(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098311
(43) 공개일자 2008년11월07일

(51) Int. Cl.
G03F 7/42 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0006058
(22) 출원일자 2008년01월21일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020070043531 2007년05월04일 대한민국(KR)

(71) 출원인
동우 화인켐 주식회사
전북 익산시 신흥동 740-30호
(72) 발명자
정진우
전북 익산시 신흥동 802-8
박면규
전북 익산시 신흥동 802-8
김병묵
전북 익산시 신흥동 802-8
(74) 대리인
한양특허법인

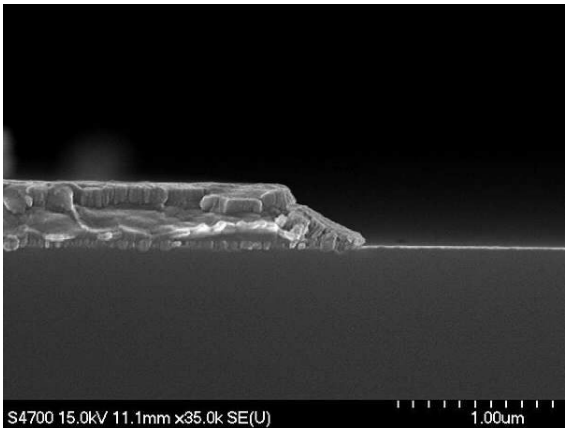
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 레지스트 박리액 조성물 및 이를 이용한 레지스트의박리방법

(57) 요 약

본 발명은 전체 조성물 총 중량에 대하여 알칸올 아민 화합물 5~30중량%, 글리콜 에테르 화합물 50~90중량%, 히드록시 벤젠화합물 0.1~10중량%, 아졸계 화합물 0.1~10중량% 및 0.1중량% 이상이고 10중량% 미만의 물을 포함하는 레지스트 박리액 조성물 및 이를 이용한 레지스트의 박리방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

전체 조성물 총중량에 대하여 알칸올 아민 화합물 5~30중량%, 글리콜 에테르 화합물 50~90중량%, 히드록시 벤젠화합물 0.1~10중량%, 아졸계 화합물 0.1~10중량% 및 0.1중량% 이상이고 10중량% 미만의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 박리액 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 알칸올 아민 화합물은 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 2-아미노에탄올, 2-(에틸아미노)에탄올, 2-(메틸아미노)에탄올, N-메틸디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 디에틸아미노에탄올, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, 1-아미노-2-프로판올, 트리에탄올아민, 모노프로판올아민, 모노이소프로판올아민 및 디부탄올아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 레지스트 박리액 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 글리콜 에테르 화합물은 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노이소프로필 에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노이소프로필 에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸 에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디프로필렌글리콜 모노프로필 에테르, 에틸렌글리콜 모노페닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 및 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 레지스트 박리액 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 히드록시 벤젠화합물은 카테콜, 히드로퀴논, 피로가롤, 갈산, 메틸갈레이트, 에틸갈레이트, n-프로필갈레이트, 이소프로필갈레이트 및 n-부틸갈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 레지스트 박리액 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 아졸계 화합물은 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 4-아미노-4H-1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1-히드록시벤조트리아졸, 1-메틸벤조트리아졸, 2-메틸벤조트리아졸, 5-메틸벤조트리아졸, 토릴트리아졸, 벤조트리아졸-5-카르본산, 니트로벤조트리아졸 및 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-디-t-부틸페놀로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 레지스트 박리액 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 레지스트 박리액 조성물은 전체 조성물 총 중량에 대하여 0.1중량% 내지 5중량%의 요소화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 박리액 조성물.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 레지스트 박리액 조성물은 전체 조성물 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%의 비양자성 극성 유기용매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레지스트 박리액 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 박리액 조성물을 이용하여 고온 또는 건식 식각에 의해 변성, 경화된 레지스트 및 식각 잔사를 제거하는 것을 특징으로 하는 레지스트의 박리방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 레지스트 박리액 조성물 및 이를 이용한 레지스트의 박리방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 배선 등에 손상을 주지 않고, 레지스트 패턴 및 식각 잔사를 효과적으로 제거할 수 있는 레지스트 박리액 조성물 및 이를 이용한 레지스트의 박리방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 최근 평판표시장치는 점차로 고해상도 구현에 대한 요구가 증가함에 따라 단위면적당의 화소수를 증가시키기 위한 노력을 계속하고 있다. 이는 점차로 박막트랜지스터의 배선 폭의 감소를 수반하게 되는데, 이러한 배선의 미세화에 대응하기 위해서 건식 식각 공정이 도입되는 등 공정 조건은 갈수록 가혹해지고 있다.

<3> 이로 인해 금속 패턴이 완성된 이후 레지스트 제거 공정인 박리공정에 필요한 박리액에 대한 요구 성능 또한 높아지고 있다. 더불어 배선 폭이 좁아질수록 배선에 대한 부식의 영향에 더욱 민감해짐에 따라 세정액, 박리액 등 공정에 사용되는 습식 약품의 부식 억제 능력이 공정 적용에 중요한 판단 기준으로 부각되고 있다. 특히 최근 평판표시장치가 대형화됨에 따라 배선의 저항이 개선되었고, 배선 재료로 주로 사용되는 알루미늄보다도 저항이 적은 구리를 사용하는 것이 실용화되고 있다.

<4> 또한, 최근에는 평판표시장치의 가격경쟁력을 확보하기 위해 평판표시장치의 제조에 이용되는 부품 소재들의 가격인하 요구도 부식억제능력 못지 않게 중요하게 작용한다. 따라서 레지스트 박리액 조성물을 개발함에 있어 필수 용매 중에서도 종래의 고가의 용매를 사용하지 않으면서도 동일한 효과를 나타낼 수 있는 박리액의 개발이 요구되고 있다.

<5> 상기에서 언급한 것처럼 가혹한 공정 조건에 의해 변성이 이루어진 레지스트와 식각 잔사의 제거 및 금속 배선에 대한 부식 억제에 대한 해결책을 제안하고 있는 특허들이 나오고 있는데, 대표적으로는 다음과 같다.

<6> 일본국 공개특허 2000-267302호와 일본국 공개특허 평10-256210호에는 유기산, 물, 및 계면활성제를 함유하는 박리액이나, 유기산과 수계세정제를 함유하는 박리액에 대하여 개시되어 있는데, 상기 박리액의 경우에는 침전물에 대한 박리력이 약하며, 침전물의 제거성을 높이기 위해서 유기산량을 증가시키면 알루미늄 배선의 부식이 증가되는 등의 문제가 발생하게 된다.

<7> 대한민국 공개특허 특2001-0024483에서는 바람직한 예로 N-모노에탄올아민, 디메틸술폭사이드, 갈산 및 그의 에스테르인 부식 방지제와 잔량의 물과의 혼합물이 저온에서 양의 금속이온의 재침착 없이 레지스트를 효과적으로 제거할 수 있음을 개시하고 있다. 그러나, 상기 박리액은 레지스트에 대한 박리능력이 충분하지 못하고, 레지스트를 이루는 고분자물질에 대한 용해능력이 충분하지 못하여 레지스트 잔류물이 반도체기판 또는 유리기판 등에 재부착하거나, 박리공정 중에 가해지는 열에 의한 증발 손실량이 많아 박리액 조성물의 사용주기가 짧은 문제점이 있다.

<8> 대한민국 공개특허 특2003-0022273에서는 플루오라이드화합물, 술폭사이드 또는 술폰용매, 염기성 아민화합물 및 물을 함유한 화합물로 식각후 잔사를 효과적으로 제거할 수 있음을 개시하고 있다. 그러나, 상기 박리액은 유독성, 작업성 및 폐수처리 등의 측면에서 문제점이 있으며, 플루오라이드화합물로 인해 산화 규소의 식각 공정에만 사용되어야 하는 문제점이 있다.

<9> 대한민국 공개특허 특1995-0012144에서는 환원제를 함유하는 알칼리성 포토레지스트 박리조성물로 금속의 부식을 억제할 수 있음을 개시하고 있으나, 배선 폭이 좁은 소자에서 필요한 침전물 제거성과 알루미늄 배선의 저부식성이 충분하지 못한 문제점을 해결하지 못했다.

<10> 일본 특개평 9-152721호는 알칸올 아민, 히드록시 아민, 디에틸렌글리콜 모노알킬에테르, 부식방식제로서 솔비톨 등의 당화합물 및 물을 함유한 스트리퍼 조성물을 개시하고 있다. 그러나 상기에서 제안된 박리액 조성물은

가혹한 공정에 의해 변질, 경화된 포토레지스트막에 대한 박리력과 식각 공정에서 레지스트와 금속성 부산물과 반응하여 생성되는 식각 잔류물에 대한 제거력이 충분치 못하다는 단점이 있다.

<11> 따라서 이 분야에서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 새로운 식각액 조성물의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<12> 본 발명의 목적은 평판표시장치를 제조하는 공정에서 레지스트의 잔사, 건식 식각의 잔사 및 습식 식각의 잔사 제거에 적합하고, 알루미늄을 포함하는 배선과 구리를 포함하는 배선을 동시에 부식시키지 않으며, 박리액 성분으로 고가 용매를 사용하지 않아 원가절감이 가능한 레지스트 박리액 조성물 및 이를 이용한 레지스트의 박리방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<13> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 전체 조성물 총 중량에 대하여 알칸올 아민 화합물 5~30중량%, 글리콜 에테르 화합물 50~90중량%, 히드록시 벤젠화합물 0.1~10중량%, 아졸계 화합물 0.1~10중량% 및 0.1중량% 이상이고 10중량% 미만의 물을 포함하는 레지스트 박리액 조성물을 제공한다.

<14> 또한, 본 발명은 상기 레지스트 박리액 조성물을 이용하여, 고온 또는 건식 식각에 의해 변성, 경화된 레지스트 잔사 및 식각 잔사를 제거하는 레지스트의 박리방법을 제공한다.

효 과

<15> 본 발명에 따른 레지스트 박리액 조성물은, 평판표시장치의 제조에 있어서, 경화된 레지스트 및 건식, 습식식각 잔사에 대한 제거력이 우수하고, 알루미늄 및 알루미늄 합금배선과 구리 및 구리 합금 배선의 부식방지 효과가 매우 뛰어나다. 따라서, 고해상도를 구현하기 위해 미세 패턴이 적용된 평판표시장치의 제조 공정에 적용이 가능하다.

<16> 또한, 본 발명에 따른 레지스트 박리액 조성물을 이용하면, 글리콜 에테르 이외에 고가의 피롤리돈 화합물이나 술폭시드 화합물 등의 타 용매를 사용하지 않아도 동등 이상의 효과를 나타낼 수 있으며, 이로 인해 레지스트 박리액 조성물을 저렴하게 공급할 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<17> 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

<18> 본 발명의 레지스트 박리액 조성물에서 사용되는 알칼리성 화합물인 상기 알칸올 아민 화합물은 수용성 유기용매로서, 건식 또는 습식식각(dry etching or wet etching), 애싱 또는 이온주입 공정(ashing or ion implant processing)등의 여러 공정 조건하에서 변질되거나 가교된 레지스트(resist)의 고분자 매트릭스에 강력하게 침투하여 분자 내 또는 분자간에 존재하는 인력을 깨뜨리는 역할을 한다. 이와 같은 알칸올 아민_화합물의 작용은 기판에 잔류하는 레지스트 내의 구조적으로 취약한 부분에 빈 공간을 형성시켜 레지스트를 무정형의 고분자 겔(gel)덩어리 상태로 변형시킴으로써 기판 상부에 부착된 레지스트를 쉽게 제거할 수 있도록 한다.

<19> 상기 알칸올 아민 화합물의 바람직한 예로는, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 2-아미노에탄올, 2-(에틸아미노)에탄올, 2-(메틸아미노)에탄올, N-메틸디에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 디에틸아미노에탄올, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, 1-아미노-2-프로판올, 트리에탄올아민, 모노프로판올아민, 모노이소프로판올아민 및 디부탄올아민 등을 들 수 있고, 이들은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<20> 또한, 상기 알칸올 아민 화합물은 전체 조성물 총 중량에 대해 5~30중량%가 포함되는 것이 바람직하다. 5중량% 미만으로 포함되면, 충분한 세정효과를 달성할 수 없으며, 30중량%을 초과하여 포함되면, 알루미늄 혹은 알루미늄 합금 배선에 대한 부식 속도가 급격하게 증가된다.

<21> 본 발명의 레지스트 박리액 조성물에서 사용되는 글리콜 에테르 화합물은 양자성 극성 용제로서, 건식 식각 또는 습식 식각 후 잔류물의 용해력을 증가시키는 역할을 한다. 또한 높은 비점으로 인해 약액 사용 시 휘발에 의한 약액 손실을 최소화 할 수 있다.

<22> 상기 글리콜 에테르 화합물의 바람직한 예로는 글리콜 에테르 및 글리콜 에테르의 에스테르 유도체 등이

있으며, 그 구체적인 예로는, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노이소프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노이소프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 등을 들 수 있고, 이들은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<23> 상기 글리콜 에테르 화합물은 전체 조성물 총 중량에 대해 50~90중량%가 포함되는 것이 바람직하고, 그 중에서도 60~80중량%가 더욱 바람직하다. 상기 글리콜 에테르 화합물이 50중량% 미만으로 포함되면, 상기 알칸올 아민 화합물로 인해 겔화된 고분자를 용해시키는 능력이 부족해 레지스트의 박리 성능이 저하될 수 있고, 90중량%를 초과하면, 드라이 에칭 잔사의 제거 성능이 저하될 수 있다.

<24> 본 발명의 레지스트 박리액 조성물에서 사용되는 히드록시 벤젠화합물은 알칼리 상태에서 알루미늄과 착화합물을 형성하여 알루미늄 표면에 흡착하여 보호막을 형성하여 하이드록시드 이온에 의한 부식을 방지함으로써, 알루미늄 배선에 대한 부식억제력을 증가시키는 역할을 한다.

<25> 상기 히드록시 벤젠화합물의 바람직한 예로는 카테콜, 히드로퀴논, 피로가롤, 갈산, 메틸갈레이트, 에틸갈레이트, n-프로필갈레이트, 이소프로필갈레이트 및 n-부틸갈레이트 등을 들 수 있고, 이들은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<26> 상기 히드록시 벤젠화합물은 전체 조성물 총 중량에 대해 0.1~10중량%가 포함되는 것이 바람직하고, 그 중에서도 0.5~5중량%가 포함되는 것이 더욱 바람직하다. 상기 히드록시 벤젠화합물이 0.1중량% 미만으로 포함되면, 알루미늄 배선에 대한 부식억제력이 충분하지 못하고, 10중량%을 초과하면, 박리액의 제조원가가 상승되므로 생산성에 문제가 된다.

<27> 본 발명의 레지스트 박리액 조성물에서 사용되는 아졸계 화합물은 트리아졸 화합물인 것이 바람직하다. 상기 트리아졸 화합물은 트리아졸 분자와 금속표면에 강한 결합이 형성되는 화학흡착(chemisorption)을 이루고, 이로 인해 금속부식의 원인인 상기 알칸올 아민의 침투를 막아, 부식방지 효과를 나타내는 역할을 한다. 상기 트리아졸 화합물은 특히, 구리 배선에 대한 부식 억제력을 증가시킨다.

<28> 상기 트리아졸 화합물은 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 4-아미노-4H-1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1-히드록시벤조트리아졸, 1-메틸벤조트리아졸, 2-메틸벤조트리아졸, 5-메틸벤조트리아졸, 토릴트리아졸, 벤조트리아졸-5-카르본산, 니트로벤조트리아졸 및 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-디-t-부틸페놀 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 벤조트리아졸, 1-히드록시벤조트리아졸, 1-메틸벤조트리아졸, 2-메틸벤조트리아졸, 5-메틸벤조트리아졸, 토릴트리아졸, 1,2,3-트리아졸, 벤조트리아졸, 5-메틸벤조트리아졸 및 이들의 2종 이상의 혼합물인 것이 더욱 바람직하다.

<29> 상기 아졸계 화합물은 전체 조성물 총 중량에 대해 0.1~10중량%가 포함되는 것이 바람직하다. 상기 아졸계 화합물이 0.1 중량% 미만으로 포함되면, 부식방지의 효과가 떨어지게 되고 10 중량% 초과하면 세정 공정 시 거품이 형성되어 공정 진행이 어려워지며, 포토레지스트의 제거력이 저하되는 문제점이 나타나게 된다.

<30> 본 발명의 레지스트 박리액 조성물에서 사용되는 물은 본 발명의 레지스트 박리액 조성물의 제조 시 첨가되는 수용성 고체 화합물을 녹이기 용이하다. 또한 본 발명의 조성물에 일정의 물이 포함되면 가격이 낮아지는 장점이 있다.

<31> 상기 물은 전체 조성물 총 중량에 대해 0.1~10중량%미만으로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 물이 0.1중량% 미만으로 포함되면, 상기 알칸올 아민의 활성도가 떨어지면서 애싱 공정 후 발생하는 금속성 부산물에 의해 심하게 변질된 포토레지스트를 제거하는 능력이 저하되는 문제점이 있다. 상기 물이 10중량% 이상으로 포함되는 경우, 레지스트에 대한 박리력이 떨어지는 문제점이 발생한다. 또한 레지스트 박리액 조성물을 고온에서 사용할 때, 물이 레지스트 박리액 조성물의 다른 물질에 비하여 빠른 속도로 증발되므로, 조성변화가 심화되어 장기간 사용에 부적합한 문제점이 나타나게 된다. 또한, 과량의 물로 인해 금속에 대한 부식성이 강해지는 문제점이 발생한다.

<32> 본 발명의 레지스트 박리액 조성물은 요소화합물을 더 포함시킬 수 있는데, 상기 요소화합물은 물에 해리되어 있는 상태에서 열이나 알칼리 분위기로 전환되면 퍼옥시 이온 또는 히드록시 라디칼을 발생시켜 변성된 포토레지스트에 침투하여 포토레지스트 내에 건식식각 공정 중 침투한 도판트(dopant) 이온을 산화 또는 환원시켜 주는 역할을 한다. 이렇게 도판트(dopant)가 빠져나간 변성된 포토레지스트는 조성 중 극성의 유기용매에 의해 쉽

게 용해가 될 수 있다. 또한 상기 요소화합물은 공정 중에 발생한 파티클을 제거하는데 유용한 역할도 할 수 있다.

<33> 상기 요소 화합물은 예를 들면 요소, 초산요소, 인산요소, 티오요소, 과산화요소, 히드록시요소, N-메틸요소, 1,1-디메틸요소, 1,3-디메틸요소, N,N-디메틸요소, 테트라메틸요소, 에틸요소, 1,3-디에틸요소, 페닐요소, 1,3-디페닐요소, 알릴요소, 에틸렌요소, 시클로헥실요소 등의 모노머 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 요소, 초산요소, 인산요소, 티오요소, 과산화요소, 히드록시요소 등이 더욱 바람직하고, 요소, 티오요소가 더욱 더 바람직하다.

<34> 상기 요소화합물은 전체 조성물 총 중량에 대해 0.1~5중량%가 포함되는 것이 바람직하다. 상기 요소화합물이 0.1 중량% 미만으로 포함되면, 요소화합물이 포함됨으로써 발생하는 효과를 구현하기 어렵고, 5중량%를 초과하여 포함되면, 사용되는 화합물에 따라 박리제의 용해성이 저하되거나, 박리 처리 후의 기판 위로 잔류할 가능성이 있다.

<35> 상기 요소화합물의 농도는, 요소화합물류가 단독으로 사용될 경우는 그 하나의 화합물의 농도이고, 2종 이상 혼합하여 사용했을 경우는 그 합계의 농도이다.

<36> 본 발명의 박리액 조성물은 박리의 균일성 향상을 위해 계면활성제를 첨가제로 사용할 수 있다. 첨가제의 양은 제한되지 않으나, 전체 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001내지 10 중량%, 바람직하게는 0.001 내지 5중량% 포함될 수 있다.

<37> 또한, 본 발명의 박리액 조성물은 필요에 따라 비양자성 극성 유기 용매를 추가할 수도 있다. 비양자성 극성 유기 용매로는 피롤리돈 화합물, 이미다졸리디논 화합물, 아마이드 화합물 등을 들 수 있으며, 구체적인 예로는 N-메틸 피롤리돈, N-에틸 피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 1,3-디프로필-2-이미다졸리디논, N-메틸아세트아미드, 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아마이드(DMF), N-메틸-N-에틸프로피온아마이드, 디에틸아세트아마이드(DEAc), 디프로필아세트 아마이드(DPAc), N,N-디메틸프로피온아마이드, N,N-디메틸부틸아마이드, 테트라메틸렌설폰, γ-부틸올락톤, 디메틸설폭사이드, 설포란 등을 들 수 있다. 이중에서 선택되어지는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

<38> 상기 비양자성 극성 유기 용매는 전체 조성물의 총 중량에 대해 1~30중량% 포함되는 것이 바람직하다.

<39> 이하, 본 발명의 레지스트 박리액 조성물을 이용하여 레지스트, 건식 식각 잔사 및 습식 식각 잔사를 제거하는 방법을 상세히 설명한다.

<40> 본 발명에 따른 레지스트 박리액 조성물을 이용해서 평판표시장치의 기판상의 레지스트, 변성된 레지스트, 경화된 레지스트, 건식 식각 잔사 및 습식 식각 잔사를 제거하는 방법으로는 액 내에 레지스트가 도포된 대상물을 침적시키는 방법 또는 박리액을 해당 대상물에 스프레이하는 방법 등이 있다. 이러한 경우, 대상물을 회전시키거나, 불어져 나오고 있는 박리액 아래를 일정한 속도로 이동시키는 것으로 보다 효과적으로 제거하는 것도 가능하다. 또한 초음파의 조사나 회전 또는 좌우로 요동 시킨 브러시를 접촉시키는 등의 물리적인 처리를 병용할 수 있다.

<41> 박리액 처리 후에, 대상물에 잔류하는 박리액은 계속되어 행하는 세정 처리에 의해 제거할 수 있다. 세정 공정에서는, 박리액 대신 물이나 이소프로필알코올을 채용하는 것 이외에는 박리액의 처리 방법과 같다.

<42> 상기 대상물 상에 적용되는 본 발명의 레지스트 박리액 조성물의 온도가 15℃ 미만이면, 상기 변성된 레지스트, 및/또는 경화된 레지스트 및 건식 식각 잔사 등을 제거하는데 필요한 시간이 지나치게 길어질 수 있으며, 상기 레지스트 박리액 조성물의 온도가 100℃를 초과하면, 상기 레지스트막의 하부막층의 손상이 우려될 뿐만 아니라 박리액의 취급에 어려움이 뒤따른다. 따라서 상기 대상물 상에 제공되는 레지스트 박리액 조성물의 온도는 보통 15~100℃ 범위가 바람직하며, 보다 바람직하게는 30~70℃이다.

<43> 상기 대상물의 레지스트막은 포지티브형 및 네가티브형의 g-선, i-선, 원자외선(DUV) 레지스트, 전자빔 레지스트, X-선 레지스트, 이온빔 레지스트 등이며, 그 구성 성분에 제약을 받지 않지만 특히 효과적으로 적용되는 레지스트는 노볼락계 페놀 수지와 디아조나프토퀴논을 근간으로 하는 광활성 화합물로 구성된 포토레지스트막이며, 이들의 혼합물을 포함한다.

<44> 또한 본 발명에 의한 레지스트 박리액 조성물은 식각 가스 및 고온에 의해 변성되거나 경화된 레지스트의 박리와 식각 잔사의 제거에도 이용할 수 있다.

<45> 보다 구체적으로, 레지스트의 박리방법은 (a) 평판표시장치 기판 상에 도전성 금속막을 증착하는 단계, (b) 상기 금속막 상에 포토레지스트를 균일하게 도포한 후 건조시켜 포토레지스트 막을 형성하는 단계, (c) 포토마스크에 의한 선택적 노광 및 현상과정을 통해 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계, (d) 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 상기 도전성 금속막을 식각하는 단계, (e) 상기 식각 공정 후 상기 포토레지스트 패턴 및 건식, 습식식각에 의해 변성, 경화된 포토레지스트를 기판에서 박리하는 단계로 이루어지는데, 본 발명에 의한 레지스트의 박리방법은 상기 (e)단계를 본 발명에 따른 레지스트 박리액 조성물을 이용하여 식각 공정 후 포토레지스트 패턴 및 건식, 습식식각에 의해 변성, 경화된 포토레지스트를 기판에서 박리하는 하는 것을 특징으로 한다.

<46> 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 하기의 실시예 등에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<47> **실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 6: 레지스트 박리액 조성물의 제조**

<48> 알칸올 아민 화합물, 글리콜 에테르 화합물, 히드록시 벤젠계 화합물, 아졸계 화합물 및 요소를 [표 1]에 명시된 전체 조성물의 총 중량에 대한 조성비로 혼합하여 레지스트 박리액을 제조하였다.

표 1

<49>

구분	알칸올아민 [중량%]		글리콜에테르 화합물 [중량%]		히드록시벤젠 화합물 [중량%]		아졸계 화합물 [중량%]		물 [중량%]	요소 [중량%]
실시예 1	MEA	15	BDG	77	카테콜	1	BTA	1	6	0
실시예 2	MIPA	12	BDG	80	히드로퀴논	1	BTA	1	6	0
실시예 3	MEA	12	BDG	80	카테콜	1	NBTA	1	6	0
실시예 4	MIPA	20	MTG	70	카테콜	2	BTA	2	6	0
실시예 5	DBA	20	MTG	70	카테콜	2	BTA	2	6	0
실시예 6	MEA	12	BDG	79	카테콜	1	BTA	1	6	1
실시예 7	MIPA	20	MTG	69	카테콜	2	BTA	2	6	1
비교예 1	MIPA	15	BDG	62	카테콜	1	BTA	1	21	0
비교예 2	MIPA	40	MDG	56	카테콜	2	BTA	2	0	0
비교예 3	MEA	20	BDG	75	-	-	BTA	3	2	0
비교예 4	MEA	20	BDG	75	카테콜	3	-	-	2	0
비교예 5	-	-	BDG	90	카테콜	2	BTA	2	6	0
비교예 6	MEA	25	BDG	57	카테콜	1	BTA	1	15	1

<50> MEA: 모노에탄올아민

<51> MIPA: 모노이소프로판올아민

<52> DBA: 디부탄올아민

<53> BDG: 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르

<54> MDG: 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르

<55> MTG: 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르

<56> BTA: 벤조트리아졸

<57> NBTA: 니트로벤조트리아졸

<58> **시험예 1: 레지스트 및 식각 잔사 제거 성능 평가**

<59> 통상적인 방법에 따라 유리 기판상에 스퍼터링법을 사용하여 Mo/Al/Mo층을 형성한 후 포토레지스트 패턴을 형성시키고, 이후 습식 식각 및 건식 식각 방식에 의해 금속막을 에칭한 대상물을 각각 준비하였다. 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 박리액 조성물은 항온조를 사용하여 60℃로 온도를 일정하게 유지시킨 후 10분간 대상물을 침적하여 박리력을 평가하였다. 이후 기판상에 잔류하는 박리액의 제거를 위해서 순수로 1분간 세정을 실시하였으며, 세정 후 기판 상에 잔류하는 순수를 제거하기 위하여 질소를 이용하여 기판을 완전히 건조 시켰다. 상기 대상물의 변성된 레지스트, 경화된 레지스트 및 건식 식각 잔사 제거 성능은 주사 전자현미경(SEM, Hitach S-4700)을 이용하여 확인하였으며, 그 결과를 하기 [표 2]에 나타내었다.

표 2

구분	처리조건		박리성능
	온도(℃)	시간(분)	습식식각기판
실시예 1	60	10	◎
실시예 2	60	10	◎
실시예 3	60	10	◎
실시예 4	60	10	◎
실시예 5	60	10	◎
실시예 6	60	10	◎
실시예 7	60	10	◎
비교예1	60	10	△
비교예 2	60	10	◎
비교예 3	60	10	◎
비교예 4	60	10	◎
비교예 5	60	10	X
비교예 6	60	10	◎

<60>

<61> 주)) [박리성능] ◎: 우수, ○: 양호, △: 보통, X: 불량

<62> 표 2에 따르면, 실시예 1 내지 7은 레지스트 박리액의 경우에는 모두 레지스트의 박리력이 우수한 것으로 나타났으며, 비교예 1 및 비교예 5의 경우에는 물이 과량으로 첨가되었거나 알칸올 아민이 배제되었으므로 박리력이 약해지는 것으로 나타났다.

<63> **시험예2: 박리액 조성물의 부식방지 능력 평가**

<64> 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 6의 레지스트 박리액 조성물의 부식 방지 능력을 평가하기 위해 구리배선과 Mo/Al/Mo 배선 이 노출된 기판을 사용하여 부식 방지력을 평가하였다. 알루미늄에 대한 부식 평가는 60℃에서 박리액 조성물 원액에 30분간 침적, 구리에 대한 부식 평가는 10분간 침적시킨 후 세정 건조를 거쳐 주사 전자현미경(SEM, Hitach S-4700)을 이용하여 평가하였으며, 그 결과를 하기의 [표 3]에 나타내었다.

표 3

구분	부식방지능력	
	알루미늄	구리
실시예 1	◎	◎
실시예 2	◎	◎
실시예 3	◎	◎
실시예 4	◎	◎
실시예 5	◎	◎
실시예 6	◎	◎
실시예 7	◎	◎
비교예1	X	△
비교예 2	△	△
비교예 3	X	◎
비교예 4	◎	X
비교예 5	◎	◎
비교예 6	△	X

<65>

<66> 주)) [부식평가] ◎: 매우 양호, ○: 양호, △: 보통, X: 불량

<67> 표 3에 따르면, 실시예 1 내지 실시예 7, 비교예 5를 따른 레지스트 박리액의 경우에는 모두 금속배선에 대한 부식 방지력이 우수한 것으로 나타났으며, 비교예 1, 비교예 2 및 비교예 6의 경우에는 물이 과량으로 첨가되었거나 알칸올 아민이 과량 첨가됨으로 인해 알루미늄 및 구리에 대한 부식 방지력이 약해지는 것으로 나타났다. 또한, 비교예 3의 경우 알루미늄에 대한 부식방지제가 배제되었으므로 알루미늄에 대한 부식 방지력이 거의 나타나지 않았다. 또한, 비교예 4의 경우에는 구리에 대한 부식방지제가 배제되었으므로 구리에 대한 부식 방지력이 거의 나타나지 않았다.

<68> **시험예3: 박리액 조성물의 파티클 제거 및 재부착 평가**

<69> 레지스트 박리평가에 사용된 기판을 공기 중에 24시간 노출한 뒤 조성물에 10분간 침적시킨 후 세정 건조를 거쳐 주사 전자현미경(SEM, Hitach S-4700)을 이용하여 평가하였으며, 그 결과를 하기의 [표 4]에 나타내었다.

표 4

구분	파티클 제거력
실시예 1	○
실시예 2	○
실시예 3	○
실시예 4	○
실시예 5	○
실시예 6	◎
실시예 7	◎
비교예 1	○
비교예 2	○
비교예 3	○
비교예 4	○
비교예 5	X
비교예 6	◎

<70>

<71> 주)) [파티클제거력] ◎: 매우 양호, ○: 양호, △: 보통, X: 불량

<72> 표 4를 참조하면, 비교예 5의 경우에는 파티클 제거력이 불량한 것으로 나타난 반면에, 나머지 실시예 및 비교예들은 대체적으로 양호함을 알 수 있다. 특히, 요소가 포함된 실시예 6, 실시예 7, 비교예 6은 파티클 제거력이 매우 우수함을 알 수 있다.

<73> 한편 도 1은 본 발명의 실시예 1의 박리액을 이용하여 시험예 2의 방법으로 처리한 Mo/Al/Mo 기판을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이고, 도 2는 본 발명의 비교예 2의 박리액을 이용하여 시험예 2의 방법으로 처리한 Mo/Al/Mo 기판을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.

<74> 도 1을 참조하면, Mo/Al/Mo이 비교적 일정한 프로파일을 갖는 것을 알 수 있다. 도 2를 참조하면, 갈바닉 현상이 발생하여 Mo/Al/Mo의 Al이 과도하게 부식된 것을 알 수 있다.

<75> 도 3은 본 발명의 실시예 1의 박리액을 이용하여 시험예 2의 방법으로 처리한 Cu 기판을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이고, 도 4는 본 발명의 비교예 2의 박리액을 이용하여 시험예 2의 방법으로 처리한 Cu 기판을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.

<76> 도 3을 참조하면, 구리기판의 표면이 매끄럽게 형성된 반면에, 도 4를 참조하면, 구리기판의 표면이 부식되어 거칠게 형성된 것을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

<77> 도 1은 본 발명의 실시예 1의 박리액을 이용하여 시험예 2의 방법으로 처리한 Mo/Al/Mo 기판을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.

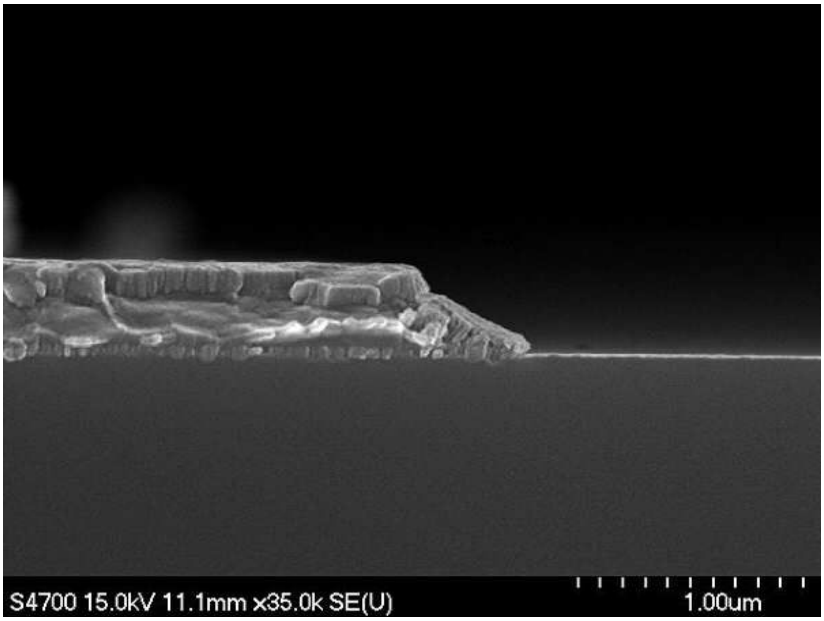
<78> 도 2는 본 발명의 비교예 2의 박리액을 이용하여 시험예 2의 방법으로 처리한 Mo/Al/Mo 기판을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.

<79> 도 3은 본 발명의 실시예 1의 박리액을 이용하여 시험예 2의 방법으로 처리한 구리 기판을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.

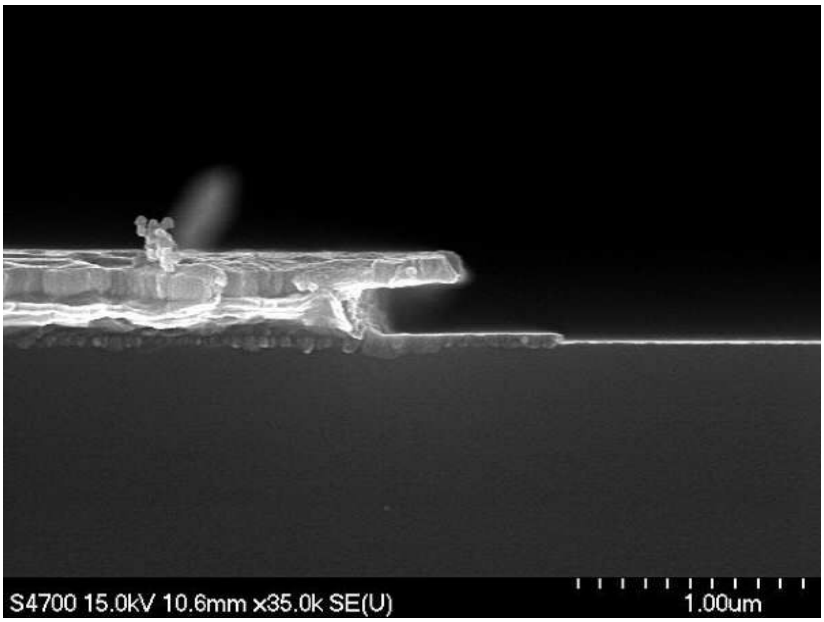
<80> 도 4는 본 발명의 비교예 2의 박리액을 이용하여 시험예 2의 방법으로 처리한 구리 기판을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.

도면

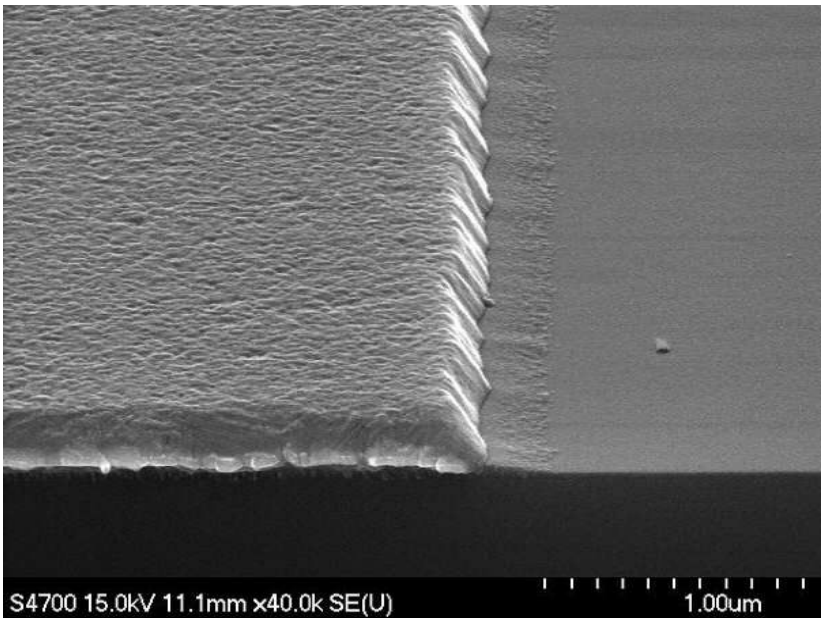
도면1


S4700 15.0kV 11.1mm x35.0k SE(U)
1.00um

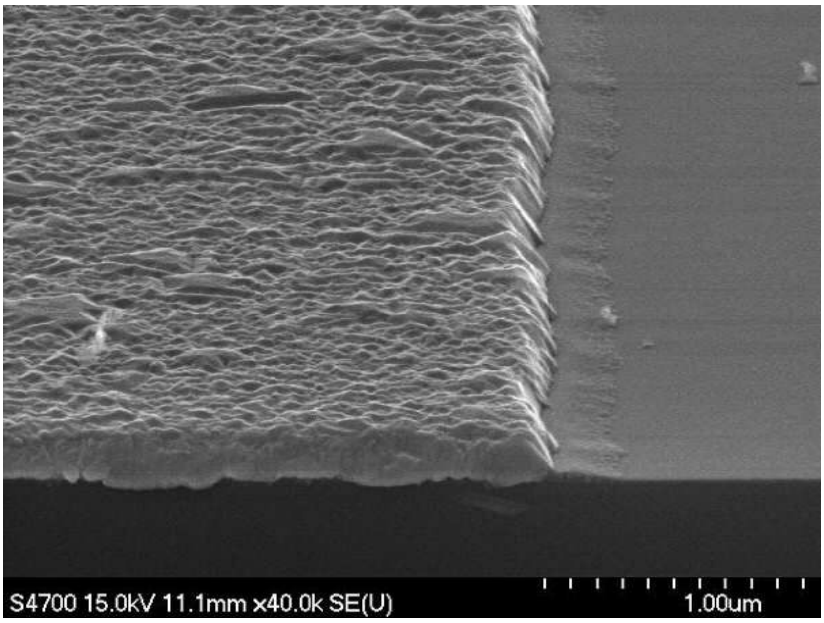
도면2


S4700 15.0kV 10.6mm x35.0k SE(U)
1.00um

도면3


S4700 15.0kV 11.1mm x40.0k SE(U)
1.00um

도면4


S4700 15.0kV 11.1mm x40.0k SE(U)
1.00um