(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
G03F 7/32

(45) 공고일자 2003년03월29일
(11) 등록번호 10-0378552
(24) 등록일자 2003년03월20일

(21) 출원번호 10-2000-0001775
(22) 출원일자 2000년01월14일

(65) 공개번호 특2001-0073410
(43) 공개일자 2001년08월01일

(73) 특허권자 주식회사 동진쎄미켐
인천 서구 가좌3동 472번지 2호

(72) 발명자 백지흠
경기도 화성군 양감면 요당리 625-3
오창일
경기도 성남시 분당구 정자동 122번지 상록마을 우성아파트 323동 1305호
유종순
서울특별시 양천구 목1동 405-293 3/1
이상대
경기도 화성군 양감면 요당리 625-3

(74) 대리인 유미특허법인
송만호

심사관 : 김현숙

(54) 레지스트 리무버 조성물

요약

본 발명은 집적회로, 고집적회로, 초고집적회로 등의 반도체 소자류를 제조하는 공정중에서 레지스트를 제거하기 위해 사용되는 레지스트 리무버 조성물을 개시한다. 수용성 유기 아민 화합물 10 ~ 40중량%, 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc) 및 디메틸포름아미드(DMF)으로 이루어지는 그룹에서 선택된 하나 이상의 수용성 유기용제 40 ~ 70중량%, 물 10 ~ 30중량%, 수산기를 2 또는 3개 함유한 유기 페놀계 화합물 0.1 ~ 15중량%, 퍼플루오로알킬기가 함유된 아니온계 화합물 0.01 ~ 10중량% 및 폴리옥시에틸렌알킬아민에테르계 계면활성제 0.01 ~ 1중량%를 함유하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 레지스트 리무버 조성물은 하드베이크, 건식식각, 애싱 및/또는 이온주입공정에 의하여 경화된 레지스트막 및 상기 공정 중 하부의 금속 막질로부터 식각되어 나온 금속성 부산물에 의하여 변질된 레지스트막을 짧은 시간 내에 용이하게 제거할 수 있으며 특히 텅스텐 및 티타늄 나이트라이드로 막질로부터 기인된 변질된 레지스트막을 제거하는데 유용하다. 아울러 레지스트 제거공정 중의 하부금속 배선의 부식을 최소할 수 있는데, 특히 1기가 DRAM급 이상의 초고집적회로 반도체 양산라인에 적용되는 구리배선의 부식을 최소화할 수 있다.

대표도

도 2

색인어
레지스트, 리무버, 식각공정, 애싱공정

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 금속배선을 덮고 있는 레지스트 패턴(1)과 그 아래에 텅스텐(2) 및 티타늄 나이트라이드막(3)이 아래로부터 각각 차례로 1000Å 및 700Å 증착되어 있는 원래의 상태를 나타내는 사진이다.

도 2는 실시예 4의 레지스트 리무버 조성물을 사용하여 65℃에서 레지스트 제거성능 시험을 한 결과를 나타내는 주사 전자현미경 사진을 나타낸다.

도 3은 비교예 1의 레지스트 리무버 조성물을 사용하여 65℃에서 레지스트 제거성능 시험을 한 결과를 나타내는 주사 전자현미경 사진을 나타낸다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 집적회로(IC), 고집적회로(LSI), 초고집적회로(VLSI) 등의 반도체 소자류를 제조하는 공정 중에서 레지스트를 제거하기 위한 레지스트 리무버 조성물에 관한 것이다.

일반적으로 반도체 소자의 제조공정은 반도체 기판 상에 형성된 도전층 위에 레지스트 패턴을 형성한 후, 상기 패턴을 마스크로서 이용하여 상기 패턴에 의하여 덮이지 않은 부위의 도전층을 에칭하여 제거함으로써 도전층 패턴을 형성하는 공정을 수십회 사용한다. 상기 마스크로서 이용된 레지스트 패턴은 상기 도전층 패턴 형성공정 이후의 세정공정에서 레지스트 리무버에 의해서 도전층 위에서 제거되어야 한다. 그런데, 최근 초고집적회로 반도체 제조공정에 있어서는 도전층 패턴을 형성하기 위한 식각공정이 주로 건식식각 공정으로 이루어지기 때문에 이후의 세정공정에서 레지스트를 제거하는 것이 어렵게 되었다.

건식식각공정은 산 종류의 액상화학약품을 이용한 습식식각공정을 대체하는 것으로서 플라즈마 식각가스와 도전층과 같은 물질막 사이의 기상-고상 반응을 이용하여 에칭공정을 수행한다. 건식식각공정은 제어가 용이하고 샤프한 패턴을 얻을 수 있어 최근 에칭공정의 주류를 이루고 있다. 그러나 건식식각법은 도전층을 에칭하는 공정중에 레지스트막 표면에서 플라즈마 식각가스 중 이온 및 라디칼이 상기 레지스트막과 복잡한 화학반응을 일으켜서 레지스트막을 급속히 경화시키므로 레지스트의 제거가 곤란하게 된다. 특히 텅스텐 및 티타늄 나이트라이드와 같은 도전층의 건식식각 경우 발생하는 측벽부의 변질경화 레지스트는 세정공정에 있어서 각종 화학약품을 사용하여도 제거하기가 어렵다.

근래에 제안된 하이드록실아민과 아미노에톡시에탄올로 이루어진 레지스트 리무버 조성물은 상대적으로 대부분의 경화 레지스트막에 대하여 유효한 제거 성능을 발휘하는 특성 때문에 널리 사용되었다. 그러나, 상기 리무버 조성물은 1기가 DRAM급 이상의 반도체 양산라인에서 새롭게 알루미늄 배선 대신 적용되는 구리 배선 금속층에 대한 부식이 매우 심각하여 이를 보완할 수 있는 새로운 레지스트 리무버에 대한 개발이 요망되고 있다.

한편, 근래에 제안된 알칸올 아민과 디에틸렌글리콜 모노알킬 에테르로 이루어진 레지스트 리무버 조성물도 냄새와 독성이 적고 대부분의 레지스트막에 대하여 유효한 제거 성능을 발휘하는 특성 때문에 널리 사용되었다. 그러나, 상기 리무버 조성물도 건식식각공정 또는 이온주입공정에서 플라즈마 식각가스 또는 이온빔에 노출된 레지스트막을 만족할 만하게 제거하지 못한다는 사실이 밝혀지면서 건식식각과 이온주입공정에 의하여 변성된 레지스트막을 제거할 수 있는 새로운 레지스트 리무버에 대한 개발이 요망되었다.

상술한 바와 같이, 이온주입공정을 거친 레지스트막을 레지스트 리무버로 제거하는 것이 곤란한데, 특히 초고집적회로의 제조에 있어서 소스/드레인 영역을 형성하기 위해서 높은 도즈(dose)량의 이온주입공정을 거친 레지스트막을 제거하는 것은 더욱 곤란하다. 이온주입공정에 있어서 레지스트막은 높은 도즈량, 고에너지의 이온빔에 의한 반응열이 주원인이 되어 레지스트의 표면이 경화된다. 또한, 동시에 레지스트의 퍼핑(popping) 현상이 발생하여 레지스트 잔사가 생기기도 한다. 통상 애싱 처리를 하는 반도체 웨이퍼는 200 ℃ 이상의 고온으로 가열처리된다. 이때, 레지스트 내부에 잔존하는 용제가 기화되어 배출되어야 하는데, 높은 도즈량의 이온주입공정 후의 레지스트 표면에는 경화층이 존재하므로 이것이 불가능하게 된다.

따라서, 애싱이 진행됨에 따라 레지스트막 내부의 내압이 상승하면서 내부에 잔존하는 용제에 의하여 레지스트막의 표면이 파열하는 현상이 생기는데, 이를 퍼핑현상이라 한다. 이러한 퍼핑 현상에 의해 비산된 표면 경화층은 잔사가 되어 제거하기 곤란하다. 또한, 상기 레지스트 표면의 경화층은 열에 의해 형성되므로 불순물 이온인 도판(dopoant)가 레지스트 분자 구조 중에 치환되어 가교 반응을 일으키며, 이 부위가 O2 플라즈마에 의해 산화된다. 이렇게 산화된 레지스트는 잔사와 파티클로 변해 역시 오염원이 되며, 초고집적회로의 제조시 생산수율을 저하시키는 원인이 된다.

상술한 레지스트 경화층을 효과적으로 제거하기 위한 여러 가지 건식 및 습식 공정들이 제안되었으며, 그 중 하나로 통상의 애싱을 행하고 2차 애싱을 재실시하는 2단계 애싱법이 문헌[Fujimura, 일본춘계응용물리학회 예고집 1P-13, p 574, 1989]에 기재되어 있다. 그러나, 이러한 건식식각 공정들은 공정이 복잡해지고 장비가 대규모화하여 생산수율이 떨어지는 단점을 지니고 있다.

한편, 종래 습식세정공정에 사용되는 레지스트 리무버로서 유기아민 화합물과 각종 유기 용제를 혼합하여 이루어지는 레지스트 리무버 조성물이 제안되었다. 특히, 유기아민 화합물 중에서 모노에탄올아민(MEA)을 필수성분으로서 포함하는 레지스트 리무버 조성물이 널리 사용되고 있다.

예를 들면, a) MEA, 2-(2-아미노에톡시)에탄올(AEE) 등의 유기아민 화합물, b) N,N-디메틸아세트아마이드(DMAc), N,N-디메틸포름아마이드(DMF), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸설폭사이드(DMSO), 카비톨 아세테이트, 메톡시아세톡시프로판 등의 극성 용제로 이루어진 2성분계 레지스트 리무버 조성물(미국특허 4, 617, 251호); a) MEA, 모노프로판올아민, 메틸아밀에탄올 등의 유기아민 화합물, b) N-메틸아세트아마이드(MAc), N,N-디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아마이드(DMF), N,N-디에틸아세트아마이드(DEAc), N,N-디프로필아세트아마이드(DPAc), N,N-디메틸프로피온아마이드, N,N-디에틸부틸아마이드, N-메틸-N-에틸프로피온아마이드 등의 아마이드 용제로 이루어진 2성분계 레지스트 리무버 조성물(미국특허 4,770,713호); a) 알칸올아민(MEA) 등의 유기아민 화합물, b) 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논(DMI), 1,3-디메틸-테트라하이드로피리미디논 등의 비프로톤성 극성 용제류로 이루어진 2성분계 레지스트 리무버 조성물(독일공개특허출원 3,828,513호); a) MEA, 디에탄올아민(DEA), 트리에

탄올아민(TEA) 등의 알칸올아민 및 에틸렌디아민의 에틸렌옥사이드를 도입한 알킬렌폴리아민, b) 술포란 등의 술폰 화합물, c) 디에틸렌 글리콜모노에틸 에테르, 디에틸렌 그리콜모노부틸 에테르 등의 글리콜 모노알킬 에테르를 특정비율로 혼합한 레지스트 리무버 조성물(일본특허출원공개 소 62-49355호); a) MEA, DEA 등의 수용성 아민, b) 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논을 함유한 레지스트 리무버 조성물(일본특허출원공개 소 63-208043호); a) MEA, 에틸렌디아민, 피페리딘, 벤질아민 등의 아민류, b) DMAc, NMP, DMSO 등의 극성 용제, c) 계면활성제로 이루어진 포지형 레지스트 리무버 조성물(일본특허출원공개 소 63-231343호); a) MEA 등의 함질소 유기하이드록시화합물, b) 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌그리콜 디알킬 에테르, γ-부틸로락톤 및 1,3-디메틸-2-이미다졸리논 중에서 선택된 하나 이상의 용제, 및 c) DMSO를 특정비율로 혼합한 포지형 레지스트 리무버 조성물(일본특허출원공개 소 64-42653호); a) MEA 등의 유기아민 화합물, b) 디에틸렌 그리콜 모노알킬 에테르, DMAc, NMP, DMSO 등의 비프로톤성 극성 용제류, c) 인산에스테르계 계면활성제로 이루어진 포지형 레지스트 리무버 조성물(일본특허출원공개 평 4-124668호); a) 1,3-디메틸-2-이미다졸리논(DMI), b) 디메틸설폭사이드(DMSO), c) MEA 등의 수용성 유기아민류 화합물을 함유한 레지스트 리무버 조성물(일본특허출원공개 평 4-350660호); a) MEA, b) DMSO, c) 카테콜(catechol)을 함유한 레지스트 리무버 조성물(일본특허출원공개 평 5-281753호) 등이 제안되어 있으며 이러한 레지스트 리무버 조성물들은 안전성, 작업성, 레지스트 제거 성능에서 비교적 우수한 특성을 나타내고 있다.

그러나, 최근의 반도체 소자 제조 공정에서는 실리콘 웨이퍼를 비롯한 각종 기판을 110 내지 140 ℃의 고온으로 처리하는 등 공정 조건이 가혹해짐에 따라 레지스트가 고온에서 베이크되는 경우가 많아졌다. 그러나, 상기 예로 들은 레지스트 리무버는 고온으로 베이크된 레지스트에 대해서는 제거 능력이 충분하지 못하다. 상기 고온으로 베이크된 레지스트를 제거하기 위한 조성물로서 물 및/또는 하이드록실아민 화합물을 함유하는 레지스트 리무버 조성물이 제안되었다. 예를 들면, a) 하이드록실아민류, b) 알칸올아민류, c) 물로 이루어진 레지스트 리무버 조성물(일본특허출원공개 평 4-289866호); a) 하이드록실아민류, b) 알칸올아민류, c) 물, d) 방식제로 이루어진 레지스트 리무버 조성물(일본특허출원공개 평 6-266119호); a) GBL, DMF, DMAc, NMP 등의 극성 용제류, b) 2-메틸아미노에탄올 등의 아미노알콜류, c) 물을 함유한 레지스트 리무버 조성물(일본특허출원공개 평 7-69618호); a) MEA 등의 아미노알콜류, b) 물, c) 부틸디글리콜을 함유한 리무버 조성물(일본특허출원공개 평 8-123043호); a) 알칸올아민류, 알콕시알킬아민류, b) 글리콜 모노알킬 에테르, c) 당 알콜류, d) 제4급 암모늄 수산화물, e) 물을 함유한 레지스트 리무버 조성물(일본특허출원공개 평 8-262746호); a) MEA 또는 AEE 중 하나 이상의 알칸올아민, b) 하이드록실아민, c) 디에틸렌글리콜모노알킬에테르, d) 당류(솔비톨), e) 물을 함유한 리무버 조성물(일본특허출원공개 평 9-152721호); a) 하이드록실아민류, b) 물, c) 산해리정수(pKa)가 7.5 내지 13인 아민류, d) 수용성 유기용매, e) 방식제로 이루어진 레지스트 리무버 조성물(일본특허출원공개 평 9-96911호) 등이 제안되었다.

그러나, 이러한 레지스트 리무버 조성물도 역시 건식식각, 애싱 및 이온주입공정에 의하여 경화된 레지스트막 및 상기 공정 중 하부의 금속 막질로부터 식각되어 나온 금속성 부산물에 의하여 변질된 레지스트막의 제거성능 및 레지스트 제거 공정 중의 하부의 금속 배선의 부식 방지 성능 등의 면에서 충분하지 못한 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기한 문제점을 해결하기 위해서 건식식각, 애싱 및 이온주입공정에 의하여 변질 경화된 레지스트막 및 상기 공정 중 하부의 금속 막질로부터 식각되어 나온 금속성 부산물에 의하여 변질된 레지스트막을 짧은 시간 내에 용이하게 제거할 수 있으며, 하부의 금속배선, 특히 구리배선의 부식을 최소화할 수 있는 레지스트 리무버 조성물을 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 달성하기 위해서 본 발명은 (ㄱ) 수용성 유기 아민 화합물 10 ~ 40중량%, (ㄴ) 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc) 및 디메틸포름아미드(DMF)로 이루어지는 그룹에서 선택된 하나 이상의 수용성 유기용제 40 ~ 70중량%, (ㄷ) 물 10 ~ 30중량%, (ㄹ) 수산기를 2 또는 3개 함유한 유기

페놀계 화합물 0.1 ~ 15중량%, (ㅁ) 퍼플루오로알킬기가 함유된 아니온계 화합물 0.01 ~ 10중량%, 및 (ㅂ) 폴리옥시에틸렌알킬아민에테르계 계면활성제 0.01 ~ 1중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 리무버 조성물을 제공한다.

본 발명에 따른 레지스트 리무버 조성물에 있어서, 상기 수용성 유기아민 화합물은 아미노 알코올 화합물을 사용하며, 상기 아미노 알코올 화합물은 2-아미노-1-에탄올, 1-아미노-2-프로판올, 2-아미노-1-프로판올, 3-아미노-1-프로판올으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 유기아민 화합물이며, 이중 2-아미노-1-에탄올이 레지스트 침투 및 스웰링(Swelling) 특성, 점도, 가격 측면에서 더욱 바람직하다.

상기 수용성 유기아민 화합물의 함량은 10 ~ 40중량%가 바람직하다. 즉, 상기 수용성 유기아민 화합물의 함량이 10중량% 미만이면 건식식각공정 등에 의해 변질된 레지스트막을 완전하게 제거하기 어렵고, 40중량%를 초과하면 실리콘 산화막 및 구리 등과 같은 하부 금속 배선 막질에 대한 부식성이 과도해지는 문제점이 있다.

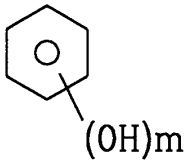
본 발명에 따른 레지스트 리무버 조성물에 있어서, 상기 수용성 유기용제는 디메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc) 및 디메틸포름아미드(DMF)로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 유기용제인 것이 바람직하며, 이중 N-메틸피롤리돈(NMP)는 레지스트에 대한 우수한 용해특성, 레지스트의 리데포지션 (Redeposition) 방지, 및 빠른 생분해 속도로 인한 폐액처리 용이의 측면에서 더욱 바람직하다.

본 발명에 따른 레지스트 리무버 조성물에 있어서, 상기 조성성분인 물은 이온교환수지를 통해 여과한 순수가 바람직한데, 비저항이 18메가오옴(㏁) 이상인 초순수를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

상기 물의 함량은 10 30중량%가 바람직하다. 본 발명에 따른 레지스트 리무버 조성물 중 물의 함량이 10중량% 미만이면 건식식각과 애싱 공정 후에 발생하는 금속성 부산물에 의해 심하게 변질된 레지스트를 제거하는 능력이 저하되는 문제점이 있다. 그러나, 물의 함량이 30중량%를 초과하면 제거 공정 중 하부의 금속배선을 부식시킬 염려가 있으며, 상대적으로 성분 (ㄱ)의 수용성 유기아민 화합물과 성분 (ㄴ)의 수용성 유기용제의 함량이 줄어들게 되어 레지스트막의 구성상 변성된 레지스트를 제외한 대부분의 변성되지 않는 레지스트를 제거하는 능력이 저하된다. 연구 결과 물의 함량은 10 30중량% 범위가 가장 바람직한 것을 확인하였다.

본 발명에 따른 레지스트 리무버 조성물에 있어서, 상기 수산기를 2 또는 3개 함유한 유기 페놀계 화합물은 하기 화학식 1에 의하여 표시되는 화합물이다:

화학식 1



여기서, m은 2 또는 3의 정수를 나타낸다.

본 발명에 따른 레지스트 리무버 조성물에 있어서, 상기 수산기를 2 또는 3개 함유하는 유기 페놀 화합물은 건식식각, 애싱 및 이온주입공정에 의하여 경화된 레지스트막 및 하부의 금속 막질로부터 식각되어 나온 금속성 부산물에 의하여 변성된 레지스트막을 제거하기 위한 구성성분으로서, 수용성 유기 아민 화합물과 물의 수소이온이 반응하여 발생되는

수산화 이온이 레지스트막과 반도체 기판 사이의 접촉면으로 효과적으로 침투하게 하는 기능을 발휘한다. 또한, 상기 수산기를 2 또는 3개 함유하는 유기 페놀 화합물은 레지스트 리무버 조성물로부터 생성된 수산화기가 도전층인 하부 금속 막질을 부식시키는 것을 방지하는 부식 방지 효과를 발휘한다.

상기 수산기를 2 또는 3개 함유하는 유기 페놀 화합물의 함량은 0.1 10중량%가 바람직하다. 상기 유기 페놀 화합물의 함량이 0.1중량% 미만이면 건식식각과 이온주입공정 후에 발생하는 금속성 부산물에 의해 심하게 변성된 레지스트막을 제거하는 능력이 저하되며 하부 금속 막질의 부식이 심화되는 문제점이 있다. 10중량%를 초과하면 레지스트막 제거성능에 비해 조성물 제조 가격 등을 고려한 공업적 견지에서 비경제적이다.

본 발명에 따른 레지스트 리무버 조성물에 있어서, 상기 퍼플루오로알킬기가 함유된 아니온계 화합물은 하기 화학식 2에 의하여 표시되는 화합물 중에서 선택된다.

화학식 2

$R_fCOO^- M^+$

$R_fSO_3^- M^+$

$R_fSO_4^- M^+$

$R_fOP(O)O_2^{2-} M_2^+$

여기서, R_f는 불소화 혹은 부분불소화된 소수성 그룹이며, 예를 들면 다음과 같다.

$C_nF_{(2n+1)}$ -

$C_nF_{(2n+1)}$ $C_mH_{(2m+1)}$ -

$C_nF_{(2n+1)}$ OCF_2CF_2 -

$C_nF_{(2n+1)}$ OC_6H_4 -

$C_nF_{(2n+1)}$ $CONH(CH_2)_3N=$

$C_nF_{(2n+1)}$ $CH_2CH_2Si(CH_3)_2$ -

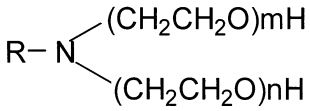
여기서, m은 1 ~ 30의 정수, n은 1 ~ 30의 정수를 각각 나타낸다.

상기 수산기를 2 또는 3개 함유한 유기 페놀 화합물만으로도 본 발명의 레지스트 리무버 조성물에 뚜렷한 부식 방지 효과를 부여할 수 있지만, 하부 금속 배선 막질의 측면이나 상부 표면에서 발생되는 부분적 침식현상, 즉 피팅 (pitting) 현상을 완전히 해결할 수는 없다. 연구 결과 이를 해결하기 위해서 수산기를 2 또는 3개 함유한 유기 페놀 화합물에 퍼플루오로알킬기가 함유된 아니온계 화합물을 혼합하여 사용하면 피팅현상까지도 방지할 수 있음을 발견하였다. 특히, 레지스트막의 측벽에서 발생하는 사이드 피팅의 방지에 수산기를 함유하는 방향족 페놀 화합물과 퍼플루오로알킬기가 함유된 아니온계 화합물을 적정 비율로 혼합하여 첨가할 경우 상승효과를 일으킨다는 사실을 발견하였다.

상기 퍼플루오로알킬기가 함유된 아니온계 화합물의 함량은 0.1 10중량%가 바람직하다. 퍼플루오로알킬기가 함유된 아니온계 화합물의 함량이 0.1중량% 미만이면 피팅현상을 방지하는 성능이 미미하고, 10중량%를 초과하면 레지스트 리무버 조성물의 점도를 상승시켜 사용시 편리성을 저하시키는 문제점이 있다

본 발명에 따른 레지스트 리무버 조성물에 있어서, 상기 폴리옥시에틸렌알킬아민에테르계 계면활성제는 하기 화학식 3에 의하여 표시되는 화합물에서 선택된다.

화학식 3



여기서, R은 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, m은 1 ~ 30의 정수, n은 1 ~ 30의 정수를 각각 나타낸다.

상기 폴리옥시에틸렌알킬아민에테르계 계면활성제는 산화에틸렌 부가 몰수에 따라 수용액에서 약한 양이온 계면활성제의 성질을 나타내므로 레지스트 리무버 용해되어 있는 레지스트를 분산시키는 역할을 수행하여, 금속막질 위에 재부착의 가능성을 줄일 수 있다.

상기 폴리옥시에틸렌알킬아민에테르계 계면활성제의 함량은 0.01 1중량%인 것이 바람직하다.

이하, 본 발명을 실시예를 통해 더욱 상세히 설명하고자 하는데, 본 발명의 범위가 하기 실시예로 한정되는 것이 아님은 물론이다. 한편, 하기 실시예에 있어서 별도의 언급이 없으면 백분율 및 혼합비는 중량을 기준으로 한 것이다. 본 발명의 실시예 및 비교예에 있어서, 레지스트 리무버 조성물에 대한 성능평가는 다음 방법에 의하여 실시하였다.

(1) 레지스트 제거 시험

시편 A의 제조

하부에 텅스텐 및 티타늄 나이트라이드막이 아래로부터 각각 차례로 1000Å 및 700Å 증착되어 있는 8인치 실리콘 웨이퍼의 표면에 범용적으로 사용되는 포지형 레지스트 조성물(미쯔비시 사제, 상품명: IS401)을 스핀코팅하여 최종 막두께가 1.01㎛가 되도록 도포하였다. 이어서, 핫 플레이트에서 상기 레지스트막을 100℃에서 90초간 프리베이크(pre-bake)하였다. 계속해서, 상기 레지스트막 위에 소정 패턴의 마스크를 위치시킨 후 자외선을 조사하고 2.38% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 현상액으로 21℃에서 60초 현상한 후 핫 플레이트에서 상기 레지스트 패턴이 형성된 시편을 120℃에서 100초간 하드 베이크 하였다. 상기 시편에 형성된 레지스트 패턴을 마스크로 이용하여 건식식각장치 (히타치사, 모델명: M318)에서 SF_6/Cl_2 혼합가스를 식각가스로 사용하여 35초간 레지스트 패턴에 의하여 덮여 있지 않은 하부의 텅스텐 및 티타늄 나이트라이드막을 식각하여 금속 배선 패턴을 형성하였다.

레지스트 제거 시험

상기 시편 A를 온도 65℃ 레지스트 리무버 조성물에 침지시켰다. 계속하여, 상기 시편을 레지스트 리무버 조성물로부터 꺼낸 후, 초순수로 수세하고 질소가스로 건조한 후, 패턴의 측벽 주위와 라인 패턴 표면에 레지스트 잔류물이 부착되어 있는지 여부를 주사전자현미경(SEM)으로 검사하여 레지스트 제거 성능을 다음과 같은 기준에 의거하여 평가하고 그 결과를 하기 표2에 나타냈다.

○ : 라인 패턴 측벽과 표면에 레지스트 잔류물이 완전히 제거된 경우.

△ : 라인 패턴 측벽과 표면에 레지스트 잔류물이 80% 이상 제거되었으나 미량 남아있는 경우.

× : 라인 패턴 측벽과 표면에 레지스트 잔류물이 대부분 제거되지 않은 경우.

(2) 구리 부식성 시험

시편 B의 준비

반도체 패키지 공정 중 사용하는 구리 재질의 리드프레임을 준비하였다.

구리 부식성 시험

상기 시편 B를 온도 65℃ 레지스트 리무버 조성물에 침지시켰다. 계속하여, 상기 시편을 레지스트 리무버 조성물로부터 꺼낸 후, 초순수로 수세하고 질소가스로 건조한 후 상기 구리 시편의 표면을 주사전자현미경으로 검사하여 부식정도를 다음과 같이 기준에 의거하여 평가하고 그 결과를 하기 표3에 나타냈다.

○ : 구리 표면에 부식이 없는 경우

△ : 구리 표면에 부식이 일부 있는 경우

× : 구리 표면에 부식이 전체적으로 심하게 나타난 경우

실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 3

성분 (ㄱ) ~ (ㅂ)의 함량을 각각 하기 표 1에 나타낸 비율로 혼합하여 각각 실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 3의 레지스트 리무버 조성물을 조제하였다. 이와 같이 하여 얻은 레지스트 리무버 조성물에 대하여 위에서 설명한 (1) 레지스트 제거 시험, (2) 구리 부식성 시험을 실시하고 그 결과를 하기의 표 2 ~ 3에 나타냈다.

[표 1]레지스트 리무버 조성물의 조성

		레지스트 리무버 조성물의 조성(중량%)											
		(ㄱ)유기아민 화합물		하이드록실아민	(ㄴ) 유기용제		(ㄷ) 물	(ㄹ) 유기 페놀계 화합물		(ㅁ) 아니온계 화합물		(ㅂ) 계면활성제	
		종류	양	양	종류	양	양	종류	양	종류	양	종류	양
실시예	1	MEA	20	-	NMP	45	20	카테콜	13	FPA-91	1.9	KONIONLM-10	0.1
	2	MEA	10	-	DMF	55	20	레조신	12	FPA-91	2.5	KONIONLM-10	0.5
	3	MIPA	15	-	DMSO	65	10	레조신	5	FPA-91P	4.9	KONIONSM-15	0.1
	4	MEA	15	-	NMP	65	10	카테콜	8	FPA-91	1.5	KONIONSM-15	0.5
	5	MIPA	30	-	DMAc	40	25	카테콜	3	FPA-91P	1	KONIONLM-10	1
비교예	1	MEA	5	30	NMP	25	30	크레졸	9	-	-	PEG	1
	2	MEA	45	10	DMF	20	10	크레졸	14.5	-	-	X-100	0.5
	3	MIPA	5	45	DMAc	30	15	SA	4.5	-	-	PEG	0.5

MIPA : 모노이소프로판올아민

MEA : 모노에탄올아민

DMSO : 디메틸설폭사이드

DMF : 디메틸포름아미드

NMP : N-메틸피롤리돈

DMAc : 디메틸아세트아미드

FPA-91 : 플루오로알킬기가 함유된 아니온계 화합물 (DIC社 상품)

FPA-91P : 플루오로알킬기가 함유된 아니온계 화합물 (DIC社 상품)

KONION LM-10 : 폴리옥시에틸렌알킬아민에테르 (한국폴리올社 상품)

KONION SM-15 : 폴리옥시에틸렌알킬아민에테르 (한국폴리올社 상품)

KONIOM SM-10 : 폴리옥시에틸렌알킬아민에테르 (한국폴리올社 상품)

SA : 살리실릭 알데히드 (Salycylic aldehyde)

[표 2]레지스트 리무버 조성물의 레지스트 제거성능

침지시간		5분	10분	20분
실시예	1	○	○	○
	2	○	○	○
	3	△	○	○
	4	○	○	○
	5	△	○	○
비교예	1	×	×	×
	2	×	△	△
	3	×	△	△

도 1 ~ 도 3 는 실시예 4의 레지스트 리무버 조성물의 레지스트 제거성능과 비교예 1의 레지스트 리무버 조성물의 그것을 비교한 주사전자현미경(히다찌사, 모델명; S-4100) 사진을 나타낸다. 도 1 ~ 도 3 는 시편 A 에 대하여 레지스트 리무버 조성물의 온도를 65℃로 하여 시험한 결과를 나타낸다.

도 1을 보면, 금속배선을 덮고 있는 레지스트 패턴(1)과 그 아래에 텅스텐(2) 및 티타늄 나이트라이드막(3)이 아래로부터 각각 차례로 1000Å 및 700Å 증착되어 있는 원래의 상태를 확인할 수 있다.

도 2는 실시예 4의 레지스트 리무버 조성물을 사용하여 65℃에서 레지스트 제거성능 시험을 한 결과를 나타내는 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

도 3은 비교예 1의 레지스트 리무버 조성물을 사용하여 65℃에서 레지스트 제거성능 시험을 한 결과를 나타내는 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

[표 3]

침지시간		5분	10분	20분
실시예	1	○	○	△
	2	○	○	○
	3	○	○	○
	4	○	○	△
	5	○	○	○
비교예	1	△	△	×
	2	○	△	×
	3	○	○	×

발명의 효과

상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 레지스트 리무버 조성물은 건식식각, 애싱 및 이온주입공정에 의하여 경화된 레지스트막 및 상기 공정 중 하부의 금속 막질로부터 식각되어 나온 금속성 부산물에 의하여 변성된 레지스트막도 짧은시간 내에 용이하게 제거할 수 있다. 또한, 레지스트 제거공정 중의 하부의 금속배선, 특히 구리배선의 부식을 최소화할 수 있으며, 후속의 린스 공정에서 이소프로필알콜, 디메틸설폭사이드와 같은 유기용제를 사용할 필요없이 물만으로 린스할 수 있는 장점이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(ㄱ) 수용성 유기 아민 화합물 10 ~ 40중량%, (ㄴ) 디메틸설폭사이드(DMSO), (ㄷ) N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc) 및 디메틸포름아미드(DMF)으로 이루어지는 그룹에서 선택된 하나 이상의 수용성 유기용제 40 ~ 70중량%, (ㄹ) 물 10 ~ 30중량%, 수산기를 2 또는 3개 함유한 유기 페놀계 화합물 5 ~ 15중량%, (ㅁ) 퍼플루오로알킬기가 함유된 아니온계 화합물 0.5 ~ 5중량%, 및 (ㅂ) 폴리옥시에틸렌알킬아민에테르계 계면활성제 0.01 ~ 1중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 레지스트 리무버 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 수용성 유기아민 화합물은 아미노 알코올 화합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 리무버 조성물.

청구항 3.

제2항에 있어서,

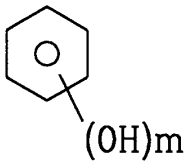
상기 아미노 알코올 화합물은 2-아미노-1-에탄올, 1-아미노-2-프로판올, 2-아미노-1-프로판올, 3-아미노-1-프로판올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 리무버 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서,

상기 수산기를 2 또는 3개 함유한 유기 페놀계 화합물은 하기 화학식 1에 의하여 표시되는 페놀계 화합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 리무버 조성물:

〈화학식 1〉



여기에서, m은 2 또는 3의 정수를 나타낸다.

청구항 5.

제1항에 있어서,

상기 퍼플루오로알킬기가 함유된 아니온계 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 리무버 조성물:

< 화학식 2

$R_fCOO^- M^+$

$R_fSO_3^- M^+$

$R_fSO_4^- M^+$

$R_fOP(O)O_2^{2-} M_2^+$

여기서, R_f는 불소화 혹은 부분불소화된 소수성그룹이며, M^+ 는 무기 혹은 유기 카운터이온이며, R_f는 다음의 화학식으로 표시되는 그룹으로부터 선택되는 하나의 그룹이고,

$C_nF_{(2n+1)}$ -

$C_nF_{(2n+1)}$ $C_mH_{(2m+1)}$ -

$C_nF_{(2n+1)}$ OCF_2CF_2 -

$C_nF_{(2n+1)}$ OC_6H_4 -

$C_nF_{(2n+1)}$ $CONH(CH_2)_3N=$

$C_nF_{(2n+1)}$ $CH_2CH_2Si(CH_3)_2$ -

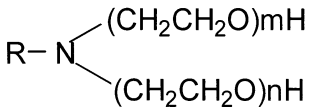
여기서, m은 1 ~ 30의 정수, n은 1 ~ 30의 정수를 각각 나타낸다.

청구항 6.

제1항에 있어서,

상기 폴리옥시에틸렌알킬아민에테르계 계면활성제는 하기 화학식 3에 의하여 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 레지스트 리무버 조성물:

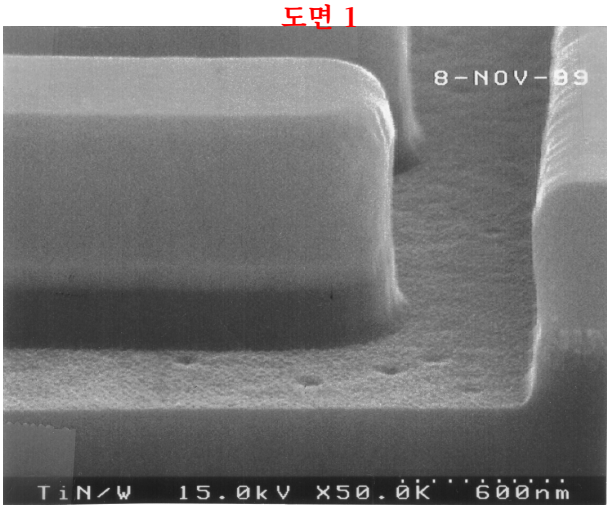
< 화학식 3



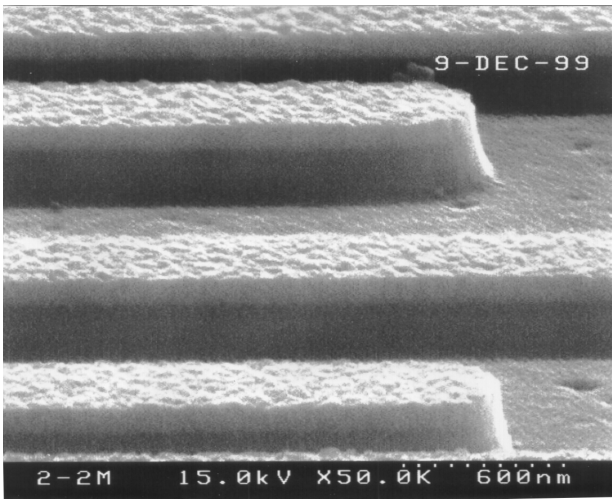
여기서, R은 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, m은 1 ~ 30의 정수, n은 1 ~ 30의 정수를 각각 나타낸다.

도면

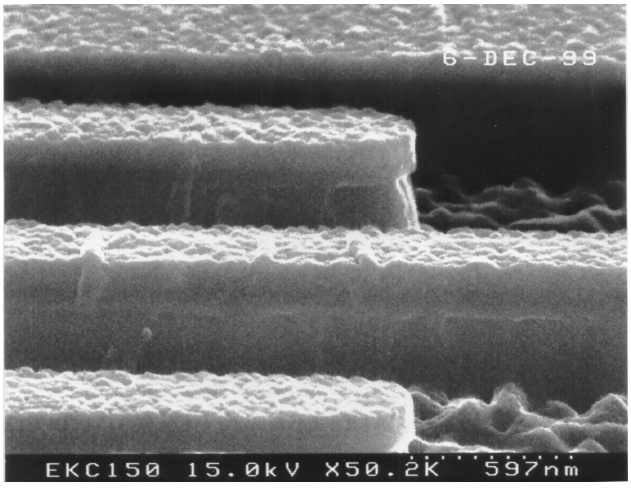
도면 1



도면 2


9-DEC-99
2-2M 15.0kV X50.0K 600nm

도면 3


6-DEC-99
EKC150 15.0kV X50.2K 597nm