

明 細 書

発明の名称： フォトレジスト剥離組成物

技術分野

[0001] 本発明は、フォトレジスト剥離組成物に関する。

背景技術

[0002] フォトレジスト剥離組成物は、シリコン基板やガラス基板に、Cuなどの金属配線パターンを形成するフォトリソグラフィにおいて、エッチングやめっきプロセス後にて、不要となったフォトレジスト被膜を剥離するために使用される。エッチングやめっきプロセスにおいて、レジストポリマーは架橋されることで硬化するため、硬化レジストを剥離することのできる剥離剤が求められる。

また、配線に使用される金属として、CuとAlが多く使用されるところ、CuとAlに対する防食性に優れた剥離剤が所望されている。そのため、Alに対する防食性の向上のため、Al防食剤を添加した組成物の開発は行われているが、Al防食剤の添加により剥離性が低下し得ることが問題であった。

したがって、CuとAlに対する防食性と剥離性とを備えた剥離剤が求められている。

[0003] 他方、硬化フォトレジストの剥離に超音波を印加する方法が使用されている。超音波を印加することにより、そのキャビテーション効果によって、剥離液が下地膜とレジストの間に入り込み、衝撃波によりレジストが粉碎、剥離される。同方法に有効なN-メチルピロリジノン（NMP）を含む剥離液は、NMPが環境負荷および人体毒性の点から使用が制限され、またレジスト溶解性が低く、液交換回数の増加やレジスト基板への再付着が懸念されるなどの問題がある。

[0004] 特許文献1には、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（EDG）、ソルビトール、アルカノー

ルアミン、水を含有するフォトレジスト剥離液が開示されている。

特許文献2には、ヒドロキシルアミン化合物、有機塩基性化合物、アルコール系溶剤、界面活性剤などを含有する半導体デバイス用の処理液が開示されている。

特許文献3には、TMAH、アルコール溶媒、Al腐食抑制剤、水を含む組成物が開示され、厚膜ポジまたはネガ型レジストを剥離することが記載されている。

特許文献4には、TMAH、グリセリン、EDG、カルボキシベンゾトリアゾールを含有する組成物が開示され、ポジ型フォトレジストとネガ型フォトレジストを剥離することが記載されている。

特許文献5には、TMAH、EDG、水を含有する組成物が開示され、少なくとも導電性金属膜としてタンタルを含む金属層が形成された基板上のフォトレジスト膜の残留物及びエッチング残渣物を効果的に除去することができることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：WO2021/020410

特許文献2：WO2019/187868

特許文献3：特表2018-503127

特許文献4：特表2013-527992

特許文献5：特開2008-58625

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記従来のフォトレジスト剥離剤では、過度に硬化したフォトレジストに対して剥離性が不十分であったり、CuまたはAlの腐食抑制が不十分であることが問題であった。本発明の課題は、上記従来の問題点を鑑み、硬化したレジストに対しても高い剥離性を示し、CuおよびAlな

どの接液する基板構成金属の腐食を抑制し、剥離プロセス中のCuなどの金属の過剰な酸化を抑制することのできるフォトリソスト剥離組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく検討を行う中で、フォトリソスト剥離組成物であって、組成物が、(A)四級アンモニウムヒドロキシド、(B)ジエチレングリコールモノエチルエーテル、(C)グリセリン、および、(D)水を含み、(A)の含有量が、組成物の全質量に対して0.5～5質量%であり、(B)の含有量が、組成物の全質量に対して50～95質量%であり、(C)の含有量が、組成物の全質量に対して0.5～20質量%であり、(D)の含有量が、組成物の全質量に対して20質量%未満である、前記組成物が、硬化したレジストに対しても高い剥離性を示し、CuおよびAlなどの金属の腐食を抑制し、剥離プロセス中の過剰な金属酸化を抑制することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は以下に関する。

[1] フォトリソスト剥離組成物であって、
組成物が、(A)四級アンモニウムヒドロキシド、(B)ジエチレングリコールモノエチルエーテル、(C)グリセリン、および、(D)水を含み、
(A)の含有量が、組成物の全質量に対して0.5～5質量%であり、(B)の含有量が、組成物の全質量に対して50～95質量%であり、(C)の含有量が、組成物の全質量に対して0.5～20質量%であり、(D)の含有量が、組成物の全質量に対して20質量%未満である、前記組成物。

[2] 組成物が、ヒドロキシルアミンもヒドロキシルアミン塩も含まない、[1]に記載の組成物。

[3] (D)水の含有量が、組成物の全質量に対して5質量%以下である、[1]または[2]に記載の組成物。

[4] 組成物が、さらに(E)エチレングリコールを含み、その含有量が、組成物の全質量に対して1～10質量%である、[1]～[3]のいずれ

か1つに記載の組成物。

〔5〕組成物が、さらに（F）アルカノールアミンを含み、その含有量が組成物の全質量に対して1～20質量%である、〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の組成物。

〔6〕（F）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、または、2-（2-アミノエトキシ）エタノールである、〔5〕に記載の組成物。

〔7〕組成物が、さらに（G）4-カルボキシベンゾトリアゾールおよび5-カルボキシベンゾトリアゾールからなる群から選択される少なくとも1種をさらに含み、（G）の総含有量が組成物の全質量に対して0.05～1.00質量%である、〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の組成物。

〔8〕（A）四級アンモニウムヒドロキシドが、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化コリンおよび水酸化エチルトリメチルアンモニウムからなる群から選択される1種以上である、請求項〔1〕～〔7〕のいずれか1つに記載の組成物。

〔9〕組成物が、ジメチルスルホキシドもN-メチルピロリドンも含まない、〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の組成物。

〔10〕組成物が、水酸化ナトリウムも水酸化カリウムも含まない、〔1〕～〔9〕のいずれか1つに記載の組成物。

〔11〕組成物が、トリアジン化合物を含まない、〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載の組成物。

〔12〕フォトレジストの剥離方法であって、金属配線を有する基板上に塗布されたフォトレジストまたはフォトレジスト残渣を含有する半導体基板と、〔1〕～〔11〕のいずれか1つに記載の組成物とを接触させて、フォトレジストを除去することを含む、前記フォトレジストの剥離方法。

発明の効果

〔0009〕 本発明のフォトレジスト剥離組成物は、硬化したレジストに対しても高い剥離性を示し、CuおよびAlなどの金属の腐食抑制と、剥離プロセス中の

過剰な金属酸化を抑制することができる。金属の過剰な酸化はデバイス不良の原因となる。特に超音波印加条件では、超音波印加により発生したホットスポットで水が熱分解され、ヒドロキシラジカルが生成し、これにより金属が酸化されるといった過剰な金属酸化が起こりやすい。本発明のフォトレジスト剥離組成物は、このような超音波印加条件においてもCuおよびAlなどの腐食および過剰な酸化を抑制することができる。

[0010] 本発明の組成物は、毒性の高い溶媒を必要としない。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について、本発明の好適な実施態様に基づき、詳細に説明する。

本発明のフォトレジスト剥離組成物は、

フォトレジスト剥離組成物であって、

組成物が、(A) 四級アンモニウムヒドロキシド、(B) ジエチレングリコールモノエチルエーテル、(C) グリセリン、および、(D) 水を含み、

(A) の含有量が、組成物の全質量に対して0.5～5質量%であり、(B) の含有量が、組成物の全質量に対して50～95質量%であり、(C) の含有量が、組成物の全質量に対して0.5～20質量%であり、(D) の含有量が、組成物の全質量に対して20質量%未満である、前記組成物である。硬化したレジストに対しても高い剥離性を示し、CuとAlなどの金属の腐食抑制と、剥離プロセス中の過剰なCuなどの金属酸化を抑制することができる。

本明細書において、数値範囲「a～b」は「a以上b以下」を意味する。

[0012] 以下、本発明の組成物に含まれる各成分について説明する。

本発明の組成物は、(A) 四級アンモニウムヒドロキシドを含む。

四級アンモニウムヒドロキシドは、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリエチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、水酸化エチルトリメチルア

ンモニウム、水酸化コリン、水酸化ジメチルビス（２－ヒドロキシエチル）アンモニウム、水酸化モノメチルトリス（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムなどがあげられる。好ましくは、純度、溶媒への溶解性などの観点から、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化コリン、および水酸化エチルトリメチルアンモニウムからなる群から選択される１種以上である。

四級アンモニウムヒドロキシドの含有量は、組成物の全質量に対して、０．５～５質量％である。好ましくは、四級アンモニウムヒドロキシドの含有量は、組成物の全質量に対して、０．５～３質量％である。

[0013] 本発明の組成物は、（Ｂ）ジエチレングリコールモノエチルエーテル（ＥＤＧ）を含む。

ジエチレングリコールモノエチルエーテルの含有量は、組成物の全質量に対して、５０～９５質量％である。ある態様において、ジエチレングリコールモノエチルエーテルの含有量は、組成物の全質量に対して６０～９５質量％、６５～９５質量％、７０～９５質量％、７５～９５質量％、８０～９５質量％、８５～９５質量％、９０～９５質量％であることが、レジストの剥離性とレジスト溶解性の点、金属腐食性の抑制などの観点から好ましい。

[0014] 本発明の組成物は、（Ｃ）グリセリンを含む。驚くべきことに、グリセリンを含むことにより、四級アンモニウム塩などによるＡＩなどの金属の防食および剥離性の両方が改善される。よく用いられるＡＩ防食剤としては、ソルビトールおよびキシリトールなどがあるが、これらはＥＤＧへの溶解性が低いため、析出するという問題がある。また、ソルビトールおよびキシリトールなどは、その後の洗浄で使用されるイソプロピルアルコール（ＩＰＡ）に対しても溶解性が低いため、ＩＰＡリンスが不可能である。グリセリンはＥＤＧおよびＩＰＡへの溶解性が高く好ましい。

（Ｃ）グリセリンの含有量は、組成物の全質量に対して、０．５～２０質量％である。十分なＡＩ防食と高い剥離性などの観点から、好ましくは、グリセリンの含有量は、組成物の全質量に対して、１～１５質量％、５～１５

質量%、10～15質量%である。

[0015] 本発明の組成物は、(D)水を含む。

水の含有量は、組成物の全質量に対して、20質量%未満である。レジスト溶解性と金属腐食抑制などの観点から、好ましくは、水の含有量は、組成物の全質量に対して、0.1質量%以上15質量%未満であり、より好ましくは0.1質量%以上10質量%未満であり、なおより好ましくは0.1質量%以上5質量%以下である。

[0016] ある態様において、本発明の組成物は、ヒドロキシルアミンもヒドロキシルアミン塩も含まない。ヒドロキシルアミンまたはヒドロキシルアミン塩は、従来の剥離組成物において、Ti金属やAl金属の残渣除去のためによく含有されるが、金属腐食が発生するほか、爆発する恐れがあるため、ある態様において、本発明の組成物においては含有されない。

[0017] 好ましくは、本発明の組成物は、(E)エチレングリコールをさらに含む。

ある態様において(E)エチレングリコールの含有量は、組成物の全質量に対して1～10質量%である。すなわち、本発明の剥離剤は、ある態様において、エチレングリコール(E)をさらに含み、その含有量が、組成物の全質量に対して1～10質量%である組成物に関する。

[0018] ある態様において、本発明の組成物は、(F)アルカノールアミンをさらに含む。

(F)アルカノールアミンは、例えば、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、2-(メチルアミノ)エタノール、2-(ジメチルアミノ)エタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、3-アミノ-1-プロパノール、3-(ジメチルアミノ)-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノールなどであり、好ましくは、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、または、2-(2-アミノエトキシ)エタノールである。

[0019] ある態様において、(F)アルカノールアミンの含有量は、組成物の全質

量に対して1～20質量%である。すなわち、ある態様において、本発明の組成物は、(F) アルカノールアミンをさらに含み、その含有量が組成物の全質量に対して1～20質量%、好ましくは5～20質量%、10～20質量%、15～20質量%である。

[0020] ある態様において、本発明の組成物は、酸化防止剤をさらに含む。酸化防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール(BTA)、アデニン、4-カルボキシベンゾトリアゾール、5-カルボキシベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-アミノ-1H-テトラゾールなどが挙げられるが、洗浄後に当該酸化防止剤に由来する有機物の残留が少ないという観点から、特に4-カルボキシベンゾトリアゾール(4-CBTA)、または5-カルボキシベンゾトリアゾール(5-CBTA)が好ましい。よって、ある態様において、本発明の組成物は、(G) BTA、アデニン、4-カルボキシベンゾトリアゾールおよび5-カルボキシベンゾトリアゾールからなる群から選択される少なくとも1種、好ましくは4-カルボキシベンゾトリアゾールまたは5-カルボキシベンゾトリアゾールをさらに含む。

ある態様において、(G) BTA、アデニン、4-カルボキシベンゾトリアゾール、または5-カルボキシベンゾトリアゾールの総含有量は、組成物の全質量に対して0.05～1.00質量%である。

[0021] ある態様において、本発明の組成物は、非プロトン性極性溶媒を35%以下、好ましくは25%以下、より好ましくは15%以下含む。最も好ましくは、本発明の組成物は、非プロトン性極性溶媒を含まない。

非プロトン性極性溶媒は、例えば、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、スルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどである。好ましくは、本発明の組成物は、ジメチルスルホキシドもN-メチルピロリドンも含まない。

[0022] 金属残渣の残留によるデバイス不良の抑制などの観点から、ある態様において、本発明の組成物は、水酸化ナトリウムも水酸化カリウムも含まないことが好ましい。

ある態様において、本発明の組成物は、トリアジン化合物を含まない。トリアジン化合物は、例えば、6-フェニル-2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジンまたは6-メチル-2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジンなどである。

[0023] 本発明の組成物は任意成分として、例えば界面活性剤を含んでいてもよい。

界面活性剤は、例えばポリエーテル変性シリコーン、スルホン酸型界面活性剤、リン酸エステル型界面活性剤、第四級アンモニウム型界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アセチレン系界面活性剤などが使用され得る。

界面活性剤は、組成物の全質量に対して、例えば、0.05～2質量%含んでもよい。

[0024] 本発明のフォトレジスト剥離組成物は、金属配線を有する基板上に塗布されたフォトレジストを除去するための組成物である。

Cuバンプ形成プロセスでは、基板にフォトレジストを塗布後、露光、現像によるレジストパターニングが行われ、レジスト開口部をCuめっきで埋めて、レジストを剥離することによりCuバンプが形成する。本発明のフォトレジスト剥離組成物は当該プロセスにおいて、ウェットプロセスでフォトレジストを剥離する際に用いることができる。

また、エッチングによるCu配線形成プロセスでは、基板にCu膜を製膜後、フォトレジストを塗布し、露光、現像によるレジストパターニングが行われ、Cuエッチングが行われた後、Cu配線に積層されて残ったフォトレジストをウェットプロセスで剥離する際に用いることができる。

[0025] 本発明は、ある態様において、フォトレジストまたはフォトレジスト残渣を含有する半導体基板を、本発明の組成物と接触させて、フォトレジストまたはフォトレジスト残渣を除去することを含むフォトレジストの剥離方法にも関する。

フォトレジストを含有する基板とは、例えば、上記Cuバンプ形成プロセ

スまたは配線形成プロセスにおいて形成された、CuおよびAlなどの金属配線を有する基板上に塗布されたフォトリソ等々を指す。

フォトリソ残渣とは、本発明の組成物と接触させる前に、フォトリソ除去処理をおこなった後に残留するフォトリソである。よって、フォトリソ残渣を含有する基板としては、例えば、酸素プラズマでリソをおおまかに除去（アッシング）した後にリソが残留している基板等々が挙げられる。

[0026] いくつかの態様において、フォトリソ剥離方法は：（A）フォトリソコーティングを有する半導体基板を提供するステップと；（B）上記フォトリソコーティングを有する半導体基板を、本発明の剥離組成物に曝露させ、フォトリソを除去するステップと；（C）水またはIPAで剥離液組成物をリンスするステップと；（D）乾燥するステップとを含む。

半導体基板は、特に限定されないが、通常、シリコン、シリコン酸化物、シリコン炭化物、チタン酸化物、アルミニウム酸化物、酸化ガリウム、窒化ガリウム、リン化インジウム、ヒ化ガリウムなどから構成される。

基板を構成する配線材料や接点材料および電極材料などにおける金属および金属合金は、限定されないが、銅、アルミニウム、銅によって合金化されたアルミニウム、ケイ素によって合金化されたアルミニウム、チタン、タングステン、コバルト、ルテニウム、ニッケル、クロム、モリブデン、パラジウム、金、銀、酸化インジウムスズ、IGZOなどが挙げられる。

[0027] いくつかの態様において、剥離組成物は、約25～約80℃で使用され得る。いくつかの態様において、剥離組成物は、約40℃～約80℃の温度範囲で用いられ得る。いくつかの態様において、剥離組成物は、約50℃～約80℃の温度範囲で用いられ得る。

剥離時間は、リソの種類や基板構造および剥離装置などに応じて変動し得る。Cuバンプリソをバッチプロセスにおいて剥離するとき、好適な時間範囲は、通常、約5～30分である。

実施例

[0028] 本発明を以下の実施例と比較例とともに示し、発明の内容をさらに詳細に示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

溶媒、試薬などは以下のものを使用した。

DMSO（ジメチルスルホキシド）；関東化学株式会社製

BDG（ジエチレングリコールモノブチルエーテル）；関東化学株式会社製

NMP（N-メチルピロリジノン）；関東化学株式会社製

BnOH（ベンジルアルコール）；関東化学株式会社製

GBL（ガンマブチロラクトン）；関東化学株式会社製

HEP（1-（2-ヒドロキシエチル）-2-ピロリドン）；東京化成工業株式会社製

THFA（テトラヒドロフルフリルアルコール）；関東化学株式会社製

PhDG（ジエチレングリコールモノフェニルエーテル）；東京化成工業株式会社製

BnDG（ジエチレングリコールモノベンジルエーテル）；関東化学株式会社製

EDG（ジエチレングリコールモノエチルエーテル）；関東化学株式会社製

グリセリン；関東化学株式会社製

EG（エチレングリコール）；関東化学株式会社製

AAE（2-（2-アミノエトキシ）エタノール）；関東化学株式会社製

MEA（モノエタノールアミン）；関東化学株式会社製

DEA（ジエタノールアミン）；関東化学株式会社製

5-CBTA（5-カルボキシベンゾトリアゾール）；東京化成工業株式会社製

[0029] 実施例1 [濡れ性評価]

超音波プロセスに有効な溶媒を選定するため、銅と各種溶媒の接触角を評価した。接触角が小さいほど銅に対する濡れ性が高く、剥離性が高いことが

推測できる。剥離液中において、銅は様々な酸化状態であるため、 CuO 、 Cu_2O 、 Cu の3つの銅膜に対して接触角を測定した。また、アルミニウム膜上の剥離も想定し AlCu 膜についても接触角を測定した。測定は 25°C 条件において溶媒を金属膜上に $1\ \mu\text{L}$ 滴下し、60秒経過後に実施した。

[0030] [表1]

溶媒	接触角($^\circ$)			
	CuO	Cu_2O	Cu	AlCu
DMSO	×	○	○	×
BDG	○	×	×	×
NMP	×	○	○	×
BnOH	×	○	×	×
GBL	×	○	○	○
HEP	×	×	○	×
THFA	×	○	○	×
PhDG	×	○	×	×
BnDG	○	○	×	×
water	×	×	×	×
EDG	○	○	○	○

(評価)

CuO : 接触角 20° 未満=○、 20° 以上=×

Cu_2O : 接触角 20° 未満=○、 20° 以上=×

Cu : 接触角 10° 未満=○、 10° 以上=×

AlCu : 接触角 10° 未満=○、 10° 以上=×

DMSO : ジメチルスルホキシド、BDG : ジエチレングリコールモノブチルエーテル、NMP : N-メチルピロリドン、BnOH : ベンジルアルコール、GBL : γ -ブチロラクトン、HEP : 1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン、THFA : テトラヒドロフルフリルアルコール、PhDG : ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、BnDG : ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、EDG : ジエチレングリコールモノエチルエーテル

[0031] 接触角が小さいほど金属膜との濡れ性が高い傾向を示す。EDGは全ての膜に対して高い濡れ性を示した。次いで、DMSO、NMP、GBLが比較的良好な濡れ性を示した。

[0032] 実施例2～9、比較例1～13

実施例1で濡れ性を評価した溶媒を用いて剥離液を調製し、その剥離性とメタルダメージの評価を実施した。

[0033] [剥離性評価]

剥離性の評価は銅スパッタ膜上にアルカリ現像ネガレジストを塗布、パターンニングしたあと、銅めっきにより銅バンプを形成したSi基板を用いた。剥離処理は110W・40kHzの超音波を印加しながら65℃で10分間剥離液に浸漬することで行った。剥離液浸漬終了後、水のオーバーフローリンスを1分間行い窒素ブローにより基板を乾燥させた。乾燥した基板を光学顕微鏡で観察することで剥離性を評価した。

(評価)

○：剥離性良好（レジスト残渣無し）

△：概ね剥離性良好（僅かにレジスト残渣あり）

×：剥離性不十分（レジスト残渣あり）

[0034] [Cuダメージの評価]

Cuダメージの評価は100nmのCuスパッタ膜を製膜したSi基板を用いた。110W・40kHzの超音波を印加しながら65℃で10分間基板を剥離液に浸漬したあと、水のオーバーフローリンスを1分間行い窒素ブローにより基板を乾燥させた。乾燥した基板の銅膜厚を波長分散型蛍光X線装置を用いて分析し、エッチング速度（nm/min）を算出した。

(評価)

◎：Cuエッチング速度が1.0nm/min未満

○：Cuエッチング速度が1.0～1.5nm/min未満

△：Cuエッチング速度が1.5～5.0nm/min未満

×：Cuエッチング速度が5.0nm/min以上

[0035] [A I C u ダメージ評価]

A I C u ダメージの評価は 1 0 0 n m の A I C u スパッタ膜を製膜した S i 基板を用いた。1 1 0 W ・ 4 0 k H z の超音波を印加しながら 6 5 ° C で 1 0 分間基板を剥離液に浸漬したあと、水のオーバーフローリンスを 1 分間行い窒素ブローにより基板を乾燥させた。乾燥した基板の A I C u 膜厚を波長分散型蛍光 X 線装置を用いて分析し、エッチング速度 (n m / m i n) を算出した。

(評価)

◎ : A I C u エッチング速度が 1 . 0 n m / m i n 未満

○ : A I C u エッチング速度が 1 . 0 ~ 1 . 5 n m / m i n 未満

△ : A I C u エッチング速度が 1 . 5 ~ 5 . 0 n m / m i n 未満

× : A I C u エッチング速度が 5 . 0 n m / m i n 以上

[0036] [表2]

	四級アンモニウム塩		溶媒		グリセリン	水	剥離評価	Cuの腐食抑制	AlCu腐食抑制
	化合物	濃度	化合物	濃度					
比較例1	TMAH	1.0%	DMSO	90.0%	6.0%	3.0%	○	△	◎
比較例2	TMAH	1.0%	BDG	90.0%	6.0%	3.0%	×	◎	◎
比較例3	TMAH	1.0%	NMP	90.0%	6.0%	3.0%	○	◎	◎
比較例4	TMAH	1.0%	BnOH	90.0%	6.0%	3.0%	×	◎	◎
比較例5	TMAH	1.0%	GBL	90.0%	6.0%	3.0%	△	◎	◎
比較例6	TMAH	1.0%	HEP	90.0%	6.0%	3.0%	×	◎	◎
比較例7	TMAH	1.0%	THFA	90.0%	6.0%	3.0%	×	◎	◎
比較例8	TMAH	1.0%	PhDG	90.0%	6.0%	3.0%	×	◎	◎
比較例9	TMAH	1.0%	BnDG	90.0%	6.0%	3.0%	×	◎	◎
比較例10	TMAH	1.0%	-	-	6.0%	93.0%	×	○	×
実施例2	TMAH	1.0%	EDG	90.0%	6.0%	3.0%	○	◎	◎

TMAH : 水酸化テトラメチルアンモニウム

[0037] C u 濡れ性が高い溶媒を用いた薬液組成で良好な剥離性が得られる傾向があった。濡れ性が最も優れていた E D G 溶媒組成 (実施例 2) は NMP 組成と同等の高い剥離性と良好なメタルダメージ抑制性能を示しており、NMP の代替として十分な性能を示した。DMSO 組成 (比較例 1) は剥離性が高いものの、C u ダメージが大きい結果となった。

[0038]

[表3]

	四級アンモニウム塩		EDG	EG	グリセリン	水	剥離評価	Cuの腐食抑制	AlCu腐食抑制
	化合物	濃度							
実施例3	TMAH	2.0%	72.5%	-	15.0%	10.0%	○	○	○
実施例4	TMAH	1.0%	85.0%	5.0%	6.0%	3.0%	○	◎	◎
実施例5	TMAH	2.0%	68.0%	5.0%	15.0%	10.0%	○	◎	○
比較例11	TMAH	1.0%	96.0%	-	-	3.0%	△	◎	×
比較例12	-	-	91.0%	-	6.0%	3.0%	×	◎	◎
比較例13	TMAH	2.5%	67.5%	-	10.0%	20.0%	×	○	×

[0039] EDG溶媒組成は10％程度の水濃度であれば良好な剥離性とメタルダメージ抑制が可能である（実施例3）。さらにエチレングリコールを添加することで、より高いメタルダメージ抑制と剥離性の向上が可能である（実施例4、5）。TMAHやグリセリンを含有しない組成では剥離性の低下やメタルダメージの抑制できないため、これらは必須成分である（比較例11、12）。また、水濃度を20％以上にすると剥離性の低下とAlCu腐食が発生するため水濃度は20％未満が望ましい（比較例13）。

[0040] [表4]

	四級アンモニウム塩		EDG	EG	アミン		グリセリン	水	剥離評価	Cuの腐食抑制	AlCu腐食抑制
	化合物	濃度			化合物	濃度					
実施例6	TMAH	1.5%	81.0%	5.0%	AEE	2%	6.0%	4.5%	○	○	◎
実施例7	TMAH	2.0%	53.0%	5.0%	AEE	15%	15.0%	10.0%	○	◎	◎
実施例8	TMAH	2.5%	50.5%	5.0%	MEA	14.0%	15.0%	13.0%	○	○	○
実施例9	TMAH	2.0%	53.0%	5.0%	DEA	15%	15.0%	10.0%	○	◎	◎

AEE：2-（2-アミノエトキシ）エタノール、

MEA：2-アミノエタノール、

DEA：ジエタノールアミン

[0041] アミンを添加した薬液組成でも良好な剥離性とメタルダメージ抑制性能が得られた（実施例6～9）。アミン含有組成ではアルカリ成分が増えるため、剥離性の向上と液寿命の延長が望める。

[0042] 実施例10～11、比較例14～16

剥離液プロセス中における銅の酸化量を評価した。

[0043] [Cu酸化抑制の評価]

剥離プロセス中におけるCuの酸化量評価を100nmのCuスパッタ膜を成膜したSi基板を用いて実施した。110W・40kHzの超音波を印加しながら65℃で10分間剥離液に浸漬したあと、水のオーバーフローリ

ンスを30分間行い窒素ブローにより基板を乾燥させた。乾燥したCu膜を、X線光電子分光法(XPS)を用いて酸素原子と銅原子の原子数比率(酸素原子数/銅原子数)を求めた。剥離処理前のCu膜の原子数比率と剥離処理後の原子数比率の増加率を算出することで、酸化銅増加量の目安とした。

[0044] [剥離性評価]

実施例2~9、比較例1~13と同様の手法でレジスト剥離性を評価した。

[0045] [表5]

	四級アンモニウム塩		溶媒		酸化防止剤		アミン		グリセリン	水	剥離評価	酸化銅の増加率	Cu表面の有機物残
	化合物	濃度	化合物	濃度	化合物	濃度	化合物	濃度					
比較例14	TMAH	1.0%	DMSO	90.0%	-	-	-	-	6.0%	3.0%	○	+9.5%	-
実施例10	TMAH	1.0%	EDG	90.0%	-	-	-	-	6.0%	3.0%	○	+5.0%	-
実施例11	TMAH	1.0%	EDG	88.8%	5-CBTA	0.20%	DEA	1.0%	6.0%	3.0%	○	+1.8%	ほぼ無し

[0046] EDG溶媒の代わりにDMSO溶媒を用いた組成(比較例14)では、酸化銅の生成が大きく促進されており、実プロセスで用いた場合にデバイスの不良を起こす可能性がある。EDG溶媒を用いた組成(実施例10)では、酸化銅の生成がDMSO溶媒組成(比較例14)の約半分に減少した。

[0047] 酸化防止剤を添加することで、さらに酸化銅の生成を抑制することができた(実施例11)。また、Cu表面に有機物が多量に残留した場合、デバイス特性不良を引き起こし得るが、酸化防止剤としてCBTAを用いるとリンス終了後のCu表面に酸化防止剤由来の有機物が残留しなかった。

実施例12~13

実施例2と実施例4で用いた剥離液組成物について、超音波を印加しない条件で剥離性とメタルダメージの評価を実施した。

[0048] [剥離性評価]

剥離性の評価は銅スパッタ膜上にアルカリ現像ネガレジストを塗布、パターンニングしたあと、銅めっきにより銅バンプを形成したSi基板を用いた。剥離処理は300rpmで攪拌しながら65℃で30分間剥離液に浸漬することで行った。剥離液浸漬終了後、水のオーバーフローリンスを1分間行い窒素ブローにより基板を乾燥させた。乾燥した基板を光学顕微鏡で観察することで剥離性を評価した。

(評価)

○：剥離性良好（レジスト残渣無し）

△：概ね剥離性良好（僅かにレジスト残渣あり）

×：剥離性不十分（レジスト残渣あり）

[0049] [Cuダメージの評価]

Cuダメージの評価は100nmのCuスパッタ膜を製膜したSi基板を用いた。300rpmで攪拌しながら65℃で10分間基板を剥離液に浸漬したあと、水のオーバーフローリンスを1分間行い窒素ブローにより基板を乾燥させた。乾燥した基板の銅膜厚を波長分散型蛍光X線装置を用いて分析し、エッチング速度（nm/min）を算出した。

(評価)

◎：Cuエッチング速度が1.0nm/min未満

○：Cuエッチング速度が1.0～1.5nm/min未満

△：Cuエッチング速度が1.5～5.0nm/min未満

×：Cuエッチング速度が5.0nm/min以上

[0050] [AlCuダメージ評価]

AlCuダメージの評価は100nmのAlCuスパッタ膜を製膜したSi基板を用いた。300rpmで攪拌しながら65℃で10分間基板を剥離液に浸漬したあと、水のオーバーフローリンスを1分間行い窒素ブローにより基板を乾燥させた。乾燥した基板のAlCu膜厚を波長分散型蛍光X線装置を用いて分析し、エッチング速度（nm/min）を算出した。

(評価)

◎：AlCuエッチング速度が1.0nm/min未満

○：AlCuエッチング速度が1.0～1.5nm/min未満

△：AlCuエッチング速度が1.5～5.0nm/min未満

×：AlCuエッチング速度が5.0nm/min以上

[0051]

[表6]

	四級アンモニウム塩		EDG	EG	グリセリン	水	剥離評価	Cuエッチング 速度	AlCuエッチング 速度
	化合物	濃度							
実施例12	TMAH	1.0%	90.0%	-	6.0%	3.0%	○	◎	◎
実施例13	TMAH	1.0%	85.0%	5.0%	6.0%	3.0%	○	◎	◎

超音波を印加した際に比べると剥離完了までに時間を要するが、メタルダメージを抑制しながら剥離が可能である。従って、本発明の剥離組成物は、超音波を発する装置がない場合においても、金属の腐食抑制と剥離プロセス中の過剰な金属酸化を抑制しながら優れた剥離性を示す。

請求の範囲

- [請求項1] フォトリソグロスト剥離組成物であって、
組成物が、（A）四級アンモニウムヒドロキシド、（B）ジエチレングリコールモノエチルエーテル、（C）グリセリン、および、（D）水を含み、
（A）の含有量が、組成物の全質量に対して0.5～5質量%であり、（B）の含有量が、組成物の全質量に対して50～95質量%であり、（C）の含有量が、組成物の全質量に対して0.5～20質量%であり、（D）の含有量が、組成物の全質量に対して20質量%未満である、前記組成物。
- [請求項2] 組成物が、ヒドロキシルアミンもヒドロキシルアミン塩も含まない、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] （D）水の含有量が、組成物の全質量に対して5質量%以下である、請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項4] 組成物が、さらに（E）エチレングリコールを含み、その含有量が、組成物の全質量に対して1～10質量%である、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項5] 組成物が、さらに（F）アルカノールアミンを含み、その含有量が組成物の全質量に対して1～20質量%である、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項6] （F）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、または、2-（2-アミノエトキシ）エタノールである、請求項5に記載の組成物。
- [請求項7] 組成物が、さらに（G）4-カルボキシベンゾトリアゾールおよび5-カルボキシベンゾトリアゾールからなる群から選択される少なくとも1種をさらに含み、（G）の総含有量が組成物の全質量に対して0.05～1.00質量%である、請求項1～6のいずれか一項に記載の組成物。

- [請求項8] (A) 四級アンモニウムヒドロキシドが、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化コリンおよび水酸化エチルトリメチルアンモニウムからなる群から選択される1種以上である、請求項1～7のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項9] 組成物が、ジメチルスルホキシドもN-メチルピロリドンも含まない、請求項1～8のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項10] 組成物が、水酸化ナトリウムも水酸化カリウムも含まない、請求項1～9のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項11] 組成物が、トリアジン化合物を含まない、請求項1～10のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項12] フォトレジストの剥離方法であって、金属配線を有する基板上に塗布されたフォトレジストまたはフォトレジスト残渣を含有する半導体基板と、請求項1～11のいずれか一項に記載の組成物とを接触させて、フォトレジストを除去することを含む、前記フォトレジストの剥離方法。