

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-29346

(P2004-29346A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/42</b>	G03F 7/42	2H096
<b>H01L 21/027</b>	H01L 21/30 572B	5F004
// <b>H01L 21/3065</b>	H01L 21/302 104H	5F046

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-184941 (P2002-184941)	(71) 出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成14年6月25日 (2002.6.25)	(74) 代理人	100117891 弁理士 永井 隆
		(72) 発明者	池本 一人 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内
		(72) 発明者	安部 幸次郎 新潟県新潟市太夫浜字新割182三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内
		Fターム(参考)	2H096 AA25 AA28 HA23 LA03 5F004 AA09 5F046 MA02

(54) 【発明の名称】 レジスト剥離液組成物

(57) 【要約】

## 【課題】

ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子の配線工程におけるドライエッチング、アッシング後に残存するレジスト残渣を低温、短時間で完全に除去でき、低誘電率膜への影響の少ないレジスト用剥離液組成物を提供する。

## 【解決手段】

フッ素化合物を0.5重量%以下、アミド系溶剤-エーテル系溶剤混合溶媒と水から成ることを特徴とするレジスト剥離液組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

0.001 ~ 0.5 重量% のフッ素化合物、アミド系溶剤とエーテル系有機溶剤の混合溶媒と水から成ることを特徴とするレジスト剥離液組成物。

## 【請求項 2】

フッ素化合物がアンモニウム、アミンまたは第四級有機アンモニウムのフッ化物塩である請求項 1 記載のレジスト剥離液組成物。

## 【請求項 3】

アミド系溶剤-エーテル系溶剤混合溶媒のエーテル溶媒がグリコール系エーテルである請求項 1 または 2 記載のレジスト剥離液組成物。

10

## 【請求項 4】

アミド系有機溶剤がと比誘電率 2.5 以上を持つ化合物である請求項 1 ~ 3 何れか 1 項記載のレジスト剥離液組成物。

## 【請求項 5】

フッ素化合物がフッ化アンモニウムである請求項 1 ~ 4 何れか 1 項記載のレジスト剥離液組成物

## 【請求項 6】

防食剤を加えることを特徴とする請求項 1 ~ 5 何れか 1 項記載のレジスト用剥離液組成物。

## 【請求項 7】

防食剤が芳香族ヒドロキシ化合物、カルボキシル基含有有機化合物、もしくはその有機塩化合物、及びキレート化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 何れか 1 項記載のレジスト剥離液組成物。

20

## 【請求項 8】

アミド系溶媒が DMF, DMAc, メチルアセトアミド、DMSO, スルホラン、HMPA、ホルムアミド、メチルホルムアミド、アセトアミド、NMP, N, N'-ジメチルエチレン尿素, N, N'-ジメチルプロピレン尿素、テトラメチル尿素、ジメチルカルバミン酸メチル、アセトニトリル、ラクトアミド、ヒドロキシ酪酸アミド、ピロリドン、ジメチルプロピルアミドから選ばれる少なくとも一種であり、エーテル溶媒がメチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、ジメトキシエチレン、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ブチルエーテル、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ジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、メトキシブタノール、メトキシメチルブタノール、ジオキサン、ジオキソラン、トリオキサン、THF, クラウンエーテル、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メチルエーテル、トリ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ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールから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 ~ 7 何れか 1 項記載のレジスト剥離液組成物。

30

40

## 【請求項 9】

アミド系有機溶剤が下記式(1)で表される構造を持ち、エーテル系有機溶剤が下記式(2)で表される構造を持つことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のレジスト剥離液組成物。

【化 1】

R1CONR2R3 (1)

(R1, R2, R3 =H、アルキルまたはヒドロキシアルキル)

R4-O-R5 (2)

(R4, R5=アルキルまたはヒドロキシアルキル)

【請求項 10】

アミド系有機溶剤量が 5 重量%以上かつエーテル系有機溶剤量が 5 重量%以上あることを特徴とする請求項 1 ~ 9 何れか 1 項記載のレジスト剥離液組成物

10

【請求項 11】

アミド系有機溶剤量が 5 重量%以上かつエーテル系有機溶剤量が 5 重量%以上で全有機溶剤量が 82 重量%以上を特徴とする請求項 1 ~ 10 何れか 1 項記載のレジスト剥離液組成物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

IC や LSI 等の半導体素子や液晶パネル素子は、無機質基体上にフォトレジストを塗布し、露光、現像により、パターンを形成し、次いで該フォトレジストパターンをマスクとし、非マスク領域の無機質基体を反応性ガスを使用しドライエッチングを行った後、アッシングを行い、残存するレジスト残渣（保護堆積膜）を無機質基体から剥離する方法によって製造される。一方、上記無機質基体上のレジストをドライエッチングする際には通常塩素系ガスを使用しているが、ドライエッチングの際に、塩素系の反応性ガスとレジストの反応物であるレジスト残渣が生成する。この保護堆積膜が残存すると、断線や配線異常の原因となり、種々のトラブルを引き起こすため、レジスト残渣の完全な除去が望まれる。従来、これらの方法のレジスト残渣を剥離する洗浄液としては、アルカリ剥離剤が一般的に使用されている。アルカリ性剥離剤としては、アルカノールアミンまたはポリアルキレンポリアルミンのエチレンオキサイド付加物、スルホン化合物及びグリコールモノアルキルエーテルから成る剥離剤（特開昭 62-49355 号）、ジメチルスルホキシドを主成分とし、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル及び含窒素有機ヒドロキシ化合物から

20

30

成る剥離剤（特開昭 64-42653 号）等が挙げられる。しかしながら上記のアルカリ性剥離剤は、使用時に吸湿した水分よりアミンが解離してアルカリ性を呈し、剥離の後にアルコール等の有機溶剤を使用しないで水洗を行った場合には水洗時にアルカリ性を呈し、微細配線加工の配線材料に多用されるアルミニウム等に対する腐食作用が強く、近年の寸法精度が厳しい微細加工には好ましくない。近年、レジスト残渣の除去能力が高く、且つ簡便な方法としてフッ素化合物にアミド、DMSO 溶剤および防食剤を含む水溶液としてのレジスト剥離液組成物が使用されつつ有る（特開平 8-202052 号、特開平 11-067632）。しかしながら、これらアミド系溶剤フッ素系レジスト剥離液組成物は low-k 材料と呼ばれる TEOS, HSQ, FSG のような低誘電率膜への腐食性が大きいという欠点を有している。

40

【0002】

【発明が解決しようとする課題】

以上の如く、IC や LSI 等の半導体素子や液晶パネル素子の配線工程におけるドライエッチング、アッシング後に残存するレジスト残渣を低温、短時間で完全に除去でき、低誘電率膜への影響の少ないレジスト用剥離液組成物を提供することにある。

【0003】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記従来技術における種々の問題点を解決すべく鋭意検討を行い反応性ガスを用いたドライエッチング、アッシング後に残存するレジスト残渣を剥離する際、フッ素化合物は 0.001 ~ 0.5 重量%でアミド系溶剤-エーテル系溶剤混合溶媒を含む水

50

溶液であるレジスト剥離液組成物を使用することにより配線材料等を腐食することなく、極めて、容易に、剥離できることを見出し、且つリンス時に配線を腐食しないことを見だし本発明を成すに至った。すなわち、本発明は、フッ素化合物を0.5重量%以下、アミド系溶剤-エーテル系溶剤混合溶媒と水から成ることを特徴とするレジスト剥離液組成物に関する。

**【0004】****【発明の実施の形態】**

本発明に使用されるフッ素化合物は、アンモニウム、有機アミンまたは有機アンモニウムのフッ化物塩、例えば、フッ化アンモニウム、フッ化水素酸、酸性フッ化アンモニウム、メチルアミンフッ化水素塩、エチルアミンフッ化水素塩、プロピルアミンフッ化水素塩、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、エタノールアミンフッ化水素塩、メチルエタノールアミンフッ化水素塩、ジメチルエタノールアミンフッ化水素塩、ヒドロキシルアミンフッ化水素塩、ジメチルヒドロキシルアミンフッ化水素塩、トリエチレンジアミンフッ化水素塩等が挙げられる。これらのフッ素化合物の中で好ましくは、フッ化アンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウムであり、より好ましくはフッ化アンモニウムである。これらの塩は単独、もしくは混合しても何ら支障ない。フッ素化合物は、全溶液中0.001~0.5重量%の濃度範囲で使用される。フッ素化合物の濃度が高い場合には、析出しやすく好ましくない。

10

**【0005】**

本発明においてアミド系溶剤とは比誘電率25以上の溶剤である。アミド系有機溶剤は高い比誘電率のためレジスト剥離能力が高い特徴を持っているが、low k材料への腐食性が高く、フッ素化合物の溶解度が低い欠点を持っている。これに対しエーテル系溶剤はレジスト剥離能力が若干劣るが、フッ素化合物の溶解度が高くlow k材料への腐食性が小さくなる利点を有している。本発明はアミド系溶剤とエーテル系溶剤を混合することで両者の利点のみを使用することを特徴とする。アミド系溶剤-エーテル系溶剤混合溶媒はそれぞれ5重量%以上が好ましい。混合比は適時選択されるがこの混合比を大きくすると混合する効果が十分に発現しない。

20

**【0006】**

本発明に使用されるアミド系溶剤はジメチルフォルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、メチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン、HMPA、ホルムアミド、メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルピロリドン(NMP)、N,N'-ジメチルエチレン尿素、N,N'-ジメチルプロピレン尿素、テトラメチル尿素、ジメチルカルバミン酸メチル、アセトニトリル、ラクトアミド、ヒドロキシ酪酸アミド、ピロリドン、ジメチルプロピルアミドが例としてあげられる。エーテル系溶剤はメチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、ジメトキシエチレン、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ブチルエーテル、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ジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、メトキシブタノール、メトキシメチルブタノール、ジオキサン、ジオキソラン、トリオキサン、THF、クラウンエーテル、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メチルエーテル、トリ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ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が例としてあげられる。このアミド系溶剤-エーテル系溶剤混合溶媒は上記の化合物に限定されるモノでなく、必要に応じて選択される。エーテル系溶剤混合溶媒の中でグリコールエーテル類が入手しやすく、使用しやすい。これらのアミド系溶剤-エーテル系溶剤混合溶媒は2種以上を併用しても良い。また、アミド系溶剤-エーテル系溶剤混合溶媒は、全溶液中1~99.999重量%の濃度範囲で使用されるが、好ましくは30重量%以上である。アミド系溶剤-エーテル系溶剤混合溶媒が、30重量%より低い濃度では、配線材料の

30

40

50

腐食が激しくなる。さらに好ましくは全有機溶剂量が82%以上である。本発明に用いられる水の濃度は制限が無く、フッ素化合物、アミド系溶剤-エーテル系溶剤混合溶媒の濃度を勘案して添加される。

#### 【0007】

本発明のレジスト剥離液組成物は無機質基体を反応性ガスによるドライエッチングを行い、プラズマによるアッシングを行った後に残存するレジスト残渣を剥離するために使用される。本発明のレジスト剥離液組成物を使用してレジスト残渣を剥離する際、通常は常温で充分であるが、必要に応じて適宜、加熱する。さらに、本発明に使用されるリンス液は、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノール、ジメチルアセトアミド、DMSO、グリコールエーテル、エタノールアミン等の水溶性有機溶剤を使用してもよく、超純水のみによるリンスでも何ら問題はない。また、上記の水溶性有機溶剤と超純水との混合物をリンス液として使用することを何等差し支えない。

10

本発明の洗浄液に、アミン、アンモニア、アンモニウム、ヒドロキシアミン等のカチオン成分やカチオン系、アニオン系、ノニオン系の様な界面活性剤を添加することは、何等差し支えなく、好適に使用される。また燐酸系、カルボン酸系、アミン系、オキシム系キレート化合物を添加することは、何ら差し支えない。カルボキシル基含有有機化合物及びその有機塩類を添加しても何ら差し支えなく、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、安息香酸、フタル酸、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、無水酢酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、サリチル酸等を添加できる。これらの化合物の単独、又は2種以上を組み合わせる。また、本発明の洗浄液に、糖類、糖アルコール、ポリフェノール類、第4級アンモニウム塩等の無機質基体の腐食防止剤を添加することも、何等差し支えない。

20

本発明に使用される無機質基体とは、シリコン、a-シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、チタン-タンゲステン、窒化チタン、タンゲステン、タンタル、タンタル酸化物、タンタル合金、クロム、クロム酸化物、クロム合金、ITO(インジウム、錫酸化物)等の半導体配線材料あるいはガリウム-砒素、ガリウム-リン、インジウム-リン等の化合物半導体、さらにLCDのガラス基板等が挙げられる。

#### 【0008】

30

##### 【実施例】

次に実施例により本発明を具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。レジスト膜をマスクとしてドライエッチングを行い、Al合金(AI-Si-Cu)配線体を形成し、さらに酸素プラズマにより灰化处理を行った後の半導体装置をテストピースとした。

半導体装置はシリコン基板の上に酸化膜が形成され、酸化膜上に、配線体であるAl合金が形成され、側壁にレジスト残渣が残存している。

##### 【0009】実施例1

ジエチレングリコールモノメチルエーテル50重量%、DMAC 35重量%、フッ化アンモニウム0.1重量%、残分水からなる溶液に室温10minでテストピースを浸漬した後、超純水でリンスを行い、乾燥した。側面壁に残存するレジスト残渣の剥離性および、Al合金層の表面の腐食状態について電子顕微鏡(SEM)観察を行った。レジスト残渣物は完全に除去され、配線体に腐食は見られなかった。この溶液のTEOS膜のエッチングレートは1/min以下であった。

40

##### 【0010】実施例2~23

実施例1と同様の実験を溶液の成分を変え行った。その結果を表1にまとめた。

#### 【0011】

##### 【表1】

実施例	レジスト系溶剤	エーテル系溶剤	フッ素化合物	添加物	水分	剥離性	Al 腐食性 TEOS エッチングレート
2	DMAC 70%	MDG 15%	NH4F0.1%		14.9%	剥離	< 1/min
3	DMAC 70%	MTG 15%	NH4F0.1%		14.9%	剥離	< 1/min
4	DMAC 90%	PEG 5%	NH4F0.1%		4.95%	剥離	< 1/min
5	DMF 15%	MDG 15%	NH4F0.1%		14.9%	剥離	< 1/min
6	DEAC 35%	MDG 50%	NH4F0.1%		14.9%	剥離	< 1/min
7	DMAC 20%	MDG 60%	NH4F0.2%		19.8%	剥離	1/min
8	DMF 20%	MDG 60%	NH4F0.2%		19.8%	剥離	1.5/min
9	MMAC20%	MDG 50%	NH4F1%		29%	剥離	1.8/min
10	DMAC 35%	BDG 50%	NH4F0.02%		14.98%	剥離	< 1/min
11	DMAC 66%	MDG 15%	NH4F0.1%	CH3COONH4 4%	14.9%	剥離	1/min
12	DMAC 69%	MDG 15%	NH4F0.1%	NH3 1%	14.9%	剥離	1/min
13	DMAC 66%	MDG 15%	NH4F0.1%	butanoneoxime 4%	14.9%	剥離	< 1/min
14	DMAC 10%	DMDG 75%	NH4F 0.02%		14.98%	剥離	< 1/min
15	DMAC 70%	MDG 15%	NH4F0.1%	EA 0.002%	14.898%	剥離	< 1/min
16	DMAC 10%	MDG 85%	EA-HF 0.02%		4.98%	剥離	< 1/min
17	DMAC 70%	MPG 15%	NH4F0.02%		14.9%	剥離	< 1/min
20	DMSO 70%	MDG 15%	NH4F0.2%		14.8%	剥離	< 1/min
21	DMAC 70%	MDF 15%	NH4F0.1%		14.9%	剥離	< 1/min
22	DMAC 20%	MDG 65%	NH4F0.2%		14.8%	剥離	1.5/min
23	DMF20%	MDF 50%	NH4F1%		29%	剥離	1.9/min

MDG = ジエチレングリコールモノメチルエーテル、BDG = ジエチレングリコールモノメチルエーテル、  
 MTG = トリエチレングリコールモノメチルエーテル、PEG = ポリエチレングリコール、  
 DMDG = ジエチレングリコールジメチルエーテル、MPG = ナロピレングリコールモノメチルエーテル  
 DEAC = ジエチルアセトアミド、MMAC = モノメチルアセトアミド  
 MDF = ジメチルアセトアミド

10  
20  
30  
40

【0012】比較例 1

ジエチレングリコールモノメチルエーテル 85重量%、  
 フッ化アンモニウム 0.1重量%、残分水からなる溶液に室温 10min で浸漬した  
 後、超純水でリンスを行い、乾燥した。側面壁に残存するレジスト残渣の剥離性および、  
 Al 合金層の表面の腐食状態について電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。レジスト残渣  
 物は除去されていなかった。

【0013】比較例 2

DMAC 85重量%、フッ化アンモニウム 0.2重量%、残分水からなる溶液を調製し  
 ようとしたがフッ化アンモニウムが析出した。

【0014】比較例 3

DMF 69重量%、フッ化アンモニウム 1重量%、残分水からなる溶液に比較例 1 と

50

同様に評価した。レジスト残渣物は除去されていたがT E O S膜のエッチングレートは7 / m i nであった。

【 0 0 1 5 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明のレジスト剥離液組成物を使用することにより、反応性ガスを用いたドライエッチング、アッシング後に残存するレジスト残渣を低誘電率膜への腐食をほとんどなく容易に剥離することが出来る。