

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4473277号

(P4473277)

(45) 発行日 平成22年6月2日 (2010.6.2)

(24) 登録日 平成22年3月12日 (2010.3.12)

(51) Int. Cl. F I
G03F 7/42 (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01)
 G03F 7/42
 H01L 21/304 647A
 H01L 21/304 647B
 H01L 21/304 647Z

請求項の数 25 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-3160 (P2007-3160)	(73) 特許権者	591035368
(22) 出願日	平成19年1月11日 (2007.1.11)		エア プロダクツ アンド ケミカルズ
(65) 公開番号	特開2007-188082 (P2007-188082A)		インコーポレイテッド
(43) 公開日	平成19年7月26日 (2007.7.26)		AIR PRODUCTS AND CH
審査請求日	平成19年3月15日 (2007.3.15)		EMICALS INCORPORATE
(31) 優先権主張番号	11/330,815		D
(32) 優先日	平成18年1月12日 (2006.1.12)		アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ンタウン ハミルトン ブールヴァード
			7201
			7201 Hamilton Boule
			vard, Allentown, Pe
			nnsylvania 18195-15
			01, USA
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト残渣を除去するための pH バッファー水性クリーニング組成物およびその方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材からの残渣を除去するための組成物であって、以下を含む組成物:

(a) 水;

(b) 少なくとも一つのフッ化物;および

(c) 以下を含む pH バッファー系:

(i) アミノアルキルスルホン酸およびアミノアルキルカルボン酸からなる群から選択された少なくとも一つの有機酸;および

(ii) アミンおよび水酸化第四級アンモニウムからなる群から選択された少なくとも一つの塩基

ただし、当該組成物は、加えられた有機溶媒が実質的になく、且つ 5 ~ 12 の範囲の pH を有する。

【請求項 2】

基材の腐食を抑制するために適応された、さらに少なくとも一つの腐食抑制剤を含む、請求項 1 の組成物。

【請求項 3】

少なくとも一つの腐食抑制剤が、クエン酸、アントラニル酸、没食子酸、安息香酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、D, L-マレイン酸、イソフタル酸、フタル酸、乳酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、カテコール、ピロガロール、および没食子酸のエステル、ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、フルクトース、アンモニウムチ

オサルフェート、グリシン、テトラメチルグアニジン、イミノジ酢酸、ジメチルアセタミド、チオグリセロール、トリヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシベンゼン、サリチルヒドロキシサム酸、およびそれらの混合物からなる群から選択された、少なくとも一つのメンバー (member) である、請求項 2 の組成物。

【請求項 4】

少なくとも一つの該腐食抑制剤がチオグリセロールである、請求項 1 の組成物。

【請求項 5】

さらに少なくとも一つの界面活性剤を含む、請求項 1 の組成物。

【請求項 6】

少なくとも一つの該界面活性剤が、アセチレンアルコール類、これらの誘導体、アセチレンジオール類、およびこれらの誘導体からなる群から選択された少なくとも一つのメンバーである、請求項 5 の組成物。

10

【請求項 7】

少なくとも一つの当該フッ化物が、一般式 $R_1 R_2 R_3 R_4 NF$ (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立した水素、アルコール基、アルコキシ基、アルキル基およびこれらの混合物である) の組成を有する、請求項 1 の組成物。

【請求項 8】

少なくとも一つの当該フッ化物が、フッ化アンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、フッ化コリン、およびこれらの混合物から選択された一つのメンバーである、請求項 7 の組成物。

20

【請求項 9】

少なくとも一つの当該フッ化物が、フッ化テトラメチルアンモニウムである、請求項 1 の組成物。

【請求項 10】

少なくとも一つの前記有機酸が、MES、HEPES、DIPSO、EPPS、CHES および CAPS からなる群から選択された少なくとも一つのメンバーである、請求項 1 の組成物。

【請求項 11】

少なくとも一つの前記有機酸がグリシンおよび β -アラニンからなる群から選択された少なくとも一つのメンバーである、請求項 1 の組成物。

30

【請求項 12】

水酸化第四級アンモニウム化合物が、一般式 $[N-R_1 R_2 R_3 R_4]^+ OH^-$ (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が個々に独立したアルキル基、ヒドロキシアルキル基、およびこれらの混合物である) を有する化合物を含む、請求項 1 の組成物。

【請求項 13】

前記水酸化第四級アンモニウム化合物が、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルエチルアンモニウム、水酸化(2-ヒドロキシルエチル)トリメチルアンモニウム、水酸化(2-ヒドロキシルエチル)トリエチルアンモニウム、水酸化(2-ヒドロキシエチル)トリプロピルアンモニウム、水酸化(1-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウム、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 12 の組成物。

40

【請求項 14】

少なくとも一つの該塩基が水酸化テトラメチルアンモニウムである、請求項 1 の組成物。

【請求項 15】

少なくとも一つの前記フッ化物がフッ化テトラメチルアンモニウムであり、少なくとも一つの塩基が水酸化テトラメチルアンモニウムである、請求項 1 の組成物。

【請求項 16】

少なくとも一つの前記フッ化物がフッ化テトラメチルアンモニウムであり、少なくとも

50

一つの前記塩基が水酸化テトラメチルアンモニウムであって、少なくとも一つの前記有機酸がMES、HEPES、DIPSO、EPPS、CHESおよびCAPSからなる群から選択された少なくとも一つのメンバーを含む、請求項1の組成物。

【請求項17】

少なくとも一つの前記フッ化物がフッ化テトラメチルアンモニウムであり、少なくとも一つの前記塩基が水酸化テトラメチルアンモニウムであり、少なくとも一つの前記有機酸がグリシンおよびβ-アラニンからなる群から選択された少なくとも一つのメンバーを含む、請求項1の組成物。

【請求項18】

水が組成物の65～99.7重量%を構成し、少なくとも一つの前記有機酸が組成物の0.1～20重量%を構成し、少なくとも一つの前記塩基が組成物の0.1～10重量%を構成し、および前記フッ化物が組成物の0.1～5重量%を構成する、請求項1の組成物。

10

【請求項19】

少なくとも一つの前記塩基に対する少なくとも一つの前記有機酸のノーマルレシオ(normal ratio)が10:1～1:10である、請求項18の組成物。

【請求項20】

組成物が、実質的に基材の損傷を避けるように処方されている、請求項1の組成物。

【請求項21】

残渣を基材から除去するために効果的な温度および期間での、残渣と組成物との接触を含む、基材から残渣を除去する方法であって、該組成物が、以下を含む：

20

(a) 水；

(b) 少なくとも一つのフッ化物；および

(c) 以下を含むpHバッファー系：

(i) アミノアルキルスルホン酸およびアミノアルキルカルボン酸からなる群から選択された少なくとも一つの有機酸；および

(ii) アミンおよび水酸化第四級アンモニウムからなる群から選択された少なくとも一つの塩基

ただし、当該組成物は、加えられた有機溶媒が実質的なく、且つ5～12の範囲のpHを有する、方法。

30

【請求項22】

該温度が20℃～80℃であり、且つ該期間が1～30分である、請求項21の方法。

【請求項23】

該基材上の全ての残渣が、実質的に基材を傷めることなく除去される、請求項21の方法。

【請求項24】

以下を含む、パターンを規定するための方法：

基材の少なくとも一部の上へフォトレジストをコーティングする工程；

フォトレジスト上でのリソグラフィ的なパターンの規定；

パターンの少なくとも基材の一部への転写；

40

パターン化された基材を形成するための基材上へのパターンのエッチング；

フォトレジストを灰化するために十分な温度に、パターン化された基材を熱して、残渣を与える工程；および

以下のものを含む組成物と残渣とを接触させる工程による残渣の除去：

(a) 水；

(b) 少なくとも一つのフッ化物；および

(c) 以下を含むpHバッファー系：

(i) アミノアルキルスルホン酸およびアミノアルキルカルボン酸からなる群から選択された少なくとも一つの有機酸；および

(ii) アミンおよび水酸化第四級アンモニウムからなる群から選択された少なくとも

50

一つの塩基

ただし、当該組成物は、加えられた有機溶媒が実質的になく、且つ5～12の範囲のpHを有する。

【請求項25】

パターン化された基材上の該残渣が、実質的にパターン化された基材を損傷することなく除去される、請求項24の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的に、集積回路の製造におけるプラズマエッチングおよびアッシングプロセスの後、半導体デバイス基材からフォトリソ残渣の除去のための、クリーニング組成物およびプロセスに関する。

10

【背景技術】

【0002】

多数のステップが、マイクロエレクトロニクス構造物の製造に含まれる。集積回路の組み立ての製造スキームの中には、半導体の異なる表面の選択的なエッチングが、時々必要とされる。歴史的には、選択的に材料を除去するために、多くの非常に異なるタイプのエッチングプロセスが、様々な程度成功裏に使用されてきた。さらに、マイクロエレクトロニクスの構造内の異なる層の選択的なエッチングが、集積回路の製造プロセスでは重要なステップと考えられている。

20

【0003】

半導体および半導体超小型回路の製造では、回路基板の材料を高分子有機物質でコートすることがしばしば必要である。いくつかの回路基板材料の例は、アルミニウム、チタン、銅、所望によりアルミニウム、チタンまたは銅その他同類のものの金属的メンバーを有する二酸化ケイ素でコートされたシリコンウェハーを含む。典型的には、高分子有機物質はフォトリソ材料である。これは、光への露出の後の現像でエッチマスクを形成するであろう材料である。

【0004】

次のステップでは、少なくとも一部のフォトリソが基材の表面から除去される。基材からフォトリソを除去する共通の方法の一つは、湿式化学的手段によってである。フォトリソを基材から除去するために処方されている湿式化学的組成物は、基材に損傷（例えば、腐食、溶解および/又は回路基板のいかなる金属性回路の表面のダレ；無機基材の化学的な変更；および/又は基材の攻撃）を与えることなくそうする。

30

【0005】

フォトリソ除去の別の方法は、フォトリソが、酸素または水素等の改質ガスのいずれかを使用した、プラズマアッシングにより除去される、ドライアッシュ法による。残渣または副生成物は、フォトリソ自身、またはフォトリソ、下にある基材および/又はエッチガスの組み合わせである可能性がある。これらの残渣または副生成物は、しばしばサイドウォールポリマー（sidewall polymers）、ベール（veils）またはフェンス（fences）と呼ばれる。

40

【0006】

反応性イオンエッチング（RIE）は、ますます、ビア、金属線およびトレンチ形成の間のパターン転写のための、選択のプロセスである。RIEプロセスは、通常、再スパッターされた酸化材料、フォトリソからの有機材料、および/又はビア、金属線またはトレンチ構造をリソグラフィ的に規定するために使用される反射抑制膜材料を含む可能性がある。

【0007】

先行技術は、半導体製造プロセスからの結果である残渣および副生成物を除去するための広範のクリーニング組成物を教える。しかし、最先端の半導体材料のクリーニングにある時に適した組成物は、有機シリカガラス（OSG）誘電体およびlow-k誘電体等のさら

50

に最近開発された材料での使用にあまり適していない。

【0008】

例えば、米国特許番号第5,698,503号(ワード(Ward)ら)、第5,792,274号(田辺ら)、第5,905,063号(田辺ら)、第5,962,385号(丸山ら)、第6,235,693号(チェン(Cheng)ら)、第6,248,704号(スモール(Small)ら)、第6,638,899号(ワキヤら)、第6,677,286号(レビート(Rovito)ら)、第6,773,873号(セイジョー(Seijo)ら)、第6,821,352号(レビートら)および第6,828,289号(ペタース(Peters)ら)は、および米国公開特許出願番号第2004/0016904号(バウム(Baum)ら)有機溶媒を含むクリーニング組成物を開示する。もし、有機およびハロゲン置換物と反応して、化学的に変更された誘電体材料を生成するのであれば、有機溶媒は、あるlow-k誘電体材料での使用に不適當である可能性がある。

10

【0009】

米国特許番号第6,197,733号は、水、フッ化アンモニウム化合物、カチオン基がアンモニウム塩で、アニオン性基がカルボキシレートである両性界面活性剤、を含むクリーニング組成物を開示する。該特許は組成物のpHに関しては、記載がない(silent)。

【0010】

クリーニング組成物のpHは、残渣の除去等のそれらの有効性において、およびクリーニングされる基材とのそれらの適合性において重要なメンバーである。非常に酸性またはアルカリ性水性処方存在で、low-k誘電体のSi-OおよびSi-H結合が、OH基に変換されることが可能であり、それによってlow-k誘電体の誘電性を増加させる。さらに、フッ化水素酸を含む非常に酸性のクリーニング組成物は、アルミニウム、銅含有アルミニウム合金、銅又は炭素ドーパド酸化物との使用に、特に適していない。したがって、pHを所望の範囲に維持するために、クリーニング組成物中でのバッファ剤の使用が提案されてきた。

20

【0011】

例えば、米国公開特許出願番号第2004/0266637号(ロビート(Rovito)ら)は、7.0~約11.0より大きいpHを有する水性のバッファ化したフッ化物を開示する。酸化物および金属エッチ速度等がpHに依存する特性は、pHが安定である限りは安定であるため、バッファ化した組成物は、延長された可使用時間を有するといわれている。

30

【0012】

エアプロダクツアンドケミカルズ社に譲り受けられた米国特許出願第11/050,562号は、クリーニング組成物および方法、組成物が約2~約9の範囲のpHを有する残渣を除去するための組成物、および以下を含む組成物を開示する：塩基に対する酸のモル比で10:1~1:10の範囲である有機酸および有機酸の共役塩基 フッ化物および水、ただし、組成物は追加された有機溶媒が実質的にない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

先行する開発にもかかわらず、例えば残留するフォトレジスト、および／又は選択的エッチングおよび／又はアッシングからの結果である残渣等のプロセス残渣を除去することが可能な、選択的クリーニング組成物およびプロセスを、与えることが望まれている。さらに、金属、高誘電率材料(ここでは、"high-k" 誘電体と呼ぶ)、シリコン、ケイ素化合物および／又はクリーニング組成物にも露出される可能性がある、堆積した酸化物等の低誘電率材料(ここでは、"low-k" 誘電体と呼ぶ)を含む中間誘電材料、に比べて残渣に高い選択性を示すフォトレジスト等の残渣、および／又はエッチング／アッシング後の残渣等の残渣を、除去できる選択的クリーニング組成物およびプロセスを与えることが望まれている。また、HSQ、MSQ、FOX、ブラックダイヤモンド(black diamond)およびTEOS(テトラエチルシリケート)等のセンシティブlow-kフィルムと適合し、使用可能である組成物

40

50

を与えることも望まれている。

【0014】

ここで引用された全てのリファレンスは、参照することによりここに取り込む。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の第一の側面では、基材から残渣を除去する組成物を与え、該組成物は以下を含む：(a) 水；(b) 少なくとも一つのフッ化物；および(c) 以下を含むpHバッファ一系：(i) アミノアルキルスルホン酸およびアミノアルキルカルボン酸からなる群から選択された少なくとも一つの有機酸；および(ii) アミンおよびアルキル水酸化第四級アンモニウムからなる群から選択された少なくとも一つの塩基、ただし、該組成物は、加えられた有機溶媒が実質的になく、且つ約5～約12の範囲のpHを有する。

10

【0016】

本発明の第2の側面では、基材から残渣を除去するために、効果的な温度と期間で本発明の組成物が残渣と接触することを含む、基材からの残渣の除去法が、与えられる。

【0017】

本発明の第3の側面では、以下を含むパターンの規定法が与えられる：

基材の少なくとも一部の上へのフォトレジストのコーティング；フォトレジストへのパターンのリソグラフィ的な規定；パターンの少なくとも基材の一部への転写；パターン化された基材を形成するための基材上へのパターンのエッチング；フォトレジストのアッシングで残渣を与えること；および残渣と本発明の組成物とを接触させることによる残渣の除去。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

基材から残渣を選択的に除去するためと同じものを含む、組成物および方法がここに開示されている。ここに開示された組成物は、組成物に対して露出している可能性がある基材の構造的な材料を（どんな望まない程度でも）攻撃せずに、プロセス樹脂等の残渣を基材から選択的に除去できる。

【0019】

ここに使用されるように、“残渣”の語は、基材の上に存在する望ましくない材料をいう。本発明によって除去することが可能な残渣は、以下を含むが以下に限られない：露出したおよび灰化されたフォトレジスト材料等の有機化合物；灰化されたフォトレジスト残渣；UV—またはX線硬化フォトレジスト；C—F含有ポリマー類；低および高分子量ポリマー類および他の有機エッチ残渣；金属酸化物等の無機化合物；化学機械平坦化(CMP)スラリーからのセラミック粒子および他の無機エッチ残渣；有機金属残渣および金属有機化合物等の金属含有化合物；無機および中性、軽および重無機(金属)種；湿気；および平坦化およびエッチングプロセス等のプロセスによって発生した粒子を含む不溶材料。一つの特定な態様では、除去された残渣は、反応性イオンエッチングおよびアッシングによって作り出されたもの等のプロセス残渣である。

30

【0020】

本発明は、広範な基材から残渣を除去するのに適している。適した基材は以下を含むが以下に限定されない：

40

金属類、シリコン、ケイ酸塩および／又は酸化ケイ素およびHSQ、MSQ、FOX、TEOSおよびスピノングラス等の酸化ケイ素誘導体中間誘電性材料、および／又はハフニウムケイ酸塩、酸化ハフニウム、バリウムストロンチウムチタン(BST)、Ta₂O₅、TiO₂等のhigh-k材料。

適した基材金属は、銅、銅合金、チタン、窒化チタン、タンタル、窒化タンタル、タングステンおよびチタン/タングステンを含むが、これらに限られない。

【0021】

本発明の組成物の特殊性は、除去される残渣と同様に、組成物が(金属、シリコン、ケイ酸塩、中間誘電材料、high-k材料および／又はlow-k材料等の基材の構成部分を含む)

50

基材と接触するであろう適用において、本発明を特に有用とする。さらに、ここに開示された組成物は、ケイ素酸化物等の、ある誘電材料の最小エッチ速度を示す可能性がある。

【0022】

ここに開示された組成物は、フッ化物ならびに有機酸および塩基を含むバッファー溶液を含む。ある態様では、組成物は、有機溶媒が実質的にまったくないか、または2重量%以下か、または1重量%以下である。ある態様では、組成物は約5～約12の範囲のpHに調整され、所望により腐食抑制剤、および灰化したフォトレジストおよび／又はプロセス残渣を除去するための組成物で、典型的に使用される他の添加剤を含む。特にある実施態様では、組成物は、5～12の範囲のpHを有する組成物を得るために必要な量のバッファー溶液；65重量%以上の水；0.1重量%～5重量%のフッ化物、および15重量%までの所望による腐食抑制剤からなる。

10

【0023】

先に記載したように、ここに記載された組成物は、バッファー溶液を含む。ここで使用される“バッファー溶液”の語は、組成物への酸又は塩基の少量の追加の結果としてのpHの変化に抵抗する溶液である。ここに開示された組成物中に含まれている時、バッファー溶液は、例えばタングステン、銅、チタン等の敏感な金属の腐食を最小化するために、pHを調整するバッファー組成物を与える。バッファー溶液は、組成物の所望のpH範囲を得るために必要な量が加えられる。ここで開示された組成物へのバッファー溶液の追加は、水での希釈または、塩基もしくは酸によるコンタミネーションによるpHのぶれを防ぐ。

20

【0024】

少なくとも一つの塩基に対する少なくとも一つの有機酸のノーマルレシオ（例えば、当量/モルの割合）は、10：1～1：10または3：1～1：3、または実質的には1：1である。バッファー溶液の割合は、所望の組成物のpH範囲を達成するために、必要な様に調整される。バッファーは、一般的に弱酸と考えられており、酸又は塩基のいずれかに対する最も広いバッファー範囲は、弱酸群の pK_a のどちらかの側での約1pHユニットである。

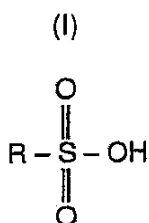
【0025】

バッファー溶液は、アミノアルキルスルホン酸およびアミノアルキルカルボン酸からなる群から選択された少なくとも一つの有機酸を含む。有機酸は、好ましくは約6～約11の pK_a を有する。アミノアルキルスルホン酸は、式Iで表される。

30

【0026】

【化1】



40

【0027】

ここでRは、第一級、第二級、第三級アミノアルキル基を含むが、これらに限定されないアミノアルキル基であって、アミノアルキル基Rの適したアルキル基は、直鎖アルキル、分枝鎖アルキル、環状アルキル、ヘテロ環状アルキル、飽和アルキル、不飽和アルキル、アルカン、アルケン、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エス

50

テル、アミド等を含むがこれらに限定されない。

【0028】

適したアミノアルキルスルホン酸の限定されない例は、下の表1に列挙されている。

【表1】

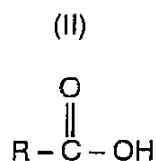
表1. アミノアルキルスルホン酸

略称	正式名	pKa
MES	2-(N-モルホリノ)エタンスルホン酸	6.1
ACES	N-(2-アセタアミド)-2-アミノエタンスルホン酸	6.8
PIPES	1,4-ピペラジンジエタンスルホン酸	6.8
MOPSO	3-(N-モルホリノ)-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸	6.9
BES	N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホン酸	7.1
MOPS	3-(N-モルホリノ)プロパンスルホン酸	7.2
TES	N-トリス(ヒドロキシエチル)メチル-2-アミノエタンスルホン酸	7.4
HEPES	N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン-N'-(エタンスルホン酸)	7.5
DIPSO	3-[N,N-ビス(2-ヒドロキシメチル)アミノ]-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸	7.6
MOBS	4-(N-モノホリノ)ブタンスルホン酸	7.6
TAPSO	3-[N-トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸	7.6
HEPPSO	N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン-N'-(2-ヒドロキシプロパンスルホン酸)	7.8
POPSO	ピペラジン-N,N'-ビス(2-ヒドロキシプロパンスルホン酸)	7.8
EPPS	N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン-N'-(3-プロパンスルホン酸)	8
HEPBS	N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン-N'-(4-ブタンスルホン酸)	8.3
TAPS	N-トリス(ヒドロキシメチル)メチル-3-アミノプロパンスルホン酸	8.4
TABS	N-トリス(ヒドロキシメチル)メチル-4-アミノブタンスルホン酸	8.9
AMPSO	3-[(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸	9
CHES	2-(N-シクロヘキシルアミノ)エタンスルホン酸	9.3
CAPSO	3-(シクロヘキシルアミノ)-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸	9.6
CAPS	3-(シクロヘキシルアミノ)-1-プロパンスルホン酸	10.4
CABS	4-(シクロヘキシルアミノ)-1-ブタンスルホン酸	10.7

【0029】

アミノアルキルカルボン酸は、式IIで表される：

【化2】



【0030】

ここでRは、第一級、第二級、第三級アミノアルキル基を含むがこれらに限定されないアミノアルキル基であって、アミノアルキル基Rの適したアルキル基は、直鎖アルキル、

分枝鎖アルキル、環状アルキル、ヘテロ環状アルキル、飽和アルキル、不飽和アルキル、アルカン、アルケン、アルコール、エーテル、スルフィド、チオール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エステル、アミド等を含むがこれらに限定されない。

【0031】

適したアミノアルキルカルボン酸の限定されない例が、下の表2に記載されている。

【表2】

表2. アミノカルボン酸

名称	pK ₁	pK ₂	pK ₃
グリシン	2.35	9.78	
β-アラニン	3.55	10.24	
L-セリン	2.19	9.21	
L-シスチン	1.5	8.7	
L-アスパラギン	2.1	8.8	
L-アラニン	2.34	9.87	
L-グルタミン	2.17	9.13	
L-イソロイシン	2.32	9.76	
L-ロイシン	2.33	9.74	
L-メチオニン	2.13	9.27	
L-フェニルアラニン	2.2	9.31	
L-プロリン	1.95	10.64	
L-スレオニン	2.09	9.1	
L-トリプトファン	2.46	9.41	
L-チロシン	2.2	9.11	10.1
L-バリン	2.29	9.74	
L-アスパラギン酸	1.99	3.9	9.9
L-グルタミン酸	2.13	4.31	9.67
L-アルギニン	1.82	8.99	12.5
L-ヒスチジン	1.8	6.04	9.33
L-リシン	2.16	9.06	10.54

【0032】

ある態様では、バッファー溶液中の有機酸は、腐食抑制剤および／又はキレート剤として組成物中に存在してもよい。

【0033】

組成物のバッファー中での好ましい塩基は、アミン類およびアルキル水酸化第四級アンモニウムを含む。共役塩基のさらなる例は、ヒドロキシルアミン類、脂肪族第一級、第二級、第三級アミン、脂環式アミン類、芳香族アミン類およびヘテロ環式アミン類、水性アンモニア、低級アルキル水酸化第四級アンモニウム等の有機アミン類である。ヒドロキシルアミン類の特別な例は、ヒドロキシルアミン (NH₂OH)、N-メチルヒドロキシルアミン、N, N-ジメチルヒドロキシルアミンおよびN, N-ジエチルヒドロキシルアミン類を含む。脂肪族第一級アミン類の特別な例は、モノエタノールアミン、エチレンジアミンおよび2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールを含む。脂肪族第二級アミン類の特別な例は、ジエタノールアミン、N-メチルアミノエタノール、ジプロピルアミンおよび2-エチルアミノエタノールを含む。脂肪族第三級アミンの特別な例は、ジメチルアミノエタノールおよびエチルジエタノールアミンを含む。脂環式アミン類の特別な例は、シクロヘキシルアミンおよびジシクロヘキシルアミンを含む。芳香族アミン類の特別な例は、ベンジルアミン、ジベンジルアミンおよびN-メチルベンジルアミンを含む。ヘテロ環

式アミン類の特別な例は、ピロール、ピロリジン、ピロリドン、ピリジン、モルフォリン、ピラジン、ペリジン、N-ヒドロキシエチルペリジン、オキサゾールおよびチアゾールを含む。典型的な水酸化第四級アンモニウムは、化学式 $[N-R_1 R_2 R_3 R_4]^+ OH^-$ 、(R₁、R₂、R₃およびR₄は個々が独立したアルキル基、ヒドロキシアルキル基、およびそれらの混合物である)を有する化合物である可能性がある。ここで使用される”アルキル”の語は、1～20炭素原子または1～8炭素原子、または1～4炭素原子の直鎖または分枝鎖非置換炭化水素基をいう。適したアルキル基の例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルおよびt-ブチルを含む。”低級アルキル”の語は、炭素数が1～4のアルキル基をいう。ここで使用される”ヒドロキシアルキル”の語は、1～20炭素原子、または1～8炭素原子または1～4炭素原子の炭化水素基を含む直鎖または分枝鎖非置換ヒドロキシ基をいう。ヒドロキシアルキル基の適した例は、ヒドロキシエチルおよびヒドロキシプロピルを含む。水酸化第四級アンモニウムの適した例は、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム(TBAH)、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化トリメチルエチルアンモニウム、水酸化(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウム、水酸化(2-ヒドロキシエチル)トリエチルアンモニウム、水酸化(2-ヒドロキシエチル)トリプロピルアンモニウム、水酸化(1-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウム、水酸化エチルトリメチルアンモニウム、水酸化ジエチルジメチルアンモニウム、および水酸化ベンジルトリメチルアンモニウムを含む。これらの塩基の中では、水性アンモニア、モノエタノールアミン、N-メチルアミノエタノール、TMAHおよびTBAHが、利用可能性および安全性の観点から好ましい。これらの塩基は、単独または相互に組み合わせたいずれかで使用されてもよい。

【0034】

バッファーは、pHの範囲が約5～約12、または約6～約11になるように与えられる。

【0035】

フッ化物は、ここに記載された組成物中に存在する。フッ素含有化合物は、一般式 $R_1 R_2 R_3 R_4 NF$ (R₁、R₂、R₃、およびR₄が、独立して、水素、アルコール基、アルコキシ基、アルキル基またはこれらの混合物である)を含む。そうした化合物は、フッ化アンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム(TMAF)、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、フッ化コリン、およびこれらの混合物を含む。またさらにフッ化物の例は、フルオロホウ酸、フッ化水素酸、フッ化コリンを含む。好ましくは、フッ化物は、量で0.01重量%～10重量%または0.1重量%～5重量%または0.2重量%～2.5重量%存在する。ある態様では、フッ化物は、例えばTMAF等のフッ化塩の形で、組成物に加えられる。本態様では、TMAFは約20%水性溶液で商業的に入手可能である可能性がある。ある態様では、フッ化物は、たとえばアンモニウムフルオライド等のフッ化塩の形で、組成物に加えられる。本態様では、アンモニウムフルオライドは、40%水性溶液として商業的に入手可能である可能性がある。

【0036】

前に記載したように、水もここに開示された組成物中に存在する。例えば水性フッ化アンモニウム溶液または水性バッファー溶液等の他のメンバーの組成物として偶然存在可能であり、または別々に加えることが可能である。水の限定されないいくつかの例では、脱イオン水、超純水、蒸留水、2度蒸留水、または金属低含有量の脱イオン水を含む。好ましくは、水は、量で約50重量%以上、または約65重量%以上、または約82.5重量%以上存在する。ある態様では、水は、組成物の65～99.7重量%、または組成物の82.5～98.8重量%を構成する。

【0037】

本開示の組成物はまた、所望により約15重量%までの、または約0.2～約10重量%の腐食抑制剤を含むことが出来る。米国特許番号第5,417,877号に開示された(参照することによりここに取り込む)等の類似の適用のための当業者に知られたいかな

る腐食抑制剤が、使用されてもよい。適した腐食抑制剤は、例えば有機酸、有機酸塩、フェノール、トリアゾール、ヒドロキシルアミンまたはそれらの酸塩であってもよい。特別の腐食抑制剤の例は、クエン酸、アントラニル酸、没食子酸、安息香酸、イソフタル酸、マレイン酸、フマル酸、D, L-マレイン酸、マロン酸、フタル酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、ベンゾトリアゾール (BZT)、レソルシノール、カルボキシベンゾトリアゾール、ジエチルヒドロキシルアミンおよび乳酸、およびそれらのクエン酸塩、およびその同類のものを含む。さらに、使用されてもよい腐食抑制剤の例は、カテコール、ピロガロール、および没食子酸のエステルを含む。使用されることが可能な特別なヒドロキシルアミン類は、ジエチルヒドロキシルアミン、乳酸およびそれらのクエン酸塩を含む。しかし、適した腐食抑制剤のほかの例は、フルクトース、アンモニウムチオサルフェート、グリシン、乳酸、テトラメチルグアニジン、イミノジ酢酸、およびジメチルアセタミドを含む。ある態様では、腐食抑制剤は、約4～約7のpH範囲を有する弱酸を含んでもよい。弱酸の例は、トリヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシベンゼン、および／又はサリチルヒドロキシサム酸を含む。腐食抑制剤が有機酸である、ある態様では、有機酸はバッファー溶液で使用されるものと同じであってもよい。ある態様では、腐食抑制剤は、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾールおよび2-メルカプトチアゾリン等の、しかしこれらに限られないメルカプト基含有化合物である。さらに他の腐食抑制剤の例では、化合物の α -または β -一位の片側にヒドロキシルおよび／又はカルボキシ基を有するメルカプト基含有化合物を含む。これらのメルカプト基含有化合物の特別な例では、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール (チオグリセロールとも呼ばれる)、3-(2-アミノフェニルチオ)-2-ヒドロキシメルカプタン、3-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-ヒドロキシプロピルメルカプタン、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸を含む。

【0038】

組成物は、1以上の次の追加物も含んでもよい：界面活性剤、キレート剤、化学修飾剤、染料、殺生剤、および他の追加剤。1又は複数の追加物は、組成物のpH範囲に不利に影響しない程度加えられても良い。代表的な追加剤のいくつかの例は、アセチレンアルコール類およびそれらの誘導体、アセチレンジオール類 (非イオン性アルコキシ化および／又は自己エマルジョン化可能なアセチレンジオール界面活性剤) およびそれらの誘導体、アルコール類、第四級アミン類、ジアミン類、(ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセタミド等の非プロトン性溶媒を含む) アミド類、(ジエタノールエチルアミン等の) アルキルアルカノールアミン類、および β -ジケトン類等のキレート剤、 β -ケトイミン類、カルボン酸類、マレイン酸および酒石酸ベースのエステル類およびジエステル類およびそれらの誘導体、および第三級アミン類、ジアミン類、トリアミン類、を含む。ある態様では、バッファー溶液中の組成物に加えられてもよいカルボン酸は、組成物内のキレート剤としても働いてもよい。

【0039】

ここに記載された組成物で除去された材料は、サイドウォールポリマー、ベイル、フェンス、エッチ残渣、灰残渣、およびその同様のものの名前で当業者に知られた、灰フォトレジストおよびプロセス残渣を含む。ある好ましい態様では、フォトレジストは露光され、現像され、エッチされ、ここに記載された組成物と接触する前に、灰化される。ここで開示される組成物は、HSQ(FOX)、MSQ、SiLK等のlow-kフィルムと適合性がある。処方または、ポジティブおよびネガティブフォトレジスト等の灰フォトレジスト、および有機残渣、有機金属残渣、無機残渣、金属酸化物等のプラズマエッチ残渣、またはタングステン、銅、チタン含有基材に、低温で低腐食性のフォトレジスト複合物の剥離にも有効である。さらに組成物は、広範な高誘電率材料と適合性もある。

【0040】

製造プロセスの間、フォトレジスト層は基材上にコートされる。フォトリソグラフィのプロセスの使用で、フォトレジスト層の上にパターンが規定される。パターン化されたフォトレジストは、パターンが基材に転写されるプラズマエッチに供される。エッチ残渣は、

10

20

30

40

50

エッチ段階で発生する。パターン化された基材は、次に残渣を形成するために灰化される。基材が灰化される時、きれいにされるべき主な残渣は、エッチ残渣である。

【0041】

ここに記載される方法は、有機または金属有機ポリマー、無機塩、酸化物、水酸化物、または複合物、またはフィルムまたは残渣としてそこに存在組み合わせを有する基材と、記載された組成物とが、接触することによって行われても良い。例えば温度、時間等の実際の条件は、除去される材料の性質および厚さに依存する。一般的に基材は、20℃～80℃、または20℃～60℃、または20℃～40℃の温度範囲にある組成物を含む管に接触またはディップされる。基材の組成物への例示的露出時間は、例えば0.1～60分、または1～30分、または1～15分の範囲であってもよい。組成物との接触の後、基材は洗浄され、乾燥される。乾燥は、典型的には不活性雰囲気下で行われる。ある態様では、脱イオン水洗浄または他の追加物を含む脱イオン水が、ここに記載された組成物と、基材との接触の前、間、および／又は後で使用されてもよい。

10

【0042】

本発明は、以下の実施例を参照して、さらに詳しく示されるであろうが、本発明はこれらに限定されるとはみなされないことを理解すべきである。

【実施例】

【0043】

実施例で使用された例示的組成物は、脱イオン水、フッ化物、有機酸および塩基を合わせ、全での固体が溶けるまで室温下で、試験管で混合された。結果として生じた組成物は、下の表3に示されている。

20

【0044】

【表3】

表3. 例示的組成物

組成物 No.	水 (重量%)	フッ化物 (重量%)	有機酸 (重量%)	塩基 (重量%)	腐食抑制剤 (重量%)
1	96.775	TMAF (0.4)	MES (2.2)	TMAH (0.625)	
2	97.375	TMAF (0.4)	HEPES (1.6)	TMAH (0.625)	
3	96.475	TMAF (0.4)	DIPSO (2.5)	TMAH (0.625)	
4	91.9	TMAF (0.4)	EPPS (6.45)	TMAH (1.25)	
5	96.825	TMAF (0.4)	CHES (2.15)	TMAH (0.625)	
6	95.32	TMAF (0.4)	CAPS (3.03)	TMAH (1.25)	
7	96.29	TMAF (0.4)	グリシン (2.06)	TMAH (1.25)	
8	95.85	TMAF (0.4)	グリシン (1.5)	TMAH (1.25)	チオグリセロール (1.0)
9	96.52	TMAF (0.4)	β-アラニン (1.83)	TMAH (1.25)	
10	95.65	TMAF (0.4)	β-アラニン (1.7)	TMAH (1.25)	チオグリセロール (1.0)

30

40

【0045】

全組成物がpHおよびエッチ速度をテストされた。pHの決定は、2つの温度での5%水性溶液を使用して行われた。結果は、以下の表4に示される。

【0046】

【表 4】

表 4. pHおよびエッチ速度データ

組成物 No.	pH	エッチ速度 (Å/min)					
		Cu		TEOS		JSR LEB-043	
		25℃	40℃	25℃	40℃	25℃	40℃
1	6.44	<1	<1	nt	<1	nt	nt
2	7.83	1	1	nt	<1	nt	nt
3	7.93	2	3	nt	<1	nt	nt
4	7.88	2	3	nt	<1	nt	nt
5	9.68	<1	1	nt	<1	nt	nt
6	10.76	1	nt	<1	nt	<1	<1
7	9.35	50	nt	<1	nt	nt	nt
8	9.73	1	1	nt	<1	nt	nt
9	10.13	83	nt	<1	nt	nt	nt
10	10.01	1	1	nt	<1	nt	nt

nt : テストされなかった。

【0047】

銅、ドーブされ非高密度化テトラエチルオルソシリケート (TEOS)、および日本合成ゴム (JSR) 社から提供されている多孔性メチルシルセキオクサン (methylsilsequioxane (MSQ)) フィルムであるJSR LEB-043を含むブランケットシリコンウェハース上で、エッチ速度が得られた。測定は、25℃および40℃の温度間隔で、5、10、20、40および60分間の露光で行われた。厚さ測定が、個々の時間インターバルで決定され、個々の例示的組成物のための”最小二乗適合”モデルを使用してグラフ化された。個々の組成物の”最小二乗適合”モデルで計算された勾配は、オングストローム/分 (Å/min) で結果として与えられるエッチ速度である。銅エッチ速度または酸化エッチ速度、のどちらかを決定する上で、ウェハースは、その上に既知の厚さを堆積したブランク (blinker) 層を有する。

【0048】

銅エッチ速度のために、ウェハースの初期厚みはCDE ResMap 273 4点プローブ (Four Point Probe) を使用して決定された。初期厚みの決定の後、テストウェハースは、例示的組成物中に浸けられた。5分後テストウェハースは、テスト溶液から除去され、3分間脱イオン水で洗浄され、窒素下で完全に乾燥された。個々のウェハースの厚みが測定され、必要であれば、手順がテストウェハースで繰り返された。

【0049】

TEOSおよびJSR LEB-043のエッチ速度のために、フィルムテック (FilmTek) 2000SE 分光エリプソメーター/反射率計を使用して、初期厚みが決定された。約200mlのテスト溶液が、攪拌され、熱され、必要であれば、特定の温度にされた250mlビーカーに入れられた。もし、一つのウェハースだけが溶液を含むビーカーに入れられるとしたら、ダミーウェハースがビーカーに入れられた。5分後、個々のテストウェハースは、脱イオン水で3分間洗浄され、窒素下で乾燥された。そして基材は、110度で約10分間バークされた。個々のウェハースの測定がされ、もし必要であれば手順が繰り返された。

【0050】

シリコンウェハーステスト基材から残渣を除去するための、例示的組成物の有効性がテストされた。ウェハースはlow-k、JSR LKD-5109多孔性MSQフィルム (日本合成ゴム社より提供)、窒化チタンバリアー、銅金属化層、BARC層、およびプラズマエッチングおよびアッシングプロセスで、エッチされ灰化したフォトリソパターンを有した。基材は、例示的

組成物に浸すことで処理された。この処理では、1以上のテストウェハーが、400mlの個々の例示的組成物を含む600mlビーカーに入れられた。600mlビーカーはさらに、400rpmで回転した1インチ攪拌棒を含んでいた。1又は複数のウェハーを有する例示的組成物は、次に特定時間、特定温度に暖められた。例示的組成物に露出した後で、1又は複数のウェハーは、脱イオン水で洗浄され、窒素ガスで乾燥された。

【0051】

ウェハーは、端部を与えるように切断され、そして走査電子顕微鏡（SEM）を使用して、ウェハー上の広範な予め決められた位置で、検査された。残渣の除去効率および基材の保全は、100,000倍のSEMマイクログラフの目視検査で、段階をつけられた。結果は、下の表5に示されている。

【0052】

【表5】

表5. 残渣除去データ

組成物No.	時間 (分)	温度 (℃)	残渣除去	基材ダメージ
1	15	40	-	-
2	15	40	+	-
3	15	40	++	-
4	15	40	-	-
5	15	40	++	-
6	15	40	++	-
7	15	40	nt	nt
8	15	40	++	-
9	15	40	nt	nt
10	15	40	++	-

nt:テストされなかった。

記号	残渣除去
++	実質的に全て
+	～10%から～90%
-	実質なし

基材のダメージ
受け入れがたいほど高い
実質なし
実質なし（例えば、100,000倍で見えない損傷またはその倍率では受け入れられるレベルの可視の損傷）

フロントページの続き

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74)代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100147212

弁理士 小林 直樹

(72)発明者 アイピン ウー

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18062, マカンジー, ローリング メドウ ドライブ 2
142

(72)発明者 ロバート ジョン ロビト

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18951, クエーカータウン, ベバリー ドライブ 143
5

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開平08-305040 (JP, A)

特開2003-241400 (JP, A)

特開2003-223010 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/42

H01L 21/304