

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3978255号
(P3978255)

(45) 発行日 平成19年9月19日(2007.9.19)

(24) 登録日 平成19年6月29日(2007.6.29)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 21/027 (2006.01)	H O 1 L 21/30 5 7 2 B
G O 3 F 7/42 (2006.01)	G O 3 F 7/42
C 1 1 D 7/26 (2006.01)	C 1 1 D 7/26
C 1 1 D 7/50 (2006.01)	C 1 1 D 7/50
G O 3 F 7/32 (2006.01)	G O 3 F 7/32 5 O 1
請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願平9-167593	(73) 特許権者	504435829
(22) 出願日	平成9年6月24日(1997.6.24)		A Z エレクトロニックマテリアルズ株式会
(65) 公開番号	特開平11-44960		社
(43) 公開日	平成11年2月16日(1999.2.16)		東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文
審査請求日	平成16年5月14日(2004.5.14)		京グリーンコート
		(74) 代理人	100108350
			弁理士 鐘尾 宏紀
		(74) 代理人	100091948
			弁理士 野口 武男
		(72) 発明者	武田 貴志
			静岡県小笠郡大東町千浜3810 ヘキス
			トジャパン株式会社内
		審査官	岩本 勉
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リソグラフィー用洗浄剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記 A 群の中から選ばれた少なくとも1種の有機溶剤と炭素数が1から4の未置換アルキルアルコール類から選ばれた少なくとも1種のアルコールとからのみなる均質溶液からなることを特徴とするリソグラフィー用洗浄剤。

A 群

プロピレングリコールアルキルエーテル
 プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート
 エチレングリコールアルキルエーテル
 エチレングリコールアルキルエーテルアセテート
 酢酸アルキルエステル
 プロピオン酸アルキルエステル
 アルコキシプロピオン酸アルキルエステル
 乳酸アルキルエステル
 脂肪族ケトン
 アルコキシブタノール

【請求項2】

上記有機溶剤がプロピレングリコールアルキルエーテルであることを特徴とする請求項1記載のリソグラフィー用洗浄剤。

【請求項3】

上記プロピレングリコールアルキルエーテルがプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル及びプロピレングリコールモノプロピルエーテルから選ばれた少なくとも１種であり、アルコールがエタノール、１－プロパノール及び２－プロパノールから選ばれた少なくとも１種であることを特徴とする請求項２記載のリソグラフィー用洗浄剤。

【請求項４】

上記有機溶剤がプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートであることを特徴とする請求項１記載のリソグラフィー用洗浄剤。

【請求項５】

上記プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートがプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートから選ばれた少なくとも１種であり、アルコールがエタノール、１－プロパノール及び２－プロパノールから選ばれた少なくとも１種であることを特徴とする請求項４記載のリソグラフィー用洗浄剤。

10

【請求項６】

有機溶剤が、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、酢酸ｎ－ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、２－ヘプタノン、メトキシブタノール及び乳酸エチルから選ばれた少なくとも１種であり、アルコールがエタノール、１－プロパノール及び２－プロパノールから選ばれた少なくとも１種であることを特徴とする請求項１記載のリソグラフィー用洗浄剤。

20

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、レジスト等を溶解或いは剥離除去するために用いるリソグラフィー用洗浄剤、更に詳細にはコーターカップ内などの塗布装置の洗浄、レジスト塗布時或いは塗布後の基板上の不要なレジストの除去、レジストの使用目的を達した後の基板上からのレジストの除去、レジスト除去後の基板の洗浄、リンスなどのために有用に用いることができるリソグラフィー用洗浄剤に関する。

【０００２】

【従来の技術】

30

集積回路素子、カラーフィルタ、液晶表示素子等の製造のため、従来よりレジストを使用するリソグラフィー技術が用いられている。リソグラフィー技術を用いての集積回路素子等の製造では、例えば基板上に必要に応じ反射防止膜を形成した後、ポジ型或いはネガ型のレジストが塗布され、ベーキングにより溶剤を除去した後、レジスト膜上に必要に応じ反射防止膜が形成され、紫外線、遠紫外線、電子線、Ｘ線等の各種放射線により露光され、必要に応じてベーキングが行われ、現像され、レジストパターンが形成される。その後更に必要に応じてベーキングが行われ、下地基板のエッチング処理等が行われた後、レジストは一般的に剥離される。

【０００３】

上記レジストなどの塗布には、スピンコート、ロールコート、リバースロールコート、流延塗布、ドクターコート、ディップコート等の種々の方法が採られており、例えば集積回路素子の製造においては、レジスト塗布法として、スピンコート法が主として用いられている。スピンコート法では、基板上にレジスト溶液が滴下され、この滴下されたレジスト溶液は基板の回転により基板外周方向に流延され、過剰のレジスト溶液は基板外周から飛散除去され、所望の膜厚を有するレジスト膜が形成される。これらの過剰なレジストはコーターカップ内に一部残留し、時間が経つと溶剤が蒸発し、固化する。この固化体は微細な粉末となり、飛散することにより、レジスト基板上へ付着し、レジストパターンの欠陥を引き起こす原因ともなる。よってこの現象を防ぐため、基板数枚から数十枚処理毎にコーターカップの洗浄を行う必要がある。またスピンコート法により基板上に所望の膜厚を有するレジスト膜を形成する場合、レジスト溶液の一部が基板の背面にまで回り込んだり

40

50

、或いは基板の外周縁にはレジスト溶液が他の部分より厚く残る、いわゆるビードの形成がなされる欠点があり、このため基板側面周辺部或いは裏面から不要なレジストを除去したり、ビードの除去を行う必要がある。また、スピンコート法以外の塗布法においても、不必要な部分にレジストが付着することがあることはスピンコート法における場合と同様である。また基板のエッチング処理等が行われた後、レジストは一般的に剥離されるが、この剥離工程でも通常有機溶剤を用いてレジストが溶解除去されている。その後レジストが溶解除去された基板は、表面に残存している微粒子を取り除き汚染のない基板表面とするため、一般に純水等で洗浄がなされ、次工程に進む。ここでレジストを剥離する溶剤が非水溶性有機溶剤或いはアミン系有機溶剤の場合は、剥離工程後にすぐに純水洗浄せずに、清浄な水溶性有機溶剤でリンスする工程を設けることが多い。この理由としては、剥離液として非水溶性有機溶媒を用いる場合、この溶媒の中に溶解しているレジストが純水により基板上に再付着するのを防ぐ、或いは基板表面に存在する非水溶性有機溶媒を水溶性有機溶剤にいったん置換し、純水への置き換えをスムーズにするため、またアミン系有機溶媒を剥離液として用いた場合は、純水中にこの溶媒が残留することによりアルカリ性を示し、ひいては金属基板を腐食することを回避する等が挙げられる。また、塗布が終了した後、塗布装置を次回の使用に備えて或いは別種の材料の塗布装置として再度利用するため塗布装置を洗浄する必要もあるし、基板とレジスト膜との間に反射防止膜がある場合、レジストパターン形成後、必要に応じ溶剤により反射防止膜が除去されることもある。このように、リソグラフィ技術においては種々の工程で洗浄剤が用いられており、この洗浄剤として有機溶剤からなる洗浄剤が従来から種々知られている（例えば特公平4 - 49938号公報）。

10

20

【0004】

しかし、従来の洗浄剤は、あるものはレジストに対する溶解能が十分でなく、十分な洗浄を行うために時間がかかったり、多量の洗浄剤が必要とされたり、またあるものは非常に毒性が高かったり、優れた溶解性と人体に対する安全性等を同時に満たすものがなく、溶解性と人体に対する安全性等を同時に満たす洗浄剤が望まれていた。このことは、集積回路素子の製造に限らず、カラーフィルタ、液晶表示素子等の製造の場合においても同様である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

30

本発明は、上記欠点を有さない、即ちコーターカップ内などの塗布装置の洗浄、レジスト塗布時或いはレジスト塗布後の基板上の不要なレジストの除去、レジストの使用目的を達した後の基板上からのレジストの除去、レジスト除去後の基板の洗浄、リンスなどのために有用に用いることができ、少量の使用量で、かつ短時間の洗浄時間で十分な洗浄を行うことができる高い溶解性を有すると共に人体に対しての安全性も高いリソグラフィ用洗浄剤を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意研究した結果、特定の有機溶剤と特定のアルコールとの均質溶液をリソグラフィ用洗浄剤として用いることにより、上記目的が達成できることを見いだして本発明をなしたものである。

40

【0007】

すなわち、本発明は、安全性の高い溶剤である下記A群の中から選ばれた少なくとも1種の有機溶剤と炭素数が1から4の未置換アルキルアルコール類から選ばれた少なくとも1種のアルコールとからなる均質溶液からなることを特徴とするリソグラフィ用洗浄剤である。

【0008】

A群

プロピレングリコールアルキルエーテル

プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート

50

エチレングリコールアルキルエーテル
エチレングリコールアルキルエーテルアセテート
酢酸アルキルエステル
プロピオン酸アルキルエステル
アルコキシプロピオン酸アルキルエステル
乳酸アルキルエステル
脂肪族ケトン

アルコキシブタノール

また本発明の他の発明は、プロピレングリコールアルキルエーテルとアルキル基の炭素数 1 から 4 のアルコール類から選ばれた少なくとも 1 種のアルコールとの均質溶液からなることを特徴とするリソグラフィー用洗浄剤である。

10

【0009】

また本発明の他の発明は、プロピレングリコールアルキルエーテルと、アルキル基の炭素数 1 から 4 のアルコール類から選ばれた少なくとも 1 種のアルコールとの均質溶液からなるリソグラフィー用洗浄剤において、プロピレングリコールアルキルエーテルがプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル及びプロピレングリコールモノプロピルエーテルから選ばれた少なくとも 1 種であり、アルコールがエタノール、1 - プロパノール及び 2 - プロパノールから選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とするリソグラフィー用洗浄剤である。

【0010】

20

また本発明の他の発明は、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートとアルキル基の炭素数 1 から 4 のアルコール類から選ばれた少なくとも 1 種のアルコールとの均質溶液からなることを特徴とするリソグラフィー用洗浄剤である。

【0011】

また本発明の他の発明は、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートと、アルキル基の炭素数 1 から 4 のアルコール類から選ばれた少なくとも 1 種のアルコールとの均質溶液からなるリソグラフィー用洗浄剤において、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートがプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートから選ばれた少なくとも 1 種であり、アルコールがエタノール、1 - プロパノール及び 2 - プロパノールから選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とするリソグラフィー用洗浄剤である。

30

【0012】

また本発明の他の発明は、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、酢酸 n - ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、2 - ヘプタノン、メトキシブタノール及び乳酸エチルから選ばれた少なくとも 1 種の有機溶剤と、エタノール、1 - プロパノール及び 2 - プロパノールから選ばれた少なくとも 1 種のアルコールとの均質溶液からなることを特徴とするリソグラフィー用洗浄剤である。

【0013】

本発明において、上記 A 群の有機溶剤として好ましいものとしては、次のものが挙げられる。すなわち、

40

(1) プロピレングリコールアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ n - ブチルエーテルなどが、

(2) プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどが、

(3) エチレングリコールアルキルエーテルとしては、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プロピルエーテルなどが、

(4) エチレングリコールアルキルエーテルアセテートとしては、エチレングリコールモノ

50

ノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどが、

(5) 酢酸アルキルエステルとしては、酢酸プロピル、酢酸 n - ブチル、酢酸 n - アミルなどが、

(6) プロピオン酸アルキルエステルとしては、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチルなどが、

(7) アルコキシプロピオン酸アルキルエステルとしては、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチルなどが、

(8) 乳酸アルキルエステルとしては、乳酸メチル、乳酸エチルなどが、

(9) 脂肪族ケトンとしては、2 - ブタノン、2 - ペンタノン、2 - ヘキサノン、2 - ヘプタノンなどが、

(10) アルコキシブタノールとしては、メトキシブタノール、エトキシブタノールなどが、挙げられる。

【0014】

これら、具体的に例示した溶剤中更に好ましい溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、酢酸 n - ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、2 - ヘプタノン、メトキシブタノールが挙げられる。

【0015】

上記 A 群の有機溶剤は、単独で用いることもできるが、2 種以上を組み合わせることもできる。2 種以上の有機溶剤を組み合わせる例としては、例えば、プロピレングリコールアルキルエーテルとプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、具体的には例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの組み合わせが好ましいものとして挙げられる。

【0016】

またアルキル基の炭素数が 1 から 4 のアルコール類としては、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノールなどが挙げられるが、安全性を考慮するとエタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノールが好ましい。これらのアルコールは、単独で用いることもできるが、2 種以上を組み合わせることもできる。2 種以上のアルコールを組み合わせる例としては、例えば、エタノールと 1 - プロパノール、エタノールと 2 - プロパノールの組み合わせが挙げられる。

【0017】

以上 A 群の有機溶剤或いはアルコール類として好ましいものを例示したが、本発明において用いることができる A 群の有機溶剤或いはアルコール類が、これら具体的に例示されたものに限定されるものでないことはいうまでもないことである。

【0018】

一方、A 群に示す有機溶剤とアルコール類の混合比は、有機溶剤或いはアルコール類としていずれのものをを用いるか、またこれがどのような組合せで用いられるかによって異なる。しかし一般には、A 群に示す有機溶剤：アルコール類の混合比は重量比（以下、同じ）で、10 : 90 から 99 : 1、より好ましくは、40 : 60 から 90 : 10、更に好ましくは、60 : 40 から 80 : 20 である。

【0019】

本発明のリソグラフィー用洗浄剤は、公知のポジ型レジスト、ネガ型レジストのいずれにも適用することができる。本発明のリソグラフィー用洗浄剤が適用できるレジストの代表的なものを例示すると、ポジ型では、例えば、キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるもの、化学増幅型レジストなどが、ネガ型では、例えば、ポリケイ皮酸ビニル等の感光性基を有する高分子化合物を含むもの、芳香族アジド化合物を含有するもの

10

20

30

40

50

或いは環化ゴムとビスアジド化合物からなるようなアジド化合物を含有するもの、ジアゾ樹脂を含むもの、付加重合性不飽和化合物を含む光重合性組成物、化学増幅型ネガレジストなどが挙げられる。

【0020】

上記キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるレジスト材料は本発明の洗浄剤が適用されるに好ましいものであるが、このキノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるレジスト材料のキノンジアジド系感光剤及びアルカリ可溶性樹脂の一例を示すと、キノンジアジド系感光剤としては、1, 2 - ベンゾキノンジアジド - 4 - スルホン酸、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸、これらのスルホン酸のエステル或いはアミドなどが、またアルカリ可溶性樹脂としては、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、アクリル酸或はメタクリル酸の共重合体や例えば、フェノール、o - クレゾール、m - クレゾール、p - クレゾール、キシレノール等のフェノール類の1種又は2種以上と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等のアルデヒド類から製造されるノボラック樹脂などが挙げられる。

10

【0021】

また、化学増幅型レジストも本発明の洗浄剤が適用されるに好ましいレジストである。化学増幅型レジストは、放射線照射により酸を発生させ、この酸の触媒作用による化学変化により放射線照射部分の現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成するもので、例えば、放射線照射により酸を発生させる酸発生化合物と、酸の存在下に分解しフェノール性水酸基或いはカルボキシル基のようなアルカリ可溶性基が生成される酸感応性基含有樹脂からなるもの、アルカリ可溶樹脂と架橋剤、酸発生剤からなるものが挙げられる。

20

【0022】

一方、露光による基板での反射光を防止したり、レジスト層内での干渉波の発生をおさえるために塗布される公知の反射防止膜用組成物のうち、溶媒が有機溶剤系のものの一部には本発明のリソグラフィー用洗浄剤が適用できる。

【0023】

本発明の洗浄剤の適用をレジストパターンの形成方法とともに更に具体的に説明すると、まずレジスト溶液はスピンコート法など従来から公知の塗布法により、必要に応じて前処理されたシリコン基板、ガラス基板等に塗布される。レジストの塗布に先立ち或いは塗布形成されたレジスト膜上に、必要に応じ反射防止膜が塗布、形成される。例えばこれら塗布がスピンコート法によりなされる場合はレジスト或いは反射防止膜のビードが基板縁に形成される傾向があるが、本発明の洗浄剤を回転する縁ビード上にスプレーすることによりビードの流動を促進させ、基板上に実質的に均一な厚みを有するレジスト膜或いは反射防止膜の形成をなすことができる。また、基板側面周辺或いは背面に回り込んだレジスト或いは反射防止膜は洗浄剤のスプレーにより除去することができる。

30

【0024】

基板に塗布されたレジストは、例えばホットプレート上でプリバークされて溶剤が除去され、厚さが通常1 ~ 2 . 5ミクロン程度のレジスト膜とされる。プリバーク温度は、用いる溶剤或いはレジストの種類により異なり、通常20 ~ 200、好ましくは50 ~ 150程度の温度で行われる。レジスト膜はその後、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、超高圧水銀ランプ、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、軟X線照射装置、電子線描画装置など公知の照射装置を用い、必要に応じマスクを介して露光が行われ、露光後、現像性、解像度、パターン形状等を改善するため必要に応じアフターベーキングを行った後、現像が行われ、レジストパターンが形成される。レジストの現像は、通常アルカリ性現像液を用いて行われる。アルカリ性現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)などの水溶液或いは水性溶液が用いられる。

40

【0025】

レジストパターンが形成された後、レジストパターンを利用してエッチング、メッキ、イオン拡散など所定の回路素子形成処理が行われた後、レジストパターンは本発明の洗浄剤

50

を用いて剥離される。剥離後、必要に応じ更に本発明の洗浄剤によりリンスを行うことができる。また、剥離溶剤が本発明のものと異なり非水溶性の場合や、アミン系有機溶剤の場合には、必要に応じて本発明の洗浄剤によりリンスした後、純水リンスがなされる。また、本発明の洗浄剤は、塗布装置の洗浄にも有効に利用することができる。

【0026】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により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。

【0027】

〔実施例1〕

下記のノボラック樹脂100重量部とキノンジアジド感光剤24重量部とを固形分が25重量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解してなるレジストを4インチシリコン基板にプリベーク後の膜厚が2 μ mになるようスピコートし、ダイレクトホットプレートにて100、90秒でプリベークして、レジスト膜を形成した。なお、実施例では、溶解性の試験を行うためレジストの膜厚を通常使用される膜厚より厚く設定した。

【0028】

ノボラック樹脂；m-クレゾール/p-クレゾール=6：4とホルムアルデヒドの縮重合物

キノンジアジド感光剤；2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドのエステル化物

形成されたレジスト膜は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)とエタノールからなり、それらの混合比が異なる表1の1-(1)~1-(5)の各洗浄剤を用いて、下記の溶解性試験に基づいて溶解性の試験が行われ、表1の結果が得られた。

【0029】

(溶解性試験)

上記方法でレジスト膜を形成した基板を洗浄剤50mlに浸漬し、レジスト膜が全て溶解除去される時間(sec)を目視にて測定し、レジスト膜厚()を溶解時間(sec)で割って得た値(/sec)を溶解速度とした。

【0030】

〔比較例1および2〕

洗浄剤としてPGMEA単独(比較例1)及びエタノール単独(比較例2)溶液を用いる外は、実施例1と同様に行い、表1の結果を得た。

【0031】

【表1】

10

20

30

洗浄剤No.	洗浄剤組成 (重量比)	溶解速度 (Å/sec)
1-(1)	PGMEA* : エタノール = 9 : 1	7797
1-(2)	PGMEA : エタノール = 8 : 2	10770
1-(3)	PGMEA : エタノール = 7 : 3	18404
1-(4)	PGMEA : エタノール = 6 : 4	19916
1-(5)	PGMEA : エタノール = 5 : 5	13937
比較例1	PGMEA 100%	2641
比較例2	エタノール 100%	不溶

*PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0032】

表1から明らかなように、PGMEAにエタノールを含有せしめることにより、溶解速度が大幅に増大することがわかる。

【0033】

〔実施例2〕

洗浄剤を、PGMEAと1-プロパノールからなるものとし、表2の洗浄剤No. 2-(1)～2-(4)に記載の割合で用いた溶液とした外は、実施例1と同様に行い、表2の結果を得た。

【0034】

〔比較例3〕

洗浄剤として1-プロパノール単独溶液を用いる外は、実施例1と同様に行い、表2の結果を得た。

【0035】

【表2】

洗浄剤No.	洗浄剤組成 (重量比)	溶解速度 (Å/sec)
2-(1)	PGMEA* : 1-プロパノール = 9 : 1	3 3 1 8
2-(2)	PGMEA : 1-プロパノール = 8 : 2	5 2 2 4
2-(3)	PGMEA : 1-プロパノール = 7 : 3	5 6 7 2
2-(4)	PGMEA : 1-プロパノール = 6 : 4	4 8 4 3
比較例1	PGMEA 100%	2 6 4 1
比較例3	1-プロパノール 100%	不 溶

10

20

*PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0036】

表2から明らかなように、PGMEAに1-プロパノールを含有せしめることにより、実施例1同様溶解速度は大幅に増大する。

【0037】

〔実施例3〕

洗浄剤を、PGMEAと2-プロパノールからなるものとし、表3の洗浄剤No. 3-(1)～3-(4)に記載される割合で用いた溶液とした外は、実施例1と同様に行い、表3の結果を得た。

30

【0038】

〔比較例4〕

洗浄剤として2-プロパノール単独溶剤を用いる外は、実施例1と同様に行い、表3の結果を得た。

【0039】

【表3】

洗浄剤No.	洗浄剤組成 (重量比)	溶解速度 (Å/sec)
3-(1)	PGMEA* : 2-プロパノール = 9 : 1	4 5 4 3
3-(2)	PGMEA : 2-プロパノール = 8 : 2	5 1 2 8
3-(3)	PGMEA : 2-プロパノール = 7 : 3	5 6 5 9
3-(4)	PGMEA : 2-プロパノール = 6 : 4	5 3 5 0
比較例1	PGMEA 100%	2 6 4 1
比較例4	2-プロパノール 100%	不 溶

10

20

*PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0040】

表3から明らかなように、PGMEAに2-プロパノールを含有せしめることにより、実施例1、2同様溶解速度は大幅に増大する。

【0041】

〔実施例4〕

洗浄剤を、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)とエタノールからなるものとし、表4の洗浄剤No. 4-(1)～4-(4)に記載される割合で用いた溶液とした外は、実施例1と同様に行い、表4の結果を得た。

30

【0042】

〔比較例5〕

洗浄剤としてPGME単独溶剤を用いる外は、実施例1と同様に行い、表4の結果を得た。

【0043】

【表4】

洗浄剤No.	洗浄剤組成 (重量比)	溶解速度 (Å/sec)
4-(1)	PGME** : エタノール = 9 : 1	6 3 2 1
4-(2)	PGME : エタノール = 8 : 2	9 8 0 7
4-(3)	PGME : エタノール = 7 : 3	1 4 5 1 4
4-(4)	PGME : エタノール = 6 : 4	1 0 3 9 2
比較例5	PGME 100%	4 9 3 5
比較例2	エタノール 100%	不 溶

** PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル

【 0 0 4 4 】

表 4 から明らかなように、PGME にエタノールを含有せしめることにより、溶解速度が大幅に増大する。

【 0 0 4 5 】

〔実施例 5 ~ 1 0〕

有機溶剤として酢酸 n - ブチル、乳酸エチル、2 - ヘプタノン、エトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、メトキシブタノールを用い、アルコールとしてエタノールを用い、これらを各々表 5 の実施例 5 ~ 1 0 に記載される割合で用いた溶液を洗浄剤とした外は、実施例 1 と同様に行い、表 5 の結果を得た。

【 0 0 4 6 】

〔比較例 6 ~ 1 1〕

洗浄剤として酢酸 n - ブチル、乳酸エチル、2 - ヘプタノン、エトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート及メトキシブタノールの各単独溶液を用いる外は、実施例 1 と同様に行い、表 5 の結果を得た。

【 0 0 4 7 】

【表 5】

10

20

30

40

	洗浄剤組成 (重量比)	溶解速度 (Å/sec)
実施例 5	酢酸 n-ブチル : エタノール = 7 : 3	5 4 8 3
実施例 6	乳酸エチル : エタノール = 7 : 3	8 5 9
実施例 7	2-ヘプタノン : エタノール = 7 : 3	7 5 5 0
実施例 8	1,3-ジブチル 酸エチル : エタノール = 7 : 3	2 3 7 1
実施例 9	1,3-ジブチル 酸エチル : エタノール = 7 : 3	9 1 4 2
実施例 10	メトキシブタノール : エタノール = 7 : 3	3 9 2 1
比較例 6	酢酸 n-ブチル 100%	4 4 2 1
比較例 7	乳酸エチル 100%	7 8 5
比較例 8	2-ヘプタノン 100%	5 9 4 0
比較例 9	1,3-ジブチル 酸エチル 100%	2 2 0 4
比較例 10	1,3-ジブチル 酸エチル 100%	4 5 9 2
比較例 11	メトキシブタノール 100%	1 8 0 9
比較例 2	エタノール 100%	不 溶

【 0 0 4 8 】

〔 実施例 1 1 〕

洗浄剤を、P G M E A、エタノール及び1-プロパノールの7 : 2 : 1 (重量比) の溶液とした外は、実施例 1 と同様に行い、表 6 の結果を得た。

【 0 0 4 9 】

〔 比較例 1 2 〕

洗浄剤としてエタノールと1-プロパノールの2 : 1 (重量比) 混合溶液を用いる外は、実施例 1 と同様に行い、表 6 の結果を得た。

【 0 0 5 0 】

【 表 6 】

10

20

30

40

	洗浄剤組成 (重量比)	溶解速度 (Å/sec)
実施例11	PGMEA* : エタノール : 1-プロパノール = 7 : 2 : 1	15185
比較例1	PGMEA 100%	2641
比較例12	エタノール : 1-プロパノール = 2 : 1	不 溶

10

*PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0051】

なお、上記実施例の洗浄剤は、いずれも人体に対する安全性の高いものであった。

【0052】

【発明の効果】

上述のように、本発明の洗浄剤は、従来の洗浄剤に比べレジスト等に対する溶解性が飛躍的に増大し、また安全性の高いリソグラフィー用洗浄剤を得ることができ、少量かつ短時間の洗浄で洗浄を十分に行うことができるという効果を有する。

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/304 (2006.01) H 0 1 L 21/30 5 6 9 E
H 0 1 L 21/304 6 4 7 A

(56) 参考文献 特開平 0 8 - 1 2 3 0 4 3 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 1 9 2 4 0 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 2 0 9 3 7 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 2 8 8 9 5 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 21/027
G03F 7/42
C11D 7/26
C11D 7/50
G03F 7/32
H01L 21/304