

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
G03F 7/30

(45) 공고일자 1999년 10월 01일

(11) 등록번호 10-0222513

(24) 등록일자 1999년 07월 06일

(21) 출원번호	10-1996-0053572	(65) 공개번호	특 1997-0028873
(22) 출원일자	1996년 11월 13일	(43) 공개일자	1997년 06월 24일
(30) 우선권주장	95-317035 1995년 11월 13일	일본(JP)	
	96-179872 1996년 06월 21일	일본(JP)	

(73) 특허권자	도쿄 오카 고교 가부시키키가이샤	나카네 히사시
(72) 발명자	일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠	나카마루코 150반지 다나베 마사히토
	일본 가나가와켄 후지사와시	다테이시 1초메 10-4
	와키야 가즈마사	
	일본 가나가와켄 치가사키시	하마미다이라 5-6-306
	고바야시 마사카즈	
	일본 가나가와켄 치가사키시	야바타 75-7
	나카야마 도시마사	
(74) 대리인	일본 가나가와켄 치가사키시	다카다 4초메 9-12
	이병호	

심사관 : 이치영

(54) 내식막용 박리액 조성물 및 이를 사용한 내식막 박리 방법

요약

본 발명은 (a)불화수소산과 금속 비함유 염기와의 염, (b)수용성 유기용매, (c)물 및 임의의 (d)내부식제를 포함하는 pH 5 내지 8의 내식막용 박리액 조성물에 관한 것이다. 내식막을 박리시키는 방법은 (1)금속 필름을 갖는 기판상에 내식막층을 형성하는 단계, (2)마스킹 패턴을 통해 내식막층을 노광시키고, 내식막층을 현상하여 내식막 패턴을 형성하는 단계 및 (3)마스킹로서 내식막 패턴을 사용하여 기판을 건식-에칭시키고, 불필요한 내식막 및 변형된 내식막 필름을 박리액 조성물로 박리시키는 단계를 포함한다.

명세서

[발명의 명칭]

내식막용 박리액 조성물 및 이를 사용한 내식막 박리 방법

[발명의 상세한 설명]

[발명의 목적]

[발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술]

본 발명은 내식막용 박리액 조성물 및 이를 사용한 내식막 박리 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 반도체 부품, 예를 들어 IC 및 LSI 또는 액정 패널부품의 제조에 유리하게 사용되고, 저온(실온)에서의 박리 성능이 높으며, 전기전도성 금속 필름을 부식시키지 않고, 매우 안정하며 용이하게 조작할 수 있는 내식막용 박리액 조성물 및 이를 사용한 내식막 박리 방법에 관한 것이다.

IC 및 LSI와 같은 반도체 부품 및 액정 패널 부품은, 기판상에 형성된 금속(예 : 알루미늄, 구리 또는 알루미늄 합금)의 전기도전성 필름 또는 기판상에 형성된 절연 필름(예 : SiO₂ 필름)에 감광성내식막을 균일하게 피복시키고, 내식막층을 노광시키거나 그 위에 전자 광선으로 이미지를 그린 후, 내식막층을 현상시켜 내식막 패턴을 형성하고, 마스크로서 패턴을 사용하여 전기전도성 금속 필름 또는 절연 필름을 선택적으로 에칭시켜 미세 회로를 형성한 다음, 불필요한 내식막층을 박리액으로 박리시킴으로서 제조된다.

내식막 박리용으로 통상 사용되는 내식막용 박리액에는 필수 성분으로서 알킬벤젠설포산을 포함하는 유기 설포산계 박리액 및 필수 성분으로서 유기 아민(예 : 모노에탄올아민)을 포함하는 유기 아민계 박리액이 포함된다. 그러나, 유기 설포산계 박리액은 이들을 고독성 유기 용매(예 : 페놀 화합물 또는 클로로벤젠)를 함유하기 때문에 박리액의 이용으로 작업효율이 불량하고 환경 문제가 유발될 뿐만 아니라 박리액이 기판상의 전기전도성 금속 필름을 부식시키는 등의 단점이 있다. 이와는 반대로, 유기 아민계 박리액은 유기 설포산계 박리액보다 독성이 적고, 유기 설포산계 박리액의 문제가 되는 폐수 처리를 필요로 하지 않으며, 건식-에칭, 회분화, 이온 이식 등과 같은 처리로 유발되는 변형된 필름을 박리시키는 데 효과적이고, Al, Cu 등이 위에 제공된 기판의 부식을 고도로 억제시킨다. 이러한 잇점 때문에, 유기 아민계 박리액이 현재 광범위하게 사용되고 있다.

그러나, 반도체 부품 또는 액정 패널 부품을 제조하는 공정에서 건식 에칭, 회분화, 이온 이식등과 같은

처리에 대한 최근의 엄격해지는 추세에의 결과로서, 이러한 처리는 본래의 유기 내식막 필름을 무기 특성을 갖는 필름으로 변형시키게 하였다. 변형된 필름은 유기 아민계 박리액으로도 충분히 박리시킬 수 없다. 유기 아민계 박리액의 또다른 단점은 이들이 60 내지 130℃의 비교적 고온에서 사용되기 때문에 그안에 함유된 가연성 유기 화합물이 휘발 및 인화될 위험이 있다. 그 결과, 박리 처리는 일반적으로 집화 방지 장치에서 수행되며, 많은 장치 및 비용을 요구하고 있다. 또한, 유기 아민계 박리액을 사용한 선행 기술의 박리 처리방법은 많은 시간을 요하기 때문에, 박리액은 고도의 처리량(단위 시간당 처리되는 웨이퍼의 수)이 요구되는 반도체 부품 및 액정 패널 부품을 제조하는데 사용하기가 불만족스럽다. 저온(실온)에서 사용할 수 있는 박리액이 제JP-A-64-88548호 및 제JP-A-5-259066호(본원에 사용된 용어 'JP-A'는 일본국 미심사 공개 특허권을 의미한다)에 기술되어 있지만, 상기 특허는 모두 유기 아민과 물을 포함하므로 박리 성능이 불충분하고 기판을 강력하게 부식시키는 단점이 있다.

이러한 상황에서, 본 발명자들은 제JP-A-8-202052호에서 상기 단점을 해결하고 불화알루미늄을 포함하거나 포함하지 않는 불화수소산, 즉 완충된 불화수소산, 수용성 유기 용매 및 내부식제를 포함하는 내식막용 박리액 조성물을 제안하였다. 그러나, 상기 내식막용 박리액 조성물이 불화수소산을 포함하기 때문에, 인체에 완전히 안전한 것은 아니고 조작하기도 곤란하다. 게다가, 상기 조성물은 산성이기 때문에, 박리 탱크를 박리제 컨테이너에 접속시키는 박리액 공급 설비를 포함하는 주변 장치를 부식시키기 쉽다. 상기 조성물의 다른 결점은 문제가 되는 내식막용 박리액 조성물의 폐기물 및 폐수의 처리가 필요하다는 것이다.

[발명이 이루고자 하는 기술적 과제]

본 발명자들은 상술된 과제를 해결한 내식막용 박리액 조성물을 개발하기 위해 예의 연구한 결과 (a)불화수소산과 금속 비함유 염기와, (b)수용성 유기 용매 및 (c)물을 포함하고 수소 이온 농도(pH)가 5 내지 8인 내식막용 박리액 조성물 및 이를 사용한 내식막 박리 방법이 단시간내에 저온 박리 처리를 수행하는데 효과적이고, 기판 및 주변 장치 등의 금속 박막을 부식시키지 않으며, 독성이 적고, 폐기물 및 폐수 처리를 용이하게 수행할 수 있음을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은 상기 내식막용 박리액 조성물에 (d)내부식제의 혼합이 조성물의 내부식 특성을 개선시킴을 발견하였다. 본 발명은 이러한 발견에 기초하여 완성되었다.

[발명의 구성 및 작용]

본 발명의 목적은 건식 에칭, 회분화, 이온 이식 등과 같은 처리에 기인하는 변형된 필름을 저온(실온)에서 단시간내에 박리시킬 수 있고 기판상의 금속 필름 또는 주변 장치를 부식시키지 않는 내식막용 박리액 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 안전성이 높고 용이하게 조작할 수 있으며 문제가 되는 폐기물 또는 폐수 처리가 불필요한 내식막용 박리액 조성물을 제공하는 것이다.

당해 목적 및 본 발명의 다른 목적은 (a)불화수소산과 금속 비함유 염기와, (b)수용성 유기 용매 및 (c)물을 포함하고 임의의 성분 (d)로서 내부식제를 포함하며 수소 이온 농도(pH)가 5 내지 8인 내식막용 박리액 조성물에 의해 달성되었다.

또한, 당해 목적 및 본 발명의 다른 목적은 (1)금속 필름을 포함하는 기판상에 내식막층을 형성하는 단계, (2)마스크 패턴을 통해 내식막층을 노광시키고, 내식막층을 현상하여 내식막 패턴을 형성하는 단계 및 (3)마스크로서 내식막 패턴을 사용하여 기판을 건식-에칭시키고, 불필요한 내식막 및 변형된 내식막 필름을 상술된 내식막용 박리액 조성물로 박리시키는 단계를 포함하는 내식막 박리 방법으로 달성된다.

상술된 바와 같이, 본 발명의 내식막용 박리액 조성물(이하, 간단히 '본 발명의 조성물'이라 한다)은 (a)불화수소산과 금속 비함유 염기와, (b)수용성 유기 용매 및 (c)물을 포함한다. 본원에 사용된 용어 '금속 비함유 염기'는 분자중에 어떠한 금속도 포함하지 않는 염기를 의미하며, 하이드록실아민, 유기 아민(예: 1급, 2급 또는 3급의 지방족, 지환족, 방향족 및 헤테로사이클릭 아민), 암모니아수 및 저급 알킬 4급 암모늄염 그룹(본원에 사용된 용어 '저급 알킬'은 '탄소수 1 내지 4(C₁ 내지 C₄)의 알킬'을 의미한다)이 포함된다. 하이드록실아민의 예에는 하이드록실아민 및 N,N-디에틸하이드록실아민이 포함된다. 1급 지방족 아민의 예에는 모노에탄올아민, 에틸렌디아민 및 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올이 포함된다. 2급 지방족 아민의 예에는 디에탄올아민, 디프로필아민 및 2-에틸아미노에탄올이 포함된다. 3급 지방족 아민의 예에는 디에틸아미노에탄올 및 에틸디에탄올아민이 포함된다. 지환족 아민의 예에는 사이클로헥실아민 및 디사이클로헥실아민이 포함된다. 방향족 아민의 예에는 벤질아민, 디벤질아민 및 N-메틸벤질아민이 포함된다. 헤테로사이클릭 아민의 예에는 피롤, 피롤리딘, 피롤리돈, 피리딘, 모르폴린, 피라진, 피페리딘, N-하이드록시에틸피페리딘, 옥사졸 및 티아졸이 포함된다. 탄소수 1 내지 4의 저급 알킬 4급 암모늄염 그룹의 예에는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 및 트리메틸(2-하이드록시에틸)-암모늄 하이드록사이드(콜린)가 포함된다. 바람직한 금속 비함유 염기는 암모니아수, 모노에탄올아민 및 테트라메틸암모늄 하이드록사이드이며, 이들 염기는 용이하게 이용할 수 있으며 안전하다. 금속 비함유 염기와 불화수소산과의 염을 불화수소의 농도가 50 내지 60%인 시판용 불화수소산에 금속 비함유 염기를 pH 5 내지 8이 되도록 하는 비율로 가하여 제조할 수 있다. 물론, 시판용 불화암모늄도 염으로서 이용할 수 있다.

본 발명의 조성물은 거의 5 내지 8의 중성 pH 값을 가진다. 이러한 pH 범위는 거의 중성인 성분 (a)를 사용하여 수득할 수 있다. 중성 pH를 수득하기 위해 첨가되는 금속 비함유 염기에 대한 불화수소산의 비율은 염기의 종류에 따라 달라지며, 따라서 절대적으로 제시될 수는 없다. 예를 들면, 암모니아수의 경우에, 목적하는 범위의 pH 값을 갖는 성분(a)는 몰농도가 동일한 암모니아수와 불화수소산을 1/1 용적의 비율로 혼합하여 제조할 수 있다. 에탄올아민의 경우, 목적하는 범위의 pH 값을 갖는 성분(a)는 모노에탄올아민 1mol과 1mol/l 불화수소산 1,000ml를 혼합하여 제조할 수 있다. 상기 특정한 범위의 pH 값을 갖는 성분(a)의 이용으로 본 발명의 조성물을 안전하게 조작할 수 있으며, 변형된 필름의 박리성을 유지하고 당해 조성물이 박리제 공급기를 포함하는 주변장치 또는 기판상의 금속막을 부식시키는 것을 억제할 수 있다. 게다가, 성분(a)의 낮은 불화수소 함량은 불화수소가 생성되는 경우 내식막 박리 공정에 요구되

는, 문제가 되는 폐기물 및 폐수처리의 필요성을 제거한다.

성분(a), (c) 및 (d)와 혼합될 수 있는 한, 임의의 유기 용매를 본 발명에서 성분(b)로서 사용할 수 있다. 통상의 유기 아민계 박리액 조성물에 사용되는 수용성 유기 용매를 사용할 수 있다. 수용성 유기 용매의 예에는 설펡사이드(예 : 디메틸 설펡사이드), 설펡(예 : 디메틸 설펡, 디에틸 설펡, 비스(2-하이드록시에틸) 설펡, 테트라메틸렌 설펡), 아마이드(예 : N,N-디메틸포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드), 락탐(예 : N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-프로필-2-피롤리돈, N-하이드록시메틸-2-피롤리돈, N-하이드록시메틸-2-피롤리돈), 이미다졸리디논(예 : 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 1,3-디에틸-2-이미다졸리디논, 1,3-디이소프로필-2-이미다졸리디논), 락톤(예 : γ -부티롤락톤, δ -발레롤락톤) 및 다가 알콜(예 : 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르); 및 이의 유도체가 포함된다. 이들 가운데, 디메틸 설펡사이드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 에틸렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르가 바람직한데, 그 이유는 이들 용매가 변형된 내식막 필름의 박리성을 야기하기 때문이다. 특히, 성분(b)로서 10중량% 이상의 에틸렌 글리콜을 포함하는 수용성 유기 용매의 이용은 당해 성분(b)를 포함하는 발명의 조성물이 천공된 내식막 패턴의 박리시에 금속 부착 기관의 부식을 고도로 억제한다는 점에서 바람직하다. 이 경우, 에틸렌 글리콜 함량이 높을수록 내부식 효과가 높기 때문에 에틸렌 글리콜만을 성분(b)로서 사용할 수 있다. 또한, 에틸렌 글리콜 40 내지 60중량%와 디메틸 설펡사이드 60 내지 40중량%의 혼합물이 유리하다.

본 발명의 조성물이 성분(a), (b) 및 (c)를 포함하는 경우, 성분(a)의 함량은 0.2 내지 8중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5중량%이고, 성분(b)의 함량은 30 내지 90중량%, 바람직하게는 40 내지

70중량%이며, 그 나머지가 성분(c)인 것이 바람직하다. 상기 제시된 각각의 범위내에서 성분의 함량을 조절함으로써, 변형된 필름의 박리성, 실온에서의 박리성 및 기관-내부식 특성이 개선된다. 특히, 박리시키려고 하는 내식막 필름이 쉽게 부식할 수 있는 금속 부착 기관, 예를 들어 부착된 Al, Al-Si 또는 Al-Si-Cu를 포함하는 기관상에 존재하는 경우에 상기 범위의 이용이 필수적이다. 성분(a)의 함량이 상기 특정화된 범위의 최저치보다 낮은 경우, 변형된 필름의 박리성이 손상된다. 이의 함량이 최고치보다 높은 경우, 기관 부식이 발생하기 쉽다.

상속된 성분(a) 내지 (c) 이외에도, 본 발명의 조성물은 성분(d)를 포함할 수 있다. 성분 (d)를 혼합함으로써, 본 발명의 조성물은 변형된 필름의 박리성을 저하시키지 않으면서 Al, Al-Si, Al-Si-Cu 기관과 같은 부식에 민감성인 기관의 부식을 더욱 효과적으로 억제시킬 수 있다. 성분(d)로서 사용되는 내부식제의 예는 방향족 하이드록실 화합물, 아세틸렌 알콜, 카복실 그룹-함유 유기 화합물과 이의 무수물, 트리아졸 화합물 및 당류가 포함된다. 방향족 하이드록실 화합물의 예에는 페놀, 크레졸, 크실렌올, 피로카테콜, 레소르시놀, 하이드로퀴논, 피로갈롤, 1,2,4-벤젠트리올, 살리실 알콜, p-하이드록시벤질 알콜, o-하이드록시벤질 알콜, p-하이드록시페닐 알콜, p-아미노페놀, m-아미노페놀, 디아미노페놀, 아미노레소르시놀, p-하이드록시벤조산, o-하이드록시벤조산, 2,4-디하이드록시벤조산, 2,5-디하이드록시벤조산, 3,4-디하이드록시벤조산 및 3,5-디하이드록시벤조산이 포함된다. 이들 중에서, 피로카테콜이 바람직하다.

아세틸렌 알콜의 예에는 2-부틴-1, 4-디올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 2-메틸-3-부틴-2-올, 3-메틸-1-펜틴-3-올, 3,6-디메틸-4-옥틴-3,6-디올, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올 및 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올이 포함된다. 이들 중에서, 2-부틴-1,4-디올이 바람직하다.

카복실 그룹-함유 유기 화합물 및 이의 무수물의 예에는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 말레산, 푸마르산, 벤조산, 프탈산, 1,2,3-벤젠트리카복실산, 글리콜산, 락트산, 말산, 시트르산, 아세트산 무수물, 프탈산 무수물, 말레산 무수물, 석신산 무수물 및 살리실산이 포함된다. 이들 중에서, 포름산, 프탈산, 벤조산, 프탈산 무수물 및 살리실산이 바람직하고, 프탈산, 프탈산 무수물 및 살리실산이 특히 바람직하다.

트리아졸 화합물의 예에는 벤조트리아졸, o-톨릴트리아졸, m-톨릴트리아졸, p-톨릴트리아졸, 카복시벤조트리아졸, 1-하이드록시벤조트리아졸, 니트로벤조트리아졸 및 디하이드록시프로필벤조트리아졸이 포함된다. 이들 중에서, 벤조트리아졸이 바람직하다.

당류의 예에는 D-솔비톨, 아라비톨, 만니톨, 슈크로스 및 전분이 포함된다. 이들 중에서, D-솔비톨이 바람직하다.

상기 열거된 내부식제는 단독으로 또는 이의 둘 이상의 배합물로 사용할 수 있다.

본 발명의 조성물이 성분(a) 내지 (d)를 포함하는 경우, 성분(a)의 함량은 0.2 내지 6중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5중량%이고, 성분(b)의 함량은 40 내지 80중량%, 바람직하게는 55 내지 75중량%이며, 성분 (d)의 함량은 0.5 내지 15중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10중량%이고, 그 나머지가 성분(c)인 것이 바람직하다. 각 성분의 양이 상기 제시된 범위를 벗어나는 경우, 조성물은 변형된 필름의 박리성 및 내부식 특성을 손상시킨다.

본 발명의 조성물은 수성 알칼리 용액으로 현상시킬 수 있는 포지티브 및 네가티브 내식막을 포함하는 임의의 내식막에 유리하게 이용할 수 있다. 내식막의 예에는 (i)나프토퀴논디아지드 화합물 및 노볼락 수지를 포함하는 포지티브 내식막, (ii)노광에 의해 산을 생성하는 화합물(이 화합물은 산에 의해 분해되어 알칼리 수용액에서 향상된 용해도를 나타낸다) 및 알칼리 가용성 수지를 포함하는 포지티브 내식막, (iii) 노광에 의해 산을 생성하는 화합물, 및 산에 의해 분해되어 알칼리 수용액에서 향상된 용해도를 나타내는 그룹을 함유하는 알칼리 가용성 수지를 포함하는 포지티브 내식막 및 (iv)노광에 의해 산을 생성하는 화합물, 가교 결합제 및 알칼리 가용성 수지를 포함하는 네가티브 내식막이 포함된다. 그러나, 본

발명의 조성물을 적용할 수 있는 내식막은 이로써 한정되는 것이 아니다.

본 발명의 내식막을 박리시키는 방법은 금속 필름을 갖는 기판에 상술된 내식막 조성물을 피복하여 내식막 층을 형성하고, 통상적인 방법으로 마스크 패턴을 통해 내식막 층을 노광시킨 후, 내식막 층을 현상하여 내식막 패턴을 형성하고, 마스크로서 내식막 패턴을 사용하여 공지된 기술로 기판을 건식 에칭시키고, 임의로 에칭된 기판을 회분화, 이온 이식등으로 추가 처리하고, 이어서 침지 또는 기타 수단에 의해 본 발명의 조성물로 기판을 처리하여 불필요한 내식막 및 변형된 내식막 필름을 제거함을 포함한다.

본 발명의 조성물은 내식막 필름이 심한 처리 조건하에서 변형되는 때에도 단시간내에 저온(실온)에서 내식막 필름을 박리시키는데 효과적이며, 부식하기 쉬운 기판, 예를 들어, Al, Al-Si 및 Al-Si-Cu 기판 또는 주변 장치를 부식시키지 않는다. 게다가, 본 발명의 조성물은 중성이고 안전하며, 조작이 쉽고, 불화 수소를 발생시키지 않으며, 폐기물 및 폐수의 처리가 쉽다는 추가의 잇점이 있다.

실시예를 참조로 하여 하기에 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 어느 면에서도 이들 실시예로서 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1 내지 7]

두께가 약 1.0 μm 인 증기-부착 Al-Si-Cu 필름을 갖는 규소 웨이퍼를 THMR-ip3300(Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.사 제조)를 사용하여 회전 피복에 의해 피복시키는데, 이것은 나프토크논디아지드 화합물 및 노볼락 수지를 포함하는 포지티브 내식막이다. 이 피막을 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 90초 동안 노출전 베이킹(baking)을 수행하여 두께 2.0 μm 의 내식막 층을 형성한다. 이 내식막 층을 마스크 패턴을 통해 NSR-2005i10D(Nikon Corp.사 제조)를 사용하여 노광시키고, 이어서 2.38중량%의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액으로 현상시켜 내식막 패턴을 형성시킨다. 이어서, 현상후 베이킹을 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 90초동안 수행한다.

상술된 내식막 패턴을 갖는, 두께 약 1.0 μm 의 증기-부착 Al-Si-Cu 필름을 포함하는 규소 웨이퍼를 에칭제로서 염소/삼염화붕소 혼합 기체로 에칭 장치 TSS-6000(Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.사 제조)를 사용하여 168초 동안 5Torr의 압력 및 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 단계 온도에서 에칭시킨다. 이어서, 산소/트리플루오로메탄 혼합 기체를 사용하여 30초 동안 20Torr의 압력 및 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 단계 압력에서 부식 후처리한다. 상기 처리후, 회분화 장치 TCA-2400(Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.사 제조)를 사용하여 0.3Torr의 압력 및 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 단계 온도 조건하에서 150초동안 산소 기체를 사용한 회분화 처리를 추가로 수행한다.

이렇게 처리된 규소 웨이퍼를 각각 표 1에 도시된 조성을 갖는 박리액 조성물중의 하나에 5분 동안 23 $^{\circ}\text{C}$ 에서 침지하여 박리 처리를 수행한다. 처리된 각각의 기판을 순수한 물로 세척시키고, 이어서 SEM(스캐닝 전자 현미경)으로 찍은 사진 검사에 의해 규소 웨이퍼로부터의 회분화 잔사의 박리성(변형된 필름의 박리성) 및, Al-Si-Cu 필름의 부식성을 평가한다. 이들 특성은 하기 표준에 따라 평가한다. 수득된 결과는 하기 표 1에 도시되어 있다.

[비교 실시예 1 내지 4]

박리액 조성물의 조성을 표1에 도시된 바와 같이 변화시키는 것을 제외하고는 변형된 필름의 박리성 및 부식성을 상기 실시예와 동일한 방식으로 평가한다. 수득된 결과는 하기 표 1에 도시되어 있다.

[표 1]

	내식막용 박리액 조성물 성분 (중량%)				변형된 필름의 박리성	부식성	pH
	성분(a)	성분(b)	성분(c)	성분(d)			
실시예 1	A · HF (1)	DMSO (49)	물 (50)	-	우량	우량	7.0
실시예 2	A · HF (2)	DMSO (88)	물 (10)	-	우량	우량	6.0
실시예 3	A · HF (1)	NMP (44)	물 (50)	PC (5)	우량	우량	7.5
실시예 4	MEA · HF (1)	DMI (50)	물 (48)	BT (1)	우량	우량	8.0
실시예 5	MEA · HF (1)	DMSO (70)	물 (24)	PC (5)	우량	우량	7.0
실시예 6	TMAH · HF(2)	DMSO (60)	물 (38)	-	우량	우량	5.0
실시예 7	A · HF (1)	NMP (49)	물 (45)	D-솔비톨 (5)	우량	우량	7.0
비교실시예 1	NH ₄ F · HF (1)	-	물 (99)	-	우량	불량	2.0
비교실시예 2	A · HF (2)	-	물 (98)	-	우량	불량	7.0
비교실시예 3	-	DMSO (50)	물 (45)	PC (5)	불량	우량	7.0
비교실시예 4	TMAH · HF(2)	-	물 (98)	-	우량	불량	7.0

(주)

평가

변형된 필름의 박리성

우량 : 충분한 박리성

불량 : 불충분한 박리

부식성

우량 : 부식되지 않음

불량 : 부식 됨

약어 :

A·HF : 불화암모늄염

MEA·HF : 불화수소산의 모노에탄올아민염

TMAH·HF : 불화수소산의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 염

DMSO : 디메틸 설펍사이드

DMI : 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논

NMP : N-메틸-2-피롤리돈

BT : 벤조트리아졸

PC : 피로카테콜

NHF·HF : 산성 불화암모늄

표 1에 도시된 결과에서 명백해진 바와 같이, 본 발명의 내식막용 박리액 조성물은 단시간내에 저온(실온)에서 변형된 필름을 충분히 박리시키는데 효과적이며, 중성에도 불구하고 기판을 부식시키지 않는다.

[실시예 8]

두께가 약 1.0 μm 인 증기-부착 Al-Si-Cu 필름을 갖는 규소 웨이퍼를 THMR-ip3300(Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.사 제조)를 사용하여 회전 피복에 피복시키는데, 이것은 나프토퀴논디아지드 화합물 및 노볼락 수지를 포함하는 포지티브 내식막이다. 이 피막을 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 90초 동안 노출전 베이킹을 수행하여 두께 2.0 μm 의 내식막 층을 형성한다. 이 내식막 층을 마스크 패턴을 통해 수축 돌출 노출 장치 NSR-2005i10D(Nikon Corp.사 제조)를 사용하여 i-선(365nm)으로 조사하고, 이어서 2.36중량%의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액으로 현상시켜 천공 내식막 패턴을 형성시킨다.

상술된 천공 내식막 패턴을 갖는, 두께 약 1.0 μm 의 증기-부착 Al-Si-Cu 필름을 포함하는 규소 웨이퍼를 에칭제로서 염소/삼염화붕소 혼합 기체로 에칭 장치 TSS-6000(Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd, 사 제조)를 사용하여 168초 동안 5Torr의 압력 및 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 단계 온도에서 에칭시킨다. 이어서, 산소/트리플루오로메탄 혼합 기체를 사용하여 30초 동안 20Torr의 압력 및 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 단계 압력에서 부식 후처리한다. 상기 처리후, 회분화 장치 TCA-2400(Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.사 제조)를 사용하여 0.3Torr의 압력 및 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 단계 온도 조건하에서 150초 동안 산소 기체를 사용한 회분화 처리를 추가로 수행한다.

이렇게 처리된 규소 웨이퍼를 에틸렌 글리콜 68.9중량%, 물 30중량%, 불화암모늄 1.0중량% 및 불화수소 0.1중량%를 포함하는 박리액 조성물에 20분 동안 23 $^{\circ}\text{C}$ 에서 침지시켜 박리 처리를 수행한다. 처리된 기판을 순수한 물로 세척하고, 이어서 SEM(스캐닝 전자 현미경)으로 찍은 사진 검사에 의해 규소 웨이퍼로부터 회분화 잔사의 박리성(변형된 필름의 박리성) 및, Al-Si-Cu 필름의 부식성을 평가한다. 그 결과, 내식막 필름은 기판상의 증기-부착 금속층을 부식시키지 않으면서 충분히 박리된 것으로 밝혀졌다. 상기 사용된 박리액 조성물의 pH는 8.0이었다.

[실시예 9]

실시예 8에 사용된 박리액 조성물 대신에 디메틸 설펍사이드/에틸렌 글리콜(1/1중량%) 68.9중량%, 물 30중량%, 불화암모늄 1.0중량% 및 불화수소 0.1중량%를 포함하는 박리액을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 박리 처리를 수행한다. 그 결과, 내식막 필름은 증기-부착 금속 층을 부식시키지 않으면서 충분히 박리되었다. 상기 사용된 박리액 조성물의 pH는 8.0이었다.

본 발명을 이의 특정한 양태를 참조로 하여 상세하게 기술하였을지라도, 본 기술분야의 전문가에게는 본 발명의 정신 및 범주를 벗어나지 않고도 이의 여러 가지 변화 및 변형이 본원내에서 수행될 수 있다는 것이 명백할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a)불화수소산과 금속 비함유 염기와의 염 0.2 내지 8중량%, (b)디메틸 설펍사이드(DMSO), 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논(DMI) 및 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르(DGME)로부터 선택된 하나 이상의 성분인 수용성 유기 용매 30내지 90중량% 및 나머지로 (c)물을 포함하는, pH5 내지 8의 내식막용 박리액 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분(d)로서 내부식제를 추가로 포함하는 내식막용 박리액 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 성분(a)의 함량이 0.2 내지 8중량%이고 성분(b)의 함량이 40내지 80중량%이며 성분(d)의 함량이 0.5내지 15중량%이고 그 나머지가 성분(c)인 내식막용 박리액 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분(a)가 하이드록실아민, 1급, 2급, 또는 3급 지방족, 지환족, 방향족 및 헤테로사이클릭 아민, 암모니아수 및 탄소수 1 내지 4의 저급 알킬 4급 암모늄염 그룹중에서 선택된 하나 이상의 금속 비함유 염기와 불화수소산과의 염인 내식막용 박리액 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 성분(a)가 불화암모늄인 내식막용 박리액 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 성분(b)가 에틸렌 글리콜 10중량% 이상을 포함하는 수용성 유기 용매인 내식막용 박리액 조성물.

청구항 7

제2항에 있어서, 성분(d)가 방향족 하이드록실 화합물, 아세틸렌 알콜, 카복실 그룹-함유 유기 화합물 및 이의 무수물, 트리아졸 화합물 및 당류중에서 선택된 하나 이상의 성분인 내식막용 박리액 조성물.

청구항 8

(1)금속 필름을 갖는 기판상에 내식막 층을 형성시키는 단계 (2)마스크 패턴을 통해 내식막 층을 노광시킨 후, 내식막층을 현상하여 내식막 패턴을 형성하는 단계 및 (3)마스크로서 내식막 패턴을 사용하여 기판을 건식-에칭시킨 후, 불필요한 내식막 및 변형된 내식막 필름을, (a)금속 비함유 염기와 불화수소산과의 염 0.2 내지 8중량%, (b)디메틸 설펡사이드(DMSO), 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘(DMI) 및 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르(DGME)로부터 선택된 하나 이상의 성분인 수용성 유기 용매 30 내지 90중량% 및 나머지로 (c) 물을 포함하는 pH 5 내지 8의 내식막용 박리액 조성물로 박리시키는 단계를 포함하는, 내식막 박리 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 내식막용 박리액 조성물이 성분(d)로서 내부식제를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 성분(a)의 함량이 0.2 내지 8중량%이고 성분(b)의 함량이 40내지 80중량%이며 성분(d)의 함량이 0.5내지 15중량%이고 그 나머지가 성분(c)인 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 성분(a)가 하이드록실아민, 1급, 2급, 또는 3급 지방족, 지환족, 방향족 및 헤테로사이클릭 아민, 암모니아수 및 탄소수 1 내지 4의 저급 알킬 4급 암모늄염 그룹중에서 선택된 하나 이상의 금속 비함유 염기와 불화수소산과의 염인 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 성분(a)가 불화암모늄인 방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 성분(b)가 에틸렌 글리콜 10중량% 이상을 포함하는 수용성 유기 용매인 방법

청구항 14

제9항에 있어서, 성분(d)가 방향족 하이드록실 화합물, 아세틸렌 알콜, 카복실 그룹-함유 유기 화합물 및 이의 무수물, 트리아졸 화합물 및 당류중에서 선택된 하나 이상의 성분인 방법.