

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4138323号
(P4138323)

(45) 発行日 平成20年8月27日 (2008. 8. 27)

(24) 登録日 平成20年6月13日 (2008. 6. 13)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 F	7/42	(2006. 01)	G 0 3 F	7/42
C 1 1 D	7/26	(2006. 01)	C 1 1 D	7/26
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
C 1 1 D	7/60	(2006. 01)	C 1 1 D	7/60

請求項の数 5 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-22031 (P2002-22031)
 (22) 出願日 平成14年1月30日 (2002. 1. 30)
 (65) 公開番号 特開2003-223010 (P2003-223010A)
 (43) 公開日 平成15年8月8日 (2003. 8. 8)
 審査請求日 平成16年11月30日 (2004. 11. 30)

(73) 特許権者 000000918
 花王株式会社
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
 〇号
 (74) 代理人 100095832
 弁理士 細田 芳徳
 (72) 発明者 代田 真美
 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研
 究所内
 (72) 発明者 田村 敦司
 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研
 究所内

審査官 長馬 望

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 剥離剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

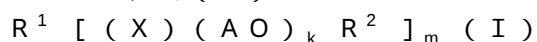
(a) n 価の塩基酸の第 n 段目の酸解離指数 pK_{a_n} (25) が 3 以上 11 以下である酸及び / 又はその塩と、(b) 水 85 . 0 ~ 99 重量 % と、(c) 分子中に窒素原子を含むキレート剤とを含有し、pH が 8 . 0 以上 11 以下であり、少なくとも (A) タングステン又はタングステン合金の配線又は電極と (B) アルミニウム又はアルミニウム合金の配線とを備える半導体の製造工程において使用される剥離剤組成物。

【請求項 2】

(c) 分子中に窒素原子を含むキレート剤が、アミンもしくはその誘導体、アミノポリカルボン酸、又はアミノ酸である請求項 1 記載の剥離剤組成物。

【請求項 3】

さらに、式 (I) :



(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基、X は - O - 基、- COO - 基、- NH - 基、又は - N ((AO)_n H) - 基、k 及び n は 1 ~ 20、A は炭素数 2 又は 3 のアルキレン基、 R^2 は水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基、m は 1 ~ 8 を示す。) で表されるアルキレンオキサイド化合物、アルコール類、エーテル類、カルボニル類、エステル類、フェノール類、含窒素化合物及び含硫黄化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の有機溶剤 (d) を含有する、請求項 1 又は 2 記載の剥離剤組成物。

【請求項 4】

(a) 酸及び／又はその塩が、有機酸及び／又はその塩である請求項 1～3 いずれか記載の剥離剤組成物。

【請求項 5】

請求項 1～4 いずれか記載の剥離剤組成物を使用して基板上のデポを剥離する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくともタングステン又はタングステン合金の配線又は電極とアルミニウム又はアルミニウム合金の配線とを備える半導体の製造工程において使用される剥離剤組成物に関する。さらに詳しくは、シリコンウェハ等の半導体用基板上に半導体素子を形成する工程、中でもタングステン又はタングステン合金の配線又は電極及びアルミニウム又はアルミニウム合金の配線を、反応ガスを使用しドライエッチングとアッシングを行った後の残渣、つまりレジスト残渣及びエッチング残渣等の、いわゆるデポを除去する工程に用いるアッシング後の半導体の製造工程において使用される剥離剤組成物に関する。特に、タングステン又はタングステン合金の配線やゲート電極の作製工程（フロントエンドプロセス）、ビット線形成工程、アルミニウム又はアルミニウム合金の配線の形成工程等における、ドライエッチング及びアッシング後のデポの洗浄工程に用いることができる剥離剤組成物に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

20

半導体素子やLCD等の製造において、PVD（物理的気相成長）やCVD（化学的気相成長）等により導電性膜や絶縁性膜を形成後、リソグラフィーにより薄膜上に所定のレジストパターンを形成し、これをマスクとして下層部の薄膜を選択的にエッチングして除去する工程が行われる。その後、レジストはアッシング（灰化）処理により除去されるが、無機化合物を主体とするデポは残存する。これを洗浄する目的で従来よりアミン系剥離剤等が使われてきた。

【0003】

しかし、アミン系剥離剤を配合した剥離剤組成物では、アミン系化合物又は水の含有量が多くなると、剥離剤組成物のpHが高くなり、基板上のアルミニウム・タングステンといった金属配線や金属薄膜等に対して腐食が起こりやすくなり、金属表面が変色又は溶解したりするといった欠点があった。また、処理温度も60以上の高温が必要であり、腐食の面でもエネルギーコストの面でも問題があった。

30

【0004】

また、アルミニウムやタングステンを有する配線のデポの剥離に好適な剤が必要とされているが、剥離装置の設置スペースや剥離液の保管スペースを低減するため、どの配線にも共通して用い得る優れた効果を有する剥離剤が求められている。例えば、特開2001-51429号公報で酸及び／又はその塩と、水と、分子中に窒素原子を含むキレート剤とを含有し、pHが8未満である剥離剤組成物が提案されている。しかし、ここにはアルミニウム配線の剥離性について、とりわけpH0.5～3.5において好適な結果が報告されているが、タングステン配線及び電極のデポ剥離については報告されていない。

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、W又はW合金の配線又は電極と、Al又はAl合金の配線とのどちらにも共通に使用可能な、デポ剥離性に優れ、半導体素子やLCD上の金属配線や金属薄膜等の各種部材に対する腐食防止効果に優れた剥離剤組成物及び該剥離剤組成物を使用するデポの剥離方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはタングステン又はタングステン合金（以下、W又はW合金ともいう）の配線及び電極におけるデポ剥離挙動について詳細に調べたところ、アルミニウム又はアルミニ

50

ウム合金（以下、A1又はA1合金ともいう）の配線の場合とは異なり、デポの剥離はpHが高くなるにつれて向上することを初めて見い出した。また、A1又はA1合金の配線の場合、中性領域より高くても少ないながらデポ（酸化アルミニウム）を溶解することも見い出した。さらに、近年、配線幅が0.13～0.18μmと細くなってきたことで、エッチング面積が小さくなり、デポが薄くなっているため、その剥離がし易くなる傾向にある。従って、これらの事実を考慮し、鋭意研究をすることで、W又はW合金の配線及び電極のデポ並びにA1又はA1合金の配線のデポに対して共通して優れた剥離性能を示すという、優れた特性を有する本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明の要旨は、

10

〔1〕(a) n価の塩基酸の第n段目の酸解離指数 pK_{a_n} (25) が3以上11以下である酸及び/又はその塩と、(b) 水と、(c) 分子中に窒素原子を含むキレート剤とを含有し、pHが6以上11以下であり、少なくとも(A) タングステン又はタングステン合金の配線又は電極と(B) アルミニウム又はアルミニウム合金の配線とを備える半導体の製造工程において使用される剥離剤組成物、並びに

〔2〕前記〔1〕記載の剥離剤組成物を使用して基板上のデポを剥離する方法に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明で使用される(a) 酸は、n価の塩基酸の第n段目の酸解離指数 pK_{a_n} (25) が3以上11以下のものである。 pK_{a_n} (25) は、タングステン及びアルミニウムのデポ剥離性と耐腐食性の両立の観点から、5以上11以下が好ましい。なお、 pK_{a_n} (25) は、以下の方法によって得られたものをいう。

20

【0009】

(pK_{a_n} の説明)

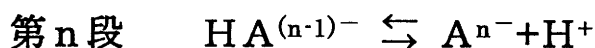
n価の酸（一般式として $H_n A$ と表す）を水にとかすと次のように解離する。

【0010】

【数1】



30



【0011】

この時、第1段、第2段、第n段の解離定数 K_{a_1} 、 K_{a_2} 、 K_{a_n} は以下のように定義される。

$$\begin{aligned} K_{a_1} &= [H_{n-1} A^-] [H^+] / [H_n A] \\ K_{a_2} &= [H_{n-2} A^{2-}] [H^+] / [H_{n-1} A^-] \\ K_{a_n} &= [A^{n-}] [H^+] / [H A^{(n-1)-}] \end{aligned}$$

40

【0012】

したがって、 K_{a_n} の逆数の対数、つまり第n段の解離指数は pK_{a_n} と表わされる。

$$pK_{a_n} = \log(1/K_{a_n}) = -\log K_{a_n}$$

【0013】

本発明において、 pK_{a_n} は、化学便覧改訂4版、基礎編II（日本化学会編）、II-317頁、表10・18 水溶液中の無機化合物の酸解離定数(25)、II-317～321頁、表10・19 有機化合物の酸解離定数(25)、理化学辞典第4版（岩波書店）より与えられ、また、前記に記載のないものについてはイオン平衡（化学同人）53頁、66～68頁に記載の通常の実験方法に基づいて求めることができる。

50

【 0 0 1 4 】

(a) 成分としては、例えば、オキソ酸、水素酸、ペルオキソ酸等の無機酸；カルボン酸、チオカルボン酸、過酸、メルカプタン、スルホン酸、ホスファチジン酸、ジチオカルボン酸、スルフィン酸、スルフェン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、炭酸エステル、硫酸エステル、リン酸エステル、ホウ酸エステル、等の有機酸が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

無機酸の具体例としては、炭酸、重炭酸、ホウ酸、ヨウ素酸、硝酸、硫酸、次亜臭素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、過塩素酸、亜硝酸、亜硫酸等のオキソ酸；臭化水素酸、塩酸、フッ化水素酸、ヨウ化水素酸、硫化水素酸等の水素酸；ペルオキソ硝酸、ペルオキソ硫酸、ペルオキソ二硫酸等のペルオキソ酸等が挙げられる。

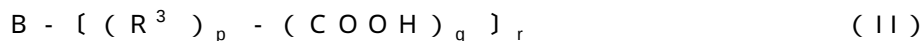
10

【 0 0 1 6 】

また、有機酸の中では、デボ剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、カルボン酸が好ましい。カルボン酸としては、直鎖飽和モノカルボン酸、直鎖不飽和モノカルボン酸、分岐鎖飽和モノカルボン酸、分岐鎖不飽和モノカルボン酸、飽和多価カルボン酸、不飽和多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、芳香環を有するカルボン酸、脂環を有するカルボン酸等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

カルボン酸としては、式 (II) :



(式中、 R^3 は水素原子、炭素数 1 ~ 40 の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の骨格からなる飽和又は不飽和炭化水素基であり、 R^3 の炭化水素基は 1 ~ 5 個の酸素原子又は硫黄原子を有していてもよく、 R^3 の炭素原子に結合している水素原子は - OH 基又は - SH 基で置換されていてもよく、 q 個の - COOH 基は R^3 の同一炭素原子に 1 個又は複数個結合していてもよく、 p は 0 又は 1、 q は 1 ~ 40 の整数、 r は 1 ~ 3 の整数、 B は存在しないか又は - O - 基、- CO - 基若しくは - S - 基を示す。)

20

で表されるカルボン酸が好ましい。

【 0 0 1 8 】

式 (II) において、デボ剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、 R^3 は水素原子、炭素数 1 ~ 18 の直鎖状の飽和炭化水素基、炭素数 3 ~ 18 の分岐鎖状の飽和炭化水素基、炭素数 2 ~ 18 の直鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数 3 ~ 18 の分岐鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数 3 ~ 18 の脂環を有する飽和又は不飽和炭化水素基、炭素数 6 ~ 18 の芳香環を有する飽和又は不飽和炭化水素基が好ましい。さらには、 R^3 は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状の飽和炭化水素基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状の飽和炭化水素基、炭素数 2 ~ 12 の直鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数 3 ~ 12 の分岐鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数 3 ~ 12 の脂環を有する飽和又は不飽和炭化水素基、炭素数 6 ~ 12 の芳香環を有する飽和又は不飽和炭化水素基がより好ましい。特に、 R^3 は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状の飽和炭化水素基、炭素数 3 ~ 6 の分岐鎖状の飽和炭化水素基、炭素数 2 ~ 6 の直鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数 3 ~ 6 の分岐鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数 3 ~ 6 の脂環を有する飽和又は不飽和炭化水素基、炭素数 6 ~ 8 の芳香環を有する飽和又は不飽和炭化水素基が最も好ましい。また、 R^3 の炭化水素基に酸素原子又は硫黄原子を有する場合、それぞれ 1 ~ 2 個がより好ましい。

30

40

【 0 0 1 9 】

また、式 (II) において、 q はデボ剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、1 ~ 18 の整数が好ましく、1 ~ 12 の整数がより好ましく、1 ~ 6 の整数がさらに好ましく、1 ~ 2 の整数が特に好ましい。

【 0 0 2 0 】

好ましいカルボン酸の具体例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等の炭素数が 1 ~ 18 の直鎖飽和モノカルボン酸；アクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、4 - ペンテン酸、6 - ヘプテン酸、2 - オクテン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸等の直鎖不飽和モノカルボン酸；イソ酪酸、イソバレリン酸、ピバリン酸、2 - メチル酪酸、2 - メチルバレリン酸

50

、2, 2 - ジメチル酪酸、2 - エチル酪酸、tert - ブチル酪酸、2, 2 - ジメチルペンタン酸、2 - エチルペンタン酸、2 - メチルヘキサン酸、2 - エチルヘキサン酸、2, 4 - ジメチルヘキサン酸、2 - メチルヘプタン酸、2 - プロピルペンタン酸、3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸、2 - メチルオクタン酸、2 - エチルヘプタン酸、2 - エチル - 2, 3, 3 - トリメチル酪酸、2, 2, 4, 4 - テトラメチルペンタン酸、2, 2 - ジイソプロピルプロピオン酸等の分岐鎖飽和モノカルボン酸；メタクリル酸、チグリン酸、3, 3 - ジメチルアクリル酸、2, 2 - ジメチル - 4 - ペンテン酸、2 - エチル - 2 - ヘキセン酸、シトロネリル酸等の分岐鎖不飽和モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、2, 2 - ジメチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、3 - メチルアジピン酸、セバシン酸、ヘキサデカンジオン酸、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸等の飽和多価カルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、cis-アコニット酸、trans-アコニット酸等の不飽和多価カルボン酸；乳酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸；メトキシ酢酸、エトキシ酢酸等のアルコキシカルボン酸；安息香酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ナフトエ酸等の芳香環を有するカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンプロピオン酸、シクロヘキサン酪酸、シクロペンタンカルボン酸等の脂環を有するカルボン酸等が挙げられる。

10

【0021】

これらの中で、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等の炭素数が1～6の直鎖飽和モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の飽和多価カルボン酸；乳酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸；メトキシ酢酸、エトキシ酢酸等のアルコキシカルボン酸がより好ましい。特に、蟻酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、乳酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸及びクエン酸が好ましい。

20

【0022】

前記カルボン酸の分子量は、特に限定されないが、デポ剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、46～400が好ましく、より好ましくは46～200である。

【0023】

かかる酸の塩としては、酸と塩基性有機化合物又は塩基性無機化合物との塩等が挙げられる。塩基性有機化合物としては、一級アミン、二級アミン、三級アミン、イミン、アルカノールアミン、アミド、塩基性の複素環式化合物及び水酸化第四級アンモニウム等が挙げられる。塩基性無機化合物としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。これらの中では、金属イオンの混入を避ける観点から、酸のアンモニウム塩及び酸と塩基性有機化合物との塩が好ましい。特にアンモニウム塩は、W又はW合金の配線又は電極において生成するデポが酸化タングステンであるため、タングステンのアンモニウム塩を形成することにより水溶性となり、容易に剥離することから特に好ましい。これらの酸の塩は、単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

30

【0024】

また、前記酸及び/又はその塩は、単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0025】

かかる(a)酸及び/又はその塩の剥離剤組成物における含有量は、優れたデポ剥離性を得る観点から、0.01～65重量%が好ましく、デポ剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、0.05～55重量%がより好ましく、更に0.1～35重量%が好ましく、特に0.5～20重量%が好ましい。

40

【0026】

本発明において用いられる(b)水は、剥離剤組成物が半導体素子やLCDの製造分野で使用されることを考慮して、イオン交換水、純水や超純水等のイオン性物質やパーティクル等を極力低減させたものが好ましい。

【0027】

(b)水の剥離剤組成物における含有量は、デポ剥離性を向上させる観点から30～9

50

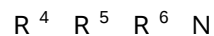
9重量%が好ましい。本発明において、かかる範囲に水の含有量を調節することにより、優れたデポ剥離性及び金属材料に対する腐食防止効果を有する剥離剤組成物を得ることができる。また、水の含有量は、デポ剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、より好ましくは40～97重量%、さらに好ましくは60～95重量%である。

【0028】

(c) 分子中に窒素原子を含むキレート剤は、分子中に1～3級のアミノ基及び/又は4級アンモニウム塩を含み、分子量が40～3000の化合物を指す。キレート剤とは、水溶性の金属キレートを生じさせるような金属封鎖剤をいい、具体的には、金属イオンと配位結合して該金属イオンを包み込む多座配位子をいう。なお、金属イオンに配位結合する能力をもった電子供与体を配位子と呼び、配位子1分子に電子供与基を2、3、4個持つものをそれぞれ2座、3座、4座配位子といい、2座配位子以上を総称して、多座配位子という。(c) 分子中に窒素原子を含むキレート剤の例としては、「金属キレート(III)」(上野景平、阪口武一編集、南江堂発行、昭和42年第1版)の「安定度定数表」15～55頁に記載のアミン及びその誘導体、アミノポリカルボン酸並びにアミノ酸からなる群より選ばれた1種以上が挙げられる。

【0029】

アミン及びその誘導体としては、式：



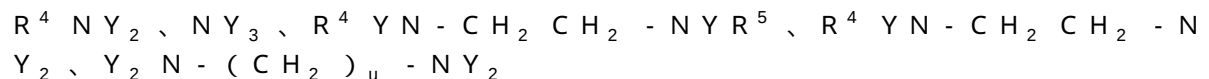
(式中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の骨格からなる飽和又は不飽和炭化水素基であり、 R^4 、 R^5 及び R^6 の炭化水素基は1～5個の酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を有していてもよく、 R^4 、 R^5 及び R^6 の炭素原子に結合している水素原子は-OH基、-NH₂基又は-SH₂基で置換されていてもよい。なお、 R^4 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)で表される化合物が挙げられる。

【0030】

その具体例としては、エチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、イミダゾール、ヒスタミン等が挙げられる。

【0031】

アミノポリカルボン酸としては、式：



(式中、 R^4 及び R^5 は前記と同じ、Yは-CH₂COOH又は-CH₂-CH₂COOHを示す。uは1～10の整数を示す。)

で表される化合物が挙げられる。

【0032】

その具体例としては、 $R^4 NY_2$ 型であるイミノジ酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸； NY_3 型であるニトリロトリ酢酸； $R^4 YN-CH_2CH_2-NYR^5$ 型であるN,N'-エチレンジアミンジ酢酸； $R^4 YN-CH_2CH_2-NY_2$ 型であるN'-ヒドロキシエチル-N,N'-トリ酢酸； $Y_2N-(CH_2)_u-NY_2$ 型であるエチレンジアミンテトラ酢酸等が挙げられる。中でも、W又はW合金を有する配線又は電極のデポ剥離性の観点から、N,N'-エチレンジアミンジ酢酸、N'-ヒドロキシエチル-N,N'-トリ酢酸及びエチレンジアミンテトラ酢酸が好ましい。

【0033】

アミノ酸は、分子内にカルボキシル基(COOH)とアミノ基(NH₂)を有していればよい。その具体例としては、グリシン、アラニン、β-アラニン、ザルコシン、アスパラギン酸、アスパラギン、リシン、セリンと、ジヒドロキシエチルグリシン(N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン)、グリシンN,N'-1,2-エタンジルビス〔N-(カルボキシメチル)、グリシンN-[2-[ビス(カルボキシメチル)アミノ]エチ

10

20

30

40

50

ル〕 - N - (2 - ヒドロキシエチル) 等のグリシン誘導体等が挙げられる。W又はW合金の配線又は電極のデポ剥離性の観点から、グリシン、アラニン、アスパラギン酸、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) グリシン、グリシン N, N' - 1, 2 - エタンジルビス〔 N - (カルボキシメチル) 及びグリシン N - [2 - (ビス (カルボキシメチル) アミノ) エチル] - N - (2 - ヒドロキシエチル) が好ましい。

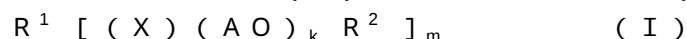
【 0 0 3 4 】

かかる (c) 分子中に窒素原子を有する化合物の剥離剤組成物中における含有量は、 0 . 0 1 ~ 2 0 重量 % が好ましく、 0 . 0 5 ~ 1 0 重量 % がより好ましく、 0 . 1 ~ 5 重量 % が更に好ましい。該含有量は、W又はW合金の配線又は電極のデポ剥離性の観点から、 0 . 0 1 重量 % 以上が好ましく、また、相溶性の観点から、 2 0 重量 % 以下であることが好ましい。

10

【 0 0 3 5 】

本発明に使用される (d) 有機溶剤としては、式 (I) :



(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基、X は - O - 基、 - C O O - 基、 - N H - 基、又は - N ((A O)_n H) - 基、k 及び n は 1 ~ 2 0、A は炭素数 2 又は 3 のアルキレン基、 R^2 は水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基、m は 1 ~ 8 を示す。) で表されるアルキレンオキサイド化合物、アルコール類、エーテル類、カルボニル類、エステル類、フェノール類、含窒素化合物、含硫黄化合物等が挙げられる。(d) 有機溶剤の具体例は、新版溶剤ポケットブック ((株) オーム社、平成 6 年 6 月 1 0 日発行) のデータ編 3 3 1 ~ 7 6 1 頁に記載の化合物が挙げられる。

20

【 0 0 3 6 】

式 (I) において、 R^1 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基が好ましく、 R^2 は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基が好ましく、水素原子又は炭素数 1 又は 2 の炭化水素基がより好ましく、m は 1 ~ 3 が好ましく、1 又は 2 がさらに好ましい。

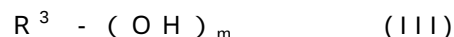
【 0 0 3 7 】

式 (I) で表されるアルキレンオキサイド化合物の具体例としては、エチレングリコールのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ブチルメチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等；それらに対応するジエチレングリコールアルキルエーテル、トリエチレングリコールアルキルエーテル等；テトラエチレングリコールのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等；それらに対応するペンタエチレングリコールアルキルエーテル、ヘキサエチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテル、ジプロピレングリコールアルキルエーテル、トリプロピレングリコールアルキルエーテル等が挙げられる。

30

【 0 0 3 8 】

本発明で使用されるアルコール類としては、式 (III) :



(式中、 R^3 及び m は前記式 (II)、式 (I) の定義とそれぞれ同じ。)

で表される化合物が挙げられる。

40

【 0 0 3 9 】

エーテル類としては、式 (IV) :



(式中、 R^3 は前記式 (II) の定義と同じ。)

で表される化合物が挙げられる。

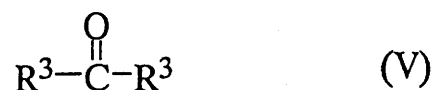
【 0 0 4 0 】

カルボニル類としては、式 (V) :

【 0 0 4 1 】

50

【化 1】

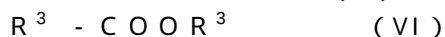


【0042】

(式中、 R^3 は前記式(II)の定義と同じ。)
で表される化合物が挙げられる。

【0043】

エステル類としては、式(VI)：



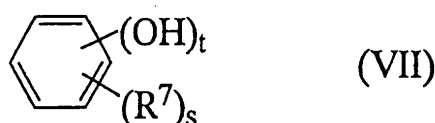
(式中、 R^3 は前記式(II)の定義と同じ。)
で表される化合物が挙げられる。

【0044】

フェノール類は式(VII)：

【0045】

【化 2】



【0046】

(式中、 R^7 は炭素数 1 ~ 9 の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の骨格からなる飽和又は不飽和炭化水素基であり、 R^7 の炭化水素基は 1 ~ 5 個の酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を有していてもよく、 R^7 の炭素原子に結合している水素原子は -OH 基、-NH₂ 基、-SH 基又は -NO₂ 基で置換されていてもよい。s は 0 ~ 5、t は 1 ~ 3 を示す。)
で表される化合物を指す。

【0047】

含窒素化合物は、分子量 200 以下の窒素原子を含んでいる化合物であれば特に限定はない。含硫黄化合物は分子量 200 以下の硫黄原子を含んでいる化合物であれば特に限定はない。

【0048】

(d) 有機溶剤は、浸透性の観点から、式(I)で表されるアルキレンオキサイド化合物であるジエチレングリコールモノブチルエーテル及びジエチレングリコールモノヘキシルエーテル；アルコール類であるプロパノール、ブタノール及びペンタノール；エーテル類であるトリオキサン及びメチラル；カルボニル類であるアクロレイン及びメチルエチルケトン；エステル類であるアセト酢酸ニトリル及びギ酸エチル；フェノール類であるベンジルフェノール；含窒素化合物であるジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びジメチルイミダゾリジノン；含硫黄化合物であるジメチルスルホキサイド及びスルホランが好ましい。これらの(d)有機溶剤は、単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0049】

また、(d)有機溶剤の融点は、デポ剥離性確保及び作業性の観点から、60 以下が好ましく、30 以下がより好ましく、10 以下がさらに好ましい。

【0050】

(d)有機溶剤は、デポへの酸及び/又はその塩若しくは水の浸透を促進し、その結果としてデポ剥離性を向上させる観点から、25 の水に 0.5 重量%以上溶解するものが好ましく、4 重量%以上溶解するものがより好ましく、7 重量%以上溶解するものが更に好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

(d) 有機溶剤の剥離剤組成物における含有量は、優れたデポ剥離性及び高い浸透力を得る観点から、0 . 1 ~ 9 0 重量%が好ましく、0 . 5 ~ 8 0 重量%がより好ましく、1 ~ 5 0 重量%がさらに好ましい。

【 0 0 5 2 】

なお、前記剥離剤組成物中の (a) ~ (d) 成分の含有量は、該組成物製造時の含有量、及び使用時の含有量のいずれであっても良い。通常、濃縮液として組成物は製造され、これを使用時に希釈して用いる場合が多い。

【 0 0 5 3 】

以上の成分を含有する本発明の剥離剤組成物の pH は、6 以上 1 1 以下であることが必要とされる。本発明においては、剥離剤組成物の pH が 6 以上 1 1 以下であることにも一つの大きな特徴があり、pH を 6 以上 1 1 以下に調節することにより、デポ剥離性が十分で、しかも金属材料に対する腐食が抑制でき、その結果、半導体素子の生産性向上や品質向上に寄与できるという優れた効果が発現される。従って、剥離剤組成物が、前記 (a) ~ (c) 成分又はさらに (d) 成分を含有していても、その pH が 6 未満では、優れた W 又は W 合金の配線又は電極のデポ剥離性及び金属材料に対する腐食防止性は得られない。該 pH の下限は、6 . 5 以上が好ましく、7 . 0 以上がより好ましく、7 . 5 以上がさらに好ましく、8 . 0 以上が特に好ましい。また pH の上限は、1 0 以下が好ましく、9 . 5 以下がより好ましく、9 . 2 以下がさらに好ましく、8 . 7 以下が特に好ましい。pH としては、好ましくは 6 . 5 ~ 1 0 、より好ましくは 7 . 0 ~ 9 . 5 、さらに好ましくは 7 . 5 ~ 9 . 2 、特に好ましくは 8 . 0 ~ 9 . 2 、最も好ましくは 8 . 0 ~ 8 . 7 である。

【 0 0 5 4 】

また、任意成分として、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤等の界面活性剤を適宜配合することができる。

【 0 0 5 5 】

本発明の剥離剤組成物は、少なくとも (A) W 又は W 合金の配線又は電極と、(B) A l 又は A l 合金の配線とを備える半導体の製造工程において使用されるものである。通常、半導体の製造工程においては、W 又は W 合金の配線、W 又は W 合金の電極、A l 又は A l 合金の配線が、適宜所望の順に工程を分けて製造されている。従って、本発明の剥離剤組成物は、半導体素子や L C D 等の無機部材等の部材上に付着したデポを、それらの部材を損じることなく容易に剥離し得るものであるため、半導体素子や L C D 等の製造工程における複数のデポ剥離工程に好適に使用し得るものである。

【 0 0 5 6 】

また、前記のように本発明の剥離剤組成物を半導体の製造工程中の複数のデポ剥離工程に使用することで、剥離装置の設置スペースや剥離液の保管スペースを大幅に低減することができるという優れた効果が発現される。

【 0 0 5 7 】

本発明の剥離剤組成物を用いて基板上のデポを除去する本発明のデポの剥離方法としては、例えば、処理すべきウェハを 1 枚ずつ又は複数枚をまとめて治具にセットし、本発明の剥離剤組成物中に浸漬し、治具を揺動したり剥離液に超音波や噴流等の機械力を与えながら剥離処理する方法や、処理すべきウェハ上に本発明の剥離剤組成物を噴射あるいはスプレーして剥離処理する方法が好適に挙げられる。その際の剥離組成物の温度は、作業性の観点から 1 0 ~ 1 0 0 が好ましく、1 5 ~ 7 0 であることがより好ましい。尚、これら剥離工程後、ウェハ上に残留する剥離剤組成物は、水又はイソプロピルアルコール等の溶剤等によりリンスし除去されることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

【 実施例 】

実施例 1 ~ 1 2 及び比較例 1 ~ 5 (但し、実施例 5 , 6 , 1 0 は参考例である)

(洗浄特性評価)

(1) タングステン (W) 配線パターン

10

20

30

40

50

700 μm 厚の Si / SiO₂ / ポリ Si / WN / W / Si₃N₄ [基板 / 3 / 100 / 10 / 50 / 50 (nm)] の積層基板に対してノボラック樹脂材質のポジ型フォトリソレジストを用いてパターン化し、プラズマエッチング処理を行った。エッチング処理ガスとしてはフッ素系、塩素系のガスを順次用いた。エッチング後、フォトリソレジストを酸素プラズマ灰化処理により除去した。

【0059】

▲2 ▼アルミニウム (Al) 配線パターン

700 μm 厚の Si / Ti / TiN / Al / TiN [基板 / 100 / 100 / 400 / 100 (nm)] の積層基板に対し、ノボラック樹脂材質のポジ型フォトリソレジストを用いてパターン化し、プラズマエッチング処理を行った。エッチング処理ガスとしては塩素系、フッ素系のガスを順次用いた。エッチングの後、フォトリソレジストを酸素プラズマ灰化処理により除去した。

10

【0060】

▲3 ▼銅 (Cu) 配線上のホールパターン

700 μm 厚の Si / Cu / Si₃N₄ / SiO₂ [基板 / 400 / 50 / 300 (nm)] の積層基板に対してノボラック樹脂材質のポジ型フォトリソレジストを用いてパターン化し、プラズマエッチング処理を行った。エッチング処理ガスとしては塩素系、フッ素系のガスを順次用いた。エッチングの後、フォトリソレジストを酸素プラズマ灰化処理により除去した。

【0061】

20

表1、2に記載の実施例1～12、比較例1～5で得られた剥離剤組成物を用いて、30、10分で基板を浸漬洗浄した後、水でリンスを行った。乾燥後に電界放射型走査電子顕微鏡で基板の表面を5万倍に拡大して、形成した配線又はホールパターンを100個観察し、そのデポ剥離性と配線の腐食性を下記基準により評価した。その結果を表1、2に示す。

【0062】

〔デポ剥離性〕

デポ剥離率 = (デポが完全に除去されたパターンの個数 / 100) × 100

評価基準

A : 95%以上100%以下、B : 90%以上95%未満、C : 80%以上90%未満、
D : 0%以上80%未満

30

【0063】

〔配線の腐食性〕

腐食率 = (しみ又は孔食が認められたレジストパターンの個数) / 100) × 100 評価基準

A : 0%以上2.5%未満、B : 2.5%以上5%未満、C : 5%以上10%未満、D :
10%以上100%以下

なお、上記の評価において、全ての評価がA又はBのものを合格品とする。

【0064】

【表1】

			実 施 例 番 号											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
剥離剤組成物（重量部）	(a)	酢酸アンモニウム (4.56)					10.0			5.0	2.0			
		シュウ酸アンモニウム水和物(5.03)		1.4	1.4	1.4		1.4	1.4				1.4	1.4
		コハク酸アンモニウム (5.24)										2.0		
		四酢酸アンモニウム4水和物(9.24)				2.6								
		重炭酸アンモニウム (10.33)	8.0											
	(b)	水	85.0	93.6	93.2	91.0	70.6	92.1	91.8	90.0	87.0	88.3	96.6	94.8
	(c)	エチレンジアミン	3.0											
		イミダール		2.0										
		ジドキシエチルグリシン			2.0	2.0							2.0	
		N'-ヒドロキシエチル-N,N'-トリ酢酸					2.0							
		エチレンジアミンテトラ酢酸三アンモニウム						3.5	3.5					3.5
		グリシン								0.8				
		アラニン									9.0			
		アスパギン酸										2.2		
		30%アンモニア水			0.4		0.4		0.3	0.6	0.3	4.5		0.3
	(d)	ジメチルホルムアミド	4.0											
		N-メチル-2-ピロリドン									1.7	3.0		
		ジメチルスルホキシド								3.6				
		ジエチレングリコールモノメチルエーテル		3.0	3.0	3.0	17.0	3.0	3.0					
	合計（重量部）			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH			8.5	8.4	8.1	8.3	7.3	6.8	8.0	9.0	8.0	7.8	8.1	8.0
評価	W 配線パターン	デポ剥離性 W 配線腐食	A A	A A	A A	A A	A A	B A	A A	A B	A A	A A	A A	A A
	Al配線パターン	デポ剥離性 Al配線腐食	A A	A A	A A	A A	B A	B A	A A	A B	A A	B A	A A	A A
	Cu配線上の ホールパターン	デポ剥離性 Cu配線腐食	B B	B B	B B	B B	B B	B B	B B	B B	B B	B B	B B	B B

10

20

30

【 0 0 6 5 】

【 表 2 】

			比 較 例 番 号				
			1	2	3	4	5
剥離剤組成物（重量部）	(a)	シュウ酸アンモニウム水和物(5.03)	1.4		1.4	1.4	
		(pKa _n) オルトリン酸アンモニウム (12.35)					3.0
	(b)	水	90.0	94.5	92.1	91.0	95.5
	(c)	エチレンジアミン酢酸一アンモニウム			3.5		
		エチレンジアミン酢酸三アンモニウム		0.5		2.6	
		1-ヒドロキシエチレン-1,1-ジホスホン酸					1.0
		30%アンモニア水				2.0	
	(d)	ジメチルホルムアミド		2.0			
		エチレンジグリコールモノブチルエーテル	8.6	3.0	3.0	3.0	
		ポリオキシエチレンアルキルエーテル					0.5
合計（重量部）			100	100	100	100	100
pH			6.4	7.0	3.5	12.0	7.0
評	W配線/ターン	デポ剥離性 W配線腐食	D A	B B	D A	A D	C B
	Al配線/ターン	デポ剥離性 Al配線腐食	A B	D A	A B	A D	D A
価	Cu配線上の ホール/ターン	デポ剥離性 Cu配線腐食	C A	C A	C A	B C	C A

10

20

30

【0066】

表1、2の結果より、実施例1～12で得られた剥離剤組成物は、いずれも比較例1～5で得られた剥離剤組成物に比べて、各種配線に存在するデポの剥離性に優れ、かつ腐食も発生しにくいものであることがわかる。

【0067】

【発明の効果】

本発明の剥離剤組成物は、高エネルギー処理を受けて変質したデポでも容易にかつ短時間で剥離することができ、しかもアルミニウム、タングステン、これらの合金等の配線材料に対する腐食が抑制できる。その結果、半導体素子やLCD等の生産性向上や品質向上に大きく寄与できる。

40

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 1 1 D</i>	<i>17/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 1 1 D</i>	<i>17/00</i>	
<i>C 1 1 D</i>	<i>17/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 1 1 D</i>	<i>17/08</i>	
<i>H 0 1 L</i>	<i>21/027</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>21/30</i>	<i>5 7 2 B</i>
<i>H 0 1 L</i>	<i>21/304</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>21/304</i>	<i>6 4 7 A</i>
<i>H 0 1 L</i>	<i>21/308</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>21/308</i>	<i>F</i>

(56)参考文献 特開平 0 9 - 0 9 6 9 1 1 (J P , A)
 特開平 0 9 - 1 9 7 6 8 1 (J P , A)
 国際公開第 0 1 / 0 3 6 5 7 8 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/42
 C11D 7/26
 C11D 7/32
 C11D 7/50
 C11D 7/60
 C11D 17/00
 C11D 17/08
 H01L 21/027
 H01L 21/304
 H01L 21/308