

(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2015-519723

(P2015-519723A)

(43) 公表日 平成27年7月9日(2015.7.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 L 21/304 (2006.01)</b>	HO 1 L 21/304 6 4 7 Z	4 H 0 0 3
<b>C 1 1 D 7/32 (2006.01)</b>	C 1 1 D 7/32	4 K 0 5 3
<b>C 1 1 D 7/26 (2006.01)</b>	C 1 1 D 7/26	5 F 0 4 3
<b>C 1 1 D 7/08 (2006.01)</b>	C 1 1 D 7/08	5 F 0 5 7
<b>C 1 1 D 7/50 (2006.01)</b>	C 1 1 D 7/50	5 F 1 5 7
	審査請求 未請求 予備審査請求 未請求	(全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-501775 (P2015-501775)	(71) 出願人	514207430
(86) (22) 出願日	平成25年3月14日 (2013. 3. 14)		インテグリス, インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成26年10月27日 (2014. 10. 27)		アメリカ合衆国, コネチカット州 068
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/031299		10, ダンプリー, コマース ドライブ
(87) 国際公開番号	W02013/142250		7
(87) 国際公開日	平成25年9月26日 (2013. 9. 26)	(74) 代理人	100079108
(31) 優先権主張番号	61/612, 372		弁理士 稲葉 良幸
(32) 優先日	平成24年3月18日 (2012. 3. 18)	(74) 代理人	100109346
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 大貫 敏史
(31) 優先権主張番号	61/612, 679	(74) 代理人	100117189
(32) 優先日	平成24年3月19日 (2012. 3. 19)		弁理士 江口 昭彦
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリア層との適合性及び洗浄性能が改良されたCMP後配合物

## (57) 【要約】

化学的機械的研磨 (CMP) 後の残渣および汚染物質を有する超小型電子デバイスから、これらの残渣および汚染物質を洗浄するための洗浄組成物および方法。洗浄組成物は、少なくとも1つの第4級塩基と、少なくとも1つのアミンと、少なくとも1つのアゾール腐食防止剤と、少なくとも1つの還元剤と、少なくとも1つの溶媒とを含む。組成物は、超小型電子デバイスの表面からのCMP後残渣および汚染物質の非常に有効な洗浄を実現する一方、タンタルまたはチタニウムを実質的に含まないバリア層との適合性を有する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

残渣および汚染物質を有する超小型電子デバイスから前記残渣および汚染物質を除去する方法であって、

前記超小型電子デバイスから前記残渣および汚染物質を少なくとも部分的に洗浄するのに十分な時間にわたり、前記超小型電子デバイスを洗浄組成物と接触させることを含み、

前記洗浄組成物は、少なくとも 1 つの第 4 級塩基と、少なくとも 1 つのアミンと、少なくとも 1 つのアゾール腐食防止剤と、少なくとも 1 つの還元剤と、少なくとも 1 つの溶媒とを含み、前記超小型電子デバイスは、低誘電率誘電体材料内への銅の拡散を減少させる露出したバリア層を含む、

方法。

## 【請求項 2】

前記洗浄組成物は、金属の相互接続、バリア層および低誘電率誘電体材料に損傷を与えることなく超小型電子デバイス構造から残渣および汚染物質を洗浄するのに特に有益である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記残渣は、CMP 後残渣、エッチング後残渣およびアッシング後残渣から成る群から選択される、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記洗浄組成物は、前記超小型電子デバイスからの残渣物質の除去に先立ち、酸化剤、フッ化物含有源、研磨剤、没食子酸、アルカリ土類金属塩基、有機溶媒、プリンおよびプリン誘導体、アミドキシム、シアヌル酸、トリアミノピリミジン、バルビツル酸およびその誘導体、グルクロン酸、スクアリン酸、ピルビン酸、リン酸およびその誘導体、フェナントロリン、グリシン、ニコチンアミドおよびその誘導体、フラボノールおよびアントシアニンなどのフラボノイドとその誘導体、ならびに、それらの組み合わせを実質的に含まない、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 5】

前記少なくとも 1 つのアゾール腐食防止剤は、ベンゾトリアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール (TAZ)、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、3 - アミノ - 5 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール、1 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、ヒドロキシ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, 2, 3 - トリアゾール、1 - アミノ - 1, 2, 3 - トリアゾール、1 - アミノ - 5 - メチル - 1, 2, 3 - トリアゾール、3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、3 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール、3 - イソプロピル - 1, 2, 4 - トリアゾール、5 - フェニルチオール - ベンゾトリアゾール、ハロベンゾトリアゾール (ハロ = F、Cl、Br または I)、ナフトトリアゾール、2 - メルカプトベンズイミダゾール (MBI)、2 - メルカプトベンゾチアゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール、5 - アミノテトラゾール、5 - アミノ - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - チオール、チアゾール、メチルテトラゾール、1, 5 - ペンタメチレンテトラゾール、1 - フェニル - 5 - メルカプトテトラゾール、4 - メチル - 4H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - チオール、5 - アミノ - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - チオール、ベンゾチアゾール、イミダゾール、インジアゾール、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される化学種を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 6】

前記少なくとも 1 つのアゾール腐食防止剤は、1, 2, 4 - トリアゾールを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 7】

前記少なくとも 1 つのアミンは、アミノエチルエタノールアミン、N - メチルアミノエタノール、アミノエトキシエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、ジエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミ

10

20

30

40

50

ン、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-ブタノール、イソブタノールアミン、トリエチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン(TEPA)、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン(HEM)、N-アミノエチルピペラジン(N-AEP)、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、1,2-シクロヘキサレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸(CDTA)、イミノ二酢酸(IDA)、2-(ヒドロキシエチル)イミノ二酢酸(HIDA)、ニトリロ三酢酸、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される化学種を含む、請求項1~6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】

前記少なくとも1つのアミンは、モノエタノールアミンを含む、請求項1~7のいずれかに記載の方法。

10

【請求項9】

前記少なくとも1つの第4級塩基は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化アンモニウム、水酸化コリン、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド(TBPH)、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリエチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリプロピルアンモニウムヒドロキシド、(1-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド(DEDMAH)、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される化学種を含む、請求項1~8のいずれかに記載の方法。

20

【請求項10】

前記少なくとも1つの第4級塩基は、TMAHを含む、請求項1~9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】

前記少なくとも1つの還元剤は、アスコルビン酸、L(+)-アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される化学種を含む、請求項1~10のいずれかに記載の方法。

【請求項12】

前記少なくとも1つの還元剤は、アスコルビン酸を含む、請求項1~11のいずれかに記載の方法。

30

【請求項13】

前記少なくとも1つの溶媒は、水を含む、請求項1~12のいずれかに記載の方法。

【請求項14】

前記洗浄組成物のpHは、約10~14の範囲である、請求項1~13のいずれかに記載の方法。

【請求項15】

前記洗浄組成物のpHは13より大きい、請求項1~14のいずれかに記載の方法。

【請求項16】

前記洗浄組成物は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、モノエタノールアミン、1,2,4-トリアゾール、アスコルビン酸および水を含む、請求項1~15のいずれかに記載の方法。

40

【請求項17】

前記洗浄組成物は、少なくとも1つの錯化剤をさらに含む、請求項1~16のいずれかに記載の方法。

【請求項18】

前記少なくとも1つの錯化剤は、酢酸、アセトキシム、アクリル酸、アジピン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、ベタイン、ジメチルグリオキシム、ギ酸、フマル酸、グルコン酸、グルタミン酸、グルタミン、グルタル酸、グリセリン酸、

50

グリセロール、グリコール酸、グリオキシル酸、ヒスチジン、イミノ二酢酸、イソフタル酸、イタコン酸、乳酸、ロイシン、リシン、マレイン酸、無水マレイン酸、リンゴ酸、マロン酸、マンデル酸、2,4-ペンタンジオン、フェニル酢酸、フェニルアラニン、フタル酸、プロリン、プロピオン酸、ピロカテコール、ピロメリット酸、キナ酸、セリン、ソルビトール、コハク酸、酒石酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシジン酸、チロシン、バリン、キシリトール、それらの塩および誘導体、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン(HEM)、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、1,2-シクロヘキサジジンアミン-N,N,N',N'-四酢酸(CDTA)、メタキシリレンジアミン(MXDA)、グリシン/アスコルビン酸、イミノ二酢酸(IDA)、2-(ヒドロキシエチル)イミノ二酢酸(HIDA)、ニトリロ三酢酸、チオ尿素、1,1,3,3-テトラメチル尿素、尿素、尿素誘導体、尿酸、グリシン、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン酸、グルタミン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リシン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン、ならびにそれらの組み合わせから成る群から選択される化学種を含む、請求項17に記載の方法。

10

【請求項19】

前記少なくとも1つの錯化剤はEDTAを含む、請求項17に記載の方法。

【請求項20】

前記露出したバリア層は、ルテニウム(Ru)、コバルト(Co)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、レニウム(Rh)、マンガン(Mn)、それらの合金、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される少なくとも1つの化学種を含む、請求項1~19のいずれかに記載の方法。

20

【請求項21】

前記CMP後残渣は、CMP研磨スラリーからの粒子、前記CMP研磨スラリー内に存在する化学物質、前記CMP研磨スラリーの反応副生成物、炭素リッチな粒子、研磨パッドの粒子、ブラシから落ちた粒子、機器材料の構成粒子、銅、銅酸化物、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される物質を含む、請求項1~20のいずれかに記載の方法。

【請求項22】

前記接触は、約15秒~約5分の時間と、約20~約50の温度範囲と、それらの組み合わせとから成る群から選択される条件を含む、請求項1~21のいずれかに記載の方法。

30

【請求項23】

前記洗浄組成物を、使用時または使用前に、溶媒で希釈することをさらに含む、請求項1~22のいずれかに記載の方法。

【請求項24】

前記溶媒は、水を含む、請求項23に記載の方法。

【請求項25】

前記超小型電子デバイスは、銅含有材料を含む、請求項1~24のいずれかに記載の方法。

40

【請求項26】

前記超小型電子デバイスを、前記洗浄組成物と接触させた後に、脱イオン水ですすぐことをさらに含む、請求項1~25のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[0001] 本発明は、概して、残渣および/または汚染物質を有する超小型電子デバイスから残渣および/または汚染物質を実質的かつ効率的に洗浄するための組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

50

【0002】 銅はアルミニウムよりも高い導電性を有し、相互接続性能を著しく向上させるため、高度な超小型電子技術用途において、集積回路（IC）製造業者らがアルミニウムおよびアルミニウム合金に代えて銅を使用するようになったことは周知である。さらに、銅ベースの相互接続は、アルミニウムよりも良好な耐エレクトロマイグレーション性を提供することにより、相互接続の信頼性を向上させる。しかしながら、銅の導入は、いくつかの課題にも直面している。例えば、二酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）および他の誘電体材料に対する銅（Cu）の付着力は一般的に低い。付着力が低いと、製造過程において隣接する層からのCuの剥離が生じる。また、Cuイオンは、電気的なバイアス下で容易に $\text{SiO}_2$ 内に拡散し、誘電体内のCu濃度が非常に低くても、銅線間に誘電体の漏電を増加させる。さらに、能動素子が配置された下層のケイ素内に銅が拡散すると、デバイス性能が劣化することもある。

10

#### 【0003】

【0003】 二酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）内および他の金属間誘電体（IMD）/層間誘電体（ILD）内への銅の拡散度が高いという問題は、大きな懸念として残っている。この問題に対処するために、集積回路基板は、銅を封入し銅原子の拡散を阻止する適切なバリア層によりコーティングしなくてはならない。導電性材料および非導電性材料の両方を含むバリア層は、典型的に、パターン形成後の誘電体層上に銅の堆積前に形成される。バリアの厚さが大きすぎると、以降の銅コーティングおよび超微細フィーチャ（例えば、100nm未満の直径のビア）の充填の際に問題が生じることが知られている。100nm未満の直径のビア内のバリア層が厚すぎると、そのフィーチャ内の銅の有効堆積が小さくなり、銅の使用による利点を打ち消し得るビア抵抗の増加を引き起こす。バリア層の典型的な材料には、タンタル（Ta）、窒化タンタル（ $\text{TaN}_x$ ）、タングステン（W）、チタン（Ti）、窒化チタン（ $\text{TiN}$ ）などが含まれる。

20

#### 【0004】

【0004】 電解析出法は、導電性経路に銅を充填するために使用される。従来のバリア材料は高い電気抵抗を示し、電解銅めっき中は電流を輸送することができないため、銅の電解析出によって線形経路をインレーする前に、導電性の表面コーティングをバリア層上に施さなくてはならない。典型的には、PVD銅シード層がバリア層上に堆積される。次に、シード層上に、これよりもかなり厚い銅の層が電気めっきによって堆積される。銅の堆積の完了後、銅は、一般的には化学的機械的平坦化（CMP）により誘電体に至るまで平坦化され、後続の加工に備える。

30

#### 【0005】

【0005】 IC内のフィーチャサイズの小型化という継続的な傾向により、従来のバリア層の電気抵抗の影響を最小限に抑えるために、バリア層の厚さを小さくする必要がある。よって、従来のバリア層を、より電気抵抗の小さい新規の材料に置き換えることが求められる。これは、このような置き換えによってパターン（つまり、ラインおよびビア）内の導電性が向上し、それにより従来のバリア層を使用した相互接続構造と比較して信号伝搬速度が向上するためである。さらに、導電性のバリア材料上に直接銅を電解めっきする場合、別の銅シード層の使用が不要になるため、全体的なプロセスが簡略化される。直接めっき可能な拡散バリアとして作用し得る多様な候補材料のうち、ルテニウム（Ru）、コバルト（Co）、タングステン（W）、モリブデン（Mo）、レニウム（Rh）、マンガン（Mn）およびそれらの合金を使用することが提案されてきた。

40

#### 【0006】

【0006】 ウェーハ基板表面処理、堆積、めっき、エッチング、および化学的機械的研磨といった前述の加工作業では、超小型電子デバイス製品の機能に悪影響を与え、さらには同製品の意図した機能を発揮不能にすることすらあり得る汚染物質を、超小型電子デバイス製品から確実に無くすために、様々な形で洗浄が必要となる。これらの汚染物質の粒子は、0.3 $\mu\text{m}$ 未満であることも多い。

#### 【0007】

【0007】 この点に特有の問題の一つとして、CMP加工の後、超小型電子デバイス基板

50

上に残される残渣がある。このような残渣には、CMP材料およびベンゾトリアゾール（BTA）などの腐食防止剤が含まれる。これらの残渣は、除去されなければ、銅線に損傷を引き起こしたり、あるいは銅メタライゼーションを極度に粗化したり、さらにはデバイス基板上のCMP後に付与される層の低付着を引き起こすおそれがある。銅が粗すぎると、超小型電子デバイス製品の電気性能が低下するため、銅メタライゼーションの極度な粗化は、特に問題である。そのため、CMP後の残渣および汚染物質を除去するためにCMP後除去組成物が開発されてきた。

【0008】

【0004】 新規のバリア層が導入されると、CMP後除去組成物は、確実に、銅、誘電体、およびこの新規のバリア層材料に悪影響を与えずにCMP後残渣および汚染物質を除去できるように開発されなくてはならない。したがって、本開示の目的は、超小型電子デバイスに悪影響を与えることなく、CMP後残渣および汚染物質を実質的かつ効率的に除去する新規のCMP後組成物を特定することである。

10

【発明の概要】

【0009】

【0009】 本発明は、概して、残渣および汚染物質を有する超小型電子デバイスから残渣および汚染物質を洗浄するための組成物および方法に関する。本発明の洗浄組成物は、露出した材料に適合性を有する一方、CMP後残渣および汚染物質を超小型電子デバイスの表面から実質的に除去するものである。

【0010】

20

【0010】 その他の態様、特徴および効果は、以降の開示と添付の特許請求の範囲からより明白になるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0011】

【0011】 本発明は、概して、残渣および/または汚染物質を有する超小型電子デバイスからこれらの残渣および/または汚染物質を実質的かつ効率的に洗浄するための組成物およびプロセスに関する。本発明の洗浄組成物は、露出した材料に適合性を有する一方、CMP後残渣および汚染物質を超小型電子デバイスの表面から実質的に除去するものである。より具体的には、この組成物は、銅、誘電体、および前述の新規のバリア層材料（例えば、ルテニウム（Ru）、コバルト（Co）、タングステン（W）、モリブデン（Mo）、レニウム（Rh）、マンガン（Mn）、およびそれらの合金）に悪影響を与えずにCMP後残渣および汚染物質を除去するように配合される。組成物は、エッチング後またはアッシング後の残渣の除去にも使用することができる。

30

【0012】

【0012】 容易に参照できるように、「超小型電子デバイス」は、超小型電子技術、集積回路またはコンピュータチップ用途において使用するために製造された半導体基板、フラットパネルディスプレイ、相変化メモリデバイス、ソーラパネル、ならびに、ソーラ基板、光起電力技術および微小電子機械システム（MEMS）などを含む他の製品に相当する。ソーラ基板には、シリコン、非晶質シリコン、多結晶シリコン、単結晶シリコン、CdTe、セレン化銅インジウム、硫化銅インジウム、ガリウム上のヒ化ガリウムが含まれるが、これらに限定されない。ソーラ基板は、ドーブされていてもされていなくてもよい。当然のことながら、「超小型電子デバイス」という用語は、いかなる限定も意図したものではなく、最終的に超小型電子デバイスまたは超小型電子アセンブリになるあらゆる基板を含む。

40

【0013】

【0013】 本明細書で使用される「残渣」は、プラズマ、エッチング、アッシング、化学的機械的研磨、ウェットエッチングおよびそれらの組み合わせなどを非限定的に含む超小型電子デバイスの製造中に生成される粒子に相当する。

【0014】

【0014】 本明細書で使用される「汚染物質」は、CMPスラリー内に存在する化学物質

50

、研磨スラリーの反応副生成物、ウェットエッチング組成物内に存在する化学物質、ウェットエッチング組成物の反応副生成物、および、CMPプロセス、ウェットエッチング、プラズマエッチングまたはプラズマアッシングプロセスの副生成物である他のあらゆる物質に相当する。

【0015】

[0015] 本明細書で使用される「CMP後残渣」は、研磨スラリーからの粒子、例えば、シリカ含有粒子、スラリー内に存在する化学物質、研磨スラリーの反応副生成物、炭素リッチな粒子、研磨パッドの粒子、ブラシから落ちた粒子 (brush deloading particles)、機器材料の構成粒子、銅、銅酸化物、有機残渣、バリア層残渣、およびCMPプロセスの副生成物である他のあらゆる物質に相当する。

10

【0016】

[0016] 本明細書で定義される「低誘電率誘電体材料」は、層状の超小型電子デバイス内で誘電体材料として使用されるあらゆる材料に相当し、約3.5未満の誘電率を有する。好ましくは、低誘電率誘電体材料は、シリコン含有有機ポリマー、シリコン含有ハイブリッド有機/無機材料、有機ケイ酸塩ガラス(OSG)、TEOS、フッ化ケイ酸塩ガラス(FSG)、炭素ドープ酸化物(CDO)ガラス、Novellus Systems社製のCORAL(商標)、Applied Materials社製のBLACK DIAMOND(商標)、Dow Corning社製のSILK(商標)、Nanopore社製のNANOGLOSS(商標)などの低極性材料を含む。当然のことながら、低誘電率誘電体材料は、様々な密度および様々な多孔率を有し得る。

20

【0017】

[0017] 本明細書で定義される「バリア材料」という用語は、本技術において、金属線(例えば、銅の相互接続)を封止し、金属(例えば、銅)の誘電体材料内への拡散を最小限に抑えるために使用されるあらゆる材料に相当する。従来のバリア層材料には、タンタルまたはチタン、それらの窒化物およびケイ化物、ならびにそれらの合金が含まれる。直接めっき可能な拡散バリアとして機能し得る新規の候補材料には、ルテニウム(Ru)、コバルト(Co)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、レニウム(Rh)、マンガン(Mn)およびそれらの合金が含まれる。

【0018】

[0018] 本明細書で定義される「錯化剤」には、当業者によって錯化剤、キレート剤および/または金属イオン封鎖剤と理解されるような化合物が含まれる。錯化剤は、本明細書に記載される組成物を使用して除去される金属原子および/または金属イオンと化学的に結合する、あるいはそれらの金属原子および/または金属イオン物理的に保持する。

30

【0019】

[0019] 本明細書で定義される「エッチング後残渣」は、気相プラズマエッチングプロセス(例えば、BEOLデュアルダマシン加工)またはウェットエッチングプロセス後に残る物質に相当する。エッチング後残渣は、例えば、シリコン含有物質、炭素系有機物質、および、酸素およびフッ素などのエッチングガス残渣といった、有機、有機金属、有機ケイ素、または無機の性質を有し得る。

【0020】

[0020] 本明細書で定義される「アッシング後残渣」は、硬化したフォトレジストおよび/または底部反射防止膜(BARC)の材料を除去するための酸化的または還元的プラズマアッシングの後に残る物質に相当する。アッシング後残渣は、有機、有機金属、有機ケイ素、または無機の性質を有し得る。

40

【0021】

[0021] 本明細書では、「実質的に無い」という記載は、2重量%未満、好ましくは1重量%未満、より好ましくは0.5重量%未満、さらに好ましくは0.1重量%未満、最も好ましくは0重量%であると定義される。

【0022】

[0022] 本明細書で使用される「約」は、記された値の±5%に相当することが意図さ

50

れる。

【0023】

[0023] 本明細書で定義される「反応生成物または分解生成物」には、表面における触媒反応、酸化、還元、組成物の構成要素との反応の結果形成された生成物もしくは副生成物、あるいはその他の方法で重合した生成物もしくは副生成物、物体もしくは物質（例えば、分子、化合物など）と他の物体もしくは物質とを組み合わせ、他の物体もしくは物質と構成成分を交換したり、分解、転位、またはその他の方法で化学的および/または物理的に変質したりした変化または変換の結果形成された生成物もしくは副生成物、あるいは、前述した反応、変化および/または変換のいずれかもしくはいずれかの組み合わせによる中間生成物もしくは中間副生成物が含まれるが、これらに限定されない。当然のことながら、反応生成物または分解生成物は、元の反応物よりも大きいまたは小さいモル質量を有し得る。

10

【0024】

[0024] 本明細書で定義される「プリンおよびプリン誘導体」には、N-リボシルプリン、アデノシン、グアノシン、2-アミノプリンリボシド、2-メトキシアデノシンなどのリボシルプリン、および、それらのメチル誘導体またはデオキシ誘導体であるN-メチルアデノシン( $C_{11}H_{15}N_5O_4$ )、N,N-ジメチルアデノシン( $C_{12}H_{17}N_5O_4$ )、トリメチル化アデノシン( $C_{13}H_{19}N_5O_4$ )、トリメチルN-メチルアデノシン( $C_{14}H_{21}N_5O_4$ )、C-4'-メチルアデノシンおよび3-デオキシアデノシン等と；アデニン( $C_5H_5N_5$ )、メチル化アデニン（例えば、N-メチル-7H-プリン-6-アミン( $C_6H_7N_5$ )、ジメチル化アデニン（例えば、N,N-ジメチル-7H-プリン-6-アミン( $C_7H_9N_5$ )、N<sub>4</sub>,N<sub>4</sub>-ジメチルピリミジン-4,5,6-トリアミン( $C_6H_{11}N_5$ )、4,5,6-トリアミノピリミジン、アラントイン( $C_4H_6N_4O_3$ )、ヒドロキシル化C-O-O-C二量体( $(C_5H_4N_5O_2)_2$ )、C-C架橋二量体( $C_5H_4N_5$ )または( $C_5H_4N_5O$ )<sub>2</sub>)、リボース( $C_5H_{10}O_5$ )、メチル化リボース（例えば、5-(メトキシメチル)テトラヒドロフラン-2,3,4-トリオール、 $C_6H_{12}O_5$ )、テトラメチル化リボース（例えば、2,3,4-トリメトキシ-5-(メトキシメチル)テトラヒドロフラン、 $C_9H_{18}O_5$ )、およびメチル化加水分解ジリボース化合物などの他のリボース誘導体を含むがこれらに限定されないアデノシンおよびアデノシン誘導体の分解生成物と；キシロース、グルコースなどを含むがこれらに限定されないプリン-サッカリド錯体と；プリン、グアニン、ヒポキサンチン、キサンチン、テオプロミン、カフェイン、尿酸、およびイソグアニン、ならびにそれらのメチル化誘導体またはデオキシ誘導体などの他のプリン化合物と、が含まれる。

20

30

【0025】

[0025] 本明細書で使用される、残渣および汚染物質を有する超小型電子デバイスからこれらの残渣および汚染物質を洗浄する「適性」は、超小型電子デバイスから残渣/汚染物質を少なくとも部分的に除去することに相当する。洗浄効果は、超小型電子デバイス上の対象物の減少によって評価される。例えば、原子間力顕微鏡を使用して洗浄前後の分析を実施することができる。サンプル上の粒子は、画素の範囲として記録され得る。ヒストグラム（例えば、シグマスキャンプロ(Sigma Scan Pro))を適用して、一定強度（例えば、231~235）の画素およびカウントした粒子の数をフィルタしてもよい。粒子の減少は、以下の式を用いて計算することができる。

40

【数1】

$$\text{洗浄効果} = \frac{\text{洗浄前の対象物の数} - \text{洗浄後の対象物の数}}{\text{洗浄前の対象物の数}} \times 100$$

なお、洗浄効果の特定方法は例示のみを目的として提供されており、同方法への限定を意図したものではない。これとは別に、洗浄効果は、粒子状物質に覆われた全表面のパーセンテージとみなしてもよい。例えば、AFMをz平面走査を実行するようにプログラム

50

し、一定の高さ閾値よりも高い対象トポグラフィ領域を特定し、その後、この対象領域により覆われた全表面の面積を計算してもよい。当業者には容易に理解されるであろうが、洗浄後に対象領域により覆われた面積が小さいほど、洗浄組成物の効果が高い。本明細書に記載される洗浄組成物を使用し、超小型電子デバイスから残渣/汚染物質の少なくとも75%が除去されることが好ましく、少なくとも90%が除去されることがより好ましく、少なくとも95%が除去されることがさらに好ましく、残渣/汚染物質の少なくとも99%が除去されることが最も好ましい。

【0026】

[0026] 本明細書に記載される組成物は、以降でより詳しく説明するように、多種多様な特定の配合物として具体化することができる。

10

【0027】

[0027] それら全ての組成物において、組成物の特定の構成要素は、ゼロ下限を含む重量%範囲に基づいて説明される。当然のことながら、そのような構成要素は、組成物の多様な特定の実施形態において存在することもあれば存在しないこともあり、ある構成要素が存在する場合、その構成要素が含まれる組成物の全重量に対し、0.001重量%以上の濃度で存在し得る。

【0028】

[0028] 一態様において、洗浄組成物が記載される。第1実施形態の洗浄組成物は、少なくとも1つの第4級塩基と、少なくとも1つのアミンと、少なくとも1つのアゾール腐食防止剤と、少なくとも1つの還元剤と、少なくとも1つの溶媒(例えば、水)とを含む、または同構成要素から成る、または、同構成要素から実質的に成る。バリア層は、ルテニウム(Ru)、コバルト(Co)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、レニウム(Rh)、マンガン(Mn)、それらの合金、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される少なくとも1つの化学種を含むことが好ましい。第2実施形態で説明される洗浄組成物は、少なくとも1つの第4級塩基と、少なくとも1つのアミンと、少なくとも1つのアゾール腐食防止剤と、少なくとも1つの還元剤と、少なくとも1つの錯化剤と、少なくとも1つの溶媒(例えば、水)とを含む、または同構成要素から成る、または、同構成要素から実質的に成る。洗浄組成物は、残渣および汚染物質(例えば、CMP後残渣、エッチング後残渣、アッシング後残渣、および超小型電子デバイス構造から出る汚染物質)を、相互接続金属(例えば、銅)、バリア層、および低誘電率誘電体材料に損傷を与えることなく洗浄するのに特に有用である。第2実施形態に関して、バリア層は、ルテニウム(Ru)、コバルト(Co)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、レニウム(Rh)、マンガン(Mn)、それらの合金、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される少なくとも1つの化学種を含むことが好ましく、コバルトが最も好ましい。実施形態を問わず、洗浄組成物は、超小型電子デバイスからの残渣物質の除去に先立ち、使用前に、酸化剤、フッ化物含有源、研磨剤、没食子酸、アルカリ土類金属塩基、有機溶媒、プリンおよびプリン誘導体、アミドキシム、シアヌル酸、トリアミノピリミジン、バルビツル酸およびその誘導体、グルクロン酸、スクアリン酸、ピルビン酸、リン酸およびその誘導体、フェナントロリン、グリシン、ニコチンアミドおよびその誘導体、フラボノールおよびアントシアニンなどのフラボノイドとその誘導体、ならびにそれらの組み合わせを実質的に含まないことが好ましい。さらに、洗浄組成物は、固化して高分子固体(例えば、フォトレジト)を形成すべきではない。

20

30

40

【0029】

[0029] アゾールは、腐食防止剤として作用し、ベンゾトリアゾール、1,2,4-トリアゾール(TAZ)、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、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、1-アミノ-1,2,4-トリアゾール、ヒドロキシ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、1,2,3-トリアゾール、1-アミノ-1,2,3-トリアゾール、1-アミノ-5-メチル-1,2,3-トリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、3-イ

50

ソプロピル - 1, 2, 4 トリアゾール、5 - フェニルチオール - ベンゾトリアゾール、ハロベンゾトリアゾール (ハロ = F、Cl、Br または I)、ナフトトリアゾール、2 - メルカプトベンズイミダゾール (MBI)、2 - メルカプトベンゾチアゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール、5 - アミノテトラゾール、5 - アミノ - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - チオール、チアゾール、メチルテトラゾール、1, 5 - ペンタメチレンテトラゾール、1 - フェニル - 5 - メルカプトテトラゾール、4 - メチル - 4H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - チオール、5 - アミノ - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - チオール、ベンゾチアゾール、イミダゾール、インジアゾール、およびそれらの組み合わせを含むが、これらに限定されない。さらに別の好適な実施形態では、洗浄組成物は、1, 2, 4 - トリアゾールまたはその誘導体を含む。

10

## 【0030】

[0030] 特定の組成物において有用であり得る例示的なアミンは、一般式  $NR^1R^2R^3$  を有する化学種を含む (式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は互いに同一でも異なってよく、かつ、水素と、直鎖または分岐  $C_1 \sim C_6$  アルキル (例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、およびヘキシル) と、直鎖または分岐  $C_1 \sim C_6$  アルコール (例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、およびヘキサノール) と、 $R^4 - O - R^5$  の式 (式中、 $R^4$  および  $R^5$  は互いに同一でも異なってよく、上述の  $C_1 \sim C_6$  アルキルから成る群から選択される) を有する直鎖または分岐エーテルとから成る群から選択される)。  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  のうち少なくとも1つが直鎖または分岐  $C_1 \sim C_6$  アルコールであることが最も好ましい。例としては、アミノエチルエタノールアミン、N - メチルアミノエタノール、アミノエトキシエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、ジエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、1 - アミノ - 2 - プロパノール、2 - アミノ - 1 - ブタノール、イソブタノールアミン、トリエチレンジアミンなどのアルカノールアミンと、他の  $C_1 \sim C_8$  アルカノールアミンと、それらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。  $NR^1R^2R^3$  アミンとは別に、または  $NR^1R^2R^3$  アミンに加えて、アミンは、テトラエチレンペンタミン (TEPA)、4 - (2 - ヒドロキシエチル) モルホリン (HEM)、N - アミノエチルピペラジン (N - AEP)、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、1, 2 - シクロヘキサンジアミン - N, N, N', N' - 四酢酸 (CDTA)、イミノ二酢酸 (IDA)、2 - (ヒドロキシエチル) イミノ二酢酸 (HIDA)、ニトリロ三酢酸、およびそれらの組み合わせを含むが、これらに限定されない多機能アミンでもよい。アミンは、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、EDTA、CDTA、HIDA および N - AEP から成る群から選択される少なくとも1つの化学種を含むことが好ましい。

20

30

## 【0031】

[0031] 本明細書で意図される第4級塩基には、式  $NR^1R^2R^3R^4OH$  を有する化合物が含まれる (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は互いに同一でも異なってよく、かつ水素、直鎖または分岐  $C_1 \sim C_6$  アルキル (例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、およびヘキシル)、および置換または非置換の  $C_1 \sim C_{10}$  アリール (例えば、ベンジル) から成る群から選択される)。市販のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドとしては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化コリン、水酸化アンモニウム、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド (TBPH)、(2 - ヒドロキシエチル) トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(2 - ヒドロキシエチル) トリエチルアンモニウムヒドロキシド、(2 - ヒドロキシエチル) トリプロピルアンモニウムヒドロキシド、(1 - ヒドロキシプロピル) トリメチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド (DEDMAH)、およびそれらの組み合わせを使用することができる。

40

50

他の第4級アンモニウム塩基としては、アルキル基またはヒドロキシアルキル基が1～4の炭素数を有する、トリアルキル・ヒドロキシアルキルアンモニウム塩、ジアルキル・ビス(ヒドロキシアルキル)アンモニウム塩、およびトリス(ヒドロキシアルキル)アルキルアンモニウム塩が含まれる。市販されていないテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドは、TMAH、TEAH、TPAH、TBAH、TBMAHおよびBTMAHを調製するのに使用される当業者に公知である公開済みの合成方法に類似の方法で調製することができる。別の広く使用されている第4級アンモニウム塩基は、水酸化コリンである。第4級塩基はTMAHまたはTEAHを含むことが好ましい。

#### 【0032】

[0032] 本明細書で意図される還元剤には、アスコルビン酸、L(+ )アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される化学種が含まれる。特に好適な実施形態では、洗浄組成物はアスコルビン酸を含む。

10

#### 【0033】

[0033] 本明細書で意図される錯化剤には、酢酸、アセトキシム、アクリル酸、アジピン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、ベタイン、ジメチルグリオキシム、ギ酸、フマル酸、グルコン酸、グルタミン酸、グルタミン、グルタル酸、グリセリン酸、グリセロール、グリコール酸、グリオキシル酸、ヒスチジン、イミノ二酢酸、イソフタル酸、イタコン酸、乳酸、ロイシン、リシン、マレイン酸、無水マレイン酸、リンゴ酸、マロン酸、マンデル酸、2,4-ペンタンジオン、フェニル酢酸、フェニルアラニン、フタル酸、プロリン、プロピオン酸、ピロカテコール、ピロメリット酸、キナ酸、セリン、ソルビトール、コハク酸、酒石酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、チロシン、バリン、キシリトール、それらの塩および誘導体、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン(HEM)、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、1,2-シクロヘキサンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸(CDTA)、メタキシリレンジアミン(MXDA)、グリシン/アスコルビン酸、イミノ二酢酸(IDA)、2-(ヒドロキシエチル)イミノ二酢酸(HIDA)、ニトリロ三酢酸、チオ尿素、1,1,3,3-テトラメチル尿素、尿素、尿素誘導体、尿酸、グリシン、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン酸、グルタミン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リシン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン、ならびにそれらの組み合わせが含まれるが、これに限定されない。好適な実施形態では、錯化剤はEDTAを含む。

20

30

#### 【0034】

[0034] 本明細書に記載される洗浄組成物のpHは、7より大きく、約10～約14の範囲であることが好ましく、約12～約14の範囲であることがさらに好ましい。好適な実施形態では、濃縮された洗浄組成物のpHは、13より大きい。

#### 【0035】

[0035] 特に好適な実施形態では、洗浄組成物は、少なくとも1つの第4級塩基と、少なくとも1つのアミンと、少なくとも1つの還元剤と、1,2,4-トリアゾールと、水とを含む、または同構成要素から成る、または、同構成要素から実質的に成る。例えば、洗浄組成物は、TMAHと、少なくとも1つのアルカノールアミンと、少なくとも1つの還元剤と、1,2,4-トリアゾールと、水とを含み得る、または同構成要素から成り得る、または、同構成要素から実質的に成り得る。あるいは、洗浄組成物は、TEAHと、少なくとも1つのアルカノールアミンと、少なくとも1つの還元剤と、1,2,4-トリアゾールと、水とを含み得る、または同構成要素から成り得る、または、同構成要素から実質的に成り得る。別の実施形態では、洗浄組成物は、TMAHと、少なくとも1つのアミンと、1,2,4-トリアゾールと、アスコルビン酸と、水とを含み得る、または同構成要素から成り得る、または、同構成要素から実質的に成り得る。さらに別の好適な実施形態では、洗浄組成物は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドと、モノエタノールアミンと、1,2,4-トリアゾールと、アスコルビン酸と、水とを含む

40

50

、または同構成要素から成る、または、同構成要素から実質的に成る。別の特に好適な実施形態では、洗浄組成物は、少なくとも1つの第4級塩基と、少なくとも1つのアミンと、少なくとも1つの還元剤と、1, 2, 4-トリアゾールと、少なくとも1つの錯化剤と、水とを含む、または同構成要素から成る、または、同構成要素から実質的に成る。例えば、洗浄組成物は、TMAH、少なくとも1つのアルカノールアミン、少なくとも1つの還元剤、1, 2, 4-トリアゾール、少なくとも1つの錯化剤と、水とを含み得る、または同構成要素から成り得る、または、同構成要素から実質的に成り得る。あるいは、洗浄組成物は、TEAHと、少なくとも1つのアルカノールアミンと、少なくとも1つの還元剤と、1, 2, 4-トリアゾールと、少なくとも1つの錯化剤と、水とを含み得る、または同構成要素から成り得る、または、同構成要素から実質的に成り得る。別の実施形態では、洗浄組成物は、TMAHと、少なくとも1つのアミンと、1, 2, 4-トリアゾールと、アスコルビン酸と、少なくとも1つの錯化剤と、水とを含み得る、または同構成要素から成り得る、または、同構成要素から実質的に成り得る。さらに別の好適な実施形態では、洗浄組成物は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドと、モノエタノールアミンと、1, 2, 4-トリアゾールと、アスコルビン酸と、少なくとも1つの錯化剤と、水とを含む、または同構成要素から成る、または、同構成要素から実質的に成る。各ケースにおいて、組成物は、超小型電子デバイスからの残渣物質の除去に先立ち、酸化剤、フッ化物含有源、研磨剤、没食子酸、アルカリ土類金属塩基、有機溶媒、プリン類およびプリン誘導体、アミドキシム、シアヌル酸、トリアミノピリミジン、バルビツル酸およびその誘導体、グルクロン酸、スクアリン酸、ピルビン酸、リン酸およびその誘導体、フェナントロリン、グリシン、ニコチンアミドおよびその誘導体、フラボノールおよびアントシアニンなどのフラボノイドとその誘導体、ならびに、それらの組み合わせを実質的に含まないことが好ましい。さらに、洗浄組成物は、固化して高分子固体（例えば、フォトレジト）を形成すべきではない。

#### 【0036】

[0036] 配合量について、各構成要素の重量パーセント比は以下の通りであることが好ましい。第4級塩基とアゾールの比は、約0.1:1~約100:1、好ましくは約1:1~約20:1、最も好ましくは約5:1~約15:1であり、有機アミンとアゾールとの比は、約0.1:1~約100:1、好ましくは約1:1~約20:1、最も好ましくは約5:1~約15:1であり、還元剤とアゾールとの比は、約0.1:1~約100:1、好ましくは約1:1~約20:1、最も好ましくは約5:1~約15:1である。

#### 【0037】

[0037] 構成要素の重量パーセント比の範囲は、組成物を濃縮または希釈した場合の全ての可能な実施形態を包含している。その目的のために、一実施形態では、洗浄液として使用するために希釈可能な濃縮洗浄組成物が提供される。濃縮された組成物、または濃縮液によりユーザ（例えば、CMPプロセスのエンジニア）は、使用時に、所望の強度およびpHまで濃縮液を希釈することが可能になる。濃縮された洗浄組成物の希釈率は、約1:1~約2500:1、好ましくは約5:1~約200:1、最も好ましくは約10:1~約50:1であり、洗浄組成物は、ツールにおいて、またはツールに至る直前に溶媒（例えば、脱イオン水）で希釈される。当業者には当然のことながら、本明細書に開示される構成要素の重量パーセント比の範囲は、希釈後も変わらずに維持されるべきである。

#### 【0038】

[0038] 本明細書に記載される組成物が実用性を有し得る用途には、エッチング後残渣除去、アッシング後残渣除去、表面処理、めっき後洗浄、およびCMP後残渣除去が含まれるが、これらに限定されない。さらに、本明細書に記載される洗浄組成物は他の金属製品の洗浄および保護にも有用であり得ることが意図され、他の金属製品には、装飾用金属、金属ワイヤボンディング、プリント回路基板、および金属または金属合金を使用した他の電子実装品が含まれるが、これらに限定されない。利点として、洗浄組成物は、導電性金属、低誘電率誘電体およびバリア層材料などの電子デバイス上の材料に適合性を有する。好適な実施形態では、バリア層は、タンタルまたはチタニウムを実質的に含まない。

## 【0039】

[0039] さらに別の好適な実施形態において、本明細書に記載される洗浄組成物は、さらに、残渣および/または汚染物質を含む。残渣および汚染物質は、組成物中に溶解および/または懸濁し得る。好ましくは、残渣にはCMP後残渣、エッチング後残渣、アッシング後残渣、汚染物質、またはそれらの組み合わせが含まれる。

## 【0040】

[0040] 洗浄組成物は、それぞれの成分を単に添加し、均一な状態まで混合することにより容易に配合される。さらに、組成物は、単一包装の配合物または使用時もしくは使用前に混合される複部構成の配合物（例えば、複部構成の配合物の個々の部分は、ツールで混合されてもよく、またはツールよりも上流の貯蔵タンクで混合されてもよい）として容易に配合することができる。それぞれの成分の濃度は、組成物の特定の倍数（つまり、より希釈または濃縮された状態）によって大きく異なり得るが、当然のことながら、本明細書に記載される組成物は、本明細書の開示に一貫した成分のあらゆる組み合わせを多様かつ代替的に含む、それら成分のあらゆる組み合わせから成り得る、またはそれら成分のあらゆる組み合わせから実質的に成り得る。

10

## 【0041】

[0041] したがって、別の態様は、1つ以上の容器内に、本明細書に記載の組成物を形成するように適応した1つ以上の構成要素を含むキットに関連する。キットは、1つ以上の容器内に、少なくとも1つの第4級塩基と、少なくとも1つのアミンと、少なくとも1つのアゾール腐食防止剤と、少なくとも1つの還元剤と、少なくとも1つの溶媒と、任意で少なくとも1つの錯化剤とを、製造工場または使用時に、追加の溶媒（例えば、水）と混ぜ合わせるために含み得る。キットの容器は、上記の洗浄組成物を保存および輸送するのに適していなくてはならず、例えば、NOW Pak（登録商標）容器（アメリカ合衆国、コネティカット州、ダンベリーのAdvanced Technology Materials社製）が挙げられる。

20

## 【0042】

[0042] 洗浄組成物の構成要素を収容する1つ以上の容器は、この1つ以上の容器内の構成要素どうしを混和および分配するために流体連結させる手段を備えることが好ましい。例えば、NOW Pak（登録商標）容器を参照すると、1つ以上の容器内のライナの外側にガス圧をかけてライナの内容物の少なくとも一部を排出させ、それにより混和および分配に向けた流体連結が可能になる。あるいは、ガス圧を従来の加圧可能な容器のヘッドスペースにかけて、またはポンプを使用して、流体連結を可能にしてもよい。さらに、システムは、混和後の洗浄組成物を加工ツールへと分配するための分配ポートを備えることが好ましい。

30

## 【0043】

[0043] 1つ以上の容器用のライナを作製するには、高密度ポリエチレンなどの、実質的に化学的不活性であり、不純物を含まず、可撓性および弾性の高分子フィルム材料を使用することが好ましい。ライナ材料としては、共押し出しまたはバリア層を必要とせずに加工され、かつライナ内に配置される構成要素の不純物要件に悪影響を与え得る顔料、紫外線抑制剤、または加工剤のいずれも含まないことが望ましい。望ましいライナ材料の一覧には、未加工の（添加物を含まない）ポリエチレン、未加工のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリブチレンなどが含まれる。このようなライナ材料の厚さとしては、約5ミル（0.005インチ）～約30ミル（0.030インチ）の範囲、例えば、20ミル（0.020インチ）の厚さが好ましい。

40

## 【0044】

[0044] キットの容器に関して、以下の特許および特許出願による開示は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる：米国特許第7、188、644号（発明の名称「超高純度液体中の粒子の生成を最小限にするための装置および方法」）、米国特許第6、6

50

98,619号(発明の名称「返却可能かつ再生可能なバッグインドラム流体貯蔵および分配容器システム」)、および、Advanced Technology Materials社の名前で2008年5月9日に出願された国際出願番号第PCT/US08/63276号(発明の名称「材料を混和および分配するためのシステムおよび方法」)。  
【0045】

【0045】 超小型電子技術の製造作業に適用する場合、本明細書に記載の洗浄組成物は、超小型電子デバイスの表面からCMP後残渣および/または汚染物質を洗浄するために有益に採用される。洗浄組成物は、電子デバイス上の低誘電率誘電体材料に損傷を与えたり、金属の相互接続を腐食させたりすることがない。さらに、洗浄組成物は、ルテニウム(Ru)、コバルト(Co)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、レニウム(Rh)、マンガン(Mn)、それらの合金、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される少なくとも1つの化学種を含むバリア層材料と適合性を有する。洗浄組成物は、残渣除去前にデバイス上に存在する残渣のうち、好ましくは少なくとも85%、より好ましくは少なくとも90%、さらに好ましくは少なくとも95%、最も好ましくは少なくとも99%を除去する。

【0046】

【0046】 CMP後残渣および汚染物質洗浄用途において、洗浄組成物は、Verteq社製単一ウェーハ用メガソニックゴールドフィンガ(single wafer megasonic Goldfinger)、OnTrak systems社製DDS(Double-sided Scrubber; 両面スクラバ)、SEZまたはその他の単一ウェーハ用スプレーリンス(single wafer spray rinse)、Applied Materials社製Mirra-Mesa(商標)/ReflectionLK(商標)、およびバッチ式メガソニック多槽洗浄システム(Megasonic batch wet bench systems)を含むメガソニック洗浄およびブラシスクラバ洗浄などの様々な従来の洗浄ツールと共に使用することができる。

【0047】

【0047】 別の態様において、CMP後残渣、エッチング後残渣、アッシング後残渣および/または汚染物質を有する電子デバイスからこれらの残渣および/または汚染物質を洗浄するための本明細書に記載の組成物の使用方法が記載されている。ここで、洗浄組成物は、典型的に、約5秒~約10分、好ましくは約1秒~約20分、好ましくは約15秒~約5分の時間にわたり、約20~約90、好ましくは約20~約50の範囲の温度でデバイスと接触させられる。これらの接触時間および接触温度は例であり、本方法の広範な慣例内で、デバイスからCMP後残渣/汚染物質を少なくとも部分的に洗浄するのに有効な他の適切な時間および温度条件を採用してもよい。一実施形態では、低誘電率誘電体材料中への銅の拡散を制限する電子デバイスのバリア層は、ルテニウム(Ru)、コバルト(Co)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、レニウム(Rh)、マンガン(Mn)、それらの合金、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される少なくとも1つの化学種を含む。「少なくとも部分的に洗浄」および「実質的に除去」は、共に、残渣除去前にデバイス上に存在する残渣の少なくとも85%、より好ましくは少なくとも90%、さらに好ましくは少なくとも95%、最も好ましくは99%が除去されることに相当する。

【0048】

【0048】 望ましい洗浄効果を達成した後、洗浄組成物は、本明細書に記載される組成物の所与の最終用途において望ましく、かつ有効であるように、この洗浄組成物が適用されたデバイスから容易に除去することができる。すすぎ液は脱イオン水を含むことが好ましい。その後、デバイスは、窒素または遠心脱水サイクルを使用して乾燥され得る。

【0049】

【0049】 さらに別の態様は、本明細書に記載の方法に従って作製された改良電子デバイスと、この改良電子デバイスを含む製品とに関連する。超小型電子デバイスは、好ましくは低誘電率誘電体材料内への銅の拡散を防止するバリア層を備え、このバリア層は、ルテニウム(Ru)、コバルト(Co)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、レニウ

ム ( R h )、マンガン ( M n )、それらの合金、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される少なくとも1つの化学種を含む。

【 0 0 5 0 】

[0050] 別の態様は、リサイクルされた洗浄組成物に関連しており、この洗浄組成物は、残渣および/または汚染物質の含有量がこの洗浄組成物が収容し得る最大量(当業者により容易に決定される)に達するまでリサイクルされてもよい。

【 0 0 5 1 】

[0051] さらに別の態様は、超小型電子デバイスを含む物品を製造する方法に関連する。この方法は、本明細書に記載の洗浄組成物を使用して、超小型電子デバイスを十分な時間にわたり洗浄組成物に接触させて、CMP後残渣および汚染物質を有する超小型電子デバイスからこれらのCMP後残渣および汚染物質を洗浄することと、超小型電子デバイスを物品内に組み込むこととを含む。一実施形態において、超小型電子デバイスは、低誘電率誘電体材料内への銅の拡散を防止するバリア層を備え、このバリア層は、ルテニウム ( R u )、コバルト ( C o )、タングステン ( W )、モリブデン ( M o )、レニウム ( R h )、マンガン ( M n )、それらの合金、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される少なくとも1つの化学種を含む。

10

【 0 0 5 2 】

[0052] 別の態様では、CMP後残渣および汚染物質を有する超小型電子デバイス上からこれらのCMP後残渣および汚染物質を除去する方法が記載され、この方法は、

超小型電子デバイスをCMPスラリーで研磨することと、

20

超小型電子デバイスからCMP後残渣および汚染物質を除去するのに十分な時間にわたり、この超小型電子デバイスを、少なくとも1つの第4級塩基と、少なくとも1つのアミンと、少なくとも1つのアゾール腐食防止剤と、少なくとも1つの還元剤と、少なくとも1つの溶媒と、任意で少なくとも1つの錯化剤とを含む洗浄組成物に接触させて、CMP後残渣含有組成物を形成することと、

超小型電子デバイスの実質的な洗浄を達成するのに十分な時間にわたり、超小型電子デバイスをCMP後残渣含有組成物に接触させ続けることと、を含み

超小型電子デバイスは、低誘電率誘電体材料内への銅の拡散を防止するバリア層を備え、このバリア層は、ルテニウム ( R u )、コバルト ( C o )、タングステン ( W )、モリブデン ( M o )、レニウム ( R h )、マンガン ( M n )、それらの合金、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される少なくとも1つの化学種を含む。

30

【 0 0 5 3 】

[0053] 別の態様は、洗浄組成物と、超小型電子デバイスウェーハと、残渣、汚染物質、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される物質とを含む製造品に関連し、洗浄組成物は、少なくとも1つの第4級塩基と、少なくとも1つのアミンと、少なくとも1つのアゾール腐食防止剤と、少なくとも1つの還元剤と、少なくとも1つの溶媒と、任意で少なくとも1つの錯化剤とを含み、超小型電子デバイスは、低誘電率誘電体材料内への銅の拡散を防止するバリア層を備え、このバリア層は、ルテニウム ( R u )、コバルト ( C o )、タングステン ( W )、モリブデン ( M o )、レニウム ( R h )、マンガン ( M n )、それらの合金、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される少なくとも1つの化学種を含み、残渣は、CMP後残渣、エッチング後残渣、およびアッシング後残渣のうち少なくとも1つを含む。

40

【 0 0 5 4 】

[0054] さらに別の態様は、電子デバイスの製造に関連し、この方法は、

低誘電率誘電体材料内にパターンをエッチングすることと、

エッチング後の低誘電率誘電体材料上に実質的に等方性のバリア層を堆積することであって、バリア層は、ルテニウム ( R u )、コバルト ( C o )、タングステン ( W )、モリブデン ( M o )、レニウム ( R h )、マンガン ( M n )、それらの合金、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される少なくとも1つの化学種を含む、堆積することと、

バリア層上に金属導電層を堆積することと、

50

CMPスラリーを用いて超小型電子デバイスを化学的機械的研磨して金属導電層およびバリア層を除去し、低誘電率誘電体材料を露出させることと、

超小型電子デバイスからCMP後残渣および汚染物質を除去するのに十分な時間にわたり、この超小型電子デバイスを、少なくとも1つの第4級塩基と、少なくとも1つのアミンと、少なくとも1つのアゾール腐食防止剤と、少なくとも1つの還元剤と、少なくとも1つの溶媒と、任意で少なくとも1つの錯化剤とを含む洗浄組成物に接触させて、CMP後残渣含有組成物を形成することと、を含む。

【0055】

[0055] 本発明の特徴および効果は、以下の非限定的な実施例により、さらに具体的に説明される。実施例中、全ての部およびパーセンテージは、特段の記載がない限り、重量ベースである。

10

【0056】

実施例1

[0056] 実験が行われ、第2実施形態の洗浄組成物、つまり、少なくとも1つの錯化剤を含む組成物について、コバルト保護、銅腐食および20nmのCMP後洗浄の適用に対する欠陥を分析した。少量の錯化剤を添加することにより、組成物がコバルトおよび銅に対し適合性を有すること、ならびに、欠陥数が約84%減少したことが判明した。さらに、錯化剤の濃度を増やしても、欠陥数はそれ以上減少しなかった。

【0057】

[0057] 本明細書において、例示的な実施形態および特徴を参照しながら様々な形で本発明を開示したが、当然のことながら、上述の実施形態および特徴は、本発明を限定することを意図しておらず、当業者は、本開示から他の変形、改良および他の実施形態を発想するであろう。したがって、本発明は、そのような変形、改良および代替的な実施形態を包含するものとして、以下に記載する特許請求の精神および範囲内において広く解釈されるべきである。

20

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/US2013/031299</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C11D 3/28(2006.01)i, H01L 21/304(2006.01)i, C11D 3/30(2006.01)i, C11D 3/60(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C11D 3/28; C11D 1/00; C11D 7/32; C11D 1/62; B08B 7/00; H01L 21/304; C11D 3/30; C11D 3/60		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: cleaning composition, quaternary base, amine, azole corrosion inhibitor, reducing agent, solvent, barrier layer		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009-0239777 A1 (ANGST, D. et al.) 24 September 2009 See paragraphs [0034],[0041],[0111]; claims 1-15.	1-4
X	WO 2010-048139 A2 (ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC.) 29 April 2010 See paragraphs [0014]-[0021],[0056]; claims 1,9-13.	1-4
X	US 2001-0004633 A1 (NAGHSHINEH, S. et al.) 21 June 2001 See paragraphs [0032]-[0037]; claims 1-8.	1-4
A	US 2008-0076688 A1 (BARNES, J. A. et al.) 27 March 2008 See claims 1-8.	1-4
A	US 2003-0119692 A1 (SO, J. K. et al.) 26 June 2003 See paragraphs [0050],[0051]; claims 13-19.	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 25 June 2013 (25.06.2013)		Date of mailing of the international search report <b>28 June 2013 (28.06.2013)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer  HONG, Sung Ran  Telephone No. 82-42-481-5405  

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. <b>PCT/US2013/031299</b>
---

**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.: 18,19,24  
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:  
Claims 18, 19 and 24 are unclear because they refer respectively to multiple dependent claims 17 and 23 which do not comply with PCT Rule 6.4(a).
  
3.  Claims Nos.: 5-17,20-23,25,26  
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:

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 an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
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.:

**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**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2013/031299**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009-0239777 A1	24.09.2009	CN 101720352 A	02.06.2010
		EP 2164938 A2	24.03.2010
		JP 2010-527405 A	12.08.2010
		KR 10-2010-0059744 A	04.06.2010
		TW 200829695 A	16.07.2008
		TW 200907050 A	16.02.2009
		WO 2008-036823 A2	27.03.2008
		WO 2008-144501 A2	27.11.2008
WO 2010-048139 A2	29.04.2010	CN 102197124 A	21.09.2011
		JP 2012-506457 A	15.03.2012
		KR 10-2011-0086092 A	27.07.2011
		TW 201026848 A	16.07.2010
		WO 2010-048139 A3	29.07.2010
US 2001-0004633 A1	21.06.2001	CN 1205655 C	01.06.2005
		CN 1205655 C	08.06.2005
		CN 1433567 A	30.07.2003
		EP 1287550 A2	05.03.2003
		EP 1287550 B1	24.03.2010
		EP 1360712 A2	12.11.2003
		EP 1360712 B1	19.09.2007
		EP 1360712 B9	29.10.2008
		EP 1845555 A1	17.10.2007
		JP 04942275 B2	09.03.2012
		JP 05097640 B2	28.09.2012
		JP 2003-536258 A	02.12.2003
		JP 2004-518819 A	24.06.2004
		JP 2009-013417 A	22.01.2009
		KR 10-0831180 B1	21.05.2008
		KR 10-0831182 B1	22.05.2008
		TW 574369 B	01.02.2004
		TW 1299885 A	11.08.2008
		US 6194366 B1	27.02.2001
		US 6492308 B1	10.12.2002
		US 6723691 B2	20.04.2004
		WO 01-40425 A2	07.06.2001
		WO 01-95381 A2	13.12.2001
WO 02-065538 A2	22.08.2002		
US 2008-0076688 A1	27.03.2008	None	
US 2003-0119692 A1	26.06.2003	AU 2002-351314 A1	09.07.2003
		EP 1472018 A1	03.11.2004
		EP 1472018 A4	02.03.2005
		JP 2005-512790 A	12.05.2005
		KR 10-2004-0063984 A	15.07.2004
		US 2003-0207778 A1	06.11.2003
		US 7387964 B2	17.06.2008

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.  
**PCT/US2013/031299**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		WO 03-053602 A1	03.07.2003

## フロントページの続き

(51) Int. Cl.	F I		テーマコード (参考)
<b>C 2 3 G 1/18 (2006.01)</b>	H 0 1 L	21/304	6 2 2 Q
<b>C 2 3 G 1/20 (2006.01)</b>	C 2 3 G	1/18	
<b>H 0 1 L 21/308 (2006.01)</b>	C 2 3 G	1/20	
	H 0 1 L	21/308	G

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72) 発明者 リウ, ジュン  
アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 8 0 4, ブルックフィールド, ユニット 4 8, ローカスト レーン 1 3

(72) 発明者 ハード, トレース クエンティン  
アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 8 0 4, ブルックフィールド, ヒランデール ロード 1 9

(72) 発明者 サン, ライシェン  
アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 8 1 0, ダンプリー, ピース ストリート 8, ユニット 8 エー

(72) 発明者 メッド, スティーブン  
アメリカ合衆国, コネチカット州 0 6 8 1 0, ダンプリー, コマース ドライブ 7

(72) 発明者 ジェン, シュレン ニン  
台湾, 台湾, ヨンホー シティ 2 3 4, タイペイ カウンティー, ジョンホー ロード, レーン 4 2 1, ナンバー 2 0, 4階

F ターム(参考) 4H003 BA12 DA15 DB01 EA04 EB05 EB07 EB08 EB11 EB12 EB13  
EB14 EB15 EB16 EB18 EB19 EB20 EB21 ED02 FA07 FA15  
FA21 FA28  
4K053 PA01 PA06 PA09 QA04 QA07 RA21 RA40 RA41 RA44 RA45  
RA51 RA52 RA54 RA57 RA59 RA62 RA63 SA06 TA17  
5F043 AA40 BB27  
5F057 AA21 AA27 BA11 CA25 DA03 DA38 FA37 FA45  
5F157 AA32 AA35 AA46 AA51 AA54 AA63 AA65 AA70 AA73 AA93  
AA94 AA96 AC01 BC03 BC05 BC07 BC12 BC54 BD03 BD06  
BD09 BE12 BF12 BF38 BF39 BF47 BF62 BF72 CB03 CE04  
CE36 DA21 DB03 DB18 DB57