

發明專利說明書 2003000376

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 91134679 ※IPC 分類： G03F7/42

※ 申請日期： 91 年 11 月 28 日

壹、發明名稱

(中文) 光阻殘渣去除液組成物

(英文) PHOTORESIST RESIDUE REMOVING LIQUID COMPOSITION

貳、發明人 (共 2 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 石川 典夫

(英文) Norio ISHIKAWA

住居所地址：(中文) 日本國埼玉縣草加市稻荷 1-7-1

關東化學股份有限公司中央研究所內

(英文) c/o Kanto Kagaku Kabushiki Kaisha Chuokenkyusho,
1-7-1, Inari, Soka-shi, Saitama-ken, Japan

國籍：(中文) 日本 (英文) Japan

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 日商・關東化學股份有限公司

(英文) Kanto Kagaku Kabushiki Kaisha

住居所或營業所地址：(中文) 日本國東京都中央區日本橋本町3丁目2番8號

(英文) 2-8, Nihonbashihoncho 3-chome, Chuo-ku,
Tokyo, Japan

國籍：(中文) 日本 (英文) Japan

代表人：(中文) 野澤 俊太郎

(英文) Shuntaro NOZAWA

☒ 續發明人或申請人續頁 (發明人◎或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 大和田 拓央

(英文) Takuo OOWADA

住居所地址：(中文) 日本國東京都中央區日本橋本町3丁目2番8號

關東化學股份有限公司內

(英文) c/o Kanto Kagaku Kabushiki Kaisha, 2-8,

Nihonbashihoncho 3-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文) 日本 (英文) Japan

捌、聲明事項

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

日本；2001 年 12 月 4 日；2001-370122

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

日本；2001 年 12 月 4 日；2001-370122

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於光阻殘渣去除液組成物，更詳言之，用以去除於半導體電路元件之製造的層間絕緣膜材料或導線材料、電容、電極材料等之乾蝕刻後的光阻殘渣（此處所謂的光阻殘渣，係包含於研磨處理後殘留於基板表面之未完全研磨物質的光阻殘渣，與殘留於導線及介層孔側面的側壁聚合物（也稱為側壁保護膜、兔耳））。

【先前技術】

於半導體電路元件之製造工程，乾蝕刻係使用於層間絕緣膜材料、導線材料等之圖案形成的最重要技術。

乾蝕刻係一種利用濺鍍、CVD、電鍍、旋轉塗布等，而使層間絕緣膜材料、導線材料等成膜的基板上，藉由先將光阻經由塗布、曝光、顯影而形成圖案，接著，將該光阻作為遮罩，再藉由使用反應性氣體的乾蝕刻以形成層間絕緣膜或導線圖案的技術。此乾蝕刻後之基板，一般進行研磨處理，研磨去除作為遮罩使用的光阻之後，再利用光阻剝離液去除部分殘留的殘渣物。

習用技術上，一般使用混合有機溶劑與烷醇胺的光阻剝離液，並無法完全去除於乾蝕刻後所殘留的光阻殘渣（例如，日本專利特開平 5-281753 號公報；美國專利第 5480585 號）。原因可認為係因為研磨後之光阻殘渣的一部分也將隨被蝕刻材料而同時無機化。因此，作為去除於乾蝕刻後殘

留之光阻殘渣的技術，有人提議含氟系化合物者（日本專利特開平 7-201794 號公報；歐洲公開專利第 662705 號）、含羥基胺者（美國專利第 5334332 號）、第 4 級銨化合物者（日本專利特開平 8-262746 號公報；美國專利第 5567574 號）等之光阻殘渣去除液。

但是，此等光阻殘渣去除液，若去除液殘留的話，由於去除液將腐蝕導線材料，故利用異丙醇等有機溶劑進行洗淨，或是必要的話，為了完全去除光阻殘渣而於高溫下進行處理。再者，此等光阻殘渣去除液係含有數 10% 至 100% 之比例的有機化合物，對環境之負荷將增大，並不適合作為光阻殘渣去除液之用。

另外，由於應去除的光阻殘渣與導線材料之組成相類似，因此同時將引起導線材料之腐蝕，有人提議含山梨糖醇等之光阻剝離劑組成物（日本專利特開平 8-262746 號公報；美國專利第 5567574 號）。

之外，本發明人等揭示含脂肪族羧酸與其鹽類之光阻殘渣去除液（日本專利特開平 11-316464 號公報）。由於此去除液不含有機溶劑，對環境之負荷將減低，針對 Al-Si-Cu、Al-Cu、W、Ti、TiN 等金屬導線，不會造成腐蝕而能被使用。但是，近年來，隨著導線之微細化，蝕刻、研磨條件變得較嚴苛，便會附著更堅固的光阻殘渣。因此，為了完全去除光阻殘渣，必須以高溫、長時間之處理。其結果，Al-Si-Cu、Al-Cu 之腐蝕將可能發生。

因此，與習知之光阻殘渣去除液相比較，便要求抗腐

蝕效果較高的抗腐蝕劑。

另外，一般半導體電路元件為導入多層導線構造，下層之鋁導線與上層之鋁導線的連接，係於層間絕緣膜中形成介層孔，藉由於此介層孔中埋藏入鎢等金屬而使其導通。較大圖案尺寸之半導體電路元件，上層導線與介層孔完全接觸，而介層孔被上層導線所覆蓋。但是，近年來，隨著半導體電路元件之微細化，由於要求高精確度之導線與介層孔的形成，上層導線與介層孔的位置若產生偏移則無法完全接觸，介層孔未被覆蓋而於上層導線之下方露出已埋藏入鎢等金屬的情形便有可能發生。

如此般之導線構造稱為無邊界介層構造，但是於無邊界介層構造之介層孔上形成導線之時，於上層導線或介層孔中已埋藏入鎢的表面，附著光阻殘渣。為了去除此光阻殘渣，使用含有該羥基胺或第 4 級銨化合物之強鹼性光阻殘渣去除液之情形，將產生因電化學反應而導致鎢溶解之問題。為此，有人提議含磷酸銨的去除液（日本專利特開 2000-232063 號公報）。但是，光阻殘渣去除性不完全的情形，往往必須添加界面活性劑，另外，此情況下，由於含有磷化合物，擔心對環境造成負荷。

另一方面，近年來，隨著半導體電路元件之微細化、高性能化，便採用新的導線材料或層間絕緣膜材料，因而，依然對於沿用習知所使用之光阻殘渣去除液將產生使用上之限制。

例如，由於對半導體電路元件之微細化、高速化的要

求，以導線阻抗之減低為目的，探討銅導線之導入，利用鑲嵌式製程的銅導線之形成便為可能。鑲嵌式製程係一種製程，於層間絕緣膜，先將導線圖案形成溝狀，利用濺鍍或電鍍而埋藏入銅之後，再利用化學機械研磨（CMP）等去除不要之覆蓋銅而形成導線圖案。

對於此新導線材料之銅導線材料的光阻剝離液，雖然有人提議含有三氮雜茂化合物等作為銅之抗腐蝕劑的光阻剝離液組成物（日本專利特開 2001-22095 號公報、特開 2001-22096 號公報、特開 2000-162789 號公報），與上述同樣地，往往必須進行加熱處理及異丙醇等洗淨，再者，仍然含有機溶劑之問題。另外，有人提議含有苯并三氮雜茂衍生物作為銅之抗腐蝕劑的光阻剝離液組成物（日本專利特開 2001-83712 號公報），此仍含水溶性有機溶劑而存在上述之問題。再者，可列舉三氮雜茂化合物或苯并三氮雜茂衍生物將有生物分解性差且廢液處理上之負荷大之問題。再者，由於三氮雜茂化合物或苯并三氮雜茂衍生物對於水之溶解性低，經水洗淨之後，於晶圓表面將殘留此等之腐蝕防止劑，便往往產生對於隨後之製程造成不良影響的問題。

另一方面，同樣地近年來對半導體電路元件之微細化、高速化的要求，以導線間容量之降低為目的，探討低介電常數層間絕緣膜（所謂 low-k 膜）之導入。一般 low-k 膜為，例如，代表芳香族芳基化合物之有機膜、代表 HSQ（Hydrogen Silsesquioxane）或 MSQ（Methyl Silsesquioxane）之矽氧

烷膜、多孔質二氧化矽膜等。利用如此般之導線材料或層間絕緣膜材料以製造半導體電路元件之情形，於連接下層銅導線與上層銅導線之介層孔或上層導線溝形成之際，進行層間絕緣膜材料或各種 low-k 膜之乾蝕刻，但是此時形成與使用習知之導線材料或層間絕緣膜材料不同組成之光阻殘渣。再者，相較於習知所使用之導線材料或層間絕緣膜材料，銅或各種 low-k 膜之耐藥品性差，對於乾蝕刻後殘留的光阻殘渣之去除，仍無法使用習知之鋁導線用光阻殘渣去除液。例如，於該光阻殘渣去除液中所含有的烷醇胺、第 4 級銨化合物、氟化合物將導致耐腐蝕性差的銅之腐蝕，再者，烷醇胺、第 4 級銨化合物將導致各種 low-k 膜之膜厚變薄、構造變化、介電常數變化、機械強度變化等。另外，由於 low-k 膜耐藥品性差，最好於低溫下進行光阻之去除。

因此，迄今對於新的材料，雖然已探討了各式各樣之抗腐蝕劑，以酸性之去除液顯示足夠抗腐蝕效果者，但環境上並不適當，現階段尚未得到令人滿意之去除液。

【發明內容】

因而，本發明之目的在於提供一種關於半導體電路元件之製造工程的光阻殘渣去除液組成物，針對習知使用之 Al-Si-Cu、W、Ti、TiN 等施予金屬導線的基板，以較習知更嚴苛的條件，於進行研磨、乾蝕刻之際，不會腐蝕導線而能去除所生成之較習知更頑強附著的光阻殘渣。

另外，本發明之目的在於提供一種關於半導體電路元

件之製造工程的光阻殘渣去除液組成物，針對使用新的導線材料之 Cu 而施予金屬導線的基板，於進行研磨、乾蝕刻之際，不會腐蝕導線而能去除所生成與習知不同組成的光阻殘渣。

另外，本發明之目的在於提供一種關於半導體電路元件之製造工程的光阻殘渣去除液組成物，針對施予低介電常數層間絕緣膜的基板，於進行研磨、乾蝕刻之際，不會造成層間絕緣膜之膜厚變薄、構造變化、介電常數變化、機械強度劣化等而能去除所生成與習知不同組成的光阻殘渣。

另外，本發明之目的在於提供一種關於半導體電路元件之製造工程的光阻殘渣去除液組成物，針對習知使用之 Al-Si-Cu、W、Ti、TiN 等而施予金屬導線的基板，以與習知同樣的條件，於進行研磨、乾蝕刻之際，不會腐蝕導線而能去除所生成的光阻殘渣。

另外，本發明之目的在於提供一種關於半導體電路元件之製造工程的光阻殘渣去除液組成物，針對以介層孔連接的金屬導線，施予一部分露出已埋藏入介層孔金屬之金屬導線的基板，於進行研磨、乾蝕刻之際，並不會溶解露出的金屬導線而能去除所生成的光阻殘渣。

另外，本發明之目的在於提供一種關於半導體電路元件之製造工程的光阻殘渣去除液組成物，於進行研磨、乾蝕刻之際，即使於低溫下也能良好地去除所生成的光阻殘渣。

【實施方式】**【解決課題之手段】**

本發明人等針對該課題，朝著開發光阻殘渣去除液組成物，希望不會腐蝕鋁或銅，也不會造成新材料之 low-k 膜的膜厚變薄、構造變化、介電常數變化、機械強度劣化等，戮力進行研究的結果，一種光阻殘渣去除液組成物之特徵為：選出由脂肪族聚羧酸及其鹽類之中的 1 種或 2 種以上；以及選出由還原性化合物及其鹽類之中的 1 種或 2 種以上。發現該組成物解決了該課題，而完成了本發明。

亦即，本發明係關於一種光阻殘渣去除液組成物，包含：由脂肪族聚羧酸及其鹽類所形成的群組中，選出其中的 1 種或 2 種以上；以及由還原性化合物及其鹽類所形成的群組中，選出其中的 1 種或 2 種以上。

另外，本發明係關於該光阻殘渣去除液組成物為水溶液。

再者，本發明係關於該光阻殘渣去除液組成物，其中，脂肪族聚羧酸為由草酸、丙二酸、酒石酸、蘋果酸、琥珀酸與檸檬酸所形成的群組中，選出其中的 1 種或 2 種以上。

另外，本發明係關於該光阻殘渣去除液組成物，其中，還原性化合物為由乙醛酸、抗壞血酸、葡萄糖、甘露糖所形成的群組中，選出其中的 1 種或 2 種以上。

再者，本發明係關於該光阻殘渣去除液組成物，其中，還原性化合物之使用濃度為 0.001~10 wt%。

另外，本發明係關於使用該光阻殘渣去除液組成物，進行光阻殘渣去除。

本發明之光阻殘渣去除液組成物係藉由含還原性化合物，即使特別是利用銅、鋁、或鎢等之中的任意一種作為金屬材料，相較於習知之組成物，對於乾蝕刻後殘留的光阻殘渣之去除性極佳，同時也防止此等金屬材料之腐蝕。因此，便可以不腐蝕金屬材料而能去除即使因嚴苛之蝕刻、研磨條件而頑強附著的光阻殘渣。另外，也可以使用於即使對於耐腐蝕性差的銅，再者，即使對於新材料之 low-k 膜，也不會造成習知問題之膜厚的變薄、介電常數變化、機械強度變化等，可以使用於高精密度之導線材料。另外，使用水溶液之情形，由於不含有機溶劑，對環境的負荷較小。再者，不使用醇等有機溶劑之洗淨，更於低溫下便能進行光阻殘渣之去除。

使用於本發明之光阻殘渣去除液組成物的還原性化合物係意指含乙醛酸、戊二醛、乙二醛之含醛基的有機化合物；含抗壞血酸、葡庚糖酸之反應性多重鍵結的糖酸；阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖、葡庚糖、葡庚醛糖、山梨糖、果糖、甘露糖、乳糖之還原糖；兒茶酚、焦棓酚、沒食子酸及其衍生物之芳香族羥基化合物；含 2-丁炔-1,4-二醇、2-丁炔-1-醇、3-丁炔-1-醇之反應性多重鍵結的有機化合物等之中，若與脂肪族聚羧酸相混合而使用的話，則具有作為金屬材料之腐蝕防止劑機能的化合物。因而，即使具有還原性之化合物，如二甲基胺氫化硼、三甲基胺氫化硼等胺

類般，於水溶液中並不安定者，如胼、羥基胺般，與銅形成水溶性錯體而將銅予以腐蝕，另外，由於次膦酸及其鹽類等也會腐蝕銅，即使此等化合物具有還原性，也不包含於本發明之還原性化合物之中。

於本發明，可列舉：例如，乙醛酸、抗壞血酸、葡萄糖、甘露糖，特別適合作為還原性化合物。

使用於本發明之光阻殘渣去除液組成物的還原性化合物係具有銅或鋁之腐蝕防止劑的機能。雖然關於其反應機制尚未明確，一種反應機制認為是去除液之氧化還原電位的控制，亦即，控制各種金屬間之電子授受而防止腐蝕。

一般而言，水溶液中之金屬的腐蝕係受水溶液之 pH、氧化還原電位、溫度、螯合劑之有無，以及受到於水溶液中共存的其他金屬所影響，其中，溶液之 pH、氧化還原電位佔有重要的因素。因而，能夠推測該還原性化合物係藉由控制此等因素而防止水溶液中之金屬的腐蝕。

例如，第 1 圖所示為水溶液中之銅 (Cu) 狀態的 pH-氧化還原電位圖 (M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution (National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974))。若銅為酸性溶液的話，則有 Cu (金屬區域) 與 Cu^{2+} (溶解區域)，一般的酸性溶液其氧化還原電位較高，成為 Cu^{2+} 後將溶解於溶液中。因此，為了防止 Cu 之腐蝕，認為有必要將溶液之氧化還原電位降至金屬區域，藉由在酸性溶液中添加還原性化合物是可能達成的。但是，並不認為全部具有還原性的化合物

都具有腐蝕防止劑的效果，例如，胍、羥基胺等胺類或次膦酸，雖然為具有還原性的化合物，卻明顯地腐蝕 Cu 等。此顯示除了氧化還原電位以外，腐蝕深受 pH 或共存離子之影響，本發明之還原性化合物係與草酸等脂肪族聚羧酸相混合，將該等因素列入考慮而予以適當選擇。

因而，本發明之光阻殘渣去除液，於半導體電路元件之製造工程，針對習知使用之 Al-Si-Cu、W、Ti、TiN 等而施予金屬導線的基板，以較習知更嚴苛的條件，於進行研磨、乾蝕刻之際，不會腐蝕導線而能去除所生成之較習知更頑強附著的光阻殘渣。

另外，本發明之光阻殘渣去除液組成物，針對使用新的導線材料之 Cu 而施予金屬導線的基板，於進行研磨、乾蝕刻之際，不會腐蝕導線而能去除所生成與習知不同組成的光阻殘渣。

另外，本發明之光阻殘渣去除液組成物，針對施予低介電常數層間絕緣膜的基板，於進行研磨、乾蝕刻之際，不會造成層間絕緣膜之膜厚變薄、構造變化、介電常數變化、機械強度劣化等而能去除所生成與習知不同組成的光阻殘渣。

另外，本發明之光阻殘渣去除液組成物，針對習知使用之 Al-Si-Cu、W、Ti、TiN 等而施予金屬導線的基板，以與習知同樣的條件，於進行研磨、乾蝕刻之際，不會腐蝕導線而能去除所生成的光阻殘渣。

另外，本發明之光阻殘渣去除液組成物，針對以介層

孔連接的金屬導線，施予一部分露出已埋藏入介層孔金屬之金屬導線的基板，於進行研磨、乾蝕刻之際，並不溶解露出的金屬導線而能去除所生成的光阻殘渣。

另外，本發明之光阻殘渣去除液組成物，即使於低溫下也能良好地去除所生成的光阻殘渣。

【發明實施形態】

所謂使用於本發明之光阻殘渣去除液組成物的脂肪族聚羧酸及其鹽類，可列舉：例如，草酸、丙二酸、琥珀酸等二羧酸類；或蘋果酸、酒石酸等氧代二羧酸類；檸檬酸等氧代三羧酸類及其鹽類等。

於研磨後所殘留的光阻殘渣係依進行乾蝕刻之材料種類而組成有所不同。乾蝕刻銅導線上之層間絕緣膜等的情形，存在於研磨後之介層孔底面或側壁的光阻殘渣係含有銅的氧化物。因而，作為去除光阻殘渣的成分，可列舉脂肪族聚羧酸，藉由適當地選擇，便可能溶解去除。另外，乾蝕刻鋁導線之情形，存在於研磨後之導線側壁或表面的光阻殘渣主要為含有鋁的氧化物。因而，作為去除光阻殘渣的成分，可列舉脂肪族聚羧酸，藉由適當地選擇，便可能溶解去除。

因而，由於脂肪族聚羧酸對於銅氧化物或鋁氧化物之去除性極佳，並且，可以抑制銅導線、鋁導線之腐蝕至最小限度，使用於本發明之去除光阻殘渣之光阻殘渣去除液組成物的成份之中，以草酸為最好。

所謂使用於本發明之光阻殘渣去除液組成物的還原性

化合物，可列舉：例如，如上所述之含乙醛酸、戊二醛、乙二醛之醛基的有機化合物；含抗壞血酸、葡庚糖酸之反應性多重鍵結的糖酸；阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖、葡庚糖、葡庚醛糖、山梨糖、果糖、甘露糖、乳糖之還原糖；兒茶酚、焦棓酚、沒食子酸及其衍生物之芳香族羥基化合物；含 2-丁炔-1,4-二醇、2-丁炔-1-醇、3-丁炔-1-醇之反應性多重鍵結的有機化合物等，特別理想的還原性化合物，例如為乙醛酸、抗壞血酸、葡萄糖、甘露糖。

含有本發明脂肪族聚羧酸的光阻殘渣去除液組成物係能夠以中和及微生物所形成之活性污泥法進行處理。另外，由於不含氟化合物或磷化合物，不需要分別回收廢液而再向廢液業者委託處理，基於對環境之負荷較小、可以減低廢液處理費用之觀點而言，也是有利的。

脂肪族聚羧酸類之濃度係根據其去除對象而予以適當決定，若是考慮去除能力及導線材料的腐蝕，濃度最好為 0.05～10 wt%，尤其是最好為 0.1～5.0 wt%。

還原性化合物係使用為了防止導線材料等之金屬的腐蝕，使用濃度係基於對光阻殘渣去除性、導線材料及層間絕緣材料的化學浸蝕性、經濟性，再者，依沈澱物及結晶產生之有無的觀點而予以決定，濃度最好為 0.001～10 wt% 範圍，尤其是最好為 0.01～5 wt%。

於本發明之光阻殘渣去除液組成物的使用溫度，若是考慮對材料的腐蝕性，最好於低溫下進行，最好為 25～40℃。

【實施例】

接著，針對本發明之光阻殘渣去除液組成物，藉由實施例及比較例，更詳細地說明本發明，但本發明並不侷限於此等實施例。

1) 光阻殘渣去除評估測試 1. (Cu / low-k)

於矽晶圓上，依序成長 Cu、層間絕緣膜 (low-k 膜) 等薄膜，於層間絕緣膜上，將經塗布、曝光、顯影的光阻作為遮罩而進行乾蝕刻，於形成介層孔之後，藉由研磨以進行光阻之去除，得到生成光阻殘渣之晶圓。接著，將此晶圓於 25℃ 下之光阻殘渣去除液中浸漬處理 10 分鐘，以超純水進行水流洗淨處理，經乾燥之後，利用電子顯微鏡確認光阻殘渣之去除性及對 Cu 之腐蝕性、對 low-k 膜之化學浸蝕。將其結果顯示於表 1。

【表 1】

	光阻殘渣去除液組成 (wt %)			評估	
	光阻殘渣去除成分	腐蝕防止劑	水	光阻殘渣去除性※1	Cu 腐蝕性※2
比較例 1	TMAH※3 1	—	99	◎	X
比較例 2	二甘醇胺 1	—	99	◎	X
比較例 3	NH ₄ F 1	—	99	◎	X
比較例 4	草酸 3.4	—	96.6	◎	△
比較例 5	草酸 3.4	D-山梨糖醇 5	91.6	◎	△
比較例 6	草酸 3.4	苯并三氮雜茂 1	95.6	◎	△
比較例 7	丙二酸 3.4	—	96.6	◎	X
比較例 8	酒石酸 3.4	—	96.6	○	○
比較例 9	草酸 3.4	—	96.6	○	○
實施例 1	草酸 3.4	乙醛酸 0.05	96.55	◎	◎
實施例 2	草酸 3.4	乙醛酸 0.1	96.5	◎	◎
實施例 3	草酸 3.4	乙醛酸 10	86.6	◎	◎
實施例 4	草酸 3.4	抗壞血酸 0.05	96.55	◎	◎
實施例 5	草酸 3.4	抗壞血酸 0.1	96.5	◎	◎
實施例 6	草酸 3.4	抗壞血酸 10	86.6	◎	◎
實施例 7	草酸 3.4	葡萄糖 0.05	96.55	◎	◎
實施例 8	草酸 3.4	葡萄糖 0.1	96.5	◎	◎
實施例 9	草酸 3.4	甘露糖 0.05	96.55	◎	◎
實施例 10	草酸 3.4	甘露糖 0.1	96.5	◎	◎
實施例 11	丙二酸 3.4	乙醛酸 0.1	96.5	◎	○
實施例 12	酒石酸 3.4	乙醛酸 0.1	96.5	○	◎
實施例 13	檸檬酸 3.4	乙醛酸 0.1	96.5	○	◎

※1 光阻殘渣去除性 ◎：非常好 ○：良好

△：部分殘渣殘留 X：無法去除

※2 Cu 腐蝕性 ◎：無腐蝕 ○：僅極少部分產生表面粗糙

△：表面造成粗糙 X：膜厚減少

※3 TMAH：TetraMethyAminonium Hydroxide（氫氧化四甲基銨）

2) 光阻殘渣去除評估測試 2. (Al-Cu)

於矽晶圓上，成長 Al-Cu 膜，於此 Al-Cu 膜上，將經塗布、曝光、顯影的光阻作為遮罩而進行乾蝕刻，於形成 Al-Cu 導線之後，藉由研磨以進行光阻之去除，得到生成光阻殘渣之晶圓。接著，將此晶圓於 25℃ 下之光阻殘渣去除液中浸漬處理 10 分鐘，以超純水進行水流洗淨處理，經乾燥之後，利用電子顯微鏡確認光阻殘渣之去除性及對 Al-Cu 之腐蝕性。將其結果顯示於表 2。

【表 2】

	光阻殘渣去除液組成 (wt %)			評估	
	光阻殘渣去除成分	腐蝕防止劑	水	光阻殘渣去除性 ^{※1}	Al-Cu 腐蝕性 ^{※2}
比較例 10	TMAH ^{※3} 1	—	99	◎	X
比較例 11	二甘醇胺 1	—	99	○	X
比較例 12	NH ₄ F 1	—	99	◎	X
比較例 13	草酸 3.4	—	96.6	◎	△
比較例 14	草酸 3.4	D-山梨糖醇 5	91.6	◎	△
比較例 15	丙二酸 3.4	—	96.6	◎	○
比較例 16	酒石酸 3.4	—	96.6	X	○
比較例 17	檸檬酸 3.4	—	96.6	X	○
實施例 14	草酸 3.4	乙醛酸 0.05	96.55	◎	◎
實施例 15	草酸 3.4	乙醛酸 0.1	96.5	◎	◎
實施例 16	草酸 3.4	乙醛酸 10	86.6	◎	◎
實施例 17	草酸 3.4	乙醛酸 0.05	96.55	◎	◎
實施例 18	草酸 3.4	乙醛酸 0.1	96.5	◎	◎
實施例 19	草酸 3.4	乙醛酸 10	86.6	◎	◎
實施例 20	草酸 3.4	葡萄糖 0.05	96.55	◎	○
實施例 21	草酸 3.4	葡萄糖 0.1	96.5	◎	○
實施例 22	丙二酸 3.4	乙醛酸 0.1	96.5	◎	◎

※1 光阻殘渣去除性 ◎：非常好 ○：良好

△：部分殘渣殘留 X：無法去除

※2 Cu 腐蝕性 ◎：無腐蝕 ○：僅極少部分產生表面粗糙

△：表面造成粗糙 X：膜厚減少

※3 TMAH：TetraMethyAminonium Hydroxide (氫氧化四甲基銨)

3) 光阻殘渣去除評估測試 3. (無邊界介層構造)

於矽晶圓上，成長層間絕緣膜，於塗布、曝光、顯影的光阻作為遮罩而進行乾蝕刻的孔洞中埋藏入 W。之後，成長 Al-Cu 膜，將經塗布、曝光、顯影的光阻作為遮罩而進行乾蝕刻，於形成 Al-Cu 導線之後，藉由研磨以進行光阻之去除，得到生成光阻殘渣之晶圓。接著，將此晶圓於 25℃下之光阻殘渣去除液中浸漬處理 10 分鐘，以超純水進行水流洗淨處理，經乾燥之後，利用電子顯微鏡確認光阻殘渣之去除性及對 Al-Cu、W 之腐蝕性。將其結果顯示於表 3。

【表 3】

	光阻殘渣去除液組成 (wt %)			評估		
	光阻殘渣去除成分	腐蝕防止劑	水	光阻殘渣去除性※1	Al-Cu 腐蝕性※2	W 腐蝕性※3
比較例 18	TMAH※4	—	99	◎	X	X
比較例 19	二甘醇胺 1	—	99	○	X	X
比較例 20	NH ₄ F 1	—	99	◎	X	△
比較例 21	草酸 3.4	—	96.6	◎	△	◎
比較例 22	草酸 3.4	D- 山 梨 糖 醇 5	91.6	◎	△	◎
實施例 23	草酸 3.4	乙醛酸 0.05	96.55	◎	◎	◎
實施例 24	草酸 3.4	乙醛酸 0.1	96.5	◎	◎	◎
實施例 25	草酸 3.4	抗壞血酸 0.05	96.55	◎	◎	◎
實施例 26	草酸 3.4	抗壞血酸 0.1	96.5	◎	◎	◎
實施例 27	草酸 3.4	葡萄糖 0.05	96.55	◎	○	◎
實施例 28	草酸 3.4	葡萄糖 0.1	96.5	◎	○	◎

※1 光阻殘渣去除性 ◎：非常好 ○：良好
△：部分殘渣殘留 X：無法去除

※2 Al-Cu 腐蝕性 ◎：無腐蝕 ○：僅極少部分產生表面粗糙
△：表面造成粗糙 X：膜厚減少

※ 3 W 腐蝕性 ◎：無腐蝕 ○：僅極少部分產生表面粗糙
△：表面造成粗糙 X：膜厚減少

※ 4 TMAH：TetraMethyAminonium Hydroxide（氫氧化四甲基銨）

由以上之結果，本光阻殘渣去除液組成物，係於使用各種層間絕緣膜或金屬材料之半導體電路元件的製造工程，不會對導線材料或層間絕緣膜產生化學浸蝕，能夠於乾蝕刻後，進行殘留的光阻殘渣之去除。

【發明之效果】

藉由使用本發明之半導體電路元件製造工程的光阻殘渣去除液組成物，對於乾蝕刻後所殘留的光阻殘渣之去除性極佳，並且不會對導線材料之腐蝕或層間絕緣膜等造成浸蝕，能夠進行光阻殘渣之去除。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係水溶液中之銅（Cu）狀態的 pH-氧化還原電位圖。

【元件代表符號簡單說明】

無元件代表符號

肆、中文發明摘要

本發明係提供一種半導體電路元件之製造工程的光阻殘渣去除液組成物，其對於乾蝕刻後所殘留的光阻殘渣之去除性極佳，並且不會浸蝕導線材料或層間絕緣膜等。

此種光阻殘渣去除液組成物的特徵在於包含：由脂肪族聚羧酸及其鹽類所形成的群組中，選出其中的 1 種或 2 種以上；以及由還原性化合物及其鹽類所形成的群組中，選出其中的 1 種或 2 種以上。

伍、英文發明摘要

The object of the present invention is to provide, in the production of semiconductor circuit elements, a photoresist residue removing liquid composition which is excellent for removing photoresist residues after dry etching without attacking the wiring material or the interlayer insulating film etc.

This is made possible by a photoresist residue removing liquid composition containing one or more members selected from the group consisting of reducing compounds and their salts and one or more members selected from the group consisting of aliphatic polycarboxylic acids and their salts.

拾、申請專利範圍

1. 一種光阻殘渣去除液組成物，包含：

由脂肪族聚羧酸及其鹽類所形成的群組中，選出其中的 1 種或 2 種以上；以及

由還原性化合物及其鹽類所形成的群組中，選出其中的 1 種或 2 種以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之光阻殘渣去除液組成物，係水溶液。

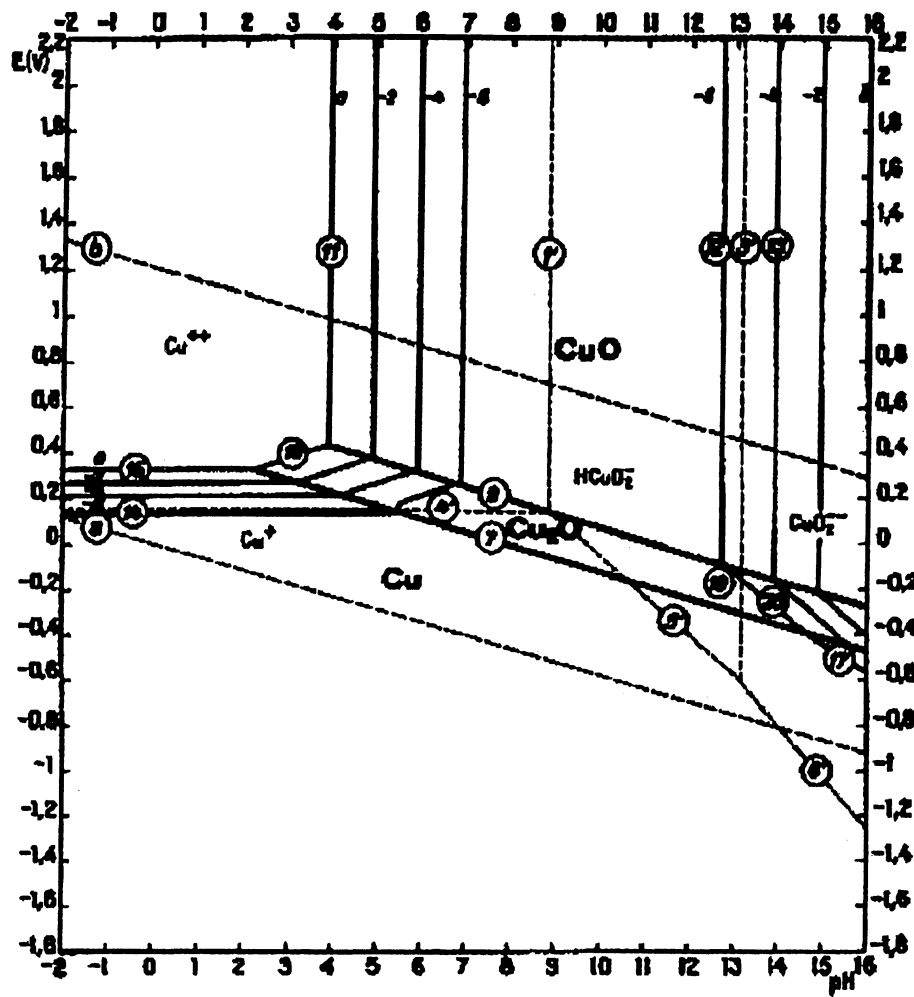
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之光阻殘渣去除液組成物，其中，脂肪族聚羧酸為由草酸、丙二酸、酒石酸、蘋果酸、琥珀酸與檸檬酸所形成的群組中，選出其中的 1 種或 2 種以上。

4. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之光阻殘渣去除液組成物，其中，還原性化合物為由乙醛酸、抗壞血酸、葡萄糖、甘露糖所形成的群組中，選出其中的 1 種或 2 種以上。

5. 如申請專利範圍第 1~4 項中任一項之光阻殘渣去除液組成物，其中，還原性化合物之使用濃度為 0.001~10 wt%。

6. 如申請專利範圍第 1~5 項中任一項之光阻殘渣去除液組成物，係使用於光阻殘渣去除。

第 1 圖



陸、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無指定代表圖

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無化學式