

명세서

발명의 명칭: 인산용액 중의 실리콘 농도 분석방법

기술분야

- [1] 본원 발명은 인산용액에 존재하는 실리콘의 농도를 분석하는 방법에 관한 것으로, 상세하게는 실리콘나이트라이드(Si_3N_4)를 식각하기 위해 사용하는 인산 용액 중에 있는 실리콘 농도를 분석방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 본원 발명은 실리콘나이트라이드(Si_3N_4)를 식각하기 위해 사용하는 인산 용액 중에 있는 실리콘 농도를 분석하는 방법에 관한 발명이다.
- [3] 종래에는 상기 실리콘나이트라이드를 식각하기 위해서 인산용액만을 이용하여 식각하였기 때문에 용액 중에 존재하는 실리콘의 농도가 중요하지 않았다. 하지만 3D NAND 공정을 진행하면서 실리콘나이트라이드와 실리콘옥사이드(SiO_2)의 선택비가 중요하게 되었다.
- [4] 상기 실리콘나이트라이드와 실리콘옥사이드의 선택비는 용액 중에 존재하는 실리콘의 농도에 영향을 받기 때문에 실리콘의 농도는 매우 중요하게 되었다. 실리콘의 농도를 측정, 분석함으로써 선택비를 결정할 수 있을 뿐만 아니라 실리콘옥사이드가 식각되지 않는 시점도 알 수 있기 때문에 더 중요시되고 있다.
- [5] 순수한 인산용액에 존재하는 실리콘의 농도를 분석하는 방법으로는 US Pat. No. 7351349, EP 1724824 A2, US Pat. No. 8008087에서 Fluorine 농도를 이용한 방법이 제시되어 있다.
- [6] 그러나 이러한 방법들은 실리콘나이트라이드와 실리콘옥사이드의 선택비를 요구하지 않는 인산용액에서의 분석방법으로 적합할 뿐이다.
- [7] 이에 비하여 3D NAND 공정에서는 실리콘나이트라이드와 실리콘옥사이드의 선택비를 증가시키기 위해 인산에서 용해상태로 존재할 수 있는 실리콘화합물을 첨가하여 사용하는데 상기 분석방법으로는 인산에 용해상태로 존재하는 실리콘 화합물과 실리콘나이트라이드가 식각되면서 생성되는 실리콘의 농도를 구분할 수 없다.
- [8] 또한 선택비를 증가시키기 위해 첨가한 실리콘에 양은 식각되면서 생성되는 실리콘의 농도에 비해 매우 많은 양이기 때문에 식각되면서 생성되는 실리콘의 농도분석의 신뢰도는 매우 낮아질 수밖에 없는 상황인 것이다.
- [9] 선행기술문헌으로는 EP 1724824 A2가 존재한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본원 발명은 실리콘나이트라이드(Si_3N_4)와 실리콘옥사이드(SiO_2)의 선택비를 증가시키기 위해 실리콘화합물을 함유한 인산용액 중에 존재하는 식각 후 생성된 실리콘의 농도를 분석하는 방법에 관한 것이다.

- [11] 또한 순수한 인산을 이용하여 실리콘나이트라이드를 식각 후 생성된 실리콘의 농도를 분석하는 방법에 관한 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 과제를 해결하기 위해 본원 발명은 실리콘나이트라이드를 식각한 순수한 인산용액과 선택비를 증가시키기 위해 실리콘화합물을 첨가한 인산을 각각 솔벤트에 희석시킨 후 1~35°C 범위의 온도로 냉각시켜 실리콘나이트라이드 식각공정에서 생성된 실리콘화합물만 석출시키고, 상기 석출물을 입자 분석기로 분석하거나 또는 석출물을 불산으로 용해시켜 실리콘나이트라이드 식각공정에서 생성된 실리콘 농도를 분석하는 방법을 제공한다.
- [13] 종래에는 상기 실리콘나이트라이드를 식각하기 위해서 인산용액만을 이용하여 식각하였기 때문에 용액 중에 존재하는 실리콘의 농도가 중요하지 않았다. 하지만 3D NAND 공정을 진행하면서 실리콘나이트라이드와 실리콘옥사이드(SiO₂)의 선택비가 중요하게 되었다.
- [14] 상기 실리콘나이트라이드와 실리콘옥사이드의 선택비는 용액 중에 존재하는 실리콘의 농도에 영향을 받기 때문에 실리콘의 농도는 매우 중요하게 되었다. 실리콘의 농도를 측정, 분석함으로써 선택비를 결정할 수 있을 뿐만 아니라 실리콘옥사이드가 식각되지 않는 시점도 알 수 있기 때문에 더 중요시되고 있다.

발명의 효과

- [15] 본원 발명의 실리콘 농도 분석방법은 실리콘나이트라이드를 식각하는 인산공정에서 생성되는 실리콘의 농도만을 분석할 수 있을 뿐 아니라, 선택적으로는 실리콘나이트라이드와 실리콘옥사이드의 선택비를 증가시키기 위해 첨가한 실리콘화합물의 농도 또한 분석할 수 있는 방법을 제공하는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [16] 이하, 본원 발명을 상세히 설명한다.
- [17] 본원 발명은 인산용액의 실리콘 농도 분석방법에 관한 것으로 실시예를 이용하여 구체적으로 설명하기로 한다.
- [18] 실시예는 본원 발명의 이해를 돕기 위해 예시적으로 구체적인 수치를 이용하여 설명하는 것이며, 설명을 위해 제시되는 구체적인 수치는 본원발명의 임계적 의의를 갖는 기술적인 범위 안에서 설명에 필요한 수치를 제시한 것으로 본원발명의 기술적 범위를 제한하는 것으로 이해되어서는 아니 되는 것이다.
- [19] 아래의 표 1에는 본원 발명의 온도에 따른 실리콘 농도 수치가 기재되어 있는 것이다.
- [20]

[21] [Table 1]

온도 (°C)	Si 농도 (ppm)
25	50
50	60
70	70
100	90
150	120

[22]

[23] 표 1의 실리콘의 용해도 그래프에서와 같이 실리콘나이트라이드를 식각하는 과정에서 생성되는 실리콘의 경우 인산용액의 일정한 온도에서 정해진 실리콘의 양만이 용해된다.

[24] 과포화 되어있는 실리콘화합물은 입자로 석출되게 하고 이러한 입자들은 입자분석기를 이용하여 분석할 수 있다.

[25] 상기 실리콘나이트라이드를 식각하는 공정에서 실리콘의 농도를 분석하기 위해서 인산용액의 온도를 낮추어 실리콘 입자분석을 진행하는 경우 실리콘 입자들이 인산이 흐르는 기벽에 잔존하여 정확한 실리콘의 농도를 분석할 수 없다.

[26] 이러한 문제점을 해결하기 위해 인산용액을 솔벤트로 희석하여 석출되는 입자들이 솔벤트에 잘 분산될 수 있도록 한다. 상기 솔벤트의 희석비율은 입도 분석설비의 감도에 따라 달라질 수 있기 때문에 본원 발명에서는 희석비율을 한정하지 않지만 인산용액 100중량부에 솔벤트 50~100중량부가 바람직한 것임을 확인할 수 있었다.

[27] 상기 실리콘나이트라이드와 실리콘옥사이드의 선택적인 식각비용을 높이기 위해서 인산용액에서 안정적으로 용해되어 있는 실리콘화합물을 함유한 인산용액의 경우에는 실리콘나이트라이드를 식각한 후에 온도를 낮추어도 인산에 안정적으로 용해되어있는 실리콘화합물은 석출되지 않고 공정 중에 생성된 실리콘만 석출된다. 따라서 실리콘나이트라이드와 실리콘옥사이드(SiO_2)의 선택비를 높이기 위해 첨가한 실리콘화합물의 농도에 관계없이 공정 중에 생성된 실리콘에 농도만 분석된다.

[28] 또한 필요에 의해서 실리콘나이트라이드와 실리콘옥사이드(SiO_2)의 선택비를 높이기 위해 첨가한 실리콘화합물의 농도를 확인하는 경우에도 본원 발명의 방법을 이용해서 농도를 분석하는 것이 가능하다. 상기 실리콘나이트라이드와 실리콘옥사이드(SiO_2)의 선택비를 높이기 위해 안정적으로 존재하는 실리콘화합물을 첨가한 인산용액을 희석할 때 솔벤트에 증류수를 첨가하여 인산용액을 희석하여 사용한다. 상기 솔벤트에 증류수를 첨가할 때 솔벤트 100중량부에 증류수 50~100중량부를 혼합하는 것이 바람직하다.

- [29] 또한 석출된 실리콘화합물의 농도를 분석하는 방법으로 석출된 실리콘화합물을 불소를 함유한 화합물로 용해시켜 분석할 수 있으며, 이때 불소화합물 용액에 실리콘화합물을 용해시킬 때 불소화합물 용액 100중량부에 실리콘화합물 50~100중량부를 혼합하는 것이 바람직하다.
- [30] 인산용액에서는 안정적으로 존재하는 실리콘화합물은 증류수와 만나면 석출되기 때문에 위에서와 동일한 방법으로 분석 가능하다.
- [31] 인산용액으로 실리콘나이트라이드 웨이퍼를 식각한 후 정확한 실리콘 농도는 ICP-OES를 이용하여 측정하였다.
- [32] 실리콘나이트라이드를 1000~5000옹스트룡(Å)의 두께로 증착한 300mm 웨이퍼 1/2장을 인산용액으로 20~180°C의 온도에서 식각하였다. 이때에 ICP-OES를 이용하여 측정한 실리콘농도는 50~150ppm이었으며 상기 인산용액을 에탄올과 1 : 0.5~1로 희석하여 20~30°C의 온도에서 ICP-OES를 이용하여 측정한 실리콘 농도를 측정한다. 상기 인산용액에서 식각된 실리콘은 석출되어 에탄올에 희석 후 측정한 결과에서는 나타나지 않았다.
- [33] 표 1에서와 같이 실리콘나이트라이드를 식각하는 인산용액의 온도별 실리콘 농도를 측정한 결과 25°C의 인산용액에서 실리콘 농도는 50ppm, 50°C에서 60ppm, 70°C에서 70ppm, 100°C에서 90ppm, 150°C에서 120ppm으로 측정되었다.
- [34] 위에서와 동일한 방법으로 인산용액에 실리콘나이트라이드를 0ppm, 50ppm, 100ppm, 150ppm, 200ppm 각각의 농도로 식각한 인산용액을 에탄올과 50 : 0.5~30의 비율로 희석한 후에 LPC[Liquid Particle Counter]를 이용하여 0.5 μ m크기의 LPC를 측정하였다. 사용한 LPC는 RION사의 KE-40를 사용하여 측정하였다.

발명의 실시를 위한 형태

- [35] [실시예]
- [36] 인산용액으로 실리콘나이트라이드 웨이퍼를 식각한 후 정확한 실리콘 농도를 ICP-OES를 이용하여 측정하였다.
- [37] 실리콘나이트라이드를 4000옹스트룡(Å)의 두께로 증착한 웨이퍼를 300mm 웨이퍼의 1/2장을 인산용액으로 160°C의 온도에서 식각하였다. 이때에 ICP-OES를 이용하여 측정한 실리콘농도는 100ppm이었으며, 상기 인산용액을 에탄올과 1 : 1로 희석하여 25°C의 온도에서 ICP-OES를 이용하여 측정한 실리콘 농도는 25ppm이었다. 인산용액에서 식각된 50ppm의 실리콘은 석출되어 에탄올에 희석 후 측정한 결과에서는 나타나지 않았다.
- [38]

청구범위

- [청구항 1] 인산용액에 함유된 실리콘 농도를 분석하는 방법은, 20~180°C 온도의 인산용액에 함유된 실리콘의 용해도를 이용하는 방법으로서,
상기 인산용액의 온도를 1~35°C의 온도로 냉각시켜
실리콘화합물을 석출시키고,
상기 석출된 실리콘화합물의 농도를 분석하여 인산용액에 함유된 실리콘 농도의 분석방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 인산용액을 냉각시키는 방법은, 상기 인산용액을 솔벤트로 희석하는 것을 특징으로 하는 인산용액에 함유된 실리콘 농도의 분석방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 솔벤트는 물, 에탄올 또는 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 인산용액에 함유된 실리콘 농도의 분석방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 석출된 실리콘화합물의 농도를 분석하는 방법은,
석출된 실리콘화합물의 입자를 불소를 함유한 화합물 용액으로 용해시켜 분석하는 것을 특징으로 하는 인산용액에 함유된 실리콘 농도의 분석방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
석출된 실리콘화합물의 입자 50 내지 100중량부에 불소화합물 용액 100중량부를 혼합하여 용해시켜 분석하는 것을 특징으로 하는 인산용액에 함유된 실리콘 농도의 분석방법.
- [청구항 6] 제2항에 있어서,
상기 석출된 실리콘화합물의 농도를 분석하는 방법은,
석출된 실리콘화합물의 입자를 입자분석기로 분석하는 것을 특징으로 하는 인산용액에 함유된 실리콘 농도의 분석방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 석출된 실리콘화합물의 입자크기는 0.01 내지 100 μ m인 것을 특징으로 하는 인산용액에 함유된 실리콘 농도의 분석방법.