



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99808468.9

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1316317C

[22] 申请日 1999.6.30 [21] 申请号 99808468.9

[30] 优先权

[32] 1998. 7. 10 [33] US [31] 09/113,892

[86] 国际申请 PCT/EP1999/004498 1999. 6. 30

[87] 国际公布 WO2000/003306 英 2000. 1. 20

[85] 进入国家阶段日期 2001. 1. 10

[73] 专利权人 AZ 电子材料日本株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 J·E·欧波兰德

M·S·斯莱加克 D·N·坎纳

D·L·德汉姆 L·斯皮尼塞利

[56] 参考文献

US4781804A 1988. 11. 1

US5102573A 1992. 4. 7

US4395348A 1983. 7. 26

JP63 - 163457A 1988. 7. 6

US4491530A 1985. 1. 1

JP9 - 169998A 1997. 6. 30

GB1487737A 1977. 10. 5

审查员 国 红

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

用来从基质表面剥离光阻材料和有机材料的
组合物

[57] 摘要

本发明涉及微电子领域，如集成电路，具体地说是涉及从用于集成电路生产的基质表面上除去光阻材料或其它有机材料的组合物和方法。特别地，本发明涉及含有溶液和表面活性剂的无胺剥离组合物，它可有效地除去有机材料而不会腐蚀其下的基质，而且，本发明还涉及采用这种新颖的剥离组合物除去这些有机材料的方法。

1. 一种特别适合用来从用于集成电路生产的涂覆了的基质上除去有机残余物的无胺剥离组合物，它主要由如下物质的混合物组成：一种或多种非离子表面活性剂，一种或多种二醇烷基醚，水和环丁砜，所述一种或多种二醇烷基醚不同于所述的一种或多种非离子表面活性剂。

2. 权利要求 1 所述的剥离组合物，其中所述的二醇烷基醚选自三丙二醇烷基醚、二丙二醇烷基醚、丙二醇烷基醚或其混合物。

3. 权利要求 1 所述的剥离组合物，其中所述的二醇烷基醚是二丙二醇甲基醚。

4. 权利要求 1 所述的剥离组合物，其中所述的二醇烷基醚的含量范围约为组合物总量的 99.9 重量%-50 重量%。

5. 权利要求 1 所述的剥离组合物，其中所述的非离子表面活性剂是选自烷氧化物、环氧乙烷/环氧丙烷聚合物、炔醇、聚乙二醇单苯基醚或其混合物。

6. 权利要求 1 所述的剥离组合物，其中所述非离子表面活性剂含量范围约占组合物总量的 0.1 重量%-30 重量%。

7. 权利要求 1 所述的剥离组合物，其中所述水是脱离子水。

8. 权利要求 1 所述剥离组合物，其中所述基质选自铝、镍铁、磷化铟、钛/钨、铝/硅、铝/硅/铜、硅、氧化硅、氮化硅、氮氧化硅、钽、铜、金属叠层、聚硅、陶瓷、铝/铜混合物和砷化镓。

9. 权利要求 1 所述剥离组合物，其中所述有待除去的有机残余物选自酚醛树脂、酚醛树脂/重氮萘醌光阻材料、化学增强光阻材料、聚酰亚胺、聚酰亚胺/光活性化合物光阻材料、有机抗反射涂料和干燥蚀刻残余物。

10. 一种从涂覆的基质上除去有机残余物的方法，包括使所述有机残余物与有效量的、按权利要求 1 所述的剥离组合物在有效的时间和温度内进行接触，从而从基质上除去残余物。

用来从基质表面剥离光阻材料和有机材料的组合物

发明背景

本发明涉及微电子领域，如集成电路，具体地说是涉及从用于集成电路制作的基质表面上除去光阻材料或其它有机材料的组合物和方法。特别地，本发明涉及含有溶剂和表面活性剂的无胺剥离组合物，它可有效地除去光阻材料层或有机材料，而不会腐蚀其下的基质，并涉及采用这种新颖的剥离组合物除去这些材料层的方法。

光阻材料组合物用于制备小型电子元件的微刻工艺中，如用于计算机芯片和集成电路的生产。一般地，在这些方法中，一层光阻材料组合物的薄膜涂层，先是涂覆到用来生产集成电路的基质材料上，其中的基质可为硅片或具有氧化硅或金属涂层的硅片。涂覆的基质接着烘焙以蒸发光阻材料组合物中的所有溶剂，并使涂层固定在基质之上。随后对烘焙后的基质涂覆表面进行成像辐射感光处理。

这种辐射感光可在涂覆表面的曝光区域引起化学变化。可见光、紫外线(UV)、电子束和 X-光辐射能是现今经常用于微刻工艺的辐射类型。在此成像感光之后，采用一种显影液处理涂覆的基质，以溶解和除去辐射曝光区域或未曝光区域的光阻材料。随后的加工接着可在基质上进行，它可包括金属沉积、基质的蚀刻、基质的掺杂或其它的本领域已知工艺。当这种加工工艺完成时，光阻材料就要从基质上除去。传统地，光阻材料层是采用湿化学方法除去的，这种方法可进攻光阻材料并将光阻材料从基质上剥离下来，而不会腐蚀或破坏基质表面的整体性。

存在两种类型的光阻材料组合物，即负性感光组合物和正性感光组合物。当负性感光胶组合物进行曝光成像辐射时，曝露于辐射的该感光组合物区域就会变得难溶于显影液(例如，发生交联反应)，而光阻材料涂层的未曝光区域则仍然相对地易溶于这种溶液。这样，采用显

影剂对已曝光负性感光胶的处理，会除去光阻材料涂层中的未曝光区域，并在涂层中形成负像，从而就可显出其下的基质表面的想要部分，在这些表面上沉积有光阻材料组合物。

另一方面，当正性感光胶组合物进行曝光成像辐射时，曝露于辐射的该感光组合物区域就会变得更加易溶于显影液（例如，发生重排反应），而那些未曝光区域则仍然相对难溶于这种显影液。这样，采用显影剂对已曝光正性感光胶的处理，会除去光阻材料涂层中的曝光区域，并在涂层中形成正像。同样地，就可显出其下的基质表面的想要部分。

正性感光胶组合物目前较负性感光性更为受欢迎，这是因为前者通常具有更好的分辨能力和图形转移性能。光阻材料的分辨能力定义为：光阻材料组合物在曝光和显影之后可以很高的图象边缘灵敏度从遮光膜转移到基质上时所具有的最小特征。

本领域已知的含有碱性可溶树脂和光敏化合物的正性光阻材料是可以采用的，例如，如下述专利如述，它们可引入本文以供参考，US4944893，US4853315，US5501936，US5532107和US5541033。

先有技术中已知的剥离组合物中含有一些化合物，它们使得该组合物的操作变得困难且费用昂贵，这是由于它们的毒性、处置、对基质的损伤作用、有限的浴寿命、加工环境的污染等等。传统的酸性剥离剂如US4944893中所公开的，可用来从硅或氧化硅表面除去光阻材料，但是这些剥离剂不能用于带有金属涂层的基质，这是由于酸会进攻这些涂层。含有酚类和烃类溶剂的有机剥离剂公开在JP6167813中，它们可用于金属基质，但是由于其高毒性和烃类溶剂的处理费用，它们也不是人们所希望的。含有三氧化铬和硫酸的剥离剂也存在着铬的处理难题。含有碱性化合物如胺、醇胺、酰胺或氢氧化四甲基铵的剥离组合物也是已知，例如，US4770713，US4824763，US4904571，US5185235，US5279791和US5545353，可引入本文以供参考。仅含有溶剂以除去硬化烘焙的光阻材料的剥离剂也是已知的，其中所述溶剂为丙酮或N-甲基吡咯烷酮（pyrrolidone）（NMP）。丙酮存在起火的危险，所以其应用并不看好。NMP剥离剂或那些含有碱性化合物如胺、

乙醇胺、酰胺或氢氧化四甲基铵的剥离剂，据信对于有效地除去烘焙过的光阻材料是非常重要的。但是，碱性化合物对于某些环境来说是不合需要的，对于那些光阻材料对环境污染很敏感的环境，会引发光解过程中所产生酸的中和作用，从而会影响光阻材料的性能。这些剥离剂中的大多数需要加热到约 90℃ 的温度，以有效地剥离光阻材料，从而会增加剥离剂组分的蒸发，这种污染问题将会变得更糟。化学方法增强的光阻材料，例如，那些用于深度紫外曝光而显影的光阻材料，对于碱性污染是特别敏感的，它们公开在出版物“聚合物性能对于化学增强的光阻材料受空气中载带的化学污染物作用的影响(Influence of polymer properties in airborne chemical contamination of chemically amplified resists)”，W. D. Hinsberg 等人，SPIE 卷. 1925, 43-52 之中。因此，需要一种有效的剥离剂，它们不含有酸性和碱性组分或者这些组分能够形成。

因此，需要大力开发用于光阻材料的剥离组合物，其中的剥离组合物不会腐蚀金属基质，而且易于处理，低毒性，不含有在加热时会损失并进而降低剥离剂的浴寿命的挥发性组分，以最小量或者不用加热就可工作，而且经济有效，优选地不含有碱性化合物，碱性化合物在生产车间的加工过程中会污染光阻材料。

本发明的目的是提供具有对人类或环境明显低毒性的、与水易混且可生物降解的剥离剂组合物。本发明再一个目的是，提供一种剥离组合物，它基本上是不可燃烧的，也不会腐蚀金属，它在蒸发过程中具有低的组分损失或者是没有组分损失，而且采用最小量或没有加热也是效果明显的。本发明的另一个目的是，提供不含有碱性组分如胺、氢氧化铵和羟基胺的剥离组合物。本发明的又一个目的是，提供一种剥离剂，它可除去交联的光阻材料或硬化了的光阻材料，而不会引起金属基质的腐蚀。

发明概述

本发明的新颖的剥离组合物包括一种与水易溶的溶剂和表面活性剂的混合物，其中的组合物不含有胺类也不会腐蚀金属表面。在本发

明的一个优选实施例中，该剥离组合物还包括添加剂，它增强该组合物从特定基质上除去特定有机材料的能力。特别优选的添加剂为四氢噻吩 1,1-二氧化物和极性质子溶剂及其混合物。

发明的详细说明

本发明公开了一种用于光阻材料和有机残余物的非腐蚀性剥离剂，它包括一种有机溶剂成分和表面活性剂。所述有机溶剂应该是与水易于混合的，优选地其燃点是大于约 60℃，并且其中不含有氮。这类溶剂的实施例有醚类、乙酸酯类、内酯类、亚砷、砷类、碳酸酯或其混合物，但是并不限于这些。醚类，例如二醇烷基醚是优选的，如三丙二醇甲基醚(TPGME)、二丙二醇甲基醚(DPGME)和丙二醇甲基醚(PGME)。内酯类，例如丁内酯(BLO)也是优选的。那些在剥离剂可能的加热温度如 90℃时不会发生反应或分解的溶剂也是优选的；DPGME、TGME、PGME、BLO、二甲亚砷(DMSO)及其混合物，可作为这类优选溶剂的实施例。

所述新颖剥离剂中的表面活性剂可有助于有效地除去所述的光阻材料而不会腐蚀金属基质，尤其是对于那些业已经过高温处理的光阻材料，如交联、植入离子或在高于 140℃温度的硬化烘焙。已经发现，工作性能良好的表面活性剂类型，最好是那些具有低的起泡性、环境安全、优选可生物降解、化学性质稳定且能溶于水合溶液的表面活性剂，尤其是剥离溶液可以进行加热。非离子表面活性剂是特别有用的，尽管阴离子和阳离子表面活性剂也可采用。非离子表面活性剂的实施例为线性或支链的烷氧化物、环氧乙烷/环氧丙烷聚合物、炔醇类、聚乙二醇单苯基醚等。表面活性剂的具体实施例有线性烷氧化物、三癸基烷基氧化物、聚(环氧乙烷共环氧丙烷)和聚环氧乙烷。本发明的剥离剂可含有这些表面活性剂中的一种或其混合物。

可供选用地，向这种新颖的剥离剂中添加其它的组分可能是合乎需要的。这类添加剂可为泡沫抑制剂、极性质子溶液、含亚砷化合物、含砷化合物、酰胺类、内酯、碳酸酯、其盐类或它们的混合物。尽管非离子表面活性剂已经降低了起泡能力，但是，在这种剥离剂的某些

使用中，添加常用的适用于合适的非离子表面活性剂的泡沫抑制剂可能是必需的。其它可引入到这种剥离剂中的质子溶剂，可以为水、丙三醇、乙二醇、低分子量（ C_1-C_6 ）醇类等。业已发现，含有亚砷或砷基团的化合物，当它们加入到这种新颖的剥离剂中时，也可有助于从基质上有效地除去光阻材料；作为实施例，这类化合物有四氢噻吩 1,1-二氧化物（环丁砷）、2,5-二氢噻吩 1,1-二氧化物（3-环丁烯砷）、丁二烯砷和丁砷。酰胺类，优选为热稳定的酰胺类，也可添加到这种新颖的剥离剂中，一个实施例就是 N,N-二乙基-3-甲基苯酰胺。

本发明的新颖剥离剂组合物包括一种溶剂和表面活性剂的混合物，其中溶剂的数量范围约为组合物总量的 50-99.9 重量%，表面活性剂的数量范围约为组合物总量的 0.1-30 重量%。优选地，溶剂数量范围约为组合物总量的 55-90 重量%，表面活性剂数量范围约为组合物总量的 1-20 重量%。改变表面活性剂在该剥离剂中相对比例，可用来调节所述新颖剥离剂在除去不同类型光阻材料或聚合物的效率，特别是对于所述有待除去的材料已经过处理的情形。相似地，改变添加剂及其在所述新颖剥离剂中的浓度，可调整剥离剂使之达到所预期的性能。所述新颖剥离剂中添加剂的数量，其变化范围约为组合物总量的 0.1-50 重量%，它取决于添加剂的性质。

本发明的新颖剥离组合物可有效地除去宽范围内的正性光阻材料，但对除去含有酚醛树脂和重氮萘醌类的光阻材料是特别有效的，尤其是对于光阻材料已经过高于 140℃ 温度的烘焙的情形。所述新颖剥离组合物对于除去在加工环境下存在的胺敏感的任何光阻材料也是特别合乎需要的，尤其是对于化学方法增强的光阻材料，例如，那些用于深度紫外曝光的光阻材料，其波长为 180-260 nm。深度紫外光阻材料包括盖在顶上的碱性可溶树脂和光敏化合物如鏽盐（onium salts）。已经知道，胺可减活这些深度紫外光阻材料。本发明所述的剥离组合物由于不含有碱性化合物，因而它是特别合乎需要的。

而且，本发明所述的剥离剂对于从基质上除去光敏性的和非光敏性

的聚酰亚胺涂层和有机抗反射涂层，例如，那些公开在 US5294680 和 US4803147 中涂层也是有效的。对于采用用等离子体或活性离子来蚀刻基质或聚合物的商业可得的设备的情形，所述的剥离剂也可有效地除去经干燥蚀刻工艺之后沉积在基质上的残余物。

新颖剥离剂特别适用的基质实施例有铝、镍铁、磷化铜、钛/钨、铝/硅、铝/硅/铜、硅、氧化硅、氮化硅、氮氧化硅、钽、铜、金属叠层、聚硅、陶瓷、铝/铜混合物；砷化镓和其它的这类第 III/V 族化合物、塑料基质如聚碳酸酯。本领域已知的其它基质也可采用。

本发明还包括一种采用本发明的剥离组合物从基质上除去有机材料的方法。光阻材料溶液、抗反射涂层、聚酰亚胺膜等可采用本领域已知的传统方法将它们涂覆在基质之上，包括浸渍、喷雾、回转和旋转涂覆。例如，在采用旋转涂覆时，对于给定的使用旋转设备型号和允许的旋转操作时间，可以用有机溶液调节固体含量的百分数，以提供预期厚度的涂层。采用上述方法所制得的涂层特别适合用于业已经过金属化的硅片的涂覆，它们用来生产微处理器或其它微型集成电路元件。这种基质也可包含不同的聚合物树脂，尤其是透明的聚合物如聚酯。这些基质可以具有一种合适组合物的粘性提高了的层，如含有六烷基二硅氮烷的组合物。

一旦溶液涂覆到基质上，就在约 80℃ 至约 110℃ 之间对基质进行温度处理，采用轻便电炉处理时间约 30-180 秒，或者采用对流加热炉其处理时间约 15-40 分钟。这种温度处理是用来降低涂层中残余溶剂的浓度，而不会引起基质的实质性热降解。一般地，人们希望能使溶剂的浓度最小化，所以，这种第一温度处理是一直进行到基本上所有的溶剂都已经蒸发逸出涂层为止。在一个优选的实施例中，处理温度为约 85-95℃。对其进行处理，直到溶剂除去速率的改变变得相对很不明显为止。温度和时间的选择取决于使用者预期的光阻材料性能以及所采用的设备和工业生产预期的涂覆时间。经涂覆后的基质接着暴露于光化辐射之中，特别是波长约为 180-450 nm 的紫外线、X-光、电子束、离子束或激光辐射，可采用任意想要的图案，它们可采用合适的

掩膜、负片、模板、模片等而制得的。

可供选用地，光阻材料接着经过一个后曝光二次烘焙或热处理，这可以在显影之前或在之后进行。加热温度范围约 90-170℃，更优选为约 110-150℃。加热过程可在约 10 秒-30 分钟内进行，更优选在轻便电炉上时间约为 45 秒-90 秒，或者采用对流加热炉时间约为 10-30 分钟。

曝光后的涂覆有光阻材料的基质，采用一种碱性显影液，通过喷雾显影，对基质进行显影处理以除去成像曝光后的非成像区域。优选地，对溶液进行搅动例如采用氮脉冲搅动。基质可允许保存在显影剂中，直到所有的或基本上所有的光阻材料涂层业已经从曝光区域上溶解下来。显影剂可以包括铵盐或碱金属氢氧化物的水溶液。一种优选的氢氧化物为氢氧化四甲基铵。一种合适的显影剂为 AZ® 300 MIF 显影剂（它可从 AZ® 电子材料公司购得，它为 Clariant Corporation, Somerville, New Jersey 的分部）。从显影液中取出涂覆的胶片之后，可选用地，可以对其进行后显影热处理或烘焙，以提高涂层的粘着力和其对蚀刻溶液和其它基质的化学光敏阻抗性。所述的后显影热处理包括在低于涂层软化点温度下电炉烘焙涂层和基质。工业应用、特别是在硅/二氧化硅型基质上的微电路部件生产中，显影后的基质可采用一种缓冲氢氟酸基础蚀刻溶液对其进行处理。另一种替代方案是，基质可采用等离子体或活性离子蚀刻而对其进行干燥蚀刻。其它已知的技术也可用来对基质进行加工，如植入离子或金属沉积。

最后，加工过程中剩下的光阻材料或有机残余物必须要从基质上除去。采用剥离溶液以除去和清除基质上的有机残余物和光阻材料。在足够使其全部除去的温度下和时间内，使带有有待除去的有机残余物的基质与剥离溶液进行接触，例如采用浸渍或喷雾。通常地，剥离时间范围约 1-60 分钟，优选为 1-30 分钟，更为优选地为 1-15 分钟，而剥离温度范围可为约 20-150℃，优选为 20-100℃。具体的加工详情取决于设备、有待除去的材料和加工环境。本发明新颖的非腐蚀性剥离组合物特别适合于仅对剥离组合物的稍微加热，对于非胺环境也是特

别合乎需要的。

下述的具体实施例将对制备和使用本发明组合物的方法作详细的说明。这些实施例无论如何不能理解为是为了限制或约束本发明的范围，也不应当解释为提供的条件、参数或数值是必须唯一地专门用来实施本发明的。

实施例

Plurafac®、Iconol®和 Tetronic®是属于 BASF 公司的商标。

100 Cherry Hill Road, Parsippany, New Jersey 07054 USA.

Fluorad FC-171 和 FC-135 可从 3M Company 购得，3M Center Building 223, St. Paul, Minnesota 55144 USA.

Surfynol®是属于 Air Products and Chemical Co. 公司的商标，7201 Hamilton Boulevard, Allentown, Pennsylvania 18195 USA.

Emery 6706 可从 Henkel Corporation 购得，5051 Estecreek Drive, Cincinnati, Ohio 45232 USA.

Noigen EP-120A 可从 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. , Ltd. 购得，7F. Shin Kyoto Center Building, Karasuma Nishiiru, Shiokojidori, Shimogyo-ku, Kyoto, KYO 600, Japan.

实施例 1

准备一种含有 Plurafac® B-26 线性醇烷氧化物表面活性剂（它可从 BASF 购得）（1 重量%）、环丁砜（35 重量%）、脱离子（DI）水（4 重量%）和 DPGME（60 重量%）的组合物。

用 2.5 微米的 AZ® P4110 光阻材料（可从 AZ® Electronic Materials 购得，Clariant Corporation, 70 Meister Avenue, Somerville, New Jersey 08876 USA）涂覆多个胶片，成像并在 140 °C 下进行硬化烘焙。另外的多个胶片用 4 微米的 AZ® P4330 光阻材料（可从 AZ® Electronic Materials 购得，Clariant Corporation, 70 Meister Avenue, Somerville, New Jersey 08876 USA）对其进行涂

覆，形成图案，并在 140℃、150℃ 或 160℃ 下进行硬化烘焙 30 分钟。将这些胶片于室温下浸没在所述的剥离组合物浴中，或者浸没在加热到 90℃ 的剥离组合物浴中，并进行轻微搅动。记录图案从这些胶片中消失的时间。

所得结果如表 1 所示。

实施例 2

准备一种含有 Plurafac® RA-30 线性醇烷氧化物表面活性剂（它可从 BASF 购得）（1 重量%）、环丁砜（35 重量%）、脱离子水（4 重量%）和 DPGME（60 重量%）的组合物。按照实施例 1 所述的方法混合溶液并对其评价。

所得结果如表 1 所示。

实施例 3

准备一种含有 Iconol® TDA-9 表面活性剂（1 重量%）、环丁砜（35 重量%）、脱离子水（4 重量%）和 DPGME（60 重量%）的组合物。按照实施例 1 所述的方法混合溶液并对其评价。

所得结果如表 1 所示。

实施例 4

准备一种含有 Pluronic® L-92 表面活性剂（1 重量%）、环丁砜（35 重量%）、脱离子水（4 重量%）和 DPGME（60 重量%）的组合物。按照实施例 1 所述的方法混合溶液并对其评价。

所得结果如表 1 所示。

实施例 5

准备一种含有 Plurafac® B-26 线性醇烷氧化物表面活性剂（它可从 BASF 购得）（1 重量%）、环丁砜（35 重量%）、丙三醇（4 重量%）和 DPGME（60 重量%）的组合物。按照实施例 1 所述的方法混合溶液并对其评价。

所得结果如表 1 所示。

实施例 6

准备一种含有 Plurafac® B-26 线性醇烷氧化物表面活性剂（它可从 BASF 购得）（0.1 重量%）、环丁砜（36 重量%）、脱离子水（8 重量%）和 DPGME（56 重量%）的组合物。按照实施例 1 所述的方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 1 所示。

实施例 7

准备一种含有 Plurafac® B-26 线性醇烷氧化物表面活性剂（它可从 BASF 购得）（0.1 重量%）、环丁砜（37 重量%）、脱离子水（1 重量%）和 DPGME（62 重量%）的组合物。按照实施例 1 所述的方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 1 所示。

实施例 8

准备一种含有 Plurafac® B-26 线性醇烷氧化物表面活性剂（它可从 BASF 购得）（2 重量%）、环丁砜（33 重量%）、脱离子水（8 重量%）和 DPGME（57 重量%）的组合物。按照实施例 1 所述的方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 1 所示。

实施例 9

准备一种含有 Plurafac® B-26 线性醇烷氧化物表面活性剂（它可从 BASF 购得）（2 重量%）、环丁砜（36 重量%）、脱离子水（1 重量%）和 DPGME（61 重量%）的组合物。按照实施例 1 所述的方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 1 所示。

表 1

剥离剂	清除时间@室温/ AZ® P4110 2.5 微米 140℃ HB (分钟 : 秒)	清除时间@90℃/ AZ® P4330 4 微米 140℃ HB (分钟 : 秒)	清除时间@90℃ AZ® P4330 4 微米 150℃ HB (分钟 : 秒)	清除时间@90℃ AZ® P4330 4 微米 160℃ HB (分钟 : 秒)
实施例 1	2:30	0:20 图案 90%清除	15 分钟后: 图案 60% 清除	15 分钟后: 图案 100%可见
实施例 2	2:00	0:20	15 分钟后: 图案 70% 清除	15 分钟后: 图案 100%可见
实施例 3	2:00	0:20 图案 90%清除	15 分钟后: 图案清 除	15 分钟后: 图案 60% 可见
实施例 4	2:00	0:20	15 分钟后: 图案清 除	15 分钟后: 图案 100%可见
实施例 5	3:15	0:30	剩余未曝光的光阻 材料	未曝光的和图案化 的光阻材料仍都可 见
实施例 6	2:00	0:30	剩余未曝光的光阻 材料	未曝光的和图案化 的光阻材料仍都可 见
实施例 7	3:00 斑点可见			
实施例 8	1:45	0:30	10:30 图案可见	在 15 分钟时清除, 图案可见
实施例 9	3:15			

HB 表示硬化烘焙。

实施例 10

准备一种含有 Plurafac® B-26 线性醇烷氧化物表面活性剂（它可从 BASF 购得）（27 重量%）、环丁砜（12 重量%）、脱离子水（4 重量%）和 DPGME（57 重量%）的剥离组合物。按下述方法混合溶液并对其进行评价：

用 2.5 微米的 AZ® P4110 光阻材料（可从 AZ® Electronic Materials 购得，Clariant Corporation, 70 Meister Avenue, Somerville, New Jersey 08876 USA）涂覆多个胶片，形成图案，并在 140℃ 或 150℃ 下进行硬化烘焙。另外的多个胶片用 6 微米的 AZ® P4620 光阻材料（可从 AZ® Electronic Materials 购得，Clariant Corporation, 70 Meister Avenue, Somerville, New Jersey 08876 USA）对其进行涂覆，成像并在 140℃ 或 150℃ 下进行硬化烘焙 30 分钟。将这些胶片于室温下浸没在所述的剥离组合物浴中，或者浸没在加热到 90℃ 的剥离组合物浴中，并进行轻微搅动。记录图案从这些胶片中消失的时间。

所得结果如表 2 所示。

实施例 11

准备一种含有 Plurafac® B-26 线性醇烷氧化物表面活性剂（它可从 BASF 购得）（14 重量%）、环丁砜（24 重量%）、脱离子水（4 重量%）和 DPGME（58 重量%）的组合物。按照实施例 10 所述的方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 2 所示。

实施例 12

准备一种含有 Plurafac® B-26 线性醇烷氧化物表面活性剂（它可从 BASF 购得）（1 重量%）、环丁砜（24 重量%）、脱离子水（4 重量%）和 DPGME（71 重量%）的组合物。按照实施例 10 所述的方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 2 所示。

实施例 13

准备一种含有 Plurafac® B-26 线性醇烷氧化物表面活性剂（它可从 BASF 购得）（1 重量%）、环丁砜（12 重量%）、脱离子水（4 重量%）和 DPGME（83 重量%）的组合物。按照实施例 10 所述的方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 2 所示。

实施例 14

准备一种含有 Plurafac® B-26 线性醇烷氧化物表面活性剂（它可从 BASF 购得）（1 重量%）、环丁砜（37 重量%）、脱离子水（4 重量%）和 DPGME（58 重量%）的组合物。按照实施例 10 所述的方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 2 所示。

实施例 15

准备一种含有 Plurafac® B-26 线性醇烷氧化物表面活性剂（它可从 BASF 购得）（14 重量%）、环丁砜（11 重量%）、脱离子水（4 重量%）和 DPGME（71 重量%）的组合物。按照实施例 10 所述的方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 2 所示。

实施例 16

准备一种含有 Plurafac® B-26 线性醇烷氧化物表面活性剂（它可从 BASF 购得）（1 重量%）、环丁砜（12 重量%）、脱离子水（4 重量%）和 DPGME（83 重量%）的组合物。按照实施例 10 所述的方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 2 所示。

表 2

剥离剂	清除时间 @ 室温 AZ® P4110 2.5 微米 140℃ HB (分钟:秒)	清除时间 @90℃ AZ® P4110 2.5 微米 140℃ HB (分钟:秒)	清除时间 @90℃ AZ® P4110 2.5 微米 150℃ HB (分钟:秒)	清除时间 @ 室温 AZ® P4620 6 微米 150℃ HB (分钟:秒)	清除时间 @90℃ AZ® P4620 6 微米 150℃ HB (分钟:秒)	清除时间 @90℃ AZ® P4620 6 微米 150℃ HB (分钟:秒)
实施例 10	>15:00 15% 没有清除	0:45			3:30	4:00
实施例 11	4:50 4:15 4:05	0:40	0:30	15:0 未清除	2:30	5:00
实施例 12	2:35					
实施例 13	2:50					
实施例 14	2:40	0:30 白色薄 雾			15:00 白色 薄雾	15:00 薄雾 和光阻材料 都可见
实施例 15	6:45	0:20			3:30	
实施例 16	2:45					

HB 表示硬化烘焙。

实施例 17

准备一种含有三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%) 和二丙二醇甲基醚 (DPGME) (92 重量%) 的剥离组合物。按下述方法混合溶液并对其进行评价:

用 4 微米的 AZ® P4110 光阻材料(可从 AZ® Electronic Materials 购得, Clariant Corporation, 70 Meister Avenue, Somerville, New Jersey 08876 USA) 涂覆两个胶片, 形成图案, 其中的一个胶片在 140 °C 下进行硬化烘焙 30 分钟, 而另一胶片在 90 °C 硬化烘焙 1 分钟。将这些胶片于室温下浸没在所述的剥离组合物浴中, 并进行轻微搅动。记录图案从这些胶片中消失的时间。

用 4 微米的 AZ® P4110 光阻材料(可从 AZ® Electronic Materials 购得, Clariant Corporation, 70 Meister Avenue, Somerville, New Jersey 08876 USA) 涂覆一个胶片, 形成图案, 并 90 °C 下进行硬化烘焙 1 分钟。将该胶片浸没在 60 °C 的所述剥离组合物浴中, 并进行轻微搅动。记录图案从这些胶片中消失的时间。

所得结果如表 3 所示。

实施例 18

准备一种含有二甲基亚砷 (DMSO) (92 重量%) 和三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 17 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 3 所示。

实施例 19

准备一种含有丁内酯 (BLO) (92 重量%) 和三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 17 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 3 所示。

实施例 20

准备一种含有丙二醇甲基醚 (PGME) (92 重量%) 和三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%) 的剥离

组合物。按实施例 17 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 3 所示。

实施例 21

准备一种含有三丙二醇甲基醚 (TPGME) (92 重量%) 和三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 17 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 3 所示。

表 3

实施例	剥离剂在室温且在 90℃ 下硬化烘焙 1 分钟的清除时间 (秒)	剥离剂在 60℃ 且在 90℃ 下硬化烘焙 1 分钟的清除时间 (秒)	剥离剂在室温且在 140℃ 下硬化烘焙 30 分钟的清除时间 (秒)
17	180	60	90
18	90	45	90
19	30	20	30
20	60	30	60
21	330	60	600 +

RT 表示室温。

实施例 22

准备一种含有三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%) 和四氢噻吩 1,1-二氧化物 (环丁砜) (34 重量%) 和 DPGME (58 重量%) 的剥离组合物。按下述方法混合溶液并对其进行评价:

用 4 微米的 AZ® P4110 光阻材料(可从 AZ® Electronic Materials 购得, Clariant Corporation, 70 Meister Avenue, Somerville, New Jersey 08876 USA) 涂覆两个胶片, 形成图案, 其中的一个胶片在 140℃ 下进行硬化烘焙 30 分钟, 而另一胶片在 90℃ 硬化烘焙 1 分钟。将这些胶片于室温下浸没在所述的剥离组合物浴中, 并进行轻微搅动。记录图案从这些胶片中消失的时间。

所得结果如表 4 所示。

实施例 23

准备一种含有三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%)、TPGME (58 重量%) 和环丁砜 (34 重量%) 的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 24

准备一种含有 DMSO (58 重量%)、TPGME (34 重量%) 和三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 25

准备一种含有 BLO (58 重量%)、DPGME (34 重量%) 和三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 26

准备一种含有 PGME (58 重量%)、环丁砜 (34 重量%) 和三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 27

准备一种含有 DPGME (58 重量%)、丁二烯砜 (34 重量%) 和三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 28

准备一种含有 DPGME (58 重量%)、四亚甲基砜 (34 重量%) 和三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评

价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 29

准备一种含有 DPGME (58 重量%)、丁烷砜 (34 重量%) 和三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 30

准备一种含有二丙二醇单甲基醚乙酸酯 (58 重量%)、环丁砜 (34 重量%) 和三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 31

准备一种含有二丙二醇单丁基醚 (58 重量%)、环丁砜 (34 重量%) 和三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 32

准备一种含有二丙二醇 (58 重量%)、环丁砜 (34 重量%) 和三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 33

准备一种含有二乙基碳酸酯 (58 重量%)、环丁砜 (34 重量%) 和三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂, 它可从 BASF 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 34

准备一种含有 DPGME (58 重量%)、环丁砜 (34 重量%) 和 Emery 6706 表面活性剂 (它可从 Henkel Corporation 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 35

准备一种含有 DPGME (58 重量%)、环丁砜 (34 重量%) 和 Noigen EP-120A 表面活性剂 (它可从 Diaichi Kogyo Seiyaku 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 36

准备一种含有 DPGME (58 重量%)、环丁砜 (34 重量%) 和 FC 171 表面活性剂 (它可从 3M Corporation 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 37

准备一种含有 DPGME (58 重量%)、环丁砜 (34 重量%) 和 Surfynol 440 表面活性剂 (它可从 Air Products and Chemical Co. 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 38

准备一种含有 DPGME (58 重量%)、环丁砜 (34 重量%) 和 Tetronic 701 表面活性剂 (它可从 BASF 购得) (8 重量%) 的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 39

准备一种含有 DPGME (58 重量%)、环丁砜 (34 重量%) 和 FC 135

表面活性剂（它可从 3M Corporation 购得）（8 重量%）的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 40

准备一种含有 DPGME（58 重量%）、环丁砜（34 重量%）和 Iconol TDA 9 和 Pluronic RA 30 表面活性剂（它可从 BASF 购得）（8 重量%）的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 41

准备一种含有 DPGME（58 重量%）、环丁砜（34 重量%）和聚环氧乙烯表面活性剂（它可从 Aldrich Co. 购得）（8 重量%）的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 42（218）

准备一种含有 DPGME（58 重量%）、环丁砜（34 重量%）和十二烷基硫酸铵表面活性剂（8 重量%）的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

实施例 43

准备一种含有 DPGME（58 重量%）、环丁砜（34 重量%）和 Dowfax 2A0 表面活性剂（它可从 Dow Corporation 购得）（8 重量%）的剥离组合物。按实施例 22 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 4 所示。

表 4

实施例	剥离剂于室温且于 90℃ 硬化烘焙 1 分钟的清除时间 (秒)	剥离剂于室温且于 140℃ 硬化烘焙 30 秒的清除时间 (秒)
22	45	150
23	105	270
24	60	120
25	45, 胶片上有斑点	124, 胶片上有斑点
26	60, 胶片上有斑点	70, 胶片上有斑点
27	150	300
28	600+	---
29	600+	600+
30	600+	
31	400	600+
32	180	600+
33	600+	---
34	200	400
35	300	600+
36	120	120
37	600+	---
38	600+	---
39	90	600+
40	90	600+
41	90	600+
42	600+	---
43	540	600

实施例 44

准备一种含有 Plurafac® B-26 线性醇烷氧化物表面活性剂 (它可从 BASF 购得) (8 重量%)、环丁砜 (17 重量%) 和 DPGME (75 重量%)

的剥离组合物。按下述方法混合溶液并对其进行评价：

用 3 微米的 AZ® P4210 光阻材料(可从 AZ® Electronic Materials 购得, Clariant Corporation, 70 Meister Avenue, Somerville, New Jersey 08876 USA) 涂覆胶片, 形成图案, 并在 140℃ 下进行硬化烘焙 30 分钟。将胶片于室温下浸没在所述的剥离组合物浴中, 并进行轻微搅动。记录图案从这些胶片中消失的时间。

所得结果如表 5 所示。

腐蚀性研究是这样进行的, 加热所述剥离组合物浴至 90℃, 并将一个具有 Ti/W 表面的胶片和另一个具有 Al/Si/Cu 表面的胶片半部浸没于该浴之中。之后, 经漂洗后且干燥的胶片, 通过比较浸没部分与未浸没部分, 对其进行评价。结果表明两个表面都没有发生腐蚀。

实施例 45

准备一种含有 Plurafac® B-26 线性醇烷氧化物表面活性剂(它可从 BASF 购得)(8 重量%)、环丁砜(16 重量%)、脱离子(DI)水(4 重量%)和 DPGME(72 重量%)的剥离组合物。按实施例 44 的方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 5 所示。

腐蚀性研究是这样进行的, 加热所述剥离剂浴至 90℃, 并将一个具有 Ti/W 表面的胶片和另一个具有 Al/Si/Cu 表面的胶片半部浸没于该浴之中。之后, 经漂洗后且干燥的胶片, 通过比较浸没部分与未浸没部分, 对其进行评价。结果表明两个表面都没有发生腐蚀。

实施例 46

准备一种含有 Plurafac® RA-30 线性醇烷氧化物表面活性剂(它可从 BASF 购得)(8 重量%)、环丁砜(16 重量%)、脱离子水(4 重量%)和 DPGME(72 重量%)的剥离组合物。按实施例 44 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 5 所示。

腐蚀性研究是这样进行的, 加热所述剥离组合物浴至 90℃, 并将一个具有 Ti/W 表面的胶片和另一个具有 Al/Si/Cu 表面的胶片半部浸没

于该浴之中。之后，经漂洗后且干燥的胶片，通过比较浸没部分与未浸没部分，对其进行评价。结果表明两个表面都没有发生腐蚀。

实施例 47

准备一种含有三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-9 表面活性剂，它可从 BASF 购得) (8 重量%)、环丁砜 (16 重量%)、脱离子 (DI) 水 (4 重量%) 和 DPGME (72 重量%) 的剥离组合物。按实施例 44 的方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 5 所示。

腐蚀性研究是这样进行的，加热所述剥离剂浴至 90℃，并将一个具有 Ti/W 表面的胶片和另一个具有 Al/Si/Cu 表面的胶片半部浸没于该浴之中。之后，经漂洗后且干燥的胶片，通过比较浸没部分与未浸没部分，对其进行评价。结果表明两个表面都没有发生腐蚀。

实施例 48

准备一种含有三癸醇乙氧化物 (Iconol® TDA-10 表面活性剂，它可从 BASF 购得) (8 重量%)、环丁砜 (16 重量%)、脱离子 (DI) 水 (4 重量%) 和 DPGME (72 重量%) 的剥离组合物。按实施例 44 的方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 5 所示。

腐蚀性研究是这样进行的，加热所述剥离剂浴至 90℃，并将一个具有 Ti/W 表面的胶片和另一个具有 Al/Si/Cu 表面的胶片半部浸没于该浴之中。之后，经漂洗后且干燥的胶片，通过比较浸没部分与未浸没部分，对其进行评价。结果表明两个表面都没有发生腐蚀。

实施例 49

准备一种含有 Pluronic® L-64 表面活性剂 (它可从 BASF 购得) (8 重量%)、环丁砜 (16 重量%)、脱离子水 (4 重量%) 和 DPGME (72 重量%) 的制剂。按实施例 44 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 5 所示。

腐蚀性研究是这样进行的，加热所述剥离组合物浴至 90℃，并将一

个具有 Ti/W 表面的胶片和另一个具有 Al/Si/Cu 表面的胶片半部浸没于该浴之中。之后，经漂洗后且干燥的胶片，通过比较浸没部分与未浸没部分，对其进行评价。结果表明两个表面都没有发生腐蚀。

实施例 50

准备一种含有 Pluronic® L-92 表面活性剂（它可从 BASF 购得）（8 重量%）、环丁砜（16 重量%）、脱离子水（4 重量%）和 DPGME（72 重量%）的制剂。按实施例 44 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 5 所示。

腐蚀性研究是这样进行的，加热所述剥离组合物浴至 90℃，并将一个具有 Ti/W 表面的胶片和另一个具有 Al/Si/Cu 表面的胶片半部浸没于该浴之中。之后，经漂洗后且干燥的胶片，通过比较浸没部分与未浸没部分，对其进行评价。结果表明两个表面都没有发生腐蚀。

实施例 51

准备一种含有 Plurafac® B-26 表面活性剂（它可从 BASF 购得）（8 重量%）、环丁砜（16 重量%）、丙三醇（4 重量%）和 DPGME（72 重量%）的制剂。按实施例 44 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 5 所示。

腐蚀性研究是这样进行的，加热所述剥离组合物浴至 90℃，并将一个具有 Ti/W 表面的胶片和另一个具有 Al/Si/Cu 表面的胶片半部浸没于该浴之中。之后，经漂洗后且干燥的胶片，通过比较浸没部分与未浸没部分，对其进行评价。结果表明两个表面都没有发生腐蚀。

实施例 52

准备一种含有 Plurafac® B-26 表面活性剂（它可从 BASF 购得）（8 重量%）、环丁砜（16 重量%）、丙二醇（4 重量%）和 DPGME（72 重量%）的制剂。按实施例 44 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 5 所示。

腐蚀性研究是这样进行的，加热所述剥离组合物浴至 90℃，并将一个具有 Ti/W 表面的胶片和另一个具有 Al/Si/Cu 表面的胶片半部浸没于该浴之中。之后，经漂洗后且干燥的胶片，通过比较浸没部分与未

浸没部分，对其进行评价。结果表明两个表面都没有发生腐蚀。

实施例 53

准备一种含有 Plurafac® B-26 表面活性剂（它可从 BASF 购得）（7 重量%）、环丁砜（15 重量%）、脱离子水（4 重量%）、N,N-二乙基-3-甲基苯甲酰胺（7 重量%）和 DPGME（72 重量%）的组合物。按实施例 44 所述方法混合溶液并对其进行评价。

所得结果如表 5 所示。

腐蚀性研究是这样进行的，加热所述剥离组合物浴至 90℃，并将一个具有 Ti/W 表面的胶片和另一个具有 Al/Si/Cu 表面的胶片半部浸没于该浴之中。之后，经漂洗后且干燥的胶片，通过比较浸没部分与未浸没部分，对其进行评价。结果表明两个表面都没有发生腐蚀。

表 5

实施例	剥离剂在室温且于 140℃ 硬化烘焙 30 分钟的清除时间（分钟：秒）
44	6:50
45	3:05
46	3:00
47	3:00
48	3:30
49	2:45
50	3:00
51	8:00
52	7:05
53	5:05