

申請日期	91 年 8 月 2 日
案 號	91117483
類 別	G03F1/02

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書  
新 型

一、發明 名稱	中 文	光阻用剝離液及使用其之光阻剝離方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 橫井滋 (2) 脇屋和正
	國 籍	(1) 日本                      (2) 日本 (1) 日本國神奈川縣高座郡寒川町一之宮七-八- 二-一-六〇九
三、申請人	住、居所	(2) 日本國神奈川縣茅崎市濱見平五-六-三〇六
	姓 名 (名稱)	(1) 東京應化工業股份有限公司 東京應化工業株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番 地
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 內田春彥

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本	2001年8月3日	2001-235884	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2001年12月25日	2001-392290	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝  
訂  
線

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 1 )

### 1 . 發明之領域

本發明係有關光阻用剝離液及使用此液之光阻剝離方法。更詳細而言，係有關 A l 及 C u 佈線，再者其他的金屬佈線之防蝕性優越，同時光阻膜及灰化殘渣物之剝離性優越的光阻用剝離液及使用此液之光阻剝離方法。本發明係合適的被適用於 I C 或 L S I 等的半導體元件或液晶嵌板元件之製造。

### 2 . 關聯技術領域之說明

I C 或 L S I 等的半導體元件或液晶嵌板元件，係於矽晶圓等的基板上，均勻的塗布光阻於藉由 C V D 蒸鍍等所形成的導電性金屬膜或 S i O<sub>2</sub> 膜等絕緣膜上，選擇性的曝光此光阻，進行顯影處理並形成光阻圖案，以此圖案為光選擇性的蝕刻上述 C V D 經予蒸鍍的導電性金屬膜或絕緣膜，形成微細電路後，以剝離液去除不需的光阻層予以製造。於相關的不需光阻層去除方面，向來由安全性，剝離性之點係採用各種有機系剝離液。

在此至於上述經予 C V D 蒸鍍的金屬膜，可採用鋁 ( A l ) ；鋁 - 矽 ( A l - S i ) 、鋁 - 銅 ( A l - C u ) 、鋁 - 矽 - 銅 ( A l - S i - C u ) 等的鋁合金 ( A l 合金 ) ；鈦 ( T i ) ；氮化鈦 ( T i N ) 、鎢化鈦 ( T i W ) 等鈦合金 ( T i 合金 ) ；鉭 ( T a ) 、氮化鉭 ( T a N ) 、鎢 ( W ) 、氮化鎢 ( W N ) 、銅 ( C u ) 等，此等係以單層 ~ 複數層經予形成基板上。尤其在近年，A l ,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 2 )

A l 合金等的 A l 佈線系裝置及 C u 佈線系裝置之兩者有共存的狀況，以一種光阻用剝離液供應此等兩者之裝置的防止金屬佈線腐蝕之期待乃正提高著。

再者，隨著近年的積體電路之高密度化，以較高密度之微細蝕刻為可能的乾蝕刻即成為主流。又，於去除蝕刻後不需的光阻層之際，正進行電漿灰化處理。藉由此等蝕刻，灰化處理，變質膜殘留物以側壁 ( side wall ) 方式成為正方形狀殘存於圖案之側部或底部等，或源自其他成分之殘渣物附著而殘存著。又於具有 S i 絕緣膜 ( S i N 膜， S i O<sub>2</sub> 膜等 ) 或低介電體膜 ( S O G 膜等 ) 等的 S i 系層間膜之基板上形成圖案的情形，於圖案穿孔之開口部外周上需具有殘渣物經予形成作 S i 系澱積的情形。再者會發生源自金屬膜之蝕刻的金屬澱積。如此生成各種殘渣物，若此等未予完全去除時，則會生成引起半導體製造之良品率降低等的問題。

尤其於最近之基板更進一步的高積體化，高密度化，成為亦較蝕刻，灰化的條件進一步嚴苛者，對金屬佈線之防蝕性，殘渣物之剝離性等的要求與向來相比亦成為格外高者。

於此種狀態，今日，至於可對應上述各要求之光阻或灰化後的殘渣物之剝離液，可採用以胺為主成分者或以氫氟酸為主成分者。其中以氫氟酸為主成分者，尤其在灰化後的殘渣物之剝離性方面優越。

至於以氫氟酸為主成分之剝離液，係予提出有例如含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 3 )

有氫氟酸及不含金屬之鹼之鹽，水溶性有機溶劑及水，再者視所期待的含有防蝕劑，pH 為 5 - 8 之光阻用剝離液組成物（日本特開平 9 - 1 9 7 6 8 1 號公報），第四級銨鹽，氟化合物，再者含有水溶性有機溶劑之半導體裝置清洗劑（日本特開平 7 - 2 0 1 7 9 4 號公報）等。

然而，日本特開平 9 - 1 9 7 6 8 1 號公報之光阻用剝離液組成物，於剝離性，防蝕性之點，對已採用 A 1 佈線之半導體，雖可達成一定的效果，但對採用 C u 佈線之裝置，於防蝕性之點，仍未到達到得令人滿意的效果。

又於日本特開平 7 - 2 0 1 7 9 4 號公報之清潔劑，雖然例示有採用四甲基銨乙酸鹽，三甲基（2 - 羥乙基）銨鹽作為第四級銨鹽之例子，然而採用此等時，C u 佈線之腐蝕雖可減輕某種程度，但有 C u 系之金屬澱積（殘渣物）之剝離性並不足夠的不合適。

為抑制 C u 佈線之腐蝕已配合含硫系之防止腐蝕劑之清潔液亦被提出著（日本特開 2 0 0 0 - 2 7 3 6 6 3 號公報），惟即使使用該公報記載的清洗液時，對 C u 系之金屬澱積（殘渣物）之剝離性亦不足夠。

如此，以習用的光阻用剝離液尚未達可同時使剝離性及防止金屬腐蝕之兩者令人充分滿意的地步。其理由係於光阻用剝離液方面，剝離性能及抑制腐蝕性能係有配衡之關係，若重視一者時，則有不得不犧牲另一者性能之問題。尤其在目前的超微細化製程，何況即使向來亦有提供光阻膜及灰化後殘渣物之剝離性的必要，因此乃被要求著金

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

## 五、發明說明 ( 4 )

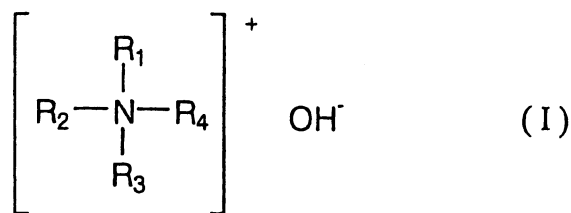
屬佈線之較進一步高的防止腐蝕效果。尤其在最近，採用 A 1 佈線（以 A 1，A 1 合金等的 A 1 為主成分之金屬佈線）者，及以 C u 佈線（以 C u 為主成分之金屬佈線）者之二種裝置，加上對此等二者之裝置的腐蝕防止，再對存在於裝置上的其他金屬亦加上有效的防止腐蝕之要求，於光阻層及灰化後殘渣物之剝離效果，金屬佈線之腐蝕防止及被期待更提高。

### 發明之概要

本發明係有鑑於上述事情而完成者，於最近已微細化，多層化的半導化，液晶顯示元件之形成所用的微影術技術，以提供對 A 1 及 C u 佈線或其他金屬之任一者亦不發生腐蝕，且光阻膜及灰化後的殘渣物之剝離性優越的光阻用剝離液，及使用此液之光阻剝離方法為目的。

為解決上述課題，本發明係提供含有（a）氫氟酸及不含有金屬離子之鹼的鹽，（b）水溶性有機溶劑，（c）含有巰基防蝕劑，及（d）水之光阻用剝離液。

又本發明係提供含有以上述（a）～（d）成分（惟加上（a）成分為氟化銨），再者（e）氫氟酸與下述一般式（I）



## 五、發明說明 ( 5 )

[ 式中， $R_1$ ， $R_2$ ， $R_3$ ， $R_4$ 各自獨立的表示碳數 1 ~ 4 之烷基或羥烷基 ] 表示的氫氧化第四級銨化合物及 / 或烷醇胺之鹽的光阻用剝離液。

又本發明係提供於基板上形成光阻圖案，以該光阻圖案為光罩並蝕刻基板後，採用上述光阻用剝離液並由基板剝離光阻圖案的光阻之剝離方法。

又，本發明係提供於基板上形成光阻圖案，以該光阻圖案為光罩並蝕刻基板後，其次電漿灰化光阻圖案後，採用上述光阻用剝離液並由基板剝離電漿灰化後之殘渣物的光阻剝離方法。

### 發明之詳細說明

以下詳述本發明。

於本發明，( a ) 成分係氫氟酸及不含金屬離子之鹼的鹽。在此至於不含金屬離子之鹼，宜為採用羥基胺類，第一級，第二級或第三級之脂肪族胺，脂環式胺，芳香族胺，雜環式胺等有機胺類，氨水，氫氧化低級烷基第四級銨化合物等。

至於羥基胺類，具體而言可例示出羥基胺 (  $NH_2OH$  )，N - 甲基羥基胺，N，N - 二甲基羥基胺，N，N - 二乙基羥基胺等。

至於第一級脂肪族胺，具體而言可例示出單乙醇胺，乙二胺，2 - ( 2 - 胺基乙基胺基 ) 乙醇等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 6 )

至於第二級脂肪族胺，具體的可例示出：二乙醇胺，N-甲基胺基乙醇，二丙基胺，2-乙基胺基乙醇等。

至於第三級脂肪族胺，具體的可例示出二甲基胺基乙醇，乙基二乙醇胺等。

至於脂環式胺，具體的可例示出環己胺，二環己基胺等。

至於芳香族胺，具體的可例示出苄基胺，二苄基胺，N-甲基苄基胺等。

至於雜環式胺，具體的可例示出吡咯，吡咯烷，吡咯烷酮，吡啶，嗎福啉，吡啶，六氫吡啶，N-羥乙基六氫吡啶，嘔啞，噻啞等。

至於氫氧化低級烷基第四級銨化合物，具體的可例示出氫氧化四甲基銨 (= T M A H)，氫氧化四乙基銨，氫氧化四丙基銨，氫氧化三甲基乙基銨，氫氧化 ( 2 - 羥乙基 ) 三甲基銨，氫氧化 ( 2 - 羥乙基 ) 三乙基銨，氫氧化 ( 2 - 羥乙基 ) 三丙基銨，氫氧化 ( 1 - 羥丙基 ) 三甲基銨等。

此等鹼之中，以氨水，單乙醇胺，N-甲基胺乙醇，氫氧化四甲基銨，氫氧化 ( 2 - 羥乙基 ) 三甲基銨，由較容易到手加上安全性優越等的點較宜使用。

又含金屬離子之鹼係亦可採用僅一種，或亦可合併使用二種以上。

不含此等金屬離子之鹼及氫氟酸間的鹽，係可於市售的氟化氫 50 ~ 60 % 濃度之氫氟酸內添加不含金屬離子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明( 7 )

之鹼可予製造。至於此種鹽，最宜為採用氟化銨（ $\text{NH}_4\text{F}$ ）。（a）成分係可採用一種或二種以上。

（a）成分之配合量，係本發明剝離液中，宜為0.1~10質量%，尤宜為0.2~3質量%。（a）成分之配合量若過多時，則被發現有Cu佈線容易生成腐蝕的傾向，另一方面若過少時，有剝離性能容易降低。

（b）成分係水溶性有機溶劑，可採用向來即慣用者。至於此種水溶性有機溶劑，若為與水或其他配合成分有混合性之有機溶劑時即可，具體而言可舉出二甲基亞砷等亞砷類；二甲基砷，二乙基砷，雙（2-羥乙基）砷，四亞甲砷等砷類，N，N-二甲基甲醯胺，N-甲基甲醯胺，N，N-二甲基乙醯胺，N-甲基乙醯胺，N，N-二乙基乙醯胺等醯胺類；N-甲基-2-吡咯烷酮，N-乙基-2-吡咯烷酮，N-丙基-2-吡咯烷酮，N-羥甲基-2-吡咯烷酮，N-羥乙基-2-吡咯烷酮等內醯胺類；1，3-二甲基-2-咪唑啉二酮，1，3-二乙基-2-咪唑啉二酮，1，3-二異丙基-2-咪唑啉二酮等咪唑啉二酮類；乙二醇，乙二醇單甲醚，乙二醇單乙基醚，乙二醇單丁基醚，乙二醇單甲基醚乙酸酯，乙二醇單乙基醚乙酸酯，二乙二醇，二乙二醇單甲醚，二乙二醇單乙基醚，二乙二醇單丁基醚，丙二醇單甲醚，丙二醇單乙基醚，丙二醇單丙基醚，丙二醇單丁基醚等多元醇類及其衍生物等。其中較宜使用二甲基甲醯胺，N-甲基-2-吡咯烷酮，二甲基甲醯胺等，惟由剝離處理後的處理之容易度，最

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

## 五、發明說明 ( 8 )

宜為二甲基甲醯胺，( b ) 成分係可採用一種或二種以上。

( b ) 成分之配合量，係本發明剝離液中，宜為 30 ~ 80 質量%，尤宜為 40 ~ 75 質量%。( b ) 成分之配合量若過多時，則剝離性變成容易降低，另一方面若過少時，則變成容易生成對各種金屬之腐蝕。

作為 ( c ) 成分之含有巰基之防蝕劑，係若為佈線所用的金屬原子，尤其對 Al 佈線或 Cu 佈線可防止腐蝕者時，則未予特別限定者，惟於鍵結至巰基之碳原子的  $\alpha$  位， $\beta$  位之至少一者上，宜為具有羥基及 / 或羧基之構造的化合物。至於此種化合物，具體的可舉出 1 - 硫化丙三醇，3 - ( 2 - 胺基苯基硫代 ) - 3 - 羥基丙基硫醇，3 - ( 2 - 羥基乙基硫代 ) - 2 - 羥丙基硫醇，2 - 巰基丙酸，及 3 - 巰基丙酸等較宜者。其中尤宜採用 1 - 硫代丙三醇。在本發明藉由以此種 ( c ) 成分為防蝕劑予以採用，可具有 Al，Cu 佈線之防蝕性優越，同時具有所謂可防患防蝕劑之析出於未然的優越效果。

( c ) 成分係可採用一種或二種以上。( c ) 成分之配合量在本發明剝離液中，宜為 0.1 ~ 10 質量%，尤宜為 0.2 ~ 5 質量%。( c ) 成分之配合量若過少時，則尤其對 Cu 佈線有未能有效的防止腐蝕之顧慮

至於 ( d ) 成分之水，雖然為於本發明剝離液中的其他成分中必然包含著，然而再加入並調整其量。( d ) 成分之配合量係於本發明剝離液所含有的其他成分之合計配

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

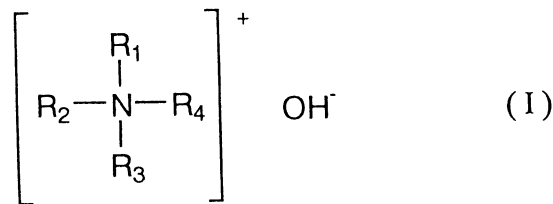
訂

線

## 五、發明說明 ( 9 )

合量之殘量。

在本發明，限於採用氟化銨作為 ( a ) 成分時，加上 ( a ) ~ ( d ) 成分，再者含有 ( e ) 氫氟酸及下述一般式 ( I )



〔式中， $R_1$ ， $R_2$ ， $R_3$ ， $R_4$ 各自獨立的表示烷基或羥烷基〕表示的氫氧化第四級銨化合物及／或烷醇胺之鹽。如此藉由再配合 ( e ) 成分，在保持著抑低對 Cu 之損害，可使剝離性較提高。

至於上述一般式 ( I ) 表示的氫氧化第四級銨化合物，具體而言，宜為氫氧化四甲基銨 (= T M A H )，氫氧化四乙基銨，氫氧化四丙基銨，氫氧化四丁基銨，氫氧化單甲基三丙基銨，氫氧化三甲基乙基銨，氫氧化 ( 2 - 羥乙基 ) 三甲基銨，氫氧化 ( 2 - 羥乙基 ) 三乙基銨，氫氧化 ( 2 - 羥乙基 ) 三丙基銨，氫氧化 ( 1 - 羥乙基 ) 三甲基銨等。其中以 T M A H，氫氧化四乙基銨，氫氧化四丙基銨，氫氧化四丁基銨，氫氧化單甲基三丙基銨，氫氧化 ( 2 - 羥乙基 ) 三甲基銨等，由容易到手，加上安全性優越等的點，係較宜的。

至於上述烷醇胺，可舉出單乙醇胺，二乙醇胺，三乙醇胺，2 - ( 2 - 胺基乙氧基 ) 乙醇，N，N - 二甲基乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 10 )

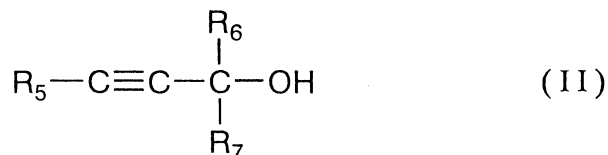
醇胺，N-二乙基乙醇胺，N，N-二丁基乙醇胺，N-甲基乙醇胺，N-乙基乙醇胺，N-丁基乙醇胺，N-甲基二乙醇胺，單異丙醇胺，二異丙醇胺，三異丙醇胺等。其中以N-甲基乙醇胺由對Cu佈線之防蝕性之點係尤宜的。

(e)成分係可採用一種或二種以上。配合(e)成分時，其配合量在本發明剝離液中，宜為0.1~10質量%，尤宜為0.2~3質量%。(e)成分之配合量若過多時，則被發現有容易生成Al佈線之腐蝕的傾向。

在本發明，配合(e)成分時，將作為(a)成分之氟化鉍及(e)成分之配合比率設為氟化鉍：(e)成分=2：8~8：2(質量比)為宜，較宜為3：7~7：3。將氟化鉍及(e)成分之配合比設成上述範圍內，可有效的防止金屬佈線之腐蝕。氟化鉍之配合比例若超過上述範圍較多時，對Al系佈線變成容易發生腐蝕，另一方面(e)成分之配合比率超過上述範圍較多時，對Cu系佈線變成容易發生腐蝕。

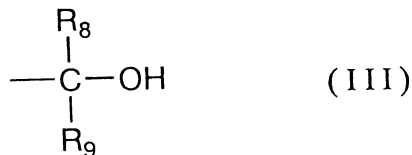
於本發明剝離液內，再由提高滲透性之點，對炔屬醇配合已加成環氧乙烷之炔屬醇環氧乙烷加成物作為任意添加成分亦可。

至於上述炔屬醇較宜使用下述一般式(II)



## 五、發明說明 ( 1 )

( 惟， R<sub>5</sub> 係表示氫原子或下述式 ( III )

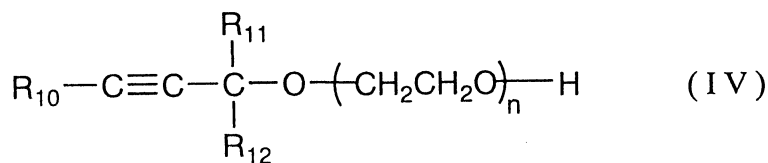


表示的基； R<sub>6</sub>， R<sub>7</sub>， R<sub>8</sub>， R<sub>9</sub> 表示各自獨立的氫原子，  
碳原子數 1 ~ 6 之烷基 ) 表示的化合物，

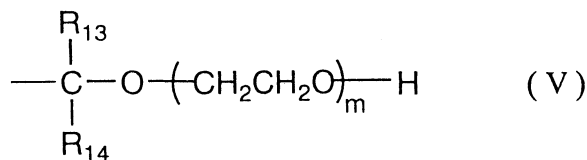
此炔屬醇係例如以「 Surfinol」，「 Olfín」( 以下任一  
者均為 Air Product and Chemicals Inc. 製造 ) 等的系列予以  
市售的，較合適使用的。其他亦可使用「 Olfín B」，「  
Olfín P」，「 Olfín Y」等。

至於經予加成至上述炔屬醇之環氧乙烷，較宜使用環  
氧乙烷，環氧丙烷或其他混合物。

在本發明，至於炔屬醇環氧乙烷加成物，較宜使用以  
下述一般式 ( IV )



( 惟， R<sub>10</sub> 係表示以氫原子或下述一般式 ( V )



表示的基； R<sub>11</sub>， R<sub>12</sub>， R<sub>13</sub>， R<sub>14</sub> 係表示各自獨立的  
氫原子，碳原子數 1 ~ 6 之烷基 ) 表示的化合物。在此 (   
n + m ) 係表示 1 ~ 30 為止的整數，由此環氧乙烷之加

( 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 )

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

成數對小之溶解性，表面張力等的特性係呈微妙的變化著

。 炔屬醇環氧乙烷加成物，至於界面活性劑其本身係公知的物質，此等係以「Surfinol」（Air Product and Chemicals Inc.製造）之系列或「Acetylenol」（川研fine Chemical（股）製造）之系列等予以市售著，係較使用著。其中若考慮由環氧乙烷之加成數對水之溶解性，表面張力等的特性之變化等時，則以「Surfinol 440」（ $n + m = 3.5$ ），「Surfinol 465」（ $n + m = 10$ ），「Surfinol 485」（ $n + m = 30$ ），「Acetylenol EL」（ $n + m = 4$ ），「Acetylenol EH」（ $n + m = 10$ ）或此等的混合物係較合適使用著。以「Acetylenol EL」及「Acetylenol EH」之混合物尤宜使用。其中以2：8～4：6（質量比）之比率混合「Acetylenol EL」及「Acetylenol EH」者為尤宜使用著。

藉由配合此炔屬醇，環氧乙烷加成物，可使剝離液本身之滲透性提高，可使濕濡性提高。

於本發明剝離液中配合炔屬醇，環氧乙烷加成物時，其配合量宜為0.05～5質量%程度，尤宜為0.1～2質量%程度，若較上述配合量亦多時，則考慮氣泡之發生，使濕濡性之提高飽和，即使加至該值以上亦未能期待更加的效果之提高，另一方面，較上述範圍亦少時，欲得所求的濕濡性之足夠效果係較難的。

於本發明剝離液內，再者由於在短時間內進行剝離處

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 13 )

理，亦可配合酸性化合物。至於此種酸性化合物，可舉出氫氟酸，乙酸，甘醇酸等。配合此等酸性化合物時，其配合量以設成 1 質量% 程度以下為宜。且配合酸性化合物時，尤其因 Si 系澱積之剝離性會提高，加上剝離處理短時間化，可得優越的 Si 系澱積剝離效果。

本發明之光阻用剝離液，係含有負片型或正片型光阻且可有利的使用於以鹼性水溶液可顯影的光阻。至於此種光阻可舉出 ( i ) 含有萘醌二疊氮化合物及酚醛樹脂之正片型光阻，( ii ) 含有由曝光發生酸之化合物，由酸分解對鹼水溶液之溶解性增大的化合物及鹼可溶性樹脂之正片型光阻，( iii ) 含有具由曝光發生酸之化合物，由酸分解對鹼水溶液之溶解性增大的基之鹼可溶性樹脂的正片型光阻，及 ( iv ) 含有由光發生酸之化合物，交聯劑及鹼可溶性樹脂之負片型光阻等，惟本發明並非受此等所限定者。

本發明之光阻用剝離液之使用態樣，係形成藉由微影術方法而得的光阻圖案，以此為光罩並選擇性的蝕刻導電性金屬膜或絕緣膜，形成微細電路後，大致分成①剝離光阻圖案之情形，②電漿灰化處理蝕刻步驟後之光阻圖案，剝離該電漿灰化後的變質膜（光阻殘渣），金屬澱積等的情形。

至於剝離前者之蝕刻步驟後的光阻膜之情形的例子，可舉出有包含：

- ( I ) 於基板上設置光阻層之步驟，
- ( II ) 選擇性的曝光該光阻層之步驟，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

繪

## 五、發明說明 ( 14 )

( III ) 顯影出曝光後的光阻層並設置光阻圖案之步驟

( IV ) 以該光阻圖案為光罩並蝕刻該基板之步驟，及

( V ) 採用上述本發明之光阻用剝離液由基板剝離蝕刻步驟後的光阻圖案之步驟  
的光阻剝離方法。

又至於剝離後者之電漿灰化處理後之變質膜，金屬澱積等的情形之例子，可舉出有包含：

( I ) 於基板上設置光阻層之步驟，

( II ) 選擇性的曝光該光阻層之步驟，

( III ) 顯影出曝光後的光阻層並設置光阻圖案之步驟

( IV ) 以該光阻圖案為光罩並蝕刻該基板之步驟，

( V ) 電漿灰化光阻圖案之步驟，及

( VI ) 採用上述本發明光阻用剝離液由基板剝離電漿灰化後的殘渣物之步驟  
的光阻剝離方法。

在本發明，尤其不論尤其於具有 A l 佈線之基板上所形成的光阻之剝離，及於具有 C u 佈線之基板上所形成的光阻之剝離，均具有光阻膜及灰化後殘渣物（光阻改質膜，金屬澱積等）之剝離性，金屬佈線基板之防蝕性之任一者均優越的功效。

至於金屬佈線，可舉出有鋁（A l）；鋁-矽（A l - S i）、鋁-矽-銅（A l - S i - C u）等的鋁合金

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 13 )

( A l 合金 ) ; 純鈦 ( T i ) ; 氮化鈦 ( T i N ) 、 鎢化鈦 ( T i W ) 等鈦合金 ( T i 合金 ) ; 銅 ( C u ) 等 , 惟並非受此等所限定者。

在習用的剝離液 , 光阻及灰化後殘渣物之兩者的剝離性 , 與 A l 佈線系裝置及 C u 佈線系裝置兩者之防蝕性之同時成立係有困難的 , 惟本發明係藉由組合 ( a ) ~ ( d ) 成分 , 可達成此等效果之同時成立 , 再者加上 ( a ) ~ ( d ) 成分 ( 惟 , 使用氟化鉍作為 ( a ) 成分 ) , 藉由配合 ( e ) 成分 , 在保持抑低對 C u 之損害下 , 可使剝離性較提高。

於上述後者剝離方法 , 係電漿灰化後 , 於基板表面上附著以光阻殘渣 ( 光阻改質膜 ) 或金屬膜蝕刻時發生的金屬澱積等為殘渣物並予殘存。使此等殘渣物接觸本發明剝離液 , 剝離去除基板上之殘渣物。電漿灰化雖係本去除光阻圖案等之方法 , 但由電漿灰化以光阻圖案殘存作部分變質膜係最常有的 , 此時之光阻圖案變質膜的完全去除 , 在本發明係尤其有效的。

光阻層之形成曝光 , 顯影及蝕刻處理 , 不論何者係慣用的手段 , 並未予特別限定。

且 , 上述 ( III ) 之顯影步驟 , ( V ) 或 ( VI ) 之剝離步驟之後施以慣用上常被施行的純水或採用低級醇的清洗處理及乾燥處理亦可。

剝離處理係藉由浸漬法 , 淋浴法 , 槳式攪拌法予以施行。剝離時間若為給予剝離的足夠時間時即可 , 並非特予

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 16 )

限定者。

實施例

其次舉出實施例，再詳細說明本發明，惟本發明並非受此等例子任何限定者。且配合量未予特別說明時，係指質量%。

## 〔處理 I〕

以已形成  $\text{SiO}_2$  層之矽晶圓為基板，於該基板上形成第 1 層之  $\text{TiN}$  層，第 2 層之  $\text{Al-Si-Cu}$  層，第 3 層之  $\text{TiN}$  層，於其上以旋塗器塗布正片型光阻之  $\text{T DUR-P015PM}$  (東京應化工業(股)製造)，在  $80^\circ\text{C}$  施以 90 秒鐘預烘烤，形成膜厚  $0.7\ \mu\text{m}$  之光阻層。

採用  $\text{FPA300EX3}$  (Canon(股)製造) 介經光罩圖案曝光此光阻層後，在  $110^\circ\text{C}$  進行 90 秒鐘後烘烤，用 2.38 質量% 氫氧化四甲基銨 ( $\text{TMAH}$ ) 水溶液顯影，形成寬度  $400\ \text{nm}$  之線距 (lin and space) 之光阻圖案。其次施以乾蝕刻處理，再施以電漿灰化處理。

## 〔處理 II〕

於矽晶圓上設置  $\text{Cu}$  層，於其中藉由  $\text{CVD}$  已形成  $\text{SiO}_2$  層之基板上，用旋塗器塗布正片型光阻之  $\text{T DUR-P015PM}$  (東京應化工業(股)製造)。在  $80^\circ\text{C}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 17 )

施以 90 秒鐘預烘烤，形成膜厚  $0.7 \mu\text{m}$  之光阻層。

採用 F P A 3 0 0 0 E X 3 ( Canon ( 股 ) 製造 ) 介由光罩圖案曝光此光阻層後，在  $110^\circ\text{C}$  進行 90 秒鐘之後烘烤，以 2.38 質量% 氫氧化四甲基銨 ( T M A H ) 水溶液顯影，形成直徑 200 nm 之穿孔圖案。其次施以乾蝕處理，再施以電漿灰化處理。

## 實施例 1 ~ 8，比較例 1 ~ 5

對上述處理 I 及 II 之已處理完畢的基板，浸漬於表 1 所示的光阻用剝離液 ( $25^\circ\text{C}$ ，5 分鐘)，進行剝離處理。且在實施例 8 浸漬時間為 1 分鐘。剝離處理後，以純水進行清洗處理。藉由以 S E M ( 掃描型電子顯微鏡 ) 觀察此時之於灰化後的殘渣物之剝離性，金屬佈線之腐蝕狀況及防蝕劑之析出的狀態予以評估。結果示於表 2。

且，灰化後的殘渣物之剝離性，金屬佈線之腐蝕的狀態，防蝕劑之析出的狀態係各以下述方式予以評估。

[ 灰化後的殘渣物 ( C u 系澱積，S i 系澱積 ) 之剝離性 ]

- ◎：完全剝離
- ：約略完全剝離
- △：約略殘存有殘渣
- ×：殘有大量的殘渣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 18 )

〔金屬佈線 ( A l , C u ) 之防蝕性〕

- ◎：完全未被觀察有腐蝕
- ：幾乎未被觀察有腐蝕
- △：約略發生腐蝕
- ×：發生腐蝕

〔防蝕劑之析出的狀態〕

- ◎：完全未被觀察有防蝕劑之析出
- ：幾乎未被觀察有防蝕劑之析出
- △：約略發生防蝕劑之析出
- ×：已析出防蝕劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 19 )

表 1

	光阻用剝離液(質量%)					其他成分
	(a) 成分	(b) 成分	(c) 成分	(d) 成分	(e) 成分	
實施例 1	NH <sub>4</sub> F (0.5)	DMSO (70)	防蝕劑 A (2)	水 (27.5)	—	—
實施例 2	NH <sub>4</sub> F (2)	DMSO (50)	防蝕劑 B (1)	水 (47)	—	—
實施例 3	NH <sub>4</sub> F (1)	DMF (60)	防蝕劑 C (1)	水 (37.5)	—	炔屬醇-環氧 乙烷加成物 (0.5)
實施例 4	NH <sub>4</sub> F (0.5)	DMSO (70)	防蝕劑 D (1)	水 (28)	HF/TMAH (0.5)	—
實施例 5	NH <sub>4</sub> F (1.2)	DMSO(50 )	防蝕劑 E (0.5)	水 (45.5)	HF/TMAH (1.8)	炔屬醇-環氧 乙烷加成物 (1)
實施例 6	NH <sub>4</sub> F (0.6)	DMF (70)	防蝕劑 A (1)	水 (28)	HF/TMAH (0.4)	—
實施例 7	NH <sub>4</sub> F (0.4)	NMP (70)	防蝕劑 A (1)	水 (28)	HF/TMAH (0.6)	—
實施例 8	NH <sub>4</sub> F (0.5)	NMP (70)	防蝕劑 A (1)	水 (27.7)	HF/TMAH (0.5)	乙酸 (0.3)
比較例 1	NH <sub>4</sub> F (2)	DMSO (60)	防蝕劑 X (2)	水 (36)	-	—
比較例 2	NH <sub>4</sub> F (1)	DMSO (50)	防蝕劑 Y (1)	水 (48)	-	—
比較例 3	NH <sub>4</sub> F (0.5)	DMSO (75)	防蝕劑 Z (2)	水 (22.5)	-	—
比較例 4	NH <sub>4</sub> F (0.5)	DMSO (70)	防蝕劑 X (1)	水 (28)	HF/TMAH (0.5)	—
比較例 5	NH <sub>4</sub> F (2)	DMSO (50)	防蝕劑 X (0.5)	水 (46.5)	HF/TPAH (1)	—

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 20 )

且，表 1 所示的各成分係如下述所示。

NH<sub>4</sub>F：氟化銨

DMSO：二甲基亞砜

DMF：二甲基甲醯胺

NMP：N-甲基-2-吡咯烷酮

防蝕劑 A：1-硫代丙三醇

防蝕劑 B：3-(2-胺基苯基硫代)-2-羥基丙基硫醇

防蝕劑 C：3-(2-羥乙基硫代)-2-羥基丙基硫醇

防蝕劑 D：2-巰基丙酸

防蝕劑 E：3-巰基丙酸

防蝕劑 X：2,2'-{[(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]亞胺基}雙乙醇(「IRGAMET 42」)

防蝕劑 Y：焦棊醇

防蝕劑 Z：焦兒茶醇

HF/TMAH：氫氟酸(HF)及氫氧化四甲基銨(TMAH)間之鹽

HF/TPAH：氫氟酸(HF)及氫氧化四丙基銨(TPAH)間之鹽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 21 )

表 2

	灰化後的殘渣物之剝離性		金屬佈線之防蝕性		防蝕劑之 析出狀態
	Cu 系澱積	Si 系澱積	Cu 配線	Al 配線	
實施例 1	○	○	○	○	○
實施例 2	○	○	○	○	○
實施例 3	○	○	○	○	○
實施例 4	○	○	◎	○	○
實施例 5	○	○	◎	○	○
實施例 6	○	○	◎	○	○
實施例 7	○	○	◎	○	○
實施例 8	○	◎	◎	○	○
比較例 1	○	○	△	○	×
比較例 2	○	○	×	○	○
比較例 3	○	○	×	○	○
比較例 4	○	○	△	○	×
比較例 5	○	○	△	○	×

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 22 )

如上詳述般，若依本發明時，提供出對 A l 及 C u 佈線，或其他金屬之任一者亦未發生腐蝕，且光阻膜及灰化後的殘渣物之剝離性優越，同時未發生防蝕性之析出，優越的光阻用剝離液。採用本發明剝離液，即使對已採用 A l 佈線之裝置，已採用 C u 佈線之裝置，有效的進行腐蝕防止亦成爲可能。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：光阻用剝離液及使用其之光阻剝離方法)

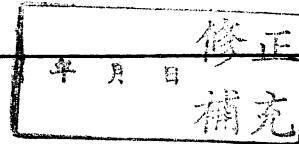
揭示含有 ( a ) 氫氟酸及不含金屬離子之鹼間之鹽， ( b ) 水溶性有機溶劑， ( c ) 含有巰基之防腐劑及 ( d ) 含有水之光阻用剝離液，及採用此液之光阻剝離方法。採用氟化銨作為 ( a ) 成分時，再者配合 ( e ) 氫化氟酸，特定的氫氧化第四級銨化合物 ( 例如氫氧化四甲基銨，氫氧化四丙基銨等 ) 及 / 或烷醇胺間之鹽亦可，本發明之光阻用剝離液係 A l ， C u 兩者之金屬佈線的防蝕性優越，且光阻膜及灰化後的殘渣物之剝離性優越，同時不生成防蝕劑之析出。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

英文發明摘要(發明之名稱：)



## 六、申請專利範圍

1. 廣告

第 91117483 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 96 年 9 月 26 日修正

1. 一種光阻用剝離液，其特徵係含有 ( a ) 氫氟酸及不含金屬離子之鹼的鹽 0.1~10 質量%，( b ) 水溶性有機溶劑 30~80 質量%，( c ) 鍵結至巰基之碳原子的  $\alpha$  位， $\beta$  位之至少一者上具有羥基及 / 或羧基之構造的化合物之含有巰基之防蝕劑 0.1~10 質量%，及 ( d ) 水為剩餘部份而成。

2. 如申請專利範圍第 1 項之光阻用剝離液，其中 ( a ) 成分為氟化銨。

3. 如申請專利範圍第 1 項之光阻用剝離液，其中 ( b ) 成分係至少 1 種選自二甲基甲醯胺，N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮及二甲基亞砷。

4. 如申請專利範圍第 1 項之光阻用剝離液，其中 ( c ) 成分係由 1 - 硫代丙三醇，3 - ( 2 - 胺基苯基硫代 ) - 2 - 羥丙基硫醇，3 - ( 2 - 羥乙基硫代 ) - 2 - 羥丙基硫醇，2 - 巰基丙酸，及 3 - 巰基丙酸之中選出的至少一種。

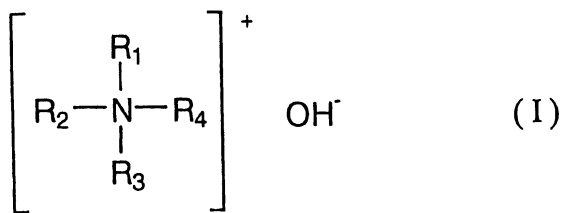
5. 如申請專利範圍第 1 項之光阻用剝離液，係 ( a ) ~ ( d ) 成分 ( 惟 ( a ) 成分為氟化銨 )，加上再含有 ( e ) 氫氟酸及下述一般式 ( I )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍 2



[ 式中， $R_1$ ， $R_2$ ， $R_3$ ， $R_4$ 係表示各自獨立的碳原子數 1 ~ 4 之烷基或羥基烷基 ] 表示的氫氧化第四級銨及 / 或 烷醇胺之鹽。

6. 如申請專利範圍第 5 項之光阻用剝離液，其中 ( a ) 成分及 ( e ) 成分之配合比率為 ( a ) 成分 : ( e ) 成分 = 2 : 8 ~ 8 : 2 ( 質量比 ) 。

7. 一種光阻之剝離方法，其特徵為於基板上形成光阻圖案，以該光阻圖案為光罩並蝕刻基板後，採用申請專利範圍第 1 至 6 項中任 1 項之光阻用剝離液並由基板剝離光阻圖案。

8. 一種光阻之剝離方法，其特徵為於基板上形成光阻圖案，以該光阻圖案為光罩並蝕刻基板後，其次電漿灰化光阻圖案後，採用申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之光阻用剝離液並由基板剝離電漿灰化後的殘渣物。

9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之光阻之剝離方法，其中係於基板上至少具有 A l 佈線，C u 佈線之至少一種金屬佈線。

10. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之光阻之剝離方法，其中於基板上至少具有 S i 系層間膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝