



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년07월09일  
 (11) 등록번호 10-0969027  
 (24) 등록일자 2010년07월01일

(51) Int. Cl.

*G03F 7/16* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7016321

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년04월11일

심사청구일자 2008년03월24일

(85) 번역문제출일자 2004년10월12일

(65) 공개번호 10-2004-0111507

(43) 공개일자 2004년12월31일

(86) 국제출원번호 PCT/US2003/011012

(87) 국제공개번호 WO 2003/087936

국제공개일자 2003년10월23일

(30) 우선권주장

60/372,822 2002년04월12일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US6500605 B1

US20030036023 A1

US20020001929 A1

전체 청구항 수 : 총 41 항

심사관 : 김광철

(54) 세정 과정에서의 손상을 저감시키기 위한 다공질 유전체막의 처리 방법

**(57) 요약**

본 발명은 마이크로전자 소자 세정 공정 중에서의 손상을 저감시키기 위한 저-k 유전 재료 필름을 처리하는 장치, 방법 및 시스템을 개시한다. 본 발명은 마이크로전자 소자를 패시베이팅 공정으로 먼저 처리한 후, 세정 용액 공정에 의해 최소한의 유전 재료 손상을 갖는 고도의 선택성으로 다공질 저-k 유전 재료 필름을 세정한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (a) 저-k 유전 재료 표면을 초임계 실릴화제로 처리하여 패시베이팅된 저-k 유전 재료 표면을 형성하고,
- (b) 상기 저-k 유전 재료 표면을 초임계 실릴화제로 처리한 후, 초임계 실릴화제를 제거하고,
- (c) 상기 패시베이팅된 저-k 유전 재료 표면을 초임계 용매로 처리하고,
- (d) 상기 패시베이팅된 저-k 유전 재료 표면을 초임계 용매로 처리한 후, 초임계 용매를 제거하는 것을 포함하고,

상기 패시베이팅된 저-k 유전 재료 표면이 초임계 실릴화제 및 초임계 용매에 의해 적어도 부분적으로 패시베이팅되는, 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 초임계 실릴화제가 초임계  $\text{CO}_2$ , 및 유기기를 포함하는 소정량의 실릴화제를 포함하는, 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 유기기가 5개 이하의 탄소원자를 포함하는, 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 초임계 용매가 초임계  $\text{CO}_2$  및 산과 불화물의 혼합물을 포함하는, 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 산이 유기 산을 포함하는, 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

### 청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 산이 무기 산을 포함하는, 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 초임계 실릴화제가 하기 식의 구조를 갖는 실레인인, 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

$(\text{R}_1);(\text{R}_2);(\text{R}_3)\text{SiNH}(\text{R}_4)$

(상기 식에서,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ 은 독립적으로  $\text{H}$ , 알킬, 아릴, 프로필, 페닐,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  및  $\text{I}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고,  $\text{R}_4$ 는  $\text{H}$ , 알킬, 아릴, 프로필 및 페닐로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나  $(\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3)$ 일 수 있다)

### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 초임계 실릴화제가 담체 용매를 추가로 포함하는, 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

#### 청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 담체 용매가 N,N-다이메틸아세트아마이드(DMAC), 감마-뷰티롤아세톤(BLO), 다이메틸 셀록사이드(DMSO), 에틸렌 카보네이트(EC), N-메틸파롤리돈(NMP), 다이메틸파페리돈, 프로필렌 카보네이트 및 알콜로 이루어진 군으로부터 선택되는, 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 저-k 유전 재료 표면이 25 내지 200°C 범위의 온도에서 유지되는, 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 저-k 유전 재료 표면을 초임계 실릴화제로 처리하는 것이 저-k 유전 재료 표면 상에 초임계 실릴화제를 순환시키는 것을 포함하는, 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

#### 청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 저-k 유전 재료 표면을 초임계 용매로 처리하는 것이 저-유전 재료 표면 상에 초임계 용매를 순환시키는 것을 포함하는, 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

#### 청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 초임계 실릴화제가 700 내지 9,000 psi 범위 압력으로 유지되는, 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

#### 청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 저-k 유전 재료 표면을 초임계 용액으로 처리하기 전에 저-k 유전 재료 표면을 건조시키는 것을 추가로 포함하는 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

#### 청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 저-k 유전 재료 표면을 건조시키는 것이 저-k 유전 재료 표면을 초임계 이산화탄소를 포함하는 초임계 건조 용액으로 처리하는 것을 포함하는, 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

#### 청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 저-k 유전 재료 표면이 산화규소를 포함하는, 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

#### 청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 저-k 유전 재료 표면이 탄소-도핑된 산화물(COD), 스판-온 글라스(SOG) 및 불화 규소 유리(FSG)로 이루어진 군으로부터 선택된 재료를 포함하는, 저-k 유전 재료 표면의 처리 방법.

#### 청구항 18

- (a) 제 1 초임계 세정 용액을 사용하여 예청-후 잔류물을 유전성 표면으로부터 제거하고,
- (b) 상기 유전성 표면을 제 2 초임계 세정 용액에 존재하는 실릴화제로 처리하여 패시베이팅된 유전성 표면을 형성하고,
- (c) 상기 패시베이팅된 유전성 표면을 제 3 초임계 세정 용액에 존재하는 용매로 처리하는 것을 포함하는 유전성 표면의 처리 방법.

#### 청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 잔류물이 중합체를 포함하는, 유전성 표면의 처리 방법.

#### 청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 중합체가 포토레지스트 중합체인, 유전성 표면의 처리 방법.

#### 청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 포토레지스트 중합체가 반사 방지 염료를 포함하는, 유전성 표면의 처리 방법.

#### 청구항 22

제 18 항에 있어서,

상기 유전성 표면이 산화규소를 포함하는, 유전성 표면의 처리 방법.

#### 청구항 23

제 18 항에 있어서,

상기 유전성 표면이 저-k 유전 재료를 포함하는, 유전성 표면의 처리 방법.

#### 청구항 24

제 18 항에 있어서,

상기 유전성 표면이 탄소-도핑된 산화물(COD), 스핀-온 글라스(SOG) 및 불화 규소 유리(FSG)로 이루어진 군으로부터 선택된 재료를 포함하는, 유전성 표면의 처리 방법.

#### 청구항 25

제 18 항에 있어서,

예청-후 잔류물이 반사 방지 코팅을 포함하는, 유전성 표면의 처리 방법.

#### 청구항 26

제 18 항에 있어서,

상기 실릴화제가 유기규소 화합물을 포함하는, 유전성 표면의 처리 방법.

#### 청구항 27

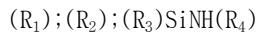
제 18 항에 있어서,

상기 용매가 초임계 CO<sub>2</sub>, 및 산과 불화물의 혼합물을 포함하는, 유전성 표면의 처리 방법.

#### 청구항 28

제 26 항에 있어서,

유기규소 화합물이 하기 식의 구조를 갖는 실레인인, 유전성 표면의 처리 방법.



(상기 식에서,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ 은 독립적으로 H, 알킬, 아릴, 프로필, 페닐, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되고,  $R_4$ 는 H, 알킬, 아릴, 프로필 및 페닐로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나  $(SiR_1R_2R_3)$ 일 수 있다)

### 청구항 29

- (a) 저-k 유전 재료의 연속 층을 침착시키고,
- (b) 상기 저-k 유전 재료의 연속 층 상에 포토레지스트 마스크를 형성하고,
- (c) 상기 저-k 유전 재료의 연속 층을 포토레지스트 마스크를 통해 패턴화함으로써 에칭-후 잔류물을 형성하고,
- (d) 에칭-후 잔류물 중 일부를 초임계 이산화탄소 및 패시베이팅제를 포함하는 초임계 용액을 이용하여 제거하고,
- (e) 잔존하는 에칭-후 잔류물을 산 및 불화물 용액을 포함하는 초임계 용매를 이용하여 제거하는 것을 포함하는,

패턴화된 저-k 유전 재료 층의 형성 방법.

### 청구항 30

제 29 항에 있어서,

상기 초임계 용액이 초임계 이산화탄소를 포함하는, 패턴화된 저-k 유전 재료 층의 형성 방법.

### 청구항 31

제 29 항에 있어서,

상기 초임계 용매가 초임계 이산화탄소를 추가로 포함하는, 패턴화된 저-k 유전 재료 층의 형성 방법.

### 청구항 32

제 29 항에 있어서,

상기 패시베이팅제가 규소계인, 패턴화된 저-k 유전 재료 층의 형성 방법.

### 청구항 33

제 32 항에 있어서,

상기 규소계 패시베이팅제가 유기규소 화합물을 포함하는, 패턴화된 저-k 유전 재료 층의 형성 방법.

### 청구항 34

- (a) 유전 재료 층을 패턴화하여 제 1 k 값을 갖는 패턴화된 유전 재료 층을 형성하고,
  - (b) 상기 패턴화된 유전 재료 층을 패시베이팅제로 패시베이팅하여 제 2 k 값을 갖는 패턴화된 감소된 저-k 유전 재료 층을 형성하고,
  - (c) 상기 패턴화된 감소된 저-k 유전 재료 층을 초임계 세정 용매로 처리하는 것을 포함하는,
- 저감된 k 값을 갖는 유전 재료 층의 형성 방법.

### 청구항 35

제 34 항에 있어서,

상기 제 1 k 값이 3.0 초과인, 저감된 k 값을 갖는 유전 재료 층의 형성 방법.

### 청구항 36

제 34 항에 있어서,

상기 제 2 k 값이 3.0 미만인, 저감된 k 값을 갖는 유전 재료 층의 형성 방법.

### 청구항 37

제 34 항에 있어서,

제 1 k 값과 제 2 k 값이 1.0 이상 차이나는, 저감된 k 값을 갖는 유전 재료 층의 형성 방법.

### 청구항 38

제 34 항에 있어서,

유전 재료가 산화규소 성분 및 탄화수소 성분을 포함하는, 저감된 k 값을 갖는 유전 재료 층의 형성 방법.

### 청구항 39

제 34 항에 있어서,

상기 패시베이팅제가 유기기를 포함하는 실릴화제인, 저감된 k 값을 갖는 유전 재료 층의 형성 방법.

### 청구항 40

제 34 항에 있어서,

초임계 세정 용매가 산과 불화물 용액인, 저감된 k 값을 갖는 유전 재료 층의 형성 방법.

### 청구항 41

제 34 항에 있어서,

상기 초임계 세정 용매가 0.1 내지 15.0 부피%인, 저감된 k 값을 갖는 유전 재료 층의 형성 방법.

## 명세서

### [0001] 관련 출원

본 특허출원은 "웨이퍼 처리에서의 저유전 재료의 패시베이팅 방법"이라는 명칭으로 2003년 3월 4일자로 출원된 공계류중인 미국 특허출원 제 10/379,984 호의 일부 계속 출원이다. 이 특허출원은 미국 특허법 제119조 e항 (35USC 119(e))에 따라 "세정 과정에서의 손상을 저감시키기 위한 다공질 유전체막의 처리 방법"이라는 명칭으로 2002년 4월 12일자로 출원된 공계류중인 미국 가특허출원 제 60/377,822 호의 우선권을 주장하고 있다. "세정 과정에서의 손상을 저감시키기 위한 다공질 유전체막의 처리 방법"이라는 명칭으로 2002년 4월 12일자로 출원된 미국 가특허출원 제 60/372,822 호, 및 "웨이퍼 처리에서의 저유전 재료의 패시베이팅 방법"이라는 명칭으로 2003년 3월 4일자로 출원된 미국 특허출원 제 10/379,984 호는 또한 본원에 참조로 이용된다.

## 기술 분야

본 발명은 유전체막의 세정(cleaning) 기술분야에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, 본 발명은 세정 과정에서의 손상을 저감시키기 위한 저-k 유전 재료 필름을 처리하는 시스템, 장치 및 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

반도체 기술에서의 최근의 진보는 인터커넥트(interconnect)를 절연시키는데 사용되는 유전 재료를 저-k 유전 재료로 대체시키는 것을 포함한다. 저-k 유전 재료는 현재 층간 유전 재료로서 통합되어 있다. 저-k 유전 재료의 3개의 주요 부류로는 무기( $\text{SiO}_2$ 계 재료), 하이브리드(유기 작용화 무기 매트릭스), 및 유기 재료를 들 수 있다. 이와 같이 저-k 유전 재료를 사용하는 기술로의 이동은 비용 추가나 처리량에 영향을 주는 일 없이 청결성 및 잔류물 제거에 대한 더욱 높은 요건을 충족하도록 이끄는 포토레지스트 스트리핑을 필요로 한다.

- [0005] 인터커넥트를 절연시키기 위해 저-k 유전 재료를 사용함으로써, 더욱 작은 형태의 인터커넥트 구조물이 더욱 빠르게 회로에 통합될 수 있다. 다공질 저-k 유전 재료는 이를 저-k 유전 재료의 특정한 부류이다. 다공질 저-k 유전 재료에서의 선 및 바이어스를 에칭하는 경우, 실란을기는 선 및 바이어스 내에서 표면 상에 형성되는 경향이 있다. 또한, 실란을기는 선 및 바이어스와 인접하는 다공질 저-k 유전 재료의 공극에 형성되는 경향이 있다.
- [0006] 저-k 유전성 무기 및 하이브리드 재료의 경우, 전형적인 세정 제제가 에칭 잔류물을 용해 또는 유전체를 약간 에칭하여 잔류물을 방출함을 통해 잔류물을 제거하도록 고안되었다는 점에서 이들 재료의 세정은 해볼 만하다. 그러나, 저-k 유전 재료를 사용하면, 다공질으로 인해 증가된 표면적이 이를 세정 제제에 대한 민감성을 크게 증가시켜 에칭 잔류물에 대한 제제의 선택성을 감소시킨다. 또한, 애슁(ashing)과 같은 전형적인 드라이 세정 법은, 애슁 프라즈마가 하이브리드 재료의 유기 함량에 영향을 줌으로써 유전 상수를 증가시키는 경향을 갖기 때문에 허용될 수 없는 결점을 가진다.
- [0007] 현재, 사용되고 있는 2개의 기본적인 시스템, 즉 습식 및 건식 시스템이 존재한다. 건식 시스템은 스트리핑에 전형적으로 사용되며, 습식 시스템은 세정에 통상 사용된다. 습식 시스템은 산, 염기 또는 용매를 사용하며, 잔류물 제거를 위한 여러 처리 단계를 필요로 한다. 건식 시스템은 유기 포토레지스트 재료를 다룰 경우 바람직한 선택안이다. 건식 스트리핑 시스템이 이용되는 경우일지라도, 건식 시스템에서 남게 되는 무기 잔류물을 제거하기 위해 스트리핑-후 습식 처리가 여전히 요구된다.
- [0008] 반도체 제작시, 저-k 유전 재료 층은 하나 이상의 에칭 및 애슁 단계에서 포토레지스트 마스크를 사용하여 패턴화시키는 것이 일반적이다. 이들 필름은 에칭 후 또는 그의 물성으로 인해 표면 상에 다수의 실란을 작용기를 갖는 경향이 있으며, 그 다공질 성질로 인해 세정 동안 세정 제제에 대해 재료의 넓은 표면적을 제공한다. 이는 다수의 세정 제제에 의한, 종종 저-k 유전 재료 막을 파괴하는 지점까지의 저-k 유전 재료 막의 실질적 에칭의 문제를 초래한다.
- [0009] 이들 실란을기, 선 및 바이어스에서의 에칭 및 포토레지스트 잔류물, 및 저-k 유전 재료의 노출 표면으로부터의 벌크 포토레지스트를 제거하기 위해, 선 및 바이어스의 에칭 이후에 세정 공정을 수행한다. 이 세정 공정에서, 약한 에칭제를 사용하여 단층의 저-k 유전 재료를 제거하여 에칭 잔류물, 포토레지스트 및 벌크 포토레지스트를 박리하는 것이 전형적이다. 이 세정 공정은 다공질 저-k 유전 재료 에칭 속도를 허용될 수 없이 높게 하는 것으로 밝혀졌다. 이는 다공질 저-k 유전 재료가 약한 에칭제에 노출되는 경우에도 그러하다. 실란을기가 존재하는 경우, 단층의 저-k 유전 재료 보다 훨씬 많은 부분이 약한 에칭제에 의해 제거됨이 밝혀졌다.
- [0010] 현재의 대량(high-dose) 임플랜트(implant) 세정은 문제점을 가진다. 사용시, 레지스트가 심하게 이식되어, 레지스트의 상부 1/3로부터 수소가 방출됨으로써, 극단적으로 탄화된 층이 생성된다. 이 탄화된 층은 제거하기 힘들고 신속히 에칭되지 않는다. 또한, 휘발성 성분을 갖는 벌크 레지스트가 여전히 하부에 존재한다.
- [0011] 통상의 스트리핑이 사용되는 경우라도, 더욱 느린 속도로 세정하는 동안 압력 축적으로 인해 튀어오르거나 부풀어오르는 현상이 발생한다. 이는 챔버를 오염시킬 뿐 아니라 이를 탄화 덩어리가 또한 웨이퍼 표면의 노출된 면적과 결합한다. 또한, 표준 고온 산소계 플라즈마는 저-k 유전 재료 세정에 적합하지 않다. 이러한 고온 및 고-산소 환경은 산화시켜 필름 무결점 및 저-k 유전 재료 특성을 열화시킨다.
- [0012] 에칭 이후 세정 이전에 다공질 저-k 유전 재료에서 실란을기의 존재를 감소시키는 다공질 저-k 유전 재료의 처리 방법이 요구된다. 저-k 재료를 에칭시키거나 변경하지 않으면서 표면을 효율적으로 세척하기에 충분히 공격적인 세정 방법을 확보하는 것이 관건이다.
- [0013] 발명의 요약
- [0014] 더욱 미세한 아키텍처 및 더욱 높은 종횡비를 갖는 오늘날의 마이크로전자 소자는 신규한 저-k 재료를 요구한다. 결정적인 종횡비 및 수축 크기에 의한 요건을 충족시키는 포토레지스트 스트리핑 기법에 대한 요구가 존재한다. 저-k 유전 재료는 그 제조 공정에 전례없는 수준의 청결함이 요구되는 필름이다. 저-k 유전 재료는 바이어스 및 선 모두가 잔류물을 가둘 수 있는 유전성 층내로 에칭된다는 점에서  $0.25\mu\text{m}$  아키텍처에서 발견되는 전형적인 특징부와 상이하다. 또한, 현재의 포토레지스트는 더욱 처리 곤란한 잔류물을 생성한다. 본 발명은 한편으로는 바이어스 및 선을 세정하고 다른 한편으로는 유전체막을 보호하는 수단을 제공한다.
- [0015] 본 발명은 노출된 저-k 재료의 세정, 즉 스트리핑시 가장 큰 어려움을 처리한다. 스트리핑은 중합체가 저-k 및 유기 레지스트에 사용된다는 점으로 인해 제한이 있다. 저-k 유전 재료에 영향을 주지 않으면서 저-k 유전 재

료로부터 레지스트 또는 잔류물을 세척하는 것은 복잡하다. 통상적으로, 저-k 유전 재료 상에 경질(硬質) 마스크를 위치시켜 에칭 스텁을 제공한다. 경질 마스크는 또한 CMP 스텁으로서 사용될 수 있다. 에칭시, 대부분의 벌크 레지스트가 제거된다. 그러나, 상당량의 잔류물 및 중합체는 트렌치 및 바이어스의 측벽에 남는 것이 전형적이다. 본 발명은 이들 잔류물 및 중합체의 제거와 관련된 문제점을 처리하지만 저-k 유전 재료를 에칭시켜 없애지는 않는다.

[0016] 표준 250° F 산소계 플라즈마는 저-k 유전 재료 세정에 적합하지 않다. 고-산소 환경은 산화하고 필름 무결점 및 저-k 유전 재료 특성을 열화시킨다. 본 발명은 측벽을 세척하기 위한 추가적인 물리적 세정이 없으며 서로 마주하는 중합체에 선택적인 화학적 세정을 제공한다. 또한, 본 발명은 세정 공정 과정에서 더욱 낮은 온도를 이용함으로써 현재의 세정 공정 상의 결점을 해소한다.

[0017] 본 발명의 바람직한 실시양태는 초임계 이산화탄소( $SCCO_2$ )와 함께 사용하는 것에 관한 것이다. 본 발명의 다른 실시양태에서는, 건식 화학적 이온-고갈된 다운스트림 마이크로웨이브 플라즈마 접근법이 이용된다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 습식 화학적 공정이 본 발명의 방법과 함께 이용되어 고 선택성 및 최소한의 저-k 유전 재료 손상을 달성한다.

[0018] 본 발명은 스트리퍼(stripiper) 또는 잔류물 제거기가 저-k 유전 재료를 확실히 공격하거나 열화시키지 않아야 한다는 1차적인 장애 요인을 해결한다. 또한, 이의 에칭으로 인한 두께의 감소 또는 개구부의 확대가 최소화된다. 또한, 필름의 k-값은 본 발명의 사용을 통해 유지되거나 감소한다.

### 발명의 상세한 설명

[0023] 3.5 내지 2.5의 저 유전 상수를 나타내는 재료가 일반적으로 저-k 유전 재료로 지칭된다. 유전 상수가 2.5 이하인 다공질 재료는 초저-k(ULK) 유전 재료로 일반적으로 지칭된다. 본 발명의 목적을 위해, 저-k 유전 재료는 저-k 유전 재료 및 초저-k 유전 재료 모두를 지칭한다. 저-k 유전 재료는 통상 다공질 산화물계 재료이며 유기 또는 탄화수소 성분을 포함할 수 있다. 저-k 유전 재료의 예로는 탄소-도핑된 산화물(COD), 스핀-온-글라스(spin-on-glass)(SOG) 및 불화규소 유리(FSG) 재료를 들 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 이들 다공질 저-k 유전 재료 막은 전형적으로 탄소 및 수소를 함유하고, 스핀-온 또는 CVD와 같은 방법에 의해 침착된다. 이들 막은 세정 제제로부터의 손상에 대해 저항성이 막을 생성하고  $SiO_x$  기재(base) 또는  $SiO_x-CxHy$  기재의 무기 매트릭스를 전형적으로 갖도록 하는 방식으로 처리된다.

[0024] 본 발명의 방법에 따르면, 패턴화된 저-k 유전 재료 층은 저-k 유전 재료의 연속 층을 침착시키고, 사진선판 공정을 사용하여 저-k 유전 재료에 패턴을 에칭시키고, 초임계 이산화탄소 및 규소계 패시베이팅제를 포함하는 초임계 용액을 이용하여 에칭-후 잔류물을 제거(즉, 패시베이팅 처리 단계)함으로써 형성되며, 후속적으로 세정 용액 처리 단계가 이어진다.

[0025] 본 발명은 초임계 실릴화제와 실란을 작용기를 반응시킴으로써 에칭을 감소시키거나 제거함으로써 세정 제제에서의 저-k 유전 재료 막의 에칭 속도를 감소시키도록 작용한다. 본 발명의 방법은 바람직하게는 저-k 유전 재료의 표면 및/또는 벌크 상에 실란올기를 말단캡핑시킴으로써 패턴화된 저-k 유전 재료 층을 패시베이팅하여 더욱 소수성이고, 오염에 대해 더욱 저항성이 있고/있거나 덜 반응성인 패턴화된 저-k 유전 재료를 생성한다. 이러한 패시베이팅 후, 본 발명의 방법은 바람직하게는 막을 최소한으로 에칭시키면서 세정 용액으로 세척한다. 본 발명의 실시양태에 따르면, 패시베이팅 처리 단계는 초임계 에칭-후 세정 공정과 별도로 수행되거나, 다르게는 초임계 에칭-후 세정 공정과 동시에 수행된다. 또한, 본 발명의 실시양태에 따르면, 세정 용액 처리 단계는 패시베이팅 처리 단계 후에 수행된다. 본 발명의 실시양태에 따르면, 초임계 실릴화제는 초임계 이산화탄소 및 실릴화제로서 바람직한 소정량의 패시베이팅제를 포함한다. 실릴화제는 바람직하게는 실레인 구조( $R_1$ );( $R_2$ );( $R_3$ ) $SiNH(R_4)$ 를 포함하며, 여기서  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ 은 동일하거나 독립적으로 H, 알킬, 아릴, 프로필, 페닐 및/또는 그의 유도체 뿐만 아니라 할로젠(Cl, Br, F, I)으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.  $R_4$ 는 H, 알킬, 아릴, 프로필, 페닐 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 것에 부가하여 ( $SiR_1;R_2;R_3$ )일 수 있다. 다른 실시양태에서, 실릴화제는 4가 유기규소 화합물을 포함하며, 상기 규소원자는 피라미드 구조로 1, 2, 3 및 4 위치에서 4개의 리간드와 배위결합되어 있다. 다른 실시양태에서, 실릴화제는 실라잔 구조를 포함하며, 이는 아민의 질소에 배위결합된 2개의 유기실릴 기를 갖는 아민 구조로서 기술될 수 있다.

[0026] 실릴화제는 단독으로 또는 담체 용매, 예컨대 N-다이메틸아세트아마이드(DMAC), 감마-뷰티롤아세톤(BLO), 다이

메틸 셜록사이드(DMSO), 에틸렌 카보네이트(EC), N-메틸파롤리돈(NMP), 다이메틸파페리돈, 프로필렌 카보네이트, 알콜 또는 이들의 조합과 함께 초임계 이산화탄소(SCCO<sub>2</sub>)에 도입되어 초임계 실릴화제를 생성할 수 있다. 바람직하게는, SCCO<sub>2</sub>는 실릴화제를 위한 담체 유체로서 사용된다. 담체 유체로서 SCCO<sub>2</sub>를 사용함으로써, 실릴화제가 필름 전반에 걸쳐 용이하고 신속하게 이동될 수 있어 전체 필름과의 완벽하고 신속한 반응을 보장할 수 있다.

- [0027] 임의의 개수의 실릴화제 및 실릴화제의 조합을 함유하는 초임계 패시베이팅 용액은 본 발명의 범위내에 있음이 당해 분야의 숙련자에게 자명할 것이다.
- [0028] 열역학적 조건은 처리 온도가 25 내지 200°C이고, 압력이 700 내지 9000 psi로 가변적이다. 초임계 CO<sub>2</sub>가 바람직하지만, 특정 환경하에서는 액상 CO<sub>2</sub>가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 실릴화제는 헥사메틸다이실라잔을 포함한다. 다르게는, 실릴화제는 오가노클로로실레인을 포함한다. 또 다르게는, 실릴화제는 가수분해된 알콕시 실레인을 포함한다. 전형적인 공정 시간은 15초 내지 10분이다.
- [0029] 도 1A 및 1B는, 초임계 이산화탄소 및 규소계 패시베이팅제를 포함하는 초임계 용액을 사용하여 에칭-후 잔류물을 제거하기(즉, 패시베이팅 처리 단계) 이전 및 이후의 저-k 유전 재료에 대한 간략한 개략도이며, 이후 세정 용액 처리 단계가 수행된다. 도 1A의 패턴화된 저-k 유전 재료(100)는 에칭-후 잔류물의 제거 이전의 패턴화된 저-k 유전 재료(100)를 도시한 것이며, 도 1B는 에칭-후 잔류물의 제거 이후의 저-k 유전 재료(100)를 도시한 것이다. 특히, 레지스트(110) 및 측벽 중합체 잔류물(120)이 초임계 이산화탄소 세정 및 세정 용액 처리 단계 이전의 도 1A에서의 저-k 유전 재료 구조(130) 상에 나타날 수 있다. 도 1B는 고-선택성 세정 이후의 동일한 저-k 유전 재료 구조(130)를 도시한 것으로, 잘려나간 아래부분(undercut)이 없고 잔류물이 제거된 것을 보여준다.
- [0030] 도 2는 초임계 처리 장치(200)의 간략한 개략도를 도시한 것이다. 장치(200)는 공급원 밸브(223)를 통해 주입 라인(226)에 연결된 이산화탄소 공급원(221)을 포함하는데, 상기 밸브(223)는 개방 및 폐쇄되어 이산화탄소 공급원(221)으로부터 주입 라인(226)으로 이산화탄소의 유동을 시작 및 중단시킬 수 있다. 주입 라인(226)에는 바람직하게는 초임계 이산화탄소의 스트림을 생성하고/하거나 유지하기 위해 박스(220)로 개략적으로 도시되어 있는 하나 이상의 역류 밸브, 펌프 및 히터가 구비되어 있다. 또한, 주입 라인(226)은 바람직하게는 개방 및 폐쇄되어 처리 챔버(201)내로 유동하도록 하거나 이를 방지하는 구조로 된 주입 밸브(225)를 가진다.
- [0031] 도 2를 참조하면, 처리 챔버(201)에는 바람직하게는 처리 챔버(201)를 배기시키고/시키거나 처리 챔버(201)내의 압력을 조절하는 하나 이상의 압력 밸브(209)가 구비되어 있다. 또한, 본 발명의 실시양태에 따르면, 처리 챔버(201)는 처리 챔버(201)에 압력을 가하고/하거나 제거하는 펌프 및/또는 진공(211)과 연결된다.
- [0032] 다시, 도 2를 참조하면, 장치(200)의 처리 챔버(201) 내에는, 바람직하게는 웨이퍼 구조물(213)을 고정시키고/시키거나 지지하는 척(233)이 존재한다. 본 발명의 추가의 실시양태에 따르면, 척(233) 및/또는 처리 챔버(201)는 웨이퍼 구조물(213)의 온도 및/또는 처리 챔버(201)내의 초임계 처리 용액의 온도를 조절하는 히터(231)를 하나 이상 가진다.
- [0033] 장치(200)는 또한 바람직하게는 처리 챔버(201)와 연결된 순환 루프(203)를 가진다. 순환 루프(203)에는 순환 루프(203) 및 처리 챔버(201)를 통해 초임계 처리 용액의 유동을 조절하는 하나 이상의 밸브(215, 215')가 구비된다. 순환 루프(203)에는 또한 바람직하게는 초임계 처리 용액을 유지하고, 순환 루프(203) 및 처리 챔버(201)를 통해 초임계 처리 용액이 유동하도록 하는, 박스(205)로 도시되어 있는 임의 개수의 역류 밸브, 펌프 및/또는 히터가 구비된다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 순환 루프(203)는 동일 반응계에서 초임계 처리 용액을 생성하는 순환 루프(203)로 패시베이팅제 및 용매와 같은 화학성분을 도입시키기 위한 주입 포트(207)를 가진다.
- [0034] 도 3은 도 2보다 더욱 상세하게 초임계 처리 장치(76)를 도시하고 있다. 초임계 처리 장치(76)는 초임계 세정, 행굼 및 경화 용액을 생성하고, 이를 이용하여 웨이퍼를 처리하는 구조로 이루어져 있다. 초임계 처리 장치(76)는 이산화탄소 공급 용기(332), 이산화탄소 펌프(334), 처리 챔버(336), 화학성분 공급 용기(338), 순환 펌프(340) 및 배기 가스 포집 용기(344)를 포함한다. 이산화탄소 공급 용기(332)는 이산화탄소 펌프(334) 및 이산화탄소 파이프(346)를 거쳐 처리 챔버(336)와 연결된다. 이산화탄소 파이프(346)는 이산화탄소 펌프(334)와 처리 챔버(336) 사이에 위치하는 이산화탄소 히터(348)를 포함한다. 처리 챔버(336)는 처리 챔버 히터(350)를 포함한다. 순환 펌프(340)는 순환 라인(352) 상에 위치하며, 이는 순환 입구(354) 및 순환 출구(356)에서 처리

챔버(336)와 연결되어 있다. 화학성분 공급 용기(338)는 제 1 주입 펌프(359)를 포함하는 화학성분 공급 라인(358)을 거쳐 순환 라인(352)에 연결되어 있다. 행굼제 공급 용기(360)는 제 2 주입 펌프(363)를 포함하는 행굼액 공급 라인(362)을 거쳐 순환 라인(352)에 연결되어 있다. 배기 가스 포집 용기(344)는 배기 가스 파이프(364)를 거쳐 처리 챔버(336)와 연결되어 있다.

[0035] 이산화탄소 공급 용기(332), 이산화탄소 펌프(334) 및 이산화탄소 히터(348)는 이산화탄소 공급 장치(349)를 형성한다. 화학성분 공급 용기(338), 제 1 주입 펌프(359), 행굼제 공급 용기(360) 및 제 2 주입 펌프(363)는 화학성분 및 행굼제 공급 장치(365)를 형성한다.

[0036] 초임계 처리 장치(76)가 초임계 유체 가공 시스템에 전형적인 밸브, 제어 전기장치, 여과기 및 설비 연결기를 포함한다는 것은 당해 분야의 숙련자에게 쉽게 자명할 것이다.

[0037] 도 3을 참조하면, 작동시 상부에 잔류물을 갖는 웨이퍼(도시되지 않음)는 챔버(336)의 웨이퍼 공동(312)내로 삽입되고, 처리 챔버(336)는 봉입된다. 처리 챔버(336)는 이산화탄소 공급 용기(332)로부터의 이산화탄소를 사용하여 이산화탄소 펌프(334)에 의해 가압되며, 처리 챔버(336)가 처리 챔버 히터(350)에 의해 가열되어 처리 챔버(336) 내의 이산화탄소의 온도가 확실하게 임계 온도 이상이 되게 하면서 이산화탄소는 이산화탄소 히터(348)에 의해 가열된다. 이산화탄소에 대한 임계 온도는 31°C이다. 바람직하게는, 처리 챔버(336)내 이산화탄소의 온도는 초임계 패시베이팅 단계에서 25°C 내지 약 200°C 범위내이고, 바람직하게는 70°C 또는 70°C 근처이다.

[0038] 초기 초임계 조건에 도달시, 제 1 주입 펌프(359)는, 이산화탄소 펌프가 초임계 이산화탄소를 추가로 가압시키면서, 순환 라인(352)을 거쳐 화학성분 공급 용기(338)로부터 처리 챔버(336)내로 처리 화학성분, 예컨대 실릴화제를 펌핑시킨다. 처리 화학성분의 처리 챔버(336)로의 첨가를 시작할 때에, 처리 챔버(336)내 압력은 바람직하게는 약 700 내지 9,000 psi 범위이고, 가장 바람직하게는 3,000 psi 또는 그 근처이다. 요구되는 양의 처리 화학성분이 처리 챔버(336)내로 펌핑되고, 요구되는 초임계 조건에 도달되는 경우, 이산화탄소 펌프(334)는 처리 챔버(336)를 가압시키는 것을 중단하고, 제 1 주입 펌프(359)는 처리 화학성분을 처리 챔버(336)내로 펌핑시키는 것을 중단하고, 순환 펌프(340)는 초임계 이산화탄소 및 세정 용액을 순환시키기 시작한다. 최종적으로, 순환 펌프(340)는 초임계 이산화탄소 및 처리 화학성분을 포함하는 초임계 세정 용액을 순환시키기 시작한다. 바람직하게는, 이 시점에서의 처리 챔버(336) 내의 압력은 약 3000 psi이다. 초임계 세정 용액 및 초임계 처리 용액을 순환시킴으로써, 초임계 용매 및 용액이 웨이퍼의 표면에 신속하게 보급되고, 이에 의해 웨이퍼 상의 저-k 유전 재료 층 표면의 패시베이팅 및 세정 속도를 향상시킨다.

[0039] 저-k 유전 재료 층을 갖는 웨이퍼(도시되지 않음)가 처리 챔버(336) 내에서 가공되는 경우, 웨이퍼는 기계 척, 진공 척 또는 다른 적합한 고정 또는 잠금 수단을 이용하여 고정된다. 본 발명의 실시양태에 따르면, 웨이퍼는 처리 챔버(336) 내에 고정되어 있거나, 또는 초임계 처리 단계 과정에서 회전하거나, 공전하거나 교반된다.

[0040] 초임계 처리 용액이 순환 라인(352) 및 처리 챔버(336)를 통해 순환된 후, 처리 챔버(336)는 초임계 처리 용액 중 일부를 배기 가스 포집 용기(344)로 배기시킴으로써 부분적으로 감압하여 초기 초임계 조건 근처로 처리 챔버(336)내 조건을 되돌린다. 바람직하게는, 처리 챔버(336)는, 초임계 처리 용액이 처리 챔버(336)를 포집 용기(344) 내로의 배기물로 완전 배기시키기 전 한 주기 이상의 이러한 감압 및 압축 주기를 통해 순환된다. 압력 챔버(336)를 배기시킨 후, 제 2 초임계 처리 단계가 수행되거나 웨이퍼가 처리 챔버(336)로부터 제거되고, 웨이퍼 처리는 제 2 처리 장치 또는 모듈(도시되지 않음)에서 계속된다.

[0041] 도 4는 초임계 세정 및 패시베이팅 용액을 이용하여 패턴화된 저-k 유전 재료 층 및 그 위의 예칭-후 또는 애칭-후 잔류물을 포함하는 기판 구조물을 처리하는 단계를 개략적으로 나타낸 블록 다이어그램(400)이다. 단계(402)에서, 예칭-후 잔류물을 포함하는 기판 구조물이 처리 챔버내에 위치하여 봉입된다. 기판 구조물이 단계(402)에서 처리 챔버 내에 위치하여 봉입된 후, 단계(404)에서 처리 챔버는 초임계 CO<sub>2</sub>로 가압되고, 처리 화학성분이 초임계 CO<sub>2</sub>에 첨가되어 초임계 세정 및 패시베이팅 용액을 생성한다. 바람직하게는, 세정 및 패시베이팅 화학성분은 1종 이상의 유기규소 화합물을 포함한다.

[0042] 초임계 세정 및 패시베이팅 용액이 단계(404)에서 생성된 후, 단계(406)에서 기판 구조물은 기판 구조물로부터 적어도 일부의 잔류물을 제거하고 잔류물이 제거된 후 노출된 표면을 패시베이팅하기에 충분한 시간 동안 초임계 처리 용액 중에 유지된다. 단계(406) 과정에서, 초임계 세정 및 패시베이팅 용액은 바람직하게는 처리 챔버를 통해 순환되고/되거나 또는 교반되어 기판 구조물의 표면 상에서 초임계 세정 용액을 이동시킨다. 이 세정 단계는 또한 패시베이팅 후, 이전 또는 도중에 수행될 수 있다.

도 4를 참조하면, 잔류물 중 적어도 일부는 단계(406)에서 기판 구조물로부터 제거된 후, 단계(408)에서, 초임계 세정 용액 처리 단계가 이루어져 초임계 세정 용액이 바람직하게는 처리 챔버를 통해 순환하고/하거나 또는 교반되어 기판 구조물의 표면 상에서 초임계 용매를 이동시킨다. 초임계 용액 처리 단계(408) 이후, 처리 챔버는 단계(401)에서 일부 배기된다. 단계(404, 406, 408)를 포함하는 세정 공정은 단계(410, 404)를 연결시키는 화살표로 나타낸 바와 같이 수차례 반복되며, 이때 기판 구조물로부터 잔류물을 제거하고 노출된 표면을 패시베이팅시키는 것이 요구된다. 단계(404, 406, 408)를 포함하는 처리는 본 발명에 따른 실시양태에 따라 새로운 초임계 이산화탄소, 새로운 화학성분 또는 둘 모두를 사용한다. 다르게는, 세정 화학성분의 농도는 초임계 이산화탄소를 갖는 처리 챔버를 희석함으로써, 세정 화학성분의 추가량을 첨부함으로써, 또는 이들을 조합함으로써 변경된다.

도 4를 참조하면, 처리 단계(404, 406, 408, 410)가 완결된 후, 단계(412)에서, 기관 구조물은 바람직하게는 초임계 헬륨 용액으로 처리된다. 초임계 헬륨 용액은 바람직하게는 초임계 CO<sub>2</sub> 및 1종 이상의 유기 용매를 포함하지만, 순수한 초임계 CO<sub>2</sub>일 수도 있다.

도 4를 참조하면, 기판 구조물이 단계(404, 406, 408, 410)에서 세정되고, 단계(412)에서 헹궈진 후, 단계(414)에서 처리 챔버는 감압되고 기판 구조물이 기판 구조물로부터 제거된다. 다르게는, 기판 구조물은 단계(412, 404)를 연결하는 화살표로 나타낸 바와 같이 단계(404, 406, 408 및 412)를 포함하는 하나 이상의 추가적인 세정/헹굼 공정을 통해 순환된다. 다르게는, 또는 하나 이상의 세정/헹굼 주기를 통해 기판 구조물을 순환시키는 것에 더하여, 기판 구조물은 단계(414)에서 챔버로부터 기판 구조물을 제거하기 전에 단계(412, 410)를 연결하는 화살표로 나타내는 바와 같이 여러 차례의 헹굼 주기로 처리된다.

전술한 바와 같이, 기판 구조물은 초임계 이산화탄소 및 메탄올, 에탄올 및/또는 이들의 조합과 같은 1종 이상의 용매를 포함하는 초임계 용액을 사용함으로써 그 위의 저-k 유전 재료 층을 패시베이팅하기 전에 건조 및/또는 전처리될 수 있다. 또한, 전술한 바와 같이, 공용매와 함께 또는 이를 사용하지 않으면서 초임계 이산화탄소를 포함하는 초임계 용액으로 저-k 유전 재료 층을 전처리하면 저-k 유전 재료 층의 표면 상의 실릴기의 범위를 개선시키는 것으로 보여진다. 또한, 예청-후 잔류물 및/또는 패턴화된 저-k 유전 재료 층을 포함하는 웨이퍼는 임의의 개수의 세정 및 패시베이팅 단계 및/또는 순서로 처리될 수 있음은 당해 분야의 숙련자에게 자명할 것이다.

저-유전 재료를 폐시베이팅시키는 방법이 예칭-후 처리 및/또는 예칭-후 세정 처리와 관련하여 본원에 이전에 기재되어 있지만, 본 발명의 방법은 저-k 유전 재료를 직접 폐시베이팅하는데 사용될 수 있음을 당해 분야의 숙련자는 이해할 것이다. 또한, 저-k 유전 재료의 처리시 본 발명의 방법에 따르면, 초임계 헹굼 단계는 항상 필수적인 것은 아니며, 저-k 유전 재료를 초임계 폐시베이팅 용액으로 처리하기 전 간단히 저-k 유전 재료를 건조시키는 것이 일부 경우 적합할 것임이 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1A 및 1B는, 본 발명에 따라 초임계 이산화탄소 및 규소계 패시베이팅제를 포함하는 초임계 용액을 사용하고 (즉, 패시베이팅 처리 단계) 이후 세정 용액 처리 단계를 거치는 예칭-후 잔류물의 제거 이전 및 이후의 저-k 유전 재료에 대한 간략한 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시양태에 따른 초임계 웨이퍼 처리 장치의 간략한 개략도이다.

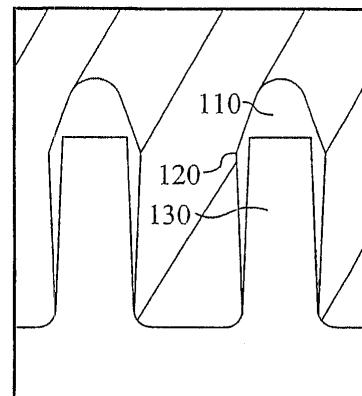
도 3은 본 발명의 실시양태에 따른 초임계 처리 장치의 세부적인 개략도이다.

도 4는 본 발명의 실시양태에 따라 산화규소계 저-k 유전 재료 층을 처리하는 단계를 개요한 개략적인 블록 다이어그램이다.

도면

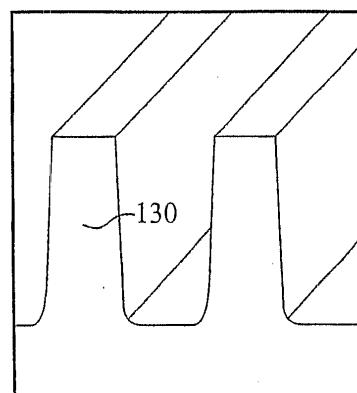
도면1A

100

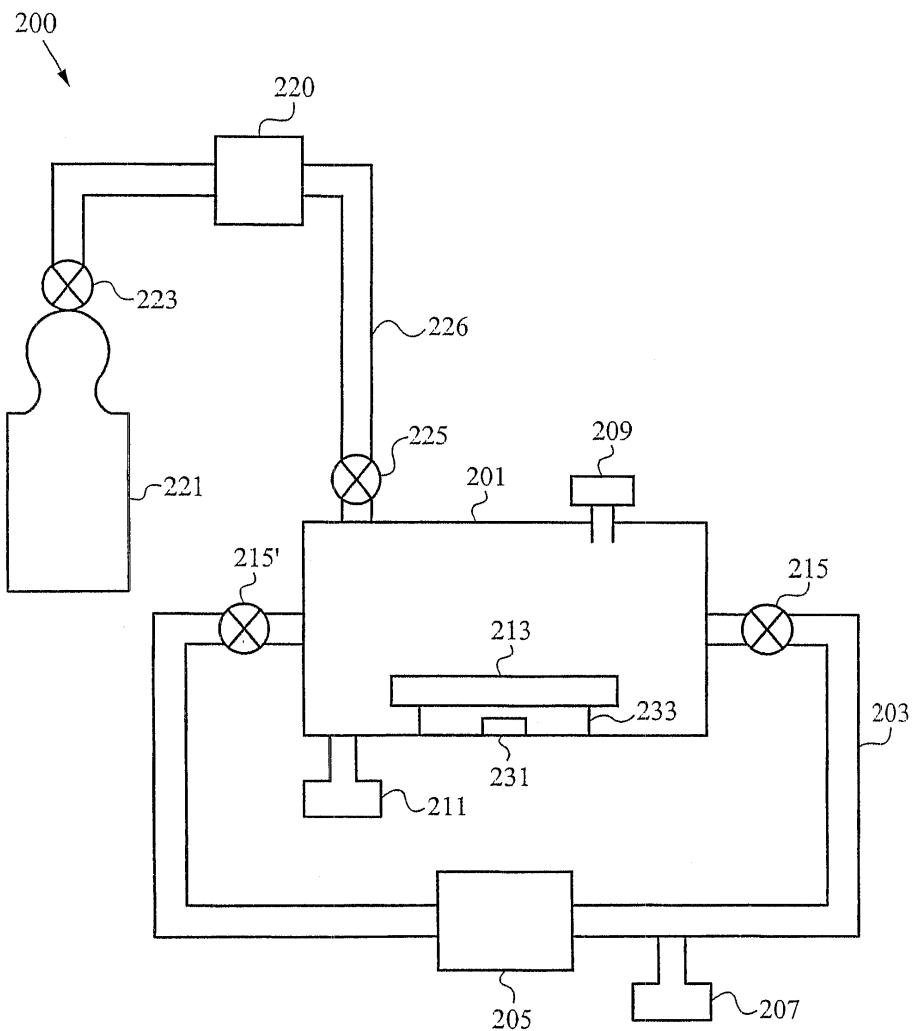


도면1B

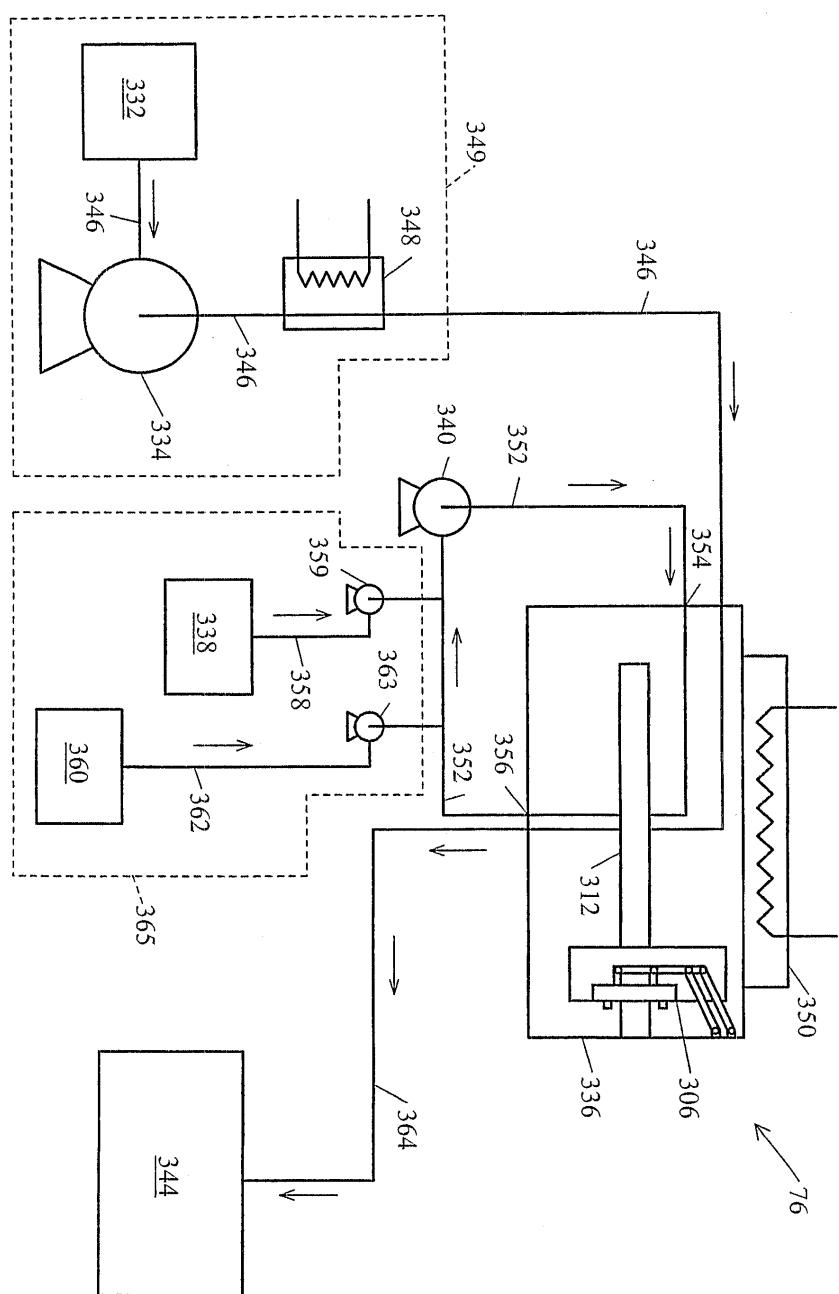
100



## 도면2



도면3



## 도면4

