



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년08월01일  
 (11) 등록번호 10-1052707  
 (24) 등록일자 2011년07월25일

(51) Int. Cl.

H01L 21/027 (2006.01) G03F 7/42 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7024226

(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년06월15일

심사청구일자 2009년06월03일

(85) 번역문제출일자 2005년12월16일

(65) 공개번호 10-2006-0010845

(43) 공개일자 2006년02월02일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/019054

(87) 국제공개번호 WO 2004/111727

국제공개일자 2004년12월23일

(30) 우선권주장

10/462,830 2003년06월17일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP2001308078 A

JP2002158210 A

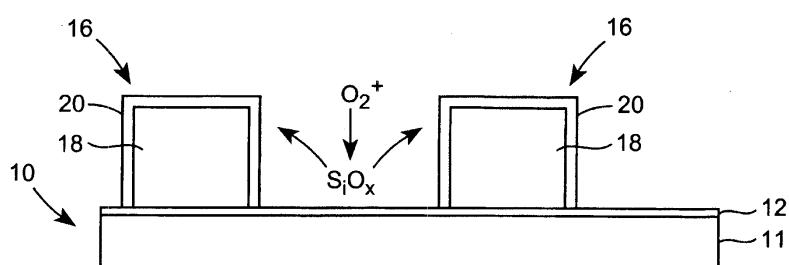
KR1019990070021 A

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 부경호

**(54) 기판으로부터 포토레지스트를 제거하는 방법****(57) 요 약**

무기층의 위에 위치하는 유기 포토레지스트 상의 탄소 리치층을 제거하는 방법으로서, 탄소 리치층을 효과적으로 에칭하는 플라즈마를 생성하기 위해  $y \geq x$  및  $z \geq 0$  인  $CxHyFz$  와, (i) 산소 함유 가스 및 (ii)  $CxHyFz$  와 상이한 수소 함유 가스 중 하나 이상을 포함하는 프로세스 가스를 이용할 수 있다. 탄소 리치층은 벌크 포토레지스트를 제거하기 위하여 이용되는 챔버와 동일한 프로세싱 챔버에서 제거될 수 있거나, 또는 다른 방법으로 상이한 프로세싱 챔버에서 제거될 수 있다.

**대 표 도 - 도1**

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

플라즈마 반응기의 플라즈마 프로세싱 챔버 내에 기판을 위치시키는 단계로서, 상기 기판은 무기층 및 상기 무기층 상에 위치되는 유기 포토레지스트를 포함하며, 상기 유기 포토레지스트는 별크 포토레지스트 상에 위치되는 탄소 리치층 (carbon-rich layer) 을 포함하는, 상기 기판을 위치시키는 단계;

상기 플라즈마 프로세싱 챔버에  $CxHyFz$  (여기서,  $y \geq x$  및  $z > 0$  임) 와 산소 함유 가스를 포함하는 프로세스 가스를 공급하는 단계로서, 상기 프로세스 가스는 상기  $CxHyFz$  와는 상이한 수소 함유 가스를 포함하지 않는, 상기 프로세스 가스를 공급하는 단계;

상기 프로세스 가스로부터 플라즈마를 생성하는 단계; 및

상기 무기층에 대해 상기 탄소 리치층을 선택적으로 에칭하는 단계를 포함하는, 기판상의 유기 포토레지스트의 에칭 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 프로세스 가스는, 체적당 (i) 5 % 내지 30 % 의 상기  $CxHyFz$ , 및 (ii) 95 % 내지 70 % 의 상기 산소 함유 가스를 포함하는, 기판상의 유기 포토레지스트의 에칭 방법.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기  $CxHyFz$  는  $CH_3F$  인, 기판상의 유기 포토레지스트의 에칭 방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 리치층의 에칭 레이트는  $4000 \text{ \AA/min}$  내지  $6000 \text{ \AA/min}$  이며,

상기 탄소 리치층을 에칭하는 동안, 상기 무기층의 두께는  $5 \text{ \AA}$  미만만큼 감소되는, 기판상의 유기 포토레지스트의 에칭 방법.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 산소 함유 가스는  $O_2$  인, 기판상의 유기 포토레지스트의 에칭 방법.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 리치층을 에칭하는 동안, 상기 기판에 외부 RF 바이어스를 인가하는 단계를 더 포함하는, 기판상의 유기 포토레지스트의 에칭 방법.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 리치층을 에칭하는 동안, 상기 기판을  $150^\circ\text{C}$  미만의 온도로 유지하는 단계를 더 포함하는, 기판상의 유기 포토레지스트의 에칭 방법.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

광 방출을 이용하여, 상기 탄소 리치층의 제거의 종점 (endpoint) 을 검출하는 단계를 더 포함하는, 기판상의 유기 포토레지스트의 에칭 방법.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 리치층은 이온 주입층인, 기판상의 유기 포토레지스트의 에칭 방법.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 무기층은 실리콘 함유층인, 기판상의 유기 포토레지스트의 에칭 방법.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 리치층을 에칭한 후에, 상기 플라즈마 프로세싱 챔버로부터 상기 기판을 제거하고 애싱 챔버 (ashing chamber) 내에 상기 기판을 위치시키는 단계;

상기 애싱 챔버에 산소를 함유하는 애싱 가스를 공급하는 단계;

상기 애싱 가스로부터 플라즈마를 생성하는 단계; 및

상기 벌크 포토레지스트를 에칭하는 단계를 더 포함하는, 기판상의 유기 포토레지스트의 에칭 방법.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 애싱 가스는  $O_2$  또는  $H_2O$  증기를 포함하고,

상기 벌크 포토레지스트을 에칭하는 동안 상기 기판은 200 °C 내지 280 °C 의 온도에서 유지되는, 기판상의 유기 포토레지스트의 에칭 방법.

#### 청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 플라즈마 반응기는 유도 결합형 플라즈마 반응기이며,

평면 안테나가 유전 부재를 통하여 상기 플라즈마 프로세싱 챔버에 RF 에너지를 유도 결합하고,

상기 기판은 상기 유전 부재와 대향하여 상기 플라즈마 프로세싱 챔버 내에 위치되는, 기판상의 유기 포토레지스트의 에칭 방법.

#### 청구항 14

삭제

#### 청구항 15

삭제

#### 청구항 16

삭제

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

제 11 항에 있어서,

상기 벌크 포토레지스트를 상기 플라즈마 프로세싱 챔버 내에서 에칭하는 단계를 더 포함하는, 기판상의 유기 포토레지스트의 에칭 방법.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

제 1 항에 있어서,

상기 플라즈마 반응기는 유도 결합형 플라즈마 반응기이며, 상기 기판은 용량성 RF 바이어스가 인가되는, 기판상의 유기 포토레지스트의 에칭 방법.

청구항 32

제 6 항에 있어서,

상기 인가된 RF 바이어스 및 상기 플라즈마를 생성은 각각 이온 플럭스 및 이온 에너지를 독립적으로 제어하기

위하여 제어되는, 기판상의 유기 포토레지스트의 에칭 방법.

### 청구항 33

삭제

### 청구항 34

삭제

### 청구항 35

삭제

### 청구항 36

삭제

## 명세서

### [0001] 배경 기술

플라즈마 프로세싱 장치는 플라즈마 에칭, 물리적 기상 증착, 화학적 기상 증착 (CVD), 이온 주입, 및 레지스트 제거를 포함하는 프로세스에 이용된다.

포토레지스트 재료는, 재료를 패터닝하기 위하여 플라즈마 프로세스 동작에 이용된다. 시중에서 입수 가능한 포토레지스트는 폴리머 재료와, 다른 무기 및 유기 재료와의 혼합물이다. 포토레지스트를 기판에 도포하고, 이 패터닝된 마스크를 통해 방사선을 통과시켜, 레지스트층 상에 패턴을 전사한다. 포토레지스트는 크게 네거티브형 (negative working) 레지스트 및 포지티브형 (positive working) 레지스트의 분류로 나누어지며, 각각 네거티브 이미지와 포지티브 이미지를 생성한다. 현상 후에는, 포토레지스트에 패턴이 존재 한다. 패터닝된 포토레지스트를 이용하여, 기판상에 재료를 성막하거나 또는 기판 내에 재료를 주입할 뿐 아니라 에칭에 의해 기판에 파쳐를 정의할 수 있다.

### [0004] 발명의 요약

기판상에서 유기 포토레지스트를 에칭하는 방법을 제공한다. 이 방법은 기판에 대해 포토레지스트를 선택적으로 에칭할 수 있다.

기판상에서 유기 포토레지스트를 에칭하는 방법의 바람직한 실시형태는, 무기층 및 이 무기층 상에 위치되는 유기 포토레지스트를 포함하며, 그 유기 포토레지스트는 벌크 포토레지스트 상에 위치되는 탄소 리치층을 포함하는 기판을 플라즈마 프로세싱 챔버 내에 위치시키는 단계;  $CxHyFz$  (여기서,  $y \geq x$  및  $z \geq 0$ ) 및 (i) 산소 함유 가스 및 (ii)  $CxHyFz$  와 상이한 수소 함유 가스 중 하나 이상을 포함하는 프로세스 가스를 프로세싱 챔버에 공급하는 단계; 프로세스 가스로부터 플라즈마를 생성하는 단계; 및 무기층에 대해 탄소 리치층을 선택적으로 에칭하는 단계를 포함한다.

벌크 포토레지스트는 탄소 리치층을 에칭하는데 이용되는 동일한 플라즈마 프로세싱 챔버 내에서 에칭될 수 있다. 이와 다르게, 벌크 포토레지스트는 애싱 챔버에서 에칭될 수 있다. 벌크 포토레지스트는 탄소 리치층을 제거하기 위하여 이용되는 화학물과는 상이한 화학물을 이용하여 에칭되는 것이 바람직하다.

기판상의 유기 포토레지스트를 에칭하는 방법의 다른 바람직한 실시형태는,  $CH_3F$ , 및 (i) 산소 함유 가스와 (ii)  $CH_3F$  와는 상이한 수소 함유 가스 중 하나 이상을 포함하는 프로세스 가스를 플라즈마 프로세싱 챔버에 공급하는 단계; 프로세스 가스로부터 플라즈마를 생성하는 단계; 및 기판에 외부 RF 바이어스를 인가하면서 기판 상의 무기층에 대해 기판상의 탄소 리치층을 선택적으로 에칭하는 단계를 포함한다.

## [0009] 도면의 간단한 설명

도 1 은 기판에 RF 바이어스를 인가하면서 100% O<sub>2</sub> 또는 H<sub>2</sub>O 증기로부터 생성된 플라즈마를 이용하여 실리콘 기판상에 위치된 포토레지스트 상에 형성되는 이온 주입된 탄소 리치층을 제거하기 위한 프로세스를 개략적으로 도시한다.

도 2 는 100 % O<sub>2</sub> 또는 H<sub>2</sub>O 증기를 이용하여 RF 바이어스된 플라즈마 소스에서 유기 포토레지스트를 에칭한 후 주입 후의 (post-implant) 기판의 표면 상에 존재하는 통상의 잔류물을 나타내는 SEM (scanning electron microscope) 사진이다.

도 3 은 기판으로부터 포토레지스트를 제거하는 방법의 실시형태를 수행하기 위하여 이용될 수 있는 예시적인 유도 결합형 플라즈마 반응기를 도시한다.

도 4 는 기판으로부터 포토레지스트를 제거하는 방법의 실시형태를 수행하기 위하여 이용될 수 있는 예시적인 평행판 플라즈마 반응기를 도시한다.

도 5 는 기판에 RF 바이어스를 인가하면서 CH<sub>3</sub>F 와 O<sub>2</sub> 또는 H<sub>2</sub>O 증기를 함유하는 프로세스 가스로부터 생성되는 플라즈마를 이용하여 실리콘 기판상에 위치되는 유기 포토레지스트 상에 형성된 이온 주입된 탄소 리치층을 제거하기 위한 프로세스를 개략적으로 도시한다.

도 6 은 CH<sub>3</sub>F 및 O<sub>2</sub> 를 함유하는 프로세스 가스를 이용하여 RF 바이어스된 플라즈마 소스에서 포토레지스트를 제거한 후 주입 후의 웨이퍼의 표면을 도시하는 SEM 사진이다.

## [0016] 발명의 상세한 설명

집적 회로 (IC) 에서, 이온 주입, 장치 형태의 축소, 이온 주입 에너지 및 도즈의 증대, 및 새로운 재료를 이용하는 제조 프로세스는 잔류물이 없는 디바이스를 제조하는 것을 상당히 어렵게 만든다. 에칭 및 애싱 프로세스로부터 잔존하는 잔류물은 제조 수율을 감소시키는 바람직하지 못한 전기 효과 및 부식을 생성할 수 있다.

196 번째 Meeting of Electrochemical Society, E. Pavel 의 "Combining Microwave Downstream and RF Plasma Technology for Etch and Clean Applications" (1999 년 10 월) 를 참조.

플라즈마 에칭과 반응성 이온 에칭 (RIE; reactive ion etching) 및 이온 주입과 같은 플라즈마 프로세싱 기술에서, 기판의 선택 영역이 이온과 자유 라디컬에 노출되는 것을 보호하기 위하여 기판상에 포토레지스트를 도포 한다. 유기 폴리머 조성물은 이러한 레지스트 애플리케이션을 위하여 발전되고 있다.

기판이 에칭, 이온 주입 등에 의해 프로세싱된 후, 하부 기판으로부터 포토레지스트를 제거하거나 "스트립 (stripped)" 한다. 포토레지스트 스트립 프로세스는, 기판 표면을 임의의 잔존하는 폴리머 필름 또는 레지스트 재료가 없이 가능한 한 청결한 상태가 되도록 하는 것이 바람직하다. 습식 및 건식 스트립 기술이 포토레지스트를 제거하는데 이용될 수 있다. 습식 스트립 기술은 유기용매 또는 산을 함유하는 용액을 이용한다. 건식 스트립 (또는 "애싱") 기술은 포토레지스트 제거에 산소 플라즈마를 이용한다.

이온 주입 제조 기술을 이용하여 기판의 영역을 불순물로 도프함으로써 기판의 전기 특성을 변화시킨다. 이온 주입은 도핑 원자의 소스로서 이용될 수 있으며, 또는 기판 내의 상이한 조성물의 영역에 도입하기 위해 이용될 수 있다. 이온 주입 시, 이온은 충분히 높은 전압에서 가속화되어 기판 표면을 원하는 깊이로 관통한다. 가속 전압을 증가시키는 것은 불순물의 농도 피크의 깊이를 증가시킨다.

주입을 원치 않는 기판의 영역은 포토레지스트로 보호된다. 그러나, 주입 도중에 포토레지스트가 변형되고, 통상의 (주입되지 않은) 포토레지스트보다 주입 이후에 제거되기 더욱 어렵게 된다. 특히, 주입된 이온은 포토레지스트의 영역을 순상시킴으로써, 표면 근방의 (near surface) C-H 결합을 파괴하고, 탄소-탄소 단일 및 이중 결합을 형성한다. 그 결과, 거칠고, 가교결합된 주입된 포토레지스트의 탄소 리치 또는 "탄화" 층 (또는, "스킨 (skin)"이나 "크러스트 (crust)") 은 별도의 하부 벌크 포토레지스트를 캡슐화한다. 탄소 리치층의 두께는 주입 종, 전압, 도즈 및 전류의 함수이다. 탄소 리치층은 일반적으로 약 200 Å 내지 약 2000 Å 의 두께를 갖는다. MICRO 71 페이지, A. Kirkpatrick 등의 "Eliminating heavily implanted resist in sub-0.25- $\mu\text{m}$  devices" (1998년 7월/8월) 참조. E. Pavel 에 따르면, 주입 도즈와 에너지가 증가함에 따라, 주입된 포토레지스트는 보다 더욱 제거하기 어렵게 될 수 있다.

- [0022] 또한, 포토레지스트의 이온 충돌을 발생시키는 이온 주입 기술과 다른 플라즈마 프로세싱 기술 중에서, 탄소 리치층이 유기 포토레지스트 내에 형성될 수 있다.
- [0023] 산소 플라즈마 애싱 기술은 오직 약  $500 \text{ \AA/min}$  이하의 저속으로만 탄소 리치층을 제거할 수 있다. 이러한 기술의 애칭 메커니즘은 포토레지스트 내에서 탄화수소와 산소 원자가 라디칼 반응하여  $\text{H}_2\text{O}$  와  $\text{CO}_2$  를 생성하는 것이다.
- [0024] 외부 바이어스를 기판에 인가하여 가교결합된 층의 제거 속도를 향상시킬 수 있다는 것을 알게 되었다. 인가된 바이어스는 탄소 리치층에 에너지를 제공하여 탄소 단일 결합을 파괴시킴으로써, 이에 따라 산소 라디컬과의 반응을 증대시킨다.
- [0025] 그러나, 포토레지스트 제거를 개선시키기 위해 기판에 외부 바이어스를 인가하는 것은 소망하지 않는 영향을 생성할 수 있다는 것을 알게 되었다. 도 1은 이온 주입된 기판 (10) 으로부터 유기 포토레지스트를 제거하는 프로세스를 개략적으로 도시한다. 기판 (10) 은 이온 주입되는 실리콘 (11) 과 얇은 상부 무기층 (12) (예를 들어,  $\text{SiO}_x$  와 같은 실리콘 함유층) 을 포함한다. 무기층 (12) 위에 도포되는 포토레지스트 (16) 는 벌크 포토레지스트 (18) 및 이온 주입 프로세스에 의해 형성되는 상부 탄소 리치층 (20) 을 포함한다. 포토레지스트 (16) 간격은 기판 (10) 상에서 약  $0.25 \mu\text{m}$  이하이다. 바이어스된 시스템에서, 여기된 (*energeric*)  $\text{O}_2^+$  이온은 무기층 (12) 의 스퍼터링을 유발할 수 있다. 무기층 (12) 의 스퍼터링은 통상의 프로세스 사양에 대해 탄소 리치층 (20) 과 벌크 포토레지스트 (18) 의 제거 시 무기 재료 (예를 들면, 옥사이드) 손실의 최대량이 약  $2 \text{ \AA}$  미만이기 때문에 바람직하지 않다. 탄소 리치층 (20) 은 통상적으로 약 200 내지 약 2000  $\text{\AA}$  의 두께를 가질 수 있으며, 벌크 포토레지스트 (18) 는 통상적으로 약 수천  $\text{\AA}$  의 두께를 가질 수 있다. 또한, 스퍼터링된 무기 재료는 기판 및 포토레지스트 상에 재증착될 수 있으므로, 유기 및 무기 잔류물이 세정 후 기판상에 존재하는 결과를 초래한다. 도 2 는 100 % 의  $\text{O}_2$  및  $\text{H}_2\text{O}$  증기를 이용하여 RF 바이어스된 플라즈마 소스에서의 포토레지스트 애싱 후, 기판상에 포토레지스트가 존재하는 영역에서 주입 후의 웨이퍼의 표면상에 존재하는 잔류물을 나타내는 SEM 사진이다.
- [0026] 탄소 리치층 제거를 위하여 기판에 바이어스 전압을 인가할 때 다른 바람직하지 못한 영향은, 플라즈마의 산소 이온이 충분하게 높은 에너지를 가짐으로써 얇은 무기층을 관통하여 하부 실리콘을 산화시킬 수도 있다는 것이다.
- [0027] 전술한 발견을 고려하여,  $\text{CxHyFz}$  (여기서,  $y \geq x$  및  $z \geq 0$ ) 를 함유하는 프로세스 가스를 유기 포토레지스트 애칭 프로세스에 이용하여 무기 재료를 제거할 수 있으며, 바람직하게는 무기 재료를 제거, 스퍼터링 및 재증착할 뿐 아니라 성장시킬 수 있다. 무기 재료는 예를 들어 실리콘 함유 재료 (예를 들어,  $\text{Si}$ ,  $\text{SiO}_x$  [예를 들어,  $\text{SiO}_2$ ],  $\text{SixNy}$  [예를 들어,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ],  $\text{SixOyNz}$  등) 및  $\text{HfO}$  일 수 있다. 포토레지스트는 실리콘,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  등을 함유하는 다양한 기판 재료에 존재할 수 있다.
- [0028] 더욱 상세하게, 벌크 포토레지스트 상에 위치된 탄소 리치층을 제거하기 위한 바람직한 프로세스 가스는  $\text{CxHyFz}$  가스 (여기서,  $y \geq x$  및  $z \geq 0$ ), 예를 들어,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  및  $\text{CH}_3\text{F}$ , 바람직하게는  $\text{CH}_3\text{F}$  와,  $\text{CxHyFz}$  가스와는 상이한 수소 함유 가스와 산소 함유 가스 중 하나 이상을 포함한다. 또한, 프로세스 가스는  $\text{N}_2$  와 같이 선택적으로 다른 가스를 하나 이상 포함할 수 있다. 또한, 프로세스 가스는  $\text{Ar}$  또는  $\text{He}$  등과 같은 하나 이상의 비활성 캐리어 가스를 포함할 수 있다.
- [0029] 산소 함유 가스는 바람직하게는  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  증기 또는 그 혼합물이다. 수소 함유 가스는  $\text{H}_2$  등이 될 수 있다. 가스 혼합물은 바람직하게는, 체적당 약 5 % 내지 약 30 % 의  $\text{CxHyFz}$  (여기서,  $y \geq x$  및  $z \geq 0$ ) 와, 약 95 % 내지 약 70 % 의 산소 함유 가스 및 수소 함유 가스 중 하나 이상의 가스, 및 임의의 선택적인 가스를 함유한다. 보다 바람직하게는, 가스 혼합물은 약 10 % 이상의  $\text{CxHyFz}$  (여기서,  $y \geq x$  및  $z \geq 0$ ) 를 포함하며, 나머지는 산소 함유 가스, 수소 함유 가스 또는 그 혼합물과 선택적인 가스를 포함한다.
- [0030] 또한, 가스 혼합물 내의  $\text{CxHyFz}$  의 체적 % 를 특정 체적% 이상으로 증가시키는 것은, 무기층의 궁극적인 제거 (즉, 무기층의 감소된 두께) 보다는 무기층 상의 탄소 함유 필름의 성막을 초래할 수 있다. 그러나, 가스 혼합물 내의  $\text{CxHyFz}$  체적 % 는 하부 기판에 불소가 포함되는 것을 회피하도록 충분히 낮은 것이 바람직하다.

- [0031] 또한, H<sub>2</sub> 를 수소 함유 가스로서 이용할 때 탄소 리치층이 연화되어 이 층의 예칭에 의한 제거가 보다 용이하게 된다는 것을 알게 되었다.
- [0032] 또한, CH<sub>3</sub>F 를 포함하는 프로세스 가스가 이용되어 무기층에 대해 적절하게 높은 예칭 레이트로 그리고 적절하게 높은 예칭 레이트 선택도를 통해 탄소 리치층을 제거할 수 있다. 예를 들면, CH<sub>3</sub>F 및 O<sub>2</sub> 를 함유하는 프로세스 가스 혼합물을 이용하여, 약 30 초 이하에서 2000 Å 의 두께 (즉, 적어도 약 4000 Å/min 의 예칭 레이트), 바람직하게는 약 20 초 이하에서 2000 Å 의 두께 (즉, 적어도 약 6000 Å/min 의 예칭 레이트)를 갖는 탄소 리치층, 다시 말해 약 4000 Å/min 에서 약 6000 Å/min 의 예칭 레이트로 탄소 리치층을 제거할 수 있다. 약 200 Å 내지 약 2000 Å 의 두께를 갖는 탄소 리치층의 제거 동안, 플라즈마가 노출된 무기층의 약 5 Å 미만, 바람직하게는 약 2 Å 미만을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0033] 탄소 리치층을 제거할 수 있는 다른 가스는 CF<sub>4</sub> 및 CHF<sub>3</sub> 을 포함한다. 그러나, 이러한 가스들은 무기층 (예를 들어, SiO<sub>x</sub> 층)에 대해 선택적이지 않다. 따라서, 이러한 가스들은 탄소 리치층의 제거 시 무기층의 허용량 보다 많이 제거할 수도 있기 때문에, 이러한 가스들은 무기층에 대한 선택성을 필요로 하는 포토레지스트 제거 프로세스에 이용되기에 바람직하지 않다.
- [0034] 포토레지스트는 임의의 적절한 유기 폴리머 조성물일 수 있다. 예를 들면, 포토레지스트 조성물은 노볼락계, 또는 폴리스티렌 성분 등의 수지를 포함할 수 있다.
- [0035] 유기 포토레지스트를 제거하기 위해, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub> (여기서, y ≥ x 및 z ≥ 0) 를 포함하고 바람직하게는 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub> 와는 상이한 수소 함유 가스와 산소 함유 가스 중 적어도 하나를 또한 포함하는 프로세스 가스가 여기되어 플라즈마를 생성한다.
- [0036] 플라즈마 프로세싱 챔버 외부의 도전형 코일에 무선 주파수 (RF) 를 인가하여, 프로세스 가스로부터 플라즈마가 생성되는 것이 바람직하다. 웨이퍼는 플라즈마 생성 영역에 위치되는 것이 바람직하다.
- [0037] 플라즈마 반응기는 유도 결합형 플라즈마 반응기인 것이 바람직하다. 기판으로부터 포토레지스트를 제거하는 방법의 실시형태는 도 3 에 도시된 반응기 (100) 와 같이 유도 결합형 플라즈마 반응기에서 수행될 수 있다. 반응기 (100) 는 배기구 (104) 에 연결된 진공 펌프에 의해 원하는 진공 압력으로 유지되는 내부 (102) 를 포함한다. 가스 공급부 (106) 로부터 유전 윈도우 (110) 의 하부 주변에서 연장하는 플리넘 (108; plenum) 에 가스를 공급함으로써 샤큐헤드 장치에 프로세스 가스가 공급될 수 있다. RF 에너지를 RF 소스 (112) 로부터, 반응기 (100) 상부 상의 유전체 윈도우 (110) 외부에 배치되는 1 회 이상의 권선수를 갖는 평면형 나선 코일과 같은, 외부 RF 안테나 (114) 로 공급함으로써, 내부 (102) 에 고밀도 플라즈마가 생성될 수 있다.
- [0038] 반응기 (100) 의 내부 (102) 에 기판 지지체 (118) 상에 반도체 웨이퍼와 같은 기판 (116) 이 지지된다. 기판 지지체 (118) 는 정전체 (120) 과 같은 척킹 장치를 포함할 수 있으며, 기판 (116) 은 유전체 포커스링 (122) 으로 둘러싸일 수 있다. 척 (120) 은 기판 (116) 의 플라즈마 프로세싱 동안 기판에 RF 바이어스를 인가하기 위한 RF 바이어스 전극을 포함할 수 있다. 가스 공급부 (106) 에 의해 공급되는 프로세스 가스는 유전체 윈도우 (110) 와 하부 가스 분배판 (124) 사이의 채널을 통하여 흐르며, 이 분배판 (124) 의 가스 배기 구를 통하여 내부 (102) 에 유입될 수 있다. 반응기는 또한 분배판 (124) 으로부터 연장하는 라이너 (liner, 126) 를 포함할 수 있다.
- [0039] 플라즈마 생성에 이용할 수 있는 예시적인 플라즈마 반응기는 램 리씨치 코포레이션의 2300 TCP 반응기이다. 플라즈마 반응기의 통상의 동작 조건은 다음과 같다 : 상부 전극 (코일) 으로 인가된 약 500 내지 약 1000 와트의 유도 전력, 약 15 내지 약 60 mTorr 의 반응 챔버 압력 및 약 200 내지 600 sccm 의 총 프로세스 가스 유량.
- [0040] 또한, 기판으로부터 포토레지스트를 제거하기 위한 방법의 실시형태는 도 4 에 도시된 반응기 (200) 와 같은 평행판 플라즈마 반응기에서 수행될 수 있다. 반응기 (200) 는 배기구 (205) 에 연결된 진공 펌프 (204) 에 의해 원하는 진공 압력으로 유지되는 내부 (202) 를 반응기의 벽에 포함한다. 가스 공급부 (206) 로부터 가스를 공급하여 프로세스 가스가 샤큐헤드 전극 (212) 으로 공급될 수 있다. RF 소스 (208, 210) 및 RF 소스 (214, 216) 로부터 RF 에너지를 샤큐헤드 전극 (212), 및 기판 지지체 (218) 의 척 (220) 의 하부 전극으로 공급하여, 내부 (202) 에 중간 밀도 플라즈마가 생성될 수 있다. 다른 방법으로, 샤큐헤드 전극 (212) 이 전기적으로 접지되고, 2 개의 상이한 주파수의 RF 에너지가 하부 전극으로 공급될 수 있다. 또한, 다른 용량

결합형 에칭 반응기는 샤큐헤드 또는 상부 전극에만, 또는 하부 전극에만 공급되는 RF 전력을 갖는 것과 같이 이용될 수 있다.

[0041] 탄소 리치층의 제거 동안 층의 파열을 방지하기 위하여, 기판은 기판 지지체 상에서 충분히 낮은 온도로 유지되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 포토레지스트 조성을 내의 용매가 가열에 의해 휘발될 때 탄소 리치층이 파열됨으로써, 기판상에 성막될 수도 있는 입자를 생성할 수도 있다. 이러한 탄소 리치층의 파열을 회피하기 위하여, 탄소 리치층의 에칭 동안 기판은 약 150 °C 미만의 온도, 보다 바람직하게는 약 20 내지 약 75 °C의 온도와, 약 500 mTorr 미만의 챔버 압력에서 유지되는 것이 바람직하다.

[0042] 탄소 리치층의 에칭 동안, 기판을 지지하는 기판 지지체에 제공되는 바이어스 전극을 통해 RF 바이어스가 기판에 인가되는 것이 바람직하다. RF 바이어스는 바람직하게는 용량성이다. 인가된 RF 바이어스 및 플라즈마의 생성은 독립적으로 제어 가능하여, 이온 에너지 및 이온 플럭스 각각을 독립적으로 제어하는 것이 바람직하다. RF 바이어스는 플라즈마 중의 이온을 가속하고 기판에 에너지를 부가하여, 탄소 리치층의 제거 레이트를 증가시킨다. 기판에 인가되는 RF 바이어스 전압은 바람직하게는 (접지에 대하여) 약 100 V 미만, 보다 바람직하게는 약 20 V 미만이다. 프로세스 가스 중의 불소와 기판에 인가된 RF 바이어스를 결합하여 이용하는 것은 매우 높은 레이트로 탄소 리치층을 제거하는데 효과적이며, 또한 기판상에 존재하는 무기 재료 (예를 들어, 옥사이드)에 높은 선택성을 제공한다는 것을 예상치 못하게 알게 되었다. 또한, 프로세스 가스에 포함되는 CxHyFz 의 주어진 체적%에서, 탄소 리치층의 에칭 동안 기판으로부터의 무기 재료 제거 레이트를 감소시키는 저 레벨로 RF 바이어스를 유지할 수 있다는 것을 알게 되었다.

[0043] 도 5 를 참조하면, 산소 함유 가스, 바람직하게는 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 증기 또는 그 혼합물을 포함하는 프로세스 가스로의 바람직하게 소량의 불소 첨가는, 기판상으로의 무기층 (12; 예를 들어, 옥사이드층)의 스퍼터링을 감소시키고, 만약 존재한다면, 스퍼터링된 무기 재료의 재증착을 감소시킬 수 있다는 것을 알게 되었다. 또한, 불소는 이온 주입 후의 포토레지스트 내부 또는 상부에 위치될 수도 있는 무기 재료의 제거에 기여할 수 있다.

[0044] 탄소 리치층을 에칭하기 위하여 이용되는 프로세스 가스로의 수소 첨가는 가교결합된 탄소와의 반응에 의해 에칭 레이트를 증가시킨다. 또한, 불소는 탄소 리치층 에칭 레이트를 개선시킬 수도 있다.

[0045] 탄소 리치층을 에칭하는데 이용되는 프로세스 가스로의 CH<sub>x</sub> 종의 첨가는, 패시베이션층 (22) 을, 옥사이드층 (12) 과 포토레지스트 (16) (도 5 참조) 상에 형성함으로써, 이온 유도된 옥사이드 성장 및 옥사이드 스퍼터링의 양을 감소시킨다.

[0046] 하부 벌크 포토레지스트가 노출되는 때를 결정할 수 있는 종점 (endpoint) 검출 기술을 이용하여, 에칭 프로세스 동안 탄소 리치층 (20)의 완전한 제거를 검출할 수 있다. 탄소 리치층 제거의 종점은 광방출 기술에 의해 결정되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 광방출 기술은 약 520 nm 의 파장에서 일산화탄소 (CO)로부터의 방출을 모니터링 할 수 있다. 탄소 리치층의 제거 동안, 낮은 에칭 레이트로 인하여 작은 CO 신호가 생성된다. 탄소 리치층이 개방되면, 노출된 하부 벌크 포토레지스트가 탄소 리치층보다 빠른 레이트로 에칭되고, 그 결과, CO 농도 및 대응 CO 신호가 증가된다.

[0047] 탄소 리치층의 제거 후, 하부의 벌크 포토레지스트는 상이한 포토레지스트 에칭 프로세스를 이용하여 제거되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 벌크 포토레지스트는 탄소 리치층 에칭 단계 동안 바람직하게 이용되는 온도 보다 높은 온도에서 산소 애싱에 의해 제거될 수 있다. 예를 들면, 기판 온도는 벌크 포토레지스트 에칭 단계 동안 약 200 °C 내지 약 280 °C 의 범위가 될 수 있다. 챔버 압력은 벌크 포토레지스트 제거 동안 약 500 mTorr 보다 큰 것이 바람직하다. 또한, 산소 애싱은 벌크 포토레지스트의 높은 제거 레이트를 달성할 수 있다. 예를 들어, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 플라즈마는 약 4 내지 약 6 microns/min 의 레이트로 벌크 포토레지스트를 제거 할 수 있다. 선택적 오버애싱 (over-ash) 단계를 또한 이용할 수 있다. 포토레지스트가 애싱됨에 따라, 포토레지스트에서의 휘발성 용매는 플라즈마 프로세싱 챔버로부터 배기될 수 있다.

[0048] 벌크 포토레지스트는 기판의 상류에서 생성되는 플라즈마를 이용하여 제거되는 것이 바람직하다. 벌크 포토레지스트 제거 단계는 탄소 리치층을 에칭하기 위해 이용되는 동일한 프로세싱 챔버내에서 수행될 수 있다. 다른 방법으로, 벌크 포토레지스트는 상이한 프로세싱 챔버에서의 에칭에 의해 제거될 수 있다. 즉, 기판은 탄소 리치층을 에칭한 후 프로세싱 챔버로부터 제거될 수 있으며, 벌크 포토레지스트를 에칭하기 위해 상이한 프로세싱 챔버내에 위치될 수 있다. 상이한 프로세싱 챔버를 이용하는 것은, 탄소 리치층의 제거 및 애싱 동안 기판 온도 및/또는 가스 화학물의 변경을 미연에 방지할 수 있다.

[0049] 탄소 리치층을 제거하기 위한 예시적인 프로세스 조건은 다음과 같다 : 약 90 mTorr 의 챔버 압력, 상부 전극 (코일)에 인가되는 약 1000 Watts 의 전력, 바이어스 전극에 인가되는 5 Watts 의 전력, 약 400 sccm 의 프로세스 가스 총 유량, 및 약 75 °C 의 기판 온도. 벌크 포토레지스트를 제거하기 위한 예시적인 프로세스 조건은 다음과 같다 : 약 1000 mTorr 의 챔버 압력, 플라즈마 소스에 인가되는 약 2500 Watts 의 전력, 약 4400 sccm 의 프로세스 가스 총 유량 및 약 220 °C 의 기판 온도.

[0050] 도 6 은 바람직한 실시형태에 따른 포토레지스트 제거 프로세스를 수행한 후 기판 표면에 대한 SEM 현미경 사진 (micrograph) 을 나타낸다. 기판에 약  $2 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup> 의 도즈량 및 40 keV 의 주입 에너지로 비소를 이온 주입하였다. 이 에칭 프로세스는 RF 바이어스를 기판에 인가하면서 O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>F 프로세스 가스를 이용하여 하부 벌크 포토레지스트 상에 형성된 탄소 리치층을 제거하는 단계, 및 다음으로 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 프로세스 가스를 이용하여 하부 벌크 포토레지스트를 제거하는 단계를 포함하였다. 도 6 에 나타낸 바와 같이, 포토레지스트가 완전하게 제거되어, 에칭 후의 잔류물이 웨이퍼 상에 존재하지 않는다. 또한, CH<sub>3</sub>F 첨가에 의해 탄소 리치층 제거 종점 시간이 현저하게 감소하였다. 어떠한 특별한 이론에 구속되지 않고, 이 결과는 탄소 리치층의 에칭 레이트를 개선시키는 프로세스 가스에 포함된 H (및 어쩌면 F) 때문인 것으로 추측된다.

#### 0051] 실시예

[0052] 실리콘 웨이퍼는 약  $2 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup> 의 도즈량 및 40 keV 의 주입 에너지로 비소가 이온 주입되어, 하부 벌크 포토레지스트 상에 탄소 리치층을 생성하였다. 하기의 표는, 탄소 리치층을 제거하기 위하여 플라즈마를 생성하는데 이용되는 O<sub>2</sub> 함유 프로세스 가스에 대한 CH<sub>3</sub>F 의 상이한 첨가 (체적% 기준)에 따른 실리콘 옥사이드, 벌크 포토레지스트 및 탄소 리치층에 대하여 구한 에칭 레이트를 나타낸다. 탄소 리치층의 스트립 동안, 5 watts 전력 레벨의 RF 바이어스가 기판에 인가되었다.

[0053] 공지된 두께를 갖는 주입되지 않은 유기 포토레지스를 프로세싱 챔버에 위치시키고, 이 포토레지스트를 부분적으로 스트립하여, 벌크 포토레지스트 에칭 레이트를 추정하였다. 벌크 포토레지스트 또한 주입되지 않은 재료이므로, 계산된 벌크 포토레지스트 에칭 레이트는, 주입된 탄소 리치층 하부에 위치되는 벌크 포토레지스트의 에칭 레이트에 근접한다. 탄소 리치층 두께를 스트립 전에 SEM 을 이용하여 측정하였다. 에칭의 엔드 포인트 시간을 측정하고 탄소 리치층의 두께 감소를 결정함으로써 탄소 리치층 에칭 레이트를 계산하였다.

**표 1**

%CH <sub>3</sub> F (체적%)	옥사이드 에칭 레이트 (Å/min)	벌크 포토레지스트 에칭 레이트 (Å/min)	탄소 리치층 에칭 레이트 (Å/min)
0.0	1	4174	1300
2.5	5	4742	
10.0	3	5642	2400
15.0	-1	5004	
30	-8	>6000	

[0055] 테스트 결과는, 옥사이드 에칭 레이트가 CH<sub>3</sub>F 의 소량 첨가로 증가하지만, CH<sub>3</sub>F 의 첨가량을 증가시키면 옥사이드 에칭 레이트가 감소한다는 것을 나타낸다. 옥사이드 제거 레이트는 프로세스 가스에 CH<sub>3</sub>F 를 2.5 체적% 를 초과하여 첨가함에 따라 감소된다. 벌크 포토레지스트 에칭 레이트는 CH<sub>3</sub>F 의 체적% 를 증가시킴으로써 증가한다. 탄소 리치층 에칭 레이트는 또한 CH<sub>3</sub>F 첨가에 의해 향상된다.

[0056] 테스트 결과는 CH<sub>3</sub>F 가 보호막의 역할을 하여 화학적 및/또는 물리적 충격으로부터 SiOx 표면을 보호한다는 프로세스 체제가 존재함을 입증한다. 옥사이드 에칭 레이트는, 무기층의 에칭을 정지하기 위해 무기층의 패시베이션에 충분히 큰 CH<sub>3</sub>F 퍼센트까지의 CH<sub>3</sub>F 의 첨가에 따라 증가시킨다. 어떠한 특정 이론에 구속되지 않고, 개선된 포토레지스트 에칭 레이트는 플라즈마 내에서의 H 및 F 라디칼의 존재로 인한 것으로 여겨진다.

[0057] 비교를 위하여, 10 % CF<sub>4</sub> (나머지 O<sub>2</sub>) 및 10 % CHF<sub>3</sub> (나머지 O<sub>2</sub>) 를 함유하는 가스 혼합물을 이용하여, 플라즈마

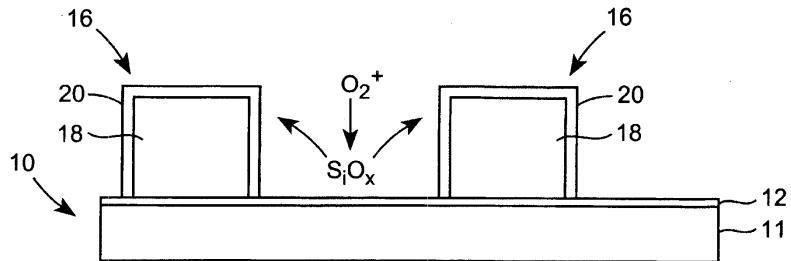
를 생성하고 이온 주입된 실리콘 웨이퍼로부터 별크 포토레지스트 상의 탄소 리치층을 제거하였다.  $\text{CF}_4$  를 함유하는 가스 혼합물에 대한 옥사이드 에칭 레이트는  $27 \text{ \AA/min}$  이었으며,  $\text{CHF}_3$  를 함유하는 가스 혼합물에 대한 옥사이드 에칭 레이트는  $15 \text{ \AA/min}$  이었다. 이러한 옥사이드 에칭 레이트는, 약  $5 \text{ \AA/min}$  의 최대 옥사이드 에칭 레이트를 갖는 경우, 특히 약  $2 \text{ \AA/min}$  미만의 최대 옥사이드 에칭 레이트를 갖는 경우와 같이, 엄격한 최대 옥사이드 제거 사양을 갖는 포토레지스트 제거 프로세스에 대해서는 너무 높다.

[0058]

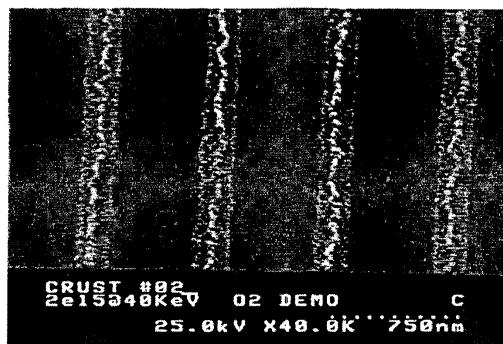
본 발명을 구체적인 실시형태를 참조로 하여 상세하게 설명하였으나, 첨부된 청구 범위의 범위에서 벗어나지 않는다면, 당업자는 다양한 변화 및 변형을 가할 수 있으며 등가물을 이용할 수도 있다.

## 도면

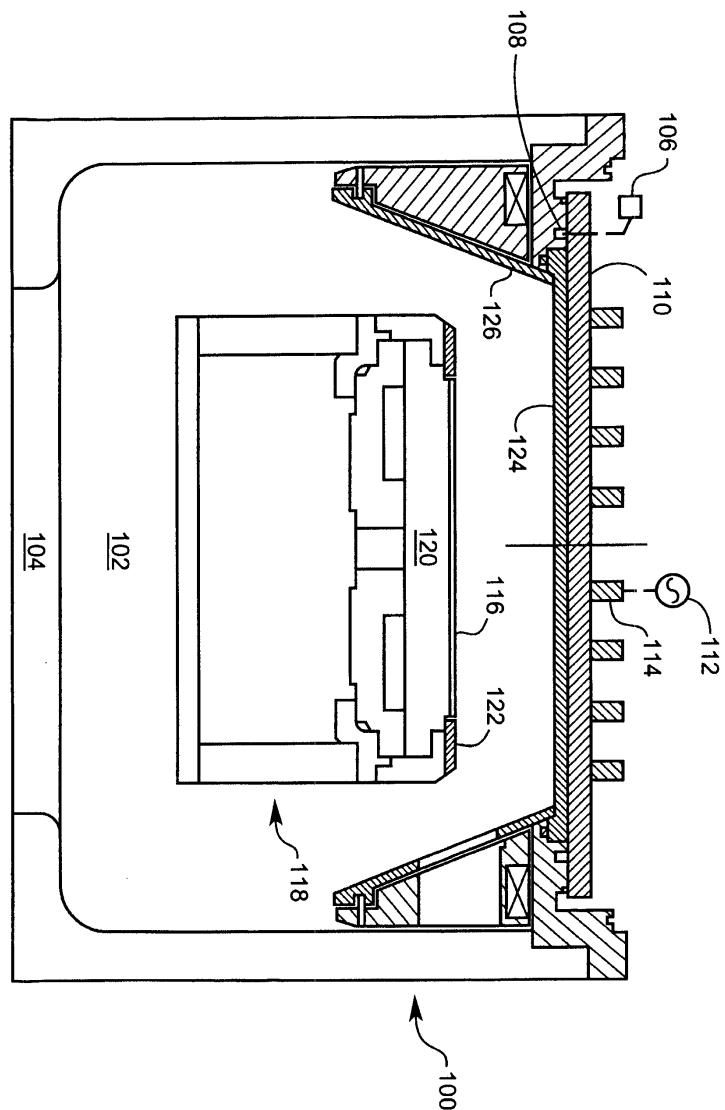
### 도면1



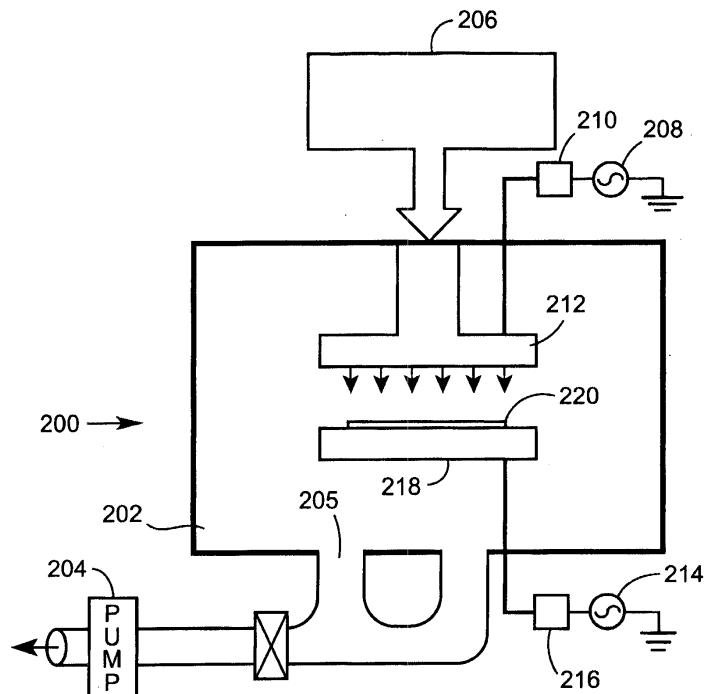
### 도면2



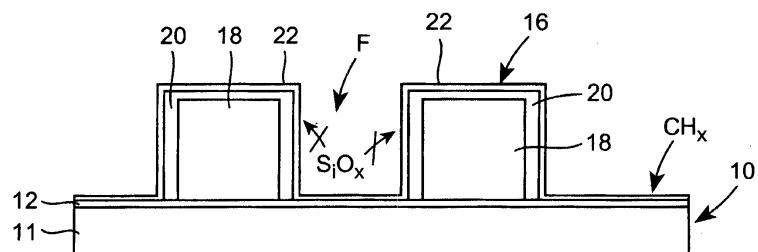
도면3



도면4



도면5



도면6

