



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0058314
(43) 공개일자 2020년05월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 13/00 (2006.01) H01L 21/306 (2006.01)
H01L 21/311 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 13/00 (2013.01)
H01L 21/30604 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0148231
- (22) 출원일자 2019년11월19일
심사청구일자 2019년11월19일
- (30) 우선권주장
62/769,195 2018년11월19일 미국(US)
16/681,246 2019년11월12일 미국(US)

- (71) 출원인
비숍머트리얼즈 유에스, 엘엘씨
미국 아리조나 템피 사우스 리버 파크웨이 8555
(우: 85284)
- (72) 발명자
리우 원 다르
미국 85284 아리조나주 템피 사우스 리버 파크웨이 8555
리 이치아
미국 85284 아리조나주 템피 사우스 리버 파크웨이 8555
창 청이
미국 85284 아리조나주 템피 사우스 리버 파크웨이 8555
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **규소 산화물 부식 억제제를 갖는 에칭액 및 이의 사용 방법**

(57) 요약

본원에는 마이크로전자장치로부터 규소 산화물보다 폴리실리콘을 선택적으로 제거하기에 적합한 에칭액을 기술하며, 이는 물; 적어도 하나의 4차 암모늄 히드록시드 화합물; 경우에 따라, 적어도 하나의 알칸올아민 화합물; 수산화성 용매; C₄₋₁₂ 알킬아민, 폴리알킬렌아민, 폴리아민, 질소 함유 헤테로시클릭 화합물, 질소 함유 방향족 화합물, 또는 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 질소 함유 화합물; 및 경우에 따라, 계면활성제를 포함한다.

(52) CPC특허분류
H01L 21/31111 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

물;

적어도 하나의 4차 암모늄 히드록시드 화합물;

경우에 따라, 적어도 하나의 알칸올아민 화합물;

적어도 하나의 수산화성 유기 용매;

C₄₋₁₂ 알킬아민, 폴리알킬렌아민, 폴리아민, 질소 함유 헤테로시클릭 화합물, 질소 함유 방향족 화합물, 및 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물로부터 선택된 적어도 하나의 질소 함유 화합물; 및

경우에 따라, 계면활성제

를 포함하는, 마이크로전자장치로부터 규소 산화물보다 폴리실리콘을 선택적으로 제거하기에 적합한 에칭액.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 하나의 4차 암모늄 히드록시드 화합물은 벤질트리메틸 암모늄 히드록시드, 에틸트리메틸 암모늄 히드록시드(ETMAH), 2-히드록시에틸트리메틸 암모늄 히드록시드, 벤질트리에틸 암모늄 히드록시드, 헥사데실트리메틸 암모늄 히드록시드, 및 이의 혼합물로부터 선택되고;

적어도 하나의 알칸올아민 화합물은 존재하며, N-메틸에탄올아민(NMEA), 모노에탄올아민(MEA), 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 트리아소프로판올아민, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올, 2-(2-아미노에톡시)에탄올(AEE), 트리에탄올아민, N-에틸 에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸 에탄올아민, N-메틸 디에탄올아민, N-에틸 디에탄올아민, 시클로헥실아민디에탄올, 디소프로판올아민, 시클로헥실아민디에탄올, 및 이의 혼합물로부터 선택되는 것인 에칭액.

청구항 3

제1항에 있어서, 적어도 하나의 4차 암모늄 히드록시드 화합물은 에틸트리메틸 암모늄 히드록시드이고, 알칸올아민은 존재하며 모노에탄올아민인 에칭액.

청구항 4

제3항에 있어서, 적어도 하나의 수산화성 유기 용매는 술포란, DMSO, 및 프로필렌 글리콜로부터 선택되는 것인 에칭액.

청구항 5

제4항에 있어서, 적어도 하나의 질소 함유 화합물은 펜타메틸디에틸렌트리아민, 옥틸아민, 또는 폴리알킬렌아민인 에칭액.

청구항 6

제1항에 있어서, 적어도 하나의 질소 함유 화합물은 아닐린, 3,4-(메틸렌디옥시)아닐린, 아닐린-2-술포산, N-(2-히드록시에틸)아닐린, 4-(트리플루오로메틸)아닐린, 4-(메틸티오)아닐린, 3-(메틸티오)아닐린, 3-(1-아미노에틸)아닐린, 4-(옥틸옥시)아닐린, 4-(피페리딘-1-일메틸)아닐린, p-톨루이딘, n-에틸 4-플루오로아닐린, 4-이소프로필아닐린, 4-니트로아닐린, p-아니시딘, 4-클로로아닐린, 4-요오도아닐린, 메틸 4-아미노벤조에이트, N,N-디에틸-p-페닐렌디아민, N,N-디메틸-p-페닐렌디아민, o-페닐렌디아민, N-페닐에틸렌디아민, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 4,5-디메틸-1,2-페닐렌디아민, 4-메틸-o-페닐렌디아민, 4-메틸-m-페닐렌디아민, 2-메틸-m-페닐렌디아민, N-페닐-o-페닐렌디아민, 4-니트로-o-페닐렌디아민, 3-니트로-1,2-페닐렌디아민, 4,5-디클로로-o-페닐렌디아민, 2,3-디아미노톨루엔, 3,4-디아미노톨루엔, 3,4-디아미노벤조페논, 3,4-디아민벤조산, 3,4-디아미노아니솔, 퀴놀린, 퀴놀린-8-메탄올, 7-브로모-8-히드록시퀴놀린, 8-히드록시퀴놀린(8-HQ), 8-히드록시퀴놀린 술페이트 모노히드레이트, 8-퀴놀리놀 헤미 술페이트 염, 5-클로로-8-퀴놀리놀, 2-아미노-8-퀴

놀리놀, 4,8-디메틸-2-히드록시퀴놀린, 2-메틸-8-퀴놀리놀, 8-히드록시-2-메틸퀴놀린, 8-히드록시-5-니트로퀴놀린, 8-히드록시-2-퀴놀린카르복스알데히드, 8-히드록시-2-퀴놀린카르복실산, 2,8-퀴놀린디올, 피리딘, 피리딘 히드로클로라이드, 4-(아미노메틸)피리딘, 2-(메틸아미노)피리딘, 2-(디메틸아미노)피리딘, 4-(디메틸아미노)피리딘, 2-피콜린산, 2-아미노피리딘, 2,4-디아미노피리딘, 벤즈이미다졸, 머캅토벤즈이미다졸, 2-머캅토벤즈이미다졸(MBI), 4-메틸-2-페닐이미다졸, 티올-트리아졸 및 이의 유도체, 벤조트리아졸(BTA), 툴틸트리아졸, 5-페닐-벤조트리아졸, 5-니트로-벤조트리아졸, 3-아미노-5-머캅토-1,2,4-트리아졸, 1-아미노-1,2,4-트리아졸, 히드록시 벤조트리아졸, 2-(5-아미노-펜틸)-벤조트리아졸, 1-아미노-1,2,3-트리아졸, 1-아미노-5-메틸-1,2,3-트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 3-머캅토-1,2,4-트리아졸, 3-이소프로필-1,2,4-트리아졸, 5-페닐티올-벤조트리아졸, 할로-벤조트리아졸(할로 = F, Cl, Br 또는 I), 나프토티리아졸, 4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-티올, 2-머캅토벤조티아졸, 2-머캅토티아졸린, 5-아미노테트라졸, 메틸테트라졸, 5-아미노테트라졸 모노히드레이트, 1-페닐-5-머캅토티아졸, 1,5-펜타메틸렌테트라졸, 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올, 2,4-디아미노-6-메틸-1,3,5-트리아진, 티아졸, 트리아진, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 디아미노메틸트리아진, 이미다졸린 티온, 머캅토벤즈이미다졸, 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올, 1H-피라졸, 또는 1-(2-아미노에틸)피페라진으로부터 선택되는 것인 에칭액.

청구항 7

제1항 또는 제4항에 있어서, 적어도 하나의 질소 함유 화합물은 8-HQ(8-히드록시퀴놀린), 3,4-톨루엔디아민, 4-이소프로필아닐린, 8-히드록시-2-메틸퀴놀린, 벤즈이미다졸, 또는 1H-피라졸로부터 선택되는 것인 에칭액.

청구항 8

제5항에 있어서, 폴리알킬렌이민은 폴리에틸렌이민인 에칭액.

청구항 9

제1항에 있어서, 질소 함유 화합물은 핵실아민, 핵실아민의 계면활성제 염, 옥틸아민, 옥틸아민의 계면활성제 염, 데실아민, 데실아민의 계면활성제 염, 도데실아민, 및 도데실아민의 계면활성제 염, 펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDETA), 트리에틸렌디아민(TEDA), 트리에틸렌테트라민(TETA), 테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA), 및 디에틸렌트리아민(DETA)으로부터 선택되는 것인 에칭액.

청구항 10

제1항에 있어서, 적어도 하나의 질소 함유 화합물은 페닐렌디아민, 페닐렌디아민 유도체, 퀴놀린, 또는 퀴놀린 유도체로부터 선택되는 것인 에칭액.

청구항 11

제1항에 있어서,

약 1 내지 약 15%의 상기 적어도 하나의 4차 암모늄 히드록시드 화합물;

약 5 내지 약 15%의 상기 적어도 하나의 알칸올아민 화합물;

약 45 내지 약 55%의 상기 적어도 하나의 수산화성 유기 용매; 및

약 0.10 내지 약 5%의, C₄₋₁₂ 알킬아민, 폴리알킬렌이민, 폴리아민, 질소 함유 헤테로시클릭 화합물, 질소 함유 방향족 화합물, 또는 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물로부터 선택된 상기 적어도 하나의 질소 함유 화합물

을 포함하는 에칭액.

청구항 12

폴리실리콘 및 규소 산화물을 포함하는 복합 반도체 장치와, 적어도 하나의 4차 암모늄 히드록시드 화합물; 경우에 따라, 적어도 하나의 알칸올아민 화합물; 적어도 하나의 수산화성 용매; C₄₋₁₂ 알킬아민, 폴리알킬렌이민, 폴리아민, 질소 함유 헤테로시클릭 화합물, 질소 함유 방향족 화합물, 및 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물로부터 선택된 적어도 하나의 질소 함유 화합물; 및 경우에 따라, 계면활성제를 포함하는 수성 조성물을 접

촉시키는 단계; 및

폴리실리콘이 적어도 부분적으로 제거된 후 복합 반도체 장치를 세정하는 단계로서, 규소 산화물에 대한 규소의 에칭 선택비가 1,000 초과인 단계

를 포함하는, 폴리실리콘 및 규소 산화물을 포함하는 복합 반도체 장치에서 규소 산화물에 비해 폴리실리콘의 에칭률을 선택적으로 향상시키는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 반도체 장치를 건조시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 규소 산화물에 대한 규소의 에칭 선택비는 15,000 초과인 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 규소 산화물에 대한 규소의 에칭 선택비는 20,000 초과인 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 접촉 단계는 약 25℃ 내지 약 100℃의 온도에서 수행되는 것인 방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 적어도 하나의 4차 암모늄 히드록시드 화합물은 벤질트리메틸 암모늄 히드록시드, 에틸트리메틸 암모늄 히드록시드(ETMAH), 2-히드록시에틸트리메틸 암모늄 히드록시드, 벤질트리에틸 암모늄 히드록시드, 헥사데실트리메틸 암모늄 히드록시드, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고;

적어도 하나의 알칸올아민 화합물은 존재하며, N-메틸에탄올아민(NMEA), 모노에탄올아민(MEA), 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 트리아소프로판올아민, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올, 2-(2-아미노에톡시)에탄올(AEE), 트리에탄올아민, N-에틸 에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸 에탄올아민, N-메틸 디에탄올아민, N-에틸 디에탄올아민, 시클로헥실아민디에탄올, 디이소프로판올아민, 시클로헥실아민디에탄올, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 18

제12항에 있어서, 적어도 하나의 4차 암모늄 히드록시드 화합물은 에틸트리메틸 암모늄 히드록시드이고, 알칸올아민은 존재하며 모노에탄올아민인 방법.

청구항 19

제12항에 있어서, 적어도 하나의 수산화성 유기 용매는 술포란, DMSO, 및 프로필렌 글리콜로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 20

제12항에 있어서, 적어도 하나의 질소 함유 화합물은 펜타메틸디아틸렌트리아민, 옥틸아민, 폴리알킬렌아민, 아닐린, 3,4-(메틸렌디옥시)아닐린, 아닐린-2-술포산, N-(2-히드록시에틸)아닐린, 4-(트리플루오로메틸)아닐린, 4-(메틸티오)아닐린, 3-(메틸티오)아닐린, 3-(1-아미노에틸)아닐린, 4-(옥틸옥시)아닐린, 4-(피페리딘-1-일메틸)아닐린, N,N-디메틸-p-페닐렌디아민, N-페닐에틸렌디아민, p-톨루이딘, 4-에틸 4-플루오로아닐린 아닐린, 4-이소프로필아닐린, 4-니트로아닐린, p-아니시딘, 4-클로로아닐린, 4-요오도아닐린, 메틸 4-아미노벤조에이트, N,N-디에틸-p-페닐렌디아민, o-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 4,5-디메틸-1,2-페닐렌디아민, 4-메틸-o-페닐렌디아민, 4-메틸-m-페닐렌디아민, 2-메틸-m-페닐렌디아민, N-페닐-o-페닐렌디아민, 4-니트로-o-페닐렌디아민, 3-니트로-1,2-페닐렌디아민, 4,5-디클로로-o-페닐렌디아민, 2,3-디아미노톨루엔, 3,4-디아미노톨루엔, 3,4-디아미노벤조페논, 3,4-디아민벤조산, 3,4-디아미노아니솔, 퀴놀린, 퀴놀린-8-메탄올, 7-브로모-8-히드록시퀴놀린, 8-히드록시퀴놀린(8-HQ), 8-히드록시퀴놀린 술페이트 모노히드레이트, 8-퀴놀리놀 헤미 술페이트 염, 5-클로로-8-퀴놀리놀, 2-아미노-8-퀴놀리놀, 4,8-디메틸-2-히드록시퀴놀린, 2-메틸-8-퀴놀리놀, 8-히드록시-5-니트로퀴놀린, 8-히드록시-2-퀴놀린카르복스알데히드, 8-히드록시-2-퀴놀린카르복실

산, 2,8-퀴놀린디올, 피리딘, 피리딘 히드로클로라이드, 4-(아미노메틸)피리딘, 2-(메틸아미노)피리딘, 2-(디메틸아미노)피리딘, 4-(디메틸아미노)피리딘, 2-피롤린산, 2-아미노피리딘, 2,4-디아미노피리딘, 벤즈이미다졸, 2-머캅토벤즈이미다졸, 티올-트리아졸 및 이의 유도체, 벤조트리아졸(BTA), 톨릴트리아졸, 5-페닐-벤조트리아졸, 5-니트로-벤조트리아졸, 3-아미노-5-머캅토-1,2,4-트리아졸, 1-아미노-1,2,4-트리아졸, 히드록시벤조트리아졸, 2-(5-아미노-펜틸)-벤조트리아졸, 1-아미노-1,2,3-트리아졸, 1-아미노-5-메틸-1,2,3-트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 3-머캅토-1,2,4-트리아졸, 3-이소프로필-1,2,4-트리아졸, 5-페닐티올-벤조트리아졸, 할로-벤조트리아졸(할로 = F, Cl, Br 또는 I), 나프토포트리아졸, 2-머캅토벤즈이미다졸(MBI), 2-머캅토벤조티아졸, 4-메틸-2-페닐이미다졸, 2-머캅토티아졸린, 5-아미노테트라졸, 5-아미노테트라졸 모노히드레이트, 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올, 2,4-디아미노-6-메틸-1,3,5-트리아진, 티아졸, 트리아진, 메틸테트라졸, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 1,5-펜타메틸렌테트라졸, 1-페닐-5-머캅토테트라졸, 디아미노메틸트리아진, 이미다졸린 티온, 머캅토벤즈이미다졸, 4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-티올, 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올, 1H-피라졸, 또는 1-(2-아미노에틸)피페라진으로부터 선택되는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2018년 11월 19일자로 출원된 "실리콘 산화물 부식 억제제"를 명칭으로 하는 USSN 62/769,195를 우선 권으로 주장한다.

배경 기술

[0002] 본 발명은 반도체 장치의 제조에 사용되는 수성 에칭액에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 적어도 고 유전체 재료 필름 및 규소로 제조된 더미 게이트를 적층하여 형성된 더미 게이트 라미네이트를 포함하는 구조체를 사용하여 트랜지스터를 제조하는 공정에서 규소로 제조된 더미 게이트를 선택적으로 에칭하는데 사용되는 에칭액으로서, 상기 더미 게이트가 하프늄, 지르코늄, 티타늄, 탄탈륨 또는 텅스텐을 함유하는 금속 게이트로 대체되는 것인 에칭액, 및 에칭액을 사용하여 트랜지스터를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0003] 반도체는 트랜지스터의 게이트 길이 및 게이트 두께의 감소, 즉 소위 그의 미분화에 의해 성능, 비용 및 전력 소비에 있어서 지속적으로 개선되었다. 미래의 요구 사항을 충족시키기 위해 트랜지스터의 미분화를 계속 달성하기 위해서는, 규소 산화물로 제조된 종래의 게이트 절연 필름을 사용하는 트랜지스터의 게이트 두께가 지나치게 작아져서 터널 전류로 인한 누설 전류가 증가하고 전력 소비가 커진다. 또한, 최근에는 휴대폰, 노트북형 개인용 컴퓨터 및 휴대용 음악 플레이어와 같은 반도체 장치를 사용하는 모바일 장비에 대한 수요가 증가하고 있다. 이 경우, 이러한 모바일 장비의 전원 공급 장치는 충전식 배터리에 의존하는 경우가 빈번하다. 따라서, 모바일 장비에 사용되는 반도체 장치는 장기 사용을 달성하기 위해 저전력 소비가 요구되었다. 결과적으로, 장비의 대기 상태 동안 누설 전류를 감소시키기 위해, 절연체와 게이트 전극을 트랜지스터의 구성성분으로서 결합시키는 기술이 제안되어 있는데, 여기서 고 유전체 재료와 금속 게이트가 종래의 실리콘 산화물 및 폴리실리콘의 조합 대신에 사용된다.

[0004] 고 유전체 재료 및 금속 게이트를 제조하는 한 가지 방법은 고 유전체 재료 및 폴리실리콘의 조합을 사용하여 트랜지스터를 제조한 후, 폴리실리콘을 제거하여 이를 금속 게이트로 대체하는 게이트 라스트(gate-last) 방법으로서 지칭된다. 도 1에는 더미 게이트 제거 공정을 설명하기 위한 트랜지스터의 일부의 개략적인 단면도가 도시되어 있다. 절연체(15) 사이에 폴리실리콘이 증착된 산화물 층(11)이 도 1에 도시되어 있다. 절연체(15), 폴리실리콘(12) 및 산화물 층(11)은 규소층 또는 기판(10) 상에 있다. 더미 폴리실리콘 게이트(12)가 알칼리 습식 화학 공정에서 제거(도 1에 도시된 바와 같이 부분적으로 제거된 후 완전히 제거)되어 개구부 (13)를 형성하는 경우, 게이트 산화물(11)은 알칼리 배합물에 노출된다. 게이트 산화물 층(11)이 얇기 때문에(일반적으로 대략 10 - 30 Å), 게이트 산화물이 잘 보호되지 않으면 습식 화학이 게이트 산화물을 통해 침투할 수 있는 강력한 가능성이 있다. 이로 인해, 단위 시간당 폴리실리콘(12)의 에칭량(이하, "에칭률"이라 칭함)이 작으면 에칭에 소요되는 시간이 길어지고 산화물 층의 부식 위험이 높아진다. 종래의 폴리실리콘 습식 에칭 화학은 통상 적절한 폴리실리콘 제거력을 나타내는 NH₄OH 또는 TMAH와 같은 에칭제를 사용하지만, 예를 들어 규소 산화물과 같은 게이트 산화물 상의 에칭률은 장치 디자인이 작아질 때 문제가 된다. 더미 게이트 제거 공정에서 산화물 손실을 최소화하는 것은 고급 기술 노드의 성공에 중요하다.

[0005] 따라서, 당업계에는 폴리실리콘에 대한 에칭률이 매우 높고 습식 화학에도 노출될 수 있는 산화물 층 또는 임의

의 다른 금속, 측벽 및 층간 절연 필름의 에칭을 상당히 방지하는 습식 화학 배합물이 필요하다.

발명의 내용

- [0006] 본 발명은 발명자가 특정 계면활성제를 발견하고 질소 함유 화합물이 폴리실리콘의 에칭률을 크게 억제하지 않으면서 알칼리 습식 화학 에칭 배합물에서 산화물 에칭률을 상당히 억제할 수 있다는 점에서 본 개시내용에 의해 충족된다.
- [0007] 일 측면에서, 마이크로전자장치로부터 규소 산화물보다 폴리실리콘을 선택적으로 제거하기에 적합한 에칭액이 제공되며, 이는 물; 적어도 하나의 4차 암모늄 히드록시드 화합물; 경우에 따라 적어도 하나의 알칸올아민 화합물; 수산화성 용매; C₄₋₁₂ 알킬아민, 폴리알킬렌아민, 폴리아민, 질소 함유 헤테로시클릭 화합물, 질소 함유 방향족 화합물, 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 (또는 이로부터 선택된) 적어도 하나의 질소 함유 화합물, 또는 다른 질소 함유 화합물; 및 경우에 따라, 계면활성제를 포함하거나 본질적으로 이로 이루어지거나 또는 이루어진다.
- [0008] 다른 측면에서, 본원에는 폴리실리콘 및 규소 산화물을 포함하는 복합 반도체 장치에서 규소 산화물에 비해 폴리실리콘의 에칭률을 선택적으로 향상시키는 방법이 제공되며, 이 방법은 폴리실리콘 및 규소 산화물을 포함하는 복합 반도체 장치와, 적어도 하나의 4차 암모늄 히드록시드 화합물; 경우에 따라 적어도 하나의 알칸올아민 화합물; 수산화성 용매; C₄₋₁₂ 알킬아민, 폴리알킬렌아민, 폴리아민, 질소 함유 헤테로시클릭 화합물, 질소 함유 방향족 화합물 또는 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 (또는 이로부터 선택된) 적어도 하나의 질소 함유 화합물; 및 경우에 따라, 계면활성제를 포함하거나 본질적으로 이루어지거나 또는 이루어지는 수성 조성물을 접촉시키는 단계; 및 폴리실리콘이 적어도 부분적으로 제거된 후 복합 반도체 장치를 세정하는 단계로서, 규소 산화물의 규소에 대한 에칭 선택비가 1,000 초과인 단계를 포함한다.
- [0009] 본 발명의 실시양태는 단독으로 또는 서로와의 조합으로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은 알칼리 폴리실리콘 에칭제에 의한 더미 게이트 제거 공정의 예시이다.
- 도 2는 폴리실리콘 에칭제의 증류수(DIW) 희석 및 규소 산화물 에칭률에 대한 효과를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 폴리실리콘 에칭제의 DIW 희석 및 폴리실리콘 에칭률에 대한 효과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 본원에 인용된 간행물, 특허 출원 및 특허를 포함한 모든 참고 문헌은 각각의 참고 문헌이 개별적으로 그리고 구체적으로 참고로 포함되고 본원에 전체적으로 제시된 것과 동일한 정도로 참고로 포함된다.
- [0012] 본 발명을 설명하는 맥락에서 (특히, 하기 청구범위의 맥락에서) 용어 "a" 및 "an" 및 "the" 및 유사한 지시어의 사용은 본원에서 달리 지시되거나 문맥상 명백히 모순되지 않는 한 단수형 및 복수형을 모두 포함하는 것으로 해석되어야 하고, "하나 이상" 또는 "적어도 하나"로 대체될 수 있다. "포함하는", "갖는", "포함하는" 및 "함유하는"이라는 용어는 달리 언급되지 않는 한 개방형 용어로 해석되어야 한다 (즉, "포함하지만 이에 제한되지 않는"을 의미함). 본원에서 값의 범위의 언급은 본원에서 단지 다르게 지시되지 않는 한, 범위 내에 속하는 각각의 개별 값을 개별적으로 지칭하는 속기 방법으로서 기능하기 위한 것이며, 각각의 개별 값은 마치 본원에서 개별적으로 인용된 것처럼 명세서에 통합된다. 본원에 기술된 모든 방법은 본원에 달리 지시되거나 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본원에 제공된 임의의 모든 예 또는 예시적인 언어(예를 들어, "와 같은")의 사용은 단지 본 발명을 더 잘 설명하기 위한 것이며 달리 청구되지 않는 한 본 발명의 범위를 제한하지 않는다. 본 명세서의 어떤 언어도 본 발명의 실시예에 필수적인 것으로 주장되지 않은 요소를 나타내는 것으로 해석되어서는 안된다. 명세서 및 청구범위에서 "포함하는"이라는 용어의 사용은 "본질적으로 이루어지는" 및 "이루어지는"의 보다 좁은 언어를 포함한다.
- [0013] 본 발명을 실시하기 위해 본 발명자들에게 알려진 최상의 모드를 포함하여 본 발명의 실시양태가 본원에 기재되어 있다. 이들 실시양태의 변형은 전술한 설명을 읽으면 당업자에게 명백해질 수 있다. 본 발명자들은 당업자가 이러한 변형을 적절히 채택할 것을 기대하며, 본 발명자들은 본원에 구체적으로 설명된 것과 다르게 본 발명을 실시하고자 한다. 따라서, 본 발명은 적용가능한 법률에 의해 허용되는 바와 같이 여기에 첨부된 청구범위에 인용된 청구 대상의 모든 수정 및 등가물을 포함한다. 또한, 본원에서 달리 지시되거나 문맥상 명백하게 모순되지

않는 한, 모든 가능한 변형에서 상기 설명된 요소의 임의의 조합이 본 발명에 포함된다.

- [0014] 본 발명은 일반적으로 그 제조 동안 그러한 재료(들)를 갖는 마이크로전자장치로부터 규소 산화물보다 폴리실리콘을 선택적으로 제거하는데 유용한 조성물에 관한 것이다.
- [0015] 마이크로전자장치 상에 재료로서 증착된 "폴리실리콘"이라는 용어는 규소를 포함하는 것으로 이해된다.
- [0016] 용이한 참조를 위해, "마이크로전자장치" 또는 "반도체 장치"는 반도체 기판, 예를 들어 웨이퍼, 평판 디스플레이, 상 변화 메모리 장치, 태양전지판 및 태양열 기판, 광전지 및 마이크로전자, 집적 회로 또는 컴퓨터 칩 응용 제품에 사용하도록 제조된 마이크로전자기계 시스템(MEMS)에 상응한다. 태양 기판은 규소, 비정질 규소, 다결정 규소, 단결정 규소, CdTe, 구리 인듐 셀레나이드, 구리 인듐 스풀라이드 및 갈륨 상 갈륨 비소를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 태양 기판은 도핑되거나 도핑되지 않을 수 있다. "마이크로전자장치" 또는 "반도체 장치"라는 용어는 어떤 식으로든 제한하려는 것이 아니며 결국 마이크로전자장치 또는 마이크로전자어셈블리가 될 임의의 기판을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0017] "복합 반도체 장치" 또는 "복합 마이크로전자장치"는 장치가 비전도성 기판 상에 존재하는 하나 이상의 재료 및/또는 층 및/또는 층의 일부를 갖는 것을 의미한다. 재료는 고 K 유전체, 및/또는 저 K 유전체 및/또는 배리어 재료 및/또는 캡핑 재료 및/또는 금속층 및/또는 당업자에게 공지된 다른 재료를 포함할 수 있다.
- [0018] 본원에 정의된 바와 같이, "저-k 유전체 재료"는 층상 또는 복합 마이크로전자장치에서 유전체 재료로서 사용되는 임의의 재료에 상응하며, 상기 재료는 약 3.5 미만의 유전 상수를 갖는다. 바람직하게는, 저-k 유전체 재료는 규소 함유 유기 중합체, 규소 함유 하이브리드 유기/무기 재료, 유기규산염 유리(OSG), TEOS, 플루오르화 규산염 유리(FSG), 이산화규소 및 탄소 도핑된 산화물(CDO) 유리와 같은 저 극성 재료를 포함한다. 저-k 유전체 재료는 다양한 밀도 및 다양한 다공성을 가질 수 있다는 것을 알 것이다.
- [0019] 본원에 정의된 바와 같이, "고-k 유전체 재료" (또는 고 유전체 재료)는 층상 또는 복합 마이크로전자장치에서 유전체 재료로서 사용되는 임의의 재료에 상응하며, 상기 재료는 SiO₂의 유전 상수보다 높은 유전 상수를 갖는다. 고-k 유전체 재료는 통상 원자 층 증착을 사용하여 증착된 산화알루미늄, 이산화하프늄, 이산화지르코늄, 규산하프늄, 규산지르코늄을 포함할 수 있다.
- [0020] 본원에 정의된 바와 같이, 용어 "배리어 재료"는 금속 라인, 예를 들어 구리 상호접속부를 밀봉하여 상기 금속, 예를 들어 구리의 유전체 재료 내로의 확산을 최소화하기 위해 당업계에서 사용되는 임의의 재료에 해당한다. 바람직한 배리어 층 재료는 탄탈륨, 티타늄, 루테튬, 하프늄 및 기타 내화성 금속 및 이들의 질화물 및 규화물을 포함한다.
- [0021] "실질적으로 포함하지 않는"은 본원에서 0.001 중량% 미만으로 정의된다. "실질적으로 포함하지 않는"은 또한 0.000 중량%를 포함한다. "포함하지 않는"이라는 용어는 0.000 중량% 이하를 의미한다.
- [0022] 본원에 사용된 "약"은 언급된 값의 ± 5%에 상응하는 것으로 의도된다.
- [0023] 조성물의 특정 구성요소가 제로 하한을 포함하는 중량 백분율 범위와 관련하여 논의되는 모든 이러한 조성물에서, 이러한 구성요소는 조성물의 다양한 특정 실시양태에서 존재하거나 부재할 수 있고 그러한 구성요소가 존재하는 경우, 이들 구성요소가 사용되는 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 중량% 정도로 낮은 농도로 존재할 수 있음을 이해할 것이다. 구성요소의 모든 백분율은 중량 백분율이며 조성물의 총 중량, 즉 100%를 기준으로 한다.
- [0024] 본 측면의 광범위한 실시에서, 본 개발의 예칭액은 물; 적어도 하나의 4차 암모늄 히드록시드 화합물; 경우에 따라, 적어도 하나의 알칸올아민 화합물; 수산화성 용매; C₄₋₁₂ 알킬아민, 폴리알킬렌아민, 폴리아민, 질소 함유 헤테로시클릭 화합물, 질소 함유 방향족 화합물, 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 (또는 이로부터 선택된) 적어도 하나의 질소 함유 화합물; 및 경우에 따라, 계면활성제를 포함하거나, 본질적으로 이루어지거나, 또는 이루어진다.
- [0025] 일부 실시양태에서, 본원에 개시된 예칭액 조성물은 하기 화학 화합물: 퍼옥시드, 암모늄 히드록시드, 금속 히드록시드 및 플루오라이드 이온의 임의의 공급원 중 적어도 하나를 실질적으로 포함하지 않거나 포함하지 않도록 배합된다.
- [0026] 본 발명의 조성물은 전자 장치에서 게이트 전체 주위 구조를 제조하는 공정에 사용하기에 적합하다. 이러한 공정은 예를 들어 US 2017/0179248, US 2017/0104062, US 2017/0133462, 및 US 2017/0040321에 개시된 공정과 같

은 것으로 당업계에 공지되어 있으며, 그 개시 내용은 본원에 참고로 포함된다.

- [0027] 본원에 사용된 표제는 제한적인 것으로 의도되지 않으며; 오히려 이들은 조직 목적으로만 포함된다.
- [0028] 본원에 개시된 조성물은 규소 산화물보다 우선적으로 우수한 폴리실리콘 제거를 나타낸다.
- [0029] 본원에 개시된 에칭액은, 예를 들어 기관, 및 적어도 고 유전체 재료 필름 및 폴리실리콘으로 제조된 더미 게이트를 적층하여 형성된 더미 게이트 라미네이트, 라미네이트의 측면을 덮도록 배치된 측벽, 및 기관 상에 제공된 측벽을 덮도록 배치된 층간 절연 필름을 포함하는 구조체를 사용하여 트랜지스터를 제조하는 공정에서 폴리실리콘으로 제조된 더미 게이트의 제거에 사용하기에 적합하고, 상기 더미 게이트가 하프늄, 지르코늄, 티타늄, 탄탈륨 또는 텅스텐을 함유하는 금속 게이트로 대체된다.
- [0030] 물
- [0031] 본 발명의 에칭 조성물은 수계이며, 따라서 물을 포함한다. 본 발명에서, 물은, 예를 들어 조성물의 하나 이상의 구성요소를, 구성요소의 담체로서, 잔류물의 제거에서의 보조제로서, 조성물의 점도 조절제로서, 그리고 희석제로서 용해시키는 등의 다양한 방식으로 작용한다. 바람직하게는, 세척 조성물에 사용된 물은 탈이온수(DI)이다. 다음 단락에 기술된 물의 범위는 임의의 공급원으로부터의 조성물 중의 모든 물을 포함한다.
- [0032] 대부분의 적용에서, 조성물 중 물의 중량 백분율은 하기 수의 그룹으로부터 선택된 시작점 및 종점을 갖는 범위에 존재하는 것으로 여겨진다: 0.5, 1, 5, 10, 12, 15, 17, 20, 23, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 80, 85, 및 90. 조성물에 사용될 수 있는 물의 범위의 예는, 예를 들면 약 0.5 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 1 중량% 내지 약 60 중량%의 물; 또는 약 0.5 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 25 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 15 중량%; 또는 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 또는 5 중량% 내지 약 15 중량% 또는 20 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 25 중량% 내지 약 60 중량% 또는 약 30 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 23 중량% 내지 약 35 중량%; 또는 약 20 중량% 내지 약 40 중량%; 또는 약 35 중량% 내지 약 55 중량%; 또는 약 15 중량% 내지 약 30 중량%; 또는 약 5 중량% 내지 약 35 중량%; 또는 약 10 중량% 내지 약 20 중량%의 물을 포함한다. 본 발명의 다른 바람직한 실시양태는 다른 성분의 원하는 중량 백분율을 달성하기 위한 양의 물을 포함할 수 있다.
- [0033] 폴리실리콘 에칭제
- [0034] 본 발명의 에칭 조성물은 적어도 하나의 암모늄 히드록시드인 규소 에칭제를 포함한다. 4차 암모늄 히드록시드는 또한 에칭액에 알칼리성을 부여한다. 실시양태에서, 생성된 에칭액의 pH는 약 7.5 내지 14, 약 9.0 내지 14, 및 약 11 내지 14, 또는 하기 목록: 7.5, 8, 8.5, 9, 9.5, 10, 10.5, 11, 11.5, 12, 13, 13.5 및 14로부터 선택된 종점에 의해 규정된 pH 범위에서의 임의의 pH이다.
- [0035] 4차 암모늄 히드록시드는 모든 알킬기가 동일한 4차 암모늄 히드록시드, 즉 테트라알킬암모늄 히드록시드, 예컨대 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드, 및/또는 테트라부틸암모늄 히드록시드 동일 수 있다.
- [0036] 대안적으로 그리고 바람직한 것은 모든 알킬기가 같지 않은 테트라알킬암모늄 히드록시드를 포함하는 4차 암모늄 히드록시드이다. 모든 알킬기가 동일하지 않은 테트라알킬암모늄 히드록시드의 예는 벤질트리메틸 암모늄 히드록시드, 에틸트리메틸 암모늄 히드록시드(ETMAH), 2-히드록시에틸트리메틸 암모늄 히드록시드, 벤질트리에틸 암모늄 히드록시드, 헥사데실트리메틸 암모늄 히드록시드, 메틸트리에틸암모늄 히드록시드 및 이의 혼합물로 이루어진 군을 포함한다.
- [0037] 조성물 내 4차 암모늄 히드록시드 화합물의 양은, 대부분의 적용에서, 하기 수의 그룹으로부터 선택된 시작점 및 종점을 갖는 범위 내의 중량 백분율을 포함하는 것으로 여겨진다: 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30 및 35. 본 발명의 조성물 내 4차 암모늄 히드록시드 범위의 예는 조성물의 약 1 중량% 내지 약 35%, 또는 약 1 중량% 내지 약 20%, 또는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 구체적으로는, 조성물의 약 8 중량% 내지 약 35 중량%, 또는 더욱 구체적으로는, 조성물의 약 20 중량% 내지 약 35 중량%일 수 있다. 예로서, 4차 암모늄 히드록시드 화합물이 ETMAH(20% 용액)인 경우, 25 중량% 첨가되면, 5%(활성) 4차 암모늄 히드록시드 화합물이 된다. 다르게 언급된 활성은 "단독" 기준으로, 둘다 구성요소, 예컨대 4차 암모늄 히드록시드가 조성물에 첨가되는 용매(물일 수 있음)는 구성요소의 양에 포함되지 않지만, 조성물 내 물 또는 용매 양에 추가되는 것을 의미한다. 따라서, 4차 암모늄 히드록시드 화합물이 ETMAH(20% 수용액)인 경우, 25 g이 조성물에 첨가되면, 조성물에 5 g ETMAH 및 20 g 물이 첨가된다. 일부 실시양태에서, 4차 암모늄 히드록시드 화합물(단독 기준)은 하

기 수의 그룹으로부터 선택된 시작점 및 종점을 갖는 범위 내의 중량 백분율을 포함할 수 있다: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.4, 1.6, 2, 2.4, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 17, 20, 25, 30 및 35. 본 발명의 조성물 내 4차 암모늄 히드록시드(단독) 범위의 예는 조성물의 약 2 중량% 내지 약 15 중량%, 더욱 구체적으로는, 약 3 내지 약 12 중량%, 또는 약 3 내지 약 7 중량%, 약 1 내지 약 10 중량%, 또는 약 1 내지 약 12 중량%, 또는 약 0.1 내지 약 10 중량% 또는 약 1 내지 약 8 중량%, 또는 약 0.5 내지 약 5 중량%, 또는 약 1 내지 약 7 중량%, 또는 약 0.5 내지 약 7 중량%일 수 있다.

[0038] 4차 암모늄 히드록시드와 관련하여, 본원에 개시된 예칭 조성물은 암모늄 히드록시드 및 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH)를 실질적으로 포함하지 않거나 포함하지 않을 수 있고, 알킬기가 모두 동일한 모든 테트라알킬 암모늄 히드록시드를 실질적으로 포함하지 않거나 포함하지 않을 수 있다.

[0039] 알칸올아민(선택적)

[0040] 본 발명의 예칭 조성물은 경우에 따라 적어도 하나의 알칸올아민을 포함하는 규소 예칭제를 포함한다.

[0041] 적당한 알칸올아민 화합물은 1-5개의 탄소 원자를 갖는 1차, 2차 및 3차인 저급 알칸올아민을 포함한다. 상기 알칸올아민의 예로는 N-메틸에탄올아민(NMEA), 모노에탄올아민(MEA), 디에탄올아민, 모노-, 디- 및 트리이소프로판올아민, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올, 2-(2-아미노에톡시)에탄올, 트리에탄올아민, N-에틸 에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸 에탄올아민, N-메틸 디에탄올아민, N-에틸 디에탄올아민, 시클로헥실아민디에탄올, 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0042] 바람직한 실시양태에서, 알칸올아민은 트리에탄올아민(TEA), 디에탄올아민, N-메틸 디에탄올아민, 디이소프로판올아민, 모노에탄올 아민, 아미노(에톡시) 에탄올(AEE), N-메틸 에탄올 아민, 모노이소프로판올 아민, 시클로헥실아민디에탄올, 및 이의 혼합물로부터 선택될 수 있다 (또는 이로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다).

[0043] 조성물 내 알칸올아민 화합물의 양은, 대부분의 적용에서, 하기 수의 그룹으로부터 선택된 시작점 및 종점을 갖는 범위 내의 중량 백분율을 포함하는 것으로 여겨진다: 0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 및 70. 본 발명의 조성물 중 알칸올아민 화합물 범위의 예는 조성물의 약 1 중량% 내지 약 50 중량%, 구체적으로는, 조성물의 약 8 중량% 내지 약 50 중량%, 또는 더욱 구체적으로는, 조성물의 약 20 중량% 내지 약 50 중량%일 수 있다. 일부 실시양태에서, 아민 화합물은 약 20 중량% 내지 약 65 중량%, 더욱 구체적으로는, 조성물의 약 10 내지 약 60 중량%, 또는 약 15 내지 약 55 중량% 또는 약 20 내지 약 50 중량% 또는 약 1 내지 약 12 중량% 또는 약 25 내지 약 45 중량% 또는 약 30 내지 약 40 중량%를 포함한다.

[0044] 알칸올아민 화합물은, 과량으로 사용되는 경우, 상응하는 킨주게이트 산, 예를 들어 다작용성 유기산이 사용되는 경우 완충제의 기본 구성요소로서 작용할 수도 있다. 대안적으로, 본 발명의 조성물은 실질적으로 첨가된 다작용성 산 및/또는 무기산 및/또는 유기산을 실질적으로 포함하지 않거나 포함하지 않을 수 있다. 또한, 대안적인 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 임의의 상기 나열된 개별 알칸올아민 단독 또는 임의의 조합을 실질적으로 포함하지 않거나 포함하지 않을 수 있다.

[0045] 수산화성 유기 용매

[0046] 본 발명의 예칭 조성물은 수산화성 유기 용매를 포함한다. 사용할 수 있는 수산화성 유기 용매의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 트리프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르(BDG)(예, 상표명 Dowanol® DB로 구입 가능), 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르(DPM) 헥실옥시프로필아민, 폴리(옥시에틸렌)디아민, 디메틸설폭시드(DMSO), 테트라히드로피루릴 알콜, 글리세롤, 알콜, 술포란, 설폭시드, 또는 이의 혼합물이다. 바람직한 용매는 알콜, 디올, 또는 이의 혼합물이다. 가장 바람직한 용매는 술포란, 및 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜 등, 및 트리올, 예컨대 글리세롤 등을 포함한 폴리올이다.

[0047] 조성물 내 수산화성 유기 용매의 양은, 대부분의 적용에서, 하기 중량 백분율의 나열로부터 선택된 시작점 및 종점을 갖는 범위 내에 있을 수 있는 것으로 여겨진다: 0.5, 1, 5, 7, 10, 12, 15, 20, 25, 29, 30, 33, 35, 40, 44, 50, 59.5, 65, 70, 75, 및 80. 용매의 이러한 범위의 예는 조성물의 약 0.5 중량% 내지 약 59.5 중량%; 또는 약 1 중량% 내지 약 50 중량%; 또는 약 1 중량% 내지 약 40 중량%; 또는 약 0.5 중량% 내지 약 30 중량%; 또는 약 1 중량% 내지 약 30 중량%; 또는 약 5 중량% 내지 약 30 중량%; 또는 약 5 중량% 내지 약 20 중량%; 또는 약 7 중량% 내지 약 20%, 또는 약 10 중량% 내지 약 30 중량%; 또는 약 20 내지 약 70 중량%, 또는 약 15 중량% 내지 약 25 중량%를 포함한다.

- [0048] 질소 함유 화합물 (규소 산화물 부식 억제제)
- [0049] 본 발명의 예칭 조성물은 C₄₋₁₂ 알킬아민, 폴리알킬렌아민, 폴리아민, 질소 함유 헤테로시클릭 화합물, 질소 함유 방향족 화합물, 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물로부터 선택된 (또는 이로 이루어진 군으로부터 선택된) 적어도 하나의 질소 함유 화합물을 포함한다. 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물은 방향족 헤테로시클릭 고리 또는 적어도 하나의 헤테로시클릭 고리 및 적어도 하나의 방향족 고리를 포함할 수 있다.
- [0050] 적합한 C₄₋₁₂ 알킬아민의 예로는 헥실아민, 헥실아민의 계면활성제 염, 옥틸아민, 옥틸아민의 계면활성제 염, 데실아민, 데실아민의 계면활성제 염, 도데실아민, 및 도데실아민의 계면활성제 염을 포함한다.
- [0051] 바람직하게는, 폴리알킬렌아민은 폴리에틸렌아민(PEI)이다. 임의의 PEI가 사용될 수 있지만, 단독중합체 폴리에틸렌아민을 사용하는 것이 바람직하다. PEI는 분지형 또는 선형일 수 있지만, 분지형인 것이 바람직하다.
- [0052] 사용된 PEI가 효과를 위해 임의의 식 중량을 가질 수 있는 것으로 밝혀졌지만, 바람직하게는 PEI는 저 분자량을 갖는다. 실시양태에서, PEI는 분자량이 100 내지 50,000, 400 내지 25,000, 800 내지 10,000, 또는 1000 내지 3000이다.
- [0053] 실시양태에서, 폴리알킬렌아민은 폴리에틸렌아민(PEI)을 포함하고, 바람직하게는 PEI는 조성물의 5 중량% 미만, 바람직하게는 조성물의 1.5 중량% 미만, 바람직하게는 0.5% 미만, 또는 0.25 중량% 미만, 가장 바람직하게는 조성물의 0.02 중량% 미만을 포함한다. 바람직하게는 PEI는 분자량이 100 내지 2500, 바람직하게는 200 내지 1500, 가장 바람직하게는 400 내지 1200이다.
- [0054] 바람직한 실시양태에서, 폴리알킬렌아민은 중량 평균 분자량이 100 내지 2500, 200 내지 1500, 400 내지 1200, 또는 700 내지 900이다. 분자량 800이 특히 적합하다. 분자량은 당업계에 공지된 광 산란 기법에 의해 결정되는 것이 적합하다.
- [0055] 폴리에틸렌아민은, 예를 들어 BASF에 의해 공급되는 Lupasol® 800이 구입 가능하다.
- [0056] 폴리아민의 예는 펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDETA), 트리에틸렌디아민(TEDA), 트리에틸렌테트라민(TETA), 테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA), 및 디에틸렌트리아민(DETA)을 포함한다.
- [0057] 질소 함유 헤테로시클릭 화합물의 예로는 아닐린 및/또는 아닐린 유도체, 트리아졸 및/또는 트리아졸 유도체; 티아졸 및/또는 티아졸 유도체; 테트라졸 및/또는 테트라졸 유도체; 및 티아디아졸 및/또는 티아디아졸 유도체를 포함한다.
- [0058] 질소 함유 방향족 화합물의 예로는 아미노벤조레이트 및/또는 아미노벤조레이트 유도체; 및 페닐렌디아민 및/또는 페닐렌디아민 유도체를 포함한다.
- [0059] 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물의 예로는 퀴놀린 및/또는 퀴놀린 유도체; 피리딘 및/또는 피리딘 유도체, 벤즈이미다졸 및/또는 벤즈이미다졸 유도체 및/또는 벤즈이미디졸 유도체; 이미다졸 및/또는 이미다졸 유도체; 및 트리아진 및/또는 트리아진 유도체; 및 피페라진 및/또는 피페라진 유도체를 포함한다.
- [0060] 아닐린 및/또는 아닐린 유도체의 예로는, 아닐린, 3,4-(메틸렌디옥시)아닐린, 아닐린-2-술폰산, N-(2-히드록시에틸)아닐린, 4-(트리플루오로메틸)아닐린, 4-(메틸티오)아닐린, 3-(메틸티오)아닐린, 3-(1-아미노에틸)아닐린, 4-(옥틸옥시)아닐린, 4-(피페리딘-1-일메틸)아닐린, p-톨루이딘, n-에틸 4-플루오로아닐린, 4-이소프로필아닐린, 4-니트로아닐린, p-아니시딘, 4-클로로아닐린 및 4-요오도아닐린을 포함한다.
- [0061] 아미노벤조레이트 및/또는 아미노벤조레이트 유도체의 예로는 메틸 4-아미노벤조에이트를 포함한다.
- [0062] 페닐렌디아민 및/또는 페닐렌디아민 유도체의 예로는 N,N-디에틸-p-페닐렌디아민, N,N-디메틸-p-페닐렌디아민, o-페닐렌디아민, N-페닐에틸렌디아민; m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 4,5-디메틸-1,2-페닐렌디아민, 4-메틸-o-페닐렌디아민, 4-메틸-m-페닐렌디아민, 2-메틸-m-페닐렌디아민, N-페닐-o-페닐렌디아민, 4-니트로-o-페닐렌디아민, 3-니트로-1,2-페닐렌디아민, 및 4,5-디클로로-o-페닐렌디아민, 2,3-디아미노톨루엔, 3,4-디아미노톨루엔, 3,4-디아미노벤조페논, 3,4-디아민벤조산 및 3,4-디아미노아니솔을 포함한다.
- [0063] 퀴놀린 및/또는 퀴놀린 유도체의 예로는 퀴놀린, 퀴놀린-8-메탄올, 7-브로모-8-히드록시퀴놀린, 8-히드록시퀴놀린(8-HQ), 8-히드록시퀴놀린 술페이트 모노히드레이트, 8-퀴놀리놀 헤미 술페이트 염, 5-클로로-8-퀴놀리놀, 2-아미노-8-퀴놀리놀, 4,8-디메틸-2-히드록시퀴놀린, 8-히드록시-2-메틸 퀴놀린, 2-메틸-8-퀴놀리놀, 8-히드록시-5-니트로퀴놀린, 8-히드록시-2-퀴놀린카르복스알데히드, 8-히드록시-2-퀴놀린카르복실산 및 2,8-퀴놀린디올을

포함한다.

- [0064] 피리딘 및/또는 피리딘 유도체의 예로는 피리딘, 피리딘 히드로클로라이드, 4-(아미노메틸)피리딘, 2-(메틸아미노)피리딘, 2-(디메틸아미노)피리딘, 4-(디메틸아미노)피리딘, 2-피콜린산, 2-아미노피리딘 및 2,4-디아미노피리딘을 포함한다.
- [0065] 벤즈이미다졸 및/또는 벤즈이미다졸 유도체의 예로는 벤즈이미다졸, 2-머캅토벤즈이미다졸(MBI), 머캅토벤즈이미다졸 및 4-메틸-2-페닐이미다졸을 포함한다.
- [0066] 트리아졸 및/또는 트리아졸 유도체의 예로는 티올-트리아졸 및 이의 유도체, 벤조트리아졸(BTA), 톨릴트리아졸, 5-페닐-벤조트리아졸, 5-니트로-벤조트리아졸, 3-아미노-5-머캅토-1,2,4-트리아졸, 1-아미노-1,2,4-트리아졸, 히드록시벤조트리아졸, 2-(5-아미노-펜틸)-벤조트리아졸, 1-아미노-1,2,3-트리아졸, 1-아미노-5-메틸-1,2,3-트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 3-머캅토-1,2,4-트리아졸, 4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-티올, 3-이소프로필-1,2,4-트리아졸, 5-페닐티올-벤조트리아졸, 할로-벤조트리아졸(할로 = F, Cl, Br 또는 I) 및 나프토포트리아졸을 포함한다.
- [0067] 티아졸 및/또는 티아졸 유도체의 예로는 티아졸, 2-머캅토벤조티아졸 및 2-머캅토티아졸린을 포함한다.
- [0068] 테트라졸 및/또는 테트라졸 유도체의 예로는 5-아미노테트라졸, 메틸테트라졸, 1,5-헵타메틸렌테트라졸, 1-페닐-5-머캅토테트라졸 및 5-아미노테트라졸 모노히드레이트를 포함한다.
- [0069] 티아디아졸 및/또는 티아디아졸 유도체의 예로는 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올을 포함한다.
- [0070] 트리아진 및/또는 트리아진 유도체의 예로는 2,4-디아미노-6-메틸-1,3,5-트리아진, 디아미노메틸트리아진, 트리아진 및 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논을 포함한다.
- [0071] 추가로 상기 나열된 질소 함유 화합물 중 일부는 황 및 아미노 치환된 시클릭 및/또는 헤테로시클릭 고리, 예컨대 1-페닐-5-머캅토테트라졸, 이미다졸린 티온, 머캅토벤즈이미다졸, 4-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-티올, 및 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올; 및 1H-피라졸 및 1-(2-아미노에틸)피페라진을 포함할 수 있다.
- [0072] 적어도 하나의 질소 함유 화합물은 주로 규소 산화물을 부식 또는 에칭으로부터 보호하는 기능을 한다.
- [0073] 일부 실시양태에서, 조성물은 질소 함유 방향족 화합물 및/또는 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 조성물은 페닐렌디아민 및/또는 페닐렌디아민 유도체 및/또는 퀴놀린 및/또는 퀴놀린 유도체를 포함한다. 일부 실시양태에서, 질소 함유 화합물은 8-HQ(8-히드록시퀴놀린), 3,4-톨루엔디아민, 4-이소프로필아닐린, 8-히드록시-2-메틸퀴놀린, 벤즈이미다졸, 및 1H-피라졸로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0074] 조성물 내 C₄₋₁₀ 알킬아민, 폴리알킬렌아민, 폴리아민, 질소 함유 헤테로시클릭 화합물, 질소 함유 방향족 화합물, 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물로부터 선택된 (또는 이로 이루어진 군으로부터 선택된) 적어도 하나의 질소 함유 화합물의 총량은, 대부분의 적용에서, 하기 중량 백분율의 나열로부터 선택된 시작점 및 종점을 갖는 범위 내에 있을 수 있는 것으로 여겨진다: 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 0.95, 1.0, 1.25, 1.5, 2.5, 2.75, 3.0, 3.25, 3.5, 3.75, 및 4.0. 질소 함유 화합물의 이러한 범위의 예로는 조성물의 약 0.01 중량% 내지 약 4.0 중량%; 0.5 중량% 내지 약 3 중량% 또는 약 0.10 중량% 내지 약 3.0 중량%; 또는 약 0.10 중량% 내지 약 0.25 중량%; 또는 약 0.1 중량% 내지 약 0.20 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 5.0 중량%를 포함한다.
- [0075] *계면활성제 (선택적)*
- [0076] 본 발명의 에칭 조성물은 경우에 따라 적어도 하나의 계면활성제를 포함한다. 계면활성제는 에칭으로부터 규소 산화물을 보호하는 기능을 한다. 본원에 기술된 조성물에 사용하기 위한 계면활성제는 양쪽성 염, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 썬비터 이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 및 비스(2-에틸헥실)포스페이트, 퍼플루오로헵탄산, 프리플루오로데칸산, 트리플루오로메탄술폰산, 포스포노아세트산, 도데세닐숙신산, 디옥타데실 히드로젠 포스페이트, 옥타데실 디히드로젠 포스페이트, 도데실아민, 도데세닐숙신산 모노디에탄올 아미드, 라우르산, 팔미트산, 올레산, 유니페르산, 12 히드록시스테아르산, 및 도데실 포스페이트를 비제한적으로 포함하는 이의 조합을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.
- [0077] 고려되는 비이온성 계면활성제는 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르(Emalmin NL-100 (Sanyo), Brij 30, Brij 98, Brij 35), 도데세닐숙신산 모노디에탄올 아미드(DSDA, Sanyo), 에틸렌디아민 테트라키스(에톡실레이트-블록-프로폭실레이트) 테트론(Tetronic 90R4), 폴리에틸렌 글리콜(예, PEG 400), 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 또

는 폴리프로필렌 글리콜 에테르, 에틸렌 산화물 및 프로필렌 산화물을 기초로 한 블록 공중합체(Newpole PE-68 (Sanyo), Pluronic L31, Pluronic 31R1, Pluronic L61, Pluronic F-127), 폴리옥시프로필렌 수크로스 에테르 (SN008S, Sanyo), t-옥틸페녹시폴리에톡시에탄올(Triton X100), 10-에톡시-9,9-디메틸데칸-1-아민(TRITON® CF-32), 폴리옥시에틸렌 (9) 노닐페닐에테르, 분지형 (IGEPAL CO-250), 폴리옥시에틸렌 (40) 노닐페닐에테르, 분지형 (IGEPAL CO-890), 폴리옥시에틸렌 소르비톨 헥사올레에이트, 폴리옥시에틸렌 소르비톨 테트라올레에이트, 폴리에틸렌 글리콜 소르비탄 모노올레에이트(Tween 80), 소르비탄 모노올레에이트(Span 80), Tween 80 및 Span 80의 조합, 알콜 알콕실레이트(예, Plurafac RA-20), 알킬-폴리글루코시드, 에틸 퍼플루오로 부티레이트, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸-1,5-비스[2-(5-노르보르넨-2-일)에틸]트리실록산, 단량체 옥타데실실란 유도 체, 예컨대 SIS6952.0(Siliclad, Gelest), 실록산 변형된 폴리실라잔, 예컨대 PP1-SG10 Siliclad Glide 10(Gelest), 실리콘-폴리에테르 공중합체, 예컨대 Silwet L-77(Setre Chemical Company), Silwet ECO Spreader(Momentive), 및 에톡실레이트된 플루오로계면활성제(ZONYL® FSO-100, ZONYL® FSN-100)를 포함하지 만, 이에 제한되지는 않는다.

[0078] 고려되는 양이온성 계면활성제는 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB), 헬타데칸플루오로옥탄 술폰산, 테트라 에틸암모늄, 스테아릴 트리메틸암모늄 클로라이드(Econol TMS-28, Sanyo), 4-(4-디에틸아미노페닐아조)-1-(4-니 트로벤질)피리늄 브로마이드, 세틸피리디늄 클로라이드 모노히드레이트, 벤즈알코늄 클로라이드, 벤즈에토늄 클 로라이드 벤질디메틸도데실암모늄 클로라이드, 벤질디메틸헥사데실암모늄 클로라이드, 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드, 디메틸디옥타데실암모늄 클로라이드, 도데실트리메틸암모늄 클로라이드, 헥사데실트리메틸암모늄 p-톨루엔술포네이트, 디도데실디메틸암모늄 브로마이드, 디(수소화 탈로우)디메틸암모늄 클로라이드, 테트라헬 틸암모늄 브로마이드, 테트라키스(데실)암모늄 브로마이드, Aliquat® 336 및 옥시페노늄 브로마이드, 구아니딘 히드로클로라이드($C(NH_2)_3Cl$) 또는 트리플레이트 염, 예컨대 테트라부틸암모늄 트리플루오로메탄술포네이트, 디 메틸디옥타데실암모늄 클로라이드, 디메틸디헥사데실암모늄 브로마이드 및 디(수소화 탈로우)디메틸암모늄 클로 라이드(예, Arquad 2HT-75, Akzo Nobel)를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 일부 실시양태에서, 양이온성 계면활성제, 예컨대 브로마이드 함유 계면활성제, 예컨대 1-헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드가 바람직하다.

[0079] 고려되는 음이온성 계면활성제는 암모늄 폴리아크릴레이트(예, DARVAN 821A), 물 중 변형된 폴리아크릴산(예, SOKALAN CP10S), 포스페이트 폴리에테르 에스테르(예, TRITON H-55), 데실포스폰산, 도데실포스폰산(DDPA), 테 트라데실포스폰산, 헥사데실포스폰산, 옥타데실포스폰산, 도데실벤젠술폰산, 폴리(아크릴산 나트륨 염), 나트륨 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 나트륨 디헥실술포숙시네이트, 디시클로헥실 술포숙시네이트 나트륨 염, 나트륨 7-에틸-2-메틸-4-운데실 술페이트(Tergitol 4), SODOSIL RM02, 및 포스페이트 플루오로계면활성제, 예컨대 Zonyl FSJ 및 ZONYL® UR을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0080] 쯔비터 이온성 계면활성제는 아세틸렌계 디올 또는 변형된 아세틸렌계 디올(예, SURFONYL® 504), 코카미도 프 로필 베타인, 에틸렌 옥시드 알킬아민(AOA-8, Sanyo), N,N-디메틸도데실아민 N-옥시드, 나트륨 코카민프로피네 이트(LebonApl-D, Sanyo), 3-(N,N-디메틸미리스틸암모니오)프로판술포네이트, 및 (3-(4-헵틸)페닐-3-히드록시프 로필)디메틸암모니오프로판술포네이트를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 적어도 하나의 계 면활성제는 도데실벤젠 술폰산, 도데실 포스폰산, 도데실 포스페이트, TRITON X-100, SOKALAN CP10S, PEG 400, 및 PLURONIC F-127을 포함한다.

[0081] 존재하는 경우, 계면활성제의 양은 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 0.001 중량% 내지 약 1 중량%, 또는 약 0.01 내지 약 1 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량% 범위일 수 있다. 대안적으로, 일부 적용의 경우, 존재하는 경우, 하나 이상의 계면활성제는 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%; 또는 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.05 중량 % 내지 약 2 중량%, 또는 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량%를 포함하는 것으로 여겨진다. 대안적인 실시양태에서, 조성물의 총 중량을 기준으로 조성물 내 계면활성제의 중량 백분율은 하기로부터 선택된 시작점 및 종점을 갖는 임의의 범위일 수 있다: 0.001, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2, 4, 5, 8, 10 및 15.

[0082] 일부 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 상기 나열된 계면활성제 중 일부 또는 전부를 포함하지 않거나 실질적 으로 포함하지 않으며, 다른 실시양태에서는 계면활성제가 조성물에 존재할 수 있다.

[0083] 다른 선택적 성분

[0084] 본 발명의 예칭 조성물은 또한 하기 첨가제: 킬레이트제, 화학적 개질제, 염료, 살생물제 및 다른 첨가제 중 하 나 이상을 포함할 수 있다. 첨가제(들)는 조성물의 성능에 악영향을 미치지 않는 정도로 첨가될 수 있다. 이는, 예를 들어 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 부틸렌디아민테트라아세트산, (1,2-시클로헥실렌디아민)테트라아

세트산(CyDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(DETPA), 에틸렌디아민테트라프로피온산, (히드록시에틸)에틸렌디아민트리아세트산(HEDTA), N,N,N',N'-에틸렌디아민테트라(메틸렌포스폰산)(EDTMP), 트리에틸렌테트라민헥사아세트산(TTHA), 1,3-디아미노-2-히드록시프로판-N,N,N',N'-테트라아세트산(DHPTA), 메틸이미노디아세트산, 프로필렌디아민테트라아세트산, 니트로트리아세트산(NTA), 시트르산, 타르타르산, 글루콘산, 사카린산, 글리세린산, 옥살산, 프탈산, 말레산, 만델산, 말론산, 락트산, 살리실산, 프로필 갈레이트, 피로갈롤, 및 시스테인을 포함한다. 바람직한 킬레이트제는 아미노카르복실산, 예컨대 EDTA, CyDTA 및 아미노포스폰산, 예컨대 EDTMP이다.

[0085] 일부 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 임의의 조합으로 상기 나열된 킬레이트제의 일부 또는 전부를 포함하지 않거나 또는 실질적으로 포함하지 않는다.

[0086] 염료, 살생물제 등과 같은 다른 일반적으로 알려진 구성요소는 통상적인 양, 예를 들어 조성물의 최대 총 약 5 중량%의 양으로 세척 조성물에 포함될 수 있다.

[0087] 다른 실시양태는 임의의 조합으로 염료 및/또는 살생물제 및/또는 다른 첨가제를 포함하지 않거나 또는 실질적으로 포함하지 않을 수 있다.

[0088] 본 발명의 일부 실시양태의 예는 약 10 중량% 내지 약 50 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 약 30 중량%, 또는 20 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 23 중량% 내지 약 27 중량%의 물; 약 0.1 내지 10 중량%, 1 중량% 내지 약 4 중량%, 또는 1 중량% 내지 약 3 중량%, 또는 약 1.6 중량% 내지 약 2.4 중량%의 적어도 하나의 4차 암모늄 히드록시드 화합물(단독); 약 10 내지 약 70 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 약 30 중량%, 또는 약 45 중량% 내지 약 55 중량%의 수산화성 용매; 경우에 따라, 약 0.05 내지 약 5 중량%의 계면활성제; 경우에 따라, 약 5 내지 약 40 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 약 12 중량% 내지 약 17%의 알칸올아민; 및 약 0.01 중량% 내지 약 5.0 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 0.35 중량%, 또는 약 0.10 중량% 내지 약 0.20 중량%의, C₄₋₁₂ 알킬아민, 폴리알킬렌아민, 폴리아민, 질소 함유 헤테로시클릭 화합물, 질소 함유 방향족 화합물, 또는 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물로부터 선택된 (또는 이로 이루어진 군으로부터 선택된) 적어도 하나의 질소 함유 화합물을 포함한다.

[0089] 일 실시양태에서, 에칭액은 마이크로전자장치로부터 규소 산화물보다 폴리실리콘을 선택적으로 제거하기에 적합하며, 이는 약 0.1 내지 10 중량% 또는 1 내지 약 15%의 적어도 하나의 4차 암모늄 히드록시드 화합물(단독); 약 5 내지 약 40 중량%, 또는 약 5 내지 약 15 중량%의 적어도 하나의 알칸올아민 화합물; 약 10 내지 약 70 중량% 또는 45 내지 약 55 중량%의 수산화성 유기 용매; 및 약 0.10 내지 약 5 중량% (또는 약 0.10 내지 약 0.2 중량%)의, C₄₋₁₂ 알킬아민, 폴리알킬렌아민, 폴리아민, 질소 함유 헤테로시클릭 화합물, 질소 함유 방향족 화합물, 또는 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물로부터 선택된 (또는 이로 이루어진 군으로부터 선택된) 적어도 하나의 질소 함유 화합물을 포함하거나 본질적으로 이루어지고, 추가로 나머지는 물이다.

[0090] 다른 실시양태에서, 에칭액은 마이크로전자장치로부터 규소 산화물보다 폴리실리콘을 선택적으로 제거하기에 적합하며, 이는 10%의 적어도 하나의 4차 암모늄 히드록시드 화합물(20% 수용액); 10%의 적어도 하나의 알칸올아민 화합물; 50%의 수산화성 유기 용매; 및 약 0.10 내지 약 0.2 중량%의, C₄₋₁₂ 알킬아민, 폴리알킬렌아민, 폴리아민, 질소 함유 헤테로시클릭 화합물, 질소 함유 방향족 화합물, 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물로부터 선택된 (또는 이로 이루어진 군으로부터 선택된) 적어도 하나의 질소 함유 화합물을 포함하거나 또는 본질적으로 이로 이루어지고, 나머지는 물이다.

[0091] 본 발명의 에칭액 조성물은 통상 모든 고체가 수계 매질에 용해될 때까지 실온 용기에서 함께 구성요소를 혼합 시킴으로써 제조된다.

[0092] 방법

[0093] 다른 양태에서, 물; 적어도 하나의 4차 암모늄 히드록시드 화합물; 경우에 따라, 적어도 하나의 알칸올아민 화합물; 수산화성 용매; C₄₋₁₂ 알킬아민, 폴리알킬렌아민, 및 폴리아민, 질소 함유 헤테로시클릭 화합물, 질소 함유 방향족 화합물, 또는 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물로부터 선택된 (또는 이로 이루어진 군으로부터 선택된) 적어도 하나의 질소 함유 화합물; 및 경우에 따라, 계면활성제를 포함하거나, 본질적으로 이로 이루어지거나 또는 이루어지는 조성물에서 복합 반도체 장치를 에칭함으로써 규소 및 규소 산화물을 포함하는 복합 반도체 장치 등과 같은 마이크로전자장치에서 규소 산화물에 비해 폴리실리콘의 에칭률을 선택적으로 향상시키는 방법이 제공된다.

[0094] 제공된 방법은 폴리실리콘 및 규소 산화물을 포함하는 복합 반도체 장치 상의 규소 산화물에 비해 폴리실리콘의

에칭물을 선택적으로 향상시키며, 이 방법은 폴리실리콘 및 규소 산화물을 포함하는 복합 반도체 장치와, 적어도 하나의 4차 암모늄 히드록시드 화합물; 경우에 따라, 적어도 하나의 알칸올아민 화합물; 수산화성 용매; C₄₋₁₂ 알킬아민, 폴리알킬렌아민, 폴리아민, 또는 질소 함유 헤테로시클릭 화합물, 질소 함유 방향족 화합물, 또는 질소 함유 헤테로시클릭 및 방향족 화합물로부터 선택된 (또는 이로 이루어진 군으로부터 선택된) 적어도 하나의 질소 함유 화합물; 및 경우에 따라, 계면활성제를 포함하거나 또는 본질적으로 이루어지는 수성 조성물을 접촉시키는 단계; 및 폴리실리콘이 적어도 부분적으로 제거된 후 복합 반도체 장치를 세정하는 단계로서, 규소 산화물에 대한 폴리실리콘의 에칭 선택비가 1,000 초과인 단계를 포함한다.

- [0095] 추가 건조 단계가 또한 방법에 포함될 수 있다. "적어도 부분적으로 제거된"이란 재료의 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 80%의 제거를 의미한다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 조성물을 사용한 100% 제거이다.
- [0096] 접촉 단계는 예를 들어 침지, 스프레이, 또는 단일 웨이퍼 공정과 같은 임의의 적합한 수단에 의해 수행될 수 있다. 접촉 단계 동안 조성물의 온도는 바람직하게는 약 25 내지 100°C, 더욱 바람직하게는 약 40 내지 75°C이다. 접촉 시간은 약 1 내지 60분일 수 있다.
- [0097] 본 발명의 조성물은 놀랍게도 예를 들어 트랜지스터의 제작 동안 폴리실리콘 및 규소 산화물 등을 포함하는 기관 상에 사용될 때 규소 산화물에 대한 폴리실리콘의 탁월한 에칭 선택비를 나타낸다. 용어 "선택비"는 통상 두 재료의 에칭물의 비를 지칭하는 데 사용된다. 본 발명에 따른 조성물은, 일부 실시양태에서, 폴리실리콘/규소 산화물에 대한 습윤 에칭 선택비가 >1000을 나타낸다. 다른 실시양태에서, 폴리실리콘/규소 산화물의 에칭물 선택비가 >5000이다. 다른 실시양태에서, 폴리실리콘/규소 산화물의 에칭물 선택비가 >10,000이다. 다른 실시양태에서, 폴리실리콘/규소 산화물의 에칭물 선택비가 >20,000이다.
- [0098] 접촉 단계 다음은 선택적 세정 단계이다. 세정 단계는 임의의 적합한 수단으로, 예를 들어 침지 또는 스프레이 기법에 의해 기관을 탈이온수로 세정함으로써 수행될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 세정 단계는 탈이온수 및 유기 용매, 에컨대 이소프로필 알콜 등의 혼합물을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0099] 접촉 단계 및 선택적 세정 단계 다음은 임의의 적합한 수단, 예를 들어 이소프로필 알콜(IPA) 증기 건조, 열, 또는 구심력에 의해 수행되는 선택적 건조 단계이다.
- [0100] 특징 및 장점은 하기 논의되는 실시예에 의해 완전하게 제시된다.
- [0101] 실시예
- [0102] 세척 조성물을 제조하기 위한 일반 절차
- [0103] 본 실시예의 대상인 모든 조성물은 250 mL 비커에서 구성요소를 1" 테플론 코팅된 교반 막대와 혼합하여 제조하였다. 통상, 비커에 첨가된 제1 재료를 탈이온수(DI)에 이어서 다른 구성요소를 특별한 순서없이 첨가하였다.
- [0104] 처리 조건
- [0105] 에칭 시험은 400 rpm으로 설정된 ½" 등근 테플론 교반 막대를 갖는 250 ml 비커에서 100 g의 에칭 조성물을 사용하여 수행되었다. 에칭 조성물을 핫 플레이트상에서 약 50 내지 60°C의 온도로 가열하였다. 시험 쿠폰을 교반 하에 약 10분 동안 조성물에 침지시켰다.
- [0106] 이어서, 세그먼트를 DI 수조 또는 스프레이에서 3분 동안 세정하고, 이후 여과된 질소를 사용하여 건조시켰다. 폴리실리콘 및 규소 산화물 에칭물은 에칭 전후 두께의 변화로부터 추정되었고 분광 타원편광분석기(SCI FilmTek SE2000)에 의해 측정되었다. 통상의 시작 층 두께는 Si의 경우 1000 Å이고 규소 산화물의 경우 1000 Å였다.
- [0107] 본원에 개시된 폴리실리콘 에칭액의 온도, 즉 더미 게이트를 에칭할 때 사용되는 온도는 통상 약 20 내지 약 80°C, 바람직하게는 약 20 내지 약 70°C, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 60°C이다. 사용시의 에칭액의 온도는 사용되는 기관의 에칭 조건 또는 재료에 따라 적절히 결정될 수 있다.
- [0108] 본원에 개시된 규소 에칭액으로 에칭 처리시의 처리 시간, 즉 더미 게이트를 에칭하는데 필요한 시간은 일반적으로 약 0.1 내지 약 10 분, 바람직하게는 0.2 내지 8 분, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 5 분의 범위이며, 사용되는 기관의 에칭 조건 또는 재료에 따라 적절히 결정될 수 있다. 다른 실시양태에서, 더미 게이트를 에칭하는데 필요한 시간은 일반적으로 약 0.1 내지 약 30 분, 바람직하게는 0.2 내지 20 분, 더욱 바람직하게는 0.3 내

지 10 분의 범위이다.

[0109] 하기 평가된 배합물은 알칼리 배합물에 산화물 억제제를 첨가함으로써 규소 산화물 에칭률이 억제될 수 있음을 입증한다. Si/규소 산화물의 에칭률 선택비는 첨가된 억제제에 따라 변화였다.

표1: 다양한 첨가제에 의한 산화물 에칭률.

	515E	515F	515G	515H	515I	515J	515K	515L
ETMAH (20%)	10	10	10	10	10	10	10	10
DIW	90	89.9	89.9	89.9	89.9	89.9	89.9	89.9
surfynol 485		0.1						
dynol 607			0.1					
SAS10				0.1				
CTAB					0.1			
lupasol 800						0.1		
옥틸아민							0.1	
펜타메틸디에틸렌트리아민 (PMDETA)								0.1
a-Si e/r @ 60C	512.8	154.0	116.2	319.8	216.9	495.4	465.0	487.0
TEOS e/r @ 60C	2.4	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3
a-Si/ TEOS 선택비	213.7	513.5	580.9	1066.1	1084.3	1651.3	1550.0	1623.3

[0110]

[0111] 표 1에서, Surfynol® 485, Dynol® 607은 비이온성 계면활성제이고, SAS10은 Hostapur® SAS 10 음이온성 계면활성제이고, CTAB는 세틸트리메틸암모늄 브로마이드로서, 양이온성 계면활성제이고, Lupasol® 800은 폴리에틸렌아민으로서, 질소 함유 중합체이다.

[0112] 표 1로부터, 계면활성제가 우수한 산화물 보호를 제공하지만, 동시에 폴리실리콘 에칭률을 억제함을 알 수 있다. Lupasol® 800, 옥틸아민 및 PMDETA와 같은 질소 함유 분자는 폴리실리콘 에칭률을 유지하면서 우수한 산화물 보호력을 나타낸다. 이들 화합물을 사용한 추가의 배합물을 제조하고 시험하였으며 결과를 하기 표 2 및 3에 나열하였다.

표2: 배합된 혼합물의 산화물 부식 억제제

	506B	506C	506D	506E
ETMAH(20%)	10	10	10	10
DIW	25	25	25	25
MEA	15	15	15	15
Sulfolane	50	49.8	49.8	49.8
lupasol 800		0.2		
옥틸아민			0.2	
펜타메틸디에틸렌트리아민 (PMDETA)				0.2
a-Si e/r @ 60C	284.1	273.4	250.1	263.3
TEOS e/r @ 60C	0.48	0.01	0.01	0.01
a-Si/ TEOS 선택비	592	27340	25008	26330

[0113]

표3: 배합된 혼합물의 산화물 부식 억제제

	506A	506F	506G	506H
ETMAH(20%)	10	10	10	10
DIW	25	25	25	25
MEA	15	15	15	15
DMSO	50	49.8	49.8	49.8
lupasol 800		0.2		
옥틸아민			0.2	
펜타메틸디에틸렌트리아민 (PMDETA)				0.2
a Si @ 60C	258.3	242.0	234.4	247
TEOS @ 60C	0.52	0.01	0.02	0.01
a-Si/ TEOS 선택비	497	24200	11718	24700

[0114]

[0115]

[0116]

[0117]

표 2 및 3의 데이터로부터, 산화물 에칭률(e/r)은 0.5 내지 0.01 A/min으로 억제된다. Si/규소 산화물의 선택비가 크게 증가된다.

더미 폴리실리콘 게이트를 제거하기 위한 습식 에칭 공정을 위해, 탈이온수 (DIW) 세정 단계는 통상 배합된 혼합물 처리 단계 후에 수행된다. 배합된 혼합물을 DIW로 세정할 때, 아민의 가수분해는 게이트 산화물을 추가로 공격하고 바람직하지 않은 결함을 생성할 수 있는 다량의 히드록시드 이온을 생성한다.

DIW 세정 단계가 배합물 308U 및 506L에 미치는 영향(산화물 부식 억제제 사용)을 이해하기 위한 실험을 수행하였다. 배합된 혼합물을 상이한 비율의 DIW로 희석한 다음, Si 및 산화물 에칭률을 조사하였다. 조성물을 하기 표 4에 나타내고 결과를 하기 표 5 및 6에 나타낸다.

표4: DIW 희석 평가를 위한 배합된 혼합물

	308U	506L
ETMAH(20%)	12.5	12.5
DIW	15	15
MEA	47.5	47.5
PG	25	25
lupasol 800	0	0.4

[0118]

표5: 308U에 대한 DIW 희석 효과

DIW 희석 효과(308U: 중량 기준 DIW)							
308U	1	1	1	1	1	1	1
DIW	100	50	20	10	5	2	0
a Si 60C/1min	279.2	380.3	539.4	651.4	701.9	672.9	306.0
TEOS 60C/10min	0.9	1.0	1.0	1.1	0.7	0.5	0.0

[0119]

표6: 506L에 대한 DIW 희석 효과

DIW 희석 효과(506L: 중량 기준 DIW)							
506L	1	1	1	1	1	1	1
DIW	100	50	20	10	5	2	0
a Si 60C/1min	220.4	198.5	205.6	211.1	216.3	301.7	264.7
TEOS 60C/10min	0.1	0.0	0.1	0.3	0.4	0.2	0

[0120]

[0121]

도 2 및 3은 배합된 혼합물을 DIW와 혼합할 때 산화물 및 폴리실리콘 에칭률을 유지하는데 부식 억제제가 중요한 역할을 한다는 것을 예시한다. (규소 산화물 부식 억제제가 없는) 배합물 308U의 폴리실리콘 및 산화물 에칭률은 빠르게 증가한 반면, 규소 산화물 부식 억제제를 갖는 배합물 506L은 DIW와의 혼합에서 보다 안정적인 에칭률을 제공하였다.

[0122]

게이트 산화물 보호를 시뮬레이션하기 위해, 억제제의 게이트 산화물 보호 능력은 1 시간 동안 총 산화물 손실

을 측정함으로써 구별될 수 있다. 이 평가를 위한 조성물은 하기 표 7에 나열되어 있다.

표7: 게이트 산화물 보호 평가를 위한 배합물

구성요소	008A	008Q	008J	007A	007B	007C	007D	007E	526Z
ETMAH(20%)	7	7	7	7	7	7	7	7	10
DIW	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	15
MEA	20	20	20	20	20	20	20	20	17
PG	55	55	55	55	55	55	55	55	57.5
8-히드록시퀴놀린		0.5							
3,4-플루벤디아민			0.5						
1-(2-아미노에틸)피페라진				0.5					
1H-피리졸					0.5				
4-이소프로필아닐린						0.5			
벤즈이미다졸							0.5		
8-히드록시-2-메틸퀴놀린								0.5	
펜타메틸디아에틸렌트리아민 (PMDETA)									0.5
1hr 규소 산화물 손실(A)	23	9.9	10.1	18.5	17.1	13.3	19.0	10.1	15

[0123]

[0124]

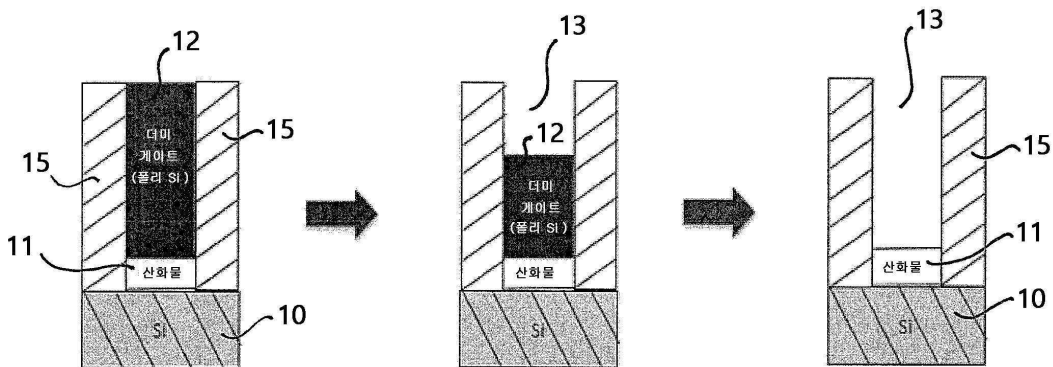
질소 함유 방향족 화합물이 비 억제제 함유 배합물과 비교하여 더 우수한 산화물 보호를 제공함을 나타내는 표 7에서 상이한 종류의 억제제의 산화물 보호 능력을 이해하기 위한 실험을 수행하였다. 8-히드록시퀴놀린(8HQ)을 포함하는 배합물 008Q는 산화물 층에 대한 최상의 보호를 제공하였다.

[0125]

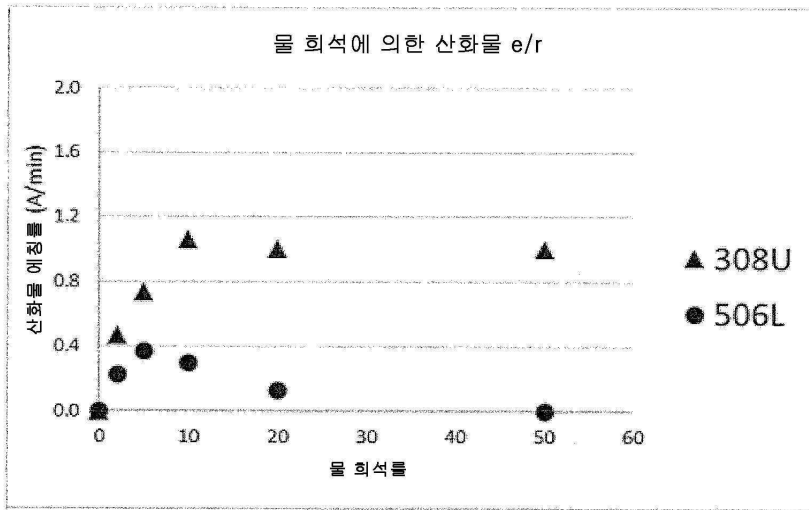
전술한 설명은 주로 예시의 목적으로 의도된다. 비록 본 발명이 예시적인 실시양태와 관련하여 도시되고 설명되었지만, 전술한 것 및 그 형태 및 세부 사항에서의 다양한 다른 변경, 생략 및 추가가 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 이루어질 수 있다는 것이 당업자에 의해 이해되어야 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

