



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 H01L 21/027, G03F 7/42, C11D 7/50, 7/26, H01L 21/304, 21/306	A1	(11) 国際公開番号 WO98/59363 (43) 国際公開日 1998年12月30日(30.12.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02666 (22) 国際出願日 1998年6月17日(17.06.98) (30) 優先権データ 特願平9/167593 1997年6月24日(24.06.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) クラリアント インターナショナル リミテッド (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.)[CH/CH] ツェーハー-4132 ムッテンツ1, ロートハウスシュトラッセ61 Muttensz, (CH) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 武田貴志(TAKEDA, Takashi)[JP/JP] 〒437-1496 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアント ジャパン株式会社内 Shizuoka, (JP) (74) 代理人 弁理士 鐘尾宏紀, 外(KANAO, Hiroki et al.) 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号 ばんだいビル むつみ国際特許事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, KR, SG, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, NL). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: DETERGENT FOR LITHOGRAPHY (54)発明の名称 リソグラフィー用洗浄剤 (57) Abstract A detergent for lithography which is useful for cleaning an applicator including the inside of the coater cup, removing the unnecessary resist from a substrate during or after resist application, removing the resist from the substrate after the intended use of the resist, and cleaning or rinsing the substrate where the resist has been removed and for other purposes, and which has an excellent ability to dissolve resists therein and is highly safe for the human body. The detergent comprises a homogeneous solution comprising at least one organic solvent selected from the group consisting of propylene glycol alkyl ethers, propylene glycol alkyl ether acetates, ethylene glycol alkyl ethers, ethylene glycol alkyl ether acetates, alkyl acetates, alkyl propionates, alkyl alkoxypropionates, alkyl lactates, aliphatic ketones, and alkoxybutanols and at least one alcohol selected from those in which each alkyl has 1 to 4 carbon atoms.		

(57)要約

コーターカップ内などの塗布装置の洗浄、レジスト塗布時或いは塗布後の基板上の不要なレジストの除去、レジストの使用目的を達した後の基板上からのレジストの除去、レジスト除去後の基板の洗浄、リンスなどのために有用に用いることができる、レジスト溶解性に優れかつ人体に対する安全性の高いリソグラフィー用洗浄剤である。リソグラフィー用洗浄剤は、プロピレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、エチレングリコールアルキルエーテル、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、酢酸アルキルエステル、プロピオン酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキルエステル、乳酸アルキルエステル、脂肪族ケトン及びアルコキシブタノールからなる群から選ばれた少なくとも1種の有機溶剤と、アルキル基の炭素数が1から4のアルコール類から選ばれた少なくとも1種のアルコールとの均質溶液からなる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン				

明 細 書

リソグラフィー用洗浄剤

5 技術分野

本発明は、レジスト等を溶解或いは剥離除去するために用いるリソグラフィー用洗浄剤、更に詳細にはコーターカップ内などの塗布装置の洗浄、レジスト塗布時或いは塗布後の基板上の不要なレジストの除去、レジストの使用目的を達した後の基板上からのレジストの除去、
10 除去後の基板の洗浄、リンスなどのために有用に用いることができるリソグラフィー用洗浄剤に関する。

背景技術

集積回路素子、カラーフィルタ、液晶表示素子等の製造のため、従来
15 よりレジストを使用するリソグラフィー技術が用いられている。リソグラフィー技術を用いての集積回路素子等の製造では、例えば基板上に必要なに応じ反射防止膜を形成した後、ポジ型或いはネガ型のレジストが塗布され、ベーキングにより溶剤を除去した後、レジスト膜上に必要なに応じ反射防止膜が形成され、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の各種放
20 射線により露光され、必要に応じてベーキングが行われ、現像され、レジストパターンが形成される。その後更に必要に応じてベーキングが行われ、下地基板のエッチング処理等が行われた後、レジストは一般的に剥離される。

上記レジストなどの塗布には、スピンコート、ロールコート、リバー
25 スロールコート、流延塗布、ドクターコート、ディップコート等の種々の方法が採られており、例えば集積回路素子の製造においては、レジス

ト塗布法として、スピコート法が主として用いられている。スピコート法では、基板上にレジスト溶液が滴下され、この滴下されたレジスト溶液は基板の回転により基板外周方向に流延され、過剰のレジスト溶液は基板外周から飛散除去され、所望の膜厚を有するレジスト膜が形成される。これらの過剰なレジストはコーターカップ内に一部残留し、時間が経つと溶剤が蒸発し、固化する。この固化体は微細な粉末となり、飛散することにより、レジスト基板上へ付着し、レジストパターンの欠陥を引き起こす原因ともなる。よってこの現象を防ぐため、基板数枚から数十枚処理毎にコーターカップの洗浄を行う必要がある。またスピコート法により基板上に所望の膜厚を有するレジスト膜を形成する場合、レジスト溶液の一部が基板の背面にまで回り込んだり、或いは基板の外周縁にはレジスト溶液が他の部分より厚く残る、いわゆるビードの形成がなされる欠点があり、このため基板側面周辺部或いは裏面から不要なレジストを除去したり、ビードの除去を行う必要がある。また、スピコート法以外の塗布法においても、不必要な部分にレジストが付着することがあることはスピコート法における場合と同様である。基板のエッチング処理等が行われた後レジストは一般的に剥離されるが、この剥離工程でも通常有機溶剤を用いてレジストの溶解除去が行われる。

レジストが溶解除去された基板は、その後表面に残存している微粒子を取り除き汚染のない基板表面とするため、一般に純水等で洗浄がなされ、次工程に進む。ここでレジストを剥離する溶剤が非水溶性有機溶剤或いはアミン系有機溶剤の場合は、剥離工程後にすぐに純水洗浄せずに、その前に清浄な水溶性有機溶剤でリンスする工程を設けることが多い。その理由としては、剥離液として非水溶性有機溶媒が用いられる場合、この溶媒中に溶解しているレジストが純水との混合により溶媒から析出して基板上に再付着することを防止する、或いは基板表面に存在する

非水溶性有機溶媒を水溶性有機溶剤にいったん置換し、純水への置き換えをスムーズにすることがあげられる。また、アミン系有機溶媒を剥離液として用いた場合は、純水中にこの溶媒が残留することによってアルカリ性となり、これにより金属基板が腐食されることを回避するためなどである。

また、塗布が終了した後、塗布装置を次回の使用に備えて或いは別種の材料の塗布装置として再度利用するため塗布装置を洗浄する必要もあるし、基板とレジスト膜との間に反射防止膜がある場合、レジストパターンを形成した後、必要に応じ反射防止膜が溶剤により除去されることもある。

このように、リソグラフィー技術においては種々の工程で洗浄剤が用いられているが、この洗浄剤として有機溶剤からなる洗浄剤が従来から種々知られている（例えば特公平4-49938号公報）。

しかし、従来の洗浄剤は、あるものはレジストに対する溶解能が十分でないため十分な洗浄を行うのに時間がかかったり、多量の洗浄剤が必要とされたり、またあるものは非常に毒性が高かったり、優れた溶解性と人体に対する安全性等を同時に満たすものではなく、このため溶解性と人体に対する安全性等を同時に満たす洗浄剤が強く望まれていた。以上集積回路素子の製造を中心として説明したが、これらのことは、集積回路素子の製造に限らず、カラーフィルタ、液晶表示素子等の製造の場合においても同様である。

本発明は、上記欠点を有さない、即ちコーターカップ内などの塗布装置の洗浄、レジスト塗布或いはレジスト塗布後の基板上の不要なレジストの除去、レジストの使用目的を達した後の基板上からのレジストの除去、レジスト除去後の基板の洗浄、リンスなどのために有用に用いることができ、少量の使用量で、かつ短時間の洗浄時間で十分な洗浄を行う

ことができる高い溶解性を有すると共に人体に対しての安全性も高いリソグラフィー用洗浄剤を提供することを目的とするものである。

発明の開示

- 5 本発明者らは鋭意研究した結果、特定の有機溶剤と特定のアルコールとの均質溶液をリソグラフィー用洗浄剤として用いることにより、上記目的が達成できることを見いだして本発明をなしたものである。

- すなわち、本発明は、安全性の高い溶剤である下記A群の中から選ばれた少なくとも1種の有機溶剤と、アルキル基の炭素数1から4のアルコール類から選ばれた少なくとも1種のアルコールとの均質溶液からなることを特徴とするリソグラフィー用洗浄剤である。

A群

- プロピレングリコールアルキルエーテル
プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート
15 エチレングリコールアルキルエーテル
エチレングリコールアルキルエーテルアセテート
酢酸アルキルエステル
プロピオン酸アルキルエステル
アルコキシプロピオン酸アルキルエステル
20 乳酸アルキルエステル
脂肪族ケトン
アルコキシブタノール

- また本発明の他の発明は、プロピレングリコールアルキルエーテルとアルキル基の炭素数1から4のアルコール類から選ばれた少なくとも1
25 種のアルコールとの均質溶液からなることを特徴とするリソグラフィー用洗浄剤である。

また本発明の他の発明は、プロピレングリコールアルキルエーテルと、アルキル基の炭素数 1 から 4 のアルコール類から選ばれた少なくとも 1 種のアルコールとの均質溶液からなるリソグラフィ用洗浄剤において、プロピレングリコールアルキルエーテルがプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル及びプロピレングリコールモノプロピルエーテルから選ばれた少なくとも 1 種であり、アルコールがエタノール、1-プロパノール及び2-プロパノールから選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とするリソグラフィ用洗浄剤である。

また本発明の他の発明は、プロピレングリコールアルキルエーテルアセレートとアルキル基の炭素数 1 から 4 のアルコール類から選ばれた少なくとも 1 種のアルコールとの均質溶液からなることを特徴とするリソグラフィ用洗浄剤である。

また本発明の他の発明は、プロピレングリコールアルキルエーテルアセレートと、アルキル基の炭素数 1 から 4 のアルコール類から選ばれた少なくとも 1 種のアルコールとの均質溶液からなるリソグラフィ用洗浄剤において、プロピレングリコールアルキルエーテルアセレートがプロピレングリコールモノメチルエーテルアセレート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセレートから選ばれた少なくとも 1 種であり、アルコールがエタノール、1-プロパノール及び2-プロパノールから選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とするリソグラフィ用洗浄剤である。

また本発明の他の発明は、エチレングリコールエチルエーテルアセレート、酢酸 n-ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、2-ヘプタノン、メトキシブタノール及び乳酸エチルから選ばれた少なくとも 1 種の有機溶剤と、エタノール、1-プロパノール

ル及び2-プロパノールから選ばれた少なくとも1種のアルコールとの均質溶液からなることを特徴とするリソグラフィ用洗浄剤である。

本発明において、上記A群の有機溶剤として好ましいものとしては、次のものが挙げられる。すなわち、

5 (1) プロピレングリコールアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテルなどが、

10 (2) プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートとしては、プロピ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などが、

 (3) エチレングリコールアルキルエーテルとしては、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プロピルエーテルなどが、

15 (4) エチレングリコールアルキルエーテルアセテートとしては、エチ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エチルエーテルアセテートなどが、

 (5) 酢酸アルキルエステルとしては、酢酸プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸n-アミルなどが、

20 (6) プロピオン酸アルキルエステルとしては、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチルなどが、

25 (7) アルコキシプロピオン酸アルキルエステルとしては、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチルなどが、

 (8) 乳酸アルキルエステルとしては、乳酸メチル、乳酸エチルなどが

(9) 脂肪族ケトンとしては、2-ブタノン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノンなどが、

(10) アルコキシブタノールとしては、メトキシブタノール、エトキシブタノールなどが、挙げられる。

これら、具体的に例示した溶剤中更に好ましい溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、酢酸n-ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、2-ヘプタノン、メトキシブタノールが挙げられる。

上記A群の有機溶剤は、単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせることもできる。2種以上の有機溶剤を組み合わせる例としては、例えば、プロピレングリコールアルキルエーテルとプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、具体的には例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの組み合わせが好ましいものとして挙げられる。

またアルキル基の炭素数が1から4のアルコール類としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールなどが挙げられるが、安全性を考慮するとエタノール、1-プロパノール、2-プロパノールが好ましい。これらのアルコールは、単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせることもできる。2種以上のアルコールを組み合わせる例としては、例えば、エタ

ノールと1-プロパノール、エタノールと2-プロパノールの組み合わせが挙げられる。

以上A群の有機溶剤或いはアルコール類として好ましいものを例示したが、本発明において用いることができるA群の有機溶剤或いはアルコール類が、これら具体的に例示されたものに限定されるものでないことはいうまでもないことである。

一方、A群に示す有機溶剤とアルコール類の混合比は、有機溶剤或いはアルコール類としていずれのものを用いるか、またこれがどのような組合せで用いられるかによって異なる。しかし一般には、A群に示す有機溶剤：アルコール類の混合比は重量比（以下、同じ）で、10：90から99：1、より好ましくは、40：60から90：10、更に好ましくは、60：40から80：20である。

本発明のリソグラフィー用洗浄剤は、公知のポジ型レジスト、ネガ型レジストのいずれを用いるリソグラフィー技術においても用いることができる。本発明のリソグラフィー用洗浄剤が適用できるレジストの代表的なものを例示すると、ポジ型では、例えば、キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるもの、化学増幅型レジストなどが、ネガ型では、例えば、ポリケイ皮酸ビニル等の感光性基を有する高分子化合物を含むもの、芳香族アジド化合物を含有するもの或いは環化ゴムとビスアジド化合物からなるようなアジド化合物を含有するもの、ジアゾ樹脂を含むもの、付加重合性不飽和化合物を含む光重合性組成物、化学増幅型ネガレジストなどが挙げられる。

上記キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるレジスト材料は本発明の洗浄剤が適用されるに好ましいものであるが、このキノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるレジスト材料のキノンジアジド系感光剤及びアルカリ可溶性樹脂の一例を示すと、キノ

ンジアジド系感光剤としては、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸、これらのスルホン酸のエステル或いはアミドなどが、またアルカリ可溶性樹脂としては、ポリビニル
5 フェノール、ポリビニルアルコール、アクリル酸或はメタクリル酸の共重合体や例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、キシレノール等のフェノール類の1種又は2種以上と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等のアルデヒド類から製造されるノボラック樹脂などが挙げられる。

10 また、化学増幅型レジストも本発明の洗浄剤が適用されるに好ましいレジストである。化学増幅型レジストは、放射線照射により酸を発生させ、この酸の触媒作用による化学変化により放射線照射部分の現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成するもので、例えば、放射線照射により酸を発生させる酸発生化合物と、酸の存在下に分解しフェノ
15 ール性水酸基或いはカルボキシル基のようなアルカリ可溶性基が生成される酸感応性基含有樹脂からなるもの、アルカリ可溶樹脂と架橋剤、酸発生剤からなるものが挙げられる。

一方、露光による基板での反射光を防止したり、レジスト層内での干渉波の発生をおさえるために塗布される公知の反射防止膜用組成物のう
20 ち、溶媒が有機溶剤系のものの一部には本発明のリソグラフィ用洗浄剤が適用できる。

本発明の洗浄剤の適用をレジストパターンの形成方法とともに更に具体的に説明すると、まずレジスト溶液はスピンコート法など従来から公知の塗布法により、必要に応じて前処理されたシリコン基板、ガラス基
25 板等に塗布される。レジストの塗布に先立ち或いは塗布形成されたレジスト膜上に、必要に応じ反射防止膜が塗布、形成される。例えばこれら

塗布がスピンコート法によりなされる場合はレジスト或いは反射防止膜のビードが基板縁に形成される傾向があるが、本発明の洗浄剤を回転する縁ビード上にスプレーすることによりビードの流動を促進させ、基板上に実質的に均一な厚みを有するレジスト膜或いは反射防止膜の形成を
5 なすことができる。また、基板側面周辺或いは背面に回り込んだレジスト或いは反射防止膜は洗浄剤のスプレーにより除去することができる。

基板に塗布されたレジストは、例えばホットプレート上でプリベークされて溶剤が除去され、厚さが通常1～2.5ミクロン程度のレジスト膜とされる。プリベーク温度は、用いる溶剤或いはレジストの種類により異なり、通常20～200℃、好ましくは50～150℃程度の温度で行われる。レジスト膜はその後、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、
10 超高圧水銀ランプ、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、軟X線照射装置、電子線描画装置など公知の照射装置を用い、必要に応じマスクを介して露光が行われ、露光後、現像性、解像度、パターン形状等を改善するため必要に応じアフターベークを行った後、現像が行われ、レジストパターンが形成される。レジストの現像は、通常アルカリ性現像液を用いて行われる。アルカリ性現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）などの水溶液或いは水性溶液が用いられる。

20 レジストパターンが形成された後、レジストパターンを利用してエッチング、メッキ、イオン拡散など所定の回路素子形成処理が行われた後、レジストパターンは本発明の洗浄剤を用いて剥離される。剥離後、必要に応じ更に本発明の洗浄剤によりリンスを行うことができる。また、剥離溶剤が本発明のものと異なり非水溶性の場合や、アミン系有機溶剤
25 の場合には、必要に応じて本発明の洗浄剤によりリンスした後、純水リンスがなされる。また、本発明の洗浄剤は、塗布装置の洗浄にも有効に

利用することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

5 実施例 1

下記のノボラック樹脂 100 重量部とキノンジアジド感光剤 24 重量部とを固形分が 25 重量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解してなるレジストを、4 インチシリコン基板にプリベーク後の膜厚が $2\ \mu\text{m}$ になるようスピコートし、ダイレクトホットプレートにて 100°C 、90 秒でプリベークして、レジスト膜を形成した。なお、本実施例を含め実施例では、溶解性の試験を行うためレジストの膜厚を通常使用される膜厚より厚く設定した。

ノボラック樹脂：m-クレゾール／p-クレゾール＝6：4 とホルムアルデヒドの縮重合物

15 キノンジアジド感光剤：2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドのエステル化物

形成されたレジスト膜は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) とエタノールからなり、それらの混合比が異なる表 1 の 1-(1)～1-(5) の各洗浄剤を用いて、下記の溶解性試験に基づいて溶解性の試験が行われ、表 1 の結果が得られた。

(溶解性試験)

上記方法でレジスト膜を形成した基板を洗浄剤 50 ml に浸漬し、レジスト膜が全て溶解除去される時間 (sec) を目視にて測定し、レジスト膜厚 (Å) を溶解時間 (sec) で割って得た値 (Å/sec) を

溶解速度とした。

比較例 1 および 2

洗浄剤として P G M E A 単独（比較例 1）及びエタノール単独（比較例 2）溶液を用いる外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

表 1

洗浄剤No.	洗浄剤組成（重量比）	溶解速度 (Å/sec)
1-(1)	P G M E A* : エタノール = 9 : 1	7797
1-(2)	P G M E A : エタノール = 8 : 2	10770
1-(3)	P G M E A : エタノール = 7 : 3	18404
1-(4)	P G M E A : エタノール = 6 : 4	19916
1-(5)	P G M E A : エタノール = 5 : 5	13937
比較例 1	P G M E A 100%	2641
比較例 2	エタノール 100%	不 溶

* P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

表 1 から明らかなように、P G M E A にエタノールを含有せしめることにより、溶解速度が大幅に増大することがわかる。

実施例 2

洗浄剤を、P G M E A と 1-プロパノールからなるものとし、表 2 の

洗浄剤No. 2-(1)～2-(4)に記載の割合で用いた溶液とした外は、実施例1と同様に行い、表2の結果を得た。

比較例3

洗浄剤として1-プロパノール単独溶液を用いる外は実施例1と同様に行い、表2の結果を得た。

表 2

洗浄剤No.	洗浄剤組成 (重量比)	溶解速度 (Å/sec)
2-(1)	PGMEA* : 1-プロパノール = 9 : 1	3318
2-(2)	PGMEA : 1-プロパノール = 8 : 2	5224
2-(3)	PGMEA : 1-プロパノール = 7 : 3	5672
2-(4)	PGMEA : 1-プロパノール = 6 : 4	4843
比較例1	PGMEA 100%	2641
比較例3	1-プロパノール 100%	不 溶

*PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

表2から明らかなように、PGMEAに1-プロパノールを含有せしめることにより、実施例1同様溶解速度は大幅に増大する。

実施例3

洗浄剤を、PGMEAと2-プロパノールからなるものとし、表3の洗浄剤No. 3-(1)～3-(4)に記載される割合で用いた溶液と

した外は実施例1と同様に行い、表3の結果を得た。

比較例4

洗浄剤として2-プロパノール単独溶剤を用いる外は、実施例1と同様に行い、表3の結果を得た。

表 3

洗浄剤No.	洗浄剤組成 (重量比)	溶解速度 (Å/sec)
3-(1)	PGMEA* : 2-プロパノール = 9 : 1	4543
3-(2)	PGMEA : 2-プロパノール = 8 : 2	5128
3-(3)	PGMEA : 2-プロパノール = 7 : 3	5659
3-(4)	PGMEA : 2-プロパノール = 6 : 4	5350
比較例1	PGMEA 100%	2641
比較例4	2-プロパノール 100%	不溶

*PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

表3から明らかなように、PGMEAに2-プロパノールを含有せしめることにより、実施例1、2同様溶解速度は大幅に増大する。

実施例4

洗浄剤を、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) とエタノールからなるものとし、表4の洗浄剤No. 4-(1) ~ 4-(4)に記載される割合で用いた溶液とした外は実施例1と同様に行い、表4

の結果を得た。

比較例 5

洗浄剤として P G M E 単独溶剤を用いる外は実施例 1 と同様に行い、
表 4 の結果を得た。

表 4

洗浄剤No.	洗浄剤組成 (重量比)	溶解速度 (Å/sec)
4-(1)	P G M E **: エタノール = 9 : 1	6 3 2 1
4-(2)	P G M E : エタノール = 8 : 2	9 8 0 7
4-(3)	P G M E : エタノール = 7 : 3	1 4 5 1 4
4-(4)	P G M E : エタノール = 6 : 4	1 0 3 9 2
比較例 5	P G M E 1 0 0 %	4 9 3 5
比較例 2	エタノール 1 0 0 %	不 溶

** P G M E : プロピレングリコールモノメチルエーテル

表 4 から明らかなように、P G M E にエタノールを含有せしめること
により、溶解速度が大幅に増大する。

実施例 5 ~ 10

有機溶剤として酢酸 n - ブチル、乳酸エチル、2 - ヘプタノン、エト
キシプロピオン酸エチル、エチレングリコールエチルエーテルアセテ
ート、メトキシブタノールを用い、アルコールとしてエタノールを用い、

これらを各々表5の実施例5～10に記載される割合で用いた溶液を洗浄剤とした外は実施例1と同様に行い、表5の結果を得た。

比較例6～11

5 洗浄剤として酢酸n-ブチル、乳酸エチル、2-ヘプタノン、エトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート及メトキシブタノールの各単独溶液を用いる外は実施例1と同様に行い、表5の結果を得た。

表 5

	洗浄剤組成 (重量比)	溶解速度 (Å/sec)
5	実施例 5 酢酸 n-ブチル : エタノール = 7 : 3	5 4 8 3
	実施例 6 乳酸エチル : エタノール = 7 : 3	8 5 9
	実施例 7 2-ヘプタノン : エタノール = 7 : 3	7 5 5 0
10	実施例 8 イソキナロン 酸エチル : エタノール = 7 : 3	2 3 7 1
	実施例 9 エチレングリコールエチルエーテルアセート : エタノール = 7 : 3	9 1 4 2
	実施例 10 メトキシブタノール : エタノール = 7 : 3	3 9 2 1
15	比較例 6 酢酸 n-ブチル 100%	4 4 2 1
	比較例 7 乳酸エチル 100%	7 8 5
	比較例 8 2-ヘプタノン 100%	5 9 4 0
	比較例 9 イソキナロン 酸エチル 100%	2 2 0 4
20	比較例 10 エチレングリコールエチルエーテルアセート 100%	4 5 9 2
	比較例 11 メトキシブタノール 100%	1 8 0 9
	比較例 2 エタノール 100%	不 溶

洗浄剤を、PGMEA、エタノール及び1-プロパノールの7:2:1（重量比）の溶液とした外は実施例1と同様に行い、表6の結果を得た。

比較例12

- 5 洗浄剤としてエタノールと1-プロパノールの2:1（重量比）混合溶液を用いる外は実施例1と同様に行い、表6の結果を得た。

表 6

10

	洗浄剤組成（重量比）	溶解速度 (Å/sec)
実施例11	PGMEA* : エタノール : 1-プロパノール = 7 : 2 : 1	15185
比較例1	PGMEA 100%	2641
15 比較例12	エタノール : 1-プロパノール = 2 : 1	不 溶

*PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

20

なお、上記実施例の洗浄剤は、いずれも人体に対する安全性の高いものであった。

発明の効果

25

上述のように、本発明の洗浄剤は、従来の洗浄剤に比べレジスト等に対する溶解性が飛躍的に増大し、また安全性の高いリソグラフィー用洗浄剤を得ることができ、少量かつ短時間の洗浄で洗浄を十分に行うことができるという効果を有する。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のリソグラフィー用洗浄剤は、半導体集積回路素子などを製造する際のレジストの塗布、レジストの除去、レジスト除去後の基板の洗浄、リンス工程などにおいて洗浄或いはリンス液として使用される。

請 求 の 範 囲

1. 下記A群の中から選ばれた少なくとも1種の有機溶剤と、アルキル
基の炭素数が1から4のアルコール類から選ばれた少なくとも1種のア
ルコールとの均質溶液からなることを特徴とするリソグラフィー用洗浄
剤。

A群

プロピレングリコールアルキルエーテル

プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート

10 エチレングリコールアルキルエーテル

エチレングリコールアルキルエーテルアセテート

酢酸アルキルエステル

プロピオン酸アルキルエステル

アルコキシプロピオン酸アルキルエステル

15 乳酸アルキルエステル

脂肪族ケトン

アルコキシブタノール

2. 上記有機溶剤がプロピレングリコールアルキルエーテルであることを
特徴とする請求の範囲第1項記載のリソグラフィー用洗浄剤。

20 3. 上記プロピレングリコールアルキルエーテルがプロピレングリコー
ルモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル及び
プロピレングリコールモノプロピルエーテルから選ばれた少なくとも1
種であり、アルコールがエタノール、1-プロパノール及び2-プロパ
ノールから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲
25 第2項記載のリソグラフィー用洗浄剤。

4. 上記有機溶剤がプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート

であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のリソグラフィー用洗浄剤。

5. 上記プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートがプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートから選ばれた少なくとも1種であり、アルコールがエタノール、1-プロパノール及び2-プロパノールから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第4項記載のリソグラフィー用洗浄剤。

6. 有機溶剤が、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、酢酸n-ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、2-ヘプタノン、メトキシブタノール及び乳酸エチルから選ばれた少なくとも1種であり、アルコールがエタノール、1-プロパノール及び2-プロパノールから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のリソグラフィー用洗浄剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ H01L21/027, G03F7/42, C11D7/50, C11D7/26, H01L21/304, H01L21/306

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)

Int.Cl⁶ H01L21/027, G03F7/42, C11D7/50, C11D7/26, H01L21/304, H01L21/306

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-219240, A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 18 August, 1995 (18. 08. 95), Par. Nos. [0011] to [0018] (Family: none)	1-6
Y	JP, 7-120937, A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 12 May, 1995 (12. 05. 95), Par. Nos. [0009] to [0014] (Family: none)	1-6
Y	JP, 8-123043, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 May, 1996 (17. 05. 96), Claims ; Par. Nos. [0009] to [0018] (Family: none)	1-6
Y	JP, 7-228895, A (Nitto Chemical Industry Co., Ltd.), 29 August, 1995 (29. 08. 95), Claims ; Par. No. [0020] & US, 5612303, A	4-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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 document but published on or after the international filing date 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)

"L"

"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

11 September, 1998 (11. 09. 98)

Date of mailing of the international search report

29 September, 1998 (29. 09. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/02666

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁸ H01L21/027 G03F7/42 C11D7/50 C11D7/26 H01L21/304 H01L21/306		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁸ H01L21/027 G03F7/42 C11D7/50 C11D7/26 H01L21/304 H01L21/306		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 7-219240, A (東京応化工業株式会社), 18. 8月. 1995 (18. 08. 95)、 [0011]～[0018]段落 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP, 7-120937, A (東京応化工業株式会社), 12. 5月. 1995 (12. 05. 95)、 [0009]～[0014]段落 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP, 8-123043, A (住友化学工業株式会社), 17. 5月. 1996 (17. 05. 96)、 特許請求の範囲、[0009]～[0018]段落 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP, 7-228895, A (日東化学工業株式会社), 29. 8月. 1995 (29. 08. 95)、 特許請求の範囲、[0020]段落 & US, 5612303, A	4-6
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11. 09. 98	国際調査報告の発送日 29. 09. 98	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 岩本 勉 電話番号 03-3581-1101 内線 3463	4 M 9355