

# 發明專利說明書 200411326

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92123211

※申請日期：92年08月22日

※IPC分類：

G03F 7/00

H01U 21/00

## 壹、發明名稱：

(中) 剝離液

(外) 剝離液

## 貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 大金工業股份有限公司

(英) ダイキン工業株式会社

代表人：(中) 1. 北井啓之

(英)

地址：(中) 日本國大阪府大阪市北區中崎西二丁目四番一二號梅田中心大樓

(英) 日本国大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 參、發明人：(共 5 人)

1. 姓名：(中) 板野充司

(英) 板野充司

地址：(中) 日本國大阪府攝津市西一津屋一番一號 大金工業股份有限公司 淀川製作所內

(英) 日本国大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所內

2. 姓名：(中) 金村崇

(英) 金村崇

地址：(中) 日本國大阪府攝津市西一津屋一番一號 大金工業股份有限公司 淀川製作所內

(英) 日本国大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所內

3. 姓名：(中) 中村新吾

(英) 中村新吾

地址：(中) 日本國大阪府攝津市西一津屋一番一號 大金工業股份有限公司



司 淀川製作所内  
 (英) 日本国大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社  
 社 淀川製作所内

4. 姓名: (中) 上谷文宏  
 (英) 上谷文宏  
 地 址: (中) 日本国大阪府摂津市西一津屋一番一號 大金工業股份有限公司  
 社 淀川製作所内  
 (英) 日本国大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社  
 社 淀川製作所内

5. 姓名: (中) 毛塚健彦  
 (英) 毛塚健彦  
 地 址: (中) 日本国大阪府摂津市西一津屋一番一號 大金工業股份有限公司  
 社 淀川製作所内  
 (英) 日本国大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社  
 社 淀川製作所内

#### 肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權:

【格式請依: 受理國家(地區); 申請日; 申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/08/22 ; 2002-242392  有主張優先權

2. 日本 ; 2002/10/11 ; 2002-299657  有主張優先權

(1)

## 玖、發明說明

## 【發明所屬之技術領域】

半導體元件中，近年已開發使用比介電率較低之 low-k 膜（低介電率膜）取代 SiO<sub>2</sub> 膜之技術，隨之半導體元件之製造步驟中，必須要蝕刻 low-k 膜。以往膜經過乾蝕刻後，進行 O<sub>2</sub> 電漿灰化，去除光阻，但這種處理會損傷 low-k 膜。因此，希望不要進行 O<sub>2</sub> 電漿灰化（或進行 H<sub>2</sub> 電漿灰化或輕微之 O<sub>2</sub> 電漿灰化後），以藥液剝離光阻。但是目前提案之光阻剝離液無法剝離在 low-k 膜上所形成之光阻（例如 KRF（氟 F））光阻剝本身，而 low-k 膜被蝕刻，無法作為剝離液使用。

半導體元件之製造步驟中，形成通路孔（via hole）後，有時在通路孔之側壁及/或底面殘留鈦化合物及/或聚合物。因此，被要求開發一種由通路孔中去除該鈦化合物及/或聚合物之組成物。

半導體元件之製造步驟中，形成金屬電容器時，金屬電容器之上部或下部電極金屬膜（TiN，Ti 等）在乾蝕刻後，有時有聚合物、光阻殘渣及鈦化合物殘留。因此，被要求開發一種去除聚合物、光阻殘渣及鈦化合物之組成物。

近年，主要製作金屬配線使用 Al 或 Al 合金等，層間絕緣膜使用 SiO<sub>2</sub> 膜之 Al/SiO<sub>2</sub> 多層配線結構之半導體元件。現在為了降低元件之微細化所產生之配線延遲，因此開發一種配線材料使用電阻值較低之 Cu，而層間絕緣膜使

(2)

用配線間之容量較小之 low-k 膜（低介電率膜）取代  $\text{SiO}_2$  膜之 Cu/low-k 多層配線結構。

$\text{Al/SiO}_2$  多層配線結構係分別形成對於加工之晶圓，在水平方向供給電流之配線層及連接各配線層間之垂直方向之孔型配線之通路孔層。配線層係以金屬乾蝕刻加工凸型之 Al 等之金屬配線，該配線層之周圍埋入  $\text{SiO}_2$  膜等之層間絕緣膜所形成的。通路孔層係堆積  $\text{SiO}_2$  膜等之層間絕緣膜後，層間絕緣膜係以乾蝕刻加工成孔（通路孔），埋入 Al 或 W 等之金屬所形成的。

Cu/low-k 多層配線結構係藉由乾蝕刻，首先在 low-k 膜上加工成溝或孔（通路孔），該加工部分主要是以埋入銅等之配線材料，形成配線結構之鑲嵌之方法來加工。雙金屬鑲嵌之方法係同時在 low-k 膜上形成配線用之溝及通路孔，然後埋入銅等之配線材料。雙金屬鑲嵌構造之形成係先形成通路孔，然後形成配線用之溝的通路孔優先步驟，以相反順序先形成配線用之溝，然後形成通路孔的溝優先步驟，其他有中間優先步驟，雙硬掩膜之步驟等。雙金屬鑲嵌之步驟等常使用埋入材。例如通路孔優先步驟中，乾蝕刻形成通路孔後，將埋入材埋入，進行形成溝之微影，然後蝕刻。其後必須選擇性去除埋入材。

$\text{Al/SiO}_2$  多層配線結構中，形成配線之金屬蝕刻係使用氯或溴化氫等之氣體，而形成通路孔之通路孔蝕刻係使用碳氟氣體或氫碳氟氣體、Ar 等之惰性氣體及氧或一氧化碳等含氧氣體等之混合氣體。金屬蝕刻或通路孔加工之

(3)

層間絕緣膜在通路孔加工後，爲了去除光阻或蝕刻殘渣時，藉由含氧之電漿進行灰化。此灰化後殘留之殘渣以剝離液去除之。此殘渣在金屬蝕刻時爲含光阻等有機物之鋁等之氧化物。此殘渣係形成於鋁配線之側壁，因此有時稱爲側壁聚合物、兔朵等。通路孔蝕刻時爲含有若干光阻或碳氟聚合物等有機物之金屬阻隔膜之 Ti 或 TiN 等之氧化物或氟化物。此殘渣有時也稱爲側壁聚合物。因此金屬或通路孔之蝕刻後之殘渣常以氧電漿灰化處理直到除去光阻爲止，蝕刻殘渣之主成分係無機化之氧化物。

而 Cu/low-k 多層配線結構係藉由使用碳氟氣體與氮氣體等之混合氣體之乾蝕刻，在 low-k 膜上加工成溝或孔（通路孔）等之金屬鑲嵌結構。乾蝕刻氣體使用氮時，可增加加工精度。但是在含矽之 low-k 膜之間會產生不揮發性之氮化之矽殘渣。爲了除去蝕刻後之光阻或殘渣，而使用含氧之電漿進行完全灰化時，因爲比介電率之變化造成 low-k 膜損傷。因此不進行電漿灰化，而是常以氫、氮、稀有氣體及這些之混合氣體等之電漿進行灰化，或含有少量氧之電漿灰化。爲了儘量減少對 low-k 膜產生傷害，而不使用灰化完全去除光阻或埋入材。電漿灰化處理中使用含氮之氣體時，殘渣含有大量氮化之矽。這種情況下，即使灰化後，仍含有較多之光阻、抗反射膜、埋入材及含氮之矽氮化物之蝕刻殘渣。即使進行相當程度之灰化，仍然無法完全除去光阻、抗反射膜及埋入材。如上述，金屬鑲嵌法之蝕刻後存在之殘渣之主成分爲含有矽氮化物之無機

(4)

物的光阻、抗反射膜、埋入材及由碳氟聚合物所產生之有機物。

有許多關於 Al/SiO<sub>2</sub> 多層配線結構之形成過程中，去除乾蝕刻所產生之無機化之殘渣之剝離液的專利請案或清洗形成之圖案之清洗液的專利請案。日本特開平 1-146331 號公報係揭示使用混合氟酸與異丙醇等之有機溶媒的清洗液。此清洗液可達成潤濕性均勻之清洗。但是未提及去除本發明之標的之乾蝕刻所產生之殘渣或光阻。日本專利第 3255551 號公報揭示含有選自 HF、水溶性有機溶媒、芳族羥基化合物、乙炔醇、含羧基之有機化合物及其酞及三唑化合物所成群中之至少一種之防腐蝕劑之光阻用剝離液組成物。有機溶媒可使用亞類、醯胺類、多元醇等。日本特開平 10-50647 號公報揭示形成通孔後，小心謹慎蝕刻含有蝕刻殘渣、金屬物質等污染物質之通孔底面之自然氧化膜及側壁之氧化膜，清洗通孔。以 0.25 重量% ~ 0.5 重量% 之低濃度之氟化氫、異丙醇及 DIW (Deionize water) 之混合溶液清洗貫穿電漿矽氧化膜、低壓化學氣相蒸鍍矽氧化膜及 BPSG 膜之三種膜所形成之通孔時，可得到無差距之均勻的外形。USP6150282 號揭示使用 HF 與有機溶媒清洗矽氧化膜上形成通路孔後之蝕刻殘渣之清洗液及清洗方法。USP6150282 號係揭示使用 HF、有機溶媒及水所構成之剝離液同時剝離及蝕刻處理掩膜、蝕刻殘渣、矽氧化膜及矽氮化膜中之至少一種的方法。日本特開平 11-340183 號公報揭示使用含有 20 重量% 以

(5)

下之氟化氫與介電率 10 以上之醇等之清洗液進行通路孔蝕刻後之清洗或可抑制鋁等金屬配線之腐蝕，除去金屬配線之乾蝕刻後之側壁聚合物。

但是這些文獻未推測層間絕緣膜使用 low-k 膜，配線材料使用銅。這些文獻係欲去除形成 Al/SiO<sub>2</sub> 多層配線結構時，乾蝕刻後之無機質殘渣及清洗加工後之圖案。

本發明之目的主要是提供 low-k 膜用之光阻剝離液及通路孔用之清洗液及金屬電容器用之清洗液。

#### 【發明內容】

本發明係除去及剝離形成 Cu/low-k 多層配線結構之乾蝕刻後之光阻、抗反射膜、埋入材及含有這些之蝕刻殘渣為標的。與 Al/SiO<sub>2</sub> 多層配線結構之標的不同。層間絕緣膜使用 low-k 膜時之蝕刻殘渣大部分為光阻、抗反射膜、埋入材等之有機物，且含有如 SiN 之氮化之矽殘渣。為了去除這種殘渣必須為含有大量之有機化合物，且選擇性溶解矽氮化物之剝離液。本發明人等發現剝離液之選擇性溶解矽氮化物之效果可以選擇性蝕刻矽氮化膜 (SiN) 之效果作為指標而進行評價。換言之，以越高選擇性蝕刻矽氮化膜 (SiN) 之剝離液越能溶解蝕刻殘渣，去除殘渣效果越大。與 low-k 膜組合使用銅配線材料。必須要銅不被剝離液蝕刻。以前未開發滿足此要求之剝離液。

本發明之剝離液係由氟化氫與有機酸及/或有機溶媒之混合液所構成，可控制配線材料之銅等之金屬、絕緣膜

(6)

屏蔽或 low-k 膜及蝕刻殘渣之蝕刻。換言之，本發明之剝離液具有下述特徵：

(1) 抑制銅等金屬之腐蝕、

(2) 選擇性蝕刻絕緣膜屏蔽，將絕緣膜屏蔽或 low-k 膜與蝕刻殘渣之界面剝離予以分離、

(3) 選擇性溶解蝕刻殘渣中之矽氮化膜 (SiN) 等、

(4) 以有機溶媒溶解蝕刻殘渣中之有機成分。

基於這些特徵，本發明之蝕刻液可去除蝕刻殘渣。

例如本發明中，由氟化氫、異丙醇及水所構成之剝離液，其中氟化氫：異丙醇：水之重量比為 1.00~5.00 質量%：87.00~98.5 質量%：0.50~8.00 質量% 時，剝離液之效果高。

有許多關於由氟化氫、異丙醇等之有機酸及水所構成之清洗液及剝離液之專利申請案。這些申請案並非形成 Cu/low-k 多層配線結構者，大多是形成 Al/SiO<sub>2</sub> 多層配線結構用之清洗液及剝離液，去除標的完全不同。這些申請案之內容如下。

日本特開平 1-146331 號公報、特開平 10-50647 號公報係由氟化氫、異丙醇及水所構成之清洗液，這些之氟化氫濃度為 0.5 重量% 以下，無法選擇性蝕刻絕緣膜屏蔽或矽氮化膜 (SiN)，因此，光阻、抗反射膜、埋入材及蝕刻殘渣之去除性能差。特別是特開平 10-50647 號公報係以可得到在清洗通孔時，無差距之均勻的外形為目的，因此使用之電漿矽氧化膜、低壓化學氣相蒸鍍矽氧化膜及

(7)

BPSG 膜之蝕刻速度大致相同為特徵。

本發明係完全不同於此公報之構成，本發明之特徵係對於 low-k 膜而言，以選擇性蝕刻絕緣膜屏蔽或矽氮化膜 (SiN)。使用本發明之剝離液蝕刻電漿矽氧化膜、低壓化學氣相蒸鍍矽氧化膜及 BPSG 膜時，與矽氮化膜相同，會極端大量蝕刻 BPSG 膜。

日本專利第 3255551 號公報中，有機溶媒可使用亞碲類、醯胺類、多元醇等。多元醇係對於 low-k 膜而言，選擇性蝕刻矽氮化物 (SiN) 之效果低。亞碲類、醯胺類對於銅之腐蝕強，特別是實施例所舉例之二甲基亞碲很明顯使銅腐蝕。雖添加防腐蝕劑，但是很明顯配線材料並非使用銅。然而本發明係選擇不需要防腐蝕劑之有機溶媒。換言之，日本專利第 3255551 號並非形成 Cu/low-k 多層配線結構用之剝離液。

USP6150282 號係實質上不含水分，金屬之腐蝕較少為特徵。然而，本發明在蝕刻殘渣中含有矽氮化物 (SiN) 時，必須要有水分。若無水分時，對於 low-k 膜時，無法選擇性除去矽氮化物 (SiN)。本發明係選擇即使未降低至極限，仍然對於銅之腐蝕少之有機溶媒。例如異丙醇。

USP6150282 號中必須降低水分係因避免形成鋁等之 Al/SiO<sub>2</sub> 多層配線結構用之金屬腐蝕。由此得知 USP6150282 號也非形成 Cu/low-k 多層配線結構用之剝離液。

(8)

USP6150282 號係以環氧乙烷、環丁砜、酯、酮、醛、內酯、含鹵之烴、醇、胺及醯亞胺等作為有機溶媒使用。但未揭示形成 Cu/low-k 多層配線結構用之剝離液之有機溶媒為水溶性是很重要的。剝離處理後，去除剝離液蝕，使用水溶性之有機溶媒時，不需要中間之清洗，僅以純水即可去除殘留於被處理物之剝離液。本發明之剝離液係在去除光阻、抗反射膜、埋入材及含有這些之蝕刻殘渣時，僅稍微均勻蝕刻這些所接觸之絕緣膜屏蔽或 low-k 膜。此時若使用非水溶性之有機溶媒時，絕緣膜屏蔽或 low-k 膜之表面粗糙，剝離後之形狀不佳。由此得知，形成 Cu/low-k 多層配線結構用之剝離液之有機溶媒為水溶性較佳。USP6150282 號未揭示此技術思想。含鹵之烴為非水溶媒，其他環氧乙烷、環丁砜、酯、酮、醛、內酯、醇、胺及醯亞胺也為非水溶媒，因此，很難作為形成 Cu/low-k 多層配線結構用之剝離液使用。

使用環丁砜、胺及醯亞胺時，會使銅腐蝕。醇具有 1 個 OH 基為佳，但是使用甲醇時，會使銅腐蝕。乙醇對銅之腐蝕量大於異丙醇。本發明未單獨使用甲醇、乙醇，可與其他有機溶媒併用。

而丙醇或第三丁醇等碳數 3 以上之水溶性醇對銅之腐蝕較少，剝離處理後，僅以純水即可去除剝離液，以較少步驟達到有效之剝離處理。本發明人等發現丙醇或第三丁醇等碳數 3 以上之水溶性醇可用於形成 Cu/low-k 多層配線結構用之剝離液使用。USP6150282 號未揭示此技術思

(9)

想，且含有許多不適合作為形成 Cu/low-k 多層配線結構用之剝離液者。本發明揭示酯、酮也以水溶性較佳，乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮等對於 low-k 膜時，選擇性蝕刻矽氮化物 (SiN) 之效果較大，形成 Cu/low-k 多層配線結構時，可有效除去光阻、抗反射膜及含有這些之蝕刻殘渣。而 USP6150282 號未具體揭示可作為形成 Cu/low-k 多層配線結構用之剝離液之有機溶媒。

日本特開平 11-340183 號公報其特徵係使用含有 20 重量% 以下之氟化氫與介電率 10 以上之醇 (R-OH) 等之清洗液提供金屬腐蝕較少之側壁聚合物之去除液。因  $R-OH + 2HF \rightarrow (R-OH)H^+ + HF_2^-$ ，使 HF 稍微解離，產生微量之  $HF_2^-$  離子。因產生微量之  $HF_2^-$  除去側壁聚合物，抑制對 Al 之反應。而本發明係藉由醇等之有機溶媒使氫鍵聚合物  $(HF)_n$  解離，藉由 HF 與 HF 及  $(HF)_n$  (n 為 2 以上) 所供給之質子  $H^+$ ，對於 low-k 膜時，選擇性蝕刻絕緣膜屏蔽或矽氮化膜 (SiN)，除去蝕刻殘渣。

日本特開平 11-340183 號公報在實施例中揭示具有側壁聚合物之去除液之效果的有機溶媒為甲醇。形成 Al/SiO<sub>2</sub> 多層配線結構之鋁配線時所產生之側壁聚合物常因灰化形成無機化。去除此聚合物之指標可使用氧化鋁 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜) 之蝕刻速度。此膜之蝕刻速度越高越容易去除側壁聚合物。使用甲醇時，如實施例所示，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜之蝕刻速度高於異丙醇，去除鋁配線之側壁聚合物的效果高於異丙醇。甲醇比異丙醇更可以選擇性蝕刻矽氮化膜 (SiN)

(10)

)。但是甲醇對銅的腐蝕比異丙醇明顯。

日本特開平 11-340183 號公報之異丙醇之其他的溶媒未揭示抑制銅的腐蝕效果。形成 Cu/low-k 多層配線結構時所去除之光阻、抗反射膜及含有這些之蝕刻殘渣等含有大量有機物。未揭示異丙醇比甲醇更容易溶解去除這些之有機物。日本特開平 11-340183 號公報未揭示形成 Cu/low-k 多層配線結構用之剝離液。

本發明係由氟化氫、有機溶媒及水所構成之剝離液，藉由使用異丙醇或乙酸等對銅之腐蝕性低，對於 low-k 膜時，選擇性蝕刻矽氮化膜 (SiN) 之有機酸及/或有機溶媒，提供形成 Cu/low-k 多層配線結構用之剝離液。

本發明係有關以下各項所示之剝離液及剝離方法、清洗液及清洗方法。

第 1 項：一種 low-k 膜用之光阻剝離液，其特徵係含有選自有機酸及有機溶媒所成群中之至少一種及氟化氫 (HF)。

第 2 項：如第 1 項之光阻剝離液，其中尚含有選自氮及胺所成群中之至少一種。

第 3 項：如第 1 項之剝離液，其係超音波洗淨用。

第 4 項：如第 1 項之剝離液，其中 low-k 膜之比介電率為 1 以上，3 以下。

第 5 項：如第 1 項之剝離液，其可將 SiN 膜蝕刻 1Å 以上。

第 6 項：如第 1 項之剝離液，其中有機酸及有機溶媒

(11)

之 SP 值為 7~17。

第 7 項：如第 1 項之剝離液，其中 HF 之濃度為 0.01~10 質量%。

第 8 項：如第 1 項之剝離液，其中選自有機酸及有機溶媒所成群中之至少一種為有機酸或有機酸及有機溶媒之混合物，HF 之濃度為 0.01~5 質量%。

第 9 項：如第 1 項之剝離液，其中選自有機酸及有機溶媒所成群中之至少一種為有機溶媒，HF 之濃度為 0.01~10 質量%。

第 10 項：如第 1 項之剝離液，其中尚含有水，HF：有機酸：水之重量比為 0.01~5 質量%：49~99.9 質量%：0~50 質量%，有機酸為選自單羧酸、磺酸及多羧酸所成群之至少一種。

第 11 項：如第 10 項之剝離液，其中單羧酸為選自乙酸、丙酸、丁酸、異丁酸、戊酸、己酸、辛酸、單氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、單氟乙酸、二氟乙酸、三氟乙酸、 $\alpha$ -氯丁酸、 $\beta$ -氯丁酸、 $\gamma$ -氯丁酸、乙醇酸、丙酮酸、乙醛酸、甲基丙烯酸及丙烯酸所成群之至少一種，

磺酸為選自甲烷磺酸、苯磺酸、三氟甲烷磺酸及甲苯磺酸所成群之至少一種，

多羧酸為選自乙二酸、丁二酸、己二酸及檸檬酸所成群之至少一種。

第 12 項：如第 1 項之剝離液，其中尚含有水，HF：有機溶媒：水之重量比為 0.01~10 質量%：49~99.9 質

(12)

量% : 0~50 質量% ,

有機溶媒為選自一價醇類、多元醇類、酮類、醯胺類、腈類、醛類、烷二醇單烷醚、醚類、酯類、烴類、鹵化合物類、氟醇、磷酸酯類及含氮化合物類所成群之至少一種。

第 13 項：如第 2 項之剝離液，其中 HF：氫及胺所成群中之至少一種；有機溶媒：水之重量比為 0.01~10 質量% : 0.01~30 質量% : 49~99.9 質量% : 0~50 質量% , 有機溶媒為選自一價醇類、多元醇類、酮類、醯胺類、腈類、醛類、烷撐二醇單烷醚、醚類、酯類、烴類、鹵化合物類、氟醇、磷酸酯類及含氮化合物類所成群之至少一種。

第 14 項：如第 12 項之剝離液，其中一價醇類為選自甲醇、乙醇、異丙醇（IPA）、1-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、第三丁醇、2-甲基-1-丙醇、1-戊醇、1-己醇、1-庚醇、4-庚醇、1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇、1-十二烷醇、月桂醇及環己醇所成群之至少一種（但是甲醇、乙醇係與其他之有機溶媒或有機酸併用）；

多元醇類為選自乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、丙二醇、2,3-丁二醇及甘油所成群之至少一種；

酮類為選自丙酮、乙醯丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、環己酮、二乙酮及二異丁酮所成群之至少一種；

醯胺類為選自 N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺及 N,N-二甲基乙醯胺所成群之至

(13)

少一種；

腈類為選自乙腈、丙腈、丁腈、異丁腈及苯腈所成群之至少一種；

醛類為選自甲醛、乙醛及丙醛所成群之至少一種；

烷撐二醇單烷醚為選自乙二醇單甲醚及乙二醇單乙醚所成群之至少一種；

醚類為選自四氫呋喃、苯甲醚、1, 2-二甲氧基乙烷及二乙二醇二甲醚所成群之至少一種；

酯類為選自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸己酯、

丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、丙酸丁酯、丙酸異丁酯、丙酸戊酯、丙酸己酯、

丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸異丙酯、丁酸丁酯、丁酸異丁酯、丁酸戊酯、丁酸己酯、

異丁酸甲酯、異丁酸乙酯、異丁酸丙酯、異丁酸異丙酯、異丁酸丁酯、異丁酸異丁酯、異丁酸戊酯、異丁酸己酯、

戊酸甲酯、戊酸乙酯、戊酸丙酯、戊酸異丙酯、戊酸丁酯、戊酸異丁酯、戊酸戊酯、戊酸己酯、

異戊酸甲酯、異戊酸乙酯、異戊酸丙酯、異戊酸異丙酯、異戊酸丁酯、異戊酸異丁酯、異戊酸戊酯、異戊酸己酯、

己酸甲酯、己酸乙酯、己酸丙酯、己酸異丙酯、己酸丁酯、己酸異丁酯、己酸戊酯、己酸己酯、

(14)

辛酸甲酯、辛酸乙酯、辛酸丙酯、辛酸異丙酯、辛酸丁酯、辛酸異丁酯、辛酸戊酯、辛酸己酯、

壬酸甲酯、壬酸乙酯、壬酸丙酯、壬酸異丙酯、壬酸丁酯、壬酸異丁酯、壬酸戊酯、壬酸己酯、

癸酸甲酯、癸酸乙酯、癸酸丙酯、癸酸異丙酯、癸酸丁酯、癸酸異丁酯、癸酸戊酯、癸酸己酯、

十二烷酸甲酯、十二烷酸乙酯、十二烷酸丙酯、十二烷酸異丙酯、十二烷酸丁酯、十二烷酸異丁酯、十二烷酸戊酯、十二烷酸己酯、

丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、

乙二酸單甲酯、乙二酸二甲酯、乙二酸單乙酯、乙二酸二乙酯、乙二酸單丙酯、乙二酸二丙酯、乙二酸單丁酯、乙二酸二丁酯、

丁二酸單甲酯、丁二酸二甲酯、丁二酸單乙酯、丁二酸二乙酯、丁二酸單丙酯、丁二酸二丙酯、丁二酸單丁酯、丁二酸二丁酯、

己二酸單甲酯、己二酸二甲酯、己二酸單乙酯、己二酸二乙酯、己二酸單丙酯、己二酸二丙酯、己二酸單丁酯、己二酸二丁酯、

酒石酸單甲酯、酒石酸二甲酯、酒石酸單乙酯、酒石酸二乙酯、酒石酸單丙酯、酒石酸二丙酯、酒石酸單丁酯、酒石酸二丁酯、

(15)

檸檬酸單甲酯、檸檬酸二甲酯、檸檬酸單乙酯、檸檬酸二乙酯、檸檬酸單丙酯、檸檬酸二丙酯、檸檬酸單丁酯、檸檬酸二丁酯、

苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二丙酯、苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二戊酯、苯二甲酸二己酯、苯二甲酸二庚酯、苯二甲酸二辛酯、苯二甲酸二壬酯、苯二甲酸二癸酯、苯二甲酸十二烷酯、

對苯二甲酸二甲酯、對苯二甲酸二乙酯、對苯二甲酸二丙酯、對苯二甲酸二丁酯、對苯二甲酸二戊酯、對苯二甲酸二己酯、對苯二甲酸二庚酯、對苯二甲酸二辛酯、對苯二甲酸二壬酯、對苯二甲酸二癸酯、對苯二甲酸十二烷酯、碳酸丙烯酯及  $\gamma$ -丁內酯所成群之至少一種；

烴類為選自己烷、環己烷、辛烷、異辛烷、苯及甲苯所成群之至少一種；

鹵化合物類為選自氯仿、鄰二氯苯、全氟己烷及全氟甲基環己烷所成群之至少一種；

氟醇類為選自三氟乙醇、五氟丙醇及 2, 2, 3, 3-四氟丙醇所成群之至少一種；

磷酸酯類為選自磷酸二甲酯、磷酸二丁酯、磷酸二苯酯、磷酸二苯甲酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯及磷酸三苯酯所成群之至少一種；

含氮化合物類為選自四甲基脲及 N-甲基-2-吡咯烷酮所成群之至少一種。

第 15 項：一種光阻剝離方法，其特徵係將在 low-k

(16)

膜之表面上或經由 low-k 膜上之抗反射膜具有光阻之被處理物在實質上不傷害 low-k 膜之溫度及時間下，使用如第 1 項之剝離液進行處理。

第 16 項：如第 15 項之方法，其係在以剝離液處理前，在實質上不傷害 low-k 膜之程度內，將光阻進行灰化處理。

第 17 項：如第 15 項之方法，其中實質上不傷害 low-k 膜係實質上未蝕刻 low-k 膜及/或處理前後之 low-k 膜之比介電率實質上未改變。

第 18 項：如第 15 項之方法，其係在超音波清洗的狀態下，處理被處理物。

第 19 項：一種光阻剝離處理物，其特徵係可藉由如第 15 項之方法得到。

第 20 項：一種通路孔或電容器清洗液，其特徵係含有選自有機酸及有機溶媒所成群中之至少一種及氟化氫（HF）。

第 21 項：如第 20 項之清洗液，其中尚含有選自氨及胺所成群中之至少一種。

第 22 項：如第 20 項之清洗液，其係超音波洗淨用。

第 23 項：如第 20 項之清洗液，其可將 SiN 膜蝕刻 1Å 以上。

第 24 項：如第 20 項之清洗液，其中尚含有水，HF：有機酸：水之重量比為 0.01～5 質量%：49～99.9 質量%：0～50 質量%，有機酸為選自單羧酸、磺酸及多羧酸

(17)

所成群之至少一種。

第 25 項：如第 24 項之清洗液，其中單羧酸為選自乙酸、丙酸、丁酸、異丁酸、戊酸、己酸、辛酸、單氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、單氟乙酸、二氟乙酸、三氟乙酸、 $\alpha$ -氯丁酸、 $\beta$ -氯丁酸、 $\gamma$ -氯丁酸、乙醇酸、丙酮酸、乙醛酸、甲基丙烯酸及丙烯酸所成群之至少一種，

磺酸為選自甲烷磺酸、苯磺酸、三氟甲烷磺酸及甲苯磺酸所成群之至少一種，

多羧酸為選自乙二酸、丁二酸、己二酸及檸檬酸所成群之至少一種。

第 26 項：如第 20 項之清洗液，其中尚含有水，HF：有機溶媒：水之重量比為 0.01~10 質量%：49~99.9 質量%：0~50 質量%，

有機溶媒為選自一價醇類、多元醇類、酮類、醯胺類、腈類、醛類、烷二醇單烷醚、醚類、酯類、烴類、鹵化合物類、氟醇、磷酸酯類及含氮化合物類所成群之至少一種。

第 27 項：如第 21 項之清洗液，其中 HF：氮及胺所成群中之至少一種：有機溶媒：水之重量比為 0.01~10 質量%：0.01~30 質量%：49~99.9 質量%：0~50 質量%，有機溶媒為選自一價醇類、多元醇類、酮類、醯胺類、腈類、醛類、烷撐二醇單烷醚、醚類、酯類、烴類、鹵化合物類、氟醇、磷酸酯類及含氮化合物類所成群之至少一種。

(18)

第 28 項：如第 26 項之清洗液，其中一價醇類為選自甲醇、乙醇、異丙醇（IPA）、1-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、第三丁醇、2-甲基-1-丙醇、1-戊醇、1-己醇、1-庚醇、4-庚醇、1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇、1-十二烷醇、月桂醇及環己醇所成群之至少一種（但是甲醇、乙醇係與其他之有機溶媒或有機酸併用）；

多元醇類為選自乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、丙二醇、2,3-丁二醇及甘油所成群之至少一種；

酮類為選自丙酮、乙醯丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、環己酮、二乙酮及二異丁酮所成群之至少一種；

醯胺類為選自 N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺及 N,N-二甲基乙醯胺所成群之至少一種；

腈類為選自乙腈、丙腈、丁腈、異丁腈及苯腈所成群之至少一種；

醛類為選自甲醛、乙醛及丙醛所成群之至少一種；

烷撐二醇單烷醚為選自乙二醇單甲醚及乙二醇單乙醚所成群之至少一種；

醚類為選自四氫呋喃、苯甲醚、1,2-二甲氧基乙烷及二乙二醇二甲醚所成群之至少一種；

酯類為選自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸己酯、

丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、丙酸丁酯、丙酸異丁酯、丙酸戊酯、丙酸己酯、

(19)

丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸異丙酯、丁酸丁酯、丁酸異丁酯、丁酸戊酯、丁酸己酯、

異丁酸甲酯、異丁酸乙酯、異丁酸丙酯、異丁酸異丙酯、異丁酸丁酯、異丁酸異丁酯、異丁酸戊酯、異丁酸己酯、

戊酸甲酯、戊酸乙酯、戊酸丙酯、戊酸異丙酯、戊酸丁酯、戊酸異丁酯、戊酸戊酯、戊酸己酯、

異戊酸甲酯、異戊酸乙酯、異戊酸丙酯、異戊酸異丙酯、異戊酸丁酯、異戊酸異丁酯、異戊酸戊酯、異戊酸己酯、

己酸甲酯、己酸乙酯、己酸丙酯、己酸異丙酯、己酸丁酯、己酸異丁酯、己酸戊酯、己酸己酯、

辛酸甲酯、辛酸乙酯、辛酸丙酯、辛酸異丙酯、辛酸丁酯、辛酸異丁酯、辛酸戊酯、辛酸己酯、

壬酸甲酯、壬酸乙酯、壬酸丙酯、壬酸異丙酯、壬酸丁酯、壬酸異丁酯、壬酸戊酯、壬酸己酯、

癸酸甲酯、癸酸乙酯、癸酸丙酯、癸酸異丙酯、癸酸丁酯、癸酸異丁酯、癸酸戊酯、癸酸己酯、

十二烷酸甲酯、十二烷酸乙酯、十二烷酸丙酯、十二烷酸異丙酯、十二烷酸丁酯、十二烷酸異丁酯、十二烷酸戊酯、十二烷酸己酯、

丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、

(20)

乙二酸單甲酯、乙二酸二甲酯、乙二酸單乙酯、乙二酸二乙酯、乙二酸單丙酯、乙二酸二丙酯、乙二酸單丁酯、乙二酸二丁酯、

丁二酸單甲酯、丁二酸二甲酯、丁二酸單乙酯、丁二酸二乙酯、丁二酸單丙酯、丁二酸二丙酯、丁二酸單丁酯、丁二酸二丁酯、

己二酸單甲酯、己二酸二甲酯、己二酸單乙酯、己二酸二乙酯、己二酸單丙酯、己二酸二丙酯、己二酸單丁酯、己二酸二丁酯、

酒石酸單甲酯、酒石酸二甲酯、酒石酸單乙酯、酒石酸二乙酯、酒石酸單丙酯、酒石酸二丙酯、酒石酸單丁酯、酒石酸二丁酯、

檸檬酸單甲酯、檸檬酸二甲酯、檸檬酸單乙酯、檸檬酸二乙酯、檸檬酸單丙酯、檸檬酸二丙酯、檸檬酸單丁酯、檸檬酸二丁酯、

苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二丙酯、苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二戊酯、苯二甲酸二己酯、苯二甲酸二庚酯、苯二甲酸二辛酯、苯二甲酸二壬酯、苯二甲酸二癸酯、苯二甲酸十二烷酯、

對苯二甲酸二甲酯、對苯二甲酸二乙酯、對苯二甲酸二丙酯、對苯二甲酸二丁酯、對苯二甲酸二戊酯、對苯二甲酸二己酯、對苯二甲酸二庚酯、對苯二甲酸二辛酯、對苯二甲酸二壬酯、對苯二甲酸二癸酯、對苯二甲酸十二烷酯、碳酸丙烯酯及  $\gamma$ -丁內酯所成群之至少一種；

(21)

烴類為選自己烷、環己烷、辛烷、異辛烷、苯及甲苯所成群之至少一種；

鹵化合物類為選自氯仿、鄰二氯苯、全氟己烷及全氟甲基環己烷所成群之至少一種；

氟醇類為選自三氟乙醇、五氟丙醇及 2, 2, 3, 3-四氟丙醇所成群之至少一種；

磷酸酯類為選自磷酸二甲酯、磷酸二丁酯、磷酸二苯酯、磷酸二苯甲酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯及磷酸三苯酯所成群之至少一種；

含氮化合物類為選自四甲基脲及 N-甲基-2-吡咯烷酮所成群之至少一種。

第 29 項：一種通路孔清洗方法，其特徵係使用如第 20 項之清洗液清洗具有選自鈦化合物及聚合物所成群之至少一種附著於選自側壁及底面所成群之至少一種之通路孔的被處理物。

第 30 項：如第 29 項之方法，其係在超音波清洗的狀態下，處理被處理物。

第 31 項：一種清洗處理物，其特徵係可藉由如第 29 項之方法得到。

第 32 項：一種電容器清洗方法，其特徵係使用如第 20 項之清洗液清洗具有金屬電容器之上部或下部電極之被處理物，且選自光阻殘渣、聚合物及鈦化合物所成群之至少一種附著於選自該電極之側壁、底面及表面所成群之至少一種之被處理物。

(22)

第 33 項：如第 32 項之方法，其係在超音波清洗的狀態下，處理被處理物。

第 34 項：一種清洗處理物，其特徵係可藉由申請專利範圍第 32 項之方法得到。

第 35 項：如第 1 項之光阻剝離液，其係以剝離液之處理時間 0.1~120 分鐘之 (1) 絕緣膜屏蔽之蝕刻量為 1Å 以上 200Å 以下，(2) low-k 膜之蝕刻量為 1Å 以上 200Å 以下，(3) Cu 之蝕刻速度為 5Å/min 以下，且除去形成 Cu/low-k 多層配線構造之金屬鑲嵌及雙金屬鑲嵌構造時之乾蝕刻後之光阻、抗反射膜及含有這些之蝕刻殘渣等。

第 36 項：如第 35 項之剝離液，其中絕緣膜屏蔽及 low-k 膜為 SiN, SiC, SiCN, SiOC, SiO<sub>2</sub> 等含 Si 化合物。

第 37 項：如第 35 項之剝離液，其係不論有否實施電漿之灰化處理，皆除去使用含氮之蝕刻氣體蝕刻時所產生之殘渣。

第 38 項：如第 35 項之剝離液，其係除去使用含氮之氣體進行灰化後之殘渣。

第 39 項：如第 35 項之剝離液，其係使惰性氣體溶解，使剝離液中之氧分壓為飽和溶解之空氣中之氧分壓以下。

第 40 項：如第 35 項之剝離液，其係含有 (i) HF 及 (ii) 質子供給性溶媒及 (iii) 選自中性溶媒、施體數為

(23)

24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物，且 (i) HF (氟化氫) : (ii) 質子供給性溶媒 : (iii) 選自中性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物之重量比為 (i) 0.05~5 質量% : (ii) 1~98.95 質量% : (iii) 1~98.95 質量%。

第 41 項：如第 35 項之剝離液，其係在含有 (i) HF 及 (ii) 質子供給性溶媒及 (iii) 選自中性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物之剝離液中，尚含有 (iv) 水，且 (i) HF (氟化氫) : (ii) 質子供給性溶媒 : (iii) 選自中性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物 : (iv) 水之重量比為 (i) 0.05~5 質量% : (ii) 1~98.93 質量% : (iii) 1~98.93 質量%、(iv) 0.02~90 質量%。

第 42 項：如第 35 項之剝離液，其係在含有 (i) HF 及 (ii) 質子供給性溶媒及 (iii) 選自中性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物及 (iv) 水之剝離液中，尚含有 (v) 酸、(vi) 施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒、(vii) 含氟之有機化合物中之至少一種，且 (i) HF : (ii) 質子供給性溶媒 : (iii) 選自中性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群

(24)

之至少一種之有機化合物：(iv) 水：(v) 酸：(vi) 施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒：(vii) 含氟之有機化合物之重量比為 (i) 0.05 ~ 5 質量%：(ii) 1 ~ 98.83 質量%：(iii) 1 ~ 98.83 質量%：(iv) 0.02 ~ 90 質量%：(v) 0 ~ 10 質量%：(vi) 0 ~ 50 質量%：(vii) 0 ~ 70 質量% (但是酸、施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒及含氟之有機化合物之合計量為 0.1 ~ 74.93 質量%)。

第 43 項：如第 35 項之剝離液，其係在含有 (i) HF 及 (ii) 質子供給性溶媒、(iii) 選自中性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物、(iv) 水、及選自 (v) 酸、(vi) 施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒及 (vii) 含氟之有機化合物所成群之至少一種之剝離液中，尚含有氨及/或胺，且 (i) HF：(ii) 質子供給性溶媒：(iii) 中性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒之至少一種之有機化合物：(iv) 水：(v) 酸：(vi) 施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒：(vii) 含氟之有機化合物：(viii) 氨及/或胺之重量比為 (i) 0.05 ~ 5 質量%：(ii) 1 ~ 98.73 質量%：(iii) 1 ~ 98.73 質量%：(iv) 0.02 ~ 90 質量%：(v) 0 ~ 10 質量%：(vi) 0 ~ 50 質量%：(vii) 0 ~ 70 質量%：(viii) 0.05 ~ 10 質量% (但是酸、施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒及含氟之有機化合物之合計量為 0.1 ~ 74.83 質

(25)

量% ) 。

第 44 項：如第 35 項之剝離液，其係含有 (i) HF、(ii) 選自中性溶媒、質子供給性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物及 (iii) 水，且 (i) HF (氟化氫)：(ii) 選自中性溶媒、質子供給性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物：(iii) 水之重量比為 (i) 0.05~5 質量%：(ii) 85~99.93 質量%：(iii) 0.02~10 質量%。

第 45 項：如第 35 項之剝離液，其係在含有 (i) HF、(ii) 選自中性溶媒、質子供給性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物及 (iii) 水之剝離液中，尚含有選自酸、施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒及含氟之有機化合物中之至少一種，且 (i) HF：(ii) 選自中性溶媒、質子供給性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物：(iii) 水：(iv) 酸：(v) 施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒：(vi) 含氟之有機化合物之重量比為 (i) 0.05~5 質量%：(ii) 25~98.83 質量%：(iii) 0.02~10 質量%：(iv) 0~10 質量%：(v) 0~50 質量%：(vi) 0~70 質量% (但是酸、施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒及含氟之有機化合物之合計量為 0.1~74.93 質

(26)

量% ) 。

第 46 項：如第 35 項之剝離液，其係在含有 ( i ) HF、( ii ) 選自中性溶媒、質子供給性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物、( iii ) 水、選自 ( iv ) 酸、( v ) 施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒、( vi ) 含氟之有機化合物所成群之至少一種之剝離液中，尚含有氨及 / 或胺，且 ( i ) HF：( ii ) 選自中性溶媒、質子供給性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物：( iii ) 水：( iv ) 酸：( v ) 施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒：( vi ) 含氟之有機化合物：( vii ) 氨及 / 或胺之重量比為 ( i ) 0.05 ~ 5 質量%：( ii ) 25 ~ 99.78 質量%：( iii ) 0.02 ~ 10 質量%：( iv ) 0 ~ 10 質量%：( v ) 0 ~ 10 質量%：( vi ) 0 ~ 70 質量%：( vii ) 0.05 ~ 10 質量% ( 但是酸、施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒及含氟之有機化合物之合計量為 0.1 ~ 74.88 質量% ) 。

第 47 項：如第 40 項之剝離液，其中中性溶媒為醇類，質子供給性溶媒為單羧酸類、多羧酸類及磺酸類，施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒為酯類及醚類，施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒為酯類、醚類、酮類及酸酐類。

第 48 項：如第 47 項之剝離液，其中 ( I ) 中性溶媒為甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、第三丁醇、烯丙醇及乙二

(27)

醇；

(II) 質子供給性溶媒之單羧酸類為甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、異丁酸、單氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、單氟乙酸、二氟乙酸、三氟乙酸、 $\alpha$ -氯丁酸、 $\beta$ -氯丁酸、 $\gamma$ -氯丁酸、乳酸、乙醇酸、丙酮酸、乙醛酸、甲基丙烯酸及丙烯酸，多羧酸類為乙二酸、丁二酸、己二酸及檸檬酸，磺酸類為甲烷磺酸、苯磺酸、三氟甲烷磺酸及甲苯磺酸；

(III) 施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒為磷酸三丁酯、磷酸三甲酯，醚類為 1, 2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、二乙醚、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基丙烷、二乙氧基甲烷及 1, 1-二甲氧基乙烷；

(IV) 極性疏質子性溶媒之酯類為乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、

碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、亞硫酸乙烯酯及內酯，醚類為二噁烷、三噁烷及甘醇二甲醚，酮類為丙酮，酸酐類為乙酸酐。

第 49 項：如第 42、43、45 或 46 項之剝離液，其中酸為選自氯化氫、溴化氫、碘化氫及這些之水溶液、硫酸、硝酸、磷酸、羧酸所成群之至少一種。

第 50 項：如第 42、43、45 或 46 項之剝離液，其中含氟之有機化合物為  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$  等之含氟之醚類， $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$  等之氫氯碳

(28)

氟（HCFC）類。

第 51 項：如第 42、43、45 或 46 項之剝離液，其中施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒為選自二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、六甲基磷酸三醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,1,3,3-四甲基脲、N-甲基丙醯胺、二甲基咪唑酮等之醯胺類，二甲基亞砷、環丁砷、二甲基硫甲醯胺、N-甲基硫吡咯烷酮等之硫化合物所成群中之至少一種。

第 52 項：如第 40~46 中任一項之剝離液，其係含有質子供給性溶媒之羧酸類及選自中性溶媒之醇類、施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒之酯類及醚類所成群中之至少一種。

第 53 項：如第 52 項之剝離液，其中羧酸為乙酸。

第 54 項：如第 47 項之剝離液，其係含有中性溶媒之醇類及選自施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒之酯類及醚類所成群中之至少一種。

第 55 項：如第 47 項之剝離液，其中醇為選自丙醇、異丙醇、第三丁醇、烯丙醇及乙二醇所成群中之至少一種。

第 56 項：如第 40~46 中任一項之剝離液，其係含有選自施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒之酯類及醚類所成群中之至少一種。

第 57 項：如第 40~46 中任一項之剝離液，其中酯類為乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、碳酸丙烯酯、碳酸乙

(29)

烯酯，醚類為選自 1, 2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、二噁烷、三噁烷及甘醇二甲醚、乙二醇單甲醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇甲基乙醚、四乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、乙二醇單烯丙醚、二乙二醇單丁醚、乙二醇單丁醚、三乙二醇單丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇單異丁醚、乙二醇單異丁醚、乙二醇單異丙醚、二乙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、三丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、聚丙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、聚乙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、丙二醇單丙醚及乙二醇甲基乙醚所成群中之至少一種。

第 58 項：如第 44 項之剝離液，其係含有 HF、乙酸、水，HF：乙酸：水之重量比為 0.05～5 質量%：85～99.93 質量%：0.02～10 質量%。

第 59 項：如第 44 項之剝離液，其係含有 HF、異丙醇、水，HF：異丙醇：水之重量比為 1～7 質量%：88～98.5 質量%：0.5～5 質量%。

第 60 項：如第 44 項之剝離液，其係含有 HF、乙酸、異丙醇、水，HF：乙酸：異丙醇：水之重量比為 0.05～6 質量%：1～98.93 質量%：1～98.85 質量%：0.02～12 質量%。

第 61 項：如第 44 項之剝離液，其係含有 HF、1, 2-二甲氧基乙烷、水，HF：1, 2-二甲氧基乙烷：水之重量比為 0.50～5 質量%：85.00～99.3 質量%：0.20～10 質量%。

(30)

第 62 項：如第 44 項之剝離液，其係含有 HF、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯中之至少一種、水，HF：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯中之至少一種：水之重量比為 0.50～5 質量%：85.00～99.30 質量%：0.20～10 質量%。

第 63 項：如第 44 項之剝離液，其係含有 HF、1，4-二噁烷、水，HF：1，4-二噁烷：水之重量比為 0.50～5 質量%：85.00～99.3 質量%：0.20～10 質量%。

第 64 項：如第 44 項之剝離液，其係含有 HF、1，4-二噁烷、乙酸酐及乙酸中之至少一種、水，HF：1，4-二噁烷、乙酸酐及乙酸中之至少一種：水之重量比為 0.50～6 質量%：82.00～99.30 質量%：0.2～12 質量%。

第 65 項：如第 44 項之剝離液，其係含有 HF、選自乙二醇單甲醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇甲基乙醚、四乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、乙二醇單烯丙醚、二乙二醇單丁醚、乙二醇單丁醚、三乙二醇單丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇單異丁醚、乙二醇單異丁醚、乙二醇單異丙醚、二乙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、三丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、聚丙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、聚乙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、丙二醇單丙醚及乙二醇甲基乙醚中之至少一種、水，且 HF：選自乙二醇單甲醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇甲基乙醚、四乙二醇二甲醚、聚乙二醇單甲醚、乙二醇單烯丙醚、二乙二醇單丁醚、乙二醇

(31)

單丁醚、三乙二醇單丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇單異丁醚、乙二醇單異丁醚、乙二醇單異丙醚、二乙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、三丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、聚丙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、聚乙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、丙二醇單丙醚及乙二醇甲基乙醚中之至少一種：水之重量比為 0.50~5 質量%：85.00~99.30 質量%：0.2~10 質量%。

第 66 項：如第 35 項之剝離液，其係含有 HF、甲烷磺酸、水，HF：甲烷磺酸：水之重量比為超過 0 質量%，5 質量% 以下：45 質量% 以上，未達 100 質量%：超過 0 質量%，50 質量% 以下。

第 67 項：一種剝離方法，其特徵係使用如第 1 或 35 項之剝離液除去蝕刻殘渣，留下因電漿製程受損之 low-k 膜。

第 68 項：如第 15 或 67 項之方法，其係混合惰性氣體，以氧分壓為空氣中之氧分壓以下之氣氛（實質上為惰性氣體中）進行剝離處理。

第 69 項：一種清洗處理方法，其特徵係對於實施如第 15 或 67 項之方法之剝離處理物，使用混合惰性氣體，以氧分壓為空氣中之氧分壓以下之氣氛（實質上為惰性氣體中）使惰性氣體溶解，使水中之氧分壓為飽和溶解之空氣中之氧分壓以下的水，去除剝離液。

第 70 項：一種剝離處理物，其特徵係可藉由如第 67

(32)

或 68 項之剝離方法及如第 69 項之清洗處理方法處理得到。

第 71 項：如第 20 項之通路孔或電容器清洗液，其中如第 35 項之剝離液係用於清洗通路孔或電容器。

第 72 項：如第 29 項之通路孔清洗方法或如第 32 項之電容器清洗方法，其係使用如第 71 項之通路孔或電容器清洗液清洗。

第 73 項：一種清洗處理物，其特徵係使用如第 71 項之通路孔或電容器清洗液進行清洗處理。

本發明係有關 low-k 膜用之光阻剝離液及剝離方法、通路孔清洗液及清洗方法及電容器清洗液及清洗方法。

本發明之剝離液及清洗液係含有選自有機酸及有機溶媒所成群中之至少一種及氟化氫 (HF) 為必須成分之組成物。

有機酸例如有乙酸、丙酸、丁酸、異丁酸、戊酸、己酸、辛酸、單氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、單氟乙酸、二氟乙酸、三氟乙酸、 $\alpha$ -氯丁酸、 $\beta$ -氯丁酸、 $\gamma$ -氯丁酸、乳酸、乙醇酸、丙酮酸、乙醛酸、丙烯酸等之單羧酸；甲烷磺酸、甲苯磺酸等之磺酸；乙二酸、丁二酸、己二酸、酒石酸、檸檬酸等之多羧酸。這些有機酸中，特別理想為乙酸。

有機溶媒例如有甲醇、乙醇、異丙醇 (IPA)、1-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、第三丁醇、2-甲基-1-丙醇、1-戊醇、1-己醇、1-庚醇、4-庚醇、1-辛醇、1-壬

(33)

醇、1-癸醇、1-十二烷醇、月桂醇、環己醇等之一價醇類；

乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、丙二醇、2,3-丁二醇、甘油等之多元醇類；

丙酮、乙醯丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、環己酮、二乙酮、二異丁酮等之酮類；

N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等之醯胺類；

乙腈、丙腈、丁腈、異丁腈、苯腈等之腈類；

甲醛、乙醛、丙醛等之醛類；

乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚等之烷撐二醇單烷醚；

四氫呋喃、二噁烷、二異丙醚、二丁醚、四氫吡喃、苯甲醚、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚等之醚類；

乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸己酯、

丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、丙酸丁酯、丙酸異丁酯、丙酸戊酯、丙酸己酯、

丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸異丙酯、丁酸丁酯、丁酸異丁酯、丁酸戊酯、丁酸己酯、

異丁酸甲酯、異丁酸乙酯、異丁酸丙酯、異丁酸異丙酯、異丁酸丁酯、異丁酸異丁酯、異丁酸戊酯、異丁酸己酯、

戊酸甲酯、戊酸乙酯、戊酸丙酯、戊酸異丙酯、戊酸

(34)

丁酯、戊酸異丁酯、戊酸戊酯、戊酸己酯、

異戊酸甲酯、異戊酸乙酯、異戊酸丙酯、異戊酸異丙酯、異戊酸丁酯、異戊酸異丁酯、異戊酸戊酯、異戊酸己酯、

己酸甲酯、己酸乙酯、己酸丙酯、己酸異丙酯、己酸丁酯、己酸異丁酯、己酸戊酯、己酸己酯、

辛酸甲酯、辛酸乙酯、辛酸丙酯、辛酸異丙酯、辛酸丁酯、辛酸異丁酯、辛酸戊酯、辛酸己酯、

壬酸甲酯、壬酸乙酯、壬酸丙酯、壬酸異丙酯、壬酸丁酯、壬酸異丁酯、壬酸戊酯、壬酸己酯、

癸酸甲酯、癸酸乙酯、癸酸丙酯、癸酸異丙酯、癸酸丁酯、癸酸異丁酯、癸酸戊酯、癸酸己酯、

十二烷酸甲酯、十二烷酸乙酯、十二烷酸丙酯、十二烷酸異丙酯、十二烷酸丁酯、十二烷酸異丁酯、十二烷酸戊酯、十二烷酸己酯、

丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、

乙二酸單甲酯、乙二酸二甲酯、乙二酸單乙酯、乙二酸二乙酯、乙二酸單丙酯、乙二酸二丙酯、乙二酸單丁酯、乙二酸二丁酯、

丁二酸單甲酯、丁二酸二甲酯、丁二酸單乙酯、丁二酸二乙酯、丁二酸單丙酯、丁二酸二丙酯、丁二酸單丁酯、丁二酸二丁酯、

(35)

己二酸單甲酯、己二酸二甲酯、己二酸單乙酯、己二酸二乙酯、己二酸單丙酯、己二酸二丙酯、己二酸單丁酯、己二酸二丁酯、

酒石酸單甲酯、酒石酸二甲酯、酒石酸單乙酯、酒石酸二乙酯、酒石酸單丙酯、酒石酸二丙酯、酒石酸單丁酯、酒石酸二丁酯、

檸檬酸單甲酯、檸檬酸二甲酯、檸檬酸單乙酯、檸檬酸二乙酯、檸檬酸單丙酯、檸檬酸二丙酯、檸檬酸單丁酯、檸檬酸二丁酯、

苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二丙酯、苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二戊酯、苯二甲酸二己酯、苯二甲酸二庚酯、苯二甲酸二辛酯、苯二甲酸二壬酯、苯二甲酸二癸酯、苯二甲酸十二烷酯、

對苯二甲酸二甲酯、對苯二甲酸二乙酯、對苯二甲酸二丙酯、對苯二甲酸二丁酯、對苯二甲酸二戊酯、對苯二甲酸二己酯、對苯二甲酸二庚酯、對苯二甲酸二辛酯、對苯二甲酸二壬酯、對苯二甲酸二癸酯、對苯二甲酸十二烷酯、碳酸丙烯酯、 $\gamma$ -丁內酯等之酯類；

己烷、環己烷、辛烷、異辛烷、苯、甲苯等之烴類；

氯仿、鄰二氯苯、全氟己烷、全氟甲基環己烷等之鹵化合物類；

三氟乙醇（例如  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ）、五氟丙醇（例如  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ）、2, 2, 3, 3-四氟丙醇等之氟醇類；

乙酸酐、二甲基亞砷、環丁砷、硝基甲烷；

(36)

四甲基脲、N-甲基-2-吡咯烷酮等之含氮有機溶媒；

磷酸二甲酯、磷酸二丁酯、磷酸二苯酯、磷酸二苯甲酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯等之磷酸酯系溶媒。

這些有機溶媒中，較理想者為異丙醇（IPA）、1-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、第三丁醇、2-甲基-1-丙醇、1-戊醇、1-己醇、乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、環己醇、丙二醇、甘油、二丁醚、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮、四氫呋喃、二噁烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸己酯、二甲基亞砷、環丁砷、辛烷、環己烷、苯、甲苯，其中更理想者為 IPA、己醇、環己醇、月桂醇、丙二醇、二乙二醇、乙二醇、甘油、二丁醚、乙酸丁酯、辛烷、環己烷、苯、甲苯。在不腐蝕 Cu 等配線材料的含量內，可添加甲醇、乙醇。

本發明之剝離液作為超音波洗淨用使用時，有機溶媒理想為選自酯類、酮類、一價醇類、多元醇類、醯胺類、醚類、烷二醇單烷醚、磷酸酯類、含氮化合物類所成群之至少一種。

有機酸或有機溶媒從光阻之剝離性、通路孔及通孔之清洗性的觀點，其 SP 值為 7~17，理想為 8~17，更理想為 9~17。

本發明之剝離液及清洗液中之 HF 含量可配合其他成

(37)

分之種類適當設定，無特別限定，通常依據剝離液及清洗液全量（以下各成分之含量也同樣），當含有機酸時（含有機酸，而不含有機溶媒時，及含有機酸及有機溶媒時）為 0.01~5 質量%，理想為 0.05~3 質量%，更理想為 0.1~1 質量%，不含有機酸時（含有機溶媒，而不含有機酸時）為 0.01~10 質量%，理想為 0.05~5 質量%，更理想為 0.1~3 質量%。

剝離液及清洗液中含有水時，水的含量為 70 質量% 以下，理想為 50 質量% 以下，更理想為 5 質量% 以下。

選自有機酸及有機溶媒所成群中之至少一種之含量為 30~99.99 質量%，理想為 50~99.9 質量%，更理想為 90~99.9 質量%，更理想為 95~99.9 質量%。

HF 通常使用稀氟酸（50 質量% 水溶液），不含水時，也可使用 100% HF。

本發明之理想的剝離液及清洗液及其配合比之一例如下述。

本說明書中，無特別聲明時，「HF」之配合量係指無水 HF 之配合量。

HF：有機酸：水 = 0.01~5 質量%：49~99.9 質量%  
：0~50 質量%

HF：有機溶媒：水 = 0.01~10 質量%：49~99.9 質量%  
%：0~50 質量%

本發明之更理想的剝離液及清洗液及其配合比如下述。

。

(38)

HF : 乙酸 : 水 = 0.05 ~ 5 質量% : 90 ~ 99.95 質量% : 0 ~ 5 質量%

HF : IPA : 水 = 0.1 ~ 10 質量% : 80 ~ 99.9 質量% : 0 ~ 10 質量%

HF : 己醇 : 水 = 0.1 ~ 10 質量% : 80 ~ 99.9 質量% : 0 ~ 10 質量%

HF : 月桂醇 : 水 = 0.1 ~ 10 質量% : 80 ~ 99.9 質量% : 0 ~ 10 質量%

HF : 丙二醇 : 水 = 0.1 ~ 10 質量% : 80 ~ 99.9 質量% : 0 ~ 10 質量%

HF : 二乙二醇 : 水 = 0.1 ~ 10 質量% : 80 ~ 99.9 質量% : 0 ~ 10 質量%

HF : 乙二醇 : 水 = 0.1 ~ 10 質量% : 80 ~ 99.9 質量% : 0 ~ 10 質量%

HF : 甘油 : 水 = 0.1 ~ 10 質量% : 80 ~ 99.9 質量% : 0 ~ 10 質量%

HF : 環己醇 : 水 = 0.1 ~ 10 質量% : 80 ~ 99.9 質量% : 0 ~ 10 質量%

HF : 二丁醚 : 水 = 0.1 ~ 10 質量% : 80 ~ 99.9 質量% : 0 ~ 10 質量%

HF : 乙酸丁酯 : 水 = 0.1 ~ 10 質量% : 80 ~ 99.9 質量% : 0 ~ 10 質量%

HF : 辛烷 : 水 = 0.1 ~ 10 質量% : 80 ~ 99.9 質量% : 0 ~ 10 質量%

(39)

HF : 環己烷 : 水 = 0.1 ~ 10 質量% : 80 ~ 99.9 質量%  
: 0 ~ 10 質量%

HF : 苯 : 水 = 0.1 ~ 10 質量% : 80 ~ 99.9 質量% : 0 ~  
10 質量%

HF : 甲苯 : 水 = 0.1 ~ 10 質量% : 80 ~ 99.9 質量% : 0  
~ 10 質量%

本發明之更理想的剝離液及清洗液及其配合比如下述

。

HF : 乙酸 : 水 = 0.1 ~ 3 質量% : 94 ~ 99.99 質量% : 0  
~ 3 質量%

HF : IPA : 水 = 0.1 ~ 5 質量% : 90 ~ 99.9 質量% : 0 ~  
5 質量%

HF : 己醇 : 水 = 0.1 ~ 5 質量% : 90 ~ 99.9 質量% : 0  
~ 5 質量%

HF : 月桂醇 : 水 = 0.1 ~ 5 質量% : 90 ~ 99.9 質量% :  
0 ~ 5 質量%

HF : 丙二醇 : 水 = 0.1 ~ 5 質量% : 90 ~ 99.9 質量% :  
0 ~ 5 質量%

HF : 二乙二醇 : 水 = 0.1 ~ 5 質量% : 90 ~ 99.9 質量%  
: 0 ~ 5 質量%

HF : 乙二醇 : 水 = 0.1 ~ 5 質量% : 90 ~ 99.9 質量% :  
0 ~ 5 質量%

HF : 甘油 : 水 = 0.1 ~ 5 質量% : 90 ~ 99.9 質量% : 0  
~ 5 質量%

(40)

HF：環己醇：水 = 0.1 ~ 5 質量%：90 ~ 99.9 質量%：  
0 ~ 5 質量%

HF：二丁醚：水 = 0.1 ~ 5 質量%：90 ~ 99.9 質量%：  
0 ~ 5 質量%

HF：乙酸丁酯：水 = 0.1 ~ 5 質量%：90 ~ 99.9 質量%  
：0 ~ 5 質量%

HF：辛烷：水 = 0.1 ~ 5 質量%：90 ~ 99.9 質量%：0  
~ 5 質量%

HF：環己烷：水 = 0.1 ~ 5 質量%：90 ~ 99.9 質量%：  
0 ~ 5 質量%

HF：苯：水 = 0.1 ~ 5 質量%：90 ~ 99.9 質量%：0 ~ 5  
質量%

HF：甲苯：水 = 0.1 ~ 5 質量%：90 ~ 99.9 質量%：0  
~ 5 質量%。

本發明之剝離液及清洗液可用於超音波清洗，此時更理想為含有選自氫及胺所成群中之至少一種之組成物。

胺例如有羥胺、烷醇胺、以  $\text{NR}_3$  表示之一級胺、二級胺、三級胺、脂環胺、雜環胺等。

具體而言，例如有羥胺、N，N-二乙基羥胺等之羥胺類。

烷醇胺例如有乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺。

$\text{NR}_3$  中，3 個 R 為相同或不同，可被氟取代之烴基或氫原子。但是 3 個 R 不可同時為氫原子。

可被氟取代之烴基例如具有直鏈或支鏈之碳數 1 ~ 18

(41)

、理想為 1~12 之烷基，可被氟取代之苯基等。其中未被取代之碳數 1~18 之烷基較佳。

以  $\text{NR}_3$  表示之化合物具體而言有脂肪族胺，例如甲胺、乙胺等之一級胺；二甲胺、二乙胺等之二級胺；三甲胺、三乙胺等之三級胺。芳胺例如有苯胺、甲基苯胺。

環己胺、二環己胺等之脂環胺；吡咯、吡咯烷、吡咯烷酮、吡啶、嗎啉、吡嗪、哌嗪、N-羥乙基哌嗪、二噁唑、噻唑等之雜環胺。

含有氨及/或胺時，混合溶液形成氟化氫與氨及/或胺之 1 比 1 或 1 比 2 之鹽。

本發明之剝離液及清洗液可含有鹽形態之氟化氫與氨及/或胺。

含有氨及/或胺時，其配合量係低於氟化氫之莫耳比為佳，例如含有上述之 2 成分之剝離液或清洗液中，氟化氫與氨及/或胺之莫耳比為氟化氫：氨及/或胺 = 1 : 0.01~1 : 1 莫耳。

含胺之組成物之理想的剝離液及清洗液及其配合比之一例如下述。

HF : 氨及/或胺 : 有機溶媒 : 水 = 0.01~10 質量% : 0.01~30 質量% : 49~99.9 質量% : 0~50 質量% 之本發明之剝離液及清洗液可含有選自陰離子系、陽離子系及非離子系界面活性劑所成群中之至少一種之界面活性劑。界面活性劑之含量只要是可發揮所預期的效果，即無特別限定，通常為 0.001~10 質量%，理想為 0.001~5 質量%

(42)

，更理想為 0.001~1 質量%。

作為光阻剝離液使用時為可將 SiN 膜蝕刻 1Å 以上之組成物較理想，作為清洗液使用時為可將 TiN 膜蝕刻 1Å 以上之組成物較理想。

本發明之剝離液可用於 low-k 膜之蝕刻用之光阻（包括負型及正型光阻）變質物。

以本發明之方法所剝離之標的之光阻係將 KrF（氬 F）、ArF、F<sub>2</sub> 光阻等之公知的光阻以 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 等之蝕刻氣體蝕刻處理後之光阻。

本說明書中，「光阻」係包括蝕刻步驟使光阻表面之一部分或全部變質者，本發明之光阻剝離液也可剝離這種光阻變質物。

因蝕刻步驟使蝕刻氣體聚合產生之聚合物存在於蝕刻所形成之溝或孔中時，剝離光阻時，同時也可剝離此聚合物。

本說明書中，「low-k 膜」係指因 O<sub>2</sub> 電漿灰化受損傷者，具體而言，係指比介電率為 1 以上，4 以下，理想為 3 以下，更理想為 2.8 以下，更理想為 2.6 以下之絕緣膜。Low-k 膜例如有 Black Diamond（商品名、Applied Materils 社製）、Kolal（商品名、Novellus 社製）、LKD Series（商品名、JSR 社製）、Aurala（商品名、ASM 社製）、HSG Series（商品名、日立化成社製）、Nanoglass（商品名、Honeywell 社製）、IPS（商品名、觸媒化成社製）、Z<sub>3</sub>M（商品名、Dow Corning 社製）、XLK（商品

(43)

名、Dow Corning 社製)、FOx (商品名、Dow Corning 社製) 等。

上述光阻例如有 KrF (氟 F)、ArF、F<sub>2</sub> 光阻等，但不限於這些光阻。

本發明之方法係例如在半導體基板 (例如 SiN、銅、TaN、SiC 等) 上形成 low-k 膜，接著形成光阻，然後藉由微影形成圖案，依據該圖案蝕刻 low-k 膜後，與本發明之剝離液接觸可剝離 (除去) 光阻 (含光阻之變質物)。因此，本發明之剝離液係在 low-k 膜及光阻上開設孔或溝，附著光阻 (含光阻之變質物) 之狀態者為被處理物，剝離該光阻 (及光阻之變質物) 之液體。也可為蝕刻所得之 low-k 膜之孔的壁面及/或底面附著聚合物 (蝕刻氣體之聚合物) 者。

基板上形成 low-k 膜後，必要時在 low-k 膜上形成 SiN、SiC、TaN 膜等，也可同時蝕刻 SiN、SiC、TaN 膜及 low-k 膜。

光阻之表面上可形成抗反射膜，這些抗反射膜可與光阻同時剝離。

low-k 膜及光阻通常分別具有 0.01 ~ 2 $\mu$ m，0.001 ~ 0.2 $\mu$ m，0.01 ~ 10 $\mu$ m。又必要時所形成之 SiN、SiC、TaN 膜、抗反射膜等，通常分別具有 0.01 ~ 2 $\mu$ m，0.001 ~ 0.2 $\mu$ m，0.01 ~ 10 $\mu$ m，0.01 ~ 0.1 $\mu$ m。

本發明之方法係在蝕刻後，接觸本發明之剝離液前，必要時可進行 O<sub>2</sub> 電漿灰化 (例如輕微之 O<sub>2</sub> 電漿灰化前後

(44)

之比介電率為 20% 以下，理想為 10% 以下，更理想為 5% 以下之灰化) 或輕微之 H<sub>2</sub> 電漿灰化。進行前處理之輕微之 O<sub>2</sub> 電漿灰化或輕微之 H<sub>2</sub> 電漿灰化時，即使使用相同之剝離液，有時在溫度、時間等之最佳條件方面會與蝕刻後直接剝離光阻之情形不同。

使用本發明之剝離液之光阻的剝離方法可除去光阻(含光阻變質物)，且實質上不傷害 low-k 膜之溫度及時間下進行。實質上不傷害 low-k 膜係指使用剝離液之處理前後之 low-k 膜的物性，例如用於半導體基板時，不會影響其性能之程度，例如光阻與 low-k 膜之界面實質上未侵蝕(蝕刻) low-k 膜，被處理物之膜之層合方向的斷面形狀實質上不會改變，或使用剝離液之處理前後，low-k 膜之比介電率實質上未改變。實質上未蝕刻 low-k 膜係指 low-k 膜之蝕刻量為 200nm 以下，理想為 100nm 以下，更理想為 50nm 以下。使用剝離液之處理前後，low-k 膜之比介電率實質上未改變係指比介電率之變化為 20% 以下，理想為 10% 以下，更理想為 5% 以下。

剝離液之處理例如以蝕刻後之基板為被處理物，藉由浸漬本發明之剝離液進行處理。浸漬剝離液之條件只要是可剝離光阻，實質上不傷害 low-k 膜時，即無特別限定，可依據剝離液之種類或溫度適當設定。例如剝離液之溫度為 15~60℃ 時，浸漬 0.1~30 分鐘，理想為 0.5~20 分鐘即可。更具體而言，HF：乙酸：水=0.05~1 質量%：98~99.5 質量%：0~1 質量% 之剝離液時，液溫為 23℃ 時

(45)

，浸漬 0.1~20 分鐘即可。HF：乙胺：乙二醇：水=0.05~2 質量%：0.01~2 質量%：94~99.5 質量%：0~2 質量% 之剝離液時，浸漬 0.1~20 分鐘即可。

剝離液與被處理物接觸時，可剝離光阻，因此，例如使被處理物轉動的狀態下，供給剝離液然後清洗即可，或將組成物噴灑被處理物然後清洗即可。

本發明之剝離液之處理，若因光阻之種類或蝕刻等條件不易剝離光阻時，例如可將被處理物浸漬於剝離液中進行超音波清洗。超音波清洗之條件只要是可剝離光阻時，即無特別限定，通常在 23℃ 時，以 20~1200kHz，50~3000W 進行 0.1~20 分鐘。

更具體而言，HF：乙酸：水=0.05~1 質量%：98~99.5 質量%：0~1 質量% 之剝離液時，液溫為 23℃ 時，以 20~1200kHz，50~3000W 進行 0.1~20 分鐘，HF：乙胺：乙二醇：水=0.05~2 質量%：0.05~2 質量%：94~99.5 質量%：0~2 質量% 之剝離液時，在 23℃ 時，以 20~1200kHz，50~3000W 進行 0.1~20 分鐘。

使用本發明之剝離液剝離光阻後之半導體基板係依照例如銅或鋁配線等慣用的方法（例如詳述半導體 CMP 技術、土肥俊郎編著 2001 年所記載之方法）可加工成各種半導體裝置。

本發明之清洗液具有乾蝕刻所產生之鈦化合物（例如氟化鈦、氧化鈦等）及/或聚合物之清洗性。因此，本發明之清洗液之目的係剝離例如在半導體製造步驟中，乾蝕

(46)

刻處理後，殘留於通路孔等之側壁及/或底面之氟化鈦、聚合物等，然後清洗液通路孔，換言之，可作為通路孔清洗液使用。例如本發明之清洗液可用於剝離形成通路孔等步驟所產生之鈦化合物及/或聚合物，然後清洗液通路孔等。依據本發明之清洗液可以低溫、短時間清洗通路孔。

本發明之剝離液可清洗乾蝕刻所產生之光阻殘渣、鈦化合物、聚合物等。因此，本發明之剝離液之目的係清洗例如在半導體製造步驟中，將金屬電容器之上部或下部電極金屬膜（TiN、Ti等）之乾蝕刻處理後之光阻殘渣、聚合物、鈦化合物予以剝離，清洗電容器，換言之，可作為電容器清洗液使用。例如本發明之清洗液可用於剝離金屬電容器等形成步驟所產生之選自上部或下部電極之側壁、底面及表面所成群中之至少一種所附著之選自光阻殘渣、聚合物及鈦化合物所成群中之至少一種，然後清洗電容器。

鈦化合物係在半導體製造之蝕刻步驟中，使用含乾蝕刻氣體之氟（例如  $C_4F_8$  等），基板等使用含鈦者（例如 TiN 等）時所產生的。本發明中，「聚合物」係蝕刻時，蝕刻氣體聚合所成者。本發明中，「光阻殘渣」係指蝕刻步驟後之灰化所產生之氣體。

使用本發明之清洗液之處理係將被處理物（例如形成選自通路孔、金屬電容器之上部或下部電極所成群中之至少一種的半導體基板，附著於通路孔之側壁及/或底面上之聚合物及/或鈦化合物之基板或附著於金屬電容器之上部或下部電極金屬膜（TiN、Ti等）之光阻殘渣及/或聚合

(47)

物及/或鈦化合物之基板) 浸漬於清洗液中來進行處理。浸漬之條件可依清洗液之種類來設定，例如可以 15~60℃，理想為室溫下，浸漬 0.1~20 分鐘。此時清洗液與被處理物接觸即可，例如使被處理物轉動的狀態下，供給清洗液然後清洗，或將清洗液繼續噴灑處理。

本發明之清洗液之處理，若因蝕刻等條件產生不易清洗之聚合物時等，例如可將被處理物浸漬於清洗液中進行超音波清洗。此時之條件無特別限定，剝離液之溫度在 15~60℃ 時，以 20~1200kHz，50~3000W 進行 0.1~20 分鐘。

更具體而言，HF：乙酸：水=0.05~1 質量%：98~99.5 質量%：0~1 質量% 之剝離液時，液溫為 23℃ 時，以 20~1200kHz，50~3000W 進行 0.5~20 分鐘，HF：氨或胺：乙二醇：水=0.05~2 質量%：0.05~2 質量%：94~99.5 質量%：0~2 質量% 之剝離液時，在液溫為 23℃ 時，以 20~1200kHz，50~3000W 進行 0.5~20 分鐘。

使用本發明之組成物清洗通路孔、電容器等之半導體基板係依據慣用之方法(例如 Atlas of IC Technologies: An Introduction to VLSI Processes by W.Maly, 1987 by The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc.) 對於各種半導體裝置進行加工。

本發明係含有選自有機酸及有機溶媒中，選自中性溶媒、質子供給性溶媒、施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒所成群中之至少一種及氟化氫(HF) 為必須成分之

(48)

組成物，特別是可作為 low-k 膜用光阻、抗反射膜、埋入材及含這些之蝕刻殘渣之剝離液、通路孔清洗液及電容器清洗液使用。

本發明之剝離液係剝離含有乾蝕刻後之光阻等之蝕刻殘渣之處理步驟中，(1)絕緣膜屏蔽之蝕刻量為  $1\text{\AA}$  以上  $200\text{\AA}$  以下，(2) low-k 膜之蝕刻量為  $1\text{\AA}$  以上  $200\text{\AA}$  以下，(3) Cu 之蝕刻速度為  $5\text{\AA}/\text{min}$  以下之條件下，除去蝕刻殘渣之組成物。使用此組成物之剝離處理時間為 0.1 ~ 120 分鐘，特別是 1 ~ 60 分鐘。絕緣膜屏蔽及 low-k 膜之蝕刻量係配合處理時間控制在上述範圍內。

絕緣膜屏蔽顯示隨著處理時間繼續蝕刻的膜及停止蝕刻的膜兩種。繼續蝕刻的膜為 SiN、SiO<sub>2</sub>、SiOC 等，停止蝕刻的膜例如有 SiC、SiCN 等。

停止蝕刻之 SiC、SiCN 等之絕緣膜屏蔽之蝕刻量為  $5\text{\AA}$  時，low-k 膜之蝕刻量為  $5\sim 190\text{\AA}$ ，Cu 之蝕刻量為  $0.02\sim 2\text{\AA}$ 。

SiN、SiO<sub>2</sub>、SiOC 等繼續蝕刻之絕緣膜屏蔽之蝕刻量為  $50\text{\AA}$  時，low-k 膜之蝕刻量為  $35\sim 195\text{\AA}$ ，Cu 之蝕刻量為  $0.02\sim 2\text{\AA}$ 。

絕緣膜屏蔽係指製造半導體元件之配線步驟之 Cu/low-k 多層配線結構時，可作為 (1) 使 low-k 膜形成圖案用之硬光罩、(2) 防止銅之擴散的屏蔽、(3) 防止 low-k 膜之蝕刻的蝕刻屏蔽、(4) 保護 low-k 膜及提高與底層之密著性、(5) 保護銅之 CMP 步驟之 low-k 膜 (間

(49)

隙膜)等使用之絕緣膜。具有這些功能，且避免影響 low-k 膜之比介電率時，絕緣膜屏蔽以低比介電率較佳。絕緣膜屏蔽例如有氮化矽 (SiN)、碳化矽 (SiC)、碳化氮化矽 (SiCN) 等含矽 (Si) 化合物。

Low-k 膜除前述所說明之膜外，例如有 Orion (商品名 Tricon 公司製) 等之比介電率為 2.4 以下之新形成的膜。Low-k 膜主要是藉由塗佈及有機電漿 CVD 所產生的。塗佈時，使用原料固有之膜的名稱，而有機電漿 CVD 係以原料與裝置賦予固有之膜的名稱。Orion 等也為有機電漿 CVD 膜之一。

本發明之剝離液係由氟化氫與，中性溶媒、質子供給性溶媒、施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒所成群中之至少一種之溶液所構成，可控制蝕刻配線材料之銅等金屬、絕緣膜屏蔽或 low-k 膜、光阻、抗反射膜、埋入材及含這些之蝕刻殘渣。換言之，本發明之剝離液具有以下特徵。(1) 抑制銅等金屬之腐蝕、(2) 選擇性蝕刻絕緣膜屏蔽，將絕緣膜屏蔽或 low-k 膜與蝕刻殘渣之界面剝離予以分離、(3) 選擇性溶解蝕刻殘渣中之矽氮化膜 (SiN) 等及 (4) 以有機溶媒溶解光阻、抗反射膜、埋入材及含這些之蝕刻殘渣中之有機成分，可除去光阻、抗反射膜、埋入材及含這些之蝕刻殘渣。蝕刻殘渣係指光阻、抗反射膜、埋入材等之半導體元件製作所使用之補助材料及乾蝕刻或乾蝕刻後之灰化步驟所產生之反應生成物或濺鍍物等之附著物或堆積物及必須去除之殘留物。

(50)

附著物或堆積物係指蝕刻氣體電漿本身所產生之含碳氟之聚合物等之物質、光阻、抗反射膜、埋入材、絕緣膜屏蔽、low-k 膜、配線材料之金屬等之元件之構成材料在蝕刻時，暴露於電漿下，反應所生成之物質及因電漿中之離子濺鍍時所產生之物質等附著或堆積物。必須去除之殘留物係指含有因蝕刻及灰化而變質之部分之含光阻、抗反射膜、埋入材等之必須去除之標的物，蝕刻後不需要以下的步驟。使用本發明之剝離液之剝離及清洗之處理時間為 0.1~120 分鐘。處理時間通常因處理方法而異。葉片式之裝置為 10 分鐘以內，分批式裝置則為 60 分鐘以內等及裝置、處理液之效果來決定處理時間。本發明之剝離液可適用於 0.1 分鐘之短時間至 120 分鐘之長時間之處理。

絕緣膜屏蔽、low-k 膜之蝕刻量較少時，不易剝離蝕刻殘渣，蝕刻量較多時，成為大於設計尺寸之圖案，產生問題。絕緣膜屏蔽之蝕刻量對 low-k 膜之蝕刻量之比為 0.3 以上較佳。此比為 1.0 以上更佳。此蝕刻比較低時，low-k 膜之蝕刻多於絕緣膜屏蔽，在絕緣膜屏蔽與 low-k 膜界面產生段差。此段差在屏蔽金屬之埋入或配線材料之銅的埋入時，low-k 膜隱藏於絕緣膜屏蔽之下，這些埋入不完全，造成不良的原因。

含矽 (Si) 之 low-k 膜進行乾蝕刻時，蝕刻氣體使用含氮氣體或蝕刻氣體與氮之混合氣體時，low-k 膜之成分的矽與氮反應，在氮化矽 (SiN) 上產生組成類似具有 Si-N 鍵之化合物，形成含有此化合物之蝕刻殘渣。將蝕刻殘

(51)

渣以含氮氣體灰化時，同樣的，low-k 膜之成分的矽與氮反應，在氮化矽 (SiN) 上產生組成類似具有 Si-N 鍵之化合物。含氟化氫之本發明之剝離液可有效選擇除去此 Si-N 鍵之蝕刻殘渣。蝕刻後，此殘渣經電漿處理灰化或反應等一部分除去之灰化步驟後之蝕刻殘渣也可選擇性除去。此電漿處理時，可使用氧、氫、氮、氬、氦、氫、氬、氫等之稀有氣體、水、醇等電漿。

有機酸及有機溶媒例如有選自中性溶媒、質子供給性溶媒、施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒所成群中之至少一種。中性溶媒、質子供給性溶媒係被分類為兩性溶媒，施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒一般被分類為非質子性溶媒。非質子性溶媒中，雙偶極距、比介電率較高的溶媒被稱為極性非質子性溶媒，除此之外的雙偶極距與比介電率非常低，酸性、鹼性非常弱的溶媒被稱為惰性溶媒。極性非質子性溶媒進一步被分類為鹼性比水強者為極性親質子性溶媒，鹼性比水弱者為極性疏質子性溶媒。

中性溶媒理想為醇類，質子供給性溶媒理想為單羧酸類、多羧酸類及磺酸類，施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒理想為酯類、醚類、酮類及酸酐類。

(1) 中性溶媒之醇類為選自甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、第三丁醇、烯丙醇、乙二醇、丙二醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單異丙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單異丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丙醚、二乙二醇單異丙醚、二乙二

(52)

醇單丁醚、二乙二醇單異丁醚、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、三乙二醇單丙醚、三乙二醇單異丙醚、三乙二醇單丁醚、三乙二醇單異丁醚、聚乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單異丙醚、丙二醇單丁醚、丙二醇單異丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丙醚、二丙二醇單異丙醚、三丙二醇單甲醚及乙二醇單烯丙醚所成群中之至少一種（但是甲醇、乙醇不單獨使用，係與其他溶媒併用）；

（II）質子供給性溶媒之（1）單羧酸類為選自甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、異丁酸、單氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、單氟乙酸、二氟乙酸、三氟乙酸、 $\alpha$ -氯丁酸、 $\beta$ -氯丁酸、 $\gamma$ -氯丁酸、乳酸、乙醇酸、丙酮酸、乙醛酸、甲基丙烯酸及丙烯酸所成群中之至少一種，（2）多羧酸類為選自乙二酸、丁二酸、己二酸及檸檬酸所成群中之至少一種，磺酸類為選自甲烷磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸及三氟甲烷磺酸所成群中之至少一種，

（III）施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒之酯類為選自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、亞硫酸乙烯酯、內酯磷酸三丁酯、磷酸三甲酯所成群中之至少一種，醚類為選自二噁烷、三噁烷及甘醇二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、二乙醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基丙烷、二乙氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷、乙二醇甲基乙醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇甲基乙醚、二乙二醇二乙醚、

(53)

三乙二醇二甲醚、三乙二醇乙基甲醚、三乙二醇二乙醚、四乙二醇二甲醚、四乙二醇二乙醚、聚乙二醇二甲醚、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯及二乙二醇單乙醚乙酸酯所成群中之至少一種，(3) 酮類為丙酮，(4) 酸酐類為選自乙酸酐所成群中之至少一種。

這些當中，含有光阻、抗反射膜及埋入材之蝕刻殘渣中含有較多有機物時，溶液溶解有機成分之溶媒較佳。例如醇類中，乙醇優於甲醇，異丙醇更佳。

中性溶媒、質子供給性溶媒、施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒中，較佳者為羧酸類、醇類、酯類及醚類。其中這些單羧酸類中，乙酸較佳，醇類理想為異丙醇 (IPA)、1-丙醇、第三丁醇、烯丙醇、乙二醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單異丙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單異丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丙醚、二乙二醇單異丙醚、二乙二醇單丁醚、二乙二醇單異丁醚、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、三乙二醇單丙醚、三乙二醇單異丙醚、三乙二醇單丁醚、三乙二醇單異丁醚、聚乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單異丙醚、丙二醇單丁醚、丙二醇單異丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丙醚、二丙二醇單異丙醚、三丙二醇單甲醚及乙二醇單烯丙醚；酯類為乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯；醚類為 1

(54)

， 2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、二噁烷、三噁烷及甘醇二甲醚、乙二醇甲基乙醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇甲基乙醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇乙基甲醚、三乙二醇二乙醚、四乙二醇二甲醚、四乙二醇二乙醚、聚乙二醇二甲醚、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯及二乙二醇單乙醚乙酸酯。

由 HF、有機溶媒及/或有機酸及水所構成之剝離液中，具有選擇性蝕刻絕緣膜屏蔽，將絕緣膜屏蔽或 low-k 膜與蝕刻殘渣之界面剝離予以分離，選擇性溶解蝕刻殘渣中之矽氮化膜 (SiN) 等效果之有機溶媒係中性溶媒、質子供給性溶媒之兩性溶媒及施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒之非質子性溶媒。中性溶媒、質子供給性溶媒中，受體數較大者效果較佳，而極性非質子性溶媒為施體數較低者效果較佳。提高 HF 濃度時，可提高該效果。

注意配線材料之銅時，使用兩性溶媒，且自行質子遷移常數較高，施體數較大之溶媒，而非質子性溶媒使用施體數較低之溶媒時，對銅之腐蝕較少。兩性溶媒，且自行質子遷移常數較高，施體數較大之溶媒係指例如醇類有異丙醇 (IPA)、1-丙醇、第三丁醇等。非質子性溶媒之施體數較低之溶媒係指施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒，例如有酯類、醚類、酮類及酸酐類等。然而，自行質子遷移常數較低，施體數較低之兩性溶媒或施體數為 24 以上之極性親質子性溶媒，較容易腐蝕銅。自行質子遷移

(55)

常數較低，施體數較低之兩性溶媒，例如醇類有甲醇、乙醇等。施體數為 24 以上之極性親質子性溶媒例如有二甲基甲醯胺等之醯胺類或二甲基亞碲等含硫化合物等。

銅之腐蝕量係與銅之自然氧化膜之去除速度有關。銅之自然氧化膜之去除速度較高時，因保護膜之氧化膜消失，因此銅之腐蝕量增加。銅之自然氧化膜在製作半導體元件時，必須去除。以剝離液去除光阻或抗反射膜、埋入材及蝕刻殘渣，同時也去除這些銅之自然氧化膜較佳。銅之腐蝕與銅之自然氧化膜之去除有關。越容易腐蝕銅之溶媒越容易去除自然氧化膜。因此容易腐蝕銅之溶媒添加於不易腐蝕銅之溶媒中，在剝離處理時間內也可去除自然氧化膜。例如甲醇添加於異丙醇時，可依其添加量控制銅之自然氧化膜之去除速度。藉由調整添加量可在剝離處理時間內完全去除銅之自然氧化膜，以剝離液去除光阻或抗反射膜、埋入材及蝕刻殘渣，同時也可去除這些銅之自然氧化膜。

自行質子遷移常數係指中性溶媒、質子供給性溶媒等之兩性溶媒在溶媒間產生質子之授受。換言之，這些溶媒之自行質子遷移常數  $pK_{SH}$  較低。

自行質子遷移常數； $SH+SH \rightleftharpoons SH^{2+}+S^{2-}$ （SH；兩性溶媒）

自行質子遷移常數； $pK_{SH}=[SH^{2+}]*[S^{2-}]/[SH]^2$

受體數  $A_N$  係指 Mayer-Gutmann 所提案之受體性之尺

(56)

度，換言之，溶媒之路易斯鹼之尺度。溶解於正己烷中之  $(C_2F_5)_3PO$  之  $^{31}P$ -NMR 化學位移值為 0，而 1, 2-二氯乙烷中之  $(C_2F_5)_3PO \cdot SbCl_5$  錯合物之  $^{31}P$ -NMR 化學位移值為 100 時，溶解於某溶媒中之  $(C_2F_5)_3PO$  之  $^{31}P$ -NMR 化學位移值為  $A_N$ 。  $A_N = 100 \delta(\text{溶媒}) / [\delta(1, 2\text{-二氯乙烷中之}(C_2F_5)_3PO \cdot SbCl_5) - \delta(\text{正己烷})\text{中之}(C_2F_5)_3PO]$ 。

施體數  $D_N$  係指 Gutmann 所提案之施體性之尺度，換言之，溶媒之路易斯酸之尺度。1, 2-二氯乙烷中之  $SbCl_5$  ( $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 與溶媒 ( $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 反應時之焓 (enthalpy) 以  $\text{kcal mol}^{-1}$  之單位表示之數值之絕對值為  $D_N$ 。  $D_N = -\Delta H(SbCl_5) \text{ kcal mol}^{-1}$ 。

即使無測定值也有許多依據上述具有受體數、施體數之有機溶媒。可以某程度推測有機溶媒之受體數、施體數。例如隨著烷基增加，受體數有減少的傾向。 $A_N(\text{HOH}) = 54.8$ 、 $A_N(\text{CH}_3\text{OH}) = 41.3$ 、 $A_N(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 37.1$ 、 $A_N(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}) = 33.5$ ，隨著烷基增加，依序減少。而烷基越大電子供給性 I 效果 (Inductive Effect) 越大，羥基 -OH 之 H 之電子密度增加，電子受容性減弱。雖無  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  之  $A_N$  的報告，但是  $A_N(\text{CHCl}_3) = 23.1$ ，因此可推測  $A_N$  為 24 以上。如上述，藉由受體數、施體數與已知之物質比較，考慮表示施體性、受體性之原子之電子密度之增減時，可知該物質之施體性、受體性之程度，不一定需要文獻值等之測定值。有機溶媒之受體性較高係表示溶媒之路易

(57)

斯鹼性較強。

一般施體數為 20 以上之溶媒為兩性溶媒，而兩性溶媒係被分類為中性溶媒、質子供給性溶媒及親質子性溶媒。因質子即氫離子之授受頻繁，氫離子所參與之蝕刻較容易進行。

有機溶媒之施體性較高係表示溶媒之路易斯酸性較強。相反的，施體數較低係表示溶媒之路易斯酸性較弱，與施體數較大時相同，氫離子所參與之蝕刻較容易進行。

由以上得知，作為絕緣膜屏蔽使用之氮化矽 (SiN)、碳化矽 (SiC)、碳化氮化矽 (SiCN) 等含矽 (Si) 化合物之蝕刻時，氫離子之參與較多，因此，相較於作為 low-k 膜使用之氧化矽 (SiO<sub>2</sub>)、摻雜磷 (P)、砷 (As)、銻 (Sb) 或硼 (B) 等被稱為 BPSG 之氧化矽 (SiO<sub>2</sub>)、含甲基 (-CH<sub>3</sub>) 等之有機成分或含氫 (H) 等之低介電率膜 (low-k 膜、有時以 SiOC, SiOC:H 等之組成來表示) 等含矽 (Si) 化合物時，SiN、SiC、SiCN 等等含矽 (Si) 化合物較容易被蝕刻。因此去除蝕刻殘渣時，不必過度蝕刻 low-k 膜，可進行 low-k 膜成為絕緣膜屏蔽之陰影之段差較少，且傷害較低之殘渣剝離。

含有以上有機酸及有機溶媒中之至少一種以上時，這些中有時也添加施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒、酸及含氟之有機化合物等。

添加施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒時，抗反射膜及埋入材之去除能力降低。但是可提供提高配線材料

(58)

之銅所形成之氧化膜之去除速度的效果。銅之氧化膜殘留時，可能造成絕緣不良。因此，可有效去除抗反射膜及埋入材及銅之氧化膜。施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒例如有二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、六甲基磷酸三醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,1,3,3-四甲基脲、N-甲基丙醯胺、二甲基咪唑酮等之醯胺類，二甲基亞砷、環丁砷、二甲基硫甲醯胺、N-甲基硫吡咯烷酮、二甲基砷、二乙基砷、雙(2-羥乙基)砷、四甲砷等之硫化化合物類。

添加酸時，藉由氫離子的效果相對於 low-k 膜或屏蔽膜而言，可選擇性去除抗反射膜及埋入材。這種酸例如有氯化氫、溴化氫、碘化氫及這些之水溶液、硫酸、硝酸、磷酸、羧酸等。

混合含氟之有機化合物時，具有提高抗反射膜及埋入材之去除液之滲透性的效果。容易滲透於抗反射膜或埋入材與 low-k 膜或屏蔽膜等之其他材料之界面，提高去除效果。含氟之有機化合物例如有  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$  等之氟化醚 (HFE) 類， $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$  等之氫氯碳氟 (HCFC) 類等。

本發明之剝離液及清洗液中，產生蝕刻種之源頭之一形態理想為含有氟化氫或氟化氫與氨及/或胺之組合。蝕刻種係指蝕刻絕緣膜屏蔽與 low-k 膜之活性種、使蝕刻殘渣中具有 Si-N 鍵之化合物溶解之活性種等有助於蝕刻之活性種。蝕刻殘渣中含有機成分時，使用較多之有機酸及有機溶媒，可提高殘渣之溶解性。氟化氫可以氣體形態導

(59)

入，或 100% 氟化氫液體或以水稀釋之氟化氫。氨、胺也同樣可以氣體或液體形態添加。

但是氟化氫與氨、胺添加於有機溶媒較多之組成的溶液時，先混合氟化氫與氨、胺產生鹽較不理想。因為不易溶解於有機溶媒的緣故。通常先將氟化氫或氨、胺其中之一添加於有機溶媒中，充分混合後，再添加剩餘的部分。這種方法可防止溶液中產生鹽而形成結晶化，可以溶媒和之離子的形態溶解，而非完全以離子形態分離狀態之鹽的電解溶液。此離子對其中之一成爲蝕刻種。

本發明之剝離液及清洗液之氟化氫之含量係考慮絕緣膜屏蔽與 low-k 膜之蝕刻量及含 Si-N 鍵之蝕刻殘渣時之蝕刻量，藉由蝕刻殘渣之去除效果來決定。氟化氫之供給源通常使用稀氟酸（50 重量% 水溶液），剝離液中不含水時，可使用 100% 氟化氫。依據剝離液及清洗液全量（以下各成分之含量皆相同）時，氟化氫之含量爲 0 重量% ~ 10 重量%。

僅含有質子供給性溶媒時，氟化氫之含量爲 0.05 ~ 5 重量%，理想爲 0.1 ~ 3 重量%，更理想爲 0.5 ~ 3 重量%。

含有質子供給性溶媒與施體數爲 24 以下之極性非質子性溶媒及 / 或中性溶媒之氟化氫之含量爲 0.05 ~ 10 重量%，理想爲 0.1 ~ 5 重量%，更理想爲 0.5 ~ 5 重量%。

含有中性溶媒及 / 或極性非質子性溶媒之氟化氫之含量爲 0.1 ~ 10 重量%，理想爲 0.5 ~ 7 重量%，更理想爲 1

(60)

~ 5 重量%。

剝離液及清洗液含有水時之水的含量係 90 質量% 以下，理想為 10 質量% 以下，更理想為 5 質量% 以下。

中性溶媒、質子供給性溶媒、施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒所成群中之至少一種之含量為 25~99.99 質量%，理想為 50~99.99 質量%，更理想為 85~99.99 質量%，更理想為 95~99.99 質量%。

本發明之理想的剝離液及清洗液及其配合比之一例如下述。

HF：質子供給性溶媒：水=0.05~5 質量%：89.95~99.95 質量%：0~10 質量%

HF：施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒：水=0.5~5 質量%：89.5~99.5 質量%：0~10 質量%

HF：中性溶媒：水=0.5~5 質量%：89.5~99.5 質量%：0~10 質量%

本發明之更理想的剝離液及清洗液及其配合比之一例如下述。

HF：乙酸：水=0.05~5 質量%：85~99.95 質量%：0~10 質量%

HF：IPA：水=0.5~5 質量%：85~99.5 質量%：0~10 質量%

HF：乙酸：IPA：水=0.1~5 質量%：1~98.9 質量%：1~98.9 質量%：0~10 質量%

HF：甲醇：異丙醇：水=0.1~5 質量%：1~80 質量%

(61)

% : 1~98.9 質量% : 0~10 質量%

HF : 1, 2-二甲氧基乙烷 : 水 = 0.5~5 質量% : 85~99.5 質量% : 0~10 質量%

HF : 選自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯所成群中之至少一種 : 水 = 0.5~5 質量% : 85~99.5 質量% : 0~10 質量%

HF : 1, 4-二噁烷 : 水 = 0.5~5 質量% : 85~99.5 質量% : 0~10 質量%

HF : 碳酸丙烯酯 : 水 = 0.5~5 質量% : 85~99.5 質量% : 0~10 質量%

HF : 1, 4-二噁烷與選自乙酸及乙酸酐所成群中之至少一種 : 水 = 0.1~5 質量% : 85~99.9 質量% : 0~10 質量%

HF : 乙二醇單甲醚 : 水 = 0.5~5 質量% : 85~99.5 質量% : 0~10 質量%

HF : 甲烷磺酸 : 水 = 0.001~5 質量% : 85~99.999 質量% : 0~10 質量%

本發明之更理想的剝離液及清洗液及其配合比之一例如下述。

HF : 乙酸 : 水 = 0.1~5 質量% : 85~99.88 質量% : 0.02~10 質量%

HF : IPA : 水 = 1~4 質量% : 88~98.5 質量% : 0.5~8 質量%

HF : 乙酸 : IPA : 水 = 0.1~5 質量% : 1~98.85 質量%

(62)

% : 1~98.85 質量% : 0.05~10 質量%

HF : 甲醇 : IPA : 水 = 0.1~5 質量% : 1~80 質量%

: 1~98.85 質量% : 0.05~10 質量%

HF : 1, 2-二甲氧基乙烷 : 水 = 0.5~5 質量% : 85~99.3 質量% : 0.2~10 質量%

HF : 選自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯所成群中之至少一種 : 水 = 0.5~5 質量% : 85~99.3 質量% : 0.2~10 質量%

HF : 1, 4-二噁烷 : 水 = 0.5~5 質量% : 85~99.3 質量% : 0.2~10 質量%

HF : 碳酸丙烯酯 : 水 = 0.5~5 質量% : 85~99.3 質量% : 0.2~10 質量%

HF : 1, 4-二噁烷與選自乙酸及乙酸酐所成群中之至少一種 : 水 = 0.1~5 質量% : 85~99.9 質量% : 0~10 質量%

HF : 乙二醇單甲醚 : 水 = 0.5~5 質量% : 85~99.3 質量% : 0.2~10 質量%

HF : 甲烷磺酸 : 水 = 0.001~5 質量% : 85~99.998 質量% : 0.001~10 質量%

這些中有時也添加氨及/或胺、施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒、酸及含氟之有機化合物等的情形。HF (氟化氫) : 氨及胺 : 有機酸及有機溶媒中之至少一種以上 : 水 : 酸 : 施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒 : 含氟之有機化合物之重量比理想為 0.05~5 質量% : 0.05~

(63)

10 質量% : 50~99.83 質量% : 0.02~10 質量% : 0.05~50 質量% : 0~70 質量% 。

乾蝕刻或其後使用氧、氫、氮、稀有氣體等之電漿進行灰化（光阻或聚合物以電漿方法去除）受傷害之 low-k 膜、抗反射膜及埋入材可同時或個別去除蝕刻殘渣。藉由藥液組成可去除抗反射膜及埋入材，而保留不除去受傷害之 low-k 膜。

銅及銅之合金等配線材料在剝離液中之溶氧量、氫離子量等較多時，會產生腐蝕。特別是溶氧量對於控制銅之腐蝕是很重要的。減少剝離液中之溶氧量時，可大幅抑制銅之腐蝕。配線材料之銅等之金屬同時存在時，混合惰性氣體，以氧分壓為空氣中之氧分壓以下之氣氛（實質上為惰性氣體中），使惰性氣體溶解於剝離液，使剝離液中之氧分壓成為飽和溶解之空氣中之氧分壓以下的剝離液，去除光阻、抗反射膜及含有這些之蝕刻殘渣，可抑制腐蝕。此時再使用使惰性氣體溶解，水中之氧分壓產生飽和溶解，形成空氣中之氧分壓以下的水，進行去除除去液之清洗時，以也可進一步抑制清洗階段之腐蝕。惰性氣體例如有氮（ $N_2$ ）、氫、氬、氫等之稀有氣體。可添加亞硫酸、亞硫酸銨等之亞硫酸鹽之脫氧劑或吡咯、苯二甲酸、苯並三唑、D-山梨糖醇等一般使用之防腐蝕劑。藉由這些防腐蝕劑可抑制銅之腐蝕。

依據本發明時，可提供實質上不傷害 low-k 膜，可將光阻剝離去除之光阻剝離液。提供清洗通路孔、電容器等

(64)

所殘留之鈦化合物之清洗液、可去除鈦化合物等之通路孔、電容器等之清洗液。

### 【實施方式】

實施發明之最佳的形態

以下實施例更詳細說明本發明，但是本發明不受下述實施例所限制。

下述組成物之蝕刻量係使用各組成物，於 23℃ 下蝕刻各膜，計算蝕刻處理前膜厚與蝕刻處理後膜厚的差。

以下，SiN 膜之蝕刻速度係使用 Nanometrix Japan 股份有限公司製 Nanospec3000AF-T 測定蝕刻處理前後之膜厚。金屬 [TiN] 膜之蝕刻速度係使用共和理研社之電阻率測定器 K-705RS，測定蝕刻前後之電阻率，由電阻率得到膜厚。

光阻之剝離性、斷面形狀係以日立製造所公司之掃描型電子顯微鏡 (S-5000) 之照相攝影來觀察。

#### 試驗例 1：光阻剝離性

對於形成 low-k 膜 (多孔 MSQ)、SiN 膜、抗反射膜 (BARC)、光阻 (KrF) 膜之基板進行蝕刻處理，得到 SiN 膜之表面上具有光阻 (表面之光阻含有蝕刻處理產生變質物) 之被處理物。

以 23℃ 在所定時間攪拌下浸漬於下表 1~4 所示之剝離液中。使用之有機酸及有機溶媒的 SP 值如下。

(65)

乙酸：10.7

月桂醇：9.8

丙二醇：12.6

二乙二醇：12.1

甘油：16.5

IPA：11.5

輕微之 O<sub>2</sub> 電漿灰化係比通常更短時間進行 O<sub>2</sub> 電漿灰化，實質上不會傷害 low-k 膜。

以下之表中之光阻剝離性，「A」表示良好，「B」為良，「C」為不佳。

(66)

表 1

	組成(質量%)			浸漬時間 (分鐘)	輕微之O <sub>2</sub> 電漿灰化 之有無	光阻 剝離性	SiN膜之 蝕刻量 (Å)
	HF	水	乙酸				
實施例1	0.05	0.05	99.9	30	無	A	39
實施例2	0.05	0.05	99.9	40	無	A	52
實施例3	0.1	0.1	99.8	20	無	A	56
實施例4	0.15	0.15	99.7	15	無	A	51
實施例5	0.2	0.2	99.6	3	無	A	15
實施例6	0.2	0.2	99.6	6	無	A	30
實施例7	0.25	0.25	99.5	5	無	A	35
實施例8	0.25	0.25	99.5	10	無	A	62
實施例9	0.4	0.4	99.2	10	無	A	60
實施例10	0.5	0.5	99.0	10	無	A	75
實施例11	0.75	0.75	98.5	0.5	無	A	10
實施例12	0.75	0.75	98.5	1	無	A	20
實施例13	0.75	0.75	98.5	3	無	A	60
實施例14	0.05	0.05	99.9	15	有	A	20
實施例15	0.05	0.05	99.9	25	有	A	53
實施例16	0.1	0.1	99.8	20	有	A	56
實施例17	0.15	0.15	99.7	15	有	A	51
實施例18	0.2	0.2	99.6	10	有	A	47
實施例19	0.25	0.25	99.5	3	有	A	21
實施例20	0.25	0.25	99.5	5	有	A	35
實施例21	0.25	0.25	99.5	10	有	A	62
實施例22	0.4	0.4	99.2	10	有	A	60
實施例23	0.5	0.5	99.0	10	有	A	75
實施例24	0.75	0.75	98.5	0.5	有	A	10
實施例25	0.75	0.75	98.5	1	有	A	20
實施例26	0.75	0.75	98.5	3	有	A	60

(67)

表 2

	組成	浸漬 時間 (分鐘)	輕微之O <sub>2</sub> 電漿灰化 之有無	光阻 剝離性	SiN 膜 之蝕刻 量 (Å)
實施例27	1質量%HF+1質量% H <sub>2</sub> O+己醇	10	無	A	251
實施例28	0.4質量%HF+0.4質量% H <sub>2</sub> O+月桂醇	10	無	A	283
實施例29	1.5質量%HF+1.5質量% H <sub>2</sub> O+丙二醇	5	無	A	22
實施例29	1.5質量%HF+1.5質量% H <sub>2</sub> O+丙二醇	10	無	A	48
實施例30	1.5質量%HF+1.5質量% H <sub>2</sub> O+丙二醇	15	無	A	72
實施例31	2.5質量%HF+2.5質量% H <sub>2</sub> O+丙二醇	10	無	A	203
實施例32	1.5質量%HF+1.5質量% H <sub>2</sub> O+乙二醇	10	無	A	180
實施例33	2質量%HF+2質量% H <sub>2</sub> O+二乙二醇	7.5	無	A	40
實施例34	2質量%HF+2質量% H <sub>2</sub> O+二乙二醇	10	無	A	87
實施例35	3質量%HF+3質量% H <sub>2</sub> O+甘油	10	無	A	480
實施例36	1.5質量%HF+1.5質量% H <sub>2</sub> O + IPA	10	無	A	41
實施例37	1.5質量%HF+1.5質量% H <sub>2</sub> O + IPA	15	無	A	62
實施例38	1質量%HF+1質量% H <sub>2</sub> O+己醇	10	有	A	251
實施例39	0.4質量%HF+0.4質量% H <sub>2</sub> O+月桂醇	10	有	A	283
實施例40	2.5質量%HF+2.5質量% H <sub>2</sub> O+丙二醇	10	有	A	203
實施例41	1.5質量%HF+1.5質量% H <sub>2</sub> O+乙二醇	10	有	A	180
實施例42	2質量%HF+2質量% H <sub>2</sub> O+二乙二醇	10	有	A	40
實施例43	3質量%HF+3質量% H <sub>2</sub> O+甘油	10	有	A	480

\*表2中, HF及 H<sub>2</sub>O 以外之成分的配合量為HF及 H<sub>2</sub>O的剩餘量。

(68)

表 3

	組成(質量%)			浸漬時間 (分鐘)	輕微之O <sub>2</sub> 電漿灰化之有無	光阻 剝離性
	NH <sub>4</sub> F	水	乙酸			
比較例 1	0	0	100	10	無	C
比較例 2	0	0	100	10	有	C

表 4

	組成	浸漬時間 (分鐘)	輕微之O <sub>2</sub> 電漿灰化之有無	光阻 剝離性
比較例 3	IPA	10	無	C
比較例 4	IPA	10	有	C

\*\*表4中,濃度係對組成物全重量(kg)之莫耳數。

以實施例 1~46 之剝離液處理之基板，其光阻完全被剝離。抗反射膜也被剝離。抗反射膜所附著之 SiN 膜之蝕刻量為 1Å 以上。以比較例 1~3 之剝離液處理之基板，其光阻無法去除。

#### 試驗例 2：斷面形狀

以 SEM 觀察實施例 1, 5, 6, 7, 11, 12, 14, 15, 19, 20, 24, 25, 29, 30, 33, 34, 36, 37 及 42 之基板以垂直方向切斷之斷面圖，然後與使用剝離液處理前之斷面圖比較，確認剝離液對 low-k 膜之影響。

實施例 1, 5, 6, 7, 11, 12, 14, 15, 19, 20, 24, 25, 29, 30, 33, 34, 36, 37 及 42 之斷面形狀在使用剝離液處理之前後實質上未變化，確認 low-k 膜未受傷害。

依據本發明之剝離液時，不會傷害 low-k 膜，且可去除光阻。

(69)

比較例 4

HF/H<sub>2</sub>O=15 質量% /85 質量% ( 23℃、10 分鐘、有或無輕微之 O<sub>2</sub> 電漿灰化 )

比較例 4 雖可剝離光阻，但是會傷害 low-k 膜，且 low-k 膜會產生剝離。

試驗例 3：聚合物及鈦化合物清洗性

底部具有 TiN 膜之含氧化膜之 Si 晶圓上形成光阻，進行乾蝕刻，然後進行 O<sub>2</sub> 電漿灰化，得到具有通路孔之被處理物。通路孔之側面及底面上殘留聚合物及鈦化合物。

將該被處理物以 23℃ 在所定時間攪拌下浸漬於下述之清洗液（實施例 44）中。

實施例 44：HF/H<sub>2</sub>O/乙酸=0.75 質量% /0.75 質量% /98.5 質量% ( 10 分鐘 )

以實施例 44 之清洗液處理時，殘留於通路孔之聚合物及鈦化合物被除去，可清洗通路孔。TiN 膜之蝕刻量為 2.4Å。

試驗例 4：光阻殘渣清洗性試驗

底部具有氧化膜之含 TiN（上層）/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（下層）之 Si 晶圓上形成光阻，進行 TiN（上層）/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（下層）之

(70)

乾蝕刻，然後進行 O<sub>2</sub> 電漿灰化，得到具有金屬電容器電極之被處理物。電極表面上殘留光阻殘渣。

將該被處理物以 23℃ 在所定時間攪拌下浸漬於下述之清洗液（實施例 45 及 46）中。

實施例 45：HF/H<sub>2</sub>O/乙酸 = 1.5 質量% / 1.5 質量% / 97 質量%（10 分鐘）

實施例 46：HF/H<sub>2</sub>O/乙酸 = 3 質量% / 3 質量% / 96 質量%（10 分鐘）

以實施例 45 及 46 之清洗液處理時，殘留於金屬電容器電極表面之光阻殘渣被除去，可清洗電容器。實施例 45 之 TiN 膜之蝕刻量為 6.2Å，而實施例 46 之 TiN 膜之蝕刻量為 12Å。

可剝離電容器之電極表面之光阻殘渣，及只要可除去殘留於通路孔之聚合物及鈦化合物時，也可清洗電容器之電極表面之聚合物或鈦化合物。

實施例 47～50

對於形成 low-k 膜 [CVD 系] 及光阻膜 [KrF] 之 Si 基板進行蝕刻處理，得到在 low-k 膜之表面上具有光阻（光阻包含蝕刻處理產生變質物）及形成之孔上具有聚合物之被處理物。未進行光阻之灰化。

調製實施例 47～50 之組成之剝離液，浸漬被處理物

(71)

，施行超音波 [950kHz、600W] 的狀態下，以表 5 所示之時間進行清洗。超音波清洗機係使用股份公司 kaizyou 公司製高頻超音波清洗機 High • megasonic (震盪器：型號 6848、震盪子：7857S 型)。

以實施例 47~50 之剝離液處理之基板，其光阻完全被剝離。聚合物也被去除。

以下述表 6 所示之有機溶媒作為溶媒使用，調製含氟酸及胺之剝離液，進行超音波清洗，可剝離光阻及聚合物。

由上述試驗例確認表 5 及表 6 記載之組成物可剝離通路孔內之聚合物，因此，這些組成物也可清洗通路孔內殘留之鈦化合物。這些組成物也可清洗電容器之電極表面之光阻殘渣、聚合物及鈦化合物。

表 5

溶媒			HF	胺	超音波 照射時間	光阻剝 離性
多元醇	實施例 47	乙二醇	1mol/kg	單乙醇胺 0.5 mol/kg	10min	A
醯胺	實施例 48	N,N-二甲基 甲醯胺	0.02 mol/kg	單乙醇胺 0.01 mol/kg	20 min	A
	實施例 49	N,N-二甲基 甲醯胺	0.02 mol/kg	乙胺 0.01 mol/kg	20 min	A
	實施例 50	N-甲基甲醯 胺	0.5 mol/kg	單乙醇胺 0.25 mol/kg	10 min	A

(72)

表 6

		溶媒
酯	實施例 51	乙酸丁酯
	實施例 52	苯二甲酸二甲酯
	實施例 53	碳酸丙烯酯
酮	實施例 54	甲基異丁酮
	實施例 55	環己酮
醇	實施例 56	1-癸醇
	實施例 57	1-己醇
	實施例 58	1-丁醇
	實施例 59	異丙醇
	實施例 60	1-丙醇
多元醇	實施例 61	丙二醇
含氮之化合物	實施例 62	N-甲基-2-吡咯烷酮
	實施例 63	四甲基脲
磷酸酯	實施例 64	磷酸三甲酯
	實施例 65	磷酸三乙酯
伸烷二醇單烷醚	實施例 66	2-乙氧基乙醇

## 試驗例 5：光阻剝離性

對於形成多孔 low-k 膜（多孔 MSQ）、SiC 膜、含矽之抗反射膜（BARC）、光阻（KrF）膜之基板進行通路孔蝕刻處理，得到 SiC 膜之表面上具有光阻（表面之光阻含有蝕刻處理產生變質物）及抗反射膜，得到通路孔內含有

(73)

蝕刻殘渣之銅配線形成前之鑲嵌構造之被處理物。此被處理物係以 23℃ 在所定時間攪拌下浸漬於下表 7 所示之剝離液中。

#### 實施例 67~83

實施例 67~83 係製作上述被處理物後，未進行去除光阻、抗反射膜及蝕刻殘渣之 O<sub>2</sub> 灰化等之電漿處理。使用表 7 所示之實施例 67~83 之剝離液時，處理時間內之 SiC 膜之蝕刻量為 1Å 以上，SiN 膜之蝕刻量為 12Å 以上，且由這些剝離液處理之基板上完全去除光阻、抗反射膜及蝕刻殘渣。具有蝕刻 SiN 之效果，換言之，具有使含有如 SiN 之矽氮化物之蝕刻殘渣溶解效果的溶媒為中性溶媒（甲醇、乙醇、異丙醇）、質子供給性溶媒（三氟乙酸、乙酸、甲酸）等之兩性溶媒、施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒（1, 2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、乙酸甲酯、乙酸乙酯、（1, 4-二噁烷、碳酸丙烯酯、丙酮）等之非質子性溶媒，使用這些溶媒時，光阻、抗反射膜及蝕刻殘渣之去除效果高。這些實施例中，得知提高 HF 濃度時，可提高去除光阻、抗反射膜及蝕刻殘渣之效果。SiC 之蝕刻為 1Å 以上時，使光阻、抗反射膜及蝕刻殘渣之各界面產生乖離，提高去除這些的效果。

組合使用實施例 71 所示之 HF 濃度以上之 HF 與乙醇時，銅產生腐蝕。其他表 7 所示之實施例中，銅幾乎不會腐蝕，實質上不會造成問題。

(74)

表 8 所示之比較例 5~9 之剝離液處理之基板無法去除光阻、抗反射膜及蝕刻殘渣。SiC 僅蝕刻 1Å 以上時，光阻、抗反射膜及蝕刻殘渣之去除效果低，爲了去除這些殘渣，必須同時蝕刻 SiN 與 SiC。比較例 5~9 之剝離液容易腐蝕銅，使用如實施例所示之溶媒時，不適合作爲剝離液。

實施例 67~83 及比較例 5~9 證實使用使用兩性溶媒，且自行質子遷移常數較高，施體數較大之溶媒，而非質子性溶媒使用施體數較低之溶媒時，對銅之腐蝕較少。兩性溶媒，且自行質子遷移常數較高，施體數較大之溶媒係指例如醇類有異丙醇（IPA）、1-丙醇、第三丁醇等。非質子性溶媒之施體數較低之溶媒係指施體數爲 24 以下之極性非質子性溶媒，例如有酯類、醚類、酮類及酸酐類等。然而，自行質子遷移常數較低，施體數較低之兩性溶媒或施體數爲 24 以上之極性親質子性溶媒，較容易腐蝕銅。自行質子遷移常數較低，施體數較低之兩性溶媒，例如醇類有甲醇、乙醇等。施體數爲 25 以上之極性親質子性溶媒例如有二甲基甲醯胺等之醯胺類或二甲基亞砷等含硫化合物等。

比較例 5~9 提高 HF 濃度時，雖可稍微改善剝離性，但是效果差。又銅配線外露之部分會促進銅腐蝕，因此不易使用。但是比較例 5~9 所示之有機溶媒具有去除銅之自然氧化膜的效果。銅之氧化膜提高銅配線之電阻，可能造成絕緣不良。因此，去除爲宜。實施例 67~83 中混

(75)

合比較例 5~9 所示之有機溶媒，在銅腐蝕較少之處理時間內，去除光阻、抗反射膜及蝕刻殘渣，同時也可僅去除銅之自然氧化膜。表 9 所示之比較例 11、比較例 12 係形成 Al/SiO<sub>2</sub> 多層配線結構時，以可作為聚合物剝離液使用之代表性組成之藥液處理的例子。此時銅腐蝕不多，但是無法去除光阻、抗反射膜及蝕刻殘渣。處理時間延長時，多少可改善這些之去除性，但是產生銅之腐蝕，low-k 膜之蝕刻量增加，很難加工成所要的尺寸。

對於氧電漿、氫電漿及水電漿等之電漿灰化處理結果，實施例及比較例幾乎為相同的結果。

(76)

表7

實 施 例 No	組成						有機溶媒之物性			處理 時間 分	蝕刻量		蝕刻量 之比 SiN / Low-k膜	腐 蝕 銅	剝離性			形 狀
	HF	有機酸及有機溶媒			水	受體數	施體 數	自行質子 遷移常數	SiC		SiN	光阻			BARC	殘渣		
	質量%	種類	質量%	種類	質量%				Å		Å							
67	0.4	三氯乙烷	98.2	—	—	0.4	105.3	—	—	1.0	6.4	31.0	1.3	A	A	A	A	A
68	1.0	甲酸	96.1	—	—	1.0	83.6	19.0	6.2	0.5	2.6	33.1	1.1	A	A	A	A	A
69	0.7	乙酸	98.5	—	—	0.8	52.9	2.0	14.5	0.7	3.2	11.5	0.6	A	A	A	A	A
70	0.2	乙酸	99.6	—	—	0.2	52.9	2.0	14.5	3.0	2.0	14.1	0.4	A	A	A	A	A
71	1.0	乙醇	97.6	—	—	1.0	37.9	32.0	18.9	7.5	1.0	30.0	0.3	B	A	A	A	A
72	0.8	異丙醇	98.5	—	—	0.8	33.6	36.0	20.8	7.5	1.8	27.9	0.4	A	A	A	A	A
73	0.8	丙酮	97.5	—	—	0.8	12.5	17.0	>32.5	10.0	1.0	24.4	0.3	A	A	A	A	A
74	0.5	1,4-二噁烷	98.0	—	—	0.5	10.8	14.8	—	5.0	4.0	22.4	0.8	A	A	A	A	A
75	0.6	四氫呋喃	98.3	—	—	0.6	10.7	16.5	—	5.0	1.0	22.6	0.4	A	A	A	A	A
76	0.5	乙酸甲酯	98.5	—	—	0.5	9.3	17.1	22.8	10.0	2.2	55.2	1.1	A	A	A	A	A
77	0.5	乙酸乙酯	98.0	—	—	0.5	10.2	23.9	—	15.0	2.4	30.6	1.0	A	A	A	A	A
78	2.3	1,2-二甲氧基乙烷	94.5	—	—	2.3	10.2	23.9	—	5.0	1.6	53.2	0.9	A	A	A	A	A
79	0.6	1,2-二甲氧基乙烷	97.8	—	—	0.6	8.0	20.0	—	10.0	2.6	32.0	0.4	A	A	A	A	A
80	2.0	1,4-二噁烷	83.6	乙酸酐	11.4	2.0	11.0	14.8	—	5.0	1.6	33.2	1.0	A	A	A	A	A
81	2.0	1,4-二噁烷	83.6	乙酸	22.8	0.0	11.0	14.8	—	5.0	1.6	33.2	1.0	A	A	A	A	A
82	0.6	1,2-二甲氧基乙烷	58.9	乙酸	39.3	0.6	32.0	23.9	—	10.0	7.0	41.2	0.3	A	A	A	A	A
83	0.6	三乙二醇二甲醚	58.9	—	—	0.6	—	—	—	5.0	4.3	60.0	1.9	A	A	A	A	A

A:良好, B:良, C:不佳, -:無評價

表8

比 較 例 No	組成				有機溶媒之物性			處理 時間 分	蝕刻量		蝕刻量 之比 SiN / Low-k膜	腐 蝕 銅	剝離性			形 狀
	HF	有機溶媒		水	受體數	施體 數	自行質子 遷移常數		SiC	SiN			光阻	BARC	殘渣	
	質量%	種類	質量%	質量%					Å	Å						
5	0.58	DMSO	97.9	0.58	19.3	29.9	33.3	5	0.6	3	0.1	C	C	C	C	-
6	0.62	DMF	98.3	0.62	16.0	26.6	29.4	5	1.8	5	0.1	C	B	B	C	-
7	0.53	DMA	98.0	0.53	13.6	27.8	23.9	5	1.2	0	0.0	C	B	B	C	-
8	0.46	NMP	98.1	0.46	13.3	27.3	25.6	5	0.0	0	0.0	C	C	C	C	-
9	0.40	DMI	99.2	0.40	-	-	-	5	1.4	4	0.1	C	B	B	C	-
10	0.50	-	-	99.50	-	-	-	5	2.0	650	0.1	C	C	C	C	C

DMSO(二甲基亞磺),DMF(二甲基甲醯胺),DMA(二甲基乙醯胺),  
NMP(N-甲基吡咯烷酮),DMI(二甲基咪唑二酮)

A:良好, B:良, C:不佳, -:無評價

表9

比 較 例 No	組成				有機溶媒之物性			處理 時間 分	蝕刻量		蝕刻量 之比 SiN / Low-k膜	腐 蝕 銅	剝離性			形 狀
	NH4F	有機溶媒		水	受體數	施體 數	自行質子 遷移常數		SiC	SiN			光阻	BARC	殘渣	
	質量%	種類	質量%	質量%					Å	Å						
11	0.6	DMF	70.6	29	19.3	29.9	33.3	5	0	5	0.1	B	C	C	C	-
12	0.6	DMSO	69	30.4	16.0	26.6	29.4	5	0	4	0.1	B	C	C	C	-

DMSO(二甲基亞磺),DMF(二甲基甲醯胺)

A:良好, B:良, C:不佳, -:無評價

(77)

表 10 所示之比較例 13~16 係使用以往以剝離液及清洗液提出專利申請案所記載之實施例之組成物等，處理本發明使用之被處理物的結果。這些比較例所示之剝離液及清洗液大部分是爲了製作 Al/SiO<sub>2</sub> 多層配線結構所研發的。

比較例 13~16 係以日本特開平 1-146331 號公報之實施例所示之組成物處理本發明之被處理物的結果。由氟化氫、異丙醇及水所構成之清洗液，但這些之氟化氫濃度爲 0.5 重量% 以下，無法選擇性蝕刻絕緣膜屏蔽或矽氮化膜 (SiN)，因此，光阻、抗反射膜及蝕刻殘渣之去除性差。水分較多時，無法去除有機組成物之光阻或抗反射膜 (BARC)，而蝕刻殘渣之去除性也降低，銅之腐蝕性也高。

比較例 17~19 係以日本特開平 1-146331 號公報之實施例所示之組成物處理本發明之被處理物的結果。有機溶媒使用乙酸的情形，水分量較多的情形及水分量更多的情形的例子。對於 HF 濃度而言，水分量較多，因此，無法去除光阻或抗反射膜 (BARC) 及蝕刻殘渣。隨著水分量增加，SiC 之蝕刻量減少，SiN 及 low-k 膜之蝕刻量增加，很難加工成所要的設計尺寸。

比較例 20、21 係以日本特開平 8-202052 號公報之實施例所示之組成物處理本發明之被處理物的結果。比較例 20 之 SiC 之蝕刻量較少，因此對於 low-k 膜而言，選擇性蝕刻矽氮化膜 (SiN) 之效果低，無法去除蝕刻殘渣。

(78)

對於 low-k 膜而言，SiN 之蝕刻之選擇比較低，欲去除光阻、抗反射膜（BARC）及蝕刻殘渣所需之處理時間延長時，low-k 膜之蝕刻量增加，很難加工成所要的設計尺寸。日本特開平 8-202052 號公報中，有機溶媒之亞砷類、醯胺類、多元醇等具有效果。亞砷類、醯胺類較容易腐蝕銅，特別是實施例所舉之二甲基亞砷會嚴重腐蝕銅。雖添加防腐蝕劑，但此防腐蝕劑並非針對銅。本發明係選擇不需要添加防腐蝕劑之有機溶媒。換言之，日本特開平 8-202052 號公報不適用於形成 Cu/low-k 膜多層配線結構所使用之剝離液。

比較例 22 係以日本特開平 10-50647 號公報之實施例所示之組成物處理本發明之被處理物的結果。此組成對於 SiC、SiN 之蝕刻較少，完全無法去除光阻或抗反射膜（BARC）及蝕刻殘渣。對於 low-k 膜而言，SiN 之蝕刻之選擇比較低，欲去除光阻、抗反射膜（BARC）及蝕刻殘渣所需之處理時間延長時，low-k 膜之蝕刻量增加，很難加工成所要的設計尺寸。

比較例 23～25 係 USP6150282 號之實施例，比較例 26 係以 USP6150282 號之實施例所示之組成物處理本發明之被處理物的結果。

比較例 23～25 使用碳酸丙烯酯溶媒時，銅之腐蝕較少，蝕刻殘渣之剝離性也差。但是 BARC、光阻之剝離性差，無法完全除去。加工形狀也不佳。

比較例 26 實質上不含水分，金屬之腐蝕較少為其特

(79)

徵。不含水分時，對於 low-k 膜而言，無法選擇性蝕刻矽氮化物 (SiN)，特別是蝕刻殘渣之剝離性差。此時也無法除去光阻及抗反射膜 (BARC)。

比較例 26~35 係以日本特開平 11-340183 號公報之實施例所示之組成物處理本發明之被處理物的結果。HF 濃度較低時，SiC、SiN 之蝕刻速度較低，無法去除光阻或抗反射膜 (BARC) 及蝕刻殘渣。提高 HF 濃度時，溶媒使用甲醇，因此對銅之腐蝕性強。因此不適用於形成 Cu/low-k 膜多層配線結構所使用之剝離液。

比較例 36~41 係以日本特開平 11-340183 號公報之實施例所示之組成物，有機溶媒由甲醇改為異丙醇 (IPA) 處理本發明之被處理物的結果。使用異丙醇時，HF 濃度較低或即使 HF 濃度高，因水份量少，無法去除光阻或抗反射膜 (BARC) 及蝕刻殘渣。

比較例 42、比較例 43 係使用乙酸之有機溶媒，顯示 HF 濃度較低及 HF 濃度較高的情形。HF 濃度較低時，無法去除光阻或抗反射膜及蝕刻殘渣。HF 濃度較高時，雖可去除光阻或抗反射膜及蝕刻殘渣，但是絕緣膜屏蔽之 SiC 與 low-k 膜之界面產生剝離，low-k 膜產生側面蝕刻，無法得到設計尺寸之加工形狀。

(80)

表10

比較例	組成						處理時間 分鐘	蝕刻量		蝕刻量之比 SiN / Low-k 膜A	腐蝕 銅	剝離性			形狀
	HF	有機溶媒		水	防腐蝕劑			SiC	SiN			光阻	BARC	殘渣	
	質量%	種類	質量%	質量%	種類	質量%		Å	Å						
13	0.3	異丙醇	16.4	83.3	-	-	5.0	0.2	31.0	0.5	C	C	C	C	C
14	0.3		34.3	65.3	-	-	5.0	0.3	30.0	0.5	C	C	C	C	C
15	0.3		53.9	45.7	-	-	5.0	0.3	28.0	0.5	C	C	C	C	C
16	0.3		75.5	24.2	-	-	5.0	0.4	25.0	0.4	C	C	C	B	C
17	0.3	乙酸	10.7	89.0	-	-	2.0	0.4	50.0	0.5	A	C	C	C	-
18	0.3		31.5	68.2	-	-	2.0	0.6	35.0	0.5	A	C	C	C	-
19	0.3		61.5	38.2	-	-	2.0	0.7	25.0	0.6	A	C	C	B	-
20	2.0	二乙二醇單丁醚	86.0	2.0		10.0	1.0	0.5	10.0	0.1	A	C	C	C	C
21	5.0	二甲基亞磺	80.0	5.0		5:5	1.0	2.0	1.0	0.1	A	C	C	C	C
22	0.4	異丙醇	95.6	4.0	-	-	5.0	0.5	9.0	0.2	A	C	C	A	C
23	0.4	碳酸丙烯酯	99.2	0.4	-	-	5.0	2.6	27.0	0.6	A	C	B	A	C
24	0.8		98.4	0.8	-	-	5.0	3.0	40.0	0.6	A	C	B	A	C
25	1.1		97.7	1.1			5.0	3.2	58.0	0.6	A	C	B	A	C
26	1.0		99.1	0.0	-	-	5.0	0.7	8.0	0.2	A	C	C	C	C
27	0.1	甲醇	99.9	0.0	-	-	5.0	0.4	2.5	0.1	B	C	C	C	-
28	0.1		98.9	1.0	-	-	5.0	0.4	3.5	0.3	B	C	C	C	-
29	0.1		94.9	5.0	-	-	5.0	0.4	4.0	0.3	B	C	C	C	-
30	1.0		99.0	0.0	-	-	5.0	2.0	11.6	0.1	C	C	C	C	-
31	1.0		98.0	1.0	-	-	5.0	2.0	17.3	3.6	C	C	C	B	C
32	1.0		94.0	5.0	-	-	5.0	2.0	23.1	3.7	C	C	C	B	C
33	5.0		95.0	0.0	-	-	5.0	2.3	8.3	0.2	C	C	C	C	C
34	5.0		94.0	1.0	-	-	5.0	2.2	8.6	0.3	C	C	C	A	C
35	5.0	90.0	5.0	-	-	5.0	2.2	62.9	4.0	C	C	C	A	C	
36	0.1	IPA	99.9	0.0	-	-	5.0	0.4	0.8	0.1	A	C	C	C	-
37	0.1		98.9	1.0	-	-	5.0	0.4	1.2	0.2	A	C	C	C	-
38	0.1		94.9	5.0	-	-	5.0	0.4	1.3	0.3	A	C	C	C	-
39	1.0		99.0	0.0	-	-	5.0	2.2	2.9	0.2	A	C	C	C	-
40	5.0		95.0	0.0	-	-	5.0	2.0	3.9	0.3	A	C	C	C	-
41	5.0		94.0	1.0	-	-	5.0	0.8	21.0	0.5	A	C	C	C	-
42	0.003	乙酸	99.994	0.003	-	-	2.0	0.0	0.2	0.1	A	C	C	C	-
43	8.0		84.0	8.0	-	-	2.0	4.2	780.0	0.2	A	C	A	A	C

A:良好, B:良, C:不佳, -:無評價

(81)

## 試驗例 6：斷面形狀

以 SEM 觀察實施例 67~83 與比較例 5~43 之基板以垂直方向切斷之斷面圖，然後與使用剝離液處理前之斷面圖比較，確認剝離液對 low-k 膜之影響。

實施例 67~83 之斷面形狀在使用剝離液處理之前後實質上未變化，確認 low-k 膜未受傷害。

依據本發明之剝離液時，不會傷害 low-k 膜，且可去除光阻、抗反射膜及含有這些之蝕刻殘渣。

## 比較例 10

$\text{HF}/\text{H}_2\text{O}=0.5$  質量% /99.5 質量%

比較例 10 雖可剝離光阻及抗反射膜，但是會傷害 low-k 膜，且 low-k 膜會產生剝離。

比較例 5~9、11、12 因無法去除光阻、抗反射膜及含有這些之蝕刻殘渣，因此無法評價形狀。欲去除這些殘渣等而延長處理時間時，low-k 膜之蝕刻量增加，無法進行設計尺寸之加工，且加工形狀很差。

比較例 13~43 因無法去除光阻、抗反射膜及含有這些之蝕刻殘渣，因此無法評價形狀。即使可去除光阻、抗反射膜及含有這些之蝕刻殘渣，但是大部分加工形狀很差。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：剝離液

本發明係提供含有選自有機酸及有機溶媒所成群中之至少一種及氟化氫（HF）之 low-k 膜用之光阻剝離液及通路孔或電容器清洗液；及使用這些之光阻剝離方法及通路孔或電容器之清洗方法。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種 low-k 膜用之光阻剝離液，其特徵係含有選自有機酸及有機溶媒所成群中之至少一種及氟化氫（HF）。
2. 如申請專利範圍第 1 項之光阻剝離液，其中尚含有選自氨及胺所成群中之至少一種。
3. 如申請專利範圍第 1 項之剝離液，其係超音波洗淨用。
4. 如申請專利範圍第 1 項之剝離液，其中 low-k 膜之比介電率為 1 以上，3 以下。
5. 如申請專利範圍第 1 項之剝離液，其可將 SiN 膜蝕刻 1Å 以上。
6. 如申請專利範圍第 1 項之剝離液，其中有機酸及有機溶媒之 SP 值為 7~17。
7. 如申請專利範圍第 1 項之剝離液，其中 HF 之濃度為 0.01~10 質量%。
8. 如申請專利範圍第 1 項之剝離液，其中選自有機酸及有機溶媒所成群中之至少一種為有機酸或有機酸及有機溶媒之混合物，HF 之濃度為 0.01~5 質量%。
9. 如申請專利範圍第 1 項之剝離液，其中選自有機酸及有機溶媒所成群中之至少一種為有機溶媒，HF 之濃度為 0.01~10 質量%。
10. 如申請專利範圍第 1 項之剝離液，其中尚含有水，HF：有機酸：水之重量比為 0.01~5 質量%：49~99.9

(2)

質量%：0~50 質量%，有機酸為選自單羧酸、磺酸及多羧酸所成群之至少一種。

11.如申請專利範圍第 10 項之剝離液，其中單羧酸為選自乙酸、丙酸、丁酸、異丁酸、戊酸、己酸、辛酸、單氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、單氟乙酸、二氟乙酸、三氟乙酸、 $\alpha$ -氯丁酸、 $\beta$ -氯丁酸、 $\gamma$ -氯丁酸、乙醇酸、丙酮酸、乙醛酸、甲基丙烯酸及丙烯酸所成群之至少一種，

磺酸為選自甲烷磺酸、苯磺酸、三氟甲烷磺酸及甲苯磺酸所成群之至少一種，

多羧酸為選自乙二酸、丁二酸、己二酸及檸檬酸所成群之至少一種。

12.如申請專利範圍第 1 項之剝離液，其中尚含有水，HF：有機溶媒：水之重量比為 0.01~10 質量%：49~99.9 質量%：0~50 質量%，

有機溶媒為選自一價醇類、多元醇類、酮類、醯胺類、腈類、醛類、烷二醇單烷醚、醚類、酯類、烴類、鹵化合物類、氟醇、磷酸酯類及含氮化合物類所成群之至少一種。

13.如申請專利範圍第 2 項之剝離液，其中 HF：氮及胺所成群中之至少一種：有機溶媒：水之重量比為 0.01~10 質量%：0.01~30 質量%：49~99.9 質量%：0~50 質量%，有機溶媒為選自一價醇類、多元醇類、酮類、醯胺類、腈類、醛類、烷撐二醇單烷醚、醚類、酯類、烴類

(3)

、鹵化合物類、氟醇、磷酸酯類及含氮化合物類所成群之至少一種。

14.如申請專利範圍第 12 項之剝離液，其中一價醇類為選自甲醇、乙醇、異丙醇（IPA）、1-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、第三丁醇、2-甲基-1-丙醇、1-戊醇、1-己醇、1-庚醇、4-庚醇、1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇、1-十二烷醇、月桂醇及環己醇所成群之至少一種（但是甲醇、乙醇係與其他之有機溶媒或有機酸併用）；

多元醇類為選自乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、丙二醇、2,3-丁二醇及甘油所成群之至少一種；

酮類為選自丙酮、乙醯丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、環己酮、二乙酮及二異丁酮所成群之至少一種；

醯胺類為選自 N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺及 N,N-二甲基乙醯胺所成群之至少一種；

腈類為選自乙腈、丙腈、丁腈、異丁腈及苯腈所成群之至少一種；

醛類為選自甲醛、乙醛及丙醛所成群之至少一種；

烷撐二醇單烷醚為選自乙二醇單甲醚及乙二醇單乙醚所成群之至少一種；

醚類為選自四氫呋喃、苯甲醚、1,2-二甲氧基乙烷及二乙二醇二甲醚所成群之至少一種；

酯類為選自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸己酯、

(4)

丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、丙酸丁酯、丙酸異丁酯、丙酸戊酯、丙酸己酯、

丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸異丙酯、丁酸丁酯、丁酸異丁酯、丁酸戊酯、丁酸己酯、

異丁酸甲酯、異丁酸乙酯、異丁酸丙酯、異丁酸異丙酯、異丁酸丁酯、異丁酸異丁酯、異丁酸戊酯、異丁酸己酯、

戊酸甲酯、戊酸乙酯、戊酸丙酯、戊酸異丙酯、戊酸丁酯、戊酸異丁酯、戊酸戊酯、戊酸己酯、

異戊酸甲酯、異戊酸乙酯、異戊酸丙酯、異戊酸異丙酯、異戊酸丁酯、異戊酸異丁酯、異戊酸戊酯、異戊酸己酯、

己酸甲酯、己酸乙酯、己酸丙酯、己酸異丙酯、己酸丁酯、己酸異丁酯、己酸戊酯、己酸己酯、

辛酸甲酯、辛酸乙酯、辛酸丙酯、辛酸異丙酯、辛酸丁酯、辛酸異丁酯、辛酸戊酯、辛酸己酯、

壬酸甲酯、壬酸乙酯、壬酸丙酯、壬酸異丙酯、壬酸丁酯、壬酸異丁酯、壬酸戊酯、壬酸己酯、

癸酸甲酯、癸酸乙酯、癸酸丙酯、癸酸異丙酯、癸酸丁酯、癸酸異丁酯、癸酸戊酯、癸酸己酯、

十二烷酸甲酯、十二烷酸乙酯、十二烷酸丙酯、十二烷酸異丙酯、十二烷酸丁酯、十二烷酸異丁酯、十二烷酸戊酯、十二烷酸己酯、

丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙

(5)

酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、

乙二酸單甲酯、乙二酸二甲酯、乙二酸單乙酯、乙二酸二乙酯、乙二酸單丙酯、乙二酸二丙酯、乙二酸單丁酯、乙二酸二丁酯、

丁二酸單甲酯、丁二酸二甲酯、丁二酸單乙酯、丁二酸二乙酯、丁二酸單丙酯、丁二酸二丙酯、丁二酸單丁酯、丁二酸二丁酯、

己二酸單甲酯、己二酸二甲酯、己二酸單乙酯、己二酸二乙酯、己二酸單丙酯、己二酸二丙酯、己二酸單丁酯、己二酸二丁酯、

酒石酸單甲酯、酒石酸二甲酯、酒石酸單乙酯、酒石酸二乙酯、酒石酸單丙酯、酒石酸二丙酯、酒石酸單丁酯、酒石酸二丁酯、

檸檬酸單甲酯、檸檬酸二甲酯、檸檬酸單乙酯、檸檬酸二乙酯、檸檬酸單丙酯、檸檬酸二丙酯、檸檬酸單丁酯、檸檬酸二丁酯、

苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二丙酯、苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二戊酯、苯二甲酸二己酯、苯二甲酸二庚酯、苯二甲酸二辛酯、苯二甲酸二壬酯、苯二甲酸二癸酯、苯二甲酸十二烷酯、

對苯二甲酸二甲酯、對苯二甲酸二乙酯、對苯二甲酸二丙酯、對苯二甲酸二丁酯、對苯二甲酸二戊酯、對苯二甲酸二己酯、對苯二甲酸二庚酯、對苯二甲酸二辛酯、對

(6)

苯二甲酸二壬酯、對苯二甲酸二癸酯、對苯二甲酸十二烷酯、碳酸丙烯酯及  $\gamma$ -丁內酯所成群之至少一種；

烴類為選自己烷、環己烷、辛烷、異辛烷、苯及甲苯所成群之至少一種；

鹵化合物類為選自氯仿、鄰二氯苯、全氟己烷及全氟甲基環己烷所成群之至少一種；

氟醇類為選自三氟乙醇、五氟丙醇及 2, 2, 3, 3-四氟丙醇所成群之至少一種；

磷酸酯類為選自磷酸二甲酯、磷酸二丁酯、磷酸二苯酯、磷酸二苯甲酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯及磷酸三苯酯所成群之至少一種；

含氮化合物類為選自四甲基尿及 N-甲基-2-吡咯烷酮所成群之至少一種。

15. 一種光阻剝離方法，其特徵係將在 low-k 膜之表面上或經由 low-k 膜上之抗反射膜具有光阻之被處理物光阻產生剝離，但實質上不傷害 low-k 膜之溫度及時間下，使用如申請專利範圍第 1 項之剝離液進行處理。

16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其係在以剝離液處理前，在實質上不傷害 low-k 膜之程度內，將光阻進行灰化處理。

17. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中實質上不傷害 low-k 膜係實質上未蝕刻 low-k 膜及 / 或處理前後之 low-k 膜之比介電率實質上未改變。

18. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其係在超音波清

(7)

洗的狀態下，處理被處理物。

19.一種光阻剝離處理物，其特徵係可藉由申請專利範圍第 15 項之方法得到。

20.一種通路孔或電容器清洗液，其特徵係含有選自有機酸及有機溶媒所成群中之至少一種及氟化氫（HF）。

21.如申請專利範圍第 20 項之清洗液，其中尚含有選自氮及胺所成群中之至少一種。

22.如申請專利範圍第 20 項之清洗液，其係超音波洗淨用。

23.如申請專利範圍第 20 項之清洗液，其可將 SiN 膜蝕刻 1Å 以上。

24.如申請專利範圍第 20 項之清洗液，其中尚含有水，HF：有機酸：水之重量比為 0.01～5 質量%：49～99.9 質量%：0～50 質量%，有機酸為選自單羧酸、磺酸及多羧酸所成群之至少一種。

25.如申請專利範圍第 24 項之清洗液，其中單羧酸為選自乙酸、丙酸、丁酸、異丁酸、戊酸、己酸、辛酸、單氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、單氟乙酸、二氟乙酸、三氟乙酸、 $\alpha$ -氯丁酸、 $\beta$ -氯丁酸、 $\gamma$ -氯丁酸、乙醇酸、丙酮酸、乙醛酸、甲基丙烯酸及丙烯酸所成群之至少一種，

磺酸為選自甲烷磺酸、苯磺酸、三氟甲烷磺酸及甲苯磺酸所成群之至少一種，

(8)

多羧酸為選自乙二酸、丁二酸、己二酸及檸檬酸所成群之至少一種。

26.如申請專利範圍第 20 項之清洗液，其中尚含有水，HF：有機溶媒：水之重量比為 0.01~10 質量%：49~99.9 質量%：0~50 質量%，

有機溶媒為選自一價醇類、多元醇類、酮類、醯胺類、腈類、醛類、烷二醇單烷醚、醚類、酯類、烴類、鹵化合物類、氟醇、磷酸酯類及含氮化合物類所成群之至少一種。

27.如申請專利範圍第 21 項之清洗液，其中 HF：氮及胺所成群中之至少一種：有機溶媒：水之重量比為 0.01~10 質量%：0.01~30 質量%：49~99.9 質量%：0~50 質量%，有機溶媒為選自一價醇類、多元醇類、酮類、醯胺類、腈類、醛類、烷撐二醇單烷醚、醚類、酯類、烴類、鹵化合物類、氟醇、磷酸酯類及含氮化合物類所成群之至少一種。

28.如申請專利範圍第 26 項之清洗液，其中一價醇類為選自甲醇、乙醇、異丙醇（IPA）、1-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、第三丁醇、2-甲基-1-丙醇、1-戊醇、1-己醇、1-庚醇、4-庚醇、1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇、1-十二烷醇、月桂醇及環己醇所成群之至少一種（但是甲醇、乙醇係與其他之有機溶媒或有機酸併用）；

多元醇類為選自乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、丙二醇、2,3-丁二醇及甘油所成群之至少一種；

(9)

酮類為選自丙酮、乙醯丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、環己酮、二乙酮及二異丁酮所成群之至少一種；

醯胺類為選自 N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺及 N,N-二甲基乙醯胺所成群之至少一種；

腈類為選自乙腈、丙腈、丁腈、異丁腈及苯腈所成群之至少一種；

醛類為選自甲醛、乙醛及丙醛所成群之至少一種；

烷撐二醇單烷醚為選自乙二醇單甲醚及乙二醇單乙醚所成群之至少一種；

醚類為選自四氫呋喃、苯甲醚、1,2-二甲氧基乙烷及二乙二醇二甲醚所成群之至少一種；

酯類為選自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯、乙酸己酯、

丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、丙酸丁酯、丙酸異丁酯、丙酸戊酯、丙酸己酯、

丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸異丙酯、丁酸丁酯、丁酸異丁酯、丁酸戊酯、丁酸己酯、

異丁酸甲酯、異丁酸乙酯、異丁酸丙酯、異丁酸異丙酯、異丁酸丁酯、異丁酸異丁酯、異丁酸戊酯、異丁酸己酯、

戊酸甲酯、戊酸乙酯、戊酸丙酯、戊酸異丙酯、戊酸丁酯、戊酸異丁酯、戊酸戊酯、戊酸己酯、

異戊酸甲酯、異戊酸乙酯、異戊酸丙酯、異戊酸異丙

(10)

酯、異戊酸丁酯、異戊酸異丁酯、異戊酸戊酯、異戊酸己酯、

己酸甲酯、己酸乙酯、己酸丙酯、己酸異丙酯、己酸丁酯、己酸異丁酯、己酸戊酯、己酸己酯、

辛酸甲酯、辛酸乙酯、辛酸丙酯、辛酸異丙酯、辛酸丁酯、辛酸異丁酯、辛酸戊酯、辛酸己酯、

壬酸甲酯、壬酸乙酯、壬酸丙酯、壬酸異丙酯、壬酸丁酯、壬酸異丁酯、壬酸戊酯、壬酸己酯、

癸酸甲酯、癸酸乙酯、癸酸丙酯、癸酸異丙酯、癸酸丁酯、癸酸異丁酯、癸酸戊酯、癸酸己酯、

十二烷酸甲酯、十二烷酸乙酯、十二烷酸丙酯、十二烷酸異丙酯、十二烷酸丁酯、十二烷酸異丁酯、十二烷酸戊酯、十二烷酸己酯、

丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、

乙二酸單甲酯、乙二酸二甲酯、乙二酸單乙酯、乙二酸二乙酯、乙二酸單丙酯、乙二酸二丙酯、乙二酸單丁酯、乙二酸二丁酯、

丁二酸單甲酯、丁二酸二甲酯、丁二酸單乙酯、丁二酸二乙酯、丁二酸單丙酯、丁二酸二丙酯、丁二酸單丁酯、丁二酸二丁酯、

己二酸單甲酯、己二酸二甲酯、己二酸單乙酯、己二酸二乙酯、己二酸單丙酯、己二酸二丙酯、己二酸單丁酯

(11)

、己二酸二丁酯、

酒石酸單甲酯、酒石酸二甲酯、酒石酸單乙酯、酒石酸二乙酯、酒石酸單丙酯、酒石酸二丙酯、酒石酸單丁酯、酒石酸二丁酯、

檸檬酸單甲酯、檸檬酸二甲酯、檸檬酸單乙酯、檸檬酸二乙酯、檸檬酸單丙酯、檸檬酸二丙酯、檸檬酸單丁酯、檸檬酸二丁酯、

苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二丙酯、苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二戊酯、苯二甲酸二己酯、苯二甲酸二庚酯、苯二甲酸二辛酯、苯二甲酸二壬酯、苯二甲酸二癸酯、苯二甲酸十二烷酯、

對苯二甲酸二甲酯、對苯二甲酸二乙酯、對苯二甲酸二丙酯、對苯二甲酸二丁酯、對苯二甲酸二戊酯、對苯二甲酸二己酯、對苯二甲酸二庚酯、對苯二甲酸二辛酯、對苯二甲酸二壬酯、對苯二甲酸二癸酯、對苯二甲酸十二烷酯、碳酸丙烯酯及  $\gamma$ -丁內酯所成群之至少一種；

烴類為選自己烷、環己烷、辛烷、異辛烷、苯及甲苯所成群之至少一種；

鹵化合物類為選自氯仿、鄰二氯苯、全氟己烷及全氟甲基環己烷所成群之至少一種；

氟醇類為選自三氟乙醇、五氟丙醇及 2, 2, 3, 3-四氟丙醇所成群之至少一種；

磷酸酯類為選自磷酸二甲酯、磷酸二丁酯、磷酸二苯酯、磷酸二苯甲酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙

(12)

酯、磷酸三丁酯及磷酸三苯酯所成群之至少一種；

含氮化合物類為選自四甲基尿及 N-甲基-2-吡咯烷酮所成群之至少一種。

29.一種通路孔清洗方法，其特徵係使用如申請專利範圍第 20 項之清洗液清洗具有選自鈦化合物及聚合物所成群之至少一種附著於選自側壁及底面所成群之至少一種之通路孔的被處理物。

30.如申請專利範圍第 29 項之方法，其係在超音波清洗的狀態下，處理被處理物。

31.一種清洗處理物，其特徵係可藉由申請專利範圍第 29 項之方法得到。

32.一種電容器清洗方法，其特徵係使用如申請專利範圍第 20 項之清洗液清洗具有金屬電容器之上部或下部電極之被處理物，且選自光阻殘渣、聚合物及鈦化合物所成群之至少一種附著於選自該電極之側壁、底面及表面所成群之至少一種之被處理物。

33.如申請專利範圍第 32 項之方法，其係在超音波清洗的狀態下，處理被處理物。

34.一種清洗處理物，其特徵係可藉由申請專利範圍第 32 項之方法得到。

35.如申請專利範圍第 1 項之光阻剝離液，其係藉由剝離液之處理時間 0.1~120 分鐘之間之 (1) 絕緣膜屏蔽之蝕刻量為 1Å 以上 200Å 以下，(2) low-k 膜之蝕刻量為 1Å 以上 200Å 以下，(3) Cu 之蝕刻速度為 10Å/min

(13)

以下，且除去形成 Cu/low-k 多層配線構造之金屬鑲嵌及雙金屬鑲嵌構造時之乾蝕刻後的光阻、抗反射膜及含有這些之蝕刻殘渣等。

36.如申請專利範圍第 35 項之剝離液，其中絕緣膜屏蔽及 low-k 膜為 SiN，SiC，SiCN，SiOC，SiO<sub>2</sub> 等含 Si 化合物。

37.如申請專利範圍第 35 項之剝離液，其係不論有否實施電漿之灰化處理，皆除去使用含氮之蝕刻氣體蝕刻時所產生之殘渣。

38.如申請專利範圍第 35 項之剝離液，其係除去使用含氮之氣體進行灰化後之殘渣。

39.如申請專利範圍第 35 項之剝離液，其係使惰性氣體溶解，使剝離液中之氧分壓為飽和溶解之空氣中之氧分壓以下。

40.如申請專利範圍第 35 項之剝離液，其係含有 ( i ) HF 及 ( ii ) 質子供給性溶媒及 ( iii ) 選自中性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物，且 ( i ) HF ( 氟化氫 ) : ( ii ) 質子供給性溶媒 : ( iii ) 選自中性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物之重量比為 ( i ) 0.05 ~ 5 質量 % : ( ii ) 1 ~ 98.95 質量 % : ( iii ) 1 ~ 98.95 質量 % 。

41.如申請專利範圍第 35 項之剝離液，其係在含有 ( i ) HF 及 ( ii ) 質子供給性溶媒及 ( iii ) 選自中性溶媒、

(14)

施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物之剝離液中，尚含有 (iv) 水，且 (i) HF (氟化氫) : (ii) 質子供給性溶媒 : (iii) 選自中性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物 : (iv) 水之重量比為 (i) 0.05 ~ 5 質量% : (ii) 1 ~ 98.93 質量% : (iii) 1 ~ 98.93 質量%、(iv) 0.02 ~ 90 質量%。

42.如申請專利範圍第 35 項之剝離液，其係在含有 (i) HF 及 (ii) 質子供給性溶媒及 (iii) 選自中性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物及 (iv) 水之剝離液中，尚含有 (v) 酸、(vi) 施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒、(vii) 含氟之有機化合物中之至少一種，且 (i) HF : (ii) 質子供給性溶媒 : (iii) 選自中性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物 : (iv) 水 : (v) 酸 : (vi) 施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒 : (vii) 含氟之有機化合物之重量比為 (i) 0.05 ~ 5 質量% : (ii) 1 ~ 98.83 質量% : (iii) 1 ~ 98.83 質量% : (iv) 0.02 ~ 90 質量% : (v) 0 ~ 10 質量% : (vi) 0 ~ 50 質量% : (vii) 0 ~ 70 質量% (但是酸、施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒及含氟之有機化合物之合計量為 0.1 ~ 74.93 質量%)。

(15)

43.如申請專利範圍第 35 項之剝離液，其係在含有 ( i ) HF 及 ( ii ) 質子供給性溶媒、( iii ) 選自中性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物、( iv ) 水、及選自 ( v ) 酸、( vi ) 施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒及 ( vii ) 含氟之有機化合物所成群之至少一種之剝離液中，尚含有氨及 / 或胺，且 ( i ) HF : ( ii ) 質子供給性溶媒 : ( iii ) 中性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒之至少一種之有機化合物 : ( iv ) 水 : ( v ) 酸 : ( vi ) 施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒 : ( vii ) 含氟之有機化合物 : ( viii ) 氨及 / 或胺之重量比為 ( i ) 0.05 ~ 5 質量 % : ( ii ) 1 ~ 98.73 質量 % : ( iii ) 1 ~ 98.73 質量 % : ( iv ) 0.02 ~ 90 質量 % : ( v ) 0 ~ 10 質量 % : ( vi ) 0 ~ 50 質量 % : ( vii ) 0 ~ 70 質量 % : ( viii ) 0.05 ~ 10 質量 % ( 但是酸、施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒及含氟之有機化合物之合計量為 0.1 ~ 74.83 質量 % ) 。

44.如申請專利範圍第 35 項之剝離液，其係含有 ( i ) HF、( ii ) 選自中性溶媒、質子供給性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物及 ( iii ) 水，且 ( i ) HF ( 氟化氫 ) : ( ii ) 選自中性溶媒、質子供給性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物 : ( iii ) 水之重量比為 ( i )

(16)

0.05 ~ 5 質量% : ( ii ) 85 ~ 99.93 質量% : ( iii ) 0.02 ~ 10 質量% 。

45.如申請專利範圍第 35 項之剝離液，其係在含有 ( i ) HF、( ii ) 選自中性溶媒、質子供給性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物及 ( iii ) 水之剝離液中，尚含有選自酸、施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒及含氟之有機化合物所成群中之至少一種，且 ( i ) HF : ( ii ) 選自中性溶媒、質子供給性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物 : ( iii ) 水 : ( iv ) 酸 : ( v ) 施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒 : ( vi ) 含氟之有機化合物之重量比為 ( i ) 0.05 ~ 5 質量% : ( ii ) 25 ~ 99.83 質量% : ( iii ) 0.02 ~ 10 質量% : ( iv ) 0 ~ 10 質量% : ( v ) 0 ~ 50 質量% : ( vi ) 0 ~ 70 質量% ( 但是酸、施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒及含氟之有機化合物之合計量為 0.1 ~ 74.93 質量% ) 。

46.如申請專利範圍第 35 項之剝離液，其係在含有 ( i ) HF、( ii ) 選自中性溶媒、質子供給性溶媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物、( iii ) 水、選自 ( iv ) 酸、( v ) 施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒、( vi ) 含氟之有機化合物所成群之至少一種之剝離液中，尚含有氨及 / 或胺，且 ( i ) HF : ( ii ) 選自中性溶媒、質子供給性溶

(17)

媒、施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒及極性疏質子性溶媒所成群之至少一種之有機化合物：(iii) 水：(iv) 酸：(v) 施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒：(vi) 含氟之有機化合物：(vii) 氮及/或胺之重量比為 (i) 0.05~5 質量%：(ii) 25~99.78 質量%：(iii) 0.02~10 質量%：(iv) 0~10 質量%：(v) 0~10 質量%：(vi) 0~70 質量%：(vii) 0.05~10 質量% (但是酸、施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒及含氟之有機化合物之合計量為 0.1~74.88 質量%)。

47.如申請專利範圍第 40 項之剝離液，其中中性溶媒為醇類，質子供給性溶媒為單羧酸類、多羧酸類及磺酸類，施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒為酯類及醚類，施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒為酯類、醚類、酮類及酸酐類。

48.如申請專利範圍第 47 項之剝離液，其中 (I) 中性溶媒為甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、第三丁醇、烯丙醇及乙二醇；

(II) 質子供給性溶媒之單羧酸類為甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、異丁酸、單氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、單氟乙酸、二氟乙酸、三氟乙酸、 $\alpha$ -氯丁酸、 $\beta$ -氯丁酸、 $\gamma$ -氯丁酸、乳酸、乙醇酸、丙酮酸、乙醛酸、甲基丙烯酸及丙烯酸，多羧酸類為乙二酸、丁二酸、己二酸及檸檬酸，磺酸類為甲烷磺酸、苯磺酸、三氟甲烷磺酸及甲苯磺酸；

(18)

(III) 施體數為 24 以下之極性親質子性溶媒為磷酸三丁酯、磷酸三甲酯，醚類為 1, 2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、二乙醚、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基丙烷、二乙氧基甲烷及 1, 1-二甲氧基乙烷；

(IV) 極性疏質子性溶媒之酯類為乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、

碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、亞硫酸乙烯酯及內酯，醚類為二噁烷、三噁烷及甘醇二甲醚，酮類為丙酮，酸酐類為乙酸酐。

49. 如申請專利範圍第 42、43、45 或 46 項之剝離液，其中酸為選自氯化氫、溴化氫、碘化氫及這些之水溶液、硫酸、硝酸、磷酸、羧酸所成群之至少一種。

50. 如申請專利範圍第 42、43、45 或 46 項之剝離液，其中含氟之有機化合物為  $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$  等之含氟之醚類， $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$  等之氫氯碳氟 (HCFC) 類。

51. 如申請專利範圍第 42、43、45 或 46 項之剝離液，其中施體數為 25 以上之極性親質子性溶媒為選自二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、六甲基磷酸三醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、1, 1, 3, 3-四甲基尿、N-甲基丙醯胺、二甲基咪唑酮等之醯胺類，二甲基亞砷、環丁砷、二甲基硫甲醯胺、N-甲基硫吡咯烷酮等之硫化合物所成群中之至少一種。

(19)

52.如申請專利範圍第 40~46 中任一項之剝離液，其係含有質子供給性溶媒之羧酸類及選自中性溶媒之醇類、施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒之酯類及醚類所成群中之至少一種。

53.如申請專利範圍第 52 項之剝離液，其中羧酸為乙酸。

54.如申請專利範圍第 47 項之剝離液，其係含有中性溶媒之醇類及選自施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒之酯類及醚類所成群中之至少一種。

55.如申請專利範圍第 47 項之剝離液，其中醇為選自丙醇、異丙醇、第三丁醇、烯丙醇及乙二醇所成群中之至少一種。

56.如申請專利範圍第 40~46 中任一項之剝離液，其係含有選自施體數為 24 以下之極性非質子性溶媒之酯類及醚類所成群中之至少一種。

57.如申請專利範圍第 40~46 中任一項之剝離液，其中酯類為乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯，醚類為選自 1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、二噁烷、三噁烷及甘醇二甲醚、乙二醇單甲醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇甲基乙醚、四乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、乙二醇單烯丙醚、二乙二醇單丁醚、乙二醇單丁醚、三乙二醇單丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇單異丁醚、乙二醇單異丁醚、乙二醇單異丙醚、二乙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、

(20)

丙二醇單甲醚、三丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、聚丙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、聚乙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、丙二醇單丙醚及乙二醇甲基乙醚所成群中之至少一種。

58.如申請專利範圍第 44 項之剝離液，其係含有 HF、乙酸、水，HF：乙酸：水之重量比為 0.05~5 質量%：85~99.93 質量%：0.02~10 質量%。

59.如申請專利範圍第 44 項之剝離液，其係含有 HF、異丙醇、水，HF：異丙醇：水之重量比為 1~7 質量%：88~98.5 質量%：0.5~5 質量%。

60.如申請專利範圍第 44 項之剝離液，其係含有 HF、乙酸、異丙醇、水，HF：乙酸：異丙醇：水之重量比為 0.05~6 質量%：1~98.93 質量%：1~98.85 質量%：0.02~12 質量%。

61.如申請專利範圍第 44 項之剝離液，其係含有 HF、1,2-二甲氧基乙烷、水，HF：1,2-二甲氧基乙烷：水之重量比為 0.50~5 質量%：85.00~99.3 質量%：0.20~10 質量%。

62.如申請專利範圍第 44 項之剝離液，其係含有 HF、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯中之至少一種、水，HF：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯中之至少一種：水之重量比為 0.50~5 質量%：85.00~99.30 質量%：0.20~10 質量%。

63.如申請專利範圍第 44 項之剝離液，其係含有 HF

(21)

、1,4-二噁烷、水，HF：1,4-二噁烷：水之重量比為0.50～5質量%：85.00～99.3質量%：0.2～10質量%。

64.如申請專利範圍第44項之剝離液，其係含有HF、1,4-二噁烷、乙酸酐及乙酸中之至少一種、水，HF：1,4-二噁烷、乙酸酐及乙酸中之至少一種：水之重量比為0.50～6質量%：82.00～99.30質量%：0.2～12質量%。

65.如申請專利範圍第44項之剝離液，其係含有HF、選自乙二醇單甲醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇甲基乙醚、四乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、乙二醇單烯丙醚、二乙二醇單丁醚、乙二醇單丁醚、三乙二醇單丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇單異丁醚、乙二醇單異丁醚、乙二醇單異丙醚、二乙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、三丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、聚丙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、聚乙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、丙二醇單丙醚及乙二醇甲基乙醚中之至少一種、水，且HF：選自乙二醇單甲醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇甲基乙醚、四乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、乙二醇單烯丙醚、二乙二醇單丁醚、乙二醇單丁醚、三乙二醇單丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇單異丁醚、乙二醇單異丁醚、乙二醇單異丙醚、二乙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、三丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、聚丙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、聚乙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、丙二醇單丙醚及乙二醇甲基乙醚中之至

(22)

少一種：水之重量比為 0.50~5 質量%：85.00~99.30 質量%：0.20~10 質量%。

66.如申請專利範圍第 35 項之剝離液，其係含有 HF、甲烷磺酸、水，HF：甲烷磺酸：水之重量比為超過 0 質量%，5 質量%以下：45 質量%以上，未達 100 質量%：超過 0 質量%，50 質量%以下。

67.一種剝離方法，其特徵係使用如申請專利範圍第 1 或 35 項之剝離液除去蝕刻殘渣，留下因電漿製程受損之 low-k 膜。

68.如申請專利範圍第 15 或 67 項之方法，其係混合惰性氣體，以氧分壓為空氣中之氧分壓以下之氣氛（實質上為惰性氣體中）進行剝離處理。

69.一種清洗處理方法，其特徵係對於實施了如申請專利範圍第 15 或 67 項之方法之剝離處理物，使用混合惰性氣體，以氧分壓為空氣中之氧分壓以下之氣氛（實質上為惰性氣體中）使惰性氣體溶解，使水中之氧分壓為飽和溶解之空氣中之氧分壓以下的水，去除剝離液。

70.一種剝離處理物，其特徵係可藉由如申請專利範圍第 67 或 68 項之剝離方法及如申請專利範圍第 69 項之清洗處理方法處理得到。

71.如申請專利範圍第 20 項之通路孔或電容器清洗液，其中如申請專利範圍第 35 項之剝離液係用於清洗通路孔或電容器。

72.如申請專利範圍第 29 項之通路孔清洗方法或如申

(23)

請專利範圍第 32 項之電容器清洗方法，其係使用如申請專利範圍第 71 項之通路孔或電容器清洗液清洗。

73. 一種清洗處理物，其特徵係使用如申請專利範圍第 71 項之通路孔或電容器清洗液進行清洗處理。

- 柒、(一)、本案指定代表圖為：無  
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：