

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-517848

(P2011-517848A)

(43) 公表日 平成23年6月16日 (2011.6.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 21/205 (2006.01)	H01L 21/205	4K030
H01L 21/3065 (2006.01)	H01L 21/302 1O4Z	5F004
C23C 16/27 (2006.01)	C23C 16/27	5F045
C23C 16/455 (2006.01)	C23C 16/455	
C23C 16/50 (2006.01)	C23C 16/50	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)		

(21) 出願番号 特願2010-549785 (P2010-549785)  
 (86) (22) 出願日 平成21年3月2日 (2009.3.2)  
 (85) 翻訳文提出日 平成22年11月1日 (2010.11.1)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/035726  
 (87) 国際公開番号 W02009/111395  
 (87) 国際公開日 平成21年9月11日 (2009.9.11)  
 (31) 優先権主張番号 12/042, 829  
 (32) 優先日 平成20年3月5日 (2008.3.5)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390040660  
 アプライド マテリアルズ インコーポレ  
 イテッド  
 APPLIED MATERIALS, I  
 NCORPORATED  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95  
 054 サンタ クララ パウアーズ ア  
 ベニュー 3050  
 (74) 代理人 100109726  
 弁理士 園田 吉隆  
 (74) 代理人 100101199  
 弁理士 小林 義教

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された密度および段差被覆性をもつ非晶質炭素膜を堆積させる方法

## (57) 【要約】

基板上に非晶質炭素層を堆積させる方法は、チャンバ内に基板を位置決めするステップと、処理チャンバ内に炭化水素源を導入するステップと、処理チャンバ内に重希ガスを導入するステップと、処理チャンバ内でプラズマを生成するステップとを含む。重希ガスは、アルゴン、クリプトン、キセノン、およびこれらの組合せからなる群から選択され、希ガスのモル流量は炭化水素源のモル流量より大きい。堆積後の終了ステップを含むことができ、炭化水素源および希ガスの流れを止め、ある期間にわたってチャンバ内でプラズマを維持してチャンバから粒子を除去する。

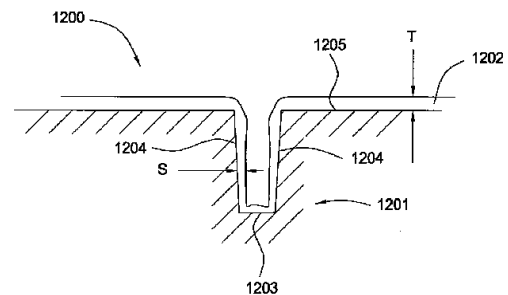


FIG. 12

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基板上に非晶質炭素層を形成する方法において、  
基板処理チャンバ内に基板を位置決めするステップと、  
前記処理チャンバ内に炭化水素源を導入するステップと、  
前記処理チャンバ内にアルゴン、クリプトン、キセノン、ヘリウム、およびこれらの組合せからなる群からの希ガスを導入するステップであって、前記希ガスのモル流量が前記炭化水素源のモル流量より大きい、導入するステップと、  
前記処理チャンバ内でプラズマを生成するステップと、  
前記基板上に非晶質炭素層を形成するステップであって、前記非晶質炭素層が約  $1.8 \text{ g/cc} \sim 2.5 \text{ g/cc}$  の密度を有する、形成するステップとを含む、方法。

10

**【請求項 2】**

前記希ガスの前記モル流量が、前記炭化水素源の前記モル流量より約 2 から 40 倍大きい、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記処理チャンバ内への前記炭化水素源の流れを止めるステップと、  
前記処理チャンバ内にプラズマ維持ガスを流して前記処理チャンバ内でプラズマを維持するステップと  
をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

20

**【請求項 4】**

前記プラズマ維持ガスがヘリウムであり、また前記処理チャンバ内への前記炭化水素源の前記流れを止めるステップ後、前記処理チャンバ内にヘリウムを流すステップが約 5 から 20 秒継続する、請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記処理チャンバ内にプラズマ維持ガスを流すステップが、前記処理チャンバ内に水素ガスを流すステップをさらに含む、請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記炭化水素源が、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、およびこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

30

**【請求項 7】**

前記基板上に非晶質炭素層を形成するプロセス中、前記基板を約 800 以下の温度まで加熱するステップをさらに含む、請求項 6 に記載の方法。

**【請求項 8】**

基板上に非晶質炭素層を形成する方法において、  
基板処理チャンバ内に基板を位置決めするステップと、  
前記処理チャンバ内に炭化水素源を導入するステップと、  
前記処理チャンバ内に前記炭化水素源に対する希釈ガスを導入するステップであって、前記希釈ガスのモル流量が前記炭化水素源のモル流量の約 2 から 40 倍である、導入するステップと、  
前記処理チャンバ内でプラズマを生成するステップと、  
前記基板上に非晶質炭素層を形成するステップであって、前記非晶質炭素層の密度が約  $1.8 \text{ g/cc} \sim 2.5 \text{ g/cc}$  である、形成するステップとを含む、方法。

40

**【請求項 9】**

前記希釈ガスが、ヘリウム、アルゴン、およびこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 8 に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記処理チャンバ内への前記炭化水素源の流れを止めるステップと、  
前記処理チャンバ内にプラズマ維持ガスを流して前記処理チャンバ内でプラズマを維持するステップと  
をさらに含む、請求項 8 に記載の方法。

50

## 【請求項 1 1】

基板上に非晶質炭素層を形成する方法において、  
基板処理チャンバ内に基板を位置決めするステップと、  
前記処理チャンバ内に炭化水素源を導入するステップと、  
前記処理チャンバ内に前記炭化水素源の希釈剤としてアルゴンを導入するステップと、  
前記処理チャンバ内でプラズマを生成するステップと、  
前記処理チャンバ内でプラズマを開始した後、前記処理チャンバ内で約 1 トルから 1 0  
トルの圧力を維持するステップと、  
前記基板上に非晶質炭素層を形成するステップであって、前記非晶質炭素層が約 1 . 8  
g / c c ~ 約 2 . 5 g / c c の密度を有する、形成するステップとを含む、方法。

10

## 【請求項 1 2】

アルゴンのモル流量が、前記炭化水素源のモル流量の約 2 から 4 0 倍であり、また前記  
非晶質炭素層が、可視スペクトルにおける消光係数が約 0 . 8 以下になるように形成され  
る、請求項 1 1 に記載の方法。

## 【請求項 1 3】

前記処理チャンバ内に水素ガスを導入するステップであって、前記アルゴンの前記モル  
流量と前記水素のモル流量の比が約 2 : 1 から 4 : 1 である、導入するステップをさらに  
含む、請求項 1 2 に記載の方法。

## 【請求項 1 4】

前記炭化水素源が、エチレン、プロピレン、アセチレン、およびトルエンからなる群か  
ら選択される、請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 1 5】

前記水素ガスの前記モル流量と前記炭化水素源の前記モル流量の比が約 0 ~ 約 2 0 であ  
る、請求項 5 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

本発明の実施形態は、一般に集積回路の製作に関し、詳細には、半導体基板上の非晶質  
炭素層の堆積に関する。

## 【背景技術】

30

## 【0 0 0 2】

集積回路は、数百万のトランジスタ、コンデンサ、および抵抗を単一のチップ上に含み  
うる複雑なデバイスに発展してきた。チップ設計の発展は、より速い回路およびより大き  
い回路密度を絶えず必要とする。より大きい回路密度をもつより速い回路に対する要求は  
、それに対応して、そのような集積回路を製作するために使用される材料を要求する。具  
体的には、集積回路構成要素の寸法が 1 ミクロンに満たない寸法にまで低減されるので、  
デバイスの電氣的性能を改善するために銅などの抵抗率の低い導電材料を使用するだけで  
なく、比誘電率の低い絶縁材料を使用することも必要とされてきた。これらの比誘電率の  
低い絶縁材料は、低誘電率材料と呼ばれることが多い。低誘電率材料は一般に、4 . 0 未  
満の比誘電率を有する。

40

## 【0 0 0 3】

表面の欠陥またはフィーチャの変形がほとんどまたはまったくない低誘電率材料を有す  
るデバイスを作製することには、問題がある。低誘電率の誘電体材料は多孔質であり、そ  
の後のプロセスステップ中に引っ掻きまたは損傷を受けやすいことが多く、したがって、  
基板表面に欠陥が形成される可能性を増大させる。低誘電率材料はもろいことが多く、化  
学的機械的研磨 (CMP) などの従来の研磨プロセス下では変形する可能性がある。低誘  
電率材料の表面の欠陥および変形を制限または低減させる 1 つの解決策は、パターン形成  
およびエッチングの前に、露出した低誘電率材料を覆ってハードマスクを堆積させること  
である。ハードマスクは、取り扱いに注意を要する低誘電率材料の損傷および変形を防止  
する。さらに、ハードマスク層は、従来のリソグラフィ技法と組み合わせて、エッチング

50

中の低誘電率材料の分離を防止するためのエッチマスクとして働くことができる。

#### 【0004】

通常、ハードマスクは、中間酸化物層、たとえば二酸化シリコンまたは窒化シリコンである。しかし、いくつかのデバイス構造、たとえばダマシン構造は、すでに二酸化シリコンおよび/または窒化シリコン層を含む。したがって、そのようなデバイス構造は、二酸化シリコンまたは窒化シリコンハードマスクをエッチマスクとして使用してパターン形成することはできない。ハードマスクとその下の材料の間にエッチ選択性がほとんどまたはまったく存在せず、すなわち、ハードマスクを除去する結果、下層に許容できない損傷が生じるためである。二酸化シリコンまたは窒化シリコンなどの酸化物層に対するエッチマスクとして働くには、材料は、これらの酸化物層に比べて良好なエッチ選択性をもたなければならない。非晶質水素化炭素が、二酸化シリコンまたは窒化シリコン材料に対するハードマスクとして使用される材料である。

10

#### 【0005】

非晶質水素化炭素は本質的に、相当な水素含有量、たとえば約10から45原子%程度を含有しうる長距離結晶秩序をもたない炭素材料である。非晶質水素化炭素は非晶質炭素とも呼ばれ、 $a-C:H$ と表される。 $a-C:H$ は、その化学的不活性、光透過性、および良好な機械的特性のため、半導体適用分野でハードマスク材料として使用される。 $a-C:H$ 膜は、様々な技法を介して堆積させることができるが、コスト効率および膜特性の調整可能性のため、プラズマ強化化学気相成長(PECVD)が広く使用されている。典型的なPECVDプロセスでは、気相炭化水素、またはキャリアガス内に同伴された液相炭化水素の蒸気などの炭化水素源が、PECVDチャンバ内に導入される。チャンバ内にはまた、プラズマ開始ガス、通常ヘリウムが導入される。次いで、チャンバ内でプラズマが開始され、励起CH-ラジカルを生じる。励起CH-ラジカルは、チャンバ内に位置決めされた基板の表面に化学結合し、その上に所望の $a-C:H$ 膜を形成する。

20

#### 【0006】

図1A~1Eは、 $a-C:H$ 層をハードマスクとして組み込む集積回路製作シーケンスの異なる段階の基板100の概略横断面図を示す。基板構造150は、基板100を、基板100上に形成された他の材料層とともに表す。図1Aは、基板構造150の横断面図を示す。基板構造150は、基板構造150上に従来形成されてきた材料層102を有する。材料層102は、低誘電率材料および/または酸化物、たとえば $SiO_2$ とすることができる。

30

#### 【0007】

図1Bは、図1Aの基板構造150上に堆積された非晶質炭素層104を図示する。非晶質炭素層104は、PECVDなど、従来の手段によって基板構造150上に形成される。非晶質炭素層104の厚さは、処理の特定の段階に応じて変動する。通常、非晶質炭素層104は、約500から約10000の範囲内の厚さを有する。製作シーケンスで使用されるエネルギー感応性レジスト材料108のエッチングの化学的性質に応じて、エネルギー感応性レジスト材料108を形成する前に、非晶質炭素層104上に任意選択のキャッピング層(図示せず)を形成することができる。任意選択のキャッピング層は、パターンが非晶質炭素層104内に転写されるときに非晶質炭素層104に対するマスクとして機能し、エネルギー感応性レジスト材料108から非晶質炭素層104を保護する。

40

#### 【0008】

図1Bに図示するように、エネルギー感応性レジスト材料108は非晶質炭素層104上に形成される。エネルギー感応性レジスト材料層108は、約2000から約6000の範囲内の厚さまで基板上にスピン被覆することができる。大部分のエネルギー感応性レジスト材料は、約450nm未満の波長を有する紫外(UV)放射、またいくつかの適用分野では245nmまたは193nmの波長を有するUV放射に感応する。

#### 【0009】

マスク110などのパターン形成デバイスを介してエネルギー感応性レジスト材料10

50

8をUV放射130に露出させ、その後エネルギー感応性レジスト材料108を適切な現像剤内で現像することによって、エネルギー感応性レジスト材料層108内にパターンが導入される。エネルギー感応性レジスト材料108が現像された後、図1Cに示すように、開口140からなる所望のパターンが、エネルギー感応性レジスト材料108内に現れる。

#### 【0010】

その後、図1Dを参照すると、エネルギー感応性レジスト材料108内に画定されたパターンは、エネルギー感応性レジスト材料108をマスクとして使用して、非晶質炭素層104を貫通して転写される。エネルギー感応性レジスト材料108および材料層102ではなく非晶質炭素層104を選択的にエッチングする適切な化学エッチング剤が使用され、開口140を材料層102の表面まで延ばす。適切な化学エッチング剤には、オゾン、酸素、またはアンモニアのプラズマが含まれる。

10

#### 【0011】

図1Eを参照すると、次いでパターンは、非晶質炭素層104をハードマスクとして使用して、材料層102を貫通して転写される。このプロセスステップでは、ドライエッチ、すなわち非反応性プラズマエッチなど、非晶質炭素層104ではなく材料層102を選択的に除去するエッチング剤が使用される。材料層102がパターン形成された後、任意選択で非晶質炭素層104を基板100から剥がすことができる。製作シーケンスの特定の例では、a-C:Hハードマスク内に画定されたパターンは、ダマシン構造などの集積回路の構造内に組み込まれる。ダマシン構造は通常、集積回路上に金属相互接続を形成するために使用される。

20

#### 【0012】

a-C:Hハードマスク層を使用するデバイス製造者は、(1)下にある材料のドライエッチング中のハードマスクの非常に高い選択性、および(2)リソグラフィ位置合わせ精度に対する可視スペクトル内の高い光透過性という2つの重大な要件を満たすことを要求する。「ドライエッチング」という用語は一般に、化学溶液内に浸漬することでは材料が溶解されないエッチングプロセスを指し、反応性イオンエッチング、スパッタエッチング、および気相エッチングなどの方法を含む。さらに、トポグラフィフィーチャを有する基板上にハードマスク層が堆積される適用分野の場合、a-C:Hハードマスクに対する追加の要件は、ハードマスク層が前記トポグラフィフィーチャのすべての表面を共形に覆うことである。

30

#### 【0013】

図1A~Eを再び参照すると、ドライエッチング中に非晶質炭素層104が材料層102を十分に保護するためには、非晶質炭素層104が、材料層102に対して比較的高いエッチ選択性または除去速度比を保有することが重要である。一般に、非晶質炭素層104と材料層102の間では、ドライエッチプロセス中、少なくとも約10:1以上のエッチ選択性が望ましく、すなわち材料層102は、非晶質炭素層104より10倍速くエッチングされる。このようにして、ドライエッチプロセスを介して材料層102内に開口140が形成される間、非晶質炭素層104によって形成されたハードマスク層は、エッチングまたは損傷すべきでない材料層102の領域を保護する。

40

#### 【0014】

さらに、いくつかの適用分野では、図1Bに示すリソグラフィ処理ステップなど、光放射、すなわち約400nm~約700nmの光波長に対して高透過性のハードマスクが望ましい。特定の光波長に対する透過性により、より精密なリソグラフィ位置合わせを可能にし、マスク110と基板100上の特有の位置とを非常に高精度で整合することが可能になる。材料の透過性は一般に、吸収係数として定量化される。材料層によって透過される光の部分は、材料の吸収係数が増大するにつれて指数的に低下する。消光係数は、光の波長および吸収係数に比例し、入射する電磁放射が材料内で吸収および散乱、すなわち「消光」される程度を表す。可視波長で0.1の消光係数をもつ材料層は、8000オングストロームの厚さを通して下層のトポグラフィが見えるのに十分なほど透明であり、一方

50

0.4の消光係数をもつ材料層は、約1000オングストロームの厚さを通してのみ同じ可視性を可能にする。

【0015】

いくつかの適用分野では、高い透過性が望ましいこともあるが、他の適用分野では、より低い透過性を許容することもある。たとえば、デバイス寸法がムーアの法則の進行とともに縮小するにつれて、層の厚さは一般に下落し、そのため、密度などの他の特性が重要になる場合、より低い透過性、したがってより高い消光係数を許容することがある。所望の消光係数をもつ層の作製は、基板温度またはプラズマイオンエネルギーなどの堆積パラメータを調節することによって実現することができる。通常、高い透過性を保有するa-C:H膜を生じることと、高いエッチ選択性をもつa-C:H膜を生じることとの間には、トレードオフが存在する。より良好なエッチ選択性をもつ非晶質炭素層は一般に、より悪い透過性を有する。たとえば、調節要因として堆積温度が使用されるとき、比較的高い温度、すなわち500を超える温度で堆積されたa-C:H膜は通常、良好なエッチ選択性を保有するが透過性は低い。堆積温度を、特に650より下まで下げると、a-C:H膜の透過性を改善するが、その結果、この膜に対するエッチング速度がより速くなり、したがってエッチ選択性がより低くなる。

10

【0016】

上述のように、いくつかの適用分野では、下にあるトポグラフィ、たとえばパターン形成プロセスを揃えるために使用されるアラインメント鍵をもつ基板上に、ハードマスク層を堆積させることができる。これらの適用分野ではまた、下にあるトポグラフィに対して共形性の高いa-C:H層が望ましい。図2は、フィーチャ201とその上に形成された非共形の非晶質炭素層202とをもつ基板200の概略横断面図である。非共形の非晶質炭素層202は、フィーチャ201の側壁204を完全に覆うわけではないので、その後のエッチングプロセスの結果、側壁204の望ましくない浸食が生じることがある。非共形の非晶質炭素層202によって側壁204が完全に覆われない結果、非共形の炭素層202下の材料の作用がフォトリソトにより損なわれることもある。これは、電子装置を損傷することで知られている。層の共形性は通常、フィーチャの側壁上に堆積された層の平均厚さと基板の区域または上部表面上の同じ堆積された層の平均厚さとの比によって定量化される。

20

【0017】

さらに、ハードマスク層の形成は、他の形で半導体基板に悪影響を及ぼさないことが重要である。たとえば、ハードマスクの形成中、基板を汚染する可能性のある多数の粒子が生成された場合、または基板上に形成されたデバイスが過度に加熱された場合、その結果生じる問題は、あらゆる利益を容易に上回る可能性がある。

30

【0018】

したがって、酸化物に対して良好なエッチ選択性を有し、可視スペクトル内で高い光透過性を有し、トポグラフィフィーチャを有する基板上に共形に堆積でき、また多数の粒子を生成することなく比較的低温で作製できる、集積回路の製作に有用な材料層を堆積させる方法が必要とされている。

【発明の概要】

40

【0019】

本発明の実施形態は、基板上に非晶質炭素層を堆積させる方法を提供する。第1の実施形態によれば、この方法は、チャンバ内に基板を位置決めするステップと、処理チャンバ内に炭化水素源を導入するステップと、処理チャンバ内に重希ガスを導入するステップと、処理チャンバ内でプラズマを生成するステップとを含む。重希ガスは、アルゴン、クリプトン、キセノン、およびこれらの組合せからなる群から選択され、希ガスのモル流量は炭化水素源のモル流量より大きい。堆積後の終了ステップを含むことができ、炭化水素源および希ガスの流れを止め、ある期間にわたってチャンバ内でプラズマを維持してチャンバから粒子を除去する。堆積後の終了ステップ中、水素をチャンバ内に導入することもできる。

50

## 【 0 0 2 0 】

第2の実施形態によれば、この方法は、チャンバ内に基板を位置決めするステップと、処理チャンバ内に炭化水素源を導入するステップと、処理チャンバ内に炭化水素源の希釈ガスを導入するステップと、処理チャンバ内でプラズマを生成するステップとを含む。処理チャンバ内への希釈ガスのモル流量は、炭化水素源のモル流量の約2倍～約40倍である。第1の実施形態のものに類似している堆積後の終了ステップを、この方法にも含むことができる。

## 【 0 0 2 1 】

第3の実施形態によれば、この方法は、チャンバ内に基板を位置決めするステップと、処理チャンバ内に炭化水素源を導入するステップと、処理チャンバ内に炭化水素源の希釈ガスを導入するステップと、処理チャンバ内でプラズマを生成するステップと、チャンバ内でプラズマを開始した後、処理チャンバ内で約1トルから10トルの圧力を維持するステップとを含む。非晶質炭素層は、約1.2 g / cc～約2.5 g / ccの密度を有することができ、非晶質炭素層の消光係数は、可視スペクトル内で約1.0以下とすることができる。

10

## 【 0 0 2 2 】

本発明の上述の特徴を詳細に理解できるように、上記で簡単に要約した本発明についてのより具体的な説明を、実施形態を参照すれば得ることができる。実施形態のいくつかを添付の図面に示す。しかし、本発明は他の等しく効果的な実施形態も許容しうるため、添付の図面は本発明の典型的な実施形態のみを示し、したがって本発明の範囲を限定するものと見なすべきではないことに留意されたい。

20

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 2 3 】

【 図 1 】（従来技術）A～Eは、非晶質炭素層をハードマスクとして組み込む集積回路製作シーケンスの異なる段階の基板の概略横断面図である。

【 図 2 】（従来技術）フィーチャおよび非共形の非晶質炭素層がその上に形成された基板の概略横断面図である。

【 図 3 】非晶質炭素膜の膜密度とエッチ選択性の関係を実証するグラフである。

【 図 4 】本発明の実施形態による非晶質炭素層の堆積を実行するために使用できる基板処理システムの概略図である。

30

【 図 5 】アルゴン希釈ガスが非晶質炭素膜の密度に与える影響を実証するグラフである。

【 図 6 】希釈ガスのタイプがその結果生じる膜密度に与える影響を実証するグラフである。

【 図 7 】堆積温度がその結果生じる膜密度に与える影響を実証するグラフである。

【 図 8 】堆積温度がその結果生じる膜の消光係数に与える影響を実証するグラフである。

【 図 9 】より低い炭化水素流量が膜密度に与える影響を示すデータプロットである。

【 図 10 】チャンバ圧力が膜密度に与える影響を示すデータプロットである。

【 図 11 】非晶質炭素膜を堆積させながら高流量の希釈剤として重希ガスを導入することによる堆積速度の改善を示す棒グラフである。

【 図 12 】フィーチャおよび非晶質炭素層がその上に形成された基板の概略横断面図である。

40

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 4 】

見やすいように、複数の図で共通している同一の要素を指すために、該当する場合、同一の参照番号を使用した。

## 【 0 0 2 5 】

発明者らは、a - C : H膜を堆積させるために使用される炭化水素源にかかわらず、a - C : H膜の密度とエッチ選択性の間に強い相関関係が存在することを知った。図3は、異なる基板上に堆積された4つの異なるa - C : H膜301A～Dからなる複数のサンプルの膜密度とエッチ選択性の関係を描くグラフである。エッチ選択性は、所与のa - C :

50

H膜と比較して下にある材料がエッチングされる率であり、すなわち10のエッチ選択性とは、下にある材料がa-C:H膜より10倍速く除去されることを示す。膜301A~Dはそれぞれ、異なる前駆体および処理条件から形成された。このデータは、前駆体にかかわらず、各膜の密度とエッチ選択性の相関関係が実質上直線的であることを明らかにする。これらの結果は、処理温度および前駆体の実質上異なる場合でも、膜密度を増大させることによって、a-C:H膜に対して所望のエッチ選択性を実現することが可能であることを実証する。したがって、a-C:H膜の高密度化は、エッチ選択性を改善する1つの方法となりうる。

#### 【0026】

本発明の態様では、a-C:H膜の堆積中に、比較的大流量のアルゴンまたはクリプトンもしくはキセノンなどの他の重希ガスを希釈ガスとして使用して、その結果生じる膜密度（したがってエッチ選択性）、膜の堆積速度、および膜と基板の表面上のフィーチャとの共形性を増大させることを企図する。また、大流量の希釈ガスとして重希ガスを適用すると、堆積プロセス中の炭化水素前駆体の利用効率を改善し、堆積チャンバの内部表面上の望ましくない堆積を最小にする。ヘリウムは、容易にイオン化され、したがってアーク発生リスクを低くしてチャンバ内でプラズマを開始するのに有利であるため、a-C:H膜の堆積のためにPECVDチャンバ内で作動ガスの1次非反応性成分として使用されてきた。PECVD処理チャンバ内に液相前駆体を導入するためのキャリアガスとしてアルゴンが使用されることがあるが、アルゴンは、本発明の態様によって企図されるほど非常に大量には使用されておらず、したがってキャリアガスとして使用されるとき、本発明の利益を提供しない。

#### 【0027】

例示的な装置

図4は、本発明の実施形態による非晶質炭素層の堆積を実行するために使用できる基板処理システム、システム400の概略図である。適したシステムの例には、カリフォルニア州サンタクララのApplied Materials, Inc.から市販のDxZ（商標）処理チャンバを使用できるCENTURA（登録商標）システム、PRECISION 5000（登録商標）システム、PRODUCER（商標）システム、およびPRODUCER SE（商標）処理チャンバが含まれる。

#### 【0028】

システム400は、プロセスチャンバ425、ガスパネル430、制御ユニット410、ならびに電源および真空ポンプなどの他のハードウェア構成要素を含む。本発明で 사용되는システムの一実施形態の詳細は、本発明の譲受人に譲渡された2002年4月2日出願の米国特許、「High Temperature Chemical Vapor Deposition Chamber」、第6,364,954号に記載されている。同特許を、参照により本明細書に組み込む。

#### 【0029】

プロセスチャンバ425は一般に、半導体基板490などの基板を支持するために使用される基板支持台座450を含む。この基板支持台座450は、シャフト460に結合された変位機構（図示せず）を使用して、プロセスチャンバ425内部で垂直方向に動く。プロセスに応じて、半導体基板490を処理前に所望の温度まで加熱することができる。基板支持台座450は、埋め込まれた加熱器素子470によって加熱される。たとえば、電源406から加熱器素子470へ電流を印加することによって、基板支持台座450を抵抗加熱することができる。半導体基板490は、基板支持台座450によって加熱される。また、基板支持台座450の温度を監視するために、基板支持台座450内には熱電対などの温度センサ472が埋め込まれる。測定された温度は、加熱器素子470に対する電源406を制御するために、フィードバックループ内で使用される。基板温度は、特定のプロセス適用分野に対して選択された温度で維持または制御することができる。

#### 【0030】

プロセスチャンバ425を排気するため、そしてプロセスチャンバ425内部で適当な



ガス流および圧力を維持するために、真空ポンプ 402 が使用される。プロセスガスが中を通してプロセスチャンバ 425 内に導入されるシャワーヘッド 420 が、基板支持台座 450 より上に配置され、プロセスガスをプロセスチャンバ 425 内へ均一に分配するように適合される。シャワーヘッド 420 はガスパネル 430 に接続され、ガスパネル 430 は、プロセスシーケンスの異なるステップで使用される様々なプロセスガスを制御および供給する。プロセスガスは、炭化水素源およびプラズマ開始ガスを含むことができ、例示的なアルゴン希釈堆積プロセスに関連して以下により詳細に説明する。

#### 【0031】

また、ガスパネル 430 を使用して、様々な気化させた液状前駆体を制御および供給することもできる。図示しないが、液状前駆体供給部からの液状前駆体は、たとえば液体注入気化器によって気化させて、キャリアガスの存在下でプロセスチャンバ 425 へ送達することができる。キャリアガスは通常、窒素などの不活性ガス、またはアルゴンもしくはヘリウムなどの希ガスである。別法として、液状前駆体は、熱および/または真空強化気化プロセスによってアンブルから気化させることができる。

10

#### 【0032】

シャワーヘッド 420 および基板支持台座 450 はまた、1 対の離隔された電極を形成することができる。これらの電極間に電界が生成されるとき、チャンバ 425 内に導入されたプロセスガスはプラズマ 492 に着火される。通常、電界は、整合ネットワーク（図示せず）を通して基板支持台座 450 と単一周波数または 2 重周波数の無線周波数（RF）電力源（図示せず）とを接続することによって生成される。別法として、RF 電力源および整合ネットワークをシャワーヘッド 420 に結合させ、またはシャワーヘッド 420 と基板支持台座 450 の両方に結合させることができる。

20

#### 【0033】

PECVD 技法では、基板表面付近の反応区間に電界を印加することによって反応ガスの励起および/または電離を促進し、反応性種のプラズマを生じる。プラズマ内の種の反応性は、化学反応を発生させるのに必要なエネルギーを低減させ、実際には、そのような PECVD プロセスに必要な温度を下げる。

#### 【0034】

ガスパネル 430 によるガスおよび液体流の適当な制御および加減は、流体質量制御装置（図示せず）およびコンピュータなどの制御ユニット 410 によって実行される。シャワーヘッド 420 により、ガスパネル 430 からのプロセスガスをプロセスチャンバ 425 内に均一に分配および導入することができる。例示的には、制御ユニット 410 は、中央演算処理装置（CPU）412 と、支持回路 414 と、関連する制御ソフトウェアを含むメモリ 416 とを含む。この制御ユニット 410 は、基板輸送、ガス流制御、液体流制御、温度制御、チャンバ排気など、基板処理に必要な数々のステップの自動制御を行う。プロセスガス混合物がシャワーヘッド 420 から出るとき、半導体基板 490 の表面 491 で炭化水素化合物のプラズマ強化熱分解が発生し、その結果、半導体基板 490 上に非晶質炭素層が堆積される。

30

#### 【0035】

堆積プロセス

40

本発明の態様では、図 4 に関連して上述のプロセスチャンバ 425 などの処理チャンバ内に炭化水素源、プラズマ開始ガス、および希釈ガスを導入するステップを含むプロセスによって、a-C:H 層を堆積させることを企図する。炭化水素源は、1 つまたは複数の炭化水素化合物の混合物である。炭化水素源は、気相炭化水素化合物、好ましくは  $C_3H_6$ 、および/または液相炭化水素化合物の蒸気とキャリアガスを含むガス混合物を含むことができる。プラズマ開始ガスは、容易にイオン化されるため、ヘリウムであることが好ましいが、アルゴンなどの他のガスを使用することもできる。希釈ガスは、容易にイオン化され、比較的大きくて重く、かつ化学的に不活性のガスである。好ましい希釈ガスには、アルゴン、クリプトン、およびキセノンが含まれる。アルゴンほど大きくて重くないガスは、図 5 ~ 12 に関連して以下に記載の膜密度、処理能力、および共形性の有益な改善

50

を実現できないため好ましくない。

【0036】

さらに、炭化水素化合物の部分的または完全にドーブされた誘導体を使用して形成された非晶質炭素層も、本発明の方法からの利益を得ることができる。誘導体には、炭化水素化合物の窒素、フッ素、酸素、ヒドロキシル基、およびホウ素含有誘導体、ならびにそのフッ素化誘導体が含まれる。炭化水素化合物は、窒素を包含することができ、もしくはアンモニアなどの窒素含有ガスとともに堆積させることができ、または炭化水素化合物は、フッ素および酸素などの置換基を有することができる。これらのプロセスはいずれも、本発明の方法によって堆積されたドーブされていないa-C:H膜で実証された密度、堆積速度、および共形性の改善からの利益を得ることができる。本発明の態様からの利益を得るプロセスで利用できる炭化水素化合物のドーブされた誘導体およびその組合せについてのより詳細な説明は、本発明の譲受人に譲渡された2005年2月24日出願の「Liquid Precursors for the CVD deposition of Amorphous Carbon Films」という名称の米国特許出願公開第2005/0287771号に見ることができる。同願全体を、請求される本発明に矛盾しない限り、参照により本明細書に組み込む。

10

【0037】

一般に、炭化水素源内に含むことができる炭化水素化合物またはその誘導体は、式 $C_A H_B O_C F_D$ によって記述することができる。上式で、Aは1~24の範囲を有し、Bは0~50の範囲を有し、Cは0から10の範囲を有し、Dは0から50の範囲を有し、BとDの合計は少なくとも2である。適した炭化水素化合物の特定の例には、飽和または不飽和脂肪族、飽和または不飽和脂環式炭化水素、および芳香族炭化水素が含まれる。

20

【0038】

脂肪族炭化水素には、たとえば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンテンなどのアルケン類、ブタジエン、イソブレン、ペンタジエン、ヘキサジエンなどのジエン類、アセチレン、ビニルアセチレンなどのアルキン類が含まれる。脂環式炭化水素には、たとえば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンタジエン、トルエンなどが含まれる。芳香族炭化水素には、たとえば、ベンゼン、スチレン、トルエン、キシレン、ピリジン、エチルベンゼン、アセトフェノン、安息香酸メチル、酢酸フェニル、フェノール、クレゾール、フランなどが含まれる。さらに、-テルピネン、シメン、1,1,3,3,-テトラメチルブチルベンゼン、t-ブチルエーテル、t-ブチルエチレン、メチル-メタクリレート、およびt-ブチルフルフリルエーテルを選択することもできる。

30

【0039】

炭化水素化合物の適した誘導体の例は、フッ素化アルカン類、ハロゲン化アルカン類、およびハロゲン化芳香族化合物である。フッ素化アルカン類には、たとえば、モノフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、テトラフルオロメタン、モノフルオロエタン、テトラフルオロエタン類、ペンタフルオロエタン、ヘキサフルオロエタン、モノフルオロプロパン類、トリフルオロプロパン類、ペンタフルオロプロパン類、パーフルオロプロパン、モノフルオロブタン類、トリフルオロブタン類、テトラフルオロブタン類、オクタフルオロブタン類、ジフルオロブタン類、モノフルオロペンタン類、ペンタフルオロペンタン類、テトラフルオロヘキサン類、テトラフルオロヘプタン類、ヘキサフルオロヘプタン類、ジフルオロオクタン類、ペンタフルオロオクタン類、ジフルオロテトラフルオロオクタン類、モノフルオロノナン類、ヘキサフルオロノナン類、ジフルオロデカン類、ペンタフルオロデカン類などが含まれる。ハロゲン化アルケン類には、モノフルオロエチレン、ジフルオロエチレン類、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、モノクロロエチレン、ジクロロエチレン類、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンなどが含まれる。ハロゲン化芳香族化合物には、モノフルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン類、テトラフルオロベンゼン類、ヘキサフルオロベンゼンなどが含まれる。

40

50

## 【0040】

アルゴン希釈による a - C : H 堆積プロセスは、PECVD プロセスである。a - C : H 層は、約 100 ~ 約 800 の基板温度を維持することによって、処理ガスから堆積させることができる。約 300 ~ 約 450 の温度では、その結果生じる膜の吸収係数を最小にするが、約 600 ~ 約 800 の温度では、堆積された膜の密度を改善する。このプロセスは、約 1 トル ~ 約 10 トルのチャンバ圧力を維持するステップをさらに含む。チャンバ内に炭化水素源、プラズマ開始ガス、および希釈ガスを導入し、プラズマを開始して堆積を始める。好ましくは、プラズマ開始ガスは、ヘリウムまたは別の容易にイオン化されるガスであり、炭化水素源および希釈ガスの前にチャンバ内に導入され、それによって安定したプラズマを形成することができ、アーク発生の機会を低減させる。好ましい炭化水素源は  $C_3H_6$  であるが、上述のように、所望の膜に応じて、キャリアガス内に同伴される 1 つまたは複数の気化させた液相炭化水素化合物を含む他の炭化水素化合物を使用することもできる。希釈ガスは、少なくともアルゴンと同程度に大きくて重い任意の希ガスとすることができるが、経済上の理由から、アルゴンが好ましい。プラズマは、ある電力密度の RF 電力を約  $0.7 W/cm^2$  ~ 約  $3 W/cm^2$ 、好ましくは約 1.1 から  $2.3 W/cm^2$  の基板表面領域に印加することによって生成される。電極間隔、すなわち基板とシャワーヘッドの間の距離は、約 200 ミリ ~ 約 1000 ミリである。

10

## 【0041】

2 重周波数 RF システムを使用して、プラズマを生成することができる。2 重周波数は、膜表面に当たるイオンのエネルギーが膜密度に影響を及ぼすため、流束およびイオンエネルギーの独立した制御を提供すると考えられる。高周波のプラズマは、プラズマ密度を制御し、低周波のプラズマは、ウェーハ表面に当たるイオンの運動エネルギーを制御する。混合された RF 電力の 2 重周波数源は、約 10 MHz ~ 約 30 MHz の範囲内、たとえば約 13.56 MHz の高周波電力、ならびに約 10 KHz ~ 約 1 MHz の範囲内、たとえば約 350 KHz の低周波電力を提供する。2 重周波数 RF システムを使用して a - C : H 膜を堆積させるとき、第 2 の RF 電力と混合された総周波数電力の比は、約 0.6 対 1.0 (0.6 : 1) 未満であることが好ましい。印加された RF 電力および 1 つまたは複数の周波数の使用は、基板寸法および使用される機器に基づいて変動することがある。

20

## 【0042】

アルゴン希釈堆積方法の利益を最大にするためには、炭化水素化合物の量に比べて大量の希釈剤を PECVD チャンバ内に導入することが重要である。しかし、高すぎる流量でチャンバ内に希釈剤を導入しないことも等しく重要である。希釈剤の流量を増大させると、より高密度の a - C : H 層を形成することができ、a - C : H 膜に対してさらに高いエッチ選択性をもたらすが、より高い密度では、膜応力もより高くなる。a - C : H 膜の膜応力が非常に高いと、a - C : H 膜と基板表面の乏しい粘着性および / または a - C : H 膜の亀裂などの深刻な問題を引き起こす。したがって、炭化水素化合物に比べて特定のモル比を超えてアルゴンまたは他の希釈剤を添加すると、膜の特性に悪影響を及ぼす。したがって、プロセス窓が存在し、このプロセス窓内で、堆積された膜の所望の特性に応じて、PECVD チャンバ内へのアルゴン希釈剤のモル流量と炭化水素化合物のモル流量との比が約 2 : 1 ~ 約 40 : 1 で維持されることが好ましい。いくつかの a - C : H 膜の堆積では、この比の最も望ましい範囲は約 10 : 1 ~ 約 14 : 1 である。

30

40

## 【0043】

300 mm の円形基板を処理する例示的な堆積プロセスでは、プラズマ開始ガスとしてヘリウムを用い、炭化水素源として  $C_3H_6$  を用い、希釈ガスとしてアルゴンを用いる。ヘリウムの流量は約 200 sccm ~ 約 5000 sccm であり、 $C_3H_6$  の流量は約 300 sccm ~ 3000 sccm であり、アルゴンの流量は約 4000 sccm ~ 約 10000 sccm である。単一周波数 RF 電力は、約 800 W ~ 約 1600 W である。このプロセスに対する示強パラメータ、すなわちチャンバ圧力、基板温度などは、上述のとおりである。これらのプロセスパラメータは、a - C : H 層に対して、約 2000 / 分 ~ 約  $1 \mu m$  / 分の範囲内の堆積速度を提供し、密度を約  $1.2 g/cc$  ~ 約  $2.5 g/cc$

50

の範囲内にし、消光係数を 633 nm の放射に対して約 0.10 から約 0.80 にする。当業者であれば、本明細書の開示を読めば、異なる密度、消光係数、または堆積速度の a - C : H 膜を作製するための適切なプロセスパラメータを計算することができる。

【0044】

表 1 は、300 mm の円形基板上に堆積された 2 つの a - C : H 膜を比較する。

【0045】

【表 1】

パラメータ	膜 1	膜 2
基板温度	550	300
チャンバ圧力 (トル)	7	5
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 流 (sccm)	1800	600
He 流 (sccm)	700	400
アルゴン流 (sccm)	0	8000
堆積速度 (Å/分)	2200	4550
633 nm の吸収係数	0.40	0.09
膜密度 (g/cc)	1.40	1.42
共形性 (%)	5	20-30

10

20

表 1 2 つの堆積法およびその結果生じる膜の比較

【0046】

膜 1 は、現在半導体業界の標準的なプロセスと見なされている従来のヘリウムベースの堆積プロセスを使用して堆積された。膜 2 は、本発明の一態様を使用して堆積された。

【0047】

表 1 を参照すると、膜 2 は、膜 1 より実質上低い温度で堆積され、炭化水素化合物の流量は膜 1 の 3 分の 1 であった。炭化水素流量がより低いにもかかわらず、膜 2 はそれでもなお、膜 1 の速度の 2 倍を超える速度で堆積された。さらに、膜 2 の特性は膜 1 の特性より優れており、すなわち、共形性が大いに改善され、吸収係数が非常に低い。したがって、本明細書に記載の本発明の方法を使用すると、従来の a - C : H 層より優れた膜特性を有する非晶質炭素層を、より速い堆積速度で基板表面上に形成することができる。

30

【0048】

膜密度の強化

本発明の一実施形態によれば、この方法の 1 つの重要な利益は、a - C : H 膜の密度、したがってドライエッチ選択性を増大できることである。図 5 は、アルゴン希釈ガスが a - C : H 膜密度に与える影響を実証するグラフである。3 つの 300 mm の半導体基板 501 ~ 503 に対する膜密度を示す。堆積プロセス中の処理チャンバ内へのアルゴンの流量を除いて、チャンバ圧力、無線周波数 (RF) プラズマ電力、炭化水素前駆体、および炭化水素流量を含む 3 つすべての基板に対する処理条件は同一であった。基板 501 上に堆積中のアルゴン流量は 7200 標準立方センチメートル / 分 (sccm) であり、基板 502 および 503 ではそれぞれ 8000 sccm および 8500 sccm に増大された。基板 501 に比べて、基板 502、503 に対する膜密度は、その処理中に加えられるより高いアルゴン流量に比例して増大された。これは、炭化水素前駆体の流量または RF プラズマ電力などの他のプロセス変数を変えずに、比較的大流量のアルゴン希釈剤を添加することによって、非晶質炭素膜の密度を増大できることを示す。

40

【0049】

本発明の方法の態様では、PECVD チャンバ内でプラズマを開始するために、または

50

液相前駆体の化学物質に対するキャリアガスとして働くために必要なものより実質上高流量のアルゴンの使用を企図することに留意することが重要である。たとえば、液相前駆体に対するキャリアガスとして使用されるとき、300 mmのPECVDチャンバ内へのアルゴンの典型的な流量は、約2000 sccm程度またはそれ以下である。そのようなチャンバ内へのヘリウムの流量は一般に、さらに小さい。対照的に、非晶質炭素膜の密度を増大させるための希釈ガスとしてのアルゴンの所望の流量ははるかに高く、すなわち約7000 sccmより大きい。

#### 【0050】

ヘリウムイオンの約10倍大きくて重いアルゴンイオンは、膜成長中に基板の表面にボンバードを行うのにはるかに効果的である。堆積中のアルゴンイオンのボンバードをより強烈にすると、さらに多くのダングリングボンドおよび化学的に活性の部位を生じる可能性が高く、そこにプラズマ内のCH-ラジカルが付着し、それによってより濃度の高い膜を形成することができる。ヘリウムイオンなどのより軽いイオンは、より低い質量に関連して運動量が不足しているため、類似の結果をもたらすことはできない。図6は、希釈ガスのタイプがその結果生じる膜密度に与える影響を示す。2つの基板601、602上の膜密度を示す。基板601の堆積には、希釈ガスとしてアルゴンが使用された。基板602の堆積には、ヘリウムが使用された。希釈ガスのタイプを除いて、すべての他のプロセス条件は一定のまま保持された。図6に示すように、a-C:H密度は、基板602より基板601の方が実質上高い。

10

#### 【0051】

また、他の要因もa-C:H膜に対する堆積された膜密度を有益に増大し、それによってドライエッチ選択性を増大できることが確認された。これらの要因には、高い処理温度、比較的高い比の希釈ガス(アルゴンだけでない)による炭化水素源の希釈、炭化水素源の流量の低下、および処理圧力の低減が含まれる。

20

#### 【0052】

膜密度は一般に、堆積温度がより高いと増大される。図7は、堆積温度がその結果生じる膜密度に与える影響を示す。データ点701Aは、単一の組のプロセス条件に対する温度の全体的な影響を示す。データ点701Bは、上述のように、より高い希釈ガス流量の追加の影響を示す。このデータからの妥当な補外法では、他のプロセス条件に応じて700 ~ 800 の温度で約2.5 g/ccの密度を有する非晶質炭素膜を実現できることを示唆する。

30

#### 【0053】

温度をより高くすると、堆積された膜の吸収係数を増大させるという追加の影響がある。図8はこの強い影響を示す。約400 を下回る堆積温度は、可視スペクトル内で約0.10より小さい吸収係数を有する膜を作製するのに効果的であるが、この係数は、堆積温度が約600 を上回ると、急速に上昇して約0.5を上回る。このデータからの妥当な補外法では、700 ~ 800 の温度で堆積された非晶質炭素膜は0.6 ~ 0.9の吸収係数を有することを示唆する。

#### 【0054】

希釈ガスの使用の増大および/または炭化水素源流量の低減により、a-C:H膜の堆積速度を低下させ、それによってCVDプラズマからのイオンボンバードは、ますます成長する膜を小型化するのにより効果的になることができる。これは、ヘリウムおよび水素を含む複数の希釈ガスに当てはまることが見出されたが、図5に関連して上述したように、これらの2つのガスには、アルゴンおよびより重い希ガスの追加の高密度化能力がない。より低い炭化水素流量が膜密度に与える影響を図9に示す。図9では、3つの異なる基板901 ~ 903上のa-C:H膜の堆積に対して、それぞれ異なる流量のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>が使用される。堆積中、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>流量を増大させるにつれて、堆積速度がより速くなるが、それに対応して膜が圧縮されないため、膜密度が低下することを示す。したがって、基板903上の膜では、堆積中、密度が最も低く、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>流量が最も高い。

40

#### 【0055】

50

希釈ガスと炭化水素源の比に加えて、チャンバ圧力も膜密度に相当な影響を及ぼす。プラズマ内のイオンエネルギーはシース電圧に直接比例し、基板の両端間のシース電圧は、圧力を低下させるにつれて増大するので、圧力を低下させるにつれて膜密度は増大すると予期することができる。これを図10に示す。図10では、3つの異なる基板1001～1003上のa-C:H膜の堆積に対して、それぞれ異なるプロセス圧力が使用される。より低い圧力プラズマ内でより活発なイオンが見られるので、プロセス圧力を増大させるにつれて、膜密度が低下することを示す。

#### 【0056】

##### 堆積速度の改善

本発明の方法の別の利点は、a-C:H膜の堆積速度の著しい改善である。通例では、膜密度と堆積速度の間にトレードオフが存在し、標準的な、すなわちヘリウムベースの堆積プロセスでは、より高密度のa-C:H膜を作製するように堆積パラメータを調整することができるが、これは処理能力を著しく低減させることによってのみ行われる。たとえば、図9に関連して上述のように、炭化水素前駆体の流量が低減されると、より高密度のa-C:H膜が堆積されるが、それに対応して堆積速度も低減される。したがって、その結果生じる膜は所望の密度を有することができるが、そのような膜を基板上に堆積させるには制限的に長いプロセス時間が必要とされるため、そのような堆積プロセスは商業的に実行可能でない可能性がある。

10

#### 【0057】

本発明の方法は、高密度の膜とそのような膜の比較的速い堆積速度の両方を可能にする。標準的なヘリウムベースのPECVDプロセスと比較すると、希釈ガスとしてアルゴンが大量に使用されるとき、a-C:H膜の堆積速度は大いに増大される。図9に関連して上述のように、炭化水素源を希釈する結果、膜がより高密度になり、堆積速度がより遅くなる。膜密度を増大させるに加えて、アルゴンを追加すると堆積速度も著しく上昇させる。

20

#### 【0058】

図11は、a-C:H膜を堆積させるプロセス中に高流量の希釈剤として重希ガス、たとえばアルゴンを導入することによって得られる堆積速度の改善を示す。3つの異なる基板1101～1103上で、それぞれ3つの希釈ガスの堆積速度が比較される。希釈ガス流量は、3つすべての基板に対して8000 sccmで一定のまま保持された。基板1101の堆積にはアルゴン希釈剤が使用され、基板1102にはヘリウムが使用され、基板1103には水素が使用された。すべての他のプロセス条件は、3つすべての基板に対して同一であった。HeまたはH<sub>2</sub>希釈剤と比較すると、アルゴン希釈剤では、堆積速度が3倍を超えて増大した。図5および6に関連して上述のように、容易にイオン化されるがはるかに大きくて重いアルゴン原子は、その上のC-H結合を切断することによって、a-C:H膜の表面上により多くの反応性部位を生じることができ、入ってくるラジカルが膜表面に付着する確率を増大させる。さらに、大流量の容易にイオン化されるガス、たとえばアルゴンにより、プラズマ密度がより高くなり、したがって気相内でより多くの-C H<sub>x</sub>ラジカルを生じることができる。同時に、アルゴン希釈剤に関連して反応性プラズマがより多くなり、また反応性膜表面がより多くなると、速い堆積速度と高い膜密度の有益な組合せにつながる。

30

40

#### 【0059】

さらに、アルゴン希釈剤のために、プラズマ内により多くの-C H<sub>x</sub>ラジカルが存在することと膜の表面上により多くの反応性部位が存在することとを組み合わせると、アルゴン希釈プロセスで観察される化学的性質の利用の相当な改善についても説明される。望ましくない炭化水素残留物としてPECVDチャンバのすべての内部表面上に堆積させるのではなく、炭化水素材料の大部分は、アルゴン希釈プロセスで、基板表面上に効率的に堆積される。基板上へのこの優先的な堆積は、主な生産性の向上につながる。アルゴン希釈プロセスに対するチャンバ清浄時間は、PECVDチャンバ内の残留物蓄積が低減されるため、ヘリウムまたは水素希釈プロセスと比較するとはるかに短い。清浄時間がより短い

50

と、より少ない時間が基板の処理間のチャンバの清浄化に費やされるため、PECVDチャンバの処理能力を増大させる。さらに、PECVDチャンバの内部表面から剥離する炭化水素残留物に起因する基板の粒子汚染もまた、アルゴン希釈プロセスの化学的性質の利用を改善することによって大いに低減される。PECVDチャンバ内部の残留物蓄積がより少ないということは、チャンバ内で処理される基板の粒子汚染がより少ないということに等しい。

#### 【0060】

##### 共形性の改善

本発明の方法の別の主な利点は、図12に示すように、他のa-C:H堆積プロセスと比べて共形性が強化されることである。図12は、フィーチャ1201とその上に形成された非晶質炭素層1202とをもつ基板1200の概略横断面図を示す。非晶質炭素層1202は、本発明の方法を使用して堆積された膜の典型的な外観を示す。定性的には、非晶質炭素層1202は、共形性が高く、フィーチャ1201の側壁1204および床1203を完全に覆う。定量的には、非晶質炭素層1202は、約20～30%程度の共形性を有することができる。共形性は、側壁1204上に堆積された非晶質炭素層1202の平均厚さSと基板1200の上部表面1205上の非晶質炭素層1202の平均厚さTとの比として定義される。図2を再び参照すると、水素またはヘリウム希釈プロセスで堆積された膜の全体的な外観を示す非共形の非晶質炭素層202は通常、約5%の共形性を有する。図2の非共形の非晶質炭素層202と図12の非晶質炭素層1202の堆積プロファイルと比較すると、アルゴン原子の軌道には、水素またはヘリウムイオンほど指向性がないことを示唆する。プラズマ内に存在する気相種は、他の希釈剤と比較するとアルゴン希釈剤では異なることも可能である。アルゴン希釈プロセスによる基板表面上の $-CH_x$ ラジカルの付着確率がより高いことと組み合わせると、これらの要因の結果、図12に図示のように共形性が改善される。

#### 【0061】

##### より低温のプロセス

アルゴン希釈プロセスの別の利点は、より低温のプロセスを使用して、所望の密度および透過性をもつa-C:H層を作製できることである。通例では、堆積中のより高い基板温度は、より高密度の膜の形成を促すために使用されるプロセスパラメータである。アルゴン希釈プロセスは、上述の理由で密度をすでに増大させているので、堆積中に基板温度を、たとえば約300℃まで低減させて、それでもなお、所望の密度、すなわち約1.2 g/ccから約1.8 g/ccの膜を作製することができる。したがって、アルゴン希釈プロセスは、約0.09まで低い吸収係数をもつ比較的高密度の膜を作製することができる。さらに、一般には、プロセスの熱量を下げて、その上に形成されたデバイスをドーパント移動から保護するため、すべての基板に対してより低い処理温度が望ましい。

#### 【0062】

別法として、アルゴン希釈プロセスは、必要な透過性内でさらに高密度の膜を作る特性を提供する。たとえば、600℃から800℃などのより高温で、最高約2.5 g/ccの密度を有する非晶質炭素膜を作製することができる。堆積温度をより高くすると透過性が下落するが、これらの条件下で、可視スペクトル内で約1.0以下の吸収係数を有する膜を作製することができる。

#### 【0063】

##### 粒子低減のための堆積後の終了プロセス

a-C:H膜のPECVD堆積中、 $-CH_x$ 種の気相重合のため、バルクプラズマ内にナノ粒子が生成される。これらの粒子は、プラズマ内で自然に負電荷を取得し、したがって堆積中もプラズマ内に浮遊したままである。しかし、RF電力が切られてチャンバ内でプラズマが消滅すると、これらの粒子は、ポンプダウン中の重力および粘性抵抗のため、基板表面上に落下する傾向がある。ポンプダウンステップ前に、これらの粒子をチャンバから確実に流し出すことが非常に重要である。これは、膜堆積が終了した後、すなわち炭化水素源の流れが止められた後、ある期間にわたってチャンバ内でプラズマを維持する

ことによって実現することができる。堆積時間で、堆積プロセス中に生成される粒子の寸法および数が決まるため、この終了ステップに対する時間は、堆積プロセスの持続時間に応じて変動する。一般に、堆積プロセスをより長くすると、バルクプラズマ内により多くかつより大きな粒子をもたらす。堆積後の終了ステップの最適の持続時間は、約5秒～約20秒である。また、プラズマ維持ガスは、シャワーヘッドをスパッタリングすることによって粒子の生成を最小にするために、ヘリウムまたは水素などの軽いガスであることが好ましい。RF電力は、堆積後の終了ステップ中、安定したプラズマを安全に維持してアーク発生を回避するのに必要な最小レベルまで低減されることが好ましい。基板表面のエッチングまたはシャワーヘッドのスパッタリングなど、基板に及ぼす可能性のある悪影響のため、より活発なプラズマは望ましくない。

10

#### 【0064】

さらに、バルク堆積ステップおよび/または堆積後の終了ステップ中にプラズマを $H_2$ でドーブすると、粒子性能がさらに改善されることを見出した。水素原子は、停止結合剤として働くことができるため、プラズマ内に存在する気相種を不活性化し、これらが互いに結合して望ましくないナノ粒子に成長することを防止することができる。さらに、 $H^+$ イオンは、ナノ粒子と化学反応してその後の断片化を発生させることによって、現存のナノ粒子の寸法を低減させることができる。その際、a-C:H膜の堆積後に基板上で検出された粒子は、より薄いa-C:H膜、たとえば7000の場合、2分の1を上回って低減された。より厚いa-C:H膜、たとえば約1 $\mu m$ の場合、検出された粒子の数は、水素のドーブにより1桁低減された。堆積後の終了ステップの好ましい態様では、プラズマ開始ガスのモル流量と水素ガスのモル流量の比は、約1:1～約3:1である。チャンバ内の水素がより高濃度になると堆積される膜に悪影響を及ぼす可能性があるため、このプロセスステップ中に水素の流量をより高くすることは望ましくない。バルク堆積プロセスでは、希釈ガスのモル流量と水素ガスのモル流量の好ましい比は、約2:1～4:1である。水素の濃度をより高くする結果、粒子はより侵略的に低減されるが、a:C-H膜の共形性を劣化させることもある。水素は、炭化水素源のモル流量の最高約20倍のモル流量で提供することができる。また、いくつかの実施形態では、水素がまったく提供されないことがあり、したがって、水素のモル流量と炭化水素源のモル流量の比は0になる。

20

#### 【0065】

一例では、厚さ7000のa-C:H膜が基板上に堆積されるとき、堆積後の終了ステップを使用して、300mmの基板の表面を汚染する粒子の数を低減させる。堆積プロセス後、炭化水素源、この例では600sccmの $C_3H_6$ の流れが止められる。しかし、RF電力は停止されず、代わりに、チャンバ内で安定したプラズマを維持するのに必要なレベルまで低減される。この例では、RF電力は、約1200Wから約200～500Wに低減される。この例ではヘリウムであるプラズマ開始ガスの連続する流れに加えて、 $H_2$ がチャンバ内に導入される。水素ガスの流量は約1000～2000sccmであり、ヘリウムの流量は約4000～6000sccmである。平均して、上記の堆積後の終了プロセスを使用して300mmの基板の表面上で検出された0.12 $\mu m$ を超える粒子の数は、15未満である。対照的に、堆積後の終了ステップが使用されないときに基板上で検出された0.12 $\mu m$ を超える粒子の数は一般に、約30より大きい。

30

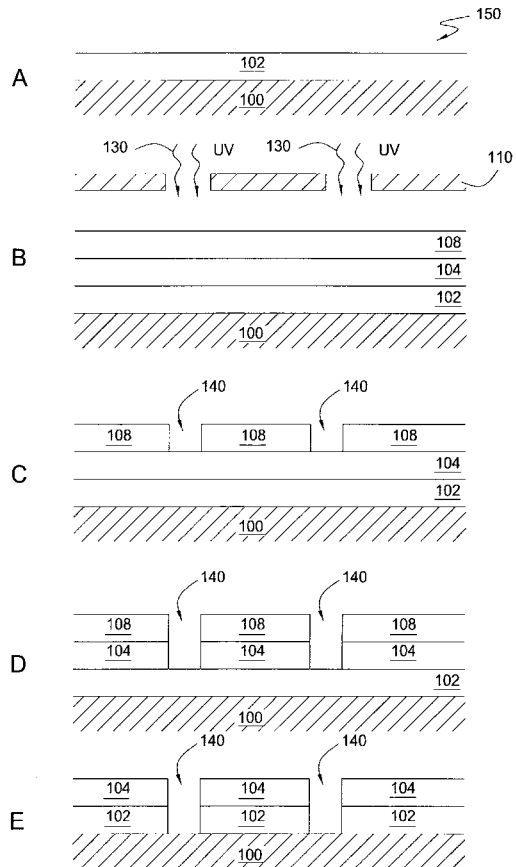
40

#### 【0066】

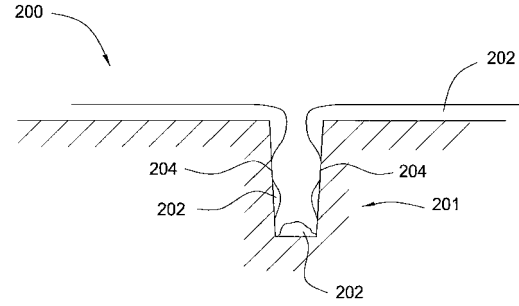
上記は本発明の実施形態を対象とするが、本発明の基本的な範囲から逸脱することなく、本発明の他のさらなる実施形態を考案することができ、本発明の範囲は、以下の特許請求の範囲によって決定される。



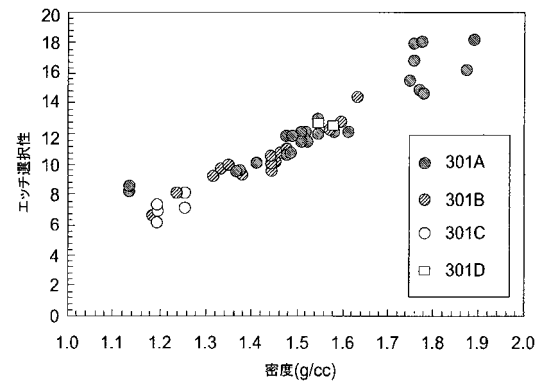
【図 1】



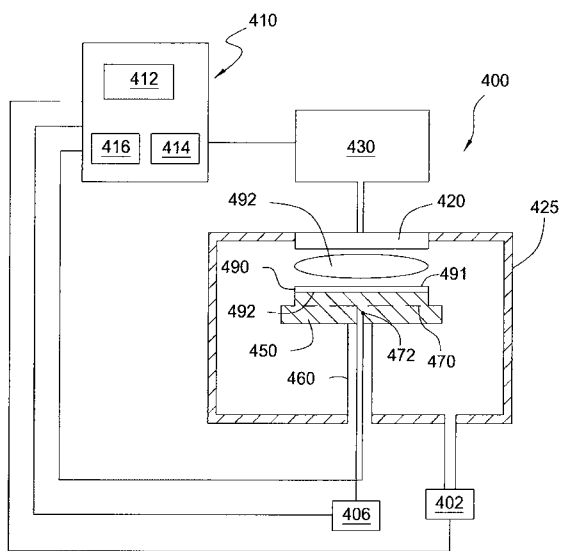
【図 2】



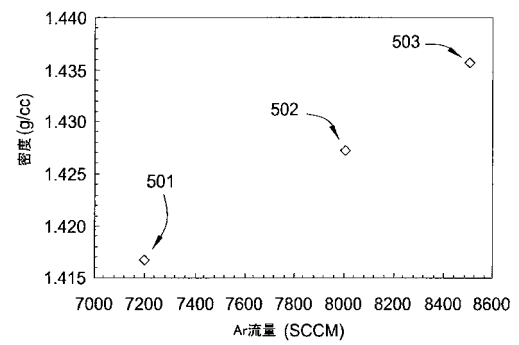
【図 3】



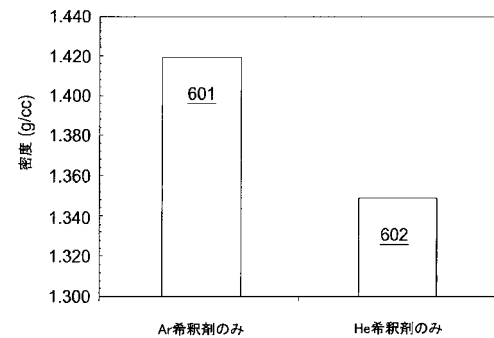
【図 4】



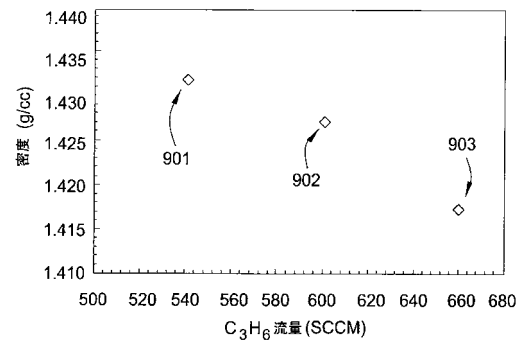
【図 5】



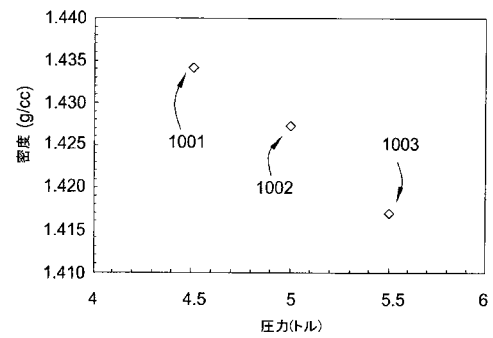
【図 6】



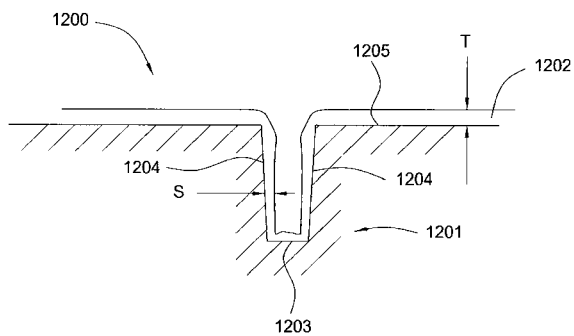
【 図 9 】





【 図 1 0 】



【 図 1 2 】



## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/US2009/035726</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01L 21/205(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC H01L 21/205		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models since 1975 Japanese Utility models and applications for Utility models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) e-KIPASS(KIPO Internal); "amorphous carbon", "hydrocarbon", "plasma"		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2007/0128538 A1 (KEVIN FAIRBAIRN et al.) 07 June 2007 see the abstract, paragraph [0034]-[0035], claims 1-6,15,16, Fig. 1A	1-15
Y	US 2005/0287771 A1 (MARTIN JAY SEAMONS et al.) 29 December 2005 see the abstract, paragraph [0049]-[0052], Fig.6	1-15
A	KR 10-2006-0131681 A (TOKYO ELECTRON LIMITED) 20 December 2006 see the abstract, Fig. 2	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 21 AUGUST 2009 (21.08.2009)		Date of mailing of the international search report <b>25 AUGUST 2009 (25.08.2009)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer BAEK, Yang Gyu Telephone No. 82-42-481-5732 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2009/035726**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007-0128538 A1	07.06.2007	EP 1154468 B1	01.04.2009
		EP 1154468 A2	14.11.2001
		EP 1154468 A3	21.07.2004
		JP 2002-012972 A	15.01.2002
		JP 2002-194547 A	10.07.2002
		KR 10-0876244 B1	26.12.2008
		KR 10-0841495 B1	25.06.2008
		US 06573030 B1	03.06.2003
		US 06841341 B2	11.01.2005
		US 06967072 B2	22.11.2005
		US 07223526 B2	29.05.2007
		US 07332262 B2	19.02.2008
		US 07335462 B2	26.02.2008
		US 2002-0001778 A1	03.01.2002
		US 2003-0091938 A1	15.05.2003
		US 2005-0112509 A1	26.05.2005
		US 2005-0233257 A1	20.10.2005
US 2005-0287771 A1	29.12.2005	JP 2007-531987 A	08.11.2007
		KR 10-2007-0004009 A	05.01.2007
		US 07407893 B2	05.08.2008
		US 2005-0202683 A1	15.09.2005
		WO 2005-087974 A2	22.09.2005
		WO 2005-087974 A3	22.09.2005
KR 1020060131681 A	20.12.2006	KR 10-0787080 B1	21.12.2007
		JP 2006-351806 A	28.12.2006
		US 2007-0062453 A1	22.03.2007

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 バディ, ディーネシュ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 94086, サニーヴェール, 307号, イーストイ  
ヴリン アヴェニュー 825

(72)発明者 ハ, ヒョン-チャン

アメリカ合衆国 カリフォルニア 95120, サンホセ, ヴィアキャンボヴァーデ  
1675

(72)発明者 ラティ, スダ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 95132, サンホセ, ウェストベリードライブ 2  
748

(72)発明者 ウィットイー, デレクアール.

アメリカ合衆国 カリフォルニア 94539, フレモント, ジェロニモコート 1049

(72)発明者 チャン, チウ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 94404, フォスターシティ, チェサピークアヴェ  
ニュー 418

(72)発明者 パーク, ソヒュン

アメリカ合衆国 カリフォルニア 95051, サンタクララ, 2208号, フローラ  
ヴィスタアヴェニュー 3770

(72)発明者 バラサブ라마ニアン, ガネシュ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 94086, サニーヴェール, アpartmentディー,  
エス. ウォルフロード 1002

(72)発明者 ジャナキラマン, カーティック

アメリカ合衆国 カリフォルニア 95138, サンホセ, カントリークラブパークウェイ  
6181

(72)発明者 シーモンズ, マーチン, ジェイ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 95119, サンホセ, パーブルセージコート 6  
177

(72)発明者 シヴァラマクリシュナン, ヴィスウェスウォレン

アメリカ合衆国 カリフォルニア 95014, クパチーノ, ドネガルドライブ 7528

(72)発明者 キム, ボク, ホエン

アメリカ合衆国 カリフォルニア 95120, サンホセ, ペブルウッドコート 665  
6

(72)発明者 マサード, ハイチェム

アメリカ合衆国 カリフォルニア 95051, サンタクララ, 364号, グラナダア  
ヴェニュー 3500

Fターム(参考) 4K030 AA09 AA16 AA17 BA28 BB05 CA04 CA12 EA03 FA03 JA05

JA10 JA11 LA02 LA15

5F004 DB03 EA04 EA06

5F045 AA08 AB07 AC07 AC16 AC17 CA05 EH14