

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5533383号
(P5533383)

(45) 発行日 平成26年6月25日(2014.6.25)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl. F I
G O 3 F 7/42 (2006.01) G O 3 F 7/42
H O 1 L 21/027 (2006.01) H O 1 L 21/30 5 7 2 B

請求項の数 6 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-160546 (P2010-160546) (22) 出願日 平成22年7月15日 (2010.7.15) (65) 公開番号 特開2012-22178 (P2012-22178A) (43) 公開日 平成24年2月2日 (2012.2.2) 審査請求日 平成25年6月24日 (2013.6.24)</p>	<p>(73) 特許権者 000003300 東ソー株式会社 山口県周南市開成町4560番地 (72) 発明者 原 靖 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 (72) 発明者 高橋 史治 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 審査官 中村 博之</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト剥離剤及びそれを用いた剥離方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オクチル酸とエチレンアミンを含むレジスト剥離剤。

【請求項2】

エチレンアミンが、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、N-ヒドロキシエチルピペラジン、アミノエチルエタノールアミン、N、N-ジメチルアミノエチルエタノールアミン、N、N、N'、N'-テトラメチルエチレンジアミン、及びN、N、N'、N''、N'''-ペンタメチルジエチレントリアミンからなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載のレジスト剥離剤。

【請求項3】

レジスト剥離剤中のエチレンアミンの量が0.1重量%以上80重量%以下の範囲であり、かつオクチル酸の量が0.1重量%以上30重量%以下の範囲であることを特徴とする請求項1又は請求項2のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【請求項4】

さらに水及び/又は水溶性有機溶媒を含むことを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【請求項5】

水溶性有機溶媒が、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、N、

N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピロリドン、N - プロピル - 2 - ピロリドン、N - ヒドロキシエチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノブチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

10

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載のレジスト剥離剤を用いて銅配線用レジスト又はアルミ配線用レジストを剥離することを特徴とするレジスト剥離方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は半導体集積回路、プリント配線基板、液晶の製造工程におけるフォトレジスト層を剥離するための剥離剤に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

半導体集積回路、フラットパネルディスプレイは、基体上にフォトレジスト（以下、単に「レジスト」と称する。）を塗布し、露光、現像の後、エッチングを行い、回路を形成した後、レジストを基体上から剥離するか、回路形成の後、アッシングを行い、レジストを除去した後、残ったレジスト残渣を剥離する方法で製造される。

【0003】

レジストを基体上から剥離するため、又はレジスト残渣を基体上から剥離するため、従来、様々なレジスト剥離剤が提案されてきた。これらのレジスト剥離剤は、半導体やフラットパネルディスプレイを構成する材料（例えば、配線材料、基板のシリコンや酸化ケイ素等）にダメージを与えることなく、レジストを除去することが要求される。半導体集積回路、フラットパネルディスプレイに多く使用されている配線材料は、アルミと銅であるが、これらの金属は特に腐食され易い。

30

【0004】

現在、レジスト剥離剤として、最も広く使用されているのは、モノエタノールアミンと有機溶媒の組合せである（例えば、特許文献 1 参照）。このレジスト剥離剤は、安価で工業的に入手しやすいモノエタノールアミンを使用しており、しかもアルミの腐食が小さい。しかしながら、銅に対しては腐食が大きいため、銅配線プロセスに用いられるレジスト剥離に使用することが困難である。

40

【0005】

銅配線の腐食が小さいレジスト剥離剤としては、2 - (N, N - ジメチル - 2 - アミノエトキシ) エタノールを必須成分とするレジスト剥離剤が提案されている（たとえば、特許文献 2 参照）。この剥離剤は優れたレジスト剥離性を示すとともに、銅への腐食性が小さいため、銅配線プロセスに用いられるレジスト剥離には有効である。しかしながら、2 - (N, N - ジメチル - 2 - アミノエトキシ) エタノールは、モノエタノールアミンほど工業的に多量に生産されておらず、高価である。

【0006】

さらに、アルミ用のレジスト剥離剤と銅用のレジスト剥離剤とを使い分ける場合、レジスト剥離剤を使用する装置、タンク、廃水処理設備等を複数設置しなければならず、半導

50

体集積回路、フラットパネルディスプレイの製造において、コスト面で著しく不利になる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開昭62-49355号公報

【特許文献2】特開2002-214805号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、優れたレジスト剥離性を示すとともに、アルミ及び銅に対してもダメージがなく、更に安価で工業的に入手しやすいアミンを使用したレジスト剥離剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、レジスト剥離剤について鋭意検討した結果、オクチル酸とエチレンアミンを含むレジスト剥離剤が、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

【0010】

すなわち、本発明は、以下に示すとおりレジスト剥離剤及びそれを用いた剥離方法である。

【0011】

[1] オクチル酸とエチレンアミンを含むレジスト剥離剤。

【0012】

[2] エチレンアミンが、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、N-ヒドロキシエチルピペラジン、アミノエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルアミノエチルエタノールアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、及びN,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミンからなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする上記[1]に記載のレジスト剥離剤。

【0013】

[3] レジスト剥離剤中のエチレンアミンの量が0.1重量%以上80重量%以下の範囲であり、かつオクチル酸の量が0.1重量%以上30重量%以下の範囲であることを特徴とする上記[1]又は[2]のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【0014】

[4] さらに水及び/又は水溶性有機溶媒を含むことを特徴とする上記[1]乃至[3]のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【0015】

[5] 水溶性有機溶媒が、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコー

10

20

30

40

50

ルモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノブチルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも一種である上記〔1〕乃至〔4〕のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【0016】

〔6〕上記〔1〕乃至〔5〕のいずれかに記載のレジスト剥離剤を用いて銅配線用レジスト又はアルミ配線用レジストを剥離することを特徴とするレジスト剥離方法。

【0017】

以下本発明について詳細に説明する。

本発明のレジスト剥離剤は、エチレンアミンとオクチル酸を含む。

【0018】

本発明において、「エチレンアミン」とは、エチレン鎖の両端にアミノ基を有する化合物を意味する。エチレンアミンは、水、有機溶媒に対する親和性が高く、レジスト剥離能力も高い。本発明のレジスト剥離剤に好適なエチレンアミンとしては、特に制限は無く、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン等の複数のアミノ基を有するもの；N-ヒドロキシエチルピペラジン、アミノエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルアミノエチルエタノールアミン等のさらに水酸基を有するもの；N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N',N'-ペンタメチルジエチレントリアミン等のアミノ基の水素原子の一部乃至全部をアルキル化したもの等が挙げられる。これらのうち、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、N-アミノエチルピペラジン、N,N,N',N',N'-ペンタメチルジエチレントリアミン等が工業的に入手しやすく安価なため特に好ましい。また、これらエチレンアミンは単独で使用してもよいし、二種類以上を混合して使用してもよい。

【0019】

本発明において、「オクチル酸」とは、総炭素数8のカルボン酸を意味する。総炭素数8のカルボン酸には数多くの異性体が存在する。n-オクチル酸、メチルヘプタン酸、ジメチルヘキサノ酸、エチルヘキサノ酸、トリメチルペンタン酸、エチルメチルペンタン酸、プロピルペンタン酸、テトラメチルブタン酸、ジエチルブタン酸、エチルジメチルブタン酸などが例示できるが、一般的に、2-エチルヘキサノ酸が通称としてオクチル酸と呼ばれており、安価で工業的に入手しやすいため、最も好ましい。

【0020】

オクチル酸以外のカルボン酸、例えば炭素数2の酢酸、炭素数4のブタン酸、炭素数12のラウリン酸などとエチレンアミンからレジスト剥離剤を製造することはできるが、酢酸の場合は、有機溶媒との相溶性が低く、ブタン酸などは臭気が酷い。またラウリン酸の場合は、レジスト剥離剤を水洗するときの泡立ちが酷く、工業的に使用するのは困難である。

【0021】

本発明のレジスト剥離剤はエチレンアミン、オクチル酸を含み、更に、水及び/又は水溶性有機溶媒を含んでも良い。

【0022】

水溶性有機溶媒としては、レジスト剥離剤として一般に使用しているものを用いることができ、特に制限はない。具体的には、例えばジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン等のスルホン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類；1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチ

10

20

30

40

50

ルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピ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が例示される。これら水溶性有機溶媒は単独で使用してもよいし、二種類以上を混合して使用してもよい。

【0023】

また、本発明のレジスト剥離剤には、ベンゾトリアゾール類等の一般に使用されている防食剤も使用することができる。

10

【0024】

本発明のレジスト剥離剤中の各成分の含有量としては、レジスト剥離性に優れることからエチレンアミンが好ましくは0.1~80重量%の範囲であり、さらに好ましくは0.1~50重量%、特に好ましくは0.1~30重量%の範囲である。

【0025】

オクチル酸の含有量としては、アルミや銅への腐食抑制効果に優れることから、好ましくは0.1~30重量%の範囲であり、さらに好ましくは0.1~20重量%、特に好ましくは1~10重量%の範囲である。

【0026】

水及び/又は水溶性有機溶媒を用いる場合、水及び/又は水溶性有機溶媒の含有量としては、レジスト剥離能力に優れることから10~99.5重量%以下の範囲で用いる事が好ましい。

20

【0027】

レジスト剥離剤中の各成分の含有量が上記した範囲にあれば、レジストの剥離性、安定性、各種金属への耐腐食性が優れたものとなる。なお、上記したレジスト剥離剤中の各成分の含有量の合計が100重量%を超えることがないことはいうまでもない。

【0028】

本発明のレジスト剥離剤は上記した成分及び含有量から構成され、これらの各成分はレジストを剥離する際に各成分を添加して使用してもよいし、予め混合したものを使用してもよい。

30

【0029】

本発明のレジスト剥離方法は、上記した本発明のレジスト剥離剤を用いて銅配線用レジスト又はアルミ配線用レジストを剥離することをその特徴とする。

【0030】

本発明のレジスト剥離剤を使用して、レジストを剥離する際の温度は通常、15~100の範囲が好ましく、レジストの剥離性、配線材料へのアタックを考慮すると20~50の範囲が特に好ましい。

【0031】

本発明のレジスト剥離剤は、無機質基体上に塗布されたレジスト膜、無機質基体上に塗布されたレジスト膜をドライエッチング後に残存するレジスト層、ドライエッチング後にアッシングを行い残存するレジスト残渣物等を剥離するのに用いられる。本発明のレジスト剥離剤は、銅、アルミ等の金属に対する腐食性が特に小さいため、微細化された銅配線のレジストを剥離するのに好適に用いられる。また、本発明のレジスト剥離剤を使用する際には、加熱、超音波等で剥離を促進してもよい。

40

【0032】

本発明のレジスト剥離剤の使用方法としては、特に制限はなく、浸漬法、スプレー噴霧式、その他従来公知の方法を使用しても差し支えない。

【発明の効果】

【0033】

本発明のレジスト剥離剤は、優れたレジスト剥離性を示すとともに、アルミ及び銅を腐

50

食しない安価なレジスト剥離剤として、工業的に極めて有用である。

【実施例】

【0034】

本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されるものではない。

【0035】

なお、表記を簡潔にするため、以下の略記号を使用した。

【0036】

MEA：モノエタノールアミン、

EDA：エチレンジアミン、

AEA：アミノエチルエタノールアミン、

DETA：ジエチレントリアミン、

AEP：N - アミノエチルピペラジン、

PMDETA：N, N, N', N'', N''' - ペンタメチルジエチレントリアミン

EHA：オクチル酸（2 - エチルヘキサン酸）、

AA：酢酸、

DMSO：ジメチルスルホキシド、

NMP：N - メチル - 2 - ピロリドン、

B DG：ジエチレングリコールモノブチルエーテル、

DMAc：N, N - ジメチルアセトアミド、

DMF：N, N - ジメチルホルムアミド。

【0037】

また、以下の実施例、比較例において、レジストの剥離性は以下のように評価した。

【0038】

：剥離性極めて良好（15秒以内に除去可能）、

：剥離性良好（30秒以内に除去可能）、

：30秒間処理後、一部残存物あり、

×：30秒間処理後、大部分残存していた。

【0039】

実施例1～9、比較例1～3。

シリコン基板上に銅が成膜された基板、及びシリコン基板上にアルミが成膜された基板を用い、パターニングされたポジ型フォトリソレジストをマスクとして、そのエッチングを行った。すなわち、これらの基板を表1に示す剥離剤に30 で30秒間（レジスト剥離性 の場合）、15秒間（レジスト剥離性 の場合）浸漬し、その後、水洗いし、乾燥した。基板上のレジストの有無を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察して、レジストの剥離性を評価した。また、これらの基板を表1に示す剥離剤に50 で30分間浸漬し、エッチング速度を測定して、銅、アルミの腐食を評価した。

【0040】

10

20

30

【表 1】

実施例	剥離剤組成 (括弧内は重量%、残部は水)			レジスト 剥離性	エッチング速度 (nm/min)	
	アミン	EHA	有機溶媒		銅	アルミ
1	EDA(10)	(17)	BDG(1)	○	0.15	1.3
2	EDA(2.5)	(1.8)	BDG(70)	◎	0.07	0.19
3	DETA(3.7)	(5.0)	DMSO(90)	◎	0.39	1.6
4	EDA(15)	(18)	DMSO(5)	○	0.29	3.7
5	EDA(5.0)	(5.0)	NMP(50)	◎	0.09	0.34
6	EDA(2.5)	(7.5)	DMAc(50)	◎	0.33	0.68
7	AEEA(0.5)	(0.5)	DMAc(70)	○	0.02	0.04
8	AEP(1.0)	(3.2)	DMAc(40)	○	0.03	0.06
9	PMDETA(10)	(25)	DMAc(5)	○	0.18	0.18
10	EDA(5.9)	(14.1)	BDG(80)	◎	0.32	0.30
11	EDA(27)	(30)	DMF(34)	○	0.19	0.52
比較例1	MEA(10)			×	1.7	310
比較例2	EDA(10)			△	2.0	820
比較例3	EDA(2.5)	AA(7.5)		△	5.9	280

【0041】

表1から明らかとなっており、本発明のレジスト剥離剤は、レジスト剥離性に優れるとともに銅及びアルミのエッチング速度が小さかった。

【0042】

一方、アルカノールアミンを単独使用した比較例1、エチレンジアミンを単独使用した比較例2、エチレンジアミンと酢酸を併用した比較例3は、いずれもレジスト剥離性が劣るとともに、銅、アルミのエッチング速度が大きかった。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-223010(JP,A)
特開2003-005383(JP,A)
特開2002-318455(JP,A)
特開2005-128280(JP,A)
特表2007-536565(JP,A)
特開2004-205675(JP,A)
特開平10-020511(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/42