



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년12월04일

(11) 등록번호 10-2609919

(24) 등록일자 2023년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/42 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G03F 7/426 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7003643

(22) 출원일자(국제) 2020년07월09일

심사청구일자 2023년06월16일

(85) 번역문제출일자 2022년02월03일

(65) 공개번호 10-2022-0034813

(43) 공개일자 2022년03월18일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2020/069326

(87) 국제공개번호 WO 2021/005140

국제공개일자 2021년01월14일

(30) 우선권주장

62/872,950 2019년07월11일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070023004 A*

KR1020160098462 A*

JP2016075904 A

JP2018081307 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

메르크 파텐트 게엠베하

독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250

(72) 발명자

우 형평

미국 08876 뉴저지주 브랜치버그 마이스터 애비뉴 70 이앰디 퍼포먼스 머티리얼스 코프. 내

애런트 로버트

미국 08876 뉴저지주 브랜치버그 마이스터 애비뉴 70 이앰디 퍼포먼스 머티리얼스 코프. 내

(74) 대리인

김진희, 김태홍

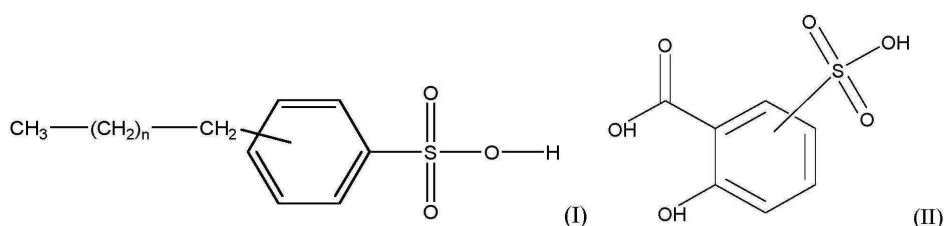
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 포토레지스트 리무버 조성물

(57) 요약

본 발명은 하기 구조식 (I)을 갖는 알킬벤젠술포산 또는 이의 수화물(식 중, n은 6 내지 16의 정수이다), 하기 구조식 (II)를 갖는 술포살리실산 또는 이의 수화물, 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 술포산, 및 용매 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르[CAS 레지스트리 번호 111109-77-4](III)를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

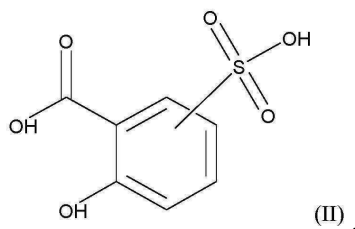
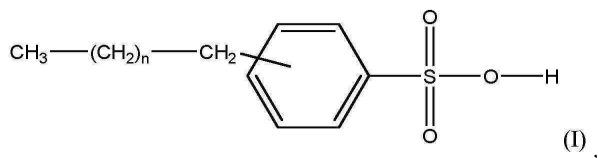


명세서

청구범위

청구항 1

n이 6 내지 16의 정수인 하기 구조식 (I)을 갖는 알킬벤젠술포산 또는 이의 수화물,
 하기 구조식 (II)를 갖는 술포살리실산 또는 이의 수화물,
 및 이의 혼합물
 로 구성된 군으로부터 선택된 술포산, 및
 용매 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르(III), 및
 임의로, 계면활성제
 로 본질적으로 구성된 조성물:

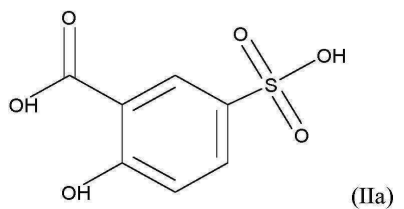


청구항 2

제1항에 있어서, n이 6 내지 16의 정수인 구조식 (I)을 갖는 알킬벤젠술포산 또는 이의 수화물, 구조식 (II)를 갖는 술포살리실산 또는 이의 수화물, 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 술포산, 및 용매 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르(III), 및 임의로 계면활성제로 구성된 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 술포살리실산의 경우, 이는 하기 구조식 (IIa) 또는 이의 수화물을 갖는 것인 조성물:

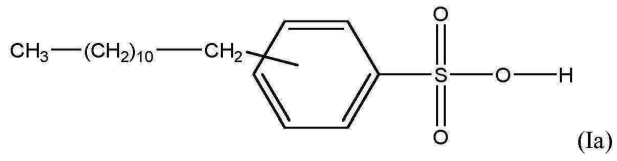


청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알킬벤젠술포산의 경우, n이 8 내지 16, 8 내지 14, 또는 8 내지 10의 정수인 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알킬벤젠술포산의 경우, 이는 하기 구조식 (Ia)를 갖는 것인 조성물:

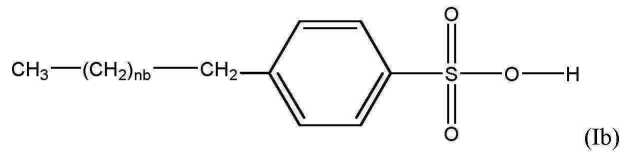


청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알킬벤zen술포산의 경우, n이 6 내지 10의 정수인 조성물.

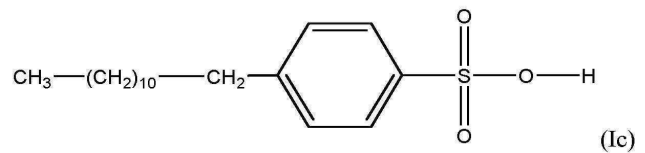
청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알킬벤zen술포산이 하기 구조식 (Ib)를 갖고, nb가 6 내지 16, 10 내지 14, 또는 8 내지 10의 정수인 조성물:



청구항 8

제7항에 있어서, 상기 알킬벤zen술포산이 하기 구조식 (Ic)를 갖는 것인 조성물:



청구항 9

하기 단계를 포함하는 방법:

- i) 제1항 또는 제2항에 따른 조성물을 20℃ 내지 100℃의 온도에서 가열하는 단계,
- ii) 포토레지스트 필름으로 코팅된 기판을, 포토레지스트 필름이 제거된 기판이 얻어질 때까지, 1분 내지 60분의 시간 동안 상기 가열된 조성물로 처리하는 단계,
- iii) 단계 ii) 후에, 상기 포토레지스트 필름이 제거된 기판을 이소프로필 알코올, 물, 또는 이소프로필 알코올과 물의 혼합물로 린싱하여 단계 ii)로부터의 임의의 잔류 조성물을 제거함으로써, 깨끗한 기판을 생성하는 단계,
- iv) 상기 깨끗한 기판을 건조시키는 단계.

청구항 10

제9항에 있어서, 단계 i)에서 조성물을 30℃ 내지 65℃로 가열하는 것인 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 단계 ii)에서, 기판이 금속인 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 단계 ii)에서, 기판이 구리 또는 주석인 방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 단계 ii)에서, 기판을 1분 내지 20분 동안 처리하는 것인 방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 단계 iii)에서 린싱을 물로 수행하는 것인 방법.

청구항 15

기판으로부터 레지스트 필름 또는 레지스트 패턴을 제거하기 위한 제1항 또는 제2항에 따른 조성물.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

발명의 분야

[0002]

본 발명은 특정 알킬벤젠술포산, 술폰살리실산, 및 용매 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르[CAS 레지스트리 번호 111109-77-4]로 구성된 저 pK_a 리무버 용액의 조성물, 및 또한 이들 성분 및 계면활성제를 함유하는 조성물에 관한 것이다. 이러한 리무버 용액은 입자 형성 또는 침착 없이 제거된 레지스트 패턴의 완전한 용해를 나타내는 기판으로부터 포토레지스트 필름의 깨끗한 제거를 나타낸다. 또한, 기판이 구리 또는 주석과 같은 금속인 경우, 패턴화된 레지스트의 제거는 금속 기판의 부식을 거의 일으키지 않거나(즉, 심각하지 않거나) 전혀 없게한다.

배경 기술

- [0003] **배경**
- [0004] 본 발명은 금속 기관의 부식을 촉진하지 않지만, 또한 예기치 않게 심각한 부식을 방지하기 위한 금속 보호 킬레이트 화합물들 또는 화합물 또는 전하 착물화 특성의 중합체의 존재를 필요로 하지 않는 본 발명의 리무버 조성물을 사용하여 가고 중합체 코팅을 제거하는 화학 스트리퍼(stripper) 조성물에 관한 것이다.
- [0005] 이러한 본 발명의 제제에 의해 제거되는 물질은 포지티브 톤 및 네거티브 톤의 화학 증폭된(예컨대 예폭시) 및 산 촉매된 광이미지성 코팅을 포함한다. 많은 상용화된 마이크로전자 코팅용 스트리퍼는 최소한의 제조 요건을 충족할 만큼 충분히 기능하지 않는다. 본 발명은 구리 또는 주석과 같은 금속을 함유하는 디바이스에서 일반적으로 관찰되는 해로운 에칭 및 손상 효과 없이 산성 매질에서 반응하지만, 동시에 제거/스트리핑 공정 중에 해롭게 미립자 물질을 형성할 수 있는 금속 킬레이트 화합물을 함유하지 않는 가고 시스템용 제거 제품을 생산하기 위한 상업적 프레임워크를 제공한다.
- [0006] 완전 경화(full-cure)로 지칭되기도 하는 하드 베이킹(hard-baking)까지 또는 이를 포함하는 다양한 처리 조건에 대하여, 조성물은 고온에서의 종래의 침지 조건을 사용하여, 구리 또는 주석과 같은 민감성 금속에 대한 손상효과 없이 수 분 이내로 화학 증폭 반응 화합물을 제거 및 용해시킨다. 이러한 완전 경화 코팅은 일반적으로 Moore 등의 미국 특허 제6,551,973호(2003)에 예시된 바의 알칼리 성분을 포함하는 종래의 유기 스트리퍼에 대해 내성이 있는 것으로 밝혀졌다. 이러한 종래의 스트리퍼를 사용하면, 용해가 일어나지 않는다. 대신에, 이러한 종래의 알칼리 스트리퍼는 리프팅 또는 조각으로 분해하는 메커니즘에 의해 코팅을 제거하는 것으로 관찰된다. 이러한 리프트 오프(lift-off) 메커니즘은 마이크로 전자 기계 시스템(MEMS) 디바이스에서 일반적으로 보이는 바의 복잡한 3차원적 토폰그래피로부터 불완전한 제거를 생성한다. 용해되지 않은 물질은 배스 전체에 순환되는 입자를 생성할 것이고, 이는 디바이스의 다른 영역에 용해되지 않은 조각의 재침착을 야기한다. 이들 작은, 컴퓨터로 제어되는, 기어, 센서, 스프링, 펌프, 및 관련 마이크로 또는 나노 스케일 설비에 발생하는 이러한 오염은 오염 및 디바이스 고장을 초래한다. 본 발명의 목적은 주어진 스트리핑 및 제거 기간 동안 원하지 않는 중합체 물질의 완전한 용해를 달성하는 것이다.
- [0007] 가고 코팅을 제거하는 일부 저 pK_a 시스템은 리프트 오프가 아닌 완전 용해로 이를 수행하지만, 이들 물질은 금속 부식 억제제를 함유하며, 이는 제거 공정 중 이러한 억제제 성분의 침전으로 인해 예기치 않게 미립자 문제를 야기한다. 이들 부식 억제제는 제거 공정 중 금속 기관과의 착화에 의한 저 pK_a 리무버에 의해 금속 기관의 부식을 방지하기 위해 첨가되는 금속 착화 첨가제이다. 이러한 부식 억제제의 예는, 예를 들어 알코올 작용기에 인접한 불포화 탄소 사슬을 함유하는 엔올 중의 모이어티를 함유하는 소 분자, 올리고머 또는 중합체이다. 대표적인 엔올 억제제는 푸마르산, 말레산, 및 프탈산을 포함한다. 억제제의 보다 구체적인 예는 로진 중의 것들이며, 이들은 예를 들어 푸마레이트화된 로진이다. 저 pK_a 리무버의 금속 억제제에 의해 형성된 입자는 디바이스의 다른 영역에 침착되어, 최종 디바이스의 성능에 유해한 영향을 미칠 수 있다. 이러한 금속 억제제를 함유하는 이러한 저 pK_a 리무버 시스템의 비제한적 예는 W02016/142507에 기재되어 있다.
- [0008] 이들 마이크로회로 또는 마이크로 디바이스를 제조하는 중에, 단결정 및 다결정 규소와 같은 다양한 무기 기관, 갈륨 비소와 같은 하이브리드 반도체, 및 금속은 영구적인 또는 일시적인 설계의 내성 프레임워크를 형성하고 포토리소그래피 공정을 거친 후 패턴을 나타내는 유기 코팅("포토레지스트", 또는 "레지스트")으로 코팅된다. 포토레지스트는 도체를 절연시키거나, 규소, 이산화규소, 또는 알루미늄과 같은 기관 표면의 선택된 영역을 습식(화학적) 및 건식(플라즈마) 형태 둘 모두에서 화학물질의 작용으로부터 보호하는 데 이용될 수 있다. 포토레지스트로서 이용되는 물질의 경우, 기관의 노출된 영역은 원하는 에칭(제거) 또는 침착(첨가) 공정을 수행할 수 있다. 이러한 작업의 완료에 이어 후속 린싱(rinsing) 또는 컨디셔닝 후, 레지스트 및 임의의 에칭 후 적용 잔류물을 제거하여 필수적인 마무리 작업을 허용할 필요가 있다. 포토레지스트의 제거시, 특정 마이크로 에칭 또는 침착 패턴이 남는다. 마스크 및 패턴링 공정을 수회 반복하여 최종 디바이스의 기술을 포함하는 층상 배열을 생성한다. 각 단계는 최종 형태 디바이스가 비교적 높은 수율로 제조되고 만족스럽게 수행하는 것을 보장하기 위해 완전한 레지스트 스트리핑 및 용해가 필요하다. 이러한 공정 중 활성 영역으로의 임의의 입자의 침착은 디바이스의 수율 및 성능 모두에 해로운 영향을 미친다.
- [0009] 본 발명의 목적은 상이한 유형의 네거티브 및 포지티브 레지스트 시스템 둘 모두로부터 형성된 것을 포함하는 넓은 범위의 상이한 패턴화된 포토레지스트 필름을 제거할 개선된 스트리핑 조성물을 제공하는 것이다. 이러한 상이한 유형의 예는, 가시광선, 광대역 i선, g선, h선, UV, 248 nm, 193 nm, 193 nm 침지, 심 자외선(deep UV), EUV, 전자 또는 e-빔으로 이미지화될 수 있는 레지스트이다. 어떤 유형이 이용되는지에 따라 이들 물질은

첨가제 예컨대 광활성 화합물(예컨대 DNQ), 광산 발생제(PAG), 및 광라디칼 발생제(photoradical generator)를 함유할 수 있으며, 이는 입자 형성이 쉬워질 수 있다. 따라서, 본 발명의 목적은 또한 이러한 유형의 레지스트로부터 형성된 패턴을 제거하여, 입자 형성 없이 모든 성분, 수지 및 첨가제를 수 시간이 아닌 수 분 내로 완전히 용해시킬 수 있게 하는 것이다. 또한 본 발명의 목적은 금속 부식 억제제 첨가제가 레지스트 패턴의 제거 중에 입자 형성을 또한 촉진하기 쉽게 할 수 있으므로, 금속 부식 억제제 첨가제를 사용하지 않고 밑에 있는 노출된 구리 및/또는 주석뿐만 아니라 기타 금속을 침범함이 없이 기판으로부터 이러한 포토레지스트의 제거를 수행하는 것이다. 추가 목적은, 작업자 또는 환경에 해를 끼치지 않는 안전하고 규제되지 않은 화학물질을 이용하고, 인화점이 낮은 용매, 특히 비점이 약 150℃ 미만인 용매의 사용을 피하여 이러한 포토레지스트 패턴 제거 및 금속 보호를 수행하는 것이다.

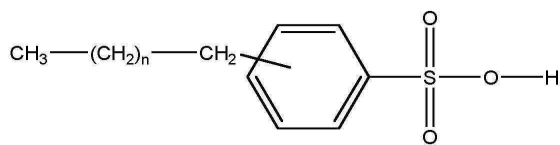
[0010] 본 발명의 리무버 조성물은 수지 또는 첨가제로부터 생성된 입자 또는 리프트 오프 레지스트 필름을 형성하지 않고, 많은 상이한 유형의 레지스트로부터 형성된 패턴으로부터 포토레지스트 패턴을 완전히 용해시킴으로써 이러한 유리한 특성을 부여한다. 동시에, 예기치 않게, 용매 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르[CAS 레지스트리 번호 111109-77-4] 중에 저 pK_a 성분, 예를 들어 DBSA(도데실벤젠술포산) 및/또는 5-술포살리실산을 함유하는 이러한 본 발명의 리무버 조성물은, 부식을 억제하거나(심각한 부식이 없음), 구리, 주석 등과 같은 금속 기판을 부식시키지 않는 임의의 억제제 첨가제의 존재를 필요로 하지 않는다. 따라서, 이러한 본 발명의 조성물을 사용하는 제거 공정 동안 금속 부식 억제제의 침전과 관련된 문제는 없다. 이러한 본 발명의 리무버 조성물 및 이의 사용 방법은 반도체 웨이퍼, MEMS 디바이스, 및 디스플레이의 제조에서 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 더욱이, 이러한 본 발명의 리무버 조성물은 하기 장점을 갖는다: (1) 부식 방지제가 필요 없다; (2) 포토레지스트 필름을 단지 박리하는 대신 용해한다; (3) 모든 성분은 수용성이며(선행 기술에서 사용된 대부분의 부식 방지제는 수불용성임), 따라서 물 린싱 만이 필요하다; (4) 부식 방지제를 사용할 때 기판에 보호층이 형성되지 않는다; (5) 환경 친화적인 용매를 이용한다.

발명의 내용

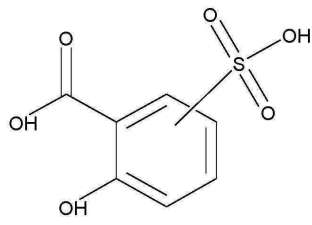
[0011] 발명의 요약

[0012] 그의 한 양상에서, 본 발명은 n 이 6 내지 16의 정수인 구조식 (I)을 갖는 알킬벤젠술포산 또는 이의 수화물, 구조식 (II)를 갖는 술포살리실산 또는 이의 수화물, 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 술포산, 및 용매 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르[CAS 레지스트리 번호 111109-77-4](III)로 본질적으로 구성된 조성물에 관한 것이다. 추가의 양상에서, 본 발명은 n 이 6 내지 16의 정수인 구조식 (I)을 갖는 알킬벤젠술포산 또는 이의 수화물, 구조식 (II)를 갖는 술포살리실산 또는 이의 수화물, 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 술포산, 및 용매 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르[CAS 레지스트리 번호 111109-77-4](III)로 구성된 조성물에 관한 것이다.

[0013]



[0014]



[0015] 또 다른 양상에서, 본 발명은 (I), (II), (III), 및 계면활성제로 본질적으로 구성된 조성물에 관한 것이다. 추가의 양상에서, 본 발명은 (I), (II), (III), 및 계면활성제로 구성된 조성물에 관한 것이다.

[0016] 마지막으로, 본 발명은 또한 기판으로부터 포토레지스트 필름을 제거하기 위해 상기 조성물을 사용하는 것에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017]

상세한 설명

[0018]

전술한 일반적인 설명 및 하기 상세한 설명은 예시적이고 설명적인 것이며, 청구된 바와 같은 주제를 제한하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 본 출원에서, 단수형의 사용은 복수형을 포함하고, 단어 "a" 또는 "an"은 "적어도 하나"를 의미하고, "or"의 사용은 특별히 달리 명시하지 않는 한 "및/또는"을 의미한다. 또한, "포함하는" 뿐만 아니라 "포함하다" 및 "포함된다"와 같은 다른 형태의 용어의 사용은 제한적이지 않다. 또한, "요소" 또는 "성분"과 같은 용어는 특별히 달리 명시하지 않는 한, 하나의 유닛을 포함하는 요소 및 성분과 하나 초과 유닛을 포함하는 요소 또는 성분 둘 모두를 포함한다. 본원에서 사용된 바의, 접속사 "및"은 포괄적인 것으로 의도되고 접속사 "또는"은 달리 지시되지 않는 한 배타적인 것으로 의도되지 않는다. 예를 들어, 문구 "또는, 대안적으로"는 배타적인 것으로 의도된다. 본원에 사용된 바의 용어 "및/또는"은 단일 요소를 사용하는 것을 포함하는 전술한 요소의 임의의 조합을 의미한다.

[0019]

용어 (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트와 메타크릴레이트 둘 모두를 하나의 용어로 구현하는 용어이다.

[0020]

용어 "스트리퍼" 및 "리무버"는 동의어이다.

[0021]

본원에 사용된 섹션 제목은 구조적 목적을 위한 것이며, 기술된 주제를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 이것으로 제한되는 것은 아니지만 특허, 특허 출원, 논문, 저서, 및 전문서적을 포함하는, 본 출원에서 인용된 모든 문서, 또는 문서의 일부는 임의의 목적을 위해 그의 전체가 참조로 본원에 명확히 포함되어 있다. 포함된 문헌 인용 및 유사한 자료 중 하나 이상이 본 출원의 용어의 정의와 상충하는 방식으로 용어를 정의하는 경우, 본 출원이 우선한다.

[0022]

중량%로 조성을 지칭하는 경우, 불순물과 같은 비 필수적인 성분을 포함하는 모든 성분의 중량%는 어떠한 경우에도 100 중량%를 초과하여 합산되지 않는다는 것이 이해된다. 조성물이 소량의 비 필수적인 오염물 또는 불순물을 일부 함유하는 경우 모든 필수 성분의 조성은 100 중량% 미만까지 합산될 수 있다. 그렇지 않으면, 유의한 비 필수적 불순물 성분이 존재하지 않는 경우, 모든 필수 성분의 조성은 본질적으로 100 중량%까지 합산될 수 있음이 이해된다.

[0023]

본 발명의 조성물의 일부 실시양태는 n이 6 내지 16의 정수인 구조식 (I)을 갖는 알킬벤젠술포산 또는 이의 수화물, 구조식 (II)를 갖는 술포살리실산 또는 이의 수화물, 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 술포산, 및 다양한 농도의 용매 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르(III)[CAS 레지스트리 번호 111109-77-4]로 본질적으로 구성되며, 여기서 구조식 (I) 및 (II)는 다양한 농도로 각각 본원에 기재된 하위구조식 (Ia), (Ib), (Ic), (II), (IIa), (IIb), (IIc) 및 (IId)를 포함하고; 이러한 실시양태에서, 상기 성분의 조합된 양은 100 중량% 이어야 할 필요는 없으며 (예컨대, 구성성분은 적어도 90 중량%, 더 바람직하게는 적어도 95중량%, 더 바람직하게는 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 99.9 중량%를 형성할 수 있다), 리무버의 성능에 물질적인 영향을 미치지 않는 다른 성분을 포함할 수 있다.

[0024]

본 발명의 조성물의 일부 실시양태는 n이 6 내지 16의 정수인 구조식 (I)을 갖는 알킬벤젠술포산 또는 이의 수화물, 구조식 (II)를 갖는 술포살리실산 또는 이의 수화물, 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 술포산, 및 다양한 농도의 용매 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르(III)[CAS 레지스트리 번호 111109-77-4], 여기서 구조식 (I) 및 (II)는 각각 하위구조식 (Ia), (Ib), (Ic), (II), (IIa), (IIb), (IIc) 및 (IId)를 포함함, 및 다양한 농도의 본원에 기재된 바의 계면활성제로 본질적으로 구성되며; 이 실시양태에서, 상기 성분의 조합된 양은 100 중량% 이어야 할 필요는 없으며(예컨대, 구성성분은 적어도 90 중량%, 더 바람직하게는 적어도 95 중량%, 더 바람직하게는 조성물의 적어도 99 중량%, 더 바람직하게는 적어도 99.5 중량%, 가장 바람직하게는 적어도 99.9 중량%를 형성할 수 있다), 리무버의 성능에 물질적인 영향을 미치지 않는 다른 성분을 포함할 수 있다. 이들 실시양태 중 일부에서, 계면활성제가 구조식 (VI) 또는 (VIa)에 상응하는 계면활성제로서 더 정의되는 경우, 바람직하게는 이들 구조와 상이한 추가의 계면활성제가 조성물 내에 존재하지 않는다.

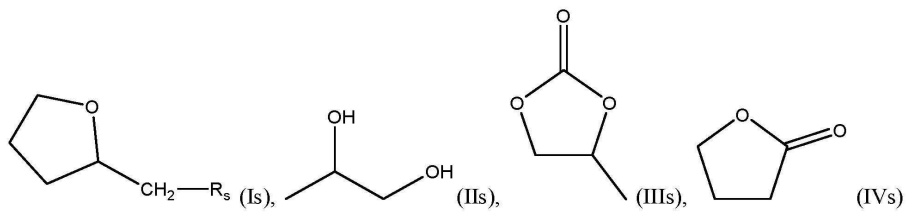
[0025]

리무버의 성능에 영향을 주지 않는 물질, 예컨대 비 산성 불순물, 유리 수[구조식 (I) 및/또는 (II) 및 이들의 상응하는 하위 구조식 (Ia), (Ib), (Ic), (II), (IIa), (IIb), (IIc) 및 (IId)의 수화물을 사용할 때 도입되는 것 이외에]는 "본질적으로 구성되는"의 정의하에 이들 수준으로 존재할 수 있다, 즉 한 실시양태에서 최대 약 10 중량%, 바람직하게는 최대 약 5 중량%, 더 바람직하게는 최대 약 1 중량%, 더 바람직하게는 최대 0.5 중량%, 및 가장 바람직하게는 최대 0.1 중량%로 존재할 수 있다.

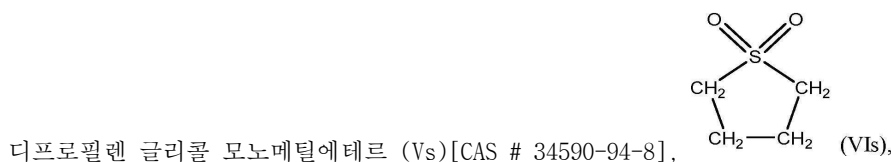
[0026]

다양한 물질이 리무버로서의 조성물의 효과를 물질적으로 변화시킬 수 있으며, 본원에 기재된 본 발명의 조성물에서 배제된다. 이러한 배제 물질의 예는 입자, 염료, 염료, 항산화제 및 로진 중의 억제제; 예컨대 푸마레이트화된 로진 및 스트리핑 동안 입자를 형성할 수 있고 기관상에 침착될 수 있는 기타 물질이다. 본 발명의 스트리핑 조성물의 금속에 대한 부식성 및/또는 레지스트 스트리핑에 해로운 영향을 미칠 수 있는 임의의 기타 유형의 산성 물질도 또한 배제된다. 예를 들어, 구조식 (I) 및/또는 (II)[및 하위 구조식 (Ia), (Ib), (Ic), 및/또는 (IIa), (IIb), (IIc), (IId)]를 갖는, 본원에 기재된 본 발명의 조성물에 존재하는 것들 이외의 기타 유형의 술폰산은 본 발명의 스트리핑 조성물의 금속에 대한 부식성 및/또는 레지스트 스트리핑에 영향을 줄 수 있으며; 이러한 기타 유형의 술폰산의 비제한적 예는 알킬술폰산(예컨대 메탄술폰산, 부탄술폰산), 트리플산, 퍼플루오로알킬술폰산(예컨대 퍼플루오로부탄술폰산), 부분적으로 플루오르화된알킬술폰산(예컨대 2,2,2-트리플루오로에탄술폰산), 기타 아릴술폰산(치환 또는 비치환된 예컨대 벤젠술폰산, 플루오로벤젠술폰산, 디-플루오로벤젠술폰산, 펜타플루오로벤젠술폰산, 알킬기의 탄소수가 8 미만인 알킬벤젠술폰산(예컨대 토식산, 4-에틸벤젠술폰산, 프로필벤젠술폰산), 니트로벤젠술폰산, 디니트로벤젠술폰산, 벤젠디술폰산 등을 들 수 있다. 또한 비제한적인 예인 술폰산, 시클람산 및 메틸술폰산과 같은 술폰산이 배제된다. 또한 비제한적인 예인 플루오로술폰산, 질산, 황산, 염산 등과 같은 강한 무기산(pK_a 가 0 미만)이 배제된다. 0 초과와 pK_a 를 갖는 무기산, 불화수소산, 산화 상태 +1의 P를 함유하는 인 옥소산[예컨대 H_3PO_2 (또는 $H_2PO(OH)$), 하이포아인산 또는 포스핀산, 일양성자산]; 산화 상태 +3의 P를 함유하는 인 옥소산[예컨대 $(H_3PO_3$ (또는 $HPO(OH)_2$), 아인산 또는 포스폰산, 이양성자산], 산화 상태 +5의 P를 함유하는 인 옥소산(예컨대 인산: H_3PO_4 (또는 $PO(OH)_3$), 인산, 삼염기인산). 또한 비제한적인 예인 포름산, 알킬카르복실산(예컨대 아세트산, 프로판산 등), 퍼플루오로알킬카르복실산(예컨대 트리플루오로아세트산 등), 아릴카르복실산(예컨대 벤조산 등), 알킬벤젠카르복실산(예컨대 톨루산 등), 아릴알킬렌카르복실산(예컨대 페닐아세트산, 페닐프로판산 등), 디카르복실산(예컨대 옥살산, 말레산, 말론산 등), 트리카르복실산(예컨대 시트르산, 이소시트르산, 아코니트산, 프로판-1,2,3-트리카르복실산, 트리메스산 등)과 같은 카르복실산이 배제된다. 또한 금속(예컨대 구리 및/또는 주석, 및/또는 주석을 함유하는 기관에 특히 중점을 둔 본원에 기재된 기타 금속 기관 및 바이메탈 기관)의 부식을 촉진하는 기타 모든 용매[본 발명의 용매 성분 (III), 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르[CAS 레지스트리 번호 111109-77-4] 제외]가 배제된다. 이러한 배제된 용매의 특정 비제한적인 예는 극성 비양성자성 용매, 디알킬술폰, 및 구조식 (Is), (IIs), (IIIs), (IVs), (Vs), (VIs), (VIIs), (VIIIs), (IXs), (Xs), (XIIs), 및 (XIIIs)를 갖는 용매이며, 식에서 R_s 는 $-(O-CH_2-CH_2-)_n-OH$, $-OH$, $-O-C(=O)-CH_3$ 로 구성된 군으로부터 선택되고, 식에서 n 는 1, 또는 2와 같고, R_{s1} 은 H 또는 C-1 내지 C-4 알킬 모이어티이며, R_{s2} 는 C-1 내지 C-18 알킬이다.

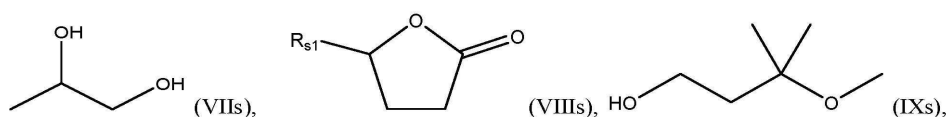
[0027]



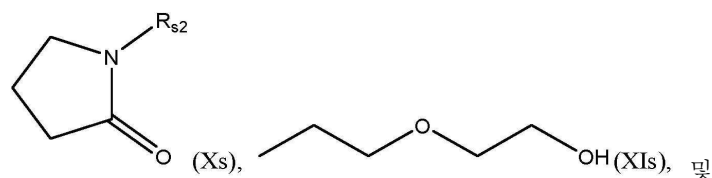
[0028]

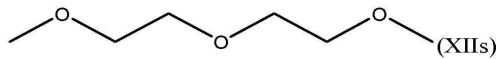


[0029]



[0030]

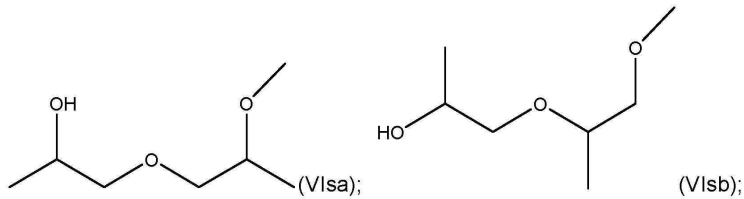




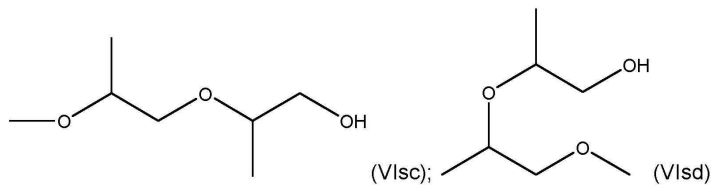
[0031]

[0032]

용어 "디프로필렌 글리콜 모노메틸에테르(VIs)(DPGME)"로 상기 기재된 본 발명의 조성물에서 배제된 용매는 CAS # 34590-94-8을 갖는 이성질체 화합물의 혼합물이다. 이 혼합물의 일반식은 $(CH_3O)C_3H_6OC_3H_6(OH)$ 이다. 이 혼합물은 또한 디프로필렌 글리콜 메틸에테르를 동의어 명칭으로 갖는다. 디프로필렌 글리콜 모노메틸에테르는 하기 이성질체 화합물을 포함한다: 하기 구조를 갖는 1-(2-메톡시프로폭시)-2-프로판올(CAS 13429-07-7)(VIa); 1-(2-메톡시-1-메틸에톡시)-2-프로판올(CAS 20324-32-7)(VIsb), 2-(2-메톡시프로폭시)-1-프로판올(CAS 13588-28-8)(VIsd); 2-(2-(2-메톡시프로폭시)-1-프로판올(CAS 55956-21-3)(VIsd), 및 이들의 광학 이성질체; 디프로필렌 글리콜 모노메틸에테르(VIa 내지 VIsd)의 이들 개별 용매 성분 및 이들의 광학 이성질체도 또한 본 발명의 조성물에서 개별 성분으로서 배제된다:



[0033]



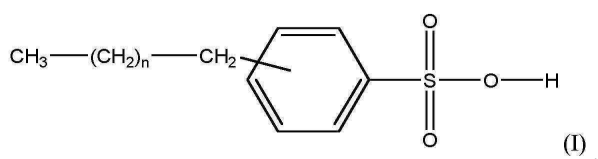
[0034]

[0035]

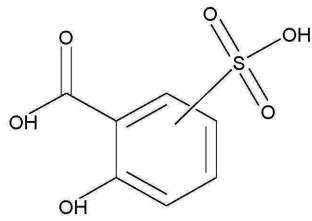
본 발명의 한 실시양태에 따라, 용어 "본질적으로 구성된(consisting essentially of)"은 "구성된(consisting of)"으로 대체될 수 있으며, 이에 의해 조성물에 추가 성분을 허용하지 않는다. 예를 들어, 계면활성제 성분을 함유하지 않는 본원에 기재된 본 발명의 조성물에서, n은 6 내지 16의 정수인 구조식 (I)을 갖는 알킬벤젠설폰산 또는 이의 수화물, 구조식 (II)를 갖는 술폰살리실산 또는 이의 수화물, 및 이의 혼합물, 및 다양한 농도의 용매 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르(III)[CAS 레지스트리 번호 111109-77-4]의 조합된 양, 여기서 구조식 (I) 및 (II)는 각각 하위 구조식 (Ia), (Ib), (Ic), (II), (IIa), (IIb), (IIc) 및 (IId)를 포함하고; 상기 성분들의 조합된 양은 대략 약 100 중량%이며 이는 불순물의 존재를 허용한다. 유사하게, 계면활성제 성분을 함유하는 본원에 기재된 본 발명의 조성물에서, n은 6 내지 16의 정수인 구조식 (I)을 갖는 알킬벤젠설폰산 또는 이의 수화물, 구조식 (II)를 갖는 술폰살리실산 또는 이의 수화물, 및 이의 혼합물, 다양한 농도의 용매 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르(III)[CAS 레지스트리 번호 111109-77-4], 여기서 구조식 (I) 및 (II)는 각각 하위 구조식 (Ia), (Ib), (Ic), (II), (IIa), (IIb), (IIc) 및 (IId)를 포함함, 및 계면활성제의 조합된 양, 상기 성분들의 조합된 양은 대략 약 100 중량%이며. 이는 불순물의 존재를 허용한다.

[0036]

그의 한 양상에서, 본 발명은 n이 6 내지 16의 정수인 구조식 (I)을 갖는 알킬벤젠설폰산 또는 이의 수화물, 구조식 (II)를 갖는 술폰살리실산 또는 이의 수화물, 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 술폰산, 및 용매 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르[CAS 레지스트리 번호 111109-77-4](III)로 본질적으로 구성된 조성물에 관한 것이다. 추가의 양상에서, 본 발명은 n이 6 내지 16의 정수인 구조식 (I)을 갖는 알킬벤젠설폰산 또는 이의 수화물, 구조식 (II)를 갖는 술폰살리실산 또는 이의 수화물, 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 술폰산, 및 용매 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르[CAS 레지스트리 번호 111109-77-4](III)로 구성된 조성물에 관한 것이다.



[0037]



(II)

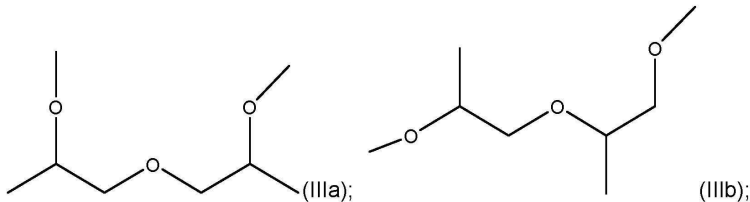
[0038]

[0039]

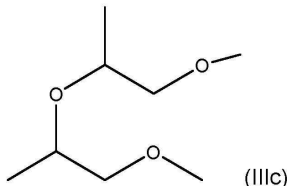
본 발명의 또 다른 양상에서 이는 (I), (II), (III), 및 계면활성제로 본질적으로 구성된 조성물에 관한 것이다. 추가의 양상에서, 본 발명은 (I), (II), (III), 및 계면활성제로 구성된 조성물에 관한 것이다.

[0040]

본원에 기재된 본 발명의 조성물의 모든 실시양태에서, 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르, 번호 (III) 또는 약어 DPGDME로 지정된 용매는 CAS # 111109-77-4를 갖는 이성질체 화합물의 복합 혼합물이다. 이 혼합물의 일반식은 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$ 이다. 이 혼합물은 또한 동의어 명칭 옥시비스[메톡시프로판], DMFG, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로글라이드™, DMM, 프로글라임™을 갖는다. 이 혼합물은 하기 이성질체 화합물을 포함하며: 2-메톡시-1-(2-메톡시프로폭시)프로판(CAS # 63019-84-1)(IIIa); 2-메톡시-1-((1-메톡시프로판-2-일)옥시)프로판(CAS 89399-28-0)(IIIb), 2-메톡시-1-((1-메톡시프로판-2-일)옥시)프로판(CAS #189354-80-1) (IIIc), 이들은 하기 일반 구조식 (IIIa, IIIb, IIIc)을 갖고, 또한 이들 구조식은 광학 활성 탄소를 함유하기 때문에 이들 탄소의 광학 활성을 초래하는 거울상 이성질체와 부분입체 이성질체의 혼합물이다:



(IIIb);



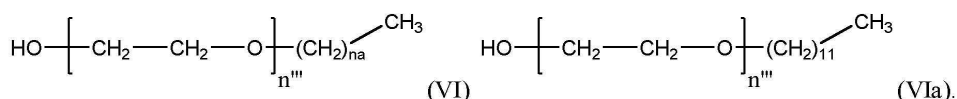
(IIIc)

[0041]

[0042]

계면활성제를 함유하는 본원에 기재된 본 발명의 조성물의 실시양태에서, 계면활성제에 대한 특별한 제한은 없으며, 이의 예는 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 예컨대 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 테카에틸렌 글리콜 모노-도데실 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 및 폴리옥시에틸렌 올레인 에테르; 폴리옥시에틸렌 알킬아릴 에테르 예컨대 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀에테르 및 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르; 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 블록 공중합체; 소르비탄 지방산 에스테르 예컨대 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 및 소르비탄 모노스테아레이트; 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르의 비이온성 계면활성제 예컨대 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리에틸렌 소르비탄 트리올레이트, 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트; 플루오르화 계면활성제 예컨대 F-Top EF301, EF303, 및 EF352(젬코 인코포레이티드(Jemco Inc.) 제조), 메가팩(Megafac) F171, F172, F173, R08, R30, R90, 및 R94(다이니폰 잉크 앤 케미컬스 인코포레이티드(Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 제조), 플로라드®(Florad®) FC-430, FC-431, FC-4430, 및 FC-4432(스미토모 3M 리미티드(Sumitomo 3M Ltd.) 제조), 아사히 가드(Asahi Guard) AG710, 서플론(Surflon) S-381, S-382, S-386, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106, 서피놀®(Surfinol®) E1004, KH-10, KH-20, KH-30, 및 KH-40(아사히 글라스 가부시끼가이샤(Asahi Glass Co., Ltd.) 제조); 유기 실록산 중합체 예컨대 KP-341, X-70-092, 및 X-70-093(신에쓰 가가꾸 코교 가부시끼가이샤(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 제조); 및 아크릴산 또는 메타크릴산 중합체 예컨대 폴리플로우™(Polyflow™) No. 75 및 No. 95(교에이샤 유시가가꾸 코교 가부시끼가이샤(Kyoeisha Yushikagaku Kogyo K. K.) 제조)를 포함한다.

[0043]



(VI)

(VIa).

[0044] 진술한 본 발명의 조성물의 또 다른 실시양태에서, 계면활성제는 조성물의 총 중량의 1 중량% 미만인 양으로 존재한다. 또 다른 실시양태에서, 계면활성제는 약 0.1 중량% 미만인 양으로 존재한다.

[0045] 임의의 상기 조성물의 또 다른 실시양태에서, 계면활성제는 상기 구조식 (VI)을 갖는 중합체 계면활성제이며, 식에서 n'' 은 중합체에서 반복 단위의 수이고 na 는 CH_2 스페이서 모이어티의 수이며, 이는 8 내지 14의 정수이다. 조성물의 이러한 양상의 또 다른 실시양태에서, 상기 중합체 계면활성제는 상기 구조식 (VIa)를 갖는다.

[0046] 상기 구조식 (VI) 또는 (VIa)를 갖는 계면활성제를 함유하는 본 발명의 실시양태에서, 이들 각각은 약 0.005 중량% 내지 약 0.100 중량%로 조성물에 개별적으로 존재할 수 있다. 또 다른 실시양태에서 약 0.010 중량% 내지 약 0.050 중량%로 존재할 수 있다. 여전히 또 다른 실시양태에서 약 0.015 중량% 내지 약 0.040 중량%로 존재할 수 있다. 여전히 또 다른 실시양태에서는 약 0.020 중량% 내지 약 0.035 중량%로 존재할 수 있다. 여전히 또 다른 실시양태에서 약 0.022 중량% 내지 약 0.030 중량%로 존재할 수 있다. 여전히 또 다른 실시양태에서 약 0.023 중량% 내지 약 0.028 중량%로 존재할 수 있다. 여전히 또 다른 실시양태에서 약 0.024 중량% 내지 약 0.026 중량%로 존재할 수 있다. 여전히 또 다른 실시양태에서 약 0.025 중량%로 존재할 수 있다.

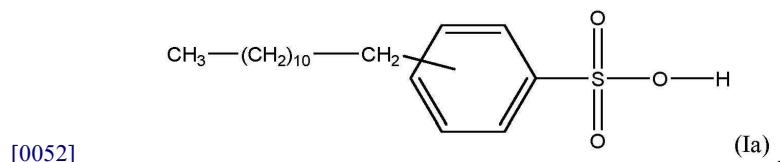
[0047] 임의의 상기 조성물의 또 다른 실시양태에서, 구조식 (I)의 알킬벤젠술폰산의 n 은 8 내지 16의 정수이다. 이러한 실시양태의 또 다른 양상에서, n 은 8 내지 14의 정수이다. 이러한 양상의 여전히 또 다른 실시양태에서, n 은 8 내지 10의 정수이다. 여전히 또 다른 실시양태에서, n 은 6 내지 10의 정수이다.

[0048] 상기 기재된 조성물의 한 실시양태에서, 술폰산 성분은 오로지 구조식 (I)의 알킬벤젠술폰산 또는 이의 수화물이다.

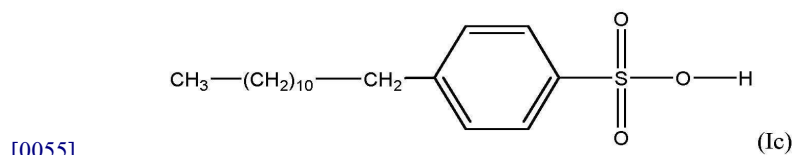
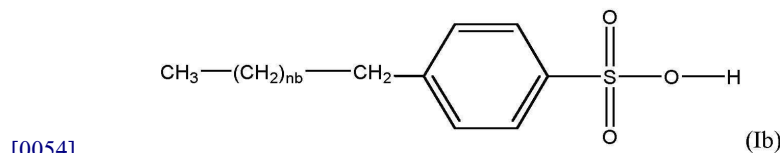
[0049] 상기 기재된 조성물의 또 다른 실시양태에서, 술폰산 성분은 오로지 구조식 (II)의 술폰살리실산 또는 이의 수화물이다.

[0050] 상기 기재된 조성물의 또 다른 실시양태에서, 술폰산 성분은 구조식 (I)의 알킬벤젠술폰산 또는 이의 수화물, 및 구조식 (II)의 술폰살리실산 또는 이의 수화물의 혼합물이다.

[0051] 구조식 (I)의 알킬벤젠술폰산(또는 이의 수화물)을 그의 성분 중 하나로 갖는 본원에 기재된 조성물의 실시양태에서, 하나의 보다 구체적인 실시양태에서, 이 술폰산은 보다 구체적인 하기 구조식 (Ia)를 갖는 것이다.



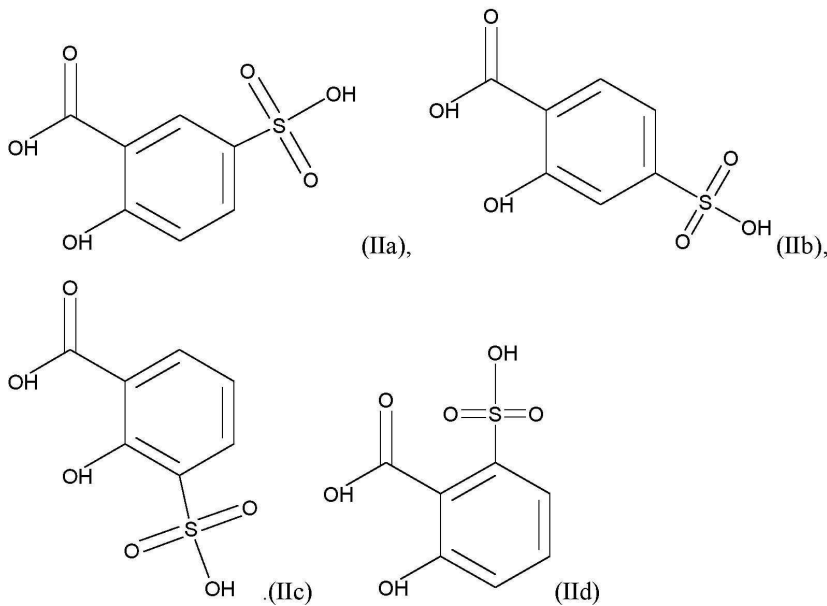
[0053] 구조식 (I)의 알킬벤젠술폰산(또는 이의 수화물)을 그의 성분 중 하나로 갖는 본원에 기재된 조성물의 실시양태에서, 이들의 보다 구체적인 실시양태에서, n 은 6 내지 16의 정수이고, 이러한 산은 보다 구체적인 하기 구조식 (Ib)를 가지며, 식에서 nb 는 6 내지 16의 정수이다. 이 실시양태의 보다 구체적인 양상에서 nb 는 10 내지 14의 정수이다. 이 실시양태의 여전히 또 다른 양상에서 nb 는 8 내지 10의 정수이다. 이 양상의 여전히 또 다른 실시양태에서 이는 보다 구체적인 하기 구조식 (Ic)를 갖는다.



[0056] 구조식 (I)의 알킬벤젠술폰산(또는 이의 수화물)을 그의 성분 중 하나로 갖는 본원에 기재된 조성물의 실시양태에서, 이들의 보다 구체적인 실시양태에서, n 은 8 내지 16의 정수이다. 또 다른 양상에서 n 은 8 내지 14의 정수이다. 여전히 또 다른 양상에서, n 은 8 내지 10의 정수이다. 상기 기술된 임의의 범위에서, 알킬벤젠술폰산은

구조식 (Ia)를 갖는 것일 수 있다.

[0057] 구조식 (II)의 술포살리실산(또는 이의 수화물)을 그의 성분 중 하나로 갖는 본원에 기재된 조성물의 실시양태에서, 이들의 보다 구체적인 실시양태는 하기 구조식 (IIa), (IIb), (IIc), (IId) (또는 이의 수화물)을 갖는 것 및 이의 혼합물로부터 선택된다.



[0058] 일부 실시양태에서 구조식 (II)의 술포살리실산(또는 이의 수화물)은 구조식 (IIa)(또는 이의 수화물)을 갖는 화합물이다.

[0060] 일부 실시양태에서 구조식 (II)의 술포살리실산(또는 이의 수화물)은 구조식 (IIb)(또는 이의 수화물)을 갖는 화합물이다.

[0061] 일부 실시양태에서 구조식 (II)의 술포살리실산(또는 이의 수화물)은 구조식 (IIc)(또는 이의 수화물)을 갖는 화합물이다.

[0062] 일부 실시양태에서 구조식 (II)의 술포살리실산(또는 이의 수화물)은 구조식 (IId)(또는 이의 수화물)을 갖는 화합물이다.

[0063] 이러한 조성물의 임의의 상기 양상 중 또 다른 실시양태에서, 구조식 (I)을 갖는 술포산 성분(또는 수화물임)은 용액의 총 중량에서 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량% 범위의 중량% 로딩을 갖는다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 이러한 산의 중량% 로딩은 약 0.75 중량% 내지 약 7.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 이러한 산의 중량% 로딩은 약 1.00 중량% 내지 약 6.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 중량%는 약 1.50 중량% 내지 약 5.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 중량%는 약 1.50 중량% 내지 약 4.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 중량%는 약 1.75 중량% 내지 약 3.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 중량%는 약 1.80 중량% 내지 약 2.75 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 중량%는 약 1.90 중량% 내지 약 2.50 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 중량%는 약 1.90 중량% 내지 약 2.30 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 중량%는 약 2 중량%이다.

[0064] 이러한 조성물의 임의의 상기 양상 중 또 다른 실시양태에서, 구조식 (Ib)을 갖는 술포산 성분(또는 수화물임)은 용액의 총 중량에서 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량% 범위의 중량% 로딩을 갖는다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 이러한 산의 중량% 로딩은 약 0.75 중량% 내지 약 7.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 이러한 산의 중량% 로딩은 약 1.00 중량% 내지 약 6.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 중량%는 약 1.50 중량% 내지 약 5.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 중량%는 약 1.50 중량% 내지 약 4.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 중량%는 약 1.75 중량% 내지 약 3.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 중량%는 약 1.80 중량% 내지 약 2.75 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 중량%는 약 1.90 중량% 내지 약 2.50 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 중량%는 약 1.90 중량% 내지 약 2.30 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 중량%는 약 2 중량%이다.

또 다른 양상에서, 중량%는 약 2 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 알킬벤젠술포산은 구조식 (Ic)를 갖는 것일 수 있다.

[0065] 이러한 조성물의 임의의 상기 양상 중 또 다른 실시양태에서, 술포산 성분은 구조식 (II)를 갖는 것이며(또는 수화물임) 용액의 총 중량에서 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량% 범위의 중량% 로딩을 갖는다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 이러한 산의 중량% 로딩은 약 0.75 중량% 내지 약 7.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 이러한 산의 중량% 로딩은 약 1.00 중량% 내지 약 6.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 중량%는 약 1.50 중량% 내지 약 5.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 중량%는 약 1.50 중량% 내지 약 4.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 중량%는 약 1.75 중량% 내지 약 3.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 중량%는 약 1.80 중량% 내지 약 2.75 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 중량%는 약 1.90 중량% 내지 약 2.50 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 중량%는 약 1.90 중량% 내지 약 2.30 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 중량%는 약 1.90 중량% 내지 약 2.20 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 중량%는 약 2 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 술포산 성분은 구조식 (IIa)를 갖는 것이다.

[0066] 이러한 조성물의 임의의 상기 양상 중 또 다른 실시양태에서, 술포산 성분은 구조식 (I) 및 (II)를 갖는 것(또는 이들의 수화물)의 혼합물이며 용액의 총 중량에서 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량% 범위의 중량% 로딩을 갖는다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 이러한 산의 중량% 로딩은 약 0.75 중량% 내지 약 7.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 이러한 산의 중량% 로딩은 약 1.00 중량% 내지 약 6.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 중량%는 약 1.50 중량% 내지 약 5.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 중량%는 약 1.50 중량% 내지 약 4.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 중량%는 약 1.75 중량% 내지 약 3.00 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 중량%는 약 1.80 중량% 내지 약 2.75 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 중량%는 약 1.90 중량% 내지 약 2.50 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 중량%는 약 1.90 중량% 내지 약 2.30 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 중량%는 약 1.90 중량% 내지 약 2.20 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 중량%는 약 2 중량%이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 술포산 성분은 구조식 (Ib) 및 (IIa)를 갖는 것(또는 이들의 수화물)의 혼합물이며, 식에서 nb는 8 내지 16의 정수이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 술포산 성분은 nb가 8 내지 14의 정수인 구조식 (Ib) 및 (IIa)를 갖는 것(또는 이들의 수화물)의 혼합물이다. 여전히 또 다른 실시양태에서 술포산의 상기 혼합물에서 구조식 (Ib)을 갖는 술포산은 nb가 8 내지 10의 정수이다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서, 술포산 성분은 구조식 (Ic) 및 (IIa)를 갖는 것(또는 이들의 수화물)의 혼합물이다.

[0067] 술포산 성분이 구조식 (I) 및 (II)를 갖는 것(또는 이들의 수화물)의 혼합물, 또는 보다 구체적인 구조식 (Ib) 및 (IIa)를 갖는 이들 술포산의 혼합물인 이러한 조성물의 임의의 상기 실시양태에서, 구조식 (I) (또는 Ic)를 갖는 것과 구조식 II(또는 IIa)를 갖는 것의 중량비는 약 100:1 내지 약 1:1의 범위이다. 더 구체적인 예에서 이 비율은 약 10:1 내지 약 1:1의 범위이다. 여전히 더 구체적인 예에서, 비율은 약 5:1 내지 약 1:1의 범위이다.

[0068] 본 발명의 또 다른 실시양태는 하기 단계를 포함하는 방법이다;

[0069] i) 상기 기재된 본 발명의 조성물 중 임의의 하나를 약 20℃ 내지 약 100℃의 온도에서 가열하여 가열된 조성물을 형성하는 단계,

[0070] ii) 포토레지스트 필름으로 코팅된 기판을, 포토레지스트 필름이 제거된 기판이 얻어질 때까지, 약 1분 내지 약 60분의 시간 동안 상기 가열된 조성물로 처리하는 단계,

[0071] iii) 단계 ii) 후에, 상기 포토레지스트 필름이 제거된 기판을 이소프로필 알코올, 물, 또는 이소프로필 알코올과 물의 혼합물로 린싱하여 단계 ii)로부터의 임의의 잔류 조성물을 제거함으로써, 깨끗한 기판을 생성하는 단계,

[0072] iv) 상기 깨끗한 기판을 건조시키는 단계.

[0073] 상기 본 발명의 방법의 한 실시양태에서, 상기 단계 ii)에서 제거된 상기 포토레지스트 필름의 상기 처리는 패턴화된 포토레지스트 필름, 패턴이 없는 블랭킷 노출된(blanket exposed) 포토레지스트 필름, 및 비노출된 포토레지스트 필름으로 구성된 군으로부터 선택된 것이다. 한 실시양태에서 이것은 패턴화된 포토레지스트 필름이다. 또 다른 실시양태에서 이것은 비노출된 포토레지스트 필름이다. 또 다른 실시양태에서 이것은 블랭킷 노출된 포토레지스트 필름이다.

- [0074] 상기 본 발명의 방법의 한 실시양태에서, 단계 ii)에서 상기 처리는 상기 가열된 본 발명의 조성물에 이를 침지시키거나, 상기 가열된 본 발명의 조성물을 분무하거나, 상기 가열된 조성물을 상기 포토레지스트 필름상에 퍼들링함으로써 수행된다. 이 실시양태의 한 양상에서, 침지가 사용된다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 분무가 사용된다. 이 실시양태의 또 다른 양상에서 퍼들링이 사용된다.
- [0075] 상기 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에서 단계 i)에서, 조성물은 약 30℃ 내지 약 65℃로 가열된다.
- [0076] 상기 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에서 단계 iv)에서, 상기 깨끗한 기판은 공기 중에서 스핀 건조하거나, 질소, 공기 또는 기타 일부 불활성 가스와 같은 가스의 스트림을 사용하거나, 이소프로필 알코올(IPA) 건조하거나 또는 마랑고니 건조(Marangoni Drying)하여 건조시킨다. 한 양상에서 상기 건조는 스핀 건조에 의해 수행된다. 또 다른 양상에서 상기 건조는 상기 가스 스트림을 사용하여 수행된다. 또 다른 양상에서, 상기 건조는 IPA 건조를 사용하여 수행된다. 여전히 또 다른 양상에서 상기 건조는 상기 마랑고니 건조에 의해 수행된다.
- [0077] 상기 본 발명의 방법의 한 양상에서 상기 포토레지스트 필름은 네거티브 포토레지스트 필름이다.
- [0078] 상기 본 발명의 방법의 한 양상에서 상기 포토레지스트 필름은 포지티브 포토레지스트 필름이다.
- [0079] 임의의 상기 본 발명의 방법의 또 다른 양상에서 상기 포토레지스트 필름은 화학 증폭 포토레지스트 필름이다.
- [0080] 임의의 상기 실시양태의 또 다른 양상에서 상기 포토레지스트 필름은 패턴화된 네거티브 포토레지스트 필름 또는 블랭킷 노출된 네거티브 포토레지스트 필름이다. 한 양상에서 이것은 패턴화된 네거티브 포토레지스트 필름이다. 또 다른 양상에서 이것은 블랭킷 노출된 네거티브 포토레지스트 필름이다. 이들 실시양태의 한 양상에서 상기 네거티브 포토레지스트는 화학 증폭 포토레지스트이다.
- [0081] 본원에 기재된 바의 패턴화된 포토레지스트 필름은 수성 염기 현상액 또는 용매 기재 현상액으로 노출 및 현상되어 상기 패턴을 생성한 포토레지스트 필름을 의미하며, 상기 현상은 필름을 형성하기 위해 사용된 포토레지스트 유형에 따라 노출 후 베이킹 후에 발생할 수 있다.
- [0082] 블랭킷 노출된 포토레지스트 필름은 방사선(i선, g선, UV, 심자외선, 광대역, EUV, e-빔 등)에 노출되었지만, 현상 시에 패턴화된 포토레지스트 필름을 생성할 노출된 패턴을 생성하기 위해 노출 동안 마스크가 사용되지 않은 포토레지스트 필름을 의미한다.
- [0083] 상기 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에서 단계 ii)에서, 기판은 금속이다. 이 실시양태의 한 양상에서, 금속은 알루미늄, 알루미늄/구리 합금, 구리, 주석, 티타늄, 텅스텐 및 니켈로부터 선택된다. 그 방법의 이러한 실시양태의 또 다른 양상에서, 금속은 알루미늄, 알루미늄/구리 합금, 및 구리로부터 선택된다. 상기 본 발명의 방법의 여전히 또 다른 실시양태에서 단계 ii)에서 기판은 구리이다. 상기 본 발명의 방법의 여전히 또 다른 실시양태에서 단계 ii)에서, 기판은 주석이다.
- [0084] 상기 본 발명의 방법의 여전히 또 다른 실시양태에서 단계 ii)에서 기판은 알루미늄, 알루미늄/구리 합금, 주석 및 구리로부터 선택된 2개의 상이한 금속으로 구성된 바이메탈 패턴을 함유하는 기판이다. 한 양상에서, 상기 바이메탈 패턴은 구리 및 주석 중 하나이다.
- [0085] 상기 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에서 단계 ii)에서 기판은 약 1분 내지 약 20분 동안 처리된다. 이러한 실시양태의 또 다른 양상에서 단계 ii)에서 기판은 약 5분 내지 약 20분 동안 처리된다.
- [0086] 상기 본 발명의 방법의 또 다른 실시양태에서 단계 iii)에서 린스는 물로 수행된다.
- [0087] 본 발명의 리무버 조성물은 하기와 같은 여러 다양한 유형의 포토레지스트 패턴으로부터 패턴을 제거하기 위해 상기 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다.
- [0088] 본 발명의 리무버는 적용, IC 디바이스, IC 디바이스 인터커넥트, 회로 기판, 솔더 보드 적용에, MEM, 디스플레이 등에 따라 다양한 두께를 갖는 패턴화된 레지스트 필름을 제거하기 위해 사용될 수 있다. 전형적으로, 두께는 최첨단 IC의 경우 약 수십 나노미터에서 시작하여 더 큰 IC 디바이스의 경우 수 마이크로미터 범위, MEM과 같은 매우 큰 디바이스의 경우 10 내지 500 마이크로미터까지 제조되는 디바이스의 크기에 따라 정해진다.
- [0089] 본 개시의 리무버는 상이한 유형의 방사선을 사용하여 패턴을 형성할 수 있는 것들로부터 선택될 수 있는 패턴을 형성할 수 있는 네거티브 및 포지티브 포토레지스트 물질로부터 생성된 레지스트 패턴과 함께 사용될 수 있다. 예를 들어, 비제한적 예로서 제거하기 위한 레지스트 패턴은 i선 포토레지스트, g선 포토레지스트, 248 nm 포토레지스트, 193 nm 포토레지스트, 극자외선 포토레지스트, 전자 빔 포토레지스트 및 입자 빔 포토레지스트로

부터 형성될 수 있다. 본 개시의 리무버는 패턴을 얻기 위해 이용되는 화학 유형에 의해 하기와 같이 더 분류될 수 있는 포토레지스트로부터 생성될 수 있는 포토레지스트 패턴과 함께 사용될 수 있다.

[0090] 예를 들어, 본 발명의 조성물의 리무버는 가시광선, i선, h선 및 g선에 의해 노출 및 노블락 수지 및 디아조나프토퀴논형 감광제(DNQ) 감광제 물질 기재의 포토레지스트의 수성 염기 이용에 의한 현상으로부터 생성되는 포토레지스트 패턴을 제거하기 위해 사용될 수 있으며, 이들 유형의 레지스트 시스템은 또한 톤 반전 공정을 통해 네거티브 이미지를 생성할 수도 있다. 디아조나프토퀴논-노블락 기재 레지스트는 문헌(Diazonaphthoquinone-based Resists, Chapter 2, Basic Chemistry of DNQ/Novolak resists, SPIE Optical Engineering Press volume TT 11, page 9, 1993)에 기재되어 있으며, 이는 그의 전체가 본원에 참조로 포함되어 있다.

[0091] 또한, 본 발명의 조성물의 리무버는 수성 염기 또는 용매에 의해 현상될 수 있는 네거티브 또는 포지티브 포토레지스트 둘 모두로부터 생성되는 레지스트 필름 및 패턴을 제거하기 위해 사용될 수 있다.

[0092] 또한, 본 발명의 조성물의 리무버는 화학 증폭되고 수성 염기로 현상가능한 레지스트를 제거하기 위해 사용될 수 있다. 전형적으로, 레지스트 패턴은 248 nm, 193 nm EUV에 의해 형성되어 보다 높은 해상도 패턴을 가능하게 하지만, 레지스트 패턴은 또한 가시광선, 광대역 UV, i선, g선, 및 h선과 같은 보다 긴 파장을 사용하여 제조될 수도 있다.

[0093] 본 개시의 리무버는 포지티브 톤 화학 증폭 레지스트로부터 생성된 레지스트 패턴을 제거하기 위해 사용될 수 있으며, (메트)아크릴레이트 공중합체, 스티렌 공중합체, 노블락, 페놀 수지와 같은 잠재적으로 수성 염기 가용성인 수지는 수성 염기 가용화 모이어티를 차폐하는 산 절단성 기를 탈보호함으로써 수성 염기에 가용성이 되게 한다. 베이스 가용화 모이어티는 카르복실산, 페놀, 또는 전형적으로 pK_a 가 11 미만이어서 수성 염기가 다량으로 이들을 이온화시킬 것인 기타 모이어티일 수 있다. 산은 광산 발생 화합물에 의해 포토레지스트 필름의 노출된 영역에서 생성된다. 이러한 산은 산분해, 또는 가수분해의 공정을 통해 산 절단성 기를 탈보호하여, 유리 염기 가용화 모이어티를 방출시키고, 노출된 영역에서 포토레지스트 필름을 수성 염기에 가용성이 되도록 한다.

[0094] 본 개시의 리무버는 고유한 수성 염기 용해도가 임의의 보호기로 차폐되지 않는 네거티브 톤 화학 증폭으로부터 생성된 레지스트 패턴을 제거하기 위해 사용될 수 있다. 오히려, 이러한 접근법에서, 고유의 염기 가용성 수지 (결합제 수지) 예컨대 수성 염기 가용성인 (메트)아크릴레이트 공중합체, 스티렌 공중합체, 노블락, 등을 기재로 하는 것은 산 가교 모이어티를 통해 광산에 의해 촉매 가교된다. 이들 모이어티는 결합제 수지 자체에 펜던트될 수 있고, 가교 첨가제(가교제)에 존재하거나 수지 및 첨가제 둘 모두에 존재할 수 있다. 노출된 영역에서의 산 촉매 가교는 PAG에 의해 발생된 광산을 통해 영향을 받으며, 이는 수성 염기 현상 후 네거티브 톤 이미지를 초래한다. 전형적으로, 가교 첨가제가 이용되는 경우 이는 아미노플라스트와 같은 광산과의 상호작용시 카르보늄 이온을 형성할 수 있는 모이어티, 또는 에폭시 화합물과 같은 산 가교성 기를 함유하는 첨가제이다. 유사하게, 가교성 모이어티가 수지에 존재하는 경우 이는 산과 카르보늄 이온을 형성할 수 있는 모이어티, 또는 에폭시 모이어티와 같은 산과 가교될 수 있는 모이어티일 수 있다. 하기 참조는 화학증폭 레지스트의 리뷰이다: H. Ito, Adv Polym Sci 2005 172 p. 37.

[0095] 본 개시의 리무버는 네거티브 화학 증폭 레지스트로부터 생성될 수 있는 네거티브 화학 증폭 레지스트로부터 생성된 레지스트 패턴을 제거하기 위해 사용될 수 있으며, 여기서 결합제 수지는 노블락, 예를 들어, 포름알데히드와 같은 알데히드와 함께 축합된, 오르토-크레졸; 메타-크레졸; 파라-크레졸; 2,4-자일레놀; 2,5-자일레놀; 3,4-자일레놀, 3,5-자일레놀, 티몰 및 이의 혼합물과 같은 치환된 페놀로부터 유도된 것을 포함할 수 있다. 다른 접근법에서, 결합제 수지는 또한 폴리(비닐 페놀) 예컨대 폴리(파라-히드록시스티렌); 폴리(파라-히드록시-알파-메틸스티렌); 파라-히드록시스티렌 또는 파라-히드록시-알파-메틸스티렌과 스티렌, 아세톡시스티렌 또는 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 공중합체; 히드록시페닐알킬 카르비놀 단독중합체; 또는 노블락/폴리(비닐 페놀) 공중합체를 포함할 수 있다. 이러한 네거티브 화학 증폭 레지스트에 대한 가교 첨가제는 작은 화합물, 유기 올리고머, 또는 중합체 내에 함유되는 에테르화 아미노플라스트 가교 작용기일 수 있다. 이러한 아미노플라스트는 산 절단 시 카르보늄 이온을 제공하고, 방사선, 바람직하게는 이미징 방사선에 의해 발생된 산의 존재하에 결합제 수지를 가교하는 역할을 한다. 이러한 가교는 노출된 영역에서 결합제 수지를 알칼리 매질에서 불용성으로 만든다. 이러한 가교제는 다양한 아미노플라스트를 복수의 히드록실기, 카르복실기, 아미드기 또는 이미드기를 함유하는 화합물 또는 저분자량 중합체와 조합하여 제조될 수 있다. 아미노 올리고머 또는 중합체의 일부 예는 우레아, 멜라민, 또는 글리콜우레아와 같은 아민과 포름알데히드와 같은 알데히드의 반응에 의해 수득된 아미노플라스트이다. 적합한 아미노플라스트는 우레아-포름알데히드, 멜라민-포름알데히드, 벤조구아나민-포름알데히드, 및 글리콜우릴-포름알데히드 수지, 및 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 일부 적용에서, 아미노플라스트

트는 헥사(메톡시메틸) 멜라민 올리고머이다. 이러한 물질의 비제한적 예는 미국 특허 제6,576,394호에 기재되어 있다.

[0096] 본 개시의 리무버는 상기 기재된 본 발명의 저 pK_a 리무버 조성물 및 방법에 사용하기 위해 네거티브 레지스트 패턴과 사용될 수 있으며, 광산 발생제 대신 광라디칼 발생제에 의해 개시되는 가교에 기반한 네거티브 가교 레지스트로부터 생성될 수 있다. 이러한 경우, 화학 증폭 네거티브 포토레지스트에 대하여 상기 기재된 바의 동일한 유형의 결합제 수지가 이용될 수 있다. 그러나 이 경우 라디칼 가교를 용이하게 할 수 있는 2중 이상의 올레핀 모이어티를 포함하는 가교 첨가제가 존재한다. 이러한 모이어티의 예는 스티렌과 같은 비닐 아릴 모이어티, 및 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 모이어티이다. 이러한 라디칼 가교 첨가제의 비제한적인 보다 구체적인 예는 목적에 따라 아크릴산 에스테르와 같은 아크릴산 유도체 및 메타크릴산 에스테르와 같은 메타크릴산 유도체로부터 적절하게 선택될 수 있다. 이들은 저 분자량(단량체 특성) 또는 고 분자량(올리고머 또는 중합체 특성)을 가질 수 있다. 이 경우, 첨가제는 다중 라디칼 가교성 모이어티를 함유하는 소분자, 올리고머 또는 중합체일 수 있다. 이러한 라디칼 가교 첨가제 중 일부는 이들 내에 산 절단성인 구조를 가질 수 있다. 이러한 구조는 패턴화된 필름의 추가 공정 동안, 예를 들어 기관 내로의 패턴 전사 후 레지스트의 스트리핑을 용이하게 하는 데 사용될 수 있다. 이러한 산 절단성 기의 예는 유리하게는 물 없이 산 분해 절단되기 쉬운 3차 에테르, 3차 카르복실레이트 등, 또는 대안적으로 아세탈, 케탈, 및 알킬 실릴 에테르와 같은 레지스트 필름에서 광산으로 유리하게는 물로 완전한 가수분해 절단을 용이하게 겪을 수 있는 산 절단성 모이어티이다. 이러한 물질의 비제한적 예는 미국 특허 제 7,601,482호에 기재되어 있다.

[0097] 실시예

[0098] 이제 본 개시의 보다 구체적인 실시양태 및 이러한 실시양태에 대한 뒷받침을 제공하는 실험 결과에 대한 참조가 이루어질 것이다. 그러나 출원인은 이하의 개시가 예시의 목적일 뿐이며 어떠한 방식으로든 청구된 주제의 범위를 한정하려는 것이 아님을 주목한다.

[0099] 화학물질

[0100] DBSA(도데실벤젠술포산; CAS: 68584-22-5)를 스테판(Stepan)(미국 60093 일리노이주 노스필드 웨스트 프론티지 로드 22 소재)으로부터 얻었다. 다른 모든 화학물질은 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)(미국 63103 미주리주 세인트 루이스 스프루스 스트리트 3050 소재)로부터 구입하였다.

[0101] 처리

[0102] 150 nm 구리 스퍼터 코팅을 갖는 규소 200 mm(8") 웨이퍼를 구리 부식 시험에 사용하였다. 구리 코팅된 규소 웨이퍼 쿠폰을 포토레지스트를 스트리핑하기에 충분한 시간보다 더 긴 기간 동안 예열된 포토레지스트 리무버 용액에 침지하였다. 부식을 나타내는 표면 헤이즈의 존재에 대해 육안 및 현미경 검사로 금속 표면의 상태를 체크하기 위한 정기 검사를 수행하였다. 중량 분석(<10Å/min) 보다 더 민감한 수준에서 표면 헤이즈를 식별하고 확인할 수 있다.

[0103] 주석 부식 시험을 위해, 상단에 5000Å의 주석 층이 있는 500Å의 티타늄으로 피복된 1000Å 열 산화물 층을 갖는 규소 웨이퍼를 사용하였다는 것만 제외하고 구리 부식 시험과 유사한 절차를 사용하였다.

[0104] 달리 명시되지 않는 한, 포토레지스트 스트리핑 시험에 대하여, 150 nm 스퍼터링된 구리를 갖는 규소 웨이퍼를 화학 증폭 네거티브 포토레지스트 AZ-15nXT(EMD 퍼포먼스 머티리얼즈(EMD Performance Materials)의 제품, 미국 08876 뉴저지주 브랜치버그 소재)가 적용되고 처리된 기관으로서 사용하였다. 처리는 레지스트를 12 μm 두께로 스핀 코팅하는 단계 및 110°C에서 180초 동안 핫플레이트 상에서 소프트 베이크를 적용하는 단계로 구성된다. 그 후 컨택트 홀 패턴화 마스크를 통해 레지스트를 900 mJ/cm^2 의 광에 노출시켰다. 레지스트를 현상하기 전 120°C에서 60초 동안 핫플레이트 상에서 노출 후 베이크를 완료하였다. 현상은 각기 60초의 두 퍼들(puddle)에서 AZ® 300 MIF 현상액을 사용하였고 이어서 탈이온수("DI")로 린스하였다.

[0105] 구리 부식 및 포토레지스트 스트리핑 시험 1

[0106] 포토레지스트 리무버 용액은 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르(CAS #111109-77-4) 중에 2 중량% DBSA를 용해시켜 제조하였다. 용액을 자기 교반 막대(300 rpm)를 구비한 150 mL 비이커에서 60°C로 핫플레이트 상에서 가열하였다. 구리 웨이퍼 쿠폰을 가열된 용액에서 30분 동안 침지시켰다. 구리 표면은 육안 및 현미경 검사에 의해 헤이즈가 없었고 본질적으로 손상되지 않았다.

- [0107] 동일한 조성, 온도 및 설정을 사용하여 포토이미지화된 AZ®-15 nXT 포토레지스트 패턴을 제거하였다. 가교된 포토레지스트 패턴은 5분 이내에 용해되었다. 또한 기판은 1분 동안 DI 수로 린스하고 질소 건으로 블로우 건조한 후 어떠한 입자도 없었다.
- [0108] **구리 부식 및 포토레지스트 스트리핑 시험 2**
- [0109] 포토레지스트 리무버 용액은 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르(CAS: 111109-77-4) 중에 1 중량% DBSA 및 1 중량% 5-술포살리실산 이수화물(CAS: 5965-83-3)을 용해시켜 제조하였다. 용액을 자기 교반 막대(300 rpm)를 구비한 150 mL 비이커에서 65℃로 핫플레이트 상에서 가열하였다. 구리 웨이퍼 쿠폰을 가열된 용액에서 30분 동안 침지시켰다. 구리 표면은 육안 및 현미경 검사에 의해 헤이즈가 없었고 본질적으로 손상되지 않았다.
- [0110] 동일한 조성, 온도 및 설정을 사용하여 포토이미지화된 AZ®-15 nXT 포토레지스트 패턴을 제거하였다. 가교된 포토레지스트 패턴은 5분 이내에 용해되었다. 또한, 기판은 1분 동안 DI 수로 린스하고 질소 건으로 블로우 건조한 후 어떠한 입자도 없었다.
- [0111] **구리 부식 및 포토레지스트 스트리핑 시험 3**
- [0112] 포토레지스트 리무버 용액은 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르(CAS: 111109-77-4) 중에서 2 중량% 5-술포살리실산 이수화물(CAS: 5965-83-3)을 용해시켜 제조하였다. 용액을 자기 교반 막대(300 rpm)를 구비한 150 mL 비이커에서 60℃로 핫플레이트 상에서 가열하였다. 구리 웨이퍼 쿠폰을 가열된 용액에서 30분 동안 침지시켰다. 구리 표면은 육안 및 현미경 검사에 의해 헤이즈가 없었고 본질적으로 손상되지 않았다.
- [0113] 동일한 조성, 온도 및 설정을 사용하여 포토이미지화된 AZ®-15 nXT 포토레지스트 패턴을 제거하였다. 가교된 포토레지스트 패턴은 5분 이내에 용해되었다. 또한 기판은 1분 동안 DI 수로 린스하고 질소 건으로 블로우 건조한 후 어떠한 입자도 없었다.
- [0114] **주석 부식 및 포토레지스트 스트리핑 시험 1**
- [0115] 포토레지스트 리무버 용액은 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르(CAS #111109-77-4) 중에서 2 중량% DBSA를 용해시켜 제조하였다. 용액을 자기 교반 막대(300 rpm)를 구비한 150 mL 비이커에서 60℃로 핫플레이트 상에서 가열하였다. 주석 웨이퍼 쿠폰을 가열된 용액에서 30분 동안 침지시켰다. 주석 표면은 육안 및 현미경 검사에 의해 헤이즈가 없었고 본질적으로 손상되지 않았다.
- [0116] 동일한 조성, 온도 및 설정을 사용하여 포토이미지화된 AZ®-15 nXT 포토레지스트 패턴을 제거하였다. 가교된 포토레지스트 패턴은 5분 이내에 용해되었다. 또한 기판은 1분 동안 DI 수로 린스하고 질소 건으로 블로우 건조한 후 어떠한 입자도 없었다.
- [0117] 상기 시험은 부식방지제 없이 강산인 벤젠술포산이 선택된 용매에서 제제화하는 경우 구리 또는 주석을 부식시키지 않고 조성물이 화학 증폭 네거티브 포토레지스트를 스트리핑하는 데 효과적이었음을 입증하였다. 하기의 비교예는 이러한 산을 상이한 용매에서 제제화할 때 구리 또는 주석을 부식시킬 것임을 보여줄 것이다.
- [0118] **비교 구리 부식 시험 1**
- [0119] 포토레지스트 리무버 용액은 디프로필렌 글리콜 모노메틸에테르(CAS: 34590-94-8)에서 2 중량% DBSA를 용해시켜 제조하였다. 용액을 자기 교반 막대(300 rpm)를 구비한 150 mL 비이커에서 60℃로 핫플레이트 상에서 가열하였다. 구리 웨이퍼 쿠폰을 가열된 용액에서 침지시켰다. 5분 후, 규소 웨이퍼 상의 구리층이 헤이즈화되어 부식을 나타내었다.
- [0120] **비교 주석 부식 시험 1**
- [0121] 포토레지스트 리무버 조성물은 테트라 글리콜(CAS# 31692-85-0)에서 2 중량% DBSA를 용해시켜 제조하였다. 용액을 자기 교반 막대(300 rpm)를 구비한 150 mL 비이커에서 60℃로 핫플레이트 상에서 가열하였다. 쿠폰은 상단에 5000Å의 주석 층이 있는 500Å의 티타늄으로 피복된 1000Å 열 산화물 층을 갖는 규소 웨이퍼에서 생성하였다. 이 쿠폰을 가열된 용액에서 30분 동안 침지시켰다. 주석 표면은 화학 물질의 높은 에칭률로 인해 육안 검사에 의해 더 이상 손상되지 않았다.
- [0122] **추가금속 에칭률 시험 1**
- [0123] 포토레지스트 리무버 용액을 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르(CAS: 111109-77-4)에서 2 중량% DBSA를 용해시켜 제조하였다. 핫 플레이트를 사용하여 100 ml의 용액을 자기 교반 막대(300 rpm)를 구비한 250 mL 비이커에서 60

℃로 가열하였다. 다양한 금속의 블랭킷 층을 갖는 웨이퍼 쿠폰을 30분 및 60분 동안 용액에 침지하였다. 금속층의 필름 두께는 잔텔 4 포인트 프로브(Jandel 4 Point Probe)를 사용하여 측정하였다. 필름 두께는 0분(침지 전), 30분, 및 60분 시점에서 측정하였다. 필름 두께 대 시간으로 플롯하였다. 데이터에 대한 선형 회귀가 이루어졌다. 선형 회귀의 기울기는 하기 표에 나타난 바와 같이 측정된 에칭률 값이다. 그 결과는 포토레지스트 리무버 조성물이 구리 및 주석 둘 모두에서 낮은 에칭을 갖는다는 것을 보여주었다.

표 1

온도 (°C)	필름 (에칭률, Å/분)	
	Cu	Sn
60	1.69	<1

[0124]

[0125] 추가의 금속 에칭률 시험 2

[0126] 포토레지스트 리무버 용액을 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르(CAS: 111109-77-4)에서 1 중량% DBSA 및 1 중량% 5-술폰살리실산 이수화물(CAS: 5965-83-3)을 용해시켜 제조하였다. 핫 플레이트를 사용하여 100 ml의 용액을 자기 교반 막대(300 rpm)를 구비한 250 mL 비이커에서 60℃로 가열하였다. 다양한 금속의 블랭킷 층을 갖는 웨이퍼 쿠폰을 30분 및 60분 동안 용액에 침지하였다. 금속층의 필름 두께는 잔텔 4 포인트 프로브를 사용하여 측정하였다. 필름 두께는 0분(침지 전), 30분, 및 60분 시점에서 측정하였다. 필름 두께 대 시간으로 플롯하였다. 데이터에 대한 선형 회귀가 이루어졌다. 선형 회귀의 기울기는 하기 표에 나타난 바와 같이 측정된 에칭률 값이다. 그 결과는 포토레지스트 리무버 조성물이 구리 및 주석 둘 모두에서 낮은 에칭을 갖는다는 것을 보여주었다.

표 2

온도 (°C)	필름 (에칭률, Å/min)	
	Cu	Sn
60	2.7	<1

[0127]

[0128] 상기 시험은 부식방지제 없이 강산인 벤젠술폰산이 선택된 용매에서 제제화하는 경우 구리 또는 주석을 부식시키지 않고 조성물은 화학 증폭 네거티브 포토레지스트를 스트리핑하는 데 효과적임을 입증하였다. 상기 비교예는 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르 이외의 용매에서 도데실벤젠술폰산, 5-술폰살리실산 또는 이들의 혼합물을 함유하는 리무버 제제가 구리 또는 주석 또는 둘 모두를 부식시키는 것을 보여주었다. 예상외로, 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르 중에 도데실벤젠술폰산, 5-술폰살리실산 또는 이들의 혼합물을 함유하는 리무버 제제는 이러한 기관에서 구리 또는 주석의 부식 또는 레지스트 리프트 오프의 형성 없이 구리 또는 주석을 함유하는 기관상의 포토레지스트 코팅을 효과적으로 깨끗하게 제거한다.