



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년04월19일  
(11) 등록번호 10-2523731  
(24) 등록일자 2023년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 21/768 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 21/76805 (2013.01)  
H01L 21/02164 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0143516  
(22) 출원일자 2018년11월20일  
심사청구일자 2020년12월24일  
(65) 공개번호 10-2019-0058342  
(43) 공개일자 2019년05월29일  
(30) 우선권주장  
62/588,855 2017년11월20일 미국(US)  
62/685,847 2018년06월15일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2015149434 A\*  
(뒷면에 계속)  
전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자  
도쿄엘렉트론가부시키키가이샤  
일본 도쿄도 미나토구 아카사카 5초메 3반 1고  
(72) 발명자  
타필리 칸다바라 엔.  
미국 뉴욕주 12203 올버니 풀러 로드 255 스위트  
214  
(74) 대리인  
김대홍, 김진희

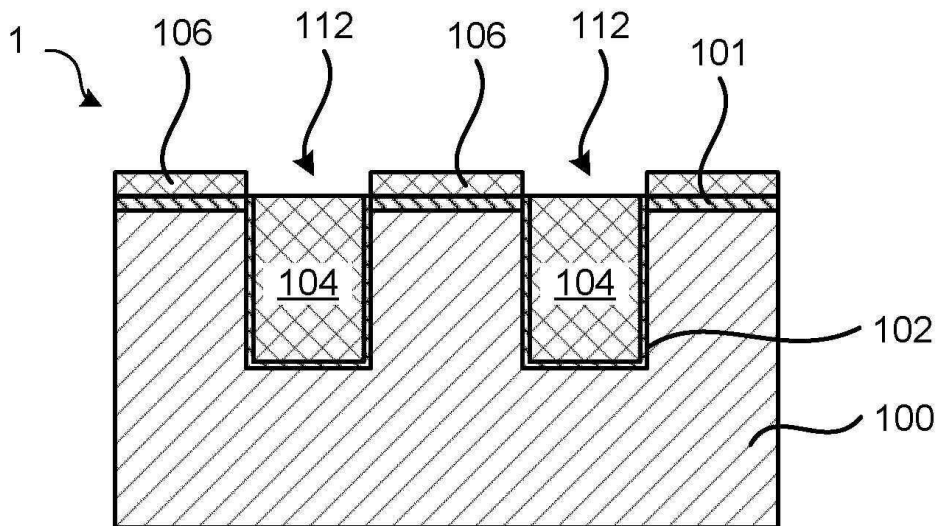
심사관 : 김영진

(54) 발명의 명칭 완전히 자기 정렬된 비아를 형성하기 위한 선택적 퇴적 방법

(57) 요약

선택적 막 퇴적을 위한 방법이 제공된다. 하나의 방법은 유전체 재료 및 금속층을 포함하는 기판을 제공하는 단계 - 상기 금속층은 상부에 산화된 금속층을 가짐 -, 상기 기판을 금속 함유 촉매층으로 코팅하는 단계, 알콜 용액으로 상기 기판을 처리하여 상기 산화된 금속층 상의 금속 함유 촉매층과 함께 금속층으로부터 상기 산화된 금속층 제거하는 단계, 및 상기 유전체 재료 상의 금속 함유 촉매층 상에 SiO<sub>2</sub> 막을 선택적으로 퇴적하는 기간 동안에 실라놀 가스를 함유하는 프로세스 가스에 상기 기판을 노출시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1d



(52) CPC특허분류

*H01L 21/76816* (2013.01)

*H01L 21/76829* (2013.01)

*H01L 21/7685* (2013.01)

*H01L 21/76877* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

US20080032064 A1\*

US20160172189 A1\*

US20170294339 A1\*

JP2010010686 A

KR1020170109588 A

US20170092533 A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

기판 프로세싱 방법으로서,

유전체 재료의 표면, 및 금속층의 표면을 포함하는 기판을 제공하는 단계 - 상기 금속층은 그 위에 산화된 금속층을 포함함 - 와,

상기 기판 상에 자기 조립된 단층(self-assembled monolayer; SAM)을 형성하는 분자를 함유하는 반응 가스에 상기 기판을 노출시키는 단계 - 상기 SAM의 밀도는 상기 유전체 재료에 비해 상기 산화된 금속층에서 더 큼 - 와,

상기 기판을 퇴적 가스에 노출시킴으로써 상기 산화된 금속층에 대해 상대적으로 상기 유전체 재료 상에 금속 산화물 막을 선택적으로 퇴적하는 단계와,

상기 금속 산화물 막 상에 SiO<sub>2</sub> 막을 선택적으로 퇴적하는 기간 동안에 실라놀 가스를 함유하는 프로세스 가스에 상기 기판을 노출시키는 단계

를 포함하는 기판 프로세싱 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 분자는 헤드 그룹, 테일(tail) 그룹, 및 기능성 말단(end) 그룹을 포함하고, 상기 헤드 그룹은, 티올, 실란, 또는 포스포네이트를 포함하는 것인 기판 프로세싱 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 분자는, 퍼플루오로테실트리클로로실란(CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>), 퍼플루오로테카네티올(CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH), 클로로테실디메틸실란(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl), 또는 삼차브틸(클로로)디메틸실란((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl)을 포함하는 것인 기판 프로세싱 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 막은, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유하는 것인 기판 프로세싱 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 실라놀 가스를 함유하는 프로세스 가스에 상기 기판을 노출시키는 단계는, 150℃ 이하의 기판 온도에서 임의의 산화 및 가수분해 작용제의 부재 하에 수행되는 것인 기판 프로세싱 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 실라놀 가스는, 트리스(삼차-펜톡시) 실라놀, 트리스(삼차-부톡시) 실라놀, 및 비스(삼차-부톡시)(이소프로폭시) 실라놀로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것인 기판 프로세싱 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 유전체 재료 상의 금속 산화물 막 및 SiO<sub>2</sub> 막의 두께를 증가시키기 위하여, 상기 기판을 반응 가스에 노출시키는 단계와, 금속 산화물 막을 선택적으로 퇴적하는 단계와, 실라놀 가스를 함유하는 프로세스 가스에 상기 기판을 노출시키는 단계를 적어도 1회 반복하는 단계를 더 포함하는 기판 프로세싱 방법.

**청구항 8**

기판 프로세싱 방법으로서,

유전체 재료의 표면, 및 금속층의 표면을 포함하는 기판을 제공하는 단계 - 상기 금속층은 그 위에 산화된 금속층을 포함함 - 와,

플라즈마 소스에 의해 여기된 수소(H<sub>2</sub>) 가스에 상기 기판을 노출시키는 단계와,

상기 기판을 퇴적 가스에 노출시킴으로써 상기 유전체 재료 상에 금속 산화물 막을 선택적으로 퇴적하는 단계와,

상기 금속 산화물 막 상에 SiO<sub>2</sub> 막을 선택적으로 퇴적하는 기간 동안에 실라놀 가스를 함유하는 프로세스 가스에 상기 기판을 노출시키는 단계

를 포함하고,

상기 플라즈마 소스에 의해 여기된 수소 가스에 상기 기판을 노출시키는 단계는, 상기 산화된 금속층 상에 수소 종단(hydrogen-termination)을 형성하는 것인 기판 프로세싱 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 금속 산화물 막은, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유하는 것인 기판 프로세싱 방법.

#### 청구항 10

제8항에 있어서, 상기 실라놀 가스를 함유하는 프로세스 가스에 상기 기판을 노출시키는 단계는, 150°C 이하의 기판 온도에서 임의의 산화 및 가수분해 작용제의 부재 하에 수행되는 것인 기판 프로세싱 방법.

#### 청구항 11

제8항에 있어서, 상기 실라놀 가스는, 트리스(삼차-펜톡시) 실라놀, 트리스(삼차-부톡시) 실라놀, 및 비스(삼차-부톡시)(이소프로폭시) 실라놀로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것인 기판 프로세싱 방법.

#### 청구항 12

삭제

#### 청구항 13

삭제

#### 청구항 14

삭제

#### 청구항 15

삭제

#### 청구항 16

삭제

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

삭제

#### 청구항 19

삭제

**청구항 20**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

- [0001] 관련 출원에 대한 상호 참조
- [0002] 본 출원은 2017년 11월 20일자로 출원된 미국 가출원 제60/588,855호에 관한 것으로 이것에 대한 우선권을 주장하며, 이것의 전체 내용은 참고로 본 명세서에 통합된다. 본 출원은 2018년 6월 15일자로 출원된 미국 가출원 제60/685,847호에 관한 것으로 이것에 대한 우선권을 주장하며, 이것의 전체 내용은 참고로 본 명세서에 통합된다.
- [0003] 발명의 분야
- [0004] 본 발명은 반도체 프로세싱 및 반도체 디바이스에 관한 것으로, 보다 상세하게는 표면 전처리(pretreatment)를 이용한 선택적 막 퇴적 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0005] 디바이스 크기가 작아짐에 따라, 반도체 디바이스 제조의 복잡성이 증가하고 있다. 반도체 장치를 생산하는 비용도 증가하고 비용 효율적인 솔루션과 혁신이 필요하다. 더 작은 트랜지스터가 제조됨에 따라, 패턴화된 피처의 임계 치수(critical dimension; CD) 또는 분해능이 생산하기가 점점 어려워지고 있다. 박막의 선택적 퇴적은 고도로 스케일링된 기술 노드에서의 패턴링의 핵심 단계이다. 상이한 재료 표면 상에 선택적인 막 퇴적을 제공하는 새로운 퇴적 방법이 요구된다.

**발명의 내용**

**과제의 해결 수단**

- [0006] 본 발명의 실시예는 표면 전처리를 이용한 선택적 막 퇴적 방법을 제공한다.
- [0007] 일 실시예에 따르면, 상기 방법은 유전 재료 및 금속층을 포함하는 기판을 제공하는 단계 - 상기 금속층은 산화된 금속층을 가짐 - 와, 상기 기판을 금속 함유 촉매층으로 코팅하는 단계와, 상기 기판을 알콜 용액으로 처리하여 상기 산화된 금속층 상의 금속 함유 촉매층과 함께 상기 금속층으로부터 상기 산화된 금속층을 제거하는 단계와, 유전체 재료의 상기 금속 함유 촉매층 상에 SiO<sub>2</sub> 막을 선택적으로 퇴적하는 기간 동안에 실라놀 가스를 함유하는 프로세스 가스에 기판을 노출시키는 단계를 포함한다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 방법은, 유전체 재료 및 금속층을 포함하는 기판을 제공하는 단계 - 상기 금속층은 그 위에 산화된 금속층을 가짐 - 와, 상기 기판 상에 자기 조립된 단층(self-assembled monolayer; SAM)을 형성하는 분자를 함유하는 반응 가스에 상기 기판을 노출시키는 단계와, 상기 기판을 퇴적 가스에 노출시킴으로써 상기 산화된 금속층에 관련된 상기 유전체 재료 상에 금속 산화물 막을 선택적으로 퇴적하는 단계와, 상기 금속 산화물 막 상에 실리콘 산화물(SiO<sub>2</sub>) 막을 선택적으로 퇴적하는 기간 동안에 실라놀 가스를 함유하는 프로세스 가스에 상기 기판을 노출시키는 단계를 포함한다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 방법은 유전체 재료 및 금속층을 포함하는 기판을 제공하는 단계 - 상기 금속층은 그 위에 산화된 금속층을 가짐 - 와, 플라즈마 소스에 의해 여기된 수소 가스에 상기 기판을 노출시키는 단계와, 상기 기판을 퇴적 가스에 노출시킴으로써 유전체 재료 상에 금속 산화물 막을 선택적으로 퇴적하는 단계와, 상기 금속 산화물 막 상에 SiO<sub>2</sub> 막을 선택적으로 퇴적하는 기간 동안에 실라놀 가스를 함유하는 프로세스 가스에 상기 기판을 노출시키는 단계를 포함한다.

**도면의 간단한 설명**

- [0010] 본 발명의 실시예 및 그에 따른 다수의 이점에 대한 보다 완전한 이해는, 특히 첨부 도면과 함께 고려될 때, 다음의 상세한 설명을 참조하면 쉽게 명백해질 것이다.

도 1a 내지 도 1d는 본 발명의 실시예에 따른 SiO<sub>2</sub> 막을 기판에 선택적으로 퇴적하는 방법의 개략적인 단면도를 도시한다.

도 2a 내지 도 2e는 본 발명의 실시예에 따른 유전체 적층 막을 기판에 선택적으로 퇴적하는 방법의 개략적인 단면도를 도시한다.

도 3 내지 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 H<sub>2</sub> 가스로 기판을 전처리하기 위한 RLSA™ 플라즈마 시스템을 포함하는 플라즈마 프로세싱 시스템의 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0011] 본 발명의 실시예는, 금속층에 대해 유전체 재료 상에 실리콘 산화물 막 및 유전체 적층 막을 선택적으로 퇴적하기 위한 효과적인 표면 전처리 방법을 제공한다.

[0012] 도 1a 내지 도 1d는 본 발명의 실시예에 따른 SiO<sub>2</sub> 막을 기판에 선택적으로 퇴적하는 방법의 개략적인 단면도를 도시한다. 도 1a에서, 패터닝된 기판(1)은 유전체 재료(100), 유전체 재료(100) 상의 유전체 재료(101), 유전체 재료(100)에 매립된 금속층(104), 금속층(104) 상의 산화된 금속층(107), 및 유전체 재료(100)로부터 금속층(104)을 분리하는 확산 배리어 층(102)을 포함한다. 금속층(104)은 예를 들어 구리(Cu), 루테튬(Ru), 코발트(Co), 또는 텅스텐(W)을 함유할 수 있다. 산화된 금속층(107)은 예를 들어 산화된 Cu, 산화된 Ru, 산화된 Co, 또는 산화된 W를 함유할 수 있다. 유전체 재료(100)는 예를 들어, 로우-k 유전체 재료, SiO<sub>2</sub>, 또는 금속 함유 유전체 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 금속 함유 유전체 재료는 금속 산화물, 금속 질화물, 또는 금속 산 질화물을 포함할 수 있다. 일부 예에서, 확산 배리어 층(102)은 TaN, TiN, TaSiN, 또는 TiSiN을 포함할 수 있다. 유전체 재료(101)는 도 1a에 도시된 바와 같이 기판(1)을 평탄화하기 위한 화학적 기계적 평탄화(CMP) 프로세스에서 에칭 정지 층으로서 사용될 수 있다. 유전체 재료(101)는 SiCN 또는 SiOC를 함유할 수 있다. 일 예에서, 유전체 재료(101)는 유전체 재료(100)와 동일한 재료를 포함할 수 있다. 산화된 금속층(107)은 프로세싱 시스템(들) 내의 프로세스 가스 또는 백그라운드 가스로부터의 O<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O의 노출을 포함하여, 기판 프로세싱 동안 산소 함유 가스에 금속층(104)을 노출시킴으로써 형성될 수 있다. 일 예에서, 산화된 금속층(107)은 CMP 프로세스 동안에 또는 CMP 프로세스 후에 형성될 수 있다. 일 예에서, 산화된 금속층(107)은 금속층(104)을 노출시키는 개방 영역에 대하여 불완전할 수 있다.

[0013] 본 발명의 실시예에 따르면, 산화된 금속층(107) 또는 금속층(104)에 관련된 유전체 재료(101) 상에 SiO<sub>2</sub> 막을 선택적으로 퇴적하는 방법이 제공된다. 산화된 금속층(107)의 존재는, 퇴적 선택도를 감소시킴으로써 선택적인 SiO<sub>2</sub> 막 퇴적에 영향을 줄 수 있다. 그러므로, 금속층(104)으로부터 산화된 금속층(107)을 효율적으로 제거하는 기판 전처리가 제공되는데, 기판 전처리는 완전히 자기 정렬된 비아 및 다른 리세싱된 피처를 형성하기 위한 선택적인 SiO<sub>2</sub> 막 퇴적 방법으로 통합될 수 있다.

[0014] 일 실시예에 따르면, 도 1a의 기판(1)은 금속 함유 촉매층(105)으로 코팅된다. 도 1b에 개략적으로 도시된 바와 같이, 산화된 금속층(107) 상의 금속 함유 촉매층(105)("X")의 표면 밀도는, 유전체 재료(100) 상의 표면 밀도보다 낮을 수 있다. 본 발명의 일부 실시예에 따르면, 금속 함유 촉매층(105)은 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 또는 알루미늄 및 티타늄 양자 모두를 포함할 수 있다. 금속 함유 촉매층(105)은 Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, AlON, Al 함유 전구체, Al 함유 합금, CuAl, TiAlN, TaAlN, Ti, TiAlC, TiO<sub>2</sub>, TiON, TiN, Ti 함유 전구체, Ti 함유 합금, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다. 금속 함유 촉매층(105)은 기판(1)을 금속 함유 전구체 증기 및 선택적으로 산소 함유 가스 및/또는 질소 함유 가스에 노출시킴으로써 형성될 수 있다. 노광은 기판(1)을 대략 하나의 단층 두께인 금속 함유 촉매층(105)을 흡착하는 금속을 함유하는 가스 펄스에 노출시킴으로써 진행될 수 있다. 일 예에서, 금속 함유 촉매층(105)은 흡착된 금속 함유 전구체, 예를 들어, AlMe<sub>3</sub>의 층을 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 실시예는 매우 다양한 Al 함유 전구체를 이용할 수 있다. 예를 들어, 많은 알루미늄 전구체는 다음과 같은 식을 가진다.



- [0017] 여기서,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$  는 개별 음이온성 리간드(ligand)이고, D는 중성 도너(neutral donor) 리간드이며, x는 0, 1, 또는 2일 수 있다. 각각의  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$  리간드는, 알콕시드, 할라이드, 아릴옥사이드, 아미드, 시클로펜타디엔일, 알킬, 실릴, 아미디네이트,  $\beta$ -디케토네이트, 케토이미네이트, 실라노에이트, 및 카르복실레이트의 그룹으로부터 개별적으로 선택될 수 있다. D 리간드는 에테르, 푸란, 피리딘, 피롤, 피롤리딘, 아민, 크라운 에테르, 글라이머(glymes), 및 니트릴의 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [0018] 알루미늄 전구체의 다른 예는,  $AlMe_3$ ,  $AlEt_3$ ,  $AlMe_2H$ ,  $[Al(OsBu)_3]_4$ ,  $Al(CH_3COCHCOCH_3)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $AlI_3$ ,  $Al(OiPr)_3$ ,  $[Al(NMe_2)_3]_2$ ,  $Al(iBu)_2Cl$ ,  $Al(iBu)_3$ ,  $Al(iBu)_2H$ ,  $AlEt_2Cl$ ,  $Et_3Al_2(OsBu)_3$ , 및  $Al(THD)_3$ 를 포함한다.
- [0019] 본 발명의 실시예는 매우 다양한 Ti 함유 전구체를 이용할 수 있다. 그 예로는  $Ti(NEt_2)_4$ (TDEAT),  $Ti(NMeEt)_4$ (TEMAT),  $Ti(NMe_2)_4$ (TDMAT)를 포함하는, "Ti-N" 분자내 결합을 가진 Ti 함유 전구체를 포함한다. 다른 예는 "Ti-C" 분자내 결합을 함유하는 Ti 함유 전구체를 포함하며, Ti 함유 전구체는,  $Ti(COCH_3)(\eta^5-C_5H_5)_2Cl$ ,  $Ti(\eta^5-C_5H_5)Cl_2$ ,  $Ti(\eta^5-C_5H_5)Cl_3$ ,  $Ti(\eta^5-C_5H_5)_2Cl_2$ ,  $Ti(\eta^5-C_5(CH_3)_5)Cl_3$ ,  $Ti(CH_3)(\eta^5-C_5H_5)_2Cl$ ,  $Ti(\eta^5-C_9H_7)_2Cl_2$ ,  $Ti((\eta^5-C_5(CH_3)_5)_2Cl$ ,  $Ti((\eta^5-C_5(CH_3)_5)_2Cl_2$ ,  $Ti(\eta^5-C_5H_5)_2(\mu-Cl)_2$ ,  $Ti(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_2$ ,  $Ti(CH_3)_3(\eta^5-C_5H_5)$ ,  $Ti(CH_3)_2(\eta^5-C_5H_5)_2$ ,  $Ti(CH_3)_4$ ,  $Ti(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)$ ,  $Ti(\eta^5-C_5H_5)(\eta^8-C_8H_8)$ ,  $Ti(C_5H_5)_2(\eta^5-C_5H_5)_2$ ,  $Ti((C_5H_5)_2)_2(\eta-H)_2$ ,  $Ti(\eta^5-C_5(CH_3)_5)_2$ ,  $Ti(\eta^5-C_5(CH_3)_5)_2(H)_2$ , 및  $Ti(CH_3)_2(\eta^5-C_5(CH_3)_5)_2$ 를 포함한다.  $TiCl_4$ 는 "Ti-할로젠" 결합을 함유하는 티타늄 할라이드 전구체의 예이다.
- [0020] 프로세싱 방법은, 금속층(104)으로부터 산화된 금속층(107) 및 금속 함유 촉매층(105)을 제거하는 알콜 용액으로도 1b의 기관(1)을 처리하는 단계를 더 포함한다. 이는 도 1c에 개략적으로 도시되며, 여기서 금속 함유 촉매층(105)은 유전체 재료(101) 상에만 잔존한다. 본 발명자들은 기관(1)과 접촉하는 알콜 용액이 밑에 있는 금속층(104)을 재산화시키지 않고 산화된 금속층(107)을 효과적으로 리프트 오프시키고, 또한 리프트 오프 프로세스에서 금속 함유 촉매층(105)을 제거하는데, 그 이유는 금속 함유 촉매층(105)이 제거되고 있는 산화된 금속층(107)에 결합되기 때문이다. 일 예에서, 알콜 용액은 실온에서 기관(1)과 접촉될 수 있다. 알콜 용액은 하나 이상의 알콜로 구성될 수 있거나, 또는 대안적으로, 알콜 용액은 하나 이상의 알콜 및 비산화성 용매로 구성될 수 있다. 알콜 용액은 화학식 R-OH를 갖는 임의의 알콜을 함유할 수 있다. 한 종류의 알콜은 1차 알콜이며, 그 중 메탄올과 에탄올이 가장 간단한 방법이다. 또 다른 종류의 알콜은 2차 알콜, 예를 들어 이소프로필 알콜(IPA)이다.
- [0021] 프로세싱 방법은 또한,  $SiO_2$  막(106)을, 금속층(104)이 아니라, 유전체 재료(101) 위의 금속 함유 촉매층(105) 상에 자기 제한적 방식으로 선택적으로 퇴적하는 기간 동안에 실라놀 가스를 함유하는 프로세스 가스에 기관(1)을 노출시키는 단계를 포함한다. 이는 도 1d에 개략적으로 도시된다.
- [0022] 금속 함유 촉매층(105)은 실라놀 가스로부터  $SiO_2$  막(106)의 선택적인 퇴적을 촉진시키고, 이 촉매 효과는 퇴적된  $SiO_2$  막(106)이 약 15nm 이하가 될 때까지 관찰되고, 기관(1) 상의 촉매 사이트들이 남아 있지 않을 때  $SiO_2$  퇴적이 자동적으로 정지한다. 프로세스 가스에 대한 노출은, 금속층(104) 상에 현저한  $SiO_2$  퇴적을 초래하지 않는 기간 동안 수행될 수 있다. 본 발명의 실시예에 따르면, 기관(1)은 임의의 산화 및 가수분해 작용제의 부재 하에 실라놀 가스를 함유하는 프로세스 가스에 노출된다. 일 예에서, 실라놀 가스는 트리스(삼차(tert)-펜톡시)실라놀(TPSOL), 트리스(삼차-부톡시)실라놀, 및 비스(삼차-부톡시)(이소프로폭시)실라놀로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [0023] 프로세스 가스는 아르곤과 같은 불활성 가스를 더 함유할 수 있다. 일 예에서, 프로세스 가스는 실라놀 가스 및 불활성 가스로 이루어질 수 있다. 기관 온도는 노출 동안에, 대략 150°C 이하일 수 있다. 다른 실시예에서, 기관 온도는 대략 120°C 이하일 수 있다. 또 다른 실시예에서, 기관 온도는 대략 100°C 이하일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 실시예에 따르면, 금속 함유 촉매층(105)으로 기관(1)을 코팅하는 단계, 알콜 용액으로 기관(1)을 처리하여 금속층(104)으로부터 금속 함유 촉매층(105)을 제거하는 단계, 및 기관(1)을 실라놀 가스를 함유하는 프로세스 가스에 노출시키는 단계는,  $SiO_2$  막(106)의 두께를 증가시키기 위하여 1회 이상 반복될 수 있다. 도 1d

에 도시된 바와 같이, SiO<sub>2</sub> 막(106)은 금속층(104) 위에 완전히 자기 정렬된 비아(112)를 형성한다. 완전히 자기 정렬된 비아(112)들은 또한 구멍(hole) 또는 트렌치로 지칭될 수 있다.

[0025] 도 2a 내지 도 2e는 본 발명의 실시예에 따라 기판에 유전체 적층 막을 선택적으로 퇴적하는 방법의 개략적인 단면도를 도시한다. 도 1a의 기판(1)은 도 2a의 기판(2)으로서 복제되어 있다. 일 실시예에 따르면, 도 2a의 기판(2)은 기판(2) 상에 자기 조립된 단층(self-assembled monolayer; SAM)을 형성할 수 있는 분자를 함유하는 반응 가스에 노출시킴으로써 전처리된다. 도 2b는 산화된 금속층(107) 상의 SAM(109)("Y")을 개략적으로 도시한다. SAM은 흡착에 의해 기판 표면 상에 자발적으로 형성되는 분자 어셈블리이며, 다소 큰 정렬된 도메인으로 조직화된다. SAM은 헤드 그룹, 테일 그룹, 및 기능성 말단(end) 그룹을 갖는 분자를 포함할 수 있으며, SAM은 상온 위로 또는 상온에서 기체 위상으로부터 기판 위에 헤드 그룹의 화학 흡착에 의해 생성되고, 이어서 테일 그룹의 느린 조직이 후속된다. 초기에, 표면의 작은 분자 밀도에서, 흡착질 분자는 무질서한 분자 덩어리를 형성하거나 배열된 2차원 "라이딩 다운 위상(lying down phase)"을 형성하고, 더 높은 분자 범위에서, 수 분에서 수 시간의 기간에 걸쳐, 기판 표면 상에 3차원 결정질 또는 반결정질 구조를 형성하기 시작한다. 헤드 그룹은 기판에서 함께 조립되는 반면에 테일 그룹은 기판으로부터 멀리 떨어져 조립된다.

[0026] 일 실시예에 따르면, SAM을 형성하는 분자의 헤드 그룹은, 티올, 실란, 또는 포스포네이트를 포함할 수 있다. 실란의 예는 C, H, Cl, F 및 Si 원자, 또는 C, H, Cl 및 Si 원자를 함유하는 분자를 포함한다. 분자의 비제한적인 예는, 퍼플루오로데실트리클로로실란(CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>), 퍼플루오로데카네티올(CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH), 클로로데실디메틸실란(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl), 및 삼차브틸(클로로)디메틸실란((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl)을 포함한다.

[0027] 기판(2) 상에 SAM(109)를 형성하는 전처리는, 금속층 표면 또는 산화된 금속층 표면에 대해 유전체 재료 표면 상에 후속적인 선택적 금속 산화물 퇴적을 가능하게 하는데 사용될 수 있다. 이러한 선택적 퇴적은 금속층 표면 및 산화된 금속층 표면 상의 금속 산화물 퇴적을 방지 또는 감소시키면서 유전체 재료 표면 상에 금속 산화물 막을 선택적으로 퇴적하는 방법을 제공한다. 발생가능하게는 산화된 금속층(107) 상에서의 분자의 더 높은 초기 정렬로 인하여, SAM 밀도가 유전체 재료(101)에 비해 산화된 금속층(107)에서 더 크다고 추측된다.

[0028] 전처리에 이어서, 기판(2)을 퇴적 가스에 노출시킴으로써 산화된 금속층(107)에 대해 유전체 재료(101) 상에 금속 산화물 막(111)이 선택적으로 퇴적된다. 이는 도 2c에 개략적으로 도시되어 있다. 일 예에서, 금속 산화물 막(111)은 HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유할 수 있다. 금속 산화물 막(111)은 예를 들어, ALD 또는 플라즈마 강화된 ALD(PEALD)에 의해 퇴적될 수 있다. 일부 예에서, 금속 산화물 막(111)은, 금속 함유 전구체 및 산화제(예를 들어, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 플라즈마 여기된 O<sub>2</sub> 또는 O<sub>3</sub>)의 교번하는 노출을 사용하여 ALD에 의해 퇴적될 수 있다.

[0029] 프로세싱 방법은 금속 산화물 막(111) 상에 선택적으로 SiO<sub>2</sub> 막(113)을 선택적으로 퇴적하는 기간 동안에 실라놀 가스를 함유하는 프로세스 가스에 기판(2)을 노출시키는 단계를 더 포함한다. 이는 도 2d에 개략적으로 도시되어 있다. 일 예에서, 금속 산화물 막(111) 및 SiO<sub>2</sub> 막(113)을 함유하는 라미네이트의 유효 유전 상수는 약 7 미만이다.

[0030] 본 발명의 실시예에 따르면, 금속 산화물 막(111)은 실라놀 가스로부터 SiO<sub>2</sub> 막(113)의 선택적인 퇴적을 촉진시키고, 이러한 촉매 효과는 퇴적된 SiO<sub>2</sub> 막(113)이 약 15nm 이하가 될 때까지 관찰되고, 이어서 SiO<sub>2</sub> 퇴적이 자동적으로 정지된다. 프로세스 가스에 대한 노출은 산화된 금속층(107) 상에 현저한 SiO<sub>2</sub> 퇴적을 초래하지 않는 기간 동안에 수행될 수 있다. 본 발명의 실시예에 따르면, 기판(2)은 임의의 산화 및 가수분해 작용제의 부재하에 실라놀 가스를 함유하는 프로세스 가스에 노출된다. 실라놀 가스는 트리스(삼차-펜톡시) 실라놀(TPSOL), 트리스(삼차-부톡시) 실라놀, 및 비스(삼차-부톡시)(이소프로 폭시) 실라놀로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0031] 일부 예에서, 프로세스 가스는 아르곤과 같은 불활성 가스를 더 함유할 수 있다. 일 예에서, 프로세스 가스는 실라놀 가스 및 불활성 가스로 이루어질 수 있다. 또한, 일 실시예에 따르면, 기판 온도는 노광 중에, 대략 150°C 이하일 수 있다. 다른 실시예에서, 기판 온도는 약 120°C 이하일 수 있다. 또 다른 실시예에서, 기판 온도는 대략 100°C 이하일 수 있다.

[0032] 그 후, 약 300°C 보다 높은 열처리에 의해, 플라즈마 소스에 의해 여기된 수소 가스(H<sub>2</sub>)에 노출시킴으로써, 플라즈마 소스에 의해 여기된 산소(O<sub>2</sub>)에 노출시킴으로써, 또는 이들의 조합에 의해, SAM(109)이 기판(2)으로부터

제거될 수 있다. 도 2e에 도시된 바와 같이, SiO<sub>2</sub> 막(113) 및 금속 산화물 막(111)은 금속층(104) 위에 완전히 자기 정렬된 비아(114)를 형성한다. 완전히 자기 정렬된 비아(114)는 또한 구멍 또는 트렌치로 지칭될 수 있다.

[0033] 다른 실시예에 따르면, SAM 전처리는 산화된 금속층(107) 상에 또는 금속층(104) 상에 -H 종단("Y")을 형성하는 플라즈마 소스에 의해 여기된 수소 가스(H<sub>2</sub>)에 대한 노출로 대체될 수 있다. 이는 도 2b에 개략적으로 도시되어 있다. 일 실시예에 따르면, 기판(2)으로부터 산화된 금속층(107)을 제거하기 위해 수소 가스 노출 전에 화학적 산화물 제거(COR) 프로세스가 수행될 수 있다. COR 프로세스는 기판(2)을 HF 가스 및 NH<sub>3</sub> 가스에 노출시키고, 열처리를 수행하는 단계를 포함한다. COR 프로세스 후에, 수소 가스 노출은 금속층(104) 상에 -H 종단을 형성한다. 산화된 금속층(107) 또는 금속층(104) 상의 -H 종단은 초기에 이들 층 상에 거의 또는 전혀 막 퇴적이 관찰되지 않는 긴 인큐베이션 시간을 제공할 수 있다. 이와 대조적으로, 인큐베이션 시간이 거의 또는 전혀없는 막 퇴적이 유전체 재료(101)의 수산기 종단된(hydroxyl-terminated)(-OH) 표면에서 관찰된다.

[0034] 플라즈마 소스에 의해 여기된 수소 가스(H<sub>2</sub>)에 노출된 후에, 기판(2)은, 금속 산화물 막(111) 상에 라미네이트 SiO<sub>2</sub> 막(113)을 형성하도록 도 2c 내지 도 2d를 참조하여 전술한 바와 같이 추가로 프로세싱될 수 있다. 일 예에서, 금속 산화물 막(111)은, 유전체 재료(101) 상의 금속 산화물 막(111)의 퇴적 선택도를 향상시키기 위해, 플라즈마 소스에 의해 여기된 수소 가스(H<sub>2</sub>)에 대한 노출에 의해 주기적으로 중단되는 ALD 프로세스에 의해 퇴적될 수 있다.

[0035] 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 H<sub>2</sub> 가스로 기판을 전처리하기 위한 RLSA<sup>TM</sup> 플라즈마 시스템을 포함하는 플라즈마 프로세싱 시스템의 개략도이다. 이 도면에 도시된 바와 같이, 플라즈마 프로세싱 시스템(10)은, 플라즈마 프로세싱 챔버(20)(진공 챔버), 안테나 유닛(57), 및 기판 홀더(21)를 포함한다. 플라즈마 프로세싱 챔버(20)의 내부는, 플라즈마 가스 공급 유닛(30) 아래에 위치되는 플라즈마 발생 영역(R1)과, 기판 홀더(21) 측의 플라즈마 확산 영역(R2)으로 대략적으로 구획된다. 플라즈마 발생 영역(R1)에서 발생된 플라즈마는 수 전자 볼트(eV)의 전자 온도를 가질 수 있다. 막 형성 프로세스가 수행되는 플라즈마 확산 영역(R2)으로 플라즈마가 확산될 때, 기판 홀더(21) 부근의 플라즈마의 전자 온도는 약 2eV보다 낮은 값으로 떨어진다. 기판 홀더(21)는 플라즈마 프로세싱 챔버(20)의 바닥부 중앙에 위치하여, 기판(W)을 탑재하기 위한 탑재 유닛으로서 기능한다. 기판 홀더(21) 내에는, 절연 부재(21a), 냉각 재킷(21b), 및 이 도면에 도시되지 않은 기판 온도를 제어하기 위한 온도 제어 유닛이 제공된다.

[0036] 플라즈마 프로세싱 챔버(20)의 상부는 개방되어 있다. 플라즈마 가스 공급 유닛(30)은 기판 홀더(21)에 대향하여 배치되고, 이 도면에 도시하지 않은 O 링과 같은 밀봉 부재를 통해 플라즈마 프로세싱 챔버(20)의 상부로 밀봉되어 있다. 유전체 창으로도 기능할 수 있는 플라즈마 가스 공급 유닛(30)은, 산화 알루미늄 또는 석영과 같은 재료로 제조되며, 가상 디스크 형상을 가진 평탄한 표면이 기판 홀더(21)와 대면한다. 복수의 가스 공급 구멍(31)은 플라즈마 가스 공급 유닛(30)의 평탄한 표면 상에 기판 홀더(21)에 대향하여 제공된다. 복수의 가스 공급 구멍(31)은, 가스 유로(32)를 통해 플라즈마 가스 공급 포트(33)와 연통한다. 플라즈마 가스 공급 소스(34, 45, 46, 47)은, 플라즈마 가스 공급 포트(33)에 H<sub>2</sub> 가스 및 Ar 가스와 같은 플라즈마 가스를 제공한다. 그 후, 플라즈마 가스는 복수의 가스 공급 구멍(31)을 통해 플라즈마 발생 영역(R1)에 균일하게 공급된다.

[0037] 플라즈마 프로세싱 시스템(10)은 플라즈마 발생 영역(R1)과 플라즈마 확산 영역(R2) 사이의 플라즈마 프로세싱 챔버(20)의 실질적으로 중앙에 위치된 프로세스 가스 공급 유닛(40)을 더 포함한다. 프로세스 가스 공급 유닛(40)은 마그네슘(Mg) 또는 스테인리스 강을 포함하는 알루미늄 합금과 같은 도전성 재료로 제조된다. 플라즈마 가스 공급 유닛(30)과 유사하게, 프로세스 가스 공급 유닛(40)의 평탄한 표면에는 복수의 가스 공급 구멍(41)이 제공된다. 프로세스 가스 공급 유닛(40)의 평탄한 표면은 기판 홀더(21)에 대향하여 위치되고, 디스크 형상을 갖는다.

[0038] 플라즈마 프로세싱 챔버(20)는, 플라즈마 프로세싱 챔버(20)의 바닥부에 연결된 배기 라인(26), 배기 라인을 압력 제어기 밸브(28) 및 진공 펌프(29)에 연결하는 진공 라인(27)을 더 포함한다. 압력 제어기 밸브(28)는 플라즈마 프로세싱 챔버(20)에서 원하는 가스 압력을 달성하는데 사용될 수 있다.

[0039] 프로세스 가스 공급 유닛(40)의 평면도가 도 4에 도시되어 있다. 이 도면에 도시된 바와 같이, 프로세스 가스 공급 유닛(40) 내에는 사위 플레이트라고도 불리는 격자 형상의 가스 유로(42)가 형성되어 있다. 격자 형상의 가스 유로(42)는 수직 방향으로 형성된 복수의 가스 공급 구멍(41)의 상단부와 연통한다. 복수의 가스 공급 구멍(41)의 하단부는 기판 홀더(21)에 대향하는 개구이다. 복수의 가스 공급 구멍(41)은 격자 형상의 가스 유로

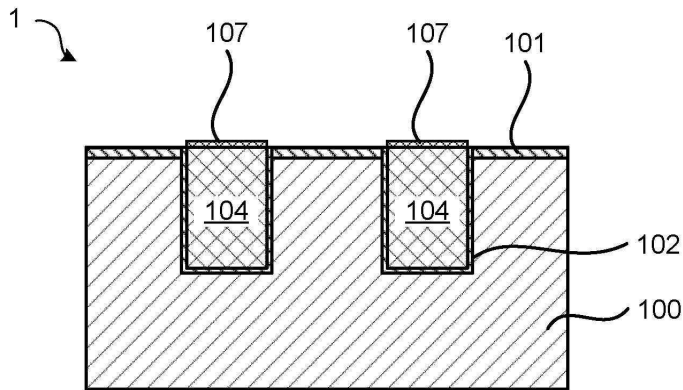
(42)를 통해 프로세스 가스 공급 포트(43)와 연통한다.

- [0040] 또한, 복수의 개구(44)가 프로세스 가스 공급 유닛(40)을 수직 방향으로 관통하도록, 복수의 개구(44)가 프로세스 가스 공급 유닛(40)에 형성된다. 복수의 개구(44)는 기관 홀더(21) 측의 플라즈마 확산 영역(R2)에, 플라즈마 가스, 예를 들어 H<sub>2</sub> 가스 그리고 선택적으로 Ar 가스를 통과시킨다. 도 4에 도시된 바와 같이, 복수의 개구(44)는 인접한 가스 유로(42) 사이에 형성된다. 프로세스 가스는 예를 들어, 별개의 프로세스 가스 공급 소스(45, 46)로부터 프로세스 가스 공급 포트(43)에 공급된다. 일부 실시예에 따르면, H<sub>2</sub> 및 Ar의 임의의 조합이 프로세스 가스 공급 유닛(40) 및 또는 플라즈마 가스 공급 포트(33)를 통해 흐를 수 있다. 또한, 예를 들어, 복수의 개구(44)는 기관(W)의 주변 에지를 넘어 연장되는 프로세스 가스 공급 유닛(40) 상의 영역을 차지할 수 있다.
- [0041] 프로세스 가스는 격자 형상 가스 유로(42)를 통해 흐르고, 복수의 가스 공급 구멍(41)을 통해 플라즈마 확산 영역(R2) 내로 균일하게 공급된다. 플라즈마 프로세싱 시스템(10)은 플라즈마 프로세싱 챔버(20)로의 가스의 공급을 각각 제어하기 위한 4개의 밸브(V1-V4) 및 4개의 유량 제어기(MFC1-MFC4)를 더 포함한다.
- [0042] 외부 마이크로파 발생기(55)는 동축 도파관(54)을 통해 미리 결정된 주파수, 예를 들어 2.45 GHz의 마이크로파 신호(또는 마이크로파 에너지를) 안테나 유닛(57)에 제공한다. 동축 도파관(54)은 내부 도체(54B) 및 외부 도체(54A)를 포함할 수 있다. 마이크로파 발생기(55)로부터의 마이크로파는, 플라즈마 발생 영역(R1)에서, 플라즈마 가스 공급 유닛(30) 바로 아래에 전계를 발생시키고, 이는 차례로 플라즈마 프로세싱 챔버(20) 내에서 프로세스 가스의 여기를 야기한다.
- [0043] 도 5는 안테나 유닛(57)의 부분 횡단면도를 도시한다. 이 도면에 도시된 바와 같이, 안테나 유닛(57)은 평평한 안테나 본체(51), 방사형 라인 슬롯 플레이트(52), 및 마이크로파의 파장을 단축시키는 유전체 플레이트(53)를 포함할 수 있다. 평평한 안테나 본체(51)는 개방된 바닥 표면을 갖는 원형 형상을 갖는다. 방사형 라인 슬롯 플레이트(52)는 평평한 안테나 본체(51)의 개방형(open-ended) 바닥 표면을 폐쇄하도록 형성된다. 평평한 안테나 본체(51) 및 방사형 라인 슬롯 플레이트(52)는 평평한 중공 원형 도파관을 갖는 도전성 재료로 제조된다.
- [0044] 원 편파를 발생시키기 위해 방사형 라인 슬롯 플레이트(52)에는 복수의 슬롯(56)이 제공된다. 복수의 슬롯(56)은 원주 방향을 따라 동심원 패턴 또는 나선형 패턴으로, 그 사이에 약간의 갭을 갖는 실질적으로 T자 형상의 형태로 배열된다. 슬롯(56a, 56b)은 서로 직교하기 때문에, 2개의 직교하는 편파 성분을 포함하는 원 편파가 방사형 라인 슬롯 플레이트(52)로부터 평면파로서 방사된다.
- [0045] 유전체 플레이트(53)는 방사형 라인 슬롯 플레이트(52)와 평평한 안테나 본체(51) 사이에 위치되는 저손실 유전체 재료, 예를 들어 알루미늄 산화물(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 또는 실리콘 질화물(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)로 제조된다. 방사형 라인 슬롯 플레이트(52)는, 상기 방사형 라인 슬롯 플레이트(52)가 커버 플레이트(23)와 밀접하게 접촉하도록 밀봉 부재(도시되지 않음)를 사용하여 플라즈마 프로세싱 챔버(20) 상에 장착된다. 커버 플레이트(23)는 플라즈마 가스 공급 유닛(30)의 상면에 위치되며, 알루미늄 산화물(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)과 같은 마이크로파 투과 유전체 재료로부터 형성된다.
- [0046] 외부 고주파 전원 소스(22)는 정합 네트워크(25)를 통해 기관 홀더(21)에 전기적으로 연결된다. 외부 고주파 전원 소스(22)는, 기관(W)으로 인출되는 이온 에너지를 제어하기 위해 미리 결정된 주파수 예를 들어 13.56MHz의 RF 바이어스 전력을 생성한다. 전원 소스(22)는 또한, 펄스 주파수가 1Hz보다 클 수 있는(예를 들어 2Hz, 4Hz, 6Hz, 8Hz, 10Hz, 20Hz, 30Hz, 50Hz 이상) RF 바이어스 전력의 펄스를 선택적으로 제공하도록 구성된다. 전원 소스(22)는 RF 바이어스 전력을 공급하도록 구성되며, 상기 RF 바이어스 전력은 0W 내지 100W, 100W 내지 200W, 200W 내지 300W, 300W 내지 400W, 또는 400W 내지 500W일 수 있다. 당업자는 전원 소스(22)의 전력 레벨이 프로세싱되고 있는 기관의 크기와 관련되어 있음을 알 수 있다는 점에 주목하여야 한다. 예를 들어, 300mm Si 웨이퍼는 프로세싱 중에 200mm 웨이퍼보다 더 많은 전력 소비를 필요로 한다. 플라즈마 프로세싱 시스템(10)은 약 -5 kV와 약 +5 kV 사이의 DC 전압 바이어스를 기관 홀더(21)에 공급할 수 있는 DC 전압 발생기(35)를 더 포함한다.
- [0047] 플라즈마 노출 동안에, 플라즈마 가스 공급 유닛(30)을 사용하여 플라즈마 가스, 예를 들어 H<sub>2</sub> 가스 및 선택적으로 Ar 가스가 플라즈마 프로세싱 챔버(20)로 도입될 수 있다. 한편, 프로세스 가스는 프로세스 가스 공급 유닛(40)을 사용하여 플라즈마 프로세싱 챔버(20)로 도입될 수 있다.
- [0048] 표면 전처리를 사용한 선택적 막 퇴적 방법이 다양한 실시예에 개시되어 있다. 본 발명의 실시예들에 대한 전술한 설명은 예시 및 설명의 목적으로 제시되어 있다. 본 발명을 개시된 정확한 형태로 제한하거나 포괄하고자 하

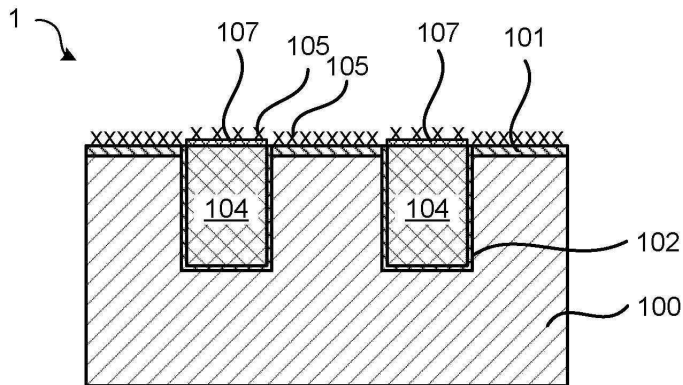
는 것은 아니다. 이 설명 및 이하의 청구범위는 설명의 목적만을 위하여 사용된 용어를 포함하며, 이는 제한적으로 해석되지 않는다. 당업자는 상기 교시를 고려하여 많은 수정 및 변형이 가능함을 알 수 있다. 당업자는 도면들에 도시된 다양한 구성 요소들에 대한 다양한 등가 조합 및 대체물을 인식할 것이다. 따라서, 본 발명의 범위는 이 상세한 설명에 의해서가 아니라 오히려 본 명세서에 첨부된 청구항들에 의해 제한되는 것으로 의도된다.

도면

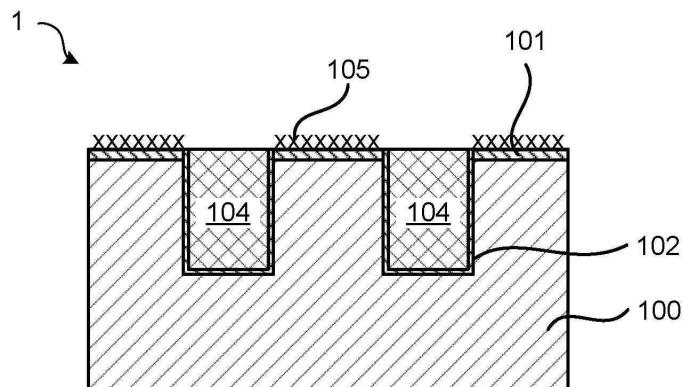
도면1a



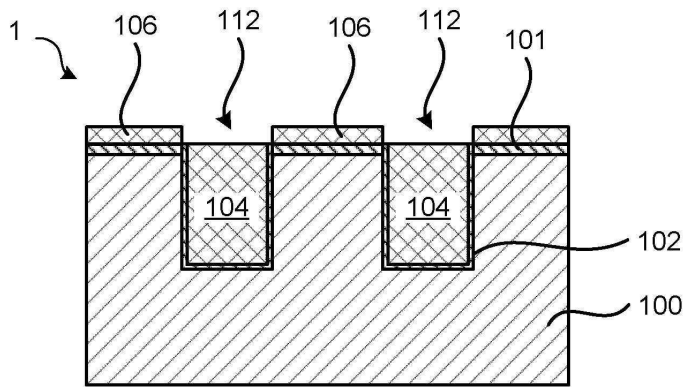
도면1b



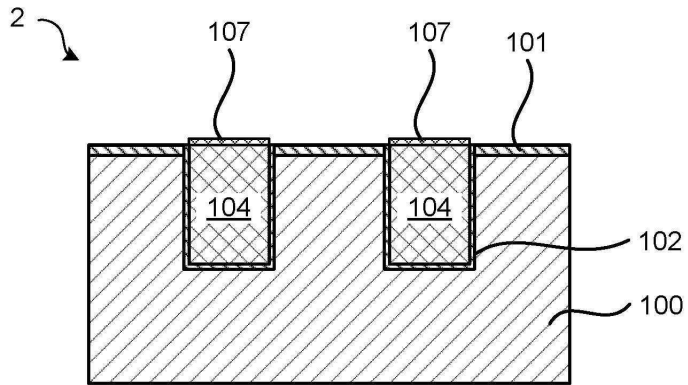
도면1c



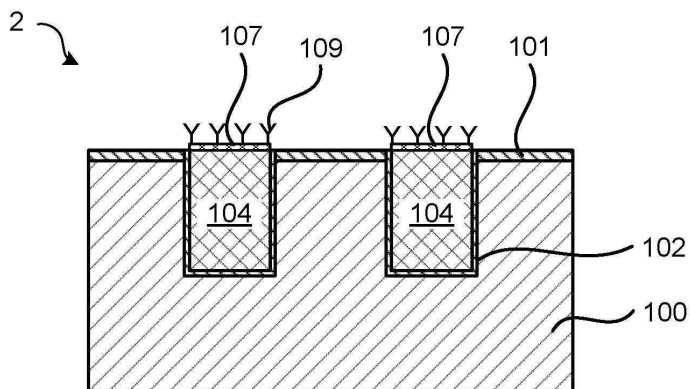
도면1d



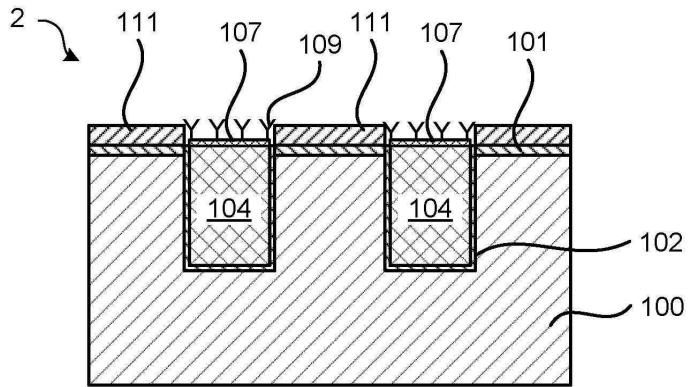
도면2a



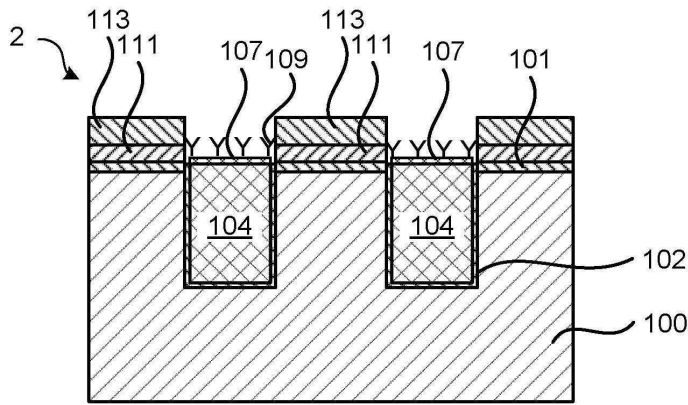
도면2b



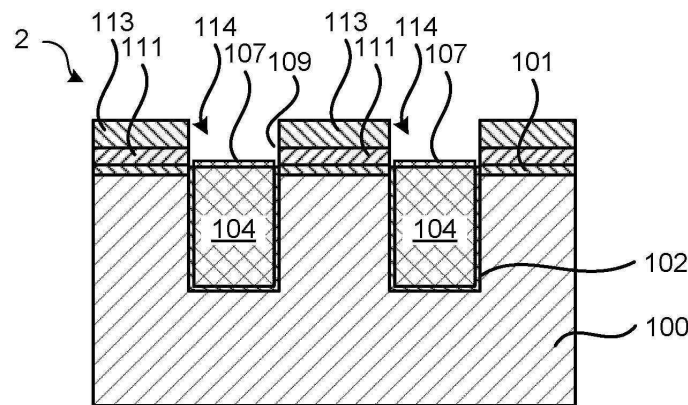
도면2c



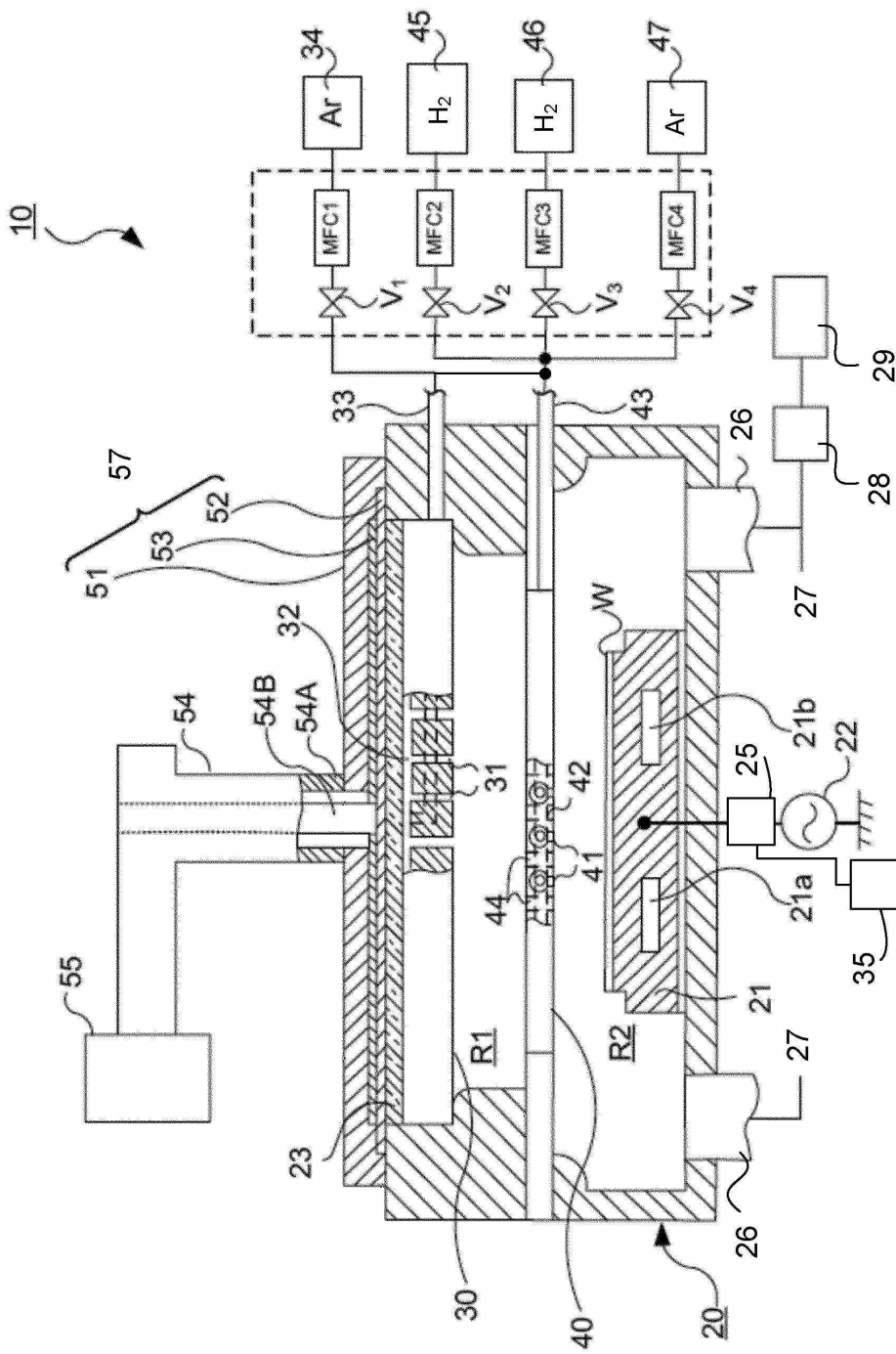
도면2d



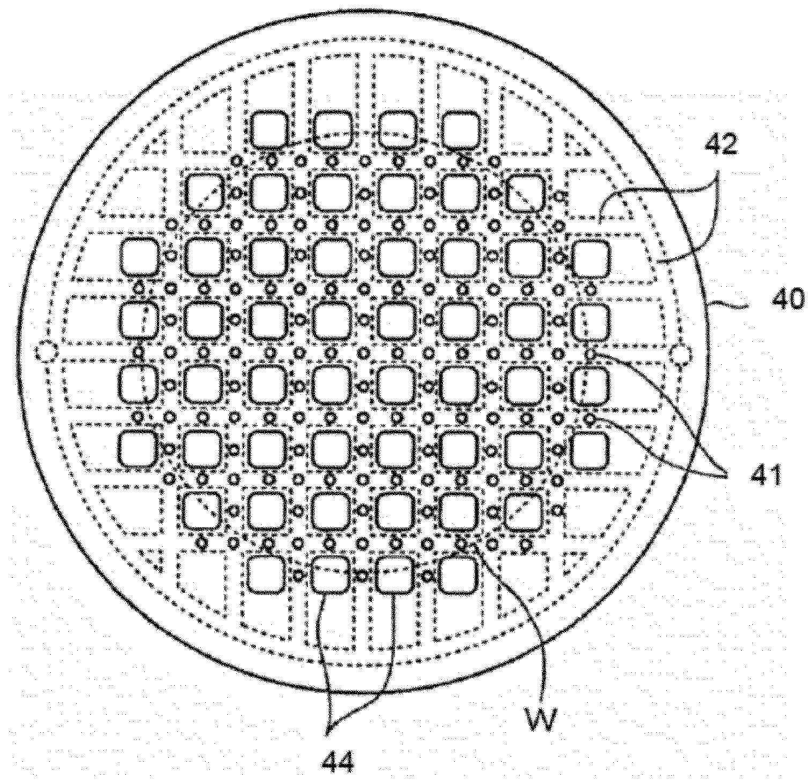
도면2e



도면3



도면4



도면5

