(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0043748
(43) 공개일자 2008년05월19일

(51) Int. Cl.
H01L 21/302 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0031852(분할)
(22) 출원일자 2008년04월04일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2007-0001514
원출원일자 2007년01월05일
심사청구일자 2007년01월05일
(30) 우선권주장
1020060046667 2006년05월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 매탄동 416
부경대학교 산학협력단
부산 남구 용당동 산 100번지 부경대학교내
(72) 발명자
이효산
경기 수원시 팔달구 우만2동 월드메르디앙 113동 905호
홍창기
경기 성남시 분당구 구미동 무지개마을삼성아파트 1007동 302호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
권혁수, 송윤호, 오세준

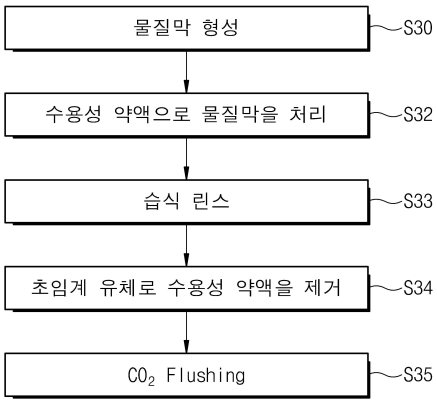
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 초임계 유체를 이용한 수용성 약액의 건조 방법

(57) 요 약

초임계 유체를 이용한 수용성 약액의 건조 방법이 제공된다. 이 방법은 물질막을 형성하고, 물질막을 수용성 약액으로 처리한 후, 초임계 이산화탄소 및 계면 활성제를 포함하는 초임계 유체를 사용하여 상기 수용성 약액을 제거하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도14



(72) 발명자

이근택

경기 수원시 영통구 망포동 방죽마을 영통뜨란채아파트 1006동601호

한정남

서울 마포구 신공덕동 삼성래미안아파트 3차 301동 1003호

오정민

인천 남동구 만수6동 이삭1차아파트 105동 1004호

심우관

경기 용인시 수지구 죽전2동 벽산1차아파트 101동 602호

임권택

부산 남구 용당동 산 100 부경대학교 화상 정보 공학과

황하수

부산 남구 용당동 산 100 부경대학교 화상 정보 공학과

할디랄 유바라즈

부산 남구 용당동 산 100 부경대학교 화상 정보 공학과

정재목

부산 남구 용당동 산 100 부경대학교 화상 정보 공학과

특허청구의 범위

청구항 1

물질막을 형성하는 단계;

상기 물질막을 수용성 약액으로 처리하는 단계; 및

초임계 이산화탄소 및 계면 활성제를 포함하는 초임계 유체를 사용하여, 상기 수용성 약액을 제거하는 단계를 포함하는 수용성 약액의 건조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 물질막은 실리콘 산화막이고,

상기 수용성 약액으로 처리하는 단계는 순수(DI water) 및 이에 용해된 불소를 포함하는 화학물질 내에 상기 물질막을 담그는(dipping) 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 수용성 약액의 건조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 계면 활성제는 TMN 계열의 계면활성제, 브랜치를 갖는 불소계 계면활성제 및 불소계 블록 공중합체를 포함하는 계면활성제 중의 적어도 한가지를 포함하는 것을 특징으로 하는 수용성 약액의 건조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 TMN 계열의 계면활성제는 TMN-10을 포함하고,

상기 브랜치를 갖는 불소계 계면활성제는 $R_fCH_2CH_2SCH_2CH_2CO_2Li$, $(R_fCH_2CH_2O)P(O)(ONH_4)_2$ $(R_fCH_2CH_2O)_2P(O)(ONH_4)$, $(R_fCH_2CH_2O)P(O)(OH)_2$ $(R_fCH_2CH_2O)_2P(O)(OH)$, $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$, $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$, $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$ 및 $R_fCH_2CH_2SO_3X$ (X=H and NH_4) 중의 한가지 화학 구조를 갖는 물질 및 F-AOT 중의 적어도 한가지를 포함하고,

상기 불소계 블록 공중합체를 포함하는 계면활성제는 친수성의 고분자 화합물들 중의 적어도 하나 및 소수성의 불소계 고분자 화합물들 중의 적어도 하나가 화학적으로 연결된 블록 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 수용성 약액의 건조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 친수성 고분자 화합물은 Poly ethylene oxide(PEO) chain 및 poly propylene oxide (PPO) 중의 적어도 한가지이고,

상기 소수성의 불소계 고분자 화합물은 poly fluorooctyl methacrylate (PFOMA)인 것을 특징으로 하는 수용성 약액의 건조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 불소계 블록 공중합체를 포함하는 계면 활성제는 PEO-block-PFOMA(Poly ethylene oxide-block- poly fluorooctyl methacrylate)를 포함하는 것을 특징으로 하는 수용성 약액의 건조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 수용성 약액을 제거하기 전에, IPA 및 HFE 중의 적어도 한가지를 사용하여 상기 수용성 약액으로 처리된 물질막을 린스(rinse)하는 단계를 더 포함하는 수용성 약액의 건조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 수용성 약액을 제거하기 전에, 식각 약품(etching chemical)이 용해된 초임계 이산화탄소를 사용하여 상기 물질막을 식각하는 단계 및 세정 약품(cleaning chemical)이 용해된 초임계 이산화탄소를 사용하여 상기 물질막과 상기 식각 약품의 반응으로부터 생성되는 식각 부산물을 제거하는 단계 중의 적어도 한단계를 더 실시하는 것을 특징으로 하는 수용성 약액의 건조 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 박막의 처리 방법 및 이를 위한 시스템에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 초임계 유체를 이용한 수용성 약액의 건조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 일반적으로, 물질은 온도와 압력에 따라 고체, 액체 및 기체 중의 한가지 상태일 수 있다. 예를 들면, 일정한 온도에서 압력이 증가할 경우, 기체는 일반적으로 액화될 수 있다. 하지만, 도 1에 도시한 것처럼, 물질은 소정의 임계 온도(critical temperature) 이상에서는 압력의 변화에 상관없이 액화되지 않는 초임계 상태(supercritical state)가 된다. 위상 다이어그램에서, 이러한 초임계 상태가 시작되는 최소의 온도와 압력을 임계점(critical point)이라고 한다.

<3> 통상적인 액체 용매의 특성들과 달리, 이러한 초임계 상태의 물질(이하, 초임계 유체)은, 압력의 변화에 따라, 그 밀도(density), 점도(viscosity), 확산 계수(diffusion coefficient) 및 극성(polarity) 등과 같은 물성(physical property)이 기체와 같은 상태(gas-like state)에서부터 액체와 같은 상태(liquid-like state)까지 연속적으로 변화될 수 있다. 예를 들면, 액체 이산화탄소를 밀폐된 용기에 넣고 가열할 경우, 온도 및 압력이 임계점을 넘어서면서, 기체-액체 사이의 경계면이 사라지는 현상을 발견할 수 있다.

<4> 이러한 초임계 유체는 높은 용해력, 높은 확산 계수, 낮은 점도 및 낮은 표면 장력을 갖는다. 이에 따라, (반응, 분해, 추출, 증류, 결정화, 흡수, 흡착, 건조 및 세정 등과 같은) 통상적인 공정에서, 효율성, 품질, 반응 속도 및 환경과 관련된 기술적 문제들을 극복하기 위한 방법으로 상기 초임계 유체를 이용하기 위한 기술들이 사용될 수 있다. 특히, 이산화탄소는 그 임계 온도 및 임계 압력이 대략 31℃ 및 73atm일 뿐만 아니라 무독성, 불연성, 저가이기 때문에, 반도체 장치의 제조 등과 같은 기술 분야에서 특히 주목되는 물질이다. 예를 들면, 한국특허공개번호 2005-0074844호는 초임계 이산화탄소를 용매로 이용하여 박막을 제거하는 단계를 포함하는 미세 전자 소자의 제조 방법을 개시하고 있다.

<5> 한편, 상술한 낮은 표면 장력의 특성 때문에, 상기 초임계 유체는 디램의 메모리 셀을 구성하는 커패시터를 제조하는 공정에서 유용할 것으로 기대되고 있다. 아래에서는, 도 2 및 도 3을 참조하여 통상적인 방법을 사용한 커패시터 제조 공정 및 그 문제점을 설명한 후, 이러한 문제점의 해결을 위해 상기 초임계 유체가 이용될 수 있는 이유를 설명할 것이다.

<6> 도 2는 통상적인 디램 소자의 메모리 셀들을 보여주는 공정 단면도들이고, 도 3은 이를 제조하는 종래의 방법을 설명하기 위한 공정 순서도이다.

<7> 도 2 및 도 3을 참조하면, 반도체기판(10) 상에 하부 구조체(20)를 형성한다(S1). 상기 하부 구조체(20)는 트랜지스터들(30), 상기 트랜지스터들(30)을 연결하는 배선 구조체(40) 및 상기 트랜지스터들(30)과 상기 배선 구조체(40)들 사이에 배치되는 층간절연막(50)을 포함한다. 이때, 상기 트랜지스터(30)는 상기 반도체기판(10) 상에 배치되는 게이트 전극(31) 및 상기 게이트 전극(31) 양옆의 반도체기판(10)에 형성되는 불순물 영역들(32)을 포함한다. 상기 배선 구조체(40)는 상기 불순물 영역들(32)에 접속되는 하부 플러그들(41), 상기 하부 플러그들(41) 상에 배치되는 배선층(42) 및 상기 배선층(42) 상에 배치되는 상부 플러그들(43)을 포함한다. 또한, 상기

층간절연막(50)은 차례로 적층된 하부 층간절연막(51) 및 상부 층간절연막(52)을 포함한다.

<8> 이어서, 상기 하부 구조체(20) 상에 제 1 희생막(60)을 형성한 후, 이를 패터닝하여 상기 상부 플러그(43)를 노출시키는 개구부(65)를 형성한다(S2). 상기 제 1 희생막(60)은 통상적으로 실리콘 산화막으로 만들어지고, 상기 상부 층간절연막(52)은 상기 제 1 희생막(60)에 대해 식각 선택성을 갖는 절연막(예를 들면, 실리콘 질화막)으로 만들어진다. 이러한 식각 선택성에 의해, 상기 개구부(65)는 도시한 것처럼 매우 큰 종횡비(aspect ratio, h/w)를 갖지만, 상기 하부 구조체(20)에 대한 식각 손상없이 형성될 수 있다.

<9> 이어서, 상기 개구부(65)가 형성된 결과물을 콘포말하게 덮는 하부 전극막을 형성한 후, 상기 하부 전극막이 형성된 개구부(65)를 채우는 제 2 희생막(80)을 형성한다. 상기 제 2 희생막(80) 역시 통상적으로 실리콘 산화막으로 만들어진다. 이어서, 상기 제 1 희생막(60)의 상부면이 노출될 때까지, 상기 제 2 희생막(80) 및 상기 하부 전극막을 식각한다. 그 결과로서, 도시한 것처럼, 디램 소자의 메모리 셀을 구성하는 커패시터의 하부 전극(70)이 형성된다(S3).

<10> 한편, 종래 기술에 따르면, 상기 하부 전극(70)의 측벽을 노출시키기 위해, 상기 제 1 및 제 2 희생막들(80)을 습식 식각의 방법으로 제거한다(S4). 이어서, 상기 식각 공정에서 발생하는 부산물들을 제거하기 위해, 소정의 세정액을 사용하여 상기 식각 공정이 완료된 결과물을 세정한다(S5). 하지만, 이러한 식각/세정의 단계들에서 사용되는 식각액 또는 세정액은 수십 dynes/cm 정도의 표면 장력을 갖기 때문에, 이들 단계에서 일어나는 식각액 또는 세정액의 흐름은 상술한 것처럼 큰 종횡비를 갖는 상기 하부 전극(70)을 넘어지게 만들 수 있다.

<11> 이때, 상기 초임계 이산화탄소의 낮은 표면 장력을 고려할 때, 앞서 언급한 한국특허공개번호 2005-0074844호가 개시하는 방법은 이러한 하부 전극의 넘어짐(leaning of lower electrode)을 극복하기 위한 방법으로 고려될 수 있다. 이에, 본 발명자들은 한국특허공개번호 2005-0074844호의 방법을 변형하여, 용매로서의 초임계 이산화탄소와 식각 약품(etching chemical)으로 불산(HF) 및 피리딘(pyridine)을 포함하는 에천트(etchant)로 실리콘 산화막을 식각하는 실험을 수행하였다. (이 실험은 본원 발명의 실시예로서 이후 다시 설명될 것이다.) 하지만, 도 8a 및 도 8b에 도시된 것처럼, 이러한 실험에서, 본 발명자들은 상기 불산 및 피리딘으로부터 생성되는 식각 부산물들이 잔존함을 발견하였으며, 이러한 식각 부산물들은 순수(De-ionized water)를 통해 제거될 수 있음을 확인하였다. 결과적으로, 상기 초임계 이산화탄소를 포함하는 식각액이 낮은 표면 장력을 가질지라도, 공정 불량의 한 원인인 식각 부산물의 제거를 위해서는, 상기 하부 전극의 넘어짐을 초래하는 습식 세정 공정이 더 실시돼야 한다. 즉, 상기 초임계 이산화탄소를 용매로 이용하는 식각 공정 만으로는 상기 하부 전극의 넘어짐을 본질적으로 극복하기 어렵다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<12> 본 발명이 이루고자 하는 일 기술적 과제는 초임계 유체를 이용하여 물질막을 식각하는 방법을 제공하는 데 있다.

<13> 본 발명이 이루고자 하는 일 기술적 과제는 초임계 유체를 이용하여 식각 부산물의 문제 없이 물질막을 식각하는 방법을 제공하는 데 있다.

<14> 본 발명이 이루고자 하는 일 기술적 과제는 초임계 유체를 이용하여 수용성 약액을 제거하는 방법을 제공하는 데 있다.

<15> 본 발명이 이루고자 하는 일 기술적 과제는, 디램의 메모리 셀을 구성하는 커패시터의 하부 전극이 넘어지는 문제를 방지할 수 있는, 초임계 유체를 이용한 처리 방법을 제공하는 데 있다.

<16> 본 발명이 이루고자 하는 일 기술적 과제는 초임계 유체를 이용하여 물질막을 식각할 수 있는 식각 시스템을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

<17> 상기 기술적 과제들을 달성하기 위하여, 본 발명은 초임계 유체를 사용하는 식각 및 세정 방법을 제공한다. 이 방법은 식각 약품(etching chemical)이 용해된 초임계 이산화탄소를 사용하여 물질막을 식각하는 단계 및 세정 약품(cleaning chemical)이 용해된 초임계 이산화탄소를 사용하여 식각 부산물을 제거하는 단계를 포함한다.

<18> 본 발명에 따르면, 상기 물질막을 식각하는 단계 및 상기 식각 부산물을 제거하는 단계는 동일한 공정 챔버 내

에서, 이산화탄소의 임계점 이상의 조건으로, 연속적으로 실시된다. 예를 들면, 상기 물질막을 식각하는 단계 및 상기 식각 부산물을 제거하는 단계는 31.1℃ 내지 100℃의 온도 범위 및 1085 psi 내지 4000 psi의 압력 범위에서 실시될 수 있다.

<19> 이에 더하여, 상기 식각 부산물을 제거한 후, 그 결과물을 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이러한 건조 단계는 상기 공정 챔버 내의 압력을 감소시킴으로써 상기 초임계 이산화탄소를 기체 상태로 변화시키는 단계를 포함한다.

<20> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 물질막은 TEOS(tetraethly orthosilicate) 및 BPSG(Boro-phospho Silicate Glass)를 포함하는 실리콘 산화막들 중의 한가지일 수 있다. 이 경우, 상기 식각 약품은 불소 화합물(fluoride) 및 피리딘(pyridine, C_5H_5N) 중의 적어도 한가지를 포함할 수 있고, 상기 세정 약품은 F-AOT(sodium bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinate), 불소계 계면활성제들 및 알코올 중의 적어도 한가지를 포함할 수 있다. 이때, 상기 불소 화합물은 불산(Hydrofluoric Acid, HF), 플루오르화 수소 에테르(HydroFluoroEther, HFE), Poly[4-vinylpyridinium poly(hydrogen fluoride)], Hydrogen fluoride 2,4,6-trimethylpyridine 및 플루오루화 암모늄(Ammonium Fluoride, NH_4F) 중의 한가지일 수 있다.

<21> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 물질막을 식각하는 단계는 불산 및 피리딘의 혼합물(mixture) 및 불산 및 플루오르화 수소 에테르(HFE)의 혼합물 중의 한가지가 0.01 내지 10 wt%로 용해된 상기 초임계 이산화탄소를 사용할 수 있다.

<22> 또한, 상기 식각 부산물을 제거하는 단계는 순수(DI water) 및 F-AOT를 포함하는 초임계 이산화탄소를 사용하여 상기 물질막이 식각된 결과물을 세정하는 제 1 세정 단계 및 초임계 이산화탄소 만을 사용하여 상기 제 1 세정 단계가 실시된 결과물을 세정하는 제 2 세정 단계를 포함한다. 이때, 상기 제 1 세정 단계에서 사용되는 순수 및 F-AOT의 중량비들은 각각 0.01 내지 5 wt% 및 0.01 내지 10 wt%일 수 있다. 이에 더하여, 상기 제 2 세정 단계를 실시하기 전에, 알코올을 포함하는 초임계 이산화탄소를 사용하여, 상기 제 1 세정 단계가 실시된 결과물을 처리하는 중간 세정 단계를 더 포함할 수도 있다. 이 경우, 상기 중간 세정 단계는 상기 초임계 이산화탄소에 0.01 내지 50 wt%로 포함된 상기 알코올을 사용할 수 있으며, 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, IPA(Iso Propyl Alcohol) 및 프로판올 중의 적어도 한가지일 수 있다.

<23> 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 물질막을 식각하는 단계 및 상기 식각 부산물을 제거하는 단계는, 상기 식각 약품 및 상기 세정 약품이 함께 용해된 초임계 이산화탄소를 사용하여, 동시에 실시될 수 있다.

<24> 상술한 본 발명의 식각 및 세정 방법은 디램 소자의 메모리 셀을 구성하는 커패시터의 하부 전극을 형성하는 공정에서, 상기 하부 전극 주위의 희생막들을 제거하는 단계를 위해 사용될 수 있다.

<25> 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 용매의 임계점 이상의 조건에서 식각 및 세정 공정을 실시할 수 있는 챔버 시스템을 제공한다. 이 시스템은 물질막이 형성된 반도체 기판이 로딩되는 공정 챔버, 상기 공정 챔버에 용매를 포함하는 유체를 초임계 상태로 공급하는 공급부, 사용된 유체를 상기 공정 챔버로부터 배출시키는 배출부 및 상기 공정 챔버, 상기 공급부 및 상기 배출부의 동작, 온도 및 압력을 제어하는 제어 장치를 포함한다. 이때, 상기 제어 장치는, 상기 물질막을 식각하는 단계 및 상기 물질막이 식각된 반도체 기판을 세정하는 단계에서, 상기 공정 챔버를 상기 용매의 임계점 이상의 조건으로 유지시킨다.

<26> 본 발명에 따르면, 상기 물질막을 식각하는 단계에서, 상기 유체는 식각 약품 및 상기 초임계 상태의 용매를 포함하고, 상기 물질막이 식각된 반도체 기판을 세정하는 단계에서, 상기 유체는 세정 약품 및 상기 초임계 상태의 용매를 포함한다. 이때, 상기 용매는 이산화탄소이고, 상기 식각 약품은 불소 화합물(fluoride) 및 피리딘(pyridine, C_5H_5N) 중의 적어도 한가지이고, 상기 세정 약품은 F-AOT, 불소계 계면활성제들 및 알코올 중의 적어도 한가지일 수 있다.

<27> 상기 공급부는 상기 용매, 상기 식각 약품 및 상기 세정 약품이 각각 저장된 용기들, 그리고 상기 용기들과 상기 공정 챔버 사이에 배치되어, 상기 용매, 상기 식각 약품 및 상기 세정 약품을 선택적으로 혼합시키는 혼합 장치를 구비할 수 있다. 또한, 상기 배출부는 상기 유체로부터 상기 용매, 상기 식각 약품 및 상기 세정 약품을 선택적으로 분리하기 위한 분리기(seperator)를 포함할 수 있다.

<28> 이에 더하여, 상기 공정 챔버는, 그 내부 온도 및 내부 압력을 조절하기 위한, 온도 조절 장치 및 압력 조절 장치를 구비할 수 있으며, 상기 공정 챔버, 상기 공급부 및 상기 배출부의 동작, 온도 및 압력은 소정의 제어 장치에 의해 제어될 수 있다.

효 과

<29> 본 발명에 따른 식각 및 세정 단계들은 초임계 유체를 사용하여 실시된다. 초임계 유체의 높은 반응성 때문에, 본 발명에 따른 식각 공정은 종래의 기술들에 비해 개선된 생산성을 갖는다. 또한, 초임계 유체의 낮은 표면 장력 때문에, 본 발명은 디램 소자의 메모리 셀을 구성하는 커패시터를 제조하는 공정에서 발생하는 하부 전극의 넘어짐을 방지하면서 식각 부산물을 제거할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<30> 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

<31> 본 명세서에서, 어떤 막이 다른 막 또는 기판 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 막 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 막이 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다. 또한, 본 명세서의 다양한 실시예들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 영역, 막들 등을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 영역, 막들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 소정 영역 또는 막을 다른 영역 또는 막과 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시예에의 제1막질로 언급된 막질이 다른 실시예에서는 제2막질로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시예는 그것의 상보적인 실시예도 포함한다.

<32> 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 실시예들에 따른 물질막의 식각 방법들을 설명하기 위한 공정 순서도들이다.

<33> 도 4a를 참조하면, 물질막을 기판 상에 형성한다(S10). 이어서, 식각 약품(etching chemical)이 용해된 초임계 이산화탄소를 사용하여 상기 물질막을 식각한 후(S11), 세정 약품(cleaning chemical)이 용해된 초임계 이산화탄소를 사용하여 상기 물질막과 상기 식각 약품의 반응으로부터 생성되는 식각 부산물을 제거한다(S12).

<34> 본 발명에 따르면, 상기 물질막은 TEOS(tetraethly orthosilicate) 및 BPSG(Boro-phospho Silicate Glass)를 포함하는 실리콘 산화막들 중의 한가지일 수 있다. 이 경우, 상기 식각 약품은 불소 화합물(fluoride) 및 피리딘(pyridine, C_5H_5N) 중의 적어도 한가지를 포함하고, 상기 세정 약품은 F-AOT(sodium bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinate), 불소계 계면활성제들 및 알코올 중의 적어도 한가지를 포함하는 것이 바람직하다.

<35> 더 구체적으로, 상기 식각 약품을 위한 불소 화합물은 불산(Hydrofluoric Acid, HF), 플루오르화 수소 에테르(HydroFluoroEther, HFE), Poly[4-vinylpyridinium poly(hydrogen fluoride)], Hydrogen fluoride 2,4,6-trimethylpyridine 및 플루오루화 암모늄(Ammonium Fluoride, NH_4F) 중의 한가지일 수 있다. 또한, 상기 세정 약품을 위한 불소계 계면활성제는 $R_fCH_2CH_2SCH_2CH_2CO_2Li$, $(R_fCH_2CH_2O)P(O)(ONH_4)_2$, $(R_fCH_2CH_2O)_2P(O)(ONH_4)$, $(R_fCH_2CH_2O)P(O)(OH)_2$, $(R_fCH_2CH_2O)_2P(O)(OH)$, $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$, $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$, $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$ 및 $R_fCH_2CH_2SO_3X$ (X=H or NH_4) 중의 한가지 화학 구조를 갖는 물질들일 수 있다. (이때, 이들은 ZONYL 상표를 사용하여 판매되는 미국 듀폰사의 불소계 계면활성제들일 수 있다. 예를 들면, ZONYL-FSA, ZONYL-FSP, ZONYL-FSE, ZONYL-UR, ZONYL-FSJ, ZONYL-TBS, ZONYL-FSN, ZONYL-FSO 및 ZONYL-FSD 등) 이에 더하여, 상기 세정 약품을 위한 알코올은 메탄올, 에탄올, IPA(Iso Propyl Alcohol) 및 프로판올 중의 한가지일 수 있다.

<36> 한편, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 도 4b에 도시된 것처럼, 상기 물질막을 식각하는 단계와 상기 식각 부산물을 제거하는 단계는 동시에 실시될 수도 있다(S13). 이 경우, 상기 식각 약품과 상기 세정 약품이 함께 용해된 초임계 이산화탄소가 식각 및 세정을 위해 사용된다.

<37> 이에 더하여, 다른 종류의 물질막을 식각/세정하기 위해서도, 초임계 이산화탄소를 이용하는 상술한 방법이 적용될 수 있다. 이 경우를 위해 사용되는 식각 약품 및 세정 약품은 목적 물질막(target material layer)의 종류에 따라 달라질 수 있다.

<38> 도 5a 및 도 5b는 본 발명과 종래 기술에 따른 식각 방법들의 식각률(etch rate)을 측정한 실험 그래프들이다. 구체적으로, 도 5a 및 도 5b는 각각 베어 웨이퍼(bare wafer) 상에 대략 8500Å의 두께로 형성된 BPSG막과 TEOS

막의 식각률들을 측정한 그래프들이다. 실험들에서 사용된 식각 약품들은 모두 불산(HF)과 피리딘(pyridine)을 7:3의 부피 비율로 혼합한 용액이었다. 즉, 실험들에는 동일한 식각 약품이 사용되었다. 실제 BPSG막 및 TEOS막에 대한 식각은, 70도의 온도에서, 준비된 식각 약품과 용매를 1:100의 부피 비율로 혼합한 용액을 사용하여 수행되었다. 이때, (본 발명에 해당하는) 첫번째 실험에서는, 초임계 이산화탄소가 상기 용매로 사용되었고, (종래의 방법들에 해당하는) 두번째 및 세번째 실험들에서는 각각 순수 및 피리딘이 상기 용매로 사용되었다.

<39> 도 5a를 참조하면, 도시된 것처럼, 초임계 이산화탄소를 용매로 사용하는 본 발명의 경우, 피리딘 및 순수를 용매로 사용한 경우들에 비해 대략 3 내지 6배 빠른 식각률을 제공함을 알 수 있다. 한편, 초임계 이산화탄소 용매를 사용한 식각 실험에서, 공정 시간이 5분과 10분에서의 식각량은 거의 변하지 않았다. 하지만, 이는 베어 웨이퍼(bare wafer) 상에 형성된 BPSG막이 5분 간의 식각 동안 완전히 제거되었기 때문에 발견되는 현상일 뿐이다.

<40> 도 5b를 참조하면, 마찬가지로, 본 발명의 식각 방법은 종래의 기술들에 비해, TEOS막을 더 빠른 속도로 식각할 수 있었다.

<41> 본 발명에 의해 얻을 수 있는 이러한 식각률의 개선은, 종래 기술에서 설명한 것처럼, 용매로 사용된 이산화탄소가 초임계 상태이기 때문에 얻을 수 있는 반응 속도의 증가 때문이다. 이러한 결과에 의해, 종래의 식각 방법들은 개선된 생산성을 가지면서 본 발명의 방법에 의해 대체될 수 있다.

<42> 도 6a 및 도 6b는 본 발명에 따른 식각 공정을 위한 온도 조건을 평가하기 위한 실험 결과를 보여주는 그래프들이다. 구체적으로, 도 6a 및 도 6b는 각각, 2000psi의 고정된 압력에서 5분 동안, 33, 50 및 70도의 온도들에서 식각된 BPSG막과 TEOS막의 식각률들을 측정한 그래프들이다. 실험들에 사용된 식각 약품은 앞서 도 5a 및 도 5b를 참조하여 설명의 실험의 그것들과 동일하다.

<43> 도 6a 및 도 6b를 참조하면, BPSG막 및 TEOS막 모두 공정 온도가 증가함에 따라 그 식각률들은 증가하였다. 이런 점에서, 식각 공정을 위한 온도 범위는 (이산화탄소의 임계 온도인) 31.1℃부터 대략 100℃일 수 있다. 하지만, 도시되지는 않았지만, 70도 이상의 공정 온도에서는, 상기 식각률들은 70도에서의 식각률에 비해 유의미하게 증가하지는 않았다. 이러한 실험 결과를 고려할 때, 식각 공정을 위한 온도 범위는 대략 50 내지 70℃인 것이 바람직하다.

<44> 도 7a 및 도 7b는 본 발명에 따른 식각 공정을 위한 압력 조건을 평가하기 위한 실험 결과를 보여주는 그래프들이다. 구체적으로, 도 7a 및 도 7b는 각각, 70도의 온도에서 5분 동안, 1500, 2000 및 3000 psi의 압력들에서 식각된 BPSG막과 TEOS막의 식각률들을 측정한 그래프들이다. 실험들에 사용된 식각 약품은 앞서 도 5a 및 도 5b를 참조하여 설명의 실험의 그것들과 동일하다.

<45> 도 7a 및 도 7b를 참조하면, BPSG막 및 TEOS막 모두 대략 2000psi의 압력에서 가장 큰 식각률을 가졌다. 이런 점에서, 식각 공정을 위한 압력 범위는 대략 1500 psi 내지 2500 psi인 것이 바람직한데, (이산화탄소의 임계 압력인) 1085 psi 내지 4000 psi일 수도 있다.

<46> 한편, 상술한 본 발명의 식각 방법은 초임계 이산화탄소의 낮은 표면 장력 때문에, 종래 기술에서 설명한 디램 소자의 단위 셀을 구성하는 커패시터를 제조하는 공정을 위해 사용될 수 있다. 하지만, 도 8a 및 도 8b에 도시한 것처럼, 식각 약품과 실리콘 산화막의 반응으로부터 생성되는 것으로 추정되는 식각 부산물이 기판(즉, 베어 웨이퍼) 상에 잔존한다. 본 발명자들은 이러한 식각 부산물들이 순수를 포함하는 세정액으로 제거될 수 있음을 확인하였다. 종래 기술에서 설명한 것처럼, 이러한 세정액은 큰 종횡비를 갖는 상기 커패시터의 넘어짐을 유발하기 때문에, 그 용도가 제한적이다. 하지만, 본 발명에 따른 세정 방법은 상술한 것처럼 초임계 이산화탄소를 용매로 사용하기 때문에, 이러한 넘어짐의 문제가 없다.

<47> 도 9a 및 도 9b는 본 발명에 따른 식각 방법 및 세정 방법을 이용하여, 디램 커패시터를 제조하는 방법들을 설명하기 위한 공정 순서도들이다. 희생막들(60, 80)의 식각 및 세정 단계를 제외하면, 이 방법은 앞서 도 2를 참조하여 설명한 것과 동일하다. 따라서, 논의의 간결함을 위해, 중복되는 설명은 생략한다.

<48> 도 2 및 도 9a를 참조하면, 반도체기판(10) 상에 하부 구조체(20)를 형성한 후(S20), 상기 하부 구조체(20) 상에 개구부들(65)을 갖는 제 1 희생막(60)을 형성한다(S21). 이어서, 상기 개구부(65)를 주형(mold)으로 이용하여, 상기 하부 전극(70)을 형성한다(S22). 종래 기술에서 설명한 것처럼, 상기 하부 전극(70)이 형성된 상기 개구부(65)는 제 2 희생막(80)으로 채워질 수 있다.

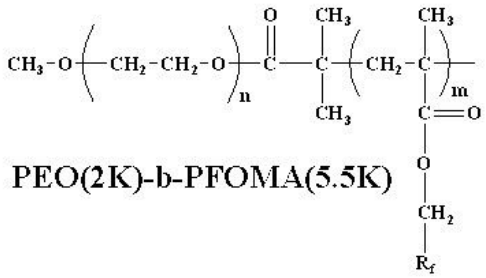
<49> 이후, 식각 약품(etching chemical)이 용해된 초임계 이산화탄소를 사용하여 상기 제 1 희생막(60) 및 제 2 희

생막(80)을 선택적으로 식각한 후(S23), 세정 약품(cleaning chemical)이 용해된 초임계 이산화탄소를 사용하여 상기 희생막들(60, 80)과 상기 식각 약품의 반응으로부터 생성되는 식각 부산물을 제거한다(S24).

<50> 본 발명에 따르면, 상기 제 1 및 제 2 희생막들(60, 80)은 TEOS(tetraethly orthosilicate) 및 BPSG(Boro-phospho Silicate Glass)를 포함하는 실리콘 산화막들 및 에스오지막들(spin-on-glass(SOG) layers) 중의 한가지일 수 있다. 이 경우, 상기 식각 약품은 불소 화합물(fluoride), 계면활성제들(surfactants) 및 피리딘(pyridine, C_5H_5N) 중의 적어도 한가지를 포함하고, 상기 세정 약품은 F-AOT(sodium bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinate), 불소계 계면활성제 및 알코올 중의 적어도 한가지를 포함하는 것이 바람직하다.

<51> 더 구체적으로, 상기 식각 약품을 위한 불소 화합물은 불산(Hydrofluoric Acid, HF), 플루오르화 수소 에테르(HydroFluoroEther, HFE), Poly[4-vinylpyridinium poly(hydrogen fluoride)], Hydrogen fluoride 2,4,6-trimethylpyridine 및 플루오루화 암모늄(Ammonium Fluoride, NH_4F) 중의 한가지일 수 있으며, 상기 식각 약품을 위한 계면활성제는 불소계 이온성 및 비이온성 화합물들, 친수성 화합물들 및 소수성의 불소계 고분자 화합물들 중의 적어도 한가지가 화학적으로 연결된 블록 공중합체를 포함할 수 있다. 이때, 상기 불소계 이온성 및 비이온성 화합물은 $R_fCH_2CH_2SCH_2CH_2CO_2Li$, $(R_fCH_2CH_2O)P(O)(ONH_4)_2$ $(R_fCH_2CH_2O)_2P(O)(ONH_4)$, $(R_fCH_2CH_2O)P(O)(OH)_2$ $(R_fCH_2CH_2O)_2P(O)(OH)$, $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$, $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$, $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$ 및 $R_fCH_2CH_2SO_3X$ (X=H or NH_4) 중의 한가지 화학 구조를 갖는 물질들일 수 있다. (이때, 이들은 ZONYL 상표를 사용하여 판매되는 미국 듀폰사의 불소계 계면활성제들일 수 있다.) 또한, 상기 친수성 화합물은 Poly ethylene oxide(PEO) chain 및 poly propylene oxide (PPO) 중의 적어도 한가지일 수 있고, 상기 소수성의 불소계 고분자 화합물은 poly fluorooctyl methacrylate (PFOMA)일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 식각 약품을 위한 불소 화합물은 불소계 블록 공중합체일 수 있으며, 그 한 예는 아래 화학구조식 1에 의해 표현되는 PEO-block-PFOMA(Poly ethylene oxide-block- poly fluorooctyl methacrylate)일 수 있다. 이에 더하여, 상기 식각 약품을 위한 불소 화합물은 상기 친수성의 PEO 및 상기 소수성의 PFOMA가 AB 또는 ABA 구조로 결합된 블록 공중합체일 수 있다. (이때, A는 PEO이고, B는 PFOMA일 수 있다.)

<52> [화학구조식1]



<53>

<54> 상기 세정 약품을 위한 불소계 계면활성제는 $R_fCH_2CH_2SCH_2CH_2CO_2Li$, $(R_fCH_2CH_2O)P(O)(ONH_4)_2$ $(R_fCH_2CH_2O)_2P(O)(ONH_4)$, $(R_fCH_2CH_2O)P(O)(OH)_2$ $(R_fCH_2CH_2O)_2P(O)(OH)$, $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$, $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$, $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$ 및 $R_fCH_2CH_2SO_3X$ (X=H or NH_4) 중의 한가지 화학 구조를 갖는 물질들일 수 있다. (이때, 이들은 ZONYL 상표를 사용하여 판매되는 미국 듀폰사의 불소계 계면활성제들일 수 있다.) 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 세정 약품을 위한 불소계 계면활성제는 친수성 화합물들 및 소수성의 불소계 고분자 화합물들 중의 적어도 한가지가 화학적으로 연결된 블록 공중합체(예를 들면, 상기 화학 구조식 1에 의해 표현되는 표현되는 PEO-block-PFOMA(Poly ethylene oxide-block- poly fluorooctyl methacrylate))일 수 있다. 이에 더하여, 상기 세정 약품을 위한 알코올은 메탄올, 에탄올, IPA(Iso Propyl Alcohol) 및 프로판올 중의 한가지일 수 있다.

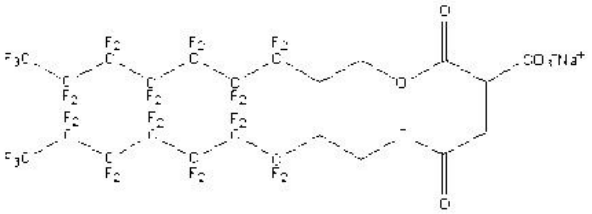
<55> 상술한 것처럼, 상기 식각 및 세정 단계들(S23, S24)은 대략 70도의 온도 및 2000psi의 압력에서 실시되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 식각 약품들은 상기 초임계 이산화탄소에 0.01 내지 10 wt%로 용해되는 것이 바람직하다.

<56> 한편, 상기 세정 단계(S23)를 실시한 이후, 그 결과물을 건조하는 단계를 더 실시할 수 있다. 상기 건조 단계는

상기 세정된 결과물이 로딩된 공정 챔버의 온도를 이산화탄소의 임계점 이하로 낮추는 단계를 포함한다. 이 경우, 상기 초임계 이산화탄소는 기체 상태로 상기 공정 챔버의 외부로 방출될 수 있다.

<57> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 도 10에 도시된 것처럼, 상기 세정 단계(S24)는 제 1 세정 단계(S241) 및 제 2 세정 단계(S242)로 구분될 수 있다. 상기 제 1 세정 단계(S241)에서는, 순수(DI water) 및 (아래와 같은 화학구조식2을 갖는) F-AOT가 세정 약품으로 사용되고, 상기 제 2 세정 단계(S242)에서는, 상기 초임계 이산화탄소 만이 사용된다. 상기 제 1 세정 단계(S241)에서 사용되는 순수 및 F-AOT의 중량비들은 각각 0.01 내지 5 wt% 및 0.01 내지 10 wt%인 것이 바람직하다. 이때, 상기 제 1 세정 단계(S241)에서 사용되는 상기 순수는 상기 F-AOT와 결합하여, 상기 식각 부산물들의 세정 효율성을 증가시킨다.

<58> [화학구조식2]



<59>

<60> 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 제 1 및 제 2 세정 단계들(S241, S242) 사이에는, 상기 알코올을 상기 세정 약품으로 사용하는 중간 세정 단계(S243)가 더 실시될 수 있다. 상기 중간 세정 단계(S243)에서 사용되는 알코올은 에탄올, IPA(Iso Propyl Alcohol) 및 프로판올 중의 한가지일 수 있으며, 그 중량비는 0.01 내지 50 wt%일 수 있다.

<61> 본 발명의 또다른 실시예에 따르면, 도 9b에 도시된 것처럼, 상기 식각 단계(S23) 및 세정 단계(S24)는 상술한 식각 약품 및 세정 약품이 함께 용해된 초임계 이산화탄소를 이용하여 동시에 실시될 수 있다(S25).

<62> 도 11의 사진들은 본 발명에 따른 상술한 세정 공정의 효과를 보여준다.

<63> 도 11을 참조하면, 좌측의 사진(P1)은 상기 하부 전극(70)을 형성한 결과물을 보여주고, 중앙의 사진(P2)은 이 결과물을 상술한 식각 방법을 사용하여 식각한 결과물을 보여준다. 이때, 상기 중앙의 사진(P2)은 본 발명에 따른 세정 공정이 실시되지 않은 결과물을 촬영한 것이다. 그 결과, 도시된 것처럼, 하부 전극들(70)의 표면에는 식각 부산물들(99)이 잔존하였다.

<64> 우측의 사진(P3)은 본 발명에 따른 세정 공정을 실시한 결과물을 보여준다. 도시된 것처럼, 상기 식각 부산물들(99)은 상기 하부 전극(70)의 표면으로부터 완전히 제거되었다. 또한, 상술한 초임계 이산화탄소의 낮은 표면 장력의 덕택에, 상기 하부 전극들(70)은 넘어짐(leaning)의 문제 없이, 그 표면이 노출되었다.

<65> 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 챔버 시스템을 보여주는 장치도이다.

<66> 도 12를 참조하면, 이 실시예에 따른 챔버 시스템은 공정 챔버(300), 공급부(320) 및 배출부(340)를 포함한다. 상기 공정 챔버(300)에는 물질막이 형성된 기판이 로딩되고, 상기 공급부(320)는 상기 공정 챔버(300)에 상기 물질막을 식각하기 위한 식각 유체(etching fluid) 또는 식각 부산물들을 제거하기 위한 세정 유체(cleaning fluid)를 초임계 상태(supercritical state)로 공급한다. 상기 배출부(340)는 사용된 식각 유체 및 세정 유체를 상기 공정 챔버(300)로부터 외부로 배출시킨다. 이때, 상기 식각 유체 및 상기 세정 유체는 초임계 상태의 용매에 용해된 식각 약품 및 세정 약품으로 이루어질 수 있으며, 상기 용매는 이산화탄소인 것이 바람직하다.

<67> 본 발명에 따르면, 상기 물질막을 식각하는 단계 및 상기 식각 부산물들을 제거하는 단계 동안, 상기 공정 챔버(300)는 상기 용매의 임계 온도 및 임계 압력 이상으로 유지된다. 이에 따라, 상기 식각 단계 및 세정 단계는 상기 용매의 초임계 상태를 유지하면서 연속적으로 수행될 수 있다.

<68> 상기 공급부(320)은 용매가 저장된 제 1 용기(321) 및 상기 식각 약품 및 세정 약품들을 포함하는 공용매(co-solvent)가 저장되는 제 2 및 제 3 용기들(322, 323)을 구비한다. 본 발명에 따르면, 상기 용매는 이산화탄소이고, 상기 식각 약품은 불소 화합물(fluoride), 계면 활성제들 및 피리딘(pyridine, C_5H_5N) 중의 적어도 한가지일 수 있다. 또한, 상기 세정 약품은 F-AOT, 불소계 계면활성제들, 순수(DIW) 및 알코올 중의 적어도 한가지일 수 있다. 상기 식각 약품 및 세정 약품들은 앞서 도 9a를 참조하여 설명된 것들일 수 있다.

<69> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제 1 용기(321)와 상기 공정 챔버(300) 사이에는, 상기 용매를 일정한 유량으로 안전하게 공급하기 위한 보조 펌프(booster)(331) 및 상기 용매 가압의 용이함을 위한 냉각 장치(cooler)(332)가 배치된다. 상기 냉각 장치(332)와 상기 공정 챔버(300) 사이에는, 상기 용매의 압력을 임계 압력 이상으로 높이는 제 1 가압 펌프(first pressure pump)(333)가 배치되고, 상기 제 1 가압 펌프(333)와 상기 공정 챔버(300) 사이에는, 상기 용매와 상기 공용매가 혼합되는 혼합 장치(335)가 배치된다. 이때, 상기 혼합 장치(335)는 상기 공정 챔버(300)로 유입되는 유체의 유량을 정밀하게 조절한다.

<70> 이를 위해, 제 2 및 제 3 용기들(322, 323)은 소정의 제 2 배관(312)을 통해 상기 혼합 장치(335)에 연결된다. 상기 제 2 배관(312) 상에는, 도시한 것처럼, 상기 공용매들의 압력을 높이기 위한 제 2 가압 펌프(334)가 배치될 수도 있다. 또한, 상기 보조 펌프(331), 상기 냉각 장치(332) 및 상기 제 1 가압 펌프들(333)은, 상기 제 1 용기(321)와 상기 혼합 장치(335)를 연결하는 제 1 배관(311) 상에 배치된다.

<71> 상기 혼합 장치(335) 및 상기 공정 챔버(300)에는, 상기 식각 단계에서 상기 용매와 식각 약품이 혼합된 식각 유체가 공급된 후, 상기 세정 단계에서 상기 용매와 세정 약품이 혼합된 세정 유체가 공급된다. 이러한 순차적인 유체의 공급은, 상술한 것처럼, 상기 용매의 임계점 이상의 조건을 유지하면서 이루어진다. 이를 위해, 도시한 것처럼, 상기 용매 및 상기 공용매의 공급을 제어하는 밸브들(351 ~ 356)이 상기 공정 챔버(300)와 상기 용기들(321 ~ 323)을 연결하는 배관들(예를 들면, 상기 제 1 배관(311) 및 상기 제 2 배관(312)) 상에 배치될 수 있다. 이에 더하여, 이러한 조건의 유지를 위해, 상기 밸브들(351 ~ 356), 상기 보조 펌프 (331), 상기 냉각 장치(332), 상기 제 1 및 제 2 가압 펌프들(333, 334) 및 상기 혼합 장치(335)의 동작을 제어하는 제어 장치(도시하지 않음)가 더 배치될 수 있다. 본 발명에 따르면, 상기 배출부(340)의 동작 역시 상기 제어 장치에 의해 제어될 수 있다.

<72> 상기 배출부(340)는, 상기 공정 챔버(300)로부터 배출되는 식각 유체 또는 세정 유체에서, 용매와 유해한 화학물질들(예를 들면, 상기 식각 약품 또는 세정 약품)을 분리시키기 위한 분리기(seperator)(341)을 구비한다. 이러한 분리를 위해, 상기 분리기(341)에는 상기 식각 약품을 중화시키는 염기성 물질이 공급될 수 있다. 상기 분리기(341)와 상기 공정 챔버(300) 사이에는, 상기 제어 장치에 의해 제어되는 배출 밸브(343)가 더 배치된다. 이에 더하여, 본 발명에 따르면, 가압된 용매가 상기 공정 챔버(300)로부터 갑작스럽게 방출되는 것을 방지하기 위한 럽쳐 디스크(rupture disk)(342)가 상기 공정 챔버(300)에 연결될 수 있다. 한편, 생산성의 향상을 위해, 언급된 장치들 모두 또는 일부는 상기 제어 장치에 의해 전자적으로 제어되는 것이 바람직하다.

<73> 이에 더하여, 초임계 상태의 유지를 위해서는, 상술한 것처럼, 용매의 압력 및 온도는 임계점 이상으로 유지되야 한다. 이런 점에서, 상술한 챔버 시스템은 사용되는 유체의 온도 및 압력을 모니터링하고 제어할 수 있는 온도 측정 장치, 압력 측정 장치, 온도 조절 장치 및 압력 조절 장치 등을 더 구비할 수 있다. 예를 들면, 상기 혼합 장치(335)로 유입되는 배관, 상기 혼합 장치(335), 상기 공정 챔버(300)와 상기 혼합 장치(335) 사이의 배관, 상기 공정 챔버(300) 및 상기 배출 밸브(343)의 주위에는, 온도 조절 장치(360)에 의해 제어되는 제 1 내지 제 5 온도 조절 자켓들(first to fifth temperature control jackets)(361~365)이 더 배치된다.

<74> 한편, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 챔버 시스템은 물질막의 식각 및 세정 단계 뿐만이 아니라 수용성 약액을 건조시키는 단계를 위해서도 사용될 수 있다. 이 경우, 상기 제 2 및 제 3 용기들(322, 323)에는 이러한 건조 공정을 위한 공용매가 저장된다. 상기 건조를 위한 공용매는 아래에서 다시 설명될 것이며, 약액의 종류에서의 차이를 제외하면 앞서 설명된 실시예의 그것과 유사하다.

<75> 도 13은 본 발명의 다른 실시예에 따른 챔버 시스템을 보여주는 장치도이다. 이 실시예에 따른 챔버 시스템은 초임계 유체의 순환을 위한 구성을 제외하면, 도 12를 참조하여 설명한 실시예의 그것과 유사하다. 따라서, 설명의 간결함을 위해, 중복되는 내용에 대한 설명은 생략한다.

<76> 도 12 및 도 13을 참조하면, 이 실시예에 따른 챔버 시스템은 상기 혼합 장치(335)와 상기 공정 챔버(300) 사이에서 초임계 유체를 순환시키는 순환 배관을 포함한다. 상기 순환 배관은 상기 혼합 장치(335)에서 준비된 초임계 유체를 상기 공정 챔버(300)로 공급하는 제 1 순환 배관(371) 및 상기 공정 챔버(300)에서 사용된 초임계 유체를 상기 혼합 장치(335)로 보내는 제 2 순환 배관(372)을 포함한다. 이러한 초임계 유체의 순환을 위해, 상기 순환 배관 상에 배치되는 순환 펌프(375)를 더 구비한다. 상기 순환 펌프(375)는 상기 제 1 순환 배관(371) 및 상기 제 2 순환 배관(372) 중의 하나에 배치될 수 있다.

<77> 이에 더하여, 상기 제 2 순환 배관(372) 상에는, 사용된 초임계 유체의 일부를 배출시키기 위한 벤트부(376)가 연결될 수 있다. 상기 벤트부(376)에서 사용된 초임계 유체의 일부를 배출시킴으로써, 상기 혼합 장치(335)에는

높은 순도의 초임계 유체가 추가적으로 공급될 수 있다. 이에 따라, 상기 공정 챔버(300) 내부에서의 실질적인 압력 변화없이, 실질적으로 균일한 순도를 갖는 초임계 유체초를 사용하여 소정의 공정을 진행하는 것이 가능하다.

<78> 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 건조 공정의 방법을 설명하기 위한 공정 순서도이다.

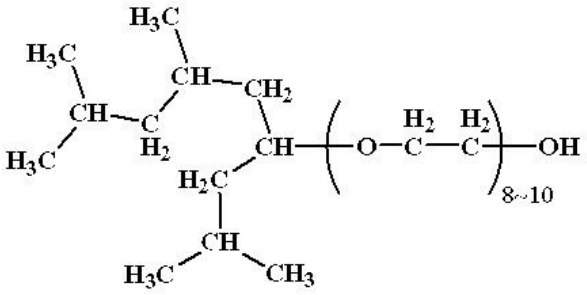
<79> 도 14를 참조하면, 이 실시예에 따른 건조 공정은 물질막을 형성하는 단계(S30), 수용성 약액으로 물질막을 처리하는 단계(S32) 및 초임계 유체를 사용하여 상기 수용성 식각액을 제거하는 단계(S34)를 포함한다. 본 발명의 변형된 실시예에 따르면, 상기 초임계 유체를 사용하여 상기 수용성 식각액을 건조(S34)하기 전에, IPA 및 HFE 중의 적어도 한가지를 사용하여 상기 수용성 약액으로 처리된 물질막을 린스(rinse)하는 단계(S33)를 더 포함할 수 있다. 이에 더하여, 상기 초임계 유체를 사용하여 상기 수용성 식각액을 건조(S34)한 후, 초임계 이산화탄소를 사용하여 상기 수용성 식각액이 제거된 결과물을 정화(flushing)하는 단계(S35)를 더 포함할 수 있다.

<80> 본 발명에 따르면, 상기 물질막을 처리하는 단계(S32)는 상기 물질막을 소정의 식각액으로 식각하는 단계, 상기 물질막을 소정의 세정액으로 세정하는 단계 및 상기 물질막 상에 새로운 박막을 형성하기 전에 소정의 세정액으로 전세정하는 단계(pre-cleaning step) 중의 하나일 수 있다. 이때, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 물질막은 디램의 하부 커패시터 전극을 형성하기 위한 주형막으로 사용되는 실리콘 산화막 또는 상기 디램의 하부 커패시터 전극으로 사용되는 (Si, TiN, Ti, W, Ru 및 Ir 등과 같은) 도전성 물질일 수 있다. 상기 실리콘 산화막을 식각하는 경우, 상기 물질막을 처리하는 단계(S32)에서 사용되는 상기 수용성 약액은 순수(DI water) 및 이에 용해된 불소를 포함하는 화학물질일 수 있다.

<81> 상기 물질막을 처리하는 단계(S32)는 상기 수용성 약액 내에 상기 물질막이 형성된 결과물을 담그는(dipping) 단계를 포함할 수 있다. 한편, 이러한 담그는 단계는 사용된 수용성 약액을 제거하는 건조 단계를 필요로 한다. 하지만, 상술한 것처럼 큰 종횡비를 갖는 디램의 하부 커패시터 전극을 통상적인 방법으로 건조할 경우, 모세관 힘(capillary force)에 의해 상기 하부 커패시터 전극들이 넘어지는 문제(leaning problem)가 발생할 수 있다. 하지만, 본 발명이 제안하는 것처럼 초임계 유체를 사용하여 상기 수용성 식각액을 제거하는 건조 방법을 채택할 경우, 초임계 유체의 낮은 점성 및 표면 장력 특성에 의해, 이러한 넘어짐의 문제는 극복될 수 있다.

<82> 보다 구체적으로, 상기 수용성 식각액을 제거하는 단계(S34)에서 사용되는 초임계 유체는 초임계 이산화탄소 및 계면 활성제를 포함할 수 있으며, 이때 사용되는 상기 계면 활성제는 TMN 계열의 계면활성제, 브랜치를 갖는 불소계 계면활성제 및 불소계 블록 공중합체를 포함하는 계면활성제 중의 적어도 한가지를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 TMN 계열의 계면활성제는 아래 화학구조식 3에 의해 표현되는 TMN-10일 수 있다.

<83> [화학 구조식 3]

<84>


<85> 또한, 상기 브랜치를 갖는 불소계 계면활성제는 $R_fCH_2CH_2SCH_2CH_2CO_2Li$, $(R_fCH_2CH_2O)P(O)(ONH_4)_2$ $(R_fCH_2CH_2O)_2P(O)(ONH_4)$, $(R_fCH_2CH_2O)P(O)(OH)_2$ $(R_fCH_2CH_2O)_2P(O)(OH)$, $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$, $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$, $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$ 및 $R_fCH_2CH_2SO_3X$ (X=H or NH_4) 중의 한가지 화학 구조를 갖는 물질들 중의 적어도 한가지를 포함할 수 있으며, 상기 화학구조식 2에 의해 표현되는 F-AOT일 수도 있다. 상기 불소계 블록 공중합체를 포함하는 계면활성제는 친수성 화합물들 및 소수성의 불소계 고분자 화합물들 중의 적어도 한가지가 화학적으로 연결된 블록 공중합체(예를 들면, 상기 화학구조식 1에 의해 표현되는 PEO-block-PFOMA(Poly ethylene oxide-block- poly fluorooctyl methacrylate))를 포함할 수 있다.

<86> 상기 PEO-block-PFOMA(Poly ethylene oxide-block- poly fluorooctyl methacrylate)은 비이온성으로 산성 화합

물에 대한 우수한 안정성을 가질 뿐만 아니라, 하나의 계면 활성제 분자에 결합하는 물분자 수가 대략 120 정도로 사용된 수용액의 제거 능력이 우수하다. 상기 PEO-block-PFOMA을 포함하는 초임계 이산화탄소를 이용하는 건조 특성이 발명자에 의해 실험되었다. 실험은 섭씨 25도에서 BOE(buffered oxide etchant)를 사용하여 하부 커패시터 전극 형성을 위한 주형 산화막을 식각하고, 섭씨 25도에서 순수를 사용하여 린스하고, 섭씨 40도에서 PEO-block-PFOMA을 포함하는 초임계 이산화탄소를 이용하여 상기 순수를 제거한 후, 잔존한 순수의 양을 측정하였다. 이 실험에 따르면, PEO-block-PFOMA을 포함하는 초임계 이산화탄소의 순수 제거 효율은 대략 100%에 가까웠으며, 알려진 다른 화합물들에 비해 탁월한 효과를 보였다.

도면의 간단한 설명

<87> 도 1은 이산화탄소의 상 다이어그램(phase diagram)이다.

<88> 도 2는 통상적인 디램 소자의 메모리 셀을 보여주는 공정 단면도이다.

<89> 도 3은 종래 기술에 따른 디램 소자의 제조 방법을 설명하기 위한 공정 순서도이다.

<90> 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 실시예들에 따른 물질막의 식각 및 세정 방법을 설명하기 위한 공정 순서도들이다.

<91> 도 5a 및 도 5b는 본 발명에 따른 식각 방법들의 식각률(etch rate)을 측정한 실험 그래프들이다.

<92> 도 6a 및 도 6b는 본 발명에 따른 식각 공정의 온도 조건을 평가하기 위한 실험 결과를 보여주는 그래프들이다.

<93> 도 7a 및 도 7b는 본 발명에 따른 식각 공정의 압력 조건을 평가하기 위한 실험 결과를 보여주는 그래프들이다.

<94> 도 8a 및 도 8b는 본 발명에 따른 식각 공정에서 발생하는 식각 잔존물을 보여주는 사진들이다.

<95> 도 9a 및 도 9b는 본 발명에 따른 식각 방법 및 세정 방법을 이용하여, 디램 소자를 제조하는 방법들을 설명하기 위한 공정 순서도들이다.

<96> 도 10은 본 발명의 세정 방법을 설명하기 위한 공정 순서도이다.

<97> 도 11은 본 발명에 따른 상술한 세정 공정의 효과를 보여주는 사진들이다.

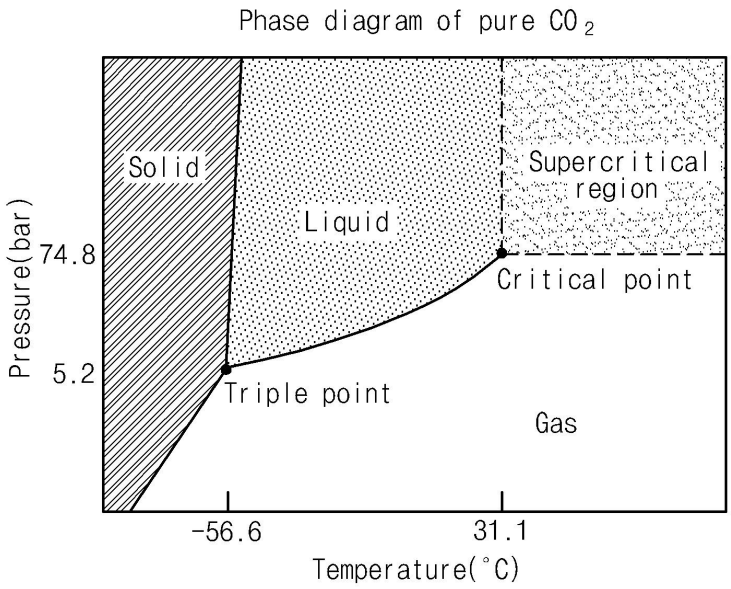
<98> 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 식각 및 세정 공정을 위한 챔버 시스템을 보여주는 장치도이다.

<99> 도 13은 본 발명의 다른 실시예에 따른 챔버 시스템을 보여주는 장치도이다.

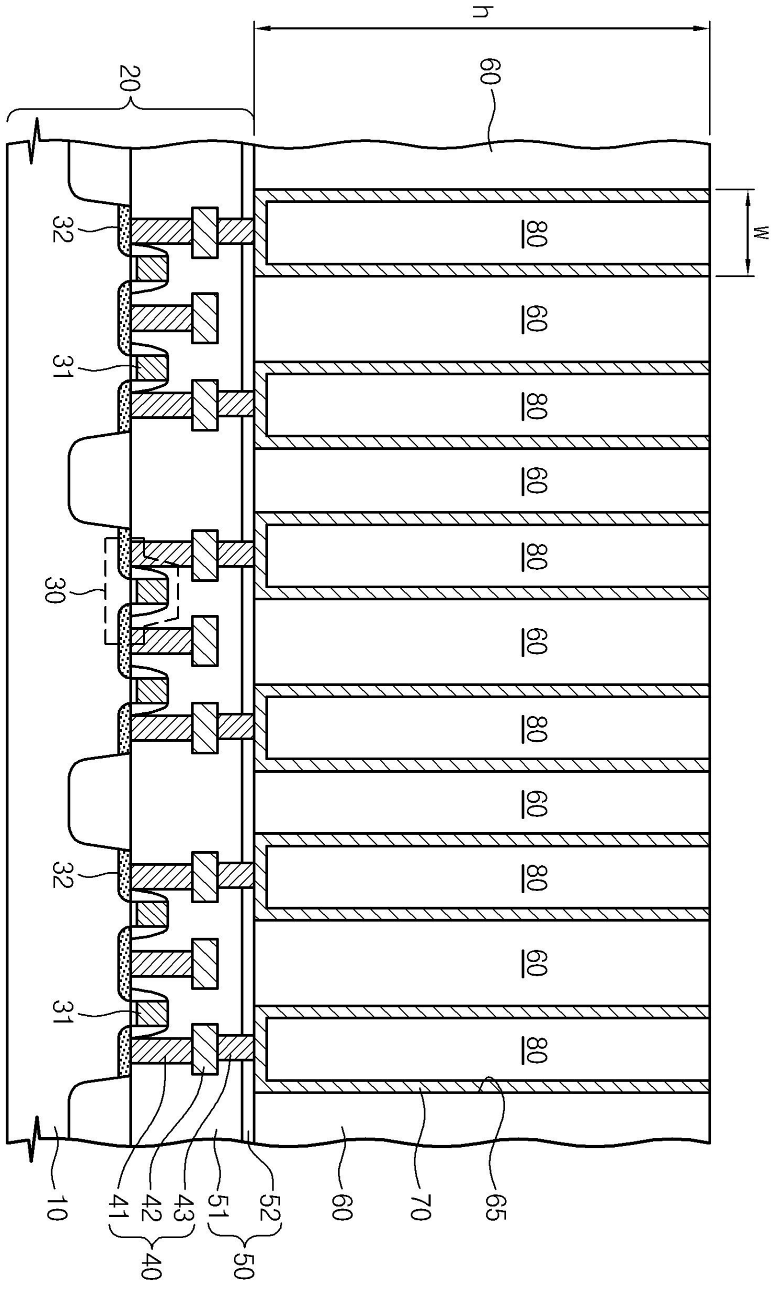
<100> 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 건조 공정의 방법을 설명하기 위한 공정 순서도이다.

도면

도면1

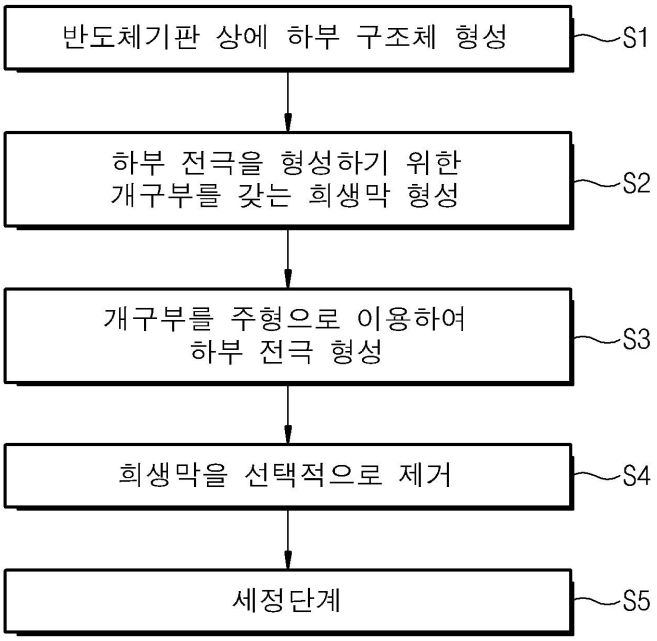


도면2

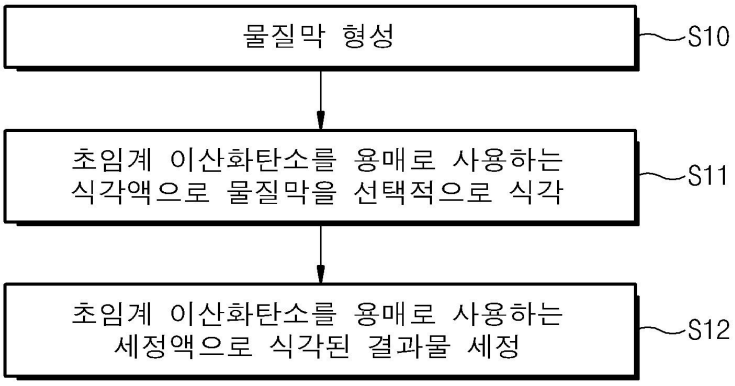


도면3

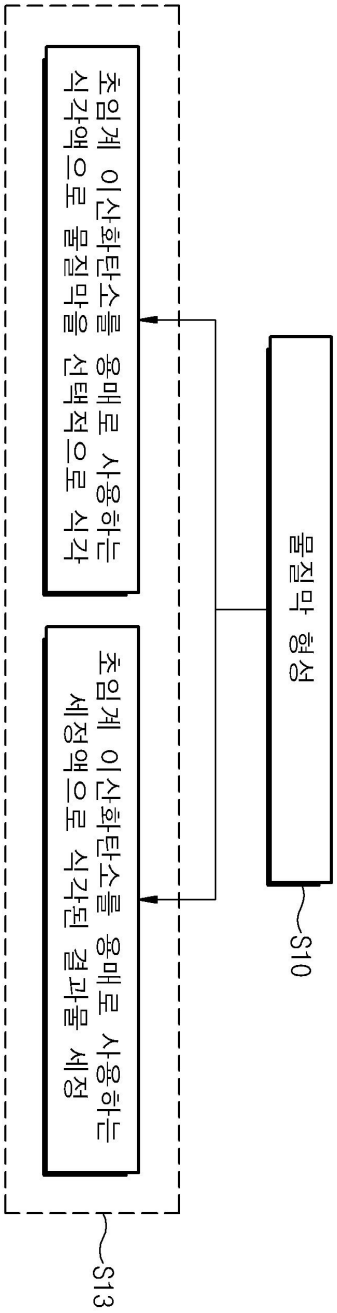
(종 래 기 술)



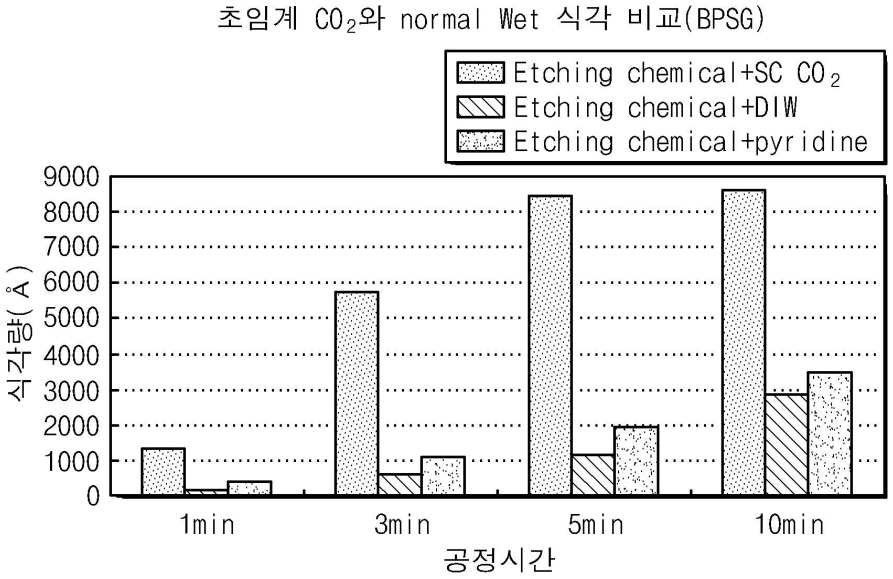
도면4a



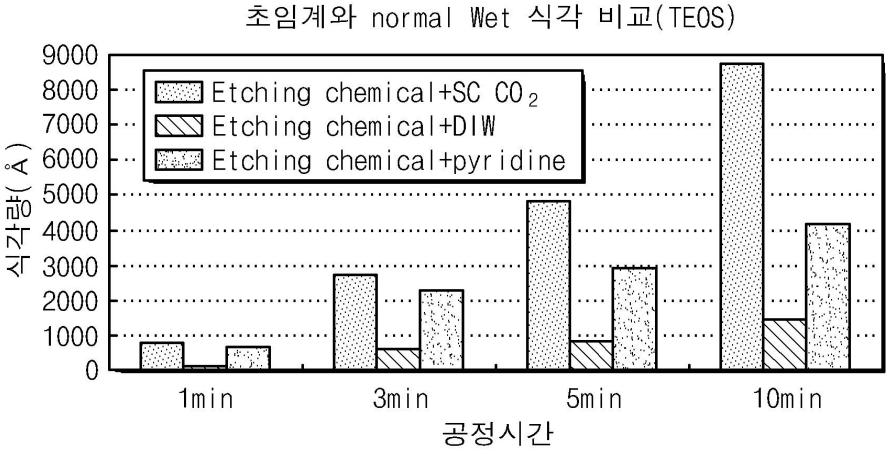
도면4b


물질막 형성
S10
초임계 이산화탄소를 용매로 사용하는 세정액으로 식각된 결과물 세정
초임계 이산화탄소를 용매로 사용하는 식각액으로 물질막을 선택적으로 식각
S13

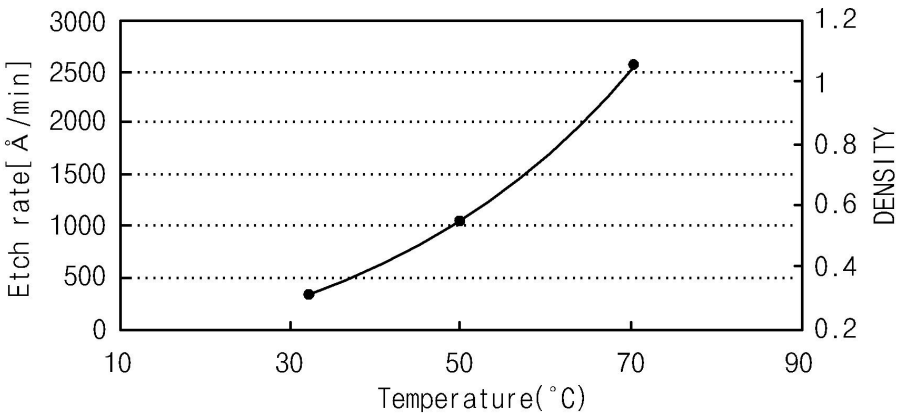
도면5a


초임계 CO_2와 normal Wet 식각 비교(BPSG)
Etching chemical+SC CO_2
Etching chemical+DIW
Etching chemical+pyridine
식각량(Å)
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
1min
3min
5min
10min
공정시간

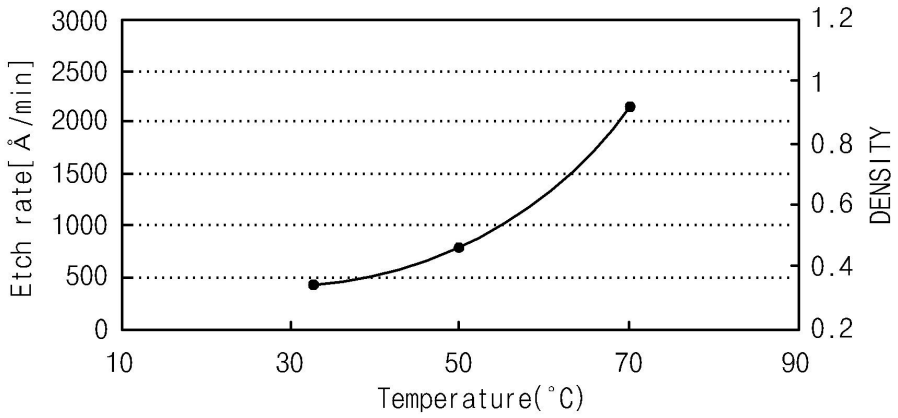
도면5b


초임계와 normal Wet 식각 비교(TEOS)
Etching chemical+SC CO_2
Etching chemical+DIW
Etching chemical+pyridine
식각량(Å)
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
1min
3min
5min
10min
공정시간

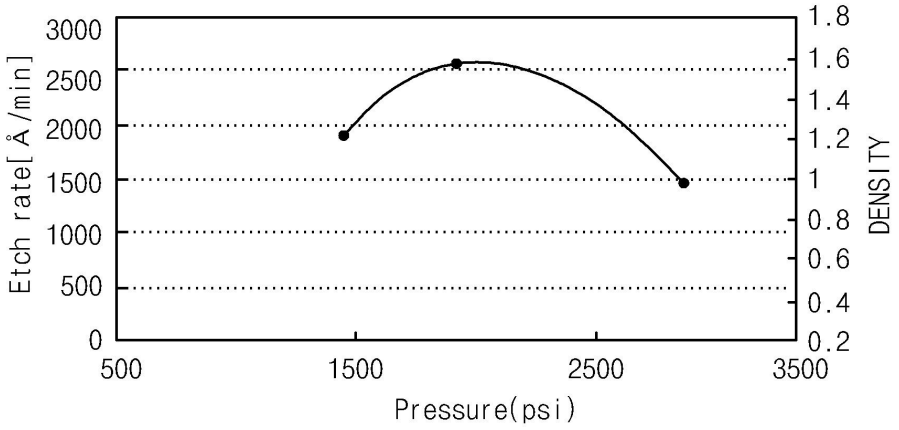
도면6a



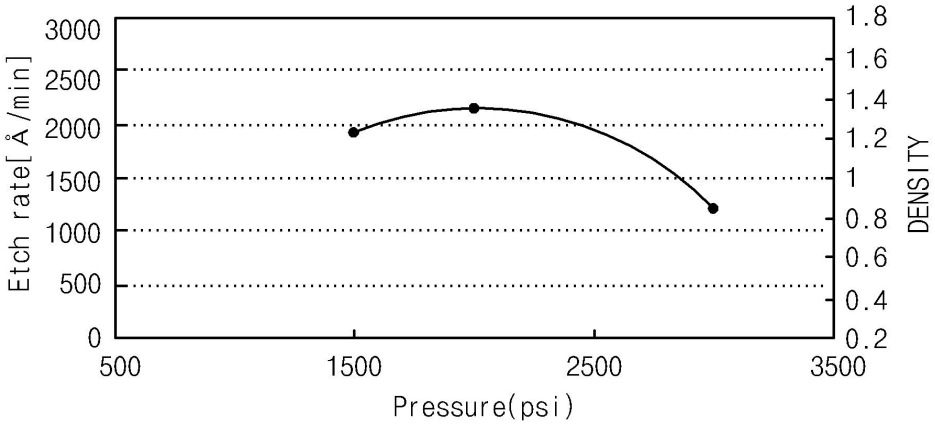
도면6b



도면7a

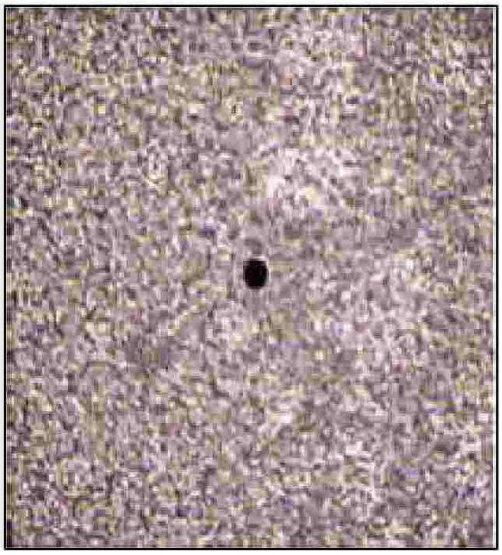


도면7b

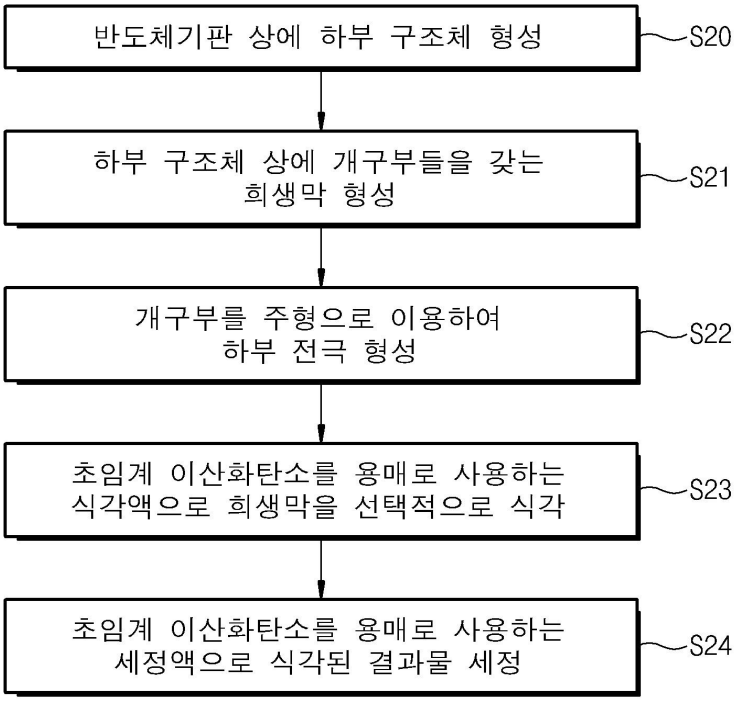

3000
2500
2000
1500
1000
500
0
Etch rate[Å/min]
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
DENSITY
500
1500
2500
3500
Pressure(psi)

도면8a

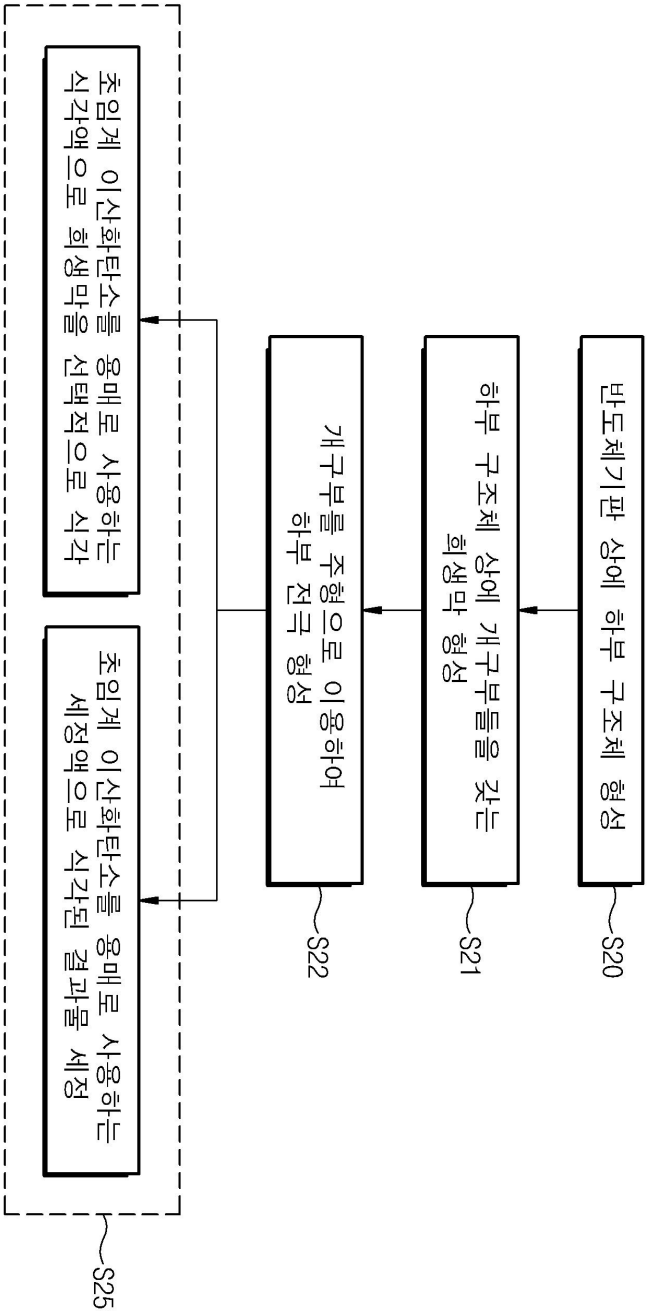
도면8b



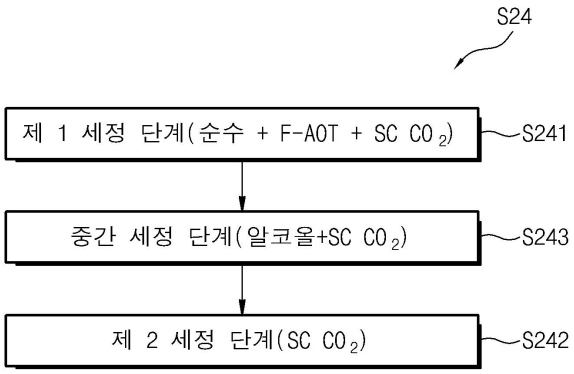
도면9a


반도체기판 상에 하부 구조체 형성
S20
하부 구조체 상에 개구부들을 갖는 희생막 형성
S21
개구부를 주형으로 이용하여 하부 전극 형성
S22
초임계 이산화탄소를 용매로 사용하는 식각액으로 희생막을 선택적으로 식각
S23
초임계 이산화탄소를 용매로 사용하는 세정액으로 식각된 결과물 세정
S24

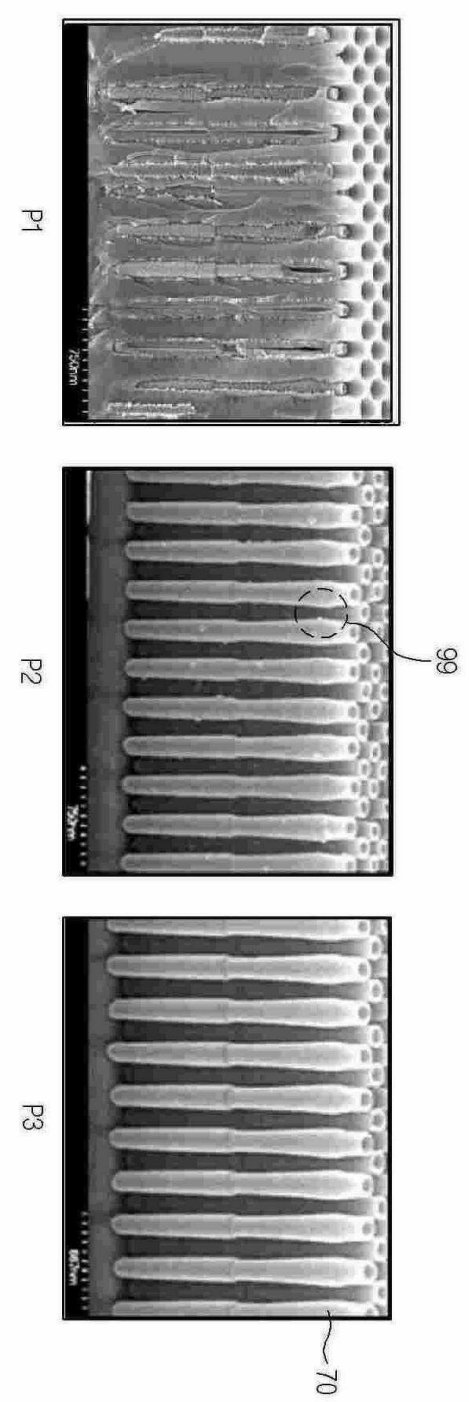
도면9b


반도체기판 상에 하부 구조체 형성
S20
하부 구조체 상에 개구부들을 갖는 희생막 형성
S21
개구부를 주형으로 이용하여 하부 전극 형성
S22
초임계 이산화탄소를 용매로 사용하는 식각액으로 희생막을 선택적으로 식각
초임계 이산화탄소를 용매로 사용하는 세정액으로 식각된 결과물 세정
S25

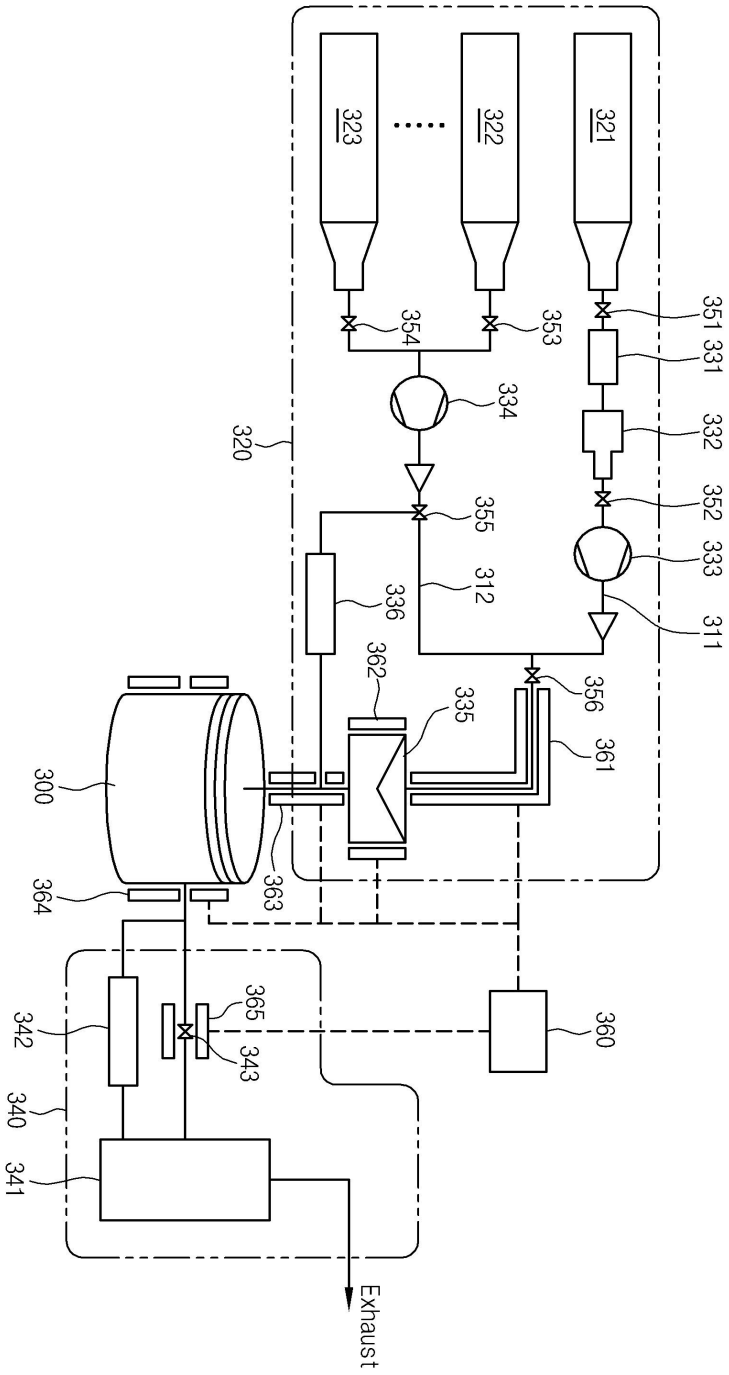
도면10


S24
제 1 세정 단계(순수 + F-AOT + SC CO_2)
S241
중간 세정 단계(알코올+SC CO_2)
S243
제 2 세정 단계(SC CO_2)
S242

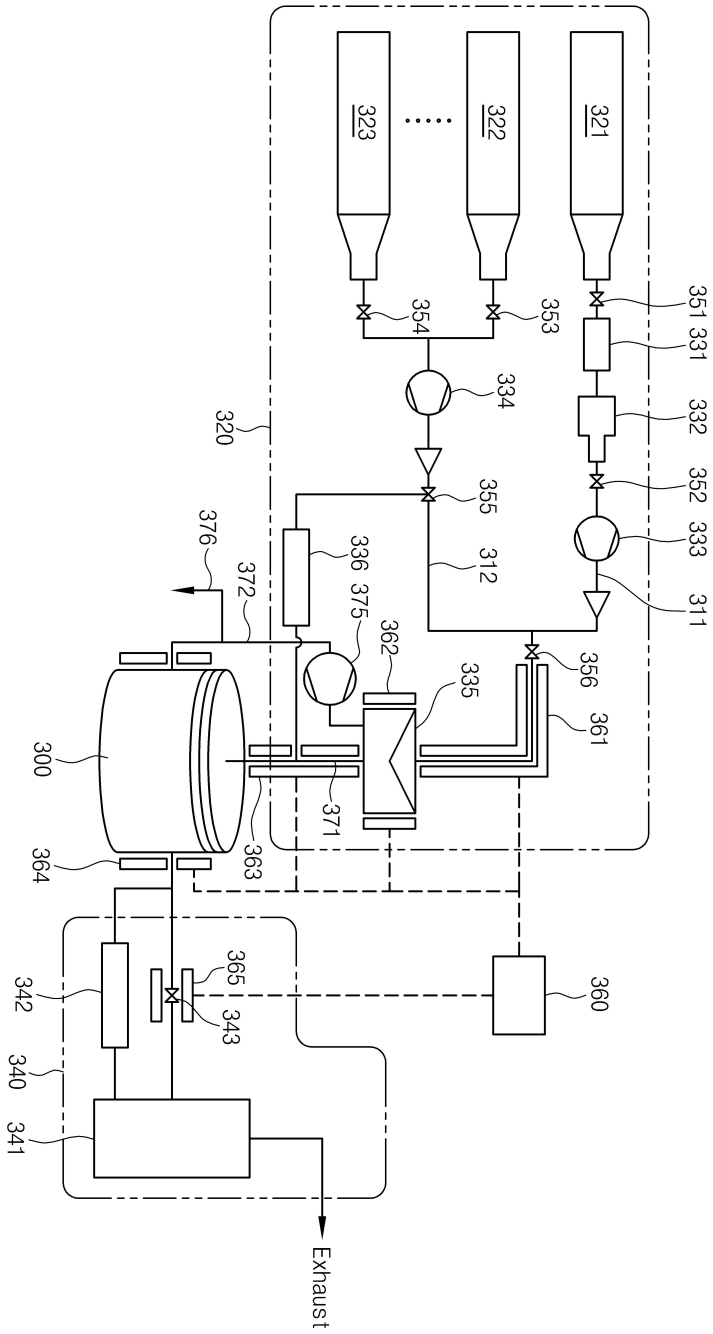
도면11



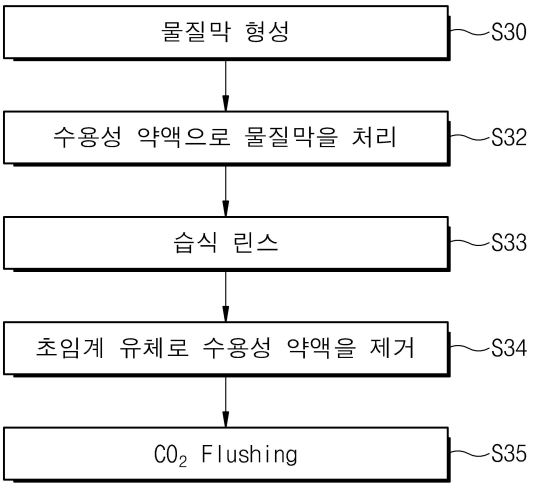
도면12


323
322
321
354
353
351
331
334
332
320
355
352
333
336
312
311
362
356
335
361
300
363
364
365
342
343
360
340
341
Exhaust

도면13


321
322
323
351
331
332
352
333
311
353
354
334
355
312
356
361
320
336
375
362
335
376
372
300
371
363
364
365
343
342
340
341
360
Exhaust

도면14


물질막 형성
S30
수용성 약액으로 물질막을 처리
S32
습식 린스
S33
초임계 유체로 수용성 약액을 제거
S34
CO_2 Flushing
S35