

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4507120号
(P4507120)

(45) 発行日 平成22年7月21日(2010.7.21)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 L 21/3065 (2006.01) HO 1 L 21/302 I O 5 A
 HO 1 L 21/205 (2006.01) HO 1 L 21/205

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-283816 (P2006-283816)	(73) 特許権者	500174247 エルピーダメモリ株式会社 東京都中央区八重洲2-2-1
(22) 出願日	平成18年10月18日(2006.10.18)	(74) 代理人	100123788 弁理士 官崎 昭夫
(65) 公開番号	特開2007-158306 (P2007-158306A)	(74) 代理人	100106138 弁理士 石橋 政幸
(43) 公開日	平成19年6月21日(2007.6.21)	(74) 代理人	100127454 弁理士 緒方 雅昭
審査請求日	平成18年10月18日(2006.10.18)	(72) 発明者	上田 靖彦 東京都中央区八重洲2-2-1 エルピー ダメモリ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2005-327523 (P2005-327523)	審査官	酒井 英夫
(32) 優先日	平成17年11月11日(2005.11.11)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体集積回路装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上を覆う被エッチング材料上にフォトレジスト膜を形成する工程、
 前記フォトレジスト膜をパターンングして前記被エッチング材料表面を露出する第1の開孔をそのアスペクト比を1.8以上に形成する工程、

前記フォトレジスト膜上及び前記第1の開孔側壁に、プラズマCVD法を用いて基板の温度が90以上125以下の範囲で、前記第1の開孔を閉塞しない膜厚にアモルファスカーボン膜を被覆する一方、前記被エッチング材料表面の露出部分は実質的に露出したままとする工程、

前記アモルファスカーボン膜、又は前記アモルファスカーボン膜及び前記フォトレジスト膜をマスクとして、前記被エッチング材料に第2の開孔を形成する工程を有する半導体集積回路装置の製造方法。

10

【請求項2】

前記被エッチング材料と前記フォトレジスト膜との間に反射防止膜が形成されており、前記フォトレジスト膜に所定の開孔を形成した後、該所定の開孔底に露出する前記反射防止膜を除去して前記第1の開孔を形成する請求項1に記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項3】

基板上を覆う被エッチング材料上にフォトレジスト膜を形成する工程、
 前記フォトレジスト膜をパターンングして前記被エッチング材料表面を露出する第1の

20

開孔を形成する工程、

前記フォトリソグレイス膜上及び前記第 1 の開孔側壁に、プラズマ C V D 法によりアセチレン、プロペン及びブテンから選択される炭化水素ガスをヘリウムで希釈した成膜ガスを用い、成膜時の基板温度が 9 0 以上 1 2 5 以下の範囲内で、前記第 1 の開孔を閉塞しない膜厚にアモルファスカーボン膜を被覆する一方、前記被エッチング材料表面の露出部分は実質的に露出したままとする工程、

前記アモルファスカーボン膜、又は前記アモルファスカーボン膜及び前記フォトリソグレイス膜をマスクとして、前記被エッチング材料に第 2 の開孔を形成する工程を有する半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項 4】

前記被エッチング材料と前記フォトリソグレイス膜との間に反射防止膜が形成されており、前記フォトリソグレイス膜に所定の開孔を形成した後、該所定の開孔底に露出する前記反射防止膜を除去して前記第 1 の開孔を形成する請求項 3 に記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項 5】

前記第 1 の開孔のアスペクト比が 1 . 8 以上である請求項 3 又は 4 に記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項 6】

前記被エッチング材料が、基板上に形成された絶縁膜である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項 7】

前記絶縁膜が、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜、メチルシロキサン系の絶縁膜、ポーラス S i O C、あるいは、ポーラス S i O C H からなる絶縁膜であることを特徴とする請求項 6 に記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項 8】

前記被エッチング材料が、基板上に形成された絶縁膜と該絶縁膜上に形成された犠牲ハードマスク層であり、前記アモルファスカーボン膜又は前記アモルファスカーボン膜及び前記フォトリソグレイス膜をマスクとして、前記犠牲ハードマスク層に前記第 2 の開孔を形成し、該第 2 の開孔を介して前記絶縁膜に第 3 の開孔を形成し、形成された第 3 の開孔にレジストを埋め込み、前記絶縁膜上に残存する層を除去することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項 9】

前記絶縁膜がシリコン酸化膜であり、前記犠牲ハードマスク層がポリシリコン膜又はシリコン窒化膜である請求項 8 に記載の半導体集積回路装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体集積回路装置の製造方法に関し、特に高アスペクト比の開孔を形成する半導体集積回路装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置の高集積化及び高速度化が加速される中、これらを実現するための鍵となるフォトリソグラフィ技術の進展がめざましい。半導体装置の高集積化及び高速化には、配線パターンの微細化が必要であり、微細化の実現には、露光波長の短波長化が大きく貢献している。特に、i 線 (3 6 5 n m) から K r F (2 4 8 n m) への短波長化は大きな変革をもたらした。また、フォトリソグラフィ技術の中核を成すレジスト材料の高解像度化、高感度化に対しては、酸を触媒とする化学増幅型レジストの開発が大きな成功を収めている。

。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

更なる微細化の波は、露光波長の更なる短波長化を要求し、KrFからより短波長のArF(193nm)やF2(157nm)を用いた露光装置が開発されるに到っている。

【 0 0 0 4 】

一方、露光装置で用いられる波長が短くなるにつれて、使用可能なフォトリソ材料が制限される。従来、ドライエッチング耐性を確保するために、フォトリソ材料としてベンゼン環を有する材料が用いられてきたが、ArFレーザを用いた露光では、ベンゼン環がArFレーザ光の波長である193nmに大きな吸収を有しているため、レジストの光学的な透明性が低く、レジストの下層部まで光が到達しにくくなり、露光不足に伴う裾引きや現像時の抜け不良の原因となる。そのため、ArFレーザ用のフォトリソ材料にベンゼン環をもった材料を使うことが困難であり、レジストのドライエッチング耐性が低いという問題がある。ArF用のレジストのエッチング耐性を高めるために、種々検討がなされているが、解像度などの他の特定の向上と共に達成することは容易ではない。

10

【 0 0 0 5 】

このように、露光波長を短波長化すると、短波長化に対応したレジスト材料が必要と成るが、すぐには最適化された材料は供給されないという問題がある。

【 0 0 0 6 】

そこで一つの解決策として、現状で製造可能なレジストパターンをリソグラフィー以外の工程で縮小して、微細化の要求に応えようとする提案が成されている。例えば、特許文献1(特開2001-281886号公報)、特許文献2(特開2004-205699号公報)、および特許文献3(特開平10-73927号公報)に、KrFレーザ光やArFレーザ光を用いて形成されたレジストパターンを縮小する技術が開示されている。

20

【 0 0 0 7 】

特許文献1に開示された技術は、予め形成されたレジストパターンの寸法を小さくするもので、特許文献2および特許文献3に開示された技術は、予め形成されたレジストの寸法を大きくし、レジストの間隔を狭くするものである。

【 0 0 0 8 】

特許文献1～3に開示された技術は、従来の露光装置、レジストを用い、パターンが形成できる点では効果があるが、配線ルールの縮小に伴い、予め決められたフォトリソ膜からなるパターンの寸法を変える場合に、寸法の精度を維持することが困難になる。

30

【 0 0 0 9 】

一方、エッチング耐性の低いフォトリソ膜をマスクに高アスペクト比の開孔を形成すると、エッチングが進行するのに伴い、レジストが変形することにより、ピットが発生したり、フォトリソの開口部の周囲が荒れたりすることで開孔の形状が変形する等の問題を引き起こす(図1参照)。現状では、ArF用のフォトリソをマスクとして開孔を形成する場合、深さが700nmを越すと開孔の形状が変形する場合があります。量産に適用する場合、深さが600nmを越す開孔を安定して形成することが困難であった。700nmを超す開孔は、例えば、上層配線と下層配線を接続するために使うコンタクトを形成する場合に必要な。

【 0 0 1 0 】

また、露光波長が短くなるほどレジストの透過率が低下するため、レジスト膜厚を薄くしなければならず、ますます高アスペクト比の開孔の形成が困難となる。

40

【 0 0 1 1 】

特許文献4(特開2003-297813号公報)には、レジストに形成されるパターンの変形や形状不良を抑制するため、被エッチング層上に有機質材料からなる反射防止層を形成し、その上にArFレーザ用のフォトリソを形成して、パターンニングし、フォトリソパターンをマスクにO₂プラズマを利用して反射防止層を選択的にエッチングし、被エッチング層を露出されると同時に、エッチングにより発生したポリマーをフォトリソ表面に付着させることによりポリマー層を形成し、このポリマー層が形成されたフォトリソパターンをマスクに、被エッチング層を選択的にエッチングすることが開

50

示されている。ポリマー層は被エッチング層を選択的にエッチングする際に、フォトレジストの保護膜として機能することで、フォトレジストのエッチング中の変形を防止している。しかしながら、この方法では、ポリマー層を形成する原料を反射防止層にゆだねているため、ある程度開孔部面積が大きければ問題はないが、コンタクトホール等の開孔部面積の小さな開孔を形成する場合には、原料不足によりフォトレジストを十分に保護しきれない場合がある。又、ポリマー層の膜厚がフォトレジストの開孔の周辺部と周辺部から離れた領域とで一定になりにくいいため、深い開孔を形成する場合には、開孔部から離れた領域でフォトレジストが変形し、下地への影響を十分に抑制しきれない。

【0012】

また、深さが600nmを越える開孔を下地の絶縁膜に形成する場合、下地の絶縁膜とエッチング選択比が高い材料からなるハードマスクを用いてドライエッチングを行うことが知られている。

10

【0013】

下地の絶縁膜としては、シリコン酸化膜あるいはプラズマCVD-SiOC膜等の低誘電率材料からなる絶縁膜(Low-k材料)が用いられ、ハードマスク用の膜には、これらの絶縁膜とエッチング選択比の高い材料を選ぶ必要がある。例えば、シリコン酸化膜に対するハードマスクとして用いる材料は、シリコン窒化膜あるいはシリコン酸窒化膜が用いられるが、ハードマスク用の材料は、下地の絶縁膜に比べて比誘電率が高い場合が多い。

【0014】

20

ハードマスク用の材料が、下地の絶縁膜よりも比誘電率が高い場合、配線間容量が大きくなり、半導体集積回路装置の特性を劣化させる要因となるという問題が発生する可能性を持っている。

【0015】

特許文献5(特開2006-41486号公報)には、犠牲ハードマスク層として、非結晶性炭素膜(アモルファスカーボン膜)を用いる方法が記載されている。ここでは、非結晶性炭素膜が下地の被エッチング層である絶縁膜と高いエッチング選択比が得られることが記載されている。

【0016】

【特許文献1】特開2001-281886号公報

30

【特許文献2】特開2004-205699号公報

【特許文献3】特開平10-73927号公報

【特許文献4】特開2003-297813号公報

【特許文献5】特開2006-41486号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明は、エッチング耐性の低いフォトレジスト材料からなるレジストパターンを用いても、高アスペクト比の開孔を、寸法精度を犠牲にすることなく形成できる半導体装置の製造方法を提供することを目的とするものである。

40

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明は、エッチング耐性の低いフォトレジスト材料上に、アモルファスカーボン膜を被着せしめることによって、エッチング初期段階或いは、エッチング工程全般を通してフォトレジストのエッチング耐性の低さを補うものである。特に本発明では、フォトレジストに開孔を形成した後にアモルファスカーボン膜を被着せしめても、有機材料からなるフォトレジストにアモルファスカーボンが被着する確率が高くなるという特性を見いだした点に特徴がある。特許文献5に示されるように、フォトレジスト下にアモルファスカーボン膜を成膜することは知られていても、開孔の形成されたフォトレジスト膜上にアモルファスカーボン膜を形成すると、優先的に有機材料からなるフォトレジスト膜の上面や開孔

50

部の側面に被着し、開孔部に露出する被エッチング材料への被着量が少なく、被着したアモルファスカーボン膜をエッチングマスクとして下地の被エッチング層がエッチング可能となることは全く予想し得ないことである。

【0019】

即ち、本発明は、

被エッチング材料上にフォトレジスト膜を形成する工程、

前記フォトレジスト膜をパターンニングして前記被エッチング材料表面を露出する第1の開孔を形成する工程、

前記フォトレジスト膜上及び前記第1の開孔側壁に、前記第1の開孔を閉塞しない膜厚にアモルファスカーボン膜を被着する工程、

前記アモルファスカーボン膜又は前記アモルファスカーボン膜及び前記フォトレジスト膜をマスクとして、前記被エッチング材料に第2の開孔を形成する工程を有する半導体集積回路装置の製造方法である。

【0020】

前記アモルファスカーボン膜の形成は、プラズマCVD法を用いて行うことが好ましい。

【0021】

前記被エッチング材料と前記フォトレジスト膜との間に反射防止膜が形成されていることが好ましく、反射防止膜が形成されている場合は、前記フォトレジスト膜に所定の開孔を形成した後、該所定の開孔底に露出する前記反射防止膜を除去して前記第1の開孔を形成し、その後、アモルファスカーボン膜を被着する。

【0022】

又、下地の被エッチング材料を、形成するアモルファスカーボン膜をマスクにエッチングするため、前記第1の開孔のアスペクト比を1.8以上とすることが好ましい。

【0023】

前記被エッチング材料が、基板上に形成された絶縁膜であることが好ましく、前記絶縁膜が、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜、メチルシロキサン系の絶縁膜、あるいは、ポーラスSiOC、SiOCHからなる絶縁膜であることが好ましい。

【0024】

又、更に深い開孔を形成するため、被エッチング材料を基板上に形成された絶縁膜と該絶縁膜上に形成された犠牲ハードマスク層とし、前記アモルファスカーボン膜又は前記アモルファスカーボン膜及び前記フォトレジスト膜をマスクとして、前記犠牲ハードマスク層に前記第2の開孔を形成し、該第2の開孔を介して前記絶縁膜に第3の開孔を形成し、形成された第3の開孔にレジストを埋め込み、前記絶縁膜上に残存する層を除去することは好ましい。

【発明の効果】

【0025】

本発明は、フォトレジスト表面にアモルファスカーボンを成膜することにより、エッチング耐性の低いフォトレジストを用いて、高アスペクト比の開孔を、寸法精度を犠牲にすることなく形成することを可能とするものである。

【0026】

フォトレジスト表面に、アモルファスカーボン膜を形成すると、フォトレジスト表面のエッチング耐性を強化するとともに、開口部の寸法が小さくなる(シュリンク)するという効果もある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

本発明の実施の形態を、図面を用いて説明する。

【0028】

図2A～図2Dは、本発明の一実施形態になる製造方法を示す模式的工程断面図である。本実施の形態では、被エッチング材料として、半導体装置などにおける基板上に形成さ

10

20

30

40

50

れる絶縁膜、特に、シリコン基板上に形成されるシリコン酸化膜の場合について説明する。

【0029】

シリコン基板1上に、シリコン酸化膜2が形成され、シリコン酸化膜2上に、反射防止膜BARC (Bottom Anti-Reflective Coating) 3とフォトレジスト4を形成する(図2A)。続いて、通常のフォトリソグラフィ工程により、フォトレジスト4に所望の開口径のパターンを形成し、該パターンをマスクとして下層のシリコン酸化膜2表面を露出するようにBARC3の除去を行う。これにより、フォトレジスト4とBARC3とは開口径aの第1の開孔5が形成される(図2B)。BARC3は、アモルファスカーボン膜6を成膜する前に、フォトレジスト膜4をマスクに除去し、下地のシリコン酸化膜2表面を露出させておく。BARC3の除去には、例えば、CF4等の炭化フッ素系のガスと酸素との混合ガスを用いた異方性ドライエッチングにて行うことができる。続いて、第1の開孔5の形成されたフォトレジスト膜4上へのアモルファスカーボン膜6をCVD法などの公知の方法で形成する。好ましくは、CVD法、特にプラズマCVDにて形成されることが好ましい。

10

【0030】

アモルファスカーボン膜6は、フォトレジスト膜4上加え、フォトレジスト膜4及びBARC3に形成した第1の開孔5の壁面に優先的に被着するため、第1の開孔5の開口径(a)よりも狭い開口径(b)が形成される(図2C)。

【0031】

最後に、図2Dに示すように、アモルファスカーボン膜6をマスクに、通常の異方性ドライエッチングを行い、下地となるシリコン酸化膜2のエッチングを行い、シリコン基板1に達する第2の開孔7を形成する。図2Dでは、シリコン酸化膜2のエッチングに伴い、アモルファスカーボン膜6も徐々にエッチングされ、フォトレジスト4が露出した状態で更にエッチングした場合を示しているが、開孔を形成すべきシリコン酸化膜2の膜厚が少ない場合、或いは、十分な膜厚のアモルファスカーボン膜が形成できる場合には、エッチング終了後に、図3に示すように、フォトレジスト4上にアモルファスカーボン膜6が残存する場合もある。この場合、アモルファスカーボン膜6のみがマスクとして機能したことになり、シリコン酸化膜2に形成される第2の開孔の形状も、図2Dに示すようなテーパ形状の断面とはならず、アモルファスカーボン膜6による開口径(b)の矩形断面が得られる。

20

30

【0032】

シリコン酸化膜2の異方性ドライエッチングは、アモルファスカーボン膜6と十分なエッチング選択比の得られる条件であれば、何れの方法でも良く、例えば、通常のC₄F₆/Ar/O₂ガス系のプラズマエッチング装置を用いる方法が採用できる。また、この例のように、シリコン基板1に達するように開孔を形成する場合には、20~30%程度のオーバーエッチング条件で行うことが好ましい。

【0033】

フォトレジスト膜上にアモルファスカーボン膜をCVD法にて形成する場合、条件によっては、フォトレジストの焼き付きが起こる場合がある。このような焼き付きが起こると、エッチング後の残存レジストの除去が困難となる場合がある。本発明では、レジスト膜上にアモルファスカーボン膜を被着せしめるにあたっては、均一にレジストの焼き付きの起こらない条件で実施することが好ましい。但し、後述する第2の実施形態のように、最終的なエッチング対象となる絶縁膜上に犠牲ハードマスク層を形成する場合にはこの限りではないが、焼き付きによる開口部形状の変形を防止するという観点からは、同様に焼き付きの起こらない条件でアモルファスカーボン膜を成膜することが好ましい。

40

【0034】

CVD法で用いる原料ガスは、常温(約25℃)気体であるC₂H₂(アセチレン)、C₃H₆(プロペン)、C₄H₈(ブテン)およびCH₄(メタン)、C₂H₆(エタン)あるいはC₃H₈(プロパン)、C₄H₁₀(ブタン)等の炭化水素化合物が用いられる。

50

【0035】

炭素原子比率の多い方が、成膜効率が高いので、 C_2H_2 （アセチレン）、 C_3H_6 （プロペン）あるいは C_4H_8 （ブテン）等が好ましい。

【0036】

アモルファスカーボン膜は、原料ガスとなる、 C_2H_2 （アセチレン）、 C_3H_6 （プロペン）、 C_4H_8 （ブテン）および CH_4 （メタン）、 C_2H_6 （エタン）あるいは C_3H_8 （プロパン）、 C_4H_{10} （ブタン）等のガスをヘリウム、アルゴン等の不活性ガスで希釈して使用することは公知である。しかし、本発明のように、フォトレジスト上にアモルファスカーボン膜を形成する場合、アルゴンのような原子量の大きいガスで希釈すると、アモルファスカーボン膜の成膜時に、フォトレジストにダメージを与え、基板への焼きつきが生じることがある。そこで、ヘリウムのような原子量の小さいガスを用いて希釈することが好ましい。

10

【0037】

ここで、被着するアモルファスカーボン膜6により第1の開孔5を閉塞しないようにするには、被着するアモルファスカーボン膜の膜厚を、第1の開孔5の開口径（a）の1/2未満とする必要がある。アモルファスカーボン膜の膜厚は、好ましくは開口径（a）の1/3以下、より好ましくは1/4以下である。一方、フォトレジスト膜上で均一にアモルファスカーボン膜を形成するためには、アモルファスカーボン膜の膜厚は1nm以上であることが好ましく、5nm以上がより好ましい。実施にあたっては、アモルファスカーボン膜とフォトレジストをマスクとして、被エッチング材料に所望の深さの開孔を形成するために、被エッチング材料とアモルファスカーボン膜とのエッチング選択比から、適宜最適な膜厚とすることが好ましい。

20

【0038】

アモルファスカーボン膜は、フォトレジスト上及び第1の開孔の側壁に優先的に被着するものの、第1の開孔底に露出する被エッチング材料表面にもわずかに堆積する。フォトレジスト上に形成されるアモルファスカーボン膜に比べて第1の開孔底に露出する被エッチング材料表面に堆積するアモルファスカーボン膜の量が十分に少なければ、エッチングの進行に伴って、被エッチング材料表面に堆積するアモルファスカーボン膜はエッチング除去されるため、被エッチング材料のエッチングは可能であるが、場合によっては、所望の深さの開孔が被エッチング材料に形成できない場合がある。特に、第1の開孔の開口径が広い場合にこの傾向が大きく、また、第1の開孔が浅い場合にも被エッチング材料表面へのアモルファスカーボン膜の堆積量が多くなる。このような問題は、第1の開孔の開口径と深さの比、即ち、アスペクト比を高くすることで回避することができる。本発明では、第1の開孔のアスペクト比が1.8以上であれば、被エッチング材料表面へのアモルファスカーボン膜の堆積がほとんど無いと考えられる。

30

【0039】

本発明で使用するフォトレジスト材料としては、特に制限はないが、より微細な開孔を形成するという観点からは、300nm以下の化学線（例えば、KrFエキシマレーザ光）、特に200nm以下の化学線（例えば、ArFエキシマレーザ光やF2レーザ光）に対して感光性のある材料であることが好ましい。また、パターン形成されたフォトレジスト上にアモルファスカーボン膜を成膜するため、アモルファスカーボン膜の成膜条件でパターン変形を起こさない十分な耐熱性を有していることが好ましい。一般的には、150以上、好ましくは、160以上の耐熱性を有していればよい。

40

【0040】

近年、配線の微細化に伴い、配線間容量が、半導体素子の特性を劣化させることが問題となってきている。このために、従来層間絶縁膜として使われてきた、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜あるいはシリコン酸窒化膜に換えて誘電率の低いLow-k膜と言われる絶縁膜が開発されている。

【0041】

Low-k膜には、BCB（Divinyl-siloxane-bis-benzo

50

cyclobutene (ジビニルシロキサン・ビス・ベンゾシクロブテン) $C_{24}H_{30}OSi_2$ 、TMCTS (1, 3, 5, 7-Tert-Butyl-Cyclo-Tetra-Siloxane (1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン) $SiH(CH_3)O$) 等の有機シリコン系のポリマー材料は、アモルファスカーボン膜とのエッチング選択比が 1.3 ~ 1.5 と低く、アモルファスカーボン膜をマスクとして開孔を形成することは困難であるが、メチルシロキサン (Allied Signal 社製、商品名: Nanoglass) あるいは、水素化メチルシロキサン (Honeywell 社製、商品名 HOSP) 等のメチルシロキサン系の絶縁膜あるいはポーラス SiO_2 あるいはポーラス $SiOCH$ 等の絶縁膜は、アモルファスカーボン膜とのエッチング選択比が約 2.0 と高いために、本発明の開孔を形成する絶縁膜として適している。

10

【0042】

Low-k 膜として選択可能な材料は、アモルファスカーボン膜と選択比の取れる材料であれば、メチルシロキサン系、ポーラス SiO_2 あるいはポーラス $SiOCH$ 等の絶縁膜以外であってもまったく問題ない。

【0043】

通常、1.0 ~ 1.5 μm の深さの開孔を形成することができれば、半導体集積回路装置に適用することが可能となる。ここで、例えば、アモルファスカーボン膜とのエッチング選択比が 2.0 の被エッチング材料であれば、アモルファスカーボン膜の膜厚が 30 nm の場合、アモルファスカーボン膜のみで深さ 600 nm の開孔を被エッチング材料に形成できることとなる。また、レジストのみで問題なく形成できる開孔深さが、例えば、600 nm であれば、合わせて 1.2 μm の深さの開孔をパターン変形することなく形成できることとなる。なお、実際には、20 ~ 30% のオーバーエッチング分を見込んでおく必要があるため、上記の例では、約 1 μm の深さの開孔が形成できる。

20

【0044】

このように、アモルファスカーボン膜とフォトリソ膜とを使用して所望の深さの開孔が形成できるように、絶縁膜材料を選択することが好ましい。アモルファスカーボン膜とのエッチング選択比が高い絶縁膜材料ほど、アモルファスカーボン膜のみで絶縁膜に形成できる開孔深さが大きくなる。すなわち、同じ深さの開孔を形成する場合は、アモルファスカーボン膜の寄与分が大きくなれば、フォトリソ膜の寄与分が少なくなるため、レジスト選択の幅が広がる。レジスト寄与分を同じとすれば、同じ膜厚のアモルファスカーボン膜でエッチング選択比が高くなるほど深い開孔が形成できることとなる。

30

【0045】

以下、実験例を参照して、本発明を説明する。

【0046】

< 実験例 A >

実験例 A では、フォトリソ膜上にアモルファスカーボン膜を形成する成長条件等を検討した。

【0047】

アモルファスカーボンの成長条件の検討

アモルファスカーボンは、CVD 法あるいはスパッタ法を用いて形成することができるが、アモルファスカーボンをエッチングのマスクとして用いるため、CVD 法を用いて形成することが好ましい。

40

【0048】

アモルファスカーボンは、特開平 7 - 221302 号公報に、

反応ガスとして、アセチレン - ヘリウム ($C_2H_2 - He$) を 300 SCCM、Ar を 30 SCCM 供給し、基体内の圧力を、133 Pa (1 Torr)、基板温度を 200、RF 周波数 200 KHz、RF 電力 30 W の条件で成膜する条件が開示されているが、上記の条件で、ArF レジスト上にアモルファスカーボン膜を形成すると、ArF レジストが基板に焼きついてしまうので、アモルファスカーボンの成膜条件の検討を行った。

【0049】

50

尚、今回使用したA r Fレジストのカタログ上の耐熱限界は160 である。

【0050】

成膜条件として、

原料ガス：プロペン - ヘリウム (C₃H₆ - He) : 1200 s c c m

圧力：400 Pa (3 Torr)

R F周波数13.56 MHz

を固定して、基板温度とR F電力条件を変え膜厚30 nmのアモルファスカーボン膜を形成した。

【0051】

A r F用の前記フォトレジストを用い、膜厚300 nmのフォトレジスト膜を形成した
基板上に膜厚30 nmのアモルファスカーボン膜を形成した。 10

【0052】

各実験の実験条件と判定結果とを表1に示す。

【0053】

判定基準は、

判定1：アモルファスカーボン膜を形成後、焼きつきが無く、フォトレジストを容易
に除去できた場合を、フォトレジストの焼きつきが見られ、焼きつきのない場合のフォ
トレジスト除去にかかる時間の2倍以内の時間でフォトレジストの除去ができた場合
、フォトレジストが除去できない場合を×とし、

判定2：20 cmの基板の中心および周囲4箇所のアモルファスカーボンの膜厚を
測定し、基板内の膜厚のバラツキが、5%以内の場合を、10%以内の場合をとし、
バラツキが10%を越えた場合を×とした。 20

【0054】

【表 1】

実験 No.	基板温度 (°C)	RF電力 (W)	成膜後の基板温度 (°C)	基板の上昇温度 (°C)	判定1 (焼き付)	判定2 (膜厚バラツキ)
1	80	200	100	20	○	×
2		400	100	20	○	×
3		600	95	15	○	×
4		800	95	15	○	×
5	85	200	105	20	○	×
6		400	105	20	○	×
7		600	100	15	○	×
8		800	100	15	○	×
9	90	200	110	20	○	×
10		400	110	20	○	△
11		600	105	15	○	△
12		800	105	15	○	△
13	95	200	115	20	○	×
14		400	115	20	○	○
15		600	110	15	○	○
16		800	110	15	○	○
17	100	200	120	20	○	×
18		400	120	20	○	○
19		600	115	15	○	○
20		800	115	15	○	○
21	105	200	125	20	△	×
22		400	125	20	△	○
23		600	120	15	○	○
24		800	120	15	○	○
25	110	200	130	20	×	×
26		400	130	20	×	○
27		600	125	15	△	○
28		800	125	15	△	○

10

20

【 0 0 5 5 】

基板温度が 80 および 85 の実験 No. 1 ~ 8 は、膜厚のバラツキが 10 % を越える。又、RF 電力が 200 W の場合は、何れも膜厚のバラツキが 10 % を超える。基板温度が 90 の実験 No. 10 ~ 12 は、膜厚のバラツキは 10 % 以内で、十分に実用に耐えうる範囲であり、実験 No. 14 ~ 16、18 ~ 20、22 ~ 24、26 ~ 28 では、基板温度を 95 以上にすることでバラツキを 5 % 以内に収めることができる。

30

【 0 0 5 6 】

今回使用したレジスト及び成膜装置では、基板温度の下限は、アモルファスカーボン膜の膜厚の基板内バラツキから、90 が好ましく、95 であることがより好ましいことが確認された。

【 0 0 5 7 】

一方、フォトレジストの焼きつきは、基板温度が 105 以上となる場合に発生している。特に成膜開始時の基板温度よりも、成膜後の基板温度が 125 を超えると焼き付きがみられ、130 以上ではフォトレジストの除去が困難となる。

40

【 0 0 5 8 】

成膜後の基板の温度が 120 を越え 125 くらいから焼きつきがはじまりフォトレジストの剥離が困難になり、130 になると基板に焼きついて剥離することがさらに困難になる。このことから成膜後の基板温度が 125 以下であることが好ましく、120 以下であることがより好ましいといえる。

【 0 0 5 9 】

RF 電力が高いほど、成膜終了時の基板温度を低く抑えればよいことがわかる。この原

50

因は、RF電力が低過ぎると、自己バイアス（イオンが引き込まれる力）が強くなる上に成膜時間が長くなるのが原因と考えられる。

【0060】

RF周波数が低いと基板の温度上昇が高いので、RF周波数は、高いほうが基板温度の上昇を防止することができ、13.56MHzのように高い周波数であることが好ましい。

【0061】

使用したフォトレジストの耐熱限界は160℃であるが、基板温度が125℃くらいから焼きつきがはじまる理由は、基板表面のフォトレジスト表面がプラズマに曝され、温度が上昇するが、基板温度の上昇は、フォトレジストの温度上昇が直接反映されていないことが原因と思われる。一方、装置構成から基板表面の温度をモニターすることができない点と、製造時に基板表面をモニターしながら基板表面の温度がフォトレジストの耐熱限界以下に収まるように制御し、且つ、膜厚・膜厚の基板内のバラツキを制御することが困難であるので、基板温度を目安として判定を行っている。

【0062】

以上の実験例Aの結果から、以下の実験では最も好ましい実験No.18の条件で検討を行った。

【0063】

（実験例B）

フォトレジストマスクに形成される開孔とアモルファスカーボンの形成条件の検討

本発明では、レジストパターン（第1の開孔）形成後にアモルファスカーボンを形成するため、フォトレジストに形成した第1の開孔に露出する被エッチング材料の下地にアモルファスカーボンが形成されると下地のエッチングができないので、フォトレジストマスクに形成される開孔とアモルファスカーボンの形成条件を検討した。

【0064】

この検討では、シリコン基板1上に膜厚1000nmのシリコン酸化膜を形成後、膜厚60nmのBARCを形成し、その後、ArFレジストを形成した後、フォトレジストにフォトマスクを用いて露光・現像を行い、開孔を形成後、該開孔の形成されたフォトレジストをマスクにBRACをエッチング除去して第1の開孔を形成した。続いて、膜厚20nmのアモルファスカーボンを、CVD法を用い、下記の成膜条件で成膜した。

【0065】

アモルファスカーボンの成膜条件：

原料ガス：プロペン - ヘリウム (C₃H₆ - He) : 1200 sccm

圧力：400 Pa (3 Torr)

RF周波数 13.56 MHz

RF出力：400 W

基板温度：100℃

【0066】

判定は、シリコン酸化膜のドライエッチングを15秒行った後、フォトレジスト及びBRACを除去し、シリコン酸化膜に形成された第2の開孔底部の表面を、SEMを用いて検査し、

判定1：第1の開孔底部のアモルファスカーボンの形成の判定は、所望の深さの第2の開孔が形成され、且つ、第2の開孔底部の表面が平坦であればアモルファスカーボンが第1の開孔の底部に形成されていないものと判定し、それ以外のものを×と判定し、

判定2：アモルファスカーボン膜による開口径(b)のバラツキの判定は、20cmの基板の中心および周囲4箇所所で所望の深さの第2の開孔が形成され、且つ、開口径のバラツキが、5%以内の場合を○、10%以内の場合を△とした。尚、判定1で×と判定した実験例について判定2は行っていない。

【0067】

実験は、フォトレジスト膜の膜厚（PR膜厚と略す）と開孔径とを変えて行った。各実

10

20

30

40

50

験の詳細と判定結果とを示す。

【 0 0 6 8 】

【表 2】

実験 No.	PR膜厚 (nm)	開口径 (nm)	アスペクト比	判定1	判定2
29	350	65	6.31	○	△
30	300	65	5.54	○	△
31	250	65	4.77	○	△
32	200	65	4.00	○	△
33	350	100	4.10	○	○
34	300	100	3.60	○	○
35	250	100	3.10	○	○
36	200	100	2.60	○	○
37	350	150	2.73	○	○
38	300	150	2.40	○	○
39	250	150	2.07	○	○
40	200	150	1.73	×	—
41	350	200	2.05	○	○
42	300	200	1.80	○	○
43	250	200	1.55	×	—
44	200	200	1.30	×	—

10

【 0 0 6 9 】

20

表 2 に示す判定 1 の結果、アスペクト比が 1 . 7 3 以下の実験 No . 4 0 , 4 3 , 4 4 は、底部にアモルファスカーボンの堆積が認められた。一方、アスペクト比が 1 . 8 以上の残りの実験では、底部にアモルファスカーボンの堆積は認められないという結果が得られた。なお、表 2 におけるアスペクト比は、PR 膜厚と B A R C 膜厚 (6 0 n m) の合計 (第 1 の開孔の開孔深さ) を開口径で除した値である。

【 0 0 7 0 】

一方、開口径が 6 5 n m の実験 No . 2 9 ~ 3 2 では、アスペクト比が 1 . 8 以上であるため、第 2 の開孔が形成されるが、アモルファスカーボン膜の膜厚が 2 0 n m であったため、第 2 の開孔の開口径にバラツキが認められた。

【 0 0 7 1 】

30

アスペクト比が 1 . 8 以上であっても、開口径にバラツキが認められたことから、前記実験 No . 3 0 を基準として、アモルファスカーボンの膜厚を 5 ~ 2 5 n m に変えて実験を行った。

【 0 0 7 2 】

実験例の条件と判定結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 3 】

シリコン酸化膜のドライエッチングを 1 5 秒行った後、フォトレジストを除去し、シリコン酸化膜に形成された、開孔底部の表面を、SEM を用いて、検査し、2 0 c m の基板の中心および周囲 4 箇所所望の深さの開孔が形成され、且つ、第 2 の開口径のバラツキが、5 % 以内の場合を、1 0 % 以内の場合をとし、バラツキが 1 0 % を越えた場合を × とした。

40

【 0 0 7 4 】

【表 3】

実験 No.	開口径 (nm)	a-C の膜厚 (nm)	a-C の膜厚 / 開口径	a-C の開口径 (nm)	判定
45	65	5	0.08	63	○
46	65	10	0.15	60	○
47	65	15	0.23	56	○
30	65	20	0.31	40	△
48	65	25	0.38	<35	×

50

【0075】

表3から、アモルファスカーボン膜の膜厚は開口径(a)の1/3以下が好ましく、1/4以下では、エッチングにより形成される第2の開口径のバラツキが5%以内という良好な結果が得られた。

【0076】

<実験例C>

上記実験例Bでは、1 μ mの絶縁膜に開孔を形成する例を示したが、本発明によれば、更に深い開孔の形成が可能となる。本実験例では、シリコン基板1上に、シリコン酸化膜2を形成後、シリコン酸化膜2上に、膜厚60nmのBARC3と膜厚320nmのArF用のフォトレジスト4を形成し、フォトレジスト4とBARC3とに開口径120nmの第1の開孔5を形成した。フォトレジスト4上にアモルファスカーボン膜6を形成し、該アモルファスカーボン膜をマスクとして異方性ドライエッチング法を用い、シリコン酸化膜をエッチングして第2の開孔を形成した。

10

【0077】

アモルファスカーボン膜の成膜条件は、

原料ガス：プロペン-ヘリウム(C₃H₆-He)：1200sccm

圧力：400Pa(3Torr)

RF周波数13.56MHz

基板温度100

Rf電力条件600W

20

の条件を用いた。

【0078】

尚、異方性エッチングは、アモルファスカーボン膜のエッチング速度を、酸化膜のエッチング速度をとしたときに、エッチング選択比()が30となるエッチング条件を用いた。

【0079】

【表4】

実験No.	a-C膜厚 (AC) (nm)	a-C膜のみで可 能な開孔の深さ (AC×選択比) (μ m)	PR膜で可能 な開孔の深さ (μ m)	a-C膜及び PR膜で可能な 開孔の深さ (μ m)
49	20	0.6	0.6	1.2
50	25	0.8	0.6	1.4
51	30	0.9	0.6	1.5
52	35	1.1	0.6	1.7
53	40	1.2	0.6	1.8

30

【0080】

本発明で使用したArFフォトレジストでは、320nmの膜厚で、0.6 μ mの開孔が安定して形成できるが、アモルファスカーボン膜をフォトレジスト上に形成することで、更に深い開孔の形成が可能となり、アモルファスカーボン膜の膜厚を制御することで、開孔深さを調整することが可能となる。実際のエッチングに際しては、絶縁膜を貫通する開孔を形成する場合に、20~30%程度のオーバーエッチングが行われることから、オーバーエッチング分を見込んだ膜厚を選択すればよい。

40

【0081】

(第2の実施形態)

本発明は、カーボン粒子の吸着確率の高さとレジストマスクのアスペクト比を利用して、レジスト上部および開孔側壁にのみアモルファスカーボン膜を成膜する技術である。この技術を使うことでエッチング耐性が低いArFレジストでも深さ1~2 μ mの高アスペクトSiO₂コンタクト加工が可能になる。

【0082】

しかしながら、露光・現像の終わったレジスト上にアモルファスカーボン膜を成膜する

50

という制限があるため、アモルファスカーボン膜の膜密度や膜厚には制約が生じる。それ故、この技術を用いて深さ $2\ \mu\text{m}$ 以上の SiO_2 コンタクトホール形成を実現することは極めて困難であると考える。

【0083】

そこで、 $2\ \mu\text{m}$ 以上のコンタクトホール形成を実現するためには、レジストマスク下にエッチング耐性の高いマスクを用意することが考えられる。すなわち、本発明の第2の実施形態では、前記絶縁膜と前記フォトレジスト膜との間に、前記絶縁膜が高いエッチング選択比をとれる犠牲ハードマスク層を形成し、フォトレジスト膜に開孔形成後にフォトレジスト膜上にアモルファスカーボン膜を成膜し、該アモルファスカーボン膜をマスクとして前記犠牲ハードマスク層をエッチングして開孔を形成し、前記アモルファスカーボン膜、フォトレジスト膜及びハードマスク層をマスクとして前記絶縁膜のエッチングを行い前記絶縁層に開孔を形成し、形成された開孔にレジストを埋め込んだ後、前記絶縁膜の開孔形成後に残存するハードマスク層をプラズマエッチング等にて除去する工程を有する半導体集積回路装置の製造方法が提供される。

10

【0084】

犠牲ハードマスク層としては、下層の絶縁膜と十分なエッチング選択比を有することはもちろん、上層のアモルファスカーボン膜をマスクとして開孔を形成するため、ある程度アモルファスカーボン膜とエッチング選択比がとれる材料であることが好ましい。例えば、 SiO_2 コンタクトホールを形成するのであれば、窒化シリコン膜 (Si_3N_4)、ポリシリコン (Poly-Si) 膜などが挙げられる。

20

【0085】

以下、深い開孔を形成する第2の実施形態について、図4A～図4Dを参照して説明する。なお、第1の実施形態と同じ意味の物に対しては同じ符号を付して記載し、説明を省略する。

【0086】

ここでは、ポリシリコンハードマスクを利用して深さ $2.5\ \mu\text{m}$ の SiO_2 コンタクト加工を行った。なお、図4において、符号1～6は図2と同じ意味を示し、8はポリシリコンハードマスク層(以下、 Poly-Si マスクと記す)、9はコンタクトホール、10はレジストである。

【0087】

Poly-Si マスク8の膜厚は $400\ \text{nm}$ 、フォトレジスト膜4の膜厚は $340\ \text{nm}$ 、BARC3の膜厚は $65\ \text{nm}$ である。エッチングする SiO_2 層2はプラズマCVDで成膜した。

30

【0088】

パターンニングしたフォトレジスト膜4上にアモルファスカーボン膜6を実験例Bに示した条件で $15\ \text{nm}$ 堆積してコンタクトホール径(b)を $100\ \text{nm}$ とした(図4A)。この状態でまず Poly-Si マスク加工を行った(図4B)。エッチング条件は以下の通り。

【0089】

BARCエッチ： $\text{Cl}_2/\text{O}_2 = 40/40\ \text{sccm}$ 、 $2\ \text{Pa}$ ($15\ \text{mTorr}$)、 $30\ \text{sec}$

40

Poly-Si エッチ： $\text{Cl}_2/\text{HBr}/\text{O}_2 = 100/300/4\ \text{sccm}$ 、 $0.67\ \text{Pa}$ ($5\ \text{mTorr}$)、 $300\ \text{sec}$

【0090】

Poly-Si マスク形成後、以下の条件で SiO_2 コンタクトホールエッチングを行い、第3の開孔9を形成した(図4C)。なお、ここでは説明を容易とするために、 Poly-Si マスク8上のBARC3、フォトレジスト4およびアモルファスカーボン膜6を省略しているが、これらの膜が存在していても何ら問題は無い。

【0091】

SiO_2 エッチ： $\text{C}_4\text{F}_6/\text{Ar}/\text{O}_2 = 40/700/45\ \text{sccm}$ 、 $2.67\ \text{Pa}$ (2

50

0 m T o r r) , 4 0 0 s e c

【 0 0 9 2 】

P o l y - S i マスクは最終的に第 3 の開孔 9 中にレジスト 1 0 を埋め込み、プラズマエッチにて除去することが可能である(図 4 D)。これにより、良好な形状の深さ 2 . 5 μ m (アスペクト比 2 5) のコンタクトホールを形成することが出来た。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 3 】

【図 1】従来技術の課題を示す S E M 写真である。

【図 2 A】本発明の第 1 の実施形態を説明するための模式的工程断面図である。

【図 2 B】本発明の第 1 の実施形態を説明するための模式的工程断面図である。

10

【図 2 C】本発明の第 1 の実施形態を説明するための模式的工程断面図である。

【図 2 D】本発明の第 1 の実施形態を説明するための模式的工程断面図である。

【図 3】本発明の第 1 の実施形態の変形例を説明するための模式的断面図である。

【図 4 A】本発明の第 2 の実施形態を説明するための模式的工程断面図である。

【図 4 B】本発明の第 2 の実施形態を説明するための模式的工程断面図である。

【図 4 C】本発明の第 2 の実施形態を説明するための模式的工程断面図である。

【図 4 D】本発明の第 2 の実施形態を説明するための模式的工程断面図である。

【符号の説明】

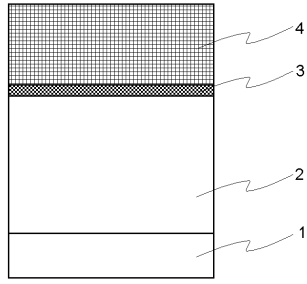
【 0 0 9 4 】

- 1 シリコン基板
- 2 シリコン酸化膜
- 3 B A R C
- 4 フォトレジスト
- 5 第 1 の開孔
- 6 アモルファスカーボン
- 7 第 2 の開孔
- 8 犠牲ハードマスク層
- 9 第 3 の開孔
- 1 0 レジスト
- a 開口径
- b 開口径

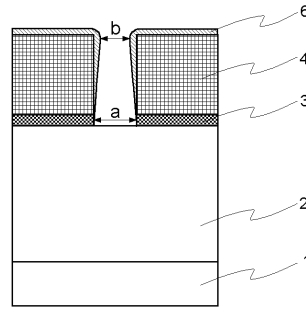
20

30

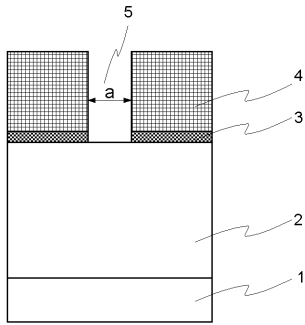
【図 2 A】



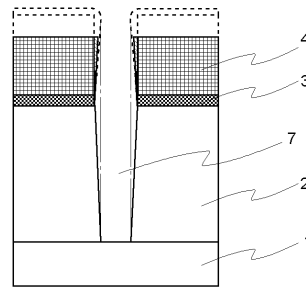
【図 2 C】



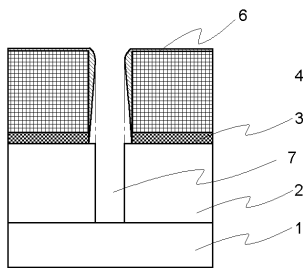
【図 2 B】



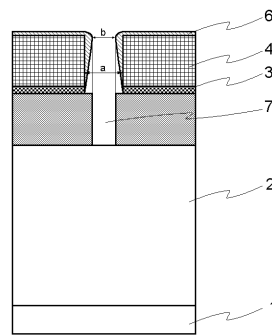
【図 2 D】



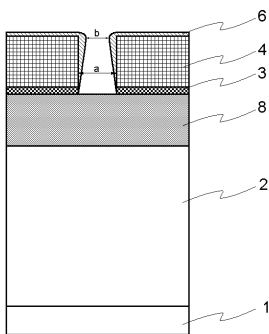
【図 3】



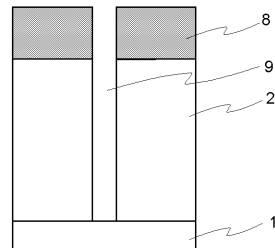
【図 4 B】



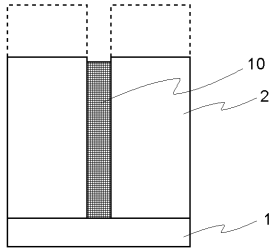
【図 4 A】



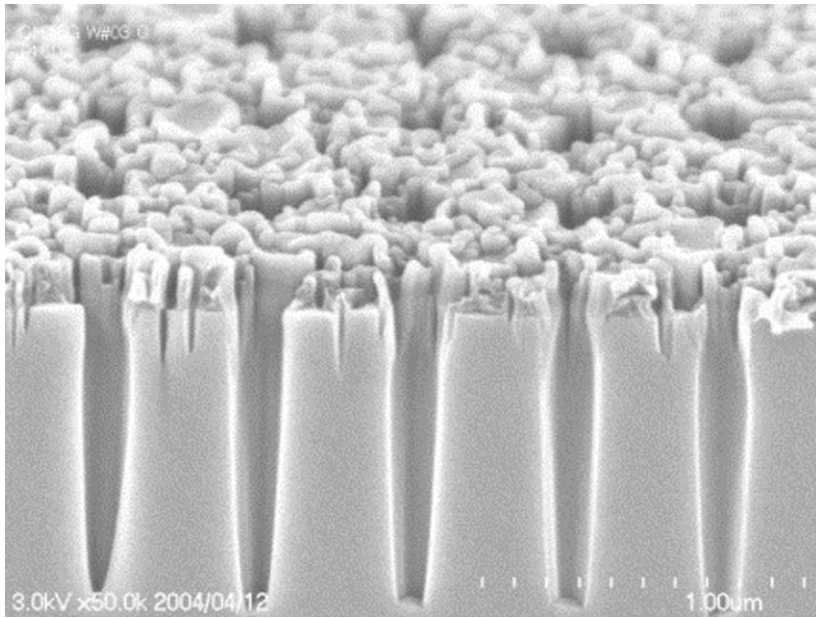
【図 4 C】



【図4D】



【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2004/034445(WO, A1)
特開2004-158538(JP, A)
特開平08-083785(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/3065
H01L 21/205
H01L 21/768