(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3757045号

(P3757045)

(45)発行日　平成18年3月22日(2006.3.22)　(24)登録日　平成18年1月6日(2006.1.6)

| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
|---|---|---|---|---|---|
| G03F | 7/42 | (2006.01) | G03F | 7/42 | |
| C11D | 7/22 | (2006.01) | C11D | 7/22 | |
| C11D | 7/60 | (2006.01) | C11D | 7/60 | |
| H01L | 21/027 | (2006.01) | H01L | 21/30 | 572A |

請求項の数 3　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平9-340026
(22)出願日　平成9年12月10日(1997.12.10)
(65)公開番号　特開平11-174690
(43)公開日　平成11年7月2日(1999.7.2)
審査請求日　平成14年8月20日(2002.8.20)

(73)特許権者　000002004
昭和電工株式会社
東京都港区芝大門１丁目１３番９号
(74)代理人　100062225
弁理士　秋元　輝雄
(72)発明者　杉山　勉
山口県新南陽市開成町４９８０　徳山石油化学株式会社内

審査官　伊藤　裕美

最終頁に続く

(54)【発明の名称】サイドウォール除去液

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

アルカノールアミンと、有機酸と水からなるサイドウォール除去液であって、前記アルカノールアミン濃度が１～３０重量％、前記有機酸濃度が０．１～２０重量％、液のｐＨが７．０～１２．０であることを特徴とするサイドウォール除去液。

【請求項２】

前記アルカノールアミンが、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－メチル－ジエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルモノエタノールアミンよりなる群から選ばれる少なくとも１つのアルカノールアミンであることを特徴とする請求項１記載のサイドウォール除去液。

【請求項３】

前記有機酸がギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、安息香酸よりなる群から選ばれる少なくとも１つの有機酸であることを特徴とする請求項１あるいは請求項２記載のサイドウォール除去液。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明はサイドウォール除去液に関するものであり、さらに詳しくは、半導体製造工程でのドライエッチングの際に発生するサイドウォールを、低温で、短時間で除去でき、しかもその際に配線材料を浸食することのないサイドウォール除去液に関するものである。

【０００２】
【従来の技術】
従来、半導体デバイスは、例えば、下記の▲１▼～▲６▼の工程で製造されている。
▲１▼$SiO_2$などの絶縁層上に配線材料となるＡｌなどの金属層を形成する。
▲２▼その上にフォトレジスト層を形成する。
▲３▼さらにその上にフォトマスクを重ねて露光する。
▲４▼現像処理を行ってレジストパターンを形成する。
▲５▼露出した金属層をエッチング処理する。
▲６▼レジストパターンを剥離除去することにより金属配線パターンを得る。
【０００３】
近年、集積回路の高密度化のために、より微細なパターン形成が必要となってきている。エッチングにおいては従来は化学薬品を用いたケミカルエッチングが行われていたが、より微細なパターン形成のために、ハロゲン系ガスを用いたドライエッチングが多用されるようになってきている。
【０００４】
ドライエッチングにおいてはサイドウォール（側壁保護膜）が生成し、これによって異方性エッチングが可能となっている。このサイドウォールはドライエッチングの際にフォトレジストと配線材料とエッチングガスの化学反応により生成するものである。その結果、サイドウォールはフォトレジスト由来の有機物、配線材料由来の無機物、エッチングガス由来のハロゲン化物からなる複雑な組成の化合物となっている。
【０００５】
従来の剥離液は有機物であるフォトレジストの剥離を目的に設計されているため、このようなサイドウォールを充分に剥離除去することはできない。また、このサイドウォールにはハロゲン系ガスによるドライエッチングの際に発生したハロゲンラジカルやハロゲンイオンが閉じ込められており、空気中の水分により酸を発生して、配線材料を腐食する（アフターコロージョン）。従って、サイドウォールは完全に除去されていなければならない。
【０００６】
しかし通常用いられているレジスト用剥離液ではサイドウォールの除去は困難である。
例えば、アルキルベンゼンスルホン酸系の酸性の剥離液では１００℃の高温に加熱してもサイドウォールの除去は困難である。また、これらの酸性剥離液は水への溶解度が低いために、水洗前にＩＰＡ等の水可溶性の有機溶媒でのリンスが必要となり、工程が複雑になる。
【０００７】
一方、有機アミン系のアルカリ性の剥離液でも１００℃の高温に加熱してもサイドウォールの除去は困難である。また、直ちに水洗を行うと、有機アミン成分と水との作用により強アルカリ性を呈し、配線材料の腐食を発生する。従って、水洗に先立って、ＩＰＡ等でリンスを行う必要があり、工程が複雑となる。
【０００８】
また、特開平６－２０２３４５号公報には、２－ピロリジノンなどのストリッピング溶媒、アミン、弱酸からなる高度に架橋または硬化されたフォトレジストストリッピング組成物が提案されており、特開平７－２１９２４０号公報には、含窒素有機ヒドロキシル化合物からなるレジスト剥離用組成物に、カルボキシル基含有有機化合物を配合したポジ型レジスト用剥離液が提案されているが、上記のようにレジスト用剥離液ではサイドウォールの除去は困難である。
【０００９】
【発明が解決しようとする課題】
以上述べたように、配線材料を腐食することなく、フォトレジスト形成後のドライエッチングにより生成するサイドウォールであって、フォトレジストと配線材料とエッチングガスの化学反応の結果として生成するような、フォトレジスト由来の有機物、配線材料由来

の無機物、エッチングガス由来のハロゲン化物などからなる複雑な組成の化合物となっているサイドウォールを容易に除去できる除去液の開発が求められている。
本発明は配線材料を腐食することなく、低温でかつ短時間でサイドウォールを除去することを可能とする剥離液を提供することを目的とする。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、アルカノールアミンと有機酸と水からなることを特徴とするサイドウォール除去液が配線材料を腐食することなく低温でかつ短時間でサイドウォールを除去することが可能であることを見いだし本発明に至った。
【００１１】
本発明の請求項１の発明は、アルカノールアミンと、有機酸と水からなるサイドウォール除去液であって、前記アルカノールアミン濃度が１～３０重量％、前記有機酸濃度が０．１～２０重量％、液のｐＨが７．０～１２．０であることを特徴とするサイドウォール除去液である。
【００１２】
本発明の請求項２の発明は、請求項１記載のサイドウォール除去液において、前記アルカノールアミンが、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－メチル－ジエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルモノエタノールアミンよりなる群から選ばれる少なくとも１つのアルカノールアミンであることを特徴とする。
【００１３】
本発明の請求項３の発明は、請求項１あるいは請求項２記載のサイドウォール除去液において、前記有機酸がギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、安息香酸よりなる群から選ばれる少なくとも１つの有機酸であることを特徴とする。
【００１７】
【発明の実施の形態】
以下、本発明の実施の形態を詳述する。
本発明におけるアルカノールアミンとしてはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルモノエタノールアミンなどを好ましく挙げることができる。これらのアルカノールアミンは単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。
【００１８】
その含有量は組成物全重量に対して、１～３０重量％の範囲が好ましい。含有量がこの範囲を逸脱するとサイドウォール除去液としての効果が不充分となるか、または、配線材料の腐食を発生する。
【００１９】
本発明における有機酸としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、安息香酸などを好ましく挙げることができる。これらの有機酸は単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。
【００２０】
その含有量は組成物全重量に対して０．１～２０重量％の範囲が好ましい。含有量がこの範囲を逸脱すると、サイドウォール除去液としての効果が不充分となるか、または、配線材料の腐食を発生する。
【００２１】
本発明におけるサイドウォール除去液のｐＨは、７．０～１２．０の範囲が好ましい。ｐＨがこの範囲を逸脱するとサイドウォール除去液としての効果が不充分となるか、または、配線材料を腐食する。
【００２２】
図１（イ）～（ホ）は、本発明のサイドウォール除去液を用いてサイドウォールを除去する工程を説明する図である。
（イ）は、シリコン基板１の上に$SiO_2$などの絶縁層２、その上に配線材料となるＡｌ

などの金属層３を形成し、その上にポジ型フォトレジスト層４を形成し、さらにその上にフォトマスク５を重ねて露光する工程を示す。光の当たった部分のレジストがアルカリ水溶液現像液に可溶となる。
（ロ）は、現像処理を行ってレジストパターンを形成する工程を示す。光の当たった部分のレジストが除去される。
（ハ）は、露出した金属層３をドライエッチング処理する工程を示す。レジストが除去された部分の金属層３がエッチングされると同時にサイドウォール６が形成される。サイドウォール６は残った金属層３が過剰にエッチングされるのを保護する役割もある。
（ニ）は、アッシングによりレジストパターン４を除去することにより金属配線パターン３を得る工程を示す。
（ホ）は、本発明のサイドウォール除去液を用いてサイドウォール６を除去する工程を示す。本発明のサイドウォール除去液を用いることにより配線材料を腐食することなく低温でかつ短時間でサイドウォール６を除去することができる。

【００２３】

【実施例】

以下に実施例に基づいて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【００２４】

（基板の作成）

シリコンウエハー基板上に$SiO_2$膜を形成し、その上にＡｌ－Ｓｉ－Ｃｕ層を形成した。この上にノボラックタイプのフォトレジストを塗布し、露光、現像してレジストパターンを形成した。塩素系ガスにより、ドライエッチングを行った後、アッシングによりサイドウォール以外のレジストを除去して試験用基板を得た。

【００２５】

（実施例１～８）

上記基板を表１に示す組成の本発明のサイドウォール除去液に、２５℃で、１分間浸漬し、水リンス、乾燥後、ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）により観察評価した。結果を表１に示す。

**除去性　○：サイドウォールが完全に除去されている。**
**×：サイドウォールが除去されない。**
**腐食性　○：配線材料に腐食は認められない。**
**×：配線材料に腐食が認められる。**

【００２６】

（比較例１～４）

上記基板を表２に示す比較のための組成の除去液に、実施例と同様にして２５℃で１分間浸漬し、水リンス、乾燥後、ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）により観察評価した。結果を表２に示す。

【００２７】

【表１】

| | アルカノールアミン | wt% | 有機酸 | wt% | 除去性 | 腐食性 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例1 | モノエタノールアミン | 10 | ギ酸 | 3 | ○ | ○ |
| 実施例2 | モノエタノールアミン | 10 | 酢酸 | 3 | ○ | ○ |
| 実施例3 | ジエタノールアミン | 10 | 酢酸 | 1 | ○ | ○ |
| 実施例4 | ジエタノールアミン | 10 | 乳酸 | 3 | ○ | ○ |
| 実施例5 | N－メチルジエタノールアミン | 5 | 安息香酸 | 1 | ○ | ○ |
| 実施例6 | N－メチルジエタノールアミン | 10 | 酢酸 | 1 | ○ | ○ |
| 実施例7 | N－メチルジエタノールアミン | 10 | 酢酸 | 3 | ○ | ○ |
| 実施例8 | N－メチルジエタノールアミン | 20 | 乳酸 | 5 | ○ | ○ |

【００２８】
【表２】

| | アルカノールアミン | wt% | 有機酸 | wt% | 除去性 | 腐食性 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 比較例1 | モノエタノールアミン | 10 | — | 0 | ○ | × |
| 比較例2 | ジエタノールアミン | 10 | — | 0 | ○ | × |
| 比較例3 | トリエタノールアミン | 10 | — | 0 | ○ | × |
| 比較例4 | N－メチルジエタノールアミン | 10 | — | 0 | ○ | × |

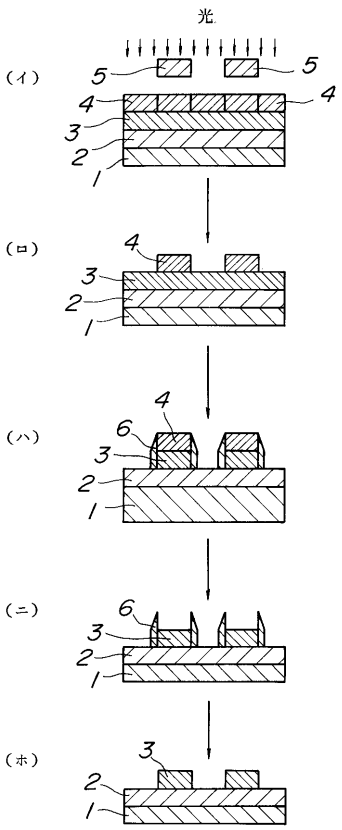
【００２９】
表１および表２から、本発明のサイドウォール除去液（実施例１～８）を用いることにより配線材料を腐食することなく低温でかつ短時間でサイドウォールを除去することができることが判る。
それに対して除去液（比較例１～４）を用いるとサイドウォールを除去することはできたが、配線材料に腐食が認められた。
【００３０】
【発明の効果】
本発明のサイドウォール除去液を用いることにより配線材料を腐食することなく低温でかつ短時間でサイドウォールを除去することができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】　（イ）は、シリコン基板１の上に$SiO_2$などの絶縁層２、その上に配線材料となるＡｌなどの金属層３を形成し、その上にポジ型フォトレジスト層４を形成し、さらにその上にフォトマスク５を重ねて露光する工程を示す。（ロ）は、現像処理を行ってレ

ジストパターンを形成する工程を示す。（ハ）は、露出した金属層３をドライエッチング処理する工程を示す。（ニ）は、アッシングによりレジストパターン４を除去することにより金属配線パターン３を得る工程を示す。（ホ）は、本発明のサイドウォール除去液を用いてサイドウォール６を除去する工程を示す。

【符号の説明】

１　シリコン基板
２　絶縁層
３　金属層
４　ポジ型フォトレジスト層
５　フォトマスク
６　サイドウォール

【図１】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０９－２４４２６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３２５４０４（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０９６９１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２１９２４０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２０２３４５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03F 7/42
C11D 7/22
C11D 7/60
H01L 21/027