



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월15일
(11) 등록번호 10-2240647
(24) 등록일자 2021년04월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 13/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 13/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0035221
(22) 출원일자 2018년03월27일
심사청구일자 2021년02월16일
(65) 공개번호 10-2018-0109745
(43) 공개일자 2018년10월08일
(30) 우선권주장
1020170039127 2017년03월28일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130042273 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
주식회사 이엔에프테크놀로지
경기도 용인시 기흥구 탑실로35번길 14 (공세동)
(72) 발명자
김동현
경기도 용인시 기흥구 탑실로 173(공세동)
박현우
경기도 용인시 기흥구 탑실로 173(공세동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이동욱

(54) 발명의 명칭 **실리콘 질화막 식각 조성물**

(57) 요약

본 발명은 실리콘 산화막에 대한 식각율을 최소화하고, 실리콘 질화막을 선택적으로 식각할 수 있으며, 기판에 파티클이 잔존하지 않으며, 고온에서 안정한 실리콘 질화막 식각 조성물에 관한 것이다.

(72) 발명자 이명호 경기도 화성시 동탄순환대로26길 55, 405동 1303호 송명근 경기도 용인시 수지구 동천로135번길 21, 1306동 1603호	(56) 선행기술조사문헌 KR1020170001801 A KR1020160077937 A KR1020160040436 A US20120122037 A1
--	--

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	S2318623
부처명	중소기업청
과제관리(전문)기관명	한국산업기술진흥원
연구사업명	WC300 프로젝트 R&D 지원
연구과제명	Super Hi-vision 스마트 TV 실현을 위한 전자재료 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)이엔에프테크놀로지
연구기간	2016.07.01 ~ 2017.06.30

명세서

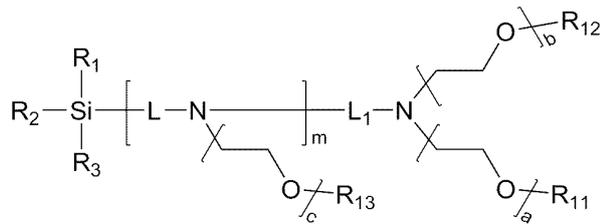
청구범위

청구항 1

인산; 및

하기 화학식 1로 표시되는 규소계 화합물; 포함하는 실리콘 질화막 식각 조성물.

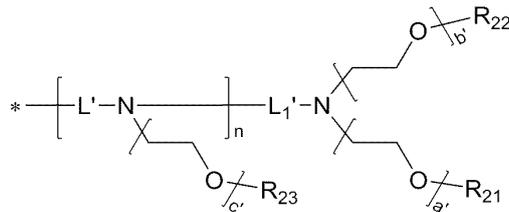
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁₁ 내지 R₁₃는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록시, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐이고;

R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록시, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 1 내지 10의 알킬,



탄소수 2 내지 10의 알케닐 또는

이고;

L₁, L, L₁' 및 L'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬렌이며;

R₂₁ 내지 R₂₃는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록시, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐이고;

a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이고, 단 a와 b의 합은 적어도 1의 정수이고;

c는 0 내지 20의 정수이고;

a', b' 및 c'는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이고;

m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고,

상기 m이 2 이상의 정수인 경우 L은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, R₁₃은 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

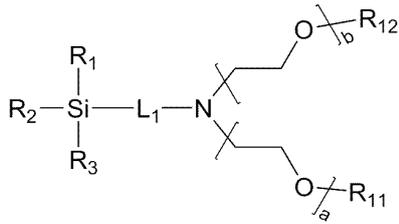
상기 n이 2 이상의 정수인 경우 L'은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 2

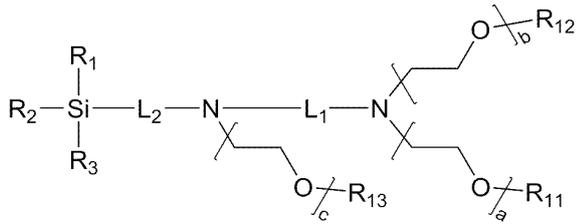
제 1항에 있어서,

상기 규소계 화합물은 하기 화학식 2, 화학식 3 및 화학식 4로 표시되는 규소계 화합물 중 선택되는 적어도 하나인 실리콘 질화막 식각 조성물.

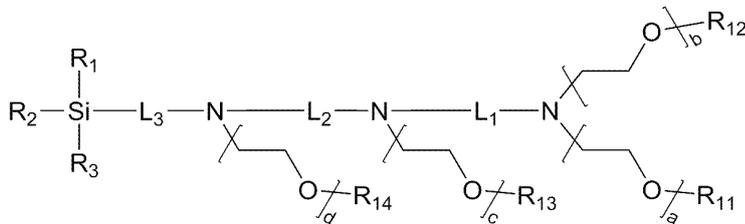
[화학식 2]



[화학식 3]



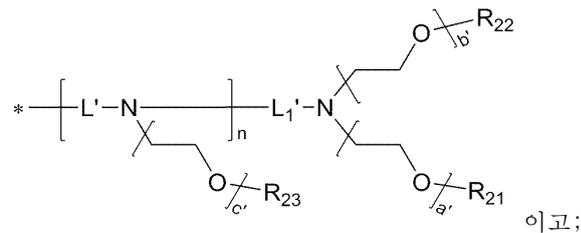
[화학식 4]



상기 화학식 2 내지 4에서,

R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐이고;

R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시, 탄소수 1 내지 10의 알콕시 또는



L₁, L₂ 및 L₃는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬렌이며;

a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이고, 단 a와 b의 합은 적어도 1의 정수이고;

c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이고;

L₁' 및 L'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬렌이며;

R₂₁ 내지 R₂₃는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐이고;

a', b' 및 c'는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이고;

n은 0 내지 2의 정수이다.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 R_{11} 내지 R_{14} 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 7의 알킬이고; R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시 또는 탄소수 1 내지 7의 알콕시이고; L_1 , L_2 및 L_3 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 7의 알킬렌 또는 탄소수 5 내지 7의 사이클로알킬렌이며; a 및 b 는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, 단 a 와 b 의 합은 적어도 1의 정수이고; c 및 d 는 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수인, 실리콘 질화막 식각 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 실리콘 질화막 식각 조성물은 상기 실리콘 질화막 식각 조성물 총 중량에 대하여 인산 60 내지 95 중량% 및 규소계 화합물 0.01 내지 3 중량%을 포함하는, 실리콘 질화막 식각 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 실리콘 질화막 식각 조성물의 실리콘 질화막/산화막 식각 선택비는 200 이상인, 실리콘 질화막 식각 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 실리콘 질화막 식각 조성물은 무기산, 유기산 및 암모늄염으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 더 포함하는, 실리콘 질화막 식각 조성물.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 무기산은 불화수소산, 염산, 황산, 질산, 과산화수소산, 과염소산 및 붕산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고; 상기 유기산은 포름산, 아세트산, 디아세트산, 이미노디아세트산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 락트산, 아스코빅산, 옥살산, 프로피온산, 부탄산, 발레르산, 부틸아세트산, 에난틱산, 카프르산, 타르타르산, 숙신산, 말산, 말레산, 말론산, 글리콜산, 글루콘산, 글리코산, 글루타르산, 아디프산, D-글루칸산, 이타콘산, 시트랄론산, 메사콘산, 2-옥소글루타르산, 트리멜리트산, 엔도탈, 글루탐산, 메틸숙신산 및 시트르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고; 상기 암모늄염은 $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_3PO_4$, NH_4NO_3 , $NH_4CH_3CO_2$, NH_4HCO_3 , NH_4Cl , NH_4F , NH_4HF_2 및 NH_4BF_4 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 실리콘 질화막 식각 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 실리콘 질화막 식각 조성물은 계면활성제, 산화방지제 및 부식방지제로부터 선택되는 적어도 하나를 더 포함하는, 실리콘 질화막 식각 조성물.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항에서 선택되는 어느 한 항의 실리콘 질화막 식각 조성물을 이용하여 실리콘 산화막 대비 실리콘 질화막을 선택적으로 식각하는 방법.

청구항 10

제 1항 내지 제 8항에서 선택되는 어느 한 항의 실리콘 질화막 식각 조성물을 이용하여 수행되는 식각 공정을 포함하는 반도체 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실리콘 산화막에 대한 식각율을 최소화하고, 실리콘 질화막을 선택적으로 식각할 수 있으며, 기판에 파티클이 잔존하지 않으며, 고온에서 안정한 실리콘 질화막 식각 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실리콘 산화막(SiO₂) 및 실리콘 질화막(SiN_x)은 반도체 제조공정에서 사용되는 대표적인 절연막으로 사용되며, 각각 단독으로 사용되거나 혹은 1층 이상의 실리콘 산화막 및 1층 이상의 실리콘 질화막이 교대로 적층되어 사용되기도 한다. 또한 상기 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막은 금속 배선과 같은 도전성 패턴을 형성하기 위한 하드마스크(Hard mask)로서도 사용된다.

[0003] 종래 실리콘 질화막의 습식 식각 공정은 일반적으로 160℃ 내외의 고온에서 인산과 탈이온수의 혼합물을 이용하고 있으나, 고온의 식각 공정에서 인산으로 인한 실리콘 산화막의 식각을 방지하기 위한 목적으로 규소계 첨가제들을 첨가한 식각 조성물이 제안되었다.

[0004] 그러나, 인산과 규산이나 규산염을 포함하는 식각 조성물을 이용하여 질화막을 식각하는 경우 규산이나 규산염은 기판에 영향을 미칠 수 있는 파티클을 유발하여 오히려 반도체 제조공정에 적합하지 못한 문제점이 있다.

[0005] 한국공개특허 제2011-0037741호 및 제2011-0037766호에는 인산에 옥심실란 및 알콕시실란 화합물을 넣어서 실리콘 산화막의 식각 속도를 1 Å/min 이하로 제어하였고, 여기에 불소 화합물을 넣어 질화막 식각 속도를 높였다고 개시하고 있다. 그러나, 통상의 실란 화합물은 물과 접촉 시 고분자의 실록산 화합물(Si-O-Si)이 형성되어 웨이퍼 표면에 이물이 붙는 문제가 있고, 실리콘 화합물의 손실로 인한 실리콘 질화막 및 산화막의 식각 속도를 균일하게 유지할 수 없는 문제가 발생한다.

[0006] 이상 살펴본 바와 같이, 종래 식각 조성물에 포함되는 실리콘 첨가제들의 안정성 문제로 인하여 파티클이 유발하여 반도체 제조공정에 많은 문제들을 야기시키고 있다.

[0007] 따라서, 첨가제 안정성이 보장되며, 실리콘 산화막에 데미지를 주지 않으면서 실리콘 질화막을 선택적으로 식각할 수 있는 실리콘 질화막에 대한 고선택비 식각액이 요구되고 있는 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2011-0037741호
- (특허문헌 0002) 한국공개특허 제2011-0037766호
- (특허문헌 0003) 한국공개특허 제2014-0079267호
- (특허문헌 0004) 한국공개특허 제2017-0001801호

발명의 내용

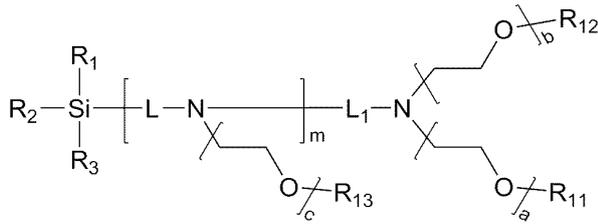
해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 실리콘 산화막의 식각을 최소화하면서 실리콘 질화막을 선택적으로 식각할 수 있으며, 반도체 소자 특성에 영향을 미치는 파티클 발생 등의 문제점을 갖지 않는 고선택비의 실리콘 질화막 식각 조성물을 제공하는 데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 인산; 및 하기 화학식 1로 표시되는 규소계 화합물;을 포함하는 실리콘 질화막 식각 조성물을 제공한다.

[0011] [화학식 1]

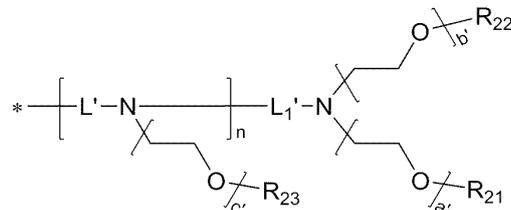


[0012]

[0013] 상기 화학식 1에서,

[0014] R11 내지 R13는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록시, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐이고;

[0015] R1 내지 R3는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록시, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 1 내지 10의 알킬,



탄소수 2 내지 10의 알케닐 또는 이고;

[0016] L1, L, L1' 및 L'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬렌이며;

[0017] R21 내지 R23는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록시, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐이고;

[0018] a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이고, 단 a와 b의 합은 적어도 1의 정수이고;

[0019] c는 0 내지 20의 정수이고;

[0020] a', b' 및 c'는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이고;

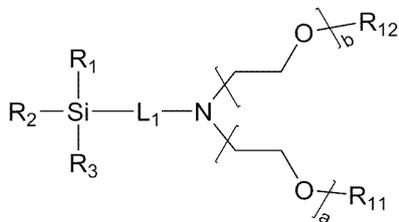
[0021] m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고,

[0022] 상기 m이 2 이상의 정수인 경우 L은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, R13은 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

[0023] 상기 n이 2 이상의 정수인 경우 L'은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

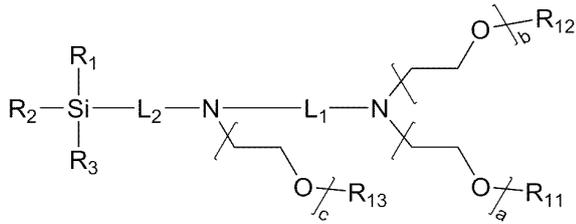
[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 질화막 식각 조성물에 있어서, 상기 규소계 화합물은 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 규소계 화합물로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0025] [화학식 2]



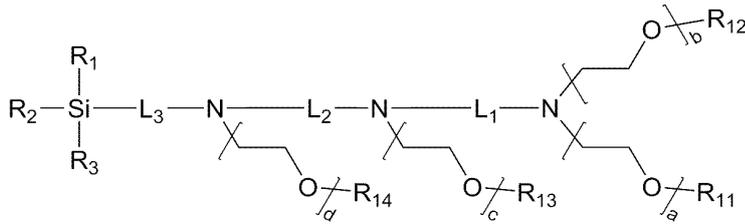
[0026]

[0027] [화학식 3]



[0028]

[0029] [화학식 4]

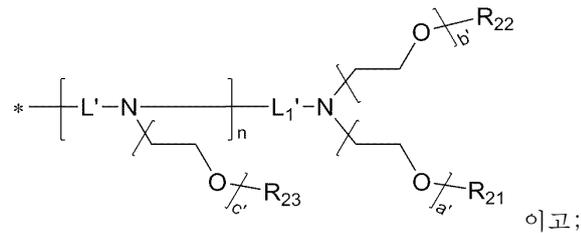


[0030]

[0031] 상기 화학식 2 내지 4에서,

[0032] R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐이고;

[0033] R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시, 탄소수 1 내지 10의 알콕시 또는



[0034] L₁, L₂ 및 L₃은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬렌이며;

[0035] a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이고, 단 a와 b의 합은 적어도 1의 정수이고;

[0036] c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이고;

[0037] L₁' 및 L'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬렌이며;

[0038] R₂₁ 내지 R₂₃는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐이고;

[0039] a', b' 및 c'는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이고;

[0040] n은 0 내지 2의 정수이다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 질화막 식각 조성물에 있어서, 상기 화학식 2 내지 4의 규소계 화합물의 R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 7의 알킬이고; R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시 또는 탄소수 1 내지 7의 알콕시이고; L₁, L₂ 및 L₃은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 7의 알킬렌 또는 탄소수 5 내지 7의 사이클로알킬렌이며; a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, 단 a와 b의 합은 적어도 1의 정수이고; c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수일 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 질화막 식각 조성물은 상기 실리콘 질화막 식각 조성물 총 중량에 대하여 인산 60 내지 95 중량% 및 규소계 화합물 0.01 내지 3 중량%를 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 질화막 식각 조성물에 있어서, 실리콘 질화막/산화막 식각 선택비는 200 이

상일 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 질화막 식각 조성물은 무기산, 유기산 및 암모늄염으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 질화막 식각 조성물에 있어서, 상기 무기산은 구체적인 일례로 불화수소산, 염산, 황산, 질산, 과산화수소산, 과염소산 및 붕산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있고; 상기 유기산은 구체적인 일례로 포름산, 아세트산, 디아세트산, 이미노디아세트산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 락트산, 아스코빅산, 옥살산, 프로피온산, 부탄산, 발레르산, 부틸아세트산, 에난틱산, 카프르산, 타르타르산, 숙신산, 말산, 말레산, 말론산, 글리콜산, 글루콘산, 글리코산, 글루타르산, 아디프산, D-글루칸산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 2-옥소글루타르산, 트리멜리트산, 엔도탈, 글루탐산, 메틸숙신산 및 시트르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있고; 상기 암모늄염은 구체적인 일례로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$, NH_4HCO_3 , NH_4Cl , NH_4F , NH_4HF_2 및 NH_4BF_4 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 질화막 식각 조성물은 계면활성제, 금속 이온 봉쇄제, 산화방지제 및 부식 방지제로부터 선택되는 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 질화막 식각 조성물을 이용하여 실리콘 산화막 대비 실리콘 질화막을 선택적으로 식각하는 방법 및 상기 식각 방법을 포함하는 반도체 소자의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0048] 본 발명의 실리콘 질화막 식각 조성물은 실리콘 산화막의 식각을 억제하고, 실리콘 질화막을 높은 선택성으로 식각할 수 있고, 실리콘 산화막의 데미지를 최소화하고, 파티클 발생을 효과적으로 방지하여, 식각 공정에서 원치 않는 손상을 방지할 수 있기 때문에 제조된 소자 특성이 저하되는 문제를 방지할 수 있다.

[0049] 또한 본 발명의 실리콘 질화막 식각 조성물은 말단 질소 원자에 에틸렌옥사이드(Ethylene oxide, EO) 반복 단위가 적어도 하나 결합되고, 상기 에틸렌 옥사이드 반복단위의 말단 산소 원자에 수소가 결합되거나, 알킬, 사이클로알킬 또는 알케닐과 같은 탄화수소 기가 결합된 구조의 안정적인 규소계 화합물을 포함하고 있으므로, 식각 공정에서 상기 규소계 화합물의 안정성으로 인하여 고온으로 가열된 인산이 상기 실리콘 산화막을 식각하지 못하도록 하면서, 상기 규소계 화합물의 부반응을 막아 파티클의 발생 없이 실리콘 질화막을 선택적으로 식각할 수 있도록 한다. 따라서, 본 발명에 따른 실리콘 질화막 식각 조성물은 질화막 식각 시 산화막의 막질 손상이나 산화막의 식각으로 인한 전기적 특성 저하 및 파티클 발생을 방지하면서 질화막을 선택적으로 식각함으로써, 소자 특성을 향상시킬 수 있다.

[0050] 또한, 본 발명의 실리콘 질화막 식각 조성물은 보관 안정성이 우수하고, 반복적인 식각 공정 후에도 실리콘 질화막에 대한 안정적인 식각속도 및 높은 식각 선택성을 유지할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 이하, 본 발명에 대하여 보다 구체적으로 설명한다. 이 때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

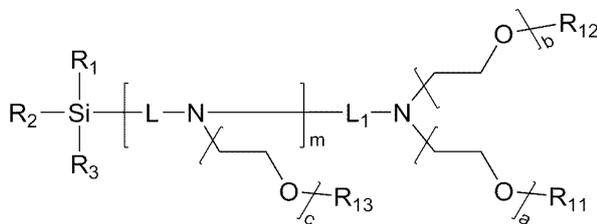
[0052] 본 명세서 내 용어, “식각 선택비($E_{\text{SiNx}} / E_{\text{SiO}_2}$)”는 실리콘 산화막의 식각 속도(E_{SiO_2}) 대비 실리콘 질화막의 식각 속도(E_{SiNx})의 비를 의미한다. 또한, 실리콘 산화막의 식각 속도가 거의 0에 가까워지거나 식각 선택비의 수치가 큰 경우, 실리콘 질화막을 선택적으로 식각할 수 있음을 의미한다.

[0053] 본 명세서 내 용어, “식각 선택비의 변화”은 동일한 식각 조성물을 이용하여 2회 이상 식각 공정을 반복 수행하는 경우, 초기 식각 선택비 대비 식각 선택비의 차이에 대한 절대값을 의미한다.

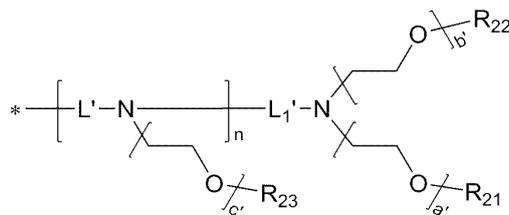
[0054] 본 명세서 내 용어, “식각 속도 감소율(Etch rate drift, ΔERD)”는 동일한 식각 조성물을 이용하여 2회 이상 식각 공정을 반복 수행하는 경우, 초기 식각 속도 대비 식각 속도의 변화율을 의미한다. 구체적으로, 식각 속도 감소율 ΔERD 는 $\Delta\text{ERD}(\%) = [1 - \{(n \text{ 회 이상 사용 시 식각속도}) / (1 \text{ 회 사용 시 식각속도})\}] \times 100$ 로 계산되며, n은 2 이상의 자연수이다. 일반적으로 식각 공정을 반복 수행함에 따라 식각능, 즉 식각 속도가 감소되는 경향을 보임에 따라 감소율이라 정의하며, 변화율 역시 동일한 의미로 해석됨은 물론이다.

- [0055] 본 명세서 내 용어 “할로겐”은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 원자를 의미한다.
- [0056] 본 명세서 내 용어 “알킬”은 탄소 및 수소 원자만으로 구성된 직쇄 또는 분쇄 포화 탄화수소 1가 기를 의미하는 것으로, 구체적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 노닐 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [0057] 본 명세서 내 용어 “알콕시”는 산소와 알킬이 결합된 1가 기를 의미하는 것으로, 여기서 ‘알킬’은 상기 정의한 바와 같다. 이러한 알콕시의 예로는 메톡시, 에톡시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, t-부톡시 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [0058] 본 명세서 내 용어 “알케닐”은 두 개 이상의 탄소 원자들 사이에 하나 이상의 이중 결합을 포함하는 직쇄 또는 분쇄의 불포화 탄화수소 1가 기를 의미하는 것으로, 구체적으로 에테닐, 프로펜일, 프로프-1-엔-2일, 1-부테닐, 2-부테닐, 이소부틸레닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-메틸-1-부테닐, 2-메틸-2-부테닐, 2,3-디메틸-2-부테닐 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [0059] 본 명세서 내 용어 “사이클로알킬”은 하나 이상의 고리로 구성된 포화 카보사이클릭 1가 기를 의미하는 것으로, 구체적으로 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0060] 본 명세서 내 용어 “알킬렌”은 탄소 및 수소 원자만으로 구성된 직쇄 또는 분쇄 포화 탄화수소 2가 기를 의미하는 것으로, 구체적으로 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, t-부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 옥틸렌, 노닐렌 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- [0061] 본 명세서 내 용어 “사이클로알킬렌”은 하나 이상의 고리로 구성된 포화 카보사이클릭 2가 기를 의미하는 것으로, 구체적으로 사이클로프로필렌, 사이클로부틸렌, 사이클로펜틸렌, 사이클로헥실렌, 사이클로헵틸렌 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0062] 본 발명은 인산; 및 하기 화학식 1로 표시되는 규소계 화합물;을 포함하는 실리콘 질화막 식각 조성물에 관한 것으로, 상기 규소계 화합물은 실리콘 산화물의 식각을 억제할 수 있는 성분이다.

[0063] [화학식 1]



- [0064]
- [0065] 상기 화학식 1에서,
- [0066] R₁₁ 내지 R₁₃는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 히드록시, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐이고;
- [0067] R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 히드록시, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 1 내지 10의 알킬,



탄소수 2 내지 10의 알케닐 또는 이고;

- [0068] L₁, L, L₁' 및 L'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬렌이며;
- [0069] R₂₁ 내지 R₂₃는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 히드록시, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐이고;

[0070] a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이고, 단 a와 b의 합은 적어도 1의 정수이고;

[0071] c는 0 내지 20의 정수이고;

[0072] a', b' 및 c'는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이고;

[0073] m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고,

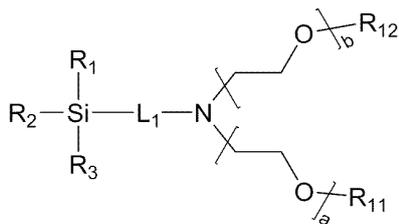
[0074] 상기 m이 2 이상의 정수인 경우 L은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, R₁₃은 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

[0075] 상기 n이 2 이상의 정수인 경우 L'은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0076] 상기 화학식 1의 규소계 화합물은 말단 질소 원자에 에틸렌옥사이드 반복단위가 적어도 하나 결합된 구조 및 상기 에틸렌 옥사이드 반복단위의 말단 산소 원자에 수소가 결합되거나, 알킬, 사이클로알킬 또는 알케닐과 같은 탄화수소 기가 결합된 구조를 특징으로 한다. 상기 화학식 1의 규소계 화합물은 분자 내 질소 원자에 결합된 에틸렌 옥사이드 반복단위로 인하여 물과의 수소결합을 증가하여 물에 대한 용해도가 우수하고, 상기 에틸렌 옥사이드 반복단위의 말단 산소 원자에 결합된 탄화수소 기로 인하여 고온 식각 공정시 규소계 화합물의 부반응이 방지된다. 이러한 규소계 화합물의 안정성으로 인하여 식각 공정시 고온으로 가열된 인산이 실리콘 산화막을 식각하는 것을 억제함과 동시에 부반응의 발생을 막아 파티클 발생을 방지함으로써 기판의 불량 없이 실리콘 질화막이 선택적으로 식각될 수 있게 한다.

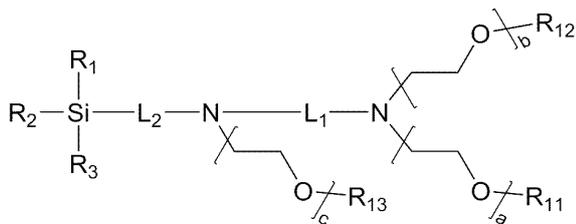
[0077] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소계 화합물은 실리콘 산화막의 식각 방지 측면에서 바람직하게는 상기 화학식 2 내지 4로 표시되는 규소계 화합물 중 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0078] [화학식 2]



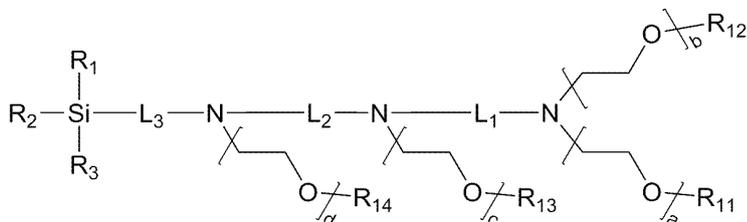
[0079]

[0080] [화학식 3]



[0081]

[0082] [화학식 4]

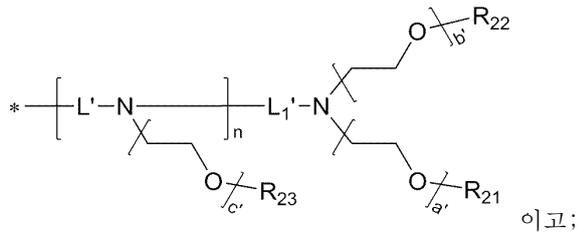


[0083]

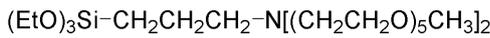
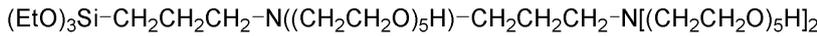
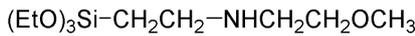
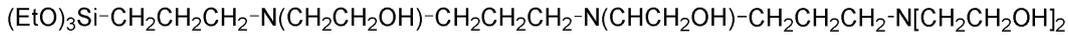
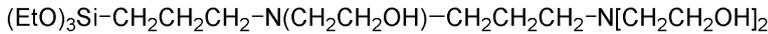
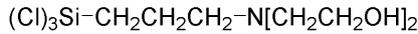
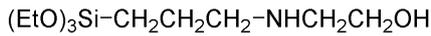
[0084] 상기 화학식 2 내지 4에서,

[0085] R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐이고;

[0086] R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시, 탄소수 1 내지 10의 알콕시 또는



- [0087] L₁, L₂ 및 L₃은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬렌이며;
- [0088] a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이고, 단 a와 b의 합은 적어도 1의 정수이고;
- [0089] c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이고;
- [0090] L₁' 및 L'은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬렌이며;
- [0091] R₂₁ 내지 R₂₃은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐이고;
- [0092] a', b' 및 c'는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이고;
- [0093] n은 0 내지 2의 정수이다.
- [0094] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소계 화합물은 더욱 바람직하게는 상기 화학식 2 내지 4에서 상기 R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 7의 알킬이고; R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시 또는 탄소수 1 내지 7의 알콕시이고; L₁, L₂ 및 L₃은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 7의 알킬렌 또는 탄소수 5 내지 7의 사이클로알킬렌이며; a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, 단 a와 b의 합은 적어도 1의 정수이고; c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수인 규소계 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0095] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소계 화합물은 상기 화학식 2 내지 4에서 상기 R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬이고; R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 할로젠, 히드록시 또는 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고; L₁, L₂ 및 L₃은 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 5의 알킬렌 또는 탄소수 5 내지 6의 사이클로알킬렌이며; a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, 단 a와 b의 합은 적어도 1의 정수이고; c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수인 규소계 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0096] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소계 화합물은 더욱 더 바람직하게는 상기 R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이고; R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 클로로, 히드록시, 메톡시, 에톡시 또는 부톡시이고; L₁, L₂ 및 L₃은 각각 독립적으로 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 사이클로펜틸렌 또는 사이클로헥실렌이며; a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, 단 a와 b의 합은 적어도 1의 정수이고; c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수인 규소계 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0097] 본 발명의 일 실시예에 따른 규소계 화합물은 구체적으로 하기 구조로부터 선택되는 적어도 하나의 규소계 화합물일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.



[0098]

[0099]

본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 질화막 식각 조성물에 포함되는 인산은 조성물 내에 수소 이온을 제공하며, 고온의 공정 조건을 유지할 수 있게 하여 실리콘 질화막을 식각하는 역할을 한다.

[0100]

본 발명의 실리콘 질화막 식각 조성물은 물을 잔량 포함할 수 있으며, 상기 물은 특별히 한정되는 것은 아니며, 탈이온수인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 반도체 공정용 탈이온수로서 비저항값이 18MΩ·cm 이상인 것이 좋다.

[0101]

본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 질화막 식각 조성물을 구성하는 인산, 규소계 화합물 및 물의 함량은 특별히 제한되지는 않으나, 상기 실리콘 질화막 식각 조성물 총 중량에 대하여 인산 60 내지 95 중량%, 규소계 화합물 0.01 내지 3 중량% 및 잔량의 물을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 범위 내에서 반도체 식각 공정시 고온안정성을 유지하면서도 높은 실리콘 산화막/질화막 선택비 및 향상된 실리콘 질화막 식각 속도를 구현할 수 있으며 파티클의 형성을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0102]

본 발명의 실리콘 질화막 식각 조성물에서 상기 인산의 함량이 60 중량% 미만인 경우 실리콘 질화막 식각 속도가 저하되어 질화막이 용이하게 제거되지 않을 수 있고, 상기 인산의 함량이 95 중량%를 초과하는 경우 실리콘 산화막 식각 속도가 증가하여 실리콘 질화막/산화막 선택비가 감소될 수 있다.

[0103]

보다 좋게는, 본 발명의 일 예에 따른 실리콘 질화막 식각 조성물은 상기 실리콘 질화막 식각 조성물 총 중량에 대하여 인산 70 내지 90 중량%, 규소계 화합물 0.05 내지 1 중량% 및 잔량의 물을 포함할 수 있다. 이와 같은 범위에서 고온의 식각 공정에서의 안정성이 유지되며 실리콘 산화막 식각 속도를 효과적으로 감소시켜 실리콘 질화막/산화막 선택비를 효과적으로 개선할 수 있고 파티클의 발생을 방지할 수 있다. 더불어 반복적인 식각 공정을 수행함에도 불구하고 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막에 대한 식각 속도를 일정하게 유지시킬 수 있다.

[0104]

특히 바람직하게, 본 발명의 일 예에 따른 실리콘 질화막 식각 조성물은 상기 실리콘 질화막 식각 조성물 총 중량에 대하여 인산 75 내지 85 중량%, 규소계 화합물 0.05 내지 0.5 중량% 및 잔량의 물을 포함할 수 있다. 이와 같은 범위에서 140 °C 이상의 고온의 식각 공정에서의 안정성이 유지되어 파티클의 발생을 완벽하게 억제하며 실리콘 산화막 식각 속도를 현저하게 감소시켜 매우 높은 실리콘 질화막/산화막 선택비를 구현할 수 있고, 반복적인 식각 공정 후에도 실리콘 질화막에 대한 안정적인 식각속도 및 높은 식각 선택성을 유지할 수 있다.

[0105]

또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 질화막 식각 조성물은 pH 조절을 위하여 필요에 따라 무기산, 유기산 및 암모늄염으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 당업계에 알려져 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 첨가제의 함량은 특별히 제한되지는 않으나, 상기 실리콘 질화막 식각 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 10 중량%로 더 포함될 수 있다.

[0106]

구체적인 일례로 상기 무기산은 불화수소산, 염산, 황산, 질산, 과산화수소산, 과염소산 및 붕산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있고; 상기 유기산은 포름산, 아세트산, 디아세트산, 이미노디아세트산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 락트산, 아스코빅산, 옥살산, 프로피온산, 부탄산, 발레르산, 부틸아세트산, 에난틱산, 카프르산, 타르타르산, 숙신산, 말산, 말레산, 말론산, 글리콜산, 글루콘산, 글리코산, 글루타르산, 아디프산, D-글루탐산, 이타론산, 시트라론산, 메사론산, 2-옥소글루타르산, 트리멜리트산, 엔도탈, 글루탐산, 메틸숙신산 및 시트르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있고; 상기 암모늄염은 (NH₄)₂SO₄,

$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$, NH_4HCO_3 , NH_4Cl , NH_4F , NH_4HF_2 및 NH_4BF_4 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

- [0107] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 질화막 식각 조성물은 식각 성능을 향상시키기 위하여 당업계에서 통상적으로 사용되는 임의의 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 상기 임의의 첨가제로는 계면활성제, 산화방지제, 부식방지제 등을 사용할 수 있다.
- [0108] 상기 계면활성제는 식각된 잔사를 제거하기 위하여 사용되는 것으로, 본 발명의 실리콘 질화막 식각 조성물에 용해되는 것이면 제한없이 사용할 수 있으며, 일례로 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 또는 비이온성 계면활성제를 모두 사용할 수 있다. 상기 양이온성 계면활성제로는 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ 등의 아민류를 들 수 있고, 상기 음이온성 계면활성제로는 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ 등의 탄화수소계 카르복시산, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3\text{H}$ 등의 탄화수소계 술폰산, $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$ 등의 불소계 카르복실산을 들 수 있고, 비이온성 계면활성제로는 폴리옥시알킬렌알킬에테르 등의 에테르류를 들 수 있다. 상기 계면활성제는 상기 실리콘 질화막 식각 조성물 총 중량에 대하여 0.0005 내지 5중량%로 더 포함될 수 있다.
- [0109] 상기 산화방지제 및 부식방지제는 식각 공정시 반도체 소자 재료로 사용되는 금속 또는 금속화합물의 부식을 방지하고자 사용되는 것으로, 상기 산화방지제 및 부식방지제로는 업계에서 사용되는 것이면 제한없이 사용 가능하고, 일례로 아졸류 화합물, 아민류 화합물, 산류 화합물 및 다가 알코올류 화합물로 이루어진 화합물로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0110] 상기 아졸류 화합물로서는 5-아미노테트라졸, 5-메틸-1H-테트라졸, 1H-테트라졸-5-아세트산, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 1-(3-아미노프로필)-이미다졸, 히스티딘, 4-메틸이미다졸, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 피라졸, 피리딘, 피리미딘, 피롤, 피롤리돈, 피롤린, 벤조트리아졸, 벤조트리아졸-5-카르복실산, 5-메틸-1H-벤조트리아졸, 인돌, 퓨린, 2-아미노벤조이미다졸, 아데닌, 구아닌, 톨루트리아졸, 4-메틸-1H-벤조트리아졸, 1H-벤조트리아졸-1-메탄올 등을 예시할 수 있다. 상기 아민류 화합물로서는 p-페닐렌디아민, 폴리아닐린, 아닐린, N-페닐-p-페닐렌디아민, 티라민, 트리아민 히드로클로라이드, 헥사메틸렌테트라민, 우레아, 디부틸아민, 피페라진, 1-(2-히드록시에틸)피페라진, 2-메틸피페라진, 트리에틸아민, 2-디메틸아미노에탄올 등을 예시할 수 있다. 상기 산류 화합물로서는 글리신, 니코틴산, 소듐 글루코네이트, 발린, 글루탐산, 아스파르트산, 아스코르브산, 니트로벤젠, 피크르산 등을 예시할 수 있다. 상기 다가 알코올류 화합물로서는 D-소르비톨 등을 예시할 수 있다. 상기 산화방지제 및 부식방지제는 상기 실리콘 질화막 식각 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 10 중량%로 더 포함될 수 있다.
- [0111] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 질화막 식각 조성물을 이용하여 반도체 웨이퍼에서 식각을 수행하는 경우, 상기 실리콘 질화막 식각 조성물의 실리콘 질화막의 식각 속도는 50 내지 80 Å/min이며, 실리콘 산화막의 식각 속도는 0 내지 0.4 Å/min일 수 있고, 실리콘 질화막/산화막 식각 선택비($E_{\text{SiNx}} / E_{\text{SiO}_2}$)는 200 이상, 바람직하게는 ∞ 일 수 있다. 특히, 실리콘 산화막에 대한 식각율이 거의 0에 가까우면서 실리콘 질화막을 선택적으로 식각하는 경우 실리콘 질화막/산화막 선택비는 ∞ 일 수 있다.
- [0112] 본 발명의 실리콘 질화막 식각 조성물은 실리콘 질화막과 실리콘 산화막이 혼재하는 경우, 실리콘 산화막에 대하여 식각 영향을 거의 끼치지 않으면서 실리콘 질화막을 선택적으로 빠르게 식각하므로, 반도체 공정에서 높은 실리콘 질화막/산화막 선택비를 구현할 수 있다.
- [0113] 또한, 본 발명의 실리콘 질화막 식각 조성물은 상기 규소계 화합물로 인해 고온 안정성을 구현하여 고온으로 가열된 인산이 상기 실리콘 산화막을 식각하는 것을 억제함으로써 부반응을 방지하여 이물질이 발생하지 않아 기판 불량을 막을 수 있고, 실리콘 질화막 식각 속도가 유지될 수 있으며, 우수한 반도체 소자 특성을 구현할 수 있다.
- [0114] 본 발명의 실리콘 질화막 식각 조성물은 파티클 생성을 효과적으로 억제함은 물론 고온의 반도체 식각 공정 중에도 우수한 안정성으로 실리콘 질화막을 선택적으로 식각할 수 있고, 반복적인 식각 공정 후에도 실리콘 질화막에 대한 안정적인 식각속도 및 식각 선택성을 부여할 수 있다.
- [0115] 본 발명은 상기 식각 조성물을 이용하여 실리콘 산화막 대비 실리콘 질화막을 선택적으로 식각하는 방법을 제공한다. 이때, 상기 식각하는 방법은 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법에 따라 수행될 수 있다.
- [0116] 본 발명의 일 실시예에 따른 식각하는 방법에 따르면, 상기 실리콘 질화막을 상기 실리콘 산화막에 비해 보다 빠르게 식각하여, 실리콘 질화막을 선택적으로 식각할 수 있고, 식각 공정 중에 파티클을 형성하지 않아 보다

안정적으로 실리콘 질화막을 식각할 수 있다. 또한 실리콘 산화막이 불필요하게 제거되거나 손상되는 것을 효과적으로 방지할 수 있다.

[0117] 본 발명에서 실리콘 질화막이라 함은 SiN, SiON, doped SiN 막 등을 포함하는 개념으로서 게이트 전극 등의 형성 시 절연막으로 많이 사용되는 막질을 의미한다.

[0118] 또한, 상기 실리콘 산화막은 당업계에서 통상적으로 사용되는 실리콘 산화막이라면 제한되지 않으나, 일예로 SOD(Spin On Dielectric)막, HDP(High Density Plasma)막, 열산화막 (thermal oxide), BPSG(Borophosphate Silicate Glass)막, PSG(Phospho Silicate Glass)막, BSG(Boro Silicate Glass)막, PSZ(Polysilazane)막, FSG(Fluorinated Silicate Glass)막, LPTEOS(Low Pressure Tetra Ethyl Ortho Silicate)막, PETEOS(Plasma Enhanced Tetra Ethyl Ortho Silicate)막, HTO(High Temperature Oxide)막, MTO(Medium Temperature Oxide)막, USG(Undopped Silicate Glass)막, SOG(Spin On Glass)막, APL(Advanced Planarization Layer)막, ALD(Atomic Layer Deposition)막, PE-산화막(Plasma Enhanced oxide), O3-TEOS(O3-Tetra Ethyl Ortho Silicate)막 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 막일 수 있다.

[0119] 이때, 상기 실리콘 산화막 또는 실리콘 질화막은 목적에 따라 다양한 두께로 형성될 수 있다. 예컨대, 상기 실리콘 산화막 또는 실리콘 질화막은 각각 독립적으로 100 내지 3,000Å의 두께로 형성될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0120] 또한, 본 발명의 실리콘 질화막 식각 조성물을 이용하여 질화막을 선택적으로 식각하는 공정은 당업계 주지의 방법에 따라 수행될 수 있으며, 일예로 침지시키는 방법, 분사(spray)하는 방법 등을 들 수 있다. 식각 공정시 공정 온도는 100 °C 이상, 바람직하게는 100 내지 500°C의 범위, 보다 바람직하게는 100 내지 300°C의 범위일 수 있으며, 적정 온도는 다른 공정과 기타 요인을 고려하여 필요에 따라 변경될 수 있다.

[0121] 또한, 본 발명은 상기 인산; 및 상기 화학식 1로 표시되는 규소계 화합물 중 적어도 하나;를 포함하는 실리콘 질화막 식각 조성물을 이용하여 수행되는 식각 공정을 포함하는 반도체 소자의 제조방법을 제공한다.

[0122] 상기 반도체 소자의 종류는 본 발명에서 특별히 한정되지 않는다.

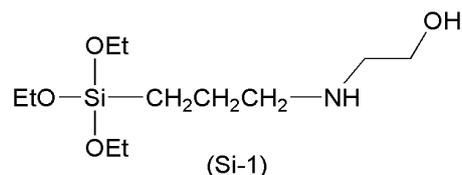
[0123] 상기 식각 공정은 파티클 문제를 유발하지 않고, 실리콘 산화막에 대하여 실리콘 질화막을 선택적으로 식각하는 것을 특징으로 한다.

[0124] 본 발명의 일 실시예에 따른 반도체 소자의 제조방법에 따르면, 실리콘 질화막과 실리콘 산화막이 교대로 적층되거나 혼재되어 있는 경우 실리콘 질화막에 대한 선택적 식각이 가능하며, 실리콘 산화막의 손상을 효과적으로 억제함으로써, 식각에 의한 실리콘 산화막의 데미지를 최소화한다. 또한, 종래 식각 공정에서 문제가 되었던 파티클 발생을 완벽히 방지하여 공정의 안정성 및 신뢰성을 확보할 수 있다.

[0125] 따라서, 본 발명에 따른 식각하는 방법은 실리콘 질화막을 실리콘 산화막 대비 선택적으로 제거 가능하고 파티클 발생을 효과적으로 방지할 뿐만 아니라, 식각 공정의 수회 반복에도 불구하고 식각 속도 및 식각 선택비를 일정하게 유지함과 동시에 파티클 발생을 완벽하게 방지할 수 있어, 실리콘 산화막에 대하여 실리콘 질화막의 선택적 식각이 필요한 여러 공정에 효율적으로 적용될 수 있다.

[0127] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0128] [제조예 1] 규소계 화합물 Si-1 [화학식 2에서 R₁=R₂=R₃=에톡시, L₁=1,3-프로필렌, a=1, b=0, R₁₁=R₁₂=수소에 해당]의 제조



[0129]

[0130] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 트라이에톡시실란 (100 중량부)를 투입하고 2-(알릴아미노)에탄올 (2-(allylamino)ethanol)를 트라이에톡시 실란과 1 : 1의 몰비로 투입하고, 용매로서 에틸아세테이트 (500 중량부)를 투입하였다. 상기 반응 혼합물을 50°C로 가열한 다음, 칼스테드 촉매 (Karstedt's catalyst) (0.004 중

량부)를 투입하고 80℃에서 3시간동안 수소규소화반응(hydrosilylation)시켜 화합물 Si-1을 수득하였다.

- [0131] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.67(t, 2H), 1.26(t, 9H), 1.57(m, 2H), 2.2(Br, 2H), 2.55(m, 2H), 2.74(m, 2H), 3.68(m, 2H), 3.84(m, 6H)
- [0132] [제조예 2 내지 9] 규소계 화합물 Si-2 내지 Si-9의 제조
- [0133] 상기 제조예 1과 유사한 방법으로 규소계 화합물 Si-2 내지 Si-9를 제조하였으며, 제조된 규소계 화합물 Si-2 내지 Si-9의 구조는 다음과 같다.
- [0134] 규소계 화합물 Si-2 : $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ [화학식 2에서 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{에톡시}$, $\text{L}_1=1,3\text{-프로필렌}$, $a=b=1$, $\text{R}_{11}=\text{R}_{12}=\text{수소에 해당}$]
- [0135] 규소계 화합물 Si-3 : $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ [화학식 2에서 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{히드록시}$, $\text{L}_1=1,3\text{-프로필렌}$, $a=b=1$, $\text{R}_{11}=\text{R}_{12}=\text{수소에 해당}$]
- [0136] 규소계 화합물 Si-4 : $(\text{Cl})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ [화학식 2에서 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{클로로}$, $\text{L}_1=1,3\text{-프로필렌}$, $a=b=1$, $\text{R}_{11}=\text{R}_{12}=\text{수소에 해당}$]
- [0137] 규소계 화합물 Si-5 : $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ [화학식 3에서 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{에톡시}$, $\text{L}_1=\text{L}_2=1,3\text{-프로필렌}$, $a=b=c=1$, $\text{R}_{11}=\text{R}_{12}=\text{R}_{13}=\text{수소에 해당}$]
- [0138] 규소계 화합물 Si-6 : $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$ [화학식 4에서 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{에톡시}$, $\text{L}_1=\text{L}_2=\text{L}_3=1,3\text{-프로필렌}$, $a=b=c=d=1$, $\text{R}_{11}=\text{R}_{12}=\text{R}_{13}=\text{R}_{14}=\text{수소에 해당}$]
- [0139] 규소계 화합물 Si-7 : $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ [화학식 2에서 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{에톡시}$, $\text{L}_1=1,2\text{-에틸렌}$, $a=1$, $b=0$, $\text{R}_{11}=\text{메틸}$, $\text{R}_{12}=\text{수소에 해당}$]
- [0140] 규소계 화합물 Si-8 : $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}((\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}]_2$ [화학식 3에서 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{에톡시}$, $\text{L}_1=\text{L}_2=1,3\text{-프로필렌}$, $a=b=c=5$, $\text{R}_{11}=\text{R}_{12}=\text{R}_{13}=\text{수소에 해당}$]
- [0141] 규소계 화합물 Si-9 : $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{CH}_3]_2$ [화학식 2에서 $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{에톡시}$, $\text{L}_1=1,3\text{-프로필렌}$, $a=b=5$, $\text{R}_{11}=\text{R}_{12}=\text{메틸에 해당}$]
- [0142] [실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 6] 실리콘 질화막 식각 조성물의 제조
- [0143] 하기 표 1에 기재된 조성비로 혼합한 후 상온에서 5분간 500rpm의 속도로 교반하여 실리콘 질화막 식각 조성물을 제조하였다. 물의 함량은 조성물 총 중량이 100 중량%가 되도록 하는 잔량으로 하였다.

표 1

구분	인산 (wt%)	규소계 화합물		기타 성분		물 (wt%)
		성분	함량 (wt%)	성분	함량 (wt%)	
실시예 1	85	Si-1	0.5	-	-	잔량
실시예 2	85	Si-1	0.1	-	-	잔량
실시예 3	85	Si-2	0.5	-	-	잔량
실시예 4	85	Si-3	0.5	-	-	잔량
실시예 5	85	Si-4	0.5	-	-	잔량
실시예 6	85	Si-5	0.5	-	-	잔량
실시예 7	85	Si-6	0.5	-	-	잔량
실시예 8	85	Si-7	0.5	-	-	잔량
실시예 9	85	Si-8	0.5	-	-	잔량
실시예 10	85	Si-9	0.5	-	-	잔량
비교예 1	85	-	-	-	-	잔량
비교예 2	85	-	-	HF	0.05	잔량
비교예 3	85	-	-	AC	1	잔량

비교예 4	85	APTES	0.5	-	-	잔량
비교예 5	85	HPST	0.5	-	-	잔량
비교예 6	85	THSPS	0.1	-	-	잔량

Si-1 : 상기 화학식 2에서 R₁=R₂=R₃=에톡시, L₁=1,3-프로필렌, a=1, b=0, R₁₁=R₁₂=수소인 규소계 화합물
 Si-2 : 상기 화학식 2에서 R₁=R₂=R₃=에톡시, L₁=1,3-프로필렌, a=b=1, R₁₁=R₁₂=수소인 규소계 화합물
 Si-3 : 상기 화학식 2에서 R₁=R₂=R₃=히드록시, L₁=1,3-프로필렌, a=b=1, R₁₁=R₁₂=수소인 규소계 화합물
 Si-4 : 상기 화학식 2에서 R₁=R₂=R₃=클로로, L₁=1,3-프로필렌, a=b=1, R₁₁=R₁₂=수소인 규소계 화합물
 Si-5 : 상기 화학식 3에서 R₁=R₂=R₃=에톡시, L₁=L₂=1,3-프로필렌, a=b=c=1, R₁₁=R₁₂=R₁₃=수소인 규소계 화합물
 Si-6 : 상기 화학식 4에서 R₁=R₂=R₃=에톡시, L₁=L₂=L₃=1,3-프로필렌, a=b=c=d=1, R₁₁=R₁₂=R₁₃=R₁₄=수소인 규소계 화합물
 Si-7 : 상기 화학식 2에서 R₁=R₂=R₃=에톡시, L₁=1,2-에틸렌, a=1, b=0, R₁₁=메틸, R₁₂=수소인 규소계 화합물
 Si-8 : 상기 화학식 3에서 R₁=R₂=R₃=에톡시, L₁=L₂=1,3-프로필렌, a=b=c=5, R₁₁=R₁₂=R₁₃=수소인 규소계 화합물
 Si-9 : 상기 화학식 2에서 R₁=R₂=R₃=에톡시, L₁=1,3-프로필렌, a=b=5, R₁₁=R₁₂=메틸인 규소계 화합물
 HF : 불산 (Hydrofluoric acid)
 AC : NH₄Cl (Ammonium chloride)
 APTES : 3-아미노프로필 트리에톡시실란 (3-Aminopropyl triethoxysilane)
 HPST : (3-하이드록시프로필)실란트리올 ((3-hydroxypropyl)silane triol)
 THSPS: 3-(트리하이드록시실릴)프로판-1-술폰산 (3-(trihydroxysilyl)propane-1-sulfonic acid)

- [0145] [실험예 1] 실리콘 질화막 및 실리콘 산화막의 식각량 및 식각 속도의 측정
- [0146] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 실리콘 질화막 식각 조성물의 식각 성능을 알아보기 위하여 CVD 방법을 이용하여 반도체 제조 과정과 동일하게 증착하여 실리콘 질화막(SiN막) 웨이퍼 및 실리콘 산화막(열산화 막(thermal oxide) 또는 LP-TEOS(Low Pressure Tetra Ethyl Ortho Silicate)막) 웨이퍼를 각각 준비하였다.
- [0147] 식각을 시작하기 전, 박막 두께 측정 장비인 엘립소미터(Ellipsometer, J.A WOOLLAM社, M-2000U)를 이용하여 식각 전의 두께를 측정하였다. 석영 재질의 배쓰(bath)내에서 식각 온도 157℃로 유지되고 있는 실리콘 질화막 식각액(실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 6)에 웨이퍼를 각 10분씩 담겨 식각 공정을 진행하였다. 식각이 완료된 후에 초순수로 세정한 후 건조 장치를 이용하여 잔여 식각액 및 수분을 완전히 건조시켰다.
- [0148] 식각 속도는 엘립소미터(Ellipsometer, J.A WOOLLAM社, M-2000U)를 이용하여 식각 전의 두께와 식각 후의 두께의 차이를 식각 시간(분)으로 나누어 산출하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.
- [0149] [실험예 2] 실리콘 산화막에 대한 실리콘 질화막의 선택적 식각 평가
- [0150] 실리콘 질화막의 식각 속도와 실리콘 산화막의 식각 속도의 비에 의해 식각 선택비(실리콘 질화막의 식각 속도/실리콘 산화막의 식각 속도)를 계산하여 하기 표 2에 기재하였다.
- [0151] [실험예 3] 파티클 발생 정도 평가
- [0152] 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 6에서 식각된 실리콘 산화막의 표면을 전자 주사 현미경(SEM)으로 측정하여 파티클의 발생 여부를 검사하여 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

[0153]	식각 공정 온도 (℃)	질화막 식각 속도 (Å/min)	산화막 식각 속도 (Å/min)		선택비		파티클 발생 여부
			ThOx [*]	LP-TEOS ^{**}	질화막 /ThOx	질화막 /LP-TEOS	
실시예 1	157	60.2	0	0.25	∞	240.8	X
실시예 2	157	60.9	0	0.24	∞	253.8	X
실시예 3	157	60.7	0	0.23	∞	263.9	X
실시예 4	157	60.3	0	0.24	∞	251.3	X

실시예 5	157	61.3	0.11	0.27	557.3	227.0	X
실시예 6	157	57.1	0	0.22	∞	259.5	X
실시예 7	157	56.5	0	0.21	∞	269.0	X
실시예 8	157	61.3	0.05	0.24	1226	255.4	X
실시예 9	157	59.1	0	0.22	∞	268.6	X
실시예 10	157	61.5	0	0.21	∞	292.9	X
비교예 1	157	63.2	1.6	13.4	39.5	4.7	0
비교예 2	157	77.4	6.0	33.8	12.9	2.3	0
비교예 3	157	66.3	1.5	13.6	44.2	4.9	X
비교예 4	157	58.1	0	0.22	∞	264.1	0
비교예 5	157	54.2	0.21	-	258.1	-	0
비교예 6	157	52.3	0.2	-	261.5	-	0

* ThOx : 열산화막(thermal oxide)

** LP-TEOS : Low Pressure Tetra Ethyl Ortho Silicate 막

- [0154] 상기 표 2에 기재된 바와 같이, 실시예 1 내지 10의 실리콘 질화막 식각 조성물은 실리콘 질화막에 대한 우수한 식각 속도를 나타냄과 동시에 실리콘 산화막의 종류에 상관없이 낮은 식각 속도를 나타내어 결과적으로 우수한 식각 선택비를 나타내었고, 또한, 파티클 발생을 효과적으로 방지하였다.
- [0155] 그러나, 비교예 1 및 2의 실리콘 질화막 식각 조성물은 실리콘 산화막 식각 억제력이 현저하게 떨어지고, 결과적으로 낮은 식각 선택비를 나타내었을 뿐만 아니라 파티클이 생성되어 실리콘 질화막을 선택적 및 안정적으로 식각하는데 부적합하였다. 또한, 비교예 3의 실리콘 질화막 식각 조성물은 식각 공정 중 파티클이 발생되지는 않았으나, 실리콘 질화막에 대한 식각 선택비가 매우 낮아 실리콘 질화막을 선택적으로 식각하는데 부적합하였다. 또한, 비교예 4 내지 6의 실리콘 질화막 식각 조성물은 높은 식각 선택비를 나타내었으나, 식각 공정 중 부반응으로 인해 파티클이 발생되어 실리콘 질화막을 안정적으로 식각하는데 부적합하였다.
- [0156] 즉, 실시예 1 내지 10의 실리콘 질화막 식각 조성물은 규소계 화합물을 포함하지 않는 비교예 1 내지 3의 실리콘 질화막 식각 조성물에 비해 실리콘 산화막 식각 속도가 현저하게 감소하였다. 따라서, 상기 화학식 1의 규소계 화합물을 실리콘 질화막 식각 조성물에 포함하는 경우 실리콘 산화막의 식각을 현저하게 억제하여 실리콘 산화막에 대한 실리콘 질화막의 식각 선택비가 현저하게 높아짐을 알 수 있었다.
- [0157] 또한, 실시예 1 내지 10의 실리콘 질화막 식각 조성물은 말단 질소 원자에 에틸렌옥사이드 반복 단위가 적어도 하나 결합되고, 상기 에틸렌 옥사이드 반복단위의 말단 산소 원자에 수소가 결합되거나, 알킬과 같은 탄화수소가 결합된 규소계 화합물을 포함하고 있어 APTES, HPST 및 THSPS를 각각 포함하는 비교예 4 내지 6에 비해 식각 공정 중 발생하는 파티클의 생성을 효과적으로 방지하였다.
- [0158] 즉, 본 발명의 실리콘 질화막 식각 조성물에 포함되는 상기 화학식 1의 규소계 화합물은 고온의 산 조건에서 매우 안정적이므로, 식각 공정시 고온으로 가열된 인산이 실리콘 산화막을 식각하는 것을 효율적으로 억제함과 동시에 부반응의 발생을 막아 종래 문제시되었던 파티클의 발생을 완벽하게 방지할 수 있어 기관의 불량 없이 실리콘 질화막을 고선택적으로 식각할 수 있고, 공정의 안정성 및 신뢰성을 확보할 수 있었다.
- [0159] 따라서, 본 발명에 따른 실리콘 질화막 식각 조성물은 질화막 식각 시 산화막의 막질 손상이나 산화막의 식각으로 인한 전기적 특성 저하 및 파티클 발생을 방지하면서 질화막을 선택적으로 식각함으로써, 소자 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0160] 상기 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것이 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이다.