



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0007461  
(43) 공개일자 2010년01월22일

(51) Int. Cl.

C11D 1/62 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0068104

(22) 출원일자 2008년07월14일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자

박정대

경기도 안산시 상록구 사동 푸른마을 주공5단지아파트 504동902호

전필권

서울특별시 관악구 봉천동 41-83번지

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박영우

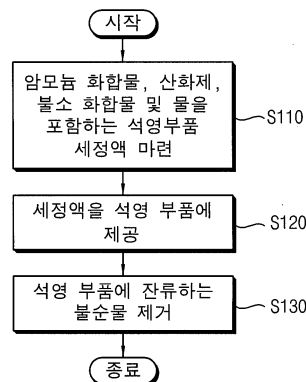
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 석영 부품용 세정액 및 이를 이용한 석영 부품 세정방법

(57) 요약

반도체 소자를 형성하기 위한 제조장치들의 석영 부품에 잔류하는 박막 및 파티클을 제거하는 세정액 및 이를 이용한 석영부품 세정 방법이 개시되어 있다. 석영 부품용 세정액은 암모늄 화합물 5 내지 20 중량%와, 산성의 산화제 10 내지 55 중량%와, 불소 화합물 5 내지 30중량%와 및 여분의 물을 포함하는 조성을 가짐으로서 반도체 제조장치에 적용되는 석영 부품의 표면에 잔류하는 박막 및 파티클을 석영 부품의 손상을 최소화하면서 제거할 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

**이보용**

경기도 오산시 갈곶동 110-5호 우방아파트 101동  
101호

**최태효**

경기 용인시 기흥구 농서동 7-1번지 월계수동 223  
호

**이다희**

경기 평택시 세교동 우성아파트 102동 908호

**채승기**

서울특별시 서초구 서초동 1326-17번지 우성아파트  
502동 902호

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

반도체 제조장치에 적용되는 석영 부품의 표면에 잔류하는 박막 및 파티클을 제거하는 세정액에 있어서,  
 암모늄 화합물 5 내지 20 중량%;  
 산성 산화제 10 내지 55 중량%;  
 불소 화합물 5 내지 30중량%; 및  
 여분의 물을 포함하는 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 석영 부품용 세정액.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 암모늄 화합물은 수산화암모늄, 메틸수산화암모늄, 에틸수산화암모늄, 염화암모늄( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), 브롬화암모늄( $\text{NH}_4\text{Br}$ ) 및 탄산암모늄( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ )으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 석영 부품용 세정액.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 불소 화합물은 불산, 불화암모늄, 테트라불화암모늄, 테트라메틸불화암모늄, 테트라에틸불화암모늄, 테트라프로필불화암모늄 및 테트라부틸불화암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 석영 부품용 세정액.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 산화제는 황산, 질산, 질산암모늄, 황산암모늄 및 과산화수소수로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 석영 부품용 세정액.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 암모늄 화합물 10 내지 20 중량%, 산성 산화제 7 내지 30 중량%, 불소 화합물 10 내지 20 중량% 및 여분의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 석영 부품용 세정액.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 박막은 산화성 불순물, 탄소성 불순물 및 금속성 불순물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 석영 부품용 세정액.

### 청구항 7

반도체 제조장치에 적용되는 석영 부품의 표면에 잔류하는 박막 및 파티클을 제거하는 세정액에 있어서,  
 암모늄 화합물 5 내지 20 중량%;  
 산성 산화제 10 내지 55 중량%;  
 불소 화합물 5 내지 30중량%;  
 금속산화물의 식각속도를 향상시키는 유기산 0.1 내지 2중량%; 및  
 여분의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 석영 부품용 세정액.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 유기산은 아세트산(Acetic acid), 옥살산(Oxalic acid), 말로닉산(Malonic acid), 숙신산(Succinic acid) 및 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 석영 부품용 세정액.

### 청구항 9

제7항에 있어서, 비이온성 계면활성제 10 내지 1000ppm을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 석영 부품용 세정액.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 비이온성 계면활성제는 에틸렌옥사이드(Ethylene Oxide)와 프로필렌 옥사이드(Propylene Oxide) 중합체인 것을 특징으로 하는 석영 부품용 세정액.

**청구항 11**

제7 항에 있어서, 상기 암모늄 화합물 10 내지 20 중량%, 산성 산화제 7 내지 30 중량%, 불소 화합물 10 내지 20중량%, 유기산 0.5 내지 1.5중량% 및 여분의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 석영 부품용 세정액.

**청구항 12**

암모늄 화합물 5 내지 20 중량%, 산성 산화제 10 내지 55 중량%, 불소 화합물 5 내지 30중량% 및 여분의 물을 포함하는 조성을 갖는 석영 부품용 세정액을 불순물 박막이 잔류하는 석영 부품에 제공하는 단계; 및  
세정공정을 수행하여 상기 석영 부품에 잔류하는 불순물 박막을 제거하는 단계를 포함하는 석영 부품 세정방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 세정액은 암모늄 화합물 10 내지 20 중량%, 산성 산화제 7 내지 30 중량%, 불소 화합물 10 내지 20중량% 및 여분의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 석영 부품 세정방법.

**청구항 14**

제12항에 있어서, 상기 박막은 산화성 불순물, 탄소성 불순물 및 금속성 불순물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 석영 부품 세정방법.

**청구항 15**

제12항에 있어서, 상기 석영 부품은 식각장치, 증착장치 또는 세정장치의 적용되는 구성 부품인 것을 특징으로 하는 석영 부품 세정방법.

**청구항 16**

제12항에 있어서, 물을 이용하여 린스 공정 및 건조 공정을 더 수행하는 것을 특징으로 하는 석영 부품 세정방법.

**청구항 17**

암모늄 화합물 5 내지 20 중량%, 산성 산화제 10 내지 55 중량%, 불소 화합물 5 내지 30중량%, 금속산화물의 식각속도를 향상시키는 유기산 0.1 내지 2중량% 및 여분의 물을 포함하는 조성을 갖는 석영 부품용 세정액을 불순물 박막이 잔류하는 석영 부품에 제공하는 단계; 및  
세정공정을 수행하여 상기 석영 부품에 잔류하는 불순물 박막을 제거하는 단계를 포함하는 석영 부품 세정방법.

**청구항 18**

제17항에 있어서, 상기 암모늄 화합물 10 내지 20 중량%, 산성 산화제 7 내지 30 중량%, 불소 화합물 10 내지 20중량%, 유기산 0.5 내지 1.5중량% 및 여분의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 석영 부품 세정방법.

**청구항 19**

제17항에 있어서, 상기 세정액은 비이온성 계면활성제를 10 내지 1000ppm을 더 포함하고, 상기 비이온성 계면활성제는 에틸렌옥사이드(Ethylene Oxide) 및 프로필렌 옥사이드(Propylene Oxide)의 중합체인 것을 특징으로 하는 석영 부품 세정방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

<1> 본 발명은 석영 부품용 세정액 및 이를 이용한 석영 부품 세정방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 반도체 소자를 형성하기 위한 반도체 제조장치의 석영 부품들의 표면에 잔류하는 박막 및 파티클을 제거하기 위한 석영 부품 세정용 세정액 및 이를 이용한 석영 부품 세정방법에 관한 것이다.

**배경기술**

- <2> 일반적으로 반도체 소자는 크게 박막 형성, 포토레지스트 패턴 형성, 막 식각 및 세정과 같은 단위 공정을 수행하여 형성된다. 상기 박막은 반도체 기판 상에 실리콘 산화막, 실리콘 질화막, 금속 산화막, 금속 질화막 또는 금속막을 증착하여 형성된다. 상기 포토레지스트 패턴은 포토레지스트막을 형성한 후 노광 및 현상 공정을 수행하여 형성된다. 상기 식각은 상기 포토레지스트 패턴을 식각 마스크로 적용하여 상기 막을 선택적으로 제거하는 것이고, 상기 세정은 식각 공정이후 기판에 잔류하는 불순물을 제거하는 공정이다.
- <3> 이러한 반도체 소자를 제조하기 위한 단위 공정들은 중에서 박막을 증착하는 CVD, Metal, Diffusion 공정 설비의 챔버 또는 튜브(Tube)는 내염 및 내화학성을 갖는 석영류의 부품이 많이 적용된다.
- <4> 특히 석영류의 부품은 웨이퍼와 직접 닿지는 않지만 공정 진행시에 웨이퍼와 같이 증착용 가스에 노출되기 때문에 부품의 표면의 미세 손상이 발생하는 동시에 불순물 박막이 형성된다. 이러한 불순물 박막은 웨이퍼로 전이되어 불량률 유발할 수 있기 때문에 정기적으로 반도체 소자의 생산을 중단하고 상기 석영 부품들을 별도로 세정하는 공정을 수행한다.
- <5> 현재 석영 부품의 세정은 불산(HF)과 질산(HNO3)을 일정 비율로 혼합한 혼합산 세정액을 사용하여 Bath형 또는 Spray형 세정장비에서 30분 이상 수행함으로써 이루어지고 있다. 그러나 이러한 세정방법은 석영 부품에 증착된 박막 및 파티클을 용이하게 제거할 수 있지만 석영 부품의 표면이 과도하게 식각하는 문제점을 갖는다.
- <6> 이러한 문제점은 이후 웨이퍼의 오염 유발하는 동시에 석영 부품을 수회 세정을 하는 경우 도 1에 도시된 사진과 같이 석부품의 무게와 표면의 형상 변화를 가져와 더 이상 반도체 제조설비에 장착하여 사용하는 것이 불가능하게 한다.

**발명의 내용**

**해결하고자하는 과제**

- <7> 따라서 상기한 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 반도체 제조장치의 석영 부품의 과도한 손상 없이 그 표면에 잔류하는 박막 및 파티클을 효과적으로 제거할 수 있는 석영 부품용 세정액을 제공하는데 있다.
- <8> 본 발명의 다른 목적은 상기 석영 부품용 세정액을 이용하여 반도체 제조장치의 석영 부품에 잔류하는 박막 및 파티클을 효과적으로 세정할 수 있는 방법을 제공하는데 있다.

**과제 해결수단**

- <9> 상술한 본 발명의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 석영 부품용 세정액은 암모늄 화합물 5 내지 20 중량%와, 산성의 산화제 10 내지 55 중량%와, 불소 화합물 5 내지 30중량%와 및 여분의 물을 포함하는 조성을 가짐으로서 반도체 제조장치에 적용되는 석영 부품의 표면에 잔류하는 박막 및 파티클을 석영 부품의 손상을 최소화하면서 제거할 수 있다.
- <10> 상기 석영 부품 세정액의 일 실시예에 따르면 상기 암모늄 화합물의 예로서는 수산화암모늄, 메틸수산화암모늄, 에틸수산화암모늄, 염화암모늄(NH<sub>4</sub>Cl), 브롬화암모늄(NH<sub>4</sub>Br) 및 탄산암모늄((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)등을 들 수 있다.
- <11> 또한, 상기 불소 화합물의 예로서는 불산, 불화암모늄, 테트라불화암모늄, 테트라메틸불화암모늄, 테트라에틸불화암모늄, 테트라프로필불화암모늄 및 테트라부틸불화암모늄 등을 들 수 있다. 상기 산성의 산화제의 예로서는 황산, 불산, 질산, 질산암모늄, 황산암모늄, 인산암모늄, 과산화수소수 등을 들 수 있다.
- <12> 상술한 본 발명의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 실시예에 따른 석영 부품용 세정액은 암모늄 화합물 5 내지 20 중량%와, 산성 산화제 10 내지 55 중량%와, 불소 화합물 5 내지 30중량%와, 금속산화물의 식각 속도를 향상시키는 유기산 0.1 내지 2중량% 및 여분의 물을 포함하는 조성을 갖는다. 이러한 조성을 갖는 세정액은 포함하는 조성을 가짐으로서 도체 제조장치에 적용되는 석영 부품의 표면에 잔류하는 박막 및 파티클을 석영 부품

의 손상을 최소화하면서 제거할 수 있다.

- <13> 일 예로서, 상기 세정액은 비이온성 계면활성제 10 내지 1000ppm를 더 포함할 수 있고, 상기 잔류하는 박막 및 파티클은 산화성 불순물, 탄소성 불순물 및 금속성 불순물을 포함한다.
- <14> 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 세정 방법은 암모늄 화합물 5 내지 20 중량%와, 산성의 산화제 10 내지 55 중량%와, 불소 화합물 5 내지 30중량%와 및 여분의 물을 포함하는 조성을 갖는 석영 부품용 세정액을 박막 및 파티클이 잔류하는 석영 부품에 제공하는 단계 및 세정공정을 수행하여 상기 석영 부품에 잔류하는 박막 및 파티클을 제거하는 단계를 포함한다.
- <15> 또한, 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 실시예에 따른 세정 방법은 석영 부품용 세정액을 박막 및 파티클이 흡착된 석영 부품에 제공하는 단계 및 세정공정을 수행하여 상기 석영 부품에 흡착된 박막 및 파티클을 제거하는 단계를 포함한다. 여기서, 상기 석영 부품용 세정액은 암모늄 화합물 5 내지 20 중량%, 산성 산화제 10 내지 55 중량%, 불소 화합물 5 내지 30중량%, 금속산화물의 식각속도를 향상시키는 유기산 0.1 내지 2중량% 및 여분의 물을 포함하는 조성을 갖는다.
- <16> 상기 세정방법의 일 실시예에 따르면 상기 박막 및 파티클은 산화성 불순물, 탄소성 불순물 및 금속성 불순물을 포함할 수 있고, 상기 석영 부품은 식각장치, 증착장치 또는 세정장치의 적용되는 구성 부품이다.

**효 과**

- <17> 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 세정액 조성물은 암모늄 화합물, 산성 산화제, 불소 화합물 및 물을 포함하는 조성을 가짐으로서 반도체 제조장치에 적용되는 석영 부품의 표면에 잔류하는 불순물 박막 및 파티클을 보다 효과적으로 제거할 수 있다. 또한, 상기 석영 부품용 세정액은 상기 반도체 제조장치의 석영 부품 표면을 과도한 손상 없이 그 표면에 잔류하는 박막 및 파티클을 빠른 시간 내에 제거할 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- <18> 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "이루어진다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- <19> 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

- <20> 이하, 본 발명에 따른 바람직한 실시예들에 따른 석영 부품 세정용 세정액 및 이를 이용한 세정 방법을 설명한다.

<21> 석영 부품용 세정액

<22> 실시예 1

- <23> 본 실시예에 따른 석영 부품용 세정액은 반도체 제조장치 또는 이를 구성하는 석영 부품에 잔류하는 박막 및 파티클을 제거하는 세정공정에 적용되며, 암모늄 화합물, 산성 산화제, 불소 화합물 및 물을 포함하는 조성을 갖는다. 구체적으로 본 실시예에 따른 석영 부품용 세정액은 암모늄 화합물 5 내지 20 중량%와 산성 산화제 10 내지 55 중량%와 불소 화합물 5 내지 30중량% 및 여분의 물을 포함하는 조성을 갖는다.

- <24> 일 예로서, 상기 반도체 장치는 건식식각장치, 박막 증착장치 또는 확산 장치 등에 적용되는 석영 부품 등을 들 수 있다. 상기 부품은 석영 노즐, 석영 관, 분배관 및 챔버의 내벽 등을 포함한다. 또한, 상기 석영 부품에 잔류하는 박막 및 파티클은 증착 공정 또는 식각 공정시 석영 부품의 표면에 증착되는 식각 또는 증착 잔류물이다. 일 예로서, 상기 잔류하는 박막 및 파티클은 탄소성 불순물, 금속성 불순물, 산화성 불순물 등을 포함할 수 있고, 상기 제조 장치의 석영 부품에 강하게 흡착되어 있다.
- <25> 상기 석영 부품용 세정액을 구성하는 각각의 성분들 중에서 암모늄 화합물은 식각 공정시 반도체 기판으로부터 떨어져 나와 상기 석영 부품에 흡착된 불화실리콘( $\text{SiF}_6^{2-}$ ) 또는 금속을 포함하는 박막 및 파티클의 용해도를 증가시켜 상기 박막 및 파티클의 제거효율을 증가시킨다.
- <26> 상기 암모늄 화합물의 예로서는 수산화암모늄, 메틸수산화암모늄, 에틸수산화암모늄, 염화암모늄( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), 브롬화암모늄( $\text{NH}_4\text{Br}$ ) 및 탄산암모늄( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ )등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 둘 이상을 함께 사용할 수 있다.
- <27> 상기 석영 부품용 세정액에 포함되는 암모늄 화합물의 함량이 5 중량% 미만일 경우 불화실리콘 또는 금속을 포함하는 박막의 제거가 용이하지 못하는 문제점이 발생된다. 반면에 상기 암모늄 화합물의 함량이 20중량%를 초과할 경우 석영 부품이 과도하게 손상되는 문제점이 발생된다. 따라서, 상기 석영 부품용 세정액은 암모늄 화합물을 약 5 내지 20중량%를 포함하고, 바람직하게는 약 7 내지 15중량%를 포함한다.
- <28> 상기 석영 부품용 세정액을 구성하는 각각의 성분들 중에서 상기 산성 산화제는 세정액에 쉽게 녹지 않는 실리콘( $\text{Si}$ ) 실리콘질화물( $\text{SiN}$ ), 금속( $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{W}$ )과 같은 불순물을 포함하는 박막은 실리콘 산화물( $\text{SiO}_2$ ) 또는 금속 산화물( $\text{MO}_x$ )로 산화시킨다. 즉, 상기 세정액에 포함된 불소 화합물에 의해 식각이 용이한 산화물 상태로 산화시키는 산소 공급원 역할을 한다. 상기 산성 산화제의 예로서는 황산, 불산, 질산, 질산암모늄, 황산암모늄, 인산암모늄 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 둘 이상을 함께 사용할 수 있다.
- <29> 상기 석영 부품용 세정액에 포함되는 산성 산화제의 함량이 10 중량% 미만일 경우 세정액 내에서 산소의 발생도가 낮아 석영 부품에 잔류하는 실리콘 또는 금속의 산화가 용이하지 않는 문제점이 발생된다. 반면에 상기 산성 산화제의 함량이 55중량%를 초과할 경우 세정액의 산도의 증가로 인해 상기 석영 부품이 손상되는 문제점이 발생된다. 따라서, 상기 석영 부품용 세정액은 산성 산화제를 약 10 내지 55중량%를 포함하고, 바람직하게는 약 15 내지 35중량%를 포함한다.
- <30> 또한, 상기 석영 부품용 세정액을 구성하는 각각의 성분들 중에서 상기 불소 화합물은 세정액 내에서 금속산화물 또는 실리콘 산화물을 식각하여 제거하는 하는 역할을 한다. 즉, 상기 불소 화합물을 금속산화물 또는 실리콘 산화물을 식각에 필요한 불소( $\text{fluoride}$ )이온을 제공한다.
- <31> 상기 불화 화합물의 예로서는 불산, 불화암모늄, 테트라불화암모늄, 테트라메틸불화암모늄, 테트라에틸불화암모늄, 테트라프로필불화암모늄 및 테트라부틸불화암모늄 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 둘 이상을 함께 사용할 수 있다. 일 예로서, 불화 화합물 중에서 불화암모늄을 포함하는 화합물은 불산 보다 석영에 대하여 낮은 식각성과 낮은 부식성을 가지고 있어 석영 부품의 표면의 손상 없이 상기 박막을 화학적으로 반응하여 제거할 수 있다. 이때, 상기 불화암모늄은 세정액내의 용해도와 석영 부품의 표면 부식성을 고려하여 첨가된다.
- <32> 상기 세정액에 포함되는 불화 화합물의 함량이 5 중량% 미만일 경우 세정액 내에서 불소이온의 생성도가 낮아 상기 석영 부품에 산화성 박막의 제거가 용이하지 않는 문제점이 발생된다. 반면에 불소 화합물의 함량이 30 중량%를 초과할 경우 상기 석영 부품이 손상되는 문제점이 발생된다. 따라서 상기 불소 화합물은 상기 석영 부품용 세정액에 5 내지 30중량%가 포함되고, 바람직하게는 7 내지 20중량%가 포함된다.
- <33> 상술한 조성을 갖는 석영 부품용 세정액은 반도체 메모리 소자를 형성하기 위해 적용되는 반도체 제조장치의 석영 부품의 표면 손상을 억제하면서 그 표면에 잔류하는 박막을 빠른 시간 내에 효과적으로 제거할 수 있다. 이에 따라, 상기 세정액을 이용한 세정공정이 수행된 세라믹 부품은 표면 손상으로 인한 변형이 발생되어 않아 반도체 제조장치의 수명을 향상시킬 수 있다.
- <34> 실시예 2
- <35> 본 실시예의 석영 부품용 세정액은 반도체 제조장치에 적용되는 석영 부품의 표면에 잔류하는 박막 및 파티클을 제거하는 세정액으로서 암모늄 화합물, 산성 산화제, 불소 화합물, 금속산화물의 식각속도를 향상시키는 유기산물을 포함하는 조성을 갖는다.
- <36> 일 예로서, 상기 석영 부품용 세정액은 암모늄 화합물 5 내지 20 중량%와 산성 산화제 10 내지 55 중량%와 불소

화합물 5 내지 30중량%와 금속산화물의 식각 속도를 향상시키는 유기산 0.1 내지 2중량% 및 여분을 포함하는 조성을 가지 수 있다. 또한, 다른 예로서, 상기 석영 부품용 세정액은 암모늄 화합물 5 내지 20 중량%와 산성 산화제 10 내지 55 중량%와 불소 화합물 5 내지 30중량%와 금속산화물의 식각 속도를 향상시키는 유기산 0.1 내지 2중량%, 비이온성 계면활성제 10 내지 1000ppm 및 여분의 물을 포함하는 조성을 가질 수 있다.

- <37> 본 실시예의 석영 부품용 세정액에 포함되는 암모늄 화합물, 산성 산화제 및 불소 화합물에 대한 구체적인 설명 및 이의 함량에 대한 설명은 상기 실시예 1에 개시된 세정액의 내용과 동일하기 때문에 생략한다.
- <38> 특히, 상기 석영 부품용 세정액에 포함되는 유기산은 금속 산화물의 식각 속도를 향상시키기 위한 식각 첨가제이다. 상기 유기산의 예로서는 아세트산(Acetic acid), 옥살산(Oxalic acid), 말로닉산(Malonic acid), 숙신산(Succinic acid) 및 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 둘 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- <39> 상기 세정액에 포함되는 유기산의 함량이 0.1 중량% 미만일 경우 상기 석영 부품용 세정액의 금속 산화물 식각 속도가 향상되는 효과를 얻기 어렵다. 반면에 유기산의 함량이 2중량%를 초과할 경우 세정액의 산도가 증가하여 석영 부품의 표면 손상을 증가시키는 문제점을 초래한다. 따라서, 상기 세정액은 유기산을 0.1 내지 2중량% 포함하고, 바람직하게 약 0.3 내지 1.5 중량%를 포함한다.
- <40> 상기 세정액에 포함된 비이온성 계면활성제는 불순물 박막의 제거로 인해 노출되는 석영 부품의 표면과 덩글링 결합하여 상기 석영 부품의 표면에 흡착됨으로서 상기 식각 균일성을 향상시킨다. 이에 따라, 세정공정이 수행된 석영 부품은 균일한 표면을 갖는다.
- <41> 본 실시예에 적용되는 비이온성 계면활성제로 에틸렌옥사이드(Ethylene Oxide) 및/또는 프로필렌 옥사이드(Propylene Oxide)의 중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로 비이온성 계면활성제의 예로서는 정액 조성물에 사용할 수 있는 비이온성 계면활성제의 예로는 NCW-1002 (일본 WAKO사의 상품명), 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜의 블록 공중합체를 들 수 있다. 상기 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜의 블록 공중합체의 예로는 Synperonic PE/F68, Synperonic PE/L61, Synperonic PE/L64(이상 독일 FLUKA사의 상품명) 등을 들 수 있다.
- <42> 여기서, 상기 세정액에 적용되는 비이온성 계면활성제의 함량이 10ppm 이하일 경우 불순물 박막의 제거로 인해 노출되는 석영 부품의 표면에 충분히 흡착되지 못하여 상기 석영 부품이 균일한 표면을 갖기 어려운 문제점이 초래된다. 반면에 비이온성 계면활성제의 함량이 1000ppm을 초과할 경우 비이온성 계면활성제가 상기 박막과 결합하여 상기 박막의 제거가 효과적이지 못하는 문제점이 초래된다. 따라서, 상기 세정액은 비이온성 계면활성제를 약 10 내지 1000ppm 포함하고, 바람직하게는 약 100 내지 600ppm 포함한다.
- <43> 상술한 조성을 갖는 본 실시예의 석영 부품용 세정액은 상기 실시예1에 개시된 석영 부품용 세정액보다 우수한 불순물 박막을 제거할 수 있는 세정능력을 가질 뿐만 아니라 상기 석영 부품의 표면이 불균일하게 식각되는 문제점을 방지할 수 있다.
- <44> 석영 부품의 불순물 박막 제거방법
- <45> 본 실시예에 따른 불순물 박막의 제거방법은 실시예 1 또는 실시예 2의 조성을 갖는 세정액을 이용하여 반도체 소자를 형성하기 위해 적용되는 제조장치의 석영 부품들을 세정함으로써 이루어진다.
- <46> 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 석영 부품에 잔류하는 불순물 박막을 제거하는 세정방법을 나타내는 공정흐름도이다.
- <47> 도 1을 참조하면, 상기 석영 부품에 잔류하는 불순물 박막을 제거하기 위한 세정방법을 수행하기 위해서는 암모늄 화합물과 산성 산화제와 불소 화합물 및 물을 포함하는 조성을 갖는 석영 부품 세정액을 마련한다(단계 S110).
- <48> 일 예로서, 상기 석영 부품용 세정액은 상술한 실시예 1의 조성을 갖는 석영 부품용 세정액으로서 암모늄 화합물 5 내지 20 중량%, 산성 산화제 10 내지 55 중량%, 불소 화합물 5 내지 30중량% 및 여분의 물을 포함하는 조성을 갖는다. 여기서 상기 실시예 1의 석영 부품용 세정액에 대한 구체적인 설명은 상기 실시예 1에서 상세히 설명하였기에 생략한다.
- <49> 다른 예로서, 상기 석영 부품용 세정액은 상술한 실시예 2의 조성을 갖는 석영 부품용 세정액으로서 암모늄 화합물 5 내지 20 중량%, 산성 산화제 10 내지 55 중량%, 불소 화합물 5 내지 30중량%, 금속산화물의 식각 속도를

향상시키는 유기산 0.1 내지 2중량% 및 여분의 물을 포함하는 조성을 갖거나, 암모늄 화합물 5 내지 20 중량%, 산성 산화제 10 내지 55 중량%, 불소 화합물 5 내지 30중량%, 금속산화물의 식각 속도를 향상시키는 유기산 0.1 내지 2중량%, 비이온성 계면활성제 10 내지 1000ppm 및 여분의 물을 포함하는 조성을 갖는다. 상기 실시예 2의 석영 부품용 세정액에 대한 구체적인 설명은 상기 실시예 2에서 상세히 설명하였기에 생략한다.

- <50> 이어서, 상기 석영 부품용 세정액을 반도체 제조장치의 석영 부품에 제공한다(단계 S120).
- <51> 일 예로서, 상기 석영 부품용 세정액은 불순물 박막이 흡착된 석영 부품의 표면으로 분사됨으로서 제공될 수 있다. 다른 예로서, 상기 석영 부품용 세정은 세정액이 함침된 와이퍼(스폰지)를 상기 불순물 박막이 존재하는 석영 부품에 접촉시킴으로서 제공될 수 있다. 또 다른 예로서, 상기 석영 부품용 세정액은 세정액이 수용된 세정조에 상기 불순물 박막이 흡착된 석영 부품을 함침시킴으로서 제공될 수 있다. 상기 석영 부품은 식각장치, 증착장치 또는 세정장치의 적용되는 구성부품에 해당한다. 상기 불순물 박막은 증착 공정에 적용되는 증착가스의 잔류물을 포함한다. 일 예로서, 상기 잔류물은 산화성 불순물, 탄소성 불순물 및 금속성 불순물을 포함할 수 있다.
- <52> 이어서, 상기 세정액을 이용한 세정공정을 수행하여 상기 반도체 제조장치의 석영 부품에 잔류하는 불순물 박막을 제거한다.(단계 S130).
- <53> 상기 석영 부품용 세정액은 상기 석영 부품에 흡착된 불순물 박막을 산화 및 불소를 이용한 분해반응을 촉진시킴으로서 세정 공정시 상기 석영 부품으로부터 상기 불순물 박막을 용해시켜 빠른 시간 내에 제거한다. 또한, 상기 세정공정은 불순물 박막이 존재하는 석영 부품에 약 5 내지 60분 동안 세정액을 제공함으로써 이루어질 수 있다. 여기서, 상기 세정액의 제공 시간은 상기 석영 부품에 흡착된 불순물 박막의 두께 및 세정액의 온도에 따라 그 제공시간이 달라질 수 있다.
- <54> 이후, 상기 불순물 박막이 제거된 석영 부품에 물을 이용한 린스 공정 및 상기 석영 부품으로부터 물을 제거하기 위한 건조공정을 더 수행한다. 상기 물을 이용한 린스 공정은 상기 석영 부품에 잔류하는 세정액의 구성 성분들을 허용 기준치 이하로 완전히 제거하는 공정이다.
- <55> 상술한 본 발명의 석영 부품용 세정액을 이용한 세정방법은 석영 재질뿐만 아니라 스테인리스 금속 재질과도 반응하지 거의 않기 때문에 이와 같은 재질로 이루어진 부품에 흡착된 불순물 박막을 상기 석영 부품의 손상을 초래하지 않으면서 보다 빠른 시간 내에 제거할 수 있다.
- <56> 이하, 상기 석영 부품용 세정액을 제조한 후 이를 특성을 평가함으로써 본 실시예의 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 상기 세정액의 제조 및 이의 특성 평가는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 본 발명을 한정하지 않고 다양하게 수정 및 변경될 수 있다. 또한, 상기 세정액의 조성의 변화는 세정액이 석영의 손상을 초래 여부를 판단하기 위해 변경한 것이기에 본 발명의 조성과 정확히 매치 되지 않을 수 있다.
- <57> 세정액 제조
- <58> 하기 표 1의 조성을 갖는 비교 세정액 1 내지 2 및 세정액 1 내지 15를 제조하였다.

<59> [표 1] 세정액의 조성

구분	암모늄화합물 (Wt,%)	산화제 (Wt,%)	불소화합물, (Wt,%)	물, (Wt,%)	첨가제 (Wt,%)	석영무게변화 (Wt,%)
비교 세정액1	-	-	HF, 50.0%	50.0%		3.23
비교 세정액2	-	HNO3, 17.5%	HF, 37.5%	45.0%		2.01
세정액1	NH4OH, 5%	HNO3, 17.5%	HF, 31.3%	46.2%		2.09
세정액2	NH4OH, 5%	HNO3, 17.5%	HF, 25.0%	52.5%		1.02
세정액3	NH4OH, 5%	HNO3, 17.5%	HF, 10.0%	67.5%		0.28
세정액4	NH4OH, 5%	HNO3, 10.3%	HF, 10.0%	74.7%		0.42
세정액5	NH4OH, 5%	HNO3, 24.5%	HF, 10.0%	60.5%		0.58
세정액6	TMAH, 17.5%	HNO3, 17.5%	HF, 10.0%	55.0%		0.48
세정액7	NH4Cl, 17.5%	HNO3, 17.5%	HF, 10.0%	55.0%		0.63
세정액8	NH4OH, 17.5%	HNO3, 17.5%	HF, 10.0%	55.0%		0.25
세정액9	NH4OH, 17.5%	HNO3, 17.5%	HF, 20.0%	45.0%		0.19
세정액10	NH4OH, 17.5%	HNO3, 28.0%	HF, 20.0%	34.5%		0.28
세정액11	NH4OH, 17.5%	HNO3, 7.0%	HF, 20.0%	55.5%		0.198
세정액12	NH4OH, 35.0%	H2SO4, 22%	HF, 30.0%	13.0%		0.52
세정액13	NH4OH, 35.0%	H2SO4, 22%	HF, 30.0%	1.0%	H2O2, 12%	0.48
세정액14	NH4OH, 5%	HNO3, 17.5%	HF, 10.0%	59.5%	CH3CO2H, 8%	0.72
세정액15	NH4OH, 5%	HNO3, 17.5%	HF, 10.0%	51%	Oxalic acid, 60.5%	0.66

<60>

<61> 세정액의 평가

<62> 상기의 세정액의 성능을 평가하기 위한 방법은 다음의 실험과정을 통해서 진행하였다. 사용된 화학물질은 고순도 반도체용으로 추가적인 정제 없이 사용하였다. 상기의 세정액 평가시 표면 거칠기 검사와 무게 변화 검사를 위해 미사용 A급 2cm×2cm 석영 조각을 제작하여 사용하였고, 증착막 제거효과를 검증하기 위해 폴리실리콘, 실리콘질화물, 실리콘산화물 등의 막질이 50,000Å 이상 증착된 석영 부품을 사용하였다. 여기서, 세정 평가는 석영 조각을 30분 동안 침지시켜 평가한 후 그 표면을 분석하기 위해 마이크로 스코프로 분석했으며 무게변화는 Micro-Balnce로 측정하였다.

<63> 비교 세정액 1-2의 평가

<64> 100ml Teflon Beaker에 비교 세정액 1 및 2를 50ml 정도 각각 채운 후 미사용 A급 2cm×2cm 석영 조각을 30분간 침지 시켰다. 이후, 상기 석영 조각을 탈 이온수로 30분간 린스(Rinse)한 후 질소가스를 이용하여 건조시켜 상기 석영 조각의 세정 전후의 무게 변화 및 그 표면을 관찰하였다. 그 결과가 표 1 및 도 3의 사진에 개시되어 있다.

<65> 표 1의 결과를 참조하면, 식각제만 포함하는 비교 세정액 1에서 석영 조각의 무게가 약 3.23% 감소했으며, 현재 세정공정에서 사용되는 비교 세정액 2의 경우 석영 조각의 무게가 약 2.01% 감소하였다. 또한, 상기 비교 세정액 2로 세정 처리된 석영조각의 그 표면이 균일하지 않음이 확인되었다.

<66> 세정액 1-3의 평가

<67> 상기 비교 세정액 평가와 동일한 방법으로 세정액 1 내지 3에 대한 세정 전후의 석영 조각의 무게변화를 측정하였다. 그 결과가 표 1에 개시되어 있다.

<68> 표 1의 결과를 참조하면, 세정액 1 내지 3의 경우 산화제인 질산의 함량을 일정하게 유지한 후 식각제인 불산의 함량을 변화시킨 것으로 불산의 사용량이 감소할수록 상기 석영 조각의 무게변화가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 불산의 사용량이 약 10%미만인 실시예 3의 경우 석영 조각의 무게변화가 약 0.28%로 크게 감소되었다.

<69> 세정액 4-5의 평가

- <70> 상기 비교 세정액 평가와 동일한 방법으로 세정액 4 내지 5에 대한 세정 전후의 석영 조각의 무게변화를 측정하였다. 그 결과가 표 1에 개시되어 있다.
- <71> 표 1의 결과를 참조하면, 상기 세정액 4 내지 5는 상기 세정액 3 대비 식각제인 불산의 함량을 일정하게 한 후 산화제인 질산의 함량을 변화시킨 것으로서, 산화제인 질산은 석영 조각의 무게 변화에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다. 즉, 상기 세정액에서 산화제인 질산은 석영을 식각하는 요소가 아닌 것이 확인되었다.
- <72> 세정액 6~7의 평가
- <73> 상기 비교 세정액 평가와 동일한 방법으로 세정액 6 내지 7에 대한 세정 전후의 석영 조각의 무게변화를 측정하였다. 그 결과가 표 1에 개시되어 있다.
- <74> 표 1의 결과를 참조하면, 상기 세정액 6 및 7은 불순물 박막의 용해시키기 위한 암모늄 화합물을 약 10% 이상 사용한 것으로 상기 암모늄 화합물은 석영 조각의 무게 변화에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다. 즉, 상기 세정액에서 암모늄화합물은 석영을 식각하는 요소가 아닌 것이 확인되었다.
- <75> 세정액 8~9의 평가
- <76> 상기 비교 세정액 평가와 동일한 방법으로 세정액 8 내지 9에 대한 세정 전후의 석영 조각의 무게변화 및 세정된 석영조각의 표면을 측정하였다. 그 결과가 표 1 및 도 4의 사진에 개시되어 있다.
- <77> 표 1의 결과를 참조하면, 상기 세정액 8 및 9는 불순물 박막의 용해시키기 위한 암모늄 화합물(NH<sub>4</sub>OH)을 약 17.5%를 사용한 것으로 상기 암모늄 화합물은 석영 조각의 무게 변화에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다. 특히, 상기 세정액 8의 경우 비료 세정액에 비해 표면의 크랙 발생이 현저하게 감소되는 것으로 확인되었다. 즉, 상기 암모늄 화합물은 석영을 식각하는 물질이 아님에도 불구하고, 세정액에서 불순물 박막의 세정능력을 향상시키는 구성요소로 확인되었다.
- <78> 세정액 10~11의 평가
- <79> 상기 비교 세정액 평가와 동일한 방법으로 세정액 10 내지 11에 대한 세정 전후의 석영 조각의 무게변화를 측정하였다.
- <80> 표 1의 결과를 참조하면, 상기 세정액 10 및 11은 불순물 박막을 용해시키기 위해 세정액 7의 조성과 비교할 때 식각제인 불산의 함량을 일정하게 유지시킨 후 산화제인 질산의 함량을 변화시킨 것으로서, 산화제 함량 변화는 석영 조각의 무게 변화에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다. 즉, 상기 세정액에서 산화제는 석영을 식각하는 요소가 아닌 것으로 확인되었다.
- <81> 세정액 12의 평가
- <82> 상기 비교 세정액 평가와 동일한 방법으로 세정액 12에 대한 세정 전후의 석영 조각의 무게변화를 측정하였다.
- <83> 표 1의 결과를 참조하면, 세정액 12의 조성은 세정액 3의 조성과 비교할 경우 산화제인 질산 대신 같은 몰수의 황산을 사용하고, 식각제와 암모늄 화합물의 사용량을 증가 시킨 것으로 세정공정이 수행된 석영 조각의 무게 변화가 2배 이상 증가된 것을 확인할 수 있었다. 즉, 상기 세정액에서 산화제의 영향보다 식각제의 영향이 석영의 손상에 더 크게 작용하는 것을 더 크다는 것을 확인할 수 있었다.
- <84> 세정액 13의 평가
- <85> 상기 비교 세정액 평가와 동일한 방법으로 세정액 13에 대한 세정 전후의 석영 조각의 무게변화를 측정하였다.
- <86> 표 1의 결과를 참조하면, 실시예 13은 실시예 12와 비교하여 추가로 과수 산화제를 첨가한 것으로 세정공정이 수행된 석영 조각의 무게변화는 거의 유사한 것으로 확인되었다. 즉, 실시예 12와 같은 조성에서 추가되는 산화제는 석영조각의 손상을 초래하지 않는 것을 확인할 수 있었다.
- <87> 세정액 14 내지 15의 평가
- <88> 상기 비교 세정액 평가와 동일한 방법으로 세정액 14 내지 15에 대한 세정 전후의 석영 조각의 무게변화 및 세정된 석영조각의 표면을 측정하였다. 그 결과가 표 1 및 도 5의 사진에 개시되어 있다.
- <89> 표 1의 결과를 참조하면, 세정액 14~15는 세정액 3과 비교하여 유기산이 더 첨가된 것으로 세정공정이 수행된 석영 조각의 무게변화가 세정액 3의 경우보다 조금 증가되는 것으로 확인되었다. 그러나, 세정액 14 및 15의 경우는 금속막에 대하여 빠른 식각 능력을 갖는 것으로 확인되었다. 또한, 세정액 15의 경우 석영 조각의 표면

거칠기가 도 4에 개시된 바와 같이 크게 감소된 것이 확인되었다.

### 산업이용 가능성

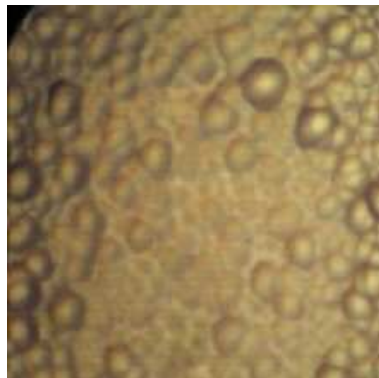
- <90> 본 발명에 따른 석영 부품용 세정액 조성물은 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 세정액 조성물은 암모늄 화합물, 산성 산화제, 불소 화합물 및 물을 포함하는 조성을 가짐으로서 반도체 제조장치에 적용되는 석영 부품의 표면에 잔류하는 불순물 박막을 보다 효과적으로 제거할 수 있다. 또한, 상기 석영 부품용 세정액은 상기 반도체 제조장치의 석영 부품 표면을 과도한 손상 없이 그 표면에 존재하는 불순물 박막을 빠른 시간 내에 효과적으로 제거할 수 있다.
- <91> 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

### 도면의 간단한 설명

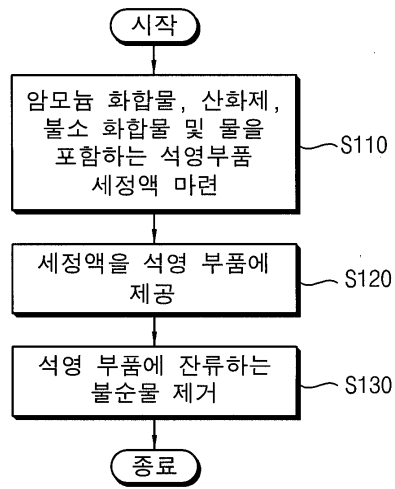
- <92> 도 1은 기존의 석영 부품용 세정액을 이용한 세정공정이 수행된 석영부품의 표면을 나타내는 사진이다.
- <93> 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 석영 부품에 잔류하는 불순물을 제거하는 세정방법을 나타내는 공정흐름도이다.
- <94> 도 3은 비교 세정액 2를 이용하여 세정공정이 수행된 석영 조각의 표면을 관찰한 사진이다.
- <95> 도 4는 본 발명의 세정액 8을 이용하여 세정공정이 수행된 석영 조각의 표면을 관찰한 사진이다.
- <96> 도 5는 본 발명의 세정액 15를 이용하여 세정공정이 수행된 석영 조각의 표면을 관찰한 사진이다.

### 도면

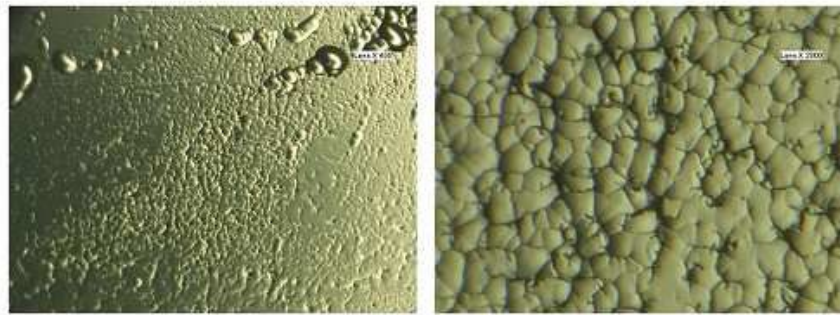
#### 도면1



도면2



도면3



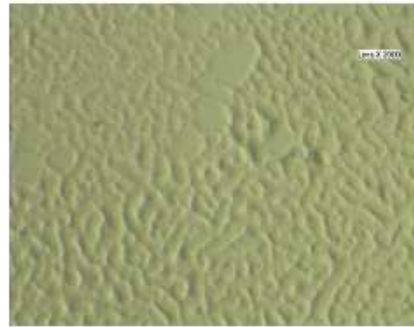
450(배)

2000(배)

도면4



450(배)



2000(배)

도면5



450(배)



2000(배)