



등록특허 10-2580098



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월18일

(11) 등록번호 10-2580098

(24) 등록일자 2023년09월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 31/00 (2006.01) G01N 27/30 (2006.01)

H01L 21/306 (2006.01) H01L 21/66 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G01N 31/00 (2020.05)

G01N 27/30 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0027140(분할)

(22) 출원일자 2022년03월03일

심사청구일자 2022년03월15일

(65) 공개번호 10-2022-0032543

(43) 공개일자 2022년03월15일

(62) 원출원 특허 10-2019-0123762

원출원일자 2019년10월07일

심사청구일자 2019년12월23일

(30) 우선권주장

62/742,561 2018년10월08일 미국(US)

62/856,852 2019년06월04일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US08008087 B

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 9 항

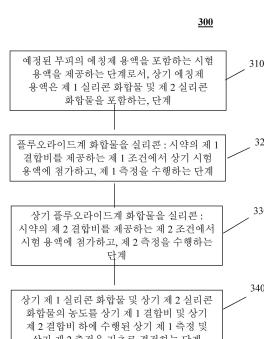
심사관 : 이민영

(54) 발명의 명칭 다수의 실리콘 화합물의 선택적 모니터링

## (57) 요 약

에칭제 용액 내 다수의 실리콘 화합물을 위한 선택적 모니터링을 위한 방법 및 장치가 제공된다. 이러한 방법은 복수의 상이한 실리콘 화합물을 포함하는 시험 용액을 플루오라이드계 화합물과 상이한 실리콘 : 시약 결합비를 제공하기 위한 몇 가지 조건 하에 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 이들 조건 중 하나는 공용매를 시험 용액에 첨가하는 것을 포함할 수 있다. 다수의 실리콘 화합물의 농도는 실리콘 : 시약의 상이한 결합비를 기초로 결정될 수 있다. 이러한 방법은 추가로, 실리콘 원소 분석과 같은 측정 방법, 또는 복수의 상이한 실리콘 화합물을 포함하는 시험 용액의 제1 부분의 소정의 실리콘 형태의 작용기를 측정하고, 이러한 용액의 제2 부분을 플루오라이드계 화합물과 반응시켜 실리콘 : 시약 결합비를 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 다수의 실리콘 화합물의 농도는 측정 방법 및 결합비 측정을 기초로 결정될 수 있다.

## 대 표 도



(52) CPC특허분류

*H01L 21/30604* (2013.01)  
*H01L 22/10* (2013.01)  
*H01L 22/24* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

US08821752 B  
KR1020050071590 A  
US20160018358 A1  
KR102371965 B1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

예칭제 용액(etchant solution) 중 복수의 실리콘 화합물의 농도를 결정하는 방법으로서,

상기 방법은:

예정된 부피의 예칭제 용액을 포함하는 본래 (original) 시험 용액을 제공하는 단계로서, 상기 예칭제 용액은 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물을 포함하는 것인 단계;

상기 본래 시험 용액의 제1 부분을 제공하는 단계;

상기 본래 시험 용액의 제1 부분의 제1 측정을 원소 분석에 의해 수행하는 단계로서, 상기 제1 측정은 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물에 대해 동일한 민감성을 가지고 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물의 총 농도의 측정을 포함하는 것인 단계;

상기 본래 시험 용액의 제2 부분을 제공하고, 플루오라이드계 화합물을 포함하는 시약을, 실리콘 : 시약의 결합비를 제공하면서, 본래 시험 용액의 제2 부분에 첨가하는 단계;

플루오라이드계 화합물을 포함하는 제2 부분의 플루오라이드 이온의 측정된 농도를 측정하는 단계를 포함하는, 플루오라이드 분석에 의해 제2 측정을 수행하는 단계로서, 상기 제2 측정은 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물 각각에 대해 동일하지 않은 민감성을 적용하여 각각의 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물의 농도를 측정함으로써 수행되는 것인 단계; 및

상기 제1 실리콘 화합물 및 상기 제2 실리콘 화합물의 농도를 상기 제1 측정 및 상기 제2 측정을 기초로 결정하는 단계

를 포함하는, 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

플루오라이드계 화합물을 포함하는 상기 시약이 예정된 농도의 플루오라이드 이온을 포함하며,

제2 측정을 수행하는 단계가 플루오라이드 이온의 예정된 농도와 플루오라이드 이온의 측정된 농도 사이의 차이로부터 실리콘 농도를 결정하는 단계를 더 포함하고, 플루오라이드 이온의 측정된 농도는 용매와 함께 또는 용매 없이 측정되는 것인, 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 플루오라이드 이온의 측정된 농도를 측정하는 단계가, 이온 크로마토그래피, 모세관 전기영동 또는 전기화학 방법의 사용으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 측정이 AAS(AES), ICP-OES(AES), ICP-MS, MP-OES(AES), 또는 이들의 조합을 사용하여 수행되는, 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 측정을 수행하기 전에, 본래 시험 용액의 제1 부분을 희석시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 6**

예청제 용액 중 복수의 실리콘 화합물의 농도를 결정하는 방법으로서,

상기 방법은:

예정된 부피의 예청제 용액을 포함하는 본래 시험 용액을 제공하는 단계로서, 상기 예청제 용액은 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물을 포함하는 것인 단계;

상기 본래 시험 용액의 제1 부분을 제공하는 단계;

상기 본래 시험 용액의 제1 부분의 제1 측정을 수행하는 단계로서, 상기 제1 측정은 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물 각각에 독립적으로 포함되는 하나 이상의 작용기의 총 농도의 측정을 포함하는 것인 단계;

상기 본래 시험 용액의 제2 부분을 제공하는 단계;

제2 측정을 수행하는 단계로서, 상기 제2 측정은 본래 시험 용액의 제2 부분에 플루오라이드계 화합물을 포함하는 시약을 첨가한 후, 상기 제2 부분에서 플루오라이드 이온의 측정된 농도 또는 총 실리콘 농도의 측정을 포함하는 것인 단계; 및

상기 제1 실리콘 화합물 및 상기 제2 실리콘 화합물의 농도를 상기 제1 측정 및 상기 제2 측정을 기초로 결정하는 단계

를 포함하고,

플루오라이드계 화합물을 포함하는 상기 시약이 예정된 농도의 플루오라이드 이온을 포함하며,

제2 측정을 수행하는 단계가 플루오라이드 이온의 예정된 농도와 플루오라이드 이온의 측정된 농도 사이의 차이로부터 실리콘 농도를 결정하는 단계를 더 포함하고, 플루오라이드 이온의 측정된 농도는 용매와 함께 또는 용매 없이 측정되는 것인, 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

상기 제1 측정은 자외선-가시광선 근적외/적외선 분광법(UV-Vis-NIR-IR), 라만 분광법, 전위측정법, 전압전류법, 표면 장력, 크로마토그래피 또는 이들의 조합에 의해 수행되는, 방법.

**청구항 8**

제6항에 있어서,

총 실리콘 농도가 AAS(AES), ICP-OES(AES), ICP-MS, MP-OES(AES), 또는 이들의 조합을 통해 측정되는, 방법.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

제6항에 있어서,

플루오라이드 이온의 측정된 농도를 측정하는 단계가, 이온 크로마토그래피, 모세관 전기영동 또는 전기화학 방법의 사용으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

**발명의 설명**

## 기술 분야

### [0001] 관련 출원에 대한 교차 참조

본 출원은 2018년 10월 8일에 출원된 미국 가출원 62/742,561 및 2019년 6월 4일에 출원된 미국 가출원 62/856,852에 대해 우선권의 이득을 주장하고, 이들이 내용은 그 전문이 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

### [0003] 기술분야

본 개시내용은 반도체 공정액의 분석, 보다 특히 실리콘 웨이퍼 에칭제 용액(etchant solution)에서 다수의 실리콘 화합물의 선택적인 모니터링 기술에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0005] 전기증착 공정은 금속을 증착시키거나 제품에 요망되는 특성을 제공하기 위해 금속 표면처리, 반도체, 인쇄 회로판 및 태양광 산업(solar industry)을 포함한 몇몇 산업에 사용된다. 예를 들어, 에칭 공정(etching process)은 실리콘 집적 회로(IC) 칩 상에서 회로 장치와 반도체 장치 둘 모두의 제작에 사용될 수 있다. 반도체 산업은 이러한 공정에 실리콘 나트라이드( $Si_3N_4$ ) 물질을 광범위하게 이용한다. 소정의 공정은 기저 실리콘/실리콘 디옥사이드 층을 노출시키기 위해 패턴화 및 에칭될 수 있는 실리콘 디옥사이드( $SiO_2$ )의 층 상에 배치된 실리콘 나트라이드( $Si_3N_4$ ) 마스크를 제공한다.

[0006] 노출된 실리콘 층은 예를 들어 후속적으로 형성되는 금속 옥사이드 반도체(MOS) 트랜지스터를 전기적으로 절연시키기 위해 고온(예를 들어 약 800°C 내지 약 1200°C)에서 국소적으로 산화되어, 마스킹되지 않은(unmasked) 영역에서 더 두꺼운 절연 실리콘 디옥사이드( $SiO_2$ )를 제조할 수 있다. 실리콘-나트라이드 마스크는 고온을 견딜 수 있을 뿐만 아니라, 고온(예를 들어 > 약 150°C)에서 또한 작동할 수 있는 상대적으로 강한 에칭제를 필요로 할 수 있다. 실리콘 나트라이드 에칭 공정은 기저 실리콘 디옥사이드 층의 과도한 에칭 없이 실리콘-나트라이드 마스크 물질의 실질적으로 완전한 제거를 제공하기 위해 밀접하게 조절되어야 한다. 따라서, 이러한 공정에서 실리콘 디옥사이드( $SiO_2$ )의 에칭률(etch rate)에 비해 실리콘 나트라이드( $Si_3N_4$ )의 에칭률을 조절하는 것이 중요하다. 또 다른 예에서, 수직형 NAND(V-NAND) 메모리 장치의 생산은 예를 들어 Hong 등의 미국 특허 8,940,182에 기재된 바와 같이 실리콘 디옥사이드( $SiO_2$ ) 및 실리콘 나트라이드( $Si_3N_4$ )의 층을 교대로 증착시키고, 뒤이어 실리콘 나트라이드( $Si_3N_4$ ) 층을 에칭시키는 단계를 포함할 수 있다. 실리콘 나트라이드( $Si_3N_4$ )는 또한, 반도체 제조에서 몇몇 다른 적용에서 에칭제로서 사용될 수 있다.

[0007] 실리콘 나트라이드 물질은 고온 인산( $H_3PO_4$ ) 용액을 사용하여 효과적으로 에칭될 수 있다. 실리콘 나트라이드 에칭제는 진한 인산 용액(예를 들어 약 85 중량%)일 수 있고, 약 150°C(전형적으로, 예를 들어 약 165°C) 초파의 온도에서 작동될 수 있다. 이러한 에칭제 용액에서 실리콘 나트라이드( $Si_3N_4$ )의 에칭률 및 실리콘 디옥사이드( $SiO_2$ )에 대한 이의 선택성은 에칭 공정으로부터 유래된 실리콘 이온의 농도에 의존할 수 있고, 사용 동안 에칭제 용액에 축적될 수 있다. 실리콘 이온은 인산 에칭제에서 실리콘 나트라이드( $Si_3N_4$ )와 실리콘 디옥사이드( $SiO_2$ ) 둘 모두의 에칭률을 감소시킬 수 있고, 이들의 선택성을 또한 개선할 수 있다. 그러나, 전해질은 실리콘 나트라이드( $Si_3N_4$ )에 대한 충분한 선택성을 필수적으로 갖고 있지 않다.

[0008] 용액 중 실리카의 존재는 실리콘 나트라이드( $Si_3N_4$ ) 및 실리콘 디옥사이드( $SiO_2$ )에 대한 에칭률을 감소시킬 수 있으나, 실리콘 디옥사이드( $SiO_2$ )에 대해 더 많은 양으로 감소시킬 수 있고, 따라서, 실리콘 디옥사이드( $SiO_2$ )의 존재 하에 실리콘 나트라이드( $Si_3N_4$ )의 선택적 에칭을 가능하게 한다. 더 고농도의 실리콘 디옥사이드( $SiO_2$ )는 선택성을 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 표면 상에서 재-증착 실리콘 디옥사이드( $SiO_2$ )(실리콘 나트라이드 에칭의 생성물)에 전위 입자 결합을 증가시킬 수 있다. 따라서, 실리콘 이온의 축적으로 인한 에칭률 및 선택성의 변화 및 실리카 함량의 모니터링이 실리콘 나트라이드 에칭 공정을 최적화하고 효과적인 공정 조절을 제공하기 위한 것으로 여겨지는 것이 중요하다.

[0009] 반도체 산업은 예를 들어 소정의 변형된 실리콘 화합물을 사용함으로써 실리콘 디옥사이드 용해도 문제를 해결하였다. 이러한 실리콘 화합물은 오르가노-실리케이트일 수 있다. Shalyt 등의 미국 특허 출원 공개 No.

2016/0018358은 공정 용액에서 오르가노-실리케이트를 모니터링하는 방법을 기재하고 있다. Cho 등의 미국 특허 8,821,752에 기재된 바와 같이, 이러한 에칭 용액은 실릴 포스페이트 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 에칭 조성물은 실릴 포스페이트 화합물, 인산 및 탈이온수를 포함할 수 있다. Hong 등의 미국 특허 8,940,182에 기재된 바와 같이, 이러한 에칭 용액은 실리콘 원자, 상기 실리콘 원자와 조합된 아미노기를 갖는 원자기(atomic group), 및 상기 실리콘 원자와 조합된 2개 이상의 산소 원자를 포함하는 실리콘 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 에칭 용액은 이러한 실리콘 화합물, 인산 및 암모늄 이온을 포함할 수 있다.

[0010] 수용액 중 실리콘 농도를 결정하는 소정의 방법은 용액 중 총 실리콘의 측정을 허용하였다. Shalyt 등의 미국 특허 8,008,087은 인산 에칭제 용액 중 실리콘 농도의 분석에 사용되는 계량법을 제공하고, 진한 인산을 포함하는 실리콘 니트라이드 에칭제 용액 중 저농도의 실리콘 이온을 측정하는 실용적인 방법을 기재하고 있다. 이러한 방법에서, 시험 용액에 존재하는 모든 실리콘 이온과 반응하는 데 필요한 것보다 과량의 예정된 농도의 플루오라이드 이온이 첨가될 수 있고, "자유(free)" 플루오라이드 이온(즉, 실리콘 이온과 반응하지 않는 이온)의 농도가 바람직하게는 플루오라이드 이온 특이적 전극(FISE)을 사용하여 측정될 수 있다. 실리콘 이온의 농도는 시험 용액에 첨가된 예정된 농도의 플루오라이드 이온과 시험 용액에 대해 측정된 "자유" 플루오라이드 이온의 농도 사이의 차이로부터 계산될 수 있다. 첨가제가 없는 소정의 진한 인산 에칭제의 경우, Shalyt 등의 방법은 "방출 주입(bleed and feed)" 접근법을 통해 에칭제 용액 중 실리콘 이온의 농도의 조절을 가능하게 하기 위해 저렴한 장비를 사용하여 짧은 시간 프레임 내에 충분히 정확한 결과를 제공할 수 있고, 추가로 자동화 및 온라인 공정 조절을 받아들일 수 있다.

[0011] 소정의 변형된 실리콘 화합물이 인산 용액 중 실리콘 디옥사이드( $\text{SiO}_2$ )의 용해도를 해결하기 위해 산업에 사용되고 왔고 선행 방법이 용액 중 총 실리콘을 측정하였기 때문에, 효과적인 공정 조절을 제공하기 위해 다수의 실리콘 화합물을 포함하는 용액 중 상이한 실리콘 화합물의 농도를 결정하는 방법에 대한 필요성이 존재한다. 현대 반도체 구조물, 예를 들어 수직형 NAND (V-NAND) 메모리의 생산은 다량의 실리콘 니트레이트의 제거를 필요로 할 수 있고, 에칭 제품 및 실리콘 디옥사이드( $\text{SiO}_2$ )와 조합된 변형된 실리콘 화합물의 사용을 포함할 수 있다.

[0012] 소정의 방법은 용액 중 실리콘의 총 양의 측정을 제공한다. 그러나, 상이한 실리콘 형태는 에칭률, 에칭 선택성 및 입자 재-증착률에 상이한 방식으로 영향을 줄 수 있다. 따라서, 공정 용액 중 다수의 형태의 실리콘을 별도로 측정하는 효과적인 방법에 대한 필요성이 존재한다. 따라서, 다수의 실리콘 화합물을 포함하는 용액 중 상이한 실리콘 화합물의 농도의 선택적인 측정을 제공하는 것이 이러한 공정에 사용하기에 적합한 공정 및 장비에 바람직하다. 현재 개시된 주제는 이를 필요성 및 다른 필요성을 해결한다.

### 발명의 내용

[0013] 본 개시내용에 따른 예시적인 방법 및 장비는 에칭제 용액, 예컨대 실리콘 웨이퍼에 에칭제 용액 중 다수의 실리콘 화합물의 농도의 선택적인 결정을 제공한다. 구체적으로, 소정의 구현예에서, 본 개시내용은 특정 실리콘 형태, 예를 들어 변형된 실리콘 화합물에 대한 실리콘 : 시약 결합비를 선택적으로 다양하게 하기 위한 조건을 제공한다. 소정의 구현예에서, 본 개시내용은 추가로, 용액, 예를 들어 용액의 실리콘 원소 분석의 측정 방법, 및 특정 실리콘 화합물에 대한 실리콘 : 시약 결합비의 측정을 제공한다. 특정 구현예에서, 측정 방법은 용액 중 실리콘 화합물의 소정의 작용기의 측정을 포함한다. 따라서, 이러한 방법에서, 동일한 공정 용액 중 다수의 실리콘 화합물은 유리하게는, 선택적으로 측정되고 모니터링될 수 있다.

[0014] 에칭제 용액 중 복수의 실리콘 화합물의 농도를 결정하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 예정된 부피의 에칭제 용액을 포함하는 시험 용액을 제공하는 단계를 포함한다. 에칭제 용액은 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물을 포함한다. 플루오라이드계 화합물은 실리콘 : 시약의 제1 결합비를 제공하는 제1 조건에서 시험 용액에 첨가된다. 제1 측정이 수행된다. 플루오라이드계 화합물은 실리콘 : 시약의 제2 결합비를 제공하는 제2 조건에서 시험 용액에 첨가된다. 제2 측정이 수행된다. 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물의 농도는 제1 측정 및 제2 측정을 기초로 결정된다. 제1 실리콘 화합물은 제2 실리콘 화합물과 상이하다. 제1 결합비는 제2 결합비와 상이하다.

[0015] 소정의 구현예에서, 플루오라이드계 화합물은 예정된 농도의 플루오라이드 이온을 포함할 수 있고, 제1 측정 및 제2 측정을 수행하는 단계는 시험 용액 중 플루오라이드 이온의 측정된 농도를 측정하는 단계; 및 시험 용액 중 플루오라이드 이온의 예정된 농도와 측정된 농도 사이의 차이로부터 실리콘 농도를 결정하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0016] 소정의 구현예에서, 플루오라이드 이온의 측정된 농도를 측정하는 단계는 이온 크로마토그래피, 모세관 전기영동 또는 전기화학 방법을 사용하는 것을 포함할 수 있다.
- [0017] 소정의 구현예에서, 플루오라이드 이온의 측정된 플루오라이드 농도를 측정하는 단계는 플루오라이드 이온-선택적 전극을 사용하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0018] 소정의 구현예에서, 제2 조건은 예정된 부피의 공용매를 시험 용액에 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0019] 소정의 구현예에서, 공용매는 시약과 예비-배합될 수 있다.
- [0021] \*소정의 구현예에서, 공용매는 수성일 수 있다.
- [0022] 소정의 구현예에서, 공용매는 탈이온수를 포함할 수 있다.
- [0023] 소정의 구현예에서, 공용매는 비-수성일 수 있다.
- [0024] 소정의 구현예에서, 공용매는 카르복실산, 살포산 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0025] 소정의 구현예에서, 공용매는 아세트산, 프로피온산, 메탄살포산, 이의 치환된 유도체 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0026] 소정의 구현예에서, 시험 용액은 상기 시험 용액의 총 중량을 기준으로 약 10 중량% 내지 약 100 중량%의 양으로 존재하는 인산을 포함할 수 있다.
- [0027] 소정의 구현예에서, 상기 방법은 시험 용액을 이용하여 실리콘 니트라이드를 선택적으로 에칭시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0028] 소정의 구현예에서, 상기 방법은 마이크로전자 장치를 제조하기 위해 시험 용액을 이용하여 물질을 선택적으로 에칭시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0029] 소정의 구현예에서, 시험 용액의 제조 단계는 시험 용액을 재순환 루프로부터 시료화하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0030] 에칭제 용액 중 복수의 실리콘 화합물의 농도를 결정하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 예정된 부피의 에칭제 용액을 포함하는 시험 용액을 제공하는 단계를 포함한다. 에칭제 용액은 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물을 포함한다. 플루오라이드계 화합물은 실리콘 : 시약의 제1 결합비를 제공하는 시험 용액에 첨가된다. 제1 측정이 수행된다. 예정된 부피의 공용매가 실리콘 : 시약의 제2 결합비를 제공하는 시험 용액에 첨가된다. 제2 측정이 수행된다. 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물의 농도는 제1 측정 및 제2 측정을 기초로 결정된다. 제1 실리콘 화합물은 제2 실리콘 화합물과 상이하다. 제1 결합비는 제2 결합비와 상이하다.
- [0031] 소정의 구현예에서, 플루오라이드계 화합물은 예정된 농도의 플루오라이드 이온을 포함할 수 있고, 제1 측정 및 제2 측정을 수행하는 단계는 시험 용액 중 플루오라이드 이온의 측정된 농도를 측정하는 단계; 및 시험 용액 중 플루오라이드 이온의 예정된 농도와 측정된 농도 사이의 차이로부터 실리콘 농도를 결정하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0032] 소정의 구현예에서, 플루오라이드 이온의 측정된 농도를 측정하는 단계는 이온 크로마토그래피, 모세관 전기영동 또는 전기화학 방법을 사용하는 것을 포함할 수 있다.
- [0033] 에칭제 용액 중 복수의 실리콘 화합물의 농도를 결정하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 제1 부분 및 제2 부분을 갖고 예정된 부피의 에칭제 용액을 포함하는 시험 용액을 제공하는 단계를 포함한다. 에칭제 용액은 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물을 포함한다. 시험 용액의 제1 부분의 제1 측정이 수행된다. 제1 측정은 제1 또는 제2 실리콘 화합물의 총 실리콘 농도 또는 실리콘 형태의 하나 이상의 작용기의 총 농도를 포함한다. 플루오라이드계 화합물은 실리콘 : 시약의 결합비를 제공하는 시험 용액의 제2 부분에 첨가되고, 제2 측정이 수행된다. 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물의 농도는 제1 측정 및 제2 측정을 기초로 결정된다.
- [0034] 소정의 구현예에서, 플루오라이드계 화합물은 예정된 농도의 플루오라이드 이온을 포함할 수 있고, 제1 측정 및 제2 측정을 수행하는 단계는 시험 용액 중 플루오라이드 이온의 측정된 농도를 측정하는 단계; 및 시험 용액 중 플루오라이드 이온의 예정된 농도와 측정된 농도 사이의 차이로부터 실리콘 농도를 결정하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0035] 소정의 구현예에서, 플루오라이드 이온의 측정된 농도를 측정하는 단계는 이온 크로마토그래피, 모세관 전기영

동 또는 전기화학 방법을 사용하는 것으로부터 선택된다.

[0036] 소정의 구현예에서, 제1 측정을 수행하는 단계는 모든 실리콘 형태에 대해 동일한 민감성을 갖는 것을 포함할 수 있고, 제2 측정을 수행하는 단계는 모든 실리콘 형태에 대해 동일하지 않은 민감성을 갖는 것을 포함할 수 있다.

[0037] 소정의 구현예에서, 상기 방법은 제1 측정을 수행하기 전에 시험 용액의 제1 부분을 희석시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0038] 인산, 실리콘 화합물 및 물을 포함하는 예칭제 용액 중 복수의 실리콘 화합물의 농도를 결정하기 위한 장비. 상기 장비는 예정된 부피의 예칭제 용액, 예정된 농도의 플루오라이드계 시약, 및 선택적으로 예정된 부피의 공용매를 포함하는 시험 용액을 함유하도록 적응된(adapted) 분석 셀(cell)을 포함한다. 상기 장비는, 예정된 부피의 예칭제 용액, 예정된 농도의 플루오라이드계 시약 및 예정된 부피의 공용매를 받도록 적응된, 상기 분석 셀에 유동적으로 커플링된 저장소를 추가로 포함한다. 상기 장비는 시험 용액 중 플루오라이드 이온의 농도를 측정하기 위해 분석 셀에 작동적으로 커플링된 플루오라이드 이온 특이적 전극 및 기준 전극을 추가로 포함한다. 상기 장비는 추가로, 유발하도록 작동되는 저장된 지시사항을 갖는 메모리 소자(memory element)를 갖는 프로세서를 포함하며, 실행되는 경우, 예정된 부피의 예칭제 용액을 저장소로부터 분석 셀에 제공하며, 있다면, 예정된 부피의 공용매를 저장소로부터 분석 셀에 제공하고, 플루오라이드 이온 특이적 전극 및 기준 전극이 시험 용액과 접촉하도록 시험 용액 중 실질적으로 모든 실리콘 이온과 반응하는 데 필요한 것의 예정된 결합비에서 화학양론적 과량으로, 예정된 농도의 플루오라이드계 시약을 저장소로부터 분석 셀에 제공하며, 플루오라이드 이온 특이적 전극의 전위를 측정하고, 측정된 전위와 시험 용액 중 예정된 농도의 플루오라이드 이온에 대해 예상된 전위 사이의 차이를 기초로 예칭제 용액 중 실리콘 이온의 농도를 결정한다.

[0039] 소정의 구현예에서, 플루오라이드 이온 특이적 전극 및 기준 전극은 조합 전극을 포함할 수 있다.

[0040] 소정의 구현예에서, 플루오라이드 이온은 시험 용액에 플루오라이드 화합물의 일부로서 첨가될 수 있다.

[0041] 소정의 구현예에서, 상기 장비는 시험 용액의 온도를 측정하기 위한 온도 센서를 추가로 포함할 수 있다. 소정의 구현예에서, 프로세서는 온도 센서로부터 온도 데이터를 획득하도록 추가로 작동 가능할 수 있다.

[0042] 인산, 실리콘 화합물 및 물을 포함하는 예칭제 용액 중 복수의 실리콘 화합물의 농도를 결정하기 위한 장비. 상기 장비는 예정된 부피의 예칭제 용액 및 예정된 부피의 공용매를 포함하는 시험 용액을 함유하도록 적응된 분석 셀을 포함한다. 공용매는 예정된 농도의 플루오라이드계 화합물을 포함한다. 상기 장비는, 예정된 부피의 예칭제 용액 및 예정된 부피의 공용매를 받도록 적응된, 상기 분석 셀에 유동적으로 커플링된 저장소를 추가로 포함한다. 상기 장비는 시험 용액 중 플루오라이드 이온의 농도를 측정하기 위해 분석 셀에 작동적으로 커플링된 플루오라이드 이온 특이적 전극 및 기준 전극을 추가로 포함한다. 상기 장비는 추가로, 유발하도록 작동되는 저장된 지시사항을 갖는 메모리 소자를 갖는 프로세서를 포함하며, 실행되는 경우, 예정된 부피의 예칭제 용액을 저장소로부터 분석 셀에 제공하며, 있다면, 예정된 부피의 공용매를 저장소로부터 분석 셀에 제공하고, 상기 공용매는 플루오라이드 이온 특이적 전극 및 기준 전극이 시험 용액과 접촉하도록 시험 용액 중 실질적으로 모든 실리콘 이온과 반응하는 데 필요한 것의 예정된 결합비에서 화학양론적 과량으로, 예정된 농도의 플루오라이드계 시약을 포함하고, 플루오라이드 이온 특이적 전극의 전위를 측정하고, 측정된 전위와 시험 용액 중 예정된 농도의 플루오라이드 이온에 대해 예상된 전위 사이의 차이를 기초로 예칭제 용액 중 실리콘 이온의 농도를 결정한다.

[0043] 인산, 실리콘 화합물 및 물을 포함하는 예칭제 용액 중 복수의 실리콘 화합물의 농도를 결정하기 위한 장비. 상기 장비는, 예정된 부피의 예칭제 용액 및 예정된 부피의, 예정된 농도의 플루오라이드계 시약을 포함하는 공용매를 포함하는 제1 시험 용액을 함유하도록 적응된 제1 분석 셀; 예정된 부피의 예칭제 용액을 포함하는 제2 시험 용액을 함유하도록 적응된 제2 분석 셀; 제1 시험 용액 및 제2 시험 용액에 예정된 부피의 예칭제 용액을 받도록 적응된, 제1 분석 셀 및 제2 분석 셀에 유동적으로 커플링된 저장소; 제1 시험 용액 중 플루오라이드 이온의 농도를 측정하기 위해 제1 분석 셀에 작동적으로 커플링된 플루오라이드 이온 특이적 전극 및 기준 전극; 제2 시험 용액 중 총 실리콘 농도를 측정하기 위해 제2 분석 셀에 작동적으로 커플링된 원소 분석기; 및 유발하도록 작동되는 저장된 지시사항을 갖는 메모리 소자를 갖는 프로세서를 포함하며, 실행되는 경우, 예정된 부피의 예칭제 용액을 저장소로부터 제1 및 제2 분석 셀에 제공하며, 예정된 부피의 공용매를 저장소로부터 제1 분석 셀에 제공하고, 상기 공용매는 플루오라이드 이온 특이적 전극 및 기준 전극이 제1 시험 용액과 접촉하도록 시험 용액 중 실질적으로 모든 실리콘 이온과 반응하는 데 필요한 것의 예정된 결합비에서 화학양론적

과량으로, 예정된 농도의 플루오라이드계 시약을 포함하고, 플루오라이드 이온 특이적 전극의 전위를 측정하고, 측정된 전위와 제1 시험 용액 중 예정된 농도의 플루오라이드 이온에 대해 예상된 전위 사이의 차이를 기초로 제1 에칭제 용액 중 실리콘 이온의 농도를 결정하고, 예정된 부피의 제2 시험 용액을 제2 분석 셀로부터 원소 분석용 원소 분석기에 제공하고, 제2 시험 용액의 총 실리콘 농도를 결정한다.

[0044] 상기 내용은 후속하는 상세한 설명이 보다 양호하게 이해될 수 있도록 본 출원의 특징 및 기술적 이점을 광범위하게 나열하였다. 본 출원의 부가적인 특징 및 이점은 하기에 기재될 것이고, 이는 본 출원의 청구항의 주제를 형성한다. 당업자는 개시된 개념 및 구체적인 구현예가 본 출원의 동일한 목적으로 수행하기 위해 다른 구조를 변형시키거나 설계하기 위한 기초로서 쉽게 이용될 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 당업자는 이러한 등가의 구성이 첨부된 청구항에 제시된 바와 같은 본 출원의 사상 및 범위로부터 벗어나지 않음을 깨달아야 한다. 본 출원의 구성 및 작동 방법 둘 모두로서 본 출원의 특징인 것으로 여겨지는 신규 특징은 하기 설명으로부터 보다 양호하게 이해될 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은 본 개시내용에 따른 방법을 도식적으로 예시하는 흐름도이며;

도 2는 본 개시내용에 따른 방법을 도식적으로 예시하는 흐름도이며;

도 3은 본 개시내용에 따른 방법을 도식적으로 예시하는 흐름도이며;

도 4는 본 개시내용에 따른 방법을 도식적으로 예시하는 흐름도이며;

도 5는 인산 에칭제 용액 중 복수의 실리콘 화합물의 농도를 결정하기 위한 본 개시내용의 장비를 개략적으로 예시하며;

도 6a는 용액의 원소 분석을 포함하여, 인산 에칭제 용액 중 복수의 실리콘 화합물의 농도를 결정하기 위한 본 개시내용의 장비를 개략적으로 예시하며;

도 6b는 용액의 원소 분석을 포함하여, 인산 에칭제 용액 중 복수의 실리콘 화합물의 농도를 결정하기 위한 본 개시내용의 장비를 개략적으로 예시하고;

도 6c는 용액의 원소 분석을 포함하여, 인산 에칭제 용액 중 복수의 실리콘 화합물의 농도를 결정하기 위한 본 개시내용의 장비를 개략적으로 예시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 본 개시내용은 에칭제 용액, 예컨대 실리콘 웨이퍼 에칭제 용액에서 다수의 실리콘 화합물의 선택적 모니터링을 위한 기술을 제공한다. 소정의 구현예에서, 본 개시내용은 특정 실리콘 형태에 대한 실리콘 : 시약 결합비를 선택적으로 다양하게 하기 위한 조건을 제공한다. 나아가, 본 개시내용은 용액 중 실리콘 화합물의 소정의 작용기의 측정을 포함하는 측정, 및 특정 실리콘 화합물에 대한 실리콘 : 시약 결합비의 측정을 포함하는 측정 방법을 제공한다. 이에, 동일한 공정 용액 중 다수의 실리콘 화합물은 유리하게는, 선택적으로 측정되고 모니터링될 수 있다.

[0047] 본 개시내용에서 사용된 기술적 용어는 당업자에게 일반적으로 공지되어 있다. 용어 "표준 첨가"는 일반적으로, 예정된 양의 화학종을 예정된 부피의 용액(예를 들어 시험 용액)에 첨가하는 것을 의미한다. 예정된 양은 예정된 중량의 화학종, 또는 상기 화학종을 함유하는 예정된 부피의 표준 용액일 수 있다. "표준 용액"은 화학 분석에 사용되는 공지된 농도의 시약을 포함하는 용액이다. 부호 "M"은 몰 농도를 의미한다. 보정 데이터는 전형적으로, 보정 곡선 또는 플롯으로서 취급되지만, 이러한 데이터는 특히 컴퓨터에 의해 직접적으로 표로 작성되고 사용될 수 있으며, 용어 "곡선" 또는 "플롯"은 표로 작성된 데이터를 포함한다. 용액 제조 또는 희석에 사용되는 물은 예를 들어, 실질적으로 순수한 물, 탈이온수 또는 증류수를 포함할 수 있다.

[0048] 어구 "예정된 농도"는 용액 중 공지된, 표적 또는 최적 농도를 지칭한다.

[0049] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "약" 또는 "대략"은, 당업자에 의해 결정된 바와 같은 특정 값에 대한 허용 가능한 오차 범위 내를 의미하며, 이는 부분적으로는, 상기 값이 어떻게 측정되거나 결정되는지에 따라, 즉, 측정 시스템의 한계에 의존할 것이다. 예를 들어, "약"은 주어진 값의 20% 이하, 10% 이하, 5% 이하, 및 1% 이하의 범위를 의미할 수 있다.

[0050]

본 개시내용은 용액, 예를 들어 에칭제 용액 중 다수의 실리콘 화합물의 농도를 선택적으로 결정하기 위한 방법 및 장비를 제공한다. 본 개시내용은 비제한적으로 고농도의 인산을 포함하는 실리콘 니트라이드 에칭제 용액의 분석을 포함하여 다양한 에칭제 용액에 적용될 수 있다. 실리콘 니트라이드 에칭제 용액은 약 85% 인산( $H_3PO_4$ )을 포함할 수 있고, 약 165°C의 온도에서 작동될 수 있다. 에칭제 용액의 작동 온도는 부분적으로는, 용액에 존재하는 인산( $H_3PO_4$ )의 퍼센트에 의존할 수 있다. 예를 들어, 용액 중 인산( $H_3PO_4$ )의 퍼센트가 저하함에 따라, 예를 들어 비등(boiling)을 피하기 위해 더 낮은 작동 온도가 사용될 수 있다. 소정의 구현예에서, 에칭제 용액은 약 10% 이상, 약 25% 이상, 약 50% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상 또는 약 95% 이상의 양의 인산( $H_3PO_4$ )을 포함할 수 있다. 특정 구현예에서, 에칭제 용액은 약 80% 내지 약 95%, 약 80% 내지 약 90%, 약 80% 내지 약 85%, 약 80%, 약 85%, 약 90% 또는 약 95%의 양의 인산( $H_3PO_4$ )을 포함할 수 있다. 소정의 구현예에서, 에칭제 용액은 약 150°C 이상, 약 155°C 이상 또는 약 160°C 이상의 온도에서 작동될 수 있다. 특정 구현예에서, 에칭제 용액은 약 150°C 내지 약 200°C, 약 160°C 내지 약 175°C, 약 150°C 내지 약 170°C, 또는 약 150°C, 약 155°C, 약 160°C 또는 약 165°C의 온도에서 작동될 수 있다. 당업자는, 예를 들어 다양한 농도의 구성성분 및 다양한 작동 온도를 갖는 광범위하게 다양한 실리콘 에칭제 용액이 본 개시내용에 사용하기에 적합함을 이해할 것이다.

[0051]

본 개시내용의 예시적인 방법은 플루오라이드 분석을 수행하는 단계를 포함할 수 있다. 플루오라이드 분석은 에칭제 용액 중 실질적으로 모든 실리콘 이온을 화학양론적 과량으로 첨가된 플루오라이드 이온과 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 방법은 추가로, 미반응된 플루오라이드 이온의 농도를 예를 들어 플루오라이드 이온 특이적 전극(ISE)을 통해 측정하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 방법은 추가로, 몇몇 상이한 조건에서 플루오라이드 분석을 반복하는 단계를 포함할 수 있으며, 각각의 조건은 실리콘 : 시약의 상이한 예정된 결합비를 산출한다. 각각의 조건에서, 용액 중 총 실리콘의 농도가 측정될 수 있다. 조건 중 하나는 공용매를 공정 용액에 첨가하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 조건 하에 수득된 실리콘 : 시약의 상이한 결합비 및 측정으로부터, 다수의 실리콘 화합물의 농도가 독립적으로 결정될 수 있다. 따라서, 다수의 실리콘 화합물은 유리하게는, 동일한 공정 용액에서 선택적으로 측정되고 모니터링될 수 있다. 본 개시내용의 방법은 실리콘 니트라이드, 예를 들어 실리콘 디옥사이드 이외의 물질을 에칭시키는 데 사용되는 에칭제 용액에서 상이한 실리콘 형태를 분석하는 데 적용될 수 있다.

[0052]

나아가, 본 개시내용은 다양한 실리콘 형태에 대한 실리콘 : 시약 결합비를 선택적으로 다양하게 하기 위한 소정의 조건을 제공한다. 상이한 예정된 결합비를 갖는 각각의 조건 하에서의 실리콘 농도의 측정은 용액 중 상이한 실리콘 형태의 농도를 결정하는 데 사용될 수 있다. 따라서, 용액 중 각각의 실리콘 형태의 선택적인 측정은, 실리콘 : 시약 결합비를 제공하는 분석 조건 하에서의 측정 및 변형된 실리콘 : 시약 결합비를 제공하는 변형된 분석 조건 하에서의 측정을 포함하여 이중 공정 또는 단일 다중-파트 공정을 통해 결정될 수 있다. 이 중 공정에서, 실리콘 : 시약 결합비가 예정될 수 있고, 에칭제 용액은 공용매 없이 실리콘 농도에 대해 측정될 수 있다. 제2 실리콘 농도 측정은 에칭제 용액에서 상이한 실리콘 : 시약 결합비를 갖는 조건에서, 예를 들어 변형된 실리콘 : 시약 결합비를 제공하는 공용매의 존재 하에 수행될 수 있다. 대안적으로, 실리콘 농도가 공용매 없는 에칭제 용액의 예정된 실리콘 : 시약 결합비에서 측정될 수 있으며, 공용매가 에칭제 용액에 첨가될 수 있고, 변형된 실리콘 : 시약 결합비 하에 실리콘 농도의 부가적인 측정이 결정될 수 있는 단일 다중-파트 공정이 수행될 수 있다. 이에, 2개의 상이한 형태의 실리콘 화합물의 선택적인 측정은 동일한 공정 용액에서 측정될 수 있다. 소정의 구현예에서, 실리콘 : 시약 결합비는 하기에서 더 상세히 고찰된 바와 같이 플루오라이드 분석을 통해 결정될 수 있다. 소정의 구현예에서, 각각의 조건 하에 실리콘 : 시약 결합비가 예정될 수 있다.

[0053]

소정의 구현예에서, 본 개시내용의 예시적인 방법은 하나 이상의 측정 방법, 예를 들어 원소 분석 방법을 수행하고, 용액을 시약과 반응시켜, 다양한 실리콘 형태에 대한 실리콘 : 시약 결합비를 제공하는 단계를 제공한다. 소정의 구현예에서, 용액 중 하나 이상의 실리콘 화합물은 고정된 실리콘 : 시약 결합비를 가질 수 있다. 특정 구현예에서, 용액 중 모든 실리콘 화합물은 고정된 실리콘 : 시약 결합비를 가질 수 있다. 예를 들어, 소정의 구현예에서, 하나 이상의 실리콘 화합물은 실험 조건에 의해 변경되지 않는 실리콘 : 시약 결합비를 가질 수 있다. 특정 구현예에서, 용액은 상이한 실리콘 : 시약 결합비를 갖는 하나 이상의 실리콘 화합물을 포함할 수 있으며, 여기서, 각각의 실리콘 : 시약 결합비는 실험 조건에 의해 변경되지 않을 수 있다. 예를 들어 비제한적으로, 용액은 제1 실리콘 : 시약 결합비를 갖는 제1 실리콘 화합물, 및 상기 제1 실리콘 : 시약 결합비와 상이한 제2 실리콘 : 시약 결합비를 갖는 제2 실리콘 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 구현예에서, 제1 실리콘 :

시약 결합비 및 제2 실리콘 : 시약 결합비는 각각 실험 조건에 의해 변경되지 않을 수 있고, 따라서, "고정"될 수 있다. 하나 이상의 측정 방법, 예를 들어 원소 분석 방법은 용액 화학물질을 개별 원자로 분해시키고, 모든 실리콘 형태에 대해 동일한 민감성을 갖는 소자, 예컨대 실리콘의 총 농도를 제공할 수 있다. 이러한 방법에서, 상이한 실리콘 형태에 대해 동일하지 않은 민감성을 갖는, 실리콘 : 시약 결합비 측정 분석은 용액 중 개별 형태의 실리콘 화합물을 결정하는 데 사용될 수 있다. 이에, 2개의 상이한 형태의 실리콘 화합물의 선택적 측정은 동일한 공정 용액에서 측정될 수 있다. 소정의 구현예에서, 하나 이상의 측정 방법은 실리콘 화합물의 소정의 작용기를 측정하는 방법을 포함할 수 있다.

[0054] 도 1은 본 개시내용에 따른 방법(300)을 개략적으로 예시하는 흐름도이다. 본 개시내용은 용액 중 다수의 실리콘 화합물의 농도를 선택적으로 결정하는 방법을 제공한다. 예시적인 구현예에서, 예정된 부피의 에칭제 용액을 포함하는 시험 용액이 제공될 수 있다. 에칭제 용액은 복수의 실리콘 화합물, 예를 들어, 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물을 포함할 수 있다(310). 플루오라이드계 화합물은 실리콘 : 시약의 제1 결합비를 제공하는 제1 조건에서 시험 용액에 첨가될 수 있다(320). 시험 용액의 제1 측정이 수행될 수 있다. 플루오라이드계 화합물은 실리콘 : 시약의 제2 결합비를 제공하는 제2 조건에서 시험 용액에 첨가될 수 있다(330). 시험 용액의 제2 측정이 수행될 수 있다. 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물의 농도는 제1 결합비 및 제2 결합비의 조건 하에 수행되는 제1 측정 및 제2 측정을 기초로 결정될 수 있다(340). 제1 실리콘 화합물은 제2 실리콘 화합물과 상이할 수 있다. 제1 결합비는 제2 결합비와 상이할 수 있다.

[0055] 도 2는 본 개시내용에 따른 방법(400)을 개략적으로 예시하는 흐름도이다. 본 개시내용은 용액 중 다수의 실리콘 화합물의 농도를 선택적으로 결정하는 방법을 제공한다. 예시적인 구현예에서, 예정된 부피의 에칭제 용액을 포함하는 시험 용액이 제공될 수 있다. 에칭제 용액은 복수의 실리콘 화합물, 예를 들어, 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물을 포함할 수 있다(410). 플루오라이드계 화합물은 실리콘 : 시약의 제1 결합비를 제공하는 시험 용액에 첨가될 수 있다(420). 시험 용액의 제1 측정이 수행될 수 있다. 예정된 부피의 공용매는 실리콘 : 시약의 제2 결합비를 제공하는 시험 용액에 첨가될 수 있다(430). 시험 용액의 제2 측정이 수행될 수 있다. 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물의 농도는 제1 결합비 및 제2 결합비의 조건 하에 수행되는 제1 측정 및 제2 측정을 기초로 결정될 수 있다(440). 제1 실리콘 화합물은 제2 실리콘 화합물과 상이할 수 있다. 제1 결합비는 제2 결합비와 상이할 수 있다. 도 3은 본 개시내용에 따른 방법(500)을 개략적으로 예시하는 흐름도이다. 본 개시내용은 용액 중 다수의 실리콘 화합물의 농도를 선택적으로 결정하는 방법을 제공한다. 예시적인 구현예에서, 예정된 부피의 에칭제 용액을 포함하는 시험 용액이 제공될 수 있다. 에칭제 용액은 복수의 실리콘 화합물, 예를 들어, 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물을 포함할 수 있다(510). 특정 구현예에서, 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물은 상이한 화합물일 수 있다. 소정의 구현예에서, 시험 용액은 제1 부분 및 제2 부분을 가질 수 있다. 측정 방법은 예를 들어 총 실리콘 농도를 측정하고 제1 측정을 제공하기 위해 시험 용액의 제1 부분 상에서 수행될 수 있다(520). 소정의 구현예에서, 측정 방법은 제1 부분의 전처리 후 시험 용액의 제1 부분 상에서 수행될 수 있다. 전처리는 예를 들어 시험 용액의 희석을 포함할 수 있다. 특정 구현예에서, 시험 용액의 제1 부분은 약 1/2 내지 약 1/1000까지, 또는 약 1/10까지 예비희석될 수 있다. 대안적인 구현예에서, 시험 용액은 전처리 없이 측정 방법에 제공될 수 있다. 하나 이상의 플루오라이드계 화합물은 실리콘 : 시약의 결합비를 제공하는 시험 용액의 제2 부분에 첨가될 수 있고(530), 시험 용액의 제2 측정이 수행될 수 있다. 소정의 구현예에서, 시험 용액의 제1 부분의 측정 방법 및 시험 용액의 제2 부분과 하나 이상의 플루오라이드계 화합물의 반응은 동일한 분석 셀에서 이루어질 수 있다. 대안적인 구현예에서, 시험 용액의 제1 부분의 측정 방법 및 시험 용액의 제2 부분과 하나 이상의 플루오라이드계 화합물의 반응은 상이한 분석 셀에서 이루어질 수 있다. 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물의 농도는 제1 측정 및 제2 측정을 기초로 결정될 수 있다(540).

[0056] 도 4는 본 개시내용에 따른 예시적인 방법(600)을 개략적으로 예시하는 흐름도이다. 본 개시내용은 용액 중 다수의 실리콘 화합물의 농도를 선택적으로 결정하는 방법을 제공한다. 예시적인 구현예에서, 예정된 부피의 에칭제 용액을 포함하는 시험 용액이 제공될 수 있다. 에칭제 용액은 복수의 실리콘 화합물, 예를 들어, 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물을 포함할 수 있다(610). 특정 구현예에서, 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물은 상이한 화합물일 수 있다. 소정의 구현예에서, 시험 용액은 제1 부분 및 제2 부분을 가질 수 있다. 원소 분석은 예를 들어 총 실리콘 농도를 측정하고 제1 측정을 제공하기 위해 시험 용액의 제1 부분 상에서 수행될 수 있다(620). 소정의 구현예에서, 원소 분석은 제1 부분의 전처리 후 시험 용액의 제1 부분 상에서 수행될 수 있다. 전처리는 예를 들어 시험 용액의 희석을 포함할 수 있다. 소정의 구현예에서, 시험 용액의 제1 부분의 전처리는 물과의 예비희석을 포함할 수 있다. 특정 구현예에서, 시험 용액의 제1 부분은 약 1/2

내지 약 1/1000까지, 또는 약 1/10까지 예비회석될 수 있다. 대안적인 구현예에서, 시험 용액은 전처리 없이 원소 분석에 제공될 수 있다. 하나 이상의 플루오라이드계 화합물은 실리콘 : 시약의 결합비를 제공하는 시험 용액의 제2 부분에 첨가될 수 있고(630), 시험 용액의 제2 측정이 수행될 수 있다. 소정의 구현예에서, 시험 용액의 제1 부분의 원소 분석 및 시험 용액의 제2 부분과 하나 이상의 플루오라이드계 화합물의 반응은 동일한 분석 셀에서 이루어질 수 있다. 대안적인 구현예에서, 시험 용액의 제1 부분의 원소 분석 및 시험 용액의 제2 부분과 하나 이상의 플루오라이드계 화합물의 반응은 상이한 분석 셀에서 이루어질 수 있다. 제1 실리콘 화합물 및 제2 실리콘 화합물의 농도는 제1 측정 및 제2 측정을 기초로 결정될 수 있다(640).

[0057] 소정의 구현예에서, 측정 방법은 원소 분석, 예를 들어 총 실리콘 농도의 원소 분석, 총 탄소 농도 및 이의 유도체(예를 들어 총 유기 탄소, 총 무기 탄소, 및 총 퍼지 불가능한(non-purgeable) 유기 탄소)의 원소 분석, 총 질소 농도 및 이의 유도체(예를 들어 암모니아, 유기 질소 및 환원 질소)의 원소 분석, 또는 총 황 농도 및 이의 유도체의 원소 분석 등을 포함할 수 있다. 소정의 구현예에서, 측정 방법은 실리콘 화합물의 소정의 작용기를 측정하는 방법을 포함할 수 있다. 예를 들어 비제한적으로, 측정 방법은 자외선-가시광 근적외/적외선 분광법(UV-Vis-NIR-IR), 라만 분광법, 전위측정법(potentiometry), 전압전류법(voltammetry), 표면 장력 또는 크로마토그래피를 포함할 수 있다. 당업자는, 광범위하게 다양한 측정 방법이 본 개시내용에 사용하기에 적합함을 이해할 것이다.

[0058] 소정의 구현예에서, 원소 분석은 예를 들어, AAS/AES 원자 흡광도 및 원자 방출 분광법, 질량-분광법 디펙터 (mass-spectroscopy defector)가 있는 ICP-OES/ICP-AES 유도 결합 플라즈마, 또는 MP-마이크로파 플라즈마에 의해 수행될 수 있다. 당업자는, 광범위하게 다양한 원소 분석 방법이 본 개시내용에 사용하기에 적합함을 이해할 것이다.

[0059] 소정의 구현예에서, 하나 이상의 추가의 방법은 본 개시내용의 방법 외에도 예칭제 용액 상에서 수행될 수 있다. 예를 들어 비제한적으로, 이러한 방법은 예칭제 용액을 예를 들어 입자 특징화(예를 들어 계수, 크기 또는 화학적 조성) 또는 용해된 오염물질 특징화(예를 들어 오염물질의 식별 또는 오염물질의 농도)에 의해 추가로 특징화할 수 있다. 당업자는 예칭제 용액 상에서 광범위하게 다양한 추가의 방법이 본 개시내용과 조합되어 사용될 수 있음을 이해할 것이다.

[0060] 예정된 부피의 예칭제 용액은 예를 들어 주사기, 메스 플라스크(volumetric flask) 또는 메스 실린더(graduate cylinder)를 사용하여 수동적으로, 또는 예를 들어 자동 주사기 또는 계량 펌프를 통해 자동적으로 제공될 수 있다. 예칭제 용액은 하나 이상의 실리콘 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 예칭제 용액은 오르가노-실리케이트, 무기 실리케이트 또는 실리콘 디옥사이드 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 소정의 구현예에서, 예칭제 용액은 상이한 실리콘 화합물을 포함한다. 예를 들어 소정의 구현예에서, 예칭제 용액은 실리콘 디옥사이드 및 오르가노-실리케이트를 포함할 수 있다.

[0061] 소정의 구현예에서, 예칭제 용액은 인산을 포함할 수 있다. 소정의 구현예에서, 하나 이상의 실리콘 화합물은 인산(예를 들어 10-100 중량% 인산)에 존재할 수 있다. 소정의 구현예에서, 하나 이상의 실리콘 화합물을 포함하는 인산은 실리콘 니트레이트의 선택적 예칭에 사용될 수 있다. 특정 구현예에서, 하나 이상의 실리콘 화합물을 포함하는 인산은 선택적 예칭 및 마이크로전자 장치의 제조에 사용될 수 있다.

[0062] 하나 이상의 플루오라이드계 화합물은 공지된 중량의 고체 화합물을 포함할 수 있고, 예정된 농도의 플루오라이드 이온을 포함할 수 있다. 대안적으로, 예정된 농도의 플루오라이드 이온은 시험 용액에 예를 들어, 예정된 부피의 표준 플루오라이드 용액으로서 첨가될 수 있다. 플루오라이드 이온은 수용액에서 해리되는 경향이 있는 임의의 플루오라이드 화합물, 예를 들어 HF, LiF, NaF, KF, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>F, TMAF, TEAF 및 이들의 혼합물의 일부로서 첨가될 수 있다. 플루오라이드계 화합물을 시험 용액에 첨가하는 데 있어서, 시험 용액 중 플루오라이드 이온의 농도는 임의의 적합한 기전에 의해 측정될 수 있다. 소정의 구현예에서, 플루오라이드 이온의 농도는 플루오라이드 이온 특이적 전극(ISE)을 사용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, 플루오라이드 이온은 이온 크로마토그래피, 모세관 전기영동 또는 전기화학 방법에 의해 측정될 수 있다. 플루오라이드 이온은 예를 들어 플루오라이드 이온 특이적 전극(ISE) 및 기준 전극을 시험 용액과 접촉되도록 놓고, 플루오라이드 ISE의 전위를 기준 전극에 비해 측정함으로써 시험 용액 내에서 측정될 수 있다. 소정의 구현예에서, 플루오라이드 ISE 및 기준 전극은 별개의 전극일 수 있다. 대안적인 구현예에서, 플루오라이드 ISE 및 기준 전극은 조합 전극에서 조합될 수 있다.

[0063] 소정의 구현예에서, 시험 용액은 예정된 부피의 공용매를 추가로 포함할 수 있다. 예정된 부피의 공용매는 예를 들어 주사기, 메스 플라스크 또는 메스 실린더를 사용하여 수동적으로, 또는 예를 들어 자동 주사기 또는 계

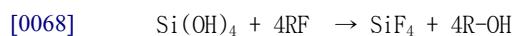
량 펌프를 통해 자동적으로 제공될 수 있다. 공용매의 존재는 불소화를 위한 경쟁 조건을 생성할 수 있고, 실리콘 : 시약 결합비(예를 들어 1:2 내지 1:1)를 변형시킬 수 있다. 따라서, 공용매의 존재는 변형된 실리콘 : 시약 결합비를 제공할 수 있다. 소정의 구현예에서, 공용매는 수성일 수 있다. 대안적인 구현예에서, 공용매는 비-수성일 수 있다. 공용매는 개별 화학물질이거나 또는 시약과 예비-배합될 수 있다. 소정의 구현예에서, 공용매는 물, 예를 들어 탈이온수를 포함할 수 있다. 소정의 구현예에서, 공용매는 카르복실산, 셀론산 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 시험 용액은 아세트산, 프로피온산, 메탄솔론산, 이의 치환된 유도체 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 공용매를 추가로 포함할 수 있다.

[0064] 소정의 구현예에서, 시험 용액의 실리콘 : 시약 결합비는 공용매의 존재 하에 시험 용액의 실리콘 : 시약 결합비와 상이할 수 있다. 소정의 구현예에서, 실리콘 : 시약 결합비는 약 1:2 또는 약 1:1일 수 있다. 특정 구현 예에서, the 실리콘 : 시약 결합비는 약 1:6, 약 1:5, 약 1:4, 또는 약 1:3일 수 있다.

[0065] 시험 용액 중 다수의 실리콘 화합물의 농도는, 공용매의 존재와 함께 및 존재 없이 시험 용액을 제공함으로써 수득될 수 있는 상이한 실리콘 : 시약 결합비 조건에서 측정된 실리콘 농도로부터 결정될 수 있다. 본원에 사용된 분석 방법은 부분적으로는, Shalyt 등의 미국 특허 8,008,087의 개시내용을 기초로 한다. 본 개시내용의 분석 방법은 실리콘 화합물을 플루오라이드계 시약과 반응시키는 것을 기초로 할 수 있다.

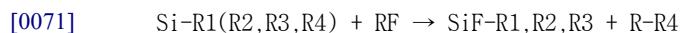


[0067]  $\text{SiO}_2/\text{Si}(\text{OH})_4$ 에 대해, 모든 4개의 Si-OH 화학 결합은 플루오라이드에 의해 치환될 수 있다.



[0069] 실리콘 디옥사이드 이외의 실리콘 화합물, 예컨대 오르가노-실리케이트는 전형적으로, 더 강한 분자 결합을 가질 수 있고, 4중(quadruple) 불소화를 방지할 수 있다.

[0070] 예를 들어,  $\text{Si}-\text{R1}(\text{R2}, \text{R3}, \text{R4}) + 2 \text{ RF} \rightarrow \text{SiF}_2-\text{R1}, \text{R2} + \text{R}-\text{R3} + \text{R}-\text{R4}$ 에서, 단지 2개의 결합이 불소화된다. 상기 제공된 바와 같이, 시험 용액에서 공용매의 첨가는 불소화를 위한 경쟁 조건을 제공할 수 있고, 용액에서 실리콘 : 시약 결합비(예를 들어 약 1:2 내지 약 1:1)를 변화시킨다.



[0072] 시험 용액에서 각각의 실리콘 형태의 선택적 측정은 방정식 1 내지 4에 제공된 바와 같이 결정될 수 있다.

[0073]  $T_1 = \text{Si}_a + g_1 * \text{Si}_b \quad (1)$

[0074]  $T_2 = \text{Si}_a + g_2 * \text{Si}_b \quad (2)$

[0075]  $\text{Si}_b = (T_1 - T_2) / (g_1 - g_2) \quad (3)$

[0076]  $\text{Si}_a = T_1 - g_1 * \text{Si}_b \quad (4)$

[0077] 여기서,  $T_1$ 은 표준 조건(즉, 제1 조건) 하에서의 총 실리콘(Si) 농도이고,  $T_2$ 는 변형된 조건 하에서의(예를 들어 제2 조건으로서 공용매의 존재 하에서의) 총 실리콘(Si) 농도이며,  $\text{Si}_a$ 는 실리콘 디옥사이드( $\text{SiO}_2$ )로부터의 실리콘(Si) 농도이고,  $\text{Si}_b$ 는 대안적인 실리콘 화합물로부터의 실리콘(Si)의 실리콘(Si) 농도이며,  $g_1$ 은 표준 조건(즉, 제1 조건) 하에 대안적인 실리콘 화합물의 플루오라이드(F) 결합비 / 실리콘 디옥사이드( $\text{SiO}_2$ )의 플루오라이드(F) 결합비이고,  $g_2$ 는 변형된 조건 하에서의(예를 들어 제2 조건으로서 공용매의 존재 하에서의) 대안적인 실리콘(Si) 화합물의 플루오라이드(F) 결합비 / 실리콘 디옥사이드( $\text{SiO}_2$ )의 플루오라이드(F) 결합비이다.

[0078] 소정의 구현예에서, 시험 용액은 예정된 부피의 물을 추가로 포함할 수 있다. 물은 예를 들어, 예칭제를 시험 용액에 희석시키기 위해 첨가될 수 있다. 실리콘 니트라이드를 예칭하는 데 사용되는 인산 예칭제의 희석은 플루오라이드 ISE 반응의 재현성 및 선형성(linearity)을 개선할 수 있다. 소정의 구현예에서, 플루오라이드계 화합물은, 예정된 농도의 플루오라이드 이온이 예정된 부피의 첨가된 물의 일부로서 시험 용액에 첨가될 수 있도록, 첨가된 물에 용해되어 표준 플루오라이드 이온 용액을 제공할 수 있다. 대안적으로, 시험 용액에서 인산을 희석시키기 위해 첨가되는 예정된 부피의 물의 적어도 일부는 실질적으로 순수한 물로서 첨가될 수 있다.

[0079]

도 5는 예칭제 용액(111)에서 복수의 실리콘 화합물의 농도를 결정하기 위한 본 개시내용의 예시적인 장비(10)를 개략적으로 예시한다. 상기 장비(10)는 시험 용액(102)을 함유하는 분석 셀(101)을 포함할 수 있다. 시험 용액(102)은 예정된 부피의 예칭제 용액(111) 및 예정된 농도의 플루오라이드계 시약(131)을 포함할 수 있다. 시험 용액(102)은 예정된 부피의 공용매(171)를 (단독으로 또는 플루오라이드계 시약과 예비-배합되어) 추가로 포함할 수 있다. 상기 장비(10)는 또한, 예칭제 용기(112)에 함유된 예정된 부피의 예칭제 용액(111)을 시험 용액(102)에 제공하기 위한 기전(110); 예정된 농도의 플루오라이드계 시약(예를 들어 표준 플루오라이드 용액)(131)을 시험 용액(102)에 첨가하기 위한 기전(130); 및 예정된 농도의 공용매(171)를 (단독으로 또는 플루오라이드계 시약과 예비-배합되어) 시험 용액(102)에 첨가하기 위한 기전(170)을 포함할 수 있다. 소정의 구현 예에서, 예칭제 용기(112)는 분석 셀(101)에 유통적으로 커플링되고 시험 용액으로의 예정된 부피의 예칭제 용액을 받도록 적응된 저장소를 포함할 수 있다. 추가의 기전(140)은 시험 용액(102) 중 플루오라이드 이온의 농도를 측정하도록 제공될 수 있다. 메모리 소자(152)를 갖는 컴퓨팅 장치(151)는 적절한 기계적 및 전기적 접속(interfacing), 시험 용액(102)의 상기 언급된 제공: 시험 용액(102)으로의 플루오라이드계 시약(131)의 첨가, 시험 용액(102) 중 플루오라이드 이온의 예정된 농도와 측정된 농도의 차이, 시험 용액(102) 중 플루오라이드 이온의 측정 및 예칭제 용액(111) 중 실리콘 농도의 결정을 통해 실행되도록 작동적인 저장된 지시사항이 제공될 수 있다. 분석 셀(101)은 예를 들어 전극에 대한 피드스루(feedthrough)(도 5에 제시된 바와 같음)와 함께 개방형 비커 또는 밀폐형 셀을 포함하여 임의의 적합한 형상일 수 있고, 예를 들어 임의의 적합한 물질, 유리 또는 폴리올레핀 플라스틱을 포함할 수 있다.

[0080]

소정의 구현 예에서, 시험 용액의 일부는 전달 장치를 통해 원소 분석에 제공될 수 있다. 시험 용액의 일부는 전처리 없이 제공될 수 있거나, 또는 대안적으로 원소 분석 전에 분석 셀 내에서 전처리될 수 있다. 전처리는 예를 들어 시험 용액의 일부의 희석을 포함할 수 있다. 소정의 구현 예에서, 희석제는 물을 포함할 수 있다. 특정 구현 예에서, 시험 용액의 일부는 약 1/2 내지 약 1/1000, 또는 약 1/10의 예비희석비까지 희석될 수 있다. 소정의 구현 예에서, 시험 용액의 일부는 분석 셀(101) 내에서 전처리될 수 있다. 대안적인 구현 예에서, 시험 용액의 일부는 상기 분석 셀(101)과 상이한 분석 셀 내에서 전처리될 수 있다. 이러한 장비의 비제한적인 구현 예는 도 6a 내지 도 6c에 제공되고, 하기에서 더 상세히 고찰된다.

[0081]

도 6a는 예칭제 용액 중 복수의 실리콘 화합물의 농도를 결정하기 위한 본 개시내용의 예시적인 장비(20)를 개략적으로 예시한다. 상기 장비(20)는 시험 용액(102)을 함유하는 분석 셀(101)을 포함할 수 있다. 시험 용액(102)은 예정된 부피의 예칭제 용액을 포함할 수 있다. 소정의 구현 예에서, 시험 용액(102)은 제1 부분 및 제2 부분을 포함할 수 있다. 예칭제 용액의 제1 부분 및 제2 부분은 동일한 분석 셀(101)에 제공될 수 있다. 상기 장비(20)는 분석 셀(101)에 커플링된 장치(190)를 추가로 포함할 수 있다. 상기 장치(190)는 시험 용액(102)의 제1 부분을 원소 분석기(200)에 전달하도록 배치될 수 있다. 원소 분석기(200)는 장치(190)에 커플링될 수 있다. 원소 분석기(200)는 예를 들어 총 실리콘의 농도에 대해 시험 용액(102)의 제1 부분의 원소 분석을 수행하도록 배치될 수 있다. 소정의 구현 예에서, 시험 용액(102)의 제1 부분은 원소 분석기(200)에서 원소 분석 전에 전처리될 수 있다. 대안적인 구현 예에서, 원소 분석은 시험 용액(102)의 제1 부분 상에서 이의 전처리 없이 수행될 수 있다. 하나 이상의 플루오라이드계 화합물은 시험 용액(102)의 제2 부분에 첨가될 수 있고, 실리콘 : 시약의 결합비가 측정될 수 있다. 대안적인 구현 예에서, 원소 분석기(200)는 시험 용액의 제1 부분의 측정 방법을 수행하도록 배치될 수 있다. 소정의 구현 예에서, 측정 방법은 실리콘 화합물의 소정의 작용기를 측정하는 방법을 포함할 수 있다.

[0082]

도 6b는 예칭제 용액에서 복수의 실리콘 이온의 농도를 결정하기 위한 본 개시내용의 예시적인 장비(30)를 개략적으로 예시한다. 상기 장비(30)는 하나 이상의 분석 셀을 포함할 수 있다. 소정의 구현 예에서, 상기 장비(30)는 제1 분석 셀(101) 및 제2 분석 셀(101a)을 포함할 수 있다. 상기 제1 분석 셀(101)은 제1 시험 용액(102)을 포함할 수 있다. 제2 분석 셀(101a)은 제2 시험 용액(102a)을 포함할 수 있다. 소정의 구현 예에서, 제1 시험 용액(102) 및 제2 시험 용액(102a)은 동일한 용액일 수 있다. 소정의 구현 예에서, 제1 분석 셀 및 제2 분석 셀(101 및 101a)은 각각 예칭제 용기(112)에 함유된 예정된 부피의 예칭제 용액(111)을 포함할 수 있다. 장비(30)는 예정된 양의 예칭제 용액(111)을 제1 분석 셀 및 제2 분석 셀(101 및 101a)에 제공하기 위한 제1 장치(110) 및 제2 장치(110a)를 추가로 포함할 수 있다. 소정의 구현 예에서, 예칭제 용액(111)은 제1 저장소(132) 및 제2 저장소(132a)로부터 제공될 수 있으며, 상기 저장소는 각각 예칭제 용기(112)에 커플링되고 예칭제 용액(111)을 받고 저장하도록 배치된다. 제1 저장소(132)는 제1 분석 셀(101)에 커플링될 수 있는 제1 장치(110)에 커플링될 수 있다. 제2 저장소(132a)는 제2 분석 셀(101a)에 커플링될 수 있는 제2 장치(110a)에 커플링될 수 있다.

[0083]

소정의 구현예에서, 장비(30)는 제2 시험 용액(102a)을 포함하는 제2 분석 셀(101a)에 커플링된 장치(190)를 추가로 포함할 수 있다. 상기 장치(190)는 제2 시험 용액(102a)을 원소 분석기(200)에 전달하도록 배치될 수 있다. 원소 분석기(200)는 상기 장치(190)에 커플링될 수 있다. 원소 분석기(200)는 예를 들어 총 실리콘의 농도에 대해 제2 시험 용액(102a)의 원소 분석을 수행하도록 배치될 수 있다. 소정의 구현예에서, 제2 시험 용액(102a)은 원소 분석기(200)에서 원소 분석 전에 전처리될 수 있다. 대안적인 구현예에서, 원소 분석은 제2 시험 용액(102a) 상에서 이의 전처리 없이 수행될 수 있다. 하나 이상의 플루오라이드계 화합물은 제1 분석 셀(101)에서 제1 시험 용액(102)에 첨가될 수 있고, 실리콘 : 시약의 결합비가 측정될 수 있다. 따라서, 특정 구현예에서, 장비(30)는 용액이 상이한 분석 셀에 제공되는 하나 이상의 분석 셀을 제공할 수 있다. 대안적인 구현예에서, 원소 분석기(200)는 시험 용액의 제1 부분의 측정 방법을 수행하도록 배치될 수 있다. 소정의 구현예에서, 측정 방법은 실리콘 화합물의 소정의 작용기를 측정하는 방법을 포함할 수 있다.

[0084]

소정의 구현예에서, 상기 장비(30)는 순수한 물의 첨가를 위한 하나 이상의 희석 장치를 추가로 포함할 수 있다. 하나 이상의 희석 장치는 물 저장소(122)로부터 분석 셀(101, 101a)로의 물(121)의 계량된 유동을 제공하여, 시험 용액(102, 102a)으로의 물(121)의 예정된 부피 분획을 제공하도록 작동될 수 있다. 물(121)의 자동 전달을 위해, 하나 이상의 희석 장치는 예를 들어, 물 저장소(122)와 제1 및 제2 분석 셀(101, 101a) 사이에서 진행하는 하나 이상의 파이프(123)에 연결될 수 있다. 특정 구현예에서, 장비(30)는 제1 희석 장치(120) 및 제2 희석 장치(120a)를 포함할 수 있다. 제1 희석 장치(120)는 제1 분석 셀(101)에 커플링될 수 있다. 제2 희석 장치(120a)는 제2 분석 셀(101a)에 커플링될 수 있다. 특정 구현예에서, 장비(30)는 제1 파이프(123) 및 제2 파이프(123a)를 포함할 수 있다. 제1 파이프 및 제2 파이프(123, 123a)는 물 저장소(122)에 커플링될 수 있다. 제1 파이프(123)는 제1 분석 셀(101)에 커플링된 제1 희석 장치(120)에 커플링될 수 있다. 제2 파이프(123a)는 제2 분석 셀(101a)에 커플링된 제2 희석 장치(120a)에 커플링될 수 있다.

[0085]

도 6c는 예칭제 용액 중 복수의 실리콘 이온의 농도를 결정하기 위한 본 개시내용의 예시적인 장비(40)를 개략적으로 예시한다. 상기 장비(40)는 시험 용액(102)을 함유하는 분석 셀(101)을 포함할 수 있다. 시험 용액(102)은 예칭제 용기(112)에 함유된 예정된 부피의 예칭제 용액(111)을 포함할 수 있다. 상기 장비(40)는 예정된 양의 예칭제 용액(111)을 제1 분석 셀(101)에 제공하기 위한 제1 장치(110)를 추가로 포함할 수 있다. 소정의 구현예에서, 예칭제 용액(111)은 예칭제 용기(112)에 커플링되고 상기 예칭제 용액(111)을 받고 저장하도록 배치된 저장소(132)로부터 제공될 수 있다. 제1 저장소(132)는 분석 셀(101)에 커플링될 수 있는 장치(110)에 커플링될 수 있다. 소정의 구현예에서, 분석 셀에는 예칭제 용액(111)의 제1 부분이 제공될 수 있다. 장비(40)는 예칭제 용기(112)에 커플링된 장치(190)를 추가로 포함할 수 있다. 상기 장치(190)는 예칭제 용액(111)의 제2 부분을 원소 분석기(200)에 전달하도록 배치될 수 있다. 원소 분석기(200)는 장치(190)에 커플링될 수 있다. 원소 분석기(200)는 예를 들어 총 실리콘의 농도에 대해 예칭제 용액(111)의 제2 부분의 원소 분석을 수행하도록 배치될 수 있다. 따라서, 소정의 구현예에서, 시험 용액(102)은 원소 분석 전에 전처리되지 않는다. 하나의 부분은 플루오라이드 분석 셀(101)에 관한 것이다. 하나 이상의 플루오라이드계 화합물은 제1 분석 셀(101)에 함유된 시험 용액(102)에 첨가될 수 있고, 실리콘 : 시약의 결합비가 측정될 수 있다. 대안적인 구현예에서, 원소 분석기(200)는 시험 용액의 제1 부분의 측정 방법을 수행하도록 배치될 수 있다. 소정의 구현예에서, 측정 방법은 실리콘 화합물의 소정의 작용기를 측정하는 방법을 포함할 수 있다.

[0086]

예칭제 용기(112) 중 예정된 부피의 예칭제 용액(111)을 분석 셀(101) 중 시험 용액(102)에 제공하기에 적합한 기전(110)은 예를 들어 수동 전달을 위한 주사기, 메스 플라스틱 또는 메스 실린더, 또는 예를 들어 자동 전달을 위한 연관된 배관(plumbing) 및 배선(wiring)을 갖는 계량 펌프를 포함할 수 있다(예를 들어 도 5에 제시된 바와 같음). 예정된 부피의 예칭제 용액(111)의 전달은 또한, 자동 수위 센서에 의해 검출되는 미리 설정된(preset) 수위까지 수행될 수 있다. 예칭제 용기(112)는 생산 예칭제 탱크 또는 예칭제 저장소일 수 있다. 예칭제 용액(111)의 자동 전달을 위해, 기전(110)은 예를 들어, 예칭제 용기(112)와 분석 셀(101) 사이에서 진행하는 파이프(113)에 연결될 수 있다.

[0087]

플루오라이드계 시약은 예를 들어 수용액, HF, LiF, NaF,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ , TMAF, TEAF 등 및 이들의 혼합물에서 해리되는 경향이 있는 임의의 적합한 플루오라이드 화합물의 일부로서 시험 용액(102)에 첨가될 수 있다. 예정된 농도의 플루오라이드계 시약은 공지된 중량의 고체 화합물의 일부로서 또는 시약 저장소(132)에 함유된 예정된 부피의 표준 플루오라이드 용액(131)으로서 시험 용액(102)에 첨가될 수 있다(예를 들어 도 5에 제시된 바와 같음). 표준 플루오라이드계 시약 용액을 통한 예정된 농도의 플루오라이드 이온의 첨가는, 시약이 일반적으로 액체로서 더 용이하게 취급되기 때문에 바람직하고, 예칭제 용액의 희석은 임의의 경우 보다 재현 가능한 플루

오라이드 ISE 측정을 제공하는 경향이 있다.

[0088] 용기(172)에 함유된 예정된 부피의 공용매(171)(단독으로 또는 플루오라이드계 시약과 예비-배합되어)를 분석 셀(101) 중 시험 용액(102)에 제공하기에 적합한 기전(170)은 예를 들어 수동 전달을 위한 주사기, 메스 플라스크 또는 메스 실린더, 또는 예를 들어 자동 전달을 위한 연관된 배관 및 배선을 갖는 계량 펌프를 포함할 수 있다(예를 들어 도 5에 제시된 바와 같음). 예정된 부피의 공용매(171)의 전달은 또한, 자동 수위 센서에 의해 검출되는 미리 설정된 수위까지 수행될 수 있다. 용기(172)는 저장소일 수 있다. 공용매(171)의 자동 전달을 위해, 기전(170)은 예를 들어, 용기(172)와 분석 셀(101) 사이에서 진행하는 파이프(173)에 연결될 수 있다.

[0089] 시약 저장소(132)로부터의 예정된 부피의 표준 플루오라이드 용액(131)을 분석 셀(101) 중 시험 용액(102)에 제공하기에 적합한 기전(130)은 예를 들어 수동 전달을 위한 주사기, 메스 플라스크 또는 메스 실린더, 또는 예를 들어 자동 전달을 위한 연관된 배관 및 배선을 갖는 계량 펌프를 포함할 수 있다(예를 들어 도 5에 제시된 바와 같음). 예정된 부피의 표준 플루오라이드 용액(131)의 전달은 또한, 자동 수위 센서에 의해 검출되는 미리 설정된 수위까지 수행될 수 있다. 표준 플루오라이드 용액(131)의 자동 전달을 위해, 기전(130)은 예를 들어, 시약 저장소(132)와 분석 셀(101) 사이에서 진행하는 파이프(133)에 연결될 수 있다.

[0090] 시험 용액(102) 중 예정된 농도의 첨가된 플루오라이드 이온 및 예정된 희석비의 예칭제 용액(111)은 고체 플루오라이드 화합물, 표준 플루오라이드-함유 시약 용액, 및 용매, 예컨대 물의 임의의 적합한 조합의 첨가에 의해 제공될 수 있다. 순수한 물이 예를 들어 첨가될 수 있으며, 따라서, 시약 용액은 운송(shipping) 및 취급 비용을 최소화하기 위해 농축물로서 제공될 수 있다. 순수한 물의 첨가를 위해, 장비는: 예정된 부피 분획의 물(121)을 시험 용액(102)에 제공하기 위해 물 저장소(122)로부터 분석 셀(101)로 물(121)의 계량 유동을 제공하도록 작동되는 희석 장치(120)를 추가로 포함할 수 있다. 희석 장치(120)는 예를 들어 수동 전달을 위한 주사기, 메스 플라스크 또는 메스 실린더, 또는 예를 들어 자동 전달을 위한 연관된 배관 및 배선을 갖는 계량 펌프를 포함할 수 있다(예를 들어 도 5에 제시된 바와 같음). 물(121)의 자동 전달을 위해, 희석 장치(120)는 예를 들어, 물 저장소(121)와 분석 셀(101) 사이에서 진행하는 파이프(113)에 연결될 수 있다. 컴퓨팅 장치(151)는 희석 장치(120)를 조절하도록 작동될 수 있다.

[0091] 시험 용액(102) 중 플루오라이드 이온의 농도를 측정하기에 적합한 기전(140)은 바람직하게는, 시험 용액(102)과 접촉해 있는 플루오라이드 이온 특이적 전극(141) 및 기준 전극(142), 및 2개의 전극 사이의 전위를 측정하기 위한 전압계(143)를 포함한다. 적합한 기준 전극 및 플루오라이드 이온 특이적 전극은 당업계에 잘 공지되어 있고, 상업적으로 입수 가능하다. 전형적인 기준 전극은 예를 들어 실버-실버 클로라이드 전극(SSCE), 포화된 칼로멜 전극(SCE), 머큐리-머큐리 설페이트 전극을 포함한다. 이중 연접(double junction)은 예칭제 용액 화학종(전극 전위에서 드리프트(drift)를 유발할 수 있음)에 의한 전극 용액의 오염을 최소화하기 위해 하나 이상의 전극에 사용될 수 있다. 플루오라이드 이온 특이적 전극(141) 및 기준 전극(142)은 별개의 전극일 수 있거나 또는 조합 전극에서 조합될 수 있다.

[0092] 플루오라이드 ISE 측정이 완료된 후, 시험 용액(102)은 바람직하게는 폐기 파이프(163)를 통해 폐기 용기(162)내로 유동된다. 실리콘 결정 사이에, 분석 셀(101)은 바람직하게는 예를 들어 물로 행궈진다. 분석 셀(101)은 희석 장치(120)에 의해 또는 별개의 행굼 시스템에 의해 제공된 물을 사용하여 행궈질 수 있다. 폐기물(160)이 버려질 수 있다.

[0093] 플루오라이드 ISE 보정 및 측정은 항온, 바람직하게는 실온 또는 실온 근처에서 수행되어야 하며, 및/또는 플루오라이드 ISE 전위는 시험 용액(102)의 온도에서 유의한 변화를 위해 교정되어야(corrected) 한다. 소정의 구현예에서, 본 개시내용의 장비(10, 20, 30 및 40)는 시험 용액(102)의 온도를 측정하기 위해 온도 센서(180)를 추가로 포함한다. 온도 센서(180)는 예를 들어 온도계, 열전대(thermocouple)(도 5에 제시된 바와 같음), 서미스터(thermistor) 또는 NIR 분광계를 포함하여 임의의 적합한 유형일 수 있다. 컴퓨팅 장치(151)는 온도 센서(180)로부터 온도 데이터를 획득하고, 플루오라이드 이온 특이적 전극(141)에 대해 측정된 전위를 온도 효과에 대해 교정하여 시험 용액(102) 중 플루오라이드 농도의 보다 정확한 결정을 제공하도록 작동될 수 있다.

[0094] 실리콘 니트라이드 예칭제 용액이 고온(> 150°C)에서 작동하므로, 예정된 부피의 예칭제 용액(111)을 신속하게 냉각시키기 위한 기전은 분석 시간을 유의하게 단축시킬 수 있다. 임의의 적합한 냉각 기전이 사용될 수 있다. 예를 들어, 도 5에 제시된 바와 같이, 예칭제 탱크(112)로부터 분석 셀(101)로 유동되는 예칭제 용액(111)은 냉각 장치(183)를 통과할 수 있으며, 이러한 냉각 장치는 예를 들어 파이프(113)의 쟈켓부(jacketed portion) 또는 방열기(heat radiator) 장치를 포함할 수 있다.

[0095] 본 개시내용의 장비(10, 20, 30 및 40)는 바람직하게는, 시험 용액 중 플루오라이드 이온의 측정된 농도에서 오차를 최소화하기 위해 시험 용액(102)의 온도를 조절하는 기전을 포함할 수 있다. 액체의 온도를 조절하는 데 적합한 기전은 당업계에 잘 공지되어 있고 핫 플레이트를 포함할 수 있거나, 온도 센서로부터의 피드백을 갖는 침지 히터는 분석 셀 중 액체의 온도를 조절하는 데 사용될 수 있다. 시험 용액(102)의 온도를 조절하는 하나의 기전은 물 또는 또 다른 열 교환 액체를 서큘레이터/조절기(또는 또 다른 항온 공급원)로부터 분석 셀(101) 상의 냉각 쟈켓에 통과시키는 것이다.

[0096] 컴퓨팅 장치(151)는 집적 부품(integrated component)을 갖는 컴퓨터를 포함할 수 있거나, 또는 예를 들어 별개의 부품, 마이크로프로세서, 및 메모리 소자(152)를 포함하는 메모리 장치를 포함할 수 있다. 메모리 소자(152)는 예를 들어 컴퓨터 하드 드라이브, 마이크로프로세서 칩, 읽기 전용 메모리(ROM) 칩, 프로그램 가능한 읽기 전용 메모리(PROM) 칩, 자기 저장 장치, 컴퓨터 디스크(CD) 및 디지털 비디오 디스크(DVD)를 포함하여 이용 가능한 메모리 소자의 조합 중 임의의 하나일 수 있다. 메모리 소자(152)는 컴퓨팅 장치(151)의 집적 부품(integral part)일 수 있거나 또는 별개의 장치일 수 있다.

[0097] 소정의 구현예에서, 다양한 공정 툴이 다수의 실리콘 형태를 측정하고 모니터링하기 위한 분석기 및 본 개시내용의 방법과 장비와 함께 사용될 수 있다. 예를 들어 비제한적으로, 하나 이상의 공정 툴은 예정된 부피의 에칭제 용액을 분석기에 공급할 수 있다. 소정의 구현예에서, 하나 이상의 공정 툴은 재순환 루프로부터 예정된 부피의 에칭제 용액을 추출할 수 있다. 재순환 루프로부터 추출된 에칭제 용액은 하나 이상의 공정 툴에 의해 시험용 분석기에 제공될 수 있다. 당업자는, 다양한 공정 툴이 분석기와 함께 사용될 수 있고, 이러한 장비가 수많은 공정 시스템에 배치될 수 있음을 이해할 것이다.

[0098] 본원에 개시된 주제는 하기 실시예를 참조로 보다 양호하게 이해될 것이다. 하기 실시예는 단지 본원에 개시된 주제를 예시할 뿐이고, 상기 주제의 범위를 임의의 방식으로 제한하려는 것으로 여겨져서는 안 된다.

## 실시예

[0100] 하기 실시예는 단지 본원에 개시된 주제를 예시할 뿐이고, 상기 주제의 범위를 임의의 방식으로 제한하려는 것으로 여겨져서는 안 된다.

### 실시예 1: 실리콘 화합물의 선택적 측정(플루오라이드 시험)

[0102] 이 실시예는 에칭제 용액 중 2개의 상이한 실리콘 화합물(화합물 A 및 화합물 B)의 선택적 측정을 2개의 플루오라이드 시험 방법을 사용하여 평가하였다. 2개의 플루오라이드 시험 방법은 동일한 화학물질에 대해 상이한 결합비를 산출하였고, 따라서 용액 중 특이적인 실리콘 화합물의 선택적 계산을 제공하였다.

[0103] 각각이 표 1에 제공된 바와 같은 화합물 A와 화합물 B의 배합물을 포함하는 용액 1 내지 7을 제조하였으며, 2개의 상이한 실험 시험 조건(조건 1 및 조건 2) 하에 시험하였다. 화합물 B는 소듐 실리케이트( $Na_2SiO_3$ )로부터 수득된 실리콘을 포함하였다. 화합물 A는 화합물 B에 포함된 실리콘 화합물과 상이한 실리콘 화합물을 포함하였다. 화합물 A는 화학식  $Si(OH)_4$ 에서 하나 이상의 치환된 (-OH) 기를 갖는 실리콘 화합물(즉, 화학식  $Si-R_1, R_2, R_3, R_4$ 에서,  $R_1, R_2, R_3, R_4$  중 하나 이상은 -OH 기가 아님)을 포함하였다. 용액 1 내지 7을 제조하였으며, 표 1에 제공된 바와 같은 다양한 농도의 화합물 A 및 화합물 B를 포함하였다. 표 1은 화합물 A 및 B의 농도를 Si 단위로 제공한다. 예를 들어, Si는 28의 원자량을 갖고,  $Si(OH)_4$ 는 96의 화학식량을 가진다. 이에, 96 ppm의  $Si(OH)_4$  화합물  $\leftrightarrow$  28 ppm의 Si. 용액 1은 대조군 용액이었다. 2는 화합물 B( $Na_2SiO_3$ )로부터 대략 50 ppm의 Si를 포함하였다. 용액 3은 화합물 B( $Na_2SiO_3$ )로부터 대략 100 ppm의 Si를 포함하였다. 용액 4는 화합물 A로부터 대략 150 ppm의 Si를 포함하였다. 용액 5는 화합물 A로부터 대략 150 ppm의 Si 및 화합물 B( $Na_2SiO_3$ )로부터 대략 20 ppm의 Si를 포함하였다. 용액 6은 화합물 A로부터 대략 75 ppm의 Si를 포함하였다. 용액 7은 화합물 A로부터 대략 75 ppm의 Si 및 화합물 B( $Na_2SiO_3$ )로부터 대략 20 ppm의 Si를 포함하였다. 각각의 용액은 상기 용액의 총 중량을 기준으로 대략 85 중량%의 인산( $H_3PO_4$ )을 포함하였다. 각각의 용액을 하기 제공된 바와 같이 2개의 상이한 실험 시험 조건, 조건 1 및 조건 2 하에 시험하였다. 각각의 조건 후, 용액 중 총 실리콘 농도를 분석기를 통해 측정하였다. 분석기는 농도를 Si 소자의 ppm으로 측정하였다. 각각의 실리콘 화합물(화합물 A 및 화합물 B)의 농도를 선택적으로, 본원에 제공된 방정식 1 내지 4를 기준으로 결정하였다. 표 1에서와 같이, 표 2는 화합물 A 및 B의 농도를 Si 단위로 제공한다.

[0104] 조건 1은 본원에 기재되고 Shalyt 등의 미국 특허 8,008,087에 제공된 바와 같은 방법을 포함하였다. 조건

2는, 탈이온(DI) 수가 각각의 시료 25 mL 당 10.4 mL의 양으로 첨가되는 변형된 시험 조건을 포함하였다.

[0105] 화합물 B의 플루오라이드 결합비를 4.5(즉, Si \* 4.5F)에서 예정하였다. 조건 1에서 화합물 A의 플루오라이드 결합비를 2(즉, Si \* 2F)에서 예정하였다. 조건 2에서 화합물 A의 플루오라이드 결합비를 1.25(즉, Si \* 1.25F)에서 예정하였다. 이는  $g_1 = 2/4.5 = 0.444$ ;  $g_2 = 1.25/4.5 = 0.277$ 을 산출하였다.

[0106] 표 1. 시험 용액

표 1

용액	화합물 A로부터의 Si (ppm)	화합물 B로부터의 Si ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) (ppm)
1	0	0
2	0	50
3	0	100
4	150	0
5	150	20
6	75	0
7	75	20

[0108] 시험 결과는 표 2에 제공된다. 표 2. 시험 결과

표 2

용액	조건 1 플루오라이드 방법에 의 한 총 측정된 실리콘 (ppm)	조건 2 플루오라이드 방법에 의 한 총 측정된 실리콘 (ppm)	화합물 A로부터 측정된 /계산된 Si (ppm)	화합물 B( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )로부 터 측정된/계산된 Si (ppm)
1	0	0	0	0
2	50	50	0	50
3	100	100	0	100
4	67.58	42.03	150	0
5	83.83	60.03	139.70	20.89
6	31.83	19.23	73.93	0.48
7	50.73	36.49	83.53	13.09

[0110] 실시예 2: 실리콘 화합물의 선택적 측정(원소 분석 및 플루오라이드 시험)이 실시예는 에칭제 용액 중 2개의 상이한 실리콘 화합물(화합물 A 및 화합물 B)의 선택적 측정을 원소 분석 방법 및 플루오라이드 시험 방법을 사용하여 평가하였다. 용액의 원소 분석은 화합물질, 예컨대 모든 형태에 대해 동일한 민감성을 갖는 Si의 총 농도를 제공하였다. 상이한 형태의 Si에 대해 상이한 민감성을 갖는 플루오라이드 시험을 사용하여, 용액 중 개별 형태의 화학물질을 계산하였다.

[0111] 실시예 1에 제공된 바와 같은 다양한 농도의 화합물 A 및 화합물 B를 포함하는 용액 1 내지 7을 제조하였다. 각각의 용액을 2개의 상이한 실험 시험 조건 하에, 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광법(ICP-OES)(Avio 200, Perkin Elmer, Waltham, MA) 및 실시예 1에 제공된 바와 같은 조건 2를 사용하여 시험하였다. ICP-OES 분석용 시료를 측정 전에 탈이온수를 이용하여 1/10까지 예비희석시켰다. ICP-OES 측정을 251.6 nm 파장에서 방사상 모드(radial mode)로 수행하였다.

[0112] 조건 2 후, 용액 중 총 실리콘 농도를 분석기를 통해 측정하였다. 분석기는 농도를 Si 소자의 ppm으로 측정하였다. 각각의 실리콘 화합물(화합물 A 및 화합물 B)의 농도를 선택적으로, 본원에 제공된 방정식 1 내지 4를 기준으로 결정하였다. 방정식 1 내지 4에서, 사용된 ICP-OES 원소 분석이 모든 실리콘 화합물에 대해 동일한 민감성을 가졌기 때문에  $g_1=1$ 이다. 표 3은 화합물 A 및 B의 농도를 Si 단위로 제공한다.

[0113] 시험 결과는 표 3에 제공된다.

[0114] 표 3. 시험 결과

표 3

[0115] 용액	ICP-OES에 의한 총 측정된 실리콘 (ppm)	조건 2 플루오라이드 방법에 의 한 총 측정된 실리콘 (ppm)	화합물 A로부터 측정된/ 계산된 Si (ppm)	화합물 B( $Na_2SiO_3$ )로부터 측정된 계산된 Si (ppm)
			화합물 A로부터 측정된/ 계산된 Si (ppm)	화합물 B( $Na_2SiO_3$ )로부터 측정된 계산된 Si (ppm)
1	0	0	0	0
2	56.29	50	8.74	47.55
3	104.43	100	6.16	98.27
4	153	42.03	154.17	-1.17*
5	171.84	60.03	155.33	16.51
6	80.36	19.23	84.92	-4.56*
7	99.62	36.49	87.7	11.92

[0116] \*음성의(negative) 계산된 결과는 (검출 한계 내에서) 제로로서 해석되어야 한다. 실시예 3: 실리콘 화합물의 선택적 측정(측정 방법 및 플루오라이드 시험)

[0117] 이 실시예는 예정제 용액 중 2개의 상이한 실리콘 화합물(화합물 A 및 화합물 B)의 선택적 측정을 측정 방법 및 플루오라이드 시험 방법을 사용하여 평가하였다. 측정 방법은 실리콘 화합물의 특이적인 작용기를 측정하는 방법을 포함한다. 예를 들어, 측정 방법은 자외선-가시광선 근적외선/적외선 분광법(UV-Vis-NIR-IR), 라만 분광법, 전위측정법, 전압전류법, 표면 장력 또는 크로마토그래피를 포함한다. 상이한 형태의 Si에 대해 상이한 민감성을 갖는 플루오라이드 시험을 사용하여, 용액 중 개별 형태의 화학물질을 계산하였다.

[0118] 실시예 1에 제공된 바와 같은 다양한 농도의 화합물 A 및 화합물 B를 포함하는 용액 1 내지 7을 제조한다. 각각의 용액을 2개의 상이한 실험 시험 조건 하에, 실리콘 화합물의 특이적인 작용기를 측정하기 위한 측정 방법 및 실시예 1에 제공된 바와 같은 조건 2를 사용하여 시험한다.

[0119] 조건 2 후, 용액 중 총 실리콘 농도를 분석기를 통해 측정하였다. 분석기는 농도를 Si 소자의 ppm으로 측정하였다. 각각의 실리콘 화합물(화합물 A 및 화합물 B)의 농도를 선택적으로, 본원에 제공된 방정식 1 내지 4를 기준으로 결정한다. 구체적으로, 각각의 실리콘 화합물(화합물 A 및 화합물 B)의 농도를 선택적으로, 방법 I 또는 방법 II에 따라 결정한다.

[0120] 방법 I: 원소 분석(예를 들어 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광법(ICP-OES))은 총 실리콘(Si) 농도를 측정한다. 플루오라이드 시험은 "유효 총 Si 2" 실리콘 농도(즉, 총 측정된 실리콘)를 측정한다. 방정식 1 내지 4는 풀어서, Si-X(예를 들어 화합물 A) 및 Si-Y(예를 들어 화합물 B)를 결정한다.

[0121] 방법 II: 측정 방법(예를 들어 자외선-가시광선 근적외선/적외선 분광법(UV-Vis-NIR-IR), 라만 분광법, 전위측정법, 전압전류법, 표면 장력 또는 크로마토그래피)은 "X"를 측정하여, 용액 중 Si-X의 양을 제공한다. 플루오라이드 시험은 "유효 총 Si 2" 실리콘 농도(즉, 총 측정된 실리콘)를 측정한다. 방정식 1 내지 4는 풀어서, Si-X(예를 들어 화합물 A) 및 Si-Y(예를 들어 화합물 B)를 결정한다.

[0122] 용액 1 내지 7 중 각각의 실리콘 화합물(화합물 A 및 화합물 B)의 측정된/계산된 농도에 대한 시험 결과는 예를 들어 실시예 1(표 2)에서 플루오라이드 시험에 의해 그리고 실시예 2(표 3)에서 원소 분석 및 플루오라이드 시험에 의해 계산/측정된 바와 같이, 실시예 1, 표 1에서 제시된 농도와 유사한 것으로 예상된다.

[0123] 본원의 설명은 단지 개시된 주제의 원리를 예시할 뿐이다. 기재된 구현예에 대해 다양한 변형 및 변경이 본원의 교시의 측면에서 당업자에게 명백할 것이다. 이에, 본원의 개시내용은 예시하고자 하는 것이며, 개시된 주제의 범위를 제한하려는 것이 아니다. 더욱이, 개시된 주제의 원리는 다양한 형태로 실시될 수 있고, 본원에 제시된 구체적인 구현예에 임의의 방식으로 제한되려는 것이 아니다.

[0124] 도시되고 청구된 다양한 구현예 외에도, 개시된 주제는 또한, 본원에 개시되고 청구된 특징의 다른 조합을 갖는 다른 구현예에 관한 것이다. 이와 같이, 본원에 제시된 특정 특징은, 개시된 주제가 본원에 개시된 특징의 임의의 적합한 조합을 포함하도록 개시된 주제의 범위 내에서 다른 방식으로 서로 조합될 수 있다. 개시된 주제의 구체적인 구현예의 상기 설명은 예시 및 설명을 위해 제시되었다. 개시된 주제는 완전한 것이 아니거나, 또는 상기 주제를 개시된 이들 구현예로 제한하려는 것이 아니다.

[0125] 다양한 변형 및 변화가 개시된 주제의 사상 또는 범위로부터 벗어나지 않으면서 상기 개시된 주제의 시스템 및

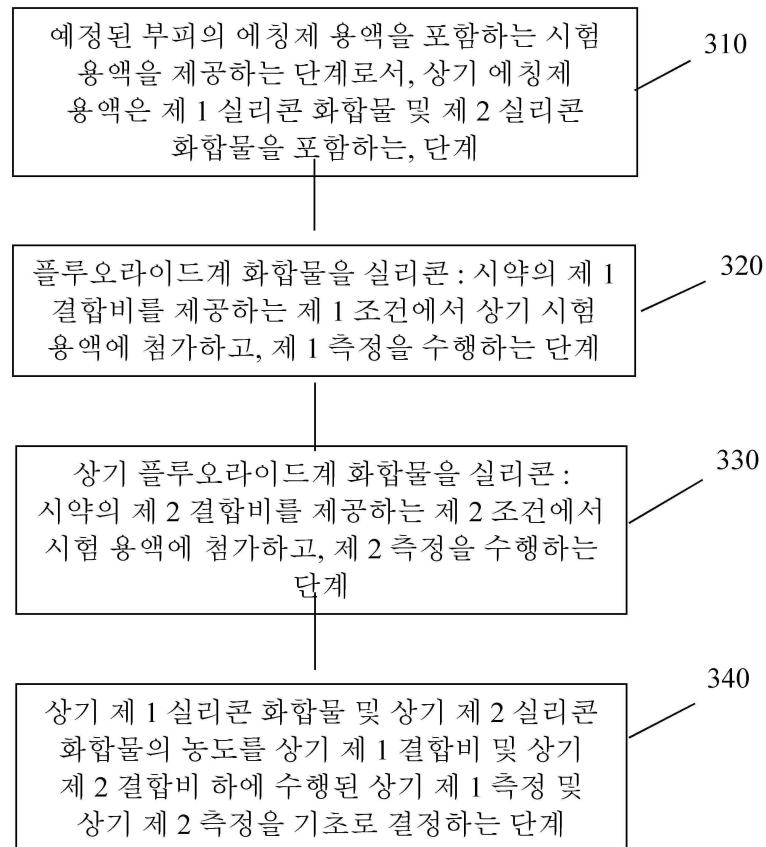
방법에 이루어질 수 있음이 당업자에게 명백해질 것이다. 따라서, 개시된 주제는 첨부된 청구항 및 이들의 등 가물의 범위 내에 포함되는 변형 및 변화를 포함하고자 한다.

[0126] 다양한 특허 및 특허 출원이 본원에 인용되어 있으며, 이들의 내용은 그 전문이 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

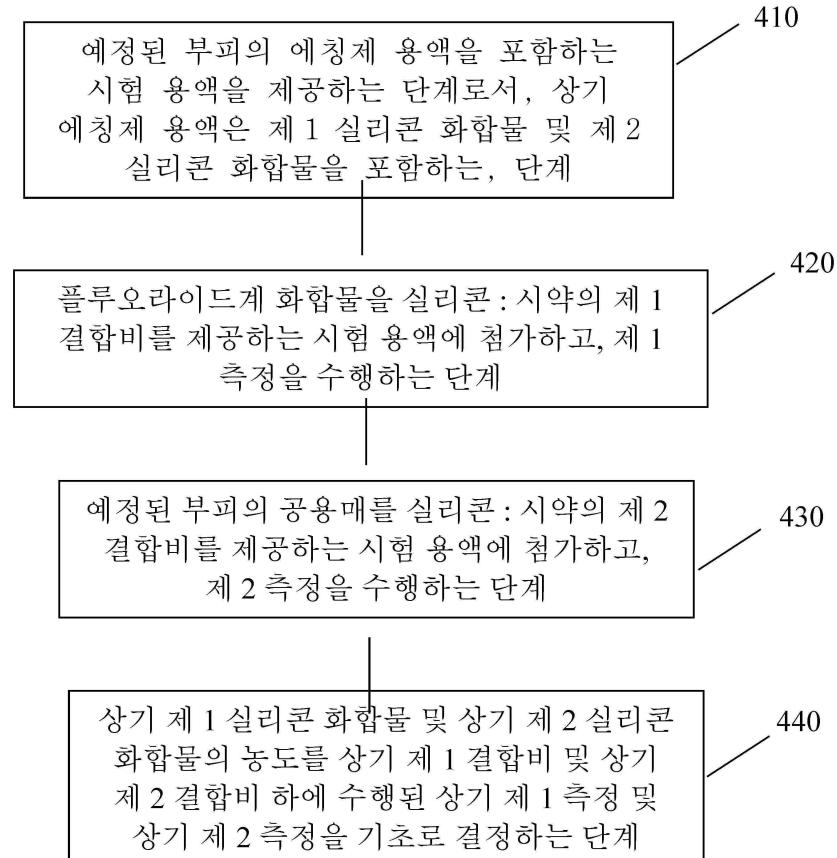
## 도면

### 도면1

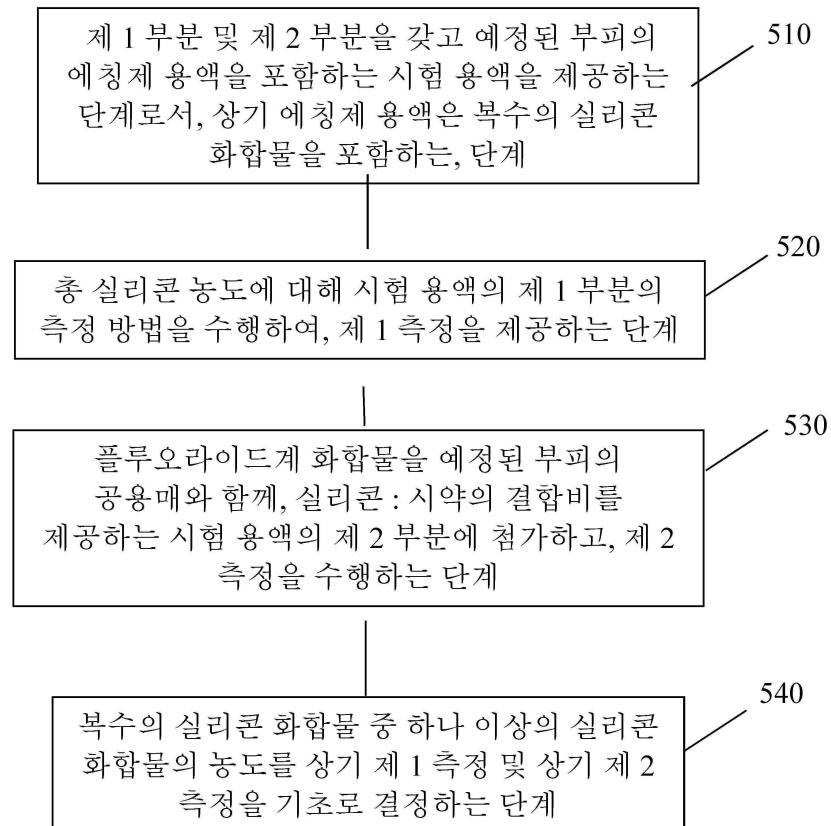
#### 300



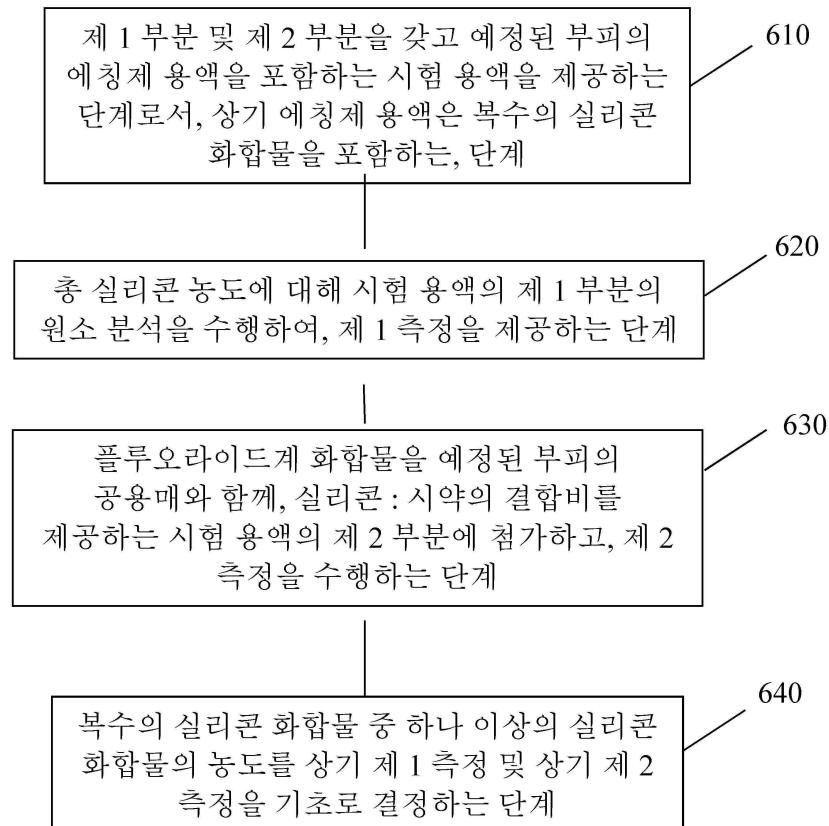
## 도면2

400

## 도면3

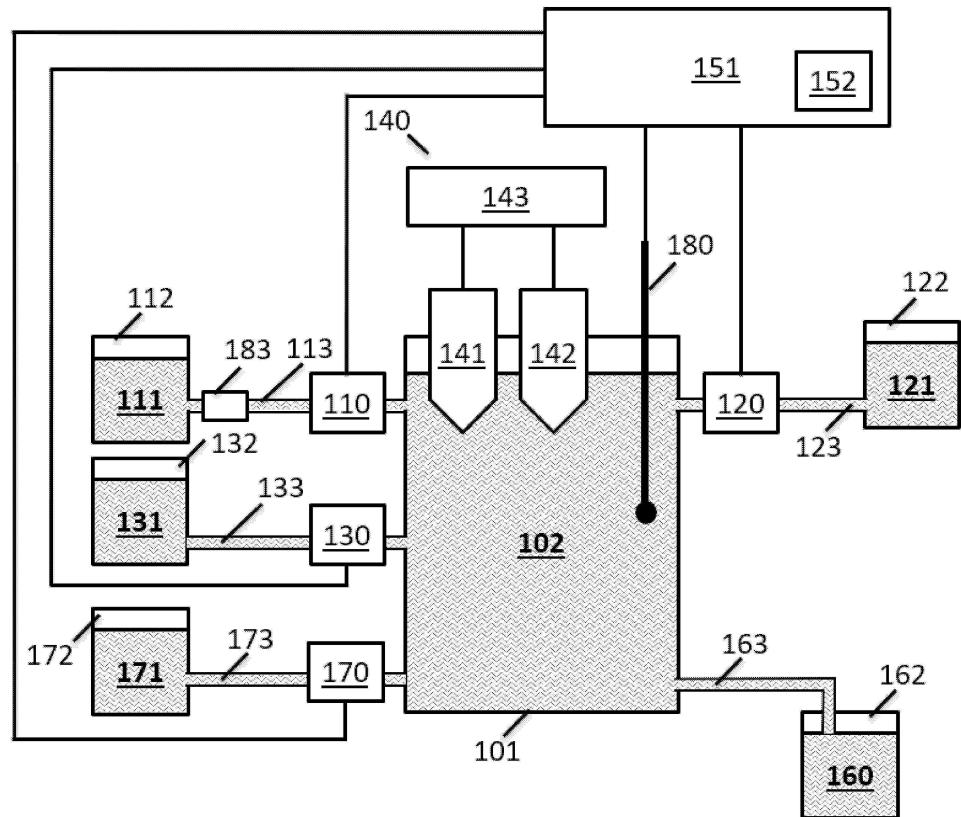
500

## 도면4

600

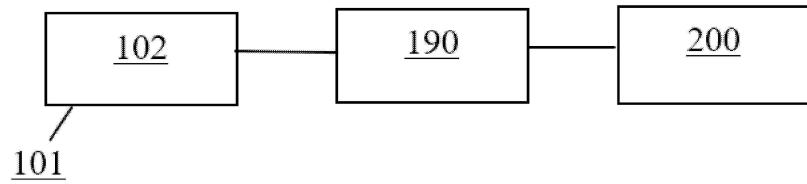
## 도면5

10

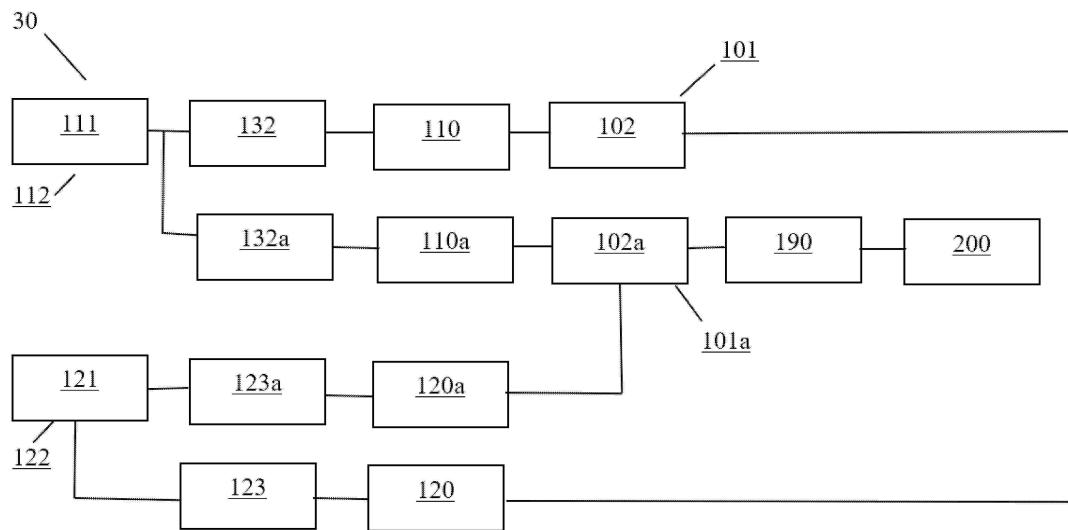


## 도면6a

20



## 도면6b



## 도면6c

