



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월30일
(11) 등록번호 10-2294726
(24) 등록일자 2021년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 13/00 (2006.01) C09K 13/04 (2006.01)
C09K 13/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 13/00 (2013.01)
C09K 13/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7026906
(22) 출원일자(국제) 2014년03월04일
심사청구일자 2019년02월15일
(85) 번역문제출일자 2015년09월30일
(65) 공개번호 10-2015-0126637
(43) 공개일자 2015년11월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/020312
(87) 국제공개번호 WO 2014/138064
국제공개일자 2014년09월12일
(30) 우선권주장
61/772,251 2013년03월04일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090096728 A*
KR1020080072905 A
KR1020130015943 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
엔테그리스, 아이엔씨.
미국 매사추세츠 (우편번호 01821) 빌러리카 콩코드 로드 129
엔테그리스 아시아 엘엘씨
미국 01821 매사추세츠주 빌러리카 콩코드 로드 129
(72) 발명자
첸 리-민
미국 코네티컷주 06854 노워크 엔 워터 스트리트
씨405 77
쿠퍼 엠마누엘 아이
미국 뉴욕주 10583 스키즈데일 아썬스톤 로드 25
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 장수길

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이동욱

(54) 발명의 명칭 **티타늄 나이트라이드를 선택적으로 에칭하기 위한 조성물 및 방법**

(57) 요약

본 발명은, 상부에 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 갖는 마이크로전자 장치의 표면으로부터, 전도성 금속(예컨대, 텅스텐 및 구리) 및 절연 물질에 비해 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 선택적으로 제거하는데 유용한 반-수성(semi-aqueous) 조성물에 관한 것이다. 상기 반-수성 조성물은 하나 이상의 산화제, 하나 이상의 에칭제 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하고, 선택도를 보장하기 위해 다양한 부식 억제제를 포함할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C09K 13/08 (2013.01)

G03F 7/422 (2013.01)

(72) 발명자

리피 스티븐

미국 코네티컷주 06804 브룩필드 던 로드 20

송 링안

미국 코네티컷주 06810 덴버리 카머스 드라이브 7

수 시아-정

대만 300 신-추 슈이-리 로드 넘버 81 4에프-7

투 쉹-형

대만 300 신-추 슈이-리 로드 넘버 81 4에프-7

왕 치에 주

대만 300 신-추 슈이-리 로드 넘버 81 4에프-7

명세서

청구범위

청구항 1

상부에 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 갖는 마이크로전자 장치의 표면으로부터 상기 물질을 선택적으로 제거하기 위한 조성물로서,

상기 조성물은 하나 이상의 산화제, 하나 이상의 에칭제(echant), 하나 이상의 부식 억제제, 적어도 실리카 공급원, 물 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하고,

상기 조성물은 과산화 수소를 함유하지 않고,

상기 산화제가, FeCl_3 (수화된 것 및 수화되지 않은 것 모두), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, CoF_3 , FeF_3 , MnF_3 , 옥손($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$), 과요오드산, 요오드산, 바나듐(V) 옥사이드, 바나듐(IV,V) 옥사이드, 암모늄 바나데이트, 암모늄 퍼옥소모노설페이트, 암모늄 클로라이트(NH_4ClO_2), 암모늄 클로레이트(NH_4ClO_3), 암모늄 요오데이트(NH_4IO_3), 암모늄 나이트레이트(NH_4NO_3), 암모늄 퍼보레이트(NH_4BO_3), 암모늄 퍼클로레이트(NH_4ClO_4), 암모늄 퍼요오데이트(NH_4IO_4), 암모늄 퍼설페이트($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), 암모늄 하이포클로라이트(NH_4ClO), 암모늄 텅스테이트($(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)$), 나트륨 퍼설페이트($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 나트륨 하이포클로라이트(NaClO), 나트륨 퍼보레이트, 칼륨 요오데이트(KIO_3), 칼륨 퍼망가네이트(KMnO_4), 칼륨 퍼설페이트, 질산(HNO_3), 칼륨 퍼설페이트($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 칼륨 하이포클로라이트(KClO), 테트라메틸암모늄 클로라이트($(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{ClO}_2$), 테트라메틸암모늄 클로레이트($(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{ClO}_3$), 테트라메틸암모늄 요오데이트($(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{IO}_3$), 테트라메틸암모늄 퍼보레이트($(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{BO}_3$), 테트라메틸암모늄 퍼클로레이트($(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{ClO}_4$), 테트라메틸암모늄 퍼요오데이트($(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{IO}_4$), 테트라메틸암모늄 퍼설페이트($(\text{N}(\text{CH}_3)_4)\text{S}_2\text{O}_8$), 테트라부틸암모늄 퍼옥소모노설페이트, 퍼옥소일황산, 질산 제2철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), 과산화아세트산($\text{CH}_3(\text{CO})\text{OOH}$), 1,4-벤조퀴논, 톨루퀴논, 다이메틸-1,4-벤조퀴논, 클로라닐, 알록산, N-메틸모폴린 N-옥사이드, 트라이메틸아민 N-옥사이드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학종을 포함하는, 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 에칭제가, H_2ZrF_6 , H_2TiF_6 , HPF_6 , HF , 암모늄 플루오라이드, 암모늄 바이플루오라이드, 테트라플루오로붕산, 헥사플루오로규산, 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TBA-BF_4), 암모늄 헥사플루오로실리케이트, 암모늄 헥사플루오로티타네이트, 테트라알킬암모늄 플루오라이드($\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{F}$), 테트라알킬암모늄 하이드록사이드($\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{OH}$), 약염기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학종을 포함하고, 이때 R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 직쇄 또는 분지쇄 C_1 - C_6 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 산화제가, 바나듐 옥사이드, 암모늄 요오데이트, 암모늄 퍼요오데이트, 암모늄 바나데이트, 과요오드산, 요오드산, 1,4-벤조퀴논, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학종을 포함하는, 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 하나 이상의 부식 억제제가, 5-아미노-1,3,4-티아디아아졸-2-티올(ATDT), 벤조트리아아졸(BTA), 1,2,4-트리아아졸(TAZ), 톨릴트리아아졸, 5-메틸-벤조트리아아졸(mBTA), 5-페닐-벤조트리아아졸, 5-나이트로-벤조트리아아졸, 벤조트리아아졸 카복실산, 3-아미노-5-머캅토-1,2,4-트리아아졸, 1-아미노-1,2,4-트리아아졸, 하이드록시벤조트리아아졸, 2-(5-아미노-펜틸)-벤조트리아아졸, 1-아미노-1,2,3-트리아아졸, 1-아미노-5-메틸-1,2,3-트리아아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아아졸, 3-머캅토-1,2,4-트리아아졸, 3-이소프로필-1,2,4-트리아아졸, 5-페닐티올-벤조트리아아졸, 할로-벤조트리아아졸(할로 = F, Cl, Br 또는 I), 나프토티리아아졸, 2-머캅토벤즈이미다졸(MBI), 2-머캅토벤조티아졸, 4-메틸-2-페닐이미다졸, 2-머캅토티아졸린, 5-아미노테트라졸, 펜틸렌테트라졸, 5-페닐-1H-테트라졸, 5-벤질-1H-테트라졸, 아블루민(Ablumine) 0, 2-벤질피리딘, 석신이미드, 말레이미드, 프탈이미드, 글루타르이미드, 2,4-다이아미노-6-메틸-1,3,5-트리아아진, 티아졸, 피라졸, 트리아아진, 메틸테트라졸, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리돈은, 1,5-헵타메틸렌테트라졸, 1-페닐-5-머캅토티아졸, 다이아미노메틸트리아아진, 이미다졸린 티온, 4-메틸-4H-1,2,4-트리아아졸-3-티올, 벤조티아졸, 이미다졸, 인다이아졸, 아데노신, 카바졸, 사카린, 벤조인 옥심, 폴리폭스(PolyFox) PF-159, 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG), 폴리(프로필렌 글리콜)(PPG), PEG-PPG 공중합체, 도데실벤젠설포닉산, 나트륨 도데실벤젠설포네이트, 벤즈알코늄 클로라이드, 벤질다이메틸도데실암모늄 클로라이드, 미리스틸트라이메틸암모늄 브로마이드, 도데실트라이메틸암모늄 브로마이드, 헥사데실피리디늄 클로라이드, 알리퀴트(Aliquat) 336, 벤질다이메틸페닐암모늄 클로라이드, 크로다퀴트(Crodaquat) TES, 리워퀴트(Rewoquat) CPEM, 헥사데실트라이메틸암모늄 p-톨루엔설포네이트, 헥사데실트라이메틸암모늄 하이드록사이드, 1-메틸-1'-테트라데실-4,4'-바이피리디늄 다이클로라이드, 알킬트라이메틸암모늄 브로마이드, 앰프롤륨 하이드로클로라이드, 벤체토늄 하이드록사이드, 벤체토늄 클로라이드, 벤질다이메틸헥사데실암모늄 클로라이드, 벤질다이메틸테트라데실암모늄 클로라이드, 벤질도데실다이메틸암모늄 브로마이드, 벤질도데실다이메틸암모늄 클로라이드, 세틸피리디늄 클로라이드, 콜린 p-톨루엔설포네이트 염, 다이메틸다이옥타데실암모늄 브로마이드, 도데실에틸다이메틸암모늄 브로마이드, 도데실트라이메틸암모늄 클로라이드, 에틸헥사데실다이메틸암모늄 브로마이드, 지라드(Girard's) 시약, 헥사데실(2-하이드록시에틸)다이메틸암모늄 이수소포스페이트, 헥사데실피리디늄 브로마이드, 헥사데실트라이메틸암모늄 브로마이드, 헥사데실트라이메틸암모늄 클로라이드, 메틸벤체토늄 클로라이드, 하이아민(Hyamine, 등록상표) 1622, 루비퀴트(Luviquat, 상표명), N,N',N'-폴리옥시에틸렌(10)-N-탈로우(tallow)-1,3-다이아미노프로판 액체, 옥시페노늄 브로마이드, 테트라헵틸암모늄 브로마이드, 테트라키스(데실)암모늄 브로마이드, 톤조늄 브로마이드, 트라이도데실암모늄 클로라이드, 트라이메틸옥타데실암모늄 브로마이드, 1-메틸-3-n-옥틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트, 1-데실-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트, 1-데실-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 트라이도데실메틸암모늄 브로마이드, 다이메틸다이스테아릴암모늄 클로라이드, 헥사메토늄 클로라이드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학종을 포함하는, 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 하나 이상의 부식 억제제가 벤조트리아아졸 유도체, 양이온성 4급 계면활성제, 또는 이들의 조합을 포함하는, 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 실리카 공급원이, 메틸트라이메톡시실란, 다이메틸다이메톡시실란, 페닐트라이메톡시실란, 테트라메톡시실란(TEOS), N-프로필트라이메톡시실란, N-프로필트라이메톡시실란, 헥실트라이메톡시실란, 헥실트라이메톡시실란, 암모늄 헥사플루오로실리케이트, 나트륨 실리케이트, 테트라메틸 암모늄 실리케이트(TMAS), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화학종을 포함하는, 조성물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 하나 이상의 유기 용매가, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 2-에틸-1-헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜, 1,2-, 1,3- 및 1,4-부탄다이올, 테트라하이드로푸르푸릴 알코올(THFA), 부틸렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 다이프로필렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜 모노메틸 에터, 트라이에틸렌 글리콜 모노메틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 에터, 트라

이에틸렌 글리콜 모노에틸 에터, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에터, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 모노부틸 에터, 트라이에틸렌 글리콜 모노부틸 에터, 에틸렌 글리콜 모노헥실 에터, 다이에틸렌 글리콜 모노헥실 에터, 에틸렌 글리콜 페닐 에터, 프로필렌 글리콜 메틸 에터, 다이프로필렌 글리콜 메틸 에터(DPGME), 트라이프로필렌 글리콜 메틸 에터(TPGME), 다이프로필렌 글리콜 다이메틸 에터, 다이프로필렌 글리콜 에틸 에터, 프로필렌 글리콜 n-프로필 에터, 다이프로필렌 글리콜 n-프로필 에터(DPGPE), 트라이프로필렌 글리콜 n-프로필 에터, 프로필렌 글리콜 n-부틸 에터, 다이프로필렌 글리콜 n-부틸 에터, 트라이프로필렌 글리콜 n-부틸 에터, 프로필렌 글리콜 페닐 에터, 2,3-다이하이드로데카플루오로펜탄, 에틸 퍼플루오로부틸에터, 메틸 퍼플루오로부틸에터, 알킬 카보네이트, 알킬렌 카보네이트, 4-메틸-2-펜탄올, 테트라메틸렌 글리콜 다이메틸 에터, 다이메틸 설펍사이드, 다이에틸렌 글리콜 메틸 에터, 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에터, 트라이에틸렌 글리콜 메틸 에터, 트라이에틸렌 글리콜 에틸 에터, 트라이프로필렌 글리콜 모노메틸 에터, 다이프로필렌 글리콜 모노메틸 에터, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학종을 포함하는, 조성물.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 조성물이, 하나 이상의 저-k 부동태화제(passivating agent), 하나 이상의 계면활성제, 하나 이상의 요오드 소거제(scavenger), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가적인 성분을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 10

상부에 티타늄 나이트라이드 물질을 갖는 마이크로전자 장치의 표면으로부터 상기 물질을 에칭하는 방법으로서, 상기 방법은, 상기 표면을 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하며, 이때 상기 조성물은 금속 및 절연 물질에 비해 상기 티타늄 나이트라이드를 상기 표면으로부터 선택적으로 제거하는, 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 금속 전도체 및 절연 물질(즉, 저-k 유전체)의 존재 하에 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 선택적으로 에칭하기 위한 조성물 및 방법, 더욱 구체적으로, 구리, 텅스텐 및 저-k 유전체 물질의 노출 층 또는 하부 층의 에칭 속도 및 선택도보다 더 높은 에칭 속도 및 선택도로 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 효과적으로 및 효율적으로 에칭하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 포토레지스트 마스크는 반도체 또는 유전체와 같은 물질을 패터닝하기 위해서 반도체 산업에 통상적으로 사용된다. 하나의 용도에서, 포토레지스트 마스크는 마이크로전자 장치의 백엔드(back-end) 금속화에서 상호연결부를 형성하기 위한 이중 다마센 공정에 사용된다. 상기 이중 다마센 공정은, 금속 전도체 층(예컨대, 구리층) 위에 놓이는 저-k 유전 층 상에 포토레지스트 마스크를 형성시킴을 포함한다. 이어서, 상기 저-k 유전 층을 상기 포토레지스트 마스크를 따라 에칭시켜, 상기 금속 전도체 층을 노출시키는 비아 및 트렌치를 형성시킨다. 상기 비아 및 트렌치(이중 다마센 구조로서 통상적으로 공지되어 있다)는 대개 2개의 리소그래피 단계를 사용하여 한정된다. 이어서, 상기 포토레지스트 마스크를 상기 저-k 유전 층으로부터 제거한 후에, 전도성 물질을 상기 비아 및/또는 트렌치 내에 침착시켜 상호연결부를 형성시킨다.

[0003] 마이크로전자 장치의 크기가 감소함에 따라, 비아 및 트렌치의 임계 치수를 달성하기가 더욱 더 어려워지고 있다. 따라서, 비아 및 트렌치의 보다 양호한 프로파일 조절을 제공하기 위해서 금속 하드 마스크가 사용된다. 상기 금속 하드 마스크는 티타늄 또는 티타늄 나이트라이드로 제조될 수 있으며, 상기 이중 다마센 구조의 비아 및/또는 트렌치를 형성시킨 후에 습식 에칭 공정에 의해 제거된다. 상기 습식 에칭 공정은 하부의 금속 전도체 층 및 저-k 유전체 물질에 영향을 미치지 않으면서 상기 금속 하드 마스크 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사를 유효하게 제거하는 제거 화학을 이용하는 것이 필수적이다. 즉, 상기 제거 화학은 상기 금속 전도체 층 및 저-k 유전 층에 고도로 선택성일 필요가 있다.

[0004] 따라서, 본 발명의 목적은 상기 하드 마스크의 에칭 속도를 손상시키지 않으면서, 존재하는 금속 전도체 층 및 저-k 유전 층에 대한 하드 마스크 물질의 선택적인 제거를 위한 개선된 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은, 존재하는 금속 전도체 층 및 저-k 유전 층에 비해 하드 마스크층 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사를 선택적으로 에칭하기 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 구리, 텅스텐, 및 저-k 유전 층에 비해 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사를 선택적으로 에칭하기 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다.

[0006] 하나의 양태에서, 상부에 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 갖는 마이크로전자 장치의 표면으로부터 상기 물질을 선택적으로 제거하기 위한 조성물이 기술되며, 상기 조성물은 하나 이상의 산화제, 하나 이상의 에칭제, 하나 이상의 부식 억제제, 적어도 실리카 공급원, 물 및 하나 이상의 유기 용매를

포함하고, 상기 조성물은 과산화 수소를 실질적으로 함유하지 않는다.

[0007] 또다른 양태에서, 상부에 티타늄 나이트라이드 물질을 갖는 마이크로전자 장치의 표면으로부터 상기 물질을 에칭하는 방법이 기술되며, 상기 방법은, 상기 표면을, 하나 이상의 산화제, 하나 이상의 에칭제, 하나 이상의 부식 억제제, 적어도 실리카 공급원, 물 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하고, 이때 상기 조성물은 과산화 수소를 실질적으로 함유하지 않고, 상기 조성물은 금속 및 절연 물질에 비해 티타늄 나이트라이드 물질을 상기 표면으로부터 선택적으로 제거한다.

[0008] 본 발명의 다른 양태, 특징 및 실시양태들은 하기 명세서 및 첨부된 특허청구범위로부터 보다 충분히 명백해질 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 일반적으로, 본 발명은, 존재하는 금속 전도체 층 및 저-k 유전 층에 비해 하드 마스크층 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사를 선택적으로 에칭하기 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은, 구리, 텅스텐, 및 저-k 유전 층에 비해 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사를 선택적으로 에칭하기 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다. 상기 마이크로전자 장치 상에 존재할 수도 있는 다른 물질들은 상기 조성물에 의해 실질적으로 제거되거나 부식되지 않아야 한다.

[0010] 참조하기 편하도록, "마이크로전자 장치"는, 마이크로전자공학, 집적 회로, 에너지 수집 또는 컴퓨터칩 용도에 사용하기 위해 제작된, 반도체 기관, 평면 디스플레이, 상변환 메모리 소자, 태양 전지판, 및 태양전지 장치, 광전지 및 마이크로전자기계 시스템(MEMS)을 비롯한 다른 제품들에 상응한다. "마이크로전자 장치", "마이크로전자 기관" 및 "마이크로전자 장치 구조"라는 용어들은, 어떠한 방식으로든 제한됨을 의미하지 않으며, 최종적으로 마이크로전자 장치 또는 마이크로전자 조립체가 되는 임의의 기관 또는 구조를 포함하는 것으로 이해해야 한다. 상기 마이크로전자 장치는, 패턴화되고 블랑켓화된 제어 및/또는 시험 장치일 수 있다.

[0011] 본원에서 "하드마스크 캡핑 층" 또는 "하드마스크"는, 플라즈마 에칭 단계 동안 유전체 물질을 보호하기 위해서 상기 물질 위에 침착된 물질에 상응한다. 하드마스크 캡핑 층은 전통적으로 규소 나이트라이드, 규소 옥시나이트라이드, 티타늄 나이트라이드, 티타늄 옥시나이트라이드, 티타늄 및 다른 유사한 화합물이다.

[0012] 본원에서 "티타늄 나이트라이드" 및 "TiN_x"는, 순수한 티타늄 나이트라이드뿐만 아니라 다양한 화학량론 및 산소 함량을 포함하는 불순한 티타늄 나이트라이드(TiO_xN_y)에 상응한다.

[0013] 본원에서 "약"은, 언급된 값의 ±5%에 상응하는 것으로 의도된다.

[0014] 본원에 정의된 바와 같이, "저-k 유전체 물질"은, 증상화된 마이크로전자 장치에서 유전체 물질로서 사용되는 임의의 물질에 상응하며, 이때 상기 물질은 약 3.5 미만의 유전 상수를 갖는다. 바람직하게, 상기 저-k 유전체 물질은 저-극성 물질, 예를 들어 규소-함유 유기 중합체, 규소-함유 하이브리드 유기/무기 물질, 유기실리케이트 유리(OSG), TEOS, 불화된 실리케이트 유리(FSG), 이산화 규소, 및 탄소-도핑된 옥사이드(CDO) 유리를 포함한다. 상기 저-k 유전체 물질이 다양한 밀도 및 다양한 다공도를 가질 수 있음을 이해해야 한다.

[0015] 본원에 정의된 바와 같이, "금속 전도체 층"은, 구리, 텅스텐, 코발트, 몰리브덴, 알루미늄, 루테튬, 이들을 포함하는 합금, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0016] 본원에 정의된 바와 같이, "아민" 화학종은, 하나 이상의 1급, 2급 및 3급 아민을 포함하되, 단, (i) 카복실산기 및 아민기를 모두 포함하는 화학종, (ii) 아민기를 포함하는 계면활성제, 및 (iii) 아민기가 치환기인(예를 들어, 아릴 또는 헤테로사이클릭 부분에 결합된) 화학종들은 상기 정의에 따른 "아민"으로 간주되지 않는다. 상기 아민 구조식은 NR¹R²R³으로 나타낼 수 있으며, 이때 R¹, R² 및 R³은 서로 동일하거나 상이할 수 있고 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₆ 알킬(예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실), C₆-C₁₀ 아릴(예컨대, 벤질), 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₆ 알칸올(예컨대, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올), 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택되되, 단, R¹, R² 및 R³이 모두 수소일 수는 없다.

[0017] 본원에 정의된 바와 같이, "포토레지스트 에칭 잔사"는, 당업자가 쉽게 이해하는 바와 같이, 포토레지스트 물질, 또는 에칭 또는 애싱(ashing) 단계에 따른 포토레지스트의 부산물인 물질을 포함하는 임의의 잔사에 상응

한다.

- [0018] 본원에서 "실질적으로 함유하지 않는"은, 2 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 더더욱 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0 중량%로서 정의된다.
- [0019] 본원에서 "플루오라이드" 화학종은, 이온성 플루오라이드(F⁻) 또는 공유 결합된 불소를 포함하는 화학종에 상응한다. 상기 플루오라이드 화학종이 플루오라이드 종으로서 포함되거나 또는 동일 반응계에서 생성될 수도 있음을 이해해야 한다.
- [0020] 본원에서 "클로라이드" 화학종은, 이온성 클로라이드(Cl⁻)를 포함하는 종들에 상응하되, 단, 클로라이드 음이온을 포함하는 계면활성제는 상기 정의에 따른 "클로라이드"로 간주되지 않는다.
- [0021] 본원에서 "반-수성"이라는 용어는, 물과 유기 용매 성분들의 혼합물을 지칭한다. 반-수성 반-수성 조성물은, 하드 마스크 층 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질은 제거하면서, 존재하는 금속 전도체 층 및 저-k 유전 층에는 실질적으로 손상을 주지 않아야 한다.
- [0022] 본원에 정의된 바와 같이, 강염기는 11 초과와 하나 이상의 pKa를 갖는 임의의 염기이고, 약염기는 11 미만의 하나 이상의 pKa를 갖는 임의의 염기이다.
- [0023] 본 발명의 조성물은, 이후에 보다 충분히 개시하는 바와 같이, 각종 다양한 특정 조성물들로 구현될 수 있다.
- [0024] 이러한 모든 조성물에서, 상기 조성물의 특정 성분들은, 0의 하한을 포함하는 중량 백분율의 범위에 대해 논의되며, 이러한 성분들이 상기 조성물의 다양한 특정 실시양태들 중에 존재하거나 존재하지 않을 수 있고, 이러한 성분들이 존재하는 경우, 이들 성분은, 이들이 사용되는 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 중량% 정도로 낮은 농도로 존재할 수 있음을 이해할 것이다.
- [0025] 본 발명의 실시양태는 하드 마스크 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사를 제거하기 위한 화학을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 상기 반-수성 조성물은, 유전 층 상의 금속 하드 마스크 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사를 제거하고 상기 유전 층 바로 아래의 금속 전도체 층 및 상기 유전 층 자체에 대단히 선택적인 습식-에칭 용액이다. 다른 특정 실시양태에서, 상기 반-수성 조성물은 구리, 텅스텐 및 저-k 유전체 물질 중 하나 이상에 비해 고도로 선택적인 티타늄 나이트라이드층 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사를 제거하는 습식-에칭 용액이다.
- [0026] 따라서, 하나의 양태에서, 상부에 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 갖는 마이크로전자 장치의 표면으로부터 상기 물질을 선택적으로 제거하기 위한 반-수성 조성물이 기술되며, 상기 조성물은 하나 이상의 산화제 및 하나 이상의 에칭제를 포함하고, 상기 조성물은 과산화 수소를 실질적으로 함유하지 않는다. 하나의 실시양태에서, 상부에 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 갖는 마이크로전자 장치로부터 상기 물질을 제거하기 위한 반-수성 조성물은 하나 이상의 산화제, 하나 이상의 에칭제, 물 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 또는 이들로 본질적으로 이루어지며, 상기 조성물은 과산화 수소를 실질적으로 함유하지 않는다. 또다른 실시양태에서, 상부에 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 갖는 마이크로전자 장치로부터 상기 물질을 제거하기 위한 반-수성 조성물은 하나 이상의 산화제, 하나 이상의 에칭제, 물 및 하나 이상의 부식 억제제를 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 또는 이들로 본질적으로 이루어지며, 상기 조성물은 과산화 수소를 실질적으로 함유하지 않는다. 또다른 실시양태에서, 상부에 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 갖는 마이크로전자 장치로부터 상기 물질을 제거하기 위한 반-수성 조성물은 하나 이상의 산화제, 하나 이상의 에칭제, 물, 하나 이상의 실리카 공급원 및 하나 이상의 부식 억제제를 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 또는 이들로 본질적으로 이루어지며, 상기 조성물은 과산화 수소를 실질적으로 함유하지 않는다. 또다른 실시양태에서, 상부에 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 갖는 마이크로전자 장치로부터 상기 물질을 제거하기 위한 반-수성 조성물은 하나 이상의 산화제, 하나 이상의 에칭제, 하나 이상의 부식 억제제, 물 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 또는 이들로 본질적으로 이루어지며, 상기 조성물은 과산화 수소를 실질적으로 함유하지 않는다. 또다른 실시양태에서, 상부에 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 갖는 마이크로전자 장치로부터 상기 물질을 제거하기 위한 반-수성 조성물은 하나 이상의 산화제, 하나 이상의 에칭제, 하나 이상의 부식 억제

제, 적어도 실리카 공급원, 물 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 또는 이들로 본질적으로 이루어지며, 상기 조성물은 과산화 수소를 실질적으로 함유하지 않는다. 본원에 기술된 반-수성 조성물에 포함되는 것으로 고려되는 다른 성분은, 비제한적으로 하나 이상의 저-k 부동태화제, 하나 이상의 계면활성제, 하나 이상의 요오드 소거제, 및 이들의 조합을 포함한다. 유리하게는, 상기 조성물이 약 45°C 내지 약 60°C 범위의 온도에서 40 초과:1의 TiN 대 텅스텐 선택도 및 약 1 Åmin⁻¹ 미만의 텅스텐 제거 속도, 더더욱 바람직하게는 50 초과:1의 TiN 대 텅스텐 선택도 및 약 1 Åmin⁻¹ 미만의 텅스텐 제거 속도를 가진다. 또한, 상기 조성물은 약 45°C 내지 약 60°C 범위의 온도에서 20 초과:1의 TiN 대 구리 선택도 및 약 2 Åmin⁻¹ 미만의 구리 제거 속도, 더더욱 바람직하게는 30 초과:1의 TiN 대 구리 선택도 및 약 2 Åmin⁻¹ 미만의 구리 제거 속도를 가진다. 상기 조성물은, 본원에 정의된 바와 같이, 아민, 화학적 기계적 연마용 연마제, 금속 할라이드, 및 이들의 조합을 실질적으로 함유하지 않는다. 상기 반-수성 조성물은 0 내지 4 범위의 pH 값 및 30 mN/m 내지 50 mN/m 범위, 바람직하게는 약 30 mN/m 내지 약 40 mN/m 범위의 표면 장력 값을 가진다.

[0027]

에칭제는 티타늄 나이트라이드의 에칭 속도를 증가시키기 위해 첨가된다. 고려되는 에칭제는, 비제한적으로 HF, 암모늄 플루오라이드, 테트라플루오로붕산, 헥사플루오로규산, B-F 또는 Si-F 결합을 포함하는 다른 화합물, 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TBA-BF₄), 테트라알킬암모늄 플루오라이드(NR₁R₂R₃R₄F), 강염기, 예컨대 테트라알킬암모늄 하이드록사이드(NR₁R₂R₃R₄OH), 약염기, 및 이들의 조합을 포함하며, 이때 R₁, R₂, R₃, R₄는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₆ 알킬 기(예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실), C₁-C₆ 알콕시 기(예컨대, 하이드록시에틸, 하이드록시프로필), 및 치환되거나 비치환된 아릴 기(예컨대, 벤질)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 플루오라이드 공급원은 테트라플루오로붕산, 헥사플루오로규산, H₂ZrF₆, H₂TiF₆, HPF₆, 암모늄 플루오라이드, 암모늄 바이플루오라이드, 테트라메틸암모늄 플루오라이드, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 암모늄 헥사플루오로실리케이트, 암모늄 헥사플루오로티타네이트, 또는 암모늄 플루오라이드와 테트라메틸암모늄 플루오라이드의 조합을 포함한다. 다르게는, 또는 플루오라이드 공급원에 더하여, 상기 에칭제는 강염기, 예컨대 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH), 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(TEAH), 테트라프로필암모늄 하이드록사이드(TPAH), 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAH), 벤질트라이메틸암모늄 하이드록사이드(BTMAH), 수산화 칼륨, 암모늄 하이드록사이드, 벤질트라이에틸암모늄 하이드록사이드(BTEAH), 테트라부틸포스포늄 하이드록사이드(TBPH), (2-하이드록시에틸) 트라이메틸암모늄 하이드록사이드, (2-하이드록시에틸) 트라이에틸암모늄 하이드록사이드, (2-하이드록시에틸) 트라이프로필암모늄 하이드록사이드, (1-하이드록시프로필) 트라이메틸암모늄 하이드록사이드, 에틸트라이메틸암모늄 하이드록사이드, 다이에틸다이메틸암모늄 하이드록사이드(DEDMAH), 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘(TMG), 구아니딘 카보네이트, 아르기닌, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 가장 바람직하게는, 상기 에칭제는 헥사플루오로규산, 테트라플루오로붕산, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0028]

TiN_x에서 Ti³⁺를 산화시키기 위해 산화제가 포함된다. 본원에서 고려되는 산화제는, 비제한적으로 과산화 수소(H₂O₂), FeCl₃, FeF₃, Fe(NO₃)₃, Sr(NO₃)₂, CoF₃, MnF₃, 옥손(2KHSO₅ · KHSO₄ · K₂SO₄), 과요오드산, 요오드산, 바나듐(V) 옥사이드, 바나듐(IV,V) 옥사이드(V₆O₁₃), 암모늄 바나데이트, 암모늄 다원자 염(예컨대, 암모늄 퍼옥소모노설페이트, 암모늄 클로라이트(NH₄ClO₂), 암모늄 클로레이트(NH₄ClO₃), 암모늄 요오데이트(NH₄IO₃), 암모늄 나이트레이트(NH₄NO₃), 암모늄 퍼보레이트(NH₄BO₃), 암모늄 퍼클로레이트(NH₄ClO₄), 암모늄 퍼요오데이트(NH₄IO₄), 암모늄 퍼셀레이트((NH₄)₂S₂O₈), 암모늄 하이포클로라이트(NH₄ClO), 암모늄 텅스테이트((NH₄)₁₀H₂(W₂O₇)), 나트륨 다원자 염(예컨대, 나트륨 퍼셀레이트(Na₂S₂O₈), 나트륨 하이포클로라이트(NaClO), 나트륨 퍼보레이트), 칼륨 다원자 염(예컨대, 칼륨 요오데이트(KIO₃), 칼륨 퍼망가네이트(KMnO₄), 칼륨 퍼셀레이트, 질산(HNO₃), 칼륨 퍼셀레이트(K₂S₂O₈), 칼륨 하이포클로라이트(KClO)), 테트라메틸암모늄 다원자 염(예컨대, 테트라메틸암모늄 클로라이트((N(CH₃)₄)ClO₂), 테트라메틸암모늄 클로레이트((N(CH₃)₄)ClO₃), 테트라메틸암모늄 요오데이트((N(CH₃)₄)IO₃), 테트라메틸암모늄 퍼보레이트((N(CH₃)₄)BO₃), 테트라메틸암모늄 퍼클로레이트((N(CH₃)₄)ClO₄), 테트라메틸암모늄 퍼요오데이트((N(CH₃)₄)IO₄), 테트라메틸암모늄 퍼셀레이트((N(CH₃)₄)S₂O₈)), 테트라부틸암모늄 다원자 염(예컨대, 테트라부틸암모늄 퍼옥소모노설페이트), 퍼옥소일황산, 질산 제 2 철(Fe(NO₃)₃), 우레아 과산화 수소

($(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2\text{H}_2\text{O}_2$), 과산화아세트산($\text{CH}_3(\text{CO})\text{OOH}$), 1,4-벤조퀴논, 톨루퀴논, 다이메틸-1,4-벤조퀴논, 클로라닐, 알록산, N-메틸모폴린 N-옥사이드, 트라이메틸아민 N-옥사이드, 및 이들의 조합을 포함한다. 상기 산화제가 염인 경우, 이는 수화된 것이거나 무수물일 수 있다. 상기 산화제는 제조시에, 상기 조성물을 소자 웨이퍼에 도입하기 이전에, 또는 다르게는, 소자 웨이퍼에, 즉, 동일 반응계에서 도입될 수 있다. 바람직하게는, 제 2 양태의 조성물을 위한 산화제는 과산화 수소를 포함한다. 바람직하게는, 상기 반-수성 조성물을 위한 산화제는 바나듐 옥사이드, 암모늄 바나데이트, 암모늄 요오데이트, 암모늄 퍼요오데이트, 요오드산, 과요오드산, 1,4-벤조퀴논, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0029] 상기 반-수성 조성물은 상기 에칭제 공급원의 활성을 감소시키기 위해 하나 이상의 실리카 공급원을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 상기 하나 이상의 실리카 공급원은 알콕시실란을 포함한다. 고려되는 알콕시실란은 일반 구조식 $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 를 가지며, 이때 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 동일하거나 상이하고, 직쇄 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 기(예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실), 분지쇄 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 기, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알콕시 기(예컨대, 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 부톡시, 펜톡시, 헥소시), 페닐 기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 당업자는, 알콕시실란으로 간주되기 위해서는, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 하나 이상이 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알콕시 기여야 함을 이해해야 한다. 고려되는 알콕시실란은 메틸트라이메톡시실란, 다이메틸다이메톡시실란, 페닐트라이메톡시실란, 테트라에톡시실란 (TEOS), N-프로필트라이메톡시실란, N-프로필트라이에톡시실란, 헥실트라이메톡시실란, 헥실트라이에톡시실란, 및 이들의 조합을 포함한다. 상기 알콕시실란 대신에 또는 이에 더하여 사용될 수 있는 다른 실리카 공급원은 암모늄 헥사플루오로실리케이트, 나트륨 실리케이트, 테트라메틸 암모늄 실리케이트(TMAS), 및 이들의 조합을 포함한다. 바람직하게는, 상기 실리콘-함유 화합물이 TEOS, TMAS, 나트륨 실리케이트, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0030] 상기 에칭제 및 상기 실리카 공급원 둘 다를 포함하는 것에 대한 대안은 동일 반응계 내에서 플루오로규산의 생성이다. 불화수소산(바람직하게는, 40% 이상의 농도로) 및 TEOS 또는 다른 가수분해가능한 알콕시실란을 하나 이상의 유기 용매 중에서 적절한 비율로 합쳐, SiO_2 내에서 포화되거나 거의 포화된 정확한 양의 플루오로규산을 갖는 농축물을 형성할 수 있다.

[0031] 상기 산화제는 요오데이트 또는 퍼요오데이트를 포함하며, 요오드 소거제가 임의적으로 상기 반-수성 조성물에 첨가될 수 있다. 이 때문에 구속되고자 하는 것은 아니지만, 요오데이트 또는 퍼요오데이트가 환원되면, 요오드가 축적되고, 이는 구리 에칭 속도를 증가시키는 것으로 생각된다. 요오드 소거제는, 비제한적으로 케톤, 더욱 바람직하게는 카보닐에 대해 알파 수소(들)를 갖는 케톤, 예컨대 4-메틸-2-펜탄온, 2,4-다이메틸-3-펜탄온, 사이클로헥산온, 5-메틸-3-헵탄온, 3-펜탄온, 5-하이드록시-2-펜탄온, 2,5-헥사다이온, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜탄온, 아세톤, 부탄온, 2-메틸-2-부탄온, 3,3-다이메틸-2-부탄온, 4-하이드록시-2-부탄온, 사이클로펜탄온, 2-펜탄온, 3-펜탄온, 1-페닐에탄온, 아세토페논, 벤조페논, 2-헥산온, 3-헥산온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 4-헵탄온, 2,6-다이메틸-4-헵탄온, 2-옥탄온, 3-옥탄온, 4-옥탄온, 다이사이클로헥실 케톤, 2,6-다이메틸사이클로헥산온, 2-아세틸사이클로헥산온, 2,4-펜탄다이온, 멘톤, 및 이들의 조합을 포함한다. 바람직하게는, 상기 요오드 소거제는 4-메틸-2-펜탄온, 2,4-다이메틸-3-펜탄온, 또는 사이클로헥산온을 포함한다.

[0032] 상기 산화제의 산화 활성을 봉쇄하기 위해 금속 부식 억제제가 첨가된다. 본원에서 고려되는 금속 부식 억제제는, 비제한적으로 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올(ATDT), 벤조트리아졸(BTA), 1,2,4-트리아졸(TAZ), 톨릴트리아졸, 5-메틸-벤조트리아졸, 5-페닐-벤조트리아졸, 5-나이트로-벤조트리아졸, 벤조트리아졸 카복실산, 3-아미노-5-머캅토-1,2,4-트리아졸, 1-아미노-1,2,4-트리아졸, 하이드록시벤조트리아졸, 2-(5-아미노-펜틸)-벤조트리아졸, 1-아미노-1,2,3-트리아졸, 1-아미노-5-메틸-1,2,3-트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 3-머캅토-1,2,4-트리아졸, 3-이소프로필-1,2,4-트리아졸, 5-페닐티올-벤조트리아졸, 할로-벤조트리아졸(할로 = F, Cl, Br 또는 I), 나프토티리아졸, 2-머캅토벤즈이미다졸(MBI), 2-머캅토벤조티아졸, 4-메틸-2-페닐이미다졸, 2-머캅토티아졸린, 5-아미노테트라졸, 펜틸렌테트라졸, 5-페닐-1H-테트라졸, 5-벤질-1H-테트라졸, 아블루민(Ablumine) 0(대만 계면활성제), 2-벤질피리딘, 석신이미드, 말레이미드, 프탈이미드, 글루타르이미드, 2,4-다이아미노-6-메틸-1,3,5-트리아진, 티아졸, 트리아진, 메틸테트라졸, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리딘온, 1,5-펜타메틸렌테트라졸, 1-페닐-5-머캅토테트라졸, 다이아미노메틸트리아진, 이미다졸린 티온, 4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-티올, 벤조티아졸, 이미다졸, 피라졸, 인디아졸, 아데노신, 카바졸, 사카린 및 벤조인 옥심을 포함한다. 추가적인 부식 억제제는 양이온성 4급 계면활성제 염, 예컨대 벤즈알코늄 클로라이드, 벤질다이메틸도데실암모늄 클로라이드, 미리스틸트라이메틸암모늄 브로마이드, 도데실트

라이메틸암모늄 브로마이드, 헥사데실피리디늄 클로라이드, 알리쿼트(Aliquat) 336(코그니스(Cognis)), 벤질다이메틸페닐암모늄 클로라이드, 크로다쿼트(Crodaquat) TES(크로다 인코포레이티드(Croda Inc.)), 리워쿼트(Rewoquat) CPEM(위트코(Witco)), 헥사데실트라이메틸암모늄 p-톨루엔설포네이트, 헥사데실트라이메틸암모늄 하이드록사이드, 1-메틸-1'-테트라데실-4,4'-바이피리디움 다이클로라이드, 알킬트라이메틸암모늄 브로마이드, 앰프롤랩 하이드로클로라이드, 벤제토늄 하이드록사이드, 벤제토늄 클로라이드, 벤질다이메틸헥사데실암모늄 클로라이드, 벤질다이메틸테트라데실암모늄 클로라이드, 벤질도데실다이메틸암모늄 브로마이드, 벤질도데실다이메틸암모늄 클로라이드, 세틸피리디늄 클로라이드, 콜린 p-톨루엔설포네이트 염, 다이메틸다이옥타데실암모늄 브로마이드, 도데실에틸다이메틸암모늄 브로마이드, 도데실트라이메틸암모늄 클로라이드, 에틸헥사데실다이메틸암모늄 브로마이드, 지라드(Girard's) 시약, 헥사데실(2-하이드록시에틸)다이메틸암모늄 이수소 포스페이트, 헥사데실피리디늄 브로마이드, 헥사데실트라이메틸암모늄 브로마이드, 헥사데실트라이메틸암모늄 클로라이드, 메틸벤제토늄 클로라이드, 하이아민(Hyamine, 등록상표) 1622, 루비쿼트(Luviquat, 상표명), N,N',N'-폴리옥시에틸렌(10)-N-탈로우(tallow)-1,3-다이아미노프로판 액체, 옥시페노늄 브로마이드, 테트라헵틸암모늄 브로마이드, 테트라키스(데실)암모늄 브로마이드, 톤조늄 브로마이드, 트라이도데실암모늄 클로라이드, 트라이메틸옥타데실암모늄 브로마이드, 1-메틸-3-n-옥틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트, 1-데실-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트, 1-데실-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 트라이도데실메틸암모늄 브로마이드, 다이메틸다이스테아릴암모늄 클로라이드 및 헥사메토늄 클로라이드를 포함한다. 다른 부식 억제제는 비-이온성 계면활성제, 예컨대 폴리폭스(PolyFox) PF-159(옴노바 솔루션스(OMNOVA Solutions)), 폴리(에틸렌 글리콜)("PEG"), 폴리(프로필렌 글리콜)("PPG"), PEG-PPG 공중합체, 예컨대 플루로닉(Pluronic) F-127(바스프(BASF)), 음이온성 계면활성제, 예컨대 도데실벤젠설포산, 나트륨 도데실벤젠설포네이트, 및 이들의 조합을 포함한다. 이러한 4급 염은 부식 억제제(특히, 구리 및 텅스텐에 대한) 및 습윤제 둘 다로서 작용할 수 있다. 이러한 4급 염은 가장 흔히 클로라이드 또는 브로마이드로서 시판되지만, 할라이드 음이온을 비-할라이드 음이온(예컨대, 설페이트, 메탄설포네이트, 나이트레이트, 하이드록사이드 등)으로 쉽게 이온-교환시킬 수 있음이 당업자에게 자명할 것이다. 이렇게 전환된 4급 염도 본원에 고려된다. 특히 바람직한 실시양태에서, 5-메틸-1H-벤조트리아아졸은 구리에 대한 산화제의 산화 활성을 봉쇄하는 것으로 공지되어 있다. 다르게는, 또는 5-메틸-1H-벤조트리아아졸(mBTA)에 더하여, 바람직한 부식 억제제는 피라졸, 벤조트리아아졸, 양이온성 4급 계면활성제 염, 더욱 바람직하게는 미리스틸트라이메틸암모늄 브로마이드, 벤즈알코늄 클로라이드, 헥사데실트라이메틸암모늄 p-톨루엔설포네이트 및 헥사데실트라이메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라졸, 예컨대 5-벤질-1H-테트라졸, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0033] 본원에 기술된 반-수성 조성물은 임의적으로, 저-k 유전 층의 화학적 공격을 감소시키고 웨이퍼를 추가의 산화로로부터 보호하기 위해 하나 이상의 저-k 부동태화제를 포함할 수 있다. 바람직한 저-k 부동태화제는, 비제한적으로 봉산, 보레이트 염, 예컨대 암모늄 펜타보레이트, 나트륨 테트라보레이트, 3-하이드록시-2-나프토산, 말론산 및 이미노다이아세트산을 포함한다. 존재하는 경우, 상기 반-수성 조성물 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 2 중량%의 저-k 부동태화제를 포함한다. 바람직하게는, 본원에 기술된 반-수성 조성물을 사용하면, 저-k 하부 물질의 총 중량을 기준으로 2 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 1 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 저-k 하부 물질이 에칭/제거된다.

[0034] 습윤을 보장하기 위해, 특히 pH가 낮은 경우, 계면활성제, 바람직하게는 내산화성의 불화된 음이온성 계면활성제가 상기 반-수성 조성물에 첨가될 수 있다. 본 발명의 조성물에 고려되는 음이온성 계면활성제는, 비제한적으로 플루오로계면활성제, 예컨대 조닐(ZONYL, 등록상표) UR 및 조닐(등록상표) FS-62(듀폰 캐나다 인코포레이티드(DuPont Canada Inc.), 캐나다 온타리오 미시소가) 및 암모늄 플루오로알킬설포네이트, 예컨대 노백(Novec, 상표명) 4300(쓰리엠(3M))을 포함한다. 사용되는 에칭제가 플루오라이드를 포함하는 경우, 계면활성제 및 에칭제로서 사용될 수 있는 장쇄 테트라알킬암모늄 플루오라이드를 사용하는 것이 고려된다.

[0035] 상기 하나 이상의 유기 용매는 하나 이상의 수-혼화성 유기 용매를 포함하며, 이때 상기 하나 이상의 수-혼화성 유기 용매는 구조식 $R^1R^2R^3C(OH)$ 의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 이때 R^1 , R^2 및 R^3 은 서로 독립적이고, 수소, C_2-C_{30} 알킬, C_2-C_{30} 알켄, 사이클로알킬, C_2-C_{30} 알콕시, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 예를 들어, 상기 하나 이상의 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 2-에틸-1-헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜, 1,2-, 1,3- 및 1,4-부탄다이올, 테트라하이드로푸르푸릴 알코올(THFA), 부틸렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 다이프로필렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜 모노메틸 에터, 트라이에틸렌 글리콜 모노메틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 에터, 트라이에틸렌 글리콜 모노에틸 에터, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에터, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 모노부틸 에터, 트라이에틸렌 글리콜 모노부틸 에터, 에틸렌 글리콜 모노헥실 에터, 다이에틸

렌 글리콜 모노핵실 에터, 에틸렌 글리콜 페닐 에터, 프로필렌 글리콜 메틸 에터, 다이프로필렌 글리콜 메틸 에터(DPGME), 트라이프로필렌 글리콜 메틸 에터(TPGME), 다이프로필렌 글리콜 다이메틸 에터, 다이프로필렌 글리콜 에틸 에터, 프로필렌 글리콜 n-프로필 에터, 다이프로필렌 글리콜 n-프로필 에터(DPGPE), 트라이프로필렌 글리콜 n-프로필 에터, 프로필렌 글리콜 n-부틸 에터, 다이프로필렌 글리콜 n-부틸 에터, 트라이프로필렌 글리콜 n-부틸 에터, 프로필렌 글리콜 페닐 에터, 2,3-다이하이드로데카플루오로헨탄, 에틸 퍼플루오로부틸에터, 메틸 퍼플루오로부틸에터, 알킬 카보네이트, 알킬렌 카보네이트, 4-메틸-2-펜탄올, 테트라메틸렌 글리콜 다이메틸 에터, 다이메틸 설펝사이드, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 하나 이상의 유기 용매는 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 메틸 에터, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에터, 트라이에틸렌 글리콜 메틸 에터, 트라이에틸렌 글리콜 에틸 에터, 트라이프로필렌 글리콜 모노메틸 에터, 다이프로필렌 글리콜 모노메틸 에터, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화학종을 포함한다.

[0036] 또다른 실시양태에서, 본원에 기술된 임의의 반-수성 조성물은 추가로, 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 물질 잔사를 포함하며, 이때 상기 잔사는 상기 반-수성 조성물에 현탁되고/되거나 용해된다.

[0037] 하나의 실시양태에서, 상기 제 1 양태의 조성물은 하나 이상의 산화제, 하나 이상의 에칭제, 하나 이상의 부식 억제제, 적어도 실리카 공급원, 물 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 또는 이들로 본질적으로 이루어지며, 이때 상기 조성물은 과산화 수소를 실질적으로 함유하지 않고, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하기 범위로 존재한다:

성분	중량%	더욱 바람직한 중량%	가장 바람직한 중량%
산화제	약 0.0001 중량% 내지 약 2 중량%	약 0.001 중량% 내지 약 1 중량%	약 0.001 중량% 내지 약 0.2 중량%
에칭제	약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%	약 0.01 중량% 내지 약 5 중량%	약 0.1 중량% 내지 약 2.5 중량%
부식 억제제	약 0.0001 중량% 내지 약 10 중량%	약 0.0001 중량% 내지 약 5 중량%	약 0.001 중량% 내지 약 2 중량%
실리카 공급원	약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%	약 0.01 중량% 내지 약 3 중량%	약 0.01 중량% 내지 약 2 중량%
유기 용매	약 1 중량% 내지 약 80 중량%	약 1 중량% 내지 약 20 중량%	약 1 중량% 내지 약 15 중량%
물	약 40 중량% 내지 약 99.99 중량%	약 70 중량% 내지 약 99 중량%	약 85 중량% 내지 약 99 중량%

[0038]

[0039] 상기 반-수성 조성물의 특히 바람직한 실시양태에서, 상기 하나 이상의 산화제는 바나듐 옥사이드, 암모늄 바나데이트, 암모늄 요오데이트, 암모늄 퍼요오데이트, 요오드산, 과요오드산, 1,4-벤조퀴논, 또는 이들의 조합을 포함하고; 상기 하나 이상의 에칭제는 헥사플루오로규산, 테트라플루오로붕산, 또는 이들의 조합을 포함하고; 상기 하나 이상의 부식 억제제는 5-메틸-1H-벤조트리아졸, 피라졸, 벤조트리아졸, 미리스틸트라이메틸암모늄 브로마이드, 벤즈알코늄 클로라이드, 헥사데실트라이메틸암모늄 p-톨루엔설포네이트, 헥사데실트라이메틸암모늄 하이드록사이드, 5-벤질-1H-테트라졸, 또는 이들의 조합을 포함하고; 상기 하나 이상의 실리카 공급원은 TEOS, TMAS, 나트륨 실리케이트, 또는 이들의 조합을 포함하고; 상기 하나 이상의 유기 용매는 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 메틸 에터, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에터, 트라이에틸렌 글리콜 메틸 에터, 트라이에틸렌 글리콜 에틸 에터, 트라이프로필렌 글리콜 모노메틸 에터, 다이프로필렌 글리콜 모노메틸 에터, 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0040] 사용 전에 희석되도록, 상기 반-수성 조성물의 농축된 형태를 제조하는 것이 통상적인 관행임을 이해할 것이다. 예를 들어, 상기 조성물은 더욱 농축된 형태로 제조되고, 공장(fab)에서 사용하기 이전에 및/또는 사용하는 도중에 제조자에 의해 하나 이상의 용매로 희석될 수 있다. 희석 비는 약 0.1 부 희석제:1 부 조성물 농축물 내지 약 100 부 희석제:1 부 조성물 농축물 범위일 수 있다. 본원에 기술된 조성물이, 시간에 따라 불안정할 수 있는 산화제를 포함함을 이해해야 한다. 따라서, 상기 농축된 형태는 산화제를 실질적으로 함유하지 않을 수 있고, 산화제는 공장에서 사용하기 이전에 및/또는 사용하는 도중에 제조자에 의해 상기 농축물 또는 상기 희석된 반-수성 조성물에 도입될 수 있다.

[0041] 본원에 기술된 반-수성 조성물은 각각의 성분들의 단순 첨가 및 균일한 조건으로의 혼합에 의해 용이하게 배합된다. 또한, 상기 반-수성 조성물은 단일-패키지 조성물로, 또는 사용 시점에 또는 그 이전에 혼합되는 다중-파트 조성물로, 바람직하게는 다중-파트 조성물로 용이하게 배합될 수 있다. 상기 다중-파트 조성물의 개별적인 파트는 공구에서 또는 혼합 지역/영역에서, 예컨대 인라인(inline) 혼합기에서 또는 공구 상류의 저장 탱크

에서 혼합될 수 있다. 상기 다중-파트 조성물의 다양한 파트가, 함께 혼합되는 경우 목적하는 조성물을 형성하는 구성요소/구성성분들의 임의의 조합을 포함할 수 있음이 고려된다. 각각의 구성요소의 농도는 특정의 여러 반-수성 조성물에서 폭넓게 다를 수 있으며, 즉, 더욱 희석되거나 더욱 농축되며, 상기 반-수성 조성물이 다양할 수 있고, 다르게는, 본원에 개시된 것과 일치하는 구성요소들의 임의의 조합을 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 또는 이들로 본질적으로 이루어짐을 이해할 것이다.

[0042] 따라서, 본 발명의 제 2 양태는, 하나 이상의 용기 내에 본원에 기술된 반-수성 조성물에 적합한 하나 이상의 성분을 포함하는 키트에 관한 것이다. 상기 키트의 용기는 상기 반-수성 조성물의 성분을 저장하고 선적하기에 적합해야 하며, 예를 들어, 나우팩(NOWPak, 등록상표) 용기(어드밴스드 테크놀로지 머티리얼즈, 인코포레이티드(Advanced Technology Materials, Inc.), 미국 코네티컷 덴버리)이다. 상기 조성물의 성분들을 함유하는 하나 이상의 용기는 바람직하게는, 배합 및 분배를 위해 상기 하나 이상의 용기 중의 성분들을 유체 연통시키는 수단을 포함한다. 예를 들어, 상기 나우팩(등록상표) 용기와 관련하여, 상기 하나 이상의 용기에서 라이너의 외부에 기체 압력을 적용하여 상기 라이너의 내용물 중 적어도 일부가 배출되게 하고 이에 따라 배합 및 분배를 위한 유체 연통을 가능하게 할 수 있다. 다르게는, 기체 압력을 통상적인 가압성 용기의 헤드 공간에 적용하거나 또는 펌프를 사용하여 유체 연통을 가능하게 할 수 있다. 또한, 상기 시스템은 바람직하게는 배합된 조성물을 고정 공구로 분배하기 위한 분배 포트를 포함한다.

[0043] 상기 하나 이상의 용기들에 대한 라이너를 제작하기 위해서, 바람직하게는 실질적으로 화학적으로 비활성이고 불순물이 없으며 가요성이고 탄성인 중합체성 필름 물질, 예를 들어 고밀도 폴리에틸렌을 사용한다. 바람직한 라이너 물질을 공-압출 또는 차단 층 없이, 상기 라이너에 배치되는 성분들의 순도 요건에 불리한 영향을 미칠 수도 있는 임의의 안료, UV 억제제 또는 가공제 없이 가공한다. 바람직한 라이너 물질의 목록은 순수한(첨가제가 없는) 폴리에틸렌, 순수한 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리프로필렌, 폴리우레탄, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐클로라이드, 폴리아세탈, 폴리스타이렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리부틸렌 등을 포함한다. 상기 라이너 물질의 바람직한 두께는 약 5 mil(0.005 in) 내지 약 30 mil(0.030 in)의 범위, 예를 들어 20 mil(0.020 in)의 범위이다.

[0044] 상기 키트용 용기와 관련하여, 하기의 특허 및 특허 출원들 각각의 개시내용 전체를 본 발명에 참고로 인용한다: "초순수 액체 중 입자의 생성을 최소화하기 위한 장치 및 방법"이란 표제의 미국 특허 제 7,188,644 호; "회수가능하고 재사용가능한, 백-인-드럼 유체 보관 및 분배 용기 시스템"이란 표제의 미국 특허 제 6,698,619 호; 및 2008년 5월 9일자로 출원된 "물질 배합 및 분배를 위한 시스템 및 방법"이란 표제의 국제 특허 출원 제 PCT/US08/63276 호.

[0045] 제 3 양태에서, 본 발명은, 본원에 기술된 반-수성 조성물을 사용하여, 상부에 티타늄 나이트라이드 물질을 갖는 마이크로전자 장치의 표면으로부터 상기 물질을 에칭하는 방법에 관한 것이다. 예를 들어, 상기 마이크로전자 장치 상에 존재하는 금속 전도체 및 절연체 물질을 실질적으로 손상시키지/제거하지 않으면서, 티타늄 나이트라이드 물질을 제거할 수 있다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, 본원에 기술된 반-수성 조성물을 사용하여, 상부에 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 갖는 마이크로전자 장치의 표면으로부터, 금속 전도체 및 절연체 물질에 비해 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 선택적이고 실질적으로 제거하는 방법이 개시된다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, 본원에 기술된 반-수성 조성물을 사용하여, 상부에 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 갖는 마이크로전자 장치의 표면으로부터 금속 전도체(예컨대, 구리), 텅스텐 및 절연체 물질에 비해 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 선택적이고 실질적으로 제거하는 방법이 개시된다.

[0046] 에칭 용도에서는, 상부에 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 포함하는 마이크로전자 장치의 표면 상에 상기 조성물을 임의의 적합한 방식으로, 예를 들어 상기 장치의 표면 상에 상기 반-수성 조성물을 분무하거나, 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 포함하는 상기 장치를 침지시키거나(상기 반-수성 조성물의 정적 또는 동적 부피로), 상기 장치를 상기 반-수성 조성물이 표면 상에 흡수된 또 다른 물질(예컨대, 패드, 또는 섬유계 흡수제 도포기 부재)와 접촉시키거나, 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 포함하는 상기 장치를 순환식 상기 반-수성 조성물과 접촉시키거나, 또는 상기 반-수성 조성물이 상기 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 제거 접촉하게 하는 임의의 다른 적합한 수단, 방식 또는 기술에 의해 적용한다. 상기 적용은 동적인 또는 정적인 세정을 위해 배취 또는 단일 웨이퍼 장치 내에서 수행할 수 있다. 유리하게, 본원에 기술된 반-수성 조성물은, 상기 마이크로전자 장치 구조 상에 존재하고 상기 조성물에 노출될 수 있는 다른 물질들(예컨대, 금속 및 절연 물질(즉, 저-k 유전체))에 비해 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질에 대한 선택성 덕분에, 상기 티타

늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질의 적어도 부분적인 제거를 매우 효율적이고 매우 선택적인 방식으로 달성한다.

[0047] 상부에 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 갖는 마이크로전자 장치의 표면으로부터 상기 물질을 제거하기 위한, 본원에 기술된 반-수성 조성물의 사용에 있어서, 상기 반-수성 조성물은 전형적으로는 약 20℃ 내지 약 100℃, 바람직하게는 약 45℃ 내지 약 60℃ 범위의 온도에서, 약 0.3분 내지 약 30분, 바람직하게는 약 0.5분 내지 약 3분의 충분한 시간 동안 단일 웨이퍼 공구 내에서 상기 장치 구조와 접촉된다. 이러한 접촉 시간 및 온도는 예시적이며, 상기 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 상기 장치 구조로부터 적어도 부분적으로 제거하기에 유효한 임의의 다른 적합한 시간 및 온도 조건들을 사용할 수 있다.

[0048] 하나의 실시양태에서, 상기 반-수성 조성물은 상기 장치 구조로 전달되는 동안 인라인 가열된다. 욕 자체에서 가 아니라 인라인 가열에 의해, 상기 반-수성 조성물의 수명이 증가한다.

[0049] 목적하는 에칭 작용의 달성에 이어서, 상기 반-수성 조성물은, 본원에 기술된 반-수성 조성물의 제시된 최종 사용 용도에 바람직하고 유효할 수 있는 바와 같이, 앞서 상기 반-수성 조성물이 적용된 마이크로전자 장치로부터, 예를 들어 세정, 세척, 또는 다른 제거 단계(들)에 의해 용이하게 제거될 수 있다. 예를 들어, 상기 장치는 탈이온수를 포함하는 세정액으로 세정하고/하거나 건조(예컨대, 회전-건조, N₂, 증기-건조 등)될 수 있다.

[0050] 상기 반-수성 조성물은 바람직하게는 금속 전도체 및 절연(즉, 저-k 유전체) 물질에 비해 티타늄 나이트라이드 물질을 선택적으로 에칭한다. 하나의 실시양태에서, 50℃에서 티타늄 나이트라이드의 에칭 속도는 높지만(50 Åmin⁻¹ 이상, 바람직하게는 약 35 Åmin⁻¹ 이상), 동일한 온도에서, 금속(예컨대, Cu 및 W)의 에칭 속도는 낮고(약 10 Åmin⁻¹ 미만, 바람직하게는 약 5 Åmin⁻¹ 미만), 저-k 유전체의 에칭 속도도 낮다(약 10 Åmin⁻¹ 미만, 바람직하게는 약 5 Åmin⁻¹ 미만).

[0051] 본 발명의 제 4 양태는, 본원에 기술된 방법에 따라 제조된 개선된 마이크로전자 장치, 및 상기 마이크로전자 장치를 포함하는 제품에 관한 것이다.

[0052] 본 발명의 제 5 양태는, 마이크로전자 장치를 포함하는 물품의 제조 방법에 관한 것이며, 상기 방법은, 상부에 티타늄 나이트라이드 및/또는 포토레지스트 에칭 잔사 물질을 갖는 마이크로전자 장치의 표면으로부터 상기 물질을 에칭 제거하기에 충분한 시간 동안 상기 마이크로전자 장치를 반-수성 조성물과 접촉시키는 단계, 및 상기 마이크로전자 장치를 상기 물품 내로 혼입하는 단계를 포함하며, 이때 상기 반-수성 조성물은 하나 이상의 산화제, 하나 이상의 에칭제, 하나 이상의 부식 억제제, 적어도 실리카 공급원, 물 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 이들로 본질적으로 이루어지며, 상기 조성물은 과산화 수소를 실질적으로 함유하지 않는다. 상기 반-수성 조성물은 추가로 티타늄 나이트라이드 물질을 포함하거나, 이로 이루어지거나, 또는 이로 본질적으로 이루어진다.

[0053] 본 발명의 제 6 양태는, 마이크로전자 장치 기판, 상기 기판 상의 티타늄 나이트라이드 층 및 본원에 기술된 조성물을 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 이들로 본질적으로 이루어진 제조 물품에 관한 것이다.

[0054] 본 발명의 상기 특징 및 이점은 하기에 논의되는 예시적인 실시예들에 의해 보다 충분히 제시된다.

[0055] 실시예 1

[0056] 0.003 중량%의 과요오드산, 1.2 중량%의 H₂SiF₆, 0.004 중량%의 벤즈알코늄 클로라이드, 0.3 중량%의 TEOS 및 98.493 중량%의 탈이온수를 포함하는 기본 용액 1을 제조하였다. 상기 기본 용액 1로부터 출발하여, 하기 표 1 내지 3에 제시되는 바와 같이 조성물을 제조하였다. 구리, 텅스텐, TiN 및 PETEOS 쿠폰(coupon)을 50℃에서 제시된 시간 동안 각각의 조성물에 침지시키고, 에칭 속도(E/R)를 측정하였다.

표 1

[0057]

제시된 유기 용매를 나머지량의 기본 용액 1과 합쳐 제조된 조성물				
유기 용매	Cu E/R @ 20 min	W E/R @ 30 min	TiN E/R @ 1 min	

조성물 A	N/A	4.78	0.49	57.76
조성물 B	10 중량% TPGME	5.00	1.42	57.05
조성물 C	10 중량% DPGME	4.08	0.80	45.95
조성물 D	10 중량% 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에터	4.51	0.91	48.19
조성물 E	10 중량% 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 에터	6.18	1.16	45.38
조성물 F	10 중량% 트라이에틸렌 글리콜 메틸 에터	4.23	0.49	38.00
조성물 G	10 중량% 트라이에틸렌 글리콜 에틸 에터	3.99	0.92	39.00
조성물 H	10 중량% 다이에틸렌 글리콜 메틸 에터	3.67	0.73	39.72
조성물 I	10 중량% 에틸렌 글리콜	2.95	0.46	21.54
조성물 J	10 중량% 프로필렌 글리콜	3.26	0.91	37.56

표 2

[0058]

제시된 유기 용매 및 부식 억제제를 나머지의 기본 용액 1과 합쳐 제조된 조성물					
	유기 용매	mBTA	Cu E/R @ 20 min	W E/R @ 30 min	TiN E/R @ 1 min
조성물 Z	N/A	0.5 중량%	5.74	0.83	51.62
조성물 K	10 중량% TPGME	0.5 중량%	7.06	0.59	37.27
조성물 L	10 중량% DPGME	0.5 중량%	2.16	0.97	44.01
조성물 M	10 중량% 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에터	0.5 중량%	4.53	0.57	49.34
조성물 N	10 중량% 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 에터	0.5 중량%	1.98	1.05	43.53
조성물 O	10 중량% 트라이에틸렌 글리콜 메틸 에터	0.5 중량%	3.07	0.74	42.87
조성물 P	10 중량% 트라이에틸렌 글리콜 에틸 에터	0.5 중량%	3.07	0.80	42.02
조성물 Q	10 중량% 다이에틸렌 글리콜 메틸 에터	0.5 중량%	2.21	0.78	41.96
조성물 R	10 중량% 에틸렌 글리콜	0.5 중량%	1.30	0.93	37.01
조성물 S	10 중량% 프로필렌 글리콜	0.5 중량%	1.80	0.66	42.58

표 3

[0059]

제시된 유기 용매 및 부식 억제제 mBTA를 나머지의 기본 용액 1과 합쳐 제조된 조성물						
	mBTA (중량%)	유기 용매	Cu E/R @ 20 min	W E/R @ 30 min	TiN E/R @ 1 min	PETEOS E/R @ 30 min
조성물 Z	0.500		5.21	0.15	37.51	-0.05
조성물 K	0.500	10 중량% TPGME	7.06	0.59	37.27	-0.56
조성물 T	0.500	50 중량% TPGME	6.07	4.09	28.62	0.25
조성물 U	0.500	10 중량% 다이에틸렌 글리콜 모노부틸 에터	6.98	4.22	38.87	-0.12
조성물 V	0.500	50 중량% 다이에틸렌 글리콜 모노부틸 에터	5.02	1.01	14.84	0.23
조성물 L	0.500	10 중량% DPGME	1.60	0.47	42.47	-0.13
조성물 W	0.500	50 중량% DPGME	1.99	-0.05	8.62	0.23
조성물 X	0.500	50 중량% 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에터	4.24	0.21	8.08	0.21
조성물 Y	0.500	50 중량% 트라이에틸렌 글리콜 메틸 에터	4.68	0.24	9.57	0.26

[0060] 10 중량%의 유기 용매 및 0.5%의 mBTA를 첨가하는 것은 TiN 에칭 속도에 상당한 효과를 미치지 못하지만, Cu 및 W 에칭 속도는 감소시켰음을 알 수 있다. 유기 용매의 양을 50 중량%로 올리면, TiN 에칭 속도가 감소되었다. 50 중량%의 유기 용매를 사용한 결과는, 상기 조성물의 선택도를 변화시키도록 상기 조성물이 조정되었음을 암시한다. 예를 들어, 용매 농도를 조정함으로써, TiN 에칭 속도가 40 Åmin⁻¹에서 10 Åmin⁻¹ 미만으로 변하고, Cu 및 W 에칭 속도가 감소될 수 있다(예컨대, 용매 DPGME를 갖는 조성물 L 및 W에서). 또다른 양태에서, 상기 반-수성 조성물은, TiN 및 W에 비해 구리를 선택적으로 제거하거나 W에 비해 Cu 및 TiN를 선택적으로 제거하는 조성물이다.

[0061] 10 중량%의 유기 용매를 첨가하는 것이 구리의 에칭 속도를 감소시켰음을 알 수 있으며, 이는, 유기 용매가 mBTA의 용해를 돕기 때문인 것으로 생각된다. 또한, 유기 용매를 mBTA와 함께 첨가하면, TiN 에칭 속도에는 부정적인 영향이 없었지만, Cu 및 W과는 여전히 혼화성이었다.

[0062] 실시예 2

[0063] 0.01 중량%의 암모늄 바나데이트, 1.2 중량%의 H₂SiF₆, 0.004 중량%의 미리스틸 트라이메틸 암모늄 브로마이드, 0.3 중량%의 TEOS 및 98.486 중량%의 탈이온수를 포함하는 기본 용액 2를 제조하였다. 상기 기본 용액 2로부터 출발하여, 하기 표 4에 제시되는 바와 같은 조성물을 제조하였다. 구리, 텅스텐, TiN 및 PETEOS 쿠펜을 50°C에서 제시된 시간 동안 각각의 조성물에 침지시키고, 에칭 속도(E/R)를 측정하였다.

표 4

[0064]

제시된 유기 용매 및 부식 억제제 mBTA를 나머지량의 기본 용액 2와 혼합으로써 제조된 조성물						
	mBTA (중량%)	용매	Cu E/R @ 20 min	W E/R @ 30 min	TiN E/R @ 1 min	PETEOS E/R @ 30 min
조성물 AA	0.500	N/A	2.45	< 1	55.11	< 0.3
조성물 BB	0.500	10 중량% DPGME	5.06	< 1	59.25	< 0.3
조성물 CC	0.500	10 중량% 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에터	<2	< 1	58.08	< 0.3
조성물 DD	0.500	10 중량% 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 에터	3.24	< 1	57.85	< 0.3
조성물 EE	0.500	10 중량% 트라이에틸렌 글리콜 메틸 에터	2.90	< 1	61.28	< 0.3
조성물 FF	0.500	10 중량% THFA	<2	< 1	22.28	< 0.3
조성물 GG	0.500	10 중량% 트라이에틸렌 글리콜 에틸 에터	2.44	< 1	63.66	< 0.3
조성물 HH	0.500	10 중량% 다이에틸렌 글리콜 모노메틸 에터	4.25	< 1	59.20	< 0.3
조성물 II	0.500	10 중량% 에틸렌 글리콜	4.69	< 1	48.68	< 0.3
조성물 JJ	0.500	10 중량% 프로필렌 글리콜	8.36	< 1	51.00	< 0.3

[0065] 단지 하나의 용매(THFA)가 10 중량%에서 TiN의 에칭 속도를 상당히 변화시켰음을 알 수 있다.

[0066] 실시예 3

[0067] 테트라플루오로붕산, 피라졸, 바나듐(IV,V) 옥사이드 및 물을 포함하는 조성물을 제조하고, PETEOS, Cu(Cu), TiN 및 W 쿠펜의 에칭 속도(ER)를 50°C에서 각각의 조성물에 침지한 후에 측정하였다. 조성 및 결과를 하기 표 5에 제시한다.

표 5

조성 및 에칭 속도								
조성물	BF ₄ /g	V ₆ O ₁₃ /g	피라졸/g	탈이온수/g	PETEOS ER/ Åmin ⁻¹	Cu ER/ Åmin ⁻¹	TiN ER/ Åmin ⁻¹	W ER/ Åmin ⁻¹
KK	0.1-0.5	0.001-0.2	0.1-0.4	> 95	<0.3	29.07	15.79	<2
LL	0.1-0.5	0.001-0.2	0.1-0.4	> 95	<0.3	44.26	12.85	2-3
MM	0.1-0.5	0.001-0.2	0.4-0.8	> 95	<0.3	45.72	9.87	<2
NN	0.5-1	0.001-0.2	0.1-0.4	> 95	1.11	32.96	>20	2-3
OO	0.5-1	0.001-0.2	0.1-0.4	> 95	1.62	35.28	>20	2-3
PP	0.5-1	0.001-0.2	0.1-0.4	> 95	0.70	43.67	>20	>3
QQ	0.5-1	0.001-0.2	0.1-0.4	> 95	1.55	48.39	17.01	<2
RR	0.5-1	0.001-0.2	0.4-0.8	> 95	0.47	48.76	17.85	<2
SS	0.1-0.5	0.001-0.2	0.4-0.8	> 95	<0.3	31.00	3.43	<2

[0069] 실시예 4

[0070] 테트라플루오로붕산, 피라졸, 바나듐(IV,V) 옥사이드, 물, 다이에틸렌 글리콜 모노부틸 에터(DEGBE) 및 추가적인 성분을 포함하는 조성물을 하기 표 6에 제시되는 바와 같이 제조하였다. PETEOS, Cu(Cu), TiN 및 W 쿠폰의 에칭 속도(ER)를, 하기 표 7에 제시되는 바와 같이, 40°C에서 각각의 조성물에 침지한 후에 측정하였다.

표 6

조성						
조성물	HBF ₄ /g	V ₆ O ₁₃ /g	피라졸/g	탈이온수/g	DEGBE/g	추가적인 성분
AAA	0.1-0.5	0.002-0.2	0.4-0.8	>80	15	
BBB	0.1-0.5	0.002-0.2	0.4-0.8	>80	15	5 g DMSO 1 g BTA
CCC	0.1-0.5	0.002-0.2	0.4-0.8	>80	15	5 g DMSO 1 g BTA 0.05 g 옥살산
DDD	0.5-1	0.002-0.2	0.4-0.8	>80	15	5 g DMSO 1 g BTA 0.2 g 옥살산
EEE	0.5-1	0.002-0.2	0.4-0.8	>80	15	5 g DMSO 1 g BTA 2 g 아세트산
FFF	0.5-1	0.002-0.2	0.4-0.8	>80	15	5 g DMSO 1 g BTA 0.2 g 옥살산

표 7

조성물 AAA 내지 FFF의 에칭 속도				
조성물	PETEOS ER/ Åmin ⁻¹	Cu ER/ Åmin ⁻¹	TiN ER/ Åmin ⁻¹	W ER/ Åmin ⁻¹
AAA	<0.3	19.534	7.286	>3
BBB	<0.3	7.860	4.447	2-3
CCC	<0.3	3.235	2.790	<2
DDD	<0.3	3.613	1.323	<2
EEE	<0.3	7.017	4.869	2-3

FFF	<0.3	3.262	1.495	<2
-----	------	-------	-------	----

[0073]

본 발명이 본원에서 본 발명의 특정 양태, 특징 및 예시적 실시양태를 참조하여 기술되었지만, 본 발명의 유용성이 이렇게 제한되지는 않으며, 오히려 본원의 개시내용에 기초하여, 본 발명의 분야의 당업자가 생각해낼 수 있는 다수의 다른 변화, 변형 및 대안적 실시양태를 포함함을 이해할 것이다. 따라서, 첨부된 특허청구범위에서 청구되는 본 발명은, 본 발명의 진의 및 범주 내에서 이러한 모든 변화, 변형 및 대안적 실시양태를 포괄하는 것으로 광범위하게 이해되고 해석되는 것으로 의도된다.