

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4304154号  
(P4304154)

(45) 発行日 平成21年7月29日 (2009. 7. 29)

(24) 登録日 平成21年5月1日 (2009. 5. 1)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/027 (2006. 01)

H O 1 L 21/30 5 7 2 B

G O 3 F 7/42 (2006. 01)

G O 3 F 7/42

H O 1 L 21/304 (2006. 01)

H O 1 L 21/304 6 4 7 A

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2004-511910 (P2004-511910)  
 (86) (22) 出願日 平成15年5月27日 (2003. 5. 27)  
 (65) 公表番号 特表2005-529487 (P2005-529487A)  
 (43) 公表日 平成17年9月29日 (2005. 9. 29)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/016828  
 (87) 国際公開番号 W02003/104900  
 (87) 国際公開日 平成15年12月18日 (2003. 12. 18)  
 審査請求日 平成18年5月23日 (2006. 5. 23)  
 (31) 優先権主張番号 60/386, 800  
 (32) 優先日 平成14年6月7日 (2002. 6. 7)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 503077143  
 マリンクロッド・ベイカー・インコーポレ  
 イテッド  
 MALLINCKRODT BAKER,  
 INC.  
 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・レイン 222番  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 篠  
 (74) 代理人 100067035  
 弁理士 岩崎 光隆  
 (74) 代理人 100064610  
 弁理士 中嶋 正二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化剤および有機溶媒を含有するマイクロエレクトロニクス洗浄組成物

(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からフォトリソグロブおよび残渣を洗浄することができる  
 洗浄組成物であって：

0.1 ないし 3.0 重量 % の過酸化水素；

1 ないし 9.9 重量 % の極性有機溶媒としてのスルホラン；

0 より多く、3.0 重量 % までの、アルカリ塩基としてのテトラアルキルアンモニウムヒ  
 ドロキシド；

0.1 ないし 5 重量 % のトランス - 1, 2 - シクロヘキサジアンテトラ酢酸およびエチ  
 レンジアンテトラ (メチレンホスホン酸) からなる群から選択されるキレート化または  
 金属錯体化剤；および

0.1 ないし 9.8 重量 % の水  
 からなる、洗浄組成物。

【請求項 2】

スルホランの極性有機溶媒が、1.0 ないし 9.0 重量 % の量で組成物中に存在する、請求  
 項 1 に記載の洗浄組成物。

【請求項 3】

スルホラン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トランス - 1, 2 - シクロヘキ  
 サンジアンテトラ酢酸、過酸化水素および水からなる、請求項 2 に記載の洗浄組成物。

【請求項 4】

スルホラン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、過酸化水素および水からなる、請求項 2 に記載の洗浄組成物。

【請求項 5】

マイクロエレクトロニクス基板からフォトレジストまたは残渣を洗浄する方法であって、該基板からフォトレジストおよび残渣を洗浄するのに十分な時間、該基板を洗浄組成物と接触させることを含み、洗浄組成物が請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の組成物を含む、方法。

【請求項 6】

洗浄されるマイクロエレクトロニクス基板が、銅金属被覆、並びに二酸化珪素、低誘電体および高誘電体からなる群から選択される誘電体の存在を特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、マイクロエレクトロニクス基板の洗浄方法および洗浄用組成物に関し、特に、二酸化珪素、高感度低 または高 の誘電体、および銅金属被覆が特色である、マイクロエレクトロニクス基板、並びに、Al または Al (Cu) 金属被覆の基板との適合性を改良した、それらの洗浄に有用な洗浄組成物に関する。本発明はまた、フォトレジストのストリッピング、および、有機、有機金属および無機化合物生成プラズマ工程由来の残渣の洗浄、および化学的機械的研磨 (CMP) などの平坦化工程由来の残渣の洗浄等のための、および平坦化スラリー残渣中の添加物として使用される、かかる洗浄組成物の使用に関する。

【0002】

発明の背景

マイクロエレクトロニクス分野で製造ラインの下流または後端の洗浄剤として使用するための、多数のフォトレジストストリッパーおよび残渣除去剤が提唱されてきた。これらの製造工程では、フォトレジストの薄膜をウエーハー基板に堆積させ、回路設計を薄膜上で画像化する。焼付けに続き、非重合レジストをフォトレジスト現像剤で除去する。次いで、生じる画像を、反応性プラズマエッチングガスまたは化学腐食液により、一般的に誘電性または金属である下層の材料に転写する。エッチングガスまたは化学腐食液は、基板のフォトレジスト非保護領域を選択的に攻撃する。

【0003】

加えて、エッチング段階の終了に続き、このレジストマスクをウエーハーの保護領域から除去し、最終仕上げ操作を実施できるようにしなければならない。これは、適合するプラズマ灰化ガスまたは湿式化学ストリッパーを使用して、プラズマ灰化段階で達成できるが、金属回路構成に、悪影響（例えば、腐食、溶出または鈍化）を与えずにこのレジストマスク材料を除去するのに適合する洗浄組成物を見出すことには、問題が多いことが明らかにされてきた。

【0004】

マイクロエレクトロニクス製造の集積化レベルが高まり、パターン化されたマイクロエレクトロニクス素子の大きさが小さくなるにつれて、銅金属被覆、低 および高 の誘電体を採用することが当分野でますます一般的になってきた。これらの材料は、許容し得る洗浄組成物を見出すためのさらなる挑戦に直面させた。Al / SiO<sub>2</sub> または Al (Cu) SiO<sub>2</sub> 構造を含有する「伝統的」または「常套の」半導体素子のために以前に開発されてきた多数の工程技法組成物は、銅金属被覆された低 または高 誘電体構造には採用できない。例えば、ヒドロキシルアミンベースのストリッパーまたは残渣除去組成物は、Al 金属被覆素子の洗浄には成功裏に使用されるが、銅金属被覆のものには実用上適合しない。同様に、多数の銅金属被覆 / 低 ストリッパーは、相当の組成調整をしなければ、Al 金属被覆素子には適合しない。

## 【 0 0 0 5 】

プラズマエッチングおよび／または灰化工程に続くこれらのエッチングおよび／または灰化残渣の除去には、特に低誘電体材料を有する基板および銅金属被覆されたものについて、問題が多いことがわかってきた。これらの残渣の完全な除去または中性化に失敗すると、湿分を吸収し、金属構造の腐食を招く望まざる材料の生成を引き起こし得る。これらの回路構成材料は望まざる材料によって腐食され、回路構成配線中の非連続と、望まざる電気抵抗の増大をもたらす。

## 【 0 0 0 6 】

酸化剤は、従来、主として水性形態の洗浄組成物中で使用されてきた。酸化剤、例えば汎用されている過酸化水素や過酸類は、特にストリッピング組成物中で一般的に採用されてきた有機溶媒マトリックス中で、速やかに反応するかまたは容易に分解することが知られている。そのような場合、酸化剤は消費し尽くされ、意図した用途に対して利用し得なくなる。加えて、酸化剤含有マイクロエレクトロニクス洗浄組成物は、特に10重量%またはそれ以上の相当量の有機溶媒が存在する場合に、そして高pH範囲および高工程温度において、しばしば低い製品安定性を示す。さらに、多くの組成物中では、安定化剤および溶媒の使用が、しばしば酸化剤とタイアップして、洗浄工程で利用する有効な酸化／還元反応の達成能力を失わせる結果を生じる。

## 【 0 0 0 7 】

発明の概要

それ故、後端洗浄操作に好適な、マイクロエレクトロニクス洗浄組成物が要望されている。そのような組成物は、有効な洗浄剤であり、かつフォトレジストのストリッピングに適用可能なものであり、また、プラズマ工程で生成された有機、有機金属および無機化合物に由来する残渣の洗浄、およびCMPなどの平坦化工程由来の残渣の洗浄に適用可能なものであり、そして、平坦化スラリー／液体中の添加物として有用であり、さらに、銅金属被覆を利用する高度な相互接続材料、あるいは、多孔性または非多孔性の低（即ち、値が3またはそれ以下である）または高（即ち、値が20またはそれ以上である）の誘電体を使用できるものであるとともに、在来の素子、例えば、二酸化珪素、低または高誘電体を含有する、アルミニウムまたはアルミニウム（銅）金属被覆を有するものの洗浄にも有用なものである。本発明は、そのようなあらゆる素子の洗浄にも有効な洗浄剤である、酸化剤を含有する洗浄組成物に関する。

## 【 0 0 0 8 】

酸化剤、および、酸化剤と最小の反応性であるか、または全く反応性ではないある種の極性有機溶媒、特に酸化剤の安定化を助ける溶媒を含有する製剤が、そのような広範に許容され得る洗浄組成物を提供できることがわかってきた。良好な水素結合能力を有する溶媒が、そのような酸化剤含有製剤をもたらすことがわかってきた。本発明の洗浄組成物は、一般的に、約0.1ないし約30重量%の酸化剤、および約1ないし約99.9重量%の良好な水素結合能力を有する有機極性溶媒を有する。本発明の洗浄組成物はまた、場合により、水および／または適合する酸またはアルカリ塩基、キレート化剤、共溶媒、酸化剤安定化剤、金属腐食阻害剤、界面活性剤、およびフッ化合物を含有することもできる。アルカリ塩基は、本発明の洗浄組成物の任意成分であるが、洗浄組成物がアルカリ性pHを有することが必須ではないが好ましいので、アルカリ塩基が存在するのが好ましい。アルカリ塩基は、0ないし約30重量%の量で、好ましくは約0.1ないし約10重量%の量で存在し得る。本明細書で呈示される重量パーセントは、洗浄組成物の総重量をベースとする。

## 【 0 0 0 9 】

発明の詳細な説明および好ましい実施態様

本発明の新規後端洗浄組成物は、1またはそれ以上の任意の酸化剤、および、極性有機溶媒を含む。洗浄組成物は、高度に水性、半水性または有機溶媒ベースの製剤に製剤できる。洗浄組成物は、単独で、他の溶媒のみと共に使用でき、または塩基および酸と組み合わせることができる。本発明の洗浄組成物は、幅広いpHと温度の工程／操作条件で使用

10

20

30

40

50

でき、フォトレジスト、プラズマエッチング／灰化後の残渣、犠牲的光吸収材料、および抗反射性被覆（ARC）を効果的に除去するのに使用できる。加えて、清浄化が極めて困難な試料、例えば、高度に架橋したまたは固まったフォトレジストおよびチタン含有構造（例えば、チタン、酸化チタンおよび窒化チタン）またはタンタル類（例えば、タンタル、酸化タンタルおよび窒化タンタル）を、本発明の洗浄組成物により容易に清浄化できることが分かってきた。

#### 【0010】

本発明の組成物は、マイクロエレクトロニクスの洗浄組成物における使用に適するいかなる酸化剤をも含有できる。かかる酸化剤の例として、例えば、過酸化水素、特に過酸化水素、過酸化水素と酸素酸、酢酸ジルコニルおよびアゾ化合物に由来する過酸化水素の分子付加生成物（例えば、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム）、並びに、過ヨウ素酸塩（ $\text{IO}_4^-$ ）、過ホウ酸塩、過マンガン酸塩（ $\text{MnO}_4^-$ ）、水素過硫酸塩、過硫酸塩およびハロゲン化アルキルオキシ、例えば  $t\text{-BuOCl}$  が挙げられる。 $\text{H}_2\text{O}_2$  と有機分子の置換反応に由来する他のペルオキシ化合物は、採用し得るが、あまり好ましくない。例には、アルキル過酸化水素、ペルオキシ酸、ジアシル過酸化水素、およびケトン過酸化水素が含まれる。 $\text{H}_2\text{O}_2$  と無機分子の同様の置換生成物、例えばペルオキシ硫酸、も採用し得る。酸化剤は、本発明の洗浄組成物中、約 0.1 ないし約 30 重量%、好ましくは約 0.1 ないし約 5 重量%、そして最も好ましくは、約 1 ないし約 5 重量%の量で用いられる。好ましい酸化剤は、好ましくは 3 ないし 30 % 水性溶液として用いられる、過酸化水素（ $\text{H}_2\text{O}_2$ ）である。

#### 【0011】

有機溶媒は、水素結合能力を有し、酸化剤と最小の反応性であるか、または全く反応性のない、極性有機溶媒である。かかる有機溶媒には、アミド類、スルホン類、スルホレン類、セレノン類および飽和アルコール類が含まれる。好ましい溶媒には、スルホラン（テトラヒドロチオペン - 1, 1 - ジオキシド）、3 - メチルスルホラン、 $n$  - プロピルスルホン、 $n$  - ブチルスルホン、スルホレン（2, 5 - ジヒドロチオペン - 1, 1 - ジオキシド）、3 - メチルスルホレン、アミド類（例えば、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリジノン（HEP）、ジメチルピペリドン（DMPD）、 $N$  - メチルピロリジノン（NMP）、およびジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド（DMF））、および飽和アルコール類（例えば、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、およびヘキサフルオロイソプロパノール）が挙げられる。有機溶媒成分は、1 またはそれ以上の溶媒を含むことができ、一般的に約 1 ないし約 99.9 重量%の量、好ましくは約 10 ないし約 90 重量%の量、そして最も好ましくは約 30 ないし 80 重量%の量で、組成物中に存在する。これらの溶媒は、酸性およびアルカリ性条件に耐性であり、酸化剤とつきく結合しすぎない。加えて、それらは、水素結合などの相互作用を介して安定な複合体を形成することにより、過酸化水素などの酸化剤を安定化することができる。

#### 【0012】

水は、洗浄組成物中に存在でき、存在する場合、約 0.1 ないし約 98 重量%の量で、好ましくは約 10 ないし約 60 重量%の量で、最も好ましくは約 15 ないし約 50 重量%の量で存在できる。水は、他の成分の水性部分の一部として、および／または、付加的に添加された水として存在できる。

#### 【0013】

アルカリ塩基は、本発明の組成物の、任意であるが一般的に好ましい成分として存在する。アルカリ塩基は、0 % ないし約 30 重量%の量で、好ましくは約 0.1 % ないし約 10 重量%の量で、最も好ましくは約 0.1 % ないし約 5 重量%の量で、存在できる。任意の適切なアルカリ塩基を、洗浄組成物中に用い得る。塩基は、好ましくは水酸化アンモニウム、またはアンモニアもしくは非アンモニア由来塩基である。組成物が銅金属被覆構造の洗浄への使用を企図されている場合、塩基は、好ましくは、非アンモニア由来塩基であり、組成物がアルミニウム含有構造の洗浄への使用を企図されている場合、アルカリ塩基

10

20

30

40

50

は、好ましくは、後述するような腐食阻害性共溶媒および／または腐食阻害剤と組み合わせられた、水酸化アンモニウム、アンモニア由来塩基または非アンモニア由来塩基である。適切な非アンモニア由来塩基の例としては、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、例えば、式  $R_4 N^+ OH^-$ （但し、各  $R$  は独立して、好ましくは炭素原子 1 ないし 2 の、より好ましくは炭素原子 1 ないし 4 の置換もしくは非置換アルキル基である）のものが挙げられる。当該組成物中で有用なこれらの非アンモニア生成塩基には、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化コリンなどが挙げられる。無機塩基、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなども、アルカリ塩基として使用し得る。

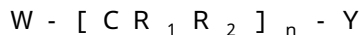
#### 【0014】

10

前記の通り、本発明の洗浄組成物は、酸性 pH 条件下で用いることもでき、組成物に酸性 pH をもたらすのに十分な必要量で、任意の適する酸成分、例えば、 $HCl$  または  $HF$ 、を用いることができる。

#### 【0015】

洗浄組成物はまた、場合により、1 またはそれ以上の腐食阻害性共溶媒を含むこともある。本発明の組成物で有用な好ましい腐食阻害性共溶媒は、一般式



のものである。式中、 $R_1$  および  $R_2$  は、各々独立して、 $H$ 、アルキル、好ましくは炭素数 1 ないし 6 のアルキル、アリアル、好ましくは炭素数 3 ないし 14 のアリアル、 $OR_3$  および  $SO_2 R_4$  から選択され； $n$  は、2 ないし 6、好ましくは 2 または 3 の数であり； $W$  および  $Y$  は、各々独立して、 $OR_3$  および  $SO_2 R_4$  から選択され；そして、 $R_3$  および  $R_4$  は、各々独立して、 $H$ 、アルキル、好ましくは炭素数 1 ないし 6 のアルキル、およびアリアル、好ましくは炭素数 3 ないし 14 のアリアルから選択される。そのような腐食阻害性共溶媒の例には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコールおよびグリセロールなどが挙げられる。洗浄組成物に必要な極性有機溶媒成分が上記式内の飽和アルコールではないならば、そのような飽和アルコールは、共溶媒として存在し得る。共溶媒は、組成物中、0 ないし約 80 重量%、好ましくは約 1 ないし約 50 重量%、最も好ましくは約 1 ないし 30 重量%の量で存在し得る。

20

#### 【0016】

本発明の組成物は、他の腐食阻害剤も含有し得、好ましくは、芳香環に直接結合している 2 またはそれ以上の  $OH$ 、 $OR_6$  および／または  $SO_2 R_6$ 、 $R_7$  基を含有するアリアル化合物である（式中、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は、各々独立して、アルキル、好ましくは炭素数 1 ないし 6 のアルキル、またはアリアル、好ましくは炭素数 6 ないし 14 のアリアルである）。そのような好ましい腐食阻害剤の例には、カテコール、ピロガロール、没食子酸、レゾルシノールなどが挙げられる。そのような他の腐食阻害剤は、0 ないし約 15 重量%、好ましくは約 0.1 ないし約 10 重量%、最も好ましくは約 0.5 ないし約 5 重量%の量で存在し得る。

30

#### 【0017】

有機または無機のキレート化剤または金属錯体化剤は、要求されるものではないが、実質的な利点、例えば、増進された製品安定性を提供する。適切なキレート化剤または錯体化剤の例には、トランス - 1, 2 - シクロヘキサジアンテトラ酢酸 ( $CyDTA$ )、エチレンジアミンテトラ酢酸 ( $EDTA$ )、スズ酸塩類、ピロリン酸塩類、アルキリデン - ジホスホン酸誘導体（例えば、エタン - 1 - ヒドロキシ - 1, 1 - ジホスホン酸塩）、およびエチレンジアミン、ジエチレントリアミンまたはトリエチレントトラミン官能性部分を含むホスホン酸塩類 [例えば、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）( $EDTMP$ )、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、トリエチレントトラミンヘキサ（メチレンホスホン酸）] が含まれるが、それらに限定はされない。キレート化剤は、組成物中、0 ないし約 5 重量%、好ましくは約 0.1 ないし約 2 重量%の量で存在する。エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）( $EDTMP$ ) などの様々なホスホン酸塩の金属キレート化剤または錯体化剤は、酸性またはアルカリ性条件で、酸

40

50

化剤を含有する本発明の洗浄組成物に、非常に改良された洗浄組成物の安定性をもたらし、それ故に一般的に好ましい。

#### 【 0 0 1 8 】

所望により、他の酸化剤安定化剤も本発明の洗浄組成物に採用できる。これらの安定化剤は、0 ないし約 10 重量%、好ましくは約 0.1 ないし 5 重量%の範囲の量で用い得る。かかる安定化剤の例には、アセトアニリド類および珪酸塩類、好ましくは、金属イオン不含珪酸塩類、例えば、テトラアルキルアンモニウム珪酸塩類（ヒドロキシ - およびアルコキシ - アルキル基を含み、アルキル基は、好ましくは炭素数 1 ないし 4 である）が含まれるが、これらに限定されるわけではない。そのような珪酸塩類には、テトラエチルオルト珪酸塩、テトラメチルアンモニウム珪酸塩、テトラキス（2 - ヒドロキシエチル）オルト珪酸塩などがある。

場合により：他の金属腐食阻害剤、例えばベンゾトリアゾールを、0 ないし約 5 重量%、好ましくは、約 0.1 ないし 2 重量%の量で用い得る。

#### 【 0 0 1 9 】

洗浄組成物は、場合により、界面活性剤も含有し得る。例えば、ジメチルヘキシノール [サーフィノール (Surfynol) - 61]、エトキシ化テトラメチルデシンジオール [サーフィノール (Surfynol) - 465]、ポリテトラフルオロエチレンセトキシプロピルベタイン [ゾニール (Zonyl) FSK]、ゾニール FSH などである。界面活性剤は、一般的に 0 ないし約 5 重量%、好ましくは 0.1 ないし約 3 重量%の量で存在する。

#### 【 0 0 2 0 】

洗浄組成物は、場合により、洗浄組成物中にフッ化化合物も含有し得る。例えば、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウムおよびフッ化アンモニウムである。他の適するフッ化物には、例えば、フルオロホウ酸塩、テトラブチルアンモニウムフルオロホウ酸塩、アルミニウムヘキサフルオライド、フッ化アンチモニーなどが含まれる。フッ化物成分は、0 ないし 10 重量%、好ましくは約 0.1 ないし 5 重量%の量で存在する。

#### 【 0 0 2 1 】

本発明の洗浄組成物の例を、下表 1 ないし 9 に記載する。

下表中で用いる略号は以下の通りである。

HEP = 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリジノン  
 TMAH = テトラメチルアンモニウムヒドロキシド  
 TMAF = フッ化テトラメチルアンモニウム  
 ACA = アセトアニリド  
 CyDTA = トランス - 1, 2 - シクロヘキサジアミンテトラ酢酸  
 TEOS = テトラエチルオルト珪酸塩  
 DMPD = ジメチルピペリドン  
 SFL = スルホラン  
 TMA S = テトラメチルアンモニウム珪酸塩  
 EG = エチレングリコール  
 CAT = カテコール  
 EHD P = エタン - 1 - ヒドロキシ - 1, 1 - ジホスホン酸塩  
 EDTMP = エチレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸)  
 1N HCl = 1 規定塩酸  
 NH<sub>4</sub>OH = 水酸化アンモニウム  
 CH = 水酸化コリン  
 水 = 成分の水溶性溶液由来の水を超える、付加的水

#### 【 0 0 2 2 】

また、下表中、組成物 XM - 188、XM - 188A および XM - 191 は、以下の組成物を表す。組成物中、列挙した成分は、括弧内に示した重量部で存在する。

XM - 188 = SFL (300)、水 (75)、25% TMAH (25)、CyDTA (

10

20

30

40

50

2.3)

XM-188A = SFL (150)、水 (60)、25% TMAH (17.5)、EDTMP (1.8)

XM-191 = SFL (150)、水 (60)、25% TMAH (17.5)、EDTMP (1.8)、EG (30)

【0023】

【表1】

表1

組成物／重量部

成分	A	B	C	D	E	F	G
HEP	30	30	30	30		60	
25% TMAH	2	2.6	2	2	2	5	5
ACA	0.2	0.2					
CyDTA		0.2				0.4	0.4
TEOS			1				
DMPD					30		60
SFL							
EG							
CAT							
60% EHDP							
EDTMP							
TMAF							
10% TMAH							
29% NH <sub>4</sub> OH							
30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5	5
水	15	15	15	15	15	30	30
XM-188							
XM-188A							
XM-191							
1N HCl							
20% CH							

10

20

30

【0024】

## 【表 2】

表 2

組成物／重量部

成分	H	I	J	K	L	M	N
HEP	30						
25% TMAH	1	10	8.8		4	3	4.9
ACA							
CyDTA		0.92			0.35		0.24
TEOS							
DMPD							
SFL		120			50	30	37
EG					10		
CAT							
60% EHDP						0.24	0.29
EDTMP							
TMAF							
10% TMAH	1						
29%NH <sub>4</sub> OH							
30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	10	8.8	2.5	4.2	2.5	4
水	15	60					9
XM-188			40	40			
XM-188A							
XM-191							
1N HCl							
20% CH							

10

20

【 0 0 2 5 】



## 【表 3】

表 3  
組成物／重量部

成分	0	P	Q	R	S	T	U
HEP							
25% TMAH	5	20	4.4		7.8		
ACA							
CyDTA							
TEOS							
DMPD							
SFL		200	37.5		42.5		
EG						10.3	15
CAT							
60% EHDP	1.5	2.6					
EDTMP			0.68				
TMAF							2
10% TMAH							
29% NH <sub>4</sub> OH							
30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	19.2	18.7	4.8	5	4.3		5
水	20	70	22.5		10.6	3.5	
XM-188	200					40	
XM-188A				57.4			40
XM-191							
1N HCl							
20% CH							

10

20

【 0 0 2 6 】

## 【表 4】

表 4  
組成物／重量部

成分	V	W	X	Y	Z	AA	BB
HEP							
25% TMAH							
ACA							
CyDTA	0.39				0.39		
TEOS							
DMPD							
SFL	50			50	50	50	40
EG		15	15				
CAT		3			3.5	3.5	1.5
60% EHDP							
EDTMP				0.6		0.6	0.6
TMAF							
10% TMAH							
29% NH <sub>4</sub> OH	1.4			1.9	1.4	1.9	2
30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.4	5.8	5.5	7.2	6.7	6.7	7.6
水	12.5			20	12.5	20	30
XM-188		40	40				
XM-188A							
XM-191							
1N HCl							
20% CH							

10

20

【 0 0 2 7 】

## 【表 5】

表 5  
組成物／重量部

成分	CC	DD	EE	FF	GG	HH	II
HEP							
25% TMAH			2				
ACA							
CyDTA	0.39						
TEOS							
DMPD							
SFL	50	50		60		60	
EG					50		
CAT							
60% EHDP							
EDTMP		0.6					
TMAF							
10% TMAH							
29%NH <sub>4</sub> OH	1.7	2.2					
30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	7.3	5	5	5	6.2	2.5
水	12.5	20					
XM-188							40
XM-188A			57				
XM-191							
1N HCl						1	
20% CH							

10

20

【 0 0 2 8 】

## 【表 6】

表 6

組成物／重量部

成分	JJ	KK	LL	MM	NN	OO
HEP						
25% TMAH	5	5	6		5	6
ACA						
CyDTA						
TEOS						
DMPD						
SFL						
EG						
CAT						
60% EHDP						
EDTMP						
TMAF						
10% TMAH						
29%NH <sub>4</sub> OH						
30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7	7.5	6	2.5	7	6
水		5				
XM-188			80	40		80
XM-188A						
XM-191	62.5	64.5			62.5	
1N HCl						1
20% CH						

10

20

【 0 0 2 9 】

## 【表 7】

表 7

組成物／重量部

成分	PP	QQ	RR	SS	TT	UU	VV
HEP							
25% TMAH	25	25	20	25	17.5	17.5	2.5
ACA							
CyDTA	3	3	2.5	1.5			0.23
TEOS							
DMPD							
SFL	300	300	300	300	150	150	30
EG	5				40	20	15
CAT							3
60% EHDP							
EDTMP					1.8	1.8	
TMAF							
10% TMAH							
29% NH <sub>4</sub> OH							
30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36.8	37.3	36.7	37.2	26	24	5.8
水	35	45	45	45	50	50	7.5
XM-188							
XM-188A							
XM-191							
1N HCl							
20% CH							

10

20

【 0 0 3 0 】

## 【表 8】

表 8

組成物／重量部

成分	WW	XX	YY	ZZ	AAA	BBB	CCC
HEP							
25% TMAH					3.1	7.5	
ACA							
CyDTA	0.39		0.39		0.28	1.2	0.8
TEOS							
DMPD						7.5	
SFL	50	50	50	50	74		75
EG							
CAT	3.5	3.5					
60% EHDP							
EDTMP		0.6		0.6			
TMAF							
10% TMAH							
29% NH <sub>4</sub> OH	1.4	1.9	1.4	1.9			
30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.8	7.6	6.4	7.25	14.7	13.6	14
水	12.5	20	12.5	20	40	25	25
XM-188							
XM-188A							
XM-191							
1N HCl							
20% CH							12

10

20

【 0 0 3 1 】

## 【表 9】

表 9

組成物／重量部

成分	DDD	EEE
HEP		75
25% TMAH	6.25	7.5
ACA		
CyDTA	0.6	1.2
TEOS		
DMPD		
SFL		
EG	75	
CAT		
60% EHDP		
EDTMP		
TMAF		
10% TMAH		
29% NH <sub>4</sub> OH		
30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13.4	13.6
水	25	25
XM-188		
XM-188A		
XM-191		
1N HCl		

10

20

## 【0032】

本発明の洗浄組成物の銅およびアルミニウムエッチング率は、下記表10中のエッチング率データによって例証される。このエッチング率は、下記試験操作を利用して測定した。

## 【0033】

30

アルミニウムまたは銅フォイルの約13×50mmの小片を用いた。フォイル片の厚みを測定した。フォイル片を2-プロパノール、蒸留水およびアセトンで洗浄した後、フォイル片を乾燥用オープン中で乾燥した。これらの洗浄し、乾燥したフォイル片を、次いで、予熱した本発明の洗浄組成物が入ったゆるく蓋をした瓶中に入れ、2ないし4時間、指示温度の真空オープン中に置いた。処理後、これらの洗浄したフォイルをオープンおよび瓶から取り出し、大量の蒸留水で洗い、乾燥用オープン中で約1時間乾燥し、次いで室温まで放冷し、それから重量損失または重量変化に基づいてエッチング率を測定した。

## 【0034】

## 【表 10】

表 10

表 1 ないし 6 の組成物	45℃におけるAlエッチング率 (Å/分)	65℃におけるAlエッチング率 (Å/分)	45℃におけるCuエッチング率 (Å/分)	65℃におけるCuエッチング率 (Å/分)
V	6	39		
W	3	12		
Y	8	39		
Z	21	70		
AA	9	18		
BB		20		
CC		19		
DD		29		
II				3
EE				8
JJ				<1
KK				<1
LL				1.2
MM				2.6
ヒドロキシルアミンベースのストリッパー (EKC-265)	適合	適合	非適合	非適合

10

20

## 【0035】

多様な誘電体に対する本発明組成物 JJ および NN (表 6) の層間誘電体 (ILD) エッチング率を、下記試験操作によって評価した。

ウエーハースのフィルム厚を、ルドルフ干渉計を用いて測定した。各ウエーハース片 (シリコンウエーハース上に ILD 材料を沈着させてある) を、計画した洗浄組成物中に指定した温度で 30 分間浸漬し、続いて脱イオン水で洗い、さらに窒素気流中で乾燥した。該処理に引き続いて厚みを再測定し、それから、当該指定処理により生じたフィルム厚の変化に基づいてエッチング率を計算した。

30

## 【0036】

組成物 JJ (表 11)、組成物 NN (表 12)、組成物 HH (表 13)、組成物 FF (表 14) および組成物 GG (表 15) について、ILD エッチング率は以下の通りであった。

## 【0037】

## 【表 11】

表 11

誘電体	70℃でのエッチング率 (Å/分)
カーボンドープオキサイド (CDO)	<1
窒化シリコン (SiN)	<1
テトラエチルオルト珪酸塩 (pTEOS)	<1
SiLK <sup>(商標)</sup> 有機ポリマー	<1
フッ素化珪酸塩ガラス (FSG)	<1
FOX-16 <sup>(商標)</sup> 流動オキサイド	<1
Coral <sup>(商標)</sup> カーボンドープオキサイド	3
ブラックダイヤモンド <sup>(商標)</sup> カーボンドープオキサイド	9.5

40

50



## 【 0 0 3 8 】

## 【表 1 2】

表 1 2

誘電体	70℃でのエッチング率 (Å/分)
カーボンドープオキサイド (CDO)	<1
窒化シリコン (SiN)	<1
テトラエチルオルト珪酸塩 (pTEOS)	<1
SiLK <sup>(商標)</sup> 有機ポリマー	<1

10

## 【 0 0 3 9 】

## 【表 1 3】

表 1 3

誘電体	60℃でのエッチング率 (Å/分)
カーボンドープオキサイド (CDO) n=1.40	<1
窒化シリコン (SiN) n=2.0	3
テトラエチルオルト珪酸塩 (pTEOS) n=1.46	1
SiLK <sup>(商標)</sup> 有機ポリマー n=1.63	<1

20

## 【 0 0 4 0 】

## 【表 1 4】

表 1 4

誘電体	60℃でのエッチング率 (Å/分)
カーボンドープオキサイド (CPO) n=1.40	<1
窒化シリコン (SiN) n=2.0	2
テトラエチルオルト珪酸塩 (pTEOS) n=1.46	1
SiLK <sup>(商標)</sup> 有機ポリマー n=1.63	<1

30

## 【 0 0 4 1 】

## 【表 1 5】

表 1 5

誘電体	60℃でのエッチング率 (Å/分)
カーボンドープオキサイド (CPO) n=1.40	<1
窒化シリコン (SiN) n=2.0	2
テトラエチルオルト珪酸塩 (pTEOS) n=1.46	1
SiLK <sup>(商標)</sup> 有機ポリマー n=1.63	<1

40

## 【 0 0 4 2 】

本発明の組成物の洗浄能力は、以下の試験で例証される。この試験では、以下の構造のウエーハー、即ち、フォトレジスト/カーボンドープオキサイド/窒化シリコン/銅(窒化シリコンを打ち抜いて銅を露出させたもの)を含むマイクロエレクトロニクス構造を、指定温度および時間で、洗浄液に浸し、その後水で洗い、乾燥し、SEM検分により洗浄を判定した。結果を表 1 6 に記載する。

## 【表 1 6】

表 1 6

組成物	G	H	00
洗浄条件と結果	35℃/30分 100%清浄	55℃/20分 100%清浄	70℃/20分 100%清浄

## 【0 0 4 3】

本発明の組成物の洗浄能力は、以下の試験によっても例証される。この試験では、以下の構造のアルミニウムウエーハー、即ち、TiN/Al/TiN/Ti/Siを含むマイクロエレクトロニクス構造を、指定温度および時間で、洗浄液に浸し、その後水で洗い、乾燥し、SEM検分により洗浄を判定した。結果を表 1 7 に記載する。

10

## 【表 1 7】

表 1 7

組成物	VV
洗浄条件と結果	55℃/20分 完全な基板適合性を伴い、100%清浄

## 【0 0 4 4】

本発明の洗浄組成物のアルミニウムエッチング率は、下表 1 8 中のエッチング率データによっても立証される。このエッチング率は、下記試験操作を利用して測定した。

20

アルミニウムフォイルの約 13 × 50 mm の小片を用いた。フォイル片の厚みを測定した。フォイル片を 2 - プロパノール、蒸留水およびアセトンで洗浄した後、フォイル片を乾燥用オープン中で乾燥した。これらの洗浄し、乾燥したフォイル片を、次いで、予熱した本発明の洗浄組成物が入ったゆるく蓋をした瓶中に入れ、2 ないし 4 時間、指示温度の真空オープン中に置いた。処理後、これらの洗浄したフォイルをオープンおよび瓶から取り出し、大量の蒸留水で洗い、乾燥用オープン中で約 1 時間乾燥し、次いで室温まで放冷し、それから重量損失または重量変化に基づいてエッチング率を測定した。

## 【0 0 4 5】

## 【表 1 8】

表 1 8

表 7 および 8 の組成物	45℃における Al エッチング率 (Å/分)
VV	3
WW	21
XX	9
YY	6
ZZ	8

30

## 【0 0 4 6】

本明細書中では本発明をその特定の実施態様群を参照して記述しているが、本明細書中に開示した本発明の発明的コンセプトの精神および範囲から逸脱することなく改変、修飾、および変形がなされ得ることが理解されるであろう。従って、それら全ての改変、修飾、および変形を、添付特許請求の範囲の精神および範囲内のものとして包含することを意図している。

40

---

フロントページの続き

(74)代理人 100072730

弁理士 小島 一晃

(72)発明者 チェン - ピン・シャーマン・シュ

アメリカ合衆国 0 7 9 2 0 ニュージャージー州バスキング・リッジ、リンデン・ドライブ 9 5 番

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開平 0 6 - 1 1 2 1 7 8 ( J P , A )

特開平 1 1 - 1 2 1 4 1 8 ( J P , A )

特開 2 0 0 0 - 0 5 6 4 7 8 ( J P , A )

特開 2 0 0 0 - 2 0 2 6 1 7 ( J P , A )

特開 2 0 0 3 - 0 0 5 3 8 3 ( J P , A )

特開 2 0 0 4 - 0 0 4 7 7 5 ( J P , A )

特表 2 0 0 4 - 5 1 1 9 1 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 21/027

G03F 7/42

H01L 21/304

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)