公告本

A4
C4

申請日期	89.1.29
案號	89101571
類別	G03F 7/42

（以上各欄由本局填註）

發明 ~~新型~~ 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	去除光阻劑之組成物及使用該組成物以去除光阻劑之方法
	英文	Resist removing composition and resist removing method using the same
二、發明 創作 人	姓名	(1)朴 東 鎭 (2)吉 埈 仍 (3)朴 濟 應 (4)全 相 文
	國籍	韓 國
	住、居所	(1)韓國京畿道烏山市園洞 552-4 番地韓州公寓 103 棟 605 號 (2)韓國京畿道華城郡東灘面穆里 243 番地 (3)韓國京畿道水原市勸善區勸善洞 1265 番地普成公寓 609 棟 1102 號 (4)韓國京畿道城南市盆唐區九美洞 202 番地 LG 公寓 205 棟 1802 號
三、申請人	姓名（名稱）	三星電子股份有限公司
	國籍	韓 國
	住、居所（事務所）	韓國京畿道水原市八達區梅灘洞 416 番地
	代表人姓名	尹 鍾 龍

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

裝 訂 線

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

A6
B6

本案已向：

韓 國（地區） 申請專利，申請日期：1999.11.26. 案號：99-52985，□有 ☑無主張優先權

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（ ）

發明背景

1.發明領域

本發明關於一種去除光阻劑之組成物及使用該組成物以去除光阻劑之方法。

2.先前技藝說明

爲了完成積體電路，必須形成各種不同之內連接之圖案，例如鎢，鋁，銅，氮化鈦內連接之圖案，或其類似物，及用於曝露上述內連接之接觸孔或介層洞。形成內連接之圖案及接觸孔或介層洞的方法包括光學微影程序，蝕刻程序，去除光阻劑程序，清洗程序及乾燥程序。

尤其在去除光阻劑之方法中一重要爭議點，從基板之表面上儘快地去除光阻劑及蝕刻殘留物，而不侵蝕到底層(underlying layer)。一般，去除光阻劑之程序的進行是在結合乾剝除步驟，例如灰化步驟及使用有機剝除劑之溼式剝除步驟。濕式剝除步驟是用來去除雜質，例如在灰化步驟期間無法完全去除之殘留光阻劑，或在從積聚化電路基板之表面上形成內連接之圖案或接觸孔(介層洞)的蝕刻及灰化步驟期間所生成之殘留物。欲去除之殘留物包括有機聚合物，其由電漿與構成光阻劑圖案之成份，例如碳(C)，氫(H)，或氧(O)反應所產生的，亦包括有機金屬聚合物，其爲當內連接之材料於蝕刻或灰化步驟期間回濺至光阻劑圖案之側壁上所產生的，亦包括絕緣材料或金屬氧化物，其爲當在內連接之圖案下的絕緣層爲過蝕刻且然後回濺等時所產生。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（ 2 ）

現今廣泛使用之有機剝除劑包括鹼性胺還原劑，例如羥基胺，二甘醇胺，單乙醇胺或甲基乙醇胺，亦包括極性溶劑，例如醇及包括有機酸，例如，以作爲基本成份。

因爲構成有機剝除劑之鹼性胺在還原能力上相對較弱，不可能完全去除蝕刻殘留物，例如金屬氧化物，例如氧化鎢或氧化銅，或有機金屬聚合物，其爲當新內連接，例如鎢內連接或銅內連接被蝕刻時所產生。因此，在灰化步驟之前，需要硝酸處理步驟作爲預灰化步驟。

因爲傳統有機剝除劑主要由有機成份所組成，在只以去離子水清洗之例中並無法完全去除，但仍殘留在基板上而易侵蝕內連接層，藉此將內連接層之圖案之輪廓變形。因此，使用以醇爲主之清洗劑，例如異丙醇(IPA)之清洗步驟，必須進一步地在執行後去除清洗步驟前進行。因此，製程變爲更複雜且處理時間延長，因而降低生產力。因爲仍需要硝酸及 IPA 與有機剝除劑，製造成本增加。此外，因爲需要用於各種步驟之單獨浴，去除光阻劑之設備變爲不必要地龐大。

<u>發明摘述</u>

本發明之第一目的爲提供一種去除光阻劑之組成物，其具有去除光阻劑，聚合物，有機金屬聚合物及金屬氧化物之極佳能力，且不會侵蝕曝露於去除光阻劑之組成物下的底層。

本發明之第二目的爲提供一種使用去除光阻劑組成物以去除光阻劑的方法。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

五、發明說明（ 7 ）

因此，爲了達到本發明之上述目的優點，提供一種去除光阻劑組成物，其包括烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺，至少一選自烷醇胺、具有 3 或更大之偶極距的極性物質及侵蝕抑制劑所組成之族群中，以及至少一以氟化物爲主之還原劑及以氫氧化物爲主之還原劑。

在本發明之另一觀點，去除光阻劑之組成物包括烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺，至少一選自烷醇胺、具有 3 或更大之偶極距的極性物質及侵蝕抑制劑，及過氧化氫。

根據本發明之另一觀點，提供一種去除光阻劑之方法，其包括的步驟爲:提供一基板，在基板上形成光阻劑層，且將基板與去除光阻劑之組成物接觸並去除光阻劑層，其中該去除光阻劑之組成物包括烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺，至少一選自烷醇胺、具有 3 或更大之偶極距的極性物質及侵蝕抑制劑所組成之族群中，及至少一以氟化物爲主之還原劑與以氫氧化物爲主之還原劑，或該去除光阻劑之組成物包括烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺，至少一選自烷醇胺、具有 3 或更大之偶極距的極性物質及侵蝕抑制劑所組成之族群中，及過氧化氫。

圖式簡單說明

圖 1 爲流程圖，其中實線表示使用根據本發明之去除光阻劑之組成物以去除光阻劑的方法，且虛線表示由使用本發明所消除之傳統步驟。

圖 2A 及圖 2B 爲進行光學微影步驟及去除光阻劑步驟中，鎢內連接之平面圖，其中圖 2A 表示以根據本發明之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

五、發明說明（ 4 ）

去除光阻劑之組成物所處理之鎢內連接，而圖 2B 表示以傳統去除光阻劑之組成物所處理之鎢內連接。

較佳具體實施例說明

此後，將詳細說明根據本發明之去除光阻劑之組成物及使用該組成物以去除光阻劑之方法。然而，本發明可具體化爲許多形式，而不應構成限制爲於此所述之具體實施例。更確切地，該具體實施例係提供爲揭示用，而爲更完整及完全，以對熟於此技藝者傳達本發明之範疇。

根據本發明之第一具體實施例，去除光阻劑之組成物包括烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺，至少一選自烷醇胺、具有 3 或更大之偶極距的極性物質及侵蝕抑制劑所組成之族群中，及至少一以氟化物爲主之還原劑及以氫氧化物爲主之還原劑。

烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺由式(Ⅰ)所代表:

R_4-O-R_3-CO-N-R_1R_2OH　　(Ⅰ)

其中 R_1 爲氫原子，C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 環之芳族烴；R_2 爲 C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 環之芳族烴；且 R_3 及 R_4 個自任一爲 C_1 至 C_5 烴類，其彼此獨立。

在一較佳具體實施例中，R_1 爲氫原子，R_2 爲-CH_2CH_2-，R_3 爲-CH_2CH_2-，且 R_4 爲-CH_3。

烷醇胺爲由下列式(Ⅱ)所代表之化合物:

R_1-NH-R_2OH　　(Ⅱ)

其中 R_1 爲氫原子，C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 環之芳族烴；且 R_2 爲 C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 環之芳族烴。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

五、發明說明（5）

在一較佳具體實施例中，烷醇胺爲單乙醇胺，其中 R_1 爲氫，且 R_2 爲-CH_2CH_2-。

具有 3 或更大之偶極距的合適極性物質包括水，甲醇或二甲亞碸。

侵蝕抑制劑由下列式(Ⅲ)所代表:

$$R_6\text{-}(OH)_n \qquad (Ⅲ)$$

其中 R_6 爲 C_1 至 C_5 烴，具有-COOH 基之 C_1 至 C_5 烴，具有 1 至 3 環之芳族烴，或具有 1 至 3 環及-COOH 基位於至少一環上之芳族烴。整數 n 可爲具有 1 至 4 間之值。

尤其較佳 R_6 爲苯環且侵蝕抑制劑爲兒茶酚，其中 n 爲 2。鎵酸爲廣爲人知之侵蝕抑制劑，其可用在本發明中。

合適以氟化合物爲主之還原劑包括氟化氫(HF)，氟化銨(NH_4F)或氟硼酸(hydroboron tetrafluoride)(HBF_4)。

合適以氫氧化物爲主之還原劑包括氫氧化鉀(KOH)，氫氧化銨(NH_4OH)，四甲基氫氧化銨($(CH_3)_4NH_4OH$)或四乙基氫氧化銨($(CH_3CH_2)_4NH_4OH$)。

根據本發明之去除光阻劑之組成物具有極佳能力以去除光阻劑，並能有效去除聚合物，有機金屬聚合物及金屬氧化物，且不會侵蝕曝露於去除光阻劑之組成物下的底層。根據本發明之去除光阻劑之組成物在下列反應機制中產生效用。

烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺包含羥基(-OH)，烷氧基(-OR_4)，及羰基(C=O)。因此，根據本發明之去除光阻劑之組成物在剝落及溶解光阻劑及聚合物上非常有效。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

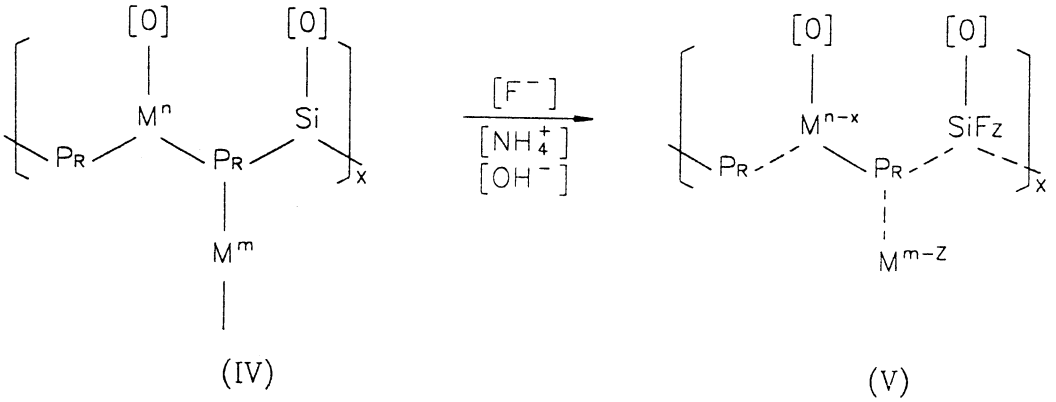
五、發明說明（ 6）

所以，具有 3 或更大之偶極距的極性物質對於經交聯之聚合物及光阻劑顯現高的溶解度。換句話說，牢固地鍵結至光阻劑圖案之側壁及經暴露底層之表面上的聚合物，可由該極性物質去除。

因爲以氟化物爲主之還原劑的氟離子(F)具有強的還原能力，其可降低含在有機金屬聚合物或金屬氧化物中之金屬。

有機金屬聚合物由式Ⅳ所代表，且爲當蝕刻或灰化殘留物之聚合物(P_R)與金屬(M)或氧(O)鍵結時所產生的聚合物。當含在有機金屬聚合物中之金屬成份是由氟離子還原時，在聚合物中碳與金屬間的鍵結會斷裂，如下列反應式(1)所示，然後轉化爲式(V)所表示的結構:

[反應式(1)]



(IV)　　(V)

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

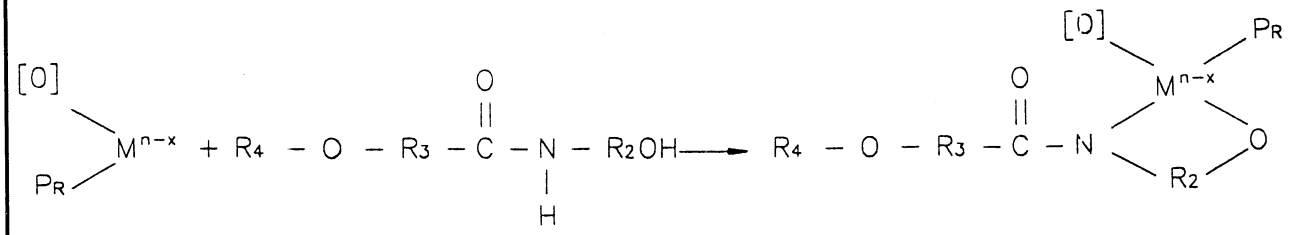
五、發明說明（ 7 ）

其中-[O]代表-O，-OH 或-OR，且在-OR 基團中之''R''代表烴基團。

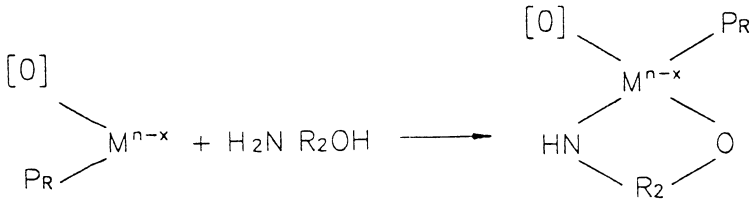
如上述反應式(1)中所顯示，除了氟離子，衍生自以氫氧化物爲主之還原劑的羥基離子或銨離子亦降低有機金屬聚合物。

如在反應式(1)中所還原之有機金屬聚合物分別以下列反應式(2)，(3)及(4)中所表示的與烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺，烷醇胺及侵蝕抑制劑進行反應。反應式(3)及(4)分別顯示當有機金屬聚合物與以烷醇胺爲例之單烷醇胺反應的例子，以及有機金屬聚合物與以兒茶酚爲例作爲侵蝕抑制劑反應的例子。

[反應式(2)]



[反應式(3)]



經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（ 8 ）

[反應式(4)]

在上述反應式(2)，(3)，及(4)中，已說明去除經還原有機金屬聚合物的去除機制。然而，烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺及烷醇胺可直接在未還原之有機金屬聚合物上作用以去除之。

另一蝕刻殘留物，例如含在金屬氧化物中之氧化物層或金屬亦可由還原劑還原。例如，氟化氫(作爲以氟化物爲主之還原劑)與氧化鎢(作爲金屬氧化物)之還原機制係表示於下列反應式(5)及(6)中:

[反應式(5)]

$2HF \leftrightarrow 2F_2^- + 2H^+$

$SiO_2 + 2\ F_2^- \leftrightarrow SiF_4$

[反應式(6)]

$WO_3 + 6HF \leftrightarrow WF_6 + 3H_2O$

被以氟化物爲主之還原劑，或以氫氧化物爲主之還原劑所還原之蝕刻殘留物，或與烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺及烷醇胺反應之蝕刻殘留物係溶在具有 3 或更大之偶極距的極性物質中。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

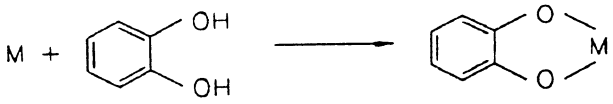
本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

五、發明說明（ 9 ）

侵蝕抑制劑預防曝露於 IC 基板之表面上的各種層受到腐蝕或被化學侵蝕，並作爲經還原之有機金屬聚合物的溶劑。一般來說，金屬氧化物層係形成於內連接圖案之表面上，而內連接圖案係曝露至 IC 基板之表面上。當該金屬氧化物與還原劑反應以隨後轉爲金屬離子，侵蝕抑制劑與金屬離子反應，其稱爲螯合反應，藉此形成螯型化合物。因此，曝露金屬內連接圖案之表面將覆蓋安定之螯型化合物。然後，有可能有效地預防內連接圖案受到腐蝕或被化學侵蝕。

用於金屬層之侵蝕抑制作用的機制將說明於反應式(7)中，其以兒茶酚作爲侵蝕抑制劑來作爲例子:

[反應式(7)]



其中 M 代表金屬。

根據本發明之第一具體實施例的去除光阻劑之組成物，及各種不同之成份之重量%係表示於下列表 1 中。在表 1 中，較佳組成物之含量係表示於括弧內。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

五、發明說明（10）

表 1

去除光阻劑之組成物	烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺(wt%)	烷醇胺(wt%)	極性物質(wt%)	侵蝕抑制劑(wt%)	以 F 爲主之還原劑(wt%)	以-OH 爲主之還原劑(wt%)
1	30-99.9	0.01-69.9999			0.0001-1	
2	30-99.9	0.01-69.9999				0.0001-1
3	30-99.9	0.01-69.9998			0.0001-1	0.0001-1
4	30-99.9		0.01-69.9999		0.0001-1	
5	30-99.9		0.01-69.9999			0.0001-1
6	30-99.9		0.01-69.9998		0.0001-1	0.0001-1
7	30-99.9			0.01-69.9999	0.0001-1	
8	30-99.9			0.01-69.9999		0.0001-1
9	30-99.9			0.01-69.9998	0.0001-1	0.0001-1
10	30-99.9	0.01-34.99995	0.01-34.99995		0.0001-1	
11	30-99.9	0.01-34.99995	0.01-34.99995			0.0001-1
12	30-99.9	0.01-34.9999	0.01-34.9999		0.0001-1	0.0001-1
13	30-99.9	0.01-34.99995		0.01-34.99995	0.0001-1	
14	30-99.9	0.01-34.99995		0.01-34.99995		0.0001-1
15	30-99.9	0.01-34.99995		0.01-34.99995	0.0001-1	0.0001-1
16	30-99.9		0.01-34.99995	0.01-34.99995	0.0001-1	
17	30-99.9		0.01-34.99995	0.01-34.99995		0.0001-1
18	30-99.9		0.01-34.9999	0.01-34.9999	0.0001-1	0.0001-1
19	30-99.9	0.01-30	0.01-30	0.01-30	0.0001-1	
20	30-99.9	0.01-30	0.01-30	0.01-30		0.0001-1
21	30-99.9 (40-65)	0.01-30 (5-30)	0.01-30 (5-20)	0.01-30 (5-20)	0.0001-1 (0.01-0.1)	0.0001-1 (0.01-0.1)

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（11）

上述組成物之含量爲最佳含量，其中可有效去除光阻劑及聚合物，且曝露於去除光阻劑之組成物之下的光阻劑，其底下之層，例如金屬層，將受到上述之組成物最小的侵蝕。

如上所述，去除光阻劑之組成物具有極佳能力以去除光阻劑及聚合物，有機金屬聚合物及爲蝕刻副產物之金屬氧化物。亦即，並不會侵蝕在光阻劑底下之層，例如金屬層。此外，上述物質比傳統去除光阻劑之組成物的成分要便宜。

根據本發明之第二具體實施例，去除光阻劑之組成物包括烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺，至少一選自烷醇胺、具有 3 或更大之偶極距的極性物質及侵蝕抑制劑，及過氧化氫。

根據本發明之第二具體實施例之去除光阻劑之組成物與根據本發明之第一具體實施例的組成物不同處，只有在於其包括過氧化氫來代替還原劑(以氟化物爲主之還原劑或以氫氧化物爲主之還原劑)。過氧化氫以與有機金屬聚合物反應，以有效地去除該有機金屬聚合物。而其它反應機制則與第一具體實施例相同。

根據本發明之第二具體實施例的去除光阻劑之組成物，及各種不同之成份重量%係表示於下列表 2 中。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

五、發明說明（12）

表 2

去除光阻劑之組成物	烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺 (wt%)	烷醇胺 (wt%)	極性物質 (wt%)	侵蝕抑制劑 (wt%)	過氧化氫 (wt%)
1	30-99.9	0.01-69.9999			0.0001-1
2	30-99.9				0.0001-1
3	30-99.9		0.01-69.9999	0.01-69.9999	0.0001-1
4	30-99.9	0.01-34.99995			0.0001-1
5	30-99.9	0.01-34.99995	0.01-34.99995	0.01-34.99995	0.0001-1
6	30-99.9		0.01-34.99995	0.01-34.99995	0.0001-1
7	30-70 (40-65)	0.01-35 (5-30)	0.01-30 (5-20)	0.01-30 (5-20)	0.0001-1 (0.01-0.1)

製備去除光阻劑之組成物之方法

根據本發明之烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺爲去除光阻劑之組成物中的主要成份，其是將式(Ⅱ)所代表之烷醇胺與式(Ⅵ)所代表之烷基烷氧基烷酸酯反應來製備的，如下列反應式(8)所表示:

[反應式(8)]

$$\underset{\text{<II>}}{NH\text{-}R_1\text{-}R_2OH} + \underset{\text{<VI>}}{R_4\text{-}O\text{-}R_3\text{-}COO\text{-}R_5} \rightarrow \underset{\text{<I>}}{R_4\text{-}O\text{-}R_3\text{-}CONR_1\text{-}R_2OH} + \underset{\text{<VII>}}{R_5OH}$$

其中 R_1 爲氫原子，C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 環之芳族烴；R_2 爲 C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 環之芳族烴；且 R_3 及 R_4 個自任一爲 C_1 至 C_5 烴類，其彼此獨立。

烷醇胺較佳爲單乙醇胺，其中 R_1 爲氫原子，且 R_2 爲-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

五、發明說明（13）

CH_2CH_2-，且烷基烷氧基烷酸酯較佳爲甲基甲氧基丙酸酯，其中 R_3 爲-CH_2CH_2-，R_4 爲-CH_3 且 R_4 爲-CH_3。

此處，爲了提供反應足夠的能量，反應溫度維持在室溫至約 120℃範圍內之溫度。在本方法之較佳具體實施例中，混合物係加熱至約 80℃至約 90℃範圍內之溫度。

由上述反應式中明瞭，胺(Ⅱ)與酯(Ⅵ)反應以產生醯胺(Ⅰ)及醇(Ⅶ)。

當醇(Ⅶ)爲具有低沸點之 C_1 至 C_5 醇時，例如，具有約 60℃沸點之甲醇，醯胺(Ⅰ)爲具有高沸點之物質，例如甲氧基 N-羥基乙基丙烷醯胺，具有約 200℃沸點。因此，使用分餾以去除醇(Ⅶ)來獲得醯胺(Ⅰ)化合物。較佳地，分餾是與反應浴中氮氣沸騰一起進行，或以降低反應浴中之壓力來促進醇(Ⅶ)的蒸發。所以，兩種方法可以同時採用。

顯示在表 1 中之去除光阻劑之組成物的製備是首先以上述說明的方式來製備根據本發明之烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺，並再混入至少一選自下列族群中的物質:烷醇胺、侵蝕抑制劑、具有偶極距 3 或更大之物質，及至少一以氟化物爲主之還原劑以及以氫氧化物爲主之還原劑，彼等含量範圍顯示在表 1。

亦即，顯示在表 1 中之組成物 1 至 21 可以如下方式製備。

首先，混合至少一侵蝕抑制劑與極性物質，至少一以氟化物爲主之還原劑與以氫氧化物爲主之還原劑，烷醇胺與烷基烷氧基烷酸酯。較佳地，烷醇胺及烷基烷氧基烷酸

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明 (14)

酯的混合比例是以全部的烷基烷氧基烷酸酯與欲轉化爲醯胺之烷醇胺完全地反應來混合。混合物的溫度維持在室溫至約 120℃之溫度。較佳地，混合物係加熱至約 80℃至約 90℃間。反應溫度爲 1 至 24 小時，較佳爲 1 至 12 小時。在加熱完成之後，靜置反應物 1 至 7 小時。

隨後，爲了移除生成爲副產物且具有低閃點的醇，而進行分餾。分餾是與反應浴中氮氣沸騰一起進行，或以降低反應浴中之壓力來促進醇的蒸發。亦即，兩種方法可以同時採用。較佳進行分餾，以維持 7 至 8 重量%醇，其是相對於組成物之總量。

根據本發明之第二具體實施例的去除光阻劑之組成物是以與根據本發明之第一具體實施例的去除光阻劑之組成物相同的方法來製備，除了使用過氧化氫以代替還原劑。

去除光阻劑之方法

將以參考圖 1 中實線的步驟，說明使用去除光阻劑試劑及根據本發明之去除光阻劑之組成物的去除光阻劑的步驟。

首先，經由光學微影步驟形成光阻劑圖案(步驟 100)。隨後，用於完成半導體裝置之各種不同的步驟，例如，蝕刻(乾式或濕式)程序或離子植入程序，是以使用光阻圖案作爲光罩來進行(步驟 110)。然後，爲乾式剝除程序之灰化步驟，是在形成光阻圖案之基板上進行(步驟 120)。隨後，將形成光阻圖案之基板與去除光阻劑試劑或列在表 1 中之去除光阻劑之組成物接觸，以去除光阻劑，聚合物，或有

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

五、發明說明（15）

機金屬聚合物(步驟 130)。此可由將去除光阻劑之組成物置於浴中，再將基板浸入浴中來達成。或者，當基板移動入噴霧中時，可將去除光阻劑之組成物噴上基板。

在使用根據本發明去除光阻劑之組成物的例子中，去除光阻劑之步驟可在 70℃或更低之低溫下進行，更明確地，在室溫至 70℃之範圍內，較佳在 45℃至 70℃內。接觸時間在約 10 至約 30 分鐘之範圍內爲較佳。

要由根據本發明之去除光阻劑之組成物移除的光阻劑，可以應用適於短波長曝光之光阻劑，例如 ArF 準分子雷射(excimer laser)(193nm)之光阻劑，與傳統 i 線(365nm)之光阻劑，或 KrF 準分子雷射(248nm)之光阻劑。

在光阻劑完全去除之後，將去除光阻劑試劑，去除光阻劑之組成物，及殘留在基板上之溶解的光阻劑以清洗去除(步驟 140)。請洗步驟是以使用去離子水進行。若必要時，以兩步驟進行清洗步驟。最後，基板以旋轉乾燥方法或使用異丙醇的乾燥方法來移除殘留在基板上之去離子水(步驟 150)。

在乾燥步驟 150 之後，基板係轉移至後續的處理。當在後續步驟中再次使用光阻劑時，在所欲後續步驟完成後，所使用之光阻劑再次以圖 1 所示之步驟移除。半導體裝置係經由上述重複單元製程及去除光阻劑步驟來完成。

如圖 1 中所顯示，根據本發明之去除光阻劑之組成物具有極佳能力以移除光阻劑，聚合物，有機金屬聚合物或金屬氧化物。因此，根據本發明之去除光阻劑之組成物適

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

五、發明說明（16）

用於新的內連接圖案化程序中，例如鎢內連接或銅內連接，或適用於形成曝露新的內連接之接觸(孔)洞，或適用於處理在傳統有機剝除劑中不容易移除之副產物。因此，不需要預先移除步驟 115 (虛線)，不似先前技藝。亦即，因爲可預防在光阻劑底下之層受到侵蝕，可省略後移除步驟 135(虛線)，不似先前技藝。因此，與傳統去除光阻劑之方法比較下，根據本發明，光阻劑可由簡單方法完全去除。再者，根據本發明，去除光阻劑之裝置在進行預先移除步驟 115 及後移除步驟 135 時不需要浴。因此，可簡化去除光阻劑之裝置。亦即，因爲不需要使用在預先移除步驟及後移除步驟中之物質，例如硝酸或 IPA，可明顯增進半導體裝置之生產力。

本發明之進一步的細節將參考下列實施例說明，但因瞭解本發明不被特定實施例受限。

實施例 1

製備甲氧基 N-羥基乙基丙醯胺

將作爲烷醇胺之 200 毫升單乙醇胺(MEA)與作爲酯之 200 毫升甲基甲氧基丙酸酯(MMP)混合。隨後，在 90℃下加熱混合物 5 小時。在加熱後，儲放反應物至室溫 5 小時。隨後，爲副產物之甲醇，係以分餾去除，且所得物質以氣相層析進行分析。產物之 ^{1}H-NMR 係如下所示:6.8ppm(1H)，3.7-3.8ppm(4H)，3.4-3.5ppm(3H)，及 2.8-2.9ppm(1H)。

實施例 2

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（17）

製備去除光阻劑之組成物及評估以其去除光阻劑

以表 3 所示之組成比例製備去除光阻劑之組成物。欲以上述去除光阻劑之組成物處理之樣本係以下列方式製備。首先，在多數基板上分別形成厚度爲 5000Å 硼磷矽玻璃(BPSG)層。然後，分別形成鈦層及氮化鈦層爲厚度 900Å，並淬火。然後，沉積厚度爲 2000Å 之鎢層。接著，在鎢層上形成作爲抗反射層之氮氧化矽(SiON)層。然後，將光阻劑層塗覆於 SiON 層上，且然後進行光學微影程序以形成界定鎢內連接之光阻圖案。烘烤光阻圖案，且隨後使用作爲蝕刻光罩之光阻劑來蝕刻氮氧化矽層，鎢層，氮化鈦層及鈦層。因此，使用六氟化硫，氮及氯之混合氣體以作爲鎢層之蝕刻氣體。使用氮及氯作爲氮化鈦層及鈦層之蝕刻氣體。在以蝕刻步驟形成鎢內連接之後，使用氧電漿以進行灰化步驟來去除光阻圖案。以上述方式製備之樣本，係以表 3 中所列的個別組成而在 65℃下處理 20 分鐘，且然後使用電子掃描顯微鏡(SEM)來檢測。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

五、發明說明（18）

表 3

項目	甲氧基 N-羥基乙基丙醯胺 (wt%)	單乙醇胺 (wt%)	兒茶酚 (wt%)	水(wt%)	氟化銨	氫氧化鉀	過氧化氫	觀察
1	55.999	17	12	15	0.001			○
2	55.99	17	12	15	0.01			◎
3	55.9	17	12	15	0.1			◎
4	55.999	17	12	15		0.001		○
5	55.99	17	12	15		0.01		◎
6	55.9	17	12	15		0.1		◎
7	55.989	17	12	15	0.001	0.01		◎
8	55.98	17	12	15	0.01	0.01		◎
9	55.989	17	12	15	0.01	0.001		◎
10	55.999	17	12	15			0.001	◎
11	55.99	17	12	15			0.01	⊙
12	55.9	17	12	15			0.1	⊙

(○:佳，◎:較佳，⊙:最佳)

以殘留之聚合物，有機金屬聚合物，金屬氧化物及光阻劑來表示觀察結果，且佳狀態(表示爲符號○)是相似於使用傳統去除光阻劑組成物 EKC-245 之例的狀態，較佳狀態(表示爲符號◎)與傳統例子比較爲改良狀態，與傳統例子比較，最佳狀態(表示爲符號⊙)爲顯著的改良狀態。EKC-245 爲傳統的去除光阻劑之組成物，其具有羥基胺，二甘醇胺，兒茶酚及水作爲主要成份。

由上述結果，可觀察到根據本發明之去除光阻劑之組成物可容易地移除光阻劑，聚合物，有機金屬聚合物，金屬氧化物及類似物。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

五、發明說明（9）

實施例 3

評估適當的處理時間

爲了確認適當的處理時間，使用相對應於表 3 所示之項目 11 的組成物，且如表 4 所列的，在不同處理時間之下移除光阻劑。其它的處理條件則與實施例 2 相同。使用 SEM 觀察光阻劑，聚合物及有機金屬聚合物的移除狀態。

表 4

項目	處理時間(分鐘)	所觀察之去除光阻劑之能力
1	10	◎
2	15	⊙
3	20	⊙
4	25	⊙
5	30	⊙

(◎:較佳，⊙:最佳)

如表 4 中所示之結果，可觀察到最適當的去除光阻劑之處理時間爲包括 10 至 30 分鐘。

實施例 4

評估適當的處理溫度

爲了確認適當的處理溫度，使用相對應於表 3 所示之項目 11 的組成物，且如表 5 所列的，在不同處理時間之下移除光阻劑。其它的處理條件則與實施例 3 相同。使用 SEM 觀察光阻劑，聚合物及有機金屬聚合物的移除狀態。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

五、發明說明（ 20）

表 5

項目	處理時間(℃)	所觀察之去除光阻劑之能力
1	45	⊙
2	50	⊙
3	55	⊙
4	60	⊙
5	65	⊙
6	70	⊙

在表 5 中之符號與表 4 中的相同。

如表 5 中所示之結果，可觀察到在約 45℃至約 70℃之低溫下，即可快速移除光阻劑。

實施例 5

比較去除光阻劑的能力

以實施例 2 相同之方式，來使用光阻劑圖案以形成鎢內連接，光阻劑以相對應於表 3 所示之項目 11 的組成物來去除，處理時間爲 20 分鐘，且反應溫度爲 60℃。所得物質以 SEM 來觀察，且觀察的結果係顯示在圖 2A 中，其爲所觀察 SEM 圖片之概要平面圖。

在比較性實施例中，以相同於上述實施例的其它條件，使用傳統去除光阻劑之組成物 EKC-245 來移除光阻劑，且使用 SEM 觀察所得物質。觀察結果顯示在圖 2B 中，其爲所觀察 SEM 圖片之概要平面圖。

當比較圖 2A 及 2B，可看見形成具有良好輪廓之鎢內

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　　）

去除光阻劑之組成物及使用該組成物以去除光阻劑之方法

一種去除光阻劑之組成物，其具有極佳能力以去除光阻劑，聚合物，有機金屬聚合物，及金屬氧化物，並不會侵蝕底層，且使用該組成物以去除光阻劑之方法。去除光阻劑之組成物包括烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺，至少一選自烷醇胺、具有 3 或更大之偶極距的極性物質及侵蝕抑制劑所組成之族群中，及過氧化氫或至少一以氟化物爲主之還原劑及以氫氧化物爲主之還原劑。

英文發明摘要（發明之名稱：Resist removing composition and resist removing method using the same　　）

A resist removing composition, having an excellent capability for removing a resist, polymer, organometallic polymer and metal oxide and which does not attack underlying layers, and a resist removing method using the same. The resist removing composition includes alkoxy N-hydroxyalkyl alkanamide, at least one selected from the group consisting of alkanolamine, a polar material having a dipole moment of 3 or greater and an attack inhibitor, and hydrogen peroxide or at least one of a fluoride-based reducing agent and a hydroxide-based reducing agent.

（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
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

圖 1

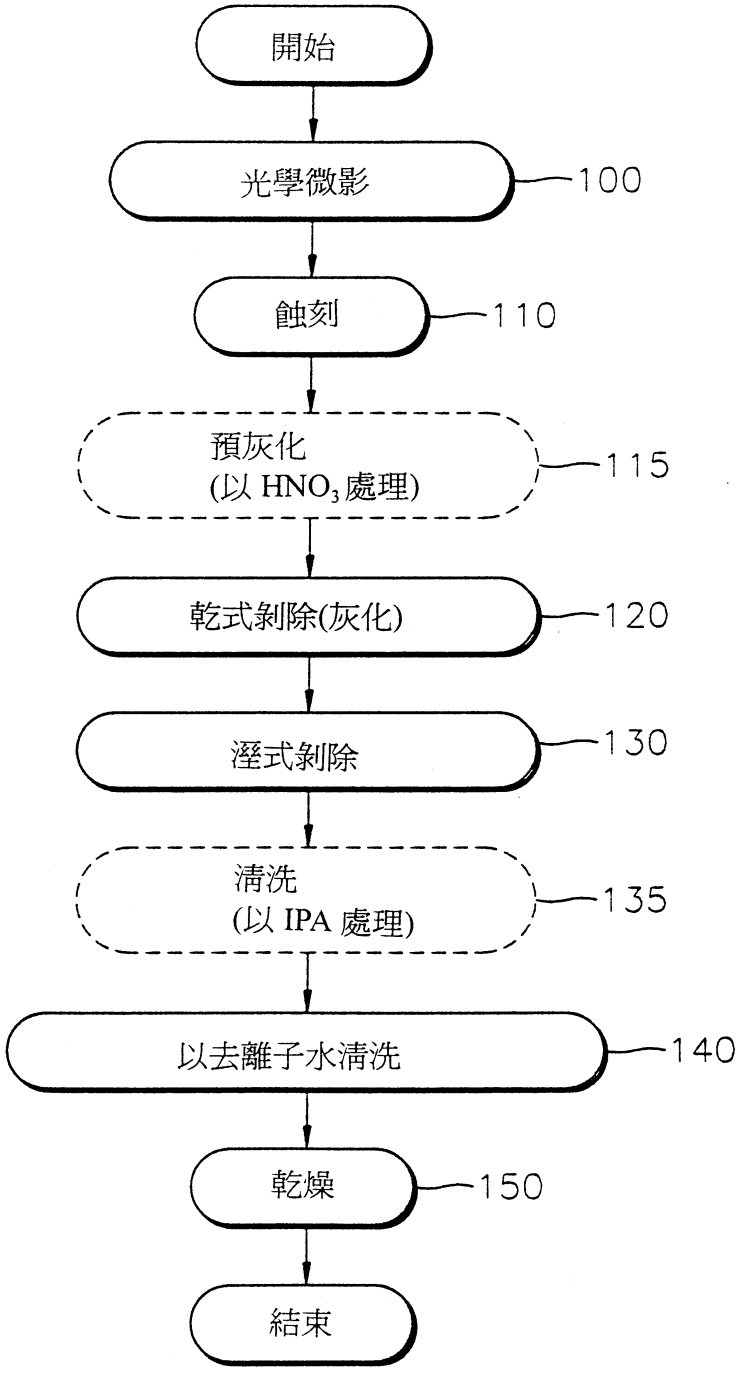

開始
光學微影
100
蝕刻
110
預灰化
(以 HNO_3 處理)
115
乾式剝除(灰化)
120
溼式剝除
130
清洗
(以 IPA 處理)
135
以去離子水清洗
140
乾燥
150
結束

圖 2A

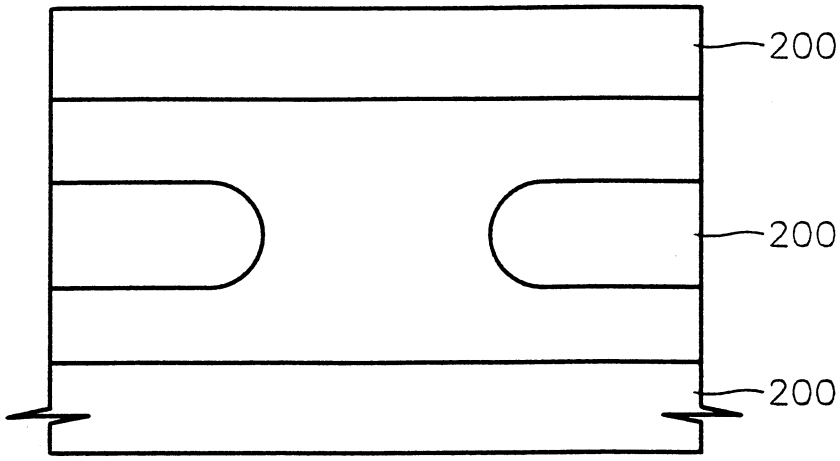
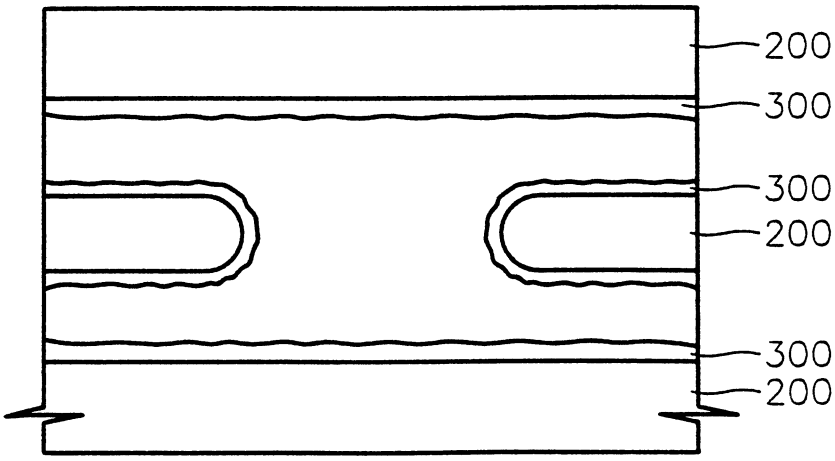


圖 2B



五、發明說明（　）

連接 200，當使用根據本發明去除光阻劑之組成物時，則完全去除光阻劑及聚合物，當使用傳統去除光阻劑之組成物，例如 EKC-245 時，在鎢內連接 200 周圍仍部分存留光阻劑及聚合物 300。

如上所述，根據本發明去除光阻劑之組成物具有移除光阻劑的能力，並可有效去除聚合物，有機金屬聚合物及金屬氧化物。亦即，在光阻劑底下之層不會受到侵蝕。因此，當使用根據本發明去除光阻劑之組成物時，不需要進行移除移除聚合物的預先移除步驟，及預防底層受到侵蝕的後移除步驟。因此，可簡化去除光阻劑之程序，且可降低處理時間。亦即，因爲去除光阻劑之組成物在低溫下顯現明顯活性，可設定去除光阻劑時所需的溫度爲低溫。再者，可簡化去除光阻劑之裝置，並製成更小型。

對熟於此技藝者將明白本發明可產生各種修飾及變化而不脫離本發明之精神或範疇。因此，本發明涵蓋上述各種修飾與變化，只要上述修飾與變化在所附之申請專利範圍範疇內及其相等物內。

圖式主要元件符號說明

200　鎢內連接

300　聚合物

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210 × 297 公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝　訂　線

六、申請專利範圍

1、一種去除光阻劑之組成物，其包括：

烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺，其中該烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺由式(1)所代表

$$R_4\text{-}O\text{-}R_3\text{-}CO\text{-}N\text{-}R_1R_2OH \qquad (1)$$

其中

R_1 爲氫原子，C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 個環之芳族烴，

R_2 爲 C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 個環之芳族烴；且

R_3 及 R_4 分別爲 C_1 至 C_5 烴；

至少一選自烷醇胺、具有 3 或更大之偶極距的極性物質及侵蝕抑制劑所組成之族群中，其中該烷醇胺爲由下列式(Ⅱ)所代表:

$$R_1\text{-}NH\text{-}R_2OH \qquad (Ⅱ)$$

其中 R_1 爲氫原子，C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 環之芳族烴，且 R_2 爲 C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 環之芳族烴，

該極性物質爲水，甲醇，或二甲亞碸，以及

該侵蝕抑制劑由下列式(Ⅲ)所代表：

$$R_6\text{-}(OH)_n \qquad (Ⅲ)$$

其中 R_6 爲 C_1 至 C_5 烴，具有-COOH 基之 C_1 至 C_5 烴，具有 1 至 3 個環之芳族烴，或具有 1 至 3 個環及-COOH 基位於至少一環上之芳族烴，且 n 爲 1 至 4 間之整數；及

至少一以氟化物爲主之還原劑及以氫氧化物爲主之還原劑，其中該以氟化合物爲主之還原劑包括氟化氫(HF)，氟化銨(NH_4F)或氟硼酸(hydroboron tetrafluoride)(HBF_4)，而

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 × 297公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

六、申請專利範圍

該以氫氧化物爲主之還原劑包括氫氧化鉀，氫氧化銨，四甲基氫氧化銨或四乙基氫氧化銨；

其中該烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺爲 30 至 99.9 重量%，其以去除光阻劑之組成物的總重爲基準。。

2、根據申請專利範圍第 1 項之去除光阻劑之組成物，其中該烷醇胺爲 10 至 69.9999 重量%，其以去除光阻劑之組成物的總重爲基準。

3、根據申請專利範圍第 1 項之去除光阻劑之組成物，其中該極性物質及侵蝕抑制劑分別爲 0.01 至 30 重量%，其以去除光阻劑之組成物的總重爲基準。

4、根據申請專利範圍第 1 項之去除光阻劑之組成物，其中該以氟化合物爲主之還原劑及以氫氧化物爲主之還原劑分別爲 0.0001 至 1 重量%，其以去除光阻劑之組成物的總重爲基準。

5、根據申請專利範圍第 1 項之去除光阻劑之組成物，其中該烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺，烷醇胺，極性物質，侵蝕抑制劑，以氟化合物爲主之還原劑及以氫氧化物爲主之還原劑分別爲 40 至 65 重量%，5 至 30 重量%，5 至 20 重量%，0.01 至 0.1 重量%，及 0.01 至 0.1 重量%，其均以去除光阻劑之組成物的總重爲基準。

6、一種去除光阻劑之組成物，其包括:

烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺，其中該烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺由式(1)所代表

$$R_4\text{-}O\text{-}R_3\text{-}CO\text{-}N\text{-}R_1R_2OH \qquad (1)$$

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 × 297公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

六、申請專利範圍

其中

R_1 爲氫原子，C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 個環之芳族烴，

R_2 爲 C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 個環之芳族烴，且

R_3 及 R_4 分別爲 C_1 至 C_5 烴；

至少一選自烷醇胺、具有 3 或更大之偶極距的極性物質及侵蝕抑制劑所組成之族群中，其中該烷醇胺爲由下列式(Ⅱ)所代表

$$R_1\text{-}NH\text{-}R_2OH \qquad (Ⅱ)$$

其中 R_1 爲氫原子，C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 個環之芳族烴，且

R_2 爲 C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 個環之芳族烴，

該極性物質爲水，甲醇，或二甲亞碸，

該侵蝕抑制劑由下列式(Ⅲ)所代表，

$$R_6\text{-}(OH)_n \qquad (Ⅲ)$$

其中

R_6 爲 C_1 至 C_5 烴，具有-COOH 基之 C_1 至 C_5 烴，具有 1 至 3 環之芳族烴，或具有 1 至 3 個環及-COOH 基位於至少一環上之芳族烴，且 n 爲 1 至 4 間之整數；及

過氧化氫；

其中該烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺爲 30 至 99.9 重量%，其以去除光阻劑之組成物的總重爲基準。

7、根據申請專利範圍第 6 項之去除光阻劑之組成物，其中該烷醇胺爲 10 至 69.9999 重量%，其以去除光阻劑之

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 × 297公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

六、申請專利範圍

組成物的總重爲基準。

8、根據申請專利範圍第 6 項之去除光阻劑之組成物，其中該極性物質及侵蝕抑制劑分別爲 0.01 至 30 重量%，其以去除光阻劑之組成物的總重爲基準。

9、根據申請專利範圍第 6 項之去除光阻劑之組成物，其中該過氧化氫爲 0.0001 至 1 重量%，其以去除光阻劑之組成物的總重爲基準。

10、根據申請專利範圍第 6 項之去除光阻劑之組成物，其中該烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺，烷醇胺，極性物質，侵蝕抑制劑，及過氧化氫分別爲 40 至 65 重量%，5 至 30 重量%，5 至 20 重量%，及 0.01 至 0.1 重量%，其均以去除光阻劑之組成物的總重爲基準。

11、一種去除光阻劑之方法，其包括的步驟爲:

提供一基板；

在基板上形成一光阻劑層；且

將基板與去除光阻劑之組成物在 45℃至 70℃之溫度下進行接觸且去除光阻劑層，該去除光阻劑之組成物包括：

烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺，至少一選自烷醇胺、具有 3 或更大之偶極距的極性物質及侵蝕抑制劑所組成之族群中，及至少一以氟化物爲主之還原劑及以氫氧化物爲主之還原劑，或

該去除光阻劑之組成物包括：

烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺，至少一選自烷醇胺、具有 3 或更大之偶極距的極性物質及侵蝕抑制劑所組成之族群

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 × 297公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

六、申請專利範圍

中，及過氧化氫，其中其中該烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺由式(1)所代表:

$$R_4\text{-}O\text{-}R_3\text{-}CO\text{-}N\text{-}R_1R_2OH \qquad (1)$$

其中 R_1 爲氫原子，C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 個環之芳族烴，

R_2 爲 C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 個環之芳族烴，且

R_3 及 R_4 分別爲 C_1 至 C_5 烴；

該烷醇胺爲由下列式(Ⅱ)所代表：

$$R_1\text{-}NH\text{-}R_2OH \qquad (Ⅱ)$$

其中 R_1 爲氫原子，C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 個環之芳族烴；且 R_2 爲 C_1 至 C_5 烴或具有 1 至 3 個環之芳族烴；

該極性物質爲水，甲醇，或二甲亞碸；

該侵蝕抑制劑由下列式(Ⅲ)所代表:

$$R_6\text{-}(OH)_n \qquad (Ⅲ)$$

其中 R_6 爲 C_1 至 C_5 烴，具有-COOH 基之 C_1 至 C_5 烴，具有 1 至 3 個環之芳族烴，或具有 1 至 3 個環及-COOH 基位於至少一環上之芳族烴，且 n 爲 1 至 4 間之整數；

其中該以氟化合物爲主之還原劑包括氟化氫，氟化銨或氟硼酸(hydroboron tetrafluoride)，及該以氫氧化物爲主之還原劑包括氫氧化鉀，氫氧化銨，四甲基氫氧化銨或四乙基氫氧化銨；以及

該烷氧基 N-羥基烷基烷醯胺爲 30 至 99.9 重量%，其以去除光阻劑之組成物的總重爲基準。

12、根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中該烷醇胺爲 10 至 69.9999 重量%，其以去除光阻劑之組成物的總重

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線

六、申請專利範圍

爲基準。

13、根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中該極性物質及侵蝕抑制劑分別爲 0.01 至 30 重量%，其以去除光阻劑之組成物的總重爲基準。

14、根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中該以氟化合物爲主之還原劑及以氫氧化物爲主之還原劑爲 0.0001 至 1 重量%，其以去除光阻劑之組成物的總重爲基準。

15、根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中該過氧化氫爲 0.0001 至 1 重量%，其以去除光阻劑之組成物的總重爲基準。

16、根據申請專利範圍第 11 項之方法，在該接觸之後，進一步包括：

清洗基板；且

乾燥基板。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 × 297公釐)