



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

G03F 7/42 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 7/22 (2006.01)

H01L 21/302 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0003772

(43) 공개일자 2007년01월05일

(21) 출원번호 10-2006-7009959

(22) 출원일자 2006년05월22일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년05월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/035148

(87) 국제공개번호 WO 2005/043250

국제출원일자 2004년10월22일

국제공개일자 2005년05월12일

(30) 우선권주장 10/689,657 2003년10월22일 미국(US)

(71) 출원인 이케이씨 테크놀로지, 인코포레이티드
미국 94545 캘리포니아 헤이워드 배링턴 코트 2520

(72) 발명자 참 리차드 윌리엄
미국 캘리포니아 94513 브랜트우드 550 애플 힐 드라이브
주 데-링
미국 캘리포니아 94087-1013 서니베일 1115 블레어 애비뉴
스몰 로버트 제이
미국 아리조나 85747 투손 5198 사우스 시바노 블루바드
리 시잉
미국 캘리포니아 94536 프레몬트 925 에로우테일 테라스

(74) 대리인 석혜선
김용인

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 석영 코팅된 폴리실리콘 및 기타 물질을 세정하기 위한비스-콜린 및 트리스-콜린의 사용법

(57) 요약

본 발명의 세척용 또는 감광성 수지 박리용 조성물은: (a)극성 비양성자성 유기용매, 바람직하게는 고리형 질소함유 화합물, 더욱 바람직하게는 N-알킬-2-피롤리돈(예를 들면, N-methyl-2-pyrrolidinone)을 5 내지 50 중량부, 바람직하게는 15 내지 35 중량부, 더욱 바람직하게는 20 내지 30 중량부로, 예컨대 24 내지 26 중량부; (b)비스-콜린(bis-choline)/트리스-콜린(tris-choline)의 염을 0.2 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 5 중량부로, 예컨대 2 내지 4 중량부; (c)설폭사이드, 바람직하게는 알킬설폭사이드, 더욱 바람직하게는 디메틸 설폭사이드, 메틸 설폭사이드 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것으로, 50 내지 94 중량부, 바람직하게는 60 내지 84 중량부, 더욱 바람직하게는 66 내지 76 중량부로, 예컨대 70 내지 72 중량부 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

- (a) 3.5를 초과하는 쌍극자 모멘트를 가지는 극성 비양성자성 질소함유 용매를 약 5 내지 약 50 중량%;
- (b) 비스-콜린 염, 트리스-콜린 염 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 콜린 유도체를 약 0.2 내지 약 20 중량%;
- (c) 설펡사이드, 설펡 또는 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 황 함유 용매를 약 50 내지 약 94 중량%;
- 포함하는 세정용 또는 감광성수지 박리용 조성물.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 극성 비양성자성 질소함유 용매가 N-메틸-2-피롤리돈을 포함하는 조성물.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

상기 극성 비양성자성 질소함유 용매가 약 15 내지 약 35 중량% 존재하는 조성물.

청구항 4.

제 3항에 있어서,

상기 극성 비양성자성 질소함유 용매가 약 20 내지 약 30 중량% 존재하는 조성물.

청구항 5.

제 4항에 있어서,

상기 극성 비양성자성 질소함유 용매가 약 24 내지 약 26 중량% 존재하는 조성물.

청구항 6.

제 1항에 있어서,

상기 콜린 유도체가 약 0.5 내지 약 10 중량% 존재하는 조성물.

청구항 7.

제 6항에 있어서,

상기 콜린 유도체가 약 1 내지 약 5 중량% 존재하는 조성물.

청구항 8.

제 7항에 있어서,

상기 콜린 유도체가 약 1 내지 약 3 중량% 존재하는 조성물.

청구항 9.

제 1항에 있어서,

상기 황함유 용매가 디메틸설폭사이드, 메틸설폭사이드 또는 이들의 혼합물을 포함하는 조성물.

청구항 10.

제 9항에 있어서,

상기 황함유 용매가 약 60 내지 약 84 중량% 존재하는 조성물.

청구항 11.

제 10항에 있어서,

상기 황함유 용매가 약 66 내지 약 76 중량% 존재하는 조성물.

청구항 12.

제 11항에 있어서,

상기 황함유 용매가 약 70 내지 약 72 중량% 존재하는 조성물.

청구항 13.

제 1항에 있어서,

실질적으로 물을 더 함유하지 않는 조성물.

청구항 14.

제 1항에 있어서,

추가적인 아민류, 추가적인 부식 방지제, 추가적인 킬레이트 시약, 추가적인 계면활성제, 추가적인 유기용매, 추가적인 산 및 추가적인 염기들 중 하나 또는 그 이상을 실질적으로 더 함유하지 않는 조성물.

청구항 15.

제 14항에 있어서,

추가적인 아민류, 추가적인 부식 방지제, 추가적인 킬레이트 시약, 추가적인 계면활성제, 추가적인 유기용매, 추가적인 산 및 추가적인 염기 모두를 실질적으로 더 함유하지 않는 조성물.

청구항 16.

제 1항에 있어서,

최대 10 중량% 까지 물을 더 함유하는 조성물.

청구항 17.

(a) 3.5를 초과하는 쌍극자 모멘트를 가지는 극성 비양성자성 질소함유 용매를 약 5 내지 약 50 중량%;

(b) 비스-콜린 염, 트리스-콜린 염 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 콜린 유도체를 약 0.2 내지 약 20 중량%;

(c) 설펡사이드, 설펡 또는 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 황 함유 용매를 약 50 내지 약 94 중량%;

로 필수적으로 구성되는 세정용 또는 감광성수지 박리용 조성물.

청구항 18.

제 17항에 있어서,

상기 극성 비양성자성 질소함유 용매가 N-메틸-2-피롤리돈을 포함하는 조성물.

청구항 19.

제 17항에 있어서,

상기 극성 비양성자성 질소함유 용매가 약 15 내지 약 35 중량% 존재하는 조성물.

청구항 20.

제 19항에 있어서,

상기 극성 비양성자성 질소함유 용매가 약 20 내지 약 30 중량% 존재하는 조성물.

청구항 21.

제 17항에 있어서,

상기 콜린 유도체가 약 0.5 내지 약 10 중량% 존재하는 조성물.

청구항 22.

제 21항에 있어서,

상기 콜린 유도체가 약 1 내지 약 5 중량% 존재하는 조성물.

청구항 23.

제 17항에 있어서,

상기 황함유 용매가 디메틸설폭사이드, 메틸설폭사이드 또는 이들의 혼합물을 포함하는 조성물.

청구항 24.

제 23항에 있어서,

상기 황함유 용매가 약 60 내지 약 84 중량% 존재하는 조성물.

청구항 25.

제 24항에 있어서,

상기 황함유 용매가 약 66 내지 약 76 중량% 존재하는 조성물.

명세서

기술분야

본 발명은 조성물과, 기관으로부터 잔해와 찌꺼기들을 세정, 용매화(solvating), 용해 및/또는 제거하는 방법에 관한 것이다. 더 자세히는, 조성물과, 중합성 소재 및 석영제품(quartzware)으로부터 유기산화물, 유기금속산화물 및 금속산화물의 세정방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가적으로 조성물과, 마이크로회로(microcircuit)로부터 용매와 저항물질을 씻어내는 방법에 관련이 있다.

배경기술

세정 용매는 산업 전반에 걸쳐 사용되고 있다. 이러한 용매는 기능 및 효과 면에서 차이를 나타내며 다양한 유기 및 무기 물질로부터 조성물을 형성하며 제작된다. 세정 용매가 효과적이기 위해서는 세정 용매, 제거될 물질, 주변소재 또는 기관에서 제거될 물질이나 찌꺼기들이 세정 용매에 의해 주변소재에 해를 끼치지 않고 용해, 용매화, 제거될 수 있는지를 확인하기 위해 실험되어야 한다. 세정 용매를 선택할때는 pH, 극성, 화학적 활성 및 화학적 호환성등의 몇몇 요인을 고려하여야 한다. 환경규제, 안전성 및 비용 등의 기타 요인들 역시 세정 용매를 활용할 때 고려해야 한다.

콜린(choline) 및 기타 용매가 산업계에서 다양한 과정에 활용되어 왔다. 예를 들면, 이러한 콜린 조성물들은 마이크로 프로세서 산업, 자동차 산업 등에 활용되어왔다. 이러한 산업 및 기타 업계에서 콜린 화합물 및 콜린 화합물 유도체의 사용에 따른 문제점들이 있어왔다.

마이크로 프로세서 산업에서는, 장치에 대해 다양한 소재들이 활용된다. 전형적으로, 많은 수의 베이스 구조물들이 실리콘 또는 석영제품(예를 들어, 이산화규소)으로 만들어진다. 또한 이러한 업계에는 구리, 알루미늄, 금 및 은 등의 금속제품도 존재한다. 이런 복잡한 구조물들을 제작하는 공정은 종종 너무 섬세하여 기계적인 방법은 활용될 수 없다. 사진식판 공정이 마이크로회로에 패턴을 구성하는데 종종 사용된다. 이러한 공정은 마이크로회로에 패턴을 제작하기 위해, 기판에 코팅된 절연막 또는 도전성 금속막(산화물막, 구리막, 또는 알루미늄 합금막 등등)위에 감광성 수지를 활용한다. 이러한 감광성 수지는 뒤이어 패턴이 기판에 에칭되거나 윤곽을 형성할 수 있도록 패턴을 기판에 정확하게 그리기 위한 차폐물질로 쓰인다. 감광성 수지를 웨이퍼 상에 분배함으로써 웨이퍼 표면에 감광성 수지를 도포하기 위해 스핀 스테이션(spin station)이 사용된다. 스핀 스테이션은 웨이퍼를 지지하고 회전시키는 회전 척(chuck)과 이 회전 척을 회전시키기 위해 모터에 연결된 스핀들을 포함한다. 스핀 스테이션은 또한 웨이퍼에 감광성 수지를 도포하기 위한 캐치컵(catch cup)과 분배기를 포함한다. 회전코팅 공정중에 척의 회전은 웨이퍼를 빨리 회전시키고, 이는 감광성 수지를 웨이퍼 표면에 뿌리고 과량의 감광성 수지를 웨이퍼로부터 제거한다. 그리고 기판을 준비하는 마지막 단계는 분사되지 않은 레지스트 물질 및 에칭이 행해졌다면 에칭 찌꺼기를 기판으로부터 제거하는 것을 포함한다. 연이어 마이크로회로에 사용하기에 충분한 순수한 웨이퍼를 제공하기 위해 모든 감광성 수지, 유출물 및 기타 잔재와 찌꺼기들을 제거하는 것이 매우 중요하다.

또한, 플라즈마 에칭, 활성 이온 에칭, 또는 이온 절삭들이 기판에 패턴 윤곽을 나타내기 위해 이용된다. 이러한 에칭 공정중에, 부차적인 유기금속 화합물이 기판 소재의 사이드 월 상에 형성될 수 있다. 최근 발달한 감광성 수지의 효과적인 제거 기술은 플라즈마 산화로서, 플라즈마 에칭(ashing)으로 알려져 있다. 그러나, 이러한 공정은 감광성 수지의 제거에 효과적인 반면, 에칭 과정중에 기판의 사이드 월에 형성된 유기금속 중합체의 제거에는 효과적이지 못하다.

폴리이미드가 또한 구성 보조물, 부동화제(passivant) 및 층간 절연체로서 마이크로 전자기기에 사용된다. 구성 보조물로서의 폴리이미드의 사용은 폴리이미드를 감광성 수지, 다층 감광성 수지의 구조 내에서의 평탄화층 및 이온 임플란트 마스크로서 적용되는 것을 포함한다. 이러한 적용들에서, 중합체는 웨이퍼나 기판에 도포되고, 연이어 적당한 방법으로 경화되고 패턴 형성 후에 제거된다. 종래의 수많은 제거제들이 폴리이미드가 일단 경화되고 나면 이를 제거하는데 충분히 효과적이지 못하다. 이러한 폴리이미드의 제거는 보통 히드라진이나 산소 플라즈마 내에서 기판을 끓임으로써 달성된다.

사진식판 공정에서의 캐치컵 역시 세정되어야 한다. 캐치컵의 주변 온도 및 습기를 조절하기 위해 깨끗한 공기가 스핀 스테이션으로 직접 통과한다. 감광성 수지가 전형적으로 고농도의 휘발성 용매를 함유하기 때문에 감광성 수지는 빨리 건조되고 캐치컵의 바닥에서 흘러나올 수 있기 때문에 캐치컵의 벽면에 들러붙게 된다. 이 수지는 캐치컵의 내벽 상부, 바닥 및 옆면에 증착된다. 몇번의 공정 사이클 후에 과량의 감광성 수지는 캐치컵의 내벽에 적층되기 시작할 수 있다. 몇번의 공정 순환 이후에도 과량의 감광성 수지는 캐치컵의 내벽에 적층되기 시작할 수 있다. 캐치컵의 내벽에 이러한 적체는 웨이퍼 주변의 원하는 공기 흐름을 변형시킬 수 있고, 웨이퍼의 오염 및 질 낮은 코팅 균일성을 유발할 수 있다.

전형적으로, 캐치컵의 세정은 스핀 스테이션으로부터 분리하여 세정액을 오염된 내부표면에 수동으로 도포하는 것이었다. 캐치컵의 또다른 세정 방법은 두개의 회전하는 캐치컵을 가지는 시스템을 포함한다. 두번째 캐치컵의 오염된 벽면에 세정액이 분배되는 동안 하나의 캐치컵이 적극적으로 과량의 감광성 수지를 받아낸다. 이 과정에 사용되는 용매는 안전성에 문제를 드러내는데, 그들이 건강 또는 환경에 해를 끼칠 수 있기 때문이다. 이러한 위험성은 재료를 다루는 비용 및 안전장비의 비용을 증가시킴으로써 총 비용의 증가를 가져온다.

전통적으로, 예를 들면 이산화규소 같은 유전물질로 분리되어있는 알루미늄 또는 알루미늄 합금으로 만들어진 인터커넥트를 형성하기 위해 감광성 수지 물질이 사용된다. 최근에 더욱 발달한 인터커넥트는 구리를 도전성 물질 및 저유전율(low-k)의 유전성 물질(이산화 실리콘의 유전상수(ϵ)보다 더 작은 유전상수를 가지는 유전물질)로 사용한다. 구리와 결국 알루미늄을 통합하기 위해, 패턴이 감광성 수지에서 유전체를 통해 이동한다. 빈틈은 도전층으로 메워진다. 이 공정은 다마스커스 공정으로 불리며 단일층 인터커넥트(싱글 다마스커스) 혹은 수평 및 수직 인터커넥트 양자(듀얼 다마스커스) 모두를 통합할 수 있다. 경로는 항상 정상에서 아래에 깔린 금속선을 공개하고, 인터커넥트를 따라 전기저항을 최소화하기 위해 경로의 청결이 요구된다.

상기의 구조물들을 제작하기 위해 다양한 방법들이 발달해 왔는바, 예를 들면 U.S. 특허번호 5,739,579; 5,635,423; 5,705,430 및 5,686,354 등에 개시되어 있으며, 이들은 유전체 더미에 선택적인 층을 포함할 수 있으나 공통적으로:

- 금속에 손상 없이 제 2 금속층이 증착되기 전에 경로에서 에칭 후 찌꺼기가 제거될 필요가 있다.
- "오프닝"이라 불리는 최종 에칭 중에 사이드 월과 아래에 놓인 구리 표면 위에 된 모든 유전물질들이 구리 화합물로부터 제거될 필요가 있다.
- 이후의 공정을 위해 에칭챔버로부터 공기중으로 웨이퍼를 이동하는것은 경로저항을 줄이기 위해 세척되어야 하는 산화 구리 화합물 CuO 또는 Cu₂O를 생성하게된다.

금속 찌꺼기의 흡착을 제거하거나 피하기 위해 소량(일반적으로 1중량% 내지 5중량%)의 콜린 및 기타 화합물을 포함함으로써 반도체 산업에서 사용된 물질을 세정하는 것이 선행기술에 개시되어왔다(U.S. 특허번호 4,239,661 및 4,339,340 그리고 일본특허번호 6-163495, 6-041773, 2-275631 및 1-191450). 콜린 베이스 역시 명백히 작용하는 감광성 수지의 현상액으로서의 사용이 잘 알려져 있다(U.S. 특허번호 4,294,911 및 4,464,461). 콜린 베이스가 박막층의 선명도를 위한 금속의 에칭제로 작용할 수 있다는 것과(일본특허번호 62-281332, U.S. 특허번호 4,172,005), 구리를 에칭할 때 에칭챔버에 콜린 원자를 첨가하는 것이 공정 온도를 낮추고, 그리하여 구리의 산화를 최소화한다는 것이 알려져 왔다. 집적회로 내의 감광성 수지 및 감광성 수지 찌꺼기를 제거하기 위해 콜린을 함유하는 4급 암모늄 수산화물의 수용액과 친핵성 아민 및 당 및/또는 당알코올의 조합이 U.S. 특허번호 5,846,695에 개시되어 있다.

이런 제품들의 제작 및 활용중의 과도한 코팅 및 제작과정중의 유출물이 석영제품상에 남을 수 있다. 전자기기에 있어서, 제품 세정과정의 효율이 완성품의 신뢰도에 직접적으로 영향을 미칠 수 있다. 예를 들면, 깨끗한 표면이 양호한 결합과 코팅을 보장하는데 필요하며, 화학적 불순물은 부식을 유발할 수 있고, 분진은 누전 혹은 단전을 일으킬 수 있는 도전성 경로를 제공할 수도 있다. 이러한 것들은 주로 기기들이 사용처에 투입된 후 발생하는 시간관련 고장들이다. 화학 용매에 대해 각기 다른 활성 및 내성을 가지는 다양한 타입의 소재가 존재하는 점을 포함하는 많은 이유 때문에 마이크로프로세서 업계에서 이러한 유출물들의 제거는 지속적인 어려움을 겪어왔다. 인쇄회로판에서 솔더를 제거하는 것은 유기용매 또는 수성 세정 용매중 하나로 기판을 반드시 씻어주는 것이다. 환경에 대한 관심에 의해 부가된 유기용매계의 사용제한의 증가로, 수성세정이 유체 제거 공정을 장악하기 시작했다. 어느것을 사용하던 간에 여기에는 일반적으로 하나 이상의 계면 활성제의 작용으로 유체가 용해되거나 분산되는 용해/회석/수세의 과정이 포함된다.

반도체 업계에 사용되고 있는 현존하는 세정 화합물들은 다음과 같은 이유로 인해 적절하지 못하다:

- 아민 함유 제품들은 구리와 함께 쓸 수 없으며, 노출된 장소의 금속을 용해시킨다.
- 묽은 플루오르화수소산(DHF) 용액은 유전체의 사이드 월을 적극적으로 공격하여 사이드 월 중합체와 CuO를 제거하며, 이로인해 기기의 설계된 형태를 변화시킨다. 게다가 이런 용매들은 Cu₂O나 CF_x 화합물의 세정에 효과적이지 못하다.

선택적으로 구리가 노출되기 전에 감광성 수지는 제거되거나 제거되지 않을 수 있다. 통상적인 감광성 수지의 제거 기술을 사용하는 것은 다음의 이유들로 인해 이상적이지 못하다:

- 산소 플라즈마 단계는 구리를 CuO나 Cu₂O로 산화시켜 경로 저항을 증가시킨다.
- 산소 플라즈마 단계는 유기유전물질이 사용된 경우 유전물질을 제어되지 않은 방식으로 에칭하므로 유기유전물질에 이롭지 못하다.
- 에컨대 N-메틸 피롤리돈(pyrrolidone)을 함유하는 제품과 같은 감광성 수지의 제거에 사용되는 종래의 용매는 유전상수 및 유기 유전체의 특성을 회복하기 위한 별도의 경화단계를 필요로 할 수도 있다.

알루미늄($\rho=2.7\Omega\text{cm}$)보다 우수한 도전성($\rho=1.7\Omega\text{cm}$)을 가지는 비교적 저렴한 금속이므로 구리가 선택되어져 왔다. 그러나 이 금속의 주된 결점은 첫째로는 실리콘에 대한 높은 확산성으로, 전면 단부의 기기에서는 소멸되는 단점의 위험이 있고, 두번째로는 통상적인 방법에 의한 건식에칭과 집적의 어려움이다. 이에 더하여 구리는 주변 환경에 대한 산화성 보호막(알루미늄과 같이)을 형성하지 못하여 이 금속으로 작업하는 것을 매우 곤란하게 만든다.

빈틈을 채우는 측면에 대해, 저유전율의 유전물질에 대한 업계의 선택은, 다양한 후보가 제시되어왔음에도 불구하고 아직 뚜렷하지가 않다. 더 낮은 유전상수를 얻기위해 일반적으로 적은 실리콘과 많은 탄소를 사용하는 경향을 보여왔다. 그리하

여 무기물질(SiO_2 [$\epsilon=4$], SiOF [$\epsilon=3.5$] 등)에서 실세스퀴옥산(silsesquioxane) 타입의 물질(HSQ, MSQ [$3.0 < \epsilon < 3.5$] 등)로, 나아가 벤질 사이클로부탄(BCB) 또는 저유전성 실리콘(SiLK)과 같은, 공기층으로 인해 극도로 낮은 유전율 수치를 얻을 수 있는 유기물질로 논리적인 진보가 있어왔다.

본 출원인은 지난 몇년간을 통해, 디자인이 유전층에 에칭되고 도전성 전선으로 채워진 후 평탄화되는 구조물의 다마스커스 타입의 위급함을 보아왔다. 듀얼 다마스커스 구조물은 하나의 증착단계에 회선과 경로 양자를 집적하는 장점을 가지고 있다: 이것은 공정의 수를 줄이고 따라서 비용 효율적이다. 그러나 오늘날 이러한 구조가 시급한 이유는 이것이 구리를 도입하는 가장 저렴한 길이라는 사실이다.

반사방지 코팅, 접착 촉진제, 방습제, 확산 방지제, 연마 정지층, 매장된 에칭 마스크 등등의 목적을 가지는 일련의 층들을 통합하는 다양한 구조의 듀얼 다마스커스 구조물이 존재한다. 이것들을 사용해야할지 말아야 할지, 이들에 어떤 물질(SiO_xN_y 또는 Si_xN_y)을 사용할지 선택하는 것은 종종 저유전물질의 최종선택에 달려있다.

극성 용매와 아민 화합물의 조합을 함유하는 감광성 수지를 벗겨내는 화합물로서 알려진 것들은 다음을 포함한다:

1. U.S. 특허번호 4,403,029에는 꼭 세정제는 아니지만 감광성 수지를 벗겨내 박리용 물질로, 디메틸아세트아마이드 또는 디메틸포름아마이드 및 알칸올아민류를 포함하는 알카라인/용매 혼합물이 개시되어 있다.
2. U.S. 특허번호 4,428,871, 4,401,747 및 4,395,479에는 2-피롤리돈, 디알킬설폰 및 알칸올 아민류를 함유하는 세정제가 개시되어 있다.
3. U.S. 특허번호 4,744,834에는 2-피롤리돈과 테트라메틸암모늄 수산화물을 함유하는 세정제가 개시되어 있다. 그러나 이러한 박리용 조성물은 금속 구조물이 주로 Al-Si 또는 Al-Si-Cu를 포함하거나 알루미늄과 유기금속 화합물만을 함유하는 찌꺼기를 포함할 때, 단일 금속층을 포함하는 마이크로회로의 단순한 제조에 있어 접촉 개구부 및 금속 라인 에칭으로부터 "사이드 월 중합체"를 세척하는 데에 성공적이라는 것만이 입증되어 왔다.
4. U.S. 특허번호 4,617,251은 (A)선택된 아민 화합물(예를 들면, 2-(2-아미노에톡시)-에탄올; 2-(2-아미노에틸아미노)-에탄올; 및 이들의 혼합물)과 (B)선택된 극성용매(예를 들면, N-메틸-2-피롤리딘온 [pyrrolidinone], 테트라하이드로푸르푸릴 [tetrahydrofurfuryl] 알코올, 이소포론 [isophorone], 디메틸 설폭사이드, 디메틸 아디프산, 디메틸 글루타르산, 설포란 [sulfolane], 감마-부티롤락톤 [butyrolactone], N,N-디메틸아세트아마이드 및 이들의 혼합물)를 함유하는 적극적인 감광성 수지 박리용 조성물을 교시한다. 이 참증은 추가적으로 물 뿐 아니라 염료, 착색제, 습윤제, 계면활성제 및 소포제를 본 화합물에 첨가할 수도 있다는 것을 교시한다.
5. U.S. 특허번호 4,770,713은 (A)선택된 아마이드(예를 들면, N,N-디메틸아세트아마이드; N-메틸아세트아마이드; N,N-디에틸아세트아마이드; N,N-디프로필아세트아마이드; N,N-디메틸프로피온아마이드; N,N-디에틸부티르아마이드 및 N-메틸-N-에틸 프로피온아마이드)와 (B)선택된 아민 화합물(예를 들면, 모노에탄올아민, 모노프로판올아민, 메틸-아미노에탄올)을 함유하는 적극적인 감광성 수지 박리용 조성물을 교시한다. 이 특허는 또한 본 박리제가 물과 혼합할 수 있는 비이온성 세척제를 선택적으로 함유한다고 교시한다.
6. U.S. 특허번호 4,824,763은 (A)트리아민(예를 들면, 디에틸렌-트리아민)과 (B)극성용매(예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈, 디에틸포름아마이드, 부티롤락톤, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 염소화 탄화수소)를 함유하는 적극적으로 작용하는 감광성 수지 박리용 조성물을 교시한다.
7. U.S. 특허번호 4,904,571은 (A)용매(예를 들면, 물, 알코올, 에테르, 케톤, 염소화 탄화수소 및 방향족 탄화수소); (B)상기 용매에 용해된 알카라인 화합물(예를 들면, 1급아민, 2급아민, 3급아민, 고리형 아민, 폴리아민, 4급암모늄아민, 설포늄 하이드록사이드 [sulfoniumhydroxide], 알칼리하이드록사이드, 알칼리카보네이트, 알칼리 인산염 [phosphate] 및 알칼리 피로포스페이트 [pyrophosphate]); 및 (C)상기 용매에 용해된 수소화붕소(예를 들면, 수소화붕소나트륨, 수소화붕소리튬, 디메틸아민보론, 트리메틸아민보론, 피리다노보론 [pyridane borone], tert-부틸아민보론, 트리에틸 아민보론 및 부정형보론)를 함유하는 인쇄회로기판 감광성 수지 박리용 조성물을 교시한다.
8. U.S. 특허번호 5,102,777은 (A)용매(예를 들면, 피롤리돈 화합물, 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 일산화황 화합물, 설포란 화합물 또는 이들의 혼합물); (B)아민(예를 들면, 알칸올아민); 및 (C)지방산(예를 들면, 카프르산, 라우르산, 탈미트르산 [talmitric acid], 카프릴산, 미리스트산, 올레산, 스테아르산, 리놀레산, 리놀산, 부틸산, 아비에트산, 이소옥토산

[isooctioic acid], 이소헥사데칸산, 이소스테아르산, 베헨산[behenic acid], 운데실렌산, 하이드록시스테아르산, 킠파노돈산[chipanodonic acid], 아라키돈산[arachidonic acid], 올레오스테아르산, 및 2-에틸헥사데카닐산)을 함유하는 양성 감광성 수지 박리용 조성물을 교시한다.

9. U.S. 특허번호 5,279,791은 (A)하이드록실아민; (B)적어도 하나의 알칸올아민; 및 (C)적어도 하나의 극성 용매를 함유하는 감광성 수지 박리용 조성물을 교시한다.

10. U.S. 특허번호 5,308,745는 (A)박리용 용매(예를 들면, 2-피롤리딘온, 1-메틸-2-피롤리딘온, 1-에틸-2-피롤리딘온, 1-프로필-2-피롤리딘온, 1-하이드록시에틸-2-피롤리딘온, 디에틸렌글리콜 모노알킬에테르, 디알킬 설펜, 디메틸 설펜사이드, 테트라하이드로티오펜-1,1-다이옥사이드, 폴리에틸렌 글리콜, 디메틸아세트아마이드 및 디메틸포름아마이드); (B)친핵성 아민(예를 들면, 1-아미노-2-프로판올, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, 2-아미노에탄올, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올, 및 2-(2-아미노에틸아미노)에틸아민); 및 (C)비질소성 약산(예를 들면, 아세트산, 프탈산, 2-머캅토벤조산, 2-머캅토에탄올, 1,3,5-트리하이드록시벤젠, 파이로갈롤[pyrogallol], 레조르시놀[resorcinol], 4-tert-부틸카테콜, 카르본산 및 하이드로플루오르산)을 함유하는 알카라인 함유 감광성 수지 박리용 조성물을 교시한다.

11. U.S. 특허번호 5,334,332는 (A)하이드록실아민; (B)적어도 하나의 알칸올아민; (C)물; (D)선택적으로, 적어도 하나의 극성용매; 및 (E)선택적으로, 웨이퍼상의 표면 금속 오염을 줄이기 위해 킬레이트 시약을 함유하는 감광성 수지 박리용 및 세정용 조성물을 교시한다.

12. U.S. 특허번호 5,399,464는 (A)트리아민(예를 들면, 디에틸렌 트리아민); (B)비극성 또는 극성 유기용매(예를 들면, N-메틸 피롤리돈)를 함유하는, 양성 유기 감광성 수지를 기관에서 제거하기 위한 박리용 조성물을 교시한다.

13. U.S. 특허번호 5,417,802는 (A)1급 또는 2급 아민류; (B)용매(예를 들면, 디메틸 설펜사이드 또는 디에틸아세트아마이드); 및 (C)클라운 에테르나 고리형 텍스트린 같은 유기 리간드를 함유하고 감광성 수지의 제거 또는 금속에칭 후 청소에 유용한 물질을 교시한다.

14. R. 오타니(칸토 케미컬)의 1988. 08. 29자 일본공표 특허출원 63-208043는 (A)1,3-디메틸-2-이미다졸리딘온; (B)수용성 유기 아민(예를 들면, 모노에탄올아민, 2-(2-아미노에톡시)-에탄올, 트리에틸렌[테트라아민])을 함유하고 적극적으로 작용하는 감광성 수지 박리용 조성물을 교시한다. 이 출원은 또한 박리제에 계면활성제가 첨가될 수 있다는것도 교시한다.

15. K. 마즈모토(아하시 케미컬)의 1989. 03. 28자 일본공표 특허출원번호 64-081949는 (A)용매(예를 들면, 감마-부티롤락톤, N-메틸 포름아마이드, N,N-디메틸 포름아마이드, N,N-디메틸 아세트아마이드 또는 N-에틸디에탄올아민); (B)아미노 알코올(예를 들면, N-부틸-에탄올아민 및 N-에틸디에탄올아민); (C)물을 함유하고 적극적으로 작용하는 감광성 수지 박리용 조성물을 교시한다.

16. H. 고토(텍사스 인스트루먼트, Japan and Kanto Chemical, Inc.)의 1992. 12. 04자 일본공표 특허출원번호 4-350660는 (A)1,3-디메틸-2-이미다졸리딘온(DMI); (B)디메틸설펜사이드(DMSO) 및 (C)수용성 아민(모노에탄올아민 또는 2-[2-아미노에톡시]-에탄올)을 함유하는 양성 감광성 수지 박리제를 교시하는데, 상기 수용성 아민의 양은 7-30 중량% 이다.

17. 일본공표 특허출원번호 1999-197523에는 5-15 중량%의 알칸올아민, 35-55 중량%의 설펜사이드 또는 설펜 화합물, 및 35-55 중량%의 글리콜 에테르를 포함하는 LCD 장비의 제작에 사용되는 감광성 수지의 박리용 조성물이 개시되어 있다.

18. 일본공표 특허출원번호 08087118에는 50-90 중량%의 알칸올아민, 및 50-10 중량%의 디메틸 설펜사이드 또는 N-메틸-2-피롤리돈을 포함하는 박리용 조성물이 개시되어 있다.

19. 일본공표 특허출원번호 03227009에는 에탄올아민 및 디메틸 설펜사이드를 포함하는 박리용 조성물이 개시되어 있다.

20. 일본 특허번호 07069619에는 알칸올아민, 디메틸 설펜사이드 및 물을 포함하는 박리용 조성물이 개시되어 있다.

21. U.S.특허번호 5,480,585와 일본 특허번호 평(平)5-181753에는 알칸올아민, 설펜 화합물 또는 술폭사이드 화합물 및 수산화 화합물을 포함하는 유기 박리제가 개시되어 있다.

22. 일본 공개 특허번호 4-124668에는 20-90 중량%의 유기아민, 1-20 중량%의 포스포릭 에스테르 계면활성제, 1-20 중량%의 2-부탄-1,4-디올, 및 잔류 글리콜모노알킬에테르 및/또는 비양성자성 극성 용매를 포함하는 감광성 수지 박리 용 조성물이 개시되어 있다.

23. 일본 공개 특허번호 소(昭)64-42653에는 50 중량% 이상의 디메틸설펜사이드(보다 바람직하게는 70 중량% 이상), 디에틸렌글리콜모노알킬에테르, 디에틸렌글리콜디아알킬에테르, 감마-부티롤락톤 및 1,3-디메틸-2-이미다졸디온 중에서 선택된 용매 1-50 중량%, 0.1-5 중량%의 모노에탄올아민 같은 질소함유 유기 수산화 화합물을 포함하는 감광성 수지 박리 용 조성물이 개시되어 있다. 여기에는 디메틸설펜사이드가 50 중량%보다 적으면 박리능력이 크게 감소되며, 반면에 질소함유 유기 수산화 화합물 용매의 양이 5 중량%보다 많으면 알루미늄 등의 금속막을 부식시킨다고 기재되어 있다.

조성물의 구성 성분과 그들의 조성비에 따라, 전술된 박리용 조성물은 감광성 수지의 박리능력, 금속부식특성, 박리처리 후에 가해질 행금 공정의 복잡성, 환경보호, 가공성 및 가격등에 매우 다른 특성을 나타낸다. 플라즈마 에칭과 연이은 산소 에칭(ashing) 후에 남겨진 감광성 수지 및 플라즈마 에칭 찌꺼기를 씻어내는 몇몇 상업용 제품이 현재 통용되고 있다. 예를 들면, EKC 테크놀로지, Inc.의 EKC 265TM이 물, 알칸올아민, 카테콜 및 하이드록실아민으로 구성된 플라즈마 에칭 세정 용액이다. 이러한 조성은 U.S. 특허번호 5,279,771에 리(Lee)에 의해 개시되어 있다.

이러한 상업용 제품이 감광성 수지와 플라즈마 에칭 찌꺼기를 녹여낼 수 있다고 하더라도, 그 안에 있는 물과 알칸올아민의 조합은 기관에 패턴형태로 증착되어있는 금속층 역시 공격할 수도 있다. 이러한 제품에 부식 방지제를 첨가하는 것이 금속층과 기관에 증착된 산화층에 대한 바라지않는 공격을 완화시킬 수 있다. 그러나, 부식 방지제의 존재하에서조차 이들은 부식에 민감한 금속층, 예를 들면, 구리, 알루미늄 또는 알루미늄 합금(즉, Al-Cu-Si), 티타늄 나이트라이드, 티타늄 텅스텐 등등의 특정 금속층을 공격할 수도 있다.

플라즈마 에칭 찌꺼기의 화학적 조성이 일반적으로 기관상의 금속층 또는 산화층의 조성과 유사하기 때문에 효과적인 플라즈마 에칭 찌꺼기의 제거와 부식방지 사이의 균형을 맞추는 것은 어렵다. 선행 기술의 세척용 조성물에 사용된 알칸올아민은 종종 플라즈마 에칭 찌꺼기와 기관금속층을 물 존재하에서 모두 공격하는 것으로 발견된다. 수분이, 예를 들면 대기, 축축한 구성품 등으로부터 불순물로 첨가될 수 있고, 용해과정중에 특정 감광성 수지로부터 흘러나올수도 있다. 수성 세척제 유발 부식의 문제점이 제조업자들로 하여금 클리너를 제거하기 위한 알코올이나 기타의 용매, 예컨대 이소프로필 알코올등에 관심을 돌리게 하였다.

나아가 이소프로필 알코올 등의 사후 세제행금제가 사용되지 않는다면, 부식은 매우 심각해 질 수 있다. 이에 더하여, 몇몇 타입의 부식 방지제는 플라즈마 에칭 찌꺼기의 제거 및 다른 처리를 저지한다는 것이 발견돼 왔다. 부식성향이 있는 금속 기관, 특히 구리기관과 함께 사용할 수 있고, 소량의 물 존재하에서 금속 기관을 부식시키지 않는 박리제에 대한 수요가 있다.

본 발명의 박리용 및 세정용 조성물은 구리, 알루미늄, 티타늄/텅스텐, 알루미늄/실리콘, 알루미늄/실리콘/구리 등의 금속 기관; 및 이산화 실리콘, 실리콘나이트라이드, 및 갈륨/아르세나이드(arsenide) 등의 기관 및 폴리카보네이트 등의 플라스틱 기관을 포함하는 기관들을 공격하지 않고 감광성 수지를 제거한다. 세정 용액이 알루미늄, 알루미늄/실리콘/구리, 티타늄, 티타늄나이트라이드, 티타늄/텅스텐, 텅스텐, 이산화 실리콘, 폴리실리콘 크리스탈 등등의 다양한 타입의 금속의 레지스트 및 에칭의 결과 생성되는 모든타입의 찌꺼기를 제거하도록 하려는 요구는 공정이 진행되는 영역내에 더욱 효과적인 세정화학의 필요성을 이끌어냈다.

레지스트 물질을 완벽히 제거하는것에 더하여, 특히 웨이퍼를 형성하기 위한 초미세 프로세스 기술의 도입과 함께 레지스트 제거 이후에 남아있는 에칭 찌꺼기의 제거를 위한 세척기술에 대한 수요가 있다. 불행하게도, 기관을 포함하여 차후의 제작작업이나 공정단계에 악영향을 끼친다거나 이를 저지함 없이 요구되는 물질만 씻어낼 수 있는 만능의 세정제는 발견되지 않았다. 세정 용액이 알루미늄, 알루미늄/실리콘/구리, 티타늄, 티타늄나이트라이드, 티타늄/텅스텐, 텅스텐, 이산화 실리콘, 폴리실리콘 크리스탈, 저유전율 물질 등등의 다양한 타입의 금속의 찌꺼기 및 감광성 수지를 제거하도록 하려는 요구는 공정이 진행되는 영역내의 더욱 효과적인 세정화학의 필요성을 제시한다.

발명의 상세한 설명

세척용 또는 감광성 수지 박리용 조성물은: (a)극성 비양성자성 유기용매, 바람직하게는 고리형 질소함유 화합물, 더욱 바람직하게는 N-알킬-2-피롤리돈(예를 들면, N-methyl-2-pyrrolidinone)을 5 내지 50 중량부, 바람직하게는 15 내지 35 중량부, 더욱 바람직하게는 20 내지 30 중량부로, 예컨대 24 내지 26 중량부; (b)비스-콜린(bis-choline)/트리스-콜린(tris-choline)의 염을 0.2 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 5 중량부로, 예컨대 2 내지 4 중량부; (c)설폰사이드, 바람직하게는 알킬설폰사이드, 더욱 바람직하게는 디메틸 설폰사이드, 메틸 설폰사이드 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것으로, 50 내지 94 중량부, 바람직하게는 60 내지 84 중량부, 더욱 바람직하게는 66 내지 76 중량부로, 예컨대 70 내지 72 중량부 포함한다.

일 실시예에서, 조성물엔 실질적으로 수분이 없다. 다른 실시예에서는, 조성물은 최대 8 중량부까지의 물을 함유한다.

또 다른 실시예에서, 조성물은 다음: 추가적인 아민류, 추가적인 부식방지제, 추가적인 킬레이트 시약, 추가적인 계면활성제, 추가적인 유기 용매, 추가적인 산, 및 추가적인 염기 중 하나 이상을 실질적으로 함유하지 않는다. 또 다른 실시예에서, 조성물은 다음: 추가적인 아민류, 추가적인 부식방지제, 추가적인 킬레이트 시약, 추가적인 계면활성제, 추가적인 유기 용매, 추가적인 산, 및 추가적인 염기 모두를 실질적으로 함유하지 않는다.

추가적인 실시예에서, 조성물은 상기 세가지 요소 (a), (b) 및 (c)로 기본적으로 구성된다.

마이크로회로의 제작에 있어서, 양성 감광성 수지는 원판의 본래 마스크 패턴을 일련의 사진식판기법 및 플라즈마 에칭 단계의 방법을 통해 웨이퍼 기판상으로 옮기는 매개 마스크로서 사용된다. 마이크로회로의 제작과정중 한 단계는 패턴이 형성된 감광성 수지를 기판으로부터 제거하는 것이다. 한가지 방법은 감광성 수지로 덮인 기판을 감광성 수지 박리용매와 접촉시키는 습식 박리단계를 포함한다.

집적회로의 제작이 더욱 복잡해지고 실리콘이나 기타 반도체 웨이퍼상에 구성된 회로의 구성요소들의 크기가 더 작아짐에 따라 감광성 수지 또는 기타 중합성 물질 및 이러한 물질들로 형성된 찌꺼기를 제거하는 데 이용되는 기술의 잇따른 향상이 요구돼 왔다. 감광성 수지 또는 폴리이미드와 같은 기타 중합성 물질들은 기판에 패턴 윤곽을 뜨기위한 제조과정 중에 이온 임플란테이션, 플라즈마 에칭, 활성이온 에칭, 또는 이온 절삭이 종종 행해진다. 추가적으로, 감광성 수지 또는 기타 중합성 물질이 그들의 조립과정중의 사용이 완료된 후에 이들을 제거하기 위해 산소 플라즈마 산화가 종종 사용된다. 이러한 고에너지 공정들은 전형적으로 감광성 수지의 경화 및 제작과정중에 형성된 구조물의 사이드 월 상에 유기금속과 기타 찌꺼기의 형성을 유발한다.

알루미늄, 알루미늄/실리콘/구리, 티타늄, 티타늄나이트라이드, 티타늄/텅스텐, 텅스텐, 이산화 실리콘, 폴리실리콘 크리스탈 등을 포함하는 다양한 금속 및 기타 층들이 통상적으로 집적회로 내에 포용된다. 이러한 서로 다른 막들을 사용하는 것은 고에너지 공정중에 서로다른 유기금속 찌꺼기의 형성을 야기시킨다. 감광성 수지 또는 기타 중합성 물질 혹은 찌꺼기의 제거에 효과적인 것에 더하여 박리용 또는 세정용 조성물은 집적회로에 사용된 다른 금속을 공격하지 않아야 한다. 일반적으로, 감광성 수지 박리용 조성물은 높은 감광성 수지 용해성능 및 박리성능을 가져야 하며, 다양한 종류의 기판에 대해 박리성능을 유지해야 한다. 이 조성물은 우수한 화학적 특성, 예컨대 박리성능, 금속의 비부식성, 인체에 안전성 및 기판상에 감광성 수지 찌꺼기 또는 불순물의 방지성능 등을 가져야 한다.

본 발명의 세정용 조성물을 사용하는 기판의 세정방법은 찌꺼기 및/또는 유출물이 묻은 기판을, 찌꺼기를 제거하기에 충분한 소정의 시간동안 특정온도에서 본 발명의 세정용 조성물과 접촉시키는 것이다. 컷기, 교반, 순환, 초음파 분해 및 기타 공지된 기술들이 선택적으로 이용될 수 있다. 기판은 일반적으로 세정용 조성물내에 잠긴다. 시간과 온도는 기판으로부터 제거될 특정물질에 따라 결정된다. 일반적으로, 온도는 약 10℃ 내지 약 100℃, 바람직하게는 15℃ 내지 약 75℃, 더욱 바람직하게는 약 20℃ 내지 약 55℃ 범위이다. 접촉시간은 약 1분부터 약 60분까지, 바람직하게는 약 5분부터 약 30분까지이다. 일반적으로, 기판은 조성물을 사용한 후에 행워진다. 행굼용 조성물은 세정용 조성물 및 기판에 따라 매우 다양한데, 그중에서도 특히 선호되는 행굼용액은 이소프로판올 및/또는 탈이온화된 물을 포함한다.

본 발명의 조성물은 찌꺼기와 금속 및 경로물질로부터의 유출물을 제거하는데 특히 유용하지만, 감광성 수지를 벗겨내는 데에도 유용하다. 감광성 수지를 벗겨내기위한 본 조성물의 적용은 선행기술 중 하나에 의해 쉽게 결정된다.

본 발명은 극성용매와 아민 화합물을 증가시킴으로써 상기 제시한 조건에 맞는 감광성 수지 박리용 조성물을 제공한다. 감광성 수지 박리용 조성물은 콜린 화합물, 용매 및 선택적으로 안정제, 착화제(chelator) 등을 포함한다.

다른 실시예에서, 본 발명은 금속과 유전성 화합물의 여러가지 조합에 유용한 비부식성 박리제와도 관련이 있다. 본 제형은 구리(예를 들면, PVD 또는 도금된것) 및 저유전성 유전체(예를 들면, 코랄[Coral])에 특히 유용하며, 알루미늄, TEOS, 솔더버프(solder bump) 등등에도 역시 유용하다. 본 조성물은 구리기판에 특히 유용한데, 구리의 부식을 조장하지 않기 때문이다.

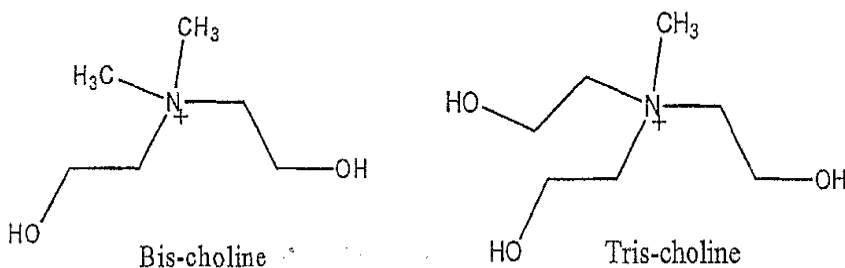
다른 예에서는, 본 발명은 또한 일반적으로 금속 인터커넥트를 통합하는 반도체 장비의 제작과도 관련이 있다. 더욱 자세히, 인터커넥트 층에서의 에칭후 찌꺼기를 씻어내는 공정 및 조성물에 구리야금, 바람직하게는 다마스커스/듀얼다마스커스 구조물 등과 함께 관련이 있다. 나아가 본 발명은 알루미늄 또는 오정렬된 텅스텐 플러그와 함께 알루미늄 합금 등의 에칭후 찌꺼기 세정용 기구를 위한 조성물과도 관련이 있다.

0.18 μ m의 기술 등의 축소된 장비에 대한 주요 도전은 인터커넥트 RC 딜레이타임(delay time)인데, 이것은 장비의 성능을 제한짓는 요인이다. 이러한 딜레이는 트랙들 사이의 낮은 유전상수와, 더 우수한 도전체로서 구리를 사용하는 것을 조합함으로써 향상될 수 있다. 이러한 적용을 통해 해당 타입의 인터커넥트들을 통합하는 몇가지 어려움과 유전체 에칭 세정 과정 후의 새로운 전략을 해결할 수 있다. 구리 및 저유전성 유전물질과 공존할 수 있는 새로운 세정 화학과 사용 공정의 발달은 공정의 통합을 위해 필수적이다.

구리는 쉽게 건식에칭 될 수 없으므로, 다마스커스 또는 듀얼 다마스커스 구조물의 사용이 이러한 통합을 인식시키는 핵심 해결책이 되고 있다. 금속간 유전물질을 위한 유기 중합체 등의 새로운 소재 및 복잡한 유전 물질의 층들을 에칭할 필요성의 출현에 따라 감광성 수지의 제거와 세정 단계는 새로운 전략적인 접근에 의해 유리할 수 있다.

각각의 실시예에서, 조성물은 상당량의 비스-콜린 화합물, 트리스-콜린 화합물 또는 이들의 조합 및 용매를 포함한다. 나아가, 이러한 각각의 조성물들은 몇가지 선택적인 내용물을 포함할 수 있다. 본 발명의 콜린 화합물은 약 1 내지 약 70 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 약 50 중량%, 가장 바람직하게는 약 10 내지 약 30 중량%의 콜린 화합물을 함유한다.

본 발명의 조성물과 공정에 있어, 콜린 화합물은 비스-콜린 화합물(bis-[2-hydroxy-ethyl]-dimethyl-ammonium 이온); 트리스-콜린 화합물(tris-[2-hydroxy-ethyl]-methyl-ammonium 이온); 또는 이들의 조합이 될 수 있다.



본 발명의 조성물과 공정에 있어, 콜린 화합물은 제한적이지는 않지만, 트리스-콜린 수산화물, 비스-콜린 수산화물, 트리스-콜린 바이카보네이트, 비스-콜린 바이카보네이트, 트리스-콜린 염화물 또는 비스-콜린 염화물을 포함하는 수산화물 또는 염 형태로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 콜린 화합물은 비스-콜린 수산화물 및/또는 트리스-콜린 수산화물이다.

콜린 화합물의 제작은 선행기술에 공지된 어떠한 방법으로도 될 수 있다. 전형적인 방법은 U.S. 특허번호 2,774,759에 나타난대로 트리메틸아민과 에틸렌 클로로하이드린 또는 에틸렌 산화물을 반응시키는 것으로서, 상기 출원의 모든 내용은 본 출원에 참증으로써 인용되었다.

비스-콜린 또는 트리스-콜린의 사용은 본 발명의 조성물 내에 유리하게 이용되었다. 이론에 의해 제한받기를 바라지 않는바, 비스-콜린 화합물이 석영제품을 에칭하는데 감소된 효험을 보이는 반면, 중심 질소에 하이드록시에틸그룹을 첨가함으로써 트리스-콜린 화합물은 실질적으로 석영제품을 에칭하지 않는다고 믿어진다. 이러한 첨가는 입체화학적으로 분자를 가리우며, 용매적 특성을 실질적으로 해치지않으면서 이러한 그룹의 첨가로 인해 활성을 비약적으로 감소시킨다고 믿어진다. 본 첨가의 추가적인 효과는 비스-콜린 및 트리스-콜린의 사용도중 아민 혹은 암모니아 냄새의 특성을 줄여주어 잠재적으로 인체에 노출되는 시간을 증가시켜준다. 나아가, 비스- 및/또는 트리스-콜린 화합물은 에틸 락트산염 등의 용매보다 찌꺼기를 덜 남긴다.

조성물 및 공정의 실시에 사용되는 용매는 교차결합성 레지스트 막, 유체물질 및 기타 존재할 수 있는 잔해에 대해 우수한 용해도를 지녀야 한다. 용매는 기관에 강하게 들러붙는 이러한 물질들을 효과적으로 제거할 필요가 있다. 동시에, 조성물은 기관의 부식을 촉진해선 안된다. 본 조성물은 하나 이상의 구리, 알루미늄, 텅스텐, 티타늄, 크롬 등의 금속들; 하나 이상의 HSQ, SiLKTM, SiOC, NanoglassTM, HOSPTM, CoralTM, GaAs, TEOS 또는 유사한 저유전성 물질들을 포함하는 대부분의 금속-유전물질 조합에 대해 유용하다. 청구항에 포함된 조성물은 구리에 특히 유용하며, 알루미늄, TEOS, 솔더범프 등등에도 유용하다. 보호층을 생성하지 못하는 불가능성 때문에 종래의 세정 용매는 구리와 함께 작업하기 적절치 못하였으며, 이들이 종종 공격적인 착화제를 함유했기 때문이다.

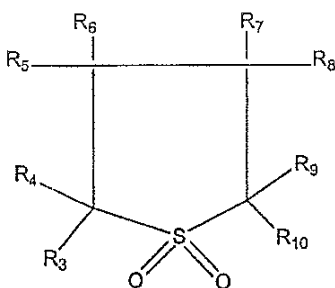
조성물 및 공정의 실시에 적합한 유기용매에는 선행기술에 공지된 어떤 용매도 포함될 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 약 3.5 초과의 쌍극자 모멘트, 약 130°C 이상의 끓는점 또는 이들의 조합을 가지는 극성 용매를 포함한다. 제한받지는 않지만, 본 발명의 극성 용매의 본보기에는 디메틸 설펍사이드, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 알킬 에테르, 디에틸렌 글리콜 알킬 에테르, 트리에틸렌 글리콜 알킬 에테르, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 알킬 에테르, N-치환 피롤리돈, 에틸렌 디아민 및 에틸렌 트리아민 등이 포함된다. 본 발명의 바람직한 용매는 질소함유 화합물을 포함한다. 본 발명의 선호되는 질소함유 화합물은 고리형이며, 제한받지는 않지만, N-알킬-2-피롤리돈류(예를 들면, N-methyl-2-pyrrolidinone, N-hydroxyethyl-2-pyrrolidone 또는 이들의 혼합물)를 포함한다. 바람직하게는, 용매는 N-메틸피롤리돈이다.

N-메틸피롤리돈은 감광성 수지를 용해시키는데 강한 용매이다. N-메틸피롤리돈의 바람직한 양은 약 30 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 35 내지 약 45 중량%이며, 박리용 조성물의 총량에 의존한다. 극성이며 높은 감광성 수지의 용해도를 가지는 N-메틸피롤리돈을 사용함으로써 조성물의 박리성능은 박리 공정이 반복되어도 감소하지 않는다. 한 실시예에는, 고리형 질소함유 용매들이 약 5% 내지 약 50%, 바람직하게는 약 15% 내지 약 35%, 더욱 바람직하게는 약 20% 내지 약 30%, 가장 바람직하게는 약 20% 내지 약 28% 존재한다.

예컨대 계면활성제, 킬레이트시약, 부식 방지제 등의 기타 추가적인 기능성 화학물질이 첨가될 수 있다. 바람직하게는 이러한 기능성 화학물질들의 총 농도는 약 20 중량% 미만, 더 바람직하게는 약 10 중량% 미만이다. 일 실시예에서, 조성물은 실질적으로 하나 이상의: 추가적인 계면활성제, 추가적인 킬레이트시약 및 추가적인 부식방지제를 함유하지 않는다.

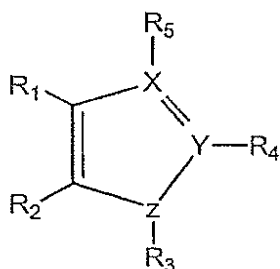
본 발명의 추가적인 구성은 추가적인 아민이다. 제한받지는 않지만, 적절한 추가적인 아민은: 하이드록실아민, 히드라진, 2-아미노-2-에톡시 에탄올(DGA), 모노에탄올아민(MEA), 디에틸하이드록실아민, 2-메틸아민 에탄올, 모노메틸에탄올아민, 콜린류, 테트라메틸암모늄 포르메이트(TMAF), 디(에틸렌) 트리아민, 트리(에틸렌) 테트라민, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH), 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAH), 이들의 염 등등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 모범적인 화합물은 모노에탄올아민, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 및 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올 또는 이들의 어떠한 조합도 포함한다. 일 실시예에서, 존재한다면, 아민, 바람직하게는 모노메틸에탄올아민(2-메틸아미노-에탄올) 등의 알칸올아민은 약 0.2 중량% 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 2 중량% 내지 약 5 중량%로 나타낼 수 있다. 만일 알칸올아민의 양이 0.2 중량% 보다 적으면 조성물의 박리성능은 때때로 감소될 수 있으며, 이러한 경우에, 기관상에 불순물이 남겨질 수 있다. 만일 20 중량% 보다 많이 사용되면 알칸올아민은 조성물의 막으로의 침투성능을 악화시켜, 조성물과 층의 접착각도를 증가시키고, 감광성 수지의 박리성능을 감소시킬 수 있다. 다른양태의 실시예에서는, 조성물은 실질적으로 추가적인 아민을 함유하지 않는다.

본 발명의 또다른 추가적인 구성은 추가적인 설펍사이드 및/또는 설펍 용매를 포함한다. 적절한 설펍사이드 용매는 하나 이상의: 디메틸 설펍사이드(DMSO), 메틸 설펍사이드, 디프로필 설펍사이드, 디에틸 설펍사이드, 메틸에틸 설펍사이드, 디페닐 설펍사이드, 메틸페닐 설펍사이드, 디에틸 설펍, 디메틸 설펍, 1,1-디하이드록시페닐 설펍사이드, 다음의 구조식을 가지며,



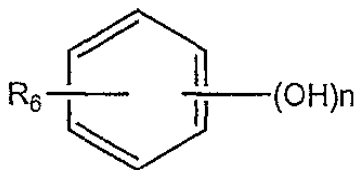
R_3 - R_{10} 은 각각 수소 혹은 알킬그룹 등등인 설펍사이드 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 일 실시예에서, 설펍사이드 또는 설펍, 바람직하게는 알킬설펍사이드, 더욱 바람직하게는 디메틸 설펍사이드, 메틸 설펍사이드 또는 이들의 혼합물은 약 50 내지 약 94 중량%, 바람직하게는 약 60 내지 약 84 중량%, 더욱 바람직하게는 약 66 내지 약 76 중량% 존재할 수 있다. 이론에 의해 제한받기를 바라지 않는바, 설펍사이드 또는 설펍이 감광성 수지의 표면과 박리용 조성물 사이의 표면장력을 조절할 수 있다고 믿어진다. 설펍사이드 또는 설펍의 양은 바람직하게는 약 10 내지 약 35 중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 30 중량%이며 박리용 조성물의 총량에 의존한다. 선택적인 실시예에서는, 조성물은 추가적인 설펍사이드 또는 설펍 용매를 실질적으로 함유하지 않는다.

선택적으로, 부식방지제는 노출된 구리의 존재와 함께 세정제 구조물에 이용되는 포블레이션에 포함될 수도 있다. 존재한다면, 부식방지제는 전형적으로 약 0.1 내지 약 10 중량%, 선택적으로는 약 0.5 내지 약 5 중량% 제공된다. 구리가 부식되는 것을 막기위한 부식 방지제가 존재하는데, 화학적 조성물의 다양한 계열에서 선택될 수 있으며, 구리의 부식을 위해 본 기술이 속하는 다른 시스템에서 사용되는 모든 조성물을 포함한다.



더욱 자세히는, 상기의 구조식을 가지는 일반적인 계열이 적용될 수 있으며, X, Y, Z는 C, N, O, S 및 P 중에서 선택된다. 이러한 컨디션 하에서 원자가의 밸런스 요구치 및 펜던트 R 그룹의 존재는 적당하게 세팅될 수 있다. R_1 - R_5 인 R 그룹은 독자적으로 수소, 선택적으로는 치환된 C_1 - C_6 의 일자형, 가지달린형 또는 고리형 알킬, 알켄일 또는 알카이닐 그룹, 일자형 또는 가지달린형 알콕시 그룹, 선택적으로는 치환된 아실 그룹, 일자형 또는 가지달린형 알콕시 그룹, 아미딜(amidyl) 그룹, 하이드록실 그룹, 할로젠족 원소, 카르복실 그룹, 알콕시알킬 그룹, 알킬아미노 그룹, 알킬설폰닐 그룹 또는 술폰산 그룹; 또는 이러한 화합물의 염 중에서 선택될 수 있다. 선호되는 실시예에서는 X, Y, Z는 각각 질소, 질소 및 탄소이고, R_1 - R_5 는 수소이다. 또다른 선호되는 실시예에서는 X, Y, Z는 질소, R_3 는 수소, R_4 및 R_5 는 벤젠고리로 구성된다.

다른계열의 구리 부식 방지제로 하이드록시 벤젠은 본 발명에 독자적으로 적용될 수 있고, 또는 본 발명에 이미 인용된 계열들과 공동으로 적용될 수 있다. 이들은 다음의 구조식을 가지는 일반적인 계열을 포함한다.



$n=1-4$ 이고, R_6 은 1-5개 존재할 수 있으며, 독자적으로 수소, 선택적으로는 치환된 C_1 - C_6 의 일자형, 가지달린형 또는 고리형 알킬, 알켄일 또는 알카이닐 그룹, 일자형 또는 가지달린형 알콕시 그룹, 선택적으로는 치환된 아실 그룹, 일자형 또는 가지달린형 알콕시 그룹, 아미딜(amidyl) 그룹, 할로젠족 원소, 카르복실 그룹, 알콕시알킬 그룹, 알킬아미노 그룹, 알킬설폰닐 그룹 또는 술폰산 그룹, 또는 이러한 화합물의 염 중에서 선택될 수 있다. 이러한 부식 방지제의 적절하고 구체적인 사용례로는 카테콜, t-부틸 카테콜 등과 이들의 조합이 포함된다.

구리 부식 방지제의 또다른 계열은 무기염 및 기타의 부식 방지제를 포함한다. 제한받지는 않지만, 적당한 무기염은 암모늄, 칼륨, 나트륨 및 루비듐 질산염, 알루미늄 질산염 및 아연 질산염 등의 질산염을 포함한다. 기타의 적절한 부식 방지제는, 제한받지는 않지만, 벤조트리아졸, 피로갈롤, 갈릭산(gallic acid) 및 이들의 조합을 포함한다.

본 조성물은 선택적으로 하이드록실 아민 또는 질산염, 인산염, 황산염, 탄산염 등의 하이드록실 아민염을 함유한다. 만일 존재한다면, 조성물은 약 0.2 내지 약 12 중량%의 하이드록실아민 또는 하이드록실아민 염을 함유한다.

추가적으로, 킬레이트 시약 및/또는 계면활성제가 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있다. 적당한 킬레이트 시약들이 일반적으로 지정되고 1997. 09. 30에 공표된 U.S. 특허번호 5,672,577에 개시되어 있으며, 본원에 참증으로서 인용되었다. 킬레이트 시약의 첨가는 에칭 찌꺼기 또는 감광성 수지의 제거에 이용되는 방식의 효율을 추가적으로 향상시킨다. 만일 존재한다면, 조성물은 약 0.2 내지 약 12 중량%의 킬레이트 시약을 함유한다.

적당한 계면활성제는 폴리(비닐알코올), 폴리(에틸렌이민); 및 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양쪽성 및 실리콘베이스(silicon base)로 분류되는 어떤 계면활성 조성물도 포함한다. 선호되는 계면활성제는 폴리(비닐알코올) 및 폴리(에틸렌이민)이다. 만일 존재한다면, 본 조성물은 바람직하게 약 0.01 내지 약 5 중량%의 계면활성제를 함유한다.

성분들의 몇몇 조합은 pH를 인용될만한 값으로 조정하기 위해 산 및/또는 염기의 첨가를 필요로 한다. 본 발명에 적당한 산으로는 유기산 또는 무기산이 있다. 산은 질산, 황산, 인산, 염산(단, 염산은 금속을 부식시킬 수 있다) 및 유기산들, 포름산, 아세트산, 프로피온산, n-부티르산, 이소부티르산, 벤조산, 아스코브산, 글루콘산, 말산, 말론산, 글리콜산, 옥살산, 석신산, 타타르산, 시트르산 및 갈릭산을 포함한다.

세정 용매의 pH를 조정하기 위해 사용하기 적절한 가성(苛性) 성분은 어떠한 보통의 염기, 예컨대 나트륨, 칼륨, 마그네슘 등등의 수산화물로 구성될 수 있다. 주된 문제점은 이러한 염기들이 유동 이온(mobile ion)들을 최종 포물레이션에 도입할 수 있다는 점이다. 유동 이온들은 오늘날 반도체산업에서 생산되는 컴퓨터 칩을 망가뜨릴 수 있다. 암모늄 수산화물 또는 트리메틸-2-하이드록시에틸암모늄(콜린) 수산화물 등을 포함하는 유도체를 포함하는 기타 염기들이 사용될 수 있다.

일 실시예에서는 본 조성물이 실질적으로 추가적인 산을 함유하지 않는다. 다른 실시예에서는 본 조성물이 실질적으로 추가적인 염기를 함유하지 않는다. 또 다른 실시예에서는 본 조성물이 실질적으로 추가적인 산과 염기 양자를 모두 함유하지 않는다.

바람직하게는 본 조성물은 물을 함유하지 않으나, 몇몇 실시예에서는 약간의 물을 함유할 수도 있는데, 바람직하게는 약 10% 미만, 더 바람직하게는 약 5% 미만, 더욱 바람직하게는 약 1% 미만을 함유한다.

선호되는 실시예에서, 박리용/세정용 조성물은 다음을 함유한다:

(a) 극성 비양성자성 유기용매, 바람직하게는 고리형 질소함유 화합물, 더욱 바람직하게는 N-알킬-2-피롤리돈(예를 들면, N-methyl-2-pyrrolidinone)을 약 5 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 35 중량%, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 30 중량%, 예를 들면 약 24 내지 약 26 중량%의 범위.

(b) 비스-콜린 및/또는 트리스-콜린 염을 약 0.2 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 5 중량%, 예를 들면 약 1 내지 약 3 중량%의 범위.

(c) 설폭사이드, 바람직하게는 알킬설폭사이드, 더욱 바람직하게는 디메틸설폭사이드, 메틸설폭사이드 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것으로, 약 50 내지 약 94 중량%, 바람직하게는 약 60 내지 약 84 중량%, 더욱 바람직하게는 약 66 내지 약 76 중량%, 예를 들면 약 70 내지 약 72 중량%의 범위.

다른 실시예에서는, 박리용/세정용 조성물은 다음 세가지 성분으로 필수적으로 구성된다:

(a) 3.5를 초과하는 쌍극자 모멘트를 가지는 극성 비양성자성 유기용매, 바람직하게는 고리형 질소함유 화합물, 더욱 바람직하게는 N-알킬-2-피롤리돈(예를 들면, N-methyl-2-pyrrolidinone)을 약 5 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 35 중량%, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 30 중량%, 예를 들면 약 24 내지 약 26 중량%의 범위.

(b) 비스-콜린 및/또는 트리스-콜린을 약 0.2 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 5 중량%, 예를 들면 약 1 내지 약 3 중량%의 범위.

(c) 설폭사이드, 바람직하게는 알킬설폭사이드, 더욱 바람직하게는 디메틸설폭사이드, 메틸설폭사이드 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것으로, 약 50 내지 약 94 중량%, 바람직하게는 약 60 내지 약 84 중량%, 더욱 바람직하게는 약 66 내지 약 76 중량%, 예를 들면 약 70 내지 약 72 중량%의 범위.

실시예

다음의 실시예들은 본 발명을 실증할 목적으로 석영제품의 세정 뿐만 아니라 인쇄회로기판 및 웨이퍼로부터 감광성 수지를 벗겨내는데 사용되는 화학적 조성물의 요약을 위한 것이므로, 제한하기 위한 것은 아니다.

실시예 1. 웨이퍼상의 감광성 수지의 박리용으로 콜린 유도체를 사용한 조성물.

EKC 콜린 그린	콜린 유도체	알칸올아민	물	부식 방지제
중량%	1-25	0.1-10	균형	0-5
하나이상의 성분	비스-콜린	모노에탄올아민(MEA)		카테콜
	트리스-콜린	2-메틸아민에탄올		t-부틸카테콜
		디글리콜아민(DGA)		피로갈롤
		디(에틸렌)트리아민		갈릭산
		트리(에틸렌)트리아민		벤조트리아졸
상태	시간(분):	온도(℃):	pH:	압력:
	35-85	55	> 11	대기압
선택적 성분(들)		습기에 대한 계면활성제 및/또는 거품에 대한 계면활성제		

실시예 1은 콜린 유도체를 웨이퍼상의 액성 감광성 수지 박리용으로 적용하기 위해 사용될 수 있는 조성물이다.

실시예 2. 인쇄회로기판상의 감광성 수지의 건조박막 박리용으로 콜린 유도체를 사용한 조성물.

EKC 콜린 그린	콜린 유도체	알칸올아민	물	부식 방지제
중량%	1-25	0.1-10	균형	0-5
하나이상의 성분	비스-콜린	모노에탄올아민(MEA)		카테콜
	트리스-콜린	2-메틸아민에탄올		t-부틸카테콜
		디글리콜아민(DGA)		피로갈롤
		디(에틸렌)트리아민		갈릭산
		트리(에틸렌)트리아민		벤조트리아졸
상태	시간(시간):	온도(℃):	pH:	압력:
step 1	4	50℃	> 11	대기압
step 2	65	실온	> 11	대기압
선택적 성분(들)		습기에 대한 계면활성제 및/또는 거품에 대한 계면활성제		

실시예 2는 콜린 유도체를 감광성 수지 박막 박리용으로 적용하기 위해 사용될 수 있는 조성물이다.

실시예 3. 콜린 유도체를 감광성 수지 박막의 현상액으로 조성물이다.

EKC 콜린 그린	콜린 유도체	알칸올아민	물	부식 방지제
중량%	1-25	0.1-10	균형	0-5
하나이상의 성분:	비스-콜린	모노에탄올아민(MEA)		카테콜
	트리스-콜린	2-메틸아민에탄올		t-부틸카테콜
		디글리콜아민(DGA)		피로갈롤
		디(에틸렌)트리아민		갈릭산
		트리(에틸렌)트리아민		벤조트리아졸
상태	시간(분):	온도(℃):	pH:	압력:
선택적 성분(들)		습기에 대한 계면활성제 및/또는 거품에 대한 계면활성제		

실시예 3은 콜린 유도체를 감광성 수지 박막 현상액으로 적용하기 위해 사용될 수 있는 조성물이다.

실시예 4. 콜린 유도체를 인쇄회로기판상의 감광성 수지 건조박막 박리용으로 사용한 선택적인 조성물이다.

포물레이션(Formulation), 중량%(mmol/100g)		
내용물	062B	062C
H ₂ O	93.3	92.9

비스-콜린 수산화물 (65 중량%; 안정제 존재)	1.7(~7.3)	
트리스-콜린 수산화물 (65 중량%; 안정제 존재)		2.1(~7.5)
모노에탄올아민(MEA)	5(~820)	5(~820)

실시에 4는 콜린 유도체를 구리와 함께 사용할 수 있는 감광성 수지 건조박막의 박리제로 적용하기 위해 사용될 수 있는 조성물이다.

실시에 5. 석영제품의 세정제 또는 선택적으로는 회로기판상의 감광성 수지 박리제/제거제로 사용될 수 있는 선호되는 조성물이다.

	콜린 유도체	질소함유 용매	황 함유 용매
중량%	1-5	20-30	65-75
하나이상의 성분:	비스-콜린	N-메틸피롤리돈	디메틸설폭사이드
	트리스-콜린	N-하이드록시에틸-2-피롤리돈	메틸설폭사이드
			디메틸설포
			디에틸설포
선택적 성분(들)	물, 추가적인 아민, 추가적인 부식 방지제, 추가적인 킬레이트 시약, 추가적인 계면활성제, 추가적인 유기용매, 추가적인 산 및/또는 추가적인 염기		

나아가, 관련기술분야 내에서 본 발명의 범위를 벗어남 없이 본 발명의 형태 및 세부사항의 다양한 변화가 이루어질 수 있음은 명백하다.

산업상 이용 가능성

상기 내용중에 포함되어 있음.