



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월17일
(11) 등록번호 10-1256230
(24) 등록일자 2013년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/32 (2006.01) C11D 1/38 (2006.01)
C11D 1/62 (2006.01) A61K 31/44 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7020256
(22) 출원일자(국제) 2005년03월02일
심사청구일자 2010년03월02일
(85) 번역문제출일자 2006년09월28일
(65) 공개번호 10-2007-0017509
(43) 공개일자 2007년02월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/006713
(87) 국제공개번호 WO 2005/085957
국제공개일자 2005년09월15일
(30) 우선권주장
10/792,038 2004년03월03일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP09040997 A
JP2003005383 A
전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자
어드밴스드 테크놀로지 머티리얼즈, 인코포레이티드
미국 코네티컷 06810 덴버리 코머스 드라이브 7
(72) 발명자
래스, 멜리사, 케이.
미국, 코네티컷 06810, 덴버리, 유니트 비4 코알
팟 힐 로드 110
베른하드, 데이비드, 디.
미국, 코네티컷 06470, 뉴타운, 버터필드 로드 33
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인, 장성구

심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 **기판에 증착된 포토레지스트 및/또는 희생 반사-방지성물질의 포스트-에치 제거를 위한 조성물 및 공정**

(57) 요약

본 발명은 포토레지스트 및/또는 반사-방지성 코팅(SARC) 물질들을 상부에 갖는 기판으로부터 상기 물질을 제거하기 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다. 상기 조성물은 알칼리 염기 또는 알칼리 토류 염기와 배합된 4차 암모늄 염기, 또는 그 대신에 산화제와 배합된 강염기와 같은 염기 화합물을 포함한다. 상기 조성물은, 집적 회로 장치의 제조시, 구리, 알루미늄 및/또는 코발트 합금과 같은 기판상의 금속 층에 대한 효과 및 반도체 구조물에 사용된 SiOC계 유전체 물질에 대한 손상 없이, 포토레지스트 및/또는 SARC 물질들을 고-효율적으로 제거하기 위하여, 수성 매질에서, 예를 들어, 킬레이터, 계면활성제, 및/또는 공-용매 종과 함께 사용될 수 있다.

(72) 발명자

민색, 데이비드

미국, 코네티컷 06776, 뉴 밀포드, 스카이뷰 드라이브 20

코르젠스키, 마이클, 비.

미국, 씨티 06810, 덴버리, 우드크레스트 랜 110

바움, 토마스, 에이치

미국, 씨티 06812, 뉴 페어필드, 한돌 랜 2

특허청구의 범위

청구항 1

4차 염기, 하나 이상의 알카리 염기 또는 알카리 토류 염기, 및 하나 이상의 계면활성제를 포함하는 세정 조성물로서,

2~15 중량% 유기 4차 암모늄 염기;

0.01~2 중량% 알카리 염기 또는 알카리 토류 염기;

0~50 중량% 용매(들) 및/ 또는 아민(들);

0.01~2 중량% 계면활성제;

0~5 중량% 킬레이터/패시배이션제; 및

40~95 중량% 물

을 포함하되, 상기 성분들의 %가 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량%이고, 그 성분들의 중량%의 총량은 100 중량%를 초과하지 않는,

포토레지스트 및/또는 희생 반사-방지성(anti-reflective) 코팅 물질을 상부에 갖는 기판으로부터 상기 물질(들)을 제거하기 위한 세정 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 조성물 내에 히드록실아민이 결여된, 세정 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 하기 포물레이션 B 내지 G로 이루어진 군에서 선택되되, 여기서, 모든 %가 포물레이션의 총 중량을 기준으로 한 중량%인, 세정 조성물:

포물레이션 B

5.36% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드

0.28% 수산화칼륨

3.0% 4-메틸모르폴린 N-옥사이드

0.30% 폴리옥시에틸렌(150) 디노닐페닐 에테르

0.20% 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올

90.86% 물

포물레이션 C

3.60% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드

0.27% 수산화칼륨

3.5% 4-메틸모르폴린 N-옥사이드

15.0% 4-(3-아미노프로필)모르폴린

0.30% 폴리옥시에틸렌(150) 디노닐페닐 에테르

0.08% 2-머캅토벤즈이미다졸

77.25% 물

포물레이션 D

5.36% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드
 0.28% 수산화칼륨
 20.0% 디메틸 술포사이드
 0.08% 2-머캅토벤즈이미다졸
 74.28% 물

포물레이션 E

5.36% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드
 0.28% 수산화칼륨
 10.0% 테트라메틸렌 술포
 0.30% 옥시란과 메틸옥시란의 폴리머, 2,2'-(옥시도이미노)비스(에탄올) (2:1)과의 에테르, N-(3-(C9-11-이소알킬옥시)프로필) 유도체, C₁₀-리치(C₁₀-rich)
 0.08% 2-머캅토벤즈이미다졸
 83.98% 물

포물레이션 F

5.36% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드
 0.28% 수산화칼륨
 10.0% 디(에틸렌글리콜)부틸 에테르
 10.0% 2-(2-디메틸아미노)에톡시)에탄올
 0.30% 옥시란과 메틸옥시란의 폴리머, 2,2'-(옥시도이미노)비스(에탄올)(2:1)과의 에테르, N-(3-(C9-11-이소알킬옥시)프로필)유도체, C₁₀-리치
 74.06% 물

포물레이션 G

5.36% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드
 0.28% 수산화칼륨
 10.0% 테트라메틸렌 술포
 10.0% 디(에틸렌글리콜)부틸 에테르
 0.10% 옥시란과 메틸옥시란의 폴리머, 모노(옥틸페닐)에테르
 0.08% 2-머캅토벤즈이미다졸
 74.18% 물

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서, 디메틸디글리콜아민, 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데센, 아미노프로필모르폴린, 트리에탄올아민, 메틸에탄올아민, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 히드록시에틸모르폴린, 아미노프로필모르폴린, 디(에틸렌글리콜)모노에틸 에테르, 디(프로필렌 글리콜)프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 페닐 에테르, 디(프로필렌 글리콜)부틸 에테르, 부틸 카르비톨 및 폴리글리콜 에테르와 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 공용매를 추가로 포함하는 세정 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 계면활성제가 플루오로알킬 계면활성제, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 에테르, 카르복실산 염, 도데실벤젠설포산, 도데실벤젠설포산 염, 폴리아크릴레이트 폴리머, 디노닐페닐 폴리옥시에틸렌, 실리콘 폴리머, 변형된 실리콘 폴리머, 아세틸렌계 디올, 변형된 아세틸렌계 디올, 알킬암모늄 염 및 변형된 알킬암모늄염과 이들 중 2 이상의 조합으로부터 선택되는 계면활성제 종을 포함하는 세정 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 킬레이터가 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 5-페닐-벤조트리아졸, 5-니트로-벤조트리아졸, 4-메틸-2-페닐이미다졸, 2-머캅토티아졸린, 1-아미노-1,2,4-트리아졸, 히드록시벤조트리아졸, 2-(5-아미노-펜틸)-벤조트리아졸, 1-아미노-1,2,3-트리아졸, 1-아미노-5-메틸-1,2,3-트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 3-머캅토-1,2,4-트리아졸, 3-아미노-5-머캅토-1,2,4-트리아졸, 3-이소프로필-1,2,4-트리아졸, 5-페닐티올-벤조트리아졸, 할로-벤조트리아졸(여기서, 할로는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택됨), 나프토티리아졸, 2-머캅토벤조이미디졸, 2-머캅토벤조티아졸, 5-아미노테트라졸, 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올, 2,4-디아미노-6-메틸-1,3,5-트리아진, 티아졸, 트리아진, 메틸테트라졸, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 1,5-펜타메틸렌테트라졸, 1-페닐-5-머캅토테트라졸, 디아미노메틸트리아진, 머캅토벤조티아졸, 이미다졸린 티온, 머캅토벤조이미다졸, 4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-티올, 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올, 벤조티아졸, 트리톨릴 포스페이트, 인디아졸, 구아닌, 아데닌, 글리세롤, 티오글리세롤, 니트릴로트리아세트산, 살리실아미드, 이미노디아세트산, 벤조구아민, 멜라민, 티오시라누릭산, 안트라닐릭산, 갈산, 아스코르브산, 살리실산, 8-히드록시퀴놀린, 5-카르복실산-벤조트리아졸, 3-머캅토프로판올, 붕산, 및 이미노디아세트산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 킬레이터 종을 포함하는 세정 조성물.

청구항 12

삭제

청구항 13

포토리지스트 및/또는 희생 반사-방지성(anti-reflective) 코팅 물질을 상부에 갖는 기판으로부터 상기 물질(들)을 제거하기 위한 방법으로서, 상기 기판에서 상기 물질을 적어도 부분적으로 제거하기 위한 충분한 시간 동안 세정 조성물과 기판을 접촉하는 단계를 포함하되, 상기 세정 조성물이 4차 염기, 하나 이상의 알칼리 염기 또는 알칼리 토류 염기, 및 하나 이상의 계면활성제를 포함하고,

2~15 중량% 유기 4차 암모늄 염기;

0.01~2 중량% 알칼리 염기 또는 알칼리 토류 염기;

0~50 중량% 용매(들) 및/또는 아민(들);

0.01~2 중량% 계면활성제;

0~5 중량% 킬레이터/패시배이션제; 및

40~95 중량% 물

을 포함하고, 상기 성분들의 %가 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량%이고, 그 성분들의 중량%의 총량은 100 중량%를 초과하지 않는 것인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 기판이 반도체 장비 구조물을 포함하는, 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 접촉 단계가 10 내지 45분의 시간, 50℃ 내지 80℃ 범위의 온도, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 조건에서 수행되는, 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 세정 조성물이 포플레이션 B 내지 G로 이루어진 군에서 선택되되, 여기서, 모든 %가 포플레이션의 총 중량을 기준으로 한 중량%인, 방법:

포플레이션 B

5.36% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드

0.28% 수산화칼륨

3.0% 4-메틸모르폴린 N-옥사이드

0.30% 폴리옥시에틸렌(150) 디노닐페닐 에테르

0.20% 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올

90.86% 물

포플레이션 C

3.60% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드

0.27% 수산화칼륨

3.5% 4-메틸모르폴린 N-옥사이드

15.0% 4-(3-아미노프로필)모르폴린

0.30% 폴리옥시에틸렌(150) 디노닐페닐 에테르

0.08% 2-머캅토벤즈이미다졸

77.25% 물

포플레이션 D

5.36% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드

0.28% 수산화칼륨

20.0% 디메틸 술폭사이드

0.08% 2-머캅토벤즈이미다졸

74.28% 물

포플레이션 E

5.36% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드

0.28% 수산화칼륨

10.0% 테트라메틸렌 술폰

0.30% 옥시란과 메틸옥시란의 폴리머, 2,2'-(옥시도이미노)비스(에탄올)(2:1)과의 에테르, N-(3-(C9-11-이소알킬옥시)프로필)유도체, C₁₀-리치

0.08% 2-머캅토벤즈이미다졸

83.98% 물

포물레이션 F

5.36% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드

0.28% 수산화칼륨

10.0% 디(에틸렌글리콜)부틸 에테르

10.0% 2-(2-디메틸아미노)에톡시)에탄올

0.30% 옥시란과 메틸옥시란의 폴리머, 2,2'-(옥시도이미노)비스(에탄올)(2:1)과의 에테르, N-(3-(C9-11-이소알킬옥시)프로필)유도체, C₁₀-리치

74.06% 물

포물레이션 G

5.36% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드

0.28% 수산화칼륨

10.0% 테트라메틸렌 술폰

10.0% 디(에틸렌글리콜)부틸 에테르

0.10% 옥시란과 메틸옥시란의 폴리머, 모노(옥틸페닐)에테르

0.08% 2-머캅토벤즈이미다졸

74.18% 물

청구항 18

삭제

청구항 19

제13항에 있어서, 상기 세정 조성물이 디메틸디글리콜아민, 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데센, 메틸디에탄올아민, 아미노프로필모르폴린, 트리에탄올아민, 메틸에탄올아민, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 히드록시에틸모르폴린, 아미노프로필모르폴린, 디(에틸렌글리콜)모노에틸 에테르, 디(프로필렌 글리콜)프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 페닐 에테르, 디(프로필렌 글리콜)부틸 에테르, 부틸 카르비톨 및 폴리글리콜 에테르와 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 공용매를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

제13항에 있어서, 상기 계면활성제가 플루오로알킬 계면활성제, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리

에틸렌 글리콜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 에테르, 카르복실산 염, 도데실벤젠술폰산 및 그의 염들, 폴리아크릴레이트 폴리머, 디노닐페닐 폴리옥시에틸렌, 실리콘 폴리머, 변형된 실리콘 폴리머, 아세틸렌 디올, 변형된 아세틸렌 디올, 알킬암모늄 염 및 변형된 알킬암모늄 염과 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 계면활성제 종을 포함하는, 방법.

청구항 23

제13항에 있어서, 상기 킬레이터가 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 5-페닐-벤조트리아졸, 5-니트로-벤조트리아졸, 1-아미노-1,2,4-트리아졸, 히드록시벤조트리아졸, 2-(5-아미노-펜틸)-벤조트리아졸, 1-아미노-1,2,3-트리아졸, 4-메틸-2-페닐이미다졸, 2-머캅토티아졸린, 1-아미노-5-메틸-1,2,3-트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 3-아미노-5-머캅토-1,2,4-트리아졸, 3-머캅토-1,2,4-트리아졸, 3-이소프로필-1,2,4-트리아졸, 5-페닐티올-벤조트리아졸, 할로-벤조트리아졸(여기서, 할로는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택됨), 나프토티아졸, 2-머캅토벤조이미디졸, 2-머캅토벤조티아졸, 5-아미노테트라졸, 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올, 2,4-디아미노-6-메틸-1,3,5-트리아진, 티아졸, 트리아진, 메틸테트라졸, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 1,5-펜타메틸렌테트라졸, 1-페닐-5-머캅토테트라졸, 디아미노메틸트리아진, 머캅토벤조티아졸, 이미다졸린 티온, 머캅토벤조이미다졸, 4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-티올, 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올, 벤조티아졸, 트리톨릴 포스페이트, 인디아졸, 구아닌, 아데닌, 글리세롤, 티오글리세롤, 니트릴로트리아세트산, 살리실아미드, 이미노디아세트 산, 벤조구아닌아민, 멜아민, 티오시라누릭산, 안트라닐릭산, 갈산, 아스코르브산, 살리실산, 8-히드록시퀴놀린, 5-카르복실산-벤조트리아졸, 3-머캅토프로판올, 붕산, 및 이미노디아세트산으로 이루어진 군에서 선택되는 킬레이터 종을 포함하는, 방법.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 증착된 포스트-에치 포토레지스트 및/또는 희생 반사-방지성(anti-reflective) 코팅 물질을 상부에 갖는 기판 또는 제품으로부터 상기 물질을 제거하는데 유용한 조성물 및 공정에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 관련 발명의 기술
- [0003] 현재 개발되는 있는, 반도체 집적화는 (i) 반사방지성 코팅의 사용, (ii) 낮은 k 유전체 물질에 대한 에치/애쉬(ash)-유도 손상의 최소화, (iii) 유전체/에치 중지 상호연결(interconnect) 층들에 대해 효과적인 k 값들의 최소화 및 (iv) 집적화 기술의 허용 조건 및 변화의 측면에서의 광범위한 공정 허용 범위를 필요로 한다.
- [0004] 상기 요건은, 단일 공정 단계에서 포스트-에치 포토레지스트 및 SARC를 제거하는 액체 세정 화학성분과 함께, 희생 반사방지성 코팅을 사용하는 유전체 패터닝 공정을 사용해서, 애싱(ashing) 없이, 에칭 작업의 사용에 의하여 달성될 수 있다.
- [0005] 반도체 제조에 사용된 현재의 포토리소그래피(photolithography) 공정들은 스텝퍼(stepper) 자외선의 반사를 방지하기 위하여 포토레지스트 층 아래에 자외선-흡수 코팅의 사용을 필요로 한다. 상기 코팅이 없으면, 상당량의 빛이 밑에 있는 기판에서 반사된다. 이어서, 상기 반사광은, 포토리소그래피 공정 동안, 보강, 상쇄 간섭으로 인한 포토레지스트 노칭(notching), 비-일률적인 광속도(photospeed), 중대한 포토리소그래피 패턴 결점들의 발생, 임계 치수 용량의 손실 등과 같은 결함들을 만들어낼 수 있다.
- [0006] 포토리소그래피 공정에서 자외선의 높은 흡수를 달성하기 위하여, 하부 반사방지성 코팅(BARC) 및 희생 반사방지성 코팅(SARC)의 사용과 두겹- 및 세겹-층의 포토레지스트의 사용을 포함하는 여러 가지 접근법들이 있다. 상기 접근법들 모두는 스핀-온 폴리머 매트릭스(spin-on polymer matrix)에 자외선 발색단을 도입하여 입사광을 흡수한다. 상기 반사방지성 코팅 모두는 또한 통상적인 듀얼 다마신(dual damascene) 집적화에서 발생하는 위상적인(topological) 웨이퍼 표면에 대해 평탄화 효과를 가진다.
- [0007] 그러나, SiOC계 유전체 물질들이 반도체 집적화에 사용될 때, SARC의 사용은 상기 언급된 다른 접근법들에 비해 두 가지 중요한 장점을 가진다.
- [0008] 첫째, SARC 물질들은 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS)를 기반으로 했기 때문에, 이들은 SiOC계 유전체 물질과 유사한 방식 및 유사한 속도로 에치될 수 있다. 전술한 다른 방식의 접근법들과 관련하여, 이것은 트렌치(trench) 에치 중지 층들의 두께를 필요하지 않고, 그리고 비아(via) 에치 중지 층들의 두께를 50% 까지 줄일 수 있을 정도로, 매우 높은 수준의 에치 균일성 및 에치 제어가 이루어지도록 한다.
- [0009] 둘째, 유기물계 포토레지스트 및 BARC에 비해, 에치된 SARC는, 에치 후 이들의 가교-결합의 수준을 상당히 증가시키지 않기 때문에, 액상 세정제/에칭제(cleaner/etchant) 조성물들에 의해 제거될 수 있다.
- [0010] 세정제/에칭제 조성물이 낮은 용량(capacitance)(저 k)의 절연 물질, 또는 유전체에 의하여 분리된, 알루미늄 또는 구리-상호 연결된 와이어들을 가공하기 위해 백-엔드-오프-라인(BEOL) 적용에 사용될 때, 포토레지스트 잔

류물과 SARC를 제거하기 위해 사용된 조성물이 예를 들어, 구리, 알루미늄, 코발트 등에 대한 낮은 에치율과 같은 우수한 금속 상용성(compatibility)을 갖는 것이 중요하다.

[0011] 미처리된 포토레지스트는 염색된 유기 용매들의 용액들뿐만 아니라 강한 알칼리 수용액에서도 가용성을 가진다. 그러나, 기상 플라즈마 에칭(유전체 물질들의 에칭에 통상적으로 사용됨)에 노출된 포토레지스트는 상기 물질의 표면에 경화된 크러스트(crust)를 만들 것이다. 경화된 크러스트는 가교-결합된 유기 폴리머로 구성되고, 소량의 규소 또는 금속 원자들을 포함할 수 있다. 듀얼 다마신 공정에서 사용되는 것과 같은 불소계 플라즈마 에치(plasma etche)들은 포토레지스트 크러스트에 불소 원자들을 침착할 수 있고, 이것은 포토레지스트 크러스트의 용해도를 감소시키고 화학성분 제거에 대한 저항성을 증가시킬 수 있다.

[0012] 포토레지스트 및 크러스트는 기관이 산화 또는 환원 플라즈마 에치에 노출되는 기상 애싱에 의하여 제거될 수 있으나, 상기 플라즈마 애싱 기법들은, 유전체, 특히 다공성, 오가노실리케이트 또는 유기 저 k 물질들에 대해 손상을 발생시켜, k값의 허용불가능한 증가를 초래한다. 제작된 구조물의 반도체 특징부는 구리, 알루미늄, 또는 코발트 합금들과 같은, 최종 생산 칩의 작업에 필요한 금속들을 포함할 수 있다.

[0013] 히드록실아민 용액은 당업계에서 포토레지스트 제거를 위해 활용되어 왔지만, 그러나 상기 용액은, 그들의 사용을 제한하는, 조합된 부식작용, 독성 및 반응성 문제들을 갖고, 구리가 집적 회로에 사용될 때에는 부정적인 부식(adverse corrosion) 효과가 특히 문제가 된다.

발명의 상세한 설명

[0014] 발명의 요약

[0015] 하나의 양태에서, 본 발명은, 포토레지스트 및/또는 희생 반사-방지성 코팅(SARC) 물질을 갖는 기관으로부터 상기 물질을 제거하는데 유용한 세정 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 (a) 알칼리 염기 및 알칼리 토류 염기 중 하나 이상과 배합된 4차 암모늄 염기; 및 (b) 산화제와 배합된 강염기로 구성된 그룹에서 선택되는 활성 세정 조합물(ACC)을 포함한다.

[0016] 본 발명은 다른 양태에서, 포토레지스트 및/또는 SARC 물질을 상부에 갖는 기관으로부터 상기 물질을 제거하는 방법으로서, 상기 방법이 기관으로부터 상기 물질을 적어도 부분적으로 제거하기에 충분한 시간 동안 세정 조성물과 기관을 접촉시키는 단계를 포함하고, 상기 세정 조성물이 (a) 알칼리 염기 및 알칼리 토류 염기 중 하나 이상과 배합된 4차 암모늄 염기; 및 (b) 산화제와 배합된 강염기로 구성된 그룹에서 선택되는, 활성 세정 조합물(ACC)을 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0017] 또 다른 양태에서, 본 발명의 특징 및 장점들은 하기의 명세서 및 첨부된 청구항들로부터 보다 명백해 질 것이다.

[0018] 본 발명의 상세한 설명 및 그에 대한 바람직한 구현예

[0019] 본 발명은 포토레지스트 및 희생 반사-방지성 코팅(SARC) 물질을 갖는 기관으로부터 상기 물질(들)을 제거하는데 유용한 세정 조성물에 대해 고려하고자 한다.

[0020] 상기 조성물은 (a) 알칼리 염기 및 알칼리 토류 염기 중 하나 이상과 배합된 4차 암모늄 염기; 및 (b) 산화제와 배합된 강염기로 구성된 그룹에서 선택되는 활성 세정 조합물(ACC)을 포함한다.

[0021] 본 발명의 조성물은, 하기에 좀더 명백하게 기술되는 것과 같이, 광범위하게 다양화된 구체적인 포물레이션의 형태로 구현될 것이다.

[0022] 조성물의 구체적인 성분들이 0인 하한치를 포함하는 중량 % 범위와 관련해서, 논의되는 상기 모든 조성물에 있어서, 상기 성분들은 조성물의 다양하고 구체적인 구현예들에 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, 상기 성분들이 존재하는 경우에는, 상기 성분들이 사용된 조성물의 총 중량을 기준으로 상기 성분들은 0.01 중량% 정도로 낮은 농도로 존재할 수 있는 것임을 이해해야 한다.

[0023] 본 발명은, 그의 하나의 양태에서, 다음의 성분들을 포함하는, SARC 및 포토레지스트의 제거에 유용한 세정 조성물에 관한 것이다:

- [0024] 0.1~40.0 중량% 유기 4차 암모늄 염기
- [0025] 0.01~5 중량% 알칼리 염기 또는 알칼리 토류 염기
- [0026] 0~80 중량% 용매(들) 및/ 또는 아민(들)
- [0027] 0~5 중량% 계면활성제
- [0028] 0~10 중량% 킬레이터(chelator)/패시베이션(passivation) 제
- [0029] 0~98 중량% 물.
- [0030] 상기 성분들의 비율은, 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량%이고, 상기 조성물의 성분들의 중량 %의 총량은 100중량%를 초과하지 않는다.
- [0031] 상기 조성물은 불활성 성분들, 즉, 안정화제, 분산제, 산화-방지제, 침투제, 보조제, 첨가제, 충전제, 부형제 등 뿐만 아니라 활성 성분 등, 부가적인 성분들을 선택적으로 포함할 수 있다.
- [0032] 다양한 구현예에 있어서, 상기 조성물은 전술한 유기 4차 암모늄 염기, 알칼리 염기 또는 알칼리 토류 염기, 용매(들) 및/또는 아민(들), 계면활성제, 킬레이터/패시베이션제, 및 물 성분들을 포함하거나, 상기 성분들로 본질적으로 구성되거나 또는 구성될 것이다.
- [0033] 제 1 구체적인 구현예에 있어서, 세정 조성물은 다음 성분들을 포함한다:
- [0034] 2~15 중량% 유기 4차 암모늄 염기
- [0035] 약 0.01~2 중량% 알칼리 염기 또는 알칼리 토류 염기
- [0036] 0~50 중량% 용매(들) 및/ 또는 아민(들)
- [0037] 약 0.01~2 중량% 계면활성제
- [0038] 0~5 중량% 킬레이터/패시베이션제
- [0039] 40~95 중량% 물
- [0040] 상기 성분들의 비율은 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량%이고, 이러한 성분들의 중량 %의 총량은 100중량%를 초과하지 않는다.
- [0041] 다양한 바람직한 구현예에 있어서, 세정 조성물은 다음의 포물레이션 B 내지 G로 제형화되고, 여기서, 모든 비율은, 포물레이션의 총 중량을 기준으로 한 중량%이다:
- [0042] 삭제
- [0043] 삭제
- [0044] 삭제
- [0045] 삭제
- [0046] 삭제
- [0047] 삭제

[0048]	삭제
[0049]	<u>포물레이션 B</u>
[0050]	5.36% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드
[0051]	0.28% 수산화칼륨
[0052]	3.0% 4-메틸모르폴린 N-옥사이드
[0053]	0.30% 폴리옥시에틸렌(150) 디노닐페닐 에테르
[0054]	0.20% 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올
[0055]	90.86% 물
[0056]	<u>포물레이션 C</u>
[0057]	3.60% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드
[0058]	0.27% 수산화칼륨
[0059]	3.5% 4-메틸모르폴린 N-옥사이드
[0060]	15.0% 4-(3-아미노프로필)모르폴린
[0061]	0.30% 폴리옥시에틸렌(150) 디노닐페닐 에테르
[0062]	0.08% 2-머캅토벤즈이미다졸
[0063]	77.25% 물
[0064]	<u>포물레이션 D</u>
[0065]	5.36% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드
[0066]	0.28% 수산화칼륨
[0067]	20.0% 디메틸 술폭사이드
[0068]	0.08% 2-머캅토벤즈이미다졸
[0069]	74.28% 물
[0070]	<u>포물레이션 E</u>
[0071]	5.36% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드
[0072]	0.28% 수산화칼륨
[0073]	10.0% 테트라메틸렌 술포
[0074]	0.30% 옥시란과 메틸옥시란의 폴리머, 2,2'-(옥시도이미노)비스(에탄올)(2:1)과의 에테르, N-(3-(C9-11-이소알킬옥시)프로필)유도체, C ₁₀ -리치
[0075]	0.08% 2-머캅토벤즈이미다졸
[0076]	83.98% 물

- [0077] 포블레이션 F
- [0078] 5.36% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드
- [0079] 0.28% 수산화칼륨
- [0080] 10.0% 디(에틸렌글리콜)부틸 에테르
- [0081] 10.0% 2-(2-디메틸아미노)에톡시)에탄올
- [0082] 0.30% 옥시란과 메틸옥시란의 폴리머, 2,2'-(옥시도이미노)비스(에탄올)(2:1)과의 에테르, N-(3-(C9-11-이소알킬옥시)프로필)유도체, C₁₀-리치(C₁₀-rich)
- [0083] 74.06% 물
- [0084] 포블레이션 G
- [0085] 5.36% 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드
- [0086] 0.28% 수산화칼륨
- [0087] 10.0% 테트라메틸렌 술폰
- [0088] 10.0% 디(에틸렌글리콜)부틸 에테르
- [0089] 0.10% 옥시란과 메틸옥시란의 폴리머, 모노(옥틸페닐)에테르
- [0090] 0.08% 2-머캅토벤즈이미다졸
- [0091] 74.18% 물
- [0092] 본 발명은, 다른 양태에서, 코발트 및 구리 상용성을 유지하면서, 반도체 기관들 및/또는 SARC로부터 포토레지스트 및/또는 포토레지스트 잔류물을 제거하는데 유용한 세정 조성물에 관한 것이다. 상기 세정 조성물은 하나 이상의 산화제, 강염기, 선택적으로 킬레이터 및 선택적으로 공-용매 및/또는 계면활성제의 수용액을 포함한다. 상기 세정 조성물은 유전체 물질에 대한 손상과 밀에 있는 금속의 부식을 유발하지 않으면서 반도체 장비의 상부로부터 포토레지스트를 효과적으로 제거한다.
- [0093] 염기 성분이 수산화칼륨을 포함하는 유형의 조성물들은 유전체 층에 대해 역효과 없이 고 효율 세정을 달성하기에 특히 유리하다.
- [0094] 하나의 구현예에 있어서, 상기 유형의 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량%를 갖는 다음 성분을 포함한다:
- [0095] 0.1~30 중량% 강염기
- [0096] 0.01~30 중량% 산화제
- [0097] 0~10 중량% 킬레이터
- [0098] 0~5 중량% 계면활성제
- [0099] 0~50 중량% 공-용매
- [0100] 20~98.9 중량% 탈이온수
- [0101] 상기 문맥에서 사용한 것과 같이, "강염기"라는 용어는 수성 또는 부분적으로 수성인 용액에서 해리되어 결국 화학양론적 양의 하이드록사이드 음이온을 산출하는 양이온/음이온 염을 의미한다. 강염기는 수산화칼륨 및 알킬암모늄 하이드록사이드, 예를 들어 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH), 콜린 하이드록사이드, 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드 등을 포함할 수 있다.
- [0102] 하나의 구현예에서, 본 발명의 조성물들은 히드록시아민을 제외시킨다.
- [0103] 상기 조성물에서 산화제는 비제한적으로, 과산화수소, 유기 과산화물, 아민-N-옥사이드, 과붕산 염(perborate

salt), 과황산 염(persulfate salt) 뿐만 아니라 상기 화합물의 둘 또는 그 이상의 조합과 같은 무기 및/또는 유기 산화제들을 포함할 수 있다.

[0104] 상기 조성물에서 킬레이터는 임의의 적절한 유형일 수 있고, 비제한적으로, 1,2,4-트리아졸과 같은 트리아졸; 또는 C₁~C₈ 알킬, 아미노, 티올, 머캅토, 이미노, 카르복실 및 니트로 기와 같은 치환기로 치환된 트리아졸, 예를 들어 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸 5-페닐-벤조트리아졸, 5-니트로-벤조트리아졸, 3-아미노-5-머캅토-1,2,4-트리아졸, 1-아미노-1,2,4-트리아졸, 히드록시벤조트리아졸, 2-(5-아미노-펜틸)-벤조트리아졸, 1-아미노-1,2,3-트리아졸, 1-아미노-5-메틸-1,2,3-트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 3-머캅토-1,2,4-트리아졸, 3-이소프로필-1,2,4-트리아졸, 5-페닐티올-벤조트리아졸, 할로-벤조트리아졸(할로=F, Cl, Br 또는 I임), 나프토티리아졸; 뿐만 아니라 2-머캅토벤조이미디졸, 2-머캅토벤조티아졸, 4-메틸-2-페닐이미다졸, 2-머캅토티아졸린, 5-아미노테트라졸, 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올, 2,4-디아미노-6-메틸-1,3,5-트리아진, 티아졸, 트리아진, 메틸테트라졸, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 1,5-펜타메틸렌테트라졸, 1-페닐-5-머캅토테트라졸, 디아미노메틸트리아진, 머캅토벤조티아졸, 이미다졸린 티온, 머캅토벤조이미다졸, 4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-티올, 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올, 벤조티아졸, 트리톨릴 포스페이트, 인디아졸 등과 같은 티아졸, 테트라졸, 이미다졸, 포스페이트, 티올 및 아신을 포함한다. 적절한 킬레이터 종은 구아닌, 아데닌, 글리세롤, 티오글리세롤, 니트릴로트리아세트산, 살리실아미드, 이미노디아세트산, 벤조구아민, 멜라민, 티오시라누릭산, 안트라닐산, 갈산, 아스코르브산, 살리실산, 8-히드록시퀴놀린, 5-카르복실산-벤조트리아졸, 3-머캅토프로판올, 붕산, 및 이미노디아세트산 등과 같은 글리세롤, 아미노산, 카르복실산, 알콜, 아마이드 및 퀴놀린을 추가로 포함한다. 킬레이터는 반도체 장치에 사용된 금속들 및 유전체 물질들과 조성물의 상용성을 증가시키기 위해 유용하게 사용된다.

[0105] 상기 조성물에 사용된 계면활성제는 임의의 적절한 유형일 수 있고, 예를 들어, 플루오로알킬 계면활성제, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 글리콜 에테르, 카르복실산 염, 도데실벤젠설포산 또는 도데실벤젠설포산 염, 폴리아크릴레이트 폴리머, 디노닐페닐 폴리옥시에틸렌, 또는 다른 치환된 페닐 폴리옥시에틸렌, 실리콘 또는 변형된 실리콘 폴리머, 아세틸렌계 디올 또는 변형된 아세틸렌계 디올, 알킬암모늄 또는 변형된 알킬암모늄 염 뿐만 아니라 상기 화합물의 둘 또는 그 이상의 조합과 같은 비이온성 계면활성제들이 사용된다.

[0106] 상기 조성물에 대한 적절한 공-용매 종은, 비제한적으로, 아민, 예를 들어 디메틸디글리콜아민, 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데센, 아미노프로필모르폴린, 트리에탄올아민, 메틸에탄올아민, 메틸디에탄올아민; 또는 글리콜, 예를 들어 에틸렌 또는 폴리에틸렌, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜; 아민, 예를 들어 히드록시에틸모르폴린, 아미노프로필모르폴린; 또는 글리콜 에테르, 예를 들어 디(에틸렌글리콜)모노에틸 에테르, 디(프로필렌 글리콜)프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 페닐 에테르, 디(프로필렌 글리콜)부틸 에테르, 부틸 카르비톨 등; 또는 폴리글리콜 에테르를 포함한다.

[0107] 상기 조성물의 구체적인 구현에는 하기의 포물레이션 H 내지 P로 설명되고, 여기서, 모든 %는 포물레이션의 총 중량을 기준으로 한 중량%이다.

[0108] 포물레이션 H

[0109] 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 14.7%

[0110] N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%

[0111] 디노닐페놀 폴리옥시에틸렌, 7% 수용액 4.3%

[0112] 3-아미노-5-머캅토-1,2,4-트리아졸 0.1%

[0113] 물 73.9%

[0114] 포물레이션 I

[0115] 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 14.7%

[0116] N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%

[0117] 디노닐페놀 폴리옥시에틸렌, 7% 수용액 4.3%

[0118]	암모늄 테트라티오몰리브데이트, 0.1%
[0119]	물 73.9%
[0120]	<u>포물레이션 J</u>
[0121]	테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 14.7%
[0122]	N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%
[0123]	디노닐페놀 폴리옥시에틸렌, 7% 수용액 4.3%
[0124]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.1%
[0125]	아미노프로필모르폴린 20.0%
[0126]	물 53.9%
[0127]	<u>포물레이션 K</u>
[0128]	테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 14.7%
[0129]	N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%
[0130]	디노닐페놀 폴리옥시에틸렌, 7% 수용액 4.3%
[0131]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.1%
[0132]	N-에틸모르폴린 20.0%
[0133]	물 53.9%
[0134]	<u>포물레이션 L</u>
[0135]	테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 14.7%
[0136]	N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%
[0137]	디노닐페놀 폴리옥시에틸렌, 7% 수용액 4.3%
[0138]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.1%
[0139]	아미노에틸피페리딘 20.0%
[0140]	물 53.9%
[0141]	<u>포물레이션 M</u>
[0142]	테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 14.7%
[0143]	N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%
[0144]	디노닐페놀 폴리옥시에틸렌, 7% 수용액 4.3%
[0145]	3-아미노-5-1,2,4-트리아졸 0.1%
[0146]	아미노프로필모르폴린 20.0%
[0147]	물 53.9%
[0148]	<u>포물레이션 N</u>

[0149]	테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 14.7%
[0150]	N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%
[0151]	디노닐페놀 폴리옥시에틸렌, 7% 수용액 4.3%
[0152]	3-아미노-5-1,2,4-트리아졸 0.1%
[0153]	아미노프로필모르폴린 10.0%
[0154]	물 63.9%
[0155]	<u>포물레이션 0</u>
[0156]	테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 14.7%
[0157]	N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%
[0158]	디노닐페놀 폴리옥시에틸렌, 7% 수용액 4.3%
[0159]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.1%
[0160]	아미노프로필모르폴린 20.0%
[0161]	물 53.9%
[0162]	<u>포물레이션 P</u>
[0163]	테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 14.7%
[0164]	N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%
[0165]	디노닐페놀 폴리옥시에틸렌, 7% 수용액 4.3%
[0166]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.1%
[0167]	아미노프로필모르폴린 10.0%
[0168]	물 63.9%
[0169]	삭제
[0170]	삭제
[0171]	삭제
[0172]	삭제
[0173]	삭제
[0174]	삭제

- [0175] 삭제
- [0176] 삭제
- [0177] 삭제
- [0178] 삭제
- [0179] 삭제
- [0180] 삭제
- [0181] 삭제
- [0182] 삭제
- [0183] 삭제
- [0184] 삭제
- [0185] 삭제
- [0186] 삭제
- [0187] 삭제
- [0188] 삭제
- [0189] 삭제
- [0190] 삭제
- [0191] 삭제

- [0192] 삭제
- [0193] 또 다른 양태에서, 본 발명은 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량%로 한 다음 성분들을 포함하는 세정 조성물들에 대해 고려한다:
- [0194] 0.1~30 중량% 강염기
- [0195] 2~30 중량% 산화제
- [0196] 0~10 중량% 킬레이터;
- [0197] 0~5 중량% 계면활성제;
- [0198] 0~50 중량% 공-용매; 및
- [0199] 20~98 중량% 탈이온수
- [0200] 상기 조성물에서 강염기, 산화제, 킬레이터, 공-용매 및 계면활성제 중은 상기에서 실례적으로 논의된 것들과 같거나 또는 대응하는 종일 수 있다.
- [0201] 상기 조성물의 구체적인 구현에는 하기 포물레이션들 T, U, V, W, X, Y, Z, A^2 , B^2 , C^2 , D^2 , E^2 , F^2 , G^2 , H^2 , I^2 , J^2 , K^2 및 L^2 로 제시되고, 여기서 모든 %는 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량%이다.
- [0202] 포물레이션 T
- [0203] 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 13.4%
- [0204] N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%
- [0205] 수산화칼륨, 45% 수용액 0.6%
- [0206] 2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
- [0207] 디노닐페놀 폴리옥시에틸렌 0.3%
- [0208] 물 78.62%
- [0209] 포물레이션 U
- [0210] 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 13.4%
- [0211] N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%
- [0212] 수산화칼륨, 45% 수용액 1.2%
- [0213] 2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
- [0214] 디노닐페놀 폴리옥시에틸렌 0.3%
- [0215] 물 78.02%
- [0216] 포물레이션 V
- [0217] 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 5.85%
- [0218] N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%
- [0219] 수산화칼륨, 45% 수용액 1.2%

[0220]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0221]	디노닐페놀 폴리옥시에틸렌 0.3%
[0222]	물 85.57%
[0223]	<u>포물레이션 W</u>
[0224]	테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 2.93%
[0225]	N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%
[0226]	수산화칼륨, 45% 수용액 1.2%
[0227]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0228]	디노닐페놀 폴리옥시에틸렌 0.3%
[0229]	물 88.49%
[0230]	<u>포물레이션 X</u>
[0231]	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 7.2%
[0232]	N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%
[0233]	수산화칼륨, 45% 수용액 0.6%
[0234]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0235]	디노닐페놀 폴리옥시에틸렌 0.3%
[0236]	물 84.82%
[0237]	<u>포물레이션 Y</u>
[0238]	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 3.6%
[0239]	N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%
[0240]	수산화칼륨, 45% 수용액 1.2%
[0241]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0242]	디노닐페놀 폴리옥시에틸렌 0.3%
[0243]	물 87.82%
[0244]	<u>포물레이션 Z</u>
[0245]	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 3.6%
[0246]	N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%
[0247]	수산화칼륨, 45% 수용액 0.6%
[0248]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0249]	디노닐페놀 폴리옥시에틸렌 0.3%
[0250]	물 88.42%

[0251]	<u>포물레이션 A²</u>
[0252]	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 7.2%
[0253]	N-메틸모르폴린 옥사이드, 50% 수용액 7.0%
[0254]	수산화칼륨, 45% 수용액 0.3%
[0255]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0256]	디노닐페놀 폴리옥시에틸렌 0.3%
[0257]	물 85.12%
[0258]	<u>포물레이션 B²</u>
[0259]	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 22.26%
[0260]	수산화칼륨, 45% 수용액 0.6%
[0261]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0262]	메틸디에탄올아민 2.33%
[0263]	인산(86%) 1.69%
[0264]	3-아미노-5-머캅토-1,2,4-트리아졸 1.0%
[0265]	물 72.04%
[0266]	<u>포물레이션 C²</u>
[0267]	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 22.26%
[0268]	수산화칼륨, 45% 수용액 0.6%
[0269]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0270]	메틸디에탄올아민 2.33%
[0271]	인산(86%) 1.69%
[0272]	4-메틸-2-페닐-이미다졸 1.0%
[0273]	물 72.04%
[0274]	<u>포물레이션 D²</u>
[0275]	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 22.26%
[0276]	수산화칼륨, 45% 수용액 0.6%
[0277]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0278]	메틸디에탄올아민 2.33%
[0279]	인산(86%) 1.69%
[0280]	2-머캅토티아졸린 1.0%
[0281]	물 72.04%

[0282]	<u>포물레이션 E</u> ²
[0283]	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 22.26%
[0284]	수산화칼륨, 45% 수용액 0.6%
[0285]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0286]	메틸디에탄올아민 2.33%
[0287]	인산(86%) 1.69%
[0288]	8-히드록시퀴놀린 1.0%
[0289]	물 72.04%

[0290]	<u>포물레이션 F</u> ²
[0291]	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 22.26%
[0292]	수산화칼륨, 45% 수용액 0.6%
[0293]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0294]	메틸디에탄올아민 2.33%
[0295]	인산(86%) 1.69%
[0296]	1-페닐-2-테트라졸린-5-티온 1.0%
[0297]	물 72.04%

[0298]	<u>포물레이션 G</u> ²
[0299]	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 22.26%
[0300]	수산화칼륨, 45% 수용액 0.6%
[0301]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0302]	메틸디에탄올아민 2.33%
[0303]	인산(86%) 1.69%
[0304]	갈산 1.0%
[0305]	물 72.04%

[0306]	<u>포물레이션 H</u> ²
[0307]	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 22.26%
[0308]	수산화칼륨, 45% 수용액 0.6%
[0309]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0310]	메틸디에탄올아민 2.33%
[0311]	인산(86%) 1.69%
[0312]	살리실산 1.0%

[0313]	물 72.04%
[0314]	<u>포물레이션 I</u> ²
[0315]	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 22.26%
[0316]	수산화칼륨, 45% 수용액 0.6%
[0317]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0318]	메틸디에탄올아민 2.33%
[0319]	인산(86%) 1.69%
[0320]	아스코르브산 1.0%
[0321]	물 72.04%
[0322]	<u>포물레이션 J</u> ²
[0323]	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 7.2%
[0324]	수산화칼륨, 45% 수용액 0.6%
[0325]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0326]	아미노프로필 모르폴린 10%
[0327]	4-메틸-2-페닐-이미다졸 1.0%
[0328]	물 81.12%
[0329]	<u>포물레이션 K</u> ²
[0330]	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 7.2%
[0331]	수산화칼륨, 45% 수용액 0.6%
[0332]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0333]	아미노프로필 모르폴린 10%
[0334]	4-메틸-2-페닐-이미다졸 0.5%
[0335]	물 81.62%
[0336]	<u>포물레이션 L</u> ²
[0337]	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 40% 수용액 7.2%
[0338]	수산화칼륨, 45% 수용액 0.6%
[0339]	2-머캅토벤즈이미다졸 0.08%
[0340]	아미노프로필 모르폴린 10%
[0341]	4-메틸-2-페닐-이미다졸 1.0%
[0342]	물 81.02%

- [0343] 디노닐페놀 폴리옥시에틸렌 0.1%
- [0344] 본 발명의 광범위한 범위 내에서 코발트와 구리의 상용성을 유지하면서, 반도체 기판들로부터 포토레지스트 및/또는 포토레지스트 잔류물을 제거하기에 적절한 또 다른 포몰레이션들은, 하기의 조성을 갖는 M^2 , N^2 , O^2 , P^2 , Q^2 및 R^2 를 포함한다.
- [0345] 포몰레이션 M^2
- [0346] 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 4.0%
- [0347] 과산화수소, 30% 수용액 2.0%
- [0348] 5-아미노테트라졸 0.1%
- [0349] 물 93.9%
- [0350] 포몰레이션 N^2
- [0351] 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 4.0%
- [0352] 과산화수소, 30% 수용액 2.0%
- [0353] 2,4-디아미노-6-메틸-1,3,5-트리아진 0.1%
- [0354] 물 93.9%
- [0355] 포몰레이션 O^2
- [0356] 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 4.0%
- [0357] 과산화수소, 30% 수용액 2.0%
- [0358] 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올 0.1%
- [0359] 물 93.9%
- [0360] 포몰레이션 P^2
- [0361] 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 4.0%
- [0362] 과산화수소, 30% 수용액 2.0%
- [0363] 1,2,4-트리아졸 0.1%
- [0364] 물 93.9%
- [0365] 포몰레이션 Q^2
- [0366] 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 4.0%
- [0367] 과산화수소, 30% 수용액 2.0%
- [0368] 2,4-디히드록시-6-메틸피리미딘 0.1%

- [0369] 물 93.9%
- [0370] 포물레이션 R^2
- [0371] 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 25% 수용액 4.0%
- [0372] 과산화수소, 30% 수용액 2.0%
- [0373] 8-히드록시퀴놀린 0.1%
- [0374] 물 93.9%
- [0375] 본 발명의 세정 조성물은, 개별적인 성분의 단순한 부가 및 균질(homogeneous) 상태로의 혼합에 의하여 용이하게 제조된다.
- [0376] 세정 적용에 있어서, 세정 조성물은 세정시킬 물질에 임의의 적절한 방식으로 적용된다. 예를 들어, 세정시킬 물질의 표면에 세정 조성물을 분사시키거나, 세정시킬 물질 또는 이들을 포함하는 제품을(일정 체적의 세정 조성물에) 담그거나, 세정시킬 물질 또는 제품을 다른 물질, 예를 들어, 세정 조성물이 스며든 패드 또는 섬유성 흡수제 도포기 요소와 함께 접촉시키거나, 또는 세정 조성물이 세정시킬 물질과 접촉하는, 임의의 다른 적절한 수단들, 방식 또는 기술에 의한 방식들이 사용된다.
- [0377] 반도체 제조 작업에 적용될 때, 본 발명의 세정 조성물들은 포토레지스트 및/또는 SARC 물질이 증착된 기판들 및 반도체 장비 구조물들로부터 상기 물질 제거를 위하여 유용하게 사용된다.
- [0378] 본 발명의 조성물들은, ILD 구조물, 금속화, 장벽 층(barrier layer)들 등과 같은, 반도체 기판 위에 존재하여 세정 조성물에 노출된 다른 물질들에 비해, 상기 포토레지스트 및/또는 SARC 물질들에 대한 선택성 덕분에, 매우 효율적인 방식으로 포토레지스트 및/또는 SARC 물질(들)의 제거를 달성한다.
- [0379] 포토레지스트 및/또는 SARC 물질들을 상부에 갖는 반도체 기판으로부터 상기 물질들을 제거하기 위한 본 발명의 조성물들의 사용에 있어서, 상기 세정 조성물은 통상적으로 약 50℃ 내지 약 80℃ 범위의 온도에서, 약 10분 내지 약 45분 동안 기판과 접촉한다. 상기 접촉 시간 및 온도는 예시적인 것이며, 본 발명의 광범위한 실시의 범위 내에서, 기판으로부터 포토레지스트 및/또는 SARC 물질을 적어도 부분적으로 제거하는데 효과적인 임의의 다른 적절한 시간 및 온도 조건도 사용될 수 있다.
- [0380] 목적하는 세정 작용이 달성된 후, 본 발명의 조성물의 소정의 최종 사용 적용 측면에서 바람직하고 효과적인 수 있는, 예를 들어, 린스(rinse), 세척(wash) 또는 다른 제거 단계(들)에 의하여, 앞서 세정 조성물이 적용되었던 기판 또는 제품으로부터 세정 조성물이 용이하게 제거된다.
- [0381] 본 발명의 특징들 및 장점들은 하기의 비제한적인 예들에 의하여 보다 충분히 설명될 것이며, 여기서 별도로 명백하게 언급하지 않는다면, 여기서, 모든 부 및 %는 중량 기준이다.

실시예

- [0382] 실시예 1
- [0383] 상기 기술된 각각의 조성을 갖는, 포물레이션 B, C, D, E, F 및 G의 샘플들이 준비되었다.
- [0384] 기판 위에 구리 금속 배선에 대한 낮은 에칭작용을 유지하면서, 포토레지스트 및 SARC가 상부에 코팅된 기판으로부터 상기 물질을 제거하는 상기 포물레이션의 효력은, 특정 포물레이션인 세정 조성물이 60 내지 70℃에서 6 내지 15분 동안 기판과 함께 접촉된 후에 탈이온수로 기판을 행구는 해당 테스트들에 의해 평가되었다. 상기 기판은 패턴화된 포토레지스트 밀의 패턴화된 오가노실리케이트 유전체 및 SARC 구조물들을 포함하는 규소 웨이퍼 상의 포스트-에치 구조물이었다. 상기 포토레지스트는 193 또는 248nm 리소그래피를 위한 표준의 시판중인 화학 증폭형 레지스트였다. 상기 SARC 물질은 리소그래피에 사용된 주파수에서 광을 강력하게 흡수하는 염료 물질을 혼입한 시판중인 스핀-온 폴리실록산 물질로 구성된다.

[0385] 상기 접촉 및 행굼 단계들 다음에, Å/분으로, 포토레지스트의 제거율, SARC의 제거율, 및 구리 에치율이 측정되었다. 해당 데이터는 하기 표 1에 제시된다.

[0386]

표 1

포물레이션 B~G의 포토레지스트 제거율, SARC 제거율 및 Cu 에치(etch)율 (Å/분)

포물레이션	포토레지스트	SARC	Cu 에치율
	제거율%	제거율%	(Å/분)
B	100	100	1.3
C	100	100	2.5
D	99	100	-
E	99	100	0.42
F	85	100	1.3
G	100	100	0.70

[0387]

실시예 2

[0388]

[0389] 상기 기술된 각각의 조성을 갖는, 포물레이션들 H, I, J, K, L, M, N, O 및 P의 샘플들이 준비되었다.

[0390]

기판 위의 구리 및 코발트상에 대한 낮은 에칭 작용을 유지하면서, 포토레지스트, 구리 및 코발트 금속을 상부에 갖는 반도체 기판으로부터 포토레지스트 잔여물을 제거하는 상기 포물레이션의 효력은, 특정 포물레이션인 세정 조성물이 60 내지 70°C 온도에서 기판과 접촉된 후에 탈이온수로 기판을 행구는 해당 테스트들에 의해 평가되었다. 상기 기판은 패턴화된 포토레지스트 밑의 패턴화된 오가노실리케이트 유전체 및 SARC 구조물을 포함하는 실리콘 웨이퍼상의 포스트-에치 구조물이었다. 상기 포토레지스트는, 193 또는 248nm 리소그래피를 위한 표준의 시판중인, 화학 증폭형 레지스트였다. 실질적인 세정이란 광학 현미경에 의하여 측정시, 반도체 장비로부터 80% 초과와 포토레지스트 제거율로서 정의된다.

[0391] 데이터는 하기 표 2에 제시된다.

표 2

[0392] 포물레이션 H 내지 P의 세정 성능

포물레이션	온도, °C	접촉 시간, 분	코발트 상용성	구리 상용성	포토레지스트의 세정율%
H	70	30	표면이 약간 거칠음	0.62Å/분의 에치율	100
I	70	20	표면이 약간 거칠음	비적합	100
J	70	30	우수	우수	100
K	70	30	일부 표면 증착, 두께 변화 무	우수	100
L	70	30	우수	우수	100
M	70	30	우수	우수	100
N	70	30	우수	우수	100
O	70	30	우수	우수	100
P	70	30	우수	우수	100

[0393]

실시예 3

[0394]

[0395] 상기 기술된 각각의 조성물들을 갖는 포블레이션들 T, U, V, W, Y, Z, A², B², C², D², E², F², G², H², I², J², K² 및 L²의 샘플들이 준비되었다.

[0396] 포토레지스트를 상부에 갖는 반도체 기판으로부터 포토레지스트 잔유물을 제거하는 상기 포블레이션의 효력은, 특정 포블레이션인 세정 조성물이 70℃에서 12분 동안 기판과 접촉된 후 탈이온수로 기판을 행구는 해당 테스트들에 의해 평가되었다. 상기 기판은 패터화된 포토레지스트 밑의 패터화된 오가노실리케이트 유전체 및 SARC 구조물을 포함하는 실리콘 웨이퍼상의 포스트-에치 구조물이었다. 상기 포토레지스트는, 193 또는 248nm 리소그래피에 위한 표준의 시판중인 화학 증폭형 레지스트였다. 실질적인 세정이란 광학 현미경에 의하여 측정시, 반도체 장비로부터 80% 초과와 포토레지스트 제거율로서 정의된다.

[0397] 결과들은 하기 표 3에 제시된다.

표 3

[0398] 포블레이션 T~A²의 포토레지스트 제거율

포블레이션	기판으로부터 포토레지스트의 제거율
T	100
U	100
V	100
W	100
X	100
Y	95
Z	95
A ²	100

표 4

[0399] 포블레이션 B²~L²의 세정 성능

포블레이션	온도, °C	접촉시간, 분	코발트 상용성	포토레지스트의 세정율%
B2	60	60	우수	100
C2	60	60	우수	100
D2	60	60	우수	100
E2	60	60	우수	100
F2	60	60	우수	100
G2	60	60	우수	100
H2	60	60	우수	100
I2	60	60	우수	100
J2	60	60	기준에 맞음	100
K2	60	60	기준에 맞음	100
L2	60	60	기준에 맞음	100

[0400] 실시예 4

[0401] 상기 기술된 각각의 조성물들을 갖는 포블레이션들 M², N², O², P², Q² 및 R²의 샘플들이 준비되었다.

[0402] 상기 기판 위에 구리 및 코발트상에서 낮은 에칭 작용을 유지하면서, 포토레지스트 구리 및 코발트 금속을 상부에 갖는 반도체 기판으로부터 포토레지스트 잔유물을 제거하는 상기 포블레이션의 효력은, 특정 포블레이션인 세정 조성물이 70℃ 온도에서 기판과 접촉된 후 탈이온수로 기판을 행구는 해당 테스트들에 의해 평가되었다. 상기 기판은 패터화된 포토레지스트 밑의 패터화된 오가노실리케이트 유전체 및 SARC 구조물을 포함하는 구조

웨이퍼상에 포스트-에치 구조물이었다. 상기 포토레지스트는 193 또는 248nm 리소그래피를 위한 표준의 시판중인 화학 증폭형 레지스트였다. 실질적인 세정이란 광학 현미경에 의하여 측정시, 반도체 장비로부터 80% 초과 의 포토레지스트 제거율로서 정의된다.

[0403] 테이터는 하기 표 5에 제시된다.

표 5

[0404] 포물레이션 M² 내지 R²의 세정 성능

포물레이션	온도, °C	접촉 시간, 분	코발트 상용성	코발트 에치율, Å/분	구리 에치율 Å/분	포토레지스트의 세정율%
M2	70	30	우수	0.048	0.84	100
N2	70	30	우수	0.16	0.52	100
O2	70	30	우수	0.21	0.72	100
P2	70	30	우수	-	비적합	100
Q2	70	30	우수	-	2.55	100
R2	70	30	우수	-	비적합	100

[0405] 상기 실시예들은 코팅된 포토레지스트 및/또는 SARC를 상부에 갖는 반도체 기판들로부터의 상기 물질의 제거에 유용한 본 발명의 세정 조성물을 설명한다. 또한, 상기 조성물들은 기판, 예를 들어, 구리, 알루미늄 및 코발트 합금위의 금속 배선에 대한 역효과 없이 사용될 수 있다.

[0406] 또한, 본 발명의 세정 조성물들은 상기 조성물들에 낮은 독성 및 낮은 가연성을 주는 수성 및 반-수성(semi-aqueous) 용매 시스템과 같은 적절한 용매 시스템으로 용이하게 제조된다.

[0407] 따라서, 본 발명의 세정 조성물들은 집적 회로 장치들의 제작에 있어서, 포토레지스트 및/또는 SARC 물질의 제거 분야에서, 실질적인 진보를 이루었다.

[0408] 본 발명은 예시적 구현예 및 특징들을 참조하여 다양하게 기술되었으나, 상기에 기술된 구현예와 특징들은 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니며, 여기에 공개된 것을 기본으로 해서 당업계의 통상 지식을 가진자들이 본 발명의 다양화, 변형 및 또 다른 구현예를 제시할 수 있는 것은 자명하다. 따라서 본 발명은 이후 기재하는 청구항들의 정신 및 범위 내에서 다양화, 변형 및 또 다른 구현예를 내포하는 것으로 넓게 해석되어야 할 것이다.