



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월20일  
(11) 등록번호 10-1331747  
(24) 등록일자 2013년11월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C11D 7/26 (2006.01) C11D 7/32 (2006.01)  
C11D 1/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-7019605  
(22) 출원일자(국제) 2006년01월26일  
심사청구일자 2011년01월26일  
(85) 번역문제출일자 2007년08월27일  
(65) 공개번호 10-2007-0103762  
(43) 공개일자 2007년10월24일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/002902  
(87) 국제공개번호 WO 2006/081406  
국제공개일자 2006년08월03일  
(30) 우선권주장  
11/046,262 2005년01월27일 미국(US)  
60/736,036 2005년11월10일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2004536181 A\*  
US05885362 A\*  
US05989353 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
어드밴스드 테크놀로지 머티리얼즈, 인코포레이티드  
미국 코네티컷 06810 덴버리 코머스 드라이브 7  
(72) 발명자  
워커 엘리자베스  
미국 펜실베이니아주 18064 나자레쓰 아파트먼트 2  
사우스 브로드스트리트 363  
나그신에 사리  
미국 펜실베이니아주 18104 엘린타운 스티브리지 플  
레이스 3422  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
강승욱, 김성기

전체 청구항 수 : 총 27 항

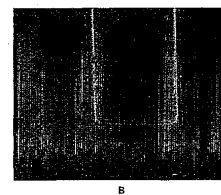
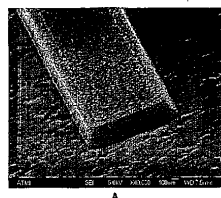
심사관 : 최영희

(54) 발명의 명칭 반도체 기판 처리 조성물

(57) 요약

본 발명은 마이크로일렉트로닉 디바이스 전구체 기판과 같은 웨이퍼 기판의 표면 처리 및/또는 세정을 위해 마이크로일렉트로닉 디바이스의 제조에 유용한 조성물에 관한 것이다. 그러한 조성물은 마이크로일렉트로닉 디바이스 웨이퍼의 표면 처리, 도금전 세정, 에칭후 세정 및 화학적-기계적 폴리싱후 세정과 같은 조작에서, 예를 들면 구리 금속화를 포함하도록 처리되어야 하거나 또는 처리하고자 하는 웨이퍼의 처리를 위해 사용될 수 있다. 그러한 조성물은 (i) 알칸올아민, (ii) 4차 암모늄 히드록시드 및 (iii) 착화제를 함유하며, 저장 안정적일 뿐만 아니라, 산소에 대한 노출시 어두워지지 않고 열화에 저항적이다.

대표도



(72) 발명자

**바네스 제프리 에이.**

미국 펜실베이니아주 18014 배쓰 캐롤 라인 562

**올다크 에바**

미국 펜실베이니아주 18015 파운튼 힐 그린 코트 626

**피터스 대릴 더블유.**

미국 뉴저지주 08886 스튜어츠빌 케네디 밀 로드 111

**안데르스 케빈 피.**

미국 펜실베이니아주 18053 게르만스빌 메모리얼 로드 5285

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(i) 알칸올아민, (ii) 4차 암모늄 히드록시드 및 (iii) 착화제를 포함하는 조성물로서,

상기 착화제는 아세톤 옥심, 5-아미노테트라졸, 벤조산암모늄, 아스파르트산, 베타인, 디메틸 글리옥심, 글루타르산, 히스티딘, 이소프탈산, 이타콘산, 2-머캅토벤즈이미다졸, 프롤린, 피로멜리트산, 숙신산, 테레프탈산, 1,2,4-트리아졸 및 트리멜리트산으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 성분을 포함하며, 단, 상기 착화제는 시트르산을 포함하지 않는 것인 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.001 내지 90 중량%의 알칸올아민, 0.00001 내지 40 중량%의 4차 암모늄 히드록시드 및 0.00001 내지 20 중량%의 착화제를 포함하는 조성물.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 물을 더 포함하는 조성물.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 알칸올아민은 아미노에틸에탄올아민, N-메틸아미노에탄올, 아미노에톡시에탄올, 디메틸아미노에톡시에탄올, 디에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 모노에탄올아민, 트리에탄올아민 및 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알칸올아민으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하고, 상기 4차 암모늄 히드록시드는 콜린, 테트라부틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라프로필암모늄 히드록시드 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 조성물.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 9 내지 14 범위의 pH를 갖는 조성물.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 모노에탄올아민, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 1,2,4-트리아졸 및 물을 포함하는 조성물.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 하기 (I) 또는 (II):

(I) 젯산 및 2-머캅토벤즈이미다졸을 포함하는 것; 또는

(II) 모노에탄올아민 및 트리에탄올아민을 포함하는 것

을 추가로 특징으로 하는 조성물.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 화학적-기계적 폴리싱후 잔여물, 에칭후 잔여물, 애싱후 잔여물 및 벤조트리아졸로 이루어진 군 중에서 선택되는 잔여물을 더 포함하는 조성물.

### 청구항 9

마이크로일렉트로닉 디바이스 기관으로부터 원하지 않는 물질을 제거하거나, 또는 후속 처리를 위해 마이크로일렉트로닉 디바이스 기관의 표면을 준비하기 위한, 마이크로일렉트로닉 디바이스 기관의 처리 방법으로서,

상기 방법은 상기 마이크로일렉트로닉 디바이스 기관을 (i) 알칸올아민, (ii) 4차 암모늄 히드록시드 및 (iii) 착화제를 포함하는 조성물의 유효량과 접촉시키는 단계를 포함하고,

상기 착화제는 아세톤 옥심, 5-아미노테트라졸, 벤조산암모늄, 아스파르트산, 베타인, 디메틸 글리옥심, 글루타

르산, 히스티딘, 이소프탈산, 이타콘산, 2-머캅토벤즈이미다졸, 프롤린, 피로멜리트산, 숙신산, 테레프탈산, 1,2,4-트리아졸 및 트리멜리트산으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 성분을 포함하며, 단, 상기 착화제는 시트르산을 포함하지 않는 것인 마이크로일렉트로닉 디바이스 기관의 처리 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 원하지 않는 물질이 에칭 잔여물, 애싱 잔여물, 화학적-기계적 폴리싱 잔여물 및 벤조트리아졸로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 처리 방법.

#### 청구항 11

제9항에 있어서, 상기 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.001 내지 90 중량%의 알칸올아민, 0.00001 내지 40 중량%의 4차 암모늄 히드록시드 및 0.00001 내지 20 중량%의 착화제를 포함하는 것인 처리 방법.

#### 청구항 12

제9항에 있어서, 상기 조성물이 물을 포함하는 것인 처리 방법.

#### 청구항 13

제9항에 있어서, 상기 조성물이 아미노에틸에탄올아민, N-메틸아미노에탄올, 아미노에톡시에탄올, 디메틸아미노에톡시에탄올, 디에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 모노에탄올아민, 트리에탄올아민 및 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알칸올아민으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 알칸올아민을 포함하고, 상기 조성물이 콜린, 테트라부틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라프로필암모늄 히드록시드 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 4차 암모늄 히드록시드를 포함하는 것인 처리 방법.

#### 청구항 14

제9항에 있어서, 상기 조성물이 9 내지 14 범위의 pH를 갖는 것인 처리 방법.

#### 청구항 15

제9항에 있어서, 상기 접촉 단계는 5 초 내지 20 분의 시간, 20℃ 내지 50℃ 범위의 온도 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 조건을 포함하는 것인 처리 방법.

#### 청구항 16

마이크로일렉트로닉 디바이스의 제조 방법으로서, 표면 상에 원하지 않는 물질을 갖고 있는 마이크로일렉트로닉 디바이스 기관으로부터 원하지 않는 물질을 제거하는 단계 또는 후속 처리를 위해 마이크로일렉트로닉 디바이스 기관의 표면을 준비하는 단계를 포함하고, 제1항의 조성물을 이용하는 것을 포함하는 제조 방법.

#### 청구항 17

하나 이상의 컨테이너에, 조성물을 형성하기 위한 시약을 포함하는 키트로서,

상기 조성물은 (i) 알칸올아민, (ii) 4차 암모늄 히드록시드 및 (iii) 착화제를 포함하고, 상기 착화제는 아세트 옥심, 5-아미노테트라졸, 벤조산암모늄, 아스파르트산, 베타인, 디메틸 글리옥심, 글루타르산, 히스티딘, 이소프탈산, 이타콘산, 2-머캅토벤즈이미다졸, 프롤린, 피로멜리트산, 숙신산, 테레프탈산, 1,2,4-트리아졸 및 트리멜리트산으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 성분을 포함하며, 단, 상기 착화제는 시트르산을 포함하지 않고,

상기 키트는 표면 상에 원하지 않는 물질을 갖고 있는 마이크로일렉트로닉 디바이스 기관으로부터 원하지 않는 물질을 제거하거나, 또는 후속 처리를 위해 마이크로일렉트로닉 디바이스 기관의 표면을 준비하는 데 적합한 조성물을 형성하도록 구성되는 것인 키트.

#### 청구항 18

삭제

#### 청구항 19

제9항에 있어서, 상기 조성물이 하기 (I) 또는 (II):

(I) 젯산 및 2-머캅토벤즈이미다졸을 포함하는 것; 또는

(II) 모노에탄올아민 및 트리에탄올아민을 포함하는 것

을 추가로 특징으로 하는 것인 처리 방법.

#### 청구항 20

제1항에 있어서, 반도체 웨이퍼의 화학적-기계적 폴리싱후 세정에 유용한 것인 조성물.

#### 청구항 21

제1항에 있어서, 상기 착화제가 5-아미노테트라졸 및 2-머캅토벤즈이미다졸로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 성분을 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 22

제1항에 있어서, 상기 착화제가 아스파르트산, 히스티딘 및 프롤린으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 성분을 포함하는 것인 조성물.

#### 청구항 23

제3항에 있어서, 조성물의 총 중량을 기준으로 20 중량% 미만의 물을 함유하는 조성물.

#### 청구항 24

제3항에 있어서, 물이 조성물의 중량을 기준으로 95 중량% 내지 99.999 중량%의 양으로 존재하는 것인 조성물.

#### 청구항 25

제9항에 있어서, 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판을 이로부터 에칭 잔여물, 애싱 잔여물, 또는 화학적-기계적 폴리싱 잔여물을 제거하기 위해 처리하는 것을 포함하는 처리 방법.

#### 청구항 26

제9항에 있어서, 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판을 이로부터 벤조트리아졸을 제거하기 위해 처리하는 것을 포함하는 처리 방법.

#### 청구항 27

제9항에 있어서, 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판을, 기관 위로의 물질의 후속 침착을 위해 준비하기 위해 처리하는 것을 포함하는 처리 방법.

#### 청구항 28

제27항에 있어서, 물질의 침착이 코발트 도금을 포함하는 것인 처리 방법.

#### 청구항 29

삭제

#### 청구항 30

삭제

#### 청구항 31

삭제

#### 청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 마이크로일렉트로닉 디바이스(microelectronic device) 웨이퍼의 표면 조제(surface preparation), 도금전(前) 세정, 예칭후(後) 세정, 및 화학적-기계적 폴리싱후 세정에 유용한 조성물을 비롯하여 마이크로일렉트로닉 디바이스 기관의 처리(processing)를 위한 조성물에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 마이크로일렉트로닉 디바이스 웨이퍼는 집적 회로를 형성하기 위해 사용된다. 마이크로일렉트로닉 디바이스 웨이퍼는 절연 특성, 도전 특성 또는 반(semi)-도전 특성을 갖는 상이한 물질의 침착을 위해 영역이 패턴화되어 있는 실리콘 등의 기관을 포함한다.

- [0003] 정확한 패터화를 얻기 위해서는, 기판상에 층을 형성하는데 사용된 여분의 물질은 반드시 제거되어야 한다. 또한, 기능적이고 신뢰적인 회로를 제조하기 위해서는, 평탄하거나 평면상의 마이크로일렉트로닉 웨이퍼 표면을 갖는 것이 중요하다. 그리하여, 마이크로일렉트로닉 디바이스 웨이퍼의 특정 표면을 제거 및/또는 폴리싱하는 것이 필요하다.
- [0004] 화학적-기계적 폴리싱 또는 평탄화(CMP)는 물질을 마이크로일렉트로닉 디바이스 웨이퍼의 표면으로부터 제거하고, 그 표면을 산화 또는 킬레이트화(chelation) 등의 화학적 공정과 연마 등의 물리적 공정을 커플링시킴으로써 폴리싱(평탄화)하는 공정이다. 가장 기본적인 형태에서, CMP는 제거, 평탄화 및 폴리싱 공정을 달성하기 위해서 마이크로일렉트로닉 디바이스 웨이퍼의 표면을 버핑(buffing)하는 폴리싱 패드에, 연마제 및 활성 화학물질로 된 용액인 슬러리를 도포하는 단계를 포함한다. 제거 또는 폴리싱 공정은 순수한 물리적 작용 또는 순수한 화학적 작용으로 구성되는 것이 바람직하지 않으며, 오히려 신속하고 균일한 제거를 달성하기 위해서는 양자의 작용의 상승적인 조합이 바람직하다. 집적 회로의 제조에서, CMP 슬러리는 또한 후속 포토리소그래피, 또는 패터화, 에칭 및 박막 처리를 위해 고도로 평면적인 표면이 생성될 수 있도록, 금속 및 다른 물질로 된 복합층을 포함하는 막을 우선적으로 제거할 수도 있어야 한다.
- [0005] 최근, 구리는 집적 회로 내의 금속 인터커넥트를 위해 점진적으로 사용되고 있다. 마이크로일렉트로닉 디바이스 제조에서의 회로의 금속화를 위해 공통적으로 사용되는 구리 다마신(damascene) 공정에서, 반드시 제거되고 평탄화되어야 하는 층은 약 1-1.5 $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 구리층과, 약 0.05-0.15 $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 구리 시드층(seed layer)을 포함한다. 구리층은 구리가 산화물 유전체 물질 내로 확산하는 것을 방지하는 통상적으로 약 50-300Å 두께의 배리어 물질 층에 의해 유전체 물질 표면으로부터 분리된다. 폴리싱 후 웨이퍼 표면에 걸쳐 양호한 균일성을 획득하기 위한 주요 사항은 에칭 물질에 대한 정확한 제거 선택도를 갖는 CMP 슬러리를 사용하는 것이다.
- [0006] 웨이퍼 기판 표면 조제, 침착, 도금, 에칭 및 화학적-기계적 폴리싱을 포함하는 전술한 처리 조작은, 마이크로일렉트로닉 디바이스 제품에 그 제품의 기능에 악 영향을 끼칠 수 있거나 심지어 의도된 기능이 무용하게 하는 오염물이 존재하지 않도록 보장하는 세정 조작을 다양하게 필요로 한다.
- [0007] 이와 관련된 하나의 특정 이슈는 CMP 처리후 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판에 남는 잔여물이다. 그러한 잔여물은 벤조트리아졸(BTA) 등의 부식 방지 화합물 및 CMP 물질을 포함한다. 제거되지 않는 경우, 그러한 잔여물은 구리 라인에 손상을 초래하거나 구리 금속화를 심하게 거칠게 할 수 있을 뿐만 아니라, 디바이스 기판상에서 CMP 후 도포된 층의 불량한 접착성을 야기할 수 있다. 과도한 조도의 구리가 마이크로일렉트로닉 디바이스 제품의 불량한 전기적 성능을 야기할 수 있기 때문에, 구리 금속화의 심한 조도화(roughening)는 특별히 문제가 된다.
- [0008] 마이크로일렉트로닉 디바이스 제조에 통상적인 다른 잔여물 생성 공정은 하드 마스크, 층간 유전체(ILD) 및 에칭 스톱 층(etch stop layer)으로 구성될 수 있는 이면층(underlying layer)에, 현상된 포토레지스트 코팅의 패턴을 전사시키기 위한 기상 플라즈마 에칭을 포함한다. 기판 상에서 그리고 플라즈마 가스 내에 존재하는 화학 원소를 포함할 수 있는 기상 플라즈마 에칭후 잔여물은 통상적으로 BEOL(back end of the line) 구조상에 침착되고, 만일 제거되지 않는 경우에는 후속 실리사이드화(silicidation) 또는 컨택트 형성을 방해할 수 있다. 통상적인 세정 화학물은 ILD를 종종 손상시키고, ILD의 기공(pore) 내로 흡수되어 유전 상수를 증가시키고, 및/또는 금속 구조체를 부식시킨다.
- [0009] 이하의 특허는 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판의 세정을 위한 각종 조성물을 나타낸다. 구리 금속화 기판에 채용되는 세정 조성물의 일 유형은 미국 특허 제6,194,366호 및 제6,492,308호에 개시되며, 테트라메틸 암모늄 히드록시드(TMAH), 모노에탄올아민(MEA), 구리 부식 방지제 및 물을 포함한다. 그러한 조성물의 단점은 산소에 대한 노출시 열화에 대한 민감도를 포함하고, 이는 조성물의 색상을 어둡게 하는 결과를 낳고, 그 결과 마이크로일렉트로닉 디바이스 프로세스 공구(tool)와 결합된 센서는 공구의 기능 및 신뢰성을 손상시킬 수 있는 잘못된 출력을 산출한다. 또한, 그러한 열화는 세정 조성물이 충분한 효능을 갖지 않는 연장된 산소 노출의 경우 충분히 과도해질 수 있는 세정 능력의 손실을 포함한다.
- [0010] 이러한 이유로 인하여, 미국 특허 제6,194,366호 및 제6,492,308호에 개시된 유형의 세정 조성물은 질소 블랭킷(blanket) 하에 유지되어야 하거나, 그렇지 않은 경우 산소 노출에 대하여 방지하여야 한다.
- [0011] 그리하여, 마이크로일렉트로닉 산업은 구리-금속화 기판을 위한 세정 조성물에서의 개선과, 마이크로일렉트로닉 디바이스 웨이퍼의 표면 조제, 도금전 세정, 에칭후 세정, 애싱(ashing)후 세정 및 화학적-기계적 폴리싱후 세정에 다양하게 유용한 조성물을 포함하는 마이크로일렉트로닉 디바이스 구조의 처리를 위한 조성물에서의 개

선을 계속하여 탐구한다.

## 발명의 상세한 설명

[0012]

### 발명의 개요

[0013]

본 발명은 마이크로일렉트로닉 디바이스 웨이퍼의 표면 조제, 도금전 세정, 에칭후 세정, 및 화학적-기계적 폴리싱후 세정에 다양하게 유용한 조성물을 포함하여, 마이크로일렉트로닉 디바이스 구조의 처리를 위한 조성물에 관한 것이다.

[0014]

따라서, 바람직한 일 실시예에서, 본 발명의 조성물은 적어도 하나의 아민, 적어도 하나의 착화제, 및 잔부인 물을 포함한다. 다른 실시예에서, 본 발명의 조성물은 적어도 하나의 아민, 적어도 하나의 착화제, 적어도 하나의 4차 염기 및 잔부인 물을 포함한다.

[0015]

일 측면에서, 본 발명은 (i) 알칸올아민, (ii) 4차 암모늄 히드록시드 및 (iii) 착화제를 포함하는 조성물에 관한 것으로, 여기서 상기 착화제는 아세트산, 아세톤 옥심, 알라닌, 5-아미노테트라졸, 벤조산 암모늄, 아르기닌, 아스파라긴, 아스파르트산, 벤조산, 벤조트리아졸(BTA), 베타인, 디메틸 글리옥심, 푸마르산, 글루탐산, 글루타민, 글루타르산, 글리세롤, 글리신, 글리콜산, 글리옥살산, 히스티딘, 이미다졸, 이미노디아세트산, 이소프탈산, 이타콘산, 젖산, 류신, 리신, 말레산, 말산, 말론산, 2-머캅토벤즈이미디아졸, 옥살산, 2,4-펜탄디온, 페닐아세트산, 페닐알라닌, 프탈산, 프롤린, 피로멜리트산, 퀸산, 세린, 소르비톨, 숙신산, 테레프탈산, 1,2,4-트리아졸, 트리멜리트산, 트리메스산, 티로신, 발린, 자이리톨, 및 전술한 아미노산의 유도체로 이루어진 군 중에서 선택된 적어도 하나의 성분을 포함하며, 단 상기 착화제는 시트르산을 포함하지 않아야 한다.

[0016]

다른 측면에서, 본 발명은 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판으로부터 원하지 않는 물질을 제거하거나, 또는 후속 처리를 위해 상기 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판의 표면을 조제하는, 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판의 처리 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 상기 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판을 (i) 알칸올아민, (ii) 4차 암모늄 히드록시드 (iii) 착화제를 포함하는 조성물의 유효량과 접촉시키는 단계를 포함한다. 여기서, 상기 착화제는 아세트산, 아세톤 옥심, 알라닌, 5-아미노테트라졸, 벤조산 암모늄, 아르기닌, 아스파라긴, 아스파르트산, 벤조산, 벤조트리아졸(BTA), 베타인, 디메틸 글리옥심, 푸마르산, 글루탐산, 글루타민, 글루타르산, 글리세롤, 글리신, 글리콜산, 글리옥살산, 히스티딘, 이미다졸, 이미노디아세트산, 이소프탈산, 이타콘산, 젖산, 류신, 리신, 말레산, 말산, 말론산, 2-머캅토벤즈이미디아졸, 옥살산, 2,4-펜탄디온, 페닐아세트산, 페닐알라닌, 프탈산, 프롤린, 피로멜리트산, 퀸산, 세린, 소르비톨, 숙신산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 1,2,4-트리아졸, 트리메스산, 티로신, 발린, 자이리톨, 및 전술한 아미노산의 유도체로 이루어진 군 중에서 선택된 적어도 하나의 성분을 포함하며, 단 상기 착화제는 시트르산을 포함하지 않아야 한다.

[0017]

다른 형태에서, 본 발명은 모노에탄올아민, 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1,2,4-트리아졸 및 물을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 여기서, 상기 조성물은 표면 상에 잔여물과 오염물을 갖는 마이크로일렉트로닉 디바이스로부터 그 오염물 및 잔여물을 세정하는데 적합하다. 그 잔여물 및 오염물은 화학적-기계적 폴리싱(CMP)후 잔여물 및 오염물을 포함한다.

[0018]

다른 형태에서, 본 발명은 모노에탄올아민, 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2-머캅토벤즈이미디아졸 및 물을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 여기서, 상기 조성물은 표면 상에 잔여물과 오염물을 갖는 마이크로일렉트로닉 디바이스로부터 그 오염물 및 잔여물을 세정하는데 적합하다. 그 잔여물 및 오염물은 기상 플라즈마 에칭후 잔여물 및 오염물을 포함한다.

[0019]

다른 측면에서, 본 발명은 마이크로일렉트로닉 디바이스를 제조하는 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 잔여물과 오염물을 갖는 마이크로일렉트로닉 디바이스로부터의 그 오염물 및 잔여물을 부분적으로 세정하는데 충분한 시간 동안 마이크로일렉트로닉 디바이스와 조성물을 접촉시키는 단계를 포함한다. 여기서, 조성물은 (i) 알칸올아민, (ii) 4차 암모늄 히드록시드 및 (iii) 착화제를 포함하며, 상기 착화제는 아세트산, 아세톤 옥심, 알라닌, 5-아미노테트라졸, 벤조산 암모늄, 아르기닌, 아스파라긴, 아스파르트산, 벤조산, 벤조트리아졸(BTA), 베타인, 디메틸 글리옥심, 푸마르산, 글루탐산, 글루타민, 글루타르산, 글리세롤, 글리신, 글리콜산, 글리옥살산, 히스티딘, 이미다졸, 이미노디아세트산, 이소프탈산, 이타콘산, 젖산, 류신, 리신, 말레산, 말산, 말론산, 2-머캅토벤즈이미디아졸, 옥살산, 2,4-펜탄디온, 페닐아세트산, 페닐알라닌, 프탈산, 프롤린, 피로멜리트산, 퀸산, 세린, 소르비톨, 숙신산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 1,2,4-트리아졸, 트리메스산, 티로신, 발린, 자이리톨, 및 전술한 아미노산의 유도체로 이루어진 군 중에서 선택된 적어도 하나의 성분을 포함하며, 단 상기 착화제는 시

트르산을 포함하지 않아야 한다.

- [0020] 본 발명의 다른 태양에서, 본 발명은 잔여물과 오염물을 갖는 마이크로일렉트로닉 디바이스로부터의 그 오염물 및 잔여물을 세정하는 단계를 포함하는 본 발명의 방법을 사용하고, 여기에 기술한 방법 및/또는 조성물을 이용하고, 선택적으로는 마이크로일렉트로닉 디바이스를 제품에 합체시킴으로써 제조된, 개선된 마이크로일렉트로닉 디바이스 및 그것을 포함하는 제품에 관한 것이다.
- [0021] 본 발명의 다른 특징 및 실시에는 다음의 게시내용 및 첨부된 청구의 범위로부터 완전히 명료해질 것이다.
- [0022] 도면의 간단한 설명
- [0023] 도 1은 착화제 없이 TMAH, MEA 및 TEA를 포함하는 수성 조성물 AV로 표면 조제하고 이어서 도금한 후의 코발트-도금된 마이크로일렉트로닉 디바이스 구조물의 현미경 사진이다.
- [0024] 도 2는 TMAH, MEA, TEA 및 젖산을 포함하는 수성 조성물 AW로 표면 조제하고 이어서 도금한 후의 코발트-도금된 마이크로일렉트로닉 디바이스 구조물의 현미경 사진이다.
- [0025] 도 3은 TMAH, MEA, TEA 및 옥살산을 포함하는 수성 조성물 AX로 표면 조제하고 이어서 도금한 후의 코발트-도금된 마이크로일렉트로닉 디바이스 구조물의 현미경 사진이다.
- [0026] 도 4는 TMAH, MEA, TEA 및 시트르산을 포함하는 수성 조성물 AY로 표면 조제하고 이어서 도금한 후 코발트-도금된 마이크로일렉트로닉 디바이스 구조물의 현미경 사진이다.
- [0027] 도 5는 TMAH, 아미노에톡시에탄올, 디메틸아미노에톡시에탄올 및 젖산을 포함하는 수성 조성물 AZ로 표면 조제하고 도금한 후의 코발트-도금된 마이크로일렉트로닉 디바이스 구조물의 현미경 사진이다.
- [0028] 도 6은 TMAH, 아미노에톡시에탄올, 디메틸아미노에톡시에탄올 및 옥살산을 포함하는 수성 조성물 BA로 표면 조제하고 이어서 도금한 후의 코발트-도금된 마이크로일렉트로닉 디바이스 구조물의 현미경 사진이다.
- [0029] 도 7은 TMAH, 아미노에톡시에탄올, 디메틸아미노에톡시에탄올 및 시트르산을 포함하는 수성 조성물 BB로 표면 조제하고 이어서 도금한 후의 코발트-도금된 마이크로일렉트로닉 디바이스 구조물의 현미경 사진이다.
- [0030] 도 8은 구리 기판 상에서 상이한 착화제(갈산, 젖산, 글리신 및 숙신산 각각)를 함유하는 TMAH/MEA 조성물 P, AA, U, AQ, BT 및 BU에 대한 구리 에칭률(분당 옹스트룀) 그래프이다.
- [0031] 도 9는 1.4nm의 조도를 갖는 미처리 구리 표면에 대하여 다양한 착화제와 관련된 조도의 상대 크기를 도시하는, 각종 TMAH/MEA 조성물에 대한 표면 조도(nm) 그래프이다.
- [0032] 도 10은 1.4nm의 조도를 갖는 미처리 구리 표면에 대하여 다양한 착화제와 관련된 조도의 상대 크기를 도시하는, 각종 TMAH/MEA 조성물에 대한 표면 조도(nm) 그래프이다.
- [0033] 도 11은 비아(via) 내의 잔여물을 도시하는 에칭후 웨이퍼의 40,000X 배율 현미경 사진이다.
- [0034] 도 12는 비아 내의 잔여물을 80,000X 배율로 더욱 상세히 도시하는, 도 11의 에칭후 웨이퍼의 현미경 사진이다.
- [0035] 도 13은 TMAH/MEA/젖산 수성 세정 조성물 AA로 스핀/스프레이 세정하여 잔여물을 제거한, 도 11에 도시한 에칭후 웨이퍼의 40,000X 배율 현미경 사진이다.
- [0036] 도 14는 비아 내의 에칭후 잔여물의 제거를 80,000X 배율로 더욱 상세히 도시하는, 도 13의 에칭후 웨이퍼의 현미경 사진이다.
- [0037] 도 15는 TMAH/MEA/글리신 수성 세정 조성물 U로 스핀/스프레이 세정하여 잔여물을 제거한, 도 11에 도시한 에칭후 웨이퍼의 40,000X 배율 현미경 사진이다.
- [0038] 도 16은 비아 내의 에칭후 잔여물의 제거를 80,000X 배율로 더욱 상세히 도시하는, 도 15의 에칭후 웨이퍼의 현미경 사진이다.
- [0039] 도 17은 TMAH/MEA/숙신산 수성 세정 조성물 AQ로 스핀/스프레이 세정하여 잔여물을 제거한, 도 11에 도시한 에칭후 웨이퍼의 40,000X 배율 현미경 사진이다.
- [0040] 도 18은 비아 내의 에칭후 잔여물의 제거를 80,000X 배율로 더욱 상세히 도시하는, 도 17의 에칭후 웨이퍼의 현미경 사진이다.
- [0041] 도 19는 TMAH/MEA/아스코르브산 수성 세정 조성물 CO로 스핀/스프레이로 세정하여 잔여물을 제거한, 도 11에 도

시한 에칭후 웨이퍼의 40,000X 배율 현미경 사진이다.

- [0042] 도 20은 비아 내에 존재하는 에칭후 잔여물을 80,000X 배율로 더욱 상세히 도시하는, 도 19의 에칭후 웨이퍼의 현미경 사진이다.
- [0043] 도 21은 TMAH/MEA/젖산 수성 세정 조성물 AA로 침지 세정하여 잔여물을 제거한, 도 11에 도시한 에칭후 웨이퍼의 40,000X 배율 현미경 사진이다.
- [0044] 도 22는 비아 내의 에칭후 잔여물의 제거를 80,000X 배율로 더욱 상세히 도시하는, 도 21의 에칭후 웨이퍼의 현미경 사진이다.
- [0045] 도 23은 TMAH/MEA/글리신 수성 세정 조성물 U로 침지 세정하여 잔여물을 제거한, 도 11에 도시한 에칭후 웨이퍼의 40,000X 배율 현미경 사진이다.
- [0046] 도 24는 TMAH/MEA/숙신산 수성 세정 조성물 AQ로 침지 세정하여 잔여물을 제거한, 도 11에 도시한 에칭후 웨이퍼의 40,000X 배율 현미경 사진이다.
- [0047] 도 25는 비아 내의 에칭후 잔여물의 제거를 80,000X 배율로 더욱 상세히 도시하는, 도 24의 에칭후 웨이퍼의 현미경 사진이다.
- [0048] 도 26은 조성물 CT-CY 중의 침지 이후의, 시간의 함수로서의 블랭킷 처리된(blanketed)의 두께를 예시한 것이다.
- [0049] 도 27a는 조성물 CV 중의 침지 이전의, 대조 웨이퍼의 전자 현미경 사진이다.
- [0050] 도 27b는 조성물 CV 중의 침지 이후의, 도 3a의 대조 웨이퍼의 전자 현미경 사진이다.
- [0051] 도 28a는 조성물 CV 중의 침지 이전의, 비아-배리어 돌파후 웨이퍼(post via-barrier breakthrough wafer)의 전자 현미경 사진이다.
- [0052] 도 28b는 조성물 CV 중의 침지 이전의, 벽개된(cleaved) 비아-배리어 돌파후 웨이퍼의 전자 현미경 사진이다.
- [0053] 도 29a는 조성물 CV 중의 침지 이후의, 비아-배리어 돌파후 웨이퍼의 전자 현미경 사진이다.
- [0054] 도 29b는 조성물 AC 중의 침지 이후의, 비아-배리어 돌파후 웨이퍼의 전자 현미경 사진이다.
- [0055] 도 30a는 조성물 CQ 중의 침지 이전의, 패터화된 에칭후, 애싱후 Al 웨이퍼 비아의 전자 현미경 사진이다.
- [0056] 도 30b는 실온에서 조성물 CQ 중의 침지 이후의, 도 30a의 패터화된 에칭후, 애싱후 Al 웨이퍼 비아의 전자 현미경 사진이다.
- [0057] 도 30c는 40℃에서 조성물 CQ 중의 침지 이후의, 도 30a의 패터화된 에칭후, 애싱후 Al 웨이퍼 비아의 전자 현미경 사진이다.
- [0058] 도 31a는 조성물 CQ 중의 침지 이전의, 패터화된 에칭후, 애싱후 Al 웨이퍼 접합 패드 에지(bond pad edge)의 전자 현미경 사진이다.
- [0059] 도 31b는 실온에서 조성물 CQ 중의 침지 이후의, 도 31a의 패터화된 에칭후, 애싱후 Al 웨이퍼 접합 패드 에지의 전자 현미경 사진이다.
- [0060] 도 31c는 42℃에서 조성물 CQ 중의 침지 이후의, 도 31a의 패터화된 에칭후, 애싱후 Al 웨이퍼 접합 패드 에지의 전자 현미경 사진이다.
- [0061] 도 32a는 조성물 CQ 중의 침지 이전의, 구리 기판에 대하여 에칭되어 있는 플라즈마-에칭된 TEOS 웨이퍼의 전자 현미경 사진이다.
- [0062] 도 32b는 40℃에서 조성물 CQ 중의 침지 이후의, 도 32a의 플라즈마-에칭된 TEOS 웨이퍼의 전자 현미경 사진이다.
- [0063] 도 33a는 조성물 CQ 중의 침지 이전의, 구리 기판에 대하여 에칭되어 있는 플라즈마-에칭된 TEOS 웨이퍼의 전자 현미경 사진이다.
- [0064] 도 33b는 40℃에서 조성물 CQ 중의 침지 후의, 도 33a의 플라즈마-에칭된 TEOS 웨이퍼의 전자 현미경 사진이다.
- [0065] 도 34는 40℃에서 조성물 CQ 중의 침지 후의, 도 32a 및 도 33a의 플라즈마-에칭된 TEOS 웨이퍼의 전자 현미경

사진이다.

- [0066] 발명에 관한 상세한 설명
- [0067] 본 발명은 구리 금속화(metallization)를 갖도록 추가로 처리되도록 의도된 웨이퍼 물품을 예컨대, 마이크로일렉트로닉 디바이스 웨이퍼의 표면 조제, 도금전 세정, 에칭후 세정, 애싱후 세정 및 화학적-기계적 폴리싱후 세정의 조작으로 처리하는 등의 마이크로일렉트로닉 디바이스 제조에 다양하게 유용한 조성물에 관한 것이다.
- [0068] 참조의 용이성을 위해, "마이크로일렉트로닉 디바이스"는 마이크로일렉트로닉, 집적 회로 또는 컴퓨터 칩 애플리케이션에 사용하도록 제조되는 반도체 기관, 평탄 패널 디스플레이, 및 마이크로일렉트로메카니컬 시스템(MEMS)에 대응한다. "마이크로일렉트로닉 디바이스"는 어떠한 방식으로든 한정적이 되도록 의도된 것은 아니고 궁극적으로 마이크로일렉트로닉 디바이스 또는 마이크로일렉트로닉 어셈블리가 될 임의의 기관을 포함하는 것임을 이해해야 한다. 바람직하게는, 마이크로일렉트로닉 디바이스는 반도체 기관을 포함한다.
- [0069] 여기에 사용된 바와 같이, "CMP 후 잔여물"은 폴리싱 슬러리로부터의 입자, 탄소-리치(rich) 입자, 연마 패드 입자, 브러쉬 이탈 입자, 구성 입자로 된 장비 물질, 구리, 산화구리, 및 CMP 공정의 부산물인 임의의 다른 물질에 대응한다.
- [0070] 여기에 사용된 바와 같이, "오염물"은 CMP 슬러리 내의 화학물, 폴리싱 슬러리의 부산물, 및 CMP 공정의 부산물인 임의의 다른 물질에 대응한다.
- [0071] 여기에 정의된 바와 같이, "에칭후 잔여물"은 기상 플라스마 에칭 공정, 예컨대, BEOL 듀얼 다마신 처리 후에 존재하는 물질에 대응한다. 에칭후 잔여물은 유기물, 유기금속, 유기 규소, 또는 천연 무기물, 예컨대, 규소 함유 물질, 탄소계 유기 물질, 및 산소와 불소 등의 에칭 가스 잔여물에 대응한다.
- [0072] 여기에 규정된 바와 같이, "착화제"는 당업자에 의해 착화제로 이해되는 화합물, 킬레이트제(chelating agent), 부동화제(passivating agent), 및/또는 금속이온봉쇄제(sequestering agent)를 포함한다. 착화제는 본 발명의 조성물을 사용하여 제거될 금속 원자 및/또는 금속 이온과 화학적으로 결합하거나 물리적으로 유지된다.
- [0073] 여기에 사용된 바와 같이, "약"은 지칭한 값의  $\pm 5\%$ 에 대응한다.
- [0074] 여기에 사용된 바와 같이, 상기 잔여물 및 오염물을 그 위에 갖고 있는 마이크로일렉트로닉 디바이스로부터 잔여물 및 오염물을 세정하기 위한 "적합성"은 마이크로일렉트로닉 디바이스로부터의 상기 잔여물/오염물의 적어도 부분적 제거에 대응한다. 바람직하게는, 본 발명의 조성물을 사용하여 마이크로일렉트로닉 디바이스로부터의 잔여물/오염물의 적어도 90%가 제거되며, 더욱 바람직하게는 잔여물/오염물의 적어도 99%가 제거된다.
- [0075] 중요하게는, 본 발명의 수성 조성물은 양호한 금속 혼화성, 예컨대, 인터커넥트 금속 및/또는 인터커넥터 금속 실리사이드에 대한 낮은 에칭률을 가져야 한다. 관심 있는 금속은 구리, 텅스텐, 코발트, 알루미늄, 탄탈, 티탄 및 루테튬을 포함하지만, 그것에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 본 발명의 조성물은 이하에 더욱 상세하게 기재한 바와 같이, 광범위한 특정 조성물로 실시될 수 있다.
- [0077] 그러한 모든 조성물에서, 조성물의 특정 성분은 제로 하한을 포함하는 중량 퍼센트 범위를 참조하여 기술하며, 그러한 성분은 조성물의 각종 특정 실시예에 존재하거나 존재하지 않을 수 있고, 그러한 조성물이 존재하는 예에서, 그러한 성분이 채용되는 조성물의 총 중량에 기초하여 0.001 중량%만큼 낮은 농도로 존재할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 조성물은 (i) 알칸올아민, (ii) 4차 암모늄 히드록시드 및 (iii) 착화제를 포함하는 조성물이며, 상기 착화제는 그 조성물이 사용되는 의도된 표면 조제 및/또는 세정을 위해 그 조성물이 유효성을 부여하는 상대량으로 그 조성물 내에 존재한다. 예컨대, 조성물은 0.001-90 중량%의 알칸올아민, 0.005-40 중량%의 4차 암모늄 히드록시드, 0.001-20 중량%의 착화제 및 잔부인 물을 포함할 수 있다. 바람직한 실시예에서의 조성물은 용액의 알칼리도(alkalinity)가 용액 1 그램 당 염기 0.04 밀리당량 이상이 되도록 제체화된다.
- [0079] 본 발명에 따르면, 그러한 조성물 내의 착화제는 아세트산, 아세톤 옥심, 알라닌, 5-아미노테트라졸, 벤조산 암모늄, 아르기닌, 아스파라긴, 아스파르트산, 벤조산, 벤조트리아졸(BTA), 베타인, 디메틸 글리옥심, 푸마르산, 글루탐산, 글루타민, 글루타르산, 글리세롤, 글리신, 글리콜산, 글리옥실산, 히스티딘, 이미다졸, 이미노디아세트산, 이소프탈산, 이타콘산, 젖산, 류신, 리신, 말레산, 말산, 말론산, 2-머캅토벤조이미디아졸, 옥살산, 2,4-펜탄디온, 페닐아세트산, 페닐알라닌, 프탈산, 프롤린, 피로멜리트산, 퀴산, 세린, 소르비톨, 숙신산, 테레프탈산, 1,2,4-트리아졸, 트리멜리트산, 트리메산, 티로신, 발린, 자이리톨, 및 전술한 아미노산의 유도체로 이루어진 군 중에서 선택된 적어도 하나의 성분을 포함하며, 단 상기 착화제는 시트르산을 포함하지 않아야 한다.

여기에서 시도된 다른 착화제는, 폴리에틸렌에테르(PEG), 글리콜 에테르, 예컨대, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르(메틸 카르비톨), 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르(부틸 카르비톨), 트리에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노헥실 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노헥실 에테르, 에틸렌 글리콜 페닐 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 메틸 에테르(TPGME), 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 디프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르(DPGPE), 트리프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르(GPGBE), 트리프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 페닐 에테르(페녹시-2-프로판올) 및 이들의 조합을 포함한다.

- [0080] 특정 형태에서, 착화제는 추가적으로 갈산 또는 아스코르브산을 포함하지 않도록 제제화될 수 있다.
- [0081] 각종 실시예에서, 본 발명의 조성물은 그러한 조성물의 성분으로서 여기에서 식별된 특정 성분을 대안적으로 포함하거나, 포함하거나, 필수적으로 포함하도록 제제화될 수 있다.
- [0082] 중요하게는, 마이크로일렉트로닉 디바이스에서의 오르쏘실리케이트 글라스(OSG)와 같은 저(低)-k 물질을 포함하는 유전 물질과, 노출된 금속 및 금속 합금 물질, 예컨대, 구리, 텅스텐, 알루미늄 등은 그러한 조성물에 의해 손상되지 않는다. 바람직하게는, 구리 물질의 에칭률은 약 0.5Å/분 내지 약 10Å/분이고, 더욱 바람직하게는 약 0.5Å 내지 약 5Å/분이다.
- [0083] 착화제는 세정 및/또는 표면 조제를 필요로 하는 마이크로일렉트로닉 디바이스와 같은 기판의 세정 및 표면 조제를 촉진하는 작용을 한다.
- [0084] 본 발명의 조성물은 특성이 공기-안정적(즉, 산화-저항적)이다. 그 결과, 본 발명의 조성물은 질소 블랭킹팅(blanketing), 또는 안정도 및 컬러를 유지하기 위한 진공이나 다른 비활성 환경의 필요성 없이 마이크로일렉트로닉 디바이스 패브(fab)에서 사용될 수 있다.
- [0085] 본 발명의 넓은 범주 내의 특정 조성물은 마이크로일렉트로닉 디바이스의 화학적-기계적 폴리싱 후(PCMP; post-chemical mechanical polarization) 세정에 유용한 조성물, 금속 도금을 위해 마이크로일렉트로닉 디바이스의 표면 조제에 유용한 조성물, 및 에칭 및/또는 애싱 처리후 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판의 세정에 유용한 조성물을 다양하게 포함한다.
- [0086] 각종 적용에서, 본 발명의 조성물은 조성물의 총 중량에 대하여 물을 20 중량% 이하, 바람직하게는 2 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 3 내지 8 중량% 함유하는 조성물을 칭하는 고 농축된 형태로 사용될 수 있다. 그러한 농축 조성물은 광 에칭 및 포토레지스트 잔여물을 제거하기가 매우 어려운 마이크로일렉트로닉 디바이스 웨이퍼의 표면 조제를 위해 특히 유용하다. 일반적인 세정 적용에서, 고 농축된 형태를 극도로 희석으로 사용하는 것은 통상적이다. 실시예에서의 조성물은 사용 시점에서의 높은 희석을 위해 더욱 농축되게 제조될 수 있다.
- [0087] 다른 적용에서, 본 발명의 조성물은 물을 적어도 95 중량%, 바람직하게는 95 내지 99.999 중량%, 더욱 바람직하게는 97 내지 99.99 중량%, 가장 바람직하게는 98 내지 99.9 중량% 함유하는 조성물을 칭하는 매우 희석된 형태로 사용될 수 있다. 그러한 희석된 조성물은 마이크로일렉트로닉 디바이스 구조의 PCMP 처리, 구조 표면으로부터의 CMP 잔여물 제거, 또는 후속 도금 조작을 위한 표면 조제 뿐만 아니라, 에칭 처리후 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판의 표면으로부터 에칭 잔여물을 세정하는데 특히 유용하다.
- [0088] 본 발명의 조성물은, 임의의 적합한 유형일 수 있으며 조성물의 중량에 기초하여 약 0.001 중량% 내지 약 90 중량%의 양으로 존재하는 알칸올아민을 포함한다. 특정 조성물에서 사용할 수 있는 예시적인 알칸올아민은 아미노에틸에탄올아민, N-메틸아미노에탄올, 아미노에톡시에탄올, 디메틸아미노에톡시에탄올, 디에탄올아민, N-메틸 디에탄올아민, 모노에탄올아민, 트리에탄올아민, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알칸올아민, 1-아미노-2-프로판올, 이소부탄올아민, 트리에틸렌디아민 및 이들의 조합을 비제한적으로 포함한다.
- [0089] 본 발명의 고 농축 조성물 내의 알칸올아민의 농도는 조성물의 총 중량에 기초하여 약 2 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 약 4 내지 약 45 중량%, 더욱 바람직하게는 약 6 내지 약 35 중량%이다.
- [0090] 본 발명의 고 희석 조성물 내의 알칸올아민의 농도는 조성물의 총 중량에 기초하여 약 0.001 내지 약 6 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.01 내지 약 2.5 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.06 내지 약 2 중량%이다.

- [0091] 본 발명에 따른 조성물은 통상적으로 조성물의 중량에 기초하여 약 0.005 내지 약 40 중량%의 양으로 존재하는 4차 암모늄 히드록시드를 또한 포함한다. 4차 암모늄 히드록시드는 임의의 적합한 유형일 수 있다. 특정 조성물에 유용할 수 있는 예시적인 4차 암모늄 히드록시드는 콜린, 테트라부틸 암모늄 히드록시드, 테트라에틸 암모늄 히드록시드, 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 테트라프로필 암모늄 히드록시드 및 이들의 조합을 비제한적으로 포함한다.
- [0092] 본 발명의 고 농축 조성물에서의 4차 암모늄 히드록시드의 농도는 조성물의 총 중량에 기초하여 약 0.01 내지 약 40 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1 내지 약 20 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.5 내지 약 5 중량%이다.
- [0093] 본 발명의 고 희석 조성물에서의 4차 암모늄 히드록시드의 농도는 조성물의 총 중량에 기초하여 약 0.00001 내지 약 2.5 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.0005 내지 약 1.5 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.005 내지 약 0.5 중량%이다.
- [0094] 착화제의 농도는 그것을 포함하는 조성물이 사용하도록 의도된 표면 조제 및/또는 세정의 강화를 제공하는데 착화제가 효과적인 임의의 적합한 농도일 수 있다. 통상적으로, 착화제의 농도는 조성물(착화제, 알칸올아민, 4차 암모늄 히드록시드 및 물)의 총 중량에 기초하여 약 0.001 내지 약 20 중량%이다.
- [0095] 본 발명의 고 농축 조성물 내의 착화제의 농도는 조성물의 총 중량에 기초하여 약 0.01 내지 약 20 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1 내지 약 12 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.5 내지 약 5 중량%이다.
- [0096] 본 발명의 고 희석 조성물에서의 착화제의 농도는 조성물의 총 중량에 기초하여 약 0.00001 내지 약 2.5 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.0005 내지 약 1.5 중량%, 가장 바람직하게는 약 0.005 내지 약 0.5 중량%이다. 본 발명의 조성물은 조성물의 의도된 최종 용도에 적합한 양으로 물을 포함하고, 표면 조제 조성물은 잔여물, 미립자 및 세정되는 기관으로부터의 다른 파편의 제거를 위해 의도된 조성물에서 사용하고 있는 양보다 많은 양의 물을 일반적으로 포함한다. 물은 바람직하게는 탈이온수이며, 적절한 특성을 갖는 조성물용 수성 매체를 제공하기 위해 증류, 필터링 및/또는 다른 정화 조작에 의해 제조될 수 있다.
- [0097] 조성물의 pH는 의도된 최종 용도에 최적화된 조성물을 제조하기 위해 변경될 수 있다. 일반적으로, pH는 예컨대 9 이상의 염기이며, 바람직하게는 9.5 이상, 더욱 바람직하게는 10 이상, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 14의 pH를 갖는 조성물이 본 발명의 특정 실시예에서의 표면 조제 및/또는 세정을 위해 유용하게 사용된다.
- [0098] 본 발명의 조성물은 특정 알칼리도를 갖도록 제제화될 수 있으며, 예컨대, 농축 화학물은 용액 1 그램 당 염기 약 0.9 내지 약 3.5 밀리당량 범위의 알칼리도를 가질 수 있다.
- [0099] 본 발명의 조성물은 특성이 안정적이며, 종래 기술의 인히비터/TMAH/MEA-기반 조성물에서와 같이 열화하지 않는다. 그리하여, 조성물은 효능 손실 없이 저장이 안정적이고, 산소-개재 열화에 저항적이어서, 주위의 대기 환경에서 유효성의 손실없이 사용될 수 있다. 이러한 이유로, 본 발명의 조성물은 종래 기술의 인히비터/TMAH/MEA-기반 조성물에 비하여 두드러진 개선을 나타내며, 산소 또는 예컨대 공기와 같은 산소-함유 가스에서의 장기간 노출 후에도 분명하고 투명한 특성을 유지한다. 또한, 산화 가능한 성분이 없기 때문에, 본 발명의 조성물은 배치 또는 단일 웨이퍼 처리 공구 내에서 재순환될 수 있다.
- [0100] 시간에 걸쳐 또는 산소에 대한 노출시 컬러를 변경하지 않는 것에 부가하여, 본 발명의 조성물은 낮은 구리 조건, 양호한 PCMP 세정, 양호한 BTA 제거 및 양호한 에칭후 및 애싱후 잔여물 특성을 보인다.
- [0101] 본 발명의 세정 용액은 조성물에 계면 활성제를 필요로 하지 않지만, 이는 그러한 작용제가 유익한 특정 적용에서 본 발명의 세정 용액에 계면 활성제의 사용을 배제하지는 않는다. 예컨대, 트리데실벤젠술포산(TSA-99)은 본 발명의 수성 에칭후 제거 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0102] 특정 일 실시예에서, 본 발명은 마이크로일렉트로닉 디바이스 기관으로부터의 잔여물의 에칭후 제거에 유용성을 갖는 조성물을 개시하며; 이러한 조성물은 알칸올아민, 4차 암모늄 히드록시드, 착화제 및 잔부인 물을 이하의 조성으로 포함한다:
- [0103] 알칸올아민, 예컨대, 모노에탄올아민 9 중량%;
- [0104] 4차 암모늄 히드록시드, 예컨대, 테트라메틸 암모늄 히드록시드 5 중량%;
- [0105] 착화제, 예컨대, 젯산 1.9 중량%; 및
- [0106] 잔부인 물

- [0107] 여기서, 상기 조성의 모든 성분의 중량%의 총합은 100 중량%이다.
- [0108] 다른 특정 실시예에서, 본 발명은 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판의 표면 조제로부터 잔여물의 CMP 후 제거에 유용성을 갖는 조성물에 관한 것이며; 이러한 조성물은 알칸올아민, 4차 암모늄 히드록시드, 착화제 및 잔부인 물을 이하의 조성으로 포함한다:
- [0109] 알칸올아민, 예컨대, 모노에탄올아민 0.3 중량%;
- [0110] 4차 암모늄 히드록시드, 예컨대, 테트라메틸 암모늄 히드록시드 0.166 중량%;
- [0111] 착화제, 예컨대, 테레프탈산 0.004 중량%; 및
- [0112] 잔부인 물
- [0113] 여기서, 상기 조성물의 모든 성분의 중량%의 총합은 100 중량%이다.
- [0114] 다른 특정 실시예에서, 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판을 세정하여 그것으로부터 잔여물을 제거하는데 유용한 조성물은 9 중량%의 알칸올아민, 예컨대, 모노에탄올아민, 5 중량%의 4차 암모늄 히드록시드, 예컨대, 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 및 착화제, 예컨대, 1.85 중량% 함량의 젖산, 2.4 중량% 함량의 글리신 또는 2.4 중량% 함량의 숙신산을 포함하고, 상기 조성물의 잔부는 물이다.
- [0115] 다른 특정 실시예에서, 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판을 세정하여 그것으로부터 잔여물을 제거하는데 유용한 조성물은 14 중량%의 알칸올아민, 예컨대, 3 중량%의 모노에탄올아민과 11 중량%의 트리에탄올아민, 5 중량%의 4차 암모늄 히드록시드, 예컨대, 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 및 착화제, 예컨대, 1.85 중량% 함량의 젖산, 2.4 중량% 함량의 글리신 또는 2.4 중량% 함량의 숙신산을 포함하고, 상기 조성물의 잔부는 물이다.
- [0116] 다른 특정 실시예에서, 후속하는 코발트 도금을 위해 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판의 표면 처리에 유용한 조성물은 5 중량%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 18.5 중량%의 디메틸아미노에톡시에탄올, 1.9 중량%의 옥살산 2수화물, 및 잔부인 물을 포함한다.
- [0117] 다른 특정 실시예에서, 후속하는 코발트 도금을 위해 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판의 표면 처리에 유용한 조성물은 22 중량%의 알칸올아민, 예컨대, 1 중량%의 모노에탄올아민과 21 중량%의 트리에탄올아민, 5 중량%의 4차 암모늄 히드록시드, 예컨대, 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 및 착화제, 예컨대, 1.85 중량% 함량의 젖산, 2.4 중량% 함량의 글리신 또는 2.4 중량% 함량의 숙신산을 포함하고, 상기 조성물의 잔부는 물이다.
- [0118] 다른 특정 실시예에서, 여기에 개시된 본 발명은 잔여물이 그 위에 있는 마이크로일렉트로닉 디바이스로부터 에칭후 및/또는 애싱후 잔여물의 제거에 유용성을 갖는 조성물에 관한 것이며, 상기 조성물은 약 60 중량% 내지 약 90 중량%의 알칸올아민, 예컨대, 모노에탄올아민, 약 0.1 내지 약 5 중량%의 4차 암모늄 히드록시드, 예컨대, 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 및 약 0.1 내지 약 5 중량% 함량의 벤조산과 같은 착화제를 포함하고, 상기 조성물의 잔부는 물이다. 성분의 첨가 순서는, 바람직하게는, 물, 알칸올아민, 4차 암모늄 히드록시드 및 착화제 순이다. 유리하게는, 마이크로일렉트로닉 디바이스 기판으로부터의 에칭후 및/또는 애싱후 잔여물의 제거에 유용성을 갖는 조성물은 실질적으로 히드록실아민 및 카테콜이 결여되어 있다. 또한, 상기 조성물은 오르쏘실리케이트 글라스(OSG)를 포함하여 저-k 유전 물질을 갖는 마이크로일렉트로닉 디바이스에 사용될 수 있고, 상기 장치에 존재하는 알루미늄 배선 및/또는 구리 패턴을 쉽게 부식하지 않는다. 예컨대, 상기 조성물은 약 20 °C 내지 약 40 °C 범위 내의 온도에서 바람직하게는 5 Å/분 이하의 구리 에칭률을 갖는다.
- [0119] 본 발명의 다른 실시예에서, 조성물은 적어도 하나의 아민, 적어도 하나의 착화제, 적어도 하나의 4차 염기, 물 및 CMP 후 잔여물, 에칭후 잔여물, 애싱후 잔여물 및 벤조트리아졸로 이루어진 군 중에서 선택된 잔여 물질을 포함한다.
- [0120] 본 발명의 조성물은 알칸올아민, 4차 암모늄 히드록시드, 및 착화제 성분의 농축액으로서 제조되며, 사용 시점에서 물의 후속 첨가를 위해 그러한 형태로 저장 및 이동가능하다. 일반적인 세정 적용에서, 고 농축 형태가 극도의 희석액으로 사용되게 하는 것이 통상적이다. 본 예의 조성물은 사용 시점에서의 더 높은 희석을 위해 더욱 고농축이 되도록 제조될 수 있다. 그러한 목적을 위해, 농축액은 물에 500:1의 희석까지, 예컨대, 희석수 대 농축액(부피 희석 기초)의 20:1, 40:1, 또는 100:1 희석으로 용해된다.
- [0121] 일부 예에서, 강화된 세정 또는 표면 조제 작용을 제공하기 위해 순수한 농축액, 즉, 비-희석 형태로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 희석의 성질이나 정도는 본 발명의 넓은 범주 내에서의 양호한 효과에 따라 넓게 변할

수 있다.

- [0122] 본 발명의 조성물은 각 성분의 간단한 첨가 및 균일한 상태로의 혼합에 의해서 용이하게 제제화될 수 있다. 또한, 조성물은 단일 패키지 조성물 또는 사용 시점에서 또는 그 이전에 혼합되는 여러 부분의 조성물로 용이하게 제제화될 수 있고, 예컨대, 여러 부분의 조성물의 개별 부분은 공구에서 혼합되거나 공구의 저장 탱크 업스트림 내에서 혼합될 수 있다.
- [0123] 따라서, 본 발명의 다른 측면은 본 발명의 조성물을 형성하도록 구성된 2 이상의 성분과, 1 이상의 컨테이너를 포함하는 키트(kit)에 관한 것이다. 바람직하게는, 키트는 1 이상의 컨테이너, 적어도 하나의 아민, 적어도 하나의 착화제, 및 적어도 하나의 4차 염기를 포함하고, 페브 또는 사용 시점에서 물과 혼합한다.
- [0124] 잔여물 제거 적용에서, 조성물은 세정될 장치에 임의의 적합한 방식, 예컨대, 세정될 장치의 표면에 조성물을 스프레이 하거나, 세정될 장치를 침지(조성물의 부피 내에)하거나, 다른 물질, 예컨대, 조성물로 적신 패드나 섬유 흡착 애플리케이션어(applicator) 소자에 세정될 장치를 접촉시키거나, 세정될 장치에 조성물이 제거 접촉되게 하는 임의의 다른 적합한 방식 또는 기술에 의해 인가될 수 있다. CMP 후 잔여물 및 오염물 세정 적용에서, 조성물은 베르텍 싱글 웨이퍼 메가소닉 골드핑거(Verteq single wafer megasonic Goldfinger), 온트랙(OnTrak) 시스템 DDS(양면 스크러버), 로렐 스핀-스프레이 공구, SEZ 싱글 웨이퍼 스프레이 린스, 어플라이드 머테리얼즈 미라-메사(Mira Mesa; 등록 상표)/리플렉션(Reflexion; 등록상표)/리플렉션 LK(등록상표), 및 메가소닉 배치 웨트 벤치(Megasonic batch wet bench) 시스템을 포함하여 각종의 종래 세정 공구에 사용될 수 있다.
- [0125] 잔여물 및 오염물이 그 위에 있는 마이크로일렉트로닉 디바이스로부터 에칭후 잔여물 및 오염물을 세정하기 위한 본 발명의 조성물의 이용시, 조성물은 통상적으로 약 30초 내지 약 20분, 바람직하게는 약 2분의 시간 동안, 약 20℃ 내지 약 50℃의 온도에서 장치와 접촉된다. 그러한 접촉 시간 및 온도는 예시적이며, 본 발명의 폭넓은 실시 내에서, 장치로부터 에칭후 잔여물/오염물을 적어도 부분적으로 세정하는데 효과적인 임의의 다른 적합한 시간 및 온도 조건이 채용될 수 있다. "적어도 부분적으로 세정한다"는 여기에 기술한 바와 같이 잔여물 제거 이전에 존재하는 잔여물의 적어도 90% 제거에 대응한다.
- [0126] 잔여물 및 오염물이 그 위에 있는 마이크로일렉트로닉 디바이스로부터 CMP 후 잔여물 및 오염물을 세정하기 위한 본 발명의 조성물의 이용시, 조성물은 통상적으로 약 5초 내지 약 10분, 바람직하게는 약 15초 내지 5분의 시간 동안, 약 20℃ 내지 약 50℃의 온도에서 장치와 접촉된다. 그러한 접촉 시간 및 온도는 예시적이며, 본 발명의 폭넓은 실시 내에서, 장치로부터 CMP 후 잔여물/오염물을 적어도 부분적으로 세정하는데 효과적인 임의의 다른 적합한 시간 및 온도 조건이 채용될 수 있다.
- [0127] 소망하는 세정 작용의 달성 후, 본 발명의 조성물의 주어진 최종 용도 적용에서 소망되고 유효한 바와 같이, 조성물은 그것이 인가된 장치로부터 용이하게 제거될 수 있다. 바람직하게는, 린스 용액은 탈이온수를 포함한다.
- [0128] 본 발명의 다른 측면은 본 발명의 방법에 따라 제조된 개선된 마이크로일렉트로닉 디바이스 및 그러한 마이크로일렉트로닉 디바이스를 포함하는 제품에 관한 것이다.
- [0129] 본 발명의 다른 측면은 마이크로일렉트로닉 디바이스를 포함하는 물품을 제조하는 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 그 위에 잔여물 및 오염물을 갖는 마이크로일렉트로닉 디바이스로부터의 에칭후 잔여물 및 오염물을 세정하는데 충분한 시간 동안 그 마이크로일렉트로닉 디바이스를 조성물에 접촉시키는 단계와, 상기 마이크로일렉트로닉 디바이스를 상기 물품에 합체시키는 단계를 포함하며, 조성물은 적어도 하나의 아민, 적어도 하나의 착화제, 적어도 하나의 4차 염기 및 물을 포함한다.
- [0130] 이하의 예는 본 발명을 단순히 예시하는 것이며 그것에 한정되도록 의도된 것이 아니다.
- [0131] **조성물 예**
- [0132] 이하의 예에서 사용되는 조성물을 아래에 나타낸다(모든 중량%는 물을 포함하는 조성물의 총 중량에 기초한다).
- [0133] 조성물 A: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.2%의 아세트산, 잔부인 물
- [0134] 조성물 B: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.5%의 아세트 옥심, 잔부인 물
- [0135] 조성물 C: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.8%의 알라닌, 잔부인 물
- [0136] 조성물 D: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.8%의 5-아미노테트라졸, 잔부인 물
- [0137] 조성물 E: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.7%의 아스파라긴, 잔부인 물

|        |                                                                   |
|--------|-------------------------------------------------------------------|
| [0138] | 조성물 F: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.6%의 아르기닌, 잔부인 물        |
| [0139] | 조성물 G: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.7%의 아스파르트산, 잔부인 물      |
| [0140] | 조성물 H: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.4%의 베타인, 잔부인 물         |
| [0141] | 조성물 I: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 4.0%의 시트르산, 잔부인 물        |
| [0142] | 조성물 J: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.7%의 시아누르산, 잔부인 물       |
| [0143] | 조성물 K: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.5%의 시스테인, 잔부인 물        |
| [0144] | 조성물 L: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.4%의 글리옥심, 잔부인 물        |
| [0145] | 조성물 M: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.2%의 에틸렌디아민, 잔부인 물      |
| [0146] | 조성물 N: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.4%의 푸마르산, 잔부인 물        |
| [0147] | 조성물 O: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 4.3%의 글루카레이트, 잔부인 물      |
| [0148] | 조성물 P: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.5%의 갈산, 잔부인 물          |
| [0149] | 조성물 Q: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.0%의 글루탐산, 잔부인 물        |
| [0150] | 조성물 R: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.0%의 글루타민, 잔부인 물        |
| [0151] | 조성물 S: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.7%의 글루타르산, 잔부인 물       |
| [0152] | 조성물 T: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 글리세롤, 잔부인 물        |
| [0153] | 조성물 U: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.6%의 글리신, 잔부인 물         |
| [0154] | 조성물 V: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.6%의 글리콜산, 잔부인 물        |
| [0155] | 조성물 W: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.2%의 히스티딘, 잔부인 물        |
| [0156] | 조성물 X: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.4%의 이미다졸, 잔부인 물        |
| [0157] | 조성물 Y: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.7%의 이미노디아세트산, 잔부인 물    |
| [0158] | 조성물 Z: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.7%의 이타콘산, 잔부인 물        |
| [0159] | 조성물 AA: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 젖산, 잔부인 물         |
| [0160] | 조성물 AB: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.7%의 류신, 잔부인 물         |
| [0161] | 조성물 AC: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.0%의 리신, 잔부인 물         |
| [0162] | 조성물 AD: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.4%의 말레산, 잔부인 물        |
| [0163] | 조성물 AE: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.8%의 말산, 잔부인 물         |
| [0164] | 조성물 AF: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.2%의 말론산, 잔부인 물        |
| [0165] | 조성물 AG: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.1%의 2-머캅토벤지미다졸, 잔부인 물 |
| [0166] | 조성물 AH: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 4.2%의 점액산, 잔부인 물        |
| [0167] | 조성물 AI: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 옥살산, 잔부인 물        |
| [0168] | 조성물 AJ: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.1%의 2,4-펜탄디온, 잔부인 물   |
| [0169] | 조성물 AK: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.4%의 페닐알라닌, 잔부인 물      |
| [0170] | 조성물 AM: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.7%의 프롤린, 잔부인 물        |
| [0171] | 조성물 AN: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 4.0%의 퀴산, 잔부인 물         |
| [0172] | 조성물 AO: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.2%의 세린, 잔부인 물         |
| [0173] | 조성물 AP: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.8%의 소르비톨, 잔부인 물       |

- [0174] 조성물 AQ: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.4%의 숙신산, 잔부인 물
- [0175] 조성물 AR: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.1%의 타르타르산, 잔부인 물
- [0176] 조성물 AS: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.7%의 티로신, 잔부인 물
- [0177] 조성물 AT: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.4%의 발린, 잔부인 물
- [0178] 조성물 AU: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.1%의 자일리톨, 잔부인 물
- [0179] 조성물 AV: 21%의 트리에탄올아민, 1%의 모노에탄올아민, 0.5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 잔부인 물
- [0180] 조성물 AW: 21%의 트리에탄올아민, 1%의 모노에탄올아민, 0.5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 젖산, 잔부인 물
- [0181] 조성물 AX: 21%의 트리에탄올아민, 1%의 모노에탄올아민, 0.5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 옥살산, 잔부인 물
- [0182] 조성물 AY: 21%의 트리에탄올아민, 1%의 모노에탄올아민, 0.5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.0%의 시트르산, 잔부인 물
- [0183] 조성물 AZ: 18.7%의 디메틸아미노에톡시에탄올, 0.9%의 아미노에톡시에탄올, 0.5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 젖산, 잔부인 물
- [0184] 조성물 BA: 18.7%의 디메틸아미노에톡시에탄올, 0.9%의 아미노에톡시에탄올, 0.5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 옥살산, 잔부인 물
- [0185] 조성물 BB: 18.7%의 디메틸아미노에톡시에탄올, 0.9%의 아미노에톡시에탄올, 0.5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.0%의 시트르산, 잔부인 물
- [0186] 조성물 BC: 21%의 트리에탄올아민, 1%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 젖산, 잔부인 물
- [0187] 조성물 BD: 21%의 트리에탄올아민, 1%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.9%의 젖산, 잔부인 물
- [0188] 조성물 BE: 10%의 트리에탄올아민, 1%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 젖산, 잔부인 물
- [0189] 조성물 BF: 1%의 트리에탄올아민, 1%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 젖산, 잔부인 물
- [0190] 조성물 BG: 21%의 트리에탄올아민, 1%의 모노에탄올아민, 2.5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 젖산, 잔부인 물
- [0191] 조성물 BH: 21%의 트리에탄올아민, 1%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.4%의 숙신산, 잔부인 물
- [0192] 조성물 BI: 21%의 트리에탄올아민, 1%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2.2%의 말론산, 잔부인 물
- [0193] 조성물 BJ: 21%의 트리에탄올아민, 0.9%의 1-아미노-2-프로판올, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 젖산, 잔부인 물
- [0194] 조성물 BK: 21%의 트리에탄올아민, 0.9%의 2-아미노-1-부탄올, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 젖산, 잔부인 물
- [0195] 조성물 BL: 21%의 트리에탄올아민, 0.9%의 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 젖산, 잔부인 물
- [0196] 조성물 BM: 21%의 트리에탄올아민, 1%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.4%의 프탈산, 잔부인 물
- [0197] 조성물 BN: 21%의 트리에탄올아민, 1%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.4%의 테레프탈

산, 잔부인 물

- [0198] 조성물 B0: 18.7%의 디메틸아미노에톡시에탄올, 1%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 젖산, 잔부인 물
- [0199] 조성물 BP: 10.6%의 2-메틸아미노에탄올, 1%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 젖산, 잔부인 물
- [0200] 조성물 BQ: 18.7%의 디메틸아미노에톡시에탄올, 0.9%의 아미노에톡시에탄올, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 젖산, 잔부인 물
- [0201] 조성물 BR: 18.7%의 디메틸아미노에톡시에탄올, 0.9%의 아미노에톡시에탄올, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.4%의 테레프탈산, 잔부인 물
- [0202] 조성물 BS: 18.7%의 디메틸아미노에톡시에탄올, 0.9%의 아미노에톡시에탄올, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.4%의 테레프탈산, 잔부인 물
- [0203] 조성물 BT: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.9%의 젖산, 0.5%의 2-머캅토벤지미다졸, 잔부인 물
- [0204] 조성물 BU: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2%의 2-머캅토벤지미다졸, 잔부인 물
- [0205] 조성물 CB: 0.3 중량%의 모노에탄올아민, 0.166 중량%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.003 중량%의 페닐아세트산, 잔부인 물
- [0206] 조성물 CC: 0.3 중량%의 모노에탄올아민, 0.166 중량%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.003 중량%의 아세트산, 잔부인 물
- [0207] 조성물 CD: 0.3 중량%의 모노에탄올아민, 0.166 중량%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.003 중량%의 벤조산, 잔부인 물
- [0208] 조성물 CE: 0.3 중량%의 모노에탄올아민, 0.166 중량%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.005 중량%의 1,3,5-벤젠트리카르복실산(트리메스산), 잔부인 물
- [0209] 조성물 CF: 0.3 중량%의 모노에탄올아민, 0.166 중량%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.006 중량%의 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실산(피로멜리트산), 잔부인 물
- [0210] 조성물 CG: 0.3 중량%의 모노에탄올아민, 0.166 중량%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.005 중량%의 1,2,4-벤젠트리카르복실산(트리멜리트산), 잔부인 물
- [0211] 조성물 CH: 0.3 중량%의 모노에탄올아민, 0.166 중량%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.004 중량%의 1,2-벤젠디카르복실산(프탈산), 잔부인 물
- [0212] 조성물 CI: 0.3 중량%의 모노에탄올아민, 0.166 중량%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.004 중량%의 1,3-벤젠디카르복실산(이소프탈산), 잔부인 물
- [0213] 조성물 CJ: 0.3 중량%의 모노에탄올아민, 0.166 중량%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.004 중량%의 1,4-벤젠디카르복실산(테레프탈산), 잔부인 물
- [0214] 조성물 CK: 0.003%의 벤조산 암모늄, 0.166%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 잔부인 물
- [0215] 조성물 CL: 0.003%의 벤조산 암모늄, 0.3%의 모노에탄올아민, 잔부인 물
- [0216] 조성물 CM: 0.004%의 프탈산, 0.166%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 잔부인 물
- [0217] 조성물 CN: 0.004%의 프탈산, 0.3%의 모노에탄올아민, 잔부인 물
- [0218] 조성물 CO: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 3.5%의 아스코르브산, 잔부인 물
- [0219] 조성물 CP: 11%의 트리에탄올아민, 3%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1.85%의 젖산, 잔부인 물
- [0220] 조성물 CQ: 76%의 모노에탄올아민, 2%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2%의 벤조산, 잔부인 물

- [0221] 조성물 CR: 77%의 모노에탄올아민, 1%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2%의 벤조산, 잔부인 물
- [0222] 조성물 CS: 77.5%의 모노에탄올아민, 2%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 2%의 벤조산, 잔부인 물
- [0223] 조성물 CT: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.10%의 벤조산 암모늄, 1.85%의 젖산, 83.90%의 물
- [0224] 조성물 CU: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.10%의 벤조트리아졸, 1.85%의 젖산, 83.90%의 물
- [0225] 조성물 CV: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.10%의 2-머캅토벤즈이미디아졸, 1.85%의 젖산, 83.90%의 물
- [0226] 조성물 CW: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.10%의 1,2,4-트리아졸, 1.85%의 젖산, 83.90%의 물
- [0227] 조성물 CX: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.10%의 1,2,4-트리아졸, 0.10%의 벤조산 암모늄, 1.85%의 젖산, 83.80%의 물
- [0228] 조성물 CY: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.10%의 2-머캅토벤즈이미디아졸, 0.10%의 벤조산 암모늄, 1.85%의 젖산, 83.80%의 물
- [0229] 조성물 CZ: 20%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.5%의 1,2,4-트리아졸, 10%의 부틸 카르비톨, 64.50%의 물
- [0230] 조성물 DA: 10%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.5%의 1,2,4-트리아졸, 20%의 메틸 카르비톨, 64.50%의 물
- [0231] 조성물 DB: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 1%의 벤조산 암모늄, 1.85%의 젖산, 83%의 물
- [0232] 조성물 DC: 20%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.10%의 2-머캅토벤즈이미디아졸, 1.85%의 젖산, 72.9%의 물
- [0233] 조성물 DD: 20%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.10%의 2-머캅토벤즈이미디아졸, 1.85%의 젖산, 20%의 디메틸술폰, 52.9%의 물
- [0234] 조성물 DE: 20%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.10%의 2-머캅토벤즈이미디아졸, 1.85%의 젖산, 0.5%의 TSA-99, 72.4%의 물
- [0235] 조성물 DF: 20%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.10%의 2-머캅토벤즈이미디아졸, 1.85%의 젖산, 0.5%의 디에틸렌 글리콜 헥실 에테르, 72.4%의 물
- [0236] 조성물 DG: 20%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.10%의 2-머캅토벤즈이미디아졸, 1.85%의 젖산, 20%의 디메틸술폰, 0.5%의 TSA-99, 52.4%의 물
- [0237] 조성물 DH: 20%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.10%의 2-머캅토벤즈이미디아졸, 1.85%의 젖산, 0.5%의 디에틸렌 글리콜 헥실 에테르, 20%의 디메틸술폰, 52.4%의 물
- [0238] 조성물 DI: 9%의 모노에탄올아민, 5%의 테트라메틸 암모늄 히드록시드, 0.10%의 2-머캅토벤즈이미디아졸, 1.86%의 젖산, 84.04%의 물

## 실시예

- [0239] **실시예 1**
- [0240] PCMP 세정
- [0241] PCMP 854 웨이퍼(세마테크 854 웨이퍼 패턴으로 제조된 웨이퍼)의 CMP 후 세정을 위해 조성물을 사용하였다. 웨이퍼는 건조된 슬러리 및 PCMP 잔여물을 그 표면에 갖는다. 각 예에서의 웨이퍼는 30초 탈이온수 린스(rinse) 및 스핀 건조(spin dry)와 함께, 100rpm, 22℃에서 1분 동안, 30:1(조성물 1부분과 희석제로서의 탈이온수 30부분) 희석 용액으로 스핀/스프레이 공구에서 세정하였다. 세정전 및 세정후 분석을 나노스코프 IIIa 원자력 현미

경을 사용하여 수행하였다.

[0242] 세정 효능은 기관상의 객체의 감소로 평가하였다. 샘플 기관상의 입자는 231-235 강도의 픽셀의 범위로서 등록하였다. 픽셀을 필터링하고 입자의 수를 카운트하기 위해 시그마 스캔 프로 히스토그램을 적용하였다. 입자 감소는 이하와 같이 산출하였다:

[0243] 
$$\text{세정 효능} = ((\text{세정전 객체의 수} - \text{세정후 객체의 수}) \times 100) / (\text{세정전 객체의 수})$$

[0244] 이하의 표 1은 전술한 각종 조성물에서의 각종 착화제로 수행한 바와 같은 전술한 테스트에서의 PCMP 세정 데이터를 포함한다.

### 표 1

[0245] 세정 데이터

| 조성물(30:1) | 세정 효능 |
|-----------|-------|
| A         | 0     |
| B         | 0     |
| C         | 0     |
| D         | 0     |
| E         | 0     |
| F         | 0     |
| G         | 0     |
| H         | 0     |
| I         | 0     |
| J         | 0     |
| K         | X     |
| L         | 0     |
| M         | X     |
| N         | 0     |
| O         | X     |
| Q         | 0     |
| R         | 0     |
| S         | 0     |
| T         | 0     |
| U         | 0     |
| V         | 0     |
| W         | 0     |
| X         | 0     |
| Y         | 0     |
| Z         | 0     |
| AA        | 0     |
| AB        | 0     |
| AC        | 0     |
| AD        | 0     |
| AE        | 0     |
| AF        | 0     |
| AG        | 0     |
| AH        | X     |
| AI        | 0     |
| AJ        | 0     |
| AK        | 0     |
| AM        | 0     |
| AN        | 0     |
| AO        | 0     |
| AP        | 0     |
| AQ        | 0     |
| AR        | 0     |
| AS        | 0     |
| TA        | 0     |

|    |   |
|----|---|
| AU | 0 |
|----|---|

[0246] 0 = 양호한 세정, 세정 효율이 75 이상

[0247] X = 불량한 세정, 세정 효율이 75 미만

[0248] 데이터는 아민/4차 암모늄 히드록시드 조성물에서 모든 착화제는 기관의 CMP 잔여물의 효과적인 세정을 제공하는 것을 보여준다. 시스테인(K), 에틸렌디아민(M), 글루카레이트(O), 점액산(AH)을 포함하는 조성물은 불량한 세정 효율을 갖는다. 데이터는 본 발명의 착화제를 이용하는 조성물은 CMP 잔여물을 세정한 것을 보여준다. 실시예 2, 13 및 14는 시트르산(I), 시아누르산(J) 및 타르타르산(AR)과 같은 일부 착화제는 양호한 세정 효율을 갖지만, 그것들은 바람직한 착화제가 아님을 보여줄 것이다.

[0249] 실시예 2

[0250] 코발트 도금을 위한 표면 조제

[0251] 후속 코발트 도금을 위해 본 발명에 따른 조성물을 마이크로일렉트로닉 디바이스 웨이퍼, viz., Cu/TEOS 854 웨이퍼(TEOS = 테트라에틸오르쏘실리케이트)의 표면 조제를 위해 사용하였다. 조성물은 40:1(조성물 1 부분과 희석제로서의 탈이온수 40 부분)로 희석하고, 코발트 도금전 탈이온수 린스와 함께 22℃에서 30초 동안 정적 침지에 의해 웨이퍼에 인가하였다. JEOL 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 분석을 행하였다.

[0252] 착화제를 포함하지 않는 대응하는 대조 조성물(조성물 AV)에 대하여, 각각 0.5 중량%의 테트라메틸암모늄 히드록시드, 1 중량%의 모노에탄올아민, 21 중량%의 트리에탄올아민, 1.5-2.0 중량%의 착화제 및 잔부인 탈이온수를 함유하는 조성물 제1 세트를 평가하였다. 이 테스트에서의 착화제는 젯산(조성물 AW), 옥살산(조성물 AX), 및 시트르산(조성물 AY)이었다. 대조 조성물은 0.5 중량%의 테트라암모늄 히드록시드, 1 중량%의 모노에탄올아민, 21 중량%의 트리에탄올아민 및 잔부인 탈이온수를 함유하였다.

[0253] 각각 0.5 중량%의 TMAH, 0.9 중량%의 아미노에톡시에탄올, 18.7 중량%의 디메틸아미노에톡시에탄올, 1.5-2.0 중량%의 착화제 및 잔부인 탈이온수를 함유하는 조성물의 제2 세트를 평가하였다. 본 테스트에서의 착화제는 젯산(조성물 AZ), 옥살산(조성물 BA) 및 시트르산(조성물 BB)이었다.

[0254] 선택도 데이터를 표 2 및 표 3에 나타내고, 코발트 침착 품질은 도 1 내지 도 7의 코발트-도금된 마이크로일렉트로닉 디바이스 구조의 현미경 사진에 도시하며, 각종 착화제를 함유하는 조성물과 도 1 내지 도 7의 현미경 사진 사이의 대응성은 표 2 및 표 3에 나타낸다.

## 표 2

[0255] TMAH/MEA/TEA 조성물에 대한 도금 데이터

| 조성물(40:1) | 도금 선택도 | 도면 번호 |
|-----------|--------|-------|
| AV        | 불량     | 1     |
| AW        | 양호     | 2     |
| AX        | 양호     | 3     |
| AY        | 불량     | 4     |

## 표 3

[0256] TMAH/아미노에톡시에탄올/디메틸아미노에톡시에탄올 조성물에 대한 도금 데이터

| 착화제 | 도금 선택도 | 도면 번호 |
|-----|--------|-------|
| AZ  | 양호     | 5     |
| BA  | 양호     | 6     |
| BB  | 불량     | 7     |

[0257] 각 조성물에서의 코발트 도금에 대한 도금 선택도는 착화제로서 젯산을 함유하는 조성물(조성물 AW 및 AZ)과 착화제로서 옥살산을 함유하는 조성물(조성물 AX 및 BA)에서 양호하였다. 현미경 사진은 착화제를 함유하지 않는 조성물(조성물 AV; 도 1)과 시트르산을 함유하는 조성물(조성물 AY 및 BB; 도 4 및 7)에 비하여, 본 발명의 착

화제를 이용하는 조성물에서 현저히 개선된 도금을 보여준다(도 2, 3, 5 및 6).

### [0258] 실시예 3

[0259] 장치 테스트 패턴에 대한 0.18 $\mu$ m의 구리 어택(attack)

[0260] 854 패턴화된 Cu/TEOS 웨이퍼(TEOS = 테트라에틸오르쏘실리케이트)에 대한 구리 어택에 대하여 전술한 조성물을 테스트하였다. 웨이퍼 부분을 22℃에서 5분 동안 40:1 희석 용액(조성물 1 부분과 희석제로서의 탈이온수 40 부분) 내에 침지하였다. 라인 높이에서의 변화를 측정하기 위하여 AFM에 의해 구리 에칭에 대하여 0.18 $\mu$ m 라인을 분석하고, 분당 옹스트룀의 에칭률을 측정하였다. 데이터는 이하의 표 4에 나타내었다.

### 표 4

[0261] 옹스트룀 단위의 라인 높이의 변화(A), 및 분당 옹스트룀(A/min) 에칭률(ER)로 판정한 바와 같은 0.18 $\mu$ m 라인에 서의 구리 어택

| 조성물(40:1) | 델타 라인 높이(A) | ER(A/min) |
|-----------|-------------|-----------|
| AA        | 13          | 2.7       |
| BC        | 4           | 0.9       |
| BD        | 9           | 1.8       |
| BE        | 3.9         | 0.8       |
| BF        | 2.9         | 0.6       |
| BG        | 7.9         | 1.6       |
| BH        | 8.1         | 1.6       |
| BI        | 6.2         | 1.2       |
| BJ        | 11.8        | 2.4       |
| BK        | 9.4         | 1.9       |
| BL        | 12.5        | 2.5       |
| BM        | 6.4         | 1.3       |
| BN        | 3.0         | 0.6       |
| BO        | 2.1         | 0.4       |
| BP        | 7.7         | 1.5       |
| BQ        | 3.0         | 0.6       |
| AZ        | 3.9         | 0.8       |
| BR        | 3.5         | 0.7       |
| BA        | 2.5         | 0.5       |
| AW        | 3.3         | 0.7       |
| BS        | 0           | 0         |
| AX        | 1.2         | 0.2       |

[0262] 표 4의 데이터는 0.18 $\mu$ m 구리 라인에 대한 낮은 어택 레벨과, 3 옹스트룀/분 이하의 에칭률을 보여준다.

### [0263] 실시예 4

[0264] PCMP 세정

[0265] 이하의 표 5에 나타낸 조성물을 40:1(조성물 1 부분과 희석제로서의 탈이온수 40 부분)으로 희석하고, PCMP 854 웨이퍼의 CMP 후 세정을 위해 사용하였다. 웨이퍼는 건조된 슬러리와 PCMP 잔여물을 그 표면에 갖는다. 각 예에 서의 웨이퍼는 30초의 탈이온수 린스 및 스핀 건조와 함께, 22℃에서, 100rpm으로 1분 동안 스핀/스프레이 공구 에서 세정하였다. 세정전 및 세정후 분석을 나노스코프 IIIa 원자력 현미경을 사용하여 행하였다.

[0266] 세정 효능은 기관상의 객체의 감소로 평가하였다. 샘플 기관상의 입자는 231-235 강도의 픽셀의 범위로서 등록 하였다. 픽셀을 필터링하고 입자의 수를 카운트하기 위해 시그마 스캔 프로 히스토그램을 인가하였다. 세정 효 능은 이하와 같이 산출하였다:

[0267] 세정 효능 = ((세정전 객체의 수 - 세정후 객체의 수)  $\times$  100)/(세정전 객체의 수)

[0268] 그러한 세정 테스트의 결과를 이하의 표 5에 나타내었다.

### 표 5

[0269] PCMP 세정 조성물에 대한 세정 데이터

| 조성물(40:1) | 세정 효능 |
|-----------|-------|
| BC        | 0     |
| BE        | 0     |
| BF        | 0     |
| BN        | 0     |
| BO        | 0     |
| BD        | 0     |
| BG        | 0     |
| BH        | 0     |
| BI        | 0     |
| BK        | 0     |
| BM        | 0     |

[0270] 0 = 양호한 세정, 세정 효능은 75 이상

[0271] X = 불량한 세정, 세정 효능은 75 미만

[0272] 데이터는 그러한 조성물이 기관으로부터 CMP 잔여물의 효과적인 세정을 제공하는 것을 보여준다.

[0273] **실시예 5**

[0274] PCMP 세정

[0275] 본 발명에 따른 조성물을 PCMP 854 웨이퍼의 CMP 후 세정을 위해 사용하였다. 웨이퍼는 건조된 슬러리와 PCMP 잔여물을 그 표면에 갖는다. 각 예에서의 웨이퍼는 30초의 탈이온수 린스 및 스핀 건조와 함께, 22℃에서, 100rpm으로 1분 동안 스핀/스프레이 공구에서 세정하였다. 세정전 및 세정후 분석을 JEOL SEM을 사용하여 행하였다.

[0276] 세정 효능은 기관상의 객체의 감소로 평가하였다. 샘플 기관상의 입자는 231-235 강도의 픽셀의 범위로서 등록하였다. 픽셀을 필터링하고 입자의 수를 카운트하기 위해 시그마 스캔 프로 히스토그램을 적용하였다. 세정 효능은 이하와 같이 산출하였다:

[0277]  $\text{세정 효능} = ((\text{세정전 객체의 수} - \text{세정후 객체의 수}) \times 100) / (\text{세정전 객체의 수})$

[0278] 그러한 세정 테스트의 결과를 이하의 표 6에 나타내었다.

## 표 6

[0279] 비교 세정 성능

| 조성물 | 세정 효능 |
|-----|-------|
| CB  | 0     |
| CC  | 0     |
| CD  | 0     |
| CE  | 0     |
| CF  | 0     |
| CB  | 0     |
| CH  | 0     |
| CI  | 0     |
| CJ  | 0     |

[0280] 0 = 양호한 세정, 세정 효능은 75 이상

[0281] X = 불량한 세정, 세정 효능은 75 미만

[0282] 전술한 데이터는 그러한 조성물이 기관으로부터 CMP 잔여물의 우수한 세정을 제공하는 것을 보여준다.

[0283] **실시예 6**

[0284] 구리 조도화

[0285] 구리 부식에 대한 세정 용액 CA-CJ의 효과를 평가하였다.

[0286] 구리 웨이퍼 부분을 폴리싱된 구리 웨이퍼로부터 얻고, 그 부분을 예 5의 세정 테스트 순서에 따라 처리하였다. 처리 후, 성질 및 표면 조도화의 정도를 결정하기 위해 AFM 검사를 행하였다.

## 표 7

[0287] Cu 조도화 데이터

| 조성물 | 조도(nm) |
|-----|--------|
| 미처리 | 0.7    |
| CB  | 0.7    |
| CC  | 0.7    |
| CD  | 0.7    |
| CE  | 0.7    |
| CF  | 0.7    |
| CG  | 0.7    |
| CH  | 0.7    |
| CI  | 0.7    |
| CJ  | 0.7    |

[0288] 전술한 데이터는 조성물이 낮은 조도화를 가짐을 보여준다. 그 조성물은 구리 샘플의 조도를 변경하지 않았다.

[0289] **실시예 7**

[0290] 조성물 성분 상승효과(synergy)

[0291] 본 발명의 조성물에서의 세정에 대한 4차 암모늄 히드록시드 및 아민의 효과를 판정하기 위해, 세정 조성물 CK-CN을 평가하였다.

[0292] PCMP 854 웨이퍼(세마테크 854 웨이퍼 패턴으로 제조된 웨이퍼)의 CMP 후 세정을 위해 조성물을 채용하였다. 웨이퍼는 건조된 슬러리 및 PCMP 잔여물을 그 표면에 갖는다. 각 예에서의 웨이퍼는 30초 탈이온수 린스 및 스핀 건조와 함께, 100rpm, 22℃에서 1분 동안, 희석 용액으로 스핀/스프레이 공구에서 세정하였다. 세정전 및 세정후 분석을 나노스코프 IIIa 원자력 현미경을 사용하여 수행하였다.

[0293] 세정 효능은 기관상의 객체의 감소로 평가하였다. 샘플 기관상의 입자는 231-235 강도의 픽셀의 범위로서 등록하였다. 픽셀을 필터링하고 입자의 수를 카운트하기 위해 시그마 스캔 프로 히스토그램을 인가하였다. 세정 효능은 이하와 같이 산출하였다:

[0294] 세정 효능 = ((세정전 객체의 수 - 세정후 객체의 수) × 100)/(세정전 객체의 수)

[0295] 그러한 세정 테스트의 결과는 표 8에 나타낸다.

## 표 8

[0296] 비교 세정 성능

| 조성물 | 세정 효능 |
|-----|-------|
| CK  | X     |
| CL  | X     |
| CM  | X     |
| CN  | X     |

[0297] 0 = 양호한 세정, 세정 효능은 75 이상

[0298] X = 불량한 세정, 세정 효능은 75 미만

[0299] 전술한 데이터는 성분 사이의 협력 작용을 보여준다. 아민 또는 4차 암모늄 히드록시와 같은 주요 성분이 조성

물에 존재하지 않는 경우, 세정은 실패한다.

#### [0300] 실시예 8

##### [0301] 전기화학에 의한 구리 에칭률

[0302] 세정 용액을 제조하고 구리 에칭률 성능에 대하여 평가하였다.

[0303] 부식(에칭)률은 0.25mV/sec의 스캔 속도에서의 -150 내지 +150mV의 전위동적(potentiodynamic) 스캔 대 개방 회로 전위에 의해 생성된 타펠(Tafel) 플롯으로부터 결정하였다. 작동 전극은 테플론(등록상표) 폴리테트라플루오로에틸렌 튜브 내부의 에폭시에 넣은 5mm 직경의 구리봉(99.999% 순도, 알파 인오가닉(Alpha Inorganics)사 제조)이었다. 작동 전극은 각각의 사용 이전에 세정하였다. 카운터 전극은 1mm 백금 와이어(알파 인오가닉사 제조)였고, 기준 전극은 은-염화은(포화된 KCl) 전극(프린스턴 어플라이드 리서치사(Princeton Applied Research Corp.) 제조)이었다. 포텐티오스탯(potentiostat)은 프린스턴 어플라이드 리서치 모델 2263 이었다. 구리 전극은 먼저 +0.700V에서 5분 동안 산화한 후, 1시간 동안 개방 회로 전위로 가도록 허용하였다. 그 후, 전위동적 스캔을 수행하고, 부식률을 평가하기 위해 프린스턴 어플라이드 리서치사에 의해 제공된 소프트웨어를 사용하여 산출을 행하였다.

[0304] 그 결과는 이하의 표 9에 나타낸다.

#### 표 9

[0305] 구리 에칭률 결과

| 조성물 | 구리 부식률(Å/min) |
|-----|---------------|
| B   | 3.1           |
| M   | 11.5          |
| U   | 3.3           |
| V   | 3.3           |
| Y   | 2.6           |
| AA  | 3.9           |
| AE  | 3.5           |
| AG  | 0.01          |
| AI  | 3.4           |
| AN  | 2.8           |
| BC  | 0.6           |
| CB  | 3.2           |
| CC  | 3.5           |
| CD  | 1.8           |
| CE  | 6.1           |
| CF  | 2.2           |
| CG  | 2.9           |
| CH  | 2.2           |
| CI  | 5.8           |
| CJ  | 2.3           |

[0306] 표 9의 데이터는 본 발명에 따른 조성물이 7Å/min 이하의 낮은 부식률을 가짐을 보여준다. 착화제로서 에틸렌디아민을 함유하는 조성물 M은 7Å/min 보다 큰 매우 높은 부식률을 갖는다.

#### [0307] 실시예 9

##### [0308] 벤조트리아졸(BTA) 제거

[0309] 정적 침지로 1 시간 동안 10ppm BTA 용액을 사용하여 오염된 구리 시드 웨이퍼를 세정하기 위해 세정 조성물을 사용하고, 탈이온(DI)수 린스 후에 질소로 송풍 건조하였다. 샘플은 30초의 탈이온수 린스 및 스핀 건조와 함께, 22°C, 100rpm에서 1분 동안 스핀/스프레이 공구에서 세정하였다. 분석은 15°의 각도에서 XPS를 사용하여 행하였다. 조성물은 30:1의 희석(조성물 1 부분과 희석제로서의 탈이온수 30 부분)으로 사용하였다. 데이터는 이하의 표 10에 나타낸다.

**표 10**

TMAH/MEA 조성물에 의한 BTA 제거

| 전처리 | 세정 조성물 | XPS 각도 | 구리   | 질소   | 질소/구리 | 세정에 의해 제거된 BTA(%) |
|-----|--------|--------|------|------|-------|-------------------|
| 없음  | 없음     | 15     | 94.1 | 5.9  | 0.06  | 적용 불가             |
| BTA | 없음     | 15     | 28.0 | 72.0 | 2.57  | 적용 불가             |
| BTA | U      | 15     | 95.2 | 4.8  | 0.05  | 100               |
| BTA | AA     | 15     | 95.7 | 4.3  | 0.05  | 100               |
| BTA | AQ     | 15     | 94.0 | 6.0  | 0.06  | 100               |

표 10의 데이터는 조성물이 BTA 오염물을 제거함을 나타낸다. 질소/구리 비율은 조성물에 의한 처리후 오염되지 않은 샘플과 같다. 세정후, 샘플에는 효과적으로 0%의 BTA가 남는다.

**실시예 10**

에칭후 잔여물 제거

비아 내의 잔여물로 오염된 에칭후 웨이퍼를 세정하기 위해 조성물을 사용하였다. 웨이퍼는 15초의 탈이온수 린스 및 스펀 건조와 함께 22℃, 100rpm에서 45초 동안 스펀/스프레이 공구에서 세정하였다. 분석은 JEOL SEM을 사용하여 수행하였다.

그 결과는 이하의 표 11에 나타낸다.

**표 11**

스핀/스프레이 인가에서의 조성물에 의한 에칭후 잔여물 제거

| 세정 조성물 | 잔여물 |
|--------|-----|
| 미처리됨   | 존재함 |
| U      | 제거됨 |
| AA     | 제거됨 |
| AQ     | 제거됨 |
| CO     | 존재됨 |

아스코르브산 함유 조성물 CO는 글리신 함유 조성물 U, 젖산 함유 조성물 AA 또는 숙신산 함유 조성물 AQ에 비하여 에칭후 잔여물의 제거에 효과적이지 않았다.

**실시예 11**

에칭후 잔여물 제거

비아 내의 잔여물로 오염된 에칭후 웨이퍼를 세정하기 위해 조성물을 사용하였다. 웨이퍼는 15초의 탈이온수 린스 및 N<sub>2</sub> 건조와 함께, 22℃에서 2분 동안 정적 침지에 의해 세정하였다. 분석은 JEOL SEM을 사용하여 수행하였다.

그 결과는 이하의 표 12에 나타낸다.

**표 12**

침지 인가에서의 조성물에 의한 에칭후 잔여물 제거

| 세정 조성물 | 잔여물 |
|--------|-----|
| 미처리됨   | 존재함 |
| U      | 제거됨 |
| AA     | 제거됨 |
| AQ     | 제거됨 |

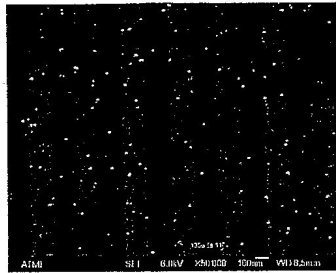
- [0323] 실시예 10과 유사하게, 글리신 함유 조성물 U, 젯산 함유 조성물 AA 또는 숙신산 함유 조성물 AQ는 침지 처리의 에칭후 잔여물 제거에서 효과적이었다.
- [0324] **실시예 12**
- [0325] 구리 에칭
- [0326] 실시예 11에서 테스트한 것과 동일한 조성물뿐만 아니라, 미국 특허 제6,194,366호의 개시에 따라 착화제로서 갈산을 함유하는 대응하는 TMAH/MEA 조성물을 미폴리싱된 PVD 구리 웨이퍼를 세정하기 위해 사용하였다. 이 웨이퍼 상에는 약 1000Å의 구리가 PVD(physical vapor deposition)에 의해 침착되었다.
- [0327] 이 웨이퍼는 15초의 탈이온수 린스 및 N<sub>2</sub> 건조 후에 22℃에서 1, 2, 3 및 4분의 증분으로 정적 침지하여 세정하였다. 두께 측정은 CD 레스맵(ResMap) 4 포인트 프로브로 행하였다. 실시예 11의 조성물에 대하여 측정한 구리의 에칭률은 미국 특허 제6,194,366호의 갈산 함유 조성물에 대하여 측정한 에칭률보다 작았다. 도 8은 상이한 착화제(갈산(P), 젯산(AA), 글리신(U), 숙신산(AQ), 2-머캅토벤지이미다졸(BU), 및 2-머캅토벤지이미다졸과 젯산(BT)을 함유하는 각각의 TMAH/MEA 조성물에 대하여 구리 기관상에서의 분당 용스트롱의 에칭률 그래프이다.
- [0328] **실시예 13**
- [0329] 구리 조도화
- [0330] 본 발명에 따른 조성물을 폴리싱된 구리 웨이퍼를 세정하기 위해 사용하였다. 각 예에서의 웨이퍼는 30초 탈이온수 린스 및 스핀 건조와 함께, 100rpm, 22℃에서 1분 동안, 스핀/스프레이 공구에서 세정하였다. 분석은 나노스코프 IIIa 원자력 현미경을 사용하여 수행하였다.
- [0331] 도 9는 전술한 각종 TMAH/MEA 조성물에 대하여 nm의 표면 조도 그래프이며, 1.4nm의 조도를 갖는 미처리 구리 표면에 비하여, 각종 착화제과 관련된 조도의 상대적인 크기를 보인다. 낮은 조도는 1.8nm이하의 조도이다. 높은 조도는 1.8nm이상의 조도이다.
- [0332] 도 9의 데이터는 본 발명의 따른 조성물이 낮은 조도를 가짐을 보여준다. 시트르산(I) 및 시아누르산(J)과 같은 착화제는 실시예 1에서 양호한 세정 효능을 보여주었지만, 이들 조성물은 허용할 수 없는 양의 조도를 갖는다. 시스테인(K) 및 디아민(M)과 같은 착화제는 실시예 1에서 불량한 세정 효능을 보여주었고 높은 조도를 갖는다. 이는 표면 에칭이 CMP 잔여물을 제거하기 위한 충분한 방법이 아님을 보여준다.
- [0333] **실시예 14**
- [0334] 구리 조도화
- [0335] 본 발명에 따른 조성물을 폴리싱된 구리 웨이퍼를 세정하는데 사용하였다. 각 예에서의 웨이퍼는 30초 탈이온수 린스 및 스핀 건조와 함께, 100rpm, 22℃에서 1분 동안, 희석 용액으로 스핀/스프레이 공구에서 세정하였다. 분석은 나노스코프 IIIa 원자력 현미경을 사용하여 수행하였다.
- [0336] 도 10은 전술한 각종 TMAH/MEA 조성물에 대하여 nm의 표면 조도 그래프이며, 1.4nm의 조도를 갖는 미처리 구리 표면에 비하여, 각종 착화제과 관련된 조도의 상대적인 크기를 보인다.
- [0337] 도 10의 데이터는 본 발명의 따른 조성물이 낮은 조도를 가짐을 보여준다. 타르타르산(AR)과 같은 착화제는 실시예 1에서 양호한 세정 효능을 보여주었지만, 이들 조성물은 허용할 수 없는 양의 조도를 갖는다.
- [0338] **실시예 15**
- [0339] 도 11 내지 도 20은 각각 40,000X 및 80,000X 배율의 에칭후 웨이퍼의 현미경 사진이다. 도 11 및 12는 미처리된 웨이퍼를 도시한다. 모든 경우에서, 웨이퍼는 15초 탈이온수 린스 및 스핀 건조와 함께, 100rpm, 22℃에서 45초 동안, 스핀/스프레이 공구에서 세정하였다. 도 13 및 도 14는 젯산 함유 TMAH/MEA 조성물 AA로 스핀/스프레이 세정한 후의 웨이퍼를 도시한다. 도 15 및 도 16은 글리신 함유 TMAH/MEA 조성물 U로 스핀/스프레이 세정한 후의 웨이퍼를 도시한다. 도 17 및 도 18은 숙신산 함유 TMAH/MEA 조성물 AQ로 스핀/스프레이 세정한 후의 웨이퍼를 도시한다. 도 19 및 도 20은 아스코르브산 함유 TMAH/MEA 조성물 CO로 스핀/스프레이 세정한 후의 웨이퍼를 도시한다.
- [0340] 더욱 구체적으로, 도 11은 웨이퍼 내부의 비아 내의 잔여물을 도시하는 에칭후 웨이퍼의 40,000X 배율의 현미경 사진이다.

- [0341] 도 12는 80,000X 배율에서 비아 내의 잔여물을 더욱 상세히 도시하는 도 11의 에칭후 웨이퍼의 현미경 사진이다.
- [0342] 도 13은 TMAH/MEA/젯산 수성 세정 조성물 AA로 스핀/스프레이 세정한 후의, 도 11에 도시한 에칭후 웨이퍼의 40,000X 배율 현미경 사진이다. 비아 내의 에칭후 잔여물은 세정 조성물에 의해 제거되었다.
- [0343] 도 14는 80,000X 배율에서 비아 내의 잔여물의 제거를 더욱 상세히 도시하는 도 13의 에칭후 웨이퍼의 현미경 사진이다.
- [0344] 도 15는 TMAH/MEA/글리신 수성 세정 조성물 U로 스핀/스프레이 세정한 후의, 도 11에 도시한 에칭후 웨이퍼의 40,000X 배율 현미경 사진이다. 비아 내의 에칭후 잔여물은 세정 조성물에 의해 제거되었다.
- [0345] 도 16은 80,000X 배율에서 비아 내의 잔여물의 제거를 더욱 상세히 도시하는 도 15의 에칭후 웨이퍼의 현미경 사진이다.
- [0346] 도 17은 TMAH/MEA/숙신산 수성 세정 조성물 AQ로 스핀/스프레이 세정한 후의, 도 11에 도시한 에칭후 웨이퍼의 40,000X 배율 현미경 사진이다. 비아 내의 에칭후 잔여물은 세정 조성물에 의해 제거되었다.
- [0347] 도 18는 80,000X 배율에서 비아 내의 잔여물의 제거를 더욱 상세히 도시하는 도 17의 에칭후 웨이퍼의 현미경 사진이다.
- [0348] 도 19는 TMAH/MEA/아스코르브산 수성 세정 조성물 CO로 스핀/스프레이 세정한 후의, 도 11에 도시한 에칭후 웨이퍼의 40,000X 배율 현미경 사진이다. 비아 내의 에칭후 잔여물은 세정 조성물에 의한 처리 후에도 여전히 남아있다.
- [0349] 도 20은 80,000X 배율에서 비아 내에 존재하는 에칭후 잔여물을 더욱 상세히 도시하는 도 19의 에칭후 웨이퍼의 현미경 사진이다.
- [0350] **실시예 16**
- [0351] 도 21 내지 도 25는 15초 탈이온수 린스 및 N<sub>2</sub> 건조와 함께, 22℃에서 2분 동안 정적 침지에 의해 웨이퍼를 세정한 후, 각각 40,000X 배율 및 80,000X 배율에서의 에칭후 웨이퍼의 현미경 사진이다. 도 21 및 도 22는 젯산 함유 TMAH/MEA 조성물 AA로 침지 세정한 후의 웨이퍼를 도시한다. 도 23은 글리신 함유 TMAH/MEA 조성물 U로 침지 세정한 후의 웨이퍼를 도시한다. 도 24 및 도 25는 숙신산 함유 TMAH/MEA 조성물 AQ로 침지 세정한 후의 웨이퍼를 도시한다.
- [0352] 더욱 구체적으로, 도 21은 TMAH/MEA/젯산 수성 세정 조성물로 침지 세정한 후의, 도 11에 도시한 에칭후 웨이퍼의 40,000X 배율에서의 현미경사진이다. 비아 내의 에칭 잔여물은 세정 조성물에 의해 제거되었다.
- [0353] 도 22는 비아 내의 에칭후 잔여물의 제거를 80,000X 배율에서 더욱 상세히 도시하는 도 21의 에칭후 웨이퍼의 현미경 사진이다.
- [0354] 도 23은 TMAH/MEA/글리신 수성 세정 조성물 U로 침지 세정한 후의, 도 11에 도시한 에칭후 웨이퍼의 40,000X 배율 현미경 사진이다. 비아 내의 에칭후 잔여물은 세정 조성물에 의해 제거되었다.
- [0355] 도 24는 TMAH/MEA/숙신산 수성 세정 조성물 AQ로 침지 세정한 후의, 도 11에 도시한 에칭후 웨이퍼의 40,000X 배율 현미경 사진이다. 비아 내의 에칭후 잔여물은 세정 조성물에 의해 제거되었다.
- [0356] 도 25는 비아 내의 에칭후 잔여물의 제거를 80,000X 배율에서 더욱 상세히 도시하는 도 24의 에칭후 웨이퍼의 현미경 사진이다.
- [0357] **실시예 17**
- [0358] 구리 부식을 방지하기 위한(즉, 구리 에칭률을 최소화하기 위한) 조성물 CT-CY의 효능을 평가하였다. 장치는 블랭킷 처리된 구리 웨이퍼였다. 각 예에서, 웨이퍼는 탈이온수 린스 및 스핀 건조한 후, 50℃에서 10분 동안 각 조성물 내에 침지하였다. 침지 전에, 저항도의 함수로서 기관의 두께를 결정하기 위해 4-포인트 프로브 측정 기술을 사용하여 샘플을 측정하였다. 회귀 곡선이 생성되고, 각 조성물에서의 구리의 에칭률을 유도하기 위해 저항도의 함수로서 구리의 두께를 결정하였다. 결과는 도 26에 나타낸다.
- [0359] **실시예 18**

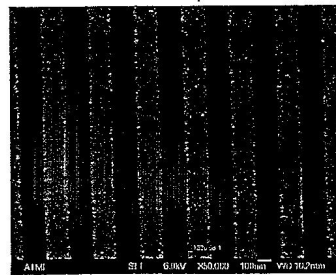
- [0360] 그 위에 잔여물을 갖는 패턴화된 웨이퍼를 40℃에서 2분 동안 교반된(250rpm) 조성물 CV의 비이커에 침지시켰다. 패터닝된 웨이퍼는 구리 표면 상에 FSG 접합 패드를 포함하였다. 세정 후, 웨이퍼에 탈이온수에 의한 린스, 건조 및 주사형 전자 현미경(SEM)에 의한 측정이 이루어졌다. 구리의 에칭률은 1.4Å/min으로 판정되었다.
- [0361] 침지 전후의 대조 웨이퍼의 전자 현미경사진은 도 27a 및 도 27b에 각각 도시한다. 잔여물은 2분의 세정 후에 효과적으로 제거됨을 알 수 있다.
- [0362] **실시예 19**
- [0363] 실온에서 2분 동안, 교반된(250rpm) 조성물 CV의 비이커 내에 비아 에치 배리어 돌파후 웨이퍼(post-via etch barrier breakthrough wafer)를 침지시켰다. 비아 에치 프로세스 동안에, 웨이퍼는 50% 오버 에칭(over etch)되어 많은 측벽 폴리머 잔여물을 제공한다. 세정 후, 웨이퍼에 탈이온수에 의한 린스, 건조 및 SEM에 의한 측정이 이루어졌다.
- [0364] 침지 전의 대조 비아 웨이퍼 및 벽개된 대조 비아 웨이퍼의 전자 현미경 사진을 도 28a 및 도 28b에 각각 도시한다. 침지 후의 비아 웨이퍼 및 벽개된 비아 웨이퍼의 전자 현미경 사진을 도 29a 및 도 29b에 각각 도시한다. 비아 에치 및 오버 에치 프로세스 후에 남아있는 잔여물은 비아의 측벽으로부터 실질적으로 제거됨을 알 수 있다(예컨대, 도 29b 참조).
- [0365] **실시예 20**
- [0366] 독점적으로 패턴화된 에칭후, 애싱후 Al 웨이퍼를 실온, 40℃, 60℃에서 5분 동안 조성물 CQ 중에 침지시켰다. 침지 후에, 특정 시간 동안, 웨이퍼를 탈이온수로 린스하고 N<sub>2</sub>를 사용하여 건조하였다. 히타치 또는 JEOL 스캔 전자 현미경을 사용하여 전자 현미경 사진을 촬영하였다. 잔여물 제거 및 기판 손상에 대하여 현미경 사진을 분석하였다.
- [0367] 실온에서, 알루미늄 에칭률은 8Å/min으로 판정되었고, 잔여물 제거는 완전하고 금속의 부식은 낮은 것으로 판정되었다. 40℃에서, 알루미늄 에칭률은 Å/min으로 판정되었고, 에칭 잔여물은 완전한 것으로 판정되었고 금속의 부식은 경미하였다. 60℃에서, 알루미늄 에칭률은 43Å/min으로 판정되었고, 잔여물 제거는 완전한 것으로 판정되었고, 금속의 부식은 심각하였다.
- [0368] 도 30a 및 도 31a는 조성물 CQ 중의 침지 전의, 각각 패턴화된 에칭후, 애칭후 Al 웨이퍼 비아 및 접합 패드 에치의 현미경 사진이다. 도 30b 및 도 31b는 실온에서 5분 동안 조성물 CQ 중의 침지 후의, 도 30a 및 도 31a의 웨이퍼의 현미경 사진이다. 낮은 금속 부식과 함께 에칭후 잔여물은 완전히 제거되었음을 알 수 있다.
- [0369] 도 30c 및 도 31c는 각각 40℃에서 5분 동안 조성물 CQ 중의 침지한 후의, 패턴화된 에칭후, 애칭후 Al 웨이퍼의 현미경 사진이다. 대조용 도 30a 및 도 31a에 도 30a 및 도 31a를 각각 비교하면, 금속 부식이 미미하고 에칭후 잔여물은 완전히 제거되었음을 알 수 있다.
- [0370] **실시예 21**
- [0371] 도 32a 및 도 33a는 구리 기판으로 에칭된 독점적인 플라스마-에칭 TEOS 웨이퍼를 도시하며, 구리 기판은 연장된 플라스마 오버-에치로 인하여 심하게 손상되었고, 에칭후 잔여물이 TEOS 특징부에 존재하였다. 웨이퍼는 40℃에서 2분 동안 조성물 CQ에 정적으로 침지시켰다. 침지 후 특정 시간 동안, 웨이퍼를 탈이온수로 린스하고 N<sub>2</sub>를 이용하여 건조하였다. JEOL 주사형 전자 현미경을 사용하여 전자 현미경 사진을 촬영하였다.
- [0372] 도 32b, 33b 및 도 34는 40℃에서 2분 동안 조성물 CQ 중의 침지 후의, 독점적인 플라스마-에칭된 TEOS 웨이퍼의 현미경 사진이다. 대조용 도 32b 및 도 33b에 도 32a 및 도 33a를 각각 비교하면, 에칭후 잔여물이 TEOS 특징부로부터 완전히 제거되었음을 알 수 있다.
- [0373] 여기에서, 본 발명은 본 발명의 특정 형태, 특정 및 예시적인 실시예를 참조하여 기술하였지만, 본 발명의 용도는 그것에 한정되지 않고, 여기의 개시에 기초하여 본 발명의 당업자가 제안할 수 있는 바와 같이, 수많은 다른 수정, 변형 및 대안적인 실시예를 포함하도록 확장될 수 있다는 것을 이해해야 한다. 따라서, 이하의 청구의 범위에서와 같이, 그것의 사상 및 영역 내에서, 모든 수정, 변형 및 대안적인 실시예를 포함하도록 넓게 해석되고 이해되도록 의도된다.

도면

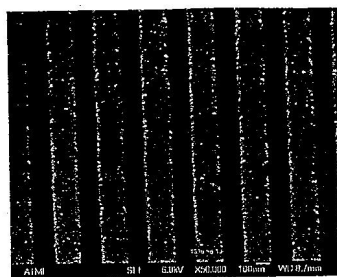
도면1



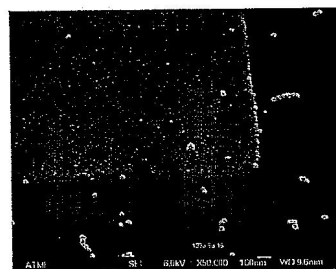
도면2



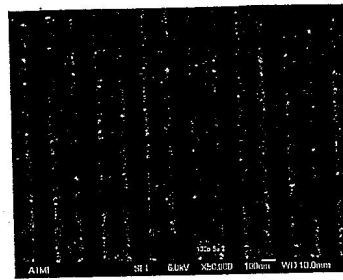
도면3



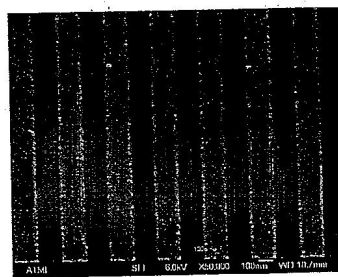
도면4



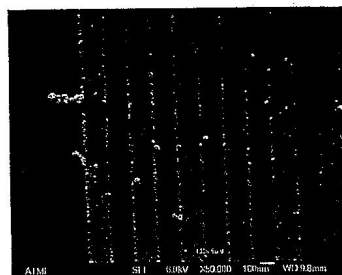
도면5



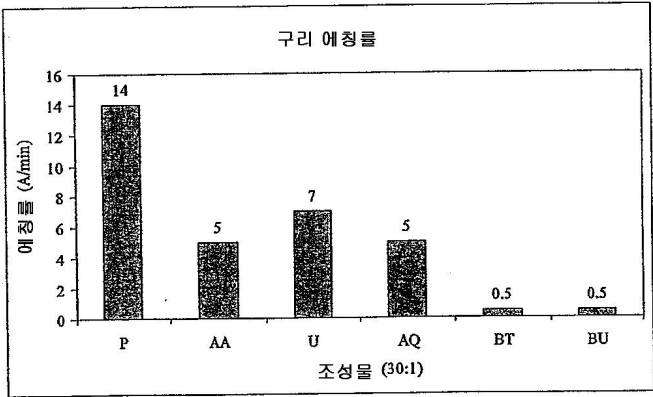
도면6



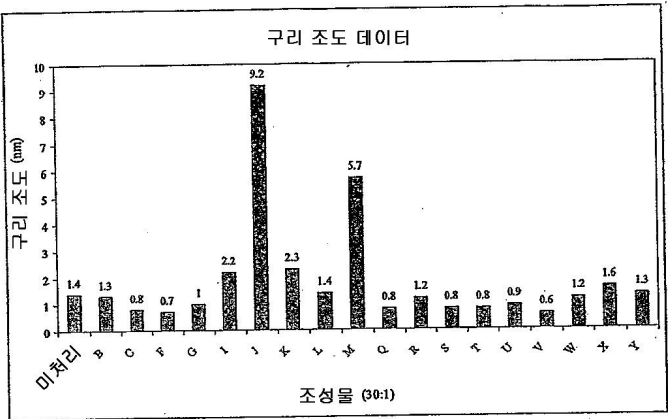
도면7



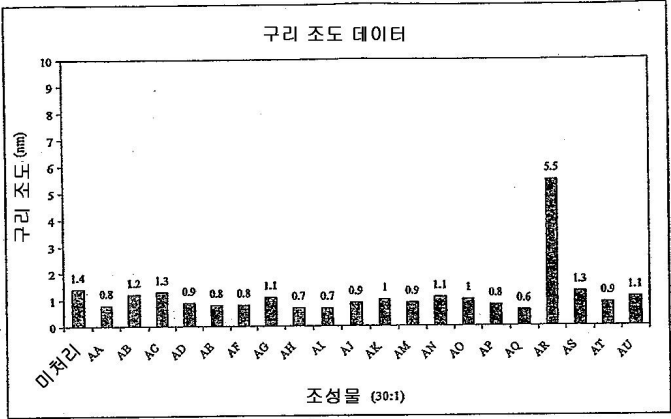
도면8



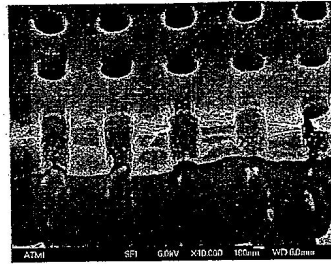
도면9



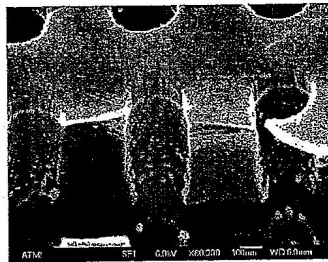
도면10



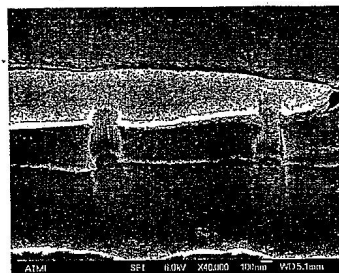
도면11



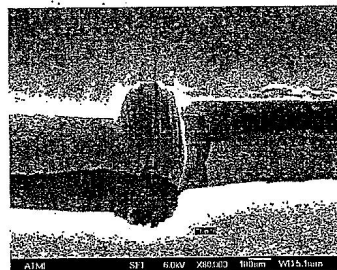
도면12



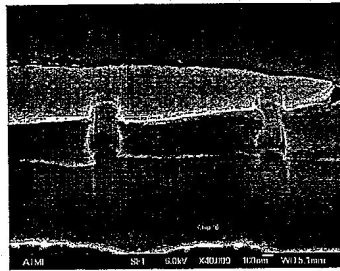
도면13



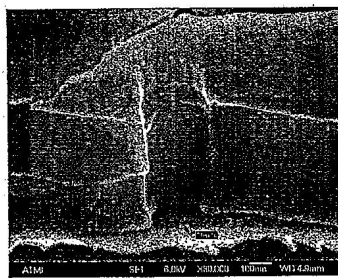
도면14



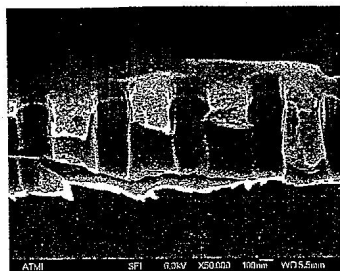
도면15



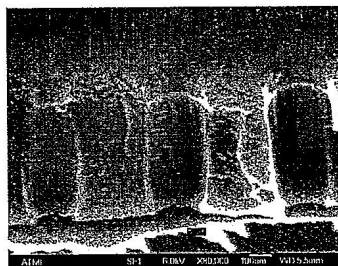
도면16



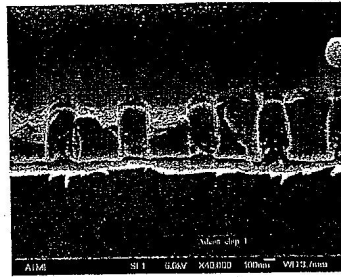
도면17



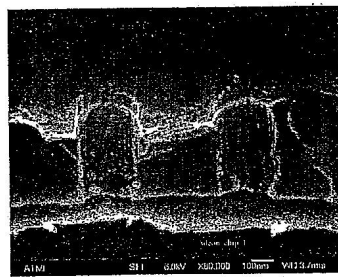
도면18



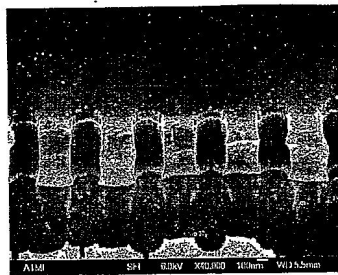
도면19



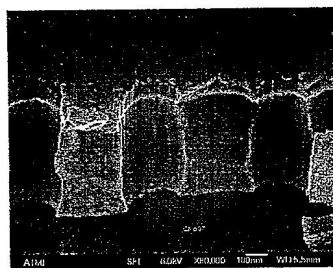
도면20



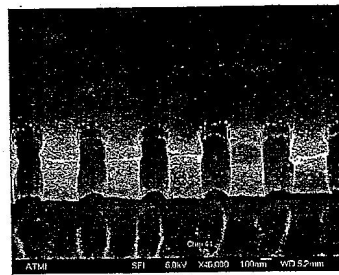
도면21



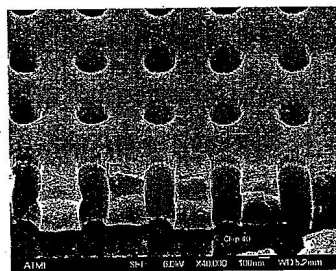
도면22



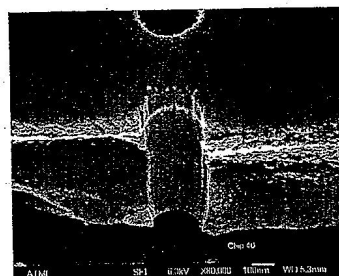
도면23



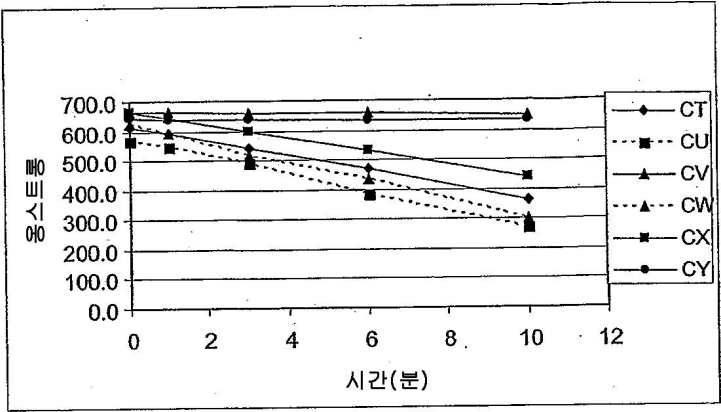
도면24



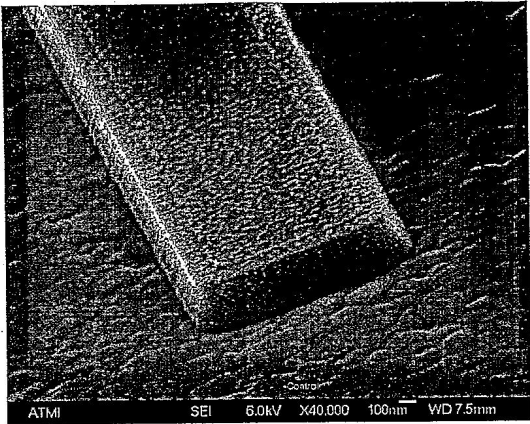
도면25



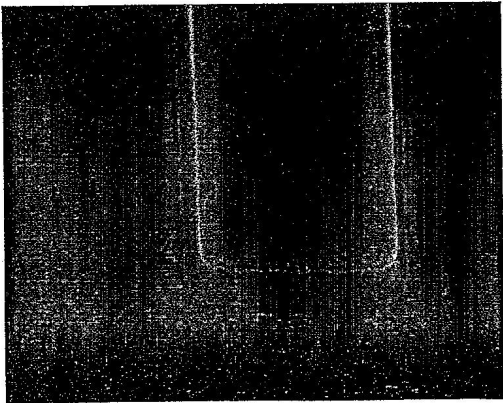
도면26



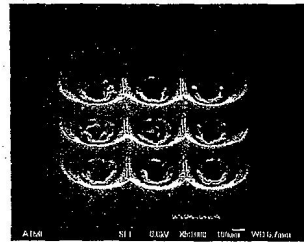
도면27a



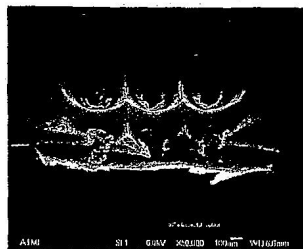
도면27b



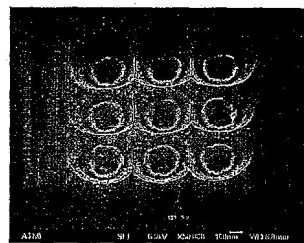
도면28a



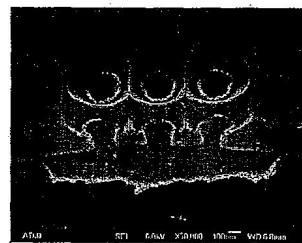
도면28b



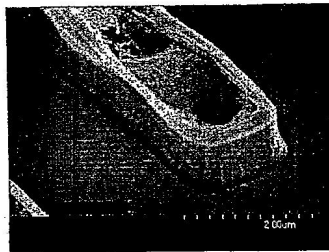
도면29a



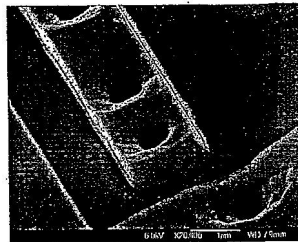
도면29b



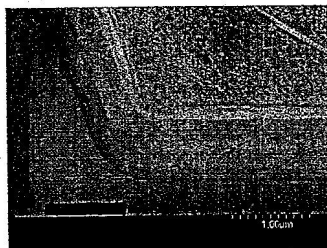
도면30a



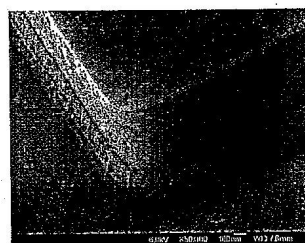
도면30b



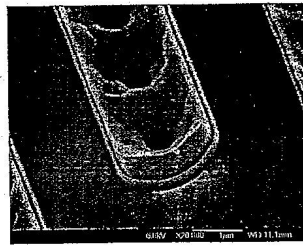
도면31a



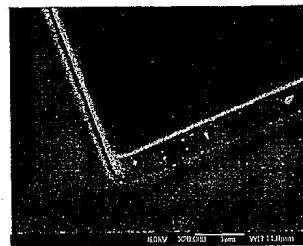
도면31b



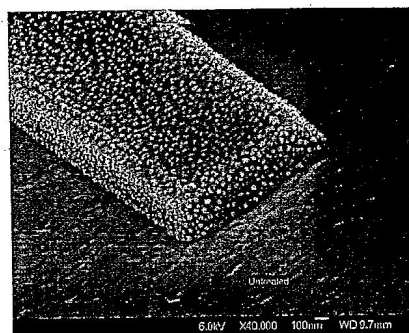
도면31c



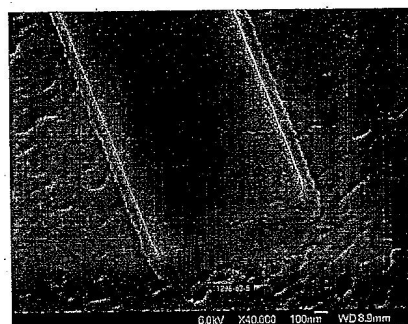
도면31d



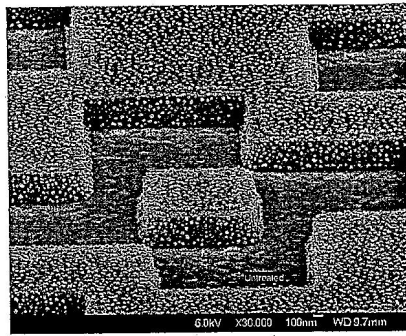
도면32a



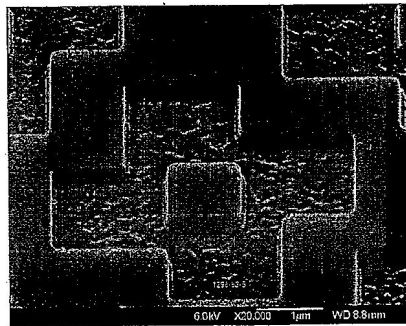
도면32b



도면33a



도면33b



도면34

