

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 3 月 10 日(10.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/027773 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064905
- (22) 国際出願日: 2010 年 9 月 1 日(01.09.2010)
- (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 2009-203143 2009 年 9 月 2 日(02.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 和光純薬工業株式会社(WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5408605 大阪府大阪市中央区道修町三丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水田 浩徳 (MIZUTA Hironori) [JP/JP]; 〒3501101 埼玉県川越市大字的場1633 Saitama (JP). 柿沢 政彦 (KAKIZAWA Masahiko) [JP/JP]; 〒3501101 埼玉県川越市大字的場1633 Saitama (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, CL, 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, JP, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIST REMOVER COMPOSITION AND METHOD FOR REMOVING RESIST USING THE COMPOSITION

(54) 発明の名称: レジスト剥離剤組成物及び当該組成物を用いたレジストの剥離方法

(57) Abstract: Disclosed are: a resist remover composition for semiconductor substrates, which is capable of simply and easily removing a resist in a photolithography process in semiconductor fields; and a method for removing a resist, which is characterized by using the resist remover composition. Specifically disclosed is a resist remover composition for semiconductor substrates, which is characterized by containing (I) a carbon radical generator, (II) an acid, (III) a reducing agent and (IV) an organic solvent, and having a pH of less than 7. Also specifically discloses is a method for removing a resist, which is characterized by using the resist remover composition.

(57) 要約: 半導体分野のフォトリソグラフィー工程におけるレジストを、簡便かつ容易に剥離することができる半導体基板用レジスト剥離剤組成物及び当該組成物を用いることを特徴とするレジストの剥離方法を提供することを目的とし、本発明は、〔I〕炭素ラジカル発生剤、〔II〕酸、〔III〕還元剤、並びに〔IV〕有機溶剤を含有し、pHが7未満であることを特徴とする半導体基板用レジスト剥離剤組成物、並びに当該組成物を用いることを特徴とするレジストの剥離方法に関する発明である。



WO 2011/027773 A1

明 細 書

発明の名称：

レジスト剥離剤組成物及び当該組成物を用いたレジストの剥離方法

技術分野

[0001] 本発明は、フォトリソグラフィ工程におけるフォトレジストやその残渣（以下、これらを単にレジストと略記する場合がある。）の剥離剤組成物及び当該組成物を用いたレジストの剥離方法に関する。更に詳しくは、半導体分野のフォトリソグラフィ工程におけるレジストの剥離を可能にし、更には、当該レジストの下部にあるシリコン酸化膜等に悪影響を及ぼすことなく、レジストの剥離を可能にするレジスト剥離剤組成物及び当該組成物を用いることを特徴とするレジストの剥離方法に関する。

背景技術

[0002] フォトレジストは、例えば集積回路、トランジスタ等の半導体製造過程において、微細パターンを形成するためのフォトリソグラフィ工程等に使用されている。例えばシリコン基板上に所望のパターンでシリコン酸化膜を形成する場合には、例えば以下の工程で基板を処理する。すなわち、まず初めに、シリコン基板の表面にシリコン酸化膜を形成し、当該シリコン酸化膜にフォトレジストを塗布後、レジスト膜を形成する。次いで、所望のパターンに対応したフォトマスクを用いて露光、現像することにより、所望のパターンを得る。更に、所望のパターンが得られた当該基板を、該パターンをマスクとして、プラズマドーピング等のエッチング工程により、不要な酸化膜を除去する。最後に、レジストの除去と基板表面の洗浄を行うことにより、所望のパターンが形成されたシリコン酸化膜を得ることができる。

[0003] 上記エッチング工程後の不要となったレジストを除去する方法としては、主に酸素プラズマアッシング等のアッシングによる乾式灰化方式（例えば特許文献 1 等）と種々の添加剤を含む剥離溶剤への浸漬等の湿式方式の 2 種類が知られている。乾式灰化方式の一例である、酸素プラズマアッシングは、

酸素ガスプラズマとレジストとの反応により、レジストを分解、灰化して除去する方法であり、無公害法と言われているが、アッシングによりレジストを除去する場合、反応の終点の検出を正確に行わないと、基板表面が損傷を受け易いといった問題点や基板表面にパーティクルが付着、残存し易いという問題点がある。また、一般にプラズマを発生させるための高価な設備が必要である等の問題点もある。一方、湿式方式としては、例えば無機系剥離溶剤として、熱濃硫酸と過酸化水素との反応によって得られるペルオキソー硫酸（カロ酸）の強い酸化力によってレジストを無機物化（灰化）して除去する方法が知られている（例えば特許文献2等）。しかしながら、該方法は、高温の濃硫酸を使用しなければならず、危険性が高いという問題点があるばかりか、強い酸化力を有する熱混酸は金属表面に不都合な酸化物を生成したり、金属を溶かししたりするため、例えばアルミニウム配線等の金属配線を有する基板には適用できないという問題点があった。

[0004] このような状況下、上記した如き乾式灰化方式の問題点を生じさせず、加えて、湿式方式に代表される無機系剥離溶剤が有する金属配線を溶解させる等の問題点がない、簡便かつ効果的な方法によるレジストの剥離方法が求められ、この要求を満たすような薬液の存在が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平5－291129号公報

特許文献2：特開平3－115850号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記した如き状況に鑑みなされたものであり、半導体分野のフォトリソグラフィ工程におけるレジストを、簡便かつ容易に剥離することができ、更には、レジストの下部にあるシリコン酸化膜、プラズマドーピングにより生じるインプラ層、基板に施された金属配線等に悪影響を及ぼすこ

となく、レジストの剥離を可能にする半導体基板用レジスト剥離剤組成物、並びに当該組成物を用いることを特徴とするレジストの剥離方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、〔I〕炭素ラジカル発生剤、〔II〕酸、〔III〕還元剤、並びに〔IV〕有機溶剤を含有し、pHが7未満であることを特徴とする半導体基板用レジスト剥離剤組成物の発明である。

[0008] また、本発明は、〔I〕炭素ラジカル発生剤、〔II〕酸、〔III〕還元剤、並びに〔IV〕有機溶剤を含有し、pHが7未満であることを特徴とする半導体基板用レジスト剥離剤組成物を用いることを特徴とするレジストの剥離方法の発明である。

発明の効果

[0009] 本発明のレジスト剥離剤組成物は、半導体分野のフォトリソグラフィ工程におけるレジストを、簡便かつ容易に剥離することを可能にするもので、〔I〕炭素ラジカル発生剤、〔II〕酸、〔III〕還元剤、並びに〔IV〕有機溶剤を組み合わせることで、レジストの下部にあるシリコン酸化膜やインプラ層、更には基板に施された金属配線に悪影響を及ぼすことなく、レジストの剥離を可能にするものである。

[0010] また、本発明のレジストの剥離方法は、簡便かつ容易にレジストを剥離するための効果的な方法であり、上記組成の剥離剤を使用することにより、上で述べたように、レジストの下部にあるシリコン酸化膜等に悪影響を与えることなく、容易にレジストを剥離することが可能な方法である。

[0011] すなわち、本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、少なくとも〔I〕炭素ラジカル発生剤、〔II〕酸、〔III〕還元剤、並びに〔IV〕有機溶剤を含む組成物とすることにより、レジストを剥離できることを見出し、加えて、上記した成分を含有する組成物を用いることで、プラズマアッシング等の大型或いは高価な装置を用いた方法を採用せずともレジストを剥離でき、また、カロ酸を用いる従来の浸漬方法に比べて、穏和かつ簡便に

レジストを剥離することができるばかりでなく、該組成物は、金属を溶解するような成分を含まない組成とすることもできるので、アルミニウム配線等の金属配線が施された基板に対しても適用できることを初めて見出し、本発明を完成させるに至った。

[0012] また、本発明のレジスト剥離剤組成物における炭素ラジカル発生剤は、過酸化水素やオゾン等の酸素ラジカルを発生する化合物に比べ、金属配線の表面に酸化膜を形成する等の悪影響を及ぼしにくいので、アルミニウム配線等の金属配線に悪影響を及ぼすことなく、レジストを剥離することが可能であることも本発明者らによって見出されたことである。

[0013] 更に、本発明のレジスト剥離剤組成物は、例えばフッ化水素又はその塩等のフッ素イオン（フッ化物イオン）を発生する化合物を含有させる必要がなく、フッ化水素等による腐食作用がないため、取り扱いが容易である、廃液処理が容易である等の利点を有するばかりでなく、例えば酸化膜（シリコン酸化膜）が形成されたシリコン基板のようなフッ化水素等により腐食されるおそれのある半導体基板上のレジスト剥離剤として特に有用であることも本発明者らによって見出されたことである。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物における〔I〕炭素ラジカル発生剤としては、加熱又は光照射によって好適に炭素ラジカルを発生する化合物が挙げられ、具体的には、例えば2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、1-〔（1-シアノ-1-メチルエチル）アゾ〕ホルムアミド等のアゾニトリル系炭素ラジカル発生剤、例えば2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-〔1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチル〕プロピオンアミド〕、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-〔2-（1-ヒドロキシブチル）〕プロピオンアミド〕、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-（2-

ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス [N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス (N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス (N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド) 等のアゾアミド系炭素ラジカル発生剤、例えば2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミジン) ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス [N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン] テトラヒドレート等の鎖状アゾアミジン系炭素ラジカル発生剤、例えば2, 2'-アゾビス [2-(2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス [2-(2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] ジスルフェート、2, 2'-アゾビス [2-(2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] ジヒドレート、2, 2'-アゾビス {2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル] プロパン} ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス [2-(2-イミダゾリン-2-イル) プロパン]、2, 2'-アゾビス (1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン) ジヒドロクロライド等の環状アゾアミジン系炭素ラジカル発生剤、例えばジメチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 等のアゾエステル系炭素ラジカル発生剤、例えば4, 4'-アゾビス (4-シアノバレリル酸) 等のアゾニトリルカルボン酸系炭素ラジカル発生剤、例えば2, 2'-アゾビス (2, 4, 4-トリメチルペンタン) 等のアゾアルキル系炭素ラジカル発生剤、例えば分子内にアゾ基を有するジメチルポリシロキサン化合物等のマクロアゾ系炭素ラジカル発生剤等の加熱によって好適に炭素ラジカルを発生する化合物、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル系炭素ラジカル発生剤、例えば2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン等のベンジルケタール系炭素ラジカル発生剤、例えばベンゾフェノン、4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸メチル、2-ベンゾイルナフタレン、4-ベンゾイルビフェニル、4-ベンゾイルジフェニルエーテル、1, 4-ジベンゾイルベンゼ

ン、[4-(メチルフェニルチオ)フェニル]フェニルメタン等のベンゾフェノン系炭素ラジカル発生剤、例えばp-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエチルエステル等のアミノ安息香酸エステル系炭素ラジカル発生剤、例えば2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の1, 2-ヒドロキシアルキルフェノン系炭素ラジカル発生剤、例えば2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン等の1, 2-アミノアルキルフェノン系炭素ラジカル発生剤、例えば2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド系炭素ラジカル発生剤、例えばエチルアントラキノン等のアントラキノン系炭素ラジカル発生剤、例えばクロロチオキサントン、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン系炭素ラジカル発生剤、例えば10-ブチルクロロアクリドン等のアクリドン系炭素ラジカル発生剤、例えば2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-バイミダゾール、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラキス(3, 4, 5-トリメトキシフェニル)-1, 2'-バイミダゾール等のイミダゾール系炭素ラジカル発生剤、例えば1, 2-オクタンジオン-1-[4-(フェニルチオ)-2-(o-ベンゾイルオキシム)]、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(o-アセチルオキシム)等のオキシムエステル系炭素ラジカル発生剤、例えばビ

ス (η 5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) -ビス [2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル) フェニル] チタニウム等のチタノセン系炭素ラジカル発生剤等の光照射によって好適に炭素ラジカルを発生する化合物が挙げられる。また、これらの炭素ラジカル発生剤は、1種類のを単独で用いてもよいし、複数種のを適宜組み合わせ用いてもよい。

[0015] これらの [I] 炭素ラジカル発生剤の中でも、例えば2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1- [(1-シアノ-1-メチルエチル) アゾ] ホルムアミド等のアゾニトリル系炭素ラジカル発生剤、例えば2, 2'-アゾビス {2-メチル-N- [1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス {2-メチル-N- [2- (1-ヒドロキシブチル)] プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N- (2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス [N- (2-プロペニル) -2-メチルプロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス (N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス (N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド) 等のアゾアミド系炭素ラジカル発生剤、例えば2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミジン) ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス [N- (2-カルボキシエチル) -2-メチルプロピオンアミジン] テトラヒドレート等の鎖状アゾアミジン系炭素ラジカル発生剤、例えばジメチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 等のアゾエステル系炭素ラジカル発生剤等の加熱によって好適に炭素ラジカルを発生する化合物、例えば2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン等のベンジルケタール系炭素ラジカル発生剤、例えば2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1- [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] -2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1- [4- [4- (2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル) ベンジル] フ

エニル}-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の1, 2-ヒドロキシアルキルフェノン系炭素ラジカル発生剤、例えば2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1, 2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン等の1, 2-アミノアルキルフェノン系炭素ラジカル発生剤等の波長200~750 nmの光照射によって好適に炭素ラジカルを発生する化合物が好ましい。

[0016] なお、上記の〔1〕炭素ラジカル発生剤のうち、加熱によって好適に炭素ラジカルを発生する化合物の中には、光照射によっても炭素ラジカルを発生できるものがあり、アゾニトリル系炭素ラジカル発生剤、アゾアミド系炭素ラジカル発生剤、鎖状アゾアミジン系炭素ラジカル発生剤、環状アゾアミジン系炭素ラジカル発生剤、アゾエステル系炭素ラジカル発生剤等が光によっても炭素ラジカルを発生することができるものに相当し、波長200~750 nmの光照射によっても炭素ラジカルを発生し得るものである。すなわち、加熱によって好適に炭素ラジカルを発生する化合物は、後述するように、通常加熱のみによっても炭素ラジカルを発生し得るが、上記アゾニトリル系炭素ラジカル発生剤、アゾアミド系炭素ラジカル発生剤、鎖状アゾアミジン系炭素ラジカル発生剤、環状アゾアミジン系炭素ラジカル発生剤、アゾエステル系炭素ラジカル発生剤等の光照射によっても炭素ラジカルを発生する化合物については、加熱のみによる方法のみならず、光照射のみによる方法、或いは加熱と光照射とを併用する方法によって炭素ラジカルを発生させてもよい。一方、光照射によって好適に炭素ラジカルを発生する化合物とは、光照射により容易に炭素ラジカルを発生できるもののことを意味し、加熱によって炭素ラジカルを発生しないものということの意味しない。すなわち、上記の光照射によって好適に炭素ラジカルを発生する化合物は、加熱によっても炭素ラジカルを発生し得るものである。このように、光照射によって好適に炭素ラジカルを発生する化合物は、光照射のみによっても炭素ラジカルを発生し

得るものであるが、加熱のみによって、或いは加熱と光照射とを併用することによっても炭素ラジカルを発生し得るものである。また、これら好ましい具体例の炭素ラジカル発生剤は、工業的な入手容易性、経済性、短時間で効率的にレジストを剥離できる等の観点から有用なものである。

[0017] 本発明に係る〔I〕炭素ラジカル発生剤の作用は明確ではないが、おそらくレジスト及びレジスト硬化膜表面を分解し、後述する有機溶剤のレジスト内部への浸透を促進し、該レジスト等の該溶剤への可溶化を促進する作用があるものと考えられる。

[0018] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物における〔II〕酸としては、溶液のpHを酸性にする作用があるものであれば特に限定されず、具体的には、例えば塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、例えばギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸等の脂肪族モノカルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、例えば乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、例えばアコニット酸等の脂肪族トリカルボン酸、例えばピルビン酸等の脂肪族オキソカルボン酸、例えば安息香酸等の芳香族モノカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、例えばサリチル酸、没食子酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸、例えばメリト酸等の芳香族ヘキサカルボン酸等の有機酸等が挙げられる。また、上記〔II〕酸は、酸性を示すものであれば塩の形となってもよく、当該塩の具体例としては、例えばアンモニウム塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩等が挙げられる。また、これらの酸は、1種類のものを単独で用いてもよいし、複数種のものを適宜組み合わせて用いてもよい。なお、説明の便宜上、構造中に1つ以上のヒドロキシル基を有するカルボン酸は、カルボキシル基の数にかかわらず、ヒドロキシカルボン酸に分類するものとする。

[0019] これらの〔II〕酸の中でも、有機酸が好ましく、中でも少量の使用であっ

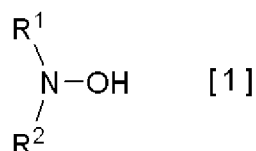
ても溶液中において適度な酸性を示す性質を有し、かつ工業的な入手容易性、経済性等の観点から、酢酸、トリフルオロ酢酸、シュウ酸、クエン酸がより好ましい。無機酸は、通常水溶液で供される場合が多く、金属配線が施された基板に対して、このような無機酸を使用すると、無機酸に含まれる多量の水と酸の作用が原因となって金属配線の腐食を引き起こす場合があるので、このような基板に対してレジストの剥離を行う場合には、無機酸を使用しないことが望ましい。更に、金属配線が施された基板に対して、無機酸又は有機酸のアルカリ金属塩を使用すると、半導体基板上の電気的特性の劣化を引き起こす場合があるので、このような基板に対してレジストの剥離を行う場合には、無機酸又は有機酸のアルカリ金属塩を使用しないことが望ましい。

[0020] 本発明に係る〔II〕酸の作用も明確ではないものの、おそらくレジスト及びレジスト硬化膜の有機溶剤への可溶化を促進する作用があるものと考えられる。

[0021] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物における〔III〕還元剤としては、還元作用を有する化合物であれば特に限定されず、通常この分野で用いられる還元剤が挙げられる。具体的には、例えばヒドラジン又はその誘導体、例えばヒドロキシルアミン又はその誘導体、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム等の亜硫酸塩、例えばチオ亜硫酸ナトリウム、チオ亜硫酸アンモニウム等のチオ亜硫酸塩、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド、例えばギ酸、シュウ酸、コハク酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、ピルビン酸等の還元性を有するカルボン酸、例えばアスコルビン酸又はアスコルビン酸エステル、イソアスコルビン酸又はイソアスコルビン酸エステル等のアスコルビン酸誘導体、例えばアラビノース、キシロース、リボース等の還元性を有する五炭糖、例えばグルコース、マンノース、フルクトース、ガラクトース等の還元性を有する六炭糖等の単糖等が挙げられる。また、これらの還元剤は、1種類のものを単独で用いてもよいし、複数種のものを適宜組み合わせて用いてもよい。なお、上記還元剤の中でも、例えば

ギ酸、シュウ酸、コハク酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、ピルビン酸等の還元性を有するカルボン酸は、上で述べた酸としての作用も示すので、酸と還元剤の2つの構成成分としてこれらの還元性を有するカルボン酸を単独で用いることも可能である。

[0022] 上記誘導体において、ヒドラジン誘導体の具体例としては、例えば硫酸ヒドラジン、モノ塩酸ヒドラジン等の化合物が挙げられる。また、ヒドロキシルアミン誘導体の具体例としては、例えば一般式〔1〕



(式中、 R^1 は炭素数1～6の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキル基又は1～3のヒドロキシル基を有する炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状の置換アルキル基を表し、 R^2 は水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキル基又は1～3のヒドロキシル基を有する炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状の置換アルキル基を表す。)で示されるヒドロキシルアミン誘導体等が挙げられる。

[0023] 上記一般式〔1〕における R^1 及び R^2 で示される炭素数1～6の直鎖状、分枝状若しくは環状のアルキル基の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、ネオヘキシル基、2-メチルペンチル基、1, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、中でもエチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基が好ましく、その中でもエチル基がより好ましい。

[0024] 上記一般式〔1〕における R^1 及び R^2 で示される1～3のヒドロキシル基

を有する炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状の置換アルキル基の具体例としては、例えば 1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、2, 2-ジヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-n-プロピル基、2-ヒドロキシ-n-プロピル基、3-ヒドロキシ-n-プロピル基、1, 2-ジヒドロキシ-n-プロピル基、1, 3-ジヒドロキシ-n-プロピル基、2, 2-ジヒドロキシ-n-プロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-n-プロピル基、3, 3-ジヒドロキシ-n-プロピル基、1, 2, 3-トリヒドロキシ-n-プロピル基、2, 2, 3-トリヒドロキシ-n-プロピル基、2, 3, 3-トリヒドロキシ-n-プロピル基、1-ヒドロキシイソプロピル基、2-ヒドロキシイソプロピル基、1, 1-ジヒドロキシイソプロピル基、1, 2-ジヒドロキシイソプロピル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、1, 2, 3-トリヒドロキシイソプロピル基、1-ヒドロキシ-n-ブチル基、2-ヒドロキシ-n-ブチル基、3-ヒドロキシ-n-ブチル基、4-ヒドロキシ-n-ブチル基、1, 2-ジヒドロキシ-n-ブチル基、1, 3-ジヒドロキシ-n-ブチル基、1, 4-ジヒドロキシ-n-ブチル基、2, 2-ジヒドロキシ-n-ブチル基、2, 3-ジヒドロキシ-n-ブチル基、2, 4-ジヒドロキシ-n-ブチル基、3, 3-ジヒドロキシ-n-ブチル基、3, 4-ジヒドロキシ-n-ブチル基、4, 4-ジヒドロキシ-n-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシ-n-ブチル基、1, 2, 4-トリヒドロキシ-n-ブチル基、1, 3, 4-トリヒドロキシ-n-ブチル基、2, 2, 3-トリヒドロキシ-n-ブチル基、2, 2, 4-トリヒドロキシ-n-ブチル基、2, 3, 3-トリヒドロキシ-n-ブチル基、3, 3, 4-トリヒドロキシ-n-ブチル基、2, 4, 4-トリヒドロキシ-n-ブチル基、3, 4, 4-トリヒドロキシ-n-ブチル基、2, 3, 4-トリヒドロキシ-n-ブチル基、1-ヒドロキシ-sec-ブチル基、2-ヒドロキシ-sec-ブチル基、3-ヒドロキシ-sec-ブチル基、4-ヒドロキシ-sec-ブチル基、1, 1-ジヒドロキシ-sec-ブチル基、1, 2-ジヒドロキシ-sec-ブチル基、1, 3-ジヒドロキシ-sec-ブチル基、1, 4-ジヒドロキシ-sec-ブチル基、2, 3-ジヒドロキシ-sec-ブチル基、2, 4-ジヒドロキシ-sec-ブチル基、3, 3-ジヒドロキシ-sec-ブチル基、

チル基、3, 4-ジヒドロキシ-sec-ブチル基、4, 4-ジヒドロキシ-sec-ブチル基、1-ヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル基、2-ヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル基、3-ヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル基、1, 2-ジヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル基、1, 3-ジヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル基、3, 3-ジヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル基、3-ヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-n-プロピル基、1, 2, 3-トリヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル基、1, 3, 3-トリヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル基、2, 3, 3-トリヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル基、1, 3-ジヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-n-プロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-n-プロピル基、1-ヒドロキシ-2-メチルイソプロピル基、1, 3-ジヒドロキシ-2-メチルイソプロピル基、1, 3-ジヒドロキシ-2-ヒドロキシメチルイソプロピル基等が挙げられ、中でも2, 2-ジヒドロキシエチル基、2, 3-ジヒドロキシ-n-プロピル基、3, 3-ジヒドロキシ-n-プロピル基が好ましく、その中でも2, 2-ジヒドロキシエチル基、2, 3-ジヒドロキシ-n-プロピル基がより好ましい。

[0025] 上記ヒドロキシルアミン誘導体の具体例としては、通常この分野で用いられる化合物が挙げられ、具体的には、例えばモノ又はジメチルヒドロキシルアミン、モノ又はジエチルヒドロキシルアミン、モノ又はジ-n-プロピルヒドロキシルアミン、モノ又はジイソプロピルヒドロキシルアミン、モノ又はジ-n-ブチルヒドロキシルアミン、モノ又はジイソブチルヒドロキシルアミン、モノ又はジ-sec-ブチルヒドロキシルアミン、モノ又はジ-tert-ブチルヒドロキシルアミン、モノ又はジシクロブチルヒドロキシルアミン、モノ又はジ-n-ペンチルヒドロキシルアミン、モノ又はジイソペンチルヒドロキシルアミン、モノ又はジ-sec-ペンチルヒドロキシルアミン、モノ又はジ-tert-ペンチルヒドロキシルアミン、モノ又はジネオペンチルヒドロキシルアミン、モノ又はジ-2-メチルブチルヒドロキシルアミン、モノ又はビス(1, 2-ジメチルプロピル)ヒドロキシルアミン、モノ又はジ-1-エチルプロピルヒド

ロキシルアミン、モノ又はジシクロペンチルヒドロキシルアミン、モノ又はジ-n-ヘキシルヒドロキシルアミン、モノ又はジイソヘキシルヒドロキシルアミン、モノ又はジ-sec-ヘキシルヒドロキシルアミン、モノ又はジ-tert-ヘキシルヒドロキシルアミン、モノ又はジネオヘキシルヒドロキシルアミン、モノ又はジ-2-メチルペンチルヒドロキシルアミン、モノ又はビス（1， 2-ジメチルブチル）ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（2， 3-ジメチルブチル）ヒドロキシルアミン、モノ又はジ-1-エチルブチルヒドロキシルアミン、モノ又はジシクロヘキシルヒドロキシルアミン等の炭素数1～6のモノ又はジ（ビス）アルキルヒドロキシルアミン、例えばモノ又はビス（1-ヒドロキシエチル）ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（2-ヒドロキシエチル）ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（1， 2-ジヒドロキシエチル）ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（2， 2-ジヒドロキシエチル）ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（1-ヒドロキシ-n-プロピル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（2-ヒドロキシ-n-プロピル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（3-ヒドロキシ-n-プロピル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（1， 2-ジヒドロキシ-n-プロピル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（1， 3-ジヒドロキシ-n-プロピル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（2， 2-ジヒドロキシ-n-プロピル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（2， 3-ジヒドロキシ-n-プロピル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（3， 3-ジヒドロキシ-n-プロピル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（1， 2， 3-トリヒドロキシ-n-プロピル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（2， 2， 3-トリヒドロキシ-n-プロピル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（2， 3， 3-トリヒドロキシ-n-プロピル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（1-ヒドロキシ-n-プロピル）-2-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（2-ヒドロキシ-n-プロピル）-2-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（1， 1-ジヒドロキシ-n-プロピル）-2-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（1， 2-ジヒドロキシ-n-プロピル）-2-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（1， 3-ジヒドロキシ-n-プロピル）-

2-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（1， 2， 3-トリヒドロキシ-n-ブ
ロピル）-2-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（1-ヒドロキシ-n-ブチル
）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（2-ヒドロキシ-n-ブチル）-1-
ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（3-ヒドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロ
キシルアミン、モノ又はビス（4-ヒドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロキシル
アミン、モノ又はビス（1， 2-ジヒドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロキシル
アミン、モノ又はビス（1， 3-ジヒドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロキシル
アミン、モノ又はビス（1， 4-ジヒドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロキシル
アミン、モノ又はビス（2， 2-ジヒドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロキシル
アミン、モノ又はビス（2， 3-ジヒドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロキシル
アミン、モノ又はビス（2， 4-ジヒドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロキシル
アミン、モノ又はビス（3， 3-ジヒドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロキシル
アミン、モノ又はビス（3， 4-ジヒドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロキシル
アミン、モノ又はビス（4， 4-ジヒドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロキシル
アミン、モノ又はビス（1， 2， 3-トリヒドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロ
キシルアミン、モノ又はビス（1， 2， 4-トリヒドロキシ-n-ブチル）-1-
ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（1， 3， 4-トリヒドロキシ-n-ブチル
）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（2， 2， 3-トリヒドロキシ-n-
ブチル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（2， 2， 4-トリヒドロキ
シ-n-ブチル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（2， 3， 3-トリヒ
ドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（3， 3， 4-
トリヒドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（2，
4， 4-トリヒドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス
（3， 4， 4-トリヒドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロキシルアミン、モノ又
はビス（2， 3， 4-トリヒドロキシ-n-ブチル）-1-ヒドロキシルアミン、
モノ又はビス（1-ヒドロキシ-n-ブチル）-2-ヒドロキシルアミン、モノ又
はビス（2-ヒドロキシ-n-ブチル）-2-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス
（3-ヒドロキシ-n-ブチル）-2-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス（1-

ヒドロキシ-n-ブチル)-3-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(1, 1-ジ
ヒドロキシ-n-ブチル)-2-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(1, 2-ジ
ヒドロキシ-n-ブチル)-2-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(1, 3-ジ
ヒドロキシ-n-ブチル)-2-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(1, 4-ジ
ヒドロキシ-n-ブチル)-2-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(2, 3-ジ
ヒドロキシ-n-ブチル)-2-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(2, 4-ジ
ヒドロキシ-n-ブチル)-2-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(1, 1-ジ
ヒドロキシ-n-ブチル)-3-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(1, 2-ジ
ヒドロキシ-n-ブチル)-3-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(2, 2-ジ
ヒドロキシ-n-ブチル)-3-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(1-ヒドロ
キシ-2-メチル-n-プロピル)-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(2-
ヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル)-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビ
ス(3-ヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル)-1-ヒドロキシルアミン、モノ
又はビス(1, 2-ジヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル)-1-ヒドロキシル
アミン、モノ又はビス(1, 3-ジヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル)-1-
ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(2, 3-ジヒドロキシ-2-メチル-n-プ
ロピル)-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(3, 3-ジヒドロキシ-2-
メチル-n-プロピル)-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(3-ヒドロキ
シ-2-ヒドロキシメチル-n-プロピル)-1-ヒドロキシルアミン、モノ又は
ビス(1, 2, 3-トリヒドロキシ-2-メチル-n-プロピル)-1-ヒドロキシ
ルアミン、モノ又はビス(1, 3, 3-トリヒドロキシ-2-メチル-n-プロピ
ル)-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(2, 3, 3-トリヒドロキシ-
2-メチル-n-プロピル)-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(1, 3-
ジヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-n-プロピル)-1-ヒドロキシルアミン
、モノ又はビス(2, 3-ジヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-n-プロピル)
-1-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(1-ヒドロキシ-2-メチル-n-プロ
ピル)-2-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(1, 3-ジヒドロキシ-2-メ
チル-n-プロピル)-2-ヒドロキシルアミン、モノ又はビス(1, 3-ジヒド

ロキシ-2-ヒドロキシメチル-n-プロピル)-2-ヒドロキシルアミン等の炭素数1~4のモノ又はビス(ヒドロキシアルキル)ヒドロキシルアミン、例えばエチルヒドロキシメチルヒドロキシルアミン、エチル-2-ヒドロキシエチルヒドロキシルアミン、エチル-1, 2-ジヒドロキシエチルヒドロキシルアミン等の炭素数1~6のモノアルキル炭素数1~4のモノ(ヒドロキシアルキル)ヒドロキシルアミン等のヒドロキシルアミン誘導体が挙げられる。

[0026] これらの上記一般式[1]で示されるヒドロキシルアミン誘導体は、市販のものを用いるか、例えばヒドロキシルアミン又はモノアルキル置換ヒドロキシルアミンの水溶液にグリシドール等のエポキシドを滴下後、適当な温度で反応させる等の公知の方法により適宜合成したものを用いれば足りる。

[0027] 上記アスコルビン酸エステルの具体例としては、例えばステアリン酸アスコルビル、パルミチン酸アスコルビル、ジパルミチン酸アスコルビル、テトラヘキシルデカン酸アスコルビル、アスコルビン酸グルコシド等の化合物が挙げられる。また、上記イソアスコルビン酸エステルの具体例としては、例えばステアリン酸イソアスコルビル、パルミチン酸イソアスコルビル、ジパルミチン酸イソアスコルビル、テトラヘキシルデカン酸イソアスコルビル、イソアスコルビン酸グルコシド等の化合物が挙げられる。アスコルビン酸エステルやイソアスコルビン酸エステルの中でも、例えばアスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸硫酸ナトリウム、アスコルビン酸リン酸ナトリウム、アスコルビン酸リン酸マグネシウム、イソアスコルビン酸ナトリウム、イソアスコルビン酸硫酸ナトリウム、イソアスコルビン酸リン酸ナトリウム、イソアスコルビン酸リン酸マグネシウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属を含むアスコルビン酸エステルやイソアスコルビン酸エステルを、金属配線が施された基板に対して使用すると、アルカリ金属やアルカリ土類金属が金属配線上の電気的特性の劣化を引き起こす場合があるので、このような基板に対してレジストの剥離を行う場合には、アルカリ金属等を含むアスコルビン酸エステルやイソアスコルビン酸エステルを使用しないことが望ましい。

- [0028] これらの〔III〕還元剤の中でも、適度な還元性能や工業的な入手容易性、経済性等の観点から、例えばヒドロキシルアミン又はその誘導体、例えばアスコルビン酸又はアスコルビン酸エステル、イソアスコルビン酸又はイソアスコルビン酸エステル等のアスコルビン酸誘導体が好ましく、中でもヒドロキシルアミン誘導体、アスコルビン酸、アスコルビン酸エステルがより好ましく、その中でもジエチルヒドロキシルアミン、ビス（2，2-ジヒドロキシエチル）ヒドロキシルアミン、ビス（2，3-ジヒドロキシ-n-プロピル）-1-ヒドロキシルアミン、アスコルビン酸、パルミチン酸アスコルビルがさらに好ましい。
- [0029] 本発明に係る〔III〕還元剤の作用も明確ではないものの、おそらくレジスト及びレジスト硬化膜へ化学的に作用し、レジスト及びレジスト硬化膜の構造を変化（変性）させることにより、該レジスト等の有機溶剤への可溶化を容易にさせる作用があるものと考えられる。
- [0030] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物における〔IV〕有機溶剤としては、通常この分野で用いられる有機溶剤が挙げられ、具体的には、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコール等のアルコール系のプロトン性極性有機溶剤、例えば酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソブチル、乳酸エチル、シュウ酸ジエチル、酒石酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル系溶剤、例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤、例えばジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶剤、アセトニトリル等のニトリル系溶剤等の非プロトン性極性有機溶剤等が挙げられる。これらの〔IV〕有機溶剤の中でも、レジストを短時間で剥離することができる、イソプロパノール、エチレングリコール、 γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドンが好ましく、その中でもイソプロパノール、 γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドンがより好ましい。また、これらの有機溶剤は、1種類のものを単独で用いてもよいし、複数種のを適宜組み合わせて用いてもよく、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤

組成物における有機溶剤としては、イソプロパノールと γ -ブチロラクトンとの組み合わせやイソプロパノールとN-メチルピロリドンとの組み合わせが特に好ましい。

[0031] 本発明に係る〔IV〕有機溶剤の作用は、レジスト及びレジスト硬化膜を該有機溶剤へ溶解させ、レジスト及びレジスト硬化膜を溶解除去させる作用である。

[0032] また、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物には、上で述べた構成成分に加え、〔V〕水を含有させてもよい。水を含有させることにより、有機溶剤に溶解しにくい還元剤等の可溶化を補助し、該還元剤の還元作用等を円滑に発揮させることで、レジストをより容易に剥離することが可能となる。

[0033] 上記〔V〕水としては、レジストの剥離において悪影響を及ぼさないものであれば特に限定されないが、例えば常水、例えば蒸留水、脱イオン水等の精製水、超純水等であり、中でも超純水が好ましい。超純水は不純物をほとんど含まないため、アルミニウム配線等の金属配線が施された基板に対して、好適に用いることができる。

[0034] 更に、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物には、上で述べた構成成分に加え、〔VI〕界面活性剤を含有させてもよい。界面活性剤を含有させることにより、有機溶剤に溶解しにくい還元剤等の可溶化を補助し、該還元剤の還元作用等を円滑に発揮させることで、レジストをより容易に剥離することが可能となる。

[0035] 上記〔VI〕界面活性剤としては、通常この分野で用いられる界面活性剤であればよく、具体的には、例えばカチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、具体的には、例えばモノステアリルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド、トリステアリルアンモニウムクロライド等の第1～3級のアルキルアミン塩類、例えばモノステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、モノステ

アリルビス（ポリエトキシ）メチルアンモニウムクロライド等の第4級アルキルアンモニウム塩類、例えばN-セチルピリジニウムクロライド、N-ステアリルピリジニウムクロライド等のアルキルピリジニウム塩類、例えばセチルエチルモルホリニウムエトサルフェート、4-（4，6-ジメトキシ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-4-メチルモルホリニウムクロライド等のN，N-ジアルキルモルホリニウム塩類、例えばポリエチレンポリアミン等の脂肪酸アミド塩類等が挙げられる。また、アニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えばアルキルカルボン酸ナトリウム塩、アルキルカルボン酸カリウム塩、アルキルカルボン酸アンモニウム塩、アルキルベンゼンカルボン酸ナトリウム塩、アルキルベンゼンカルボン酸カリウム塩、アルキルベンゼンカルボン酸アンモニウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸ナトリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸カリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸アンモニウム塩、N-アシルサルコシン酸ナトリウム塩、N-アシルサルコシン酸カリウム塩、N-アシルサルコシン酸アンモニウム塩、N-アシルグルタミン酸ナトリウム塩、N-アシルグルタミン酸カリウム塩、N-アシルグルタミン酸アンモニウム塩等の分子中にカルボキシル基を有するアニオン性界面活性剤類、例えばアルキルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルスルホン酸カリウム塩、アルキルスルホン酸アンモニウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸カリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム塩、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩、アルキルナフタレンスルホン酸カリウム塩、アルキルナフタレンスルホン酸アンモニウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸ナトリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸カリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸アンモニウム塩、N-メチル-N-アシルタウリンナトリウム塩、N-メチル-N-アシルタウリンカリウム塩、N-メチル-N-アシルタウリンアンモニウム塩、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム塩、ジアルキルスルホコハク酸カリウム塩、ジアルキルスルホコハク酸アンモニウム

ウム塩等の分子中にスルホン酸基を有するアニオン性界面活性剤類、例えばアルキルホスホン酸ナトリウム塩、アルキルホスホン酸カリウム塩、アルキルホスホン酸アンモニウム塩、アルキルベンゼンホスホン酸ナトリウム塩、アルキルベンゼンホスホン酸カリウム塩、アルキルベンゼンホスホン酸アンモニウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルホスホン酸ナトリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルホスホン酸カリウム塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルホスホン酸アンモニウム塩等の分子中にホスホン酸基を有するアニオン性界面活性剤類等が挙げられる。更に、ノニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えばポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、例えばポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルケニルエーテル類、例えばポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類、例えばポリオキシプロピレンポリオキシエチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール類、例えばポリオキシエチレンモノステアレート等のポリオキシエチレンモノアルキレート類、例えばビスポリオキシエチレンステアリルアミン等のビスポリオキシエチレンアルキルアミン類、例えばビスポリオキシエチレンステアリルアミド等のビスポリオキシエチレンアルキルアミド類、例えばN, N-ジメチルアルキルアミノキシド等のアルキルアミノキシド類等が挙げられる。更にまた、両性界面活性剤としては、具体的には、例えばアルキル-N, N-ジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキル-N, N-ジヒドロキシエチルアミノ酢酸ベタイン等のカルボキシベタイン類、例えばアルキル-N, N-ジメチルスルホエチレンアンモニウムベタイン等のスルホベタイン類、例えば2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダソリニウムベタイン等のイミダゾリニウムベタイン類等が挙げられる。また、これらの界面活性剤は、1種類のものを単独で用いてもよいし、複数種のものを適宜組み合わせて用いてもよい。

[0036] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物は、〔II〕酸を含有させてp

Hを7未満の酸性にすることによってはじめて、レジストが剥離できるようになる。更に酸性領域のpHの中でも、0～4の範囲のpHが好ましく、その中でも0～2の範囲のpHがより好ましい。このような好ましい範囲のpHに設定することにより、より短時間かつ効果的にレジストが剥離できるようになる。なお、pHの調整は、上記酸の種類や濃度等を適宜調整することにより、上記の範囲内になるように設定すればよい。

[0037] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物は、〔I〕炭素ラジカル発生剤、〔II〕酸、〔III〕還元剤、並びに〔IV〕有機溶剤を含有するものであるが、上記成分に更に〔V〕水を含有するものであってもよい。また、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物は、有機溶剤溶液又は有機溶剤と水との混合溶液の状態にあり、上記した如き本発明に係る炭素ラジカル発生剤、酸及び還元剤を、有機溶剤又は有機溶剤と水との混合溶媒に溶解させることにより調製される。

[0038] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物の中でも、必須構成成分に加えて、更に水を含有する組成物における各成分の重量%濃度、すなわち、〔I〕炭素ラジカル発生剤、〔II〕酸、〔III〕還元剤、〔IV〕有機溶剤、並びに〔V〕水の重量%濃度について以下に説明する。

[0039] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物における〔I〕炭素ラジカル発生剤の重量%濃度は、組成物の総重量に対する当該炭素ラジカル発生剤の重量として、通常0.1～10重量%、好ましくは0.5～10重量%である。上記炭素ラジカル発生剤の使用濃度が低すぎると、必然的にレジストの剥離に必要とされる炭素ラジカルが少なくなり、レジストを十分に剥離できなくなるといった問題点がある。

[0040] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物における〔II〕酸の重量%濃度は、組成物の総重量に対する当該酸の重量として、通常0.1～5重量%、好ましくは0.5～5重量%である。上記酸の使用濃度が低すぎると、組成物のpHが高くなりすぎ、レジストを短時間かつ効果的に剥離しにくくなるといった問題点がある。

- [0041] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物における〔III〕還元剤の重量%濃度は、組成物の総重量に対する当該還元剤の重量として、通常0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。上記還元剤の使用濃度が低すぎると、レジストを十分に剥離できなくなるといった問題点がある。
- [0042] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物における〔IV〕有機溶剤の重量%濃度は、組成物の総重量に対する当該有機溶剤の重量として、通常60～99重量%、好ましくは70～99重量%である。上記有機溶剤の使用濃度が低すぎると、レジストを十分に剥離できなくなったり、剥離されたレジスト残渣が基板に再付着してしまうといった問題点がある。
- [0043] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物における〔V〕水の重量%濃度は、組成物の総重量に対する当該水の重量として、通常0.01～30重量%、好ましくは0.01～20重量%である。上記水の使用濃度が高すぎると、基板に施されたアルミニウム配線等の金属配線の腐食を引き起こしてしまうといった問題点がある。このため、レジスト剥離の対象となる基板が、金属配線が施された基板である場合には、水の含量は極力少ないことが望ましい。
- [0044] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物には、上記した如き本発明に係る〔I〕炭素ラジカル発生剤、〔II〕酸、〔III〕還元剤、〔IV〕有機溶剤、〔V〕水、並びに〔VI〕界面活性剤の他に、本発明の効果を妨げない範囲で各種補助成分が含まれていてもよい。
- [0045] 各種補助成分の具体例としては、例えば金属配線が施された基板を対象とする場合に、金属配線を保護し、腐食を防止する目的で使用する金属腐食防止剤等が挙げられる。
- [0046] 金属腐食防止剤の具体例としては、例えばベンゾトリアゾール、例えばカルボキシベンゾトリアゾール、アミノベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール誘導体、例えばチオ尿素等のチオ尿素類、例えばメルカプトチアゾール、メルカプトエタノール、チオグリセロール等のチオール化合物、例えばキノリンカルボン酸等のカルボン酸誘導体等が挙げられる。また、これらの

金属腐食防止剤は、１種類のを単独で用いてもよいし、複数種のを適宜組み合わせて用いてもよい。

[0047] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物に適宜添加される補助成分の使用濃度は、通常この分野で使用される濃度範囲であればよく、具体的には、例えば金属腐食防止剤の重量％濃度は、組成物の総重量に対する当該金属腐食防止剤の重量として、通常０．０１～５重量％である。

[0048] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物の調製方法は、最終的に上記した如き本発明に係る成分を含有する溶液を調製し得る方法であればよい。具体的には、例えば(1)本発明に係る〔Ⅰ〕炭素ラジカル発生剤、〔Ⅱ〕酸及び〔Ⅲ〕還元剤、要すれば〔Ⅵ〕界面活性剤を直接〔Ⅳ〕有機溶剤に添加し、攪拌、溶解させる方法、(2)本発明に係る〔Ⅰ〕炭素ラジカル発生剤、〔Ⅱ〕酸及び〔Ⅲ〕還元剤、要すれば〔Ⅵ〕界面活性剤をそれぞれ別途〔Ⅳ〕有機溶剤に溶解させた有機溶剤溶液を混合する方法、(3)〔Ⅳ〕有機溶剤と〔Ⅴ〕水との混合溶媒に、本発明に係る〔Ⅰ〕炭素ラジカル発生剤、〔Ⅱ〕酸及び〔Ⅲ〕還元剤、要すれば〔Ⅵ〕界面活性剤を直接添加し、攪拌、溶解させる方法、(4)本発明に係る〔Ⅰ〕炭素ラジカル発生剤を溶解させた〔Ⅳ〕有機溶剤溶液に、本発明に係る〔Ⅱ〕酸及び〔Ⅲ〕還元剤、要すれば〔Ⅵ〕界面活性剤を溶解させた〔Ⅴ〕水溶液を添加する方法等が挙げられる。その中でも(4)の方法は、最後に酸を含む水溶液を添加するため、pHの調整が容易であるという点から好ましい調製方法である。なお、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物は、炭素ラジカル発生剤を含むため、イエローランプ等の炭素ラジカル発生剤が炭素ラジカルを発生するために必要とされる特定領域の波長の光をカットした照明下、暗所下、室温以下等の低温下で調製することが望ましい。

[0049] 次に、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物において、剥離対象であるレジストの好ましい具体例及び半導体基板の好ましい具体例について説明する。

[0050] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物において、剥離対象であるレ

ジストは、いわゆる、有機高分子化合物を含有するレジスト材料から形成されているフォトリソグレイド膜であって、 g 線用、 i 線用、 KrF 、 ArF 等のエキシマレーザー用、電子線用、 X 線用の何れでもよく、特に限定されない。また、熱により変質した膜、例えばホウ素やリン等のプラズマドーピングにより表面が硬化した膜を含む。このように、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物は、レジストのみならず、プラズマドーピングによって生じるレジスト硬化膜をも剥離することが可能な優れた剥離剤である。

[0051] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物において、対象となる半導体基板の具体例としては、例えばシリコン基板、 $GaAs$ 基板、 GaP 基板等が挙げられ、中でもシリコン基板が好ましく、更に当該シリコン基板は、該基板の表面に酸化膜（シリコン酸化膜）が形成されたシリコン基板であるものが好ましい。なお、ここで云う酸化膜とは、熱酸化膜、 $TEOS$ 酸化膜等である。

[0052] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物において、対象となる半導体基板は、シリコン基板等の上記した如き半導体基板の上部に少なくともレジストが形成されたものであればよく、中でも酸化膜が形成されたシリコン基板であって、レジストが当該酸化膜の上部に形成された基板が好ましく、その中でも酸化膜が形成されたシリコン基板が、プラズマドーピングされた基板であるものがより好ましい。

[0053] また、対象となる半導体基板は、金属配線が施されていてもよいが、中でも金属配線が施された半導体基板が好ましく、その中でも金属配線が施されたシリコン基板がより好ましく、更にその中でも金属配線が施された、酸化膜（シリコン酸化膜）が形成されたシリコン基板が特に好ましい。当該金属配線の具体例としては、例えばアルミニウム配線、タングステン配線、銅配線、アルミニウム合金配線、タングステン合金配線、アルミニウム銅合金配線等が挙げられる。本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物は、水を少量しか含まない、或いは全く含まない組成とすることができ、また、金属配線の配線表面を酸化してしまう等の悪影響を及ぼすおそれのある、過酸化水

素等の酸素ラジカルを発生する化合物（酸素ラジカル発生剤）をも全く含まない組成とすることができるので、金属配線が施された基板であっても、当該金属配線を腐食させることなく、レジストの剥離が可能な優れた剥離剤である。

[0054] 上記したように、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物は、表面に酸化膜が形成されたシリコン基板に好適に用いられるものである。該組成物中には、例えばフッ化水素又はその塩等のシリコン酸化膜を溶解させるようなフッ素源、すなわち、フッ素イオン（フッ化物イオン）を発生するような化合物を実質的に含有しないことが望ましい。また、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物中に、このような腐食性の高いフッ素イオン（フッ化物イオン）を発生する化合物を実質的に含有させないことで、該組成物の取り扱いが容易になる、廃液処理が容易になる等の効果も期待できる。なお、ここで云う「実質的に」とは、シリコン酸化膜を溶解させてしまう等のシリコン酸化膜に悪影響を及ぼすおそれのある量程度のことをいい、不純物程度の極微量の混入をも排除するものではない。

[0055] 次に、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物を用い、レジストが形成された半導体基板を処理してレジストを剥離する方法の好ましい手段について説明する。

[0056] まず、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物として、上記した如き本発明に係る成分を、上記した如き方法により所定の濃度範囲内に調製した組成物の溶液を用意する。次いで、例えば該溶液に所定の波長の光（活性エネルギー線）を照射しながら、上記した如き半導体基板を浸漬する方法、該溶液を所定の温度に加熱しながら、上記した如き半導体基板を浸漬する方法、上記光照射と上記加熱とを併用して、上記した如き半導体基板を浸漬する方法等を適宜採用することにより、レジストの剥離が達成される。

[0057] 所定の光（活性エネルギー線）を照射する場合における、光（活性エネルギー線）の好ましい波長としては、通常200～750nmの波長、好ましくは200～450nmの波長である。このような好ましい範囲の波長の光

（活性エネルギー線）を本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物に照射することにより、本発明に係る炭素ラジカル発生剤から効率的に炭素ラジカルが発生し、より短時間かつ効果的にレジストが剥離できるようになる。

[0058] 所定の温度に加熱する場合における、加熱時の好ましい温度としては、通常30～90℃、好ましくは40～80℃である。このような好ましい範囲の温度となるように本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物を加熱することにより、本発明に係る炭素ラジカル発生剤から効率的に炭素ラジカルが発生し、より短時間かつ効果的にレジストが剥離できるようになる。

[0059] 上記した如き波長の光（活性エネルギー線）を照射した本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物〔光照射のみの組成物〕、上記した如き所定の温度に加熱した本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物〔加熱のみの組成物〕、或いは上記した如き波長の光（活性エネルギー線）を照射しつつ、上記した如き所定の温度に加熱した本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物〔光照射と加熱とを併用した組成物〕に、半導体基板を浸漬する場合における、好ましい浸漬時間としては1～60分、より好ましくは1～50分、さらに好ましくは1分～40分である。

[0060] 上記した如き方法のうち、光照射のみによる方法は、加熱のみによる方法或いは加熱を併用する方法に比べて、炭素ラジカル発生剤の炭素ラジカルの生成が制御し易い、半導体基板に悪影響を与えにくい、コストパフォーマンス的に有利である等の利点が生じる好ましい方法である。このため、レジストを剥離する際には、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物に、上記した如き好ましい波長の光（活性エネルギー線）は照射するが加熱はしない方法を採用することが望ましい。なお、より短時間で効率よくレジストを剥離する必要がある場合等には、光照射と加熱とを併用した本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物を用いた方が望ましい場合もある。

[0061] 上記浸漬方法の具体例としては、例えば浸漬の間中、半導体基板を、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物中に単純に静置する方法、例えば本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物を攪拌させながら浸漬する方法、

例えば本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物を窒素ガス等の不活性ガスでバブリングさせながら浸漬する方法等の該組成物を揺動させながら浸漬する方法、例えば半導体基板を、コンベア等の移動手段を用いて移動させながら浸漬する方法等の半導体基板を揺動させながら浸漬する方法等の公知の浸漬方法が挙げられ、何れの浸漬方法を採用してもよい。

[0062] 上記した如きレジストの剥離方法は、あくまで一例であるので、他の方法を採用するようにしてもよい。例えば光照射による浸漬方法でも、浸漬の間は光照射を行わずに、浸漬の前に、予め光照射を行った本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物に、半導体基板を浸漬する方法を採用してもよい。また、例えば加熱による浸漬方法でも、浸漬の間は熱を加えずに、浸漬の前に、予め所定の温度に設定した本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物に、半導体基板を浸漬する方法を採用してもよい。更に、ここでは、浸漬によるレジストの剥離方法を述べたが、浸漬方法でなくとも、適宜加熱又は/及び光照射した本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物を、半導体基板に塗布したり、噴霧したりする方法等を採用するようにしてもよい。なお、光照射、加熱、浸漬、攪拌、バブリング、塗布、噴霧等に必要とされる装置は、通常この分野で用いられる装置を用いれば足りる。

[0063] 上記したように、本発明のレジストの剥離方法は、従来から行われてきたプラズマアッシングを採用せずとも、光照射や加熱等の穏和な条件でレジストを剥離することが可能な優れた方法であり、また、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物は、シリコン酸化膜や金属を溶解するような成分であるフッ素イオン（フッ化物イオン）を発生する化合物を含まない組成とすることができるので、シリコン酸化膜が形成されたシリコン基板や金属配線が施された半導体基板にも適用することが可能な優れた方法である。

実施例

[0064] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。なお、以下の例中にある％は、特記しない限り重量基準（w/w％）である。

[0065] 直径300mmのシリコンウエハの表面に酸化膜を形成させた基板の上部に厚さ200nmのレジスト膜が形成された基板に対して、ホウ素によるプラズマドーピングにより、レジスト膜の表面を硬化させ、レジスト硬化膜付の基板とした。次いで当該基板を20mm×20mmに切断して細片化し、これを評価用基板とした。

[0066] 実施例1 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物(1)の調製
γ-ブチロラクトン80gの有機溶剤溶液に、イエローランプ(直管イエロー蛍光ランプ, FLR40SY-IC/M; 三菱電機オスラム株式会社製)の照射下、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(V-601; 和光純薬工業株式会社製)1gを加え、室温で攪拌した。V-601の溶解を確認した後、攪拌を続けながら、その溶液に予めアスコルビン酸0.5g及びクエン酸3gを水15.5gに溶解させた水溶液の全量を加えて、pH2の本発明の組成物(1)を調製した。

[0067] 実施例2～10 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物(2)～(10)の調製

実施例2～10では、表1に示す各成分を用いて、表1に示す量を仕込んだ以外は、実施例1と同様にして、本発明の組成物(2)～(10)を調製した。これらの組成を実施例1の組成と併せて表1に示す。なお、表1に示す数値は、組成物の総重量を100%とした場合における各成分の重量%濃度である。

[0068]

[表1]

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
本発明の組成物		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
炭素ラジカル発生剤	V-601	1	1	5	5	5			5	5	
	VA-086						5				
	AIBN							5			
	イルガキュア369										2
酸	クエン酸	3		3							
	TFA		1		1	1	1	1	1	1	1
還元剤	アスコルビン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			0.5
	パルミチン酸アスコルビル								0.5		
	ビス-2, 3-ジヒドロキシ-n- プロピルヒドロキシシラミン									0.5	
有機溶剤	γ -ブチロラクトン	80	80	80	80		80	80	80	80	80
	N-メチルピロリドン					80					
	イソプロパノール								13.5		
水	水	15.5	17.5	11.5	13.5	13.5	13.5	13.5		13.5	16.5
pH		2	0.4	2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

V-601 : ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)

VA-086 : 2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]

AIBN : 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)

イルガキュア369 : 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホリノフェニル)-ブタノン-1

TFA : トリフルオロ酢酸

[0069] 比較例 1 比較用組成物 (1) の調製

γ -ブチロラクトン 80 g 及び水 16.5 g の混合溶媒に、アスコルビン酸 0.5 g を加えた後、クエン酸 3 g を加えて、pH 2 の比較用組成物 (1) を調製した。

[0070] 比較例 2 ~ 5 比較用組成物 (2) ~ (5) の調製

比較例 2 では、表 2 に示す各成分を用いて、表 2 に示す量を仕込んだ以外は、比較例 1 と同様にして、比較用組成物 (2) を調製した。また、比較例 3 ~ 5 では、本発明の組成物に係る酸の代わりに表 2 に示す各種塩基を用いて、表 2 に示す量を仕込んだ以外は、実施例 1 と同様にして、比較用組成物 (3) ~ (5) を調製した。これらの組成を比較例 1 の組成と併せて表 2 に示す。なお、表 2 に示す数値は、組成物の総重量を 100% とした場合における各成分の重量%濃度である。

[0071]

[表2]

比較例		1	2	3	4	5
比較用組成物		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
炭素ラジカル発生剤	V-601			5	5	5
酸又は塩基	クエン酸	3	3			
	TMAH			3		
	TBAH				3	
	ピリジン					3
還元剤	アスコルビン酸	0.5	3	0.5	0.5	0.5
有機溶剤	γ -ブチロラクトン	80	80	80	80	80
水	水	16.5	14	11.5	11.5	11.5
pH		2	2	10	10	8

V-601 : ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)

TMAH : テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

TBAH : テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

[0072] 実施例 1 1 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物 (1) の評価

実施例 1 で調製した本発明の組成物 (1) 100 mL を 60°C に加熱し、そのまま 60°C に保ちながら、上記評価用基板を、ゆるやかな攪拌下、30 分間浸漬した。その後、純水で 30 秒間リンスし、基板表面を圧縮空気で乾燥した。乾燥後の基板サンプルを目視で観察したところ、レジストが良好に剥離できていることが確認できた。その結果、評価用基板を、加熱した本発明の組成物中に攪拌下 30 分間浸漬すれば、レジスト膜のみならず、レジスト硬化膜をも剥離できることが判った。

[0073] 実施例 1 2 ~ 1 9 本発明の半導体表面用処理剤組成物 (2) ~ (9) の評価

実施例 1 2 ~ 1 9 では、本発明の組成物 (2) ~ (9) について実施例 1 と同様の方法により、所定の時間浸漬を行って、レジストの剥離性能を目視で観察した。これらの結果を実施例 1 1 の結果と併せて表 3 に示す。

[0074]

[表3]

実施例	本発明の組成物	浸漬時間	剥離性能
11	(1)	30 分	◎
12	(2)	30 分	◎
13	(3)	30 分	◎
14	(4)	20 分	◎
15	(5)	20 分	◎
16	(6)	30 分	◎
17	(7)	30 分	◎
18	(8)	20 分	◎
19	(9)	30 分	◎

◎：90%以上剥離

○：60%以上90%未満剥離

△：30%以上60%未満剥離

×：30%未満剥離

[0075] 実施例20 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物(10)の評価

実施例10で調製した本発明の組成物(10)100mLに、室温中、紫外線照射装置(UV照射装置、MUV-35U MUV-PF001フィルター付き；株式会社モリテックス製)を用い、中心波長320nmの光(活性エネルギー線)を照射しながら、ゆるやかな攪拌下、上記評価用基板を20分間浸漬した。その後、純水で30秒間リンスし、基板表面を圧縮空気で乾燥した。乾燥後の基板サンプルを目視で観察したところ、レジストが良好に剥離できていることが確認できた。その結果、評価用基板を、光照射しながら本発明の組成物中に攪拌下20分間浸漬すれば、レジスト膜のみならず、レジスト硬化膜をも剥離できることが判った。

[0076] 比較例6～10 比較用組成物(1)～(5)の評価

比較例6～10では、比較用組成物(1)～(5)について実施例11と同様の方法により、30分間浸漬を行った。しかしながら、何れの比較用組成物においても、レジストがほとんど剥離できなかった。これらの結果を表4に示す。

[0077]

[表4]

比較例	比較用組成物	浸漬時間	剥離性能
6	(1)	30 分	×
7	(2)	30 分	×
8	(3)	30 分	×
9	(4)	30 分	×
10	(5)	30 分	×

◎：90%以上剥離

○：60%以上90%未満剥離

△：30%以上60%未満剥離

×：30%未満剥離

[0078] 実施例 11～19の結果から、炭素ラジカル発生剤が加熱によって好適に炭素ラジカルを発生する化合物（熱ラジカル発生剤）を含有する何れの組成物においても、硬化膜付のレジストが良好に剥離できることが判った。また、実施例 20の結果から、炭素ラジカル発生剤として、熱ラジカル発生剤の代わりに、光によって好適に炭素ラジカルを発生する化合物（光ラジカル発生剤）を使用し、光照射によって炭素ラジカルを発生させた場合も、硬化膜付のレジストが良好に剥離できることが判った。

[0079] 一方、比較例 6～10の結果から、炭素ラジカル発生剤が無いとレジストが剥離できなかったことから、本発明に係る組成物は、炭素ラジカル発生剤が必須成分であり、炭素ラジカル発生剤、酸、還元剤、並びに有機溶剤の組み合わせが重要であることが判った。また、酸の代わりに塩基を用い、pHを塩基性に調整した組成物は、レジストが剥離できなかったことから、溶液のpHを酸性にする必要があることが判った。

[0080] 実施例 21 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物（8）を用いたアルミニウム板のアルミニウム溶出評価

60℃に加熱した、実施例 8で調製した本発明の組成物（8）5mL中に、厚さ0.3mm、20mm×10mmのアルミニウム板を20分間浸漬した。浸漬後、アルミニウム板を浸漬液から取り出し、浸漬液中に含まれるアルミニウムをフレイムレス原子吸光法（AA-280Z、フォーネス原子吸光分光光度計；バリアン社製）により定量したところ、0.2ppmしか検出

されなかったことから、浸漬液には、アルミニウムが0.2 ppmしか溶出していないことが判った。

[0081] 実施例 22 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物 (8) を用いたタングステン板のタングステン溶出評価

実施例 22 では、評価対象となる金属板をアルミニウム板からタングステン板に代えた以外は、実施例 21 と同様の方法により、タングステンの溶出量を確認した。その結果、0.5 ppmしか検出されなかったことから、浸漬液には、タングステンが0.5 ppmしか溶出していないことが判った。

[0082] 比較例 11～12 ペルオキソー硫酸（カロ酸）を用いた金属板の金属溶出評価

比較例 11～12 では、重量比にして98%硫酸を10、35%過酸化水素水を1の割合で混合して調製し、130℃に加熱したペルオキソー硫酸（カロ酸）5 mLを用い、比較例 11 では、評価対象となる金属板をアルミニウム板とし、比較例 12 ではタングステン板とした以外は、実施例 21 と同様の方法により、アルミニウム及びタングステンの溶出量を確認した。その結果、比較例 11 では3 ppmのアルミニウムが検出され、比較例 12 では1 ppmのタングステンが検出された。この結果から、浸漬液には、3 ppmのアルミニウムが溶出し、1 ppmのタングステンが溶出していることが判った。なお、実施例 21～22 及び比較例 11～12 の結果を表5に示す。

[0083] [表5]

実施例	本発明の組成物	対象金属板	浸漬液への溶出量
21	(8)	Al	0.2 ppm
22	(8)	W	0.5 ppm
比較例	比較用組成物	対象金属板	浸漬液への溶出量
11	カロ酸	Al	3 ppm
12	カロ酸	W	1 ppm

[0084] 実施例 21～22 及び比較例 11～12 の結果から、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物は、アルミニウム板、タングステン板等の金属板を

溶解しにくいことから、アルミニウム、タングステン等の金属配線が施された基板に対して、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物を使用しても、これら金属配線を溶解する等の悪影響を及ぼしにくいことが判った。一方、従来公知のレジスト剥離剤であるペルオキソー硫酸（カロ酸）は、アルミニウム板、タングステン板等の金属板を溶解する傾向が高いので、アルミニウム、タングステン等の金属配線が施された半導体基板に適用した場合に、金属配線の断線等が生じる可能性があることが示唆される。

- [0085] 以上の結果から、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物を用いてレジストが形成された半導体基板を処理すれば、浸漬等の簡便な方法でレジストを効率よく剥離できるばかりでなく、例えばアルミニウム配線等の金属配線が敷設された半導体基板であっても、これらの金属配線に悪影響を及ぼすことなく、効率よくレジストを剥離できることが期待できる。

産業上の利用可能性

- [0086] 本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物は、半導体分野のフォトリソグラフィ工程におけるレジストを、簡便かつ効率よく剥離することを可能にするもので、更には、プラズマドーピングの際に生ずるレジスト硬化膜の剥離をも可能にするものである。また、半導体基板に施された金属配線に悪影響を与えないので、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物は、金属配線が施された半導体基板に好適に使用することが期待できるものである。更に、例えば腐食性の高いフッ化水素又はその塩等のフッ素イオン（フッ化物イオン）を発生する化合物を含まない組成物とすることもできるので、本発明の半導体基板用レジスト剥離剤組成物は、該組成物の取り扱いが容易になる、廃液処理が容易になるばかりでなく、フッ化水素等により腐食される可能性のある、酸化膜（シリコン酸化膜）が形成されたシリコン基板に特に好適に使用できることが期待されるものである。
- [0087] また、本発明のレジストの剥離方法は、レジストを比較的穏和な条件で簡便かつ効率的に剥離することが可能な方法であるので、従来から行われてきたアッシング等の大型で高価な装置を必要とする処理やカロ酸等の熱混酸を

用いた金属配線の溶解、表面酸化等の金属配線に悪影響を及ぼす可能性のある条件で剥離を行わなくとも、レジストの剥離が可能となる。

請求の範囲

- [請求項1] 〔I〕炭素ラジカル発生剤、〔II〕酸、〔III〕還元剤、並びに〔IV〕有機溶剤を含有し、pHが7未満であることを特徴とする半導体基板用レジスト剥離剤組成物。
- [請求項2] 更に〔V〕水を含有することを特徴とする請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 更に〔VI〕界面活性剤を含有することを特徴とする請求項2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記〔I〕炭素ラジカル発生剤が、波長200～750nmの光照射によって炭素ラジカルを発生する化合物である請求項1に記載の組成物。
- [請求項5] 前記〔II〕酸が、有機酸である請求項1に記載の組成物。
- [請求項6] 前記〔II〕酸が、酢酸、トリフルオロ酢酸、シュウ酸及びクエン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種のものである請求項1に記載の組成物。
- [請求項7] 前記〔III〕還元剤が、ヒドロキシルアミン誘導体、アスコルビン酸及びアスコルビン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種のものである請求項1に記載の組成物。
- [請求項8] pHが、0～4の範囲である請求項1に記載の組成物。
- [請求項9] 前記半導体基板が、酸化膜が形成されたシリコン基板である請求項1に記載の組成物。
- [請求項10] 前記半導体基板が、酸化膜が形成されたシリコン基板であって、レジストが当該酸化膜の上部に形成されたものである請求項1に記載の組成物。
- [請求項11] 前記酸化膜が形成されたシリコン基板が、プラズマドーピングされたものである請求項9に記載の組成物。
- [請求項12] 前記酸化膜が形成されたシリコン基板が、金属配線が施されたものである請求項9に記載の組成物。
- [請求項13] 前記金属配線が、アルミニウム配線、タングステン配線又は銅配線で

ある請求項 1 2 に記載の組成物。

- [請求項14] 前記〔I〕炭素ラジカル発生剤の重量%が0.1～10重量%、前記〔II〕酸の重量%が0.1～5重量%、前記〔III〕還元剤の重量%が0.01～10重量%、前記〔IV〕有機溶剤の重量%が60～99重量%、並びに前記〔V〕水の重量%が0.01～30重量%である請求項 2 に記載の組成物。
- [請求項15] 実質的にフッ素イオンを発生する化合物を含まないものである請求項 1 に記載の組成物。
- [請求項16] 請求項 1 に記載の組成物を用いることを特徴とするレジストの剥離方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/42 (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, H01L21/304, C11D7/32

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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.
P, X P, A	WO 2009/110582 A1 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 11 September 2009 (11.09.2009), claims; paragraphs [0057] to [0093] (Family: none)	1-14, 16 15
A	JP 2008-547050 A (Advanced Technology Materials, Inc.), 25 December 2008 (25.12.2008), entire text & EP 1893355 A & WO 2006/138505 A1 & KR 10-2008-0023346 A & CN 101242914 A	1-16
A	JP 2004-317584 A (Kao Corp.), 11 November 2004 (11.11.2004), entire text (Family: none)	1-16



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
15 September, 2010 (15.09.10)Date of mailing of the international search report
28 September, 2010 (28.09.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064905

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-004775 A (Kao Corp.), 08 January 2004 (08.01.2004), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 2007-503504 A (LG Chem, Ltd.), 22 February 2007 (22.02.2007), entire text & EP 1749086 A & WO 2005/111187 A1 & DE 602005003664 D & KR 10-2005-0110188 A & CN 1788075 A	1-16

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			
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, H01L21/304, C11D7/32			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010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 請求項の番号	
P, X P, A	WO 2009/110582 A1（和光純薬工業株式会社）2009.09.11, 請求の範囲, [0057]—[0093]（ファミリーなし）	1-14, 16 15	
A	JP 2008-547050 A（アドバンスド テクノロジー マテリアルズ, イ ンコーポレイテッド）2008.12.25, 全文 & EP 1893355 A & WO 2006/138505 A1 & KR 10-2008-0023346 A & CN 101242914 A	1-16	
☒ 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 15.09.2010		国際調査報告の発送日 28.09.2010	
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） 倉持 俊輔 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 3209

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 請求項の番号
A	JP 2004-317584 A (花王株式会社) 2004. 11. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2004-004775 A (花王株式会社) 2004. 01. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2007-503504 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2007. 02. 22, 全文 & EP 1749086 A & WO 2005/111187 A1 & DE 602005003664 D & KR 10-2005-0110188 A & CN 1788075 A	1-16