

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4546094号  
(P4546094)

(45) 発行日 平成22年9月15日(2010.9.15)

(24) 登録日 平成22年7月9日(2010.7.9)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 L 21/768 (2006.01) HO 1 L 21/90 A  
 HO 1 L 21/3065 (2006.01) HO 1 L 21/302 I O 5 A

請求項の数 15 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2003-582809 (P2003-582809)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成15年3月28日 (2003.3.28)		ダウ グローバル テクノロジーズ イン
(65) 公表番号	特表2005-522053 (P2005-522053A)		コーポレイティド
(43) 公表日	平成17年7月21日 (2005.7.21)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/009700		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02003/085724		0
(87) 国際公開日	平成15年10月16日 (2003.10.16)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成18年3月27日 (2006.3.27)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	60/369,489	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成14年4月2日 (2002.4.2)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087413
(31) 優先権主張番号	60/369,490		弁理士 古賀 哲次
(32) 優先日	平成14年4月2日 (2002.4.2)	(74) 代理人	100082898
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 デュアルダマシン配線をパターン形成する三層マスキングアーキテクチャ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 基体、
- b) 基体上の、3.0よりも小さい誘電定数を有する有機質頂部部分を含む誘電体スタック、
- c) 誘電体スタックの上の、銅を除去するように設計されている化学的機械的研磨システムによるエロージョンに対して耐性である、第一の無機質マスク層であって、誘電体スタックの有機質頂部部分に対する第一のマスク層のエッチ選択性比が5:1よりも大きい第一の無機質マスク層
- d) 第一のマスク層の上の、第一のマスク層に対してエッチ選択性を有する第二の有機質マスク層であって、誘電体スタックの頂部部分に対する第二のマスク層のエッチ選択性比が5:1よりも大きい第二の有機質マスク層及び
- e) 第二のマスク層の上の第三の無機質マスク層を含んでなり、その第三のマスク層が第二のマスク層に対して5:1よりも大きいエッチ選択性比を有し、そして第一のマスク層に対して3:1よりも小さいエッチ選択性比を有する物品。

【請求項 2】

誘電体スタックが底部有機誘電体層、頂部有機誘電体層及びこれらの層の間の無機エッチストップ層を含む請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

有機誘電体層が多孔質である請求項 1 に記載の物品。

## 【請求項 4】

有機誘電体層が有機マトリックス材料内の分離領域中に熱的置換活性ポラゲンを含む請求項 1に記載の物品。

## 【請求項 5】

エッチストップ層が第一のマスク層及び第三のマスク層の少なくとも一つと同じものである請求項 1に記載の物品。

## 【請求項 6】

誘電体スタック内にトレンチ及びビアを形成する方法であって、

(a) 誘電体スタック及びマスク層が溶剤コーティングによって適用された、請求項 2 ~ 5 の何れか 1 項に記載の物品を用意する工程、

(b) トレンチパターンに従って第一のマスク層をパターン形成する工程、

(c) ビアパターンでエッチストップ層をパターン形成する工程、

(d) 誘電体スタックの頂部部分の中にトレンチパターンをエッチングして、少なくとも 1 個のトレンチを形成し、そして誘電体スタックの底部部分の中にビアパターンをエッチングして少なくとも 1 個のビアを形成する工程、

(e) ビア及びトレンチ内に金属を付着させる工程、

(f) 過剰の金属を研磨除去する工程を含んでなり、

第一のマスク層は研磨ストップとして機能し、第三のマスク層の少なくとも実質的部分は第一のマスク層又はエッチストップ層のパターン形成の間に除去され、そして第二のマスク層の少なくとも実質的部分は誘電体スタックのエッチングの間に除去される方法。

## 【請求項 7】

(a) トレンチが形成される頂部部分及びビアが形成される底部部分を有する単一層を含んでなり、そして前記単一層誘電体スタックが溶剤コーティングによって形成される請求項 1に記載の物品を用意する工程、

(b) 研磨工程の間にストップとして作用する第一のマスク層を溶剤コーティングによって適用する工程、

(c) 第二のマスク層を溶剤コーティングによって適用する工程、

(d) 第三のマスク層を溶剤コーティングによって適用する工程、

(e) トレンチパターンに従って第二のマスク層及び第三のマスク層をパターン形成する工程、

(f) ビアパターンに従って第一のマスク層をパターン形成する工程、

(g) 誘電体層の中への路の一部にビアパターンをエッチングする工程、

(h) 第二のマスク層及び第三のマスク層内に作製されたトレンチパターンに従って第一のマスク層をパターン形成し、そして同時に、第三のマスク層の実質的部分を除去する工程、

(i) 誘電体層のエッチングを続け、それによって誘電体層の底部部分内に少なくとも一つのビアを形成し、そして誘電体層の頂部部分内に少なくとも一つのトレンチを形成する工程、

(j) 第三のマスク層が第一のマスク層又はエッチストップ層のパターン形成の間に実質的に除去され、そして第二のマスク層が誘電体スタックのエッチングの間に実質的に除去され、

(k) ビア及びトレンチ内に金属を付着させる工程、

(l) 過剰の金属を研磨除去する工程（ここで、第一のマスク層は研磨ストップとして機能する）

を含んでなる誘電体スタック内にトレンチ及びビアを形成する方法。

## 【請求項 8】

誘電体層が誘電体マトリックス材料内の分離領域中に熱的置換活性ポラゲンを含み、そしてポラゲンを少なくとも一つのハードマスク層の適用後に加熱によって除去する請求項 6又は7に記載の方法。

## 【請求項 9】

10

20

30

40

50

ポロゲン又はポラゲンの熱分解生成物が少なくとも一つのハードマスク層を通して拡散する請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

第一のハードマスク層及び第三のハードマスク層の少なくとも一つが光定義可能である請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 11】

第一のハードマスク層内にトレンチパターンを形成する工程が、ホトレジストを第三のハードマスク層の上に適用すること、このホトレジストをトレンチパターンで画像形成し、現像すること、トレンチパターンを第三のハードマスク層の中にエッチングすること、トレンチパターンを第二のハードマスク層の中にエッチングすること及びトレンチパターンを第一のハードマスク層の中にエッチングすることを含んでなる請求項 6 に記載の方法。

10

【請求項 12】

トレンチパターンを第一のハードマスク層の中にエッチングする前に、第二のホトレジスト材料を適用し、第二のホトレジストをビアパターンで画像形成し、現像し、このビアパターンを第一のハードマスク層の中にエッチングし、次いで誘電体スタックの頂部部分の中にエッチングし、次いでエッチストップ及び第一のハードマスクを同時にエッチングして、第一のハードマスク層の中にトレンチパターンを形成させ、そしてエッチストップ層の中にビアパターンを形成する請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

第一のマスク層内にトレンチパターンを形成し、第二のマスク層及び第三のマスク層内にビアパターンを形成し、誘電体層の中への通路の一部にビアパターンをエッチングし、次いで第三のマスク層を除去し、そして誘電体層のエッチングを続けることによって誘電体層の底部部分内に少なくとも一つのビアを形成し、誘電体層の頂部部分内に少なくとも一つのトレンチを形成し、誘電体スタックのエッチングの間に第二のマスク層を実質的に除去する請求項 7 に記載の方法。

20

【請求項 14】

第一のハードマスク層が光定義可能であり、そしてこの層を活性化波長の放射線に露光し、この層を現像することによってトレンチパターンを形成する請求項 13 に記載の方法。

30

【請求項 15】

誘電体層が誘電体マトリックス材料内の分離領域中に熱的置換活性ポラゲンを含み、少なくとも 1 個のハードマスク層を適用した後にこのポラゲンを加熱することにより、ポラゲン又はポラゲンの熱分解生成物が少なくとも一つのハードマスク層を通して拡散させて除去する請求項 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、集積回路に於ける多重レベル (multilevel) 配線の製作のための方法及び構造、更に詳しくは、デュアルダマシ集積 (dual damascene integration) 用のハードマスク構造及びプロセスに関する。

40

【背景技術】

【0002】

集積回路デバイスには、金属配線の多重レベルによって接続されたトランジスタが含まれている。これらの金属配線 (ライン又はプラグ) は、層間絶縁膜 (ILD)、即ち金属配線のための電気絶縁材料によって、互いに分離されている。金属配線は、層内で ILD によって互いに分離されているライン又はトレンチ (trench) 内に見出される。この層は、時には、トレンチ層と呼ばれる。更に、隣接するトレンチ層内の金属ラインは、これも ILD 材料内の導電性金属で充填されたホール又はビアを含むビア層 (via layers) によって分離されている。この層は、時には、ビア層と呼ぶ。

50

## 【 0 0 0 3 】

従来、集積回路物品は、層間絶縁膜（ILD）としてSiO<sub>x</sub>を使用して製造されてきた。しかしながら、集積回路デバイス特徴が、より小さくなるので、SiO<sub>x</sub>の誘電体特性は、クロストークを防止するために不十分であり、他の干渉が低下した回路性能を起こすことが認められた。即ち代替材料である、より低い誘電定数（3.0より小さい）を有する「ローケイ（low-k）」材料が開発されている。これらの低誘電定数材料は、2種の組成カテゴリー、即ち著しく多量の、分子構造の主鎖を形成するケイ素を含有するもの（本明細書に於いては、無機誘電体という）と、主として、分子構造の主鎖を形成する炭素から構成されたもの（本明細書に於いては、有機誘電体という）との中に入る。無機誘電体は、主鎖中に、主としてケイ素及び任意的な酸素で形成されるが、これらの無機誘電体には、有機部分が含有されていてもよい。同様に、有機誘電体には、主鎖中に、主として炭素及び任意的な酸素が含有されているが、これらも、組成物中に、少量のケイ素又は他の類似の分子を有していてもよい。上記の定義に従って、無機低誘電定数材料の例は、シルセスキオキサン等である。上記の定義に従って、有機低誘電定数材料の例は、ポリアリーレンエーテル（例えばダウ・ケミカル社(The Dow Chemical Company)からのシルク(SiLK)（商標）誘電体樹脂、ハニーウエル社(Honeywell)からのフレア(Flare)（商標）樹脂）並びにベンゾシクロブテンベース樹脂（例えば、その構造中に幾らかのSi原子を含有するダウ・ケミカル社からのサイクロテン(Cyclotene)（商標）樹脂）を含むポリアリーレン樹脂である。更に、この特徴サイズは集積回路内で、より小さく押されるので、誘電定数を更に低下させ、電気絶縁特性を改良するために、多孔質誘電体層が使用されつつある。

10

20

## 【 0 0 0 4 】

材料の選択に加えて、集積回路物品の製造（集積化と言う）の方法も、極めて重要なことである。デュアルダマシンとして公知である一つの一般的な製造方法に於いて、ビア及びトレンチ層誘電体材料又は材料群が適用され、ビア及びトレンチは、これらの層内で、誘電体材料を除去して、所望のビア及びトレンチパターンを形成することによって形成され、ビア及びトレンチには、導電金属が充填される。ビア及びトレンチの形成は、ホトレジスト、マスク層、種々のエッチ工程等を含む、種々のリソグラフ技術を使用するので、非常に複雑である。

## 【 0 0 0 5 】

一つの一般的なデュアルダマシンアプローチでは、基体（substrate）に最初に適用されるビア層誘電体と、三層誘電体スタックを形成するトレンチ層誘電体との間に、エッチストップ層が使用される。例えば2個のローケイ（low-k）有機誘電体層の間に無機誘電体層が使用されている特許文献1参照。特許文献2に於いて、Chung等は、ビア及びトレンチレベル誘電体材料とは異なるクラス（即ち有機又は無機クラス）のものである中間誘電体層を選択することによって、スタック内の全ての材料がローケイ誘電体であるようにでき、そうして、三層スタックの総有効誘電定数を下げることができることを認めた。Chungは、特に、有機層によって分離された2個の無機層を有する三層誘電体スタックに焦点を合わせ、頂部無機層の上に有機ホトレジストを使用して、誘電体スタック内にパターンを形成することを教示している。

30

40

## 【 0 0 0 6 】

有機誘電体を使用するとき生じる複雑さは、ホトレジストのためのエッチ速度と有機誘電体のためのエッチ速度とが非常に類似していることである。これは、このような有機誘電体中にビア及びトレンチを形成することを一層複雑にする。更に、化学的機械的研磨（CMP）に耐えるための誘電体スタックの頂部部分の能力が、この部分が有機誘電体である場合、困難になるであろう。それ故、コンタクト及びトレンチ誘電体材料が有機物である場合に、パターン形成工程を容易にするために、2個の無機ハードマスクが、化学蒸着（CVD）によって、三層誘電体の頂部に便利に付着（又は沈着）されている。例えばZhaohは特許文献1に於いて、CVD酸化ケイ素及びCVD窒化ケイ素から構成されたデュアルハードマスクを使用することによる、三層誘電体内のデュアルダマシン構造の形成

50

方法を開示している。有機誘電体に対して最も一般的であるように、コンタクト及びトレンチ誘電体がスパインコーティングによって適用されるとき、マスキング構成に於けるCVD工程の付加は、複雑で高価であり、処理量を制限する。

【0007】

非特許文献1には、その中にビア及びトレンチの両方が形成されるモノリシック誘電体材料内にパターン形成するためのデュアルダマシンアプローチが記載されている。この方法では、層の中にエッチ-フロントアドバンス(etch-front advances)をエッチングする場合には、平らな表面を維持するために、プラズマエッチ条件の厳格な制御が必要である。このエッチ形態を維持する能力を考慮すると、モノリシック誘電体は、誘電体構成に於いて総キャパシタンスを減少させながら、エッチストップ(etch stop)の排除により工程の複雑さを減少させることが可能である。

10

【0008】

エッチストップ及びハードマスク上のスピンは、簡単な単一層マスキングシステムに於いて教示されている(例えば特許文献3及び特許文献4参照)。

【0009】

【特許文献1】米国特許第6,071,809号明細書

【特許文献2】国際特許出願公開第WO01/18861号明細書

【特許文献3】米国特許第6,265,319号明細書

【特許文献4】米国特許第6,218,078号明細書

【非特許文献1】「ローケイ誘電体による高性能0.13mm銅BEOL技術(A High Performance 0.13 mm Copper BEOL Technology with Low-k Dielectric)」、R. D. Goldblatt等、Proc. IITC、2000年6月、第261-263頁

20

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は、誘電体材料及びマスキング材料を適用するために、単一付着(又は沈着)(deposition)方法(例えばスパインコーティング)を使用することの要望及びCMP工程の間に損傷を受けやすい誘電体材料(例えば有機誘電体及び多孔質誘電体)の使用を考慮に入れながら、必要なエッチ選択性を与える、モノリシック又は三層誘電体スタックのための簡単で便利なマスクシステム及びデュアルダマシンプターン形成方法を発明した。このシステムは、所望により、これを、マイクロエレクトロニクスデバイス内の金属配線構造を作る際に使用される、異なった原材料の数を最小にするために使用できると言う追加の利点を有する。

30

【0011】

即ち、第一の態様に従って、本発明は、

- a) 基体、
  - b) 基体上の、3.0よりも小さい誘電定数を有する頂部部分を含む誘電体スタック、
  - c) 誘電体スタックの上の、銅を除去するように設計されている化学的機械的研磨システムによるエロージョンに対して耐性であり、そして誘電体スタックの頂部部分に対して(relative to)エッチ選択性を有する、第一マスク層、
  - d) 第一マスク層の上の、第一マスク層に対してエッチ選択性を有し、そして誘電体スタックの頂部部分のものと同様のエッチ特性を有する、第二マスク層、及び
  - e) 第二マスク層の上の、第二マスク層に対してエッチ選択性を有し、そして第一マスク層のものと同様のエッチ特性を有する、第三マスク層
- を含んでなる物品である。

40

【0012】

第二態様に従って、本発明は、誘電体スタック内にトレンチ及びビアを形成する方法であって、

- (a) 基体を用意する工程、
- (b) トレンチが形成される頂部部分及びその中にビアが形成される底部部分並びに頂

50

部部分と底部部分（頂部部分及び底部部分のそれぞれの誘電定数が3.0よりも小さく、好ましくは2.7よりも小さい）との間のエッチストップ層を含んでなる誘電体スタックを基体に適用する工程、

（c）研磨工程の間にストップとして作用し、誘電体スタックの頂部部分に対してエッチ選択性を有し、そしてエッチストップ層のエッチ特性と同様のエッチ特性を有する第一マスク層を適用する工程、

（d）第一マスク層に対してエッチ選択性を有し、そして誘電体スタックの頂部部分のものと同様のエッチ特性を有する第二マスク層を適用する工程、

（e）第二マスク層に対してエッチ選択性を有し、そして第一層のためのものと同様のエッチ特性を有する第三マスク層を適用する工程、

（f）トレンチパターンに従って第一、第二及び第三マスク層をパターン形成する工程、

（g）ビアパターンでエッチストップ層をパターン形成する工程、

（h）誘電体スタックの頂部部分の中にトレンチパターンをエッチングして、少なくとも1個のトレンチを形成し、そして誘電体スタックの底部部分の中にビアパターンをエッチングして、少なくとも1個のビアを形成する工程、

（i）ビア及びトレンチ内に金属を付着させる工程、

（j）過剰の金属を研磨除去する工程（ここで、第一マスク層は、研磨ストップとして機能する）

を含んでなる、第三マスク層の少なくとも実質的部分が第一マスク層又はエッチストップ層のパターン形成の間に除去され、そして第二マスク層の少なくとも実質的部分が誘電体スタックのエッチングの間に除去される方法である。

#### 【0013】

第三態様に従って、本発明は、誘電体内にトレンチ及びビアを形成する方法であって、

（a）基体を用意する工程、

（b）誘電体層を基体に適用する工程（ここで、誘電体層は、その中にトレンチが形成される頂部部分及びその中にビアが形成される底部部分を含み、層の誘電定数が3.0よりも小さく、好ましくは2.7よりも小さい）

（c）研磨工程の間にストップとして作用し、誘電体層に対してエッチ選択性を有する第一マスク層を適用する工程、

（d）第一マスク層に対してエッチ選択性を有する第二マスク層を適用する工程、

（e）第二マスク層に対してエッチ選択性を有し、そして第一マスク層のエッチ特性と同様のエッチ特性を有する第三マスク層を適用する工程、

（f）トレンチパターンに従って第二及び第三マスク層をパターン形成する工程、

（g）ビアパターンに従って第一マスク層をパターン形成する工程、

（h）誘電体層の中への通路(way)の一部にビアパターンをエッチングする工程、

（i）第二マスク層及び第三マスク層内に作られたトレンチパターンに従って、第一マスク層をパターン形成し、そして同時に、第三マスク層の実質的部分を除去する工程、

（j）誘電体層のエッチングを続け、それによって誘電体層の底部部分内に少なくとも一つのビアを形成し、そして誘電体層の頂部部分内に少なくとも一つのトレンチを形成する工程、

（k）ここで、第三マスク層が第一マスク層又はエッチストップ層のパターン形成の間に実質的に除去され、そして第二マスク層が誘電体スタックのエッチングの間に実質的に除去され、

（l）ビア及びトレンチ内に金属を付着させる工程、

（m）過剰の金属を研磨除去する工程（ここで、第一マスク層は研磨ストップとして機能する）、

を含んでなる方法である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0014】

10

20

30

40

50

本明細書で使用する用語、「同様のエッチ特性」は、2種の材料が、スタック内の他の材料と相対的に同じ範囲内にあるエッチ選択性を有する同じ化学作用によってエッチングされることを意味する。好ましくは、これらの材料は、5：1よりも小さい、好ましくは3：1よりも小さい、更に好ましくは2：1よりも小さい、互いに対するエッチ選択性比を有する。

**【0015】**

本明細書で使用する用語、「エッチ選択性」は、それぞれが別々にパターン形成できるように、エッチ化学作用に付されたとき、第一材料と第二材料とが、十分に異なった速度でエッチングされることを意味する。好ましくは、本明細書に於いて、層が、他の材料に対して (relative to) エッチ選択性を有すると記載されたとき、層は、5：1よりも大きい、更に好ましくは約7：1よりも大きい、最も好ましくは約10：1よりも大きいエッチ選択性比を有する。

10

**【0016】**

本明細書で使用する用語、「エッチ選択性比」は、エッチ化学作用について、一つの材料がエッチングされる速度を、第二の材料がエッチングされる速度によって割ったものを意味する。

**【0017】**

本明細書で使用する用語「ビア (via)」は、その中に金属配線プラグが形成されるホールを意味する。ビアの深さは、その中にビアが形成される誘電体層の厚さによって限定される。ビアの長さ及び幅は、同じ桁のものである。

20

**【0018】**

本明細書で使用する用語「トレンチ (trench)」は、その中に金属配線ラインが形成されるチャンネルを意味する。トレンチの深さは、その中にトレンチが形成される誘電体層の厚さによって限定される。トレンチの長さは、トレンチの幅に比較して大きい。

**【0019】**

本発明に於いて有用である基体105には、その上に金属配線構造を形成することを望むことができる、任意の公知の基体が含まれる。特に好ましい基体は、金属配線構造を接続することを望むトランジスターを含む基体である。

**【0020】**

本発明の物品及び方法は、金属配線構造物中の任意のレベルを構成するために使用することができる。それ故、数個の配線層がしばしば望まれるので、基体は、一般的に、本発明の方法によって形成された次のビア及びトレンチが接続される、現存する金属導線ライン106及びコンタクト107からなる。このような例に於いて、基体は、表面又は特に基体中に存在する金属ライン106の上の、しばしば窒化ケイ素又は炭化ケイ素である任意のキャップ又は銅拡散バリアー110からなっていてよい。このようなキャップ又は拡散層110を使用する場合、本発明の方法には、ビア及びトレンチを接続する次の層内に金属を付着させる前に、この層を通してエッチングすることが含まれるであろう。

30

**【0021】**

特に図1を参照して、一つの態様に従って、本発明は、基体105を有する物品100である。この態様に於いて、誘電体スタック115は、3個の部分、即ちコンタクト誘電体又はビア誘電体として参照される底部部分120、エッチストップ又は埋め込みハードマスクとして参照される中間部分130及びトレンチ誘電体として参照される頂部部分140からなる。

40

**【0022】**

コンタクト誘電体層120及びトレンチ誘電体層140のために使用される材料は、3.0よりも小さい、好ましくは2.7よりも小さい、更に好ましくは約2.3よりも小さい誘電定数を有する低誘電定数材料である。これらの誘電体層は、任意に多孔質であってよい。コンタクト誘電体層120及びトレンチ誘電体層140は、同じか又は異なっていてよいが、同じ種類のもの、即ち共に有機誘電体材料であるか又は共に無機誘電体材料でなくてはならない。好ましくは、両方の層は有機誘電体材料である。更に好ましくは、こ

50

これらの層は多孔質有機誘電体材料である。エッチストップ130は、それが、誘電体層120及び140とは反対の種類のものであるように選択される。それで、誘電体層は好ましくは有機物であるので、エッチストップ層は、好ましくは無機材料である。好ましくは、エッチストップも、約3.7よりも小さい、更に好ましくは3.0よりも小さい、比較的低い誘電定数を有する。

**【0023】**

本発明のマスクシステム145には、3個の層、即ち第一マスク層又は研磨ストップ150、第二マスク層又はエッチバッファ160及び第三マスク層又はトップマスク層170が含まれている。研磨ストップ150は、好ましくは、それが、典型的に金属付着の後で実施される化学的機械的研磨工程に対して耐性であるか又は誘電体スタックを化学的機械的研磨工程から少なくとも保護できるように選択される。幾つかの無機誘電体層は、それ自体、化学的機械的研磨工程に対して耐性であるが、多孔質無機誘電体のような他のものは、これらの工程で損傷されるおそれがある。研磨ストップ150は、また、それが、トレンチ誘電体140とは反対の種類のものであり、エッチストップ130と同じ種類であるように選択される。それで、トレンチ誘電体は、好ましくは有機物であるので、研磨ストップは、好ましくは無機物である。最後に、研磨ストップを物品の一部として残し、次の配線層の適用の前に物品から除去しないことが、必要ではないが可能であるので、研磨ストップが、エッチストップ130と同様に、比較的低い誘電定数を有することが望ましい。研磨ストップはエッチストップと同じ材料であってよく又は異なっていてよい。

**【0024】**

エッチバッファ160は、トレンチ誘電体140と同じ種類のものであり、そして研磨ストップ150に対して反対の種類のものである。それ故、トレンチ誘電体は、好ましくは有機材料であるので、エッチバッファは、また好ましくは有機材料である。エッチバッファ層は処理の間に除去されるので、この層は最終物品の一部ではなく、この層の誘電定数は重要ではない。しかしながら、組立工程で使用される材料の数の減少が、ユーザーにとって重要である場合、誘電体として使用される同じ材料を、またエッチバッファとして使用することができる。最後に、トップマスク170は、研磨ストップ150及びエッチストップ130と同じ種類のものである。エッチバッファと同様に、トップマスクは、処理の間に除去され、それで、この層の誘電定数は重要ではない。しかしながら、組立工程で使用される材料の数の減少が、ユーザーにとって重要である場合、研磨ストップ又はエッチストップとして使用される同じ材料を、またトップマスクとして使用することができる。

**【0025】**

代わりに態様に従って、本発明の物品を図2に示す。この態様に於いて、エッチストップによって分離されている2個の誘電体層を有する誘電体スタックを有するのではなくて、この誘電体はモノリシック層125である。この誘電体材料は、3.0よりも小さい、好ましくは2.7よりも小さい、更に好ましくは2.3よりも小さい誘電定数を有する。この層は、有機物又は無機物、多孔質又は非孔質であってよい。しかしながら、好ましくは、この層は有機物である。更に好ましくは、この層は多孔質である。この物品の他の成分は、図1に関して前記したものと同一ままである。この例に於いて、研磨ストップ150及びトップマスク170は、誘電体125及びエッチバッファ160とは反対の種類

**【0026】**

の材料にすべきである。

本発明の一つの重要な利点は、全ての誘電体及びマスク層を、同じ方法によって適用できることである。好ましくは、これらの層の全ては、溶媒コーティングによって適用され、続いて乾燥され、そして好ましくは、この層が、次の溶媒被覆層の適用によって損傷されないように、ゲル化点を過ぎて硬化する。最も好ましくは、溶媒コーティングは、公知の方法に従ってスピニングによって起こる。

**【0027】**

ここで使用した2種の異なる種類の材料、即ちかなり大きい量の、分子構造の主鎖を形

10

20

30

40

50

成するケイ素を含有する無機材料及び分子構造の主鎖中で主として炭素からなる有機材料からの交互層を使用することによって、有機材料をエッチングする化学薬品と無機材料をエッチングする化学薬品との間を交互することによって、誘電体スタックを容易にパターン形成することができる。このようなパターン形成アプローチの限定されない例は、下記の通りである。

#### 【0028】

図3を参照して、三層マスク及び下にある三層誘電体をパターン形成する一つの好ましい方法を示す。この説明の目的のために、三層誘電体は、有機トレンチ及びビアレベル誘電体材料並びに無機エッチストップからなる。研磨ストップ及びトップマスク材料は無機物であり、他方、エッチバッファ材料は有機物である。有機材料は、同じか又は異なっていてよい。無機材料は、同じか又は異なっていてよい。図3aに於いて、ホトレジスト180を三層ハードマスクの上に適用し、そして標準的リソグラフ露出を使用して、トレンチパターン210でパターン形成する。図3bに於いて、トレンチパターンを、フッ素含有プラズマを使用して、トップマスク170の中に転写する。図3cに於いて、トレンチパターンを、還元又は酸化プラズマを使用して、エッチバッファ160の中に転写する。この同じエッチ化学作用によって、また、ホトレジストが除去される。三層ハードマスクの最も上の2個の層中のトレンチ定義に続いて、図3dに示されるように、ホトレジスト380の第二適用を、標準的リソグラフ操作を使用して、ビア設計でパターン形成する214。図3eに示されるように、このビアパターンを、フッ素含有プラズマを使用して、三層ハードマスク内の研磨ストップ150の中に転写する。この工程により、トレンチ及びビアパターンの両方のための三層ハードマスク内のパターン定義が完結する。図3fに示されるように、このビアパターンを、酸化又は還元プラズマを使用して、トップ誘電体140の中に転写する。このエッチによって、また、ビアホトレジスト層380が除去される。この時点でのフッ素プラズマへのシステムの露出によって、図3gに示されるように、ビアパターンがエッチストップ130の中に転写され、トップマスク170が除去され、そしてトレンチパターンが研磨ストップ150の中に転写される。酸化又は還元プラズマへのシステムの最終露出によって、図3hに示されるように、トレンチパターンがトップ誘電体140の中に、そしてビアパターンがビア120の中に転写され、エッチバッファ160が除去される。最終工程は、下にある回路要素又は配線構造物を現すための、修正フッ素プラズマによる薄いバリア層110の除去である。この方法によって、標準的金属付着及び研磨技術を使用して、金属配線定義のためのシステムが製造される。金属パターン嵌め込みの後、この半導体は、上記の手順を使用する追加の層での更なる配線のために準備ができています。

#### 【0029】

システムが、有機エッチストップを有する無機誘電体である場合、研磨ストップ層、エッチバッファ層及びトップマスク層は、それぞれ有機物、無機物及び有機物であり、各段階でのエッチ化学薬品は、それに応じて前記のものから逆になる。

#### 【0030】

任意に、トップマスク層170は、光パターン形成可能であり、好ましくはポジ型トーン(positive tone)であってよく、この場合には初期ホトレジスト層180は必要ないであろう。同様に、研磨ストップ層150は、任意に光パターン形成可能であり、好ましくはネガ型トーンであってよく、この場合には第二ホトレジスト380は必要ないであろう。

#### 【0031】

図4を参照して、三層マスク及び下にある図2のモノリシック誘電体スタックをパターン形成する一つの好ましい方法を示す。この説明の目的のために、誘電体スタック及びエッチバッファは有機物であり、そして研磨ストップ及びトップマスク層は無機物である。反対の構成物(即ち有機物の研磨ストップ及びトップマスクと共に、無機物の誘電体スタック及びエッチバッファ)を、以下記載する各工程で反対のエッチ化学薬品と共に使用することができる。有機材料は、同じか又は異なっていてよい。無機材料は、同じか又

10

20

30

40

50

は異なっていてよい。図4 aに於いて、ホトレジスト180を三層ハードマスクの上に適用し、そして標準的リソグラフ露出を使用して、トレンチパターン210でパターン形成する。図4 bに於いて、トレンチパターンを、フッ素含有プラズマを使用して、トップマスク170の中に転写する。図4 cに於いて、トレンチパターンを、還元又は酸化プラズマを使用して、エッチバッファ160の中に転写する。この同じエッチ化学作用によって、また、ホトレジストが除去される。三層ハードマスクの最も上の2個の層中のトレンチ定義に続いて、図4 dに示されるように、ホトレジスト380の第二適用を、標準的リソグラフ操作を使用して、ビア設計でパターン形成する214。図4 eに示されるように、ホトレジスト内に定義されたコンタクトパターンで、このビアパターンを、フッ素含有プラズマを使用して、三層ハードマスク内の研磨ストップ150の中に転写する。この工程により、トレンチ及びビアパターンの両方のための三層ハードマスク内のパターン定義が完結する。図4 fに示されるように、このコンタクトパターンを、酸化又は還元プラズマを使用して、モノリシック誘電体125の中に少なくとも部分的に転写する。このエッチによって、また、コンタクトホトレジスト層380が除去される。この時点でのフッ素プラズマへのシステムの露出によって、図4 gに示されるように、トップマスク170が除去され、そしてトレンチパターンが研磨ストップ150の中に転写される。酸化又は還元プラズマへのシステムの最終露出によって、図4 hに示されるように、トレンチパターン及びビアパターンがモノリシックの中に転写され、エッチバッファ160が除去される。最終工程は、下にある回路要素又は配線構造物を現すための、修正フッ素プラズマによる薄いバリア層110の除去である。この方法によって、標準的金属付着及び研磨技術を使用して、金属配線定義のためのシステムが製造される。金属パターン嵌め込みの後、この半導体は、上記の手順を使用する追加の層での更なる配線のために準備ができてい

10

20

#### 【0032】

任意に、トップマスク層170は、光パターン形成可能であり、好ましくはポジ型トーンであってよく、この場合には初期ホトレジスト層180は必要ないであろう。同様に、研磨ストップ層150は、任意に光パターン形成可能であり、好ましくはネガ型トーンであってよく、この場合には第二ホトレジスト380は必要ないであろう。

#### 【0033】

図5を参照して、三層誘電体及び三層ハードマスクを使用する本発明の態様を例示する断面線図が示され、ここで、研磨ストップ層及びトップマスク層は、三層ハードマスクの構成の間の各付着の直後にパターン形成される。このアプローチは、光定義可能な(photo definable)研磨ストップ層及びトップマスク層を使用する場合に便利である。この説明の目的のために、三層誘電体は、有機トレンチ及びビアレベル誘電体材料並びに無機エッチストップからなり、そして、研磨ストップ及びトップマスク材料は無機物であり、他方、エッチバッファ材料は有機物である。システムの断面図解である図5を参照して、三層マスク及び下にある三層誘電体を構成し、パターン形成するための方法が示される。第一レベルデバイスコンタクト又は配線パターンを含む基体の上に、Cu拡散バリア層110が形成されている。このCu拡散バリア層は、好ましくはCVD窒化ケイ素、最も好ましくはスピン・オン・ポリマー(spin-on polymer)である。ビア誘電体120、エッチストップ130及びトップ誘電体140を含む三層誘電体が、逐次付着、好ましくはビアスピニングによって適用され、硬化する。パターン形成された研磨ストップ750が付着され、トレンチパターン808でパターン形成される。好ましくは、図5 aに示されるように、この層は溶媒被覆され、標準的リソグラフ及びドライエッチング技術を使用して、最も好ましくは、感光性パターン形成された研磨ストップ750材料の直接照射によってパターン形成される。図5 bに示されるように、パターン形成された研磨ストップ750の上に、エッチバッファ160が、好ましくは溶媒コーティングにより付着される。パターン形成されたトップマスク770が、続いて適用され、ビアパターン812でパターン形成される。好ましくは、図5 cに示されるように、この層は溶媒被覆され、標準的リソグラフ及びエッチプロセスを使用して、最も好ましくは、感光性トップマスク77

30

40

50

0 材料の直接照射によってパターン形成される。図 5 d に示されるように、ウェーハが反応性イオンエッチングツールの中に置かれ、ビアパターンが、酸化又は還元プラズマでのエッチングによって、最初にエッチバッファ 160 の中にそしてトップ誘電体 140 層の中に転写される。図 5 e に於いて、ビアパターンは、フッ素含有プラズマでのエッチングによって、エッチストップ 130 の中に転写される。このエッチ工程によって、また、パターン形成されたトップマスク 770 が除去される。酸化又は還元プラズマへのシステムの最終露出によって、図 5 f に示されるように、トレンチパターンがトップ誘電体 140 の中に、そしてビアパターンがビア誘電体 120 の中に転写され、エッチバッファ 160 が除去される。最終工程は、下にある回路要素又は配線構造物を現すための、修正フッ素プラズマによる薄いバリア層 110 の除去である。この方法によって、標準的金属  
10 附着及び研磨技術を使用して、金属配線定義のためのシステムが製造される。金属パターン嵌め込みの後、この半導体は、上記の手順を使用する追加の層での更なる配線のために準備ができています。

#### 【 0 0 3 4 】

システムが、有機エッチストップを有する無機誘電体である場合、研磨ストップ層、エッチバッファ層及びトップマスク層は、それぞれ有機物、無機物及び有機物であり、各段階でのエッチ化学薬品は、それに応じて前記のものから逆になる。

#### 【 0 0 3 5 】

図 6 を参照して、モノリシック誘電体及び三層ハードマスクを使用する本発明の態様を例示する断面線図が示され、ここで、研磨ストップ層及びトップマスク層は、三層ハード  
20 マスクの構成の間の各付着の直後にパターン形成される。このアプローチは、光定義可能な研磨ストップ層及びトップマスク層を使用する場合に便利であろう。この説明の目的のために、モノリシック誘電体は、有機誘電体材料からなり、研磨ストップ及びトップマスク材料は無機物であり、他方、エッチバッファ材料は有機物である。第一レベルデバイスコンタクト又は配線パターンからなる基体の上に、Cu 拡散バリア 110 が形成されている。この Cu 拡散バリアは、好ましくは CVD 窒化ケイ素、最も好ましくはスピン  
- オン・ポリマーである。モノリシック誘電体、(MD) 125 が、好ましくは溶媒コーティングによって適用され、続いて硬化する。図 6 a に示されるように、パターン形成された研磨ストップ 750 が付着され、トレンチパターン 808 でパターン形成される。好  
30 ましくは、この層は溶媒被覆され、標準的リソグラフィ及びドライエッチング技術を使用して、最も好ましくは、感光性パターン形成された研磨ストップ 750 材料の直接照射によってパターン形成される。図 6 b に示されるように、パターン形成された研磨ストップ 750 の上に、エッチバッファ 160 が、好ましくは溶媒コーティングにより付着される。パターン形成されたトップマスク 770 が、続いて適用され、ビアパターン 812 でパターン形成される。好ましくは、図 6 c に示されるように、この層は溶媒被覆され、標準的リソグラフィ及びエッチプロセスを使用して、最も好ましくは、感光性トップマスク 770 材料の直接照射によってパターン形成される。図 6 d に示されるように、ウェーハが RIE ツールの中に置かれ、ビアパターンが、酸化又は還元プラズマでのエッチングによ  
40 って、最初にエッチバッファ 160 の中に次いで途中までモノリシック誘電体 125 の中に転写される。図 6 e に於いて、パターン形成されたトップマスク 770 は、フッ素含有プラズマで除去される。酸化又は還元プラズマへのシステムの最終露光 (exposure) によって、図 6 f に示されるように、トレンチパターン及びコンタクトパターンがモノリシック誘電体 125 の中に転写され、エッチバッファ 125 が除去される。最終工程は、下にある回路要素又は配線構造物を現すための、修正フッ素プラズマによる薄いバリア層 110 の除去である。この方法によって、標準的金属附着及び研磨技術を使用して、金属配線定義のためのシステムが製造される。金属パターン嵌め込みの後、この半導体は、上記の手順を使用する追加の層での更なる配線のために準備ができています。

#### 【 0 0 3 6 】

多孔質誘電体層を使用するとき、細孔を、エッチングの前又は後で、そしてエッチングの後の場合、メタライゼーションの前又は後で形成することができる。しかしながら、マ  
50

スクシステムの適用のためのレベル表面を確実にするために、少なくとも1種のトップハードマスク材料を適用した後に、細孔を形成することが好ましい。それで、マトリックス誘電体材料からの熱的置換活性(thermally labile)ポラゲン(poragen)材料の除去によって形成される多孔質誘電体システムのために、ポラゲン及びマスク層を、ポラゲン又はポラゲンの熱的置換活性分解生成物が、ハードマスク(群)全体に拡散できるように選択することが好ましい。好ましくは、この例の場合に、ハードマスク層(群)は、 $1.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ よりも小さい密度を有する。

【0037】

システムが、有機エッチストップを有する無機誘電体である場合、研磨ストップ層、エッチバッファ層及びトップマスク層は、それぞれ有機物、無機物及び有機物であり、各段階でのエッチ化学薬品は、それに応じて前記のものから逆になる。

10

【0038】

必要な誘電定数を有する任意の公知の誘電体材料を、本発明に於いて使用できるが、有機誘電体、特にポリアリレンが好ましい。最も好ましい誘電体材料は、ディールス-アルダー反応によって反応する、ジエノフィル基及びジエン基を有するモノマーの反応生成物である有機ポリマーからなる。特に好ましい有機ポリマーは、シクロペンタジエノン官能基及びアセチレン(特にフェニルアセチレン)官能基を含むモノマーの反応生成物であるものである。このモノマーの少なくとも幾らかは、最終フィルム中の所望の架橋特性を有するために、必ず少なくとも3個の官能基を有する。

【0039】

20

多孔質誘電材料を望む場合、マトリックス材料又はベースの誘電材料を、ポラゲン、好ましくは熱的置換活性ポラゲンと組合せることができる。これらのポロゲン(porogen)材料の例には、線状、分枝状、星形、超分枝状、樹枝状及び架橋したオリゴマー又はポリマーが含まれる。一つの好ましいポロゲン形態は、架橋したポリマー性ナノ粒子である。ポロゲンは、任意的に、例えばマトリックスに結合する反応性官能基を含有させることによって、マトリックス材料に化学的に結合される。ポロゲンのための適当な化学物質は、選択されたマトリックス材料に部分的に依存する。好ましくは、ポロゲンは、約250 ~ 約400の範囲内の温度で分解する。適当な化学物質には、ポリスチレン及びポリ-メチルスチレンのようなポリスチレン；ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレン、ポリ乳酸、ポリシロキサン、ポリカプロラクトン、ポリウレタン、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリアミド、ポリテトラヒドロフラン、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、アミン末端アルキレンオキシド、ポリラクチド、ポリラクテート、ポリプロピレンオキシド並びにエチレングリコール/ポリ(カプロラクトン)が含まれる。

30

【0040】

エッチストップ及び任意的な研磨ストップ層は、デバイスと共に残るかもしれないので、これらの材料のために、同様に、低い誘電定数が望ましい。好ましい誘電体材料は有機物であるので、好ましいエッチストップ及び研磨ストップ材料は無機物である。好ましい無機材料は、架橋したオルガノシロキサンである。オルガノシロキサンは、好ましくは、置換されたアルコキシシラン又は置換されたアシルオキシシランの加水分解又は部分的加水分解反応生成物から形成される。

40

【0041】

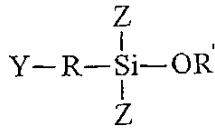
アルコキシ又はアシルオキシシランの加水分解によって、加水分解されない、部分的に加水分解された、完全に加水分解された及びオリゴマー化された、アルコキシシラン又はアシルオキシシランの混合物が生成される。オリゴマー化は、加水分解された又は部分的に加水分解されたアルコキシシラン又はアシルオキシシランが、他のアルコキシシラン又はアシルオキシシランと反応して、水、アルコール又は酸及びSi-O-Si結合を生成するとき起こる。本明細書で使用する用語「加水分解されたアルコキシシラン」又は「加水分解されたアシルオキシシラン」は、加水分解、部分的又は完全並びにオリゴマー化の任意のレベルを包含する。加水分解の前の置換されたアルコキシ又はアシルオキシシラン

50

は、好ましくは、式：

【0042】

【化1】



【0043】

(式中、RはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキリデン、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキレン、アリーレン又は直接結合であり、YはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>アリーール、3-メタクリルオキシ、3-アクリルオキシ、3-アミノエチルアミノ、3-アミノ、-SiZ<sub>2</sub>OR 又は -OR であり、R は、それぞれ存在する場合に独立に、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル又はC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アシルであり、そしてZは、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>アリーール又は -OR である)

のものである。用語「アルキリデン」は結合が同じ炭素で起こる脂肪族炭化水素基を指す。用語「アルキレン」は式 - (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) - に相当する基を指す。用語「アリーール」は芳香族基を指し、「芳香族」はMorrisson及びBoyd著「有機化学(Organic Chemistry)」第3版、1973年に記載されているような、(4n+2)個の電子を含有するとして定義される。用語「アリーレン」は2個の結合点を有するアリーール基を指す。用語「アルキル」はメチル、エチル等のような飽和脂肪族基を指す。「アルケニル」はエチレン、ブチレン等のような、少なくとも1個の二重結合を含有するアルキル基を指す。「アルキニル」は少なくとも1個の炭素-炭素三重結合を含有するアルキル基を指す。「アシル」は - C(O)R 構造を有する基を指す(例えば、C<sub>2</sub>アシルは - C(O)CH<sub>3</sub>である)。「アシルオキシ」は - OC(O)R 構造を有する基を指す。上記の基には、また、ハロゲン、アルキル基、アリーール基及びヘテロ基、例えばエーテル、オキシイミノ、エステル、アミド又は酸性若しくは塩基性単位、即ち、カルボキシル、エポキシ、アミノ、スルホン若しくはメルカプトのような他の置換基が含有されていてよい(但し、アルコキシシランは、被覆組成物の他の成分と相溶性のままであること)。好ましくは、使用されるシランはシランの混合物である。シランはアルコキシシラン、アシルオキシシラン、トリアルコキシシラン、トリアシルオキシシラン、ジアルコキシシラン、ジアシルオキシシラン、テトラアルコキシシラン又はテトラアシルオキシシランであってよい。ケイ素原子に直接結合している有機基の幾つかの例はフェニル、メチル、エチル、エタクリルオキシプロピル、アミノプロピル、3-アミノエチルアミノプロピル、ビニル、ベンジル、ビスクロヘプテニル、シクロヘキセニルエチル、シクロヘキシル、シクロペンタジエニルプロピル、7-オクタ-1-エニル、フェネチル、アリル又はアセトキシのようなものであってよい。シランは、好ましくは、溶媒無し方法によって加水分解又は部分的に加水分解される。幾つかの有機基がケイ素原子に直接結合しているならば、シランは硬化後でも有機部分を保有しているであろう。ハードマスク又はエッチストップ層内の所望の特性をバランスさせるために、シランの混合物を使用することができる。例えば、本発明者等は、アリーールアルコキシ又はアリーールアシルオキシシラン(例えばフェニルトリメトキシシラン)を、不飽和炭素-炭素結合を有する基(例えばビニル又はフェニルエチニルのようなアルケニル又はアルキリデニル単位)を有するアルキルオキシシラン又はアシルオキシシランと組合せて使用することによって、好ましい有機ポリマー誘電体材料、特に追加の炭素-炭素結合不飽和を有する芳香族ポリマーで、優れた湿潤、被覆及び接着特性が得られることを見出した。芳香族置換シランの存在によって、また、水分感受性が改良され、単一シラン系を超えて誘電定数を改良することができる。更に、アルキルアルコキシシラン又はアルキルアシルオキシシラン(例えばメチルトリメトキシシラン又はエチルトリメトキシシ

10

20

30

40

50

ラン) をアリアル及び不飽和置換シランと組合せて使用することによって、水分保持/排除が更に改良され、得られるフィルムの誘電定数が低下することが見出された。更に、モノアルコキシ、モノアシルオキシ、ジアルコキシ、ジアシルオキシ、トリアルコキシ、トリアシルオキシ、テトラアルコキシシラン又はテトラアシルオキシの混合物を、エッチ選択性、バランス化の調節等の向上を可能にするために、同様に混合物中に使用することができる。

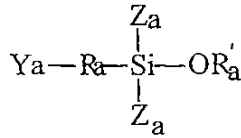
【0044】

特に、

(a) 50 ~ 95 モル%の、式：

【0045】

【化2】



【0046】

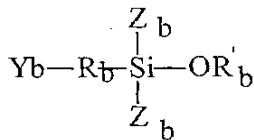
(式中、R<sub>a</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキリデン、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキレン、アリーレン又は直接結合であり、Y<sub>a</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>アリアル、3-メタクリルオキシ、3-アクリルオキシ、3-アミノエチルアミノ、3-アミノ、-SiZ<sub>a</sub><sub>2</sub>OR<sub>a</sub> 又は -OR<sub>a</sub> であり、R<sub>a</sub> は、それぞれ存在する場合に独立に、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル又はC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アシルであり、そしてZ<sub>a</sub>は、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>アリアル又は -OR<sub>a</sub> であるが、Z<sub>a</sub>又は組合せR<sub>a</sub>-Y<sub>a</sub>の少なくとも一方は、非芳香族炭素-炭素結合不飽和を含む)

のシラン、

(b) 5 ~ 40 モル%の

【0047】

【化3】



【0048】

(式中、R<sub>b</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキリデン、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキレン、アリーレン又は直接結合であり、Y<sub>b</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>アリアル、3-メタクリルオキシ、3-アクリルオキシ、3-アミノエチルアミノ、3-アミノ、-SiZ<sub>b</sub><sub>2</sub>OR<sub>b</sub> 又は -OR<sub>b</sub> であり、R<sub>b</sub> は、それぞれ存在する場合に独立に、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル又はC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アシルであり、そしてZ<sub>b</sub>は、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>アリアル又は -OR<sub>b</sub> であるが、Z<sub>b</sub>又はR<sub>b</sub>-Y<sub>b</sub>の組合せの少なくとも一方は、芳香族環を含む)

及び

(c) 0 ~ 45 モル%の

【0049】

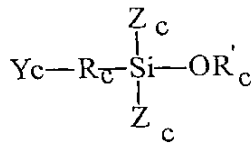
10

20

30

40

## 【化4】



## 【0050】

(式中、RcはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキリデン、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキレン、アリーレン又は直接結合であり、Ycは、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>アリール、3-メタクリルオキシ、3-アクリルオキシ、3-アミノエチルアミノ、3-アミノ、-SiZc<sub>2</sub>ORc 又は-ORc であり、Rc は、それぞれ存在する場合に独立に、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル又はC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アシルであり、そしてZcは、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>アルキニル、C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>アリール又は-ORc であるが、Zc又はRc-Ycの組合せの少なくとも一方はアルケニルを含む)

からなる混合物の、加水分解又は部分的加水分解生成物である上記の組成物が好ましい。モル%は、存在するシラン(a)、(b)及び(c)の合計モル数基準である。

## 【0051】

本発明を、示した態様に従って説明したが、当業者は、これらの態様に対する変形が存在していてよく、これらの変形は、本発明の精神及び範囲内であることを、容易に認めるであろう。従って、付属する特許請求の範囲の精神及び範囲から逸脱することなく、多くの修正が当業者によってなされるであろう。

## 【実施例】

## 【0052】

多層スタックを、下記の順序で製造した。

1) 接着促進剤、ダウAP5000を、裸のシリコンウェーハの上に600rpmで適用し、3000rpmで30秒間スピンし、そして185℃で90秒間ベークした。

## 【0053】

2) 多孔質誘電体のための前駆体溶液を、ビスシクロペンタジエノン官能化モノマー、トリス-フェニルアセチレン官能化モノマー及び例えば、米国特許出願第10/077646号(代理人ドケット(docket)第61568号)明細書に示されているようなマイクロ乳化重合によって製造されたポリスチレンベースの架橋したナノ粒子の混合物を部分的に重合させることによって製造した。このナノ粒子含有量は20質量%であった。この前駆体溶液を、接着促進剤層の上に600rpmで付与し、3000rpmで30秒間スピンし、150℃で2分間窒素下でベークし、そして最後に窒素下で400℃で3分間ベークした。このベークにより、樹脂マトリックスを架橋させたが、架橋したナノ粒子を除去せず、そうして全密度でコンタクト誘電体層を作った。

## 【0054】

3) 架橋性オルガノシロキサン組成物起源オリゴマー前駆体を、国際特許出願公開第W002/16477号明細書に記載されたようにして、ビニルトリアセトキシシラン及びフェニルトリメトキシシランモノマーを加水分解し、続いて共重合することによって製造した。この架橋性オルガノシロキサン溶液を、ダウアノール(Dowanol)PMA中の8%固体にまで希釈した。この溶液を、60rpmでコンタクト誘電体層に適用し、3000rpmで30秒間スピンし、265℃で60秒間ベークし、そうしてエッチストップ層を作った。

## 【0055】

4) 上記の前駆体溶液の第二装入物を、エッチストップ層の上に、600rpmで付与し、3000rpmで30秒間スピンし、窒素下で150℃で2分間ベークし、そして最後に窒素下で400℃で3分間ベークし、そうしてトレンチ誘電体層を全密度で作った。

## 【 0 0 5 6 】

5) 上記の架橋性オルガノシロキサン溶液の第二装入物を、ダウアノールPMA中の15%固体にまで希釈した。この溶液を、600rpmでトレンチ誘電体層に適用し、3000rpmで30秒間スピンし、265℃で60秒間バークし、そうして研磨ストップ層を作った。

## 【 0 0 5 7 】

2) (ダウ・ケミカル社からの)シルク-I(商標)誘電体樹脂を、研磨ストップ層の上に、600rpmで付与し、3000rpmで30秒間スピンし、窒素下で320℃で90秒間バークし、そして最後に窒素下で400℃で3分間バークした。

## 【 0 0 5 8 】

3) 最後に、架橋性オルガノシロキサン溶液の第三装入物を、600rpmでシルク樹脂層の上に適用し、3000rpmで30秒間スピンし、そして265℃で60秒間バークし、そうしてトップハードマスク層を作った。

## 【 0 0 5 9 】

全部で7個の層を、前記のように交互する組成物でシリコンウェーハの上に逐次的に適用し、バークを介在させて、前記のようにそれぞれのフィルムを架橋させた。これらのバークは、架橋したポリスチレンベースのナノ粒子を含有する前駆体層の密度に影響を与えなかった。

## 【 0 0 6 0 】

スピコーティングの後に、サンプルウェーハを、窒素下で室温でオープン内に置き、1時間かけて430℃まで上昇させ、430℃に40分間保持した。室温にまで冷却した後、光学的検査によって、この多層には欠陥がないことが分かった。顕微鏡検査により、架橋した粒子が分解し、続いて構成物中に含有されている複数マスクを通過する放出により除去され、そうしてコンタクト誘電体及びトレンチ誘電体が、図7に示されるように、単一の熱処理で低下した誘電定数を有する多孔質になったことが明らかにされた。

以下に本発明及びその関連態様を列挙する。

態様1. a) 基体、

b) 基体上の、3.0よりも小さい誘電定数を有する頂部部分を含む誘電体スタック、

c) 誘電体スタックの上の、銅を除去するように設計されている化学的機械的研磨システムによるエロージョンに対して耐性であり、そして誘電体スタックの頂部部分に対してエッチ選択性を有する第一マスク層、

d) 第一マスク層の上の、第一マスク層に対してエッチ選択性を有し、そして誘電体スタックの頂部部分のエッチ特性と同様のエッチ特性を有する第二のマスク層及び

e) 第二マスク層の上の、第二マスク層に対してエッチ選択性を有し、そして第一マスク層のエッチ特性と同様のエッチ特性を有する第三マスク層を含んでなる物品。

態様2. 誘電体スタックが底部有機誘電体層、頂部有機誘電体層及びこれらの層の間の無機エッチストップ層を含む態様1に記載の物品。

態様3. 有機誘電体層が多孔質である態様2に記載の物品。

態様4. 有機誘電体層が有機マトリックス材料内の分離領域中に熱的置換活性ポラゲンを含む態様2に記載の物品。

態様5. 第一マスク層及び第三マスク層が無機質であり、そして第二マスク層が有機質である態様2に記載の物品。

態様6. エッチストップ層が第一マスク層及び第三マスク層の少なくとも一つと同じものである態様5に記載の物品。

態様7. 誘電体スタックの頂部部分に対する第一ハードマスク層のエッチ選択性比が7:1よりも大きい態様1に記載の物品。

態様8. 誘電体スタックの頂部部分に対する第二ハードマスク層のエッチ選択性比が3:1よりも小さい態様1に記載の物品。

態様9. 第一ハードマスク層に対する第三マスク層のエッチ選択性比が3:1よりも小さい態様1に記載の物品。

10

20

30

40

50

態様 10 . エッチストップに対する第一ハードマスクの選択性比が 3 : 1 よりも小さい態様 2 に記載の物品。

態様 11 . 誘電体スタック内にトレンチ及びビアを形成する方法であって、

( a ) 誘電体スタックが、底部部分及び同様のエッチ特性を有する頂部部分並びに底部部分及び頂部部分と相対的なエッチ選択性を有する、底部部分と頂部部分との間のエッチストップ層を含んでなる態様 1 ~ 10 の何れか 1 項に記載の物品を用意する工程、

( b ) トレンチパターンに従って第一マスク層をパターン形成する工程、

( c ) ビアパターンでエッチストップ層をパターン形成する工程、

( d ) 誘電体スタックの頂部部分の中にトレンチパターンをエッチングして、少なくとも 1 個のトレンチを形成し、そして誘電体スタックの底部部分の中にビアパターンをエッチングして少なくとも 1 個のビアを形成する工程、

( e ) ビア及びトレンチ内に金属を付着させる工程、

( f ) 過剰の金属を研磨除去する工程を含んでなり、

第一マスク層は研磨ストップとして機能し、第三マスク層の少なくとも実質的部分は第一マスク層又はエッチストップ層のパターン形成の間に除去され、そして第二マスク層の少なくとも実質的部分は誘電体スタックのエッチングの間に除去される方法。

態様 12 . トレンチが形成される頂部部分及びビアが形成される底部部分を有する単一層を含んでなる誘電体スタック内にトレンチ及びビアを形成する方法であって、

( a ) 態様 1 及び態様 7 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の物品を用意する工程、

( b ) 研磨工程の間にストップとして作用し、誘電体層に対してなエッチ選択性を有する第一マスク層を適用する工程、

( c ) 第一マスク層に対してエッチ選択性を有する第二マスク層を適用する工程、

( d ) 第二マスク層に対してエッチ選択性を有し、そして第一マスク層のエッチ特性と同様のエッチ特性を有する第三マスク層を適用する工程、

( e ) トレンチパターンに従って第二マスク層及び第三マスク層をパターン形成する工程、

( f ) ビアパターンに従って第一マスク層をパターン形成する工程、

( g ) 誘電体層の中への路の一部にビアパターンをエッチングする工程、

( h ) 第二マスク層及び第三マスク層内に作製されたトレンチパターンに従って第一マスク層をパターン形成し、そして同時に、第三マスク層の実質的部分を除去する工程、

( i ) 誘電体層のエッチングを続け、それによって誘電体層の底部部分内に少なくとも一つのビアを形成し、そして誘電体層の頂部部分内に少なくとも一つのトレンチを形成する工程、

( j ) 第三マスク層が第一マスク層又はエッチストップ層のパターン形成の間に実質的に除去され、そして第二マスク層が誘電体スタックのエッチングの間に実質的に除去され

( k ) ビア及びトレンチ内に金属を付着させる工程、

( l ) 過剰の金属を研磨除去する工程 (ここで、第一マスク層は研磨ストップとして機能する) を含んでなる方法。

態様 13 . 全ての層を溶媒コーティングすることによって適用する態様 11 又は 12 に記載の方法。

態様 14 . 誘電体層が誘電体マトリックス材料内の分離領域中に熱的置換活性ポラゲンを含み、そしてポラゲンを少なくとも一つのハードマスク層の適用後に加熱によって除去する態様 11 又は 12 に記載の方法。

態様 15 . ポロゲン又はポラゲンの熱分解生成物が少なくとも一つのハードマスク層を通過して拡散する態様 14 に記載の方法。

態様 16 . 第一ハードマスク層が光定義可能であり、そして放射線への画像様露光及び現像によってパターン形成される態様 11 又は 12 に記載の方法。

態様 17 . 第一ハードマスク層内にトレンチパターンを形成する工程が、ホトレジストを第三ハードマスク層の上に適用すること、このホトレジストをトレンチパターンで画像

10

20

30

40

50

形成し、現像すること、トレンチパターンを第三ハードマスク層の中にエッチングすること、トレンチパターンを第二ハードマスク層の中にエッチングすること及びトレンチパターンを第一ハードマスク層の中にエッチングすることを含んでなる態様 1 1 に記載の方法。

態様 1 8 . トレンチパターンを第一ハードマスク層の中にエッチングする前に、第二ホトレジスト材料を適用し、第二ホトレジストをビアパターンで画像形成し、現像し、このビアパターンを第一ハードマスク層の中にエッチングし、次いで誘電体スタックの頂部部分の中にエッチングし、次いでエッチストップ及び第一ハードマスクを同時にエッチングして、第一ハードマスク層の中にトレンチパターンを形成させ、そしてエッチストップ層の中にビアパターンを形成する態様 1 7 に記載の方法。

態様 1 9 . 第三ハードマスク層が光定義可能である態様 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

態様 2 0 . 第一ハードマスク層及び第三ハードマスク層が 5 : 1 よりも小さい、お互いに対するエッチ選択性を有する態様 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

態様 2 1 . 誘電体スタックの頂部部分に対する第一ハードマスク層のエッチ選択性比が 7 : 1 よりも大きい態様 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

態様 2 2 . エッチストップに対する第一ハードマスクのエッチ選択性比が 3 : 1 よりも小さい態様 1 1 に記載の方法。

態様 2 3 . 第一ハードマスク層及び第三ハードマスク層の少なくとも一方が光定義可能である態様 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

態様 2 4 . 第一マスク層内にトレンチパターンを形成し、第二マスク層及び第三マスク層内にビアパターンを形成し、誘電体層の中への通路の一部にビアパターンをエッチングし、次いで第三マスク層を除去し、そして誘電体層のエッチングを続けることによって誘電体層の底部部分内に少なくとも一つのビアを形成し、誘電体層の頂部部分内に少なくとも一つのトレンチを形成し、誘電体スタックのエッチングの間に第二マスク層を実質的に除去する態様 1 2 に記載の方法。

態様 2 5 . 第一ハードマスク層が光定義可能であり、そしてこの層を活性化波長の放射線に露光し、この層を現像することによってトレンチパターンを形成する態様 2 4 に記載の方法。

態様 2 6 . 誘電体層が誘電体マトリックス材料内の分離領域中に熱的置換活性ポラゲンを含み、少なくとも 1 個のハードマスク層を適用した後にこのポラゲンを加熱することにより、ポラゲン又はポラゲンの熱分解生成物が少なくとも一つのハードマスク層を通過して拡散させて除去する態様 2 4 に記載の方法。

態様 2 7 . 第三マスク層が光定義可能ではない態様 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図 1】埋め込みエッチストップ層を有する、本発明の一つの代表的態様の略図（縮尺ではない）。

【図 2】モノリシック誘電体層を有する、本発明の一つの代表的態様の略図（縮尺ではない）。

【図 3】図 1 の物品を使用する代表的積層図解の略図（縮尺ではない）。

【図 4】図 1 の物品を使用する代表的積層図解の略図（縮尺ではない）。

【図 5】光定義可能な研磨ストップ層及び埋め込みエッチストップ層を使用する代表的積層図解の略図（縮尺ではない）。

【図 6】光定義可能な研磨ストップ層及びモノリシック誘電体層を使用する代表的積層図解の略図（縮尺ではない）。

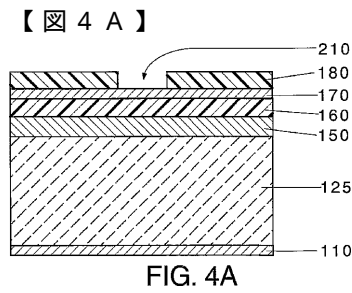
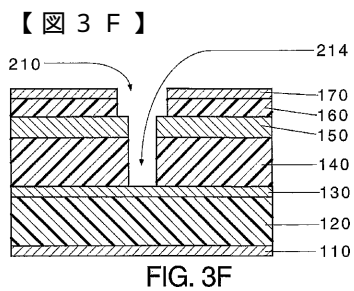
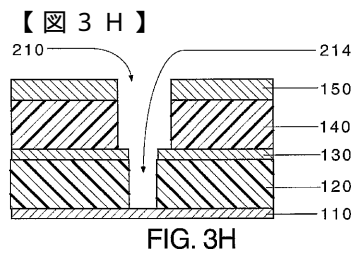
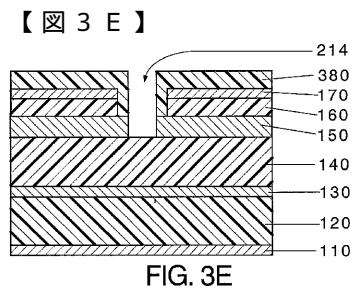
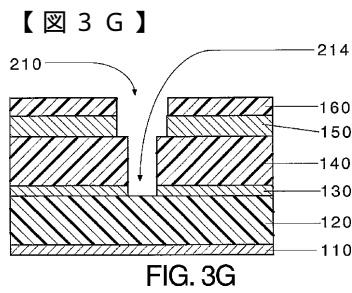
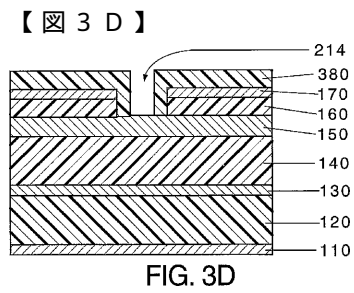
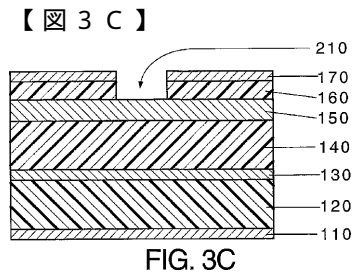
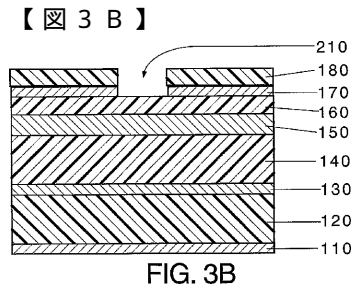
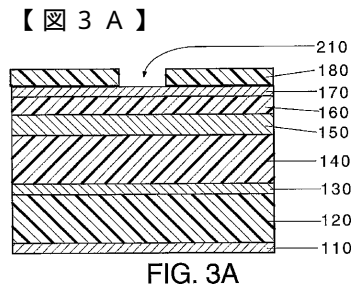
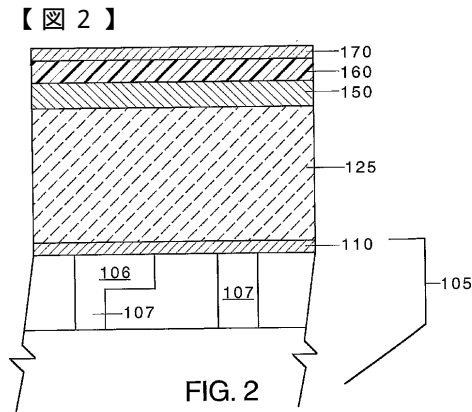
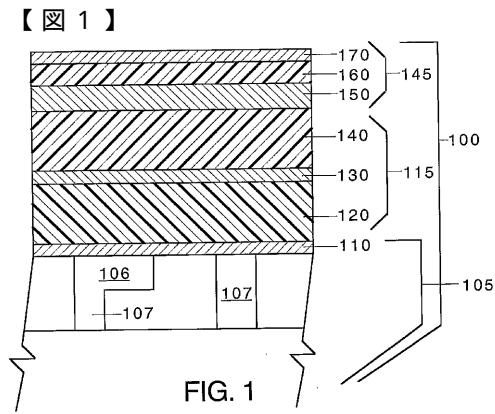
【図 7】多孔質ビア及びトレンチレベル誘電体を有する、本発明の代表的多層構造物の顕微鏡写真。

10

20

30

40



【 4 B 】

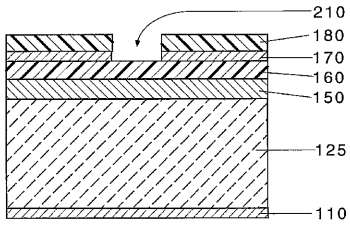


FIG. 4B

【 4 E 】

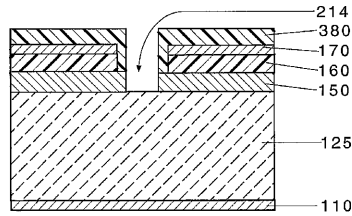


FIG. 4E

【 4 C 】

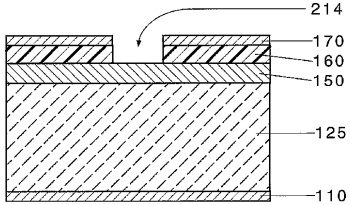


FIG. 4C

【 4 F 】

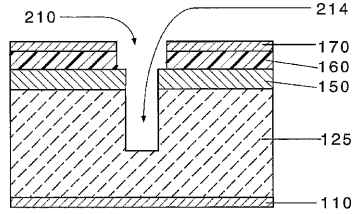


FIG. 4F

【 4 D 】

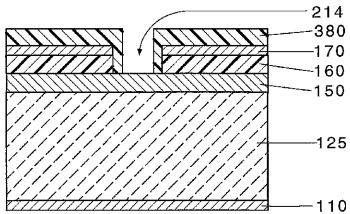


FIG. 4D

【 4 G 】

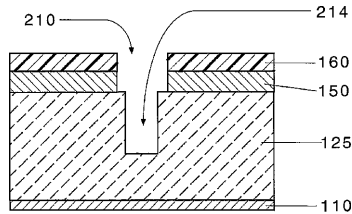


FIG. 4G

【 4 H 】

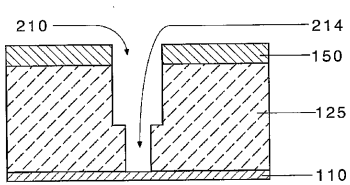


FIG. 4H

【 5 C 】

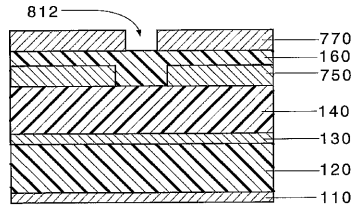


FIG. 5C

【 5 A 】

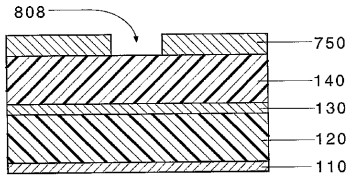


FIG. 5A

【 5 D 】

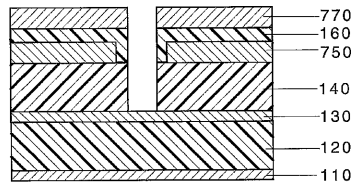


FIG. 5D

【 5 B 】

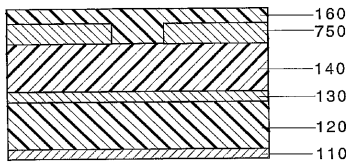


FIG. 5B

【 5 E 】

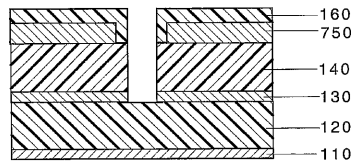


FIG. 5E

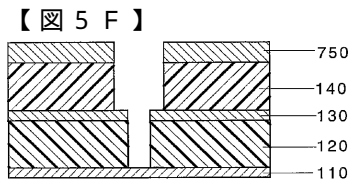


FIG. 5F

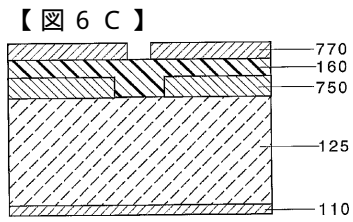


FIG. 6C

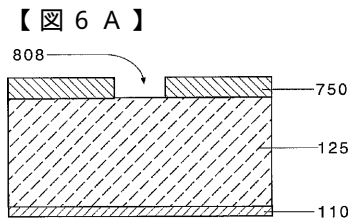


FIG. 6A

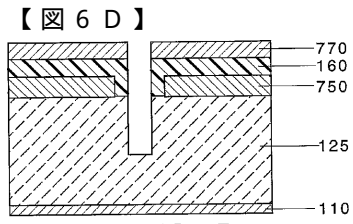


FIG. 6D

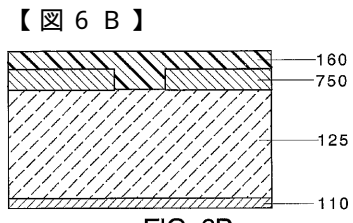


FIG. 6B

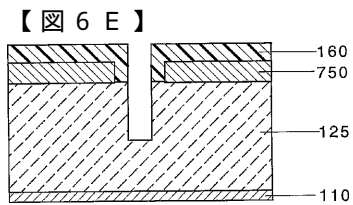


FIG. 6E

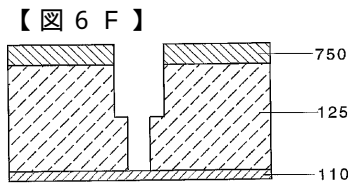


FIG. 6F

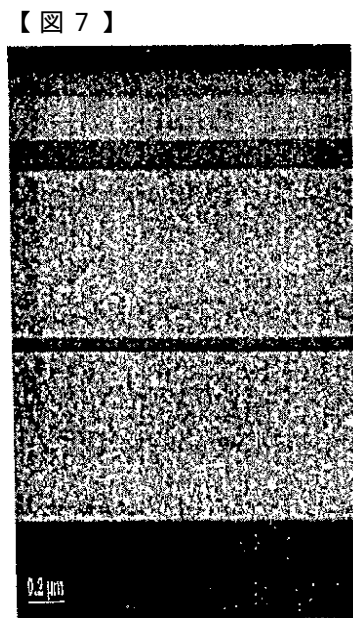


FIG. 7

## フロントページの続き

- (72)発明者 タウンゼンド, ポール エイチ. ザ サード  
アメリカ合衆国, ミシガン 48642, ミッドランド, ウィラード ストリート 1102
- (72)発明者 ミルス, リン ケー.  
アメリカ合衆国, ミシガン 48642, ミッドランド, アバロン ストリート 1604
- (72)発明者 ウェタールース, ヨースト イェー. エム.  
ベルギー国, ベー - 3001 ブラームス ブラバント, ハバーリー, リーウウェリケンストラート 53 ベー 503
- (72)発明者 ストリットマター, リチャード ジェイ.  
アメリカ合衆国, ミシガン 48642, ミッドランド, スティルウォーター レーン 5717

審査官 後谷 陽一

- (56)参考文献 特開2002-075983(JP, A)  
特開2002-026122(JP, A)  
特開2001-351976(JP, A)  
特開2003-197738(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/768  
H01L 21/3065