

(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2005-533896  
(P2005-533896A)

(43) 公表日 平成17年11月10日(2005.11.10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>C09K 13/08  
H01L 21/308

F 1

C09K 13/08  
H01L 21/308

テーマコード(参考)

5 F O 4 3

E

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2004-523443 (P2004-523443)  
 (86) (22) 出願日 平成15年7月16日 (2003.7.16)  
 (85) 翻訳文提出日 平成17年1月17日 (2005.1.17)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/022148  
 (87) 國際公開番号 WO2004/009730  
 (87) 國際公開日 平成16年1月29日 (2004.1.29)  
 (31) 優先権主張番号 10/201,340  
 (32) 優先日 平成14年7月23日 (2002.7.23)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 599006351  
 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  
 アメリカ合衆国、コネチカット州 06810, ダンブリー、コマース ドライブ  
 7  
 (74) 代理人 100079108  
 弁理士 稲葉 良幸  
 (74) 代理人 100080953  
 弁理士 田中 克郎  
 (74) 代理人 100093861  
 弁理士 大賀 真司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】犠牲的反射防止材料の湿式剥離除去のための組成物および方法

## (57) 【要約】

湿式剥離組成物によって影響を受けないことが望まれる永久シリケート材料と共に犠牲的反射防止材料が存在する場合に、特に、たとえば、その上にかかる材料が蒸着された基材または物品からの犠牲的反射防止シリケート材料の湿式剥離除去のための組成物および方法を開示する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

含窒素ヒドロフルオリドと、  
脱イオン水と、  
有機溶剤と、  
場合により、  
キレート剤および／またはアミン／カルボン酸緩衝剤と  
を含む、湿式剥離組成物。

**【請求項 2】**

前記含窒素ヒドロフルオリドは、フッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)を含む、請求項1に記載の湿式剥離組成物。 10

**【請求項 3】**

前記含窒素ヒドロフルオリドは、アミンヒドロフルオリド塩を含む、請求項1に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 4】**

前記含窒素ヒドロフルオリドは、組成物の総重量を基準にして約0.1～約40.0重量%の量で前記組成物中に存在する、請求項1に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 5】**

脱イオン水は、組成物の総重量を基準にして約20～約75重量%の量で前記組成物中に存在する、請求項1に記載の湿式剥離組成物。 20

**【請求項 6】**

前記有機溶剤は、(i)グリコール、(ii)ポリグリコール、(iii)グリコールエーテル、(iv)ポリグリコールエーテル、ならびにクラス(i)～(iv)の中から選択された2種もしくはそれ以上の溶剤成分の相溶性混合物、ブレンドおよび溶液からなる群から選択される、1種もしくはそれ以上の溶剤を含む、請求項1に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 7】**

前記有機溶剤は、1種もしくはそれ以上のグリコールを含む、請求項5に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 8】**

前記1種もしくはそれ以上のグリコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、およびネオペンチルグリコールからなる群から選択されたグリコールを含む、請求項6に記載の湿式剥離組成物。 30

**【請求項 9】**

前記有機溶剤は、1種もしくはそれ以上のポリグリコールを含む、請求項5に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 10】**

前記1種もしくはそれ以上のポリグリコールは、ポリエチレングリコールおよびポリブロピレングリコールよりなる群から選択されたポリグリコールを含む、請求項8に記載の湿式剥離組成物。 40

**【請求項 11】**

前記有機溶剤は、1種もしくはそれ以上のグリコールエーテルを含む、請求項5に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 12】**

前記有機溶剤は、1種もしくはそれ以上のポリグリコールエーテルを含む、請求項5に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 13】**

前記有機溶剤は、クラス(i)～(iv)の中から選択された2種もしくはそれ以上の溶剤成分の相溶性混合物、ブレンド、または溶液を含む、請求項5に記載の湿式剥離組成物。 50

**【請求項 14】**

前記有機溶剤は、組成物の総重量を基準にして約25～約79重量%の量で前記組成物中に存在する、請求項5に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 15】**

キレート剤を含む、請求項1に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 16】**

前記キレート剤は、SARCおよびILD材料への湿式剥離組成物の暴露の際に、前記SARCとILD材料との間のエッティング速度選択性をコントロールするのに有効であるタイプのものであり、かつ、有効である量で存在する、請求項14に記載の湿式剥離組成物。

10

**【請求項 17】**

前記キレート剤は、-アミノ酸を含む、請求項14に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 18】**

前記キレート剤は、イミノジ酢酸(IDA)を含む、請求項14に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 19】**

前記キレート剤は、組成物の総重量を基準にして約10重量%までの量で前記組成物中に存在する、請求項14に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 20】**

アミン／カルボン酸緩衝剤を含む、請求項1に記載の湿式剥離組成物。

20

**【請求項 21】**

前記緩衝剤は、湿式剥離組成物がシリケートに対してエッティングで有効であるpH範囲内に剥離組成物のpHを安定化するタイプのものであり、かつ、安定化する量で存在する、請求項19に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 22】**

前記緩衝剤は、SARCおよびILD材料への湿式剥離組成物の暴露の際に、前記SARCとILD材料との間のエッティング速度選択性をコントロールするのに有効であるタイプのものであり、かつ、有効である量で存在する、請求項19に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 23】**

前記緩衝剤は、アルキル-、ジアルキル-、およびトリアルキル-アミンからなる群から選択される、1種もしくはそれ以上のアミンを含む、請求項19に記載の湿式剥離組成物。

30

**【請求項 24】**

前記緩衝剤は、モノ-、ジ-、およびトリ-カルボン酸からなる群から選択される、1種もしくはそれ以上のカルボン酸を含む、請求項19に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 25】**

前記緩衝剤は、組成物の総重量を基準にして約20重量%までの量で前記組成物中に存在する、請求項19に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 26】**

0.1～40.0重量%フッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)または他のアミンヒドロフルオリド塩と、

40

20～75重量%の脱イオン水(DIW)と、

25～79重量%の有機溶剤と、

0～10重量%のキレート剤と、

0～20重量%のアミン／カルボン酸緩衝剤と、

を含む湿式剥離組成物であって、

重量百分率は組成物の総重量基準であり、かつ、合計重量百分率は100重量%を超えない、湿式剥離組成物。

**【請求項 27】**

合計重量百分率が100重量%に等しい、請求項25に記載の湿式剥離組成物。

50

## 【請求項 28】

調合物 A ~ K からなる群から選択される湿式剥離組成物であって、

## 調合物 A

0 . 5 % の I D A

1 . 0 % の N H<sub>4</sub> F

9 8 . 5 % のプロピレングリコール：水の 3 : 1 の混合物

## 調合物 B

1 . 5 % の I D A

1 . 0 % の N H<sub>4</sub> F

9 7 . 5 % のプロピレングリコール：水の 3 : 1 の混合物

10

## 調合物 C

0 . 5 % の I D A

4 . 0 % の N H<sub>4</sub> F

9 5 . 5 % のプロピレングリコール：水の 3 : 1 の混合物

## 調合物 D

1 . 5 % の I D A

4 . 0 % の N H<sub>4</sub> F

9 4 . 5 % のプロピレングリコール：水の 3 : 1 の混合物

## 調合物 E

0 . 5 % の I D A

20

1 . 0 % の N H<sub>4</sub> F

2 5 % の水

7 3 . 5 % のジエチレングリコール

## 調合物 F

0 . 5 % の I D A

1 . 0 % の N H<sub>4</sub> F

2 5 % の水

7 3 . 5 % のプロピレングリコールメチルエーテル

## 調合物 G

0 . 5 % の I D A

30

1 . 0 % の N H<sub>4</sub> F

2 5 % の水

7 3 . 5 % のジエチレングリコールメチルエーテル

## 調合物 H

0 . 5 % の I D A

1 . 0 % の N H<sub>4</sub> F

2 5 % の水

7 3 . 5 % のトリエチレングリコールメチルエーテル

## 調合物 I

0 . 5 % のフッ化アンモニウム

40

2 . 2 5 % のメチルジエタノールアミン

2 . 7 5 % のマロン酸

2 5 % の水

6 9 . 5 % のジエチレングリコール

## 調合物 J

1 0 % の N , N - ジメチルジグリコールアミンヒドロフルオリド塩

2 5 % の水

6 5 % のジエチレングリコール

## 調合物 K

4 0 % の N , N - ジメチルジグリコールアミンヒドロフルオリド塩

50

25%の水

35%のジエチレングリコール

であり、前記調合物中の成分の百分率は調合物の総重量を基準とした重量によるものである、湿式剥離組成物。

**【請求項 29】**

調合物Aを含む、請求項27に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 30】**

調合物Bを含む、請求項27に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 31】**

調合物Cを含む、請求項27に記載の湿式剥離組成物。

10

**【請求項 32】**

調合物Dを含む、請求項27に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 33】**

調合物Eを含む、請求項27に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 34】**

調合物Fを含む、請求項27に記載の湿式剥離組成物。

20

**【請求項 35】**

調合物Gを含む、請求項27に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 36】**

調合物Hを含む、請求項27に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 37】**

調合物Iを含む、請求項27に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 38】**

調合物Jを含む、請求項27に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 39】**

調合物Kを含む、請求項27に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 40】**

SARCとILD材料との間のエッティング速度選択性を前記組成物に与える、半水性溶剤、フッ化アンモニウムおよびアミノ酸を含む、湿式剥離組成物。

30

**【請求項 41】**

アミノ酸がイミノジ酢酸を含む、請求項39に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 42】**

組成物がシリケート材料に対してエッティングで有効である範囲に組成物のpHを安定化する互いの相対比率でアミンおよびカルボン酸を含むアミン/カルボン酸緩衝剤をさらに含む、請求項39に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 43】**

前記シリケート材料は、染色ケイ酸塩ガラス材料を含む、請求項41に記載の湿式剥離組成物。

**【請求項 44】**

アミンおよびカルボン酸の相対比率が、前記組成物のSARCとILD材料との間のエッティング速度選択性を高める、請求項41に記載の湿式剥離組成物。

40

**【請求項 45】**

犠牲的シリケート材料を、それを含む場所からエッティングで除去する方法であって、含窒素ヒドロフルオリドと、

脱イオン水と、

有機溶剤と、

場合により

キレート剤および/またはアミン/カルボン酸緩衝剤とを含むエッティング剤組成物に、前記場所から犠牲的シリケートを少なくとも部分的にエッティングで除去するのに十分な時間、前記犠牲的シリケート材料を暴露することを含む方法

50

## 【請求項 4 6】

前記エッチング剤組成物は、  
 0.1～40.0重量%のフッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)または他のアミンヒドロフルオリド塩と、  
 20～75重量%の脱イオン水(DIW)と、  
 25～79重量%の有機溶剤と、  
 0～10重量%のキレート剤と、  
 0～20重量%のアミン/カルボン酸緩衝剤と、を含み、  
 重量百分率は組成物の総重量基準であり、かつ、合計重量百分率は100重量%を超えない、請求項44に記載の方法。

## 【請求項 4 7】

前記合計重量百分率が100重量%に等しい、請求項45に記載の方法。

## 【請求項 4 8】

前記エッチング剤組成物が調合物A～K：

調合物A

0.5%のIDA

1.0%のNH<sub>4</sub>F

98.5%のプロピレングリコール：水の3：1の混合物

調合物B

1.5%のIDA

1.0%のNH<sub>4</sub>F

97.5%のプロピレングリコール：水の3：1の混合物

調合物C

0.5%のIDA

4.0%のNH<sub>4</sub>F

95.5%のプロピレングリコール：水の3：1の混合物

調合物D

1.5%のIDA

4.0%のNH<sub>4</sub>F

94.5%のプロピレングリコール：水の3：1の混合物

調合物E

0.5%のIDA

1.0%のNH<sub>4</sub>F

25%の水

73.5%のジエチレングリコール

調合物F

0.5%のIDA

1.0%のNH<sub>4</sub>F

25%の水

73.5%のプロピレングリコールメチルエーテル

調合物G

0.5%のIDA

1.0%のNH<sub>4</sub>F

25%の水

73.5%のジエチレングリコールメチルエーテル

調合物H

0.5%のIDA

1.0%のNH<sub>4</sub>F

25%の水

20

30

40

50

## 73. 5%のトリエチレングリコールメチルエーテル

## 調合物 I

0.5%のフッ化アンモニウム

2.25%のメチルジエタノールアミン

2.75%のマロン酸

25%の水

69.5%のジエチレングリコール

## 調合物 J

10%のN,N-ジメチルジグリコールアミンヒドロフルオリド塩

25%の水

65%のジエチレングリコール

## 調合物 K

40%のN,N-ジメチルジグリコールアミンヒドロフルオリド塩

25%の水

35%のジエチレングリコール、

からなる群から選択され、

前記調合物中の成分の百分率は調合物の総重量を基準とした重量である、請求項44に記載の方法。

## 【請求項49】

前記場所は、半導体デバイス構造体を含む、請求項44に記載の方法。

20

## 【請求項50】

前記半導体デバイス構造体は、ILD材料を含む、請求項48に記載の方法。

## 【請求項51】

前記犠牲的シリケート材料が犠牲的反射防止膜を含む、請求項49に記載の方法。

## 【請求項52】

前記犠牲的反射防止膜は、染色ケイ酸塩ガラス材料を含む、請求項50に記載の方法。

## 【請求項53】

前記染色ケイ酸塩ガラス材料は、半導体デバイス構造体上でのフォトリソグラフィック・パターン化中の反射率変化を最小限にするために半導体デバイス構造体に被着された、  
請求項51に記載の方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

発明の背景

発明の分野

本発明は、シリケート剥離、たとえば、湿式剥離組成物によって影響を受けないことが望まれる永久シリケート材料と共に犠牲的反射防止材料が存在する場合に、特に、その上にかかる材料が蒸着された基材または物品からの犠牲的反射防止シリケート材料の湿式剥離除去に有用な湿式剥離組成物および方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

関連技術の説明

集積回路の製造中に、シリケート材料がデバイスの完成前に除去される犠牲的層として使用されてもよい。米国特許第6,365,529号明細書（インテル（Intel）に付与された）「光吸収材料を用いる二重ダマシン模様相互接続のパターン化方法（Method for Patterning Dual Damascene Interconnects Using a Light Absorbing Material）」は、フォトリソグラフィック・パターン化中の反射率変化を最小限にする犠牲的反射防止膜として染色スピノンガラス（SOG）材料を用いる二重ダマスク模様構造体の製造方法を記載している。究極的には、層間誘電体（ILD）、金属、およびバリヤー層を

40

50

はじめとする構造体中に存在するかもしれない他の材料と比べて犠牲層に対してより高い選択性を実証する湿式エッティング剤を用いる湿式エッティングによって典型的には達成される、犠牲的材料の選択的な除去が必要である。

### 【0003】

フッ化水素酸（HF）溶液が酸化ケイ素材料をエッティングするのに使用されてもよいことは十分に確立されている。しかしながら、HF溶液は酸化ケイ素を速くおよび非選択的にエッティングし、それによって、デバイス中の他のシリケート含有材料、特にILDとして通常使用されるシリケート材料の損傷または損失を引き起こすかもしれない。かかるILD材料には、一例として、多孔質および無孔質材料の両方を含む、二酸化ケイ素、フッ素化ケイ酸塩ガラス（FSG）、および有機ケイ酸塩ガラス（OSG）が含まれる。

10

### 【0004】

酸化ケイ素に対するフルオリド溶液のエッティング速度および選択性をより注意深くコントロールするために、緩衝化は活性HFの濃度を低下させるので、HF酸溶液はアンモニアまたはアルキルアミンのようなアミンまたは他の塩基で緩衝化されてもよい。

### 【0005】

さらに、ケイ酸塩ガラスに対するフルオリド溶液のエッティング速度および／または選択性は、該溶液に特殊なキレート剤を添加することによってコントロールされてもよい。キレート剤はフルオリド・シリケート反応で相互作用し、こうしてエッティング速度を加速するまたは遅らせることができる。キレート剤は、キレート剤特異的および基材特異的の両方である特異的な相互作用によって異なる基材と相互作用する。この特異性は、異なる基材に対する溶液のエッティング速度選択性の修正を可能にする。

20

### 【0006】

それゆえ、犠牲および永久シリケートが両方とも元の材料中に存在する用途で、高いエッティング速度選択性、すなわち、犠牲的シリケート材料に対する高いエッティング速度と永久シリケートILD材料に対する低いエッティング速度とを有する湿式クリーナーを提供することは当該技術でかなりの進歩であろう。

### 【0007】

さらに、低毒性および低可燃性で特徴づけられる半水性溶剤系などの安全な非可燃性溶剤系を利用するようなタイプの湿式クリーナーを提供することは望ましいであろう。

30

### 【0008】

これらのおよび他の目的は、本明細書で以下により十分に記載されるように、本発明の組成物および方法によって達成される。

### 【0009】

本発明に関しては、本明細書で以下により十分に記載されるように、本発明への背景を形成する最新技術には次の米国特許が含まれ、その開示はこれによって、それぞれ完全に、本明細書に援用される。

### 【0010】

米国特許第5,698,503号明細書および同第5,571,447号明細書（アッシュランド（Ashland））は、4～7のpHを有する緩衝酸性系中にグリコール溶剤、フッ化アンモニウム、ジメチルスルホキシド、および水を含むクリーニング組成物を記載している。

40

### 【0011】

米国特許第5,630,904号明細書、同第5,962,385号明細書および同第6,265,309号明細書（三菱ガス）は、クリーニング調合物がフルオリド、溶剤および緩衝系を含む、半導体基材用の残渣クリーニング調合物を記載している。

### 【0012】

米国特許第5,905,063号明細書および同第5,792,274号明細書（東京応化工業）は、クリーニング調合物が5～8のpHを有する、金属フリー塩基とのフッ化水素酸塩、溶剤および緩衝系を含む、半導体基材用の残渣クリーニング調合物を記載している。

50

## 【0013】

米国特許第6,235,693号明細書および同第6,248,704号明細書(イーケーシー・テクノロジー(EKC Technology))は、クリーニング調合物が6~10のpHを有する、半導体基材から残渣をクリーニングするための、フルオリド、水、および溶剤を含むクリーニング調合物を記載している。

## 【0014】

米国特許第6,365,765号明細書および同第6,268,457号明細書(ハニーウェル(Honeywell))は、アルコキシランを有機染料と反応させることによる染色スピンドルガラス(SOG)ポリマーの製造方法であって、スピンドルガラスが犠牲反射防止膜(SARC)として使用される方法を記載している。

10

## 【0015】

米国特許第6,365,529号明細書(インテル)は、SARC材料として染色スピンドルガラス(SOG)材料を用いる、二重ダマシン模様構造体の製造方法を記載している。

## 【0016】

米国特許第6,306,807号明細書(ATMI)は、ホウ酸、アミン、水、および場合によりグリコール溶剤またはキレート剤を含む、半導体基材からポスト・プラズマ・エッティング残渣をクリーニングするための調合物を開示している。

20

## 【0017】

米国特許第6,224,785号明細書(ATMI)は、半導体基材からポスト・プラズマ・アッシュ残渣をクリーニングするために有用なものとして、フッ化アンモニウム、アミン、水、およびキレート剤を含む調合物を開示している。

## 【0018】

米国特許第6,383,410号明細書(ATMI)は、フルオリド塩、キレート剤、およびグリコール溶剤を含む組成物を利用する酸化ケイ素の選択的エッティングのための調合物を開示している。

30

## 【0019】

米国特許第4,343,677号明細書(キンスブロン(Kinsbron)ら)は水/エチレングリコール中約10:1のモル比でフッ化アンモニウム/フッ化水素酸を利用する、二酸化ケイ素をエッティングするための調合物を開示している。

40

## 【0020】

しかしながら、上の特許のどれひとつとして、染色ケイ酸塩ガラス材料を含む犠牲的反射防止膜(SARC)の選択的除去のための湿式クリーナーまたは湿式剥離の方法を開示も提案もしていない。それ故、本発明は、次の説明からより十分に理解されるであろうように、当該技術でかなりの進歩を達成する。

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0021】

## 発明の概要

本発明は、一般に、特に湿式剥離操作によって影響を受けないことが望まれる永久シリケート材料と共に犠牲的反射防止材料が存在する場合に、犠牲的反射防止シリケート材料を含む、またはその上に犠牲的反射防止シリケート材料が蒸着された材料、基材、表面または物品からのかかる犠牲的反射防止シリケート材料の除去のような、ケイ質材料の湿式剥離除去に有用な組成物および方法に関する。

## 【0022】

本発明は一態様では

含窒素ヒドロフルオリドと、

脱イオン水と、

有機溶剤と、

場合により、

50

キレート剤および／またはアミン／カルボン酸緩衝剤とを含む、湿式剥離組成物に関する。

【0023】

含窒素ヒドロフルオリドは、任意の好適なタイプのものであってもよく、フッ化アンモニウムおよび他のアミンヒドロフルオリド塩のような化合物を含む。

【0024】

本発明の別の態様は、

0.1～40.0重量%のフッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)または他のアミンヒドロフルオリド塩と、

20～75重量%の脱イオン水(DIW)と、

25～79重量%の有機溶剤と、

0～10重量%のキレート剤と、

0～20重量%のアミン／カルボン酸緩衝剤と、

(ここで、重量百分率は組成物の総重量基準であり、かつ、合計重量百分率は100重量%を超えない)

を含む湿式剥離組成物に関する。

【0025】

さらなる態様では、本発明は、調合物A～K

調合物A～K：

調合物A

0.5%のIDA

1.0%のNH<sub>4</sub>F

98.5%のプロピレングリコール：水の3：1の混合物

調合物B

1.5%のIDA

1.0%のNH<sub>4</sub>F

97.5%のプロピレングリコール：水の3：1の混合物

調合物C

0.5%のIDA

4.0%のNH<sub>4</sub>F

95.5%のプロピレングリコール：水の3：1の混合物

調合物D

1.5%のIDA

4.0%のNH<sub>4</sub>F

94.5%のプロピレングリコール：水の3：1の混合物

調合物E

0.5%のIDA

1.0%のNH<sub>4</sub>F

25%の水

73.5%のジエチレングリコール

調合物F

0.5%のIDA

1.0%のNH<sub>4</sub>F

25%の水

73.5%のプロピレングリコールメチルエーテル

調合物G

0.5%のIDA

1.0%のNH<sub>4</sub>F

25%の水

73.5%のジエチレングリコールメチルエーテル

10

20

30

40

50

## 調合物 H

0 . 5 % の I D A

1 . 0 % の N H<sub>4</sub> F

2 5 % の水

7 3 . 5 % のトリエチレングリコールメチルエーテル

## 調合物 I

0 . 5 % のフッ化アンモニウム

2 . 2 5 % のメチルジエタノールアミン

2 . 7 5 % のマロン酸

2 5 % の水

10

6 9 . 5 % のジエチレングリコール

## 調合物 J

1 0 % の N , N - ジメチルジグリコールアミンヒドロフルオリド塩

2 5 % の水

6 5 % のジエチレングリコール

## 調合物 K

4 0 % の N , N - ジメチルジグリコールアミンヒドロフルオリド塩

2 5 % の水

3 5 % のジエチレングリコール

20

ここで、前記調合物中の成分の百分率は調合物の総重量を基準とした重量により、  
からなる群から選択された湿式剥離組成物に関する。

## 【0026】

本発明のさらに別の態様は、S A R C と I L D 材料との間のエッチング速度選択性を組成物に与える、半水性溶剤、フッ化アンモニウムおよびアミノ酸を含む湿式剥離組成物に関する。

## 【0027】

別の態様では、本発明は、犠牲的シリケート材料を、それを含む場所からエッチングで除去する方法であって、犠牲的シリケート材料が

含窒素ヒドロフルオリドと、

30

脱イオン水と、

有機溶剤と、

場合により

キレート剤および/またはアミン/カルボン酸緩衝剤と

を含むエッチング剤組成物に、該場所から犠牲シリケートを少なくとも部分的にエッチングで除去するのに十分な時間暴露される方法に関する。

## 【0028】

本発明の他の態様、特徴および利点は、次の開示および添付の特許請求の範囲からより十分に明らかであろう。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0029】

発明の詳細な説明およびその好ましい実施形態

40

本発明は、その一例示的実施形態において次の成分

0 . 1 ~ 4 0 . 0 重量 % のフッ化アンモニウム ( N H<sub>4</sub> F ) または他のアミンヒドロフルオリド塩と、

2 0 ~ 7 5 重量 % の脱イオン水 ( D I W ) と、

2 5 ~ 7 9 重量 % の有機溶剤と、

0 ~ 1 0 重量 % のキレート剤と、

0 ~ 2 0 重量 % のアミン/カルボン酸緩衝剤と、を含み、

ここで、成分の百分率は組成物の総重量を基準とした重量百分率であり、かつ、組成物のかかる成分の重量百分率の合計は 1 0 0 重量 % を超えない湿式剥離組成物を提供する。

50

## 【0030】

上に指定された剥離組成物は、場合により、不活性成分だけでなく活性成分、例えば、安定剤、分散剤、酸化防止剤、充填材、浸透剤、補助剤、添加剤、充填剤、賦形剤などをはじめとする、追加の成分を含んでもよい。

## 【0031】

好みの態様では、剥離組成物は、上に重量百分率でリストされた指定成分より本質的になり、ここで、指定成分はそれぞれの指定重量%範囲内の濃度で組成物中に存在する。

## 【0032】

最も好みくは、剥離組成物は、それぞれの指定重量%範囲内の濃度で、上に重量百分率でリストされた指定成分のみを含み、ここで、組成物中に存在するかかる指定成分すべての重量百分率は合計100重量%になる。

## 【0033】

本発明の剥離組成物中の有機溶剤は任意の好適な有機溶剤種を含んでもよい。好みの態様では、本発明の剥離組成物中の有機溶剤は、(i)エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのようなグリコール、(ii)ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのようなポリグリコール、(iii)グリコールエーテル、もしくは(iv)ポリグリコールエーテルの1種もしくはそれ以上を含み、または本発明のかかる剥離組成物中の有機溶剤は、かかるクラス(i)~(iv)の中から選択された2種もしくはそれ以上の溶剤成分の相溶性混合物、ブレンドもしくは溶液を含む。

10

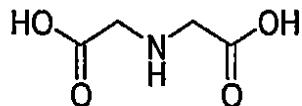
20

30

## 【0034】

本発明の剥離組成物中のキレート剤は任意の好適なタイプのものであってもよい。好みの態様では、キレート剤は、その式が下に示される、イミノジ酢酸(IDA)のような-アミノ酸を含む。

## 【化1】



イミノジ酢酸(IDA)

## 【0035】

SARCとILD材料との間のエッティング速度選択性をコントロールする機能を果たすキレート剤を剥離組成物に提供するために、他のキレート化で有効な化学種がその代わりにまたは様々な組合せで使用されてもよい

40

## 【0036】

本発明の剥離組成物中のアミン/カルボン酸緩衝剤は、任意の好適なタイプのものであってもよく、たとえば、モノ-、ジ-、および/またはトリ-カルボン酸と共にアルキル-、ジアルキル-、および/またはトリアルキル-アミンを含んでもよい。シリケート・エッティング速度は強くpH依存性であるので、緩衝剤は剥離組成物のpHを適切に安定化する機能を果たす。また、緩衝剤は、剥離組成物の使用でSARCとILD材料との間のエッティング速度選択性をコントロールする機能を果たすかもしれない。

## 【0037】

本発明の剥離組成物は、それぞれの成分の単純添加と均質状態への混合とによって容易に調合される。

## 【0038】

剥離用途で、剥離組成物は、剥離されるべき材料に任意の好適なやり方で、たとえば、剥離されるべき材料の表面上に剥離組成物を噴霧することによって、剥離されるべき材料を含む材料もしくは物品の(多量の剥離組成物中への)浸漬によって、剥離されるべき材

50

料もしくは物品を、剥離組成物で飽和されている別の材料、たとえば、パッド、もしくは纖維質吸収剤塗布要素と接触させることによって、または、剥離組成物が剥離されるべき材料と剥離接触させられる任意の他の好適な手段、やり方もしくは技法によって塗布される。

#### 【0039】

半導体製造操作に適用される時、本発明の剥離組成物は、その上に犠牲的シリケート材料が蒸着された基材および半導体デバイス構造体から犠牲的シリケート材料をエッティングで除去するのに有効に使用される。例えば、犠牲的シリケートは、半導体デバイス構造体上へのフォトリソグラフィック・パターン化中の反射率変化を最小限にするための反射防止膜として被着されてもよい。

10

#### 【0040】

本発明の組成物は、ILD構造体、金属被覆、バリヤー層などのような、半導体基材上に存在して剥離組成物に暴露されるかもしれない他の材料と比べて、かかる犠牲的シリケートに対するそれらの選択性のおかげで、非常に効率的なやり方で犠牲的シリケートのエッティング除去を達成する。

#### 【0041】

所望の剥離作用の達成の後に、剥離組成物は、たとえば、リンス、洗浄、または本発明の組成物の与えられた最終使用用途で望ましく有効であるかもしれない他の除去工程によって、それが以前に塗布された基材または物品から容易に除去される。

20

#### 【0042】

本発明の特徴および利点は、特に明記されない限り、すべての部および百分率が重量による、次の非限定的な実施例によってより十分に例示される。

#### 【実施例】

#### 【0043】

##### 実施例 1

IDAがイミノジ酢酸であり、NH<sub>4</sub>Fがフッ化アンモニウム（無水）である、調合物A、B、C、およびDを下に記載するように調製した。

##### 調合物 A

0.5% の IDA

1.0% の NH<sub>4</sub>F

30

98.5% のプロピレングリコール：水の3：1の混合物

##### 調合物 B

1.5% の IDA

1.0% の NH<sub>4</sub>F

97.5% の3：1プロピレングリコール：水の3：1の混合物

##### 調合物 C

0.5% の IDA

4.0% の NH<sub>4</sub>F

95.5% のプロピレングリコール：水の3：1の混合物

40

##### 調合物 D

1.5% の IDA

4.0% の NH<sub>4</sub>F

94.5% のプロピレングリコール：水の3：1の混合物

#### 【0044】

調合物 A～Dのエッティング速度をシリコンウェーハ上にコーティングした薄膜について測定した。

#### 【0045】

ボロホスフェートケイ酸塩ガラス（BPSG）およびプラズマ強化化学蒸着テトラエトキシリケート（TEOS）について、オングストローム毎分（／分）単位でのエッティング速度を下の表1に示す。

50

【0046】

【表1】

表1

BPSGおよびTEOSフィルムに対する調合物A～Dのエッティング速度(Å/分)

剥離調合物に暴露された材料	調合物Aエッティング速度(Å/分)	調合物Bエッティング速度(Å/分)	調合物Cエッティング速度(Å/分)	調合物Dエッティング速度(Å/分)
BPSG	229	430	276	467
TEOS	161	372	230	541

10

【0047】

次に、エッティング速度を次の材料に関してそれぞれの調合物A～Dについて測定した。

S A R C、商業的に入手可能な染色酸化ケイ素犠牲材料

I L D、商業的に入手可能なC V D多孔質O S G誘電体材料

コーラル(C O R A L)<sup>T M</sup>誘電体、ノーベラス・システムズ(N o v e l l u s S y s t e m s)から商業的に入手可能なO S G低-k誘電体材料、および

P E C V D T E O S、オルソケイ酸テトラエチル前駆体プラズマ強化化学蒸着によって蒸着された二酸化ケイ素被膜

【0048】

上にリストした材料に関して測定した／分単位のエッティング速度を下の表2に示す。

【0049】

【表2】

表2

S A R C、I L D、コーラルおよびP E C V D T E O S材料に対する調合物A～Dのエッティング速度(Å/分)

剥離調合物に暴露された材料	調合物Aエッティング速度(Å/分)	調合物Bエッティング速度(Å/分)	調合物Cエッティング速度(Å/分)	調合物Dエッティング速度(Å/分)
S A R C	335	620	539	1876
I L D	8	26	39	181
コーラル	2.5	6.5	9.4	66
P E C V D T E O S	161	372	230	541

30

【0050】

実施例2

40

調合物E、F、GおよびHを下に記載するように調製した。

調合物E

0.5%のI D A

1.0%のN H<sub>4</sub> F

2.5%の水

7.3.5%のジエチレングリコール

調合物F

0.5%のI D A

1.0%のN H<sub>4</sub> F

2.5%の水

50

73.5%のプロピレングリコールメチルエーテル

調合物G

0.5%のIDA

1.0%のNH<sub>4</sub>F

25%の水

73.5%のジエチレングリコールメチルエーテル

調合物H

0.5%のIDA

1.0%のNH<sub>4</sub>F

25%の水

73.5%のトリエチレングリコールメチルエーテル

10

【0051】

次に、エッティング速度を次の材料に関してそれぞれの調合物E～Hについて測定した。

SARC、実施例1のものと同じ

ILD、実施例1のものと同じ

コ-ラル、実施例1のものと同じ、および

FSG、低-k誘電性フッ素化ケイ酸塩ガラス

20

【0052】

上にリストした材料に関して測定した / 分単位のエッティング速度を下の表3に示す。

【0053】

【表3】

表3

SARC、ILD、コ-ラルおよびFSG材料に対する調合物E～Hのエッティング速度(Å/分)

剥離調合物に暴露された材料	調合物Eエッティング速度(Å/分)	調合物Fエッティング速度(Å/分)	調合物Gエッティング速度(Å/分)	調合物Hエッティング速度(Å/分)
SARC	167	464	342	369
ILD	2.0	5.4	5.0	3.2
コ-ラル	0.2	8.0	8.3	8.2
FSG	114	282	173	179

30

【0054】

実施例3

調合物I(pH = 6.0)を下に記載するように調製した。

調合物I

0.5%のフッ化アンモニウム

40

2.25%のメチルジエタノールアミン

2.75%のマロン酸

25%の水

69.5%のジエチレングリコール

40

【0055】

次に、エッティング速度を次の材料に関して調合物Iについて測定した。

コ-ラル、実施例1のものと同じ

オーロラ(Aurora)<sup>TM</sup> 2.4およびオーロラ<sup>TM</sup> 2.7、それぞれ、k = 2.4およびk = 2.7の誘電定数の、ASMインターナショナル(International)から現在商業的に入手可能なILD材料

LKD-5109、JSRから商業的に入手可能なスピノン多孔質の低-k OSG誘

50

## 電体材料

オリオン(Orion)<sup>TM</sup>誘電体、トリコン(Tricon)から商業的に入手可能なCVD多孔質低-k<sub>OSG</sub>誘電体材料

デュオ(Duo)248<sup>TM</sup>およびデュオ193<sup>TM</sup>、ハニーウェル・エレクトロニクス・マテリアルズ(Honeywell Electronic Materials)から現在商業的に入手可能であり、かつ、それぞれ、248nmおよび193nmフォトリソグラフィに商業的に利用される、スピノンSARC材料(有機光吸收発色団を組み込んだシロキサン主鎖を有する)

### 【0056】

上にリストした材料に関して測定した調合物Iの / 分単位のエッティング速度を下の表 10  
4に示す。

### 【0057】

#### 【表4】

表4

デュオ193、デュオ248、オ-ロラ2.4、オ-ロラ2.7、コ-ラル、LKD-5109

およびオリオン材料に対する調合物Iのエッティング速度(Å/分)

剥離調合物に暴露された材料	エッティング速度(Å/分)
デュオ193	180
デュオ248	423
オ-ロラ2.4	3
オ-ロラ2.7	0
コ-ラル	0
LKD-5109	58
オリオン	8

20

30

### 【0058】

#### 実施例4

調合物J(pH=7.1)を下に記載するように調製した。

##### 調合物J

10%のN,N-ジメチルジグリコールアミンヒドロフルオリド塩

25%の水

65%のジエチレンジコール

### 【0059】

次に、エッティング速度を次の材料に関して調合物Jについて測定した。

デュオ248<sup>TM</sup>、実施例3のものと同じ

40

FSG、実施例3のものと同じ

PEDVDEOS、実施例1のものと同じ、および

コラル、実施例1のものと同じ

### 【0060】

上にリストした材料に関して測定した調合物Jの / 分単位のエッティング速度を下の表 5に示す。

### 【0061】

【表5】

表5  
デュオ248、FSG、PECVD TEOSおよびコ-ラル材料に対する  
調合物Jのエッティング速度(Å/分)

剥離調合物に暴露された材料	エッティング速度(Å/分)
デュオ248	262
FSG	7.5
PECVD TEOS	12
コ-ラル	0

10

20

30

40

50

【0062】

実施例5

調合物K( $\text{pH} = 8.0$ )を下に記載するように調製した。

調合物K

40%のN,N-ジメチルジグリコールアミンヒドロフルオリド塩

25%の水

35%のジエチレングリコール

【0063】

次に、エッティング速度を次の材料に関して調合物Kについて測定した。

デュオ248<sup>TM</sup>、実施例3のものと同じ

FSG、実施例3のものと同じ

PECVD TEOS、実施例1のものと同じ、および

コ-ラル、実施例1のものと同じ

【0064】

上にリストした材料に関して測定した調合物Kの / 分単位のエッティング速度を下の表6に示す。

【0065】

【表6】

表6  
デュオ248、FSG、PECVD TEOSおよびコ-ラル材料に対する  
調合物Kのエッティング速度(Å/分)

剥離調合物に暴露された材料	エッティング速度(Å/分)
デュオ248	330
FSG	2.3
PECVD TEOS	4.5
コ-ラル	1.4

【0066】

上述の実施例は、本発明の剥離組成物が、犠牲的シリケート材料に対して高いエッティング速度を、永久シリケートILD材料に対して低いエッティング速度を示して、高いエッティング速度選択性を有することを実証している。それ故、本発明の剥離組成物は、犠牲および永久シリケートが両方とも元の材料中に存在する用途で非常に有用である。

50

**【 0 0 6 7 】**

本発明の剥離組成物は、好適な溶剤系、例えば、低毒性および低可燃性を有する半水性溶剤系で容易に調合される。

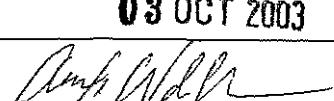
**【 0 0 6 8 】**

従って、本発明の剥離組成物は、犠牲的シリケート材料の除去の技術で、たとえば、集積回路デバイスの製造において、犠牲的シリケートが永久シリケート材料と共に存在する用途でかなりの進歩を達成する。

**【 0 0 6 9 】**

本発明は本明細書では、例示的実施形態および特徴に関して様々に開示されてきたが、  
本明細書で上に記載された実施形態および特徴が本発明を限定することを意図するものではないこと、ならびに他の変形、修正および他の実施形態が普通の当業者に想起されることが理解されるであろう。それ故、本発明は、本明細書で後に述べられる特許請求の範囲と一致して、広く解釈されるべきである。10

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US03/22148																		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : C09K 13/00; H01L 21/302 US CL : 252/79.1; 438/745 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 252/79.1, 79.2, 79.3, 79.4; 438/745, 753, 756; 134/1.1, 1.2, 1.3; 216/88, 89																				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Category *</th> <th style="text-align: left;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 4,582,624 A (ENJO et al) 15 April 1986 (15,04,1986) col. 2, lines 26-65</td> <td>1-16, 19-28, 37, 40, 45-53</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 5,972,123 A (VERHAVERBEKE et al) 26 October 1999 (26,10, 1999), col.5, lines 30-32.</td> <td>1, 2, 4, 15, 26,</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 4,795,582 A (OHMI et al) 03 January 1989 (3,01, 1989), abstract</td> <td>1, 2, 26, 28, 40, 45, 46</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 6,585,910 B1 (KIKUYAMA et al) 01 July 2003 (01,07, 2003), col.2, lines 40-59.</td> <td>1-16, 19-28, 40</td> </tr> <tr> <td>Y, P</td> <td>US 6,453,914 B2 (TOREK et al) 24 September 2002 (24,09, 2002), col.5-col.6.</td> <td>1-16, 19-28, 37, 40</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 4,582,624 A (ENJO et al) 15 April 1986 (15,04,1986) col. 2, lines 26-65	1-16, 19-28, 37, 40, 45-53	Y	US 5,972,123 A (VERHAVERBEKE et al) 26 October 1999 (26,10, 1999), col.5, lines 30-32.	1, 2, 4, 15, 26,	Y	US 4,795,582 A (OHMI et al) 03 January 1989 (3,01, 1989), abstract	1, 2, 26, 28, 40, 45, 46	A	US 6,585,910 B1 (KIKUYAMA et al) 01 July 2003 (01,07, 2003), col.2, lines 40-59.	1-16, 19-28, 40	Y, P	US 6,453,914 B2 (TOREK et al) 24 September 2002 (24,09, 2002), col.5-col.6.	1-16, 19-28, 37, 40
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
Y	US 4,582,624 A (ENJO et al) 15 April 1986 (15,04,1986) col. 2, lines 26-65	1-16, 19-28, 37, 40, 45-53																		
Y	US 5,972,123 A (VERHAVERBEKE et al) 26 October 1999 (26,10, 1999), col.5, lines 30-32.	1, 2, 4, 15, 26,																		
Y	US 4,795,582 A (OHMI et al) 03 January 1989 (3,01, 1989), abstract	1, 2, 26, 28, 40, 45, 46																		
A	US 6,585,910 B1 (KIKUYAMA et al) 01 July 2003 (01,07, 2003), col.2, lines 40-59.	1-16, 19-28, 40																		
Y, P	US 6,453,914 B2 (TOREK et al) 24 September 2002 (24,09, 2002), col.5-col.6.	1-16, 19-28, 37, 40																		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.																		
* 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 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																				
Date of the actual completion of the international search 16 September 2003 (16.09.2003)	Date of mailing of the international search report <b>03 OCT 2003</b>																			
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. (703)305-3230	Authorized officer  Kin-Chan Chen Telephone No. (703) 308-0661																			

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,IT,LU,MC,NL,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 バウム , トーマス , エイチ .

アメリカ合衆国 , コネチカット州 0 6 8 1 2 , ニュー フェアフィールド , ハンドル レーン  
2

(72)発明者 パーンハード , デービッド

アメリカ合衆国 , コネチカット州 0 6 4 7 0 , ニュータウン , バターフィールド ロード 3 3

(72)発明者 ミンセク , デービッド

アメリカ合衆国 , ニューヨーク州 1 0 5 7 0 , プレザントヴィル , メドウ レーン 3 8

(72)発明者 マーフィ , メリッサ

アメリカ合衆国 , コネチカット州 0 6 8 1 0 , ダンバリー , ユニット 1 5 エフ , クロウズ  
ネスト レーン 2 7

F ターム(参考) 5F043 AA31 BB22 BB27