

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009 年 1 月 8 日 (08.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/005014 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/42 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/061763
- (22) 国際出願日: 2008 年 6 月 27 日 (27.06.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2007-175640 2007 年 7 月 3 日 (03.07.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田口 裕務 (TAGUCHI, Hiromu) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市中港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 住田 正直 (SUMITA, Masanao) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市中港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 小島 清路 (KOJIMA, Seiji); 〒4560031 愛知県名古屋市中熱田区神宮三丁目 8 番 20 号 神宮東熱田ビル 4 階 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: RESIST STRIPPING COMPOSITION

(54) 発明の名称: レジスト剥離剤組成物

(57) Abstract: Disclosed is a resist stripping composition which takes a liquid form at a working temperature, hardly causes a metal (e.g., copper) to corrode, is easy to be filtered, and can be re-used readily. The resist stripping composition comprises a mixture of at least one member selected from a cyclic ester having a 3- to 6-membered ring (e.g., ethylene carbonate, propylene carbonate), a ketone having a lower alkyl group (e.g., acetone, methyl ethyl ketone) and a specific alkylene glycol monoalkyl ether (e.g., ethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol monobutyl ether), and a specific cyclic amide (e.g., N-methyl-2-pyrrolidone) or a specific linear amide (e.g., N,N-dimethylacetamide, N,N-diethylacetamide).

(57) 要約: 使用温度で液体であり、銅等の金属が腐食され難く、且つ濾過が容易で再利用し易いレジスト剥離剤組成物を提供する。本発明のレジスト剥離剤組成物は、3～6員環を有する環状エステル（炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、低級アルキル基を有するケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）、及び特定のアルキレングリコールモノアルキルエーテル類（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ブチルエーテル等）のうちの1種と、特定の環状アミド類（N-メチル-2-ピロリドン等）又は特定の直鎖状アミド類（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）との混合物を含有することを特徴とする。

WO 2009/005014 A1

明 細 書

レジスト剥離剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト剥離剤組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、半導体及び液晶等に用いられる基板に配線を設ける、及び素子を実装する等の工程におけるエッチング操作後に、不要になったレジストの剥離に用いられる組成物であつて、銅等の金属が腐食され難く、濾過が容易で再利用し易く、且つ使用温度で液体とすることが出来るレジスト剥離剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 一般に、ポジ型フォトリソレジスト剥離剤組成物等のレジスト剥離剤組成物としては、例えば、モノエタノールアミン、(2-アミノエトキシ)エタノール、及びN-メチルアミノエタノールなどのアミン類を主成分とするアミン系剥離剤組成物が用いられている。これらのアミン類は、消費又は蒸発散逸等によって剥離力が損なわれるまで剥離液として使用され、使用後、全液を交換し、又は部分的に液交換して剥離液に含有されるレジスト濃度を低減させることで、剥離工程の安定性が維持されている。レジスト剥離液におけるレジスト濃度は、剥離剤組成物の組成等にもよるが、このレジスト濃度が0.1～5%と低濃度であつても、剥離速度が低下する傾向がある。

[0003] アミン系剥離剤組成物では、フェノール又はクレゾールノボラック樹脂と感光剤との架橋点が切断される、又は感光剤及び樹脂との塩が形成されることにより、剥離されたレジストは剥離前とは異なる物質に変化する。そのため、繰り返し使用によるレジスト溶解量の増加による剥離能力の低下が抑えられ、比較的長期に亘って連続使用することができる。また、金属配線のエッチングを抑えるため、腐食防止剤を含有させたアミン系剥離剤組成物も知られている(例えば、特許文献1、2等参照)。使用後の剥離剤は、これまで、剥離工程が実施されるクリーンルーム外へ一度持ち出し、別の設備で蒸留及び晶析等の分離操作により再生し、この再生品を液晶及び半導体等の製造工場へ持ち込むという形態で再利用されている。

[0004] 一方、アミンを用いない剥離剤組成物としては、例えば、炭酸エチレンを使用し、剥

離後のレジストが溶解した剥離液にオゾンを吹き込むことにより、レジストを分解する方法(例えば、特許文献3等参照。)、及び中性の剥離剤組成物に溶解したレジストをオゾンにより分解する方法が提案されている(例えば、特許文献4等参照。)。更に、エチレンジアセテートと炭酸エチレンとの混合物を含有するレジスト剥離剤組成物も知られている(例えば、特許文献5等参照。)

[0005] 特許文献1:特開2002-99101号公報

特許文献2:特開2005-43873号公報

特許文献3:特開2003-282518号公報

特許文献4:特開2005-144351号公報

特許文献5:米国特許第5690747号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献1、2に記載の剥離剤組成物では、腐食防止剤により銅等の金属配線のエッチングが抑えられるものの、アミンが含有されているためアルカリ性の剥離剤組成物であり、本質的に腐食能が高く、より金属への影響が少ない剥離剤組成物が必要とされる。また、アミン類は剥離液として比較的長期に亘り連続して使用することができるとはいえ、アミン類が消費されていくにつれ、剥離速度が徐々にレジスト濃度の影響を受けるようになり、やがては全液又は部分的な液交換により剥離性を維持せざるを得なくなる。更に、剥離液におけるレジスト濃度の低減を全液又は部分的な液交換のみに依存すると、剥離液の使用量及び廃液量が多くなり、環境への負荷が大きくなるという問題がある。また、アミン類は強アルカリ性であるため使用時の危険性が高く、且つ金属配線ばかりでなく、シリコン及びガラス等の基板自体への悪影響が大きいという問題もある。

[0007] また、特許文献3及び特許文献4に記載の剥離剤組成物では、剥離後のレジストが溶解した剥離液にオゾンを吹き込んでレジストを分解しているが、オゾン又はオゾンによって生成した過酸化物が銅等の金属配線のエッチングを引き起こす可能性がある。更に、特許文献5に記載のレジスト剥離剤組成物では、20℃での洗浄を想定しており、冬期等には凍結する恐れもあるが、固体、液体等の剥離液の性状について

は検討されていない。また、N-メチル-2-ピロリドンを用いたときの悪臭の発生についても何ら言及されていない。

[0008] 更に、アミン類を用いないレジスト剥離剤組成物としては、環状又は直鎖状アミド類であるアルキルピロリドン及びN, N-ジメチルアセトアミド等、並びに炭酸エチレン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルスルホン等といった揮発蒸散し難い非プロトン性極性溶媒が多用されてきた。しかし、アミド類単体ではレジスト剥離剤組成物として長時間、特に40℃以上で、数日間以上加熱し、使用した場合、一部分解が生じて悪臭が発生するという問題がある。また、炭酸エチレン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルスルホン等は、各々の融点が36.4℃、18.5℃、27.5℃、109℃であり、いずれも常温付近で固体である。そのため、これらの溶剤が入ったドラム缶などの容器を使用前に加温したり、使用時に配管類を加温する必要があり、操作が煩雑であるという問題もある。

[0009] 本発明は、上記の従来の状況に鑑みてなされたものであり、銅等の金属が腐食され難く、濾過が容易で再利用し易く、且つ使用温度で液体とすることができるレジスト剥離剤組成物を提供することを目的とする。また、アミン類等のアルカリ成分を配合しなくても、高いレジスト剥離能力を有し、弱酸性から弱アルカリ性の剥離剤組成物であるため、電子基板等に配設された銅等の金属配線にエッチング及び表面荒れ等の損傷を与えず、且つ安全であって、優れた耐久性を有するレジスト剥離剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は以下のとおりである。

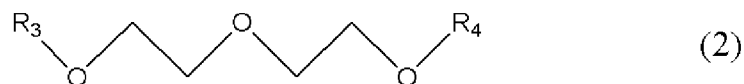
1. 3～6員環を有する環状エステル、下記式(1)で表される化合物、下記式(2)で表される化合物及び下記式(3)で表される化合物のうちの1種と、下記式(4)で表される化合物又は下記式(5)で表される化合物との混合物を含有することを特徴とするレジスト剥離剤組成物。

[化1]



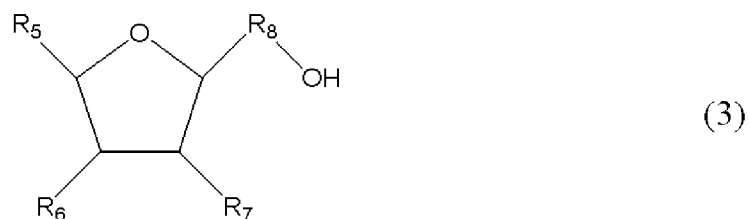
(R_1 及び R_2 は炭素数 4 以下のアルキル基を表す。)

[化2]



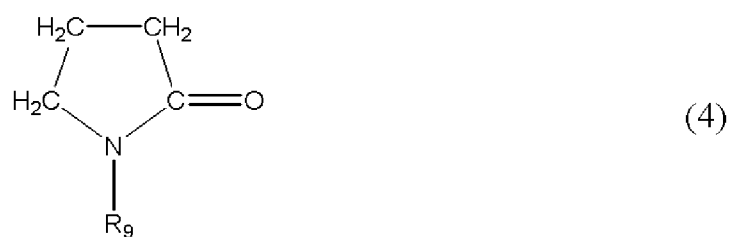
(R_3 及び R_4 のいずれか一方は水素原子であり、他方は炭素数 4 以下のアルキル基を表す。)

[化3]



($\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ は水素原子又は炭素数 2 以下のアルキル基、 R_8 は炭素数 3 以下のアルキレン基を表す。)

[化4]



(R_9 は水素原子又は炭素数 3 以下のアルキル基を表す。)

[化5]



(R_{10} は水素原子又は炭素数 3 以下のアルキル基、 R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ炭素数 3 以下のアルキル基を表す。)

2. 上記環状エステルが、炭酸エチレン、炭酸プロピレン及び炭酸ジエチルのうちの少なくとも1種である上記1. に記載のレジスト剥離剤組成物。

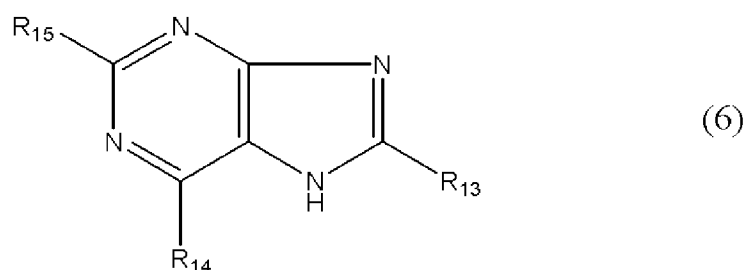
3. 上記式(4)で表される化合物が、N-メチル-2-ピロリドン及び／又はN-エチル-2-ピロリドンである上記1. に記載のレジスト剥離剤組成物。

4. -5°C で液体である上記1. に記載のレジスト剥離剤組成物。

5. 水素イオン指数が4.0～9.0である上記1. に記載のレジスト剥離剤組成物。

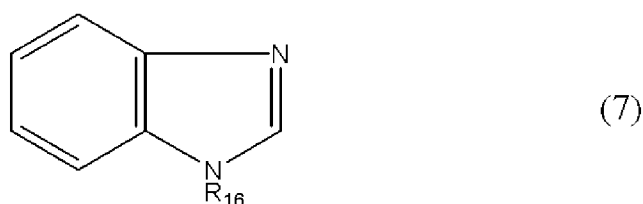
6. 下記式(6)で表される化合物及び／又は下記式(7)で表される化合物を更に含有する上記1. に記載のレジスト剥離剤組成物。

[化6]



(R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} は水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又はアミノ基を表す。)

[化7]



(R_{16} は水素原子、水酸基、アミノ基、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルキル基を有するアルキルアミノ基、又は炭素数1～18のアルキル基を有するアルキルアミノメチル基を表す。)

7. 20質量%未満の水を含有する上記1. に記載のレジスト剥離剤組成物。

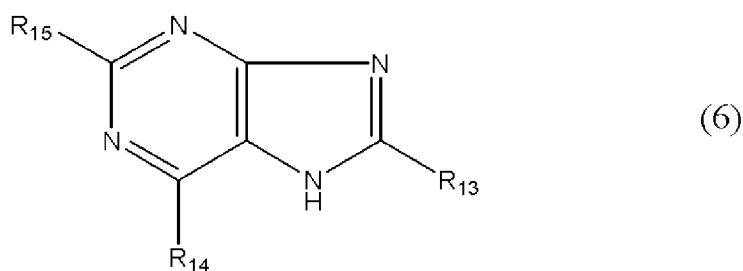
8. 炭酸エチレン、ジメチルスルホキシド、スルホランのうちの2種を含有し、該炭酸エチレンと該ジメチルスルホキシドとを含有する場合は、合計を100質量%とした場合に、該ジメチルスルホキシドの含有量が30質量%を越え、80質量%未満であり、該炭酸エチレンと該スルホランとを含有する場合は、合計を100質量%とした場合に

、該スルホランの含有量が40質量%を越え、98質量%未満であり、該ジメチルスルホキシドと該スルホランとを含有する場合は、合計を100質量%とした場合に、該スルホランの含有量が30質量%を越え、98質量%未満であり、且つ－5℃で液体であって、アミン類を含有しないことを特徴とするレジスト剥離剤組成物。

9. 水素イオン指数が4.0～9.0である上記8.に記載のレジスト剥離剤組成物。

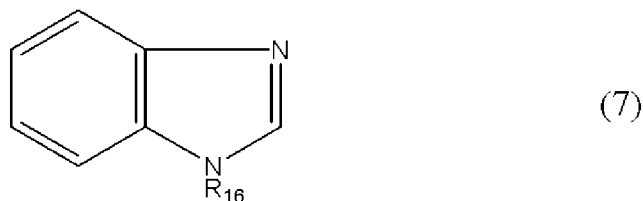
10. 下記式(6)で表される化合物及び／又は下記式(7)で表される化合物を更に含有する上記8.に記載のレジスト剥離剤組成物。

[化8]



(R₁₃、R₁₄及びR₁₅は水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又はアミノ基を表す。)

[化9]



(R₁₆は水素原子、水酸基、アミノ基、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルキル基を有するアルキルアミノ基、又は炭素数1～18のアルキル基を有するアルキルアミノメチル基を表す。)

11. 20質量%未満の水を含有する上記8.に記載のレジスト剥離剤組成物。

発明の効果

[0011] 本発明のレジスト剥離剤組成物によれば、銅等の金属が腐食され難く、且つ濾過が容易で再利用し易い。また、アミン類等のアルカリ成分を配合しなくても、高いレジスト剥離能力を有し、銅等の金属配線にエッチング及び表面荒れ等の損傷を与えず、且つ安全であって、優れた耐久性を有する。更に、使用温度で液体とすることがで

き、この場合、使用し易い。

また、環状エステルが、炭酸エチレン、炭酸プロピレン及び炭酸ジエチルのうちの少なくとも1種である場合は、分解による悪臭発生を抑えることができ、且つ沸点が高く、蒸気圧が低く、揮発し難い環状エステルを配合することにより、剥離剤組成物の蒸発による損失を大幅に低減させることができる。

更に、式(4)で表される化合物が、N-メチル-2-ピロリドン及び／又はN-エチル-2-ピロリドンである場合は、より優れた特性を有するレジスト剥離剤組成物とすることができる。

特定の溶剤を組み合わせる他の本発明のレジスト剥離剤組成物によれば、使用温度で液体であって使用し易く、銅等の金属が腐食され難く、且つ濾過が容易で再利用し易い。また、アミン類等のアルカリ成分を配合しなくても、高いレジスト剥離能力を有し、銅等の金属配線にエッチング及び表面荒れ等の損傷を与えず、且つ安全であって、優れた耐久性を有する。更に、炭酸エチレン、ジメチルスルホキシド及びスルホランは、元々単体の揮発性が低いため、これらを組み合わせた剥離剤組成物は、蒸気圧が低く、剥離剤組成物として長時間に亘って連続使用したとき、蒸発損失量を大幅に低減させることができる。

また、 -5°C で液体である場合は、冬期等の低温期でも使用し易く、操作が容易なレジスト剥離剤組成物とすることができる。本発明及び他の本発明のレジスト剥離剤組成物は、各々の化合物は -5°C で固体であるものが多いが、混合すると互いによく溶解し合い、融点が降下し、 -5°C で液体のレジスト剥離剤組成物とすることができる。

更に、水素イオン指数が4.0～9.0である場合は、銅等の金属配線などのエッチングをより抑えることができ、腐食性の低いレジスト剥離剤組成物とすることができる。

また、前記式(6)で表される化合物及び／又は前記式(7)で表される化合物を更に含有する場合は、これらの化合物の配合によって元々低い金属への腐食作用をより低下させることができる。特に、剥離後に基板を水で洗浄する際に、液性が弱酸性から弱アルカリ性であっても多少の腐食作用があるが、これらの化合物の配合によって水が混入したときの腐食作用をも抑えることができる。

更に、20質量%未満の水を含有する場合は、より安全に使用することができ、且つ剥離能力は僅かに低下する程度である。通常、レジスト剥離剤組成物では、水が混入すると剥離能力が低下するが、本発明及び他の本発明のレジスト剥離剤組成物ではこの程度の水の混入では剥離能力の大きな低下はなく、剥離剤組成物として十分に使用可能である。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明を詳しく説明する。

本発明のレジスト剥離剤組成物は、3～6員環を有する環状エステル、前記式(1)で表される化合物、前記式(2)で表される化合物及び前記式(3)で表される化合物のうちの1種と、前記式(4)で表される化合物又は前記式(5)で表される化合物との混合物を含有することを特徴とする。

また、他の本発明のレジスト剥離剤組成物は、特定の質量割合の炭酸エチレンとジメチルスルホキシド、特定の質量割合の炭酸エチレンとスルホラン、又は特定の質量割合のジメチルスルホキシドとスルホラン、を含有し、 -5°C で液体であって、アミン類を含有しないことを特徴とする。

[0013] 本発明及び他の本発明のレジスト剥離剤組成物により、剥離除去することができるレジストは特に限定されないが、このレジストがポジ型レジストであるときに、より優れた剥離能力が発揮される。更に、レジストが50～90質量%のクレゾールノボラック樹脂又はフェノールノボラック樹脂と、10～50質量%のナフトキノンジアジドとの混合物からなるときに、特に優れた剥離能力が発揮される。

[0014] 上記「環状エステル」は3～6員環を有するエステルであり、この環状エステルとしては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル等の炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン、 β -ブチロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ラウロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトンなどが挙げられる。炭酸エステルとしては炭酸エチレンが好ましい。また、ラクトンとしては γ -ブチロラクトンが好ましい。

[0015] レジスト剥離剤組成物における環状エステルの含有量は特に限定されないが、レジスト剥離剤組成物を100質量%とした場合に、25～70質量%、特に40～60質量%であることが好ましい。環状エステルの含有量が25～70質量%であれば、十分な剥

離能力を有し、且つ使用時の温度で容易に液状のレジスト剥離剤組成物とすることができる。更に、ラク톤は溶解したレジストが混入すると特に剥離能力が低下し易いため、この観点でも、ラク톤の含有量は上記の質量割合であることが好ましい。また、ラク톤の炭素数は3～7であることが好ましい。炭素数が過多であると疎水性が高くなり、レジストへの浸透性及び相溶性が低下する傾向があり、剥離能力が低下することがある。

[0016] 上記「式(1)で表される化合物」はケトンであり、このケトンとしては、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。このケトンの炭素数は8以下であり、この炭素数は7以下、特に6以下であることが好ましい。

[0017] 上記「式(2)で表される化合物」はアルキレングリコールモノアルキルエーテルであり、このエーテルとしては、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エチルエーテル、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モノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、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モノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。このエーテルのアルキレングリコール鎖を構成する炭素数は2～7であることが好ましい。

[0018] 上記「式(3)で表される化合物」としては、テトラヒドロフルフリルアルコール(テトラヒドロ-2-フランメタノール)、テトラヒドロ-2-フランエタノール等が挙げられる。

レジスト剥離剤組成物における式(1)、式(2)及び式(3)で表される化合物の含有量は特に限定されないが、レジスト剥離剤組成物を100質量%とした場合に、25～70質量%、特に40～60質量%であることが好ましい。各々の化合物の含有量が25～70質量%であれば、十分な剥離能力を有するレジスト剥離剤組成物とすることができる。

[0019] 上記「式(4)で表される化合物」は環状アミドであり、この環状アミドとしては、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン等のアルキルピロリドンが挙げられる。この環状アミドの炭素数は7以下であり、特に6以下であることが好ましい。

[0020] 上記「式(5)で表される化合物」は鎖状アミドであり、この鎖状アミドとしては、N, N

ージメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、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が挙げられる。この鎖状アミドの炭素数は10以下であり、7以下、特に5以下であることが好ましい。また、この鎖状アミドが有するアルキル基は直鎖でもよく、分岐鎖でもよいが、直鎖であることが好ましい

[0021] 環状アミド及び鎖状アミドの含有量は特に限定されないが、レジスト剥離剤組成物を100質量%とした場合に、30～90質量%、特に30～60質量%であることが好ましい。アミドの含有量が30～90質量%であれば、十分な剥離能力を有し、且つ使用時の温度で容易に液状のレジスト剥離剤組成物とすることができる。また、鎖状アミドは溶解したレジストが混入すると特に剥離能力が低下し易いため、この観点では、鎖状アミドの含有量は30～60質量%とすることが好ましい。

[0022] 本発明のレジスト剥離剤組成物は、アミンを含有せず、銅等の金属配線の腐食が十分に抑制され、且つ優れた剥離能力を有する。更に、この剥離剤組成物では、剥離剤組成物の全量を100質量%としたときに、上記の必須の化合物の合計含有量が80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上(100質量%でもよい。)であることが特に好ましい。また、この剥離剤組成物に必須の化合物を除く他の成分が含有される場合、この他の成分としては下記の腐食防止剤の他、後記の錯化剤、界面活性剤等の、通常、レジスト剥離剤組成物に用いられる種々の添加剤等を配合することができる。

[0023] 他の本発明のレジスト剥離剤組成物では、ジメチルスルホキシドの一部をジメチルスルホンに置き換え、ジメチルスルホキシドとジメチルスルホンとの混合物として用いることもできる。但し、ジメチルスルホキシド及びスルホランとジメチルスルホンとは互いに溶け合わず、分離してしまう場合があり、混合して用いる場合は、ジメチルスルホキシド又はスルホランとジメチルスルホンとの合計を100質量%とした場合に、ジメチルスルホンは30質量%以下であることが好ましい。

[0024] この他の本発明の剥離剤組成物でも、剥離剤組成物の全量を100質量%としたときに、上記の必須の化合物の合計含有量が80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上(100質量%でもよい。)であることが特に好ましい。また、この剥離剤組成物に必須の化合物を除く他の成分が含有

される場合、この他の成分としては下記の腐食防止剤の他、後記の錯化剤、界面活性剤等の、通常、レジスト剥離剤組成物に用いられる種々の添加剤等を配合することができる。

[0025] 上記「式(6)で表される化合物」及び上記「式(7)で表される化合物」は、腐食抑制を目的として配合される腐食防止剤であり、必須成分ではないが、配合することにより、レジスト剥離剤組成物による銅等の金属配線などのエッチングをより抑えることができる。特に、レジストを剥離した後、水で基板を洗浄する等の作業時、液性が弱酸性から弱アルカリ性であっても多少の腐食作用があるが、上記の腐食防止剤を配合することにより、水が混入したときの腐食作用をも十分に抑えることができる。

[0026] 式(6)で表される化合物としては、プリン、6-アミノプリン、6-メトキシプリン、カフェイン、プテリン、尿酸等が挙げられる。また、式(7)で表される化合物としては、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール等が挙げられる。この式(6)で表される化合物及び式(7)で表される化合物の含有量は特に限定されないが、レジスト剥離剤組成物を100質量%とした場合に、0.001~0.5質量%とすることが好ましい。

[0027] 腐食防止剤としては、特に銅に対しては、プリン、尿酸、ベンゾトリアゾール等が有効であるが、腐食防止剤として、直鎖多価アルコール、芳香族ヒドロキシ化合物等を使用することもできる。この芳香族ヒドロキシ化合物としては、8-キノリノール、8-キノリノール-N-オキサイド等が挙げられる。

[0028] 本発明及び他の本発明のレジスト剥離剤組成物は、使用時、液体であることが好ましい。使用温度で固体であるときは、剥離剤組成物の容器を加温して溶解させる必要があり、配管等で移送するときは配管を外部から加温する必要があり、装置が複雑になり、且つ操作が煩雑になる。本発明及び他の本発明のレジスト剥離剤組成物は、その組成により-5℃でも容易に液体とすることができ、装置、操作を簡略化することができる。

尚、必ずしも-5℃という低温で液体である必要はなく、使用時の温度、例えば、常温(10~35℃、特に20~30℃)で液体であればよく、剥離能力等の他の特性を合わせて考慮し、剥離剤組成物の組成を設定することが好ましい。

- [0029] また、レジスト剥離剤組成物のpHが9.0を越えるときは、銅等の金属配線などが腐食されることがあり、一方、pHが低すぎるときも腐食される傾向があるが、本発明及び他の本発明のレジスト剥離剤組成物は、アミンを含有しなくても十分な剥離能力を有し、且つpHが高くなりすぎないため腐食も抑えられる。剥離剤組成物のpHは4.0以上、9.0以下であることが好ましく、5.0～8.5であることがより好ましい。pHが4.0～9.0、特に5.0～8.5であれば、腐食を十分に抑えることができる。
- [0030] 尚、上記のpHはJIS-K8001「試薬試験方法通則」の5.5項に準じ、剥離液10gを採って、これに二酸化炭素を含有しない水を添加して合計100ミリリットルとし、ガラス電極を挿入して測定することができる。更に、剥離剤組成物が2層に分離した場合は水層部にガラス電極を挿入してpHを測定することができる。
- [0031] 更に、通常、レジスト剥離剤組成物に含有される水が増加すると、銅等の金属配線などの腐食がより進行する傾向がある。アミンは吸湿速度が大きく、一方、前記式(4)で表される環状アミド及び前記式(5)で表される鎖状アミドは、アミンより吸湿速度が小さい。従って、本発明のレジスト剥離剤組成物では、水の含有量が大きく増加することはないが、20質量%未満、特に12質量%、更に5質量%の水が含有されていても、剥離能力の大きな低下はない。また、必要に応じて上記の質量割合の水を配合してもよく、これによってより安全な剥離剤組成物とすることもできる。
- [0032] また、本発明及び他の本発明のレジスト剥離剤組成物では、長時間に亘って用いたときに組成変化し難く、組成調整の頻度を低減することができる。更に、上記の環状アミド及び鎖状アミドは、そのものの引火点は比較的低いものの、環状エステルを混合することにより混合物の引火点が高くなり、より安全な剥離剤組成物とすることができる。
- [0033] 本発明及び他の本発明のレジスト剥離剤組成物は、濾過が容易であり、濾過することによって十分な剥離能力を有する剥離剤組成物として再生させることができる。この濾過は、ナノフィルター(限外濾過膜)等を用いて実施することができ、これにより剥離剤組成物に混入したレジストを除去することができ、剥離剤組成物におけるレジスト濃度を低濃度に維持し、より高い剥離能力を保持させることができる。これによって、剥離剤組成物をより長期間継続して使用することが可能になる。

- [0034] また、溶剤による湿式処理では、レジストに含有される金属不純物は剥離剤組成物に移行するが、剥離剤組成物を繰り返し使用すると、レジスト由来の金属の濃度が高くなる。この金属がシリコンより酸化物形成エンタルピーが大きい鉄、亜鉛、アルミニウム等である場合、レジスト除去面でSi-O結合を介して置換が生じ、表面が汚染されることがある。この表面汚染は錯化剤を配合することで防止することができ、この錯化剤としては、脂肪族カルボン酸、例えば、多価カルボン酸である酒石酸、クエン酸、シュウ酸等が好ましく、更にはエチレンジアミン-4-酢酸又はそのテトラメチルアンモニウム塩、コリン塩なども好ましい。錯化剤の配合量は0.03~1.5質量% (剥離剤組成物の全量を100質量%とする。)であることが好ましい。
- [0035] 更に、剥離剤組成物によりレジストを剥離した後、通常、剥離剤組成物を基板から洗い流すために水で洗浄するが、この際、水の配合により生じたレジスト析出物の基板への再付着を防止するため、界面活性剤を配合してもよい。界面活性剤は特に限定されず、各種の界面活性剤を用いることができる。この界面活性剤としては、エトキシ化アルキルフェノール等のノニオン系、リン酸エステル、塩化ベンザルコニウム等のカチオン系などの界面活性剤が好ましい。界面活性剤の配合量は0.1~2質量% (剥離剤組成物の全量を100質量%とする。)であることが好ましい。
- [0036] また、レジスト剥離剤組成物は、特にクレゾールを母体骨格とする場合、少量のレジストが混入した状態で使用したほうが、銅等の金属配線の腐食をより抑えることができる傾向がある。これは、レジストの母体骨格であるクレゾールも芳香族ヒドロキシ化合物の一種であり、金属の腐食防止の効果があること、及びアミンとの反応によりアルカリ成分であるアミンを低減することができるためである。
- [0037] 更に、レジスト剥離剤組成物は、粘性が高いほど、濾過流出量が少なくなり、濾過して再利用するときの回収率が低下する。そのため、剥離剤組成物は低粘度であることが好ましい。この剥離剤組成物の粘度は、25℃において、80mPa・s以下、特に20mPa・s以下、更に10mPa・s以下であることが好ましい。

実施例

- [0038] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

(1) 剥離の良否の評価

実験例1～26

ポジ型フォトリソレジストをガラス基板に塗布し、厚さ $5\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この塗膜が形成されたガラス基板を表1、2に記載の組成を有する剥離剤組成物に浸漬し、脱イオン水により洗浄した後、光学顕微鏡(Nikon OPTIPHOTO社製)で剥離の完結の程度を観察し、評価した。結果を表1、2に併記する。

評価基準は下記のとおりである。

◎;特に良好、○;良好、×;不良

[0039] [表1]

表 1

	溶剤組成 (質量%)			フォトレジ スト濃度 (質量%)	水分濃度 (質量%)	剥離 温度 (°C)	結果
	アミド類	硫黄系溶剤	炭酸エステル類				
1	NMP/50	-	EC/50	0	0	40	◎
2	NMP/50	-	EC/50	0.1	0	40	◎
3	NMP/50	-	EC/50	0.5	0	40	◎
4	DMF/50	-	EC/50	0	0	40	◎
5	DMF/50	-	EC/50	0.5	0	40	×
6	DMAc/50	-	EC/50	0	0	40	◎
7	DMAc/50	-	EC/50	0.5	0	40	×
8	DEAc/50	-	EC/50	0	0	40	◎
9	DEAc/50	-	EC/50	0.5	0	40	×
10	-	DMSO/50	EC/50	0	0	40	◎
11	-	DMSO/50	EC/50	0.5	0	40	○
12	NMP/50	-	GBL/50	0	0	40	◎
13	NMP/50	-	GBL/50	0.5	0	40	×

実

験

例

[0040] [表2]

表 2

	溶剤組成 (質量%)						フォトレジスト濃度 (質量%)	水分濃度 (質量%)	剥離温度 (°C)	結果
	アミド類	硫黄系溶剤	炭酸エステル類	ケトン類又はグリコールエーテル類	アミン系剥離液					
14	NMP/50	-	-	MEK/50	-		0	0	40	◎
15	NMP/50	-	-	MEK/50	-		0.5	0	40	×
16	NMP/50	-	-	BDG/50	-		0	0	40	◎
17	NMP/50	-	-	BDG/50	-		0.5	0	40	×
18	-	SFL/50	EC/50	-	-		0	0	40	◎
19	-	SFL/50	EC/50	-	-		0.5	0	40	×
20	-	DMSO/SFL (50/50)	-	-	-		0	0	40	◎
21	-	DMSO/SFL (50/50)	-	-	-		0.5	0	40	×
22	-	-	-	-	MEA/BDG (50/50)		0	0	40	◎
23	-	-	-	-	MEA/BDG (50/50)		0.5	0	40	◎
24	NMP/50	-	EC/50	-	-		0.5	10	40	◎
25	NMP/50	-	EC/50	-	-		0.5	15	40	○
26	NMP/50	-	EC/50	-	-		0.5	20	40	×

表1、2の結果によれば、本発明又は他の本発明のレジスト剥離剤組成物となる組成を有する剥離剤組成物では、レジストが含有されていなければ特に優れた剥離能

力を有しており、特にECとNMPとの組み合わせでは、0.5質量%のレジストが含有されていても、特に優れた剥離能力が保持されている。また、ECとNMPとの組み合わせでは、水分濃度が15質量%でも良好な剥離能力を有しており、特に優れたレジスト剥離剤組成物であることが分かる。

[0041] (2) 腐食性の評価

実験例27～51

JIS H3100 C1100Pの銅板(厚さ1mm)を0.9cm×4cmの寸法に切り出し、表3、4に記載の種類及び質量割合の剥離剤組成物30ミリリットルに10分間浸漬し、組成物に溶出した金属分(Cu)をICP-MS(アジレント7500cs)により測定し、金属腐食の程度を評価した。結果を表3、4に併記する。

腐食の評価基準は下記のとおりである。

◎;特に良好[溶出金属量;10ppb(定量下限)未満]

○;良好(溶出金属量;10ppb以上、100ppb未満)

△:不良(溶出金属量;100ppb以上、400ppb未満)

×;特に不良(溶出金属量;400ppb以上)

[0042] [表3]

表 3

	溶剤組成 (質量%)					BTA (質量%)	水 (質量%)	Cu 腐食防止能力
	EC	GBL	MEK	BDG	NMP			
27	50	-	-	-	50	-	-	◎
28	47.5	-	-	-	47.5	-	5	○
29	47.25	-	-	-	47.25	0.5	5	◎
30	-	50	-	-	50	-	-	◎
31	-	47.5	-	-	47.5	-	5	○
32	-	47.25	-	-	47.25	0.5	5	◎
33	-	-	50	-	50	-	-	◎
34	-	-	47.5	-	47.5	-	5	○
35	-	-	47.25	-	47.25	0.5	5	◎
36	-	-	-	50	50	-	-	◎
37	-	-	-	47.5	47.5	-	5	○
38	-	-	-	47.25	47.25	0.5	5	◎

実 験 例

表 4

	溶剤組成 (質量%)						BTAA (質量%)	水 (質量%)	Cu 腐食防止能力
	EC	BDG	DMSO	SFL	MEA				
39	50	-	50	-	-		-	-	◎
40	47.5	-	47.5	-	-		-	5	○
41	47.25	-	47.25	-	-		0.5	5	◎
42	50	-	-	50	-		-	-	◎
43	47.5	-	-	47.5	-		-	5	○
44	47.25	-	-	47.25	-		0.5	5	◎
45	-	-	50	50	-		-	-	◎
46	-	-	47.5	47.5	-		-	5	○
47	-	-	47.25	47.25	-		0.5	5	◎
48	-	90	-	-	10		-	-	×
49	-	85	-	-	10		-	5	×
50	-	89.5	-	-	10		0.5	-	△
51	-	84.5	-	-	10		0.5	5	×

実 験 例

[0044] 表3、4の結果によれば、本発明又は他の本発明のレジスト剥離剤組成物となる組成を有する剥離剤組成物では、腐食防止剤(BTA)が含有されていなくても、また、水が含有されていても、特に優れた、又は良好な腐食防止性能を有していることが分かる。一方、アミン(MEA)を用いたときは、腐食防止剤(BTA)が含有されていても、また、水が含有されていなくても、腐食防止性能は特に不良、又は不良であることが分かる。

[0045] (3) 悪臭の評価

実験例52～71

表5に記載の組成を有する剥離剤組成物を60℃又は80℃で、表5に記載の日数加温し、経過日数毎の悪臭発生の程度を官能試験により評価した。結果を表5に併記する。

[0046] [表5]

表 5

		溶剤組成 (質量%)	加熱温度 (℃)	悪臭		
				加熱前	14日間加熱後	30日間加熱後
実 験 例	52	NMP (100)	60	なし	少しあり	少しあり
	53		80	なし	強くあり	強くあり
	54	EC/NMP (50/50)	60	なし	なし	なし
	55		80	なし	なし	少しあり
	56	PC/NMP (50/50)	60	なし	なし	なし
	57		80	なし	なし	少しあり
	58	GBL/NMP (50/50)	60	なし	なし	なし
	59		80	なし	なし	少しあり
	60	MEK/NMP (50/50)	60	なし	なし	なし
	61		80	なし	少しあり	少しあり
	62	BDG/NMP (50/50)	60	なし	なし	なし
	63		80	なし	少しあり	少しあり
	64	DMAc (100)	60	なし	あり	あり
	65		80	なし	強くあり	強くあり
	66	EC/DMAc (50/50)	60	なし	なし	なし
	67		80	なし	少しあり	少しあり
	68	GBL/DMAc (50/50)	60	なし	なし	なし
	69		80	なし	少しあり	少しあり
	70	BDG/DMAc (50/50)	60	なし	なし	少しあり
	71		80	なし	少しあり	少しあり

[0047] 表5の結果によれば、全量が環状アミド(NMP)及び鎖状アミド(DMAc)である場合は、加熱しないときは悪臭がないものの、特に加熱温度が80℃と高温であるときは、悪臭が強い。一方、アミドと他の化合物とが配合された本発明のレジスト剥離剤組成物であれば、80℃で30日間加熱した場合でも、悪臭は少しある程度であり、臭いの点でも優れていることが分かる。

[0048] (4)固液の評価

実験例72～105

表6、7に記載の組成を有する剥離剤組成物を、常温(25℃)で調製した後、-5℃で24時間保持し、次いで、過冷却による液状保持を防止するため衝撃を加え、外観を観察し、固化するか否かを判定した。結果を表6、7に併記する。

[0049] [表6]

表 6

		溶剤系	混合比 (質量比)	温度 (-5℃)
実 験 例	72	EC/DMSO	0.5:9.5	固体
	73		1:9	固体
	74		2:8	固体
	75		3:7	液体
	76		4:6	液体
	77		5:5	液体
	78		6:4	液体
	79		6.5:3.5	液体
	80		7:3	半固体
	81		8:2	固体
	82	EC/NMP	1:9	液体
	83		2:8	液体
	84		3:7	液体
	85		4:6	液体
	86		5:5	液体
	87		6:4	半固体
	88		7:3	固体

[0050] [表7]

表 7

		溶剤系	混合比 (質量比)	温度 (-5℃)
実 験 例	89	DMSO/SFL	0.2:9.8	固体
	90		0.5:9.5	液体
	91		1:9	液体
	92		3:7	液体
	93		5:5	液体
	94		6:4	液体
	95		7:3	固体
	96		7.9:2.1	固体
	97		9:1	固体
	98		9.8:0.2	固体
	99	EC/SFL	0.1:9.9	固体
	100		0.2:9.8	固体
	101		0.5:9.5	液体
	102		1:9	液体
	103		5:5	液体
	104		5.5:4.5	液体
	105		6:4	固体

[0051] 表6、7の結果によれば、本発明又は他の本発明のレジスト剥離剤組成物となる組成を有する剥離剤組成物では、各々の組成を調整することにより、-5℃という低温でも、容易に液状を維持し得ることが分かる。

[0052] (5)pHの評価

実験例106～113

表8に記載の組成を有する剥離剤組成物10gを採って、二酸化炭素を含有しない水を加えて容量100ミリリットルとし、これにガラス電極を挿入してpHを測定した。結果を表8に併記する。

[0053] [表8]

表 8

	溶剤組成 (質量%)								測定結果 pH (水溶液)
	EC	GBL	MEK	BDG	NMP	DMSO	SFL	MEA	
106	50	-	-	-	50	-	-	-	8.0
107	-	50	-	-	50	-	-	-	6.3
108	-	-	50	-	50	-	-	-	5.9
109	-	-	-	50	50	-	-	-	5.6
110	50	-	-	-	-	50	-	-	7.9
111	50	-	-	-	-	-	50	-	6.1
112	-	-	-	-	-	50	50	-	5.1
113	-	-	-	50	-	-	-	50	11.6

実 験 例

[0054] 表8の結果によれば、本発明又は他の本発明のレジスト剥離剤組成物となる組成を有する剥離剤組成物では、pHは5.1～8.0であり、pHが過度に高くなく、且つ低いいため、銅等の金属配線などの腐食が抑制されることが推察される。一方、アミン(MEA)を用いたときは、pHが11.6と相当に高くなり、腐食が促進されることが推察される。

[0055] (6)吸湿速度の評価

実験例114～118

表9に記載の組成を有する剥離剤組成物の、温度25℃、湿度65%RHにおける吸湿速度を測定した。吸湿速度は、カールフッシャー水分計(HIRANUMA社製、型式「AQ-7」)により水分量を測定し、5時間経過後の水分量を再度測定し、その増加量に基づいて算出した。結果を表9に併記する。

[0056] [表9]

表 9

		溶剤組成(質量%)			吸湿速度 (ppm/h)
		EC	NMP	MEA	
実 験 例	114	100	0	0	1230
	115	0	100	0	2680
	116	50	50	0	2390
	117	0	0	100	3240
	118	0	50	50	3160

[0057] 表9の結果によれば、本発明のレジスト剥離剤組成物となる組成を有する剥離剤組成物の吸湿速度に比べて、アミン(MEA)を併用したときは、吸湿速度が大きくなっており、アミン(MEA)のみを用いたときは、吸湿速度がより大きくなっており、水分による腐食が懸念される。

[0058] (7)蒸発速度(組成変化)の評価

実験例119～122

風速4m/秒、直径30cmのドラフトブローの入り口から1m下方に離れた場所で、表10に記載の組成を有する剥離剤組成物を、直径7cm、容量300ミリリットルのトールビーカー内で8時間加熱し、その後、蒸発速度を算出し、組成変化を測定した。結果を表10に併記する。

尚、蒸発速度は各々の剥離剤組成物の質量変化に基づいて算出した。また、組成変化はガスクロマトグラフィー(日立製作所製、型式「HITACHI G-5000」)により

定量し、確認した。

[0059] [表10]

表 1 0

		溶剤組成 (質量%)	蒸発速度 (g/h)	組成変化 (%/h)
実 験 例	119	EC/DMSO (60/40)	0.63	0.094
	120	EC/NMP (60/40)	0.44	0.094
	121	EC/SFL (60/40)	0.59	0.002
	122	BDG/MEA (60/40)	4.34	0.402

[0060] 表10の結果によれば、本発明又は他の本発明のレジスト剥離剤組成物となる組成を有する剥離剤組成物では、蒸発速度、組成変化ともに小さく、特にECとSFLとを併用したときは、組成変化が極めて小さいことが分かる。一方、アミン(MEA)を併用したときは、吸湿速度が大きくなっており、アミン(MEA)を併用したときは、蒸発速度、組成変化ともに大きいことが分かる。

[0061] (7)引火点の評価

実験例123～127

表11に記載の組成の剥離剤組成物液の引火点をクリーブランド開放式により求めた。結果を表11に併記する。

[0062] [表11]

表 1 1

		溶剤組成(質量%)		引火点 (°C)
		EC	NMP	
実 験 例	123	60	40	119
	124	55	45	116
	125	50	50	115
	126	40	60	110
	127	0	100	95

[0063] 表11の結果によれば、本発明のレジスト剥離剤組成物となる組成を有する剥離剤組成物では、環状アミド(NMP)のみの場合と比べて、引火点が15～24℃高く、安全性が高まっていることが分かる。

[0064] 尚、表1～11における各々の略称は、以下の化合物(溶剤)を意味する。

NMP; N-メチル-2-ピロリドン

DMF; ジメチルホルムアミド

DMAc; N, N-ジメチルアセトアミド

DEAc; N, N-ジエチルアセトアミド

EC; 炭酸エチレン

PC; 炭酸プロピレン

GBL; γ-ブチロラクトン

MEK; メチルエチルケトン

BDG; ジエチレングリコールモノブチルエーテル

DMSO; ジメチルスルホキシド

SFL; スルホラン(テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキサイド)

BTA; 1, 2, 3-ベンゾトリアゾール

MEA; モノエタノールアミン

産業上の利用可能性

[0065] 本発明及び他の本発明のレジスト剥離剤組成物は、半導体及び液晶等に用いら

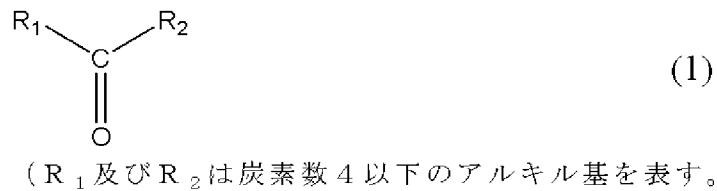
れる基板などを製造するときのレジスト剥離工程において用いることにより、アミンと同等の剥離能力を有し、且つ長時間に亘る使用でも、分解及び悪臭の発生が抑えられる。また、環状エステル、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の常温(25℃)で固体の溶剤を用いた場合でも、本発明及び他の本発明のレジスト剥離剤組成物に調製することにより、常温ばかりでなく、-5℃という低温でも、液体とすることができ、且つ組成変化の小さい剥離剤組成物とすることができる。

[0066] 更に、ナノフィルターによる濾過と組み合わせ、剥離剤組成物に混入したレジストを連続的に除去し、レジスト濃度を低濃度に維持することで、アミンと同等の剥離能力を長時間に亘って保持することができる。従って、強アルカリ性であるため危険であり、且つ銅等の金属配線及びシリコン、ガラスなどに損傷を与えるアミン類を使用せず、長時間連続して使用でき、且つ安全で使用し易い剥離剤組成物として、本発明及び他の本発明が提供するレジスト剥離剤組成物を半導体及び液晶等の製造工程におけるレジスト剥離工程で実用に供した場合、優れた剥離能力等を有するレジスト剥離剤組成物として極めて有用である。

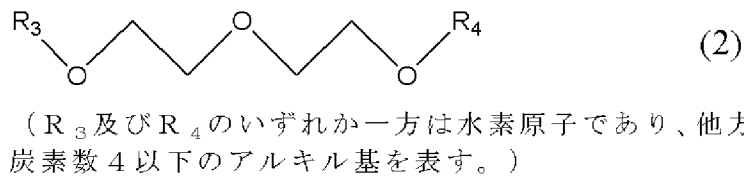
請求の範囲

- [1] 3～6員環を有する環状エステル、下記式(1)で表される化合物、下記式(2)で表される化合物及び下記式(3)で表される化合物のうちの1種と、下記式(4)で表される化合物又は下記式(5)で表される化合物との混合物を含有することを特徴とするレジスト剥離剤組成物。

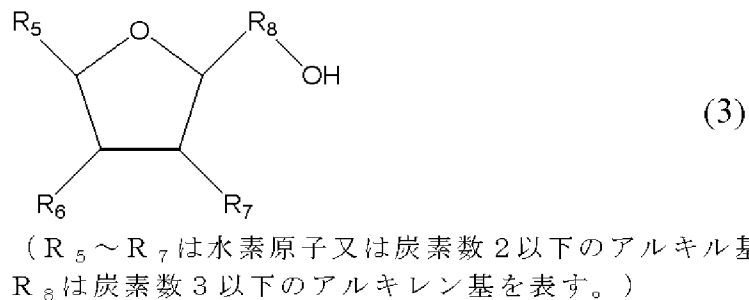
[化1]



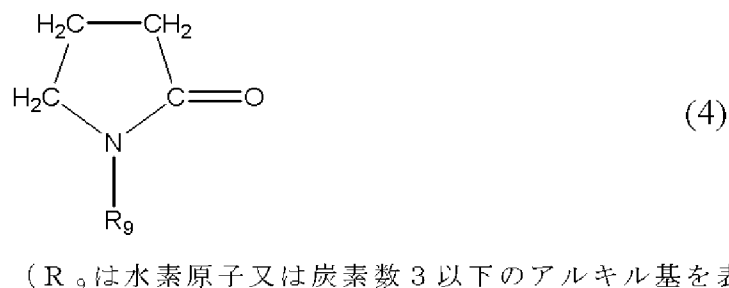
[化2]



[化3]



[化4]



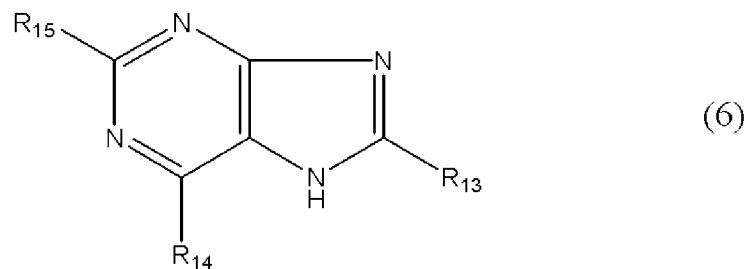
[化5]



(R_{10} は水素原子又は炭素数3以下のアルキル基、 R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ炭素数3以下のアルキル基を表す。)

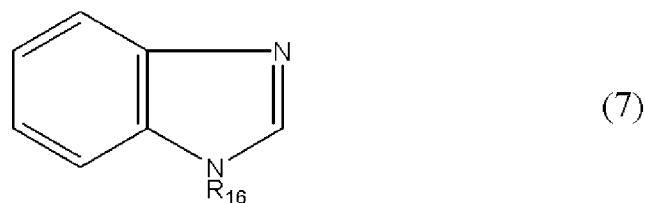
- [2] 上記環状エステルが、炭酸エチレン、炭酸プロピレン及び炭酸ジエチルのうちの少なくとも1種である請求項1に記載のレジスト剥離剤組成物。
- [3] 上記式(4)で表される化合物が、N-メチル-2-ピロリドン及び／又はN-エチル-2-ピロリドンである請求項1に記載のレジスト剥離剤組成物。
- [4] -5℃で液体である請求項1に記載のレジスト剥離剤組成物。
- [5] 水素イオン指数が4.0～9.0である請求項1に記載のレジスト剥離剤組成物。
- [6] 下記式(6)で表される化合物及び／又は下記式(7)で表される化合物を更に含有する請求項1に記載のレジスト剥離剤組成物。

[化6]



(R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} は水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又はアミノ基を表す。)

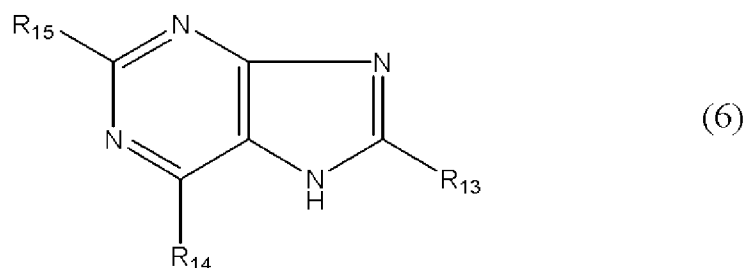
[化7]



(R_{16} は水素原子、水酸基、アミノ基、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルキル基を有するアルキルアミノ基、又は炭素数1～18のアルキル基を有するアルキルアミノメチル基を表す。)

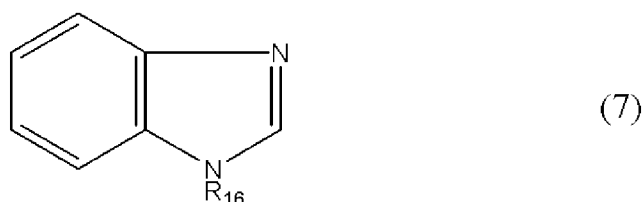
- [7] 20質量%未満の水を含有する請求項1に記載のレジスト剥離剤組成物。
- [8] 炭酸エチレン、ジメチルスルホキシド、スルホランのうちの2種を含有し、該炭酸エチレンと該ジメチルスルホキシドとを含有する場合は、合計を100質量%とした場合に、該ジメチルスルホキシドの含有量が30質量%を越え、80質量%未満であり、該炭酸エチレンと該スルホランとを含有する場合は、合計を100質量%とした場合に、該スルホランの含有量が40質量%を越え、98質量%未満であり、該ジメチルスルホキシドと該スルホランとを含有する場合は、合計を100質量%とした場合に、該スルホランの含有量が30質量%を越え、98質量%未満であり、且つ -5°C で液体であって、アミン類を含有しないことを特徴とするレジスト剥離剤組成物。
- [9] 水素イオン指数が4.0～9.0である請求項8に記載のレジスト剥離剤組成物。
- [10] 下記式(6)で表される化合物及び／又は下記式(7)で表される化合物を更に含有する請求項8に記載のレジスト剥離剤組成物。

[化8]



(R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} は水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又はアミノ基を表す。)

[化9]



(R_{16} は水素原子、水酸基、アミノ基、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルキル基を有するアルキルアミノ基、又は炭素数1～18のアルキル基を有するアルキルアミノメチル基を表す。)

- [11] 20質量%未満の水を含有する請求項8に記載のレジスト剥離剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/061763

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/42(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/42, H01L21/027, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-502980 A (EKC Technology, Inc.), 29 January, 2004 (29.01.04), Claims 1 to 31; Par. No. [0020]; table 4; compound 82 & US 2002/0037820 A1 & US 2005/0202987 A1 & EP 1360077 A & WO 2002/004233 A1 & AU 7889001 A & TW 527409 B & CN 1447754 A	1-5, 7 6
X	JP 2001-194806 A (Toray Industries, Inc.), 19 July, 2001 (19.07.01), Claims 1 to 6; Par. No. [0092] (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 August, 2008 (21.08.08)

Date of mailing of the international search report
02 September, 2008 (02.09.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/061763

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-324821 A (Fuji Film Kabushiki Kaisha), 22 November, 2001 (22.11.01), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0021], [0049]; table 1 (Family: none)	1-5 6
X	JP 11-218933 A (Fujifilm Olin Co., Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99), Claims 1 to 6; Par. No. [0028], table 1; Par. No. [0032], table 2 (Family: none)	1,3-5
X Y	WO 2005/057281 A2 (ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC.), 23 June, 2005 (23.06.05), Claims 1 to 43; Par. No. [0033]; Par. No. [0043], component A & JP 2007-519942 A & EP 1690135 A & CA 2590325 A & KR 10-2006-0115896 A & CN 1938412 A	1,3-5,7 6
X Y	JP 2004-029346 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 29 January, 2004 (29.01.04), Claims 1 to 11; Par. Nos. [0009] to [0011] & US 2004/0009883 A1	1,4-5,7 6
X Y	JP 2003-122028 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 25 April, 2003 (25.04.03), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0008], [0012] to [0014] (Family: none)	1,3-7 6,10
X Y	JP 2005-070795 A (L.G. Philips LCD Co., Ltd., Dongjin Semichem Co., Ltd.), 17 March, 2005 (17.03.05), Claims 1 to 28; Par. Nos. [0054], [0065] & US 2005/0048397 A1 & KR 10-2005-0023163 A & KR 10-2005-0028380 A & TW 258490 B & CN 1591199 A	1,3-4,6 6,10
X Y	JP 2003-513342 A (Tokyo Electron Ltd.), 08 April, 2003 (08.04.03), Claims 1 to 35; Par. No. [0081] & US 6500605 B1 & US 2002/0048731 A1 & US 6306564 B1 & US 2003/0027085 A1 & EP 1226603 A & WO 2001/033613 A2 & AU 1455001 A & CA 2387334 A & TW 500985 B & HK 1050957 A & CN 1384972 A & TW 539918 B	8-9,11 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/061763

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-520659 A (Clariant International Ltd.), 09 July, 2002 (09.07.02), Claims 1 to 3, 11 to 12; Par. No. [0081] & US 6368421 B1 & EP 1097405 A & WO 2000/003306 A1 & DE 69934229 D & DE 69934229 T & TW 544551 B & CN 1308737 A	8-9, 11 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/061763

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The claims include the following two groups of inventions.

A. Claims 1-7. B: Claims 8-11.

However, there is no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features between these groups of inventions, and therefore these groups of invention are not so related as to form a single general inventive concept.

Thus, there is no special technical feature in the meaning within PCT Rule 13.2, second sentence, between the groups of inventions A and B, and therefore there is found no technical relationship in the meaning within PCT Rule 13.1
(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/061763

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

between the groups of inventions A and B.

Consequently, the groups of inventions A and B do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/42(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/42, H01L21/027, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2004-502980 A（イーケイシー テクノロジー インコーポレーテッド）2004.01.29, 【請求項1】－【請求項31】, 【0020】【表4】配合物82 & US 2002/0037820 A1 & US 2005/0202987 A1 & EP 1360077 A & WO 2002/004233 A1 & AU 7889001 A & TW 527409 B & CN 1447754 A	1-5, 7 6
X	JP 2001-194806 A（東レ株式会社）2001.07.19, 【請求項1】－【請求項6】, 【0092】（ファミリーなし）	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 8 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

古妻 泰一

2H

4006

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-324821 A (富士フイルム株式会社) 2001. 11. 22, 【請求項 1】－【請求項 5】, 【0021】, 【0049】【表 1】 (ファミリーなし)	1-5 6
X	JP 11-218933 A (富士フイルムオーリン株式会社) 1999. 08. 10, 【請求項 1】－【請求項 6】, 【0028】【表 1】, 【0032】【表 2】 (ファミリーなし)	1, 3-5
X Y	WO 2005/057281 A2 (ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC.) 2005. 06. 23, CLAIM 1-43, [0033], [0043] component A & JP 2007-519942 A & EP 1690135 A & CA 2590325 A & KR 10-2006-0115896 A & CN 1938412 A	1, 3-5, 7 6
X Y	JP 2004-029346 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2004. 01. 29, 【請求項 1】－【請求項 11】, 【0009】－【0011】 & US 2004/0009883 A1	1, 4-5, 7 6
X Y	JP 2003-122028 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2003. 04. 25, 【請求項 1】－【請求項 8】, 【0008】, 【0012】－【0014】 (ファミリーなし)	1, 3-7 6, 10
X Y	JP 2005-070795 A (エルジー フィリップス エルシーディー カンパニー リミテッド/ドンジン セミケム カンパニー リミテッド) 2005. 03. 17, 【請求項 1】－【請求項 28】, 【0054】, 【0065】 & US 2005/0048397 A1 & KR 10-2005-0023163 A & KR 10-2005-0028380 A & TW 258490 B & CN 1591199 A	1, 3-4, 6 6, 10
X Y	JP 2003-513342 A (東京エレクトロン株式会社) 2003. 04. 08, 【請求項 1】－【請求項 35】, 【0081】 & US 6500605 B1 & US 2002/0048731 A1 & US 6306564 B1 & US 2003/0027085 A1 & EP 1226603 A & WO 2001/033613 A2 & AU 1455001 A & CA 2387334 A & TW 500985 B & HK 1050957 A & CN 1384972 A & TW 539918 B	8-9, 11 10
X Y	JP 2002-520659 A (クラリアント・インターナショナル・リミテッド) 2002. 07. 09, 【請求項 1】－【請求項 3】, 【請求項 11】－【請求項 12】, 【0081】 & US 6368421 B1 & EP 1097405 A & WO 2000/003306 A1 & DE 69934229 D & DE 69934229 T & TW 544551 B & CN 1308737 A	8-9, 11 10

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲には、次の2つの発明の区分が記載されている。

A. 請求の範囲 1 - 7 B. 請求の範囲 8 - 11

しかしながら、上記発明群は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

したがって、上記発明の区分AとBの間には、PCT規則13.2の第2文の意味における特別な技術的特徴が存在しないので、上記発明の区分AとBの間に、PCT規則13.1に意味における技術的な関連を見いだすことができない。

以上のとおりであるから、上記発明の区分AとBは、発明の単一性の要件を満たしていない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。