

(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2007-200944

(P2007-200944A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/304 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 7 A	4 H O O 3
C 1 1 D 7/10 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 7 B	
C 1 1 D 7/50 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 7 Z	
C 1 1 D 7/26 (2006.01)	C 1 1 D 7/10	
C 1 1 D 17/08 (2006.01)	C 1 1 D 7/50	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-14395 (P2006-14395)	(71) 出願人	000003182 株式会社トクヤマ 山口県周南市御影町1番1号
(22) 出願日	平成18年1月23日 (2006.1.23)	(71) 出願人	504435829 A Z エレクトロニックマテリアルズ株式会社 東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文京グリーンコート
		(74) 代理人	100108800 弁理士 星野 哲郎
		(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板洗浄液

(57) 【要約】

【課題】アッシング残渣およびエッチング残渣を除去することができ、また、アッシング処理をしない状態のレジストを除去することができ、さらには、リワークにおけるエッチング処理前のレジストをも除去することができる基板洗浄液であって、同一の洗浄液によって、長時間にわたって複数の基板を洗浄でき、また、水リンス工程において洗浄液中に溶解したレジストが基板上に析出することがない、基板洗浄液を提供する。

【解決手段】基板洗浄液を、フッ化物塩、有機溶剤、水、25におけるpKaが4~10の水溶性カルボン酸、25におけるpKaが7~10のアミン、を含有するものとし、水溶性カルボン酸のアミンに対するモル比を、0.5以上、1.0未満とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ化物塩、有機溶剤、水、25 における pKa が 4 ~ 10 の水溶性カルボン酸、25 における pKa が 7 ~ 10 のアミン、を含有する基板洗浄液であって、前記水溶性カルボン酸の前記アミンに対するモル比が、0.5 以上、1.0 未満である基板洗浄液。

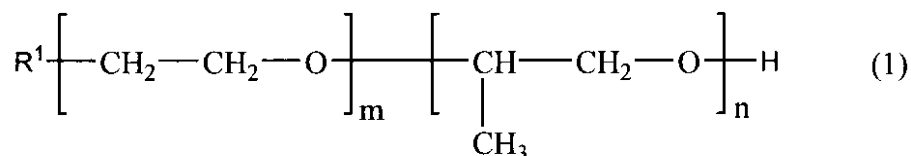
【請求項 2】

前記基板洗浄液全体を基準として、さらに、0.8 ~ 10 質量%の界面活性剤を含有している、請求項 1 に記載の基板洗浄液。

【請求項 3】

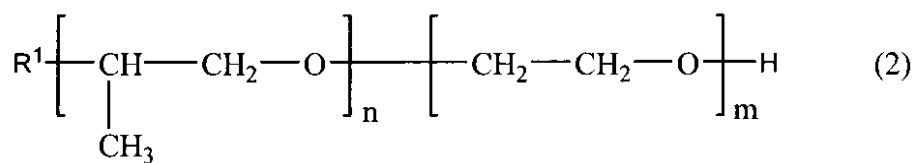
前記界面活性剤が、下記の式 1 または式 2 で表される非イオン性界面活性剤である、請求項 2 に記載の基板洗浄液。

【化 1】



10

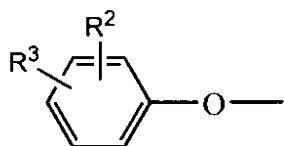
【化 2】



20

(式 1 および式 2 において、 R^1 は、炭素数 5 ~ 50 の直鎖または分岐鎖のアルキルエーテル基、フェニルエーテル基、以下の化学式で表される基

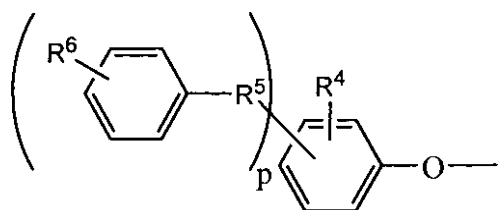
【化 3】



30

(R^2 、 R^3 は、水素原子、または、炭素数 1 ~ 44 の直鎖または分岐鎖のアルキル基)、以下の化学式で表される基

【化 4】



40

(R^4 は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖または分岐鎖のアルキル基、 R^5 は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖

50

または分岐鎖のアルキレン基、 R^6 は、水素原子、または、炭素数 1 ~ 5 の直鎖または分岐鎖のアルキル基、 p は 1 ~ 3 の整数) であり、 $m + n$ は 3 ~ 200 の整数である。))

【請求項 4】

前記フッ化物塩が、フッ化アンモニウムである、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の基板洗浄液。

【請求項 5】

アルミニウム系配線を有する基板を洗浄するための洗浄液である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の基板洗浄液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、電子回路パターン製造時において、基板をエッチング、アッシング処理等した際に発生する残渣、あるいは、基板上に形成したレジストパターンを洗浄除去する際に用いる基板洗浄液に関する。特に、アルミニウム系配線を有する基板を洗浄するのに好適に用いることができる基板洗浄液に関する。本明細書において、アルミニウム系配線 (Al系配線) とは、Al、あるいは、Al と他の金属との合金からなる配線をいい、例えば、Al、AlCu、AlSiCu等からなる配線を挙げることができる。

【背景技術】

【0002】

半導体ウエハ上の集積回路 (IC)、大規模集積回路 (LSI)、液晶表示板 (LCD) 等は、一般的にフォトリソグラフィ技術を用いて、基板上に微細な電子回路パターンを形成して製造されている。これら IC 等は、具体的には、酸化ケイ素等の絶縁膜、Al、AlCu、AlSiCu、Cu、Ti、TiN等の金属膜、が形成された基板ウエハ上に、レジストを塗布し、所望のパターンを形成したマスクを通じて露光し、現像することで、所望の部位にレジストパターンを形成させ、次いでこのレジストパターン上から上記絶縁膜、金属膜に対してエッチング処理を行い、その後レジストパターンを除去して製造されている。こうした電子回路パターンの形成において、フォトレジストの除去は残渣洗浄液による洗浄またはアッシング処理によって行っている。後者のアッシング処理はプラズマ等のエネルギーによりレジストを灰化させて除去する方法である。

20

【0003】

上記の工程においては、レジストがアッシング処理されて生成したアッシング残渣、および、金属膜および絶縁膜がエッチング処理されて生成したエッチング残渣 (このエッチング残渣を側壁堆積膜ということがある。) を、基板洗浄液を用いて除去する洗浄工程が設けられている。よって、基板洗浄液には、これらのアッシング残渣およびエッチング残渣を除去する性能が求められる。

30

【0004】

また、Al系の金属膜を形成した基板については、エッチング後に、アッシング処理していないレジストパターンを、基板洗浄液により除去する場合がある。また、レジストパターンを形成した後に、検査工程を行い、形成したレジストパターンが不良であった場合に、このレジストパターンを除去して、元の状態に戻すという、リワークという作業が行われる場合がある。このように、Al系の金属膜を形成した基板の洗浄液には、レジスト自体を除去する性能が求められる。

40

【0005】

また、Al系の金属配線を有する基板については、上記のアッシング残渣およびエッチング残渣、エッチング処理後のアッシング処理していないレジストパターン、あるいは、リワークにおけるエッチング処理前のレジストパターン、のすべてを一つの洗浄液にて除去することが必要とされている。それと共に、洗浄液は、Al系の金属配線および絶縁膜を腐食しないことが必要とされている。

【0006】

また、Al系の金属配線を有する基板については、洗浄槽中の洗浄液に、複数の基板を

50

浸漬して洗浄するというバッチ法が採用されている。よって、同一の洗浄液が数日間という長時間にわたって使用されるため、洗浄液は長寿命である必要がある。

【0007】

また、このように長時間の使用によって、多数の基板が洗浄されるため、洗浄液中には多量のレジストが溶解してくる。基板は、洗浄液に浸漬した後、水によりリンスされるのであるが、この水リンスの際に、基板に付着した洗浄液中に溶解しているレジストが析出して、基板に付着してしまうという問題があった。よって、このような問題が生じない洗浄液が求められていた。

【0008】

基板洗浄液として、特許文献1には、フッ化水素酸の塩、水溶性有機溶媒、水、および防食剤からなるレジスト用剥離洗浄液組成物が記載されている。この洗浄液組成物は、ドライエッチング等の処理の条件が厳しくなって、処理後のレジスト膜が有機から無機的な膜に変化したとしても、これを除去することを可能とし、中性の洗浄液として、周辺設備を腐食しないようにすることを目的としたものである。

10

【0009】

また、特許文献2には、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、水溶性有機溶媒、防食剤を含有するレジスト用剥離液組成物が記載されている。この洗浄液組成物は、ドライエッチング等の処理の条件が厳しくなって、処理後のレジスト膜が有機から無機的な膜に変化したとしても、これを除去することを可能とし、また、低温での剥離処理が短時間で良好に行える上に、基板上の金属薄膜の腐食が良好に防止できることを目的としたものである。

20

【0010】

また、特許文献3には、有機カルボン酸アンモニウム塩または有機カルボン酸アミン塩、フッ素化合物、有機溶媒、および水からなるアルミニウム系配線体のドライエッチング用フォトリソレジスト用剥離液が記載されている。この剥離液は、アフターコーロージョンを防止すべく、エッチングにより生じた側壁保護膜を除去することを目的としたものである。

【特許文献1】特許第3236220号公報

【特許文献2】特許第3255551号公報

【特許文献3】特許第3074634号公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかし、特許文献1および特許文献2に記載のレジスト用剥離組成物は、緩衝能を示す化合物が含まれていないため、長時間にわたって使用すると、フッ化水素酸の塩を構成する塩基が揮発して減少したり、空気中の二酸化炭素の吸収等により、剥離組成物の酸性度が上昇してしまう。よって、これらのレジスト用剥離組成物は、長時間にわたって使用した場合、金属膜および絶縁膜の腐食がより大きくなり、長時間にわたる使用には不向きであった。また、長時間にわたって使用して、多数の基板を洗浄することを想定していないのであるから、剥離組成物中に多量に溶解しているレジストが基板上に析出してしまいう問題についてはなんら考慮されていない。

40

【0012】

また、特許文献3に記載の剥離液は、有機カルボン酸アンモニウム塩または有機カルボン酸アミン塩を含有することが記載されており、金属膜、および、絶縁膜の腐食防止については、考慮されている。しかし、上記した長時間にわたる使用や、水リンス工程におけるレジストの析出の問題については考慮されていない。

【0013】

そこで、本発明は、アッシング残渣およびエッチング残渣を除去することができ、また、アッシング処理をしない状態のレジストを除去することができ、さらには、リワークにおけるエッチング処理前のレジストをも除去することができる基板洗浄液であって、同一の洗浄液によって、長時間にわたって複数の基板を洗浄でき、また、水リンス工程におい

50

て洗浄液中に溶解したレジストが基板上に析出することがない、基板洗浄液を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、フッ化物塩、有機溶剤、水、25におけるpKaが4~10の水溶性カルボン酸、25におけるpKaが7~10のアミン、を含有する基板洗浄液であって、前記水溶性カルボン酸の前記アミンに対するモル比が、0.5~1.0である基板洗浄液である。

【0015】

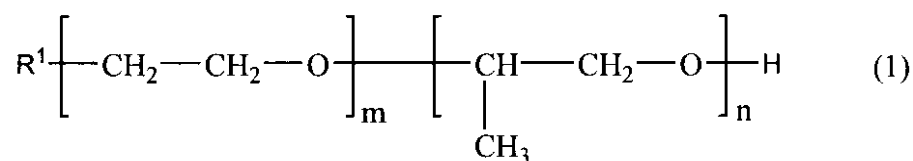
本発明の基板洗浄液は、基板洗浄液全体を基準(100質量%)として、0.8~10質量%の界面活性剤をさらに含有していることが好ましい。

【0016】

また、この界面活性剤は、下記の式1または式2で表される非イオン性界面活性剤であることが好ましい。

【0017】

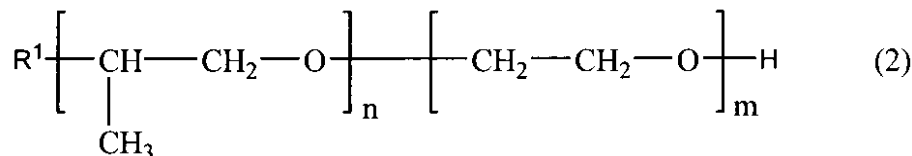
【化1】



20

【0018】

【化2】

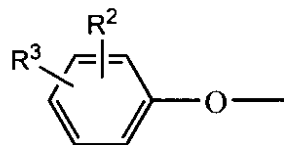


30

(式1および式2において、 R^1 は、炭素数5~50の直鎖または分岐鎖のアルキルエーテル基、フェニルエーテル基、以下の化学式で表される基

【0019】

【化3】

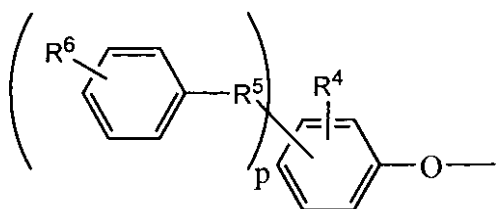


40

(R^2 、 R^3 は、水素原子、または、炭素数1~44の直鎖または分岐鎖のアルキル基)、以下の化学式で表される基

【0020】

【化 4】



(R^4 は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖または分岐鎖のアルキル基、 R^5 は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖または分岐鎖のアルキレン基、 R^6 は、水素原子、または、炭素数 1 ~ 5 の直鎖または分岐鎖のアルキル基、 p は 1 ~ 3 の整数) であり、 $m + n$ は 3 ~ 200 の整数である。)

10

【0021】

本発明において、フッ化物塩は、フッ化アンモニウムであることが好ましい。

【0022】

また、本発明の基板洗浄液は、アルミニウム系配線を有する基板を洗浄するために好適に使用される。ここで、「アルミニウム系配線」とは、アルミニウムあるいはアルミニウムと他の金属との合金からなる配線をいい、例えば、Al、AlCu、AlSiCu等からなる配線を挙げることができる。

20

【発明の効果】

【0023】

本発明の基板洗浄液は、アッシング残渣およびエッチング残渣を除去することができ、また、アッシング処理をしない状態のレジストを除去することができ、さらには、リワークにおけるエッチング処理前のレジストをも除去することができる。また、所定の水溶性カルボン酸および所定のアミンを、所定のモル比で含有することによって、同一の基板洗浄液によって、長時間にわたって多数の基板を洗浄できる。

【0024】

また、本発明の基板洗浄液の一実施形態において、界面活性剤を含有する場合は、洗浄液中に溶解したレジストが、水リンス工程において基板上に析出することがなく、基板洗浄工程の作業性を良好にすることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明の基板洗浄液について、より詳しく説明する。

本発明の基板洗浄液は、フッ化物塩、有機溶剤、水、水溶性カルボン酸およびアミンを含有している。また、本発明の基板洗浄液は、さらに界面活性剤を含有していることが好ましい。また、本発明の基板洗浄液は、必要に応じて、さらに、水溶性高分子、金属防食剤等を含んでいてもよい。

【0026】

<フッ化物塩>

40

フッ化物塩としては、フッ化アンモニウム塩、あるいはメチルアミンフッ化水素塩、エチルアミンフッ化水素塩、プロピルアミンフッ化水素塩、メチルエタノールアミンフッ化水素塩、ジメチルエタノールアミンフッ化水素塩などのアルキルアミンフッ化水素塩等が好ましく用いられる。これらの化合物は、1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0027】

本発明においては、これらのフッ化物塩の中でも洗浄効果が高いという理由から、フッ化アンモニウム塩を用いることが好ましい。なお、フッ化アンモニウム塩は、そのカチオン種であるアンモニウムイオンの窒素原子に結合する4個の水素原子のうちの一部または全部が置換されていてもよく、アンモニウム塩を構成する置換基としては、特に制限され

50

るものではないが、メチル基、エチル基、プロピル基などの炭素数1～3の低級アルキル基またはフェニル基などのアリアル基などが好ましく挙げられる。

【0028】

本発明において好ましく用いられるフッ化アンモニウム塩としては、フッ化アンモニウム；フッ化モノメチルアンモニウム、フッ化モノエチルアンモニウム、フッ化モノフェニルアンモニウムなどのフッ化第1級アンモニウム塩；フッ化ジメチルアンモニウム、フッ化ジエチルアンモニウム、フッ化ジフェニルアンモニウムなどのフッ化第2級アンモニウム塩；フッ化トリメチルアンモニウム、フッ化トリエチルアンモニウム、フッ化トリフェニルアンモニウムなどのフッ化第3級アンモニウム塩；フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化テトラプロピルアンモニウム、フッ化トリメチルエチルアンモニウム、フッ化トリエチルメチルアンモニウム、フッ化ジメチルジエチルアンモニウム、フッ化ジメチルジプロピルアンモニウム、フッ化テトラフェニルアンモニウム、フッ化トリメチルフェニルアンモニウムなどのフッ化第4級アンモニウム塩などが挙げられる。これらの中でも洗浄効果が特に優れるという理由から、フッ化アンモニウム $\{(\text{NH}_4)^+ \text{F}^-\}$ を用いることがもっとも好ましい。

10

【0029】

上記のフッ化物塩の含有量は、基板洗浄液全体の質量を100質量%として、下限が0.05質量%であることが好ましく、0.1質量%であることがより好ましい。また、上限は、10質量%であることが好ましく、7質量%であることがより好ましい。フッ化物塩の含有量が少なすぎると、エッチング残渣およびアッシング残渣の除去性能が低下する。また、フッ化物塩の含有量が多すぎると、金属膜および絶縁膜の腐食を抑制する効果が低下する。

20

【0030】

<有機溶剤>

有機溶剤としては、水溶性でありかつ極性の高いものを用いることが好ましい。このような有機溶剤としては、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；N-メチル-2-ピロリドンなどのラクタム類；ジオキサンのエーテル類；イソプロピルアルコールなどのアルコール類；ジプロピ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などのグリコールエーテル類などを挙げることができる。なお、上記有機溶剤を用いる際は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0031】

有機溶剤の含有量は、基板洗浄液全体の質量を基準(100質量%)として、下限が10質量%であることが好ましく、15質量%であることがより好ましい。また、上限は、90質量%であることが好ましく、80質量%であることがより好ましい。有機溶剤の含有量が少なすぎると、アッシング残渣およびエッチング残渣、ならびに、レジストパターンを溶かし込む効果が劣るので、これらの除去性能が劣る場合がある。また、有機溶剤の含有量が多すぎると、相対的に水の含有量が減るため、フッ化物塩の溶解度の低下、および、フッ化物塩解離が抑制されることにより、アッシング残渣およびエッチング残渣、ならびに、レジストパターンの除去性能が劣る場合がある。また、水の量が減ることで、水溶性の残渣の除去性能が劣る場合がある。

40

【0032】

<水>

本発明の基板洗浄液は、残渣を溶解したり分散させたりして被洗浄物である基板から除去するため、および、フッ化物塩を溶解させるために、水を必須成分として含有する。当該水としては洗浄時における汚染を防止するため、超純水を用いることが特に好ましい。なお、超純水は、半導体製造に通常用いられる超純水を意味し、Naイオン、Kイオンなどの金属カチオンの総含有量が5ppb以下であり、かつハロゲンイオンの総含有量が5ppb以下である水を意味する。

50

【0033】

本発明の基板洗浄液中の水の含有量は特に限定されず、本発明の基板洗浄液に含まれる、フッ化物塩、有機溶剤、水溶性カルボン酸、アミン、および、必要によって含まれる界面活性剤、および、その他の成分以外の成分である。

【0034】

<水溶性カルボン酸>

本発明の基板洗浄液において、水溶性カルボン酸は、以下において説明するアミンと共に加えられ、本発明の基板洗浄液に緩衝能を付与する。水溶性カルボン酸としては、25におけるpKaが4~10の水溶性カルボン酸を使用することが好ましい。このようなpKaを有する水溶性カルボン酸を以下のアミンと組み合わせることによって、基板洗浄液における緩衝能を良好なものとする事ができる。

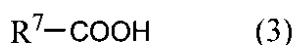
10

【0035】

25におけるpKaが4~10の水溶性カルボン酸としては、以下の式3で表される化合物を使用することができる。

【0036】

【化5】



20

(式3において、 R^7 は、炭素数1~7の直鎖状のアルキル基である。)

【0037】

25におけるpKaが4~10の水溶性カルボン酸として、具体的には、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸等を挙げることができる。

【0038】

水溶性カルボン酸の含有量は、基板洗浄液全体の質量を基準(100質量%)として、下限は0.1質量%であることが好ましく、0.4質量%であることがより好ましい。また、上限は7質量%であることが好ましく、6質量%であることがより好ましい。

【0039】

<アミン>

本発明の基板洗浄液において、アミンは、上記の水溶性カルボン酸と共に加えられ、本発明の基板洗浄液に緩衝能を付与している。アミンとしては、25におけるpKaが7~10のアミンを使用することが好ましい。このようなpKaを有するアミンを上記の水溶性カルボン酸と組み合わせることによって、基板洗浄液における緩衝能を良好なものとする事ができる。

30

【0040】

25におけるpKaが7~10のアミンとしては、25におけるpKaが7~10の直鎖状のアルカノールアミンを使用することが好ましい。例えば、N-メチルジエタノールアミンのような分岐したアミンを使用すると、基板洗浄液へのレジストの溶解性が低くなってしまう。このような直鎖状のアルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、n-プロピルエタノールアミン、n-ブチルエタノールアミンを挙げることができる。

40

【0041】

アミンの含有量は、基板洗浄液全体の質量を基準(100質量%)として、下限は0.4質量%であることが好ましく、0.7質量%であることがより好ましい。また、上限は1.8質量%であることが好ましく、1.6質量%であることがより好ましい。

【0042】

本発明の基板洗浄液において、水溶性カルボン酸のアミンに対するモル比(水溶性カルボン酸/アミン)は、0.5~1.0であることが好ましい。本発明においては、カルボ

50

ン酸よりもアミンを過剰に加えている。基板洗浄液を長時間にわたって使用した場合、フッ化物塩として、例えば、 NH_4F を用いた場合は、アンモニアの揮発、または、空気中の二酸化炭素の吸収等によって酸性度が高くなり、基板洗浄液が基板の金属膜および絶縁膜を腐食してしまうという問題がある。本発明の基板洗浄液においては、アミンを過剰に加えることによって、経時による酸性度の上昇を防ぎ、基板洗浄液が基板の金属膜および絶縁膜を腐食してしまうという問題を解決した。

【0043】

<界面活性剤>

本発明の基板洗浄液は、界面活性剤を含有していることが好ましい。これにより、基板を本発明の基板洗浄液にて洗浄した後の水リンス工程において、基板洗浄液中に溶解しているレジストが基板上に析出することを防ぐことができる。また、A1系配線を有する基板においては、バッチ法により、同一の洗浄液によって複数の基板を洗浄するため、基板洗浄液中には、多量のレジストが溶解している。このため、洗浄工程の後の、水リンス工程において、レジストが基板上に析出するのを防ぐことが、特に重要になる。

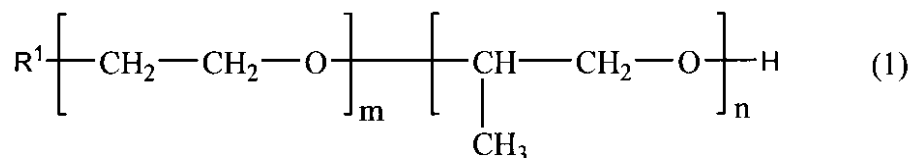
10

【0044】

界面活性剤としては、下記の式1または式2で表される非イオン性界面活性剤を使用することが好ましい。

【0045】

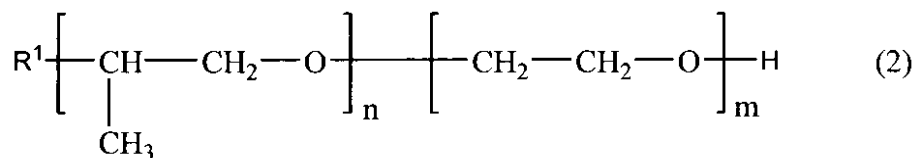
【化6】



20

【0046】

【化7】



30

【0047】

式1および式2において、 R^1 としては、以下の(1)~(5)で示す基を挙げることができる。

(1) 炭素数5~50の直鎖または分岐鎖のアルキルエーテル基

(2) フェニルエーテル基

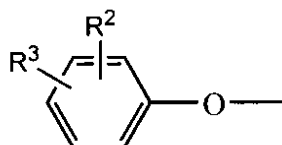
40

【0048】

(3) 以下の化学式で表される基

【0049】

【化8】



50

(R^2 、 R^3 は、水素原子、または、炭素数 1 ~ 4 4 の直鎖または分岐鎖のアルキル基)

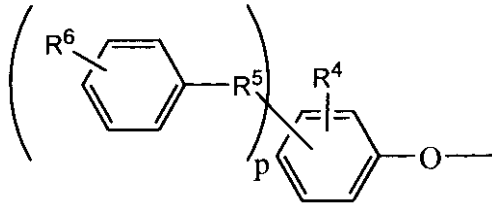
以下の化学式で表される基

【0050】

(4) 以下の化学式で表される基

【0051】

【化9】



10

(R^4 は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖または分岐鎖のアルキル基、 R^5 は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖または分岐鎖のアルキレン基、 R^6 は、水素原子、または、炭素数 1 ~ 5 の直鎖または分岐鎖のアルキル基、 p は 1 ~ 3 の整数) であり、 $m + n$ は 3 ~ 200 の整数である。)

【0052】

20

上記の中でも、基板上にレジストが析出するのを防止する効果が良好な点から、界面活性剤としては、式 1 で表される非イオン性界面活性剤を使用することが好ましい。また、 R^1 としては、炭素数 5 ~ 50 のアルキルエーテル基、あるいは、フェニルエーテル基であることが好ましい。

【0053】

本発明の基板洗浄液において使用される界面活性剤として、具体的には、アルキルエーテル基が炭素数が 8 ~ 30 の分岐鎖であるポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル(ノニオン TA-411、415; 日本油脂社製、ニューコール 2306F、2314Y、2308LY; 日本乳化剤社製)、フェニルエーテル基が少なくとも 2 個以上のフェニル基を持つポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル(ニューコール 710F、714F、2608F、日本乳化剤社製)を挙げることができる。

30

【0054】

界面活性剤の含有量は、基板洗浄液全体の質量を基準(100質量%)として、下限は 0.8質量%であることが好ましく、0.9質量%であることがより好ましい。また、上限は 10質量%であることが好ましく、8質量%であることがより好ましい。

【0055】

<他の成分>

また、本発明の基板洗浄液は、必要に応じて、さらに、水溶性高分子、金属防食剤等を含んでいてもよい。

【0056】

40

水溶性高分子とは、親水基が分子中に統計的に均一に分布して存在する合成または天然の高分子物質である。具体的には合成高分子としてはポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルエーテル、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースが挙げられ、天然に存在するものにはポリリン酸、アミロース、多糖類、ゼラチンなどが挙げられる。これらの水溶性高分子のうちで好ましいのは、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアクリル酸である。

【0057】

これらの水溶性高分子の分子量は、3,000以上、好ましくは10,000以上のも

50

のである。分子量が3,000よりも小さい場合には、防食の効果が弱くなる傾向がある。また、分子量があまりに大きい場合には、一般に水に対する溶解度が小さくなったり、または溶液の粘度が増し、防食ムラを生じたりする可能性があるので、500,000以下のものがよい。特に好適には10,000~100,000の範囲である。

【0058】

本発明における水溶性高分子は、分子中に存在する親水基によって、下地を構成する金属あるいは絶縁膜と電氣的に、あるいは配位結合等の親和力によって吸着して、その表面に保護被膜を形成し、防食の効果を発揮するものと考えられる。このため、水溶性高分子は、これらの下地金属あるいは絶縁膜の表面に単分子層を形成するに足る量以上用いるのが好ましい。しかしながらあまりに多量に用いた場合には、溶液の粘度が増し、かえって残渣が十分に除去されないことがある。そこで、水溶性高分子の基板洗浄液中での濃度は、基板洗浄液全体を基準(100質量%)として、0.0001~0.5質量%の範囲であることが好ましい。

10

【0059】

また、金属防食剤としては、例えば、ソルビトール等の多価アルコールが挙げられる。

【0060】

<本発明の基板洗浄液の調整方法>

本発明の基板洗浄液の調製方法は特に限定されず、例えば、所定量の各成分を混合することにより調製することができる。このとき、温度および攪拌条件など特に制限はない。ただし、本発明の基板洗浄液は、洗浄による基板の汚染を極力少なくするため、該洗浄液中に含まれる各種金属イオンの含有量およびパーティクルの含有量は極力少ないことが好ましい。例えば各種金属イオン含有量は、それぞれ50ppb以下、より好ましくは10ppb以下に管理され、パーティクルについても好ましくは0.5ミクロン以下の粒子が1ml中に50個以内となるように、さらに好ましくは0.3ミクロン以下の粒子が1ml中に50個以内となるように管理することが望ましい。したがって、本発明の基板洗浄液を調製するに際しては、金属イオンおよびパーティクルが混入しないような条件下で行われることが好ましい。また、調製後においては、パーティクルを除去する目的でフィルターを通過させるなどの処理を行うことが好ましい。

20

【0061】

<本発明の基板洗浄液の用途>

本発明の基板洗浄液は、金属膜、絶縁膜等が形成された基板上に、電子回路パターンを製造する際において、各種残渣、および、レジストを除去するために使用される。各種残渣を除去する用途として具体的には、レジストパターンを形成して、エッチング、アッシング処理した後の、レジスト由来のアッシング残渣、また、金属膜、絶縁膜をエッチングした際に生じる、エッチング残渣(側壁堆積膜)を除去するために使用される。

30

【0062】

また、レジストを除去する用途として具体的には、Al系配線を有する基板を洗浄する際において、本発明の基板洗浄液は、レジストパターンを形成し、エッチングした後において、アッシング処理をしないで、レジストパターンを除去するために使用される。また、Al系配線を有する基板においては、レジストパターンを形成した際に、そのパターンを検査してこれが不良である場合に、エッチングをせずに、この不要のレジストパターンを除去して、元の状態に戻すリワーク作業が行われる。本発明の基板洗浄液は、このリワーク作業において、レジストパターンを除去するために使用される。

40

【0063】

Al系配線を有する基板を洗浄する際においては、上記のアッシング残渣、エッチング残渣、アッシング処理前のレジストパターン、リワーク作業におけるレジストパターンのすべてを、一つの洗浄液によって除去することが求められていると共に、Al系の金属配線および絶縁膜を腐食しないことが必要とされている。本発明の基板洗浄液は、このような要求に応えることができるものである。

【0064】

50

基板の洗浄作業は、大きく分けて、基板洗浄液への浸漬工程、水リンス工程、乾燥工程の三つの工程より構成されている。以下、各工程を順に説明する。

【0065】

基板洗浄液への浸漬工程においては、基板が本発明の基板洗浄液に浸漬され、基板上の各種残渣が除去される。基板洗浄液の処理温度は、15 ~ 35 が好ましく、特に、室温付近の温度であることが好ましい。また、処理時間は、処理対象の基板の種類により異なるが、通常5 ~ 30分である。また、特に、Al系配線を有する基板を洗浄する際には、基板の洗浄は、バッチ法により行われる。よって、一つの洗浄液を1 ~ 2日間という長時間にわたって使用して、複数の基板が洗浄される。これより、基板洗浄液には、長時間にわたる使用に耐えうる長寿命性が必要とされる。本発明の基板洗浄液は、所定のカルボン酸およびアミンを含有し、さらに、カルボン酸とアミンとのモル比を所定の範囲に調整することによって、長時間にわたる使用に耐えうる長寿命性を確保している。

10

【0066】

水リンス工程においては、基板洗浄液から取り出された基板を水により洗浄して、基板に付着した洗浄液が除去される。水リンス工程の時間は、特に限定されないが、通常、1 ~ 15分間である。リンスに使用する水としては、上記で説明した超純水が使用される。水温は、特に限定されないが、15 ~ 60 である。温水を使用した場合は、リンス性、洗浄性が上がるが、通常、水温は、加温しないで室温とされる。

【0067】

上記したように、Al系の配線を有する基板を洗浄する場合においては、基板の洗浄工程はバッチ法により行われる。よって、同一の洗浄液で多量の基板を洗浄することから、基板洗浄液には、多量の各種残渣、および、レジストが溶解してくる。よって、水リンス工程において、基板上に付着している洗浄液中のレジスト等のうち、水不溶成分が基板上に析出する恐れがある。もし析出してしまうと、基板を次の工程にそのまま使用することができず、析出したレジストを除去する新たな工程が必要となり、工程が煩雑となってしまふ。そこで、本発明の基板洗浄液は、所定の界面活性剤を含有することにより、基板洗浄液中に溶解しているレジスト等の水不溶成分を水に可溶化し、これらレジスト等が水リンス工程において基板上に析出するのを防いでいる。よって、本発明の基板洗浄液は、水リンス工程の後、すぐに乾燥工程に進むことができ、工程が煩雑となる問題がなく、Al系配線を有する基板を洗浄するのに好適な洗浄液であると言える。

20

30

【0068】

乾燥工程においては、水リンス工程において基板上に付着した水が、乾燥により除去される。乾燥方法は、特に限定されず、風を吹き付けたり、基板を回転させたりする物理的な乾燥方法でもよいし、加熱雰囲気下において水を蒸発させる方法でもよい。中でも、乾燥方法としては、スピン乾燥を採用することが好ましい。

【0069】

上記した洗浄対象の基板において使用されるレジストとしては、特に限定されず、電子回路パターンの製造に用いられるg線用、i線用、KrFエキシマ光線用、ArFエキシマ光線用、F₂エキシマ光線用、X線用、電子線用のレジストなどのノボラック系樹脂、ポリヒドロキシスチレン系樹脂またはポリメタクリル酸系樹脂などからなる公知のレジストが挙げられる。

40

【0070】

アッシング処理としては、通常酸素ラジカルを発生させてレジストを灰化させる方法等の公知の方法が制限なく適用できる。例えば、バッチ式でも枚葉処理式でもよく、さらにオゾンアッシング方式、UVオゾンアッシング方式などが制限なく適用できる。

【0071】

エッチング処理としては、ウェットエッチングおよびドライエッチングのどちらでも構わないが、通常はドライエッチングした後の残渣を除去する際に用いられる。ドライエッチングとしてはプラズマエッチング、リアクティブイオンエッチングなどがあるが制限なく適用できる。

50

【0072】

また、洗浄対象となる基板ウエハは、特に制限されるものではなく、表面にSiO₂層などの絶縁膜層、Al、AlCu、AlSiCu、Cu、Ti、TiNなどの配線が形成されたシリコンウエハ、ガラスなど、一般的に用いられている基板が制限なく用いることができる。本発明の洗浄液を用いることによるメリットである、長時間にわたる使用ができるということ、および、水リンス工程においてレジスト等の再付着が防止されるということから、本発明の基板洗浄液はAl系（例えば、Al、AlCu、AlSiCu）の配線を有する基板に対して特に好ましく用いられる。

【0073】

なお、上記のAl系配線パターンを有する基板は、Al系配線パターンが表面に形成された基板だけでなく、表面にAl系配線パターンが露出していない基板、例えばAl系配線パターンの上部にストッパー膜などが残存する基板も含まれる。

【実施例】

【0074】

以下に実施を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施により何ら制限されるものではない。

【0075】

実施例1～13および比較例1～8

表1および表2に示した組成を有する基板洗浄液を調製し、以下の評価を行った。

【0076】

<評価方法>

6インチシリコンウエハの上にTiNからなる金属膜を形成し、その上に、スパッタ装置を用いてAl-Cuからなる金属膜を形成した。そして、さらに、その上にTiNからなる金属膜を形成した。その後、この上に、市販のi線ポジ型レジストを約2ミクロンの厚さに塗布し、プリベークした。次いでi線(365nm)を照射し、現像、リンスを行い、さらにポストベークした(工程1)。これにより基板材料上にレジストパターンを形成した。その後、このレジストパターンをマスクとして上記積層した金属膜をエッチングし、そして、プラズマリアクタを用いてレジストパターンをO₂プラズマアッシングした(工程2)。

【0077】

以上の処理が施された基板をキャリアにセットし、これを、ドラフトチャンバー中に設置された実施例1～13、比較例1～8の基板洗浄液(10L、30)を入れた洗浄槽中において、20分間浸漬した。その後、超純水で洗浄し、さらに乾燥を行った。このようにして作製した基板について、以下の基準により評価を行った。評価結果を表1および表2に示す。

【0078】

<評価基準>

(1) 残渣除去性

作製した基板について、FE-SEM(電界放射型走査電子顕微鏡)観察により、エッチング残渣(側壁堆積膜)、および、アッシング残渣の有無を以下の基準により評価した

○ : 完全に除去

× : 除去不可能

【0079】

(2) 金属膜表面の腐食の様子

作製した基板について、FE-SEM観察により、金属膜表面の腐食の有無を確認した。さらに、基板洗浄液を洗浄槽中において、30 に保ちつつ、24時間経過させた後、この洗浄液中(30)に、工程2で得られた基板を20分間浸漬して、24時間経過後の基板洗浄液による腐食の様子を確認した。なお、観察した金属膜表面は、TiN膜表面および側壁のAl-Cu膜の両方である。評価基準を以下に示す。

10

20

30

40

50

- : 腐食なし
- x : 腐食あり

【0080】**(3)レジスト除去性能**

工程1で作製したレジストパターンを形成した基板材料を、実施例1～13、比較例1～8の基板洗浄液(10L、30)に20分間浸漬し、同一の基板洗浄液を用いて、合計で100枚の基板材料の洗浄処理を行った。そして、これと同一の基板洗浄液(30)に、工程1で作製したレジストパターンを形成した基板材料を20分間浸漬した。その後、超純水で洗浄し、さらに乾燥を行った。このようにして得た基板材料について、F E - S E M観察により、レジスト除去性能を以下の基準により評価した。

10

- : 完全に除去
- x : レジストの再付着、または、レジスト残りあり

【0081】

【表 1】

(表 1)

	洗浄液										評価		
	フッ化物塩	有機溶剤	超純水	水溶性カルボン酸	アミン	水溶性カルボン酸/アミン (モル比)	界面活性剤	その他	残さ除去性	腐食の様子		レジスト除去性能	
										24時間経過前	24時間経過後		
実施例1	NH ₄ F 1%	DMAc 50%	46.7%	酢酸 0.5%	モ/エタノールアミン 0.8%	0.64	ニューコール2306Y 1%	-	○	○	○		
実施例2	NH ₄ F 0.5%	DPM 20%	72.5%	プロピオン酸 1.5%	モ/エタノールアミン 1.5%	0.82	ニューコール714F 4%	-	○	○	○		
実施例3	NH ₄ F 0.5%	DMSO 70%	25.3%	酪酸 1%	モ/エタノールアミン 1%	0.69	ニューコール710F 2%	PVP 0.2%	○	○	○		
実施例4	NH ₄ F 0.3%	NMP 55%	35.7%	ヘプタン酸 2%	n-プロピルエタノールアミン 2%	0.89	ニオン TA-415 5%	-	○	○	○		
実施例5	NH ₄ F 1%	NMP 50%	44.0%	酪酸 0.9%	n-プロピルエタノールアミン 1.3%	0.92	ニューコール2314Y 2.5%	ソルビトール 0.2%	○	○	○		
実施例6	NH ₄ F 3%	NMP 35%	39.6%	酢酸 5.4%	n-プロピルエタノールアミン 15%	0.70	ニューコール710F 2%	ソルビトール 1%	○	○	○		
実施例7	NH ₄ F 5%	DMSO 30%	54.7%	酪酸 2.3%	n-プロピルエタノールアミン 5%	0.54	ニューコール2608F 3%	-	○	○	○		
実施例8	NH ₄ F 0.8%	DPM 50%	41.2%	酪酸 4%	モ/エタノールアミン 3%	0.92	ニューコール714F 1%	-	○	○	○		
実施例9	NH ₄ F 2%	NMP 50%	38.0%	プロピオン酸 2%	n-プロピルエタノールアミン 4%	0.79	ニオン TA-411 4%	-	○	○	○		
実施例10	NH ₄ F 1.5%	NMP 60%	33.8%	酢酸 1.2%	n-プロピルエタノールアミン 2.5%	0.76	ニオン TA-415 1%	-	○	○	○		
実施例11	NH ₄ F 0.5%	DMAc 55%	35.5%	ヘプタン酸 4.5%	モ/エタノールアミン 2.5%	0.95	ニューコール710F 2%	-	○	○	○		
実施例12	NH ₄ F 2.5%	NMP 35%	54.1%	酪酸 3.3%	モ/エタノールアミン 3.5%	0.65	ニューコール2314Y 1.5%	PVP 0.1%	○	○	○		
実施例13	NH ₄ F 2.5%	NMP 50%	31.4%	プロピオン酸 4.5%	n-プロピルエタノールアミン 10%	0.71	ニューコール714F 1.5%	PVP 0.1%	○	○	○		

【 0 0 8 2 】

10

20

30

40

50

【表 2】

(表2)	洗浄液							評価			
	フッ化物塩	有機溶剤	超純水	水溶性カルボン酸	アミン	界面活性剤	その他	残さ除去性	24時間経過前	24時間経過後	レジスト除去性能
比較例1	NH ₄ F 1%	DMAc 70%	29%	-	-	-	-	○	○	×	×
比較例2	NH ₄ F 0.5%	DMAc 70%	29.5%	-	-	-	-	○	○	×	×
比較例3	NH ₄ F 2%	DPM 40%	55%	酢酸 3%	-	-	-	○	×	×	×
比較例4	NH ₄ F 2%	NMP 65%	31%	-	モイタノールアミン 2%	-	-	×	○	○	×
比較例5	NH ₄ F 1%	DMSO 50%	47%	-	-	ニューコール 710F 2%	-	○	○	×	○
比較例6	NH ₄ F 0.5%	NMP 35%	61%	プロピオン酸 2%	-	ニューコール 714F 1%	ソルビトール 0.5%	○	○	×	○
比較例7	NH ₄ F 1.0%	NMP 35%	54%	-	-	-	酢酸アンモニウム 10%	○	○	×	×
比較例8	NH ₄ F 1.0%	DMAc 35%	54%	-	-	-	酢酸シエチルアミン 10%	○	○	×	×

10

20

30

40

【0083】

上記の表1および表2中において、「NMP」とは、N-メチルピロリドンであり、「DMAc」とは、ジメチルアセトアミドであり、「DMSO」とは、ジメチルスルホキシドであり、「DPM」とはジプロピレングリコールモノメチルエーテルである。また、「PVP」とは、ポリビニルピロリドンであり、水溶性高分子である。また、「ニューコール710F」、「ニューコール714F」、「ニューコール2306Y」、「ニューコール2314Y」、「ニューコール2308LY」および「ニューコール2608F」は、日本乳化剤社製の界面活性剤で、「ノニオンTA-411」、「ノニオンTA-415」は、

50

日本油脂社製の界面活性剤である。なお、表中における「%」は、洗浄液全体の質量を基準（100質量%）とした質量%である。

【0084】

<評価結果>

本発明の基板洗浄液（実施例1～13）は、エッチング残渣およびアッシング残渣の除去性が良好であった。また、基板洗浄液調製時において金属膜を腐食することがないだけでなく、調製後24時間経過した後においても同様に、金属膜を腐食することがなく、長時間にわたる使用に耐えうるものであった。また、本発明の基板洗浄液は、100枚の基板を洗浄した後においても、そのレジスト除去性能は衰えていなかった。

【0085】

比較例1、2、7、8の基板洗浄液においては、水溶性カルボン酸およびアミンを含有していない。よって、基板洗浄液に緩衝能が付与されていないので、長時間にわたる使用に適したものではなく、24時間経過後においては、金属膜の表面に腐食が確認された。また、界面活性剤を含有していないことから、水リンス工程においてレジストの再付着が生じて、レジスト除去性能が劣っていた。

10

【0086】

比較例3の基板洗浄液においては、水溶性カルボン酸を含んでいるが、アミンを含んでいない。よって、基板洗浄液が過剰に酸性となり、金属膜の表面に腐食が確認された。また、24時間経過後においては、より酸性となるため、同様にして、金属膜の表面に腐食が確認された。また、界面活性剤を含有していないことから、水リンス工程においてレジ

20

【0087】

比較例4の基板洗浄液においては、アミンを含んでいるが、水溶性カルボン酸を含んでいない。よって、フッ化物塩の解離が抑制され、その洗浄効果が抑制されるため、残渣除去性が劣っていた。また、界面活性剤を含有していないことから、水リンス工程においてレジストの再付着が生じて、レジスト除去性能が劣っていた。

【0088】

比較例5の基板洗浄液においては、水溶性カルボン酸およびアミンを含有していない。よって、基板洗浄液に緩衝能が付与されていないので、長時間にわたる使用に適したものではなく、24時間経過後においては、金属膜の表面に腐食が確認された。

30

【0089】

比較例6の基板洗浄液においては、水溶性カルボン酸を含んでいるが、アミンを含んでいない。この場合、フッ化物塩の濃度が小さいため、基板洗浄液調整時（24時間経過前）においては、金属膜の表面には腐食は確認されなかった。しかし、24時間経過後においては、基板洗浄液がより酸性となることから、金属膜の表面に腐食が確認された。

【0090】

以上、現時点において、もっとも、実践的であり、かつ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読み取れる発明の要旨あるいは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う基板洗浄液もまた本発明の技術的範囲に包含されるものとして理解されなければならない。

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
<i>C 1 1 D</i>	<i>1/72 (2006.01)</i>	<i>C 1 1 D</i>	<i>7/26</i>
<i>C 1 1 D</i>	<i>3/04 (2006.01)</i>	<i>C 1 1 D</i>	<i>17/08</i>
<i>C 1 1 D</i>	<i>3/43 (2006.01)</i>	<i>C 1 1 D</i>	<i>1/72</i>
<i>C 1 1 D</i>	<i>3/20 (2006.01)</i>	<i>C 1 1 D</i>	<i>3/04</i>
<i>C 1 1 D</i>	<i>1/70 (2006.01)</i>	<i>C 1 1 D</i>	<i>3/43</i>
<i>C 1 1 D</i>	<i>1/722 (2006.01)</i>	<i>C 1 1 D</i>	<i>3/20</i>
<i>C 1 1 D</i>	<i>7/32 (2006.01)</i>	<i>C 1 1 D</i>	<i>1/70</i>
<i>C 1 1 D</i>	<i>3/30 (2006.01)</i>	<i>C 1 1 D</i>	<i>1/722</i>
		<i>C 1 1 D</i>	<i>7/32</i>
		<i>C 1 1 D</i>	<i>3/30</i>

(72)発明者 東野 誠司

山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72)発明者 大谷 俊明

山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72)発明者 小林 政一

静岡県掛川市千浜3330 AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社内

Fターム(参考) 4H003 AC08 AC11 AC23 BA12 DA15 EA05 EB07 ED02 FA28