

公 告 本

申請日期	88.3.23
案 號	88100213
類 別	01062.3/30

A4
C4

486517

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、 發明 新型 名稱	中 文	改良之去色及清潔用含水組成物
	英 文	Improvement in aqueous stripping and cleaning compositions
二、 發明 創作 人	姓 名	1. 彼得斯 (Darryl W. Peters) 2. 米法蘭 (Francis Michelotti) 3. 華艾爾 (Irl E. Ward) 4. 李佛洛 (Floyd Riddle, Jr.)
	國 籍	1-4. 皆為美國
	住、居所	1. 美國新澤西州史都華市甘乃遜路 111 號 111 Kennedy Mill Road, Stewartsville, NJ 08886, USA 2. 美國賓州伊斯頓市南林大道 3560 號 3560 Southwood Drive, Easton, PA 18042, USA 3. 美國賓州貝漢市安特廣場 1493 號 1493 Amherst Court, Bethlehem, PA 18015, USA 4. 美國賓州艾瑪市馬肯大道 1020 號 1020 Macungie Avenue, Emmaus, PA 18049, USA
	三、申請人	
	姓 名 (名稱)	美商雅喜蘭公司 Ashland Inc.
	國 籍	美國籍
	住、居所 (事務所)	美國肯塔基州 41169 魯塞爾雅喜蘭路 1000 號 1000 Ashland Drive, Russell, Kentucky 41169 U.S.A.
	代 表 人 姓 名	戴湯瑪 (Thomas F. Davis)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒有 ☐無主張優先權
西元 1998 年 1 月 9 日 09/004, 937

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明乃提供美國專利案第 5,597,420 號之組成物的改良。尤其特別地，本發明係有關一種改良之去色用含水組成物，特別有用於由各種基質中去除塗料、清漆、瓷漆、光阻材料等。本發明亦有關藉由提供一種腐蝕抑制劑（其為單獨之苯並三唑或與沒食子酸或沒食子酸酯合併之組合物）而改良之去色用含水組成物，其包含有機胺，特別是烷醇胺。此組成物不包括羥胺。

發明背景

在半導體和半導體微電路之製造期間，經常需要利用一種聚合性有機薄膜（其通常被稱為光阻，例如一種當曝露於光時即形成蝕刻光阻之物質）來塗覆製造半導體和微電路用之基質。這些光阻被用來保護基質表面之特定區域，而蝕刻劑則選擇性地攻擊未受保護之基質區域。基質典型為一種二氧化矽塗覆之矽晶圓，亦可於表面上含有金屬微電路，如鋁或合金。在完成蝕刻操作及洗去殘留蝕刻劑之後，必須將光阻由受保護的表面上去除以進行必要的完工作業。期望能發展一種改良之去色組成物，以自經塗覆之無機基質上去除有機聚合性基質，而不會腐蝕、溶解或鈍化金屬電路或化學性地改變晶圓表面。

用於自光阻和其他基質上去除塗料之去色組成物，大部分為高度可燃的，通常對人類及環境有害，且為顯現不期望毒性程度之活性溶劑混合物。然而，這些去色組成物不僅為有毒的，且因他們必須被當作有毒廢棄物予以棄置，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(2)

所以它們的棄置成本高昂。此外，這些先前技藝之去色組成物一般具有嚴格受限制的浴槽壽命(bath life)，且大部分非為可再循環或可再利用的。

一般而言，包含氯化烴及／或酚化合物或其他高苛性及腐蝕性材料之組成物早已被應用作為去色組成物，供自諸如木頭、金屬或矽晶圓之基質上剝除塗料、清漆、噴漆、瓷漆、光阻材料、粉末塗覆物等。熱鹼(hot caustic)組成物一般被用來去除金屬上之塗料，而二氯甲烷組成物則被用來去除木頭上之塗料。於許多情況中，去色組成物的成份為相當毒的活性溶劑混合物，因此其使用的條件必須相當嚴格，且需要有害化學品的處理程序，以及讓使用者穿戴安全衣物，方能避免與去色組成物接觸。

此外，因為許多此種去色組成物的毒性成份具高度揮發性且易致過高的蒸發速率，所以去色組成物在該組成物之貯存及使用期間，需要採取特殊之對人體及環境安全的預防措施。

在利用羥胺和胺溶劑之光阻材料去色方面，對於鈦，銅和鋁蝕刻之基質有問題存在。因此期望能提供一種腐蝕抑制劑，使此種組成物可被用於各種光阻材料上。

Bakos 等人於美國專利案第 4,276,186 號中揭示一種清潔組成物，其包括 N-甲基-2-吡咯啉酮和烷醇胺。然而，於比較試驗研究中，申請人已發現到使用 N-甲基-2-吡咯啉酮無法提供如同利用本發明組成物一樣寬廣的清潔範圍。

五、發明說明 (3)

Sizensky 先生於美國專利案第 4,617,251 號中揭示一種去色組成物，其係由一種選擇胺和一種有機極性溶劑所製備而得。此組成物係利用由約 2 至約 98 重量 % 之胺化合物及約 98 至約 2 % 之有機極性溶劑所組成。

Ward 先生於美國專利案第 4,770,713 號中揭示一種包含烷胺和烷醇胺之去色組成物。

Ward 先生於美國專利案第 5,419,779 號中揭示一種由基質上去除有機塗料的方法，係藉塗覆一種由約 62 重量 % 之單乙醇胺、約 19 重量 % 之羥胺、一種包括沒食子酸和沒食子酸酯之腐蝕抑制劑、及水所組成之組成物而成。

Ward 先生於美國專利案第 5,496,491 號（其併入本文中作為參考）中揭示一種光阻材料去色組成物，包括一種鹼性胺、一種極性溶劑和一種抑制劑（其為烷醇胺和雙環化合物之反應產物）。然而，沒食子酸和沒食子酸酯並未被揭示作為抑制劑。

Lee 先生於美國專利案第 5,334,32 及 5,275,771 號中揭示一種包含羥胺、烷醇胺和螯合劑之組成物。然而，該螯合劑並非沒食子酸或其酯類。

Ward 先生於美國專利案第 5,597,420 號（其併入本文中作為參考）中揭示一種不含羥胺化合物之去色組成物，其實質上係由單乙醇胺和水，與一種腐蝕抑制劑所組成。該抑制劑包括沒食子酸及其酯類。

Sizensky 先生於美國專利案第 4,617,251 號（其併入本文中作為參考）中揭示可用於本發明組成物中之有機胺

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(4)

類。

近年來，OSHA、EPA及其他類似性質之聯邦、州及地方政府的行政機關已提倡改用對人類及環境相容，且不會遭遇前述缺點及問題之去色組成物和去色方法。

然而，迄今可得之光阻去色組成物，需要非常長的滯留時間或重覆的塗覆，才能去除某些塗料。此外，許多塗料可抵抗利用迄今可得之去色組成物將其自某些基質上去除。也就是說，此等先前可得之去色組成物並不能適度或完全地將某些難以去除之塗料由各種基質上去除。

因此，相當期望能提供實質上無人體或環境毒性，且為水可溶及生物可降解之去色組成物。亦期望能提供實質上不可燃、無腐蝕性、相當不明顯（若有的話）之蒸發傾向，且一般為無活性及對人體幾無毒性且為環境相容之去色組成物。

而且，亦期望能提供具有高度去色效能，特別是在較一般習知去色組成物所需之更低溫度下具高度去色效能之光阻材料去色組成物。

亦相當期望能提供對基質（特別是那些包含銅，鈦及／或鋁或矽之基質）實質上無腐蝕性之光阻材料去色組成物。

亦期望能提供全無不希望之氯化或酚性成份且不需使用熱鹼成份之有效的去色組成物。相當期望的是該去色組成物及其用途不被監督彼等之生產及使用之行政機關認為是不理想的。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

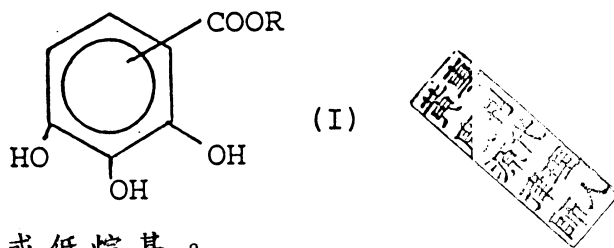
五、發明說明 (5)

亦為最有利的是提供具有上述定義之理想特性的去色組成物，其所提供之去色作用結果，非利用個別成份在去除側壁(sidewall)有機金屬及金屬氧化物之殘餘物時經常所能獲得，且對銅或鈦基質無任何實質上之腐蝕性者。

發明概要

現已發現可根據本發明之教示而獲得一種適合之去色及清潔組成物，其中上文所提及之不利處或對銅或鈦基質具腐蝕性的缺點可被消除或實質地減少者。

於包含水、可溶性有機胺之摻混物的去色組成物中，改良之處在於其於摻混物中包含一種有效量之腐蝕抑制劑，其為單獨之苯並三唑或與如下通式化合物合併之組合物：



其中 R 為氫或低烷基。

單獨或組合之抑制劑的較佳用量為約 0.5 至 10 重量%。有利地，抑制劑的用量為約 1 至 5 重量%。

有機胺存在之量為約 60 至 90 重量%，較佳為約 70 至 85 重量%。較佳之有機胺為烷醇胺，且最佳為 N-甲基乙醇胺。

本發明之新穎的去色組成物具有協乘增進之腐蝕性抑制作用及在低溫下之去色能力，此為當無抑制劑存在時，利用個別成份或與其他去色成份組合所不可能達成者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

本發明之去色組成物可提供有效的去色作用及增進之銅，鋁和鈦腐蝕性保護。

本發明之一般目的在於提供一種無腐蝕去色組成物，其在低溫下對殘餘物、聚合物及污染物之去除為有效的。

本發明之另一目的在於提供一種特別對銅、銅合金、鋁、鋁合金及鈦無腐蝕性之光阻材料去色組成物。

本發明之又一目的在於提供一種光阻材料去色組成物，其可提供低的或可忽視的矽蝕刻速率。

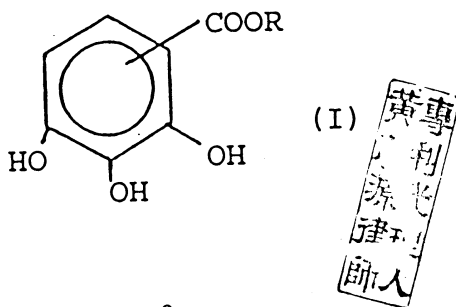
本發明之再一目的在於提供一種更便宜且在作為腐蝕抑制劑方面較兒茶酚或沒食子酸或其酯更為有效的抑制劑。

本發明之次一目的在於提供一種對經塗覆基質去色之方法，其可在低溫下完成且不會引起金屬離子的再沉積。

本發明之其他目的及優點，由較佳具體例的說明來看將可更充份地被瞭解。

較佳具體例之詳細說明

本發明之去色用含水組成物較佳包含一種水和有機胺之摻混物，並組合約 0.5 至 10 重量%之腐蝕抑制劑系統(較佳為約 1 至 5 重量%)，其為單獨之苯並三唑或與一種如下通式化合物合併之組合物：



五、發明說明 (7)

其中 R 為氫或低烷基。

較佳之光阻材料去色組成物係由約 70 至 85 重量%之烷醇胺 (最佳為 N-甲基乙醇胺)、約 1 至 2.5 重量%之苯並三唑、約 1 至 2.5 重量%之沒食子酸和水所組成。

可用於本發明之烷醇胺類為一級、二級或三級且具有 1 至 5 個碳原子之低級烷醇胺。烷醇胺包括 N-甲基乙醇胺 (NMEA)、單乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺、單-、二-及三異丙醇胺、2-(2-胺基乙基胺基)乙醇、2-(2-胺基乙氧基)乙醇、三乙醇胺等。

其他可使用之有機胺類包括環狀非芳香族胺類 (如嗎啉、環己胺和六氫吡啶)、低級烷胺類 (如丁胺)、低級伸烷基二胺 (如伸乙基二胺) 等。

本發明之去色組成物因具下述之各種理由而為特別有用及有利的。去色組成物為水可溶、無腐蝕性、不可燃且對環境低毒性者。去色組成物對於廣範圍之塗料及基質，在低溫下顯現更高之去色效能。他們特別適合被用於去除來自積體電路製造所使用之電漿處理的光阻材料及殘餘物。

去色組成物可容易地藉於室溫下混合成份而製備。

本發明方法的實施，係將有機或金屬-有機聚合物、無機鹽、氧化物、氫氧化物或彼等成為薄膜或殘餘物之錯合物或組合物 (即側壁聚合物 (SWP))，與所述之去色組成物接觸。實際的狀況，即溫度、時間等，端視待去除之錯合物 (光阻材料及/或側壁聚合物) 材料之性質及厚度，以及其他精於此項技藝者所熟知的因素而定。一般而言，

五、發明說明 (8)

對於光阻材料之去色方面，係在介於 25-85°C 之間的溫度下，將光阻材料接觸或浸泡於一包含去色組成物之容器中一段約 5-30 分鐘的時間，經水洗，然後以惰性氣體乾燥或“旋轉乾燥”。

有機聚合材料之實例包括光阻材料、電子束光阻、X-射線光阻、離子束光阻等。特殊之有機聚合材料之實例包括含酚甲醛型樹脂或聚(對-乙烯酚)之正光阻、含聚甲基丙烯酸甲酯之光阻等。電漿處理殘餘物(側壁聚合物)的實例尤其包括：金屬有機錯合物及／或無機鹽、氧化物、氫氧化物或可單獨或與光阻之有機聚合樹脂組合而形成薄膜或殘餘物之錯合物。有機材料及／或 SWP 可由精於此技藝者所熟知的傳統基質(如矽、二氧化矽、硼磷矽玻璃(BPSG)、鋁、鋁合金、銅、銅合金、鈦、鎢、金屬氮化物等)上被去除。

本發明去色組成物之有效性及不可預期的性質將藉由下列實施例所呈現之數據予以說明，但非受其限制。除非另有說明，否則所有的份及百分比均為以重量計。

實施例 1

為說明不同濃度之去色及清潔組成物之效能，遂進行下列的試驗。

將包含販售之光阻材料與電漿產生 SWP 殘餘物(商標名“veils”)的金屬／矽晶圓基質在 180°C 下進行後烘烤 60 分鐘。冷卻基質並將之浸泡於包含去色組成物之容器中，並以磁性攪拌器攪拌。將一個含有去色組成物之容器維持

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9)

在 50°C 之溫度，另一個維持在 55°C。與組成物之接觸時間為 20 至 30 分鐘。以去離子水洗滌基質並以氮氣乾燥。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

實施例 1
重量 %
樣品編號

成份	1	2	3	4	5	7
MEA						58.0
NMEA	78.0	78.0	78.0	78.0	79.0	
苯並三唑		1.0			1.0	
水	20.0	20.0	22.0	20.0	20.0	18.0
兒茶酚	2.0					5.0
沒食子酸 脛胺		1.0		2.0		18.0

結果

樣品 3 於 VIAS 中顯現嚴重的腐蝕。樣品 1 和 4 顯現一些 SWP 殘餘物及腐蝕。

單獨利用苯並三唑作為抑制劑為有效的，但與沒食子酸之組合提供含銅基質較大之腐蝕性保護。

實施例 2

根據實施例 1 之試驗製備及試驗下列的去色及清潔組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

<u>組成物 1</u>		<u>時間(分)</u>	<u>溫度℃</u>	<u>% 聚合物 之去除</u>	<u>腐蝕性</u>
單乙醇胺	70	20	65	100	無
水	28.0	20	90	100	無
苯並三唑	1.0				
沒食子酸	1.0				

<u>組成物 2</u>					
AEE	70	20	65	100	無
水	29.0	20	90	100	無
苯並三唑	2				

<u>組成物 3</u>		<u>時間(分)</u>	<u>溫度℃</u>	<u>% 聚合物 之去除</u>	<u>腐蝕性</u>
AEE	60	20	65	100	無
水	28.0	20	90	100	無
沒食子酸	1.0				
苯並三唑	1.0				

<u>組成物 4</u>		<u>時間(分)</u>	<u>溫度℃</u>	<u>% 聚合物 之去除</u>	<u>腐蝕性</u>
嗎啉	60	20	65	100	無
水	28.0	20	90	100	無
沒食子酸	1.0				
苯並三唑	1.0				

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 改良之去色及清潔用含水組成物)

一種去色用含水組成物，包含一種由有機胺及腐蝕抑制劑（其為單獨之苯並三唑或與沒食子酸、其酯或類似物合併之組合物）所組成之混合物。此去色組成物可有效地在低溫下去除光阻材料、來自電漿處理所產生之有機、金屬-有機材料、無機鹽、氧化物、氫氧化物之殘餘物或與有機光阻薄膜組合或不含有機光阻薄膜之錯合物，且其對包含銅或鈦之基質幾無腐蝕性。

英文發明摘要 (發明之名稱： Improvement in aqueous stripping and cleaning compositions

An aqueous stripping composition comprising a mixture of an organic amine and a corrosion inhibitor which is benzotriazole alone or in combination with gallic acid, its ester or analog. The stripping composition is effective to strip photoresists, residues from plasma process generated organic, metal-organic materials, inorganic salts, oxides, hydroxides or complexes in combination with or exclusive of organic photoresist films at low temperatures with little corrosion of copper or titanium containing substrates.

經濟部中央標準局員工消費合作社印製



A8
B8
C8

專利申請案第 88100213 號

ROC Patent Appin. No. 88100213

修正之申請專利範圍中文本 - 附件一

Amended Claims in Chinese - Encl. I

六、申請專利範圍

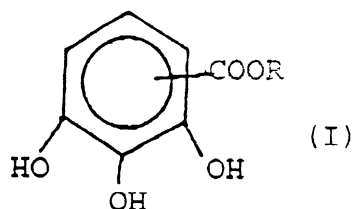
(90年2月2日送呈)
(Submitted on February 2, 2001)

1. 一種去色及清潔組成物，其係包含：

60 至 90%以重量計之具 1 至 5 個碳原子之烷醇胺；

0.1 至 10%以重量計之苯並三唑；及

0.0 至 2.5%以重量計之式(I)化合物



其中 R 為 C₁₋₆ 烷基或氫；

且其餘為水。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔組成物，其中單獨採用苯並三唑作為腐蝕抑制劑。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔組成物，其係包含 70 至 85 重量%之 N-甲基乙醇胺、0.5 至 2.5 重量%之苯並三唑、0.5 至 2.5 重量%之沒食子酸及其餘之水。

4. 根據申請專利範圍第 4 項之去色及清潔組成物，其係包含 60 至 90 重量%選自 N-甲基乙醇胺、單乙醇胺及 2-(2-胺基乙氧基)乙醇胺之烷醇胺。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔組成物，其係包含嗎啉。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

6. 根據申請專利範圍第 1 項之去色及清潔組成物，其係包含苯並三唑及沒食子酸作為腐蝕抑制劑。
7. 根據申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之去色及清潔組成物，其係用於由經塗覆基質上去除塗料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線