

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007 年 1 月 25 日 (25.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/010679 A1

- (51) 国際特許分類:
C11D 3/30 (2006.01) *G03F 7/42* (2006.01)
C09D 9/00 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
C11D 3/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/311183
- (22) 国際出願日: 2006 年 6 月 5 日 (05.06.2006)
- (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2005-211911 2005 年 7 月 21 日 (21.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 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): 宮本 定治 (MIYAMOTO, Sadaharu). 佐々木 靖 (SASAKI, Yasushi).
- (74) 代理人: 細田 芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒5406591 大阪府大阪市中央区大手前一丁目 7 番 3 1 号 OMM ビル 5 階 私書箱 2 6 号 細田国際特許事務所内 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, 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
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: REMOVER COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: 剥離剤組成物

(57) Abstract: A remover composition comprising 1,3-propanediamine (a), 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (b), and water, in which the contents of the component(a), the component (b) and water are 0.2 to 30wt%, 0.05 to 10 wt%, and 60 to 99.75wt% respectively and which exhibits a pH of 9 to 13 at 20°C; and a remover composition comprising an organic amine (A), an organo-phosphonic acid (B), a straight-chain sugar alcohol (C), and water, in which the contents of the component (A), the component (B), the component (C) and water are 0.2 to 30wt%, 0.05 to 10wt%, 0.1 to 10wt%, and 50 to 99.65wt% respectively and which exhibits a pH of 9 to 13 at 20°C.

(57) 要約: 1,3-プロパンジアミン (a)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸 (b) および水を含む剥離剤組成物であって、成分 (a) の含有量が 0.2~30 重量%、成分 (b) の含有量が 0.05~10 重量%、水の含有量が 60~99.75 重量%であり、20°C における該組成物の pH が 9~13 である剥離剤組成物、並びに、有機アミン (A)、有機ホスホン酸 (B)、直鎖糖アルコール (C) および水を含む剥離剤組成物であって、成分 (A) の含有量が 0.2~30 重量%、成分 (B) の含有量が 0.05~10 重量%、成分 (C) の含有量が 0.1~10 重量%、水の含有量が 50~99.65 重量%であり、20°C における該組成物の pH が 9~13 である剥離剤組成物。

WO 2007/010679 A1

明 細 書

剥離剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、シリコンウエハ等の半導体用基板上に半導体素子を形成する工程において使用したレジストをアッシングにより除去した後に残存するレジスト残渣および金属配線由来の金属酸化生成物(以下、レジスト残渣および金属配線由来の金属酸化生成物をまとめてアッシング残渣という場合がある)、特にビアホール内のアッシング残渣の剥離に用いられる剥離剤組成物、該剥離剤組成物を用いる半導体用基板または半導体素子の洗浄方法、ならびに該洗浄方法を用いた洗浄工程を含む半導体基板または半導体素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] シリコンウエハ等の半導体基板上への半導体素子の製造において、スパッタリング等の方法で薄膜を形成し、リソグラフィーにより薄膜上に所定のパターンをレジストで形成する。これをエッチングレジストとして下層部の薄膜を選択的にエッチングで除去し、ビアホールを形成した後、アッシングにてレジストを除去する工程が取られる。これらの一連の工程が繰り返されて半導体素子の製品が製造される。

[0003] 前述のエッチングまたはアッシングまたはビアホール形成の後に発生する残渣は、接触不良などの不具合の原因となりうるため、高度に剥離することが要求される。

[0004] 従来、このような残渣を剥離するために、含フッ素化合物を含有する洗浄液(例えば、特許文献1参照)が主に使用されている。また、アルミニウム配線の腐食抑制および環境保全の観点から、水系洗浄剤も提案されている(例えば、特許文献2および3参照)。また、残渣を剥離し、かつ、アルミニウム配線の腐食抑制および環境保全の観点から、水性アルカリ性組成物も提案されている(例えば、特許文献4参照)。

特許文献1:特開2004-94203号公報

特許文献2:特開2001-168015号公報

特許文献3:特開平11-131093号公報

特許文献4:特開2004-511917号公報

発明の要旨

[0005] 本発明は、

[1] 1,3-プロパンジアミン(a)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(b)および水を含有する剥離剤組成物であって、成分(a)の含有量が0.2～30重量%、成分(b)の含有量が0.05～10重量%、水の含有量が60～99.75重量%であり、20℃における該組成物のpHが9～13である剥離剤組成物、及び

[2] 有機アミン(A)、有機ホスホン酸(B)、直鎖糖アルコール(C)および水を含有する剥離剤組成物であって、成分(A)の含有量が0.2～30重量%、成分(B)の含有量が0.05～10重量%、成分(C)の含有量が0.1～10重量%、水の含有量が50～99.65重量%であり、20℃における該組成物のpHが9～13である剥離剤組成物に関する。

発明の詳細な説明

[0006] 本発明は、環境に対する負荷が低く、低温で短時間の洗浄条件下においても、アッシング後に発生するレジスト残渣および金属配線由来の金属酸化生成物(特にアルミニウム、銅およびチタン系の酸化生成物)、特にビアホール内のアッシング残渣の剥離性に優れ、かつ、金属配線(特にアルミニウムを含有する金属配線)に対する防食性に優れる剥離剤組成物、該組成物を用いて半導体基板または半導体素子を洗浄する方法、ならびに該洗浄方法を用いた洗浄工程を含む半導体基板または半導体素子の製造方法を提供することを目的とする。

[0007] 最近の半導体素子の製造は、多品種少量生産化の傾向にある。そのため、シリコンウエハの大口径化を行い、一度の製造で得られる半導体素子の個数を増加させて低コスト化が図られている。

[0008] しかしながら、半導体用基板または半導体素子の洗浄で従来から使用されているバッチ式洗浄法(25枚程度のシリコンウエハを一度に洗浄する方法)は、多品種少量生産に対応し難く、また、シリコンウエハの大口径化に伴う搬送設備の大型化も新たな課題となっている。

[0009] かかる課題を解決するため、半導体用基板または半導体素子の洗浄において枚葉式洗浄法(1枚ずつシリコンウエハを洗浄する方法)が採用される場合が増えてい

る。しかし、枚葉式洗浄法はシリコンウエハを1枚ずつ洗浄するために、いかにして生産効率を維持・向上することができるかが課題となる。

[0010] 枚葉式洗浄法において生産効率を維持・向上するための手段の一つとして、洗浄性能を十分に維持したままで、バッチ式洗浄法よりも洗浄温度を低くし、さらに洗浄時間を短縮する手段が挙げられる。

[0011] しかし、アルミニウムを含む導電層とチタンを含む導電層との上に形成された絶縁層に、導電層まで達するビアホールを形成し、アッシングにてレジストを除去した後にビアホール内に残存する残渣は、アルミニウムやチタンを含有しており、洗浄温度が高く、洗浄時間も長い通常のバッチ式洗浄法でも、ビアホール内に残存する残渣を剥離することは非常に難しい。

[0012] 従って、生産効率を維持・向上するために、枚葉式洗浄法では、バッチ式洗浄方法に比べて低温度で短時間の洗浄条件下でも、アッシング残渣を十分に剥離できることが要求される。

[0013] 枚葉式洗浄法のような低温度で短時間の洗浄条件下での剥離性を設計することは、従来なされておらず、前記特許文献1～4に具体的に開示された技術を導入しただけでは、上記課題を解決することができないことが判明した。

[0014] そこで、本発明者らは、上記課題を解決するため、種々の検討を行った結果、本発明を完成するに至った。

[0015] 本発明により、環境に対する負荷が低く、低温で短時間の洗浄条件下においても、アッシング後に発生するレジスト残渣および金属配線由来の金属酸化生成物(特にアルミニウム、銅およびチタン系の酸化生成物)の剥離性、特にビアホール内のアッシング残渣の剥離性に優れ、かつ、金属配線(特にアルミニウムを含有する金属配線)に対する防食性に優れる剥離剤組成物、該組成物を用いて半導体基板または半導体素子を洗浄する方法、ならびに該洗浄方法を用いた洗浄工程を含む半導体基板または半導体素子の製造方法を提供することができる。

[0016] 本発明の態様1の剥離剤組成物は、特定含有量の1,3-プロパンジアミン(a)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(b)および水を含有し、特定のpHに調整されていることを一つの特徴とし、一方、態様2の剥離剤組成物は、特定含有量の有機アミン(

A)、有機ホスホン酸(B)、直鎖糖アルコール(C)および水を含有し、特定のpHに調整されていることを一つの特徴とする。

[0017] 本発明の態様1及び態様2の剥離剤組成物における水としては、例えば、超純水、純水、イオン交換水、蒸留水等を挙げることができるが、超純水、純水およびイオン交換水が好ましく、超純水および純水がより好ましく、超純水がさらに好ましい。なお、純水および超純水とは、水道水を活性炭に通し、イオン交換処理し、さらに蒸留したものを、必要に応じて所定の紫外線殺菌灯を照射、またはフィルターに通したものを言う。例えば、25℃での電気伝導率は、多くの場合、純水で $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であり、超純水で $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下を示す。

[0018] 態様1の水の含有量は、剥離剤組成物中、60～99.75重量%であり、薬液安定性、作業性および廃液処理などの環境性の観点からは、例えば、60～98重量%、70～97重量%、75～96重量%、又は79～95重量%であり得る。また、廃液処理などの環境性のうち、COD(化学的酸素要求量)を低減する観点およびpH安定性の観点からは、93～99.75重量%が好ましく、93～99重量%がより好ましい。なお、本発明では、剥離剤組成物のCODは、JIS K 0102 20に基づき測定する。

[0019] 態様2の水の含有量は、剥離剤組成物中、50～99.65重量%であり、薬液安定性、作業性および廃液処理などの環境性の観点からは、60～98重量%が好ましく、70～97重量%がより好ましく、85～97重量%がさらに好ましく、93～97重量%がさらに好ましい。

[0020] 態様1の剥離剤組成物は、特定含有量の1,3-プロパンジアミン(a)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(b)および水を含有し、特定のpHに調整されている。

[0021] 1,3-プロパンジアミン(a)は、1分子中に窒素原子を2個有する脂肪族アミンであり、アッシング残渣に対する優れた剥離性と金属配線に対する優れた防食性を有する。1,3-プロパンジアミンの含有量は、態様1の剥離剤組成物中、0.2～30重量%である。廃液処理などの環境性および低温短時間でのアッシング残渣に対する剥離性および水リンス時の金属配線に対する防食性を維持する観点から、かかる含有量は、2～20重量%が好ましく、3～15重量%がより好ましく、また、廃液処理などの環境性のうち、CODを低減する観点およびpH安定性の観点から、0.2～4重量%が好ましく、0.5

～4重量%がより好ましい。

- [0022] 本態様において、1,3-プロパンジアミン(a)以外の有機アミン(例えば、態様2で例示するもの)を、さらに併用してもよい。その場合の使用量は、1,3-プロパンジアミンを含めて、前記の量的範囲となればよい。
- [0023] 1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(b)は、金属配線に対する優れた防食作用を有する。1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸の含有量は、態様1の剥離剤組成物中、0.05～10重量%である。過剰の有機アミンの添加防止および廃液処理などの環境性の観点から、かかる含有量としては、1～10重量%が好ましく、1.5～8重量%がより好ましく、2～6重量%がさらに好ましい。また、廃液処理などの環境性のうち、CODを低減する観点およびpH安定性の観点から、0.05～6重量%が好ましく、0.2～3重量%がより好ましい。
- [0024] 本態様において、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(b)以外の有機ホスホン酸(例えば、態様2で例示するもの)を、さらに併用してもよい。その場合の使用量は、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸を含めて、前記の量的範囲となればよい。
- [0025] 本発明の態様1の剥離剤組成物における1,3-プロパンジアミン(a)と1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(b)の重量比((a)/(b))は、短時間での剥離性と金属配線防食性の両立、及びCODの低減とpH安定性を両立させる観点から、1/1～7.5/1が好ましく、1/1～3.5/1がより好ましく、1/1～2.2/1がさらに好ましい。
- [0026] また、本発明の態様1の剥離剤組成物は、時間当たりの生産量向上およびCOD低減の観点から、直鎖糖アルコール(例えば、態様2で例示するもの)を含まないものが好ましい。
- [0027] 態様2の剥離剤組成物は、特にアルミニウムを含有する配線と接触する場合の防食性を高める観点から、特定含有量の有機アミン(A)、有機ホスホン酸(B)、直鎖糖アルコール(C)および水を含有し、特定のpHに調整されている。
- [0028] 有機アミン(A)はアッシング残渣を溶解する作用を有する。有機アミンとしては、脂肪族アミン、芳香族アミン、環式アミンなどが挙げられ、1分子中に窒素原子を1～4個有する有機アミンが好ましい。具体例としては、炭素数1～20のモノアルキルアミン、

炭素数2～22のジアルキルアミンおよび炭素数3～24のトリアルキルアミン等の1分子中に窒素原子を1個有する脂肪族アミン;ベンジルアミン、ジベンジルアミン、トリベンジルアミン、1-アミノナフタレン、アルキルベンジルアミン等の1分子中に窒素原子を1個有する芳香族アミン;エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、1,2-シクロヘキサレンジアミン、1,3-ジアミノキシレン、1,3-ビスアミノシクロヘキサン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン等の1分子中に窒素原子を2個有する脂肪族アミン;ジエチレントリアミン等の1分子中に窒素原子を3個有する脂肪族アミン;トリエチレンテトラミン等の1分子中に窒素原子を4個有する脂肪族アミン;1分子中に窒素原子を1～4個有する上記有機アミンに炭素数2～4のアルキレンオキサイドを付加した化合物(モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、メチルモノエタノールアミン、ブチルモノエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、2-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール等のアルカノールアミン;2-メトキシエチルアミン、2-エトキシエチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン等のアルコキシアルキルアミン;2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-(2-アミノエトキシ)プロパノール等のアルコキシアルカノールアミン等が挙げられる);ピペラジン、ピペリジン、モルホリン、1,2,4-トリアゾール等の1分子中に窒素原子を1～3個有する環式アミンが挙げられる。これらの有機アミンは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0029] これらの有機アミンのうち、アッシング残渣に対する優れた剥離性と金属配線に対する優れた防食性、および生分解性等の環境適合性の観点から、脂肪族アミンが好ましく、1分子中に窒素原子を2個有する脂肪族アミンがより好ましく、1,2-プロパンジアミンおよび1,3-プロパンジアミンがさらに好ましく、1,3-プロパンジアミンがさらに好ましい。

[0030] 本発明の態様2の剥離剤組成物における有機アミンの含有量は、剥離剤組成物中、0.2～30重量%である。廃液処理などの環境性および低温短時間でのアッシング残渣に対する剥離性および水リンス時の金属配線に対する防食性を維持する観点から、かかる含有量は、2～20重量%が好ましく、3～15重量%がより好ましく、また、廃液

処理などの環境性のうち、CODを低減する観点およびpH安定性の観点から、0.2～4重量%が好ましく、0.5～4重量%がより好ましい。

[0031] 本発明において、有機ホスホン酸(B)は金属配線に対する防食作用を有する。有機ホスホン酸としては、メチルジホスホン酸、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、1-ヒドロキシプロピリデン-1,1-ジホスホン酸、1-ヒドロキシブチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチルアミノビス(メチレンホスホン酸)、1,2-プロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ドデシルアミノビス(メチレンホスホン酸)、ニトロトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンビス(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ヘキセンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、シクロヘキサレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)等が挙げられる。これらの有機ホスホン酸は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0032] これらの有機ホスホン酸のうち、金属配線に対して優れた防食性を有する観点から、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸が好ましい。

[0033] 本発明の態様2の剥離剤組成物における有機ホスホン酸の含有量は、剥離剤組成物中、0.05～10重量%である。金属配線に対する優れた防食性および過剰の有機アミンの添加防止および廃液処理などの環境性の観点から、かかる含有量としては、1～10重量%が好ましく、1.5～8重量%がより好ましく、2～6重量%がさらに好ましい。また、廃液処理などの環境性のうち、CODを低減する観点およびpH安定性の観点から、0.05～6重量%が好ましく、0.2～3重量%がより好ましい。

[0034] 本発明において、直鎖糖アルコール(C)は、特にアルミニウムを含有する配線と接触する場合の防食性を高める観点から、テトリール、ペンチール、ヘキシール、ヘプチール、オクチールまたはノニールなどが挙げられる。テトリールとしては、例えば、トレイトール、エリスリール等が挙げられる。ペンチールとしては、例えば、アラビトール、リビトール(アドニール)、キシリール、リキシール等が挙げられる。ヘキシールとしては、例えば、ソルビトール、マンニール、イジール、グリール、アロズルシール(アリール)等の直鎖糖アルコールが挙げられる。これらの直鎖糖

アルコールは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0035] これらの中では、キシリトール、D-ソルビトール、D-マンニトールが好ましい。

[0036] 本発明の態様2の剥離剤組成物における直鎖糖アルコールの含有量は、剥離剤組成物中、0.1～10重量%である。剥離性と、特にアルミニウムを含有する配線と接触する場合の防食安定性を両立する観点から、かかる含有量としては、0.5～10重量%が好ましく、1～7重量%がより好ましく、1.5～5重量%がさらに好ましい。

[0037] 本発明の態様2の剥離剤組成物における有機アミン(A)と有機ホスホン酸(B)との合計量に対する直鎖糖アルコール(C)の重量比((C)/((A)+(B)))は、剥離性と金属配線防食性の両立の観点から、1/0.03～1/36が好ましく、1/0.05～1/17がより好ましく、1/0.3～1/0.8がさらに好ましい。

[0038] 本発明の態様1及び態様2の剥離剤組成物の20℃におけるpHは9～13であり、アッシング残渣に対する剥離性と金属配線に対する防食性との両立の観点から、10～12が好ましく、10～11.5がより好ましい。pHは、例えば、ホスホン酸、硫酸、硝酸、リン酸、塩酸などの無機酸；酢酸、カルボン酸(シュウ酸など)などの有機酸；アルキル硫酸などの酸性物質等を加えて調整することができる。なお、20℃におけるpHは、当該分野で公知の方法により測定することができる。

[0039] また、本発明の態様1及び態様2の剥離剤組成物は、循環使用時のアッシング残渣に対する剥離性と金属配線に対する防食性の両立を維持する観点から、pH安定性が高いことが好ましい。剥離剤組成物のpH安定性は、例えば、後述の〈標準試験〉により評価することができ、該試験前後のpH変化が0.5未満であることが好ましく、0.2未満であることがより好ましい。

[0040] 本発明の態様1及び態様2の剥離剤組成物にはさらに、本発明の効果が奏される限り、水溶性有機溶剤、界面活性剤、含フッ素化合物などを添加してもよい。

[0041] 水溶性有機溶剤としては、例えば、γブチロラクトン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、エチレングリコールやプロピレングリコール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノブチルエーテルやジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル類などが挙げられる。これらの中でも、アッシング残渣への浸透性、ウェハへの濡れ性および水溶性をさらに高める観点か

ら、エチレングリコールおよびジエチレングリコールモノブチルエーテルが好ましく、ジエチレングリコールモノブチルエーテルがより好ましい。

[0042] 界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ジアルキルスルホコハク酸等の陰イオン性界面活性剤、アルキルアミンアセテート、第4級アンモニウム塩等の陽イオン性界面活性剤、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルジメチルアミノオキサイド等の両性界面活性剤、グリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル等の非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

[0043] 含フッ素化合物としては、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム、ヘキサフルオロリン酸アンモニウム、アルキルアミンフッ化水素塩、アルカノールアミンフッ化水素塩、フッ化テトラアルキルアンモニウム塩等が挙げられる。

[0044] 本発明の態様1の剥離剤組成物は、前記水に1,3-プロパンジアミン、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸等を公知の方法で混合し、一方、本発明の態様2の剥離剤組成物は、前記水に前記有機アミン、有機ホスホン酸、直鎖糖アルコール等を公知の方法で混合して製造することができる。なお、本発明の剥離剤組成物は、濃縮物として調製され、使用時に水等で希釈して用いられてもよい。

[0045] このようにして得られた本発明の態様1及び態様2の剥離剤組成物は、低温短時間でホール内のアッシング残渣をほぼ剥離できるにもかかわらず、金属配線、特にアルミニウムを含有する金属配線に対して優れた防食性を有する。

[0046] 本発明はまた、前記態様1及び態様2の剥離剤組成物を用いた半導体基板または半導体素子の洗浄方法を提供する。洗浄方法としては、浸漬洗浄法、揺動洗浄法、パドル洗浄法、気中または液中スプレーによる洗浄法、超音波を用いた洗浄法等が挙げられる。半導体基板または半導体素子の洗浄方式としては、代表的には、25枚程度のシリコンウエハを一度に洗浄するバッチ式洗浄法、1枚ずつシリコンウエハを洗浄する枚葉式洗浄法などが挙げられるが、本発明の剥離剤組成物は低温短時間で十分な剥離性を有することより、特に枚葉式洗浄法の洗浄に使用することが好まし

い。また、本発明の剥離剤組成物は金属配線に対して優れた防食性も有することにより、ビアホールを形成した半導体基板または半導体素子の洗浄においても、この枚葉式洗浄法を適用することができる。一方、バッチ式洗浄法の洗浄に本発明の剥離剤組成物を使用する場合、低温短時間で十分な剥離性が得られることにより、従来のような長時間の洗浄は必要なく、省エネルギーという効果を奏する。

[0047] また、本発明の剥離剤組成物は短時間での十分な剥離性を有するので、洗浄時間の観点からみた場合、洗浄時間の制御が難しい従来の浸漬方式でのバッチ式洗浄法ではなく、洗浄時間の厳密な制御が可能である枚葉式洗浄法を適用することの方が好ましい。即ち、バッチ式洗浄法での洗浄時間は従来長い方が好ましい傾向があるが、本発明の剥離剤組成物を用いた場合の洗浄時間は、バッチ式洗浄法の場合とは異なり、5分以下の短時間であればよく、十分な剥離性が得られれば、より短時間であることが好ましい。

[0048] 態様1の剥離剤組成物を用いた場合の洗浄時間は、アッシング残渣に対する剥離性、金属配線に対する防食性、安全性の観点から、10秒～5分が好ましく、0.5～3分がより好ましく、0.5～2分がさらに好ましく、0.5～1分がさらに好ましい。また、特に、態様1の剥離剤組成物で直鎖糖アルコールを含まない剥離剤組成物をアルミニウムを含有する配線と接触する場合は、剥離性と防食性を両立する観点から30～90秒が好ましく、45～75秒がより好ましい。

[0049] 一方、態様2の剥離剤組成物を用いた場合の洗浄時間は、剥離性とアルミニウムを含有する配線と接触する場合の防食安定性を両立する観点から、10秒～5分が好ましく、0.5～4分がより好ましく、0.5～3.5分がさらに好ましい。また、アルミニウムを含有する配線と接触する場合は、剥離性と防食性を両立する観点から10秒～4分が好ましく、0.5～3分がより好ましい。

[0050] 態様1及び態様2の剥離剤組成物を用いた場合の洗浄温度は、アッシング残渣に対する剥離性、金属配線に対する防食性、安全性および操業性の観点から10～50℃が好ましく、20～50℃がより好ましく、20～40℃がさらに好ましい。

[0051] すすぎ工程においては、水すすぎが可能である。従来のフッ化アンモニウム系剥離剤やヒドロキシルアミン等のアミン系剥離剤は、溶剤系の剥離剤であるために水では

すすぎにくく、また、水との混合で金属配線、特にアルミニウムを含有する金属配線等の腐食が起こる恐れがあるため、一般的にイソプロパノール等の溶剤ですすぐ方法が用いられていた。しかし、本発明の剥離剤組成物は水系である点と、金属配線、特にアルミニウムを含有する金属配線に対して防食作用を有する有機ホスホン酸を含有する点から、水過剰になっても金属配線、特にアルミニウムを含有する金属配線の腐食に対する耐性は高い。これにより、水すすぎが可能となり、環境に対する負荷が極めて小さく経済的な洗浄方法が得られる。

[0052] 本発明はまた、前記洗浄方法を用いた洗浄工程を含む半導体基板または半導体素子を製造する方法を提供する。前記剥離剤組成物および前記洗浄方法を用いて得られる半導体基板または半導体素子は、アッシング残渣、特にビアホール内のアッシング残渣の残留がほとんどなく、金属配線、特にアルミニウムを含有する金属配線の腐食が極めて少ないものである。

[0053] 製造方法において本発明の剥離剤組成物を用いる具体的な態様としては、例えば、半導体基板の一方の主面側に、金属層とレジストパターンとをこの順に形成し、前記レジストパターンをマスクとして前記金属層をエッチングして、配線を形成する配線形成工程と、前記レジストパターンを灰化する第一アッシング工程と、前記第一アッシング工程後に前記配線の近傍に残った残渣を除去する第一残渣剥離工程とを含み、前記第一残渣剥離工程において、態様2の剥離剤組成物を用いる製造方法が挙げられる。

[0054] また、前記第一残渣剥離工程後に、前記配線を覆う絶縁層を形成し、前記絶縁層上にレジストパターンを形成し、前記レジストパターンをマスクとして前記絶縁層をエッチングしてホールを形成するホール形成工程と、前記絶縁層上の前記レジストパターンを灰化する第二アッシング工程と、前記第二アッシング工程後に前記ホールの近傍に残った残渣を除去する第二残渣剥離工程をさらに含み、前記第二残渣剥離工程において、態様1の剥離剤組成物、特に直鎖糖アルコールを含まない剥離剤組成物を用いる製造方法も挙げられる。

[0055] なお、本発明は、アルミニウム、銅、タングステン、チタン等を含有する金属配線を有する半導体基板または半導体素子の製造に適しており、特にビアホール内のアル

ミニウム、銅およびチタン系の酸化生成物に対する剥離性に優れ、アルミニウムを含有する金属配線に対する防食性に優れるため、アルミニウムを含有する金属配線を有する半導体基板または半導体素子の製造に好適である。

実施例

[0056] 〈評価用ウエハ〉

以下の構造を有する直径 $0.25\mu\text{m}$ のビアホールを形成した未洗浄のパターン付ウエハA(ビアホール)と配線幅 $0.25\mu\text{m}$ のアルミニウム(Al)配線を有する未洗浄のパターン付ウエハB(Al配線)を1cm角に分断して評価用ウエハとした。

(パターン付ウエハAの構造)

SiO_2 (絶縁層)/TiN(バリア層)/Al-Cu(導電層)/TiN/下地

(パターン付ウエハBの構造)

TiN/Al-Cu/TiN/ SiO_2 /下地

なお、ビアホールはバリア層を貫通し導電層まで到達している。

[0057] 実施例1～5及び比較例1～4

表1の記載の組成となるよう実施例1～5及び比較例1～4の剥離剤組成物を調製した。

[0058] 実施例1～5及び比較例1～4の剥離剤組成物について、下記の〈Ti残渣に対する剥離性試験およびAl配線に対する防食性試験〉をに行い、Tiを含む残渣(Ti残渣)に対する剥離性およびAlを含む金属配線(Al配線)に対する防食性について、下記の評価基準に従って評価した。さらに、下記の〈標準試験〉を行い、下記の評価基準に従って、剥離剤組成物のpH安定性を評価した。また、CODをJIS K 0102 20に基づいて測定した。結果を表1に示す。

[0059] 〈Ti残渣に対する剥離性試験およびAl配線に対する防食性試験〉

FE-SEM(走査型電子顕微鏡)を用いて50000倍～100000倍の倍率下で、未洗浄のパターン付ウエハAのホール内のTi残渣およびAl配線を観察した。次いで、30mLの剥離剤組成物に25℃で1分間、パターン付ウエハAを1枚ずつ浸漬した。その後、剥離剤組成物からパターン付ウエハAを取り出し、30mLの超純水に25℃で1分間、パターン付ウエハAを浸漬した。この超純水への浸漬を2回繰り返した後、パターン付ウ

エハAに窒素ガスを吹き付けて乾燥した。乾燥後、FE-SEM(走査型電子顕微鏡)を用いて50000倍～100000倍の倍率下で、パターン付ウエハAのホール内のTi残渣およびAl配線を観察し、試験前のパターン付ウエハAのホール内のTi残渣およびAl配線と比較して、以下の評価基準に従って剥離性および防食性の評価を行った。なお、当該試験は、ウエハ1枚毎に洗浄を行い評価した。

[0060] (Ti残渣に対する剥離性)

◎:残渣が完全に除去されている

○:残渣がほぼ除去されている(即ち、残渣が50%以上除去されている)

△:残渣が大部分残存している(即ち、残渣の除去が50%未満である)

×:残渣除去できず

[0061] (Al配線に対する防食性)

◎:Al配線の腐食が全く確認されない(即ち、Al配線の露出表面に、腐食は全く見られない)

○:Al配線の腐食が一部発生している(即ち、Al配線の露出表面に生じた腐食の範囲が、当該露出表面の面積の50%未満の範囲である)

△:Al配線の腐食が大部分発生している(即ち、Al配線の露出表面に生じた腐食の範囲が、当該露出表面の面積の50%以上の範囲である)

×:Al配線の腐食が発生している(即ち、Al配線の露出表面の全範囲に、腐食が発生している)

[0062] 〈標準試験〉

(1) 100mL容のポリエチレン容器に剥離剤組成物100gを入れ、20℃におけるpHを測定する。

(2) 40℃に調温した水浴中に(1)の剥離剤組成物の入った容器を浸漬し、マグネティックスターラーを用いて6時間、十分に攪拌する。

(3) (2)の操作の後、20℃まで冷却した剥離剤組成物のpHを測定し、(1)で測定したpHとの差を求め、試験前後のpH変化を算出する。

[0063] (pH安定性)

○:試験前後のpH変化が0.2未満

△:試験前後のpH変化が0.2以上0.5未満

×:試験前後のpH変化が0.5以上

[0064] なお、合格品は剥離性と配線防食性のいずれも◎か○であり、かつ、pH安定性が○か△であるものとする。

[0065] [表1]

	実施例						比較例			
	1	2	3	4	5		1	2	3	4
PDA ^{*1}	9.92	3.89	0.85	0.39	0.27		0.80	—	—	—
TMAH ^{*2}	—	—	—	—	—		—	0.36	—	—
ヘキシルアミン	—	—	—	—	—		—	—	1.01	—
HEDP ^{*3}	8	2.17	0.4	0.16	0.1		—	0.40	0.40	—
PDA/HEDP	1.2	1.8	2.1	2.4	2.7		0	0	0	—
シュウ酸 (無水) ^{*4}	—	—	—	—	—		—	—	—	—
硫酸 ^{*5}	—	—	—	—	—		0.18	—	—	—
フッ化アンモニウム										0.5
DMSO ^{*6}										70
超純水	82.08	93.94	98.75	99.45	99.63		99.02	99.24	98.59	29.5
pH ^{*7}	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1		11.1	11.1	11.1	9.8
剥離性 ^{*8}	◎	◎	◎	◎	○		◎	×	×	×
防食性 ^{*9}	◎	◎	◎	◎	◎		×	◎	◎	◎
pH安定性	○	○	○	△	△		○	△	×	×
COD (mg/L) ^{*10}	45000	12000	2800	1300	1100		2600	1100	27000	160000

*1 : PDAは1, 3-プロパンジアミンである。

*2 : TMAHはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドである。

*3 : HEDPは1-ヒドロキシアリジン-1, 1-ジホスホン酸である。

*4 : シュウ酸はpHを調節するために添加した。

*5 : 硫酸はpHを調節するために添加した。

*6 : DMSOはジメチルスルホキシドである。

*7 : pHは20℃で測定した値である。

*8 : 残渣の除去割合を評価した。

*9 : アルミニウム配線の露出表面に生じた腐食部の面積割合を評価した。

*10 : CODは化学的酸素要求量である。

[0066] 表1の結果より、実施例1～5の剥離剤組成物は、いずれも低温短時間でもTi残渣に対する剥離性およびAl配線に対する防食性に優れたものであることが分かる。一方、1,3-プロパンジアミンのみを含有する比較例1の剥離剤組成物は、防食性に劣るものであり、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸のみを含有する比較例2～3の剥離剤組成物は、剥離性に劣るものであり、比較例1～3の剥離剤組成物はいずれもホール洗浄性に劣るものであった。また、実施例1～5の剥離剤組成物は、pH安定性に優れ、かつ、溶剤系である比較例4と比べて本発明の剥離剤組成物は水系であることから、CODが低く、環境に対する負荷を低減することができる。

[0067] 実施例6～11及び比較例5

表2に示す組成(数値は重量%)の剥離剤組成物を調製し、得られた剥離剤組成物について、下記の〈Al配線に対する剥離性試験および防食性試験〉を行った。なお、実施例6の剥離剤組成物は上記で調製した実施例3の剥離剤組成物と同じものである。上記試験とは異なり、ウエハの剥離剤組成物への浸漬時間は1分から90秒間及び180秒間に変更して試験を行い、残渣(アッシング残渣)に対する剥離性およびAlを含む金属配線(Al配線)に対する防食性について、下記の評価基準に従って評価した。結果を表2に示す。

[0068] 〈Al配線に対する剥離性試験および防食性試験〉

FE-SEM(走査型電子顕微鏡)を用いて50000倍～100000倍の倍率下で、未洗浄のパターン付ウエハBのAl配線およびアッシング残渣を観察した。次いで、30mLの剥離剤組成物に25℃で90秒間又は180秒間、パターン付ウエハBを浸漬した。その後、剥離剤組成物からパターン付ウエハBを取り出し、30mLの超純水に25℃で1分間、パターン付ウエハBを浸漬した。この超純水への浸漬を2回繰り返した後、パターン付ウエハBに窒素ガスを吹き付けて乾燥した。乾燥後、FE-SEM(走査型電子顕微鏡)を用いて50000倍～100000倍の倍率下で、パターン付ウエハBのAl配線およびアッシング残渣を観察し、試験前のパターン付ウエハBのAl配線およびアッシング残渣と比較して、以下の評価基準に従って剥離性および防食性の評価を行った。なお、当該試験は、ウエハ1枚毎に洗浄を行い評価した。

[0069] (アッシング残渣に対する剥離性)

◎:残渣の残存が全く確認されない

○:残渣が一部残存している(即ち、残渣が50%以上除去されている)

△:残渣が大部分残存している(即ち、残渣の除去が50%未満である)

×:残渣除去できず

[0070] (Al配線に対する防食性)

◎:Al配線の腐食が全く確認されない(即ち、Al配線の露出表面に、腐食は全く見られない)

○:Al配線の腐食が一部発生している(即ち、Al配線の露出表面に生じた腐食の範囲が、当該露出表面の面積の50%未満の範囲である)

△:Al配線の腐食が大部分発生している(即ち、Al配線の露出表面に生じた腐食の範囲が、当該露出表面の面積の50%以上の範囲である)

×:Al配線の腐食が発生している(即ち、Al配線の露出表面の全範囲に、腐食が発生している)

[0071] なお、合格品は剥離性と配線防食性のいずれも◎か○であるものとする。

[0072] [表2]

		実施例										比較例
		6	7	8	9	10	11	11	11	11	11	
剥離 (重量%) 組成物	PDA*1	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	5
	HEDP*2	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	—
	D-ソルビトール	—	—	2.00	3.00	4.00	—	—	—	—	—	—
	D-マンニトール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	myo-イノシトール	—	3.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	直鎖糖アルコール/(PDA+HEDP)	—	—	1.6	2.4	3.2	2.4	—	—	—	—	—
	ケイフッ化アンモニウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05
	Dq2000*3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.15
	アンモニア	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1
	超純水	98.75	95.75	96.75	95.75	94.75	95.75	95.75	95.75	95.75	95.75	99.70
物性	pH*4	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	4.0
	剥離性*5 (90 秒)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	防食性*6 (90 秒)	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
	剥離性 (180 秒)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	防食性 (180 秒)	×	×	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×

*1 : PDA は 1, 3-プロパンジアミンである。

*2 : HEDP は 1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸である。

*3 : Dq2000 は アミノトリ(メチレンホスホン酸)である。

*4 : pH は 20℃で測定した値である。

*5 : 残渣の除去割合を評価した。

*6 : アルミニウム配線の露出表面に生じた腐食部の面積割合を評価した。

[0073] 表2の結果より、実施例8～11で得られた剥離剤組成物は、アッシング残渣に対する剥離性およびAl配線に対する防食性が、90秒及び180秒のいずれの洗浄時間においても良好な結果を示した。また、直鎖糖アルコールを含有しない実施例6の剥離剤組成物は、上記で行った洗浄時間(1分間)の洗浄性に比べて、90秒の洗浄時間でも良好な洗浄性を示すが、180秒の洗浄時間においては防食性が劣るものであった。同様に、直鎖糖アルコールではなく、環式糖アルコールを含有する実施例7の剥離剤組成物も、90秒の洗浄時間では良好な洗浄性を示すが、180秒の洗浄時間においては防食性が劣るものであった。一方、一般的な剥離剤組成物である比較例5の結果より、180秒の洗浄時間においても剥離性は良好であったが、防食性は90秒の洗浄時間でも劣る結果を示した。従って、本発明の剥離剤組成物は短時間で優れた洗浄性を発揮するものであるが、直鎖糖アルコールをさらに添加した剥離剤組成物は、洗浄時間が少し長くなった場合でも優れた防食性を発揮できるため、時間制御が容易である。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明の剥離剤組成物は、半導体素子形成時に発生するレジスト残渣および金属配線由来の金属酸化生成物に対して低温短時間で優れた剥離性を有し、かつ金属配線、特にアルミニウムを含有する金属配線に対する防食性にも優れる。従って、本発明の剥離剤組成物を用いることで、最近の半導体素子の多品種少量生産の要求を満たすことができ、半導体素子の高速化、高集積化が可能となり、高品質のLCD、メモリ、CPU等の電子部品を製造することができるという効果が奏される。

請求の範囲

- [1] 1,3-プロパンジアミン(a)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(b) および水を含有する剥離剤組成物であって、成分(a)の含有量が0.2～30重量%、成分(b)の含有量が0.05～10重量%、水の含有量が60～99.75重量%であり、20℃における該組成物のpHが9～13である剥離剤組成物。
- [2] 直鎖糖アルコールを含まない、請求項1記載の剥離剤組成物。
- [3] 剥離剤組成物における成分(a)と成分(b)との重量比((a)/(b))が、1/1～7.5/1である請求項1又は2記載の剥離剤組成物。
- [4] 有機アミン(A)、有機ホスホン酸(B)、直鎖糖アルコール(C)および水を含有する剥離剤組成物であって、成分(A)の含有量が0.2～30重量%、成分(B)の含有量が0.05～10重量%、成分(C)の含有量が0.1～10重量%、水の含有量が50～99.65重量%であり、20℃における該組成物のpHが9～13である剥離剤組成物。
- [5] 剥離剤組成物における成分(A)と成分(B)との合計量に対する成分(C)の重量比((C)/((A)+(B)))が、1/0.03～1/36である請求項4記載の剥離剤組成物。
- [6] アルミニウムを含有する金属配線を有する半導体基板または半導体素子の洗浄に用いる請求項1～5いずれか記載の剥離剤組成物。
- [7] 請求項1～6いずれか記載の剥離剤組成物を用いて半導体基板または半導体素子を洗浄する、半導体基板または半導体素子の洗浄方法。
- [8] 枚葉式洗浄法により半導体基板または半導体素子を洗浄する、請求項7記載の洗浄方法。
- [9] 請求項2記載の剥離剤組成物をアルミニウムを含有する金属配線と接触させる場合の洗浄時間が90秒以下である請求項7記載の洗浄方法。
- [10] 請求項4記載の剥離剤組成物をアルミニウムを含有する金属配線と接触させる場合の洗浄時間が3分以下である請求項7記載の洗浄方法。
- [11] 半導体基板と配線とを含む半導体素子の製造方法であって、半導体基板の一方の主面側に、金属層とレジストパターンとをこの順に形成し、前記レジストパターンをマスクとして前記金属層をエッチングして配線を形成する配線形成工程と、前記レジストパターンを灰化する第一アッシング工程と、前記第一アッシング工程後に前記配

線の近傍に残った残渣を除去する第一残渣剥離工程とを含み、前記第一残渣剥離工程において、請求項4記載の剥離剤組成物を用いて、前記残渣を除去する半導体素子の製造方法。

- [12] 前記第一残渣剥離工程後に、前記配線を覆う絶縁層を形成し、前記絶縁層上にレジストパターンを形成し、前記レジストパターンをマスクとして前記絶縁層をエッチングしてホールを形成するホール形成工程と、前記絶縁層上の前記レジストパターンを灰化する第二アッシング工程と、前記第二アッシング工程後に前記ホールの近傍に残った残渣を除去する第二残渣剥離工程をさらに含み、前記第二残渣剥離工程において、請求項2記載の剥離剤組成物を用いる、請求項11記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/311183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D3/30(2006.01)i, C09D9/00(2006.01)i, C11D3/34(2006.01)i, G03F7/42(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)

C11D3/30, C11D3/34, C09D9/00, G03F7/42, 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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 2005-165263 A (Kao Corp.), 23 June, 2005 (23.06.05), Claim 5; Par. Nos. [0172], [0179], [0181]; examples & WO 2004/19788 A1	1-3, 6-12 4-12
Y	JP 4-48633 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 18 February, 1992 (18.02.92), Claims; page 3, upper right column, lines 5 to 11; examples & US 5174816 A & EP 0463423 A1	4-12

☒ 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
25 August, 2006 (25.08.06)

Date of mailing of the international search report
12 September, 2006 (12.09.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/311183

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-284506 A (Sharp Corp., et al.), 13 October, 2000 (13.10.00), Claims; Par. Nos. [0010], [0011]; examples & US 2002/0009674 A1 & EP 1043629 A2	4-12
A	JP 2004-511917 A (Mallinckrodt Inc.), 15 April, 2004 (15.04.04), Full text & WO 99/60448 A1 & US 2002/0077259 A1 & EP 1105778 A1	1-12
A	JP 2004-4775 A (Kao Corp.), 08 January, 2004 (08.01.04), Full text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C11D3/30(2006.01)i, C09D9/00(2006.01)i, C11D3/34(2006.01)i, G03F7/42(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. C11D3/30, C11D3/34, C09D9/00, G03F7/42, 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 6 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 6 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 6 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 2005-165263 A（花王株式会社）2005.06.23, 請求項5、段落[0172]、[0179]、[0181]、実施例 & WO 2004/109788 A1	1-3, 6-12 4-12	
Y	JP 4-48633 A（三菱瓦斯化学株式会社）1992.02.18, 特許請求の範囲、第3頁右上欄第5-11行、実施例 & US 5174816 A & EP 0463423 A1	4-12	
☒ 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 5 . 0 8 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 1 2 . 0 9 . 2 0 0 6	
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） 坂井 哲也	4 V 3 5 5 3
		電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3	

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
Y	JP 2000-284506 A (シャープ株式会社 外 1 名) 2000. 10. 13, 特許請求の範囲、段落[0010]、[0011]、実施例 & US 2002/0009674 A1 & EP 1043629 A2	4-12
A	JP 2004-511917 A (マリンクロッド・ベイカー・インコーポレイテ ッド) 2004. 04. 15, 全文 & WO 99/60448 A1 & US 2002/0077259 A1 & EP 1105778 A1	1-12
A	JP 2004-4775 A (花王株式会社) 2004. 01. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-12