



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년03월17일
(11) 등록번호 10-0889094
(24) 등록일자 2009년03월09일

(51) Int. Cl.

G03F 7/42 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7013648

(22) 출원일자 2002년10월11일

심사청구일자 2006년03월04일

번역문제출일자 2002년10월11일

(65) 공개번호 10-2003-0053470

(43) 공개일자 2003년06월28일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2001/001686

국제출원일자 2001년04월12일

(87) 국제공개번호 WO 2001/78129

국제공개일자 2001년10월18일

(30) 우선권주장

0009112.4 2000년04월12일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

WO 98 16592 A

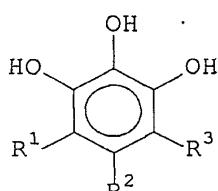
전체 청구항 수 : 총 25 항

심사관 : 정명주

(54) 티타늄 부식의 억제

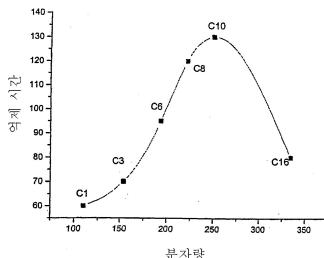
(57) 요 약

히드록실아민 또는 이의 유도체, 및 하나 이상의 하기 화학식(I)의 화합물을 포함하는, 티타늄 또는 이의 합금을 포함하는 기판으로부터 레지스트, 중합체 물질 및/또는 에칭 잔류물을 제거하기 위한 조성물:

화학식(I)

상기 식에서,

R^1 및 R^3 은 각각 독립적으로 H, OH, CO_2H , 할로겐, $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알콕시 또는 $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (여기서 n은 1, 2 또는 3임)로부터 선택되고, R^2 는 $\text{C}_9\text{-C}_{16}$ 알킬 또는 $\text{C}_9\text{-C}_{16}$ 알콕시로부터 선택된다.

대 표 도 - 도2

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 콜롬비아, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키

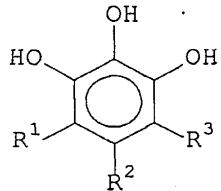
OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우

특허청구의 범위

청구항 1

히드록실아민 또는 이의 유도체 및 하나 이상의 하기 화학식(I)의 화합물을 포함하는, 티타늄 또는 이의 합금을 포함하는 기판으로부터 레지스트, 중합체 물질 및/또는 에칭 잔류물을 제거하기 위한 조성물:

화학식(I)



상기 식에서,

R^1 및 R^3 은 각각 독립적으로 H, OH, CO_2H , 할로겐, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시 또는 $(CH_2)_nOH$ (여기서 n은 1, 2 또는 3임)로부터 선택되고, R^2 는 C_9-C_{16} 알킬 또는 C_9-C_{16} 알콕시로부터 선택된다.

청구항 2

제 1항에 있어서, R^2 가 C_9 , C_{10} , C_{11} 또는 C_{12} 알킬, 또는 C_9 , C_{10} , C_{11} 또는 C_{12} 알콕시로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 화학식(I)의 화합물이 3,4,5-트리히드록시-노닐-벤젠, 3,4,5-트리히드록시-데실-벤젠, 3,4,5-트리히드록시-운데실-벤젠, 3,4,5-트리히드록시-도데실-벤젠 및 3,4,5-트리히드록시-트리데실-벤젠으로부터 하나 이상 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 히드록실아민이 수용액으로 제공됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 4항에 있어서, 히드록실아민이 약 1:1의 중량비(히드록실아민:물)의 수용액으로 제공됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 히드록실아민 또는 이의 유도체와 혼합될 수 있는 용매를 추가로 포함함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제 6항에 있어서, 용매가 알카놀아민, 물, 디메틸 셀록시드, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 알킬 에테르, 디에틸렌 글리콜 알킬 에테르, 트리에틸렌 글리콜 알킬 에테르, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 알킬 에테르, 디프로필렌 글리콜 알킬 에테르, 트리프로필렌 글리콜 알킬 에테르, N-치환된 피롤리돈, 에틸렌디아민 및 에틸렌 트리아민으로부터 하나 이상 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제 7항에 있어서, 5중량% 이상의 히드록실아민, 10중량% 이상의 하나 이상의 알카놀아민 및 총 0.5 내지 30중량%의 화학식(I)의 화합물로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하고, 나머지는 하나 이상의 상기 용매로 구성

됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제 7항에 있어서, 10 내지 60중량%의 히드록실아민, 30 내지 60중량%의 하나 이상의 알카놀아민 및 총 5 내지 15중량%의 화학식(I)의 화합물로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하고, 나머지는 하나 이상의 상기 용매로 구성됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제 8항에 있어서, 나머지가 물 및/또는 디메틸 셀록시드로부터 하나 또는 둘 모두 선택된 용매로 구성됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제 7항에 있어서, 알카놀아민이 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 3차부틸디에탄올아민, 이소프로판올아민, 디이소프로판올아민, 2-아미노-1-프로판올, 3-아미노-1-프로판올, 이소부탄올아민, 2-(2-아미노에톡시)에탄올(디글리콜아민), 2-(2-아미노에톡시)프로판올 및 1-히드록시-2-아미노벤젠으로부터 하나 이상 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

기판으로부터 레지스트, 중합체 물질 및/또는 에칭 잔류물을 상당히 제거하기에 충분한 온도 및 시간에서, 기판을 제 1항 또는 제 2항에 따른 조성물에 접촉시키는 것을 포함하는, 티타늄 또는 이의 합금을 포함하는 기판으로부터 레지스트, 중합체 물질 및/또는 에칭 잔류물을 제거하는 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 온도가 20 내지 150°C의 범위내임을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 12항에 있어서, 시간이 2 내지 60분의 범위내임을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 12항에 있어서, 기판이 표면에 티타늄 또는 이의 합금을 가지는 반도체 웨이퍼를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 12항에 있어서, 기판으로부터 레지스트, 중합체 물질 및/또는 에칭 잔류물을 상당히 제거한 후에, 기판을 세정 조성물로 세정하는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서, 세정 조성물이 2 내지 5 범위의 pH를 갖는 극성 용매 또는 수용액을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제 16항에 있어서, 세정 조성물이 이소프로필 알코올, 디메틸셀록시드, N-메틸피롤리돈, 희석 시트르산 및/또는 희석 아세트산을 하나 이상 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제 16항에 있어서, 세정 조성물이 일작용성, 이작용성 또는 삼작용성 유기산 및 완충량의 4차 아민, 암모늄 히드록시드, 히드록실아민, 히드록실아민 염, 히드라진 또는 히드라진 염 염기를 포함함을 특징으로 하는 방법.

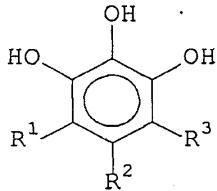
청구항 20

제 16항에 있어서, 세정 단계 다음에 물 세정이 후속하고, 다음에 건조 단계가 후속함을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

기판을 하기 화학식(I)의 화합물로부터 선택된 하나 이상의 화합물에 접촉시키는 것을 포함하는, 티타늄 또는 이의 합금을 포함하는 기판의 부식을 억제하는 방법:

화학식(I).



상기 식에서,

R^1 및 R^3 은 각각 독립적으로 H, OH, CO_2H , 할로젠, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시 또는 $(CH_2)_nOH$ (여기서 n은 1, 2 또는 3임)로부터 선택되고, R^2 는 C_9-C_{16} 알킬 또는 C_9-C_{16} 알콕시로부터 선택된다.

청구항 22

제 21항에 있어서, 화합물이 히드록실아민 또는 이의 유도체를 포함하는 조성물로 제공됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

제 21항 또는 제 22항에 있어서, 화합물이 용매를 포함하는 조성물로 제공됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제 21항 또는 제 22항에 있어서, 화합물이 히드록실아민 또는 이의 유도체 및 히드록실아민과 혼합될 수 있는 하나 이상의 알카놀아민을 포함하는 조성물로 제공됨을 특징으로 하는 방법.

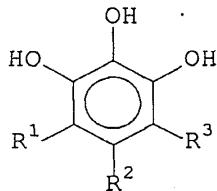
청구항 25

삭제

청구항 26

하기 화학식(I)의 화합물로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 부식 억제제로서 포함하는, 티타늄 또는 이의 합금을 포함하는 기판으로부터 레지스트, 중합체 물질 및/또는 에칭 잔류물을 제거하기 위한 조성물:

화학식(I).



상기 식에서,

R^1 및 R^3 은 각각 독립적으로 H, OH, CO_2H , 할로젠, C_1-C_3 알킬, C_1-C_3 알콕시 또는 $(CH_2)_nOH$ (여기서 n은 1, 2 또는 3임)로부터 선택되고, R^2 는 C_9-C_{16} 알킬 또는 C_9-C_{16} 알콕시로부터 선택된다.

명세서

발명의 상세한 설명

<1> 기술분야

본 발명은 티타늄 부식의 억제 및 특허, 티타늄 부식의 억제를 위해 사용되는 화합물, 조성물 및 방법에 관한 것이다.

<3> 배경기술

<4> 티타늄은 반도체 구조물에서 금속증착 층에 적용된다. 순수한 원소 및 이의 합금 둘 모두는 특정 원자의 전기 적이동을 방지하는 차단 층 및/또는 다른 금속의 윗면에서 반사방지 층으로서 사용될 수 있다. 반도체 제조시 회로연결 용적을 감소시키는 것은 반도체 재료의 금속증착 층으로서 알루미늄을 티타늄으로 대체시키는 원인이 되고, 부식 및 전해질 에칭은 회로연결 열화의 주요 요인이다.

<5> 티타늄은 표면 산화물의 박층을 형성하고, 부식 억제는 이 표면 층의 유지와 관련될 수 있다. 티타늄은 낮은 pH 및 높은 pH 둘 모두에서 용이하게 용해되는(부식되는) 양성 금속이다. 중성 pH에서 발생하는 적은 양의 부식은 양극 부위에서 pH를 낮추고 음극 부위에서 pH를 높이는 경향이 있다. 상기 pH 차이의 발생을 개선하는 완충 화학약품은 부식을 억제할 수 있다. 표면 산화물 층과 착체형성이 가능한 유기 분자는 균열 형성을 억제하고 또한 금속을 안정화할 수 있다.

<6> 티타늄 부식을 억제하는 것은 매우 중요하다: $0.25\mu\text{m}$ 기술에서 발견되는 40nm 구조는 단지 약 100 티타늄 원자 깊이이어서, 단지 몇개의 원자의 손실이 회로 성능 및 내구성에 중요한 영향을 미칠 수 있다.

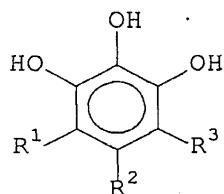
<7> 집적 회로 제조가 보다 더 복잡해지고, 실리콘 또는 다른 반도체 웨이퍼상에서 제작되는 회로 소자의 용적이 보다 더 작아짐에 따라서, 포토레지스트 및 다른 종합체 물질 및 이러한 물질로부터 형성된 잔류물을 제거하는데 사용되는 기술의 지속적인 개선이 요구되고 있다. 포토레지스트 및 폴리아미드와 같은 다른 종합체 물질은 종종 기판에 패턴을 형성하는 제작 과정에서 이온 주입, 플라즈마 에칭, 반응성 이온 에칭 또는 이온 연마에 적용된다. 또한, 산소 플라즈마 산화는 종종 포토레지스트 및 다른 종합체 물질이 반도체 제작 과정에서 사용된 후에 이들의 제거를 위하여 사용된다. 상기 고에너지 과정은 포토레지스트를 경화하고, 형성된 구조의 측벽상에 유기금속 화합물 및 다른 잔류물을 형성하게 한다. 웨이퍼 가공시에, 히드록실아민을 포함하는 반응성 스트리퍼 용액은 플라즈마 에칭 처리 후에 남겨진 레지스트 잔류물 및 석출물을 제거하기 위한 금속증착 후 단계에서 사용된다. 상기 과정에 적합한 반응성 스트리퍼 용액의 예는 본 출원인의 미국 특허 제 5,279,771호 및 제 5,334,332호에서 공개되었다. 그러나, 히드록실아민은 또한 화학적 침식 및 이에 따른 티타늄 층의 부식을 일으킨다.

<8> 종래에 카테콜은 히드록실아민을 안정화하기 위하여 특정 반응성 스트리퍼에 첨가되었고, 또한 카테콜의 첨가가 티타늄의 부식을 억제하는데 유리한 활성을 가진다는 것이 관찰되었다. 카테콜의 작용 방식은 알려져 있지 않지만, 카테콜은 고체에 결합하거나 경계면의 pH에 영향을 주거나, 또는 이를 둘 모두에 의해 표면 반응성을 감소시킬 수 있다고 생각된다.

<9> 발명의 상세한 설명

<10> 카테콜이 어느 정도까지는 티타늄 부식을 억제하지만 개선된 억제제를 제공하는 것이 유리할 것이다. 또한, 카테콜의 독성으로 인해 대안이 되는 억제제를 규명하는 것이 바람직하다. 따라서, 제 1 구체예에서, 본 발명은 히드록실아민 또는 이의 유도체 및 하나 이상의 하기 화학식(I)의 화합물을 포함하는, 기판으로부터 레지스트, 종합체 물질 및/또는 에칭 잔류물을 제거하기 위한 조성물을 제공한다:

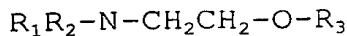
화학식(I).



<11>

- <12> 상기 식에서,
- <13> R¹ 및 R³는 각각 독립적으로 H, OH, CO₂H, 할로젠, C₁-C₃알킬, C₁-C₃알콕시 또는 (CH₂)_nOH(여기서 n은 1, 2 또는 3임)로부터 선택되고, R²는 C₉-C₁₆알킬 또는 C₉-C₁₆알콕시로부터 선택된다.
- <14> 바람직하게는, R²는 C₉, C₁₀, C₁₁ 또는 C₁₂ 알킬, 또는 C₉, C₁₀, C₁₁ 또는 C₁₂ 알콕시로부터 선택된다.
- <15> 본 발명에 따른 조성물은 반도체 집적 회로의 제조시에 레지스트 물질을 제거하기 위한 스트리핑 조성물로서 특히 유용하다. 본 발명의 조성물에 의해 제거될 수 있는 레지스트 물질은, 예를 들어, 노보락 타입(novolak-type) 결합제 또는 수지와 함께 오르토-나프토퀴논 디아지드 살포산 에스테르 또는 아미드 감광제를 포함하는 포지티브 포토레지스트를 포함한다. 또한, 조성물은 예를 들어, 폴리이미드, 플라즈마 에칭 과정시에 기판에 형성된 유기금속 중합체, 측벽상의 중합체 물질 및 금속 산화물 잔류물을 포함하는 경화된 중합체 레지스트 및 경화되지 않은 중합체 레지스트를 제거하는데 사용될 수 있다.
- <16> 본 발명에 따른 조성물은 또한 반도체 집적 회로의 제조시에 에칭 잔류물을 제거하기 위한 세정 조성물로서 사용될 수 있다.
- <17> 적합한 기판의 예에는, 티타늄 및 이의 합금, 예를 들어 티타늄/텅스텐, 티타늄/알루미늄, 티타늄/구리, 티타늄/텅스텐/알루미늄, 티타늄/구리/알루미늄, 티타늄/텅스텐/구리 및 티타늄/텅스텐/구리/알루미늄을 포함하는 금속 기판이 포함된다. 또한, 기판은 예를 들어 티타늄 또는 이의 합금을 표면에 가지는 반도체 웨이퍼를 포함한다. 적합한 기판의 예가 반도체 산업 분야에 공지되어 있고, 적합한 기판의 예로는 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 질화물, 갈륨 비소화물 및 폴리카르보네이트와 같은 플라스틱이 있으며, 이들의 표면에 티타늄 또는 이의 합금을 포함하는 부분을 하나 이상 가진다.
- <18> 본 발명에 따른 조성물에서, 화학식(I)의 화합물은 바람직하게는 3,4,5-트리히드록시-노닐-벤젠, 3,4,5-트리히드록시-데실-벤젠, 3,4,5-트리히드록시-운데실-벤젠, 3,4,5-트리히드록시-도데실닐-벤젠, 및 3,4,5-트리히드록시-트리데실-벤젠 중에서 하나 이상 선택된다.
- <19> 유익하게는, 조성물은 히드록실아민과 바람직하게 혼합될 수 있는 용매, 예를 들어 극성 용매를 추가로 포함한다. 적합한 예에는, 하나 이상의 알카놀아민, 물, 디메틸 살포시드, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 알킬 에테르, 디에틸렌 글리콜 알킬 에테르(예: 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르), 트리에틸렌 글리콜 알킬 에테르(예: 트리에틸렌 글리콜 부틸 에테르), 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 알킬 에테르, 디프로필렌 글리콜 알킬 에테르(예: 디프로필렌 글리콜 에틸 에테르), 트리프로필렌 글리콜 알킬 에테르, N-치환된 피롤리돈(예: N-메틸-2-피롤리돈), 에틸렌디아민, 에틸렌트리아민, 디에틸렌트리아민, 디메틸 포름아미드 및 디메틸 아세트아미드로부터 하나 이상 선택된 용매가 포함된다. 가장 바람직한 용매는 알카놀아민이다. 용매의 첨가는, 특히 용매가 기판으로부터 레지스트 물질을 제거하기 위한 스트리핑 조성물로서 사용되는 경우에 조성물의 유효성을 강화한다.
- <20> 바람직한 구체예에서, 조성물은, 5중량% 이상의 히드록실아민, 10중량% 이상의 하나 이상의 알카놀아민, 및 0.5 내지 30중량%(바람직하게는 2 내지 30중량%)의 하나 이상의 화학식(I)의 화합물을 포함하고, 나머지는 상기 기술된 하나 이상의 용매(가장 바람직하게는 물 및/또는 디메틸 살포시드 중 하나 또는 둘 모두)로 구성된다. 보다 바람직하게는, 조성물은, 10 내지 60중량%의 히드록실아민, 30 내지 60중량%의 하나 이상의 알카놀아민 및 5 내지 15중량%의 화학식(I)의 화합물을 포함하고, 나머지는 상기 기술된 하나 이상의 용매(가장 바람직하게는 물 및/또는 디메틸 살포시드 중 하나 또는 둘 모두)로 구성된다.
- <21> 본 발명에 사용되기에 적합한 히드록실아민은 구조 NH₂OH를 가진다. 이것은 편리하게 니신 케미칼(Nissin Chemical)로부터 구입가능한 수용액(약 50 중량%)의 형태로 제공될 수 있다. 히드록실아민 염과 같은 히드록실아민의 유도체가 또한 사용될 수 있다.
- <22> 본 발명에 사용되기에 적합한 알카놀아민은 바람직하게는 히드록실아민과 혼합될 수 있고, 바람직하게는 수용성이다. 또한, 본 발명에 유용한 알카놀아민은 바람직하게는 비교적 높은 끓는점, 바람직하게는 75°C 이상의 끓는점을 보인다. 적합한 알카놀아민은 1차, 2차 또는 3차 아민이고, 바람직하게는 모노아민, 디아민 또는 트리아민이며, 가장 바람직하게는 모노아민이다. 알카놀아민의 알코올기는 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 가지며, 선형, 분지형 또는 고리형 알코올계일 수 있다.

<23> 본 발명에 따른 조성물에 사용되기에 적합한 바람직한 알카놀아민은 하기 화학식으로 도시된다:



<24>

<25> 상기 식에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 H , CH_3 , CH_2CH_3 또는 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 이고, R_3 는 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 이다.

<26> 적합한 알카놀아민의 예에는, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 3차부틸디에탄올아민, 이소프로판올아민, 디이소프로판올아민, 2-아미노-1-프로판올, 3-아미노-1-프로판올, 이소부탄올아민, 2-(2-아미노에톡시)에탄올(디글리콜아민), 2-(2-아미노에톡시)프로판올 및 1-히드록시-2-아미노벤젠이 포함된다.

<27> 스트리퍼 용액으로 사용되기 위한 특히 바람직한 조성물은, 약 37중량%의 히드록실아민:물(중량)], 약 63중량%의 디글리콜아민 및 농도가 약 0.2M이 되도록 첨가된, 본원에 기술된 하나 이상의 화학식(I)의 화합물로 제조된 용매로 구성된다.

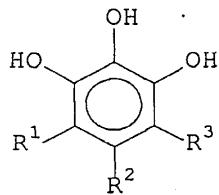
<28> 또한, 본 발명은 기판으로부터 레지스트, 중합체 물질 및/또는 에칭 잔류물을 제거하기에 충분한 온도 및 시간으로 기판을 전술한 바와 같은 조성물에 접촉시키는 것을 포함하는, 티타늄 또는 이의 합금을 포함하는 기판으로부터 레지스트, 중합체 물질 및/또는 에칭 잔류물을 제거하기 위한 방법을 제공한다.

<29> 온도는 바람직하게는 약 20°C 내지 150°C , 보다 바람직하게는 60 내지 70°C 의 범위내이고, 접촉 시간은 바람직하게는 2 내지 60분, 보다 바람직하게는 2 내지 20분, 보다 더 바람직하게는 2 내지 5분의 범위내이다. 상기 방법은 일반적으로 대기압에서 수행된다. 적합한 기판은 상기에 기술되어 있고, 예를 들어 표면에 티타늄 또는 티타늄의 합금을 가지는 반도체 웨이퍼를 포함한다.

<30> 상기 방법은, 기판으로부터 레지스트, 중합체 물질 및/또는 에칭 잔류물을 상당히 제거한 후에, 적합한 세정 조성물로 기판을 세정하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는 세정 조성물은 2 내지 5의 pH를 가지는 극성 용매 또는 수용액을 포함할 수 있다. 세정 조성물의 적합한 예에는, 이소프로필 알코올, N-메틸피롤리돈, 디메틸 셀록시드, 희석 시트르산 및/또는 희석 아세트산이 포함된다. 선택적으로, 기판은 본 출원인의 국제 특허 출원(WO 98/36045)에 기술된 바와 같은 세정 조성물로 세정될 수 있다. 상기 조성물은 일작용성, 이작용성 또는 삼작용성 유기산, 및 완충량의 4차 아민, 암모늄 히드록시드, 히드록실아민, 히드록실아민 염, 히드라진 또는 히드라진 염 염기를 포함한다. 상기 세정 단계 다음에, 물 세정, 바람직하게는 탈이온수 세정, 최종적으로 증기 IPA 전조와 같은 건조 단계가 후속한다.

<31> 다른 측면에서, 본 발명은, 기판을 하기 화학식(I)을 가지는 화합물로부터 선택된 하나 이상의 화합물과 접촉시키는 것을 포함하는, 티타늄 또는 이의 합금을 포함하는 기판의 부식을 억제하는 방법을 제공한다:

화학식(I)



<32>

<33> 상기 식에서,

<34> R^1 및 R^3 는 각각 독립적으로 H , OH , CO_2H , 할로겐, $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알콕시 또는 $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (여기서 n 은 1, 2 또는 3임)로부터 선택되고, R^2 는 $\text{C}_9\text{-C}_{16}$ 알킬 또는 $\text{C}_9\text{-C}_{16}$ 알콕시로부터 선택된다.

<35>

바람직하게는, R_2 는 C_9 , C_{10} , C_{11} 또는 C_{12} 알킬, 또는 C_9 , C_{10} , C_{11} 또는 C_{12} 알콕시로부터 선택된다.

<36>

화학식(I)의 화합물은 히드록실아민 또는 이의 유도체를 포함하는 조성물로 제공되거나, 상기에 기술된 바와 같이 용매를 포함하는 조성물로 제공될 수 있다.

<37>

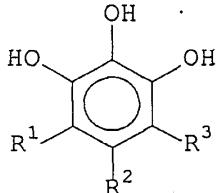
본 발명에 따른 방법에서, 화학식(I)의 화합물은 바람직하게는 3,4,5-트리히드록시-노닐-벤젠, 3,4,5-트리히드록시-데실-벤젠, 3,4,5-트리히드록시-운데실-벤젠, 3,4,5-트리히드록시-도데실-벤젠, 및 3,4,5-트리히드록시-트

리데실-벤젠으로부터 하나 이상 선택된다.

<38> 바람직하게는, 화학식(I)의 화합물은 본 발명에 따른 방법에서 히드록실아민 또는 이의 유도체 및 바람직하게는 본원에 기술된 하나 이상의 알카놀아민을 포함하는 조성물의 구성 성분으로서 사용된다. 상기 스트리핑 및 세정 조성물의 예는 상기에 기술되었다. 적합한 기판도 상기에 기술되었고, 이는 예를 들어 표면에 티타늄 또는 티타늄의 합금을 가지는 반도체 웨이퍼를 포함한다.

<39> 본 발명은, 티타늄 또는 이의 합금을 포함하는 기판으로부터 레지스트, 중합체 물질 및/또는 예칭 잔류물을 제거하기 위한 스트리퍼 또는 세정 조성물에서 화학식(I)의 화합물의 용도를 추가로 제공한다:

화학식(I)



<40>

상기 식에서,

<42> R¹ 및 R³는 각각 독립적으로 H, OH, CO₂H, 할로겐, C₁-C₃알킬, C₁-C₃알콕시 또는 (CH₂)_nOH(여기서 n은 1, 2 또는 3임)로부터 선택되고, R²는 C₉-C₁₆알킬 또는 C₉-C₁₆알콕시로부터 선택된다.

<43>

바람직하게는, R₂는 C₉, C₁₀, C₁₁ 또는 C₁₂ 알킬, 또는 C₉, C₁₀, C₁₁ 또는 C₁₂ 알콕시로부터 선택된다.

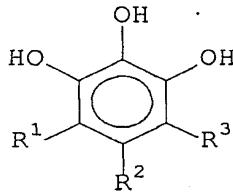
<44>

상기 측면에서, 화학식(I)의 화합물은, 가장 바람직하게는 3,4,5-트리히드록시-노닐-벤젠, 3,4,5-트리히드록시-데실-벤젠, 3,4,5-트리히드록시-운데실-벤젠, 3,4,5-트리히드록시-도데실-벤젠 및 3,4,5-트리히드록시-트리데실-벤젠으로부터 하나 이상 선택된다.

<45>

또한, 본 발명은 티타늄 또는 이의 합금을 포함하는 기판으로부터 레지스트, 중합체 물질 및/또는 예칭 잔류물을 제거하기 위한 스트리퍼 또는 세정 조성물에서 하기 화학식(I)의 화합물의 부식 억제제로서의 용도를 제공한다:

화학식(I)



<46>

상기 식에서,

<48> R¹ 및 R³는 각각 독립적으로 H, OH, CO₂H, 할로겐, C₁-C₃알킬, C₁-C₃알콕시 또는 (CH₂)_nOH(여기서 n은 1, 2 또는 3임)로부터 선택되고, R²는 C₉-C₁₆알킬 또는 C₉-C₁₆알콕시로부터 선택된다.

<49>

바람직하게는, R₂는 C₉, C₁₀, C₁₁ 또는 C₁₂ 알킬, 또는 C₉, C₁₀, C₁₁ 또는 C₁₂ 알콕시로부터 선택된다.

<50>

상기 측면에서, 화학식(I)의 화합물은, 바람직하게는 3,4,5-트리히드록시-노닐-벤zen, 3,4,5-트리히드록시-데실-벤젠, 3,4,5-트리히드록시-운데실-벤젠, 3,4,5-트리히드록시-도데실-벤젠 및 3,4,5-트리히드록시-트리데실-벤젠으로부터 하나 이상 선택된다.

<51>

스트리핑 및 세정 조성물의 예는 상기 기술된 바와 같다. 또한, 적합한 기판이 상기에 기술되었고, 이는 예를 들어 표면에 티타늄 또는 이의 합금을 가지는 반도체 웨이퍼를 포함한다.

<52> 도면의 간단한 설명

<53> 본 발명은 이제 하기 실험을 참조하여 기술될 것이다. 실험은 하기 도면에 관한 것이다.

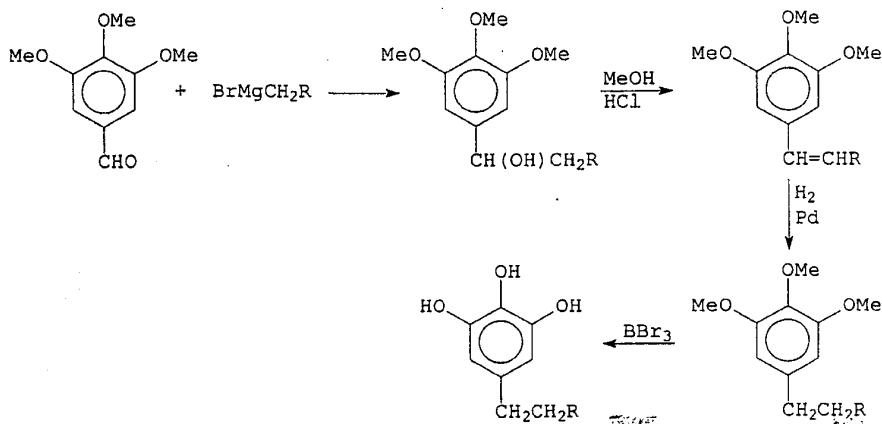
<54> 도 1은 부식성 용액(히드록실아민/디글리콜아민)에 노출시킨 경우 및 부식 억제제(카테콜)을 함유하는 동일한 부식성 용액에 노출시킨 경우의 시간에 따른 티타늄 막 커버턴스의 그래프를 도시한다.

<55> 도 2는 n-알킬 치환된 부식 억제제 시리즈의 분자량에 대한 억제 시간의 그래프를 도시한다.

실시예

<56> 재료:

<57> 티타늄 코팅된 웨이퍼를 인터내셔널 웨이퍼 서비스(International Wafer Service)로부터 제공받았다. 3,4,5-트리히드록시-n-알킬-벤젠 화합물을 하기 반응식에 따라 합성하였다:



<58>

<59> 정제:

<60> 시험된 모든 부식 억제제를 원자 흡수 분광법(Atomic Absorption Spectroscopy)을 사용하여 미량의 칼슘에 대하여 분석하였다. 칼슘 시그날을 표준 메탄올 용액의 시그날과 비교하였다. 허용되지 않는 양의 칼슘을 함유하는 억제제를 칼슘 수준이 2ppm미만으로 감소될 때까지 이온 교환 칼럼(Dowex 50WX8)을 통과시켜 정제하였다.

<61> 티타늄 막 두께의 측정:

<62> 금속 층의 두께는 이의 전도도와 직접적으로 관련된다. 따라서, 막의 저항성을 4-포인트 프로브(Keither 2010)를 사용하여 측정하고, 두께의 척도로서 전도도를 측정하였다.

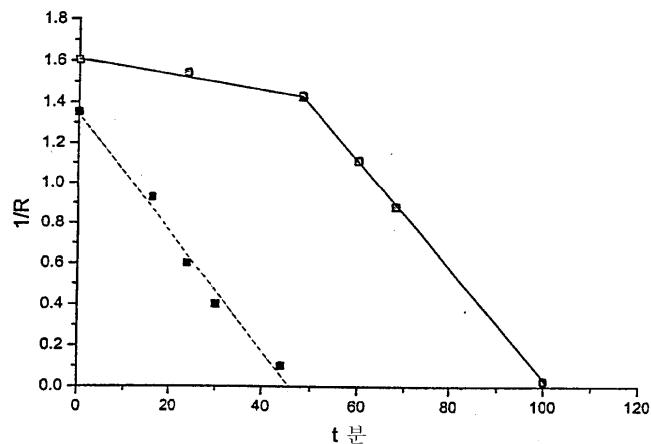
<63> 부식 연구:

<64> 시험에 사용된 부식성 용액은 35중량%의 히드록실아민 수용액 (50:50 히드록실아민:물) 및 60중량%의 디글리콜아민으로 구성되었다. 부식 억제제로서 시험된 화합물을 5중량%의 양으로 첨가하였다.

<65> 200nm 티타늄으로 코팅된 실리콘 조각들을 부식성 용액에 혼탁시키고, 막 저항성을 측정하기 위하여 주기적으로 제거하였다. 억제제가 첨가되지 않은 경우에, 막 전도도는 도 1에 도시된 바와 같이 시간에 따라 일차적으로 감소하였다(점선). 또한, 5중량%의 카테콜이 부식성 용액에 포함된 경우의 전도도의 변화를 비교를 위하여 도 1에 도시하였다(실선). 카테콜이 부식의 개시를 지연시킴을 알 수 있었다. 막을 완전히 제거하는데 걸리는 시간은 그래프와 X축의 교점으로 표시된다. 억제제가 첨가된 경우에 막을 제거하는데 걸리는 시간과 억제제가 첨가되지 않은 경우에 막을 제거하는데 걸리는 시간의 차이를 억제 시간(Δt)이라고 한다. 카테콜에 대한 Δt 는 약 55분이었다. 용액 온도는 65°C였다. 3,4,5-트리히드록시-n-알킬-벤젠 화합물 시리즈에 대한 억제 시간을 동일한 방법으로 측정하였다. 시험 화합물의 분자량에 대한 억제 시간(분)의 그래프를 도 2에 도시하였다.

도면

도면1



도면2

