(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월14일
(11) 등록번호 10-1746879
(24) 등록일자 2017년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/42 (2006.01) *C11D 11/00* (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01) *H01L 21/311* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7005545
(22) 출원일자(국제) 2010년07월26일
심사청구일자 2015년07월24일
(85) 번역문제출일자 2012년02월29일
(65) 공개번호 10-2012-0041777
(43) 공개일자 2012년05월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/060762
(87) 국제공개번호 WO 2011/012559
국제공개일자 2011년02월03일
(30) 우선권주장
61/229,760 2009년07월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20090111726 A1*
JP2006317714 A*
JP2004117889 A
US5091103 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루드빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056)
(72) 발명자
천 첸신
대만 403 타이중시 웨스트 디스트릭트 징메이 스트리트 넘버 39
션 메이친
대만 326 타오위안현 양메이 종산 노쓰 로드 섹션 2 레인 181 넘버 1 4에프-1
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 강병섭

(54) 발명의 명칭 **고급 반도체 적용을 위한 이온 주입 후 스트리퍼**

(57) 요 약

본 발명은 실질적으로 무수의 포토레지스트 스트리핑용 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은, (a) 아민, (b) 유기 용매 A, 및 (c) 공용매를 포함하는, 이온 주입 공정 후 포토레지스트를 제거하는 데 유용한 실질적으로 무수의 포토레지스트 스트리핑용 조성물에 관한 것이며, 이 조성물은 실질적으로 물을 포함하지 않는다(H_2O 3 wt% 미만). 본 발명은 또한 본 발명의 조성물을 사용한 이온 주입 후 스트리핑 방법을 제공한다.

(72) 발명자

찬 치아하오

대만 302 신주현 쥬베이시 지아퐁 세컨드 스트리트 섹션 2 레인 88 넘버 7

클리프 안드레아스

독일 67245 람프스하임 빅토리아링 15

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 아민,

(b) 유기 용매 A, 및

(c) 공용매

를 포함하는 이온 주입 후 스트리핑용 조성물로서,

상기 조성물 중의 함수량이 조성물의 1 wt% 미만이고,

상기 아민은 테트라메틸암모늄 하이드록시드(TMAH), 벤질트리메틸암모늄 하이드록시드(BTMAH) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며 조성물의 1~4 wt%의 양이고,

상기 유기 용매 A는 디메틸 설폭시드(DMSO), 디메틸 설폰($DMSO_2$), γ-부티로락톤(BLO)(GBL), 에틸 메틸 케톤, 2-펜타논, 3-펜타논, 2-헥사논 및 이소부틸 메틸 케톤, 1-프로판올, 2-프로판올, 부틸 알코올, 펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 에틸디글리콜(EDG), 부틸디글리콜(BDG), 벤질 알코올, 벤즈알데히드, 트리데칸, 도데칸, 운데칸, 데칸, N,N-디메틸에탄올아민, 디-n-프로필아민, 트리-n-프로필아민, 이소부틸아민, sec-부틸아민, 사이클로헥실아민, 메틸아닐린, o-톨루이딘, m-톨루이딘, o-클로로아닐린, m-클로로아닐린, 옥틸아민, N,N-디에틸하이드록실아민, 퀴놀린, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디메틸포름아미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 공용매는 이소프로필 알코올, 이소부틸 알코올, sec-부틸 알코올, 이소펜틸 알코올, tert-펜틸 알코올, 에틸렌 글리콜(EG), 프로필렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2,3-프로판트리올, 1-아미노-2-프로판올, 이소프로필 아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 트리에탄올아민, 에탄올아민(MEA), 포름아미드, 디메틸아세트아미드(DMAC), 2-메틸아미노-에탄올(NMEA), N-에틸디이소프로필아민 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 유기 용매 A가 디메틸 설폭시드(DMSO), 벤질 알코올, 프로판올, 부틸디글리콜, 펜탄올, N,N-디메틸에탄올아민, 벤즈알데히드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 유기 용매 A가 DMSO, 벤질 알코올, 부틸디글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 공용매가 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1-아미노-2-프로판올, 트리에탄올아민, 에탄올아민(MEA), 이소프로필 아세테이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 공용매가 에틸렌 글리콜, 트리에탄올아민, MEA 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 조성물.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서, 조성물 중의 함수량이 조성물의 0.5 wt% 미만인 조성물.

청구항 12

(a) 표면 위에 이온 주입된 포토레지스트를 갖는 기판을 제공하는 단계, 및

(b) 상기 기판으로부터 포토레지스트를 제거하기에 충분한 시간 동안 공정 온도에서 상기 기판을 제1항의 조성물과 접촉시키는 단계

를 포함하는, 이온 주입 후 스트리핑 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 공정 온도가 25℃~90℃ 범위인 이온 주입 후 스트리핑 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 공정 온도가 40℃~80℃ 범위인 이온 주입 후 스트리핑 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 공정 온도가 60℃~80℃ 범위인 이온 주입 후 스트리핑 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 접촉 시간이 20분~1시간인 이온 주입 후 스트리핑 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 포토레지스트 스트리핑용 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 이온 주입 후 포토레지스트 스트리핑용 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이온 주입은 반도체 디바이스의 제조에 있어서 주요 공정 중 하나이다. 붕소, 인 또는 비소 등의 도펀트 이온은 고순도 기체 공급원으로부터 생성되어 반도체 기판에 주입된다. 각각의 도핑된 원자는 정공 또는 전자와 같은 전하 운반체를 생성하고, 이로써 그 부근에서 반도체 디바이스의 전도율을 변경한다. 이온 주입은 통상적으로 제조하고자 하는 디바이스의 원하는 전기적 특성을 얻기 위해 소스/드레인 정션 및 채널에 적용된다.

[0003] 종래의 이온 주입 공정에서는, 먼저 기판(예를 들어, 실리콘 웨이퍼)에 대해 유기 화학물질 전처리를 수행하고 그 후 상기 기판 위에 포지티브형 포토레지스트를 코팅한다. 고온 열처리, 가장자리 비드 제거, 노광, 현상 및 회전 건조 단계 후, 유기 포토레지스트 마스크를 형성한다. 이온 주입 공정 중에, 도펀트는 기판의 노광된(비마스킹된) 표면뿐만 아니라 포토레지스트 마스크로 침투한다. 도펀트는 포토레지스트 마스크와 반응하여 흔히 "크러스트(crust)"로 알려져 있는 비교적 비다공성의 층을 형성할 수 있다. 이온 주입 공정이 완료되면, 그 후 포토레지스트 마스크를 스트리핑 공정에 의해 제거한다. 종래의 이온 주입 후 스트리핑 공정은 건식 플라즈마 애싱과 이에 이은 습식 피라나 세정(황산과 과산화수소의 혼합물을 세정제로서 사용함) 및 마란고니 건조에 의해 수행한다. 상기 공정이 반도체 산업에서 널리 이용되고 있지만, 긴 공정 시간 및 실리콘 기판에의 손상과 같은 몇 가지 단점들이 확인되었다. 실리콘 손실과 같은 실리콘 기판 손상은 임계 치수가 45 nm 이하로 축소됨에 따라 중요한 문제로 대두되었다. 30 Å 초과의 실리콘 손실은 바람직하지 않은 도펀트 외부 확산을 초래하고 디바이스 오작동을 유발할 수 있다. 이러한 이유로, 종래의 이온 주입 후 스트리핑 공정은 더 이상 허용되지 않고 새로운 공정이 요구되고 있다.

[0004] 이온 주입 공정 후에 포토레지스트를 제거하기 위한 다양한 방법이 선행 기술에서 언급되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제6,524,936호(Hallock et al.)는 통상적인 습식 또는 건식 스트리핑 공정 전에 웨이퍼를 200 nm~400 nm의 UV선에 적어도 100 mJ/cm^2 이상으로 노출시키는 방법을 개시한다. 미국 특허 제5,811,358호(Tseng et al.)에는, 3 단계 공정이 개시되어 있다. 포토레지스트 용매 포핑(popping) 문제를 최소화하기 위해 먼저 기판을 저온(<220℃)에서 산소 및 질소/수소 플라즈마로 스트리핑한다. 그 후, 고온(>220℃)을 이용하여 남아있는 포토레지스트를 제거한다. 마지막으로, 기판을 암모늄 하이드록시드 및 과산화수소 혼합물로 세정한다. 그러나, 상기 접근법은 허용할 수 없는 실리콘 손실이라는 단점을 여전히 갖고 있다.

[0005] 포토레지스트 스트리핑 조성물은 다양한 선행 기술에 개시되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제6,551,973호(Moore)는, 금속 피복 무기 기판으로부터 중합체 유기 물질을 제거하기 위한, 벤질트리메틸암모늄 하이드록시드(BTMAH), 및 알킬설폭시드와 임의로 글리콜 공용매, 부식 방지제 및 비이온성 계면활성제를 포함하는 용매계를 포함하는 스트리핑 조성물을 개시한다. 미국 특허 공개 제2007/0099805호(Phenis et al.)에는, 디메틸 설폭시드 및 4차 암모늄 하이드록시드 및 알칸올아민을 포함하는 스트리퍼 용액이 개시되어 있다. 그러나, 이온 주입, 특히 과량의 이온 주입 후 포토레지스트를 제거하기 위해 종래의 스트리핑 조성물을 이용하는 시도는, 이온 주입 후 포토레지스트가 비다공성으로 되어 크러스트를 형성하기 때문에 항상 실패하였다. 비다공성 크러스트는 습윤 화학물질이 포토레지스트 내부로 침투하는 것을 막아서 습윤 화학물질과 포토레지스트 간의 접촉 면적을 크게 감소시킨다. 또한, 크러스트 부분은 매우 불균일하여 습식 세정 공정의 어려움이 증가한다. 따라서, 종래의 습식 화학물질에 의한 이온 주입 후 스트리핑은 비실용적이다.

발명의 내용

[0006] 본 발명의 한 가지 목적은 이온 주입 공정 후 포토레지스트를 제거하는 데 있어서 유용한 실질적으로 무수의 포토레지스트 스트리핑 조성물을 제거하는 것이다. 본 발명의 조성물은

[0007] (a) 아민,

[0008] (b) 유기 용매 A, 및

[0009] (c) 공용매

[0010] 를 포함하고, 실질적으로 물을 포함하지 않는다.

[0011] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 아민은 4차 암모늄 하이드록시드이다.

[0012] 본 발명의 더 바람직한 구체예에서, 아민은 벤질트리메틸암모늄 하이드록시드(BTMAH)이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 더 바람직한 구체예에서, 아민은 테트라메틸암모늄 하이드록시드(TMAH)이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 이온 주입 후 스트리핑 방법을 제공하는 것이다. 이 방법은

[0015] (a) 표면 위에 주입된 포토레지스트를 갖는 기판을 제공하는 단계, 및

[0016] (b) 상기 기판으로부터 포토레지스트를 제거하기에 충분한 시간 동안 상기 기판을 본 발명의 조성물과 접촉시키는 단계

[0017] 를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 종래의 이온 주입 후 스트리핑과 본 발명의 방법을 비교하는 개략적 흐름도이다.

도 2는 스트리핑 공정에서 가능한 메커니즘의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명의 제1 목적은 이온 주입 후 기판으로부터 포토레지스트를 제거할 수 있는 포토레지스트 스트리핑 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 스트리핑 조성물은

[0020] (a) 아민,

[0021] (b) 유기 용매 A, 및

[0022] (c) 공용매

[0023] 를 포함하며, 물을 실질적으로 포함하지 않는다.

[0024] 본 발명의 조성물 중의 아민은 경화된 포토레지스트의 중합체 골격구조를 분해시켜 경화된 포토레지스트의 프래그먼트를 리프트 오프(lift off)할 수 있다.

[0025] 임의의 적절한 1차, 2차, 3차 또는 4차 아민이 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 적절한 1차 아민으로는 에탄올아민(MEA), N-메틸에탄올아민(NMEA), 사이클로헥실아민 및 하이드록실아민(HA)을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는다. 적절한 2차 아민으로는 디에틸하이드록실아민, 디에틸아민 및 퀴놀린을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는다. 적절한 3차 아민으로는 디메틸에탄올아민 및 트리메틸아민을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는다. 적절한 4차 아민으로는 테트라메틸암모늄 하이드록시드(TMAH), 벤질트리메틸암모늄 하이드록시드(BTMAH), 테트라에틸암모늄 하이드록시드(TEAH) 및 테트라부틸암모늄 하이드록시드(TBAH)를 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는다.

[0026] 바람직한 아민은 4차 암모늄 하이드록시드이다. 4차 암모늄 하이드록시드 중에서, BTMAH 및 TMAH가 특히 유효하며, 따라서 가장 바람직하다.

[0027] 본 발명의 조성물 중 아민 함량은 1~10 wt%, 바람직하게는 1~4 wt%에서 다양할 수 있다.

[0028] 본 발명의 유기 용매 A 및 공용매는 다른 기능을 한다. 본 발명의 유기 용매 A는, 도 2에서 (X)로 도시된 리프트 오프 및 커팅 메커니즘에 의해 기판으로부터 포토레지스트를 제거할 수 있다. 공용매 없이 용매 A를 단독으로 사용해도 기판으로부터 포토레지스트를 리프트 오프할 수 있지만, 이 경우 스트리퍼 용액은 용액 중에 현탁된 포토레지스트 프래그먼트로 인해 혼탁해진다. 포토레지스트 프래그먼트는 스트리핑 조성물의 로딩 용량을 감소시키고 기판과 장치를 오염시킨다.

[0029] 반면, 본 발명의 공용매는 기판으로부터 포토레지스트를 리프트하는 데 있어서는 덜 효과적이지만, 포토레지스트 프래그먼트를 용해시켜 스트리핑 조성물의 로딩 용량을 증가시킬 수 있다. 공용매 단독으로는 기판으로부터 포토레지스트를 완전히 제거할 수 없고, 일부 포토레지스트 잔류물, 특히 "크러스트"가 기판 상에 남아있게 된다. 공용매의 메커니즘은 도 2에 (Y)로서 도시되어 있다.

[0030] 따라서, 본 발명의 조성물은 우수한 스트리핑 성능을 얻기 위해 용매 A와 공용매를 적절히 조합한다. 메커니즘

은 도 2에 (Z)로서 개략적으로 도시된다.

[0031] 용매 A 및 공용매는 신중하게 선택되어야 한다. 안전성을 위해, 적절한 용매 A와 공용매는 공정 온도보다 인화점이 적어도 10℃, 바람직하게는 30℃ 더 높아야 하고 공정 온도보다 비점이 적어도 40℃ 더 높아야 한다. 융점은 저장 또는 운송 시의 결정화를 피하기 위해 실온보다 낮아야 하고 바람직하게는 0℃보다 낮아야 한다. 그러나, 1종의 용매가 상기의 물리적 특성을 모두 갖는 것이 아니라면, 예를 들어 DMSO가 융점은 18.5℃이지만 주입된 포토레지스트를 리프트 오프 또는 용해시키는 데 특히 효과적이라면, 이 용매를 상기 요건을 충족하도록 다른 적절한 용매(들)과 함께 혼합할 수 있다.

[0032] 적절한 유기 용매 A는 알킬설폭시드, 예컨대 디메틸 설폭시드(DMSO), 디메틸 설폰($DMSO_2$) 및 설포란; 케톤, 예컨대 1-메틸-2-피롤리돈(NMP), γ-부티로락톤(BLO)(GBL), 에틸 메틸 케톤, 2-펜타논, 3-펜타논, 2-헥사논 및 이소부틸 메틸 케톤; 알코올, 예컨대 $C_nH_{2n+1}OH$(여기서, n은 3~10임), 예를 들어, 1-프로판올, 2-프로판올, 부틸 알코올, 펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올 및 1-옥탄올, 에틸디글리콜(EDG), 부틸디글리콜(BDG) 및 벤질 알코올; 알데히드, 예컨대 벤즈알데히드; 알칸, 예컨대 트리데칸, 도데칸, 운데칸 및 데칸; 아민, 예컨대 N,N-디메틸에탄올아민, 디-n-프로필아민, 트리-n-프로필아민, 이소부틸아민, sec-부틸아민, 사이클로헥실아민, 메틸아닐린, o-톨루이딘, m-톨루이딘, o-클로로아닐린, m-클로로아닐린, 옥틸아민, N,N-디에틸하이드록실아민, 퀴놀린, N,N-디메틸에탄올아민 또는 N,N-디메틸포름아미드; 또는 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0033] 적절한 공용매는 1차, 2차 및 3차 알코올, 예컨대 이소프로필 알코올, 이소부틸 알코올, sec-부틸 알코올, 이소펜틸 알코올, tert-펜틸 알코올, 에틸렌 글리콜(EG), 프로필렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2,3-프로탄트리올 및 1-아미노-2-프로판올을 포함하는 알코올; 에스테르, 예컨대 이소프로필 아세테이트 및 에틸 아세토아세테이트; 하이드록시기 함유 아민, 예컨대 트리에탄올아민, 에탄올아민(MEA), 포름아미드, 디메틸아세트아미드(DMAC), 2-메틸아미노-에탄올(NMEA), 및 N-에틸디이소프로필아민; 또는 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0034] 상기 유기 용매 중에서, DMSO, NMP, 벤질 알코올, 프로판올, 부틸디글리콜, 펜탄올, N,N-디메틸에탄올아민, 벤즈알데히드 또는 이들의 혼합물이 본 발명에서 용매 A로서 사용하기에 바람직하다. DMSO, NMP, 벤질 알코올, 부틸디글리콜 및 이들의 혼합물이 더 바람직하다.

[0035] 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1-아미노-2-프로판올, 트리에탄올아민, MEA, 이소프로필 아세테이트 또는 이들의 혼합물이 본 발명에서 공용매로서 사용하기에 바람직하며, 에틸렌 글리콜, 트리에탄올아민, MEA 또는 이들의 혼합물이 더 바람직하다.

[0036] 다른 첨가제가 첨가되지 않는다면, 용매 A 및 공용매는 기본적으로 조성물의 90~99 wt%의 범위이다. 용매 A 대 공용매의 비는 중요하지 않다.

[0037] 본 발명의 스트리핑 조성물은 경우에 따라 킬레이트제 및 계면활성제와 같은 첨가제를 함유할 수 있다. 적절한 킬레이트제로는 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(DTPA) 및 2,4-펜탄디온을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는다. 적절한 계면활성제로는 비이온성 알콕시화 알코올, 노닐-페닐 및 노닐-에톡실레이트를 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는다. 각각의 첨가제의 양은 필요에 따라 달라질 수 있으며, 선행 기술에 비추어 당업자가 결정할 수 있다. 바람직하게는, 첨가제의 총량은 조성물의 약 1 wt% 미만이다.

[0038] 대부분의 통상적인 스트리핑 조성물과는 달리, 본 발명의 스트리핑 조성물은 실리콘 기판에의 손상을 방지하기 위해 실질적으로 물을 포함하지 않으며, 즉, 함수량이 3 wt% 미만, 바람직하게는 1 wt% 미만, 더 바람직하게는 0.5 wt% 미만이다. 실리콘 손실은 조성물의 함수량과 큰 상관관계가 있다.

[0039] 본 발명의 또 다른 목적은 이온 주입 후 습식 공정을 제공하는 것이다. 이 방법은

[0040] (a) 표면 위에 주입된 포토레지스트를 갖는 기판을 제공하는 단계, 및

[0041] (b) 상기 기판으로부터 포토레지스트를 제거하기에 충분한 시간 동안 상기 기판을 본 발명의 조성물과 접촉시키는 단계

[0042] 를 포함한다.

[0043] 본 발명의 스트리핑 방법은 건식 플라즈마 애싱을 필요로 하지 않아서, 사이클 시간 및 에너지 소비를 줄이는 데 있어서 유익하다는 점이 주목되어야 한다.

[0044] 본 발명의 방법은 종래의 습식 벤치(wet bench) 또는 클렌저(cleanser)와 같은 임의의 적절한 장치에서 수행할 수 있다. 기판과 조성물의 접촉은 침지, 세정, 분무 및 분사와 같은 임의의 적절한 통상적인 수단에 의해 이루어질 수 있다.

[0045] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 본 방법은 습식 벤치에서 수행된다. 이 방법은 25℃~90℃, 바람직하게는 40℃~80℃, 더 바람직하게는 60℃~80℃의 온도에서 수행될 수 있다. 온도는 일반적으로 120℃~140℃인 피라나 세정의 공정 온도보다 훨씬 더 낮다. 고온은 기판의 실리콘 손실을 증가시키기 때문에 온도가 낮을수록 유익한 것으로 생각된다.

[0046] 일반적으로, 주입된 포토레지스트는 20분~2시간 내에 기판으로부터 완전히 제거될 수 있다. 실제 시간은 포토레지스트의 종류, 사용되는 장치 및 공정 조건에 따라 달라진다.

[0047] [실시예]

[0048] 이하에서는 본 발명을 실시예를 통해 상세히 예시하며, 이 실시예는 본 발명의 범위를 한정하려는 의도는 아니다. 당업자에게 자명한 임의의 변경 또는 수정이 본 명세서의 개시 내용의 범위에 속한다는 것은 분명하다.

[0049] 실험 1: 폴리실리콘 에칭률에 대한 H_2O

[0050] 함수량이 폴리실리콘 에칭률에 미치는 영향을 평가하기 위해 하기 실험을 수행하였다. 다양한 양의 TMAH 또는 그 메탄올 용액(실험 1~6) 및 BTMAH의 메탄올 용액(실험 7~9)을 DMSO에 첨가하였다. 다양한 양의 물을 몇몇 용액에 첨가하였다(실험 1~5, 8 및 9). 다양한 공정 조건 하에 폴리실리콘 웨이퍼를 용액에 침지하고, 각각의 웨이퍼의 두께 차이를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

【표 1】

[0051]

폴리실리콘 웨이퍼	배합비 (wt.%)	공정 조건	폴리실리콘 에칭률 (Å/min)
Exp. 1	92% DMSO + 2% TMAH + 6% H_2O	40°C, 6hr	>4
Exp. 2	92% DMSO + 2% TMAH + 6% H_2O	60°C , 6hr	>7
Exp. 3	92% DMSO + 2% TMAH + 6% H_2O	80°C, 6hr	>20
Exp. 4	80% DMSO + 2% TMAH + 18% H_2O	80°C, 6hr	>350
Exp. 5	2% TMAH + 98% H_2O	80°C, 6hr	>570
Exp. 6	84% DMSO + 4% TMAH + 12% MeOH	80°C, 60min	검출 불가
Exp. 7	90% DMSO + 4% BTMAH + 6% MeOH	80°C, 60min	검출 불가
Exp. 8	Exp. 7 에 1% H_2O 첨가	80°C, 60min	검출 불가
Exp. 9	Exp. 7 에 3% H_2O 첨가	80°C, 60min	>0.5

[0052] 결과는 H_2O의 증가가 폴리실리콘 에칭률을 현저히 증가시킨다는 것을 보여준다. 또한, 실험 1~3은 온도가 높을수록 폴리실리콘 에칭률이 높아진다는 것을 보여준다.

[0053] 실험 2~5

[0054] 다양한 조건 하에서의 다양한 조성물의 스트리핑 능력을 테스트하였으며, 그 결과를 하기 2~5에 기재하였다.

【표 2】

[0055]

Exp.	아민 (wt.%)			용매 (wt.%)		온도 (℃)	시간 (min)	PR 제거능	용액의 외관	
									스트리핑 전	스트리핑 후
S-001	아민	MEA	4	DMSO	96	60	60	Ok	맑음	탁함
S-002		사이클로헥실아민	4			60	60	Ok	맑음	탁함
S-003		디에틸하이드록실아민	4			60	60	Ok	맑음	탁함
S-004		디에틸아민	4			60	60	Ok	맑음	탁함
S-005		퀴놀린	4			60	60	Ok	맑음	탁함
S-006		디메틸에탄올아민	4			60	60	Ok	맑음	탁함
S-007		트리메틸아민	4			60	60	Ok	맑음	탁함
S-008		TBAH	4			60	60	Ok	맑음	탁함
S-009		TMAH+MeOH	4+12		84	60	60	Ok	맑음	탁함
S-010		BTMAH+MeOH	4+6		90	60	60	Ok	맑음	탁함

[0056] 표 2는, 사용된 아민 중에, 주어진 공정 조건에서 TMAH가 매우 효과적인 포토레지스트 스트리핑 성능을 나타낸다는 것을 보여준다. 다른 아민도 포토레지스트를 제거할 수 있지만, 그 성능은 TMAH 및 BTMAH만큼 우수한 것은

아니다.

【표 3】

Exp.	아민 (MeOH) (wt.%)		용매 (wt.%)		온도 (℃)	시간 (min)	성능
S-011	TMAH	4(12)	DMSO	84	80	60	A
S-009	TMAH	4(12)	DMSO	84	60	60	A
S-012	TMAH	4(12)	DMSO	84	55	60	B
S-013	TMAH	4(12)	DMSO	84	50	60	B
S-014	TMAH	4(12)	DMSO	84	45	60	B
S-015	TMAH	4(12)	DMSO	84	60	45	B
S-016	TMAH	4(12)	DMSO	84	60	30	B
S-017	TMAH	4(12)	DMSO	84	60	15	B
S-018	TMAH	3(9)	DMSO	88	60	60	A
S-019	TMAH	2(6)	DMSO	92	60	60	A
S-020	TMAH	1(3)	DMSO	96	60	60	A
S-021	BTMAH	4(6)	DMSO	90	80	60	A
S-022	BTMAH	4(6)	DMSO	90	75	60	A
S-023	BTMAH	4(6)	DMSO	90	70	60	A
S-024	BTMAH	4(6)	DMSO	90	65	60	B
S-025	BTMAH	4(6)	DMSO	90	60	60	C
S-026	BTMAH	4(6)	DMSO	90	80	45	A
S-027	BTMAH	4(6)	DMSO	90	80	30	B
S-028	BTMAH	4(6)	DMSO	90	80	15	B
S-029	BTMAH	3(4.5)	DMSO	92.5	80	60	A
S-030	BTMAH	2(3)	DMSO	95	80	60	A
S-010	BTMAH	1(1.5)	DMSO	97.5	80	60	A

[0057] A: 깨끗함; B: 웨이퍼 상에 PR 잔류물이 거의 없음; C: 웨이퍼 상에 PR 잔류물이 약간 있음.

[0058] 표 3은 TMAH에 대한 공정 범위(process window)가 BTMAH보다 더 넓다는 것을 보여준다. BTMAH의 경우, 스트리핑을 완료하는 데 70℃에서 60분이 요구된다. TMAH의 경우, 60℃에서 60분이 요구된다. 전술한 바와 같이, 고온은 실리콘 기판에의 손상을 증가시키기 때문에 불리하다.

【표 4】

Exp.	아민 (MeOH) (%)		종류	용매 A (%)		온도 (℃)	시간 (min)	성능	용액의 외관	
									스트리핑 전	스트리핑 후
S-031	TMAH	4(12)	알킬설폭시드	DMSO	84	60	60	A	맑음	탁함
S-032	TMAH	4(12)	케톤	NMP	84	60	60	A	맑음	탁함
S-033	TMAH	4(12)	아민	트리에탄올아민	84	60	60	C	맑음	맑음
S-034	TMAH	4(12)		N,N-디메틸-에탄올아민	84	60	60	A	맑음	탁함
S-035	TMAH	4(12)		MEA	84	60	60	C	맑음	맑음
S-036	TMAH	4(12)	알코올	프로판올	84	60	60	A	맑음	탁함
S-037	TMAH	4(12)		펜탄올	84	60	60	A	맑음	탁함
S-038	TMAH	4(12)		부틸디글리콜(BDG)	84	60	60	A	맑음	탁함
S-039	TMAH	4(12)		벤질 알코올	84	60	60	A	맑음	탁함
S-040	TMAH	4(12)		에틸 글리콜	84	60	60	C	맑음	맑음
S-041	TMAH	4(12)		1,2-프로판디올	84	60	60	C	맑음	맑음
S-042	TMAH	4(12)		1-아미노-2-프로판올	84	60	60	C	맑음	맑음
S-043	TMAH	4(12)	알데히드	벤즈알데히드	84	60	60	A	맑음	탁함
S-044	TMAH	4(12)	에스테르	이소프로필 아세테이트	84	60	60	C	맑음	맑음

[0059] A: 깨끗함; C: 웨이퍼 상에 PR 잔류물이 약간 있음.

[0060] 다양한 용매를 테스트하였다. 표 4는, 테스트된 용액이 허용 가능한 포토레지스트 제거 능력을 나타내지만 스트리핑 후 그 용액이 혼탁해지거나(용매 A로서 분류됨), 또는 불량한 포토레지스트 제거 능력을 나타내지만 포토레지스트를 용해시킬 수 있음(공용매로서 분류됨)을 보여준다. 포토레지스트 제거와 용해 둘 다에 효과적인 용매는 확인되지 않았다.

【표 5】

Exp.	아민 (MeOH) (%)		용매 A (%)		공용매(%)		온도 (℃)	시간 (min)	성능	용액의 외관	
										스트리핑 전	스트리핑 후
S-045	TMAH	4(12)	DMSO	42	에틸렌 글리콜	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-046	TMAH	4(12)		42	1,2-프로판디올	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-047	TMAH	4(12)		12	트리에탄올아민	72	60	60	Ok	맑음	맑음
S-048	TMAH	4(12)		42		42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-049	TMAH	4(12)		12	MEA	72	60	60	Ok	맑음	맑음
S-050	TMAH	4(12)		42		42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-051	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-052	TMAH	4(12)	NMP	42	에틸렌 글리콜	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-053	TMAH	4(12)		42	1,2-프로판디올	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-054	TMAH	4(12)		42	트리에탄올아민	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-055	TMAH	4(12)		42	MEA	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-056	TMAH	4(12)	벤질 알코올	72	에틸렌 글리콜	12	60	60	Ok	맑음	맑음
S-057	TMAH	4(12)		42		42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-058	TMAH	4(12)		42	1,2-프로판디올	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-059	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-060	TMAH	1(3)		86		10	60	60	Ok	맑음	맑음
S-061	TMAH	4(12)		42	1-아미노-2-프로판올	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-062	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-063	TMAH	1(3)		86		10	60	60	Ok	맑음	맑음
S-064	TMAH	4(12)		42	트리에탄올아민	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-065	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-066	TMAH	1(3)		86		10	60	60	Ok	맑음	맑음
S-067	TMAH	4(12)		42	MEA	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-068	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-069	TMAH	1(3)		86		10	60	60	Ok	맑음	맑음
S-070	TMAH	4(12)	펜탄올	42	에틸렌 글리콜	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-071	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-072	TMAH	4(12)		42	1,2-프로판디올	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-073	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-074	TMAH	4(12)		42	트리에탄올아민	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-075	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-076	TMAH	1(3)		86		10	60	60	Ok	맑음	맑음
S-077	TMAH	4(12)		42	MEA	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-078	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-079	TMAH	1(3)		86		10	60	60	Ok	맑음	맑음
S-080	TMAH	4(12)	프로판올	42	에틸렌 글리콜	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-081	TMAH	4(12)		42	1,2-프로판디올	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-082	TMAH	4(12)		42	1-아미노-2-프로판올	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-083	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-084	TMAH	1(3)		86		10	60	60	Ok	맑음	맑음
S-085	TMAH	4(12)		42	트리에탄올아민	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-086	TMAH	4(12)		42	MEA	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-087	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-088	TMAH	1(3)		86		10	60	60	Ok	맑음	맑음
S-089	TMAH	4(12)	부틸-디글리콜	42	에틸렌 글리콜	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-090	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-091	TMAH	1(3)		86		10	60	60	Ok	맑음	맑음
S-092	TMAH	4(12)		42	1,2-프로판디올	42	60	60	Ok	맑음	맑음

[0061]

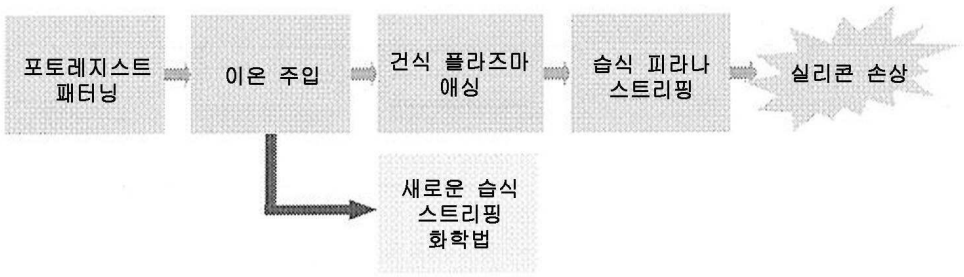
S-093	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-094	TMAH	1(3)		86		10	60	60	Ok	맑음	맑음
S-095	TMAH	4(12)		42	1-아미노-2-프로판올	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-096	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-097	TMAH	1(3)		86		10	60	60	Ok	맑음	맑음
S-098	TMAH	4(12)		42	트리에탄올아민	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-099	TMAH	4(12)		42	MEA	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-100	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-101	TMAH	1(3)		86		10	60	60	Ok	맑음	맑음
S-102	TMAH	4(12)	디메틸에탄올아민	42	에틸렌 글리콜	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-103	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-104	TMAH	1(3)		86		10	60	60	Ok	맑음	맑음
S-105	TMAH	4(12)		42	1,2-프로판디올	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-106	TMAH	4(12)		42	1-아미노-2-프로판올	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-107	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-108	TMAH	1(3)		86		10	60	60	Ok	맑음	맑음
S-109	TMAH	4(12)		42	트리에탄올아민	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-110	TMAH	4(12)		42	MEA	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-111	TMAH	1(3)		10		86	60	60	Ok	맑음	맑음
S-112	TMAH	1(3)		86		10	60	60	Ok	맑음	맑음
S-113	TMAH	4(12)	벤즈알데히드	42	에틸렌 글리콜	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-114	TMAH	4(12)		42	1,2-프로판디올	42	60	60	Ok	맑음	맑음
S-115	TMAH	4(12)		42	트리에탄올아민	42	60	60	Ok	맑음	맑음

[0062]

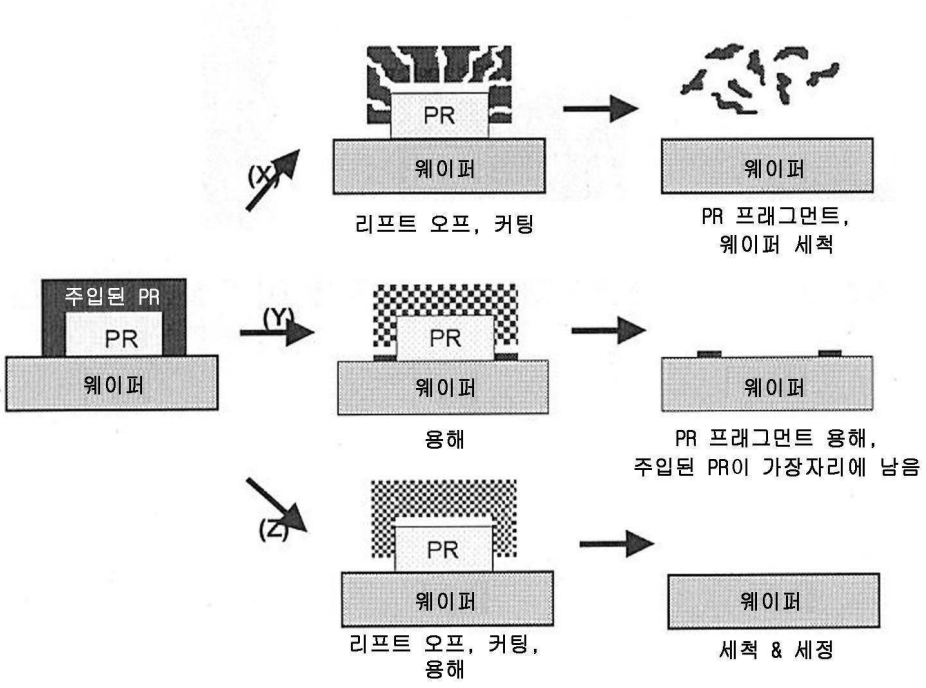
[0063] 표 5는 본 발명의 구체예의 성능을 보여준다. 용매 A 대 공용매의 비는 중요하지 않음에 주목해야 한다.

도면

도면1



도면2


PR
웨이퍼
(X)
리프트 오프, 커팅
웨이퍼
PR 프래그먼트,
웨이퍼 세척
주입된 PR
PR
웨이퍼
(Y)
PR
웨이퍼
용해
웨이퍼
PR 프래그먼트 용해,
주입된 PR이 가장자리에 남음
(Z)
PR
웨이퍼
리프트 오프, 커팅,
용해
웨이퍼
세척 & 세정