

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 6 월 18 일 (18.06.2020) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2020/122454 A1

(51) 국제특허분류:
C09K 13/06 (2006.01) *H01L 21/311* (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01) *H01L 21/3105* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/016069

(22) 국제출원일: 2019 년 11 월 22 일 (22.11.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0159424 2018 년 12 월 11 일 (11.12.2018) KR
10-2019-0060753 2019 년 5 월 23 일 (23.05.2019) KR
10-2019-0092999 2019 년 7 월 31 일 (31.07.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 케이씨텍 (**KCTECH CO.,LTD.**) [KR/
KR]: 17599 경기도 안성시 미양면 제2공단3길 30,
Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 정경진 (**JUNG, Kyoung Jin**); 18407 경기도 화
성시 병점3로 158, 707동 1105호, Gyeonggi-do (KR). 윤
영록 (**YOON, Young Lok**); 16224 경기도 수원시 영통
구 웰빙타운로 130, 8907동 302호, Gyeonggi-do (KR). 한
재희 (**HAN, Jae Hee**); 14309 경기도 광명시 하안로 237,
807동 402호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 무한 (**MUHANN PATENT & LAW
FIRM**); 06144 서울시 강남구 언주로 560, 8층, Seoul
(KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유

럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: HIGHLY SELECTIVE ETCHANT FOR SEMICONDUCTOR, SELECTIVE ETCHANT FOR SILICON NITRIDE FILM, AND MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE USING SAME

(54) 발명의 명칭: 반도체용 고선택비 식각액, 실리콘 질화막 선택적 식각액 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조

(57) Abstract: The present invention relates to a highly selective etchant for a semiconductor and, more specifically, to a highly selective etchant for a semiconductor, comprising: an inorganic acid; a silane-based modifier; and a sulfur-based aid. In addition, the present invention relates to a selective etchant for a silicon nitride film and a method for manufacturing a semiconductor device by using same, and an aspect of the present invention provides a selective etchant for a silicon nitride film, comprising: an inorganic acid; a silicon-based compound; and water.

(57) 요약서: 본 발명은 반도체용 고선택비 식각액에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 무기산; 실란 계열 조절제; 및 설퍼(Sulfur) 계열 보조제;를 포함하는, 반도체용 고선택비 식각액에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 실리콘 질화막 선택적 식각액 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 무기산; 규소계 화합물; 및 물;을 포함하는, 실리콘 질화막 선택적 식각액을 제공한다.



WO 2020/122454 A1

명세서

발명의 명칭: 반도체용 고선택비 식각액, 실리콘 질화막 선택적 식각액 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조

기술분야

- [1] 본 발명은 반도체용 고선택비 식각액, 실리콘 질화막 선택적 식각액 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 반도체 장치의 제조에 있어서, 기판 상에 실리콘 산화막, 실리콘 질화막과 같은 다양한 절연막들이 적층될 수 있다. 상기 반도체 장치에 포함되는 다양한 패턴 형성의 필요에 따라, 상기 실리콘 질화막의 선택적 식각 공정의 필요성이 대두되고 있다.
- [3] 습식 식각 공정을 통해 실리콘 질화막을 식각하는 경우, 산 성분을 갖는 식각 조성물을 사용할 수 있으며, 상기 식각 조성물은 산화막과 같은 절연막 구조물을 손상시키지 않으면서 상기 도전막에 대해 높은 선택비를 가져야 하며, 상기 식각 공정이 수행되는 동안 균일한 식각 특성이 유지되는 것이 필요한데, 식각 공정이 진행됨에 따라, 식각 속도가 저하되고 실리콘 산화막 대비 실리콘 질화막의 선택비도 함께 감소할 수 있다.
- [4] 기존에 사용되던 실리콘 질화막/산화막 선택비 조절 기술은, 식각액에 silicate 계열 화합물을 용해시켜 실리콘 농도를 상승시킴으로 산화막의 식각 능력을 감소시키는 방법, silane 계열의 화합물을 첨가하여 산화막 표면을 보호하여 식각 억제 효과를 얻는 방법, 크게 두 가지가 있었는데, 전자의 경우 식각 공정 중 식각액 내 실리콘 농도의 상승으로 실리콘 화합물의 파티클 발생 및 산화막 표면의 이상성장에 취약한 단점을 가지고 있으며, 후자의 경우 파티클 발생 및, 이상성장 발생에는 유리하지만, silane 계열 화합물 사용 전, 사전반응이 필요하거나, 식각 억제 효과가 낮아 1000 : 1 이상의 고선택비 구현이 어려운 경우가 많았다.
- [5] 또한, 불소 화합물을 포함하는 식각액을 사용하면 상기와 같은 실리콘계 성막이나 유리기판의 식각이 야기되는 것뿐 아니라, 판넬 제조공정 중 불량 발생 시 유리기판의 재사용이 제한된다는 문제점이 있다. 예를 들면, 한국 공개 특허공보 10-2005-0003163에서는 인산 및 불산을 포함하는 반도체 소자의 질화막 식각액을 개시하고 있다. 그러나, 불산이 식각액에 포함되는 경우 실리콘 산화막도 함께 제거되어 산화막 대비 질화막의 충분한 식각 선택비가 확보되기 어렵다.
- [6] 식각액 내 실리콘 농도를 최소화함으로써, 식각액 사용 중 용액 내 실리콘 농도의 상승으로 인한, 실리콘 화합물 파티클 발생이나, 실리콘 산화막 식각 속도 감소 현상을 완화시키고자 하는 연구가 계속되고 있다.

- [7] 또한, 금속막 및 금속 질화막과 같은 서로 다른 도전막들을 동시에 식각하는 경우 특정 도전막에 대해 식각 속도가 저하됨이 없이 일정한 식각 속도가 유지될 수 있으면서도, 산화막 대비 질화막에 대한 식각 선택비를 극대화시킬 수 있는 식각액에 대한 필요성이 커짐에 따라 반도체용 고선택비 식각액에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.
- [8] 실리콘 산화막(SiO_2) 및 실리콘 질화막(SiN_x)은 반도체 제조공정에서 사용되는 대표적인 절연막이다. 이들은 단독으로 사용되거나 혹은 1층 이상의 실리콘 산화막 및 1층 이상의 실리콘 질화막이 교대로 적층되어 사용되기도 한다. 또한, 금속 배선과 같은 도전성 패턴을 형성하기 위한 하드마스크(Hard mask)로서도 사용된다.
- [9] 반도체 제조 공정에서, 실리콘 질화막을 습식 공정에 의해 식각하는 경우 일반적으로 산 성분의 식각액을 사용하는데, 이러한 식각액은 실리콘 산화막을 손상시키지 않으면서 실리콘 질화막에 대해 높은 선택비를 가질 것이 요구된다.
- [10] 이에 따라, 종래에는 식각액에 실란(silane)계열 화합물을 첨가하여 산화막 표면을 보호하거나, 식각액에 실리케이트(silicate)계열 화합물을 용해시켜 실리콘 농도를 상승시킴으로써 식각 능력을 감소시키는 방법으로 선택비를 조절하였다.
- [11] 그러나, 실란을 단독으로 첨가하는 경우, 전처리 반응이 필요하거나, 1,000 : 1 이상의 고선택비 구현이 어려우며, 목표 선택비를 구현하기 위해 다량의 첨가량이 요구될 뿐만 아니라, 파티클 및 이상성장이 발생하는 문제점이 있었고, 옥심실란과 같은 물질을 첨가하는 경우에도 실리콘 화합물 용해도 감소, 파티클 및 이상성장 발생과 같은 문제점이 존재하였다.
- [12] 또한, 실리케이트 계열 화합물을 사용하는 경우, 식각액 내 실리콘 농도의 상승으로 파티클 발생 및 산화막 표면의 이상성장이 발생하였고, 고선택비 구현이 어려운 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 실리콘 질화막을 선택적으로 제거함과 동시에 실리콘 산화막의 식각율은 최소화함으로써, 반도체 소자 특성에 악 영향을 미치는 이물질 발생 등의 문제점을 해결할 수 있는 높은 선택비의 실리콘 질화막 식각용 조성물 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [14] 또한, 본 발명의 목적은, 실리콘 산화막의 식각을 최소화하면서 실리콘 질화막을 선택적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 파티클 발생을 억제하여 반도체 소자 내 이상성장 발생을 억제할 수 있는 실리콘 질화막 선택적 식각액 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [15] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지

않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [16] 본 발명의 일 실시예에 따른 반도체용 고선택비 식각액은, 무기산; 실란 계열 조절제; 및 설퍼(Sulfur) 계열 보조제;를 포함한다.
- [17] 일 측면에 따르면, 상기 실란 계열 조절제는, 탄소수 1 내지 3 의 알킬기 또는 아미노기를 포함하는 것일 수 있다.
- [18] 일 측면에 따르면, 상기 실란 계열 조절제는, 1개 내지 3개의 알킬기를 포함하는 것일 수 있다.
- [19] 일 측면에 따르면, 상기 실란 계열 조절제는, 1개 내지 6개의 알콕시기를 포함하고, 상기 알콕시기는, 메톡시기 또는 에톡시기인 것일 수 있다.
- [20] 일 측면에 따르면, 상기 실란 계열 조절제는,
 3-아미노프로필(디에톡시)메틸실란(3-Aminopropyl(diethoxy)methylsilane),
 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리에톡시실란(3-(2-Aminoethylamino)propyltriethoxymethylsilane),
 3-아미노프로필디메톡시메틸실란(3-Aminopropyl dimethoxymethylsilane),
 디에톡시디메틸실란(Diethoxydimethylsilane),
 디에톡시디페닐실란(Diethoxydiphenylsilane),
 (3-아미노프로필)트리에톡시실란((3-Aminopropyl)triethoxysilane),
 (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란((3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane),
 비닐트리메톡시실란(Vinyltrimethoxysilane),
 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란(N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane),
 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-Aminopropyltrimethoxysilane),
 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리에톡시실란(3-(2-Aminoethylamino)propyltriethoxysilane), 데실트리에톡시실란(Decyltriethoxysilane),
 도데실트리에톡시실란(Dodecyltriethoxysilane),
 헥실트리에톡시실란(Hexyltriethoxysilane),
 (3-머캅토프로필)트리에톡시실란((3-Mercaptopropyl)triethoxysilane),
 트리에톡시에틸실란(Triethoxyethylsilane), 트리에톡시(이소부틸)실란(Triethoxy(isobutyl)silane),
 트리에톡시메틸실란(Triethoxymethylsilane),
 트리에톡시페닐실란(Triethoxyphenylsilane),
 트리에톡시(프로필)실란(Triethoxy(propyl)silane),
 트리메톡시(메틸)실란(Trimethoxy(methyl)silane),
 비스-[3-(트리에톡시실릴)프로필]
 테트라설파이드(Bis-[3-(Triethoxysilyl)Propyl]Tetrasulfide),

비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]아민(Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amine),
 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄(1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethane),
 1,2-비스(트리메톡시시릴)에탄(1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethane) 및
 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]아민(Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine)으로
 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[21] 일 측면에 따르면, 상기 반도체용 고선택비 식각액 중, 상기 실란 계열 조절제의
 함량은, 0.01 중량 % 내지 1 중량 % 인 것일 수 있다.

[22] 일 측면에 따르면, 상기 설퍼(Sulfur) 계열 보조제는, 황산염(Sulfate), 황산
 수소염(HydrogenSulfate), 과산화황산염(Persulfate), 아황산염(Sulfite),
 중아황산염(bisulfite), 하이포아황산염(Hyposulfite),
 하이드로설파이트(hydrosulfite), 메타중아황산염(metabisulfite),
 티오황산염(Thiosulfate), 이산화황(Sulfur dioxide), 삼산화황(Sulfur trioxide) 및
 아황산(Sulfurous acid)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염을
 포함하는 설퍼(Sulfur) 계열 화합물인 것일 수 있다.

[23] 일 측면에 따르면, 상기 설퍼(Sulfur) 계열 보조제는, 황산암모늄(Ammonium
 sulfate), 중아황산암모늄(Ammonium bisulfite), 황화수소암모늄(Ammonium
 hydrosulfide), 메타중아황산암모늄(Ammonium metabisulfite),
 아황산암모늄(Ammonium Sulfite) 및 과황산암모늄(Ammonium persulfate)으로
 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[24] 일 측면에 따르면, 상기 반도체용 고선택비 식각액 중, 상기 설퍼(Sulfur) 계열
 보조제의 함량은, 0.05 중량 % 내지 5 중량 %인 것일 수 있다.

[25] 일 측면에 따르면, 상기 무기산은, 인산, 피로인산, 아인산, 메타인산, 폴리인산,
 황산, 아황산, 질산 및 아질산 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를
 포함하는 것일 수 있다.

[26] 일 측면에 따르면, 상기 반도체용 고선택비 식각액 중, 상기 무기산의 함량은,
 85 중량 % 내지 90 중량 % 인 것일 수 있다.

[27] 일 측면에 따르면, 하기의 식 1에 따른 상기 반도체용 고선택비 식각액 중
 실리콘 농도가, 50 ppm 내지 1500 ppm 인 것일 수 있다.

[28] [식 1]

$$Si\text{농도}(ppm) = \frac{\text{실란계열 조절제 질량}(g) \times \text{분자 내 } Si \text{ 개수} \times Si \text{ 원자량}(g/mol)}{\text{반도체용 고선택비 식각액 질량}(g) \times \text{실란 계열 조절제 분자량}(g/mol)} \times 10^6$$

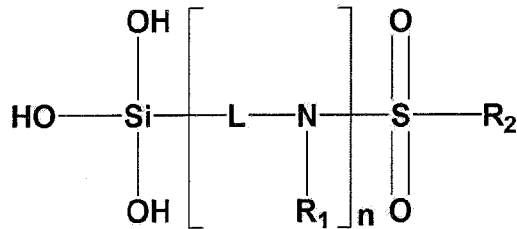
[29] 일 측면에 따르면, 실리콘 질화막 대 실리콘 산화막의 식각 선택비가, 80 : 1
 내지 8000 : 1 인 것일 수 있다.

[30] 본 발명의 다른 실시예에 따른 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막이 형성된
 기판의 식각 방법은, 기판 상에 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막을 형성하는
 단계; 및 반도체용 고선택비 식각액을 사용하여 상기 실리콘 산화막 및 상기
 실리콘 질화막이 형성된 기판을 식각하는 단계;를 포함하고, 상기 반도체용

고선택비 식각액은, 본 발명의 일 실시예에 따른 반도체용 고선택비 식각액인 것이다.

[31] 일 측면에 따르면, 무기산; 하기 화학식 2로 표시되는 규소계 화합물; 및 물;을 포함하는, 실리콘 질화막 선택적 식각액을 제공한다.

[32] [화학식 2]



[33] 상기 화학식 2에서,

[34] L은 단일 결합, 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 탄소수 4 내지 8의 사이클로알킬렌이고, R1은 수소, 하이드록시, 탄소수 1 내지 10의 알킬 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시이고, R2는 하이드록시, 탄소수 1 내지 10의 알코올 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시이고, n은 1 내지 10의 정수이다.

[35] 일 측면에 따르면, 상기 화학식 2에서, L은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 탄소수 4 내지 8의 사이클로알킬렌이고, R1은 수소, 하이드록시 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬이고, R2는 하이드록시, 탄소수 1 내지 6의 알코올 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시이고, n은 1 내지 5의 정수인 것일 수 있다.

[36] 일 측면에 따르면, 상기 화학식 2에서, L은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌이고, R1은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬이고, R2는 하이드록시이고, n은 1 내지 3의 정수인 것일 수 있다.

[37] 일 측면에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 규소계 화합물은,

3-(트리하이드록시실릴)프로필설파믹 애씨드,

메틸(3-(트리하이드록시실릴)프로필)설파믹 애씨드,

3-(3-(트리하이드록시실릴)프로필아미노)프로필설파믹 애씨드,

3-(3-(트리하이드록시실릴)프로필아미노)프로필설파믹 애씨드,

3-(3-(3-(트리하이드록시실릴)프로필아미노)프로필아미노)프로필설파믹 애씨드
및

메틸(3-(메틸(3-(메틸(3-(트리하이드록시실릴)프로필)아미노)프로필)아미노)프로필)설파믹 애씨드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.

[38] 일 측면에 따르면, 상기 무기산은, 인산, 피로인산, 아인산, 메타인산, 폴리인산, 황산, 아황산, 질산 및 아질산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[39] 일 측면에 따르면, 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액 중, 상기 무기산의 함량은, 85 중량% 내지 90 중량%인 것일 수 있다.

[40] 일 측면에 따르면, 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액 중, 상기 화학식 2로

- 표시되는 규소계 화합물의 함량은, 0.01 중량% 내지 3 중량%인 것일 수 있다.
- [41] 일 측면에 따르면, 상기 무기산은 85 중량% 내지 90 중량%이고, 상기 화학식 2로 표시되는 규소계 화합물은 0.01 중량% 내지 3 중량%이고, 잔량의 물을 포함하는 것일 수 있다.
- [42] 일 측면에 따르면, 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액은, 실리콘 질화막 대 실리콘 산화막의 선택비가, 100 : 1 이상인 것일 수 있다.
- [43] 일 측면에 따르면, 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액은, 실리콘 질화막에 대한 식각 속도는 400 내지 500 Å이고, 실리콘 산화막에 대한 식각 속도는 3 Å이하인 것일 수 있다.
- [44] 일 측면에 따르면, 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액은, 식각 공정 시, 파티클 발생을 억제하는 것일 수 있다.
- [45] 본 발명의 다른 측면은, 기판 상에 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막을 형성하는 단계; 및 실리콘 질화막 선택적 식각액을 사용하여 상기 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막이 형성된 기판을 식각하는 단계;를 포함하고, 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액은, 본 발명의 실리콘 질화막 선택적 식각액인 것인, 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막이 형성된 기판의 식각 방법을 제공한다.
- [46] 본 발명의 또 다른 측면은, 본 발명의 실리콘 질화막 선택적 식각액을 이용하여 수행되는 식각 공정을 포함하는, 반도체 소자의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [47] 본 발명에 따른 식각용 조성물은 실리콘 산화막에 대한 질화막의 식각 선택비가 높은 특징을 가지므로 실리콘 질화막을 선택적으로 제거함과 동시에 실리콘 산화막의 식각율은 최소화할 수 있으며, 반도체 소자 특성에 악 영향을 미치는 이물질 발생 등의 문제점을 해결할 수 있다.
- [48] 본 발명에 따른 실리콘 질화막 선택적 식각액은, 실리콘 산화막의 식각 억제 능력이 극대화되어, 실리콘 산화막에 대한 실리콘 질화막의 고선택비 구현이 가능하다.
- [49] 특히, 알킬 실란 트라이올(Alkyl silane triol) 형태의 규소계 화합물은, 소량의 첨가만으로도 높은 실리콘 산화막 식각 억제 효과를 나타내어, 고선택비 구현을 위한 식각액 제조가 용이하다.
- [50] 또한, 식각 공정 시, 파티클 발생을 억제하여 반도체 소자 내 이상성장 발생을 억제할 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [51] 이하 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이

속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

- [52] 명세서 전체에서, 어떤 부제가 다른 부제 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다.
- [53] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [54] 이하, 본 발명의 반도체용 고선택비 식각액에 대하여 실시예를 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [55] 본 발명의 일 실시예에 따른 반도체용 고선택비 식각액은, 무기산; 실란 계열 조절제; 및 설퍼(Sulfur) 계열 보조제;를 포함한다.
- [56] 설퍼(Sulfur) 계열 보조제 첨가로 인해, 실란 계열 조절제의 실리콘 산화막 passivation 성능이 극대화되며, 이를 통해 실리콘 질화막과 산화막의 선택비를 2000 : 1 이상 까지 구현 가능하며, 선택비 조절제인 실란 계열 조절제의 첨가량을 1 % 이하로 감소시킬 수 있다.
- [57] 일 측면에 따르면, 본 발명의 일 실시예에 따른 반도체용 고선택비 식각액은, 종래에 문제가 되던 실리케이트(silicate) 화합물의 첨가 없이, 실란 계열 화합물 및 설퍼(Sulfur) 계열 보조제의 첨가만으로 실리콘 파티클, 이상 성장 발생 억제를 개선시킬 수 있다.
- [58] 일 측면에 따르면, 상기 실란 계열 조절제는, 탄소수 1 내지 3 의 알킬기 또는 아미노기를 포함하는 것일 수 있다.
- [59] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 실란 계열 조절제는, 알킬기, 알콕시기 또는 아미노기를 포함하는 것일 수 있다.
- [60] 일 측면에 따르면, 상기 실란 계열 조절제는, 실리콘 산화막에 대한 질화막의 식각 선택비를 조절하는 주(main) 조절제 일 수 있다.
- [61] 일 측면에 따르면, 상기 실란 계열 조절제는, 무기산과 혼합되어 질화막을 효과적으로 에칭하고, 접측면의 거칠기 등에서 우수한 성능을 보일 수 있다.
- [62] 일 측면에 따르면, 상기 아미노기는, 아미노기를 포함한다면 특별히 제한되지 않으며, 아미노 에틸기, 아미노 프로필기 등과 같이 알킬기와 아미노기를 모두 포함할 수도 있다.
- [63] 일 측면에 따르면, 상기 실란 계열 조절제는, 1개 내지 3개의 알킬기를 포함하는 것일 수 있다.
- [64] 일 측에 따를 때, 상기 실란 계열 조절제의 알킬기는, 특별히 제한되지 않으며, 그 일 예로, 메틸기, 에틸기 또는 프로필기일 수 있다.
- [65] 일 측면에 따르면, 상기 실란 계열 조절제는, 1개 내지 6개의 알콕시기를 포함하고, 상기 알콕시기는, 메톡시기 또는 에톡시기인 것일 수 있다.

- [66] 일 측면에 따르면, 상기 알콕시기가 3개 이상 포함되는 실란 계열 조절제의 경우, 실란 계열 조절제의 단독 사용만으로도 선택비의 증가율이 크게 증가될 수 있다.
- [67] 일 측면에 따르면, 상기 알콕시기는, 산소 연결(-O-)을 통해 결합된 알킬기로, 상기 식각액 내에서 전자를 제공하는 전자 주개(donor)의 기능을 하며, 알킬기 또는 아미노기를 더 포함할 경우, 전자 주개 역할을 더욱 개선시킬 수 있다.
- [68] 일 측면에 따르면, 상기 실란 계열 조절제가 알콕시기를 포함하지 않거나, 3개 미만만을 포함할 경우, 추가적으로 보조제 또는 보조 첨가제와 함께 사용시, 실란 계열 조절제 단독 사용보다 선택비를 증가시킬 수 있으며, 특히 본 발명의 일 실시예에 따라 설퍼(Sulfur) 계열 보조제와 함께 사용할 경우, 그 효과가 극대화될 수 있다.
- [69] 일 측면에 따르면, 상기 실란 계열 조절제는,
 3-아미노프로필(디에톡시)메틸실란(3-Aminopropyl(diethoxy)methylsilane),
 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리에톡시실란(3-(2-Aminoethylamino)propyldiethoxymethylsilane),
 3-아미노프로필디메톡시메틸실란(3-Aminopropyldimethoxymethylsilane),
 디에톡시디메틸실란(Diethoxydimethylsilane),
 디에톡시디페닐실란(Diethoxydiphenylsilane),
 (3-아미노프로필)트리에톡시실란((3-Aminopropyl)triethoxysilane),
 (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란((3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane),
 비닐트리메톡시실란(Vinyltrimethoxysilane),
 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란(N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane),
 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-Aminopropyltrimethoxysilane),
 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리에톡시실란(3-(2-Aminoethylamino)propyltriethoxysilane), 데실트리에톡시실란(Decyltriethoxysilane),
 도데실트리에톡시실란(Dodecyltriethoxysilane),
 헥실트리에톡시실란(Hexyltriethoxysilane),
 (3-머캅토프로필)트리에톡시실란((3-Mercaptopropyl)triethoxysilane),
 트리에톡시에틸실란(Triethoxyethylsilane), 트리에톡시(이소부틸)실란(Triethoxy(isobutyl)silane),
 트리에톡시메틸실란(Triethoxymethylsilane),
 트리에톡시페닐실란(Triethoxyphenylsilane),
 트리에톡시(프로필)실란(Triethoxy(propyl)silane),
 트리메톡시(메틸)실란(Trimethoxy(methyl)silane),
 비스-[3-(트리에톡시실릴)프로필]
 테트라설파이드(Bis-[3-(Triethoxysilyl)Propyl]Tetrasulfide),
 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]아민(Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amine),

1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄(1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane),
 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄(1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethane) 및
 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]아민(Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine)으로
 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[70] 일 측면에 따르면, 상기 실란 계열 조절제는, 실리콘 산화막의 식각 속도를
 조절함으로써 실리콘 산화막에 대한 질화막의 초기 선택비를 제어하는 역할을
 할 수 있다.

[71] 일 측면에 따르면, 상기 반도체용 고선택비 식각액 중, 상기 실란 계열 조절제의
 함량은, 0.01 중량 % 내지 1 중량 % 인 것일 수 있다.

[72] 상기 실란 계열 조절제의 함량이 0.01 중량 % 미만일 경우에는, 실리콘
 산화막이 과식각 되어 산화막층의 두께가 얇아지거나 형태 변형을 초래하게
 되어, 후 공정 및 최종 제품의 품질을 저하시킬 수 있으며, 산화막 층에 걸리는
 용량(Capacity)가 증가하고 항복 전압(breakdown voltage)이 낮아져 한계치에
 도달하는 문제점이 발생할 수 있으며, 상기 실란 계열 조절제의 함량이 1 중량
 %를 초과하게 될 경우, 식각액 내에서, 설퍼(Sulfur) 계열 보조제에 비해 실란
 계열 조절제가 과량 첨가되게 되어 선택비 증가의 효과가 미비하거나, 무기산 및
 물의 비율이 상대적으로 낮아져서 실리콘 질화막 식각 능력을 감소시키고,
 산화막의 식각 속도가 적정 수치 미만으로 감소하며, 산화막의 식각이 아닌 증착
 현상이 발생하고, 실리콘 산화막 부분에 이상 성장이 발생할 수 있다.

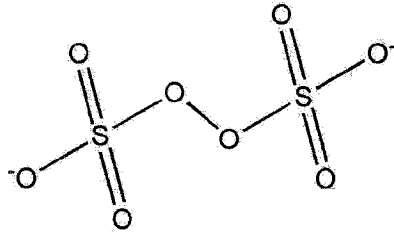
[73] 일 측면에 따르면, 상기 설퍼(Sulfur) 계열 보조제는, 황산염(Sulfate), 황산
 수소염(HydrogenSulfate), 과산화황산염(Persulfate), 아황산염(Sulfite),
 중아황산염(bisulfite), 하이포아황산염(Hyposulfite),
 하이드로설파이트(hydrosulfite), 메타중아황산염(metabisulfite),
 티오황산염(Thiosulfate), 이산화황(Sulfur dioxide), 삼산화황(Sulfur trioxide) 및
 아황산(Sulfurous acid)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염을
 포함하는 설퍼(Sulfur) 계열 화합물인 것일 수 있다.

[74] 설퍼(Sulfur) 계열 화합물의 첨가로, 실란 계열 조절제의 실리콘 산화막
 passivation 성능 극대화를 통한 식각 속도 조절이 가능하고, 실리콘 질화막과
 산화막의 선택비를 2000 : 1 이상 까지 구현 가능하며, 선택비 조절제인 실란
 계열 조절제 첨가량을 1% 이하로 감소시킬 수 있다.

[75] 일 예로, 상기 설퍼(Sulfur) 계열 보조제는 과산화황산염(Persulfate) 계열
 보조제인 것일 수 있으며, 상기 과산화황산염(Persulfate) 계열 보조제는, 하기의
 화학식 1의 작용기를 포함하는 것일 수 있다.

[76]

[화학식 1]



- [77] 일 측면에 따르면, 상기 설퍼(Sulfur) 계열 보조제는, 상기 무기산과 단독으로 혼합하여 사용할 경우, 선택비 제어 보조의 효과가 없으나, 상기 실란 계열 조절제와 함께 사용할 경우 선택비 향상 효과를 가져올 수 있다.
- [78] 일 측면에 따르면, 상기 설퍼(Sulfur) 계열 보조제는, 상기 실란 계열 조절제 단독 사용시 선택비 변화가 큰 것과 함께 사용할 경우, 그 효과를 극대화할 수 있으며, 특히 상기 실란 계열 조절제의 알콕시기가 0개 내지 2개 포함될 경우, 퍼설페이트 계열 보조제와 함께 사용시 선택비 증가율이 개선될 수 있다.
- [79] 일 측면에 따르면, 상기 설퍼(Sulfur) 계열 보조제는, 황산암모늄(Ammonium sulfate), 중아황산암모늄(Ammonium bisulfite), 황화수소암모늄(Ammonium hydrosulfide), 메타중아황산암모늄(Ammonium metabisulfite), 아황산암모늄(Ammonium Sulfite) 및 과황산암모늄(Ammonium persulfate)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [80] 일 측면에 따르면, 상기 반도체용 고선택비 식각액 중, 상기 설퍼(Sulfur) 계열 보조제의 함량은, 0.05 중량 % 내지 5 중량 %인 것일 수 있다.
- [81] 상기 설퍼(Sulfur) 계열 보조제의 함량이 0.05 중량 % 미만일 경우, 조절 보조제의 첨가가 미미하여, 실리콘 산화막이 과식각 되어 산화막 층의 두께가 얇아지거나 형태 변형을 초래할 수 있다. 이에 따라 후 공정 및 최종 제품에 영향을 미치게 되며, 또한 산화막 층에 걸리는 용량(Capacity)이 증가하고 항복 전압(Breakdown Voltage)이 낮아지며 한계치에 도달하게 될 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 설퍼(Sulfur) 계열 보조제의 함량 대비 실란 계열 조절제의 비율이 초과되어, 선택비 증가 효과가 미미할 수 있다. 상기 설퍼(Sulfur) 계열 보조제의 함량이 5 중량 %를 초과할 경우, 선택비 증가에 전혀 영향을 미치지 못할 수 있으며, 산화막의 식각 속도가 적정수치 미만으로 크게 감소하며, 그 경우가 심한 경우에는 산화막의 식각이 아닌 증착 현상이 발생할 수 있다.
- [82] 일 측면에 따르면, 상기 무기산은, 인산, 피로인산, 아인산, 메타인산, 폴리인산, 황산, 아황산, 질산 및 아질산 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [83] 일 측면에 따르면, 상기 무기산은 바람직하게는 인산일 수 있으며, 상기 인산은 물 또는 탈이온수(DIW)와 혼합되어 사용될 수 있다.
- [84] 일 측면에 따르면, 상기 인산은, 강산으로, 단독으로 사용할 경우 부식성을 가져 취급에 어려움이 있을 수 있으나, 소량의 탈이온수를 혼합하고, 실란 계열

조절제를 함께 사용할 경우, 실리콘 파티클 유발을 억제하여 고선택비 반도체 제조 공정에 적합할 수 있다.

[85] 일 측면에 따르면, 상기 인산이 실란 계열 조절제와 함께 식각액으로 사용되는 경우, 질화막 제거를 위한 충분한 식각 시간을 확보하여, 추가 공정이 불필요하고, 유효 산화막 높이(Effective Field Oxide Height, EFH) 조절이 용이할 수 있다.

[86] 일 측면에 따르면, 상기 탈이온수는, 바람직하게는 8 중량 % 내지 15 중량 % 포함될 수 있다.

[87] 일 측면에 따르면, 상기 반도체용 고선택비 식각액 중, 상기 무기산의 함량은, 85 중량 % 내지 90 중량 % 인 것일 수 있다. 상기 무기산의 함량이 85 중량 % 미만일 경우, 식각의 효과가 미미할 수 있으며, 90 중량 %를 초과할 경우, 강산의 과다 첨가로 인하여, 산화막이 과식각되고 실리콘 파티클을 유발할 수 있다.

[88] 일 측면에 따르면, 하기의 식 1에 따른 상기 반도체용 고선택비 식각액 중 실리콘 농도가, 50 ppm 내지 1500 ppm 인 것일 수 있다.

[89] [식 1]

$$Si\text{농도}(ppm) = \frac{\text{실란계열 조절제 질량}(g) \times \text{분자 내 } Si \text{ 개수} \times Si \text{ 원자량}(g/mol)}{\text{반도체용 고선택비 식각액 질량}(g) \times \text{실란 계열 조절제 분자량}(g/mol)} \times 10^6$$

[90] 상기 실리콘 농도가 1500 ppm을 초과하는 경우, 이를 이용한 반도체 식각 시, 사용 중 용액 내 실리콘 화합물 파티클을 발생시켜 실리콘 산화막 식각 속도 감소 현상을 유발하고, 최종적으로 품질을 저하시킬 수 있다.

[91] 일 측면에 따르면, 실리콘 질화막 대 실리콘 산화막의 식각 선택비가, 80 : 1 내지 8000 : 1 인 것일 수 있다.

[92] 일 측면에 따르면, 상기 실리콘 질화막 대 실리콘 산화막의 식각 선택비의 측정은 160 °C 이상에서, 식각 시간은 실리콘 질화막 5분/ 실리콘 산화막 1시간으로 측정된 것일 수 있다.

[93] 일 측면에 따르면, 상기 실리콘 질화막 대 실리콘 산화막의 식각 선택비가, 80 : 1 미만인 경우, 질화막이 충분히 에칭되지 않아 신뢰도를 저하시키고 패턴 형성이 어려울 수 있으며, 8000 : 1 를 초과할 경우, 산화막 대비 질화막이 지나치게 과식각될 수 있다.

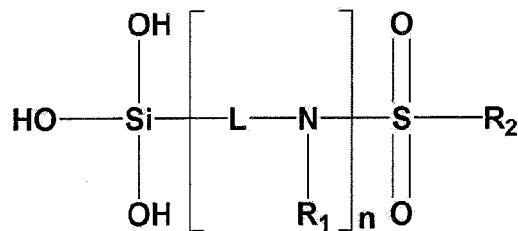
[94] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막이 형성된 기판의 식각 방법은, 기판 상에 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막을 형성하는 단계; 및 반도체용 고선택비 식각액을 사용하여 상기 실리콘 산화막 및 상기 실리콘 질화막이 형성된 기판을 식각하는 단계;를 포함하고, 상기 반도체용 고선택비 식각액은, 본 발명의 일 실시예에 따른 반도체용 고선택비 식각액인 것이다.

[95] 일 측면에 따르면, 상기 실리콘 산화막 및 상기 실리콘 질화막이 형성된 기판을 식각하는 단계는, 160 °C 이상에서 실리콘 질화막은 5 분, 산화막은 1 시간 동안 식각하고, 식각 속도는 각 막질의 식각 전 후 두께 차이를 분 단위의 식각

시간으로 나누어 계산하는 것일 수 있다.

- [96] 본 발명의 일 측면은, 무기산; 하기 화학식 2로 표시되는 규소계 화합물; 및 물;을 포함하는, 실리콘 질화막 선택적 식각액을 제공한다.

- [97] [화학식 2]



- [98] 상기 화학식 2에서,

- [99] L은 단일 결합, 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 탄소수 4 내지 8의 사이클로알킬렌이고, R₁은 수소, 하이드록시, 탄소수 1 내지 10의 알킬 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시이고, R₂는 하이드록시, 탄소수 1 내지 10의 알코올 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시이고, n은 1 내지 10의 정수이다.

- [100] 일 실시형태에 따르면, 상기 화학식 2에서, n이 2 이상의 정수일 경우, L은 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

- [101] 일 실시형태에 따르면, 상기 화학식 2에서, n이 2 이상의 정수일 경우, R₁은 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

- [102] 일 실시형태에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 규소계 화합물은 알콕시 계열의 실란(Silane)과 설파(Sulfur) 또는 퍼옥사이드(peroxide) 계열 물질의 합성을 통해 제조된 것일 수 있다.

- [103] 본 발명의 실리콘 질화막 선택적 식각액은, 상기 화학식 2로 표시되는 규소계 화합물을 선택비 주 조절제로 포함하여 실리콘 산화막의 패시베이션(passivation) 성능이 극대화될 수 있다.

- [104] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 규소계 화합물은 소량의 첨가만으로도 실리콘 산화막에 대한 실리콘 질화막의 고선택비 구현이 가능하여, 선택비 조절제의 첨가량을 1 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 이하로 감소시킬 수 있으며, 첨가량을 조절하여 실리콘 산화막의 식각 속도를 자유롭게 제어할 수 있다.

- [105] 일 실시형태에 따르면, 상기 화학식 2에서, L은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 탄소수 4 내지 8의 사이클로알킬렌이고, R₁은 수소, 하이드록시 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬이고, R₂는 하이드록시, 탄소수 1 내지 6의 알코올 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시이고, n은 1 내지 5의 정수인 것일 수 있다.

- [106] 일 실시형태에 따르면, 상기 화학식 2에서, L은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌이고, R₁은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬이고, R₂는 하이드록시이고, n은 1 내지 3의 정수인 것일 수 있다.

- [107] 일 실시형태에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 규소계 화합물은, 3-(트리하이드록시실릴)프로필설파믹 애씨드,

메틸(3-(트리하이드록시실릴)프로필)설파믹 애씨드,
 3-(3-(트리하이드록시실릴)프로필아미노)프로필설파믹 애씨드,
 3-(3-(트리하이드록시실릴)프로필아미노)프로필설파믹 애씨드,
 3-(3-(3-(트리하이드록시실릴)프로필아미노)프로필아미노)프로필설파믹 애씨드
 및

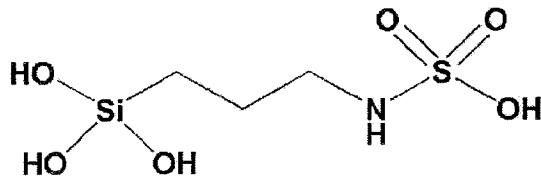
메틸(3-(메틸(3-(메틸(3-(트리하이드록시실릴)프로필)아미노)프로필)아미노)프로필)설파믹 애씨드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.

- [108] 일 실시형태에 따르면, 상기 무기산은, 인산, 피로인산, 아인산, 메타인산, 폴리인산, 황산, 아황산, 질산 및 아질산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [109] 일 실시형태에 따르면, 상기 무기산은 바람직하게는 인산일 수 있으며, 상기 인산은 물 또는 탈이온수(DIW)와 혼합되어 사용될 수 있다.
- [110] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산은 강산에 해당하여 단독으로 사용할 경우 부식성으로 인해 취급에 어려움이 있을 수 있으나, 소량의 탈이온수와 혼합하고, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 첨가하여 사용할 경우, 실리콘 파티클 유발을 억제할 수 있는 효과가 있다.
- [111] 일 실시형태에 따르면, 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액 중, 상기 무기산의 함량은, 85 중량% 내지 90 중량%인 것일 수 있다.
- [112] 상기 무기산의 함량이 85 중량 % 미만일 경우, 식각 효과가 미미하게 나타날 수 있고, 90 중량 %를 초과할 경우, 강산의 과다 첨가로 인하여 산화막이 과식각되고 실리콘 파티클을 유발할 수 있다.
- [113] 일 실시형태에 따르면, 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액 중, 상기 화학식 2로 표시되는 규소계 화합물의 함량은, 0.01 중량% 내지 3 중량%인 것일 수 있다.
- [114] 바람직하게는, 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액 중, 상기 화학식 2로 표시되는 규소계 화합물의 함량은, 0.01 중량% 내지 1 중량%일 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.5 중량%일 수 있으며, 더더욱 바람직하게는 0.01 중량% 내지 0.1 중량%일 수 있다.
- [115] 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액 중, 상기 화학식 2로 표시되는 규소계 화합물의 함량이 0.01 중량 % 미만일 경우, 선택비 향상 효과가 미미하게 나타날 수 있고, 실리콘 산화막이 과식각 되어 산화막층의 두께가 얇아지거나 형태 변형을 초래하게 되어 후공정 및 최종 제품의 품질을 저하시킬 수 있으며, 산화막 층에 걸리는 용량(capacity)이 증가하고 항복 전압(breakdown voltage)이 낮아져 한계치에 도달하는 문제점이 발생할 수 있다.
- [116] 또한, 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액 중, 상기 화학식 2로 표시되는 규소계 화합물의 함량이 3 중량 %를 초과할 경우, 무기산 및 물의 비율이 상대적으로 낮아져서 실리콘 질화막 식각 능력이 감소될 수 있고, 산화막의 식각 속도가 적정 수치 미만으로 감소하며 산화막의 식각이 아닌 증착 현상이 발생함에 따라 실리콘 산화막 부분에 이상 성장이 발생할 수 있다.

- [117] 일 실시형태에 따르면, 상기 무기산은 85 중량% 내지 90 중량%이고, 상기 화학식 2로 표시되는 규소계 화합물은 0.01 중량% 내지 3 중량%이고, 잔량의 물을 포함하는 것일 수 있다.
- [118] 일 실시형태에 따르면, 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액은, 실리콘 질화막 대 실리콘 산화막의 선택비가, 100 : 1 이상인 것일 수 있다.
- [119] 일 실시형태에 따르면, 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액은, 실리콘 질화막 대 실리콘 산화막의 선택비가, 100 : 1 내지 ∞ : 1인 것일 수 있다.
- [120] 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액은, 실리콘 질화막 대 실리콘 산화막의 선택비가 100 : 1 미만인 경우, 반도체 제조 공정 시 실리콘 질화막이 충분히 식각되지 않아 신뢰도를 저하시키고 패턴형성이 어려울 수 있다.
- [121] 일 실시형태에 따르면, 상기 실리콘 질화막 대 실리콘 산화막의 식각 선택비의 측정은 160 °C 이상에서, 식각 시간은 실리콘 질화막 5분, 실리콘 산화막 1시간으로 측정된 것일 수 있다.
- [122] 일 실시형태에 따르면, 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액은, 실리콘 질화막에 대한 식각 속도는 400 내지 500 Å이고, 실리콘 산화막에 대한 식각 속도는 3 Å 이하인 것일 수 있다.
- [123] 일 실시형태에 따르면, 상기 실리콘 식각 속도의 측정은 160 °C 이상에서, 실리콘 질화막은 5분, 실리콘 산화막은 1시간 동안 식각하여 측정된 것일 수 있다.
- [124] 일 실시형태에 따르면, 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액은, 식각 공정 시, 파티클 발생을 억제하는 것일 수 있다.
- [125] 일 실시형태에 따르면, 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액은, 식각 공정 시, 실리콘의 농도 상승을 억제시켜 실리콘 화합물의 파티클 발생 및 산화막 표면의 이상성장 발생을 감소시킬 수 있으며, 보관 안정성 및 식각 안정성이 우수한 효과가 있다.
- [126] 본 발명의 다른 측면은, 기판 상에 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막을 형성하는 단계; 및 실리콘 질화막 선택적 식각액을 사용하여 상기 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막이 형성된 기판을 식각하는 단계;를 포함하고, 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액은, 청구항 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 실리콘 질화막 선택적 식각액인 것인, 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막이 형성된 기판의 식각 방법을 제공한다.
- [127] 본 발명의 또 다른 측면은, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 실리콘 질화막 선택적 식각액을 이용하여 수행되는 식각 공정을 포함하는, 반도체 소자의 제조 방법을 제공한다.
- [128] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [129] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [130] 제조예 1 반도체용 고선택비 식각액의 제조

- [131] 무기산(인산)에 실란 계열 조절제를 농축하여 용해시키고, 또 다른 무기산(인산)에 설퍼(Sulfur) 계열 보조제를 농축하여 용해시킨다.
- [132] 상기 실란 계열 조절제를 농축하여 용해시킨 용액과, 또 다른 무기산(인산)에 설퍼(Sulfur) 계열 보조제를 농축하여 용해시킨 용액을 일정 비율로 섞어 실란 계열 조절제와 설퍼(Sulfur) 계열 보조제를 반응시켜 반도체용 고선택비 식각액을 제조한다.
- [133] 이 때, 전체 식각액 대비 인산은 85 중량 % 내지 90 중량 %, 실란 계열 조절제는 0.05 중량 % 내지 1 중량 %, 설퍼(Sulfur) 계열 보조제는 0.05 중량 % 내지 1 중량 %가 되며, 그 외에 탈이온수를 8 중량 % 내지 14.9 중량 %가 포함된다.
- [134] 상기 첨가되는 실란 계열 조절제로서, Triethoxymethylsilane, Triethoxyethylsilane, 3-Aminopropyl Triethoxysilane, 3-Aminopropyl(diethoxy)methylsilane 또는 Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine을 사용하였고,
- [135] 상기 첨가되는 설퍼(Sulfur) 계열 보조제로서, Ammonium sulfate, Ammonium bisulfite, Ammonium hydrosulfite, Ammonium metabisulfite, Ammonium Sulfite 또는 Ammonium persulfate를 사용하였다.
- [136] 제조예 2
- [137] 3-(트리하이드록시실릴)프로필설퍼믹 애씨드 (3-(trihydroxysilyl)propylsulfamic acid)의 제조

[138]



- [139] 냉각관 및 교반기를 구비한 4구 플라스크에 탈이온수와 에탄올을 1 : 1 중량으로 섞은 용액을 36 중량부 투입하고, 드랍핑뷰넬 2개에 각각 아미노 실란 8 중량부와 암모늄설퍼화합물 40중량부를 담은 후 80 ℃ 에서 약 3시간 동안 드랍하면서 수소규소화반응(Hydrosilylation)을 진행하여 표제의 화합물을 수득하였다.
- [140] 여기서, 아미노 실란으로는, 비스(3-트리에톡시실릴-프로필)아민 (Bis(3-triethoxysilyl-propyl) amine), 비스(3-트리메톡시실릴-프로필)아민 (Bis(3-trimethoxysilyl-propyl) amine), 3-아미노프로필-메틸디에톡시실란 (3-aminopropyl- methyl-diethoxysilane), 3-아미노프로필트리-에톡시실란 (3-aminopropyltri-ethoxysilane), 3-아미노프로필트리-메톡시실란 (3-aminopropyltri-methoxysilane), 트리아미노-기능성 프로필트리메톡시-실란 (triamino-functional propyltrimethoxy-silane), 디에틸아미노메틸트리에톡시실란 (diethylaminomethyltriethoxysilane), 3-유레이도프로필트리에톡시실란 (3-ureidopropyltriethoxysilane), 아미노에틸아미노프로필트리메톡시실란

(aminoethylaminopropyltrimethoxysilane),

아미노에틸아미노프로필메틸디메톡시실란

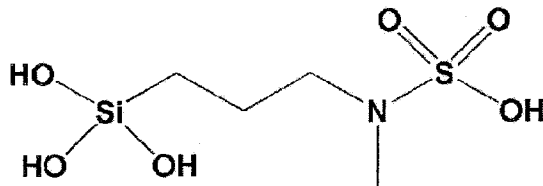
(aminoethylaminopropylmethyldimethoxysilane), 테트라(메틸에틸케톡심)실란

(Tetra(methylethylketoxime)silane), 및 테트라(메틸이소부틸케톡심)실란 (Tetra(methylisobutylketoxime)silane) 중 하나 이상을 사용할 수 있다.

- [141] 또한, 암모늄설퍼 화합물로는, 암모늄 바이설파이트 (Ammonium bisulfite), 암모늄 설파이트 (Ammonium sulfite), 암모늄 하이드로설파이트 (Ammonium hydrosulfite), 암모늄 메타바이설파이트 (Ammonium metabisulfite), 및 암모늄 퍼설파이트 (Ammonium persulfate) 중 하나를 사용할 수 있다.

- [142] 제조예 3

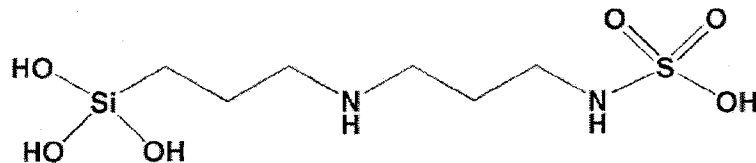
- [143] 메틸(3-(트리하이드록시실릴)프로필)설파믹
애씨드(methyl(3-(trihydroxysilyl)propyl)sulfamic acid)의 제조



- [144] 상기 제조예 2와 유사한 방법을 사용하여, 표제의 화합물을 제조하였다.

- [145] 제조예 4

- [146] 3-(3-(트리하이드록시실릴)프로필아미노)프로필설파믹
애씨드(3-(3-(trihydroxysilyl)propylamino)propylsulfamic acid)의 제조

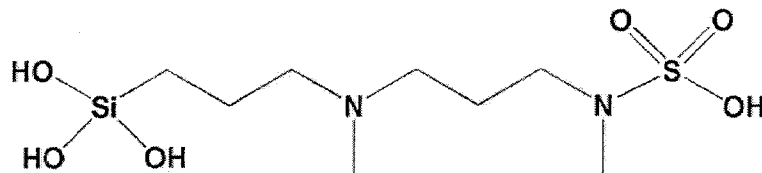


- [147] 상기 제조예 2와 유사한 방법을 사용하여, 표제의 화합물을 제조하였다.

- [148] 제조예 5

- [149] 3-(3-(트리하이드록시실릴)프로필아미노)프로필설파믹
애씨드(3-(3-(trihydroxysilyl)propylamino)propylsulfamic acid)의 제조

- [150]



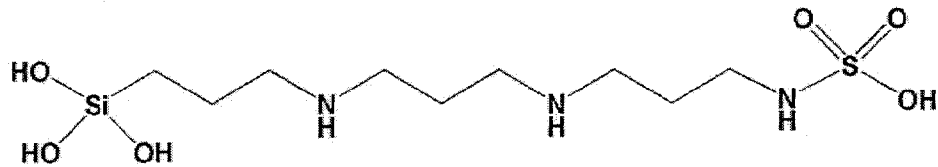
- [151] 상기 제조예 2와 유사한 방법을 사용하여, 표제의 화합물을 제조하였다.

- [152] 제조예 6

- [153] 3-(3-(3-(트리하이드록시실릴)프로필아미노)프로필아미노)프로필설파믹
애씨드 (3-(3-(3-(trihydroxysilyl)propylamino)propylamino)propylsulfamic acid)의

제조

[154]



[155] 상기 제조예 2와 유사한 방법을 사용하여, 표제의 화합물을 제조하였다.

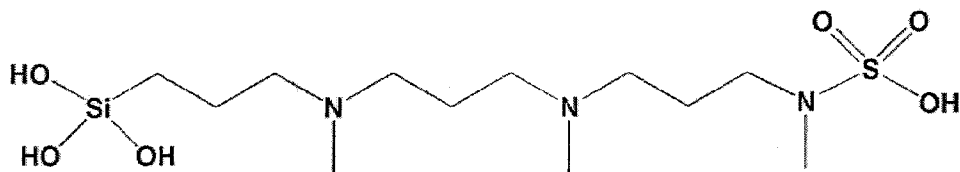
[156] 제조예 7

[157] 메틸(3-(메틸(3-(메틸(3-

(트리하이드록시실릴)프로필)아미노)프로필)아미노)프로필)설파믹 애씨드

(methyl(3-(methyl(3-(methyl(3-(trihydroxysilyl)propyl)amino)propyl)amino)propyl)sulfamic acid)의 제조

[158]



[159] 상기 제조예 2와 유사한 방법을 사용하여, 표제의 화합물을 제조하였다.

[160] 실험예 1 반도체용 고선택비 식각액 용액 내 실리콘 농도의 측정

[161] 상기 제조예 1에 따라 제조한 반도체용 고선택비 식각액 용액 중 실란 계열 조절제의 종류 또는 함량을 달리하고, 설퍼(Sulfur) 계열 보조제의 종류 또는 용량을 달리하여 혼합 또는 실란 계열 조절제를 단독 사용하여 실리콘 농도를 측정하였다.

[162] 이에 따른 측정 결과는 하기의 표 1과 같다.

[163]

【표 1】

무기산	실란 계열 조절제	함량	Sulfur 계열 보조제	함량	Si 농도(ppm)
인산 85~90%	Triethoxymethylsilane	0.500%	-	-	780
		0.040%	Ammonium sulfate	0.5%	63
			Ammonium bisulfite		
			Ammonium hydrosulfite		
			Ammonium metabisulfite		
			Ammonium Sulfite		
			Ammonium persulfate		
	Triethoxyethylsilane	0.500%	-	-	730
		0.045%	Ammonium sulfate	0.5%	65
			Ammonium bisulfite		
			Ammonium hydrosulfite		
			Ammonium metabisulfite		
			Ammonium Sulfite		
			Ammonium persulfate		
	3-Aminopropyl Triethoxysilane	1.200%	-	-	1500
		0.050%	Ammonium sulfate	0.5%	60
			Ammonium bisulfite		
			Ammonium hydrosulfite		
			Ammonium metabisulfite		
			Ammonium Sulfite		
			Ammonium persulfate		
	3-Aminopropyl(diethoxy)methylsilane	1.000%	-	-	1500
		0.140%	Ammonium sulfate	0.5%	200
			Ammonium bisulfite		
			Ammonium hydrosulfite		
			Ammonium metabisulfite		
			Ammonium Sulfite		
			Ammonium persulfate		

	Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine	0.061%	-	-	50
			Ammonium sulfate	0.1%	
			Ammonium bisulfite		
			Ammonium hydrosulfite		
			Ammonium metabisulfite		
			Ammonium Sulfite		
			Ammonium persulfate		

[165] 실험예 2 반도체용 고선택비 식각액을 이용한 실리콘 산화막 대비 실리콘 질화막의 선택비 측정

[166] 상기 제조예 1에 따라 제조한 반도체용 고선택비 식각액 용액을 이용하여, 실리콘 질화막에 대한 식각 속도, 실리콘 산화막에 대한 식각 속도를 각각 측정한 후, 선택비를 계산하였다.

[167] 이 때, 각 막질의 식각은 163 ℃ 조건에서 실행되었으며, 실리콘 질화막은 막은 5 분, 산화막은 1 시간 동안 식각하였다. 식각 속도는 각 막질의 식각 전 후 두께 차이를 분 단위의 식각 시간으로 나누어 계산되었다.

[168] 막질 두께 측정에는 Reflectometer (Filmetrics F20)가 사용되었다.

[169] 이에 따른 측정 결과는 하기의 표 2와 같다.

[170]

【표 2】

무기 산	실란 계열 조절제		Sulfur 계열 보조제		SiN (Å/m in)	SiO (Å/m in)	선택비
인산 85-8 9%	Triethoxymethyl silane	0.500%	-	-	410	1.40	293 : 1
		0.040%	Ammonium sulfate	0.5%	440	1.48	297 : 1
			Ammonium bisulfite		430	1.08	398 : 1
			Ammonium hydrosulfite		430	1.65	261 : 1
			Ammonium metabisulfite		440	1.21	364 : 1
			Ammonium Sulfite		450	1.03	437 : 1
			Ammonium persulfate		450	1.27	354 : 1
	Triethoxyethyls ilane	0.500%	-	-	420	1.22	344 : 1
		0.045%	Ammonium sulfate	0.5%	430	1.27	339 : 1
			Ammonium bisulfite		430	1.55	277 : 1
			Ammonium hydrosulfite		430	2.17	198 : 1
			Ammonium metabisulfite		440	1.83	240 : 1
			Ammonium Sulfite		430	1.44	299 : 1
			Ammonium persulfate		440	1.54	286 : 1
	3-Aminopropyl Triethoxysilane	1.200%	-	-	400	1.61	249 : 1
		0.050%	Ammonium sulfate	0.5%	450	1.94	232 : 1
			Ammonium bisulfite		450	1.56	288 : 1

[171]

			Ammonium hydrosulfite		440	1.64	268 : 1
			Ammonium metabisulfite		440	1.39	317 : 1
			Ammonium Sulfite		450	1.73	260 : 1
			Ammonium persulfate		450	2.38	189 : 1
	3-Aminopropyl(die thoxy)methylsilane	1.000%	-	-	400	3.99	100 : 1
		0.140%	Ammonium sulfate	0.5%	420	4.06	103 : 1
			Ammonium bisulfite		440	1.89	233 : 1
			Ammonium hydrosulfite		430	2.03	212 : 1
			Ammonium metabisulfite		430	1.71	251 : 1
			Ammonium Sulfite		440	1.88	234 : 1
			Ammonium persulfate		440	1.91	230 : 1
	Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine	0.061%	-	-	400	1.82	220 : 1
			Ammonium sulfate	0.1%	440	1.99	221 : 1
			Ammonium bisulfite		440	0.12	3,667 : 1
			Ammonium hydrosulfite		430	0.18	2,389 : 1
			Ammonium metabisulfite		420	0.16	2,625 : 1
			Ammonium Sulfite		420	0.18	2,333 : 1
			Ammonium persulfate		430	0.21	2,048 : 1

[172] 상기 표 2를 참조하면, 설퍼(Sulfur) 계열 보조제 첨가로 인해, 실란 계열 조절제의 실리콘 산화막 passivation 성능이 극대화되며, 이를 통해 실리콘 질화막과 산화막의 선택비를 2000 : 1 이상 까지 구현 가능한 것을 알 수 있으며, 선택비 조절제인 실란 계열 조절제의 첨가량을 1 % 이하로 감소시킬 수 있음을 알 수 있다.

[173] 실험예 3

[174] 상기 제조된 제조예 2 내지 제조예 7의 화합물을 사용하여, 하기 표 3에 기재된

조성비로 혼합한 후, 상온에서 10분간 700 rpm의 속도로 교반하여 실리콘 질화막 식각액을 제조하였다. 물의 함량은 식각액 총 중량이 100%가 되도록 하는 잔량으로 하였다.

[175] 【표 3】

구분	인산(wt%)	규소계 화합물		기타 성분		물(wt%)
		성분	함량(wt%)	성분	함량(wt%)	
실시예 1	87.5	제조예 2	0.05	-	-	잔량
실시예 2	87.5	제조예 3	0.08	-	-	잔량
실시예 3	87.5	제조예 3	0.08	-	-	잔량
실시예 4	87.5	제조예 4	0.08	-	-	잔량
실시예 5	87.5	제조예 4	0.1	-	-	잔량
실시예 6	87.5	제조예 5	0.08	-	-	잔량
실시예 7	87.5	제조예 6	0.08	-	-	잔량
실시예 8	87.5	제조예 7	0.08	-	-	잔량

[176] 비교예

[177] 규소계 화합물로, 3-아미노프로필트리에톡시실란 (APTES), 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필트리메톡시실란 (TAMS)을 사용하여, 하기 표 4에 기재된 조성비로 혼합한 뒤, 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 질화막 식각액을 제조하였다.

【표 4】

구분	인산(wt%)	규소계 화합물		기타 성분		물(wt%)
		성분	함량(wt%)	성분	함량(wt%)	
비교예 1	87.5	APTES	0.5	-	-	잔량
비교예 2	87.5	APTES	1	-	-	잔량
비교예 3	87.5	TAMS	1	-	-	잔량
비교예 4	87.5	APTES	0.5	Azole	0.1	잔량
비교예 5	87.5	TAMS	0.5	EDTA	0.1	잔량
비교예 6	87.5			HF	0.05	잔량

[178] 실험예 4

[179] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 실리콘 질화막 식각액을 이용하여, 실리콘 질화막에 대한 식각 속도, 실리콘 산화막에 대한 식각 속도를 각각 측정한 후, 선택비를 계산하였다.

[180] 이 때, 각 막질의 식각은 160 ℃ 조건에서 실행되었으며, 실리콘 질화막은 막은 5 분, 산화막은 1 시간 동안 식각 하였다. 식각 속도는 각 막질의 식각 전 후 두께 차이를 분 단위의 식각 시간으로 나누어 계산되었다. 막질 두께 측정에는 Reflectometer (Filmetrics F20)가 사용되었다.

[181] 이에 따른 측정 결과는 표 5과 같다.

[182]

【표 5】

구분	식각 온도 (℃)	식각속도		선택비	파티클 발생여부
		질화막 (Å/min)	산화막 (Å/min)		
실시예 1	160	460	2.38	193 : 1	X
실시예 2	160	450	0.41	1,098 : 1	X
실시예 3	160	460	0.38	1,211 : 1	X
실시예 4	160	460	0.37	1,243 : 1	X
실시예 5	160	450	0.21	2,143 : 1	X
실시예 6	160	460	0.40	1,150 : 1	X
실시예 7	160	460	0.41	1,122 : 1	X
실시예 8	160	460	0.36	1,278 : 1	X
비교예 1	160	450	4.12	109 : 1	X
비교예 2	160	450	2.18	206 : 1	○
비교예 3	160	450	1.32	341 : 1	○
비교예 4	160	460	2.24	205 : 1	○
비교예 5	160	460	1.95	236 : 1	○
비교예 6	160	450	6.2	73 : 1	○

- [183] 상기 표 5을 참조하면, 실시예 및 비교예의 질화막 식각 속도는 유사하였으나, 실시예에서 산화막의 식각 속도가 현저히 감소한 것을 확인할 수 있다.
- [184] 이에 따라, 실시예 식각액은, 실리콘 산화막에 대한 실리콘 질화막의 높은 선택비가 구현 가능함을 알 수 있다.
- [185] 또한, 실시예를 사용한 모든 경우에 파티클이 발생하지 않아, 반도체 소자 내 이상성장 발생을 억제할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [186] 실시예 2의 식각액을 사용한 경우 막 표면에 파티클이 발생하지 않았으나, 비교예 2의 식각액을 사용한 경우 막 표면에 다량의 파티클이 발생한 것을 확인할 수 있다.
- [187] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

청구범위

- [청구항 1] 무기산;
실란 계열 조절제; 및
설퍼(Sulfur) 계열 보조제;
를 포함하는,
반도체용 고선택비 식각액.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 실란 계열 조절제는,
탄소수 1 내지 3 의 알킬기 또는 아미노기를 포함하는 것인,
반도체용 고선택비 식각액.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 실란 계열 조절제는,
1개 내지 3개의 알킬기를 포함하는 것인,
반도체용 고선택비 식각액.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 실란 계열 조절제는,
1개 내지 6개의 알콕시기를 포함하고,
상기 알콕시기는, 메톡시기 또는 에톡시기인 것인,
반도체용 고선택비 식각액.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 실란 계열 조절제는,
3-아미노프로필(디에톡시)메틸실란(3-Aminopropyl(diethoxy)methylsilane),
3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리에톡시실란(3-(2-Aminoethylamino)propyltriethoxysilane),
3-아미노프로필디메톡시메틸실란(3-Aminopropyldimethoxymethylsilane),
디에톡시디메틸실란(Diethoxydimethylsilane),
디에톡시디페닐실란(Diethoxydiphenylsilane),
(3-아미노프로필)트리에톡시실란((3-Aminopropyl)triethoxysilane),
(3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란((3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane), 비닐트리메톡시실란(Vinyltrimethoxysilane),
N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란(N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane),
3-아미노프로필트리메톡시실란(3-Aminopropyltrimethoxysilane),
3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리에톡시실란(3-(2-Aminoethylamino)propyltriethoxysilane), 데실트리에톡시실란(Decyltriethoxysilane),
도데실트리에톡시실란(Dodecyltriethoxysilane),
헥실트리에톡시실란(Hexyltriethoxysilane),

(3-머캅토프로필)트리에톡시실란((3-Mercaptopropyl)triethoxysilane),
 트리에톡시에틸실란(Triethoxyethylsilane), 트리에
 톡시(이소부틸)실란(Triethoxy(isobutyl)silane),
 트리에톡시메틸실란(Triethoxymethylsilane),
 트리에톡시페닐실란(Triethoxyphenylsilane),
 트리에톡시(프로필)실란(Triethoxy(propyl)silane),
 트리메톡시(메틸)실란(Trimethoxy(methyl)silane),
 비스-[3-(트리에톡시실릴)프로필]
 테트라설파이드(Bis-[3-(Triethoxysilyl)Propyl]Tetrasulfide),
 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]아민(Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]amine),
 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄(1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane),
 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄(1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethane) 및
 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]아민(Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine)
 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것이고,
 상기 반도체용 고선택비 식각액 중, 0.01 중량 % 내지 1 중량 % 인 것인,
 반도체용 고선택비 식각액.

[청구항 6]

제1항에 있어서,
 상기 설퍼(Sulfur) 계열 보조제는,
 황산염(Sulfate), 황산 수소염(HydrogenSulfate), 과산화황산염(Persulfate),
 아황산염(Sulfite), 중아황산염(bisulfite), 하이포아황산염(Hyposulfite),
 하이드로설파이트(hydrosulfite), 메타중아황산염(metabisulfite),
 티오황산염(Thiosulfate), 이산화황(Sulfur dioxide), 삼산화황(Sulfur
 trioxide) 및 아황산(Sulfurous acid)으로 이루어진 군으로부터 선택된
 적어도 하나의 염을 포함하는 설퍼(Sulfur) 계열 화합물인 것이거나,
 황산암모늄(Ammonium sulfate), 중아황산암모늄(Ammonium bisulfite),
 황화수소암모늄(Ammonium hydrosulfide),
 메타중아황산암모늄(Ammonium metabisulfite), 아황산암모늄(Ammonium
 Sulfite) 및 과황산암모늄(Ammonium persulfate)으로 이루어진 군으로부터
 선택된 적어도 하나를 포함하는 것이고,
 상기 반도체용 고선택비 식각액 중, 0.05 중량 % 내지 5 중량 %인 것인,
 반도체용 고선택비 식각액.

[청구항 7]

제1항에 있어서,
 상기 무기산은,
 인산, 피로인산, 아인산, 메타인산, 폴리인산, 황산, 아황산, 질산 및
 아질산 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는
 것이고,
 상기 반도체용 고선택비 식각액 중, 85 중량 % 내지 90 중량 % 인 것인,
 반도체용 고선택비 식각액.

- [청구항 8] 제1항에 있어서,
하기의 식 1에 따른 상기 반도체용 고선택비 식각액 중 실리콘 농도가, 50 ppm 내지 1500 ppm 인 것인,
반도체용 고선택비 식각액:

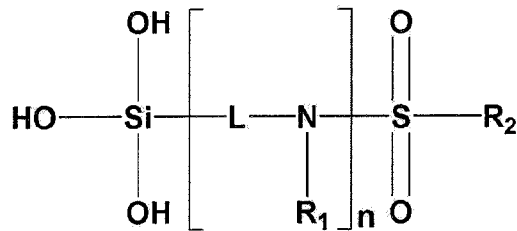
[식 1]

$$Si\text{농도}(ppm) = \frac{\text{실란계열 조절제 질량}(g) \times \text{분자 내 Si 개수} \times Si\text{ 원자량}(g/mol)}{\text{반도체용 고선택비 식각액 질량}(g) \times \text{실란 계열 조절제 분자량}(g/mol)} \times 10^6$$

- [청구항 9] 제1항에 있어서,
실리콘 질화막 대 실리콘 산화막의 식각 선택비가,
80 : 1 내지 8000 : 1 인 것인,
반도체용 고선택비 식각액.

- [청구항 10] 무기산;
하기 화학식 2로 표시되는 규소계 화합물; 및
물;을 포함하는,
실리콘 질화막 선택적 식각액:

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서,
L은 단일 결합, 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 탄소수 4 내지 8의 사이클로알킬렌이고,
R₁은 수소, 하이드록시, 탄소수 1 내지 10의 알킬 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시이고,
R₂는 하이드록시, 탄소수 1 내지 10의 알코올 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시이고,
n은 1 내지 10의 정수이다.)

- [청구항 11] 제10항에 있어서,
L은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 또는 탄소수 4 내지 8의 사이클로알킬렌이고,
R₁은 수소, 하이드록시 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬이고,
R₂는 하이드록시, 탄소수 1 내지 6의 알코올 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시이고,
n은 1 내지 5의 정수인 것인,

- 실리콘 질화막 선택적 식각액.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
 L은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌이고,
 R_1 은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬이고,
 R_2 는 하이드록시이고,
 n은 1 내지 3의 정수인 것인,
 실리콘 질화막 선택적 식각액.
- [청구항 13] 제10항에 있어서,
 상기 화학식 2로 표시되는 규소계 화합물은,
 3-(트리하이드록시실릴)프로필설파믹 애씨드,
 메틸(3-(트리하이드록시실릴)프로필)설파믹 애씨드,
 3-(3-(트리하이드록시실릴)프로필아미노)프로필설파믹 애씨드,
 3-(3-(트리하이드록시실릴)프로필아미노)프로필설파믹 애씨드,
 3-(3-(3-(트리하이드록시실릴)프로필아미노)프로필아미노)프로필설파믹 애씨드 및
 메틸(3-(메틸(3-(메틸(3-(트리하이드록시실릴)프로필)아미노)프로필)아미노)프로필)설파믹 애씨드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것인,
 실리콘 질화막 선택적 식각액.
- [청구항 14] 제10항에 있어서,
 상기 무기산은,
 인산, 피로인산, 아인산, 메타인산, 폴리인산, 황산, 아황산, 질산 및 아질산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것이고,
 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액 중, 85 중량% 내지 90 중량%인 것인,
 실리콘 질화막 선택적 식각액.
- [청구항 15] 제10항에 있어서,
 상기 실리콘 질화막 선택적 식각액 중, 상기 화학식 2로 표시되는 규소계 화합물의 함량은, 0.01 중량% 내지 3 중량%인 것인,
 실리콘 질화막 선택적 식각액.
- [청구항 16] 제10항에 있어서,
 실리콘 질화막 대 실리콘 산화막의 선택비가, 100 : 1 이상인 것인,
 실리콘 질화막 선택적 식각액.
- [청구항 17] 제10항에 있어서,
 실리콘 질화막에 대한 식각 속도는 400 Å 내지 500 Å이고, 실리콘 산화막에 대한 식각 속도는 3 Å이하인 것인,
 실리콘 질화막 선택적 식각액.
- [청구항 18] 제10항에 있어서,

식각 공정 시, 파티클 발생을 억제하는 것인,
실리콘 질화막 선택적 식각액.

- [청구항 19] 기판 상에 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막을 형성하는 단계; 및
실리콘 질화막 선택적 식각액을 사용하여 상기 실리콘 산화막 및 실리콘
질화막이 형성된 기판을 식각하는 단계;를 포함하고,
상기 실리콘 질화막 선택적 식각액은, 청구항 제1항의 반도체용 고선택비
식각액 또는 제10항의 실리콘 질화막 선택적 식각액인 것인,
실리콘 산화막 및 실리콘 질화막이 형성된 기판의 식각 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/016069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 13/06(2006.01)i, H01L 21/306(2006.01)i, H01L 21/311(2006.01)i, H01L 21/3105(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 13/06; C09K 13/04; C09K 13/08; H01L 021/302; H01L 021/461; H01L 21/306; H01L 21/308; H01L 21/311; H01L 21/3105

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & Keywords: etching, silicon nitride layer, silane, sulfur, inorganic acid, sulfamic acid, semiconductor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0066180 A (SOULBRAIN CO., LTD.) 14 June 2017 See claims 1, 3-6, 9, 10; paragraphs [0041], [0051]-[0053], [0055], [0063], [0064], [0102], [0114], [0116]-[0123]; tables 5, 6.	1-9, 19
A		10-18
X	KR 10-2017-0093430 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 16 August 2017 See claims 1-3, 5, 6; paragraphs [0074], [0093], [0096], [0110].	10-18
A	KR 10-2011-0037741 A (TECHNO SEMICHEM CO., LTD.) 13 April 2011 See claims 1-8.	1-19
A	US 2005-0159011 A1 (THIRUMALA, V. K. et al.) 21 July 2005 See the entire document.	1-19
A	JP 2000-058500 A (MATSUSHITA ELECTRON CORP.) 25 February 2000 See the entire document.	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 MARCH 2020 (09.03.2020)

Date of mailing of the international search report

09 MARCH 2020 (09.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/016069

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0066180 A	14/06/2017	CN 108291132 A EP 3385353 A1 JP 2018-538692 A KR 10-2017-0066179 A KR 10-2017-0066181 A KR 10-2017-0066182 A KR 10-2017-0066183 A KR 10-2017-0066184 A SG 11201804639 A TW 201734181 A WO 2017-095022 A1	17/07/2018 10/10/2018 27/12/2018 14/06/2017 14/06/2017 14/06/2017 14/06/2017 14/06/2017 28/06/2018 01/10/2017 08/06/2017
KR 10-2017-0093430 A	16/08/2017	None	
KR 10-2011-0037741 A	13/04/2011	KR 10-1097275 B1	22/12/2011
US 2005-0159011 A1	21/07/2005	None	
JP 2000-058500 A	25/02/2000	JP 3467411 B2	17/11/2003

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09K 13/06(2006.01)i, H01L 21/306(2006.01)i, H01L 21/311(2006.01)i, H01L 21/3105(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09K 13/06; C09K 13/04; C09K 13/08; H01L 021/302; H01L 021/461; H01L 21/306; H01L 21/308; H01L 21/311; H01L 21/3105

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 식각(etching), 실리콘질화막(silicon nitride layer), 실란(silane), 황(sulfur), 무기산(inorganic acid), 술폰산(sulfamic acid), 반도체(semiconductor)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2017-0066180 A (솔브레인 주식회사) 2017.06.14 청구항 1, 3-6, 9, 10; 단락 [0041], [0051]-[0053], [0055], [0063], [0064], [0102], [0114], [0116]-[0123]; 표 5, 6	1-9, 19
A		10-18
X	KR 10-2017-0093430 A (동우 화인켐 주식회사) 2017.08.16 청구항 1-3, 5, 6; 단락 [0074], [0093], [0096], [0110]	10-18
A	KR 10-2011-0037741 A (테크노세미켐 주식회사) 2011.04.13 청구항 1-8	1-19
A	US 2005-0159011 A1 (THIRUMALA, V. K. 등) 2005.07.21 전체 문헌	1-19
A	JP 2000-058500 A (MATSUSHITA ELECTRON CORP.) 2000.02.25 전체 문헌	1-19

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 03월 09일 (09.03.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 03월 09일 (09.03.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

한인호

전화번호 +82-42-481-3362



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0066180 A	2017/06/14	CN 108291132 A EP 3385353 A1 JP 2018-538692 A KR 10-2017-0066179 A KR 10-2017-0066181 A KR 10-2017-0066182 A KR 10-2017-0066183 A KR 10-2017-0066184 A SG 11201804639 A TW 201734181 A WO 2017-095022 A1	2018/07/17 2018/10/10 2018/12/27 2017/06/14 2017/06/14 2017/06/14 2017/06/14 2017/06/14 2017/06/14 2018/06/28 2017/10/01 2017/06/08
KR 10-2017-0093430 A	2017/08/16	없음	
KR 10-2011-0037741 A	2011/04/13	KR 10-1097275 B1	2011/12/22
US 2005-0159011 A1	2005/07/21	없음	
JP 2000-058500 A	2000/02/25	JP 3467411 B2	2003/11/17