

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4776191号
(P4776191)

(45) 発行日 平成23年9月21日(2011.9.21)

(24) 登録日 平成23年7月8日(2011.7.8)

(51) Int. Cl.		F I		
HO 1 L	21/027	(2006.01)	HO 1 L	21/30 5 7 2 B
GO 3 F	7/42	(2006.01)	GO 3 F	7/42
HO 1 L	21/304	(2006.01)	HO 1 L	21/304 6 4 7 A

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-245717 (P2004-245717)	(73) 特許権者	591045677 関東化学株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
(22) 出願日	平成16年8月25日(2004.8.25)	(74) 代理人	100102842 弁理士 葛和 清司
(65) 公開番号	特開2006-66533 (P2006-66533A)	(72) 発明者	秦 貴郷 埼玉県草加市稲荷1丁目7番1号 関東化学株式会社中央研究所内
(43) 公開日	平成18年3月9日(2006.3.9)	(72) 発明者	大和田 拓央 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号 関東化学株式会社電子材料事業本部内
審査請求日	平成19年8月3日(2007.8.3)	審査官	佐藤 海
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物、並びにそれを用いた残渣除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属配線を有する半導体基板のドライエッチング後及びアッシング後に残留するフォトレジスト残渣及びアッシング残渣を除去する組成物であって、少なくとも1種のフッ素化合物(フッ化水素酸を除く)と、少なくとも1種のスルホン酸類と、水とを含有し、フッ素化合物/スルホン酸類の質量比が、5/0.01~0.01/5である、前記フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物。

【請求項2】

スルホン酸類が R^1SO_3H (R^1 は炭素数1~4のアルキル基を表す) 又は R^2-A-SO_3H (R^2 は炭素数1~16のアルキル基を表し、Aはフェニレン基を表す) である、請求項1に記載のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物。

【請求項3】

フッ素化合物がフッ化アンモニウムである、請求項1又は2に記載のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物。

【請求項4】

水溶性有機溶剤をさらに1~50質量%含有する、請求項1~3のいずれかに記載のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物。

【請求項5】

水溶性有機溶剤が環状アミン類、エーテル類又はアルコール類である、請求項4に記載のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物。

10

20

【請求項 6】

界面活性剤をさらに含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物。

【請求項 7】

アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属配線を有する半導体基板のドライエッチング後及びアッシング後に残留するフォトレジスト残渣及びアッシング残渣を、少なくとも 1 種のフッ素化合物（フッ化水素酸を除く）と、少なくとも 1 種のスルホン酸類と、水とを含有し、フッ素化合物/スルホン酸類の質量比が、 $5 / 0.01 \sim 0.01 / 5$ であるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物を用いて除去する方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属配線を有する半導体基板のドライエッチング後及びアッシング後に残留するフォトレジスト残渣及びアッシング残渣を除去する組成物、並びにそれを用いた残渣の除去方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体回路素子の製造工程において、従来からフォトレジストパターンをマスクにして、基板上に成膜した層間絶縁膜にビアホールを設けたり、アルミニウム等の配線材料膜をパターニングするドライエッチングが行われている。ドライエッチングの後処理は、レジストパターンをアッシング処理により灰化除去した後、さらに処理表面に一部残留するフォトレジスト残渣、ポリマー残渣等を専用の組成物（残渣除去組成物）により除去するのが通常である。ここでフォトレジスト残渣とは、ドライエッチング後及びアッシング後に基板表面に残留するフォトレジスト、反射防止膜等の不完全灰化物を意味し、ポリマー残渣とは、被エッチング材料壁面に副生成物として残留する、ドライエッチング時におけるエッチングガス由来のフルオロカーボンの堆積物、配線金属とエッチングガスとの化合物等のサイドウォールポリマー（側壁保護膜、ラビットイヤーとも呼ばれる）、並びにビアホール側面及び底面に残留する有機金属ポリマー及び金属酸化物を意味する。

20

【0003】

従来のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物としては、例えば、配線がアルミニウム又はアルミニウム合金の場合において、「フッ素化合物 + 第 4 級アンモニウム化合物 + 水」又は「フッ素化合物 + 第 4 級アンモニウム化合物 + 有機溶剤 + 水」からなるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物や「ヒドロキシルアミン + アルカノールアミン（+ 溶剤）」からなるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物が提案されている（例えば特許文献 1 及び 2）。これらのフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物は、アルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食性が小さく、金属配線形成後、及びビアホール又はコンタクトホール形成後の両方に適用できる反面、付着したフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を完全に除去するために 20 ~ 30 分間の長時間の処理が必要となる。そのため、近年フォトレジスト残渣除去工程に導入が進んでいる、低温で短時間の処理が不可欠な枚葉式洗浄装置（目安として処理温度は 25 ~ 40、処理時間は 1 ~ 3 分間）に上記フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物を使用することができない。

30

40

【0004】

これに対して、フッ素化合物と酸類を組み合わせた組成物の例では、「フッ素化合物 + 硫酸 + 過酸化水素又はオゾン + 水」からなるエッチング組成物が、低温で短時間の処理によりフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を除去でき、またアルミニウム合金に対する腐食性が小さいことが報告されている（例えば特許文献 3）。しかし、実際の枚葉式洗浄装置に適用するにはアルミニウム合金に対する腐食防止性が不十分であり、またフッ素化合物が最大 100 ppm と低濃度であるため、ビアホール形成後のシリコンを多く含有した

50

フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去が不十分である。さらに過酸化水素又はオゾンが分解するため、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物自体の経時安定性が問題となる。その他、「フッ化アンモニウム+有機酸+水」からなるフォトレジスト残渣除去組成物が報告されているが(例えば特許文献4)、有機酸として用いる酢酸の臭気がひどく、作業性が悪い。また、「フッ素化合物+還元性を有する酸類」からなるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物も、低温で短時間の処理によりフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を除去でき、銅、銅合金及び低誘電率膜に対する腐食性が小さいが(例えば特許文献5)、アルミニウムやアルミニウム合金に対する腐食防止性が十分でない。

【0005】

フッ素化合物と、酸類と、有機溶剤とを組み合わせた組成物の例では、「フッ素化合物+アスコルビン酸+極性有機溶剤」からなるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物(例えば特許文献6)が報告されているが、アスコルビン酸自身が水溶液中で経時的に分解してしまうため実用的ではない。また「フッ素化合物+オルトホウ酸又はオルトリン酸+水溶性有機溶剤」からなるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物(例えば特許文献7)は、ビアホール形成時のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を除去することを目的としているが、層間絶縁膜へのダメージ抑制のためのオルトホウ酸又はオルトリン酸がアルミニウム等の金属に対する腐食防止性を有さず、アルミニウム等の金属の露出面積が大きい配線形成時のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去には適用できない。さらに「フッ素化合物+スルホン酸系緩衝剤+水溶性有機溶剤」からなるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物(例えば特許文献8)は、銅に対する腐食性が小さいが、アルミニウムやアルミニウム合金に対する腐食防止性については記載がない。

【0006】

その他、半導体回路素子の製造工程に関しては、フッ化水素酸、塩酸、硝酸、過酸化水素水、酢酸、フッ化アンモニウム及びリン酸の少なくとも1種と、界面活性剤を含む処理液により、シリコンウエハ表面を洗浄処理又はエッチング処理する方法(特許文献9)、酸とアンモニア水との混合溶液にアニオン系界面活性剤を添加し、溶液中に存在する微粒子のゼータ電位を制御する液中異物付着防止溶液(特許文献10)、フッ化水素、フッ化アンモニウム及び水からなるバッファードフッ酸に、アルキルスルホン酸及び - ハイドロフルオロアルキルカルボン酸からなる界面活性剤を添加したウェットエッチング組成物(特許文献11)等が報告されている。しかし、これらはいずれも基本的に処理液にフッ化水素酸を使用しており、フッ化水素酸を含有する処理液をフォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去に用いると層間絶縁膜までエッチングされてしまうため、これらの組成物はフォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去には適さない。

【0007】

上記のように、現在半導体回路素子の製造工程においては、基板表面にアルミニウム又はアルミニウム合金からなる配線を形成する工程、及びそれらの配線間を接続するビアホールもしくはトランジスター層とそれらの配線間を接続するコンタクトホールを形成する工程において、ドライエッチングによる加工後、フォトレジストのアッシング処理により生じるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を除去する残渣除去組成物が使用されている。しかし、低温で短時間の処理により金属配線形成後及びビアホール形成後に生じるフォトレジスト残渣を除去できる良好な残渣除去性と、金属配線に対する腐食防止性の両方を有する、枚葉式洗浄装置への適用が可能なフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物はいまだ知られていない。このため、これらの性能をすべて満たすフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物の開発が望まれている。

【0008】

【特許文献1】特開平7-201794号公報

【特許文献2】米国特許第5334332号公報

【特許文献3】特開平11-243085号公報

【特許文献4】特開平6-349785号公報

10

20

30

40

50

【特許文献5】特開2003-280219号公報

【特許文献6】特開2001-5200号公報

【特許文献7】特開平11-67703号公報

【特許文献8】特開2003-241400号公報

【特許文献9】特開平6-41770号公報

【特許文献10】特開平6-132267号公報

【特許文献11】特開2002-69674号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

10

従って本発明の目的は、半導体回路素子の製造工程において生じるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を除去するフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物、並びにそれを用いた残渣の除去方法、特に低温で短時間の処理により金属配線形成後及びビアホール形成後に残留するフォトレジスト残渣を除去できるとともに、金属配線に対する腐食防止性を有する、枚葉式洗浄装置への適用が可能なフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物、並びにそれを用いた残渣の除去方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決すべく鋭意研究する中で、本発明者等は、フッ素化合物を含有するフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物において、さらにスルホン酸類を配合することにより、 HF_2^- の解離によるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去作用のみならず、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属配線に対する腐食防止性をも向上させ、それにより低温で短時間の処理が不可欠な枚葉式洗浄装置に適用できること見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0011】

すなわち、本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属配線を有する半導体基板のドライエッチング後及びアッシング後に残留するフォトレジスト残渣及びアッシング残渣を除去する組成物であって、少なくとも1種のフッ素化合物（フッ化水素酸を除く）と、少なくとも1種のスルホン酸類と、水とを含有する、前記フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物に関する。

30

【0012】

また本発明は、スルホン酸類が $\text{R}^1\text{SO}_3\text{H}$ （ R^1 は炭素数1～4のアルキル基を表す）又は $\text{R}^2-\text{A}-\text{SO}_3\text{H}$ （ R^2 は炭素数1～16のアルキル基を表し、Aはフェニレン基を表す）である、前記フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物に関する。

【0013】

さらに本発明は、フッ素化合物がフッ化アンモニウムである、前記フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物に関する。

【0014】

また本発明は、水溶性有機溶剤をさらに50質量%まで含有する、前記フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物に関する。

40

【0015】

さらに本発明は、水溶性有機溶剤が環状アミン類、エーテル類又はアルコール類である、前記フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物に関する。

【0016】

また本発明は、界面活性剤をさらに含有する、前記フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物に関する。

【0017】

さらに本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属配線を有する半導体基板のドライエッチング後及びアッシング後に残留するフォトレジスト残渣及びアッシング残渣を、少なくとも1種のフッ素化合物（フッ化水素酸を除く）と、少なくとも1種の

50

スルホン酸類と、水とを含有する、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物を用いて除去する方法に関する。

【0018】

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物は、フッ素化合物とスルホン酸類を含有するため、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性と金属配線に対する腐食防止性を共に向上させることができる。スルホン酸類は、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性とアルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食防止性の両方に影響を与える。この理由は、スルホン酸類の配合量によってフッ素化合物由来の解離イオン種である HF_2^- の濃度が変わるためと推測する。例えば、フッ化アンモニウムは、下記式のように水溶液中で HF_2^- を解離する。



スルホン酸類 (H^+) の配合量が少ないと、生成する HF_2^- の濃度が低いため、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性とアルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食性は共に低いが、スルホン酸類の配合量が多いと、生成する HF_2^- の濃度が高いため、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性とアルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食性は共に高くなる。したがって、フッ素化合物（フッ化アンモニウム）とスルホン酸類 (H^+) の配合量を調整することにより、 HF_2^- の濃度を調節し、これにより HF_2^- によるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去性とアルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食性のバランスを調整することができる。

【0019】

さらに、本発明で用いるスルホン酸類は他の酸類と比較して、フッ素化合物と組み合わせた場合にアルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食防止性が高いという特性を有する。この理由は明確ではないが、スルホン酸基がアルミニウム表面に水に難溶性のキレート化合物の皮膜を形成し、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去成分と金属との接触を抑制して腐食を防止する効果を発揮するためと推測する。スルホン酸類以外の酸類、例えばシュウ酸、酒石酸、コハク酸、クエン酸、リンゴ酸、酢酸、グリオキシル酸、リン酸、ヘキサフルオロ珪酸等を使用する場合、これらの酸類の配合量を多くするとフォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性が向上するが、同時にアルミニウム又はアルミニウム合金への腐食性が顕著に増大する。これは、これらの酸類がスルホン酸基を持たないため、水に難溶性の皮膜を形成しないためと推測する。したがって、スルホン酸類を用いることにより、他の酸類を用いる場合に比べ HF_2^- による金属腐食性を顕著に抑制することが可能となり、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性と、アルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食防止性を共に高めることが可能となる。

【発明の効果】

【0020】

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物は、フッ化水素酸を含まないフッ素化合物とスルホン酸類を組み合わせ、フッ素化合物とスルホン酸類の配合比を適正化することにより、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性を向上させ、かつアルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属配線への腐食をより抑制するという、従来技術ではなし得ない効果を奏する。

【0021】

そのため、本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物は、基板表面にアルミニウム又はアルミニウム合金の配線を形成する工程、及びそれらの配線間を接続するビアホールもしくはトランジスター層とそれらの配線間を接続するコンタクトホールを形成する工程において、ドライエッチングによる加工後、フォトレジストのアッシング処理により生じるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を、低温で短時間の処理が不可欠な枚葉式洗浄装置を用いて除去することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

[1] フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物

10

20

30

40

50

(1) フッ素化合物

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物に用いるフッ素化合物は、フッ化水素酸とアンモニア又は有機アミンとが反応して生成するフッ化物塩である。例えば、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウム、メチルアミンフッ化水素塩、エチルアミンフッ化物塩、プロピルアミンフッ化物塩、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、エタノー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、トリエチレンジアミンフッ化水素塩等が挙げられる。中でもフォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去能力が高く、金属不純物含有量が低く容易に入手できるフッ化アンモニウムが好ましい。

【0023】

残渣除去組成物は、フッ素化合物の配合量を多くすると、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去性が高まるが、アルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食性が增大する。一方、フッ素化合物の配合量を少なくすると、アルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食性が抑制されるが、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去性も低下する。フッ素化合物の配合量は、スルホン酸類の配合量も考慮し、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性やアルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食防止性によって適宜決定するが、組成物に対し好ましくは0.01～5質量%であり、さらに好ましくは0.05～1質量%である。

【0024】

(2) スルホン酸類

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物に用いるスルホン酸類は、好ましくは R^1SO_3H (R^1 は炭素数1～4のアルキル基を表す)で表されるアルキルスルホン酸又は R^2-A-SO_3H (R^2 は炭素数1～16のアルキル基を表し、Aはフェニレン基を表す)で表されるアルキルベンゼンスルホン酸であり、具体的にはメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等が挙げられる。スルホン酸類はより好ましくはアルキルスルホン酸(R^1SO_3H)であり、さらに好ましくはメタンスルホン酸又はエタンスルホン酸である。

【0025】

スルホン酸類の配合量を少なくすると、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去性が低下し、スルホン酸類の配合量を多くすると、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去性が向上するが、アルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食性も増大する。スルホン酸類の配合量はフッ素化合物の配合量を考慮して、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性やアルミニウム又はアルミニウム合金への腐食防止性によって適宜決定するが、組成物に対して好ましくは0.01～5質量%であり、さらに好ましくは0.01～2質量%である。

【0026】

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物のpHは、 HF_2^- の濃度を適切に保つ範囲であればよいが、好ましくはpH1～6である。

【0027】

フッ素化合物とスルホン酸類の配合比は、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性やアルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食防止性によって適宜決定するが、フッ素化合物/スルホン酸類の質量比で、好ましくは5/0.01～0.01/5であり、より好ましくは0.05/0.01～0.01/5である。

【0028】

(3) 水溶性有機溶剤

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物は、アルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食防止性を高めるために、さらに水溶性有機溶剤を配合することができる。水溶性有機溶剤は金属の腐食防止性が高く、かつ残渣除去能を損なわないものであればよい。具体的にはモルホリン、ピペリジン、ピペラジン、ピリジン、ピリミジン等

10

20

30

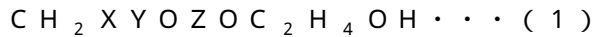
40

50

の環状アミン類、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ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ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、ガンマブチロラクトン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のアルコール類等が好ましい。環状アミン類、エーテル類、アルコール類等の水溶性有機溶剤をフッ素化合物及びスルホン酸類と組み合わせることにより、アルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食防止性を向上させながら、高い残渣除去能を得ることができる。

【0029】

中でも、下記構造式(1)：



(但し、Xは水素もしくは水酸基、Yは炭素数0～3の直鎖状又は分岐状アルキレン基、Zは炭素数1～3の直鎖状又は分岐状アルキレン基であり、YもしくはZの水素が水酸基で置換されていてもよい。)で表されるエーテル類又はアルコール類がより好ましい。具体的には、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ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類又はトリエチレングリコール等のアルコール類が挙げられる。

【0030】

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物は、水溶性有機溶剤の配合量を少なくすると、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去性が高まるが、アルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食性も増大する。水溶性有機溶剤の配合量を多くすると、アルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食性が低下するが、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去性も低下する。従って、水溶性有機溶剤の配合量は、フッ素化合物及びスルホン酸類の配合量も考慮して、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性やアルミニウム又はアルミニウム合金への腐食性によって適宜決定するが、組成物に対して好ましくは50質量%までであり、より好ましくは1～50質量%である。

【0031】

(4)界面活性剤

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物は、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣に含まれる有機金属ポリマー等の粒子や金属酸化物等の除去性を増すために、さらに界面活性剤を添加することができる。界面活性剤は、典型的にはアニオン系界面活性剤又はノニオン系界面活性剤が挙げられる。中でも親水性基であるスルホン酸基やカルボキシル基を持つアニオン系界面活性剤が好ましい。

【0032】

界面活性剤の配合量を少なくすると、アルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食性が高まり、界面活性剤の配合量を多くすると、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性が低くなる。従って、界面活性剤の配合量は、フッ素化合物及びスルホン酸類の配合量も考慮して、フォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性やアルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食性によって適宜決定するが、組成物に対して好ましくは0.01～1質量%である。

【0033】

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物は、多層配線の前処理及び後処理に好適であるが、金属配線が施されていない半導体回路素子のドライエッチング後、アッシング処理によって生じるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去として使用できることはいうまでもない。

【0034】

[2]フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去方法

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物を用いることにより、図1に示すように配線材料をドライエッチング及びアッシングした後、配線側壁及び配線上に残

10

20

30

40

50

存するフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を容易に除去することができる。同様に図2に示すようにダマシン構造やスルーホール等を有する多層配線の金属埋め込み前のフォトレジスト残渣、ポリマー残渣等を容易に除去でき、かつ下層の金属配線や埋め込まれる金属の腐食等を防止することができる。以下、半導体回路素子の製造工程における本発明の残渣除去方法の好ましい態様を、図1及び図2を参照しながら説明する。

【0035】

図1に示すSiO_x等からなる下地酸化膜1上に、TiN/Ti等からなるバリアメタル層2、Al、AlCu等からなる金属層3及びTiN/Ti等からなるバリアメタル層4をスパッタリング等により順次形成し(a)、その上に塗布、露光、現像によりパターンニングしたフォトレジストのマスク5を形成し(b)、ドライエッチングを行い、エッチング後のマスク(フォトレジスト)5をアッシング処理し(c)、ウエハを本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物を用いて洗浄する。洗浄方法は特に限定されず、例えば残渣除去組成物中にウエハを浸漬処理してもよいし、ノズルからウエハ表面に残渣除去組成物を噴射してもよい。本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物は、アルミニウム又はアルミニウム合金に対する腐食防止性が高いため、洗浄による配線細り7が少ない。洗浄後のウエハは超純水で流水リンス処理し、乾燥する(d)。

10

【0036】

図2に示すSiO₂等からなる絶縁膜21の配線溝に、Al等からなる埋め込み配線22及びTiN/Ti等からなるバリアメタル層8を形成した後、絶縁膜21上にSiO₂等からなる層間絶縁膜9を形成し(a)、その上に塗布、露光、現像によりパターンニングしたフォトレジストのマスク10を形成する(b)。ドライエッチングにより層間絶縁膜9にビアホールを形成し、エッチング後のマスク(フォトレジスト)10をアッシング処理した後(c)、ウエハを本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物を用いて洗浄する。洗浄方法は特に限定されず、例えば残渣除去組成物中にウエハを浸漬処理してもよいし、ノズルからウエハ表面に残渣除去組成物を噴射してもよい。洗浄後のウエハは超純水で流水リンス処理し、乾燥する。さらに、ウエハのビアホールに埋め込みメタル(W、AlCu、Cu等)層12を形成し、上部を平坦化して半導体回路素子(ビアホールパターン)とする(d)。

20

【0037】

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物を用いれば、低温で短時間の処理においても高い残渣除去能が得られるので、洗浄時間が1~3分程度の枚葉式洗浄装置を用いてウエハを洗浄することが可能である。もちろん、本発明の方法はこれに限られず、枚葉式洗浄装置以外のバッチ式洗浄装置(単槽式、多槽式等)等を用いて洗浄することも可能である。

30

【実施例】

【0038】

本発明を以下の実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0039】

実施例1~38、比較例1~19

40

<フォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物の調製方法>

(1)表1又は表3に示す組成に応じて秤量したスルホン酸類を仕込み量に応じて秤量した超純水中に投入し、均一な状態に混合されるまで攪拌した(溶液A)。

(2)表1又は表3に示す組成に応じて秤量したフッ素化合物を溶液A中に投入し、均一な状態に混合されるまで攪拌した(溶液B)。

(3)表1又は表3に示す組成に応じて秤量した水溶性有機溶剤及びノ又は界面活性剤を溶液B中に投入し、均一な状態に混合されるまで攪拌した。

【0040】

<評価>

評価用ウエハにAl配線パターン及びビアホールパターンをそれぞれ作製し、以下に示

50

すように実施例 1～38 及び比較例 1～19 のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物により残存するフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を洗浄し、残渣除去性と Al に対する腐食性を評価した。結果を表 2 及び表 4 に示す。

【0041】

A1 配線パターンによる評価 (図 1)

下地酸化膜 (SiO₂ 膜) 1 上に、バリアメタル (TiN/Ti) 層 2、金属 (Al) 層 3 及びバリアメタル (TiN/Ti) 層 4 が形成されたウエハ上に、塗布、露光、現像によりパターンニングしたフォトレジストのマスク 5 を形成し、ドライエッチングを行い、エッチング後のマスク (フォトレジスト) 5 をアッシング処理し、ウエハを表 1 及び表 3 に示す条件 (25、90 秒) で実施例 1～38 及び比較例 1～19 の各残渣除去組成物中に浸漬処理し、超純水で流水リンス処理し、乾燥した。得られた Al 配線パターンのフォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性及び Al に対する腐食性を電子顕微鏡により評価した。

【0042】

ビアホールパターンによる評価 (図 2)

絶縁膜 (SiO₂ 膜) 21 の配線溝に、埋め込み配線 (Al) 22 及びバリアメタル (TiN/Ti) 層 8 が形成され、絶縁膜 21 上に層間絶縁膜 9 が形成されたウエハ上に塗布、露光、現像によりパターンニングしたフォトレジストのマスク 10 を形成し、さらにドライエッチングによりビアホールを形成し、エッチング後のマスク (フォトレジスト) 10 をアッシング処理した後、ウエハを表 1 及び表 3 に示す条件 (25、180 秒) で実施例 1～38 及び比較例 1～19 の各残渣除去組成物中に浸漬処理し、超純水で流水リンス処理し、乾燥した。得られたビアホールパターンのフォトレジスト残渣及びポリマー残渣の除去性及び Al に対する腐食性を電子顕微鏡により評価した。

【0043】

【表 1】

表 1

	残渣除去組成物組成 質量 (%)							
	フッ素化合物		酸 類		水溶性有機溶剤		界面活性剤	
比較例 1	EKC-265※3							
比較例 2	ELM-C30※4							
比較例 3	SPR-301※5							
比較例 4	NH ₄ F	0.05						
比較例 5	NH ₄ F	0.1						
比較例 6	NH ₄ F	0.5						
比較例 7	NH ₄ F	1.0						
比較例 8	NH ₄ F	0.05	硫酸	1.0				
比較例 9	NH ₄ F	0.05	リン酸	1.0				
比較例 10	NH ₄ F	0.05	硝酸	1.0				
比較例 11	NH ₄ F	0.05	塩酸	1.0				
比較例 12	NH ₄ F	0.05	ホウ酸	1.0				
比較例 13	NH ₄ F	0.05	酢酸	1.0				
比較例 14	NH ₄ F	1.0	硫酸	1.0				
比較例 15	NH ₄ F	1.0	リン酸	1.0				
比較例 16	NH ₄ F	1.0	硝酸	1.0				
比較例 17	NH ₄ F	1.0	塩酸	1.0				
比較例 18	NH ₄ F	1.0	ホウ酸	1.0				
比較例 19	NH ₄ F	1.0	酢酸	1.0				

※3: EKC Technology 社製アミン含有除去液

※4: 三菱ガス化学 (株) 製フッ素化合物及び有機溶剤含有除去液

※5: 関東化学 (株) 製有機酸含有除去液

【0044】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

	評価結果					
	Al配線パターン		ビアホールパターン			
	(25°C、90sec.)		(25°C、180sec.)			
	除去性※1	Al腐食性※2	除去性※1	Al腐食性※2	TiN腐食性※2	層間絶縁膜腐食性※2
比較例1	×	◎	×	◎	◎	◎
比較例2	×	◎	×	◎	◎	◎
比較例3	×	◎	×	◎	◎	◎
比較例4	×	○	×	○	◎	◎
比較例5	×	○	×	○	◎	◎
比較例6	×	○	×	○	◎	◎
比較例7	×	○	×	○	◎	◎
比較例8	◎	◎	×	○	◎	◎
比較例9	△	○	×	△	◎	◎
比較例10	△	△	×	×	○	◎
比較例11	○	△	×	×	○	◎
比較例12	◎	×	×	×	◎	◎
比較例13	△	○	×	△	◎	◎
比較例14	◎	◎	△	◎	○	×
比較例15	◎	×	△	×	◎	×
比較例16	◎	×	△	×	△	×
比較例17	◎	×	△	×	△	×
比較例18	◎	×	△	×	△	△
比較例19	◎	×	△	×	○	△

※1:◎ 大変良好、○ 良好、△ 一部残りあり、× 除去不可

※2:◎ 腐食なし、○ ほとんど腐食なし、△ 僅かに表面荒れ発生、
× エッチング発生

【 0 0 4 5 】

10

20

30

【表3】

表 3

	残渣除去組成物組成 (質量%)							
	フッ素化合物		スルホン酸類		水溶性有機溶剤		界面活性剤※24	
実施例1	NH ₄ F	0.05	MSA※7	1.0	—	—	—	—
実施例2	MEA+F※6	0.05	MSA※7	1.0	—	—	—	—
実施例3	NH ₄ F	0.05	ESA※8	1.0	—	—	—	—
実施例4	NH ₄ F	0.05	PTSA※9	1.0	—	—	—	—
実施例5	NH ₄ F	0.05	DBS※10	1.0	—	—	—	—
実施例6	NH ₄ F	0.01	MSA※7	0.01	—	—	—	—
実施例7	NH ₄ F	0.01	MSA※7	5.0	—	—	—	—
実施例8	NH ₄ F	0.05	MSA※7	0.01	—	—	—	—
実施例9	NH ₄ F	0.05	MSA※7	2.0	—	—	—	—
実施例10	NH ₄ F	1.0	MSA※7	0.01	—	—	—	—
実施例11	NH ₄ F	1.0	MSA※7	0.1	—	—	—	—
実施例12	NH ₄ F	5.0	MSA※7	0.01	—	—	—	—
実施例13	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	DEGMME※11	30	—	—
実施例14	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	DEGMEE※12	30	—	—
実施例15	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	DEGMBE※13	30	—	—
実施例16	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	DEGDME※14	30	—	—
実施例17	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	DPGMME※15	30	—	—
実施例18	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	DPGMEE※16	30	—	—
実施例19	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	EG※17	30	—	—
実施例20	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	PG※18	30	—	—
実施例21	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	PGM※19	30	—	—
実施例22	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	PGE※20	30	—	—
実施例23	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	THFFA※21	30	—	—
実施例24	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	GBL※22	30	—	—
実施例25	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	THF※23	30	—	—
実施例26	NH ₄ F	1.0	MSA※7	2.0	モルホリン	1	—	—
実施例27	NH ₄ F	1.0	MSA※7	2.0	ヒペリジン	1	—	—
実施例28	NH ₄ F	1.0	MSA※7	2.0	ピペラジン	1	—	—
実施例29	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	DEGMME※11	10	—	—
実施例30	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	DEGMME※11	20	—	—
実施例31	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	DEGMME※11	40	—	—
実施例32	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	DEGMME※11	50	—	—
実施例33	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	—	—	界面活性剤※24	0.01
実施例34	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	—	—	界面活性剤※24	0.1
実施例35	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	—	—	界面活性剤※24	1
実施例36	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	DEGMME※11	30	界面活性剤※24	0.01
実施例37	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	DEGMME※11	30	界面活性剤※24	0.1
実施例38	NH ₄ F	1.0	MSA※7	1.0	DEGMME※11	30	界面活性剤※24	1

※6:モノエタノールアミンとHFの塩

※7:メタンスルホン酸

※8:エタンスルホン酸

※9:p-トルエンスルホン酸

※10:ドデシルベンゼンスルホン酸

※11:ジエチレングリコールモノメチルエーテル

※12:ジエチレングリコールモノエチルエーテル

※13:ジエチレングリコールモノブチルエーテル

※14:ジエチレングリコールジメチルエーテル

※15:ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

※16:ジプロピレングリコールモノエチルエーテル

※17:エチレングリコール

※18:プロピレングリコール

※19:プロピレングリコールモノメチルエーテル

※20:プロピレングリコールモノエチルエーテル

※21:テトラヒドロフルフリルアルコール

※22:ガンマブチロラクトン

※23:テトラヒドロフラン

※24:アニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモニウム塩)

【0046】

10

20

30

40

【表 4】

表 4

	評価結果						
	pH	Al配線パターン (25°C、90sec.)		ビアホールパターン (25°C、180sec.)			
		除去性 ※1	Al腐食性 ※2	除去性 ※1	Al腐食性 ※2	TiN腐食性 ※2	層間絶縁膜腐食性 ※2
実施例 1	1.4	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 2	1.5	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 3	1.6	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 4	—	◎	○	○	◎	◎	◎
実施例 5	—	○	◎	○	◎	◎	◎
実施例 6	2.9	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 7	—	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 8	—	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 9	—	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 10	—	◎	○	○	○	◎	◎
実施例 11	—	◎	○	○	○	◎	◎
実施例 12	—	◎	○	○	○	◎	○
実施例 13	5.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 14	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 15	5.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 16	—	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 17	—	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 18	—	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 19	5.3	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 20	5.5	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 21	—	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 22	5.6	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 23	5.7	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 24	5.4	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 25	—	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 26	1.3	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 27	1.3	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 28	4.9	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 29	4.7	◎	◎	◎	○	◎	○
実施例 30	5.0	◎	◎	◎	○	◎	○
実施例 31	5.9	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 32	5.9	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 33	—	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 34	—	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 35	—	○	◎	○	◎	◎	◎
実施例 36	—	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 37	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 38	5.8	◎	◎	◎	◎	◎	◎

※1:◎ 大変良好、○ 良好、△ 一部残りあり、× 除去不可

※2:◎ 腐食なし、○ ほとんど腐食なし、△ 僅かに表面荒れ発生、

× エッチング発生

表 2 及び表 4 に示す結果から明らかなように、実施例 1 ~ 38 のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物は比較例 1 ~ 19 の組成物に比べ、低温で短時間の処理でも十分な残渣除去能を有し、かつ A 1 に対する腐食性も全く認められないか、ほとんど認められない。また、スルホン酸類としては、実施例 1 及び 3 ~ 5 の比較から、メタンスルホン酸又はエタンスルホン酸等のアルキルスルホン酸が特に好ましいことが分かる。さらに、水溶性有機溶剤及び/又は界面活性剤を添加することにより、残渣除去性及び腐食防止性の高い組成物が得られることが分かる。

【 0 0 4 8 】

本発明のフォトレジスト残渣及びポリマー残渣除去組成物を用いることにより、基板表面にアルミニウム又はアルミニウム合金の配線を形成する工程、それらの配線間を接続するビアホールもしくはトランジスタ層とそれらの配線間を接続するコンタクトホールを形成する工程において、ドライエッチングによる加工後、フォトレジストのアッシングにより生じるフォトレジスト残渣及びポリマー残渣を低温で短時間の処理により、金属配線を腐食せずに除去することができる。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 9 】

【 図 1 】 本発明のフォトレジスト残渣除去及びポリマー残渣組成物を用いる半導体回路素子 (A 1 配線パターン) の製造工程を示す図である。

【 図 2 】 本発明のフォトレジスト残渣除去及びポリマー残渣組成物を用いる半導体回路素子 (ビアホールパターン) の製造工程を示す図である。

20

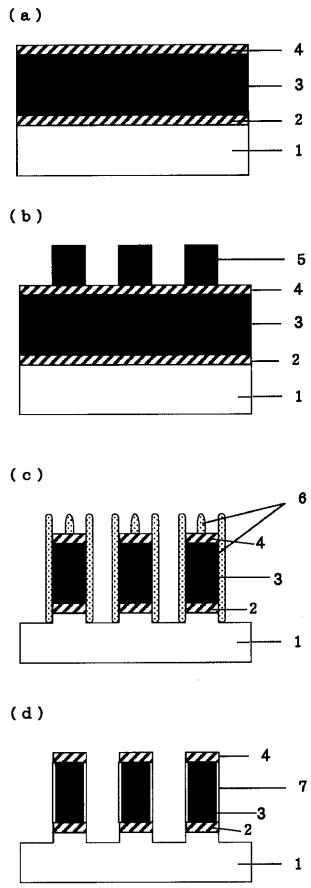
【 符号の説明 】

【 0 0 5 0 】

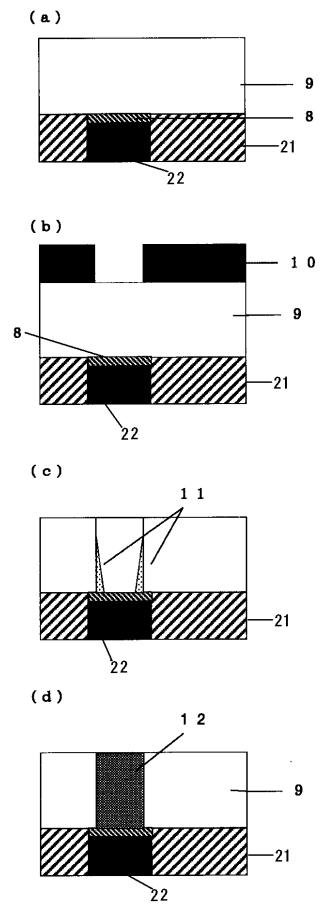
- 1 . . . 下地酸化膜
- 2 , 4 , 8 . . . バリアメタル層
- 3 . . . 金属層
- 5 , 1 0 . . . マスク
- 6 , 1 1 . . . フォトレジスト残渣及びポリマー残渣
- 7 . . . 配線細り
- 9 . . . 層間絶縁膜
- 1 2 . . . 埋め込みメタル層
- 2 1 . . . 絶縁膜
- 2 2 . . . 埋め込み配線

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-056479(JP,A)
特開2000-056478(JP,A)
特開平10-046368(JP,A)
特開2003-241400(JP,A)
特開2006-011297(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/027