(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0022009
(43) 공개일자 2025년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) *C23G 1/10* (2006.01)
H01L 23/532 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/02068 (2013.01)
C23G 1/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7038167
(22) 출원일자(국제) 2023년04월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/018638
(87) 국제공개번호 WO 2023/244290
국제공개일자 2023년12월21일
(30) 우선권주장
17/838,440 2022년06월13일 미국(US)

(71) 출원인
도쿄엘렉트론가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 아카사카 5쵸메 3반 1고
(72) 발명자
잔디 오미드
미국 78741 텍사스 오스틴 그로브 블러바드 2400
아벨 케이트
미국 78741 텍사스 오스틴 그로브 블러바드 2400
데바수 멩기스티에
미국 78741 텍사스 오스틴 그로브 블러바드 2400
(74) 대리인
김태홍, 김진희

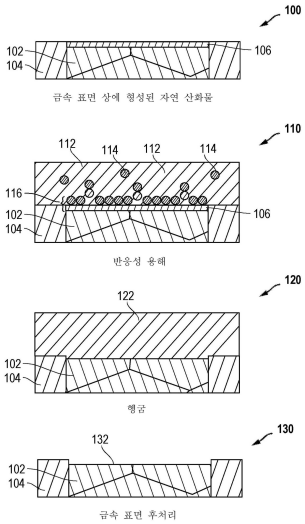
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **금속 필름 상의 표면 산화물의 선택적 제거 방법**

(57) 요 약

본 발명은 집적 회로(IC)의 백 엔드 오브 라인(BEOL) 제작에서 금속 표면을 전처리하는 새로운 공정 및 방법을 제공한다. 더 구체적으로, 본 발명은 IC의 가공 동안 노출된 금속 표면 상에 형성될 수 있는 자연 산화물 표면층을 스트리핑하는 선택적, 자가-제한적 공정 및 방법을 제공한다. 본원에 개시된 공정 및 방법은 노출된 금속 필름으로부터 자가-제한적 방식으로 자연 산화물 표면 층을 선택적으로 제거할 수 있는 신규한 해결책을 제공하기 위해 금속 착물화의 기본 개념을 활용한다. 특히, 개시된 공정 및 방법은 하부의 금속 필름을 크게 에칭 또는 제거하지 않고서 자연 산화물 표면 층을 선택적으로 용해하기 위해 착화제(예를 들어, 리간드)를 사용한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 21/76849 (2013.01)
H01L 23/53238 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 필름의 표면 상에 형성된 자연 산화물을 제거하는 방법으로서,

기판의 표면 상에 상기 금속 필름이 노출된 기판을 수용하는 단계로서, 상기 자연 산화물은 상기 금속 필름의 표면 상에 형성된, 단계;

상기 기판의 표면을 비수성 용매에 용해된 리간드를 포함하는 용해 용액에 노출시키는 단계로서, 상기 리간드는 상기 자연 산화물과 착물화되어 리간드-금속 착물을 형성하고, 상기 리간드-금속 착물은 상기 비수성 용매에 가용성이며 그에 의해 선택적으로 용해되는, 단계; 및

상기 기판을 헹구어 상기 기판의 표면으로부터 상기 용해 용액 및 상기 리간드-금속 착물을 제거하여, 상기 금속 필름 상에 금속성 표면 또는 리간드-결합된 패시베이팅 단층을 남기는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 필름의 두께는 10 nm 미만이고, 상기 자연 산화물의 두께는 5 nm 이하인, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 리간드는 상기 자연 산화물과 반응하고 그에 결합하지만, 상기 금속 필름에는 그렇지 않아서, 상기 금속 필름 상에 자가-제한적 리간드-금속 착물을 형성하는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 리간드는 β-디케토네이트, 카르복실레이트, 아미노폴리카르복실레이트, 옥심, 및 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 비수성 용매는 알코올, 케톤, 아세테이트, 아세토니트릴, 디메틸 술폭시드, 및 n-메틸 피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 용해 용액은 염기를 추가로 포함하며, 상기 염기는 상기 리간드를 활성화하여 상기 리간드와 상기 자연 산화물의 착물화를 가속화하는, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 기판의 표면을 상기 용해 용액에 노출시키는 상기 단계 및 상기 기판을 헹구는 상기 단계는 상기 금속 필름을 에칭하지 않는, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 기판의 표면을 상기 용해 용액에 노출시키는 상기 단계 및 상기 기판을 헹구는 상기 단계는 20℃ 내지 55℃ 범위의 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 9

금속 필름의 표면 상에 형성된 자연 산화물을 제거하는 방법으로서,

기판의 표면 상에 상기 금속 필름이 노출된 기판을 수용하는 단계로서, 상기 자연 산화물은 상기 금속 필름의 표면 상에 형성된, 단계;

상기 기판의 표면을 산화제에 노출시켜 상기 자연 산화물을 추가로 산화시키고 금속 산화물 표면 층 또는 금속

수산화물 표면 층을 형성하는 단계;

상기 기판의 표면을 비수성 용매에 용해된 리간드를 포함하는 용해 용액에 노출시키는 단계로서, 상기 리간드는 상기 금속 산화물 표면 층 또는 상기 금속 수산화물 표면 층과 반응하고 그에 결합하여 리간드-금속 착물을 형성하고, 상기 리간드-금속 착물은 상기 비수성 용매에 가용성이며 그에 의해 선택적으로 용해되는, 단계; 및

상기 기판을 헹구어 상기 기판의 표면으로부터 상기 용해 용액 및 상기 리간드-금속 착물을 제거하는 단계를 포함하며;

상기 기판의 표면을 상기 산화제에 노출시키는 상기 단계, 상기 기판의 표면을 상기 용해 용액에 노출시키는 상기 단계, 및 상기 기판을 헹구는 상기 단계는 상기 금속 필름을 제거하지 않고서 상기 금속 필름의 표면 상에 형성된 상기 자연 산화물을 선택적으로 제거하는, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 산화제는 탈이온수, 공기, 과산화수소 및 수산화암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 기판의 표면을 상기 산화제에 노출시키는 상기 단계는 상기 기판의 표면을 탈이온수에 노출시켜 상기 자연 산화물을 산화시키고 상기 금속 수산화물 표면 층을 형성하는 것을 포함하고, 상기 금속 수산화물 표면 층은 상기 자연 산화물보다 상기 비수성 용매에 더 쉽게 용해되는, 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 리간드-금속 착물이 상기 비수성 용매에 용해된 후에는 상기 리간드가 상기 금속 필름과 반응하거나 그에 결합하지 않는, 방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 기판의 표면을 상기 용해 용액에 노출시키는 상기 단계 및 상기 기판을 헹구는 상기 단계는 상기 금속 필름 상에 금속성 표면 또는 리간드-결합된 패시베이팅 단층을 남기고 상기 금속 필름의 추가 산화를 방지하는, 방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 기판을 헹구는 상기 단계는 상기 기판을 제2 비수성 용매에 노출시키는 것을 포함하며, 상기 제2 비수성 용매는 상기 용해 용액에 사용된 상기 비수성 용매와 동일하거나 상이한, 방법.

청구항 15

코발트 금속 필름으로부터 자연 산화물을 스트리핑하는 방법으로서,

기판의 표면 상에 상기 코발트 금속 필름이 노출된 기판을 수용하는 단계로서, 상기 자연 산화물은 상기 코발트 금속 필름 상에 형성된, 단계;

상기 기판의 표면을 비수성 용매에 용해된 리간드를 포함하는 용해 용액에 노출시키는 단계로서, 상기 리간드는 상기 자연 산화물과 반응하고 그에 결합하여 리간드-금속 착물을 형성하고, 상기 리간드-금속 착물은 자가-제한적이며 상기 비수성 용매에 선택적으로 용해되는, 단계; 및

상기 기판을 헹구어 상기 기판의 표면으로부터 상기 용해 용액 및 상기 리간드-금속 착물을 제거하는 단계를 포함하며;

상기 기판의 표면을 상기 용해 용액에 노출시키는 상기 단계 및 상기 기판을 헹구는 상기 단계는 상기 코발트 금속 필름을 제거하지 않고서 상기 코발트 금속 필름으로부터 상기 자연 산화물을 스트리핑하는, 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 기판의 표면을 상기 용해 용액에 노출시키는 상기 단계 전에 상기 기판의 표면을 산화제에 노출시켜 상기 자연 산화물을 산화코발트 표면 층 또는 수산화코발트 표면 층으로 전환하는 단계를 추가로

포함하며, 상기 용해 용액 내에 함유된 상기 리간드는 상기 산화코발트 표면 층 또는 상기 수산화코발트 표면 층과 반응하고 그에 결합하여 상기 리간드-금속 착물을 형성하는, 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 기판의 표면을 상기 산화제에 노출시키는 상기 단계는 상기 기판의 표면을 탈이온수에 노출시켜 상기 자연 산화물을 산화시키고 상기 수산화코발트 표면 층을 형성하는 것을 포함하고, 상기 수산화코발트 표면 층은 상기 자연 산화물보다 상기 비수성 용매에 더 쉽게 용해되는, 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 리간드는 아세틸아세토네이트를 포함하고, 상기 비수성 용매는 메탄올을 포함하는, 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 용해 용액은 염기를 추가로 포함하며, 상기 염기는 상기 리간드를 탈양성자화하여 상기 자연 산화물에 대한 상기 리간드의 착물화를 가속화하는, 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 염기는 4차 수산화암모늄, 질소성 염기 및 포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 21

제15항에 있어서, 상기 리간드는 빙초산(GAC)을 포함하고, 상기 비수성 용매는 이소프로필 알코올(IPA)을 포함하고, 상기 IPA 중 상기 GAC의 농도는 0 내지 100%인, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 특허 및 출원에 관한 상호 참조**

[0002] 본 출원은 2022년 6월 13일에 출원된 미국 가특허 출원 제17/838,440호의 출원일의 우선권 및 이득을 주장하며, 이 출원은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 발명은 집적 회로 제작을 위한 반도체 가공 기술에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 집적 회로 제작 동안 금속, 금속 표면, 및 금속-반도체 계면의 가공에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 집적 회로(IC)의 백 엔드 오브 라인(back end of line, BEOL) 제조에서, 금속은 일반적으로 회로의 다양한 활성 구성요소들을 전자적으로 연결하는 데 사용된다. 전통적으로, 구리(Cu)가 바람직한 전자적 특성과 가공 실현성으로 인해 가장 많이 선택되는 금속이었다. 일부 집적 회로에서는, 한 층의 구리 인터커넥트가 다음 층으로 진행하기 전에 초박형 금속 캡핑 층으로 코팅될 수 있다. 금속 캡핑 층은, 예를 들어, 이후 형성되는 장치에서 전도도 저하와 단락을 유발하는 신뢰성 문제(예컨대 Cu 전자이동(electromigration) 또는 주변 유전체로의 드리프트 등)를 완화하는 데 사용될 수 있다.

[0006] 금속 캡핑 층은 하부의 구리 금속 라인 상에 균일하게 코팅된, 바람직하게는 단지 수 나노미터(nm) 두께의, 코발트(Co) 또는 루테늄(Ru)의 초박형 금속 필름을 보통 포함한다. 구리 상의 코발트 금속 캡의 경우에, 코발트 캡핑 층의 두께는 전형적으로 약 2 nm이다. 대부분의 금속과 마찬가지로 코발트는 공기 또는 수분에 노출 시 산화되는 경향이 있기 때문에 그러한 얇은 필름을 가공하는 것은 어렵다. 실제로, 코발트 금속 필름의 표면 상에는 항상 자연 산화물 표면 층이 형성된다. 자연 산화물 표면 층은 전도성이 아니기 때문에 구리 인터커넥트의 계면 특성을 저하시키고 캡핑 층에 이온(예컨대 $Co^{2+/3+}$)이 혼입될 위험이 있으며, 이에 따라 전자이동 및 결함 형성의 위험성이 훨씬 더 커진다. 따라서, 후속 가공 단계로 진행하기 전에(예컨대, 제2 금속 층을 형성하기 전

에) 하부의 금속 코발트 캡핑 층을 에칭하지 않고서 자연 산화물 표면 층을 제거하기 위해 코발트 표면 전처리를 사용하는 것이 바람직하다.

[0007] 일부 응용에서, 예를 들어 영역 선택적(area-selective) 유전체 상 유전체(dielectric-on-dielectric, DoD) 증착에서, 코발트 캡핑된 구리 금속 라인을 자가 조립 단층(self-assembled monolayer, SAM)으로 코팅하여 금속 패턴을 패시베이션하고 금속 패턴이 유전체 재료로 코팅되는 것을 방지할 수 있다. 효과적인 SAM 형성은 가공 동안 코발트 금속 표면 상에 본질적으로 형성되는 자연 산화물의 전부 또는 일부를 제거하기 위해 코발트 표면 전처리를 필요로 한다. 이러한 응용에서는, 하부의 금속 코발트 캡핑 층을 제거하지 않고서 자연 표면 산화물을 제거할 수 있는 선택적 공정이 필요하다.

[0008] 금속 캡핑 층의 두께(예를 들어, 수 나노미터)를 고려하면, 이상적인 코발트 표면 전처리 공정은 자가-제한적 공정이며, 즉, 표면 산화물의 전부가 제거될 때 공정이 중지된다. 그러나, 코발트 표면을 전처리하는 현재의 방법은 산성 용액(예컨대 묽은 플루오르화수소산 및 시트르산을 함유하는 용액)을 사용하는데, 이는 자연 산화코발트에 비해 코발트 금속에 대한 선택성이 불충분하다. 결과적으로, 이러한 전처리 방법은 보통 코발트 캡핑 층의 피팅(pitting) 및 불균일한 박화를 초래하여, 그 목적을 달성하지 못한다.

[0009] 따라서 집적 회로의 BEOL 제작에서 금속 표면을 전처리하는 새로운 방법이 요구된다.

발명의 내용

[0010] 본 발명은 집적 회로(IC)의 백 엔드 오브 라인(BEOL) 제작에서 금속 표면을 전처리하는 새로운 공정 및 방법을 제공한다. 더 구체적으로, 본 발명은 IC의 가공 동안 노출된 금속 표면 상에 형성될 수 있는 자연 산화물 표면 층을 스트리핑하는 선택적, 자가-제한적 공정을 제공한다. 본원에 개시된 공정은 노출된 금속 필름으로부터 자가-제한적 방식으로 자연 산화물 표면 층을 선택적으로 제거할 수 있는 신규한 해결책을 제공하기 위해 금속 착물화의 기본 개념을 활용한다. 특히, 그리고 이하에 더 상세히 기재되는 바와 같이, 개시된 공정은 하부의 금속 필름을 크게 에칭 또는 제거하지 않고서 자연 산화물 표면 층을 선택적으로 용해하기 위해 착화제(예를 들어, 리간드)를 사용한다.

[0011] 본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 단일 단계로 금속 필름 상의 표면 산화물을 선택적으로 제거하는 신규한 습식 방법이 제공된다. 본 발명에서는, 금속 필름 상에 형성된 자연 산화물 표면 층을 갖는 기판을, 비수성 용매에 용해된 착화제(예를 들어, 리간드)를 함유하는 용해 용액에 노출시킨다. 리간드는 자연 산화물 표면 층과 반응하고 그에 결합하여 리간드-금속 착물을 형성하고, 리간드-금속 착물은 비수성 용매에 가용성이며 그에 의해 선택적으로 용해된다. 리간드-금속 착물이 선택적으로 용해되면, 기판을 헹구어 과잉 반응물 및 가용성 화학종을 기판의 표면으로부터 제거할 수 있다. 추가 산화(예를 들어, 잔류수, 산소 또는 공기에 대한 의도치 않은 노출)의 부재 시, 본원에 개시된 습식 방법은 하부의 금속 필름을 에칭하지 않고서 자연 산화물 표면 층을 선택적으로 제거하여, 금속 필름 상에 금속성 표면(또는 리간드-결합된 패시베이팅 단층)을 남긴다.

[0012] 자연 산화물 표면 층을 스트리핑하는 본원에 기재된 공정 및 방법은 표면 산화물을 제거하는 데 사용되는 통상적인 방법보다 다양한 이점을 제공한다. 예를 들어, 본원에 기재된 공정 및 방법은 온화한 화학 물질(예를 들어, 비수성 용매에 용해된 리간드)을 사용하여 저온(예를 들어, 실온 이상)에서 수행되므로, 장치 구성요소의 손상 위험이 최소화된다. 본원에 개시된 공정 및 방법은 또한 비수성 용액에 리간드를 함유하는 반응성 용해 화학 물질을 사용함으로써 본질적으로 자가-제한적이며, 여기서, 리간드는 금속 산화물에 선택적으로 결합하지만, 금속에는 결합하지 않는다. 추가로, 개시된 공정 및 방법은 빠르고, 저비용이며, 고가의 진공 도구가 필요하지 않다. 대신에, 공개된 공정 및 방법은 간단하여 기존의 습식 가공 도구에서 구현되며 BEOL IC 제작에서의 기존 가공 인프라와 통합될 수 있다.

[0013] 본원에 기재된 기술은 매우 다양한 금속 필름으로부터 자연 산화물 표면 층을 스트리핑 또는 제거하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어, 본원에 기재된 기술은 전이 금속 필름 상에 형성된 전이 금속 산화물을 스트리핑하기 위해 사용될 수 있다. IC 제작에 보통 사용되는 전이 금속 필름의 예에는 코발트(Co), 구리(Cu), 루테늄(Ru), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 티타늄(Ti), 탄탈럼(Ta), 백금(Pt), 니켈(Ni), 로듐(Rh), 이리듐(Ir) 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 개시된 기술은 또한 알루미늄(Al), 금(Au), 규소(Si), 게르마늄(Ge) 등과 같은 다른 금속 및 반도체 필름으로부터 금속 산화물을 스트리핑하기 위해 사용될 수 있다.

[0014] 상기에 언급되고 본원에 기재된 바와 같이, 본 발명은 금속 필름으로부터 자연 산화물 표면 층을 스트리핑하는 습식 공정을 이용하는 방법의 다양한 실시 형태를 제공한다. 본원에 기재된 방법은 다양한 공정 단계를 포함할 수 있다. 물론, 본원에 기재된 바와 같은 상이한 단계들의 논의 순서는 명료함을 위해 제시되었다. 일반적으로,

이들 단계는 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 추가로, 본원의 상이한 특징들, 기술들, 구성들 등의 각각이 본 개시내용의 상이한 부분들에서 논의될 수 있지만, 각각의 개념은 서로 독립적으로 또는 서로 조합하여 실행될 수 있는 것으로 의도된다. 따라서, 본 발명은 다수의 상이한 방식으로 구현되고 고려될 수 있다.

[0015] 제1 실시 형태에 따르면, 금속 필름의 표면 상에 형성된 자연 산화물을 제거하는 방법이 본원에 제공된다. 본 방법은 일반적으로 기판의 표면 상에 금속 필름이 노출된 기판을 수용하는 단계로 시작할 수 있으며, 여기서, 자연 산화물은 금속 필름의 표면 상에 형성된다. 상기 방법은 기판의 표면을 비수성 용매에 용해된 리간드를 포함하는 용해 용액에 노출시키는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 여기서 리간드는 자연 산화물과 착물화되어 리간드-금속 착물을 형성하고, 리간드-금속 착물은 비수성 용매에 가용성이며 그에 의해 선택적으로 용해된다. 본 방법은 기판을 헹구어 기판의 표면으로부터 용해 용액 및 용해된 리간드-금속 착물을 제거하여, 금속 필름 상에 금속성 표면 또는 리간드-결합된 패시베이팅 단층을 남기는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0016] 제거되는 자연 산화물에 따라, 매우 다양한 리간드가 용해 용액 내에 포함될 수 있다. 예를 들어, 용해 용액 내에 포함되는 리간드는 β-디케토네이트, 카르복실레이트, 아미노폴리카르복실레이트, 옥심, 및 아민으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 용해 용액은 염기를 추가로 포함할 수 있으며, 염기는 리간드를 활성화하여 리간드와 자연 산화물의 착물화를 가속화한다. 사용되는 특정 리간드와 관계없이, 용해 용액 내에 포함된 리간드는 자연 산화물과 반응하고 그에 결합하지만, 금속 필름에는 그렇지 않아서, 금속 필름 상에 자가-제한적 리간드-금속 착물을 형성할 수 있다.

[0017] 극성 유기 용매, 예컨대 알코올(예컨대 메탄올, 이소프로판올, 아밀 알코올), 케톤(예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤), 아세테이트(예컨대 에틸 아세테이트, 아밀 아세테이트), 아세토니트릴, 디메틸 술폭시드 및 n-메틸 피롤리돈을 포함하지만 이로 한정되지 않는 매우 다양한 비수성 용매가 또한 용해 용액 내에 포함될 수 있다. 사용된 특정 용매와 관계없이, 용해 용액 내에 포함된 비수성 용매는, 리간드-금속 착물이 제거되면 금속성 표면의 재산화를 방지하면서 리간드-금속 착물을 선택적으로 용해하는 데 사용될 수 있다.

[0018] 제1 실시 형태에 개시된 방법은 일반적으로 가공 동안 또는 주위 환경에 대한 노출을 통해 금속 필름의 노출된 표면 상에 형성된 자연 산화물을 제거하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 실시 형태에 개시된 방법은 비교적 얇은 금속 필름으로부터 자연 산화물을 스트리핑하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 금속 필름의 두께는 대략 10 nm 이하(및 일부 경우에, 2 nm 이하)일 수 있고, 본 방법은 금속 필름의 표면으로부터 두께가 5 nm 이하(및 일부 경우에, 1 nm 이하)인 자연 산화물을 스트리핑하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기판의 표면을 용해 용액에 노출시키는 단계 및 기판을 헹구는 단계는, 금속 필름을 제거하거나 크게 에칭하지 않고서, 금속 필름의 표면 상에 형성된 자연 산화물을 제거할 수 있다.

[0019] 제1 실시 형태에 개시된 방법은 매우 다양한 금속 필름으로부터 자연 산화물을 제거하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어, 본 방법은 코발트(Co), 구리(Cu), 루테늄(Ru), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 티타늄(Ti), 탄탈럼(Ta), 백금(Pt), 니켈(Ni), 로듐(Rh) 및 이리듐(Ir) 금속 필름과 같은 그러나 이로 한정되지 않는 매우 다양한 전이 금속 필름 상에 형성된 자연 산화물을 제거하는 데 사용될 수 있다. 본 방법은 또한 알루미늄(Al), 금(Au), 규소(Si), 게르마늄(Ge) 등과 같은 다른 금속 및 반도체 필름으로부터 금속 산화물을 제거하는 데 사용될 수 있다.

[0020] 일부 실시 형태에서, 제1 실시 형태에 개시된 방법은 저온에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 기판의 표면을 용해 용액에 노출시키는 단계 및 기판을 헹구는 단계는 20℃ 내지 55℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0021] 제2 실시 형태에 따르면, 금속 필름의 표면 상에 형성된 자연 산화물을 제거하는 또 다른 방법이 본원에 제공된다. 본 방법은 일반적으로 기판의 표면 상에 금속 필름이 노출된 기판을 수용하는 단계로 시작할 수 있으며, 여기서, 자연 산화물은 금속 필름의 표면 상에 형성된다. 다음으로, 본 방법은 기판의 표면을 산화제에 노출시켜 자연 산화물을 추가로 산화시키고 금속 산화물 표면 층 또는 금속 수산화물 표면 층을 형성하는 단계, 및 후속하여, 기판의 표면을 비수성 용매에 용해된 리간드를 포함하는 용해 용액에 노출시키는 단계를 포함할 수 있다. 용해 용액 내에 포함된 리간드는 금속 산화물 표면 층 또는 금속 수산화물 표면 층과 반응하고 그에 결합하여 리간드-금속 착물을 형성하고, 리간드-금속 착물은 비수성 용매에 가용성이며 그에 의해 선택적으로 용해된다. 다음으로, 본 방법은 기판을 헹구어 기판의 표면으로부터 용해 용액 및 리간드-금속 착물을 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 상기에 기재된 바와 같이, 기판의 표면을 산화제에 노출시키고, 기판의 표면을 용해 용액에 노출시키고, 기판을 헹굼으로써, 본 방법은 금속 필름을 제거하지 않고서 금속 필름의 표면 상에 형성된 자연 산화물을 선택적으로 제거할 수 있다.

[0022] 기판의 표면은 매우 다양한 산화제에 노출될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어, 산화제는 탈이온수, 공기, 과산화수소 및 수산화암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일 실시 형태에서, 기판의 표면을 탈이온수에 노출시켜 자연 산화물을 추가로 산화시키고 금속 필름의 표면 상에 금속 수산화물 표면 층을 형성할 수 있다. 그러한 실시 형태에서, 금속 수산화물 표면 층은 자연 산화물보다 더 쉽게 비수성 용매에 용해될 수 있다.

[0023] 기판의 표면은 또한 매우 다양한 용해 용액에 노출될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 용해 용액에 대한 노출은 금속 필름 상에 자가-제한적 리간드-금속 착물을 형성할 수 있다. 자가-제한적 리간드-금속 착물을 형성하기 위해, 용해 용액 내에 포함된 리간드는 자연 산화물과 반응하고 그에 결합해야 한다. 그러나, 리간드-금속 착물이 비수성 용매에 용해된 후에는, 용해 용액 내에 포함된 리간드가 금속 필름과 반응하거나 그에 결합하지 않는다.

[0024] 일부 실시 형태에서, 기판의 표면을 용해 용액에 노출시키는 상기 단계 및 기판을 헹구는 상기 단계는 금속 필름 상에 금속성 표면 또는 리간드-결합된 패시베이팅 단층을 남기고 금속 필름의 추가 산화를 방지할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기판을 헹구는 상기 단계는 기판을 제2 비수성 용매에 노출시키는 것을 포함할 수 있으며, 제2 비수성 용매는 용해 용액에 사용된 비수성 용매와 동일할 수 있다(또는 상이할 수 있다). 용해 및 헹굼 단계에 사용된 비수성 용매는 산화제를 포함하지 않으며, 따라서, 자연 산화물이 선택적으로 제거되면, 금속 필름 상에 남아 있는 금속성 표면의 의도적 산화를 방지한다.

[0025] 제3 실시 형태에 따르면, 코발트 금속 필름으로부터 자연 산화물을 스트리핑하는 방법이 본원에 제공된다. 본 방법은 일반적으로 기판의 표면 상에 코발트 금속 필름이 노출된 기판을 수용하는 단계로 시작할 수 있으며, 여기서, 자연 산화물은 코발트 금속 필름 상에 형성된다. 본 방법은 기판의 표면을 비수성 용매에 용해된 리간드를 포함하는 용해 용액에 노출시키는 단계를 또한 포함할 수 있으며, 여기서 리간드는 자연 산화물과 반응하고 그에 결합하여 리간드-금속 착물을 형성하고, 리간드-금속 착물은 자가-제한적이며 비수성 용매에 선택적으로 용해된다. 본 방법은 기판을 헹구어 기판의 표면으로부터 용해 용액 및 리간드-금속 착물을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기에 기재된 바와 같이, 기판의 표면을 용해 용액에 노출시키고 기판을 헹굼으로써, 본 방법은 코발트 금속 필름을 제거하지 않고서 코발트 금속 필름으로부터 자연 산화물을 스트리핑할 수 있다.

[0026] 일부 실시 형태에서, 제3 실시 형태에 개시된 방법은, 기판의 표면을 용해 용액에 노출시키기 전에, 기판의 표면을 산화제에 노출시켜 자연 산화물을 산화코발트 표면 층 또는 수산화코발트 표면 층으로 전환하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 그러한 실시 형태에서, 용해 용액 내에 함유된 리간드는 산화코발트 표면 층 또는 수산화코발트 표면 층과 반응하고 그에 결합하여 리간드-금속 착물을 형성할 수 있다. 기판의 표면은 매우 다양한 산화제에 노출될 수 있다. 일 실시 형태에서, 기판의 표면을 탈이온수에 노출시켜 자연 산화물을 추가로 산화시키고 금속 필름의 표면 상에 수산화코발트 표면 층을 형성할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 수산화코발트 표면 층은 자연 산화물보다 더 쉽게 비수성 용매에 용해될 수 있다.

[0027] 자연 산화물(또는 임의로, 산화코발트 표면 층 또는 수산화코발트 표면 층)을 선택적으로 용해하기 위해 매우 다양한 리간드 및 비수성 용매가 용해 용액 내에 포함될 수 있다. 일 실시 형태에서, 용해 용액은 메탄올(즉, 비수성 용매)에 용해된 아세틸아세토네이트(즉, 리간드)를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 용해 용액은 염기를 추가로 포함할 수 있으며, 염기는 리간드를 탈양성자화하여 리간드와 자연 산화물의 착물화를 가속화한다. 그러한 실시 형태에서, 염기는 4차 수산화암모늄(예를 들어, 테트라부틸 수산화암모늄(TBAH), 테트라메틸 수산화암모늄(TMAH)), 질소성 염기(예를 들어, 트리메틸아민, 피페리딘) 및 포스핀(예를 들어, 트리페닐포스핀)으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일 실시 형태에서, 염기는 테트라부틸 수산화암모늄(TBAH)일 수 있다.

[0028] 다른 실시 형태에서, 용해 용액은 이소프로필 알코올(IPA)(즉, 비수성 용매)에 용해된 빙초산(GAC)(즉, 리간드)을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, IPA 중 GAC의 농도는 0 내지 100%의 범위일 수 있다. 예시적인 일 실시 형태에서, IPA 중 GAC의 농도는 대략 1%일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 본 발명 및 그 이점에 대해서, 동일한 참조 번호가 동일한 특징부를 나타내는 첨부된 도면과 함께 다음의 설명을 참조함으로써 더 완전히 이해할 수 있다. 그러나, 첨부된 도면은 개시된 개념의 단지 예시적인 실시 형태만을 예시하고 따라서 개시된 개념이 다른 등가적으로 유효한 실시 형태를 허용할 수 있기 때문에 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안 된다는 점에 유의해야 한다.

도 1은 금속 필름으로부터 자연 산화물 표면 층을 제거하는 공정의 일 실시 형태를 예시한다.

도 2는 금속 필름으로부터 자연 산화물 표면 층을 제거하는 공정의 다른 실시 형태를 예시한다.

도 3은 의도적인 산화가 있는 경우 및 없는 경우 55℃에서 메탄올에 용해된 25% ACAC를 사용하여 자연 산화물 표면 층을 갖는 코발트 금속 필름을 에칭할 때 달성될 수 있는 에칭 양(nm 단위로 표시됨)을 예시하는 그래프이다.

도 4a는 35℃에서 이소프로필 알코올(IPA) 중 아세트산의 상이한 농도를 사용하여 코발트 금속 필름 상에 형성된 자연 산화물을 에칭할 때 달성될 수 있는 예시적인 에칭 양(nm 단위로 표시됨)을 예시하는 그래프이다.

도 4b는 아세트산 농도에 따른 에칭 속도(nm/분 단위로 표시됨)의 의존성을 예시하는 그래프이다.

도 5는 의도적인 산화가 있는 경우 및 없는 경우 35℃에서 IPA에 용해된 1% 빙초산(GAC)을 사용하여 자연 산화물 표면 층을 갖는 코발트 금속 필름을 에칭할 때 달성될 수 있는 에칭 양(nm 단위로 표시됨)을 예시하는 그래프이다.

도 6은 본원에 기재된 기술을 이용하는 방법의 일 실시 형태를 예시하는 흐름도이다.

도 7은 본원에 기재된 기술을 이용하는 방법의 다른 실시 형태를 예시하는 흐름도이다.

도 8은 본원에 기재된 기술을 이용하는 방법의 또 다른 실시 형태를 예시하는 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명은 집적 회로(IC)의 백 엔드 오브 라인(BEOL) 제작에서 금속 표면을 전처리하는 새로운 공정 및 방법을 제공한다. 더 구체적으로, 본 발명은 IC의 가공 동안 노출된 금속 표면 상에 형성될 수 있는 자연 산화물 표면 층을 스트리핑하는 선택적, 자가-제한적 공정을 제공한다. 본원에 개시된 공정은 노출된 금속 필름으로부터 자가-제한적 방식으로 자연 산화물 표면 층을 선택적으로 제거할 수 있는 신규한 해결책을 제공하기 위해 금속 착물화의 기본 개념을 활용한다. 특히, 그리고 이하에 더 상세히 기재되는 바와 같이, 개시된 공정은 하부의 금속 필름을 크게 에칭 또는 제거하지 않고서 자연 산화물 표면 층을 선택적으로 용해하기 위해 착화제(예를 들어, 리간드)를 사용한다.

[0031] 본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 단일 단계로 금속 필름 상의 표면 산화물을 선택적으로 제거하는 신규한 습식 방법이 제공된다. 본 발명에서는, 금속 필름 상에 형성된 자연 산화물 표면 층을 갖는 기판을, 비수성 용매에 용해된 착화제(예를 들어, 리간드)를 함유하는 용해 용액에 노출시킨다. 리간드는 자연 산화물 표면 층과 반응하고 그에 결합하여 리간드-금속 착물을 형성하고, 리간드-금속 착물은 비수성 용매에 가용성이며 그에 의해 선택적으로 용해된다. 리간드-금속 착물이 선택적으로 용해되면, 기판을 헹구어 과잉 반응물 및 가용성 화학종을 기판의 표면으로부터 제거할 수 있다. 추가 산화(예를 들어, 잔류수, 산소 또는 공기에 대한 의도치 않은 노출)의 부재 시, 본원에 개시된 습식 방법은 하부의 금속 필름을 에칭하지 않고서 자연 산화물 표면 층을 선택적으로 제거하여, 금속 필름 상에 금속성 표면 또는 리간드-결합된 패시베이팅 단층을 남긴다.

[0032] 도 1은 본 발명에 따라 금속 필름으로부터 자연 산화물 표면 층을 제거하는 데 사용될 수 있는 습식 공정의 일 실시 형태를 예시한다. 도 1에 도시된 습식 공정은 일반적으로 공정 단계(100)에서 유전체 재료(104)에 의해 둘러싸인 금속 필름(102)을 갖는 기판을 수용하는 단계로 시작할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 금속 필름(102)은 하부의 금속 인터커넥트 상에 형성된 금속 캡핑 층 또는 하부의 금속 라인 상에 형성된 금속 라이너일 수 있다. 예를 들어, 금속 캡핑 층 또는 금속 라이너는 코발트(Co), 루테늄(Ru) 또는 다른 전이 금속의 비교적 얇은(예를 들어, 10 nm 이하) 금속성 필름을 포함할 수 있으며, 이러한 금속성 필름은 하부의 금속 인터커넥트 또는 금속 라인 상에 균일하게 코팅된다. 일부 경우에, 얇은 층 또는 라이터는 2 nm 이하일 수 있다.

[0033] 도 1에 도시된 바와 같이, 자연 산화물(106)이 금속 필름(102) 상에 형성된다. 자연 산화물(106)은 이전 공정 단계(들) 동안 또는 주위 환경 중 공기 또는 수분에 대한 노출을 통해 금속 필름(102) 상에 형성될 수 있다. 자연 산화물(106) 층은 전도성이 아니기 때문에 금속 인터커넥트 또는 금속 라인의 계면 특성을 저하시키고 금속 캡핑 층에 이온(예컨대 $Co^{2+/3+}$)이 혼입될 위험이 있으며, 이에 따라 전자이동 및 결함 형성의 위험성이 훨씬 더 커진다. 이러한 이유로, 하부의 금속 필름(102)을 에칭하지 않고서 자연 산화물(106)을 제거하는 것이 바람직하다.

[0034] 공정 단계(110)에서, 기판의 표면을 제1 비수성 용매(112)에 용해된 착화제(예를 들어, 리간드)(114)를 함유하

는 용해 용액에 노출시킨다. 자연 산화물(106)이 용해 용액과 접촉할 때, 착화제(리간드)(114)는 자연 산화물(106)과 반응하고 그에 결합하여 리간드-금속 착물(116)을 형성하고, 리간드-금속 착물은 제1 비수성 용매(112)에 가용성이며 그에 의해 선택적으로 용해된다. 일부 실시 형태에서, 용해 용액은 염기를 추가로 포함할 수 있으며, 염기는 리간드를 탈양성자화(즉, 활성화)하여 리간드와 자연 산화물(106)의 착물화를 가속화한다.

[0035] 공정 단계(120)에서, 기판을 제2 비수성 용매(122)로 헹구어 기판의 표면으로부터 용해 용액 및 리간드-금속 착물(116)을 제거하며, 이는 공정 단계(130)에서 금속 필름(102) 상에 금속성 표면(132)(또는 리간드-결합된 패시베이팅 단층)을 남긴다. 공정 단계(120)에 사용된 제2 비수성 용매(122)는 공정 단계(110)에 사용된 제1 비수성 용매(112)와 동일할 수 있다(또는 상이할 수 있다).

[0036] 도 1에 도시된 습식 공정은 하부의 금속 필름(102) 또는 금속 필름(102)을 둘러싸는 유전체 재료(104)를 제거하지 않고서(또는 크게 에칭하지 않고서) 자연 산화물(106)을 선택적으로 제거하기 위해 반응성 용해 방법을 이용한다. 도 1에 도시된 습식 공정은, 자연 산화물(106)과 반응하고 그에 결합하지만, 금속 필름(102)에는 그렇지 않은 리간드를 이용함으로써 자연 산화물(106)의 선택적 제거를 달성한다. 이에 따라 리간드-금속 착물(116)이 금속 필름(102) 상에 형성될 수 있으며, 이는 자가-제한적이고, 즉, 착물화 반응은 리간드-금속 착물(116)이 금속 필름(102)의 표면으로부터 선택적으로 제거되고 금속성 표면(132)이 노출될 때 중지된다. 이하에 더 상세히 추가로 논의되는 바와 같이, 매우 다양한 리간드가 용해 용액에 이용될 수 있다. 금속 필름(102)으로부터 리간드-금속 착물(116)을 제거하는 것에 더하여, 공정 단계(110 및 120)에 사용된 비수성 용매(112 및 122)는 산화제의 사용을 피함으로써 금속 필름(102)의 금속성 표면(132)의 추가 산화를 방지한다. 이하에 더 상세히 추가로 논의되는 바와 같이, 매우 다양한 비수성 용매가 용해 및 헹굼 용액에 사용될 수 있다.

[0037] 도 2는 본 발명에 따라 금속 필름으로부터 자연 산화물 표면 층을 제거하는 데 사용될 수 있는 습식 공정의 또 다른 실시 형태를 예시한다. 도 2에 도시된 공정은 도 1에 도시된 공정과 유사하다. 상기에 기재된 바와 같이 공전 단계(100, 110, 120 및 130)에 더하여, 도 2에 도시된 습식 공정은 공정 단계(100)에서 기판을 수용한 후에 및 공정 단계(110)에서 기판을 용해 용액에 노출시키기 전에 추가 공정 단계(105)를 포함한다. 도 2에 도시된 공정 단계(105)는 임의적이며 금속 필름(102)으로부터 자연 산화물(106)을 제거하는 데 사용될 수 있거나 사용되지 않을 수 있음에 유의한다.

[0038] 공정 단계(105)에서, 기판의 표면을 산화제(108)에 노출시켜 자연 산화물(106)을 추가로 산화시키고, 공정 단계(110)에서 기판의 표면을 용해 용액에 노출시키기 전에 금속 필름(102) 상에 금속 산화물 표면 층(또는 금속 수산화물 표면 층)(109)을 형성한다. 자연 산화물(106)을 금속 산화물 표면 층(또는 금속 수산화물 표면 층)(109)으로 전환하기 위해 매우 다양한 산화제(108)가 공정 단계(105)에 사용될 수 있다. 공정 단계(105)에 사용될 수 있는 산화제(108)의 예가 이하에 더 상세히 추가로 논의된다. 공정 단계(110)에서 기판의 표면을 후속하여 용해 용액에 노출시킬 때, 착화제(리간드)(114)는 금속 산화물 표면 층(또는 금속 수산화물 표면 층)(109)과 반응하고 그에 결합하여 리간드-금속 착물(116)을 형성하고, 리간드-금속 착물은 제1 비수성 용매(112)에 가용성이며 그에 의해 선택적으로 용해된다. 일부 실시 형태에서, 금속 산화물 표면 층(또는 금속 수산화물 표면 층)(109)은 자연 산화물(106)보다 금속 필름(102)으로부터 제거하기 더 쉬울 수 있다.

[0039] 도 1에 도시된 습식 공정과는 달리, 도 2에 도시된 습식 공정은 (공정 단계(105)에서) 산화를 이용하여 자연 산화물(106) 층을 준비하며, 이는 (공정 단계(110)에서) 후속하여 수행되는 용해 단계에서 제거된다. 일부 실시 형태에서, 공정 단계(105) 동안 형성된 금속 산화물 표면 층(또는 금속 수산화물 표면 층)(109)은 금속 필름(102)의 표면 상에 본래 형성된 자연 산화물(106)보다 더 쉽게 비수성 용매(112)에 용해될 수 있다. 예시적인 일 실시 형태에서, 공정 단계(105)는 자연 산화물(106) 층에 수산화물 원자를 부가할 수 있으며, 이는 용해 용액에 더 가용성이고, 따라서 공정 단계(110) 동안 더 쉽게 제거된다.

[0040] 도 1 및 2에 도시된 습식 공정은 매우 다양한 금속 필름으로부터 자연 산화물 표면 층을 스트리핑하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 도 1 및 2에 도시된 공정은 코발트(Co), 구리(Cu), 루테늄(Ru), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 티타늄(Ti), 탄탈럼(Ta), 백금(Pt), 니켈(Ni), 로듐(Rh) 및 이리듐(Ir) 금속 필름과 같은 그러나 이로 한정되지 않는 매우 다양한 전이 금속 필름 상에 형성된 자연 산화물을 스트리핑하는 데 사용될 수 있다. 전이 금속에 더하여, 본원에 개시된 습식 공정은 알루미늄(Al), 금(Au), 규소(Si), 게르마늄(Ge) 등과 같은 다른 금속 및 반도체 필름으로부터 자연 산화물을 스트리핑하는 데 또한 사용될 수 있다. 본원에 개시된 기술을 사용하여 코발트 금속 필름으로부터 자연 산화물을 선택적으로 제거하기 위한 예시적인 에칭 화학 물질이 이하에 더 상세히 논의된다.

[0041] 상기에 언급된 바와 같이, 도 1 및 2에 도시된 습식 공정은 금속 필름(102)을 크게 에칭하지 않고서, 자연 산화

물(106)을 선택적으로 제거하고 금속 필름(102) 상에 금속성 표면(132)(또는 리간드-결합된 패시베이팅 단층)을 남기기 위해, 제1 비수성 용매(112)에 용해된 착화제(예를 들어, 리간드)(114)를 함유하는 용해 용액을 이용한다. 착화제(114)는 자연 산화물(106)에서 옥소- 또는 히드록소- 리간드를 대체함으로써 자연 산화물(106)의 용해를 추진한다. 산화의 부재 시, 금속 원자는 용해 용액에 사용된 착화제(114)와 착물을 형성하지 않을 것이기 때문에, 습식 공정은 금속성 표면(132) 상에서 중지된다. 자연 산화물(106)의 에칭 및 선택성을 달성하기 위해 리간드 및 용매의 선택이 중요하다. 예를 들어, 리간드-금속 착물(116)은 용해를 달성하기 위해 제1 비수성 용매(112)에 가용성이어야 한다. 다른 한편, 리간드는 자연 산화물(106)과만 반응해야 하고 금속 필름(102)의 금속 원자와는 반응하지 않아야 한다. 본원에 개시된 습식 공정에 사용될 수 있는 리간드의 예에는 β-디케토네이트, 카르복실레이트, 아미노폴리카르복실레이트, 옥심, 및 아민이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 용해 용액 내에 사용하기 위해 선택되는 구체적인 리간드는 일반적으로 제거되는 자연 산화물(106)에 따라 달라진다.

[0042] 일부 실시 형태에서, 용해 용액은 염기를 추가로 포함할 수 있으며, 염기는 리간드를 탈양성자화(즉, 활성화)하여 리간드와 자연 산화물(106)의 착물화를 가속화한다. 4차 수산화암모늄(예를 들어, 테트라부틸 수산화암모늄(TBAH), 테트라메틸 수산화암모늄(TMAH)), 질소성 염기(예를 들어, 트리메틸아민, 피페리딘), 포스핀(예를 들어, 트리페닐포스핀) 등과 같은 그러나 이로 한정되지 않는 매우 다양한 염기가 용해 용액 내에 포함될 수 있다. 일 실시 형태에서, 리간드를 활성화하기 위해 용해 용액 내에 TBAH가 사용될 수 있다.

[0043] 리간드-금속 착물(116)을 용해하고 제거하는 것에 더하여, 용해 및 헹굼 용액 내에 사용되는 비수성 용매(112 및 122)는 리간드-금속 착물(116)이 선택적으로 제거되면 금속성 표면(132)의 재산화를 방지한다. 자연 산화물 및 금속 산화물/수산화물 표면 층의 반응성 용해에 사용될 수 있는 비수성 용매(112)의 예에는 극성 유기 용매, 예컨대 알코올(예를 들어, 메탄올, 이소프로판올, 아밀 알코올), 케톤(예를 들어, 아세톤, 메틸 에틸 케톤), 아세테이트(예를 들어, 에틸 아세테이트, 아밀 아세테이트), 아세토니트릴, 디메틸 술폭시드 및 n-메틸 피롤리돈이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 또한, 일부 리간드는 전형적인 반응 조건에서 액체이며 리간드와 용매의 이중 용도로 사용될 수 있다. 아세트산 및 아세틸아세톤이 이에 해당한다. 기판을 헹구는 데 사용될 수 있는 비수성 용매(122)의 예에는 반응성 용해 단계를 위해 열거된 용매 모두가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0044] 일부 실시 형태에서, 도 2를 참조하여 상기에 기재된 바와 같이, 기판의 표면을 용해 용액에 노출시키기 전에 자연 산화물(106)을 금속 산화물 표면 층(또는 금속 수산화물 표면 층)(109)으로 전환하기 위해 산화제(108)가 사용될 수 있다. 탈이온수, 공기, 과산화수소(H_2O_2), 수산화암모늄(NH_4OH) 등을 포함하지만 이로 한정되지 않는 매우 다양한 산화제(108)가 사용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 공정 단계(105)에서 기판의 표면을 탈이온수에 노출시켜, 자연 산화물(106)을 추가로 산화시키고 금속 필름(102)의 표면 상에 금속 수산화물 표면 층(109)을 형성할 수 있다. 상기에 언급된 바와 같이, 금속 수산화물 표면 층(109)은 자연 산화물(106)보다 더 쉽게 제1 비수성 용매(112)에 용해될 수 있다.

[0045] 일부 실시 형태에서, 도 1 및 2에 도시된 습식 공정은 코발트(Co) 금속 필름 상에 형성된 자연 산화물의 고도로 선택적인, 자가-제한적인 제거를 제공하는 데 사용될 수 있다. 그러나, 본원에 개시된 습식 공정은 코발트에만 엄격히 제한되는 것이 아니며, 다른 금속 및 반도체 필름 상에 형성된 자연 산화물의 고도로 선택적인, 자가-제한적인 제거를 제공하는 데 사용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 코발트(Co)의 경우에, 2개의 용매/리간드 시스템이 관련 실험 결과와 함께 하기 실시 형태에서 설명된다.

[0046] 제1 실시 형태에 따르면, 도 1 및 2에 도시된 습식 공정은, 공정 단계(110)에서 기판의 표면을 알코올에 용해된 β-디케토네이트 리간드를 함유하는 용해 용액에 노출시킴으로써, 코발트 금속 필름 상에 형성된 자연 산화물을 선택적으로 제거하는 데 사용될 수 있다. β-디케토네이트 리간드의 예에는 아세틸아세토네이트(ACAC) 및 헥사플루오로아세틸아세톤(HFAC)이 포함되지만 이로 한정되지 않으며, 이들은 $Co^{2+/3+}$과 같은 금속 이온과 강한 결합을 형성한다.

[0047] 제1 실시 형태의 일 예에서, 공정 단계(110)에 사용되는 용해 용액은 메탄올에 용해된 아세틸아세토네이트(ACAC)를 포함할 수 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 메탄올에 용해된 아세틸아세토네이트(ACAC) 리간드는 저온(예를 들어, 실온 근처 및 실온 이상)에서 코발트 금속 필름 상에 형성된 자연 산화물의 자가-제한적 제거를 추진한다. 자연 산화물이 제거되면, 새 금속성 표면이 노출되며, 이는 아세틸아세토네이트 리간드에 대해 비활성이어서 어떠한 추가 산화도 일어나지 않는다. 일부 실시 형태에서, 아세틸아세토네이트 리간드를 탈양성자화(즉, 활성화)함으로써 아세틸아세토네이트 리간드와 자연 산화물의 착물화를 촉진하기 위해 TBAH와 같은 염기가 사용될 수 있다.

[0048] 상기에 기재된 이러한 습식 제거 방법은 코발트 금속 필름 상에 형성된 자연 산화물의 선택적인, 자가-제한적인 제거를 위한 견고한 공정을 제공한다. 제1 실시 형태에 따른 전형적인 공정은 메탄올에 용해된 1~25%의 아세틸아세토네이트(ACAC) 및 50 mM TBAH를 함유하는 용해 용액을 사용한 후에, 메탄올 또는 IPA 헹굼을 사용할 수 있다. 더 높은 농도의 아세틸아세토네이트(ACAC)가 사용될 수 있지만, 반드시 필요한 것은 아니다. 이러한 공정에서, 기판의 표면을 용해 및 헹굼 용액에 침지시키고/시키거나 헹굼으로써 자연 산화물을 코발트 금속 필름의 표면으로부터 선택적으로 제거할 수 있다. 전형적인 가공 온도는 20℃ 내지 55℃의 범위일 수 있다.

[0049] 다양한 두께의 물리 기상 증착(PVD) 코발트가 한 면에 증착된 300 mm 실리콘 웨이퍼로부터 잘라낸 쿠폰에 대해 에칭 실험을 수행하였다. 주위 노출로 인해 코발트 금속 필름 상에 자연 산화물이 형성되었다. 메탄올에 용해된 25% ACAC 및 50 mM TBAH 중에 30초 침지 후에, 메탄올 헹굼 및 압축 공기 블로우 건조를 포함하는 에칭 레시피를 사용하여 코발트 금속 필름의 표면으로부터 자연 산화물을 선택적으로 제거하였다. 본 공정은 55℃에서 수행되었다.

[0050] 상기에 기재된 에칭 레시피를 사용하여 자연 산화물과 코발트 금속 에칭 사이의 선택성을 평가하기 위해 2가지 에칭 실험을 수행하였다. 이러한 실험의 결과는 도 3에 도시된 그래프(300)에 나타나 있다. 제1 실험(원)에서는, 자연 산화물이 형성된 코발트 금속 필름을 의도적인 산화 없이 장기간(예를 들어, 5분) 동안 상기에 기재된 용해 용액에 노출시켰다. 이 실험에서는, 자연 산화물만 제거되었으며 코발트 금속 필름 두께에 대해서는 큰 변화가 관찰되지 않았다.

[0051] 제2 실험(삼각형)에서는, 순환 공정을 사용하여 자연 산화물 에칭에 대한 아세틸아세토네이트(ACAC)의 선택성을 평가하였다. 이 실험의 경우에는, 용해 단계 후의 에칭 레시피 내에 의도적인 산화 단계를 통합하여, 공정 단계들을 반복하기 전에 자연 산화물이 복제되게 하였다. 코발트 금속 필름을 포함하는 기판을 55℃에서 수 초(예를 들어, 30초) 동안 탈이온수에 침지시켜 산화를 수행하였다. 이 실험에서, 각각의 사이클 동안 코발트 금속 필름을 에칭하여, 사이클당 에칭 양(즉, 에칭 속도)을 결정하였다. 이 실험은 메탄올에 용해된 25% ACAC 및 50 mM TBAH를 함유하는 용해 용액이 실험 기간 내에 산화의 부재 시 코발트 금속 필름을 에칭하지 않음을 입증한다. 의도적인 산화가 있는 경우와 없는 경우의 코발트 에칭 속도를 비교하면, 달성되는 모든 에칭이 자연 산화물 에칭과 관련되는 것으로 나타나며, 이는 자가-제한적 자연 산화물 제거 거동을 간접적으로 확인시켜 준다. 실험 결과는, 메탄올 중 25%의 ACAC를 함유하는 용해 용액이 코발트 금속보다 자연 산화물을 에칭하는 것에 대해 적어도 70x 더 선택적이라는 것을 추가로 보여준다(즉, 자연 산화물의 에칭 속도와 코발트 금속의 에칭 속도 사이의 비). 이론상, 원치 않는 산화를 제어함으로써 더 높은 선택성이 가능하다.

[0052] 제2 실시 형태에 따르면, 도 1 및 2에 도시된 습식 공정은, 공정 단계(110)에서 기판의 표면을 알코올(예컨대 이소프로필 알코올, IPA)에 용해된 카르복실레이트(예컨대 아세트산)를 함유하는 용해 용액에 노출시킴으로써, 코발트 금속 필름 상에 형성된 자연 산화물을 선택적으로 제거하는 데 사용될 수 있다. 제2 실시 형태의 일 예에서, 공정 단계(110)에 사용되는 용해 용액은 빙초산(GAC)을 희석함으로써 제조된다. 고농도의 GAC는, 아마도 GAC 용액 중 수분 및 용존 산소의 존재로 인해, 코발트를 높은 에칭 속도로 연속적으로 에칭한다. 코발트의 자발적인 에칭을 피하기 위해, 다양한 농도의 GAC를 IPA로 희석하였고, 이에 따라 매우 묽은 GAC 용액의 경우 에칭 속도를 거의 0까지 감소시킬 수 있었다.

[0053] 도 4a에 도시된 그래프(400)는 35℃에서 이소프로필 알코올(IPA) 중 상이한 농도의 아세트산(예를 들어, 1%, 5%, 25%, 50% 및 > 99%)을 사용하여 코발트를 에칭할 때 달성될 수 있는 다양한 에칭 양(nm 단위로 표시됨)을 예시한다. 도 4b에 도시된 그래프(450)는 아세트산 농도에 대한 에칭 속도(nm/분 단위로 표시됨)의 의존성을 예시한다. 도 4a 및 4b에 도시된 바와 같이, 25% 이상의 GAC 농도에 대해 코발트 에칭 속도가 높다. 그러나, IPA에 용해된 5% GAC에서는 코발트의 에칭이 매우 적게 일어난다. IPA 중 GAC가 1% 미만이면, 코발트의 자발적인 에칭 속도는 무시할 만하다. 이러한 농도에서, 메탄올에 용해된 ACAC 리간드를 사용한 제1 실시 형태와 유사하게, 아세트산 리간드는 코발트 금속 필름을 크게 에칭하지 않고서 코발트 금속 필름으로부터 자연 산화물을 선택적으로 용해한다.

[0054] 상기에 기재된 이러한 습식 제거 방법은 코발트 금속 필름 상에 형성된 자연 산화물의 선택적인, 자가-제한적인 제거를 위한 또 다른 견고한 공정을 제공한다. 제2 실시 형태에 따른 전형적인 공정은 IPA에 용해된 0~5%의 GAC를 함유하는 용해 용액을 사용한 후에 IPA 헹굼을 사용할 수 있다. 전술한 공정과 마찬가지로, 기판의 표면을 용해 및 헹굼 용액에 침지시키고/시키거나 헹굼으로써 자연 산화물을 코발트 금속 필름의 표면으로부터 선택적으로 제거할 수 있다. 용해 및 헹굼 용액의 가공 온도는 일반적으로 그에 사용되는 용매에 따라 달라진다. 예를 들어, 가공 온도는 IPA를 사용하는 경우 -89℃ 내지 82℃의 범위일 수 있고 DMSO를 사용하는 경우 19℃ 내지

190℃의 범위일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 그러나, 실온 근처의 가공이 요구될 수 있다. 그러한 실시 형태에서, 전형적인 가공 온도는 20℃ 내지 55℃의 범위일 수 있다.

[0055] 다양한 두께의 물리 기상 증착(PVD) 코발트가 한 면에 증착된 300 mm 실리콘 웨이퍼로부터 잘라낸 쿠폰에 대해 에칭 실험을 수행하였다. 주위 노출로 인해 코발트 금속 필름 상에 자연 산화물이 형성되었다. IPA에 용해된 1% GAC 중에 30초 침지 후에, IPA 헹굼 및 질소(N_2) 블로우 건조를 포함하는 에칭 레시피를 사용하여 코발트 금속 필름의 표면으로부터 자연 산화물을 선택적으로 제거하였다. 본 공정은 35℃에서 수행되었다.

[0056] 상기에 기재된 에칭 레시피를 사용하여 자연 산화물과 코발트 금속 에칭 사이의 선택성을 평가하기 위해 3가지 에칭 실험을 수행하였다. 이러한 실험의 결과는 도 5에 도시된 그래프(500)에 나타나 있다. 제1 실험(원)에서는, 자연 산화물이 형성된 코발트 금속 필름을 의도적인 산화 없이 장기간(예를 들어, 5분) 동안 상기에 기재된 용해 용액에 노출시켰다. 제1 실험에서는, 자연 산화물만 제거되었으며 코발트 금속 필름 두께에 대해서는 큰 변화가 관찰되지 않았다.

[0057] 제2 실험(다이아몬드)에서는, 코발트 금속 필름을 공기에 노출시킴으로써, 용해 단계 후의 에칭 레시피 내에 의도적인 산화 단계를 통합하여, 자연 산화물이 복제되게 하였다. 이 실험에서, 공기에 노출되면 코발트 표면 상에 자연 산화물이 반복적으로 형성되어 코발트 금속 필름의 에칭 속도가 향상되었다.

[0058] 제3 실험(삼각형)에서는, 순환 공정을 사용하여 자연 산화물 에칭에 대한 빙초산(GAC)의 선택성을 평가하였다. 이 실험의 경우에는, 용해 단계 후의 에칭 레시피 내에 의도적인 산화 단계를 통합하여, 공정 단계들을 반복하기 전에 자연 산화물이 복제되게 하였다. 제3 실험에서는, 코발트 금속 필름을 포함하는 기판을 35℃에서 수 초(예를 들어, 30초) 동안 탈이온수에 침지시켜 산화를 수행하였다. 전술한 실험과 마찬가지로, 물에 노출되면 코발트 표면 상에 자연 산화물이 반복적으로 형성되어 코발트 금속 필름의 에칭 속도가 향상되었다. 수처리된 쿠폰의 경우, 표면 히드록실화가 자연 산화물의 용해 동력학을 가속화할 수 있다.

[0059] 상기에 논의된 실험은 IPA에 용해된 1%의 GAC를 함유하는 용해 용액이 실험 기간 내에 산화(공기 또는 물)의 부재 시 코발트 금속 필름을 에칭하지 않음을 입증한다. 의도적인 산화가 있는 경우와 없는 경우의 코발트 에칭 속도를 비교하면, 달성되는 모든 에칭이 자연 산화물 에칭과 관련되며, 이는 자가-제한적 자연 산화물 제거 거동을 간접적으로 확인시켜 준다. 실험 결과는 IPA 중 1%의 GAC를 함유하는 용해 용액이 각각 공기 및 탈이온수 산화가 있는 경우 코발트 금속보다 자연 산화물을 에칭하는 데 적어도 10x 및 25x 더 선택적임을 또한 나타낸다. 이론상, 원치 않는 산화를 제어함으로써 더 높은 선택성이 가능하다.

[0060] 도 6 내지 도 8은 본원에 기재된 가공 기술을 사용하는 예시적인 방법을 도시한다. 도 6 내지 도 8의 실시 형태는 단지 예시를 위한 것일 뿐, 추가적인 방법이 본원에 기재된 기술을 이용할 수 있는 것으로 이해된다. 나아가, 기술된 단계는 배타적인 것으로 의도된 것이 아니기 때문에 추가 가공 단계가 도 6 내지 도 8에 도시된 방법에 추가될 수 있다. 더욱이, 상이한 순서가 발생할 수 있고/있거나 다양한 단계들이 조합으로 또는 동시에 수행될 수 있기 때문에 단계들의 순서는 도면에 도시된 순서로 제한되지 않는다.

[0061] 도 6은 금속 필름의 표면 상에 형성된 자연 산화물을 제거하는 방법(600)의 일 실시 형태를 예시한다. 도 6에 도시된 방법(600)은 일반적으로 (단계(610)에서) 기판의 표면 상에 금속 필름이 노출된 기판을 수용하는 단계로 시작할 수 있으며, 여기서, 자연 산화물은 금속 필름의 표면 상에 형성된다. 방법(600)은 (단계(620)에서) 비수성 용매에 용해된 리간드를 포함하는 용해 용액에 기판의 표면을 노출시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 단계(620)에서 자연 산화물이 용해 용액에 노출될 때, 리간드는 자연 산화물과 착물화되어 리간드-금속 착물을 형성하고, 리간드-금속 착물은 비수성 용매에 가용성이며 그에 의해 선택적으로 용해된다. 리간드-금속 착물이 용해되면, 방법(600)은 (단계(630)에서) 기판을 헹구어 기판의 표면으로부터 용해 용액 및 용해된 리간드-금속 착물을 제거하여, 금속 필름 상에 금속성 표면 또는 리간드-결합된 패시베이팅 단층을 남기는 단계를 포함할 수 있다.

[0062] 도 6에 도시된 방법(600)은 가공 동안 또는 주위 환경에 대한 노출을 통해 금속 필름의 노출된 표면 상에 형성된 자연 산화물을 제거하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 도 6에 도시된 방법(600)은 초박형 금속 필름으로부터 자연 산화물을 스트리핑하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 금속 필름의 두께는 대략 10 nm 이하 및 일부 경우에, 심지어 2 nm 이하일 수 있고, 방법(600)은 금속 필름의 표면으로부터 두께가 5 nm 이하 및 일부 경우에, 1 nm 이하인 자연 산화물을 스트리핑하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, (단계(620)에서) 기판의 표면을 용해 용액에 노출시키는 단계 및 (단계(630)에서) 기판을 헹구는 단계는, 금속 필름을 제거하거나 크게 에칭하지 않고서, 금속 필름의 표면 상에 형성된 자연 산화물을 제거할 수 있다.

[0063] 도 6에 도시된 방법(600)은 일반적으로 저온에서 수행될 수 있다. 일부 실시 형태에서, (단계(620)에서) 기판의 표면을 용해 용액에 노출시키는 단계 및 (단계(630)에서) 기판을 헹구는 단계는 20℃ 내지 55℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0064] 도 6에 도시된 방법(600)은 매우 다양한 금속 필름으로부터 자연 산화물을 제거하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어, 도 6에 도시된 방법(600)은 코발트(Co), 구리(Cu), 루테늄(Ru), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 티타늄(Ti), 탄탈럼(Ta), 백금(Pt), 니켈(Ni), 로듐(Rh) 및 이리듐(Ir) 금속 필름과 같은 그러나 이로 한정되지 않는 매우 다양한 전이 금속 필름 상에 형성된 자연 산화물을 제거하는 데 사용될 수 있다. 도 6에 도시된 방법(600)은 또한 알루미늄(Al), 금(Au), 규소(Si), 게르마늄(Ge) 등과 같은 다른 금속 및 반도체 필름으로부터 금속 산화물을 제거하는 데 사용될 수 있다.

[0065] 제거되는 자연 산화물에 따라, 매우 다양한 리간드가 단계(620)에 사용되는 용해 용액 내에 포함될 수 있다. 일반적으로, 용해 용액 내에 포함되는 리간드는 β-디케토네이트, 카르복실레이트, 아미노폴리카르복실레이트, 옥심, 및 아민으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 용해 용액은 염기를 추가로 포함할 수 있으며, 염기는 리간드를 활성화하여 리간드와 자연 산화물의 착물화를 가속화한다. 사용되는 특정 리간드와 관계없이, 용해 용액 내에 포함된 리간드는 자연 산화물과 반응하고 그에 결합하지만, 금속 필름에는 그렇지 않아서, 금속 필름 상에 자가-제한적 리간드-금속 착물을 형성할 수 있다.

[0066] 극성 유기 용매, 예컨대 알코올(예컨대 메탄올, 이소프로판올, 아밀 알코올), 케톤(예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤), 아세테이트(예컨대 에틸 아세테이트, 아밀 아세테이트), 아세토니트릴, 디메틸 술폭시드 및 n-메틸 피롤리돈을 포함하지만 이로 한정되지 않는 매우 다양한 비수성 용매가 또한 단계(620)에서 사용되는 용해 용액 내에 포함될 수 있다. 사용된 특정 용매와 관계없이, 용해 용액 내에 포함된 비수성 용매는, 리간드-금속 착물이 제거되면 금속성 표면의 재산화를 방지하면서 리간드-금속 착물을 선택적으로 용해하는 데 사용될 수 있다.

[0067] 도 7은 금속 필름의 표면 상에 형성된 자연 산화물을 제거하는 방법(700)의 또 다른 실시 형태를 예시한다. 도 7에 도시된 방법(700)은 일반적으로 (단계(710)에서) 기판의 표면 상에 금속 필름이 노출된 기판을 수용하는 단계로 시작할 수 있으며, 여기서, 자연 산화물은 금속 필름의 표면 상에 형성된다. 다음으로, 본 방법(700)은 (단계(720)에서) 기판의 표면을 산화제에 노출시켜 자연 산화물을 추가로 산화시키고 금속 산화물 표면 층 또는 금속 수산화물 표면 층을 형성하는 단계, 및 후속하여, (단계(730)에서) 기판의 표면을 비수성 용매에 용해된 리간드를 포함하는 용해 용액에 노출시키는 단계를 포함할 수 있다. 단계(730)에서 자연 산화물을 용해 용액에 노출시킬 때, 용해 용액 내에 포함된 리간드는 금속 산화물 표면 층 또는 금속 수산화물 표면 층과 반응하고 그에 결합하여 리간드-금속 착물을 형성하고, 리간드-금속 착물은 비수성 용매에 가용성이며 그에 의해 선택적으로 용해된다. 리간드-금속 착물이 용해되면, 방법(700)은 (단계(740)에서) 기판을 헹구어 기판의 표면으로부터 용해 용액 및 리간드-금속 착물을 제거하는 단계를 포함할 수 있다. (단계(720)에서) 기판의 표면을 산화제에 노출시키고, (단계(730)에서) 기판의 표면을 용해 용액에 노출시키고, (단계(740)에서) 기판을 헹굼으로써, 도 7에 도시된 방법(700)은 금속 필름을 제거하지 않고서 금속 필름의 표면 상에 형성된 자연 산화물을 선택적으로 제거한다.

[0068] 단계(720)에서 기판의 표면은 매우 다양한 산화제에 노출될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어, 산화제는 탈이온수, 공기, 과산화수소 및 수산화암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일 실시 형태에서, (단계(720)에서) 기판의 표면을 탈이온수에 노출시켜 자연 산화물을 추가로 산화시키고 금속 필름의 표면 상에 금속 수산화물 표면 층을 형성할 수 있다. 상기에 언급된 바와 같이, 금속 수산화물 표면 층은 자연 산화물보다 더 쉽게 비수성 용매에 용해될 수 있다.

[0069] 단계(730)에서 기판의 표면은 또한 매우 다양한 용해 용액에 노출될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 용해 용액에 대한 노출은 단계(730)에서 금속 필름 상에 자가-제한적 리간드-금속 착물을 형성할 수 있다. 자가-제한적 리간드-금속 착물을 형성하기 위해, 용해 용액 내에 포함된 리간드는 자연 산화물과 반응하고 그에 결합해야 한다. 그러나, 리간드-금속 착물이 비수성 용매에 용해된 후에는, 용해 용액 내에 포함된 리간드가 금속 필름과 반응하거나 그에 결합하지 않는다.

[0070] 일부 실시 형태에서, (단계(730)에서) 기판의 표면을 용해 용액에 노출시키는 단계 및 (단계(740)에서) 기판을 헹구는 단계는 금속 필름 상에 금속성 표면(또는 리간드-결합된 패시베이팅 단층)을 남기고 금속 필름의 추가 산화를 방지한다. 일부 실시 형태에서, 예를 들어, (단계(740)에서) 기판을 헹구는 단계는 기판을 제2 비수성 용매에 노출시키는 것을 포함할 수 있으며, 제2 비수성 용매는 용해 용액에 사용된 비수성 용매와 동일할 수 있다(또는 상이할 수 있다). 단계(730) 및 단계(740)에서 사용된 비수성 용매는 산화제를 포함하지 않으며, 따라

서, 자연 산화물이 선택적으로 제거되면, 금속 필름 상에 남아 있는 금속성 표면의 의도적 산화를 방지한다.

[0071] 도 8은 코발트 금속 필름으로부터 자연 산화물을 스트리핑하는 방법(800)의 일 실시 형태를 예시한다. 도 8에 도시된 방법(800)은 일반적으로 (단계(810)에서) 기판의 표면 상에 코발트 금속 필름이 노출된 기판을 수용하는 단계로 시작할 수 있으며, 여기서, 자연 산화물은 코발트 금속 필름 상에 형성된다. 방법(800)은 (단계(830)에서) 비수성 용매에 용해된 리간드를 포함하는 용해 용액에 기판의 표면을 노출시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 단계(830)에서 자연 산화물이 용해 용액에 노출될 때, 리간드는 자연 산화물과 반응하고 그에 결합하여 리간드-금속 착물을 형성하고, 리간드-금속 착물은 자가-제한적이며 비수성 용매에 선택적으로 용해된다. 본 방법(800)은 (단계(840)에서) 기판을 헹구어 기판의 표면으로부터 용해 용액 및 리간드-금속 착물을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. (단계(830)에서) 기판의 표면을 용해 용액에 노출시키고 (단계(840)에서) 기판을 헹굼으로써, 도 8에 도시된 방법(800)은 코발트 금속 필름을 제거하지 않고서 코발트 금속 필름으로부터 자연 산화물을 스트리핑할 수 있다.

[0072] 일부 실시 형태에서, 도 8에 도시된 방법(800)은, (단계(830)에서) 기판의 표면을 용해 용액에 노출시키기 전에, (단계(820)에서) 기판의 표면을 산화제에 노출시켜 자연 산화물을 산화코발트 표면 층 또는 수산화코발트 표면 층으로 전환하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 그러한 실시 형태에서, 용해 용액 내에 함유된 리간드는 산화코발트 표면 층 또는 수산화코발트 표면 층과 반응하고 그에 결합하여 리간드-금속 착물을 형성할 수 있다. 단계(820)에서 기판의 표면은 매우 다양한 산화제에 노출될 수 있다. 일 실시 형태에서, (단계(820)에서) 기판의 표면을 탈이온수에 노출시켜 자연 산화물을 추가로 산화시키고 금속 필름의 표면 상에 수산화코발트 표면 층을 형성할 수 있다. 상기에 언급된 바와 같이, 수산화코발트 표면 층은 자연 산화물보다 더 쉽게 비수성 용매에 용해될 수 있다.

[0073] 단계(830)에서 자연 산화물(또는 임의로, 산화코발트 표면 층 또는 수산화코발트 표면 층)을 선택적으로 용해하기 위해 매우 다양한 리간드 및 비수성 용매가 용해 용액 내에 포함될 수 있다. 일 실시 형태에서, 용해 용액은 메탄올(즉, 비수성 용매)에 용해된 아세틸아세토네이트(즉, 리간드)를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 용해 용액은 염기를 추가로 포함할 수 있으며, 염기는 리간드를 탈양성자화하여 리간드와 자연 산화물의 착물화를 가속화한다. 그러한 실시 형태에서, 염기는 4차 수산화암모늄(예를 들어, 테트라부틸 수산화암모늄(TBAH), 테트라메틸 수산화암모늄(TMAH)), 질소성 염기(예를 들어, 트리메틸아민, 피페리딘) 및 포스핀(예를 들어, 트리페닐포스핀)으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일 실시 형태에서, 염기는 테트라부틸 수산화암모늄(TBAH)일 수 있다.

[0074] 다른 실시 형태에서, 용해 용액은 이소프로필 알코올(IPA)(즉, 비수성 용매)에 용해된 빙초산(GAC)(즉, 리간드)을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, IPA 중 GAC의 농도는 0 내지 100%의 범위일 수 있다. 예시적인 일 실시 형태에서, IPA 중 GAC의 농도는 대략 1%일 수 있다.

[0075] 금속 필름으로부터 자연 산화물 표면 층을 스트리핑하는 본원에 기재된 공정 및 방법은 자연 산화물을 제거하는 데 사용되는 통상적인 방법보다 다양한 이점을 제공한다. 예를 들어, 본원에 기재된 공정 및 방법은 온화한 화학 물질(예를 들어, 비수성 용매에 용해된 리간드)을 사용하여 저온(예를 들어, 20℃~55℃)에서 수행되므로, 장치 구성요소의 손상 위험이 최소화된다. 본원에 개시된 공정 및 방법은 또한 비수성 용액에 리간드를 함유하는 반응성 용해 화학 물질을 사용하며(여기서, 리간드는 금속 산화물에 선택적이지만, 금속에는 그렇지 않음), 따라서 본질적으로 자가-제한적이다. 추가로, 개시된 공정 및 방법은 빠르고, 저비용이며, 고가의 진공 도구가 필요하지 않다. 대신에, 공개된 공정 및 방법은 간단하여 기존의 습식 가공 도구에서 구현되며 BEOL IC 제작에서의 기존 가공 인프라와 통합될 수 있다.

[0076] 본원에 기재된 공정 및 방법은 코발트(및 자연 산화물이 형성된 다른 금속)를 BEOL에 통합하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 본원에 개시된 공정 및 방법은 가공 동안 또는 주위 노출을 통해 필름 상에 전형적으로 형성되는 자연 산화물을 선택적으로 제거함으로써 초박형 코발트 금속 필름(예를 들어, 코발트 금속 캡, 라이너 등)을 전처리하는 데 사용될 수 있다. 한 가지 실제 구현 형태에서, 본원에 개시된 공정 및 방법은 구리 인터커넥트 상에 형성된 코발트 캡핑 층으로부터 자연 산화물을 스트리핑함으로써 BEOL에서 완전 자가-정렬 비아(fully self-aligned via, FSAV) 신뢰성을 보장할 수 있다. 다른 실제 구현 형태에서, 본원에 개시된 공정 및 방법은 BEOL의 영역 선택적 유전체 상 유전체(DoD) 증착에서 SAM 형성 전에 코발트 전처리 방법으로서 사용될 수 있다. BEOL에서 임계 치수(CD)가 계속 줄어들면서 선택적인 자연 산화물 스트리핑은 점점 더 중요해지고 있다. 본원에 기재된 공정 및 방법은 다른 금속 필름으로부터 다른 금속 산화물을 스트리핑하는 데 사용될 수 있다.

[0077] 금속 필름으로부터 자연 산화물을 제거하기 위한 본원에 기재된 공정 및 방법은 다양한 기술을 사용하여 달성될

수 있다. 예를 들어, 상기 개시된 공정 및 방법은 금속 피처가 그 위에 형성되어 있는 기판을 용해 용액이 담긴 비커에 침지시킴으로써 수행될 수 있다. 이 경우에, 적절한 용매 배스에 기판을 헹구거나 침지함으로써 기판의 표면으로부터 용해 용액을 제거할 수 있다. 상기 개시된 공정 및 방법은 또한 매우 다양한 반도체 가공 시스템에서 수행될 수 있다. 개시된 공정은 다수의 다양한 공정 챔버, 도구 및 장치를 사용하여 달성될 수 있지만, 개시된 공정을 수행하는 데 사용되는 가공 장비는 바람직하게는 저온(예를 들어 실온 근처 이상)에서 작동할 수 있다.

[0078] 하나의 예시적인 구현 형태에서, 본원에 기재된 습식 공정은 스핀 챔버 내에서 수행될 수 있다. 스핀 챔버가 이용되는 경우, 에칭 용액은 기판 위에 위치된 노즐로부터 분배되고, 기판이 배치되는 스핀 척의 회전 운동에 의해 분포된다. 설정된 노출 시간 후, 노즐은 에칭 레시피의 다음 용액을 분배하기 시작한다. 대량 제조의 경우, 습식 에칭 도구 및 헹굼 도구와 같은 통상적인 도구를 사용하여 에칭 용액 및 헹굼액을 분배할 수 있다.

[0079] 본 명세서 전반에 걸쳐 "일 실시 형태" 또는 "실시 형태"라는 언급은 실시 형태와 관련하여 설명된 구체적인 특징, 구조, 재료 또는 특성이 본 발명의 적어도 하나의 실시 형태에 포함되지만, 모든 실시 형태에 존재하는 것을 나타내는 것은 아님에 유의해야 한다. 따라서, 본 명세서 전반에 걸친 다양한 곳에서 "일 실시 형태에서" 또는 "실시 형태에서"라는 문구의 출현은 반드시 본 발명의 동일한 실시 형태를 지칭하는 것은 아니다. 또한, 구체적인 특징, 구조, 재료, 또는 특성은 하나 이상의 실시 형태에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다. 다양한 추가 층 및/또는 구조가 다른 실시 형태에 포함될 수 있고/있거나 설명된 특징이 다른 실시 형태에서는 생략될 수 있다.

[0080] 기판을 가공하기 위한 시스템 및 방법은 다양한 실시 형태에서 설명된다. 기판은 디바이스, 특히 반도체 또는 다른 전자 디바이스의 임의의 재료 부분 또는 구조를 포함할 수 있고, 예를 들어, 반도체 기판과 같은 베이스 기판 구조 또는 박막과 같은 베이스 기판 구조 상에 또는 위에 있는 층일 수 있다. 따라서, 기판은 임의의 특정 베이스 구조, 하부 층 또는 상부 층, 패터닝되거나 패터닝되지 않은 임의의 이러한 층으로 제한되는 것으로 의도되지 않고, 오히려 임의의 그러한 층 또는 베이스 구조, 및 층 및/또는 베이스 구조의 임의의 조합을 포함하는 것으로 고려된다.

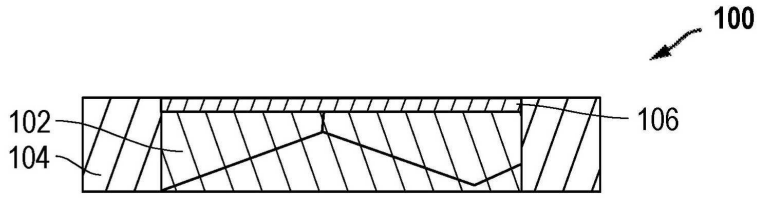
[0081] 본원에서 사용된 바와 같은 "기판"이라는 용어는 재료가 상부에 형성된 베이스 재료 또는 구조물을 의미하고 포함한다. 기판은 단일 재료, 상이한 재료의 복수의 층, 내부에 상이한 재료 또는 상이한 구조의 영역을 갖는 층 또는 층들 등을 포함할 수 있는 것으로 이해될 것이다. 이러한 재료는 반도체, 절연체, 전도체 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 기판은 반도체 기판, 지지 구조 상의 베이스 반도체 층, 하나 이상의 층, 구조 또는 영역이 그 위에 형성되어 있는 반도체 기판 또는 금속 전극일 수 있다. 기판은 통상적인 실리콘 기판, 또는 반도체 재료의 층을 포함하는 다른 벌크 기판일 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "벌크 기판"은 실리콘 웨이퍼뿐만 아니라, 실리콘-온-사파이어("SOS") 기판 및 실리콘-온-글래스("SOG") 기판과 같은, 실리콘-온-절연체("SOI") 기판, 베이스 반도체 토대 상의 실리콘의 에피택셜 층, 그리고 실리콘-게르마늄, 게르마늄, 갈륨 비소, 갈륨 질화물, 및 인듐 인화물과 같은 다른 반도체 또는 광전자 재료를 의미하고 포함한다. 기판은 도핑된 것이거나 도핑되지 않은 것일 수 있다.

[0082] 당업자라면 다양한 실시 형태가 하나 이상의 특정 세부사항 없이 또는 다른 교체 및/또는 추가 방법, 재료 또는 구성요소와 함께 실시될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 다른 경우에, 본 발명의 다양한 실시 형태의 양태를 불명료하게 하는 것을 방지하기 위해, 잘 알려진 구조, 재료 또는 작동은 상세히 도시되거나 설명되지 않는다. 마찬가지로, 설명의 목적으로, 본 발명의 완전한 이해를 제공하기 위해 구체적인 수, 재료 및 구성이 기재된다. 그럼에도 불구하고, 본 발명은 구체적인 세부 사항 없이 실시될 수 있다. 또한, 도면에 도시된 다양한 실시 형태는 예시적인 표현이며, 반드시 일정한 비율로 도시된 것은 아니라는 점을 이해한다.

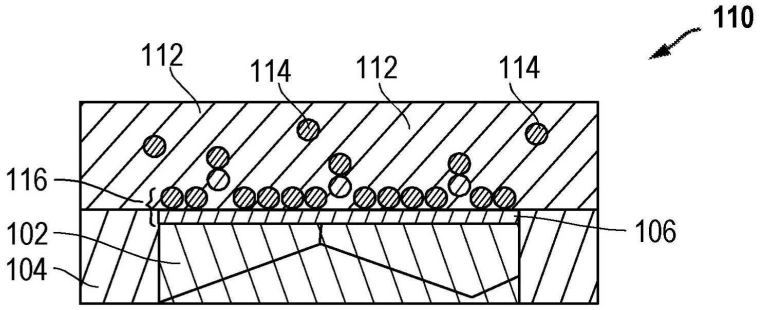
[0083] 설명된 시스템 및 방법의 추가적인 수정 및 대안적인 실시 형태는 이러한 설명을 고려하여 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 설명된 시스템 및 방법은 이러한 예시적인 구성에 한정되지 않음을 알 수 있을 것이다. 본원에서 도시되고 설명된 시스템 및 방법의 형태는 예시적인 실시 형태로서 고려되어야 한다는 점을 이해해야 한다. 구현 형태에서 다양한 변경이 이루어질 수 있다. 따라서, 구체적인 실시 형태를 참조하여 본원에서 기술을 설명하지만, 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 다양한 수정 및 변경이 이루어질 수 있다. 따라서, 본 명세서 및 도면은 제한적인 것이 아니라 예시하는 것으로 간주되어야 하며, 그러한 변형예도 본 개시내용의 범위 내에 포함되는 것으로 의도된다. 나아가, 특정 실시 형태와 관련하여 본 명세서에 설명된 임의의 효과, 이점 또는 문제점에 대한 해결책은 임의의 청구항 또는 모든 청구항의 중요하거나 필요하거나 필수적인 특징 또는 요소로 해석되도록 의도된 것이 아니다.

도면

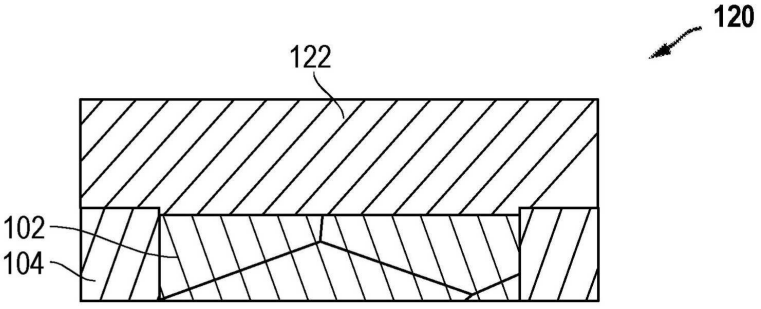
도면1



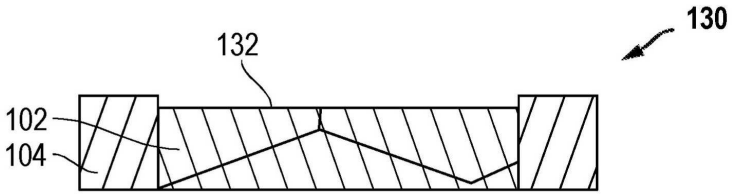
금속 표면 상에 형성된 자연 산화물



반응성 용해

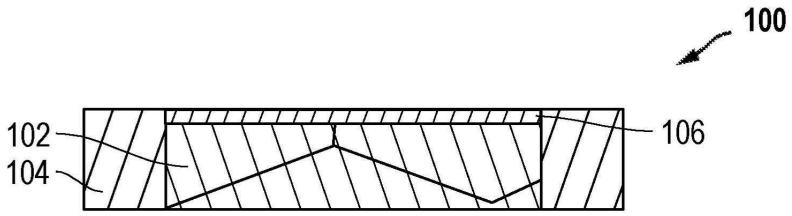


헹굼

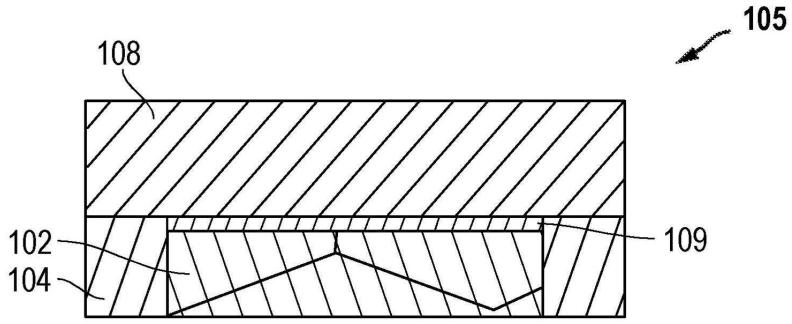


금속 표면 후처리

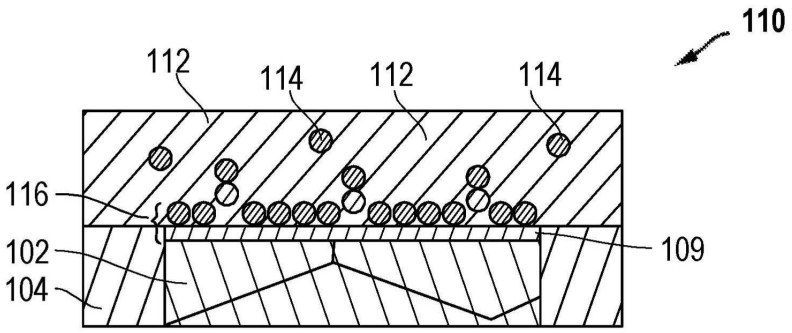
도면2a



금속 표면 상에 형성된 자연 산화물

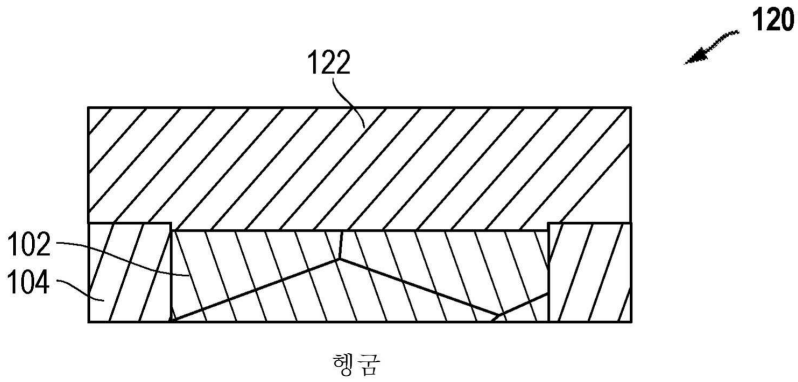


제거를 위한 자연 산화물을 준비하도록 산화

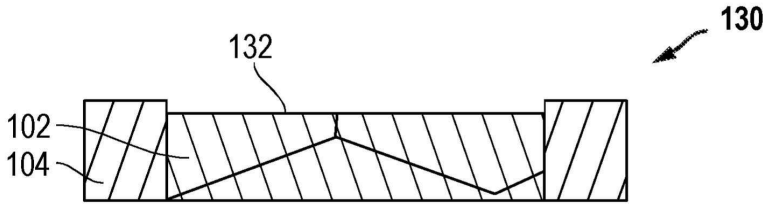


반응성 용해

도면2b

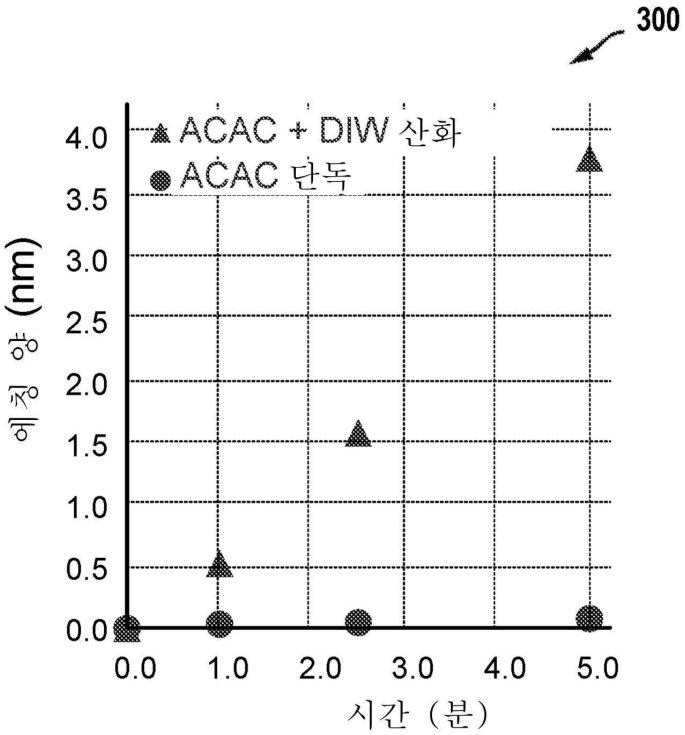


헹굼

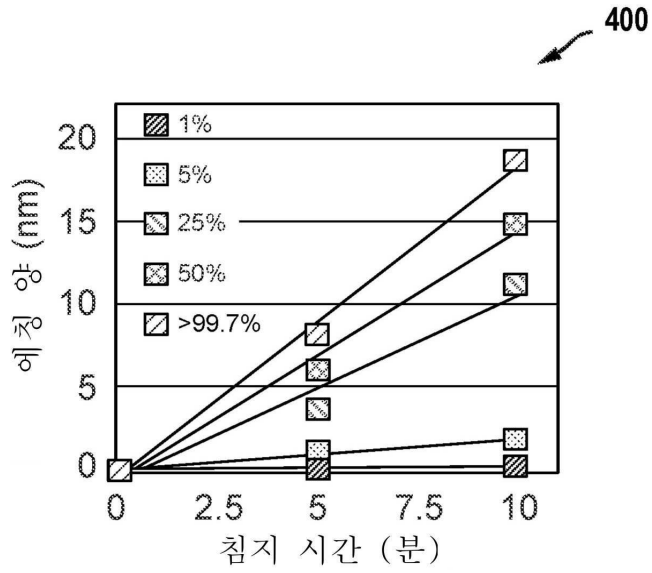


금속 표면 후처리

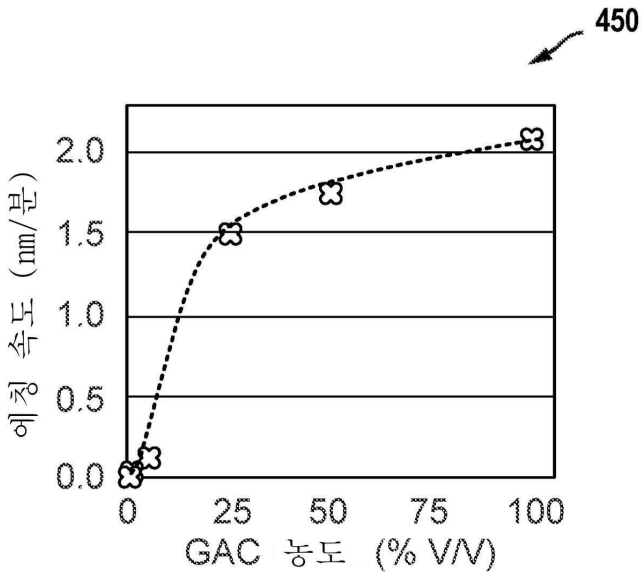
도면3



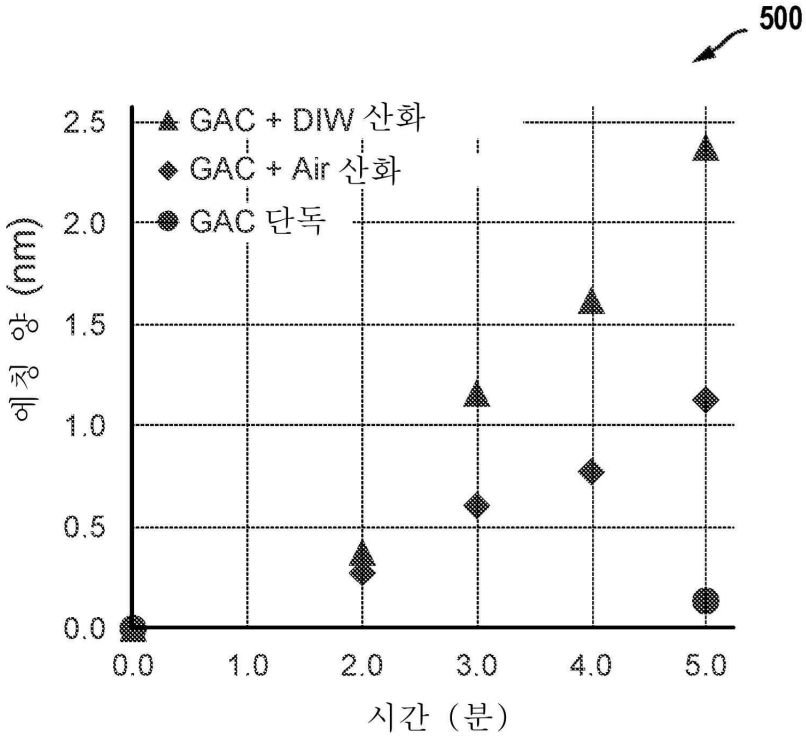
도면4a


400
1%
5%
25%
50%
>99.7%
에칭 양 (nm)
20
15
10
5
0
0
2.5
5
7.5
10
침지 시간 (분)

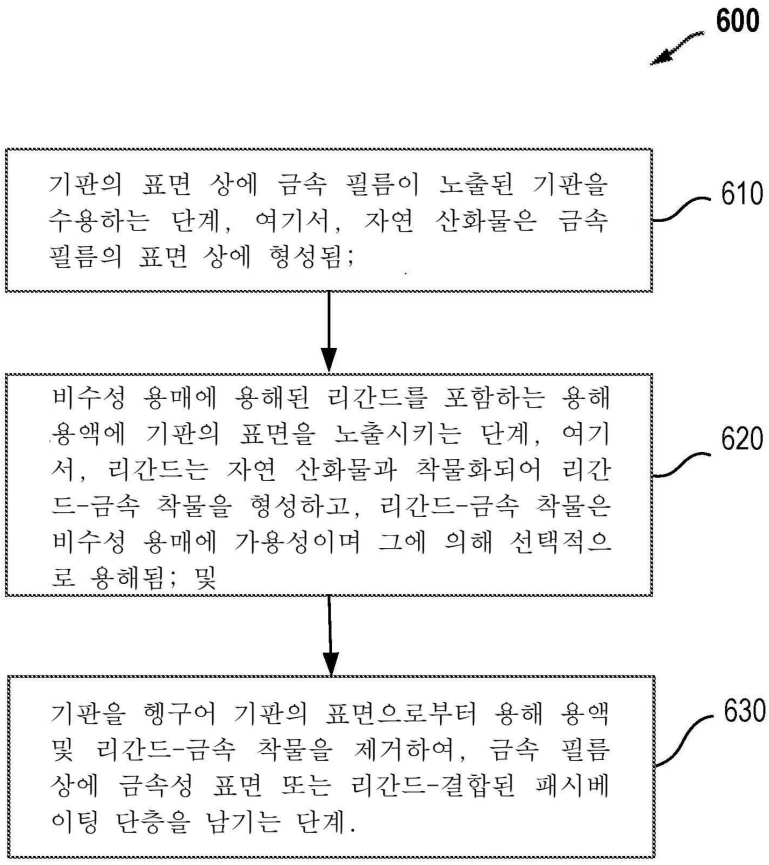
도면4b


450
에칭 속도 (nm/분)
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
25
50
75
100
GAC 농도 (% V/V)

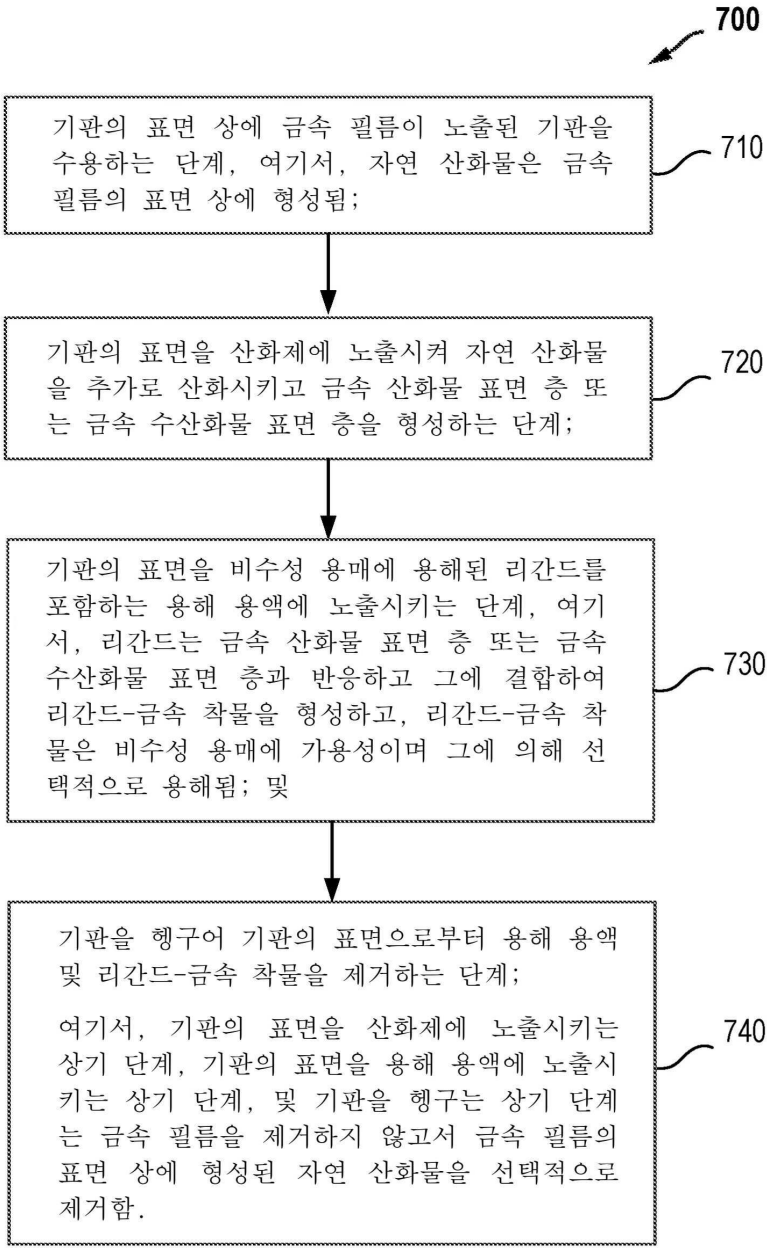
도면5


500
GAC + DIW 산화
GAC + Air 산화
GAC 단독
에칭 양 (nm)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
시간 (분)

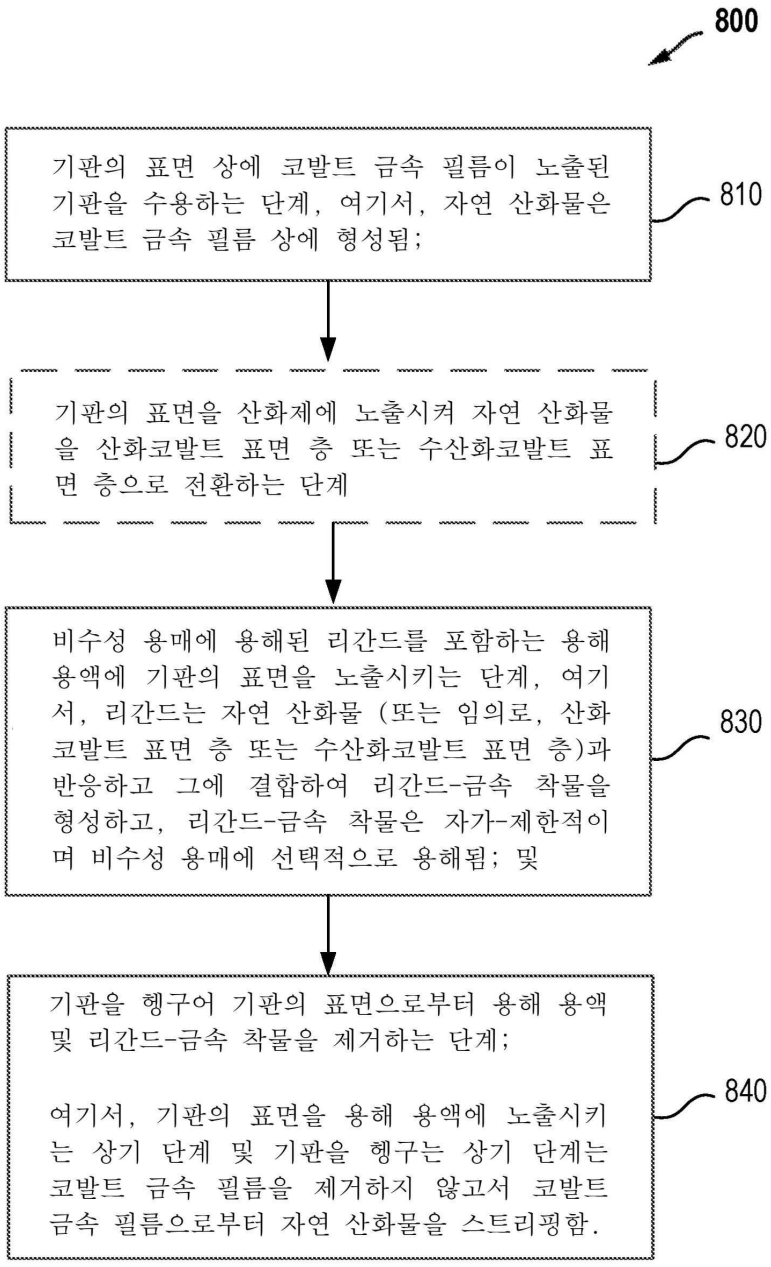
도면6


600
기판의 표면 상에 금속 필름이 노출된 기판을 수용하는 단계, 여기서, 자연 산화물은 금속 필름의 표면 상에 형성됨;
610
비수성 용매에 용해된 리간드를 포함하는 용해 용액에 기판의 표면을 노출시키는 단계, 여기서, 리간드는 자연 산화물과 착물화되어 리간드-금속 착물을 형성하고, 리간드-금속 착물은 비수성 용매에 가용성이며 그에 의해 선택적으로 용해됨; 및
620
기판을 헹구어 기판의 표면으로부터 용해 용액 및 리간드-금속 착물을 제거하여, 금속 필름 상에 금속성 표면 또는 리간드-결합된 패시베이팅 단층을 남기는 단계.
630

도면7


700
기판의 표면 상에 금속 필름이 노출된 기판을 수용하는 단계, 여기서, 자연 산화물은 금속 필름의 표면 상에 형성됨;
710
기판의 표면을 산화제에 노출시켜 자연 산화물을 추가로 산화시키고 금속 산화물 표면 층 또는 금속 수산화물 표면 층을 형성하는 단계;
720
기판의 표면을 비수성 용매에 용해된 리간드를 포함하는 용해 용액에 노출시키는 단계, 여기서, 리간드는 금속 산화물 표면 층 또는 금속 수산화물 표면 층과 반응하고 그에 결합하여 리간드-금속 착물을 형성하고, 리간드-금속 착물은 비수성 용매에 가용성이며 그에 의해 선택적으로 용해됨; 및
730
기판을 헹구어 기판의 표면으로부터 용해 용액 및 리간드-금속 착물을 제거하는 단계;
여기서, 기판의 표면을 산화제에 노출시키는 상기 단계, 기판의 표면을 용해 용액에 노출시키는 상기 단계, 및 기판을 헹구는 상기 단계는 금속 필름을 제거하지 않고서 금속 필름의 표면 상에 형성된 자연 산화물을 선택적으로 제거함.
740

도면8


800
기판의 표면 상에 코발트 금속 필름이 노출된 기판을 수용하는 단계, 여기서, 자연 산화물은 코발트 금속 필름 상에 형성됨;
810
기판의 표면을 산화제에 노출시켜 자연 산화물을 산화코발트 표면 층 또는 수산화코발트 표면 층으로 전환하는 단계
820
비수성 용매에 용해된 리간드를 포함하는 용해 용액에 기판의 표면을 노출시키는 단계, 여기서, 리간드는 자연 산화물 (또는 임의로, 산화코발트 표면 층 또는 수산화코발트 표면 층)과 반응하고 그에 결합하여 리간드-금속 착물을 형성하고, 리간드-금속 착물은 자가-제한적이며 비수성 용매에 선택적으로 용해됨; 및
830
기판을 헹구어 기판의 표면으로부터 용해 용액 및 리간드-금속 착물을 제거하는 단계;
여기서, 기판의 표면을 용해 용액에 노출시키는 상기 단계 및 기판을 헹구는 상기 단계는 코발트 금속 필름을 제거하지 않고서 코발트 금속 필름으로부터 자연 산화물을 스트리핑함.
840