

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：P6135777

※申請日期：P6.P.26

※IPC 分類：C11D 7/32(2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

用於移除晶圓再加工應用上之光阻的組合物及方法

COMPOSITIONS AND METHODS FOR THE REMOVAL OF  
PHOTORESIST FOR A WAFER REWORK APPLICATION

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商先進科技材料公司

ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC.

代表人：(中文/英文)

大衛 索菲

SHOFI, DAVID

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國康乃迪克州丹伯利市商業大道7號

7 COMMERCE DRIVE, DANBURP, CT 06810, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 潘蜜拉 M 維辛汀

VISINTIN, PAMELA M.

2. 麥可 B 柯珊斯基

KORZENSKI, MICHAEL B.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 美國 U.S.A.

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年09月25日；60/826,840

2. 美國；2007年06月13日；60/943,714

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於場外或室內再加工微電子裝置基板之組合物及方法。

### 【先前技術】

當執行用於製造具有堆疊結構之微電子裝置的光微影製程時，必須檢查預成形底層與頂層之間的覆蓋層。另外，光阻可能不均勻，可能觀察到不恰當之光阻薄膜厚度，可能觀察到品質不良之光阻薄膜及/或可能存在不恰當之特徵尺寸。隨著微電子裝置變得高度整合且尺寸縮減，底層與頂層之間之覆蓋層的精確性以及其它上述加工故障最小化對於改良微電子裝置之可靠性及產率而言日益變得更加重要。

光微影曝光步驟之品質可藉由諸如臨界尺寸、層與層之覆蓋精確性、層厚度、絕對位置精確性(定位)等之品質參數組來表示。必須滿足要求之程度通常取決於實際所構造之層。舉例而言，構造一些具有密集圖案之層，以便對臨界尺寸存在窄之容許範圍。在其他情況下，隨後兩層(一層構造於另一層之上)需要彼此精密調整以提供具有最小橫截面之觸點，從而確保微電子裝置之精確加工功能。

品質參數之容許規格組通常自設計規則及與現有技術可行性結合之層構造來推斷。通常在開始於製造設備中批量生產晶圓之前提供該等規格。亦即，量測該等品質參數中至少一者之計量工具各自與含有圖案設計檔案之產品資料

庫相連。品質檢查(亦即，比較所量測之品質參數是否處於該參數之指定容許範圍內)係在接收到容許規格資訊之後或將其量測值轉移至執行電子資料收集之MES-系統(製造執行系統)中之後於計量工具上執行。

舉例而言，一旦光阻顯影，則可使用掃描電子顯微術或其他計量技術來量測光阻遮罩如何緊密地對應於其預定組態。可確立通過/不通過(go/no-go)參數，且將具有超出接受極限範圍之光阻圖案之半導體晶圓自用於隨後再加工之生產線移除，亦即必須剝離該光阻。隨後，具有可接受光阻遮罩之晶圓經由諸如蝕刻製程之進一步製造步驟加工。

令人遺憾地，再加工之量隨著先進技術所引入之愈加緊密之容限規格的出現而增長。此不利地增加材料成本及使用工具時間，且亦導致產量損失。化學移除光阻材料係一種用以再加工晶圓而非處置晶圓之可行、具時間有效性及成本有效性之方法。

因此，本發明之一目標在於提供一種用於場外或室內再加工報廢微電子裝置結構而藉此可自該等結構移除光阻之改良組合物及方法，藉此該等組合物及方法係與現存製造方法及組件相容。重要地，該等組合物在不移除諸如(但不限於)頂蓋層、層間介電層、蝕刻終止層及金屬互連材料之下伏層的情況下實質上移除光阻。

### 【發明內容】

本發明係關於用於再加工微電子裝置基板之組合物，包括適用於自其上具有光阻之微電子裝置晶圓移除該光阻之

組合物。

在一態樣中，本發明係關於一種半水性組合物，其包含至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑，其中該半水性組合物係適合於自其上具有選自由光阻、抗反射塗層(ARC)、含聚合物聚集體及其組合組成之群之材料的微電子裝置晶圓移除該材料。重要地，該等組合物經調配以使得在該等半水性組合物存在下矽或含矽材料之蝕刻速率小於 $500 \text{ nm min}^{-1}$ ，較佳小於 $300 \text{ nm min}^{-1}$ ，且最佳小於 $100 \text{ nm min}^{-1}$ 。

在另一態樣中，本發明係關於一種半水性組合物，其包含至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種四級銨鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑，其中該半水性組合物係適合於自其上具有選自由光阻、抗反射塗層(ARC)、含聚合物聚集體及其組合組成之群之材料的微電子裝置晶圓移除該材料。重要地，該等組合物經調配以使得在該等半水性組合物存在下矽或含矽材料之蝕刻速率小於 $500 \text{ nm min}^{-1}$ ，較佳小於 $300 \text{ nm min}^{-1}$ ，且最佳小於 $100 \text{ nm min}^{-1}$ 。

在又一態樣中，本發明係關於一種套組，其包含在一或多個容器中之一或多種用於形成半水性組合物之以下試劑，該或該等試劑選自由至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬

鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑組成之群，且其中該套組係適於形成適合於自其上具有選自由光阻、抗反射塗層(ARC)、含聚合物聚集體及其組合組成之群之材料的微電子裝置晶圓移除該材料的半水性組合物。

在又一態樣中，本發明係關於一種再加工微電子裝置晶圓之方法，該方法包含使微電子裝置晶圓與半水性組合物歷經充分時間且在充分條件下接觸以自其上具有選自由光阻、抗反射塗層(ARC)、含聚合物聚集體及其組合組成之群之材料的微電子裝置晶圓至少部分地移除該材料，其中該半水性組合物包括至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑。

本發明之另一態樣係關於一種半水性組合物，其包含以下各物、由以下各物組成或基本上由以下各物組成：氫氧化銻、氫氧化四甲銨、丙二醇、水、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑，其中該半水性組合物係適於自其上具有選自由光阻、抗反射塗層(ARC)、含聚合物聚集體及其組合組成之群之材料的微電子裝置晶圓移除該材料。重要地，該等組合物經調配以使得在該等半水性組合物存在下矽或含矽材料之蝕刻速率小於  $500 \text{ nm min}^{-1}$ ，較佳小於  $300 \text{ nm min}^{-1}$ ，

且最佳小於  $100 \text{ nm min}^{-1}$ 。

本發明之另一態樣係關於一種製造微電子裝置之方法，該方法包含使微電子裝置與本文所述之半水性組合物接觸充分時間以自其上具有光阻、ARC及/或含聚合物聚集體之微電子裝置至少部分地移除該材料。

本發明之又一態樣係關於使用本發明之方法製造之經改良微電子裝置及合併有該等經改良微電子裝置之產品，本發明之方法包含使用本文所述之方法及/或組合物再加工半導體裝置晶圓及視情況將該微電子裝置併入至產品中。

本發明之另一態樣係關於一種半水性組合物，其包含至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑、視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑及選自由光阻、抗反射塗層(ARC)、含聚合物聚集體及其組合組成之群之殘餘材料，其中該半水性組合物係適合於自其上具有選自由光阻、抗反射塗層(ARC)、含聚合物聚集體及其組合組成之群之材料的微電子裝置晶圓移除該材料。

本發明之另一態樣係關於一種製造物品，其包含半水性移除組合物、微電子裝置及該微電子裝置上之光阻、ARC材料及/或含聚合物聚集體，其中該半水性移除組合物包含至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物

界面活性劑。

本發明之又一態樣係關於一種再加工微電子裝置結構以自該結構之背面及/或斜邊移除含聚合物聚集體之方法，該方法包含：

保護該結構之正面以免與半水性組合物接觸；

使該結構之背面及/或斜邊與本發明之半水性組合物歷經充分時間且在充分接觸條件下接觸以自該結構之背面及/或斜邊實質上移除含聚合物聚集體。

在又一態樣中，本發明係關於一種清潔半導體工具零件之方法，該方法包含：使該等工具零件與組合物接觸充分時間以至少部分地清潔該等工具元件，其中該組合物包括至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑。

本發明之其他態樣、特徵及實施例自隨後之揭示內容及隨附申請專利範圍將更加顯而易見。

### 【實施方式】

本發明係關於用於再加工微電子裝置基板之半水性組合物，其包括適用於自其上具有光阻之微電子裝置晶圓移除該光阻之半水性組合物。

為便於參考，"微電子裝置"對應於半導體基板、平板顯示器、太陽能電池及光電電池及經製造用於微電子、積體電路及電腦晶片應用中之微機電系統(MEMS)。應理解，

術語"微電子裝置"並非意謂以任何方式加以限制且包括最終將變成微電子裝置、微電子總成或積體電路之任何基板。較佳地，微電子裝置包含晶圓。微電子裝置可經圖案化、經毯覆，可為控制及/或測試裝置。"報廢微電子裝置"結構意欲涵蓋所有可根據本發明之方法再加工、清潔、再循環及/或再使用之結構。

如本文所用，"約"意欲對應於所述值之 $\pm 5\%$ 。

如本文所用，用於自其上具有選自由光阻、抗反射塗層(ARC)、含聚合物聚集體及其組合組成之群之材料的微電子裝置移除該(等)材料之"適合性"對應於自該微電子裝置至少部分地移除該(等)材料。較佳地，使用本發明之組合物，自該微電子裝置移除至少90%之材料，更佳至少95%且最佳至少99%之材料得以移除。

如本文所用，"再加工"微電子裝置晶圓對應於在微影顯影之後且在隨後之蝕刻製程之前實質上移除光阻材料、抗反射塗層(ARC)、含聚合物聚集體及其組合。或者，再加工包括移除微電子裝置結構背面及/或斜邊上之含聚合物聚集體。再加工可在場外或室內執行。繼再加工之後，可根據此項技術中已知之光微影技術將微電子裝置晶圓再塗佈，烘焙及再圖案化。

如本文所定義，ARC層對應於底部抗反射塗層(BARC)及犧牲型抗反射塗層(SARC)。

如本文所定義，"頂蓋層"係對應於保護低k介電材料免受隨後製程影響之材料。頂蓋層可導致更佳之構形控制、

製程穩定性及生產能力。頂蓋層包括(但不限於)SiO<sub>2</sub>(例如TEOS、熱氧化物、犧牲型氧化物)、SiCOH及Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

如本文所用之"光阻"係指未顯影、已顯影、硬烤、交聯及/或厚膜光阻。根據定義，厚膜光阻具有約5 μm至約100 μm範圍內之厚度。應理解，術語光阻並非意謂以任何方式加以限制，且包括可在晶圓再加工期間移除之任何材料，包括光阻、ARC、含聚合物聚集體及其組合。

如本文所用，術語"半水性"係指水與有機組份之混合物。半水性移除組合物不得實質上損壞位於鄰近欲使用該組合物移除之材料處之欲保留層。視所要結果而定，所保留之層可包括選自由可包括微電子裝置基板、蝕刻終止層、金屬堆疊材料、障壁層材料、鐵電體、矽化物、氮化物、氧化物、介電質(低k及/或高k)、摻雜區域及其組合組成之群之材料。"不實質上損壞位於鄰近所移除材料處之欲保留層"意謂使用本發明之組合物移除小於100 Å之保留層，更佳移除小於50 Å，甚至更佳小於20 Å，甚至更佳小於10 Å且最佳小於1 Å之保留層。熟習此項技術者應理解，"層"可為毯覆層或圖案化層。

如本文所定義，"低k介電材料"係對應於用作層狀微電子裝置中之介電材料的任何材料，其中該材料具有小於約4之介電常數。較佳地，低k介電材料包括低極性材料，諸如含矽有機聚合物、含矽混合有機/無機材料、有機矽酸鹽玻璃(OSG)、TEOS、氟化矽酸鹽玻璃(FSG)及摻碳氧化物(CDO)玻璃。對於本發明之目的而言，低k介電材料進一

步包括氮化矽材料。應瞭解，低k介電材料可具有變化密度及變化孔隙率。

如本文所定義，"金屬堆疊材料"係對應於位於微電子裝置上之鈿、氮化鈿、氮化鈦、鈦、鎳、鈷、鎢及其矽化物；含銅層；含鋁層；Al/Cu層；Al合金；Cu合金；含鈷層，諸如CoWP及CoWBP；含金層；Au/Pt層；氧化鈰；氧基矽酸鈰；氧化鈳；氧化釩；鈦酸鹽；其摻氮類似物；及其組合。

如本文所定義，"高k介電材料"對應於：氧化鈰(例如 $\text{HfO}_2$ )；氧化鈳(例如 $\text{ZrO}_2$ )；氧基矽酸鈰；矽酸鈰；矽酸鈳；矽酸鈦；氧化鋁；其摻釩類似物(例如 $\text{LaAlO}_3$ )；矽酸鋁；鈦酸鹽(例如 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )；鈰及矽之氧化物及氮化物(例如 $\text{HfSiON}$ )；其摻釩類似物(例如 $\text{HfSiON}(\text{La})$ )；鈦酸鋇鈾(BST)；鈰及鋁之氧化物(例如 $\text{Hf}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ )；鈦酸鋇( $\text{SrTiO}_3$ )；鈦酸鈾( $\text{BaTiO}_3$ )；及其組合。

如本文所定義，"障壁層材料"對應於此項技術中用以密封金屬線(例如銅互連物)以使該金屬(例如銅)最小程度地擴散至介電材料中的任何材料。較佳障壁層材料包括富矽氮化物、富矽氮氧化物、鈿、鈦、鈳、鈰、鎢及其他耐熔金屬及其氮化物及矽化物。

如本文所定義，"鐵電體"包括(但不限於)：鈦酸鈾( $\text{BaTiO}_3$ )；鈦酸鉛( $\text{PbTiO}_3$ )；鈳鈦酸鉛(PZT)；鈳鈦酸鉛釩(PLZT)；鈰鎂酸鉛(PMN)；鈰酸鉀( $\text{KNbO}_3$ )；鈰酸鉀鈉( $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ )；鈿酸鈰酸鉀( $\text{K}(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ )；鈰酸鈳

( $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ )；鈦酸鈹( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ )；鈮酸鉛鈹( $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ )；鈮酸鋰( $\text{LiNbO}_3$ )；鈮酸鋰( $\text{LiTaO}_3$ )；鈮酸鋇鈹；鈮酸鈮酸鋇鈹；鋇鈮鐵礦(strontium tantalite)；鈦酸鋇及其組合及鹽。

如本文所定義，"蝕刻終止層"包括碳化矽( $\text{SiC}$ )、碳氮化矽( $\text{SiCN}$ )、碳氧化矽( $\text{SiCO}$ )、氮氧化矽( $\text{SiON}$ )、銅、矽鍺( $\text{SiGe}$ )、 $\text{SiGeB}$ 、 $\text{SiGeC}$ 、 $\text{AlAs}$ 、 $\text{InGaP}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{InGaAs}$ 及其組合。

如本文所定義，"含聚合物聚集體"對應於在製造期間聚集於微電子裝置基板之背面及斜邊上之材料且包括沈積於該微電子裝置上之材料中之任一種，就此而言，包括(但不限於)低k介電質、高k介電質、蝕刻終止材料、金屬堆疊材料、障壁層材料、鐵電體、矽化物、氮化物、氧化物、光阻、底部抗反射塗層(BARC)、犧牲型抗反射塗層(SARC)、混雜材料、摻雜劑、殘餘材料、來自其他濕式化學處理之化學污染物及其組合。

如本文所定義，"鹼式鹽"對應於氫氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽、氯化物、溴化物、碘化物、硝酸鹽、亞硝酸鹽、氧化物、硫化物、亞硫酸鹽、硫酸鹽、乙酸鹽及其組合。

成功晶圓再加工之要求包括(但不限於)在不實質上損壞欲保留層之情況下自裝置基板之最外邊緣及背面實質上移除光阻、ARC及/或含聚合物聚集體，其減少後續加工期間之粒子及金屬污染。

如下文更全面描述，本發明之組合物可包括在多種特定

調配物中。

應理解，在所有該等組合物中，其中組合物之特定組份係參考包括零下限之重量百分數範圍來論述，該等組份可存在或不存在於組合物之各種特定實施例中，且在存在該等組份之情況下，該等組份可以基於使用該等組份之組合物總重量計低至0.001重量%之濃度存在。

本發明之半水性組合物為包括以下各物之組合物：(i)至少一種鹼式鹽、(ii)至少一種有機溶劑及(iii)水，其係以賦予組合物自其上具有光阻、ARC及/或含聚合物聚集體之微電子裝置晶圓移除該光阻、ARC及/或含聚合物聚集體之有效性的相對量存在於組合物中。在另一實施例中，本發明之半水性組合物包括(i)至少兩種鹼式鹽、(ii)至少一種有機溶劑及(iii)水。在又一實施例中，本發明之半水性組合物包括(i)至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、(ii)至少一種四級銨鹼式鹽、(iii)至少一種有機溶劑及(iv)水。在又一實施例中，本發明之半水性組合物包括(i)氫氧化銻、(ii)至少一種四級銨鹼式鹽、(iii)至少一種有機溶劑及(iv)水。在又一實施例中，本發明之半水性組合物包括(i)至少一種四級銨鹼式鹽、(ii)至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、(iii)至少一種有機溶劑及(iv)水。在各實施例中，本發明之半水性組合物可另外包括至少一種金屬腐蝕抑制劑及/或至少一種水溶性聚合物界面活性劑。

在本發明之廣泛實踐中，本發明之半水性組合物可包含以下各物、由以下各物組成或基本上由以下各物組成：(i)

至少一種鹼式鹽、至少一種有機溶劑及水；(ii)至少兩種鹼式鹽、至少一種有機溶劑及水；(iii)至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種四級銨鹼式鹽、至少一種有機溶劑及水；(iv)氫氧化銻、至少一種四級銨鹼式鹽、至少一種有機溶劑及水；或(v)至少一種四級銨鹼式鹽、至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑及水。在各實施例中，本發明之半水性組合物可另外包含以下各物、由以下各物組成或基本上由以下各物組成：至少一種金屬腐蝕抑制劑及/或至少一種水溶性聚合物界面活性劑。一般而言，如在此項技術之技術範圍內而不經過度努力即可易於確定，組份相對於彼此之特定比例及數量可適當變化以提供該等組合物對於光阻、ARC材料、含聚合物聚集體及/或加工設備之所需移除作用。水較佳係經去離子化者。

更具體而言，本發明係關於一種用於自其上具有光阻、ARC及/或含聚合物聚集體之微電子裝置表面移除光阻、ARC及/或含聚合物聚集體之半水性組合物，該組合物包括以基於組合物總重量計之以下範圍存在之至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑。

組份	重量%	較佳之重量%
鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽	約0.1%至約10%	約0.2%至約1.5%
四級銨鹼式鹽	0至約5%	約1%至約5%
有機溶劑	約20%至約80%	約25%至約75%
水	約10%至約80%	約20%至約75%
金屬腐蝕抑制劑	0至約20%	0至約20%
水溶性聚合物界面活性劑	0至約5%	0至約5%

當存在時，基於組合物之總重量計，四級銨鹼式鹽、金屬腐蝕抑制劑及水溶性聚合物界面活性劑之下限為約0.01重量%。

半水性組合物之組份之重量%比率範圍為：有機溶劑相對於鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽為約20至約200，更佳為約30至約100或約160至約180；及當存在時，四級銨鹼式鹽相對於鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽為約0.1至約10，較佳為約2.5至約7。在一尤其較佳之實施例中，半水性組合物之組份重量%比率範圍包括有機溶劑相對於鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽為約160至約180，且四級銨鹼式鹽相對於鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽為約5.5至約7。在另一尤其較佳之實施例中，半水性組合物之組份重量%比率範圍包括有機溶劑相對於鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽為約80至約100，且四級銨鹼式鹽相對於鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽為約1.5至約3.5。

重要地，本發明之半水性組合物較佳實質上不含研磨墊及/或研磨劑、胍及氟化物離子。"實質上不含"於本文中定

義為小於2重量%，較佳小於1重量%，更佳小於0.5重量%且最佳小於0.1重量%。

此外，本發明之發明者已出人意料地發現，本文所述之半水性組合物(具體而言一種組份相對於另一組份之比率)實質上不蝕刻位於使用該半水性組合物移除之光阻、ARC及/或含聚合物聚集體下層之矽或含矽材料。更具體而言，在本發明之半水性組合物存在下，矽或含矽材料之蝕刻速率小於 $500 \text{ nm min}^{-1}$ ，較佳小於 $300 \text{ nm min}^{-1}$ 且最佳小於 $100 \text{ nm min}^{-1}$ 。

應瞭解，一般再加工應用中之通常做法為使高度濃縮形式在極端稀釋下使用。舉例而言，半水性組合物可在使用前在製造廠及/或在使用期間在加工廠稀釋。稀釋比率可在1份稀釋劑:10份半水性組合物至10份稀釋劑:1份半水性組合物範圍內。較佳稀釋劑包括去離子水及/或有機溶劑。應理解，在稀釋時，半水性組合物各組份之重量%比率應保持不變。

可改變半水性組合物之pH以產生對於預定最終用途而言最優之組合物。一般而言，pH應為鹼性，例如大於約10且小於約14，更佳為約12至約14。

可用於本發明之半水性組合物中之說明性有機溶劑包括醇類、胺類、醚類、吡咯啉酮類、乙二醇類及乙二醇醚類，諸如甲醇、乙醇、異丙醇及高級醇類(包括二醇類、三醇類等)、四氫呋喃(THF)、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、環己基吡咯啉酮、N-辛基吡咯啉酮、N-苯基吡咯啉酮、甲酸

甲酯、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲亞砜(DMSO)、3-氯-1,2-丙二醇、四亞甲基砜(環丁砜)、乙醚、苯氧基-2-丙醇(PPh)、苯丙酮、乳酸乙酯、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、乙腈、丙酮、乙二醇、丙二醇、二噁烷、丁內酯、碳酸丁烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、二丙二醇、二甘醇單甲醚、三甘醇單甲醚、二甘醇單乙醚、三甘醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、二甘醇單丁醚(意即丁基卡必醇(butyl carbitol))、三甘醇單丁醚、乙二醇單己醚、二甘醇單己醚、乙二醇苯醚、丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、三丙二醇甲醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇乙醚、丙二醇正丙醚、二丙二醇正丙醚(DPGPE)、三丙二醇正丙醚、丙二醇正丁醚、二丙二醇正丁醚、三丙二醇正丁醚、丙二醇苯醚、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、第三丁基二乙醇胺、異丙醇胺、二異丙醇胺(2-胺基-1-丙醇、1-胺基-2-丙醇)、三異丙醇胺、3-胺基-1-丙醇、異丁醇胺、2-(2-胺基乙氧基)乙醇(二甘醇胺)、2-胺基-2-乙氧基-丙醇、甲基乙醇胺、N,N-二乙基脛胺及其組合。較佳地，有機溶劑包含乙二醇、丙二醇或其混合物。

本文所涵蓋之鹼式鹽物質包括具有以下陽離子之氫氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽、氯化物、溴化物、碘化物、硝酸鹽、亞硝酸鹽、氧化物、硫化物、亞硫酸鹽、硫酸鹽及/或乙酸鹽：具有諸如 $[NR^1R^2R^3R^4]^+$ 之式之四級銨陽離子，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 可彼此相同或不同且係選自由氫、直鏈或支鏈 $C_1$ - $C_6$ 烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基

及己基)及經取代或未經取代之 $C_6-C_{10}$ 芳基(例如苄基)組成之群，包括氫氧化四甲銨(TMAH)、氫氧化四丁銨、氫氧化四乙銨、氫氧化苄基三乙銨、氫氧化苄基三甲銨、氫氧化三丁基甲銨及氫氧化銨；鹼金屬，包括銻、銻、鉀及鈉，例如氫氧化銻、氫氧化銻、氫氧化鉀、氫氧化鈉；鹼土金屬，包括鈣及鎂，例如氫氧化鈣及氫氧化鎂；及其組合。較佳地，存在至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽，更佳存在至少一種鹼金屬氫氧化物及至少一種四級銨氫氧化物，且最佳存在氫氧化銻及至少一種四級銨氫氧化物。較佳氫氧化物包括氫氧化銻、TMAH及其組合。

金屬腐蝕抑制劑用以消除金屬之過度蝕刻，該等金屬諸如銅、鈷及/或鎢互連金屬。合適腐蝕抑制劑包括(但不限於)：唑類，例如苯并三唑(BTA)、1,2,4-三唑(TAZ)、5-胺基四唑(ATA)、1-羥基苯并三唑、5-胺基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、3-胺基-1H-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑、甲苄基三唑、5-苄基-苯并三唑、5-硝基-苯并三唑、3-胺基-5-巰基-1,2,4-三唑、1-胺基-1,2,4-三唑、2-(5-胺基-戊基)-苯并三唑、1-胺基-1,2,3-三唑、1-胺基-5-甲基-1,2,3-三唑、3-巰基-1,2,4-三唑、3-異丙基-1,2,4-三唑、5-苄基硫醇-苯并三唑、鹵基-苯并三唑(鹵基=F、Cl、Br或I)、萘并三唑、1H-四唑-5-乙酸、2-巰基苯并噻唑(2-MBT)、1-苄基-2-四唑啉-5-硫酮、2-巰基苯并咪唑(2-MBI)、4-甲基-2-苄基咪唑、2-巰基噻唑啉、2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三嗪、噻唑、咪唑、苯并咪唑、三嗪、甲基四唑、鈹試劑

I(Bismuthiol I)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,5-五亞甲基四唑、1-苯基-5-巯基四唑、二胺基甲基三嗪、咪唑啉硫酮、4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇、5-胺基-1,3,4-噁二唑-2-硫醇、苯并噁唑、磷酸三甲苯酯、吲唑(indiazole)；DNA鹼基(例如甘胺酸、腺嘌呤、胞嘧啶、鳥嘌呤、胸腺嘧啶)；磷酸鹽抑制劑；胺類；吡唑類；亞胺基二乙酸(IDA)；丙硫醇；矽烷類；二級胺類；苯甲羥肟酸類；雜環氮抑制劑；檸檬酸；抗壞血酸；L-半胱胺酸、組胺酸；呋喃酮；半乳醛；硫脲；1,1,3,3-四甲基脲；尿素；脲衍生物；尿酸；乙基黃原酸鉀；吡嗪；噻嗪；2,3,5-三甲基吡嗪；2-乙基-3,5(6)-二甲基吡嗪；喹啉；苯并咪唑；二羧酸類，諸如草酸、丙二酸、琥珀酸、氨基三乙酸及乙炔二甲酸；及其混合物。通常接受者為唑類化學吸附至銅表面上且形成不溶性亞銅表面錯合物。

界面活性劑可包括水溶性聚合物，包括(但不限於)聚乙二醇(PEG)、聚環氧乙烷(PEO)、聚乙烯基吡咯啉酮(PVP)、陽離子性聚合物、非離子性聚合物、陰離子性聚合物、羥乙基纖維素(HEC)、丙烯醯胺聚合物、聚(丙烯酸)、羧甲基纖維素(CMC)、羧甲基纖維素鈉(Na CMC)、羥丙基甲基纖維素、聚乙烯吡咯啉酮K30、BIOCARE™聚合物、DOW™乳膠散劑(DLP)、ETHOCEL™乙基纖維素聚合物、KYTAMER™ PC聚合物、METHOCEL™纖維素醚、POLYOX™水溶性樹脂、SoftCAT™聚合物、UCARE™聚合物、UCON™流體及其組合。水溶性聚合物可為短鏈或長

鏈聚合物且可與本發明之非離子性、陰離子性、陽離子性及/或兩性離子界面活性劑組合。當界面活性劑包括於本發明之組合物中時，基於組合物總重量計，較佳添加0至5重量%範圍內之消泡劑。所涵蓋之消泡劑包括(但不限於)脂肪酸類、醇類(簡單醇或多元醇)及胺類，例如辛酸甘油二酯、卵磷脂、碳酸鎂、聚乙烯均聚物及氧化均聚物M3400、基於二甲聚矽氧烷之消泡劑、基於聚矽氧之消泡劑、AGITAN™及脂肪酸聚醚型消泡劑，諸如LUMITEN™、油類及其組合。

在各種較佳實施例中，本發明之半水性組合物係經調配於以下調配物A-J中，其中所有百分數均係基於調配物總重量計之重量百分數：

調配物A：2.00重量% TMAH；0.75重量% CsOH；70.50重量%乙二醇；26.75重量%水

調配物B：2.00重量% TMAH；0.75重量% CsOH；70.50重量%丙二醇；26.75重量%水

調配物C：2.375重量% TMAH；0.750重量% CsOH；64.000重量%丙二醇；32.875重量%水

調配物D：2.375重量% TMAH；0.375重量% CsOH；64.000重量%丙二醇；33.250重量%水

調配物E：3.52重量% TMAH；0.75重量% CsOH；42.21重量%乙二醇；53.52重量%水

調配物F：3.85重量% TMAH；0.75重量% CsOH；73.88重量%乙二醇；21.52重量%水

調配物 G：4.5 重量% TMAH；0.75 重量% CsOH；25.00 重量% 丙二醇；69.75 重量% 水

調配物 H：2.38 重量% TMAH；0.75 重量% CsOH；25.00 重量% 丙二醇；71.87 重量% 水

調配物 I：2.00 重量% TMAH；0.75 重量% CsOH；25.00 重量% 丙二醇；72.25 重量% 水

調配物 J：2.38 重量% TMAH；0.75 重量% CsOH；44.50 重量% 丙二醇；52.37 重量% 水

最佳地，本發明之半水性組合物包含以下各物、由以下各物組成或基本上由以下各物組成：TMAH、CsOH、丙二醇及水，其中該等組合物係經調配以使得在本發明之該等半水性組合物存在下矽或含矽材料之蝕刻速率小於  $500 \text{ nm min}^{-1}$ ，較佳小於  $300 \text{ nm min}^{-1}$ ，且最佳小於  $100 \text{ nm min}^{-1}$ 。在另一較佳實施例中，本發明之半水性組合物包含以下各物、由以下各物組成或基本上由以下各物組成：TMAH、CsOH、乙二醇及水，其中該等組合物係經調配以使得在本發明之該等半水性組合物存在下矽或含矽材料之蝕刻速率小於  $500 \text{ nm min}^{-1}$ ，較佳小於  $300 \text{ nm min}^{-1}$ ，且最佳小於  $100 \text{ nm min}^{-1}$ 。

重要地，本發明之半水性組合物在不有害地侵蝕諸如頂蓋層、金屬堆疊材料、障壁層材料、鐵電體、矽化物、氮化物、氧化物、介電質(低k及/或高k)、蝕刻終止層、金屬互連材料及其組合之下伏堆疊材料之情況下移除光阻、ARC、含聚合物聚集體及其組合。另外，該等半水性組合

物易於自其上具有蝕刻後及灰化後殘餘物之微電子裝置移除該蝕刻後及灰化後殘餘物。

在另一態樣中，本發明之上述半水性組合物另外包括選自由光阻、ARC、含聚合物聚集體及其組合組成之群之殘餘材料。舉例而言，該半水性組合物可包括至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、至少一種四級銨鹼式鹽及殘餘材料。在另一實施例中，本發明之半水性組合物可包括至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種四級銨鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水及殘餘材料。在各實施例中，該半水性組合物可另外包括至少一種金屬腐蝕抑制劑及/或至少一種水溶性聚合物界面活性劑。舉例而言，本發明之尤其較佳組合物可包含以下各物、由以下各物組成或基本上由以下各物組成：TMAH、CsOH、丙二醇、水及選自由光阻、ARC、含聚合物聚集體及其組合組成之群之殘餘材料，其中該等組合物係經調配以使得在本發明之該等半水性組合物存在下矽或含矽材料之蝕刻速率小於 $500 \text{ nm min}^{-1}$ ，較佳小於 $300 \text{ nm min}^{-1}$ ，且最佳小於 $100 \text{ nm min}^{-1}$ 。重要地，該殘餘材料可溶解及/或懸浮於本發明之移除組合物中。

本發明之半水性組合物易於藉由簡單添加各別成份且混合至均勻狀態來調配。此外，該等半水性組合物可容易地調配為單封裝調配物或在使用時或使用前混合之多部分調配物，例如多部分調配物之個別部分可在工具處或在工具上游之儲槽中混合。在本發明之廣泛實踐中，各別成份之

濃度可在特定多種半水性組合物中廣泛變化，亦即，更稀或更濃，且應瞭解，本發明之移除組合物可不同且交替地包括符合本文揭示內容之成份之任何組合、由符合本文揭示內容之成份之任何組合組成或基本上由符合本文揭示內容之成份之任何組合組成。在一實施例中，該半水性組合物之濃縮物為無水的且在加工廠由使用者將水添加至該等濃縮物中以產生本發明之半水性組合物。

因此，本發明之另一態樣係關於一種套組，其包括在一或多個容器中之任一或多種適於形成本發明之組合物之組份。舉例而言，該套組可包括在一或多個容器中之至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、視情況之水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑，在加工廠或在使用時以上各物彼此組合或與額外之水及/或有機溶劑組合。在另一實施例中，該套組可包括在一或多個容器中之至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之水、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑，在加工廠或在使用時以上各物彼此組合或與額外之水及/或有機溶劑組合。在又一實施例中，該套組可包括在一或多個容器中之至少一種鹼金屬鹼式鹽、至少一種四級銨鹼式鹽、至少一種有機溶劑、視情況之水、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑，在加工廠

或在使用時以上各物彼此組合或與額外之水及/或有機溶劑組合。該套組之容器必須適合於儲存及運輸該等半水性組合物，例如 NOWPak® 容器 (Advanced Technology Materials, Inc., Danbury, Conn., USA)。

含有該半水性組合物各組份之該或該等容器較佳包括用於使該等組份在該或該等容器中流體連通以供摻合及分配之構件。例如，就 NOWPak® 容器而言，可對該或該等容器中之襯套外側施加氣體壓力以使得該襯套之至少一部分內含物經卸載，且由此使得能夠流體連通以供摻合及分配。或者，可對習知可加壓容器之頂部空間施加氣體壓力或可使用泵以使得能夠流體連通。另外，該系統較佳包括一用於將經摻合移除組合物分配至加工工具之分配口。

較佳使用實質上為化學惰性、不含雜質、可撓性及彈性之聚合薄膜材料(例如高密度聚乙烯)來製造該或該等容器之襯套。合意之襯套材料係在無需共擠出或障壁層且無任何可不利地影響該襯套中欲經處理組份之純度要求的顏料、UV抑制劑或加工劑之情況下經加工。合意襯套材料之清單包括包含原始(不含添加劑)聚乙烯、原始聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯、聚胺基甲酸酯、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯、聚縮醛、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚丁烯等之薄膜。該等襯套材料之較佳厚度係在約5密耳(0.005吋)至約30密耳(0.030吋)之範圍內，例如厚度為20密耳(0.020吋)。

關於用於本發明套組之容器，以下專利及專利申請案之揭示內容其各自全文以引用的方式併入本文中：美國專利

第7,188,644號，標題為"APPARATUS AND METHOD FOR MINIMIZING THE GENERATION OF PARTICLES IN ULTRAPURE LIQUIDS"；美國專利第6,698,619號，標題為"RETURNABLE AND REUSABLE, BAG-IN-DRUM FLUID STORAGE AND DISPENSING CONTAINER SYSTEM"；及以John E.Q. Hughes之名義於2007年5月9日申請之美國專利申請案第60/916,966號，標題為"SYSTEMS AND METHODS FOR MATERIAL BLENDING AND DISTRIBUTION"。

所提議之套組包括在一個容器中至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、至少一種四級銨鹼式鹽(存在時)、至少一種金屬腐蝕抑制劑(存在時)及至少一種水溶性聚合物界面活性劑(存在時)，在加工廠或使用時以上各物與額外之水及/或額外之溶劑組合。或者，該套組可包括兩個容器，一個容器包括至少一種呈固體或水溶液形式之鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽，且另一容器包括至少一種有機溶劑、水、至少一種四級銨鹼式鹽(存在時)、至少一種金屬腐蝕抑制劑(存在時)及至少一種水溶性聚合物界面活性劑(存在時)，在加工廠或使用時以上各物與額外之水及/或額外之溶劑組合。在所有情況下，可將額外之水及/或有機溶劑直接添加至容器系統及/或隨後之摻合/稀釋容器中。

在光阻、ARC及/或含聚合物聚集體之移除應用中，亦即微電子裝置晶圓再加工中，該組合物係以任何合適方式

施用至欲經再加工之裝置晶圓上，例如，藉由將組合物噴霧於欲經再加工之裝置晶圓表面上；藉由將欲經再加工之裝置晶圓浸漬(於大量組合物中)；藉由使欲經再加工之裝置晶圓與經該組合物浸透之另一材料(例如襯墊或纖維吸附施用器元件)接觸；或藉由任何其他使該組合物與欲經再加工之裝置晶圓移除接觸之合適方法、方式或技術。此外，本文涵蓋批量或單晶圓加工。本文所涵蓋之工具組包括(但不限於)濕工作臺及/或單晶圓工具。

在使用本發明之組合物自需要再加工之微電子裝置移除光阻、ARC及/或含聚合物聚集體中，通常使該組合物與裝置晶圓在約30°C至約80°C範圍內，較佳約50°C至約70°C範圍內，最佳約60°C之溫度下接觸約1分鐘至約60分鐘，較佳約2分鐘至約10分鐘且最佳約5分鐘之時間。在本發明之廣泛實踐內，該等接觸時間及溫度為說明性的且可採用任何其他對於自裝置晶圓至少部分地移除光阻、ARC、含聚合物聚集體及其組合有效之合適時間及溫度條件。如本文所定義，"至少部分地移除"對應於使用本發明之組合物移除至少90%之該材料，較佳移除95%之該材料且最佳移除至少99%之該材料。

在達成所需移除作用後，如可能在本發明組合物之既定最終用途應用中需要且有效的，該半水性組合物可自先前施用其之裝置容易地移除。舉例而言，該裝置可用包括去離子水及/或異丙醇之沖洗溶液沖洗，及/或經乾燥(例如旋乾、N<sub>2</sub>、蒸氣乾燥等)。

應瞭解，本發明之半水性組合物可在非再加工濕式化學移除應用中用來移除光阻，例如繼此項技術中已知之蝕刻製程之後自非報廢之微電子裝置移除光阻及/或ARC材料，其中該光阻可為高度硬化，亦即高度交聯之塊狀光阻或厚光阻。

在另一態樣中，本發明之半水性組合物可用來再加工微電子裝置結構，藉此移除該結構之背面及/或斜邊上之含聚合物聚集體。重要地，自該結構之背面及/或斜邊移除含聚合物聚集體之製程可能(但並非必要)要求保護該結構之正面以免暴露於該組合物。該製程可包括將該結構安置於使用惰性氣體(例如氮)及/或去離子水噴霧保護晶圓正面之單晶圓工具中。或者，可藉由於正面上沈積光阻或其他保護塗層聚合物之厚層來保護正面。換言之，若結構之正面包括不應在清潔背面及/或斜邊時暴露於本發明之半水性組合物之圖案化及/或毯覆材料，則應保護正面。在另一實施例中，使正面與背面/斜邊二者均暴露於本發明之半水性組合物以同時自正面移除材料(例如光阻等)及自背面/斜邊移除材料(例如含聚合物聚集體及含銅材料)。

微電子裝置晶圓可在場外或室內再加工。室內再加工及再循環具有增加總產率、降低總成本及減少診斷過程與再加工之間之循環時間的優勢。

本發明之又一態樣係關於根據本發明方法製造之經改良微電子裝置及含有該等微電子裝置之產品。舉例而言，可使用本發明之組合物及/或方法再加工報廢微電子裝置晶

圓且隨後可根據此項技術中已知之光微影技術多次再塗佈、烘焙及再圖案化該微電子裝置晶圓。本發明者已令人驚訝且出人意料地發現，同一微電子裝置結構可經再加工(例如自微電子裝置結構移除光阻及ARC材料)超過10次。舉例而言，同一結構可經光微影加工且隨後經再加工以移除錯誤安置之光阻圖案大於或等於兩次，較佳大於或等於5次且最佳大於或等於10次，其中該再加工並不實質上損壞欲保留之層。重要地，與先前技術(例如物理性研磨邊緣、乾式電漿蝕刻、燃燒等)中之再加工組合物不同，欲自微電子裝置結構移除之該至少一種材料可用本發明之半水性組合物以單一步驟移除。

另外，本發明者令人驚訝地發現，微電子裝置結構之背面及/或斜邊可容易地清潔，例如自微電子裝置結構之背面及/或斜邊移除含聚合物聚集體。

在另一態樣中，本發明係關於一種使用本發明之半水性組合物自其上具有蝕刻後及/或灰化後殘餘物之微電子裝置晶圓移除該蝕刻後及/或灰化後殘餘物的方法。當使用本發明之半水性移除組合物來移除蝕刻後及/或灰化後殘餘物時，該移除組合物可另外包括蝕刻後及/或灰化後殘餘材料。

在又一態樣中，本發明係關於一種物品，其包含一經再加工之微電子裝置結構或經再加工之微電子裝置基板及至少一個選自由低k介電材料、高k介電材料、蝕刻終止層、金屬堆疊材料、氮化物、矽化物、氧化物、鐵電體、障壁

層材料、光阻、ARC材料、摻雜區域及其組合組成之群之額外材料層，其中繼再加工之後，將該至少一個額外材料層沈積於該微電子裝置結構或基板上。該物品可另外包含一安置於該微電子裝置結構或基板與該至少一個額外材料層之間的中間層。

本發明之又一態樣係關於製造包含一微電子裝置之物品的方法，該方法包含使用一組合物再加工該微電子裝置歷時充分時間以自其上具有光阻、ARC、含聚合物聚集體及其組合之微電子裝置移除該等材料，及最後將該微電子裝置併入該物品中，其中該組合物包括至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑。

另外，本文涵蓋本發明之半水性組合物可用例如水之溶劑稀釋且用作後化學機械研磨(CMP)組合物以移除後CMP殘餘物，該後CMP殘餘物包括(但不限於)來自研磨漿料之粒子、富碳粒子、研磨墊粒子、刷塗卸載粒子、構造設備材料之粒子、銅、氧化銅及任何其他作為CMP製程副產物之材料。較佳稀釋比率為約10:1至約200:1(稀釋劑:濃縮物)。當使用本發明之半水性移除組合物來移除後CMP殘餘物時，該移除組合物可另外包括後CMP殘餘材料。

在又一態樣中，本發明係關於一種清潔半導體工具零件之方法，該方法包含使該等工具零件與組合物接觸充分時間以清潔該等零件，其中該組合物包括至少一種鹼金屬及/

或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑。在清潔應用中，該組合物係以任何合適之方式施用至欲經清潔之工具零件上，例如，藉由將該組合物噴霧於欲經清潔之工具零件表面上；藉由將欲經清潔之工具零件浸漬（於大量組合物中）；藉由使欲經清潔之工具零件與用該組合物浸透之另一材料（例如襯墊或纖維吸附施用器元件）接觸；或藉由任何其他使該組合物與欲經清潔之工具零件移除接觸之合適方法、方式或技術。通常，工具零件包括許多相同之欲自微電子裝置移除之材料，例如光阻、ARC材料及/或含聚合物聚集體。

在另一態樣中，本發明進一步係關於一種藉由在浴上包括一層材料以使蒸發效應最小化來使半水性組合物隨時間之蒸發程度最小化的方法。值得注意地，該層必須包括一或多種不會實質上溶解或摻入該組合物浴中之材料。舉例而言，浮在該浴表面上（亦即，密度比該浴低）之經TEFLON®塗佈材料或TEFLON®材料可用以完全地覆蓋該浴且減緩蒸發，從而增加浴壽命。經TEFLON®塗佈材料可包括空心、輕質形狀，諸如球形及其他多邊形形狀。該等形狀可為對稱或不對稱的。或者，經TEFLON®塗佈材料可具有經設計以易於裝配在該浴上之形狀，例如浮動蓋。

在加工之後，本發明之組合物可在製造設備中經進一步

加工以降低廢水流之化學需氧量(COD)。舉例而言，混合之水性有機調配物可用以下各物處理：(1)碳，較佳為微孔小於1 nm寬之聚偏二氯乙烯(PVDC)單石碳，其將"清洗"來自該組合物之有機溶劑；及/或(2)酸，例如HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>、乙酸、抗壞血酸、胺基酸及其組合。該等處理可連續或以單步驟混合床方法進行。加工廠之廢水流應暴露於該(等)處理中直至COD降至所公布之可接受程度。

以下實例僅僅說明本發明且並非旨在限制本發明。

### 實例1

在60°C下將包括光阻、ARC、TEOS頂蓋層、SiCOH ILD、碳化矽蝕刻終止層及銅互連材料之晶圓靜態浸漬於調配物A及C-H中歷時5分鐘，用水沖洗，用異丙醇沖洗且用N<sub>2</sub>乾燥。使該等晶圓經受場發射掃描電子顯微術(FESEM)以測定光阻材料及ARC材料是否自晶圓中移除。結果描述於下表1中。

表1：調配物A及C-H之光阻移除結果。

調配物	結果
A	光阻自表面實質剝離；未觀察到殘餘物
C	光阻自表面實質剝離；未觀察到殘餘物
D	光阻自表面實質剝離；未觀察到殘餘物
E	光阻自表面實質剝離；未觀察到殘餘物
F	光阻自表面實質剝離；未觀察到殘餘物
G	光阻自表面實質剝離；未觀察到殘餘物
H	光阻自表面實質剝離；未觀察到殘餘物

如本文所定義，"實質剝離"對應於使用本發明之組合物移除至少95%之光阻及ARC材料，更佳移除至少98%且最佳移除至少99%之光阻及ARC材料。在本案例中，使用調配物A及C-H移除98-100%之光阻及ARC。

重要地，當使晶圓靜態浸漬於不含該至少一種額外鹼式鹽之組合物(調配物K：0.87重量% CsOH；49.13重量% EG；50重量%水及調配物L：3.55重量% TMAH；42.90重量% EG；53.55重量%水)中時，測得調配物K並未實質上剝離光阻且調配物L實質上剝離光阻，然而，有害量之大殘餘物保留在下伏頂蓋層材料之表面上。

## 實例2

在60°C下使毯覆式TEOS及Black Diamond™(下文稱BD)晶圓靜態浸漬於調配物A-I中歷時5分鐘以測定該等材料在該等調配物存在下之各別蝕刻速率。使用NanoSpec測定蝕刻速率。結果概括於下表2中。

表2：調配物A-I中TEOS及BD之蝕刻速率。

調配物	TEOS蝕刻速率/ $\text{\AA} \text{ min}^{-1}$	BD蝕刻速率/ $\text{\AA} \text{ min}^{-1}$
A	0	0
B	0	0
C	0	0
D	0	0
E	0	0
F	0	0
G	2.2	0
H	1.6	0
I	2.0	0

可見調配物 A-I 可用以成功地移除光阻材料，而不侵蝕鄰近之下伏材料，亦即 TEOS 及 BD。另外，可推斷出水顯著地增加 TEOS 蝕刻速率，而丙二醇顯著地降低 TEOS 蝕刻速率。丙二醇之使用具有作為非有害空氣污染物 (非 HAP) 之額外優勢。

令人驚訝地，如下表 3 中所概括，使用類似於調配物 A 及 B 所調配之組合物 (其中 CsOH 用 KOH 替代) 執行之類似實驗顯示，使用 KOH 代替 CsOH 導致相對高之 TEOS 及 BD 蝕刻程度 (60°C, 5 min)。

調配物	TEOS 蝕刻速率/ $\text{\AA min}^{-1}$	BD 蝕刻速率/ $\text{\AA min}^{-1}$
2.00 重量% TMAH ; 0.75 重量% KOH ; 70.50 重量% 乙二醇 ; 26.75 重量% 水	5.2	7.6
2.00 重量% TMAH ; 0.75 重量% KOH ; 70.50 重量% 丙二醇 ; 26.75 重量% 水	14(可見蝕刻)	4.4

儘管不希望受理論限制，但認為相對於對 TEOS 及 BD 明顯具有有害效應之小得多之  $\text{K}^+$  陽離子，較大之  $\text{Cs}^+$  陽離子實質上消除下伏材料 (亦即 TEOS 及 BD) 之蝕刻。

雖然本文已參考本發明之特定態樣、特徵及說明性實施例描述本發明，但應瞭解，本發明之實用性並未由此受限，而基於本文之揭示內容，如一般熟習此項技術者於發明所屬之技術領域中所意識到，本發明之實用性擴展且涵

蓋許多其他變化、修改及替代實施例。相應地，如下文所主張之本發明意欲經廣泛推斷且解釋為包括在本發明精神及範疇內之所有該等變化、修改及替代實施例。

## 五、中文發明摘要：

本發明係關於適用於再加工微電子裝置晶圓，亦即自報廢晶圓移除光阻，而不損壞諸如頂蓋層、層間介電層、蝕刻終止層及金屬互連材料之下伏層及結構的組合物。該等半水性組合物包括至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑。

## 六、英文發明摘要：

Compositions useful in reworking microelectronic device wafers, i.e., removing photoresist from rejected wafers, without damaging underlying layers and structures such as cap layers, interlevel dielectric layers, etch stop layers and metal interconnect material. The semi-aqueous compositions include at least one alkali and/or alkaline earth metal basic salt, at least one organic solvent, water, optionally at least one quaternary ammonium basic salt, optionally at least one metal corrosion inhibitor and optionally at least one water-soluble polymer surfactant.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種半水性組合物，其包含至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑，其中該半水性組合物係適合於自一其上具有選自由光阻、抗反射塗層(ARC)、含聚合物聚集體及其組合組成之群之材料的微電子裝置晶圓移除該材料。
2. 如請求項1之組合物，其中該至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽包含選自由鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物及其組合組成之群之物質。
3. 如請求項1之組合物，其中該至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽包含選自由氫氧化銻、氫氧化銻、氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鈣、氫氧化鎂及其組合組成之群之氫氧化物。
4. 如請求項1之組合物，其中該至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽包含氫氧化銻。
5. 如請求項1之組合物，其中該半水性組合物包含該至少一種四級銨鹼式鹽。
6. 如請求項5之組合物，其中該四級銨鹼式鹽包含具有式 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{OH}$ 之化合物，其中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及 $\text{R}^4$ 可彼此相同或不同且係選自由氫、直鏈 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、支鏈 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、經取代之 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基及未經取代之 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基組成之群。

7. 如請求項5之組合物，其中該至少一種四級銨鹼式鹽包含選自由氫氧化四甲銨、氫氧化四丁銨、氫氧化四乙銨、氫氧化苜基三乙銨、氫氧化苜基三甲銨、氫氧化三丁基甲銨、氫氧化銨及其組合組成之群之氫氧化物。
8. 如請求項5之組合物，其中至少一種額外鹼式鹽包含氫氧化四甲銨(TMAH)。
9. 如請求項1之組合物，其中至少一種有機溶劑包含選自由醇類、二醇類、三醇類、吡咯啉酮類、乙二醇類、碳酸酯類、乙二醇醚類及其組合組成之群之物質。
10. 如請求項1之組合物，其中至少一種有機溶劑包含選自由以下各物組成之群之物質：甲醇、乙醇、異丙醇及高級醇類(包括二醇類、三醇類等)、四氫呋喃(THF)、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、環己基吡咯啉酮、N-辛基吡咯啉酮、N-苄基吡咯啉酮、甲酸甲酯、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲亞砜(DMSO)、四亞甲基砜(環丁砜)、乙醚、苯氧基-2-丙醇(PPh)、3-氯-1,2-丙二醇、苯丙酮、乳酸乙酯、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、乙腈、丙酮、乙二醇、丙二醇、二噁烷、丁內酯、碳酸丁烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、二丙二醇、二甘醇單甲醚、三甘醇單甲醚、二甘醇單乙醚、三甘醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、二甘醇單丁醚(意即丁基卡必醇(butyl carbitol))、三甘醇單丁醚、乙二醇單己醚、二甘醇單己醚、乙二醇苯醚、丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、三丙二醇甲醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇乙醚、丙二醇正丙

醚、二丙二醇正丙醚(DPGPE)、三丙二醇正丙醚、丙二醇正丁醚、二丙二醇正丁醚、三丙二醇正丁醚、丙二醇苯醚及其組合。

11. 如請求項1之組合物，其中該至少一種有機溶劑包含選自由丙二醇、乙二醇及其組合組成之群之物質。
12. 如請求項1之組合物，其中該微電子裝置包含一選自由半導體基板、平板顯示器、太陽能電池及光電電池及微機電系統(MEMS)組成之群之物品。
13. 如請求項1之組合物，其中該(等)有機溶劑相對於鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽之重量%比率係在約20至約200之範圍內。
14. 如請求項5之組合物，其中該(等)四級銨鹼式鹽相對於鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽之重量%比率係在約0.1至約10之範圍內。
15. 如請求項1之組合物，其中該組合物之pH係在約10至約14之範圍內。
16. 如請求項1之組合物，其中該半水性組合物另外包含選自由光阻、抗反射塗層(ARC)、含聚合物聚集體及其組合組成之群之殘餘材料。
17. 如請求項1之組合物，其中該組合物包括TMAH、CsOH、丙二醇及水。
18. 如請求項1之組合物，其中該組合物實質上不含研磨墊及/或研磨劑、胼及氟化物離子。
19. 如請求項1之組合物，其中該組合物係經調配以使得在

該等半水性組合物存在下矽或含矽材料之蝕刻速率小於  $500 \text{ nm min}^{-1}$ 。

20. 如請求項1之組合物，其包含該至少一種金屬腐蝕抑制劑。
21. 一種套組，其包含存於一或多個容器中之一或多種用於形成半水性組合物之以下試劑，該或該等試劑係選自由至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑組成之群，且其中該套組係適於形成適合於自一其上具有選自由光阻、抗反射塗層(ARC)、含聚合物聚集體及其組合組成之群之材料的微電子裝置晶圓移除該材料之半水性組合物。
22. 如請求項21之套組，其中使該或該等試劑流體連通以供摻合及分配。
23. 一種再加工一微電子裝置晶圓之方法，該方法包含使該微電子裝置晶圓與半水性組合物在充分條件下接觸充分時間，以自該其上具有選自由光阻、抗反射塗層(ARC)、含聚合物聚集體及其組合組成之群之材料的微電子裝置晶圓至少部分地移除該材料，其中該半水性組合物包括至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑。

24. 如請求項23之方法，其中該接觸係在選自由以下各條件組成之群之條件下進行：約1分鐘至約60分鐘範圍內之時間；約30°C至約80°C範圍內之溫度；及其組合。
25. 如請求項23之方法，其中該至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽包含選自由鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物及其組合組成之群的物質；且  
其中至少一種有機溶劑包含選自由醇類、二醇類、三醇類、吡咯啉酮類、乙二醇類、碳酸酯類、乙二醇醚類及其組合組成之群之物質。
26. 如請求項23之方法，其中該半水性組合物包含該至少一種四級銨鹼式鹽。
27. 如請求項26之方法，其中該至少一種四級銨鹼式鹽包含選自由具有式 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{OH}$ 之化合物組成之群之物質，其中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及 $\text{R}^4$ 可彼此相同或不同且係選自由氫、直鏈 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基、支鏈 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基、經取代之 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ 芳基及未經取代之 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ 芳基組成之群。
28. 如請求項23之方法，其中該微電子裝置包含一選自由半導體基板、平板顯示器、太陽能電池及光電電池及微機電系統(MEMS)組成之群之物品。
29. 如請求項23之方法，其中該組合物之pH係在約10至約14之範圍內。
30. 如請求項23之方法，其中該組合物係經調配以使得在該等半水性組合物存在下矽或含矽材料之蝕刻速率小於 $500 \text{ nm min}^{-1}$ 。

31. 如請求項23之方法，其中該頂蓋層材料之蝕刻速率係小於約 $2.5 \text{ \AA min}^{-1}$ 。
32. 如請求項23之方法，其中該半水性組合物另外包含選自由光阻、抗反射塗層(ARC)、含聚合物聚集體及其組合組成之群之材料。
33. 如請求項23之方法，其中該接觸包含一選自由以下各過程組成之群之過程：將該半水性組合物噴霧於該微電子裝置之一表面上；將該微電子裝置浸漬於足夠體積之半水性組合物中；使該微電子裝置之一表面與經該半水性組合物浸透之另一材料接觸；及使該微電子裝置與循環的半水性組合物接觸。
34. 如請求項23之方法，其另外包含在使該微電子裝置與該移除組合物接觸之後，用沖洗組合物沖洗該微電子裝置。
35. 如請求項34之方法，其中該沖洗組合物包含去離子水。
36. 一種半水性組合物，其包含至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑、視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑及選自由光阻、抗反射塗層(ARC)、含聚合物聚集體及其組合組成之群之殘餘材料，其中該半水性組合物係適合於自一其上具有選自由光阻、抗反射塗層(ARC)、含聚合物聚集體及其組合組成之群之材料的微電子裝置晶圓移除該材料。

37. 一種製造物品，其包含半水性移除組合物、一微電子裝置及存於該微電子裝置上之光阻、ARC材料及/或含聚合物聚集體，其中該半水性移除組合物包含至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑。
38. 一種清潔半導體工具零件之方法，該方法包含使該等工具零件與一組合物接觸充分時間以至少部分地清潔該等工具零件，其中該組合物包括至少一種鹼金屬及/或鹼土金屬鹼式鹽、至少一種有機溶劑、水、視情況之至少一種四級銨鹼式鹽、視情況之至少一種金屬腐蝕抑制劑及視情況之至少一種水溶性聚合物界面活性劑。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)