



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월09일
 (11) 등록번호 10-2008884
 (24) 등록일자 2019년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 13/04 (2006.01) *C09K 13/00* (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0008280
 (22) 출원일자 2014년01월23일
 심사청구일자 2018년07월12일
 (65) 공개번호 10-2015-0088356
 (43) 공개일자 2015년08월03일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100823461 B1
 KR1020130073251 A
 KR1020080027244 A
 KR101309324 B1

(73) 특허권자
동우 화인켐 주식회사
 전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)
 (72) 발명자
김나림
 전라북도 익산시 약촌로 228 동신아파트 105-1402
권기진
 전라북도 전주시 덕진구 천마산로 115 한라비발디아파트 201-604
양진석
 광주광역시 서구 천변좌로108번길 8 301호 (양동, 초원파크아파트)
 (74) 대리인
특허법인리체

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **실리콘계 화합물막 식각액 조성물**

(57) 요약

본 발명은 실리콘계 화합물막 식각액 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 1-이소프로필-2-메틸이미다졸, 1-이소프로필이미다졸 및 1-비닐이미다졸로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 이미다졸 유도체 화합물; 인산, 질산, 황산, 염산 및 술폰산계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 산성 화합물; 함불소 화합물; 및 물을 포함하므로써, 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막에 대한 우수한 선택성을 갖는 우수한 실리콘계 화합물막 식각액 조성물에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

1-이소프로필-2-메틸이미다졸, 1-이소프로필이미다졸 및 1-비닐이미다졸로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 이미다졸 유도체 화합물; 인산, 질산, 황산, 염산 및 술폰산계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 산성 화합물; 함불소 화합물; 및 물을 포함하는 실리콘계 화합물막 식각액 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 술폰산계 화합물은 메탄술폰산, 에탄술폰산, 1-프로판술폰산, 파라톨루엔술폰산 및 벤젠술폰산으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인, 실리콘계 화합물막 식각액 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 함불소 화합물은 불산, 암모늄플루오라이드, 암모늄바이플루오라이드, 테트라부틸암모늄플루오라이드, 데트라부틸암모늄바이플루오라이드, 테트라메틸암모늄플루오라이드, 테트라에틸암모늄플루오라이드 및 벤질트리메틸암모늄플루오라이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인, 실리콘계 화합물막 식각액 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 이미다졸 유도체 화합물 0.01 내지 10중량%, 상기 산성 화합물 5 내지 30중량%, 함불소 화합물 0.01 내지 25중량% 및 잔량의 물을 포함하는, 실리콘계 화합물막 식각액 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 실리콘계 화합물막은 실리콘 산화물막, 실리콘 질화물막 또는 이 둘 모두인, 실리콘계 화합물막 식각액 조성물.

청구항 6

기판 상에 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막을 순차로 적층하여 절연막을 형성하는 단계;

포토리소그래피 공정으로 실리콘 질화물막 상에 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;

실리콘 질화물막을 건식 식각하는 단계; 및

실리콘 산화물막을 청구항 1 내지 5 중 어느 한 항의 식각액 조성물로 식각하는 단계;

를 포함하는 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막을 포함하는 절연막의 패턴 형성 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 기판은 실리콘 산화물막 하부에 금속, 금속실리사이드(metalsilicide), 폴리 실리콘 (Poly-Si) 또는 비정형 실리콘(α -Si)으로부터 선택되는 하나 이상의 도전층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막을 포함하는 절연막의 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실리콘계 화합물막 식각액 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 선택성이 우수한 실리콘계 화합물막 식각액 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실리콘 산화물막(SiO_x) 및 실리콘 질화물막(SiN_x)은 반도체 제조공정에서 사용되는 대표적인 절연막으로 사용되며, 각 각 단독으로 사용되거나 혹은 1층 이상의 실리콘 산화물막 및 1층 이상의 실리콘 질화물막이 교대로 적층되어 사용되 기도 한다. 또한 상기 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막은 금속 배선과 같은 도전성 패턴을 형성하기 위한 하드마스크(Hard mask)로서도 사용된다.

[0003] 종래에는 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막이 적층된 절연막을 식각하여 패턴을 형성하는 방법으로 상부의 실리콘 질화물막을 건식식각 방법으로 먼저 식각한 후, BOE(Buffered Oxide Etchant)와 같은 실리콘 산화물막 식각용 식각액 으로 하부의 실리콘 산화막을 습식식각하여 절연막 패턴을 형성하였다. 종래에 실리콘 산화물막 식각액으로 널리 사용되는 BOE(Buffered Oxide Etchant)는 불화수소(HF) 및 불화암모늄(NH₄F)을 함유하는 식각액으로서 종래의 BOE로는 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막을 동등한 수준으로 식각하는 특성을 나타내지 못하였으며 실리콘 질화물막 보다 실리콘 산화물막에 대한 식각속도가 매우 높아 습식 식각후 프로파일에서 실리콘 산화막의 측면으로 과다하게 식각되는 언더컷(undercut) 현상이 발생하는 문제점이 발생하였다. 상기와 같이 언더컷 현상이 발생하는 경우 후속 공정에서 증착되는 금속 막의 스텝커버리지(step coverage) 불량을 유발하게 되고 심한 경우에는 증착금속막의 단락(short)를 유발하게 된다.

[0004] 한편, 한국공개특허 제2004-0077043호에서는 기판의 베젤 부위에 존재하는 질화막을 제거하는 용도를 가지며 10 ~ 35중량%의 불화수소(HF), 10 ~ 35중량%의 불화암모늄(NH₄F) 및 탈이온수로 이루어진 세정액을 개시하고 있다. 그러나 상기 세정액의 조성에서는 실리콘 산화물막의 식각속도가 너무 높아 실리콘 산화물막과 실리콘 질화물막의 식각속도를 동등한 수준으로 조절하기 어려운 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2004-0077043호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전자재료 등을 제작하는 공정에서 유리기판 또는 금속막질을 오염시키는 유기 오염물이나 파티클의 제거력이 우수할 뿐만 아니라, 금속 배선의 부식 방지 성능이 우수한 실리콘계 화합물막 식각액 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 1-이소프로필-2-메틸이미다졸, 1-이소프로필이미다졸 및 1-비닐이미다졸로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 이미다졸 유도체 화합물; 인산, 질산, 황산, 염산 및 술폰산계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 산성 화합물; 함불소 화합물; 및 물을 포함하는 실리콘계 화합물막 식각액 조성물.

[0008] 2. 위 1에 있어서, 상기 술폰산계 화합물은 메탄술폰산, 에탄술폰산, 1-프로판술폰산, 파라톨루엔술폰산 및 벤

젤실폰산으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인, 실리콘계 화합물막 식각액 조성물.

- [0009] 3. 위 1에 있어서, 상기 함불소 화합물은 불산, 암모늄플루오라이드, 암모늄바이플루오라이드, 테트라부틸암모늄플루오라이드, 테트라부틸암모늄바이플루오라이드, 테트라메틸암모늄플루오라이드, 테트라에틸암모늄플루오라이드 및 벤질트리메틸암모늄플루오라이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인, 실리콘계 화합물막 식각액 조성물.
- [0010] 4. 위 1에 있어서, 상기 이미다졸 유도체 화합물 0.01 내지 10중량%, 상기 산성 화합물 5 내지 30중량%, 함불소 화합물 0.01 내지 25중량% 및 잔량의 물을 포함하는, 실리콘계 화합물막 식각액 조성물.
- [0011] 5. 위 1에 있어서, 상기 실리콘계 화합물막은 실리콘 산화물막, 실리콘 질화물막 또는 이 둘 모두인, 실리콘계 화합물막 식각액 조성물.
- [0012] 6. 기판 상에 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막을 순차로 적층하여 절연막을 형성하는 단계; 포토리소그래피 공정으로 실리콘 질화물막 상에 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; 실리콘 질화물막을 건식 식각하는 단계; 및 실리콘 산화물막을 위 1 내지 5 중 어느 한 항의 식각액 조성물로 식각하는 단계;를 포함하는 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막을 포함하는 절연막의 패턴 형성 방법.
- [0013] 7. 위 6에 있어서, 상기 기판은 실리콘 산화물막 하부에 금속, 금속실리사이드(metalsilicide), 폴리 실리콘 (Poly-Si) 또는 비정형 실리콘(α -Si)으로부터 선택되는 하나 이상의 도전층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막을 포함하는 절연막의 패턴 형성 방법.

발명의 효과

- [0014] 본 발명의 실리콘계 화합물막 식각액 조성물은 실리콘 질화물막의 식각량 대비 실리콘 산화물막의 식각량이 현저하게 커서 그 선택적 식각 특성이 매우 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명은 1-이소프로필-2-메틸이미다졸, 1-이소프로필이미다졸 및 1-비닐이미다졸로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 이미다졸 유도체 화합물; 인산, 질산, 황산, 염산 및 술폰산계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 산성 화합물; 함불소 화합물; 및 물을 포함하므로써, 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막에 대한 우수한 선택성을 갖는 우수한 실리콘계 화합물막 식각액 조성물에 관한 것이다.
- [0016] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하도록 한다.
- [0017] 본 발명에 있어서, 실리콘계 화합물막은 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막을 지칭한다.
- [0018] 본 발명의 식각액 조성물은 이미다졸 유도체 화합물, 산성 화합물, 함불소 화합물 및 물을 포함하며, 실리콘 질화물막에 비하여 실리콘 산화물막의 식각율이 현저하게 높은 특성을 갖는다.
- [0019] 본 발명에 따른 이미다졸 유도체 화합물은 1-이소프로필-2-메틸이미다졸, 1-이소프로필이미다졸 및 1-비닐이미다졸로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명에 따른 상기 특정한 이미다졸 유도체 화합물은 실리콘 질화물막에 대한 식각량을 감소시킴으로써 실리콘 산화물막에 대한 높은 선택성을 구현하는 기능을 한다.
- [0021] 상기 이미다졸 유도체 화합물은 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 10중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 범위에서 실리콘계 화합물막의 선택적 식각 효과가 가장 우수하게 나타날 수 있다. 상기 범위보다 과량으로 포함되는 경우 실리콘계 화합물막에 대한 전체 식각량이 감소할 수도 있다.
- [0022] 본 발명에 따른 산성 화합물은 인산, 질산, 황산, 염산 및 술폰산계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물로서, 실리콘 화합물막을 식각하는 역할을 한다.
- [0023] 상기 술폰산계 화합물은 특별히 한정되는 것은 아니나, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 1-프로판술폰산, 파라톨루엔술폰산

폰산, 벤젠설폰산 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

- [0024] 또한, 본 발명의 식각액 조성물은 목적하는 식각 특성을 나타내기 위해서 산성의 pH를 가져야 하는데, 이러한 pH를 나타내는 주성분이 산성화합물이다. 이와 관련하여, 본 발명의 식각액 조성물은 pH가 1 내지 7일 수 있으며, 보다 바람직하게는 3 내지 7일 수 있다. 상기 pH 범위에서 본 발명에서 목적하는 식각 특성이 나타난다. pH가 1 미만 일 경우 실리콘 질화물막에 대한 식각량이 증가하여 선택비가 낮아질 수도 있고, pH가 7을 초과하면 실리콘 산화막에 대한 식각량이 감소하여 선택비가 낮아질 수도 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 산성 화합물은 조성물 총 중량에 대하여 5 내지 30중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 범위에서 실리콘계 화합물막의 식각량 및 선택성이 가장 우수하게 나타날 수 있다. 상기 범위보다 소량으로 포함되는 경우에는 실리콘계 화합물막의 식각량이 감소할 수 있으며, 과량으로 포함되는 경우 선택성이 감소할 수도 있다.
- [0026] 본 발명에 따른 함불소 화합물은 산성 화합물과 함께 실리콘계 화합물막을 식각하는 기능을 한다.
- [0027] 함불소 화합물의 구체적인 예를 들면 불산, 암모늄 플루오라이드, 암모늄바이플루오라이드, 테트라부틸암모늄플루오라이드, 테트라부틸암모늄바이플루오라이드, 테트라메틸암모늄플루오라이드, 테트라에틸암모늄플루오라이드, 벤질트리메틸암모늄플루오라이드 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 함불소 화합물은 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 25중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 식각력 및 선택성이 가장 우수하게 나타날 수 있다. 상기 범위보다 과량으로 포함되는 경우 실리콘계 화합물막의 선택성이 감소할 수도 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 물은 각 성분을 용해하고 전체 조성을 조절하며, 전체 조성물의 잔량은 물이 차지한다. 바람직하게는 상기 성분들이 전술한 함량 범위를 갖도록 조절한다.
- [0030] 물은 특별히 한정되는 것은 아니나, 반도체 공정용의 물로서, 비저항값이 $18M\Omega \cdot cm$ 이상인 탈이온수를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명의 실리콘계 화합물막 식각액 조성물은 필요에 따라 당분야에 공지된 첨가제를 더 포함할 수도 있다. 이러한 첨가제로는 예를 들면 수용성 유기용매, 계면활성제, 킬레이트제 등을 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 또한, 본 발명은 전술한 본 발명의 식각액 조성물을 이용하는 절연막의 패턴 형성 방법을 제공한다. 구체적으로 본 발명에 따른 절연막의 패턴 형성 방법은 하기의 단계를 포함한다.
- [0033] 기관 상에 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막을 순차로 적층하여 절연막을 형성하는 단계;
- [0034] 포토리소그래피 공정으로 실리콘 질화물막 상에 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;
- [0035] 실리콘 질화물막을 건식 식각하는 단계; 및
- [0036] 본 발명에 따른 식각액 조성물로 실리콘 산화물막을 식각하는 단계.
- [0037] 상기 절연막은 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막을 각각 1층 이상 포함하는 것으로 패턴의 형상은 라인(Line)모양 일 수도 있고 홀(hole) 모양일 수도 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 식각액으로 식각하는 단계의 식각 온도 및 시간은 적층된 막의 두께에 따라 다를 수 있으나, 식각액의 온도를 20 내지 40℃로 유지한 상태에서 30초 내지 10분 동안 진행하는 것이 바람직하다. 상기 온도가 20℃ 보다 낮은 경우에는 실리콘 질화물막에 대한 식각 속도가 저하되어 바람직하지 않고 상기 온도가 40℃를 초과하는 경우에는 흠(fume) 발생되어 바람직하지 않다.
- [0039] 상기 기관은 도전층을 더 포함한 것일 수 있는데, 상기 도전층으로는 금속, 금속실리사이드(metalsilicide), 폴리 실리콘(Poly-Si) 또는 비정형 실리콘(α -Si)으로부터 선택되는 하나 이상의 물질로 이루어진 것일 수 있다.
- [0040] 본 발명에 따른 식각액 조성물은 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막을 동시에 식각할 수 있는 특성을 가지고 있어 우수한 절연막 패턴을 형성할 수 있을 뿐만 아니라 실리콘 산화물막 및 실리콘 질화물막으로 이루어진 절연막 하부에 위치한 도전층의 부식을 유발하지 않으면서 실리콘 질화물막에 비하여 실리콘 산화물막을 선택적으로 식각할 수 있다. 예를 들면, 본 발명에 따른 식각액 조성물은 실리콘 산화물막과 실리콘 질화물막의 식각 비

율을 50 내지 150:1 범위 내에서 유지할 수 있다.

[0041] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0042] **실시예**

[0043] 하기 표 1에 기재된 조성으로 식각액 조성물을 제조하였다(단위 중량%).

표 1

[0044]

	산성화합물					AF	물 (H ₂ O)	이미다졸 유도체					
	H ₃ PO ₄	HCl	MSA	AA	PA			IPMIZ	IPIZ	VIZ	IZ	MIZ	PIZ
실시예-1	24.5	-	-	-	-	7	66.5	2	-	-	-	-	-
실시예-2	24.5	-	-	-	-	7	66.5	-	2	-	-	-	-
실시예-3	24.5	-	-	-	-	7	66.5	-	-	2	-	-	-
실시예-4	-	15	-	-	-	10	73	2	-	-	-	-	-
실시예-5	-	15	-	-	-	10	73	-	2	-	-	-	-
실시예-6	-	15	-	-	-	10	73	-	-	2	-	-	-
실시예-7	-	-	14	-	-	21	63	2	-	-	-	-	-
실시예-8	-	-	14	-	-	21	63	-	2	-	-	-	-
실시예-9	-	-	14	-	-	21	63	-	-	2	-	-	-
비교예-1	24.5	-	-	-	-	7	68.5	-	-	-	-	-	-
비교예-2	-	15	-	-	-	10	75	-	-	-	-	-	-
비교예-3	-	-	14	-	-	21	65	-	-	-	-	-	-
비교예-4	-	-	14	-	-	21	63	-	-	-	2	-	-
비교예-5	-	-	14	-	-	21	63	-	-	-	-	2	-
비교예-6	-	-	14	-	-	21	63	-	-	-	-	-	2
비교예-7	-	-	-	-	-	21	77	2	-	-	-	-	-
비교예-8	35	-	-	-	-	7	58	-	-	-	-	-	-
비교예-9	-	-	-	14	-	21	65	-	-	-	-	-	-
비교예-10	-	-	-	-	14	21	65	-	-	-	-	-	-

- MSA: 메탄술폰산
 - AA: 아세트산
 - PA: 프로피온산
 - AF: 암모늄플루오라이드
 - IPMIZ: 1-이소프로필-2-메틸이미다졸
 - IPIZ: 1-이소프로필이미다졸
 - VIZ: 1-비닐이미다졸
 - IZ: 이미다졸
 - MIZ: 1-메틸이미다졸
 - PIZ: 1-프로필이미다졸

[0045] **시험예: 선택적 식각특성 평가**

[0046] Si wafer 기판 상에 실리콘 산화물막(SiO_x) 및 실리콘 질화물막(SiN)을 각각 1,000Å 두께로 증착한 후, 상기 제조된 실시예 및 비교예들의 식각액 조성물에 1분간 침지하였다. 상기 세정액의 온도는 25℃이고, 침지 후, 탈이온수를 사용하여 1분 동안 린스를 실시하고, 기판을 완전히 건조시켰다.

[0047] 이후, SEM으로 상기 막들의 두께 변화를 측정된 후, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0048]

	식각 속도(Å/min)		선택비
	SiO _x	SiN	SiO _x :SiN

실시예-1	568	8	71:1
실시예-2	563	9	63:1
실시예-3	561	9	62:1
실시예-4	595	7	85:1
실시예-5	594	8	74:1
실시예-6	594	9	66:1
실시예-7	603	5	121:1
실시예-8	596	6	99:1
실시예-9	594	7	85:1
비교예-1	748	25	30:1
비교예-2	745	23	32:1
비교예-3	738	22	34:1
비교예-4	591	21	28:1
비교예-5	595	22	27:1
비교예-6	571	21	27:1
비교예-7	0	0	-
비교예-8	698	37	18:1
비교예-9	189	11	17:1
비교예-10	210	13	16:1

[0049] 표 2를 참고하면, 실시예들의 경우에는 비교예들에 비하여 실리콘 질화물막의 식각량이 현저하게 낮아 선택성이 현저하게 우수함을 확인할 수 있다.

[0050] 특히, 산성화합물을 사용하지 않은 비교예 7의 경우 실리콘계 화합물막의 식각이 되지 않음을 알 수 있었으며, 이미다졸류를 사용하지 않고 산성 화합물이 다소 과량으로 사용된 비교예 8의 경우 실리콘 질화막의 식각이 증가함을 알 수 있었으며, 카르본산류의 약산을 이용한 비교예 9와 10의 경우 실리콘 산화막 식각이 감소 되는 문제가 있음을 확인하였다.