

公 告 本

申請日期	89. 4. 12
案 號	89101334
類 別	G03F 766

A4
C4

500984

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	供於室溫下移除光阻以及有機和無機蝕刻殘留物之含有氟化物和 有機，極性溶劑的低表面張力、低黏度、水性、酸性組合物
	英 文	Low surface tension, low viscosity, aqueous, acidic compositions containing fluoride and organic, polar solvents for removal of photoresist and organic and inorganic etch residues at room temperature
二、發明人 創作	姓 名	1. 潘達爾 Darryl W. Peters 2. 魏艾爾 Irl E. Ward
	國 籍	1-2. 皆美國籍
三、申請人	住、居所	1. 美國新澤西州史威維市凱邁路 111 號 111 Kennedy Mill Road, Stewartville, NJ 08886-2402, USA 2. 美國賓州畢薩漢市安克街 1493 號 1493 Amherst Court, Bethlehem, PA 18015, USA
	姓 名 (名稱)	美商雅喜蘭公司 Ashland Inc.
	國 籍	美國籍
	代 表 人 姓 名	范維諾(Vernon F. Venne)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
 西元1999年1月27日 09/238,851

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明的背景

本發明關於一種供於室溫下移除光阻以及有機和無機蝕刻殘留物之含有氟化物和有機，極性溶劑的低表面張力，低黏度，水性，酸性組合物以及移除光阻與蝕刻或灰分殘留物的方法。更特別地，本發明係關於一種供於在室溫或超過室溫之溫度下移除光阻以及蝕刻殘留物，具有約3至約6的pH值的緩衝組合物。本發明之組合物一般不含有乙二醇，較特殊時為不含有烷基二醇與聚氧化烷基二醇。在半導體與半導體微電路的製程中，經常需要以聚合有機物質塗覆基質材料。一些基質材料的實例包含鋁、鈦、銅，二氧化矽塗覆之晶片，以及選擇地具有鋁，鈦或銅，與其類似物之金屬元件。典型之聚合物有機物質為光阻材料。當曝露在光線下，此種材料會形成一蝕刻掩蔽。在後續的步驟中，這種聚合有機物質（光阻）必定會從基質表面被移除。一般，是藉由濕化學方法將光阻由基質表面移除。作為將光阻移除之濕化學組合物不可使任何金屬電路組件腐蝕，溶解，或靈敏度降低；不可經化學性變化改變無機基質；或是不可侵蝕基質本身。另一種移除光阻的方法為乾灰方法，其使用氧氣或成形氣體（氫氣）以電漿灰移除光阻。許多電漿灰方法的實例會導致殘留物或副產物產生。殘留物或副產物可能是光阻本身或是光阻，在下面的基質與蝕刻氣體的組合物。這些殘留物或副產物被稱之為側牆聚合物，掩蔽，或圍牆。用於濕化學之移除光阻以及有機與無機蝕刻殘留物的多種組合物已揭露於美國

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(2)

專利 5,698,503 中，其中用於移除光阻與殘留物的組合物包含聚氫化醇，氟化銨，有機極性溶劑，水以及酸性緩衝混合物，與具備可使 pH 值大於約 4 且小於約 7 之有效劑量的乙酸。其揭露了作為聚氫化醇之丙二醇與聚氧化烷基二醇，以及作為極性溶劑之組合物，例如二甲基亞砷，N-甲基四氫吡咯酮與 r-丁內酯。美國專利 5,676,760 中揭露以下列之電解溶液：氟化銨，乙酸銨，氟化銨，硝酸銨，溴化銨，碘化銨，硫酸銨，草酸銨，碳酸銨，檸檬酸銨，HCL 或氫，以及將此電解溶液與去離子水混合而製成之半導體基質。美國專利 5,571,447 中揭露了一種移除光阻與殘留物的組合物，其包含聚氫化醇，氟硼酸，包含有混合物與一極性溶劑之氟化物。組合物的 pH 值小於 5。此專利揭露了以丙二醇與聚氧化烷基二醇作為聚氫化醇，以及以水及／或二甲基亞砷作為極性溶劑。美國專利 5,320,709 中揭露了一種選擇性移除有機金屬殘留物的方法，其中在步驟中產生的天然二氧化矽，或有害的二氧化矽可藉由溶解在聚氫化醇中之氟化銨鹽類的無水組合物與一基質接觸而移除。此專利中唯一揭露的乙二醇為聚氫化醇。

以上所述之組合物有許多缺點。含有 DMSO 與氟化物（例如氟化銨，HF 等）之溶劑混合物會因為 DMSO 具有可運送未溶解之材料穿透皮膚的能力而對於使用者的健康產生危害。那些包含乙二醇與氟化物的溶劑組合物具有高度表面張力（ $>40\text{mN/m}$ ）與高粘度（ $>40\text{cps}$ ），而使得基質不易濕潤，噴灑或擴散。此外，許多已知的含有氟化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(3)

物之組合物在室溫下無法有效地移除光阻，以及在高溫下顯現了令人無法接受之高度氧化與金屬蝕刻速率。由於高氧化蝕刻速率以及失去臨界控制的能力，因而無法使用這些組合物。本發明的目的即為提供一種組合物，其對於人類或環境的毒性極小，提供更大與更有效簡易之使用，對於敏感性金屬（如鋁，銅，鈦與類似物）之腐蝕性極小，以及在較低溫度下可移除光阻與殘留物。

本發明之簡述

本發明之組合物是一種具有 pH 值約 3 至約 6 之水性緩衝溶液，其含有有機極性溶劑，氟化物，酸性緩衝溶液與水。本發明之組合物不含乙二醇且 DMSO 亦非為本發明中較佳之溶劑，因其會與本發明之組合物中氟化物產生共軛而伴隨著對健康的危害。本發明之組合物可選擇地包括一腐蝕抑制劑。本發明之組合物被用於移除在製造半導體與微電子設備之基質的程序中所產生的光阻及／或灰分或蝕刻殘留物。使用本發明之組合物移除的方法是將表面具有光阻及／或蝕刻或灰分殘留物的基質與本發明之組合物接觸。然而，此方法之實際狀況將視基質種類與被移除之物質而定。一般用於移除光阻及／或蝕刻或灰分殘留物之方法包含下列步驟：在至少室溫的溫度下將基質與本發明之組合物接觸；維持基質與組合物之接觸達預定之時間；以水清洗；以及以鈍氣乾燥。

本發明之詳述

本發明係針對水性，酸性與緩衝之組合物，以及由半

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

導體與微電子設備之基質表面移除光阻及／或蝕刻或水分殘留物的方法。此組合物基本上包括一酸性緩衝溶液，一可在水中充分混合之極性溶劑，一氟化物，以及水。調整組合物的 pH 值到約 3 至約 6；以及選擇性地包括一腐蝕抑制劑與習知技藝中用於移除光阻及／或蝕刻或灰分殘留物的其它之添加劑。本發明之組合物不包括那些會使得在 25°C 測得之表面張力提高至 40mN/m 或以上，以及在 25°C 下會使得組合物的粘度加至 40cps 或更大的乙二醇與其它的溶劑。基於人體健康之顧慮，二甲基亞砷並非為本發明之較佳的溶劑。

本發明之較佳的組合物基本上包括：具有需求量之酸性緩衝溶液所產生 pH 值由 3 至 6 之組合物；30 重量%至 90 重量%可充分在水中混合之有機極性溶劑；0.1 重量%至 20 重量%之氟化銨；0.5 重量%至 40 重量%之水；以及可達 15 重量%之腐蝕抑制劑。介於約 3 至約 9 的 pH 值使得大部分敏感性金屬鈍化而腐性降至最低。而高度無機蝕刻殘留物與氧化物浮渣的移除僅需輕微之酸性 pH 值。針對達到清除蝕刻殘留物與鈍化金屬之最佳效果，將本發明之組合物 pH 值調整到介於約 3 至約 6 之間。本發明之組合物的 pH 值藉由酸性緩衝溶液調整至一所欲之 pH 值，其介於範圍約 3 至約 6 之間。較佳之 pH 值範圍由約 3 至約 6。較佳的緩衝液包括羧酸或多元酸之銨鹽。此類銨鹽的實例為乙酸或磷酸之銨鹽，最佳為乙酸銨與乙酸之水性溶液。而製備緩衝溶液之方法已知於習知技藝。當被加入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

90. 9. 21 修正
補充

五、發明說明 (5)

本發明之組合物中，酸性緩衝溶液形成了一緩衝組合物，其 pH 值使得敏感性金屬如鋁，銅，鈦等之腐蝕降至最低。加入需求量之酸性緩衝溶液而達成所欲之 pH 值。添加酸性緩衝溶液可避免因水之稀釋或碱或酸之污染引起的 pH 變動。

本發明所使用之有機極性溶劑是那些可完全在水中混合的溶劑，由於會危害到人體健康，因而二甲基亞砜不適用於本發明。可為本發明使用之有機極性溶劑包括二甲基乙醯胺(DMAC)，單乙醇胺，n-甲基乙醇胺，甲醯胺，n-甲基甲醯胺， γ -丁內酯，N-甲基四氫吡咯酮與類似物。最佳為使用 DMAC。DMAC 之內含物使得組合物表面張力 <30 mN/m，以及粘度 <10 cps。在室溫下其可提供較佳之基質潤濕，較易沖洗，促進噴灑的應用，與分散擴散的特性。此外，特別在有水情況下，使用 DMAC 可於室溫下移除光阻(包括酚醛清漆(novolak)光阻)。

本發明組合物之基本成分為氟化物。含有氟化物之組合物包括通式為 R_1, R_2, R_3, R_4NF 之化合物，其中 R_1, R_2, R_3 與 R_4 為單獨之氫，醇基，烷氧基，烷基或其混合物。此類組合物實例為氟化銨，四甲基氟化銨，四乙基氟化銨。氟硼酸亦可用作為氟化組合物。氟化物之較佳的劑量為由 0.1 重量%至 20 重量%，較佳為氟化銨。一般市售之氟化銨為 40% 水性溶液。

水為本發明中之一元素，其可同時為本發明其它元素中之一成分，例如一水性氟化銨溶液或一水性酸性緩衝溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

液，或可被分開地加入，水的較佳添加量為由 0.5 重量% 至 40 重量%。水的存在可促進本發明組合物中氟化銨的溶解度，以及有助於移除光阻與清除無蝕刻殘留物。

本發明之組合物可加入劑量達 15 重量%之腐蝕抑制劑。較佳為約 0.5 重量%至 8 重量%之腐蝕抑制劑。任何已為習知技藝所熟知腐蝕抑制劑皆可用於本發明。例如美國專利 5,417,877 所揭露之技術亦合併於本發明中，作為參考。然而，已知在 pH 值介於 3 至約 6 之系統中，pka 大於 6 之腐蝕抑制組合物效果不如 pka 小於約 6 之腐蝕抑制組合物。因此較佳的腐蝕抑制組合物 pka 小於約 6。較佳之腐蝕抑制組合物的實例包括鄰-胺基苯甲酸，五倍子酸，苯甲酸，間-苯二甲酸，順丁烯二酸，反丁烯二酸，D,L-順丁烯二酸，丙二酸，鄰苯二甲酸，順丁烯二酐，苯二甲酐與類似物。可用於本發明但非最佳之腐蝕抑制劑為鄰苯二酐，五倍子酐，以及五倍子酸之酯類。

下述理由可說明本發明之組合物是非常有用的；此組合物對於基質為水溶性與非腐性，不易燃且低毒性。即使在低至 20°C 溫度下，組合物仍可以有效地移除光阻以及蝕刻殘留物。此組合物特別適合用於移除蝕刻通道圖樣之蝕刻殘留物與光阻，而同時維持通道尺寸。因為低的表面張力與粘度，本發明之組合物易於沖洗基質，且能提供基質較佳之潤濕。

本發明之方法由下列步驟來完成：將基質與有機或金屬—有機聚合物、無機鹽、氧化物、氫氧化物或錯合物或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

五、發明說明(7)

作為薄膜或殘留物的組合物相接觸。而實際的條件，如溫度、時間等，將視被移除物質之天性與厚度而定。一般而言，要移除光阻時，在較佳 20°C 至 80°C，更佳 20°C 至 60°C 及最佳 20°C 至 40°C 的溫度下，基質被浸入裝有組合物之容器中與組合物接觸的 1-15 分鐘；再以水沖洗且乾燥。在鈍氣環氣中完成乾燥步驟。

以本發明組合物移除之物質包括習知技藝中的光阻如酚醛清漆與丙烯基電阻；而方法中的殘留物亦稱之為側牆聚合物、掩蔽、圍牆蝕刻殘留物、灰分殘留物與類似物。

本發明已完整陳述如前文，以下實例僅為進一步的說明，不可視為本發明之限制。

在下文之實例中是在周圍環境中使用 5% 水性溶液來測定 pH 值，而在 25°C 下測定表面張力與粘度。

實例 1

將下列成分混合製備成一組合物

成 分	重量%
乙酸(冰的)	12.0
乙酸銨	15.2
DMAC	57.5
氟化銨(40%水性)	2.5
水(去離子)	12.4

組合物的 pH 值為 4.75，表面張力 28Mn/m，粘度 10cps。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(8)

實例 2(比較組)

根據美國專利 5,698,503 之實例製備的組合物。將以下成分混合：

成 分	重量%
乙酸(冰的)	4.0
乙酸銨	5.2
丙二醇	73.0
DMSO	12.3
氟化銨(40%水性)	5.0
鄰苯二酚	0.5

組合物之 pH 值為 4.8，表面張力 45 mN/m，粘度 40cps。上述組合物在 20°C 或 40°C 時並未移除光阻。在 20°C，40°C 與 60°C 溫度，於包含上述組合物之水浴中測量 Al/cu 合金，鈦，鎢，TiN 合金與熱氧化物之蝕刻速率。使用實例 3 中浸沒水浴法，以 Veeco FPP-5000 四探針系統對熱氧化物上之空白金屬薄膜測金屬蝕刻速率。再以 nanospec AFT 光學厚度測量儀測定熱氧化物蝕刻速率。蝕刻速率以埃/分鐘表示。其結果如圖表 1。

圖表 1

(蝕刻速率以 Å/分為單位)

溫度(°C)	Al/Cu 合金	鈦	鎢	TiN 合金	熱氧化物
20	9	0	0	0	9
40	2	4	0	0	46
60	3	14	0	4	delam

五、發明說明(9)

實例 3

以實例 1 之配方在實溫(20°C)與 40°C 下由具有 0.28 微米線路與 0.14 微米間隔之基質上移除灰分與蝕刻殘留物。此方包括將基質樣本浸入含有實例 1 之組合物的水浴中；再將其由水浴中取出；以去離子水沖洗；以氮氣噴乾。在室溫下，浸入時間為 20 分鐘。在 40°C 下，浸入時間為 10 分鐘。在 2 種溫度下移除灰分與／蝕刻殘留物，而金屬線路 (Al/Si/Cu 合金) 寬度並未減少。此配方之氧化物蝕刻速率為 20°C 下至 0.3 埃／分鐘，40°C 下至 2.0 埃／分鐘。

實例 4

以實例 1 之配方由蝕刻通道圖樣上移除酚醛清漆光阻與蝕刻殘留物。將蝕刻通道浸入 20°C 含有實例 1 之組合物之水中，浸入時間 15 分鐘。蝕刻通道圖樣以去離子水沖洗，再以氮氣噴乾。光阻與蝕刻殘留物被移除，而通道尺寸並未改變。

實例 5

在 20°C，40°C 與 60°C 下於含有實例 1 之組合物的水浴中測 Al/Cu 合金，鈦，鎢，TiN 合金與熱氧化物之蝕刻速率。使用實例 3 中的浸入水浴法。以 Veeco FPP-5000 四探針系統對熱氧化物上之空白金屬薄膜測金屬蝕刻速率。再以 nanospec AFT 光學厚度測量儀測定熱氧化物蝕刻速

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(10)

率。蝕刻速率以埃/分鐘表示。其結果如圖表 2。

圖表 2

(蝕刻速率以 Å/分為單位)

溫度(°C)	Al/Cu 合金	鈦	鎢	TiN 合金	熱氧化物
20	2	<1	<1	0	0.3
40	3	6	<1	0	2
60	3	15	<1	0	17.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

90. 9. 21 修正
年 月 日
補充

專利申請案第 89101334 號
ROC Patent Appln. No. 89101334
中文說明書修正頁 - 附件一
Amended Pages of the Chinese Specification - Encl. I
(民國 90 年 9 月 21 日送呈)
(Submitted on September 21, 2001)

四、中文發明摘要 (發明之名稱:

供於室溫下移除光阻以及有機和無機蝕刻殘留物之含有氟化物和有機極性溶劑的低表面張力，低黏度，水性，酸性組合物

本發明關於供於移除光阻以及有機與無機殘留物的組合物，以及移除光阻與蝕刻殘留物的方法。此組合物為含有氟化物與有機極性溶劑之水性酸性的組合物。此組合物不含乙二醇，以及具有低表面張力與黏度。而腐蝕抑制劑可選擇性地被用於本發明。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱:

LOW SURFACE TENSION, LOW VISCOSITY, AQUEOUS, ACIDIC COMPOSITIONS CONTAINING FLUORIDE AND ORGANIC, POLAR SOLVENTS FOR REMOVAL OF PHOTORESIST AND ORGANIC AND INORGANIC ETCH RESIDUES AT ROOM TEMPERATURE

The present invention relates to compositions useful in removing photoresist and organic and inorganic residues and processes for removal of photoresists and etch residues. The compositions are aqueous, acidic compositions containing fluoride and organic polar solvents. The compositions are free of glycols and have a low surface tension and viscosity. Corrosion inhibitors are optionally present.

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

專利申請案第 89101334 號
 ROC Patent Appln. No.89101334
 修正之申請專利範圍中文本 - 附件二
Amended Claims in Chinese - Encl.II
 (民國 90 年 9 月 21 日送呈)
 (Submitted on September 21, 2001)

1. 一種低表面張力、低粘度、水性的組合物，基本上包含：
 - a. 一含有乙酸與乙酸銨之酸性緩衝溶液；
 - b. 由 30 重量%至 90 重量%之一可在水中完全混合之有機極性溶劑；
 - c. 由 0.1 重量%至 20 重量%之氟化銨；以及
 - d. 由 0.5 重量%至 40 重量%之水；
 其中水性組合物的 pH 值是介於 3 至 6 之間，且不含乙二醇。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中極性溶劑為單乙醇胺，n-甲基乙醇胺，甲醯胺，n-甲基甲醯胺，二甲基乙醯胺， γ -丁內酯，N-甲基四氫吡咯酮或其混合物。
3. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中腐蝕抑制劑為鄰-胺基苯甲酸，五倍子酸，苯甲酸，丙二酸，順丁烯二酸，反丁烯二酸，D,L-丁烯二酸，間-苯二甲酸，鄰苯二甲酸，順丁烯二酐，苯二甲酐以及其混合物。
4. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其於 25°C 溫度下，具有小於或等於 30mN/m 之表面張力以及小於或等於 15 cps 之粘度。
5. 一種低表面張力、低粘度之組合物，基本上包含：
 - a. 一含有乙酸與乙酸銨之酸性緩衝溶液；

六、申請專利範圍

- b. 由 30 重量%至 90 重量%之一可在水中完全混合之有機極性溶劑；
- c. 由 0.1 重量%至 20 重量%之氟化銨；以及
- d. 由 0.5 重量%至 40 重量%之水；以及
- e. 至多 15 重量%之腐蝕抑制劑；

其中組合物的 pH 值是介於 3 至 6 之間，且其不含乙二醇。

- 6. 一種低表面張力、低粘度、水性組合物，基本上含有：
 - a. 乙酸銨；
 - b. 二甲基乙醯胺；
 - c. 乙酸；
 - d. 一 40%水性氟化銨溶液；以及
 - e. 去離子水

其中摻混物的 pH 值由 3 至 6，以及組合物不含乙二醇。

- 7. 一種由基質上移除光阻或殘留物的方法，其包含在 20°C 至 80°C 溫度下將申請專利範圍第 1 項之組合物施加至基質上持續到一有效時間以除去基質上的塗層。
- 8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中溫度是 20°C 至 60°C。
- 9. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中溫度由 20°C 至 40°C。
- 10. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中溫度為 20°C。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始