

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-515055

(P2009-515055A)

(43) 公表日 平成21年4月9日 (2009. 4. 9)

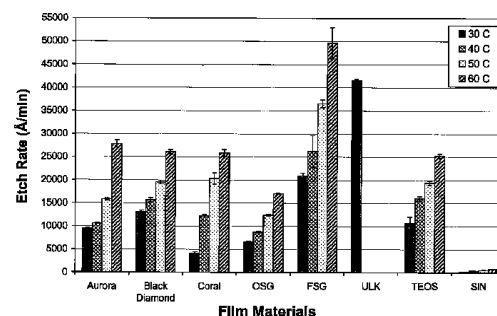
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 G 1/02 (2006.01)	C 2 3 G 1/02	4 K 0 5 3
H 0 1 L 21/304 (2006.01)	H 0 1 L 21/304 6 4 7 A	5 F 0 4 3
H 0 1 L 21/308 (2006.01)	H 0 1 L 21/304 6 4 7 Z	5 F 1 5 7
H 0 1 L 21/306 (2006.01)	H 0 1 L 21/308 E	
	H 0 1 L 21/308 F	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 56 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-540335 (P2008-540335)	(71) 出願人	599006351
(86) (22) 出願日	平成18年11月9日 (2006. 11. 9)		アドバンスド テクノロジー マテリアルズ, インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成20年6月23日 (2008. 6. 23)		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
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/060696	(74) 代理人	100079108
(87) 国際公開番号	W02007/111694		弁理士 稲葉 良幸
(87) 国際公開日	平成19年10月4日 (2007. 10. 4)	(74) 代理人	100093861
(31) 優先権主張番号	60/735, 225		弁理士 大賀 真司
(32) 優先日	平成17年11月9日 (2005. 11. 9)	(74) 代理人	100109346
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 大賀 敏史
(31) 優先権主張番号	60/760, 969		
(32) 優先日	平成18年1月20日 (2006. 1. 20)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/805, 826		
(32) 優先日	平成18年6月26日 (2006. 6. 26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 低K誘電体材料をその上に有する半導体ウェハをリサイクルするための組成物および方法

(57) 【要約】

低k誘電体材料、エッチング停止材料、および／または金属スタック材料を、その上にこれらを有する不良微小電子素子構造から除去する除去組成物およびプロセス。除去組成物はフッ化水素酸を含む。組成物は、これらをその上に有する微小電子素子構造の表面からの材料の少なくとも部分的な除去を、前記構造のリサイクルおよび／または再使用のために、半導体構造に用いられている下位のポリシリコンまたはベアシリコン層に損傷をあたえることなく達成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ化水素酸および水を含む除去組成物であって、前記組成物が以下の構成成分（I）および（I I）

（I）少なくとも 1 種のアミン；または

（I I）少なくとも 1 種の有機溶剤であって、ここで、組成物は実質的にアミン種を含まない

の少なくとも一方を含むことによりさらに特徴付けられ：および

前記除去組成物が、低 k 誘電体材料、エッチング停止材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、前記材料をその上に有する微小電子素子から除去するために好適である除去組成物。

10

【請求項 2】

構成成分（I）を含み、少なくとも 1 種の有機溶剤、少なくとも 1 種の追加の酸およびこ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 種の追加の種をさらに含む、請求項 1 に記載の除去組成物。

【請求項 3】

構成成分（I I）を含み、少なくとも 1 種の酸化剤、少なくとも 1 種のキレート化剤およびこ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 種の追加の種をさらに含む、請求項 1 に記載の除去組成物。

【請求項 4】

構成成分（I）を含み、少なくとも 1 種のアミンが、直鎖 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルアミン、分岐 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルアミン、置換 $C_6 \sim C_{10}$ アリールアミン、未置換 $C_6 \sim C_{10}$ アリールアミン、グリコールアミン、アルカノールアミン、アミン-N-オキシド、トリアゾールおよびこ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 または 2 に記載の除去組成物。

20

【請求項 5】

構成成分（I）を含み、少なくとも 1 種のアミン種が、ピリジン；2-エチルピリジン；2-メトキシピリジン；3-メトキシピリジン；2-ピコリン；ピリジン誘導体；ジメチルピリジン；ピペリジン；ペペラジン；トリエチルアミン；トリエタノールアミン；エチルアミン；メチルアミン；イソブチルアミン；tert-ブチルアミン；トリブチルアミン；ジプロピルアミン；ジメチルアミン；ジグリコールアミン；モノエタノールアミン；ピロール；イソオキサゾール；1, 2, 4-トリアゾール；ビピリジン；ピリミジン；ピラジン；ピリダジン；キノリン；イソキノリン；インドール；イミダゾール；N-メチルモルホリン-N-オキシド（NMMO）；トリメチルアミン-N-オキシド；トリエチルアミン-N-オキシド；ピリジン-N-オキシド；N-エチルモルホリン-N-オキシド；N-メチルピロリジン-N-オキシド；N-エチルピロリジン-N-オキシド；1-メチルイミダゾール；ジイソプロピルアミン；ジイソブチルアミン；アニリン；アニリン誘導体；およびこ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 または 2 に記載の除去組成物。

30

【請求項 6】

構成成分（I）を含み、少なくとも 1 種のアミンが、少なくとも 1 種のアミン-N-オキシドを含む、請求項 1 または 2 に記載の除去組成物。

40

【請求項 7】

構成成分（I）を含み、少なくとも 1 種のアミンが、N-メチルモルホリン-N-オキシドを含む、請求項 1 または 2 に記載の除去組成物。

【請求項 8】

構成成分（I I）を含み、少なくとも 1 種の有機溶剤が、アルコール、エーテル、ピロリジノン、グリコール、硫黄含有溶剤、グリコールエーテル、カルボン酸およびこ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 または 3 に記載の除去組成物。

【請求項 9】

50

構成成分（I I）を含み、少なくとも1種の有機溶剤が、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジオール、トリオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1 H, 1 H, 9 H-パーフルオロ-1-ノナノール、パーフルオロヘプタン酸、1 H, 1 H, 7 H-ドデカフルオロ-1-ヘプタノール、パーフルオロペンタン酸、1 H, 1 H, 8 H, 8 H-ドデカフルオロ-1, 8-オクタンジオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1, 6-ヘキサジオール、5 H-パーフルオロペンタン酸、N-ブチルヘプタフルオロブチレート、テトラヒドロフラン（THF）、N-メチルピロリジノン（NMP）、シクロヘキシルピロリジノン、N-オクチルピロリジノン、N-フェニルピロリジノン、ギ酸メチル、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、テトラメチレンスルホン（スルホラン）、ジエチルエーテル、フェノキシ-2-プロパノール（PPH）、プロプリオフェネオン、エチル乳酸塩、酢酸エチル、エチル安息香酸塩、アセトニトリル、アセトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジオキサン、ブチリルラクトン、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、トリ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およびこれらの組み合わせからなる群から選択される化合物を含む、請求項1または3に記載の除去組成物。

【請求項10】

構成成分（I I）を含み、少なくとも1種の有機溶剤が、ジエチレングリコールブチルエーテル、テトラメチレンスルホンおよびこ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または3に記載の除去組成物。

【請求項11】

微小電子素子が、半導体基板、フラットパネルディスプレイおよび微小電気機械システム（MEMS）からなる群から選択される物品を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の除去組成物。

【請求項12】

構成成分（I）を含み、その中に溶解された材料をさらに含み、前記材料が、低k誘電体材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項1に記載の除去組成物。

【請求項13】

構成成分（I I）を含み、その中に溶解された材料をさらに含み、前記材料が、低k誘電体材料、金属スタック材料、エッチング停止材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項1に記載の除去組成物。

【請求項14】

低k誘電体材料が、シリコン含有有機ポリマー、シリコン含有ハイブリッド有機材料、シリコン含有ハイブリッド無機材料、有機ケイ酸ガラス（OSG）、TEOS、フッ素化ケイ酸ガラス（FSG）、窒化シリコン、および炭素ドープ酸化物（CDO）ガラスからなる群から選択される誘電体材料を含む、請求項1～3、12または13のいずれか一項に記載の除去組成物。

【請求項 15】

低k誘電体材料が、シリコンを含む、請求項14に記載の除去組成物。

【請求項 16】

エッチング停止材料が、シリコンカーバイド (SiC)、窒化炭化シリコン (SiCN)、酸化炭化シリコン (SiCO)、シリコン酸窒化物 (SiON)、銅、シリコンゲルマニウム (SiGe)、SiGeB、SiGeC、AlAs、InGaP、InP、InGaAs およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を含む、請求項1～3または13のいずれか一項に記載の除去組成物。

【請求項 17】

金属スタック材料が、タンタル、窒化タンタル、窒化チタン、チタン、ニッケル、コバルト、タングステン、およびこれらのシリサイド；銅；アルミニウム；Al/Cu；Alの合金；Cuの合金；酸化ハフニウム；ハフニウムオキシシリケート；酸化ジルコニウム；酸化ランタニド；チタン酸塩；およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を含む、請求項1～3、12または13のいずれか一項に記載の除去組成物。

10

【請求項 18】

構成成分 (I) を含み、HF対アミンの重量割合が約1：1～約5：1の範囲であり、水対アミンの重量割合が約5：1～約20：1の範囲である、請求項1に記載の除去組成物。

【請求項 19】

構成成分 (I) を含み、HF対アミンの重量割合が約2：1～約3：1の範囲であり、水対アミンの重量割合が約10：1～約15：1の範囲である、請求項1に記載の除去組成物。

20

【請求項 20】

構成成分 (I) を含み、組成物が、HF、水および少なくとも1種のアミン-N-オキシドを含む、請求項1に記載の除去組成物。

【請求項 21】

構成成分 (I) を含み、組成物が、HF、水、およびN-メチルモルホリン-N-オキシドを含む、請求項1に記載の除去組成物。

【請求項 22】

構成成分 (II) を含み、溶剤対HFの重量割合が約0.5：1～約5：1の範囲であり、水対HFの重量割合が約0.5：1～約5：1の範囲である、請求項1に記載の除去組成物。

30

【請求項 23】

構成成分 (II) を含み、溶剤対HFの重量割合が約1：1～約3：1の範囲であり、および水対HFの重量割合が約1：1～約3：1の範囲である、請求項1に記載の除去組成物。

【請求項 24】

構成成分 (II) を含み、組成物が、HF、水、テトラメチレンスルホンおよび少なくとも1種のグリコールエーテルを含む、請求項1に記載の除去組成物。

【請求項 25】

構成成分 (II) を含み、組成物が、HF、水、テトラメチレンスルホン、およびジエチレングリコールブチルエーテルを含む、請求項1に記載の除去組成物。

40

【請求項 26】

水の量が、組成物の総重量に基づいて80重量%未満である、請求項1または22～25のいずれか一項に記載の除去組成物。

【請求項 27】

HFの量が、組成物の総重量に基づいて約10重量%超である、請求項1または22～25のいずれか一項に記載の除去組成物。

【請求項 28】

キレート化剤を含み、前記キレート化剤が、acac、hfac、tfac、ギ酸、ア

50

セテート、ビス（トリメチルシリルアミド）四量体、アミン、グリシン、アラニン、クエン酸、酢酸、マレイン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、エチドロン酸、エチレンジアミン、EDTA、CDTA、モノエタノールアミンおよびこ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3に記載の除去組成物。

【請求項29】

キレート化剤を含み、前記キレート化剤がCDTAを含む、請求項3に記載の除去組成物。

【請求項30】

酸化剤を含み、前記酸化剤が、過酸化水素、オキシソ、オキシソントトラブチルアンモニウム塩、硝酸第二鉄、ヨウ素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、硝酸、亜塩素酸アンモニウム、塩素酸アンモニウム、ヨウ素酸アンモニウム、過ホウ酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム、アンモニウム過ヨウ素酸、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、亜塩素酸テトラメチルアンモニウム、塩素酸テトラメチルアンモニウム、ヨウ素酸テトラメチルアンモニウム、過ホウ酸テトラメチルアンモニウム、過塩素酸テトラメチルアンモニウム、過ヨウ素酸テトラメチルアンモニウム、過硫酸テトラメチルアンモニウム、尿素過酸化水素、ペルオキシ酢酸およびこ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3、28または29に記載の除去組成物。

【請求項31】

酸化剤を含み、前記酸化剤が過酸化水素を含む、請求項3、28または29に記載の除去組成物。

【請求項32】

前記組成物が、HF、水、スルホラン、CDTA、過酸化水素およびジエチレングリコールブチルエーテルを含む、請求項3に記載の除去組成物。

【請求項33】

水中における除去組成物の20:1希釈物のpHが約2.5～約4.5の範囲である、請求項1～3のいずれか一項に記載の除去組成物。

【請求項34】

1つまたは複数の容器中に、1種または複数種の以下の除去組成物形成用試薬を含むキットであって、前記除去組成物がフッ化水素酸および水を含み、前記組成物が以下の構成成分(I)～(II)

(I) 少なくとも1種のアミン；または

(II) 少なくとも1種の有機溶剤であって、ここで、組成物は実質的にアミン種を含まない

の少なくとも一方を含むことによりさらに特徴付けられ：

および低k誘電体材料、エッチング停止材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、前記材料をその上に有する微小電子素子から除去するために好適な除去組成物の形成に適合しているキット。

【請求項35】

材料を、前記材料をその上に有する微小電子素子から除去する方法であって、前記方法が、微小電子素子構造と除去組成物とを、低k誘電体材料、エッチング停止材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、微小電子素子構造から少なくとも部分的に除去するに十分な時間接触させる工程を含み、除去組成物がフッ化水素酸および水を含み、および前記組成物が以下の構成成分(I)～(II)

(I) 少なくとも1種のアミン；または

(II) 少なくとも1種の有機溶剤であって、ここで、組成物は実質的にアミン種を含まない

の少なくとも一方を含むことによりさらに特徴付けられる方法。

【請求項36】

前記接触させる工程が、約30秒～約60分間の時間実施される、請求項35に記載の

方法。

【請求項 37】

前記接触させる工程が、約 20℃～約 90℃の範囲の温度で実施される、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 38】

接触させる工程が：除去組成物を微小電子素子の表面上に吹付ける工程；微小電子素子を十分な容量の除去組成物中に浸漬する工程；微小電子素子の表面と、除去組成物を吸収した他の材料とを接触させる工程；および微小電子素子を循環している除去組成物と接触させる工程からなる群から選択されるプロセスを含む、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 39】

構成成分 (I) を含み、少なくとも 1 種の有機溶剤、少なくとも 1 種の追加の酸およびこ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 種の追加の種をさらに含む、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 40】

構成成分 (I I) を含み、少なくとも 1 種の酸化剤、少なくとも 1 種のキレート化剤およびこ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 種の追加の種をさらに含む、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 41】

構成成分 (I) を含み、少なくとも 1 種のアミン種が、ピリジン；2-エチルピリジン；2-メトキシピリジン；3-メトキシピリジン；2-ピコリン；ピリジン誘導体；ジメチルピリジン；ピペリジン；ピペラジン；トリエチルアミン；トリエタノールアミン；エチルアミン；メチルアミン；イソブチルアミン；tert-ブチルアミン；トリブチルアミン；ジプロピルアミン；ジメチルアミン；ジグリコールアミン；モノエタノールアミン；ピロール；イソオキサゾール；1, 2, 4-トリアゾール；ビピリジン；ピリミジン；ピラジン；ピリダジン；キノリン；イソキノリン；インドール；イミダゾール；N-メチルモルホリン-N-オキシド (NMMO)；トリメチルアミン-N-オキシド；トリエチルアミン-N-オキシド；ピリジン-N-オキシド；N-エチルモルホリン-N-オキシド；N-メチルピロリジン-N-オキシド；N-エチルピロリジン-N-オキシド；1-メチルイミダゾール；ジイソプロピルアミン；ジイソブチルアミン；アニリン；アニリン誘導体；およびこ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 35 または 39 に記載の方法。

【請求項 42】

構成成分 (I) を含み、少なくとも 1 種のアミンがアミン-N-オキシドを含む、請求項 35 または 39 に記載の方法。

【請求項 43】

構成成分 (I I) を含み、少なくとも 1 種の有機溶剤が、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジオール、トリオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノナノール、パーフルオロヘプタン酸、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロ-1-ヘプタノール、パーフルオロペンタン酸、1H, 1H, 8H, 8H-ドデカフルオロ-1, 8-オクタンジオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1, 6-ヘキサジオール、5H-パーフルオロペンタン酸、n-ブチルヘプタフルオロブチレート、テトラヒドロフラン (THF)、N-メチルピロリジノン (NMP)、シクロヘキシルピロリジノン、N-オクチルピロリジノン、N-フェニルピロリジノン、ギ酸メチル、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、テトラメチレンスルホン (スルホラン)、ジエチルエーテル、フェノキシ-2-プロパノール (PPH)、プロプリオフェネオン、エチル乳酸塩、酢酸エチル、エチル安息香酸塩、アセトニトリル、アセトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジオキサン、ブチリルラクトン、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

10

20

30

40

50

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、トリ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（D P G P E）、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およびこれらの組み合わせからなる群から選択される化合物を含む、請求項 3 5 に記載の方法。

10

【請求項 4 4】

構成成分（I I）を含み、少なくとも 1 種の有機溶剤が、ジエチレングリコールブチルエーテル、テトラメチレンスルホンおよびこ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 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 5】

微小電子素子が、半導体基板、フラットパネルディスプレイおよび微小電気機械システム（M E M S）からなる群から選択される物品を含む、請求項 3 5、3 9 または 4 0 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 4 6】

構成成分（I）を含み、その中に溶解された材料をさらに含み、前記材料が、低 k 誘電体材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 7】

構成成分（I I）を含み、その中に溶解された材料をさらに含み、前記材料が、低 k 誘電体材料、金属スタック材料、エッチング停止材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 8】

低 k 誘電体材料が、シリコン含有有機ポリマー、シリコン含有ハイブリッド有機材料、シリコン含有ハイブリッド無機材料、有機ケイ酸ガラス（O S G）、T E O S、フッ素化ケイ酸ガラス（F S G）、窒化シリコン、および炭素ドーパド酸化物（C D O）ガラスからなる群から選択される誘電体材料を含む、請求項 3 5、3 9、4 0、4 6 または 4 7 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 4 9】

低 k 誘電体材料が、シリコンを含む、請求項 4 8 に記載の方法。

【請求項 5 0】

エッチング停止材料が、シリコンカーバイド（S i C）、窒化炭化シリコン（S i C N）、酸化炭化シリコン（S i C O）、シリコン酸窒化物（S i O N）、銅、シリコンゲルマニウム（S i G e）、S i G e B、S i G e C、A l A s、I n G a P、I n P、I n G a A s およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を含む、請求項 3 5、3 9、4 0 または 4 7 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 5 1】

金属スタック材料が、タンタル、窒化タンタル、窒化チタン、チタン、ニッケル、コバルト、タングステン、およびこれらのシリサイド；銅；アルミニウム；A l / C u；A l の合金；C u の合金；酸化ハフニウム；ハフニウムオキシシリケート；酸化ジルコニウム；酸化ランタニド；チタン酸塩；およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を含む、請求項 3 5、3 9、4 0、4 6 または 4 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5 2】

構成成分（I）を含み、H F 対アミンの重量割合が約 1：1～約 5：1 の範囲であり、

50

水対アミンの重量割合比が約 5 : 1 ~ 約 20 : 1 の範囲である、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 53】

構成成分 (I) を含み、組成物が、HF、水および少なくとも 1 種のアミン-N-オキシドを含む、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 54】

構成成分 (II) を含み、溶剤対 HF の重量割合比が約 0.5 : 1 ~ 約 5 : 1 の範囲であり、水対 HF の重量割合比が約 0.5 : 1 ~ 約 5 : 1 の範囲である、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 55】

構成成分 (II) を含み、組成物が、HF、水、テトラメチレンスルホンおよび少なくとも 1 種のグリコールエーテルを含む、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 56】

水の量が、組成物の総重量に基づいて 80 重量%未満である、請求項 35、54 または 55 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 57】

HF の量が、組成物の総重量に基づいて約 10 重量%超である、請求項 35、54 または 55 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 58】

キレート化剤を含み、前記キレート化剤が、acac、hfac、tfac、ギ酸、アセテート、ビス(トリメチルシリルアミド)四量体、アミン、グリシン、アラニン、クエン酸、酢酸、マレイン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、エチドロロン酸、エチレンジアミン、EDTA、CDTA、モノエタノールアミンおよびこ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 40 に記載の方法。

【請求項 59】

キレート化剤を含み、前記キレート化剤が CDTA を含む、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 60】

酸化剤を含み、前記酸化剤が、過酸化水素、オキソン、オキソンテトラブチルアンモニウム塩、硝酸第二鉄、ヨウ素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、硝酸、亜塩素酸アンモニウム、塩素酸アンモニウム、ヨウ素酸アンモニウム、過ホウ酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム、アンモニウム過ヨウ素酸、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、亜塩素酸テトラメチルアンモニウム、塩素酸テトラメチルアンモニウム、ヨウ素酸テトラメチルアンモニウム、過ホウ酸テトラメチルアンモニウム、過塩素酸テトラメチルアンモニウム、過ヨウ素酸テトラメチルアンモニウム、過硫酸テトラメチルアンモニウム、尿素過酸化水素、ペルオキシ酢酸およびこ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 40、58 または 59 に記載の方法。

【請求項 61】

酸化剤を含み、前記酸化剤が過酸化水素を含む、請求項 40、58 または 59 に記載の方法。

【請求項 62】

前記組成物が、HF、水、スルホラン、CDTA、過酸化水素およびジエチレングリコールブチルエーテルを含む、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 63】

水中における除去組成物の 20 : 1 希釈物の pH が約 2.5 ~ 約 4.5 の範囲である、請求項 35、39 または 40 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 64】

除去組成物と接触させた後に、微小電子素子を脱イオン水ですすぐ工程をさらに含む、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 65】

他の多層微小電子素子生産プロセスにおいて、微小電子素子から前記低 k 誘電体材料を

10

20

30

40

50

少なくとも部分的に除去した後に、この微小電子素子を再使用する工程をさらに含む、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 66】

微小電子素子構造を微小電子素子に組み込む工程をさらに含む、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 67】

低 k 誘電体材料を、前記低 k 誘電体材料をその上に有する微小電子素子から除去する方法であって：

微小電子素子と除去組成物とを、前記低 k 誘電体材料を微小電子素子から少なくとも部分的に除去するために十分な時間接触させる工程であって、除去組成物がフッ化水素酸および水を含み、および水中における除去組成物の 20 : 1 希釈物の pH が約 2.5 ~ 約 4.5 の範囲である工程；

その上に除去組成物を有する微小電子素子を中和組成物と接触させて、微小電子素子上の除去組成物を中和する工程；および

その上に中和された除去組成物を有する微小電子素子を水ですすいで、中和された除去組成物を微小電子素子から除去する工程を含む方法。

【請求項 68】

前記除去組成物が、以下の構成成分 (I) ~ (II)

(I) 少なくとも 1 種のアミン；または

(II) 少なくとも 1 種の有機溶剤であって、ここで、組成物は実質的にアミン種を含まない

の少なくとも一方を含むことによりさらに特徴付けられる、請求項 67 に記載の方法。

【請求項 69】

微小電子素子基板をリサイクルする方法であって、前記方法が：

低 k 誘電体材料、エッチング停止材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を含む微小電子素子構造と除去組成物とを、前記材料を微小電子素子構造から少なくとも部分的に除去するために十分な時間接触させて、リサイクル微小電子素子構造を製造する工程；および

低 k 誘電体材料の少なくとも 1 つの層をリサイクル微小電子素子構造上に適用する工程を含み、

除去組成物がフッ化水素酸および水を含み、および前記組成物が、以下の構成成分 (I) ~ (II)：

(I) 少なくとも 1 種のアミン；または

(II) 少なくとも 1 種の有機溶剤であって、ここで、組成物は実質的にアミン種を含まない

の少なくとも一方を含むことによりさらに特徴付けられる方法。

【請求項 70】

除去組成物がフッ化水素酸および水を含み、リサイクル微小電子素子構造が：約 3 % 未満の総厚偏差；約 $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 未満の金属原子； $0.12 \mu\text{m}$ で 50 粒子未満；5 % 未満の前部一側部ピッチング；5 % 未満の裏面ピッチング；およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるパラメータを含むが、ただし、リサイクル微小電子素子構造は、少なくとも 1 つの低 k 誘電体材料層を適用する前に化学機械研磨に供されない、請求項 69 に記載の方法。

【請求項 71】

微小電子素子構造が、ポリシリコン、ベアシリコンまたはこれらの組み合わせを含む、請求項 69 に記載の方法。

【請求項 72】

水中における除去組成物の 20 : 1 希釈物の pH が約 2.5 ~ 約 4.5 の範囲である、請求項 69 に記載の方法。

【請求項 7 3】

請求項 6 9 に記載の方法を用いて製造される微小電子素子基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、低 k 誘電体および他の材料層を、その上に堆積された前記材料を有する不良基板または物品から除去し、前記基板または物品をリサイクル／再生および／または再使用するために有用である組成物および方法、ならびに、これを用いて生産された製品に関する。

10

【背景技術】

【0002】

関連技術の説明

高密度、超大規模集積回路（U L S I）半導体配線に関する性能に対して増大している要求が、素子サイズの縮小に伴うシグナル伝達速度の向上のために、低誘電率（低 k）絶縁層の使用を必要としてきている。

【0003】

典型的な低 k 材料は、シルク（S i L K）（商標）、オーロラ（A U R O R A）（商標）、コーラル（C O R A L）（商標）、またはブラックダイヤモンド（B L A C K D I A M O N D）（商標）などの市販されている前駆体を用いて、例えば有標ブラックダイヤモンド（B L A C K D I A M O N D）（商標）プロセスを用いて堆積される炭素ドーパ氧化物（C D O）を含む。このような C D O は、典型的には化学蒸着（C V D）プロセスを用いてオルガノシランおよびオルガノシロキサン前駆体から形成される。C V D 炭素ドーパ氧化物低 k 誘電体は、典型的には、約 3 . 2 未満の総誘電率を有する多孔性、低密度材料から構成され、多様な半導体構造において、典型的には金属相互接続ラインおよびビアなどの他の半導体構造が形成されている多層の C D O を形成することにより用いられる。例えば、C D O は、誘電体絶縁層（金属間誘電体（I M D）層）、キャッピング層として、および／または一定の構造用の空隙充填材料として用いられ得る。

20

【0004】

頻繁に、例えばシリコン半導体ウェハといった微小電子素子ウェハは、多層素子生産プロセスにおける層の許容不可能な処理または検定プロセスの後に、廃却、望ましくはリサイクルされなければならない。例えば、C D O 層の不均一な堆積またはその後のエッチングエラーといった多数の処理問題が生じ得る。多数の品質制御試験方法が選択された処理ステップに続いて実施され、これにより、半導体ウェハの妥当性が種々の理由で不良とされおよび「廃却」され得、顕著な非生産的なコストをもたらしている。

30

【0005】

従来技術における慣行では、不良または廃却されたプロセスウェハを処理のためにウェハ供給者に送り、これにより、C D O 層などの誘電体層が、半導体ウェハを再使用するために化学的および機械的方法を用いて前記ウェハから除去される。誘電体層およびウェハ上の他の機構の良好な除去に続いて、ウェハが、新たな多層半導体素子生産プロセスにおいてリサイクルまたは再使用される。半導体ウェハの生産が例えば 1 2 インチウェハといったより大径のウェハに移行するに伴って、オフサイトでのプロセスウェハの廃却およびリサイクルは、高い非生産的なコストのために、ますます魅力がなくなっている。

40

【0006】

当該技術分野においては、C D O 層を含む低 k 誘電体層を、例えば半導体ウェハといった不良微小電子素子から、既存の生産プロセスに適合する向上した組成物を用いてインハウスで除去することが可能であるプロセスの開発に対する要求がある。低 k 誘電体層を不良微小電子素子から除去するために前記組成物を用いるプロセスは、高エネルギーを消費する酸化ステップを必要としないことが好ましい。

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

その目的のために、本発明は、金属スタック材料、エッチング停止層、および／またはCDO層を含む低k誘電体層を、不良微小電子素子構造から、前記構造のインハウスリサイクルのために除去し得る向上した組成物およびプロセスであって、既存の生産プロセスおよび構成成分に適合性である組成物およびプロセスを提供することを目的とする。下位の素子表面、例えばシリコンが、好ましくは前記除去組成物によって損傷されていないことが重要である。

【0008】

金属スタック材料、エッチング停止層、および／または低k誘電体層の除去に追加して、本発明の組成物は、同時に下位の基板材料への損傷を最低限としながら、局所的な環境要求に対応するよう配合され得る。例えば、高フッ化物濃度および高有機溶剤濃度は、廃水廃棄問題により、組成物を大容積生産において用いることを困難とし得る。配合物の化学的酸素要求量(COD)のレベルに応じて(ここで、溶液のCODは強力な酸化剤の存在下に酸性条件下で二酸化炭素に完全に酸化されることが可能である有機化合物の量の目安である)、配合物は、環境への直接的な排水が、施設排水において許容されない場合がある。例えば、スイス国においては、排水サンプルのCODは、排水または工業水を環境に戻す前に、200および1000mg/Lの間に低減されなければならない(Pupunat, L.)、ソルベルガーF(Sollberger, F.)、ライヘンP(Rychen, P.)、「産業排水中の化学的酸素要求量の効果的な低減(Efficient Reduction of Chemical Oxygen Demand in Industrial Wastewaters)」、<http://www.csem.ch/corporate/Report2002/pdf/p56.pdf>。 10 20

【0009】

排水が僅かなフッ化物源(有機溶剤無しで)を含有する場合、先ず、フッ化物処理システムを用いて、排水からフッ化物が除去され得、次いで、水が環境に排出され得る。排水が僅かな有機溶剤(フッ化物源無しで)を含有する場合、焼却炉などの有機廃棄システムが利用され得る。不都合なことに、焼却システムでは、フッ化物源は構造の焼却炉材料に損傷をあたえる可能性があるため、高フッ化物濃度を含有する排水サンプルが許容されない場合がある。 30

【0010】

従って、低k誘電体および他の材料層の不良微小電子素子構造からの、前記構造のインハウスリサイクルのための除去のための向上した組成物およびプロセスの提供に追加して、組成物および／または前記組成物を用いるプロセスは、前記組成物の廃棄に関する局在的な規制基準に適合していることが好ましい。

【課題を解決するための手段】

【0011】

発明の概要

本発明は、炭素ドープ酸化物材料層を含む低k誘電体および他の材料層を、その上に堆積された前記材料を有する不良微小電子素子構造から、前記微小電子素子構造をリサイクルおよび／または再使用するために除去するために有用である組成物およびプロセス、およびこのような組成物を用いる方法およびこれを用いて生産される製品または中間体製品に関する。 40

【0012】

一の態様においては、本発明は、低k誘電体材料、エッチング停止材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、不良微小電子素子構造の表面から、前記微小電子素子構造のリサイクルのために除去するために有用である除去組成物、ならびに、これの形成および使用方法に関する。本発明の組成物はフッ化水素酸を含む。 50

【0013】

他の態様において、本発明は、フッ化水素酸および水を含む除去組成物に関し、ここで、前記組成物は、以下の構成成分（I）および（II）

（I）少なくとも1種のアミン；または

（II）少なくとも1種の有機溶剤であって、ここで、組成物は実質的にアミン種を含まない

の少なくとも一方を含むことによりさらに特徴付けられ：および

前記除去組成物は、低k誘電体材料、エッチング停止材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、前記材料をその上に有する微小電子素子から除去するために好適である。

10

【0014】

さらに他の態様において、本発明は、フッ化水素酸、アミン-N-オキシドおよび水を含む除去組成物に関し、ここで、前記除去組成物は、低k誘電体材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、前記材料をその上に有する微小電子素子から除去するために好適である。

【0015】

さらに他の態様において、本発明は、フッ化水素酸、N-メチルモルホリン-N-オキシドおよび水を含む除去組成物に関し、ここで、前記除去組成物は、低k誘電体材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、前記材料をその上に有する微小電子素子から除去するために好適である。

20

【0016】

さらなる態様において、本発明は、フッ化水素酸、水、少なくとも1種の硫黄含有溶剤および少なくとも1種のグリコールエーテルを含む除去組成物に関し、ここで、前記組成物は実質的にアミンを含まず、および前記除去組成物は、低k誘電体材料、エッチング停止材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、前記材料をその上に有する微小電子素子から除去するために好適である。

【0017】

さらなる態様において、本発明は、フッ化水素酸、水、テトラメチレンスルホンおよび少なくとも1種のグリコールエーテルを含む除去組成物に関し、ここで、前記組成物は実質的にアミンを含まず、および前記除去組成物は、低k誘電体材料、エッチング停止材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、前記材料をその上に有する微小電子素子から除去するために好適である。少なくとも1種のグリコールエーテルはジエチレングリコールブチルエーテルを含み、水の量は、組成物の総重量に基づいて約10重量%～80重量%の範囲であることが好ましい。

30

【0018】

さらに他の態様は、フッ化水素酸、少なくとも1種の有機溶剤、少なくとも1種の酸化剤、少なくとも1種のキレート化剤および水を含む安定除去組成物に関し、ここで、組成物はアミンを含まず、および前記除去組成物は、一時的に安定であると共に、低k誘電体材料、エッチング停止材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、前記材料をその上に有する微小電子素子から除去するために好適である。好ましくは、キレート化剤はCDTAを含む。

40

【0019】

本発明の他の態様は、1つまたは複数の容器中に、1種または複数種の以下の除去組成物形成用試薬を含むキットに関し、ここで、前記除去組成物はフッ化水素酸および水を含み、前記組成物は以下の構成成分（I）～（II）

（I）少なくとも1種のアミン；または

（II）少なくとも1種の有機溶剤であって、ここで、組成物は実質的にアミン種を含まない

の少なくとも一方を含むことによりさらに特徴付けられ：

および、キットは、低k誘電体材料、エッチング停止材料、金属スタック材料およびこれ

50

らの組み合わせからなる群から選択される材料を、前記材料をその上に有する微小電子素子から除去するために好適な除去組成物の形成に適合している。

【0020】

他の態様において、本発明は、材料を、前記材料をその上に有する微小電子素子から除去する方法に関し、前記方法は、微小電子素子構造と除去組成物とを、低k誘電体材料、エッチング停止材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、微小電子素子構造から少なくとも部分的に除去するのに十分な時間接触させる工程を含み、ここで、除去組成物はフッ化水素酸および水を含み、および前記組成物は以下の構成成分(I)～(II)

(I) 少なくとも1種のアミン；または

(II) 少なくとも1種の有機溶剤であって、ここで、組成物は実質的にアミン種を含まない

の少なくとも一方を含むことによりさらに特徴付けられる。

【0021】

さらなる態様において、本発明は、微小電子素子の製造方法に関し、前記方法は、微小電子素子構造と除去組成物とを、低k誘電体材料、エッチング停止材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、前記材料をその上に有する微小電子素子構造から少なくとも部分的に除去するのに十分な時間接触させる工程を含み、ここで、除去組成物はフッ化水素酸および水を含み、および前記組成物は以下の構成成分(I)～(II)

(I) 少なくとも1種のアミン；または

(II) 少なくとも1種の有機溶剤であって、ここで、組成物は実質的にアミン種を含まない

の少なくとも一方を含むことによりさらに特徴付けられる。

【0022】

接触された微小電子素子構造は、その後処理されて多層素子構造が生産され、および前記素子構造は微小電子素子に組み込まれていることが好ましい。

【0023】

本発明のさらなる態様は、不良微小電子素子ウェハと除去組成物とを、低k誘電体材料、エッチング停止材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を微小電子素子から少なくとも部分的に除去するのに十分な時間接触させる工程を含む本発明の方法を用いて、本願明細書に記載の方法および／または組成物を用いて、および任意により、微小電子素子構造を製品（例えば、微小電子素子）に組み込んで再生した微小電子素子ウェハに関する。

【0024】

本発明のさらに他の態様は、微小電子素子構造と除去組成物とを、低k誘電体材料、エッチング停止材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を微小電子素子から少なくとも部分的に除去するのに十分な時間接触させる工程を含む本発明の方法を用いて、本願明細書に記載の方法および／または組成物を用いて、および任意により、微小電子素子構造を製品（例えば、微小電子素子）に組み込んで形成した、向上した微小電子素子および微小電子素子構造、およびこれらが組み込まれた製品に関する。

【0025】

本発明の他の態様は、低k誘電体材料を、その上に前記低k誘電体材料を有する微小電子素子から除去する方法に関し、前記方法は：

微小電子素子と除去組成物とを、前記低k誘電体材料を微小電子素子から少なくとも部分的に除去するために十分な時間接触させる工程であって、除去組成物がフッ化水素酸および水を含み、および水中における除去組成物の20：1希釈物のpHが約2.5～約4.5の範囲である工程；

その上に除去組成物を有する微小電子素子を中和組成物と接触させて、微小電子素子上

10

20

30

40

50

の除去組成物を中和する工程；および

その上に中和された除去組成物を有する微小電子素子を水ですすいで、そこから中和された除去組成物を除去する工程を含む。

【0026】

本発明のさらに他の態様は、微小電子素子基板のリサイクル方法に関し、前記方法は：低k誘電体材料、エッチング停止材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を含む微小電子素子構造と除去組成物とを、前記材料を微小電子素子構造から少なくとも部分的に除去するために十分な時間接触させて、リサイクル微小電子素子構造を製造する工程；および

低k誘電体材料の少なくとも1つの層をリサイクル微小電子素子構造上に適用する工程を含み、

ここで、除去組成物はフッ化水素酸および水を含み、および前記組成物は、以下の構成成分（I）～（II）

（I）少なくとも1種のアミン；または

（II）少なくとも1種の有機溶剤であって、ここで、組成物は実質的にアミン種を含まない

の少なくとも一方を含むことによりさらに特徴付けられる。

【0027】

本発明のさらに他の態様は、微小電子素子ウェハおよびその上に少なくとも1つの層を含む微小電子素子に関し、ここで、前記少なくとも1つの層は、低k誘電体材料、バリア層材料、金属、金属合金、およびエッチング停止層からなる群から選択され、および微小電子素子ウェハは再生される。好ましくは、微小電子素子ウェハはシリコンを含むと共に、再生されたウェハは、新たなウェハの厚さの95%を超える、より好ましくは98%を超える、および最も好ましくは新たなウェハの厚さの99%を超える厚さを有する。

【0028】

本発明の他の態様は、本発明の除去組成物、微小電子素子、ならびに低k誘電体材料、エッチング停止材料、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を含む生産物品に関し、ここで、除去組成物はフッ化水素酸および水を含み、および前記組成物は、以下の構成成分（I）～（II）

（I）少なくとも1種のアミン；または

（II）少なくとも1種の有機溶剤であって、ここで、組成物は実質的にアミン種を含まない

の少なくとも一方を含むことによりさらに特徴付けられる。

【0029】

本発明の他の態様、機構および実施形態が、後述の開示および添付の特許請求の範囲からより完全に明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

発明の詳細な説明、およびその好ましい実施形態

本発明は、炭素ドープ酸化物材料を含む低k誘電体および他の材料層を、前記材料をその上に有する不良微小電子素子構造から、前記微小電子素子構造のインハウスリサイクルのために除去するために有用である除去組成物およびプロセスに関する。

【0031】

「微小電子素子」とは、微小電子機器、集積回路、またはコンピュータチップ用途において用いられるために生産される半導体基板、フラットパネルディスプレイ、および微小電気機械システム（MEMS）に対応する。用語「微小電子素子」および「微小電子素子構造」とは、どのようにも制限的であることは意味せず、最終的に微小電子素子または微小電子機器アセンブリとなるであろういずれかの基板または構造を含むことが理解されるべきである。

【0032】

本願明細書において用いられるところ、「約」とは、明記した値の±5%に対応することが意図される。

【0033】

本願明細書において定義される場所、「低k誘電体材料」とは、積層微小電子素子における誘電体材料として用いられるいずれかの材料に対応し、ここで、材料は、約3.5未満の誘電率を有する。好ましくは、低k誘電体材料としては、シリコン含有有機ポリマー、シリコン含有ハイブリッド有機／無機材料、有機ケイ酸ガラス（OSG）、TEOS、フッ素化ケイ酸ガラス（FSG）、および炭素ドープ酸化物（CDO）ガラスなどの低極性材料が挙げられる。本発明の目的について、低k誘電体材料は、窒化シリコン材料をさらに含む。低k誘電体材料は、種々の密度および種々の空隙率を有し得ることが認識されるべきである。

10

【0034】

本願明細書において用いられる場所、「半水性」という用語は、水および有機構成成分の混合物を指す。半水性除去組成物は、前記組成物を用いて除去される低k誘電体材料に隣接して位置される材料に損傷をあたえてはならない。隣接する材料は、ペアシリコン、ポリシリコンおよびこれらの組み合わせを含む。所望の結果に応じて、隣接する材料はまた、エッチング停止層および金属スタック材料を含み得る。好ましくは、本発明の組成物を用いて、100Å未満の隣接する材料が除去され、より好ましくは50Å未満、さらにより好ましくは20Å未満、さらにより好ましくは10Å未満および最も好ましくは1Å未満の隣接する材料が除去される。）。好ましくは、少なくとも95%、より好ましくは少なくとも99%、さらにより好ましくは少なくとも99.9%、および最も好ましくは100%の低k誘電体が除去される。不良微小電子素子構造の再生プロセスにおいては、低k誘電体材料に追加して、金属スタック材料および／またはエッチング停止層を除去することが所望される場合もあることが認識されるべきである。

20

【0035】

本願明細書において定義される場所、「金属スタック材料」とは：微小電子素子上の、タンタル、窒化タンタル、窒化チタン、チタン、ニッケル、コバルト、タングステン、およびこれらのシリサイド；銅層；アルミニウム層；Al／Cu層；Alの合金；Cuの合金；酸化ハフニウム；ハフニウムオキシシリケート；酸化ジルコニウム；酸化ランタニド；チタン酸塩；およびこれらの組み合わせに対応する。本発明の組成物は低k誘電体材料を除去するとして記載されているが、組成物が低k誘電体材料の除去に有用であるとの記述は、所望の場合には金属スタック材料の除去をも含むことを意図していることが当業者によって認識される。

30

【0036】

本願明細書において定義される場所、「エッチング停止層」としては、シリコンカーバイド（SiC）、窒化炭化シリコン（SiCN）、酸化炭化シリコン（SiCO）、シリコン酸窒化物（SiON）、銅、シリコンゲルマニウム（SiGe）、SiGeB、SiGeC、AlAs、InGaP、InP、InGaAsおよびこれらの組み合わせが挙げられる。本発明の組成物は低k誘電体材料を除去するとして記載されているが、組成物がエッチング停止層の除去に有用であるとの記述は、所望の場合には金属スタック材料の除去をも含むことを意図していることが当業者によって認識される。

40

【0037】

良好なウェハ再生の必要条件としては、これらに限定されないが、ゼロの、または無視し得る前部一側部、斜縁、および／または裏面シリコンピッチング、0.12μmで50粒子未満、約5μm未満の総厚偏差（TTV）、および／または 1×10^{10} 原子 cm^{-2} 未満の表面金属汚染が挙げられる。斜縁および裏面クリーニングは、フォトレジストおよび電気めっきされた銅を、素子ウェハの最外縁および裏面から除去するために用いられ、これは、その後の処理における粒子および金属汚染を低減させる。本願明細書において定義される場所、「総厚偏差」とは、当該技術分野において公知である厚さスキャンま

50

たは一連の点厚さ計測を用いて測定される、微小電子素子ウェハの最大および最低厚の間の絶対差に対応する。

【0038】

再生されるべき微小電子素子構造としては、ベアシリコン、ポリシリコンおよびこれらの組み合わせを含むウェハが挙げられ、および当該技術分野において従来用いられているいずれの直径または厚さであってもよいことが理解されるべきである。

【0039】

本発明の組成物は、本願明細書中以下により完全に記載されているとおり、広く多様な特定の配合物において実施され得る。

【0040】

ゼロの下限を含む重量割合範囲を参照して組成物の特定の構成成分が考察されるすべてのこのような組成物において、このような構成成分は、組成物の種々の特定の実施形態で存在し得または不在であり得ること、およびこのような構成成分が存在する場合に、このような構成成分が利用される組成物の総重量に基づいて、これらは0.001重量パーセントもの低い濃度で存在し得ることが理解されるであろう。

【0041】

一の態様においては、本発明は、低k誘電体および金属スタック材料を不良微小電子素子構造の表面から、前記微小電子素子構造のリサイクルのために除去するために有用である除去組成物、およびこれの製造方法および使用方法に関する。本発明の組成物はフッ化水素酸を含む。

【0042】

本態様の本発明の一の実施形態において、組成物は、組成物の総重量に基づいて以下の範囲で存在する、少なくとも1種のアミン種、フッ化水素酸、任意により少なくとも1種の有機溶剤、任意により少なくとも1種の追加の酸種、任意により少なくとも1種のキレート化剤、および任意により水を含む：

【0043】

【表1】

構成成分	重量%
アミン	約1%～約70.0%
フッ化水素酸	約1%～約70.0%
任意選択の有機溶剤	0～約80.0%
任意選択の追加の酸	0～約80%
任意選択のキレート化剤	0～約10%
任意選択の水	0～約50%

【0044】

本発明の広範な実施において、除去組成物は、少なくとも1種のアミン種、フッ化水素酸、任意により少なくとも1種の有機溶剤、任意により少なくとも1種の追加の酸種、任意により少なくとも1種のキレート化剤、および任意により水を含み得、から構成され得、または基本的に構成され得る。普通、特定の割合および量のアミン、フッ化水素酸源、任意選択の有機溶剤、任意選択の追加の酸、任意選択のキレート化剤、および水は、相互に関連して、当業者には過度な努力をせずに容易に判定可能であるとおおり、好適に変更されて、所望の低k誘電体材料についての組成物の除去作用および／または処理器具が提供される。

【0045】

本発明の組成物は、20：1で、脱イオン水で希釈されたときに、約1～約7、より好ましくは約2.5～約4.5、最も好ましくは約3～約3.5の範囲でpH値を有する。

【0046】

アミン種としては、これらに限定されないが、直鎖または分岐C₁～C₂₀アルキルア

ミン、置換または非置換の $C_6 \sim C_{10}$ アリールアミン、グリコールアミン、アルカノールアミン、および特にこれらに限定されないがピリジンを含むアミン-N-オキシド；2-エチルピリジン；2-メトキシピリジンおよび3-メトキシピリジンなどのこれらの誘導体；2-ピコリン；ピリジン誘導体；ジメチルピリジン；ピペリジン；ペペラジン；トリエチルアミン；トリエタノールアミン；エチルアミン；メチルアミン；イソブチルアミン；*t*-ブチルアミン；トリブチルアミン；ジプロピルアミン；ジメチルアミン；ジグリコールアミン；モノエタノールアミン；ピロール；イソオキサゾール；1, 2, 4-トリアゾール；ビピリジン；ピリミジン；ピラジン；ピリダジン；キノリン；イソキノリン；インドール；イミダゾール；N-メチルモルホリン-N-オキシド (NMMO)；トリメチルアミン-N-オキシド；トリエチルアミン-N-オキシド；ピリジン-N-オキシド；N-エチルモルホリン-N-オキシド；N-メチルピロリジン-N-オキシド；N-エチルピロリジン-N-オキシド；1-メチルイミダゾール；ジイソプロピルアミン；ジイソブチルアミン；アニリン；アニリン誘導体；およびこれらの組み合わせが挙げられ得る。好ましくは、アミン種は、イソオキサゾール、TAZ、またはこれらの組み合わせを含む。

10

【0047】

あるいは、アミン種は、組み合わせたアミン-フッ化水素塩を含み得る。従って、本発明の除去組成物としては、少なくとも1種のアミン-フッ化水素塩、任意により少なくとも1種の有機溶剤、任意により少なくとも1種の有機酸、任意により少なくとも1種のキレート化剤、および任意により水が挙げられ得る。アミン-フッ化水素塩は不揮発性であり、これにより、アミン種の蒸発による溶液pHの変化が回避される。本願明細書において意図されるアミン-フッ化水素塩は、これらに限定されないが、アミン-フッ化水素塩を形成する上記に列挙したアミンのいずれかと、HFとの組み合わせを含む。好ましくは、アミン-フッ化水素塩種は、用いられる場合、イソオキサゾール：HFおよび／またはNMMO：HFを含む。アミン：フッ化水素塩の比は、反応の条件および除去される低k誘電体材料の性質に応じて約1：1～約20：1で異なり得ることが認識されるべきである。

20

【0048】

水は、そのフッ化物種を溶解させる能力のために本発明の組成物に部分的に含まれ得る。好ましくは、水は脱イオンされる。

30

【0049】

有機溶剤は、存在する場合、有機残渣、微小電子素子構造の濡れた表面における浸透および溶解を補助して、低k誘電体除去を促進する、および／または下位の隣接する材料（例えば、ベアシリコン、ポリシリコン、シリコンカーバイド、窒化炭化シリコン、および酸化炭化シリコン）を不活性化させる溶剤として役立つ。本願明細書において意図される有機溶剤としては、これらに限定されないが、アルコール、エーテル、ピロリジノン、グリコール、カルボン酸、およびメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、および高級アルコール（ジオール、トリオール等を含む）などのグリコールエーテル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノナノール、パーフルオロヘプタン酸、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロ-1-ヘプタノール、パーフルオロペンタン酸、1H, 1H, 8H, 8H-ドデカフルオロ-1, 8-オクタジオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1, 6-ヘキサジオール、5H-パーフルオロペンタン酸、N-ブチルヘプタフルオロブチレート、テトラヒドロフラン (THF)、N-メチルピロリジノン (NMP)、シクロヘキシルピロリジノン、N-オクチルピロリジノン、N-フェニルピロリジノン、ギ酸メチル、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、テトラメチレンスルホン (スルホラン)、ジエチルエーテル、フェノキシ-2-プロパノール (PPH)、プロプリオフェネオン (propriophenone)、エチル乳酸塩、酢酸エチル、エチル安息香酸塩、アセトニトリル、アセトン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジオキサン、ブチルラクトン、ブチレンカーボネート、エ

40

50

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、両親媒性種（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（すなわち、ブチルカルビトール）、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、トリ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およびこれらの組み合わせ）、分岐フッ素化または非フッ素化エーテルーリンケージカルボン酸（ $\text{CH}_3\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ 、式中、 $n=1\sim10$ および $m=1\sim10$ ）、非分岐フッ素化または非フッ素化エーテルーリンケージカルボン酸（ $\text{CH}_3\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ 、式中、 $n=1\sim10$ および $m=1\sim10$ ）、分岐フッ素化または非フッ素化非エーテル性リンケージカルボン酸（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 、式中、 $n=1\sim10$ ）、非分岐フッ素化または非フッ素化非エーテル性リンケージカルボン酸（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 、式中、 $n=1\sim10$ ）、ジカルボン酸、トリカルボン酸およびこれらの組み合わせが挙げられる。加えて、溶剤は、他の両親媒性種、すなわち、界面活性剤に類似の親水性および疎水性部位の両方を含有する種を含み得る。疎水性特性は、一般に、炭化水素またはフルオロカーボン基から構成される分子基を含むことにより付与され得、および親水性特性は、一般に、イオン性または非荷電極性官能基の一方を含むことにより付与され得る。好ましくは、有機溶剤は、スルホラン、ブチルカルビトール、ジプロピレングリコールプロピルエーテル、またはこれらの混合物を含む。

【0050】

任意選択の追加の酸は、低 k 誘電体材料における架橋ポリマー結合の破断および可溶化を補助する。本願明細書において予期される追加の酸としては、これらに限定されないが、ホウ酸、シュウ酸、コハク酸、クエン酸、乳酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、テトラフルオロホウ酸、フッ化水素酸、塩酸、ギ酸、フマル酸、アクリル酸、マロン酸、マレイン酸、リンゴ酸、L-酒石酸、メチルスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ヨウ素酸、メルカプト酢酸、チオ酢酸、グリコール酸、硫酸、硝酸、プロピオン酸、ピルビン酸、アセト酢酸およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0051】

キレート化剤は、ウェハ再生中における素子の表面上の金属汚染種を低減させるため、または排除するために添加され得る。本願明細書において予期されるキレート化剤としては、これらに限定されないが：アセチルアセトネート、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、および1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオンなどの β -ジケトン化合物；ギ酸およびアセテートおよび他の長鎖カルボン酸塩などのカルボン酸塩；およびビス（トリメチルシリルアミド）四量体などのアミド（およびアミン）が挙げられる。追加のキレート化剤としては、アミンおよびアミノ酸（すなわちグリシン、アラニン、クエン酸、酢酸、マレイン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸、エチドロロン酸、エチレンジアミン、エチレンジアミン4酢酸（EDTA）、および（1, 2-シクロヘキシレンジニトリロ）テトラ酢酸（CDTA）、およびモノエタノールアミン（MEA））が挙げられる。キレート化することが可能である脱プロトン化合物を形成するために塩基と組み合わせられる必要があり得る非フッ素化 β -ジケトンとは異なり、フッ素化 β -ジケトンキレート化剤は、塩基の非存在下で用いることが可能である。キレート化剤は、組成物の素子ウェハへの導入の前に

製造業者で組成物に導入され得、または代替的に、素子ウェハで、すなわちインサイチュで導入され得る。キレート化剤に追加して、他の構成成分が、組成物中の他の構成成分の濃度を希釈し、維持しおよび／または高めるために組成物に添加され得ることがさらに予期される。

【0052】

このような組成物は、任意により、例えば界面活性剤、安定化剤、不活剤、分散剤、pH安定剤、酸化剤等といった活性ならびに不活性要素を含む追加の構成成分を含み得る。

【0053】

除去組成物の本態様の特定の実施形態は濃縮形態であり得、および以下を含み得、ここで、構成成分は組成物の総重量に基づいて以下の範囲で存在し得る：

10

【0054】

【表2】

構成成分	重量%	好ましくは/重量%
アミン	約1%～約30.0%	約5%～約15.0%
フッ化水素酸	約5%～約45.0%	約15%～約25.0%
有機溶剤	約10%～約60%	約20%～約50%
追加の酸	約5%～約25%	約10%～約25%
水	約10%～約60%	約15%～約30%

20

【0055】

または

【0056】

【表3】

構成成分	重量%	好ましくは/重量%
アミン-フッ化水素塩	約1%～約40.0%	約5%～約30.0%
フッ化水素酸	約0.01%～約5.0%	約1%～約2%
有機溶剤	約40%～約75%	約50%～約70%
追加の酸	約1%～約20%	約5%～約20%
水	約0.01%～約20%	約1%～約20%

30

【0057】

または

【0058】

【表4】

構成成分	重量%	好ましくは/重量%
アミン-フッ化水素塩	約1%～約40.0%	約30%～約35.0%
フッ化水素酸	約0.01%～約5.0%	約1%～約2%
有機溶剤	約45%～約75%	約55%～約70%
水	約0.01%～約10%	約1%～約2%

40

【0059】

または

【0060】

【表 5】

構成成分	重量%	好ましくは/重量%
アミン	約 1%～約 40%	約 15%～約 25%
フッ化水素酸	約 5%～約 50%	約 35%～約 45%
水	約 20%～約 80%	約 35%～約 45%

【0061】

または

10

【0062】

【表 6】

構成成分	重量%	好ましくは/重量%
アミン	約 1%～約 30.0%	約 5%～約 20%
フッ化水素酸	約 5%～約 50%	約 10%～約 30%
有機溶剤	約 1%～約 80%	約 10%～約 65%
水	約 1%～約 80%	約 15%～約 70%

【0063】

20

および半水性アミン含有除去組成物の脱イオン水中の 20 : 1 希釈物の pH は約 2.5 ～約 4.5 の範囲である。好ましくは、半水性アミン含有除去組成物は、30 重量%未満、好ましくは 10 重量%未満、より好ましくは 2 重量%未満、さらにより好ましくは 1 重量%未満のテトラヒドロフルフリルアルコールを含有し、最も好ましくはテトラヒドロフルフリルアルコールを含有しない。本発明の広範な実施において、除去組成物は、前述の実施形態のいずれかを含み得、から構成され、または基本的に構成される。

【0064】

本発明の除去組成物を用いて除去される低 k 誘電体材料としては、コーラル (CORAL) (商標)、ブラックダイヤモンド (BLACK DIAMOND) (商標) (本願明細書中以降 BD)、コーラル (CORAL) の誘導体、BD の誘導体、オーロラ (AURORA) (登録商標)、オーロラ (AURORA) (登録商標) の誘導体等が挙げられる。本願明細書において用いられるところ、「コーラル (CORAL) の誘導体」および「BD の誘導体」とは、それぞれ、代替的な、度々有標の、堆積プロセスを用いて堆積されたコーラル (CORAL) および BD 材料に対応する。異なる処理技術の利用は、それぞれ、コーラル (CORAL) (商標) およびブラックダイヤモンド (BLACK DIAMOND) (商標) とは異なるコーラル (CORAL) および BD 材料をもたらすこととなる。本発明の他の態様は、用いられるとおりの除去組成物およびさらにこのような低 k 誘電体残渣を含有する除去組成物に関する。

30

【0065】

さらに、本発明の除去組成物の前述の実施形態は、低 k 誘電体および金属スタック材料残渣をさらに含み得る。好ましくは、低 k 誘電体材料は、除去組成物中に溶解するシリコン含有化合物を含む。特定の好ましい実施形態において、除去組成物とは、少なくとも 1 種のアミン種、フッ化水素酸、水、材料残渣、任意により少なくとも 1 種の有機溶剤、任意により少なくとも 1 種のキレート化剤、および任意により少なくとも 1 種の追加の酸種を含み、ここで、材料残渣は低 k 誘電体材料残渣、金属スタック材料残渣およびこれらの組み合わせを含む。他の特定の好ましい実施形態において、除去組成物は、少なくとも 1 種のアミン-フッ化水素塩種、追加のフッ化水素酸、少なくとも 1 種の有機溶剤、少なくとも 1 種の追加の酸種、材料残渣および水を含み、ここで、材料残渣は低 k 誘電体材料残渣、金属スタック材料残渣およびこれらの組み合わせを含む。

40

【0066】

50

本発明の本態様の実施形態は、以下の配合物 A～B Bで配合され得、ここで、すべての割合は配合物の総重量に基づく重量あたりである：

配合物 A：テトラフルオロホウ酸 4.7 重量%；トリエタノールアミン：HF 11.7 重量%；HF 1.7 重量%；エチレングリコール 39.6 重量%；スルホラン 10.0 重量%；ブチルカルビトール 15.0 重量%；水 17.3 重量%

配合物 B：テトラフルオロホウ酸 4.7 重量%；ピリジン：HF 16.0 重量%；HF 1.7 重量%；エチレングリコール 39.6 重量%；スルホラン 10.0 重量%；ブチルカルビトール 15.0 重量%；水 13.0 重量%

配合物 C：テトラフルオロホウ酸 5.9 重量%；ピリジン：HF 8.0 重量%；HF 1.7 重量%；エチレングリコール 39.6 重量%；スルホラン 10.0 重量%；ブチルカルビトール 19.0 重量%；水 15.8 重量%

配合物 D：酢酸 17.0 重量%；ピリジン：HF 27.0 重量%；HF 1.2 重量%；エチレングリコール 27.6 重量%；スルホラン 10.0 重量%；DMSO 16.0 重量%；水 1.2 重量%

配合物 E：ピリジン：HF 32.0 重量%；HF 1.3 重量%；エチレングリコール 32.4 重量%；スルホラン 13.0 重量%；DMSO 20.0 重量%；水 1.3 重量%

配合物 F：ピリジン：HF 32.0 重量%；プロピレングリコール 35.0 重量%；スルホラン 13.0 重量%；DMSO 20.0 重量%

配合物 G：ピリジン：HF 31.1 重量%；HF 1.4 重量%；プロピレングリコール 34.1 重量%；スルホラン 12.6 重量%；DMSO 19.4 重量%；水 1.4 重量%

配合物 H：ピリジン：HF 32.0 重量%；HF 1.7 重量%；エチレングリコール 39.6 重量%；スルホラン 10.0 重量%；DMSO 15.0 重量%；水 1.7 重量%

配合物 I：酢酸 13.0 重量%；イソオキサゾール 7.0 重量%；HF 16.2 重量%；エチレングリコール 22.1 重量%；スルホラン 10.0 重量%；DMSO 15.0 重量%；水 16.7 重量%

配合物 J：酢酸 13.0 重量%；1,2,4-トリアゾール 7.0 重量%；HF 16.2 重量%；エチレングリコール 22.1 重量%；スルホラン 10.0 重量%；DMSO 15.0 重量%；水 16.7 重量%

配合物 K：酢酸 13.0 重量%；イソオキサゾール 7.0 重量%；HF 16.3 重量%；エチレングリコール 24.0 重量%；スルホラン 15.0 重量%；水 24.7 重量%

配合物 L：酢酸 13.0 重量%；イソオキサゾール 7.0 重量%；HF 16.3 重量%；エチレングリコール 24.0 重量%；スルホラン 10.0 重量%；NMP 13.0 重量%；水 16.7 重量%

配合物 M：酢酸 13.0 重量%；イソオキサゾール 7.0 重量%；HF 16.3 重量%；エチレングリコール 24.0 重量%；スルホラン 10.0 重量%；メチルカルビトール 13.0 重量%；水 16.7 重量%

配合物 N：酢酸 13.0 重量%；イソオキサゾール 7.0 重量%；HF 16.3 重量%；エチレングリコール 24.0 重量%；スルホラン 10.0 重量%；ジプロピレングリコールメチルエーテル 13.0 重量%；水 16.7 重量%

配合物 O：酢酸 15.0 重量%；イソオキサゾール 9.0 重量%；HF 17.2 重量%；エチレングリコール 25.9 重量%；スルホラン 15.0 重量%；水 17.9 重量%

配合物 P：イソオキサゾール 10.3 重量%；HF 20.4 重量%；エチレングリコール 30.7 重量%；スルホラン 17.2 重量%；水 21.4 重量%

配合物 Q：酢酸 21.1 重量%；イソオキサゾール 12.0 重量%；HF 23.0 重量%；スルホラン 20.0 重量%；水 23.9 重量%

配合物 R：酢酸 18.0 重量%；イソオキサゾール 10.2 重量%；HF 20.2 重量%；スルホラン 30.4 重量%；水 21.2 重量%

配合物 S：酢酸 26.4 重量%；イソオキサゾール 15.0 重量%；HF 28.7 重量%；水 29.9 重量%

配合物 T：イソオキサゾール 15.2 重量%；HF 29.1 重量%；スルホラン 25.4

10

20

30

40

50

重量%；水 30.3 重量%

配合物 U：イソオキサゾール 20.4 重量%；HF 39.0 重量%；水 40.6 重量%

配合物 V：2-エチルピリジン 20.4 重量%；HF 39.0 重量%；水 40.6 重量%

配合物 W：2-メトキシピリジン 20.4 重量%；HF 39.0 重量%；水 40.6 重量%

配合物 X：ピペリジン 20.4 重量%；HF 39.0 重量%；水 40.6 重量%

配合物 Y：NMMO 8.0 重量%；HF 17.6 重量%；スルホラン 15.0 重量%；ブチルカルビトール 33.0 重量%；水 26.4 重量%

配合物 Z：2-メトキシピリジン 7.0 重量%；HF 15.7 重量%；スルホラン 61.0 重量%；水 16.3 重量%

配合物 AA：NMMO 7.0 重量%；HF 15.7 重量%；水 77.3 重量%

配合物 BB：NMMO 7.0 重量%；HF 15.7 重量%；スルホラン 10.0 重量%；水 67.3 重量%

【0067】

好ましくは、構成成分の重量割合の範囲は：約 0.1：1～約 10：1 アミンに比したエッチング剤、好ましくは約 1：1～約 5：1、および最も好ましくは約 2：1～約 3：1；および約 1：1～約 30：1 アミンに比した水、好ましくは約 5：1～約 20：1、および最も好ましくは約 10：1～約 15：1 である。

【0068】

他の態様において、本発明は、低 k 誘電体材料、エッチング停止層、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料の不良微小電子素子構造の表面除去に有用である除去組成物に関し、ここで、前記除去組成物は、実質的にアミン種を含まない。存在するアミンの量を低減させることにより、除去組成物の全体的なコストが安くなり、および多くの供給鎖問題が最低限とされる。加えて、アミンは発熱的に HF と反応することで知られ、これは粒子生成などの生産問題を潜在的に引き起こす可能性がある。本願明細書において定義されるところ、「実質的に含まない」とは、前記組成物の総重量に基づいて、組成物の約 1 重量%未満、より好ましくは約 0.5 重量%未満、および最も好ましくは約 0.1 重量%未満に対応する。

【0069】

従って、この本発明の態様は、フッ化水素酸および少なくとも 1 種の有機溶剤を含み得る。より具体的には、本発明の組成物は、組成物の総重量に基づいて以下の範囲で存在する、フッ化水素酸、少なくとも 1 種の有機溶剤、水、任意により少なくとも 1 種の有機酸、および任意により少なくとも 1 種のキレート化剤を含み得る：

【0070】

【表 7】

構成成分	重量%
フッ化水素酸	約 0.01%～約 50.0%
有機溶剤	約 20%～約 70.0%
任意選択の有機酸	0～約 80.0%
任意選択のキレート化剤	0～約 10%
水	約 0.01%～80%

【0071】

本発明の本態様の広範な実施において、除去組成物は、フッ化水素酸、少なくとも 1 種の有機溶剤、水、任意により少なくとも 1 種の有機酸、および任意により少なくとも 1 種のキレート化剤を含み得、から構成され、または基本的に構成される。普通、フッ化水素酸源、有機溶剤、水、任意選択の有機酸、および任意選択のキレート化剤の相互に関連した特定の割合および量は、当業者には過度な努力をせずに容易に判定可能であるとおり、好適に変更され得て、所望の、低 k 誘電体材料、エッチング停止層、金属スタック材料お

よびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料についての組成物の除去作用、および／または処理器具が提供される。

【0072】

好ましくは、本発明の本態様は、組成物の総重量に基づいて少なくとも10重量%HFを含む。銅スタック材料を除去しないときには、本態様の除去組成物は、酸化性物質および／またはカーボネート含有種を含まない。さらに、本態様の除去組成物中に存在する水の量は、組成物の総重量に基づいて、好ましくは10重量%～80重量%、より好ましくは10重量%～約75重量%の範囲である。

【0073】

本態様の組成物は、脱イオン水で20：1に希釈されたとき、約1～約7、より好ましくは約2.5～約4.5、最も好ましくは約2.8～約3.5の範囲でpH値を有する。

10

【0074】

好ましい有機溶剤、キレート化剤、および有機酸種は、本願明細書中、上記に既に列挙してある。水は脱イオン化されていることが好ましい。

【0075】

このような組成物は、任意により、活性ならびに不活性要素、例えば、界面活性剤、安定化剤、不活剤、キレート化剤、分散剤、pH安定剤、酸化剤等を含む追加の構成成分を含み得る。例えば、約0.01重量%～約10重量%界面活性剤が、本発明の除去組成物に添加され得る。予期される界面活性剤としては、ノニオン性、アニオン性、カチオン性（第4級アンモニウムカチオンに基づく）および／または両性イオン性界面活性剤が挙げられる。例えば、好適なノニオン性界面活性剤としては、フルオロアルキル界面活性剤、エトキシ化フッ素系界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコールエーテル、カルボン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸またはその塩、ポリアクリレートポリマー、ジノニルフェニルポリオキシエチレン、シリコンまたは変性シリコンポリマー、アセチレン系ジオールまたは変性アセチレン系ジオール、アルキルアンモニウムまたは変性アルキルアンモニウム塩、およびアルキルフェノールポリグリジドールエーテル、ならびに前述の少なくとも1種を含む組み合わせが挙げられ得る。好ましい実施形態において、ノニオン性界面活性剤は、ゾニル（ZONYL）（登録商標）FSO-100フッ素系界面活性剤（カナダ国オンタリオ州ミシサガ（Mississauga, Ontario, Canada）のデュポンカナダ社（DuPont Canada Inc.））などのエトキシ化フッ素系界面活性剤であり得る。本発明の組成物において予期されるアニオン性界面活性剤としては、これらに限定されないが、ゾニル（ZONYL）（登録商標）URおよびゾニル（ZONYL）（登録商標）FS-62（カナダ国オンタリオ州ミシサガ（Mississauga, Ontario, Canada）のデュポンカナダ社（DuPont Canada Inc.））などのフッ素系界面活性剤、ナトリウムアルキル硫酸塩、アンモニウムアルキル硫酸塩、アルキル（C₁₀～C₁₈）カルボン酸アンモニウム塩、ナトリウムスルホコハク酸塩およびそのエステル、例えば、ジオクチルナトリウムスルホコハク酸塩、およびアルキル（C₁₀～C₁₈）スルホン酸ナトリウム塩が挙げられる。予期されるカチオン性界面活性剤としては、臭化セチルトリメチルアンモニウム（CTAB）および硫酸水素臭化セチルトリメチルアンモニウムなどのアルキルテトラメチルアンモニウム塩が挙げられる。好適な両性イオン性界面活性剤としては、アンモニウムカルボキシレート、硫酸アンモニウム、アミノオキシド、N-ドデシル-N, N-ジメチルベタイン、ベタイン、スルホベタイン、硫酸アルキルアンモニオプロピル等が挙げられる。

20

30

40

【0076】

好ましくは、本発明の本態様の実施形態は、濃縮形態で存在し得、および組成物の総重量に基づいて以下の範囲で存在する以下の構成成分を含む：

【0077】

【表 8】

構成成分	重量%
フッ化水素酸	約 5%～約 40%
有機溶剤	約 10%～約 70%
水	約 5%～80%

【0078】

および除去組成物の脱イオン水中の 20 : 1 希釈物の pH は約 2.5 ～ 約 4.5 の範囲である。任意により、約 0.01 重量% ～ 約 10 重量% 界面活性剤を添加し得る。

10

【0079】

さらに、本発明の除去組成物の前述の実施形態は、低 k 誘電体材料、エッチング停止層、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料をさらに含み得る。材料は除去組成物中に溶解することが好ましい。

【0080】

この実施形態は、以下の配合物 CC-HH で配合され得、ここで、すべての割合は配合物の総重量に基づく重量あたりである：

配合物 CC : HF 20.1 重量% ; ブチルカルビトール 57.5 重量% ; スルホラン 1.5 重量% ; 水 20.9 重量%

配合物 DD : HF 37.4 重量% ; ブチルカルビトール 21.7 重量% ; スルホラン 2.2 重量% ; 水 38.7 重量%

20

配合物 EE : HF 20.1 重量% ; ブチルカルビトール 21.7 重量% ; スルホラン 2.2 重量% ; 水 56.0 重量%

配合物 FF : 10.04 % HF、10.8 % ブチルカルビトール、2.2 % スルホランおよび 76.96 % 水

配合物 GG : HF 20.1 重量% ; ブチルカルビトール 10.8 重量% ; スルホラン 2.2 重量% ; 水 66.9 重量%

配合物 HH : HF 20.1 重量% ; ブタノール 10.8 重量% ; スルホラン 2.2 重量% ; 水 66.9 重量%

【0081】

最も好ましくは、本発明の除去組成物は、以下の実施形態で配合され、ここで、すべての割合は配合物の総重量に基づく重量あたりである：

30

【0082】

【表 9】

構成成分	重量%	好ましくは(重量%)	最も好ましくは(重量%)
HF	約 0.01%～約 50%	約 5%～約 40%	約 10%～約 40%
有機溶剤	約 10%～約 70%	約 10%～約 65%	約 12%～約 30%または約 50%～約 60%
水	約 0.01%～80%	約 10%～80%	約 20%～80%

40

【0083】

最も好ましくは、本発明の本態様は、フッ化水素、ジエチレングリコールブチルエーテル、スルホランおよび水を含む除去組成物に関する。構成成分の重量割合の範囲は：約 0.1 : 1 ～ 約 10 : 1 エッチング剤に比して溶剤、好ましくは約 0.5 : 1 ～ 約 5 : 1、および最も好ましくは約 1 : 1 ～ 約 3 : 1 ; および約 0.1 : 1 ～ 約 10 : 1 エッチング剤に比して水、好ましくは約 0.5 : 1 ～ 約 5 : 1、および最も好ましくは約 1 : 1 ～ 約 3 : 1 である。さらに、除去組成物は、低 k 誘電体材料、エッチング停止層、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料をさらに含み得、ここ

50

で、材料は除去組成物中に溶解し、除去組成物はその意図される使用に対して実行可能なまま維持される。

【0084】

本発明の本態様の特に好ましい実施形態において、除去組成物は、水、スルホラン、ジエチレングリコールブチルエーテル、およびフッ化水素を含み、ここで、水の量は、組成物の総重量に基づいて10重量%～約75重量%の範囲であるが、ただし、組成物は、実質的にアミンを含まない。

【0085】

本発明のさらに他の態様において、本発明の組成物は、フッ化水素酸、少なくとも1種の有機溶剤、少なくとも1種の酸化剤、および水を含むが、ただし、組成物は実質的にアミンを含まない。この組成実施形態は、下位の素子基板に損傷をあたえず、前記基板の表面上への銅の再堆積または沈殿の無い、低k誘電体材料、エッチング停止層および／または金属フィルムスタックの除去について特に有用である。本願明細書において予期される酸化剤としては、これらに限定されないが、過酸化水素 (H_2O_2)、オキシソ、オキシソントラブチルアンモニウム塩、硝酸第二鉄 ($Fe(NO_3)_3$)、ヨウ素酸カリウム (KIO_3)、過マンガン酸カリウム ($KMnO_4$)、硝酸 (HNO_3)、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)、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)、アンモニウム過ヨウ素酸 (NH_4IO_3)、過硫酸アンモニウム ($(NH_4)_2S_2O_8$)、過硫酸ナトリウム ($Na_2S_2O_8$)、過硫酸カリウム ($K_2S_2O_8$)、亜塩素酸テトラメチルアンモニウム ($(N(CH_3)_4)ClO_2$)、塩素酸テトラメチルアンモニウム ($(N(CH_3)_4)ClO_3$)、ヨウ素酸テトラメチルアンモニウム ($(N(CH_3)_4)IO_3$)、過ホウ酸テトラメチルアンモニウム ($(N(CH_3)_4)BO_3$)、過塩素酸テトラメチルアンモニウム ($(N(CH_3)_4)ClO_4$)、過ヨウ素酸テトラメチルアンモニウム ($(N(CH_3)_4)IO_4$)、過硫酸テトラメチルアンモニウム ($(N(CH_3)_4)S_2O_8$)、尿素過酸化水素 ($(CO(NH_2)_2)H_2O_2$)、ペルオキシ酢酸 ($CH_3(CO)OOH$) およびこれらの組み合わせが挙げられる。酸化剤は、組成物の素子ウェハへの導入の前に製造業者で組成物に導入され得、または代替的に、素子ウェハで、すなわちインサイチュで導入され得る。

【0086】

好ましくは、本発明の本態様の実施形態は濃縮形態で存在し得、および組成物の総重量に基づいて以下の範囲で存在する以下の構成成分を含む：

【0087】

【表10】

構成成分	重量%	好ましい/重量%
フッ化水素酸	約10%～約40%	約15%～約25%
有機溶剤	約10%～約80%	約20%～約55%
水	約10%～約80%	約15%～約55%
酸化剤	約0.1%～約15%	約1%～約10%

【0088】

および除去組成物の脱イオン水中の20：1希釈物のpHは約2.5～約4.5の範囲である。

【0089】

さらに、本発明の除去組成物の前述の実施形態は、低k誘電体材料、エッチング停止層、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料をさらに含む得る。好ましくは、材料は除去組成物に溶解する。

【0090】

本実施形態は、以下の配合物I I - K Kで配合され得、ここで、すべての割合は配合物

の総重量に基づく重量あたりである：

配合物 I I：H F 1 8． 3 重量％；ブチルカルビトール 5 2． 3 重量％；スルホラン 1． 3 重量％；水 1 9 重量％；H₂O₂ 9． 1 重量％

配合物 J J：H F 2 0． 1 重量％；ブチルカルビトール 2 1． 7 重量％；スルホラン 2． 2 重量％；H₂O₂ 1 重量％；水 5 5． 0 重量％

配合物 K K：H F 2 0． 1 重量％；ブチルカルビトール 2 1． 7 重量％；スルホラン 2． 2 重量％；H N O₃ 0． 9 7 重量％；水 5 5． 3 重量％

【 0 0 9 1 】

本発明のさらなる他の態様において、本発明の組成物は、フッ化水素酸、少なくとも 1 種の有機溶剤、少なくとも 1 種の酸化剤、水、および少なくとも 1 種の銅キレート化剤を含むが、ただし、組成物は実質的にアミンを含まない。この組成実施形態は、下位の素子基板に損傷をあたえず、前記基板の表面上への銅の再堆積または沈殿の無い、低 k 誘電体材料、エッチング停止層および／または金属フィルムスタックの除去に特に有用である。

【 0 0 9 2 】

好ましくは、本発明の本態様の実施形態は濃縮形態で存在し得、および組成物の総重量に基づいて以下の範囲で存在する以下の構成成分を含む：

【 0 0 9 3 】

【 表 1 1 】

構成成分	重量％	好ましい／重量％
フッ化水素酸	約 5％～約 30％	約 10％～約 20％
有機溶剤	約 5％～約 40％	約 10％～約 25％
水	約 40％～約 90％	約 50％～80％
酸化剤	約 0.1％～約 15％	約 1％～約 5％
キレート化剤	約 0.01％～約 5％	約 0.1％～約 2％

【 0 0 9 4 】

および除去組成物の脱イオン水中の 2 0：1 希釈物の p H は約 2． 5 ～約 4． 5 の範囲である。

【 0 0 9 5 】

さらに、本発明の除去組成物の前述の実施形態は、低 k 誘電体材料、エッチング停止層、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料をさらに含み得る。好ましくは、材料は除去組成物に溶解する。

【 0 0 9 6 】

本実施形態は、以下の配合物 L L－Q Q で配合され得、ここで、すべての割合は配合物の総重量に基づく重量あたりである：

配合物 L L：H F 2 0． 1 重量％；ブチルカルビトール 2 1． 7 重量％；スルホラン 2． 2 重量％；H₂O₂ 1 重量％；C D T A 0． 1 5 重量％；水 5 4． 8 5 重量％

配合物 M M：H F 2 0． 1 重量％；ブチルカルビトール 2 1． 7 重量％；スルホラン 2． 2 重量％；H₂O₂ 1 重量％；E D T A 0． 1 5 重量％；水 5 4． 8 5 重量％

配合物 N N：H F 2 0． 1 重量％；ブチルカルビトール 2 1． 7 重量％；スルホラン 2． 2 重量％；H₂O₂ 1 重量％；M E A 0． 1 5 重量％；水 5 4． 8 5 重量％

配合物 O O：H F 1 0． 0 4 重量％；ブチルカルビトール 1 0． 8 重量％；スルホラン 2． 2 重量％；H₂O₂ 1 重量％；C D T A 0． 1 5 重量％；水 7 5． 8 1 重量％

配合物 P P：H F 1 0． 0 4 重量％；ブチルカルビトール 1 0． 8 重量％；スルホラン 2． 2 重量％；H₂O₂ 1 重量％；a c a c 2 重量％；水 7 3． 9 6 重量％

配合物 Q Q：H F 1 0． 0 4 重量％；ブチルカルビトール 1 0． 8 重量％；スルホラン 2． 2 重量％；H₂O₂ 5 重量％；C D T A 0． 1 5 重量％；水 7 1． 8 1 重量％

【 0 0 9 7 】

好ましくは、構成成分の重量割合の範囲は：約 0． 1：1 ～約 1 0：1 酸化剤に比し

たエッチング剤、好ましくは約 0.5 : 1 ~ 約 5 : 1、および最も好ましくは約 1 : 1 ~ 約 3 : 1 ; 約 0.1 : 1 ~ 約 10 : 1 酸化剤に比した溶剤、好ましくは約 1 : 1 ~ 約 5 : 1、および最も好ましくは約 2 : 1 ~ 約 3.5 : 1 ; 約 0.001 : 1 ~ 約 0.1 酸化剤に比したキレート化剤、好ましくは約 0.01 : 1 ~ 約 0.05 : 1 ; および約 1 : 1 ~ 約 30 : 1 酸化剤に比した水、好ましくは約 5 : 1 ~ 約 25 : 1、および最も好ましくは約 10 : 1 ~ 約 20 : 1 である。

【0098】

重要なことに、キレート化剤は、組成物の素子ウェハへの導入の前に製造業者で本態様の組成物に導入され得、または代替的に、素子ウェハで、すなわちインサイチュで導入され得る。キレート化剤に追加して、他の構成成分が、組成物中の他の構成成分の濃度を希釈し、維持しおよび／または高めるために、組成物に添加され得ることがさらに予期される。

10

【0099】

本発明の除去組成物を用いて除去される低k誘電体材料としては、コーラル (CORAL) (商標)、ブラックダイヤモンド (BLACK DIAMOND) (商標) (本願明細書中以降BD)、コーラル (CORAL) の誘導体、BDの誘導体、オーロラ (AURORA) (登録商標)、オーロラ (AURORA) (登録商標) の誘導体等が挙げられる。本願明細書において用いられるところ、「コーラル (CORAL) の誘導体」および「BDの誘導体」とは、それぞれ、代替的な、度々有標の、堆積プロセスを用いて堆積されたコーラル (CORAL) およびBD材料に対応する。異なる処理技術の利用は、それぞれ、コーラル (CORAL) (商標) およびブラックダイヤモンド (BLACK DIAMOND) (商標) とは異なるコーラル (CORAL) およびBD材料をもたらすこととなる。本発明の他の態様は、用いられるとおりの除去組成物およびさらにこのような低k誘電体残渣を含有する除去組成物に関する。

20

【0100】

重要なことに、本態様の除去組成物はまた、ポリマー、金属スタック材料、エッチング停止層、および／または他の残渣の微小電子素子の表面から同時の除去に効果的である。例えば、除去組成物は、低k誘電体材料を微小電子素子の一面から効果的に除去し得、一方で、ポリマーおよび他の残渣を微小電子素子の他面から同時に効果的に除去し得る。このように、微小電子素子生産工程に適用されるについて、本発明の本態様の除去組成物は、低k誘電体材料、エッチング停止層、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、シリコンを含有するウェハを含む不良微小電子素子構造から、前記構造のリサイクルおよび／または再使用のために除去するために有用に利用される。重要なことに、本発明の除去組成物は、0.12 μm で50粒子未満、5 μm の産業基準未満の総厚偏差、および／または 1×10^{10} 原子 cm^{-2} 未満の金属表面汚染を含むウェハ再生要件を満たす。しかも、低いTTVのために、追加の化学機械研磨 (CMP) ステップ、すなわち、材料のウェット除去の後の基板の平坦化は、再使用前にウェハの前部一側部および裏面を平坦化するために必要ではない場合がある。あるいは、CMPステップのパラメータは、例えば、研磨時間の長さが短縮される等、エネルギー要件が実質的に低減されるように変更し得る。最も好ましくは、TTVは、微小電子素子基板からの材料の除去の後、3%未満、より好ましくは1%未満および最も好ましくは0.5%未満である。

30

40

【0101】

加えて、本願明細書において開示された除去組成物のいずれも、当業者によって容易に判定可能であるとおりの、(CMP) プロセス、すなわち銅の平坦化およびバリア層材料の除去の最中に、CDOおよび他の低k誘電体材料の除去を加速するために用いられ得ることが認識されるべきである。重要なことに、例えばCMP処理の最中に、処理の適用が銅層で停止する必要がある場合、および除去組成物が少なくとも1種のキレート化剤を含む場合、除去組成物は、好ましくは、少なくとも1種の銅不活剤種をさらに含む。予期される銅不活剤種としては、これらに限定されないが、1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾト

50

リアゾール（BTA）、トリルトリアゾール、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、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-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（ATA）、5-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-チオール、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、メルカプトベンゾチアゾール、イミダゾリンチオン、メルカプトベンゾイミダゾール、4-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール、5-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-チオール、ベンゾチアゾール、トリトリルリン酸、インジアゾールおよびこれらの組み合わせが挙げられる。シュウ酸、マロン酸、コハク酸、ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸およびこれらの組み合わせなどのジカルボン酸もまた有用な銅不活剤種である。本発明の除去組成物は、水などの溶剤で希釈され得、および後化学機械研磨（CMP）組成物として、特にこれらに限定されないが、研磨スラリー由来の粒子、炭素リッチ粒子、研磨パッド粒子、ブラシ脱落粒子、構造粒子の器具材料、銅、銅酸化物、およびCMPプロセスの副産物であるいずれかの他の材料を含む後CMP残渣の除去に用いられ得ることもまた本願明細書において予期される。後CMP適用に用いられる場合、濃縮除去組成物が、溶剤対濃縮物約1：1～約1000：1の範囲で希釈され得、ここで、溶剤は水および／または有機溶剤であることが可能である。

【0102】

さらなる他の態様において、本願明細書において開示された除去組成物のいずれも、当業者によって容易に判定可能であるとおおり、例えばスチール排水システムおよび他のツールといった工場における構造の材料の腐食を最低限とするために、約5～約8、好ましくは約5.5～約7の範囲内のpHに緩衝され得る。予期される緩衝種としては、これらに限定されないが、有機第4級塩基、アルカリ塩基、アルカリ土類金属塩基、有機アミン、アルコキシド、アミドおよびこれらの組み合わせが挙げられる。より具体的には、緩衝種としては、ベンジルトリメチル水酸化アンモニウム、ベンジルトリエチル水酸化アンモニウム、ベンジルトリブチル水酸化アンモニウム、ジメチルジエチル水酸化アンモニウム、テトラメチル水酸化アンモニウム、テトラエチル水酸化アンモニウム、テトラプロピル水酸化アンモニウム、テトラブチル水酸化アンモニウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化ルビジウム、水酸化アルキルホスホニウム、およびこれらの誘導体、アニリン、ベンゾイミダゾール、ベンジルアミン、1-ブタンアミン、n-ブチルアミン、シクロヘキサンアミン、ジイソブチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジメチルアミン、エタンアミド、エタンアミン、エチルアミン、エチレンジアミン、1-ヘキサンアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、ピラジン、ピリダジン、尿素、N-メチルピロリドン、ジグリコールアミン、ピリジン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、N-メチルアミノエタノール、アミノエトキシエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、2-メトキシピリジン、イソオキサゾール、1, 2, 4-トリアゾールおよびこれらの誘導体が挙げられ得る。

【0103】

最も好ましくは、本発明の除去組成物は、以下の実施形態で配合され、ここで、すべての割合は配合物の総重量に基づく重量あたりである：

【0104】

【表12】

構成成分	重量%	好ましくは(重量%)	最も好ましくは(重量%)
HF	約0.01%～約50%	約5%～約35%	約10%～約25%
有機溶剤	約20%～約70%	約10%～約65%	約15%～約30%または 約50%～約60%
水	約0.01%～約80%	約10%～約80%	約20%～約80%
酸化剤	0～約10%	約0.01%～約7%	約0.1%～約5%
キレート化剤	0～約5%	約0.01%～約1%	約0.01%～約0.5%

10

【0105】

本発明の除去組成物は、それぞれの要素の単純な添加および均質な状態への混合により容易に配合される。しかも、除去組成物は、単一パッケージ配合物として、または使用時に混合される多液配合物として容易に配合され得る。多液配合物の個別の液は、ツールで、またはツールの上流の保管タンク内で混合され得る。それぞれの要素の濃度は、本発明の広範な実施において、除去組成物の特定の倍率で広く異なり得（すなわち、より希釈またはより濃縮されている）、および本発明の除去組成物は、多様におよび代替的に、本願明細書における開示に一致する要素のいずれかの組み合わせを含み、から構成されまたは

20

【0106】

従って、本発明の一の態様は、少量の水および／または溶剤での、または代替的に水および／または溶剤無しでの本願明細書に記載の組成物の濃縮配合物に関し、ここで、水および／または溶剤は、使用前に添加されて本発明の除去組成物を形成し得る。濃縮配合物は、溶剤対濃縮物約1：10～10：1の範囲で希釈され得、ここで、溶剤は水および／または有機溶剤であることが可能である。

【0107】

従って、本発明の他の態様は、1つまたは複数の容器中に、本発明の除去組成物の形成に適合した1種または複数種の構成成分を含むキットに関する。キットは、1つまたは複数の容器中に、少なくとも1種のアミン、フッ化水素酸、任意により少なくとも1種の有機溶剤、任意により少なくとも1種のキレート化剤、任意により少なくとも1種の追加の酸、および任意により水を、工場で組み合わせるために含み得る。あるいは、キットは、少なくとも1種のアミン、フッ化水素酸、少なくとも1種の有機溶剤、および少なくとも1種の追加の酸を、工場で水および／または有機溶剤と組み合わせるために含み得る。さらに他の実施形態において、キットは、少なくとも1種のアミン、フッ化水素酸、水、および少なくとも1種の追加の酸を、工場で水および／または有機溶剤と組み合わせるために含み得る。さらなる他の代替において、キットは、1つまたは複数の容器中に、少なくとも1種のアミン-フッ化水素塩、追加のフッ化水素酸、少なくとも1種の有機溶剤、および任意により少なくとも1種の追加の酸を、工場で水および／または有機溶剤と組み合わせるために含み得る。

30

40

【0108】

あるいは、キットは、1つまたは複数の容器中に、フッ化水素酸、少なくとも1種の有機溶剤、任意により少なくとも1種のキレート化剤、および任意により少なくとも1種の有機酸を、工場で水および／または有機溶剤と組み合わせるために含み得る。キットは、当業者により容易に判定可能であるとおおり、前述の実施形態の構成成分のいずれかを、いずれかの組み合わせで含み得ることが認識されるべきである。キットの容器は、その中に含有される構成成分を保管し、および廃棄するために、化学的に格付けされるべきである。例えば、キットの容器は、ナウパック（NOW Pack）（登録商標）容器（米国コネチカット州ダンブリー（Danbury, Conn., USA）のアドバンスドテクノロジー

50

ーマテリアルズ社（Advanced Technology Materials, Inc.））であり得る。

【0109】

液体溶液に追加して、除去組成物は、フォーム、霧、臨界未満または超臨界液体（すなわち、溶剤が、水および／または有機溶剤の代わりにCO₂等である）として配合され得ることがまた本願明細書において予期される。

【0110】

重要なことに、かつ、有利なことに、除去組成物は、低k誘電体材料、エッチング停止層、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、微小電子素子基板（すなわち、ベアシリコン、ポリシリコン）から、前記材料を剥離させるのではなく溶解する。溶解は、その後前記基板上に沈降し得る粒状物質の生成を最低限とし、ならびに実質的に除去器具の目詰まりを排除する利点を有する。加えて、本発明の組成物を用いる除去プロセス後に残る下位のウェハ素子は、実質的に平滑であると共に、損傷を受けていない。

【0111】

さらなる他の態様において、本発明は、低k誘電体層、エッチング停止層、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料の、その上に前記層を有する微小電子素子からの、本願明細書に記載の除去組成物を用いる除去方法に関する。例えば、低k誘電体材料は、下位のポリシリコン、ベアSi、エッチング停止層（例えば、SiCN、SiCO、SiC、SiON、SiGe、SiGeB、SiGeC、AlAs、InGaP、InP、InGaAs）、および金属スタック材料の完全性を維持しながら除去され得る。あるいは、低k誘電体層および金属スタック材料は、下位のポリシリコン、ベアSi層、および／またはエッチング停止層（例えば、SiCN、SiCO、SiC、SiON、SiGe、SiGeB、SiGeC、AlAs、InGaP、InP、InGaAs）の完全性を維持しながら除去され得る。他の代替において、低k誘電体層、エッチング停止層および金属スタック材料は、下位のポリシリコンおよびベアSi層の完全性を維持しながら除去され得る。

【0112】

さらなる態様において、本発明は、低k誘電体層を微小電子素子の一面から、およびポリマーまたは他の残渣を微小電子素子の他面から除去する方法に関する。

【0113】

除去の適用において、除去組成物は、いずれかの好適な方策で除去されるべき材料をその上に有する不良微小電子素子に接触され、例えば、除去組成物を素子の表面上に吹付けることにより、低k誘電体材料を含む素子の（除去組成物の容量中への）浸漬により、素子と、前記除去組成物をその中に吸収している例えばパッド、または繊維状吸着剤アプリケーションエレメントといった他の材料とを接触させることにより、除去されるべき材料を含む素子と循環している除去組成物とを接触させることにより、または除去組成物が除去されるべき材料と除去的に接触されるいずれかの他の好適な手段、方策または技術により適用される。さらに、バッチまたは単一ウェハ処理が本願明細書において予期される。除去組成物を用いる除去プロセスは、除去組成物中での素子の、静的清浄化、動的清浄化、または動的クリーニングとこれに続く静的クリーニングとを含む逐次的処理ステップを含み得、対応する動的および静的ステップは、このような代替的ステップのサイクルにおいて交互におよび反復的に実施される。

【0114】

除去組成物は、ベルテック（Verteq）シングルウェハメガソニックゴールドフィンガー（Goldfinger）、オントラック（OnTrak）システムDDS（両面スクラパー）、ローレル（Laurell）スピンスプレーツール、SEZシングルウェハスプレーリンス、アプライドマテリアルズミッラメッサ（Applied Materials Mirra-Mesa）（商標）／リフレクション（Reflexion）（商標）／リフレクション（Reflexion）LK（商標）、およびメガソニック（M

10

20

30

40

50

egasonic) バッチウェットベンチシステムを含む大型の多様な従来のクリーニングツールで用いられ得る。

【0115】

微小電子素子生産工程に適用される場合、本発明の除去組成物は、低k誘電体材料、エッチング停止層、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、不良微小電子素子構造から、前記構造のリサイクルおよび／または再使用するために除去するために有用に利用される。加えて、除去組成物は、CDOおよび他の低k誘電体材料の除去を加速させるために化学機械研磨プロセスの最中に、または後CMP残渣材料を除去するために後CMPプロセスで用いられ得ることが認識されるべきである。

【0116】

本発明の組成物は、それらのこのような材料への選択性のために、ポリシリコン、ペアSi等などの微小電子素子構造上に存在し得ると共に除去組成物に露出される他の材料と比して、材料の少なくとも部分的な除去を高効率な方策で達成する。

【0117】

低k誘電体材料、エッチング停止層、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、その上にこれらを有する微小電子素子構造から除去するための本発明の組成物の使用において、除去組成物は、典型的には、約30秒～約60分間、より好ましくは約75秒～約5分の時間（好ましい時間は除去されるべき層の厚さに依存する）、約20℃～約90℃、好ましくは約25℃～約60℃、最も好ましくは約25℃～約50℃の範囲の温度で素子構造と接触される。エッチング停止層が除去されるべき場合には、接触時間は、約25℃～約80℃の範囲の温度で、約5分間～約3時間の範囲であり得るが、エッチング停止層の厚さに依存する。このような接触時間および温度は例示的であり、および本発明の広範な実施の範囲内で、素子構造からの材料の少なくとも部分的な除去に有効である、いずれかの他の好適な時間および温度条件が利用され得る。本願明細書において定義されるところ、「少なくとも部分的な溶解」とは、材料の、少なくとも90%の溶解除去、好ましくは材料の少なくとも95%の溶解除去に対応する。少なくとも99%の材料が、本発明の組成物を用いて溶解可能に除去されることが最も好ましい。

【0118】

所望の除去作用の達成の後、除去組成物は、本発明の組成物の所与の最終使用用途において所望され、および有効であり得るとおり、例えばすすぎ、洗浄、または他の除去ステップにより、既に適用された微小電子素子から容易に除去される。例えば、微小電子素子は、脱イオン水ですすがれ得る。加えて、微小電子素子は、窒素ガスまたはSEZ（スピンプロセステクノロジー）で乾燥され得る。

【0119】

さらなる態様において、本発明は、微小電子素子を含む物品の生産方法に関し、前記方法は、不良微小電子素子構造と本発明の除去組成物とを、低k誘電体材料、エッチング停止層、金属スタック材料およびこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を、再使用可能な微小電子素子構造を得るために微小電子素子構造から少なくとも部分的に除去するために十分な時間接触させる工程、および任意により、その後の多層微小電子素子生産プロセスおよび前記微小電子素子の前記物品への組み込みにおいて、少なくとも1つの低k誘電体材料層を含む、1つまたは複数の層をこの再使用可能な微小電子素子構造に適用する工程をさらに含む。

【0120】

典型的には、当該技術分野におけるウェットベンチツールは2つの浴から構成され、その一方は除去組成物用であり、他方が、除去組成物中への浸漬後の素子ウェハのすすぎ用である。不都合なことに、すすぎ浴のpHは、フッ化物含有除去組成物が付着している素子ウェハの浸漬の後にはきわめて酸性になる可能性がある。既に考察したとおり、高フッ化物濃度（および高有機溶剤濃度）を有する溶液は、顕著な廃棄問題を生じさせる場合がある。従って、プロセスは、すすぎ水が過度に酸性にならないことを保障する必要がある。

その目的のために、本発明はさらに、ウェットベンチツールにおける第3の浴、具体的には、除去組成物浴の後であるがすすぎ浴の前に用いられる中和浴の組み込みに関し、前記浴は、素子ウェハ上に残留する高フッ化物含有量の除去組成物を浸漬の後に中和するために有用である。このように、さらなる他の態様において、本発明は、広くは、本発明の除去組成物を用い、緩衝剤すすぎステップを用いてウェハ表面を中和しおよび中和されたウェハを水ですすいで、低k誘電体材料を、微小電子素子構造から少なくとも部分的に除去する方法に関する。

【0121】

好ましい実施形態において、本発明の本態様は、低k誘電体材料を、その上に前記低k誘電体材料を有する微小電子素子から除去する方法に関し、前記方法は：

微小電子素子と除去組成物とを、前記低k誘電体材料を微小電子素子から少なくとも部分的に除去するために十分な時間接触させる工程であって、除去組成物がフッ化水素酸および少なくとも1種のアミン種を含み、および水中における除去組成物の20：1希釈物のpHが約2.5～約4.5の範囲である工程；

その上に除去組成物を有する微小電子素子を中和組成物と接触させて、微小電子素子上の除去組成物を中和する工程；および

その上に中和された除去組成物を有する微小電子素子を水ですすいで、そこから中和された除去組成物を除去する工程を含む。

【0122】

好ましくは、中和組成物は少なくとも1種の緩衝種を含み、ここで、中和された除去組成物のpHは、約5～約9の範囲であり、より好ましくは約6～約8の範囲であり、および最も好ましくは約7である。本願明細書において予期される緩衝種としては、これらに限定されないが、市販の色識別緩衝剤溶液または、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、二リン酸塩などの塩基を含む専用溶液、および塩基／塩混合物が挙げられる。

【0123】

本発明の特性および利点が、以下に考察される例示的实施例によってより完全に示されている。

【実施例】

【0124】

実施例1

DI水で20：1に希釈した配合物AのpHを3.2と測定した。

【0125】

その上に被覆されたBD材料を有するベアSi基板を、濃縮配合物A中に、表1に示すとおり、40℃～60℃で2分～5分静的に浸漬した。BD材料層は、ブラックダイヤモンド（BLACK DIAMOND）（商標）材料を堆積させる方法ならびにBD層の厚さにより特徴づけた。第1のベアSi基板は有標ブラックダイヤモンド（BLACK DIAMOND）（商標）プロセスを用いて堆積させた被覆されたブラックダイヤモンド（BLACK DIAMOND）（商標）層を有し、およびおよそ6,500Åの厚さ（本願明細書中以降BDTM）を有していた。第2のベアSi基板は、有標の堆積プロセスを用いて堆積させた被覆されたBD誘導体材料を有し、およびおよそ13,000Åの厚さ（本願明細書中以降BDD1）を有していた。第3のベアSi基板は、他の有標の堆積プロセスを用いて堆積させた被覆されたBD誘導体材料を有し、およびおよそ12,000Åの厚さ（本願明細書中以降BDD2）を有していた。

【0126】

静的浸漬の結果が以下の表1にまとめられており、ここで、「イエス」は、特定の温度で、特定の時間に、特定のBD材料が組成物中に実質的に溶解していたことを示す。

【0127】

【表 1 3】

表 1: 希釈配合物 A 中への BD 材料の静的浸漬の結果

時間	40℃			50℃			60℃		
	BDTM	BDD1	BDD2	BDTM	BDD1	BDD2	BDTM	BDD1	BDD2
2 分	なし	なし	なし	あり	なし	あり	あり	あり	あり
3 分	あり	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
4 分	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
5 分	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり

10

【0 1 2 8】

BD 材料の基板の表面からの溶解は、浸漬時間、温度ならびに BD 材料の厚さに依存していたことが分かる。

【0 1 2 9】

実施例 2

被覆されたポリシリコンを、種々の温度で 30 分間配合物 A 中に静的に浸漬し、ポリシリコンのエッチング速度を判定した。結果は、以下の表 2 にまとめられている。

【0 1 3 0】

【表 1 4】

20

表 2: 配合物 A 中へのポリシリコンの静的浸漬の結果

温度/℃	ポリSiエッチング速度/Å分 ⁻¹
40	1.1
50	1.4
60	1.7

30

【0 1 3 1】

配合物 A におけるポリシリコンのエッチング速度は、例えば 30 分間もの浸漬といった極度の浸漬条件で、本願明細書において試験した温度範囲では無視し得るものであったことが分かる。配合物 A は、下位のポリシリコン材料に損傷をあたえないであろうことを示唆する。

【0 1 3 2】

実施例 3

ベアシリコン、BDTM、BDD1 および BDD2 のサンプルを、配合物 A 中に、200 分間、60℃で静的に浸漬して、極度の浸漬条件を模倣した。特定の時間の浸漬に続いて、サンプルを静的浸漬浴から出し、すすぎ、乾燥させ、原子間力顕微鏡 (AFM) 表面粗度を測定した。結果が以下の表 3 に報告されている。

【0 1 3 3】

40

【表 1 5】

表 3: 配合物 A 中へのベア Si および BD 材料の静的浸漬の結果

	対照 ベア Si (nm)	配合物 A			
		ベア Si (nm)	BDTM (nm)	BDD1 (nm)	BDD2 (nm)
1 m スキャン	0.174	0.402	0.336	0.405	0.380
5 m スキャン	0.145	0.688	0.296	0.571	0.503

【0 1 3 4】

10

ベア S i 基板は、配合物 A への対応する基板の極度の浸漬の最中では著しく損傷されていなかったことが分かる。例えば、0. 1 4 5 nm～0. 6 8 8 nmの最大の数値的な変化は、ベア S i 面の表面への無視し得る損傷に等しい。これらの結果は、配合物 A は、下位のベア S i 基板にも損傷をあたえることはないであろうことを示唆する。

【0 1 3 5】

実施例 4

6 0 °Cでの、開放および閉鎖環境における配合物 A の浴寿命を評価し、配合物 A の質量を、4 日間にわたって 2 4 時間間隔で測定した。t = 0、2 4、4 8、7 2 および 9 6 時間で、B D T Mをその上に有するベア S i 基板を配合物に 1 0 分間浸漬させ、前記基板から B D T Mを除去する配合物の有効性を視覚的に評価した。結果は、以下の表 4 にまとめられている。

20

【0 1 3 6】

【表 1 6】

表 4: 配合物 A の浴寿命テストの結果

時間	開放ボトル		閉鎖ボトル	
	重量損失/g	BDTM は清浄?	重量損失/g	BDTM は清浄?
0 時間	-	あり	-	あり
24 時間	52.50	あり	0.38	あり
48 時間	11.69	あり	0.09	あり
72 時間	4.58	あり	0.06	あり
96 時間	4.33	あり	0.01	あり

30

【0 1 3 7】

結果は、配合物 A は、4 日間の期間の間に、配合物がより濃縮されたかにかかわらず、有用な浴寿命を有している（すなわち、時間の経過で水が蒸発する開放ボトル）ことを示唆する。加えて、配合物は、実験期間にわたって有効であり続け、4 日間の後でも、ベア S i 基板から B D T Mを除去し続けた。重要なことに、固形分は、6 0 °Cで 9 6 時間後に、またはボトルを室温に冷却したときにボトル中に検出されなかった。

【0 1 3 8】

実施例 5

D I 水で 2 0 : 1 に希釈した配合物 B の p H を 3. 3 と測定した。

40

【0 1 3 9】

その上に被覆された B D 材料を有するベア S i 基板（本願明細書中、上記に実施例 1 において記載のとおり）を、濃縮配合物 B 中に、表 5 に示すとおり、3 0 °C～5 0 °Cで 1 分～2 分静的に浸漬した。静的浸漬の結果が以下の表 5 にまとめられており、ここで、「イエス」は、特定の B D 材料は、特定の温度で、特定の時間の浸漬の間に実質的に組成物中に溶解したことを示す。

【0 1 4 0】

【表 1 7】

表 5: 希釈配合物 B 中への BD 材料の静的浸漬の結果

時間	30℃			40℃			50℃		
	BDTM	BDD1	BDD2	BDTM	BDD1	BDD2	BDTM	BDD1	BDD2
1 分	あり	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
2 分	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり

【0 1 4 1】

BD 材料の基板の表面からの溶解は、浸漬時間、温度ならびに BD 材料の厚さに依存していたことが分かる。加えて、溶解の程度は、テストした配合物に依存していた。例えば、配合物 A は、40℃での 2 分間の浸漬で BDTM を完全に溶解しなかったが、しかしながら、同一の条件下の配合物 B は、ベア Si 基板からの実質的に BDTM を溶解した。

10

【0 1 4 2】

実施例 6

被覆されたポリシリコンを、種々の温度で 30 分間配合物 B 中に静的に浸漬し、ポリシリコンのエッチング速度を判定した。結果は、以下の表 6 にまとめられている。

【0 1 4 3】

【表 1 8】

20

表 6: 配合物 B 中へのポリシリコンの静的浸漬の結果

温度/℃	ポリ Si エッチング速度/ $\text{\AA}\text{分}^{-1}$
30	0.7
40	0.9
50	1.3
60	1.8

30

【0 1 4 4】

配合物 B におけるポリシリコンのエッチング速度は、例えば 30 分間もの浸漬といった極度の浸漬条件で、本願明細書において試験した温度範囲では無視し得るものであった。配合物 B は、下位のポリシリコン材料に損傷をあたえないであろうことを示唆する。加えて、ポリシリコンはベア Si より容易にエッチされるため、配合物 B は、ベア Si にも損傷をあたえることはない想定することが可能である。

40

【0 1 4 5】

実施例 7

ベアシリコン、BDTM、BDD1 および BDD2 のサンプルを、配合物 B 中に、200 分間、60℃で静的に浸漬して、極度の浸漬条件を模倣した。特定の時間の浸漬に続いて、サンプルを静的浸漬浴から出し、すすぎ、乾燥させ、原子間力顕微鏡 (AFM) 表面粗度を測定した。結果が以下の表 7 に報告されている。

【0 1 4 6】

【表 19】

表 7: 配合物 B 中へのベア Si および BD 材料の静的浸漬の結果

	対照 ベア Si (nm)	配合物 B			
		ベア Si (nm)	BDTM (nm)	BDD1 (nm)	BDD2 (nm)
5 m スキャン	0.145	0.360	0.232	0.280	0.432

【0147】

ベア Si 基板は、配合物 B への対応する基板の極度の浸漬の最中では著しく損傷されていなかったことが分かる。例えば、0.145 nm～0.432 nm の最大の数値的な変化は、ベア Si 面の表面への無視し得る損傷に等しい。

10

【0148】

実施例 8

50℃での、開放および閉鎖環境における配合物 B の浴寿命を評価し、配合物 B の質量を、4 日間にわたって 24 時間間隔で測定した。t = 0、24、48、72 および 96 時間で、BDTM をその上に有するベア Si 基板を配合物に 5 分間浸漬させ、前記基板から BDTM を除去する配合物の有効性を視覚的に評価した。結果は、以下の表 8 にまとめられている。

【0149】

20

【表 20】

表 8: 配合物 B の浴寿命テストの結果

時間	開放ボトル		閉鎖ボトル	
	重量損失/g	BDTM は清浄?	重量損失/g	BDTM は清浄?
0 時間	-	あり	-	あり
24 時間	28.93	あり	0.05	あり
48 時間	20.93	あり	0.21	あり
72 時間	13.47	あり	0.16	あり
96 時間	6.25	あり	0.17	あり

30

【0150】

結果は、配合物 B は、4 日間の期間の間に、配合物がより濃縮されたかにかかわらず、有用な浴寿命を有している（すなわち、時間の経過で水が蒸発する開放ボトル）ことを示唆する。加えて、配合物は、実験期間にわたって有効であり続け、4 日間の後でも、ベア Si 基板から BDTM を除去し続けた。重要なことに、固形分は、60℃で 96 時間後に、またはボトルを室温に冷却したときにボトル中に検出されなかった。

【0151】

実施例 9

D I 水で 20 : 1 に希釈した配合物 C の pH を 3.1 と測定した。

【0152】

40

その上に被覆された BD 材料を有するベア Si 基板（本願明細書中、上記に実施例 1 において記載のとおり）を濃縮配合物 C 中に、表 9 に示すとおり、30℃～50℃で 1 分～2 分静的に浸漬した。静的浸漬の結果が以下の表 9 にまとめられており、ここで、「イエス」は、特定の BD 材料は、特定の温度で、特定の時間の浸漬の間に実質的に組成物中に溶解したことを示す。

【0153】

【表 2 1】

表 9: 希釈配合物 C 中への BD 材料の静的浸漬の結果

時間	30℃			40℃			50℃		
	BDTM	BDD1	BDD2	BDTM	BDD1	BDD2	BDTM	BDD1	BDD2
1 分	あり	なし	あり	あり	なし	あり	あり	なし	あり
2 分	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり

【0 1 5 4】

基板の表面からの BD 材料の溶解は浸漬時間および BD 材料の厚さに依存していたことが分かる。加えて、溶解は、テストした配合物に依存していた。例えば、配合物 A は、40℃での 2 分間の浸漬で BDTM を完全に溶解しなかったが、しかしながら、同一の条件下の配合物 C は、ベア Si 基板からの実質的に BDTM を溶解した。

10

【0 1 5 5】

実施例 1 0

被覆されたポリシリコンを、種々の温度で 30 分間配合物 C 中に静的に浸漬し、ポリシリコンのエッチング速度を判定した。結果は、以下の表 1 0 にまとめられている。

【0 1 5 6】

【表 2 2】

20

表 10: 配合物 C 中へのポリシリコンの静的浸漬の結果

温度/℃	ポリ Si エッチング速度/ $\text{\AA}\text{分}^{-1}$
30	0.5
40	0.7
50	0.9
60	1.2

30

【0 1 5 7】

配合物 C 中でのポリシリコンのエッチング速度は、例えば 30 分間の浸漬といった極度な浸漬条件での本願明細書において試験した温度範囲では無視し得るものであったことが分かる。これは、配合物 C が、下位のポリシリコン材料に損傷をあたえないであろうことを示唆する。加えて、ポリシリコンはベア Si より容易にエッチされるため、配合物 C は、ベア Si にも損傷をあたえることはないと想定することが可能である。

【0 1 5 8】

実施例 1 1

およそ 22, 000 $\pm$ 1, 000 Å の厚さを有する被覆されたコーラル (CORAL) (商標) 層をその上に有するベア Si 基板を、配合物 D~H 中に、60℃~70℃の範囲の温度で 3 分~5 分静的に浸漬した。特定の時間の浸漬に続いて、基板を DI 水ですすぎ、乾燥させ、除去されたコーラル (CORAL) (商標) の量およびエッチング速度をナノスペック (Nanospec) を用いて判定した。結果は、以下の表 1 1 にまとめられている。

40

【0 1 5 9】

【表 2 3】

表 11: 配合物 D～H 中へのコーラル[™] の静的浸漬の結果

配合物	時間	60℃		70℃	
		合計損失/Å	エッチング速度/ Å 分 ⁻¹	合計損失/Å	エッチング速度/ Å 分 ⁻¹
D	3 分	6,956	2,319	14,727	4,909
	5 分	11,901	2,380	22,211(除去された)	>4,442
E	3 分	7,427	2,476	12,025	4,008
	5 分	14,099	2,820	21,886(除去された)	>4,377
F	3 分	5,349	1,783	-	-
	5 分	7,422	1,484	-	-
G	3 分	5,612	1,871	8,739	2,913
	5 分	8,522	1,704	15,673	3,135
H	3 分	7,336	2,445	-	-
	5 分	13,051	2,610	-	-

10

【0 1 6 0】

本願明細書においては、配合物 D から H は、適度に良好なコーラル (C O R A L) エッチング速度を提供すると結論づけることができる。

【0 1 6 1】

実施例 1 2

およそ 2 2 , 0 0 0 ± 1 , 0 0 0 Å の厚さを有する被覆されたコーラル (C O R A L) (商標) 層をその上に有するベア S i 基板を、3 分および/または 5 分、3 0 ° C ~ 6 0 ° C の範囲の温度で配合物 I ~ O 中に静的に浸漬した。特定の時間の浸漬に続いて、基板を D I 水ですすぎ、乾燥させ、除去されたコーラル (C O R A L) (商標) の量およびエッチング速度を、ナノスペック (N a n o s p e c) を用いて判定した。結果は、以下の表 1 2 にまとめられている。

【0 1 6 2】

【表 2 4】

20

表 12: 配合物 I～O 中へのコーラル[™] の静的浸漬の結果

配合物	時間	30℃		40℃		50℃		60℃	
		合計損失/ Å	エッチング速度/ Å 分 ⁻¹	合計損失/ Å	エッチング速度/ Å 分 ⁻¹	合計損失/ Å	エッチング速度/ Å 分 ⁻¹	合計損失/ Å	エッチング速度/ Å 分 ⁻¹
I	3 分	5,764	1,921	16,302	5,434	21,995 (除去された)	>7,332	22,895 (除去された)	>7,298
	5 分	15,263	3,053	21,762 (除去された)	>4,352	22,123 (除去された)	>4,425	22,110 (除去された)	>4,422
J	3 分	2,424	808	7,479	2,492	10,565	3,521	13,463	4,488
	5 分	10,146	2,029	14,869	2,974	19,742	3,948	22,283 (除去された)	4,457
K	3 分	10,818	3,606	21,881	7,294	21,655 (除去された)	>7,218	22,476 (除去された)	>7,492
L	3 分	11,603	3,868	22,420 (除去された)	>7,473	22,270 (除去された)	>7,423	22,278 (除去された)	>7,426
M	3 分	6,981	2,327	18,537	6,179	21,826 (除去された)	>7,275	22,170 (除去された)	>7,390
N	3 分	9,545	3,182	18,907	6,302	22,260 (除去された)	>7,420	22,484 (除去された)	>7,495
O	3 分	13,554	4,518	21,933	7,310	22,066 (除去された)	7,355	22,479 (除去された)	>7,492

40

【0 1 6 3】

ピリジンの替わりのイソオキサゾールおよび T A Z の使用 (すなわち、配合物 D ~ H)

50

は、イソオキサゾールおよびT A Zを含まないものと比してコーラル（C O R A L）エッチング速度を高め、および添加される有機溶剤に関わらず、エッチング速度はおよそ同じであることが分かる。

【0164】

実施例13

被覆されたポリシリコンを、種々の温度で30分間配合物I～O中に静的に浸漬し、ポリシリコンのエッチング速度を判定した。結果は、以下の表13にまとめられている。

【0165】

【表25】

表13: 配合物I～O中へのポリシリコンの静的浸漬の結果

配合物	30℃でのポリSi エッチング速度/ Å分 ⁻¹	40℃でのポリSi エッチング速度/ Å分 ⁻¹	50℃でのポリSi エッチング速度/ Å分 ⁻¹	60℃でのポリSi エッチング速度/ Å分 ⁻¹
I	0.3	0.5	0.6	0.9
J	0.9	1.7	2.8	3.9
K	-	0.3	-	-
L	-	0.9	-	-
M	-	0.4	-	-
N	-	0.4	-	-
O	-	0.3	-	-

10

20

【0166】

配合物I～Oにおけるポリシリコンのエッチング速度は、例えば30分間もの浸漬といった極度の浸漬条件で、本願明細書において試験した温度範囲では無視し得るものであったことが分かる。配合物I～Oは、下位のポリシリコン材料に損傷をあたえないであろうことを示唆する。加えて、ポリシリコンはベアSiより容易にエッチされるため、配合物I～Oは、ベアSiにも損傷をあたえることはない想定することが可能である。

【0167】

実施例14

およそ22,000±1,000Åの厚さを有する被覆されたコーラル（C O R A L）（商標）層をその上に有するベアSi基板を、配合物P～R中に、3分、30℃～50℃の範囲の温度で静的に浸漬した。特定の時間の浸漬に続いて、基板をDI水ですすぎ、乾燥させ、除去されたコーラル（C O R A L）（商標）の量およびエッチング速度を、ナノスペック（N a n o s p e c）を用いて判定した。結果は、以下の表14にまとめられている。

【0168】

【表26】

表14: 配合物P～R中へのコーラル™の静的浸漬の結果

配合物	時間	30℃		50℃	
		合計損失/Å	エッチング速度/ Å分 ⁻¹	合計損失/Å	エッチング速度/ Å分 ⁻¹
P	3分	16,098	5,366	21,907(除去された)	>7,302
Q	3分	21,648	7,216	22,127(除去された)	>7,376
R	3分	19,546	6,515	22,056(除去された)	>7,352

30

40

【0169】

本願明細書においては、配合物P～Rは、優れたコーラル（C O R A L）エッチング速度を比較的低温で提供すると結論づけることができる。

【0170】

実施例15

50

被覆されたポリシリコンを、30℃で30分間配合物P～R中に静的に浸漬し、およびポリシリコンのエッチング速度を判定した。結果は、以下の表15にまとめられている。

【0171】

【表27】

表 15: 配合物 P～R 中へのポリシリコンの静的浸漬の結果

配合物	ポリ Si エッチング速度/ $\text{\AA}$ 分 ⁻¹
P	0.3
Q	0.2
R	0.3

10

【0172】

配合物P～Rにおけるポリシリコンのエッチング速度は、例えば30分間もの浸漬といった極度の浸漬条件で、本願明細書において試験した温度では無視し得るものであったことが分かる。配合物P～Rは、下位のポリシリコン材料に損傷をあたえないであろうことを示唆する。加えて、ポリシリコンはベアSiより容易にエッチされるため、配合物P～Rは、ベアSiにも損傷をあたえることはない想定することが可能である。

20

【0173】

実施例16

およそ22,000±1,000 $\text{\AA}$ の厚さを有する被覆されたコーラル(CORAL)(商標)層をその上に有するベアSi基板を、配合物S～X中に、3分、30℃で静的に浸漬した。特定の時間の浸漬に続いて、基板をDI水ですすぎ、乾燥させ、除去されたコーラル(CORAL)(商標)の量およびエッチング速度を、ナノスペック(Nanospec)を用いて判定した。結果は、以下の表16にまとめられている。

【0174】

【表28】

30

表 16: 配合物 S～X 中へのコーラル™ の静的浸漬の結果

配合物	時間	30℃	
		合計損失/ $\text{\AA}$	エッチング速度/ $\text{\AA}$ 分 ⁻¹
S	3分	22,183	7,394
T	3分	22,339	7,446
U	3分	22,123	7,374
V	3分	22,262	7,421
W	3分	22,344	7,448
X	3分	22,440	7,480

40

【0175】

本願明細書においては、配合物S～Xは、優れたコーラル(CORAL)エッチング速度を超低温で提供すると結論づけることができる。

【0176】

実施例17

被覆されたポリシリコンを、配合物S～X中に、30℃で、30分間静的に浸漬し、ポリシリコンのエッチング速度を判定した。結果は、以下の表17にまとめられている。

50

【 0 1 7 7 】

【 表 2 9 】

表 17: 配合物 S～X 中へのポリシリコンの静的浸漬の結果

配合物	ポリ Si エッチング速度/ $\text{\AA}\text{分}^{-1}$
S	0.1
T	0.2
U	0.2
V	0.3
W	0.3
X	0.3

10

【 0 1 7 8 】

配合物 S～X におけるポリシリコンのエッチング速度は、例えば 30 分間もの浸漬といった極度の浸漬条件で、本願明細書において試験した温度では無視し得るものであったことが分かる。配合物 S～X は、下位のポリシリコン材料に損傷をあたえないであろうことを示唆する。加えて、ポリシリコンはペア Si より容易にエッチされるため、配合物 S～X は、ペア Si にも損傷をあたえることはない想定することが可能である。

20

【 0 1 7 9 】

実施例 18

DI 水で 20 : 1 に希釈した配合物 CC の pH を 3.0 と測定した。

【 0 1 8 0 】

その上に被覆された BD 材料を有するペア Si 基板（実施例 1 に記載のとおり）を、表 18 に示されるとおり、濃縮配合物 CC 中に、1 分、30℃～50℃で静的に浸漬した。静的浸漬の結果が以下の表 18 にまとめられており、ここで、「イエス」は、特定の温度で、特定の時間に、特定の BD 材料が組成物中に実質的に溶解していたことを示す。

【 0 1 8 1 】

30

【 表 3 0 】

表 18: 希釈配合物 CC 中への BD 材料の静的浸漬の結果

時間	30℃			40℃			50℃		
	BDTM	BDD1	BDD2	BDTM	BDD1	BDD2	BDTM	BDD1	BDD2
1 分	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり

【 0 1 8 2 】

BD 材料が基板の表面からエッチされ、および浸漬時間、温度または BD 材料の厚さを含む評価したプロセス条件に依存しなかったことが分かる。

40

【 0 1 8 3 】

実施例 19

被覆されたポリシリコン（およそ 970 $\text{\AA}$ の初期厚さ）を、配合物 CC 中に、30 分間、種々の温度で静的に浸漬し、ポリシリコンのエッチング速度を測定した。結果は、以下の表 19 にまとめられている。

【 0 1 8 4 】

【表 3 1】

表 19: 配合物 CC 中へのポリシリコンの静的浸漬の結果

配合物	ポリ Si エッチング速度/ $\text{\AA}\text{分}^{-1}$
30	0.96
40	0.99
50	1.83

10

【0 1 8 5】

配合物 CC におけるポリシリコンのエッチング速度は、例えば、30 分間の浸漬といった極度の浸漬条件下で試験した温度範囲では低かったことが分かる。配合物 CC は、下位のポリシリコン材料に損傷をあたえないであろうことを示唆する。

【0 1 8 6】

実施例 2 0

ベアシリコン、BDTM、BDD1 および BDD2 のサンプルを、配合物 CC 中に、15 分間、40℃および／または200分間、60℃で静的に浸漬して、極度の浸漬条件を模倣した。特定の時間の浸漬に続いて、サンプルを静的浸漬浴から出し、すすぎ、乾燥させ、原子間力顕微鏡（AFM）表面粗度を測定した。結果が以下の表 20 に報告されている。

20

【0 1 8 7】

【表 3 2】

表 20: 配合物 CC 中へのベア Si および BD 材料の静的浸漬の結果

	温度	対照 ベア Si (nm)	配合物 A			
			ベア Si (nm)	BDTM (nm)	BDD1 (nm)	BDD2 (nm)
5 m スキャン	40℃	0.145	0.144	0.204	-	-
5 m スキャン	60℃	0.145	1.060	0.606	0.681	0.534

30

【0 1 8 8】

ベア Si 基板は、配合物 CC への対応する基板の極度の浸漬の最中では著しく損傷されていなかったことが分かる。例えば、0.145 nm～1.060 nm の最大の数値的な変化は、ベア Si 面の表面への無視し得る損傷に等しい。これらの結果は、配合物 CC は、下位のベア Si 基板にも損傷をあたえることはないであろうことを示唆する。

【0 1 8 9】

実施例 2 1

40℃での、開放および閉鎖環境における配合物 CC の浴寿命を評価し、前記浴寿命は48時間を超えていた。その上に BDTM を有する Si 基板を配合物中に5分間浸漬し、および配合物が、5分間以内に、効果的に BDTM を前記基板から除去することが判定された。

40

【0 1 9 0】

さらに、結果は、配合物 CC は、2 日間の期間の間に、配合物がより濃縮されたかにかかわらず、有用な浴寿命を有している（すなわち、時間の経過で水が蒸発する開放ボトル）ことを示唆する。加えて、配合物は、実験期間にわたって有効であり続け、2 日間の後でも、Si 基板から BDTM を除去し続けた。重要なことに、固形分は、40℃で48時間後に、またはボトルを室温に冷却したときにボトル中に検出されなかった。

【0 1 9 1】

実施例 2 2

50

およそ $22,000 \pm 1,000 \text{ \AA}$ の厚さを有する被覆されたコーラル (CORAL) (商標) 層をその上に有するシリコン基板を、配合物 CC 中に、 2 分、 40°C で静的に浸漬した。特定の時間の浸漬に続いて、基板を DI 水ですすぎ、乾燥させ、除去されたコーラル (CORAL) (商標) の量およびエッチング速度を、ナノスペック (Nanospec) を用いて判定した。 $22,042 \text{ \AA}$ のコーラル (CORAL) (商標) が除去され、それ故、エッチング速度は $11,021 \text{ \AA 分}^{-1}$ であったことが判定された。本願明細書においては、配合物 CC は、優れたコーラル (CORAL) エッチング速度を比較的低温で提供すると結論づけることができる。

【0192】

実施例 23

被覆されたコーラル (CORAL) (商標) 層を有するシリコン基板を、配合物 CC 中に静的に 200 分間、 60°C で浸漬して、極度の浸漬条件を模倣した。浸漬に続いて、サンプルを静的浸漬浴から出し、すすぎ、乾燥させ、原子間力顕微鏡 (AFM) 表面粗度を測定した。処理後のベア Si の RMS 粗度 ($5 \mu\text{m}$ スキャン) は、 0.845 nm と測定された。

【0193】

実施例 24

被覆された TEOS、窒化シリコン、オーロラ (AURORA) (商標)、コーラル (CORAL) (商標)、ブラックダイヤモンド (BLACK DIAMOND) (商標)、OSG、FSG、超低 k 誘電体 (ULK) または銅フィルム層をその上に有する個別のベア Si 基板を、配合物 CC 中に、種々の温度で静的に浸漬した。特定の時間の浸漬に続いて、基板を DI 水ですすぎ、乾燥させ、除去されたフィルムの量およびエッチング速度を、ナノスペック (Nanospec) を用いて測定した。結果は、以下の表 24 にまとめられていると共に、図 1 に例示されている。

【0194】

【表 33】

表 24: 配合物 CC 中へのフィルム層の静的浸漬の結果

材料	30℃でのエッチング 速度/ $\text{\AA 分}^{-1}$	40℃でのエッチング 速度/ $\text{\AA 分}^{-1}$	50℃でのエッチング 速度/ $\text{\AA 分}^{-1}$	60℃でのエッチング 速度/ $\text{\AA 分}^{-1}$
TEOS	$10,751 \pm 1269$	$16,010 \pm 508$	$19,394 \pm 477$	$25,193 \pm 445$
窒化シリコン	166 ± 3	319 ± 20	473 ± 19	755 ± 43
オーロラ™	$9,422 \pm 127$	$10,612 \pm 104$	$15,836 \pm 164$	$27,797 \pm 760$
コーラル™	$4,161 \pm 214$	$12,177 \pm 360$	$20,269 \pm 1206$	$25,793 \pm 797$
ブラックダイヤモンド™	$13,038 \pm 450$	$15,656 \pm 430$	$19,497 \pm 420$	$26,031 \pm 490$
OSG	$6,498 \pm 200$	$8,670 \pm 180$	$12,401 \pm 180$	$17,062 \pm 150$
FSG	$20,928 \pm 572$	$26,244 \pm 3421$	$36,601 \pm 823$	$49,596 \pm 3400$
ULK	$41,548 \pm 317$	-	-	-
銅	1.4 ± 0.2	1.0 ± 0.4	0.1 ± 0.1	0.4 ± 0.6

【0195】

配合物 CC は多くの低 k 誘電体変種を効率的に除去し、全体的な効率を選択した除去温度に依存することが分かる。重要なことに、配合物 CC は、前記配合物に露出された銅材料を汚染させなかった。

【0196】

実施例 25

被覆された Ta、Ta₂N、錫、Cu、ポリ Si、SiC、SiCN (A) および SiCN (B) (ここで、SiCN (A) および SiCN (B) は、2 種の異なる有標のシリコンカルビナイトライド (carbinitride) サンプルを表す) のエッチング速度を、各サンプルの配合物 CC 中への、 $30^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲の温度での静的浸漬に続いて測定した。エッチング速度を、ナノスペック (Nanospec) を用いて測定した。結

果が表 2 5 に報告されており、および図 2 および 3 に概略的に図示されている。

【 0 1 9 7 】

【表 3 4】

表 25: 配合物 CC 中へのフィルム層の静的浸漬の結果

材料	30℃での ER/ Å 分 ⁻¹	40℃での ER/ Å 分 ⁻¹	50℃での ER/ Å 分 ⁻¹	60℃での ER/ Å 分 ⁻¹
Cu	0±0	0±0	0±0	0±0
Ta	133±27	476±111	1839±54	2798±76
TaN	20±13	26±2	49±15	57±3
錫	85±23	130±10	257±28	391±20
ポリ Si	0.54±0.08	0.90±0.19	1.11±0.14	1.67±0.07
SiC	0.20±0.03	0.20±0.01	0.21±0.02	0.26±0.02
SiCN(A)	1.11±0.02	1.19±0.03	1.32±0.05	1.58±0.13
SiCN(B)	3.37±0.09	7.64±1.13	12.67±0.67	33.98±3.78

10

【 0 1 9 8 】

T a、T a N、および錫金属スタック材料は本発明の配合物を用いて除去することが可能であるが、しかしながら、銅材料は、調査した温度では容易に除去されなかったことが分かる。銅層の除去を補助するために、4 0 g の配合物 C C を 4 g の 3 0 % 過酸化水素と混合し、低 k および金属スタック材料をその中に浸漬した（本願明細書において配合物 I I を参照のこと）。低 k 誘電体材料のエッチング速度は H₂ O₂ を配合物 C C 中に組み込んだ後でも変化しなかったが、しかしながら、銅のエッチング速度は、銅層がきわめて急速にエッチされたため計測不能であった。加えて、錫のエッチング速度は、配合物 I I 中に浸漬した場合に向上した。

20

【 0 1 9 9 】

配合物 C C の存在下における S i C N エッチング速度に関して、S i C N 層の酸素含有量が材料のエッチング速度に影響をあたえたと仮定することができる。理論に束縛されることは望まないが、S i C N フィルムの酸素含有量が高いほど、フィルム材料はより頑強であり、それ故、エッチング速度が遅くなると考えられる。

【 0 2 0 0 】

ベア S i、S i C および S i C N (A) のサンプルを、配合物 C C 中に極度の静的条件（6 0 ℃で 2 0 0 分間）でさらに処理し、すすぎ、乾燥させ、A F M を用いて分析した。処理したウェハは低い r m s 粗度を有しており、これにより、ベア S i、S i C および S i C N (A) は配合物 C C の存在下に著しく損傷を受けなかったことが判定された。

30

【 0 2 0 1 】

実施例 2 6

3 つの個別の実験を実施して、素子ウェハ上に存在する除去組成物を、前記ウェハを水中ですすぐ前に中和することの利点を説明する。

【 0 2 0 2 】

第 1 の実験は、素子ウェハの配合物 C C での 5 0 ℃で 3 分間のクリーニング、続く、前記のウェハの脱イオン（D I）水浴中での 1 分のすすぎを含み、ここで、配合物 C C の体積は、すすぎ浴中の D I 水の体積と同一であった。D I 水の p H を、すすぎステップの前および後に計測した。すすぎステップ前の D I 水の p H は 5 . 8 2 であり、すすぎステップ後の D I 水の p H は 2 . 9 8 であり、残渣除去組成物（すなわち、配合物 C C）が、すすぎ溶液の p H に著しく影響をあたえていることが実証された（以下の表 2 6 も参照のこと）。

40

【 0 2 0 3 】

第 2 の実験は、素子ウェハの配合物 C C 中への、5 0 ℃での 3 分間の浸漬、続く、素子ウェハの中和緩衝剤浴中への 1 分の浸漬、および最後に、D I 水すすぎ浴中への 1 分の浸漬を含んでいた。中和緩衝剤浴は、その中への浸漬の前におよそ 7 の p H を有していた。

50

第 1 の実験と同様に、除去組成物浴、中和緩衝剤浴およびすすぎ浴の体積はおよそ同一である。D I 水浴および中和緩衝剤浴の p H を、すすぎステップの前および後に計測した。結果が表 2 6 に報告されている。

【 0 2 0 4 】

【表 3 5】

表 26: 素子ウェハの浸漬後の浴槽の p H

実験番号	すすぎ溶液	すすぎ前の p H	すすぎ後の p H
1	D I 水	5.82	2.98
2	pH7 緩衝剤	7	6.985
	D I 水	5.9	6.852
3	pH10 緩衝剤	10	9.907
	D I 水	5.91	8.704

10

【 0 2 0 5 】

第 2 の実験における D I 水浴の p H は、実際には、その上に中和された除去組成物を有する素子ウェハの浸漬の後に上昇したことが分かる。

【 0 2 0 6 】

第 3 の実験は、素子ウェハの配合物 C C 中への、5 0 °C での 3 分間の浸漬、続く、素子ウェハの中和緩衝剤浴中への 1 分の浸漬、および最後に、D I 水すすぎ浴中への 1 分の浸漬を含んでいた。中和緩衝剤浴は、およそ 1 0 の p H を有していた。第 1 の実験と同様に、除去組成物浴、中和緩衝剤浴およびすすぎ浴の体積はおよそ同一である。D I 水浴および中和緩衝剤浴の p H をすすぎステップの前および後に計測し、結果を表 2 6 に報告した。第 3 の実験における D I 水浴の p H は、実際には、その上に中和された除去組成物を有する素子ウェハの浸漬の後に実質的に増加したことが分かる。

20

【 0 2 0 7 】

重要なことに、フッ化物源は緩衝剤浴を用いて容易に中和され、これにより、D I 排水を、本発明の背景において考察したとおり焼却し得ることをこれらの実験は立証する。有利なことに、本発明の緩衝剤浴は下位のシリコン含有層（例えば、ベア S i 、 S i C 、 S i C N 、ポリシリコン等）に損傷をあたえない。

【 0 2 0 8 】

緩衝剤浴への投入の効果を調べるために、6 つのサンプルを例えば配合物 C C といった除去組成物で、3 分間、5 0 °C で清浄化し、続いて、その上に除去組成物を有するサンプルを同一の p H 7 中和浴中に浸漬し、続いて、その上に中和された除去組成物を有するサンプルを同一の D I 水すすぎ浴中に浸漬することにより実験を実施した。3 段実験を、連続的に 6 回実施した。結果が以下の表 2 7 に報告されている。

30

【 0 2 0 9 】

【表 3 6】

表 27: 6 つのサンプルの連続的な浸漬後の DI 水の pH

実験番号	すすぎ溶液	すすぎ前の pH	すすぎ後の pH
	緩衝剤 7.0 DI 水	7.003 5.933	
1	pH7 緩衝剤(ステップ 1) DI 水(ステップ 2)		6.973 6.903
2	pH7 緩衝剤(ステップ 1) DI 水(ステップ 2)		6.895 6.903
3	pH7 緩衝剤(ステップ 1) DI 水(ステップ 2)		6.882 6.903
4	pH7 緩衝剤(ステップ 1) DI 水(ステップ 2)		6.813 6.894
5	pH7 緩衝剤(ステップ 1) DI 水 2 ステップ 2)		6.74 6.883
6	pH7 緩衝剤(ステップ 1) DI 水(ステップ 2)		6.698 6.885

【0 2 1 0】

緩衝剤浴は、DI 水浴の pH を、多数回の、連続的なすすぎステップの後でも、約 pH 7 での維持を補助したことが分かる。

【0 2 1 1】

実施例 2 7

数々の異なる実験を実施して、廃棄要件に応じて異なるが、それでもなお、下位のシリコン含有基板に損傷をあたえることなく低 k 誘電体材料を微小電子素子から効果的に除去する除去組成物を配合した。

【0 2 1 2】

実施例 2 7 A

配合物 CC を、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) またはモノエチルアミン (MEA) で緩衝し、得られた溶液は 6 の pH 計測値を有していた。残念なことに、溶液は相分離を生じ、これは廃棄した。配合物 CC を、次いで、トリエチルアミン (TEA) で緩衝して、7.4 の pH を有する溶液および 5.5 の pH を有する溶液を形成した。両方の場合において、TEA を含む溶液は一相のままであり、およびコーラル (CORAL) (登録商標)、BD およびポリ Si の被覆されたサンプルを、各溶液中に 50 °C で浸漬し、各々のエッチング速度をナノスペック (Nano Spec) を用いて測定した。各々の場合において、緩衝した配合物 CC は、下位のシリコン含有層の許容可能でないほどに速いエッチング速度 (Si 損傷が観察された) および低 k 誘電体材料の許容可能でないほどに遅いエッチング速度を示した。

【0 2 1 3】

実施例 2 7 B

配合物 CC 中の HF をおよそ 20 重量% テトラブチルアンモニウムフッ化物 (TBAH) またはおよそ 20 重量% フルオロホウ酸で置き換えた。コーラル (CORAL) (登録商標)、BD およびポリ Si の被覆されたサンプルを、各溶液中に 50 °C で浸漬し、各々のエッチング速度を、ナノスペック (Nano Spec) を用いて測定した。配合物 CC において、最良のフッ化物源は HF のままであると結論づけた。

【0 2 1 4】

実施例 2 7 C

約 13.7 の pH を有する水酸化物ベースの配合物を、フッ化物ベースの除去組成物に対する代替物として調査した。コーラル (CORAL) (登録商標)、BD およびポリ Si の被覆されたサンプルを、各溶液中に 50 °C で浸漬し、各々のエッチング速度を、ナノスペック (Nano Spec) を用いて測定した。酸性、フッ化物ベースの配合物は、低

k 誘電体材料の微小電子素子の表面からの除去において水酸化物ベースの配合物よりも優れていると結論づけた。

【0215】

実施例 27D

全体の HF 濃度（1 部配合物 CC 対 x 部希釈溶剤）を低減するために、配合物 CC を、水、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（BC）または 1-フェノキシ-2-プロパノール（PPh）で希釈した。これらの溶液は、低 HF 濃度を有するという利点を有し、これにより、焼却によって廃棄されることが可能であるであろう。コーラル（CORAL）（登録商標）、BD および ポリ Si の被覆されたサンプルを、各溶液中に、特定の温度で、特定の長さの時間浸漬し、各々のエッチング速度を、ナノスペック（NanoSpec）を用いて測定した。水、BC および PPh で希釈された配合物を用いる結果が、それぞれ、表 28、29 および 30 に示されている。

【0216】

【表 37】

表 28: 60℃で水で希釈した配合物に浸漬したサンプルの $\text{\AA}/\text{分}^{-1}$ でのエッチング速度

サンプル	時間/分	希釈率	ER/ $\text{\AA}/\text{分}^{-1}$
コーラル	2	1:10	0
	2	1:1	2365
BD	2	1:10	残渣の残留
	2	1:1	残渣の残留
ポリ Si	30	1:1	2.5

【0217】

【表 38】

表 29: 60℃で BC で希釈した配合物に浸漬したサンプルの $\text{\AA}/\text{分}^{-1}$ でのエッチング速度

サンプル	時間/分	希釈率	ER/ $\text{\AA}/\text{分}^{-1}$
コーラル	2	1:10	0
	2	1:1	962
BD	2	1:10	0
	2	1:1	約 6500
ポリ Si	30	1:1	1.6

【0218】

【表 39】

表 30: 50℃で PPh で希釈した配合物に浸漬したサンプルの $\text{\AA}/\text{分}^{-1}$ でのエッチング速度

サンプル	時間/分	希釈率	ER/ $\text{\AA}/\text{分}^{-1}$
コーラル	10	1:9	0
	5	1:4	2457
	3	1:2	>7000
	2	1:1	9884
BD	3	1:4	約 6500
	3	1:2	約 6500
	3	1:1	約 6500
ポリ Si	30	1:9	0.43
		1:4	0.33
		1:2	0.30
		1:1	0.33

【0219】

水で希釈した配合物中での下位層エッチング速度（ポリ Si）は本発明の目的には高すぎるということが分かる。加えて、1:10 または 1:9 の比で希釈したすべての配合物は、許

容可能な速度では低k誘電体材料をエッチしなかった。

【0220】

重要なことに、PPhでの1:1および1:2希釈物は、共に、許容可能な低k誘電体エッチング速度、および無視し得る下位のシリコン含有層エッチング速度を有していた。有利なことに、これらのPPhで希釈した組成物は、配合物CCよりかなり低い濃度のHFを有しており、このように、廃棄問題が軽減される。

【0221】

実施例27E

低k誘電体材料を微小電子素子の表面から除去する3段プロセスを調べた。BDウェハを、20重量%HF溶液中に、1分または5分、50℃で浸漬した。両方の場合において、浸漬後に、ウェハ上のBD残渣を視覚的に観察した。その後、ウェハを、97.5重量%BC/2.5重量%スルホラン組成物中に、1分または5分、50℃で浸漬した。再度、ウェハ上のBD残渣を、視覚的に観察した。その後ウェハを、水中に浸漬し、乾燥させ、表面を、SEMを用いて現像した。BD残渣が3段プロセスの完了後にウェハの表面上に残留していることを顕微鏡写真が明確に示しており、これは、配合物CCの構成成分を用いる本願明細書に記載の3段プロセスは有効な選択肢ではないことを明示している。

【0222】

実施例27F

配合物DDは、より低い有機溶剤濃度およびより高いフッ化物濃度を有する配合物CCの変種を表し、従って、この配合物は、より低いCODカウントを有しており、その一方で、なお高い低k誘電体エッチング速度および低い下位層エッチング速度を有していた。

【0223】

コーラル(CORAL)(登録商標)、BDおよびポリSiの被覆されたサンプルを、配合物DD中に50℃で、特定の長さの時間浸漬し、各々のエッチング速度を、ナノスペック(NanoSpec)を用いて測定した。結果が以下の表31に報告されている。

【0224】

【表40】

表 31: 50℃で配合物 DD に浸漬したサンプルのÅ分⁻¹でのエッチング速度

サンプル	時間/分	ER/Å分 ⁻¹
コーラル	1	21,973
BD	1	>6400
ポリ Si	30	0.47

【0225】

配合物DDは高い低k誘電体除去速度および低いポリSi除去速度を提供し、および高濃度のHFが許容可能である場合には、有効な選択肢であろうことが分かる。

【0226】

実施例27G

配合物EEは、本願明細書中以下に説明されるとおり、より低いフッ化物濃度および同一の有機溶剤濃度を有する配合物DDの変種を表す。

【0227】

コーラル(CORAL)(登録商標)、BDおよびポリSiの被覆されたサンプルを、配合物EE中に種々の温度で浸漬し、各々のエッチング速度を、ナノスペック(NanoSpec)を用いて測定した。結果が以下の表32に報告されている。

【0228】

【表 4 1】

表 32: 種々の温度で配合物 EE 中に浸漬したサンプルのÅ分⁻¹でのエッチング速度

サンプル	温度/℃	ER/Å 分 ⁻¹
コーラル	50	25,000
	60	28,633
BD	30	>2184 (3 分内で除去した)
	40	>3214 (2 分内で除去した)
	50	>6500 (1 分内で除去した)
	60	>6500 (1 分内で除去した)
ポリ Si	30	0.64 (30 分)
	40	0.89 (30 分)
	50	0.93 (30 分)
	60	1.28 (30 分)

10

【0 2 2 9】

配合物 EE は、高い低 k 誘電体除去速度および低いポリ Si 除去速度を提供し、および低 k 誘電体材料を微小電子素子から、そのリサイクルのために除去するために有効な配合物であろうことが分かる。特に、配合物 EE は 10 分の 60℃での浸漬の後に Ta および錫を、不都合なことには層剥離と共に除去するが、Ta₂N または Cu を同一の条件下では溶解することができない。

20

【0 2 3 0】

ベア Si、および BD ウェハのサンプルを、配合物 EE 中に、極度の静的条件（60℃で 200 分間）でさらに処理し、すすぎ、乾燥させ、AFM を用いて分析した。処理したウェハのベア Si は、低 rms 表面粗度によって立証されたとおり、配合物 EE によって著しく損傷されていなかったことが判定された。

【0 2 3 1】

実施例 28

実施例 27 G にみられるとおり、配合物 EE は、例えばポリ Si といった下位の素子基板に実質的に損傷をあたえずに、BD およびコーラル (CORAL) を除去することが可能である。すなわち、配合物 EE は、金属フィلمを容易に除去しない。本願明細書中、上記に説明されているとおり、過酸化水素および硝酸などの酸化剤を配合物に添加して、素子基板の表面からの、前記基板に損傷をあたえない金属フィلمの同時除去を促進し得る。配合物 JJ および KK は、酸化剤を含む配合物 CC の変種を表す。

30

【0 2 3 2】

Cu (約 1166 Å)、Ta₂N (約 1600 Å)、錫 (約 1200 Å)、Ta (約 1200 Å)、BD (約 6400 Å) およびコーラル (CORAL) (登録商標) (約 21000 Å) の被覆されたサンプルを、配合物 JJ 中に、種々の温度で、種々の長さの時間浸漬し、各々のエッチング速度を、ナノスペック (NanoSpec) を用いて測定した。結果が以下の表 33 に報告されている。

40

【0 2 3 3】

【表 4 2】

表 33: 配合物 J J 中への被覆されたサンプルの静的浸漬の結果

サンプル	時間	30℃		40℃		50℃		60℃	
		除去 したか?	エッチング 速度/ $\text{\AA}/\text{分}^{-1}$	除去 したか?	エッチング 速度/ $\text{\AA}/\text{分}^{-1}$	除去 したか?	エッチング 速度/ $\text{\AA}/\text{分}^{-1}$	除去 したか?	エッチング 速度/ $\text{\AA}/\text{分}^{-1}$
Cu	10 分	あり	>1,166	あり	>1,166	あり	>583	あり	>389
	5 分	あり		あり		あり		あり	
	3 分	-		-		あり		あり	
	1 分	あり		あり		なし		なし	
Ta _N	3 分	あり	>1,600	あり	>1,600	あり	>530	あり	>530
	1 分	あり		あり		なし		なし	
錫	5 分	-	>1,200	-	>1,200	-	>400	あり	>240
	3 分	-		-		あり		なし	
	1 分	あり		あり		なし		なし	
Ta	1 分	あり	>1,200	あり	>1,200	あり	>400	あり	>240
BD	5 分	-	>6,400	-	>6,400	-	>6,400	あり	>6,400
	3 分	-		-		あり		なし	
	1 分	あり		あり		多少の残渣		多少の残渣	
コーラル	5 分	-	>21,000	-	>21,000	-	>21,000	あり	>21,000
	3 分	-		-		あり		あり	
	1 分	あり		あり		あり		多少の残渣	

10

20

【0 2 3 4】

配合物 J J は低 k および金属フィルムを、6 0 °C で 1 分以内に容易に除去したが、しかしながら、C u サンプルについては、再堆積および／または沈殿が観察されたことが分かる。

【0 2 3 5】

重要なことに、酸化剤は、組成物の素子ウェハへの導入の前に製造業者で組成物に導入され得、または代替的に、素子ウェハで、すなわちインサイチュで導入され得る。酸化剤に追加して、他の構成成分を組成物に添加して、組成物における他の構成成分の濃度を希釈し、維持しおよび／または高めることが可能であることがさらに予期される。

30

【0 2 3 6】

実施例 2 9

実施例 2 8 の再堆積結果に基づいて、キレート化剤を、酸化剤を含む配合物に添加した。本願明細書において予期されるキレート化剤としては、エチレンジアミン 4 酢酸 (E D T A)、(1, 2-シクロヘキシレンジニトリロ) テトラ酢酸 (C D T A)、モノエタノールアミン (M E A)、およびアセチルアセトン (a c a c) が挙げられる。各々の場合において、上記に記載のとおり、各キレート化剤の列挙した量を配合物 J J に添加して、配合物 L L から Q Q を形成し、および C u、T a_N、錫、T a、B D およびコーラル (C O R A L) (登録商標) の被覆されたサンプルを、その中に、種々の温度で、種々の長さの時間浸漬し、各々のエッチング速度を、ナノスペック (N a n o S p e c) を用いて測定した。

40

【0 2 3 7】

配合物 L L で、コーラル (C O R A L)、B D、C u、錫、T a および T a_N のすべてを素子基板から、5 0 °C で、3 分間以内に除去した。重要なことに、素子基板の断面または裏面で金属沈殿物は観察されなかった。ポリ S i のエッチング速度は、ポリ S i フィルム層剥離のために計測不可能であった。

【0 2 3 8】

配合物 M M および N N で、コーラル (C O R A L)、B D、C u、錫、T a および T a_N のすべてを素子基板から、5 0 °C で、3 分間以内に除去したが、しかしながら、金属沈殿物が素子基板の断面で観察された。ポリ S i のエッチング速度は、それぞれ、配合物 M

50

MおよびNNについて、 $2 \text{ \AA} \text{分}^{-1}$ および $2.1 \text{ \AA} \text{分}^{-1}$ と測定された。

【0239】

配合物OOで、コーラル(CORAL)、BD、Cu、錫、TaおよびTa Nのすべてを素子基板から、 50°C で、5分間以内で除去し、および素子基板の断面または裏面で金属沈殿物は観察されなかった。ポリSiのエッチング速度は、 $2.1 \text{ \AA} \text{分}^{-1}$ と測定された。

【0240】

配合物PPで、コーラル(CORAL)、BD、Cu、錫、TaおよびTa Nのすべてを素子基板から、 50°C で、3分間以内で除去したが、しかしながら、金属沈殿物が素子基板の断面で観察された。ポリSiのエッチング速度は約 $3.2 \text{ \AA} \text{分}^{-1}$ と測定され、および素子表面不均一であった。

【0241】

結果を比較すると、配合物OOは最も好ましい結果を示し、低kおよび金属材料は直ぐに素子基板から除去され、処理された基板上へのCuの再堆積または沈殿は観察されなかったことが分かる。重要なことに、キレート化剤の配合物EE(すなわち、酸化剤を含まない)への添加および被覆されたCuウェハのその中への静的浸漬に関する個別のテストは、Cuは、キレート化剤を含むが酸化剤を含まない組成物中には溶解しないであろうことを明らかにした。

【0242】

酸化剤およびキレート化剤の組み合わせをさらに調べて、フッ化水素酸ベースの組成物における、金属フィルムおよび/または低k誘電体材料のエッチングプロセスの最中でのCu再堆積の防止を確認した。各々の場合において、 0.2 重量%の CuCl_2 、 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ または $\text{Cu}(\text{acac})_2$ を、 10.04% HF、 10.8% ブチルカルビトール、 2.2% スルホランおよび 76.76% 水を含む個別の組成物中に添加した。ベアシリコンウェハを、各個別の組成物中に、5分間、室温で(RT)および 50°C で静的に浸漬し、および 1% H_2O_2 および/または 0.5% CDTAを添加し、およびその上の銅残渣の程度を観察した。結果が以下の表34に報告されている。

【0243】

【表43】

表 34: 種々の添加剤の存在下におけるベア Si ウェハの表面での銅の沈殿

添加剤?	CuCl_2 を含む配合物	CuSO_4 を含む配合物	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を含む配合物	$\text{Cu}(\text{acac})_2$ を含む配合物
無し	RTおよび 50°C で、ウェハ上にCuが堆積した	RTおよび 50°C で、ウェハ上にCuが堆積した	50°C でウェハ上におよびRTでウェハの一部にCuが堆積した	50°C でウェハ上におよびRTでウェハの一部にCuが堆積した
$1\% \text{H}_2\text{O}_2$	RTおよび 50°C で、ウェハ上にCuが堆積した	50°C でウェハ上にCuが堆積したが、RTではウェハ上にCu無し(多少の残存物はあったが)	RTまたは 50°C では、ウェハ上にCu無し(多少の残存物はあったが)	RTまたは 50°C では、ウェハ上にCu無し(多少の残存物はあったが)
$0.5\% \text{CDTA}^\ddagger$	RTおよび 50°C で、ウェハ上にCuが堆積した	RTおよび 50°C で、ウェハ上に赤茶色の沈殿物が観察された;沈殿物は水に可溶性	RTおよび 50°C で、ウェハ上に赤茶色の沈殿物が観察された;沈殿物は水に可溶性	RTおよび 50°C で、ウェハ上に赤茶色の沈殿物が観察された;沈殿物は水に可溶性
$1\% \text{H}_2\text{O}_2$ および $0.5\% \text{CDTA}$ の両方	RTおよび 50°C の両方で、ウェハ上に赤茶色の沈殿;沈殿物は水に可溶性	RTでウェハ上にCuまたは残渣無し; 50°C でウェハ上にCu無し(多少の残渣はあったが)	RTおよび 50°C で、ウェハ上にCuまたは残渣無し	RTおよび 50°C で、ウェハ上にCuまたは残渣無し

[‡] $0.5\% \text{CuCl}_2$ の代わりに $0.6\% \text{CuCl}_2$

【0244】

酸化剤およびキレート化剤の両方が組成物中に存在する場合には、銅含有組成物のい

れを用いても、ベア S i ウェハでの銅の堆積は観察されなかったことが分かる。重要なことに、観察された赤茶色の沈殿は、水に容易に可溶性であったために再堆積した銅化合物ではない。換言すると、例えば銅といった金属の素子ウェハ上への再堆積は、本発明の組成物を用いると無視し得る。

【0245】

しかも、酸化剤およびキレート化剤の両方が本発明の組成物中に存在する場合、組成物は、長い保管寿命を有していたことが意外にも発見された。例えば、室温で49日間保管された配合物 Q Q は、なお、約 5000 Å 銅を10秒で除去し、および銅/TaN/低kを含む約9000 Å 3層フィルムを1分で除去した。40℃で35日間保管した同一の配合物は、約 5000 Å 銅を10秒で除去し、および銅/TaN/低kを含む約9000 Å 3層フィルムを1分で除去した。

10

【0246】

実施例30

Cu (約 1166 Å)、TaN (約 1600 Å)、錫 (約 1200 Å)、Ta (約 1200 Å)、BD (約 6400 Å) およびコーラル (CORAL) (登録商標) (約 21000 Å) の被覆されたサンプルを、配合物 A A、E E または F F 中に、50℃で、5分間浸漬し、各々のエッチング速度 (ER) を、ナノスペック (NanoSpec) を用いて測定した。結果が以下の表 35 に報告されている。

【0247】

【表44】

20

表 35:

配合物	BD	コーラル	Cu	TaN	Ta	錫
AA	層剥離: ウェハ上に 残渣	層剥離: ウェハ上に 残渣	ER= 2Å分 ⁻¹	ER= 27Å分 ⁻¹	フィルムは部分的 に溶解した; ウェハ上に残渣	ER= 74Å分 ⁻¹ ; フィルムは不均一 に離層した
EE	2分以内で 除去した	2分以内で 除去した	ER= 3Å分 ⁻¹	ER= 18Å分 ⁻¹	ER >276Å分 ⁻¹ ; 5分で除去した	ER= 98Å分 ⁻¹ ; フィルムは不均一 に離層した
FF	5分以内で 除去した	5分以内で 除去した	ER= 15Å分 ⁻¹	ER= 15Å分 ⁻¹	部分的に 溶解した	ER= 55Å分 ⁻¹ ; フィルムは不均一 に離層した

30

【0248】

配合物 A A、E E および F F は金属フィルムおよびバリア層材料を攻撃することが分かる。重要なことに、H F およびブチルカルビトールの濃度が低い場合 (配合物 F F)、銅のエッチング速度が高く、一方で、TaN、Ta および錫のエッチング速度のすべてが低下した。このように、低濃度の H F ならびにバリア層阻害剤を有する組成物は、バリア層材料、特に Ta および錫のエッチング速度を低減させるであろうことが予想される。

【0249】

40

Ta および錫エッチング速度をさらに低下させるために、H F、ブチルカルビトールおよび N M M O の濃度を変え、およびいくらかの金属抑制剤を添加した。H F 濃度の低下および/またはポリアクリル酸および 1, 2, 4-トリアゾールなどの抑制剤の添加は Ta のエッチング速度を低下させるが、N M M O の濃度が錫のエッチング速度の低下に対する決定要因であったことが判定された。重要なことに、しかしながら、約 10 重量%の H F の最低濃度があり、これ未満では、BD およびコーラル (CORAL) は、50℃、5分間のプロセス条件では完全に溶解しない場合がある。

【0250】

配合物 A A は H A P を含まない配合物であることに注目されたい。

【0251】

50

実施例 3 1

B Dおよびポリ S iの被覆されたサンプルを、各溶液中に、30分間、60℃で浸漬し、各々のエッチング速度を、ナノスペック（Nano Spec）を用いて測定した。B Dは配合物 G Gおよび H Hの両方に60℃で1分未満で溶解し、および配合物 G Gおよび H Hにおけるポリ S iエッチング速度は、それぞれ、 $1.42 \text{ \AA/分}^{-1}$ および $0.54 \text{ \AA/分}^{-1}$ であったことが判定された。

【0252】

従って、本発明を、本発明の特定の態様、機構および例示的实施形態を参照して本願明細書に記載してきたが、本発明の実用性はこれらによっては制限されず、むしろ数多くの他の態様、機構、および実施形態に拡大され、およびこれらを包含することが明らかである。従って、別に既定の特許請求の範囲は、すべてのこのような態様、機構、および実施形態が、本発明の思想および範囲内に包含されるとして、対応して広く解釈されることが意図される。

【図面の簡単な説明】

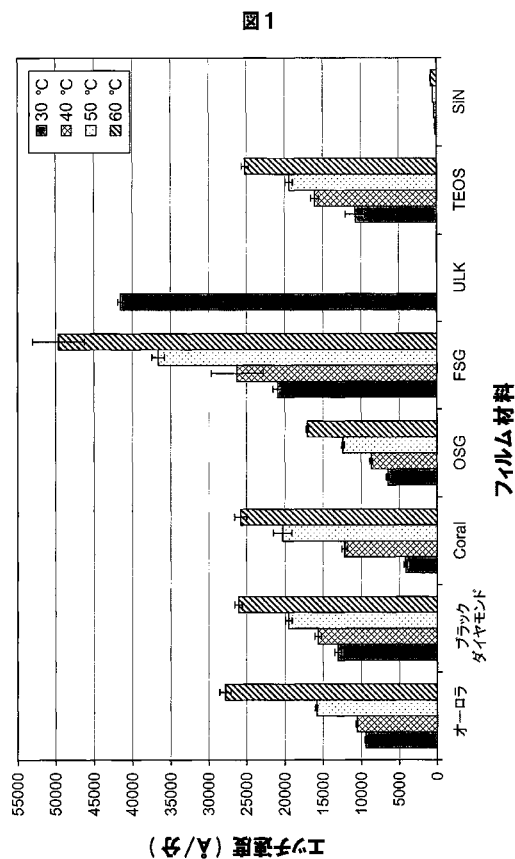
【0253】

【図1】温度の関数としての、種々の低k誘電体材料の $\text{\AA/分}^{-1}$ でのエッチング速度のプロットである。

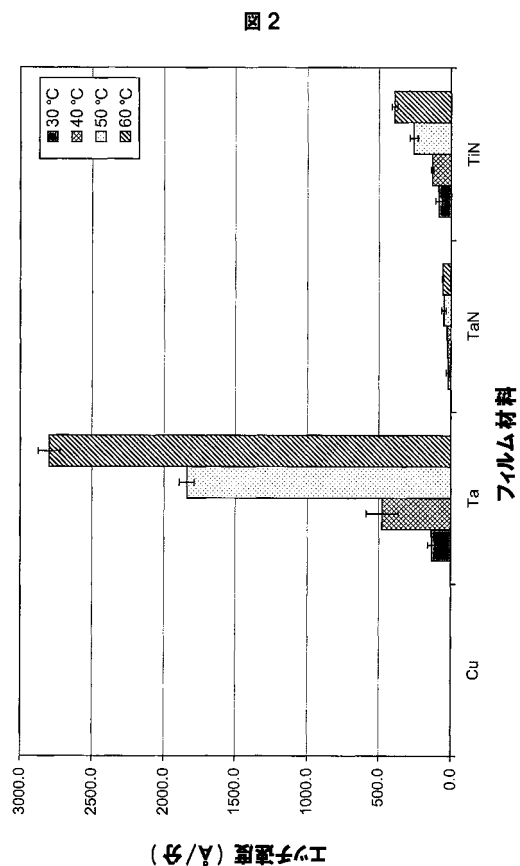
【図2】温度の関数としての、種々の金属スタック材料の $\text{\AA/分}^{-1}$ でのエッチング速度のプロットである。

【図3】温度の関数としての、種々の下位シリコン含有材料の $\text{\AA/分}^{-1}$ でのエッチング速度のプロットである。

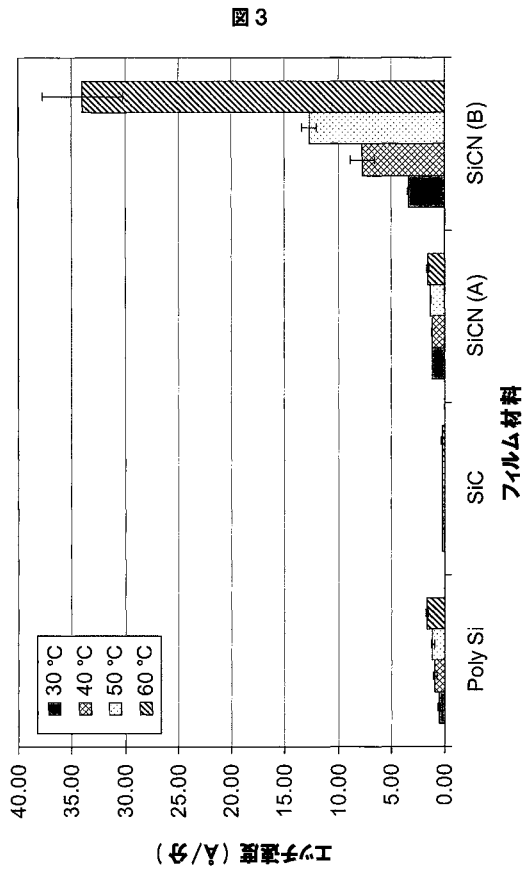
【図1】



【図2】



【図 3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 06/60696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(8) - H01L 21/302, H01L 21/461 (2007.01)
USPC - 438/689

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC(8) : H01L 21/302, H01L 21/461 (2007.01)
USPC : 438/689

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
USPC : 438/689 - search terms below

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
PubWEST (USPT,PGPB,EPAB,JPAB); Google Scholar, Google
Search terms:

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6,235,893 B1 (Cheng et al.) 22 May 2001 (22.05.2001); col 1 in 12-15, 21-22, 53, 57-67; col 2 in 8-10, 51-54; col 3 in 18-20, 35-50, 57-62; col 5, in 24-33, 53-55; col 6 in 30-58; col 7 in 14-21, 41-60; col 8 in 54-56; and col 11, in 63-68.	1-4, 8-15, 17-19, 22-23, 28, 33-40, 43-49, 51, 52, 54, 58, 63-66, 69, 72-73
Y		5-7, 16, 20-21, 24-27, 29-32, 41-42, 50, 53, 55-57, 59-62, 67-68, 70, 71
Y	US 2005/0202987 A1 (Small et al.) 15 September 2005 (15.09.2005) paras [0036] and [0052]	24-27, 32, 55-57, 62
Y	US 5,981,454 A (Small et al.) 09 November 1999 (09.11.1999); col 1 in 42-53, col 3 in 16-22	67-68, 70, 71
Y	US 2004/0106531 A1 (Kanno et al.) 03 June 2004 (03.06.2004) para [0037]	5-7, 20-21, 41-42, 53
Y	US 2004/0180300 A1 (Minsek et al.) 16 September 2004 (16.09.2005) paras [0015] and [0031].	6-7, 20-21, 42, 53
Y	US 2005/0183740 A1 (Fulton et al.) 25 August 2005 (25.08.2005), para [0048].	16, 50
Y	US 6,191,085 B1 (Cooper et al.) 20 February 2001 (20.02.2001)	29-32, 59-62

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"G" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 September 2007 (13. 09.2007)

Date of mailing of the international search report
15 OCT 2007

Name and mailing address of the ISA/US
Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450
Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer:
Lee W. Young
PCT Helpdesk: 571-272-4300
PCT OSP: 571-272-7714

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 21/306 D
H 0 1 L 21/306 F

(31)優先権主張番号 60/821,631

(32)優先日 平成18年8月7日(2006.8.7)

(33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ビサンチン, パメラ エム.

アメリカ合衆国, ニューヨーク州 1 2 5 7 1, レッド フック, ティーター レーン 1 8

(72)発明者 ジアン, ピン

アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 8 1 0, ダンベリー, マウンテンビュー テラス 2, アパートメント 4 3 2 1

(72)発明者 コルゼンスキー, マイケル ビー.

アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 8 1 0, ダンベリー, ウッドクレスト レーン 1 1 0

(72)発明者 キング, マッケンジー

アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 4 8 8, サウスベリー, ルーサー ドライブ 1 5 8

Fターム(参考) 4K053 PA01 QA07 RA12 RA13 RA15 RA16 RA17 RA19 RA40 RA41

RA45 RA51 RA52 RA54 RA57 RA59 RA61 RA62 RA68 SA06

TA17 TA19 YA03

5F043 AA10 AA21 AA29 BB03 BB15 BB21 GG10

5F157 AA28 AA32 AA46 AA47 AA51 AA63 AC01 AC13 BB01 BC03

BC13 BC54 BD03 BD05 BE12 BE23 BE42 BE46 BF12 BF22

BF32 BF38 CB03 DA15 DA21