



國立中山大機械與機電工程研究所

碩士論文

Department of Mechanical and Electro-mechanical Engineering

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

低成本有機光阻剝除劑於半導體封裝製程應用

**Low-cost organic photoresist Stripper in  
semiconductor packaging process applications**

研究生：蘇殷寬

Yin-Kuan Su

指導教授：林哲信 博士

Dr. Che-Hsin Lin

中華民國 104 年 7 月

July 2015

# 論文審定書

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校機械與機電工程學系碩士班

研究生蘇殷寬（學號：M023020034）所提論文

低成本有機光阻剝除劑於半導體封裝製程應用  
Low-cost organic photoresist Stripper in semiconductor packaging  
process applications

於中華民國 104 年 7 月 7 日經本委員會審查並舉行口試，符  
合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 潘正堂 潘正堂 委員 林哲信 林哲信  
委員 莊婉君 莊婉君 委員 莊承鑫 莊承鑫  
委員 楊秉豐 楊秉豐 委員 \_\_\_\_\_

指導教授(林哲信) 林哲信 (簽名)

# 論文授權書

## 致謝

時間回到 2013 年 7 月，剛加入中山大學生醫機電實驗室，對於實驗室的一切都感到陌生。經過兩年紮實的訓練，已經可以獨當一面的完成研究。感謝林哲信教授提供學生機會參與產學計劃，執行的過程給予學生許多寶貴的建議與指導，使得實驗的少走不少的冤枉路。感謝老師提供無限的資源，讓我在實驗無後顧之憂。感謝日月光半集團的陳嘉賓經理，提供研究的材料與製程條件，讓計劃順利的完成。感謝口試委員潘正堂老師、莊婉君老師、楊秉豐博士、莊承鑫老師，提供許多建議與指正，使我的學位論文可以更豐富與完整。

做研究總是會遇到困難與瓶頸，感謝實驗室與健身房夥伴們的打氣，才能順利完成論文。感謝白祥廷與張健益的鼎力協助，沒有兩位共同熬夜，連續打拼 48 小時不間斷的實驗，沒辦法如此順利的獲得數據。恭喜健益到清大就讀碩士，祥廷留在生醫機電實驗室，為了各自的將來持續努力。感謝學長李和政、陳冠維、周辰勳，分享自身研究遇到挫折解決問題的方法，提供做為借鏡。謝謝助理黃鈺珊、同屆的蘇佩宇，每天總是不厭其煩的提醒大家開立發票與收據的統編，與申報薪水費用。

感謝同屆的吳尚璟，還記得入學的首日，你是我第一位認識的同學，從你身上學到非常積極的處事態度，在最後關頭推了我一把，共同完成學位口試。感謝同屆的王育祥，你總是將週遭看到美好的人事物與大家分享，讓煩悶的實驗生活增添不少歡樂。感謝同屆的高毅，看到你對事業與研究的拼勁，對你感到另眼相看。感謝碩一學弟與專題生們，妥當的安排實驗室各項事務，讓我能專心的完成論文。感謝父母、姐姐，在每次遇到困難的過程，總是無條件的給予激勵與安慰，無限的支持才能順利的完成碩士學位。即將要畢業了，這兩年的時間也認識不少台灣與外國的朋友，大家也即將要紛飛到各地開始下一段的旅程，期望朋友們在空閒之餘可以回到中山大學與大家再次相聚！

## 中文摘要

本研究提出高效能光阻剝除劑配方並應用於錫球電鍍剝除光阻，我們對市售與業界配方的成分進行質譜儀與紫外光光譜儀分析，並對兩種配方使用前後的吸收度差異進行實驗。本配方的主要成份為二甲基亞砷、N-甲基吡咯烷酮、四甲基氫氧化銨及苯並三唑。在對矽晶圓電鍍銅基板進行氧化測試後，發現添加苯並三唑具有較佳抗氧化效果。除此之外，因為業界配方的部分在剝除光阻的過程中會造成金屬結構腐蝕與塊狀剝落，本配方添加苯並三唑浸泡 Cu-SnAg 結構 12 小時，發現也能有效的抑制金屬腐蝕。實驗除了光阻剝除液對矽晶圓氧化與金屬結構腐蝕的部分外，最重要的則是測試剝除液剝除光阻的效能。首先塗佈厚膜正光阻於蝕刻玻璃，使用本配方後無光阻殘留，但業界配方則有片狀殘留物。但蝕刻玻璃無法直接比較剝除光阻效能，故塗佈厚膜正光阻於矽晶圓，發現本配方清洗效能依然優於業界配方。模擬業界產線清洗，將 Cu-Ni-SnAg / Cu-SnAg 樣品進行剝除光阻，使用本配方仍然不會有光阻殘留，業界配方有光阻殘留外還有明顯的腐蝕問題。且對於多層金屬結構亦無產生金屬腐蝕。接著評估剝除液的清洗極限壽命，本配方清洗極限為 2700 cm<sup>2</sup>/L 且無光阻殘留，業界配方則為 2280 cm<sup>2</sup>/L 且有光阻殘留，顯示本配方清洗效能高於業界配方 18%。最後用接觸角測量系統評估清洗後的矽晶圓表面的濕潤性，本配方清洗接觸角為 50°，業界配方清洗接觸角為 70°，將清洗樣品送至業界產線進行銅蝕刻測試，本配方清洗後對於銅蝕刻製程不會出現銅殘留，因此具有更佳的濕潤性。實驗結果顯示，我們提出的光阻剝除液配方在矽晶圓鍍銅基板抗氧化測試、Cu-SnAg 結構 12 小時腐蝕測試、光阻剝除效能測試、清洗極限測試、接觸角量測以及銅蝕刻測試都有較好的效能表現。

關鍵字: 光阻剝除、二甲基亞砷、N-甲基吡咯烷酮、四甲基氫氧化銨、錫球

# Abstract

This study presents a high-performance stripper for stripping the photoresist layer for solder balls electroplating. Mass spectrometry analysis is used for firstly analysis the composition for commercial strippers and the vendor recipes. Results indicates that the typical organic-based recipe was composed of dimethyl sulfoxide, N-methylpyrrolidone and tetramethyl ammonium hydroxide as the basic components. UV spectrometric analysis is also used to evaluate the optical absorbances for the fresh and used strippers. Results show that the developed recipe (named as BEMS-12) exhibited better photoresist stripping performance. However, the developed recipe showed stronger chemical activity such that the copper substrate and the electroplated metal bumps could be attacked by the developed stripper. In this regards, a benzotriazole-based corrosion inhibitor was used to prevent from the corrosion of the substrate. Results showed that the Cu-SnAg bumps could sustain in the recipe with corrosion inhibitor for 12 hours which is much better than the vendor recipe. In addition, the loading test results showed that the stripping performance of the developed recipe is up to 2700 cm<sup>2</sup>/L while the vender recipe is 2280 cm<sup>2</sup>/L, indicating 18% improvement. Moreover, the substrate cleaned with the developed recipe showed higher hydrophobicity compare to the vender recipe, which indicates better copper layer removal performance. The measured contact angel for the substrates cleaned with these two strippers were 70° and 50°, respectively. The developed BEMS-12 stripper shows better stripping performance, lower cost, longer shelf life, less corrosion attraction to the bumps and copper layer and better copper layer removal ability compare to the vender recipe currently in production line.

Keywords: Stripping, DMSO, NMP, TMAH, Bump

# 目錄

論文審定書 .....	i
論文授權書 .....	ii
致謝 .....	iii
中文摘要 .....	iv
Abstract .....	v
目錄 .....	vi
圖目錄 .....	ix
表目錄 .....	xii
符號表 .....	xiii
簡寫表 .....	xiv
第一章緒論 .....	1
1.1 前言 .....	1
1.2 封裝技術概述 .....	2
1.3 凸塊與凸塊金屬層介紹 .....	5
1.3.1 蒸鍍法 .....	7
1.3.2 短釘凸塊法 .....	8
1.3.3 電鍍法 .....	9
1.4 晶圓清洗技術介紹 .....	11
1.4.1 超臨界流體清洗法 .....	12
1.4.2 低溫霧化氣體清洗法 .....	13
1.5 光阻剝除液發展 .....	14
1.6 抗蝕劑介紹 .....	16
1.6.1 陽極抗蝕劑 .....	18

1.6.2 陰極抗蝕劑.....	19
1.6.3 有機抗蝕劑.....	20
1.6.4 揮發抗蝕劑.....	21
1.7 研究架構.....	22
第二章動機目的及原理 .....	24
2.1 研究動機與目的.....	24
2.2 光學微影技術.....	25
2.2.1 光阻簡介.....	27
2.3 光阻剝除原理.....	29
2.4 有機蝕劑保護原理.....	31
第三章實驗與方法 .....	34
3.1 光阻剝除液分析.....	34
3.1.1 質譜儀分析.....	34
3.1.2 紫外光光譜儀分析.....	35
3.2 矽晶圓電鍍銅基板氧化測試.....	36
3.3 金屬結構腐蝕測試.....	37
3.4 光阻剝除效能與壽命測試.....	38
3.5 接觸角量測與銅基板腐蝕測試.....	42
第四章實驗結果與討論 .....	43
4.1 光阻剝除液成份分析.....	43
4.2 紫外光光譜儀分析.....	46
4.3 矽晶圓基板電鍍鈦銅氧化測試.....	47
4.4 多層金屬結構腐蝕測試.....	48
4.5 光阻剝除效能測試.....	50
4.5.1 玻璃基板光阻剝除測試.....	50
4.5.2 矽晶圓基板光阻剝除測試.....	52



4.5.3 多層金屬結構光阻剝除測試.....	53
4.5.4 光阻剝除液壽命測試.....	54
4.6 矽晶圓鍍銅基板的溼潤性與銅蝕刻測試.....	59
第五章 結論與未來展望 .....	60
5.1 結論.....	60
5.2 展望.....	62
參考文獻 .....	63
自述 .....	69
附錄 .....	70



# 圖目錄

圖 1-1 摩爾定律趨勢走向 .....	1
圖 1-2 引腳插入與表面黏著封裝示意圖 .....	3
圖 1-3 球柵陣列封裝、插針網格陣列、雙列直插封裝、四方扁平封裝示意圖 ....	3
圖 1-4 打線接合技術、覆晶接合技術與捲帶自動接合技術結構示意圖 .....	4
圖 1-5 IBM C4 封裝結構剖面圖 .....	5
圖 1-6 凸塊金屬剖面結構圖 .....	6
圖 1-7 凸塊金屬層層蒸鍍法製程 .....	7
圖 1-8 凸塊蒸鍍法製程操作圖 .....	8
圖 1-9 短釘凸塊製程示意圖 .....	9
圖 1-10 電鍍法應用於凸塊金屬層層與金屬凸塊製程圖 .....	10
圖 1-11 浸置焊料電鍍操作圖 .....	11
圖 1-12 超臨界二氧化碳清洗架構示意圖 .....	12
圖 1-13 低溫霧化氣體清洗系統架構 .....	13
圖 1-14 噴嘴去除雜質示意圖 .....	13
圖 1-15 陽極抗蝕劑保護機制示意圖 .....	18
圖 1-16 陰極抗蝕劑保護機制示意圖 .....	19
圖 1-17 有機抗蝕劑化學吸附結構圖 .....	20
圖 1-18 揮發抗蝕劑金屬表面保護機制示意圖 .....	21
圖 2-1 多層金屬結構示意圖 .....	25
圖 2-2 光學微影製程流程 .....	26
圖 2-3 HMDS 吸附於晶片表面提高黏著性示意圖 .....	26
圖 2-4 光阻分解化學反應關係圖 .....	27
圖 2-5 乾膜負光阻結構示意圖 .....	28
圖 2-6 二維光阻溶解機制光阻去除示意圖 .....	30

圖 2-7 二維光阻溶解加入攪拌光阻去除示意圖 .....	30
圖 2-8 三維結構光阻溶解機制示意圖 .....	31
圖 2-9 苯並三唑合成反應示意圖 .....	32
圖 2-10 抗蝕劑與氧化亞銅反應保護層示意圖 .....	33
圖 3-1 紫外光光譜儀實驗配置圖 .....	35
圖 3-2 矽晶圓基板電鍍鈦銅抗氧化測試流程 .....	36
圖 3-3 Cu-SnAg 金屬腐蝕測試 .....	37
圖 3-4 玻璃基板光阻剝除流程 .....	38
圖 3-5 矽晶圓基板光阻剝除實驗流程 .....	39
圖 3-6 接觸角量測系統 .....	42
圖 4-1 市售配方 TVS-150 質譜分析圖 .....	44
圖 4-2 業界提供藥水光阻剝除前質譜圖 .....	45
圖 4-3 業界提供光阻剝除後質譜分析圖 .....	45
圖 4-4 業界剝除液與 AZ400K 配方光譜分析圖 .....	46
圖 4-5 Cu-Ni-SnAg 結構不同配方 12 小時腐蝕測試 .....	49
圖 4-6 Cu-SnAg 結構使用業界藥水添加兩種抗蝕劑 12 小時腐蝕測試 .....	49
圖 4-7 BEMS 配方與商用配方於玻璃基板光阻剝除測試比較 .....	51
圖 4-8 不同配方對塗佈於矽晶圓基板之光阻剝除測試比較 .....	52
圖 4-9 Cu-Ni-SnAg 結構光阻剝除清洗結果 .....	53
圖 4-10 Cu- SnAg 結構光阻剝除清洗結果 .....	53
圖 4-11 第 1 至 8 組光阻剝除效能測試 .....	54
圖 4-12 Cu-Ni-SnAg 結構第 1 至 8 組剝除極限 1200 倍比較圖 .....	55
圖 4-13 第 10 至 14 組光阻剝除效能測試 .....	56
圖 4-14 Cu-Ni-SnAg 結構第 10 至 14 組剝除極限 1200 倍比較圖 .....	57
圖 4-15 Cu-SnAg 結構剝除極限 300 倍比較圖 .....	58
圖 4-16 Cu-SnAg 結構剝除極限 2400 倍比較圖 .....	58

圖 4-17 矽晶圓鈦銅基板接觸角測量 .....	59
圖 4-18 矽晶圓鈦銅基板蝕刻結果 .....	59
圖 5-1 剝除液對於多層金屬結構量測光罩設計圖 .....	62

# 表目錄

表 1-1 不同系統之光阻剝除液比較 .....	15
表 1-2 常見抗蝕劑於工業應用分類 .....	17
表 3-1 光阻剝除壽命測試流程 .....	41
表 4-1 矽晶圓基板鍍銅氧化測試 .....	47

## 符號表

A: 分子碰撞頻率因子

$Al^{3+}$ : 三價鋁離子

a.u.: 吸收度

$BTA^-$ : 苯並三唑陰離子

$BTAH_2^+$ : 苯並三唑陽離子

$Cu_2O$ : 氧化亞銅

$CuO$ : 氧化銅

$E_a$ : 活化能(J)

$Fe^{3+}$ : 三價鐵離子

$K$ : 溶解速率

$L$ : 公升

$M$ : 體積莫爾濃度

$m/z$ : 質荷比

mmHg: 毫米汞柱

nm: 奈米

$R$ : 氣體常數

rpm: 轉速(轉/分)

$T$ : 溫度(K)

$\mu m$ : 微米

$\delta_1$ : 液態層

$\delta_2$ : 橡膠態層

$\delta_3$ : 膨脹層

$\delta_4$ : 擴散層

## 簡寫表

BGA: Ball Grid Array, 球柵陣列封裝

BTA: Benzotriazole, 苯並三唑

BOE: Buffered Oxide Etch, 玻璃蝕刻液

CA : Chemical Amplification, 化學放大

C4:Controlled Collapse Chip Connection, C4 技術

CI: Corrosion Inhibitor, 抗蝕劑

DRAM: Dynamic Random Access Memory, 動態隨機存取記憶體

DIP: Dual In-Line Package, 雙列直插封裝

DFR: Negative Dry-Film Resist , 乾膜負光阻

DI: Deionized Water, 去離子水

ESI: Electrospray Ionization, 電噴灑離子化

HMDS: Hexamethyldisilane, 六甲基二矽氮烷

IC: Integrated Circuit, 積體電路

I / O: Input and Output, 輸入輸出引腳

MPU: Micro Processor Unit, 微處理器單元

MTB: 2-Mercaptobenzothiazole, 2-巯基苯

MBT·Na: Sodium Mercaptobenzothiazole, 鈉巯基苯

MS : Mass Spectrometry, 質譜儀

OM: Optical Microscopy, 光學顯微鏡

PR: Photoresist, 光阻

PI: Polyimide, 聚乙炔亞胺

PTH : Pin Through Hole, 引腳插入

PEB: Post-Exposure Bake, 曝後烤

PAG: Photoacid Generator, 光致產酸劑

PGA: Pin Grid Array, 插針網格陣列

QFP: Quad Flat Package, 四方扁平封裝

SMT: Surface Mount Technology, 表面黏著技術

SCCO<sub>2</sub>: Supercritical Carbon Dioxide, 超臨界二氧化碳

SEM: Scanning Electron Microscope, 掃描式電子顯微鏡

TAB: Tape Automated Bonding, 捲帶自動接合

TTA: Methylbenzotriazole, 甲基苯並三唑

UBM: Under Bump Metallurgy, 凸塊金屬層層

UV-VIS: Ultraviolet–Visible Spectroscopy, 紫外光光譜儀



# 第一章緒論

## 1.1 前言

近年來隨著科技的發展許多電子產品推陳出新，產品中 IC 之功能大幅提升，且其尺寸日漸縮小。為達到製作精密之小型 IC，現今半導體產業仰賴先進晶圓封裝技術製作電子產品，例如：智慧型手機應用處理器(Smart Phone Application Processor)、電腦 CPU 晶片等產品。依照摩爾定律(Moore's Law)指出，積體電路可容納的電晶體數目每隔約一年會增加一倍。如圖 1-1 所示，動態隨機存取記憶體(Dynamic Random Access Memory, DRAM)與微處理器單元(Micro Processor Unit, MPU)尺寸隨著時代的演進線寬持續微縮，元件的電路密度、輸入輸出的引腳數量(I/O)和 IC 電源消耗都將增加。如何於 IC 晶片中置入更多元件為未來趨勢，而近期報導指出由於設備成本昂貴且晶片尺寸微縮有其物理極限，因此未來市場將會著重於改良半導體封裝技術，藉由改變晶片封裝方式節省空間與提升晶片性能。

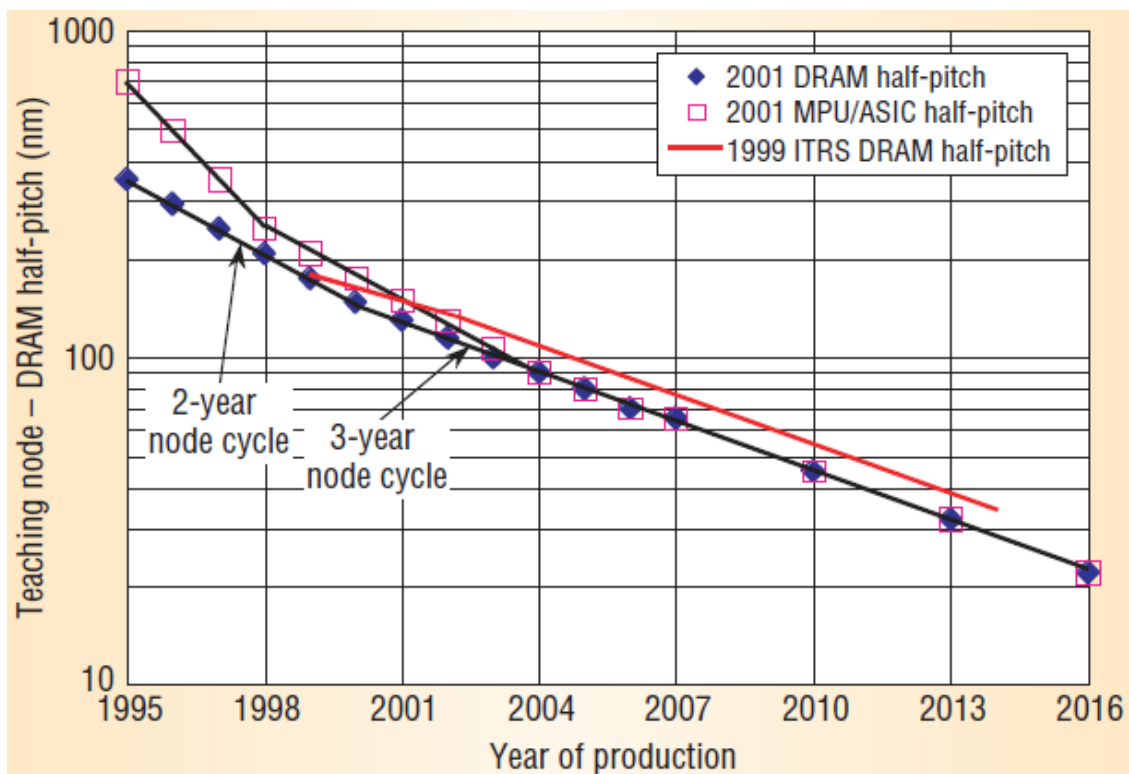


圖 1-1 摩爾定律趨勢走向[1]。

半導體封裝技術包含許多步驟，本研究利用封裝廠製作具有凸塊(Bumping)金屬結構之覆晶晶圓作為本次研究的實驗樣品。凸塊金屬利用薄膜製程或化學電鑄技術沉積鎳、銅、銀製作多層結構，製程需使用光阻(Photoresist, PR)以光學微影技術(Photolithography)定義圖案，之後經光阻剝除液(Stripper)去除光阻，以裸露該電鑄之凸塊金屬結構，再利用高溫將凸塊金屬熔融封裝，最後進行蝕刻去除晶圓表面的銅種子層。若光阻清潔不乾淨或光阻剝除液對金屬結構造成腐蝕，對於後續封裝的產品會造成結構損壞與蝕刻不平整問題，因此本研究對凸塊金屬製程剝除光阻的光阻剝除液進行開發新型配方，此配方需降低生產成本與抑制金屬腐蝕，產線測試後未來可應用於半導體封裝廠。

## 1.2 封裝技術概述

積體電路透過半導體封裝技術整合其他的電子元件可降低其製造成本與體積，半導體封裝技術主要有四大功能，分別為保護內部晶片、提高散熱效率、晶片訊號傳達順暢、電源穩定分佈。若沒有封裝整合晶片與元件，使用過程中電子元件能量由電能轉為熱能，若散熱不良可能導致溫度過高造成晶片損壞[2]，另外水氣也易造成元件氧化，影響元件的穩定性，但是經過封裝製程可避免晶片受外在因素影響延長產品壽命[3, 4]。一般來討論，半導體封裝技術因製程不同可分為零到五階段：第零階段封裝，經由打線將晶片上線路與線路之間相連接；第一階段封裝，是將晶片進行單晶片或模組化封裝並完成密封保護。第二階段封裝，是組合數個單晶片或模組化封裝的晶片於電路板。第三階段封裝，會將數個電路板組裝於單一主機板。第四階段封裝，是將數個主機板組裝為系統化產品。最後第五階段封裝，將數個系統化產品連接做為群組網路使用，例如雲端印表機或雲端硬碟[5]。若由 IC 上板方式可將封裝技術分為兩大類，如圖 1-2 所示，分別為引腳插入(Pin Through Hole, PTH)與表面黏著(Surface Mount Technology, SMT)。在封裝歷史中，引腳插入是最古老的連接技術。此技術將板狀金屬或細針插入電路板導孔做為引腳進行訊號傳輸，使用此技術的產品如圖 1-3(B)的插針網格陣列 (Pin Grid Array, PGA) 產品，

以及圖 1-3(C)所示的雙列直插封裝(Dual in-line Package, DIP)產品。除了引腳插入技術，表面黏著技術也是發展悠久的封裝技術之一。此技術緣起於 1960 年代，1980 年代後期逐漸成熟。作用方式是將電子元件焊於電路板並使用樹脂封裝保護，此方法引腳不需細針插入導孔而直接焊於電路板，因此製作速度較引腳插入技術快，可於電路板上放上更多引腳。目前市面上產品使用表面黏著技術進行封裝的產品，如圖 1-3(A)所示的為球柵陣列封裝(Ball Grid Array, BGA)製程以及圖 1-3 (D)的四方扁平封裝(Quad Flat Package, QFP)製程。

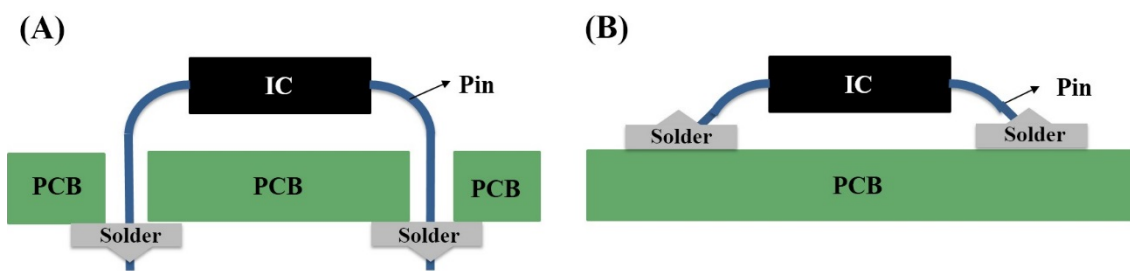


圖 1-2 引腳插入與表面黏著封裝示意圖[6]。(A) 引腳插入封裝產品，此技術以引腳直接插入電路板導孔進行訊號傳輸 (B) 表面黏著技術直接將 IC 焊於電路表面。

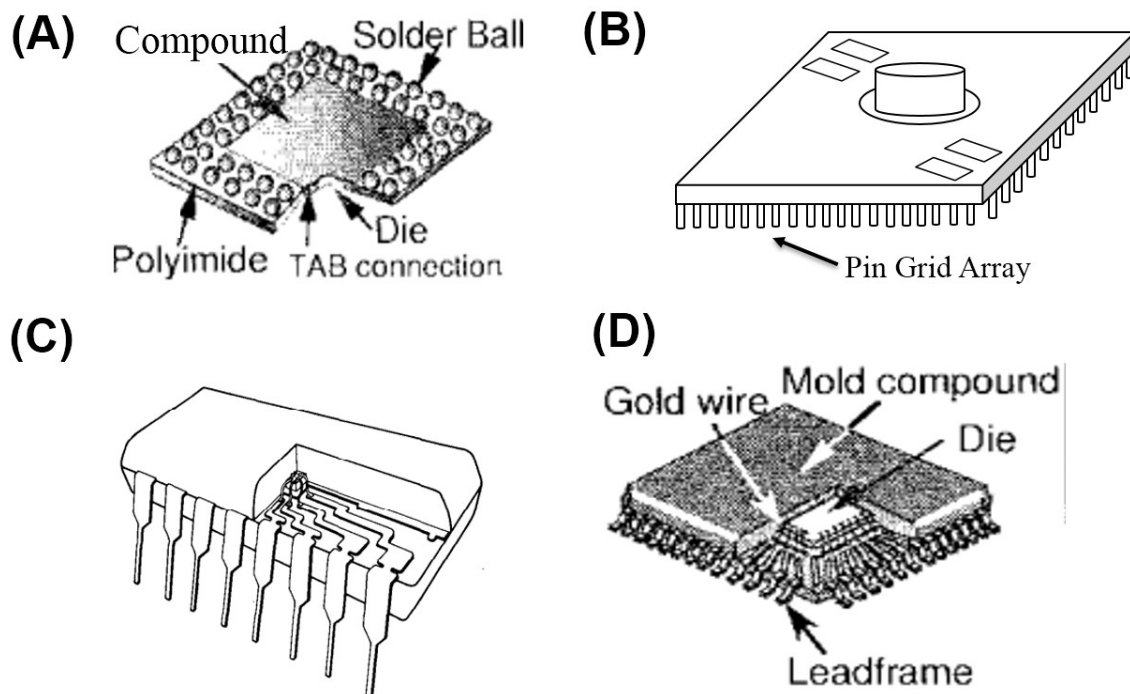


圖 1-3 球柵陣列封裝、插針網格陣列、雙列直插封裝、四方扁平封裝示意圖[7-9]。(A)球柵陣列封裝(BGA)，(B)插針網格陣列封裝(PGA)，(C)雙列直插封裝(DIP)，(D)四方扁平封裝(QFP)。

如圖 1-4 所示，目前市面上常見的晶片接合技術分別為打線接合(Wire Bonding)、捲帶自動接合(Tape Automated Bonding, TAB)及覆晶接合(Flip Chip Bonding)共三類。圖 1-4(A)所示，打線接合是將金或銅金屬採用金屬導線的形式，依序連接到晶片與基板的輸入與輸出端。此技術常應用於以導線架為基礎的傳統 IC 封裝，然而若每組晶片都需以打線的方式連接，且每條導線都必須獨立分開，需耗費許多製作時間。雖然打線接合所花費的時間較長，但低引腳數目產品仍然很適合此方法，此技術仍用許多的產業中。圖 1-4(B)所示，捲帶自動接合技術是由通用電子(GE)提出[10]。此技術是將晶片黏於聚乙烯亞胺(Polyimide, PI)的膠卷並與金屬電路相連，優點為製程速度和引腳數量皆勝出打線接合許多，此方法可獲得良好的電性質。圖 1-4(C)所示，覆晶接合技術為現今業界最廣為使用的封裝方法，此技術緣起於 1960 年代 IBM 提出的 C4 技術(Controlled Collapse Chip Connection, C4)。學者 Berne Fisher 曾於 1972 年預測覆晶接合技術在未來必定會被廣泛的使用[11]，如預期般持續應用於現在市面上的各項產品。

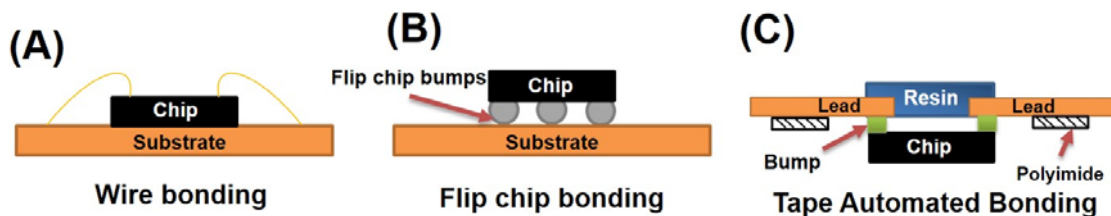


圖 1-4 打線接合技術、覆晶接合技術與捲帶自動接合技術結構示意圖。

覆晶接合與前述的兩種技術差異極大，其概念是將 IC 晶片表面形成金屬凸塊，晶片會以倒置的形式與基板相連[12, 13]，此時晶片上的金屬凸塊會對準基板的金屬引線，於高溫的環境下金屬凸塊會與引線融合並固定於基板即完成封裝。此技術有許多優點，例如金屬凸塊可縮短晶片與基板間距，提高訊號傳輸速度，讓單晶片容納更多的輸入端與輸出端而獲得更好的電性能，例如更低的電容、電感和電阻，發生晶片寄生效應的機會也會降低。

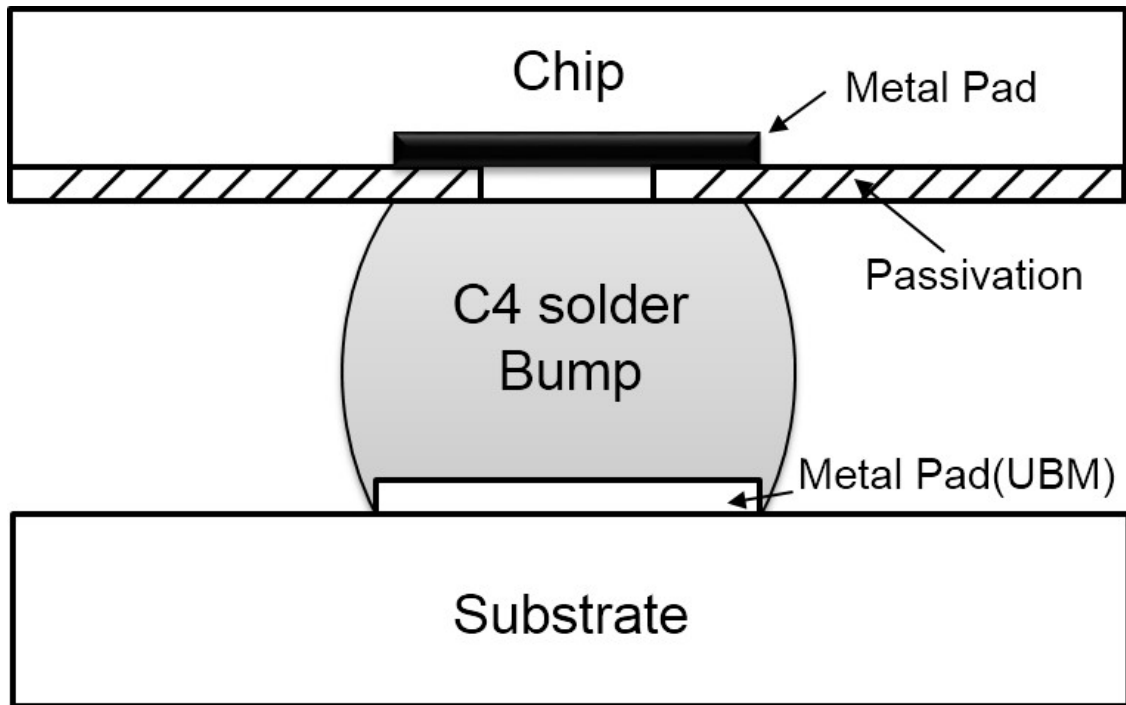


圖 1-5 IBM C4 封裝結構剖面圖[14]。

### 1.3 凸塊與凸塊金屬層介紹

覆晶接合中關鍵技術分為幾個項目:金屬凸塊製作、裸晶測試、覆晶接合、填膠、封裝模組測試。其中金屬凸塊製作，影響金屬凸塊附著性關鍵在凸塊金屬層(Under Bump Metallurgy, UBM)，此層功能為金屬凸塊的濕潤層，可提供基板良好的黏著性與濕潤性；另亦可做為凸塊與晶片間阻擋層，避免黏著凸塊過程造成晶片破損。凸塊製程(Bumping)屬於覆晶製程其中的一環，此製程包含製作凸塊金屬層(UBM)與鉛錫凸塊(Solder Bump)兩部份。如圖 1-6 所示，凸塊金屬層為多層金屬結構，大致可分為黏著擴散層(Adhesion and diffusion barrier layer)、焊料潤濕層(Solder wettable layer)以及氧化阻擋層(Oxidation barrier layer)。黏著擴散層與鈍化層具有極強的鍵結並提供鉛錫凸塊與金屬層之間良好的黏著性，典型材料為鉻、鈦、鈦鎢、鎳與鈮，厚度約 0.15-0.2 μm;焊料潤濕層的功能可作為鉛錫凸塊與金屬表面連接，材料為銅、鎳、鈮，厚度約 1~5 μm;氧化阻擋層則是預防凸塊金屬層層氧化，主要材料為金，厚度約 0.05~0.1 μm。凸塊金屬層的組成金屬有許多種類，例如鈦

-銅-金、鈦-銅、鈦-銅-鎳、鉻-銅-金，不同種類金屬層對於凸塊金屬黏著性有不同的影響，本研究使用金屬為銅-鎳-錫-銀與銅-錫-銀兩種合金，鈦銅對錫凸塊具有良好的黏著性，因此本研究將使用鈦銅為黏著層。凸塊製程中鉛錫凸塊為最常使用的合金，因為鉛錫凸塊具有自我對準(Self-Alignment)與控制塌陷(Collapse)功能，所以應用上不會有定位不準確或表面不平坦等問題，但鉛對於環境與人體造成會造成極大的傷害，近年來高含量鉛凸塊已經被限制使用並且逐漸被錫銀合金取代。金屬凸塊製程開始前須先將凸塊金屬層製作完成，凸塊金屬層可透過濺鍍法(Sputtering)、蒸鍍法(Evaporation)、無電鍍(Electroless plating)[15]三種方法製作，下一步可使用蒸鍍法、短釘凸塊法(Stud Bump)、電鍍法三種方法製作金屬凸塊[16-18]，以下小節將針對不同的凸塊製作方法進行介紹。

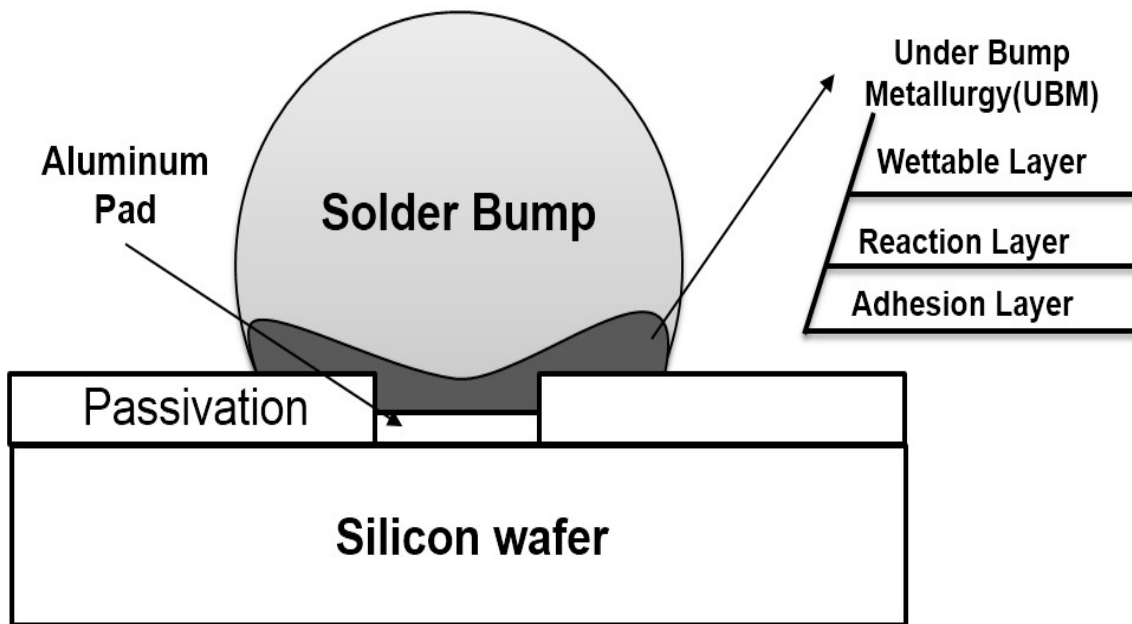


圖 1-6 凸塊金屬剖面結構圖[11]。凸塊金屬層包含黏著擴散層、焊料潤濕層以及氧化阻擋層，底層的鋁墊片可強化凸塊金屬層與矽晶圓的黏著性。

### 1.3.1 蒸鍍法

1968 年 IBM 應用蒸鍍法於單片系統技術(Monolithic Systems Technology)製作晶片，後續 Motorola、Mitsubishi、Fujitsu、NTT 等幾間公司也大量使用此技術並因此創造數十億的商機。如圖 1-7 所示，經過清潔晶圓表面，提供良好的黏著性於凸塊金屬層。將晶片置於真空腔體內，透過遮罩將氣體以蒸鍍的方式定義於晶圓的表面作為凸塊金屬層，再將凸塊金屬蒸鍍於晶片的表面。凸塊金屬的詳細蒸鍍方法如圖 1-8 所示，於高真空環境置入晶片，使用金屬遮罩定義所需沉積金屬的區域，再由底板加熱鍍料提高溫度至金屬汽化溫度，此時汽化金屬會沉積於遮罩定義區域，最後經過回焊將凸塊轉變為球狀金屬即完成製程。採用蒸鍍法可精準的控制金屬凸塊高度，然而此方法很早就被大型企業申請專利，廠商需支出高額的設備和材料授權費用，產能每小時只可製作 8 吋晶圓 10-12 片，目前已不是主流製作技術。

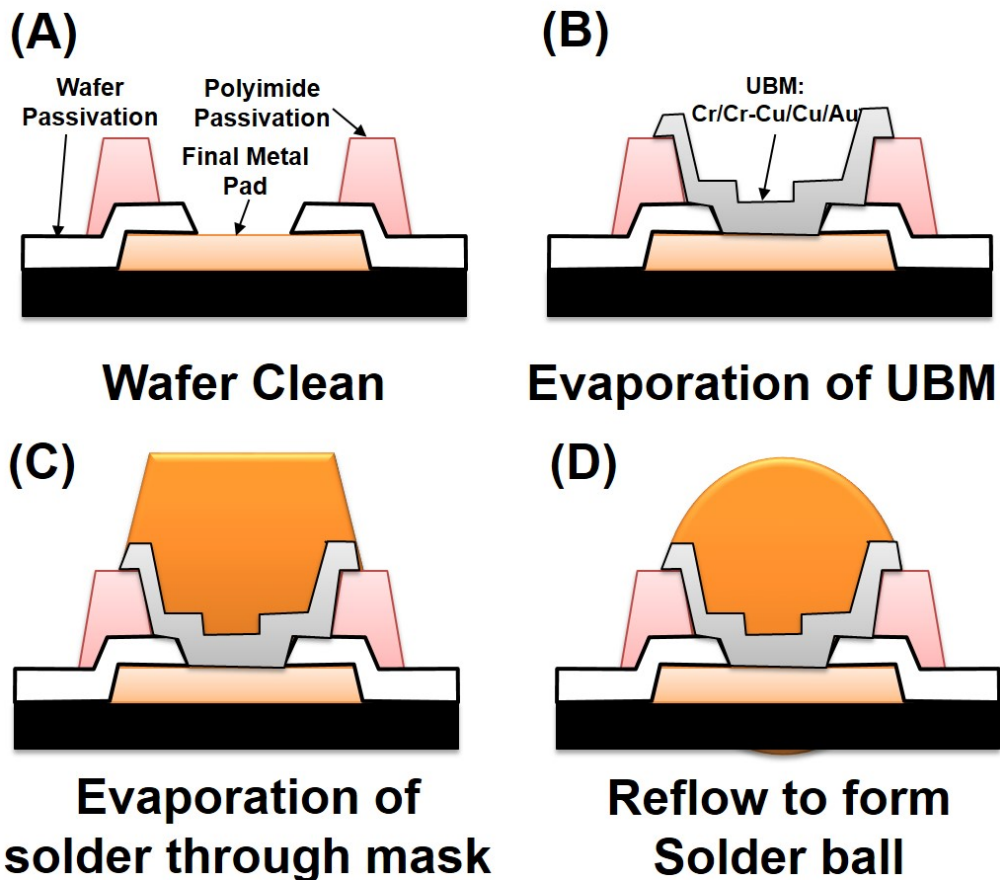


圖 1-7 凸塊金屬層蒸鍍法製程。(A)晶圓清洗後經，(B)將 UBM 沉積晶圓表面，(C)將金屬蒸鍍於 UBM 層，(D)利用回焊使金屬成球狀[19]。

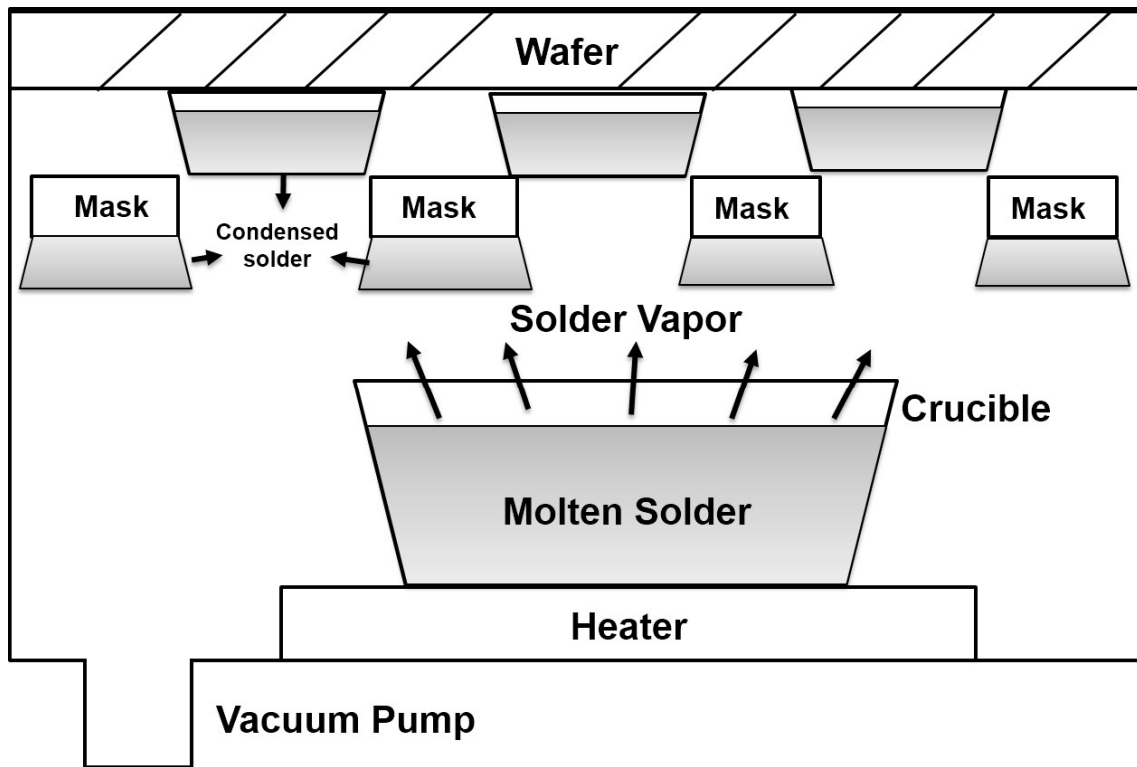


圖 1-8 凸塊蒸鍍法製程操作圖[11]。

### 1.3.2短釘凸塊法

上節說明的蒸鍍法屬於使用汽相沉積方式製作金屬凸塊，本節介紹使用固相沉積方式的短釘凸塊法製作金屬凸塊，本方法不需電鍍凸塊金屬層直接將凸塊焊於晶片。如圖 1-9 所示，首先將焊料固定於夾鉗並延伸入瓷嘴(Capillary)中，使用球型接合製程以高壓放電方式將凸出瓷嘴的焊線熔化，晶片與熔化焊線的表面張力會有很大的落差，熔融態焊線表面張力很小，因此於晶片表面形成球狀。此時可分別使用熱壓接合(Thermocompression Bonding)、超音波接合(Ultrasonic Bonding)、熱超音波接合(Thermosonic Bonding)等方式將金屬接合於晶片上。

熱壓接合由貝爾實驗室開發[20]，此方法利用加熱與加壓方式，經過短時間放置將焊料與晶片連接，加溫的過程容易造成晶片損壞為其缺點。為了解決此問題而提出超音波接合，此方法不需加溫即可於晶片表面進行接合[21, 22]，超音波的方式除了接合也可清潔晶片表面。熱超音波接合則是結合上述兩種結合方式，可於更低的壓力與溫度完成晶片接合。



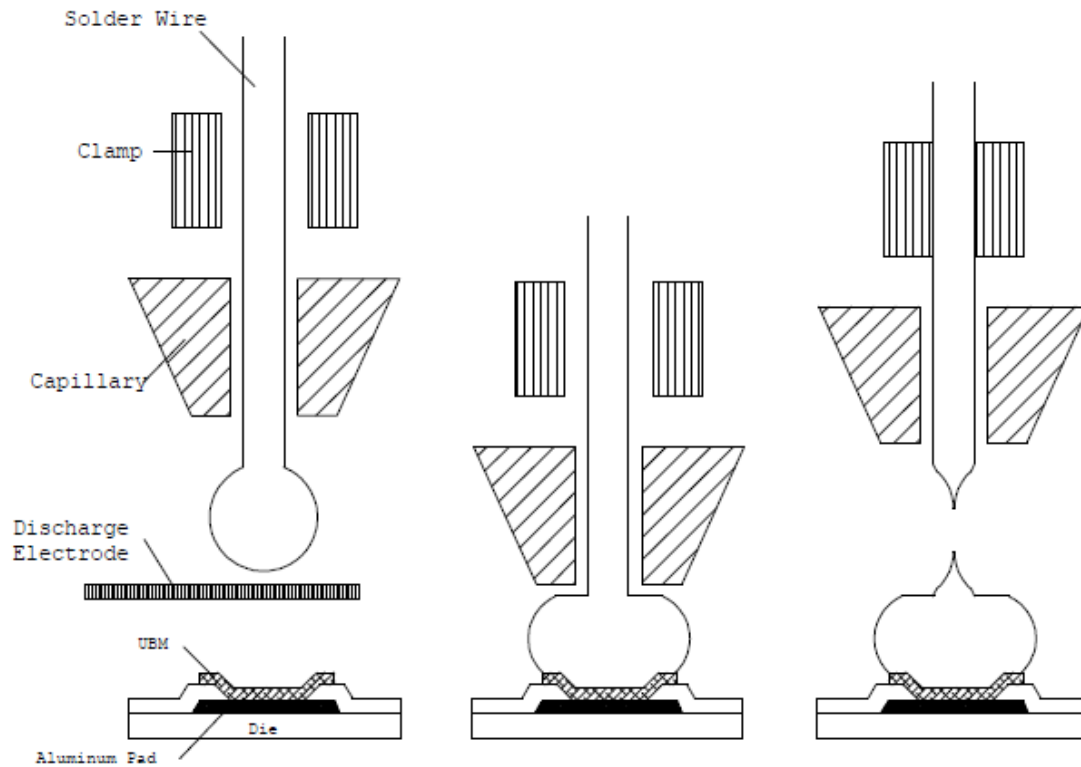


圖 1-9 短釘凸塊製程示意圖[11]。

### 1.3.3 電鍍法

電鍍法可以分為電解電鍍、無電解電鍍與熔融電鍍三種方法。圖 1-10 是熔融電鍍法的流程。首先經由電漿或有機溶劑將晶圓底板有機物去除，再使用氫氟酸水溶液或無水氫氟酸去除晶圓表面上的氧化物。如圖 1-10(A)所示，將金屬鍍於晶片底層做為凸塊金屬層；接續圖 1-10(B)，微影技術定義厚膜光阻於凸塊金屬層，提供電鍍凸塊所需的高度與形貌；如圖 1-10(C)所示，以沉積的方式將金屬鍍於凸塊金屬層；如圖 1-10(D)所示，光阻剝除液將光阻去除可得到蕈狀凸塊，使用蝕刻液移除凸塊金屬層，其中光阻剝除步驟需注意潔淨度，若光阻清潔不乾淨會影響後續凸塊金屬層蝕刻；最後如圖 1-10(E)所示回焊成球狀。圖 1-11 為熔融電鍍細節，晶圓浸於含有熔融態焊料中，以熔融電鍍的將晶圓浸於較其熔點低的熔融金屬，將焊料升溫至 200°C 並加入發震頻率為 16.5 kHz 的超音波，利用空穴效應(Cavitation)可清除過程中產生的微小汽泡，此時欲鍍金屬會逐漸固化於晶圓表面。此方法可於單次處理即可完成所有凸塊金屬，適合於業界大量生產。

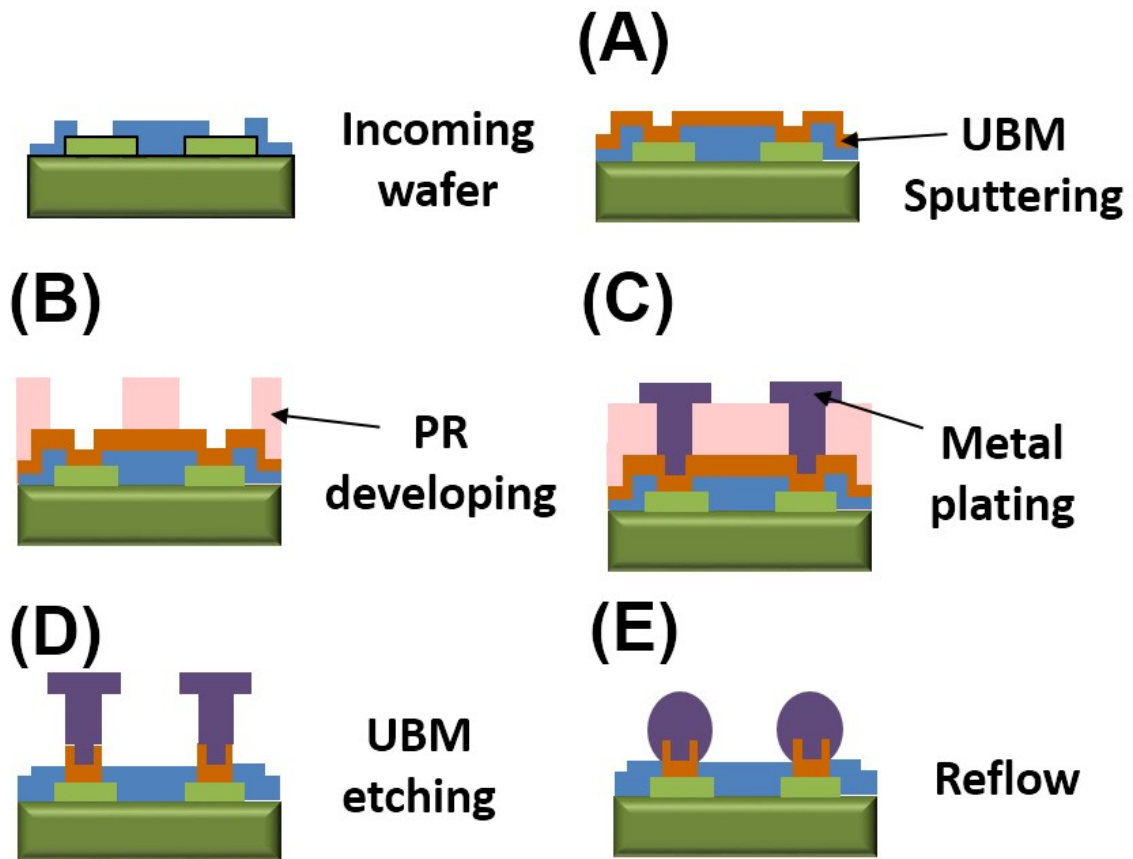


圖 1-10 電鍍法應用於凸塊金屬層層與金屬凸塊製程圖。(A)首先電鍍 UBM 層於晶圓底板，(B)使用光阻定義結構，(C)電鍍法電鍍金屬，(D)光阻剝除液去除光阻以及蝕刻凸塊金屬層層，(E)最後回焊成球狀。

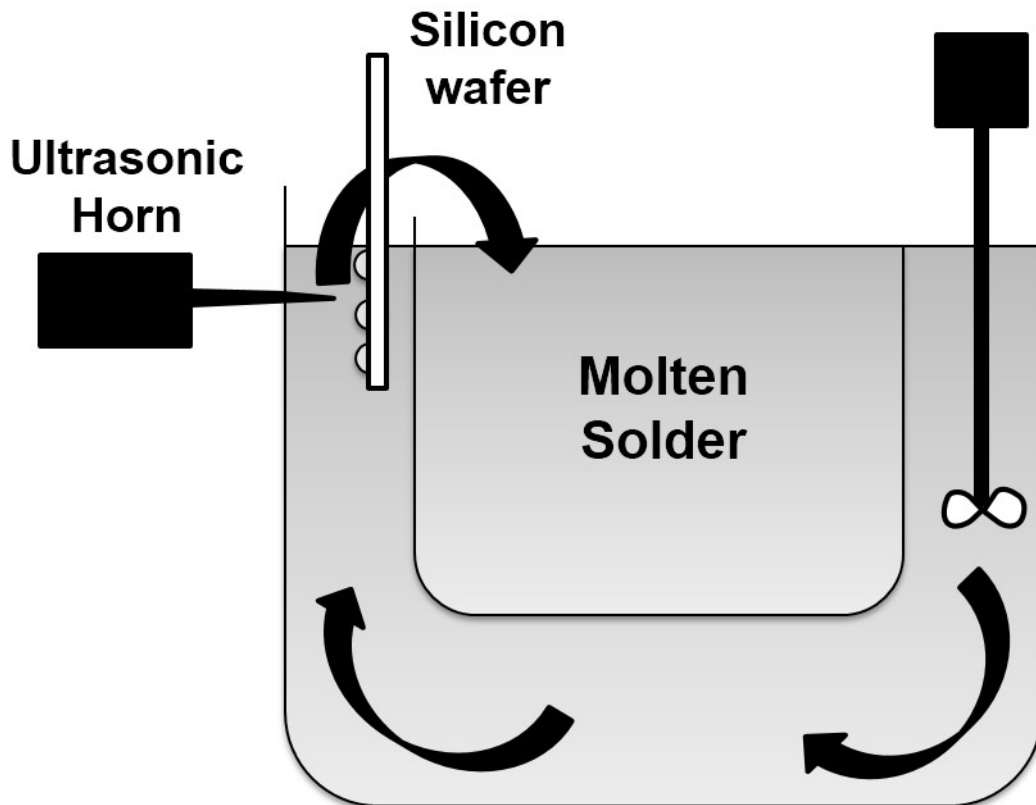


圖 1-11 浸置焊料電鍍操作圖[23]。

## 1.4 晶圓清洗技術介紹

晶圓清洗目的為去除矽晶圓表面的汙染物質，例如吸附的粉塵、金屬顆粒汙染以及有機物汙染。晶圓清洗技術可分為乾式洗淨與溼式洗淨兩類，例如電漿清洗為乾式洗淨，而溼式洗淨可利用藥水、純水、超音波清洗等方式去除雜質。1965 年由美國無線電公司開發系統化的裸晶清洗技術[24, 25]，1979 年 Peter 與 Deckert 提出使用不同的化學溶劑與配合電漿清洗方式來去除光阻[26]。1985 年 Shwartzman 使用美國無線電公司開發的配方為基礎，並以超音波清洗晶圓，1988 年 Peterson 以  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ , HF 及美國無線電公司開發的清潔液 SC-1, SC-2 清洗晶圓。時至今日，以上的清洗方法仍為許多封裝廠使用，目前許多學者為了再提高清洗效率提出不同晶片清潔方法，現今廣泛研究的方法有超臨界流體清洗法、低溫霧化氮氣清洗法[27]，以下將對此兩種方法進行介紹。

### 1.4.1 超臨界流體清洗法

超臨界流體清洗法與商用乾冰式清洗系統類似，但此法主要使用超臨界二氧化碳(Supercritical Carbon dioxide, SCCO<sub>2</sub>)作為表面清潔的溶劑，具有低黏性、低表面張力與極佳的穿透力等特點[28]。清洗架構如圖 1-12 所示，幫浦將共溶劑與超臨界二氧化碳混合，共溶劑含有氟化烴、四甲基氫氧化銨、戴奧辛、二甲基亞砷、乙醯丙酮、乙酸等有機物[29]，經過噴灑混合溶劑與光阻反應，使光阻膨脹並提高溶解度後再將光阻移除。目前此方法已經應用於業界半導體封裝前段與後段製程[30, 31]，清洗效果極佳且共溶劑可以回收重複利用，但清洗後超臨界二氧化碳會出現部分顆粒沾黏的問題尚待改良。

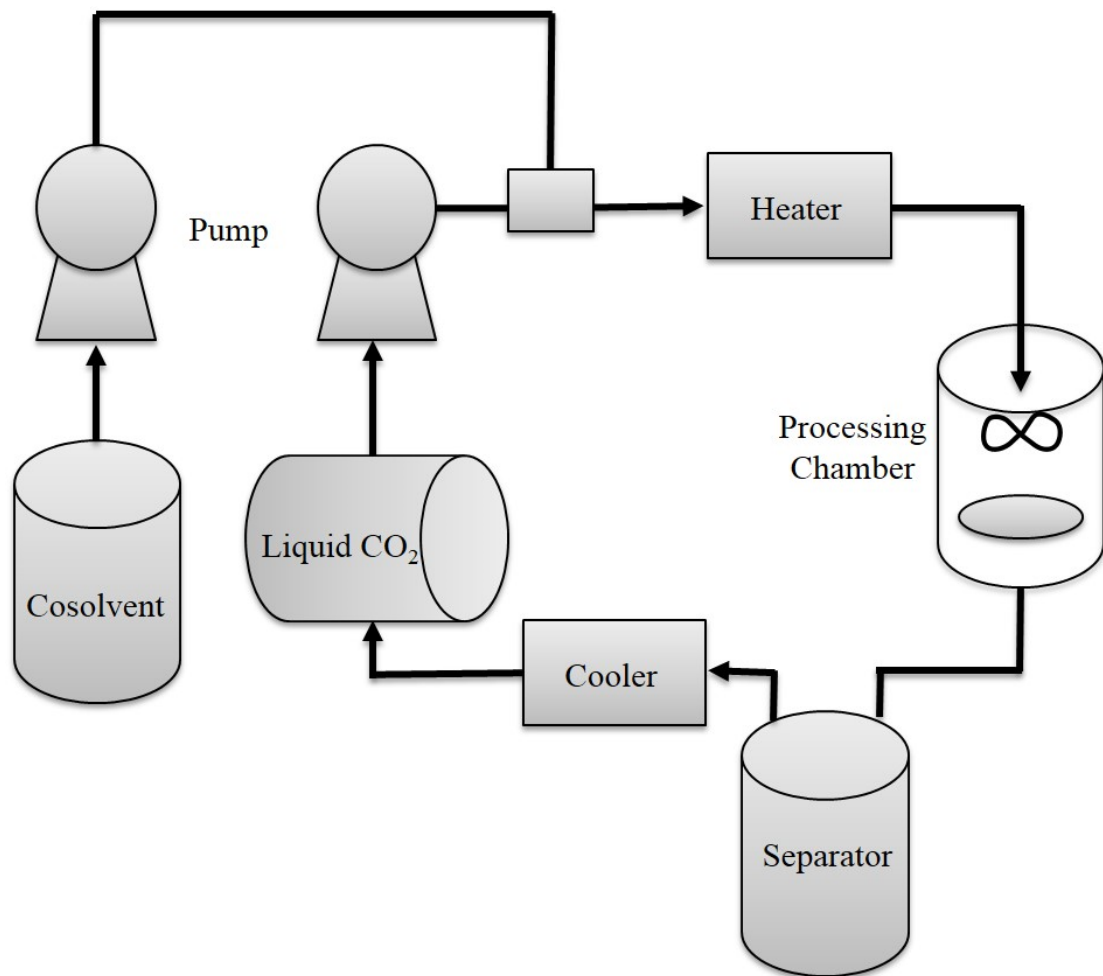


圖 1-12 超臨界二氧化碳清洗架構示意圖[32]。

### 1.4.2 低溫霧化氣體清洗法

低溫霧化氣體清洗法使用的主要氣體為氮氣與氬氣，系統架構如圖 1-13 所示，兩種氣體經管線輸入腔體混合，再由液態氮冷卻，使氣體轉為液態。其清洗方法如圖 1-14 所示，冷卻後的氮氣與氬氣透過噴嘴吹拂，直到氮氣與氬氣分子具有足夠的動能將晶圓表面有機物與殘留物質去除。此方法具有以下幾項優點：清洗全程只消耗氬氣與氮氣，完全不需使用水或其他化學藥品，符合未來趨勢的環保標準、清洗後不會損傷晶圓表面與金屬連線，可以減少元件的不良缺陷而提高製程良率。

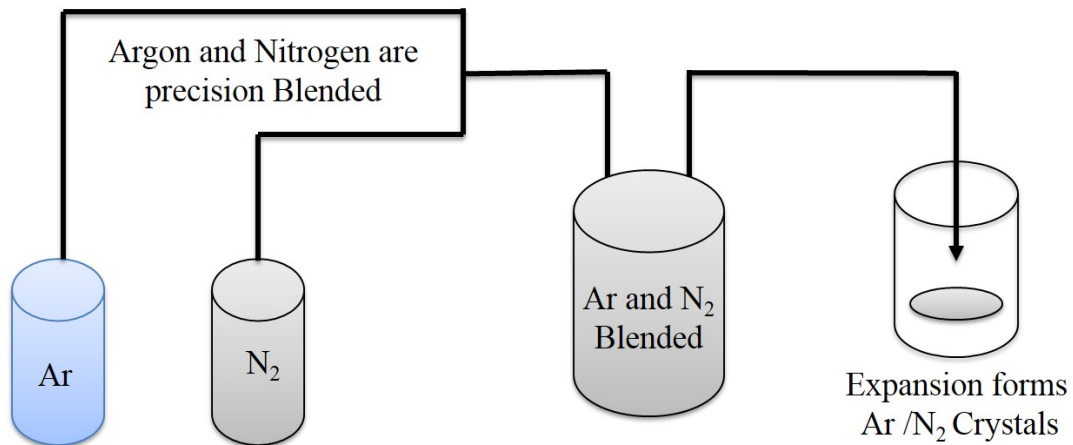


圖 1-13 低溫霧化氣體清洗系統架構[33]。

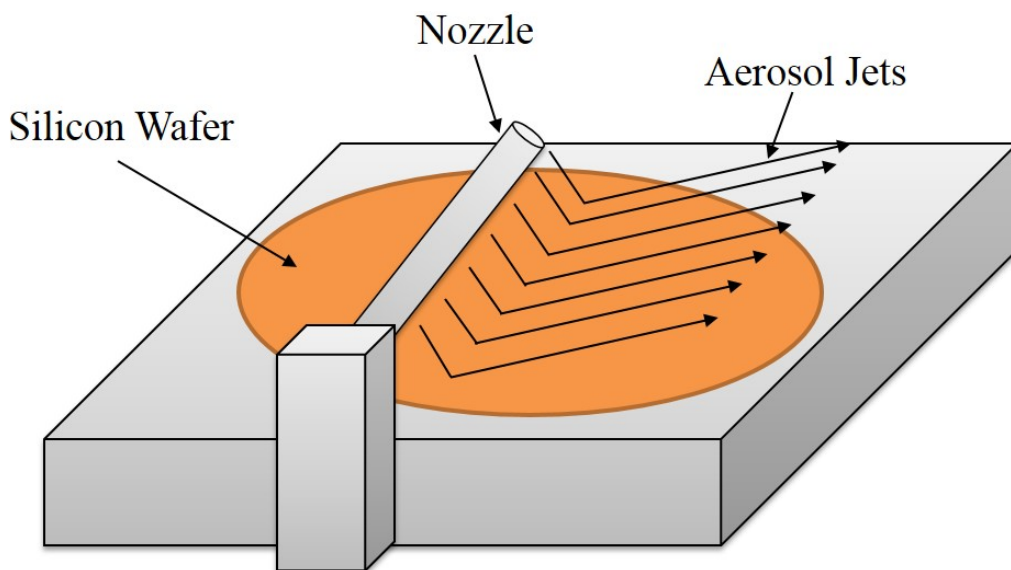


圖 1-14 噴嘴去除雜質示意圖[33]。

## 1.5 光阻剝除液發展

由 1.4 節介紹可知，目前有許多不同種類的晶圓清洗方法，但考量清洗成本與清洗效率，目前封裝廠最常使用的方法為濕式浸置清洗，其優點為成本低且可進行大量清洗作業，本節將對濕式浸置清洗法中的光阻剝除液發展進行簡介。濕式浸置清洗使用的清潔液(光阻剝除液)的概念最早由 Obeng 與 Raghavan 兩位學者提出，光阻剝除的過程包含滲透、膨脹、溶解等步驟[35]。半導體製程晶圓清潔最早使用的溶劑為丙酮及美國無線電公司開發清潔液[34]，此清潔液的清潔方法分為兩階段，第一階段(SC-1)使用比例為 $(\text{NH}_4\text{OH}):(\text{H}_2\text{O}_2):(\text{H}_2\text{O})=1:1:5$  的藥品於  $60^\circ\text{C}$  清洗 10 分鐘，此階段主要目標為除去表面氧化物與有機薄膜。第二階段(SC-2)使用比例為 $(\text{NH}_4\text{OH}):(\text{H}_2\text{O}_2):(\text{H}_2\text{O})=1:1:6$  的藥品同樣於  $60^\circ\text{C}$  清洗 10 分鐘，此階段主要去除晶圓表面上的陽離子，例如  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 。然而此清潔方法的過程需使用大量純水與酸鹼液，對於環境並不友善，因此許多學者開始對清潔液進行改良。1970 年代中葉光阻剝除液主要含有全氯乙烯、鄰二苯酚、烷基芳基磺酸[36]等藥品。此類光阻剝除液含有鄰二苯酚，同樣對於環境與人體會造成危害，且工作溫度  $120^\circ\text{C}$ ，因此操作極不方便，故杜邦公司研發新型配方 NoPhenol 922，此配方不含苯酚基可降低對環境與人體的汙染。然而清洗光阻後，此配方仍須使用有機溶劑將殘留剝除液去除，增加業界清洗成本，因此 1980 年許多學者開始著重研究以水為溶劑的剝除液，希望直接使用含水量較高的剝除液將光阻去除。

1980 年代中期，許多學者發現水份含量高的剝除液可能造成電鍍金屬結構的腐蝕問題，因此改用極性較高且腐蝕性低的有機配方，由 N-甲基吡咯烷酮、環丁楓、四氫塞吩四種藥品組成[37]。1990 年學者開始嘗試在光阻剝除液加入胺類提高去除光阻效能，再添加醇類做為共溶解劑幫助胺類溶解，然而此類型配方又遇到新的挑戰，光阻剝除過程對於金屬結構仍造成金屬腐蝕。為解決金屬腐蝕問題，開始導入添加抗蝕劑概念，希望加入抗蝕劑降低金屬腐蝕並達到光阻剝除的目的。

綜合以上的介紹，我們將光阻剝除液簡單分為兩組系統比較。如表 1-1 所示，有機系列剝除液主要溶劑由二甲基亞砜與 N-甲基吡咯烷酮組成，乙醇胺與四甲基氫氧化銨為去除光阻的主要成份。水溶液系列剝除液水為主要溶劑，乙醇胺、氨水、氫氧化鈉為去除光阻的成份。水溶液系列剝除液對於金屬腐蝕現象較為明顯，有機系列剝除液較不會產生金屬腐蝕問題，若考量成本因素，水溶液系列的配方相對有機系列配方成本低許多，目前業界仍有許多廠商因成本考量而選擇水溶液配方剝除液。但光阻剝除沾黏是水溶液配方最致命的缺點，水溶液系列剝除液去除光阻後不會完全分解，而是以小分子溶於其中，攪拌清洗過程小分子會沾黏於矽晶圓與金屬結構的表面，對於後續製程會造成金屬蝕刻不均勻。但是經有機系列光阻剝除液去除後，微小的光阻分子會完全分解於溶劑，因此不會產生光阻重複沾黏的問題，為避免光阻重複沾黏影響研究，本研究採用有機系列配方進行實驗。

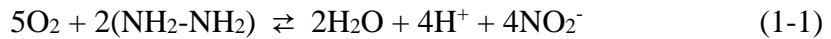
表 1-1 不同系統之光阻剝除液比較。

	<b>Organic based</b>	<b>Aqueous based</b>
<b>Solvent</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• DMSO - 二甲基亞砜</li> <li>• NMP - N-甲基吡咯烷酮</li> </ul>	<b>Water</b>
<b>Active Agent</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• MEA - 乙醇胺</li> <li>• TMAH - 四甲基氫氧化銨</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• MEA - 乙醇胺</li> <li>• NH<sub>4</sub>OH - 氨水</li> <li>• NaOH - 氫氧化鈉</li> </ul>
<b>Corrosion Inhibitor</b>	<b>Important</b>	<b>Very important</b>
<b>Surfactant</b>	<b>Less important</b>	<b>Important</b>
<b>Cost</b>	<b>Higher</b>	<b>Lower</b>
<b>Waste Treatment</b>	<b>Delicate</b>	<b>Easy</b>
<b>Safety</b>	<b>Higher risk</b>	<b>Lower risk</b>

## 1.6 抗蝕劑介紹

腐蝕的發生，是因為環境和材料的交互反應導致性質被改變而產生的現象，金屬材料的腐蝕是許多產業面臨的重要問題。添加抗蝕劑(Corrosion Inhibitor, CI)可以幫助金屬表面抑制金屬腐蝕的發生。19 世紀初抗蝕劑已被應用於許多領域，例如地下水的管路與原油的開採，最早用於酸洗製程中金屬防蝕。早期的抗蝕劑成份中含有砷、鉻化合物、磷酸鹽等有害物質，這些物質會導致環境汙染，因此許多學者為避免汙染而研發新型抗蝕劑[38]，1930 年首次由白屈菜中純化純天然抗蝕物質，將天然抗蝕劑應用於硫酸酸洗製程。直到 1990 年代，學術界對於抗蝕劑的文獻搜尋量呈現爆炸性的成長，也說明許多學者開始積極投入抗蝕劑相關研究。

抗蝕劑可分為氣體淨化與界面保護兩類，前者為消除溶液中強氧化性與腐蝕性的物質，會於溶液中加入某些特定的物質直接與溶液反應。如式 1-1 所示，為了在中性或鹼性溶液中抑制陰極發生氧化還原反應加入聯胺消除溶液中氧氣[39]。



界面保護抗蝕劑的目的是防止被保護物表面發生腐蝕，此類型抗蝕劑又可分為液態抗蝕劑與氣態抗蝕劑，液態抗蝕劑細分為陽極抗蝕劑、陰極抗蝕劑、有機抗蝕劑。此三種抗蝕劑同樣於被保護物表面形成保護層，將溶劑與金屬表面隔離以達到保護的功效。表 1-2 為抗蝕劑於工業界的應用，例如飲用水的管線、馬達冷卻系統。本研究在半導體封裝中凸塊金屬結構之抗蝕的部分使用有機系列的抗蝕劑苯並三唑，於金屬凸塊製程的光阻剝除程序抑制金屬氧化與腐蝕，因此具有極佳的性能。除了上述的兩類抗蝕劑，抗蝕劑可再細分為陽極抗蝕劑、陰極抗蝕劑、有機抗蝕劑及揮發抗蝕劑四種，以下小節將細部介紹[40]。



表 1-2 常見抗蝕劑於工業應用分類[41]。

Application	Inhibitor
Potable(drinking) Water	CaCO <sub>3</sub> Deposition Silicates Polyphosphates
Recirculating Cooling Water	Chromates Nitrates Silicates Zinc Salts Benzotriazole (for Copper)
Automotive Engine Coolant Systems (Ethylene Glycol/Water)	Borax-Nitrite Mixtures Sodium Mercaptobenzothiazole Benzotriazole
High-Chloride Solutions (Seawater,Refrigerating Brines)	Chromates Sodium Nitrite Chromate-Phosphate Mixtrues
Acid Pickling(Cleaning Mixtures)	Various Amines Pyridine Quinoline Mercaptans Phenylthiourea
Oil Recovery	Primary,Secondary,Tertiary Amines Diamines Amides Polyethoxylated Amines
Steel-Reinforced Concrete	Calcium Nitrite Sodium Benzoate
Surface Treatment of Metals Aluminum Aircraft Components and Galvanized Steel	Chromates
Autobody Steel Sheet	Phosphates

### 1.6.1 陽極抗蝕劑

陽極抗蝕劑保護機制為降低陽極的反應速率，也就是鈍化金屬表面(Passivator) 所以也稱為鈍化抗蝕劑，鉻酸鹽類是最典型陽極抗蝕劑，此類型抗蝕劑可應用許多領域例如冰箱、引擎冷卻系統。其基本原理為抗蝕離子與金屬基板表面發生化學反應，產生不溶性氫氧化物、鹽類，於金屬表面形成析出物達保護作用。由圖 1-15 所示，可看到陽極抗蝕劑於金屬表面進行抗蝕過程，抗蝕劑分子在陽極與金屬離子之間發生反應改變陽極電位，電位隨著抗蝕離子反應逐漸提高電位，此時陽極電位會逐漸的接近平衡反應電位，金屬的腐蝕速度會趨近於零而抑止金屬腐蝕。但抗蝕劑濃度過高或過低皆可能導致加速腐蝕現象發生，抗蝕劑濃度太低會導致保護層包覆不完全致局部孔洞腐蝕，因此此類型抗蝕劑業界已經很少使用。典型的陽極抗蝕劑為硝酸鹽、鉬酸鹽、鈉鉻酸鹽、磷酸鹽、氫氧化物和矽酸鹽。

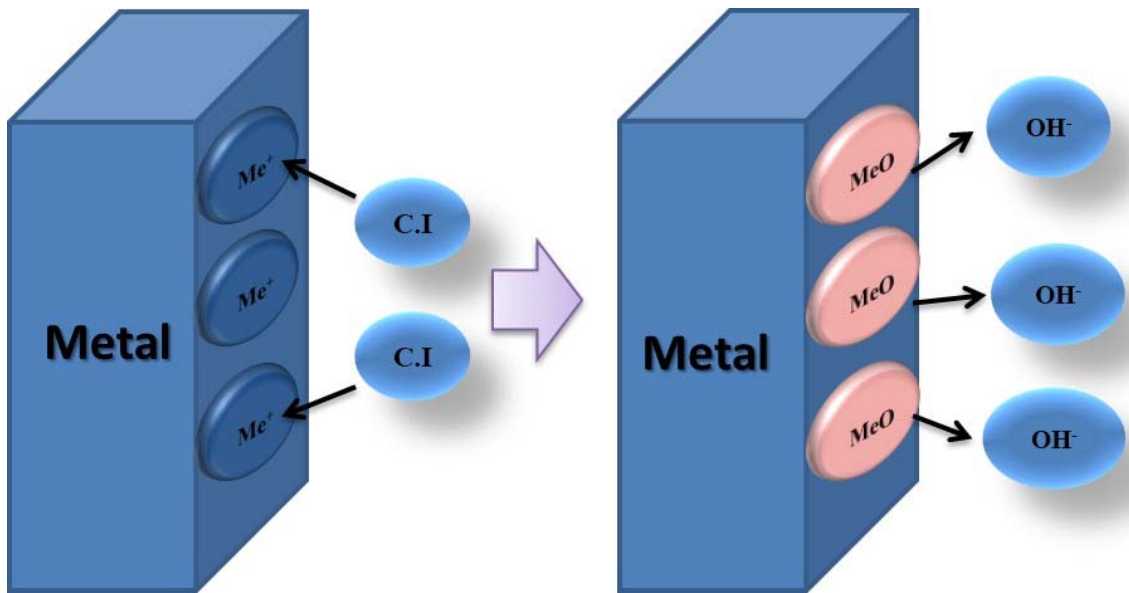


圖 1-15 陽極抗蝕劑保護機制示意圖[42]。

### 1.6.2 陰極抗蝕劑

陰極抗蝕劑透過陰極毒物(Cathodic Poisons)與陰極析出(Cathodic Precipitators)兩種機制進行保護，陰極毒物原理為添加抗蝕劑，使溶劑中氫氣不易重組與釋出電荷降低陰極還原速率。另一種保護方式為陰極析出，如圖 1-16 所示，陰極抗蝕劑與金屬反應改變電位至負電位，陰極電位會逐漸的接近平衡反應電位，金屬的腐蝕速度會趨近於零而抑止金屬腐蝕。抗蝕劑反應過程中，形成不溶性沉澱物覆蓋金屬表面，阻隔溶液與金屬接觸達保護效果，常見的陰極抗蝕劑如硒化物與砷化物。最著名範例為水中硬水添加陰極抗蝕劑，硬水成分中含有較多鈣與鎂離子，金屬管線中添加陰極抗蝕劑，鈣與鎂離子形成鹽類沉澱物使管線不易受到金屬腐蝕。另外常見例子為飲水機與加熱系統管線，業界會於管線加入矽酸鹽與磷酸鹽，防止水銹的產生保護金屬。

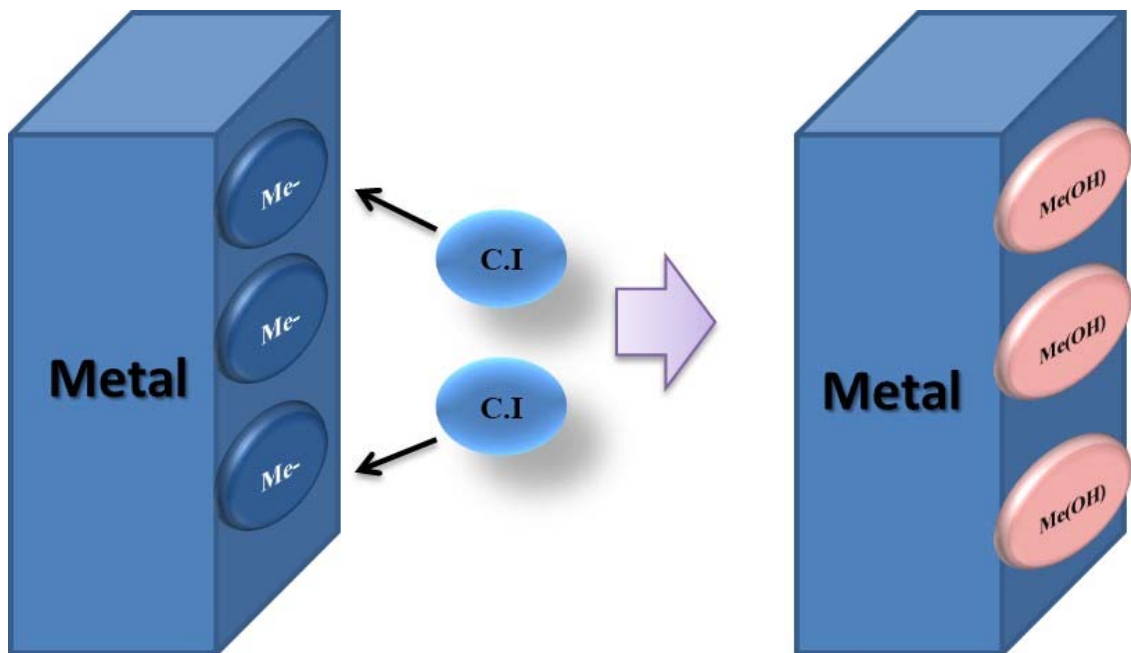


圖 1-16 陰極抗蝕劑保護機制示意圖[42]。

### 1.6.3 有機抗蝕劑

有機抗蝕劑不屬於陽極抗蝕與陰極抗蝕，通常可觀察有機抗蝕劑於陰陽極兩極間金屬表面產生抗蝕作用，有機抗蝕劑於金屬表面形成疏水保護膜，阻擋腐蝕物質與金屬表面接觸。其保護機制分為物理與化學吸附，本研究使用的抗蝕配方為化學吸附類型。如圖 1-17 所示，抗蝕劑分子以化學吸附到金屬表面，金屬表面形成薄膜。微觀角度觀察氮分子具有較多孤對電子，氮分子傾向與金屬表面電子鍵結形成封閉的分子結構，外層碳鏈疏水端可隔絕金屬表層與溶劑間腐蝕的發生。

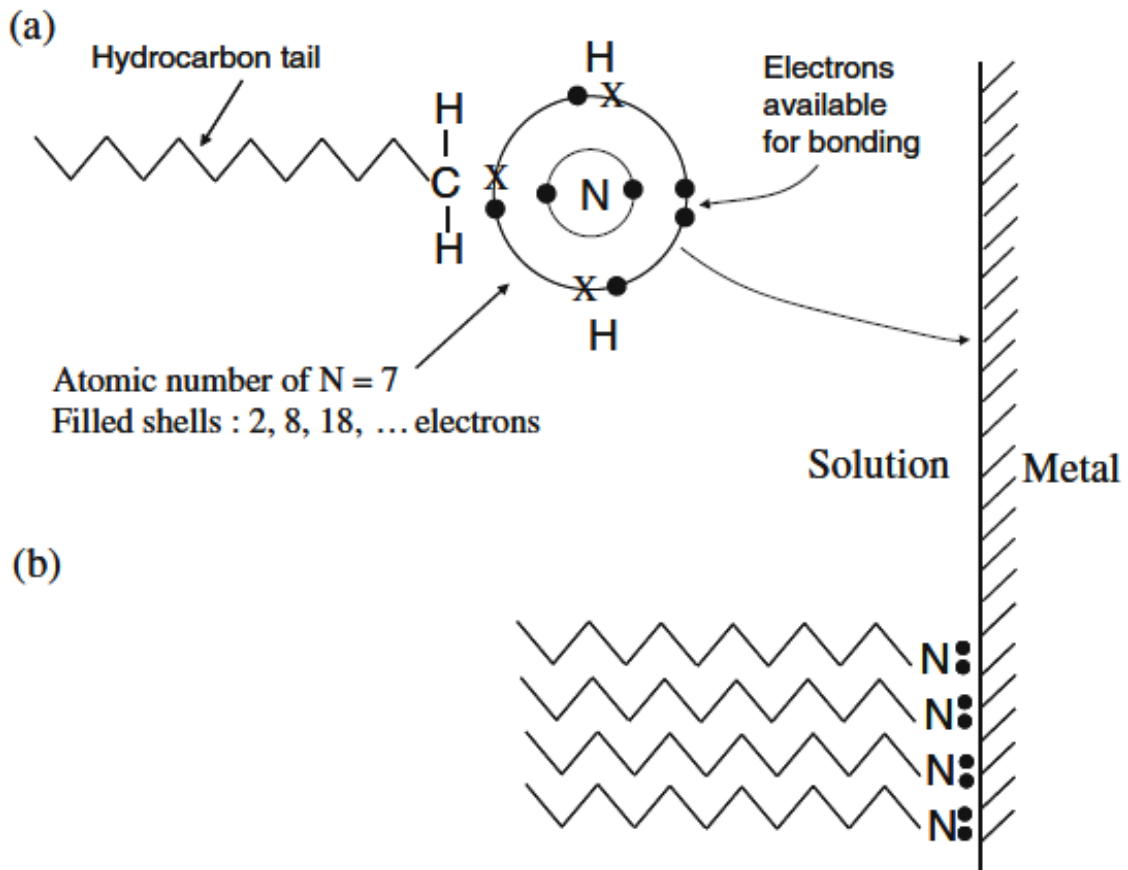


圖 1-17 有機抗蝕劑化學吸附結構圖[41]。(A)胺類化學吸附於金屬表面 (B) 吸附後形成封閉的高分子結構。

#### 1.6.4 揮發抗蝕劑

在空氣中含有氯離子、硫化氫、二氧化硫等腐蝕物質，可能造成金屬腐蝕的問題發生，因此海運、倉儲等不同運輸封閉環境中，使用揮發抗蝕劑的抗蝕分子會以氣體揮發的方式在金屬表面達到保護的效果，因此揮發性抗蝕劑又稱氣相抗蝕劑。如圖 1-18 所示，包裝材料浸漬抗蝕劑溶液中並於內層塗上揮發阻擋層(Vapor Barrier)材料，於適當的條件下內層的揮發阻擋層會逐漸分解成小分子，物理吸附的方式金於屬表面形成保護層，阻擋腐蝕分子與金屬表面接觸達防腐蝕功效。此外揮發性抗蝕劑也可直接蒸發抗蝕分子的方式，抗蝕分子與金屬表面形成保護層同樣可達到保護功效。上述包裝與蒸發抗蝕兩種方法都可以應用於抑制腐蝕，著名的例子為亞硝酸二環己基 (Dicyclohexylammonium Nitrite)[43] 與環己酯 (Cyclohexylamine Carbonat)[44]，前者為白色結晶物質，作用條件 0.0001 mmHg、溫度 21°C，後者需使用壓力較高(0.4 mmHg)，作用溫度 25°C，而環己酯所使用的飽和蒸汽壓較高，壓力越高其金屬防腐蝕的效率也越高，此種抗蝕劑也廣為業界使用。

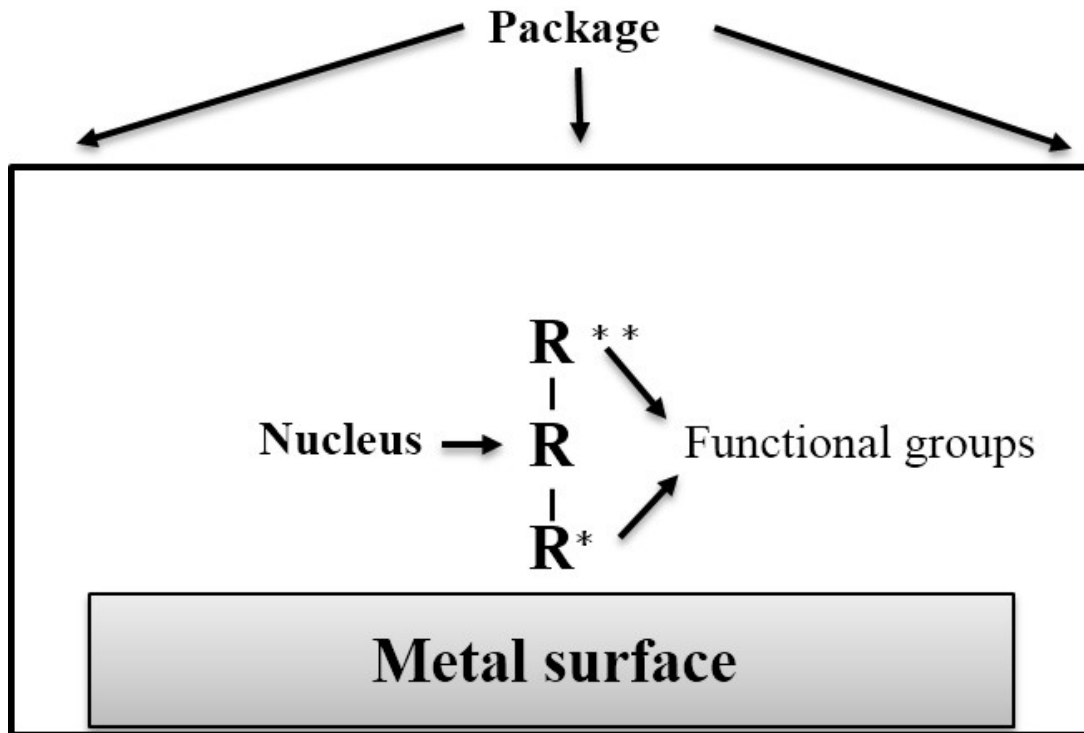


圖 1-18 揮發抗蝕劑金屬表面保護機制示意圖。

## 1.7 研究架構

### 第一章緒論

第一章節對於半導體封裝製程的發展簡單介紹，說明封裝技術中覆晶接合、打線接合、捲帶自動接合現今產業產品的應用。其中覆晶接合過程需製作凸塊金屬層與凸塊金屬，此兩部分會介紹蒸鍍法、短釘凸塊法及電鍍法進行說明。晶圓清洗技術與封裝製程息息相關，因此第五小節將介紹晶圓清洗技術的歷史及本研究探討的光阻剝除液。第六小節介紹抗蝕劑的應用簡介其保護機制，並說明目前產業於抗蝕劑應用近況，藉由文獻說明抗蝕劑的優點與缺點。

### 第二章動機目的及原理

第一小節研究動機與目的，說明業界產線遇到的狀況，金屬凸塊製程中光阻剝除的程序，導致金屬凸塊腐蝕與光阻無法清除乾淨等問題。為解決上述問題，本研究提出對業界提供產線之光阻剝除液進行組成分析，於此配方的架構開發新型低成本配方解決晶圓氧化與凸塊金屬腐蝕等問題。第二小節介紹金屬凸塊製程中使用的光學微影技術與此技術使用的光阻，說明此技術的詳細流程及光阻的成分。第三小節講解光阻與光阻剝除液之間的關係，使用二維與三維模型以及阿瑞尼斯方程式說明光阻去除的反應機制。第四小節列出本論文的研究架構，分為五個章節說明本研究的來龍去脈。

### 第三章材料與實驗方法

第一小節說明本研究使用商用配方與業界配方，經過光譜儀與質譜儀分析配方組成與不同剝除液之間的吸收度差異，再自行調配新型配方。第二小節使用電鍍銅的矽晶圓基板進行氧化測試。第三小節將對 Cu-SnAg 結構測試不同配方的抗腐蝕能力。最後兩小節對本研究開發的配方，進行系列的光阻剝除效能測試，蝕刻毛玻璃與矽晶圓基板做為底板材料，將厚膜光阻塗佈材料於表面，比較不同剝除液剝

除效能。為確認本研究配方對於業界產品清洗效果，燒杯攪拌的方式清洗業界提供的多層金屬結構樣品，模擬產線清潔光阻製程。清潔過程中加入磁石攪拌與調控清洗溫度與時間，模擬剝除壽命測試>Loading Test)比較業界配方與本研究配方清洗晶圓壽命，將清洗樣品使用掃描式電子顯微鏡(SEM)與光學顯微鏡(OM)觀察清洗結果，評估是否產生光阻殘留或金屬結構腐蝕問題。最後使用接觸角量測系統，測量矽晶圓基板的溼潤性，再將去除光阻的樣品於業界產線進行銅蝕刻，驗證接觸角量測的實驗結果，比較蝕刻後是否產生銅金屬殘留。

#### 第四章實驗結果與討論

本章節介紹實驗結果，透過質譜儀分析市售配方、業界配方的成分組成，藉由兩種配方比對新配方可能成份，使用紫外光光譜儀評估業界配方吸收光譜變化，比較使用前後之光譜差異性。再選擇不同類型的抗蝕劑，添加於本研究配方觀察矽晶圓基板氧化與多層金屬結構長時間腐蝕變化。

為了解光阻剝除液去除光阻的效能，使用毛化玻璃機板進行光阻剝除測試，光學顯微鏡觀察玻璃表面，再採用產線現行使用的晶圓做為光阻剝除基板，比較剝除效能。使用業界產線中現行產品 Cu-Ni-SnAg 與 Cu-SnAg 多層金屬結構，分別使用本研究與業界配方比較光阻剝除效能與剝除液壽命測試，再以掃描式電子顯微鏡觀察金屬結構。最後經接觸角量測系統，測量不同配方清洗矽晶圓表面濕潤性，將清洗樣本送至產線銅蝕刻，確認蝕刻後樣品是否產生銅金屬殘留。

#### 第五章結論

本章節將對第四章實驗結果統整，並以本研究所開發新型光阻剝除液與業界提供剝除液比較，最後說明本研究未來展望。

## 第二章動機目的及原理

### 2.1 研究動機與目的

由業界提供的訊息可知，產線使用的光阻剝除液標準製程使用量為 40L，共 3 組清洗槽，可處理 12 吋晶圓 175 片。但業界發現清洗後導致金屬腐蝕，因此本研究分析產線的業界配方，以此配方為基礎開發低成本高效能新型配方，達到降低金屬腐蝕及提高製程良率的目標。本研究利用質譜儀與紫外光光譜儀，分析業界與市售配方(TVS-150)組成與吸收光譜之差異性，並搜尋相關配方參考文獻進行比較。

使用退火玻璃做為光阻剝除測試的材料，將玻璃蝕刻提高表面粗糙度，並塗佈光阻於表面，採用浸泡方式清洗光阻，比較本配方與業界配方的光阻剝除效能。下階段採用矽晶圓做為材料，剝除晶圓表面的光阻，測試不同配方之間的剝除效能。最後為確保本配方與產線樣本清洗結果一致，使用圖 2-1 的樣品，圖 2-1(A)為電鍍 Cu-Ni-SnAg 金屬的樣品，由電子顯微鏡的照片可以看到，金屬結構未經過光阻剝除液清洗之前結構周圍的亮區為光阻，經過剝除後金屬結構裸露於晶圓表面。圖 2-1(B)是電鍍 Cu-SnAg 金屬的樣本，由電子顯微鏡的照片可知，圓柱金屬結構未經過光阻剝除前周圍的亮區亦為光阻，經過剝除後圓柱金屬結構裸露於晶圓表面。將兩種樣本光阻剝除測試，使用不鏽鋼夾具將樣本固定並浸泡於燒杯外側，經過 80 分鐘清洗，比較不同配方的光阻剝除液性能。本研究也測試光阻剝除液的清洗壽命，比較本配方與業界配方極限有效光阻溶解量，使用掃描式電子顯微鏡與光學顯微鏡拍攝樣本清洗結果。本研究為評估本配方去除光阻是否影響接續的銅蝕刻製程，將去除光阻 Cu-Ni-SnAg 樣本以接觸角量測系統測量水滴與矽晶圓基板的溼潤性，為了驗證接觸角實驗結果，將同樣去除光阻的 Cu-Ni-SnAg 樣本送至產線使用銅蝕刻液去除銅金屬層，檢視本研究配方對於後續製程影響程度。



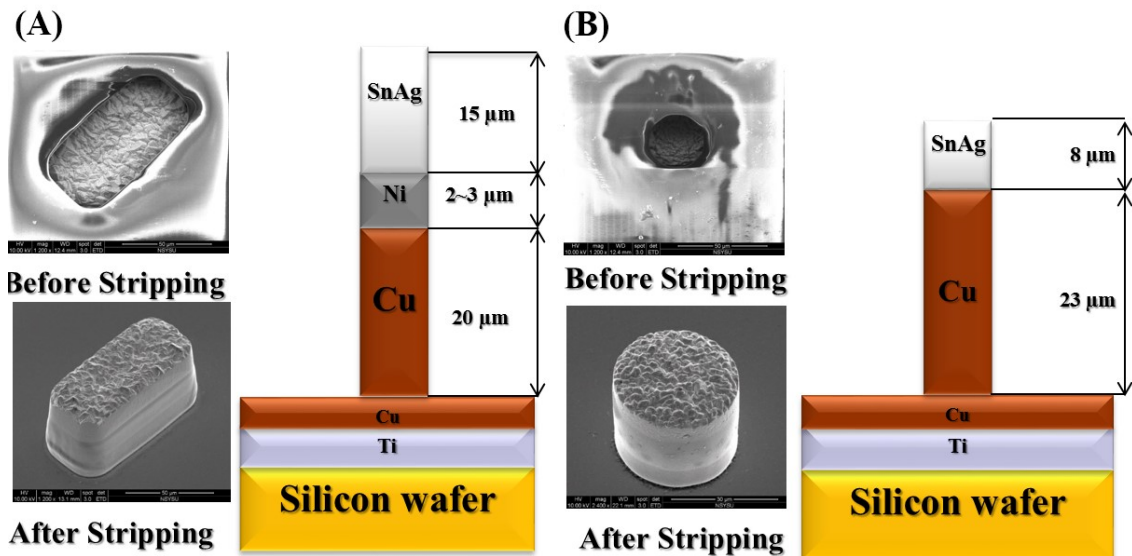


圖 2-1 多層金屬結構示意圖。(A) Cu-Ni-SnAg 金屬結構剖面圖與(B)Cu-SnAg 多層金屬結構剖面圖。

## 2.2 光學微影技術

光學微影技術可以定義元件的微小線寬，將設計圖案從光罩或倍縮光罩轉印到晶圓表面的光阻。如圖 2-2 所示，光學微影技術包含前處理、光阻塗佈、軟烤、曝光、曝後烤、顯影、硬烤、圖形蝕刻等八步驟。其中前處理步驟分為兩階段，第一階段加熱製程是為了移除晶圓表面吸附的水汽，也稱為預烤。第二階段塗佈底漆的沉積製程，將化學物質蒸鍍到晶片表面進而提高附著性，降低晶片表面張力以利光阻附著於表面。圖 2-3 的六甲基二矽氮烷(Hexamethyldisilane, HMDS)是常見的底漆層塗料，塗佈後可提高光阻附著性。

塗佈光阻後的曝光可以轉印圖案到光阻表面，曝光條件需視光阻性質而定，不同光阻吸收光源也不同，依照不同吸收波長可分為深紫外光 Deep UV、G-line 及 I-line。深紫外光 Deep UV 可應用於化學放大(Cheical amplification, CA)之正光阻，曝光後經過曝後烤(Post-Exposure Bake, PEB)的光酸化反應才能進行顯影，光酸化反應是指化學放大的光阻，經過 Deep UV 曝光後，藉由光阻內的光致產酸劑(Photoacid Generator, PAG)產生強酸，提升顯影的速度。如圖 2-4 所示，光阻經

過曝光後會釋放出酸於溶劑中，透過曝後烤作用提高溫度驅使光酸加速擴散與增強感光度，鹼類溶液中溶解較慢的酚醛類物質受到光致產酸劑產生的酸類產生拖拉作用，提高酚醛對於鹼類的溶解度，達到最佳的顯影效果。而 G-line 與 I-line 曝光後不需曝後烤可直接顯影。

接續曝光後的顯影程序，可以移除不必要的光阻形成光罩定義的圖案，顯影後經過硬烤乾燥殘餘的溶劑、提升光阻的強度。此時若晶圓硬烤後經過檢測沒有達到品質標準，會使用光阻剝除液或丙酮去除光阻並重覆前述步驟。若晶圓品質達標準，將經過蝕刻製程將不需要的金屬鍍層去除，即完成所有的步驟。

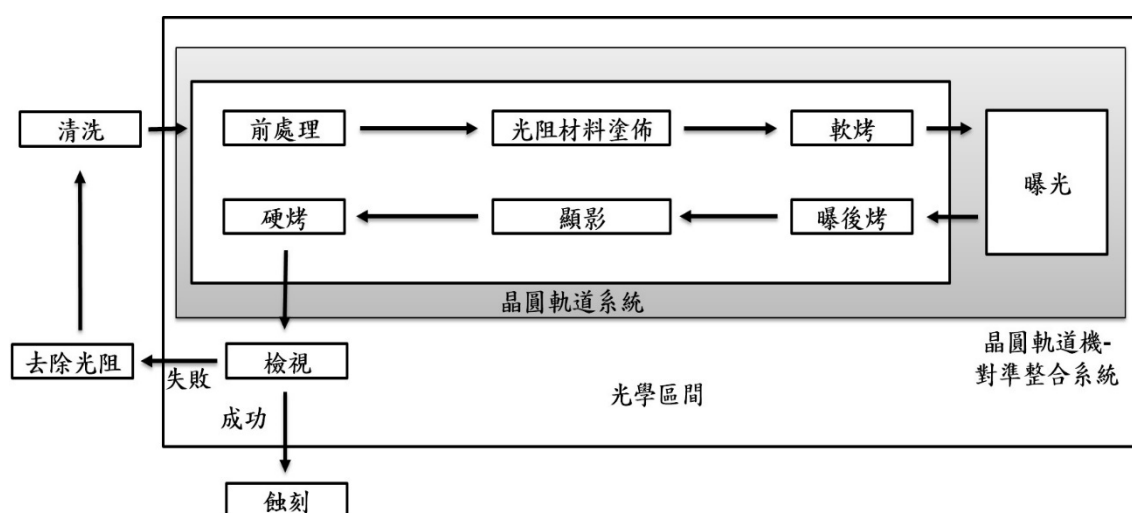


圖 2-2 光學微影製程流程[45]。

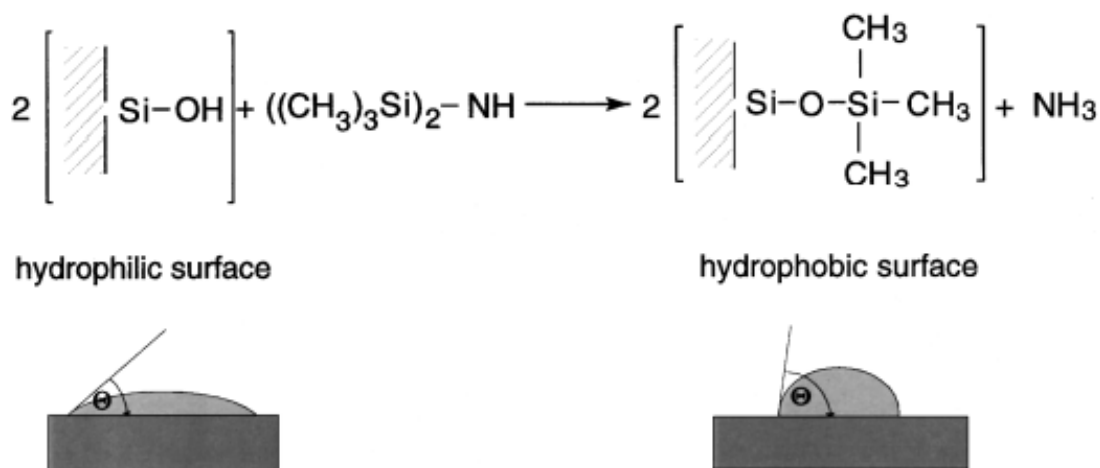


圖 2-3 HMDS 吸附於晶片表面提高黏著性示意圖[46]。

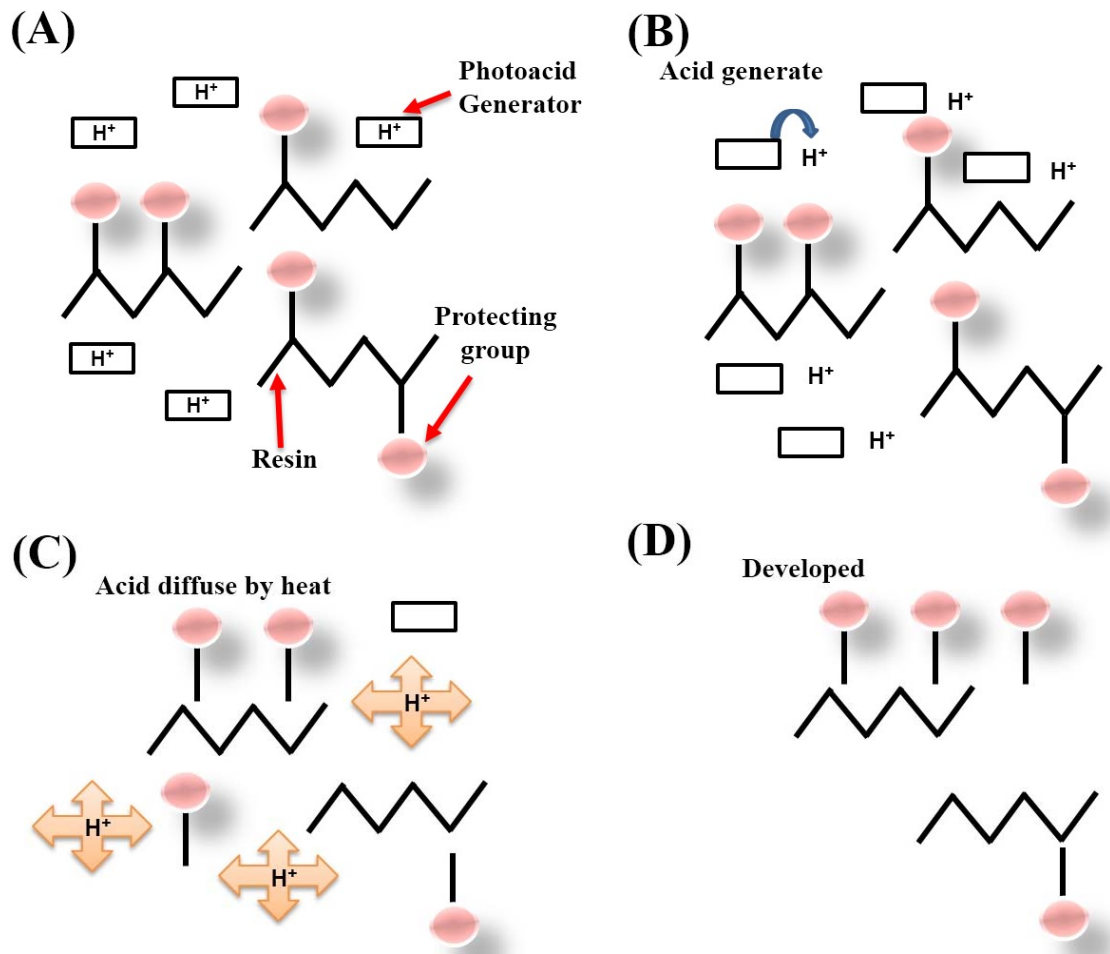


圖 2-4 光阻分解化學反應關係圖。(A)未經曝光的光阻，(B)曝光後使光致產酸劑開始反應，(C)曝後烤加熱使酸擴散，(D)顯影將對酸敏感區域分解產生圖形。

### 2.2.1 光阻簡介

光阻基本組成包含樹脂(Resin)、感光劑(Sensitizer)與溶劑(Solvent)，其中感光劑的功能可以讓照光的光阻與顯影液快速反應，樹脂做為後續離子佈植或蝕刻製程中的阻擋層，溶劑的功能是將樹脂與感光劑均勻混合，使顯影過程可以更平整。光阻根據顯影方法分為正光阻與負光阻，正光阻成份含有酚醛樹脂(Novolac)、醋酸鹽類溶劑，負光阻成份含有聚異戊二烯(Isoprene)，其顯影劑主要為二甲苯(Xylene)。負光阻曝光後產生的交聯反應，使曝光區域光阻分子量變大形成具有極性關能基的聚合物，使光阻結構強化達定義結構的效果，但也因交聯反應導致負光阻分子量變大與體積增加，造成定義結構變形使製程容易失敗，因此現行製程都已減少使用。

正光阻曝光前本身就是交聯聚合物，曝光區域會因光溶解化(Photosolubilization)反應造成光阻斷鍵，再透過顯影劑定義圖形。

依照光阻乾濕可分為乾膜負光阻(Negative Dry-Film Resist ,DFR)與濕式化學放大正光阻。乾膜負光阻最早於 1970 年被應用在印刷電路板製程，乾膜光阻結構如圖 2-5 所示[47]，基本組成是將光聚合性物質包夾於透明薄膜三層結構，因此又稱三明治結構。第一層為聚乙烯分離層，其作用於保護感光層與隔絕氧氣抑制光聚合作用發生;第二層為光阻層，當受到曝光照射產生光聚合反應定義光阻結構;第三層為聚酯層，此層為隔離光阻避免沾黏於底層基板。製程操作方式是將外部聚乙烯分離層移除，壓印於基板，經過曝光與顯影即完成操作。優點為操作容易、黏著性極佳、優良平整性及製作成本低，目前普遍應用於印刷電路板製程[48, 49]。半導體製程所需圖形解析度極高，負光阻解析度劣於正光阻，顯影溶劑為二甲苯，對於環境會造成極大的危害，因此我們使用濕式化學放大厚膜正光阻做為本研究材料。此類光阻在半導體封裝製程產線中使用頻繁，最小線寬可達 10  $\mu\text{m}$ ，旋轉塗佈厚度最大可達 60  $\mu\text{m}$ ，光阻附著力極佳，適合定義精細微結構。

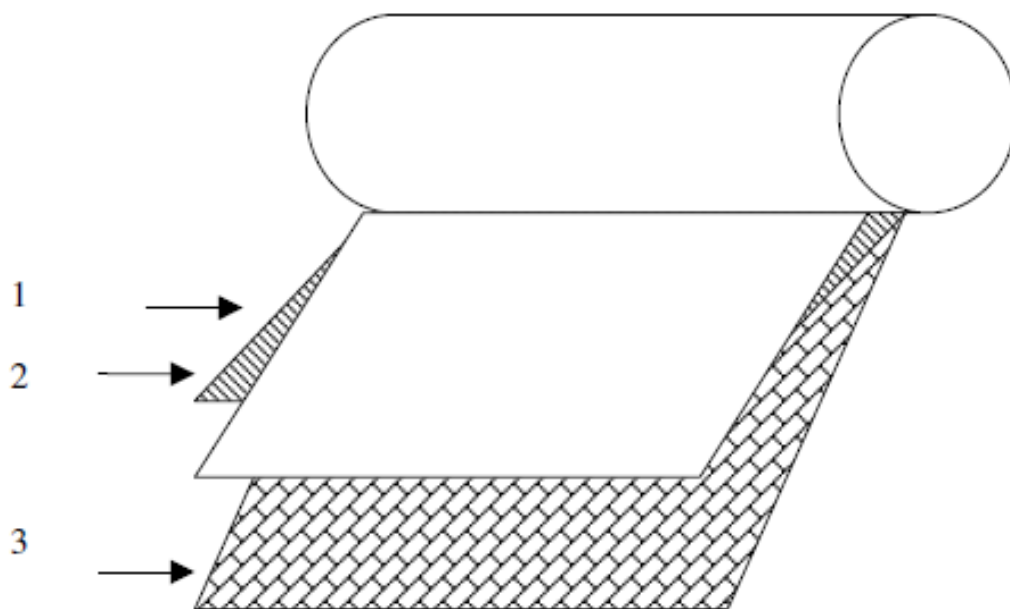


圖 2-5 乾膜負光阻結構示意圖。第一層聚乙烯分離層，可保護感光層與隔絕氧氣抑制光聚合作用發生，第二層光阻層受到曝光照射後產生光聚合反應，第三層聚酯層作用為隔離光阻避免沾黏於底層基板。

## 2.3 光阻剝除原理

光阻剝除液由多種化學物質組成，剝除原理牽涉許多溶質與溶劑間的化學反應，最早提到溶解過程之方程式為阿瑞尼斯方程式，此反應方程式如下：

$$K = A \exp(-E_a/RT) \quad (2-1)$$

K:溶解速率

A:分子碰撞頻率因子

E<sub>a</sub>:活化能(J)

T:溫度(K)

R:理想氣體常數

光阻與剝除液之間作用為化學反應，根據碰撞學說(Collision Theory)解釋，反應物粒子間必需產生有效碰撞反應才會發生。有效碰撞與分子間能量以及碰撞方向有關，提高有效碰撞頻率可加速反應速率，其中分子碰撞頻率因子(A)需同時考慮分子間有效碰撞、碰撞頻率以及分子間能量等參數才會發生反應[50]。影響化學反應最重要的參數為溫度因子，當反應環境給予分子足夠能量，反應能量會超過反應活化能(E<sub>a</sub>)加速化學反應的進行，除溫度外攪拌與反應面積對於溶解速率亦是影響因素之一，目前有三種理論可以解釋攪拌與反應面積影響溶解速率。

第一種加速溶劑化作用(Accelerated Solvation)，光阻與基板界面間有層高密度溶膠-凝膠界面，攪拌能量足夠的狀態可加速分子間反應藉此去除邊界層。第二種加速掀離(Accelerated Liftoff)，當做用於基板流體與溶劑中產生沉降作用，光阻與溶劑反應而剝離基板。第三種物理崩潰(Physical Breakdown)，當光阻剝除液在晶圓表面進行攪拌，產生紊流擊穿光阻而分解成細小的分子，此時光阻與光阻剝除液之間具有更大接觸面積反應，速率會因此增加進而加速光阻剝除。

光阻剝除反應機制分為二維模型與三維模型，二維模型以 Non-Fickian model 做為模型[51]，此模型描述微小的溶劑分子滲入高分子，溶劑與不同層的高分子反應再由基板移除光阻的過程。如圖 2-6 所示，此模型共將高分子與溶劑間分層分為

四層，依序為液態層 $\delta_1$ 、橡膠層 $\delta_2$ 、反應層 $\delta_3$ 、玻璃層 $\delta_4$ ，將說明 Non-Fickian model 的運作方式。最初的溶劑分子會與光阻分子接觸，此時溶劑分子以溶劑擴散(Solvent Diffusion)與斷鍵 (Chain Disentanglement)的方式移除光阻分子。液態層與凝膠層之間的光阻分子會與溶劑逐漸加速反應，凝膠層之間又有許多孔洞與通道，溶劑分子會填滿孔洞與通道並加速分子擴散。此階段溶劑開始進入反應層，光阻與溶劑分子接觸面積變大反應速率逐漸加快，最後進入玻璃層光阻分子會完全移除。如圖 2-7 所示，當光阻與溶劑反應的過程中，加入外力攪拌，液態層與橡膠層之間的光阻受到外力的攪動，反應速度率會逐漸加快並提升光阻剝除的效率。

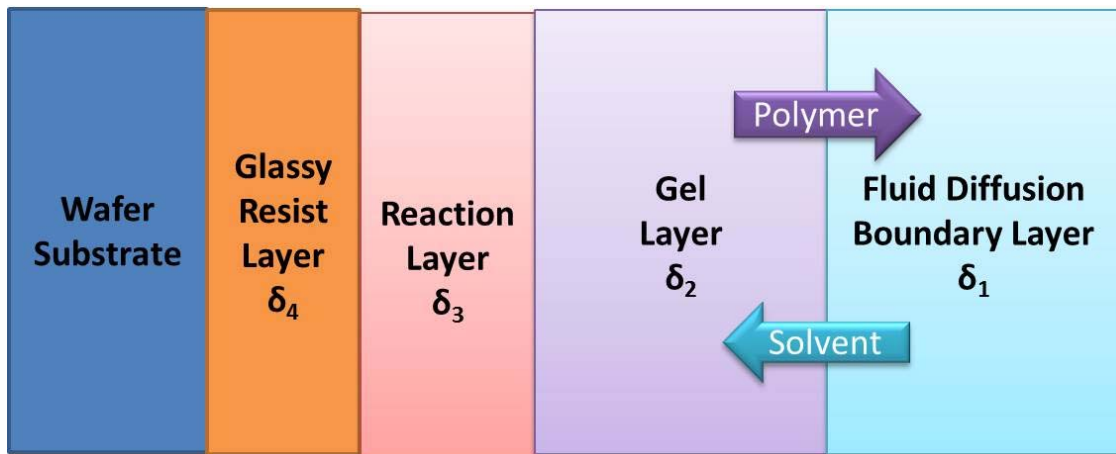


圖 2-6 二維光阻溶解機制光阻去除示意圖[51]。

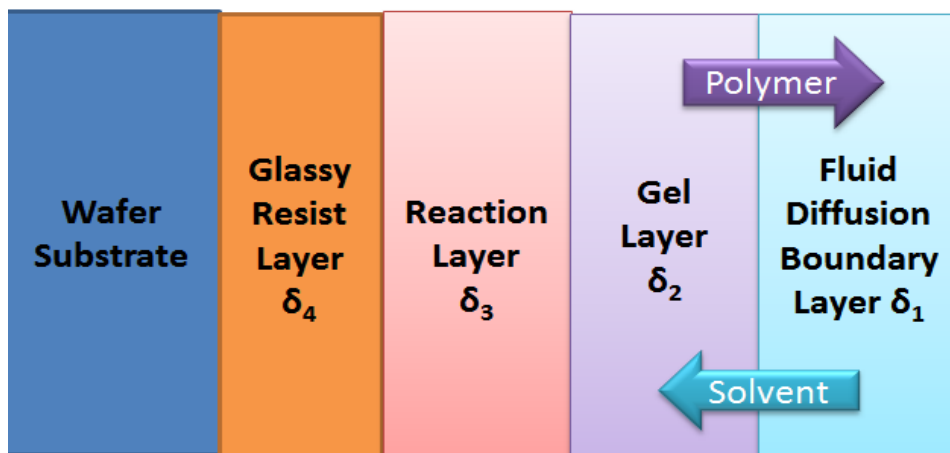


圖 2-7 二維光阻溶解加入攪拌光阻去除示意圖[51]。

如圖 2-8 所示，另一組模型為三維光阻溶解機制，此機制原理與二維溶解機制類似，溶劑分子同樣需經過滲透、膨脹、溶解的方式滲入光阻高分子內部。然而二維機制不需考慮凸塊金屬的影響變因，若加入凸塊金屬需討論光阻與金屬結構的接觸面，首先溶劑會滲入金屬結構與光阻之間的接觸界面，如同二維機制光阻開始與溶劑反應且產生剝離現象，此時剝離產生的路徑可幫助溶劑滲入金屬結構底部。隨著光阻的分解，溶劑與光阻間的接觸面積也同時增加，而光阻反應後會完全剝離，變成小顆粒融入溶劑。

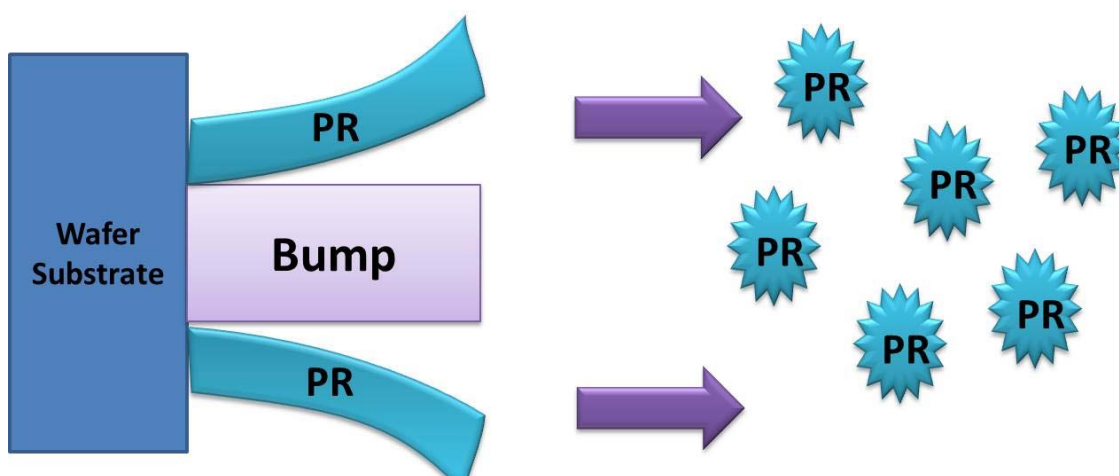


圖 2-8 三維結構光阻溶解機制示意圖[51]。

## 2.4 有機蝕劑保護原理

有機抗蝕劑大多參雜氮、硫、磷、氮等分子，這類型分子會以化學吸附方式於被保護表面形成保護層。本研究使用的苯並三唑(Benzotriazole, BTA)為有機系列的抗蝕劑，最早於 1947 就被發現對銅具有抑制氧化與腐蝕的功效，特別對銅合金具有更佳的抗腐蝕功效。其合成方式如圖 2-9 所示，鄰苯二胺與亞硝酸鈉、醋酸反應得到苯並三唑白色粉末，苯並三唑於酸性溶液解離為  $\text{BTAH}_2^+$  離子，鹼性環境解離為  $\text{BTA}^-$  離子。鹼性溶液中  $\text{BTA}^-$  上的氮分子具有多餘孤對電子含有空軌域， $\text{BTA}^-$  會與銅、氧化亞銅鍵結形成一價或二價的  $\text{Cu-BTA}$  錯合物並吸附於銅表面。Cotton 與 Scholes 兩位學者也確認 BTA 與銅、亞銅離子產生的保護層約為  $50 \text{ \AA}$  且具有疏水性，可將金屬與溶劑隔開避免腐蝕。

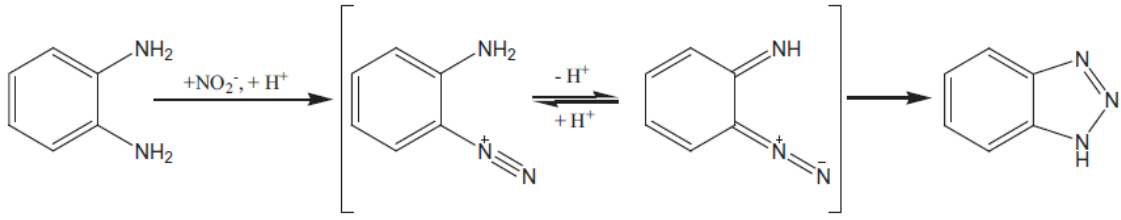
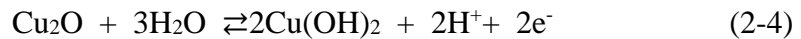
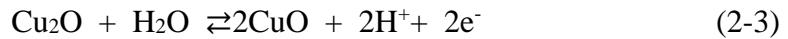
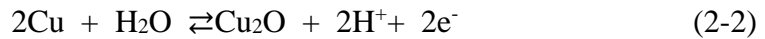


圖 2-9 苯並三唑合成反應示意圖。

如式 2-2、2-3、2-4 所示，本研究使用有機系列剝除液，但仍含有微量的水分，因此光阻剝除液中微量水的分子會與銅反應產生氧化銅與氫氧化銅。



由式 2-5 與 2-6 可知，對於銅而言，銅在酸性環境不穩定且容易發生銅腐蝕，酸性溶液中  $\text{BTAH}_2^+$  無法與銅、氧化亞銅鍵結，也不具保護性質，因此半導體封裝製程不使用酸性溶液剝除光阻。



早期許多學者認為苯並三唑與氧化亞銅及氫氧化銅之間形成的保護層是平面結構，然而由 Fang 等人提出另一種模型[52]，他們認為 Cu-BTA 保護層應垂直於金屬表面非平行於基板。如圖 2-10(A)所示，底層的褐色分子為銅，黃色分子為碳，淺藍色為氮分子，亮藍色為氫。由於氮具有較多的孤對電子，因此會直接與銅鍵結形成一價或二價的 Cu-BTA 保護層。如圖 2-10(B)所示，為 Cu-BTA 結構側視圖，



六碳環結構為疏水端可阻隔溶液與銅基板接觸，紅色虛線說明每個 Cu-BTA 分子是由氫鍵結合，並串連成具有疏水性質的保護層。若要提高苯並三唑的保護效能，可經由提高晶圓表面潔淨度與增加抗蝕劑濃度，隨著濃度提高銅表面的保護效果也越好，但濃度高低也需控制，抗蝕劑濃度過高可能導致剝除液清洗效能下降。另外，提高矽晶圓表面潔淨度也可以幫助抗蝕劑分子吸附在銅表面，若表面殘留雜質，阻礙抗蝕劑分子與銅鍵結造成保護的效能降低。

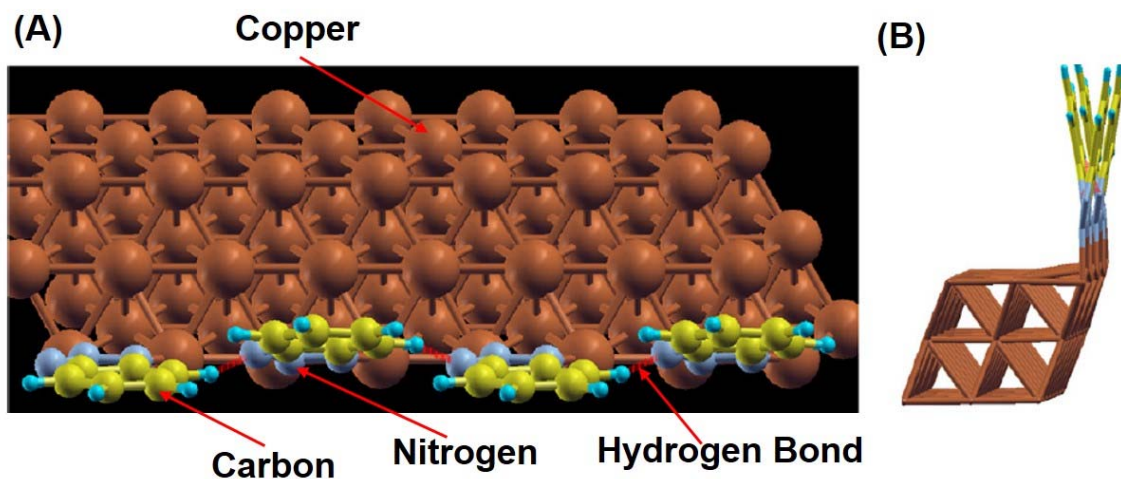


圖 2-10 抗蝕劑與氧化亞銅反應保護層示意圖[52]。(A)圖中 Cu-BTA 分子透過化學吸附的方式與氧化亞銅基板形成保護層，並由圖(B)中可看到其側面結構圖。

## 第三章實驗與方法

本章節將介紹實驗步驟與方法，我們對市售與業界配方的成分進行質譜儀與紫外光光譜儀分析，並對兩種配方使用前後的吸收度差異進行實驗，在對矽晶圓電鍍銅基板進行氧化測試。除此之外，業界配方在剝除光阻的過程中會造成金屬結構腐蝕與塊狀剝落，本配方添加抗蝕劑並浸泡 Cu-SnAg 結構 12 小時，測試抗蝕劑對於金屬結構的保護性能。除了光阻剝除液對鍍銅矽晶圓的氧化與金屬結構腐蝕的部分，最重要的是測試光阻剝除液剝除光阻的效能，分別塗佈光阻於蝕刻毛玻以及矽晶圓基板表面測試剝除液的剝除光阻效能。為了模擬業界產線的清洗條件，使用 Cu-Ni-SnAg / Cu-SnAg 樣品進行剝除光阻測試，接著比較不同剝除液的清洗極限壽命。最後使用接觸角測量系統評估清洗後的矽晶圓表面的濕潤性，再將清洗樣品送至業界產線進行銅蝕刻測試。

### 3.1 光阻剝除液分析

為了調配新的光阻剝除液配方，成份組成分析是本實驗主要的目標，使用質譜儀分析可以獲得光阻剝除液的基本組成，了解成分後使用紫外光光譜儀分析不同配方，藉此方法了解光阻溶解於剝除液中是否會造成不同的影響。

#### 3.1.1 質譜儀分析

本節介紹質譜儀對於市售與廠商配方成份分析，經分析可得知溶液主要組成，獲得成份與相關文獻進行比對即可調配光阻剝除液，質譜分析前的處理需先稀釋待測溶液，我們選用業界與市售配方進行成份分析。然而質譜分析的待測液濃度不可過高，濃度太高可能導致待測溶液於質譜入口端游離產生電荷累積，導致待測溶液殘留於離子阱中，使得量測結果不準確。因此先取 10 mL 去離子水與 10 mL 甲醇 1:1(v/v)混合作為溶劑，再取 20 mL 光阻剝除液與溶劑以 1:1(v/v) 混合配置量測樣本水溶液。使用 ESI 質譜游離源作為分析的質譜游離系統，經過微量注射泵 (Syringe Pump) 以 1  $\mu$ L/min 的速度將溶液推出，施加 4.5 kV 的高電壓使其產生電

噴灑的現象，將剝除液溶液游離並對其分析約 20 分鐘即可以得到質譜分析訊號，隨後再加以分析其內容組成成分。

### 3.1.2 紫外光光譜儀分析

本節使用紫外光光譜儀對不同的剝除液波段掃描，分析剝除液使用前後溶液中吸收度的差異，本實驗使用業界配方與市售配方 AZ400K 做為分析樣品。分別對業界配方與 AZ400K 進行光譜分析，而業界配方分別為清洗光阻前的新鮮溶液與清洗後剝除液舊液，使用後剝除液含有大量光阻，因此溶液濃度過高，若直接分析剝液就會導致實驗數據超過光譜儀可分析範圍。如圖 3-1 所示，取 5 mL 的使用後業界配方，再取 50 mL 去離子水使用微量吸管緩慢均勻混合，分光槽內滴入 1 mL 稀釋水溶液，經紫外光光譜儀掃描 400 nm 至 800 nm 的波段。業界配方分析完成，再對 AZ400K 使用後的舊液分析其吸收度，分析前取 5 mL 的 AZ400K 使用後舊液與 50 mL 去離子水稀釋，於分光槽滴入 1 mL 稀釋水溶液，經紫外光光譜儀掃描 400 nm 至 800 nm 波段。最後取 5 mL 業界使用前配方，同樣經紫外光光譜儀掃描，將三種溶液的分析結果，比較剝除液使用前後吸收度的差異。

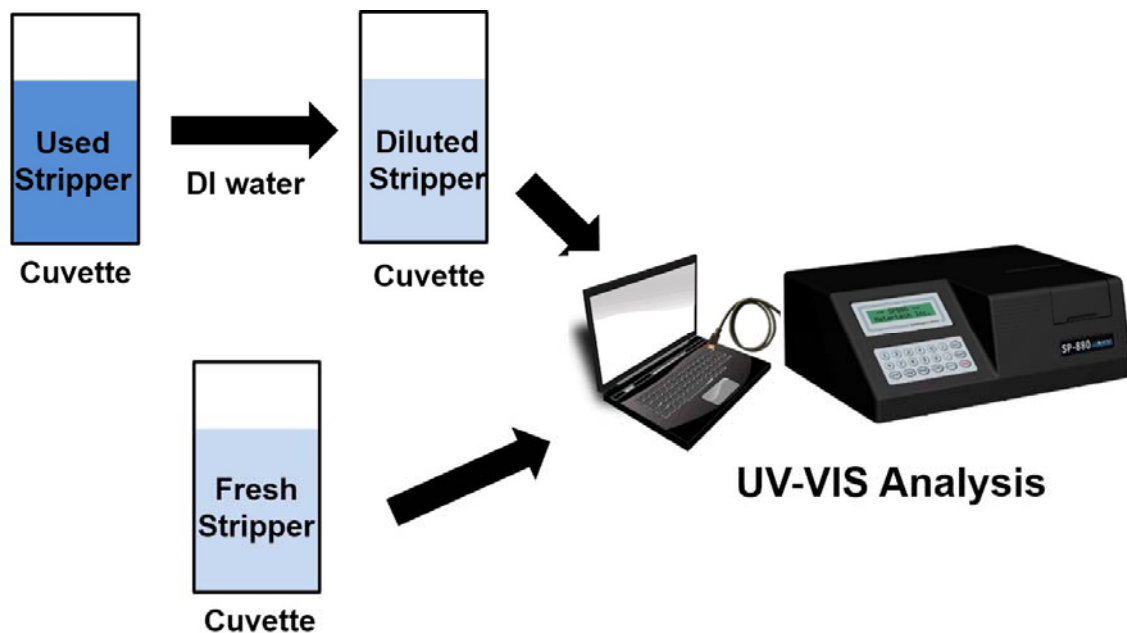


圖 3-1 紫外光光譜儀實驗配置圖。

### 3.2 矽晶圓電鍍銅基板氧化測試

本研究對於矽晶圓電鍍銅基板進行氧化測試，清洗流程如圖 3-2 所示，依序使用乙醇、丙酮及去離子水，超音波震洗樣品 1 分鐘移除晶圓表面的雜質。使用高壓氣槍吹乾樣品，置於平板加熱器 50°C 低溫烘烤 5 分鐘去除樣品表面的水分子。實驗條件採用業界產線製程參數，剝除液升溫達 55°C 保持恆溫，再把樣品分別浸泡在本研究配方與業界配方 60 與 90 分鐘，其中本研究配方共分三種，分別為本配方添加苯並三唑、Tween-80 及無添加抗蝕劑的三種溶液。晶圓浸泡完成，去離水重覆清洗樣品三次，使用相機紀錄晶圓表面產生的變化。

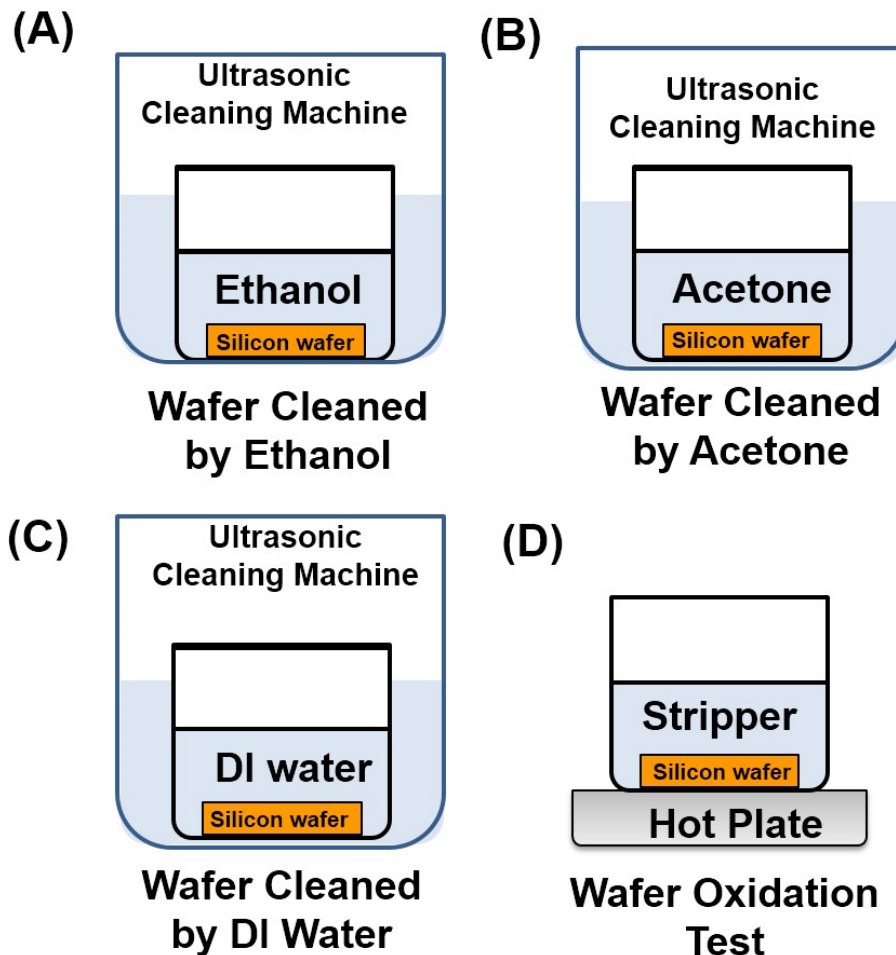


圖 3-2 矽晶圓基板電鍍鈦銅抗氧化測試流程。(A)經由超音波震洗機使用乙醇，(B)以及丙酮清洗晶圓的表面，(C)再使用去離子水清除丙酮殘留物，(D)將矽晶圓置於不同配方中長時間浸泡，觀察晶圓表面形貌的改變。

### 3.3 金屬結構腐蝕測試

本實驗在本研究配方添加不同成分抗蝕劑並浸泡 Cu-SnAg 樣品 12 小時，同時在業界配方浸泡樣品 12 小時並觀察金屬結構的表面形貌。實驗程序如圖 3-3 所示，樣品前處理需將 Cu-SnAg 樣品浸泡在丙酮溶液，超音波震洗 5 分鐘去除金屬結構周圍的光阻，以去離子水清潔樣品高壓氣槍去除水珠，並置於平板加熱器 50°C 烘烤 5 分鐘去除晶圓表面的水汽。挑選 TTA(Methylbenzotriazole, TTA)、MBT(2-Mercaptobenzothiazole, MBT)、MBT·Na(Sodium Mercaptobenzothiazole, MBT·Na)與 BTA 做為此實驗的抗蝕劑。在無抗蝕劑添加的本研究配方分別添加四種抗蝕劑，隔水加熱的方式將業界配方與添加抗蝕劑的本研究配方升溫至 55°C，樣品於四種溶液浸泡 12 小時，清洗後使用乙醇、去離子水震洗樣品 1 分鐘，以高壓氣槍吹乾樣品，於平板加熱器 50°C 低溫烘烤 5 分鐘，以掃描式電子顯微鏡觀察樣品金屬結構的形貌。

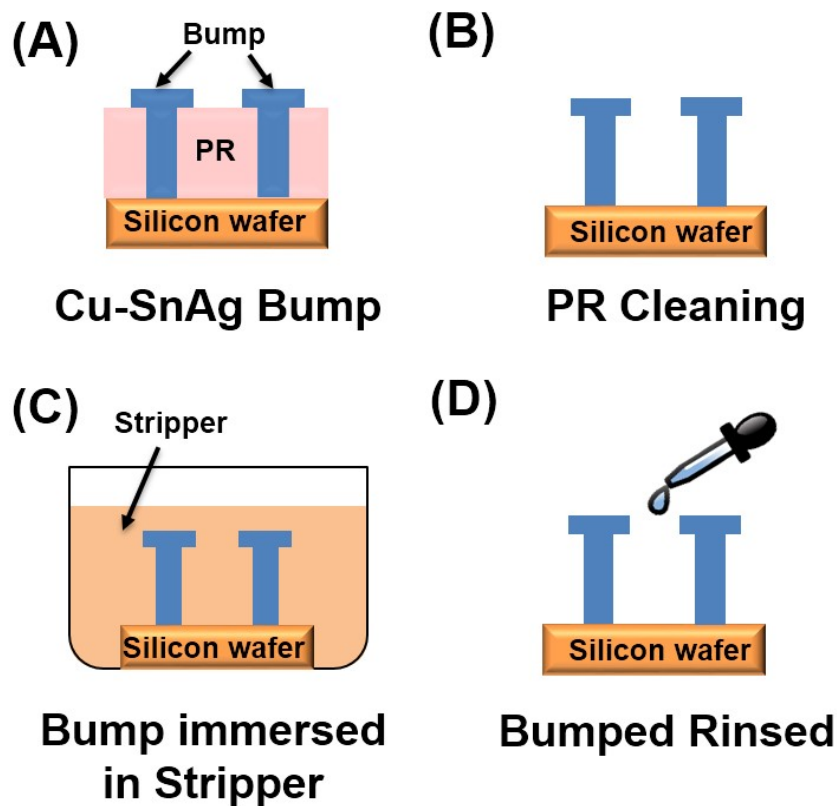


圖 3-3 Cu-SnAg 金屬腐蝕測試。(A)去除光阻的 Cu-SnAg 樣品，(B)丙酮去除光阻，(C)於不同配方的光阻剝除液長時間浸泡樣品，(D)潤洗樣品並觀察表面形貌。

### 3.4 光阻剝除效能與壽命測試

此節實驗使用的光阻剝除液分別為本研究配方與業界配方。清洗的樣品包含塗佈光阻的玻璃基板、矽晶圓基板以及業界提供 Cu-Ni-SnAg 與 Cu-SnAg 金屬結構的產線產品。光阻剝除液的效能測試共分為三階段，如圖 3-4 所示。本階段使用玻璃基板做為光阻塗佈底材，但因為玻璃表面過於光滑，所以需要蝕刻提高玻璃表面粗糙度，提升光阻與玻璃表面的附著力。蝕刻前將玻璃置於高溫爐退火 12 小時，消除玻璃的殘留應力在進行蝕刻作業。準備 500 mL 玻璃蝕刻液與 900 mL 濃度 1 M 的鹽酸水溶液，將退火玻璃置入鐵氟龍盒液浸泡於蝕刻液 10 分鐘，再使用去離子水清洗 5 分鐘，接著 100°C 烘烤 1 分鐘乾燥玻璃表面的水分。使用旋轉塗佈機將 50  $\mu\text{m}$  的光阻均勻塗佈在玻璃表面，經過 100°C 軟烤 30 分鐘去除光阻中的溶劑。塗有光阻的玻璃裁切為 3.25 cm x 3.25 cm 的清洗樣品，分別浸泡於本研究調配不同比例的配方、業界配方及市售配方清洗 15 分鐘，比較不同配方的清洗效能。

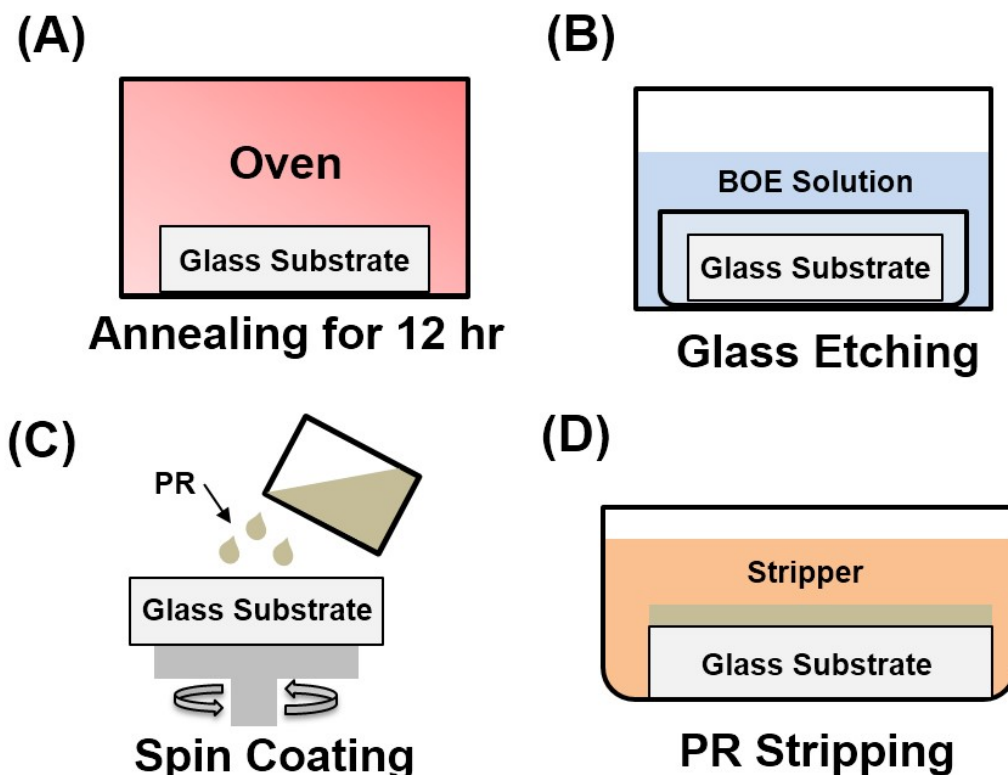


圖 3-4 玻璃基板光阻剝除流程。(A)高溫爐將玻璃退火，(B)蝕刻液蝕刻玻璃，(C)光阻塗佈於玻璃表面，(D)樣品放入剝除液去除光阻，比較不同剝除液的清潔效能。

由第一階段方法可確認光阻剝除劑的基本清潔效能，但是若要驗證剝除液對於矽晶圓基板的清洗效能，玻璃基板的測試並不夠精確。第二階段實驗如圖 3-5 所示，使用業界電鍍銅的矽晶圓做為基板。分別使用乙醇、去離子水、丙酮等溶液超音波震洗 1 分鐘，經過高壓氣槍去除表面水滴，使用平板加熱器溫度 55 °C 低溫乾燥晶圓表面水汽。在矽晶圓基板以 1000 rpm 塗佈厚度 50 μm 的光阻，100 °C 軟烤 30 分鐘乾燥光阻中溶劑。為了統一每片晶圓的光阻面積，我們將樣品切割為尺寸 3.25 cm x 3.25 cm 的清洗樣品。將本研究配方與業界配方經過隔水加熱升溫於 55 °C。不鏽鋼夾固定樣品，將塗有光阻的晶圓放置於燒杯邊緣且朝向中心，此目的是為了配合磁石攪拌，提高光阻剝除效能的一致性，以 500 rpm 的轉速攪拌 15 分鐘剝除光阻，比較業界配方與本研究配方的光阻剝除效能。

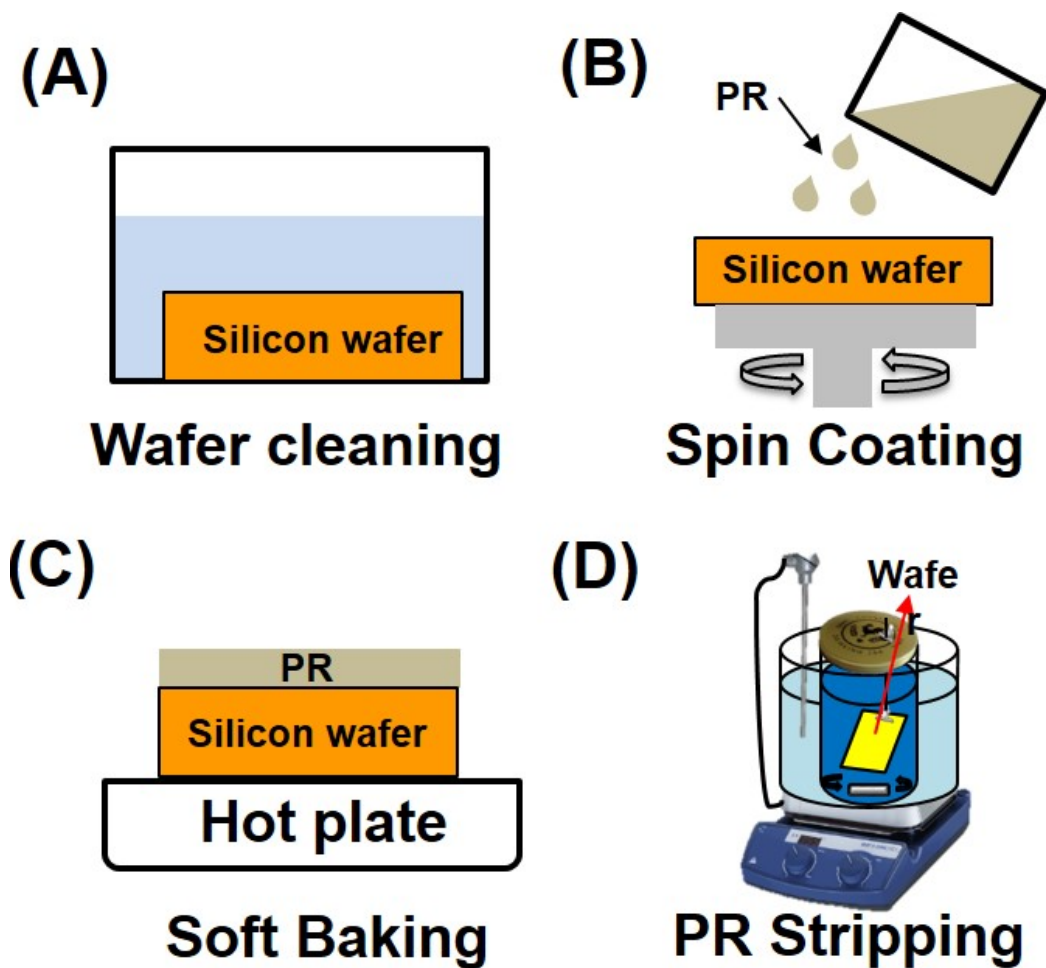


圖 3-5 矽晶圓基板光阻剝除實驗流程。(A)晶圓經過乙醇、丙酮、去離子水清洗，表面(B) 光阻塗佈於矽晶圓，(C)軟烤去除光阻內的溶劑，(D)光阻剝除比較效能。

第二階段的剝除實驗，可完整確認光阻剝除液去除光阻的效能，但業界產線中使用的產品具有多層金屬結構。為了更貼近產線產品的真實清洗狀況，我們於第三階段使用業界提供的 Cu-Ni-SnAg 與 Cu-SnAg 結構做為實驗的樣品。製作樣品的程序需先濺鍍銅金屬層，透過光學微影技術定義厚度 50  $\mu\text{m}$  的光阻。利用電鑄的方式沉積 Cu-Ni-SnAg 與 Cu-SnAg 金屬。實驗步驟是將本研究與業界配方使用隔水加熱的方法升溫達 55°C，把樣品以不鏽鋼夾固定於燒杯邊緣。溶液中流場具有差異性，為確保樣品中每個金屬結構皆清洗均勻，剝除過程中每隔 20 分鐘逆時鐘轉動樣品一次並清洗 80 分鐘，去除光阻後以丙酮、乙醇及去離子水清洗樣品，並使用光學顯微鏡與掃描式電子顯微鏡觀察金屬結構的形貌。

除了光阻剝除測試之外，產線中的光阻剝除液會大量清洗含有光阻樣品，剝除液也會有清洗的壽命限制。此實驗對本研究配方與業界配方進行光阻剝除的壽命測試。根據業界的數據顯示，使用 120 L 的業界配方可清洗 12 吋的矽晶圓共 400 片，總清洗面積 282744  $\text{cm}^2$ 。但無塵室的場地大小有所限制，無法大量清洗樣品，因此將光阻剝除液的體積縮減至 200 mL。實驗清洗的樣品，使用業界提供的 Cu-Ni-SnAg 與 Cu-SnAg 結構，樣品的尺寸切割為 3 cm x 4 cm 的方形基板，單片樣品的清洗面積 12  $\text{cm}^2$ ，切割的小尺寸樣品可以方便進行實驗。

此實驗比較光阻清洗壽命的參數是採用等效清洗面積，因此將產線機台 120L 的等效清洗面積，換算成 200 mL 的燒杯清洗等效面積是 471.24  $\text{cm}^2$ ，換句話說，此數據是本研究的清洗光阻面積目標，本配方的清洗光阻面積必須超越此目標才可與業界的配方進行比較。清洗的程序如表 3-1 的光阻剝除液壽命測試總表，總共持續 14 組清洗，每組的清洗時間為 80 分鐘，共清洗 18.6 hr。清洗樣品花費的時間極長，為了提升實驗的效率，使用 12 cm x 12 cm 的玻璃基板塗佈厚度 50  $\mu\text{m}$  的光阻，移除玻璃基板表面的光阻以縮減 3 cm x 4 cm 樣品的清洗時間。同時為了確保實驗的準確性，此實驗模擬業界產線的清洗方法，採用磁石攪拌的方式進行實驗。



表 3-1 光阻剝除壽命測試流程。

Stripped Condition	Sample	BEMS	Company Stripper	Equivalent Clean area (cm <sup>2</sup> )
1 <sup>st</sup> run	Cu-Ni-SnAg Bump	OK	OK	12
2 <sup>nd</sup> run	Blank PR (12 cm x 12 cm)	OK	OK	156
3 <sup>rd</sup> run	Cu-Ni-SnAg Bump	OK	OK	168
4 <sup>th</sup> run	Blank PR (12 cm x 12 cm)	OK	OK	312
5 <sup>th</sup> run	Cu-Ni-SnAg Bump	OK	OK	324
6 <sup>th</sup> run	Cu-SnAg Bump	OK	OK	336
7 <sup>th</sup> run	Blank PR (12 cm x 12 cm)	OK	OK	480
8 <sup>th</sup> run	Cu-Ni-SnAg Bump	OK	Minor Residual	492
9 <sup>th</sup> run	Cu-SnAg Bump	OK	Flaky Residual	504
10 <sup>th</sup> run	Cu-Ni-SnAg Bump	OK		516
11 <sup>th</sup> run		OK		528
12 <sup>th</sup> run		OK		540
13 <sup>th</sup> run		OK		552
14 <sup>th</sup> run		Minor Residual		564

### 3.5 接觸角量測與銅基板腐蝕測試

本實驗討論去除光阻之鈦銅基板對於後續蝕刻製程造成蝕刻不均勻的影響進行測試，使用接觸角量測系統測，測量晶圓清洗後基板表面的親疏水性質。如圖 3-6 所示，此系統利用光學桌、升降台、數位相機、高倍率變焦微距鏡頭(百特產業, 台灣)、微量幫浦(翰揚公司, 台灣)及自行研磨的針頭(孔徑 13 mm)組成量測系統。本系統量測方式是將去離子水滴於基板的表面，觀察表面的液滴接觸角度，比較清洗前與清洗後基板的親疏水性質。量測時將樣品固定於升降台，針頭固定於夾具並調整樣品位置與鏡頭達到最佳解析。設定微幫浦液體推出速度 0.01  $\mu\text{l}/\text{sec}$ ，推出體積 0.1  $\mu\text{l}$ ，啟動幫浦後去離子水液滴將緩慢推出，液滴滲出針頭同時將升降台往上抬升，使樣品與液滴接觸。若液滴直接落下於樣品，重力會影響落下的液滴造成液滴擴散影響量測角度，樣品與液滴必須接觸後再降低升降台才可精確獲得液滴的接觸角度。取相後使用軟體 Image J 二值化處理照片，將水滴的邊緣銳利化，再使用軟體的內建的工具，量測液滴接觸角度即完成實驗。將量測樣品送交廠商銅蝕刻製程，此製程為金屬凸塊製程中的後段銅蝕刻程序，可將表面的銅去除，而蝕刻結果即可驗證接觸角量測實驗結果。

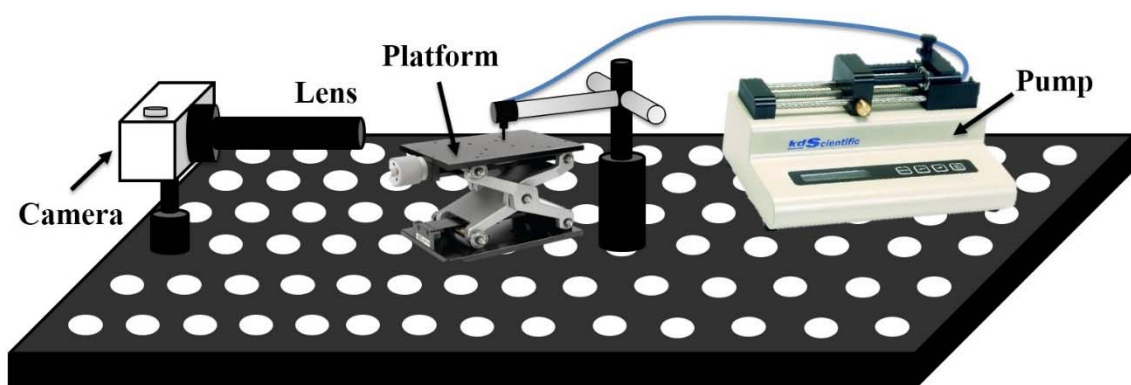


圖 3-6 接觸角量測系統。本系統由微幫浦、載台、數位相機、夾具以及變焦鏡頭，將樣品置於載台，針頭的水滴接觸於測量樣品。

## 第四章實驗結果與討論

第四章結果與討論的內容，包含光阻剝除液成份分析、光阻剝除效能測試、光阻剝除液壽命測試、鍍銅矽晶圓基板氧化測試、多層金屬結構腐蝕測試以及矽晶圓鍍銅基板蝕刻測試。實驗使用的儀器包含掃描式電子顯微鏡(SEM)、紫外光光譜儀(UV-VIS)、液相層析高解析度串聯質譜儀(MS)、光學顯微鏡(OM)。利用以上的儀器探討不同光阻剝除液成份之間差異性及對於不同材料塗佈光阻的剝除液效能分析，樣品浸泡於不同的配方並長時間觀察金屬結構的變化。

### 4.1 光阻剝除液成份分析

為了解光阻剝除液的基本組成，本節實驗分別對業界配方與市售配方 TVS-150，使用質譜儀分析光阻剝除液中的組成成份，由兩種配方交叉比對成份便可自行調配剝除液。如下圖 4-1 所示，由文獻得知二甲基亞砷(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)分子量分別為 79、100，將分子量與分析圖譜進行數據比對。圖中得知配方 TVS-150 每單位電荷分子量，79 與 100 的峰值訊號極度明顯，此二數值與二甲基亞砷、N-甲基吡咯烷酮的分子量比對結果吻合，因此可確認配方 TVS-150 含有以二甲基亞砷、N-甲基吡咯烷酮兩種藥品。由專利文獻得知，市售配方中也含有二甲基亞砷、N-甲基吡咯烷酮兩種藥品，Tokyo Ohka Kogyo 的專利也指出其開發配方中含有微量的四甲基氫氧化銨做為光阻的去除劑[53]，但添加含量過低因此無法由圖譜分析直接得知。除了 TMAH 當作主要有機鹼成分外，許多配方也會加入微量的添加物，例如助溶劑、抗蝕劑等，但添加量也極低亦無法經質譜分析得知。

其中抗蝕劑可避免剝除液對樣本造成金屬腐蝕的問題，後續章節會對於抗蝕劑與矽晶圓鍍銅基板的氧化以及多層金屬結構腐蝕進行系列的測試。分析配方 TVS-150 只能知道其大略組成，本研究主要的目標是以業界配方為基礎進而開發低成本新型配方。因此為了清楚確定業界配方是否含有二甲基亞砷、N-甲基吡咯烷酮兩種化合物，我們對業界配方沒有使用過的新液(原始成份的溶液)與經過清洗後

的舊液分別進行質譜分析。如圖 4-2 與 4-3 所示是質譜的分析結果，其中圖 4-2 為沒有清洗光阻的新液，圖譜中每單位電荷分子量 79 與 100 的峰值強度與其他訊號相比差異極大，這兩個二峰值訊號與配方 TVS-150 測量結果一致，配方組成皆含有二甲基亞砜與 N-甲基吡咯烷酮。這也顯示配方 TVS-150 與業界配方的主要成分極為接近，由許多文獻資料也得知，目前市面上剝除液絕大部分含有二甲基亞砜與 N-甲基吡咯烷酮[54]。如圖 4-3 所示，圖譜顯現許多的干擾峰值，這些峰值可能是經過光阻剝除產生的雜質，雖然有許多干擾物但同樣的 79 與 100 訊號峰值也很明顯。因此由圖 4-1、4-2 及 4-3 的質譜分析圖可以確定，後續開發的新型低成本配方將使用二甲基亞砜、N-甲基吡咯烷酮與四甲基氫氧化銨做為主要的成份。

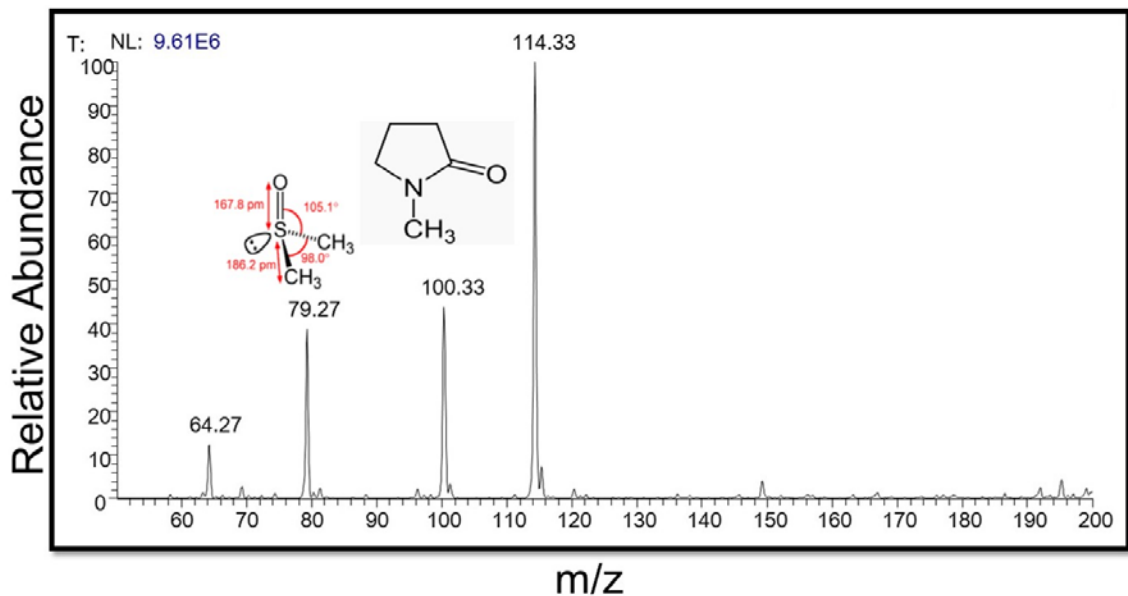


圖 4-1 市售配方 TVS-150 質譜分析圖。由圖中可得知二甲基亞砜與 N-甲基吡咯烷酮兩種成份是溶劑中主要組成物質。

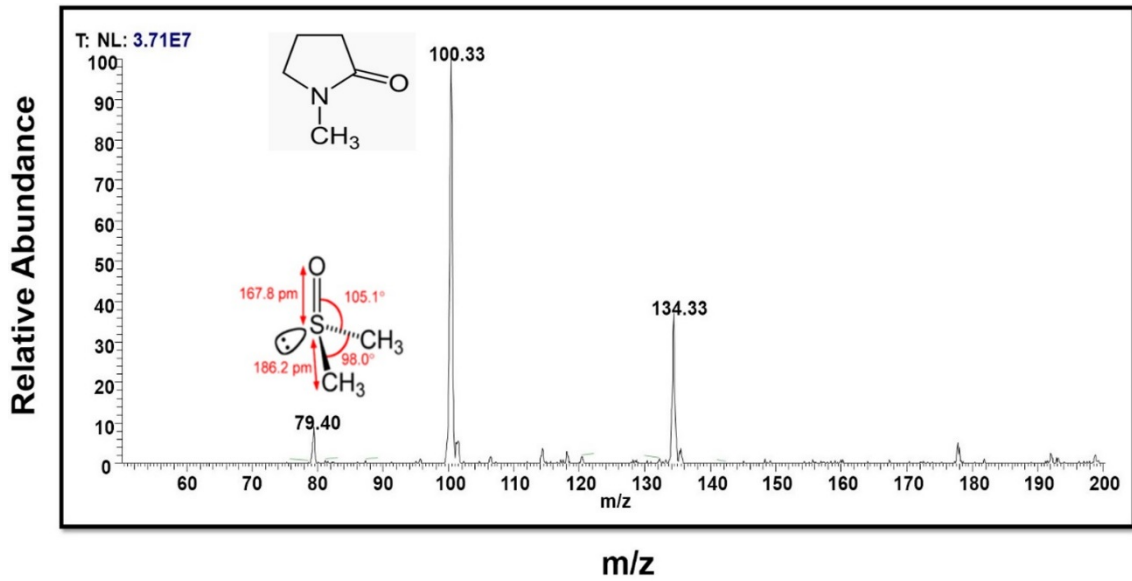


圖 4-2 業界提供藥水光阻剝除前質譜圖。圖中同樣可以看到溶液主要由二甲基亞砜與 N-甲基吡咯烷酮兩種成份組成。

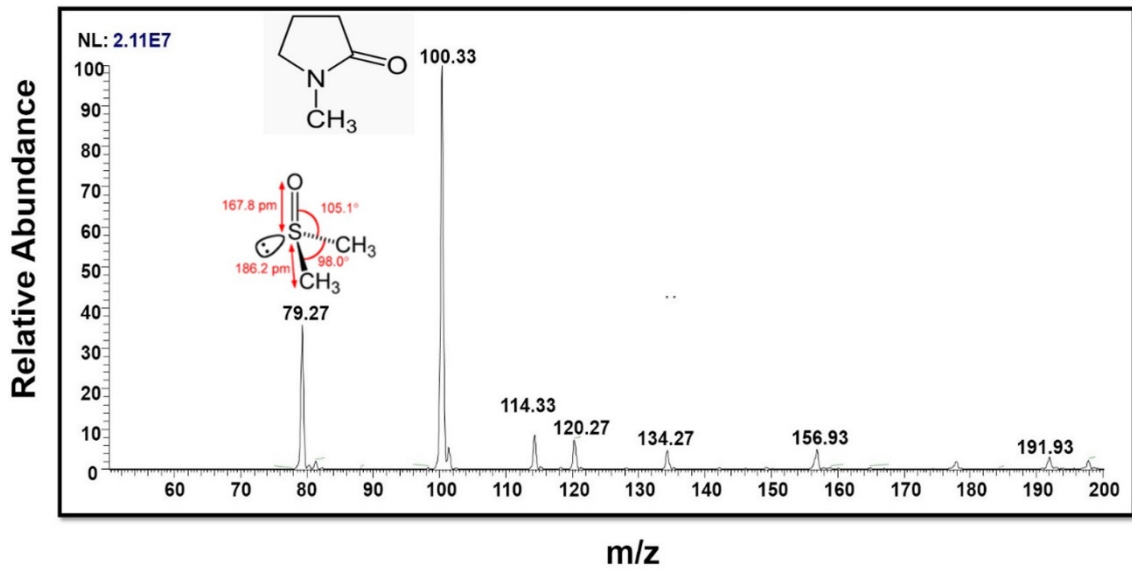


圖 4-3 業界提供光阻剝除後質譜分析圖。圖中同樣可以看到剝除液中有許多雜質。

## 4.2 紫外光光譜儀分析

本節使用紫外光光譜儀測試不同配方的吸收光譜，光阻剝除液去除光阻後光阻溶解量會隨著清洗的樣本數量提升也隨之上升，隨著光阻溶解量提升剝除液剝除的能力也會隨之下降。此實驗選擇三種剝除液，分別為使用過的 AZ400K、業界配方使用前的新鮮溶液與使用後的舊溶液。將 AZ400K 取 1 mL 置入比色管內，掃描波段 400 nm 到 800 nm，觀察此波段中不同溶液吸收值的差異性。結果如圖 4-4 所示，業界提供的新鮮溶液吸收值趨近於 0 a.u.，沒有使用的剝除液因沒有光阻溶解，因此內部也沒有其他雜質，相對吸收度就會極低。業界使用後的舊溶液與使用過 AZ400K 的吸收光譜，明顯發現 AZ400K 在 400 nm 的波長吸收值接近 0.9 a.u.，業界的剝除液在波長 350 nm 的吸收值接近 0.8 a.u.。結果顯示，清洗光阻後的吸收值會靠近 0.8 至 0.9 a.u.，沒有清洗光阻的新液吸收度趨近 0 a.u.，因此本節實驗可以確認光阻剝除液使用前後的新鮮程度。

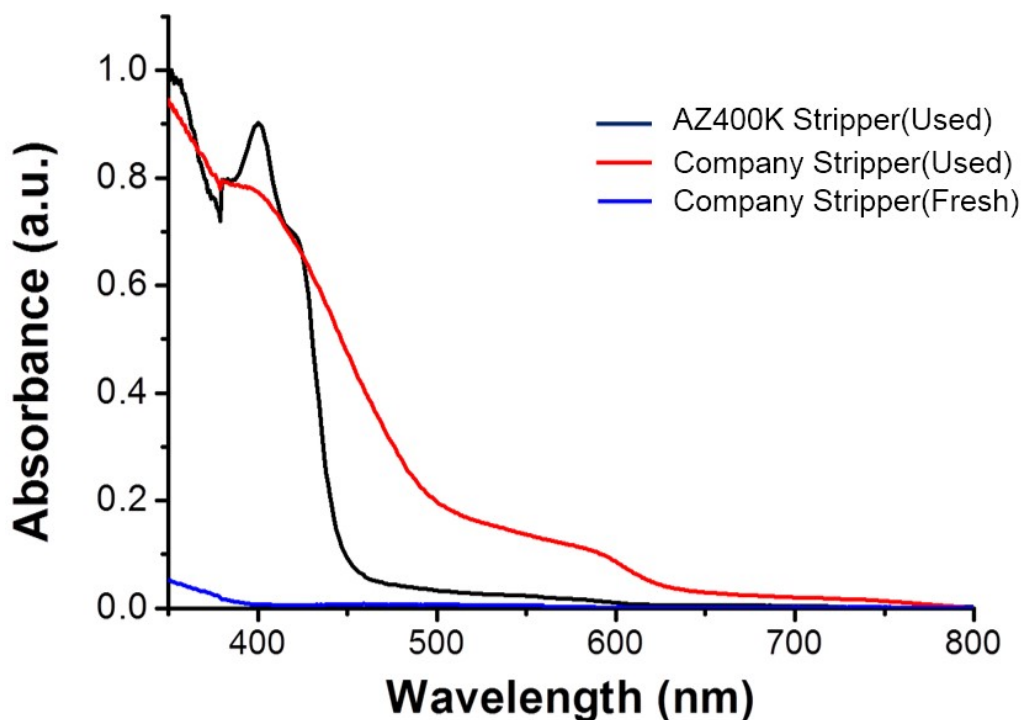
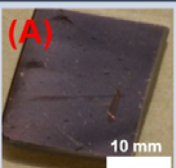
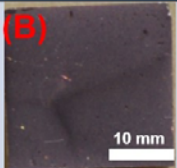
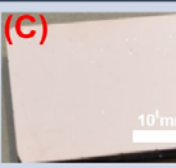
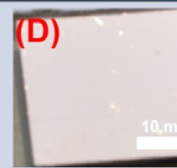
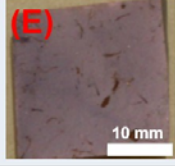
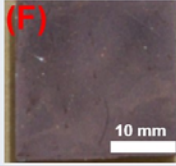
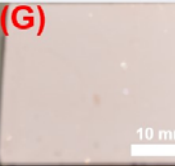



圖 4-4 業界剝除液與 AZ400K 配方光譜分析圖。其中業界的剝除液與 AZ400K 分別都有很明顯的吸收峰值。

### 4.3 矽晶圓基板電鍍鈦銅氧化測試

本章節討論矽晶圓鍍鈦銅基板的氧化測試，如下表 4-1 所示，此實驗使用本配方與業界配方，分別將測試樣品於 55°C 浸泡 60 與 90 分鐘，比較不同配方浸泡後的差異性。沒有添加藥劑的配方測試結果如表 4-1(A)與(E)所示，鈦銅基板表面呈現白色霧面氧化物。表 4-1(B)與(F)的測試中添加藥品 Tween-80，鈦銅基板的表面形貌與表 4-1(A)與(E)同樣呈現白色霧面，因此可推論 Tween-80 對於銅金屬的抗氧化效果不佳。為了尋找替代藥品，我們採用抗蝕劑 BTA 進行測試。如表 4-1(C)與(G)所示，經過抗蝕劑 BTA 浸泡的鈦銅基板表面保有銅的金屬光澤，此結果說明本研究配方加入 BTA 可抑制金屬表面氧化。最後再觀察表 4-1(D)與(H)，結果顯示本配方清洗的基板較業界配方的基板亮許多。綜合上述四種不同的測試，本配方加入抗蝕劑 BTA 可有效的抑制鈦銅基板氧化。

表 4-1 矽晶圓基板鍍銅氧化測試。其中(A)與(E)為無添加抗蝕劑本研究配方，(B)與(F)為本研究配方添加 Tween-80，(C)與(G)為本研究配方添加抗蝕劑 BTA，(D)與(H)為業界提供之配方，以上溶劑經過 60 與 90 分鐘清洗。

Stripper Time	BEMS (w/o C.I.)	BEMS ( Tween-80)	BEMS (BTA)	Company Stripper
60min				
90min				

## 4.4 多層金屬結構腐蝕測試

文獻回顧可知，光阻剝除液加入不同種類的抗蝕劑可以抑制金屬腐蝕，本實驗使用組成接近的苯並三唑、甲基苯並三唑、2-巰基苯以及鈉巰基苯測試抑制金屬腐蝕的效能。將四種藥品分別加入本研究配方中，並調配為體積 10 mL 的溶液。使用鑽石刀破片 Cu-SnAg 樣品，切割成 1 cm x 1 cm 的大小放入剝除液中長時間浸泡。實際上產線的製程時間僅為 80 分鐘，此實驗浸泡樣品 12 小時，觀察不同配方對於金屬結構的腐蝕現象，若浸泡 12 小時的金屬結構保持完整，即說明抗蝕劑有發揮功效。經由掃描式電子顯微鏡觀察結構的形貌，如圖 4-5(A)所示，Cu-SnAg 結構並沒有受到腐蝕，底板的鈦銅金屬反而有受到輕微腐蝕的現象，又封裝製程銅底板會經由蝕刻去除因此並不影響結果。如圖 4-5(B)所示，底板已經受到極度嚴重的腐蝕，金屬結構呈現凹陷與外層腐蝕的現象。圖 4-5(C)所示，結構外圍呈現不平整的現象。業界配方浸泡的樣品，從其外觀金屬頂端同樣產生塊狀腐蝕的現象，業界配方對於晶圓底板的金屬沒有很明顯的腐蝕問題。如圖 4-5(D)所示，可發現金屬結構的頂端原本表面平坦且晶粒分明，浸泡後金屬結構呈現凹凸不平，其中關鍵部分為金屬的頂端出現冠狀凹陷的現象，由此可知巰基苯對於金屬腐蝕抑制不會有幫助，反而會造成金屬加速腐蝕的問題。圖 4-5(E)所示，可看到金屬結構外圍受到腐蝕，因此其外圍呈現不平整的現象，再由業界的配方浸泡後樣品可以從其外觀發現金屬頂端同樣有塊狀腐蝕現象。如圖 4-5(F)所示，金屬結構的頂端出現部分塊狀凹陷區域，此區域可確定為金屬腐蝕造成剝落的結果。從六張圖中可獲得幾項結論：抗蝕劑含有鈉離子對於金屬會造成腐蝕、甲基苯並三唑與苯並三唑抑制金屬結構腐蝕的效果較為顯著、業界配方清洗的樣品會造成金屬剝落的問題。我們對於業界配方添加甲基苯並三唑與苯並三唑抗蝕劑抑制金屬腐蝕的效能感到好奇，將兩種藥品分別加入業界的配方進行觀察。圖 4-6 的比較圖 4-6(A)與(C)，業界配方雖沒有產生塊狀剝落但是底部卻產生環狀腐蝕的現象，圖 4-6(B)與(D)出現相同的問題。結果說明甲基苯並三唑與苯並三唑適用於本研究配方，但對於業界配方並不適合。



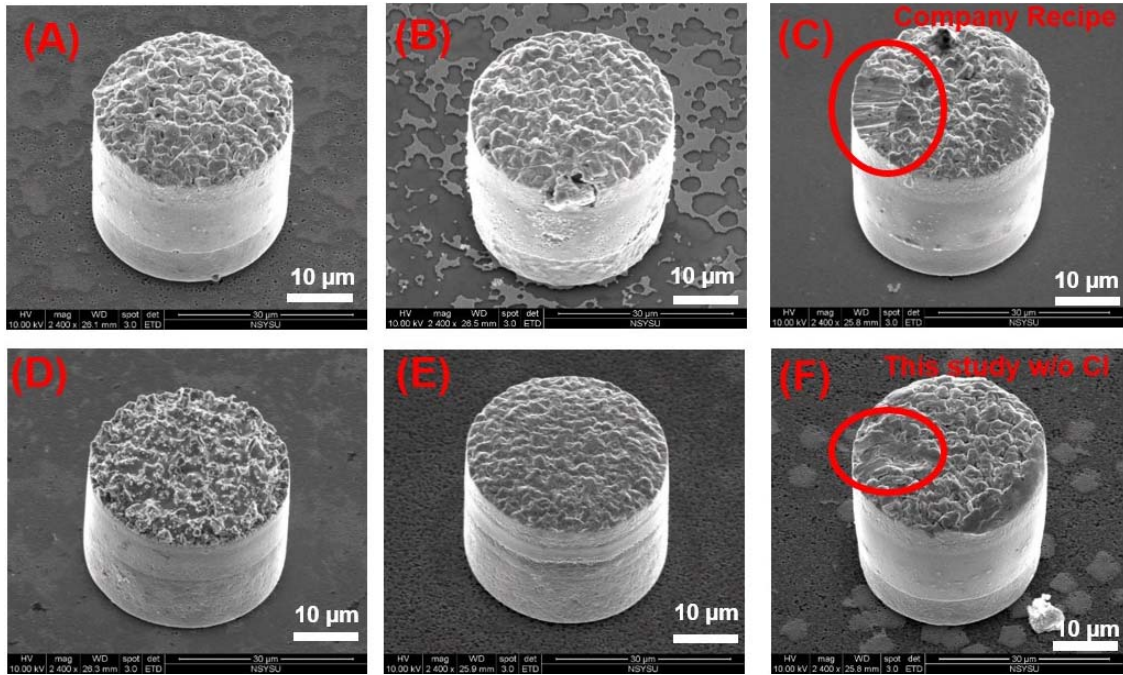


圖 4-5 Cu-Ni-SnAg 結構不同配方 12 小時腐蝕測試。(A)為本配方添加 BTA，(B)為本配方添加 MBT，(C)為本配方添加 MBT·Na，(D)為本配方添加 TTA，最後再與業界配方以及無添加抗蝕劑的本配方進行比較。

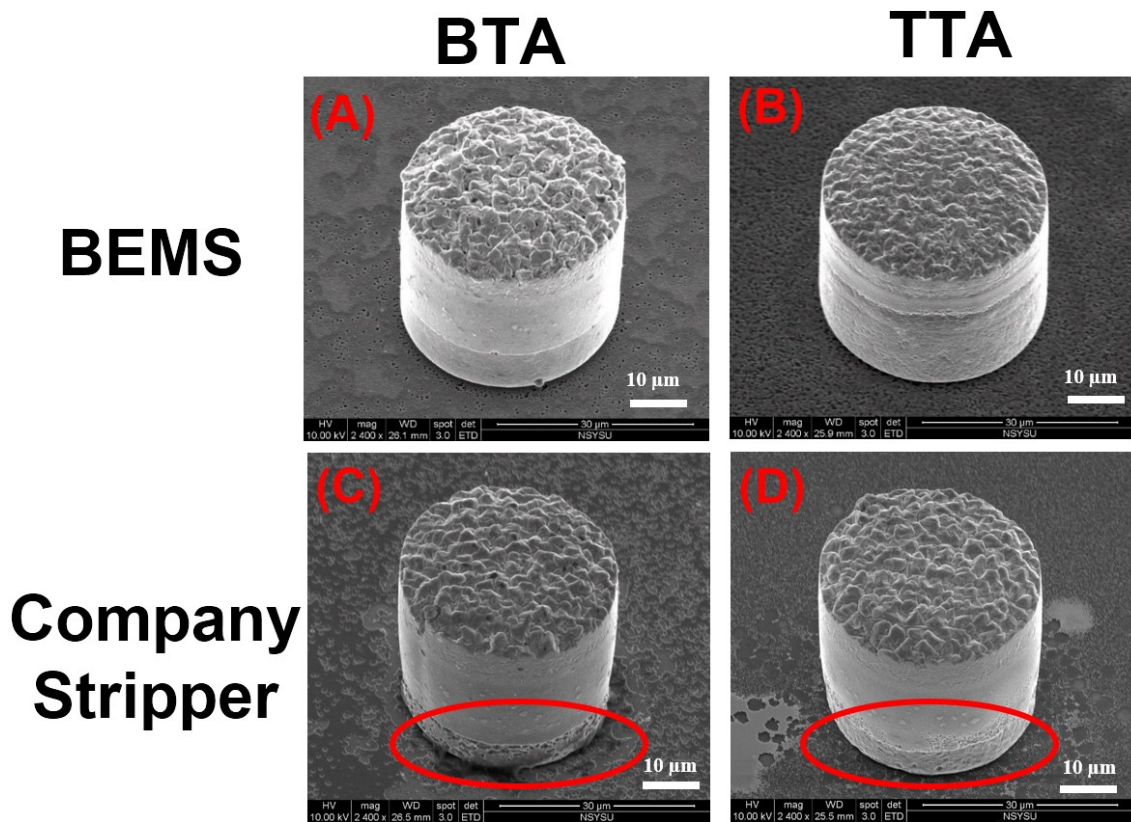


圖 4-6 Cu-SnAg 結構使用業界藥水添加兩種抗蝕劑 12 小時腐蝕測試。(A)本配方添加 BTA，(B)本配方添加 TTA，(C)業界配方添加 BTA，(D)業界配方添加 TTA。

## 4.5 光阻剝除效能測試

此實驗對本研究配方、業界配方與市售 TVS-150 配方進行光阻剝除測試。使用玻璃基板、矽晶圓基板及多層金屬結構做為測試樣品，並對剝除液進行大量清洗的光阻剝除液壽命測試。

### 4.5.1 玻璃基板光阻剝除測試

本節實驗使用毛玻璃做為塗佈光阻的基板進行剝除測試，採用的配方包含本研究配方、業界配方與市售配方 TVS-150。三種配方清洗厚度 50  $\mu\text{m}$  的光阻，清洗時間 15 分鐘，將玻璃基板以去離子水與異丙醇(Isopropyl alcohol, IPA)潤洗 30 秒。本研究共開發 1 號、2 號與 3 號三種配方，此三種配方差異在於成分比例的不同。1 號配方的 N-甲基吡咯烷酮與二甲基亞碲比例略為接近，2 號配方的二甲基亞碲比例略高於 N-甲基吡咯烷酮，3 號配方的二甲基亞碲略低於 N-甲基吡咯烷酮。

清洗結果如圖 4-7 所示，經過超音波震洗前後，1 號配方於玻璃基板表面幾乎沒有任何光阻殘留。2 號配方無震洗去除光阻，經過異丙醇潤洗後的玻璃基板表面出現大面積的白色光阻殘留物，震洗後經過異丙醇潤洗的玻璃基板仍有少量光阻的殘留物。3 號配方經過超音波震洗前後比較，顯示玻璃基板的表面清潔度也極高。經過市售配方 TVS-150 清洗，其效果也與 1 號與 3 號配方清洗結果相同，光阻剝除效能極佳。再由業界配方的新鮮溶液與使用後舊液清洗，比較經過超音波震洗前後，由異丙醇與去離子水潤洗的光阻呈現環狀殘留。舊液的清洗狀況更劣於新液，清洗後的光阻顯示為大面積片狀殘留，幾乎大部分的光阻都沒有被去除。

將以上的清洗結果交互比較，1 號與 2 號配方的清洗結果顯示，提高二甲基亞碲的比例光阻剝除的效能會隨之下降。2 號與 3 號配方的結果比較，提高 N-甲基吡咯烷酮的比例可以有效的提升光阻去除效能。2 號配方與業界配方的新液清洗結果，可發現兩種配方的清洗狀況極為類似，異丙醇與去離子水潤洗的玻璃基板表面光阻殘留狀況相同，可得知業界配方的組成成分中二甲基亞碲的比例較高，對於光阻剝除效能提升並無實質幫助。1 號、3 號配方與配方 TVS-150 清洗結果比較，得

知本研究開發的兩種配方清潔效果與 TVS-150 一致甚至更好，因此初步可得知調整二甲基亞砷比例可以改變配方的光阻剝除效能，為了調配效能更好的配方後續將使用 3 號配方繼續改良。

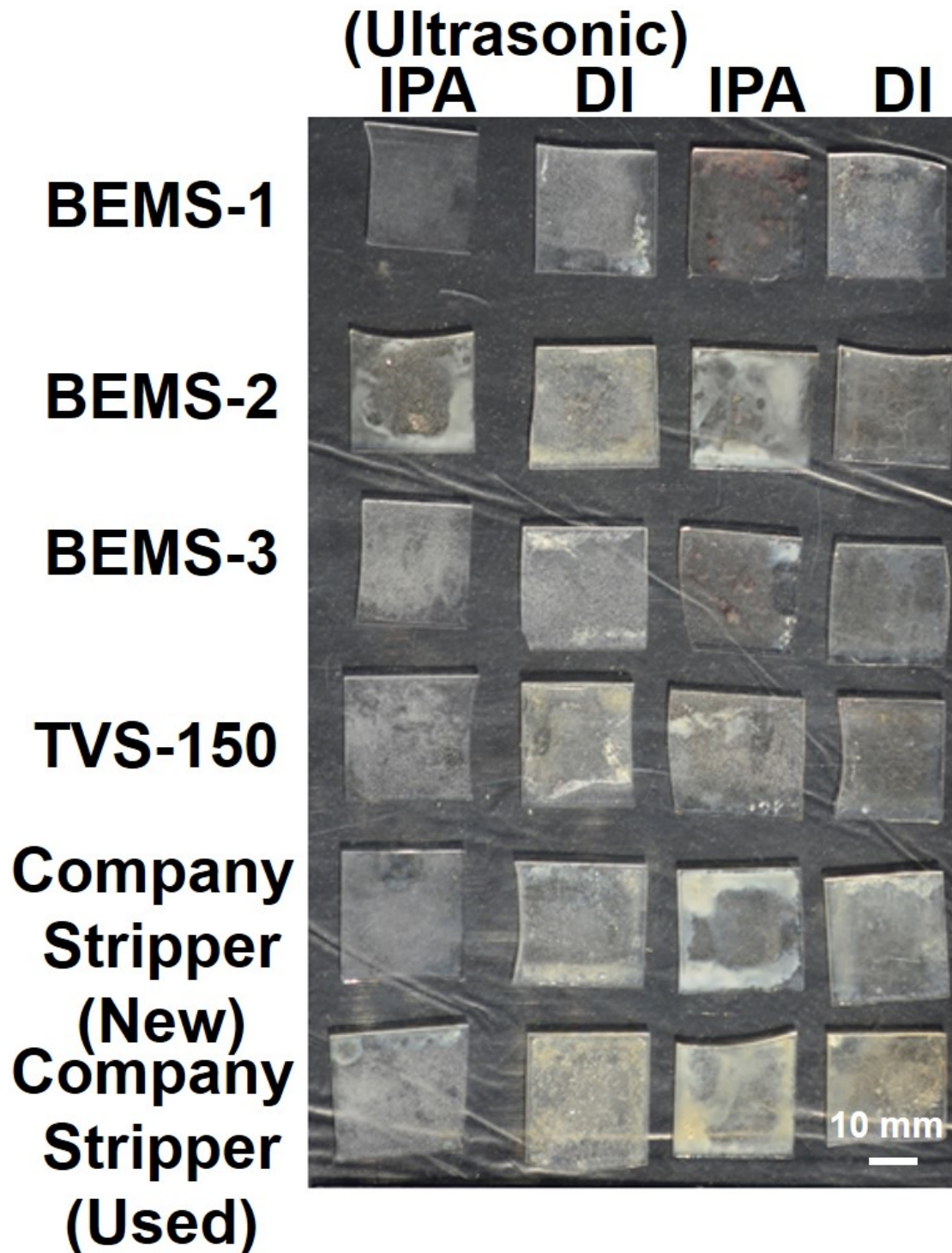


圖 4-7 BEMS 配方與商用配方於玻璃基板光阻剝除測試比較。

#### 4.5.2 矽晶圓基板光阻剝除測試

於玻璃基板上光阻剝除結果，4.5.1 小節可知本研究開發的 3 號配方具有較佳的效能，但為了驗證光阻於矽晶圓基板的剝除效果，同樣於矽晶圓基板塗佈 50 μm 的光阻進行剝除測試。如圖 4-8 所示，白色霧狀區為光阻剝除後殘留物，亮面區域為清潔區域，3 號與 4 配方光阻殘留明顯少於業界配方。令人驚訝的部分為配方 TVS-150，由於 TVS-150 為市售配方，因此光阻剝除效果應該優於業界配方與本研究配方。但預測結果與實際狀況相反，TVS-150 表面光阻殘留明顯大於本配方與業界配方。實驗可確定本配方清洗的效果優於配方 TVS-150 及業界配方，下階段的實驗會使用廠商產線中實際使用的多層金屬樣品，使用光不同配方的光阻剝除液清潔樣品，比較對於多層金屬結構的剝除效能。

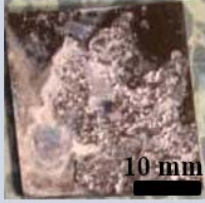
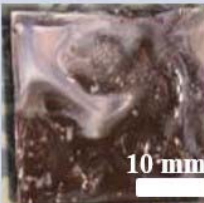
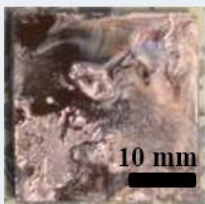
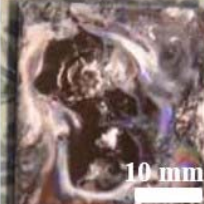

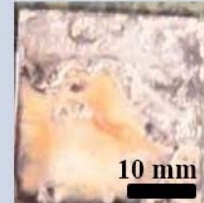
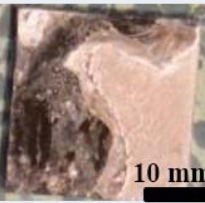

Solution Recipe	DI	IPA
<b>BEMS-4</b>		
<b>BEMS-3</b>		
<b>TVS-150</b>		
<b>Company Stripper</b>		

圖 4-8 不同配方對塗佈於矽晶圓基板之光阻剝除測試比較。

### 4.5.3 多層金屬結構光阻剝除測試

本實驗採用業界的 Cu-Ni-SnAg 與 Cu-SnAg 結構做為清洗樣本，依照業界參數轉速 500 rpm、溫度 55°C、清洗時間 80 分鐘進行實驗。如圖 4-9(A)與(C)所示，本配方與配方 TVS-150 清洗的 Cu-Ni-SnAg 結構無光阻殘留。如圖 4-9(B)所示，業界配方清洗紅框的部分呈現白色殘留物質。如圖 4-10(A)所示，本配方清洗的 Cu-SnAg 結構與矽晶圓底板皆無殘留。圖 4-10(B)所示，經業界配方清洗 Cu-SnAg 結構呈現片狀殘留。圖 4-10(C)的基板表面整體乾淨，但仔細觀察紅框部可以發現底板區域存在些許殘留物質。由以上結果得知，本研究配方清洗 Cu-SnAg 與 Cu-Ni-SnAg 結構，皆沒有產生光阻殘留的現象，也說明本配方具有很好的光阻剝除效能。

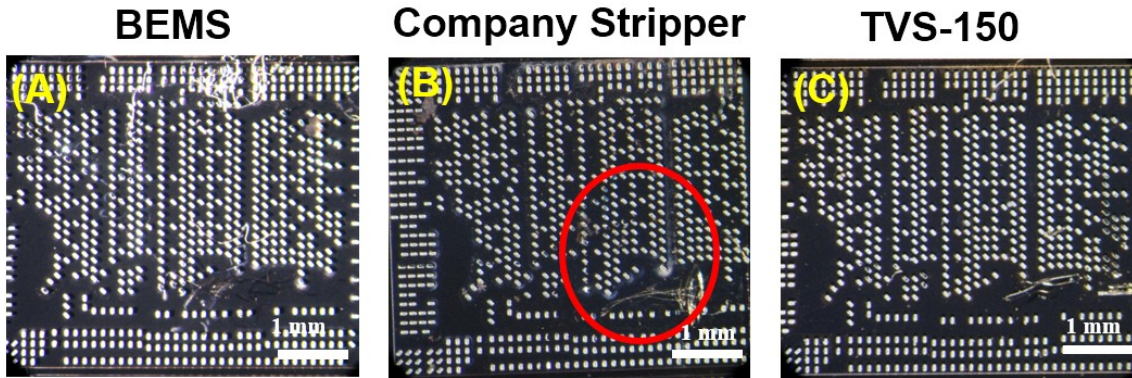


圖 4-9 Cu-Ni-SnAg 結構光阻剝除清洗結果。(A)本配方清洗後樣品，(B)業界配方清洗樣品，(C)市售配方清洗後樣品。

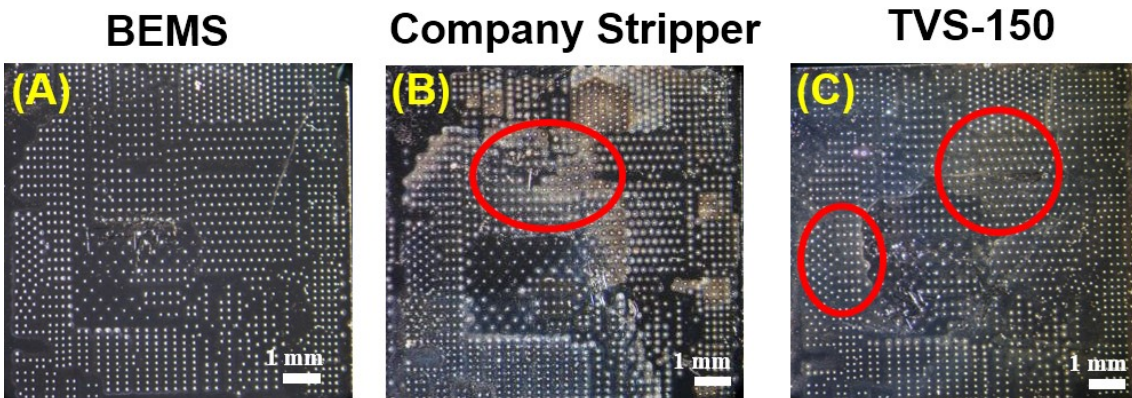


圖 4-10 Cu-SnAg 結構光阻剝除清洗結果。(A)本配方清洗後樣品，(B)業界配方清洗樣品表面有殘留物質，(C)市售配方清洗後樣品表面有些許殘留。

#### 4.5.4 光阻剝除液壽命測試

本實驗採用 Cu-Ni-SnAg 與 Cu-SnAg 結構做為測試的樣品，將兩種樣品的清洗結果分別進行討論。如圖 4-11 所示，此為 Cu-Ni-SnAg 結構經過清洗後使用光學顯微鏡拍攝的圖片。第 1 組的清洗，本配方清洗結果如圖 4-11(A)所示，可發現晶圓的表面非常潔淨。業界配方清洗結果如圖 4-11(E)所示，結果也與圖 4-11(A)一致，晶圓表面無任何光阻殘留。第 3 組的清洗，如圖 4-11(B)與(F)所示，兩種配方的清洗結果皆無光阻殘留，本配方的清洗效果更優於業界配方。第 5 組的清洗，如圖 4-11(C)與(G)所示，兩種配方清洗結果也與第 3 組清洗的結果相同。進入第 8 組的清洗，如圖 4-11(D)所示，本配方仍然保持高效能的光阻剝除效能，然而如圖 4-11(H)所示，晶圓的表面開始出現明顯的光阻殘留，顯示業界配方的清洗壽命已達到極限。

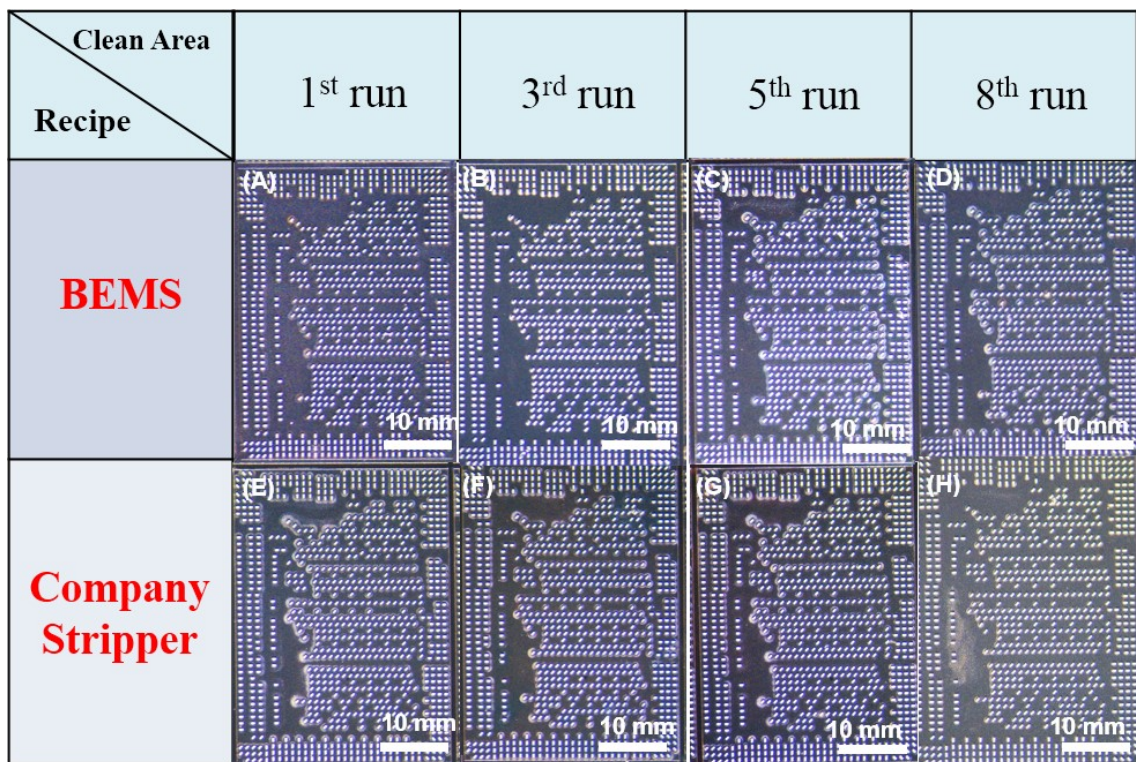


圖 4-11 第 1 至 8 組光阻剝除效能測試。(A)本研究配方第 1 組清洗，(B)第 3 組清洗，(C)第 5 組清洗，(D)第 8 組清洗，(E)業界配方第 1 組清洗，(F)第 3 組清洗，(G)第 5 組清洗，(H)第 8 組清洗。

為更精確觀察 Cu-Ni-SnAg 結構與矽晶圓底板，使用電子顯微鏡於 1200 的倍率顯微觀察。如圖 4-12(A)與(E)所示，第 1 組清洗的金屬結構沒有被腐蝕，底板部分也沒有光阻殘留。第 2 組的清洗，如圖 4-12(B)與(F)所示，金屬結構與晶圓表面亦無光阻殘留。第 5 組清洗，如圖 4-12(C)所示，本配方同樣沒有產生金屬結構腐蝕與光阻殘留。但圖 4-12 (G)可以發現，晶圓表面上白色殘留物質逐漸變多。進入第 8 組的清洗，如圖 4-12(H)所示，圖中紅色圓圈可以清楚顯示在金屬結構周圍底端出現團聚性的殘留物，本配方清洗至此仍具有良好的光阻去除能力，也說明清洗壽命依然還沒到達極限。

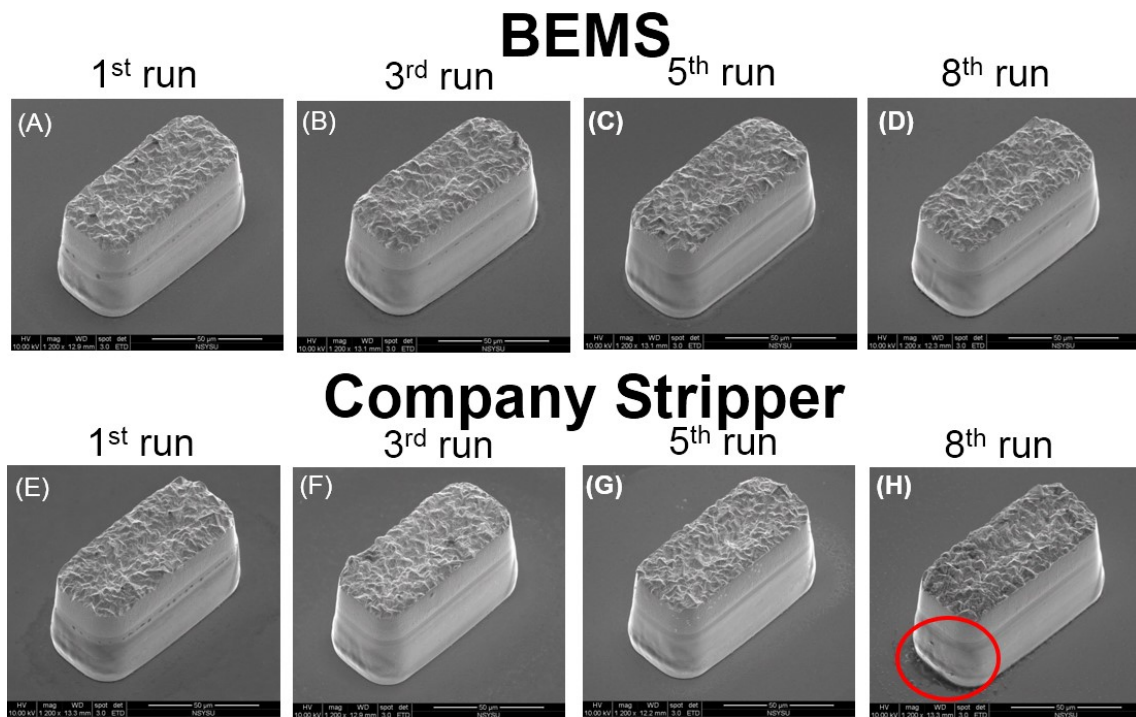


圖 4-12 Cu-Ni-SnAg 結構第 1 至 8 組剝除極限 1200 倍比較圖。(A)本研究配方第 1 組清洗，(B)第 3 組清洗，(C)第 5 組清洗，(D)第 8 組清洗，(E)業界配方第 1 組清洗，(F)第 3 組清洗，(G) 第 5 組清洗，(H)第 8 組清洗。

除了獲得業界配方的清洗極限，也了解本研究配方清洗效能還未到達極限，為了釐清本研究配方清洗的極限，因此持續清洗 5 片 Cu-Ni-SnAg 金屬結構的樣品。結果如圖 4-13(A)所示，本配方清洗的晶圓底板與金屬結構幾乎無光阻殘留，而圖 4-13(F)，經過業界配方清洗，底板右下角產生與第 8 組清洗狀況相同的大面積片

狀光阻殘留。持續觀察圖 4-13(B)與(G)，同樣的本配方清洗樣本無光阻殘留，業界配方清洗後的晶圓底板，光阻殘留開始大範圍擴散。接下來如圖 4-13(C)與(H)、圖 4-13(D)與(I)，本配方清洗後的樣品依然維持極高潔淨度，相反的，業界配方清洗後的光阻殘留範圍也持續變大。直到第 14 組的清洗，如圖 4-13(E)與(J)所示，本配方清洗的晶圓底板光阻開始殘留，金屬結構周圍也出現環狀殘留物質，業界配方的光阻殘留量依然極高。

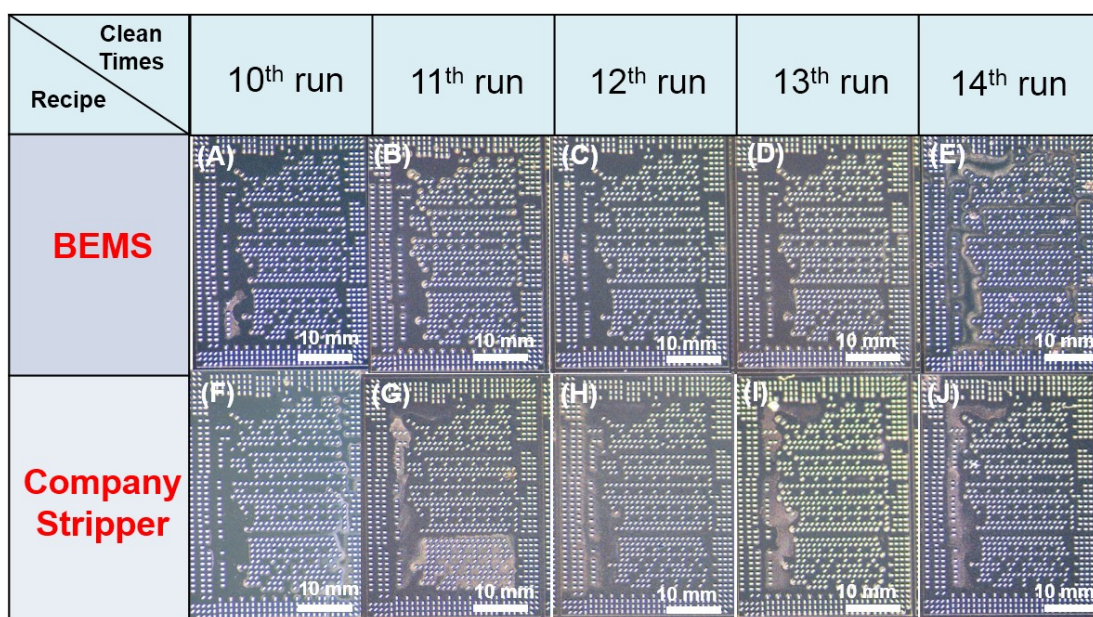


圖 4-13 第 10 至 14 組光阻剝除效能測試。(A)本研究配方第 10 組清洗，(B)第 11 組清洗，(C)第 12 組清洗，(D)第 13 組清洗，(E)第 14 組清洗;(F)業界配方第 10 組清洗，(G)第 11 組清洗，(C)第 12 組清洗，(D)第 13 組清洗，(E)第 14 組清洗。

同樣的，為了再次確認光學顯微圖片拍攝的結果，使用掃描式電子顯微鏡觀察倍率 1200 的晶圓底板與金屬結構光阻剝除的狀況。如圖 4-14 所示是掃描式電子顯微鏡的拍攝結果，圖 4-14(A)與(F)比較，業界配方清洗後的結構其周圍產生光阻殘留物。其他清洗結果，如圖 4-14(B)與(G)、4-14(C)與(H)、4-14(D)與(I)，三組比較清洗結果，指出業界配方皆殘留大量的光阻。經過表 3-1 的等效清洗面積比對，本配方清洗光阻的極限是 2820 cm<sup>2</sup>/L，業界配方清洗光阻的極限為 2460 cm<sup>2</sup>/L，數據得知本配方光阻剝除液清洗壽命遠大於業界配方，且光阻剝除極限提升 14%。



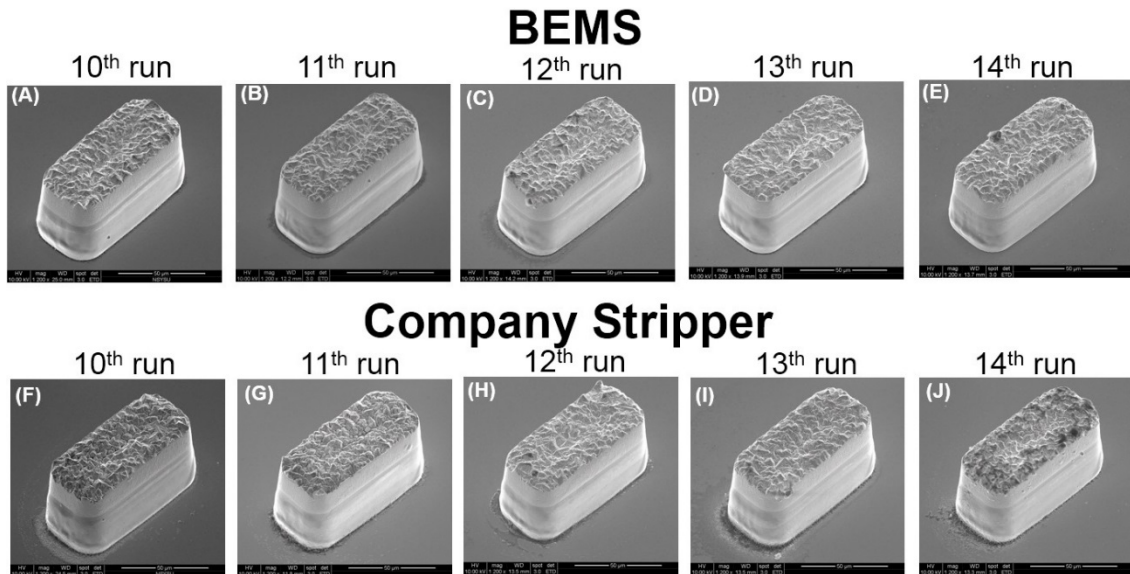


圖 4-14 Cu-Ni-SnAg 結構第 10 至 14 組剝除極限 1200 倍比較圖。(A)本研究配方第 10 組清洗，(B)本研究配方第 11 組清洗，(C)本研究配方第 12 組清洗，(D)本研究配方第 13 組清洗，(E) 本研究配方第 14 組清洗，(F) 業界配方經過第 10 組清洗，(G) 第 11 組清洗，(H)第 12 組清洗，(I)第 13 組清洗，(J)第 14 組清洗。

除了清洗 Cu-Ni-SnAg 的結構，我們也對 Cu-SnAg 結構進行相同的清潔測試。如圖 4-15(A)與(D)所示，本研究配方與業界的配方相比，對於晶圓底板的潔淨度相對上較好。如圖 4-15(B)與(E)所示，本配方經清洗的金屬結構不僅沒有受到腐蝕且底板仍然保持潔淨。而業界配方清洗的樣品晶圓底板卻出現黑色殘留物，紅色圓框的部份顯示金屬塊狀剝落現象，其中需值得一提的部分，業界產線中也有類似的狀況發生，此狀況就是需要解決的問題核心，而此問題在本研究配方清洗後的樣品都沒有發生。再由圖 4-16 中 2400 倍的顯微結構觀察，如圖 4-16(A)、(B)及(C)顯示，本研究清洗樣本，金屬結構完整保持而且無光阻殘留。圖 4-16(D)、(E)及(F)可以看到，圓柱結構的底端部分皆產生光阻殘留的現象，圖 4-16(E)可以更清楚看到金屬剝落的現象。實驗的結果說明，本配方清洗 Cu-SnAg 與 Cu-Ni-SnAg 結構，底板皆無產生光阻殘留的問題，而金屬結構部分也沒有受到腐蝕，顯示本配方添加的抗蝕劑有效抑制金屬腐蝕的問題。

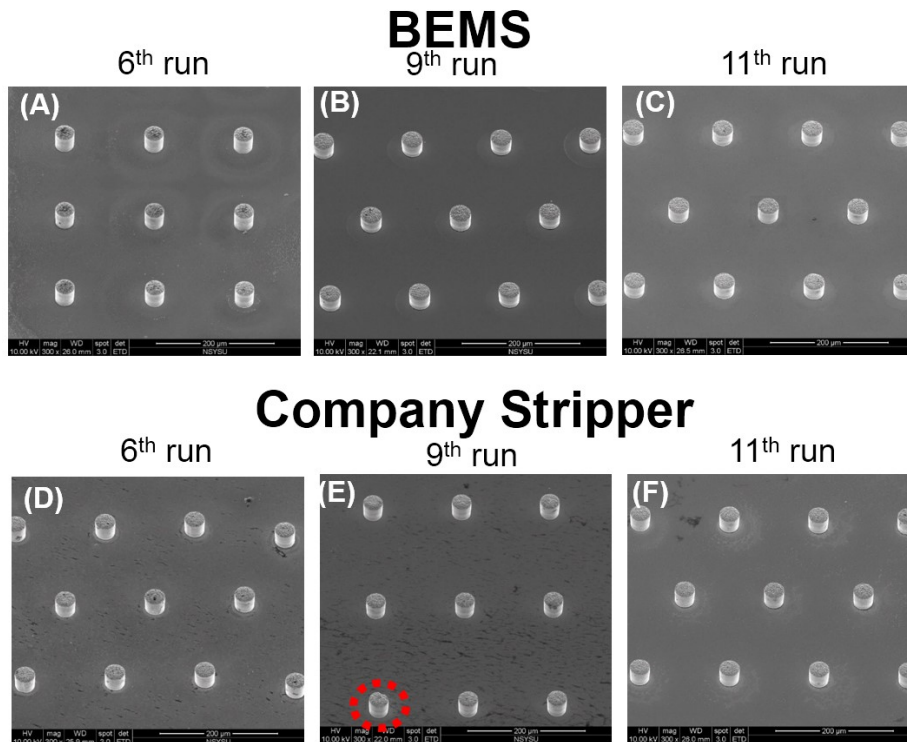


圖 4-15 Cu-SnAg 結構剝除極限 300 倍比較圖。(A)本配方清洗第 6 組，(B)第 9 組，(C)第 14 組;(D)業界配方清洗第 6 組，(E)第 9 組，(F)第 14 組。

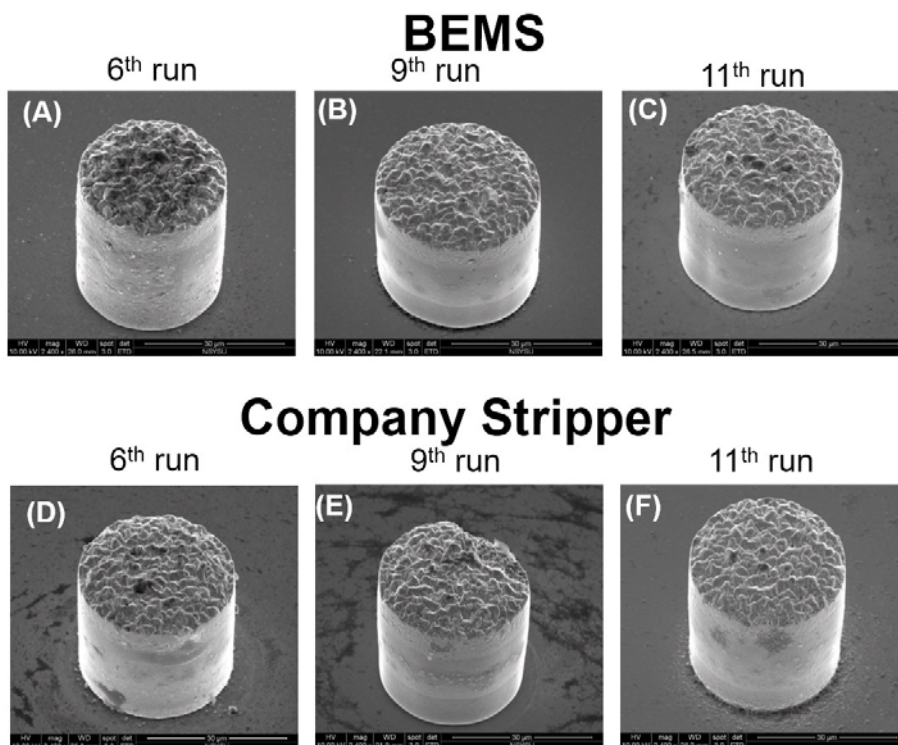


圖 4-16 Cu-SnAg 結構剝除極限 2400 倍比較圖。(A)本配方第 6 組清洗，(B)第 9 組清洗，(C)第 14 組清洗;(D)業界配方第 6 組清洗，(E)第 9 組清洗，(F)第 14 組清洗。

## 4.6 矽晶圓鍍銅基板的溼潤性與銅蝕刻測試

如圖 4-17(A)所示，為沒有經過光阻剝除液清洗的銅基板，量測結果顯示水滴與銅基板的接觸角 45 度。圖 4-17(B)所示，本研究配方的樣品水滴與基板接觸角 50 度，顯示沒有處理的鈦銅基板其濕潤性會最佳。如圖 4-17(C)所示，業界配方清洗的鈦銅基板接觸角 70 度。圖 4-17(B)與(C)比較，可發現本配方清洗基板的接觸角小於業界配方，角度越小顯示銅基板的親水性越好。為了驗證接觸角量測結果，將兩種配方清洗的樣本送至產線銅蝕刻測試。如圖 4-18(A)的白色區域為銅蝕刻乾淨位置，紅框部分幾乎沒有銅殘留。業界配方蝕刻如 4-18(B)所示，紅框顯示每組金屬結構周圍都明顯有銅殘留，因此可呼應前段接觸角量測結果，接觸角愈小基板表面能也越高，也說明基板對水的親水性較高，而蝕刻效能也更佳。

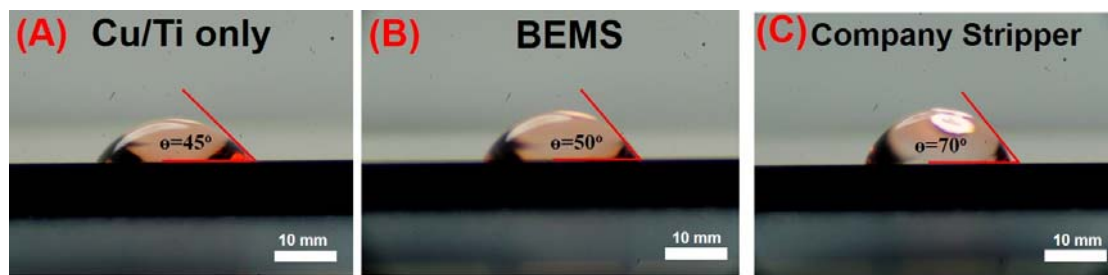


圖 4-17 矽晶圓鈦銅基板接觸角測量。(A)接觸角量測為 45 度，(B)經過本研究配方清洗的觸角為 50 度，(C)經過業界配方清洗的接觸角為 70 度。

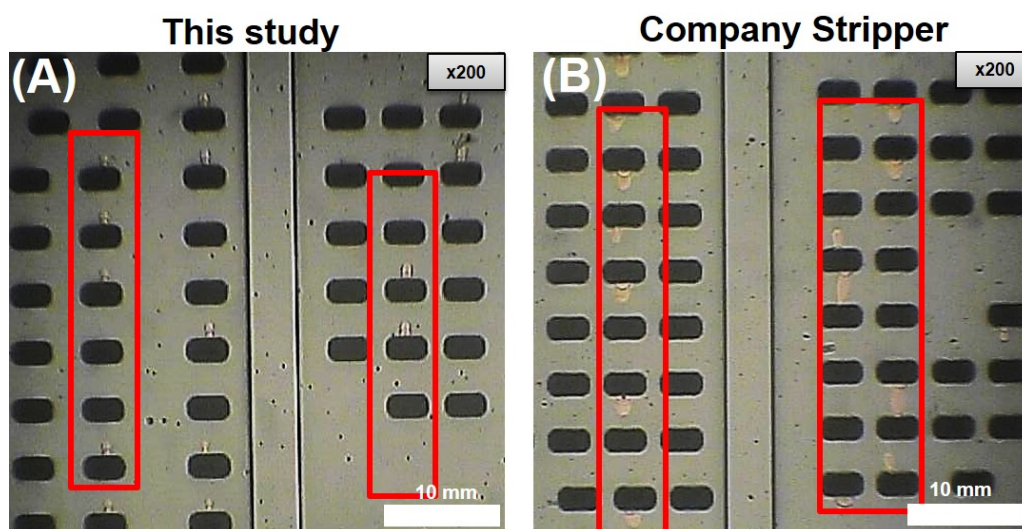


圖 4-18 矽晶圓鈦銅基板蝕刻結果。(A)本配方清洗後蝕刻結果，(B)經過業界配方清洗後進行蝕刻，顯示本配方清洗後蝕刻效能較佳。

## 第五章 結論與未來展望

### 5.1 結論

本研究成功開發低成本高效能光阻剝除液配方，此配方原料取得容易、成本僅為市售配方的四分之一，具有極佳的光阻剝除效能，對於金屬不會造成腐蝕。此研究與業界合作，經討論得知業界配方清洗晶圓後，晶圓上端結構造成金屬腐蝕與表面氧化等問題，故設計多種實驗測試新型光阻剝除液，實驗結果如下：

1. 配方組成部分，我們使用質譜儀對業界與市售配方成份分析，再經由紫外光譜儀測量剝除液使用前後吸收度差異性。質譜分析後，圖譜發現N-甲基吡咯烷酮、二甲基亞砷的訊號強度明顯，文獻中得知光阻剝除液應含微量四甲基氫氧化銨，因此本配方共使用三種藥品：四甲基氫氧化銨、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亞砷作為主要成分。光譜分析發現，使用後市售剝除液吸收峰值 0.8 a.u.，新鮮剝除液吸收峰值 0 a.u.，結果可知光阻剝除液使用前後的新鮮程度。
2. 晶圓基板氧化與金屬結構腐蝕問題，我們分別挑選 Tween-80 與 BTA 做為抗氧化配方，測試發現 Tween-80 浸泡 60 分鐘與 90 分鐘晶圓基板出現白色氧化物，本配方加入 BTA 浸泡後的矽晶圓基板表面呈現金屬色澤。為確定 BTA 對於 Cu-SnAg 金屬結構是否會造成腐蝕影響，挑選 TTA、MBT、MBT·Na 與 BTA 做為抗蝕劑進行測試，顯示本研究配方無添加抗蝕劑對金屬結構造成腐蝕與剝落，三種配方的浸泡對於金屬結構皆造成不同程度的腐蝕，對於金屬結構添加 BTA 配方沒有造成腐蝕，後續實驗也就採用 BTA 做為抗氧化與抗蝕劑配方。
3. 光阻剝除效能實驗分為三階段，第一階段使用毛玻璃作為塗佈光阻基板，本配方清洗後玻璃表面光阻殘留少於業界配方。為提高實驗可靠度，第二階段使用矽晶圓塗佈厚度 50  $\mu\text{m}$  光阻為測試樣品，結果經本配方清洗後光阻殘留最低，業界配方與市售配方表面皆呈現大面積光阻殘留，此實驗可驗證矽晶圓清洗與玻璃基板清洗結果相同。第三階段使用業界產線 Cu-Ni-SnAg 與 Cu-SnAg 產品為實驗樣品，結果發現本配方清洗 Cu-Ni-SnAg 的結構無光阻殘留，業界配方

清洗金屬結構周圍出現白色殘留物，另外清洗 Cu-SnAg 的結構，業界配方於晶圓底板出現大面積殘留，本配方清洗結果依然無殘留。

4. 但只透過少量晶圓清洗無法計算剝除液清洗壽命，後續實驗進行大量光阻剝除測試，業界配方等效清洗面積為  $2460 \text{ cm}^2/\text{L}$ ，本研究配方等效清洗面積為  $2820 \text{ cm}^2/\text{L}$ ，本配方清洗面積大於業界配方 14%。最後再使用接觸角量測系統，測量基板清洗後的濕潤性，本配方清洗矽晶圓基板接觸角  $50^\circ$ ，業界配方接觸角  $70^\circ$ 。顯示本配方清洗基板濕潤性較高，也間接說明對於銅蝕刻製程應較有利。後續將清洗樣本送至產線銅蝕刻，結果也再驗證與接觸角量測相同，本配方蝕刻後表面上甚少銅殘留，而業界配方於金屬結構周圍發現大量銅殘留，確認本配方對於銅蝕刻製程不會影響。

## 5.2 展望

光阻剝除劑是應用於金屬凸塊製程用量極大的藥水，每次使用的剝除液體積最大可達 360 L，因此若調整剝除液的特性，藉此提高去除光阻效能並抑制金屬腐蝕，對於業界會有極大的幫助。本研究測試不同類型的有機成分，已經成功開發出新型配方。未來發展方向，可自行設計不同圖形的光罩由合作廠商協助輸出，可以由以下的光罩，微影製程電鑄不同金屬結構，每種電鑄的金屬可分別為 Cu-Ni-SnAg 與 Cu-SnAg 多層金屬，同時也可電鑄單一金屬結構。將單一與多層金屬結構浸泡在剝除液，使用掃描式電子顯微鏡與相關金屬離子成份分析儀器，探討光阻剝除液對於金屬腐蝕的影響，計算剝除液對金屬的腐蝕速率。

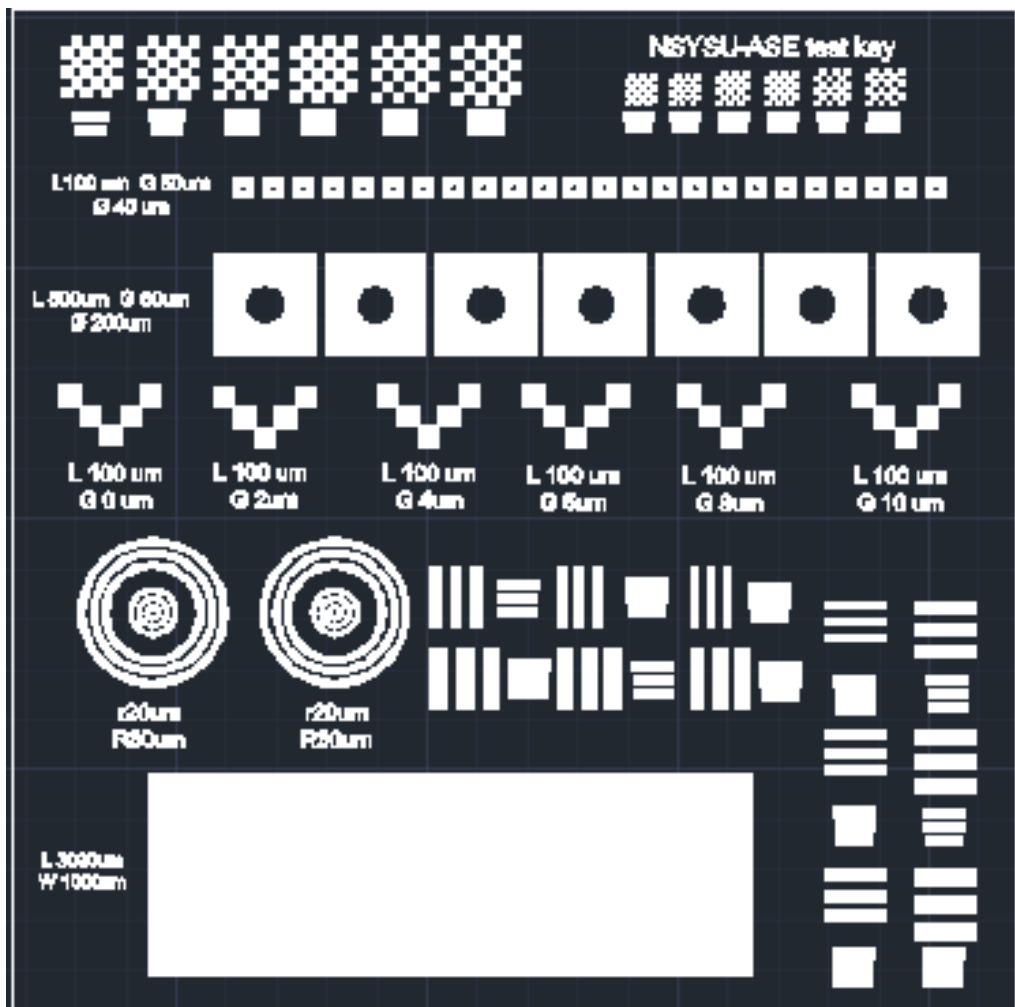


圖 5-1 剝除液對於多層金屬結構量測光罩設計圖。

## 參考文獻

- [1] A. Allan, D. Edenfeld, W. H. Joyner Jr, A. B. Kahng, M. Rodgers, and Y. Zorian, "2001 technology roadmap for semiconductors" *Computer*, vol. 35, pp. 42-53, 2002.
- [2] R. Schetty, "Pb-free external lead finishes for electronic components: Tin-bismuth and tin-silver" *International Electronic Manufacturing Symposium and the International Microelectronics Conference*, pp. 380-385, 1998.
- [3] R. R. Tummala and V. K. Madiseti, "System on chip or system on package?" *IEEE Design & Test of Computers*, vol. 16, pp. 48-56, 1999.
- [4] R. B. Glenn, "Package/Enclosure" *The Electronic Packaging Handbook Published in Cooperation with IEEE Press*, pp. 1-44, 1999.
- [5] T. L. Saaty, "What is the analytic hierarchy process ?" *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, vol. 48,p. 110, 1988.
- [6] A. Crispin and V. Rankov, "Automated inspection of PCB components using a genetic algorithm template-matching approach" *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 35, pp. 293-300, 2007.
- [7] I. Anjoh, A. Nishimura, and S. Eguchi, "Advanced IC packaging for the future applications" *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 45, pp. 743-752, 1998.
- [8] C. Mitchell and H. M. Berg, "Thermal studies of a plastic dual-in-line package" *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, vol. 2, pp. 500-511, 1979.
- [9] S.-P. T. Wang and P. Ogden, "Membrane-type pin protector for pin grid array devices" *Advanced Semiconductor Manufacturing Conference and Workshop*, pp. 120-127, 1991.
- [10] G. E. Pitts, D. E. Boone, and D. M. Andrews, "For bonding electrical conductors," *United States Patent*, 1988.

- [11] G. A. Rinne, "Solder bumping methods for flip chip packaging" *Electronic Components and Technology Conference*, pp. 240-247, 1997.
- [12] K.-L. Lin and S.-Y. Chang, "The morphologies and the chemical states of the multiple zincating deposits on Al pads of Si chips" *Thin Solid Films*, vol. 288, pp. 36-40, 1996.
- [13] E. Wai Ching Yau, J. Feng Gong, and P. Chan, "Al surface morphology effect on flip-chip solder bump shear strength" *Microelectronics Reliability*, vol. 44, pp. 323-331, 2004.
- [14] K. DeHaven and J. Dietz, "Controlled collapse chip connection (C4)-an enabling technology" *Electronic Components and Technology Conference*, 1994, pp. 1-6.
- [15] D. S. Patterson, P. Elenius, and J. A. Leal, "Wafer bumping technologies-A comparative analysis of solder deposition processes and assembly considerations" *Advances in Electronic Packaging*, vol. 1, pp. 337-351, 1997.
- [16] C. Wong and J. How, "Low cost flip chip bumping technologies" *Electronic Packaging Technology Conference*, pp. 244-250, 1997.
- [17] S.-Y. Jang and K.-W. Paik, "Pb-free bumping technology and UBM (under bump metallurgy)" *Electronic Packaging Technology Conference*, pp. 121-128, 2001.
- [18] S.-W. Lu, R.-H. Uang, K.-C. Chen, H.-T. Hu, L.-C. Kung, and H.-C. Huang, "Fine pitch low-cost bumping for flip chip technology" *Electronics Manufacturing Technology Symposium*, pp. 127-130, 1999.
- [19] M. K. M. Arshad, U. Hashim, and M. Isa, "Under bump metallurgy (UBM)-a technology review for flip chip packaging" *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, vol. 2, pp. 48-54, 2007.
- [20] H. Christensen, "'Electrical contact with thermo-compression Bonds" *Bell Laboratories Record*, pp. 127-130, 1958.



- [21] G. G. Harman, "Wire bonding in microelectronics" *McGraw Hill Professional, Access Engineering*, vol. 6, 2010.
- [22] J. Kim, M. Chiao, and L. Lin, "Ultrasonic bonding of In/Au and Al/Al for hermetic sealing of MEMS packaging" *The Fifteenth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 415-418, 2002.
- [23] M. Inaba, N. Iwase, S. Hirata, M. Gonda, and Y. Imai, "Direct formation of solder bump on Al pad using ultrasonic soldering" *Electronics and Communications in Japan (Part II: Electronics)*, vol. 71, pp. 32-39, 1988.
- [24] J. Ruzylo, "Semiconductor cleaning technology: forty years in the making" *Electrochemical Society Interface*, vol. 19, p. 44-46, 2010.
- [25] W. Kern, "The evolution of silicon wafer cleaning technology" *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 137, pp. 1887-1892, 1990.
- [26] C. A. Deckert and D. A. Peters, "Adhesion, wettability, and surface chemistry" *Springer International Publishing*, vol. 5, p. 883, 1979.
- [27] J. Ruzylo, T. Hattori, R. E. Novak, P. Mertens, and P. Besson, "Evolution of silicon cleaning technology over the last twenty years" *ECS Transactions*, vol. 11, pp. 3-7, 2007.
- [28] T. Hattori, "Non-Aqueous Cleaning Challenges for Preventing Damage to Fragile Nano-Structures: A Review" *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 3, pp. 3054-3059, 2014.
- [29] P. Matz and R. Reidy, "Supercritical CO<sub>2</sub> applications in BEOL cleaning" *Solid State Phenomena*, vol. 103, pp. 315-322, 2005.
- [30] K. Saga and T. Hattori, "Wafer cleaning using supercritical CO<sub>2</sub> in semiconductor and nanoelectronic device fabrication" *Solid State Phenomena*, vol. 134, pp. 97-103, 2008.

- [31] M. Korzenski, C. Xu, and T. Baum, "Supercritical carbon dioxide: the next generation solvent for semiconductor wafer cleaning technology" *Advanced Materials Technology, Inc., Materials Lifecycle Systems Division*, vol. 7, 2003.
- [32] G. L. Weibel and C. K. Ober, "An overview of supercritical CO<sub>2</sub> applications in microelectronics processing" *Microelectronic Engineering*, vol. 65, pp. 145-152, 2003.
- [33] J. M. Lauerhaas, J. F. Weygand, and G. P. Thomes, "Advanced cryogenic aerosol cleaning: application to damagefree cleaning of sensitive structured wafers" *Advanced Semiconductor Manufacturing Conference and Workshop*, pp. 11-16, 2005.
- [34] D. Peters and C. Deckert, "Removal of photoresist film residues from wafer surfaces" *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, pp. 883-886, 1979.
- [35] Y. S. Obeng and R. Raghavan, "'Back end' chemical cleaning in integrated circuit fabrication: a tutorial" *Materials Research Society Symposium Proceedings*, p. 145, 1997.
- [36] D. Peters, L. Moinar, and R. Rovito, "Development of fluoride-containing solvent-based strippers" *Future Fab*, vol. 14, pp. 55-59, 2003.
- [37] J. A. Marsella, D. L. Durham, and L. D. Molnar, "Stripping and cleaning for advanced photolithography applications" *Handbook of Cleaning in Semiconductor Manufacturing*, pp. 565-583, 2010.
- [38] V. S. Saji, "A review on recent patents in corrosion inhibitors" *Recent Patents on Corrosion Science*, vol. 2, pp. 6-12, 2010.
- [39] M. G. Noack, "Evaluation of catalyzed hydrazine as an oxygen scavenger" *Materials Performance*, vol. 21, pp. 26-30, 1982.
- [40] P. R. Roberge, "Handbook of corrosion engineering" *McGraw-Hill New York*, vol. 1128, pp. 833-933, 2000.

- [41] E. McCafferty, "Introduction to corrosion science" *Springer Science & Business Media*, pp. 73-93, 2010.
- [42] C. G. Dariva and A. F. Galio, "Corrosion inhibitors—principles, mechanisms and applications" *InTech*, vol 16, pp. 366-380, 2014.
- [43] A. Wachter, T. Skei, and N. Stillman, "Dicyclohexylammonium nitrite, a volatile inhibitor for corrosion preventive packaging" *Corrosion*, vol. 7, pp. 284-294, 1951.
- [44] E. Stroud and W. Vernon, "The prevention of corrosion in packaging. III. Vapour-phase inhibitors" *Journal of Applied Chemistry*, vol. 2, pp. 178-184, 1952.
- [45] H. Xiao, 羅正忠, and 張鼎張, "半導體製程技術導論" 台灣培生教育出版, 台北市, vol. 6, p. 175, 2002.
- [46] J. Bauer, G. Drescher, and M. Illig, "Surface tension, adhesion and wetting of materials for photolithographic process" *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 14, pp. 2485-2492, 1996.
- [47] E. Kukharenska, M. Farooqui, L. Grigore, M. Kraft, and N. Hollinshead, "Electroplating moulds using dry film thick negative photoresist" *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 13, p. 67, 2003.
- [48] H. Lorenz, L. Paratte, R. Luthier, N. F. de Rooij, and P. Renaud, "Low-cost technology for multilayer electroplated parts using laminated dry film resist" *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 53, pp. 364-368, 1996.
- [49] B. Ellis, "Dry film photoresist processing technology" *Circuit World*, vol. 5, 2002.
- [50] M. Schuh, "The elements of physical chemistry, 2nd. ed. (Atkins, P. W.)" *Journal of Chemical Education*, vol. 75, p. 831, 1998.
- [51] B. A. M. Chou and J. L. Koenig, "A review of polymer dissolution" *Progress in Polymer Science*, vol. 28, pp. 1223-1270, 2003.
- [52] B. S. Fang, C. G. Olson, and D. W. Lynch, "A photoemission study of benzotriazole on clean copper and cuprous oxide" *Surface Science*, vol. 176, pp. 476-490, 1986.

[53] Y. Hara, M. Aoki, and H. Hayashi "Resist stripper," *United States Patent*, US20020128164, 2004.

[54] K. Ikemoto, H. Abe, T. Maruyama, and T. Aoyama "Photoresist stripper Composition," *United States Patent*, US20040081922, 2004.

## 自述

姓名:蘇殷寬(SU YIN-KUAN)

出生日期:1991/06/19



學歷:

國立中山大學	機械與機電工程研究所	碩士	2013.09-2015.06
私立義守大學	材料科學與工程學系	學士	2009.09-2013.06
市立左營高中	普通科		2006.09-2009.09

國內研討會:

蘇殷寬、白祥廷、陳嘉濱、黃政杰、張健益、林哲信, “高效能光阻剝除劑於半導體製程應用”, 2015 Conference on Precision Machinery and Manufacturing Technology, Kenting, Pingtung, Taiwan, May 22-24, 2015.

## 附錄

附錄一 光阻剝除液市售配方與本研究配方比較表

	Tokyo Ohka Kogyo	Tetsuo Aoyama	TVS-150	BEMS
Solvent	DMSO NMP	N-Methylacetamide	DMSO NMP	DMSO NMP
Active Agent	MEA,DEA, TETA,TMAH	Cyclic Amine	TMAH	TMAH
Corrosion Inhibitor	NA	NA	NA	BTA
Surfactant	NA	Sulfonic acid	NA	NA
Cost	NA	NA	1000 NT/L	< 250 NT/L