

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-113101

(P2012-113101A)

(43) 公開日 平成24年6月14日(2012.6.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/42 (2006.01)	G03F 7/42	2H096
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 572B	5F046
		5F146

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2010-261376 (P2010-261376)	(71) 出願人	000004466
(22) 出願日	平成22年11月24日 (2010.11.24)		三菱瓦斯化学株式会社
			東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
		(72) 発明者	野村 俊広
			新潟県新潟市北区太夫浜新割182 三菱
			瓦斯化学株式会社新潟研究所内
		(72) 発明者	松原 将英
			東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱
			瓦斯化学株式会社東京研究所内
		(72) 発明者	内藤 誠二
			新潟県新潟市北区太夫浜新割182 三菱
			瓦斯化学株式会社新潟研究所内
		(72) 発明者	中村 宜史
			新潟県新潟市北区太夫浜新割182 三菱
			瓦斯化学株式会社新潟研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトリソスト剥離剤組成物

(57) 【要約】

【課題】

半導体集積回路の製造工程におけるフォトリソスト膜、レジスト層、レジスト残渣物等を低温でかつ短時間に容易に剥離でき、配線材料を全く腐食せず、水のみでリンスできるフォトリソスト剥離剤組成物を提供する。

【解決手段】

アルカノールアミン類、アルコキシアルキルアミン類またはアルコキシアルカノールアミン類から選択される1種以上を5～50質量%、式(1)で表わされる酸アミドを30～65質量%、式(1)以外で表わされる酸アミドを0～40質量%、糖類または糖アルコール類を0.1～15質量%および水を1～64.5質量%を含有するフォトリソスト剥離剤組成物および該組成物を用いる剥離方法。

$$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{R}_1)\text{CON}(\text{R}_2)(\text{R}_3) \cdots (1)$$

(R₁ は水素またはヒドロキシル基を表す。R₂、R₃ はC1-C4のアルキル基を表し、R₂、R₃ 2つの基が同一であっても異なってもよい)

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカノールアミン類、アルコキシアルキルアミン類およびアルコキシアルカノールアミン類から選択される 1 種以上を 5～50 質量%、式 (1) で表わされる酸アミドを 30～65 質量%、式 (1) 以外で表わされる酸アミドを 0～40 質量%、糖類または糖アルコール類を 0.1～15 質量%および水を 1～64.5 質量%を含有するフォトレジスト剥離剤組成物。



(R₁ は水素またはヒドロキシル基を表す。R₂、R₃ は C1-C4 のアルキル基を表し、R₂、R₃ 2 つの基が同一であっても異なってもよい)

10

【請求項 2】

酸アミドが N，N-ジメチルイソブチルアミドおよび/または 2-ヒドロキシー N，N，2-トリメチルプロパンアミドであることを特徴とする請求項 1 記載の剥離剤組成物。

【請求項 3】

アルカノールアミン類、アルコキシアルキルアミン類またはアルコキシアルカノールアミン類から選択される 1 種以上を 5～50 質量%、式 (1) で表わされる酸アミドを 30～65 質量%、式 (1) 以外で表わされる酸アミドを 0～40 質量%、糖類または糖アルコール類を 0.1～15 質量%および水を 1～64.5 質量%を含有するフォトレジスト剥離剤組成物を用いてフォトレジストを剥離することを特徴とするフォトレジスト剥離方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は半導体集積回路の製造工程においてフォトレジスト層を剥離するための剥離剤組成物およびフォトレジスト剥離方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体集積回路は、無機質基体上にフォトレジストを塗布し、露光・現像によりパターンを形成し、次いで該フォトレジストパターンをマスクとし、非マスク領域の無機質基体をエッチングし、微細回路を形成した後、上記フォトレジスト膜を無機質基体から剥離する方法、あるいは同様にして微細回路を形成した後、アッシングを行い、残存するレジスト残渣物を無機質基体から剥離する方法によって製造される。

30

【0003】

従来、上記レジスト膜、レジスト残渣物等を除去するレジスト剥離剤として、アルカノールアミンまたはポリアルキレンポリアミンのエチレンオキサイド付加物、スルホン化合物及びグリコールモノアルキルエーテルからなる剥離剤（特許文献 1）、ジメチルスルホキシドを主成分とし、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル及び含窒素有機ヒドロキシ化合物からなる剥離剤（特許文献 2）が挙げられる。しかしながら上記のアルカリ性剥離剤は、使用時に吸湿した水分によりアミンが解離してアルカリ性を呈し、剥離の後にアルコール等の有機溶剤を使用しないで水洗を行った場合には水洗時にアルカリ性を呈する。またアルカリ性剥離剤は微細配線加工の配線材料に多用されるアルミニウム、銅等に対する腐食作用が強く、近年寸法精度が厳しい超微細配線の加工には好ましくない。更にアルカリ性剥離剤はフォトレジスト剥離の後にアルコール等の有機溶剤によるリンスが必要で、工程が複雑になる等の問題を有している。その他にも水を含有しない有機アミン系剥離剤が開示されている（特許文献 3，4）が、エッチング後のレジスト膜、エッチング、アッシング後のレジスト残渣物の剥離力に難点がある。近年微細加工が著しくなり、エッチングの条件が厳しくなるにしたがい、レジスト膜の表面の硬質化が進み、さらにエッチング、プラズマアッシングによるレジスト残渣物もその組成が複雑化しており、上記の有機アミン系剥離剤ではレジスト膜、レジスト残渣物の除去には効果が低い。また、エッチングにドライエッチングを使用する際には、ドライエッチングに使用するガス、レジスト

40

50

および各種無機質材料との相互作用により、レジスト残渣物の１種である側壁ポリマー（サイドウォールポリマーとも呼ばれる。）が発生する。これに対しても、上記従来の有機アミン系剥離剤では剥離能力が劣る。

【０００４】

一方、水を含むアルカノールアミン系剥離剤が開示されている（特許文献５，６，７）。しかしながら、これらの水を含むアルカノールアミン系剥離剤でも、上記レジスト膜、レジスト残渣物の除去には満足すべき効果が得られていない。

これらのようにフォトレジスト残渣物などを低温で短時間で容易に剥離でき、配線材料を全く腐食せず、水のみでリンスできるフォトレジスト剥離剤組成が求められている。そこで、アルカノールアミン類、アルコキシアルカノールアミン類またはアルコキシアルカノールアミン類５～５０％とグリコールモノアルキルエーテル１～３０％と糖類または糖アルコール類０．５～１５％と残渣が水であるフォトレジスト剥離剤組成物（特許文献８）やアルカノールアミン類、アルコキシアルカノールアミン類またはアルコキシアルカノールアミン類５～５０％と酸アミド１～３０％と糖類または糖アルコール類０．５～１５％と残渣が水であるフォトレジスト剥離剤組成物（特許文献９）が提示されているがいずれも剥離速度が十分でない。また、Ｎ－ヒドロキシメチル基を有するアミンからなるレジスト剥離剤（特許文献１０）やアミン化合物と特定のアルデヒド化合物と芳香族ヒドロキシ化合物の組み合わせの剥離剤（特許文献１１）が提示されているが、化合物の安全性や安定性に劣るという欠点を有する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特公平６－１２４５５公報

【特許文献２】特許２５７８８２１号公報

【特許文献３】特公平７－８２２３８号公報

【特許文献４】特許３０９５２９６号公報

【特許文献５】特公平７－６９６１８号公報

【特許文献６】特公平７－６９６１９号公報

【特許文献７】特許３０４８２０７号公報

【特許文献８】特開平８－１９０２０５号公報

【特許文献９】特開平８－２０２０５１号公報

【特許文献１０】特許４２２４６５１号公報

【特許文献１１】特許４３２０８６５号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明の目的は、従来技術における上記の如き剥離剤の問題点を解決し、無機質基体上に塗布されたフォトレジスト膜、または無機質基体上に塗布されたフォトレジスト膜をドライエッチング後に残存するフォトレジスト層、あるいはドライエッチング後にアッシングを行い残存するフォトレジスト残渣物等を、低温でかつ短時間に容易に剥離でき、その際配線材料を全く腐食しないために超微細加工が可能であり、さらにリンス液としてアルコールの様な有機溶媒を使用する必要がなく、水のみでリンスすることができ、高精度の回路配線を製造できるようなフォトレジスト剥離剤組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

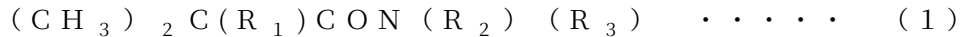
本発明者等は、上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、ある特定の酸アミドと、アルカノールアミン類、アルコキシアルキルアミン類またはアルコキシアルカノールアミン類と、さらには糖類または糖アルコール類を含む水溶液からなる剥離剤組成物が、無機質基体上に塗布されたフォトレジスト膜、または無機質基体上に塗布されたフォトレジスト膜をドライエッチング後に残存するフォトレジスト膜層、あるいはドライエッチング後に

アッシングを行い残存するフォトレジスト残渣物等を、低温でかつ短時間で容易に剥離できること、さらに該剥離剤組成物が配線材料を全く腐食しない非腐食性と作業の簡便性を備えた極めて優れた特性を有することを見出し本発明に至った。

【0008】

即ち本発明は、以下のようである。

1. アルカノールアミン類、アルコキシアルキルアミン類およびアルコキシアルカノールアミン類から選択される1種以上を5～50質量%、式(1)で表わされる酸アミドを30～65質量%、式(I)以外で表わされる酸アミドを0～40質量%、糖類または糖アルコール類を0.1～15質量%および水を1～64.5質量%を含有するフォトレジスト剥離剤組成物。



(R₁は水素またはヒドロキシル基を表す。R₂、R₃はC1～C4のアルキル基を表し、R₂、R₃2つの基が同一であっても異なってもよい)

2. 酸アミドがN,N-ジメチルイソブチルアミドおよび/または2-ヒドロキシ-N,N,2-トリメチルプロパンアミドであることを特徴とする第1項記載の剥離剤組成物。

3. アルカノールアミン類、アルコキシアルキルアミン類またはアルコキシアルカノールアミン類から選択される1種以上を5～50質量%、式(1)で表わされる酸アミドを30～65質量%、式(1)以外で表わされる酸アミドを0～40質量%、糖類または糖アルコール類を0.1～15質量%および水を1～64.5質量%を含有するフォトレジスト剥離剤組成物を用いてフォトレジストを剥離することを特徴とするフォトレジスト剥離方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明では、特定の酸アミドを用いたフォトレジスト剥離剤組成物を使用することにより、無機質基体上に塗布されたフォトレジスト膜、または無機質基体上に塗布されたフォトレジスト膜をドライエッチング後に残存するフォトレジスト層、あるいはドライエッチング後にアッシングを行い残存するフォトレジスト残渣物等を、低温でかつ短時間で容易に剥離でき、その際配線材料を全く腐食せずに超微細加工が可能であり、更にリンス液としてアルコールの様な有機溶媒を使用する必要がなく、水のみでリンスすることができ、高精度の回路配線を製造できる。従って本発明のフォトレジスト剥離剤組成物は、高精度の加工が要求される、特にアルミニウム配線を有する電子材料分野全般において好適に用いることができる

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】レジスト膜をマスクとしてドライエッチングを行い、アルミニウム配線体を形成した半導体装置の断面図

【発明を実施するための形態】

【0011】

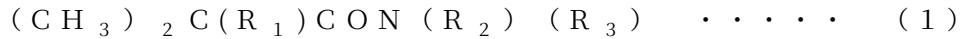
本発明において使用されるアルカノールアミン類、アルコキシアルキルアミン類またはアルコキシアルカノールアミン類としては、例えば、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、プロパノールアミン、N-メチルプロパノールアミン、N,N-ジメチルプロパノールアミン、N-エチルプロパノールアミン、N,N-ジエチルプロパノールアミン、2-メトキシエチルアミン、2-エトキシエチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-(2-アミノエトキシ)プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール等が挙げられる。上記アルカノールアミン類、アルコキシアルキルアミン類、アルコキシアルカノールアミン類の中でエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノールが好ましい。

【0012】

これらのアルカノールアミン類、アルコキシアルキルアミン類またはアルコキシアルカノールアミン類は全溶液中5～50質量%であり、好ましくは10～40質量%であり、さらに好ましくは10質量%～35質量%である。アルカノールアミン類、アルコキシアルキルアミン類またはアルコキシアルカノールアミン類の濃度が該範囲より低い場合にはフォトレジストの剥離速度が遅く、またこの濃度が該範囲よりも高い場合は配線材料を腐食させる場合がある。

【0013】

本発明で使用される酸アミド類としては、式(1)で示される。



式中、 R_1 は水素またはヒドロキシル基を表す。 R_2 、 R_3 はC1～C4のアルキル基を表し、 R_2 、 R_3 2つの基が同一であっても異なってもよい)

式(1)中の R_2 、 R_3 は、例えばメチル、エチル、i-プロピル、n-プロピル、i-ブチル、n-ブチル、またはt-ブチル基が好適に選択される。

【0014】

式(1)で表わされる酸アミドとして、例えば、N，N-ジメチルイソブチルアミド、N-エチル，N-メチルイソブチルアミド、N，N-ジエチルイソブチルアミド、2-ヒドロキシ-N，N，2-トリメチルプロパンアミド、N-エチル-2-ヒドロキシ-N，2-ジメチルプロパンアミド、N，N-ジエチル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパンアミドなどが例示されるが、好適にはN，N-ジメチルイソブチルアミド、N-エチル，N-メチルイソブチルアミド、2-ヒドロキシ-N，N，2-トリメチルプロパンアミド、N-エチル-2-ヒドロキシ-N，2-ジメチルプロパンアミドが良く、特にN，N-ジメチルイソブチルアミド、2-ヒドロキシ-N，N，2-トリメチルプロパンアミドが好適に使用できる。

【0015】

式(1)で表わされる酸アミドの使用量は、全溶液中30～65質量%であり、さらに35～60質量%であり、さらに好ましくは35～55質量%である。

【0016】

式(1)に示した酸アミド以外の酸アミドとして、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド類、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド類、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-プロピルピロリドン、N-ブチルピロリドン等のピロリドン類を組み合わせることができるが、式(1)に示した酸アミド以外の酸アミドの使用量は全溶液中0～40質量%である。

【0017】

式(1)で表わされる酸アミドと式(1)以外の酸アミドを合わせた全量が30～70質量%より低い場合にはアルミニウム配線材料の腐食が進行しやすい傾向にあり、また該濃度範囲より高い場合にはフォトレジストの剥離速度が低下する。

【0018】

次に本発明において使用される糖類または糖アルコールとしては、単糖類、多糖類等の糖類、具体的には例えば、炭素数3～6のグリセリンアルデヒド、トレオース、アラビノース、キシロース、リボース、リブロース、キシルロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、タガトース、アロース、アルトロース、グロース、イドース、タロース、ソルボース、プシコース、果糖、等が挙げられる。また糖アルコールとしては、トレイトール、エリトリール、アドニール、アラビトール、キシリトール、タリトール、ソルビトール、マンニトール、イジトール、ズルシトールなどが挙げられる。これらのうち、グルコース、マンノース、ガラクトース、ソルビトール、マンニトール、キシリトール等が溶解性あるいは分解性などの点から好適である。これら糖類または糖アルコールは全溶液中0.1～15質量%、好ましくは1～10質量%の濃度範囲で使用され、糖類または糖アルコールが該濃度範囲より低い場合には配線材料の腐食を十分に防止できない。一方、該

10

20

30

40

50

濃度範囲よりも高くても格別な利点はなく、経済的な面から得策でない。

【0019】

本発明に使用される無機質基体としては、シリコン、非晶質シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、チタンタングステン、窒化チタン、タングステン、タンタル、タンタル化合物、クロム、クロム酸化物、クロム合金、ITO（インジウムスズ化合物）等の半導体配線材料あるいはガリウム砒素、ガリウムリン、インジウムリン等の化合物半導体、さらにLCDのガラス基板等が使用される。

【0020】

本発明に使用されるアルミニウム配線としてはアルミニウム、アルミニウムを95%以上含むアルミニウム銅合金が使用される。また配線構造としてはアルミニウム配線の上下にチタン/窒化チタンの積層膜を有する構造が挙げられる。

10

【0021】

本発明のフォトリソスト剥離剤は、無機質基体上に塗布されたフォトリソスト膜、または無機質基体上に塗布されたフォトリソスト膜をドライエッチング後に残存するフォトリソスト層、あるいはドライエッチング後にアッシングを行い残存するフォトリソスト残渣物を剥離する際に用いられ、これらの剥離を行う際には、必要に応じて適宜加熱あるいは超音波等を併用することができる。また本発明に係る剥離剤による処理方法は、浸漬法が一般的であるが、その他の方法、例えばスプレーによる方法を使用しても良い。本発明による剥離剤の処理後のリンスとしては、アルコールの様な有機溶媒を使用する必要はなく、水でリンスするだけで充分である。

20

【実施例】

【0022】

次に実施例および比較例により本発明を更に具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。評価の方法としては以下の評価法A及び評価法Bを用いた。

【0023】

評価法A；剥離時間と酸アミド残存率

剥離時間

ポジ型液体レジストを15×15cm角、厚さ1.0mmのシリコンウェハー上に膜厚1.4μmで塗布したのち、180℃で5分間ベークした。その後、表1に示したフォトリソスト剥離剤を40℃に加熱し、上記シリコンウェハーを所定時間浸漬した。純水で水洗後、レジストの有無を目視で観察し、レジストが確認されなくなった時間をレジスト剥離能力とした。

30

酸アミド残存率

酸アミドの熱的安定性の評価として使用したフォトリソスト剥離剤50gを80℃に8時間加熱したのちガスクロマトグラフにて酸アミド量を測定し、酸アミドの初期からの残存率を求め、80℃加熱残存率とした。

【0024】

評価法B；剥離性および腐食性試験

40

図1に該評価に用いる半導体装置基盤の構造を示す。シリコン半導体基板上に下地層の酸化膜2、次にチタン、続いてアルミニウム、さらにチタンをスパッタ製膜したのち、レジスト膜4をマスクとしている。その後、Cl₂/BCl₃ガスでドライエッチングを行い、アルミニウム配線体3を形成した。

図1において半導体装置基板1は酸化膜2に被覆されており、またドライエッチング時に側壁保護膜5が形成されている。図1の半導体装置を表1に示す組成の剥離剤に50℃、2.5分間浸漬した後、超純水でリンスして乾燥し、電子顕微鏡（SEM：日立S-4700、加速電圧5kV、観察倍率15000倍）で観察を行った。レジスト膜4および残渣物5の剥離性と、アルミニウム配線体3の腐食性について評価を行った。なお、チタン層の腐食は見られなかった。

50

なお、SEM観察による評価基準は次の通りである。

- (剥離状態) ◎：完全に除去された。
○：ほぼ完全に除去された。
△：一部残存していた。
×：大部分残存していた。
- (腐食状態) ◎：腐食が全く認められなかった。
○：腐食がほとんど認められなかった。
△：クレーター状あるいはピット状の腐食が認められた。
×：激しい荒れが認められた。

【0025】

実施例1～2、比較例1～2

表1に示す組成の剥離剤を調製し、評価法A及びBによって評価した。結果を同表1に示した。

【0026】

【表1】

	レジスト剥離液組成					評価法 A		評価法 B		
	酸アミド	濃度 (wt%)	MEA *5 (wt%)	ソルビトール (wt%)	水 (wt%)	レジスト剥離時間	80℃加熱 残存率	剥離性		アルミニウム配線体の 腐食性
								レジスト膜	残渣物	
実施例1	DMIB *1	50	15	5	30	30 秒	>99%	◎	◎	◎
実施例2	DMHB *2	50	15	5	30	210 秒	>99%	◎	○	◎
実施例3	DMIB+ DMAC *3	30+20	15	5	30	60 秒	>99%	◎	◎	◎
実施例4	DMHB+ DMAC	40+10	15	5	30	220 秒	>99%	◎	○	◎
実施例5	DMIB	40	20	10	30	50 秒	>99%	◎	◎	◎
比較例1	DMAC	50	15	5	30	270 秒	>99%	◎	△	◎
比較例2	DMAC+NMP *4	45+5	15	5	30	270 秒	>99%	◎	△	◎

*1 N,N-ジメチルイソブチルアミド

*2 2-ヒドロキシ-N,N,2-トリメチルプロパンアミド

*3 N,N-ジメチルアセトアミド

*4 N-メチルピロリドン

*5 N-メチルエタノールアミン

【産業上の利用可能性】

【0027】

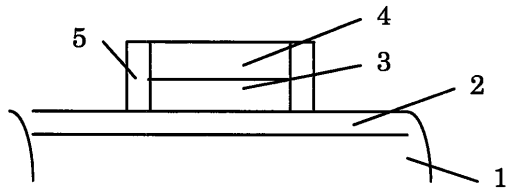
本発明によるフォトリソグレイスト剥離剤組成物は、高精度の加工が要求される電子材料分野全般において好適に用いることができる。

【符号の説明】

【0028】

- 1：半導体装置基板
- 2：酸化膜
- 3：アルミニウム配線体
- 4：レジスト膜
- 5：残渣物（側壁保護堆積膜）

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 菅野 裕一

新潟県新潟市北区太夫浜新割 1 8 2 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

Fターム(参考) 2H096 AA25 BA09 LA03

5F046 MA02

5F146 MA02