(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4138096号
(P4138096)
(45)発行日　平成20年8月20日(2008.8.20)　(24)登録日　平成20年6月13日(2008.6.13)

(51)Int.Cl.　F I
G03F 7/42 (2006.01)　G03F 7/42
H01L 21/027 (2006.01)　H01L 21/30　572B

請求項の数 5　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平10-255695
(22)出願日　平成10年9月9日(1998.9.9)
(65)公開番号　特開2000-89480(P2000-89480A)
(43)公開日　平成12年3月31日(2000.3.31)
審査請求日　平成16年10月5日(2004.10.5)

前置審査

(73)特許権者　000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町１丁目１４番１０号
(74)代理人　100095832
弁理士　細田　芳徳
(72)発明者　北澤　宏造
和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内
(72)発明者　樫原　栄二
和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内
(72)発明者　代田　真美
和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】剥離剤組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

分子中にラクトン環と水酸基とを有する化合物、有機の極性溶剤及び水を配合してなるレジスト用剥離剤組成物であって、水の含有量が２～８０重量％である、半導体素子又はＬＣＤの製造工程時の高エネルギー処理を受けて変質したレジスト用の剥離剤組成物。

【請求項２】

分子中にラクトン環と水酸基とを有する化合物、有機の極性溶剤及び水を含有するレジスト用剥離剤組成物であって、水の含有量が２～８０重量％である、半導体素子又はＬＣＤの製造工程時の高エネルギー処理を受けて変質したレジスト用の剥離剤組成物。

【請求項３】

さらにアミン類を含有する請求項２記載の剥離剤組成物。

【請求項４】

有機の極性溶剤がジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキサイド及び一般式（Ｉ）：

R^1（Ｘ）（ＡＯ）$_m$ R^2　（Ｉ）

（式中、R^1 は水素原子又は炭素数１～１２の炭化水素基、Ｘは－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＮＨ－、又は－Ｎ（（ＡＯ）$_n$ Ｈ）－基、ｍ及びｎは１～２０、Ａは炭素数２又は３のアルキレン基、R^2 は水素原子又は炭素数１～８の炭化水素基を示す）で表される化合物からなる群より選ばれる１種以上である、請求項２又は３記載の剥離剤組成物。

【請求項５】

請求項１～４いずれか記載の剥離剤組成物を使用して半導体素子板上に塗布されたレジスト膜を剥離するレジスト剥離方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レジスト用剥離剤組成物に関するものであり、さらに詳しくは半導体素子やＬＣＤの技術分野におけるリソグラフィー技術において用いられるレジストを除去するための剥離剤組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、半導体素子やＬＣＤ等の製造工程においては、スパッタリング等の方法で基板上に形成した薄膜上にリソグラフィーにより所定のレジストパターンを形成し、これをエッチングレジストとして下層部の薄膜を選択的にエッチングで除去した後、残りのレジストを完全に除去する工程が採られている。この工程に用いられる剥離剤として、水溶性アミン及び水溶性プロピレングリコール誘導体からなる剥離剤（特公平７－８２２３８号公報）、アミン類、極性溶媒及び界面活性剤からなる剥離剤（特開昭６３－２３１３４３号公報）、アミノアルコール類、極性溶媒及び水からなる剥離剤（特公平７－６９６１８号公報）、モノエタノールアミン、グリコールモノアルキルエーテル、ブタンジオール及び水からなる剥離剤（特許第２６３１８４９号公報）等が提案されている。

【０００３】

しかしながら、これらの剥離剤は、プリベーク又はポストベーク後の遠紫外線の照射、エッチング工程でのプラズマ処理、剥離工程でのドライアッシング等の高エネルギー処理により硬化又は化学変質したレジストに対して十分な剥離性を有していない。また、剥離性を向上させるために、剥離剤組成物にアミン類等の強アルカリや水を添加すると、半導体素子上の配線材料等の金属部材が腐食するという欠点があり、より一層剥離性に優れかつ配線材料等の金属部材に対する腐食性の小さい剥離剤の開発が要求されている。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高エネルギー処理を受けて変質したレジストでも容易にかつ短時間で剥離することができ、かつ配線材料等の金属部材に対する腐食の少ないレジスト用の剥離剤組成物を提供することを目的とする。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の要旨は、

〔１〕　分子中にラクトン環と水酸基とを有する化合物、有機の極性溶剤及び水を配合してなるレジスト用剥離剤組成物、

〔２〕　分子中にラクトン環と水酸基とを有する化合物、有機の極性溶剤及び水を含有するレジスト用剥離剤組成物、並びに

〔３〕　前記剥離剤組成物を使用して半導体素子板上に塗布されたレジスト膜を剥離するレジスト剥離方法

に関する。

【０００６】

【発明の実施の形態】

本発明の剥離剤組成物では、分子中にラクトン環と水酸基とを有する化合物（以下、ラクトン化合物という）が含有されている点に一つの大きな特徴がある。かかるラクトン化合物が含有されていることにより、高エネルギー処理を受けて変質したレジストを速やかに剥離除去し、しかもアルミニウム、チタン、タングステン等の配線材料に対する腐食を抑制でき、その結果、半導体素子の生産性向上や品質向上に寄与できるという優れた効果が発現される。

【０００７】

なお、本明細書において、ラクトン環とは、エステルの官能基－ＣＯ－Ｏ－を含む環をいい、その種類としては、４原子環のベーターラクトン環、５原子環のガンマーラクトン環、６原子環のデルターラクトン環及び７原子環以上の大環状ラクトン環が挙げられる。また、本発明で用いられるラクトン化合物は、これら２種以上のラクトン環を含んでいてもよい。

【０００８】

ラクトン化合物中に含まれるラクトン環の数は、レジスト剥離性及び配線材料等の腐食防止性の観点から１～３が好ましく、１～２が特に好ましい。また、ラクトン化合物中に含まれる水酸基の数はレジスト剥離性及び配線材料等の腐食防止性の観点から１～８が好ましく、１～６がより好ましい。

【０００９】

ラクトン化合物としては、ベーターラクトン環、ガンマーラクトン環、デルターラクトン環又は７原子環以上の大環状ラクトン環を有する化合物及びこれらと無機又は有機塩基との塩等が挙げられる。具体的には、アルファヒドロキシガンマブチロラクトン、ジヒドロ－５－ヒドロキシメチル２，３フラノン、パントラクトン、Ｄ－エリスロニックガンマラクトン、Ｄ－グロニックガンマラクトン、Ｌ－マンノイックガンマラクトン、Ｄ－グリセロール－Ｌ－マンノ－ヘプトニック－ガンマラクトン、アルファベーターグルコオクタニックガンマラクトン、イソアスコルビン酸、Ｌ－アスコルビン酸、Ｌ－アスコルビン酸ラウレート、Ｌ－アスコルビン酸オクチルアマイドパチュリン等のガンマーラクトン環を有する化合物；メバロニックラクトン、デルタグルコノラクトン等のデルターラクトン環を有する化合物若しくはこれらと無機又は有機塩基との塩等が例示される。これらのラクトン化合物は、単独で又は２種以上組み合わせて使用してもよい。

【００１０】

ラクトン化合物の剥離剤組成物中における含有量は、レジスト剥離性及び配線材料等の腐食防止性の観点から、０．０１～３０重量％が好ましく、０．５～２０重量％がより好ましく、１～１０重量％が特に好ましい。

【００１１】

本発明の剥離剤組成物がレジスト剥離性及び配線材料等の腐食防止性効果を発揮するには、ラクトン化合物の分子中にラクトン環と水酸基の両方が存在することが必要である。本発明においては、該ラクトン化合物の分子中に存在するラクトン環と水酸基との相乗効果により、高エネルギー処理を受けて変質したレジストの剥離性を向上するだけでなく、剥離剤組成物中に含有される水やアミン類等に起因する材料腐食、特に配線材料等の金属腐食を著しく抑制できる。一方、分子中にラクトン環のみ又は水酸基のみしか有しない化合物では、ラクトン化合物と同様なレジスト剥離性及び配線材料等の腐食防止性を得ることは極めて困難である。

【００１２】

本発明に用いられる水は、剥離剤が半導体素子やＬＣＤの製造分野で使用されることを考慮してイオン交換水、純水や超純水などのイオン性物質やパーティクル等を極力低減させたものが好ましい。

【００１３】

水の剥離剤組成物中における含有量は、ラクトン化合物や有機の極性溶剤と共存してレジスト剥離性を確保する観点から、０．５～８０重量％が好ましく、２～６０重量％がより好ましく、１０～４０重量％がさらに好ましい。

【００１４】

本発明の剥離剤組成物には、レジスト剥離性確保の観点から、有機の極性溶剤（以下、極性溶剤という）が用いられる。極性溶剤としては、特に限定はなく、例えば、新版溶剤ポケットハンドブック（（株）オーム社、平成６年６月１０日発行）のデーター編２５２～７９２頁に記載のアルコール類、エーテル類、アセタール類、ケトン類、エステル類、多価アルコール類及びその誘導体、フェノール類、含窒素化合物、含硫黄化合物等が挙げられる。これらの中では、レジスト剥離性確保の観点から、分子中にエーテル基、エステル

基、アミド基、カルボニル基、水酸基及び硫黄原子から選ばれる１種以上を含有した化合物が好ましい。その具体例としては、剥離性が優れる点から、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキサイド、一般式（Ｉ）：

R^1（Ｘ）（ＡＯ）$_m$ R^2　　（Ｉ）

（式中、R^1 は水素原子又は炭素数１～１２の炭化水素基を示し、Ｘは－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＮＨ－又は－Ｎ（（ＡＯ）$_n$ Ｈ）－基、ｍ及びｎは１～２０、Ａは炭素数２又は３のアルキレン基、R^2 は水素原子又は炭素数１～８の炭化水素基を示す）

で表される化合物がより好ましい。特に、R^1 は水素原子又は炭素数１～８の炭化水素基が好ましく、ｍ及びｎは１～１０が好ましく、１～３がより好ましい。R^2 は水素原子が好ましい。

【００１５】

一般式（Ｉ）で表される化合物の具体例としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルプロピルエーテル、ジエチレングリコールブチルエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコールモノフェニルエーテル、テトラエチレングリコールモノフェニルエーテル、ペンタエチレングリコールモノフェニルエーテル、ヘキサエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、トリエチレングリコールモノベンジルエーテル、テトラエチレングリコールモノベンジルエーテル、ペンタエチレングリコールモノベンジルエーテル、ヘキサエチレングリコールモノベンジルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

【００１６】

これら極性溶剤は、単独で又は２種以上を混合して使用してもよい。また、極性溶剤の融点は、レジスト剥離性確保及び作業性の観点から、６０℃以下が好ましく、３０℃以下がより好ましく、１０℃以下がさらに好ましい。

【００１７】

剥離剤組成物における極性溶剤の含有量は、レジスト剥離性確保の観点から、１０～９５重量％が好ましく、４０～９０重量％がより好ましく、５０～８５重量％が更に好ましい。

【００１８】

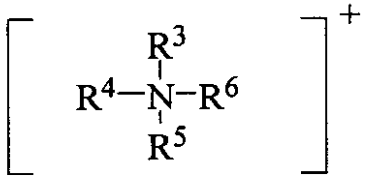
本発明の剥離剤組成物には、剥離性向上の観点から、さらにアミン類を含有させることが好ましい。

【００１９】

アミン類としては、分子量が１７～３００である分子中に窒素原子を１～４個有するアミン化合物（以下、アミン化合物という）及び一般式（II）：

【００２０】

【化１】



(II)

【００２１】
（式中、R^3 、R^4 、R^5 及びR^6 はそれぞれ独立して炭素数１～１０の炭化水素基又はヒドロキシアルキル基、X^- は陰イオンを示す）
で表される４級アンモニウム塩が挙げられる。かかるアミン化合物及び一般式（II）で表される４級アンモニウム塩は、高い剥離性の観点から、分子量は１７～３００であり、それぞれ単独で又は２種以上を混合して用いることができる。
【００２２】
アミン化合物の中では、優れた剥離性の観点から、窒素原子を１～３個有する分子量５０～１００のアミン化合物、それにエチレンオキサイドを２～５モル付加した化合物及び分子量１５０以下のアルカノールアミンがさらに好ましい。
【００２３】
アミン化合物の具体例としては、例えば、アンモニア、炭素数１～２０のモノアルキルアミン、ジアルキルアミン及びトリアルキルアミン、さらにはベンジルアミン、ジベンジルアミン、トリベンジルアミン、１－アミノナフタレン、アルキルベンジルアミン等の窒素原子を１個を有するアミン；エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、１，３－プロパンジアミン、１，６－ジアミノヘキサン、１，３－ジアミノキシレン、１，３－ビスアミノシクロヘキサン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン等の窒素原子を２個を有するアミン；ジエチレントリアミン等の窒素原子を３個を有するアミン；トリエチレンテトラミン等の窒素原子を４個を有するアミン；それら窒素原子１～４個を有するアミン化合物に炭素数２～４のアルキレンオキサイドを付加した化合物；モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、メチルモノエタノールアミン、ブチルモノエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、メチルジエタノールアミン等のアルカノールアミン等が挙げられる。これらの中では、剥離性が優れることからベンジルアミン、１，３－ジアミノプロパン、ジエチレントリアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノイソプロパノールアミン、メチルモノエタノールアミン、１，３－ジアミノキシレン、エチレンジアミン及びこれらのアルキレンオキサイド付加物が好ましい。これらのアミン化合物の分子量は、高い剥離性の点から１７～３００であることが好ましい。
【００２４】
一般式（II）で表される４級アンモニウム塩において、R^3 、R^4 、R^5 及びR^6 は、それぞれ独立して炭素数１～１０の炭化水素基又はヒドロキシアルキル基（アルキル基の末端に水酸基を有する基）であり、これらの中では、剥離性が優れることから、炭素数１～３の炭化水素基及びヒドロキシアルキル基が好ましい。また、一般式（II）のX^- としては、例えば、ＯＨ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、HSO_4 、H_2PO_4 等の陰イオンが挙げられ、これらの中では、金属部材に対する影響が少ない点からＯＨが好ましい。一般式（II）で表される４級アンモニウム塩の具体例としては、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、モノメタノールトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンヒドロキシド等が挙げられる。これらの中では、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、モノメタノールトリメチルアンモニウムヒドロキシド及びテトラエチルアンモニウムヒドロキシドが好ましい。
【００２５】
これらアミン類の剥離剤組成物中における含有量は剥離性向上の観点から、０．５～７０

重量％が好ましく、２～５０重量％がより好ましい。
【００２６】
本発明の剥離剤組成物は、例えば、前記の分子中にラクトン環と水酸基とを有する化合物、極性溶剤及び水、さらにはアミン類を配合することによって調製することができる。
【００２７】
かかる成分を含有する本発明の剥離剤組成物は、半導体素子やＬＣＤ等の無機部材等の部材上に付着したレジストを、それらの部材を損することなく容易に剥離し得るものであるため、半導体素子やＬＣＤ等の製造工程におけるレジストの剥離等に好適に使用し得るものである。
【００２８】
本発明の剥離剤組成物を用いて基板上のレジストを除去するレジストの剥離方法としては、例えば、処理すべきウエハーを１枚ずつ又は複数枚をまとめて治具にセットし、剥離剤組成物中に浸漬し、治具を揺動したり、剥離液に超音波や噴流等の機械力を与えながら剥離処理する方法や、処理すべきウエハー上に剥離剤組成物を噴射あるいはスプレーして剥離処理する方法が好適に挙げられる。その際の剥離剤組成物の温度は、作業性の観点から１０～１００℃であることが好ましく、１５～７０℃であることがより好ましい。なお、これら剥離工程後、ウエハー上に残留する剥離剤組成物は、水又はイソプロピルアルコール等の溶剤等によりリンスして、除去されることが好ましい。
【００２９】
【実施例】
実施例１～７及び比較例１～３
スパッタリング法によりシリコンウエハー上に厚さ０．５μｍのアルミニウムーシリカー銅〔９８．５：１．０：０．５（重量比）〕の合金膜を形成し、次いで合金膜上にスピンナーを用いてナフトキノンジアジド系ｉ線用ポジ型フォトレジストを塗布した。次にホットプレートを用いて、このウエハーを１１０℃で９０秒間プリベークして１．５μｍの膜厚を有するフォトレジスト膜を形成した。
【００３０】
このフォトレジスト膜を、縮小投影露光装置のフォトマスクを介して露光した。この後、現像液（２．３８％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）を用いて一定時間パドル現像を行った。現像後のフォトレジスト膜を純水で３０秒間すすいだ後、窒素気流下で乾燥した。次に１４０℃、２０分間ポストベーキング処理を施し、このレジストパターンをマスクとし開口部の合金層を塩素系ガスでドライエッチングして金属配線を形成させ、同時に残留するレジストを変質硬化させた。次いで残留するレジストの約７割をドライアッシングにより除去し、変質硬化の進んだレジストを作製した。このシリコンウエハーを、剥離試験に用いた。
【００３１】
表１に示す組成を有する実施例１～７及び比較例１～３で得られた剥離剤組成物をそれぞれ６０℃に加温しておき、それに前記シリコンウエハーを２０分間浸漬した後取り出して、イソプロピルアルコールですすいだ後、純水で再度すすいだ。なお、剥離剤組成物中の極性溶剤としては、作業性の観点から融点１０℃以下の化合物を用いた。乾燥した後、得られたシリコンウエハーの表面を走査型電子顕微鏡で約１万倍に拡大して、形成された２μｍ×２μｍのレジストパターン１００箇所を観察し、そのレジストの剥離性及びアルミニウムーシリカー銅の合金配線の腐食状態を、それぞれ剥離率及び腐食率で評価した。その結果を表１に示す。なお、表中のＡ成分はラクトン化合物、Ｂ成分は極性溶剤、Ｃ成分はアミン類を示す。また、剥離率と腐食率は、以下の式で求めた。
剥離率＝（レジストが９９％以上（面積）剥離したレジストパターンの個数／１００）×１００
腐食率＝（しみ又は孔食が認められたレジストパターンの個数／１００）×１００
【００３２】
【表１】

			実施例番号							比較例番号		
			1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
剥離剤組成物の組成（重量％）	A成分	L-アスコルビン酸	0.5				3	8				
		イソアスコルビン酸イソプロピオネート		5			2			5		
		アルファヒドロキシガンマブチロラクトン			23							
		L-マンノイックガンマラクトン				8		2	0.1			
	B成分	ジエチレングリコールモノブチルエーテル		50	17	51	10		51.9		75	70
		プロピレングリコールモノベンジルエーテル		15						95		
		ジメチルスルホキサイド	84.5		40		15					
		N-メチル-2-ピロリドン						27				
	水		15	30	10	20	50	3	15		5	20
	C成分	モノエタノールアミン			10	21	15	60	30		20	
		テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド					5		3			
	ガンマブチロラクトン											10
評価	剥離率（％）		92	96	100	100	95	98	100	67	80	82
	腐食率（％）		3	0	0	0	8	0	13	0	57	85

【００３３】
表１の結果より、実施例１～７で得られた剥離剤組成物は、いずれも比較例１～３で得られた剥離剤組成物より、剥離率が高くかつ腐食率の低いものであることがわかる。
【００３４】
特に、さらにアミン類を含有した実施例３～７で得られた剥離剤組成物は、比較例２で得られた剥離剤組成物より、剥離率が高くかつ腐食率の低いものであることがわかる。
【００３５】
なお、比較例３で得られた、ラクトン化合物の代わりにラクトン環のみを有するガンマブチロラクトンを含有した剥離剤組成物は、実施例１～７で得られた剥離剤組成物より、剥離率が低くかつ腐食率が著しく高いものであることがわかる。
【００３６】
また、実施例２で得られた剥離剤組成物を用い、剥離の際の温度を６０℃、時間を２０分間とし、得られたシリコンウエハーを直接純水ですすいだ以外は実施例１と同様にしてその剥離率及び腐食率を評価したところ、剥離率は９５％、腐食率は０％と良好な結果を得た。
【００３７】
また、実施例４で得られた剥離剤組成物を用い、剥離の際の温度を４０℃、時間を１０分間とした以外は、実施例１と同様にしてその剥離率及び腐食率を評価したところ、剥離率は９９％、腐食率は０％と良好な結果を得た。
【００３８】
【発明の効果】
本発明のレジスト用剥離剤組成物は、作業性や安全性に優れるのみならず、高エネルギー処理を受けて変質したレジストでも容易にかつ短時間で剥離することができ、しかもアル

ミニウムやチタンやタングステン等の配線材料に対する腐食が抑制でき、その結果、半導体素子やＬＣＤ等の生産性向上や品質向上に大きく寄与できる。

フロントページの続き

審査官　阿久津　弘

(56)参考文献　特開平０８－２３９６９３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１２４６６８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２１９２４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２４４３８６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03F　7/00