

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2025-5509
(P2025-5509A)

(43)公開日 令和7年1月17日(2025.1.17)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 F 7/42 (2006.01)	G 0 3 F 7/42	2 H 1 9 6
H 0 1 L 21/304 (2006.01)	H 0 1 L 21/304	6 4 2 E 4 H 0 0 3
C 1 1 D 7/50 (2006.01)	H 0 1 L 21/304	6 4 7 A 5 F 1 5 7
C 1 1 D 7/26 (2006.01)	C 1 1 D 7/50	
	C 1 1 D 7/26	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全12頁)		

(21)出願番号	特願2023-105693(P2023-105693)	(71)出願人	591045677 関東化学株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
(22)出願日	令和5年6月28日(2023.6.28)	(74)代理人	110003971 弁理士法人葛和国際特許事務所
		(72)発明者	佐々木 遼 埼玉県草加市稲荷1丁目7番1号 関東化学株式会社中央研究所内
		(72)発明者	伊藤 翼 埼玉県草加市稲荷1丁目7番1号 関東化学株式会社中央研究所内
		(72)発明者	清水 寿和 埼玉県草加市稲荷1丁目7番1号 関東化学株式会社中央研究所内
		Fターム(参考)	2H196 AA25 HA01 LA03 最終頁に続く

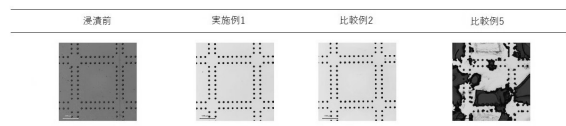
(54)【発明の名称】 ポリマー除去組成物および除去方法

(57)【要約】

【課題】本発明の課題は、人体毒性を低減しながら、強固なレジストや、半導体デバイス製造用基板上のポリマー残渣、レジスト残渣を良好に除去することができ、配線金属のダメージを抑制することができる除去組成物を提供することにある。

【解決手段】超音波を印加して半導体デバイス製造用基板上のポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を除去するのに用いる非水系組成物であって、ジエチレングリコールモノエチルエーテルまたはトリエチレングリコールモノメチルエーテルを80~100質量%含有する、前記組成物。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

超音波を印加して半導体デバイス製造用基板上のポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を除去するのに用いる非水系組成物であって、ジエチレングリコールモノエチルエーテルまたはトリエチレングリコールモノメチルエーテルを 80 ~ 100 質量%含有する、前記組成物。

【請求項 2】

ジエチレングリコールモノエチルエーテルまたはトリエチレングリコールモノメチルエーテルを 90 ~ 100 質量%含有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

残分として、少なくとも 1 種の添加剤を含有する、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

添加剤が、ジエチレングリコールモノエチルエーテルおよびトリエチレングリコールモノメチルエーテル以外のグリコールエーテル、スルホラン、およびテトラヒドロフルフリルアルコールから選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

40 以上に加熱して使用される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

半導体基板が、銅配線および/またはアルミニウム配線を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物を、超音波を印加しながら、ポリマー残渣、レジスト、および/またはレジスト残渣を有する半導体デバイス製造用基板に接触させることを含む、半導体デバイス製造用基板上のポリマー残渣、レジスト、および/またはレジスト残渣を除去する方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法の後、水または 2 - プロパノールで半導体デバイス製造用基板をリンスすることを含む、半導体デバイス製造用基板の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超音波を印加して、半導体デバイス製造用基板上のポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を除去するのに用いる組成物、ならびに、かかる組成物を用いて、超音波を印加して、半導体デバイス製造用基板上のポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を除去する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの製造において、シリコン基板やガラス基板に銅 (Cu) などの金属配線パターンを形成するフォトリソグラフィの工程では、エッチングやめっきプロセス後に不要となったフォトレジスト被膜を除去する必要がある。とりわけ、エッチングやめっきプロセスにおいては、硬化したレジストやドライフィルムレジスト (DFR) などの、除去が困難なレジストを除去することのできる組成物が求められる。加えて、配線に使用される金属として、銅 (Cu) やアルミニウム (Al) が多用されるところ、これらの配線金属にダメージを与えずに、強固なレジストを除去できる組成物が求められている。

また、半導体デバイス製造において、基板の絶縁膜や保護膜として用いられるポリイミドなどの有機ポリマーの加工やリワークの工程では、基板上に有機ポリマー残渣が発生する。有機ポリマー残渣は次工程で基板から除去される必要がある。同様に、基板の絶縁膜として用いられるシリコン酸化膜をプラズマエッチングした後は、シリコン (Si)、炭素 (C) およびフッ素 (F) から構成されるデポ物 (CF ポリマー) が基板上に残存する。CF ポリマーについても後の工程で基板から除去される必要がある。これらのポリマ

10

20

30

40

50

—残渣も、銅（Cu）やアルミニウム（Al）などの金属へのダメージを与えずに、除去することが求められる。

【0003】

レジスト除去組成物としては、Nメチルピロリドン（NMP）を含むものが最も汎用的に用いられてきた（特許文献1）。除去が容易なレジストの場合はNメチルピロリドン（NMP）への単純浸漬でレジストが除去でき、硬化したレジストやドライフィルムレジスト（DFR）などの除去が困難なレジストについてはNメチルピロリドン（NMP）に超音波を印加することでレジストを除去することができる。とくにNメチルピロリドン（NMP）に超音波を印加するプロセスは配線金属にダメージを与えずに、強固なレジストを除去できる非常に強力なツールとして用いられてきた。しかし、Nメチルピロリドン（NMP）を含む除去組成物は、人体毒性の点から使用が制限されている。

10

【0004】

Nメチルピロリドン（NMP）を含まないレジスト除去組成物として、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、水、アルキレングリコールモノアルキルエーテルなどの成分を含むものが提案されている（特許文献2～5）。また、具体的な検討はなされていないが、レジスト除去組成物に超音波を印加する態様も記載されている（特許文献2～3、5）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2013-501958号公報

【特許文献2】特表2012-526295号公報

【特許文献3】国際公開第2019/187868号

【特許文献4】国際公開第2021/020410号

【特許文献5】特開2006-251786号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らは、上記の水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）や水を含む従来の除去組成物では、過度に硬化したレジストに対して除去性が不十分であり、銅（Cu）やアルミニウム（Al）などの配線金属にダメージ（腐食、侵食など）が生じるという問題に、加えて、これらの除去組成物に超音波を印加すると、除去性は改善するものの、配線金属のダメージが悪化するという問題に直面した。また、アルキレングリコールモノアルキルエーテルの一例であるジプロピレングリコールモノメチルエーテルを含む組成物では、レジスト除去性が不十分であるという問題に直面した。

30

そこで、本発明者らは、Nメチルピロリドン（NMP）を含まない除去組成物として、硬化したレジストやドライフィルムレジスト（DFR）などの除去が困難なレジスト、半導体デバイス製造用基板上のポリマー残渣、レジスト残渣などを良好に除去することができ、さらに配線金属へのダメージを抑制できる除去組成物を提供することを課題として検討を進めた。すなわち、本発明の課題は、人体毒性を低減しながら、強固なレジストや半導体デバイス製造用基板上のポリマー残渣、レジスト残渣を良好に除去することができ、配線金属のダメージを抑制することができる除去組成物を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討する中で、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（EDG）またはトリエチレングリコールモノメチルエーテル（TEGME）を含む非水系組成物が、超音波を印加しながら、強固なレジスト、半導体デバイス製造用基板上のポリマー残渣、レジスト残渣を良好に除去することができ、また、配線金属のダメージを抑制できることを見出し、さらに研究を進めた結果、本発明を完成するに至った。

50

【0008】

すなわち、本発明は以下に関する。

[1] 超音波を印加して半導体デバイス製造用基板上のポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を除去するのに用いる非水系組成物であって、ジエチレングリコールモノエチルエーテルまたはトリエチレングリコールモノメチルエーテルを80～100質量%含有する、前記組成物。

[2] ジエチレングリコールモノエチルエーテルまたはトリエチレングリコールモノメチルエーテルを90～100質量%含有する、前記[1]に記載の組成物。

[3] 残分として、少なくとも1種の添加剤を含有する、前記[1]または[2]に記載の組成物。

[4] 添加剤が、ジエチレングリコールモノエチルエーテルおよびトリエチレングリコールモノメチルエーテル以外のグリコールエーテル、スルホラン、およびテトラヒドロフルフリルアルコールから選択される、前記[1]～[3]のいずれかに記載の組成物。

【0009】

[5] 40 以上に加熱して使用される、前記[1]～[4]のいずれかに記載の組成物。

[6] 半導体基板が、銅配線および/またはアルミニウム配線を有する、前記[1]～[5]のいずれかに記載の組成物。

[7] 前記[1]～[6]のいずれかに記載の組成物を、超音波を印加しながら、ポリマー残渣、レジスト、および/またはレジスト残渣を有する半導体デバイス製造用基板に接触させることを含む、半導体デバイス製造用基板上のポリマー残渣、レジスト、および/またはレジスト残渣を除去する方法。

[8] 前記[7]に記載の方法の後、水または2-プロパノールで半導体デバイス製造用基板をリンスすることを含む、半導体デバイス製造用基板の洗浄方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明の組成物は、人体毒性の高いN-メチルピロリドン(NMP)を使用せず、超音波を印加することにより、半導体デバイス製造用基板上のポリマー残渣、強固なレジスト、レジスト残渣を良好に除去することができる。

また、本発明の組成物は、超音波を印加しても、配線金属を腐食させることも、配線金属を侵食することもなく、配線金属のダメージを良好に抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、浸漬前の基板表面の状態と実施例1、比較例2、比較例5の組成物に超音波を印加しながら浸漬(レジスト除去)後の基板表面の状態とを示す図である。

【図2】図2は、浸漬前のCu膜表面の状態と実施例1、比較例2、比較例5の組成物に超音波を印加しながら浸漬後のCu膜表面のダメージ(表面荒れ)の状態とを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明について、本発明の好適な実施形態に基づき、詳細に説明する。

本発明は、超音波を印加して半導体デバイス製造用基板上のポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を除去するのに用いる非水系組成物であって、ジエチレングリコールモノエチルエーテルまたはトリエチレングリコールモノメチルエーテルを80～100質量%含有する、前記組成物に関する。

【0013】

本発明の組成物は、超音波を印加して半導体デバイス製造用基板上のポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を除去するのに用いられる。

ポリマー残渣は、半導体デバイス製造に際し発生する有機ポリマー残渣であるポリイミド残渣、ポリベンゾオキサゾール残渣、アクリルポリマー残渣およびシリコンのドライエ

10

20

30

40

50

ッティング加工時に発生するCFポリマー残渣を指す。

レジストは、例えば、銅(Cu)パンプ形成プロセスまたはアルミニウム(Al)配線形成プロセスにおいて形成された銅(Cu)配線およびアルミニウム(Al)配線を有する半導体デバイス製造用基板上に塗布されたレジストなどを指す。レジストは、一態様において、硬化したレジストやドライフィルムレジスト(DFR)などの除去が困難なレジストを含む。

レジスト残渣は、本発明の組成物を半導体デバイス製造用基板上に接触させる前にレジスト除去を行った後に基板上に残留するレジストを指し、例えば、酸素プラズマでレジストを大まかに除去(アッシング)した後に基板上に残留するレジストなどが挙げられる。

【0014】

ポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を有する基板は、半導体デバイス製造用基板である。

半導体デバイス製造用基板は、半導体デバイス製造に用いられる基板を指し、とくに限定されないが、例えば、シリコン(Si)、シリコン酸化物、シリコン炭化物、チタン酸化物、アルミニウム酸化物、酸化ガリウム、窒化ガリウム、リン化インジウム、ヒ化ガリウムなどから構成される。

半導体デバイス製造用基板は、一態様において、配線、接点、および電極などを有する。

配線、接点、および電極などに用いられる金属および金属合金は、とくに限定されないが、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)によって合金化されたアルミニウム(Al)、ケイ素によって合金化されたアルミニウム(Al)、チタン、タングステン、コバルト、ルテニウム、ニッケル、クロム、モリブデン、パラジウム、金、銀、酸化インジウムスズ、IGZOなどが挙げられる。

半導体デバイス製造用基板は、一態様において、銅(Cu)配線および/またはアルミニウム(Al)配線を有する。

【0015】

本発明の組成物は、超音波が印加される。本発明の組成物に超音波が印加されると、衝撃波が発生し(キャピテーション効果)、かかる衝撃波がポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を粉碎し、また、本発明の組成物が、基板とポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣との間に入り込み、これらを基板から除去することができる。したがって、超音波が印加されることにより、除去性は格段に向上する。

【0016】

本発明の組成物は、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(EDG)および/またはトリエチレングリコールモノメチルエーテル(TEGME)を含む。

ジエチレングリコールモノエチルエーテル(EDG)およびトリエチレングリコールモノメチルエーテル(TEGME)は、高い溶解能力と超音波印加時のキャピテーション効果との両方を有するため、ポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を良好に除去することができる。

【0017】

従来、N-メチルピロリドン(NMP)フリーで高い除去性を有する組成物は、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、水酸化カリウム(KOH)、水などを含み、除去性が不十分であり、配線金属にダメージが発生していた。これらに超音波を印加すると、除去性は改善するものの、配線金属のダメージは飛躍的に悪化した。これに対して、本発明の組成物は、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(EDG)および/またはトリエチレングリコールモノメチルエーテル(TEGME)という有機溶媒を含むものであり、超音波を印加しても、配線金属にダメージがほとんど発生しない。今後、デバイスの材料がさらに多様化する中で、様々な金属に対してダメージが発生しないことは非常に重要である。

【0018】

ジエチレングリコールモノエチルエーテル(EDG)またはトリエチレングリコールモ

10

20

30

40

50

ノメチルエーテル (TEGME) の含有量は、組成物の全質量に対して、80 ~ 100 質量%である。ジエチレングリコールモノエチルエーテル (EDG) またはトリエチレングリコールモノメチルエーテル (TEGME) の含有量は、ポリマー残渣、レジスト、および/またはレジスト残渣の溶解性、除去性、配線金属のダメージ抑制の観点から、組成物の全質量に対して、好ましくは90 ~ 100 質量%、より好ましくは95 ~ 100 質量%、さらに好ましくは98 ~ 100 質量%である。

【0019】

本発明の組成物は、一態様において、ジエチレングリコールモノエチルエーテル (EDG) またはトリエチレングリコールモノメチルエーテル (TEGME) を除いた残分として、少なくとも1種の添加剤を含んでもよい。

添加剤としては、ジエチレングリコールモノエチルエーテルまたはトリエチレングリコールモノメチルエーテル以外のグリコールエーテル、グリコール、アミン、スルホラン、テトラヒドロフルフリルアルコール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノール、グリセリン、1,3 ジメチルイミダゾリジノン、ブチロラクトン、2-ピロリジノン、1-(2-ヒドロキシエチル) 2-ピロリドン、ベンゾトリアゾール、アデニン、カルボキシルベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、トリアゾール、界面活性剤などが挙げられる。添加剤は、ポリマー残渣、レジスト、および/またはレジスト残渣の除去性、これらの再付着抑制、配線金属のダメージの抑制の観点から、ジエチレングリコールモノエチルエーテル (EDG) およびトリエチレングリコールモノメチルエーテル (TEGME) 以外のグリコールエーテル、スルホラン、およびテトラヒドロフルフリルアルコールが好ましい。

【0020】

ジエチレングリコールモノエチルエーテル (EDG) およびトリエチレングリコールモノメチルエーテル (TEGME) 以外のグリコールエーテルとしては、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリ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フェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (BDG) などが挙げられる。

【0021】

グリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコールなどが挙げられる。

【0022】

アミンとしては、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、プロパノールアミン、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、1-(2-ジメチルアミノエチル) 4-メチルピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、2-(2-アミノエトキシ)エタノールなどが挙げられる。

【0023】

添加剤は、1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

添加剤の含有量は、組成物の全質量に対して、0 ~ 20 質量%である。添加剤の含有量は、ポリマー残渣、レジスト、および/またはレジスト残渣の除去性の観点から、組成物の全質量に対して、好ましくは0 ~ 10 質量%、より好ましくは0 ~ 5 質量%、さらに好ましくは0 ~ 2 質量%である。

【0024】

本発明の組成物は、非水系組成物である。本明細書において、「非水系」は、水を含まないことを指す。

本発明の組成物は、水を含むと、ポリマー残渣、レジスト、および/またはレジスト残渣の除去性が低下し、配線金属が腐食する。

【0025】

本発明の組成物は、人体毒性を抑制する観点から、好ましくは、N-メチルピロリドンを含まない。

10

20

30

40

50

本発明の組成物は、人体毒性の抑制、配線金属のダメージ抑制の観点から、好ましくは、ジメチルスルホキシド（DMSO）を含まない。

本発明の組成物は、配線金属のダメージ抑制の観点から、好ましくは、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）を含まない。

本発明の組成物は、配線金属のダメージ抑制の観点から、好ましくは、無機アルカリを含まない。無機アルカリとしては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどが挙げられる。

本発明の組成物は、配線金属のダメージ抑制の観点から、好ましくは、有機酸を含まない。有機酸としては、例えば、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、酢酸、コハク酸、酒石酸、メタンカルボン酸などが挙げられる。

10

本発明の組成物は、配線金属のダメージ抑制の観点から、好ましくは、無機酸を含まない。無機酸としては、例えば、硫酸、硝酸、フッ化水素酸、リン酸、塩酸などが挙げられる。

本発明の組成物は、一態様において、芳香族炭化水素を含まない。

【0026】

本発明の組成物は、一態様において、25 以上に加熱して使用される。本発明の組成物は、除去性の観点から、好ましくは40 以上、より好ましくは60 以上、さらに好ましくは80 以上に加熱して使用される。また、本発明の組成物は、一態様において、100 以下に加熱して使用される。本発明の組成物は、配線金属のダメージ抑制と安全性、管理の観点から、好ましくは130 以下、より好ましくは110 以下、さらに好ましくは100 以下に加熱して使用される。

20

【0027】

本発明の組成物の製造方法は、とくに限定されない。本発明の組成物は、例えば、各成分を混合することにより調製してもよい。また、本発明の組成物は、予め調製されている必要はなく、例えば、ポリマー残渣、レジスト、レジスト残渣の除去を行う直前に調製してもよい。

【0028】

本発明は、本発明の組成物を、ポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を有する半導体デバイス製造用基板に接触させることを含む、半導体デバイス製造用基板上的ポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を除去する方法にも関する。

30

【0029】

本発明の方法は、本発明の組成物を、ポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を有する半導体デバイス製造用基板に接触させることにより、半導体デバイス製造用基板上的ポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を除去することができる。接触方法は、とくに限定されないが、例えば、基板を基板ごと本発明の組成物中に浸漬する、基板に対してシャワーなどにより本発明の組成物を噴霧することなどが挙げられる。

【0030】

基板を基板ごと本発明の組成物中に浸漬する場合は、バッチ式装置などを用いて行うことができる。また、基板に対してシャワーなどにより本発明の組成物を噴霧する場合は、枚葉式装置等を用いて行うことができる。このように、本発明の方法は、本発明の組成物の成分、処理条件（例えば、温度、時間、浸漬時の本発明の組成物の流動度、基板の揺動速度、シャワーの圧力および/または流量など）を適宜調節することができる。

40

【0031】

本発明の方法は、超音波を印加しながら行う。本発明の組成物に超音波を印加すると、衝撃波が発生し（キャピテーション効果）、かかる衝撃波がポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を粉碎し、また、本発明の組成物が、基板とポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣との間に入り込み、これらを基板から除去することができる。したがって、超音波を印加することにより、本発明の組成物単体で除去す

50

る場合よりも、除去性を格段に向上させることができる。

超音波の周波数は、ポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣の除去性ならびに配線金属のエロージョン抑制の観点から、20～1000kHzであることが好ましい。超音波の出力は、同様の観点から、50～1200Wであることが好ましい。

【0032】

本発明の方法は、一態様において、本発明の組成物を、ポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を有する、銅(Cu)配線および/またはアルミニウム(Al)配線に接触させることを含む。

本発明の方法は、一態様において、本発明の組成物を、半導体デバイス製造用の、ポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を有するシリコン(Si)基板に接触させることを含む。 10

本発明は、一態様において、(A)ポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を有する半導体デバイス製造用基板を提供するステップと；(B)本発明の組成物を、ポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を有する半導体デバイス製造用基板に接触させ、ポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を除去するステップと；(C)水または2-プロパノール(IPA)で半導体デバイス製造用基板をリンスするステップと；(?)半導体デバイス製造用基板を乾燥するステップとを含む。

【0033】

本発明はさらに、本発明の組成物を、ポリマー残渣、レジスト、および/または、レジスト残渣を有する半導体デバイス製造用基板に接触させた後に、水または2-プロパノール(IPA)で半導体デバイス製造用基板をリンスすることを含む、半導体デバイス製造用基板の洗浄方法にも関する。 20

【実施例】

【0034】

本発明の組成物を、以下に記載する実施例および比較例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】

1. ポリマー除去液組成物の調製

まず、実施例1～5および比較例1～14に係る組成物を調製した。具体的には、表1に記載されるとおりの各成分を混合することにより、実施例1～5および比較例1～14に係る組成物を夫々調製した。 30

【0036】

2. 評価

2.1. レジスト除去性評価

銅(Cu)スパッタ膜上にドライフィルムレジスト(100μm)を貼り付け、パターンニング後、銅(Cu)めっきにより銅(Cu)パンプを形成したシリコン(Si)基板を、超音波(38kHz、300W)を印加した表1に記載の各組成物に85℃で10分間浸漬した。浸漬終了後、水のオーバーフローリンスを1分間行い、窒素ブローにより基板を乾燥させた。乾燥した基板を光学顕微鏡(オリンパス株式会社製、型番：LEXTO L S 5 0 0 0)で観察することでレジスト除去性を評価した。 40

【0037】

レジストの除去性を、下記の基準を用いて、評価した。結果を表1に示す。

○：良好な除去性

：おおむね良好な除去性

×：不十分な除去性

また、浸漬前の基板表面の状態と実施例1、比較例2、比較例5の組成物に超音波を印加しながら浸漬(レジスト除去)後の基板表面の状態とを図1に示す。

【0038】

2.2. 銅(Cu)およびアルミニウム(Al)のダメージ抑制性の評価(腐食速度の評 50

価)

100 nmの銅(Cu)またはアルミニウム(Al)スパッタ膜を成膜したシリコン(Si)基板を、超音波(38 kHz、300 W)を印加した表1に記載の各組成物に85で60分間浸漬した。浸漬終了後、水のオーバーフローリンスを1分間行い、窒素ブローにより基板を乾燥させた。乾燥した基板の銅(Cu)またはアルミニウム(Al)膜厚を波長分散型蛍光X線分光装置(株式会社リガク社製、型番: Primus IV)を用いて分析し、腐食速度(nm/min)を算出した。

【0039】

銅(Cu)およびアルミニウム(Al)の腐食速度抑制性を、下記の基準を用いて、評価した。結果を表1に示す。

○: 腐食しなかった(腐食速度が、0.5 nm/hr以下であった)

: おおむね腐食しなかった(腐食速度が、0.6~0.9 nm/hrであった)

x: 腐食した(腐食速度が、1.0 nm/hr以上であった)

【0040】

2.3. 銅(Cu)およびアルミニウム(Al)のダメージ抑制性の評価(金属表面荒れの評価)

100 nmの銅(Cu)またはアルミニウム(Al)スパッタ膜を成膜したシリコン(Si)基板を、超音波(38 kHz、300 W)を印加した表1に記載の各組成物に85で60分間浸漬した。浸漬終了後、水のオーバーフローリンスを1分間行い、窒素ブローにより基板を乾燥させた。乾燥した基板表面をFE-SEM(株式会社日立ハイテク社製、型番: SU8220)で観察し、銅(Cu)またはアルミニウム(Al)の表面荒れの抑制性を評価した。表面の荒れを観察することで、腐食速度では見積もることができないレベルの小さな金属ダメージを評価することができる。

【0041】

銅(Cu)およびアルミニウム(Al)のダメージ(表面荒れ)抑制性を、下記の基準を用いて、評価した。結果を表1に示す。

○: 表面荒れ(金属ダメージ)なし

: 若干の表面荒れ(金属ダメージ)が発生

x: 顕著な表面荒れ(金属ダメージ)が発生

また、浸漬前の銅(Cu)膜表面の状態と実施例1、比較例2、比較例5の組成物に超音波を印加しながら浸漬後の銅(Cu)膜表面のダメージ(表面荒れ)の状態とを図2に示す。

【0042】

2.4. 組成物の水リンス性評価

銅(Cu)スパッタ膜上にドライフィルムレジスト(100 μm)を貼り付け、パターンニング後、銅(Cu)めっきにより銅(Cu)パンプを形成したシリコン(Si)基板を、超音波(38 kHz、300 W)を印加した表1に記載の各組成物に85で10分間浸漬した。浸漬終了後、水のオーバーフローリンスを1分間行い、窒素ブローにより基板を乾燥させた。乾燥した基板を光学顕微鏡(オリンパス株式会社製、型番: LEXT OLS5000)で観察することで、基板表面に組成物が残留しているかを評価した。

【0043】

組成物の水リンス性を、下記の基準を用いて、評価した。結果を表1に示す。

○: 良好な水リンス性

: おおむね良好な水リンス性

x: 不十分な水リンス性

【0044】

2.5. 組成物の2-プロパノール(IPA)リンス性評価

銅(Cu)スパッタ膜上にドライフィルムレジスト(100 μm)を貼り付け、パターンニング後、銅(Cu)めっきにより銅(Cu)パンプを形成したシリコン(Si)基板を、超音波(38 kHz、300 W)を印加した表1に記載の各組成物に85で10分間

10

20

30

40

50

浸漬した。浸漬終了後、2 - プロパノール (I P A) に 1 分間浸漬した後、水のオーバーフローリンスを 1 分間行い、窒素ブローにより基板を乾燥させた。乾燥した基板を光学顕微鏡 (オリンパス株式会社製、型番 : L E X T O L S 5 0 0 0) で観察することで、基板表面に組成物が残留しているかを評価した。

【 0 0 4 5 】

組成物の 2 - プロパノール (I P A) リンス性を、下記の基準を用いて、評価した。結果を表 1 に示す。

- : 良好な I P A リンス性
- ◐ : おおむね良好な I P A リンス性
- × : 不十分な I P A リンス性

10

【 0 0 4 6 】

【 表 1 】

	組成 (質量%)			超音波	温度	レジスト除去性	Cu腐食速度の抑制性	Al腐食速度の抑制性	Cu表面荒れの抑制性	Al表面荒れの抑制性	組成物の水リンス性	組成物のIPAリンス性
	主成分	添加剤	水									
実施例1	EDG(100%)			印加	85°C	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	TEGME(100%)			印加	85°C	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	EDG(97%)	DPGME(3%)		印加	85°C	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	EDG(97%)	スルホラン(3%)		印加	85°C	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	EDG(97%)	THFA(3%)		印加	85°C	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	EDG(100%)			印加なし	85°C	×	○	○	○	○	○	○
比較例2	EDG(80%)		20%	印加	85°C	△	○	○	×	×	○	○
比較例3	NMP(100%)			印加	85°C	×	△	○	△	○	○	○
比較例4	DMSO(100%)			印加	85°C	○	×	○	×	○	○	○
比較例5	BDG(100)			印加	85°C	×	×	○	×	○	○	○
比較例6	MDG(100)			印加	85°C	△	×	○	×	○	○	○
比較例7	DPGME(100)			印加	85°C	×	○	○	○	○	○	○
比較例8	BnOH(100)			印加	85°C	△	×	△	×	○	×	○
比較例9	スルホラン(100%)			印加	85°C	×	×	○	×	○	○	○
比較例10	PhOEtOH(100%)			印加	85°C	×	○	○	○	○	×	○
比較例11	2-ピロリジン(100%)			印加	85°C	×	×	○	×	○	○	○
比較例12	THFA(100%)			印加	85°C	△	×	○	×	○	○	○
比較例13	EDG(60%)	DPGME(40%)		印加	85°C	×	×	○	△	○	○	○
比較例14	EDG(75%)	スルホラン(25%)		印加	85°C	×	×	○	△	○	○	○

20

表 1 において、E D G はジエチレングリコールモノエチルエーテル (エチルカルビトール) を、T E G M E はトリエチレングリコールモノメチルエーテルを、N M P は N - メチルピロリドン、D M S O はジメチルスルホキシドを、B D G はジエチレングリコールモノブチルエーテル (ブチルカルビトール) を、M D G はジエチレングリコールモノメチルエーテル (メチルカルビトール) を、D P G M E はジプロピレングリコールモノメチルエーテルを、B n O H はベンジルアルコールを、P h O E t O H はフェノキシエタノールを、T H F A はテトラヒドロフルフリルアルコールを、夫々示す。

30

【 0 0 4 7 】

表 1 に示すとおり、実施例 1 ~ 5 に係る組成物は、良好なドライフィルムレジスト (D F R) 除去性、良好な銅 (C u) およびアルミニウム (A l) の腐食速度の抑制性、良好な銅 (C u) およびアルミニウム (A l) 表面荒れの抑制性、ならびに組成物の良好な水リンス性および 2 - プロパノール (I P A) リンス性を示した。

これに対し、比較例 1 ~ 1 4 に係る組成物は、ドライフィルムレジスト (D F R) 除去性、(C u) およびアルミニウム (A l) の腐食速度の抑制性、(C u) およびアルミニウム (A l) 表面荒れの抑制性、ならびに組成物の水リンス性および 2 - プロパノール (I P A) リンス性のいずれか 1 以上が不十分な結果を示した。

40

【 0 0 4 8 】

表 1 からわかるとおり、ジエチレングリコールモノエチルエーテル (E D G) に超音波を印加しないと、レジスト除去性が不十分であった (比較例 1) 。ジエチレングリコールモノエチルエーテル (E D G) に水を混合すると、レジスト除去性が不十分であり、銅 (C u) およびアルミニウム (A l) にダメージが発生した (比較例 2) 。ジエチレングリコールモノエチルエーテル (E D G) が 6 0 質量 % や 7 0 質量 % に止まる場合は、レジスト除去性が不十分であり、銅 (C u) にダメージが生じた (比較例 1 3 ~ 1 4) 。

【 0 0 4 9 】

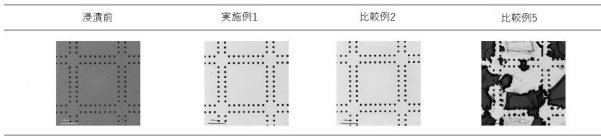
また、ジエチレングリコールモノエチルエーテル (エチルカルビトール) (E D G) 1 0 0 質量 % の場合は所定の効果を奏し (実施例 1) 、ジエチレングリコールモノブチルエ

50

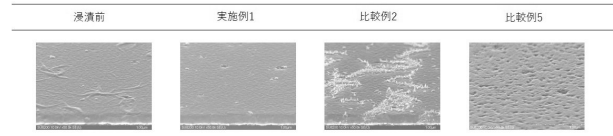
ーテル（ブチルカルビトール）（BDG）100質量%の場合（比較例5）およびジエチレングリコールモノメチルエーテル（メチルカルビトール）（MDG）100質量%の場合（比較例6）は所定の効果を奏さなかったことから、ジエチレングリコール（カルビトール）であれば必ずしも所定の効果を奏するわけではなく、末端アルキル基の炭素数により効果を奏するか否かが変わることがわかった。

【図面】

【図1】



【図2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H003 DA05 DA09 DB03 EB04 EB06 ED29 FA15 FA23
5F157 AA34 AA35 AA42 AA64 BB01 BB73 BC12 BC13 BF32 BF49
BF52 BF54 BF59 BF62 CB02 DB02 DB03 DB23