



등록특허 10-2124505



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월18일

(11) 등록번호 10-2124505

(24) 등록일자 2020년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/42 (2006.01) G03F 1/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G03F 7/423 (2013.01)
G03F 1/103 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0147759

(22) 출원일자 2018년11월26일

심사청구일자 2018년11월26일

(65) 공개번호 10-2020-0061913

(43) 공개일자 2020년06월03일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130039307 A*

KR1020100133507 A*

KR1020100080321 A

KR1020000008553 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

임상우

서울특별시 강남구 압구정로 321, 32동 1005호 (압구정동, 한양아파트)

오은석

서울특별시 은평구 진관2로 57-37, 235동 401호 (진관동, 은평뉴타운우물골)

(74) 대리인

특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 6 항

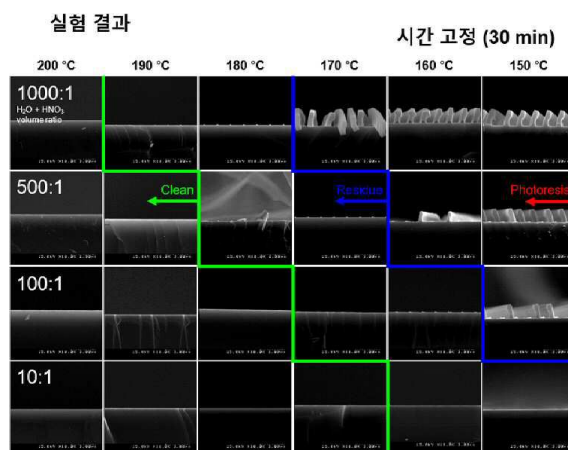
심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 포토레지스트 제거용 조성물 및 그를 이용한 포토레지스트의 제거방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 HNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 화합물; 및 물;을 포함하고, pH가 5 이하인, 포토레지스트 제거용 조성물을 제공한다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10049099

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국반도체연구조합

연구사업명 기타사업

연구과제명 Ge 및 III-V족 반도체 채널을 위한 토탈 Front-End 원천 세정기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교

연구기간 2018.04.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

HNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 화합물; 및 물;을 포함하고,

pH가 5 이하인, 포토레지스트 제거용 조성물에 있어서,

상기 포토레지스트 제거용 조성물의 NO_3^- 농도는 0.001~10M이고,

상기 화합물 및 상기 물의 부피비가 각각 1 : 10~1,000인, 포토레지스트 제거용 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 물은 100~250℃의 과열수인, 포토레지스트 제거용 조성물.

청구항 5

(a) HNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 화합물 및 물을 혼합하여 포토레지스트 제거용 조성물을 제조하는 단계;

(b) 표면 중 적어도 일부에 포토레지스트 층이 형성된 기재를 상기 조성물에 침지시키는 단계; 및

(c) 상기 조성물을 가열하여 상기 포토레지스트를 제거하는 단계;를 포함하고,

상기 포토레지스트 제거용 조성물의 pH는 5 이하이고,

상기 포토레지스트 제거용 조성물의 NO_3^- 농도는 0.001~10M이고,

상기 (a) 단계의 상기 화합물 및 상기 물의 부피비는 각각 1 : 10~1,000인, 포토레지스트의 제거방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 (b) 단계의 포토레지스트는 이온주입법 또는 건식식각으로 가교된, 포토레지스트의 제거방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 (c) 단계는 1~60분간 수행되는, 포토레지스트의 제거방법.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 조성물은 100~250℃로 가열되는, 포토레지스트의 제거방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 포토레지스트 제거용 조성물 및 포토레지스트의 제거방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 표면이 가교된 포토레지스트를 제거할 수 있는 포토레지스트 제거용 조성물 및 그를 사용한 포토레지스트의 제거방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 반도체 집적회로(semiconductor integrated circuit)은 다양한 기능을 처리하고 저장하기 위해 다수의 소자를 하나의 칩 안에 집적한 전자부품을 의미한다. 기존의 전자제품은 다이오드, 트랜지스터, 캐패시터, 저항 등과 같은 부품을 직접 연결하여 제조하였으나, 이러한 연결점의 취약점으로 인해 자주 고장이 발생하는 문제점이 있었다. 이를 해결하기 위해 전자부품을 평면으로 된 실리콘 웨이퍼 상에 인쇄하는 집적회로가 개발되었다.

[0004] 이러한 집적회로는 빛과 반응하여 가교되는 성질이 있는 포토레지스트(photoresist)를 이용하여 제조된다. 구체적으로, 산화, 증착 등의 공정 이후 포토레지스트를 도포하고, 원하는 회로구조를 수득할 수 있도록 마스크(mask)를 이용하여 특정 부위에만 노광(exposure)하여 포토레지스트를 가교시키고, 식각공정(etching)을 통해 원하는 형태로 기재를 부식시킨 후 포토레지스트를 제거한다.

[0005] 일반적으로 집적회로의 제조공정 중 이온주입 또는 건식식각 시 포토레지스트를 마스크로 사용한다. 이때, 포토레지스트의 표면이 가교되어 탄소 비율은 높으면서 수소 비율이 낮은 껍질층(crust)으로 변형되는데, 이러한 껍질층은 일반적인 유기물의 제거방법으로 제거되지 않는다. 따라서, 이를 제거하기 위한 추가적인 공정이 수반되는데, 일반적으로 이온주입된 포토레지스트는 플라즈마 애싱(plasma ashing)과 과산화황산 혼합물(Sulfuric peroxide mixture, SPM)을 이용하여 제거한다.

[0006] 그러나, 플라즈마 애싱 및 과산화황산 혼합물을 연속적으로 처리하는 경우 진공조건을 조성해야하며, 추가적인 공정단계로 인해 비용이 증가하는 문제점이 있다. 또한, 고농도의 황산을 사용하므로 대량의 폐기물이 발생하여 환경오염의 문제가 발생한다. 이에 따라 플라즈마 애싱과 과산화황산 혼합물을 대체할 수 있는 공정의 필요성이 증대되고 있으며, 황산을 대체하거나 사용량을 감축하기 위한 연구 또한 다수 진행되고 있다.

[0007] 특히, 1990년대 이후 환경에 대한 중요성이 부각되면서 반도체 산업의 기술적, 경제적 경쟁력 외에도 청정기술에 대한 요구가 증가하고 있으며, 소비자의 환경의식 또한 높아짐에 따라 환경친화적 제품을 구매하고자 하는 소비자가 증가하여 정부, 환경단체 등에서도 기업의 환경친화적 제품개발을 유도하고 있다. 이러한 변화에 따라 반도체 공정의 대표적 환경오염물질인 황산 사용량을 감소시키려는 사회적 압력이 높아지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 종래의 플라즈마 애싱 및 황산과산화물 혼합물을 연속처리하는 공정을 대체할 수 있는 신규한 포토레지스트의 제거방법을 제공하는 것이다.

[0009] 구체적으로, 폐기물의 배출이 적어 종래보다 환경오염이 적고, 단일공정으로 이온주입된 포토레지스트를 제거할 수 있어 공정비용을 절감할 수 있는 신규한 포토레지스트 제거용 조성물 및 그를 이용한 포토레지스트의 제거방

법을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명의 다른 목적은 실리콘 웨이퍼 등의 기재를 손상시키지 않아 미세패턴 구현이 용이함과 동시에 포토레지스트의 용해도가 높아 기재 상에 잔류하는 잔여물이 적어 기재의 재오염을 방지할 수 있는 포토레지스트 제거용 조성물 및 그를 이용한 포토레지스트의 제거방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면은 HNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 화합물; 및 물;을 포함하고, pH가 5 이하인, 포토레지스트 제거용 조성물을 제공한다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 포토레지스트 제거용 조성물의 NO_3^- 농도는 0.001~10M일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 화합물 및 상기 물의 부피비가 각각 1 : 10~1,000일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 물은 100~250℃의 과열수일 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 일 측면은, (a) HNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 화합물 및 물을 혼합하여 포토레지스트 제거용 조성물을 제조하는 단계; (b) 표면 중 적어도 일부에 포토레지스트 층이 형성된 기재를 상기 조성물에 침지시키는 단계; 및 (c) 상기 조성물을 가열하여 상기 포토레지스트를 제거하는 단계;를 포함하는, 포토레지스트의 제거방법을 제공한다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 포토레지스트 제거용 조성물의 pH는 5 이하일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 포토레지스트 제거용 조성물의 NO_3^- 농도는 0.001~10M일 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계의 상기 화합물 및 상기 물의 부피비는 각각 1 : 10~1,000일 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계의 포토레지스트는 이온주입법 또는 건식식각으로 가교된 것일 수 있다.

[0020] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계는 1~60분간 수행될 수 있다.

[0021] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 조성물은 100~250℃로 가열될 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 일 측면에 따르면, 종래의 플라즈마 애싱 및 황산과산화물 혼합물을 연속처리하는 공정을 대체할 수 있는 신규한 포토레지스트의 제거방법을 제공할 수 있다.

[0023] 구체적으로, 상기 포토레지스트의 제거방법은 폐기물의 배출이 적어 종래보다 환경오염이 적고, 단일공정으로 이온주입된 포토레지스트를 제거할 수 있어 공정비용을 절감할 수 있다.

[0024] 또한, 상기 포토레지스트 제거용 조성물 및 그를 이용한 포토레지스트의 제거방법은 실리콘 웨이퍼 등의 기재를 손상시키지 않아 미세패턴 구현이 용이함과 동시에 포토레지스트의 용해도가 높아 기재 상에 잔류하는 잔여물이 적어 기재의 재오염을 방지할 수 있다.

[0025] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 사용된 반응기의 개형을 도시한 것이다.

도 2는 실험예 1에서 포토레지스트 제거용 조성물 및 과열수의 포토레지스트 제거효과를 확인하기 위해 주사전 자현미경으로 표면 일부에 포토레지스트 층이 형성된 실리콘 웨이퍼 및 포토레지스트 제거공정 후의 웨이퍼를 촬영한 것이다.

도 3은 실험예 2에 따라 본 발명의 포토레지스트 제거용 조성물 중의 화합물 및 물의 부피비와 상기 조성물의 온도를 달리하며 포토레지스트 제거공정을 수행한 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 실험예 3에 따라 본 발명의 포토레지스트 제거용 조성물 중의 화합물 및 물의 부피비와 공정시간을 달리

하며 포토레지스트 제거공정을 수행한 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 실험예 4에 따라 본 발명의 포토레지스트 제거용 조성물의 조성, 농도 및 pH를 달리하며 포토레지스트 제거공정을 수행한 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 실험예 4에 따라 포토레지스트 제거용 조성물의 조성, 농도 및 pH를 달리하며 포토레지스트 제거공정을 수행한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0029] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0030] 본 명세서에서 수치적 값의 범위가 기재되었을 때, 이의 구체적인 범위가 달리 기술되지 않는 한 그 값은 유효 숫자에 대한 화학에서의 표준규칙에 따라 제공된 유효 숫자의 정밀도를 갖는다. 예를 들어, 10은 5.0 내지 14.9의 범위를 포함하며, 숫자 10.0은 9.50 내지 10.49의 범위를 포함한다.
- [0031] 본 명세서에서 각 공정에서 온도, 기압 등의 조건은 특별한 기재가 없는 한 상온, 상압에서 수행될 수 있다.
- [0032] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0033] 포토레지스트 제거용 조성물
- [0034] 본 발명의 일 측면에 따른 포토레지스트 제거용 조성물은, HNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 화합물; 및 물;을 포함하고, pH가 5 이하일 수 있다.
- [0035] 포토레지스트는 빛을 쏘었을 때 내약품성이 높은 경질막으로 변화하는 감광성 재료로, 반도체의 제조공정 등에서 이온주입 또는 건식식각 시 원하는 부분에 패턴을 형성하기 위한 마스크로 사용된다. 그러나, 상기 공정에서 포토레지스트의 표면이 가교되어 일반적인 방법으로 제거할 수 없다.
- [0036] 이러한 이온주입된 포토레지스트의 제거방법으로 플라즈마 애싱과 과산화황산 혼합물을 이용한다. 다만, 이러한 방법은 고농도의 황산을 사용하여 과량의 환경폐기물이 발생하고, 진공환경이 필요하며 공정단계가 복잡하여 비용이 증가하는 문제점이 있다.
- [0037] 본 발명의 포토레지스트 제거용 조성물은 일반적인 반도체 공정에 사용되는 약품으로 제거하기 어려운, 높은 농도로 이온주입된 포토레지스트(high dose ion implanted photoresist) 및 그의 측벽 잔여물(side wall residue)를 제거할 수 있다.
- [0038] 예를 들어, 상기 포토레지스트 제거용 조성물은 두께가 0.1 내지 $10\mu\text{m}$, 폭이 0.1 내지 $10\mu\text{m}$ 이고 이온주입된 도즈(dose)가 5×10^{12} 내지 $5 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ 이며 이온주입된 에너지가 1 내지 100keV인 포토레지스트를 완벽히 제거할 수 있다. 상기 포토레지스트의 패턴은 특정 구조로 한정되지 않고, 모든 구조의 포토레지스트 제거에 사용될 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 포토레지스트 제거용 조성물을 사용하면 종래에 비해 환경폐기물 발생량이 감소하여 친환경적이고, 단일공정으로 포토레지스트를 제거할 수 있어 공정비용을 절감할 수 있다.
- [0040] 포토레지스트 제거용 조성물이 상기 화합물이 아닌 상이한 첨가제를 포함하면, 기재에 손상을 주거나 포토레지스트 제거효과가 열등할 수 있다.
- [0041] 상기 포토레지스트 제거용 조성물의 NO_3^- 농도는 0.001 내지 10M, 바람직하게는, 0.0156 내지 1.56M일 수 있다. NO_3^- 농도는 0.001M 미만이면 포토레지스트 제거공정에서 표면층(crust) 또는 잔여물(residue)이 잔류할 수 있

고, 10M 초과이면 기체가 손상될 수 있다. 상기 포토레지스트 제거용 조성물과 상이한 종류의 화합물을 포함하는 조성물의 NO_3^- 농도는 상기 범위에 해당하여도 원하는 효과에 도달하지 못할 수 있다.

- [0042] 상기 화합물 및 상기 물의 부피비가 각각 1 : 10~1,000일 수 있다. 상기 물의 부피비가 10 미만이면 기체가 손상될 수 있고, 1,000 초과이면 포토레지스트 제거효과가 불량할 수 있다.
- [0043] 상기 물은 100~250℃, 바람직하게는, 150~200℃의 과열수일 수 있다. 상압에서 물의 끓는점은 100℃이므로, 상기 과열수는 고압조건에서 형성될 수 있다. 상기 물의 온도가 100℃ 미만이면 포토레지스트 제거효과가 불량할 수 있고, 250℃ 초과이면 기체를 손상시킬 수 있다.
- [0044] 포토레지스트의 제거방법
- [0045] 본 발명의 일 측면에 따른 포토레지스트의 제거방법은, (a) HNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 화합물 및 물을 혼합하여 포토레지스트 제거용 조성물을 제조하는 단계; (b) 표면 중 적어도 일부에 포토레지스트 층이 형성된 기체를 상기 조성물에 침지시키는 단계; 및 (c) 상기 조성물을 가열하여 상기 포토레지스트를 제거하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 (a) 단계에서 제조된 포토레지스트 제거용 조성물의 pH, NO_3^- 농도 및 부피비 등은 전술한 바와 동일하다.
- [0047] 상기 포토레지스트의 제거방법은 종래의 고진공조건을 요구하는 플라즈마 애싱 공정을 생략할 수 있어 단위시간당 생산량이 현저히 우수할 수 있다. 과산화황산 혼합물을 사용하던 종래기술과 달리, 환경에 무해한 물을 주로 사용하여 보다 친환경적이며, 공정비용 또한 절감할 수 있다.
- [0048] 상기 제거방법은 기체의 손상이 적어 보다 용이하게 미세패턴을 구현할 수 있다. 또한, 이온주입된 포토레지스트를 완전히 용해시킨 후 제거할 수 있어 잔여물이 없으므로 기체의 재오염을 방지할 수 있다.
- [0049] 상기 (a) 내지 (c) 단계는 모두 동일한 반응기 내에서 수행되는, 원포트(one-pot)공정으로 수행될 수 있다. 이에 따라 상기 제거방법은 종래의 포토레지스트 제거방법인 플라즈마 애싱 및 과산화황산 혼합물을 이용한 것에 비해 간이하며, 환경폐기물을 적게 배출할 수 있다.
- [0050] 상기 (b) 단계의 포토레지스트 층은 반도체 제조공정에 일반적으로 사용되는 모든 방식으로 형성될 수 있고, 상기 포토레지스트는 이온주입법 또는 건식식각으로 가공된 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 포토레지스트는 두께가 0.1 내지 10 μm , 폭이 0.1 내지 10 μm 이고 이온주입된 도즈가 5×10^{12} 내지 $5 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ 이며 이온주입된 에너지가 1 내지 100keV일 수 있다. 상기 포토레지스트의 패턴은 특정 구조로 한정되지 않고, 상기 제거방법으로 모든 구조의 포토레지스트를 제거할 수 있다.
- [0051] 상기 (c) 단계는 100~250℃, 바람직하게는, 150~200℃에서 1~60분간 수행될 수 있다. 물의 끓는점은 상압에서 100℃이므로, 상기 제거방법은 고압에서 수행될 수 있다. 따라서, 상기 (a) 내지 (c) 단계는 고온, 고압 조건의 조성이 가능한 반응기(hydrothermal autoclave reactor)에서 수행될 수 있다. 이러한 반응기의 일 예시를 도 1에 도시하였다.
- [0052] 도 1을 참고하면, 상기 반응기는 케이스(case) 내부에 PTFE(polytetrafluoroethylene) 재질의 반응조가 구비된 것으로 상기 반응기를 가열함으로써 100℃ 이상의 과열수를 제조할 수 있다.
- [0053] 예를 들어, 상기 PTFE 반응조 내부에 상기 포토레지스트 제거용 조성물을 주입하고, 상기 조성물에 이온주입된 포토레지스트가 패턴닝된 실리콘 웨이퍼를 침지시킨 후, 상기 PTFE 반응조를 덮개(PTFE cover)로 밀봉 후 외부의 덮개(stainless steel cover)로 재차 밀봉시키고 이를 고정시킨 후 가열하면 과열수를 포함하는 포토레지스트 제거용 조성물로 포토레지스트를 제거할 수 있다.
- [0054] 상기 (c) 단계 이후 포토레지스트가 제거된 반도체를 물로 10초 내지 1분간 세정하여 포토레지스트의 잔여물이 용해된 조성물을 제거할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 포토레지스트의 제거방법은 상기 포토레지스트 제거용 조성물 중 상기 화합물의 농도가 높을수록, 온도가 높을수록 그 효과가 향상될 수 있다.
- [0056] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으

로 기재하도록 한다.

[0057] 제조예

[0058] 실리콘 웨이퍼(silicon wafer) 상에 종래의 포토리소그래피 공정을 통해 $1.8\mu\text{m}$ 의 두께, $0.7\mu\text{m}$ 의 폭의 일직선이 반복되도록 패터닝하여 이온주입된 포토레지스트를 제조하였다. 상기 포토레지스트의 제조 시 이온주입된 도즈(dose)는 $5 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ 이고, 이온주입된 에너지는 30keV이다.

[0059] 실시예

[0060] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 사용된 반응기의 개형을 도시한 것이다.

[0061] 상기 반응기에서 HNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 또는 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1부피부 및 물 10 내지 1,000 부피부를 혼합하여 포토레지스트 제거용 조성물을 제조하였다.

[0062] 상기 제조예의 실리콘 웨이퍼를 상기 포토레지스트 제거용 조성물 중에 투입하고, 반응기를 밀봉한 다음 150 내지 200°C 로 가열하여 과열수를 형성하고, 5 내지 60분간 포토레지스트 제거공정을 수행하였다.

[0063] 실험예 1

[0064] 상기 제조예의 실리콘 웨이퍼를 200°C 의 과열수 또는 HNO_3 를 포함하는 상기 실시예의 포토레지스트 제거용 조성물에 60분 동안 침지시켜 포토레지스트 제거공정을 수행하고, 물로 세정하였다.

[0065] 상기 실험결과를 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 촬영하여 도 2에 나타내었다.

[0066] 도 2를 참고하면, SEM 사진 중 좌측은 상기 제조예의 포토레지스트이고, 중앙은 200°C 의 과열수로 포토레지스트 제거공정을 수행한 후의 웨이퍼 표면이며, 우측은 상기 실시예의 HNO_3 포토레지스트 제거용 조성물로 포토레지스트 제거공정을 수행한 후의 웨이퍼 표면이다.

[0067] 200°C 의 과열수에 상기 웨이퍼를 60분간 침지시켜 제거공정을 수행한 경우, 포토레지스트의 일부가 제거되었으나 포토레지스트의 표면(crust)과 잔여물(residue)이 잔류함을 확인할 수 있다.

[0068] 반면, 상기 실시예의 포토레지스트 제거용 조성물을 사용하여 제거공정을 수행한 경우, 실리콘 웨이퍼 표면의 모든 포토레지스트가 제거되었음을 확인할 수 있다.

[0069] 실험예 2

[0070] 상기 제조예의 실리콘 웨이퍼를 HNO_3 를 포함하는 상기 실시예의 포토레지스트 제거용 조성물 중 HNO_3 의 농도 및 상기 조성물의 온도를 조절하며 30분 동안 침지시켜 포토레지스트 제거공정을 수행하고, 물로 세정하였다.

[0071] 상기 실험결과를 SEM으로 촬영하여 도 3에 나타내었다.

[0072] 도 3을 참고하면, 포토레지스트의 제거 효과에 따라 포토레지스트가 제거되지 않은 단계(Photoresist), 잔여물이 남은 단계(Residue) 및 포토레지스트가 전부 제거된 단계(Clean)으로 구분하여 표시하였다.

[0073] HNO_3 의 농도가 높고, 온도가 높을수록 포토레지스트의 제거효과가 향상됨을 확인할 수 있다. 구체적으로, 물 및 HNO_3 의 부피비가 1,000 : 1이면 170°C 미만에서 포토레지스트가 제거되지 않고, 190°C 미만에서 잔여물이 남으며 200°C 이상에서 모든 포토레지스트가 제거됨을 확인할 수 있다.

[0074] 물 및 HNO_3 의 부피비가 500 : 1이면 160°C 미만에서 포토레지스트가 제거되지 않고, 180°C 미만에서 잔여물이 남으며 190°C 이상에서 모든 포토레지스트가 제거됨을 확인할 수 있다.

[0075] 물 및 HNO_3 의 부피비가 100 : 1이면 150°C 미만에서 포토레지스트가 제거되지 않고, 170°C 미만에서 잔여물이 남으며 180°C 이상에서 모든 포토레지스트가 제거됨을 확인할 수 있다.

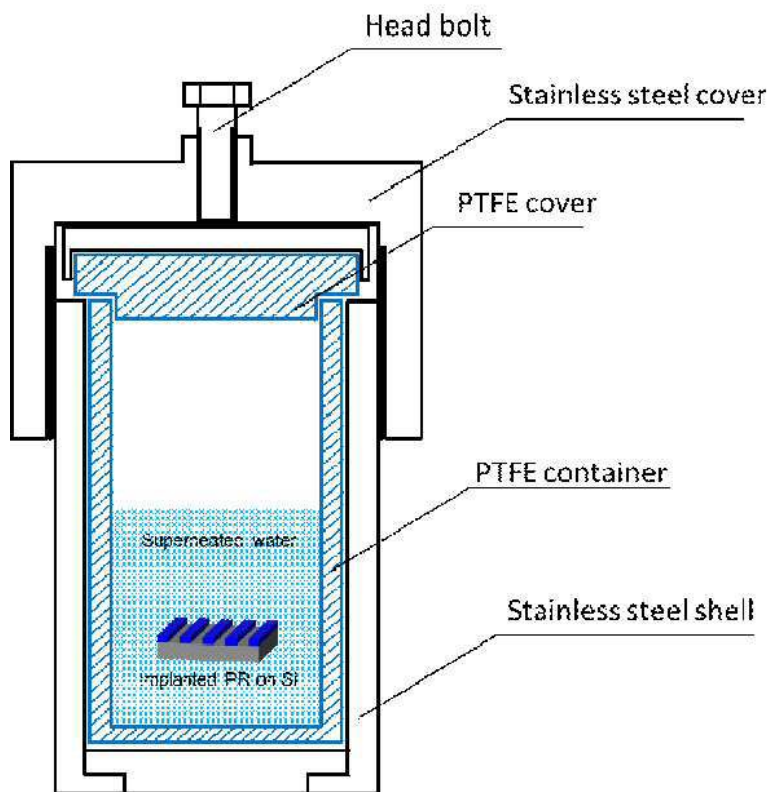
[0076] 물 및 HNO_3 의 부피비가 10 : 1이면 160°C 미만에서 포토레지스트 잔여물이 제거되지 않고, 170°C 이상에서 모든 포토레지스트가 제거됨을 확인할 수 있다.

[0077] 실험예 3

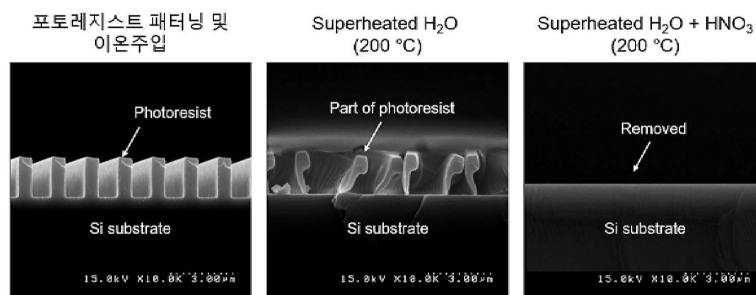
- [0078] 상기 제조예의 실리콘 웨이퍼를 HNO_3 를 포함하고 온도가 200°C 인 상기 실시예의 포토레지스트 제거용 조성물 HNO_3 농도 및 공정시간을 조절하며 포토레지스트 제거공정을 수행하고, 물로 세정하였다.
- [0079] 상기 실험결과를 SEM으로 촬영하여 도 4에 나타내었다.
- [0080] 도 4를 참고하면, 상기 포토레지스트 제거용 조성물의 물 및 HNO_3 부피비가 1,000 : 1이고, 공정시간이 5분인 경우에만 잔여물이 잔류하였고, 나머지 조건에서는 모든 포토레지스트가 제거됨을 확인할 수 있다.
- [0081] 실험예 4
- [0082] 상기 제조예의 실리콘 웨이퍼를 온도가 200°C 인 상기 실시예의 포토레지스트 제거용 조성물의 조성, 농도 및 pH를 조절하며 60분간 침지시켜 포토레지스트 제거공정을 수행하고, 물로 세정하였다.
- [0083] 상기 실험결과를 SEM으로 촬영하여 도 5 및 6에 나타내었다.
- [0084] 도 5를 참고하면, 상기 조성물의 첨가제에 따라 포토레지스트 제거 효과는 상이하나, 첨가제가 HNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 또는 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 이고, pH가 5 이하이며 NO_3^- 의 농도가 0.0156M 이상이면 포토레지스트를 전부 제거할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0085] 구체적으로, HNO_3 를 첨가제로 사용하면 pH가 모든 경우에 5 이하이나, NO_3^- 농도는 0.0156M 이상인 때에만 모든 포토레지스트가 제거되었다.
- [0086] NH_4NO_3 를 첨가제로 사용하면 pH가 5 이하인 1.56M의 농도에서만 모든 포토레지스트가 제거되었다.
- [0087] $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 를 첨가제로 사용하면 pH가 5 이하인 1.56M의 농도에서만 모든 포토레지스트가 제거되었다.
- [0088] $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 를 첨가제로 사용하면 pH가 5 이하이며 농도가 0.0156M 이상인 경우 모든 포토레지스트가 제거되었다.
- [0089] $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 를 첨가제로 사용하면 pH가 5 이하이며 농도가 0.0156M 이상인 경우 모든 포토레지스트가 제거되었다.
- [0090] 도 6을 참고하면, 상기 조성물의 첨가제가 NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH , 또는 NH_4OH 이면 pH 및 농도와 무관하게 포토레지스트를 제거할 수 없음을 확인할 수 있다.
- [0091] 구체적으로, pH가 5 이상이거나, NO_3^- 를 포함하지 않는 첨가제는 과열수에 첨가하여도 포토레지스트를 제거할 수 없고, 오히려 첨가제로 NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 또는 NH_4OH 를 사용하면 기관으로 사용된 실리콘 웨이퍼를 손상시키는 문제가 있다.
- [0092] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0093] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

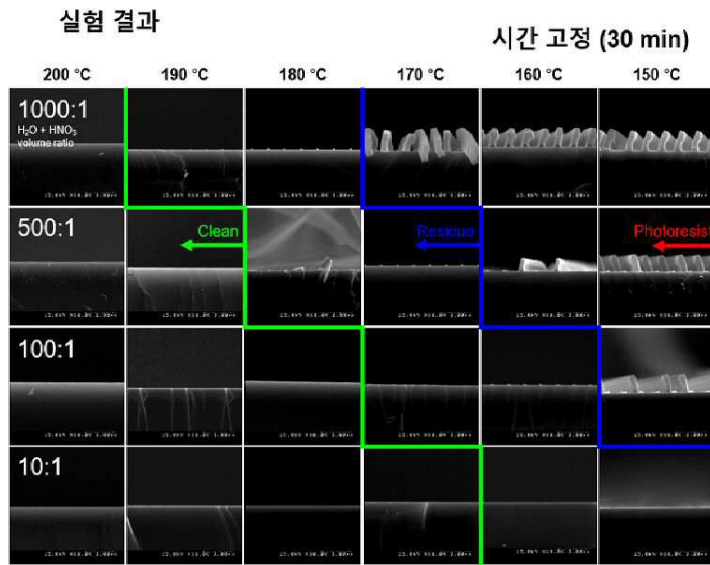
도면1



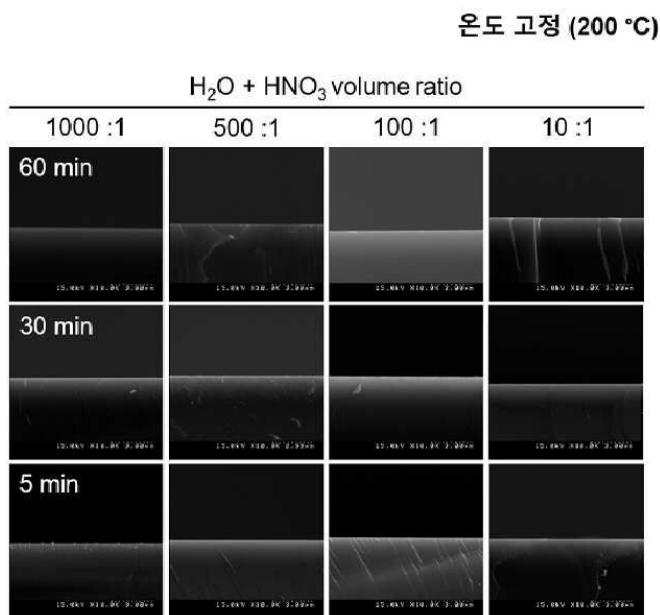
도면2



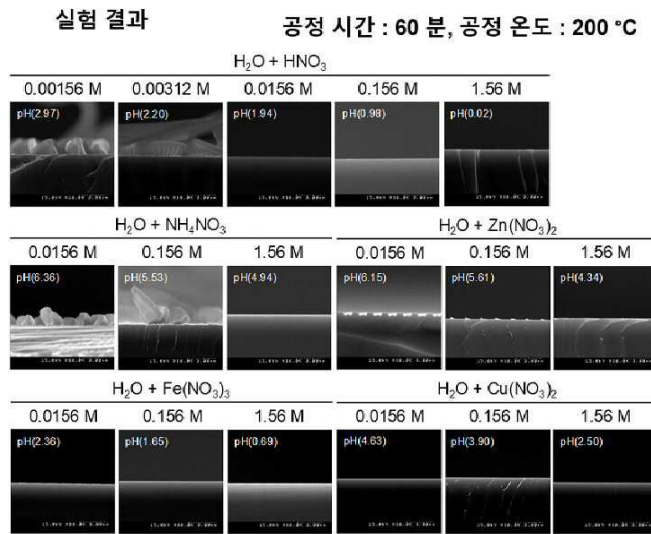
도면3



도면4



도면5



도면6

