(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[4]
G03F 7/26
G03C 1/72

(45) 공고일자 1987년04월06일
(11) 공고번호 특1987-0000680

(21) 출원번호	특1984-0002536	(65) 공개번호	특1984-0008809
(22) 출원일자	1984년05월11일	(43) 공개일자	1984년12월19일

(30) 우선권주장 496,764 1983년05월20일 미국(US)

(71) 출원인 알라이드 코오포레이션 로이 에이취. 멧신길
미국 뉴저지주, 모리스 카운티, 모리스 타운쉽, 콜럼비아 로우드 앤드 파크 애브뉴

(72) 발명자 이반 가우어 토마스
미국 뉴욕주 14052, 이스트 오로라, 린덴 애브뉴 448

(74) 대리인 전준항

심사관 : 김성기 (책자공보 제1279호)

(54) 포토레지스트 제거 탈막액조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

포토레지스트 제거 탈막액조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 금속, 금속산화물, 유리 또는 불용성 중합성기질표면에 도포된 중합성 유기물질의 제거를 위한, 술폰산과 탄화수소 및 술폰으로 구성되며 알루미늄 및 반도체제품에 적합하도록 구성된 탈막액조성물에 관한 것이다. 본 발명은 특히 기질 알루미늄의 반도체 처리과정중에 알루미늄 기질에 갈색얼룩(brown stain)을 형성하지 않는 술폰산-탄화수소 기초 탈막액 조성물에 관한 것이다.

반도체나 반도체 마이크로회로의 제조 동안 흔히 반도체 및 마이크로회로를 만드는 물질을 중합성유기물질, 일반적으로 광노출하에서 내식막을 형성하는 포토레지스트(Photoresist)로 도포하는 것이 필요하다. 이러한 포토레지스트는 실리콘, SiO_2나 알루미늄과 같은 기질의 선택표면을 부식제 (etchant)의 작용으로 부터 보호하여 부식제가 기질의 비보호영역만을 선택적으로 부식하도록 하는데 사용된다. 부식작용 및 잔류부식제의 세척이 완료되면 그러한 포토레지스트를 제거하고 기본적인 마무리 공정을 하게 된다.

기질로부터 포토레지스트를 제거하는데 사용되는 통상의 방법은 기질을 유기탈막액과 함께 접촉시키는 것이다.

종래에 있어서 이러한 유기탈막액은 기질로부터 중합성 포토레지스트를 제거할 목적의 여러성분들로 구성되는데 통상페놀이나 페놀화합물 및 염화 탄화수소화합물을 포함한다. 페놀, 페놀화합물 또는 염화 탄화수소의 사용은 페놀의 유독성은 물론 페놀, 페놀 화합물(크레졸, 페놀 술폰산등) 또는 염화 탄화수소의 처리에서 생기는 오염문제등에 기인한 결점을 갖는다.

미국특허 제4,165,294호는 페놀과 염화탄화수소화합물을 포함하지 않으며 물세척가능한 탈막액을 제시하였다.

이 미국특허 제4,165,294호의 탈막액은 비록 효능이 우수하지만 공정동안 반도체 요소에 사용되는 기질, 특히 알루미늄 기질위에 갈색 얼룩을 형성하는 결점이 발견되었다. 이러한 갈색 얼룩은 보기에도 흉할뿐 아니라 경우에 따라서는 성능에 영향을 준다.

따라서, 페놀 및 염화탄화수소를 포함하지 않으며 사용시 반도체 기질에 갈색얼룩을 나타내지 않는 탈막액 조성물을 제공하고자 하는 것이 본 발명의 목적이다. 향상된 공정특성을 주는 탈막액을 제공하는 것 또한 본 발명의 목적이다.

전술하였듯이, 미국 특허 제4,165,294호의 탈막액은 기질금속, 특히 접속패드 알루미늄에 갈색얼룩을 형성한다. 이런 갈색 본드 패드 형성은 반도체 공정에 바람직하지 못하다.

본 발명에 따라서, 페놀류 및 염화탄화수소를 포함하지 않고, 술폰산 혼합체가 포토레지스트를 기질로부터 깨끗하게 제거하며 물세척 되어지는 탈막액이 제공된다. 본 발명의 탈막액 조성물에는 술폰, 바람직하게는 수용성 술폰이 부가되어 반도체 기질을 오염시키는 경향, 특히 알루미늄 본드 패드에

서 나타나는 결점을 제거하는 효과를 가져온다. 불용성 술폰류를 사용함으로서 발생될 수도 있는 물세척동안의 입자생성을 피하기 위하여 근본적으로 수용성술폰류를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 의하여 사용되는 술폰류는 다음의 일반식을 갖는 것이다.

$R^1SO_2R^2$

식중 R^1과 R^2는 상호동일 또는 상이할 수 있으며 각각 다음과 같은 그룹으로부터 선택되는 알킬 또는 아릴 라디칼이다.

R^1	R^2
CH_3, C_2H_5	CH_3, C_2H_5
C_3H_7, $C_6H_5CH_2$	C_3H_7, $C_6H_5CH_2$
$X_n(C_6H_{5-n})-$	$X_n(C_6H_{4-n})-SO_3H$
$X=H$, CH_3	$X=H$, CH_3,
C_2H_5	C_2H_5
$n=1-5$	$n=1-4$
$X_n(C_6H_{4-n})-SO_3H$ $X=H$, CH_3	$X_n(C_6H_{4-n})SO_3H$ $X=H$, CH_3
C_2H_5	C_2H_5
$CH_3(CH_2)nC_6H_5-$	$CH_3(CH_2)nC_6H_5-$
$n=8-12$	$n=8-12$

또한 R^1과 R^2가 연결된 환형구조를 갖는 일반식 $(CH_2)_nSO_2$ (n=4-7)의 술폰류도 유용하다.

본 발명에 따라서 페놀 및 염화 탄화수소를 포함하지 않으며 술폰산 혼합물, 탄화수소용매 및 술폰으로 구성되는, 무기기질로부터 양성 및 음성형 포토레지스트를 제거하기 위한 탈막액 조성물이 제공된다. 계면활성제 술폰산은 탈막제로서 효과적으로 작용한다.

유기 포토레지스트를 제거하는 데 효과적인 계면활성제 술폰산은 12-20개의 탄소원자를 갖는 것들이다. 본 발명의 적용에 적합한 아릴술폰산들은 예를들면 헥실벤젠술폰산, 헵틸벤젠 술폰산, 옥틸벤젠 술폰산, 데실벤젠술폰산, 도데실벤젠술폰산, 트리데실벤젠술폰산, 쾌데실벤젠술폰산 등이다. 평균 탄소수가 12-20을 벗어나지 않는한 그러한 술폰산의 혼합물 또한 사용될 수 있다.

이때 주성분은 탄소수 15 개 이상의 술폰산, 특히 도데실벤젠술폰산이 바람직하다. 본 발명에서 가장 바람직한 계면활성제 술폰산은 도데실벤젠술폰산이며 데실벤젠술폰산도 유용하다.

사용되어질 용매 또는 용매시스템은 계면활성제 술폰산의 탈막효과를 방해하지 않는 물질이어야 한다. 용매나 용매시스템 그 자체는 탈막작용의 역할을 하는 것이 아니라 단지 점성도를 감소시키고 술폰산이 더욱 쉽게 물세척될 수 있도록 하여준다. 물론 용매는 술폰산과 함께 혼합되어야 하나 그와 반응하는 것은 아니다. 가장 바람직한 용매는 알루미늄과 같은 기질에 부식을 유도하지 않는 것이다. 본 발명에 있어서, 용매는 염화탄화수소, 페놀이나 페놀화합물을 포함하지 않는다. 방향족 탄화수소용매로 바람직한 성분은 1-14개의 알킬탄소를 갖는 알킬아릴 화합물이다. 그러한 화합물은 하나 이상의 알킬쇄를 가진 벤젠링을 포함한다. 각각의 알킬쇄는 직쇄 또는 가지쇄일 수 있으나 직쇄 알킬기는 생분해가능한 것이 바람직하다. 이러한 화합물들은 예를들면 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 큐멘, 페닐옥탄, 도데실벤젠, 페닐 노난, 트리데실벤젠, 트리데실톨루엔, 트리에틸벤젠 및 그 혼합물등이 있다. 바람직한 방향족 탄화수소용매는 9-13 알킬탄소나 15-19개의 총탄소수를 갖는 화합물로서 도데실벤젠 또는 평균탄소수 약 18개의 용매 혼합물이다.

본 조성물은 퍼클로로에틸렌이나 디클로로벤젠과 같은 할로겐화 탄화수소를 포함하지 않는다. 이러한 조성물은 일반적으로 할로겐화 탄화수소포함 조성물에 비하여 생분해 가능한 것이다.

한편 전술한 종류의 용매 이외에 다른 비페놀계, 비할로겐화탄화수소계 용매도 사용될 수 있으나 이는 전술한 방향족 탄화수소용매보다 적은 소량으로부가되는 것이 바람직하다.

본 발명에 따라 사용되는 술폰산은 탄소수 6-9개의 하이드로트로픽 방향족 술폰산으로서 예를들면 벤젠술폰산, 톨루엔술폰산, 크실렌술폰산, 에틸벤젠술폰산, 메틸에틸벤젠술폰산, 트리메틸벤젠술폰산, 프로필벤젠술폰산, 큐멘술폰산 또는 그들의 혼합물 등이다.

한편 여기서 하이드로트로픽 술폰산의 총괄적인 그룹명은 "하이드트로프"(hydrotropes)라 칭하고, 벤젠술폰산 그룹은 "알킬아릴 하이드로트로프"라 칭하기로 한다. 바람직한 것은 톨루엔 술폰산 및 벤젠술폰산인데 특히 벤젠술폰산이 더욱 바람직하다. 알킬벤젠술폰산은 파라톨루엔산과 같은 한가지 이성체 일수도 있고 여러이성체의 혼합물일 수도 있다.

앞서도 언급하였듯이, 미국특허 제4,165,294호의 조성물은 플루오라이드 억제제에 의한것과 같은 금속부식에 대하여 안정하며 근본적으로 무수물(수분함량 1%이내)이지만 바람직하지 못한 갈색얼룩짐(brown staining)이 여전히 나타난다. 탈막액에서 기인하는 미확인조성물의 침적에 의해 발생하는 이러한 "얼룩짐"은 개방결합패드의 포토레지스트 제거후에 특히 두드러진다.

얼룩짐은 반도체 공정에 방해가 될 수 있으며 따라서 이러한 경향을 억제하는 것은 매우 중요한 것

이다.

본 발명에 따라서 약 0.5-10wt%, 바람직하게는 약 1-5wt%의 수용성 술폰화합물을 술폰산-탄화수소용매 탄막액 조성물에 부가함으로서 그러한 "갈색얼룩짐" 현상을 억제할 수 있다. 여기서 술폰의 수용성은 탈막공정후의 물 세척동안 고용체의 침전을 피할 수 있다는 점에서 중요하며 바람직한 것이다.

기질로부터 포토레지스트를 깨끗이 용해 제거하는 역할을 하는 다양한 술폰산류를 사용하며, 페놀 및 염화탄화수소화합물을 포함하지 않는 본 탈막액조성물의 전형적인 조성은 다음과 같다.

여기서 비율은 중량부(weight parts)이다.

벤젠술폰산	35.5
크실렌술폰산	15.2
도데실벤젠술폰산	45.8
술도데실벤젠	1
술포란	2.0
HF(말로니트릴과의 착화합물)	200 ppm
H_2O	0.3
H_2SO_4	0.3

술폰류는 일반식 $R^1SO_2R^2$를 갖는 것으로서 아릴술폰 및 알킬술폰 모두 적합하다. 치환기 R^1과 R^2는 다음 그룹으로부터 선택된다.

R^1	R^2
CH_3, C_2H_5	CH_3, C_2H_5
C_3H_7, $C_6H_5CH_2$	C_3H_7, $C_6H_5CH_2$
$Xn(C_6H_{5-n})-$	$Xn(C_6H_{4-n})-SO_3H$
$X=H, CH_3$	$X=H, CH_3$
C_2H_5	C_2H_5
$n=1-5$	$n=1-4$
$Xn(C_6H_{4-n})-SO_3H$	$Xn(C_6H_{4-n})SO_3H$
$X=H, CH_3$	$X=H, CH_3$
C_2H_5	C_2H_5
$CH_3(CH_2)nC_6H_5-$	$CH_3(CH_2)nC_6H_5-$
$n=8-12$	$n=8-12$

또한 R^1과 R^2가 연결된 환형구조를 갖는 일반식 $(CH_2)_nSO_2$(n=4-7)의 술폰류도 유용하다.

사용에 있어서, 미국 특허 제4,165,294호의 술폰산-탄화수소 혼합액은 알루미늄 표면에, 반도체공정중 탈막액에 노출시, 얇은막(침적물)을 형성한다. 이러한 침적물은 50-100× 배율하에서 갈색으로 나타난다. 이것은 연속적으로 형성되지는 않는다.

일단 주어진 온도하에서 얼룩짐 사이클이 알려지면 본 발명에 따라 조성물에 저농도의 술폰을 첨가하여 그러한 얼룩짐을 막을 수 있다.

이하 실시예와 함께 본 발명을 좀더 상세히 설명한다.

[실시예 1]

50 중량부의 벤젠술폰산(또는 벤젠술폰산, 톨루엔술폰산, 크실렌술폰산, 에틸 벤젠술폰산과 같은 하이드로트로픽술폰산의 혼합물), 48중량부의 도데실벤젠술폰산(6%의 도데실벤젠함유), 2중량부의 술포란을 혼합한 후 여기에 말로니트릴과 불화수소산(몰비 2 : 1)으로 부터 형성된 착화합물을 2800ppm 수준으로 부가하여 갈색얼룩을 형성함이 없이 알루미늄 포함 반도체 기질로부터 포토레지스트를 제거하기에 적합한 탈막액조성물을 제조하였다. 시험결과 본 탈막액은 갈색얼룩짐 현상이 거의 없었다.

[실시예 2]

술포란 대신 디페닐 술폰 모노술폰산을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 탈막액 조성물을 제조하였다.

본 탈막액은 디페닐술폰 모노 술폰산을 포함하지 않는 탈막액과 비교시 갈색얼룩형성이 상대적으로 거의 없었다.

[실시예 3]

술포란 대신 디페닐술폰 디술폰산을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 탈막액조성물을 제조하였다.

시험 결과는 실시예 2의 탈막액의 경우와 거의 동등한 것이었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

다음성분들을 포함하여 구성되며 물세척 가능한, 포토레지스트 제거탈막액조성물.

(a) 5-90중량퍼센트의 알킬아릴술폰산(C_{12}-C_{20}) 계면활성제

(b) 5-90중량퍼센트의 하이드로 트로픽술폰산(C_6-C_9)

(c) 40중량퍼센트 이하의, 비등점이 150℃ 이상인 비할로겐계 방향족 탄화수소용매 및

(d) 0.5-10 중량퍼센트의 일반식 $R^1SO_2R^2$의 수용성 술폰류, 식중 R^1과 R^2는 각각 탄소수 1-20개의, 알킬기, 아릴기, 알킬아릴기, 아릴술폰기와 알킬술폰기로 구성된 그룹부터 선택된 라디칼임.

청구항 2

제1항에 있어서, (d)가 술포란인 탈막액조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, (a)가 도데실벤젠술포산인 탈막액조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, (c)가 도데실벤젠인 탈막액 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서, (d)가 술포란인 탈막액조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, (c)가 도데실벤젠인 탈막액 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, (d)가 1-5중량퍼센트의 양으로 존재하는 탈막액조성물.