

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/42 (2006.01)

H01L 21/306 (2006.01)

H01L 21/3213 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02155744.6

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1246739C

[22] 申请日 2002.12.4 [21] 申请号 02155744.6

[30] 优先权

[32] 2001.12.4 [33] JP [31] 2001-370122

[71] 专利权人 关东化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 石川典夫 大和田拓央

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

光致抗蚀剂残渣除去液组合物

[57] 摘要

一种光致抗蚀剂残渣除去液组合物，其特征在于，该组合物含有从脂肪族多元羧酸及其盐组成的组中选择的一种或两种以上，和从还原性化合物及其盐组成的组中选择的一种或两种以上。该组合物在半导体电路元件的制造步骤中，对于蚀刻后残留的光致抗蚀剂残渣的除去性优良，且可以不腐蚀配线材料和不对配线材料和层间绝缘膜材料产生化学浸蚀。

1. 一种光致抗蚀剂残渣除去液组合物，其特征在于，该组合物含有 0.05~10 重量%的从脂肪族多元羧酸及其盐组成的组中选择的一种或两种以上，和 0.001~10 重量%的从还原性化合物及其盐组成的组中选择的一种或两种以上，所述还原性化合物是从乙醛酸、戊二醛、乙二醛、葡糖酸、庚糖酸、阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖、葡庚糖、葡庚酮糖、山梨糖、果糖、甘露糖、乳糖、2-丁炔-1-醇、3-丁炔-1-醇之中选择的。

2. 根据权利要求 1 所述的光致抗蚀剂残渣除去液组合物，其特征在于，该组合物是水溶液。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的光致抗蚀剂残渣除去液组合物，其特征在于，所述脂肪族多元羧酸是从草酸、丙二酸、酒石酸、苹果酸、琥珀酸和柠檬酸组成的组中选择的一种或两种以上。

4. 权利要求 1 或 2 所述的光致抗蚀剂残渣除去液组合物用于除去光致抗蚀剂残渣的用途。

光致抗蚀剂残渣除去液组合物

技术领域

本发明涉及一种光致抗蚀剂残渣除去液组合物，更具体地说，涉及一种用于去除半导体电路元件的制造中层间绝缘材料和配线材料、电容器、电极材料的干蚀刻后的光致抗蚀剂残渣的光致抗蚀剂残渣除去液组合物（此处所说的光致抗蚀剂残渣包含在研磨加工处理后在基板表面上残留的作为不完全研磨物的光致抗蚀剂残渣和在配线及通路孔侧面上残留的侧壁保护膜（也称作为兔耳））。

背景技术

干蚀刻是在半导体电路元件的制造工程中用于形成层间绝缘膜材料、配线材料等的图形的最重要的技术。

干蚀刻是通过溅射涂布、化学气相沉积、电解电镀、回转涂布等在成膜了层间绝缘材料、配线材料等的基板上涂布光致抗蚀剂，通过曝光、显影形成图形，接着以该光致抗蚀剂作为罩模，通过采用反应性气体的干蚀刻形成层间绝缘膜和配线图形的技术。该干蚀刻后的基板通常是进行研磨抛光处理，研磨抛光除去用作罩模的光致抗蚀剂后，通过光致抗蚀剂剥离液除去作为仍然残留的一部分残渣物的光致抗蚀剂的残渣等。

干蚀刻后残留的光致抗蚀剂残渣用以前通常使用的有机溶剂和烷醇胺组合而成的光致抗蚀剂剥离液不能完全地去除（例如特开平 5-281753 号公报；美国专利第 5480585 号）。其原因被认为是研磨抛光后的光致抗蚀剂残渣的一部分与被蚀刻材料同时无机化。在这方面，作为干蚀刻后残留的光致抗蚀剂残渣的去除技术，已提出了含有氟系化合物的光致抗蚀剂残渣除去液（特开平 7-201794 号公报；欧洲专利公开第 662705 号）、含有羟基胺的光致抗蚀剂残渣除去液（美国专利第 5334332 号）、含有季铵

化合物的光致抗蚀剂残渣除去液（特开平 8-262746；美国专利 5567574）等。

但是，如果这些光致抗蚀剂残渣除去液残留，则会腐蚀配线材料，所以通过异丙醇等有机溶剂对该除去液进行淋洗，且为了完全地除去光致抗蚀剂残渣，需要在高温下处理。另外这些光致抗蚀剂残渣除去液以 10%—100% 的比率含有有机化合物，对环境的负担大，所以是不优选的。

另外，因为能够被除去的光致抗蚀剂残渣同配线材料的组成是类似的，所以会同时引起配线材料的腐蚀，由此提出了含有山梨糖醇等的光致抗蚀剂剥离剂组合物（特开平 8-262746；美国专利第 5567574）。

此外，由本发明者公开了含有脂肪族羧酸及其盐的光致抗蚀剂残渣除去液（特开平 11-316464 号）。该除去液因为不含有有机溶剂，所以对环境的负担小，可以不对 Al-Si-Cu、Al-Cu、W、Ti、TiN 等的金属配线造成腐蚀地进行使用。但是，近年来随着配线的微细化，蚀刻、研磨抛光条件变得苛刻，就会有抗蚀剂残渣更强地附着。因此，为了完全地除去抗蚀剂残渣，需要高温、长时间地处理，因此有时发生 Al-Si-Cu、Al-Cu 的腐蚀。因此，要求相比于以前的技术，具有高的腐蚀防止效果的腐蚀防止剂。

而且，通常在半导体电路元件导入了多层配线结构，下部的铝配线和上部的铝配线的连接是在层间绝缘膜中形成通路孔（ビアホール）、在该通路孔中埋入钨等金属而使其导通。图形尺寸较大的半导体电路元件中，上部的配线和通路孔是完全地接触，由上部的配线将通路孔被覆。但是，近年来随着配线的微细化，对配线和通路孔的形成要求高的精度，所以上部的配线和通路孔的位置发生偏移，不完全地接触，通路孔不被被覆，可能发生上部的配线下面的钨等埋入的金属露出的情况。

这样的配线结构被称为无边界通路（ボーダーレスビア），但是在无边界通路结构的通路孔上形成配线时，抗蚀剂残渣附着在上部的配线和埋入在通路孔中的钨的表面上。为了除去该残渣，在使用含有上述的羟基胺或季铵化合物的强碱性抗蚀剂残渣除去液的场合，发生钨由于电化学反应溶解的问题。因此，提出了含有磷酸铵的抗蚀剂残渣除去液（特开平 2000

—232063)。但是，在抗蚀剂除去性不充分的情况下，添加表面活性剂是必要的，而且在这种情况下，因为含有磷化合物，所以担心对环境造成负担。

另一方面，随着近年来半导体电路元件的微细化、高性能化，开始采用新的配线材料和层间绝缘材料，与此同时，也可限于仅仅照样使用以前可以使用的光致抗蚀剂残渣除去液。

例如由于半导体电路元件的微细化、高速化的要求，以减低配线电阻为目的，研讨了铜配线的导入，通过金属镶嵌方法形成铜配线是可能。金属镶嵌方法是在层间绝缘膜上作为沟形成配线图形，采用溅射和电解电镀埋入铜之后，采用化学机械研磨（CMP）等除去多余的覆盖铜，形成配线图形的方法。

在作为该新的配线材料的铜配线材料的抗蚀剂剥离液中，含有三唑化合物作为铜的腐蚀防止剂（特开 2001-22095、特开 2001—22096、特开 2000—162788），与上述同样，加温的处理和异丙醇等的淋洗是必要的，还具有含有机溶剂的问题。另外，具有含苯并三唑衍生物作为铜的腐蚀防止剂的抗蚀剂用剥离液组合物（特开 2001—83712），这也是含有水溶性有机溶剂的，也存在前述的问题。另外，三唑化合物和苯并三唑衍生物还存在生物分解性差，废液处理的负担大的问题。而且因为三唑化合物、苯并三唑衍生物对水的溶解性是低的，水淋洗后在晶片表面上残留了这些腐蚀防止剂，会产生对后续步骤造成不良影响的问题。

另一方面，由于近年来同样地要求半导体电路元件的微细化、高速化，以减低配线间容量为目的，研讨了导入低介电率层间绝缘膜（所谓的 low-k 膜）。通常地，low-k 膜有：以芳香族芳香基化合物为代表的有机膜、以氢倍半硅氧烷（HSQ）和甲基倍半硅氧烷（MSQ）为代表的硅氧烷膜、多孔质二氧化硅膜等。在采用这样的配线材料和层间绝缘膜材料制造半导体电路元件的场合，形成连接下部的铜配线和上部的配线的通路孔和上部配线沟时，进行层间绝缘膜材料或各种 low-k 膜的干蚀刻，但是这时，形成与使用以前的配线材料和层间绝缘膜材料所形成的组成不同的光致抗蚀

剂残渣。另外，铜或各种 low-k 膜比以前使用的配线材料和层间绝缘膜材料，耐药品性差，在除去干蚀刻后残留的光致抗蚀剂残渣时，不能照样使用以前的铝配线用光致抗蚀剂残渣除去液。例如，上述的光致抗蚀剂残渣除去液中含有的烷醇胺、季胺化合物、氟化合物引起耐腐蚀性差的铜的腐蚀，而且烷醇胺季胺化合物还引起各种 low-k 膜的膜减损、结构变化、介电率变化、机械强度变化等。而且，因为 low-k 膜耐药品性差，所以光致抗蚀剂的除去优选在低温下进行。

因此，迄今为止，对于新的材料，已经研究了各种各样的腐蚀防止剂，对酸性的除去液显示出充分的腐蚀防止效果，但是环境上是不优选的，没有得到满足了现有标准的腐蚀防止剂。

因此，本发明的目的是提供一种光致抗蚀剂残渣除去液，其在半导体电路元件的制造步骤中，能将对采用以前使用的 Al-Si-Cu、W、Ti、TiN 等实施金属配线的基板，用比以前更苛刻的条件进行研磨抛光、干蚀刻时生成的、比以前更强地附着的光致抗蚀剂残渣除去而不腐蚀配线。

本发明的另一个目的是提供一种光致抗蚀剂残渣除去液，其在半导体电路元件的制造步骤中，能将对采用作为新的配线材料的 Cu 实施金属配线的基板，进行研磨抛光、干蚀刻时生成的、组成与以前不同的光致抗蚀剂残渣除去而不腐蚀配线。

本发明的又一个目的是提供一种光致抗蚀剂残渣除去液，其在半导体电路元件的制造步骤中，能将对施加了低介电率层间绝缘膜的基板，进行研磨抛光、干蚀刻时生成的、组成与以前不同的光致抗蚀剂残渣除去而不引起层间绝缘膜的膜减损、结构变化、介电率变化、机械强度的劣化等。

本发明的再一目的是提供一种光致抗蚀剂残渣除去液，其在半导体电路元件的制造步骤中，能将对采用以前使用的 Al-Si-Cu、W、Ti、TiN 等施加金属配线的基板，在用与以前同样的条件进行研磨抛光、干蚀刻时生成的光致抗蚀剂残渣除去而不腐蚀配线。

本发明的进一步的目的是提供一种光致抗蚀剂残渣除去液，其在半导体电路元件的制造步骤中，能将对施加了作为由通路孔连接的金属配线、在通

路孔中埋入的金属是一部分露出的金属配线的基板未进行研磨抛光、干蚀刻时生成的光致抗蚀剂残渣除去而不溶解漏出的金属配线。

本发明的又一目的是提供一种光致抗蚀剂残渣除去液，其在半导体电路元件的制造步骤中，即使在低温下也可良好地除去进行研磨抛光、干蚀刻时生成的光致抗蚀剂残渣。

发明内容

针对上述课题，本发明者为了开发不腐蚀铝和铜，不引起作为新材料的 Low-K 膜的膜减损、结构变化、介电率变化、机械强度变化等的光致抗蚀剂残渣除去液组合物，进行了深入研究，结果发现，一种特征为含有从脂肪族多元羧酸及其盐组成的组中选择的一种或两种以上，和从还原性化合物及其盐组成的组中选择的一种或两种以上的物质的一种光致抗蚀剂残渣除去液组合物，解决了上述课题，从而完成了本发明。

即，本发明涉及一种光致抗蚀剂残渣除去液组合物，其特征在于，该组合物含有从脂肪族多元羧酸及其盐组成的组中选择的一种或两种以上，和从还原性化合物及其盐组成的组中选择的一种或两种以上。

又，本发明所涉及的所述光致抗蚀剂残渣除去液组合物特征是为水溶液。

又，本发明所涉及的光致抗蚀剂残渣除去液组合物特征在于，所述脂肪族多元羧酸是从草酸、丙二酸、酒石酸、苹果酸、琥珀酸和柠檬酸组成的组中选择的一种或两种以上。

又，本发明所涉及的所述光致抗蚀剂残渣除去液组合物特征在于，所述还原性化合物是从乙醛酸、抗坏血酸、葡萄糖、甘露糖组成的组中选择的一种或两种以上。

又，本发明所涉及的光致抗蚀剂残渣除去液组合物特征在于，所述还原性化合物的使用浓度是 0.001~10 重量%。

又，本发明涉及所述光致抗蚀剂残渣除去液组合物用于除去光致抗蚀剂残渣的用途。

本发明的光致抗蚀剂残渣除去液组合物是通过含有还原性化合物，在特别是使用铜、铝、或钨等任一の場合，相比于已有技术的情况，对于干蚀刻后残留的光致抗蚀剂残渣除去性优异，同时防止了这些金属材料的腐蚀。因此，还可除去由于苛刻的蚀刻、研磨抛光条件坚固地附着的光致抗蚀剂残渣而不腐蚀金属材料。另外，即使对于腐蚀性差的铜，也可使用，而且即使对于作为新材料的 Low-k 膜，也不会引起作为现有问题的膜减损、介电率变化、机械强度变化，可以用于高精度的配线材料中。另外，在作为水溶液使用的場合，因为不含有有机溶剂，对环境的负担是小的。另外，不进行使用醇等有机溶剂的淋洗，且可以用低温除去抗蚀剂残渣。

用于本发明的光致抗蚀剂残渣除去液组合物中的还原性化合物是指，乙醛酸、戊二醛、乙二醛之类具有醛基的有机化合物，抗坏血酸、葡糖酸、庚糖酸之类具有反应性多重键的糖酸，阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖、葡庚糖、葡庚酮糖、山梨糖、果糖、甘露糖、乳糖等还原糖，儿茶酚、焦棓酚、没食子酸及其它们的衍生物之类芳香族羟基化合物、和 2-丁炔-1,4-二醇、2-丁炔-1-醇、3-丁炔-1-醇之类具有反应性多重键的有机化合物等之中，具有与脂肪族多元羧酸组合使用作为金属材料的腐蚀防止剂的机能的化合物。因此，即使是具有还原性的化合物，象二甲基胺硼烷、三甲基胺硼烷等胺类那样在水溶液中也不稳定，象肼、羟基胺那样也与铜形成水溶性络合体而腐蚀铜，另外，磷酸及其盐等也腐蚀铜，因此，这些化合物即使具有还原性，也不包含在本发明中所述的还原性化合物中。

作为本发明中特别优选的还原性化合物，例如可列举出：乙醛酸、抗坏血酸、甘露糖。

用于本发明的光致抗蚀剂残渣除去液组合物中的还原性化合物是起着铜和铝的腐蚀防止剂的机能。其机理未必明确，但是认为其中原因之一是除去液控制氧化还原电位、即控制各种金属间的电子的接受而防止腐蚀。

通常认为，水溶液中的金属的腐蚀受水溶液的 PH、氧化还原电位、温度、螯合剂的有无以及水溶液中共存的其它金属的影响，其中溶液的

PH、氧化还原电位是重要的因素。因此，可以推测，上述还原性化合物通过控制这些因素而防止水溶液中的金属的腐蚀。

例如，图 1 中显示了表示水溶液中的铜（Cu）的状态的 PH—氧化还原电位图（M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution (National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974)。铜在酸性溶液中有 Cu（金属区域）和 Cu^{2+} （溶解区域），一般的酸性溶液氧化还原电位是高的，变成 Cu^{2+} 溶解在溶液中。因此，为了防止 Cu 的腐蚀，必须使溶液的氧化还原电位降低至金属区域，据认为，通过添加还原性化合物至酸性溶液中而可能得以实现。但是，并不能认为所有的具有还原性的化合物均具有作为腐蚀防止剂的效果，例如虽然肼、羟基胺等胺类或膦酸是具有还原性的化合物，但是它们显著地腐蚀铜等。这表明腐蚀是受氧化还原电位以外的 PH 和共存离子大大地左右，本发明中的还原性化合物是与草酸等脂肪族多元羧酸组合，并考虑到上述这些要素而进行适当的选择。

因此，本发明的光致抗蚀剂残渣除去液是可以将在半导体电子元件的制造步骤中，对使用以前的 Al-Si-Cu, W, Ti, TiN 等实施金属配线的基板，在用比以前苛刻的添加进行研磨抛光、干蚀刻等时生成的，比以前坚固地附着的光致抗蚀剂残渣除去而不腐蚀配线。

另外，本发明的光致抗蚀剂残渣除去液是可以将对于使用作为新配线材料的 Cu 实施金属配线的基板进行研磨抛光、干蚀刻等时生成的，具有与以前不同的组成的光致抗蚀剂残渣除去而不腐蚀配线。

而且，本发明的光致抗蚀剂残渣除去液是可以将对施加了低介电率层间绝缘膜的基板进行研磨抛光、干蚀刻等时生成，具有与以前不同的组成的光致抗蚀剂残渣除去，而不引起层间绝缘膜的膜减损、结构变化、介电率变化、机械强度的劣化等。

另外，本发明的光致抗蚀剂残渣除去液可以不腐蚀配线地除去对使用现有的 Al-Si-Cu, W, Ti, TiN 等实施金属配线的基板，在以前条件下进行研磨抛光、干蚀刻等时生成的光致抗蚀剂残渣。

而且,本发明的光致抗蚀剂残渣除去液能够将对施加了作为由通路孔连接的金属配线、在通路孔中埋入的金属是一部分露出的金属配线的基板未进行研磨抛光、干蚀刻时生成的光致抗蚀剂残渣除去而不溶解漏出的金属配线。

还有,本发明的光致抗蚀剂残渣除去液即使在低温下也可良好地除去光致抗蚀剂残渣。

附图说明

图1是显示水溶液中的铜(Cu)的状态的PH-氧化还原电位图。

具体实施方式

本发明的光致抗蚀剂残渣除去液组合物中使用的脂肪族多元羧酸及其盐例如可列举出草酸、丙二酸、酒石酸、琥珀酸等二元羧酸类、苹果酸等羟基二元羧酸类、柠檬酸等羟基三元羧酸类以及它们的盐等。

研磨抛光后残留的光致抗蚀剂残渣的组成根据实施干蚀刻的材料而是不同的。对铜配线上的层间绝缘膜等进行干蚀刻的场合,在研磨抛光后的通路孔的底面和侧壁上存在的光致抗蚀剂残渣含有铜的氧化物。因此,作为除去光致抗蚀剂残渣的成分,可列举出脂肪族多元羧酸,通过适当地选择情况,可溶解除去。另外,干蚀刻铝配线的场合,在研磨抛光后的配线侧壁和表面上存在的光致抗蚀剂残渣主要包含铝的氧化物。因此,作为除去光致抗蚀剂残渣的成分,可列举出脂肪族多元羧酸,通过适当地选择情况,可溶解除去。

因此,因为脂肪族多元羧酸类在铜氧化物和铝氧化物的除去性方面是优良的,且可以将铜配线,铝配线的腐蚀抑制到最小限度,所以它们用作本发明的光致抗蚀剂残渣除去液组合物中除去光致抗蚀剂残渣的成分,特别是,优选草酸。

用于本发明的光致抗蚀剂残渣除去液组合物中的还原性化合物是,如前所述的,乙醛酸、戊二醛、乙二醛之类具有醛基的有机化合物,抗坏血

酸、葡糖酸庚糖酸之类具有反应性多重键的糖酸，阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖、葡庚糖、葡庚酮糖、山梨糖、果糖、甘露糖、乳糖之类还原糖，儿茶酚、焦棓酚、没食子酸及其它们的衍生物等芳香族羟基化合物、和 2-丁炔-1, 4-二醇、2-丁炔-1-醇、3-丁炔-1-醇等具有反应性多重键的有机化合物等。作为特别优选的还原性化合物，例如可列举出：乙醛酸、抗坏血酸、葡萄糖、甘露糖等。

本发明的含有脂肪族多元羧酸的光致抗蚀剂残渣除去液组合物可以用中和及利用通过微生物的活性污泥法处理。而且，因为不含有氟化合物和磷化合物，所以不需要委托废液处理者分别回收废液并进行处理，对环境的负担小，从可减低废液处理费用的观点看，也是有利的。

脂肪族多元羧酸类的浓度是根据其除去对象适宜地决定，但是考虑到除去能力和配线材料的腐蚀，优选是 0.05~10 重量%，更优选是 0.1~5.0 重量%。

还原性化合物是为了防止在配线材料等中使用的金属腐蚀而被使用，但使用浓度是由光致抗蚀剂残渣除去性、配线材料和对层间绝缘材料材料的化学浸蚀性、特别是经济性、沉淀物和结晶发生的有无的观点决定，优选是 0.001~10 重量%范围，更优选是 0.01~5 重量%范围。

如果考虑对材料的腐蚀性，本发明中的光致抗蚀剂残渣除去液组合物优选是在低温下进行，更优选是 25~40℃。

（实施例）

下面，就本发明的光致抗蚀剂残渣除去液组合物，通过实施例和比较例更详细地说明本发明，但本发明不限于这些实施例。

1) 光致抗蚀剂残渣除去液组合物评价试验 1 (Cu/Low-K)

在硅晶片上依次成膜成 Cu、层间绝缘膜 (Low-K) 等，以在层间绝缘膜上涂布、曝光、显影而成的抗蚀剂作为罩模进行干蚀刻，形成通路孔后，通过研磨抛光除去抗蚀剂，制得生成了光致抗蚀剂残渣的晶片。接着，将该晶片在光致抗蚀剂残渣除去液中在 25℃ 下浸渍处理 10 分钟，用超纯

水流水淋洗处理,进行干燥之后,用电子显微镜确认光致抗蚀剂残渣的除去性和对铜(Cu)的腐蚀性、对Low-K膜的化学浸蚀性。其结果示于表1中。

表1

	光致抗蚀剂除去液组成(重量%)			评价	
	光致抗蚀剂残渣除去成分	腐蚀防止剂	水	光致抗蚀剂残渣除去性 ^{※1}	Cu腐蚀性 ^{※2}
比较例1	TMAH ^{※3} 1	—	99	◎	×
比较例2	二甘醇胺 1	—	99	◎	×
比较例3	NH ₄ F 1	—	99	◎	×
比较例4	草酸 3.4	—	96.6	◎	△
比较例5	草酸 3.4	D-山梨糖醇 5	91.6	◎	△
比较例6	草酸 3.4	苯并三唑 1	95.6	◎	△
比较例7	丙二酸 3.4	—	96.6	◎	×
比较例8	酒石酸 3.4	—	96.6	○	○
比较例9	柠檬酸 3.4	—	96.6	○	○
实施例1	草酸 3.4	乙醛酸 0.05	96.55	◎	◎
实施例2	草酸 3.4	乙醛酸 0.1	96.5	◎	◎
实施例3	草酸 3.4	乙醛酸 10	86.6	◎	◎
实施例4	草酸 3.4	抗坏血酸 0.05	96.55	◎	◎
实施例5	草酸 3.4	抗坏血酸 0.1	96.5	◎	◎
实施例6	草酸 3.4	抗坏血酸 10	86.6	◎	◎
实施例7	草酸 3.4	葡萄糖 0.05	96.55	◎	◎
实施例8	草酸 3.4	葡萄糖 0.1	96.5	◎	◎
实施例9	草酸 3.4	甘露糖 0.05	96.55	◎	◎
实施例10	草酸 3.4	甘露糖 0.1	96.5	◎	◎
实施例11	丙二酸 3.4	乙醛酸 0.1	96.5	◎	○
实施例12	酒石酸 3.4	乙醛酸 0.1	96.5	○	◎
实施例13	柠檬酸 3.4	乙醛酸 0.1	96.5	○	◎

※1 光致抗蚀剂残渣除去性 ◎: 非常良好 ○: 良好 △: 一部分残渣残存 ×: 不可除去

※2 Cu 腐蚀性 ◎: 没有腐蚀 ○: 表面稍微发生破裂 △: 表面发生破裂 ×: 膜减损

※3 TMAH: 四甲基氢氧化铵

2) 光致抗蚀剂残渣除去液组合物评价试验 2 (Al—Cu)

在硅晶片上依次成膜成 Al—Cu, 以在 Al—Cu 上涂布、曝光、显影而成的抗蚀剂作为罩模进行干蚀刻, 形成 Al—Cu 配线后, 通过研磨抛光除去抗蚀剂, 制得生成了光致抗蚀剂残渣的晶片。接着, 将该晶片在光致抗蚀剂残渣除去液中在 25℃ 下浸渍处理 10 分钟, 用超纯水流水淋洗处理, 进行干燥之后, 用电子显微镜确认光致抗蚀剂残渣的除去性和对 Al—Cu 的腐蚀性。其结果示于表 2 中。

表 2

	光致抗蚀剂除去液组成 (重量%)			评价	
	光致抗蚀剂残渣除去成分	腐蚀防止剂	水	光致抗蚀剂残渣除去性 ^{※1}	Al-Cu 腐蚀性 ^{※2}
比较例 10	TMAH ^{※3} 1	—	99	◎	×
比较例 11	二甘醇胺 1	—	99	○	×
比较例 12	NH ₄ F 1	—	99	◎	×
比较例 13	草酸 3.4	—	96.6	◎	△
比较例 14	草酸 3.4	D-山梨糖醇 5	91.6	◎	△
比较例 15	丙二酸 3.4	—	96.6	◎	○
比较例 16	酒石酸 3.4	—	96.6	×	○
比较例 17	柠檬酸 3.4	—	96.6	×	○
实施例 14	草酸 3.4	乙醛酸 0.05	96.55	◎	◎
实施例 15	草酸 3.4	乙醛酸 0.1	96.5	◎	◎
实施例 16	草酸 3.4	乙醛酸 10	86.6	◎	◎
实施例 17	草酸 3.4	抗坏血酸 0.05	96.55	◎	◎
实施例 18	草酸 3.4	抗坏血酸 0.1	96.5	◎	◎
实施例 19	草酸 3.4	抗坏血酸 10	86.6	◎	◎
实施例 20	草酸 3.4	葡萄糖 0.05	96.55	◎	○
实施例 21	草酸 3.4	葡萄糖 0.1	96.5	◎	○
实施例 22	丙二酸 3.4	乙醛酸 0.1	96.5	◎	◎

※1 光致抗蚀剂残渣除去性 ◎: 非常良好 ○: 良好 △: 一部分残渣残存 ×: 不可除去

※2 Al—Cu 腐蚀性 ◎: 没有腐蚀 ○: 表面稍微发生破裂 △: 表面发生破裂 ×: 膜减损

※3 TMAH: 四甲基氢氧化铵

3) 光致抗蚀剂残渣除去液组合物评价试验 3（无边界通路结构）

在硅晶片上依次成膜成层间绝缘膜等，以涂布、曝光、显影而成的抗蚀剂作为罩模进行干蚀刻，以将钨（W）埋入至孔穴中。其后成膜 Al—Cu，以涂布、曝光、显影而成的抗蚀剂作为罩模进行干蚀刻，形成 Al—Cu 配线后，通过研磨抛光除去抗蚀剂，制得生成了光致抗蚀剂残渣的晶片。接着，将该晶片在光致抗蚀剂残渣除去液中在 25℃ 下浸渍处理 10 分钟，用超纯水流水淋洗处理，进行干燥之后，用电子显微镜确认光致抗蚀剂残渣的除去性和对 Al—Cu、W 的腐蚀性。其结果示于表 3 中。

表 3

	光致抗蚀剂除去液组成（重量%）			评价		
	光致抗蚀剂残渣除去成分	腐蚀防止剂	水	光致抗蚀剂残渣除去性*1	Al-Cu 腐蚀性*2	W 腐蚀性*3
比较例 18	TMAH*4 1	—	99	◎	×	×
比较例 19	二甘醇胺 1	—	99	○	×	×
比较例 20	NH ₄ F 1	—	99	◎	×	△
比较例 21	草酸 3.4	—	96.6	◎	△	◎
比较例 22	草酸 3.4	D-山梨糖醇 5	91.6	◎	△	◎
实施例 23	草酸 3.4	乙醛酸 0.05	96.55	◎	◎	◎
实施例 24	草酸 3.4	乙醛酸 0.05	96.5	◎	◎	◎
实施例 25	草酸 3.4	抗坏血酸 0.05	96.55	◎	◎	◎
实施例 26	草酸 3.4	抗坏血酸 0.1	96.5	◎	◎	◎
实施例 27	草酸 3.4	葡萄糖 0.05	96.55	◎	○	◎
实施例 28	草酸 3.4	葡萄糖 0.1	96.5	◎	○	◎

※1 光致抗蚀剂残渣除去性 ◎：非常良好 ○：良好 △：一部分残渣残存 ×：不可除去

※2 Al—Cu 腐蚀性 ◎：没有腐蚀 ○：表面稍微发生破裂 △：表面发生破裂 ×：膜减损

※3 W 腐蚀性 ◎：没有腐蚀 ○：表面稍微发生破裂 △：表面发生破裂 ×：膜减损

※4 TMAH：四甲基氢氧化铵

从以上结果可知，本光致抗蚀剂残渣除去液在使用各种层间绝缘膜材料和金属材料的半导体电路元件的制造步骤中，可以除去干蚀刻后残留的光致抗蚀剂残渣而不对配线材料和层间绝缘膜材料产生化学浸蚀。

通过使用本发明的光致抗蚀剂残渣除去液组合物，在半导体电路元件的制造步骤中，对于蚀刻后残留的光致抗蚀剂残渣的除去性优良，且可以不腐蚀配线材料和不对配线材料和层间绝缘膜材料产生化学浸蚀地除去光致抗蚀剂残渣。

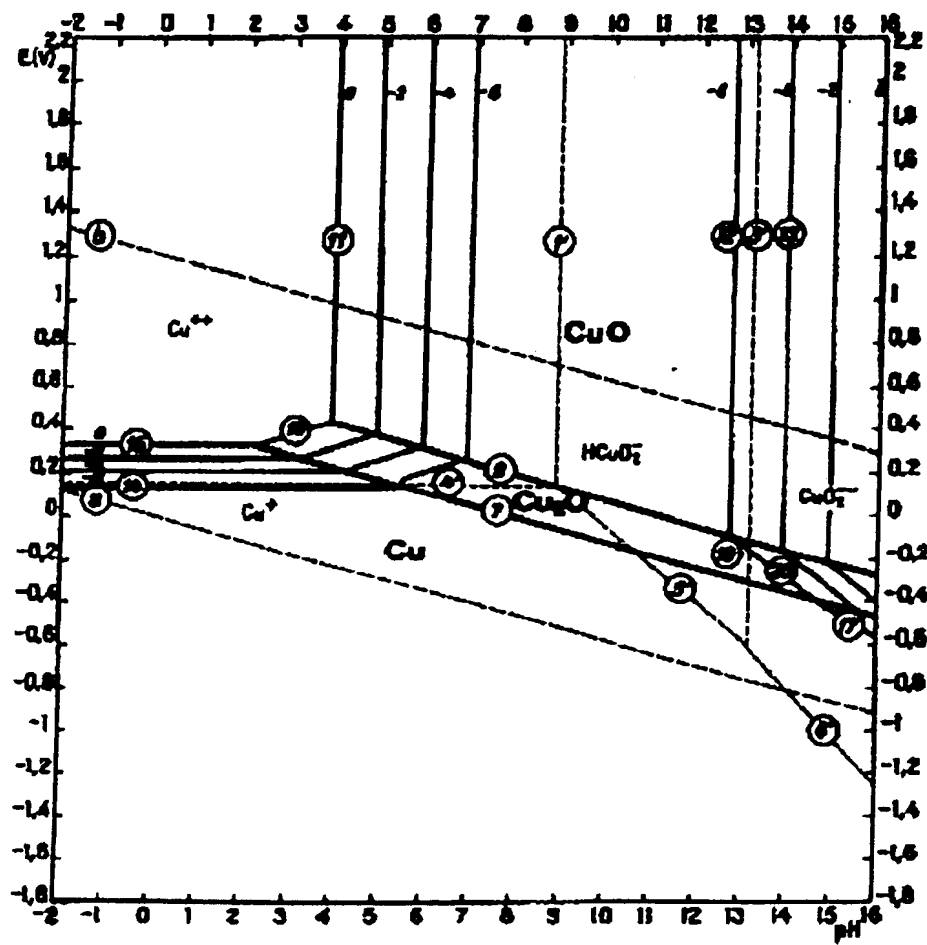


图 1