



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.

C11D 3/24 (2006.01)*C11D 3/16* (2006.01)*H01L 21/306* (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0020150

(43) 공개일자 2007년02월16일

(21) 출원번호 10-2007-7002107(분할)

(22) 출원일자 2007년01월26일

심사청구일자 2007년01월26일

번역문 제출일자 2007년01월26일

(62) 원출원 특허10-2002-7012924

원출원일자 : 2002년09월28일

심사청구일자 2005년07월06일

(86) 국제출원번호 PCT/US2000/018516

(87) 국제공개번호 WO 2001/75955

국제출원일자 2000년07월06일

국제공개일자 2001년10월11일

(30) 우선권주장 09/541,453 2000년03월31일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55144-1000 미네소타주 세인트 폴 쓰리엠 센터(72) 발명자 베어, 프레더릭, 이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427
자제라, 로렌스, 에이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427
라즈타, 폴, 이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427
페런트, 마이클, 제이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427(74) 대리인 장수길
김영

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 플루오르화수소를 함유하는 플루오르화 용매 조성물**(57) 요약**

플루오르화 용매, 플루오르화수소 및 보조 용매를 함유하는 균질 조성물, 및 기판을 세정하고 에칭하기 위한 조성물의 용도가 기재되어 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

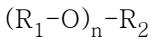
플루오르화 용매,
 2 중량% 이하의 플루오르화수소 또는 그의 오늄 착물, 및
 0.01 중량% 이상 2.7 중량% 미만의 보조 용매
 의 균질 혼합물을 포함하는 세정용 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 플루오르화 용매가 임의로 하나 이상의 연결 질소 또는 산소 헤테로원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄, 고리형 또는 비고리형 부분 플루오르화 탄화수소의 군에서 선택되는 것인 조성물.

청구항 3.

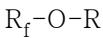
제2항에 있어서, 상기 플루오르화 용매가 하기 화학식의 히드로플루오로에테르를 포함하는 것인 조성물.



상기 식에서, n은 1 내지 3의 수이고, R_1 및 R_2 은 서로 동일하거나 상이하며 치환 및 비치환 알킬, 아릴 및 알킬아릴기로 구성된 군에서 선택되되, 단 n이 2 또는 3인 경우 R_2 은 치환 및 비치환 알킬렌, 아릴렌 및 알킬아릴렌기로 구성된 군에서 선택되고, R_1 및 R_2 중 적어도 하나는 하나 이상의 불소 원자를 함유하고, R_1 및 R_2 중 적어도 하나는 하나 이상의 수소 원자를 함유한다.

청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 플루오르화 용매가 하기 화학식의 히드로플루오로에테르를 포함하는 것인 조성물.



상기 식에서, R_f 및 R은 치환 및 비치환 알킬, 아릴 및 알킬아릴기로 구성된 군에서 선택되고, R_f 는 하나 이상의 불소 원자를 함유하고 R은 불소 원자를 함유하지 않는다.

청구항 5.

제4항에 있어서, R_f 가 퍼플루오르화된 것인 조성물.

청구항 6.

제4항에 있어서, 상기 플루오르화 용매가 $n-C_3F_7OCH_3$, $(CF_3)_2CFOCH_3$, $n-C_4F_9OCH_3$, $(CF_3)_2CFCF_2OCH_3$, $n-C_3F_7OC_2H_5$, $n-C_4F_9OC_2H_5$, $(CF_3)_2CFCF_2OC_2H_5$, $(CF_3)_3COCH_3$, $(CF_3)_3COC_2H_5$ 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 플루오르화수소 착물이 피리디늄 폴리(플루오르화수소), 옥소늄 폴리(플루오르화수소), 암모늄 폴리(플루오르화수소), 피리디늄 폴리(플루오르화수소) 및 포스포늄 폴리(플루오르화수소)로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 8.

제1항 내지 제7항중 어느 한 항의 조성물과 기판을 접촉시키는 것을 포함하는 기판의 예칭 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 기판이 실리콘 웨이퍼, 실리콘 칩, Ga/As 웨이퍼, 집적 회로 및 마이크로전자기계 장치로부터 선택되는 것인 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 플루오르화 용매, 플루오르화수소 및 보조 용매(co-solvent)를 함유하는 균질 조성물, 및 실리콘 및 Ga/As 기판을 포함한 반도체 및 집적 회로를 세정 및 처리하기 위한 상기 조성물의 용도에 관한 것이다.

집적 회로, 평판 디스플레이 및 마이크로 전자기계 시스템과 같은 마이크로전자 장치는, 새로운 사업과 소비자 전자 장치, 예컨대 개인용 컴퓨터, 휴대 전화, 전자계산기, 개인용 디지털 보조물 및 의료 전자장치에서 그 사용이 갑자기 늘어났다. 이러한 장치들은 또한 텔레비전, 스테레오 부품 및 자동차와 같은 기존의 소비자 제품의 필수 부품이 되었다.

이러한 장치들은, 다층 회로 패턴을 함유하는 실리콘 웨이퍼로 만들어진, 하나 이상의 매우 고 품질의 반도체 칩을 함유한다. 전형적으로, 노출 실리콘 웨이퍼 표면을, 예를들어 오늘날의 개인용 컴퓨터에서 발견되는 고 성능 논리 소자에서 사용되기에 충분한 복잡성 및 품질을 가진 반도체 칩으로 전환시키기 위해서는, 거의 350개의 처리 단계가 요구된다. 반도체 칩 제조의 가장 일반적인 처리 단계는 웨이퍼 세정 단계이며, 이는 전체 처리 단계의 10% 이상에 달한다. 이러한 세정 단계는 통상 2 종류: 산화 및 에칭중의 하나이다. 산화 세정 단계 동안에, 전형적으로 웨이퍼를 수성 과산화물 또는 오존 용액과 접촉시킴으로써 실리콘 또는 폴리실리콘 표면을 산화시키기 위해서 산화 조성물이 사용된다. 에칭 세정 단계 동안에, 전형적으로 웨이퍼를 수성 산과 접촉시킴으로써, 게이트 산화 또는 에피택셜 침착 전에 실리콘 또는 폴리실리콘 표면으로부터 천연 및 침착된 산화실리콘 막 및 유기 오염물을 제거하기 위해서는 에칭 조성물이 사용된다. 예를들어, 문헌 [L.A.Zazzera 및 J.F.Moulder, *J.Electrochem. Soc.* 136, No.2, 484 (1989)] 참조. 얻어진 반도체 칩의 최종 성능은 각각의 세정 단계를 어떻게 수행하는가에 크게 의존된다.

마이크로전자기계 시스템(MEMS) (또한 마이크로기계 또는 마이크로기계장치라 불림)은 종래의 집적 회로 제조 기술을 사용하여 제조될 수 있는 소형 기계 장치이다. 전형적인 장치들은 모터, 기어, 가속계, 압력 센서, 구동기, 거울, 개인용 정보 운반체, 바이오칩, 마이크로펌프 및 벨브, 유동 센서 및 이식가능한 의료 장치 및 시스템을 포함한다. MEMS의 제조 결과 칩 또는 다이가 얻어지며, 이는 산화실리콘에 넣어진 실리콘 또는 다결정성 실리콘 (폴리실리콘)으로 만들어진 장치의 이동 부분을 함유한다. 다이는 또한 장치를 주행시키기 위해 필요한 회로망을 함유할 수 있다. MEMS의 제조에서의 최종 단계의 하나는 통상 방출-에칭(release-etch)이라 불리우며, 실리콘 또는 폴리실리콘 조각을 없애거나 방출시키고 이를 이동시키기 위해 플루오르화수산(HF)을 사용하여 산화실리콘을 제거하는 수성 에칭으로 구성된다.

에칭 세정 단계를 위하여, 묽은 수성 플루오르화수소산(HF)과 더 낮은 정도의 묽은 염산(HCl)을 함유한 조성물이 선택되어 왔다. 현재, 많은 반도체 제조업자들은 산화물을 에칭하기 위해 묽은 수성 HF를 사용하는 에칭 단계로 구성된 "HF-최종" 에칭 세정 공정을 사용하고 있다.

반도체 칩 제조에서 다른 중요한 세정 공정은 유전체, 포토레지스트 또는 금속의 플라즈마 회분화(ashing) 또는 에칭 뒤에 남는 잔류물을 제거하는 것이다. 이러한 "에칭-후 잔류물"의 제거는, 에칭-후 잔류물이 다성분 성질 (즉, 잔류물이 전형적으로 유기 및 무기 화합물로 이루어진다)을 갖기 때문에, 또한 잔류물 제거 동안에 손상받지 말아야 하는 민감한 장치 특징 부에 잔류물이 인접해 있기 때문에, 간단하지 않다. "에칭-후 잔류물"의 제거에 관련된 에칭 세정 공정은, 첫번째 단계에서 수성 HF 조성물을 사용한 다음, 잔류물의 무기 성분을 제거하기 위해 다-단계 공정을 수행한다. 예를 들어, 금속 라인으로부터 "에칭-후 잔류물"을 제거하기 위해 에틸렌 글리콜-HF-NH₄F 수용액이 널리 사용되고, 얇은 흄을 분리 에칭한 후에 마개 및 측벽 가리개의 잔류물을 제거하기 위하여 묽은 수성 HF가 종종 사용된다. 예를 들어 문헌 [S.Y.M.Chooi 등, *Electrochem.Soc..Proceedings*, "반도체 장치 제조에서의 세정 기술에 관한 6차 국제 심포지움", 99-35 (1999)] 참조.

그러나, 수성 HF 조성물로 실리콘 표면을 에칭 세정하는 것은 반도체 칩 제조업자에게 많은 문제를 드러낸다. 예를 들어, 수성 HF 조성물과의 접촉은 실리콘 표면을 소수성으로 만들고, 따라서 산화실리콘 및 기타 무기 및 유기 물질과 같은 입자에 의한 오염에 매우 민감해진다. 이러한 입자를 제거하기 위하여, 에칭된 웨이퍼를 전형적으로 탈이온수, 에틸 알콜 또는 이소프로필 알콜로 행구고, 이후의 처리 전에 건조시킨다. 유감스럽게도, 낮은 에너지 실리콘 웨이퍼 표면은 본래 높은 표면 장력을 가진 수성 또는 알콜성 행굼 조성물에 의해 쉽게 습윤되지 않기 때문에, 행굼 과정이 항상 웨이퍼로부터 잔류 입자를 효율적으로 제거하는 것은 아니다. 또한, 탈이온수로의 행굼은 느린 건조 시간을 유발하는 반면, 알콜로의 행굼은 잠재적인 화재 위험을 가져온다.

에칭 세정을 위해 수성 HF 조성물을 사용하는데 있어서의 다른 문제점은 에칭 속도가 느리다는 것이며, 이는 물에 의한 HF의 활성 저하에 의해 유발될 수 있다. 이러한 느린 에칭 속도를 극복하기 위하여, 대부분의 수성 HF 에칭 조성물은 0.5 중량% 이상의 HF를 함유하는 것이 필요하다. 수성 HF 용액의 느린 에칭 속도는 MEMS 장치를 위해 특히 중요할 수 있다. MEMS에서의 산화실리콘 치수는 다양하지만 전형적으로 1 μm 두께 정도이고 10~500 μm 의 측면 치수를 갖는다. 더욱 느린 에칭 속도는 처리 시간을 더욱 길게 한다. 수성 HF 용액의 느린 에칭 속도를 조정하고 에칭 시간을 감소시키기 위하여, 에칭 보조 구멍을 폴리실리콘 구조에 종종 첨가하며, 이를 위해서는 예컨대 마이크로거울의 방출을 위하여 산화실리콘의 크고 좁은 영역이 제거되어야 한다. 에칭 보조 구멍은 최종 장치 성능에 역효과를 미칠 수도 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

하나의 측면에서, 본 발명은 플루오르화 용매, 플루오르화수소 또는 그의 오늄 착물, 및 균질 혼합물을 형성하기에 충분한 양의 보조 용매를 포함하는, 반도체 및 집적 회로 제조에서 유용한 세정 조성물에 관한 것이다. 유리하게는, 본 발명은 에칭, 잔류물 제거, 행굼 및 건조를 위해 유용하지만 능률적인 에칭 속도를 갖는, 비교적 낮은 농도의 HF를 함유하는 액체 기판 세정 조성물을 제공한다. 본 발명의 조성물은 또한 플루오르화 용매의 적절한 선택에 의해 비-인화성으로 될 수 있다. 본 발명에서 유용한 기판은 실리콘, 게르마늄, GaAs, InP 및 기타 III-V 및 II-VII 화합물 반도체를 포함한다. 집적 회로 제조에 관련된 다수의 처리 단계로 인하여, 기판은 실리콘, 폴리실리콘, 금속 및 그의 산화물, 레지스트, 마스크 및 유전체를 포함할 수 있는 것으로 이해된다.

본 발명은 또한 마이크로전자기계 장치의 에칭 및 방출에서 특히 유리하다. MEMS의 에칭 세정 및 건조는 반도체 칩 제조와 유사한 문제를 갖는다. 마이크로기계 위의 입자 오염이 장치의 이동을 방해할 수 있고 궁극적으로 장치 성능에 해로운 영향을 미치거나 또는 파손을 일으킬 수 있다. 장치를 탈이온수로 행군 다음 에틸 알콜 또는 이소프로판올로 행구는데 주의를 기울이지만, 폴리실리콘 표면 에너지 및 복잡한 구조로 인하여 장치로부터 입자가 쉽게 제거되지 않는다는 점에서 IC와 유사한 문제점을 갖는다.

입자 오염 문제 이외에도, MEMS의 건조 이후에 탈이온수 행굼 또는 알콜 행굼은 부착(stiction)으로 공지된 현상을 일으킬 수 있다. 부착은 접착력 뿐만 아니라 마찰력으로 인한 2개 표면의 접착으로 설명될 수 있다. 폴리실리콘 장치는 전형적으로 0.2~4.0 μm 이지만, 수백 μm 이하의 범위일 수 있고, 어느 곳에서는 1~500 μm 의 측면 치수를 갖는다. 구조물 간의 저항성과 함께 구조물의 큰 표면적은 부착을 매우 골치아픈 문제로 만든다. 장치의 사용 동안에, 또는 장치를 건조한 후 방출에 에칭 공정을 수행하는 동안에 모세관 효과의 결과로서, 마이크로장치의 부착이 일어날 수 있다. 예를 들어, 문헌 [R.Maboudian and R.T.Howe, *J.Vac.Sci.Technol.B*, 15(1), 1-20(1997)] 참조. 물 또는 알콜 행굼의 높은 표면 장력은 모세관 효과를 상당히 악화시킬 수 있고, 방출-에칭 및 건조 단계 후에 마이크로구조 부착의 발생률을 더욱 높게 만든다.

또 다른 측면에서, 본 발명은 플루오르화 용매, HF 및 보조 용매를 포함한 균질 세정 조성물을 사용한 MEMS 칩에서의 실리콘 또는 폴리실리콘 부분의 세정 방법에 관한 것이다. 본 발명은 복잡한 마이크로구조를 쉽게 침투하고 MEMS 기판 위의 표면을 습윤시키는 낮은 표면 장력을 가진 웨이퍼 세정 조성물을 제공한다. 세정 조성물은 MEMS로부터 쉽게 제거되고, 높은 표면 장력 수성 세정 조성물로부터 존재할 수 있는 잔류 또는 포획된 물을 갖지 않는 소수성의 표면을 제공한다. 선행 기술과는 달리, 본 발명은 MEMS 장치에 에칭 보조 구멍을 갖지 않거나 거의 갖지 않는 MEMS를 에칭하고 방출하는 마이크로전자기계 장치의 에칭 및 방출 방법을 제공한다. 추가로, 조성물은 상기 MEMS 기판 사이에서 부착이 일어나는 것을 막으면서 에칭 및 방출시킨다.

본 발명의 조성물은 또한 이하에서 더욱 상세히 언급되는 플루오르화수소 오늄 착물을 유리하게 사용할 수 있고, 무수 플루오르화수소를 더욱 안전하고 더욱 용이하게 취급한다. 따라서, 본 발명에서, 무수 플루오르화수소 뿐만 아니라 플루오르화수소의 오늄 착물을 나타내기 위해 플루오르화수소가 사용될 수 있다.

또 다른 측면에서, 본 발명은 플루오르화 용매, 플루오르화수소 (또는 그의 오늄 착물) 및 균질 혼합물을 형성하기에 충분한 양의 보조 용매를 포함한 균질 세정 조성물과 기판을 접촉시키고; 처리된 기판으로부터 세정 조성물을 분리하는 것을 포함하는, 기판의 세정 방법에 관한 것이다. 세정 공정은 종래의 수성 공정에 비해 이용가능한 HF를 더욱 효율적으로 사용하고, 비교적 낮은 HF 농도를 사용하면서도 종래의 수성 HF 조성물에 상응하는 에칭 세정 속도를 달성한다. 따라서, 낮은 HF 농도는 환경에 대한 부정적 영향을 감소시키면서 제품 안전성을 향상시킨다.

또 다른 측면에서, 본 발명은 (1) 기판을 제공하고; (2) 플루오르화수소, 플루오르화 용매 및 균질 혼합물을 형성하기에 충분한 양의 보조 용매를 포함한 세정 조성물과 기판을 접촉시키고; (3) 원하는 정도로 기판을 에칭하기 위해 조성물을 충분한 시간동안 유지시키고; (4) 에칭 공정을 종료하기 위해 에칭 조성물에 충분한 양의 알콜을 첨가하는 단계를 포함하는, 플루오르화수소-함유 에칭 조성물에 의해 실행되는 에칭 공정을 종료하는 방법에 관한 것이다.

발명의 구성

플루오르화 용매, 플루오르화수소 및 공동용매를 포함하는 본 발명의 조성물은, 기판 위에서 수행되는 여러 세정 작업, 예컨대 반도체의 제조에서 이후의 작업을 위해 필요할 수도 있는 세정 작업에서 유용하다. 여기에서 사용된 기판의 "세정"이란, 에칭, 잔류물 및(또는) 입자의 제거, 헹굼 및 건조중의 어느 것을 말한다. 여기에서 사용된 "기판"이란, 실리콘, 게르마늄, GaAs, InP 및 기타 III-V 및 II-VII 화합물 반도체를 포함하여, 반도체 제조에서 사용되는 웨이퍼 및 칩을 말한다. 조성물은 소수성 실리콘 표면을 노출시키기 위해 무기 입자, 예컨대 산화실리콘 및 기타 무기 산화물 및 유기 잔류물, 예컨대 오일 및 그리즈를 실리콘 웨이퍼 표면으로부터 효율적으로 제거할 수 있고, 추가로 친수성 산화실리콘을 소수성 수화실리콘으로 전환시킬 수 있다. 그 결과, 다수의 세정 단계 (예, 에칭, 헹굼 및 건조)를 하나의 단계로 조합할 수 있다. 추가로, 본 발명은 유전체, 포토레지스트 또는 금속의 플라즈마 회분화 또는 에칭 후에 남는 "에칭-후 잔류물"을 제거하는데 유용하다.

본 발명의 세정 조성물 및 방법은, 웨이퍼 수율을 증가시키기 위해 결점률을 감소시킴으로써, 또는 웨이퍼 생산을 증가시키기 위해 세정 시간을 줄임으로써, 제조 효율을 개선할 수 있다. 본 발명의 추가의 장점은 (1) 요구되는 화학 처리 단계가 적기 때문에 처리 시간이 감소하고; (2) 세정 조성물의 인화성이 낮고 (예를들어, 다량의 이소프로필 알콜을 함유한 조성물에 비해); (3) 웨이퍼 표면 상에 입자를 남길 수 있는 수성 HF 헹굼 단계를 없애고; (4) 가능하다면 기판의 습윤 개선으로 인해, "HF-최종" 처리된 기판 위에 남아있는 입자가 적고; (5) 무기 및 유기 성분을 모두 갖는 잔류물이 양호하게 제거되고; (6) 수성 HF 에칭 조성물을 사용하는 종래의 에칭 세정 공정에서 실현될 수 있는 것보다 에칭 속도가 더 빠르고; (7) 선행 기술의 수성계에 비해 부식성이 적다는 장점을 포함한다.

개선된 성능은 사용되는 플루오르화 용매의 낮은 표면 장력 및 낮은 점도에 부분적으로 기인한다. 이러한 낮은 표면 장력은 표면의 습윤 개선에 기여하고, 또한 낮은 점도는 세정 조성물로부터 처리된 기판이 양호하게 분리되고, 표면으로부터 조성물이 양호하게 배수되고, 표면으로부터 잔류물이 더욱 효율적으로 증발되는데 기여한다. 플루오르화 용매의 표면 장력은 일반적으로 25°C에서 측정시에 20 dynes/cm 미만, 바람직하게는 10 내지 20 dynes/cm이다. 점도 값은 일반적으로 25°C에서 5 센티스톡스 미만, 바람직하게는 1 센티스톡스 미만이다.

본 발명의 조성물은 바람직하게는 비-인화성이고, 이는 ASTM D3278-89에 따라 시험될 때 약 140°F (약 60°C) 이상의 인화점을 갖는 것으로 정의된다. 전자 장치의 세정 및 처리에서 조성물이 사용될 수 있기 때문에, 조성물의 모든 성분들은

매우 순수하고 저 농도의 입자, 금속 및 비-휘발성 잔류물을 갖는 것이 바람직하다. 특히, 본 발명의 조성물 및 방법에서 사용되는 플루오르화 용매는 ml당 3개 미만의 입자(5.0 마이크론 직경 이상), 5000 ppt(1조분의 1부)미만의 금속 및 250 ppt 미만의 비-휘발성 잔류물을 가져야 한다.

HF는 순수할 수도 있거나, 또는 오늄 착물의 형태로 사용될 수도 있다. 무수 플루오르화수소는 19.5°C의 비점을 갖고, 종종 가압 실린더에서 제공된다. 높은 증기압 및 산성 때문에, 무수 HF는 취급이 곤란할 수 있으며, 특별한 사전대책 및 장치를 필요로 한다. 이러한 곤란함을 극복하기 위하여, 전자쌍 공여체 염기의 안정한 착물 형태로 HF를 사용하는 것이 편리하다. "오늄 폴리 (플루오르화수소)"로서 공지된 이러한 착물은 화학식 $BH^+(HF)_xF^-$ 를 가지며, 식중 B는 전자-쌍 공여체 염기이고 x는 일반적으로 1 내지 10의 정수이며 옥소늄-, 암모늄-, 피리디늄- 및 포스포늄- 폴리(플루오르화수소)를 포함한다. 오늄 착물은 휘발성이 낮고 부식성이 적고 통상 실온에서 액체이다. 많은 오늄 착물은 중류동안에도 HF의 손실을 막는 안정한 액체이다. 올래의 시약(Olah's Reagent)으로 공지된 피리디늄 폴리(플루오르화수소)가 바람직한 오늄 착물이다. 유용한 오늄 착물에 관한 추가의 정보는 문헌 [Synthesis Fluorine Chemistry, George A. Olah 등, 편저, "Fluorination with Onium Poly(hydrogen fluorides): the taming of anhydrous hydrogen fluoride for synthesis", John Wiley and Sons, New York, p.163-204]에서 찾아볼 수 있다.

본 발명의 조성물 및 방법에서 유용한 HF는, 무수 HF이건 오늄 착물이건 간에, 바람직하게는 필수적으로 무수이고 (즉, HF의 중량을 기준으로 하여 약 0.1 중량% 이하의 물을 함유한다), 제조 공정 동안에 실리콘 표면을 최대 속도로 효율적으로 세정하기 위하여 바람직하게는 금속, 입자 및 비-휘발성 잔류물과 같은 기타 오염물을 실질적으로 갖지 않는다. 플루오르화수소, 또는 오늄 착물을 일반적으로 2 중량% HF 또는 그 미만의 양으로 조성물에 첨가한다. pK_b 8.8을 갖는 피리디늄과 같이, 높은 pK_b 를 가진 암모늄 착물이 일반적으로 예청 공정을 위해 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 보조 용매는 플루오르화 용매 및 HF (무수 HF 또는 오늄 착물)을 모두 용해시킴으로써 균질 조성물을 제공한다. 보조 용매는 용해성에 의해, 그리고 온도 및 압력을 포함한 사용 조건하에서 HF에 대해 실질적으로 비-반응성이 되도록 선택된다. 유용한 보조 용매는 지방족 및 방향족 탄화수소, 에테르, 폴리에테르, 카르복실산, 페놀 알콜을 포함한 1차 및 2차 알콜, 및 히드로클로로카본을 포함한다.

세정 조성물에서 사용될 수 있는 보조 용매의 대표적인 예는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, sec-부틸 알콜, 메틸 t-부틸 에테르, 메틸 t-아밀 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 시클로헥산, 2,2,4-트리메틸펜탄, n-데칸, 트랜스-1,2-디클로로에틸렌, 메틸시클로펜탄, 테칼린, 2-부티논, 메틸 이소부틸 케톤, 나프탈렌, 톨루엔, 메틸렌 클로라이드, 클로로시클로헥산 및 1-클로로부탄을 포함한다.

"실질적으로 비-반응성"이란, 보조 용매가 적절한 속도로 HF와 반응하지 않거나, 예청이 실질적으로 지연되지 않음을 의미하는 것이다. 알콜은 바람직한 보조 용매이고, 1차 및 2차 지방족 알콜 및 페놀과 이들의 혼합물을 포함한다. 실리콘 표면으로부터의 증발을 가속화하기 위해 보조 용매는 비교적 휘발성이어야 하고, 120°C 이하의 비점을 갖는 것이 바람직하며, 제조 공정 동안에 최대 속도로 실리콘 표면을 효율적으로 세정하기 위해서는 금속, 입자 및 비-휘발성 잔류물과 같은 기타 오염물을 실질적으로 갖지 않는 것이 바람직하다.

보조 용매는 균질 용액을 제공하기에 충분한 양으로 조성물에 첨가된다. 일반적으로 보조 용매는 조성물의 30 중량% 이하를 차지한다.

약 2중량% 이하의 HF (HF 또는 오늄 착물) 및 약 30중량% 이하의 보조 용매를 함유하는 비-인화성 균질 조성물이 제형될 수 있도록, 본 발명의 조성물에서 유용한 플루오르화 용매가 선택되어야 한다. 견조 단계 동안의 빠른 증발을 위하여, 플루오르화 용매는 대기압에서 약 120°C 미만의 비점을 가져야 한다. 플루오르화 용매의 매우 낮은 표면 에너지는 조성물이 세정 조성물로서 더욱 효과적이 되도록 하고; 낮은 표면 장력의 플루오르화 용매는 선행 기술의 통상적인 수성 및 알콜 성 조성물에 비해 더욱 빠르게 기판을 효과적으로 습윤시키는 것으로 생각된다. 이러한 기준을 충족시키는 유용한 플루오르화 용매는 히드로플루오로에테르(HFEs), 히드로플루오로카본 (HFCs), 히드로할로플루오로에테르 (HHFEs) 및 히드로클로로플루오로카본(HCFCs)을 포함한다.

본 발명의 플루오르화 용매는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형일 수도 있는 비이온성, 부분 플루오르화 탄화수소를 포함하고, 임의로 질소 또는 산소와 같은 하나 이상의 추가의 연결 헤테로원자를 함유할 수도 있다. 부분-플루오르화 알칸, 아민, 에테르 및 방향족 화합물로 구성된 군에서 플루오르화 용매가 선택될 수 있다. 플루오르화 용매는 비-작용성이며, 다시 말해서 산, 염기, 산화제, 환원제 또는 친핵제에 대해 중합가능하고 반응성인 작용기가 부족하다. 바람직하게는, 불소 원자의 수는

플루오르화 용매중의 수소 원자의 수를 초과한다. 비-인화성이 되도록 하기 위하여, 불소, 수소 및 탄소 원자의 수 사이의 관계는, 불소 원자의 수가 수소 원자의 수와 탄소-탄소 결합의 수의 합계와 동일하거나 그보다 많게 되도록 관련되는 것이 바람직하다:

$$\# \text{F 원자} \geq (\# \text{H 원자} + \# \text{C-C 결합})$$

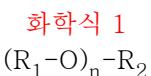
플루오르화 용매는 부분적으로 또는 불완전하게 플루오르화되고, 다시말해서 하나 이상의 지방족 수소 원자를 함유한다. 퍼플루오르화 화합물은 염소 원자가 부족하기 때문에 오존-감소제가 아니지만, 이러한 화합물들은 긴 대기중 수명으로 인해 지구 온난화 잠재성(GWP)을 나타낼 수도 있고, 일반적으로 플루오르화수소를 위해 양호한 용매가 아니다. 플루오르화 용매는 분자내에 적어도 하나의 지방족 또는 방향족 수소 원자를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 화합물들은 일반적으로 열적 및 화학적으로 안정하지만, 대기중에서 분해된다는 점에서 환경적으로 더욱 허용될 수 있고 따라서 제로 오존 감소 잠재성 및 양호한 용매화 성질에 추가로 낮은 지구 온난화 잠재성을 갖는다.

하나 이상의 지방족 또는 방향족 수소 원자를 함유하는 부분 플루오르화 액체를 본 발명의 플루오르화 용매로서 사용할 수 있다. 이러한 액체는 전형적으로 3 내지 20개의 탄소 원자를 함유하고, 임의로 하나 이상의 연결 헤테로원자, 예컨대 2가 산소 또는 3가 질소 원자를 함유할 수도 있다. 유용한 부분 플루오르화 용매는 고리형 및 비-고리형 플루오르화 알칸, 아민, 에테르, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

바람직하게는, 불소 원자의 수는 수소 원자의 수보다 많고, 더욱 바람직하게는 불소 원자의 수는 수소 원자와 탄소-탄소 결합의 수의 합계와 같거나 그보다 많다. 바람직하지는 않지만, 환경적 관심으로 인해, 부분적 플루오르화 액체는 임의로 하나 이상의 염소 원자를 함유할 수도 있으며, 단 이러한 염소 원자가 존재할 때, 같은자리 또는 인접한 탄소 원자(들) 위에 적어도 2개의 수소 원자가 존재한다.

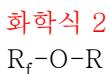
플루오르화 용매로서 유용한 부분 플루오르화 용매의 하나의 부류는 히드로플루오로카본; 다시말해서 유일하게 탄소, 수소 및 불소를 갖고 임의로 연결 2가 산소 및(또는) 3가 질소를 갖는 화합물이다. 이러한 화합물들은 비이온성이고, 직쇄 또는 분지쇄, 고리형 또는 비고리형일 수도 있다. 이러한 화합물은 화학식 $C_nH_mF_{2n+2-m}$ (식중, n은 약 3 내지 20이고, m은 1이상이다)이고, 이때 하나 이상의 인접하지 않은 $-CF_2-$ 기가 연결 산소 또는 3가 질소 원자로 대체될 수도 있다. 바람직하게는, 불소 원자의 수는 수소 원자의 수와 같거나 그보다 많고, 더욱 바람직하게는 불소 원자의 수는 수소 원자와 불소원자의 탄소-탄소 결합의 합한 수의 합계와 동일하거나 그보다 많다.

본 발명의 조성물을 형성하기에 특히 유용한 히드로플루오로카본 액체의 바람직한 부류는 화학식 1의 히드로플루오로에테르를 포함한다.



상기 식에서, n은 1 내지 3의 수이고, R_1 및 R_2 은 서로 동일하거나 상이하며 알킬, 아릴, 알킬아릴기 및 이들의 유도체로 구성된 군에서 선택되되, 단 n이 2 또는 3인 경우 R_2 은 치환 및 비치환 알킬렌, 아릴렌 및 알킬아릴렌기로 구성된 군에서 선택된다. R_1 및 R_2 중 적어도 하나는 하나 이상의 불소 원자를 함유하고, R_1 및 R_2 중 적어도 하나는 하나 이상의 수소 원자를 함유한다. R_1 및 R_2 는 직쇄, 분지쇄, 고리형 또는 비고리형일 수도 있고, 임의로 R_1 및 R_2 의 하나 또는 양쪽 모두가 하나 이상의 연결 헤테로원자, 예컨대 3가 질소 또는 2가 산소를 함유할 수도 있다. 바람직하게는, 불소 원자의 수는 수소 원자의 수와 동일하거나 그보다 많고, 더욱 바람직하게는 불소 원자의 수는 수소 원자 및 탄소-탄소 결합의 수의 합과 동일하거나 그보다 많다. 바람직하지는 않지만, 환경적 관심으로 인해, R_1 또는 R_2 또는 이둘 모두가 임의로 하나 이상의 염소 원자를 함유할 수도 있으며, 단 이러한 염소 원자가 존재할 경우 이들이 존재하는 R_1 또는 R_2 기 위에 2개 이상의 수소 원자가 존재한다.

더욱 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 화학식 2의 히드로플루오로에테르를 사용하여 제조된다.

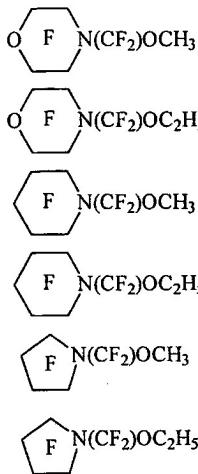


상기 식에서, R_f 는 하나 이상의 불소 원자를 함유하고 R 은 불소 원자를 함유하지 않는다는 것 이외에는, R_f 및 R 은 화학식 1의 화학식 R_1 및 R_2 에 대한 정의와 같다. 이러한 에테르는 플루오르화 탄소가 에테르 산소 원자에 의해 비-플루오르화 탄소로부터 분리된다는 점에서 분리된 에테르로 기재될 수도 있다. 더욱 바람직하게는, R 은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, i-부틸 또는 t-부틸과 같은 비고리형 분지쇄 또는 직쇄 알킬기이고, R_f 는 바람직하게는 3 내지 약 14개의 탄소 원자를 가진 고리형 또는 비고리형, 직쇄 또는 분지쇄 알킬기의 플루오르화 유도체, 예컨대 n-C₄F₉-, i-C₄F₉-, i-C₃F₇, (n-C₃F₇)CF- 또는 시클로-C₆F₁₁-이다. R_f 는 임의로 하나 이상의 연결 헤테로원자, 예컨대 3가 질소 또는 2가 산소 원자를 함유할 수도 있다.

바람직한 구현양태에서, R_1 및 R_2 , 또는 R_f 및 R 은, 화합물이 3개 이상의 탄소 원자를 갖고 화합물내의 수소 원자의 총 수가 많아야 불소 원자의 수와 같게 되도록 선택된다. 가장 바람직한 구현양태에서, 화합물이 3개 이상의 탄소 원자를 갖고, 더욱 바람직하게는 불소 원자의 수가 수소 원자와 탄소-탄소 결합의 합한 수의 합계와 동일하거나 그 보다 많도록, R_1 및 R_2 , 또는 R_f 및 R 를 선택한다.

본 발명에서 유용한 화학식 2로 기재된 대표적인 화합물은 하기 화합물들을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

(C ₂ F ₅) ₂ NCF ₂ CF ₂ OCH ₃	C ₂ F ₅ CF(OCH ₃)CF(CF ₃) ₂	(CF ₃) ₂ N(CF ₂) ₃ OCH ₃ (CF ₃) ₂ N(CF ₂) ₂ OC ₂ H ₅ (C ₂ F ₅) ₂ NCF ₂ CF ₂ OCH ₃
(CF ₃) ₂ CFOCH ₃	(CF ₃) ₃ C—OCH ₃	(CF ₃) ₃ C—OC ₂ H ₅
C ₅ F ₁₁ OC ₂ H ₅	CF ₃ OC ₂ F ₄ OC ₂ H ₅	C ₃ F ₇ OCFCF ₂ OCH ₃ CF ₃
	n-C ₄ F ₉ OC ₂ H ₅	n-C ₃ F ₇ OCH ₃
n-C ₄ F ₉ OCH ₃	CF ₃ CFCF ₂ OCH ₃ CF ₃	CF ₃ CFCF ₂ OC ₂ H ₅ CF ₃
C ₃ F ₇ CF(OCH ₃)CF(CF ₃) ₂	C ₂ F ₅ CF(OC ₂ H ₅)CF(CF ₃) ₂	CF ₃ CF(OC ₂ H ₅)CF(CF ₃) ₂
	CF ₃ CF(OCH ₃)CF(CF ₃) ₂	nC ₃ F ₇ OC ₂ H ₅



상기 식에서 내부 "F"를 갖도록 표시된 고리형 구조는 피플루오르화된 것이다.

화학식 2의 특히 바람직한 분리된 히드로플루오로에테르는 $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{OCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$, $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$, $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{OC}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, $(\text{CF}_3)_3\text{COCH}_3$, $(\text{CF}_3)_3\text{COC}_2\text{H}_5$ 및 이들의 혼합물을 포함한다. 분리된 히드로플루오로에테르는 미국 미네소타주 세인트폴의 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 컴퍼니 (Minnesota Mining and Manufacturing Company)로부터 3M™ 노벡(NOVEC)™ HFE-7100 및 HFE-7200 공학 유체로서 입수될 수 있다.

히드로플루오로에테르로의 다수의 합성 경로가 공지되어 있다. 이러한 방법들은 크게 2개의 군: 에테르 화합물을 플루오르화하는 방법 및 불소-함유 전구체와의 반응에 의해 화합물내에 에테르 결합이 형성되는 방법으로 나눌 수 있다. 전자의 방법은 (1) 에테르 화합물의 직접적 플루오르화; 및 (2) 에테르 화합물의 전기화학적 플루오르화를 포함한다. 후자의 방법은 (3) 플루오르화 올레핀으로의 알콜의 부가 반응; (4) 부분 플루오르화 알콜의 알킬화; 및 (5) 플루오르화 카르보닐 화합물과 적절한 알킬화제의 비-촉매적 알킬화를 포함한다. 일본 특허공보 JP6-293686호는 이러한 다양한 방법의 부분 요약 설명을 제공한다.

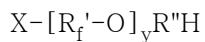
본 발명의 방법에서 사용하기에 적절한 분리된 히드로플루오로에테르(알콕시-치환된 퍼플루오로화합물)는, 무수 극성 비양성자성 용매중에서, 상응하는 퍼플루오르화 아실 플루오라이드 또는 퍼플루오르화 케톤과 무수 알칼리 금속 플루오라이드(예, 플루오르화칼륨 또는 플루오르화세슘) 또는 무수 플루오르화 은과의 반응에 의해 제조된 퍼플루오르화 알콕시드의 알킬화에 의해 제조될 수 있다. (예를들어, 프랑스 특허 공보 2,287,432호, 독일 특허 공보 1,294,949호, 및 미국 특허 5,750,797호(Flynn 등)에 기재된 제조 방법 참조). 대안적으로, 플루오르화 3급 알콜은 염기, 예를들어 수산화칼륨 또는 수소화나트륨과 반응되어 퍼플루오르화 3급 알콕시드를 생성할 수 있으며, 이어서 알킬화제와의 반응에 의해 알킬화될 수 있다.

제조에서 사용하기 위해 적절한 알킬화제는 디알킬 설페이트(예, 디메틸 설페이트), 알킬 할라이드(예, 메틸 요오다이드), 알킬 p-톨루엔су포네이트(예, 메틸 p-톨루엔су포네이트), 알킬 퍼플루오로알칸су포네이트(예, 메틸 퍼플루오로메탄су포네이트) 등을 포함한다. 적절한 극성, 비양성자성 용매는 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 및 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르와 같은 비고리형 에테르; 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 디에틸 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 및 에틸렌 카르보네이트와 같은 카르복실산 에스테르; 아세토니트릴과 같은 알킬 니트릴; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드 및 N-메틸피롤리돈과 같은 알킬 아미드; 디메틸 술폭시드와 같은 알킬 술폭시드; 디메틸술폰, 테트라메틸렌 술폰 및 기타 술포란과 같은 알킬 술폰; N-메틸-2-옥사졸리돈과 같은 옥사졸리돈; 및 이들의 혼합물을 포함한다.

또 다른 대안으로서, 플루오르화 에테르는 WO 99/47480 (Lamanna 등)에 기재된 바와 같이 루이스 산 촉매의 존재하에서 플루오르화 카르보닐 화합물, 예컨대 케톤 또는 산 플루오라이드를 알킬화제와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

유용한 비-분리된 히드로플루오로에테르는 미국 특허 5,658,962호(Moore 등)에 기재된 것과 같이 알파-, 베타- 및 오메가- 치환된 히드로플루오로알킬 에테르를 포함하며, 이는 화학식 3으로 표시된 일반 구조로 기재될 수 있다.

화학식 3



상기 식에서, X는 F, H 또는 탄소수 1 내지 3의 퍼플루오로알킬기이고;

각각의 R'_f 는 독립적으로 $-\text{CF}_2-$, $-\text{C}_2\text{F}_4-$ 및 $-\text{C}_3\text{F}_6-$ 로 구성된 군에서 선택되며;

R'' 는 1 내지 약 3개의 탄소 원자를 가진 2가 유기 라디칼이고, 바람직하게는 퍼플루오르화되며;

y는 1 내지 7, 바람직하게는 1 내지 3의 정수이고;

X가 F일 때, R'' 는 하나 이상의 F 원자를 함유하고, R'_f 기(들)내의 탄소 원자의 수와 R'' 기 내의 탄소 원자의 수의 합은 4 내지 약 8이다.

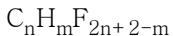
본 발명에서 유용한 화학식 3으로 표시되는 대표적인 화합물은 하기 화합물들을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

<chem>HCF2OCF2OCF2H</chem>	<chem>HCF2OCF2OC(F)2OCF2H</chem>	<chem>C3F7OCH2F</chem>
<chem>HCF2OC(F)2OCF2H</chem>	<chem>HCF2OCF2OC(F)2OCF2H</chem>	<chem>HCF2OC(F)2OC(F)2OCF2H</chem>
<chem>HC3F6OCH3</chem>	<chem>HC3F6OC3F6H</chem>	<chem>C4F9OC2F4H</chem>
<chem>C5F11OC(F)2H</chem>	<chem>C6F13OCF2H</chem>	
<chem>C3F7O[CF(CF3)CF2O]pCF(CF3)H</chem> (식중, P = 0 내지 1)		

바람직한 비-인화성, 비-분리된 히드로플루오로에테르는 $C_4F_9OC_2F_4H$, $C_6F_{13}OCF_2H$, $HC_3F_6OC_3F_6H$, $C_3F_7OCH_2F$, $HCF_2OCF_2OCF_2H$, $HCF_2OCF_2CF_2OCF_2H$, $HC_3F_6OCH_3$, $HCF_2OCF_2OC_2F_4OCF_2H$ 및 이들의 혼합물을 포함한다. 비-분리된 히드로플루오로에테르 특수 액체는 이탈리아 밀라노의 오시몬트 코포레이티드로부터 갈덴(GALDEN) HTM로 입수 가능하다.

유용한 플루오르화 용매는 또한 3- 내지 8- 탄소 주쇄를 가진 히드로플루오로카본(HFCs)을 포함한다. 카본 주쇄는 직쇄, 분지쇄, 고리형, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 유용한 HFCs는 탄소에 결합된 수소 및 불소 원자의 총 수를 기본으로 하여 약 5몰% 이상의 불소 치환, 또는 약 95몰% 미만의 불소 치환을 갖지만, 필수적으로 다른 원자(예, 염소)로의 치환을 갖지 않는 화합물을 포함한다. 유용한 HFCs은 하기 화학식 4의 화합물들로부터 선택될 수 있다.

화학식 4



상기 식에서, n 은 3 이상이고, m 은 1 이상이다.

화학식 4의 대표적인 화합물은 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CFH}_2$, $\text{CF}_2\text{HCH}_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_2\text{HCFHCF}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ 및 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$; $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CH}_3\text{CHFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, $\text{CHF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$ 및 $\text{CHF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$; $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{CHFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{CF}(\text{CHFCHF}_2)\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$, $\text{CHF}_2\text{CH}(\text{CHF}_2)\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CHF}_2\text{CF}(\text{CHF}_2)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$; $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_4\text{CF}_2\text{H}$, $(\text{CF}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCF}_3$, $\text{CH}_3\text{CHFCF}_2\text{CHFCHFCF}_3$, $\text{HCF}_2\text{CHFCF}_2\text{CF}_2\text{CHFCF}_2\text{H}$, $\text{H}_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CH}_3\text{CF}(\text{CF}_2\text{H})\text{CHFCHFCF}_3$, $\text{CH}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHFCHFCF}_3$, $\text{CH}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 및 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$; $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CHFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$, $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CHF}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CHFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CHF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_3$, $\text{CHF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)_4\text{CHF}_2$, $\text{CHF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)_4\text{CHF}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CHFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHFC}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 및 $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 를 포함한다.

바람직한 HFCs는 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{H}$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, 1,2-디하이드로페플루오로시클로펜탄 및 1,1,2-트리하이드로페플루오로시클로펜탄을 포함한다. 유용한 HFCs는 베르트렐(VERTREL)TM (이.아이.듀퐁 드 네무와 앤드 컴퍼니로부터 입수가능) (예, $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$); 제오로라(ZEORORA)- H^{TM} (일본 도오쿄의 낫뽕 제온 컴퍼니 리미티드(Nippon Zeon Co., Ltd.)로부터 입수가능); 및 미국 뉴욕주 베팔로의 얼라이드시그널 케미칼스(AlliedSignal Chemicals)로부터의 HFC 명명으로 입수가능한 HFCs를 포함한다.

또한, 유용한 플루오르화 용매는 히드로할로플루오로에테르 (HHFES)를 포함한다. 본 발명을 위하여, HHFES는 불소, 비-불소 할로겐 (예, 염소, 브롬 및(또는) 요오드) 및 수소 원자를 함유하는 에테르 화합물로서 정의된다. HHFES의 중요한 하

위부류는 퍼플루오로알킬 할로에테르 (PFAHEs)이다. PFAHEs는 퍼플루오로알킬기 및 탄소-결합된 수소 원자와 할로겐 원자를 가진 할로알킬기를 갖는 분리된 에테르 화합물로서 정의되며, 여기에서 할로겐 원자의 적어도 하나는 염소, 브롬 또는 요오드이다. 유용한 PFAHEs는 화학식 5로 표시되는 일반 구조로 기재되는 것들을 포함한다.

화학식 5



상기 식에서, R_f 는 바람직하게는 약 3개 이상의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖고, 임의로 질소 또는 산소와 같은 연결 헤테로원자를 함유하는 퍼플루오로알킬기이고; X 는 브롬, 요오드 및 염소로 구성된 군에서 선택된 할로겐 원자이고; "a"는 바람직하게는 약 1 내지 6이고; "b"는 1이상이고; "c"는 0 내지 약 2의 범위일 수 있고; "d"는 1 이상이고; $b+c+d$ 는 $2a+1$ 이다. 이러한 PFAHEs는 PCT 공개 번호 WO 99/14175호에 기재되어 있다. 유용한 PFAHEs는 $c-C_6F_{11}OCH_2Cl$, $(CF_3)_2CFOCHCl_2$, $(CF_3)_2CFOCH_2Cl$, $CF_3CF_2CF_2OCH_2Cl$, $CF_3CF_2CF_2OCHCl_2$, $(CF_3)_2CFCF_2OCHCl_2$, $(CF_3)_2CFCF_2OCH_2Cl$, $CF_3CF_2CF_2OCH_2Cl$, $(CF_3)_2CFCF_2OCHClICH_3$, $CF_3CF_2CF_2OCHClICH_3$, $(CF_3)_2CFCF(C_2F_5)OCH_2Cl$, $(CF_3)_2CFCF_2OCH_2Br$ 및 $CF_3CF_2CF_2OCH_2I$ 를 포함한다.

유용한 플루오르화 용매는 또한 HCFCs를 포함한다. 본 발명에 있어서, HCFCs는 탄소-결합 불소, 염소 및 수소 원자로 치환된 탄소 주쇄를 함유하는 화합물로서 정의된다. 열 전달액으로서 유용한 HCFCs는 CF_3CHCl_2 , CH_3CCl_2F , $CF_3CF_2CHCl_2$ 및 CCl_2CF_2CHClF 를 포함한다. 그러나, HCFCs는 CFCs보다 느리긴 하지만 오존 층 분해로 인해 법으로 그 제조가 금지되었다.

본 발명의 조성물에서 무수 HF, 보조 용매 및 플루오르화 용매 성분의 농도는 기판의 요건, 예컨대 필요한 에칭의 양 또는 입자 및(또는) 잔류 제거 량에 의존하여 변할 수 있다. 세정 조성물 (즉, 기판과 실제로 접촉되는 조성물)에서, 유용한 농도 범위는 약 0.005 내지 약 2중량% HF (무수 HF 또는 오늄 착물로서), 약 0.01% 내지 약 5% 보조 용매, 및 약 93 내지 약 99.99% 플루오르화 용매이다. 놀랍게도, 0.007중량% HF를 포함한 본 발명의 조성물을 사용할 때의 에칭 속도는 0.5% 수성 HF를 가진 통상적인 에칭 조성물의 사용할 때보다 빠르다. 바람직하게는, HF의 농도는 약 1 중량%보다 적고, 더욱 바람직하게는 약 0.1 중량% HF보다 적다.

세정 조성물은 플루오르화 용매에 비해 비교적 다량의 보조 용매 및 HF를 가진 농축물로서 편리하게 공급될 수 있고, 이어서 이것을 사용 전에 추가의 플루오르화 용매에 의해 희석한다. 즉, 농축 조성물은 10 중량% 이하의 보조 용매 및 2 중량% 이하의 HF를 함유할 수도 있으며, 최종 사용 세정을 위해 더욱 적절한 농도로 희석할 수도 있고, 이는 낮은 HF 농도로 인해 더욱 안전하다.

본 발명의 방법에서, 기판의 표면을 세정하기에 충분한 시간동안, 플루오르화 용매, 무수 플루오르화수소 또는 그의 착물, 및 균질 혼합물을 제공하기에 충분한 양의 보조 용매를 포함하는 조성물과 실리콘 기판을 접촉시킨다. 친수성 실란을기를 제거하고, 입자 또는 잔류물을 제거하고, 표면 또는 이들의 조합을 행구고 건조시키기 위하여 세정 방법이 사용될 수도 있다. 방법은 바람직하게는 세정 조성물로부터 세정된 기판을 분리하는 추가의 단계를 포함한다.

놀랍게도, 과량의 알콜 첨가에 의해 에칭이 중지될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 세정 방법은 조성물에 과량의 알콜을 첨가하는 종료 단계를 더욱 포함할 수도 있다. 일반적으로, 이러한 종료는 HF의 중량에 비해 10배 과량의 알콜을 필요로 한다.

세정 조성물이 액체 상태로 사용되며, 기판을 "접촉"하기 위한 임의의 공지된 기술이 사용될 수도 있다. 예를들어, 액체 세정 조성물을 기판에 분무하거나, 솔질하거나 쏟아부을 수도 있고, 또는 기판을 액체 조성물에 침지시킬 수도 있다. 세정 및 에칭을 가속화하기 위해 승온, 초음 에너지 및(또는) 교반이 사용될 수 있다. 다양하고 상이한 용매 세정 기술이 문헌 [B.N.Ellis, Cleaning and Contamination of Electronics Components and Assemblies, Electrochemical Publications Limited, Ayr, Scotland, 182-94면 (1986)]에 기재되어 있다.

접촉 후에, 세정 조성물로부터 기판을 제거할 수도 있다. 기판의 표면으로부터 실질적으로 모든 세정 조성물을 완벽하게 제거하기 위해서는 통상적인 배수로 충분하다. 원한다면, 더욱 완벽한 제거를 이루기 위해, 열 적용, 교반, 에어 제트, 또는 기판의 회전 (즉, 원심분리 제거 방법)에 의해 배수가 증진될 수도 있다.

추가로, 세정 공정은 기판으로부터 HF (또는 오늄 착물)을 완벽하게 제거하기 위한 행굼 단계를 더욱 포함할 수도 있다. 웨이퍼 제조 공정에서 유용한 것으로 공지된 용매중에서 기판을 행굴 수도 있다. 물을 제거하기 위해 당 기술분야에서 알콜

이 보통 선택되지만, 이들의 사용은 잠재적인 화재 위험을 나타내고, 따라서 앞서 기재된 것과 같은 비-인화성 플루오르화 용매중에서 행구는 것이 바람직하다. 행굼에서 사용되는 플루오르화 용매는 세정 조성물에서 사용되는 플루오르화 액체와 동일하거나 상이할 수도 있으며, 용매의 혼합물이 사용될 수도 있다. 바람직하게는, 행굼 단계에서 사용되는 플루오르화 액체는 세정 조성물에서 사용된 것과 동일하다.

통상, 조성물의 대체, 재생 또는 정화가 요구되기 전에 조성물이 장기간 사용될 수 있다. 입자를 제거하기 위한 여과, 가용성 잔류물 또는 염을 제거하기 위한 추출, 플루오르화 용매를 회수하기 위한 중류 및 경사분리를 포함한 기술들이 사용될 수도 있다. 실리콘 표면이 세정되거나 특히 예청될 때, 조성물은 오염되기 시작하는 것이 주목된다. 기관으로부터 입자 및 잔류물의 제거는 세정 조성물중에 이러한 물질이 형성되도록 한다. 특히, 실리콘 예청은 물과 각종 실란올을 생성한다. 물의 농도가 증가함에 따라, 이것은 결국 덜 농후하고 물이 다향 포함된 상으로서 조성물로부터 상 분리된다. 당 기술분야에 공지된 기술, 예컨대 경사분리 또는 위어(weir)의 사용에 의해 이것이 세정 조성물로부터 쉽게 분리될 수도 있다. 이어서, 세정 조성물, 특히 플루오르화 용매를 재활용할 수도 있다. 일반적으로, 이러한 물질들은 소량으로 존재하고 쉽게 회수되지 않기 때문에, 소비된 세정 조성물로부터 보조 용매를 회수하는 것은 필요하거나 바람직하지 않다. 일반적으로 플루오르화 용매를 회수하고 그것에 새로운 보조 용매 및 HF(또는 오늄 착물)을 첨가하는 것이 더욱 바람직하다.

<실시예>

본 발명은 하기 비-제한적 실시예를 참조하여 더욱 설명될 것이다. 다른 규정이 없는 한 모든 부, 퍼센트 및 비율은 중량 기준이다.

평가된 예청 세정 조성물

조성물 A

2% 무수 HF (미국 웬실바니아주 알렌타운의 에어 프러덕츠 앤드 케미칼스로부터 입수가능함), 1.9% 이소프로필 알콜(IPA) 및 96.1% 3MTM HFE-7100 특수 액체 (약 60% 메틸 퍼플루오로이소부틸 에테르 및 40% 메틸 퍼플루오로-n-부틸 에테르의 배합물, 미국 미네소타주 세인트폴의 3M 컴퍼니로부터 입수가능함)을 혼합함으로써 균질한 비-수성 세정 조성물을 제조하였다. 적정에 의해, 실제 HF%는 1.64%인 것으로 결정되었다.

조성물 B

2.3% 무수 HF, 2.3% IPA, 65.2% 3MTM HFE-7200 특수 액체 (약 60% 에틸 퍼플루오로이소부틸 에테르와 40% 에틸 퍼플루오로-n-부틸 에테르의 배합물, 3M 컴퍼니로부터 입수가능함) 및 30.2% HFE-7100을 혼합함으로써 균질 비-수성 세정 조성물을 제조하였다.

조성물 C

2.3% 무수 HF, 1.9% IPA, 65.5% 베르트렐(VERTREL)TM XF 히드로플루오로카본 (2,3-디히드로퍼플루오로펜탄, 미국 델라웨어주 월밍تون의 이.아이.듀퐁 드 네무와 앤드 컴퍼니로부터 입수가능함) 및 30.3% HFE-7100을 혼합함으로써 균질 비-수성 세정 조성물을 제조하였다.

조성물 D

2.0% 무수 HF, 2.27% 에틸 알콜, 0.03% 메틸 알콜, 30.3% 베르트렐TM XF 및 65.4% HFE-7100을 혼합함으로써 균질 비-수성 세정 조성물을 제조하였다.

조성물 E

4.5% 피리딘 폴리-히드로플루오라이드 (미국 월밍تون주 밀워키의 알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능함, 착물중의 70% HF), 4.8% IPA, 90.7% 3MTM HFE-7100을 혼합함으로써 균질 비-수성 세정 조성물을 제조하였다 (피리딘은 8.8의 pK_b 값을 갖는다).

조성물 F

4.9% 트리에틸아민 트리스-히드로플루오라이드 (알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능함, 조성물 F에 1.8% HF를 제공함), 4.8% IPA, 90.3% 3MTM HFE-7100을 혼합함으로써 균질 비-수성 세정 조성물을 제조하였다 (트리에틸아민은 3.4의 pK_b 값을 갖는다).

조성물 G

0.2% 이플루오르화암모늄 (미국 미조리주 세인트루이스의 말린크로트 인코포레이티드 (Mallinckrodt Inc.)로부터 입수가능함, 조성물 G에 0.07% HF를 제공함), 5.0% IPA 및 94.8% 3MTM HFE-7100을 혼합함으로써 비-수성 세정 조성물을 제조하였다 (암모늄은 4.8의 pK_b 값을 갖는다).

조성물 H (비교)

1부의 49% 수성 플루오르화수소산 (알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수가능함) 및 100부의 탈이온수를 함께 혼합함으로써 수성 HF 애칭 세정 조성물을 제조하였다. 얻어진 조성물은 0.49% 활성 HF를 함유하였다.

조성물 I

1.3% HF(직경에 의해 결정됨), 1.9% IPA 및 96.8% 3MTM HFE-7100 특수 액체를 혼합함으로써 균질 비-수성 세정 조성물을 제조하였다.

사용된 시험 절차웨이퍼 세정/발수성 시험 절차

30~60 ohm-cm 범위에서 봉소로 도포되고, (100) 배향, 단일면 연마되고, 200 Å 열 이산화실리콘 층을 가진, 4인치 (100mm) 직경 실리콘 웨이퍼 (미국 미조리주 세인트피터스의 MEMC 일렉트로닉 머티리얼스(MEMC Electronic Materials)로부터 입수가능함)를 몇 개의 작은 조각 (각각의 조각은 약 20mm×20mm 크기임)으로 나누었다. 칩 표면 위에 탈이온(DI)수 몇 방울을 서서히 떨어뜨림으로써, 실리콘 웨이퍼 조각의 하나를 친수성/소수성에 대해 시험하였다. 물 방울이 칩 표면위에서 방울져 모였으며, 이는 산화된 웨이퍼 표면의 탄화수소 오염에 의해 유발된 소수성을 나타낸다.

이어서, 500 볼트 DC 전력공급원 및 석영관을 가진 저압 수은 격자 램프(미국 캘리포니아 포모나의 BHK 인코포레이티드로부터 입수가능함)로 구성된 UV/오존 장치를 사용하여 자외선(UV) 및 오존으로 동시에 처리하는 것으로 구성된, 산화 세정 공정을 사용하여 모든 실리콘 웨이퍼 조각을 세정하였다. UV/오존 장치의 상부로서 작용하는 연마된 알루미늄의 5in (13cm)×5in(13cm) 조각에 격자 램프를 부착시켰다. 램프 강도의 약 90%는 254nm의 파장에 있고, 약 5%는 185nm에 있었다. 웨이퍼 조각을 이동 단 위에 놓고, 조각이 램프 아래에서 약 1 내지 10mm의 거리에 있을 때까지 UV/오존 장치의 꼭대기에서 이동 단을 램프쪽으로 옮렸다. UV/오존 장치에 약 5분 노출시킨 후에, 웨이퍼 조각의 하나를 제거하고, 탈이온수 방울을 사용하여 친수성/소수성에 대해 재시험하였다. 물 방울이 웨이퍼 표면을 습윤시켰으며, 이것은 웨이퍼 표면 위에 깨끗한 산화된 친수성 산화실리콘 층이 존재함을 나타낸다.

친수성 웨이퍼 조각을 95/5 HFE-7100/IPA의 깨끗한 배합물로 헹구고, 하나의 조각을 탈이온수 방울을 사용하여 친수성/소수성에 대해 재시험하였다. 이때, 물 방울이 다시 웨이퍼 표면을 습윤시켰으며, 이는 95/5 HFE-7100/IPA 행굼이 상당한 탄화수소 오염을 재침착시킴으로써 웨이퍼 표면 위에서 깨끗한 산화실리콘 층의 친수성에 역효과를 미치지 않음을 나타내는 것이다.

이어서, 산화에 의해 세정된 웨이퍼 조각의 하나를 대략 1 내지 5분동안 시험 애칭 세정 조성물중에 침지시켰다. 웨이퍼 조각을 제거하고, 탈이온수 방울을 사용하여 조각을 친수성/소수성에 대해 재시험하였다. 다음과 같은 정성적 발수성 등급 체계를 채택하였다.

우수 - 물 방울이 방울져 모이고 웨이퍼 표면을 쉽게 굴러간다.

양호 - 물 방울이 웨이퍼 표면의 일부 습윤을 나타내지만 습윤이 불완전하였다.

불량 - 물 방울이 쉽게 그리고 완전하게 전체 웨이퍼 표면을 습윤시킨다.

실리콘 웨이퍼의 발수성이 클수록, 예칭 세정 조성물이 더욱 양호하게 산화실리콘을 제거하거나 산화물을 원소 실리콘 또는 수화실리콘으로 전환시켰다.

실시예 1 내지 7

각각의 성분(즉, 플루오르화 용매, 무수 플루오르화수소 또는 그의 착물, 및 보조 용매)의 조성 변화를 갖는 세정 조성물 A-I를, 웨이퍼 세정/발수성 시험 절차를 사용하여 시험 실리콘 웨이퍼를 세정하기 위한 능력에 대해 평가하였다. 정성적 발수성으로 표시되는, 이러한 평가로부터의 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

실시예	예칭 세정 조성물	조성물의 함량	정성적 발수성
1	조성물 A	2.0% HF, 1.9% IPA, 96.1% HFE-7100	우수
2	조성물 B	2.3% HF, 2.3% IPA, 65.2% HFE-7200, 30.2% HFE-7100	우수
3	조성물 C	2.3% HF, 1.9% IPA, 65.5% 베르트렐™ XF, 30.3% HFE-7100	우수
4	조성물 D	2.0% HF, 2.27% 에틸 알콜, 0.03% 메틸 알콜, 30.3% 베르트렐™ XF, 65.4% HFE-7100	우수
5	조성물 E	4.5% 피리딘 폴리-하드로플루오라이드, 4.8% IPA, 90.7% HFE-7100	양호
6	조성물 F	4.9% 트리에틸아민 트리스-하드로플루오라이드, 4.8% IPA, 90.3% HFE-7100	불량
7	조성물 G	0.2% 이플루오르화암모늄, 5.0% IPA, 94.8% HFE-7100	불량

표 1의 발수성 데이터는, 무수 HF를 함유하는 조성물 (실시예 1 내지 4)이 모두 양호한 예칭 세정 성능을 나타내는 반면, 무수 피리딘 HF 착물을 함유하는 조성물 (실시예 5)은 양호하지 않게 작용함을 나타낸다. 트리에틸아민과 암모니아의 무수 HF 착물을 함유하는 조성물 (각각 실시예 6 및 7)은 예칭을 나타내었다. 이소프로필 및 에틸 알콜 양쪽 모두 예칭 세정 조성물에서 보조 용매로서 효과적으로 작용하였다.

표 1에 기재된 모든 플루오르화 용매 (2개의 히드로플루오로에테르 및 하나의 히드로플루오로카본 – 모두 하나 이상의 수소 원자를 함유한다)는 만족스런 예칭 세정 조성물을 제형하기 위해 사용될 수 있다. 그러나, 무수 HF 및 이소프로판올과 함께 퍼플루오로카본 (예컨대 퍼플루오로헥산, 퍼플루오로(2-부틸테트라하드로푸란) 및 퍼플루오로(트리부틸아민))을 사용하여 균질 혼합물을 만들기 위한 시도는, HF 및 IPA가 모두 모든 퍼플루오로카본 중에서 매우 불량한 용해도를 나타내기 때문에 성공하지 못하였다.

비교예 C1 및 실시예 8-15

비교예 C1에서, 0.49% HF를 함유하는 현 기술 수준의 수성 HF 예칭 세정 조성물인 조성물 H를, 실리콘 웨이퍼 상에서 열적으로 성장하는 산화물을 제거함에 있어서의 세정 속도에 대해 평가하였다. 예칭 세정 속도 연구를 수행하기 위하여, 약 10000Å 두께의 열적으로 성장한 이산화실리콘 층을 가진, 산화된 실리콘 웨이퍼를 먼저 제조하였다. 사용된 실리콘 웨이퍼는 MEMC 일렉트로닉 머티리얼스로부터 입수 가능한 4 인치 (100mm) 직경 웨이퍼였다. 웨이퍼의 열적 산화를, 습한 산소 기체 중에서 약 5 시간동안 1000°C에서 수행하였다. 나노메트릭스(NANOMETRICS)™ 나노 스펙(Nano Spec)/AFT 180 타원계 (미국 캘리포니아주 서니베일의 나노메트릭스 인코포레이티드(Nanometrics Inc.)로부터 입수 가능함)를 사용하여 실제 산화물 층 두께를 측정하였으며, 웨이퍼 상에서 5회 측정값을 취하고 평균 산화물 층 두께를 계산하고 기록하였다. 이어서, 산화된 웨이퍼를 여러개의 작은 조각으로 쪼개고, 하나의 조각을 약 40mL의 조성물 H와 함께 2 in (5cm) 사각

형 폴리에틸렌 트레이에 위치시켰다. 스톱워치를 작동시키고, 산화된 웨이퍼를 2분간 에칭시켰다. 이어서, 에칭 세정 조성물로부터 웨이퍼를 제거하고 탈이온수중에 침지시킴으로써 2분간 헹구었다. 타원계를 사용하여 산화물 층 두께를 재측정 하였으며, 에칭 세정 속도를 Å/분으로 계산할 수 있다.

실시예 8에서, 수성 조성물 H 대신에 비-수성 조성물 I을 사용하고 95/5 HFE-7100/IPA 중에서 침지시킴으로써 2분간 헹구는 것 이외에는, 비교예 C1에 기재된 것과 필수적으로 동일한 에칭 세정 속도 연구를 수행하였다. 조성물 I을 평가 전에 1개월 동안 선반에 놓아두었다.

실시예 9-15에서, 조성물 I을 진한 조성물로서 처리하고, 비교예 C1에 기재된 것과 필수적으로 동일한 에칭 세정 속도 연구를 수행하기 전에 HFE-7100으로 다양한 비율로 희석하였다. 다시, 95/5 HFE-7100/IPA로 2분간 헹구었다.

비교예 C1 및 실시예 8-15로부터의 결과를 표 2에 나타낸다. 각각의 에칭 세정 조성물에 함유된 HF, HFE-7100, IPA 및 H₂O의 페센트를 또한 나타낸다.

[표 2]

실시예	조성물 I/HFE-7100	%HF (적정에 의 함)	%IPA	%HFE-7100	%H ₂ O	에칭 속도(Å/분)
8	1/0	1.3	1.9	96.8	---	2687
9	1/3	0.33	0.48	99.19	---	1428
10	1/9	0.13	0.19	99.68	---	845
11	1/18	0.07	0.10	99.83	---	421
12	1/99	0.013	0.019	99.968	---	183
13	1/198	0.007	0.010	99.983	---	102
14	1/308	0.0043	0.0062	99.9845	---	46
15	1/554	0.0024	0.0035	99.9941	---	28
C1	N/A*	0.49	---	---	99.51	42

* 적용불가능 - 조성물 H는 수성 HF 대조군이었다

표 2의 데이터는, 0.33% HF를 함유하는 비-수성 에칭 세정 조성물 (실시예 9)이, 0.49% HF를 함유하는 수성 에칭 세정 조성물 (조성물 H - 비교예 C1)에 의해 나타나는 것보다 34 배 빠른, 열적으로 성장된 산화물 층의 에칭 세정 속도를 제공함을 나타낸다. 대안적으로, 비-수성 에칭 세정 조성물은 수성 세정 조성물에 필적하는 에칭 속도를 생성하기 위해서 단지 0.0043% HF (실시예 14)만을 필요로 하였다. 비-수성 조성물을 위하여, 에칭 세정 속도는 농도에 따라 대체로 직선형이었다.

희석 및 평가에 앞서 조성물 I을 실온에서 1개월간 숙성시켰다는 사실에도 불구하고, 모든 비-수성 조성물은 양호하게 작용하였다.

실시예 16 및 비교예 C2-C3

비-수성 HF 에칭 세정 공정을 중지시키기 위해 다양한 알콜을 사용함을 예증하기 위하여 일련의 실험을 수행하였다.

실시예 16에서, 에칭 세정 조성물이 조성물 A이고, 헹굼을 95/5 HFE-7100/IPA로 2분간 행하는 것 이외에는, 비교예 C1에 기재된 것과 필수적으로 동일한 에칭 세정 속도 연구를 수행하였다.

비교예 C2에서, 사용된 에칭 세정 조성물이 75/25 비율의 95/5 HFE-7100/IPA로 희석된 조성물 A이고, 헹굼을 95/5 HFE-7100/IPA로 2분간 행하는 것 이외에는, 비교예 C1에 기재된 것과 필수적으로 동일한 에칭 세정 속도 연구를 수행하였다.

비교예 C3에서, 사용된 에칭 세정 조성물이 50/50 비율의 95/5 HFE-7100/IPA로 희석된 조성물 A이고, 행굼을 95/5 HFE-7100/IPA로 2분간 행하는 것 이외에는, 비교예 C1에 기재된 것과 필수적으로 동일한 에칭 세정 속도 연구를 수행하였다.

비교예 C4에서, 사용된 에칭 세정 조성물이 95/5 HFE-7100/IPA이고, 행굼을 95/5 HFE-7100/IPA로 2분간 행하는 것 이외에는, 비교예 C1에 기재된 것과 필수적으로 동일한 에칭 세정 속도 연구를 수행하였다.

실시예 16 및 비교예 C2-C4로부터의 결과를 표 3에 나타낸다. 각각의 세정 조성물에 대한 HF, HFE-7100 및 IPA의 퍼센트를 또한 나타낸다.

[표 3]

실시예	조성물 A 대 95/5 HFE-7100/IPA의 비율	%HF (직경에 의 함)	%IPA	%HFE-7100	에칭 속도(Å/분)
16	1/0	1.64	1.9	96.1	289
C2	3/1	1.23	2.7	95.8	0
C3	1/1	0.82	3.5	95.5	0
C4	0/1	---	5	95	0

표 3의 데이터는, HF의 수준이 1.23% 정도로 높을 때라도, 2.7% 이상의 IPA 수준이 에칭 세정 공정을 더욱 효율적으로 중지시킨다는 것을 나타낸다.

실시예 17-19 및 비교예 C5-C8

본 발명의 에칭 세정 조성물에 의해 세정된 실리콘 웨이퍼가 세정 후에 웨이퍼 표면의 낮은 입자 오염을 나타낸다는 것을 보여주기 위하여, 클래스 10 청정실 환경에서 일련을 실험을 수행하였다. 각각의 실험에서 사용된 웨이퍼는, P/붕소, 1-0-0, 노치, 0-100 저항성, $750\pm50\mu$, 앞면 연마, 입자: 0.2μ 에서 35이하, 약 10Å의 천연 산화실리콘 층을 갖는 200mm 프라임 실리콘 웨이퍼 (미국 캘리포니아주 리버모어의 시웨이 세미컨덕터 인코포레이티드(Seaway Semiconductor, Inc.)로부터 입수가능함)이었다. 서프스캔(SURFSCAN)TM 6220 웨이퍼 검사 시스템(미국 캘리포니아주 마운틴뷰의 텐코 인스트루먼츠(Tencor Instruments)로부터 입수가능함)을 사용하여 스캐닝함으로써, 각각의 웨이퍼 표면 위의 전체 입자 수(직경 0.2 내지 1.6 마이크론 범위의 입자 크기 포함)를 측정하였다.

비교예 C5에서, 초기 입자 수를 측정하였다. 웨이퍼의 에칭 세정 또는 행굼을 수행하지 않았으며, 이를 대조로서 사용하였다.

실시예 17에서, HFE-7100중의 0.01% 조성물 A로 구성된 용액으로 3분동안 실리콘 웨이퍼를 에칭 세정하였다. 행굼 과정을 사용하지 않았다. 웨이퍼를 건조시킨 후에 웨이퍼 표면위의 전체 입자 수를 측정하였다.

실시예 18에서, 1/99 조성물 A/HFE-7100으로 구성된 용액으로 3분간 실리콘 웨이퍼를 에칭 세정한 다음, HFE-7100으로 2분간 행굼 과정을 수행하였다. 웨이퍼를 건조시킨 후, 웨이퍼 표면 위의 전체 입자 수를 측정하였다.

실시예 19에서, HFE-7100중의 0.01% 조성물 A로 구성된 용액으로 3분간 실리콘 웨이퍼를 세정한 다음, 95/5 HFE-7100/IPA로 2분간 행굼 과정을 수행하였다. 웨이퍼를 건조시킨 후, 웨이퍼 표면 위의 전체 입자 수를 측정하였다.

비교예 C6에서, 조성물 H (0.49% 수성 HF)로 구성된 용액으로 3분간 실리콘 웨이퍼를 세정하였다. 행굼 과정을 사용하지 않았다. 웨이퍼를 건조한 후에 웨이퍼 표면 위의 전체 입자 수를 측정하였다.

비교예 C7에서, 조성물 H (0.49% 수성 HF)로 구성된 용액으로 3분간 실리콘 웨이퍼를 세정한 다음, 탈이온수로 2분간 행굼 과정을 수행하였다. 웨이퍼를 건조한 후에 웨이퍼 표면 위의 전체 입자 수를 측정하였다.

비교예 C8에서, 조성물 H (0.49% 수성 HF)로 구성된 용액으로 3분간 실리콘 웨이퍼를 세정한 다음, 95/5 HFE-7100/IPA로 2분간 헹굼 과정을 수행하였다. 웨이퍼를 건조한 후에 웨이퍼 표면 위의 전체 입자 수를 측정하였다.

실시예 17-19 및 비교예 C5-C8의 입자 계수 결과를 표 4에 나타낸다.

[표 4]

실시예	에칭 세정 조성물	헹굼 조성물	전체 입자 수
C5	에칭 없음	헹굼 없음	2
17	1/100 조성물A/HFE-7100	헹굼 없음	661
18	1/100 조성물A/HFE-7100	HFE-7100	959
19	1/100 조성물A/HFE-7100	95/5 HFE-7100/IPA	3144
C6	조성물H (0.49% 수성HF)	헹굼 없음	6211
C7	조성물H (0.49% 수성HF)	탈이온수	16266
C8	조성물H (0.49% 수성HF)	95/5HFE-7100/IPA	6820

표 4의 데이터는, 산화실리콘 층을 세정한 후 실리콘 웨이퍼 위의 입자 수가 에칭 세정 및 헹굼 처리에 의존된다는 것을 보여준다. 모든 경우에, 현 기술상태의 수성 HF 에칭 세정 공정에 비하여, 본 발명의 무수 HF 에칭 세정 공정을 사용할 때 입자 수가 더 적다. 헹굼 과정 없이 무수 HF 에칭 세정 공정을 사용할 때, 실시예 17에서 제일 적은 세정-후 입자 수 (661)가 관찰되었다. 이것은, 헹굼 과정 없이 수성 HF 에칭 세정 공정을 사용할 때 비교예 C6 (6211)에 비하여, 입자 수의 거의 90%가 감소됨을 나타낸다.

표 4에 나타낸 입자 수 실험은 에칭 세정 후 입자 크기의 평균 분포에 관한 정보를 제공하며, 이를 표 5에 나타낸다.

[표 5]

분포 (マイクロ)	전체 입자 수					
	실시예17	실시예18	실시예19	비교예C6	비교예C7	비교예C8
0.200-0.213	80	134	489	767	1841	885
0.213-0.284	241	320	854	2274	6167	1928
0.284-0.379	179	250	832	1418	4061	1772
0.379-0.506	95	112	235	311	931	469
0.506-0.674	52	85	175	370	877	442
0.674-0.900	9	32	161	307	767	415
0.900-1.200	7	14	149	263	620	335
1.200-1.600	7	19	254	507	965	575

표 5의 데이터는, 본 발명의 무수 HF 에칭 세정 조성물이 수성 HF 세정 조성물에 비하여 모든 크기 범위에서 입자 수를 감소시킨다는 것을 나타낸다. 이는, 매우 작은 입자라도 단점이 될 수 있다는 점에서, 매우 중요한 결과이다.

발명의 효과

본 발명의 세정 조성물 및 방법은, 웨이퍼 수율을 증가시키기 위해 결점을 감소시킴으로써, 또는 웨이퍼 생산을 증가시키기 위해 세정 시간을 줄임으로써, 제조 효율을 개선할 수 있을 뿐만 아니라, (1) 요구되는 화학 처리 단계가 적기 때문에 처리 시간이 감소하고; (2) 세정 조성물의 인화성이 낮고 (예를 들어, 다량의 이소프로필 알콜을 함유한 조성물에 비해); (3) 웨이퍼 표면 상에 입자를 남길 수 있는 수성 HF 헹굼 단계를 없애고; (4) 가능하다면 기판의 습윤 개선으로 인해, "HF-최

종" 처리된 기판 위에 남아있는 입자가 적고; (5) 무기 및 유기 성분을 모두 갖는 잔류물이 양호하게 제거되고; (6) 수성 HF 에 청 조성물을 사용하는 종래의 에칭 세정 공정에서 실현될 수 있는 것보다 에칭 속도가 더 빠르고; (7) 선행 기술의 수성 계에 비해 부식성이 적다는 장점을 갖는다.