

(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2020-531654

(P2020-531654A)

(43) 公表日 令和2年11月5日(2020.11.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D 7/32 (2006.01)	C 1 1 D 7/32	4 H 0 0 3
C 1 1 D 7/50 (2006.01)	C 1 1 D 7/50	5 F 1 5 7
C 1 1 D 7/28 (2006.01)	C 1 1 D 7/28	
C 1 1 D 7/08 (2006.01)	C 1 1 D 7/08	
H O 1 L 21/304 (2006.01)	H O 1 L 21/304 6 4 7 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2020-511465 (P2020-511465)	(71) 出願人 514251329 フジフィルム エレクトロニック マテリア アルズ ユー. エス. エー., インコー ポレイテッド アメリカ合衆国 02852 ロードアイ ランド州 ノース キングスタウン サー キット ドライブ 80
(86) (22) 出願日 平成30年8月21日 (2018. 8. 21)	(74) 代理人 100079049 弁理士 中島 淳
(85) 翻訳文提出日 令和2年4月27日 (2020. 4. 27)	(74) 代理人 100084995 弁理士 加藤 和詳
(86) 国際出願番号 PCT/US2018/047155	(72) 発明者 ドリー、トーマス アメリカ合衆国 85233 アリゾナ州 ギルバート ウェスト、ローハイド アベニュー、 832
(87) 国際公開番号 W02019/040394	最終頁に続く
(87) 国際公開日 平成31年2月28日 (2019. 2. 28)	
(31) 優先権主張番号 62/548, 474	
(32) 優先日 平成29年8月22日 (2017. 8. 22)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)	
(31) 優先権主張番号 62/553, 281	
(32) 優先日 平成29年9月1日 (2017. 9. 1)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)	

(54) 【発明の名称】 洗浄組成物

(57) 【要約】

本開示は、例えば、多工程製造プロセスにおける中間工程として、残渣（例えば、プラズマエッチング及び/若しくはプラズマアッシング残渣）並びに/又は金属酸化物を半導体基板から除去するのに有用である非腐食性洗浄組成物を対象とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 少なくとも 1 種のフッ素含有化合物、
- b) 少なくとも 1 種のテトラゾール、
- c) 少なくとも 1 種のトリアジン、
- d) 少なくとも 1 種の有機溶媒、及び
- e) 水

を含む、洗浄組成物。

【請求項 2】

前記少なくとも 1 種のテトラゾールが、置換又は非置換のテトラゾールを含む、請求項 1 に記載の組成物。 10

【請求項 3】

前記少なくとも 1 種のテトラゾールが、 COOR_1 及び $\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2)$ からなる群から選択される少なくとも 1 つの置換基によって置換されていてもよいテトラゾールを含み、 R_1 及び R_2 が、それぞれ、独立して、 H 又は $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキルである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 種のテトラゾールが、1H-テトラゾール、1H-テトラゾール-5-カルボン酸、5-フェニルテトラゾール、又は 5-アミノ-1H-テトラゾールを含む、請求項 1 に記載の組成物。 20

【請求項 5】

前記少なくとも 1 種のテトラゾールの量が、前記組成物の約 0.01 重量% ~ 約 1.5 重量% である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 種のトリアジンが、置換又は非置換のトリアジンを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 種のトリアジンが、アリール及び $\text{N}(\text{R}_3\text{R}_4)$ からなる群から選択される少なくとも 1 つの置換基によって置換されていてもよいトリアジンを含み、 R_3 及び R_4 が、それぞれ、独立して、 H または $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキルである、請求項 1 に記載の組成物。 30

【請求項 8】

前記少なくとも 1 種のトリアジンが、ベンゾグアナミンを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記少なくとも 1 種のトリアジンの量が、前記組成物の約 0.01 重量% ~ 約 0.1 重量% である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 種のフッ素含有化合物が、 HF 、 H_2SiF_6 、 H_2PF_6 、 HBF_4 、 NH_4F 、及びフッ化テトラアルキルアンモニウムからなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。 40

【請求項 11】

前記少なくとも 1 種のフッ素含有化合物の量が、前記組成物の約 0.05 重量% ~ 約 1.5 重量% である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記少なくとも 1 種の有機溶媒が、アルコール、ケトン、エーテル、及びエステルからなる群から選択される溶媒を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記少なくとも 1 種の有機溶媒が、アルコールからなる群から選択される溶媒を含む、請求項 1 に記載の組成物。 50

- 【請求項 14】
前記アルコールが、アルカンジオールである、請求項 13 に記載の組成物。
- 【請求項 15】
前記アルカンジオールが、グリコールである、請求項 14 に記載の組成物。
- 【請求項 16】
前記グリコールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、及びテトラエチレングリコールからなる群から選択される、請求項 15 に記載の組成物。
- 【請求項 17】 10
前記少なくとも 1 種の有機溶媒が、エーテルからなる群から選択される溶媒を含む、請求項 1 に記載の組成物。
- 【請求項 18】
前記少なくとも 1 種の有機溶媒が、グリコールエーテルからなる群から選択される溶媒を含む、請求項 17 に記載の組成物。
- 【請求項 19】 20
前記グリコールエーテルが、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、2 - メトキシ - 1 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、2 - エトキシ - 1 - プロパノール、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、及びジエチレングリコールモノベンジルエーテルからなる群から選択される、請求項 18 に記載の組成物。 30
- 【請求項 20】
少なくとも 2 種の有機溶媒を含む、請求項 1 に記載の組成物。
- 【請求項 21】
前記少なくとも 1 種の有機溶媒の量が、前記組成物の少なくとも約 90 重量%である、請求項 1 に記載の組成物。
- 【請求項 22】
前記水の量が、前記組成物の約 0.1 重量% ~ 約 2 重量%である、請求項 1 に記載の組成物。
- 【請求項 23】 40
少なくとも 1 種の芳香族無水物をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。
- 【請求項 24】
前記芳香族無水物が、安息香酸無水物、フタル酸無水物、又は 2 - スルホ安息香酸無水物を含む、請求項 23 に記載の組成物。
- 【請求項 25】
前記少なくとも 1 種の芳香族無水物の量が、前記組成物の約 0.01 重量% ~ 約 0.5 重量%である、請求項 23 に記載の組成物。
- 【請求項 26】
少なくとも 1 種のトリアゾールをさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。
- 【請求項 27】 50
前記少なくとも 1 種のトリアゾールが、置換又は非置換のトリアゾールを含む、請求項

26に記載の組成物。

【請求項28】

前記少なくとも1種のトリアゾールが、アルキル基、アリアル基、ハロゲン基、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、及びヒドロキシル基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されていてもよいトリアゾールを含む、請求項27に記載の組成物。

【請求項29】

前記少なくとも1種のトリアゾールが、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、又は3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾールを含む、請求項28に記載の組成物。

10

【請求項30】

前記少なくとも1種のトリアゾールが、置換または非置換のベンゾトリアゾールを含む、請求項26に記載の組成物。

【請求項31】

前記少なくとも1種のトリアゾールが、アルキル基、アリアル基、ハロゲン基、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、及びヒドロキシル基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されていてもよいベンゾトリアゾールを含む、請求項30に記載の組成物。

【請求項32】

前記少なくとも1種のトリアゾールが、ベンゾトリアゾール、5-アミノベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、5-フェニルチオール-ベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、4-クロロベンゾトリアゾール、5-プロモベンゾトリアゾール、4-プロモベンゾトリアゾール、5-フルオロベンゾトリアゾール、4-フルオロベンゾトリアゾール、ナフトトリアゾール、トリルトリアゾール、5-フェニル-ベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、4-ニトロベンゾトリアゾール、2-(5-アミノ-ペンチル)-ベンゾトリアゾール、1-アミノ-ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸、4-メチルベンゾトリアゾール、4-エチルベンゾトリアゾール、5-エチルベンゾトリアゾール、4-プロピルベンゾトリアゾール、5-プロピルベンゾトリアゾール、4-イソプロピルベンゾトリアゾール、5-イソプロピルベンゾトリアゾール、4-n-ブチルベンゾトリアゾール、5-n-ブチルベンゾトリアゾール、4-イソブチルベンゾトリアゾール、5-イソブチルベンゾトリアゾール、4-ペンチルベンゾトリアゾール、5-ペンチルベンゾトリアゾール、4-ヘキシルベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、5-メトキシベンゾトリアゾール、5-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]-ベンゾトリアゾール、5-t-ブチルベンゾトリアゾール、5-(1',1'-ジメチルプロピル)-ベンゾトリアゾール、5-(1',1',3'-トリメチルブチル)ベンゾトリアゾール、5-n-オクチルベンゾトリアゾール、又は5-(1',1',3',3'-テトラメチルブチル)ベンゾトリアゾールを含む、請求項31に記載の組成物。

20

30

40

【請求項33】

前記少なくとも1種のトリアゾールの量が、前記組成物の約0.05重量%~約1重量%である、請求項26に記載の組成物。

【請求項34】

少なくとも1種の酸をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項35】

前記少なくとも1種の酸が、ポリアミノカルボン酸、ポリアミノリン酸、p-トルエンスルホン酸、安息香酸、エタンスルホン酸、リン酸、1-ヒドロキシエチル-1,1-ジリン酸、硫酸、又はスルホン酸を含む、請求項34に記載の組成物。

50

【請求項 36】

前記少なくとも 1 種の酸の量が、前記組成物の約 0.01 重量% ~ 約 3 重量%である、請求項 34 に記載の組成物。

【請求項 37】

少なくとも 1 種のジアゾールをさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 38】

前記少なくとも 1 種のジアゾールが、置換若しくは非置換のイミダゾール、又は置換若しくは非置換のピラゾールを含む、請求項 37 に記載の組成物。

【請求項 39】

前記少なくとも 1 種のジアゾールが、1 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - メチルベンゾイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、ピラゾール、3, 5 - ジメチルピラゾール、又は 3 - アミノピラゾールを含む、請求項 37 に記載の組成物。 10

【請求項 40】

前記少なくとも 1 種のジアゾールの量が、前記組成物の約 0.1 重量% ~ 約 2 重量%である、請求項 37 に記載の組成物。

【請求項 41】

- a) 少なくとも 1 種のフッ素含有化合物、
- b) 少なくとも 1 種のテトラゾール、
- c) 少なくとも 1 種の有機溶媒、及び
- d) 水

を含み、スルホ安息香酸無水物を含まない、洗浄組成物。 20

【請求項 42】

a) 少なくとも 1 種のフッ素含有化合物、
 b) 1H - テトラゾール及び 1H - テトラゾール - 5 - カルボン酸からなる群から選択される少なくとも 1 種のテトラゾール、
 c) 少なくとも 1 種の有機溶媒、並びに
 d) 水
 を含む、洗浄組成物。

【請求項 43】

- a) HF を含まない、少なくとも 1 種のフッ素含有化合物、
- b) 少なくとも 1 種のテトラゾール、
- c) 少なくとも 1 種の有機溶媒、及び
- d) 水

を含む、洗浄組成物。 30

【請求項 44】

前記少なくとも 1 種のフッ素含有化合物が、 H_2SiF_6 、 H_2PF_6 、 HF_4 、 NH_4F 、及びフッ化テトラアルキルアンモニウムからなる群から選択される、請求項 43 に記載の組成物。

【請求項 45】

a) 少なくとも 1 種のフッ素含有化合物、
 b) ジアゾールである、少なくとも 1 種の第 1 のアゾール化合物、
 c) 前記第 1 のアゾール化合物とは異なる少なくとも 1 種の第 2 のアゾール化合物であって、ジアゾール、トリアゾール、及びテトラゾールからなる群から選択される少なくとも 1 種の第 2 のアゾール化合物、
 d) 少なくとも 1 種の有機溶媒、並びに
 e) 水
 を含む、洗浄組成物。 40

【請求項 46】

前記少なくとも 1 種の第 1 のアゾール化合物が、イミダゾール又はピラゾールを含む、 50

請求項 4 5 に記載の組成物。

【請求項 4 7】

前記少なくとも 1 種の第 1 のアゾール化合物が、1 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - メチルベンゾイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、ピラゾール、3, 5 - ジメチルピラゾール、又は 3 - アミノピラゾールを含む、請求項 4 5 に記載の組成物。

【請求項 4 8】

前記少なくとも 1 種の第 1 のアゾール化合物の量が、前記組成物の約 0.1 重量% ~ 約 2 重量% である、請求項 4 5 に記載の組成物。

【請求項 4 9】

前記少なくとも 1 種の第 2 のアゾール化合物が、ジアゾールを含む、請求項 4 5 に記載の組成物。

【請求項 5 0】

前記少なくとも 1 種の第 2 のアゾール化合物が、トリアゾールを含む、請求項 4 5 に記載の組成物。

【請求項 5 1】

前記少なくとも 1 種の第 2 のアゾール化合物が、置換又は非置換のトリアゾールを含む、請求項 5 0 に記載の組成物。

【請求項 5 2】

前記少なくとも 1 種の第 2 のアゾール化合物が、アルキル基、アリール基、ハロゲン基、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、及びヒドロキシル基からなる群から選択される少なくとも 1 つの置換基によって置換されていてもよいトリアゾールを含む、請求項 5 1 に記載の組成物。

【請求項 5 3】

前記少なくとも 1 種の第 2 のアゾール化合物が、1, 2, 3 - トリアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、3 - アミノ - 5 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール、又は 3, 5 - ジアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾールを含む、請求項 5 2 に記載の組成物。

【請求項 5 4】

前記少なくとも 1 種の第 2 のアゾール化合物が、置換または非置換のベンゾトリアゾールを含む、請求項 5 0 に記載の組成物。

【請求項 5 5】

前記少なくとも 1 種の第 2 のアゾール化合物が、アルキル基、アリール基、ハロゲン基、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、及びヒドロキシル基からなる群から選択される少なくとも 1 つの置換基によって置換されていてもよいベンゾトリアゾールを含む、請求項 5 4 に記載の組成物。

【請求項 5 6】

前記少なくとも 1 種の第 2 のアゾール化合物が、ベンゾトリアゾール、5 - アミノベンゾトリアゾール、1 - ヒドロキシベンゾトリアゾール、5 - フェニルチオール - ベンゾトリアゾール、5 - クロロベンゾトリアゾール、4 - クロロベンゾトリアゾール、5 - プロモベンゾトリアゾール、4 - プロモベンゾトリアゾール、5 - フルオロベンゾトリアゾール、4 - フルオロベンゾトリアゾール、ナフトトリアゾール、トリルトリアゾール、5 - フェニル - ベンゾトリアゾール、5 - ニトロベンゾトリアゾール、4 - ニトロベンゾトリアゾール、2 - (5 - アミノ - ペンチル) - ベンゾトリアゾール、1 - アミノ - ベンゾトリアゾール、5 - メチル - 1H - ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール - 5 - カルボン酸、4 - メチルベンゾトリアゾール、4 - エチルベンゾトリアゾール、5 - エチルベンゾトリアゾール、4 - プロピルベンゾトリアゾール、5 - プロピルベンゾトリアゾール、4 - イソプロピルベンゾトリアゾール、5 - イソプロピルベンゾトリアゾール、4 - n - ブチルベンゾトリアゾール、5 - n - ブチルベンゾトリアゾール、4 - イソブチルベンゾトリアゾール、5 - イソブチルベンゾトリアゾール、4 - ペンチルベンゾトリアゾール、

10

20

30

40

50

5 - ペンチルベンゾトリアゾール、4 - ヘキシルベンゾトリアゾール、5 - ヘキシルベンゾトリアゾール、5 - メトキシベンゾトリアゾール、5 - ヒドロキシベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、1 - [N, N - ビス(2 - エチルヘキシル)アミノメチル] - ベンゾトリアゾール、5 - t - ブチルベンゾトリアゾール、5 - (1', 1' - ジメチルプロピル) - ベンゾトリアゾール、5 - (1', 1', 3' - トリメチルブチル)ベンゾトリアゾール、5 - n - オクチルベンゾトリアゾール、又は5 - (1', 1', 3', 3' - テトラメチルブチル)ベンゾトリアゾールを含む、請求項55に記載の組成物。

【請求項57】

前記少なくとも1種の第2のアゾール化合物が、テトラゾールを含む、請求項45に記載の組成物。

10

【請求項58】

前記少なくとも1種の第2のアゾール化合物が、置換又は非置換のテトラゾールを含む、請求項57に記載の組成物。

【請求項59】

前記少なくとも1種の第2のアゾール化合物が、 $COOR_1$ 及び $N(R_1R_2)$ からなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されていてもよいテトラゾールを含み、 R_1 及び R_2 が、それぞれ、独立して、Hまたは $C_1 - C_6$ アルキルである、請求項57に記載の組成物。

【請求項60】

前記少なくとも1種の第2のアゾール化合物が、1H - テトラゾール、1H - テトラゾール - 5 - カルボン酸、5 - フェニルテトラゾール、又は5 - アミノ - 1H - テトラゾールを含む、請求項57に記載の組成物。

20

【請求項61】

前記少なくとも1種の第2のアゾール化合物の量が、前記組成物の約0.1重量% ~ 約2重量%である、請求項57に記載の組成物。

【請求項62】

前記少なくとも1種のフッ素含有化合物が、 HF 、 H_2SiF_6 、 H_2PF_6 、 HBF_4 、 NH_4F 、及びフッ化テトラアルキルアンモニウムからなる群から選択される、請求項45に記載の組成物。

30

【請求項63】

前記少なくとも1種のフッ素含有化合物の量が、前記組成物の約0.05重量% ~ 約1.5重量%である、請求項45に記載の組成物。

【請求項64】

前記少なくとも1種の有機溶媒が、アルコール、ケトン、エーテル、及びエステルからなる群から選択される溶媒を含む、請求項45に記載の組成物。

【請求項65】

前記少なくとも1種の有機溶媒が、アルコールからなる群から選択される溶媒を含む、請求項45に記載の組成物。

【請求項66】

前記アルコールが、アルカンジオールである、請求項65に記載の組成物。

40

【請求項67】

前記アルカンジオールが、グリコールである、請求項66に記載の組成物。

【請求項68】

前記グリコールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、及びテトラエチレングリコールからなる群から選択される、請求項67に記載の組成物。

【請求項69】

前記少なくとも1種の有機溶媒が、エーテルからなる群から選択される溶媒を含む、請

50

求項 4 5 に記載の組成物。

【請求項 7 0】

前記少なくとも 1 種の有機溶媒が、グリコールエーテルからなる群から選択される溶媒を含む、請求項 6 9 に記載の組成物。

【請求項 7 1】

前記グリコールエーテルが、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、2 - メトキシ - 1 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、2 - エトキシ - 1 - プロパノール、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、及びジエチレングリコールモノベンジルエーテルからなる群から選択される、請求項 7 0 に記載の組成物。

10

【請求項 7 2】

少なくとも 2 種の有機溶媒を含む、請求項 4 5 に記載の組成物。

20

【請求項 7 3】

前記少なくとも 1 種の有機溶媒の量が、前記組成物の少なくとも約 9 0 重量%である、請求項 4 5 に記載の組成物。

【請求項 7 4】

前記水の量が、前記組成物の約 0 . 1 重量% ~ 約 2 重量%である、請求項 4 5 に記載の組成物。

【請求項 7 5】

少なくとも 1 種のトリアジンをさらに含む、請求項 4 5 に記載の組成物。

【請求項 7 6】

前記少なくとも 1 種のトリアジンが、置換又は非置換のトリアジンを含む、請求項 7 5 に記載の組成物。

30

【請求項 7 7】

前記少なくとも 1 種のトリアジンが、アリール及び $N(R_3 R_4)$ からなる群から選択される少なくとも 1 つの置換基によって置換されていてもよいトリアジンを含み、 R_3 及び R_4 が、それぞれ、独立して、 H または $C_1 - C_6$ アルキルである、請求項 7 5 に記載の組成物。

【請求項 7 8】

前記少なくとも 1 種のトリアジンが、ベンゾグアナミンを含む、請求項 7 5 に記載の組成物。

40

【請求項 7 9】

前記少なくとも 1 種のトリアジンの量が、前記組成物の約 0 . 0 1 重量% ~ 約 0 . 1 重量%である、請求項 7 5 に記載の組成物。

【請求項 8 0】

少なくとも 1 種の芳香族無水物をさらに含む、請求項 4 5 に記載の組成物。

【請求項 8 1】

前記芳香族無水物が、安息香酸無水物、フタル酸無水物、又は 2 - スルホ安息香酸無水物を含む、請求項 8 0 に記載の組成物。

【請求項 8 2】

前記少なくとも 1 種の芳香族無水物の量が、前記組成物の約 0 . 0 1 重量% ~ 約 0 . 5

50

重量%である、請求項 80 に記載の組成物。

【請求項 83】

少なくとも 1 種の酸をさらに含む、請求項 45 に記載の組成物。

【請求項 84】

前記少なくとも 1 種の酸が、ポリアミノカルボン酸、ポリアミノリン酸、p - トルエン
スルホン酸、安息香酸、エタンスルホン酸、リン酸、1 - ヒドロキシエチル - 1, 1 - ジ
リン酸、硫酸、又はスルホン酸を含む、請求項 83 に記載の組成物。

【請求項 85】

前記少なくとも 1 種の酸の量が、前記組成物の約 0 . 0 1 重量% ~ 約 3 重量%である、
請求項 83 に記載の組成物。

10

【請求項 86】

ポストエッチング残渣又はポストアッシング残渣を含有する半導体基板を請求項 1 に記
載の洗浄組成物と接触させることを含む、半導体基板を洗浄するための方法。

【請求項 87】

前記接触工程の後、前記半導体基板をリンス溶媒によってリンスすることをさらに含む
、請求項 86 に記載の方法。

【請求項 88】

請求項 86 に記載の方法によって形成された物品であって、半導体デバイスである、物
品。

【請求項 89】

前記半導体デバイスが集積回路である、請求項 88 に記載の物品。

20

【請求項 90】

洗浄組成物であって、

a) 少なくとも 1 種のフッ素含有化合物、

b) ジアゾール、トリアゾール及びテトラゾールからなる群から選択される少なくとも
1 種のアゾール化合物、

c) 前記組成物の少なくとも約 90 重量%の量の少なくとも 1 種の有機溶媒、並びに

d) 水

を含む、洗浄組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2017年9月1日に提出された米国仮特許出願第62/553,281号
、及び2017年8月22日に提出された米国仮特許出願第62/548,474号への
優先権を主張し、これらの内容は、全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

本開示は、概して、半導体デバイスの製造の際に半導体基板から残渣を除去するための
組成物及びプロセスに関する。特に、本開示の組成物は、金属導体、バリア材料、絶縁体
材料、並びに、銅、タングステン、及び低誘電率材料の露出した層又は下位層などの、他
の材料の存在下で、エッチング残渣及び/又は金属酸化物を基板から選択的に除去するの
に有用である。

40

【背景技術】

【0003】

半導体産業では、急激に寸法が減少され、また、マイクロ電子デバイス、シリコンチッ
プ、液晶ディスプレイ、MEMS (微小電気機械システム)、プリント配線板などにおけ
る電子回路及び電子部品の密度が急激に増加している。これらの中の集積回路は、各回路
層間の絶縁層の厚さを常に減少させて積層され又は積み重ねられていて、ますます小さい
形状となっている。形状が収縮されるにつれて、パターンが小さくなり、デバイス性能パ
ラメータがより厳しくなり、よりロバストになっている。結果として、これまで許容され

50

得た種々の問題点は、もはや許容され得ず、より小さい形状に起因してより問題点となっている。

【0004】

半導体基板（例えば、集積回路に使用されるもの）における金属含有層（または金属含有フィルム）は、概して腐食されやすい。例えば、アルミニウム、銅、アルミニウム - 銅合金、窒化タンゲステン、タンゲステン（W）、コバルト（Co）、酸化チタンなどの金属又は金属合金、並びに他の金属、金属酸化物、及び金属窒化物は、容易に腐食し、誘電体 [ILD、ULK] は、従来の洗浄化学を使用することによってエッチングし得る。また、集積回路デバイス製造業者によって許容される腐食の量は、デバイス形状が縮小するにつれて、ますます少なくなっている。

10

【0005】

同時に、残渣が除去しにくくなり、腐食がこれまで以上に低いレベルまで制御されなければならないにつれ、洗浄溶液は、安全に使用されて環境に配慮されなければならない。

【0006】

そのため、該洗浄溶液は、プラズマエッチング残渣及びプラズマアッシング残渣を除去するのに有効であるべきであり、また、全ての露出した基板材料（例えば、金属、金属酸化物、又は金属窒化物）に非腐食性でなければならない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0007】

本開示は、多工程製造プロセスにおける中間工程として、エッチング残渣（例えば、プラズマエッチング残渣及び/若しくはプラズマアッシング残渣）並びに/又はある特定の金属酸化物を半導体基板から選択的に除去するのに有用である非腐食性洗浄組成物を対象とする。これらの残渣は、残存フォトレジストなどの有機化合物、有機金属化合物、アルミニウム、アルミニウム/銅合金、銅、チタン、タンタル、タンゲステン、コバルトなどの露出した金属又は金属合金からの反応副生成物として形成された金属酸化物、窒化チタン及び窒化タンゲステンなどの金属窒化物、並びにその他の材料の様々な比較的不溶性の混合物を含む。本明細書に記載されている洗浄組成物は、半導体基板において遭遇される広範な残渣を選択的に除去し得、また、露出した基板材料（例えば、アルミニウム、アルミニウム/銅合金、銅、チタン、タンタル、タンゲステン、及びコバルトなどの露出した金属又は金属合金、並びに窒化チタン及び窒化タンゲステンなどの金属窒化物）に概して非腐食性である。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

一実施形態において、本開示は、洗浄組成物であって：a) 少なくとも1種のフッ素含有化合物；b) 少なくとも1種のテトラゾール；c) 少なくとも1種のトリアジン；d) 少なくとも1種の有機溶媒；及びe) 水；を含む、前記洗浄組成物を特徴とする。

【0009】

別の実施形態において、本開示は、洗浄組成物であって：a) 少なくとも1種のフッ素含有化合物；b) 少なくとも1種のテトラゾール；c) 少なくとも1種の有機溶媒；及びd) 水；を含み、スルホ安息香酸無水物を含まない、前記洗浄組成物を特徴とする。

40

【0010】

別の実施形態において、本開示は、洗浄組成物であって：a) 少なくとも1種のフッ素含有化合物；b) 1H-テトラゾール及び1H-テトラゾール-5-カルボン酸からなる群から選択される少なくとも1種のテトラゾール；c) 少なくとも1種の有機溶媒；並びにd) 水；を含む、前記洗浄組成物を特徴とする。

【0011】

別の実施形態において、本開示は、洗浄組成物であって：a) 少なくとも1種のフッ素含有化合物において、HFを含まないことを条件とする、前記フッ素含有化合物；b) 少

50

なくとも1種のテトラゾール；c)少なくとも1種の有機溶媒；及びd)水；を含む、前記洗浄組成物を特徴とする。

【0012】

別の実施形態において、本開示は、洗浄組成物であって：a)少なくとも1種のフッ素含有化合物；b)少なくとも1種の第1のアゾール化合物において、ジアゾールである、前記第1のアゾール化合物；c)少なくとも1種の第2のアゾール化合物において、ジアゾール、トリアゾール、及びテトラゾールからなる群から選択される、前記第2のアゾール化合物；d)少なくとも1種の有機溶媒；並びにe)水；を含む、前記洗浄組成物を特徴とする。

【0013】

別の実施形態において、本開示は、洗浄組成物であって：a)少なくとも1種のフッ素含有化合物；b)ジアゾール、トリアゾール及びテトラゾールからなる群から選択される少なくとも1種のアゾール化合物；c)前記組成物の少なくとも約90重量%の量の少なくとも1種の有機溶媒；並びにd)水；を含む、前記洗浄組成物を特徴とする。

【0014】

別の実施形態において、本開示は、半導体基板を洗浄するための方法を特徴とする。かかる方法は、例えば、ポストエッチング残渣及び/又はポストアッシング残渣を含有する半導体基板を本開示の洗浄組成物と接触させることによって実施され得る。

【0015】

なお別の実施形態において、本開示は、上記に記載されている方法によって形成された物品であって、半導体デバイス（例えば、集積回路）である、前記物品を特徴とする。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本明細書において定義されているとき、別途記述しない限り、表記されている全ての百分率が、前記組成物の合計重量に対する重量基準の百分率であると理解されるべきである。別途記述しない限り、周囲温度は、約16～約27セ氏温度（ ）であると定義される。

【0017】

いくつかの実施形態において、本開示は、洗浄組成物であって：a)少なくとも1種のフッ素含有化合物（HF、 H_2SiF_6 、 H_2PF_6 、 HF_4 、 NH_4F 、及びフッ化テトラアルキルアンモニウムからなる群から選択されるものなど）；b)少なくとも1種のテトラゾール；c)少なくとも1種のトリアジン；d)少なくとも1種の有機溶媒；並びにe)水；を含む（例えば、これらからなる又はこれらから本質的になる）、前記洗浄組成物を特徴とする。

【0018】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物におけるフッ素含有化合物は、フッ素含有酸、例えば、HF、 H_2SiF_6 、 H_2PF_6 、または HF_4 であり得る。いくつかの実施形態において、前記フッ素含有化合物は、 NH_4F 及びフッ化テトラアルキルアンモニウムなどのフッ素含有塩であり得る。例えば、フッ化テトラアルキルアンモニウムは、 $C_1 - C_6$ アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、又はヘキシル）を含み得る。好適なフッ化テトラアルキルアンモニウムの例として、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラプロピルアンモニウム、フッ化テトライソプロピルアンモニウム、及びフッ化テトラブチルアンモニウムが挙げられ得る。いくつかの実施形態において、前記フッ素含有化合物は、HFである。いくつかの実施形態において、HFは、本明細書に記載されている洗浄組成物における少なくとも1種のフッ素含有化合物から除外される。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、少なくとも2種（例えば、3種、4種、または5種）のフッ素含有化合物を含み得る。

【0019】

いくつかの実施形態において、前記少なくとも1種のフッ素含有化合物の量は、本明細

10

20

30

40

50

書に記載されている洗浄組成物の約0.05重量%～約1.5重量%である。例えば、前記洗浄組成物は、約0.05重量%以上（例えば、約0.1重量%以上、約0.2重量%以上、約0.3重量%以上、若しくは約0.5重量%以上）及び/又は約1.5重量%以下（例えば、約1.2重量%以下、約1.0重量%以下、約0.8重量%以下、約0.6重量%以下、若しくは約0.5重量%以下）の前記少なくとも1種のフッ素含有化合物を含み得る。理論によって拘束されることを望まないが、前記フッ素含有化合物は、洗浄プロセスの際に半導体基板におけるエッチング残渣（例えば、プラズマエッチング及び/又はプラズマアッシング残渣）を効果的に除去し得るとされる。

【0020】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物におけるテトラゾールは、置換又は非置換のテトラゾールであり得る。例えば、前記テトラゾールは、 $\text{C}_6\text{O}_2\text{R}_1$ 及び $\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2)$ からなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって所望により置換されていてよく、 R_1 及び R_2 が、それぞれ、独立して、 H 又は $\text{C}_1\text{-C}_6$ アルキル（例えば、メチル又はエチル）である。好適なテトラゾールの例として、1H-テトラゾール、1H-テトラゾール-5-カルボン酸、5-フェニルテトラゾール、及び5-アミノ-1H-テトラゾールが挙げられる。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、5-アミノ-1H-テトラゾールを含まない。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、少なくとも2種（例えば、3種、4種、または5種）のテトラゾールを含み得る。

10

【0021】

いくつかの実施形態において、前記少なくとも1種のテトラゾールの量は、本明細書に記載されている洗浄組成物の約0.01重量%～約1.5重量%（例えば、約0.01重量%～約0.45重量%）である。例えば、前記洗浄組成物は、約0.01重量%以上（例えば、約0.05重量%以上、約0.1重量%以上、約0.2重量%以上、約0.3重量%以上、若しくは約0.5重量%以上）及び/又は約1.5重量%以下（例えば、約1.2重量%以下、約1.0重量%以下、約0.8重量%以下、約0.6重量%以下、約0.5重量%以下、約0.45重量%以下、約0.4重量%以下、約0.3重量%以下、約0.2重量%以下、若しくは約0.1重量%以下）の前記少なくとも1種のテトラゾールを含み得る。理論によって拘束されることを望まないが、前記テトラゾールは、洗浄プロセスの際に前記洗浄組成物に暴露される半導体基板におけるある特定の金属含有材料（例えば、 Co 又は Al_2O_3 ）の除去を有意に阻害又は低減し得るとされる。

20

30

【0022】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物におけるトリアジンは、置換又は非置換のトリアジン（例えば、1,2,3-トリアジン、1,2,4-トリアジン、又は1,3,5-トリアジン）であり得る。例えば、前記トリアジンは、アリアル及び $\text{N}(\text{R}_3\text{R}_4)$ からなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって所望により置換されていてよく、 R_3 及び R_4 が、それぞれ、独立して、 H または $\text{C}_1\text{-C}_6$ アルキル（例えば、メチル又はエチル）である。好適なトリアジンの例は、ベンゾグアナミン（すなわち、6-フェニル-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン）である。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、少なくとも2種（例えば、3種、4種、または5種）のトリアジンを含み得る。

40

【0023】

いくつかの実施形態において、前記少なくとも1種のトリアジンの量は、本明細書に記載されている洗浄組成物の約0.01重量%～約0.1重量%である。例えば、前記洗浄組成物は、約0.01重量%以上（例えば、約0.02重量%以上、約0.03重量%以上、約0.04重量%以上、約0.05重量%以上、若しくは約0.08重量%以上）及び/又は約0.1重量%以下（例えば、約0.09重量%以下、約0.08重量%以下、約0.07重量%以下、約0.06重量%以下、約0.05重量%以下、約0.04重量%以下、約0.03重量%以下、若しくは約0.02重量%以下）の前記少なくとも1種のトリアジンを含み得る。理論によって拘束されることを望まないが、前記トリアジンは

50

、洗浄プロセスの際に前記洗浄組成物に暴露される半導体基板における誘電体層（層間誘電体（ILD）層など）の除去を有意に阻害又は低減し得るとされる。

【0024】

概して、本明細書に記載されている洗浄組成物は、少なくとも1種の有機溶媒（例えば、水溶性有機溶媒）を含有する。本明細書において定義されているとき、「水溶性」物質（例えば、水溶性アルコール、ケトン、エステル、エーテルなど）は、25における水への溶解度が少なくとも5重量%である物質を指す。いくつかの実施形態において、前記有機溶媒は、アルコール、ケトン、エステル、及びエーテル（例えば、グリコールエーテル又はグリコールジエーテル）からなる群から選択される。いくつかの実施形態において、前記洗浄組成物は、少なくとも2種（例えば、3種、4種、または5種）の有機溶媒を含有し得る。

10

【0025】

アルコールのクラスとして、限定されないが、アルカンジオール（限定されないが、アルキレングリコールを含む）、グリコール、アルコキシアルコール（限定されないが、グリコールモノエーテルを含む）、飽和脂肪族一価アルコール、不飽和非芳香族一価アルコール、及び環構造含有アルコール（例えば、低分子量アルコールを含む）が挙げられる。

【0026】

アルカンジオールの例として、限定されないが、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ピナコール、及びアルキレングリコールが挙げられる。

20

【0027】

アルキレングリコールの例として、限定されないが、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、及びテトラエチレングリコールが挙げられる。

【0028】

アルコキシアルコールの例として、限定されないが、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-ブタノール、及びグリコールモノエーテルが挙げられる。

【0029】

グリコールモノエーテルの例として、限定されないが、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ n -プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシ-1-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、2-エトキシ-1-プロパノール、プロピレングリコールモノ- n -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ- n -プロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、及びジエチレングリコールモノベンジルエーテルが挙げられる。

30

40

【0030】

飽和脂肪族一価アルコールの例として、限定されないが、メタノール、エタノール、 n -プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、2-ペンタノール、t-ペンチルアルコール、及び1-ヘキサノールが挙げられる。

【0031】

50

不飽和非芳香族一価アルコールの例として、限定されないが、アリルアルコール、プロパルギルアルコール、2 - ブテニルアルコール、3 - ブテニルアルコール、及び4 - ペンテン - 2 - オールが挙げられる。

【0032】

環構造含有アルコールの例として、限定されないが、テトラヒドロフルフリルアルコール、フルフリルアルコール、及び1, 3 - シクロペンタンジオールが挙げられる。

【0033】

ケトンの例として、限定されないが、アセトン、プロパノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、2 - ブタノン、5 - ヘキサンジオン、1, 4 - シクロヘキサンジオン、3 - ヒドロキシアセトフェノン、1, 3 - シクロヘキサンジオン、及びシクロヘキサノンが挙げられる。

10

【0034】

エステルの例として、限定されないが、酢酸エチル、グリコールモノエステル（エチレングリコールモノアセテート及びジエチレングリコールモノアセテートなど）、並びにグリコールモノエーテルモノエステル（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、及びエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなど）が挙げられる。

【0035】

ある特定の実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、少なくとも約90重量%（例えば、少なくとも約95重量%又は少なくとも約97重量%）の全有機溶媒を含む。

20

【0036】

概して、本開示の洗浄組成物は、水を含み得る。ある特定の実施形態において、前記水は、脱イオン化された超純水であり、有機汚染物質を含有せず、約4 ~ 約17メガオームの最小抵抗率を有する。いくつかの実施形態において、前記水の抵抗率は、少なくとも約17メガオームである。いくつかの実施形態において、この開示の洗浄組成物は、約0.1重量% ~ 約2重量%（例えば、約0.5重量% ~ 約2重量%）の水を含む。

【0037】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、少なくとも1種のトリアゾール（例えば、置換又は非置換のトリアゾール）を所望により含んでよい。いくつかの実施形態において、前記トリアゾールは、アルキル基、アリール基（例えば、フェニル）、ハロゲン基（例えば、F、Cl、Br、又はI）、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、及びヒドロキシル基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって所望により置換されていてよい。好適なトリアゾールの例として、1, 2, 3 - トリアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、3 - アミノ - 5 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール、及び3, 5 - ジアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾールが挙げられる。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、少なくとも2種（例えば、3種、4種、または5種）のトリアゾールを含み得る。

30

40

【0038】

いくつかの実施形態において、前記トリアゾールは、置換または非置換のベンゾトリアゾールであり得る。例えば、前記ベンゾトリアゾールは、アルキル基、アリール基（例えば、フェニル）、ハロゲン基（例えば、F、Cl、Br、又はI）、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、及びヒドロキシル基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって所望により置換されていてよい。置換されているベンゾトリアゾールには、1又は複数のアリール（例えば、フェニル）又はヘテロアリール基と縮合されているものも含まれる。

【0039】

好適なベンゾトリアゾールの例として、ベンゾトリアゾール、5 - アミノベンゾトリア

50

ゾール、1 - ヒドロキシベンゾトリアゾール、5 - フェニルチオール - ベンゾトリアゾール、5 - クロロベンゾトリアゾール、4 - クロロベンゾトリアゾール、5 - プロモベンゾトリアゾール、4 - プロモベンゾトリアゾール、5 - フルオロベンゾトリアゾール、4 - フルオロベンゾトリアゾール、ナフトトリアゾール、トリルトリアゾール、5 - フェニル - ベンゾトリアゾール、5 - ニトロベンゾトリアゾール、4 - ニトロベンゾトリアゾール、2 - (5 - アミノ - ペンチル) - ベンゾトリアゾール、1 - アミノ - ベンゾトリアゾール、5 - メチル - 1H - ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール - 5 - カルボン酸、4 - メチルベンゾトリアゾール、4 - エチルベンゾトリアゾール、5 - エチルベンゾトリアゾール、4 - プロピルベンゾトリアゾール、5 - プロピルベンゾトリアゾール、4 - イソプロピルベンゾトリアゾール、5 - イソプロピルベンゾトリアゾール、4 - n - ブチルベンゾトリアゾール、5 - n - ブチルベンゾトリアゾール、4 - イソブチルベンゾトリアゾール、5 - イソブチルベンゾトリアゾール、4 - ペンチルベンゾトリアゾール、5 - ペンチルベンゾトリアゾール、4 - ヘキシルベンゾトリアゾール、5 - ヘキシルベンゾトリアゾール、5 - メトキシベンゾトリアゾール、5 - ヒドロキシベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、1 - [N, N - ビス(2 - エチルヘキシル)アミノメチル] - ベンゾトリアゾール、5 - t - ブチルベンゾトリアゾール、5 - (1', 1' - ジメチルプロピル) - ベンゾトリアゾール、5 - (1', 1', 3' - トリメチルブチル) - ベンゾトリアゾール、5 - n - オクチルベンゾトリアゾール、又は5 - (1', 1', 3', 3' - テトラメチルブチル) - ベンゾトリアゾールが挙げられ得る。

10

20

【0040】

いくつかの実施形態において、前記少なくとも1種のトリアゾールの量は、本明細書に記載されている洗浄組成物の約0.05重量% ~ 約1重量% (例えば、約0.1重量% ~ 約0.5重量%) である。例えば、前記洗浄組成物は、約0.05重量%以上 (例えば、約0.1重量%以上、約0.2重量%以上、約0.3重量%以上、若しくは約0.5重量%以上) 及び/又は約1重量%以下 (例えば、約0.9重量%以下、約0.8重量%以下、約0.7重量%以下、約0.6重量%以下、約0.5重量%以下、約0.4重量%以下、約0.3重量%以下、約0.2重量%以下、若しくは約0.1重量%以下) の前記少なくとも1種のトリアゾールを含み得る。

【0041】

理論によって拘束されることを望まないが、前記トリアゾールは、腐食防止剤として機能し得、また、洗浄プロセスの際に前記洗浄組成物に暴露される半導体基板における特定の金属含有材料 (例えば、 Al_2O_3 又は Co) の除去を阻害又は低減するのを助け得るとされる。

30

【0042】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、少なくとも1種のジアゾール (例えば、置換又は非置換のジアゾール) を所望により含んでよい。例えば、前記ジアゾールは、イミダゾール又はピラゾールであり得る。いくつかの実施形態において、前記ジアゾールは、アルキル基、アリール基 (例えば、フェニル)、ハロゲン基 (例えば、F、Cl、Br、又はI)、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、及びヒドロキシル基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって所望により置換されていてよい。好適なジアゾールの例として、1 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - メチルベンゾイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、ピラゾール、3, 5 - ジメチルピラゾール、及び3 - アミノピラゾールが挙げられる。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、少なくとも2種 (例えば、3種、4種、または5種) のジアゾールを含み得る。

40

【0043】

いくつかの実施形態において、前記少なくとも1種のジアゾールの量は、本明細書に記載されている洗浄組成物の約0.1重量% ~ 約2重量% (例えば、約0.5重量% ~ 約1重量%) である。例えば、前記洗浄組成物は、約0.1重量%以上 (例えば、約0.2重量%以上、約0.3重量%以上、若しくは約0.5重量%以上) 及び/又は約2重量%以

50

下（例えば、約 1.8 重量%以下、約 1.5 重量%以下、約 1.3 重量%以下、約 1 重量%以下、約 0.8 重量%以下、約 0.6 重量%以下、約 0.5 重量%以下、約 0.4 重量%以下、若しくは約 0.2 重量%以下）の前記少なくとも 1 種のジアゾールを含み得る。理論によって拘束されることを望まないが、前記ジアゾールは、腐食防止剤として機能し得、また、洗浄プロセスの際に前記洗浄組成物に暴露される半導体基板におけるある特定の金属含有材料（例えば、Co）の除去を有意に阻害又は低減し得るとされる。

【0044】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、芳香族無水物を所望により含んでよい。本明細書において使用されているとき、「芳香族無水物」は、少なくとも 1 つの 5 員又は 6 員の芳香族環及び少なくとも 1 つの無水物部位を同じ分子内に含有する分子を指す。好適な芳香族無水物の例として、安息香酸無水物（例えば、2-スルホ安息香酸無水物）及びフタル酸無水物が挙げられる。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、少なくとも 2 種（例えば、3 種、4 種、または 5 種）の芳香族無水物を含み得る。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、芳香族無水物（例えば、スルホ安息香酸無水物）を含まない。理論によって拘束されることを望まないが、前記芳香族無水物は、腐食防止剤として機能し得、また、洗浄プロセスの際に前記洗浄組成物に暴露される半導体基板におけるある特定の材料（例えば、SiN）の除去を有意に阻害又は低減し得るとされる。

10

【0045】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、約 0.05 重量%以上（例えば、約 0.1 重量%以上、約 0.2 重量%以上、若しくは約 0.3 重量%以上）及び/又は約 1 重量%以下（例えば、約 0.7 重量%以下、約 0.6 重量%以下、若しくは約 0.5 重量%以下）の前記芳香族無水物を含み得る。

20

【0046】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、少なくとも 1 種の酸（例えば、有機又は無機酸）を所望により含んでよい。好適な酸の例として、ポリアミノカルボン酸、ポリアミノリン酸、p-トルエンスルホン酸、安息香酸、エタンスルホン酸、リン酸、1-ヒドロキシエチル-1,1-ジリン酸、硫酸、及びスルホン酸が挙げられる。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、少なくとも 2 種（例えば、3 種、4 種、または 5 種）の酸を含み得る。

30

【0047】

いくつかの実施形態において、前記少なくとも 1 種の酸の量は、本明細書に記載されている洗浄組成物の約 0.01 重量%～約 3 重量%である。例えば、前記洗浄組成物は、約 0.01 重量%以上（例えば、約 0.02 重量%以上、約 0.05 重量%以上、約 0.5 重量%以上、約 0.5 重量%以上、約 1 重量%以上、若しくは約 1.5 重量%以上）及び/又は約 3 重量%以下（例えば、約 2.5 重量%以下、約 2 重量%以下、約 1.5 重量%以下、約 1 重量%以下、約 0.8 重量%以下、約 0.6 重量%以下、約 0.5 重量%以下、約 0.4 重量%以下、若しくは約 0.2 重量%以下）の前記少なくとも 1 種の酸を含み得る。概して、前記酸は、本明細書に記載されている洗浄組成物の pH を所望のレベル（例えば、約 0.5～約 5）に調整し得る。

40

【0048】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は：a) 少なくとも 1 種のフッ素含有化合物；b) 少なくとも 1 種の第 1 のアゾール化合物において、ジアゾールである、前記第 1 のアゾール化合物；c) 少なくとも 1 種の第 2 のアゾール化合物において、前記第 1 のアゾール化合物とは異なり、また、ジアゾール、トリアゾール、及びテトラゾールからなる群から選択される、前記第 2 のアゾール化合物；d) 少なくとも 1 種の有機溶媒；並びに e) 水；を含み得る（例えば、これらからなり得る又はこれらから本質的になり得る）。かかる実施形態において、前記フッ素含有化合物、ジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、及び有機溶媒は、上記に記載されているものと同じであってよく、また、これらの量は、上記に記載されているものと同じであってよい。

50

【 0 0 4 9 】

いくつかの実施形態において、前記少なくとも第1のアゾール化合物及び/又は前記少なくとも第2のアゾール化合物の量は、本明細書に記載されている洗浄組成物の約0.1重量%～約2重量%(例えば、約0.5重量%～約1重量%)であり得る。例えば、前記洗浄組成物は、約0.1重量%以上(例えば、約0.2重量%以上、約0.3重量%以上、若しくは約0.5重量%以上)及び/又は約2重量%以下(例えば、約1.8重量%以下、約1.5重量%以下、約1.3重量%以下、約1重量%以下、約0.8重量%以下、約0.6重量%以下、約0.5重量%以下、約0.4重量%以下、若しくは約0.2重量%以下)の前記少なくとも第1のアゾール化合物及び/又は前記少なくとも第2のアゾール化合物を含み得る。

10

【 0 0 5 0 】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、約0.5以上(例えば、約1以上、約1.5以上、約2以上、又は約2.5以上)～約5以下(例えば、約4.5以下、約4以下、約3.5以下、約3以下、又は約2.5以下)のpHを有し得る。

【 0 0 5 1 】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている洗浄組成物は、さらなる腐食防止剤、界面活性剤、さらなる有機溶媒、殺生物剤、及び泡止め剤などの添加剤を所望により構成要素として含有してよい。好適な泡止め剤の例として、ポリシロキサン消泡剤(例えば、ポリジメチルシロキサン)、ポリエチレングリコールメチルエーテルポリマー、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイドコポリマー、及びグリシジルエーテルでキャップされたアセチレンジオールエトキシレート(参照により本明細書に組み込まれる米国特許第6,717,019号に記載されているものなど)が挙げられる。所望により存在する界面活性剤は、カチオン性であっても、アニオン性であっても、非イオン性であっても、両性であってもよい。

20

【 0 0 5 2 】

いくつかの実施形態において、本開示の洗浄組成物は、前記添加剤構成要素の1又は複数を、1を超えるときには任意の組み合わせで特に除外してよい。かかる構成要素は、ポリマー、脱酸素剤、第4級アンモニウム水酸化物を含めた第4級アンモニウム塩、アミン、アルカリ塩基(NaOH、KOH、LiOH、Mg(OH)₂、及びCa(OH)₂など)、消泡剤以外の界面活性剤、消泡剤、上記に記載されているもの(すなわち、HF、H₂SiF₆、H₂PF₆、HBF₄、NH₄F、及びフッ化テトラアルキルアンモニウム)以外のフッ素含有化合物、酸化剤(例えば、過酸化物、過酸化水素、硝酸鉄、ヨウ素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、硝酸、亜塩素酸アンモニウム、塩素酸アンモニウム、ヨウ素酸アンモニウム、過ホウ酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム、過ヨウ素酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム、亜塩素酸テトラメチルアンモニウム、塩素酸テトラメチルアンモニウム、ヨウ素酸テトラメチルアンモニウム、過ホウ酸テトラメチルアンモニウム、過塩素酸テトラメチルアンモニウム、過ヨウ素酸テトラメチルアンモニウム、過硫酸テトラメチルアンモニウム、過酸化尿素、及び過酢酸)、研磨剤、シリケート、ヒドロキシカルボン酸、アミノ基を欠失するカルボン酸及びポリカルボン酸、シラン(例えば、アルコキシシラン)、本明細書に記載されているアゾール(例えば、ジアゾール、トリアゾール、又はテトラゾール)及びトリアジン以外の環状化合物(例えば、置換若しくは非置換のナフタレン、又は置換若しくは非置換のビフェニルエーテルなどの、少なくとも2つの環を含有する環状化合物)、本明細書に記載されているアゾール(例えば、ジアゾール、トリアゾール、又はテトラゾール)及びトリアジン以外のキレート剤、非アゾール腐食防止剤、緩衝剤、 Guanidine、 Guanidine 塩、フッ素含有酸以外の有機酸及び無機酸(例えば、スルホン酸、硫酸、亜硫酸、亜硝酸、硝酸、亜リン酸、及びリン酸)などの酸、ピロリドン、ポリビニルピロリドン、金属ハロゲン化物、式W_zMX_y:式中、Wは、H、アルカリ又はアルカリ土類金属、及び金属イオン不含水酸化物塩基部位から選択され; Mは、Si、Ge、Sn、Pt、P、B、Au、Ir、Os、Cr、Ti、Zr、Rh、

30

40

50

Ru及びSbからなる群から選択され；yは、4～6であり；zは、1、2、又は3である；の金属ハロゲン化物、並びにこの開示において記載されているもの以外の腐食防止剤からなる群から選択される。

【0053】

本明細書に記載されている洗浄組成物は、構成要素と一緒に単に混合することによって調製され得、又は、キットにおいて2の組成物をブレンドすることによって調製され得る。

【0054】

いくつかの実施形態において、この開示は、残渣（例えば、ポストエッチング残渣又はポストアッシング残渣）を含有する半導体基板を洗浄する工程を含む製造方法を特徴とする。かかる洗浄工程は、例えば、ポストエッチング残渣及び/又はポストアッシング残渣を含有する前記半導体基板を本明細書に記載されている洗浄組成物と接触させることによって実施され得る。いくつかの実施形態において、前記方法は、前記接触工程の後に前記基板をリンスすることを含む。

10

【0055】

いくつかの実施形態において、前記方法は、前記半導体基板におけるCo、アルミニウム酸化物（ Al_2O_3 ）、シリコン酸化物（ SiO_x ）、ジルコニウム酸化物（ ZrO_x ）、TiN、SiN、ポリ-Si、又はCuを実質的に除去しない。例えば、前記方法は、約5重量%を超えずに（例えば、約3重量%を超えずに、約1重量%を超えずに、約0.5重量%を超えずに、又は約0.1重量%を超えずに）、前記半導体基板における前記材料のいずれかを除去する。

20

【0056】

いくつかの実施形態において、前記製造方法は、上記に記載されている方法によって得られる前記半導体基板から半導体デバイス（例えば、半導体チップなどの集積回路デバイス）を形成することをさらに含む。

【0057】

半導体基板は、典型的には、シリコン、シリコンゲルマニウム、GaAsのようなIII-V族化合物、又はこれらの任意の組み合わせから構成されている。前記半導体基板は、相互接続特徴部（例えば、金属線及び誘電体材料）などの露出された集積回路構造を付加的に含有している。相互接続特徴部に使用される金属及び金属合金として、限定されないが、アルミニウム、銅と合金化されたアルミニウム、銅、チタン、タンタル、コバルト、シリコン、窒化シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、及びタングステンが挙げられる。前記半導体基板はまた、層間誘電体、酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン、酸化チタン、酸化アルミニウム、及び炭素ドープ酸化シリコンの層を含有しているもよい。

30

【0058】

前記半導体基板を、前記組成物をタンク内に入れること、前記半導体基板を前記組成物中に浸漬させる及び/若しくは沈めること、前記組成物を前記半導体基板上にスプレーすること、前記組成物を前記半導体基板上に流すこと、又はこれらの任意の組み合わせなどのいずれか好適な方法によって、本明細書に記載されている洗浄組成物と接触させてよい。いくつかの実施形態において、前記半導体基板を前記組成物中に浸漬させる。

40

【0059】

本明細書に記載されている洗浄組成物は、最大で約85（例えば、約20～約80、約55～約65、又は約60～約65）の温度で効果的に使用され得る。

【0060】

前記半導体基板が本明細書に記載されている洗浄組成物に接触している時間の範囲は、具体的な方法、前記基板の厚さ、及び用いられる温度に応じて広範に変動し得る。浸漬バッチ型プロセスにおいて、好適な時間範囲は、例えば、最大で約10分（例えば、約1分～約7分、約1分～約5分、又は約2分～約4分）である。

【0061】

50

半導体基板（例えば、単一ウェハ）が本明細書に記載されている洗浄組成物と接触している時間の量は、約30秒～約5分（例えば、約30秒～約4分、約1分～約3分、又は1分～約2分）の範囲であり得る。

【0062】

本開示の組成物の洗浄能力をさらに増進するために、機械的掻き混ぜ手段が用いられ、よい。好適な掻き混ぜ手段の例として、前記基板上での前記組成物の循環、前記基板上に前記組成物を流すこと又はスプレーすること、及び前記洗浄プロセスの際の超音波又はメガソニック掻き混ぜが挙げられる。地表面に対する前記半導体基板の配向は、いずれの角度にあってもよい。水平又は垂直配向が好ましい。

【0063】

洗浄に続いて、前記半導体基板を、掻き混ぜ手段を用いて又は用いずに好適なリンス溶媒で約5秒～約5分間、所望によりリンスする。異なるリンス溶媒を用いる複数のリンス工程が用いられ得る。好適なリンス溶媒の例として、限定されないが、脱イオン（DI）水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、N-メチルピロリドン、ガンマ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、乳酸エチル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが挙げられる。代替的に、又は加えて、 $\text{pH} > 8$ を有する水性リンス液（希釈水酸化アンモニウム水溶液など）が用いられ、よい。水性又は水混和性リンス溶媒の例として、限定されないが、希釈水酸化アンモニウム水溶液、DI水、メタノール、エタノール、及びイソプロピルアルコールが挙げられる。前記溶媒は、本明細書に記載されている洗浄組成物を適用する際に使用されるものと同様の手段を使用して適用され得る。本開示の洗浄組成物は、前記リンス工程の開始の前に前記半導体基板から除去されてよく、又は、前記リンス工程の開始の際に前記半導体基板に依然として接触してよい。いくつかの実施形態において、前記リンス工程において用いられる温度は、16～27である。

【0064】

所望により、前記半導体基板を、前記リンス工程の後に乾燥する。当該分野において公知のいずれの好適な乾燥手段を用いてもよい。好適な乾燥手段の例として、スピン乾燥、前記半導体基板にわたって乾燥気体を流動させること、又はホットプレート若しくは赤外線ランプなどの加熱手段によって前記半導体基板を加熱すること、マランゴニ乾燥、ロタゴニ乾燥、IPA乾燥、或いはこれらの任意の組み合わせが挙げられる。乾燥時間は、用いられる具体的な方法に依るが、典型的には、およそ30秒～数分である。

【0065】

本開示を以下の例を参照してより詳細に示すが、これらの例は、説明目的であって、本開示の範囲を限定すると解釈されてはならない。

【実施例】

【0066】

列挙されているいずれの百分率も、別途特定しない限り、重量基準（重量%）である。試験の際の制御された攪拌を、別途記述しない限り、300rpmにおいて、1インチ攪拌棒を用いて行った。

【0067】

一般手順1

製剤のブレンド

洗浄組成物のサンプルを、計算量の有機溶媒に攪拌しながら製剤の残りの構成要素を添加することによって調製した。均一な溶液を得た後、添加剤を、使用する場合、所望により添加した。

【0068】

一般手順2

ピーカー試験による洗浄評価

基板からのPER（ポストエッチング残渣）の洗浄を、リソグラフィでパターン化し、プラズマ金属エッチング装置でエッチングし、続いて酸素プラズマアッシングによりフォ

10

20

30

40

50

トレジストのトップ層を完全に除去した、フォトレジスト/ TiO_x / SiN / Co / ILD (ILD = 層間誘電体) 又はフォトレジスト/ TiO_x / SiN / W / ILD の多層半導体基板を使用して、上記の洗浄組成物によって実施した。

【0069】

試験クーポンを、4インチ長のプラスチックロックピンセットを使用して保持し、これにより、およそ200ミリリットルの本開示の洗浄組成物を含有する500ml容量のテフロンビーカー内に前記クーポンを懸架することができた。前記クーポンを前記洗浄組成物中に浸漬させる前に、前記組成物を、制御して攪拌しながら、所望の試験条件温度(典型的には、記述されているように40又は60)まで予備加熱した。次いで、前記プラスチックピンセットによって保持した前記クーポンを、加熱した前記組成物中に、前記クーポンのPER層含有側が前記攪拌棒に対向するように入れることによって、洗浄試験を行った。前記組成物を制御した攪拌下で試験温度に保ちながら、前記クーポンをある時間(典型的には、2~5分間)前記洗浄組成物において静置した。所望の洗浄時間が完了したら、前記クーポンを前記洗浄組成物から迅速に除去し、緩やかに攪拌しながら周囲温度(約17)において、およそ400mlのDI水で充填した500mlのプラスチックビーカーに前記クーポンを入れた。前記クーポンをビーカーのDI水においておよそ30秒間放置し、次いで迅速に除去し、周囲温度においてDI水ストリーム下で約30秒間リンスした。前記クーポンを、手持ち型の窒素ブローガンからの窒素ガストリームに直ちに暴露し、これによりクーポン表面上のあらゆる液滴も前記クーポンから吹き飛ばし、さらに、クーポンデバイス表面を完全に乾燥させた。この最終窒素乾燥工程の後、前記クーポンを前記プラスチックピンセットホルダーから除去し、デバイス側を上にしてカバーされたプラスチックキャリア内に入れ、約2時間を超えない短時間保存を行った。次いで、洗浄した試験クーポンデバイス表面上の主要な特徴部について、走査型電子顕微鏡(SEM)画像を収集した。

10

20

【0070】

一般手順3

ビーカー試験による材料適合性評価

シリコン基板上のブランケット Co 、シリコン基板上の W 、シリコン基板上の SiO_2 上の TiO_x 、シリコン基板上の SiN 、シリコン基板上の Al_2O_3 、シリコン基板上の TiN 、シリコン基板上の ILD をダイシングして、材料適合性試験用のおよそ1インチ×1インチ平方の試験クーポンとした。前記試験クーポンを、最初に、金属膜(Co 、 W)では4点プローブ、CDE Resmap 273により、又は誘電体膜(TiO_x 、 SiN 、及び ILD)ではWoolam M 2000Xを使用したエリプソメトリにより、厚み又はシート抵抗について測定した。次いで、前記試験クーポンを4インチ長のプラスチックロックピンセットにセットし、前記クーポンの Co 、 W 、 TiO_x 、 SiN 、又は ILD 層含有側が攪拌棒に対向するようにして、一般手順3における洗浄手順に記載されているように10分間処理した。

30

【0071】

前記最終窒素乾燥工程後、前記クーポンを前記プラスチックピンセットホルダーから除去し、カバーされたプラスチックキャリア内に入れた。金属膜(Co 及び W)では4点プローブ、CDE Resmap 273により、又は誘電体膜(TiO_x 、 SiN 、及び ILD)ではWoolam M 2000Xを使用したエリプソメトリにより、処理後の試験クーポン表面における処理後厚み又はシート抵抗を収集した。

40

【0072】

実施例1

製剤例1~3(FE1~3)を一般手順1に従って調製し、一般手順2及び3に従って評価した。製剤を表1にまとめ、試験結果を表2にまとめる。表2の結果を、10分の洗浄時間内で40の洗浄温度において得た。

【0073】

【表 1】

表 1

組成 [重量%]	FE-1	FE-2	FE-3
HF	0.60%	0.60%	0.60%
ジエチレングリコールブチルエーテル	79.33%	79.27%	79.25%
ヘキシレングリコール	19.33%	19.33%	19.33%
2-スルホ安息香酸無水物	0.1%	0.1%	0.125%
ベンゾグアナミン	0.03%	0.03%	0.03%
5-アミノテトラゾール	0.028%	0.05%	0.05%
水	0.62%	0.62%	0.62%
合計	100.00%	100.00%	100.00%

【0074】

【表 2】

表 2

材料	FE-1エッチング速度	FE-2エッチング速度	FE-3エッチング速度
Co、Å/分	1.0	0.2	0.3
Al ₂ O ₃ 、Å/分	3.8	3.7	3.7
SiN、Å/分	0.4	0.6	0.9
TiN、Å/分	1.3	1.2	1.1
3倍洗浄時間でのAl ₂ O ₃ 損失、Å/分	16.9	22.3	27.8
溶液外観	クリア	クリア	クリア

【0075】

製剤例 1 ~ 3 は、全てが、ポストエッチング残渣をよく洗浄した。表 1 に示されているように、製剤例 1 ~ 3 は、洗浄時間の際、それぞれの許容されるレベル（すなわち、Co では 1.5 /分、及び Al₂O₃ では 20 /分）よりも有意に低い Co エッチング速度及び Al₂O₃ エッチング速度を示した。換言すると、これらの製剤は、半導体基板における残渣を除去するのに使用されるとき、Co 及び Al₂O₃ の腐食を有意に阻害し得た。

【0076】

実施例 2

比較製剤例 1 ~ 6 (CFE-1 ~ CFE-6) 及び製剤例 4 (FE-4) を一般手順 1 に従って調製し、一般手順 2 及び 3 に従って評価した。製剤を表 3 にまとめ、試験結果を表 4 にまとめる。表 4 の結果を、10 分の洗浄時間内で 40 の洗浄温度において得た。

【0077】

10

20

30

【表 3】

表 3

組成 [重量%]	CFE-1	CFE-2	CFE-3	CFE-4	CFE-5	CFE-6	FE-4
HF	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%
DEGBE	95.36%	93.02%	94.47%	94.42%	94.45%	94.45%	94.24%
水	3.63%	3.63%	3.63%	3.63%	3.63%	3.63%	3.63%
イミダゾール	0	0.9%	0	0	0	0	0
ピラゾール	0	0	0.9%	0	0	0	0
1, 2, 4-トリ アゾール	0	0	0	0.92%	0	0	0
1, 2, 3-トリ アゾール	0	0	0	0	0.919%	0	0
1H-テトラゾール	0	0	0	0	0	0.93%	0
5-アミノ-1H- テトラゾール	0	0	0	0	0	0	1.13%
MSA	0.012%	1.447%	0.003%	0.031%	0.001%	0	0.001%
合計	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
PH	0.74	1.14	2.19	4.21	1.46	1.76	1.96

DEGBE=ジエチレングリコールブチルエーテル

MSA=メタンスルホン酸

【0078】

【表 4】

表 4

材料	エッチング速度 (Å/分)						
	CFE-1	CFE-2	CFE-3	CFE-4	CFE-5	CFE-6	FE-4
Co	3.0	66.4	12.4	-1.2	-0.9	-1.5	-0.8
Al ₂ O ₃	24.0	30.8	43.3	15.6	36.6	15.3	13.6
SiN	1.1	1.3	1.5	1.7	1.4	1.6	1.7
ZrO ₂	0.62	0.48	0.55	0.55	0.65	0.67	0.44

【0079】

表 4 に示されているように、CFE-1 ~ CFE-6 (1 のジアゾール又はトリアゾールを含有した) は、相対的に高いレベルの Co エッチング速度及び / 又は Al₂O₃ エッチング速度を示したが、FE-4 (1 のテトラゾールを含有した) は、相対的に低いレベルの Co エッチング速度及び / 又は Al₂O₃ エッチング速度を示した。

【0080】

実施例 3

比較製剤例 7 ~ 13 (CFE-7 ~ CFE-13) 及び製剤例 5 ~ 7 (FE-5 ~ FE-7) を一般手順 1 に従って調製し、一般手順 2 及び 3 に従って評価した。製剤を表 5 にまとめ、試験結果を表 6 にまとめる。表 6 の結果を、10 分の洗浄時間内で 35 の洗浄温度において得た。

【0081】

10

20

30

40

【表5】

表5

組成 [重量%]	CFE -7	CFE -8	CFE -9	CFE -10	CFE -11	CFE -12	CFE -13	FE- 5	FE- 6	FE- 7
HF	0.6 %	0.8 %	1%	1.2 %	0.6 %	0.8 %	1%	0.6 %	0.8 %	1%
DEGEE	91.0 2%	90.6 %	90.1 7%	89.7 5%	90.5 2%	90.1 %	89.6 7%	90.5 9%	90.1 7%	89.7 4%
HG	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %	7.5 %
2-SBA	0.1 5%	0.1 5%	0.1 5%	0.1 5%	0.1 5%	0.1 5%	0.1 5%	0.1 5%	0.1 5%	0.1 5%
ベンゾグアナ ミン	0.0 5%	0.0 5%	0.0 5%	0.0 5%	0.0 5%	0.0 5%	0.0 5%	0.0 5%	0.0 5%	0.0 5%
5-アミノ- 1H-テトラ ゾール	0	0	0	0	0	0	0	0.4 3%	0.4 3%	0.4 3%
3,5-ジア ミノ-1,2, 4-トリア ゾール	0	0	0	0	0.5 %	0.5 %	0.5 %	0	0	0
水	0.7 %	0.9 %	1.1 %	1.4 %	0.7 %	0.9 %	1.1 %	0.7 %	0.9 %	1.1 %
合計	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

10

20

DEGEE=ジエチレングリコールエチルエーテル

HG=ヘキシレングリコール

2-SBA=2-スルホ安息香酸無水物

【0082】

【表6】

表6

材料	エッチング速度 (Å/分)									
	CFE- 7	CFE- 8	CFE -9	CFE -10	CFE -11	CFE -12	CFE- 13	FE- 5	FE- 6	FE- 7
ZrOx	0.5	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0	0	0.4
Co	9.9	19.7	25.2	26.0	2.3	1.5	2.0	1.7	2.7	1.2
SiN	0.6	0.7	0.8	0.9	2.2	2.6	2.9	0.8	0.9	1.0
Al ₂ O ₃	5.1	6.3	9.4	13.3	1.7	1.8	1.9	0.3	17.3	12.1
観察	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア

30

40

【0083】

試験した製剤は全てがポストエッチング残渣をよく洗浄した。しかし、表6に示されているように、FE-5~FE-7(テトラゾールを含有した)は、ZrOx、Co、SiN、及び/又はAl₂O₃について、相対的に低いエッチング速度を示した。対照的に、CFE-7~CFE-10(アゾールを含有しなかった)は、Co及びAl₂O₃について、相対的に高いエッチング速度を示した。

【0084】

実施例4

比較製剤例14~20(CFE-14~CFE-20)及び製剤例8~10(FE-8

50

～ F E - 1 0) を一般手順 1 に従って調製し、一般手順 2 及び 3 に従って評価した。製剤を表 7 にまとめ、試験結果を表 8 にまとめる。表 6 の結果を、1 0 分の洗浄時間内で 3 5 の洗浄温度において得た。

【 0 0 8 5 】

【表 7】

表 7

組成 [重量%]	CFE- 14	CFE- 15	CFE- 16	CFE- 17	CFE- 18	CFE- 19	CFE- 20	FE-8	FE-9	FE-1 0
HF	0.71 %									
DEGEE	90.8 0%	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DEGBE	0	90.8 0%	0	0	0	0	0	0	0	0
DEGHE	0	0	90.8 0%	90.2 3%	90.3 1%	90.1 5%	90.3 0%	90.4 5%	90.1 5%	90.3 7%
HG	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%	7.5%
2-SBA	0.15 %									
ベンゾグア ナミン	0.05 %									
1, 2, 3 -トリアゾ ール	0	0	0	0.35 %	0	0	0	0	0	0
1, 2, 4 -トリアゾ ール	0	0	0	0	0.35 %	0	0	0	0	0
3-アミノ -1, 2, 4-トリア ゾール	0	0	0	0	0	0.65 %	0	0	0	0
3, 5-ジ アミノ-1 , 2, 4- トリアゾ ール	0	0	0	0	0	0	0.5%	0	0	0
1H-テト ラゾール	0	0	0	0	0	0	0	0.35 %	0	0
1H-テト ラゾール- カルボン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0.65 %	0
5-アミノ -1H-テ トラゾール	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.43 %
水	0.8%	0.8%	1.0%	1.0%	0.9%	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%
合計	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

DEGHE = ジエチレングリコールヘキシルエーテル

【 0 0 8 6 】

10

20

30

40

【表 8】

表 8

材料	エッチング速度 (Å/分)									
	CFE-14	CFE-15	CFE-16	CFE-17	CFE-18	CFE-19	CFE-20	FE-8	FE-9	FE-10
ZrOx	0.4	0.4	0.3	0.5	0.4	0.2	0.1	0.2	0.5	0.4
Co	11.1	25.5	25.8	6.3	3.9	4.4	0.6	6.8	10.7	2.6
SiN	0.6	0.7	0.8	0.9	2.2	2.6	2.9	0.1	1.3	1.0
Al ₂ O ₃	6.1	3.2	1.1	6.0	5.0	2.6	0.7	2.3	1.3	4.8
観察	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア

10

【0087】

試験した製剤は全てがポストエッチング残渣をよく洗浄した。しかし、表 8 に示されているように、FE-8 ~ FE-10 (テトラゾールを含有した) は、ZrOx、Co、SiN、及び / 又は Al₂O₃ について、相対的に低いエッチング速度を示した。対照的に、CFE-14 ~ CFE-16 (アゾールを含有しなかった) は、Co 及び / 又は Al₂O₃ について、相対的なエッチング速度を示した。

【0088】

実施例 5

製剤例 11 ~ 16 (FE-11 ~ FE-16) を一般手順 1 に従って調製し、一般手順 2 及び 3 に従って評価した。製剤を表 9 にまとめ、試験結果を表 10 にまとめる。表 10 の結果を、10 分の洗浄時間内で 35 の洗浄温度において得た。

20

【0089】

【表 9】

表 9

組成 [重量%]	FE-11	FE-12	FE-13	FE-14	FE-15	FE-16
HF	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
DEGEE	90.81%	90.71%	90.48%	90.59%	0	0
DEGBE	0	0	0	0	0	90.81%
DEGHE	0	0	0	0	90.67%	0
EG	0	0	7.5%	7.5%	0	0
HG	7.5%	7.5%	0	0	7.5%	7.5%
2-SBA	0.15%	0.15%	0.15%	0.05%	0.15%	0.15%
ベンゾグアナミン	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%	0.05%
5-アミノ-1H-テトラゾール	0.43%	0.43%	0.43%	0.43%	0.43%	0.43%
3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール	0	0.1%	0.1%	0.1%	0	0
水	0.6%	0.6%	0.8%	0.8%	0.7%	0.6%
合計	100%	100%	100%	100%	100%	100%

30

40

EG=エチレングリコール

【0090】

【表 10】

表 10

材料	エッチング速度 (Å/分)					
	FE-11	FE-12	FE-13	FE-14	FE-15	FE-16
ZrOx	0.3	0.3	0.4	0.1	0.0	0.1
Co	1.8	1.4	2.1	0.0	2.0	0.9
ILD	0.1	0.1	N/A	0.2	N/A	0.1
SiN	0.8	0.9	1.0	1.2	0.3	0.6
TiN	0.3	0.4	N/A	0.5	N/A	0.6
a-Si	1.1	1.1	N/A	1.2	N/A	0.9
SiOC	-0.1	-0.1	N/A	0.3	N/A	0.1
Al ₂ O ₃	4.3	1.5	2.7	1.4	1.0	4.0
観察	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア

NA=非該当

a-Si=アモルファスシリコン

【0091】

試験した製剤は全てがポストエッチング残渣をよく洗浄した。また、表10に示されているように、FE-11~FE-16(テトラゾールを含有した)は、ZrOx、Co、ILD、SiN、TiN、アモルファスシリコン、SiOC、及びAl₂O₃について、相対的に低いエッチング速度を示した。

【0092】

実施例6

比較製剤例21~45(CFE-21~CFE-45)及び製剤例17~24(FE-17~FE-24)を一般手順1に従って調製し、一般手順2及び3に従って評価した。製剤を表11にまとめ、試験結果を表12にまとめる。表12の結果を、10分の洗浄時間内で35の洗浄温度において得た。

【0093】

10

20

【表 1 1】

表 1 1

組成 [重量%]	H F	溶媒 1	溶媒 2	アゾール 1	アゾール 2 / 3	酸	その他	水
CFE-21	0.8%	DEGEE 97%	なし	2E4MI 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-22	0.8%	DEGEE 90%	なし	2E4MI 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-23	0.8%	DEGEE 85%	なし	2E4MI 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-24	0.8%	DEGEE 80%	なし	2E4MI 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-25	0.8%	DEGEE 97%	なし	2E4MI 1.0%	なし	なし	なし	残り
CFE-26	0.8%	DEGEE 97%	なし	3-アミノ ピラゾール 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-27	0.8%	DEGEE 97%	なし	3,5-ジメ チルピラゾ ール 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-28	0.8%	DEGEE 97%	なし	1-メチル イミダゾール 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-29	0.8%	DEGEE 97%	なし	2-フェニ ルイミダゾ ール 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-30	0.8%	DEGEE 97%	なし	2-メチル ベンゾイミ ダゾール 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り

10

20

30

【0094】

【表 1 2】

表 1 1 (続き)

CFE-31	0.8%	DEGEE 97%	なし	ピラゾール 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-32	0.8%	DEGEE 97%	なし	2E4MI 1.0%	なし	p-TSA 2.0%	なし	残り
CFE-33	0.8%	DEGEE 97%	なし	2E4MI 1.0%	なし	安息香酸 2.0%	なし	残り
CFE-34	0.8%	DEGEE 97%	なし	2E4MI 1.0%	なし	エタンスルホン酸 2.0%	なし	残り
CFE-35	0.8%	DEGEE 97%	なし	2E4MI 1.0%	なし	リン酸 2.0%	なし	残り
CFE-36	0.8%	DEGEE 95%	なし	2E4MI 1.0%	なし	1-ヒドロキシエチル-1,1-ジリン酸 2.0%	なし	残り
CFE-37	0.8%	PG 97%	なし	2E4MI 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-38	0.8%	DEG 97%	なし	2E4MI 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-39	0.8%	DEGME 97%	なし	2E4MI 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-40	0.8%	DEGBE 97%	なし	2E4MI 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-41	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-42	0.8%	DEGBE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-43	0.8%	DEGEE 52%	PG 45%	2E4MI 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-44	0.8%	DEGEE 52%	EG 45%	2E4MI 1.0%	なし	硫酸 2.0%	なし	残り
CFE-45	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	なし	硫酸 2.0%	AlCl ₃ 1.0%	残り

10

20

30

【0095】

【表 13】

表 11 (続き)

FE-17	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	3-アミノ -ピラゾ ール 1.0%	硫酸 2.0%	なし	残り	
FE-18	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	3-アミノ -1, 2, 4-トリア ゾール 1.0%	硫酸 2.0%	なし	残り	10
FE-19	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	5-メチル -BTA 1.0%	硫酸 2.0%	なし	残り	
FE-20	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	5-アミノ -テトラゾ ール 1.0% 3-アミノ -1, 2, 4-トリア ゾール 1.0%	硫酸 2.0%	なし	残り	20
FE-21	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	5-フェニ ル-テトラ ゾール 1.0%	硫酸 2.0%	なし	残り	
FE-22	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	3, 5-ジメ チル-ピラゾ ール 1.0%	5-アミノ -テトラゾ ール 1.0%	硫酸 2.0%	なし	残り	30
FE-23	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	2E4MI 1.0%	5-アミノ -テトラゾ ール 1.0% 3-アミノ -1, 2, 4-トリア ゾール 1.0%	硫酸 2.0%	AlCl ₃ 1.0%	残り	
FE-24	0.8%	DEGEE 52%	DEGME 45%	3, 5-ジメ チル-ピラゾ ール 1.0%	5-アミノ -テトラゾ ール 1.0% 3-アミノ -1, 2, 4-トリア ゾール 1.0%	硫酸 2.0%	AlCl ₃ 1.0%	残り	40

【0096】

PG = プロピレングリコール

DEG = ジエチレングリコール

DEGME = ジエチレングリコールメチルエーテル

2 E 4 M I = 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール
 5 - メチル - B T A = 5 - メチルベンゾトリアゾール
 p - T S A = p - トルエンスルホン酸

【 0 0 9 7 】

【 表 1 4 】

表 1 2

組成 [重量%]	Al ₂ O ₃ ER (Å/分)	Co ER (Å/分)	SiO ₂ ER (Å/分)	p-Si ER (Å/分)
CFE-21	12.1	8.5	6.5	3.2
CFE-22	15.4	13.0	13.0	4.5
CFE-23	20.4	18.5	16.5	6.8
CFE-24	156.3	72.0	52.8	26.5
CFE-25	10.1	7.5	6.5	2.9
CFE-26	13.5	11.2	8.3	3.6
CFE-27	14.9	12.3	9.1	4.0
CFE-28	14.2	11.8	8.7	3.8
CFE-29	12.8	10.6	7.9	3.4
CFE-30	12.2	10.1	7.5	3.2
CFE-31	16.2	13.4	10.0	4.3
CFE-32	9.7	6.8	5.2	2.6
CFE-33	12.3	10.4	10.4	3.6
CFE-34	16.3	14.8	13.2	5.4
CFE-35	9.2	6.5	4.9	2.4
CFE-36	11.7	9.9	9.9	3.4
CFE-37	24.5	22.2	19.8	8.2
CFE-38	18.6	16.7	12.5	6.8
CFE-39	14.1	10.7	8.1	4.5
CFE-40	8.9	5.1	4.3	2.5
CFE-41	8.0	5.5	4.5	2.4
CFE-42	7.2	5.0	4.1	2.2
CFE-43	10.4	7.2	5.9	3.1
CFE-44	9.6	6.6	5.4	2.9
CFE-45	6.0	4.1	1.1	1.8
FE-17	2.8	1.9	1.6	0.8
FE-18	2.5	1.7	1.4	0.8
FE-19	3.6	2.5	2.0	1.1
FE-20	1.9	1.3	1.1	0.6
FE-21	3.1	2.1	1.7	0.9
FE-22	2.9	2.0	1.7	0.9
FE-23	0.8	0.5	0.4	0.2
FE-24	0.8	0.6	0.5	0.3

ER=エッチング速度

p-Si=ポリシリコン

【 0 0 9 8 】

表 1 2 に示されているように、FE - 1 7 ~ FE - 2 4 (ジアゾール、及び 1 又は 2 のさらなるアゾール (例えば、ジアゾール、トリアゾール、若しくはテトラゾール) を含有した) は、Al₂O₃、Co、SiO₂、及び p - Si について相対的に低いエッチング速度、並びに、全ての試験したウェハにおいて優れた洗浄能力を示した。対照的に、CF

10

20

30

40

50

E - 2 1 ~ C F E - 4 5 (単一のジアゾールを含有した) は、 $A l_2 O_3$ 、 $C o$ 、 $S i O_2$ 、及び $p - S i$ について、相対的に高いエッチング速度を示した。

【 0 0 9 9 】

本発明を、そのある特定の実施形態を参照して詳細に説明したが、変更及び変形は、説明され且つ特許請求の範囲に記載されていることの精神及び範囲内であることが理解されよう。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US18/47155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC - C07D 253/04, 253/06; C08K 5/3492 (2018.01) CPC - C07D 253/04; H01L 21/02041, 21/02334		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) See Search History document		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched See Search History document		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) See Search History document		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X — Y	US 2010/0248486 A1 (NAKAMURA, S) 30 September 2010; paragraphs [0016], [0022], [0030], [0058]-[0059], [0062]-[0063], [0068]-[0071], [0077], [0083]-[0085], [0093]-[0095]; claim 10	1-3, 5-7, 9-20, 26-28, 30-34, 36-37, 40, 86-88 — 4, 8, 21-25, 29, 35, 38-39, 89
Y	WO 2017/038664 A1 (FUJIFILM CORP) 09 March 2017; abstract; page 43, fourth paragraph	4
Y	US 2016/0186106 A1 (FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS U.S.A., INC.) 30 June 2016; paragraphs [0014], [0023], [0122]	8, 29
Y	WO 2016/084860 A1 (FUJIFILM CORP) 02 June 2016; abstract; claims 1-2, 7, 12; page 5, fourth paragraph; page 7, second paragraph	21-22, 35, 38-39
Y	WO 2017/011817 A1 (FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS U.S.A., INC.) 19 January 2017; abstract; paragraph [0024]-[0025]	23-25, 89
A	US 2017/0200601 A1 (ENTEGRIS, INC.) 13 July 2017; entire document	1-40, 86-89
<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 but 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		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 09 October 2018 (09.10.2018)	Date of mailing of the international search report 04 DEC 2018	
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300	Authorized officer Shane Thomas PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US18/47155

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Please See Within the Next Supplemental Box.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-40, 86-88

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US18/47155

-Continued from Box No. III Observations where unity of invention is lacking -

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

Group I: Claims 1-40, 86-89 are directed toward a cleaning composition comprising fluoride, tetrazole, triazine, organic solvent, and water.

Group II: Claim 41 is directed toward a cleaning composition comprising a fluoride, tetrazole, organic solvent, and water; wherein the composition does not include a sulfobenzoic anhydride.

Group III: Claim 42 is directed toward a cleaning composition comprising a fluoride, 1 H-tetrazole or 1 H-tetrazole-5-carboxylic acid, organic solvent, and water.

Group IV: Claims 43-44 are directed toward a cleaning composition comprising a fluoride containing compound does not include HF, tetrazole, organic solvent, and water.

Group V: Claims 45-85, 90 are directed toward a cleaning composition comprising a fluoride, diazole, tetrazole, organic solvent in an amount of at least about 90 wt percent of the composition, and water.

The inventions listed as Groups I-V do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

the special technical features of Group I include a triazine, which is not present in Groups II-V;

the special technical features of Group II include the composition does not include a sulfobenzoic anhydride which is not present in Groups I and III-V;

the special technical features of Group III include 1 H-tetrazole and 1 H-tetrazole-5-carboxylic acid, which is not present in Groups I-II and IV-V;

the special technical features of Group IV include the at least one fluoride containing compound does not include HF which is not present in Groups I-III and V;

the special technical features of Group V include a diazole which is not present in Groups I-IV;

The common technical feature of Groups I-V is fluoride, tetrazole, organic solvent, and water.

These common technical features are disclosed by US 2010/0248486 A1 (NAKAMURA). Nakamura discloses fluoride (residue-removing solution including fluoride; paragraph [0030]), tetrazole (crack inhibitor tetrazole; paragraph [0084]), organic solvent (organic solvent; paragraph [0062]), and water (water; paragraph [0095]).

Since the common technical features are previously disclosed by Nakamura, these common features are not special and so Groups I-V lack unity.

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/304 6 4 7 A

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(72)発明者 ニール、エミル、エー．
アメリカ合衆国 8 5 2 1 2 アリゾナ州 メサ、イースト． クォーター アベニュー． 1 1
2 5 9

(72)発明者 上村哲也
静岡県吉田町片岡 2 5 7 0

Fターム(参考) 4H003 DA15 DB01 EA03 EA04 EB04 EB06 EB07 EB09 EB13 EB22
ED02 ED19 ED28 ED29 FA04 FA28
5F157 AA34 AA35 AA36 AA46 AA63 AA93 BC03 BC04 BC13 BE12
BE34 BE42 BE43 BE46 BE58 BE59 BE68 BF12 BF22 BF23
BF32 BF33 BF34 BF39 BF48 BF49 BF52 BF54 BF56 BF58
BF59 BF60 BF63 BF72 BF73 BF74 BF92 BF96 DB03 DB57