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

特許第4202542号
(P4202542)

(45)発行日　平成20年12月24日(2008.12.24)　(24)登録日　平成20年10月17日(2008.10.17)

(51)Int.Cl.　　F I
G03F 7/42 (2006.01)　　G03F 7/42
H01L 21/027 (2006.01)　　H01L 21/30　572B

請求項の数 5　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平11-223002
(22)出願日　平成11年8月5日(1999.8.5)
(65)公開番号　特開2001-51429(P2001-51429A)
(43)公開日　平成13年2月23日(2001.2.23)
審査請求日　平成17年11月14日(2005.11.14)

(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１０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　樫原　栄二
和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内
(72)発明者　北澤　宏造
和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内

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）無機酸、炭素数が１～６の直鎖飽和モノカルボン酸、飽和多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、及び芳香環を有するカルボン酸からなる群より選ばれる酸及び／又はその塩と、（ｂ）水２～６５重量％と、（ｃ）分子中に窒素原子を含むキレート剤と、（ｄ）式（Ｉ）：R^1［（Ｘ）（ＡＯ）$_k$ R^2］$_m$　（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－、－ＣＯＯ－、－ＮＨ－、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０．５～９０重量％を含有し、ｐＨが０．１～３．５であるレジスト用剥離剤組成物（但し、酸化剤、キレート剤、水溶性フッ素化合物および有機溶剤を含有する水溶液からなるレジスト剥離液を除く）。

【請求項２】

（ｃ）分子中に窒素原子を含むキレート剤が、式：R^4 R^5 ＮＲ^6（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、－NH_2 基又は－SH_2 基で置換されていてもよい。）で表さ

れる化合物、アミノポリカルボン酸、及びアミノ酸からなる群より選ばれた１種以上である請求項１記載のレジスト用剥離剤組成物。
【請求項３】
（ａ）酸及び／又はその塩の剥離剤組成物中における含有量が、０．０１～９０重量％である請求項１又は２記載のレジスト用剥離剤組成物。
【請求項４】
（ｃ）分子中に窒素原子を含むキレート剤の剥離剤組成物中における含有量が、０．０１～２０重量％である請求項１～３いずれか記載のレジスト用剥離剤組成物。
【請求項５】
請求項１～４いずれか記載のレジスト用剥離剤組成物を使用するレジスト剥離方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、レジスト用剥離剤組成物（以下、剥離剤組成物という）に関するものであり、さらに詳しくは半導体素子やＬＣＤの技術分野におけるリソグラフィー技術において用いられるレジストを除去するための剥離液組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
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して除去した後、レジストを完全に除去する工程が採られている。この工程には、剥離剤としてアミン系化合物が多く用いられている。
【０００３】
しかし、アミン系剥離剤を配合した剥離剤では、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。
【０００４】
これらの欠点を解決する剥離剤として、アミン系化合物にカルボキシル基含有有機化合物を加えた剥離液組成物（特開平７－２１９２４０号公報）、有機酸・ベンジルアルコール類・７５～９９重量％の水を必須成分とする剥離液組成物（特開平４－３６１２６５号公報）等が提案されているが、いずれも腐食防止効果が不十分である。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、レジスト剥離性に優れ、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レジスト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】
本発明は、（ａ）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を含有し、ｐＨが８未満であるレジスト用剥離剤組成物、及びそれを用いたレジスト剥離方法に関する。
【０００７】
【発明の実施の形態】
本発明で使用される酸としては、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。
【０００８】

無機酸の具体例としては、ホウ酸、ヨウ素酸、硝酸、リン酸、二リン酸、トリポリリン酸、硫酸、次亜臭素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、過塩素酸、亜硝酸、次亜リン酸、亜リン酸、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、ペルオキソリン酸、ペルオキソ二リン酸、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。

【０００９】

また、有機酸の中では、レジスト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。

【００１０】

カルボン酸としては、式（II）：

$$B-\left[\left(R^{3}\right)_{p}-\left(COOH\right)_{q}\right]_{r} \qquad (II)$$

（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。）

で表されるカルボン酸が好ましい。

【００１１】

式（II）において、レジスト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。

【００１２】

また、式（II）において、ｑはレジスト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。

【００１３】

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、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。

【００１４】

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。

【００１５】

前記カルボン酸の分子量は、特に限定されないが、レジスト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。

【００１６】

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。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。

【００１７】

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。

【００１８】

かかる（ａ）酸及び／又はその塩の剥離剤組成物中における含有量は、優れたレジスト剥離性を得る観点から、０．０１～９０重量％が好ましく、レジスト剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、０．０５～７０重量％がより好ましく、０．１～５０重量％が特に好ましい。

【００１９】

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。

【００２０】

（ｂ）水の剥離剤組成物中における含有量は、レジスト剥離性を向上させる観点から２～７４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、優れたレジスト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、レジスト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５～７０重量％、さらに好ましくは１０～６０重量％、特に好ましくは１５～５０重量％である。

【００２１】

（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成す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。

【００２２】

アミン及びその誘導体としては、式：

$R^4\ R^5\ NR^6$

（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、$-NH_2$基又は$-SH_2$基で置換されていてもよい。）

で表される化合物が挙げられる。

【００２３】

その具体例としては、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、３－メトキシプロピルアミン、３－ブトキシプロピルアミン等が挙げられる。

【００２４】

アミノポリカルボン酸としては、式：

$R^4\ NY_2$、NY_3、$R^4\ YN-CH_2\ CH_2-NYR^5$、$R^4\ YN-CH_2\ CH_2-NY_2$、$Y_2\ N-(CH_2)_u-NY_2$

（式中、R^4及びR^5は前記と同じ、Ｙは$-CH_2\ COOH$又は$-CH_2-CH_2\ COOH$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。

【００２５】

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；$R^4\ YN-CH_2\ CH_2-NYR^5$型であるＮ，Ｎ’－エチレンジアミンジ酢酸；$R^4\ YN-CH_2\ CH_2-NY_2$型であるＮ’－ヒドロキシエチル－Ｎ，Ｎ，Ｎ’－トリ酢酸；$Y_2\ N-(CH_2)_u-NY_2$型であるエチレンジアミンテトラ酢酸が挙げられる。中でも、金属材料に対する腐食防止の観点から、Ｎ，Ｎ’－エチレンジアミンジ酢酸、Ｎ’－ヒドロキシエチル－Ｎ，Ｎ，Ｎ’－トリ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸が好ましい。

【００２６】

アミノ酸は、分子内にカルボキシル基（ＣＯＯＨ）とアミノ基（NH_2）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、セリン等が挙げられ、中でも、金属材料に対する腐食防止の観点から、グリシン、アラニン及びリシンが好ましい。

【００２７】

これらの中でも、レジスト剥離性と金属材料に対する腐食防止性を両立させるという観点から、アミノポリカルボン酸及びアミノ酸が好ましい。

【００２８】

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、０．０１～２０重量％が好ましく、０．０５～１０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、金属材料に対する腐食防止の観点から、０．０１重量％以上が好ましく、また、剥離性の観点から、２０重量％以下であることが好ましい。

【００２９】
本発明に使用される（ｄ）有機溶剤としては、式（Ｉ）：
R^1［（Ｘ）（ＡＯ）$_k$ R^2］$_m$　　（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－、－ＣＯＯ－、－ＮＨ－、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、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１０日発行）のデータ編３３１～７６１頁に記載の化合物が挙げられる。

【００３０】
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。

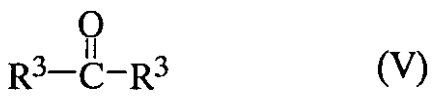
【００３１】
式（Ｉ）で表されるアルキレンオキサイド化合物の具体例としては、エチレングリコールのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ブチルメチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等；それらに対応するジエチレングリコールアルキルエーテル、トリエチレングリコールアルキルエーテル等；テトラエチレングリコールのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、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。

【００３２】
本発明で使用されるアルコール類としては、式(III)：
R^3－（ＯＨ）$_m$　　(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。

【００３３】
エーテル類としては、式(IV)：
R^3－Ｏ－R^3　　(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。

【００３４】
カルボニル類としては、式（Ｖ）：

【００３５】
【化１】

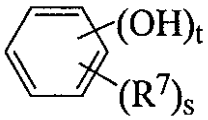


(V)

【００３６】
（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。

【００３７】

エステル類としては、式(VI)：
R^3 －ＣＯＯR^3 （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。
【００３８】
フェノール類は式（VII)：
【００３９】
【化２】



(VII)

【００４０】
（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、－NH_2 基、－ＳＨ基又は－NO_2 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。
【００４１】
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。
【００４２】
（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ール；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シ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。
【００４３】
また、（ｄ）有機溶剤の融点は、レジスト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。
【００４４】
（ｄ）有機溶剤は、レジストへの酸及び／又はその塩若しくは水の浸透を促進し、その結果としてレジスト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。
【００４５】
（ｄ）有機溶剤の剥離剤組成物中における含有量は、優れたレジスト剥離性及び高い浸透力を得る観点から、０．５～９０重量％が好ましく、５～８０重量％がより好ましく、１０～５０重量％がさらに好ましい。
【００４６】
以上の３成分を含有する本発明の剥離剤組成物のｐＨは、８未満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８未満であることにも一つの大きな特徴があり、ｐＨを８未満に調節することにより、レジスト剥離性が十分で、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８以上では、優れたレジスト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は、好ましくは８未満、より好ましくは０．１～７、さらに好ましくは０．３～５、特に好ましくは０．５～３である。

【００４７】

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。

【００４８】

本発明の剥離剤組成物は、半導体素子やＬＣＤ等の無機部材等の部材上に付着したレジストを、それらの部材を損することなくレジストを容易に剥離し得るものであるため、半導体素子やＬＣＤ等を製造工程におけるレジストの剥離等に好適に使用し得るものである。

【００４９】

本発明の剥離剤組成物を用いて基板上のレジストを除去するレジストの剥離方法としては、例えば、処理すべきウエハを１枚づ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、処理すべきウエ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１０℃～１００℃が好ましく、１５～７０℃であることがより好ましい。尚、これら剥離工程後、ウエ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。

【００５０】

【実施例】

実施例１～１０、１３～２０及び比較例１～６（但し、実施例１～３は参考例）

スパッタリング法によりシリコンウエハ上に厚さ約０．５μｍのアルミニウム－シリカ－銅〔９８．５：１．０：０．５（重量比）〕の合金膜を形成し、次いで、それら金属膜上にスピンナーを用いナフトキノンジアジド系ｉ線用ポジ型フォトレジストを塗布した。次にホットプレートを用いて、このウエハを１１０℃で９０秒間プリベークして１．５μｍの膜厚を有するフォトレジスト膜を形成した。

【００５１】

このフォトレジスト膜を、縮小投影露光装置のフォトマスクを介して露光した。この後、現像液（２．３８重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）を用いて一定時間パドル現像を行った。現像後のフォトレジスト膜を純水で３０秒間すすいだ後、窒素気流下で乾燥した。次に１４０℃、２０分間ポストベーキング処理を施し、このレジストパターンをマスクとし開口部の金属層を塩素系ガスでドライエッチングして金属配線を形成させ、同時に残留するレジストを変質硬化させた。次いで残留するレジストの約７割をドライアッシングにより除去し、変質硬化の進んだレジストを作成した。このシリコンウエハを、剥離試験に用いた。

【００５２】

表１～３に示す組成を有する実施例１～１０、１３～２０及び比較例１～６で得られた剥離剤組成物をそれぞれ６０℃に加温しておき、それに前記シリコンウエハを２０分間浸漬した後取り出して、イソプロピルアルコールですすいだ後、純水で再度すすいだ。乾燥後に走査型電子顕微鏡で約１万倍に拡大して、形成された２μｍ×２μｍのレジストパターンを１００箇所を観察し、そのレジストの剥離性及びアルミニウム－シリカ－銅の合金配線の腐食状態をそれぞれ剥離率及び腐食率で評価した。その結果を、表１～３に示す。なお、剥離率と腐食率は、以下の式で求めた。

剥離率＝（レジストが９９％以上（面積）剥離したレジストパターンの個数／１００）×１００

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

【００５３】

また、表１～３中、水への溶解性の「∞」は水と有機溶剤が自由に混合できることを示し、実施例９及び１０で用いた有機溶剤の物性は２種類の混合溶剤の物性を示す。

【００５４】

【表１】

			実施例番号									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
剥離剤組成物の組成（重量％）	(a)酸	酢酸	30			30						10
		ｼｭｳ 酸						3				
		ﾏﾛﾝ 酸		10			10					
		乳酸							0.5			1
		酒石酸								60		
		安息香酸									10	
		ﾘﾝ酸			25							
	(b) 水		67	89	74	30	65	40	50	35	30	3
	(c)キレート剤	3-ﾒﾄｷｼﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾐﾝ						3				
		ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙｲﾐﾉｼﾞ酢酸	3			3						
		ｲﾐﾉｼﾞ酢酸		1			1					
		N'-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙ-N,N,N'-ﾄﾘ酢酸							1			1
		ｴﾁﾚﾝｼﾞｱﾐﾝﾃﾄﾗ酢酸								0.5		
		ｸﾞﾘｼﾝ			1							
		ｱﾗﾆﾝ									1	
	(d)有機溶剤	ｼﾞﾒﾁﾙﾎﾙﾑｱﾐﾄﾞ				37						30
		N-ﾒﾁﾙ-2-ﾋﾟﾛﾘﾄﾞﾝ					24					
		ｼﾞﾒﾁﾙｽﾙﾎｷｼﾄﾞ							48.5			
		ｼﾞｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙﾓﾉﾌﾞﾁﾙｴｰﾃﾙ						54		4.5	30	55
		ｼﾞｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙﾓﾉﾍｷｼﾙｴｰﾃﾙ									29	
(d)の物性	融点		—	—	—	＜0	＜0	＜0	18	＜0	＜0	＜0
	水への溶解性（重量％）		—	—	—	∞	∞	∞	∞	∞	10	∞
剥離剤組成物のｐＨ			1.9	1.5	0.7	2.0	1.6	3.5	3.5	0.3	3.2	2.2
評価	剥離率（％）		95	95	90	100	100	87	85	100	92	87
	腐食率（％）		2	10	4	0	7	0	0	3	0	0

【００５５】

【表２】

			実施例番号							
			13	14	15	16	17	18	19	20
剥離剤組成物の組成（重量%）	(a) 酸又はその塩	シュウ酸	3	3	3	3	3	3		
		酒石酸							60	60
	(b) 水		40	40	40	40	40	40	35	35
	(c) キレート剤	ヒドロキシエチルイミノ酢酸	0.5							
		イミノ酢酸		1						
		N'-ヒドロキシエチル-N, N, N'-トリ酢酸			1				1	
		エチレンジアミンテトラ酢酸				0.3				
		グリシン					1			
		アラニン						3		1
	(d) 有機溶剤	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	56.5	56	56	56.7	56	54	4	4
(d) の物性		融点	＜0	＜0	＜0	＜0	＜0	＜0	＜0	＜0
		水への溶解性（重量%）	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞	∞
剥離剤組成物のｐＨ			1.4	1.7	1.5	1.4	2.0	2.2	0.5	0.8
評価	剥離率（%）		100	100	100	100	100	95	100	100
	腐食率（%）		4	0	0	0	0	0	0	0

【００５６】
【表３】

			比較例番号					
			1	2	3	4	5	6
剥離剤組成物の組成（重量％）	(a)酸	ﾌﾀﾙ酸				3		3
		酢酸	10		0.5			
		乳酸		1.5			2	
	(b) 水		90	80	94.5	5		
	(c)ｷﾚｰﾄ剤	ﾓﾉｴﾀﾉｰﾙｱﾐﾝ					98	70
		ｴﾁﾙｱﾐﾉｴﾀﾉｰﾙ				89		
	(d)有機溶剤	ｼﾞﾒﾁﾙｽﾙﾎｷｻｲﾄﾞ						27
		ｼﾞｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙﾓﾉﾌﾞﾁﾙｴｰﾃﾙ		18.5				
		ﾍﾞﾝｼﾞﾙｱﾙｺｰﾙ			5			
	その他	ﾍﾞﾝｿﾞﾄﾘｱｿﾞｰﾙ				1		
		ﾋﾟﾛｶﾃｺｰﾙ				2		
剥離剤組成物のｐＨ			2.1	2.7	3.5	13.9	13.4	13.5
評価	剥離率（％）		95	85	85	35	15	15
	腐食率（％）		65	70	45	80	60	70

【００５７】
表１～３の結果より、実施例１～１０、１３～２０で得られた剥離剤組成物は、いずれも剥離率が高く、かつ比較例１～６で得られた剥離剤組成物より、腐食率の低いものであることがわかる。
【００５８】
また、実施例１で得られた剥離剤組成物を用い、得られたシリコンウエハを直接純水のみですすいだ以外は実施例１と同様にしてその剥離率及び腐食率を評価したところ、剥離率は１００％、腐食率は０％と良好な結果を得た。
【００５９】
また、実施例１３で得られた剥離剤組成物を用い、剥離の際の温度を２５℃、時間５分とした以外は、実施例１と同様にしてその剥離率及び腐食率を評価したところ、剥離率は１００％、腐食率は０％と良好な結果を得た。
【００６０】
【発明の効果】
本発明のレジスト用剥離剤組成物は、高エネルギー処理を受けて変質したレジスト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やタングステン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。

フロントページの続き

(72)発明者　名越　英二
和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内

審査官　伊藤　裕美

(56)参考文献　特開平０９－０６２０１３（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０５５９９３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１９７６８１（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３１６４６４（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２５８９２４（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２５８８２４（ＪＰ，Ａ）

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