



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년10월11일  
 (11) 등록번호 10-1189394  
 (24) 등록일자 2012년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**B32B 15/08** (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2006-7014090  
 (22) 출원일자(국제) 2005년01월07일  
 심사청구일자 2009년12월30일  
 (85) 번역문제출일자 2006년07월13일  
 (65) 공개번호 10-2006-0125841  
 (43) 공개일자 2006년12월06일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2005/000786  
 (87) 국제공개번호 WO 2005/072489  
 국제공개일자 2005년08월11일  
 (30) 우선권주장  
 10/759,448 2004년01월16일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US20020058749 A1

(73) 특허권자  
**브레우어 사이언스 인코포레이션**  
 미국 미주리주 65401 롤라 브레우어 드라이브  
 2401  
 (72) 발명자  
**리, 쉐홍**  
 미국, 노스캐롤라이나 27560, 모리스빌, 더스톤  
 루프 102  
**루벤, 킴벌리 에이.**  
 미국, 미주리 65559, 제임스 스트리트, 윌터스  
 528  
**플레임, 토니 디.**  
 미국, 미주리 65559, 제임스 스트리트, 엠오 하이  
 웨이 68, 16170  
 (74) 대리인  
**강명구**

전체 청구항 수 : 총 47 항

심사관 : 오준철

(54) 발명의 명칭 **마이크로전자 기판의 습식-식각 공정을 위한회전형(SPIN-ON) 보호 코팅**

**(57) 요약**

반도체 및 MEMS 장비를 제조하는 동안 습식 식각 공정에 사용하기 위한 신규한 보호성 코팅층이 제공된다. 상기 코팅층은 프라이머층, 제 1 보호층, 및 선택적인 제 2 보호층을 포함한다. 프라이머층은 바람직하게는 용매 시스템에 유기 실란 화합물을 포함한다. 프라이머층은 바람직하게는 용매 시스템에 유기 실란 화합물을 포함한다. 제 1 보호층은 스티렌, 아크릴로니트릴, 및 선택적으로 (메트)아크릴레이트 모노머, 염화 비닐벤질, 및 말레산 또는 푸마르산의 디에스테르와 같은 그밖의 다른 첨가-중합가능한 모노머로부터 제조된 열가소성 코폴리머를 포함한다. 제 2 보호층은 가열시 가교결합 될 수 있거나 되지 않을 수 있는 염화 폴리머와 같은 고도의 할로겐화 폴리머를 포함한다.

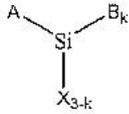
**특허청구의 범위**

**청구항 1**

다음을 포함하는 마이크로전자 구조물:

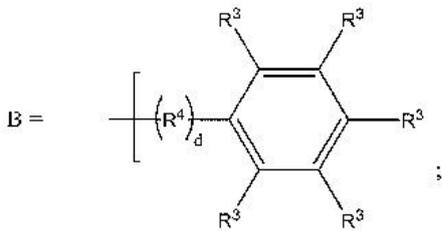
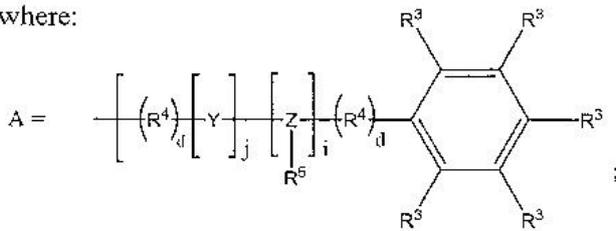
마이크로전자 기판 표면;

상기 기판 표면 상의 프라이머층, 상기 프라이머층은 다음의 구조를 가지는 실란을 포함함:



여기서:

where:



i, j와 k 각각은 개별적으로 0과 1에서 선택되며, 만약 i와 j 중 하나가 1이면, i와 j 중 다른 하나는 0이고;

R<sup>3</sup> 각각은 개별적으로 수소, 할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시기, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 할로알킬기, 아미노기, 및 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 아미노기 중에서 선택되며;

R<sup>4</sup> 각각은 개별적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 지방족기에서 선택되고;

R<sup>5</sup> 각각은 개별적으로 수소 및 페닐에서 선택되고;

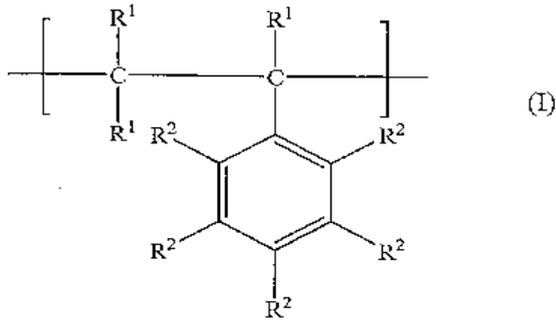
각각의 X는 개별적으로 할로젠, 히드록실기, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시기 및 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 카르복실기 중에서 선택되고;

Y는 산소 및 황 중에서 선택되며;

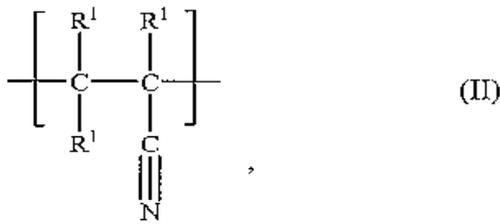
Z는 질소와 인 중에서 선택되고; 그리고

각각의 d는 개별적으로 0과 1 중에서 선택됨; 및

상기 프라이머층 상의 제 1 보호층, 상기 제 1 보호층은 다음의 각 일반식을 가지는 반복 모노머를 포함하는 폴리머를 포함함



및



여기서 :

각각의 R<sup>1</sup>은 수소와 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬로 구성되는 그룹에서 개별적으로 선택되고; 및

R<sup>2</sup> 각각은 개별적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬기, 및 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시기 중에서 선택되며,

상기 제 1 보호층은 비전도성인 마이크로전자 구조물.

**청구항 2**

제 1항에 있어서, 상기 폴리머는 폴리머의 총 중량을 100 중량%로 할 때를 기초로 50 중량% 이상의 모노머(I)를 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 3**

제 1항에 있어서, 상기 폴리머는 폴리머의 총 중량을 100 중량%로 할 때를 기초로 15 중량% 이상의 모노머(II)를 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 4**

제 1항에 있어서, 상기 제 1 보호층은 1-5 μm의 평균 두께를 가짐을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

제 1항에 있어서, 상기 프라이머층은 10 nm 미만의 평균 두께를 가짐을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

제 1항에 있어서, 상기 구조물은 상기 제 1 보호층 상에 제 2 보호층을 더 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 10**

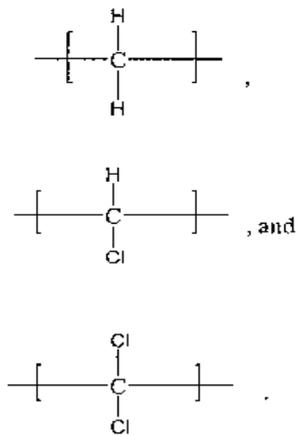
제 9항에 있어서, 상기 제 2 보호층은 할로겐화 폴리머를 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 11**

제 10항에 있어서, 상기 할로겐화 폴리머는 할로겐화 폴리머의 총 중량을 100 중량%로 할 때, 50 중량% 이상의 할로겐 원자를 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 12**

제 10항에 있어서, 상기 할로겐화 폴리머는 다음 구조식을 가지는 반복 모노머를 포함하는 염화 폴리머임을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물



**청구항 13**

제 10항에 있어서, 상기 할로겐화 폴리머는 폴리(염화 비닐), 폴리 염화 비닐리덴, 폴리(이염화 비닐리덴)-코-폴리(염화 비닐), 염화 에틸렌, 염화 프로필렌, 염화 고무, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 염화 폴리머임을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

제 1항에 있어서, 상기 마이크로전자 기판은 Si 기판, SiO<sub>2</sub> 기판, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판, 규소 기판 상의 SiO<sub>2</sub>, 규소 기판 상의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 유리 기판, 석영 기판, 세라믹 기판, 반도체 기판, 및 금속 기판 중에서 선택됨을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**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

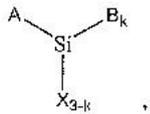
청구항 36

삭제

청구항 37

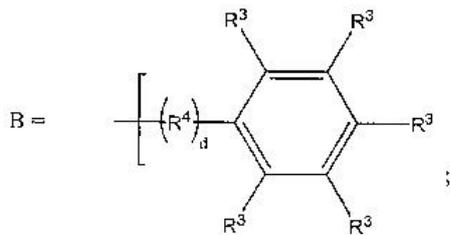
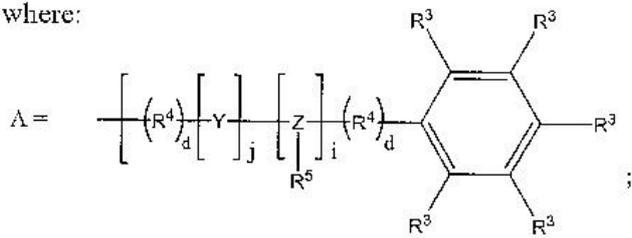
다음의 단계들을 포함하는, 마이크로전자 구조물의 형성 방법:

마이크로전자 기판 표면에 프라이머층을 도포하는 단계, 상기 프라이머층은 다음의 구조를 가지는 실란을 포함함



여기서:

where:



i, j와 k 각각은 개별적으로 0과 1에서 선택되며, 만약 i와 j 중 하나가 1이면, i와 j 중 다른 하나는 0이고;

R<sup>3</sup> 각각은 개별적으로 수소, 할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시기, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 할로알킬기, 아미노기, 및 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 아미노기 중에서 선택되며;

R<sup>4</sup> 각각은 개별적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 지방족기에서 선택되고;

R<sup>5</sup> 각각은 개별적으로 수소 및 페닐에서 선택되고;

각각의 X는 개별적으로 할로젠, 히드록실기, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시기 및 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 카르복실기 중에서 선택되고;

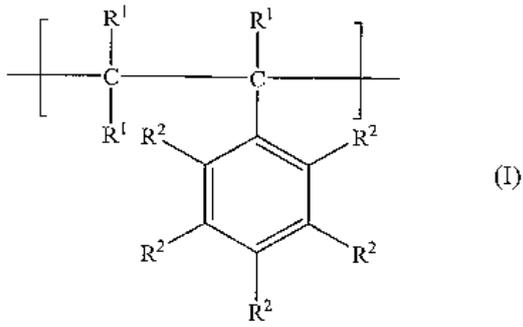
Y는 산소와 황 중에서 선택되며;

Z는 질소와 인 중에서 선택되고;그리고

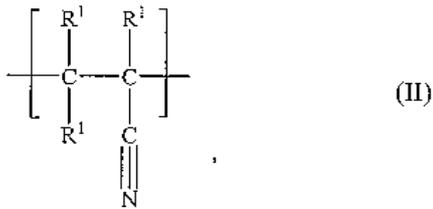
각각의 d는 개별적으로 0과 1 중에서 선택됨; 및

상기 프라이머층에 제 1 보호층을 도포하는 단계, 상기 제 1 보호층은 각각 다음의 구조를 가지는 반복 모노머

를 포함하는 폴리머를 포함함



and



여기서:

각각의 R<sup>1</sup>은 개별적으로 수소와 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬기 중에서 선택되고; 및

각각의 R<sup>2</sup>는 개별적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬기, 및 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시기 중에서 선택되며,

상기 제 1 보호층은 비전도성임.

**청구항 38**

제 37항에 있어서, 상기 폴리머는 폴리머의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 50 중량% 이상의 모노머(I)을 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 39**

제 37항에 있어서, 상기 폴리머는 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 15 중량% 이상의 모노머 (II)를 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 40**

삭제

**청구항 41**

삭제

**청구항 42**

삭제

**청구항 43**

제 37항에 있어서, 상기 기판 표면은 복수의 표면 히드록실기를 포함하며, 상기 방법은 상기 프라이머층의 방향족 실란이 상기 표면 히드록실기 중 적어도 일부와 결합하도록 하기 위하여 상기 프라이머층을 가열하는 단계를

더 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 44**

제 37항에 있어서, 상기 제 1 보호층이 상기 프라이머층과 결합하도록 하기 위하여, 상기 제 1 보호층을 가열하는 단계를 더 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 45**

제 37항에 있어서, 제 2 보호층을 상기 제 1 보호층에 도포하는 단계를 더 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 46**

제 45항에 있어서, 상기 제 2 보호층은 할로겐화 폴리머를 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 47**

제 46항에 있어서, 상기 할로겐화 폴리머는 할로겐화 폴리머의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 50 중량% 이상의 할로겐 원자를 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 48**

제 46항에 있어서, 상기 할로겐화 폴리머는 염화 폴리머임을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 49**

삭제

**청구항 50**

삭제

**청구항 51**

제 37항에 있어서, 상기 마이크로전자 기판 표면은 Si 기판, SiO<sub>2</sub> 기판, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판, 규소 기판 상의 SiO<sub>2</sub>, 규소 기판 상의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 유리 기판, 석영 기판, 세라믹 기판, 반도체 기판, 및 금속 기판 중에서 선택되는 기판 위에 존재함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 52**

제 44항에 있어서, 상기 가열 단계는 83 - 87℃의 온도를 보유하는 30-35 중량%의 KOH 수용액에서 2시간 동안의 식각을 거치게 될 때, 3 mm 미만의 리프팅을 보이는 프라이머/제 1 보호층 조합물을 산출함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

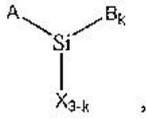
**청구항 53**

제 44항에 있어서, 상기 가열 단계는 기판 표면 cm<sup>2</sup> 당 0.1 미만의 핀홀을 보유하는 프라이머/제 1 보호층 조합물을 산출함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 54**

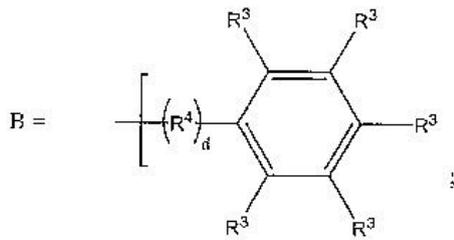
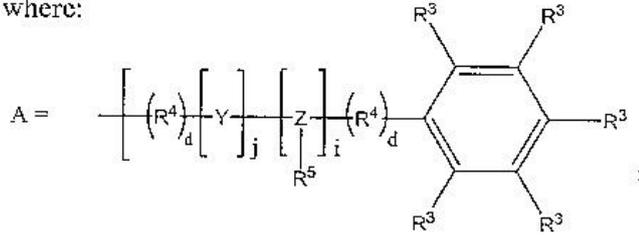
다음의 단계들을 포함하는, 마이크로전자 구조물의 형성 방법:

마이크로전자 기판 표면에 프라이머층을 도포하는 단계, 상기 프라이머층은 다음의 구조를 가지는 실란을 포함함



여기서:

where:



i, j와 k 각각은 개별적으로 0과 1에서 선택되며, 만약 i와 j 중 하나가 1이면, i와 j 중 다른 하나는 0이고;

R<sup>3</sup> 각각은 개별적으로 수소, 할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시기, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 할로알킬기, 아미노기, 및 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬아미노기 중에서 선택되며;

R<sup>4</sup> 각각은 개별적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 지방족기에서 선택되고;

R<sup>5</sup> 각각은 개별적으로 수소 및 페닐에서 선택되고;

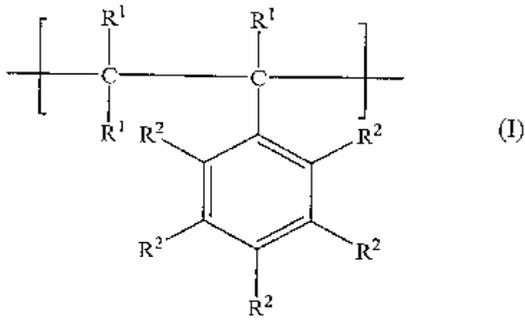
각각의 X는 개별적으로 할로젠, 히드록실기, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시기 및 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 카르복실기 중에서 선택되고;

Y는 산소와 황 중에서 선택되며;

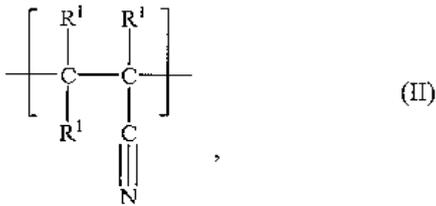
Z는 질소와 인 중에서 선택되고; 그리고

각각의 d는 개별적으로 0과 1 중에서 선택됨; 및

상기 프라이머층에 제 1 보호층을 도포하는 단계, 상기 제 1 보호층은 각각 다음의 구조를 가지는 반복 모노머를 포함하는 폴리머를 포함함



and



여기서:

각각의  $R^1$ 은 개별적으로 수소와  $C_1-C_8$  알킬기 중에서 선택되고; 및

각각의  $R^2$ 는 개별적으로 수소,  $C_1-C_8$  알킬기, 및  $C_1-C_8$  알콕시기 중에서 선택됨.

**청구항 55**

제 54항에 있어서, 상기 폴리머는 폴리머의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 50 중량% 이상의 모노머 (I)을 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물의 형성 방법.

**청구항 56**

제 54항에 있어서, 상기 폴리머는 폴리머의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 15 중량% 이상의 모노머 (II)를 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물의 형성 방법.

**청구항 57**

제 54항에 있어서, 상기 폴리머는 50- 85 중량%의 모노머 (I)과 15-50 중량%의 모노머 (II)를 포함하며, 상기 중량 백분율은 폴리머의 총 중량을 100 중량%로 함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물의 형성 방법.

**청구항 58**

삭제

**청구항 59**

삭제

**청구항 60**

제 54항에 있어서, 상기 기판 표면은 복수의 표면 히드록실기를 포함하며, 상기 방법은 상기 프라이머층의 방향족 실란이 상기 표면 히드록실기의 적어도 일부와 결합하도록 하기 위하여 상기 프라이머층을 가열하는 단계를 더 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물의 형성 방법.

**청구항 61**

제 54항에 있어서, 상기 제 1 보호층이 상기 프라이머층과 결합하도록 하기 위하여, 제 1 보호층을 가열하는 단계를 더 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물의 형성 방법.

**청구항 62**

제 54항에 있어서, 상기 제 1 보호층에 제 2 보호층을 도포하는 단계를 더 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물의 형성 방법.

**청구항 63**

제 62항에 있어서, 상기 제 2 보호층은 할로겐화 폴리머를 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물의 형성 방법.

**청구항 64**

제 63항에 있어서, 상기 할로겐화 폴리머는 할로겐화 폴리머의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 50 중량% 이상의 할로겐 원자를 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물의 형성 방법.

**청구항 65**

제 64항에 있어서, 상기 할로겐화 폴리머는 염화 폴리머임을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물의 형성 방법.

**청구항 66**

제 54항에 있어서, 상기 마이크로전자 기판 표면은 Si 기판, SiO<sub>2</sub> 기판, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판, 규소 기판 상의 SiO<sub>2</sub>, 규소 기판 상의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 유리 기판, 석영 기판, 세라믹 기판, 반도체 기판, 및 금속 기판 중에서 선택되는 기판 위에 존재함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 67**

제 61항에 있어서, 상기 가열 단계는 83 - 87℃의 온도를 유지하는 30-35 중량%의 KOH 수용액에서 2시간 동안의 식각을 거치게 될 때, 3 mm 미만의 리프팅을 보이는 프라이머/제 1 보호층 조합물을 산출함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 68**

제 61항에 있어서, 상기 가열 단계는 기판의 cm<sup>2</sup> 당 0.1 미만의 핀홀을 보유하는 프라이머/제 1 보호층 조합물을 산출함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 69**

다음을 포함하는 마이크로전자 구조물:

표면을 보유하는 마이크로전자 기판;

상기 기판 표면 상의 프라이머층;

상기 프라이머층 상의 제 1 보호층, 상기 제 1 보호층은 용매 시스템에 분산되거나 용해된 폴리머를 포함하며; 및

상기 제 1 보호층 상의 제 2 보호층, 상기 제 2 보호층은 용매 시스템에 분산되거나 용해된 할로겐화 폴리머를 포함함.

**청구항 70**

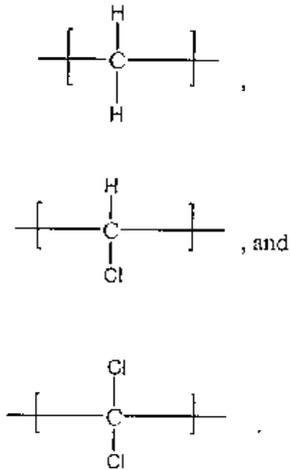
제 69항에 있어서, 상기 할로겐화 폴리머는 염화 폴리머를 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 71**

제 70항에 있어서, 상기 염화 폴리머는 염화 폴리머의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 50 중량% 이상의 염소 원자를 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 72**

제 70항에 있어서, 상기 할로겐화 폴리머는 다음 구조식을 가지는 반복 모노머를 포함하는 염화 폴리머임을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

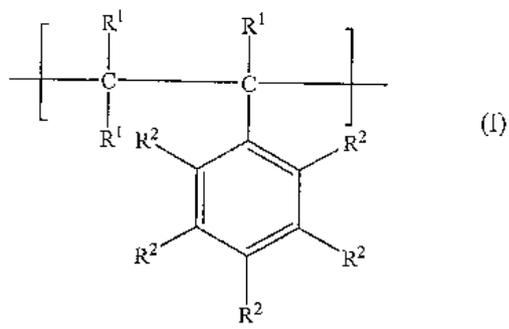


**청구항 73**

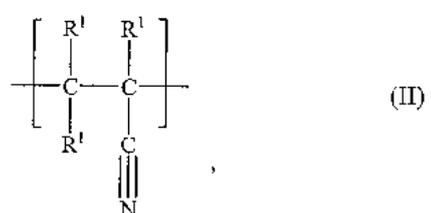
제 70항에 있어서, 상기 할로겐화 폴리머는 폴리(염화 비닐), 폴리 염화 비닐리덴, 폴리(이염화 비닐리덴)-코-폴리(염화 비닐), 염화 에틸렌, 염화 프로필렌, 염화 고무, 및 이들의 혼합물 중에서 선택됨을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물.

**청구항 74**

제 69항에 있어서, 상기 제 1 보호층은 각각 다음의 구조식을 가지는 반복 모노머를 포함하는 폴리머를 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물



and



여기서:

각각의  $R^1$ 은 개별적으로 수소와 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬기 중에서 선택되며 ; 및

각각의  $R^2$ 는 개별적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬기, 및 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시기 중에서 선택됨.

**청구항 75**

다음의 단계들을 포함하는, 마이크로전자 구조물 형성 방법:

마이크로전자 기판 표면에 프라이머층을 도포하는 단계;

상기 프라이머층에 제 1 보호층을 도포하는 단계, 상기 제 1 보호층은 용매 시스템에서 분산되거나 용해된 폴리머를 포함하며; 그리고

상기 제 1 보호층에 제 2 보호층을 도포하는 단계, 상기 제 2 보호층은 용매 시스템에서 분산되거나 용해된 할로젠화 폴리머를 포함함.

**청구항 76**

제 75항에 있어서, 상기 할로젠화 폴리머는 염화 폴리머를 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

**청구항 77**

제 76항에 있어서, 상기 염화 폴리머는 염화 폴리머의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 50 중량% 이상의 염소 원자를 포함함을 특징으로 하는 마이크로전자 구조물 형성 방법.

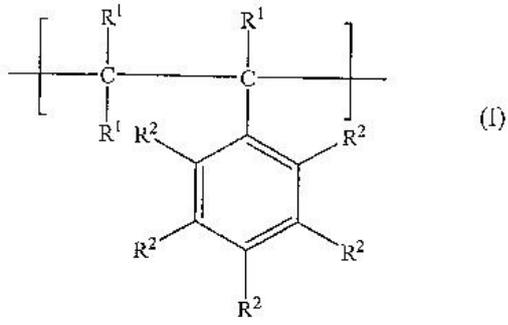
**청구항 78**

다음을 포함하는 마이크로전자 구조물:

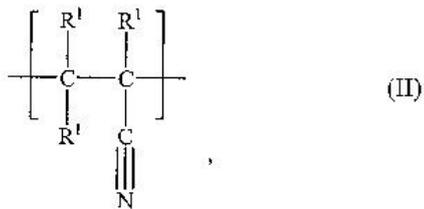
표면을 보유하는 마이크로전자 기판, 상기 마이크로전자 기판은 Si 기판, SiO<sub>2</sub> 기판, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판, 규소 기판 상의 SiO<sub>2</sub>, 규소 기판 상의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 석영 기판, 세라믹 기판 및 반도체 기판 중에서 선택됨;

상기 기판 상의 프라이머층; 및

상기 프라이머층 상의 제 1 보호층, 상기 제 1 보호층은 각각 다음의 구조식을 가지는 반복 모노머를 포함하는 폴리머를 포함함



and



여기서:

각각의  $R^1$ 은 개별적으로 수소와  $C_1-C_8$  알킬기 중에서 선택되며 ; 및

각각의  $R^2$ 는 개별적으로 수소,  $C_1-C_8$  알킬기, 및  $C_1-C_8$  알콕시기 중에서 선택됨.

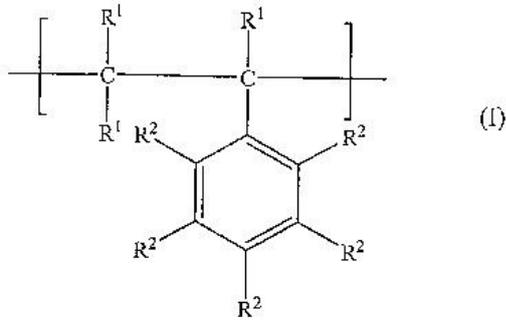
**청구항 79**

다음을 포함하는 마이크로전자 구조물:

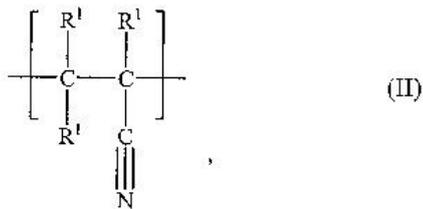
표면을 보유하는 마이크로전자 기판;

상기 기판 표면 상의 프라이머층; 및

상기 프라이머층 상의 제 1 보호층, 상기 제 1 보호층은 각각 다음의 구조식을 가지는 반복 모노머를 포함하는 폴리머를 포함함



and



여기서:

각각의 R<sup>1</sup>은 개별적으로 수소와 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬기 중에서 선택되며; 및

각각의 R<sup>2</sup>는 개별적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬기, 및 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시기 중에서 선택되고,

상기 폴리머는 폴리머의 총 중량을 100 중량%로 할 때를 기초로 20-35 중량% 이상의 모노머(II)를 포함함.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 발명의 배경

[0002] 발명의 분야

[0003] 본원 발명은 마이크로전자기계 시스템 (MEMS)에 사용되는 것과 같은 마이크로전자 장치의 제조에 사용하기 위한 신규한 보호 코팅(프라이머층, 제 1 보호 코팅, 및 선택적 제 2 보호 코팅)에 관계한다.

#### 배경기술

[0004] 선행 기술의 설명

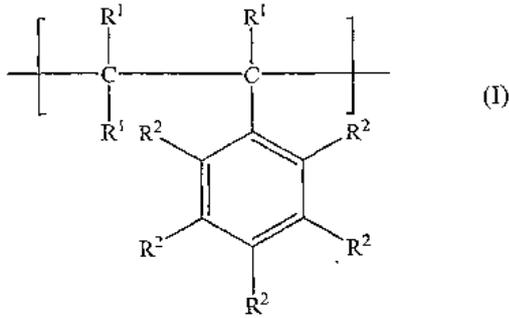
[0005] 딥 에칭에 사용되는 식각액은 제조될 장치에 관한 식각 선택성 요구사항에 따라 다를 수 있다. 기본적인 식각액은 용액의 식각 거동을 조절하기 위하여 에틸렌 디아민, 에탄올아민과 같은 아민, 및/또는 이소프로판올과 같은 물-혼화성 저급 알콜을 함유할 수 있다. 벌크 규소 식각은 전형적으로 40°C 내지 120°C, 가장 전형적으로는 60°C 내지 90°C 범위의 온도에서 수행된다. 식각 시간은 1 내지 24 시간, 가장 전형적으로는 5 내지 15 시간 범위이다.

[0006] 산성 식각액은 농축된 (49% 내지 50%) 불화수소산(HF)을 포함한 HF의 수용액, HF의 수성 희석물, 및 HF와 불화암모늄의 수성 혼합물을 포함하는 완충된 산화물 식각액을 포함한다. HF 식각액은 주로 이산화규소를 식각하는데 사용된다. 혼합된 산성 식각액은 전형적으로 70%의 질산(HNO<sub>3</sub>), 49%의 HF, 및 희석제 산(예컨대, 85%의 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 또는 100%의 아세트산)의 혼합물을 포함하며, 주로 벌크 규소 식각에 사용된다. 예를 들면, 혼합물에 있어서 통상적인 성분 부피비는

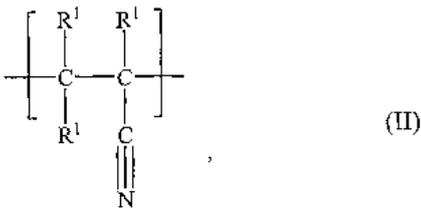
- [0007]  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{H}_3\text{PO}_4 = 7: 1: 7$  또는  $3: 1: 4$  이다.
- [0008] 이러한 산 혼합물에서 벌크 규소에 대한 식각 시간은 실온에서 전형적으로는 5 내지 30분이며, 몇몇 경우에는 120분이다.
- [0009] 규소 식각 공정에서 패턴화된 식각을 위한 마스크로서 또는 활성 회로를 폐쇄시키기 위한 부동화층으로서 규소 기판 상에서 가는 (100- 내지 300-nm) 질화 규소 또는 이산화규소 코팅을 사용하는 것이 통상적이다. 그러므로 본원에 설명된 보호 코팅 시스템은 통상적으로  $\text{Si}_3\text{N}_4$  또는  $\text{SiO}_2$  위에 도포되는데, 이것은 이러한 기판에 대한 우수한 접착이 수용가능한 보호를 얻는데 중요함을 의미한다.
- [0010] 선행 기술에서, MEMS 제조 공정을 위한 식각 보호 코팅 또는 마스크는 시행 착오법을 사용함으로써 주로 선택되어 왔는데, 이것은 시장에 일반적인 목적의 보호 코팅이 없었기 때문이다. 다양한 재료에 대한 식각액의 식각 선택성은 종종 MEMS 공정 기술자를 위한 지침으로서 사용된다. 규소 보다 훨씬 낮은 식각 속도를 가지는 질화 규소 필름은 KOH 또는 TMAH 벌크 규소 식각 동안 보호층 또는 하드마스크로서 사용되어 왔다. 이산화규소는 질화 규소 보다 빠른 식각 속도를 가진다. 그러므로 이산화규소는 매우 짧은 식각을 위한 보호/마스크 층으로서만 사용된다. 금(Au), 크롬(Cr), 및 붕소(B) 또한 몇몇 경우에 사용되어왔던 것으로 보고되어있다. 비-패턴화된 하드-베이크된 포토레지스트는 마스크로서 사용되어 왔지만, 이들은 알칼리성 용액에서 쉽게 식각된다. 폴리메틸 메트아크릴레이트는 또한 KOH를 위한 식각 마스크로서 가치가 있었다. 그러나 이러한 폴리머의 마스크 시간은 에스테스의 비누화로 인하여, 60°C에서 165분으로부터 90°C에서 15분까지 급격하게 감소하는 것을 발견하였다. 또한 블랙 왁스(Apiezon<sup>®</sup> W, New Jersey의 Scientific Instrument Services, Inc.사로부터 구입가능)도 30 중량%의 KOH 식각 공정(70°C)에서 보호 코팅으로서 사용되었다. 습식 식각 후, 왁스는 트리클로로에틸렌을 사용하여 제거되었다.
- [0011] 유기 폴리머는 보호 코팅으로서 이상적인 후보이다. IC와 MEMS 산업은 수년 동안 폴리머 코팅 재료를 포토레지스트, 항-반사성 코팅, 및 평탄화층으로서 사용하여 왔다. 이러한 재료들은 스핀형 방법에 의하여 박막으로서 편리하게 적용되고, 이후 최종 코팅 형태를 구현하기 위하여 베이크(bake)되거나 UV-경화되었다. 폴리머에 대한 한가지 중요한 요구조건은 환경 친화적 용매에서 실온에 매우 용해성이어야 한다는 것이다. 적절한 용매의 부족으로 인하여, 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌과 같은 반결정질 폴리올레핀 및 강산 및 강염기에 탁월한 내식성을 보이는 것으로 공지되어 있는 Teflon<sup>®</sup> 과 같은 반결정질 불화폴리머는 보호 코팅 적용을 위한 회전-코팅된 조성물로 제조될 수 없다. 동시에, 폴리스티렌, 폴리(사이클릭 올레핀), 폴리메틸 메트아크릴레이트, 폴리디메틸실록산, 폴리이미드, 폴리술폰, 및 다양한 포토레지스트 폴리머(예컨대, 폴리히드록시스티렌 및 노블락 수지)와 같은 많은 통상의 열가소성 폴리머들은 식각액에 대한 이들의 민감성 및 투과성, 기판에 대한 나쁜 접착성, 코팅 결점을 형성하려는 경향, 또는 마이크로전자 산업에서 수용가능한 용매에서의 용해성 부족으로 인하여 많은 통상의 거친 딥-에칭 공정에서 견뎌내질 못한다.

**발명의 상세한 설명**

- [0012] **발명의 요약**
- [0013] 본원 발명은 농축 수성 산 및 수성 염기를 사용하는 딥-에칭 공정 동안 부식 및 그밖의 다른 형태의 공격으로부터 장치 특징부들을 보호하는 회전형의 폴리머 코팅 시스템을 제공함으로써 이러한 문제들을 극복한다. 더욱이, 이러한 코팅 시스템은 공정의 마지막에서 용이하게 제거될 수 있다.
- [0014] 보다 상세하게, 이러한 시스템은 마이크로전자 기판 표면에 도포되는 제 1 보호층을 포함한다. 제 1 보호층은 용매 시스템에 분산되거나 용해된 폴리머를 포함하는 조성물로부터 형성된다. 바람직한 폴리머는 열가소성 폴리머이며, 이들은 다음의 구조식을 가지는 반복 모노머를 포함한다.



and



[0015]

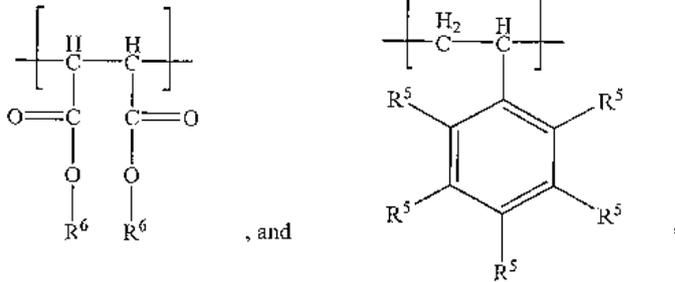
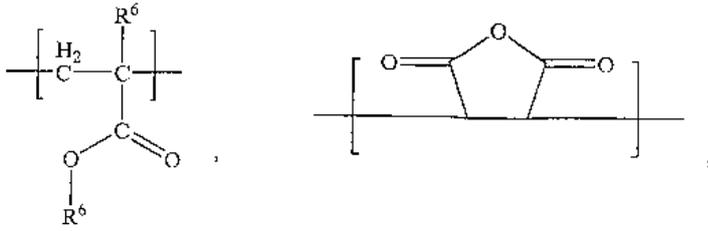
[0016] 여기서:

[0017]  $R^1$  각각은 개별적으로 수소 및  $C_1-C_8$  (및 바람직하게는  $C_1-C_4$ ) 알킬기 중에서 선택되며; 그리고

[0018]  $R^2$  각각은 개별적으로 수소,  $C_1-C_8$  (및 바람직하게는  $C_1-C_4$ ) 알킬기, 및  $C_1-C_8$  (및 바람직하게는  $C_1-C_4$ ) 알콕시기 중에서 선택된다.

[0019] 폴리머는 바람직하게는 폴리머의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 약 50 중량% 이상의 모노머, 더욱 바람직하게는 약 50-80 중량%의 모노머(I), 더욱더 바람직하게는 약 65-78 중량%의 모노머(I)을 포함한다. 폴리머는 바람직하게는 폴리머의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 약 15 중량% 이상의 모노머(II), 더욱 바람직하게는 약 15-50 중량%의 모노머(II), 및 더욱더 바람직하게는 약 20-35 중량%의 모노머(II)를 포함한다.

[0020] 필요한 경우, 모노머(I) 및 (II) 이외의 다른 모노머들도 폴리머에 존재할 수 있다. 그밖의 다른 모노머가 존재할 때, 폴리머에서 모노머 (I)과 모노머 (II)의 조합 중량은, 폴리머의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 바람직하게는 약 60 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 60-99 중량%이다. 적절한 그밖의 다른 모노머의 예에는 include those having functional groups which can react with groups in a 프라이머층 (예컨대, 본원에서 논의된 유기 실란 프라이머층)에 있는 작용기와 반응할 수 있는 작용기를 가지는 모노머들을 포함하는데, 이들은 두 층 사이의 화학적 결합을 달성하는데 바람직하며, 이로써 식각 공정 동안 제 1 코팅층의 리프팅 가능성을 감소시킨다. 이러한 모노머들의 예로서, 할로알킬(예컨대, 염화 벤질, 2-클로로에틸 메트아크릴레이트), 에스테르(메트아크릴레이트, 아크릴레이트, 말레이트, 푸마레이트), 에폭시, 또는 무수물 작용기를 들 수 있는데, 이들은 프라이머층에 존재할 수 있는 히드록실기, 아미노기, 또는 옥시라닐기와 같은 작용기와 용이하게 반응한다. 몇몇 대표적인 코-모노머는 다음 구조식에 의하여 나타내어진다.



[0021]

[0022]

여기서:

[0023]

R<sup>5</sup> 각각은 개별적으로 수소 및 할로알킬기(바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 중에서 선택되며, 적어도 하나의 R<sup>5</sup>는 바람직하게는 할로알킬이고;

[0024]

R<sup>6</sup> 각각은 개별적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬기 (예컨대, 메틸, 에틸, 부틸, 이소보닐), 할로알킬기(바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, 예컨대, 2-클로로에틸), 및 에폭시-함유기(바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, 예컨대, 글리시딜기) 중에서 선택된다;

[0025]

에스테르 또는 무수물과 같은 카르복실기에서 유도된 작용기의 경우에, 열가소성 폴리머에 있는 해당 모노머 농도는, 염기성 식각액에 의한 가수분해 가능성 및 연속적인 제 1 코팅층의 용해 또는 팽창을 제한하기 위하여 약 20 중량% 미만, 바람직하게는 약 10 중량% 미만인 것이 중요하다. 대안적으로, 코폴리머는 화학적 또는 물리적 결합을 통하여 프라이머층에 대한 코팅 부착을 증진시키거나, 염기성 식각액에 대한 투과성 및 화학적 민감성을 감소시키는 그밖의 다른 상용 폴리머(예컨대, 폴리메틸 메트아크릴레이트, 폴리에틸 메트아크릴레이트, 폴리(6-카프로락톤), 및 폴리 염화비닐)와 혼합될 수 있다.

[0026]

폴리머는 제 1 보호층 조성물의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 약 5-30 중량%, 바람직하게는 약 10-25 중량%, 더욱더 바람직하게는 약 15-22 중량%의 수준으로 제 1 보호층 조성물에 포함되어야 한다.

[0027]

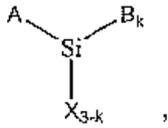
제 1 보호층 조성물에 사용되는 용매 시스템은 약 100-220°C, 바람직하게는 약 140-180°C의 끓는점을 가져야 한다. 용매 시스템은 제 1 보호층 조성물의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 약 70-95 중량%, 바람직하게는 약 75-90 중량%, 더욱 바람직하게는 약 72-85 중량% 수준으로 사용되어야 한다. 바람직한 용매 시스템에는 메틸 이소아밀 케톤, 디(에틸렌 글리콜)디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸 락테이트, 시클로hex산은, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 용매가 있다.

[0028]

제 1 보호층 조성물은 가교-결합성 조성물일 수 있지만, 바람직하게는 비-가교결합성 조성물이다. 더욱이, 제 1 보호층 조성물로부터 형성된 제 1 보호층은 비전도성 인 것이 바람직하다. 최종 제 1 보호층은 또한 비-감광성 이어야 하며 (즉, 패턴이 약 1 J/cm<sup>2</sup>에 노출될 때, 보호층에서 결정될 수 없다), 비-알칼리 용해성이어야 한다 (즉, 보호층은 약 8 초과, 바람직하게는 약 10 초과의 pH를 가지는 수용액에서 실질적으로 불용성이다-0.5 중량% 미만).

[0029]

또한 바람직하게는 본원 발명의 보호 시스템에 사용되는 프라이머층이 존재한다. 이 층은 기판과 제 1 보호층 사이에 포함되어야 한다. 바람직한 프라이머층은 용매 시스템에 분산되거나 용해된 실란을 포함한 프라이머층 조성물로부터 형성된다. 본원 발명의 프라이머층에 사용하기 위하여 특히 바람직한 실란은 방향족 및 유기 실란이다. 가장 바람직한 실란은 다음의 구조를 가진다.

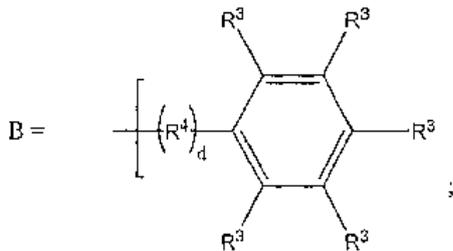
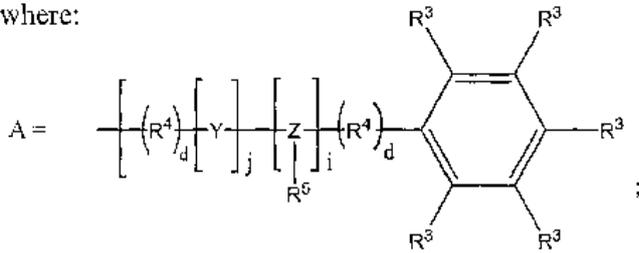


[0030]

[0031]

여기서:

where:



[0032]

[0033]

i, j와 k 각각은 개별적으로 0과 1에서 선택되며, 만약 i와 j 중 하나가 1이면, i와 j 중 다른 하나는 0이고;

[0034]

R<sup>3</sup> 각각은 개별적으로 수소, 할로젠, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>(바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>(바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 알콕시기, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>(바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 할로알킬기, 아미노기, 및 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>(바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 알킬아미노기 중에서 선택되며;

[0035]

R<sup>4</sup> 각각은 개별적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>(바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 지방족기에서 선택되고;

[0036]

각각의 X는 개별적으로 할로젠기, 히드록실기, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시기 및 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 카르복실기 중에서 선택되고;

[0037]

Y는 산소 및 황 중에서 선택되며;

[0038]

Z는 질소와 인 중에서 선택되고; 그리고

[0039]

각각의 d는 개별적으로 0과 1 중에서 선택됨.

[0040]

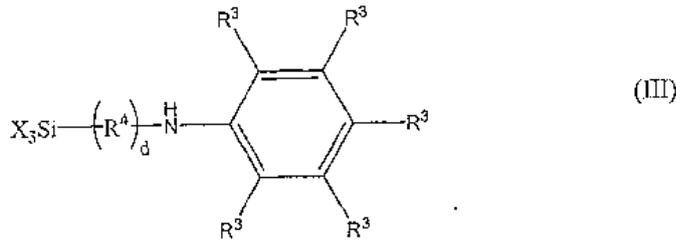
특히 바람직한 실란은 페닐트리메톡시실란, 페닐트리클로로실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리아세톡시실란, 디페닐디클로로실란, 및 디페닐실란디올과 같은 디페닐실란을 포함한다. 가장 바람직한 실란에는 2-페닐에틸트리알콕시실란, p/m-클로로페닐트리메톡시실란, p/m-브로모페닐트리메톡시실란, (p/m-클로로메틸)페닐트리메톡시실란, 2-(p/m-메톡시)페닐에틸트리메톡시실란, 2-(p/m-클로로메틸)페닐에틸트리메톡시실란, 3,4-디클로로페닐트리클로로실란, 3-페녹시프로필트리클로로실란, 3-(N-페닐아미노)프로필트리메톡시실란, 및 2-(디페닐포스포노)에틸트리에톡시실란이 있다.

[0041]

본원 발명에 따른 효과적인 프라이머층 조성물은 1-메톡시-2-프로판올 또는 1-프로폭시-2-프로판올과 약 5-10중량%의 물의 용액에서 디페닐디알콕시실란(예컨대, 디페닐디메톡시실란)과 페닐트리알콕시실란(예컨대, 페닐트리메톡시실란)의 혼합물 또는, 더욱더 바람직하게는, 디페닐실란디올과 페닐트리메톡시실란의 혼합물이다. 폴리(스티렌-코-아크릴로니트릴)폴리머를 포함하는 제 1 보호층을 위한 특히 효과적인 프라이머층 조성물은 약 0.1-1.0 중량% (바람직하게는 약 0.25-0.5 중량%)의 디페닐실란디올 및 약 0.1-1.0 중량% (바람직하게는 약 0.25-0.5 중량%)의 페닐트리메톡시실란을 함유하는 알콜과 물 용액이다. 가열시, 디페닐실란디올과 페닐실란트리올(페닐트리메톡시실란의 가수분해 산물)은 농축하여, 실록산 결합을 형성하고, 기판 위에 3차원 구조 코팅층을

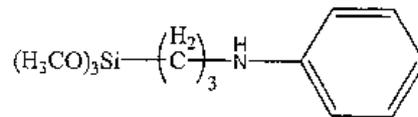
형성한다.

[0042] 또다른 바람직한 실란은 다음의 구조를 가진다



[0043]

[0044] 이러한 구조를 가지는 실란은 스티렌-함유 코폴리머와 상용성일 뿐만 아니라, 또한 제 1 보호층에 존재할 수 있는 에스테르, 염화 벤질, 및/또는 에폭시기와 반응성이며, 탁월한 접착 프로모터이다. 이러한 조성물의 범위에 속하는 특히 바람직한 하나의 실란은 다음과 같다.



[0045]

[0046] 이러한 실란은 3-[N-페닐아미노]프로필트리메톡시실란이며, 이것은 Lancaster Synthesis사 및 Gelest Corporation사로부터 상업적으로 구입가능하다.

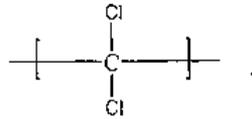
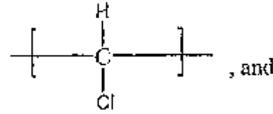
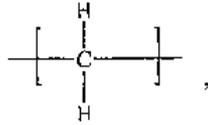
[0047] 실란은 프라이머층 조성물의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 약 0.01-5중량%, 바람직하게는 약 0.1-1중량%, 그리고 더욱더 바람직하게는 약 0.2-0.8중량%의 수준으로 프라이머층 조성물에 포함되어야 한다.

[0048] 프라이머층 조성물에 사용되는 용매 시스템은 약 100-220°C, 바람직하게는 약 140-180°C의 끓는점을 가져야 한다. 프라이머층 조성물의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 용매 시스템은 약 80-99.9중량%, 바람직하게는 약 85-99중량% 수준의 용매 시스템이 사용되어야 한다. 바람직한 용매 시스템에는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 및 1-프로폭시-2-프로판올, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 용매가 있다. 한 바람직한 구체예에서, 물은 프라이머층 조성물의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 약 2-15중량%, 바람직하게는 약 5-10중량%의 수준으로 용매 시스템에 포함된다.

[0049] 프라이머층 조성물은 선택적으로 낮은 수준(예컨대, 약 0.01-0.10중량%)의 촉매를 포함할 수 있다. 적절한 촉매에는 무기 또는 유기산(예컨대, 염산, 황산, 인산, 아세트산) 또는 무기 또는 유기 염기(예컨대, 수산화 칼륨, TMAH, 암모니아, 아민)이 있다.

[0050] 바람직한 구체예에서, 본원 발명의 보호 시스템은 불화수소산, 질산, 인산, 아세트산, 및 이들의 혼합물과 같은 농축 수성 산에 대하여 더욱더 보호를 제공하기 위하여 제 1 보호층의 상부에 제 2 보호층을 더 포함한다. 이러한 구체예는 산 식각이 사용되는 경우에 유용하다. 바람직한 제 2 보호층은 용매 시스템에 용해되거나 분산된 선형, 약간 측쇄형, 또는 고리형 할로겐화 폴리머를 포함하는 제 2 보호층 조성물로부터 형성된다. 더욱이, 이러한 할로겐화 폴리머는 높은 수준의 할로겐 원자(약 50중량% 이상의 할로겐 원자, 바람직하게는 약 60중량% 이상의 할로겐 원자)를 포함하여야 한다.

[0051] 가장 바람직한 할로겐화 폴리머는 다음의 구조를 가지는 반복 모노머를 포함하는 폴리머와 같은 염화 폴리머이다.



[0052]

[0053] 바람직한 할로겐화 폴리머의 구체적인 예에는 폴리(염화 비닐), 폴리 염화 비닐리덴, 폴리(이염화 비닐리덴) - 코-폴리(염화 비닐), 염화 에틸렌, 염화 프로필렌, 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 폴리머가 있다. 할로겐화된 염화 고무 또한 매우 효과적이다.

[0054] 할로겐화 폴리머는 제 2 보호층 조성물의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 약 8-30중량%, 바람직하게는 약 10-20중량%의 수준으로 제 2 보호층 조성물에 포함되어야 한다. 제 2 보호층 조성물에 사용되는 용매 시스템은 약 100-220℃, 바람직하게는 약 140-180℃의 끓는점을 가져야 한다. 용매 시스템은 제 2 보호층 조성물의 총 중량을 100 중량%로 하였을 때, 약 70-92 중량%, 바람직하게는 약 80-90 중량%의 수준으로 사용되어야 한다.

**실시예**

[0055]

**바람직한 구체예의 상세한 설명**

[0056]

실시예

[0057] 다음의 실시예들은 본원 발명에 따른 바람직한 방법을 설명한다. 그러나 이러한 실시예들은 설명으로서 제공되는 것이며, 본원 발명의 전체 범위에 대한 제한으로서 제공되는 것이 아님을 이해하여야 한다.

[0058]

전형적인 도포 공정

[0059] 프라이머층을 도포하기에 앞서, 프라이머층에 의한 결함을 개선시키기 위하여, 기판을 단시간의 (약 15-60초) 산소 플라즈마 식각에 노출시켜 기판 표면을 깨끗하게 하거나 및/또는 화학적으로 활성화 시킴으로써 기판을 준비하는 것이 바람직하다. 아르곤과 같은 무거운 이온을 가지고 하는 플라즈마 포격 또한 결함을 개개선하는데 이로울 수 있다. 이러한 공정은 질화 규소에 대한 보호 코팅 시스템의 결함을 개선시키는데 특히 효과적이다.

[0060] 이러한 공정에 사용하기에 바람직한 기판에는 Si 기판, SiO<sub>2</sub> 기판, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판, 규소 기판 상의 SiO<sub>2</sub>, 규소 기판 상의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 유리 기판, 석영 기판, 세라믹 기판, 반도체 기판, 및 금속 기판이 있다.

[0061] 프라이머층을 구성하는 유기실란 용액은 약 500-5000 rpm, 바람직하게는 약 1000-2000 rpm으로 약 30-90초 동안 기판위에 회전식으로 적용된다. 이후 유기실란 분자를 많은 마이크로전자 기판에 존재하는 표면 히드록실기에 결합되는 연속 필름으로 압축시키기 위하여 약 60-90초 동안 약 100℃보다 큰 온도에서 베이킹된다. 프라이머층은 약 10 nm 미만, 더욱 바람직하게는 약 2-8 nm 미만의 평균 두께(5 이상의 상이한 지점에서 타원계로 측정)를 가지는 것이 바람직하다.

[0062] 제 1 보호층에 있어서, 열가소성 폴리머는 약 5-25중량%의 농도로 적합한 용매에 용해되고, 약 500-5000 rpm, 바람직하게는 약 1000-3000 rpm에서 약 30-90초 동안 기판 위에 회전 코팅된다. 열가소성 폴리머는 코팅을 건조시키기 위하여 약 80-130℃의 온도에서 약 60-120초 동안 소프트-베이킹 한 후, 제 1 보호층을 치밀화하고 이를 프라이머층에 단단히 결합시키기 위하여 약 130-225℃의 온도에서 약 60-90초 동안 최종 베이킹하게 된다. 스티렌-아크릴로니트릴 코팅을 베이킹하기 위한 바람직한 공정은 이들을 약 130℃의 온도에서 약 120초 동안 베이킹 한 후, 약 200℃의 온도에서 약 60초 동안 베이킹 하는 것이다. 폴리머 고형 수준 및 회전 조건은, 기판 상의

토포그래피 장치상에서 요구되는 커버리지 정도에 따라, 약 1-5  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 약 2-5  $\mu\text{m}$ 의 최종 코팅 두께를 얻도록 전형적으로 조절된다.

[0063] 제 2 보호층은 제 1 보호층에 관한 상기 기술된 방식과 유사한 방식으로 용매 용액으로부터 도포된다. 제 2 보호층을 도포하기 위하여 사용되는 용매는 제 1 보호층과의 유해한 상호작용을 최소화하도록 선택되어야 한다. 제 2 보호층은 약 1-5  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 약 2-5  $\mu\text{m}$ 의 평균 두께(5 이상의 상이한 지점에서 타원계로 측정)를 가지는 것이 바람직하다.

[0064] 보호층 또는 코팅은 습식 식각 공정이 완료된 후에 제거되는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 기술은 아세톤, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 또는 에틸 락테이트와 같은 마이크로전자 공정에 통상적으로 사용되는 용매로 코팅을 벗겨내는 것이다. 이 기술에서, 코팅된 기판은 코팅층이 완전히 용해될 때까지 용매를 분사하거나 용매에 침적시킨다. 이후 기판은 깨끗해 질 때까지 맑은 용매로 행구어진다. 본원에 설명된 보호 코팅 시스템은 아세톤과 같은 용매에서 열가소성층(제 1 코팅층)을 용해시킴으로써 쉽게 제거된다. 만약 존재한다면, 제 2 코팅층은 제 1 코팅층이 용해될 때 동시에 용해되거나 리프트된다.

[0065] 본원 발명을 실시하는 것은 식각 공정 동안 거의 리프트되지 않거나 전혀 리프트되지 않는 보호층 시스템을 결합할 것이다. 즉, 보호층 시스템은 약 83-87°C의 온도를 가지는 약 30-35 중량%의 KOH 수용액에서 약 2시간 동안 식각을 거칠 때, 약 3 mm 미만, 바람직하게는 약 2 mm 미만, 더욱 바람직하게는 약 1 mm 미만의 리프트를 보일 것이다. 리프팅은 보호층 시스템이 여전히 기판에 부착되어 있는 보호층 시스템 상에서 기판의 바깥쪽 가장자리로부터 가장 멀리 떨어져 있는 지점까지 측정함으로써 결정된다.

[0066] 더욱이, 본원 발명의 보호층 시스템은 식각 공정 동안 식각액 침투를 거의 또는 전혀 겪지 않을 것이다. 그러므로, 약 83-87°C 온도를 가지는 약 30-35 중량%의 KOH 수용액에서 약 2시간 동안 식각을 거쳤을 때, 본원 발명의 보호 시스템은, 10배 배율의 현미경으로 관찰하여, 기판의  $\text{cm}^2$  당 약 0.1 미만, 바람직하게는 기판의  $\text{cm}^2$  당 약 0.05 미만의 핀홀을 가질 것이다.

[0067] 실시예 1

[0068] 프라이머의 제조

[0069] 프라이머 I는 99.5 g의 크실렌에 0.5 g의 디페닐디클로로실란을 용해시키고, 0.2/0.45- $\mu\text{m}$ 의 폴리프로필렌 필터로 여과시켜 제조되었다.

[0070] 프라이머 II는 90 g의 이소프로판올과 10 g의 물에 0.5 g의 디페닐디메톡시실란을 용해시키고, 0.2/0.45- $\mu\text{m}$ 의 폴리프로필렌 필터로 여과시켜 제조되었다.

[0071] 프라이머 III는 0.5 g의 디페닐실란디올과 0.5 g의 페닐트리메톡시실란을 90 g의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME)와 10 g의 물에 용해시켜 제조되었다. 프라이머를 24시간 이상 동안 시효시켜, 실란이 부분적으로 가수분해 및 농축되게 하였다. 이후 프라이머는 0.2/0.45- $\mu\text{m}$ 의 폴리프로필렌 필터를 사용하여 여과되었다.

[0072] 프라이머 IV는 1.0 g의 디페닐실란디올과 1.0 g의 페닐트리메톡시실란을 88 g의 PGME와 10 g의 물에 용해시켜 제조되었다. 프라이머를 유사하게 시효시킨 후, 0.2/0.45- $\mu\text{m}$ 의 폴리프로필렌 필터를 사용하여 여과시켰다.

[0073] 실시예 2

[0074] 프라이머 V의 제조 (대조 프라이머)

[0075] 실시예 1과 유사한 방법으로, 1.0 g의 3-아미노프로필트리메톡시실란을 95 g의 PGME와 5 g의 물에 첨가함으로써 프라이머 V를 제조하였다. 24시간 동안 프라이머를 시효시켜, 실란을 부분적으로 가수분해 및 응축시켰다. 이후 0.2/0.45- $\mu\text{m}$ 의 폴리프로필렌 필터를 사용하여 프라이머를 여과시켰다.

[0076] 실시예 3

[0077] 프라이머 VI의 제조

[0078] 1몰의 N-(3-트리메톡시실릴)-프로필에틸렌디아민을 1몰의 디에틸 푸마르산과 혼합하고, 48시간 동안 실온에서 교반시켜 디에틸 푸마르산-개질된, 아미노 작용성 실란을 제조하였다. 두 성분의 즉각적 반응을 나타낸 혼합 공정은 발열반응이었다.

[0079] 1 g의 상기 개질된 실란을 90 g의 PGME와 10 g의 물에 용해시켜 프라이머 VI을 제조하였다. 상기 혼합물을 24 시간 내지 48 시간 동안 실온에서 시효시킨 후, 앞으로의 사용을 위하여 0.2/0.45- $\mu$ m의 폴리프로필렌 필터를 사용하여 여과시켰다.

[0080] 실시예 4

[0081] 프라이머 VII의 제조

[0082] 프라이머 VII은 3-(N-페닐)아미노프로필트리메톡시실란에 기초한 접착 프로모터인데, 이것은 폴리스티렌-코-아크릴로니트릴 폴리머, 특히 에폭시, 에스테스, 또는 클로로메틸 (염화 벤질)기와 같은 반응성 기를 함유하는 코팅에 매우 효과적이다. 프라이머 VII는 0.5 g의 방향족 아미노 실란을 90 g의 PGME와 10 g의 물에 용해시킴으로써 제조되었다. 상기 혼합물을 전술한 실시예와 유사한 방법으로 시효시키고, 0.2/0.45- $\mu$ m의 폴리프로필렌 필터를 사용하여 여과시켰다.

[0083] 실시예 5

[0084] 스티렌과 아크릴로니트릴의 코폴리머로부터 코팅 조성물 A와 B의 제조

[0085] 상업적으로 구입가능한 스티렌-아크릴로니트릴 수지는 코팅 제조에 직접 사용되었다. 조성물 A는 12 g의 폴리(스티렌-코-아크릴로니트릴) (SAN30:Mw = 185,000, 30 중량%의 아크릴로니트릴, Aldrich 사로부터 구입가능)을 44 g의 메틸 이소아밀 케톤(MIAK)과 44 g의 디(에틸렌 글리콜)디 메틸 에테르에 용해시켜 제조되었다. 조성물 B는 18g의 SAN30을 41 g의 메틸 이소아밀 케톤(MIAK)과 41 g의 디(에틸렌 글리콜)디메틸 에테르에 용해시켜 제조되었다. 두 코팅 조성물 모두 0.2/0.45- $\mu$ m의 폴리프로필렌 필터를 사용하여 두 번 여과시켰다. 대안적으로, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA)와 에틸 락테이트의 9:1 중량비의 혼합 용매가 또한 용매로서 사용되었다. 용매의 변화는 코팅재질 및 접착을 현저하게 변화시키지는 않았다.

[0086] 실시예 6

[0087] 터폴리머의 제조 및 터폴리머로부터 코팅 조성물 C의 제조

[0088] 본 절차에서는, 스티렌, 아크릴로니트릴, 및 글리시딜 메트아크릴레이트의 터폴리머가 제조되었다. 스티렌 및 글리시딜 메트아크릴레이트는 산화 알루미늄 칼럼을 통해 통과함으로써 정제되었다. 아크릴로니트릴은 5중량%의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액, 5 중량%의 NaOH 용액, 및 물로 연속하여 행구어, 폴리머의 가교결합을 야기할 수 있는 저해제와 아민 불순물을 제거함으로써 정제되었다. 이를 염화 칼슘 무수물을 사용하여 건조시킨 후 4-Å의 분자체로 체를 쳤다.

[0089] 1-인치의 교반 막대를 함유하는 500-ml의 2목 플라스크를 100 g의 시클로헥산온 (또는 PGMEA) 및 35 g의 스티렌, 10 g의 아크릴로니트릴과 5 g의 글리시딜 메트아크릴레이트를 함유하는 정제된 모노머의 혼합물로 채웠다. 다음으로, 300 mg의 2,2'-아조비스이소부틸니트릴(AIBN) (또는 벤조일 퍼옥사이드)을 저해제로서 상기 혼합물에 첨가하였다. 플라스크의 측면 목을 고무 셉텀으로 씌우고, 플라스크의 주된 목을 미네랄 오일을 함유하는 버블러에 연결된 냉각기의 상부 말단을 구비한 수냉식 냉각기에 연결하였다. 금속 스탠드에 전체 글라스 어셈블리를 고정시킨 후, 시스템을 바늘을 통해 질소로 퍼지시켜, 플라스크의 측면 목을 통해 산소를 제거하였다. 핫 플레이트를 사용하여 약 8시간 동안 플라스크를 가열하여 모노머 혼합물을 중합시켰다. 반응을 하는 동안, 반응기는 질소로 천천히 퍼지되어, 산소의 유입을 막는다. 이후 수득된 폴리머를 빠른-교반 블렌더에서 20중량%의 물을 함유하는 이소프로판올 또는 에탄올의 혼합물로 침전시켰다. 용매 또는 모노머 잔여물을 제거하기 위하여 여과시키고 진공-건조시켜 폴리머를 회수하였다. 반응 수율 또는 전환은 80% 내지 85% 였다. 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)는 폴리머의 중량 평균 분자량이 약 200,000 g/몰 이었음을 나타내었다 (폴리스티렌 표준으로).

[0090] 조성물 C (12.5% 고형)는 12.5 g의 회수된 건조 폴리머를 94.5 g의 PGMEA와 10.5 g의 에틸 락테이트에 용해시킴으로써 제조되었다. 이를 0.2/0.45- $\mu$ m의 폴리프로필렌 필터를 사용하여 두 번 여과시켰다.

[0091] 실시예 7

[0092] 터폴리머의 제조 및 터폴리머로부터 코팅 조성물 D의 제조

[0093] 스티렌, 아크릴로니트릴, 및 부틸 아크릴레이트의 터폴리머를 본 실시예에서 제조하였다. 스티렌과 아크릴로니트릴을 실시예 6에서 설명된 방법과 동일한 방법에 따라 정제하였다. 산화 알루미늄 칼럼을 통과시켜, 부틸 아크릴레이트를 정제하였다.

[0094] 30 g의 스티렌, 15 g의 아크릴로니트릴, 및 5 g의 부틸 아크릴레이트를 함유하는 정제된 모노머 혼합물을 PGMEA에서 중합시키고, 실시예 3에 설명된 방법과 동일한 방법을 사용하여 폴리머를 회수하였다. 본 시스템을 위한 중합의 전환 또는 수율은 약 80%이었다. 이 폴리머의 GPC 분자량(Mw)은 약 99,600 g/몰 (폴리스티렌 표준으로)이었다.

[0095] 15 g의 회수된 건조 폴리머를 76.5 g의 PGMEA와 8.5 g의 에틸 락테이트에 용해시켜 조성물 D (15% 고형)를 제조하였다. 이를 0.2/0.45- $\mu$ m의 폴리프로필렌 필터를 사용하여 두 번 여과시켰다.

[0096] 실시예 8

[0097] 쿼터폴리머의 제조 및 이 폴리머로부터 코팅 조성물 E의 제조

[0098] 본 과정에서는, 스티렌, 아크릴로니트릴, 부틸 아크릴레이트, 및 글리시딜 메트아크릴레이트의 쿼터폴리머를 제조하였다. 이를 달성하기 위하여, 스티렌, 부틸 아크릴레이트, 및 글리시딜 메트아크릴레이트를 산화 알루미늄 칼럼을 통과시켜 정제하였다. 5 중량%의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 중량%의 NaOH, 및 탈이온수로 행구어 아크릴로니트릴을 정제한 후, 염화 칼슘 무수물을 사용하여 건조시키고 분자체에 체를 쳤다.

[0099] 25 g의 스티렌, 15 g의 아크릴로니트릴, 5 g의 부틸 아크릴레이트, 및 5 g의 글리시딜 메트아크릴레이트를 함유하는 정제된 모노머의 혼합물을 중합시키고, 실시예 6에 설명된 방법에 따라 회수하였다. 본 시스템에 있어서의 중합 전환 또는 중합 수율은 약 80%였다. 본 폴리머의 GPC 분자량(Mw)은 약 124,600 g/몰 (폴리스티렌 표준으로).

[0100] 15 g의 회수된 건조 폴리머를 76.5 g의 PGMEA와 8.5 g의 에틸 락테이트에 용해시켜 조성물 E (15 중량% 고형)를 제조하였다. 이를 0.2/0.45- $\mu$ m의 폴리프로필렌 필터를 사용하여 두 번 여과시켰다.

[0101] 실시예 9

[0102] 코팅 조성물 F의 제조

[0103] 용액에서 스티렌과 아크릴로니트릴의 코폴리머 13.5 g (Mw = 165,000, 25% 아크릴로니트릴) 및 1.5 g의 폴리메틸 메트아크릴레이트 (PMMA, Mw = 120,000)를 혼합하여 조성물 F를 제조하였다. 코팅 조성물을 0.2/0.45- $\mu$ m의 폴리프로필렌 필터를 사용하여 여과시켰다.

[0104] 실시예 10

[0105] 코팅 조성물 G의 제조

[0106] 12 g의 염화 고무(American Tartaric Corporation사의 CLORTEX<sup>®</sup> 20)를 88g의 PGMEA에 용해시킨 후, 0.2/0.45- $\mu$ m의 폴리프로필렌 필터로 여과시켜 조성물 G를 제조하였다.

[0107] 실시예 11

[0108] 코팅 조성물 H의 제조

[0109] 10 g의 염화 PVC (Noven, Inc.사의 TempRite 674X571)를 90 g의 시클로헥산온에 용해시킨 후, 0.2/0.45- $\mu$ m의

폴리프로필렌 필터로 여과시켜 조성물 H를 제조하였다.

[0110]

실시에 12

[0111]

프라이머와 코팅 조성물 A-G를 도포하는 과정

[0112]

중심 부위에 알루미늄이 증착된 규소, 질화 규소, 또는 질화 규소 웨이퍼를 회전식-코팅기에 올리고, 적절히 중심에 두었다. 20,000 rpm<sup>2</sup>의 회전 가속 속도, 2,500 rpm의 회전 속도, 및 90초의 기간의 조건하에서, 웨이퍼를 먼저 약 20초 동안 아세톤으로 행구어, 가능한 오염물을 제거한 후, 5 내지 10 ml의 프라이머 분취량을 웨이퍼 위에 분배하였다. 약 40 내지 60초를 더 회전시킨 후, 균일한 프라이머층을 웨이퍼 상에서 수득하였다. 후속적으로, 기관과 프라이머 사이의 화학적 결합을 촉진시키고, 프라이머의 부분적 가황화를 촉진시키기 위하여, 상기 프라임된 웨이퍼를 100-130℃의 핫플레이트 상에서 1분 동안 베이킹하였다. 상기 프라임된 웨이퍼를 실온으로 냉각시킨 후, 특정 코팅 조성물(예컨대, 조성물 A) 층을 회전식으로 도포하고, 100℃의 핫플레이트 상에서 2분 동안, 130℃에서 1분 동안, 205℃에서 1분 동안 연속적으로 베이킹 하였다.

[0113]

실시에 13

[0114]

다양한 코팅/프라이머 조합에 대한 KOH 딥-에치 테스트

[0115]

테스트 장비는 30% 내지 35중량%의 KOH 수용액 약 4000 ml를 함유하는 유리 식각액 탱크를 포함하는데, 여기서 수평 배향의 테스트 기관을 지지하는 TEFLON<sup>®</sup> 웨이퍼 보트가 완전히 침적되었다. 내부 가열 유닛 또는 핫플레이트와 같은 외부 가열 유닛을 사용하여 식각액 용액을 가열하여, 식각액 온도를 85±1.5℃로 조절하였다. 일반적으로, 중심 원형 부위(대략 직경 2 인치)에 알루미늄이 증착된 4-인치의 규소, 질화 규소, 또는 질화 규소 웨이퍼가 테스트에 사용되었다. KOH에서 규소의 높은 식각 속도로 인하여, 규소 웨이퍼에 대하여 테스트는 단지 2 내지 4 시간 동안만 수행되었다. 질화 규소 웨이퍼에 대하여, 테스트는 8시간 이상으로 연장되었다. 식각 테스트 동안, 교반을 제공하기 위하여 용액은 질소를 사용하여 격렬하게 기포가 생겼다. 식각 이후, 웨이퍼 샘플을 제거하고, 행구고, 건조시킨 후, 핀홀과 가장자리 리프트 또는 코팅층의 탈착을 검사하였다.

[0116]

알루미늄은 KOH 용액에 대하여 매우 반응성이기 때문에, 코팅의 침투 (핀홀 또는 코팅의 나쁜 KOH 내성에 의한)가 알루미늄 부위가 사라짐으로써 나타났다. 방사 방향으로 웨이퍼 가장자리로부터 탈착된 코팅의 앞선까지의 거리는 프라이머/코팅 조합의 점착 품질을 측정할 때 사용되었다. 결과는 표 1에 나타나 있다.

표 1

표 1. 다양한 코팅/프라이머 조합에 대한 KOH 딥-에칭 테스트 결과

Table 1. KOH deep-etch test results for various coating/primer combinations.

실험 번호 Exp #	Substrate 기판	O <sub>2</sub> Plasma Etch O <sub>2</sub> 플라즈마 에칭	Primer-Etch 프라이머-에칭	Coating Composition 코팅 조성	Protective Coating Protective Coating	Bake Process 베이킹 공정	Results MM of Lifting 리프트 결과 (MM)	Comments 비고
1	Nitride	None 없음	None	A	100°C/120sec 130°C/120sec 205°C/60sec	4-30 mm	Control 제어	
2	Nitride + Al pad	None	None	A	100°C/120sec 130°C/120sec 205°C/60sec	4-25 mm	Control	
3	Silicon	None	None	A	100°C/120sec 130°C/120sec 205°C/60sec	Completely lifted	Control	
4	Nitride	Yes	III	A	100°C/120sec 130°C/120sec 205°C/60sec	2-3 mm		
5	Nitride + Al pad	Yes	III	A	100°C/120sec 130°C/120sec 205°C/60sec	1-3 mm		
6	Silicon	None	III	A	100°C/120sec 130°C/120sec 205°C/60sec	5-30 mm	가장자리 리프트가 균일하지 않음. Edge lift not uniform	
7	Nitride	Yes	III	B	100°C/120sec 130°C/120sec 205°C/60sec	1-3 mm		
8	Nitride + Al pad	Yes	III	B	100°C/120sec 130°C/120sec 205°C/60sec	1-3 mm		

Exp #	Substrate	O <sub>2</sub> Plasma Etch	Primer	Coating Composition	Protective Coating Bake Process	Results MM of Lifting	Comments
9	Silicon	None	III	B	100°C/120sec 130°C/120sec 205°C/60sec	3-25 mm	Edge lift not uniform
10	Nitride	Yes	IV	B	100°C/120sec 130°C/120sec 205°C/60sec	1-2 mm	
11	Nitride + Al pad	Yes	IV	B	100°C/120sec 130°C/120sec 205°C/60sec	1-3 mm	
12	Silicon	None	IV	B	100°C/120sec 130°C/120sec 205°C/60sec	10-40 mm	Edge lift not uniform
13	Nitride	Yes	IV	B	100°C/120sec 130°C/120sec 205°C/60sec	1-3 mm	
14	Nitride + Al pad	Yes	IV	B	100°C/120sec 130°C/120sec 205°C/60sec	2-3 mm	
15	Silicon	None	IV	B	100°C/120sec 130°C/120sec 205°C/60sec	8-26 mm	Edge lift not uniform
16	Nitride	Yes	V	A	100°C/120sec 130°C/120sec 250°C/60sec	1-5 mm	Edge lift not uniform

[0118]

Exp #	Substrate	O <sub>2</sub> Plasma Etch	Primer	Coating Composition	Protective Coating Bake Process	Results MM of Lifting	Comments
17	Nitride	Yes	V	A	100°C/120sec 130°C/120sec 250°C/60sec	3-7 mm	Edge lift not uniform
18	Nitride	None	VII	B	100°C/60sec 205°C/60sec	0	
19	Nitride + Al pad	None	VII	B	100°C/60sec 205°C/60sec	2-4 mm	
20	Silicon	None	VII	B	100°C/60sec 205°C/60sec	0	
21	Nitride	None	VI	C	100°C/60sec 205°C/60sec	4-6 mm	
22	Nitride	None	VI	C	100°C/60sec 205°C/60sec	3-4 mm	
23	Nitride	None	VII	C	100°C/60sec 205°C/60sec	0	
24	Nitride + Al pad	None	VII	C	100°C/60sec 205°C/60sec	0	

[0119]

Exp #	Substrate	O <sub>2</sub> Plasma Etch	Primer	Coating Composition	Protective Coating Bake Process	Results MM of Lifting	Comments
25	Silicon	None	VII	C	100°C/60sec 205°C/60sec	0	
26	Nitride	None	VII	D	100°C/60sec 205°C/60sec	1-2 mm	
27	Nitride + Al pad	None	VII	D	100°C/60sec 205°C/60sec	1-2 mm	
28	Silicon	None	VII	D	100°C/60sec 205°C/60sec	0	
29	Nitride	None	VII	E	100°C/60sec 205°C/60sec	0	
30	Nitride + Al pad	None	VII	E	100°C/60sec 205°C/60sec	1 mm	
31	Silicon	None	VII	E	100°C/60sec 205°C/60sec	0	
32	Nitride	None	VII	F	100°C/60sec 205°C/60sec	1-3 mm	
33	Nitride + Al pad	None	VII	F	100°C/60sec 205°C/60sec	1-2 mm	

[0120]

Exp #	Substrate	O <sub>2</sub> Plasma Etch	Primer	Coating Composition	Protective Coating Bake Process	Results MM of Lifting	Comments
34	Silicon	None	VII	F	100°C/60sec 205°C/60sec	1-2 mm	

[0121]

[0122]

실시예 14

[0123]

농축된 불화수소산에 대한 코팅 조합물의 내성

[0124]

본 실시예에 설명된 테스트는 불화수소산에 대한 코팅 조합물의 내성을 평가하기 위한 수단 및 불화수소산이 1.5-마이크론 두께의 코팅층을 침투하는데 걸린 시간을 제공하였다.

[0125]

실온에서, 49%의 HF 한 방울(대략 0.2 ml)을 알루미늄으로 중심 코팅된 규소 웨이퍼의 중앙에 떨어뜨리고, 또한 방울(대략 0.2 ml)을 알루미늄이 증착된 바깥쪽 부위에 떨어뜨렸다. 이후 불화수소산과 알루미늄의 반응으로부터 생성되는 수소 기포의 형성으로 지시되는, 코팅을 통과하는 불화수소산의 침투에 대하여 웨이퍼를 주의깊게 관찰하였다. 질화 규소-코팅된 웨이퍼가 테스트 기관으로서 사용되었을 때, 금색의 질화 규소층이 식각됨에 따라 불화수소산에 의한 코팅 침투가 관찰되었는데, 이후 회색의 규소 기관에 노출시켰다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

표 2

표 2. 농축 염화수소산에 대한 코팅 또는 코팅 조합에 대한 저항성 테스트  
 Table 2. Resistance of coating or coating combination to concentrated hydrofluoric acid.

Exp # 실험 번호	Substrate 기판	Primer 프라이머	Protective Coating 1	Bake Process Coating 1	Protective Coating 2	Bake Process Coating 2	Results
1	Silicon Nitride	None	A	130°C/60sec 205°C/5 min	None	N/A	Coating dissolved or destroyed 코팅이 용해 또는 파괴됨.
2	Silicon Nitride	None	A	130°C/60sec 205°C/5 min	G	130°C/60sec 205°C/5 min	No penetration observed after 30 minutes, substrate darkened
3	Silicon Nitride	V	G	130°C/60sec 205°C/5 min	None	N/A	No penetration observed after 30 minutes, substrate darkened
4	Silicon Nitride	I	G	130°C/60sec 205°C/5 min	None	N/A	No penetration observed after 30 minutes, substrate darkened
5	Silicon Nitride	II	G	130°C/60sec 205°C/5 min	None	N/A	No penetration observed after 30 minutes, substrate darkened
6	Silicon Nitride + Al Pad	VI	H	100°C/120sec 130°C/120sec 205°C/60sec	None	N/A	No penetration observed after 30 minutes, substrate darkened 기판이 어둡게 됨. 30분 후 어두운 침투도 관찰되지 않음.

[0126]  
 [0127]  
 [0128]  
 [0129]

실시에 15

혼합된 산에 대한 코팅 조합물의 내성에 관한 모의 테스트

본 테스트는 질산 (70중량%), 불화수소산 (49중량%), 및 인산 (85중량%)(HNO<sub>3</sub>:HF:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 3:1:4)의 혼합물을 식각액으로서 사용하는 기계적 배취 식각 시스템에서 수행되었다. 규소 웨이퍼를 웨이퍼 캐리어 보트에 담은 후, 식각액에 노출시키기 위한 공구에 넣었다. 전체 식각 공정 동안 (대략 30분), 웨이퍼는 굴러졌다. 웨이퍼가 제거될 때, 웨이퍼를 행구고 코팅 성능을 평가하였다. 테스트는 기판에 일정한 맑은 식각 용액을 공급하면서 실온에서 수행되었다. 결과는 표 3에 나타나있다.

표 3. 코팅된 산화물에 대한 프라이머/코팅 조합에 대한 혼합 산화물 내성  
 Table 3. Resistance of primer/coating combination to mixed acid etchants.

Exp #	Substrate 기판	Primer 프라이머	Protective Coating 1	Bake Process Coating 1	Protective Coating 2	Bake Process Coating 2	Results
1	Silicon	V	G	130°C/60sec 205°C/5 min	None	N/A	Materials lifted off substrate 소재층은 기판에서 리프트 되었다.
2	Silicon	V	A	130°C/60sec 205°C/5 min	None	N/A	Completely dissolved after 10 minutes exposure (10분 노출 후 완전히 용해됨.)
3	Silicon	None	A	130°C/60sec 205°C/5 min	None	N/A	Completely dissolved after 10 minutes exposure
4	Silicon	V	A	130°C/60sec 205°C/5 min	G	130°C/60sec 205°C/5 min	Material lifted off of substrate
5	Silicon	None	A	130°C/60sec 205°C/5 min	G	130°C/60sec 205°C/5 min	No observable lifting or penetration 리프트 또는 침투 관찰할 수 없음.
6	Silicon Dioxide	V	G	130°C/60sec 205°C/5 min	None	N/A	Material lifted off of substrate
7	Silicon Dioxide	None	A	130°C/60sec 205°C/5 min	G	130°C/60sec 205°C/5 min	Material lifted off of substrate 기판층에서 리프트 되었다.
8	Silicon	None	A	130°C/60sec 250°C/5 min	G	130°C/60sec 250°C/5 min	Minimal amount of lifting from the edge of the wafer observed after 10 minutes
9	Silicon	V	G	130°C/60sec 250°C/5 min	None	N/A	Random penetration of film causing a bubble effect. 반포 침투에 야기되는 필름의 무질서한 침투

Exp #	Substrate	Primer	Protective Coating 1	Bake Process Coating 1	Protective Coating 2	Bake Process Coating 2	Results
10	Silicon	II	G	130°C/60sec 250°C/5 min	None	N/A	Film completely lifted after 30 minutes of exposure 30분 노출 후 필름이 완전히 리프트됨.
11	Silicon	I	G	130°C/60sec 250°C/5 min	None	N/A	100% of film lifted after 5 minutes exposure 5분 노출 후 필름이 100% 리프트됨.
12	Silicon	II	A	130°C/60sec 250°C/5 min	G	130°C/60sec 250°C/5 min	Excellent coating, no lifting observed even after 30 minutes of exposure 우수한 코팅, 30분 노출 후 리프트가 관찰되지 않음.
13	Silicon	I	A	130°C/60sec 250°C/5 min	G	130°C/60sec 250°C/5 min	Excellent coating, no lifting observed even after 30 minutes of exposure 우수한 코팅, 30분 노출 후 리프트가 관찰되지 않음.

30분 노출 후에도 리프트가 관찰되지 않음  
우수한 코팅.

[0131]

**산업상 이용 가능성**

[0132]

반도체 및 MEMS 장비를 제조하는 동안 습식 식각 공정에 사용하기 위한 신규한 보호성 코팅층이 제공된다. 상기 코팅층은 프라이머층, 제 1 보호층, 및 선택적인 제 2 보호층을 포함한다. 프라이머층은 바람직하게는 용매 시스템에 유기 실란 화합물을 포함한다. 프라이머층은 바람직하게는 용매 시스템에 유기 실란 화합물을 포함한다. 제 1 보호층은 스티렌, 아크릴로니트릴, 및 선택적으로 (메트)아크릴레이트 모노머, 염화 비닐벤질, 및 말레산 또는 푸말산의 디에스테르와 같은 그밖의 다른 첨가-중합가능한 모노머로부터 제조된 열가소성 코폴리머를 포함한다. 제 2 보호층은 가열시 가교결합 될 수 있거나 되지 않을 수 있는 염화 폴리머와 같은 고도의 할로젠화 폴리머를 포함한다.