

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

G03C 5/24

G03F 7/26

C07C 213/10

H01L 21/302

(45) 공고일자 1995년07월10일

(11) 공고번호 특 1995-0007339

(21) 출원번호

특 1987-0007711

(65) 공개번호

특 1988-0002049

(22) 출원일자

1987년07월16일

(43) 공개일자

1988년04월28일

(30) 우선권주장

887.674 1986년07월18일 미국(US)

(71) 출원인

신텍스(미합중국) 인코포레이티드 허비히 폰 모르즈

미합중국, 캘리포니아주, 팔로 알토, 힐류 아비뉴 3401 (우 : 94304)

(72) 발명자

찰 제이. 타셋

미합중국, 미주리주, 스프링필드, 에스. 네틀頓 2546

(74) 대리인

이세진, 장수길

심사관 : 박우근 (책자공보 제4035호)**(54) 안정화 콜린 염기 용액****요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

안정화 콜린 염기 용액

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 일반적으로 콜린 염기, 즉(2-히드록시에틸)트리메틸암모늄하이드록시드에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 상기 콜린 염기를 물 및(또는) 저급 알칸올 중에 용해시킨 콜린 염기 용액의 안정화법 및 이와 같이 안정화된 용액의 용도에 관한 것이다.

콜린 염기라고도 불리는 콜린, 즉(2-히드록시에틸)트리메틸암모늄하이드록시드는 여러가지 용도에 적합한 것으로 잘 알려진 유기 염기이다.

예를 들면, 콜린 염기의 수용액은 포지형 포토레지스트 현상제, 이방성 에칭제, 및 실리콘 웨이퍼(wafer)용 세척제와 같은 전자 분야와 관련하여 유용하다. 무라오까 (Muraoka)등의 미합중국 특허 제4,172,005호에는 반도체 기판의 이방성 에칭제로서 사용하기 위한 트리히드로카본 치환(히드록시하이드로카본치환) 암모늄하이드록시드 수용액의 용도가 기재되어 있고, 무라오까 등의 미합중국 특허 제4,239,661호 및 동 제4,339,340호에는 반도체 웨이퍼의 세정제, 배선으로서 사용된 금속층의 에칭제 및 포지형 포토레지스트 필름의 현상제 및 스트리퍼(stripaper)로서 사용하기 위한 트리알킬(히드록시알킬) 암모늄하이드록시드 수용액의 용도가 기재되어 있으며, 걸드(Guild)의 미합중국 특허 제4,294,911호 및 동 제4,464,461호에는 포지형 포토레지스트 및 포지형 석판인쇄 인화판의 현상제로서의 사급 알칸올 암모늄 하이드로기드 수용액의 용도가 기재되어 있다.

이와 같은 수용액은 전형적으로 약 0.01 내지 40종량%의 콜린 농도를 가지며, 전형적으로는 10종량% 이상의 콜린 함량을 갖는 농축물로서 제조 및 수송되며, 이 농축물은 사용시 전형적으로 1 내지 5종량%의 콜린 농도로 희석한다.

저급 알칸올, 전형적으로 메탄올 종의 콜린 염기 용액은 다년간 시판되어 왔다. 50종량% 정도의 높은 농도의 콜린은 통상의 알칼리의(알코울성) 용액의 대용품으로서, 촉매, 경화제, 가수분해제, 중화제 및 가용화제로서, 뿐만 아니라 pH 조절제로서 사용되는 것이 제안되었다.

전자 분야에 사용하기 위해서는, 알칼리 금속과 같은 불순물은 미량으로 존재할지라도 전자 회로의 작동을 방해할 수 있으므로 노르말 포스트 베이크(normal post bake) 기간 후 잔류물이 없어야 한다. 따라서, 전자 산업 분야에서 사용되는 콜린 염기에 대한 불순물 규정은 매우 엄격하다. 전형적으로, 이와 같은 규정에 따르면, 함유된 콜린 염기에 기초해서, Cl, Br, I 또는 탄산 이온은 10,000ppm 미만이고, Li, Na 및 K는 15ppm 미만이어야 한다. 그러나, 전자 제품의 제조업자에게는 상기한 불순물의 농도가 0으로 근접하는 콜린 염기를 사용하는 것이 유리하다.

콜린 염기 현상제를 함유하는 조성물은 퀴논 디아지드형 레지스트의 우수한 현상제이고 그밖에 상기한 바와 같은 다른 용도도 가지나, 콜린 염기가 점차 분해되어, 그 결과 조성물이 암화되고 현상제로서의 성능이 변하게 되는 심각한 문제를 안고 있다. 이와 같은 문제점에 대한 해결책이 미합중국

특히 제4,294,911호에 제공되어 있다. 해결책은 현상 조성을 중에 아황산염, 예를 들면 아황산암모늄을 안정화 농도로 훈입시키는 것이다. 아황산염은 아정화제로서 매우 효과적으로 작용한다. 즉, 아황산염은 그 조성물의 암화, 및 퀴논-디아지드형 조성물의 현상제로서의 성능의 변화를 방지 또는 지연시켜주는 시약이다. 미합중국 특허 제4,294,911호에 설명되어 있는 바와 같이, 사급 알칸올 암모늄 히드록시드 현상제는 분해되어 알데하이드를 생성할 수 있고, 이 알데하이드는 종합하여 폴리알데하이드를 생성할 수 있는데, 이 폴리알데하이드는 고도로 착색된 물질로서, 조성물을 점차 암화시킬 수 있다. 관련된 특정 조건에 따라, 폴리알데하이드는 다이머, 트리머, 올리고머 또는 저분자량 폴리머일 수 있다. 아황산염은 이 알데하이드와 함께 부가물을 생성함으로써 폴리알데하이드의 생성을 방지한다고 믿어진다. 솔리반(Sullivan)의 미합중국 특허 제4,425,202호에는 콜린염으로부터 콜린 염기를 전기 분해적으로 제조함에 있어서의 아황산염의 용도가 기재되어 있는데, 여기에서 아황산염은 색조 안정화를 제공하는 것으로 명시되어 있다.

아황산염을 안정화제로서 사용한다는 점은 당업계에서는 중요한 진전이지만, 사급 알칸올 암모늄 히드록시드 현상제를 함유하는 현상 조성물의 상업적 이용에 제약을 가하는 심각한 결점을 안고 있다. 이와 같은 현상 조성물은 전형적으로 농축물로서 제조, 수송 및 저장되어, 사용자에 의해 적당한 농도로 희석된다. 이들 현상 용액의 활성은 어느 정도는 pH에 따라 좌우되며, 주어진 환경에서의 최적 pH는 감광 조성을 중의 특정 성분, 현상 조성을 중의 특정 성분, 감광 조성을 노출시키는데 이용되는 장치의 종류, 현상 온도 등과 같은 여러가지 요인에 따라 좌우된다. 아황산염을 안정화제로서 사용하는 경우에는, 적정을 방해하여, 적정법에 의해 전체 용액의 알칼리도를 정확하게 측정하는 것이 불가능하게 된다.

미합중국 특허 제4,464,461호에는 사급 알칸올 암모늄 히드록시드 수용액의 안정화제로서 세미카르바지드를 사용하는 것이 제안되어 있다. 세미카르바지드는 알칼리도 측정을 방해하는 결점을 해소함은 물론, 농축용액의 저장 및 수송이 가능하도록 적당한 안정성을 제공하며, 현상제로서의 용도를 방해하지 않는다고 명시되어 있다. 그러나, 세미카르바지드는 비교적 고가이다.

메탄올성 콜린 염기는 일반적으로 50종량% 농도의 콜린을 함유하고 전형적으로 전체 용액의 1000 내지 2500rpm의 에틸렌디아민을 첨가해서 안정화시킨다.

비교적 가격이 저렴하고 용액의 사용 목적을 방해하지 않으면서도 분해 및 색조 형성에 대해 소정의 안정성을 제공하는 안정화된 물 및(또는) 저급 알칸올중의 콜린 염기 용액을 제공하는 것이 요망된다.

본 발명자들은 물 및(또는) 저급 알칸올 중의 콜린 염기 용액에 포름알데하이드 공급원, 적합하기로는 포름알데하이드, 특히 적합하기로는 파라포름알데하이드를 훈입시키면 용액이 안정화된다는 것을 발견하였다. 구체적으로, 본 발명자들은 콜린 염기 험유 용액 중에 포름알데하이드 공급원, 적합하기로는 포름알데하이드, 파라포름알데하이드 또는 그의 혼합물을 안정화 농도로 훈입시킴으로써, 용액 중에서 콜린 염기의 분해로부터 발생되는 역효과를 방지하거나 또는 적어도 대폭 감소시킬 수 있음을 발견하였다. 그리하여, 콜린 염기와, 안정화 농도의 포름알데하이드 공급원, 적합하기로는 포름알데하이드, 파라포름알데하이드 또는 그의 혼합물을 함유하는 본 발명에 의한 용액은 표준 방법에 의해 용이하게 적정할 수 있고, 비(非) 안정화된 용액보다 상당히 양호한 저장 수명 특성을 갖는다. 이들 안정화된 용액은 비안정화된 용액 또는 다른 방법으로 안정화된 용액에 대해 이미 업계에 공지된 목적에 사용될 수 있다.

첫번째 실시 형태로서, 본 발명은 콜린 염기 ; 저급 알칸올 및 그의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 용액 ; 및 안정화시킬 수 있는 농도의 포름알데하이드 공급원으로 이루어진 안정화제로 이루어지는 안정화된 콜린 염기 용액을 제공한다.

두번째 실시 형태로서, 본 발명은 상기 본 발명의 첫번째 실시 형태인 안정화된 콜린 염기 용액을 사용하는 것을 포함하는, 기판으로부터 포토레지스트 필름을 제거하는 방법, 반도체 중간 제품 중의 금속층을 에칭시키는 방법 및 반도체 중간 제품의 표면을 세정하는 방법을 제공한다.

본 명세서에 사용된 용어들은 다음과 같은 의미를 갖는다.

“저급 알칸올” 이란 C₁-C₃ 알칸올, 즉 메탄올, 에탄올, 1-프로판올 및 2-프로판올을 의미한다. 이 중 적합한 저급 알칸올은 메탄올이다.

“포토레지스트”란 반도체, 인쇄 회로기판 및 사진석판인쇄업계에 공지된 유형의 포지형 포토레지스를 의미하다. 이와 같은 포토레지스트로서는 미합중국 특허 제4,294,211호에 기재되어 있는 퀴논디아지드/페놀-포름알데하이드 폴리머를 예시할 수 있으나, 본 발명에서는 알칼리 중에서 현상 또는 스트립될 수 있는 기타 다른 포토레지스트도 사용할 수 있다.

기판으로부터 포토레지스트 필름을 “제거함” 이란 용어는 그 필름을 부분적으로 제거하는 것과 전체적으로 제거하는 것을 모두 의미하며, 이러한 제거 처리에는 노출 및(또는) 비노출된 포토레지스트를 제거하는 것을 포함하고, 이 작업은 통상 포토레지스트의 현상 및 스트리핑이라고도 일컬어진다.

“기판” 이란 반도체 장치 또는 인쇄 회로 기판의 제조시 얻어진 중간 제품을 의미한다.

“표면” 이란 기판의 표면 부분, 특히 반도체 장치 제조시 얻어진 중간 제품의 표면 부분을 의미한다. 즉, “표면”은 잉곳으로부터 얇게 베어낸 웨어퍼, 불순물이 산재된 웨이퍼, 상에 형성된 산화물 필름, 웨이퍼 표면 상에 배치된 포토레지스트 및 웨이퍼의 표면 상에 배치된 금속층, 인쇄 회로 기판, 인쇄 회로 기판 표면상의 금속층, 및 인쇄 호로 기판 또는 그 위의 금속층의 표면 상에 배치된 포토레지스트 등의 표면이 포함된다.

“처리” 또는 “처리함” 이란 용어는 표면을 세정하는 공정, 포토레지스트를 선택적으로 또는 전체적으로 제거하는 공정과, 금속층을 에칭시키는 공정을 의미한다.

“포름알데히드 공급원” 이란, 콜린 염기 용액의 사용 목적을 방해하지 않는 포름알데히드, 파라포름알데히드 및 헥사메틸렌트라민을 포함하는 포름알데히드 공급원을 의미하며, 이들에 한정되지는 않는다.

본 발명에 따른 적합한 용액은 콜린 염기 ; 물, 저급 알칸올 및 그의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 용매 ; 및 포름알데히드, 파라포름알데히드 및 그의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 포름알데히드 공급원으로 이루어진 안정화제를 안정화 농도로 함유한다. 적합한 용매는 물, 메탄올 및 물/메탄올 혼합물이다.

일반적으로 용액 중의 콜린 염기 농도는 약 0.01 내지 60중량% 범위이고(달리 기재하지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 “중량%”란 전체 용액 중의 중량%를 의미함), 흔히 전형적으로 약 1 내지 60중량%이다. 수용액의 경우, 콜린 염기의 농도는 일반적으로 약 40중량% 미만이고, 저급 알칸올 중의 용액의 경우, 콜린 염기의 농도는 일반적으로 약 50중량% 미만이다. 물/저급 알칸올 용매 혼합물 중의 용액의 경우, 콜린 염기의 농도는 일반적으로 약 45중량% 미만이나, 그 농도는 물/저급 알칸올 비에 따라 좌우된다. 콜린 염기의 농도가 비교적 낮은 경우, 예를 들면 약 5 내지 10중량% 미만인 경우, 안정화는 비교적 덜 중요하여, 안정화제의 농도가 더 낮아도 좋으나(후술함), 수송상의 편이와 경비 절감을 위해서, 스트리핑, 에칭 등에 사용되는 용액들 대부분은 콜린 염기를 약 10중량% 이상, 주로 적어도 15 내지 20중량% 함유하는 농축물을부터 제조한다. 상기한 바와 같이, 메탄올성 콜린 염기는 주로 50중량%의 콜린 염기를 함유하는 것을 이용할 수 있다. 이와 같이 높은 농도에서는 비안정화된 콜린 염기 용액이 분해되어 트리메틸아민을 방출하므로, 황색, 오렌지색, 갈색으로 변하면서 결국 흑색이 된다. 따라서(물론, 안정화된 콜린 염기 농축물을 회석하면 안정화된 회석액을 얻을 수 있기는 하지만) 안정화제의 중요성은 농축된 콜린 염기 용액의 경우에 더욱 크고, 이에 대하여는 콜린 염기를 적어도 10중량% 함유하는 이들 용액에 관한 본 출원의 특정 실시 형태를 참조한다.

본 발명의 바람직한 용액은 포름알데히드, 파라포름알데히드 및 그의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택된 포름알데히드 공급원으로 구성되는 안정화제를 안정화 농도로 함유한다. 적합한 안정화제는 포름알데히드, 특히 적합하기로는 파라포름알데히드이다. 파라포름알데히드는 용액중에서 포름알데히드로 가수분해되는 것으로 알려져 있는데, 안정화제의 작용에 관해 어떠한 이론에 결부시키고자 하는 것은 아니라, 파라포름알데히드는 가수분해가 일시에 일어나지 않고, 포름알데히드를 점차적으로 용액중에 방출하기 때문에, 포름알데히드보다 안정화제로서 더 큰 효과를 갖는다. 파라포름알데히드의 또 다른 잇점은 그것이 고체 형태라는 점으로서, 그 취급이 어느 정도 간편한다. 포름알데히드와 알칼리 사이의 “불상용성”(예를 들면 Merck Index, 제 9 판 중 항목 4095의 “포름알데히드 용액”란 참조) 및 예를 들면 미합중국 특허 제4,294,911호에 기재되어 있는 바와 같이, 사급 알칸올 암모늄 하이드록시드 수용액에서의 색조 형성이 폴리알데히드에 기인한다는 제안에도 불구하고, 본 발명자들은 포름알데히드 공급원, 적합하기로는 포름알데히드, 특히 적합하기로는 파라포름알데히드가 콜린 염기 용액의 안정화제로서 효과적임을 발견하였다.

안정화제는 용액 중에 용액을 안정화시키기에 효과적인 양으로 함유될 수 있다. 콜린 염기를 기준으로 할 때, 안정화제는 용액 중에 존재하는 콜린 염기의 약 0.2 내지 20중량%, 적합하기로는 약 0.5 내지 10중량%, 특히 적합하기로는 약 1 내지 5중량%의 농도로 용액 중에 함유시켜야 한다. 용액의 양을 기준으로 할 때 상기 안정화제의 농도는 용액의 약 0.00002 내지 12중량%, 임의로 약 0.002 내지 12중량, 적합하기로는 약 0.005 내지 6중량%, 더 적합하기로는 약 0.01 내지 3중량%에 해당한다. 최적량은 용액 중 콜린 염기의 농도, 기타 시약(현상액, 스트리핑액 및 에칭액 중에서 통상 발견되는 시약들, 예를 들면 유기 보조 용매, 완충제, 계면활성제, 급속 이온 착화제 등)의 존재 여부, 용액의 pH 등과 같은 몇몇요인에 의해서 좌우된다. 전형적으로, 안정화제는 용액 중에 약 0.01 내지 5중량%의 농도로 함유시켜야 한다.

안정화제는 용액에 임의의 적합한 수단으로 첨가할 수 있다. 포름알데히드를 안정화제로서 사용하는 경우, 포름알데히드는 포름알데히드 수용액, 전형적으로는 시판되는 37% 포름알데히드 수용액을 첨가하여 용이하게 도입시킬 수 있다. 파라포름알데히드는 고상물로서, 또는 농축액으로 첨가할 수 있다.

본 발명에 의한 용액을 반도체 중간 제품의 처리에 사용하는 경우에, 본 발명의 욉액은 금속 이온을 실질적으로 함유하지 않는다 ; 즉, 알칼리 금속 이온 농도가 적합하기로는 15ppm 미만, 특히 적합하기로는 1ppm 정도로 낮다. 할라이드 이온 농도는 적합하기로는 10,000ppm 미만, 특히 적합하기로는 3,000ppm 미만이다. 반도체 이외의 용도로 사용하는 경우에는, 알칼리 금속과 할라이드 이온의 온도가 상기 농도보다 더 높을 수 있다. 예를 들면 사용 목적을 방해하지 않는 한, 알칼리 금속 이온은 최대로 10,000ppm이어야 좋다.

두번째 실시 형태로서, 본 발명은 본 발명의 첫번째 실시 형태의 안정화된 콜린 염기 용액을 사용하는 것으로 이루어지는 기판으로부터 포토레지스트 필름을 제거하는 방법, 반도체 중간 제품 중의 금속층을 에칭시키는 방법 및 반도체 중간 제품의 표면을 세정하는 방법을 제공한다.

에칭 작업시 기판을 보호하기 위해 사용되는 포토레지스트에는 포지형과 네가형의 두가지 유형이 있다. 최근에는 포지형 포토레지스트를 채택하는 경향이 있는데, 그 이유는 이 포토레지스트가 양호한 해상력을 갖고, 윤곽이 뚜렷한 화상을 제공하기 때문이다. 포지형 레지스트의 예로서는 퀴논 디아지드를 들 수 있다.

감광성 퀴논 디아지드는 특히 문헌, 예를 들면 미합중국 특허 제2,754,209호, 제3,046,110호, 제3,046,112호, 제3,046,113호, 제3,046,116호, 제3,046,118호, 제3,046,119호, 제3,046,120호, 제3,647,443호 및 제3,759,711호에서 광범위하게 기재되어 있는 바와 같이 잘 알려진 물질이다. 모노머 퀴논 디아지드는 레지스트 물질로서 만족스럽게 사용될 수 있거나 또는 인쇄판 상에서 마모에 견딜 수 쓰도록 하기 위해 알칼리 가용성 수지 결합제 중에 훈입시키거나 또는 알칼리 가용성 수지 물질과 반응시킬 수 있다.

본 발명의 네번째 실시 형태를 실행하는데 사용되는 조성물 및 성분은 퀴논 디아지드, 예를 들면 1,2-나프토퀴논-2-디아지드-5-술포닐 클로라이드와 페놀-포름알데히드 수지의 축합 반응으로부터 생성된 감광성 폴리머 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 노볼락 수지 또는 레졸 수지와 같은, 본 발명을 실행하는데 사용되는 페놀-포름알데히드 수지는 에이취. 피. 프레우스(H.P. Preuss)의 "Synthetic Resins in Coatings" [뉴욕주, 피얼 리버 소재의 노예스 디벨립먼트 코포레이션(Noyes Development Corporation)출간, 1965년]의 제XV장에 기재되어 있다. 노볼락 수지는 산성 조건하에서 페놀과 알데히드의 축합에 의해 제조되나, 레졸 수지는 염기성 조건하에서 제조된다. 이들 수지들은 페놀과 포름알데히드의 축합에 의해서 제조되고, 보다 일반적으로는 반응성 방향족 고리 수소 부위를 2 또는 3개 갖는 페놀 화합물과, 페놀-알데히드 축합 반응을 일으킬 수 있는 알데히드 또는 알데히드 유리성 화합물과의 반응에 의해 제조된다.

가장 적합한 페놀계 수지는 물 및 트리클로로에틸렌 중에는 불용성이나, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 메탄올, 에탄올 등과 같은 통상의 유기 용매에는 용이하게 용해될 수 있는 것이다. 특히 바람직한 특성 조합을 갖는 페놀계 수지는 평균 분자량이 약 350 내지 40,000달톤, 적합하기로는 약 350 내지 2000달톤인 것으로서, 적합한 페놀계 수지는 크레졸-포름알데히드 및 페놀-포름알데히드이다.

본 발명에 특히 유용한 감광성 폴리머 화합물은 적합한 퀴논 디아지드(예를 들면, 상기한 것들 중 어느 하나)와 적합한 페놀-포름알데히드 수지의 축합 반응으로부터 제조된다.

본 명세서에 기재된 감광성 퀴논 디아지드 조성물은 추가로 비감광성 필름 형성 폴리머를 함유할 수 있는데, 이 때 감광성 폴리머 대 비감광성 폴리머의 중량비는 약 1 : 1 내지 약 99 : 10이다. 감광성 조성물 중에 사용되는 퀴논 디아지드의 양이 증가함에 따라 비감광성 폴리머의 상기 양은 감소된다.

통상적으로, 비감광성 폴리머는 전형적으로 2000-50,000달톤의 분자량을 갖는, 1개 이상의 에틸렌성 불포화 화합물의 부가 중합에 의해 생성된 부가 호모폴리머 또는 인터폴리머(interpolymer)이다. 이러한 비감광성 폴리머로서는 비닐아민, 할로겐화물, 에스테르 등, 스티렌, 아크릴레이트, 부타디엔, 클로로프렌 등의 폴리머를 들 수 있다. 기타 본 발명에서 사용하기에 적합한 비감광성 폴리머는 필름 형성용 축합 수지이다.

감광성 조성물은 감광성 폴리머 화합물을 단독으로 사용하여 용액을 생성하거나 또는 필름 형성용 비감광성 물질과 혼합해서 용액을 생성시킴으로써 제조할 수 있다. 이어서, 이들 조성물을 사용하여 레지스트 또는 석판용 인쇄판을 만들 수 있다.

코팅 용액 중 감광성 폴리머의 농도는 감광성 물질, 지지체 및 사용되는 코팅 방법의 특성에 따라 좌우된다. 특히 유용한 코팅은 코팅 용액에 감광성 물질을 약 0.05 내지 약 25중량% 함유시키는 경우에 얻어진다.

상기한 코팅 조성물 중에는 추가 성분을 함유시킬 수도 있다. 예를 들면, 착색 화상을 얻기 위하여 염료 및(또는) 안료를 함유시킬 수 있고, 필름 형성, 코팅 특성, 사용된 지지체에 대한 코팅의 접착성, 기계적 강도, 내약품성 등을 개선시키기 위해서 수지, 안정화제 및 계면활성제를 사용할 수 있다.

상기한 폴리머 물질의 감광성 성분 함유율은 용매로부터 감광성 조성물을 통상의 방법에 의해 지지체 상에 코팅시켜서 제조할 수 있다. 지지체에는 감광층에 통과시킨 후 노출 광선을 흡수하여, 지지체로부터 원하지 않는 빛 반사를 제거하는 착색된 폴리머층으로 이루어진 필터 또는 할레이션 방지층을 가질 수도 있다. 적합한 하부 코팅으로서 상기한 폴리머 중 어느 하나와 같은 폴리머 결합체중의 황색 염료는 자외선을 노출 광선으로서 사용하는 경우에 특히 효과적인 할레이션 방지층이다. 감광층의 최적 코팅 두께는 코팅하고자 하는 용도, 사용되는 특정 감광성 폴리머, 및 코팅 중에 존재할 수 있는 기타 성분의 특성과 같은 요인에 의존된다.

본 발명의 실시 형태에서 사용되는 사진 성분은 통상의 방법으로, 화학선 광원, 적합하기로는 자외선이 풍부한 광원에 상 방향으로 노출시킬 수 있다. 적합한 광원으로는 탄소 아크 램프, 수은 증기 램프, 형광 램프, 텅스텐 필라멘트 램프, 레이저 등이 포함된다. 이어서, 노출된 성분은 감광층을 본 발명에 의한 콜린 염기 용액으로 플러싱(fushing), 침지, 스웨빙(swabbing) 또는 기타 다른 처리하여 현상시킬 수 있다. 코팅의 노출된 영역은 용액에 의해 제거되지만, 비노출된 영역에는 아무런 영향을 끼치지 않는다. 현상 시간은 용액의 강도 및 사용되는 특정 감광성 조성물과 같은 요인에 따라 광범위하게 변할 수 있으나, 수 초 내지 수 분, 가장 전형적으로는 약 30초 내지 약 120초 범위일 수 있다.

바람직한 예칭 공정은 예칭시키고자 하는 기판을 세정하고, 포토레지스트 용액을 분무법, 액침법 또는 회전 코팅법과 같은 적합한 기술에 의해 도포시킨 후, 이어서 코팅을 건조시키는 것으로 이루어진다. 필요에 따라서, 잔류 용액을 제거하기 위해 80°-100°C에서 10 내지 30분간 프리베이킹(prebaking)한다. 다른 방법으로서, 예비 형성된 포토레지스트 필름을 기판에 도포시킬 수도 있다. 이어서, 코팅을 일정 패턴을 통하여 광원에 노출시킨다. 이어서 이 레지스트 코팅을 현상 조성물 중에 넣어 노출된 영역을 제거한다. 현상 조성물에는 또한 염료 및(또는) 안료 및 경화제를 함유시킬 수도 있다. 현상된 화상을 증류수로 헹구고, 건조시킨 후, 필요에 따라서 80°-120°C에서 15 내지 30분 동안 포스트베이킹한다. 이어서, 기판을 적당한 산성에칭액으로 예칭시킬 수 있다.

통상적으로 포토레지스트의 노광 부분을 제거(현상)하기 위해서는 콜린 염기를 1 내지 10중량%, 적합하기로는 1 내지 7중량%, 특히 적합하기로는 2 내지 5중량% 함유하는 수용액을 사용하고, 포토레지스트의 비노광 부분을 예칭시키는데에는 이와 동일한 수용액 또는 콜린 염기를 일반적으로 이보다 높은 농도로 함유하는, 예를 들면 10 내지 20중량% 함유하는 수용액을 사용한다.

또한, 반도체 웨이퍼 상에 형성된 배선 금속층, 특히 알루미늄층을 예칭시키기 위해서는 콜린 염기를 0.01 내지 20중량% 함유하는 수용액을 사용하는 것이 적합하다. 금속층의 선택적인 예칭은 일반

적으로 반도체 웨이퍼 표면 상에 금속층을 증착시키는 단계, 이 금속층에 포토레지스트 필름을 코팅시키는 단계, 포토레지스트 필름을 규정된 패턴으로 에칭 또는 현상시키는 단계와, 이와 같이 에칭된 포토레지스트를 통하여 금속층을 선택적으로 에칭시키는 단계로 이루어지는 광-에칭에 의해 수행된다. 금속층은 일반적으로 약 1 내지 3마이크론의 두께를 가지며, 금속층을 약 1000 Å의 두께로 에칭시키는 경우에는, 과도하게 에칭되는 것을 피하기 위해서 2단계로 에칭시킨는데, 이때 초기에는 비교적 빠른 속도로, 후기에는 느린 속도로 에칭시킨다.

본 발명의 안정화된 콜린 염기 용액으로 에칭시키는 경우에는 금속층을 60°-70° C에서 콜린 염기를 5 내지 10중량% 함유하는 수용액 중에서 수 분 동안 액침시키고, 이어서 수용액을 실온까지 냉각시켜서 후기 에칭 단계를 행하는 것이 적합하다.

콜린 염기를 0.01 내지 5중량% 함유하는 수용액은 비교적 느린 에칭 속도를 가지므로, 후기 에칭 단계에 사용하는 것이 바람직하다.

기판, 예를 들면 반도체 장치 제조에서 얻은 중간 제품의 표면 부분을 본 발명의 안정화된 콜린 염기 용액으로 세척하는 경우에는, 그 제품을 단지 70°-90° C로 유지시킨 용액 중에서 5 내지 20분간 액침시키고, 이어서 바람직하기로는 초음파 세척을 행해야 한다. 이 경우에 사용되는 용액에는 콜린 염기를 0.01 내지 20중량%, 더 적합하기로는 0.1 내지 5중량%, 특히 적합하기로는 1 내지 3중량% 함유시킨다.

본 발명에 따르면, 기판은 상기한 바와 같이, 콜린 염기의 안정화된 용액으로 만족할만하게 처리할 수 있다. 즉, 유기 및 무기 오염물의 세정 및 금속층의 선택적인 에칭은 콜린 염기를 0.01 내지 20 중량% 함유하는 수용액에 의해 행할 수 있고, 포지형 포토레지스트의 노광 부분의 선택적인 에칭 또는 현상은 콜린 염기를 1 내지 10중량% 함유하는 수용액에 의해 수행될 수 있으며, 포지형 포토레지스트의 비노광 부분의 제거는 콜린 염기를 20중량% 이하의 양으로 함유하는 수용액에 의해 달성된다.

비교적 낮은 콜린 농도가 사용된 선택적인 또는 느린 에칭 조건에서는 안정화제를 용액의 0.00002 내지 4중량%, 적합하기로는 0.0002 내지 1중량%의 양으로 함유시킨다.

이와 같은 사용 방법은 비안정화된 콜린 염기 용액 및 다른 방법으로 안정화된 콜린 염기 용액에 관한 특허 및 기타 문헌, 예를 들면 본 출원의 “발명의 배경” 부분에 기재되어 있는 특허 등에 광범위하게 기재되어 있다. 여기에는 통상 당업계 숙련자들이 종래 기술의 용액을 사용할 수 있도록 조성물(콜린 염기의 농도, 용매, 계면활성제, 금속 이온 치환제 등이 포함됨), 사용 시간 및 온도, 기판 등이 설명되어 있다. 그리하여 본 발명의 용도면에 있어서, 본 발명에 의한 안정화된 콜린 염기 용액이 유사한 방법으로 작용 및 사용될 수 있다는 사실만을 기재한다.

이하, 실시예에 의해 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명한다.

처음 세 실시예에서 콜린 염기 용액의 안정도는 용액 중 트리메틸아민(콜린의 분해 생성물)의 농도를 측정하여 결정하였다.

[실시예 1]

메탄올 용매

에틸렌옥사이드를 1 : 1 트리메틸아민/물의 메탄올 용액과 반응시켜서 메탄올중의 45중량% 콜린 염기를 제조하였다. 제조한 원액의 트리메틸아민 함량은 19ppm이었다. 용액 15g과 혼합했을 때, 파라포름알데히드를 0.1중량%, 0.5중량% 및 1중량% 함유하는 용액을 만들기에 충분한 양의 파라포름알데히드와, 에틸렌디아민(메탄올성 콜린 염기의 통상적인 안정화제)을 0.15중량% 함유하는 비교 용액을 만들기에 충분한 양의 에틸렌디아민을 청량해서 각각 20ml들이나 나사 뚜껑이 달린 시료 바이알(각 안정화제 농도 및 분석 기간에 대해 각각 1개의 바이알만을 사용)에 넣고, 각 바이알에 원액 15g을 첨가하였다. 바이알을 진탕하여 시료를 혼합시킨 후, 분석할 때까지 실온(약 25°C)에서 암소 보관하였다. 바이알을 개봉하여, 시료의 트리메틸아민 함량을 2주 간격으로 분석하였다(각 바이알에 대해 단 1회만 분석하고, 개봉 후 시료는 폐기하여 시료가 장기간 반복적으로 공기에 노출되는 것을 방지하였다). 시료 10ml를 클로로포름 중에서 추출시키고, 피크르산 용액과 반응시켜서 발색시킨 후, 동일하게 처리한 트리메틸아민의 표준 용액과 분광광도법으로 비교하여 트리메틸아민 함량을 측정하였다. 하기 표 1에 각 시료의 트리메틸아민(TMA) 함량을 8주에 걸쳐 시간에 대해 나타내었다.

[표 1]

메탄올 중의 45% 콜린 염기의 TMA 함량

안정화제	TMA 함량(ppm)				
	개시	2주	4주	6주	8주
0.1% PF*	19	229	384	423	572
0.4% PF	19	99	226	248	313
1.0% PF	19	91	171	212	343
0.15% EDA *	19	477	670	630	978

* PF=파라포름알데히드, EDA=에틸렌디아민.

상기 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 파라포름알데히드는 에틸렌디아민보다 낮은 농도에서도 더 양호한 콜린 염기의 안정화제가 된다.

[실시예 2]

메탄올/물 용매

상기 실시예 1에 기재한 방법으로 제조한 메탄올 중의 46중량% 콜린 염기를 종류수로 콜린 염기 농도가 25중량%가 되도록 회석하였다(이 결과 메탄올 약 29%와 물 46%를 함유하는 원료 용액을 얻었다). 이 원료 용액으로부터, 파라포름알데히드를 각각 0.05중량% 및 0.1중량% 함유하는 용액, 포름알데히드를 각각 0.05중량% 및 0.1중량% 함유하는 용액과, 에틸렌디아민을 0.14중량% 함유하는 비교 용액을 상기 실시예 1의 방법으로 제조하였다. 상기 실시예 1의 방법에 의해 2주 간격으로 각 시료에 대해서 트리메틸아민 함량을 분석하였다. 하기 표 2에 시료의 트리메틸아민(TMA) 함량을 8주에 걸쳐 시간에 대해 나타내었다.

[표 2]

MeOH/물 중의 25% 콜린 염기의 TMA 함량

안정화제	TMA 함량(ppm)			
	2주	4주	6주	8주
0.05% PF *	126	189	293	**
0.1% PF	119	147	206	254
0.05% F *	116	188	273	**
0.1% F	101	163	239	350
0.14% EDA *	124	263	402	**

* PF=파라포름알데히드, F=포름알데히드, EDA=에틸렌디아민.

** 이 시료는 이미 암갈색으로 변했기 때문에 분석하지 않았다.

상기 표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 파라포름알데히드와 포름알데히드는 모두 에틸렌디아민보다 낮은 농도에서도 더 양호한 콜린 염기의 안정화제가 된다.

[실시예 3]

물 용매

물 중의 20중량% 콜린 염기 원료 용액을 트리메틸아민과 에틸렌옥사이드의 수용액으로부터 제조하였다. 이 원료 용액으로부터, 파라포름알데히드를 각각 0.1중량%, 0.5중량% 및 1.0중량% 함유하는 용액, 포름알데히드를 각각 0.1중량%, 0.5중량% 및 1.0중량% 함유하는 용액과, 아황산암모늄을 각각 0.1중량%, 0.5중량% 및 1.0중량% 함유하는 비교 용액(미합중국 특허 제4,294,911호 참조)을 실시예 1의 방법으로 제조하고, 또한 2개의 비안정화된 시료도 제조하였다. 상기 실시예 1의 방법에 의해 각 시료에 대해서 2주 간격으로 트리메틸아민 함량을 분석하였다. 하기 표 3에 각 시료의 트리메틸아민(RMA) 함량과 색상을 8주에 걸쳐 시간에 대해 나타내었다.

[표 3]

20% 콜린 염기 수용액의 TMA 함량

안정화제	TMA 함량(ppm)				
	개시 ¹	2주	4주	6주	8주
0.1% PF *	68	559	729	957	1006
0.5% PF	68	99	131	212	458
1.0% PF	68	72	95	116	141
0.1% F	68	574	746	1093	1329
0.5% F *	68	186	391	780	893
1.0% F	68	162	196	439	696
0.1% AS *	68	668	825	1132	1108
0.5% AS	68	906	923	989	1225
1.0% AS	68	949	1164	1139	1183
없음	68	786	819	844	940
없음	68	767	738	949	929

* PF=파라포름알데히드, F=포름알데히드, AS=아황산암모늄.

상기 표 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 콜린 수용액의 안정도는 파라포름알데히드 또는 포름알데히드의 농도가 증가함에 따라 증가된다. 아황산암모늄은 동일한 농도에서 안정화시키지 못한다.

[실시예 4]

안정화된 콜린 염기의 용도

48.8중량%의 안정화된 메탄올성 콜린 염기 시료(파라포름알데히드 0.1중량%)와 시판되고 있는 “48%”의 메탄올성 콜린 염기에 대해서 인쇄 회로 기판 상의 포토레지스트 필름 스트리핑제로서의 용도를 비교하였다. 건조 필름 포토레지스트를 스트리핑하기 위해 사용되는 전형적인 각종 육조를 염기 를 함유하지 않는 블랭크로서 제조하고, 이 블랭크에 안정화된 콜린 염기와 시파 콜린 염기를 첨가하여 스트리핑 용액을 제조하였다. 스트리핑 용액의 육조를 47°-53° C로 유지하고, 각종 레지스트로 코팅된 인쇄 회로 기판의 소형 시험 패널을 각 용액중에 액침시킨 후, 주기적으로 진탕시켜서 새로운 스트리핑 용액을 레지스트와 접촉시키고, 분해된 레지스트 입자를 씻어내었다. 육안으로 보아 레지스트가 분해되기 시작한 시간, 레지스트가 모두 시험 패널 표면으로부터 제거된 시간 및 레지스트가 파괴되어 생성된 입자의 크기를 기록하였다. 하기 표 4에 3개의 레지스트에 대한 시간(분 : 초)과 입도(mm)를 나타내었다.

[표 4]

안정화된 콜린 염기의 스트리핑 특성

스트리핑제	TMA 함량(ppm)		
	Dynachem Laminar TA	du Pont Riston 3615	du Pont Riston 218
A * + 3ml M *	: 52-1:21 1.5-3mm	: 43-1:04 3mm	1:17-1:59 3-6mm
A + 3ml S *	: 38-1:11 0.3mm	: 43-1:06 3mm	1:17-2:04 3-6mm
B * + 4ml M	: 28-1:12 1.5mm	: 56-1:08 3mm	1:43-2:16 시트화
B + 4ml S	: 23-1:24 0.3mm	: 58-1:08 1.5mm	1:43-2:16 시트화
C * + 3ml M	1:23-1:53 3mm	1:12-1:21 3mm	3:23-4:56 3mm
C+3ml S	1:23-1:35 1.5mm	1:06-1:24 1.5-3mm	2:35-5:00 1.5-3mm
D * + 3ml M *	1:28-2:39 3mm	1:03-2:01 3mm	5:40-8:43 시트화
D+3ml S	4:34-6:02 1.5mm	1:58-3:27 0.3-3mm	6:00-7:20 시트화
E * + 5ml M	1:42-4:14 0.3-1.5mm	1:58-5:07 3mm	6:09-10:00+
E+5ml S	2:30-4:58 0.7mm	1:09-3:54 1.5mm	4:20-6:09 시트화

* 블랭크 : A=2아미노에탄올 8ml, 2-부톡시에탄올 10ml, 물 100ml ;

B=2-아미노에탄올 4ml, 2-부톡시에탄올 2ml, 물 100ml ;

C=2-부톡시에탄올 10ml, 물 100ml ;

D=2-부톡시에탄올 2ml, 물 100ml ;

E=물 100ml .

염기 : M=메탄올성 콜린 염기 ;

S=안정화된 48.8% 메탄올성 콜린 염기.

상기 표 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 시판 콜린 염기와 본 발명에 의한 안정화된 터린 염기는 동일한 방식으로 역할을 수행하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

콜린 염기 ; 물, 자급 알칸올 및 그의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 용매 ; 및 포름알데히드 공급원으로 이루어진 안정화제를 안정화 농도로 함유하는 콜린 염기의 안정화 용액.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 포름알데히드 공급원이 포름알데히드, 파라포름알데히드 및 그의 혼합물로 이

루어지는 군 중에서 선택되는 것인 용액.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 포름알데히드 공급원이 포름알데히드 또는 파라포름알데히드인 용액.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 콜린 염기의 농도가 용액의 약 0.01 내지 60중량%인 용액.

청구항 5

제4항에 있어서, 콜린 염기의 농도가 용액의 약 10중량% 이상인 용액.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 용매가 물인 용액.

청구항 7

제6항에 있어서, 콜린 염기의 농도가 약 10 내지 40중량%인 용액.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 용매가 저급 알칸올인 용액.

청구항 9

제8항에 있어서, 콜린 염기의 농도가 약 10 내지 50중량%인 용액.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 용매가 물과 저급 알칸올의 혼합물인 용액.

청구항 11

제10항에 있어서, 콜린 염기의 농도가 약 10 내지 약 45중량%인 용액.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 안정화제가 포름알데히드로 이루어지는 것인 용액.

청구항 13

제12항에 있어서, 안정화제의 농도가 용액의 약 0.002 내지 12중량%인 용액.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 안정화제가 파라포름알데히드로 이루어지는 것인 용액.

청구항 15

제14항에 있어서, 안정화제의 농도가 용액의 약 0.002 내지 12중량%인 용액.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 금속 이온이 함유되지 않은 용액.

청구항 17

표면 처리 유효량의 콜린 염기 ; 물, 저급 알칸올 및 그의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 용매 ; 및 포름알데히드 공급원으로 이루어진 안정화제를 안정화 농도로 함유하는 용액으로 기판 표면을 처리하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 포름알데히드 공급원이 포름알데히드, 파라포름알데히드 및 그의 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것인 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 포름알데히드 공급원이 포름알데히드 또는 파라포름알데히드인 방법.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 처리가 포지형 포토레지스트 필름을 위에 갖는 기판을 그 기판으로부터 포토레지스트 필름의 적어도 일부분을 제거하기에 충분한 온도에서 충분한 시간 동안 상기 용액과 접촉시킴으로써 포토레지스트 필름을 기판으로부터 제거하는 것으로 이루어지는 것인 방법.

청구항 21

제17항 내지 제19항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 처리가 반도체 장치 제조시 얻어지는 것으로
서 금속층을 위에 갖는 중간 제품의 표면을 금속층의 적어도 일부분을 에칭시키기에 충분한 온도에
서 충분한 시간동안 상기 용액과 접촉시킴으로써 반도체 장치 제조시 얻어지는 중간 제품의 표면 중
의 금속층을 에칭시키는 것으로 이루어지는 것인 방법.

청구항 22

제17항 내지 제19항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 처리가 기판 표면을 기판 표면이 세정되기에
충분한 온도에서 충분한 시간동안 상기 용액과 접촉시킴으로써 기판 표면을 세정하는 것으로 이루어
지는 것인 방법.