

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4440689号  
(P4440689)

(45) 発行日 平成22年3月24日 (2010.3.24)

(24) 登録日 平成22年1月15日 (2010.1.15)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/42 (2006.01)  
H O 1 L 21/027 (2006.01)G O 3 F 7/42  
H O 1 L 21/30 5 7 2 B

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2004-104341 (P2004-104341)  
 (22) 出願日 平成16年3月31日 (2004.3.31)  
 (65) 公開番号 特開2005-292288 (P2005-292288A)  
 (43) 公開日 平成17年10月20日 (2005.10.20)  
 審査請求日 平成19年3月29日 (2007.3.29)

(73) 特許権者 501341451  
 東友ファインケム株式会社  
 Dongwoo Fine-Chem Co., Ltd.  
 大韓民国全羅北道益山市新興洞740-30  
 740-30 Sinheung-dong, Iksan-si, Jeollabuk-do, Korea

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 稔

(74) 代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(74) 代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト剥離剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸の由来成分が異なる二種以上の無機酸の塩、界面活性剤及び金属の腐食抑制剤を含有し、pHが3～7である、銅又は銅を主成分とする銅合金を配線材料とする半導体デバイス製造時に発生するレジスト残渣を剥離するためのレジスト剥離剤組成物であって、

a) 酸の由来成分が異なる二種以上の無機酸の塩は、無機酸と塩基性無機化合物とからなる塩及び無機酸と塩基性有機化合物とからなる塩からなる群から選択された二種以上の塩であり、

b) 界面活性剤は、分子構造中に2つ以上のアニオン系官能基を有するアニオン系界面活性剤である

ことを特徴とするレジスト剥離剤組成物。

【請求項 2】

二種以上の無機酸の塩が、硝酸塩、塩化物及びリン酸塩から選ばれる塩であることを特徴とする請求項1に記載のレジスト剥離剤組成物。

【請求項 3】

該金属の腐食抑制剤が有機酸であることを特徴とする請求項1又は2に記載のレジスト剥離剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅配線を有する半導体デバイスに用いられるレジスト剥離剤に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、レジスト剥離剤としては、アルミニウム合金やタングステン合金からなる配線を施用対象とした、無機酸の塩と金属の腐食抑制剤とを含有する剥離剤（特許文献1及び2）、有機酸の塩と界面活性剤とを含有する剥離剤（特許文献3）等が知られている。

【0003】

一方、近年、デバイスの構造としては銅配線を有し、絶縁膜として低誘電率膜（以下、Low-k膜と記す。）を用いたものが主流となってきた。

【0004】

【特許文献1】特開2001-51429号公報

【特許文献2】特開2003-223010号公報

【特許文献3】特開2000-267302号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記の先行技術文献に記載された剥離剤は施用対象が異なるため、近年主流となっている銅配線を有し、絶縁膜としてLow-k膜を用いたデバイスに対してはアッシング後のレジスト残渣除去性が充分とは言えなかった。また、銅配線や、配線間を接続するビアホールの側面を形成しているLow-k膜は薬品に対して非常に腐食やダメージを受けやすいため、銅配線やLow-k膜に対してダメージ抑制性に優れ、またレジスト残渣除去能も優れたレジスト剥離剤が求められていた。

【0006】

本発明の目的は、銅配線やLow-k膜への腐食やダメージ抑制性に優れ、かつアッシング後のレジスト残渣除去性に優れた剥離剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記した問題を解決し得るレジスト剥離剤を見出すべく鋭意検討を重ねた結果、酸の由来成分が異なる二種以上の無機酸の塩、界面活性剤及び金属の腐食抑制剤を含有するpH3～10の組成物が、銅配線やLow-k膜へのダメージを抑制し、かつアッシング後のレジスト残渣除去性能に優れていることを見出し本発明に至った。

【0008】

即ち本発明は、酸の由来成分が異なる二種以上の無機酸の塩、界面活性剤及び金属の腐食抑制剤を含有することを特徴とするレジスト剥離剤（以下、本発明剥離剤と記す。）及び本発明剥離剤を用いた半導体デバイスの製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、銅配線やLow-k膜への腐食やダメージ抑制性に優れ、かつアッシング後のレジスト残渣除去性にも優れたレジスト剥離剤を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

次に本発明を詳細に説明する。

【0011】

本発明剥離剤には、酸の由来成分が異なる二種以上の無機酸の塩、界面活性剤及び金属の腐食抑制剤が含有される。

【0012】

ここで無機酸の塩としては、無機酸由来の成分と、塩基性化合物由来の成分からなる塩が挙げられる。

【0013】

また、無機酸としては、具体的には例えばホウ酸、ヨウ素酸、リン酸、二リン酸、トリ

10

20

30

40

50

ポリリン酸、硫酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、過塩素酸、硝酸、亜硝酸、次亜リン酸、亜リン酸、亜硫酸等のオキソ酸、臭化水素酸、塩酸、フッ化水素酸、ヨウ化水素酸、硫化水素酸等の水素酸、ペルオキソ硝酸、ペルオキソリン酸、ペルオキソニリン酸、ペルオキソ硫酸、ペルオキソニ硫酸等のペルオキソ酸等が挙げられる。

これらの中でも、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、フッ化水素酸が好ましい。

#### 【0014】

また、塩基性化合物としては、塩基性無機化合物及び塩基性有機化合物がいずれも用いられ、具体的な塩基性無機化合物としては、例えばアンモニア、ヒドロキシルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。塩基性有機化合物としては、例えばメチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、モノイソプロピルアミン等の一級アミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン等の二級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン等の三級アミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2 - アミノエタノール、2 - (エチルアミノ)エタノール、2 - (メチルアミノ)エタノール、N - メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、ニトリロトリエタノール、2 - (2 - アミノエトキシ)エタノール、1 - アミノ - 2 - プロパノール、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジブタノールアミン等のアルカノールアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化ジメチルジエチルアンモニウム、水酸化モノメチルジエチルアンモニウム、コリン等の水酸化第四級アンモニウム等が挙げられる。

また、中でも好ましい塩基性化合物としては、塩基性無機化合物であるアンモニア等、塩基性有機化合物である水酸化テトラメチルアンモニウム、コリン等が挙げられる。

#### 【0015】

無機酸の塩は、上記の組み合わせから選ばれる。これらの無機酸の塩としてはアンモニウム塩等の金属を含まない塩であることが好ましく、無機酸と塩基性有機化合物との組み合わせの代表例としては例えば、塩酸メチルアミン、塩酸エチルアミン、塩酸トリメチルアミン、2 - アミノエタノールアミン塩酸塩、ニトリロトリエタノール塩酸塩、ジエチルアミノエタノール塩酸塩、塩化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、塩化コリン等が挙げられる。

また、無機酸と塩基性無機化合物の組み合わせの代表例としては、例えば硫酸ヒドロキシルアミン、硝酸ヒドロキシルアミン、塩酸ヒドロキシルアミン、シュウ酸ヒドロキシルアミン、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、フッ化アンモニウム等が挙げられる。

#### 【0016】

本発明剥離剤には酸の由来成分が異なる二種以上の無機酸の塩が二種類以上含まれる。

レジスト残渣除去性の点から好ましい塩の組み合わせとしては、具体的には例えば硝酸アンモニウムと塩酸アンモニウム、硝酸アンモニウムとリン酸アンモニウム、硝酸ヒドロキシルアミンと塩酸ヒドロキシルアミン、硝酸ヒドロキシルアミンと2 - アミノエタノールアミン塩酸塩等が挙げられる。

中でも、無機酸と塩基性無機化合物の塩がより好ましく、硝酸アンモニウムと塩酸アンモニウム、硝酸アンモニウムとリン酸アンモニウム等の組み合わせがより好ましい。

#### 【0017】

本発明剥離剤には二種類以上の無機酸の塩が、合計で通常0.001 ~ 30重量%、好ましくは0.01 ~ 10重量%の濃度で含有される。

二種以上の無機酸の塩において、それぞれの塩の割合は特に限定されず、塩の総重量%が上記の合計量の範囲内であればよい。

これらの塩の濃度が0.001重量%よりも低い場合は、レジスト残渣に対する除去性能が不十分となる傾向があり、30重量%よりも高い場合は溶解性が悪くなる傾向がある。

#### 【0018】

10

20

30

40

50

本発明剥離剤に含有される界面活性剤は、分子構造中に2つ以上のアニオン系官能基を有するアニオン系界面活性剤である。所望により、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などの、アニオン系界面活性剤以外の界面活性剤が含有されていてもよい。

【0019】

ここでいうアニオン系官能基とは、水中でアニオン性を示す基を表し、具体的にはスルホン酸を形成する基（以下、スルホン酸基と記す。）、硫酸エステルを形成する基（以下、硫酸エステル基と記す。）、リン酸エステルを形成する基（以下、リン酸エステル基と記す。）、カルボン酸を形成する基（以下、カルボン酸基と記す。）等が挙げられる。

スルホン酸基を有する化合物として、具体的にはアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸、アルキレンジスルホン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、フェノールスルホン酸ホルマリン縮合物、フェニルフェノールスルホン酸ホルマリン縮合物等の分子構造中にアニオン系官能基を2つ以上有する化合物、アルキルベンゼンスルホン酸、ジアルキルサクシネートスルホン酸、モノアルキルサクシネートスルホン酸、アルキルフェノキシエトキシエチルスルホン酸等の化合物又はその塩等が挙げられ、硫酸エステル基を有する化合物としてアルキルメチルタウリン、アシルメチルタウリン、脂肪酸メチルタウリン等のメチルタウリン類、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル、ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル硫酸エステル、ポリオキシアルキレンアリアルエーテル硫酸エステル等の化合物又はその塩、リン酸エステル基を有する化合物としてはポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルリン酸等の化合物またはその塩、カルボン酸基を有する化合物としてはアシルサルコシン、脂肪酸サルコシン等のサルコシン類化合物、やし油、オレイン酸等の脂肪酸類化合物またはその塩、更に分子構造中に異なった2つのアニオン系官能基を有する化合物としてスルホン酸基及びカルボン酸基を有する化合物であるアルキルスルホコハク酸、ポリオキシアルキレンアルキルスルホコハク酸等の化合物またはその塩が挙げられる。

本発明剥離剤においては、スルホン酸基及び／又は硫酸エステル基を有するアニオン系界面活性剤を用いるのが好ましい。

【0020】

また、より好ましい分子構造中にアニオン系官能基を2つ以上有する化合物としては、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸又はその塩が挙げられる。

アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸又はその塩としては、具体的には、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ジナトリウム塩又はドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ジアンモニウム塩、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ジトリエタノールアミン塩が挙げられる。

【0021】

カチオン系界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩系、アルキルアミドアミン系、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩系の界面活性剤が挙げられる。

【0022】

また、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル系、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル系、ポリオキシアルキレンソルビット脂肪酸エステル系、ソルビタン脂肪酸エステル系、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル系の界面活性剤等が挙げられる。

本発明剥離剤には、これらのアニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤が一種類または二種類以上含有されていても良い。

【0023】

本発明剥離剤には界面活性剤が通常0.001～20重量%、好ましくは0.001～10重量%、より好ましくは0.1～5重量%含有される。界面活性剤が0.001重量%より少ないと、レジスト剥離性が不十分となる傾向があり、界面活性剤の濃度が10重量%より多いと剥離剤としての粘性や起泡性が高くなり、使用時の取り扱いが困難となる

。

## 【 0 0 2 4 】

本発明剥離剤には金属の腐食抑制剤が含有される。

金属の腐食抑制剤としては、分子内に窒素原子、酸素原子、燐原子、硫黄原子の少なくとも1つを有する有機化合物等が挙げられ、より具体的には、有機酸類、糖類、窒素原子に少なくとも2つのアルキル基を有する第3級アミン化合物、分子内に少なくとも1つのアゾール基を有する化合物、少なくとも1つのメルカプト基を有し、該メルカプト基が結合している炭素原子と水酸基が結合している炭素原子とが隣接している、炭素数が2以上である脂肪族アルコール系化合物等が挙げられる。

## 【 0 0 2 5 】

ここで有機酸類としては、モノカルボン酸である蟻酸、酢酸、プロピオン酸、グリオキシル酸、ピルビン酸、グルコン酸、ジカルボン酸である2-ケトグルタン酸、1,3-アセトンジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、オキシモノカルボン酸であるヒドロキシ酪酸、乳酸、サリチル酸、オキシジカルボン酸類であるリンゴ酸、酒石酸、オキシトリカルボン酸であるクエン酸、アミノカルボン酸であるアスパラギン酸、グルタミン酸等が挙げられる。

中でもシュウ酸、マロン酸、乳酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、グリオキシル酸等が好ましい。これらは、銅配線に対して優れた腐食抑制効果を示す。

## 【 0 0 2 6 】

糖類としては例えば、アルドース、ケトース等の単糖類や、糖アルコール類等が挙げられる。

具体的には、アルドースとしては、リキソース、グリセルアルデヒド、トレオース、エリトロース、アラビノース、キシロース、リボース、アロース、アルトロース、グロース、イドース、タロース、グルコース、マンノース、ガラクトース等が挙げられ、ケトースとしてはエリトルロース、リブロース、キシルロース、タガトース、ソルボース、プシコース、果糖等が挙げられ、糖アルコール類としては、トレイトール、エリトルトール、アドニトール、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、ズルシトール等が挙げられ、中でも、好ましいものとしてソルビトール、マンニトール、キシリトールが挙げられ、より好ましいものとしてマンニトールが挙げられる。

## 【 0 0 2 7 】

窒素原子に少なくとも2つのアルキル基を有する第3級アミン化合物としては、アルキル基の他にヒドロキシアルキル基を有するアミン化合物、分子内にアルキル基の他にシクロアルキル基を有するアミン化合物、分子内に窒素原子を2個以上有するポリアミン化合物等が挙げられる。

ここでアルキル基としては炭素数1~4のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

上記アミン化合物としては、具体的には、アルキル基の他に更にヒドロキシアルキル基を有するアミン化合物としてN,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジイソプロピルエタノールアミン、N,N-ジn-プロピルエタノールアミン等が挙げられ、シクロアルキル基を有するアミン化合物としてN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジエチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジイソプロピルシクロヘキシルアミン、N,N-ジn-プロピルシクロヘキシルアミン、N,N-ジブチルシクロヘキシルアミン等が挙げられ、また、分子内に窒素原子を2個以上有するポリアミン化合物としては、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルプロパンジアミン、テトラメチルブタンジアミン、テトラメチルペンタンジアミン、テトラメチルヘキサレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、トリス(3-ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ-S-トリアジン等が挙げられる。

これらの中でも、ジメチルシクロヘキシルアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテルが好ましい。

【0028】

分子内に少なくとも1つのアゾール基を有する化合物の具体例としては例えばベンゾトリアゾール誘導体であるベンゾトリアゾール、トルトリアゾール、4メチルイミダゾール、5-ヒドロキシメチル-4-メチルイミダゾール、3-アミノトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、2,2'-[[ (メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビス-エタノール等が挙げられる。

【0029】

少なくとも1つのメルカプト基を有し、該メルカプト基が結合している炭素原子と水酸基が結合している炭素原子とが隣接している、炭素数が2以上である脂肪族アルコール系化合物の具体例としては例えば、チオグリセロール、チオグリコールなどが挙げられる。

【0030】

本発明剥離剤には、これらの金属の腐食抑制剤が、二種以上含有されていてもよい。

本発明剥離剤中にはこれらの金属の腐食抑制剤が通常0.0001~10重量%、好ましくは0.001~5重量%、さらに好ましくは0.01~2重量%含有される。0.0001重量%未満では銅配線に対する腐食抑制効果が不十分となる傾向があり、10重量%より多い場合には剥離剤中への溶解性が不十分となる傾向がある。

【0031】

本発明剥離剤においてpHは通常3~10、好ましくは4~9である。pHが3より低い場合はレジスト残渣除去性が不十分となる場合があり、また10より高い場合はLow-k膜へのダメージ抑制性が低下する場合がある。

【0032】

本発明剥離剤には必要に応じてpH調整剤が含有されていてもよい。その際に用いられるpH緩衝剤としては一般的に用いられている酸性又は塩基性の溶液であればよいが、金属を含まないものであることが好ましい。

また前述の無機酸及び塩基性化合物は、一般的なpH調整剤として本発明剥離剤に含有されていてもよい。

【0033】

本発明剥離剤には溶媒として水が含有される。

本発明剥離剤には水が通常40~99.98重量%、好ましくは50~99.98重量%、より好ましくは70~99.98重量%、特に好ましくは90~99.98重量%含有される。

【0034】

なお、従来、レジスト剥離剤としては有機溶媒を主成分とした剤が一般的であったが、本発明剥離剤は水を主成分としても優れたレジスト剥離効果を発揮する。近年では環境負荷を低減する目的から水を主成分とした剤が求められており、本発明剥離剤においても水を多く含有する方が好ましい。

【0035】

また本発明剥離剤には、必要に応じて溶媒として水の他に水溶性有機溶媒が含有されていてもよい。その際用いられる水溶性有機溶媒としては例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一般的なアルコール類、エチレングリコール、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イソプロピルエーテル、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、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、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イソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコール類、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

これらの水溶性有機溶媒が含有される場合には、その含有量は本発明剥離剤全量に対して5重量%~30重量%の範囲内である。

10

20

30

40

50

## 【0036】

また、本発明剥離剤には、必要に応じ本発明の目的を損なわない範囲で、その他の成分が含有されていてもよい。

その他の成分としては、例えば過酸化水素水、消泡剤等が挙げられる。

## 【0037】

消泡剤としては、具体的には例えば、シリコン系、ポリエーテル系、特殊非イオン系、脂肪酸エステル系等の乳化剤、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン等の水溶性有機化合物が挙げられる。

## 【0038】

本発明剥離剤にこれらのその他の成分が含有される場合には、その量は合計で、通常0.01重量%～5重量%、好ましくは0.1重量%～1重量%の範囲である。

## 【0039】

本発明剥離剤は、一般的に知られるレジスト剥離剤の作成方法に準じた手法で調整される。具体的には、例えば溶媒と、二種以上の無機酸の塩、界面活性剤、金属の腐食抑制剤等の成分とを混合することにより得られる。又は、無機酸又は塩基性化合物を、塩が生成するのに必要な当量ずつ別々に混合することも可能である。具体的に例えばアンモニア水、塩酸及び硝酸を、必要な塩濃度になるように各々溶媒に混合し、中和熱による発熱が収まった後、その他の界面活性剤や金属の腐食抑制剤等を順次混合、溶解させることも得ることができる。

## 【0040】

なお、本発明では、含有される各成分の比較的高濃度の原液を調製しておき、当該原液を使用時に水で希釈して本発明剥離剤としても良い。このような方法は剥離剤を製造する場所と使用する場所が地理的に離れている場合、輸送コストが低減され保管スペースの確保が容易になる等の点で優れている。

## 【0041】

本発明剥離剤はトランジスタ等の素子を接続する配線材料が銅又は銅を主成分とする銅合金で構成されている半導体デバイスを製造するための基板に対して用いられる。

## 【0042】

ここで、銅を主成分とする銅合金としては、銅を90質量%以上含有する合金であって、Sn, Ag, Mg, Ni, Co, Ti, Si, Al等の異種元素を含む銅合金をいう。これらの金属は、低抵抗で素子の高速動作性を向上させる反面、薬液により溶解、変質等の腐食を起こしやすいため、本発明の適用効果が顕著となる。

## 【0043】

本発明剥離剤を処理し得る対象膜としては、近年用いられつつある配線間の層間絶縁膜であるLow-k膜や、従来の層間絶縁膜であるシリコン酸化膜等が挙げられる。

## 【0044】

本発明剥離剤の処理対象となり得るLow-k膜としては、一般的に知られるものであればその種類や成膜方法等に関係なく、いずれのものであってもよい。ここでLow-k膜とは、通常比誘電率が3.0以下の絶縁膜を示す。

このようなLow-k膜としては、例えば、FSG(F含有SiO<sub>2</sub>)、SiOC(カーボン含有SiO<sub>2</sub>)、SiON(N含有SiO<sub>2</sub>)のような無機系の膜、MSQ(メチルシルセスキオキサン)、HSQ(ハイドロジェンシルセスキオキサン)、MHSQ(メチル化ハイドロジェンシルセスキオキサン)等のポリオルガノシロキサン系の膜、PAE(ポリアリールエーテル)、BCB(ジビニルシロキサン-ビス-ベンゾシクロブテン)等の芳香族系の膜、Silk、ポラスSilk等の有機膜系の膜等が挙げられる。

特に本発明剥離剤を処理するのに好適な膜としてはSiOC、MSQ、PAE(ポリアリールエーテル)等の膜が挙げられる。

## 【0045】

本発明剥離剤を用いたレジスト残渣除去方法としては、半導体基板を本発明剥離剤中に

10

20

30

40

50

直接浸漬する浸漬法、25～50枚の基板を回転させながら本発明剥離剤を吹きかけるスプレー方法、1枚の基板を回転させながら本発明剥離剤を吹きかける枚葉スピン方法等が挙げられる。

#### 【0046】

本発明剥離剤を用いた半導体デバイスの製造方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

まずトランジスタ等の素子を形成した半導体基板にシリコン酸化膜等の絶縁膜を形成し、公知のCMP技術とリソグラフィ技術を用いて絶縁膜に銅配線を形成する。その後銅配線上にLow-k膜やシリコン酸化膜、シリコン窒化膜等を形成する。

次いでリソグラフィ技術でレジストをパターニングした後、レジストをマスクとしてドライエッチング技術を用いて誘電率膜等にビアホールを形成する。このビアホール形成時にホール内壁にエッチングによって発生した残渣が付着する。その後酸素プラズマ等でレジストを灰化アッシング除去し、更にビアホール底や内壁、ホール周辺に残存する残渣を、本発明剥離剤を用いて剥離処理を行う。これにより、アッシングで除去しきれなかったレジスト膜やエッチング残渣が除去される。

その後、ビアホール内部に、銅又はタングステン膜を埋め込み、層間接続プラグを形成する。

#### 【0047】

デバイスの製造においては、前述したように、ビアホールエッチング後の開口面では銅配線膜が露出し、ホール内壁には低誘電率膜が露出しているため、剥離剤組成物には銅に対する防食作用や低誘電率膜へのダメージ抑制性が必要である。デバイスの製造工程で本発明剥離剤を用いることにより、銅膜や低誘電率膜に損傷を与えることなくレジスト残渣およびエッチング残渣を効果的に除去することができる。

#### 【実施例】

#### 【0048】

以下、本発明を実施例に基づいてより詳細に説明するが、本発明が実施例により限定されるものでないことは言うまでもない。

#### 【0049】

##### 実施例1

銅配線上のビアホール形成プロセスにおいて、本発明剥離剤におけるアッシング後のレジスト残渣除去性及び銅配線とLow-k膜に対するダメージ抑制性の評価を行った。

評価に供する試料は、次のようにして作成した。

まずシリコンウェーハ上に銅配線を形成した後、その上にプラズマCVD法を用いてLow-k膜であるSiOC膜を成膜した。次にポジ型レジスト膜を形成、露光、現像し、レジストパターンを得た。

このレジスト膜をマスクとしてLow-k膜をドライエッチングし、ビアホールを形成した。エッチング終了後、酸素プラズマアッシングによりレジスト膜を灰化した後、灰化後に残るレジスト残渣付き試料について表1に示す組成の本発明剥離剤及び比較剥離剤を用いて剥離処理を行った。pH調整剤には水酸化テトラメチルアンモニウムを用いた。

剥離処理条件としては、試料を500rpmで回転させ、剥離剤を150ml/分の流量で1分間、枚葉スピン処理し、その後10秒間水リンスを行った後、SEM(走査型電子顕微鏡)による断面観察を行った。レジスト残渣のホール内残渣除去性、ピア底に露出した銅膜に対する腐食性、露出しているLow-k膜(SiOC)表面のダメージを評価した。結果を表1に示す。なお、表1中各成分欄の数字は重量%を、pH欄の数字は調査後の液のpH値を示す。

#### 【0050】



【表 1】

	本発明剥離剤 1	比較剥離剤 1	比較剥離剤 2	比較剥離剤 3
硝酸アンモニウム	0.4	0.4	0.4	0.4
塩化アンモニウム	0.8		0.8	0.8
シュウ酸	0.1	0.1	0.1	0.1
ドデシルジフェニルエーテル ジスルホン酸ジアモニウム塩*	0.25	0.25	0.25	
pH 調整剤	0.20	0.20		0.20
水	98.25	99.05	98.45	98.50
pH	5.0	5.0	2.0	5.0
ホール内残渣除去性	○	×	○	×
銅膜腐食性	○	○	○	○
Low-k膜ダメージ	○	○	×	○

10

\*アニオン系官能基を 2 つ有するアニオン系界面活性剤。

[ 評価基準 ] :

20

残渣除去性 : 良好  
: やや不足  
× : 不足  
銅膜腐食性 : 腐食なし  
: 腐食あり  
× : 激しい腐食  
Low - k 膜ダメージ : ダメージなし  
: ダメージあり  
× : 激しいダメージあり

【 0 0 5 1 】

30

表 1 に示す通り、本発明剥離剤 1 においては、ホール内残渣除去性は良好で、ホールの底に露出している銅膜の腐食、ホール側面で露出している Low - k 膜のダメージも観察されなかった。一方、金属を含まない塩が一種類である比較剥離剤 1 ではホール内残渣除去性が低下し、pH が 2 . 0 と低い比較剥離剤 2 と、界面活性剤を含まない比較剥離剤 3 において、Low - k 膜のダメージが観察された。

---

フロントページの続き

(72)発明者 高島 正之  
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開平07-297158(JP,A)  
特開2002-099100(JP,A)  
特開2003-005384(JP,A)  
特開2001-242641(JP,A)  
特開平11-316464(JP,A)  
特開2005-150236(JP,A)  
特開2003-209094(JP,A)  
特開2001-330970(JP,A)  
特開2001-226696(JP,A)  
特開2001-007071(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 7/42,  
H01L 21/304,  
C11D 7/10