



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월05일
(11) 등록번호 10-2173490
(24) 등록일자 2020년10월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C11D 11/00 (2006.01) C09K 13/08 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01) C11D 7/08 (2006.01)
C11D 7/10 (2006.01) C11D 7/50 (2006.01)
G03F 7/42 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
H01L 21/311 (2006.01) H01L 21/3213 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C11D 11/0047 (2013.01)
C09K 13/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7030237
- (22) 출원일자(국제) 2017년03월23일
심사청구일자 2018년10월19일
- (85) 번역문제출일자 2018년10월19일
- (65) 공개번호 10-2019-0122534
- (43) 공개일자 2019년10월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/023797
- (87) 국제공개번호 WO 2017/165637
국제공개일자 2017년09월28일
- (30) 우선권주장
62/312,689 2016년03월24일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020080023346 A*
US20020107160 A1
US20050176603 A1
US20060255315 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
아반토르 퍼포먼스 머티리얼스, 엘엘씨
미국, 펜실베니아 18034, 센터 밸리, 스위트 #200, 코퍼레이트 파크웨이 3477
- (72) 발명자
슈, 첸-핀, 서먼
미국 07922 뉴저지주 버클리 헤이즈 콜럼비아 애비뉴 85
치우, 샘, 춘-이
미국 18034 펜실베니아주 센터 밸리 스위트 200 코퍼레이트 파크웨이 3477 아반토르 퍼포먼스 머티리얼스, 엘엘씨
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 윤미란

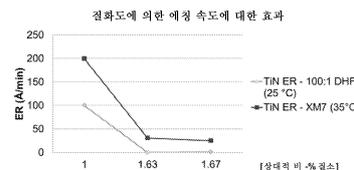
(54) 발명의 명칭 비-수성 텅스텐 상용성 금속 질화물 선택적 에칭제 및 세정제

(57) 요약

따라서 신규한 산성 플루오라이드 활성화 세정 화학이 본원에서 제공된다. 본 발명은 고도의 금속 질화물 에칭, 및 텅스텐 (W) 및 저-k와의 상용성을 포함한 광범위하고 탁월한 상용성을 갖는 신규한 산성 플루오라이드-활성화된 특유의 유기-용매 기반 마이크로전자 선택적 에칭제/세정제 조성물을 포함한다. 이는 W-비상용성 산화제, 예 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1

TiN 에칭 속도에 대한 질화 효과를 설명하기 위한 그래프.



- TiN 필름의 상대적 질소기 1X에서 1.6-1.7X로 증가함
- ⇒ 100:1 DHF에 의한 TiN 에칭 속도가 < 1%로 감소함
- ⇒ XM-7에 의한 TiN 에칭 속도가 < 16%로 감소함

컨대 과산화수소 또는 입자-생성 부식 억제제를 사용하지 않는다.

(52) CPC특허분류

C11D 3/3947 (2013.01)

C11D 7/08 (2013.01)

C11D 7/10 (2013.01)

C11D 7/50 (2013.01)

C11D 7/5004 (2013.01)

C11D 7/5009 (2013.01)

G03F 7/425 (2013.01)

H01L 21/02063 (2013.01)

H01L 21/32134 (2013.01)

(72) 발명자

웨이, 추-형, 웨이드

미국 18034 펜실베이니아주 센터 벨리 스위트 200 코
퍼레이트 파크웨이 3477 아반토르 퍼포먼스 머티리
얼스, 엘엘씨

오, 미, 연

미국 18034 펜실베이니아주 센터 벨리 스위트 200 코
퍼레이트 파크웨이 3477 아반토르 퍼포먼스 머티리
얼스, 엘엘씨

명세서

청구범위

청구항 1

0.01 중량% 내지 5.0 중량%의 플루오라이드 활성화제, 0.01 중량% 내지 19.99 중량%의 적어도 1종의 산화제, 80.00 중량% 내지 99.90 중량%의 무수 유기 용매를 포함하는, 마이크로-전자제품 적용을 위한 비-수성 세정 조성물이며, 여기서 상기 세정 조성물은 5.5 이하의 pH를 갖고, 상기 산화제는 과산화수소가 아니며, 상기 무수 유기 용매는 술폴란인, 비-수성 세정 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 세정 조성물이 에칭 능력을 또한 갖는 것인 비-수성 세정 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 세정 조성물이 텅스텐 및 저-k 유전체 기판과 상용성인 비-수성 세정 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 0.05 중량% 내지 1.00 중량%의 플루오라이드 활성화제, 0.01 중량% 내지 5.00 중량%의 적어도 1종의 산화제, 및 85.00 중량% 내지 99.90 중량%의 무수 유기 용매를 포함하는 비-수성 세정 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 0.10 중량% 내지 0.50 중량%의 플루오라이드 활성화제, 0.01 중량% 내지 2.00 중량%의 적어도 1종의 산화제, 및 90.00 중량% 내지 99.00 중량%의 무수 유기 용매를 포함하는 비-수성 세정 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 공-용매를 추가로 포함하는 비-수성 세정 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, pH-조정제, 아민, 산, 부식 제어제 및 계면활성제를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 성분을 추가로 포함하는 비-수성 세정 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 플루오라이드 활성화제가 수소 플루오라이드, 암모늄 플루오라이드, 칼륨 플루오라이드, 알칼리 금속 플루오라이드, 테트라알킬암모늄 플루오라이드, 플루오로붕산, 암모늄 테트라플루오로보레이트, 알칼리 금속 테트라플루오로보레이트, 테트라알킬암모늄 테트라플루오로보레이트 및 트리메틸옥소늄 테트라플루오로보레이트의 군으로부터 선택되는 것인 비-수성 세정 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 산화제가 질산, 황산, 술폰산, 피아이오딘산, 암모늄 퍼설페이트, 퍼옥시모노황산, 퍼보레이트, 퍼카르보네이트, 퍼설페이트, 오존 및 오조니드의 군으로부터 선택되는 것인 비-수성 세정 조성물.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

마이크로-전자 기판을 0.01 중량% 내지 5.0 중량%의 플루오라이드 활성화제, 0.01 중량% 내지 19.99 중량%의 적어도 1종의 산화제, 80.00 중량% 내지 99.90 중량%의 무수 유기 용매를 포함하는 세정 조성물과 접촉시키는 것을 포함하며, 여기서 상기 세정 조성물은 5.5 이하의 pH를 갖고, 상기 산화제는 과산화수소가 아니며, 상기 무수 유기 용매는 술폴란인, 마이크로-전자 기판을 세정하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] **관련 출원의 상호-참조**

[0002] 본 출원은 2016년 3월 24일에 출원된 미국 가출원 62/312,689의 우선권을 주장하며, 본원에 참조로 포함된다.

[0003] 본 발명은 금속 전도체 및 절연체 재료 (즉 저-k 유전체)의 존재 하에서 금속 질화물 및/또는 포토레지스트 에칭 잔류물을 포함한 마이크로전자 기판을 선택적으로 세정하고 에칭하기 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 마이크로- 및 나노-전자 장치 제조에 있어서의 최근의 진보는 라인 전단 (FEOL: front end of the line) 및 라인 후단 (BEOL: back end of the line) 탈거 또는 세정 능력 둘 다를 갖는 새로운 탈거 및 세정 조성물에 대한 필요성을 초래하였다. 지금까지 통상적으로 사용되던 세정 조성물은 마이크로전자 또는 나노전자 플랫폼의 제조에서 사용되는 새로운 재료에는 적합하지 않다는 것이 발견되었다. 이전에 사용되던 탈거 또는 세정 조성물은 너무 공격적이고/거나 충분히 선택성이지 않은 것 중 어느 하나이다. 이러한 더 새로운 마이크로전자 또는 나노전자 장치를 제조하는데 사용되는 새롭게 활용되는 재료로는 저-k (< 3) 및 고-k (> 20)의 다공성인 유전체, 구리 금속화, 플루오로중합체 항반사 코팅 (ARC), 특수 하드 마스크 예컨대 Ti 및 TiN으로 구성되는 것들, Si/Ge 또는 Ge의 변형된 웨이퍼, 및 금속 캡핑 층 예컨대 CoWP 및 CoWB의 것들과 같은 재료들이 있다. 이러한 새로운 재료들은 장치 제조자에게 새롭고도 어려운 과제를 제시하고 있다.

[0005] 예를 들어, 포토레지스트 마스크는 통상적으로 반도체 산업에서 반도체 또는 유전체와 같은 재료를 패터닝하는데 사용되고 있다. 한 적용에서, 포토레지스트 마스크는 이중 상감 공정에서 마이크로전자 장치의 후단 금속화에 연결부를 형성시키는데 사용된다. 이중 상감 공정은 구리 층과 같은 금속 전도체 층 위의 저-k 유전체 층 상에 포토레지스트 마스크를 형성시키는 것을 포함한다. 이후, 저-k 유전체 층은 포토레지스트 마스크에 따라 에칭되어 금속 전도체 층을 노출시키는 비아 및/또는 트렌치를 형성시킨다. 통상적으로 이중 상감 구조로 알려져 있는 비아 및 트렌치는 보통 2개의 리소그래피 단계를 사용하여 한정된다. 다음에, 저-k 유전체 층으로부터 포토레지스트 마스크가 제거된 후, 전도성 재료가 비아 및/또는 트렌치에 침착됨으로써, 연결부를 형성시킨다.

[0006] 마이크로전자 장치의 크기가 감소되면서, 비아 및 트렌치의 임계 치수를 달성하기가 더 어려워지고 있다. 이에 따라, 비아 및 트렌치의 더 우수한 프로파일 제어를 제공하기 위하여, 금속 하드 마스크가 사용되고 있다. 금속 하드 마스크는 티타늄 또는 질화티타늄으로 제조될 수 있으며, 이중 상감 구조의 비아 및/또는 트렌치를 형성시킨 후 습윤 에칭 공정에 의해 제거된다. 습윤 에칭 공정은 아래의 금속 전도체 층 및 저-k 유전체 재료에 영향을 주지 않으면서 금속 하드 마스크 및/또는 포토레지스트 에칭 잔류물을 효과적으로 제거하는 제거 화학을 사용하는 것이 필수적이다. 다른 말로 하면, 상기 제거 화학은 금속 전도체 층 및 저-k 유전체 층에 대하여 고도로 선택성일 필요가 있다.

[0007] 그의 인기에도 불구하고, 특히 선택성 금속 질화물 에칭으로 산성 플루오라이드 기반 화학을 사용하는 경우에는 많은 어려움이 존재한다. 이러한 세정제 및 에칭제는 W 및 저-k 유전체 재료와의 상용성을 포함한다; 특히 금속 질화물, 예컨대 질화티타늄 (TiN), 질화탄탈립 (TaN) 및 질화텅스텐 (WN)과 광범위한 기판 및 금속 상용성을 갖는 것이 특히 중요하다.

[0008] 현행 금속 질화물 에칭 화학에는 예를 들어 알칼리성 과산화수소-기반 화학 (예컨대 5:1:1 H₂O-30% NH₄OH-30% H₂O₂)이 포함된다. 그러나, 이러한 조성물은 W 상용성이 아니다. 히드로플루오르산 기반 화학은 예컨대 10:1 또는 100:1 희석된 HF 수성 용액이다. 그러나, 이는 매우 낮은 TiN 에칭 속도를 가지며, 산화규소 (예컨대 TEOS)와 같은 통상적 기판들과 저조한 기판 상용성을 갖는다.

[0009] 대부분의 금속 질화물 에칭 기술은 물-기반 체제이다. 통상적으로는, 부식 억제제가 사용된다. 그들은 모두 하기의 결점들 중 하나 이상을 겪고 있다: 낮은 금속 질화물 에칭 속도, 조성물 (부식 억제 첨가제를 포함할 가능성이 있음)로부터의 입자 생성, 및 W를 포함한, 기관 또는 금속화와의 저조하거나 제한된 상용성.

[0010] 이에 따라, 본 발명의 목적은 마이크로전자 기관을 세정 및 에칭하기 위한 개선된 조성물 및 방법을 제공하는 것이다. 고도의 금속 질화물 에칭 및 텅스텐 (W) 및 저-k 유전체 재료와의 상용성을 포함한 광범위하고 탁월한 상용성을 갖는 조성물을 제공하고자 한다. 본 발명은 첨단 기술 노드의 마이크로전자 장치 제작을 위한 산성 금속 질화물 선택적 에칭제/세정제에 대해 기술한다.

발명의 내용

[0011] 본 발명은 존재하는 금속 전도체 층 및 저-k 유전체 층에 비해 하드 마스크 층 및/또는 포토레지스트 에칭 잔류물을 선택적으로 에칭하기 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 구리, 텅스텐 및 저-k 유전체 층에 비해 질화티타늄 및/또는 포토레지스트 에칭 잔류물을 선택적으로 에칭하기 위한 조성물 및 방법에 관한 것이다.

[0012] 본 발명은 약 0.01 중량% 내지 약 5.0 중량%의 플루오라이드 활성화제, 약 0.01 중량% 내지 약 20.00 중량%의 적어도 1종의 산화제, 약 80.00 중량% 내지 약 99.90 중량%의 무수 유기 용매를 포함하는, 마이크로-전자제품 적용을 위한 비-수성 세정 조성물이며, 여기서 상기 세정 조성물은 5.5 이하의 pH를 갖고, 여기서 상기 산화제는 과산화수소가 아닌 것인 비-수성 세정 조성물을 포함한다.

[0013] 한 실시양태에서, 상기 비-수성 세정 조성물은 에칭 능력을 또한 갖는다. 상기 비-수성 세정제는 또한 텅스텐 및 저-k 유전체 기관과 상용성이다.

[0014] 한 실시양태에서, 비-수성 세정 조성물은 약 0.05 중량% 내지 약 1.00 중량%의 플루오라이드 활성화제, 약 0.01 중량% 내지 약 5.00 중량%의 적어도 1종의 산화제, 및 약 85.00 중량% 내지 약 99.90 중량%의 무수 유기 용매를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 비-수성 세정 조성물은 약 0.10 중량% 내지 약 .50 중량%의 플루오라이드 활성화제, 약 0.01 중량% 내지 약 2.00 중량%의 적어도 1종의 산화제, 및 약 90.00 중량% 내지 약 99.00 중량%의 무수 유기 용매를 포함한다.

[0015] 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 비-수성 세정 조성물은 공-용매를 추가로 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 비-수성 세정 조성물은 pH-조정제, 아민, 산, 부식 제어제 및 계면활성제를 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 성분을 포함한다.

[0016] 또 다른 실시양태에서, 세정 조성물 중 플루오라이드 활성화제는 수소 플루오라이드, 암모늄 플루오라이드, 칼륨 플루오라이드, 알칼리 금속 플루오라이드, 테트라알킬암모늄 플루오라이드, 플루오로붕산, 암모늄 테트라플루오로보레이트, 알칼리 금속 테트라플루오로보레이트, 테트라알킬암모늄 테트라플루오로보레이트 및 트리메틸옥소늄 테트라플루오로보레이트의 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시양태에서, 상기 적어도 1종의 산화제는 질산, 황산, 술폰산, 피아이오딘산, 암모늄 퍼슬페이트, 퍼옥시모노황산, 퍼보레이트, 퍼카르보네이트, 퍼슬페이트, 오존 및 오조니드의 군으로부터 선택된다.

[0017] 한 실시양태에서, 세정 조성물 중 무수 유기 용매는 술폰, 술퍼드, 카르보네이트, 알콜, 글리콜 및 아미드의 군으로부터 선택된다. 바람직한 실시양태에서, 무수 유기 용매는 술폴란이다.

[0018] 본원에서는, 마이크로-전자 기관을 세정하는 방법이 또한 제공된다. 상기 방법은 마이크로-전자 기관을 약 0.01 중량% 내지 약 5.0 중량%의 플루오라이드 활성화제, 약 0.01 중량% 내지 약 20.00 중량%의 적어도 1종의 산화제, 약 80.00 중량% 내지 약 99.90 중량%의 무수 유기 용매를 포함하는 세정 조성물과 접촉시키는 것을 포함하며, 여기서 상기 세정 조성물은 5.5 이하의 pH를 갖고, 여기서 상기 산화제는 과산화수소가 아니다.

[0019] 본 발명의 더 우수한 이해를 위해, 다른 추가의 목적 및 이점과 함께, 첨부된 실시예와 함께 하기 상세한 설명을 참조하는 바, 본 발명의 영역은 첨부된 청구범위에서 언급될 것이다. 하기의 상세한 설명으로 상기에 제시된 이점에 의해 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 질화도에 의한 에칭 속도의 효과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 고도의 금속 질화물 에칭 및 텅스텐 (W) 및 저-k와의 상용성을 포함한 광범위하고 탁월한 상용성을 갖는 신규한 산성 플루오라이드-활성화된 특유의 유기-용매 기반 마이크로전자 선택적 에칭제/세정제 조성물에 대해 기술한다. 이는 과산화수소 또는 입자-생성 부식 억제제와 같은 W-비상용성 산화제를 사용하지 않는다.
- [0022] 상기 언급된 화학은 고도로 비-수성인 것에서 반-수성인 용액 또는 슬러리까지로 제제화될 수 있다. 이는 금속 질화물을 선택적으로 제거하는데 사용될 수 있다. 이는 또한 ARC 및 포토레지스트를 탈거하는데, 플라즈마 공정 생성 유기, 유기금속 및 무기 화합물로부터의 잔류물을 세정하는데, 화학적 기계 연마와 같은 평탄화 공정으로부터의 잔류물을 세정하는데, 및 평탄화 슬러리/액체 중 첨가제로 사용하는데 효과적이고/거나 적용가능한 것을 제공할 수 있다.
- [0023] 일반적으로, 본 발명은 또한 존재하는 금속 전도체 층 및 저-k 유전체 층에 비해 하드 마스크 층 및/또는 포토레지스트 에칭 잔류물을 선택적으로 에칭하기 위한 반-수성 조성물 및 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 구리, 텅스텐 및 저-k 유전체 층에 비해 질화티타늄 및/또는 포토레지스트 에칭 잔류물을 선택적으로 에칭하기 위한 반-수성 조성물 및 방법에 관한 것이다. 마이크로전자 장치 상에 존재할 수 있는 다른 재료들은 상기 조성물에 의해 실질적으로 제거되거나 부식되지 않아야 한다.
- [0024] 본원에서 사용될 때, "마이크로전자 장치"라는 용어는 마이크로전자제품, 집적 회로, 에너지 수집 또는 컴퓨터 칩 적용에서 사용하기 위하여 제조되는 반도체 기관, 평판 디스플레이, 상 변화 메모리 장치, 태양광 패널 및 태양 전지 장치를 포함한 다른 제품, 광전지, 및 마이크로전기기계 시스템 (MEMS)을 지칭한다. "마이크로전자 장치", "마이크로전자 기관" 및 "마이크로전자 장치 구조"라는 용어들은 어떠한 방식으로든 제한하는 것을 의미하지 않으며, 결국 마이크로전자 장치 또는 마이크로전자 조립체가 되게 되는 모든 기관 또는 구조를 포함한다는 것이 이해되어야 한다. 마이크로전자 장치는 패터닝된 것이거나, 블랭킷화된 것이거나, 제어용이거나 및/또는 시험용 장치일 수 있다.
- [0025] 본원에서 사용될 때, "질화티타늄" 및 "TiN_x"라는 용어는 순수 질화티타늄은 물론, 가변적인 화학량론 및 산소 함량 (TiO_xN_y)을 포함한 순수하지 않은 질화티타늄도 지칭한다.
- [0026] 본원에서 사용될 때, "약"이라는 용어는 표준 값의 ±.5%를 지칭한다.
- [0027] 본원에서 사용될 때, "저-k 유전체 재료"이라는 용어는 증상화된 마이크로전자 장치에서 유전체 재료로 사용되는 임의의 재료를 지칭하며, 여기서 상기 재료는 약 3.5 미만의 유전 상수를 갖는다.
- [0028] 바람직하게는, 저-k 유전체 재료에는 저-극성 재료 예컨대 규소-함유 유기 중합체, 규소-함유 혼성 유기/무기 재료, 유기실리케이트 유리 (OSG), TEOS, 플루오린화 실리케이트 유리 (FSG), 이산화규소 및 탄소-도핑된 산화물 (CDO) 유리가 포함된다. 저-k 유전체 재료가 가변적인 밀도 및 가변적인 다공성을 가질 수 있다는 것을 알아야 한다.
- [0029] 본원에서 사용될 때, "비-수성"이라는 용어는 조성물 중에 미량의 물만을 포함함으로써 수분이 마이크로전자 기관의 손상으로 이어지게 되지 않는, 거의 유기성인 조성물을 지칭한다. 한 실시양태에서, 조성물은 중량 기준 5% 이하의 물을 가질 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 조성물은 중량 기준 3% 이하의 물을 가질 것이다.
- [0030] 본 발명의 조성물 및 방법은 하기의 유익한 효과를 갖고 있는 것으로 밝혀졌다:
- [0031] 금속 질화물 에칭 속도 및 다른 상용성에 대한 예상치 못한 극적인 용매 효과:
- [0032] a) 유기 용매 효과: 다른 모든 성분들을 동일한 함량으로 유지함, 유일한 변수는 유기 용매 함량임: 유기 용매로 술폴란을 사용한 실시예 20을 제외하고는 모든 체계가 낮은 TiN 에칭 속도를 나타냄 (65°C에서 < 2 Å/min; 85°C에서 < 6 Å/min), > 50-100X 수준에서 예상치 못한 높은 TiN 에칭 속도를 나타냄 (65°C에서 109 Å/min; 85°C에서 > 400 Å/min). 이러한 극적인 용매 효과는 보통은 예상되지 않는 것임. 완전 수성 조성물 (예컨대 실시예 104)은 또한 매우 상승된 Al 에칭 속도 (> 2,000 Å/min)를 가짐. [표 1A 및 1B 참조].
- [0033] b) 물 함량에 의한 에칭 속도에 대한 고도의 효과: 많은 통상적 물-기반 에칭제와 비교할 때, 본 발명은 사실상 무수 내지 고도 비-수성인 매트릭스를 사용함. 물 함량은 보통 에칭 속도 및 상용성에 대하여 고도의 효과를 나타냄 (표 2A 및 2B). 추가 2% 이상의 물이 첨가될 경우, 바람직하지 않은 W 에칭 속도의 증가가 발견되었음.
- [0034] 예외적으로 높은 금속 질화물 에칭 속도 및 그를 동반하는 광범위한 기관 상용성:

- [0035] a) TiN 에칭 속도에 대한 질화 효과: 티타늄의 질화 (% 질소)는 Ti 경도를 증가시키고 TiN을 에칭에 내성이 되도록 함. 질화 수준이 증가하는 경우, TiN 에칭은 더 힘들어짐. 표 3A 및 도 1은 이러한 효과를 나타냄. 더 낮은 질화 함량을 갖는 상업용 TiN 샘플 (예컨대 어드밴티브(Advantiv)의 PVD TiN #1)은 100:1 DHF에 의해 에칭될 수 있음. 그러나, 20 nm 이하 노드와 같은 첨단 기술에서 통상적으로 사용되는 더 높은 질화 수준을 갖는 통상적 TiN 샘플은 100:1 DHF에 의해서는 전혀 에칭될 수 없음. 이는 새로운 신규 금속 질화물 에칭 화학을 개발할 필요성을 강조함.
- [0036] b) 높은 금속 질화물 에칭 속도: 산성 플루오라이드-활성화 에칭 화학의 경우, 커다란 문제 및 과제가 존재하였었음 --- DHF 용액과 같은 통상적/표준 에칭제에 의한 낮은 금속 질화물 에칭 속도, 섹션 2a)의 상기 논의 참조. 본 발명의 화학은 선택되는 제제에 의해 100 Å/min을 쉽게 상회하여 600-700 Å/min을 초과하는 탁월한 에칭 속도를 제공함 (표 4).
- [0037] c) 통상적 세정제/에칭제에 비해 탁월한 차별적인 선택성: 5:1:1 H₂O-29% NH₄OH-30% H₂O₂와 같은 SC-1 화학은 우수한 TiN 에칭 속도를 제공할 수 있으나, W와 상용성이 아님. 10:1 DHF와 같은 HF-기반 화학은 낮은 TiN 에칭 속도 및 허용되지 않는 높은 산화구소 (TEOS) 에칭 속도를 가짐 (표 4). 본 발명이 선택한 에칭 화학은 높은 금속 질화물 에칭 속도를 제공할 뿐만 아니라, W, TEOS 및 다른 기관들에 대한 탁월한 상용성도 제공함.
- [0038] d) TiN 하드 마스크 (HM)와 W-플러그/필(W-Plug/Fill)의 TiN 라이너 사이의 특유의 에칭 선택성: 본 발명 화학 플랫폼에서 선택된 조성물은 추가로 전기화학 설계와 연계되어 탁월한 갈바니 제어를 제공함으로써, W 플러그의 TiN 라이너와 같은 W 금속에 인접한 TiN을 에칭하지 않거나 최소한으로 에칭함. 그 예는 1B, 4A 및 6임 (표 5 참조).
- [0039] e) 본 발명 선택의 에칭 화학 플랫폼에 대한 추가적인 예 --- 표 6, 7 및 8 참조.
- [0040] 주의: 일부 조성물은 탁월한 Al 상용성을 포함함 (예컨대 실시예 1).
- [0041] 본 발명에서는, 놀랍도록 고도로 효율적인 금속 질화물 에칭, W, TEOS, 저-k 등을 포함한 금속화 및 기관과의 광범위하고도 탁월한 상용성을 제공하는, 특수한 용매 매트릭스, 산화제 및 선택된 플루오라이드를 사용하는 선택된 금속 질화물 에칭 세정제/에칭제에 대해 상술한다.
- [0042] 본 발명은 고도의 금속 질화물 에칭 및 텅스텐 (W) 및 저-k와의 상용성을 포함한 광범위하고 탁월한 상용성을 갖는 산성 유기-용매 기반 마이크로전자 선택적 에칭제/세정제 조성물에 대해 기술한다. 이는 하기를 포함한다:
- [0043] (A) 0.01 내지 5 중량% 양의, 일차 플루오라이드-활성화제로서의 플루오라이드 화합물. 바람직하게는 0.05 - 1 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 - 0.5 중량%임. 거기에는 수소 플루오라이드, 암모늄 플루오라이드, 칼륨 플루오라이드, 알칼리 금속 플루오라이드, 테트라알킬암모늄 플루오라이드, 플루오로붕산, 암모늄 테트라플루오로보레이트, 알칼리 금속 테트라플루오로보레이트, 테트라알킬암모늄 테트라플루오로보레이트, 트리메틸옥소늄 테트라플루오로보레이트 등이 포함됨.
- [0044] (B) 과산화수소를 배제한 1종 이상의 산화제. 산화제에는 0.01 내지 20 중량%; 바람직하게는 0.01 - 5 중량%; 더욱 바람직하게는 0.01 - 2 중량% 양의, 질산, 황산, 술폰산, 피아이오딘산, 암모늄 퍼슬페이트, 퍼옥시모노황산, 퍼보레이트, 퍼카르보네이트, 퍼슬페이트, 오존 및 오조니드가 포함됨.
- [0045] (C) 저함량 물 또는 무수 유기 용매. 1종 이상의 유기 용매가 사용될 수도 있음. 80 내지 99.9 중량%의 양임. 바람직하게는 85 - 99.9 중량%, 더욱 바람직하게는 90 - 99%임. 유기 용매는 술폰, 술폰드, 카르보네이트, 알콜, 글리콜 및 아미드에서 선택됨. 가장 바람직하게는 술폰, 예컨대 술폴란 및 디메틸 술폰임. 술폰은 유일한 유기 용매로, 또는 다른 공-용매와의 조합으로서의 일차 용매로 사용될 수 있음. 다른 적합한 용매 또는 공-용매에는 프로필렌 카르보네이트, 카르비톨, 에틸렌 글리콜, 디메틸 술폰드, N-메틸 피롤리돈 (NMP) 등이 포함됨.
- [0046] 알콜, 알콜-에테르 및 에테르가 임의적인 공-용매로 사용될 수 있음. 바람직하게는, 이는 소량 공-용매로 사용됨. 0 내지 49 중량%의 양임. 바람직하게는 0 - 25 중량%, 더욱 바람직하게는 0 - 20%임. 예: 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 디에틸렌 글리콜 (DEG), 카르비톨, 폴리에틸렌 글리콜 (PEG), 부틸 디글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 부틸 에테르 (EGBE: 증발 속도 0.07), 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 (DEGME: 증발 속도 0.02), 카르비톨, 부틸 디글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 (DPGME).

[0047] (D) 저함량 물 조성물. 본 발명 조성물의 물 함량은 10% 이하의 양으로 제어됨. 바람직하게는, 5% 이하의 양임. 가장 바람직하게는, 3% 이하의 양임.

[0048] (E) pH (10% 희석된 수성 용액의 pH 또는 겔보기 pH)는 5.5 이하, 더욱 바람직하게는 5.0 이하, 가장 바람직하게는 4 이하이어야 함.

[0049] (F) 본 발명에서 추가적인 부식 억제제는 필요하지 않음. 이는 첨가된 부식 억제제로부터의 입자 생성을 방지함.

[0050] (G) 임의사항: pH 조정제, 아민 (예컨대 모노에탄올아민), 산 (예컨대 염산, 아세트산), 부식 제어제 (예컨대 벤조트리아졸, 테트라졸, 시트르산, 카테콜) 및 계면활성제 (양쪽성, 양이온성 및 음이온성, 및 비-이온성 계면활성제) 예컨대 수르피놀(Surfynol)-61, 수르피놀-465 및 듀퐁 조닐(Du Pont Zonyl) FSH. 상기 첨가제들 중 어느 것도 본 발명의 기본 조성물과 상용성이어야 하며, (바람직하지 않은) 입자 생성이 없어야 함.

[0051] 표 1A --- 에칭 속도 및 상용성에 대하여 용매 효과를 나타내는 조성물

실시예 번호	용매/wt %	70%HNO ₃ , wt%	49%HF, wt%	H ₂ SO ₄ , wt%
100	DMSO 96.2	1	0.8	2
101	CAR 96.2	1	0.8	2
102	EGBE 96.2	1	0.8	2
103	NMP 96.2	1	0.8	2
104	H ₂ O 96.2	1	0.8	2
20	SFL 96.2	1	0.8	2

[0052]

[0053] 표 1B. 극적인 용매 효과를 나타내는 3종의 서로 다른 필름의 에칭 속도 (Å/min)

웨이퍼 명세	온도	100	101	102	103	104	20
PVD TiN	65C	0	2	0	0	0	109
	85C	4	2	2	0	6	>400
Al	65C	22	18	5	13	>2000	6
	85C	30	25	19	15	>2000	10
AlN	65C	38	26	18	29	53	24
	85C	60	44	24	70	92	42

[0054]

[0055] 표 2A. 에칭 속도에 대한 물 효과를 확인하기 위한 조성물

<u>화학적 명세 - 실시예 번호</u>	<u>SFL</u>	<u>70% HNO3</u>	<u>49% HF</u>	<u>50% HBF4</u>	<u>97% H2SO4</u>	<u>H2O</u>
<u>2D</u>	<u>96.1</u>	<u>0.8</u>	<u>0.1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	-
<u>2D-A</u>	<u>96.1</u>	<u>0.8</u>	<u>0.1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>0.5</u>
<u>2D-B</u>	<u>96.1</u>	<u>0.8</u>	<u>0.1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>1</u>
<u>2D-C</u>	<u>96.1</u>	<u>0.8</u>	<u>0.1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>2</u>
<u>2D-D</u>	<u>96.1</u>	<u>0.8</u>	<u>0.1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>

[0056]

[0057] 표 2B. 에칭 속도에 대한 물 효과. W 에칭 속도에 대한 높은 효과가 나타남

<u>웨이퍼 명세</u>	<u>2D</u>	<u>2D-A</u>	<u>2D-B</u>	<u>2D-C</u>	<u>2D-D</u>
<u>PVD TiN</u>	<u>32</u>	<u>29</u>	<u>27</u>	<u>32</u>	<u>27</u>
<u>SiCN</u>	<u>1.4</u>	<u>1.4</u>	<u>0.</u>	<u>0.8</u>	<u>0.8</u>
<u>W</u>	<u>4</u>	<u>3.8</u>	<u>5</u>	<u>8.4</u>	<u>10.2</u>
<u>WN</u>	<u>9</u>	<u>8</u>	<u>5</u>	<u>9</u>	<u>5</u>
<u>TEOS</u>	<u>4.8</u>	<u>5.2</u>	<u>4.8</u>	<u>5</u>	<u>3.8</u>
<u>열 산화물</u>	<u>1.6</u>	<u>1.4</u>	<u>1.2</u>	<u>1.8</u>	<u>1.2</u>

[0058]

[0059] 표 3A. TiN 에칭 속도에 대한 질화 효과

<u>샘플 명세</u>	<u>원자 % 질소</u>	<u>원자 % 티타늄</u>	<u>25°C에서의 100:1 DHF에 의한 에칭 속도 (Å/min)</u>	<u>35°C에서의 XM-7에 의한 에칭 속도 (Å/min)</u>
<u>PVD TiN #1</u>	<u>1X (표준)</u>	<u>1Y</u>	<u>>100</u>	<u>200</u>
<u>PVD TiN #2</u>	<u>1.63X</u>	<u>0.31Y</u>	<u>0</u>	<u>31</u>
<u>CVD TiN #3</u>	<u>1.67X</u>	<u>0.27Y</u>	<u>1</u>	<u>25</u>

[0060]

[0061] XM-7 = 실시예 20.

[0062] PVD TiN#1 샘플 - 어드밴티브, 본 비교에서 "표준"으로 사용됨.

[0063] %N = 24.3 중량%; 52.3 원자%

[0064] 표 4. 선택된 금속 질화물 에칭 --- 에칭 속도 비교

에칭 화학 명세	TiN (PVD)	TiN (CVD)	TaN	WN	W	TEOS
5:1:1 H ₂ O-30% NH ₄ OH-30% H ₂ O ₂ [SC-1], 65C	>340	>600	2	>130	>5400	9
10:1 DHF, 25C	3	12	10	0	0	1420
Ex. 3, 70C	180	>600	28	0	0.4	5
Ex. 2A, 70C	120	>600	14	5	0.8	5
Ex. 2B, 70C	710	>600	115	0	1.3	8
Ex. 2D, 70C	-	-	-	33	2	3
Ex. 2E, 70C	-	-	-	23	0.2	3

[0065]

[0066] • SC-1: 효과적인 TiN, WN 에칭; 낮은 TaN 에칭; W-상용성이 아님

[0067] • 10:1 DHF; 낮은 TiN 에칭; W-상용성; TEOS-상용성이 아님

[0068] • 실시예 3, 2A, 2B, 2D 및 2E에칭; 높은 TiN, TaN 또는 WN 에칭; W-상용성

[0069] • SC-1을 제외하고는 모든 화학은 과산화물-무함유임

[0070] 표 5. 에칭 속도 (ER), 부식 잠재성 (ΔE_{corr}) 및 선택된 TiN 에칭 조성물

웨이퍼 및 공정 명세	Ex. 14/ ER 측정에서의 처리 시간	Ex. 4A/ ER 측정에서의 처리 시간	Ex. 6/ ER 측정에서의 처리 시간
Fab 1 PVD TiN ER; 70C (A/m)	120 (0.2')	121 (0.2')	108-144 (0.2')
Fab 2 PVD TiN ER; 70C (A/m)	110 (65C)	121 (1')	73 (1')
ΔE_{corr} (W 대 Fab1 PVD TiN; 70C)	+ 0.052	- 0.005	-0.123
ΔE_{corr} (W 대 Fab1 CVD TiN; 70C)	+ 0.101	+0.049	---
ΔE_{corr} (W 대 Fab2 PVD TiN; 65C)	-0.066	---	---
TiN 라이너 상용성 (구조화된 웨이퍼 시험)	Fab 2: 30C, 풀 백 -100% 무손상; 65C, 전체 제거, 미미한 라이너 에칭, > 90 % 무손상	Fab 2: 70C, 전체 제거, 라이너 약간 에칭, > 98 % 무손상;	Fab 1: 70C, TiN 소량 잔존; 라이너 손상 없음, > 99 % 무손상

[0071]

[0072] 표 6. 선택된 에칭 조성물 및 에칭 속도

실시에 번호	SFL	70% HNO3	50% HBF4	H2O	PVD TiN 블랭킷 (어드밴티브)	Fab 2 PVD TiN	Fab 3 TiN 에칭 속도
14	96.5	1.5	2	0	47.69	8.56	8.88
15	96	1.5	2	0.5	43.91	6.50	8.25
16	95.5	1.5	2	1	44.04	5.17	6.94
17	94.5	1.5	2	2	47.86	4.41	5.81
18	91.5	1.5	2	5	43.88	2.21	4.01

[0073]

[0074] 표 7. 선택된 에칭 조성물 및 에칭 속도

실시에 번호	SFL	70% HNO3	49% HF	H2O	PVD TiN 블랭킷 (어드밴티브)	Fab 2 PVD TiN	Fab 3 TiN 에칭 속도
9	96.5	1.5	0.5	0	47.40	17.57	21.62
10	96	1.5	0.5	0.5	44.12	13.14	ND
11	95.5	1.5	0.5	1	51.04	10.32	19.62
12	94.5	1.5	0.5	2	44.46	1.84	ND
13	91.5	1.5	0.5	5	29.42	0.74	10.97

[0075]

[0076] 표 8. 선택된 금속 질화물 에칭제/세정제의 에칭 속도

실시에 번호	온도	TiN	TaN	Si N	저-k	BARC	HfOx	W	Al
1	70C	180	12	5	<2	>100	14	0.4	4
4A	70C	125	6	1.5	<2	>100	7	0.4	9
8	45C	20	<0.9	0.7	<3	<0.4	5.4	3	>800
	55C	73	<0.9	2.4	-	<0.4	>16	15	>800
	65C	150	0.9	6	-	0.4	>16	40	>800
100:1 DHF	25C	3	1	7	-	-	2	2	>500
SC-1 (5:1:1)	65C	>100	0	1	-	>100 (리프트-오프)	0.1	>500	>800

[0077]

[0078] 표 9 - 본 발명의 조성물

조성물 - 실시예 번호	SFL (무수)	70% HNO ₃	49% HF	50% HBF ₄	H ₂ SO ₄	첨가제
1	98.5	1	0.5			
1A	98.8	1	0.2			
2	97.2	0.8	0.5	0.5	1	
2A	95.7	0.8	0.5	1	2	
3	97.8	1	0.2		1	
2B	96	1	1	1	1	
2C	96.8	0.8	0.7	0.5	1	0.2 글리세롤
2D	96.1	0.8	0.1	1	2	
2E	96	0.8	0.1	1	2	0.1 시트르산
4	93.2	1	0.8	5		
1B	96.5	1.5		2		
5	98	0.5	0.3		0.5	
4A	97	1.5		1.5		
4B	97	0.8	0.2	1	1	
3A	97.7	1	0.3		0.5	
6	98	0.5	0.3		0.5	
7	98	1	0.7			0.3 트리에탄올아민

[0079]

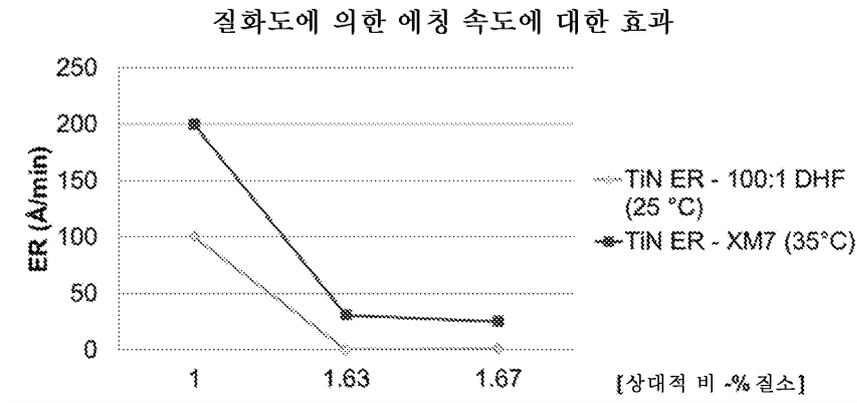
[0080]

이와 같이 현재 본 발명의 바람직한 실시양태인 것으로 여겨지는 것이 기재되어 있지만, 관련 기술분야의 통상의 기술자라면, 본 발명의 취지로부터 벗어나지 않으면서 그에 대해 변화 및 변형이 이루어질 수 있으며, 모든 이러한 변화 및 변형은 본 발명의 진정한 범주 내에 속하는 것으로 청구하도록 의도됨을 인식할 것이다.

도면

도면1

TiN 에칭 속도에 대한 질화 효과를 설명하기 위한 그래프.



• TiN 필름의 상대적 % 질소가 1X에서 1.6-1.7X로 증가함

⇒ 100:1 DHF에 의한 TiN 에칭 속도가 < 1%로 감소함

⇒ XM-7에 의한 TiN 에칭 속도가 < 16%로 감소함