

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ H01L 21/311	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2002년 10월 25일 10-0332402 2002년 04월 01일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문제출일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원일자 (81) 지정국	10-1995-0704855 1995년 11월 03일 1995년 11월 03일 PCT/EP1994/01534 1994년 05월 10일 국내특허 : 일본 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 덴마크 모나코	(65) 공개번호 (43) 공개일자 (87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자
		특 1996-0702675 1996년 04월 27일 WO 1994/27315 1994년 11월 24일
(30) 우선권주장	93870080.4 1993년 05월 13일 EP(EP)	
(73) 특허권자	어드밴스트 세미컨덕터 매티리얼스 냄로즈 베누트스캅 네덜란드, 엔엘-3723비씨빌도벤, 잔반이클란 10인터유니버시티에어 마이크로일렉 트로니카 센트럼	
(72) 발명자	벨기에, 히벌리 비-3001, 카펠드리프 75, 비레니깅 존더 원스트베자그 스티븐, 버하버베케 벨기에, 샤아르빅비-1040, 제이.레브런스트라트2/비6 왈다, 기우센스 벨기에, 코르빅-로비-3360, 니우스트라트42 마크, 벨리만스 벨기에, 에르프스-버프스비-3071, 스파렌호프7 마크, 달스트 벨기에, 신트-피터스-볼루웨비-1150, 커크스트라트148 마크, 히인스 벨기에, 린덴비-3210, 메헬른니스트14 알.데블랭크 네덜란드, 엔엘-3815티엘아머스포르트, 이비스트라트15 엠.헨드리크스 네덜란드, 엔엘-3761엑스케이소이스트, 아이알.멘콜란71 엘., 에프., 티젯., 곽만 네덜란드, 엔엘-3704엠브이지스트, 브루가커58-03 이., 에이치., 에이., 그랜네만 네덜란드, 엔엘-1217에이디힐버성, 호지나르더웨그71에이 강명구	
(74) 대리인		

심사관 : 신창우

(54) HF와카르복실산혼합물을사용한반도체처리방법

명세서

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 HF/H₂ O 증기에서 에칭 시간에 대한 에칭 깊이의 그래프.
 <2> 도 2는 아세트산/H₂ O의 액체/증기 상태 상태도.
 <3> 도 3은 HF/아세트산 증기에서 에칭 시간에 대한 에칭 깊이의 그래프.
 <4> 도 4는 실험 결과를 해석한 모델 그래프.

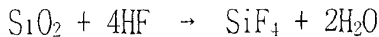
발명의 상세한 설명

- <5> 본 발명은 HF 혼합물을 이용한 반도체 공정의 개선사항에 관한 것이다. 특히, 발명은 SiO₂ 층 에칭과 같은 산화물층의 기체 상태 에칭 기술에서 그리고 클리닝 처리의 최종 단계에서 이 혼합물을 사용하는 방법에 관한 것이다.
 <6> 반도체 처리 공정에서, 두꺼운 SiO₂ 층을 에칭하거나 화학적/자연적 산화물층을 에칭하기 위해 액체 HF 혼합물이 자주 이용된다. 두꺼운 SiO₂ 층을 에칭할 경우에 완충된 HF가 사용된다. 즉, 수용액인

액체상태의 NH_4F 와 HF 의 혼합물이 사용된다.

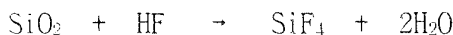
- <7> 더욱이, 클리닝 처리의 최종 단계로는 통상적으로 묽은 HF 단계가 사용된다.
- <8> 노출된 실리콘 웨이퍼를 HF 용액으로 에칭하는 것이나, RCA-처리와 연계된 HF 용액에서의 최종 에칭은 많은 실험의 목적이 되어왔다.
- <9> 노출된 실리콘 웨이퍼나 산화된 실리콘 웨이퍼에 대한 RCA-클리닝 처리는 과산화수소 용액으로 이단계 산화 및 착화 처리를 바탕으로 한다. 첫 번째는 높은 pH에서 알칼리성 혼합물, 두 번째는 낮은 pH에서 산성 혼합물로 처리된다(W. Kern과 D. Puotinen의 "실리콘 반도체 기술에서 사용되는 과산화수소를 기본으로 하는 클리닝 용액(Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology)". RCA Review, 31, 187-206(1970)).
- <10> 특허 DE-B-1302175 호는 반도체 클리닝이나 에칭시 HF /아세트산(HAc) 혼합물을 이용하는 것을 공개한다. 이 공개내용에서, 화학적 오염을 방지하기 위해 수정된 부분을 가지는 액체 에칭/클리닝 처리가 공개된다. 이 처리과정은 액상으로부터 화학물질을 증발시키고 반도체 웨이퍼 상에서 여러 수단에 의해 이를 다시 응축시키는 단계들로 구성된다. 그 결과, 습식 에칭/클리닝 처리가 발생한다. HF /아세트산과 HF /질산과 같은 특정 화학적 혼합물이 D1에서 공개된다.
- <11> "전기화학 분야 저널(Journal of Electrochemical Society)" 138(6). 1799-1802(1991년)논문은 기존 증기 상태 클리닝 및 에칭 기술을 기술한다. HF 증기를 이용한 동적 모드 처리가 공개된다. 이때 공정 압력은 350토르이고, 기판은 상온으로 유지된다. HF 증기에 H_2O 와 HCl 을 주사함에 의한 에칭 특성에 대한 영향이 논의된다.
- <12> EP-A-0536752 호는 반도체 웨이퍼 표면으로부터 오염물 포함 금속을 제거하기 위한 증기 상태 클리닝 처리를 공개한다.
- <13> 이러한 처리는 오염물 포함 금속을 산화시킬 수 있는 가령 HF 를 포함하는 산화 분위기와 혼합될 수 있는 아세트산(HAc)을 이용한다. 상기 처리는 충분히 고온(섭씨 100-400도)에서 발생되어, 휘발성 금속-리간드 콤플렉스를 형성시키고, 이어서 금속 잔류물을 제거하게 한다.
- <14> " HF -최종 클리닝"은 수소로 부동태층을 형성하여 실리콘산화물로부터 해방된 Si -표면을 생성한다. 그러나, 액체 HF 혼합물로 이 처리를 실행하는 것은 오염되기 십상이다.
- <15> 에칭 용기(bath), 화학물질, 세척용수, 그리고 주변공기 모두가 좋은 결과를 얻기 위해 매우 청결하여야 한다. 그렇지 않을 경우, 에칭, 세척, 건조 과정 중 입자, 금속, 유기 물질로 웨이퍼가 크게 오염될 수 있다. 따라서, 게이트 산화 이전에 액체 혼합물로 " HF -최종" 처리를 행하는 것은 여전히 논쟁의 여지가 있다.
- <16> 이에 대한 대안으로, 웨이퍼 세척 및 건조 중 액체로부터의 재오염을 방지하기 위해 증기 상태의 HF 혼합물로 에칭이 실행될 수 있다. 기체 상태에서 에칭을 실행함으로써, 액체로부터의 재오염이 제거되고, 건조 과정 중 웨이퍼의 오염 가능성이 방지된다. 더욱이, 기체 상태에서 작은 특징부의 에칭이 촉진된다. 액체 상태에서는 표면 장력 효과가 작은 특징부의 에칭을 방해한다.
- <17> 전통적으로, HF 증기 에칭은 HF 와 H_2O 증기의 혼합물로 실행된다. 이는 처리공정의 기체들이 연속적으로 흐르는 소위 동적 모드에서 대기압 근처의 압력으로 시행되는 공정 처리에 대해 FSI의 US-A-4,749,440 호에 기술된다. 이 처리의 제어문제 때문에, 감소된 압력(600-2000 Pa)으로 실행하고 다른 처리, 소위 정적 모드를 적용함으로써 이 처리과정이 개선된다. US-A-5,167,761 호 참고. 이 개선점에도 불구하고 이 과정의 제어 가능성은 여전히 논쟁의 소지를 가지고 있다.
- <18> 하나의 대안으로, 무수 HF 와 알콜 증기를 반응 챔버에 동시 공급함으로써 실리콘산화물을 에칭하는 방법이 US-A-5,022,961 호에 공개된다. 그러나, 이 처리도 HF /물 증기 처리에서와 같은 제약으로 인한 문제점을 가지고 있다.
- <19> 본 발명의 목적은 기존의 HF 혼합물보다 신뢰할 수 있는, 기체 상태로 작용하는 HF 혼합물을 제공하는 것으로서, 이 HF 혼합물은 반복 생산이 가능한 에칭 양태를 나타내고, 산화물이 벗겨진 실리콘 표면에 성장하는 산화물에 대해 양호한 전기적 특성을 보이며, 두꺼운 산화물층의 에칭에 대해 균일하게 반복가능한 처리를 제공하여야 한다.
- <20> 본 발명의 다른 목적 및 장점은 이어지는 내용으로부터 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 이해될 것이다.
- <21> 특히 반도체 처리에서, 기도된 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 HF 와 한 개 이상의 카르복실산 혼합물의 기체 상태로의 사용을 제한하며, 가능하다면, 수증기, Ar , N_2 , H_2 , HCl 와 같은 기체, 또는 알콜, 케톤, 알데히드, 에스테르와 같은 유기질 용매와의 혼합물을 포함하는, HF 와 한 개 이상의 카르복실산 혼합물의 기체 상태로의 사용을 제한한다.
- <22> 사용되는 카르복실산은 일반적으로 아세트산(HAc)이다. 그러나, 한 개 이상의 카르복실기($-\text{COOH}$)를 가지는 다른 카르복실산도 사용될 수 있다. 참고로, 카르복실산은 카르복실기 $-\text{COOH}$ 를 포함하는 유기화합물이 총칭으로서, 일반식 RCOOH 로 표현될 수 있다. 이때 R은 탄화수소기이다. 카르복실산의 종류로는 아세트산(초산), 벤조산(안식향산), 락트산(젖산), 숙신산(호박산), 등을 포함하여 여러가지가 있다.
- <23> 기체 상태에서 HF 와 카르복실산의 압력은 1-10000 pa 내에서 변화할 수 있다. SiO_2 에칭 기술 및 최종 단계 클리닝 작동에서 HF 증기와 카르복실산 증기의 부분압은 각각 300 Pa과 600 Pa이다. 다른 종류의 산화물에 대해 에칭 속도의 선택도에 영향을 미치거나 에칭 속도를 향상시키기 위해 물이 첨가될 수 있다. 수증기가 존재할 경우, 물의 부분압은 1-10000 Pa 사이에서 변화할 수 있다.
- <24> 전통적으로, HF 증기 에칭은 HF 와 H_2O 증기의 혼합물로 실행된다.

- <25> HF 증기는 액체 HF/H₂O의 혼합물을 가지는 컨테이너에 N₂와 같은 캐리어 기체를 공급함으로써 발생될 수 있다. 이에 대한 대안으로, 무수 HF를 가지는 용기가 HF 증기의 소스로 이용될 수 있다. 무수 HF를 가지는 용기를 이용하는 경우에 무수 HF 자체는 상온에서 SiO₂를 거의 에칭하지 않는다. 따라서 아래의 전체 방정식에 따르는 반응을 개시하기 위해 H₂O의 존재가 선호된다.



- <27> 이 처리 과정은 정적 모드와 동적 모드에서 실행될 수 있다.
- <28> 정적 모드에서, 반응기는 어떤 압력까지 공정 기체로 채워지고, 그후 반응기가 얼마간 분리된다. 이어서, 반응기가 진공처리되고, 이런 에칭 사이클이 여러번반복될 수 있다. 동적 모드에서, 일정 압력으로 유지되는 반응기 내로 연속적 흐름의 공정 기체가 유입된다.
- <29> 그러나, 기체 HF/수증기 혼합물로 SiO₂의 에칭 반응을 제어하는 것은 어려우며, 양호한 반복성을 갖도록 에칭 공정을 적용하는 것도 어렵다. 반복성은 시간의 함수로서 에칭 실험의 결과를 보면 알 수 있다. 만약 반복성이 양호하다면 모든 실험은 시간에 대해 부드러운 전개를 따를 것이다. 도 1에서, 에칭 깊이(Å)는 정적 에칭 사이클에 대하여 HF와 H₂O의 혼합물에서 에칭 시간의 함수로 도시된다. 에칭 처리가 부드러운 시간 전개를 따르지 않기 때문에 반복성이 양호하지 않다는 것을 이 도면으로부터 알 수 있다.
- <30> 더욱이, 이 처리는 잠복 시간을 갖는 문제점이 있다. 선택된 조건하에서, 10분간 매우 제한적인 에칭이 일어난다. 도 1 참고. 잠복 시간은 웨이퍼를 사전에 처리함에 따라 좌우된다. HF 증기 에칭 이전의 RCA 클리닝은 잠복 시간을 감소시킨다. 이는 산화물 표면에 흡착된 H₂O 분자의 농도에 관련된다.
- <31> 에칭 처리의 개시는 실리콘산화물 표면에 흡착된 분자의 양에 따라 크게 좌우된다. 실리콘산화물 표면에서의 물 흡착은 표면에 이미 존재하던 애 중심의 수에 관련되고, 이러한 방식으로 산화물의 질에 관련된다.
- <32> 이 처리과정의 유용성을 결정하는 또다른 중요한 기준이 에칭의 균일성이다.
- <33> 웨이퍼 6장을 이용한 공정에서 웨이퍼 내의 균일성과, 웨이퍼간 균일성이 표 1에 나타난다. 상기 표 1의 5열에서, 웨이퍼 내의 표준 편차가 나타난다. 이 값으로부터 알 수 있는 바와 같이, 웨이퍼 내의 표준 편차는 별로 좋지 않다(32%). 평균 에칭 깊이에 웨이퍼간 표준 편차가 또한 존재한다. 선호되는 경우에 이 값은 27%이다. 모든 이 값들은, HF/H₂O 증기 혼합물이 SiO₂를 에칭하지만, 반복성 웨이퍼내 균일성, 웨이퍼간 균일성에 대하여 양호한 성능을 보이지 않는다는 것을 보여준다.
- <34> HF와 혼합된 카르복실산을 포함하는, 가능하다면 H₂O와의 혼합물도 포함하는, 본 발명의 새 혼합물을 기체 상태로 이용함으로써 에칭 작동의 양호한 반복성을 얻을 수 있다는 점을 본 발명이 바탕으로 한다.
- <35> 무수 HF는 상온에서 실리콘산화물을 거의 에칭하지 않는다. 반응 개시를 위해 촉매가 필요하다. H₂O가 이 역할을 이행할 수 있으나, 실리콘산화물 표면에 H₂O의 흡착은 이미 존재하는 애 중심의 수에 관련되고, 이와 같이 하여 산화물의 질에 관련된다. 유기 물질의 흡착은 표면의 애 그룹의 양에 대하여 크게 감소한 강도를 보인다. 더욱이, 흡착된 분자의 최대 밀도는 분자 종류에 크게 좌우된다. 표 2에서 흡착 분자 당 점유되는 표면적이 다수의 각기 다른 분자에 대해 제공된다. 분명한 것은 아세트산이 가장 작은 표면적을 점유한다는 점이다.
- <36> 여러 카르복실산 중에서도 아세트산이 녹는점(섭씨 17도), 끓는점(섭씨 118도), 그리고 카르복실산/H₂O 액체/증기 상태도의 형태에 관해 양호한 선택이다. 그러나, 유사한 성질을 가지는 다른 카르복실산도 똑같이 양호하거나 아예 더 나은 선택일 수도 있다.
- <37> 반응은 사용된 압력에서 모두 기체인 SiF₄와 H₂O의 형성을 포함한다.

(아세트산)



- <39> 이때, 아세트산은 촉매로만 작용한다.
- <40> HF에 의한 SiO₂의 에칭은 웨이퍼 표면에 물을 발생시킨다. 이 물은 아세트산 및 HF와 함께, 웨이퍼 표면 상에 얇은 액체막 형태로 존재하며, 증발에 의해 웨이퍼 표면으로부터 빠져나가야 함에 틀림이 없다. 이 측면에서, 액체/증기 평형을 위한 아세트산/H₂O 상태도가 결정된다. 이 상태도는 도 2에 도시된다. 도면에 도시되는 바와 같이, 증기 및 액체 곡선은 서로 가깝게 위치한다. 이는 표면을 떠나는 증기의 조성이 표면 상의 액체의 조성과 비슷하다는 것을 의미한다. 곡선의 형태는 증기가 액체보다 물이 풍부하다는 것을 제시한다. 결과적으로, 표면 상에서 발생된 물은 쉽게 빠져나갈 수 있다. 알콜, 아세톤과 같은 다른 유기 액체의 경우에, 액체 및 증기 곡선은 서로 멀리 떨어져서, 액체 및 증기의 조성 사이에서 차이가 있음을 보여준다. 더욱이, 앞서 언급한 물질의 경우에, 곡선 형태는 액체에 비해 증기상태에서 물이 덜 풍부하다는 것과 같다. 따라서, 물은 표면으로부터 쉽게 제거되지 않으며, 에칭 처리의 과정에서 표면 물 농도가 크게 증가한다. 이는 에칭 처리의 기본 제어성 문제를 유발하며, 이 문제는 카르복실산, 특히 아세트산의 경우에는 발생하지 않는 문제이다.

- <41> 도 3은 발명에 따라 혼합물의 에칭 양태를 한 예를 들어 설명하는 도면이다.

- <42> SiO_2 가 HF/아세트산 기체 상태 혼합물에서 에칭될 때 시간의 함수로 에칭 깊이를 도시하였다. 도시되는 바와 같이. 시간 전개가 매우 부드럽기 때문에 반복성이 매우 양호하다. 이 그래프를 만들기 위해 행하여진 처리 과정이 각기 다른 날에 행하여졌고, 이렇게 측정된 에칭 깊이가 높은 정도의 반복성을 보이는 부드러운 곡선으로 나타난다.
- <43> 아세트산은 상당한 에칭 속도를 보이기 때문에 HF 에칭 처리에서 H_2O 와 비슷한 촉매 효과를 가지는 것으로 나타난다. 정적 에칭 코드의 경우에, 소모 효과 때문에 곡선들이 오랫동안 수평으로 될 때까지 에칭 시간과 에칭 깊이간에 완전한 비례관계가 발견된다. 어떠한 잠복 시간도 발견되지 않는다.
- <44> 표 3에서, 이 처리과정의 에칭 균일성이 HF/ H_2O 증기 혼합물과 같은 방식으로 검사된다. 웨이퍼 내 균일성과 웨이퍼간 균일성 측면에서 양호한 결과(각각. 평균 표준 편차 6.05%, 표준 편차 3.5%)를 얻는다.
- <45> 이는 HF 증기/카르복실산 처리가 HF/ H_2O 처리보다 더 균일하고 반복가능한 에칭을 도출한다는 것을 보여준다.
- <46> HF/아세트산 매개변수 공간은 표 4에 나타나는 행렬에 따라 조사되었다. 그 결과를 모델링한 것이 도 4에 나타나는 그래프를 제시한다. 에칭 처리에 아세트산이 미치는 영향은 상당하다. 아세트산 부분 압은 웨이퍼에 대해. 그리고 일단의 웨이퍼 전체에 대해 에칭 길이의 변화를 감소시키는 수단을 제공하고 처리과정의 제어도를 개선시킨다.
- <47> 이 결과들은 건조 산소나 수증기에서 실리콘의 열적 산화에 의해 형성되는 실리콘산화물의 에칭에 관련된다. 화학적 증기 증착법에 의해 형성된 실리콘산화물의 경우에, 에칭 속도는 통상적으로 높다. 표 5에서, 테트라에틸오소실리케이트(TEOS)의 열분해에 의해 형성되는 실리콘산화물의 에칭 속도와. 실리콘의 열산화에 의해 형성되는 실리콘 산화물의 에칭 속도의 비인 에칭 속도 선택도가 다음의 두 과정에 대해 부여된다.
- <48> 1) H_2O 에서 0.5 볼륨 퍼센트 HF의 액체 혼합물.
- <49> 2) 본 발명에 따르는 아세트산과 HF의 증기 혼합물.
- <50> 증착 후 TEOS 산화물의 치밀화는 에칭 속도를 감소시키지만 에칭 속도는 열산화의 경우보다는 여전히 높게 유지된다. 일반적으로, 동시에 존재할 수 있는 각기 다른 종류의 산화물을 통제하며 제어하도록 선택도가 1에 가까운 것이 선호된다. HF/아세트산 혼합물의 성능은 이 점과 관련하여 액체 혼합물과 대략 동등하다.
- <51> HF/아세트산 증기 에칭 처리에서 입자 오염 검사는 125mm 웨이퍼당 46개의 광점 결함(light point defect)(0.12 μm 라텍스 스피어와 동일함)의 평균 증가를 보여주었고, 이 값은 매우 낮은 값이다.
- <52> 발명은 다음의 실시예를 통해 더욱 명확해질 것이다.
- <53> 실시예
- <54> 본 발명에 따르는 방법은 세 개의 유입구를 갖춘 반응 챔버에서 구현되었다.
- <55> 무수 HF용 유입구, 아세트산용 유입구, 그리고 건식 N_2 퍼지(dry N_2 purge)용 유입구가 제공된다. HF 및 아세트산을 위한 기체 라인은 대략 섭씨 50도로 가열된다.
- <56> 상온에서 무수 HF를 갖춘 금속 용기는 HF 증기에 대한 소스로 이용된다. 섭씨 45도로 유지되는 쿼츠 용기로부터 아세트산이 공급된다. 증기의 흐름은 대량 흐름 제어기에 의해 제어된다. 유입 라인은 반응기 위 약 50cm의 거리에 결함된다. 발명에 따르는 반응기와 그 관련 장비는 반응성 HF/카르복실산/물 혼합물에 화학적 저항성을 가지는 물질로 제작되었다. 반응기와 그외 다른 부분은 스테인레스스틸로 만들어지고 할라(Halar)로 코팅되었다. 증기 혼합물에 노출되는 기체 라인의 일부와 웨이퍼 보트(wafer boat)는 모넬(Monel)로 만들어졌다. 개별 증기들 중 한가지에만 노출된 기체 라인은 전기폴리싱처리된 스테인레스스틸로 만들어진다. 자연적 산화물을 제거함으로써 반응기 벽, 웨이퍼 지지 구조물, 기체 공급 라인 등으로부터 과량의 입자가 발생할 경우, 에칭의 궁극적 목적이 파괴되기 때문에 적절한 선택이 매우 중요하다.
- <57> 반응기는 상온으로 유지되는 4-25개의 실리콘 웨이퍼를 포함하는 배치(batch)로 적재된다. 이어서, 웨이퍼를 적재한 반응기 챔버가 진공화된다. 진공처리 후, 펌프의 밸브가 닫힌다. 이후, 아세트산 증기의 유입구가 열리고, 아세트산 증기가 최대 600 Pa 압력까지 반응기로 들어간다. 그후 아세트산 유입구가 닫힌다.
- <58> 이후 HF 유입구가 개방되고, HF 증기가 900 Pa의 총압력(HF의 부분압은 300 Pa)에 이를때까지 반응기 내로 들어가며, HF 유입구가 닫힌다. 이어서 웨이퍼는 잠시동안, 이 경우엔 200초동안, 시스템에서 고립 상태를 유지한다. 이 시간 구간이 지난 다음에, 펌프 밸브가 열리고, 처리 기체가 배출된다. 반응기는 대기압까지 건식(dry) N_2 로 깨끗해진다.
- <59> 이 과정의 결과는 표 3에 이미 제시된 바 있다.
- <60> 발명이 선호되는 실시예를 들어 설명되었으나, 발명이 여기에 소개된 예에 제한되지 않는다는 것을 우리가 이해할 수 있다. 여기서 소개된 것들과는 다른 장비, 다른 과정, 다른 카르복실산도 사용될 수 있다.

<61>

표 1

HF/H₂O 증기에서의 웨이퍼 에칭결과

웨이퍼	최소에칭 깊이 (Å)	최대에칭 깊이 (Å)	평균에칭 깊이 (Å)	표준 편차
1	38	150	85	38
2	26	106	50	32
3	38	104	61	26
4	38	113	65	26
5	18	97	43	37
6	22	89	45	34
평균	30	110	58	32

<63>

표 2

SiO₂ 표면에 흡착된 각기 다른 분자들에 의해 점유된 표면적

분자	화합식	표면적 / 분자 (Å ² × 2)
아세트산	CH ₃ COOH	9.1
물	H ₂ O	12.5
질소	N ₂	16.4
메탄올	CH ₃ OH	18.0
에탄올	C ₂ H ₅ OH	18.0
n-프로판올	C ₃ H ₇ OH	21.3
벤젠	C ₆ H ₆	55.0

<65>

표 3

HF/HAc 증기에서의 웨이퍼 에칭결과

웨이퍼	최소에칭 깊이 (Å)	최대에칭 깊이 (Å)	평균에칭 깊이 (Å)	표준 편차
1	71	97	84	5.8
2	75	100	89	7.7
3	72	97	86	6.2
4	71	91	82	4.6
평균	72	96	85	6.05

<67>

표 4

HF₂/HF 대개변수 공간을 전사한 실험 결과의 행렬

P _{HF}	P _{HAC}	에칭 깊이	P-P 편차	W-W 편차	접촉각
Pa	Pa	Å	%	%	°
200	200	83.5	15.9	2.4	59.8
400	200	200.5	13.4	7.6	62.0
200	800	181.6	7.7	4.9	61.1
400	800	395.3	6.7	1.6	62.9
300	500	216.1	11.6	1.7	58.1
300	200	155.9	14.5	4.4	58.9
200	500	148.1	12.6	1.4	58.8
300	800	288.7	10.2	2.6	62.8
400	500	299.7	12.1	2.9	62.5

<69>

표 5

TEOS 산화물 / 열적 산화물에 대한 에칭속도 선택도

혼합물	증착률	50% 치밀화후	100% 치밀화후
H ₂ O에서 0.5분초기의 액체 혼합물	8.5	5.0	1.4
300 Pa의 HF와 600 Pa의 HAC의 기체 혼합물	12.0	4.1	1.4
증착된 TEOS 산화물	저압에서 725°C로		
50% 치밀화된 TEOS 산화물	질소 분위기에서 30분간 850°C로		
100% 치밀화된 TEOS 산화물	질소 분위기에서 1시간동안 1050°C로		

(57) 청구의 범위**청구항 1**

실리콘 표면에서 산화물층을 에칭하거나 잔류 산화물을 클리닝함을 포함하는 반도체처리방법으로, 상기 방법은,

- 상기 실리콘 기판을 반응기에 위치시키고,

- HF와 한 개 이상의 카르복실산으로 이루어지는 기체 혼합물을 상기 반응기에 유입시키고 상기 기체 혼합물을 상기 반응기 내에서 기체 상태로 유지시키며, 이때 기체 상태의 에칭 과정에서 발생한 물이 증발에 의해 사라지도록 상기 기판 표면의 기체 상태 에칭 조건이 결정되는, 이상의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 산화물층이 SiO₂ 층임을 특징으로 하는 반도체처리방법.

청구항 3

제 1 항 또는 2 항에 있어서, 카르복실산이 아세트산인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, HF와 카르복실산의 부분압이 1에서 10⁴ Pa 사이인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, HF와 카르복실산의 부분압이 100에서 1000 Pa 사이인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, HF의 부분 증기압이 300 Pa이고 카르복실산의 부분 증기압이 600 Pa인 것을

특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 산화물층이 물과의 혼합물로 처리되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 1에서 10^4 Pa 사이의 부분압으로 물이 추가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 에칭이 정적 모드에서 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 에칭이 동적 모드에서 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 에칭이 섭씨 0에서 400도 사이의 온도에서 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 에칭이 상온에서 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

요약

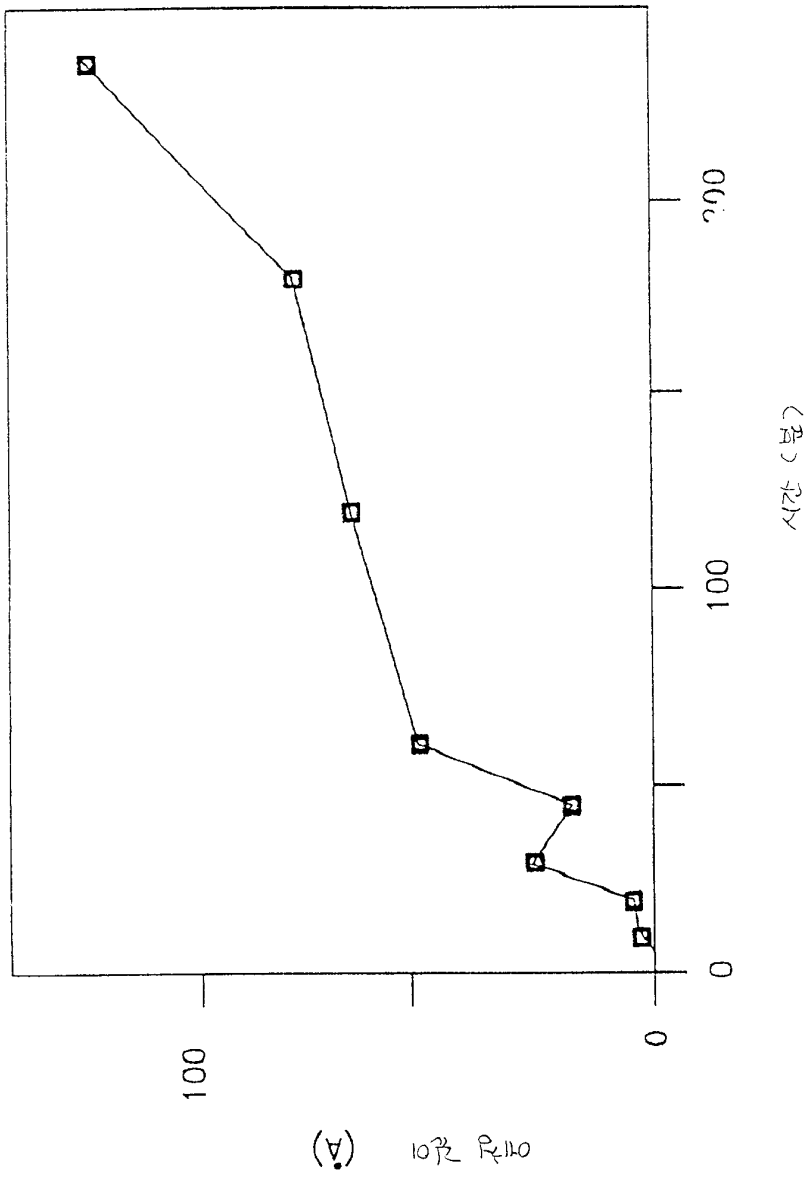
산화물 에칭을 포함하는, 특히 두꺼운 SiO_2 층의 에칭이나 클리닝 과정의 최종 단계를 포함하는 반도체 처리 방법으로서, HF와 한 개 이상의 카르복실산 혼합물로, 그리고 종국에는 물과의 혼합물로, 산화물층이 기체 상태로 에칭되는 방법이 공개된다.

대표도

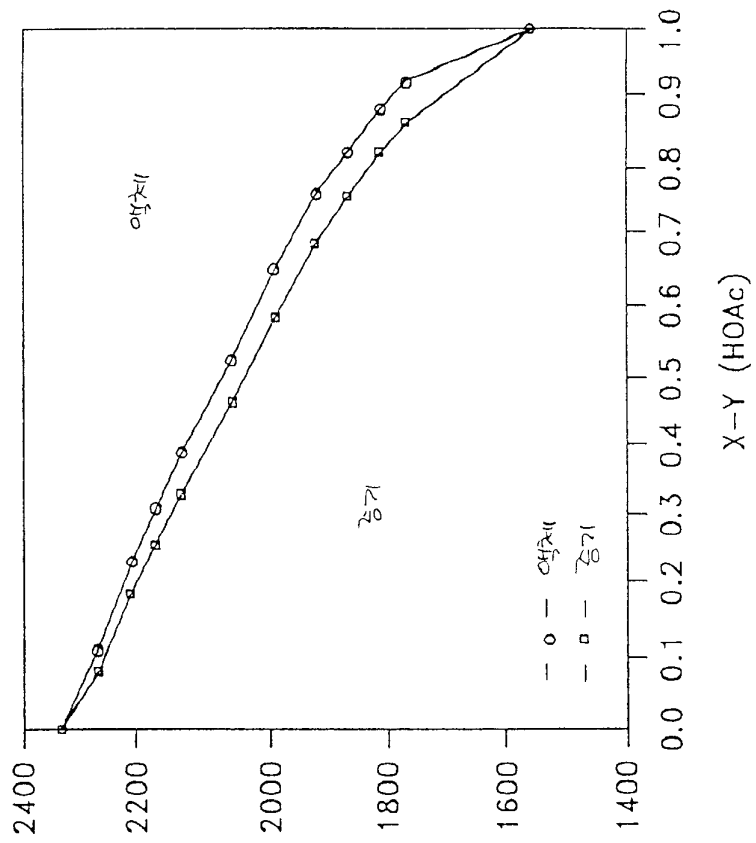
도3

도면

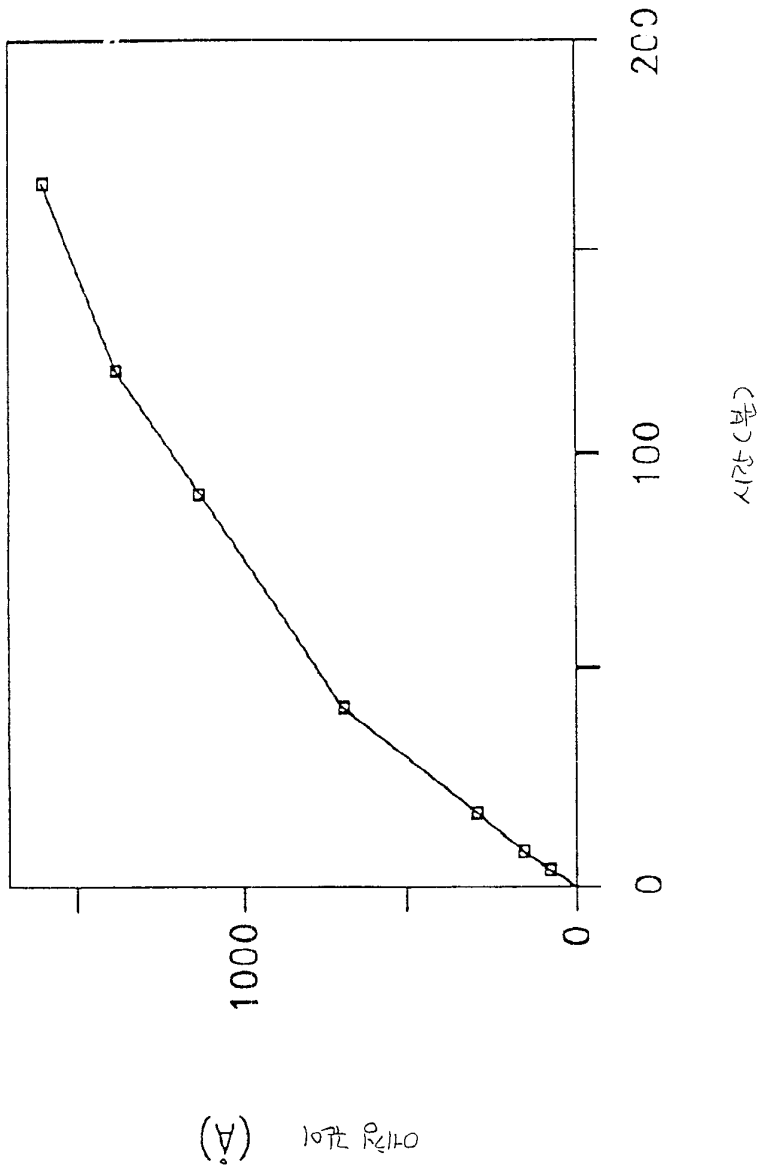
도면1

HF/H₂O 분자간 수소결합의 길이

도면2

20°C에서 (HOAc-H₂O)의 P-X-Y 삼태도아세트산/H₂O 혼합물에서 액체/고체 상전이

도면3



HIF/ 아세트산 증기 흡착물에서 예상시간에 대한 예상 잔량의 그래프

도면4

d = 예칭 두께

247
± 9

s = 웨이퍼내 예칭두께의
표준 편차

11
± 1

s' = 웨이퍼간 예칭두께의
표준 편차

2
± 0

deg = 12수평을 표시하는
점의 개수

59
± 1

