

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4642001号  
(P4642001)

(45) 発行日 平成23年3月2日(2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日(2010.12.10)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/42 (2006.01)

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/304 (2006.01)

H O 1 L 21/3213 (2006.01)

H O 1 L 21/768 (2006.01)

G O 3 F 7/42

H O 1 L 21/30 5 7 2 B

H O 1 L 21/304 6 4 7 Z

H O 1 L 21/88 D

H O 1 L 21/90 A

請求項の数 7 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2006-289113 (P2006-289113)  
 (22) 出願日 平成18年10月24日(2006.10.24)  
 (65) 公開番号 特開2008-107494 (P2008-107494A)  
 (43) 公開日 平成20年5月8日(2008.5.8)  
 審査請求日 平成21年10月21日(2009.10.21)

(73) 特許権者 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  
 (74) 代理人 100102842  
 弁理士 葛和 清司  
 (74) 代理人 100125715  
 弁理士 稲宮 真衣子  
 (72) 発明者 大和田 拓央  
 埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株  
 式会社中央研究所内

審査官 前田 佳与子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属配線を有する半導体回路素子の製造工程において生じるフォトレジスト残渣および／またはポリマー残渣を除去する組成物であって、フッ素化合物を0.5～3.0質量%、無機酸および／または有機酸、ならびに水を30質量%超えない量含み、pHが4以下であり、無機酸および／または有機酸が、(1)りん酸、(2)硝酸、(3)硫酸及び塩酸、(4)硫酸及び過塩素酸、(5)硫酸及び四ホウ酸、(6)脂肪族カルボン酸及びりん酸、(7)脂肪族スルホン酸または(8)脂肪族スルホン酸及びりん酸のいずれかであり、金属配線がアルミニウムを含むものである、前記組成物。

【請求項2】

フッ素化合物が、フッ化水素酸、ヘキサフルオロケイ酸、テトラフルオロホウ酸からなる群から選択される1種または2種以上である、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

無機酸および／または有機酸の合計量が、70質量%以上である、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】

金属配線が、アルミニウム、銅、タングステン、チタン及びそれらの金属を主成分とする合金からなる群から選択される1種または2種以上である、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】

10

20

ドライエッチングおよびアッシング処理後に生じるフォトレジスト残渣および／またはポリマー残渣を除去する、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

アルミニウムを含む金属配線を有する半導体回路素子の製造工程において生じるフォトレジスト残渣および／またはポリマー残渣を除去する方法であって、フッ素化合物を 0.5 ～ 3.0 質量％、無機酸および／または有機酸、ならびに水を 30 質量％超えない量含み、pH が 4 以下であり、無機酸および／または有機酸が、(1) 硫酸、(2) リン酸、(3) 硝酸、(4) 硫酸及び塩酸、(5) 硫酸及び過塩素酸、(6) 硫酸及び四ホウ酸、(7) 脂肪族カルボン酸、(8) 脂肪族カルボン酸及びりん酸、(9) 脂肪族スルホン酸または(10) 脂肪族スルホン酸及びりん酸のいずれかである組成物を用いて除去する、  
前記方法。

10

【請求項 7】

ドライエッチングおよびアッシング処理後に生じるフォトレジスト残渣および／またはポリマー残渣を除去する、請求項 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属配線を有する半導体回路素子の製造工程において、ドライエッチング後及びアッシング後に残留するフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を除去する組成物、並びにそれを用いた残渣の除去方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

半導体回路素子の製造工程において、従来フォトレジストパターンをマスクにして、基板上に成膜した層間絶縁膜にビアホールを設けたり、アルミニウム等の配線材料膜をパターンニングするドライエッチングが行われている。ドライエッチングの後処理は、フォトレジストパターンをアッシング処理により灰化除去した後、更に処理表面に一部残留するフォトレジスト残渣、ポリマー残渣等を専用の除去液（残渣除去液組成物）により除去するのが通常である。ここでフォトレジスト残渣とは、ドライエッチング後に行うアッシング後の基板表面に残留するフォトレジスト、反射防止膜等の不完全灰化物を意味し、ポリマー残渣とは、ドライエッチング時の副生成物であって、被エッチング材料壁面に副生成物として残留するエッチングガス由来のフルオロカーボンの堆積物、配線材料とエッチングガスとの化合物等由来のサイドウォールポリマー（側壁保護膜、ラビットイヤーとも呼ばれる）、並びにビアホール側面及び底面に残留する有機金属ポリマー及び金属酸化物を意味する。

30

【0003】

従来のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液としては、例えば、配線がアルミニウム又はアルミニウム合金の場合において、「フッ素化合物＋第四級アンモニウム化合物＋水」又は「フッ素化合物＋第四級アンモニウム化合物＋有機溶剤＋水」からなる組成物や「ヒドロキシルアミン＋アルカノールアミン（＋溶剤）」からなる組成物が提案されている（例えば特許文献 1 及び 2 参照）。これらの組成物は、アルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食性は、小さく、金属配線形成後、及びビアホール又はコンタクトホール形成後の両方に適用できるが、残渣を完全に除去するには、20 ～ 30 分間の長時間の処理が必要となる。そのため、残渣除去工程に導入が進んでいる、低温で短時間処理が不可欠な枚葉式洗浄装置（目安として処理温度は 25 ～ 40℃、処理時間は 1 ～ 3 分間）に上記組成物を使用することはできない。

40

【0004】

また近年、枚葉式洗浄装置を用いて、配線形成時のアルミニウム又はアルミニウム合金のドライエッチング後に残留したポリマー残渣とビアホール形成時の層間絶縁膜のドライエッチング後に残留したフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を 1 種類のフォトレジスト

50

残渣及びポリマー残渣除去液組成物で除去する取り組みが盛んに行われている。例えば、「第四級アンモニウム化合物＋過酸化水素＋水」、「カルボン酸塩＋過酸化水素＋水」からなる組成物が報告されている（例えば特許文献3、特許文献4参照）。これらの組成物は、フォトレジスト残渣と、ビアホール底がTiNの場合にビアホール底部及び側壁に残留するチタン酸化物が主成分のポリマー残渣とを1種類の組成物で除去できることが報告されている。しかし、これらの組成物はいずれも過酸化水素を含有しており、過酸化水素の含有量が高い場合はアルミニウム又はアルミニウム合金を腐食し、過酸化水素の含有量が低い場合はチタン酸化物が主成分のポリマー残渣を除去することができず、使用可能な処理温度及び処理時間が限定される。また酸化剤は分解しやすく、組成物自体の経時安定性が問題となる。

10

## 【0005】

また、過酸化水素を含有しない組成として、「酸＋無機酸塩」からなる組成物が報告されている。フッ素化合物と酸類とを組み合わせた組成物の例では、「フッ素化合物＋硫酸＋過酸化水素又はオゾン＋水」からなる組成物が、低温で短時間処理によりフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を除去でき、またアルミニウム合金に対する腐食性が小さいことが報告されている（例えば特許文献5参照）。しかし、実際の枚葉式洗浄装置に適用するにはアルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食性が不十分であり、またフッ素化合物が最大100ppmと低濃度であるため、ビアホール形成時に層間絶縁膜表面に残留するフォトレジスト残渣やビアホール底部及びその周辺に残留するチタン酸化物を含有したポリマー残渣の除去が不十分である。更に過酸化水素又はオゾンは、分解しやすく組成物

20

## 【0006】

また本発明者等により、「無機フッ素化合物＋無機酸」からなる組成物も、低温で短時間処理によりフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を除去でき、またアルミニウム合金に対する腐食性が小さいことが報告されている（例えば特許文献6参照）。この組成物は過酸化水素又はオゾン含有しないため、「フッ素化合物＋硫酸＋過酸化水素又はオゾン＋水」を含有した組成物と比較して、更にアルミニウム合金に対する腐食性が小さく、組成物の経時安定性に優れるが、無機フッ素化合物の含有量が0.001～0.015質量%であるため、ビアホール形成時に層間絶縁膜表面に残留するフォトレジスト残渣やビアホール底部及びその周辺に残留するチタン酸化物を含有したポリマー残渣の除去が不十分である。更に本発明者等より「フッ素化合物（フッ化水素酸を除く）とスルホン酸」からなる組成物が報告されている（例えば特許文献7参照）。この組成物は、フッ素化合物の含有量が高く、有機スルホン酸を使用することにより、先述の「無機フッ素化合物＋無機酸」からなる組成物と比較して、ビアホールパターン形成時のパターン表面のフォトレジスト残渣の除去性を向上させることに成功したが、ビアホール底部及びその周辺のチタン酸化物の除去性が不十分である。かかる組成物にてチタン酸化物を含有するポリマー残渣を除去するためには、フッ素化合物及びスルホン酸の各含有量を増さなければならないが、その場合、層間絶縁膜及びアルミニウム合金に対する腐食性が著しく増大する。

30

一方、配線を有しない基板形成の際のドライエッチングにおいて形成するフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を除去する組成物としては、「硫酸5～7＋フッ酸1/400～1/1000（容量比）」、「硫酸5～7＋過酸化水素1＋フッ酸1/400～1/1000（容量比）」が報告されているが、水及びフッ酸の含有量が少ないため、低温での処理ではフォトレジスト残渣除去性が不十分であり、高温での処理では各種金属配線材料を腐食する（例えば特許文献8参照）。

40

## 【0007】

その他、「フッ化アンモニウム＋有機酸＋水」からなる組成物が報告されているが（例えば特許文献9参照）、有機酸として用いる酢酸の臭気による作業性悪化が懸念される。また「フッ素化合物＋還元性を有する酸類」からなる組成物も、低温、短時間でフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を除去でき、銅、銅合金及び低誘電率膜に対する腐食性が小さいが（例えば特許文献10参照）、アルミニウムやアルミニウム合金に対する腐食防止

50

性が十分でない。

フッ素化合物と、酸類と、有機溶剤とを組み合わせた組成物の例では、「フッ素化合物 + アスコルビン酸 + 極性有機溶剤」からなる組成物（例えば特許文献 1 1 参照）が報告されているが、アスコルビン酸自身が水溶液中で経時的に分解してしまうため実用的ではない。また「フッ素化合物 + オルトホウ酸又はオルトリン酸 + 水溶性有機溶剤」からなる組成物（例えば特許文献 1 2 参照）は、ビアホール形成時のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を除去することを目的としているが、実際はレジスト残渣及び酸化チタン含有ポリマー残渣の除去性が不足している。またこの組成物は、ポリマー残渣除去性を向上させるために、水及びフッ素化合物の含有量を高めた場合、アルミニウム等の金属に対する腐食が顕著になる。更に「フッ素化合物 + スルホン酸系緩衝剤 + 水溶性有機溶剤」からなるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物（例えば特許文献 1 3 参照）は、銅に対する腐食性が小さいが、アルミニウム等に対する腐食防止性についての記載がない。

10

#### 【0008】

更にドライエッチング後のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物ではないが、「0.01 ~ 0.5 質量%のフッ酸又は 0.5 ~ 5 質量%のフッ化アンモニウム + 50.0 ~ 80.0 質量%の硝酸」からなるガラス等からなる絶縁基板上にレーザーアニール法によって形成されたポリシリコン膜表面の表面処理剤（例えば特許文献 1 4 参照）が報告されているが、0.01 ~ 0.5 質量%のフッ酸では、フォトレジスト残渣除去性が不十分である。更に実施例では、硝酸の含有量は 50.0 ~ 70.0 質量%の組成のみ記載されており、この範囲では水の含有量が多すぎるため、アルミニウム等の金属に対する腐食が顕著になる。

20

#### 【0009】

上述のように、枚葉式洗浄装置を用いた低温、短時間の処理によりフォトレジスト残渣とポリマー残渣（特にチタン酸化物含有ポリマー残渣）を除去できる良好な除去性と、金属配線に対する腐食防止性を 1 種類のフォトレジスト残渣除去液及びポリマー残渣除去液組成物が兼ね備えている例はいまだにない。このため、これらの性能を全て満たすフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物の開発が望まれている。

#### 【0010】

【特許文献 1】特開平 7 - 201794 号公報

【特許文献 2】米国特許第 5334332 号公報

30

【特許文献 3】特開 2002 - 202617 号公報

【特許文献 4】特開 2005 - 183525 号公報

【特許文献 5】特開平 11 - 243085 号公報

【特許文献 6】特開 2005 - 173046 号公報

【特許文献 7】特開 2006 - 66533 号公報

【特許文献 8】特開平 11 - 135473 号公報

【特許文献 9】特開平 6 - 349785 号公報

【特許文献 10】特開 2003 - 280219 号公報

【特許文献 11】特開 2001 - 5200 号公報

【特許文献 12】特開平 11 - 67703 号公報

40

【特許文献 13】特開 2003 - 241400 号公報

【特許文献 14】特開 2002 - 43274 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0011】

従って本発明の目的は、半導体回路素子の製造工程において生じるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を除去するフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物、並びにそれを用いた残渣の除去方法、特に低温で短時間の処理により金属配線形成後の酸化アルミニウム含有ポリマー残渣とビアホール形成後のフォトレジスト残渣及び酸化シリコン、酸化チタン含有ポリマー残渣を除去できるとともに、金属配線に対する腐食防止性を有す

50

る、枚葉式洗浄可能なフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物、並びにそれを用いた残渣の除去方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねる中で、本発明者はフッ素化合物を含有するフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物において、チタン酸化物を含有したポリマー残渣を除去するためには、一定量以上のフッ素化合物を含有し、かつ組成物の水素イオン濃度（pH）を4以下にすると良好であることを見出した。しかしながら、この条件では、層間絶縁膜及びアルミニウム又はアルミニウム合金を著しく腐食するため、組成物中の水含有量を制御することにより、層間絶縁膜及びアルミニウム又はアルミニウム合金の腐食を抑制することができた。具体的には、組成物中の水の含有量を30.0質量%以下に抑えることにより、フッ素化合物の解離状態を抑制し、アルミニウム合金等からなる金属配線及び酸化シリコンからなる層間絶縁膜の腐食防止性を向上させることが可能となり、それにより低温で短時間の処理が不可欠な枚葉式洗浄装置に適用できることを見出すことで本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明は、金属配線を有する半導体回路素子の製造工程において生じるフォトレジスト残渣及び／又はポリマー残渣を除去する組成物であって、フッ素化合物を0.5～3.0質量%および水を30質量%超えない量含み、pHが4以下である、前記組成物に関する。

また、本発明は、フッ素化合物が、フッ化水素酸、ヘキサフルオロケイ酸、テトラフルオロホウ酸からなる群から選択される1種または2種以上である、前記組成物に関する。

さらに、本発明は、無機酸および／または有機酸を1種または2種以上含む、前記組成物に関する。

また、本発明は、無機酸および／または有機酸が、(1)硫酸、(2)りん酸、(3)硝酸、(4)硫酸及び塩酸、(5)硫酸及び過塩素酸、(6)硫酸及び四ホウ酸、(7)脂肪族カルボン酸、(8)脂肪族カルボン酸及びりん酸、(9)脂肪族スルホン酸または(10)脂肪族スルホン酸及びりん酸、のいずれかである、前記組成物に関する。

さらに、本発明は、無機酸および／または有機酸の合計量が、70質量%以上である、前記組成物に関する。

さらに、本発明は、金属配線が、アルミニウム、銅、タングステン、チタン及びそれらの金属を主成分とする合金からなる群から選択される1種または2種以上である、前記組成物に関する。

また、本発明は、金属配線を有する半導体回路素子の製造工程において生じるフォトレジスト残渣及び／又はポリマー残渣を請求項1～6のいずれかに記載の組成物を用いて除去する方法に関する。

【発明の効果】

【0014】

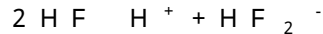
本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物は、一定量のフッ素化合物を含有し、組成物のpHを4以下とすることにより、フォトレジスト残渣と、アルミニウム合金等の配線形成後に残留する酸化アルミニウム含有ポリマー残渣と、ビアホール形成後にビアホール底部のチタン合金表面及びその周辺のビアホール側壁に残留する酸化チタン含有ポリマーを1種類の組成物で、低温、短時間で溶解することができる。更に組成物の水の含有量を30質量%を超えない量、すなわち、30.0質量%以下にすることにより、フッ素化合物の解離を抑制してHFの状態に保持することで金属配線及び層間絶縁膜の腐食を抑制することができる。従って、低温、短時間で金属配線及び層間絶縁膜を腐食することなく、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣を除去することができる。

【0015】

そのメカニズムは明確ではないが、以下のように考えられる。

水を過剰に含有する酸性のフッ素化合物含有水溶液のフッ素化合物は、以下のように解

離する。



$\text{HF}_2^-$  は、アルミニウム合金等からなる金属配線や酸化シリコンからなる層間絶縁膜を溶解する活性種である。この場合、酸化アルミニウム含有ポリマー残渣及び酸化チタン含有ポリマー残渣の除去性は高いが、同時に金属配線や層間絶縁膜を著しく腐食する。

金属配線や層間絶縁膜の腐食を抑制するためには、組成物の pH を上昇させればよい。 $\text{HF}_2^-$  量は pH の上昇に伴い減少し、中性領域ではアルミニウム合金や酸化シリコンをほとんど溶解しない。しかしながら同時に酸化アルミニウム含有ポリマー残渣及び酸化チタン含有ポリマー残渣の除去性も低下する。

そのため金属酸化物を含有したポリマー残渣は、フッ素化合物を含有した組成物では pH が酸性でなければ除去できない。特に酸化チタン含有ポリマー残渣は、酸化アルミニウム含有残渣と比較して難溶性であり、ある程度のフッ素化合物含有量が必要である。具体的には、pH が 4 以下でありフッ素化合物が 0.5 質量%以上である。

#### 【0016】

これらの条件のフッ素化合物水溶液でアルミニウム合金をはじめとした金属材料の腐食防止性を向上させるためには、組成物中の水の含有量を減少させることが有効である。水の含有量を調整することにより、組成物中の  $\text{HF}_2^-$  (解離状態) 濃度と HF (未解離状態) 濃度の割合を適正なものとし、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去性とアルミニウム合金等からなる金属配線及び酸化シリコン等からなる層間絶縁膜材料の腐食防止を両立することができると考えられる。

#### 【0017】

本発明のフォトレジスト残渣除去液組成物は、フッ素化合物と水を組み合わせ、各成分の配合比および pH を適正化し、特に水の含有量を調整することにより、フォトレジスト残渣除去性及びポリマー残渣除去性、特に酸化チタン含有ポリマー残渣除去性を向上させ、かつアルミニウム又はアルミニウム合金等からなる金属配線及び酸化シリコンからなる層間絶縁膜に対する腐食性を抑制し、更には過酸化水素等の酸化剤を含有しないため経時安定性に優れるという、従来技術ではなし得ない効果を奏する。

したがって、本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物は、基板表面にアルミニウム又はアルミニウム合金等からなる配線を形成する工程、及びそれらの配線間を接続するビアホールもしくはトランジスター層とそれらの配線を接続するコンタクトホールを形成する工程において、ドライエッチングによる加工後、フォトレジストのアッシングにより生じるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を、低温で短時間の処理が不可欠な枚葉式洗浄装置を用いて除去することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0018】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

ここで説明するフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物は、金属配線形成後の酸化アルミニウム含有ポリマー残渣とビアホール形成後のフォトレジスト残渣及び酸化シリコン、酸化チタン含有ポリマー残渣を除去するために用いられるものであり、フッ素化合物を 0.5 ~ 3.0 質量%および水を 30 質量%超えない量含み、pH が 4 以下である。

金属配線としては、具体的には、アルミニウム、銅、タングステン、チタン及びそれらの金属を主成分とする合金からなる金属を含有するものが挙げられる。

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物は、一般にアルミニウムを溶解しやすいフッ素化合物を含有する組成物にも関わらず、チタン、アルミニウム - 銅合金の腐食を抑制することが可能である。またタングステンは、酸性条件では耐食性が高いものであることから、本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物は、チタン、アルミニウム、銅、タングステン及びそれらを主成分とする合金のいずれに対しても腐食を抑制することが可能であり、これらに好適に用いられる。

#### 【0019】

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物に用いるフッ素化合物は、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウム及びヘキサフルオロケイ酸、テトラフルオロホウ酸等が挙げられる。中でもフッ化水素酸が好ましい。

また、フッ素化合物は、1種または2種以上を組み合わせてもよい。

フッ素化合物の含有量は、高くした場合、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性が高まるが、前記金属及び酸化シリコン等の層間絶縁膜に対する腐食性も高まり、含有量を低くした場合、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性及び前記金属や層間絶縁膜に対する腐食性が低くなる。従って、フッ素化合物の含有量は、その他含有する酸や水の含有量も考慮して、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性、前記金属や層間絶縁膜への腐食性によって適宜決定するが、0.5～3.0質量%、好ましくは、0.5

10

#### 【0020】

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物は水素イオン濃度(pH)が4以下に調整されたものである。フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物のpHが高い場合、ビアホールパターンの酸化チタン含有ポリマー残渣の除去性が低下するため、水素イオン濃度(pH)は、含有する酸や水の含有量も考慮して、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性、前記金属や層間絶縁膜への腐食性によって適宜決定するが、4以下であり、好ましくは2以下である。かかる範囲にすることで、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣を除去することができる。pHの調整は、具体的には、1種または2種以上の有機酸および/または無機酸を用いて行う。

20

#### 【0021】

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物に用いる有機酸および無機酸は、pH4以下に調整できるものであれば、いずれのものを用いることができる。具体的には、スルホン酸、カルボン酸、リン酸、硝酸、塩酸、過塩素酸などが挙げられるが、好ましくは、スルホン酸およびカルボン酸であり、更に好ましくはスルホン酸である。スルホン酸としては、硫酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、メトキシ酢酸、乳酸などが挙げられる。

#### 【0022】

フッ素化合物と組み合わせる酸としてスルホン酸を用いる場合には、特にアルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食防止性が高いという特性を有する。この理由は明確でないが、スルホン酸中のスルホン酸基とアルミニウムとの一部錯化、もしくは電気的な吸着により、配線最表面の酸化アルミニウム表面にアルミニウムと反応し、水溶性錯体を形成する $\text{HF}_2^-$ が接触することを防止して、腐食の進行を抑制するものと推測する。スルホン酸は、硫酸又はメタンスルホン酸が好ましい。

30

#### 【0023】

また、本発明に用いる酸は、スルホン酸以外にカルボン酸でも良い。

フッ素化合物と組み合わせる酸としてカルボン酸を用いる場合、アルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食防止性が維持できる範囲まで水含量を低下してもフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去性に優れることを見出した。この理由は明確でないが、水含量が低いとカルボキシル基が解離していなく、アルミニウム及びアルミニウム合金表面に電気的に吸着せず、フッ素化合物のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣への接触を阻害しないためと推測する。更にカルボン酸はスルホン酸類と異なり、水と混合した場合にほとんど発熱がなく、製造工程にて冷却を必要とせず、製造が簡便である。

40

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物に用いる脂肪族カルボン酸は、水への溶解性を考慮すると、炭素数1～6のカルボン酸が好ましく、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、メトキシ酢酸、乳酸、n-ヘキサン酸である。さらに、炭素数2～3のカルボン酸が好ましく、例えば、酢酸、プロピオン酸、メトキシ酢酸、乳酸である。これらの脂肪族カルボン酸は、水との混合が可能であり、比較的原料が入手し易い。

このように用いる用途に応じてそれぞれ酸を適宜選択する。

50

## 【 0 0 2 4 】

更に本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物は、フッ素化合物とスルホン酸またはカルボン酸を組み合わせた溶液にリン酸、五酸化ニリン、ホウ酸、硝酸、塩酸、過塩素酸等の無機化合物を添加して使用することができる。リン酸及び五酸化ニリンは、酸化アルミニウムを溶解するため、添加により配線パターンのポリマー残渣除去性を向上させることができる。ホウ酸は、フッ素化合物中のフッ素と1：4で反応し、酸化シリコンの溶解性が低いテトラフルオロホウ酸を形成するため、添加により酸化シリコン等の層間絶縁膜へのダメージを低減することができる。硝酸、塩酸及び過塩素酸は、酸化チタン等の金属酸化物の溶解性に優れるため、添加によりビアホールパターンのポリマー残渣除去性を向上させることができる。

10

とくに用いる酸および酸の組み合わせとして、(1)硫酸、(2)りん酸、(3)硝酸、(4)硫酸及び塩酸、(5)硫酸及び過塩素酸、(6)硫酸及び四ホウ酸、(7)脂肪族カルボン酸、(8)脂肪族カルボン酸及びりん酸、(9)脂肪族スルホン酸、または(10)脂肪族スルホン酸及びりん酸、が挙げられる。

## 【 0 0 2 5 】

スルホン酸等の酸の含有量は、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去性や各材料への腐食性に大きく影響しないが、含有量が低すぎる場合、ビアホールパターンのフォトレジスト残渣や酸化チタン含有ポリマー残渣の除去性及びアルミニウム又はアルミニウム合金等の腐食性が低下する。従って、用いる酸の含有量は、含有する酸や水の含有量も考慮して、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性、前記金属や層間絶縁膜への腐食性によって適宜決定するが、その合計量は、好ましくは30.0質量%以上であり、更に好ましくは40.0質量%以上、とくに好ましくは、70質量%以上である。

20

## 【 0 0 2 6 】

フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物の水の含有量は、高い場合、ビアホールパターンのフォトレジスト残渣の除去性が低下し、アルミニウム又はアルミニウム合金やチタン等の金属、酸化シリコン等の層間絶縁膜の腐食性が高まるため、本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物は、水の含有量を30質量%を超えない、すなわち、30質量%以下としたものである。配線パターンの酸化アルミニウム含有ポリマー残渣及びビアホールパターンの酸化チタン含有ポリマー残渣の除去性を考慮すると、水の含有量は、好ましくは3.0～30.0質量%であり、更に好ましくは7.0～25.0質量%である。

30

## 【実施例】

## 【 0 0 2 7 】

次に、本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物について、実施例及び比較例によって、本発明を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。

<フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物(スルホン酸含有)の調製方法(i)>

(1)仕込み量に応じて秤量した超純水中に仕込み量に応じて秤量したスルホン酸を攪拌しながら少量ずつ滴下し、均一な状態に混合されるまで攪拌した(溶液A)。この時、スルホン酸滴下時に希釈熱により液温が著しく上昇する場合、氷冷する。

40

(2)スルホン酸及びフッ素化合物以外の酸を含有する組成物の場合は、仕込み量に応じて秤量した酸を溶液A中に投入し、均一な状態になるまで攪拌した(溶液A')。

(3)仕込み量に応じて秤量したフッ素化合物を溶液A又はA'中に投入し、均一な状態に混合されるまで攪拌した(溶液B)。

## 【 0 0 2 8 】

<フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物(カルボン酸含有)の調製方法(ii)>

(1)仕込み量に応じて秤量した超純水中に仕込み量に応じて秤量したカルボン酸を攪拌しながら均一な状態に混合されるまで攪拌した(溶液C)。

50



(2) カルボン酸及びフッ素化合物以外の酸を含有する組成物の場合は、仕込み量に応じて秤量した酸を溶液 C 中に投入し、均一な状態になるまで攪拌した(溶液 C')。

(3) 仕込み量に応じて秤量したフッ素化合物を溶液 C 又は C' 中に投入し、均一な状態に混合されるまで攪拌した(溶液 D)。

【0029】

<評価>

評価用ウェハには、Al-Cu配線パターン及びビアホールパターンを各々作製し、以下に示す組成の実施例1~49及び比較例1~34のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物の残渣除去性と各材料(Al-Cu、TiN、Ti、SiO<sub>2</sub>)に対する腐食性を評価した。

10

【0030】

Al-Cu配線パターンによる評価(図1)

下地酸化膜(SiO<sub>2</sub>)1上に、バリアメタル(TiN/Ti)層2、金属(Al-Cu)層3及びバリアメタル(TiN/Ti)層4が形成されたウェハ上に、塗布、露光、現像によりパターンニングしたフォトレジストのマスク5を形成し、ドライエッチングを行い、エッチング後のマスク(フォトレジスト)5をアッシング処理し、ウェハを実施例1~49及び比較例1~34の各残渣除去液組成物中に25、60秒間浸漬処理し、超純水で流水リンス処理し、乾燥した。得られたAl-Cu配線パターンのフォトレジスト残渣除去性及びポリマー残渣除去性及び各材料(Al-Cu、TiN、Ti、SiO<sub>2</sub>)に対する腐食性を電子顕微鏡により評価した。

20

【0031】

ビアホールパターンによる評価(図2)

絶縁膜(SiO<sub>2</sub>)21の配線溝に、埋め込み配線(Al-Cu)22及びバリアメタル(TiN/Ti)層8が形成され、絶縁膜21上に層間絶縁膜9が形成されたウェハ上に塗布、露光、現像によりパターンニングしたフォトレジストのマスク10を形成し、さらにドライエッチングによりビアホールを形成し、エッチング後のマスク(フォトレジスト)10をアッシング処理した後、ウェハを実施例1~49及び比較例1~34の各残渣除去液組成物中に25、60秒間浸漬処理し、超純水で流水リンス処理し、乾燥した。得られたビアホールパターンのフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去性及び(Al-Cu、TiN、Ti、SiO<sub>2</sub>)に対する腐食性を電子顕微鏡により評価した。

30

比較例及び実施例の組成を表1~5に、それぞれの評価結果を表6~10に示す。

【0032】

【表 1】

表1. 硫酸またはりん酸及び水を含む組成物

|       | 残渣除去液組成物組成                     |       |                                 |       |                               |      |     |        | pH |
|-------|--------------------------------|-------|---------------------------------|-------|-------------------------------|------|-----|--------|----|
|       | 成分①                            | 質量%   | 成分②                             | 質量%   | 成分③                           | 質量%  | 成分④ | 質量%    |    |
| 実施例1  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 92.5  | HF                              | 3.000 |                               |      | 水   | 4.5    | <1 |
| 実施例2  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 92.5  | HF                              | 0.500 |                               |      | 水   | 7.0    | <1 |
| 実施例3  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 90.0  | HF                              | 2.000 |                               |      | 水   | 8.0    | <1 |
| 実施例4  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 90.0  | HF                              | 1.000 |                               |      | 水   | 9.0    | <1 |
| 実施例5  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 90.0  | HF                              | 0.500 |                               |      | 水   | 9.5    | <1 |
| 実施例6  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 85.0  | H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> | 0.500 |                               |      | 水   | 14.5   | <1 |
| 実施例7  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 85.0  | HBf <sub>4</sub>                | 0.500 |                               |      | 水   | 14.5   | <1 |
| 実施例8  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 85.0  | HF                              | 0.500 |                               |      | 水   | 14.5   | <1 |
| 実施例9  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 85.0  | HF                              | 0.500 |                               |      | 水   | 12.5   | <1 |
|       | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 2.000 |                                 |       |                               |      |     |        |    |
| 実施例10 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 85.0  | HF                              | 0.500 |                               |      | 水   | 12.5   | <1 |
|       | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 2.000 |                                 |       |                               |      |     |        |    |
| 実施例11 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 85.0  | HF                              | 0.500 |                               |      | 水   | 12.5   | <1 |
|       | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 2.000 |                                 |       |                               |      |     |        |    |
| 実施例12 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 85.0  | HF                              | 0.500 |                               |      | 水   | 12.5   | <1 |
|       | HCl                            | 2.000 |                                 |       |                               |      |     |        |    |
| 実施例13 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 85.0  | HF                              | 0.500 |                               |      | 水   | 12.5   | <1 |
|       | HNO <sub>3</sub>               | 2.000 |                                 |       |                               |      |     |        |    |
| 実施例14 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 85.0  | HF                              | 0.500 |                               |      | 水   | 12.5   | <1 |
|       | HClO <sub>4</sub>              | 2.000 |                                 |       |                               |      |     |        |    |
| 実施例15 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 80.0  | HF                              | 0.500 |                               |      | 水   | 19.5   | <1 |
| 実施例16 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 70.0  | HF                              | 0.500 |                               |      | 水   | 29.5   | <1 |
| 比較例1  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 95.5  | HF                              | 0.250 |                               |      | 水   | 4.25   | <1 |
| 比較例2  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 95.0  | HF                              | 0.400 |                               |      | 水   | 4.6    | <1 |
| 比較例3  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 95.0  | HF                              | 0.400 |                               |      | 水   | 4.6    | <1 |
| 比較例4  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 65.0  | HF                              | 0.400 |                               |      | 水   | 34.6   | <1 |
| 比較例5  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 65.0  | HF                              | 3.500 |                               |      | 水   | 31.5   | <1 |
| 比較例6  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 65.0  | HF                              | 0.400 |                               |      | 水   | 33.0   | <1 |
| 比較例7  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 65.0  | HF                              | 2.000 |                               |      | 水   | 33.0   | <1 |
| 比較例8  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 50.0  | HF                              | 0.400 |                               |      | 水   | 49.6   | <1 |
| 比較例9  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 50.0  | HF                              | 3.500 |                               |      | 水   | 46.5   | <1 |
| 比較例10 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 30.0  | HF                              | 0.400 |                               |      | 水   | 69.6   | <1 |
| 比較例11 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 30.0  | HF                              | 3.500 |                               |      | 水   | 66.5   | <1 |
| 比較例12 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 7.5   | HF                              | 0.009 |                               |      | 水   | 92.491 | <1 |
| 比較例13 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 7.5   | HF                              | 0.009 | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 7.5  | 水   | 84.991 | <1 |
| 比較例14 | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 0.300 | NH <sub>4</sub> F               | 1.000 | DMF <sup>※2</sup>             | 69.0 | 水   | 29.7   | <1 |

※2:ジメチルホルムアミド

【表 2】

表2. 硝酸、フッ化水素酸及び水からなる組成物

|       | 残渣除去液組成物組成       |      |     |       |     |     |     |      | pH |
|-------|------------------|------|-----|-------|-----|-----|-----|------|----|
|       | 成分①              | 質量%  | 成分② | 質量%   | 成分③ | 質量% | 成分④ | 質量%  |    |
| 実施例17 | HNO <sub>3</sub> | 90.0 | HF  | 0.500 |     |     | 水   | 9.5  | <1 |
| 実施例18 | HNO <sub>3</sub> | 85.0 | HF  | 0.500 |     |     | 水   | 14.5 | <1 |
| 比較例15 | HNO <sub>3</sub> | 95.0 | HF  | 0.400 |     |     | 水   | 4.6  | <1 |
| 比較例16 | HNO <sub>3</sub> | 65.0 | HF  | 0.400 |     |     | 水   | 34.6 | <1 |
| 比較例17 | HNO <sub>3</sub> | 65.0 | HF  | 2.000 |     |     | 水   | 33.0 | <1 |

【 0 0 3 4 】

【表 3】

表3 脂肪酸カルボン酸および水を含む組成物

|       | 残渣除去液組成物組成                         |      |                   |     |                                    |      |     |       | pH |
|-------|------------------------------------|------|-------------------|-----|------------------------------------|------|-----|-------|----|
|       | 成分①                                | 質量%  | 成分②               | 質量% | 成分③                                | 質量%  | 成分④ | 質量%   |    |
| 実施例19 | MeOAcH <sup>※16</sup>              | 98.5 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 1.0   | <1 |
| 実施例20 | MeOAcH <sup>※16</sup>              | 98.0 | HF                | 0.7 |                                    |      | 水   | 1.3   | <1 |
| 実施例21 | CH <sub>3</sub> COOH               | 96.5 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 3.0   | <1 |
| 実施例22 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH | 96.5 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 3.0   | <1 |
| 実施例23 | MeOAcH <sup>※16</sup>              | 95.0 | HF                | 0.7 |                                    |      | 水   | 4.3   | <1 |
| 実施例24 | MeOAcH <sup>※16</sup>              | 95.0 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 4.5   | <1 |
| 実施例25 | MeOAcH <sup>※16</sup>              | 90.0 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 1.5   | <1 |
|       | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>     | 8.0  |                   |     |                                    |      |     |       |    |
| 実施例26 | MeOAcH <sup>※16</sup>              | 90.0 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 7.5   | <1 |
|       | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>     | 2.0  |                   |     |                                    |      |     |       |    |
| 実施例27 | LacH <sup>※17</sup>                | 89.0 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 10.5  | <1 |
| 実施例28 | ForH <sup>※18</sup>                | 87.5 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 12.0  | <1 |
| 実施例29 | AcH <sup>※19</sup>                 | 87.5 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 12.0  | <1 |
| 実施例30 | PrH <sup>※20</sup>                 | 87.5 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 12.0  | <1 |
| 実施例31 | AcrH <sup>※21</sup>                | 87.5 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 12.0  | <1 |
| 実施例32 | MeAcrH <sup>※22</sup>              | 87.5 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 12.0  | <1 |
| 実施例33 | HeH <sup>※23</sup>                 | 87.5 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 12.0  | <1 |
| 実施例34 | LacH <sup>※17</sup>                | 80.0 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 17.5  | <1 |
|       | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>     | 2.0  |                   |     |                                    |      |     |       |    |
| 実施例35 | LacH <sup>※17</sup>                | 77.0 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 14.5  | <1 |
|       | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>     | 8.0  |                   |     |                                    |      |     |       |    |
| 実施例36 | MeOAcH <sup>※16</sup>              | 80.0 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 19.5  | <1 |
| 実施例37 | LacH <sup>※17</sup>                | 80.0 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 19.5  | <1 |
| 比較例18 | MeOAcH <sup>※16</sup>              | 56.0 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 43.5  | <1 |
| 比較例19 | LacH <sup>※17</sup>                | 61.7 | HF                | 0.5 |                                    |      | 水   | 37.8  | <1 |
| 比較例20 | HAc <sup>※9</sup>                  | 5.0  | NH <sub>4</sub> F | 5.0 |                                    |      | 水   | 90.0  | <1 |
| 比較例21 | GlyA <sup>※12</sup>                | 0.06 | NH <sub>4</sub> F | 0.2 |                                    |      | 水   | 99.74 | <1 |
| 比較例22 |                                    |      | NH <sub>4</sub> F | 1.0 | DMF <sup>※2</sup>                  | 40.0 | 水   | 49.0  | <1 |
|       |                                    |      |                   |     | TMAH-F <sup>※1</sup>               | 10.0 |     |       |    |
| 比較例23 |                                    |      | NH <sub>4</sub> F | 0.5 | DMAc <sup>※11</sup>                | 69.4 | 水   | 30.0  | 4  |
|       |                                    |      |                   |     | AsA <sup>※10</sup>                 | 0.10 |     |       |    |
| 比較例24 |                                    |      |                   |     | CA <sup>※5</sup>                   | 5.0  | 水   | 20.0  | 12 |
|       |                                    |      |                   |     | HDA <sup>※3</sup>                  | 20.0 |     |       |    |
|       |                                    |      |                   |     | DGA <sup>※4</sup>                  | 55.0 |     |       |    |
| 比較例25 |                                    |      |                   |     | CA <sup>※5</sup>                   | 5.0  | 水   | 81.0  | 12 |
|       |                                    |      |                   |     | TMAH <sup>※6</sup>                 | 10.0 |     |       |    |
|       |                                    |      |                   |     | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>      | 4.0  |     |       |    |
| 比較例26 |                                    |      |                   |     | BuPA <sup>※7</sup>                 | 2.0  | 水   | 93.0  | 5  |
|       |                                    |      |                   |     | (COONH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 2.5  |     |       |    |
|       |                                    |      |                   |     | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>      | 2.5  |     |       |    |

※1: テトラメチルアンモニウムギ酸塩

※2: ジメチルホルムアミド

※3: ヒドロキシルアミン

※4: ジグリコールアミン

※5: カテコール

※6: 水酸化テトラメチルアンモニウム

※7: ブトキシプロパノール

※8: ジエチレングリコールモノメチルエーテル

※9: 酢酸

※10: アスコルビン酸

※11: ジメチルアセトアミド

※12: グリオキシル酸

※13: 3-モルホリノエタンスルホン酸

※16: メキシ酢酸

※17: L-乳酸

※18: ForH: ギ酸

※19: AcH: 酢酸

※20: PrH: プロピオン酸

※21: AcrH: アクリル酸

※22: MeAcrH: メタクリル酸

※23: HeH: n-ヘキサン酸

※24: OcH: n-オクタン酸

【表 4】

表4 脂肪族スルホン酸および水を含む組成物

|       | 残渣除去液組成物組成                                      |      |                   |     |                      |      |     |      | pH |
|-------|-------------------------------------------------|------|-------------------|-----|----------------------|------|-----|------|----|
|       | 成分①                                             | 質量%  | 成分②               | 質量% | 成分③                  | 質量%  | 成分④ | 質量%  |    |
| 実施例38 | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H               | 92.5 | HF                | 3.0 |                      |      | 水   | 4.5  | <1 |
| 実施例39 | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H               | 92.5 | HF                | 0.5 |                      |      | 水   | 7.0  | <1 |
| 実施例40 | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H               | 90.0 | HF                | 2.0 |                      |      | 水   | 8.0  | <1 |
| 実施例41 | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H               | 90.0 | HF                | 1.0 |                      |      | 水   | 9.0  | <1 |
| 実施例42 | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H               | 90.0 | HF                | 0.5 |                      |      | 水   | 9.5  | <1 |
| 実施例43 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H | 87.5 | HF                | 0.5 |                      |      | 水   | 12.0 | <1 |
| 実施例44 | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H               | 80.0 | HF                | 0.5 |                      |      | 水   | 19.5 | <1 |
| 実施例45 | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H               | 70.0 | HF                | 0.5 |                      |      | 水   | 29.5 | <1 |
| 比較例27 | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H               | 95.0 | HF                | 0.4 |                      |      | 水   | 4.6  | <1 |
| 比較例28 | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H               | 65.0 | HF                | 2.0 |                      |      | 水   | 33.0 | <1 |
| 比較例29 | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H               | 65.0 | HF                | 0.4 |                      |      | 水   | 34.6 | <1 |
| 比較例30 | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H               | 1.0  | NH <sub>4</sub> F | 1.0 |                      |      | 水   | 98.0 | <1 |
| 比較例31 | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H               | 1.0  | NH <sub>4</sub> F | 1.0 | DEGMME <sup>※8</sup> | 30.0 | 水   | 68.0 | <1 |
| 比較例32 | MES <sup>※13</sup>                              | 1.0  | NH <sub>4</sub> F | 1.0 | DMAc <sup>※11</sup>  | 68.0 | 水   | 30.0 | <1 |

※8:ジエチレングリコールモノメチルエーテル

※11:ジメチルアセトアミド

※13:3-モルホリノエタンスルホン酸

【0036】

【表 5】

表5 MeOAcH及びNaOHを用いてpHを変化させた組成物

|       | 残渣除去液組成物組成            |      |     |     |      |      |     |      | pH |
|-------|-----------------------|------|-----|-----|------|------|-----|------|----|
|       | 成分①                   | 質量%  | 成分② | 質量% | 成分③  | 質量%  | 成分④ | 質量%  |    |
| 実施例46 | MeOAcH <sup>※16</sup> | 70.0 | HF  | 0.5 | NaOH | 0.0  | 水   | 29.5 | <1 |
| 実施例47 | MeOAcH <sup>※16</sup> | 65.9 | HF  | 0.5 | NaOH | 4.1  | 水   | 29.5 | 2  |
| 実施例48 | MeOAcH <sup>※16</sup> | 59.5 | HF  | 0.5 | NaOH | 10.5 | 水   | 29.5 | 3  |
| 実施例49 | MeOAcH <sup>※16</sup> | 52.3 | HF  | 0.5 | NaOH | 17.7 | 水   | 29.5 | 4  |
| 比較例33 | MeOAcH <sup>※16</sup> | 48.7 | HF  | 0.5 | NaOH | 21.3 | 水   | 29.5 | 5  |
| 比較例34 | MeOAcH <sup>※16</sup> | 48.2 | HF  | 0.5 | NaOH | 21.8 | 水   | 29.5 | 6  |

※16:メトキシ酢酸

【0037】

【表 6】

表6 硫酸またはりん酸及び水を含む組成物の洗浄結果

|       | 配線パターン |       |          |    |        | ビアホールパターン |             |          |     |    |        |
|-------|--------|-------|----------|----|--------|-----------|-------------|----------|-----|----|--------|
|       | 除去性※14 |       | アタック性※15 |    |        | 除去性※14    |             | アタック性※15 |     |    |        |
|       | ポリマー残渣 | Al-Cu | TiN      | Ti | p-TEOS | ポリマー残渣    | フォトリソレジスト残渣 | Al-Cu    | TiN | Ti | p-TEOS |
| 実施例1  | ◎      | ○     | ◎        | ○  | ○      | ◎         | ◎           | ○        | ◎   | ○  | ○      |
| 実施例2  | ◎      | ◎     | ◎        | ◎  | ◎      | ◎         | ◎           | ◎        | ◎   | ◎  | ◎      |
| 実施例3  | ◎      | ○     | ◎        | ○  | ○      | ◎         | ◎           | ○        | ◎   | ○  | ○      |
| 実施例4  | ◎      | ○     | ◎        | ○  | ○      | ◎         | ◎           | ○        | ◎   | ○  | ○      |
| 実施例5  | ◎      | ◎     | ◎        | ◎  | ◎      | ◎         | ◎           | ◎        | ◎   | ◎  | ◎      |
| 実施例6  | ◎      | ◎     | ◎        | ◎  | ◎      | ◎         | ◎           | ◎        | ◎   | ◎  | ◎      |
| 実施例7  | ◎      | ◎     | ◎        | ◎  | ◎      | ○         | ◎           | ◎        | ◎   | ◎  | ◎      |
| 実施例8  | ○      | ◎     | ◎        | ◎  | ○      | ○         | ◎           | ◎        | ◎   | ◎  | ○      |
| 実施例9  | ◎      | ◎     | ◎        | ◎  | ◎      | ◎         | ◎           | ◎        | ◎   | ◎  | ◎      |
| 実施例10 | ◎      | ◎     | ◎        | ◎  | ◎      | ◎         | ◎           | ◎        | ◎   | ◎  | ◎      |
| 実施例11 | ◎      | ◎     | ◎        | ◎  | ◎      | ○         | ◎           | ◎        | ◎   | ◎  | ◎      |
| 実施例12 | ◎      | ◎     | ◎        | ◎  | ◎      | ◎         | ◎           | ◎        | ◎   | ◎  | ◎      |
| 実施例13 | ○      | ◎     | ◎        | ◎  | ◎      | ◎         | ◎           | ◎        | ◎   | ◎  | ◎      |
| 実施例14 | ◎      | ◎     | ◎        | ◎  | ◎      | ◎         | ◎           | ◎        | ◎   | ◎  | ◎      |
| 実施例15 | ◎      | ○     | ◎        | ◎  | ◎      | ◎         | ◎           | ○        | ◎   | ◎  | ◎      |
| 実施例16 | ◎      | ○     | ◎        | ◎  | ○      | ◎         | ◎           | ○        | ◎   | ◎  | ○      |
| 比較例1  | ×      | ◎     | ◎        | ◎  | ◎      | ×         | ×           | ◎        | ◎   | ◎  | ◎      |
| 比較例2  | ×      | ◎     | ◎        | ◎  | ◎      | ×         | ×           | ◎        | ◎   | ◎  | ◎      |
| 比較例3  | ×      | ◎     | ◎        | ◎  | ◎      | ×         | ◎           | ◎        | ◎   | ◎  | ×      |
| 比較例4  | ◎      | ×     | ◎        | ×  | ×      | ◎         | ◎           | ×        | ◎   | ×  | ×      |
| 比較例5  | ◎      | ×     | ◎        | ×  | ×      | ◎         | ◎           | ×        | ◎   | ×  | ×      |
| 比較例6  | ◎      | ×     | ◎        | ×  | ×      | ◎         | ◎           | ×        | ◎   | ×  | ×      |
| 比較例7  | ◎      | ×     | ◎        | ×  | ×      | ◎         | ◎           | ×        | ◎   | ×  | ×      |
| 比較例8  | ◎      | ×     | ◎        | ×  | ×      | ◎         | ◎           | ×        | ◎   | ×  | ×      |
| 比較例9  | ◎      | ×     | ◎        | ×  | ×      | ◎         | ◎           | ×        | ◎   | ×  | ×      |
| 比較例10 | ◎      | ×     | ◎        | ×  | ×      | ◎         | ◎           | ×        | ◎   | ×  | ×      |
| 比較例11 | ◎      | ×     | ◎        | ×  | ×      | ◎         | ◎           | ×        | ◎   | ×  | ×      |
| 比較例12 | ○      | ◎     | ◎        | ◎  | ◎      | ×         | ×           | ◎        | ◎   | ◎  | ◎      |
| 比較例13 | ○      | ◎     | ◎        | ◎  | ◎      | ×         | ×           | ◎        | ◎   | ◎  | ◎      |
| 比較例14 | ×      | ◎     | ◎        | ◎  | ◎      | ×         | ×           | ◎        | ◎   | ◎  | ◎      |

※14: ◎ 良好、○ ほぼ良好、△ 僅かに残りあり、× 除去不可

※15: ◎ 良好、○ ほぼ良好、△ 僅かに腐食発生、× 腐食発生

【 0 0 3 8 】

【表 7】

表7 硝酸、フッ化水素酸及び水からなる組成物による洗浄結果

|       | 配線パターン |       |          |    |        |        | ビアホールパターン |       |          |    |        |  |
|-------|--------|-------|----------|----|--------|--------|-----------|-------|----------|----|--------|--|
|       | 除去性※14 |       | アタック性※15 |    |        |        | 除去性※14    |       | アタック性※15 |    |        |  |
|       | ポリマー残渣 | Al-Cu | TiN      | Ti | p-TEOS | ポリマー残渣 | フォトレジスト残渣 | Al-Cu | TiN      | Ti | p-TEOS |  |
| 実施例17 | ○      | ◎     | ◎        | ○  | ○      | ◎      | ◎         | ◎     | ◎        | ○  | ◎      |  |
| 実施例18 | ○      | ◎     | ◎        | ◎  | ○      | ◎      | ◎         | ◎     | ◎        | ◎  | ○      |  |
| 比較例15 | △      | ◎     | ◎        | ○  | ◎      | △      | ◎         | ◎     | ◎        | ○  | ◎      |  |
| 比較例16 | ◎      | ×     | ◎        | ×  | ×      | ◎      | ◎         | ×     | ◎        | ×  | ×      |  |
| 比較例17 | ◎      | ×     | ◎        | ×  | ×      | ◎      | ◎         | ×     | ◎        | ×  | ×      |  |

※14: ◎ 良好、○ ほぼ良好、△ 僅かに残りあり、× 除去不可

※15: ◎ 良好、○ ほぼ良好、△ 僅かに腐食発生、× 腐食発生

【 0 0 3 9 】

10

20

30

40

【表 8】

表8 脂肪酸カルボン酸および水を含む組成物の洗浄結果

|       | 配線パターン |          |       |     |    | ビアホールパターン |          |           |       |     |        |
|-------|--------|----------|-------|-----|----|-----------|----------|-----------|-------|-----|--------|
|       | 除去性※14 | アタック性※15 |       |     |    | 除去性※14    | アタック性※15 |           |       |     | p-TEOS |
|       |        | ポリマー残渣   | Al-Cu | TiN | Ti |           | ポリマー残渣   | フォトレジスト残渣 | Al-Cu | TiN |        |
| 実施例19 | ◎      | ◎        | ◎     | ◎   | ○  | ○         | ○        | ○         | ◎     | ◎   | ◎      |
| 実施例20 | ◎      | ◎        | ◎     | ◎   | ◎  | ○         | ◎        | ◎         | ◎     | ◎   | ◎      |
| 実施例21 | ◎      | ○        | ◎     | ◎   | ○  | ◎         | ◎        | ◎         | ○     | ◎   | ○      |
| 実施例22 | ◎      | ○        | ◎     | ◎   | ◎  | ◎         | ◎        | ◎         | ○     | ◎   | ◎      |
| 実施例23 | ◎      | ○        | ◎     | ◎   | ◎  | ◎         | ◎        | ◎         | ○     | ◎   | ◎      |
| 実施例24 | ◎      | ◎        | ◎     | ◎   | ◎  | ◎         | ◎        | ◎         | ◎     | ◎   | ◎      |
| 実施例25 | ◎      | ◎        | ◎     | ◎   | ◎  | ○         | ◎        | ◎         | ◎     | ◎   | ◎      |
| 実施例26 | ◎      | ◎        | ◎     | ◎   | ◎  | ○         | ◎        | ◎         | ◎     | ◎   | ◎      |
| 実施例27 | ◎      | ◎        | ◎     | ◎   | ◎  | ◎         | ◎        | ◎         | ◎     | ◎   | ◎      |
| 実施例28 | ◎      | ○        | ◎     | ○   | ◎  | ◎         | ◎        | ◎         | ○     | ◎   | ◎      |
| 実施例29 | ◎      | ○        | ◎     | ○   | ◎  | ◎         | ◎        | ◎         | ○     | ◎   | ◎      |
| 実施例30 | ◎      | ○        | ◎     | ○   | ◎  | ◎         | ◎        | ◎         | ○     | ◎   | ◎      |
| 実施例31 | ◎      | ○        | ◎     | ○   | ○  | ◎         | ◎        | ◎         | ○     | ◎   | ○      |
| 実施例32 | ◎      | ○        | ◎     | ○   | ○  | ◎         | ◎        | ◎         | ○     | ◎   | ○      |
| 実施例33 | ◎      | ○        | ◎     | ○   | ○  | ◎         | ◎        | ◎         | ○     | ◎   | ○      |
| 実施例34 | ◎      | ◎        | ◎     | ◎   | ◎  | ○         | ◎        | ◎         | ◎     | ◎   | ◎      |
| 実施例35 | ◎      | ◎        | ◎     | ◎   | ◎  | ○         | ◎        | ◎         | ◎     | ◎   | ◎      |
| 実施例36 | ◎      | ○        | ◎     | ◎   | ◎  | ◎         | ◎        | ◎         | ○     | ◎   | ◎      |
| 実施例37 | ◎      | ○        | ◎     | ○   | ◎  | ◎         | ◎        | ◎         | ◎     | ◎   | ◎      |
| 比較例18 | ◎      | ×        | ◎     | ×   | ×  | ◎         | ◎        | ◎         | ×     | ◎   | ×      |
| 比較例19 | ◎      | ×        | ◎     | ×   | ×  | ◎         | ◎        | ◎         | ×     | ×   | ×      |
| 比較例20 | ×      | ◎        | ◎     | ◎   | ◎  | ×         | ×        | ◎         | ◎     | ◎   | ◎      |
| 比較例21 | ×      | ◎        | ◎     | ◎   | ◎  | ×         | ×        | ◎         | ◎     | ◎   | ◎      |
| 比較例22 | ×      | ◎        | ◎     | ◎   | ◎  | ×         | ×        | ◎         | ◎     | ◎   | ◎      |
| 比較例23 | ×      | ◎        | ◎     | ◎   | ◎  | ×         | ×        | ◎         | ◎     | ◎   | ◎      |
| 比較例24 | ×      | ◎        | ◎     | ◎   | ◎  | ×         | ×        | ◎         | ◎     | ◎   | ◎      |
| 比較例25 | ×      | ◎        | ◎     | ◎   | ◎  | ×         | ×        | ◎         | ◎     | ◎   | ◎      |
| 比較例26 | ×      | ◎        | ◎     | ◎   | ◎  | ×         | ×        | ◎         | ◎     | ◎   | ◎      |

※14: ◎ 良好、○ ほぼ良好、△ 僅かに残りあり、× 除去不可

※15: ◎ 良好、○ ほぼ良好、△ 僅かに腐食発生、× 腐食発生

【 0 0 4 0 】

10

20

30



【表 9】

表9 脂肪族スルホン酸および水を含む組成物の洗浄結果

|       | 配線パターン |        |       |       | ビアホールパターン |        |       |        |
|-------|--------|--------|-------|-------|-----------|--------|-------|--------|
|       | ※14    |        | ※15   |       | ※14       |        | ※15   |        |
|       | 除去性    | ポリマー残渣 | Al-Cu | アタック性 | 除去性       | ポリマー残渣 | アタック性 |        |
|       |        |        |       | TiN   |           |        | TiN   | p-TEOS |
| 実施例38 | ◎      | ◎      | ○     | ◎     | ◎         | ◎      | ◎     | ○      |
| 実施例39 | ◎      | ◎      | ◎     | ◎     | ◎         | ◎      | ◎     | ◎      |
| 実施例40 | ◎      | ◎      | ○     | ◎     | ◎         | ◎      | ◎     | ○      |
| 実施例41 | ◎      | ◎      | ○     | ◎     | ◎         | ◎      | ◎     | ○      |
| 実施例42 | ◎      | ◎      | ◎     | ◎     | ◎         | ◎      | ◎     | ◎      |
| 実施例43 | ◎      | ◎      | ◎     | ◎     | ◎         | ◎      | ◎     | ◎      |
| 実施例44 | ◎      | ◎      | ○     | ◎     | ◎         | ◎      | ◎     | ◎      |
| 実施例45 | ◎      | ◎      | ○     | ◎     | ◎         | ◎      | ◎     | ○      |
| 比較例27 | ×      | ×      | ◎     | ◎     | ×         | ×      | ◎     | ◎      |
| 比較例28 | ◎      | ◎      | ×     | ◎     | ◎         | ◎      | ◎     | ×      |
| 比較例29 | ◎      | ◎      | ×     | ◎     | ◎         | ◎      | ◎     | ×      |
| 比較例30 | ○      | ○      | ◎     | ◎     | △         | △      | ◎     | ◎      |
| 比較例31 | ○      | ○      | ◎     | ◎     | △         | △      | ◎     | ◎      |
| 比較例32 | ×      | ×      | ◎     | ◎     | ×         | ×      | ◎     | ◎      |

※14: ◎ 良好、○ ほぼ良好、△ 僅かに残りあり、× 除去不可

※15: ◎ 良好、○ ほぼ良好、△ 僅かに腐食発生、× 腐食発生

【表 10】

表10 MeOAcH及びNaOHを用いてpHを変化させた組成物による洗浄結果

|       | 配線パターン     |       |     |              |        |        | ビアホールパターン  |       |     |              |        |  |
|-------|------------|-------|-----|--------------|--------|--------|------------|-------|-----|--------------|--------|--|
|       | ※14<br>除去性 |       |     | ※15<br>アタック性 |        |        | ※14<br>除去性 |       |     | ※15<br>アタック性 |        |  |
|       | ポリマー残渣     | Al-Cu | TiN | Ti           | p-TEOS | ポリマー残渣 | フォトレジスト残渣  | Al-Cu | TiN | Ti           | p-TEOS |  |
| 実施例46 | ◎          | ○     | ◎   | ◎            | ○      | ◎      | ◎          | ○     | ◎   | ○            | ○      |  |
| 実施例47 | ◎          | ◎     | ◎   | ◎            | ◎      | ◎      | ◎          | ◎     | ◎   | ◎            | ◎      |  |
| 実施例48 | ○          | ◎     | ◎   | ◎            | ◎      | ○      | ◎          | ◎     | ◎   | ◎            | ◎      |  |
| 実施例49 | ○          | ◎     | ◎   | ◎            | ○      | ○      | ◎          | ◎     | ◎   | ◎            | ◎      |  |
| 比較例33 | △          | ◎     | ◎   | ◎            | ○      | ×      | ○          | ◎     | ◎   | ◎            | ◎      |  |
| 比較例34 | ×          | ◎     | ◎   | ◎            | ○      | ×      | △          | ◎     | ◎   | ◎            | ◎      |  |

※14: ◎ 良好、○ ほぼ良好、△ 僅かに残りあり、× 除去不可

※15: ◎ 良好、○ ほぼ良好、△ 僅かに腐食発生、× 腐食発生

【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明のフォトリソレジスト残渣及びポリマー残渣除去液組成物は、ドライエッチングによる加工後、フォトリソレジストのアッシングにより生じるフォトリソレジスト残渣及びポリマー残渣を、低温で短時間の処理で除去することができるため、金属配線を有する半導体回路素子の製造工程において、低温、短時間の処理が必要となる処理枚葉式洗浄装置を用いて除去することができる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 3 】

【図 1】本発明のフォトリソット残渣除去及びポリマー残渣組成物を用いる半導体回路素子（A1 配線パターン）の製造工程を示す図である。

【図 2】本発明のフォトリソット残渣除去及びポリマー残渣組成物を用いる半導体回路素子（ビアホールパターン）の製造工程を示す図である。

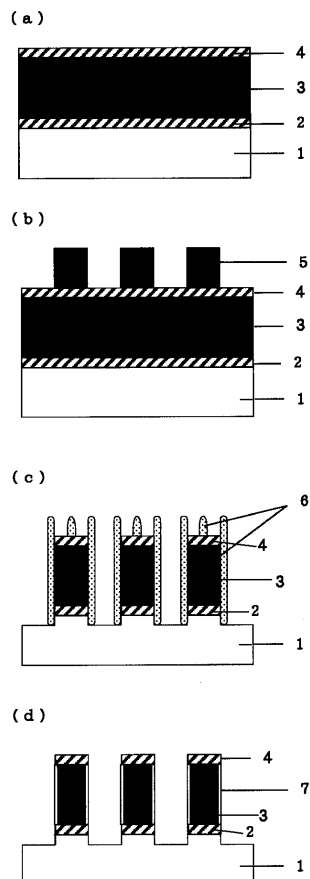
## 【符号の説明】

## 【 0 0 4 4 】

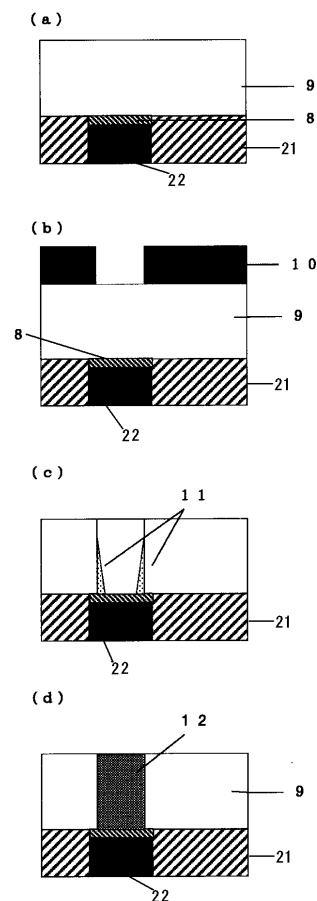
- 1・・・下地酸化膜
- 2, 4, 8・・・バリアメタル層
- 3・・・金属層
- 5, 10・・・マスク
- 6, 11・・・フォトリソット残渣及びポリマー残渣
- 7・・・配線細り
- 9・・・層間絶縁膜
- 12・・・埋め込みメタル層
- 21・・・絶縁膜
- 22・・・埋め込み配線

10

## 【図 1】



## 【図 2】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-157284(JP,A)  
国際公開第2004/100245(WO,A1)  
国際公開第2004/019134(WO,A1)  
特開2005-167181(JP,A)  
特表2004-502980(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00 - 7/42  
H01L 21/027  
H01L 21/304