

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4671575号
(P4671575)

(45) 発行日 平成23年4月20日 (2011.4.20)

(24) 登録日 平成23年1月28日 (2011.1.28)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 F 7/42 (2006.01)

G 0 3 F 7/42

C 1 1 D 7/32 (2006.01)

C 1 1 D 7/32

C 1 1 D 7/50 (2006.01)

C 1 1 D 7/50

H 0 1 L 21/027 (2006.01)

H 0 1 L 21/30 5 7 2 B

H 0 1 L 21/304 (2006.01)

H 0 1 L 21/304 6 4 7 A

請求項の数 14 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-569560 (P2001-569560)
 (86) (22) 出願日 平成13年3月19日 (2001.3.19)
 (65) 公表番号 特表2003-528353 (P2003-528353A)
 (43) 公表日 平成15年9月24日 (2003.9.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/008772
 (87) 国際公開番号 W02001/071429
 (87) 国際公開日 平成13年9月27日 (2001.9.27)
 審査請求日 平成20年3月14日 (2008.3.14)
 (31) 優先権主張番号 60/190,071
 (32) 優先日 平成12年3月20日 (2000.3.20)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 503077143
 アバンター・パフォーマンス・マテリアルズ・インコーポレイテッド
 Avantor Performance Materials, Inc.
 アメリカ合衆国08865ニュージャージー州 フィリップスバーグ、レッド・スクール・レイン 222番
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 篠
 (74) 代理人 100064610
 弁理士 中嶋 正二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超小型回路基板からナトリウム含有材料を除去するための方法および組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フォトレジスト除去または金属エッチング後の清浄の間に、有機溶媒含有組成物による集積回路表面へのナトリウム吸着を阻害する方法であって、

a) trans - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン - N, N, N', N' - 四酢酸 (CYDTA)、

b) 該組成物の重量で 1 ないし 50 % の量で存在する求核性アミン、

c) 10 の割合の水で希釈したときに該組成物が 9.6 ないし 10.9 の水性 pH を有するように該求核性アミンを部分的に中和するのに十分な量の、水性溶液中で 2.0 またはそれ以上の pK 値および 140 以下の当量を有する、窒素非含有弱酸、および

d) 該溶媒が、8 ないし 15 の溶解度パラメーターを有するストリップング溶媒系であり、該組成物の重量で 50 % ないし 98 % の量で存在する、を含む有機溶媒含有組成物に、該表面を接触させることを含む方法。

【請求項 2】

該弱酸が該ストリップング組成物の重量で 0.05 % ないし 25 % の量で該組成物中に存在する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

該弱酸が 2.5 またはそれ以上の pK を有する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

該弱酸が 1, 2 - ジヒドロキシベンゼン である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

該求核性アミンが 2 - アミノエタノールである、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

該溶媒系が N - メチル - 2 - ピロリジノンおよびテトラヒドロチオフェン - 1, 1 - ジオキシド、並びに場合により 10 % までの水を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

50 % ないし 98 % の N - メチル - 2 - ピロリジノン、1 ないし 20 % のテトラヒドロチオフェン - 1, 1 - ジオキシド、1 ないし 20 % の水、1 ないし 50 % の 2 - アミノエタノール、0.05 % ないし 25 % の 1, 2 - ジヒドロキシベンゼン、および 0.01 % ないし 5 % の trans - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン - N, N, N', N' - 四酢酸 を重量ベースで含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 8】

フォトレジスト除去または金属エッチング後の清浄の間に、有機溶媒含有組成物による集積回路表面へのナトリウム吸着を阻害するための組成物であって、該有機溶媒含有組成物が、

- a) trans - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン - N, N, N', N' - 四酢酸 (CYDTA)、
- b) 該組成物の重量で 1 ないし 50 % の量で存在する求核性アミン、
- c) 10 の割合の水で希釈したときに該組成物が 9.6 ないし 10.9 の水性 pH を有するように該求核性アミンを部分的に中和するのに十分な量の、水性溶液中で 2.0 またはそれ以上の pK 値および 140 以下の当量を有する、窒素非含有弱酸、および
- d) 該溶媒が、8 ないし 15 の溶解度パラメーターを有するストリップング溶媒系であり、該組成物の重量で 50 % ないし 98 % の量で存在する、を含むものである、組成物。

20

【請求項 9】

該弱酸が該ストリップング組成物の重量で 0.05 % ないし 25 % の量で該組成物中に存在する、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

該弱酸が 2.5 またはそれ以上の pK を有する、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

30

該弱酸が 1, 2 - ジヒドロキシベンゼンである、請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

該求核性アミンが 2 - アミノエタノールである、請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

該溶媒系が N - メチル - 2 - ピロリジノンおよびテトラヒドロチオフェン - 1, 1 - ジオキシド、並びに場合により 10 % までの水を含む、請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 14】

50 % ないし 98 % の N - メチル - 2 - ピロリジノン、1 ないし 20 % のテトラヒドロチオフェン - 1, 1 - ジオキシド、1 ないし 20 % の水、1 ないし 50 % の 2 - アミノエタノール、0.05 % ないし 25 % の 1, 2 - ジヒドロキシベンゼン、および 0.01 % ないし 5 % の trans - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン - N, N, N', N' - 四酢酸 を重量ベースで含む、請求項 8 に記載の組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

発明の分野

本発明は、集積回路の製造において、超小型回路基板からフォトレジストおよびその他の材料を除去する分野に属する。

【0002】

背景技術の説明

50

超小型電子技術製作に肝要な部分は、画像をマスクまたはレチクル (reticle) から所望の回路層に移動させるための、フォトレジストの使用である。所望の画像の移動を達成した後、フォトレジストは続く加工工程へ進行する前に、ストリッピング (strip) によって除去される。

【 0 0 0 3 】

移動性イオンによる汚染、特にナトリウムイオンによる汚染は、多くの集積回路の失敗、特に高温操作バイアス・バーンイン試験 (high temperature operation bias burn-in test) 中の失敗の原因である。移動性イオン汚染は、集積回路製作中の様々な工程で導入され得る。

【 0 0 0 4 】

集積回路技術の開発に関わる者たちは、移動性イオン汚染を低減する材料と技法を継続的に探索してきた。米国特許番号 5, 4 1 7, 8 0 2 号では、フォトレジスト除去に使用される有機溶媒中の I 族と II 族のイオンを封鎖するために、クラウンエーテルが使用された。

【 0 0 0 5 】

発明の概要

本発明によると、フォトレジストのようなナトリウム含有材料をストリッピングするための方法および組成物が提供される。ストリッピング組成物は、有機溶媒中に trans - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン - N, N, N', N' - 四酢酸 (CYDTA) を含む。本発明の方法は、該ストリッピング組成物に該基板を接触させることを含む。

【 0 0 0 6 】

発明の詳細な説明

フォトレジスト除去および金属エッチング後の清浄化に使用される有機溶媒は、一般的な移動性イオン汚染源である。典型的な溶媒には、一級および二級アミン並びにジメチルスルフォキシドおよびジメチルアセトアミドのような他の不活性溶媒の混合物が含まれる。これらの溶媒は、通常プラスチック (例えば、高密度ポリプロピレン) 容器中で貯蔵される。これらのプラスチック容器の製造には、ナトリウムを含有し得る無機触媒の使用が含まれる。その結果、これらのプラスチック容器中で溶媒が貯蔵されるとき、ナトリウムが溶媒中に浸出し得る。溶媒中のナトリウムの濃度は、プラスチックに接触する期間に伴って上昇する。

【 0 0 0 7 】

ナトリウムイオンと十分に配位する trans - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン - N, N, N', N' - 四酢酸 (CYDTA) は、集積回路表面へのナトリウム吸着を阻害することが解明された。フォトレジスト除去または金属エッチング後の清浄のいずれかに従来使用される有機溶媒に trans - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン - N, N, N', N' - 四酢酸 を添加することにより、生じる清浄化された集積回路の表面に見出されるナトリウムの濃度が顕著に低下することが見出された。

【 0 0 0 8 】

シリコン基板に沈積された窒化チタンを使用する実験および二次イオン質量分析 (SIMS) による検査によって、A L E G - 3 1 0 (ニュージャージー州、フィリップスバーグの法人、マリנקロッド・ベイカー (Mallinckrodt Baker) の登録商標) のような従来の有機溶媒製剤への trans - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン - N, N, N', N' - 四酢酸 の添加が、これらの基板の表面ナトリウム濃度を顕著に低減させることが示された。以前に開示されたクラウンエーテルによる平行処理と直接比較して、本発明は生じる清浄化された表面上のナトリウム濃度を大幅に低くさせる結果になることが示された。

【 0 0 0 9 】

典型的な適用では、trans - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン - N, N, N', N' - 四酢酸 の添加によって改変された有機溶媒を使用して、エッチングされた酸化物、金属または半導体基板造作 (feature) から、パターン化されたフォトレジストを除去し得、かくして生じる集積回路のナトリウム汚染の程度を低減させる。あるいは、フォトレジストは

10

20

30

40

50

酸素プラズマへの露出によって部分的に除去され、本発明を使用して、生じる不必要な残渣がさらに除去される。

【0010】

ある実施態様は、ストリッピング溶媒、求核性アミン、約10の割合の水で希釈したときにストリッピング組成物が約9.6ないし約10.9の水性pHを有するように求核性アミンを部分的に中和するのに十分な量の窒素非含有弱酸（但し、該弱酸は水性溶液中で2.0またはそれ以上のpK値および140以下の当量を有する）、およびtrans-1,2-ジアミノシクロヘキサン-N, N, N', N'-四酢酸を利用する。かくして、該ストリッピング組成物は、清浄化された集積回路の表面ナトリウム濃度の上昇を最小限にして、不必要なフォトレジストまたはフォトレジスト残渣をストリッピングできる。

10

【0011】

本発明で採用され得る窒素非含有弱酸には、カルボン酸またはフェノールのような有機物、並びに炭酸またはフッ化水素酸のような無機酸の塩が含まれる。

【0012】

弱酸とは、少なくとも2.0またはそれ以上、好ましくは2.5またはそれ以上の、水性溶液中の解離定数「pK」として表現される強度を有する酸を意味する。特に有用なのは、pK > 2.0で、好ましくは約140以下の当量を有する弱酸である。そのような本発明で有用な窒素非含有弱酸の例として、例えば酢酸、フタル酸、フェノキシ酢酸などのカルボン酸類、2-メルカプト安息香酸、2-メルカプトエタノールなどの有機酸類、フェノール、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、ピロガロール、レゾルシノール、4-tert-ブチルカテコールなどの、一般的に9ないし10の範囲のpKを有するフェノール類、炭酸、フッ化水素酸などの無機酸が言及され得る。本発明のストリッピング組成物中で採用され得る弱酸の量は、該組成物の重量で約0.05%ないし約25%であり、ストリッピング剤（stripper）組成物中に存在するアミンを重量で約19%ないし約75%中和する量で存在し、かくして該ストリッピング剤組成物の水性リンスのpHを約pH9.6ないし約10.9にする結果となる。

20

【0013】

本発明で使用され得るアルカリ性ストリッピング剤成分は、幅広い範囲の構造タイプも包含する。これらの解離定数は、もう一度pK値として表現すると、ベータ-酸素または窒素置換アミン類で約9ないし11の範囲であり、二級アミンで8.3までの範囲であり、モルホリンおよびヒドロキシルアミン類およびヒドロキシルアミン誘導体類でいくらか低いpK値である。使用され得るアルカリ性成分の中でも、求核性アミン類、好ましくは例えば1-アミノ-2-プロパノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-アミノエタノール、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、2-(2-アミノエチルアミノ)エチルアミンなどが言及され得る。実際のアミンのpK値よりも重要なのは、その求核性であり、それは高いべきである。本発明のストリッピング組成物中で採用され得るアミン成分の量は、該組成物の重量で約1%ないし約50%である。

30

【0014】

本発明で使用する幅広い弱酸とこれらのアルカリ性ストリッピング剤成分の相互作用は、本質的に可逆的であると考えられる：

40

【化1】

アルカリ性成分+酸 ⇌ 塩様複合体

【0015】

この反応の可逆性のために、化学量論的観点からはアルカリ成分の大部分が中和されても、アルカリ性成分の実質的な濃度はストリッピング加工中に利用可能なままである。このことは、これらの酸の存在下でさえ観察される、驚異的に迅速なストリッピング速度の根拠であり得る。

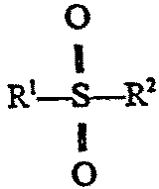
【0016】

本発明のフォトレジストストリッピング組成物は、有機溶媒系を含む。有機溶媒系は、3つのハンセン（Hansen）の溶解度パラメーター（分散力、極性力および水素結合力）の2

50

乗の和の平方根をとって得られる溶解度パラメーターが、約 8 ないし約 15 のものである。溶媒系は、個々の溶媒をいかなる数含んでもよく、またはいくつかの異なる溶媒の混合物を含んでもよい。そのような溶媒の例として、2 - ピロリジノン、1 - メチル - 2 - ピロリジノン、1 - エチル - 2 - ピロリジノン、1 - プロピル - 2 - ピロリジノン、1 - ヒドロキシエチル - 2 - ピロリジノン、1 - ヒドロキシプロピル - 2 - ピロリジノンなどの様々なピロリジノン化合物類、式 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$ (式中、R は炭素原子 1 個ないし 4 個のアルキルラジカルである) のもののようなジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、式

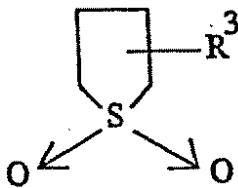
【化 2】



10

(式中、 R^1 および R^2 は炭素原子 1 個ないし 4 個のアルキルである) のジアルキルスルホン類、ジメチルスルフォキシド (DMSO)、式

【化 3】



20

(式中、 R^3 は水素、メチルまたはエチルである) のスルホラン、メチルスルホランおよびエチルスルホランなどの、テトラヒドロチオフェン - 1,1 - ジオキシド化合物類のような硫黄酸化物を含有する化合物類、並びにポリエチレングリコール類、ジメチルアセトアミドまたはジメチルホルムアミドが言及され得る。本発明のストリッピング剤組成物の溶媒系部分は、一般的に組成物の重量で約 50 % ないし約 98 %、好ましくは重量で約 85 % ないし約 98 % をなす。

【0017】

好ましい溶媒は、N - メチル、N - エチル、N - プロピル、および N - (2 - ヒドロキシエチル) - などの N - アルキル - 2 - ピロリジノン類、ジメチルスルフォキシド、ジメチルアセトアミド並びにジメチルホルムアミドである。

30

【0018】

特に好ましい溶媒は、N - メチル - 2 - ピロリジノンおよびテトラヒドロチオフェン - 1,1 - ジオキシドである。

【0019】

実施例

N - メチル - 2 - ピロリジノンを約 50 の割合、テトラヒドロチオフェン - 1,1 - ジオキシドを約 10 の割合、2 - アミノエタノールを約 25 の割合、1,2 - ジヒドロキシベンゼンを約 5 の割合、そして水を約 10 の割合で含有する 1000 グラムのストリッピング剤溶媒を、フルオロポリマービーカーで秤量した。添加物類、trans - 1,2 - ジアミノシクロヘキサン - N,N,N',N' - 四酢酸または 18 - クラウン - 6 を秤量し、必要に応じてストリッピング剤溶媒に溶解させた。溶液を所望の温度に上昇させ、窒化チタン (TiN) 被覆ウエハーを 20 分間溶液中に置き、取り出して DI 水でリンスし、SIMS を使用して分析した。全実験は、ウエハーのナトリウム汚染防止のために極度の注意を払って、クラス 100 のクリーンルームで実行した。

40

【0020】

いかなるストリッピング剤溶媒処理もない場合のベースラインのナトリウム値を確立するためだけに、3 枚のウエハーを水によるリンスおよび乾燥工程に処した。未改変のストリッピング剤溶媒を、65 °C および 85 °C で 20 分間試験し、この加工によって TiN 表

50

面に残される相対的なナトリウムレベルを測定した。結果を表 1 に示す。実験の 2 組目では、0.1 重量パーセントの trans - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン - N, N, N', N' - 四酢酸一水和物 (Monhydrate) (CYDTA) をストリッピング剤溶媒に添加した。実験の 3 組目では、trans - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン - N, N, N', N' - 四酢酸一水和物 の重量パーセントを 0.5 % に上昇させた。実験の 4 組目では、trans - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン - N, N, N', N' - 四酢酸一水和物 の重量パーセントを 0.9 % に上昇させた。5 組目では、0.1 重量パーセントの 18 - クラウン - 6 をストリッピング剤溶媒に添加し、45 C、65 C、および 85 C で試験した。

【 0 0 2 1 】

これらのデータ (表 1) は、ストリッピング剤溶媒への trans - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン - N, N, N', N' - 四酢酸 の添加が、未変更の溶媒よりも大幅に低いナトリウム表面汚染をもたらすことを明確に示す。クラウンエーテルの添加には、有利な効果がなかった。

【表 1】

加工	処理温度	相対的表面ナトリウム 濃度 (SIMS を使用)
水でのリンスおよび乾燥	(処理なし)	0.0052, 0.0046, 0.0051
ストリッピング剤溶媒のみ	65 C 85 C	0.16 0.25
溶媒 + 0.1% CYDTA	65 C 85 C	0.04 0.07
溶媒 + 0.5% CYDTA	65 C 85 C	0.02 0.05
溶媒 + 0.9% CYDTA	65 C 85 C	0.03 0.04
溶媒 + 0.1% 18-クラウン-6	45 C 65 C 85 C	0.33 0.41 0.45

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 ジョージ・シュワルツコプフ

アメリカ合衆国 0 7 8 8 2 ニュージャージー州ワシントン、フランクリン・タウンシップ、ピッケル・ロード 9 7 番

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開平 1 0 - 1 7 1 1 3 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/42

C11D 7/32

C11D 7/50

H01L 21/027

H01L 21/304