをさらに含むことができ、前記補充用組成物が約 4 重量%～約 35 重量%のジエチルヒドロキシルアミンをさらに含むことができ、前記水が前記補充用組成物の約 20 重量%～約 80 重量%である、請求項 21 の方法。

【請求項 25】

a) 約 15 重量%～約 50 重量%の水と、  
b) エーテルではない約 10 重量%～約 65 重量%の水混和性有機溶媒と、  
c) 少なくとも 1 種類のアルカノールアミン及びアミノプロピルモルホリンからなる群より選択される約 1 重量%～約 50 重量%のアミン化合物と、  
d) 約 1 重量%～約 25 重量%の有機酸と、  
e) 約 0.01 重量%～約 8 重量%のフッ化物イオン供給源と、  
f) 任意選択で、ベンゾトリアゾール、アミノ-ベンゾトリアゾール、L-アスコルビン酸、没食子酸、バニリン、ジエチルヒドロキシルアミン、及びそれらの混合物からなる群より選択される約 0.1 重量%～約 15 重量%の腐食防止剤と  
から本質的になる、半導体基材から残留物を除去するのに有用な組成物。

10

【請求項 26】

前記水混和性有機溶媒が、プロピレングリコール、グリセロール、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、及びそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 25 に記載の組成物。

20

【請求項 27】

前記水混和性有機溶媒がジメチルアセトアミドである、請求項 26 に記載の組成物。

【請求項 28】

前記水混和性有機溶媒がプロピレングリコールである、請求項 26 に記載の組成物。

【請求項 29】

前記水混和性有機溶媒がグリセロールである、請求項 26 に記載の組成物。

【請求項 30】

前記フッ化物イオン供給源が、フッ化アンモニウム及び第四級アンモニウム化合物からなる群より選択される、請求項 25 に記載の組成物。

30

【請求項 31】

前記フッ化物イオン供給源がフッ化アンモニウムである、請求項 30 に記載の組成物。

【請求項 32】

前記フッ化物イオン供給源が、フッ化テトラメチルアンモニウム及びフッ化テトラブチルアンモニウムからなる群より選択される第四級アンモニウム化合物である、請求項 30 に記載の組成物。

【請求項 33】

前記アミン化合物が、N-メチルエタノールアミン(NMEA)、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、トリエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、シクロヘキシルアミンジエタノール、及びそれらの混合物からなる群より選択されるアルカノールアミンである、請求項 25 に記載の組成物。

40

【請求項 34】

前記アルカノールアミンがモノエタノールアミンである、請求項 33 に記載の組成物。

【請求項 35】

前記アミン化合物がアミノプロピルモルホリンである、請求項 33 に記載の組成物。

50

## 【請求項 36】

前記アミン化合物がトリエタノールアミンである、請求項 33 に記載の組成物。

## 【請求項 37】

前記アミン化合物がトリエタノールアミンと 2 - ( 2 - アミノエトキシ ) エタノールの混合物である、請求項 33 に記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

## [ 関連する出願の相互参照 ]

この非仮出願は、2012 年 10 月 23 日に提出された米国出願第 61 / 717152 号と、2013 年 4 月 29 日に提出された米国出願第 61 / 817134 号の恩恵を主張する。両方の仮出願は本出願と同じ名称である。米国出願第 61 / 717152 号と第 61 / 817134 号は、その全体が参考としてこの明細書に組み込まれている。

10

## 【0002】

本発明は、さまざまな用途（例えば半導体基材上の望ましくないレジスト・フィルム、エッチング後残留物、アッシング後残留物の除去）で利用できるクリーニング用組成物に関する。本発明は、特に、基材（マイクロエレクトロニクス・デバイスが好ましい）の表面から残留物（銅を含有するエッチング後及び／又はアッシング後残留物が好ましい）を除去するのに役立つクリーニング用組成物と、その組成物を用いてそれら残留物を除去する方法に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0003】

本発明の背景を、集積回路の製造に係るクリーニングの用途での使用との関連で記載する。しかしあとで説明するように、本発明にはより広い用途があることを理解すべきである。

## 【0004】

集積回路の製造では、処理中の集積回路用ウエハの表面に位置するシリコン、ガリウムヒ素、ガラスの表面や、他の基材の表面に堆積又は成長させた薄膜に開口部その他の形状をエッチングせねばならないことがある。そのようなフィルムをエッチングするための現在の方法では、フィルムを化学的エッチング剤に曝露してフィルムの一部を除去する必要がある。フィルムのその部分を除去するのに用いる具体的なエッチング剤を何にするかは、そのフィルムの性質に依存する。例えば酸化物フィルムの場合には、エッチング剤としてフッ化水素酸が可能である。ポリシリコン・フィルムの場合には、それは一般に、フッ化水素酸か、硝酸と酢酸の混合物になる。

30

## 【0005】

フィルムの望む部分だけを確実に除去するには、フォトリソグラフィ法を利用して、コンピュータで描いたフォト・マスクのパターンをフィルムの表面に移す。マスクは、フィルムのうちで選択的に除去すべき領域を特定するのに役立つ。このパターンは、フォトレジスト材料を用いて形成される。フォトレジスト材料は、処理中の集積回路用ウエハの表面で薄膜となって広がる光感受性材料であり、フォト・マスクを通じて照射される高強度の照射光に曝露される。組成に応じて露出されたフォトレジスト材料又は露出されなかったフォトレジスト材料は、一般に現像液を用いて溶かすことにより、あるパターンが残る。そのパターンにより、選択した領域をエッチングする一方で、他の領域でのエッチングを阻止することが可能になる。例えばボジ型のレジストは、エッチングの際にビア、トレンチ、接触穴などになるパターンを基材上に区画するマスキング材料として広く用いられてきた。

40

## 【0006】

乾式エッチング法（例えばプラズマ・エッチング、反応性イオン・エッチング、イオン・ミリング）を利用して基材のフォトレジストで保護されていない領域を攻撃し、ビア、トレンチ、接触穴などを形成することがますます増えている。プラズマ・エッチング法の

50

結果として、フォトリソ、エッチング・ガス、エッチングされた材料の副産物が、基板上のエッチングされた開口部の周囲又は側壁に残留物として堆積する。

【0007】

このような乾式エッチング法では、一般に、レジスト・マスクを除去することも極めて難しい。例えば複雑な半導体デバイス（例えば、相互接続配線を形成する多数の層を有する先端DRAMや論理デバイス）では、反応性イオン・エッチング（RIE）を利用して層間誘電体にビアを設け、1つのレベルのシリコン又はケイ化物又は金属配線を次のレベルの配線と接触させている。これらのビアは、一般に、Al、AlCu、Cu、Ti、TiN、Ta、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、シリコン、ケイ化物（例えばケイ化タンゲステン、ケイ化チタン、ケイ化コバルト）を露出させる。例えばRIE法では、関係する基材の表面に複雑な混合物を含む残留物が残る。その混合物には、例えば、再スパッタされた酸化物材料、エッチング・ガスに由来するポリマー材料、ビアを区画するのに用いたレジストからの有機材料が含まれる可能性がある。

10

【0008】

それに加え、エッチング工程の終了後、フォトリソとエッチング残留物をウエハの保護された領域から除去し、最終仕上げ操作をできるようにせねばならない。それは、プラズマ“アッシング（灰化）”工程において適切なプラズマ・アッシング・ガスを用いて実行できる。それは、一般に高温（例えば200℃超）で起こる。アッシングによって有機残留物の大半は揮発性物質に変換されるが、基材上には無機残留物が優勢に残される。そのような残留物は、一般に、基材の表面だけでなく、存在している可能性のあるビアの内壁にも残る。その結果、灰処理された基材は、接着性の強い残留物を基材から除去するため、一般に“液体剥離用組成物”と呼ばれるクリーニング用組成物で処理されることがしばしばある。金属回路に悪影響（例えば腐食させること、溶解させること、鈍くすること）を及ぼすことなくこの残留物を除去するための適切なクリーニング用組成物を見出すことが難しいこともわかっている。残留物の完全な除去又は残留物の中性化ができないと、回路配線の断線や、電気的抵抗の望ましくない増大が起こる可能性がある。

20

【0009】

エッチング後残留物のクリーニングは、現在でも、低k誘電材料が成功するための極めて重要な処理工程である。低k材料の誘電率は2.4未満であるため、化学的及び物理的な感受性が増大する（例えば化学的強度が低下するなど）。そのためより短い処理時間及び/又はより攻撃性の少ない化学物質が必要とされる。残念なことに、処理時間がより短いというのは、一般に攻撃性がより強い化学物質を意味するため、低k誘電材料と他の積層材料（例えば銅、エッチング停止材料など）に対して有害な効果が及ぶ可能性がある。したがって、選択性が非常に高い改良されたクリーニング用化学物質が望まれている。

30

【0010】

従来の剥離用組成物として、例えば、米国特許第7,399,356号（Aoyama）、米国特許第6,755,989号（Wojtczak）、米国特許第7,250,391号（Kanno）、米国特許第7,723,280号（Brainard）、米国特許出願公開第2006/0016785号（Egbe）、米国特許出願公開第2006/0178282号（Suyama）、米国特許出願公開第2006/0237392号（Auger）、米国特許出願公開第2006/0270573号（Ikemoto）、米国特許出願公開第2007/0078073号（Auger）、米国特許出願公開第2009/0301996号（Visintin）が挙げられる。しかしエッチング残留物を除去するためのこのような従来の剥離用組成物には大きな欠点がある。例えば、その使用により、ビア穴の底部に露出した銅ワイヤが腐食する傾向がある。さらに、多孔質層間低k誘電材料が関係する場所では、従来の剥離用組成物が多孔質層間誘電材料をエッチングする場合や、従来の剥離用組成物が、穴の中に吸着されて誘電材料の誘電率kを増大させる成分を含んでいる場合がある。すると最終的なデバイスの性能にとって潜在的にマイナスの効果がある可能性がある。

40

【0011】

50

米国特許第 7, 723, 280 号では、溶媒混合物がエーテルを含んでいる。しかしエーテル溶媒は、低 k 層にダメージを与える可能性がある。エーテル溶媒は、特に多孔質低 k 誘電層に侵入してその層の誘電率を増大させる可能性がある。したがってエーテル溶媒は、多孔質低 k 層を汚染させ、その絶縁能力に悪影響を与える可能性がある。それに加え、エーテル溶媒は、銅のエッチング速度に悪影響を与えてその速度を増大させる可能性がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

したがって、配線形成工程のクリーニング操作を目的として、多孔質層間誘電層を含む基材を効果的にクリーンにするだけでなく、金属（例えば Cu、Al）又は多孔質低 k 誘電層を顕著にはエッチングせず、多孔質低 k 層の誘電率に大きなマイナスの影響も与えないクリーニング用組成物が従来から必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、半導体基材から残留物を除去するのに有用な組成物を提供することによってこの要求を満たす。この組成物は、a) 約 15 重量% ~ 約 50 重量%の水と；b) 約 10 重量% ~ 約 65 重量%の水混和性有機溶媒と；c) 少なくとも 1 種類のアルカノールアミンとアミノプロピルモルホリンからなる群より選択される約 1 重量% ~ 約 50 重量%のアミン化合物と；d) 約 1 重量% ~ 約 25 重量%の有機酸と；e) 約 0.01 重量% ~ 約 8 重量%のフッ化物イオン供給源を含んでいて、水混和性有機溶媒はエーテルではない。

【0014】

別の特徴では、本発明により、半導体基材から残留物を除去する方法が提供される。この方法は、ある誘電率を持つ多孔質誘電材料を含む半導体基材を請求項 1 のクリーニング用組成物と接触させるステップと；半導体基材からクリーニング用組成物を洗浄するステップと；半導体基材を乾燥させるステップを含んでいて、多孔質誘電材料の誘電率は 0.50 を超えて上昇しない。

【0015】

さらに別の特徴では、本発明により、クリーニング用組成物に添加する補充用組成物が提供される。この補充用組成物は、a) 約 20 重量% ~ 約 84 重量%の水と；b) エーテルではない約 15 重量% ~ 約 40 重量%の水混和性有機溶媒と；c) 少なくとも 1 種類のアルカノールアミンと少なくとも 1 種類のアミノプロピルモルホリンからなる群より選択される約 1 重量% ~ 約 5 重量%のアミン化合物を含んでいる。

【0016】

さらに別の特徴では、本発明により、半導体基材から望まない残留物を除去する方法が提供される。この方法は、半導体基材を、a) 約 15 重量% ~ 約 50 重量%の水と；b) エーテルではない約 10 重量% ~ 約 65 重量%の水混和性有機溶媒と；c) 少なくとも 1 種類のアルカノールアミンと少なくとも 1 種類のアミノプロピルモルホリンからなる群より選択される約 1 重量% ~ 約 20 重量%のアミン化合物と；d) 約 1 重量% ~ 約 25 重量%の少なくとも 1 種類の有機酸と；e) 約 0.01 重量% ~ 約 8 重量%のフッ化物イオン供給源を含むクリーニング用組成物と接触させ、その結果としてこのクリーニング用組成物の一部が失われるステップと；このクリーニング用組成物に、a) 約 20 重量% ~ 約 84 重量%の水と；b) エーテルではない約 15 重量% ~ 約 40 重量%の水混和性有機溶媒と；c) 少なくとも 1 種類のアルカノールアミンと少なくとも 1 種類のアミノプロピルモルホリンからなる群より選択される約 1 重量% ~ 約 5 重量%のアミン化合物を含む補充用組成物を添加するステップを含んでいる。

【0017】

さらに別の特徴では、本発明により、半導体基材から残留物を除去するのに有用な組成物が提供される。この組成物は、a) 約 15 重量% ~ 約 50 重量%の水と；b) プロピレングリコール、グリコール、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフルフリルアルコール

10

20

30

40

50

、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、及びそれらの混合物からなる群より選択される約 10 重量%～約 65 重量%の水混和性有機溶媒と；c) 少なくとも 1 種類のアルカノールアミンとアミノプロピルモルホリンからなる群より選択される約 1 重量%～約 50 重量%のアミン化合物と；d) 約 1 重量%～約 25 重量%の有機酸と；e) 約 0.01 重量%～約 8 重量%のフッ化物イオン供給源と；f) 場合によっては、ベンゾトリアゾール、アミノ-ベンゾトリアゾール、L-アスコルビン酸、没食子酸、バニリン、ジエチルヒドロキシルアミン、及びそれらの混合物からなる群より選択される約 0.1 重量%～約 15 重量%の Cu 腐食防止剤から本質的になる。

#### 【0018】

さらに別の特徴では、本発明により、半導体基材から残留物を除去するのに有用な組成物が提供される。この組成物は、a) 約 15 重量%～約 50 重量%の水と；b) エーテルではない約 10 重量%～約 65 重量%の水混和性有機溶媒と；c) 少なくとも 1 種類のアルカノールアミンとアミノプロピルモルホリンからなる群より選択される約 1 重量%～約 50 重量%のアミン化合物と；d) 約 1 重量%～約 25 重量%の有機酸と；e) 約 0.01 重量%～約 8 重量%のフッ化物イオン供給源と；f) 場合によっては、ベンゾトリアゾール、アミノ-ベンゾトリアゾール、L-アスコルビン酸、没食子酸、バニリン、ジエチルヒドロキシルアミン、及びそれらの混合物からなる群より選択される約 0.1 重量%～約 15 重量%の Cu 腐食防止剤から本質的になる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0019】

【図 1】(a) 側壁の図、(b) クリーニングする前の表面に存在する残留物を含む上面の図、(c) 側壁の図、(d) 実施例に記載したクリーニング用組成物 950 を用いてクリーニングした後の上面の図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0020】

本発明により、基材（例えば半導体基材）から残留物を効果的に除去する量の諸成分が存在する組成物が提供される。半導体基材が関係する用途では、そのような残留物として、例えばフォトレジスト残留物、アッシング残留物、エッチング残留物（例えば反応性イオン・エッチングによって生じる残留物）が挙げられる。さらに、半導体基材は、金属、及び/又はシリコン、及び/又はケイ化物、及び/又は層間誘電材料（例えば堆積されたシリコン酸化物）も含んでいて、それらもクリーニング用組成物と接触することになる。典型的な金属として、銅、銅合金、チタン、窒化チタン、タンタル、窒化タンタル、アルミニウム、アルミニウム合金が挙げられる。本発明のクリーニング用組成物は、金属及び/又は誘電材料のエッチング速度が小さいため、そのような材料との適合性がある。特に、銅のエッチング速度が 4 /分以下、又は 3 /分以下、又は 2 /分以下の組成物が好ましかろう。

#### 【0021】

##### [ 水 ]

本発明のクリーニング用組成物は水を含んでいる。本発明では、水はさまざまなやり方で機能し、例えば、組成物の 1 種類以上の固体成分を溶かしたり、諸成分の担体として機能したり、残留物の除去の助剤として機能したり、この組成物の粘度調節剤として機能したり、希釈剤として機能したりする。クリーニング用組成物で使用する水は脱イオン（DI）水であることが好ましい。

#### 【0022】

たいていの用途では、水は例えば約 15～約 50 重量%含まれると考えられる。本発明の別の実施態様では、水を約 35～約 50 重量%含むことができよう。本発明の別の好ましい実施態様では、水を約 20～約 40 重量%含むことができよう。本発明のさらに別の好ましい実施態様では、水を約 30～約 35 重量%含むことができよう。本発明のさらに別の好ましい実施態様では、水を約 32～約 35 重量%の量で含むこと、又は他の成分を望ましい重量%にするのに有効な量で含むことができよう。



## 【 0 0 2 3 】

## [ 水混和性有機溶媒 ]

本発明のクリーニング用組成物は、水混和性有機溶媒を１種類以上含んでいるが、その有機溶媒はエーテルではない。本発明のいくつかの実施態様では、一般に、基材上の金属線が、水混和性有機溶媒を使用するかどうかを決めている。例えば基材上にアルミニウム線が存在している場合、水とフッ化物イオンの組み合わせは、一般にアルミニウムをエッチングする傾向がある。そのような実施態様では、水混和性有機溶媒を使用すると、アルミニウムのエッチングをなくせないにしても顕著に減少させることができる。

## 【 0 0 2 4 】

使用可能な水混和性有機溶媒の例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、ヘキシレングリコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフルフリルアルコール、グリセロール、アルコール、スルホキシドのいずれか、又はこれらの混合物である。

## 【 0 0 2 5 】

好ましい水混和性有機溶媒として、プロピレングリコール、グリセロール、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコールと、これらの混合物が挙げられる。ジメチルアセトアミド、プロピレングリコール、グリセロール、又はこれらの組み合わせが最も好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

たいていの用途では、水混和性有機溶媒の量は、組成物の約１０～６５重量％、又は組成物の約２０～６５重量％であると考えられる。いくつかの実施態様では、溶媒は、組成物の約３５～約５５重量％含まれ、特に具体的には、水混和性有機溶媒は、組成物の約４５～約５５重量％、又は約４８～約５２重量％含まれる。別の好ましい実施態様では、溶媒は、組成物の約１０～約４０重量％含まれ、好ましくは約１０～約３５重量％、最も好ましくは約１０～約３０重量％含まれる。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の組成物では、水混和性有機溶媒は、主に有機残留物を溶かす機能を有する。

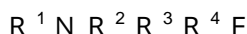
## 【 0 0 2 8 】

本発明の組成物の水混和性溶媒成分は、エーテル溶媒を含まない。言い換えるならば、エーテルは、本発明の組成物の水混和性溶媒成分として使用されない。理論に縛られることを望まないため、エーテル溶媒は、低ｋ層にダメージを与える可能性があると考えられる。特に、エーテル溶媒は多孔質低ｋ誘電層に侵入できて低ｋ層からの除去は難しいため、誘電率を増大させると考えられる。したがってエーテル溶媒は多孔質低ｋ層を汚染させ、その絶縁能力に悪影響を与える可能性がある。それに加え、エーテル溶媒は銅のエッチング速度に悪影響を与え、その速度を増大させる可能性がある。したがって本発明の組成物は、使用時に低ｋ誘電層の誘電率を０．５０を超えて増大させないことが好ましく、Cuのエッチング速度は４／分を超えないことが好ましい。

## 【 0 0 2 9 】

## [ フッ化物イオン ]

本発明のクリーニング用組成物は、１種類以上のフッ化物イオン供給源も含んでいる。フッ化物イオンは、主に、基材から無機残留物を除去しやすく機能を有する。本発明でフッ化物イオン供給源として好ましい化合物は、フッ化アンモニウムとフッ化第四級アンモニウム（例えばフッ化テトラメチルアンモニウムやフッ化テトラブチルアンモニウム）である。脂肪族第一級、第二級、第三級アミンのフッ化物を使用できる。そのようなアミンの例は、化学式：



を持つものである。ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、個別に、H又は( $C_1 \sim C_4$ )アルキル基を表わす。典型的には、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 基に含まれる炭素原子の合計数は１２個以下である。

## 【 0 0 3 0 】

フッ化物イオン供給源を選択するにあたり、その供給源が、クリーンにする表面に悪影響を与える可能性のあるイオンを放出するかどうかを考慮する必要がある。例えば半導体素子のクリーニングでは、クリーニング用組成物の中にナトリウム・イオン又はカルシウム・イオンが存在していると、その素子の表面に悪影響がある可能性がある。好ましい実施態様では、フッ化物イオン供給源は、フッ化アンモニウムである。

#### 【0031】

クリーニング用組成物でフッ化物イオン供給源として使用される化合物の量は、たいいてい用途では、約0.01～約8重量%、又は約0.01～約7重量%、又はそれと同等な化学量論的量の40%フッ化アンモニウム溶液であると考えられる。化合物は、約40%フッ化アンモニウム溶液を約0.02～約8重量%含むことが好ましく、約0.02～約6重量%含むことがより好ましく、約1～約8重量%含むことがさらに好ましく、約0.025～約5重量%含むことが最も好ましい。いくつかの実施態様では、組成物は、約0.01～約8重量%、又は約0.01～約7重量%のフッ化物イオン供給源を含むことになり、それを40%フッ化アンモニウム溶液で提供することができる。化合物は、フッ化物イオン供給源を約0.02～約6重量%含むことが好ましく、約0.025～約5重量%、又は約0.04～約2.5重量%含むことが最も好ましい、すなわち40%フッ化アンモニウム溶液を約0.05～約15重量%含むことが好ましく、約0.0625～約12.5重量%、又は約0.1～約6.25重量%含むことが最も好ましい。しかし使用するフッ化物イオンの量は、一般に、クリーンにする具体的な基材に依存することを理解すべきである。例えばいくつかのクリーニングの用途では、フッ化物イオンの量は、フッ化物エッチングに対する抵抗が大きい誘電材料を含む基材をクリーニングするときには比較的多くすることができる。逆に、別の用途において、フッ化物エッチングに対する抵抗が小さい誘電材料を含む基材をクリーニングするときには、フッ化物イオンの量は比較的少なくせねばならない。

#### 【0032】

##### [pH/緩衝剤]

本発明のクリーニング用組成物は、この組成物のpHを典型的には約7～約10、又は約7～約9の範囲内に制御するため、緩衝剤を含むことが好ましい。好ましいpHの範囲は、約8～約9、又は約8.1～約10の範囲である。緩衝剤の使用が有利である、それどころか極めて重要であるさまざまな用途が存在している。なぜなら用途によってはpHがドリフトを示すため、そのことによってクリーニングと基材のエッチングにおいて顕著で望ましくない変動が生じる可能性があるからである。

#### 【0033】

本発明で使用する緩衝剤は、典型的には、弱酸を含むとともに、その弱酸の共役塩基を含有する可溶性の塩を含んでいる。例えば緩衝剤は、弱い有機の一酸とその共役塩基（例えば酢酸と酢酸アンモニウム）を含むことができる。別の実施態様では、緩衝剤は、有機又は無機の塩基を有機の二酸と組み合わせることで含むことができる。適切な塩基の例として、水酸化アンモニウム、アミン、水酸化第四級アンモニウムが挙げられる。半導体の用途では、塩基は金属イオン（例えばナトリウムやカリウム）を含まないことが好ましい。なぜなら金属イオンは、基材を汚染させる傾向があるからである。好ましい塩基は、この明細書に記載したアミン化合物であり、好ましい酸は、この明細書に記載した有機酸である。アミン化合物と有機酸化合物は、緩衝剤を形成するのに十分な量が存在しているとき（すなわち塩基に対する酸のモル比が1:1～1:10であるとき）、合わさって緩衝剤として機能する。

#### 【0034】

##### [アミン化合物]

本発明のクリーニング用組成物は、アミン化合物を含んでいる。アミン化合物として、(1)少なくとも1種類のアルカノールアミン；(2)少なくとも1種類のアミノプロピルモルホリン；(3)少なくとも1種類のアルカノールアミンと少なくとも1種類のアミノプロピルモルホリンの両方、が可能である。

## 【 0 0 3 5 】

本発明の好ましいいくつかの実施態様では、アミン化合物は、少なくとも 1 種類のアルカノールアミンである。好ましいアルカノールアミンとして、炭素原子を 1 ~ 5 個有する第一級、第二級、第三級の低級アルカノールアミンが挙げられる。そのようなアルカノールアミンの例として、N - メチルエタノールアミン ( N M E A )、モノエタノールアミン ( M E A )、ジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2 - ( 2 - アミノエチルアミノ ) エタノール、2 - ( 2 - アミノエトキシ ) エタノール、トリエタノールアミン、N - エチルエタノールアミン、N , N - ジメチルエタノールアミン、N , N - ジエチルエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、シクロヘキシルアミンジエタノールと、これらの混合物が挙げられる。

10

## 【 0 0 3 6 】

好ましい実施態様では、アミン化合物は、トリエタノールアミン ( T E A )、ジエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、モノエタノールアミン、アミノ ( エトキシ ) エタノール ( A E E )、N - メチルエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、シクロヘキシルアミンジエタノール、及びそれらの混合物からなる群より選択されるアルカノールアミンである。

## 【 0 0 3 7 】

本発明の別の好ましい実施態様では、アミン化合物はアミノプロピルモルホリンである。そのような実施態様では、アルカノールアミンは一般に必要ではない。

20

## 【 0 0 3 8 】

組成物中のアミン化合物の量は、たいていの用途では、組成物の約 1 ~ 約 5 0 重量 %、特定するならば組成物の約 8 ~ 約 5 0 重量 %、さらに特定するならば組成物の約 2 0 ~ 約 5 0 重量 % であると考えられる。いくつかの実施態様では、アミン化合物は、組成物の約 2 ~ 約 1 5 重量 %、さらに特定するならば約 3 ~ 約 1 2 重量 %、又は約 3 ~ 約 7 重量 % である。

## 【 0 0 3 9 】

酸と反応しないどのアミン化合物も、クリーニング操作中、緩衝剤の塩基成分として機能することに加え、有機残留物及びキレート金属と反応する機能も持つことができる。

## 【 0 0 4 0 】

30

## [ 有機酸 ]

本発明のクリーニング用組成物は、1 種類以上の有機酸も含んでいて、p H 調節剤として機能するとともに、いくつかの実施態様では緩衝成分として機能する。

## 【 0 0 4 1 】

有機酸の例として、脂肪族 / 芳香族カルボン酸、アミノカルボン酸、スルホン酸、アミノスルホン酸が可能である。カルボン酸の例として、酢酸、プロピオン酸、ブチル酸、ペンタン酸、3 - メチルブタン酸、ヘキサ酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ドデカン二酸、2 - メチルヘプタン酸、2 - ヘキシルデカン酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、イタコン酸、グルタル酸、アジピン酸、リンゴ酸、酒石酸、アクリル酸、メタクリル酸、クエン酸、乳酸、グリコール酸、アスコルビン酸、アントラニル酸、没食子酸、安息香酸、イソフタル酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、サリチル酸、2 , 4 - ジヒドロキシ安息香酸などが挙げられるが、これらに限定されない。アミノカルボン酸の例として、グリシン、ジヒドロキシエチルグリシン、アラニン、バリン、ロイシン、アスパラギン、グルタミン、アスパラギン酸、グルタル酸、リシン、アルギニン、イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、1 , 2 - シクロヘキサジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸などが挙げられるが、これらに限定されない。スルホン酸 / アミノスルホン酸の例として、ベンジルスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、2 - ( N - モルホリノ ) エタンスルホン酸、N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) ピペラジン - N ' - ( エタンスルホン酸 )、3 -

40

50

[ N , N - ビス ( 2 - ヒドロキシエチル ) アミノ ] - 2 - ヒドロキシプロパンスルホン酸、4 - ( N - モルホリノ ) ブタンスルホン酸、N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) ピペラジン - N ' - ( 2 - ヒドロキシプロパンスルホン酸 )、N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) ピペラジン - N ' - ( 3 - プロパンスルホン酸 )、2 - ( N - シクロヘキシルアミノ ) エタンスルホン酸と、これらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 2 】

好ましい実施態様では、有機酸は、シュウ酸、マロン酸、クエン酸、酢酸、イミノ二酢酸、乳酸、パラ - トルエンスルホン酸、没食子酸、アスコルビン酸、及びそれらの混合物からなる群より選択される。

【 0 0 4 3 】

組成物中の有機酸の量は、たいていの用途では、組成物の約 1 重量 % ~ 約 2 5 重量 %、又は約 1 重量 % ~ 約 1 5 重量 % であると考えられる。有機酸は、組成物の約 2 重量 % ~ 約 1 2 重量 %、好ましくは約 6 重量 % ~ 約 1 0 重量 %、より好ましくは約 3 重量 % ~ 約 1 0 重量 %、又は約 2 重量 % ~ 約 5 重量 % 含まれることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

[ 腐食防止剤 ]

本発明の組成物は、場合によっては、少なくとも 1 種類の腐食防止剤を含んでいる。腐食防止剤は、クリーンにする基材の表面と反応して表面を保護し、クリーニング中の過剰なエッチングを阻止する。基材として、金属 ( 特に銅 ) 又は非金属が可能である。特に、特定のどの理論にも縛られないと、腐食防止剤は、銅の表面に不溶性キレート化合物の被覆を形成して除去すべきフォトレジスト残留物成分と金属の間の接触を抑制することにより、腐食を阻止すると考えられる。

【 0 0 4 5 】

同様の用途で公知のあらゆる腐食防止剤 ( 例えば米国特許第 5 , 4 1 7 , 8 7 7 号 ( 参考としてこの明細書に組み込まれている ) に開示されているもの ) を使用できる。組成物を用いて金属基材をクリーンにするときには腐食防止剤の使用が特に好ましい。腐食防止剤の例として、芳香族ヒドロキシル化合物、アセチレンアルコール、カルボキシル基含有有機化合物とその無水物、トリアゾール化合物が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

芳香族ヒドロキシル化合物の例として、フェノール、クレゾール、キシレノール、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、1 , 2 , 4 - ベンゼントリオール、サリチルアルコール、p - ヒドロキシベンジルアルコール、o - ヒドロキシベンジルアルコール、p - ヒドロキシベンジルアルコール、p - アミノフェノール、m - アミノフェノール、ジアミノフェノール、アミノレゾルシノール、p - ヒドロキシ安息香酸、o - ヒドロキシ安息香酸、2 , 4 - ジヒドロキシ安息香酸、2 , 5 - ジヒドロキシ安息香酸、3 , 4 - ジヒドロキシ安息香酸、3 , 5 - ジヒドロキシ安息香酸が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

アセチレンアルコールの例として、2 - ブチン - 1 , 4 - ジオール、3 , 5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - 3 - オール、2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - オール、3 - メチル - 1 - ペンチン - 3 - オール、3 , 6 - ジメチル - 4 - オクチン - 3 , 6 - ジオール、2 , 4 - 7 , 9 - テトラメチル - 5 - デシン - 4 , 7 - ジオール、2 , 5 - ジメチル - 3 - ヘキシン - 2 , 5 - ジオールが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

カルボキシル基含有有機化合物とその無水物の例として、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブチル酸、イソブチル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、安息香酸、フタル酸、1 , 2 , 3 - ベンゼントリカルボン酸、グリコール酸、乳酸、マレイン酸、無水酢酸、サリチル酸が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

トリアゾール化合物の例として、ベンゾトリアゾール、o - トリルトリアゾール、m - トリルトリアゾール、p - トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1 - ヒ

10

20

30

40

50

ドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾールが挙げられる。

【0050】

一実施態様では、腐食防止剤として、ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、アミノ-ベンゾトリアゾール、D-フルクトース、カテコール、t-ブチルカテコール、L-アスコルビン酸、没食子酸、バニリン、サリチル酸、ジエチルヒドロキシルアミン、ポリ(エチレンジアミン)のうちの1種類以上が挙げられる。

【0051】

好ましい銅腐食防止剤は、ベンゾトリアゾール、アミノ-ベンゾトリアゾール、L-アスコルビン酸、没食子酸、バニリン、ジエチルヒドロキシルアミンと、これらの混合物からなる群より選択される。

10

【0052】

たいていの用途では、腐食防止剤は、組成物の約0.1重量%~約15重量%含まれると考えられる。腐食防止剤は、組成物の約0.1重量%~約10重量%含まれることが好ましく、約0.5重量%~約5重量%含まれることがより好ましく、約0.1重量%~約1重量%、又は約0.5重量%~約5重量%含まれることが最も好ましい。

【0053】

[他の任意選択の成分]

本発明のクリーニング用組成物は、界面活性剤、キレート剤、化学的調節剤、染料、殺生物剤、他の添加剤のうちの1種類以上も含んでいてよい。添加剤は、組成物のpHの範囲に悪影響を及ぼさない範囲で添加することができる。

20

【0054】

クリーニング用組成物で利用できる他の任意選択の成分は、金属キレート剤である。金属キレート剤は、組成物が溶液中で金属を保持する能力を増大させ、金属残留物の溶解を促進する機能を持つことができる。この目的で有用なキレート剤の典型的な例は、以下の有機酸とその異性体及び塩、すなわちエチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ブチレンジアミン四酢酸、(1,2-シクロヘキシレンジアミン)四酢酸(CyDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DETPA)、エチレンジアミン四プロピオン酸、(ヒドロキシエチル)エチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、N,N,N',N'-エチレンジアミン四(メチレンホスホン)酸(EDTMP)、トリエチレントトラアミン六酢酸(TTHA)、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン-N,N,N',N'-四酢酸(DHP TA)、メチルイミノ二酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトロ三酢酸(NTA)、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、サッカリン酸、グリセリン酸、シュウ酸、フタル酸、マレイン酸、マンデル酸、マロン酸、乳酸、サリチル酸、カテコール、没食子酸、没食子酸プロピル、ピロガロール、8-ヒドロキシキノリン、システインである。好ましいキレート剤は、アミノカルボン酸(例えばEDTA、CyDTA)とアミノホスホン酸(例えばEDTMP)である。

30

【0055】

たいていの用途では、キレート剤は、組成物中に約0.1重量%~約10重量%の量、好ましくは約0.5重量%~約5重量%の量で存在すると考えられる。

40

【0056】

一般に知られている他の成分(例えば染料、殺生物剤など)は、クリーニング用組成物の中に、一般的な量、例えば合計でその組成物の約5重量%まで含めることができる。

【0057】

本発明のクリーニング用組成物は、多孔質誘電材料を含む基材に曝露するとき、その多孔質誘電材料の誘電率を実質的に変化させない。この点に関し、本発明のクリーニング用組成物は、多孔質誘電材料を含む基材に曝露するとき、その材料の誘電率を0.35超は上昇させないことが好ましく、0.25超は上昇させないことがより好ましい。

【0058】

本発明のクリーニング用組成物は、一般に、容器の中で、室温にて、あらゆる固体が水

50

性媒体の中に溶けるまで諸成分を混合することによって調製される。

【0059】

本発明のクリーニング用組成物を用いて基材から望ましくない残留物を除去することができる。この組成物は、半導体デバイスの製造プロセスで半導体基材の表面に堆積又は形成される残留物のクリーニングに用いるのが特に有利であると考えられる。そのような残留物の例として、フィルムの形態になったレジスト組成物（ポジとネガの両方）、乾式エッチング中に形成されるエッチング堆積物、化学分解したレジスト・フィルムが挙げられる。組成物の使用は、除去する残留物が、金属フィルムが露出した表面を有する半導体基材上のレジスト・フィルム及び／又はエッチング堆積物であるときに特に有効である。本発明の組成物を用いて基材そのものを攻撃することなくクリーンにできる基材の例として、金属基材である例えばアルミニウムチタン／タンゲステン；アルミニウム／シリコン；アルミニウム／シリコン／銅；シリコン酸化物；シリコン窒化物；ガリウム／ヒ素がある。このような基材は、一般に、フォトリソグラフィ及び／又はエッチング後堆積物を含む残留物を含んでいる。

10

【0060】

クリーニング用組成物は、金属フィルムが露出した表面を有する半導体ウエハの表面のレジスト・フィルム及び／又はエッチング残留物の除去に用いるときに有効であるのに加え、金属フィルムの主成分が銅又は銅合金であるときと、低誘電率フィルムを層間絶縁フィルムとして使用するときにも特に有効である。銅を主成分として含む銅合金の一例は、90重量％以上の銅と、他の元素（例えばSn、Ag、Mg、Ni、Co、Ti、Si、Al）を含む合金である。これらの金属は抵抗が小さくて元素の高速動作を向上させるが、化学物質によって容易に溶けたり腐食したりするため、本発明の組成物の“非腐食”特性が重要である。

20

【0061】

クリーニング用組成物を用いると、エッチング後とアッシング後の残留物や、他の有機及び無機の残留物や、ポリマー残留物を、比較的低温かつわずかな腐食効果で半導体基材から除去することができる。このクリーニング用組成物は、望むクリーニング効果を得るのに十分な期間にわたって表面に付着させねばならない。時間は多数の因子に依存して異なるであろう。因子として、例えば残留物の性質、クリーニング用組成物の温度、使用する具体的なクリーニング用組成物などが挙げられる。一般に、クリーニング用組成物を使用するとき、例えば約25～約85の基材を約1分間～約1時間の期間にわたって基材と接触させた後、そのクリーニング用組成物を基材から洗浄し、その基材を乾燥させることができる。

30

【0062】

接触ステップは、適切な任意の手段（例えば浸漬、スプレー、単一ウエハ・プロセス）で実行することができる。フォトリソグラフィ及び／又はアッシング堆積物又はエッチング堆積物、及び／又は汚染物質の除去に液体を用いる任意の方法を利用できる。

【0063】

洗浄ステップは、適切な任意の手段（例えば浸漬法又はスプレー法によって基材を脱イオン水で洗浄する）で実行することができる。いくつかの実施態様では、洗浄ステップは、脱イオン水と、水混和性有機溶媒（例えばイソプロピルアルコール）の混合物を用いて実施される。

40

【0064】

乾燥ステップは、適切な任意の手段（例えばイソプロピルアルコール（IPA）蒸気による乾燥、又は向心力）で実行することができる。

【0065】

当業者であれば、製造プロセスにおいて基材にダメージを与えることなくレジスト・フィルムの最適な除去を実現して高スループットのクリーニングを維持できるようにするため、本発明のクリーニング用組成物を改変してもよいことがわかるであろう。例えば当業者であれば、クリーンにする基材の組成、除去するレジストの性質、使用する具体的な

50

ロセス・パラメータに応じて諸成分の一部又は全部の量を変更できることがわかるであろう。

【0066】

本発明の別の実施態様では、本発明のクリーニング用組成物のための補充用組成物が提供される。クリーニング用組成物を用いて半導体基材をクリーンにするにつれて、クリーニング用組成物は、一部が、クリーニング用組成物を収容している容器又は浴から、そのクリーニング用組成物と接触する各基材とともに取り出される。クリーニング用組成物は、一般に、複数の基材を順番にクリーンにする、及び／又は同時にクリーンにする、及び／又は順番かつ同時に（クリーニング用組成物と接触させる基材のバッチの場合に1つ又は複数のバッチが続く）クリーンにするのに用いられた後、所定量の新鮮なクリーニング用組成物で置換される。基材をクリーニング用組成物に接触させるには、例えば1枚以上の基材にクリーニング用組成物をスプレーする、及び／又はクリーニング用組成物を収容した浴に1枚以上の基材を浸す。基材をクリーンにするツールとして、例えば溶媒スプレー・ツール、湿式ベンチ・ツール、単一ウエハ・ツールが可能である。それに加え、この方法は、一般に、1枚以上の基材をクリーニング用組成物と接触させる前に、及び／又は接触させるときに、そのクリーニング用組成物を周囲温度から例えば約25 ~ 85、又は約25 ~ 45の温度へと加熱するステップをさらに含んでいる。クリーニング用組成物を加熱するとそのクリーニング用組成物の諸成分が蒸発する。各成分の蒸発速度は、一般に各成分の沸点の関数であるため、クリーニング用組成物の中の諸成分の比が時間経過とともに変化する。本発明のクリーニング用組成物では、そのクリーニング用組成物が所定数の基材をクリーンにした後に、又は所定の期間が経過した後に、又はクリーニング用組成物の諸成分の比の変化と関係するクリーニング用組成物の変数を測定するときに、そのクリーニング用組成物に補充用組成物を添加するのが有利であることがわかった。測定してクリーニング用組成物に補充用組成物を添加する時期かどうかを判断するのに使用できる変数の例として、クリーニング用組成物のpH、クリーニング効率、基材のエッチング速度、浴の中でのクリーニング用組成物のレベルが挙げられる。

10

20

【0067】

本発明のクリーニング用組成物が、a) 約15重量% ~ 約50重量%の水と；b) エーテルではない約10重量% ~ 約65重量%、又は約20重量% ~ 約65重量%の水混和性有機溶媒と；c) 少なくとも1種類のアルカノールアミンとアミノプロピルモルホリンからなる群より選択される約1重量% ~ 約50重量%、又は約1重量% ~ 約20重量%のアミン化合物と；d) 約1重量% ~ 約25重量%、又は約1重量% ~ 約15重量%の少なくとも1種類の有機酸と；e) 約0.01重量% ~ 約8重量%、又は約0.01重量% ~ 約7重量%のフッ化物イオン供給源を含む組成物だと、補充用組成物は、a) 約20重量% ~ 約84重量%の水と；b) エーテルではない約15重量% ~ 約40重量%の水混和性有機溶媒と；c) 少なくとも1種類のアルカノールアミンと少なくとも1種類のアミノプロピルモルホリンからなる群より選択される約1重量% ~ 約5重量%のアミン化合物を含んでいる。いくつかの実施態様では、クリーニング用組成物が約1重量% ~ 約15重量%のジエチルヒドロキシルアミンをさらに含んでいる場合、補充用組成物は、d) 約4重量% ~ 約35重量%のジエチルヒドロキシルアミンをさらに含んでいてもよく、水は、その補充用組成物の中に約20重量% ~ 約80重量%存在する。

30

40

【0068】

この方法はさらに、半導体基材からクリーニング用組成物を洗浄するステップと；その半導体基材を乾燥させるステップを含んでいてもよい。その半導体基材は、ある誘電率を持つ多孔質誘電材料を含んでおり；接触ステップ、洗浄ステップ、乾燥ステップの後、その多孔質誘電材料の誘電率は、0.50を超えて上昇しない、又は0.25を超えて上昇しない。

【0069】

クリーニング用組成物の形成に使用する好ましい成分は、クリーニング用組成物のための上に記載した補充用組成物で使用するのと同じ好ましい成分である。補充用組成物は同

50

じ成分を含むことになるが、一般には補充用組成物を添加することになるクリーニング用組成物よりも少数の成分であり、クリーニング用組成物の中での諸成分の比は、一般に、補充用組成物の中での諸成分の比とは異なることになる。正確な好ましい成分と、補充用組成物の中での諸成分の比は、接触ステップが完了したときに（例えば浴から）基材とともにその成分が取り出されることが、又はある成分が組成物から他の成分の蒸発と比べて多く蒸発することが原因で個々の成分が失われる割合の関数になる。

#### 【 0 0 7 0 】

一実施態様では、補充用組成物は、例えばノズルを通じて浴に定期的に添加することによってクリーニング用組成物に添加される。レベル・センサーを使用すると、浴に補充用組成物をどれだけ添加すべきかを決定できる。補充用組成物は、各基材を、又は複数の基材からなる各バッチをクリーニング用組成物と接触させることによってクリーンにした後に添加することができる。しかし所定数の基材をクリーニング用組成物によって処理した後、浴全体でクリーニング用組成物を廃棄して新鮮なクリーニング用組成物と置き換える必要が生じる可能性がある。その場合には、その後、接触と添加のプロセスを繰り返すことができる。補充用組成物をクリーニング用組成物に添加する間隔、クリーニング用組成物全体を置き換える間隔は、クリーニング用組成物の温度、クリーンにすべき基材、残留物によって異なるであろうゆえ、当業者が決定することができる。本発明を主に半導体基材のクリーニングに関して説明してきたが、本発明のクリーニング用組成物を用いて有機残留物と無機残留物を含む任意の基材をクリーンにすることができる。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 7 1 】

以下の実施例は、本発明をさらに説明する目的で提示するが、本発明を制限する意図はない。

#### 【 0 0 7 2 】

##### [ クリーニング用組成物を調製するための一般的な手続き ]

この実施例の対象であるどの組成物も、600 ml のビーカーの中に入れた500 g の材料をテフロンで被覆した1インチの攪拌棒で混合することによって調製した。

#### 【 0 0 7 3 】

##### [ 基材の組成 ]

この実施例で用いる各基材は、シリコン窒化物基材の表面に堆積させた窒化チタン・キヤップ層を有する有機ケイ酸塩ガラス（OSG）誘電材料を含んでいた。OSGを反応性イオン・エッチング（RIE）によってエッチングし、窒化チタンが上に載ったOSG線を残した。RIEの後、基材をプラズマの中で処理してフォトリジストを灰にした。

#### 【 0 0 7 4 】

##### [ 処理条件 ]

600 rpmに設定した1/2インチの丸いテフロン製攪拌棒を備える400 ml のビーカーの中の305 ml のクリーニング用組成物を用いてクリーニング試験を実施した。必要な場合には、クリーニング用組成物をホット・プレート上で以下に示す望む温度まで加熱した。サイズが約1/2インチ×1/2インチのウエハ切片を以下に示す一連の条件下で組成物の中に浸した。

25     で10分間

25     で20分間

35     で10分間

35     で20分間

#### 【 0 0 7 5 】

次に、脱イオン水が溢れ出る浴の中で切片を3分間洗浄した後、フィルタを通した窒素を用いて乾燥させた。次にSEM顕微鏡を用いて切片のクリーンさの程度を分析した。

#### 【 0 0 7 6 】

##### [ エッチング速度の測定手続き ]

ブランケットAlウエハ又はブランケットCuウエハのクーボンについてCreati

10

20

30

40

50



ve Design Engineering社のResMap（登録商標）モデル273抵抗率装置を用いて金属層の抵抗率を測定することにより、その層の厚さを求めた。次にクーポンを望む温度の組成物の中に1時間まで浸した。定期的にクーポンを組成物から取り出して脱イオン水で洗浄し、乾燥させ、金属層の厚さを再度測定した。浸漬時間の関数としての厚さの変化のグラフを作成し、曲線の勾配からエッチング速度（単位は / 分）を求めた。

【0077】

以下の表に、試験した組成物の諸成分を示してあり、それを以下で参照する。

【0078】

【表1】

10

比較例A	重量%
ジメチルアセトアミド	39.15
脱イオン水	49.75
酢酸アンモニウム	2.60
酢酸	2.00
フッ化アンモニウム	0.5
プロピレングリコール	6.00

20

【0079】

【表2】

92A	重量%
脱イオン水	34.66
グリセロール	22.80
プロピレングリコール	22.90
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	8.08
乳酸（88%溶液）	7.20
フッ化アンモニウム	0.56
モノエタノールアミン	3.80

30

【0080】

【表3】

94W	重量%
脱イオン水	27.15
プロピレングリコール（PG）	34.00
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン（DEHA）	4.25
エタノールアミン（MEA）	17.00
酢酸	16.00
フッ化アンモニウム（NH <sub>4</sub> F）	1.60

40

【0081】

【表 4】

950	重量%
脱イオン水	30.86
プロピレングリコール	45.70
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	8.08
モノエタノールアミン	3.80
パラトルエンスルホン酸	11.00
フッ化アンモニウム	0.56

10

【0082】

【表 5】

94V	重量%
脱イオン水	26.40
プロピレングリコール (PG)	39.00
エタノールアミン (MEA)	17.00
酢酸	16.00
フッ化アンモニウム (NH <sub>4</sub> F)	1.60

20

【0083】

【表 6】

95V	重量%
脱イオン水	31.30
プロピレングリコール	45.70
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	8.08
モノエタノールアミン	3.80
パラトルエンスルホン酸	11.00
フッ化アンモニウム	0.12

30

【0084】

【表 7】

95W	重量%
脱イオン水	31.30
プロピレングリコール	23.00
ジメチルアセトアミド	22.70
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	8.08
モノエタノールアミン	3.80
パラトルエンスルホン酸	11.00
フッ化アンモニウム	0.12

10

【0085】

【表 8】

96A	重量%
脱イオン水	34.3
プロピレングリコール (PG)	49.3
エタノールアミン (MEA)	8.5
マロン酸	6.7
フッ化アンモニウム (NH <sub>4</sub> F)	1.2

20

【0086】

【表 9】

96R	重量%
脱イオン水	34.3
プロピレングリコール (PG)	46.3
エタノールアミン (MEA)	8.5
マロン酸	6.7
フッ化アンモニウム (NH <sub>4</sub> F)	1.2
グリシン	3

30

【0087】

【表 1 0】

96W	重量%
脱イオン水	33.8
プロピレングリコール	47.3
モノエタノールアミン	8.3
マロン酸	6.7
フッ化アンモニウム	0.9
グリシン	3.0

10

【 0 0 8 8】

【表 1 1】

97L	重量%
脱イオン水	34.66
プロピレングリコール	47.30
モノエタノールアミン	8.30
マロン酸	6.70
グリシン	3.00
フッ化アンモニウム	0.04

20

【 0 0 8 9】

【表 1 2】

99U	重量%
脱イオン水	30.86
プロピレングリコール	42.70
グリセロール	3.00
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	8.08
モノエタノールアミン	3.80
パラトルエンスルホン酸	11.00
フッ化アンモニウム	0.56

30

【 0 0 9 0】

40

【表 1 3】

99V	重量%
脱イオン水	34.66
プロピレングリコール	45.70
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	8.08
モノエタノールアミン	3.08
乳酸 (88%溶液)	7.20
フッ化アンモニウム	0.56

10

【0091】

【表 1 4】

99P	重量%
脱イオン水	41.32
グリセロール	44.75
アミノエトキシエタノール	8.3
クエン酸	4.75
フッ化アンモニウム	0.88

20

【0092】

【表 1 5】

100A	重量%
脱イオン水	34.26
プロピレングリコール (PG)	50.80
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	8.08
エタノールアミン (MEA)	3.50
マロン酸	2.80
フッ化アンモニウム (NH <sub>4</sub> F)	0.56

30

【0093】

【表 1 6】

100B	重量%
脱イオン水	34.26
プロピレングリコール (PG)	50.30
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	8.08
エタノールアミン (MEA)	3.40
クエン酸	3.40
フッ化アンモニウム (NH <sub>4</sub> F)	0.56

40

50

【 0 0 9 4 】

【 表 1 7 】

100C	重量%
脱イオン水	34.26
プロピレングリコール (PG)	50.60
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	8.08
エタノールアミン (MEA)	3.40
酢酸	3.10
フッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ )	0.56

10

【 0 0 9 5 】

【 表 1 8 】

100D	重量%
脱イオン水	34.26
プロピレングリコール (PG)	53.95
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	8.08
エタノールアミン (MEA)	1.75
マロン酸	1.40
フッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ )	0.56

20

【 0 0 9 6 】

【 表 1 9 】

100E	重量%
脱イオン水	34.26
プロピレングリコール (PG)	53.70
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	8.08
エタノールアミン (MEA)	1.70
クエン酸	1.70
フッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ )	0.56

30

【 0 0 9 7 】

40

【表 2 0】

100F	重量%
脱イオン水	34.26
プロピレングリコール (PG)	53.85
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	8.08
エタノールアミン (MEA)	1.70
酢酸	1.55
フッ化アンモニウム (NH <sub>4</sub> F)	0.56

10

【0 0 9 8】

【表 2 1】

100J	重量%
脱イオン水	34.26
プロピレングリコール (PG)	42.80
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	8.08
シクロヘキシルジエタノールアミン	11.50
マロン酸	2.80
フッ化アンモニウム (NH <sub>4</sub> F)	0.56

20

【0 0 9 9】

【表 2 2】

100K	重量%
脱イオン水	42.26
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	8.08
シクロヘキシルジエタノールアミン	39.1
マロン酸	10
フッ化アンモニウム (NH <sub>4</sub> F)	0.56

30

【0 1 0 0】

【表 2 3】

100L	重量%
脱イオン水	32.26
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	8.08
シクロヘキシルジエタノールアミン	47.10
マロン酸	12.00
フッ化アンモニウム (NH <sub>4</sub> F)	0.56

40

【0 1 0 1】

50

【表 2 4】

103A	重量%
脱イオン水	34.26
プロピレングリコール (PG)	14.10
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	8.08
ジエタノールアミン	30.00
酢酸	13.00
フッ化アンモニウム	0.56

10

【0 1 0 2】

【表 2 5】

103B	重量%
脱イオン水	32.43
プロピレングリコール (PG)	9.87
ジエタノールアミン (DEA)	42.08
酢酸	15.05
フッ化アンモニウム	0.57

20

【0 1 0 3】

【表 2 6】

103C	重量%
脱イオン水	34.26
プロピレングリコール (PG)	14.10
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	8.08
ジエタノールアミン	30.00
マロン酸	13.00
フッ化アンモニウム	0.56

30

【0 1 0 4】

【表 2 7】

106A	重量%
脱イオン水	34.26
プロピレングリコール (PG)	10
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	8.08
ジエタノールアミン (DEA)	30
クエン酸	17.1
フッ化アンモニウム	0.56

40

50



【 0 1 0 5 】

【 表 2 8 】

106B	重量%
脱イオン水	34.26
プロピレングリコール (PG)	11.35
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	8.08
ジエタノールアミン (DEA)	30
クエン酸	15.75
フッ化アンモニウム	0.56

10

【 0 1 0 6 】

【 表 2 9 】

112A	重量%
脱イオン水	34.26
プロピレングリコール (PG)	47.8
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	8.08
ジエタノールアミン (DEA)	6.5
マロン酸	2.8
フッ化アンモニウム	0.56

20

【 0 1 0 7 】

【 表 3 0 】

112B	重量%
脱イオン水	34.26
プロピレングリコール (PG)	52.40
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	8.08
ジエタノールアミン (DEA)	3.20
酢酸	1.50
フッ化アンモニウム	0.56

30

【 0 1 0 8 】

40

【表 3 1】

112C	重量%
脱イオン水	34.26
プロピレングリコール (PG)	47.30
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	8.08
ジエタノールアミン (DEA)	6.40
クエン酸	3.40
フッ化アンモニウム	0.56

10

【0 1 0 9】

【表 3 2】

101A	重量%
脱イオン水	40.71
プロピレングリコール (PG)	44.75
アミノエトキシエタノール	8.90
クエン酸	4.76
フッ化アンモニウム	0.88

20

【0 1 1 0】

【表 3 3】

101C	重量%
脱イオン水	41.32
プロピレングリコール (PG)	42.80
ジエタノールアミン (DEA)	10.00
クエン酸 (無水)	5.00
フッ化アンモニウム	0.88

30

【0 1 1 1】

【表 3 4】

115A	重量%
脱イオン水	41.32
プロピレングリコール (PG)	27.80
ジエタノールアミン (DEA)	20.00
クエン酸	10.00
フッ化アンモニウム	0.88

40

【0 1 1 2】

【表 3 5】

115B	重量%
脱イオン水	41.32
プロピレングリコール (PG)	12.80
ジエタノールアミン (DEA)	30.00
クエン酸	15.00
フッ化アンモニウム	0.88

10

【0 1 1 3】

【表 3 6】

110A	重量%
脱イオン水	33.94
プロピレングリコール (PG)	10.00
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	8.08
ジエタノールアミン (DEA)	32.10
酢酸	15.00
フッ化アンモニウム	0.88

20

【0 1 1 4】

【表 3 7】

112E	重量%
脱イオン水	33.94
プロピレングリコール (PG)	45.30
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	8.08
N-メチルジエタノールアミン (MDEA)	8.40
クエン酸	3.40
フッ化アンモニウム	0.88

30

【0 1 1 5】

【表 3 8】

112F	重量%
脱イオン水	33.94
プロピレングリコール (PG)	45.9
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	8.08
N-メチルジエタノールアミン (MDEA)	8.40
マロン酸	2.80
フッ化アンモニウム	0.88

40

50

【 0 1 1 6 】

【 表 3 9 】

113	重量%
脱イオン水	32.86
プロピレングリコール (PG)	34.9
トリエタノールアミン (TEA)	10
エタノールアミン (MEA)	11
マロン酸	10.68
フッ化アンモニウム	0.56

10

【 0 1 1 7 】

【 表 4 0 】

114	重量%
脱イオン水	29.84
プロピレングリコール (PG)	38
トリエタノールアミン (TEA)	10
エタノールアミン (MEA)	10
クエン酸	9.63
マロン酸	1.65
フッ化アンモニウム	0.88

20

【 0 1 1 8 】

【 表 4 1 】

115	重量%
脱イオン水	29.72
プロピレングリコール (PG)	36.8
トリエタノールアミン (TEA)	10
エタノールアミン (MEA)	11
クエン酸	11.6
フッ化アンモニウム	0.88

30

40

【 0 1 1 9 】

【表 4 2】

比較例B	重量%
水	41.76
ペンタメチルジエチレンアミン	13.88
トリエタノールアミン	33.62
イミノニ酢酸	3.07
重フッ化アンモニウム	7.67

10

【0 1 2 0】

【表 4 3】

52J	重量%
脱イオン水	40.52
グリセロール	15
トリエタノールアミン (TEA)	32.5
クエン酸	7.98
フッ化アンモニウム	4

20

【0 1 2 1】

【表 4 4】

52Q	重量%
脱イオン水	37.81
グリセロール	14.27
トリエタノールアミン (TEA)	37.38
クエン酸	7.14
フッ化アンモニウム	3.4

30

【0 1 2 2】

【表 4 5】

52L	重量%
脱イオン水	41.52
グリセロール	10
トリエタノールアミン (TEA)	32.5
クエン酸	7.98
フッ化アンモニウム	8

40

【0 1 2 3】

【表 4 6】

56D	重量%
脱イオン水	45.09
グリセロール	27.3
トリエタノールアミン (TEA)	10
アミノエトキシエタノール (AEE)	10
クエン酸	6.73
フッ化アンモニウム	0.88

10

【0 1 2 4】

【表 4 7】

56S	重量%
脱イオン水	46.01
グリセロール	27.3
トリエタノールアミン (TEA)	8.5
アミノエトキシエタノール (AEE)	10.2
クエン酸	7.11
フッ化アンモニウム	0.88

20

【0 1 2 5】

【表 4 8】

56U	重量%
脱イオン水	46.79
グリセロール	23.4
トリエタノールアミン (TEA)	8.5
アミノエトキシエタノール (AEE)	10.2
クエン酸	7.11
フッ化アンモニウム	4

30

【0 1 2 6】

【表 4 9】

560	重量%
脱イオン水	45.87
グリセロール	23.4
トリエタノールアミン (TEA)	10
アミノエトキシエタノール (AEE)	10
クエン酸	6.73
フッ化アンモニウム	4

10

【 0 1 2 7】

【表 5 0】

1A	重量%
脱イオン水	40.55
グリセロール	32.76
トリエタノールアミン (TEA)	8.5
アミノエトキシエタノール (AEE)	10.2
クエン酸	7.11
フッ化アンモニウム	0.88

20

【 0 1 2 8】

【表 5 1】

2A	重量%
脱イオン水	45.78
グリセロール	27.16
トリエタノールアミン (TEA)	8.46
アミノエトキシエタノール (AEE)	10.15
クエン酸	7.07
フッ化アンモニウム	0.88
ベンゾトリアゾール	0.5

30

【 0 1 2 9】

40

【表 5 2】

2C	重量%
脱イオン水	45.78
グリセロール	27.16
トリエタノールアミン (TEA)	8.46
アミノエトキシエタノール (AEE)	10.15
クエン酸	7.07
フッ化アンモニウム	0.88
カルボキシベンゾトリアゾール	0.5

10

【0 1 3 0】

【表 5 3】

2N	重量%
脱イオン水	45.78
グリセロール	27.16
トリエタノールアミン (TEA)	8.46
アミノエトキシエタノール (AEE)	10.15
クエン酸	7.07
フッ化アンモニウム	0.88
アミノ-ベンゾトリアゾール	0.5

20

【0 1 3 1】

【表 5 4】

2E	重量%
脱イオン水	45.78
グリセロール	27.16
トリエタノールアミン (TEA)	8.46
アミノエトキシエタノール (AEE)	10.15
クエン酸	7.07
フッ化アンモニウム	0.88
D-フルクトース	0.5

30

40

【0 1 3 2】



【表 5 5】

2F	重量%
脱イオン水	45.78
グリセロール	27.16
トリエタノールアミン (TEA)	8.46
アミノエトキシエタノール (AEE)	10.15
クエン酸	7.07
フッ化アンモニウム	0.88
カテコール	0.5

10

【0 1 3 3】

【表 5 6】

2G	重量%
脱イオン水	45.78
グリセロール	27.16
トリエタノールアミン (TEA)	8.46
アミノエトキシエタノール (AEE)	10.15
クエン酸	7.07
フッ化アンモニウム	0.88
t-ブチルカテコール	0.5

20

【0 1 3 4】

【表 5 7】

2H	重量%
脱イオン水	45.78
グリセロール	27.16
トリエタノールアミン (TEA)	8.46
アミノエトキシエタノール (AEE)	10.15
クエン酸	7.07
フッ化アンモニウム	0.88
L-アスコルビン酸	0.5

30

40

【0 1 3 5】

【表 5 8】

2I	重量%
脱イオン水	45.78
グリセロール	27.16
トリエタノールアミン (TEA)	8.46
アミノエトキシエタノール (AEE)	10.15
クエン酸	7.07
フッ化アンモニウム	0.88
没食子酸	0.5

10

【0 1 3 6】

【表 5 9】

2J	重量%
脱イオン水	45.78
グリセロール	27.16
トリエタノールアミン (TEA)	8.46
アミノエトキシエタノール (AEE)	10.15
クエン酸	7.07
フッ化アンモニウム	0.88
バニリン	0.5

20

【0 1 3 7】

【表 6 0】

2K	重量%
脱イオン水	45.78
グリセロール	27.16
トリエタノールアミン (TEA)	8.46
アミノエトキシエタノール (AEE)	10.15
クエン酸	7.07
フッ化アンモニウム	0.88
サリチル酸	0.5

30

40

【0 1 3 8】

【表 6 1】

2L	重量%
脱イオン水	45.78
グリセロール	27.16
トリエタノールアミン (TEA)	8.46
アミノエトキシエタノール (AEE)	10.15
クエン酸	7.07
フッ化アンモニウム	0.88
ジエチルヒドロキシルアミン	0.5

10

【0 1 3 9】

【表 6 2】

2M	重量%
脱イオン水	45.78
グリセロール	27.16
トリエタノールアミン (TEA)	8.46
アミノエトキシエタノール (AEE)	10.15
クエン酸	7.07
フッ化アンモニウム	0.88
ポリ(エチレンイミン) (P3143)	0.5

20

【0 1 4 0】

【表 6 3】

7A	重量%
脱イオン水	40.96
グリセロール	10
トリエタノールアミン (TEA)	32.5
クエン酸	7.54
フッ化アンモニウム	8
L-アスコルビン酸	1

30

40

【0 1 4 1】

【表 6 4】

7B	重量%
脱イオン水	39.68
グリセロール	10
トリエタノールアミン (TEA)	32.5
クエン酸	6.82
フッ化アンモニウム	8
L-アスコルビン酸	3

10

【0 1 4 2】

【表 6 5】

7C	重量%
脱イオン水	40.96
グリセロール	10
トリエタノールアミン (TEA)	32.5
クエン酸	7.54
フッ化アンモニウム	8
没食子酸	1

20

【0 1 4 3】

【表 6 6】

7D	重量%
脱イオン水	39.68
グリセロール	10
トリエタノールアミン (TEA)	32.5
クエン酸	6.82
フッ化アンモニウム	8
没食子酸	3

30

【0 1 4 4】

以下の表に、銅のエッチング速度 (E / R) のデータをまとめてある。

【0 1 4 5】

40

【表 6 7】

製品／組成物	5%溶液中のpH	Cu E/R (Å/分)
52J	7.81	2.4
52Q	8.00	2.3
52L	7.81	2.8
56D	8.38	4.0
56S	8.23	1.8
56U	8.14	2.3
560	8.46	2.3
E00201-1A	8.21	1.2

10

【0 1 4 6】

【表 6 8】

製品／組成物	5%溶液中のpH	Cu E/R (Å/分)
2A	8.22	0.3
2C	8.16	5.5
2N	8.33	1.7
2E	8.26	4.6
2F	8.23	6.3
2G	8.23	4.6
2H	8.15	3
2I	8.16	4.2
2J	8.14	3.7
2K	8.22	6.6
2L	8.3	3.2
2M	8.4	5.9
7A	7.79	1.8
7B	7.76	1.5
7C	7.78	1.6
7D	7.77	2.0

20

30

【0 1 4 7】

明らかなように、試験した多数の組成物が優れた銅のエッチング速度を示す。より小さな値の Cu E/R は、銅のエッチング速度がより優れていることの証拠である。特に、銅のエッチング速度が 4 /分以下、又は 3 /分以下、又は 2 /分以下となる組成物が好ましい。

40

【0 1 4 8】

[ 比較例 - Cu のエッチング速度が増大するエーテル溶媒の使用 ]

比較例として、上に示した実施例のうちの 5 2 J と 5 6 S の 2 つにおいてグリセロールの一部又は全部をエーテルの 1 つであるジプロピレングリコールモノメチルエーテル ( D P M ) で置換したものを評価した。これらの組成物は、それ以外は同じままにした。

【0 1 4 9】

【表 6 9】

生成物	組成物	Cu E/R(Å/分)
52J	上記の通り	2.4
比較例69A	52JにおいてすべてのグリセロールをDPM(15重量%)で置換	5.8
比較例69B	52JにおいてすべてのグリセロールをDPM(7.5重量%)で置換	4.4
56S	上記の通り	1.8
比較例69C	56SにおいてすべてのグリセロールをDPM(15重量%)で置換	47.7
比較例69D	56SにおいてすべてのグリセロールをDPM(7.5重量%)で置換	26.3

10

## 【0150】

これらの結果は、グリセロールの一部又は全部をDPM(エーテル溶媒)で置換したとき、Cu E/Rが有意に増大したことを示している。したがってこれらの結果から、エーテル溶媒は、この明細書に開示した組成物の中で使用されるとき、銅のエッチング速度に対して悪影響を与えうることが示唆される。

## 【0151】

[ 手続き：フィルム損失の測定 ]

1. 化学的浸漬の前に厚さを測定する。
2. ビーカーの中で磁気攪拌(500rpm)を利用して35 にて15分間にわたって浸漬試験を実施した。
3. 化学的浸漬の後、脱イオン水で3分間洗浄し、N<sub>2</sub>を吹き付けて乾燥させた。
4. 化学的浸漬の後の厚さを測定する。
5. フィルムの損失 = ステップ4 - ステップ1

20

## 【0152】

SiNとTEOSの厚さ測定では偏光解析装置(エリプソメータ)を使用し、Cuは4点プローブを使用して測定を行なった。その結果を以下の表にまとめてある。

## 【0153】

【表 7 0】

30

	偏光解析装置	4点プローブ
社名	SCI (Scientific Computing International) 社	CDE (Creative Design Engineering) 社
モデル	FilmTek 2000SE	ResMap 273

## 【0154】

[ フィルム損失の結果 ]

【表 7 1】

40

	100A	100B	100C	100D	100E	100F
Cu	23.6	79.4	77.4	28.9	113.4	88.2
SiN	2.7	2.06	0.95	1	7.02	4.87
TEOS	0.3	1	0.3	0.3	1.3	1

注：1. フィルムの損失(単位は )は、35 にした各クリーニング用組成物の中で15分後に測定した。

## 【0155】

【表 7 2】

組成物	5%溶液中のpH	35℃／15分間での Cuの損失 (Å)	35℃／15分間でのTEOS (ドーピングなし、 濃化なし)の損失 (Å)
112A	8.16	24	15
112B	8.36	118	<1
112C	8.22	89	<1
112E	8.31	76	10
101A	8.20	165	14
101C	8.30	191	<1
115A	8.21	126	21
115B	8.13	72	16
103C	8.22	17	17
106B	8.27	61	9
110A	8.37	15	14

10

【0156】

20

[ pHの安定性 ]

組成物の5%水溶液でpHを測定した。

【表 7 3】

	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目	8日目
100A	8.22	8.19	8.25	8.22	8.23	8.29
100B	8.24	8.32	8.35	8.31	8.3	8.31
100C	8.21	8.28	8.26	8.24	8.24	8.31
100D	8.28	8.32	8.34	8.33	8.34	8.32
100E	8.16	8.25	8.22	8.27	8.28	8.26
100F	8.44	8.48	8.41	8.45	8.45	8.45

30

【0157】

実施例950は、従来の低pHフッ化物剥離剤の比較例Aと比較すると、誘電ブランケット上のフィルムの損失がはるかに少なかった。

【0158】

【表 7 4】

40

## 誘電フィルムの損失試験

比較例A (25℃)	53.5	57.1	39	59
実施例950 (35℃)	3.7	2.7	4.4	7.6

【0159】

A S T M規格D150-98に従って各フィルムのサンプルの誘電率を求めた。Solartron社のモデルSI 1260周波数分析器とM S I Electronics社のモデルHg 401単一接触点水銀プローブを用いて各フィルムのキャパシタンス-電圧を1MHzで取得した。キャパシタンスの測定値と水銀電極の面積(A)の誤差は1%

50

未満であった。基材（ウエハ）のキャパシタンス（ $C_{Si}$ ）と、バックグラウンドのキャパシタンス（ $C_b$ ）と、全キャパシタンス（ $C_T$ ）を＋20～－20ボルトで測定し、薄膜サンプルのキャパシタンス（ $C_s$ ）を式（1）：

$$C_s = C_{Si} \cdot (C_T - C_b) / [C_{Si} - (C_T - C_b)] \quad \text{式（1）}$$

によって計算した。各フィルムの誘電率は以下の式（2）によって計算した。ただし、 $d$ はフィルムの厚さであり、 $A$ は水銀電極の面積であり、 $\epsilon_0$ は真空中の誘電率である：

$$\epsilon = C_s \cdot d / \epsilon_0 A \quad \text{式（2）}$$

フィルムの誘電率の全誤差は6%未満であると見積もられた。

【0160】

40/45nmの誘電フィルムでは、950のkのシフトは比較例Bよりも小さかった。結果を以下の表に示す。 10

【0161】

【表75】

比較例Bと実施例950のkのシフト

比較例B (40℃)				
	270秒	270秒	15分	15分
前	2.73	2.71	2.71	2.74
後	3.05	3.07	3.12	3.15
$\Delta k$	0.32	0.36	0.41	0.41

20

【0162】

【表76】

実施例950 (35℃)				
	270秒	270秒	15分	15分
前	2.72	2.73	2.71	2.72
後	2.88	2.9	2.93	2.91
$\Delta k$	0.16	0.17	0.22	0.19

30

【0163】

図1に示した実施例950は、アルミニウム配線形成工程（A1 BEO L）のクリーニングにも適用できる。図1は、A1パターンを有するウエハ上の残留物を25℃にて1分間で効果的に除去できることを証明している。

【0164】

補充用組成物の実施例には以下の組成物43Aと93Bが含まれる。

40

【0165】



【表 7 7】

43A	重量%
脱イオン水	55.45
プロピレングリコール (PG)	29.83
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	12.27
エタノールアミン (MEA)	2.45

10

【0 1 6 6】

【表 7 8】

93B	重量%
脱イオン水	33.15
エタノールアミン (MEA)	4.5
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン (DEHA)	35
プロピレングリコール (PG)	27.35

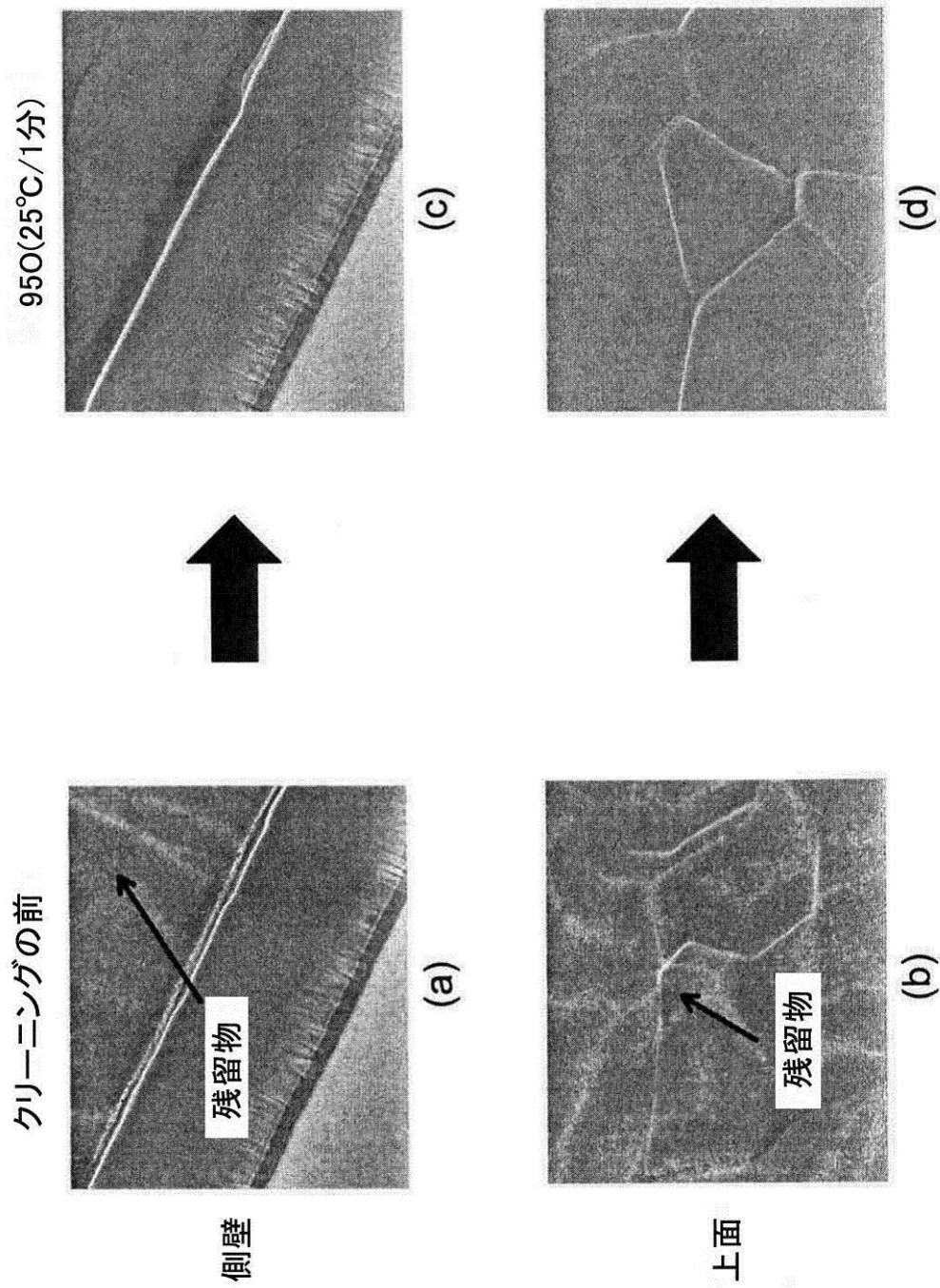
20

【0 1 6 7】

上記の実施例と好ましい実施態様に関する説明は、請求項によって規定される本発明を制限するのではなく、例示と見なすべきである。容易にわかるように、本発明の精神と範囲を逸脱することなく、上に示した特徴の多数のバリエーションと組み合わせを利用することができ、そのようなバリエーションはすべて、以下の請求項の範囲に含まれるものとする。

【図1】

図1



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
H 0 1 L 21/304 6 4 7 Z

- (74)代理人 100077517  
弁理士 石田 敬
- (74)代理人 100087413  
弁理士 古賀 哲次
- (74)代理人 100111903  
弁理士 永坂 友康
- (74)代理人 100102990  
弁理士 小林 良博
- (74)代理人 100128495  
弁理士 出野 知
- (72)発明者 リ イ - チア  
台湾, 3 0 2 6 7, チュペイ シティ, チュン ホ ストリート, レーン 6 2, ナンバー 2 5, 1 2 フロアー
- (72)発明者 マドゥカー バスカラ ラオ  
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 8 0 5 1, フォーゲルズビル, サミット サークル 8 7 8 2
- (72)発明者 ガウタム バナジー  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 2 1 1 0, ラサム, エバリー ロード 5 3
- (72)発明者 リウ ウェン ダー  
台湾, シンチュ シエン 3 0 2, チュペイ シティ, チュン シャン ロード, ナンバー 3 0 9
- (72)発明者 アイピン ウ  
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 8 0 6 2, マカンギー, ローリング メドウ ドライブ 2 1 4 2
- (72)発明者 稲岡 誠二  
アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 0, ミッドランド, ナタリー コート 4 9 1 4

F ターム(参考) 4H003 BA12 DA15 DC01 EA22 EB05 EB07 EB14 EB17 EB19 EB20  
ED02 ED28 FA04  
5F157 AA32 AA34 AA35 AA63 AA64 AA65 AA95 AB02 BB01 BB11  
BB66 BC03 BC54 BD09 BE12 BE34 BE35 BF12 BF23 BF38  
BF39 CB03 CB13 CB14 DB41 DB46 DB57

【外国語明細書】  
2014084464000001.pdf