



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.

C09K 13/04 (2006.01)

C09K 13/08 (2006.01)

B08B 6/00 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0128037

(43) 공개일자 2006년12월13일

(21) 출원번호 10-2006-7020257

(22) 출원일자 2006년09월28일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년09월28일

(87) 국제공개번호 WO 2005/104214

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/007947

국제공개일자 2005년11월03일

국제출원일자 2005년03월14일

(30) 우선권주장 10/807,858 2004년03월24일 미국(US)

(71) 출원인 어드밴스드 테크놀러지 머티리얼즈, 인코포레이티드
미국 코네티컷 06810 댄버리 코머스 드라이브 7

(72) 발명자 코르젠크, 마이클 비.
미국, 씨티 06810, 댄버리, 우드크레스트 랜 110
바움, 토마스, 에이치
미국, 씨티 06812, 뉴 페어필드, 한돌 랜 2

(74) 대리인 이처영

전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 패턴화된 이온—주입 포토레지스트 웨이퍼로부터 하부반사—방지 코팅 제거용 조성물

(57) 요약

본 발명은 BARC 층들을 가지는 반도체 기판들로부터 하부 반사-방지 코팅 (BARC) 층을 제거하기 위한 방법 및 조성물에 관한 것이다. 상기 제거 조성물은 초임계 유체, 공-용매, 에칭제 및 계면활성제를 함유한다. 이러한 제거 조성물은 제거 시 액으로서의 $SCCO_2$ 의 내재된 결함 즉, $SCCO_2$ 의 무-극성 성질 및 그와 관련된, 반도체 기판으로부터 제거되어야 하는 무기 염들 및 극성 유기 화합물들과 같은 종의 용해 불능을 극복한다.

대표도

도 4

특허청구의 범위

청구항 1.

하나 이상의 SCF, 하나 이상의 공-용매(co-solvent), 하나 이상의 에칭제(etchant) 및 하나 이상의 계면활성제(surfactant)를 포함하는 하부 반사-방지 코팅 (BARC) 제거 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 SCF는 이산화탄소(carbon dioxide), 산소(oxygen), 아르곤(argon), 크립톤(krypton), 제논(xenon), 및 암모니아(ammonia)로 구성된 그룹에서 선택되는 유체(fluid)를 포함하는 BARC 제거 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 SCF는 이산화탄소를 포함하는 BARC 제거 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 공-용매는 하나 이상의 C₁~C₆ 알칸올(alkanol)을 포함하는 BARC 제거 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 공-용매는 이소프로판올(isopropanol)을 포함하는 BARC 제거 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 공-용매는 모노에탄올아민(monoethanolamine), 트리에탄올아민(triethanolamine), 트리에틸렌디아민(triethylenediamine), 메틸디에탄올아민(methyldiethanolamine), 펜타메틸디에틸렌트리아민(pentamethyldiethylenetriamine), 디글리콜아민(diglycolamine), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone)(NMP), N-옥틸피롤리돈(N-octylpyrrolidone), N-페닐피롤리돈(N-phenylpyrrolidone) 및 비닐 피롤리돈(vinyl pyrrolidone)으로 구성된 그룹에서 선택되는 아민(amine)을 포함하는 BARC 제거 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 에칭제는 하나 이상의 HF, 암모늄 플루오라이드(ammonium fluoride), 트리에틸아민 트리하이드로플루오라이드(triethylamine trihydrofluoride), 과산화수소(hydrogen peroxide), 아세트산(acetic acid), 질산(nitric acid) 및 황산(sulfuric acid)을 포함하는 BARC 제거 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 에칭제는 트리에틸아민 트리하이드로플루오라이드(triethylamine trihydrofluoride)를 포함하는 BARC 제거 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 계면활성제는 하나 이상의 비이온성 계면활성제 또는 하나 이상의 음이온성 계면활성제를 포함하는 BARC 제거 조성물.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 비이온성 계면활성제는 플루오로알킬 계면활성제(fluororoalkyl surfactants), 에톡시화된 플루오로계면활성제(ethoxylated fluorosurfactants), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycols), 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycols), 폴리에틸렌 에테르(polyethylene ethers), 폴리프로필렌 글리콜 에테르(polypropylene glycol ethers), 카르복실산 염(carboxylic acid salts), 도데실벤젠솔폰산(dodecylbenzenesulfonic acid), 도데실벤زن솔폰염들(dodecylbenzensulfonic salts), 폴리아크릴레이트 폴리머(polyacrylate polymers), 디노닐페닐 폴리옥시에틸렌(dinonylphenyl polyoxyethylene), 실리콘 폴리머(silicone polymers), 변성된 실리콘 폴리머(modified silicone polymers), 아세틸렌 디올(acetylenic diols), 변성된 아세틸렌 디올(modified acetylenic diols), 알킬암모늄염(alkylammonium salts), 변성된 알킬암모늄염(modified alkylammonium salts)로 구성된 그룹에서 선택되는 하나 이상의 상기 성분을 포함하는 BARC 제거 조성물.

청구항 11.

제9항에 있어서, 상기 계면활성제는 에톡시화된 플루오로계면활성제(ethoxylated fluorosurfactant)를 포함하는 BARC 제거 조성물.

청구항 12.

제9항에 있어서, 상기 음이온성 계면활성제는 플루오로계면활성제(fluosurfactants), 나트륨 알킬 황산염(sodium alkyl sulfates), 암모늄 알킬 황산염(ammonium alkyl sulfates), C₁₀~C₁₈ 알킬 카르복실산 암모늄염(C₁₀~C₁₈ alkyl carboxylic acid ammonium salts), 나트륨 술포숙시네이트들(sodium sulfosuccinates) 및 나트륨 술포숙시네이트의 에스테르(sodium sulfosuccinate esters), 및 C₁₀~C₁₈ 알킬 술푼산 나트륨염(C₁₀~C₁₈ alkyl sulfonic acid sodium salts)로 구성된 그룹에서 선택되는 하나 이상의 상기 성분을 포함하는 BARC 제거 조성물.

청구항 13.

제1항에 있어서, 상기 SCF-기반 제거 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 60.0중량% ~ 약 90.0중량%의 SCF, 약 10.0중량% ~ 약 30.0중량%의 공-용매, 약 0.01중량% ~ 약 5.0중량%의 에칭제, 및 약 0.01중량% ~ 약 5.0중량%의 계면활성제를 포함하는 BARC 제거 조성물.

청구항 14.

초임계 이산화탄소 (SCCO₂), 트리에틸아민 트리히드로플루오라이드(triethylamine trihydrofluoride), 플루오로계면활성제(fluorosurfactant) 및 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)을 포함하는 하부 반사-방지 코팅 (BARC) 제거 조성물.

청구항 15.

그 위에 하부 반사-방지 코팅 (BARC) 층을 가지는 기판으로부터 상기 BARC를 제거하는 방법에 있어서, 기판으로부터 BARC 층을 적어도 부분적으로 제거하기에 충분한 접촉 조건하에서 충분한 시간 동안, 하나 이상의 SCF, 하나 이상의 공-용매, 하나 이상의 에칭제, 및 하나 이상의 계면활성제를 포함하는 SCF-기반 제거 조성물과 그 위에 BARC 층을 가지는 기판을 접촉하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 SCF는 이산화탄소(carbon dioxide), 산소(oxygen), 아르곤(argon), 크립톤(krypton), 제논(xenon), 및 암모니아(ammonia)로 구성된 그룹에서 선택되는 유체(fluid)를 포함하는 방법.

청구항 17.

제15항에 있어서, 상기 SCF는 이산화탄소를 포함하는 방법.

청구항 18.

제15항에 있어서, 상기 접촉 조건들은 약 1500 psi ~ 약 4500 psi 범위의 압력을 포함하는 방법.

청구항 19.

제15항에 있어서, 상기 접촉 시간은 약 1분 ~ 약 20분 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.

제15항에 있어서, 상기 공-용매는 하나 이상의 C₁~C₆ 알칸올(alkanol)을 포함하는 방법.

청구항 21.

제15항에 있어서, 상기 공-용매는 이소프로판올(IPA)를 포함하는 방법.

청구항 22.

제15항에 있어서, 상기 공-용매는 모노에탄올아민(monoethanolamine), 트리에탄올아민(triethanolamine), 트리에틸렌디아민(triethylenediamine), 메틸디에탄올아민(methyldiethanolamine), 펜타메틸디에틸렌트리아민(pentamethyldiethylenetriamine), 디글리콜아민(diglycolamine), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone)(NMP), N-옥틸피롤리돈(N-octylpyrrolidone), N-페닐피롤리돈(N-phenylpyrrolidone) 및 비닐 피롤리돈(vinyl pyrrolidone)으로 구성된 그룹에서 선택되는 아민(amine)을 포함하는 방법.

청구항 23.

제15항에 있어서, 상기 에칭제는 하나 이상의 HF, 암모늄 플루오라이드(ammonium fluoride), 트리에틸아민 트리하이드로플루오라이드(triethylamine trihydrofluoride), 과산화수소(hydrogen peroxide), 아세트산(acetic acid), 질산(nitric acid) 및 황산(sulfuric acid)을 포함하는 방법.

청구항 24.

제15항에 있어서, 상기 에칭제는 트리에틸아민 트리하이드로플루오라이드(triethylamine trihydrofluoride)를 포함하는 방법.

청구항 25.

제15항에 있어서, 상기 계면활성제는 하나 이상의 비이온성 계면활성제 또는 하나 이상의 음이온성 계면활성제를 포함하는 방법.

청구항 26.

제25항에 있어서, 상기 계면활성제는 플루오로알킬 계면활성제(fluoroalkyl surfactants), 에톡시화된 플루오로계면활성제(ethoxylated fluorosurfactants), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycols), 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycols), 폴리에틸렌 에테르(polyethylene ethers), 폴리프로필렌 글리콜 에테르(polypropylene glycol ethers), 카르복실산 염(carboxylic acid salts), 도데실벤젠술폰산(dodecylbenzenesulfonic acid), 도데실벤젠술폰염(dodecylbenzensulfonic salts), 폴리아크릴레이트 폴리머(polyacrylate polymers), 디노닐페닐 폴리옥시에틸렌(dinonylphenyl polyoxyethylene), 실리콘 폴리머(silicone polymers), 변성된 실리콘 폴리머(modified silicone polymers), 아세틸렌 디올(acetylenic diols), 변성된 아세틸렌 디올(modified acetylenic diols), 알킬암모늄염(alkylammonium salts), 변성된 알킬암모늄염(modified alkylammonium salts), 및 하나 이상의 상기 성분을 포함하는 조합들로 구성된 그룹에서 선택되는 하나 이상의 상기 성분을 포함하는 방법.

청구항 27.

제25항에 있어서, 상기 음이온 계면활성제는 플루오로계면활성제(fluorousurfactants), 나트륨 알킬 황산염(sodium alkyl sulfates), 암모늄 알킬 황산염(ammonium alkyl sulfates), C₁₀~C₁₈ 알킬 카르복실산 암모늄염(C₁₀~C₁₈ alkyl carboxylic acid ammonium salts), 나트륨 술포숙시네이트(sodium sulfosuccinates) 및 나트륨 술포숙시네이트 에스테르(sodium sulfosuccinate esters), 및 C₁₀~C₁₈ 알킬 술폰산 나트륨염(C₁₀~C₁₈ alkyl sulfonic acid sodium salts)로 구성된 그룹에서 선택되는 하나 이상의 상기 성분을 포함하는 방법.

청구항 28.

제15항에 있어서, 상기 SCF-기반 제거 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 60.0중량% ~ 약 90.0중량%의 SCF, 약 10.0중량% ~ 약 30.0중량%의 공-용매, 약 0.01중량% ~ 약 5.0중량%의 에칭제, 및 약 0.01중량% ~ 약 5.0중량%의 계면활성제를 포함하는 방법.

청구항 29.

제15항에 있어서, 상기 BARC 층은 유기 BARC 층(organic BARC layer)을 포함하는 방법.

청구항 30.

제15항에 있어서, 상기 BARC 층은 무기 BARC 층(inorganic BARC layer)을 포함하는 방법.

청구항 31.

제15항에 있어서, 상기 접촉 단계는 (i) 그 위에 BARC 층을 가지는 기판과 SCF-기반 제거 조성물의 동적 플로우(dynamic flow) 접촉 및 (ii) 그 위에 BARC 층을 가지는 기판과 SCF-기반 제거 조성물의 정적 소킹(static soaking) 접촉을 포함하는 사이클(cycle)을 포함하는 방법.

청구항 32.

제31항에 있어서, 상기 사이클은 그 위에 BARC 층을 가지는 기판의 동적 플로우(dynamic flow) 접촉 (i) 및 정적 소킹(static soaking) 접촉 (ii)을 교차적 및 반복적으로 수행하는 것을 포함하는 방법.

청구항 33.

제15항에 있어서, BARC 층이 제거된 영역에서, 잔여의 침전된 화학 첨가물들을 제거하기 위하여, SCF/메탄올/탈이온수 세정용액을 이용하는 제1 세정단계, 및 잔여의 침전된 화학 첨가물들 및/또는 잔여 알코올을 제거하기 위하여, SCF를 사용하는 제2 세정단계로, 세정하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 34.

제33항에 있어서, 상기 SCF는 SCCO_2 를 포함하는 방법.

청구항 35.

제15항에 있어서, 상기 접촉 조건들은 약 50°C ~ 약 90°C 범위의 온도를 포함하는 방법.

청구항 36.

그 위에 이온 주입 포토레지스트 층 및 하부 반사-방지 코팅 (BARC) 층을 가지는 기판으로부터 이온 주입 포토레지스트 층 및 하부 반사-방지 코팅 (BARC) 층을 제거하는 방법에 있어서, 기판으로부터 포토레지스트 층 및 BARC 층을 적어도 부분적으로 제거하기에 충분한 접촉 조건하에서 충분한 시간 동안, 그 위에 포토레지스트 층 및 BARC 층을 가지는 기판과 하나 이상의 SCF, 하나 이상의 공-용매, 하나 이상의 에칭제, 및 하나 이상의 계면활성제를 포함하는 SCF-기반 제거 조성물을 접촉시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

발명의 분야

본 발명은 그 위에 유기 및 무기 하부 반사-방지 코팅층들을 가지는 기판으로부터 BARCs의 제거를 위한, 반도체 제조에 유용한 초임계 유체-기반 조성물 및 반도체 기판들로부터 BARC 층들의 제거를 위하여 상기 조성물들을 사용하는 방법들에 관한 것이다.

배경기술

관련 발명의 기술

마이크로일렉트로닉스 산업(microelectronics industry)에서, 소형화 공정은 각 반도체 장치(semiconductor devices)의 크기를 축소하고 정해진 단위 범위 안으로 더 밀집(crowding)하는 것을 수반한다. 소형화에서는, 구성요소들 간의 적절한 전기적인 분리와 같은 문제들이 발생된다. 반도체 기판 위에서 전도성 물질들을 서로 전기적으로 분리하는 구조를 형성하기 위한 한 방법론(methodology)은 포토리소그래피(photolithography)이다. 그러나, 구성요소들을 서로로부터 분리하기 위한 시도들은 약 0.25 마이크론(mirons)의 현 포토리소그래피 제한(current photolithographic limits)에 의하여 제한된다.

포토리소그래피 기술들은 코팅(coating), 노출(exposure), 및 발전(development)의 단계들을 포함한다. 웨이퍼는 양성(positive) 또는 음성(negative)의 포토레지스트 물질로 코팅되고 이어서 다음 공정들에서 유지 또는 제거될 패턴들을 정하는 마스크(mask)로 덮여진다. 마스크의 적절한 포지션닝(positioning) 다음으로, 마스크는, 선택된 헹굼 용액(rinsing solution)에서 노출된 포토레지스트 물질이 다소 용해될 수 있게 하기 위하여, 자외선(UV) 또는 딥 자외선(deep UV) (DUV)($\approx 250\text{nm}$)과 같은, 단색의 방사(radiation) 광선을 통과한다. 그 다음, 용해성 포토레지스트 물질이 제거되거나 또는 "발전(developed)"되어서 마스크와 일치하는 패턴을 남긴다.

현재, 포토리소그래피 산업(photolithographic industry)에 사용되는 네 개의 개발된 방사 파장은 436nm, 365nm, 248nm 및 193nm 인데, 최근 시도들은 157nm 리소그래피 공정들(lithography processes)에 집중되어 있다. 이론적으로, 각 파장 감소와 함께, 더 작은 특징들이 반도체 칩(chip)에 창출될 수 있다. 그러나, 반도체 기판의 반사는 포토리소그래피 파장(photolithographic wavelength)에 반비례하기 때문에, 간섭 및 불균일하게 노출된 포토레지스트는 반도체 장치의 임계치수들의 일관성을 제한한다.

예를 들어, DUV 방사에 노출시, DUV 파장들에 대한 기판의 높은 반사율을 가진 포토레지스트의 투과율은 DUV 방사를 다시 포토레지스트로 반사시켜서 포토레지스트 층에 정재파(standing waves)를 만든다. 정재파(standing waves)는 방사에 노출되도록 의도되지 않은 마스크된 부분 등, 포토레지스트의 불균일한 노출을 야기하는 포토레지스트에서 광학적 반응들을 추가로 유발해서 선폭(linesidelths), 선간거리(spacing) 및 다른 임계치수들의 변화를 초래한다.

투과율 및 반사율 문제들에 대처하기 위하여, 본질 면에서 무기성 및 유기성 모두인, 하부 반사-방지 코팅들(BARCs)이 개발되었는데 이것은, 포토레지스트에 적용하기 전에 기판에 적용된다. 포토레지스트가 DUV 방사에 노출될 때, BARC는 상당한 양의 DUV 광선을 흡수해서 방사 반사 및 정재파(standing waves)를 방지한다.

예를 들어, 비 제한적으로, 폴리술폰(polysulfones), 폴리우레아(polyureas), 폴리우레아 술폰(polyurea sulfones), 폴리아크릴레이트(polyacrylates), 및 폴리(비닐 피리딘)(poly(vinyl pyridine))을 포함하는 유기 BARCs는, 통상적으로 600~1200Å 두께이고 스핀-온 코팅(spin-on coating) 기술을 사용하여 증착된다. 일반적으로, 유기 BARCs는 사용된 중합체 물질들이 가교결합(crosslink)을 용이하게 하지 않기 때문에, 평탄화된 층들(planarizing layers)이고, 비아들(vias)을 균일하게 층진(filing up)한다. 유기 BARCs는 BARC 층의 굴절률과 포토레지스트 층의 굴절률을 맞추면서 동시에 광선을 흡수해서 더 깊이 있는 접촉면으로의 추가 침투를 방지하여 빛(light) 반사를 방지한다.

그에 반해서, 실리콘 옥시나이트라이드(silicon oxynitrides) (SiO_xN_y)를 포함하는, 무기 BARCs는 CVD 증착 기술들을 사용하여 증착되고 그것에 의하여, 기판의 균일한 덧기가 BARC 층의 양호한 균일 두께로 달성된다. 무기 BARCs는 BARC-포토레지스 접촉면으로부터 반사된 빛이 BARC-기판 접촉면으로부터 반사된 빛을 상쇄하는 파괴적인 간섭에 의하여 투과율 및 반사율을 감소시킨다.

BARC 물질들의 제거는 까다롭고 및/또는 비용이 많이 드는 것으로 증명되었다. 만약 제거되지 못하면, BARC 층은 규소화합물화(silicidation) 또는 접촉면 형성을 방해할 것이다. 유기 BARCs는 전형적으로 평탄화된 층들(planarizing layers)이기 때문에, BARC의 오버에칭(overetching)은 웨이퍼 표면으로부터 유기 BARC 층의 완전한 제거를 필요로 한다. 그 대안으로, Insalaco 등에 의하여 출원된 미국 특허번호 6,669,995는, 유기 BARC의 적어도 일부분이, 200nm~320nm 범위 자외선 방사량에 코팅을 노출하여 제거되는 방법을 개시한다. 무기 BARCs의 제거를 위한 기준의 공정들은 아르곤(argon), 헬륨(helium), 브롬화 수소(hydrogen bromide) 또는 탄소 테트라플루오라이드(carbon tetrafluoride)와 같은 첨가제들을 사용하는 산소-플라즈마 에칭(oxygen-plasma etching)과 같은 건식 에칭(dry etching)을 포함한다.

초임계 유체들(SCF)는 반도체 표면으로부터 BARC 층의 제거를 위한 대안의 방법으로 제공된다. SCFs는 빛을 빨리 방사하고, 낮은 점도를 갖고 영에 가까운 표면 장력을 갖고, 깊은 트렌치(trenches) 및 비아(vias)로 용이하게 침투할 수 있다. 게다가, 그들의 낮은 점도로 인하여, SCFs는 용해시킨 종을 빠르게 수송할 수 있다. 하지만, SCFs는 매우 비-극성이어서, 많은 종들이 그 안에서 적절하게 용해되지 않는다.

따라서, 반도체 기판들로부터 BARC 층들의 제거에 관한 선행기술의 결합을 극복하는 초임계 유체-기반 조성물을 제공하는 것은 당업계에서 주목할 만한 진보가 될 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 요약

본 발명은 그 위에 하부 반사-방지 코팅(BARCs) 층들을 가지는 기판들로부터 상기 층의 제거를 위하여 반도체 제조에 유용한 초임계 유체-기반 조성물들, 및 반도체 기판들로부터 BARC 층들의 제거를 위해 상기 조성물들을 사용하는 방법에 관한 것이다.

일 관점에서, 본 발명은 하나 이상의 SCF, 하나 이상의 공-용매, 하나 이상의 에칭제 및 하나 이상의 계면활성제를 포함하는, 하부 반사-방지 코팅(BARC) 제거 조성물에 관한 것이다.

다른 관점에서, 본 발명은 초임계 이산화탄소($SCCO_2$), 트리에틸아민 트리히드로플루오라이드(triethylamine trihydrofluoride), 플루오로계면활성제(fluorosurfactant) 및 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)을 포함하는 하부 반사-방지 코팅(BARC) 제거 조성물에 관한 것이다.

또 다른 관점에서, 본 발명은 그 위에 하부 반사-방지 코팅(BARC) 층을 가지는 기판으로부터 상기 층의 제거 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 기판으로부터 BARC 층을 적어도 부분적으로 제거하기 위하여 충분한 접촉 조건들 하에서 충분한 시간 동안, 하나 이상의 SCF, 하나 이상의 공-용매, 하나 이상의 에칭제, 및 하나 이상의 계면활성제를 포함하는 SCF-기반 제거 조성물과 그 위에 BARC 층을 가지는 기판을 접촉하는 단계를 포함한다.

또 다른 관점에서, 본 발명은 그 위에 이온 주입 포토레지스트 층 및 하부 반사-방지 코팅(BARC) 층을 가지는 기판으로부터 상기 층들을 제거하는 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 기판으로부터 포토레지스트 층 및 BARC 층을 적어도 부분적으로 제거하기 위하여 충분한 접촉 조건들 하에서 충분한 시간 동안, 하나 이상의 SCF, 하나 이상의 공-용매, 하나 이상의 에칭제, 및 하나 이상의 계면활성제를 포함하는 SCF-기반 제거 조성물과 그 위에 포토레지스트 층 및 BARC 층을 가지는 기판을 접촉하는 단계를 포함한다.

다른 관점들에서, 본 발명의 특징들 및 구현예는 하기 명세서 및 첨부된 청구항들로부터 보다 명백해 질 것이다.

발명의 상세한 설명 및 바람직한 구현예

본 발명은, 포토레지스트 및 하부 반사-방지 코팅(BARCs) 층이 존재하는 패턴화된 반도체 웨이퍼들로부터 상기 물질들의 제거에 대해 높은 효력이 있는 초임계 탄소 유체-기반 조성물의 발견에 근거를 두고 있다. 특히, 본 발명은 패턴화된 이온 주입 반도체 웨이퍼들로부터 포토레지스트 및 BARC 층의 제거에 관한 것이다.

관련된 특정한 적용에 따른 특정한 SCF의 선택과 함께, 본 발명이 어떤 적절한 SCF 종으로도 본 발명이 실행될 수 있지만, 그것의 용이하게 제조되는 특성, 독성의 결여 및 무시할 수 있는 환경적인 영향들로 인하여, 초임계 이산화탄소($SCCO_2$)가 본 발명의 광범위한 실시에서 바람직한 SCF이다. 본 발명의 실시에서 유용한 다른 바람직한 SCF 종은 산소(oxygen), 아르곤(argon), 크립톤(krypton), 제논(xenon), 및 암모니아(ammonia)를 포함한다. 이하, 본 발명의 광범위한 기술에서 $SCCO_2$ 에 대한 특정한 참조는 본 발명의 실례가 되는 예시로 제공하는 것이지 어떤 방식으로든 본 발명의 $SCCO_2$ 를 제한하는 것을 의미하지는 않는다.

SCCO_2 는, 액체 및 가스 양쪽의 특성을 모두 가지기 때문에 반도체 웨이퍼의 표면으로부터 원치 않는 층의 제거를 위한 매력적인 시약이다. 가스처럼, SCCO_2 는 빠르게 확산되고, 낮은 점도와 영(zero)-가까운 표면 장력을 가져 용이하게 깊이 있는 트렌치(trenches) 및 비아(vias) 속으로 침투한다. 액체처럼, SCCO_2 는 "워시(wash)" 매질로서 별크 흐름 성능(bulk flow capability)을 가지고 있다.

그러나, 이들의 외면상의 장점들에도 불구하고, 초임계 CO_2 는 무-극성이다. 따라서, 그것은 무기 BARCs, 예를 들면 SiO_xN_y 또는 극성 유기 BARC 혼합물들, 예를 들면 폴리술폰(polysulfones) 및 폴리우레아(polyureas)를 포함하는, 다음 공정 전에 반도체 기판으로부터 제거되어야 할 많은 층들을 용해시키지 못한다. 따라서 SCCO_2 의 무-극성 특징은 완전하고 효과적인 BARC의 제거를 위한 상기 시약의 사용에 장애가 된다.

그러나, 본 발명은 SCCO_2 의 무-극성에 관련한 단점들의 발견에 근거를 두고 있고, 하기에 더 자세히 기술된 것과 같이 다른 SCFs들은 첨가제들과의 SCCO_2 -기반 제거 조성물들의 적절한 포뮬레이션(formulation)에 의하여 극복될 수 있으며, 그리고 SCCO_2 -기반 제거 매질을 사용하여 기판으로부터 포토레지스트 및 BARC 층들을 제거하는 수반된 발견은 크게 효과적이고, 그 위에 포토레지스트 및 BARC 층들을 가지는, 패턴화된 이온 주입 반도체 웨이퍼와 같은 기판으로부터 포토레지스트 및 BARC의 손상 없고(damage-free), 잔류물 없는(residue-free) 제거를 달성한다.

일 관점에서, 본 발명은 반도체 기판으로부터 포토레지스트 및/또는 BARC 층들을 제거에 유용한 SCCO_2 -기반 제거 조성물들에 관한 것이다. 본 발명의 포뮬레이션은 SCCO_2 , 하나 이상의 공-용매, 하나 이상의 에칭제, 하나 이상의 계면활성제를 포함하고, 이들의 조성물의 총 중량을 기준으로, 상기 성분들의 범위는 표 1에 나타내었다.

[표 1]

성분	종량%
SCCO_2	약 60.0% ~ 약 90.0%
공-용매	약 10.0% ~ 약 30.0%
에칭제	약 0.01% ~ 약 5.0%
계면활성제	약 0.01% ~ 약 5.0%

본 발명의 광범위한 실시에서, SCCO_2 -기반 제거 조성물은 SCCO_2 , 하나 이상의 공-용매, 하나 이상의 에칭제 및 하나 이상의 계면활성제를 포함하거나, 상기로 구성되거나, 또는 필수적으로 구성될 수 있다. 일반적으로, 상호 관련된 SCCO_2 , 공-용매, 에칭제 및 계면활성제의 특정 비율 및 양은, 상호 관련된, 과도한 노력 없이 당해 기술분야 내에서 용이하게 결정할 수 있는 것과 같이, 포토레지스트 및/또는 BARC 층 종 및/또는 공정장치에 대하여 SCCO_2 -기반 조성물의 바람직한 제거 작용을 제공도록 적절하게 변화될 수 있다.

SCCO_2 와 함께 공-용매의 함유는 포토레지스트 및/또는 BARC을 구성한 종, 예를 들어 SiO_xN_y , 폴리술폰들 (polysulfones) 및 폴리우레아들(polyureas)에 대한 조성물의 용해도를 증가시킨다.

SCCO_2 -기반 제거 조성물에서 사용된 공-용매는 알칸올(alkanol) 또는 아민(amine), 또는 그것들의 조합일 수 있다. 본 발명의 일 구현에 있어서, 공-용매는 직쇄 또는 분지된 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 알칸올(즉, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등), 또는 상기 알코올 종의 둘 또는 이상의 혼합물이다. 본 발명의 다른 구현에 있어서, 공-용매는, 비 제한적으로, 모노에탄올아민(monoethanolamine), 트리에탄올아민(triethanolamine), 트리에틸렌디아민(triethylenediamine), 메틸디에탄올아민(methyldiethanolamine), 펜타메틸디에틸렌트리아민(pentamethyldiethylenetriamine) 또는 디글리콜아민(diglycolamine), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone)(NMP), N-옥틸피롤리돈(N-octylpyrrolidone), N-페닐피롤리돈(N-phenylpyrrolidone) 및 비닐 피롤리돈(vinyl pyrrolidone)과 같은 글리콜 아민(glycol amine)을 포함하는 아민(amin)이다. 바람직한 구현에 있어서, 알코올은 이소프로판올(IPA)이다.

포토레지스트 또는 BARC 층이 이온 주입에 의하여 단단해지면, 이온 주입된 포토레지스트는 과산화수소(hydrogen peroxide), 산(acids), 플루오라이드 이온 소스 화합물(fluoride ion source compounds), 또는 그것들의 조합을 포함하는 에칭제를 사용하여 기판으로부터 편리하게 제거된다. 에칭제(들)은, 당해 기술분야 내에서 용이하게 결정할 수 있는 것과 같이, 변화하는 농도들의 에칭제(들)의 조성물들과 이온 주입 경화 포토레지스트를 접촉시키고 포토레지스트에 대한 각 해당 제거율을 결정하는 간단한 수단에 의하여, 유효 농도로 용액에 첨가된다. 바람직한 산(acids)은 질산(nitric acid), 아세트산(acetic acid) 및 황산(sulfuric acid)을 포함한다. 바람직한 플루오라이드 이온 소스는 히드로플루오르산(HF), 암모늄 플루오라이드(NH_4F) 및 트리에틸아민 트리히드로플루오라이드($\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$)을 포함한다. 바람직한 구현에 있어서, 플루오라이드 이온 소스는 트리에틸아민 트리히드로플루오라이드(triethylamine trihydrofluoride)이다.

본 발명의 SCCO_2 -기반 제거 조성물에서 의도된 계면활성제들은, 플루오로알킬 계면활성제(fluororoalkyl surfactants), 에톡시화된 플루오로계면활성제(ethoxylated fluorosurfactants), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycols), 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycols), 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 글리콜 에테르(polypropylene glycol ethers), 카르복실산 염(carboxylic acid salts), 도데실벤젠솔폰산(dodecylbenzenesulfonic acid) 또는 도데실벤젠솔폰산 염(dodecylbenzenesulfonic acid salts), 폴리아크릴레이트 폴리머(polyacrylate polymers), 디노닐페닐 폴리옥시에틸렌(dinonylphenyl polyoxyethylene), 실리콘 또는 변성된 실리콘 폴리머(modified silicone polymers), 아세틸렌 디올(acetylenic diols) 또는 변성된 아세틸렌 디올(modified acetylenic diols), 및 알킬암모늄염(alkylammonium salts), 변성된 알킬암모늄염(modified alkylammonium salts)과 같은 비이온성 계면활성제뿐만 아니라 하나 이상의 상기 종들을 포함하는 조합들을 포함할 수 있다. 바람직한 구현에 있어서, 그 계면활성제는 ZONYL® FSO-100 플루오로계면활성제(Dupont Canada Inc., Mississauga, Ontario, Canada)와 같은 에톡시화된 플루오로계면활성제이다.

다른 방도로, 계면활성제는 음이온 계면활성제들, 또는 음이온 및 비이온성 계면활성제의 혼합물을 포함할 수 있다. 본 발명의 SCF-기반 조성물에서 의도된 음이온 계면활성제들은, 비 제한적으로, ZONYL® UR 및 ZONYL® FS-62 (Dupont Canada Inc., Mississauga, Ontario, Canada), 알킬황산나트륨(sodium alkyl sulfates), 알킬황산암모늄(ammonium alkyl sulfates), 알킬($\text{C}_{10}\sim\text{C}_{18}$) 카르복실산 암모늄 염(alkyl ($\text{C}_{10}\sim\text{C}_{18}$) carboxylic acid ammonium salts), 나트륨 술포숙시네이트(sodium sulfosuccinates) 및 나트륨 술포숙시네이트의 에스테르(sodium sulfosuccinate esters) 예를 들어, 디옥틸 나트륨 술포숙신네이트(dioctyl sodium sulfosuccinate), 및 알킬 ($\text{C}_{10}\sim\text{C}_{18}$) 술포닉산 나트륨 염(alkyl ($\text{C}_{10}\sim\text{C}_{18}$) sulfonic acid sodium salts)와 같은 플루오르계면활성제를 포함한다.

일반적으로, 상호 관련된 SCCO_2 , 공-용매, 에칭제 및 계면활성제의 특정 비율 및 양은 기판으로부터 세정될 특정 포토레지스트 및/또는 BARC 층들에 대한 SCCO_2 /공-용매/에칭제/계면활성제 용액의 바람직한 용해(용매)작용을 제공하기 위하여 적절하게 변화될 수 있다. 상기 특정 비율들과 양들은 과도한 노력 없이 당해 기술분야 내에서 용이하게 결정할 수 있다.

SCCO_2 /공-용매/에칭제/계면활성제 조성물의 제거 효율은 SCCO_2 -기반 제거 조성물과 제거될 포토레지스트 및/또는 BARC 층들의 접촉단계에서 승온 조건의 사용에 의해서 향상시킬 수 있다.

본 발명의 SCCO_2 -기반 제거 조성물은 조성물의 제거 성능을 더 향상시키기 위하여 추가 성분들과 함께 선택적으로 제형될 수 있다. 따라서, 조성물은 안정화제(stabilizers), 칠레이팅 제(chelating agents), 산화 방지제(oxidation inhibitors), 합성 제(complexing agents) 등과 함께 제형될 수 있다.

일 구현에 있어서, 본 발명의 SCF-기반 제거 조성물은 SCCO_2 , IPA, 트리에틸아민 트리히드로플루오라이드(triethylamine trihydrofluoride), 및 플루오로계면활성제(fluorosurfactant)를 포함한다.

다른 관점에 있어서, 본 발명은, 여기에 기술된 SCCO_2 -기반 제거 조성물들은 사용하여 반도체 웨이퍼 표면으로부터, 포토레지스트 및/또는 BARC 층 예를 들어, SiO_xN_y , 폴리솔폰(polysulfones) 폴리우레아(polyureas), 폴리우레아 술폰(polyurea sulfones), 폴리아크릴레이트(polyacrylates), 및 폴리(비닐 피리дин)(poly(vinyl pyridine))의 제거 방법에 관한 것이다.

본 발명의 SCCO_2 -기반 제거 조성물들은, 필요한 화학 시약들의 부피를 최소화하여 폐기물의 양을 줄이고 동시에 재활용 할 수 있는 성분들, 예를 들어 SCFs을 가지는 조성물 및 방법을 제공하여 BARC 제거 기술들에 관한 선행 기술의 단점들을 극복하였다.

적합한 SCCO_2 -기반 제거 조성물은, 더 또는 덜 접촉하는 시간 및 온도가 본 발명의 광범위한 실시들에서 유리하게 적용될 수 있지만, 층들의 바람직한 제거를 수행하기 위해서 약 1500psi ~ 약 4500psi 범위의 압력하에서 충분한 시간 동안, 예를 들어, 약 1분 ~ 약 20분 범위의 접촉 시간 및 약 30°C ~ 약 100°C의 온도에서 그 위에 포토레지스트 및/또는 BARC 층들을 가지는 웨이퍼 표면에 접촉되도록해서 사용될 수 있다. 바람직한 구현에 있어서, 접촉 온도는 약 50°C ~ 약 90°C 범위이고, 더 바람직하게는 약 70°C이다.

특정 포토레지스트 및/또는 BARC 층들의 제거에 대한 성질 및 정도에 대한 특정 온도 증가 및 온도 범위의 효과는 온도를 변화시키고 그 온도에서 SCCO_2 -기반 제거 조성물에 의하여 제거된 BARC 물질 양을 측정하여 경험적으로 용이하게 결정 될 수 있다. 상기 방법에 있어서, 최적의 온도수준은 제거되는 특정 물질에 대하여, 본 발명의 특정 SCCO_2 -기반 제거 조성물을 위해 결정될 수 있다.

같은 방식에서, 온도 이외의 공정 조건들은 선택되고 최적이거나, 아니면 초임계 유체 조성물이 기판으로부터 제거될 포토레지스트 및/또는 BARC 물질과 그 기압에서 접촉되는 초대기압(superatmospheric pressure), 접촉하는 SCCO_2 -기반 제거 조성물의 플로우(flow) 및/또는 정적 특징(static character), 및 접촉하는 시간을 포함하는, 당해 기술분야 내에서 결정된 유리한 조건들 일 수 있다.

포토레지스트 및/또는 BARC 층을 함유하는 웨이퍼 표면은 포토레지스트 및/또는 BARC을 함유하는 웨이퍼 표면 위로 SCCO_2 -기반 제거 조성물을 역동적으로 흐르게 하거나 웨이퍼 표면에 SCCO_2 -기반 제거 조성물을 스미게 해서 처리될 수 있다.

"동적" 접촉 방식은, 웨이퍼 표면 위에서의 조성물의 연속적인 흐름을 포함해서 질량 전달 구배를 최대화하고 표면으로부터 BARC 층들의 완전한 제거를 수행한다. "정적 소크(soak)" 접촉 방식은, 조성물의 정적 부피 (static volume)와 웨이퍼 표면을 접촉시키고, 계속된 (소킹(soaking)) 시간 동안 그들 사이의 접촉을 유지하는 것을 포함한다.

더욱 바람직한 구현에서 제거 공정은, SCCO_2 -기반 제거 조성물에서 웨이퍼의 정적인 소크가 이어지는, 포토레지스트 및/또는 BARC 층을 포함하는 웨이퍼 표면 위로의 SCCO_2 -기반 제거 조성물의 동적 플로우를 포함하는 연속 처리 단계들을 포함하는데, 상기 교차 단계의 사이클(cycle)에서, 각각의 동적 플로우 및 정적 소크 단계들은 교차적 및 반복적으로 수행된다.

예를 들면, 동적 플로우/정적 소크 단계들은, 일련의 2.5분~10분 동적 플로우 및 2.5분~5분 고압 정적 소크, 예를 들어, 약 3000psi~4500psi와 2.5분~10분 동적 흐름 및 2.5분~10분 저압 정적 소크(soak), 예를 들어, 약 1500psi~2900psi 을 포함하는 것과 같이, 전술한 구현예에서 네 개의 연속적인 사이클들이 수행될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 순서는 2.5분 동적 플로우(flow) 및 약 4500psi에서 2.5분 정적 소크(soak)와 2.5분 동적 흐름 및 약 1500psi에서 2.5분 정적인 소크(soak)로 구성된다.

웨이퍼 표면상과 SCCO_2 -기반 조성물의 접촉 후에, 입자들의 제거가 이루어지는 웨이퍼 표면의 영역에서 어떤 잔여의 침전된 화학 첨가제들을 제거하기 위하여, 바람직하게는 다음 과정으로 웨이퍼는 제1 세정 단계에서 풍부한 양의 SCF/메탄올/탈이온수로 세정되고, 제2 세정단계에서, 웨이퍼 표면으로부터의 어떤 잔여의 메탄올 및/또는 침전된 화학 첨가제를 제거하기 위하여, 최종적으로 풍부한 양의 순수한 SCF로 세정된다. 바람직하게는, 세정을 위하여 사용되는 상기 SCF는 SCCO_2 이다.

본 발명의 SCCO_2 -기반 제거 조성물의 공-용매/에칭제/계면활성제 성분은 완만한 교반 하에, 혼합 용기(mixing vessel)에서 성분들의 간단한 혼합에 의해 용이하게 제형된다.

일단 제형되면, 상기 SCCO_2 -기반 제거 조성물은, 예를 들어, 적절한 부피 측정 비율 및 양으로 SCCO_2 -기반 제거 조성물이 제공되는 가압된 접촉 챔버(chamber)에서 적절한 가압하에서 그 위의 포토레지스트 및/또는 BARC 층들과의 접촉을 위하여 웨이퍼 표면에 적용되어서, 웨이퍼 표면으로부터 유기 BARC 층의 제거에 바람직한 접촉 작용을 수행한다.

본 발명의 SCCO_2 -기반 제거 조성물들에 대한 특정 접촉 조건들은, 여기에서의 설명을 토대로 당해 기술분야 내에서 용이하게 결정될 수 있고, 본 발명의 SCCO_2 -기반 제거 조성물들에서 성분들의 특정 비율 및 농도들은 웨이퍼 표면으로부터 포토레지스트 및/또는 BARC 층의 바람직한 제거를 달성하는 동안 광범위하게 변화될 수 있다.

본 발명의 특징들 및 장점들은 하기에 논의된 실시예로 보다 명백하게 보여진다.

실시예

이번 연구에서 실험된 상기 샘플 웨이퍼는, 그 위에 유기 BARC 층들 및 포토레지스트 층들을 가지는 Si/SiO_2 패턴화된 웨이퍼들이었다. 여기서 설명하는 바와 같이, 다양한 화학 침가제들이 SCCO_2 -기반 조성물에 첨가되었고, 포토레지스트 및/또는 유기 BARC 층 제거 효율이 평가되었다. SCCO_2 -기반 제거 조성물의 온도는 제거 실험 전반에 걸쳐 70°C로 유지되었다. 층 제거 후에, 웨이퍼는, 잔여의 용매 및/또는 침전된 화학 침가제들을 제거하기 위하여 충분한 양의 SCCO_2 /메탄올/탈이온수 및 순수한 SCCO_2 로 완전히 행취졌다. 상기 결과들은 하기 기술된 바와 같이, 도 1~4에 나타내었다.

도 1은 그 위에, 8nm SiO_2 층, 70nm 유기 BARC 층 및 700nm 딥 자외선(DUV) 포토레지스트 층 그 위에, 8nm SiO_2 층을 가지는 Si 웨이퍼 표면을 보여주는 제어 웨이퍼의 단면도의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 2는 도 1의 웨이퍼의 평면도(plan view)의 광학 이미지이다.

도 3은 포토레지스트가 웨이퍼로부터 제거되었지만, Si/SiO_2 웨이퍼 표면에 잔존하는 유기 BARC 층을 보여주는, SCCO_2 /플루오라이드-소스/플루오르화된 계면활성제 조성물을 사용하여 처리 후의 도 2의 웨이퍼의 광학 이미지이다.

도 4는 포토레지스트 및 유기 BARC 층들 모두 Si/SiO_2 웨이퍼 표면으로부터 제거된 것을 보여주는, SCCO_2 /플루오라이드-소스/플루오르화된 계면활성제/공-용매 조성물을 사용하여 처리한 후의 도 2의 웨이퍼의 광학 이미지이다.

따라서, 상기-설명된 사진들은, 본 발명에 따른 SCCO_2 -기반 제거 조성물들이 웨이퍼 표면으로부터 포토레지스트 및/또는 BARC 층들의 제거에 대하여, 효과가 있음을 증명한다.

다음 포뮬레이션(formulation)은 패턴화된 Si/SiO_2 표면으로부터 유기 BARC 층들의 상당한 제거를 초래한다. "실직적인 제거"는 광학 현미경에 의하여 결정된 것과 같이, 반도체 장치로부터 BARC 층의 약 98%의 제거보다 더 높은 것으로 정의된다. 이러한 특정 구현에서, BARC 층의 100% 제거는 70°C에서 18분 동안의 조건하에서 모든 범위에서 관찰되었다.

[표 2]

성분	종량%
트리에틸아민 트리하이로플루오라이드	0.91
ZONYL® FS0-100 플루오로계면활성제	0.08
이소프로필 알코올	6.0
SCCO_2	73.01

따라서, 본 발명이 본 발명의 특정한 면들, 특징들 및 실례가 되는 구현들을 참조하여 여기에 기술되었지만, 본 발명의 유용성이 이러한 것에 의해 제한되지 않고, 수많은 다른 면들, 특징들 및 구현예로 확대 및 포함하는 것은 자명할 것이다. 따라서 이후 설명되는 청구항들은, 본 발명의 의도 및 범위 안에서, 모든 이러한 다른 면들, 특징들 및 다른 구현예를 포함하는 것과 같이, 대응적으로 광범위하게 해석될 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실리콘 기판 및 포토레지스트 층 사이에 끼워진 70nm BARC 층을 보여주는 제어 웨이퍼 단면도의 50K 배율에서 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지이다.

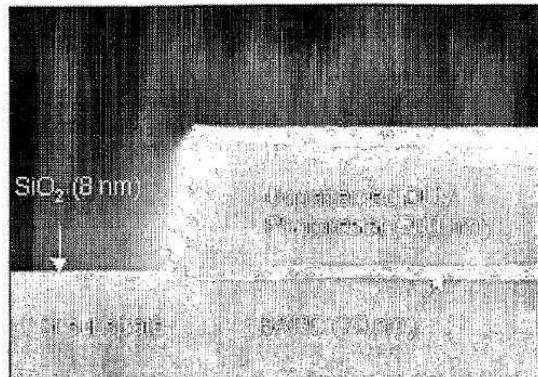
도 2는 도 1의 샘플의 평면도(plan view)의 광학 이미지이다.

도 3은 SCCO_2 /플루오라이드/플루오르화된 계면활성제 조성물을 사용하여 처리된, 포토레지스트 층의 제거를 보여주는, 도 2의 웨이퍼의 광학 이미지이다.

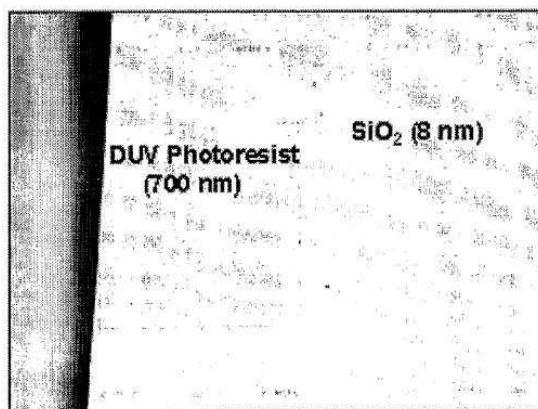
도 4는 SCCO_2 /플루오라이드/플루오르화된 계면활성제/ 메탄올 조성물을 사용하여 처리된, 포토레지스트 층 및 BARC 층의 제거를 보여주는, 도 2의 웨이퍼의 광학 이미지이다.

도면

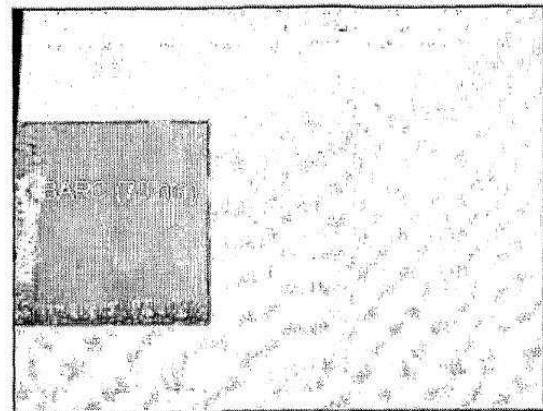
도면1



도면2



도면3



도면4

