



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월17일
 (11) 등록번호 10-1174911
 (24) 등록일자 2012년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)
G03F 7/42 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2005-7011621
 (22) 출원일자(국제) 2003년12월17일
 심사청구일자 2008년12월17일
 (85) 번역문제출일자 2005년06월20일
 (65) 공개번호 10-2005-0094409
 (43) 공개일자 2005년09월27일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2003/040439
 (87) 국제공개번호 WO 2004/059700
 국제공개일자 2004년07월15일
 (30) 우선권주장
 10/389,214 2003년03월14일 미국(US)
 60/434,971 2002년12월20일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US03897453 A1*

US04765835 A1*

WO1999060448 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자
 어드밴스드 테크놀러지 머티리얼즈, 인코포레이티드
 미국 코네티컷 06810 랜버리 코머스 드라이브 7
 (72) 발명자
 민센, 데이비드, 더블유.
 미국, 엔와이 10570, 플레전트빌, 메도우 레인
 38
 멜리사 케이. 래스
 미국 콘네티컷 06810 단버리 유니트 B4 콜펫 힐
 로드 110
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 제일특허법인, 장성구

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 소재현

(54) 발명의 명칭 **포토레지스트 제거**

(57) 요 약

본 발명은 반도체 공정에 대한 조성물 및 방법에 관한 것이다. 일 구현예로, 본 조성물은 강염기; 산화제; 및 극성 용매를 포함하는 포토레지스트 제거용 웨트-세정(wet-cleaning) 조성물이 제공된다. 다른 구현예로, 약 0.1~30wt%의 강염기; 약 1~30wt%의 산화제; 약 20~95wt%의 극성 용매를 함유하는 웨트-세정 조성물을 적용하는 단계; 및 포토레지스트를 제거하는 단계를 포함하는 포토레지스트 제거 방법이 제공된다.

(72) 발명자
버날드, 테이비드, 디.
미국, 씨티 06470, 뉴타운, 버터필드 로드 33

밥, 토마스, 에이치.
미국, 씨티 06812, 뉴 패어필드, 한돌 레인 2

특허청구의 범위

청구항 1

극성 용매, 세정 용액에 대하여 pH가 11.5 이상이 되도록 하는 염기(base), 및 아민-N-옥시드(amine-N-oxide), 과붕산염(perborate salt), 과탄산염(percarbonate salts) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 산화제를 포함하는 세정 용액.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 극성 용매는 물, 알콜, 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 프로필렌 글리콜(propylene glycol), 글리콜 에테르(glycol ether), 아미드 및 카보네이트(carbonate)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나의 극성 종(polar species)을 포함하는 것을 특징으로 하는 세정 용액.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 염기는 화학식 $(NR^1R^2R^3R^4)^+OH^-$ 의 화합물을 함유하는 질소이고, 이 때, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 각각은 수소, 알킬, 또는 치환된 아릴 그룹 중 하나인 것을 특징으로 하는 세정 용액.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 극성 용매는 상기 세정 용액의 20~95wt%로 구성되는 것을 특징으로 하는 세정 용액.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 염기는 암모늄 하이드록사이드(ammonium hydroxide), 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드(tetramethyl ammonium hydroxide), 및 이들의 조합 중 하나인 것을 특징으로 하는 세정 용액.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 염기는 상기 세정 용액의 0.1~30wt%를 포함하는 것을 특징으로 하는 세정 용액.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 산화제, 공동 용매, 계면활성제, 및 퀼레이트 화합물(chelator)로 구성된 군으로부터 선택되는 종을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 세정 용액.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 산화제는 상기 세정 용액의 1~30%를 포함하는 것을 특징으로 하는 세정 용액.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 공동 용매는 상기 세정 용액의 50wt%까지 구성되는 것을 특징으로 하는 세정 용액.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 공동 용매는 알킬아민(alkylamine), 알카놀아민(alkanolamine), 및 글리콜 중 하나인 것을 특징으로 하는 세정 용액.

청구항 14

제8항에 있어서, 상기 계면활성제는 상기 세정 용액의 20wt%까지 구성되는 것을 특징으로 하는 세정 용액.

청구항 15

제8항에 있어서, 상기 계면활성제는 플루오로알킬(fluoroalkyl), 글리콜(glycol), 카복실산 염(carboxylic acid salt), 도데실벤젠 슬픈산(dodecylbenzene sulfonic acid), 도데실벤젠 슬픈산 염(dodecylbenzene sulfonic acid salt), 실리콘 폴리머(silicon polymer), 폴리아크릴레이트 폴리머(polyacrylate polymer), 및 아세틸레닉 디올(acetylenic diol), 알킬암모늄(alkylammonium) 및 알킬암모늄 염(alkylammonium salt) 중 하나인 것을 특징으로 하는 세정 용액.

청구항 16

제8항에 있어서, 상기 킬레이트 화합물은 상기 세정 용액의 10wt%까지 구성되는 것을 특징으로 하는 세정 용액.

청구항 17

제8항에 있어서, 상기 킬레이트 화합물은 트리아졸(triazole), 티아졸(thiazole), 테트라졸(tetrazole), 이미 디졸(imidazole), 인산염(phosphate), 티올(thiol), 아진(azine), 글리세롤(glycerol), 아미노산, 카복실산, 알콜, 아미드, 및 퀴놀린(quinoline) 중 하나인 것을 특징으로 하는 세정 용액.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

반도체 기판상 포토레지스트를 패턴화하는 단계; 및 세정 용액으로 반도체 기판을 세정하는 단계를 포함하는, 기판으로부터 포토레지스트 잔류물을 제거하는 방법으로서, 상기 세정 용액은 극성 용매, 상기 세정 용액에 대하여 pH가 11.5 이상이 되도록 하는 염기(base), 및 아민-N-옥시드, 과붕산염, 과탄산염 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 산화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

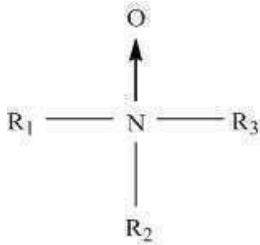
제21항에 있어서, 상기 세정 용액은 공동 용매, 계면활성제, 킬레이트 화합물, 및 이들의 조합 중 하나 이상을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

삭제

청구항 24

제1항에 있어서, 상기 산화제는 이하 화학식으로 표시되는 아민-N-옥시드를 포함하는 세정 용액:



이 때, R_1 및 R_2 는 수소, 메틸, 추가의 치환 또는 비치환된 알킬 그룹이거나 알킬 사슬의 양 말단을 형성할 수 있고, R_3 는 메틸, 추가의 치환 또는 비치환된 알킬 그룹일 수 있음.

청구항 25

삭제

청구항 26

제24항에 있어서, 상기 산화제는 N-메틸모르폴린-N-옥시드(N-methylmorpholine-N-oxide)를 포함하는 것을 특징으로 하는 세정 용액.

청구항 27

제1항에 있어서, 에칭 후(post-etch) 포토레지스트 잔류물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 세정 용액.

청구항 28

제1항에 있어서, 상기 세정 용액은 과산화수소(hydrogen peroxide)가 없는 것을 특징으로 하는 세정 용액.

청구항 29

제21항에 있어서, 상기 극성 용매는 물, 알콜, 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 프로필렌 글리콜(propylene glycol), 글리콜 에테르(glycol ether), 아미드 및 카보네이트(carbonate)로 구성된 군으로부터 선택되는 극성 종(polar species)을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 30

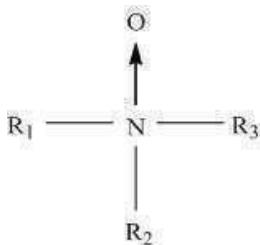
제21항에 있어서, 상기 염기는 화학식 $(\text{NR}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4)^+ \text{OH}^-$ 의 화합물을 함유하는 질소이고, 이 때, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 각각은 수소, 알킬 또는 치환된 아릴 그룹 중 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 31

삭제

청구항 32

제21항에 있어서, 상기 산화제는 이하 화학식으로 표시되는 아민-N-옥시드를 포함하는 방법:



이 때, R_1 및 R_2 는 수소, 메틸, 추가의 치환 또는 비치환된 알킬 그룹이거나 알킬 사슬의 양 말단을 형성할 수

있고, R₃는 메틸, 추가의 치환 또는 비치환된 알킬 그룹일 수 있음.

청구항 33

삭제

청구항 34

제32항에 있어서, 상기 산화제는 N-메틸몰폴린-N-옥시드를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 공정에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 포토레지스트 제거(photoresist removal)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 집적회로(integrated circuits)는, 상기 포토레지스트가 기판위에 코팅되고, 포토레지스트층이 노광 및 현상 공정에 의해 패턴화되며, 패턴이 기판으로 전이되고, 포토레지스트가 제거되는, 일련의 일반적인 단계들에 의해 제조된다. 이러한 일련의 단계들은 여러층의 패턴화된 회로를 구축하기 위해 반복된다. 포토레지스트의 제거 단계 동안, 단지 웨트 세정만을 이용해서는 에칭된 포토레지스트 잔류물의 제거가 어렵거나 불가능하기 때문에, 특히, 존재하고 있는 다른 물질들을 손상시키지 않는 플라즈마 애싱(plasma ashing)이 주로 사용된다.

[0003] 양성 포토레지스트(positive photoresist)는 선택적인 유기 또는 무기 화합물로 구성된 용액 뿐만아니라 알칼리 수용액에서도 용해 가능하다. 그러나, 유전 재료(dielectric material)의 에칭에 사용되는 가스상 플라즈마 에칭(gas-phase plasma etch)과 같이, 가스상 플라즈마 에칭에 노출된 포토레지스트는 전형적으로 표면상에 견고화된 크리스트 또는 잔류물이 된다. 그 잔류물은 일반적으로 포토레지스트 가교된 유기 고분자(cross-linked organic polymer)로 구성되고, 소량의 실리콘, 금속, 및 할로겐 또는 다른 원자들을 함유한다.

[0004] 상감(damascene) 또는 이중 상감 공정(dual damascene processes)은 주로 상기한 플라즈마 에칭을 활용한다. 플라즈마 에칭은 실리케이트-기초 충간 유전 물질(interlayer dielectric(ILD) materials)을 에칭하기 위한 플루오르-기초 플라즈마 에칭(fluorine-based plasma etching)이다. 이 재료들에는 실리케이트, 유기실리케이트(organosilicates), 및 플루오르실리케이트(fluorosilicates)가 포함된다. 플루오르-기초 플라즈마 에칭은 상기에서 설명된 잔류물을 형성하는 크로스 링크된 유기 폴리머의 플루오르화(fluorination)를 일으킨다. 이 플루오르화는 전형적으로 화학적 저항을 증가시킨다. 그래서, 잔류물은, 불가능하지 않다면, 전통적인 웨트 스트리핑(wet stripping) 기술에 의해 제거되기 점점 더 어려워진다. 산화성 또는 환원성 플라즈마를 사용하는 애싱은 잔류물을 제거할 수 있다. 그러나, 플라즈마 애싱은 ILD, 특히 저-k ILD(low-k ILD materials)에 손상을 입히기 쉽다.

[0005] 그러므로, 포토레지스트 잔류물을 제거할 수 있고, ILD 재료에는 손상을 입히지 않는 포토레지스트 재료가 필요하다.

발명의 상세한 설명

발명의 요약

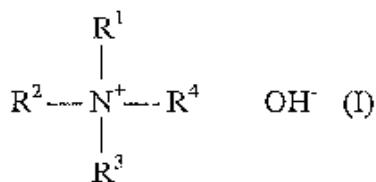
[0007] 여기에 개시된 것은 반도체 공정을 위한 방법 및 조성물이다. 본 발명의 일 구현예로, 포토레지스트를 제거하기 위한 웨트-세정 조성물이 제공된다. 조성물은 강염기; 산화제; 및 극성 용매를 포함한다.

[0008] 또 다른 구현예로, 포토레지스트 제거를 위한 방법이 제공된다. 방법은 (i) 약 0.1~30wt%의 강염기, 약 1~30wt%의 산화제 및 20~95wt%의 극성 용매를 포함하는 웨트-세정 조성물을 적용하는 단계; 및 (ii) 포토레지스트를 제거하는 단계를 포함한다.

[0009] 본 발명의 특징, 장점 뿐만 아니라 본 발명의 보다 충분한 이해는 후술하는 설명과 도면을 참고하여 획득될 것이다.

발명의 상세한 설명 및 본 발명의 바람직한 구현예

[0011] 여기에 개시된 것은 반도체 공정을 위한 방법 및 조성물이다. 본 발명의 일 구현예로써, 포토레지스트의 제거용 웨트-세정 조성물이 제공된다. 예를 들어, 강염기는 약 11.5보다 큰 pH를 갖는 용액을 생성하고, 여기서 강염기는 용액의 약 3.5%이하로 구성된다. 즉, 강염기는 용액의 3.5wt% 이하로 구성된다. 그러나, 더 언급하겠지만, 더 높은 강염기 농도가 바람직하다. 강염기는 예를 들어 노광되지 않은 양성 포토레지스트와 같은 포토레지스트의 제거를 도와준다. 또한 조성물은 산화제와 극성 용매를 포함한다. 아래에 나타나있는 화학식(I)의 강염기가 본 발명의 개시에 따라 사용된다.



[0012]

[0013] 상기 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 수소, 알킬 또는 치환된 알킬 그룹 중 하나이다. 이것으로 제한되는 것은 아니지만, 적절한 강염기들로는 암모늄 하이드록사이드, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH), 콜린 하이드록사이드, 앞서 말한 강염기들 중 적어도 하나를 포함하는 조합물을 포함한다. 본 발명의 일 구현예로, 강염기는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드를 포함한다.

[0014]

설명된 세정 용액 또는 조성물은 특히 반도체 기판으로부터의 포토레지스트 잔류물 세정에 유용하다. 예를 들어, 하나의 구현으로, 반도체 기판은 그 내부에 트렌치를 형성하기 위해 패턴화된다. 이것은 포토레지스트를 쓰는 방법과 동일한 방식으로 수행된다. 포토레지스트 및 다른 잔류물은 앞서 설명한 세정 용액으로 트렌치 및 기판으로부터 제거된다. 반도체의 특징적인 것으로, 트렌치 내에 금속 라인이 형성된 후, 금속 라인 분리를 위한 CMP(화학적 기계 평탄화작용)가 진행된다. 완전한 반도체 디바이스를 형성하기 위해 이후의 반도체 공정이 진행된다.

[0015]

일 구현예로, 본 발명의 조성물은 약 0.1wt%와 동일하거나 그 이상의 강염기, 바람직하게는 1wt%와 동일하거나 그 이상의 강염기, 및 보다 바람직하게는 5wt%와 동일하거나 그 이상의 강염기를 포함한다. 상기 구현예에서, 본 발명의 조성물은 30wt%와 동일하거나 이하의 강염기, 바람직하게는 20wt%와 동일하거나 이하의 강염기, 더 바람직하게는 10wt%와 동일하거나 이하의 강염기를 포함한다.

[0016]

조성물은 산화제를 더 포함한다. 이것으로 제한되는 것은 아니지만, 적절한 산화제들로는, 무기 산화제, 유기 산화제, 예를 들어, 아미노-N-옥시드(amino-N-oxides), 과붕산염(perborate salts), 과황산염(persulfate salts), 과탄산염(percarbonate salts) 뿐만 아니라, 앞서 말한 산화제들의 적어도 하나를 함유하는 조합물을 포함한다. 일 구현예로, 산화제는 유기 산화제를 포함한다. 아래에서 보는 바와같이, 일반적인 화학식(II)의 유기 산화제가 본 발명의 개시에 따라 사용된다.



[0017]

[0018] 상기 R^1 , R^2 , R^3 은 수소, 메틸 또는 더 치환되거나 치환되지 않은 알킬 그룹이다. R^1 과 R^2 는 알킬 사슬의 양 끝을 형성한다.

[0019]

수소 과산화물 및 치환된 알킬 또는 아릴 과산화물과 같은 과산화물은 본 발명의 개시에 따라 사용되는 데 반하여, 아미노-N-옥시드는 일반적인 과산화물에 비하여 좀 덜 자극적인 산화제라는 장점을 갖고 있다. 알칼리 환경으로, 특히 주변보다 높은 온도에서 짧은 배쓰 라이프(bath life)에 이르도록 하는 환경에서, 수소 과산

화물은 신속하게 분해되어, 산소와 물을 생성한다. 또한, 수소 과산화물은 예를 들어 아민과 알콜 같은 산화 가능한 유기 화학종에 존재하는 경우 불안정하다. 그래서 본 발명의 개시에 따라, 비과산화 산화제(non-peroxide oxidant)가 바람직하다.

[0020] 일 구현예로, 본 발명의 조성물은 약 1wt%와 동일하거나 그 이상의 산화제, 바람직하게는 5wt%와 동일하거나 그 이상의 산화제, 그리고 보다 바람직하게는 10wt%와 동일하거나 그 이상의 산화제를 포함한다. 또, 대표적인 예로, 본 발명의 조성물은 30wt%와 동일하거나 이하의 산화제, 바람직하게는 20wt%와 동일하거나 이하의 산화제, 더 바람직하게는 15wt%와 동일하거나 이하의 산화제를 포함한다.

[0021] 본 발명의 조성물은 극성 용매를 더 포함한다. 상기 극성 용매는 포토레지스트와 포토레지스트 잔류물 모두에서 이온 성분을 용해한다. 이것으로 제한되는 것은 아니지만, 적절한 극성 용매로는, 물, 에틸렌, 프로필렌, 다른 글리콜 용매들, 글리콜 에테르, 알콜, 아미드, 카보네이트(carbonates), 뿐만 아니라 상기 극성 용매들 적어도 하나를 함유하는 조합물을 포함한다. 대표적인 예로, 극성 용매로는 저렴한 가격과 무해하다는 이유로 물이 바람직하다.

[0022] 일 구현예로, 본 발명의 조성물은 약 20wt%와 동일하거나 그 이상의 극성 용매, 바람직하게는 30wt%와 동일하거나 그 이상의 극성 용매, 그리고 보다 바람직하게는 40wt%와 동일하거나 그 이상의 극성 용매를 포함한다. 또, 상기 구현예에서, 본 발명의 조성물은 95wt%와 동일하거나 이하의 극성 용매, 바람직하게는 85wt%와 동일하거나 이하의 극성 용매, 더 바람직하게는 75wt%와 동일하거나 이하의 극성 용매를 포함한다.

[0023] 본 조성물은 킬레이트 화합물(chelator)을 더 포함한다. 이것으로 제한되는 것은 아니지만, 적절한 킬레이트 화합물은, 치환되지 않은 트리아졸(unsubstituted triazoles), 치환된 트리아졸(substituted triazoles), 티아졸(thiazoles), 테트라졸(tetrazoles), 이미다졸(imidazoles), 인산염(phosphates), 티올(thiols), 아진(azines), 글리세롤(glycerols), 아미노산, 카복실산, 알콜, 아미드, 퀴놀린(quinoline) 뿐만 아니라, 앞서 말한 킬레이트 화합물 중 적어도 하나를 함유하는 조합물을 포함한다.

[0024] 이것으로 제한되는 것은 아니지만, 치환되지 않은 트리아졸은, 1,2,3-트리아졸과 1,2,4-트리아졸을 포함한다. 또한, 트리아졸은 알킬 그룹, 아미노 그룹, 벤조 그룹, 티올 그룹, 머캅토(mercaptop) 그룹, 이미노 그룹, 카복시 그룹, 니트로 그룹, 뿐만 아니라 상기 치환된 그룹들 중 적어도 하나를 함유하는 조합물을 포함한다. 이것으로 제한되는 것은 아니지만, 치환된 트리아졸은, 벤조트리아졸(benzotriazole), 폴리트리아졸(polytriazole), 5-페닐-벤조트리아졸(5-phenyl-benzotriazole), 5-니트로-벤조트리아졸(5-nitro-benzotriazole), 1-아미노-1,2,3-트리아졸(1-amino-1,2,3-triazole), 1-아미노-1,2,4-트리아졸(1-amino-1,2,4-triazole), 1-아미노-5-메틸-1,2,3-트리아졸(1-amino-5-methyl-1,2,3-triazole), 하이드록시벤조트리아졸(hydroxybenzotriazole), 2-(5-아미노-펜틸)-벤조트리아졸(2-(5-amino-pentyl)-benzotriazole), 3-아미노-1,2,4-트리아졸(3-amino-1,2,4-triazole), 3-이소프로필-1,2,4-트리아졸(3-isopropyl-1,2,4-triazole), 5-페닐티올-벤조트리아졸(5-phenylthiol-benzotriazole), 할로-벤조트리아졸(halo-benzotriazole), 나프토트리아졸(naphthotriazole)을 포함한다. 티아졸(thiazoles), 테트라졸(tetrazoles), 이미다졸(imidazoles), 인산염, 그리고 이것으로 제한되는 것은 아니지만, 티올 및 아진은, 2-머캅토벤조이미디졸(2-mercaptobenzimidazole), 2-머캅토벤조티아졸(2-mercaptobenzothiazole), 5-아미노테트라졸(5-iminotetrazole), 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올(5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol), 티아졸, 트리아진, 메틸테트라졸, 1,3-디메틸-2-이미다졸이디논(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone), 1,5-펜타메틸렌테트라졸(1,5-pentamethylenetetrazole), 1-페닐-5-머캅토테트라졸(1-phenyl-5-mercaptop tetrazole), 디아미노메틸트리아진(diaminomethyltriazine), 머캅토벤조티아졸, 이미다졸린(imidazoline), 티온(thione), 머캅토벤조이미다졸, 4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-티올(4-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol), 벤조티아졸, 트리톨일(tritolyl), 인산염, 인디아졸(indiazole), 뿐만 아니라 앞서 말한 것 중 적어도 하나를 함유하는 조합물을 포함한다. 이것으로 제한되는 것은 아니지만, 글리세롤, 아미노산, 카복실산, 알콜, 아미드, 퀴놀린은, 구아닌, 아데닌, 글리세롤, 티오글리세롤, 니트릴로트리아세틱산(nitrilotriacetic acid), 살리실아미드(salicylamide), 이미노디아세틱산(iminodiacetic acid), 벤조구아나민(benzoguanamine), 멜라민(melamine), 티오시라누릭산(thiocyanuric acid), 안트라닐릭산(anthranilic acid), 8-하이드록시퀴놀린(8-hydroxyquinoline), 5-카복실산-벤조트리아졸, 3-머캅토프로판올(3-mercaptopropanol), 보릭산 및 이미노디아세틱산(iminodiacetic acid)을 포함한다.

[0025] 킬레이트 화합물은 조성물에 노출시켜, 구리, 텅스텐, 알루미늄 및 그 합금과 같은 금속 표면의 에칭 또는 부식을 방지하기 위하여 조성물에 첨가된다. 그러한 킬레이트 화합물은 반도체 디바이스로 이용되는 유전 재료

및 금속과 조성물의 적합성을 증가시키기 위하여 사용된다.

[0026] 일 구현예로, 본 발명의 조성물은 10wt%와 동일하거나 이하의 킬레이트 화합물, 바람직하게는 7wt%와 동일하거나 이하의 킬레이트 화합물, 더 바람직하게는 4wt%와 동일하거나 이하의 킬레이트 화합물을 포함한다.

[0027] 본 조성물은 공동 용매(co-solvent)를 더 포함한다. 공동 용매는 조성적 성질, 즉, 포토레지스트 잔류물을 불리고, 용해하고, 씻어내는 조성물의 능력을 더욱 증진시키기 위하여 첨가된다. 이것으로 제한되는 것은 아니지만, 적절한 공동 용매는, N,N-디메틸디글리콜아민(N,N-dimethyldiglycolamine), 1,8-디아카비시클로[5.4.0]운데센(1,8-diacabicyclo[5.4.0]undecene), 아미노프로필몰폴린(aminopropylmorpholine), 트리에탄올아민(triethanolamine), 메틸에탄올아민(methylethanolamine)과 같은 치환된 알킬아민 또는 알카놀아민(alkanolamine), 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜과 같은 글리콜 용매, 디(에틸렌 글리콜)모노에틸 에테르(di(ethylene glycol)monoethyl ether), 디(프로필렌 글리콜)프로필 에테르(di(propylene glycol)propyl ether), 에틸렌 글리콜 폐닐 에테르(ethylene glycol phenyl ether), 디(프로필렌 글리콜)부틸 에테르(di(propylene glycol)butyl ether), 부틸 카비톨(butyl carbitol), 폴리글리콜 에테르(polyglycol ether), 뿐만 아니라 앞서 말한 공동 용매의 적어도 하나를 함유하는 조합물을 포함한다.

[0028] 또한, 상기 공동 용매는 극성을 가진다. 극성 화합물은 극성 용매와 섞일 수 있고, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드가 용해된 것과 같은 이온 화학종파도 섞일 수 있다. 일 구현예로, 본 발명의 조성물은 50wt%와 동일하거나 이하의 공동 용매, 바람직하게는 30wt%와 동일하거나 이하의 공동 용매, 더 바람직하게는 20wt%와 동일하거나 이하의 공동 용매를 포함한다.

[0029] 본 조성물은 계면활성제를 더 포함한다. 계면활성제는 용해되지 않는 포토레지스트 잔류물의 리프팅-off(lifting-off)와 실리콘 애칭의 감소에 도움을 주기 위해 첨가되며, 이것은 강염기에 노출된 상태에서 일어나게 된다. 이것으로 제한되는 것은 아니지만, 적절한 계면활성제는 양이온성, 음이온성, 비이온성 계면활성제, 플루오로알킬(fluoroalkyl) 계면활성제, 폴리에티렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 글리콜, 글리콜 에테르, 카복실산 염(carboxylic acid salt), 도데실벤젠 술폰산(dodecylbenzene sulfonic acid), 도데실벤젠 술폰산 염(dodecylbenzene sulfonic acid salt), 폴리아크릴레이트 폴리머(polyacrylate polymer), 실리콘 또는 변성된 실리콘 폴리머(modified silicon polymer), 아세틸레닉 디올(acetylenic diol) 또는 변성된 아세틸레닉 디올, 알킬암모늄(alkylammonium) 또는 변성된 알킬암모늄 염(alkylammonium salt) 뿐만 아니라, 앞서 말한 계면활성제 중 적어도 하나를 함유하는 조합물을 포함한다.

[0030] 일 구현예로, 본 발명의 조성물은 20wt%와 동일하거나 이하의 계면활성제, 바람직하게는 15wt%와 동일하거나 이하의 계면활성제, 더 바람직하게는 10wt%와 동일하거나 이하의 계면활성제를 포함한다.

[0031] 다른 관점에서, 본 발명은 포토레지스트를 제거하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 약 0.1~30wt%의 강염기; 약 1~30wt%의 산화제; 및 약 20~95wt%의 극성 용매를 함유하는 조성물을 적용하는 단계; 및 포토레지스트를 제거하는 단계를 포함한다.

[0032] 여기에서 사용된 포토레지스트라는 용어는 일반적으로 포토레지스트를 포함하는 층들(layers)에 적용가능하다. 그래서, 예를 들어, 본 발명의 교시에 따른 조성물과 방법은 포토레지스트 잔류물 뿐만 아니라, 포토레지스트를 제거하는데 이용된다. 덧붙여, 본 발명의 교시는 포토레지스트의 잔류물, 즉, 이것이에 의해 제한되는 것은 아니지만, 플루오르-기초 플라즈마 애칭과 같은 애칭 공정 유래 포토레지스트 잔류물의 제거에 적용된다.

[0033] 본 발명의 구체적인 구현예들을 앞서 설명하였지만, 이러한 정확한 구현예만으로 본 발명이 한정되는 것은 아니고, 그 발명이 속한 분야에서 본 발명의 진의와 범위내에서 자명하게 다른 다양한 변화와 변형이 가능하다. 다음 실시예들은 본 발명의 진의와 범위내에서 제공된 것이다. 이러한 실시예들은 단지 예시적 목적으로 단지 제공된 것이기 때문에, 본 발명이 이것만으로 제한되지는 않는다.

실시예

[0034] 다음 조성물들은 반도체 기판으로부터 포토레지스트의 실질적인 세정이 수행된다. 본 발명에 따른, 실질적인 세정이란 반도체 기판으로부터 포토레지스트를 80%이상 제거하는 것으로, 광학 전자 현미경(optical electron microscopy)으로 확인된다. 여기서 개시된 기판은 유기실리케이트 유전물질이 코팅된 실리콘 웨이퍼 위에 화학적으로 증폭된 포토레지스트가 그 위에 코팅된 것으로 구성되었다. 덧붙여, 포토레지스트는 패턴화

된 조사에 노광 및 현상되고, 패턴은 플라즈마 에칭에 의해 유전(dielectric)재료로 전이되었다.

[0035]

실시예 1

[0037]

조성물 A는 아래와 같이 제조되었다:

[0038]

조성물 A	
구성 성분	중량%
N-메틸몰폴린-N-옥시드(50wt%용액)	13.5
TMAH(25wt%용액)	7.3
물	79.2

[0039]

N-메틸몰폴린-N-옥시드(N-methylmorpholine-N-oxide)와 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH)를 채용한 다른 실시예에서 뿐만 아니라, 본 실시예에서, N-메틸몰폴린-N-옥시드(N-methylmorpholine-N-oxide)는 50wt% 용액을 사용하였고, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH)는 25wt% 용액을 사용하였다.

[0040]

조성물 A에 70°C에서 20분동안 침지(immersion)시킴으로써 포토레지스트 기판은 세정되었다. 광학 전자 현미경으로 관찰한 결과, 모든 포토레지스트 및 에칭 잔류물은 기판으로부터 제거되었다. 유전 재료의 중요한 에칭은 관찰되지 않았다.

[0041]

실시예 2

[0042]

조성물 B,C 및 D는 아래에서 보는 바와 같이 13.5wt% N-메틸몰폴린-N-옥시드, 7.3wt% TMAH, 78.9wt% 물 및 0.3wt% 억제제 2-머캅토벤즈이미디졸(2-MBI)을 각각 함유하도록 제조되었다. 2-MBI는 실시예 3에서 보는 바와 같이, 용액에 의해 구리 또는 다른 금속의 에칭을 자연시키기 위하여 조성물에 함유시켰다.

[0043]

조성물	첨가물
B	2,4-디아미노-6-메틸-1,3,5-트리아진
C	5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올
D	2-머캅토벤즈이미디졸

[0044]

포토레지스트 기판은 70°C에서 20분동안 스트리퍼(stripper)에 침지시킴으로써 세정되었다.

[0045]

실시예 3

[0046]

실리콘 웨이퍼 위 구리의 블랭킷 코팅(blanket coating)의 에칭율은 위에서 제조된 조성물 A~D를 이용하여 측정되었다. 구리층은 물리적 증기 증착에 의해 증착되었고, 그 두께는 약 1000Å이었다. 샘플들은 정해진 시간동안 조성물에 침지시켰고, 두께는 4-포인트 프로브 전기적 측정(four-point probe electrical measurement)을 사용하기 전과 후에 모두 측정하였다. 에칭율은 두께 차이 즉, 에칭 전 두께, 에칭 후 줄어든 두께를 분당 시간으로 나눠 계산하였다. 조성물 A~D의 에칭율은 아래와 같다.

[0047]

조성물	70°C에서 구리 애칭율(Å/분)
A	15.8
B	1.5
C	3.2
D	1.1

[0048]

실시예 4

[0050]

조성물 E는 아래와 같이 제조되었다:

[0051]

조성물 E	
구성 성분	중량 %
N-메틸몰폴린-N-옥시드(50wt% 용액)	13.5
TMAH(25wt% 용액)	7.5
2-머캅토벤즈이미디졸	0.08
물	64.1
N,N-디메틸디글리콜아민	15.0
폴리에틸렌글리콜 4-노닐페닐 에테르	0.05

[0052]

폴리에틸렌글리콜 4-노닐페닐 에테르(polyethyleneglycol 4-nonylphenyl ether)는 약 5개의 반복된 에틸렌글리콜이 유닛을 가진 계면활성제이다. 조성물 E에 70°C에서 20분동안 침지시킨 후, 반도체의 모든 부분으로부터 포토레지스트 잔류물이 100% 제거되었다.

[0053]

실시예 5

[0054]

조성물 F는 아래와 같이 제조되었다:

[0055]

조성물 F	
구성 성분	중량 %
N-메틸몰폴린-N-옥시드(50wt% 용액)	13.5
TMAH(25wt% 용액)	6.5
2-머캅토벤즈이미디졸	0.01
물	76.09
비이온성 계면활성제	0.1

[0056]

폴리실리콘 상 조성물 A~F의 잠재적 에칭 효과는 각각 조성물을 70°C 15분동안 실리콘상 폴리실리콘의 1000 Å 웨이퍼 부분을 침지시켜 측정하였다. 조성물 F는 폴리실리콘 표면의 어떠한 에칭 또는 러프닝(roughening)도 나타내지 않았다. 조성물 A는 폴리실리콘의 관찰될만한 러프닝(roughening)을 약간 보여주었다.

[0057]

실시예 6

[0058]

조성물 G는 다음과 같이 제조되었다:

[0059]

조성물 G	
구성 성분	중량 %
N-메틸몰폴린-N-옥시드(50wt% 용액)	13.5
TMAH(25wt% 용액)	6.5
2-머캅토벤즈이미디졸	0.01
물	79.9
변성된 아세틸레닉 디올 계면활성제	0.1

[0060]

포토레지스트 기판은 70°C에서 20분동안 조성물 G에 침지시킴으로써 세정되었다. 광학 전자 현미경으로 관찰한 결과, 모든 포토레지스트 및 에칭 잔류물은 기판으로부터 제거되었다. 그러나, 같은 조건에서, 폴리실리콘의 에칭 또는 러프닝이 관찰되었다.

[0061]

실시예 7

[0062]

조성물 H는 다음과 같이 제조되었다:

[0063]

조성물 H	
구성 성분	중량 %
N-메틸몰폴린-N-옥시드(50wt% 용액)	13.5
TMAH(25wt% 용액)	3.5

2-머캅토벤즈이미디졸	0.01
물	82.89
2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올	0.1

[0064] 실시예 5에서 기술된 폴리실리콘 코팅 웨이퍼는 70°C에서 15분동안 조성물 H에 침지시켰을 때, 에칭 또는 러프닝이 나타나지 않았다. 그러나, 조성물 H는 기판으로부터 대량의 포토레지스트 크러스트(crust)를 제거하는데 실패하였다.

[0065] 실시예 8

[0066] 조성물 I는 다음과 같이 제조되었다:

[0067]

조성물 I	
구성 성분	중량 %
N-메틸몰폴린-N-옥시드(50wt% 용액)	13.5
TMAH(25wt% 용액)	7.3
2-머캅토벤즈이미디졸	0.2
물	43.9
비이온성 플루오로계면활성제	0.1
부틸 카비톨	5
N,N-디메틸디글리콜아민 아민	15
1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센	15

[0068] 조성물 I을 사용함으로써, 폴리실리콘의 적절히 보호하는 포토레지스트의 제거가 관찰되었다. 70°C에서 15분동안 폴리실리콘을 샘플에 침지시켰을 때, 약간의 에칭 또는 러프닝이 나타났다. 구리 에칭율은 0.15Å/분으로 낮은 수준으로 유지되었고, 텡스텐 에칭율은 0.67Å/분 수준으로 유지되었다. 구리와 텡스텐 샘플은 70°C에서 40분동안 침지시켰다.

[0069] 실시예 9

[0070] 조성물 J는 다음과 같이 제조되었다:

[0071]

조성물 J	
구성 성분	중량 %
N-메틸몰폴린-N-옥시드(50wt% 용액)	13.5
TMAH(25wt% 용액)	7.3
2-머캅토벤즈이미디졸	0.2
물	49
펜타메틸디에틸린트리아민	30

[0072] 조성물 J는 트렌치 피쳐(trench features)로부터의 잔류물과 포토레지스트를 완전히 제거하였고, 본드 패드 영역(bond pad area)으로부터 약 40%의 포토레지스트 잔류물을 제거하였다. 트렌치 피쳐는 약 0.2 마이크론 디멘션(dimension)의 1:1 선/공간 쌍으로 구성되었고, 본드 패드 영역은 약 2 마이크론 디멘션의 스퀘어 더미 피쳐(square dummy features)의 스퀘어 어레이(square array)로 구성되었다.

[0073] 실시예 10

[0074] 조성물 K는 다음과 같이 제조되었다.

[0075]

조성물 K	
구성 성분	중량 %
N-메틸몰폴린-N-옥시드(50wt% 용액)	13.5
TMAH(25wt% 용액)	7.3

2-머캅토벤즈이미디졸	0.2
물	58.0
펜타메틸디에틸렌트리아민	20.0
보릭산	1.0

[0076] 조성물 K는, 70°C에서 20분동안 침지시킴으로써 본드 패드 영역 5%의 세정과 아울러, 트렌치 상에 약간의 포토레지스트 잔류물을 남겼다.

[0077] 실시예 11

[0078] 조성물 L은 다음과 같이 제조되었다:

조성물 L	
구성 성분	중량 %
N-메틸몰폴린-N-옥시드(50wt% 용액)	13.5
TMAH(25wt% 용액)	7.3
2-머캅토벤즈이미디졸	0.2
물	49.0
N-(3-아미노프로필)-몰폴린	30.0

[0080] 조성물 L은, 70°C에서 16분동안 침지시켰을 때, 본드 패드 영역으로부터는 99.9% 이상을, 트렌치로부터는 포토레지스트를 완전히 제거시켰다.

[0081] 실시예 12

[0082] 조성물 M은 다음과 같이 제조되었다:

조성물 M	
구성 성분	중량 %
N-메틸몰폴린-N-옥시드(50wt% 용액)	13.5
TMAH(25wt% 용액)	7.3
2-머캅토벤즈이미디졸	0.2
물	49.0
N-하이드록시에틸몰폴린	30.0

[0084] 조성물 M은, 70°C에서 16분동안 침지시켰을 때, 본드 패드 영역 및 트렌치 피쳐에서 포토레지스트를 각각 0% 및 10% 제거시켰다.

[0085] 실시예 13

[0086] 조성물 N은 다음과 같이 제조되었다:

조성물 N	
구성 성분	중량 %
N-메틸몰폴린-N-옥시드(50wt% 용액)	13.5
TMAH(25wt% 용액)	7.3
2-머캅토벤즈이미디졸	0.08
물	64.1
N,N-디메틸디글리콜아민 아민	15.0

[0088] 조성물 N은, 70°C에서 20분동안 침지시켰을 때, 본드 패드 영역으로부터는 95%, 트렌치 피쳐로부터는 포토레

지스트 크러스트를 완전히 제거시켰다.

[0089] 실시예 14

[0090] 조성물 0는 다음과 같이 제조되었다:

조성물 0	
구성 성분	중량 %
N-메틸몰폴린-N-옥시드(50wt% 용액)	12.6
TMAH(25wt% 용액)	11.7
2-머캅토벤즈이미디졸	0.08
물	75.3
폴리에틸렌글리콜 디노닐페닐 에테르	0.3

[0092] 폴리에틸렌글리콜 디노닐페닐 에테르(polyethyleneglycol dinonylphenyl ether)은 약 150개의 반복된 에틸렌 글리콜 유닛들을 포함하는 계면활성제이다. 조성물 0는, 70°C에서 20분동안 침지시켰을 때, 본드 패드 영역으로부터는 포토레지스트를 완전히 제거시켰고, 트렌치 피쳐로부터는 포토레지스트 크러스트를 완전히 제거시켰다.

[0093] 비교예 1

[0094] 비교예 1은 10wt%의 하이드록실아민, 10wt%의 물 및 80wt%의 디글리콜아민으로 구성된다. 에칭된 포토레지스트 기판들을 조성물에 70°C에서 30, 50, 60분동안 침지시킨 후, 물로 런스하였다. 광학 전자 현미경으로 관찰한 결과, 비교 조성물 I은 포토레지스트 잔류물의 상부층 아래로부터의 포토레지스트를 용해하였으나, 남겨진 잔류물층이 붕괴되어 모든 부분에서 샘플에 부착되었다.