

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C11D 7/08 (2006.01)
C11D 7/26 (2006.01)
C11D 7/32 (2006.01)
C11D 1/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0086839
(43) 공개일자 2006년08월01일

(21) 출원번호 10-2005-7007053

(22) 출원일자 2005년04월22일

번역문 제출일자 2005년04월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2003/033838

(87) 국제공개번호 WO 2004/041965

국제출원일자 2003년10월27일

국제공개일자 2004년05월21일

(30) 우선권주장 10/285,015 2002년10월31일 미국(US)

(71) 출원인 어드밴스드 테크놀러지 머티리얼즈, 인코포레이티드
미국 코네티컷 06810 덴버리 코머스 드라이브 7

(72) 발명자 코르젠스키, 마이클, 비.
미국, 코네티컷 06811, 덴버리, 아파트 33K, 크랩보드리지 10
겐시우 에리오돌, 지.
미국, 펜실베이니아 19406, 킹 오브 프루시아, 포지 스프링라인 638
썬, 총잉
미국, 코네티컷 06776, 뉴 밀포드, 헤더 코우트 8
바움, 토마스, 에이치.
미국, 코네티컷 06812, 뉴 페어필드, 한돌 라인 2

(74) 대리인 이처영

심사청구 : 없음

(54) 애싱 및 비애싱 알루미늄 에칭후 잔류물 제거용 초임계이산화탄소/케미컬 조성물

요약

본 발명은 반도체 기관상 작은 영역으로부터 애싱 또는 비애싱 알루미늄/SiN/Si 에칭후를 세정하는 에칭후 잔류물 세정용 조성물에 관한 것이다. 세정용 조성물은 초임계 CO₂(SCCO₂), 알콜, 불소 원(fluoride source), 알루미늄 이온 복합제 및, 선택적으로 부식 억제제를 포함한다. 상기 세정용 조성물은 SCCO₂의 비극성 특징과 그와 관련된, 에칭후 잔류물에 존재하고 효과적인 세정으로 반도체 기관으로부터 제거되는 무기염과 극성 유기 화합물과 같은 종들을 용해하기에 무능력한, 세정용 조성물로서의 SCCO₂ 본질적 결점을 극복한다. 세정용 조성물은 애싱 또는 비애싱 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물이 있는 기관에 무해하고, 잔류물이 남지않는 세정이 가능하도록 한다.

대표도

도 1

색인어

초임계 CO₂, 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물, 불소 원, 알루미늄 이온 복합제

명세서

기술분야

본 발명은 반도체 제조에서 기판으로부터 애싱(ashed) 및 비애싱(unashed) 알루미늄/SiN/Si/Si 에칭후(post-etch) 잔류물 제거를 위한 초임계 이산화탄소에 기초한 조성물 및 반도체 기판으로부터 에칭후 잔류물 제거를 위한 상기 조성물의 이용 방법에 관한 것이다.

배경기술

반도체 제조는 웨이퍼(wafer) 기판에 적용되고, 뒤이어 웨이퍼 위에 특정 패턴화된 영역과 구조를 생산하도록 현상되는 포토레지스트의 이용을 포함한다. 에칭과 노출된 포토레지스트의 임의적인 애싱단계 후에, 기판에 잔류물이 남는다. 이 잔류물은 상기 반도체 제조 공정의 최종 생산물인 미세전자 디바이스가 적절하게 작동되게하고 제조 공정에서 후속 공정과 관련해 방해 또는 결점을 피하기 위해 제거되어야만 한다.

반도체 제조 산업에서 특히 알루미늄 금속화 및 알루미늄에 기초한 내부연결 구성요소를 포함하는 디바이스 구조에서, 포토레지스트와 반도체 기판으로부터 나오는 잔류물을 제거하는 조성물을 발전시키는 일에 끊임없이 많은 노력을 기울여야 한다. 이러한 노력은 임계 치수의 계속적이고 빠른 감소에 의해 실패된다.

칩 구조의 임계 치수가 감소함에 따라, (예를 들어 < 100 나노미터) 높은 애스펙트 비(aspect ratio)의 트렌치(trench)와 비아들(vias)을 갖는 패턴화된 반도체 웨이퍼로부터 잔류물을 제거하는 것이 점점 어려워진다. 전형적인 웨트-세정(wet-cleaning) 방법은 세정 용액에 쓰이는 액체의 높은 표면 장력 특징때문에 임계치수의 너비가 100nm 이하로 감소됨에 따라 실질적으로 한계가 있어 어려움을 겪는다. 추가적으로, 수계(aqueous) 세정 용액의 사용은 수용성 용액이 기계적 강도, 수분 흡수, 열적 팽창 계수 및 다른 기판에의 부착을 포함하는 다공성의 저-k 유전 물질(low-k dielectric materials)과 같은 중요한 성질에 강하게 영향을 미치는 중요한 결점이 있다.

반도체 기판상에 애싱 및 비애싱 에칭후 잔류물의 제거에 사용되는 종래의 앞서 설명한 결점을 극복하는 세정 구성 성분과 반도체 기판에 애싱 및 비애싱 에칭후 잔류물의 제거에 이용되는 종래의 전형적인 세정용 조성물을 제공하도록 기술분야에 중요한 진보를 가져온다.

발명의 상세한 설명

발명의 요약

본 발명은 기판에 남아있는 애싱 및 비애싱 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물을 제거하기 위한 반도체 제조상에 유용한 초임계 이산화탄소-기초 조성물과 반도체 기판으로부터 에칭후 잔류물의 제거를 위한 상기 조성물의 이용 방법에 관한 것이다.

하나의 측면에서, 본 발명은 SCCO₂, 알콜, 불소 원(fluorine source), 알루미늄 이온 복합제(aluminum ion complexing agent), 및 선택적으로 부식 억제제를 포함하는 에칭후 잔류물 세정용 조성물에 관한 것이다.

다른 측면에서, 본 발명은 SCCO₂, 메탄올, 암모늄 플루라이드, 살리실릭산, 및 보릭산(boric acid)을 포함하는 에칭후 잔류물 세정용 조성물에 관한 것이고, 세정용 조성물의 총 질량상에 근거하여, 상기 암모늄 플루라이드는 약 0.01 ~ 약 2.0wt.% 범위의 농도에서 존재하고, 살리실릭산은 약 0.01 ~ 약 4.0wt.% 범위의 농도에서 존재하며, 보릭산은 약 0.01 ~ 2.0wt.% 범위의 농도에서 존재한다.

또 다른 측면에서, 본 발명은 기판에 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물의 제거를 위한 방법에 관한 것이고, 상기 방법은 SCCO₂/알콜, 불소 원, 알루미늄 이온 복합제, 및 임의적으로 부식 억제제를 포함하는 세정용 조성물을 에칭후 잔류물과 기판으로부터 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물이 제거되도록 충분한 시간과 충분한 조건 접촉으로 접촉하는 것을 포함한다.

한편, 본 발명의 특징과 구현은 계속되는 개시와 추가된 청구항으로부터 좀더 충분히 명백해 질 것이다.

발명의 상세한 설명 및 본 발명의 바람직한 구현예

본 발명은 반도체 기판에 존재하는 애싱 에칭후 잔류물 및 비애싱 에칭후 잔류물을 함유하는 에칭후 잔류물의 제거에 매우 효능 있는 초임계 이산화탄소-기초한 세정용 조성물의 발견에 근거한 것이다.

얼핏 처음 보기에 초임계 이산화탄소(SCCO₂)는 초임계 CO₂가 액체와 가스 모두의 특징을 갖고 있으므로, 알루미늄 에칭후 잔류물 제거를 위한 매력적인 시약임에 틀림없다. 급속하게 확산되는 가스와 같이 낮은 점도와 거의 0에 가까운 표면 장력을 갖고 있고, 깊은 트렌치와 비아(via)들을 침투한다. 액체와 같이, "wash" 매개물로서 거대한 유동력(flow capability)을 갖는다.

그러나, 이러한 눈에 띄는 장점에도 불구하고, 초임계 CO₂는 비극성이다. 따라서, 그것은 에칭후 잔류물에 존재하는 무기 염과 극성 유기 화합물을 함유하는 많은 화학종을 용해화하지 못할 것이고, 그것은 효과적인 세정으로 반도체 기판으로부터 제거되어야만 한다. SCCO₂의 비극성 특징은 연결망의 제작, 접촉, 전극, 금속화, 이미터 요소(emitter elements)분야에서 전도 베이스층(conductive base layer)등의 기판상 알루미늄의 형성과 증착 다음으로 알루미늄 에칭후 잔류물 제거를 위한 시약으로 사용하는데 장애가 된다.

초임계 CO₂의 상기 결점은 약간 플루오르화된 잔류물 및 그에 관한 조함물 뿐만아니라 Al³⁺를 함유한 알루미늄 에칭후 잔류물의 세정에 매우 효과적인 SCCO₂-기초 조성물의 제공으로 본 발명에 의해 극복되고, 주로 상기 잔류물을 갖는 패터화된 웨이퍼등과 같이 기판의 무해하고 잔류물이 남아있지 않은 세정을 달성한다.

좀더 구체적으로, 본 발명은 (i) 불소 원(fluorine source) (ii) 알루미늄 이온 복합제 및 (iii) 선택적으로, 보릭산(H₃BO₃)과 같은 부식 억제제를 포함하는 SCCO₂/알콜 용액을 함유하는 에칭후 잔류물 세정용 조성물을 고려한 것이다.

본 발명의 조성물은 알루미늄 표면 또는 Si-함유 영역상에 더한 공격없이 반도체 기판상 작은 면적으로부터 애싱 및 비애싱 모두 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물의 세정에 유용하다. 이러한 배경에서, "알루미늄/SiN/Si"라는 용어는 알루미늄 에칭후 잔류물 및/또는 실리콘 기판상에 SiN 에칭후 잔류물을 말하는 것으로, 각각은 본 발명의 세정용 조성물에 의해 높은 효율로 세정된다.

세정용 조성물에서, 플루오르 소스는 에칭후 결정체 잔류물상에 또는 애칭되거나 패터화된 알루미늄의 표면에 존재하는 실리콘 불순물 뿐만아니라 잔류하는 포토레지스트의 제거에 도움을 준다. 불소 원은 불소-함유 합성물 또는 다른 플루오르 화학종과 같은 적절한 형태로 존재한다. 개략적인 불소 원의 구성성분은 HF, 트리메틸아민 트리하이드로젠 플루오라이드 또는 화학식 NR₃(HF)₃의 다른 아민 트리하이드로젠 플루오라이드로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나의 불소-함유 합성물[여기서, R은 수소와 저급알킬, 하이드로젠 플루오라이드-피리딘(pyr-HF), 및 화학식 R₄NF의 암모늄 플루오라이드들(여기서, 상기R은 수소와 저급(C1-C3) 알킬로부터 독립적으로 선택됨)로부터 독립적으로 선택됨]을 포함한다. 암모늄 플루오라이드(NH₄F)는 다른 적절한 플루오르 소스 구성성분이 동일하게 성공적으로 적용됨에도 불구하고 본 발명의 조성물에서 현재 선호되는 불소 소스이다.

세정 조성물에서 알루미늄 이온 복합제는 알루미늄 카바이드로부터 파생된 잔류물 및 알루미늄 실리사이드에 존재하는 Al³⁺ 이온과 효과적으로 결합하는 기능을 하는 적절한 작용제를 포함한다. 살리실릭산(2-하이드록시 벤조산, C₂H₆O₃)은 이러한 목적에 따라 선호되지만, 다른 강력한 알루미늄 이온 복합제, 예를 들어, (베타-다이케톤)과 같은 산들 및 아민들 예를 들어, EDTA, 옥살릭산(oxalic acid), 갈릭산(gallic acid), 니트릴오트리아세틱산(nitilotriacetic acid), 3-하이드록시-2-나프토익산(3-hydroxy-2-naphthoic acid), 및 옥신(oxine)은 또한 사용된다.

선택적인 부식은 부식으로부터 발달된 웨이퍼(즉, 트렌치)의 노출된 실리콘 영역을 보호하도록 하는 기능을 억제한다. 보릭산은 다른 산화 억제제가 그러한 목적에 잘 적용됨에도 불구하고 현재 선호되는 부식 억제제이다.

알콜은 적절한 형태의 세정 조성물의 용매단계로서 SCCO₂/알콜 용액의 형성에 사용된다. 본 발명의 구현에 따라, 상기 알콜은 C₁-C₄ 알콜(즉, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 또는 부탄올), 또는 상기 알콜 화학종의 둘 또는 그 이상의 혼합물을 포함한다.

선호되는 구현으로서의 알코올은 메탄올이다. SCCO₂와 함께 알코올성의 공동용매(co-solvent)의 존재는 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물에 존재하는 무기염 및 극성 유기 화합물 조성물의 용해도를 증가시켜 준다. 일반적으로, 특정 비율과 SCCO₂의 양 및 알콜은 발명이 속한 분야에서 과도한 실험없이 손쉽게 결정가능하도록 상기 무기 염과 극성 유기 화합물의 SCCO₂/알콜 용액의 바람직한 용해 작용을 제공하기 위해 적절하게 다양화되도록 서로 관계되어 있다.

하나의 구현으로, 본 발명의 세정용 조성물은 SCCO₂, 알콜, 암모늄 플루라이드, 살리실릭산, 및 보릭산을 함유한다.

본 조성물의 선호되는 특징으로, 특히 비에싱 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물의 세정에 적용되어, 세정용 조성물의 전체 중량에서, 암모늄 플루오라이드는 약 0.01 ~ 약 1.0wt.% 농도 범위에서 존재하고, 살리실릭산은 약 0.01 ~ 2.0wt.% 농도 범위에서 존재하며, 보릭산은 약 0.01 ~ 1.0wt.% 농도 범위에서 존재한다. 상기 세정용 조성물은 기관상에 비에싱 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물의 세정을 위한 조성물의 특별 적절성을 나타내는 유형 1 조성물로서 아래에서 언급한다. 특히 바람직한 유형 1 세정 조성물에 따라 본 발명은 암모늄 플루라이드, 살리실릭산, 및 보릭산을 몰 비율 약 1.50: 1.53: 1.0(암모늄 플루오라이드: 살리실릭산: 보릭산)의 비율로 함유한다.

본 발명의 일반적인 실습에서 유형 1 조성물은, 경험적인 결정에 의해 손쉽게 결정가능함에 따라, 기관으로부터의 비에싱 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물을 제거하도록 적절한 처리 조건 아래 잔류물-함유 기관과 접촉된다.

바람직한 구현으로, 특히 상기한 세정 조성물 유형 1은 비록 더 많거나 더 적은 접촉 유지가 유리하게 본 발명의 넓은 실습에 적용될지라도, 보증된 조건인 약 1 ~ 15분 범위의 기관으로부터 비에싱 잔류물을 효과적으로 제거하기위해 충분한 시간을 갖고 약 2000 ~ 4000 psi 범위의 압력에서 비에싱 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물이 있는 기관에 접촉하도록 적용된다.

SCCO₂, 알콜, 암모늄 플루오라이드, 살리실릭산 및 보릭산을 함유하는 바람직한 조성물이 애싱 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물 세정에 특히 적용되는 경우, 세정용 조성물의 총 용량에 대하여, 암모늄 플루오라이드는 약 0.2 ~ 약 2.0wt.%의 농도 범위에서 존재하고, 살리실릭산은 약 0.2 ~ 약 4.0wt.%의 농도 범위에서 존재하며, 보릭산은 약 0.2 ~ 약 2.0wt.%의 농도 범위에서 존재한다. 상기 세정 조성물은 기관상에 애싱 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물의 세정을 위한 조성물의 특별 적절성을 나타내는 유형 2 조성물로서 아래에서 언급한다.

특히 바람직한 유형 2 세정용 조성물에 따라 본 발명은 암모늄 플루라이드, 살리실릭산, 및 보릭산을 몰 비율 약 1.10: 1.0: 0.73(암모늄 플루오라이드: 살리실릭산: 보릭산)의 비율로 함유한다.

본 발명의 일반적인 실습에서 유형 2 조성물은, 경험적인 결정에 의해 손쉽게 결정가능함에 따라, 기관으로부터의 애싱 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물을 제거하도록 적절한 처리 조건 아래 잔류물-견디는 기관과 접촉된다.

바람직한 구현으로, 특히 상기한 세정용 조성물 유형 2는 비록 더 많거나 더 적은 접촉 유지가 유리하게 본 발명의 넓은 실습에 적용될지라도, 보증된 조건인 약 15 ~ 35분 범위의 기관으로부터 애싱 잔류물을 효과적으로 제거하기위해 충분한 시간을 갖고 약 2000 ~ 4000 psi 범위의 압력에서 비에싱 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물이 있는 기관에 접촉하도록 적용된다.

특히 선호되는 구현으로 상기 세정 공정은 애싱 잔류물을 갖는 기관위에 세정 조성물의 동적 흐름을 함유하는 순차적인 공정단계를 함유하고 상기 교차 단계의 순환(cycle)에서 각각의 동적 흐름(dynamic flow)과 정적 침적(static soak)이 교차로, 각각 수행되면서 세정용 조성물안에서 기관의 정적 침적이 수반된다.

예를 들어, 동적 흐름/정적 침적 단계는 2.5 ~ 10분의 동적 흐름, 2.5 ~ 10분의 정적 침적, 2.5 ~ 10분의 동적 흐름, 2.5 ~ 10분의 정적 침적, 2.5 ~ 10분의 중적 흐름, 및 2.5 ~ 10분의 순서를 함유하는 약 15 ~ 35분으로부터의 접촉 시간의 앞서 언급한 개략적인 묘사에서 세가지 연속적인 순환에 의해 수행된다.

에싱 또는 비에싱 잔류물을 건디는 기관과 세정용 조성물의 접촉에 이어, 기관은 이후 바람직하게 풍부한 양의 SCCO₂/알콜 용액(다른 암모늄 플루오라이드, 살리실릭산(또는 다른 Al 이온 복합체), 또는 보릭산 구성성분)으로 세척되고, 이것은 제1차 세척단계로, 에칭후 잔류물의 제거가 영향을 받는 기관 영역으로부터 남아있는 침투된 케미컬 첨가물을 제거하는 단계이며 잔류 알콜 공동-용매(co-solvent) 및/또는 기관영역으로부터 침투된 케미컬 첨가물을 제거하는 제2차 세척 단계는 최종적으로 다량의 순수한 SCCO₂로 세척된다.

본 발명의 특징과 장점은 경험적인 노력과 아래에서 논의된 결과로서 좀더 상세히 나타낸다.

도 1은 에싱된 표면상에 크리스탈라이트들(crystallites)을 함유하는 결정체(crystalline)를 명백히 나타내는 에싱 포스트 알루미늄 에칭 조절 웨이퍼의 스캐닝 전자 현미경(scanning electron microscope(SEM))이미지이다.

도 2는 상응하는 포스트-세정된 샘플의 25K 확대한 스캐닝 전자 현미경(SEM) 이미지이고, 이것은 SCCO₂/메탄올, 암모늄 플루라이드 및 살리실릭산을 포함하는 세정 조성물과 에싱 잔류물-함유(residue-bearing) 기관의 접촉에 의해 잔류물이 세정된다.

도 3은 트렌치 구조물의 양쪽면 웨이퍼상에 "dog-ear-like" 잔류물을 나타내는 비에싱 포스트 알루미늄 에칭 조절 웨이퍼의 60K 확대한 스캐닝 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 4는 트렌치 구조물의 양쪽면 웨이퍼상에 "dog-ear-like" 잔류물을 나타내는 도 3의 비에싱 포스트 알루미늄 에칭 조절 웨이퍼의 35K 확대한 상응 스캐닝 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 5는 도 3-4 현미경 사진에서 트렌치 구조물의 양쪽면 웨이퍼상에 "dog-ear-like" 잔류물이 완전히 제거된 것을 나타내는 것으로, SCCO₂/메탄올, 암모늄 플루라이드 및 살리실릭산을 포함하는 세정용 조성물과 비에싱된 기관의 접촉에 의해 세정된 후에, 도 3-4의 비에싱 포스트 알루미늄 에칭 웨이퍼의 100K 확대한 스캐닝 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 6은 도 3-4 현미경 사진에서 트렌치 구조물의 양쪽면 웨이퍼상에 "dog-ear-like" 잔류물이 완전히 제거된 것을 나타내는 것으로, SCCO₂/메탄올, 암모늄 플루라이드 및 살리실릭산을 포함하는 세정 조성물과 비에싱된 기관의 접촉에 의해 세정된 후에, 도 3-4의 비에싱 포스트 알루미늄 에칭 웨이퍼의 60K 확대한 스캐닝 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

상기한 도 1-6 현미경 사진은 본 발명에 따라 웨이퍼 기관상에 포스트 에칭 잔류물의 제거를 위한 세정용 조성물의 효능을 명시한것이다.

본 발명의 세정용 조성물은 손쉽게 가벼운 뒤섞임으로 혼합된 용기와 같은 단순히 혼합된 구성성분에 의해 쉽게 조직화된 다.

일단 조직화된 상기 세정용 조성물은 적절하게 높은 압력, 예를 들어 포스트 에칭 잔류물 제거를 위한 바람직한 접촉 작동에 효과를 줄 적절한 체적률과 양으로 세정용 조성물이 공급되는 가압 접촉 챔버에서, 그 잔류물과의 접촉을 위해 기관에 접촉된다.

본 발명의 특정 접촉 조건은 본 발명이 속하는 분야에서, 여기 개시에 의해 손쉽게 결정가능하고, 본 발명의 세정용 조성물 구성성분의 특정 비율과 구성성분의 농도는 기관으로부터 포스트 에칭 잔류물의 바람직한 제거를 달성하도록 다양하게 변화된다.

따라서, 본 발명은 구체적인 외관, 특징 및 개략적인 구현을 참고하여 설명되는 동안, 본 발명의 효용성은 제한되지 않았으나 다소 확장하고, 다수의 다른면이나 특징 및 구현을 포함한다. 따라서, 청구범위는 그에 상응하여 그 진의와 범위에서 모든 상기 외관, 특징 및 구현을 함유하도록 넓게 해석되도록 의도된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 애싱된 표면상에 크리스탈라이트들(crystallites)을 함유하는 결정체(crystalline)를 명백히 나타내는 애싱 포스트 알루미늄 에칭 조절 웨이퍼의 스캐닝 전자 현미경(scanning electron microscope(SEM))이미지이다.

도 2는 상응하는 포스트-세정된 샘플의 25K 확대한 스캐닝 전자 현미경(SEM) 이미지이고, 이것은 SCCO₂/메탄올, 암모늄 플루라이드 및 살리실릭산을 포함하는 세정용 조성물과 애싱 잔류물-함유(residue-bearing) 기관의 접촉에 의해 잔류물이 세정된다.

도 3은 트렌치 구조물의 양쪽면 웨이퍼상에 "dog-ear-like" 잔류물을 나타내는 비애싱 포스트 알루미늄 에칭 조절 웨이퍼의 60K 확대한 스캐닝 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 4는 트렌치 구조물의 양쪽면 웨이퍼상에 "dog-ear-like" 잔류물을 나타내는 도 3의 비애싱 포스트 알루미늄 에칭 조절 웨이퍼의 35K 확대한 대응 스캐닝 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 5는 도 3-4 현미경 사진에서 트렌치 구조물의 양쪽면 웨이퍼상에 "dog-ear-like" 잔류물이 완전히 제거된것을 나타내는 것으로, SCCO₂/메탄올, 암모늄 플루라이드 및 살리실릭산을 포함하는 세정용 조성물과 비애싱된 기관의 접촉에 의해 세정된 후에, 도 3-4의 비애싱 포스트 알루미늄 에칭 웨이퍼의 100K 확대한 스캐닝 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 6은 도 3-4 현미경 사진에서 트렌치 구조물의 양쪽면 웨이퍼상에 "dog-ear-like" 잔류물이 완전히 제거된 것을 나타내는 것으로, SCCO₂/메탄올, 암모늄 플루라이드 및 살리실릭산을 포함하는 세정용 조성물과 비애싱된 기관의 접촉에 의해 세정된 후에, 도 3-4의 비애싱 포스트 알루미늄 에칭 웨이퍼의 60K 확대한 스캐닝 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

SCCO₂, 알콜, 불소 원(fluorine source), 알루미늄 이온 복합제(aluminum ion complexing agent) 및, 선택적으로 부식 억제제를 포함하는 에칭후 잔류물(post-etch residue) 세정용 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 알콜은 적어도 하나의 C₁-C₄ 알콜을 포함하는 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 알콜은 메탄올을 포함하는 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 불소 원은 HF, 화학식 NR₃(HF)₃의 아민 트리하이드로젠 플루오라이드로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나의 불소-함유 합성물[여기서, R은 수소와 저급알킬, 하이드로젠 플루오라이드-피리딘(pyr-HF), 및 화학식 R₄NF의 암모늄 플루오라이드들(여기서, 상기R은 수소와 저급 알킬로부터 독립적으로 선택됨)로부터 독립적으로 선택됨]을 포함하는 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 불소 원은 암모늄 플루오라이드(NH₄F)를 포함하는 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 알루미늄 이온 복합제는 살리실릭산(salicylic acid), EDTA, 옥살릭산(oxalic acid), 베타-디케톤(beta-diketone), 갈릭산(gallic acid), 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid), 3-하이드록시-2-나프토익산(3-hydroxy-2-naphthoic acid), 및 옥신(oxine)으로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나의 복합제를 포함하는 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 알루미늄 이온 복합제는 살리실릭산을 포함하는 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 부식 억제제를 포함하는 조성물.

청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 부식 억제제는 보릭산(boric acid)을 함유하는 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 알콜은, 알콜이 결합된 대응 조성물과 관련하여, 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물에 존재하는 무기염 및 극성 유기 합성물 조성물의 용해도가 증가하는 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11.

제5항에 있어서, 암모늄 플루오라이드, 살리실릭산 및 보릭산을 포함하는 조성물.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 암모늄 플루오라이드는 상기 세정 조성물 총 질량에 대하여 약 0.01 ~ 1.0wt.%의 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13.

제1항에 있어서, 상기 알루미늄 이온 복합제는 상기 세정 조성물 총 질량에 대하여 약 0.01 ~ 2.0wt.%의 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 부식 억제제를 포함하고, 부식 억제제는 상기 세정 조성물 총 질량에 대하여 약 0.01 ~ 1.0wt.%의 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15.

제5항에 있어서, 암모늄 플루오라이드, 살리실릭산, 및 보릭산을 약 1.50:1.53:1.0(암모늄 플루오라이드:살리실릭산:보릭산)의 몰비율로 포함하는 조성물.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 암모늄 플루오라이드는 상기 세정용 조성물 총 질량에 대하여 약 0.2 ~ 2.0wt.%의 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17.

제1항에 있어서, 상기 알루미늄 이온 복합체는 상기 세정용 조성물 총 질량에 대하여 약 0.2 ~ 4.0wt.%의 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 18.

제1항에 있어서, 상기 부식 억제제를 포함하고, 상기 부식 억제제는 상기 세정용 조성물 총 질량에 대하여 약 0.2 ~ 2.0wt.%의 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 19.

제5항에 있어서, 상기 암모늄 플루오라이드, 살리실릭산, 및 보릭산을 1.10:1.0:0.73(암모늄 플루오라이드:살리실릭산:보릭산)의 몰비율로 포함하는 조성물.

청구항 20.

SCCO₂, 메탄올, 암모늄 플루오라이드, 살리실릭산, 및 보릭산을 포함하는 에칭후 잔류물 세정용 조성물에 있어서, 상기 세정용 조성물 총 질량에 대하여 상기 암모늄 플루오라이드는 약 0.01~ 약 2.0wt.%의 농도로 존재하고, 살리실릭산은 약 0.1~ 약 4.0wt.%의 농도로 존재하며, 및 보릭산은 약 0.01~ 약 2.0wt.%의 농도로 존재하는 것을 특징으로 하는 에칭후 잔류물 세정용 조성물.

청구항 21.

제20항에 있어서, 상기 SCCO₂와 메탄올은, 메탄올이 결핍된 대응 조성물과 관련하여, 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물에 노출된 무기염과 극성 유기 합성물 조성물의 용해도가 증가하는 메탄올 농도를 갖는 SCCO₂/메탄올 용액을 형성하는 것을 특징으로 하는 에칭후 잔류물 세정용 조성물.

청구항 22.

기관으로부터 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물을 제거하는 방법에 있어서, 상기 방법은 기관으로부터 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물을 제거하기에 충분한 접촉 조건과 충분한 시간동안 SCCO₂, 알콜, 불소 원, 알루미늄 이온 복합체 및, 선택적으로 부식 억제제를 포함하는 세정용 조성물과 에칭후 잔류물을 접촉하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23.

제22항에 있어서, 상기 접촉조건은 상승된 압력인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24.

제23항에 있어서, 상기 상승된 압력은 약 2000 ~ 약 4000psi 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25.

제22항에 있어서, 상기 접촉시간은 약 1 ~ 약 35분 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26.

제22항에 있어서, 상기 불소 원은 HF, 화학식 $NR_3(HF)_3$ 의 아민 트리하이드로젠 플루오라이드로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나의 불소-함유 합성물[여기서, R은 수소와 저급알킬, 하이드로젠 플루오라이드-피리딘(pyr-HF), 및 화학식 R_4NF 의 암모늄 플루오라이드들(여기서, 상기R은 수소와 저급 알킬로부터 독립적으로 선택됨)로부터 독립적으로 선택됨]을 포함하는 방법.

청구항 27.

제22항에 있어서, 상기 불소 원은 암모늄 플루오라이드(NH_4F)를 포함하는 방법.

청구항 28.

제22항에 있어서, 상기 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물은 비에칭 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물을 포함하는 방법.

청구항 29.

제28항에 있어서, 상기 조성물은 상기 알콜로서 메탄올, 불소 원으로서 암모늄 플루오라이드, 알루미늄 이온 복합체로서 살리실릭산, 및 보릭산을 포함하는 부식 억제제를 포함하고, 상기 세정 조성물 총 질량에 대하여 상기 암모늄 플루오라이드는 약 0.01 ~ 약 1.0wt.%의 농도로 존재하고, 살리실릭산은 약 0.01 ~ 약 2.0wt.%의 농도로 존재하며, 및 보릭산은 약 0.01 ~ 약 1.0wt.%의 농도로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 30.

제29항에 있어서, 상기 $SCCO_2$ 와 메탄올은, 메탄올이 걸땀된 대응 조성물과 관련하여, 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물에 노출된 무기염과 극성 유기 합성물 조성물의 용해도가 증가하는 메탄올 농도를 갖는 $SCCO_2$ /메탄올 용액을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 31.

제29항에 있어서, 상기 암모늄 플루오라이드, 살리실릭산, 및 보릭산은 1.10:1.0:0.73(암모늄 플루오라이드:살리실릭산:보릭산)의 몰비율로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 32.

제29항에 있어서, 상기 접촉시간은 약 1분 ~ 15분인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 33.

제22항에 있어서, 상기 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물은 에칭 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물을 포함하는 방법.

청구항 34.

제33항에 있어서, 상기 조성물은 상기 알콜로서 메탄올, 불소 원으로서 암모늄 플루오라이드, 알루미늄 이온 복합체로서 살리실릭산, 및 보릭산을 포함하는 부식 억제제를 포함하고, 상기 세정 조성물 총 질량에 대하여 상기 암모늄 플루오라이드는 약 0.2 ~ 약 2.0wt.%의 농도로 존재하고, 살리실릭산은 약 0.2 ~ 약 4.0wt.%의 농도로 존재하며, 및 보릭산은 약 0.2 ~ 약 2.0wt.%의 농도로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 35.

제34항에 있어서, 상기 SCCO₂와 메탄올은, 상기 메탄올이 걸땀된 대응 조성물과 관련하여, 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물에 노출된 무기염과 극성 유기 합성물 조성물의 용해도가 증가하는 메탄올 농도를 갖는 SCCO₂/메탄올 용액을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 36.

제34항에 있어서, 상기 암모늄 플루오라이드, 살리실릭산, 및 보릭산은 1.10:1.0:0.73(암모늄 플루오라이드:살리실릭산:보릭산)의 몰비율로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 37.

제34항에 있어서, 상기 접촉시간은 약 15분 ~ 35분인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 38.

제34항에 있어서, 상기 에칭후 잔류물과 세정용 조성물의 접촉단계는 (i) 상기 세정용 조성물과 에칭후 잔류물의 동적 흐름(dynamic flow) 접촉단계, (ii) 세정용 조성물과 에칭후 잔류물의 정적 침적(static soaking) 접촉단계를 함유하는 세정 사이클(cleaning cycle)을 포함하는 방법.

청구항 39.

제38항에 있어서, 상기 세정 사이클은 교대로 및 반복적으로 에칭후 잔류물의 (i) 동적 흐름 접촉, 및 (ii) 정적 침적 접촉을 수행하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 40.

제38항에 있어서, 상기 세정 사이클은 (i) 동적 흐름 접촉, 및 (ii) 정적 침적 접촉의 순서(sequence)로 수행하고, 상기 순서(sequence)를 세번 반복하는 것을 포함하는 방법.

청구항 41.

제40항에 있어서, 상기 각각의 (i) 동적 흐름 접촉, 및 (ii) 정적 침적 접촉은 약 2.5 ~ 약 5분 접촉기간동안 상기 세정 사이클에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 42.

제41항에 있어서, 상기 세정 사이클에서 상기 총 접촉시간은 약 15 ~ 약 35분인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 43.

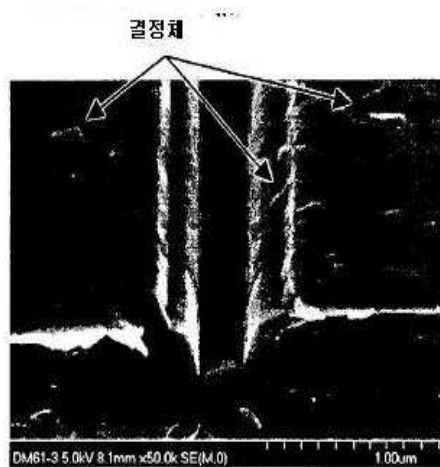
제22항에 있어서, SCCO₂/알콜 세척용액으로 잔류하는 침투된 케미컬 첨가물을 제거하는 제1차 세척단계, 및 SCCO₂로 잔류하는 침투된 케미컬 첨가물 및/또는 잔류하는 알콜을 제거하는 제2차 세척단계로 알루미늄/SiN/Si 에칭후 잔류물의 제거 영역에서 기판을 세척하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 44.

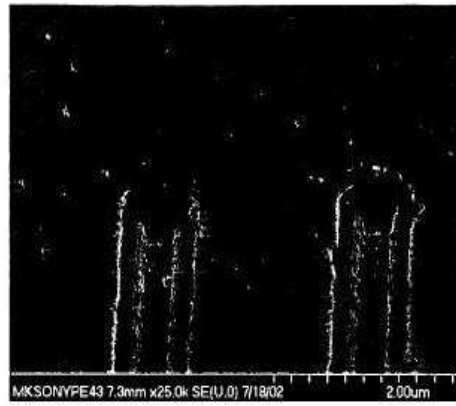
제43항에 있어서, 상기 SCCO₂/알콜 세척용액은 메탄올을 포함하는 방법.

도면

도면1

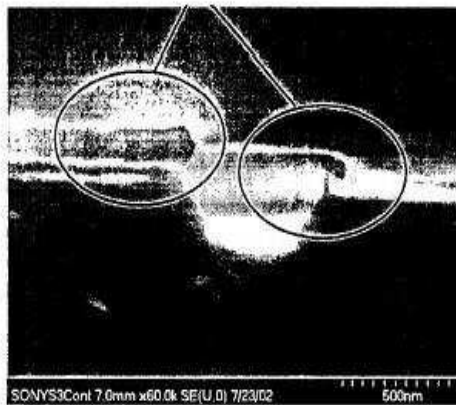


도면2

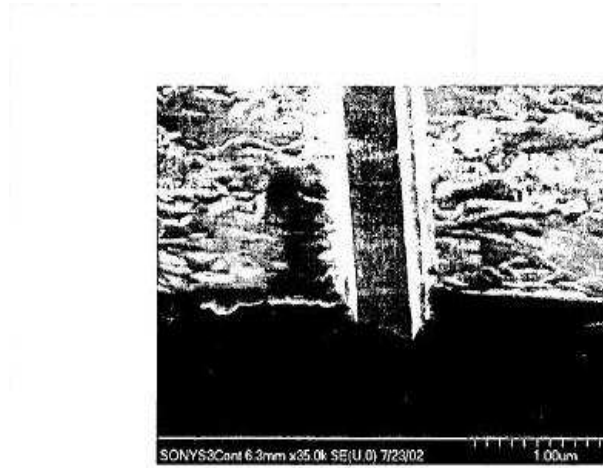


도면3

"개-귀(dog-ears)" 잔류물



도면4



도면5



도면6

