



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년08월11일
 (11) 등록번호 10-1056544
 (24) 등록일자 2011년08월05일

(51) Int. Cl.

C11D 7/04 (2006.01) C11D 7/06 (2006.01)
 C11D 7/32 (2006.01) C11D 1/62 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7003283

(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년07월26일

심사청구일자 2009년02월24일

(85) 번역문제출일자 2006년02월17일

(65) 공개번호 10-2006-0076764

(43) 공개일자 2006년07월04일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/024153

(87) 국제공개번호 WO 2005/019939

국제공개일자 2005년03월03일

(30) 우선권주장

60/496,110 2003년08월19일 미국(US)

60/548,976 2004년03월01일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001044161 A

KR1020030051721 A

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 고영수

(54) 마이크로전자 기판용 박리 및 세정 조성물

(57) 요 약

본 발명은 수성 세정 조성물 및 마이크로전자 기판을 세정하기 위해 세정 조성물을 사용하는 방법에 관한 것이며, 상기 조성물은 마이크로전자 기판을 본질적으로 완전하게 세정하고 마이크로전자 기판의 금속 성분의 금 속 부식을 본질적으로 일으키지 않는다. 본 발명의 수성 세정 조성물은 (a) 물, (b) 암모늄 및 4급 암모늄 이온 중 1종 이상 및 (c) 하이포포스파이트($H_2PO_4^-$) 및(또는) 포스파이트(HPO_4^{2-}) 이온 중 1종 이상을 포함한다. 또한, 본 발명의 세정 조성물은 플루오라이드 이온을 함유할 수 있다. 본 발명의 조성물은 임의로 다른 성분, 예컨대 유기 용매, 산화제, 계면활성제, 부식 억제제, 및 금속 착화제를 함유할 수 있다.

(72) 발명자

카네, 신, 웨.

미국 18018 펜실바니아주 베들레헴 뱀리 파크 싸우
쓰 84

트로발리, 카렌, 이.

미국 18045 펜실바니아주 이스톤 체트원 테라스
4317

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 60 중량% 내지 99.5 중량%의 물,
(2) 0.5 중량% 내지 40 중량%의 (a) 암모늄 하이포포스파이트, (b) 암모늄 포스파이트, 또는 (c) 수산화암모늄 및 하이포포스포러스산 또는 포스포러스산으로부터 선택된 산 중 1종 이상을 포함하며, pH가 8.36 이하이며 패턴화된 마이크로전자 기판을 세정하고 알루미늄 부식을 최소화하기 위한 수성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 물, 및 암모늄 하이포포스파이트 및 암모늄 포스파이트 중 1종 이상을 포함하는 수성 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 물, 및 암모늄 하이포포스파이트를 포함하는 수성 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 물, 수산화암모늄, 및 하이포포스포러스산을 포함하는 수성 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 수산화암모늄, 및 하이포포스포러스산 및 포스포러스산 중 1종 이상을 포함하는 수성 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 하이포포스포러스산, 및 포스포러스산, 및 수산화암모늄을 포함하는 수성 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 포스포러스산, 및 수산화암모늄을 포함하는 수성 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 플루오라이드 이온을 제공하는 플루오라이드 화합물을 더 포함하고, 이때 플루오라이드 화합물이 0.001 중량% 내지 1 중량%의 양으로 존재하는 수성 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 플루오라이드 화합물이 불화수소를 포함하는 수성 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 유기 용매 및 산화제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 성분을 더 포함하는 수성 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 유기 용매가 글리세롤, 2-페롤리디논, 1-메틸-2-페롤리디논, 1-에틸-2-페롤리디논, 1-프로필-2-페롤리디논, 1-히드록시에틸-2-페롤리디논, 디알킬 술폰, 디메틸 술포시드, 테트라히드로티오펜-1,1-디옥시드, 디메틸아세트아미드 및 디메틸포름아미드로 이루어진 군으로부터 선택되며 산화제가 과산화수소, 페솔페이트, 페포스페이트, 하이포솔파이트, 하이포클로라이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 수성 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 유기 용매 및 산화제 둘 다를 더 포함하는 수성 조성물.

청구항 13

제9항에 있어서, 유기 용매가 글리세롤이며 산화제가 과산화수소인 수성 조성물.

청구항 14

제10항에 있어서, 계면활성제, 부식 억제제 및 금속 치환제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 성분을 더 포함하는 수성 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 하나 이상의 추가 성분이 부식 억제제이고, 상기 부식 억제제가 카테콜을 포함하는 수성 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 용매가 글리세롤을 포함하는 수성 조성물.

청구항 17

기판을 세정하는데 충분한 시간 동안 기판을 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 세정 조성물과 접촉시키는 것을 포함하는, 임의의 실질적인 알루미늄 금속 부식 없이 포토레지스트 중합체 물질 및(또는) 잔류물 및 금속을 함유하는 패턴화된 마이크로전자 기판을 세정하기 위한 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

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

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 마이크로전자 기판을 세정하기 위한 수성 후-에칭 및(또는) 포토레지스트 애싱(ash) 잔류물 세정 조성물 및 방법에 관한 것이다. 마이크로전자 기판을 세정하고 후속으로 물로 헹구는 경우에, 본 발명의 조성물

은 개선된 금속 보호, 즉, 금속 부식 억제를 제공한다.

배경 기술

[0002]

마이크로전자 분야에서 제조-라인의 하류 또는 후 공정(back end)의 세정제로서 사용하기 위한 다수의 포토레지스트 박리제 및 잔류물 제거제가 제안되었다. 제조 공정에서, 포토레지스트 박막이 기판 물질 상에 침착되고 이후 회로 디자인이 박막 상에 형상화(imaging)된다. 베이킹(baking) 후에, 노출된 레지스트는 포토레지스트 현상제에 의해 제거된다. 이후 생성된 이미지는 플라즈마 애칭 기체 또는 화학적 애칭제 용액에 의해, 일반적으로 유전체 또는 금속인 하부(underlying) 물질로 전사된다. 애칭제 기체 또는 화학적 애칭제 용액은 기판의 포토레지스트-비보호 영역을 선택적으로 공격한다. 플라즈마 애칭 공정의 결과로서, 포토레지스트 및 애칭 물질 부산물이 기판 및 포토레지스트 상에서 애칭된 개구부의 주변 또는 측벽 상에 잔류물로서 침착된다.

[0003]

추가로, 애칭 단계의 종결 후에, 후속 공정 작업을 수행할 수 있도록 레지스트 마스크는 기판의 보호된 영역으로부터 제거되어야 한다. 이는 플라즈마 애싱 단계에서 적합한 플라즈마 애싱 기체 또는 습식 화학적 박리제를 사용함으로써 달성될 수 있다. 또한, 금속 회로소자에 대한 부정적인 영향, 예를 들어, 부식, 애칭 또는 기능 저하(dulling) 없이 상기 레지스트 마스크 물질을 제거하는데 적합한 세정 조성물을 발견하는 것도 불확실하다고 입증되었다.

[0004]

마이크로전자 소자 점적 수준이 증가하고 패턴화된 마이크로전자 디바이스의 치수가 감소할수록, 다른 해로운 영향을 주지 않으면서 적합한 박리 및 세정 특성을 제공하는 적합한 포토레지스트 박리 및 세정 조성물을 제공하기가 점점 더 곤란해지고 있다. 반도체 및 평면 패널 디스플레이 (FPD)의 분야에서, 포토레지스트 박리, 잔류물 제거 및 물 행굼 동안 금속 부식 문제는 특히 알루미늄, 티타늄, 및 텉스텐과 같은 금속 및 이의 합금을 선택적으로 사용하는 경우에, 심각한 결함이다.

[0005]

금속 및 유전체 공격 또는 부식을 감소시키려는 시도에서 마이크로전자 분야에 전형적인 잔류물 제거제는 유기 아민 또는 히드록실아민 및 다른 용매화제와 블렌딩된 극성 유기 용매를 포함하는 알칼리-함유 조성물일 수 있다. 아민 및 히드록실아민은 용매 블렌드에서 포토레지스트 및 잔류물 제거 효율을 증가시키는 것으로 나타났다. 그러나, 이러한 알칼리성 애싱 잔류물 제거 제제는 공기로부터 이산화탄소를 흡수하므로, 대부분의 경우에 세정제 용액의 유효 배쓰(bath) 수명이 단축된다. 또한, 이들 알칼리성 세정제 조성물은 비교적 천천히 작용하며 승온에서는 연장된 시간 동안 세정제 용액 중에 기판을 유지시켜야 한다. 또한, 이러한 유형의 제거제를 사용한 이후에 물 행굼은 패턴화된 라인으로부터 상당량의 금속 손실을 유발할 수 있는 강알칼리성 수용액을 생성시킬 수 있다. 이 때문에, 세정/박리 단계와 물 행굼 단계 사이에 중간 행굼 단계가 필요하다. 전형적으로 이 소프로필 알콜을 사용하는 이러한 중간 행굼은 제조 공정에 바람직하지 않은 시간, 안전 문제, 환경적 영향 및 비용 문제를 부가한다.

[0006]

따라서, 마이크로전자 기판으로부터 애칭 및(또는) 애싱 잔류물을 완전하게 제거할 수 있는 포토레지스트 및 잔류물의 박리 및 세정 조성물, 특히 임의의 유의한 금속 부식을 일으키지 않는 세정제 및 잔류물 제거 조성물이 필요하다.

[0007]

<발명의 요약>

[0008]

본 발명은 마이크로전자 기판을 본질적으로 완전하게 세정하고 마이크로전자 기판의 금속 성분의 금속 부식을 본질적으로 일으키지 않으며, 종래의 알칼리-함유 세정 조성물에 필요한 세정 시간에 비해서 비교적 짧은 세정 시간 및 비교적 낮은 온도에서 세정할 수 있는, 마이크로전자 기판 세정용 수성 세정 조성물을 제공한다. 본 발명은 또한 이러한 수성 세정 조성물을 사용하여 마이크로전자 기판의 금속 성분의 임의의 유의한 금속 부식을 일으키지 않으면서, 마이크로전자 기판, 특히 FPD 마이크로전자 기판을 세정하는 방법을 제공한다. 본 발명의 수성 세정 조성물은 (a) 물, (b) 암모늄 또는 4급 암모늄 이온 중 1종 이상 및 (c) 하이포포스파이트($H_2PO_2^-$) 또는 포스파이트(HPo_3^{2-}) 이온 중 1종 이상을 포함한다. 본 발명의 조성물 중에 암모늄 및 4급 암모늄 이온 둘 모두가 존재하며, 또한 본 발명의 조성물 중에 하이포포스파이트 및 포스파이트 이온 둘 모두가 존재할 수 있다는 것을 이해해야 한다. 본 발명의 추가 실시양태에서, 본 발명의 세정 조성물은 또한 바람직하게는 플루오라이드 이온을 함유한다. 본 발명의 세정 조성물에는 임의로 다른 성분, 예를 들어 계면활성제, 금속 치화제 또는 퀼레이트제, 유기 용매 등이 존재할 수 있다. 본 발명의 세정 및 잔류물 제거 조성물은 마이크로전자 기판을 세정하기에 특히 적합하다.

발명의 상세한 설명

[0009]

본 발명의 수성 세정 조성물은 일반적으로 조성물의 중량을 기준으로, 약 60% 내지 약 99.5%, 바람직하게는 약 75% 내지 약 99%, 더 바람직하게는 약 80% 내지 약 98%, 및 가장 바람직하게는 약 83% 내지 약 98%의 물을 함유한다.

[0010]

본 발명의 수성 세정 조성물은 하이포포스파이트 및(또는) 포스파이트 이온 및 암모늄 이온을 함유한다. 하이포포스파이트/포스파이트 및 암모늄/4급 암모늄 이온은 바람직하게는 조성물의 중량을 기준으로, 약 0.5% 내지 약 40%, 일반적으로 약 1% 내지 약 25%, 바람직하게는 약 2% 내지 약 20%, 더 바람직하게는 약 2% 내지 약 17%, 및 일부 경우에 1.8% 내지 2.0%의 양으로 사용되는 포스파이트의 암모늄 염으로써 제공된다. 또한, 하이포포스파이트/포스파이트 및 암모늄 이온은 예를 들어, 조성물 중에 암모늄 또는 4급 암모늄, 바람직하게는 테트라알킬암모늄 염과 조합으로 하이포포스포러스산 및(또는) 포스포러스산 또는 이들의 염, 바람직하게는 나트륨 염을 제공함으로써 상기 이온을 제공하기에 적합한 다른 성분에 의해 제공될 수 있다. 여하튼, 성분의 조합은 본 발명의 세정 조성물 중에 앞서 언급된 암모늄 염에 의해 부여되는 양과 등가의 양으로 하이포포스파이트/포스파이트 이온 및 암모늄/4급 암모늄 이온을 제공하기에 충분할 것이다. 즉, 하이포포스파이트/포스파이트 이온 및 암모늄/4급 암모늄 이온을 부여하는 성분은 조성물의 중량을 기준으로, 총량으로 약 0.5% 내지 약 40%, 바람직하게는 약 1% 내지 약 25%, 더 바람직하게는 약 2% 내지 약 20%, 및 가장 바람직하게는 약 2% 내지 약 17%를 구성한다.

[0011]

바람직한 실시양태에서, 본 발명의 수성 세정 조성물은 또한 임의의 적합한 플루오라이드 화합물, 예를 들어, 불화수소, 테트라메틸암모늄 플루오라이드와 테트라부틸암모늄 플루오라이드와 같은 테트라알킬암모늄 플루오라이드, 및 암모늄 플루오라이드로부터의 플루오라이드 이온을 함유한다. 다른 적합한 플루오라이드로는 예를 들어 플루오로보레이트, 테트라부틸암모늄 플루오로보레이트, 알루미늄 헥사플루오라이드, 안티몬 플루오라이드 등을 들 수 있다. 조성물에서 플루오라이드 성분은 일반적으로 0 ppm 내지 약 10,000 ppm 또는 조성물의 중량을 기준으로 0% 내지 약 1%, 바람직하게는 약 10 내지 약 5,000 ppm 또는 조성물의 중량을 기준으로 0.001% 내지 약 0.5%, 및 더 바람직하게는 약 10 ppm 내지 약 2000 ppm 또는 조성물의 중량을 기준으로 0.001% 내지 약 0.2%의 양으로 존재할 것이다.

[0012]

본 발명의 수성 세정 조성물은 또한 1종 이상의 적합한 수용성 유기 용매를 함유할 수 있으며 바람직하게는 함유한다. 다양한 유기 용매 중에서, 알코올, 폴리히드록시 알코올, 예컨대 글리세롤, 글리콜, 글리콜 에테르, 알킬-피롤리디논, 예컨대 N-메틸피롤리디논 (NMP), 1-히드록시알킬-2-피롤리디논, 예컨대 1-(2-히드록시에틸)-2-피롤리디논 (HEP), 디메틸포름아미드 (DMF), 디메틸아세트아미드 (DMAc), 술포란 또는 디메틸술포시드 (DMSO)가 적합하다. 이를 용매는 추가 알루미늄 및(또는) 알루미늄-합금 부식 억제가 필요한 경우에, 세정 조성물의 공격성을 제한하고 금속, 특히 알루미늄 또는 알루미늄 합금 부식 속도를 감소시키기 위해 첨가될 수 있다. 바람직한 수용성 유기 용매는 폴리히드록시 알코올, 예컨대 글리세롤, N-메틸피롤리디논 및(또는) 1-히드록시알킬-2-피롤리디논, 예컨대 1-(2-히드록시에틸)-2-피롤리디논 (HEP)이다. 이러한 유기 용매는 조성물의 중량을 기준으로, 0 중량% 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 50 중량% 및 더 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0013]

본 발명의 세정 조성물은 또한 바람직하게는 금속, 특히 알루미늄 부식에 대한 추가 보호를 제공하기 위해 산화제를 함유한다. 본 발명의 세정 조성물에서 과산화수소, 퍼슬레이트, 퍼포스페이트, 하이포슬라이트, 하이포클로라이트 등을 포함하되, 이에 국한되지 않는 임의의 적합한 산화제가 사용될 수 있다. 바람직한 산화제는 과산화수소이다. 사용된 산화제의 양은 일반적으로 조성물의 중량을 기준으로, 0% 내지 약 5%, 바람직하게는 약 0.25% 내지 약 5%, 더 바람직하게는 약 0.5% 내지 3%, 및 가장 바람직하게는 약 0.6% 내지 약 1.5%일 것이다.

[0014]

본 발명의 조성물은 또한 임의의 적합한 수용성 양쪽성, 비-이온성, 양이온성 또는 음이온성 계면활성제를 함유할 수 있다. 계면활성제의 첨가는 제제의 표면 장력을 감소시키고 세정될 표면의 습윤성을 증가시켜 조성물의 세정 작용을 개선시킬 것이다. 계면활성제는 또한 추가 알루미늄 부식 억제가 필요한 경우에, 알루미늄 부식 속도를 감소시키기 위해 첨가될 수 있다. 본 발명의 조성물에서 유용한 양쪽성 계면활성제로는 베타인 및 술포베타인, 예컨대 알킬 베타인, 아미도알킬 베타인, 알킬 술포베타인, 및 아미도알킬 술포베타인; 아미노카르복실산 유도체, 예컨대 암포글리시네이트, 암포프로피오네이트, 암포디글리시네이트, 및 암포디프로피오네이트; 이미노디산, 예컨대 알콕시알킬 이미노디산 또는 알콕시알킬 이미노디산; 아민 옥시드, 예컨대 알킬 아민 옥시드 및 알킬아미도 알킬아민 옥시드; 폴루오로알킬 술포네이트 및 폴루오르화 알킬 양쪽성 물질; 및 이들의 혼합물

을 들 수 있다. 바람직하게는, 양쪽성 계면활성제는 코코아미도프로필 베타인, 코코아미도프로필 디메틸 베타인, 코코아미도프로필 히드록시 술타인, 카프릴로암포디프로피오네이트, 코코아미도디프로피오네이트, 코코암포프로피오네이트, 코코암포히드록시에틸 프로피오네이트, 이소데실옥시프로필이미노 디프로피온산, 라우릴이미노 디프로피오네이트, 코코아미도프로필아민 옥시드 및 코코아민 옥시드, 및 플루오르화 알킬 양쪽성 물질이다. 본 발명의 조성물에서 유용한 비-이온성 계면활성제로는 아세틸렌계 디올, 에톡실화 아세틸렌계 디올, 플루오르화 알킬 알콕실레이트, 플루오르화 알킬에스테르, 플루오르화 폴리옥시에틸렌 알카놀, 다가 알코올의 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 모노알킬 에테르, 폴리옥시에틸렌 디올, 실록산계 계면활성제, 및 알킬렌 글리콜 모노 알킬 에테르를 들 수 있다. 바람직하게는, 비-이온성 계면활성제는 아세틸렌계 디올 또는 에톡실화 아세틸렌계 디올이다. 본 발명의 조성물에서 유용한 음이온성 계면활성제로는 카르복실레이트, N-아실사르코시네이트, 술포네이트, 술페이트, 및 오르토인산의 모노 및 디에스테르, 예컨대 테실 포스페이트를 들 수 있다. 바람직하게는, 음이온성 계면활성제는 무-금속 계면활성제이다. 본 발명의 조성물에서 유용한 양이온성 계면활성제로는 아민 에톡실레이트, 디알킬디메틸암모늄 염, 디알킬모르폴리늄 염, 알킬벤질디메틸암모늄 염, 알킬트리메틸암모늄 염, 및 알킬파리디늄 염을 들 수 있다. 바람직하게는, 양이온성 계면활성제는 무-할로겐 계면활성제이다. 특히 적합한 계면활성제의 예는 3,5-디메틸-1-헥신-3-올 (서피놀(Surfynol)-61), 에톡실화 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올 (서피놀-465), 폴리테트라플루오로에틸렌 세톡시프로필베타인 (조닐(Zonyl) FSK), 조닐 FSH, 트리톤(Triton) X-100, 즉 옥틸페녹시폴리에톡시에탄올 등을 포함하되, 이에 국한되지 않는다. 계면활성제는 일반적으로 조성물의 중량을 기준으로, 0 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 0.001 내지 약 3 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0015] 본 발명의 수성 세정 조성물은 또한 임의로 부식 억제제 및 마이크로전자 세정제 조성물에 사용된 유사한 비-부식성 성분을 포함하되, 이에 국한되지 않는 다른 성분을 함유할 수 있다. 이러한 화합물로는 카테콜, 레소시놀, 갈산, 프로필갈레이트, 피로갈룰, 히드로퀴논, 벤조트리아졸의 유도체, 및 다관능성 카르복실산, 예컨대 시트르산, 타르타르산, 글루콘산, 당산, 글리세린산, 옥살산, 프탈산, 말레산, 만델산, 말론산, 락트산 및 살리실산을 들 수 있다.

[0016] 유기 또는 무기 키페이지 또는 금속 착화제가 필요하지는 않지만, 예를 들어 본 발명의 수성 세정 조성물에 혼입되는 경우에, 개선된 생성물 안정성과 같은 실질적인 장점을 제공한다. 적합한 키페이지 또는 착화제의 예로는 트랜스-1,2-시클로헥산디아민 테트라아세트산 (CyDTA), 에틸렌디아민 테트라아세트산 (EDTA), 스탠네이트, 피로포스페이트, 알킬리텐-디포스폰산 유도체 (예를 들어, 에탄-1-히드록시-1,1-디포스포네이트), 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민 또는 트리에틸렌테트라민 관능성 잔기를 함유하는 포스포네이트 (예를 들어, 에틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산) (EDTMP), 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌 포스폰산), 트리에틸렌테트라민 헥사(메틸렌 포스폰산)을 포함하되, 이에 국한되지 않는다. 조성물에서 키페이지는 조성물의 중량을 기준으로, 0 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 2 중량%의 양으로 존재할 것이다. 산성 및 알칼리성 조건에서 다양한 포스포네이트의 금속 키페이지 또는 착화제, 예컨대 에틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산) (EDTMP)이 산화제와 조합되는 경우에, 본 발명의 세정 조성물의 안정성이 더욱 개선되므로 일반적으로 바람직하다.

[0017] 본 발명의 한 바람직한 실시양태에서, 세정 조성물은 물 및 암모늄 하이포포스파이트, 특히 물 98 중량% 중 암모늄 하이포포스파이트 2 중량%를 포함한다. 본 발명의 다른 바람직한 세정 조성물은 물, 암모늄 하이포포스파이트 및 히드로플루오르산의 조성물을 포함한다. 본 발명의 세정 조성물의 더욱 바람직한 실시양태는 물, 암모늄 하이포포스파이트, 히드로플루오르산, 글리세롤 및 과산화수소를 포함한다. 추가로 바람직한 조성물은 하이포포스포리스산 및(또는) 포스포리스산, 수산화암모늄, 및 물을 포함한다.

[0018] 본 발명의 조성물, 마이크로전자 기판을 세정하기 위한 이들의 용도 및 이들의 금속 비-부식 특성을 하기 실시예에 의해 설명되지만 이에 제한되지는 않는다.

실시예

[0019] **실시예 1-5**

[0020] 암모늄 하이포포스파이트, 탈이온수 및 50:1 HF를 혼합하여 암모늄 하이포포스파이트 2 중량%, 물 98 중량% 및 플루오라이드 이온 100 ppm의 용액을 얻어 본 발명의 세정 조성물을 수득하였다. 이 용액의 pH는 4.3이었다. 비커에 소정량의 상기 용액을 넣고 45°C로 승온하였다. TiN/Al/TiN/PTEOS 층을 갖는 패턴화된 실리콘 웨이퍼 샘플을 가열된 용액 중에 예정된 시간 동안 놓아 두고 이후에 샘플을 제거하고, 탈이온수로 헹구고 질소 송풍 건조하였다. 주사전자현미경 (SEM)으로 세정된 웨이퍼 샘플을 측정하여 애싱 제거 및 알루미늄 금속

부식 정도를 평가하였다. 표 1의 결과는 본 발명의 조성물의 세정 및 비교적 비-부식성 특성을 나타내었다.

표 1

[0021]	실시예 번호	침지 시간 (분)	애싱 제거율 %	알루미늄 부식 Å/분
1	1.0	100	1058	
2	1.5	100	-	
3	2.0	100	-	
4	2.5	100	1084	
5	3.0	100	1033	

[0022]

실시예 6-10

[0023]

실시예 1-5에서 사용한 용액을 다음 실시예 6-10에서도 사용하였다. 실시예 6-10에서 사용한 웨이퍼는 아래 TiN 층의 상부에 있는 PTEOS 저지층(stopping)을 통해 패턴화된 비아(via)를 갖는 실시예 1-5에서 사용한 유형의 웨이퍼였다. 세정 용액은 실시예 1-5에서의 용액과 동일하였다. 웨이퍼를 예정된 시간 동안 가열된 용액 (45°C) 중에 놓아 두고 이후에 샘플을 제거하고, 탈이온수로 헹구고 질소 송풍 건조하였다. 주사전자현미경 (SEM)으로 세정된 웨이퍼 샘플을 측정하여 애싱 제거 및 알루미늄 금속 부식 정도를 평가하였다. 표 2에서는 더 긴 세정 시간이 적용되는 경우에 본 발명의 조성물의 공격 특성이 증가하는 결과를 나타내었다.

표 2

[0024]

실시예 번호	침지 시간 (분)	애싱 제거율 %	알루미늄 부식 %
6	2.0	3	0
7	2.5	40	0
8	3.0	50	0
9	3.5	90	20
10	40	100	80

[0025]

실시예 11-12

[0026]

실시예 1-5에서 사용한 동일한 유형의 패턴화된 웨이퍼를 실시예 11 및 12에서 사용하였다. 사용한 세정 용액은 실시예 1-5에서와 동일하지만 글리세롤을 첨가하여 글리세롤이 조성물의 약 10 중량%를 구성하고 있는 용액이었다. 이 용액의 pH는 여전히 4.3이었다. 웨이퍼를 예정된 시간 동안 가열된 용액 (45°C) 중에 놓아 두고 이후에 샘플을 제거하고, 탈이온수로 헹구고 질소 송풍 건조하였다. 주사전자현미경 (SEM)으로 세정된 웨이퍼 샘플을 측정하여 애싱 제거 및 알루미늄 금속 부식 정도를 평가하였다. 결과를 표 3에 나타내었는데 알루미늄 부식이 약 10% 더욱 감소된 결과를 나타내었다.

표 3

[0027]

실시예 번호	침지 시간 (분)	애싱 제거율 %	알루미늄 부식 Å/분
11	2.5	100	952
12	3.0	100	903

[0028]

실시예 13-14

[0029]

실시예 6-10에서 사용한 동일한 유형의 비아를 갖는 웨이퍼를 실시예 13 및 14에서 사용하였다. 사용한 세정 용액은 실시예 11 및 12에서 사용한 용액이었다. 웨이퍼를 예정된 시간 동안 가열된 용액 (45°C) 중에 놓아 두고 이후에 샘플을 제거하고, 탈이온수로 헹구고 질소 송풍 건조하였다. 주사전자현미경 (SEM)으로 세정된 웨이퍼 샘플을 측정하여 애싱 제거 및 알루미늄 금속 부식 정도를 평가하였다. 결과를 표 4에 나타내었는데 표 2의 이전 결과에서 나타낸 바와 같이 세정 기간이 연장되어 조성물이 더욱 공격적인 세정제인 경우에도, 알루미늄

부식이 훨씬 더 감소하는 결과를 나타내었다.

표 4

[0030]	실시예 번호	침지 시간 (분)	애성 제거율 %	알루미늄 부식 %
13	3.5	100	20	
14	4.0	100	20	

[0031]

실시예 15-16

[0032]

실시예 15에서 사용한 웨이퍼는 실시예 1-5에서 기재된 웨이퍼와 동일하며 실시예 16에서 사용한 비아를 갖는 웨이퍼는 실시예 6-10에 기재된 웨이퍼와 동일하였다. 사용한 세정 조성물은 이전 실시예에서 기재된 유형과 동일하지만 과산화수소를 첨가한 것이었다. 세정 용액은 암모늄 하이포포스파이트 1.8 중량%, 물 88.4 중량%, 글리세롤 8.8 중량%, 과산화수소 0.6 중량% 및 100 ppm 보다 약간 적은 플루오라이드 이온을 포함하며 pH는 4.3이었다. 웨이퍼를 예정된 시간 동안 가열된 용액 (45°C) 중에 놓아 두고 이후에 샘플을 제거하고, 탈이온수로 헹구고 질소 송풍 건조하였다. 주사전자현미경 (SEM)으로 세정된 웨이퍼 샘플을 측정하여 애성 제거 및 알루미늄 금속 부식 정도를 평가하였다. 결과를 표 5에 나타내었는데 두 유형의 웨이퍼의 경우에 알루미늄 부식이 훨씬 더 감소하는 결과를 나타내었다.

표 5

[0033]	실시예 번호	침지 시간 (분)	애성 제거율 %	알루미늄 부식 Å/분	알루미늄 부식 %
15	1.5	100	840	-	
16	3.0	100	-	0	

[0034]

실시예 17

[0035]

탈이온수 100 g, 1.0% 히드로플루오르산 25.0 g, 24.96% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액 4.27 g, 글리세롤 20.0 g, 소듐 하이포포스파이트 모노히드레이트 (알파 아에사르(Alfa Aesar)로부터 입수 가능함) 2.0 g 및 트리톤 X-100 계면활성제 0.08 중량%의 조성을 갖는 본 발명의 조성물을 제조하였다. 실온에서 조성물의 pH는 약 6.0이었다. PTEOS/TiN/Al-0.5% Cu 층을 가지며 아래 TiN 층의 상부에 있는 PTEOS 저지층을 통해 패턴화된 비아를 갖는 웨이퍼 샘플을 플라즈마 애성하고 비아 에칭후 벌크 포토레지스트를 제거하였다. 25°C 에서 웨이퍼를 세정 용액 중에서 20분 동안 처리하였다. 5:1 종횡 (높이:폭)비를 갖는 폭 0.18 마이크론의 비아를 SEM 단면 검사한 결과는 비아가 완전히 세정되고 잔류물을 함유하지 않는다는 것을 나타내었다.

[0036]

실시예 18

[0037]

탈이온수 100.00 g, 1% 히드로플루오르산 수용액 25.54 g, 25.08% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액 5.96 g, 글리세롤 60.00 g, 및 암모늄 하이포포스파이트 2.00 g (97%, 플루카(Fluka)로부터 입수 가능함)의 조성을 갖는 본 발명의 세정 조성물을 제조하였다. 25°C 에서 조성물의 pH는 8.36이었다. TiN/Al-0.5% Cu/TiN/Ti/sog 층 및 폭 1 마이크론의 특징부를 갖는 패턴화된 금속-라인 웨이퍼 샘플을 플라즈마 애성하고 비아 에칭후 벌크 포토레지스트를 제거하였다. 30°C 에서 웨이퍼를 세정 용액 중에서 2분 동안 처리하였다. SEM 검사 결과는 99.5%의 잔류물이 제거되고 관찰 가능한 금속 부식이 없음을 나타내었다.

[0038]

실시예 19-21

[0039]

암모늄 하이포포스파이트와 탈이온수를 혼합하여 오직 암모늄 하이포포스파이트와 물을 포함하는 용액을 수득함으로써 본 발명의 세정 조성물을 제조하였다. TiN/Al/TiN/PTEOS 층을 갖는 패턴화된 실리콘 웨이퍼 샘플을 세정 조성물의 가열된 용액 중에 15분 동안 놓아 두고 이후에 샘플을 제거하고, 탈이온수로 헹구고 질소 송풍 건조하였다. 이어서 세정된 웨이퍼를 애성 잔류물 제거 (0= 제거 안됨 내지 10= 100% 제거) 및 알루미늄 부식 (0= 부식 안됨 내지 10= 심각한 부식)에 대해 평가하였다. 암모늄 하이포포스파이트의 비율, 용액의 pH, 웨이퍼를 놓아 둔 가열된 용액의 온도 및 알루미늄 부식 및 애성 제거 결과를 표 6에 나타내었다.

표 6

실시예 번호	암모늄 하이포포스파이트 %	pH	온도 °C	알루미늄 부식	애성 잔류물 제거
19	1.6	3	45	0	10
20	3.2	3	25	1	10
21	2.4	4	35	0	10

[0040]

실시예 22-27

[0041]

하이포포스포러스산 및 포스포러스산, 수산화암모늄 및 탈이온수를 혼합하여 본 발명의 세정 조성물을 제조하였다. TiN/AI/TiN/PTEOS 층을 갖는 패턴화된 실리콘 웨이퍼 샘플을 45°C로 가열된 세정 조성물의 용액 중에 15분 동안 놓아 두고 이후에 샘플을 제거하고, 탈이온수로 헹구고 질소 송풍 건조하였다. 이어서 세정된 웨이퍼를 애성 잔류물 제거 (0= 제거 안됨 내지 10= 100% 제거) 및 알루미늄 부식 (0= 부식 안됨 내지 10= 심각한 부식)에 대해 평가하였다. 각각의 포스파이트의 비율, 용액의 pH, 알루미늄 부식, 및 애성 제거 결과를 표 7에 나타내었다.

표 7

[0042]

실시예 번호	하이포포스파이트 %	포스파이트 %	NH ₄ OH %	pH	알루미늄 부식	애성 잔류물 제거
22	15	1	0.3	4.50	1	10
23	15	2	0.6	4.49	2	10
24	15	6	2.3	4.47	2	10
25	30	1	0.2	4.75	0	9
26	30	2	0.6	4.54	1	10
27	30	6	2.5	4.48	2	10

[0043]

실시예 28-34

[0044]

오직 포스포러스산, 수산화암모늄 및 탈이온수를 혼합하여 본 발명의 세정 조성물을 제조하였다. TiN/AI/TiN/PTEOS 층을 갖는 패턴화된 실리콘 웨이퍼 샘플을 45°C로 가열된 세정 조성물의 용액 중에 15분 동안 놓아 두고 이후에 샘플을 제거하고, 탈이온수로 헹구고 질소 송풍 건조하였다. 이어서 세정된 웨이퍼를 애성 잔류물 제거 (0= 제거 안됨 내지 10= 100% 제거) 및 알루미늄 부식 (0= 부식 안됨 내지 10= 심각한 부식)에 대해 평가하였다. 포스포러스산 비율, 용액의 pH, 및 알루미늄 부식 및 애성 제거 결과를 표 8에 나타내었다.

표 8

[0045]

실시예 번호	포스포러스산%	NH ₄ OH %	pH	알루미늄 부식	애성 잔류물 제거
28	1	0.1	1.3	6	10
29	1	0.5	5.6	0	10
30	2	0.4	3.4	4	10
31	2	0.9	4.5	1	10
32	2	1.4	6.0	0	10
33	6	2.7	3.4	6	10
34	6	4.3	6.0	2	10

[0046]

실시예 35-40

[0047]

포스포러스산 (최종 농도 2%), 탈이온수 및 약 pH=4.5를 달성하기 위해 선택된 강염기를 혼합하여 본 발명의

세정 조성물을 제조하였다. 이들 염기는 테트라메틸암모늄 히드록시드 (TMAH), 테트라에틸암모늄 히드록시드 (TEAH), 테트라프로필암모늄 히드록시드 (TPAH), 테트라부틸암모늄 히드록시드 (TBAH), 세틸트리메틸암모늄 히드록시드 (CTMAH), 및 테트라에탄올암모늄 히드록시드 (TEtOHAH)이었다. TiN/AI/TiN/PTEOS 층을 갖는 패턴화된 실리콘 웨이퍼 샘플을 45°C로 가열된 세정 조성물의 용액 중에 15분 동안 놓아 두고 이후에 샘플을 제거하고, 탈이온수로 행구고 질소 송풍 건조하였다. 이어서 세정된 웨이퍼를 애싱 잔류물 제거 (0= 제거 안됨 내지 10= 100% 제거) 및 알루미늄 부식 (0= 부식 안됨 내지 10= 심각한 부식)에 대해 평가하였다. 상기 염기의 약어, 용액의 pH, 및 알루미늄 부식 및 애싱 제거 결과를 표 9에 나타내었다.

표 9

[0049]	실시예 번호	강염기	pH	알루미늄 부식	애싱 잔류물 제거
35	TMAH	4.5	0	10	
36	TEAH	4.5	1	10	
37	TPAH	4.5	0	9	
38	TBAH	4.6	0	8	
39	CTMAH	4.5	0	8	
40	TEtOHAH	5.0	0	7	

[0050]

실시예 41-44

[0051]

카테콜과 함께 및 카테콜을 제외하고 포스포러스산, 수산화암모늄, 및 탈이온수를 혼합하여 본 발명의 세정 조성물을 제조하였다. TiN/AI/TiN/PTEOS 층을 갖는 패턴화된 실리콘 웨이퍼 샘플을 35°C로 가열된 세정 조성물의 용액 중에 10분 동안 놓아 두고 이후에 샘플을 제거하고, 탈이온수로 행구고 질소 송풍 건조하였다. 이어서 세정된 웨이퍼를 애싱 잔류물 제거 (0= 제거 안됨 내지 10= 100% 제거) 및 알루미늄 부식 (0= 부식 안됨 내지 10= 심각한 부식)에 대해 평가하였다. 포스포러스산, 수산화암모늄, 및 카테콜의 비율, 용액의 pH, 및 알루미늄 부식 및 애싱 제거 결과를 표 9에 나타내었고 이는 본 발명의 조성물에서 카테콜과 같은 부식을 억제하는 화합물을 사용함으로써 얻은 결과가 더욱 유리함을 나타내었다.

표 10

[0052]	실시예 번호	포스파이트 %	NH ₄ OH %	카테콜 %	pH	알루미늄 부식	애싱 잔류물 제거
41	2.5	0.7	0	3.2	1	10	
42	2.5	0.7	3	3.2	0	10	
43	2.5	0.3	0	2.2	3	10	
44	2.5	0.3	3	2.1	1	10	

[0053]

본 발명은 그의 구체적인 실시양태를 참조로 본원에 기재되었지만, 본원에 개시된 본 발명의 사상 및 범주를 벗어나지 않으면서 변화, 변형 및 다양성이 이루어질 수 있음을 이해해야 한다. 따라서, 이러한 모든 변화, 변형 및 다양성이 첨부된 청구항의 사상 및 범주에 포함된다는 것을 의도한다.