



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0119668
 (43) 공개일자 2020년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 13/06 (2006.01) *H01L 21/306* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C09K 13/06 (2013.01)
H01L 21/30604 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2019-0042178
 (22) 출원일자 2019년04월10일
 심사청구일자 2020년06월10일

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
 (72) 발명자
김윤준
 경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
고상란
 경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **실리콘 질화막 식각용 조성물 및 이를 이용한 식각 방법**

(57) 요약

인산화합물; 물; 및 소정의 실란계 화합물, 또는 그 반응 생성물, 또는 이들의 조합;을 포함한 실리콘 질화막 식각용 조성물, 및 이를 이용하여 수행되는 식각 방법이 개시된다.

(72) 발명자

문형량

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

장준영

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

조연진

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

최정민

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

한권우

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

황기욱

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

명세서

청구범위

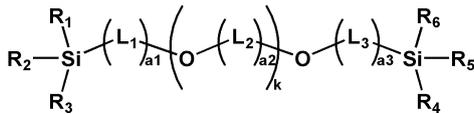
청구항 1

인산화합물;

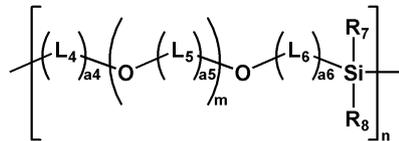
물; 및

하기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물, 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물의 반응 생성물, 또는 이들의 조합;을 포함한 실리콘 질화막 식각용 조성물:

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 1 및 2 중,

L₁ 내지 L₆은 서로 독립적으로, C₁-C₁₀알킬렌기 중에서 선택되고,

a₁, a₃, a₄ 및 a₆은 서로 독립적으로, 0 내지 10의 정수 중에서 선택되고,

a₂ 및 a₅는 서로 독립적으로, 1 내지 10의 정수 중에서 선택되고,

k 및 m은 서로 독립적으로, 1 내지 20의 정수 중에서 선택되고,

R₁ 내지 R₈은 서로 독립적으로, F, Cl, Br, I, 히드록시기, 티올기, 시아노기, 아미노기, 카르복시기, 술폰산기, 포스포릭기, 포스포닉기, 아졸기, *-C(=O)(R₁₁), *-C(=O)-N(R₁₁)(R₁₂), *-C(=O)-O-C(=O)(R₁₁) 및 *-O(R₁₁) 중에서 선택되고,

R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₁₀알킬기, C₃-C₁₀시클로알킬기 및 C₆-C₂₀아릴기 중에서 선택되고,

n의 평균값은 1 내지 500이고,

*은 이웃한 원자와의 결합사이트이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

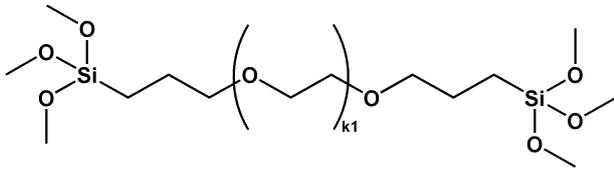
상기 인산화합물은 인산(H₃PO₄) 또는 이의 염, 아인산(H₃PO₃) 또는 이의 염, 하이포아인산(H₃PO₂) 또는 이의 염, 하이포인산(H₄P₂O₆) 또는 이의 염, 트리폴리인산(H₅P₃O₁₀) 또는 이의 염, 피로인산(H₄P₂O₇) 또는 이의 염, 또는 이들의 조합을 포함하는 실리콘 질화막 식각용 조성물.

청구항 3

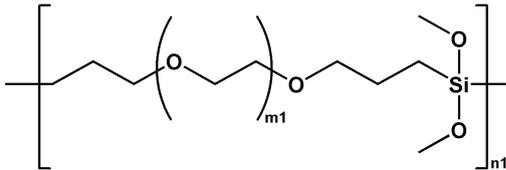
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물은 하기 화학식 1-1로 표시되고, 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시되는 것인 실리콘 질화막 식각용 조성물:

<화학식 1-1>



<화학식 2-1>



상기 화학식 1-1 중, k1은 1 내지 20의 정수 중에서 선택되고,

상기 화학식 1-2 중, m1은 1 내지 20의 정수 중에서 선택되고, n1의 평균값은 1 내지 500이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 실리콘 질화막 식각용 조성물 중에 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물, 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물, 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물의 반응 생성물, 또는 이들의 조합이 0.1 ppm 내지 25 중량% 포함되는 실리콘 질화막 식각용 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 인산화합물 60 내지 99.99 중량%; 및

잔량의 물;을 포함하는 실리콘 질화막 식각용 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 실리콘 질화막 식각용 조성물을 이용하여 수행되는 식각 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 실리콘 질화막 식각용 조성물 및 이를 이용한 식각 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 다양한 반도체 제조 과정에서 실리콘 질화막에 대한 선택적 식각 공정을 필요로 하며, 최근 V-NAND 제조 공정 중 실리콘 질화막과 실리콘 산화막을 교대로 적층한 후 실리콘 질화막만 선택적으로 제거하는 공정(pull-back) 및 이러한 공정을 구현하기 위한 식각 조성액에 대한 개발이 활발히 진행되고 있다.

[0003] 일반적으로 실리콘 질화막의 식각 용액으로서 인산 및 물의 혼합물이 사용되어 왔으나, 이 혼합물을 그대로 사용하는 경우 실리콘 질화막뿐만 아니라 실리콘 산화막까지 식각되는 문제가 있으며 공정에서 요구하는 실리콘 질화막/산화막의 선택비를 충족시키지 못한다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 인산과 함께 사용될 다양한 첨가제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 첨가제 중 하나로서 메틸트리메톡시실란이 제안되었으나, 실리콘 질화막/산화막의 선택비 개선에 여전히 한계가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 실리콘 산화막 대비 실리콘 질화막에 대한 식각 선택비가 향상된 실리콘 질화막 식각용 조성물 및 이를 이용한 식각 방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 석출물이 발생하지 않는 실리콘 질화막 식각용 조성물 및 이를 이용한 식각 방법을 제공하는 것이다.

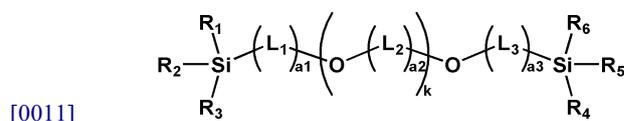
과제의 해결 수단

[0007] 1. 일 측면에 따르면, 인산화합물;

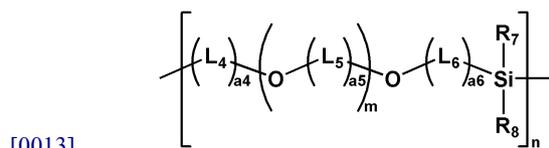
[0008] 물; 및

[0009] 하기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물, 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물의 반응 생성물, 또는 이들의 조합;을 포함한 실리콘 질화막 식각용 조성물이 제공된다:

[0010] <화학식 1>



[0012] <화학식 2>



[0014] 상기 화학식 1 및 2 중,

[0015] L1 내지 L6은 서로 독립적으로, C1-C10알킬렌기 중에서 선택되고,

[0016] a1, a3, a4 및 a6은 서로 독립적으로, 0 내지 10의 정수 중에서 선택되고,

[0017] a2 및 a5는 서로 독립적으로, 1 내지 10의 정수 중에서 선택되고,

[0018] k 및 m은 서로 독립적으로, 1 내지 20의 정수 중에서 선택되고,

[0019] R1 내지 R8은 서로 독립적으로, F, Cl, Br, I, 히드록시기, 티올기, 시아노기, 아미노기, 카르복시기, 술폰산기, 포스포릭기, 포스포닉기, 아졸기, *-C(=O)(R11), *-C(=O)-N(R11)(R12), *-C(=O)-O-C(=O)(R11) 및 *-O(R11) 중에서 선택되고,

[0020] R11 및 R12는 서로 독립적으로, 수소, C1-C10알킬기, C3-C10시클로알킬기 및 C6-C20아릴기 중에서 선택되고,

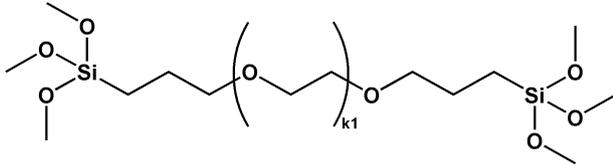
[0021] n의 평균값은 1 내지 500이고,

[0022] *은 이웃한 원자와의 결합사이트이다.

[0023] 2. 상기 1에서, 상기 인산화합물은 인산(H_3PO_4) 또는 이의 염, 아인산(H_3PO_3) 또는 이의 염, 하이포아인산(H_3PO_2) 또는 이의 염, 하이포인산($H_4P_2O_6$) 또는 이의 염, 트리폴리인산($H_5P_3O_{10}$) 또는 이의 염, 피로인산($H_4P_2O_7$) 또는 이의 염, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

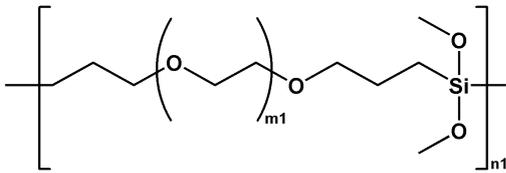
[0024] 3. 상기 1 또는 2에서, 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물은 하기 화학식 1-1로 표시되고, 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시될 수 있다:

[0025] <화학식 1-1>



[0026]

[0027] <화학식 2-1>



[0028]

[0029] 상기 화학식 1-1 중, k_1 은 1 내지 20의 정수 중에서 선택되고,

[0030] 상기 화학식 1-2 중, m_1 은 1 내지 20의 정수 중에서 선택되고, n_1 의 평균값은 1 내지 500이다.

[0031] 4. 상기 1 내지 3 중 어느 하나에서, 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물 중에 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물, 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물, 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물의 반응 생성물, 또는 이들의 조합이 0.1 ppm 내지 25 중량%로 포함될 수 있다.

[0032] 5. 상기 4에서, 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물은, 상기 인산화합물 60 내지 99.99 중량%; 및
[0033] 잔량의 물;을 포함할 수 있다.

[0034] 6. 다른 측면에 따르면, 상기 1 내지 5 중 어느 하나의 실리콘 질화막 식각용 조성물을 이용하여 수행되는 식각 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0035] 본 발명은 실리콘 산화막 대비 실리콘 질화막에 대한 식각 선택비가 향상되고, 석출물이 발생하지 않는 실리콘 질화막 식각용 조성물 및 이를 이용한 식각 방법을 제공하는 효과를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 명세서 중 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0037] 본 명세서 중 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[0038] 본 명세서에서 수치범위를 나타내는 "a 내지 b"에서 "내지"는 $\geq a$ 이고 $\leq b$ 으로 정의한다.

[0039] 본 명세서 중 * 및 *'은 이웃한 원자와의 결합사이트를 나타낸다.

[0040] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0041] 일 측면에 따르면, 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물은 인산화합물; 물; 및 하기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물, 또는 하기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물, 또는 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물의 반응 생성물, 또는 이들의 조합;을 포함할 수 있다.

[0042] 상기 인산화합물은 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물 내에 수소 이온을 제공하여 식각을 촉진시킬 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 인산화합물은 인산 또는 이의 염, 아인산 또는 이의 염, 하

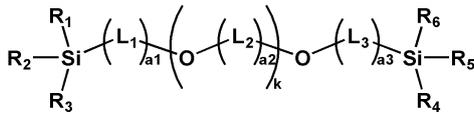
이포아인산 또는 이의 염, 하이포인산 또는 이의 염, 트리폴리인산 또는 이의 염, 피로인산 또는 이의 염, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 인산화합물은 인산일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 상기 인산화합물은 실리콘 질화막 식각용 조성물 중 60 내지 99.99 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 실리콘 산화막 대비 실리콘 질화막에 대한 식각 선택비가 향상되는 효과가 있을 수 있다. 일 구현예에 따르면, 인산화합물은 실리콘 질화막 식각용 조성물 중 70 내지 95 중량%, 예를 들면 80 내지 90 중량%로 포함될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 상기 물은, 예를 들어 반도체용 등급의 물 또는 초순수(ultrapure water)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 물은 실리콘 질화막 식각용 조성물 중 잔량으로 포함될 수 있다.

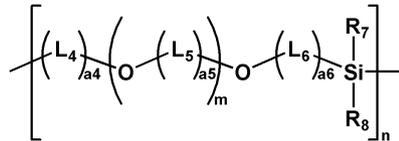
[0045] 상기 실란계 화합물은 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:

[0046] <화학식 1>



[0047]

[0048] <화학식 2>



[0049]

[0050] 상기 화학식 1 및 2 중, L₁ 내지 L₆은 서로 독립적으로, C₁-C₁₀알킬렌기 중에서 선택될 수 있다. 예를 들어, L₁ 내지 L₆은 서로 독립적으로, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기(예를 들어, n-프로필렌기 또는 i-프로필렌기), 부틸렌기(예를 들어, n-부틸렌기, i-부틸렌기 또는 t-부틸렌기) 및 펜틸렌기(예를 들어, n-펜틸렌기, i-펜틸렌기, 네오펜틸렌기 또는 t-펜틸렌기) 중에서 선택될 수 있다. 일 구현예에 따르면, L₁ 내지 L₆은 서로 독립적으로, 메틸렌기, 에틸렌기 및 프로필렌기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 상기 화학식 1 및 2 중, a₁, a₃, a₄ 및 a₆은 서로 독립적으로, 0 내지 10의 정수 중에서 선택되고, a₂ 및 a₅는 서로 독립적으로, 1 내지 10의 정수 중에서 선택될 수 있다. a₁은 L₁의 개수를 나타낸 것으로, a₁이 0인 경우, *-L₁-*은 단일 결합이 되고, a₁이 2 이상이면, 2개 이상의 L₁은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. a₂ 내지 a₆에 대한 설명은 a₁에 대한 설명 및 화학식 1 및 2를 참조하여 이해될 수 있다. 일 구현예에 따르면, a₁ 내지 a₆은 서로 독립적으로, 1 내지 5의 정수 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 상기 화학식 1 및 2 중, k 및 m은 서로 독립적으로, 1 내지 20의 정수 중에서 선택될 수 있다. k는 *-O-(L₂)_{a2}-*의 개수를 나타낸 것으로, k가 2 이상이면, 2개 이상의 *-O-(L₂)_{a2}-*은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. m에 대한 설명은 k에 대한 설명 및 화학식 1 및 2를 참조하여 이해될 수 있다. 일 구현예에 따르면, k 및 m은 서로 독립적으로, 1 내지 5의 정수 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

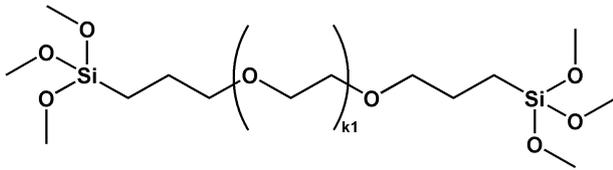
[0053] 상기 화학식 1 및 2 중, R₁ 내지 R₈은 서로 독립적으로, F, Cl, Br, I, 히드록시기, 티올기, 시아노기, 아미노기, 카르복시기, 술폰산기, 포스포릭기, 포스포닉기, 아졸기, *-C(=O)(R₁₁), *-C(=O)-N(R₁₁)(R₁₂), *-C(=O)-O-C(=O)(R₁₁) 및 *-O(R₁₁) 중에서 선택되고, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₁₀알킬기, C₃-C₁₀시클로알킬기 및 C₆-C₂₀아릴기 중에서 선택될 수 있다. 예를 들어, R₁ 내지 R₈은 서로 독립적으로, F, Cl, Br, I, 히드록시기 및 *-O(R₁₁) 중에서 선택되고, R₁₁은, C₁-C₁₀알킬기 중에서 선택될 수 있다. 일 구현예에 따르면, R₁ 내지 R₈은 서로 독립적으로, Cl, 히드록시기, 메톡시기 및 에톡시기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 상기 화학식 2 중, n의 평균값은 1 내지 500일 수 있다. 일 구현예에 따르면, n의 평균값은 5 내지 100, 예를 들면 10 내지 50일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물의 중량평균분자량은 200 내지 100,000일 수 있다. 상기 범위에서, 석출물이 발생하지 않으면서 실리콘 산화막 대비 실리콘 질화막에 대한 식각 선택비를 향상시키는 효과가 있을 수 있다. 여기서, 중량평균분자량은 겔투과크로마토그래피(GPC)를 사용하고, 폴리스티렌을 표준 시료로 이용하여 측정될 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물의 중량평균분자량은 500 내지 50,000, 예를 들면 1,000 내지 20,000일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

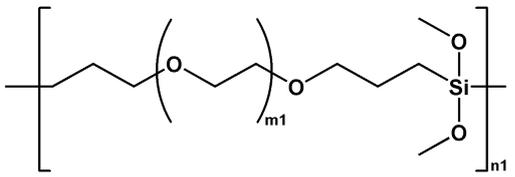
[0056] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물은 하기 화학식 1-1로 표시되고, 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시될 수 있다:

[0057] <화학식 1-1>



[0058]

[0059] <화학식 2-1>



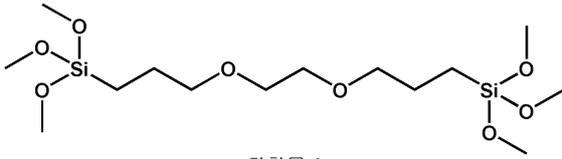
[0060]

[0061] 상기 화학식 1-1 중, k1은 1 내지 20(예를 들면, 1 내지 5)의 정수 중에서 선택될 수 있다. k1에 대한 설명은 k에 대한 설명 및 화학식 1 및 1-2를 참조하여 이해될 수 있다. 일 구현예에 따르면, k1은 1 또는 2일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

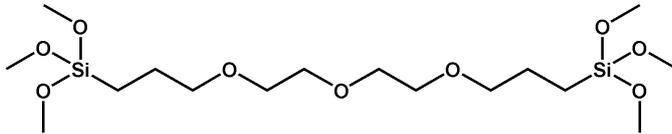
[0062] 상기 화학식 2-1 중, m1은 1 내지 20(예를 들면, 1 내지 5)의 정수 중에서 선택될 수 있다. m1에 대한 설명은 m에 대한 설명 및 화학식 2 및 2-1을 참조하여 이해될 수 있다. 일 구현예에 따르면, m1은 1일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 상기 화학식 2-1 중, n1이 평균값은 1 내지 500(예를 들면, 5 내지 100, 다른 예를 들면, 10 내지 50)일 수 있다. n1에 대한 설명은 n에 대한 설명 및 화학식 2 및 2-1을 참조하여 이해될 수 있다. 일 구현예에 따르면, n1의 평균값은 5, 6, 7, 8, 9 또는 10일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

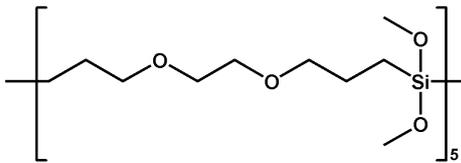
[0064] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물은 하기 화학물 1 또는 2이고, 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물은 하기 화학물 3 또는 4일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



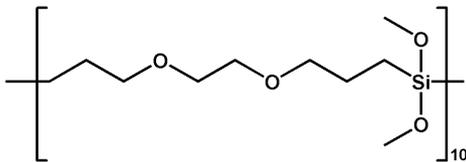
화합물 1



화합물 2



화합물 3



화합물 4

[0065]

[0066]

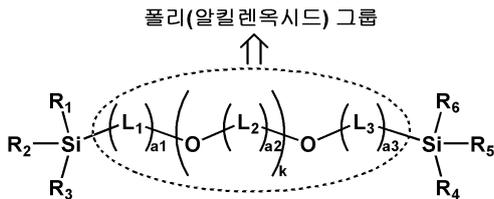
상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물의 반응 생성물은 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물로부터 유래되는 성분 또는 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물로부터 유래되는 성분을 의미할 수 있다. 상기 반응 생성물은, 예를 들어 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물 사이의 반응 생성물; 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물과 상기 인산화합물 사이의 반응 생성물; 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물과 상기 물 사이의 반응 생성물; 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물과 상기 인산화합물과 상기 물 사이의 반응 생성물; 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물 사이의 반응 생성물; 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물과 상기 인산화합물 사이의 반응 생성물; 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물과 상기 물 사이의 반응 생성물; 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물과 상기 인산화합물과 상기 물 사이의 반응 생성물; 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물과 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물 사이의 반응 생성물; 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물과 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물과 상기 인산화합물 사이의 반응 생성물; 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물과 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물과 상기 물 사이의 반응 생성물; 및 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물과 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물과 상기 인산화합물과 상기 물 사이의 반응 생성물 동일 수 있다. 상기 화학식 1 및 2중, R₁ 내지 R₈은, 서로 독립적으로 F, Cl, Br, I, 히드록시기, 티올기, 시아노기, 아미노기, 카르복시기, 술폰산기, 포스포릭기, 포스포닉기, 아졸기, *-C(=O)(R₁₁), *-C(=O)-N(R₁₁)(R₁₂), *-C(=O)-O-C(=O)(R₁₁) 및 *-O(R₁₁) 중에서 선택되기 때문에, 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물 및/또는 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물은 이웃한 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물 및/또는 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물, 인산화합물 및/또는 물과 반응할 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물 및/또는 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물이 히드록시기를 포함하는 경우, 이웃한 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물 및/또는 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물들 사이에서, 또는 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물 및/또는 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물과 인산화합물 사이에서 탈수 반응이 진행되어 에테르 결합을 포함하는 반응 생성물이 형성될 수 있다. 다른 예를 들면, 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물 및/또는 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물이 할로젠기 또는 알콕시기를 포함하는 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물 및/또는 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물과 물과의 반응으로 인해 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물 및/또는 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물의 할로젠기 또는 알콕시기가 히드록시기로 변환된 반응 생성물이 형성될 수 있다. 또한, 이렇게 물과의 반응으로 생성된 히드록시기를 포함한 실란계 화합물은 이웃한 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물 및/또는 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물, 또는 인산화합물과의 탈수

반응을 통해 에테르 결합을 포함하는 반응 생성물을 형성할 수 있다. 이외에도 다양한 반응 생성물이 형성될 수 있으며, 당해 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물 및/또는 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물의 관능기, 인산화합물 및/또는 물로부터 그 반응 생성물을 용이하게 생각해 낼 수 있다.

[0067] 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물, 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물, 이의 반응 생성물, 또는 이들의 조합은 실리콘 질화막 식각용 조성물 중 0.1 ppm 내지 25 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 실리콘 산화막 대비 실리콘 질화막에 대한 식각 선택비가 향상되는 효과가 있을 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물, 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물, 이의 반응 생성물, 또는 이들의 조합은 실리콘 질화막 식각용 조성물 중 0.0001 내지 10 중량%, 예를 들면 0.001 내지 1 중량%로 포함될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

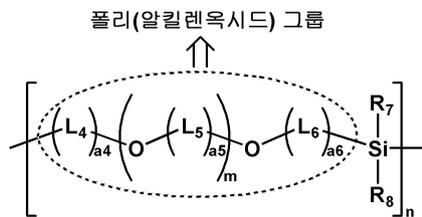
[0068] 본 발명의 실리콘 질화막 식각용 조성물은 폴리(알킬렌옥사이드) 그룹을 갖는 이중 또는 다중 실리콘을 포함한 화합물(하기 화학식 1' 또는 하기 화학식 2' 참조) 및/또는 그 반응 생성물을 포함한다. 폴리(알킬렌옥사이드) 그룹은 실란계 화합물 및/또는 그 반응 생성물의 인산 수용액에 대한 용해도를 높여 주어 실리콘 질화막 식각용 조성물 중에 석출물이 발생하지 않게 해주고, 인산화합물이 실리콘 산화막에 접근하는 것을 막아 실리콘 산화막이 식각되는 것을 방지함으로써 실리콘 산화막 대비 실리콘 질화막에 대한 식각 선택비를 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물은 두 개의 실란 그룹을 포함하고, 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물은 다수 개의 실란 그룹을 포함하기 때문에, 한 개의 실란 그룹을 포함한 단일 실란계 화합물보다 산화막과의 높은 상호 작용 및 반응성을 나타내어, 보다 높은 산화막 보호 효과를 제공할 수 있다.

[0069] <화학식 1'>



[0070]

[0071] <화학식 2'>



[0072]

[0073] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 실란계 화합물, 상기 화학식 2로 표시되는 실란계 화합물, 및/또는 이의 반응 생성물의 용해도를 높이기 위해 유기용매를 더 포함할 수 있다. 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 1-메톡시-2-프로판올, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 등일 수 있다.

[0074] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물은 식각 성능을 향상시키기 위해 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되는 임의의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 계면활성제, 분산제, 식각 속도 조절제, 이상 성장 억제제 등을 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0075] 다른 측면에 따르면, 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물을 이용하여 수행되는 식각 방법이 제공된다.

[0076] 상기 식각 방법은, 예를 들어 실리콘 질화막 또는 상기 실리콘 산화막을 기판 위에 형성하는 단계; 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물을 상기 실리콘 질화막 또는 상기 실리콘 산화막에 가하여 식각하는 단계; 및 식각 후 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

[0077] 상기 기판은 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 반도체 웨이퍼일 수 있다.

[0078] 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물을 상기 실리콘 질화막 또는 상기 실리콘 산화막에 가하여 식각하는 단계는,

예를 들면 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물을 포함한 식각조 안에 상기 실리콘 질화막 또는 상기 실리콘 산화막을 침지시키거나, 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물을 상기 실리콘 질화막 또는 상기 실리콘 산화막 상에 분사하는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0079] 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물을 상기 실리콘 질화막 또는 상기 실리콘 산화막에 가하여 식각하는 단계 이전에, 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물을 가열하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물은 상온 이상, 예를 들어 100℃ 내지 500℃의 온도로 가열될 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물은 150℃ 내지 300℃의 온도로 가열될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0080] 상기 식각 후 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물을 제거하는 단계는, 예를 들어 상기 식각용 조성물을 초순수, 알코올류, 초임계 CO₂ 등으로 세척한 후, 상기 실리콘 산화막 또는 상기 실리콘 질화막을 건조하는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0081] 상기 실리콘 질화막 식각용 조성물을 이용한 식각 방법에 의해 식각되는 경우, 실리콘 산화막 대비 실리콘 질화막에 대한 식각 선택비가 향상되고, 석출물이 발생하지 않는 효과가 있을 수 있다.

[0083] 이하에서 실시예를 들어 본 발명의 일 구현예를 따르는 실리콘 질화막 식각용 조성물에 대하여 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예 중 "A 대신 B를 사용하였다"란 표현 중 A의 중량과 B의 중량은 서로 동일하다.

[0085] **실시예**

[0086] **실시예 1**

[0087] 실란계 화합물 1을 85 중량%의 인산수용액에 Si 기준 1000 ppm 농도로 계산하여 식각액 조성물을 제조하였다.

[0089] **실시예 2 내지 4, 및 비교예 1 및 2**

[0090] 실란계 화합물 1을 하기 표 1에 기재된 화합물로 변경하였다는 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 실리콘 질화막 식각용 조성물을 제조하였다. 실란계 화합물 3 및 4의 중량평균분자량은 각각 2,400과 5,000이었다.

[0092] **평가예 1**

[0093] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 및 2에서 제조된 실리콘 질화막 식각용 조성물을 바이알에 넣고, Turbiscan을 이용하여 880nm에서 투과도를 측정하여 상기 조성물 중의 석출물의 존재여부를 확인하고 그 결과를 표 1에 나타냈다.

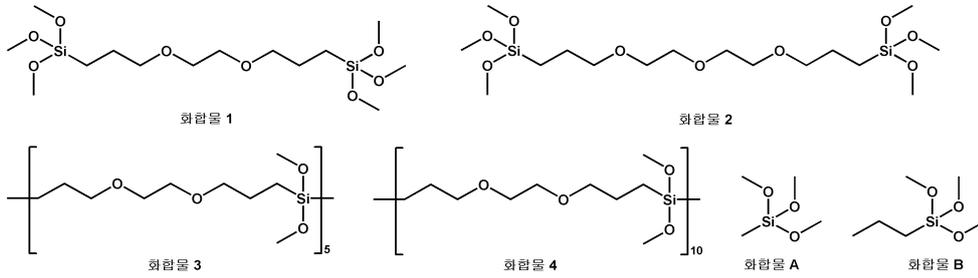
[0095] **평가예 2**

[0096] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 및 2에서 제조된 실리콘 질화막 식각용 조성물을 165℃로 가열한 후, LP-SiN막 또는 PE-SiO₂막을 넣고 30분간 식각하였다. 식각 전 및 식각 후의 LP-SiN막 또는 PE-SiO₂막의 두께를 엘립소미터를 이용하여 측정한 후, 실리콘 산화막 대비 실리콘 질화막에 대한 식각 선택비를 계산하고, 그 결과를 표 1에 나타냈다.

표 1

| | 실란계 화합물 | 석출물 유무 | 실리콘 질화막 식각속도 (Å/분) | 실리콘 산화막 식각속도 (Å/분) | 식각 선택비 | |
|--------|---------|--------|--------------------|--------------------|--------|-----|
| [0098] | 실시예 1 | 화합물 1 | 무 | 58.1 | 0.06 | 968 |

| | | | | | |
|-------|-------|---|------|------|------|
| 실시예 2 | 화합물 2 | 무 | 57.7 | 0.05 | 1154 |
| 실시예 3 | 화합물 3 | 무 | 57.6 | 0.03 | 2056 |
| 실시예 4 | 화합물 4 | 무 | 57.5 | 0.02 | 3596 |
| 비교예 1 | 화합물 A | 무 | 58.7 | 1.36 | 43 |
| 비교예 2 | 화합물 B | 유 | - | - | - |



[0099]

[0101] 상기 표 1로부터, 실관계 화합물 1 내지 4 및/또는 이들의 반응 생성물을 포함하는 실시예 1 내지 4의 실리콘 질화막 식각용 조성물은 석출물이 발생하지 않으면서, 높은 실리콘 산화막 대비 실리콘 질화막에 대한 식각 선택비를 가짐을 확인할 수 있다.

[0102] 반면, 화합물 A를 포함한 비교예 1의 실리콘 질화막 식각용 조성물은 메틸기가 실리콘 산화막으로의 인산화합물의 접근을 효과적으로 방지할 수 없어, 실리콘 산화막 대비 실리콘 질화막에 대한 식각 선택비가 낮은 것을 알 수 있다.

[0103] 또한, 화합물 B를 포함한 비교예 2의 실리콘 질화막 식각용 조성물은 프로필기의 존재로 인해 화합물 B의 인산 수용액에 대한 용해도가 낮아 석출물이 발생하는 것을 알 수 있다.

[0105] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.