

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4147320号
(P4147320)

(45) 発行日 平成20年9月10日 (2008. 9. 10)

(24) 登録日 平成20年7月4日 (2008. 7. 4)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 1 D 7/32 (2006. 01)

C 1 1 D 7/32

C 1 1 D 7/26 (2006. 01)

C 1 1 D 7/26

C 1 1 D 7/60 (2006. 01)

C 1 1 D 7/60

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

H O 1 L 21/304 6 4 7 A

請求項の数 9 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-512698
 (86) (22) 出願日 平成9年8月22日 (1997. 8. 22)
 (65) 公表番号 特表2001-501649 (P2001-501649A)
 (43) 公表日 平成13年2月6日 (2001. 2. 6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1997/014758
 (87) 国際公開番号 W01998/010050
 (87) 国際公開日 平成10年3月12日 (1998. 3. 12)
 審査請求日 平成14年7月19日 (2002. 7. 19)
 (31) 優先権主張番号 709, 053
 (32) 優先日 平成8年9月6日 (1996. 9. 6)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者

フジフィルム・エレクトロニック・マテリ
 アルズ・ユーエスエイ・インコーポレイテ
 ッド
 アメリカ合衆国ロードアイランド州028
 52, ノース キングスタウン, サー
 キットドライブ80

(74) 代理人

弁理士 結田 純次

(74) 代理人

弁理士 三輪 昭次

(74) 代理人

弁理士 高木 千嘉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマエッチング残留物を除去するための非腐食性洗浄組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 水、

(B) 式

 $n(\text{NH}_3\text{OH})^+(X^{-n})$ (1)

(式中、X は水に可溶でアミンまたは第四級アンモニウムヒドロキシドと混和性であるアニオン部分であり、そしてnはXの原子価であって1～3である)のヒドロキシルアンモニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも一つの酸性ヒドロキシルアンモニウム化合物；および

(C) アミン及び第四級アンモニウムヒドロキシドから選ばれる少なくとも一つの塩基性化合物

の有効量を含む、そして2～6のpHを有し、且つ、該塩基性化合物の量が洗浄組成物の0.01重量%から10重量%であることを特徴とする、プラズマエッチング中に形成された残留物を除去するための洗浄組成物。

【請求項 2】

ヒドロキシルアンモニウム化合物が、硝酸ヒドロキシルアンモニウム、硫酸ヒドロキシルアンモニウム、リン酸ヒドロキシルアンモニウム、蔞酸ヒドロキシルアンモニウム、クエン酸ヒドロキシルアンモニウムおよびヒドロキシルアンモニウムクロリドからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項1記載の洗浄組成物。

【請求項 3】

10

20

ヒドロキシルアンモニウム化合物の量が、洗浄組成物の1重量%から70重量%であることを特徴とする、請求項1記載の洗浄組成物。

【請求項4】

アミンがヒドロキシルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレングリコールアミンおよびN-ヒドロキシエチルピペラジンからなる群より選ばれることを特徴とする、請求項1記載の洗浄組成物。

【請求項5】

第四級アンモニウムヒドロキシドが、テトラメ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、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリ(ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラ(ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、およびベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドからなる群より選ばれることを特徴とする、請求項1記載の洗浄組成物。

10

【請求項6】

さらにキレート化合物が存在し、そしてキレート化合物は、2,2'-[[[(メチル-1-H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビスエタノールおよび(2-ベンゾチアゾリルチオ)コハク酸からなる群より選ばれる、請求項1記載の洗浄組成物。

【請求項7】

さらに非イオン性界面活性剤が存在することを特徴とする、請求項1記載の洗浄組成物。

【請求項8】

半導体基板を請求項1記載の洗浄組成物と接触させる工程を有することを特徴とする、該基板の洗浄方法。

20

【請求項9】

基板を洗浄組成物と接触させる工程の前に、基板を有機溶媒をベースとするフォトレジスト剥離溶液と接触させる追加工程を有することを特徴とする、請求項8記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、マイクロエレクトロニクス製品の製造に使用するための洗浄組成物、そしてさらに特定すると基板上に付着された金属層または金属酸化物をプラズマエッチングした後、ウエハー基板上に形成されたプラズマエッチング副生物を除去する非腐食性洗浄組成物に関する。

超小型回路の製造では、ポジ型フォトレジストを中間マスクとして用い、レチクルの原図のマスクパターンを一連の写真平版およびプラズマエッチング工程によってウエハー基板上に転写する。超小型回路製造における最終工程の一つは、基板からパターン形成されたフォトレジスト膜を除去することである。一般に、この工程は二つの方法によって実施される。一つの方法には、フォトレジストで被覆された基板を、主として有機溶媒およびアミンからなるフォトレジスト剥離剤溶液と接触させる湿式剥離工程が含まれる。しかしながら、剥離剤溶液では、すべての場合において、特に製造中にUV線に露光し、プラズマ処理にさらす場合は、フォトレジスト膜を完全に除去することはできない。いくつかのフォトレジスト膜はこのような処理によって高度に架橋されることになり、剥離剤溶液に溶解するのはさらに困難になる。さらに、これらの湿式剥離法で使用する化学薬品は、ハロゲン含有ガスで金属または金属酸化物層をプラズマエッチングする、よりはじめの工程によって形成された無機残留物質を除去するにあたっては、有効でないことが多い。

30

フォトレジスト膜を除去するもう一つの方法は、酸素プラズマ灰化法(oxygen plasma ashing)として知られている方法で、フォトレジストで被覆されたウエハーを酸素プラズマにさらして基板表面からレジスト膜を燃焼させることが含まれる。最近では、酸素プラズマ灰化法は、真空中中で実施され、空気によって運ばれた粒子または金属の汚染の影響をあまり受けないと予想されるので、さらに普及してきている。しかしながら、酸素プラズマ灰化法も、上記プラズマエッチング残留物の除去においてはあまり効果的ではない。

代わりに、これらのプラズマエッチング残留物の除去は、これを特定のアルカリ溶液にさらして実施しなければならない。現在、プラズマエッチングに続く酸素灰化法により残されたプラズマエッチング残留物を洗浄するためには、いくつかの市販製品が入手可能であ

40

50

る。例えば、EKC Technology, Incから入手可能なEKC 265は、水、アルカノールアミン、カテコールおよびヒドロキシルアミンからなるプラズマエッチング洗浄溶液である。このような組成物は、Wai M. Leeによる米国特許第5,279,771号に開示されている。Ashland Chemicalから入手可能なACT 935は、水、アルカノールアミンおよびカテコールからなるもう一つのプラズマエッチング洗浄溶液である。いずれの場合も、カテコールは腐蝕抑制剤として使用されている。また、また、Mitsubishi Gas Chemicalから入手可能な剥離後のすすぎ液のR-10も、水、アルカノールアミンおよび糖アルコールからなり、ここでは糖アルコールが腐食抑制剤として作用される。

これらの市販製品では、水およびアルカノールアミンの組み合わせは、プラズマエッチング残留物を溶解するだけでなく、基板上にパターン状に付着した金属層をも腐食しうる。従って、これらの製品では、基板の金属層上の望ましくない腐食を避けるために腐食抑制剤を添加することが必要である。しかしながら、これらの製品は、11を超えるpHを有しているため、腐食抑制剤が存在するにもかかわらず、ウエハー基板の特定の腐食を受けやすい金属層を腐食しうる。特に、アルミニウムまたはその合金（例えば、Al-Cu-Si）、窒化チタン、チタタンングステン等のような金属層は特に腐食に感受性である。従って、プラズマエッチング残留物の除去を阻害することなく基板の金属層の腐食を避けるために、適切な腐食抑制剤の添加は不可欠である。しかしながら、二つの望ましい結果すなわち、（１）効果的なプラズマエッチング残留物の除去および（２）腐食抑制：のバランスをとるのは難しく、これは一般にプラズマエッチング残留物の化学組成が、基板の金属層のものと類似しているためである。従って、先行技術の洗浄組成物に含まれるアルカノールアミンは、プラズマエッチング残留物と基板の金属層の両方を腐食することがある。さらに、イソプロピルアルコールのような洗浄剤後のすすぎ液を使用しない場合は、腐食は非常に激しくなるかもしれない。さらに、いくつかのタイプの腐食抑制剤は、プラズマエッチング残留物の除去を妨げる傾向があることに注意すべきである。従って、現在のところ、金属層の腐食を起こすことなく、プラズマエッチング残留物を迅速に除去する完全な洗浄製品は開発されていない。プラズマエッチング残留物の除去速度と基板金属層の腐食抑制とは常にどちらをとるかの兼ね合いであった。

フォトレジストの剥離剤／洗浄剤の用途の分野では、以下のように他の特許がいくつか存在するが、これらはいずれも本発明の組成物の使用を開示していない。

Kanto Kagakuに譲渡された日本国特許公報第7-028254号は、糖アルコール、アルコールアミン、水および第四級アンモニウムヒドロキシドを含む非腐食性レジスト除去液を開示している。

PCTの公告された特許出願第WO 88-05813号は、ブチロラクトンまたはカプロラクトン、第四級アンモニウムヒドロキシド化合物および場合により非イオン性界面活性剤を含む、ポジ型またはネガ型フォトレジスト剥離剤を教示している。

Muraokaらの米国特許第4,239,661号は、0.01%から20%のトリアルキル（ヒドロキシアルキル）アンモニウムヒドロキシドの水性溶液からなる表面処理剤を開示している。

この剤は、中間の半導体生成物の表面上に付着した有機および無機汚染物質を除去するのに有用である。

Miyashitaらの米国特許第4,904,571号は、溶媒（例えば、水、アルコール、エーテル、ケトン等）、溶媒中に溶解された第四級アンモニウムヒドロキシドおよびポロヒドリド化合物を含む、溶媒中に溶解されたアルカリ性化合物を含む、印刷回路基板のフォトレジスト剥離剤組成物を教示している。

Deanらの米国特許第5,091,103号は、（A）N-アルキル-2-ピロリドン、（B）1,2-プロパンジオール、および（C）テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドを含む、ポジ型フォトレジスト剥離組成物を教示している。

Wardらの米国特許第5,139,607号は、（A）テトラヒドロフルフリルアルコール、（B）多価アルコール（例えば、エチレングリコールまたはプロピレングリコール）、（C）フルフリルアルコールとアルキレンオキシドとの反応生成物、（D）水溶性のブレンステッド型の水酸化物（例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニウムヒドロキシドおよびテト

10

20

30

40

50

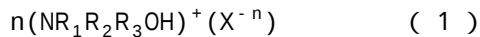
ラメチルアンモニウムヒドロキシド)、および(E)水;を含むポジ型およびネガ型フォトレジスト剥離組成物を教示している。場合により、組成物は1%までの非イオン性界面活性剤を含みうる。

Aoyamaらの米国特許第5,174,816号は、0.01~15重量%の第四級アンモニウムヒドロキシド、例えばトリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、および0.1~20重量%の糖または糖アルコール、例えばキシリトール、マンノース、グルコース等を含む水性溶液からなる、ドライエッチング後にアルミニウムの配線パターン基板の表面上に残っている塩素を除去するための組成物を開示している。

本発明は、約2~6のpHを有し、そして

(A)水:

(B)式(1):



(式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、独立して水素、1~4個の炭素原子を有する低級アルキル基、1~4個の炭素原子を有する低級アルコキシ基、ヒドロキシルおよびヒドロキシル置換された1~4個の炭素原子を有する低級アルキル基から選ばれるが、但し、 R_1 、 R_2 、および R_3 の少なくとも二つは、水素、低級アルキル基または低級アルコキシ基のいずれかであり、そしてXは水に可溶で前記第四級アンモニウムヒドロキシド基とはなじみ合うアニオン性基であり、そしてnは1から3のXの価数である)のヒドロキシルアンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも一つのヒドロキシルアンモニウム化合物;および

(C)アミン及び第四級アンモニウムヒドロキシドからなる群より選ばれる少なくとも一つの塩基性化合物:

を含む、プラズマエッチング残留物を除去するのに有用な非腐食性洗浄組成物に関する。基板の金属層を腐食することのない選択的なプラズマエッチング残留物の除去は、(1)洗浄液のpHの調節と(2)選ばれた塩基性及び酸性成分の使用とを組み合わせることによって達成することができる。すなわち、本発明の洗浄組成物は、溶液のpHが約2~約6に設定されるような塩基性成分及び酸性成分の混合物を含む。この場合に使用する塩基性成分は、アミン及び第四級アンモニウムヒドロキシドから選ばれ、一方、酸性成分はプラズマエッチング残留物の除去を促進し、金属の腐食も防ぐヒドロキシルアンモニウム塩から選ばれる。従って本発明の洗浄組成物は、腐食抑制剤を必要としない。この洗浄剤は、この実用分野における以前からの洗浄のやり方とはかなり異なる。

本発明の組成物に有用なヒドロキシルアンモニウム化合物には、ヒドロキシルアンモニウム化合物、例えば硝酸ヒドロキシルアンモニウム(HANとも呼称する)、硫酸ヒドロキシルアンモニウム(HASとも呼称する)、リン酸ヒドロキシルアンモニウム、塩化ヒドロキシルアンモニウム、蔞酸ヒドロキシルアンモニウム、クエン酸ヒドロキシルアンモニウム等が含まれる。またヒドロキシルアンモニウム塩のアルキル置換誘導体、例えばヒドロキシルジエチルアンモニウム塩等も有用である。

好ましくは、ヒドロキシルアンモニウム化合物は、本発明の組成物中で約1%から約70重量%の範囲で存在する。

本発明の組成物に有用なアミンには、ヒドロキシルアミンおよび他のアルカノールアミン、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレングリコールアミン、N-ヒドロキシエチルピペラジン等が含まれる。

本発明の組成物に有用な第四級アンモニウムヒドロキシドには、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヒドロキシエチル、ベンジルおよびそれらの組み合わせであるアルキル基を有するテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド(例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(以下では、TMAHと呼称する)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリ(ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラ(ヒドロキシエチル)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等)が含まれる。さらにアンモニウムヒドロキシドと一つまたはそれより多い第四級アンモニウムヒドロキシドとの組み合わせを使用することもできる。

10

20

30

40

50

好ましくは、塩基性化合物は、本発明の組成物中で約0.01重量%から約10重量%の範囲で存在し、そして組成物の残りは水である。

場合により、ヒドロキシルアンモニウム塩を安定化するために、キレート化安定剤を本発明の組成物中に含めることができる。適当なキレート化安定剤には、トリエチレンテトラアミン（以下、TETAと呼称する）、2,2'-[[メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビスエタノール（商品名はIRGAMET 42である）、2-ベンゾチアゾリルチオ)コハク酸、（商品名はIRGACOR 252である）、トリシン、ピシン及び他の水溶性キレート化化合物が含まれる。好ましくは、安定剤は、本発明の組成物中、本発明の洗浄組成物の総重量に対して約5重量ppmから約50重量ppmの範囲で存在する。

また、場合により、基板からのプラズマエッチング残留物を除去する能力を高めるために、本発明の組成物中に界面活性剤を含めることができる。適当なものは、非イオンタイプ、陽イオンタイプ及び陰イオンタイプの界面活性剤から選ばれる。好ましくは、界面活性剤は、本発明の組成物中で、本発明の洗浄組成物の総重量に対して約0.1重量ppmから約30重量ppmの範囲で存在する。

本発明のキレート化剤は、酸素プラズマ灰化法、または慣用の湿式フォトレジスト剥離溶液のいずれかと組み合わせて使用することができる。本発明のキレート化組成物は、ウエハー基板からフォトレジスト膜を除去するように特に意図されているわけではない。むしろ、このキレート化組成物は、乾式または湿式剥離法によって、フォトレジストを除去した後にプラズマエッチング残留物を除去するよう意図されている。また、本発明の洗浄組成物は、非腐食性で環境に有害ではないと考えられる弱酸性の溶液なので有機溶媒をベースとする剥離後のすすぎ液と置き換えて使用することもできる。従って、洗浄成分は水性化学廃棄物用の標準の排水系で処理することができる。

以下の実施例で、本発明をさらに説明する。別記しない限り、すべての部およびパーセンテージは重量によるものであり、そして温度は摂氏である。

実施例 1

13MのHAN、80重量%の硝酸ヒドロキシルアンモニウム水溶液（Olin Corporationから入手）および、2.39重量%のTMAH水溶液としてのOPD 262（Olin Corporationから入手）を13MのHAN / OPD 262 = 70 / 30のブレンド比率（重量）で混合することによって洗浄溶液を製造した。平版印刷によってパターン形成し、プラズマ金属腐食剤中でエッチングされたフォトレジスト / SiO₂ / TiN / Al - Si - Cu / Siの多層基板を用いて、上記洗浄組成物によって基板から金属エッチ残留物の洗浄を行い、続いて酸素プラズマ灰化法によってフォトレジストの上層を完全に除去した。このようにして製造したウエハーを上記洗浄溶液に、60 で30分間、攪拌することなく浸漬した。それから、ウエハーの一つをイソプロピルアルコールに60秒間、浸漬し、そしてさらに脱イオン水中に、5分間、室温で窒素をバブリングしながら浸漬した。接着パッド及びパイア構造（via structure）の両方のプラズマエッチング残留物は完全に除去されており、そしてAl - Si - CuおよびTiNの両方の金属層は、腐食していなかった。特に、この洗浄溶液では、イソプロピル溶液による中間のすすぎをする場合としない場合との間で、性能の違いは全くみられなかった。

実施例 2 ~ 4

実施例 2 ~ 4 は、表 1 に示した異なる組成の洗浄溶液を用いた、実施例 1 に記載したのと同じウエハー構造物の洗浄を説明している。

表 1

実施例番号	組成*	性能**	
		PERC	CIN
1	70 : 30	+++	+++
2	50 : 50	+++	++
3	30 : 70	+++	+
4	70 : 30(希釈した)	++	+/-

10

注：

* 重量比による組成：実施例 4 では、70/30混合物をさらに脱イオン水で10：1の比率で希釈した。

** 性能では、PERCはプラズマエッチング残留物の洗浄を示しており、そしてCNは金属の腐食抑制を示している。記号“+++”は完全、記号“++”は良好、そして記号“+”は可、そして“+/-”は不可を示している。

20

実施例 5

固体の硫酸ヒドロキシルアンモニウム (21.1 g) (Aldrich Chemicalから入手) を69.1 gの脱イオン水に溶解し、そして洗浄溶液のpHが約4.30に調節されるようにOPD 262 (9.8 g) を添加した。

プラズマエッチ残留物の洗浄及び金属腐食の試験方法は実施例 1 に記載したのと同じであり、今回はIPAすすぎ液は使用しなかった。

SEM分析からは、Al - Si - CuおよびTiNの金属層を腐食することなくプラズマエッチ残留物が完全に除去されたことを示した。

30

本発明をその特定の実施態様を参照して先のように記載してきたが、ここに開示した発明の概念から離れることなく、多くの変更、改良および別法を実施することができることは明らかである。従って、特許請求の範囲の精神及び広い範囲内に帰属するこのような変更、改良及び別法はすべて包含されるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 ホンダ, ケンジ

アメリカ合衆国ロードアイランド州02806, パーリントン, プリマスドライブ8

(72)発明者 ロスグリー, ユージーン・エフ

アメリカ合衆国コネティカット州06471, ノースブランフォード, ベイリードライブ28

審査官 木村 敏康

(56)参考文献 米国特許第04509989 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11D 7/32