

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5512554号  
(P5512554)

(45) 発行日 平成26年6月4日(2014.6.4)

(24) 登録日 平成26年4月4日(2014.4.4)

(51) Int.Cl.	F 1
C 11 D 7/34	(2006.01)
C 11 D 7/04	(2006.01)
C 11 D 7/26	(2006.01)
H01 L 21/304	(2006.01)
H01 L 21/3065	(2006.01)
	C 11 D 7/34
	C 11 D 7/04
	C 11 D 7/26
	H01 L 21/304 6 4 7 A
	H01 L 21/302 1 O 2
	請求項の数 20 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-548782 (P2010-548782)	(73) 特許権者	592162807 アバントール パフォーマンス マテリア ルズ、 インコーポレイテッド J T BAKER INCORPORATED アメリカ合衆国 08865 ニュージャ ージー州 フィリップスバーグ レッド スクール レーン 222
(86) (22) 出願日	平成21年2月5日(2009.2.5)	(74) 代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
(65) 公表番号	特表2011-516620 (P2011-516620A)	(74) 代理人	100062409 弁理士 安村 高明
(43) 公表日	平成23年5月26日(2011.5.26)	(74) 代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹
(86) 國際出願番号	PCT/US2009/033148		
(87) 國際公開番号	W02009/108474		
(87) 國際公開日	平成21年9月3日(2009.9.3)		
審査請求日	平成24年2月3日(2012.2.3)		
(31) 優先権主張番号	61/032,449		
(32) 優先日	平成20年2月29日(2008.2.29)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】マイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

マイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物であって、該組成物は、

a) 該組成物の80重量%~99重量%の少なくとも1つの有機スルホンと;b) 該組成物の0.25重量%~19重量%の水と;c) 該組成物の0.25重量%~10重量%の、テトラフルオロホウ酸イオンを提供する少なくとも1つの成分と、を含み、

該組成物の10重量%水溶液のときの該組成物のpHは3以下であり、

該マイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物は、グリコールエーテルを含まない、

マイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物。

10

## 【請求項2】

少なくとも1つの多価アルコールをさらに含む、請求項1に記載のマイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物。

## 【請求項3】

前記スルホンはスルホランを含む、請求項1に記載のマイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物。

## 【請求項4】

テトラフルオロホウ酸イオンを提供する前記少なくとも1つの成分はテトラフルオロホウ酸を含む、請求項1に記載のマイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物。

## 【請求項5】

20

テトラフルオロホウ酸イオンを提供する前記少なくとも1つの成分はテトラフルオロホウ酸を含む、請求項3に記載のマイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物。

**【請求項6】**

前記少なくとも一つの多価アルコールはグリセロールを含む、請求項2に記載のマイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物。

**【請求項7】**

前記少なくとも1つのスルホンはスルホランを含み、テトラフルオロホウ酸イオンを提供する前記少なくとも1つの成分はテトラフルオロホウ酸を含む、請求項6に記載のマイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物。

**【請求項8】**

10

マイクロエレクトロニクス基板またはデバイスのエッチング／アッシング後の残渣を洗浄するプロセスであって、該プロセスは、

該マイクロエレクトロニクス基板またはデバイスを、洗浄用組成物と接触させる工程を包含し、該洗浄用組成物は：

- a) 該組成物の80重量%～99重量%の少なくとも1つの有機スルホンと；
- b) 該組成物の0.25重量%～19重量%の水と；
- c) 該組成物の0.25重量%～10重量%の、テトラフルオロホウ酸イオンを提供する少なくとも1つの成分と

を含み、

該組成物の10重量%水溶液のときの該組成物のpHは3以下であり、  
該洗浄用組成物は、グリコールエーテルを含まない、プロセス。

20

**【請求項9】**

前記洗浄用組成物は少なくとも1つの多価アルコールをさらに含む、請求項8に記載のプロセス。

**【請求項10】**

前記スルホンはスルホランを含む、請求項8に記載のプロセス。

**【請求項11】**

テトラフルオロホウ酸イオンを提供する前記少なくとも1つの成分はテトラフルオロホウ酸を含む、請求項8に記載のプロセス。

**【請求項12】**

30

テトラフルオロホウ酸イオンを提供する前記少なくとも1つの成分はテトラフルオロホウ酸を含む、請求項10に記載のプロセス。

**【請求項13】**

前記少なくとも一つの多価アルコールはグリセロールを含む、請求項9に記載のプロセス。

**【請求項14】**

前記少なくとも1つのスルホンはスルホランを含み、テトラフルオロホウ酸イオンを提供する前記少なくとも1つの成分はテトラフルオロホウ酸を含む、請求項13に記載のプロセス。

**【請求項15】**

40

前記マイクロエレクトロニクス基板またはデバイスはSi系反射防止コーティングおよび低k誘電体を含む、請求項8に記載のプロセス。

**【請求項16】**

前記マイクロエレクトロニクス基板またはデバイスはSi系反射防止コーティングおよび低k誘電体を含む、請求項14に記載のプロセス。

**【請求項17】**

マイクロエレクトロニクス基板またはデバイスの、エッチング／アッシング後の残渣、フォトレジスト、およびSi系反射防止コーティングを、下側にある該マイクロエレクトロニクス基板もしくはデバイスの誘電体層または金属被膜を損傷することなく、洗浄するプロセスであって、該プロセスは、該マイクロエレクトロニクス基板またはデバイスを、

50

洗浄用組成物と接触させる工程を包含し、該洗浄用組成物は：

- d ) 該組成物の 8 重量% ~ 9 重量% の少なくとも 1 つの有機スルホンと；
- e ) 該組成物の 0 . 25 重量% ~ 1 9 重量% の水と；
- f ) 該組成物の 0 . 25 重量% ~ 1 0 重量% の、テトラフルオロホウ酸イオンを提供する少なくとも 1 つの成分と  
を含み、

該組成物の 1 0 重量% 水溶液のときの該組成物の pH は 3 以下であり、  
該洗浄用組成物は、グリコールエーテルを含まない、  
プロセス。

#### 【請求項 18】

前記組成物は、2 の pH を有する、請求項 17 に記載のプロセス。

#### 【請求項 19】

前記誘電体層は、多孔質低 k 誘電体層である、請求項 17 に記載のプロセス。

#### 【請求項 20】

前記洗浄用組成物は、HBF<sub>4</sub>、スルホラン、および水を含む、請求項 19 に記載のプロセス。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

##### 発明の分野

本発明は、プラズマエッティング後またはエッティング / アッシング後の残渣ならびにシリコン系反射防止コーティングを除去してマイクロエレクトロニクス基板を洗浄する際に有用な組成物であって、さらにそのような能力を有する一方でアルミニウム、銅および低 k 誘電体、特に多孔質低 k 誘電体と親和性を有する組成物に関する。特に、本発明は、実質的に溶媒系の除去剤組成物を提供するとともに、マイクロエレクトロニクス基板を洗浄する方法ならびにそのような組成物を用いたデバイスも提供する。

##### 【背景技術】

##### 【0002】

##### 発明の背景

半導体デバイスは、無機基板をフォトレジストでコーティングする工程と；フォトレジスト膜を露光した後に現像してパターン化する工程と；無機基板の露光領域をパターン化したフォトレジスト膜をマスクとして用いてエッティングし、微細回路を形成する工程と；パターン化したフォトレジスト膜を無機基板から除去する工程により製造されている。代替的には、上記と同様に微細回路を形成した後に、パターン化したフォトレジスト膜をアッシングし、その後に残ったレジスト残渣を無機基板から除去する。

##### 【0003】

回路線の微細化とともに、それを得るために用いるリソグラフィーの高度化（例えば、193 nm、ArF）が進むにつれ、限界寸法（CD）の調節と、高画質維持のために反射防止コーティングが必要とされてきた。それゆえ、最近では、Si 系スピノン反射防止コーティングの役割はパターン転写を担う程度まで広がってきた。そのようなスピノン Si 系反射防止コーティングを使用する利点としては、一般に、少なくとも以下の 2 つが挙げられる：容易に平坦化可能であること、および 193 nm リソグラフィーで ArF とともに用いる必要があるフォトレジストと化学組成が十分に異なるためにドライエッティング時の高解像度パターン転写が容易になること。しかしながら、ドライエッティング工程後に、下側にある誘電体層または施した金属被覆のいずれも損傷することなく、あらゆるフォトレジストまたはフォトレジスト残渣および残った反射防止コーティングを除去することが必要である。

##### 【0004】

それゆえ、下側にある誘電体層またはマイクロエレクトロニクスデバイスの金属被膜を損傷することなく、エッティング / アッシング残渣、フォトレジストおよび反射防止コー

10

20

30

40

50

イングを除去する洗浄用組成物を提供することが必要とされる。本質的に化学的に類似した材料である、下側にある低 k 誘電体層、特に、多孔質低 k 誘電体層を損傷することなく、さらには、マイクロエレクトロニクスデバイスの、特に、銅またはアルミニウム被膜等の金属被膜を損傷することなく、エッチング / アッシング残渣、フォトレジストおよび Si 反射防止コーティングを除去する洗浄用組成物を提供することは特に好ましい。

#### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0005】

##### 発明の要旨

本発明の残渣除去洗浄用組成物は、酸性のテトラフルオロホウ酸塩含有溶媒系組成物である。これらの組成物は、pHが3以下であり、約80重量パーセント～約99重量パーセントのスルホン溶媒、約0.25重量パーセント～19重量パーセントの水、テトラフルオロホウ酸塩イオン( $\text{BF}_4^-$ )を提供する約0.25重量パーセント～10重量パーセントの少なくとも1つの成分を含有する。上記組成物は、キレート剤、多価アルコール、界面活性剤および酸を含有してもよい。本発明の組成物は、特に、Si含有反射防止コーティングを含有し、下側に低 k 誘電体層、特に、任意の多孔質低 k 誘電体層を有するマイクロエレクトロニクス基板から、マイクロエレクトロニクス基板の洗浄によりエッチング / アッシング残渣を除去するために用いてもよい。マイクロエレクトロニクス基板またはデバイスの洗浄を行うために、マイクロエレクトロニクス基板またはデバイスを本発明の組成物に対して、そのような洗浄を達成するために十分な時間と温度で接触させる。

10

20

本発明は、例えば以下の項目を提供する。

#### (項目1)

マイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物であって、該組成物は、

a) 該組成物の約80重量%～約99重量%の少なくとも1つの有機スルホンと；

b) 該組成物約0.25重量%～約19重量%の水と；

c) 該組成物の約0.25重量%～約10重量%のテトラフルオロホウ酸塩イオンを提供する少なくとも1つの成分と、を含み、

該組成物の10重量%水溶液としての該組成物のpHは3以下である、マイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物。

30

#### (項目2)

約1重量%～約10重量%の少なくとも1つの多価アルコールをさらに含む、項目1に記載のマイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物。

#### (項目3)

前記スルホンはスルホランを含む、項目1に記載のマイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物。

#### (項目4)

前記テトラフルオロホウ酸塩イオンを提供する少なくとも1つの成分はテトラフルオロホウ酸を含む、項目1に記載のマイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物。

#### (項目5)

前記テトラフルオロホウ酸塩イオンを提供する少なくとも1つの成分はテトラフルオロホウ酸を含む、項目3に記載のマイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物。

40

#### (項目6)

多価アルコールはグリセロールを含む、項目2に記載のマイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物。

#### (項目7)

前記少なくとも1つのスルホンはスルホランを含み、前記テトラフルオロホウ酸塩イオンを提供する少なくとも1つの成分はテトラフルオロホウ酸を含む、項目6に記載のマイクロエレクトロニクス基板洗浄用組成物。

#### (項目8)

マイクロエレクトロニクス基板またはデバイスのエッチング / アッシング後の残渣を洗

50

浄するプロセスであって、前記プロセスは、

該マイクロエレクトロニクス基板またはデバイスと、下記：

- a ) 該組成物の約 8 0 重量 % ~ 約 9 9 重量 % の少なくとも 1 つの有機スルホン；
- b ) 該組成物の約 0 . 2 5 重量 % ~ 約 1 9 重量 % の水；および
- c ) 該組成物の約 0 . 2 5 重量 % ~ 約 1 0 重量 % のテトラフルオロホウ酸塩イオンを提供する少なくとも 1 つの成分

を含む洗浄用組成物とを接触させる工程を包含し、

該組成物の 1 0 重量 % 水溶液としての該組成物の pH は 3 以下である、プロセス。

(項目 9 )

前記洗浄用組成物は約 1 重量 % ~ 約 1 0 重量 % の少なくとも 1 つの多価アルコールをさらに含む、項目 8 に記載のプロセス。

10

(項目 10 )

前記スルホンはスルホランを含む、項目 8 に記載のプロセス。

(項目 11 )

前記テトラフルオロホウ酸塩イオンを提供する少なくとも 1 つの成分はテトラフルオロホウ酸を含む、項目 8 に記載のプロセス。

(項目 12 )

前記テトラフルオロホウ酸塩イオンを提供する少なくとも 1 つの成分はテトラフルオロホウ酸を含む、項目 1 0 に記載のプロセス。

(項目 13 )

多価アルコールはグリセロールを含む、項目 9 に記載のプロセス。

20

(項目 14 )

前記少なくとも 1 つのスルホンはスルホランを含み、前記テトラフルオロホウ酸塩イオンを提供する少なくとも 1 つの成分はテトラフルオロホウ酸を含む、項目 1 3 に記載のプロセス。

(項目 15 )

前記マイクロエレクトロニクス基板またはデバイスは S i 系反射防止コーティングおよび低 k 誘電体を含む、項目 8 に記載のプロセス。

(項目 16 )

前記マイクロエレクトロニクス基板またはデバイスは S i 系反射防止コーティングおよび低 k 誘電体を含む、項目 1 4 に記載のプロセス。

30

### 【発明を実施するための形態】

**【0 0 0 6】**

#### 発明の詳細な説明

本発明の残渣除去洗浄用組成物は、酸性のテトラフルオロホウ酸塩を含有する有機スルホン溶媒系組成物である。これらの組成物は、pH が 3 以下であり、約 8 0 重量 % ~ 約 9 9 重量 % の少なくとも 1 つのスルホン溶媒、約 0 . 2 5 重量 % ~ 約 1 9 重量 % の水および約 0 . 2 5 重量 % ~ 約 1 0 重量 % のテトラフルオロホウ酸塩イオン (B F<sub>4</sub><sup>-</sup>) を提供する少なくとも 1 つの成分を含有する。

40

**【0 0 0 7】**

本発明の組成物に任意の適切な有機スルホンを用いてもよい。適切なスルホン類としては、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジフェニルスルホン、2 - (メチルスルホニウム) エタノール、メチルフェニルスルホン、エチルフェニルスルホン、ジブチルスルホン、ジベンジルスルホン、およびテトラヒドロチオフェン - 1 , 1 - ジオキシド (スルホラン) が挙げられるがそれらに限定されない。好ましいのはスルホランである。本発明の洗浄用組成物中に存在するスルホン成分の量は、一般に、この組成物の約 8 0 重量 % ~ 約 9 9 重量 %、好ましくは、約 8 5 重量 % ~ 約 9 5 重量 %、より好ましくは、約 8 9 重量 % ~ 約 9 3 重量 % の範囲である。

50

## 【0008】

本発明の洗浄用組成物中に存在する水の量は、一般に、この組成物の約0.25重量%～約1.9重量%、好ましくは、約2重量%～約1.4重量%、より好ましくは、約4重量%～約1.0重量%の量である。

## 【0009】

テトラフルオロホウ酸塩イオンを提供する成分は、任意の適切なイオン性テトラフルオロホウ酸塩含有化合物（例えば、強鉱酸と組み合わせたテトラフルオロホウ酸HBF<sub>4</sub>およびその塩が挙げられるが、それに限定されない）であり得る。適切な塩としては、アンモニウムテトラフルオロホウ酸塩(NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>)、N-メチル-N-アルキルピロリジニウムテトラフルオロホウ酸塩、アルキルアンモニウムテトラフルオロホウ酸塩、アルカリ金属テトラフルオロホウ酸塩（例えば、リチウムテトラフルオロホウ酸塩、ナトリウムテトラフルオロホウ酸塩もしくはカリウムテトラフルオロホウ酸塩）が挙げられるがそれらに限定されない。任意の適切な強鉱酸をテトラフルオロホウ酸塩とともに用いてもよく、強鉱酸としては、塩酸、硫酸、リン酸および硝酸等が挙げられるがそれらに限定されない。テトラフルオロホウ酸塩イオンを提供するために本発明の洗浄用組成物に好適に用いられるのは、テトラフルオロホウ酸(HBF<sub>4</sub>)である。テトラフルオロホウ酸は、一般に、4.8%水溶液として市販されており、そのまま用いてもよい。テトラフルオロホウ酸は、加水分解により、いくらかの量のHFを生じる。Si系材料の選択性エッチングを可能にすることが、上記組成物中におけるHFの効用である。テトラフルオロホウ酸塩イオンを提供する成分は、一般に、本発明の洗浄用組成物中においては、上記組成物の約0.25重量%～約1.0重量%、好ましくは、約1.5重量%～約7重量%、より好ましくは、約2.5重量%～約4.5重量%の量で存在する。10  
20

## 【0010】

本発明の洗浄用組成物のpHは、3以下のpH、好ましくは、約2のpHである。本発明の洗浄用組成物の強酸性は、一般に、スルホン成分の特性に起因し得る。スルホランは、強酸の存在下ではプロトン化しない非プロトン性溶媒である。この特徴により、無機強鉱酸の水溶液と比較して、低酸濃度において酸性度を非常に高くすることが可能になる。

## 【0011】

例えば、DMSOおよびグリコールエーテル等の代替的なルイス塩基溶媒を用いた類似の組成物を調製する取り組みは失敗に終わった。前述の処方物は、Si系反射防止コーティングを除去するための選択性を有しておらず、Cuとの親和性も維持しなかった。スルホン類およびBF<sub>3</sub>は、安定した錯体を形成する。テトラフルオロホウ酸塩イオン(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)はBF<sub>3</sub>とF<sup>-</sup>とに解離することが報告されている。本発明では、スルホン-BF<sub>3</sub>錯体が銅エッチング速度の許容値への低下に寄与すると考える。30

## 【0012】

本発明の洗浄用組成物は、任意で、少なくとも1つの多価アルコールを含んでもよい。本発明の洗浄用組成物中に存在する場合には、当該多価アルコール成分は、当該洗浄用組成物の約1wt%～約10wt%、好ましくは、約2wt%～約8wt%、より好ましくは、約3wt%～約6wt%の量で存在してもよい。適切な多価アルコールとしては、エチレングリコール、グリセロール、エリトリトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール、およびソルビトールが挙げられるがそれらに限定されないが、グリセロールが好ましい。多価アルコールを用いる処方物は、Cu親和性が向上するとともに、フォトレジスト残渣除去能力を有することが分かっている（表X）。40

## 【0013】

本発明の洗浄用組成物は、本質的にいく分類似する材料である反射防止コーティングと低k誘電体に対して著しく高いエッチング選択性（最大で約70:1）を維持することができる。pHは3以下である本発明の洗浄用組成物は、洗浄用組成物における前述のエッチング選択性を与えるが、これは、pH値が3を超える場合には、洗浄用組成物が低k誘電体材料に対して許容できない程度までエッチングを行うためである。

## 【0014】

本発明の洗浄用組成物は、プラズマエッティング／アッティング後の残渣、金属系硬質マスク、およびSi系反射防止コーティングの除去／洗浄に効果的に用いることができる。本発明の組成物はまた、銅および低k誘電体との親和性を示す。本発明の組成物の中にはアルミニウムとの親和性を示すものもある。

## 【0015】

Si系反射防止コーティング、銅およびアルミニウム被覆物、ならびに低k誘電体を含む誘電体について、本発明の洗浄用組成物の所望のエッティング速度選択性を表1のエッティング速度データにより示す。このエッティング例で用いた本発明の洗浄用組成物は、3wt%のHBF<sub>4</sub>、3.25wt%の水および93.75wt%のスルホランを含有するものであった。表に示す材料は、この洗浄用組成物を用いて60で10分間処理し、その後のエッティング速度を測定した。

## 【0016】

【表1】

表1

試験材料	エッティング速度(Å/分)
Honeywell DUOTM-193 Si系反射防止コーティング	90
Ti	70
オルトケイ酸テトラエチル(TEOS)誘電体	3
Cu	5.5
p-Cora! 低k誘電体	2
Applied Materials, Inc. Black Diamond 2x 低k誘電体	7

従来の洗浄用組成物に試験を行い、Si系反射防止コーティングと誘電体についてSi系エッティング選択性を有するかどうかを判定した。

## 【0017】

米国特許出願公開第2006/0014656号における実施例1の組成物について、Honeywell DUO(商標)-193 Si系反射防止コーティング、銅およびTEOSならびにBlack Diamond 2誘電体に対して、50で10分間かけて試験を行い、以下のようなエッティング速度( / 分)が観察された。

## 【0018】

【表2】

表2

CU	TEOS	DUOTM-193	Black Diamond 2
<1	>100	>140.	>250

この従来の処方物は、Si系反射防止コーティングを良好なエッティング速度でエッティングして除去するが、低kのBlack Diamond誘電体を許容できない程度にまでエッティングする。

## 【0019】

米国特許出願公報第2006/199749号の表4における実施例23の組成物について、Honeywell DUO(商標)-193 Si系反射防止コーティング、銅およびTEOSならびにBlack Diamond 2誘電体に対して、25および35で10分間かけて試験を行い、以下のようなエッティング速度( / 分)が観察された。

10

20

30

40

50

【0020】

【表3】

表3

温度(°C)	Cu	TEOS	DUO <sup>TM-193</sup>	Black Diamond 2
25°C	1	3	1	31
35°C	2	3	5	1

この大部分が水を含有したグリコールエーテル酸性フッ化物系処方物は、基板から Si 系反射防止材料を除去できなかった。

10

【0021】

本発明の洗浄用組成物が、スルホン溶媒を溶媒として有することの重要性およびグリコールエーテルを当該洗浄用組成物中に存在させない必要があることは、以下の試験によって明らかである。以下の3つの洗浄用組成物を調製した。(本発明の)組成物 A は、92.7% のスルホラン、3.8% の水および3.5% のテトラフルオロホウ酸を含有した。比較例の組成物 B では、上記スルホランの一部をカルビトール(ジエチレングリコールモノメチルエーテル)と置き換え、比較例の組成物 C では、スルホランをカルビトールと全体的に置き換えた。これらの組成物の各々について、Honeywell DUO(商標)-193 Si 系反射防止コーティング、銅およびTEOSならびに Black Diamond 2 誘電体に対して、30分間かけて60°で試験を行った。エッチング結果( / 分)は以下のとおりであった。

20

【0022】

【表4】

表4

組成物	Cu	TEOS	DUO <sup>TM-193</sup>	Black Diamond 2
A	<3	3	>140	<2
B	18	2	43	0
C	300	3	41	0

30

グリコールエーテルを本発明の組成物に部分的にまたは全般的に含むことにより、Cu と比較して、Si 系反射防止コーティングの選択性エッチングが損なわれる。

【0023】

本発明の洗浄用組成物の所望のエッチング速度選択性は、表1のエッチング速度データにより、Si 系反射防止コーティング、DUO(商標)-193、銅およびアルミニウム被覆物ならびに(低 k 誘電体を含む)誘電体について示している。全ての化学物質は、供給業者から受け取った状態で用いた。本研究で用いた HBF<sub>4</sub> は 48 重量% 水溶液であった。エッチング速度( / 分)は全て 60° で測定した。Cu、Al、および Black Diamond 2 (BD2) の基板は、30 分間かけて処理した。DUO(商標)は、10 分間かけて処理した(初期厚さは約 1,400 であった)。pH 測定値は上記組成物の 10 重量% 水溶液から測定した。CuOx 除去は、以下に示す組成物における 1 分間の処理の前に 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中に約 30 分間漬けた Cu 被覆ウエハを目視して判断した。

40

【0024】

【表5】

表5

組成物番号	スルホラン	48% HBF <sub>4</sub> 水溶液	付加H <sub>2</sub> O	グリセロール	pH	キレート剤*	Cu	DUO <sup>tm</sup>	BD2	CuO <sub>x</sub>
12	93	7	0	0	1.65	無	<1	.140	2.2	有
2	85	15	0	0	1.28	無	4.4	.140	6.8	有
3	80	3	17	0	1.99	無	3.2	5.6	<1	有
4	80	7	13	0	1.66	無	4.0	16	1.9	有
5	93	7	0	0	1.42	DTPA	2.2	>140	1.8	有
6	93	7	0	0	1.41	EDTA	5.5	>140	1.9	有
7	983	7	0	0	1.52	CyDTA	1.4	>140	1.5	有
8	82	8	0	10	1.51	無	3.4	9.0	<1	有
9	82	8	5	5	1.53	無	5.4	>100	2.1	有
10	82	3	5	10	1.90	無	3.6	<1	<1	有
11	82	3	5	5	1.88	無	3.5	<1	<1	有

\* キレート剤は約0.25重量%で存在する：DTPA = ジエチレントリアミン5酢酸、EDTA = エチレンジアミン4酢酸、およびCyDTA = 1,2-ジアミノシクロヘキサン-N,N,N',N'-4酢酸；BD2 = Applied Material, Inc. のBlack Diamond 2 - 低K誘電体。

## 【0025】

本明細書中において本発明を特定の実施形態に関して説明したが、本明細書中に開示した発明概念の精神および範囲から逸脱することなく、変更、改変および変形を行うことができることは言うまでもない。よって、そのような変更、改変および変形の全てが添付の特許請求の範囲の精神および範囲に含まれるものとする。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 01 L 21/027 (2006.01) H 01 L 21/30 572B

(72)発明者 ジェミル， ウィリアム アール。  
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 18018， ベスレヘム， 2エヌディー アベニュー 4  
10， 2エヌディー フロア-

審査官 木村 拓哉

(56)参考文献 国際公開第2006/107517 (WO, A1)  
特開2006-310603 (JP, A)  
特開2006-041446 (JP, A)  
特開平07-311469 (JP, A)  
特開2007-154205 (JP, A)  
特開2007-019506 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 11 D 1/00 ~ 19/00  
H 01 L 21/304