

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-192525  
(P2014-192525A)

(43) 公開日 平成26年10月6日(2014.10.6)

| (51) Int.Cl.             | F I                   | テーマコード (参考) |
|--------------------------|-----------------------|-------------|
| HO 1 L 21/3065 (2006.01) | HO 1 L 21/302 1 O 5 A | 5 F O O 4   |
| HO 1 L 21/768 (2006.01)  | HO 1 L 21/302 1 O 4 H | 5 F O 3 3   |
| HO 1 L 23/532 (2006.01)  | HO 1 L 21/90 N        |             |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

|              |                            |          |  |
|--------------|----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願2014-58430 (P2014-58430) | (71) 出願人 | 000219967<br>東京エレクトロン株式会社<br>東京都港区赤坂五丁目3番1号                  |
| (22) 出願日     | 平成26年3月20日 (2014. 3. 20)   | (74) 代理人 | 100088155<br>弁理士 長谷川 芳樹                                      |
| (31) 優先権主張番号 | 13160988.5                 | (74) 代理人 | 100113435<br>弁理士 黒木 義樹                                       |
| (32) 優先日     | 平成25年3月26日 (2013. 3. 26)   | (74) 代理人 | 100122507<br>弁理士 柏岡 潤二                                       |
| (33) 優先権主張国  | 欧州特許庁 (EP)                 | (72) 発明者 | フレデリク, ラッザリーノ<br>ベルギー, 3001 リューフェン,<br>カベルドリーフ 75            |
|              |                            | (72) 発明者 | 田原 慈<br>東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i<br>zタワー 東京エレクトロン株式会社内<br>最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 多孔質有機シリカLow-k材料をエッチングする方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 Low-k材料のダメージを低減可能なLow-k材料をエッチングする方法を提供する。

【解決手段】 Low-k材料をNF<sub>3</sub>ガスとCl<sub>2</sub>ガスの混合ガスのプラズマを用いてエッチングする。この混合ガスの利用によって、Low-k材料のダメージを低減し、エッチングレート及びLow-k材料の選択性を向上し、Low-k材料の底面の荒れ及び水分吸収を低減することが可能となる。また、前記混合ガスはArガス及び又はHeガスを含むことができる。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

L o w - k 材料をエッチングする方法であって、N F <sub>3</sub> ガス及びC l <sub>2</sub> ガスを含む混合ガスのプラズマを用いて前記L o w - k 材料をエッチングすることを特徴とする方法。

**【請求項 2】**

前記N F <sub>3</sub> ガスの流量は、5 s c c m ~ 5 0 s c c m の範囲内の流量である、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記C l <sub>2</sub> ガスの流量は、0 s c c m より多く、且つ、5 0 s c c m 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記L o w - k 材料は多孔質有機シリカL o w - k 材料である、請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記L o w - k 材料の細孔のサイズは、1 n m ~ 5 n m の範囲内のサイズである、請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記混合ガスは、A r ガス、H e ガス、又は、A r ガス及びH e ガスを更に含む、請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記L o w - k 材料上に誘電体ハードマスクが更に設けられている、請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本開示は、多孔質有機シリカL o w - k 材料をエッチングする方法に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

高性能B E O L 相互接続技術ノードの限界寸法(C D)が連続的に減少すること、及び、2.5 未満のk 値を有する高性能誘電性材料が導入されることにより、プラズマエッチングの使用は益々困難なものとなってきている。

**【0003】**

また、益々小さくなる限界寸法(C D)をもったデュアルダマシン構造に高性能L o w - k 材料が統合されることにより、ハードマスク及びバリア膜といった補助層の厚さ、及び、プラズマエッチングによって引き起こされるL o w - k 誘電体の損傷の許容可能なレベルには、厳しい制限が課せられることとなる。

**【0004】**

実際に、L o w - k 材料における構造のプロファイル、底面粗さ、及び残渣といった形態的な面に加えて、L o w - k 材料の誘電特性の低下は、理解され且つ適切に制御される必要がある別の重要な面となっている。

**【0005】**

プラズマエッチングはL o w - k 材料の損傷に対する主たる要因であることが特定されているので、良好なパターン形成性能を提供し、且つ、L o w - k 材料の損傷を制限する化学組成を開発することが、重要となっている。

**【発明の概要】****【0006】**

本開示の目的は、プラズマエッチング中に多孔質有機シリカL o w - k 材料に生じる損傷を除去するか、又は、最小限に抑えるプラズマエッチング方法を提供することにある。

**【0007】**

10

20

30

40

50

この目的は、良好に制御されたプロファイルをもつ構造を得るためにLow-k材料の側壁を不動態化するポリマー層(CF<sub>x</sub>フルオロカーボン層)に依存しない、非重合性NF<sub>3</sub>のプラズマの化学組成(炭素非含有)を用いることによって、達成される。炭素非含有の化学組成を使用することにより、エッチング後の残渣除去工程を適用する必要性がなくなるという点で更なる利点をもたらされ、これにより多孔質有機シリカLow-k材料の損傷が更に減少される。

#### 【0008】

本開示の別の目的は、多孔質有機シリカLow-k材料の底面粗さ及び吸湿を減少させることにある。本目的は、非重合性NF<sub>3</sub>プラズマの化学組成に少量(>1sccm)のCl<sub>2</sub>を導入することによって、達成されている。NF<sub>3</sub>系プラズマへのCl<sub>2</sub>の導入により、誘電体ハードマスクに対するプラズマエッチングの選択性が改善されるという点で、更なる利点をもたらされる。また、少量のCl<sub>2</sub>の添加によって、通常のフルオロカーボン系のLow-k用化学組成を用いる場合のLow-k損傷及び吸湿が、改善される。

10

#### 【0009】

なお、全ての図面は、本開示の幾つかの態様及び実施形態を例示することを意図している。図面は、単に概略的なものであって、非限定的なものである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0010】

【図1】C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar系レシピに対する損傷層の有効厚さ及びエッチングレートを表している。

20

【図2】NF<sub>3</sub>系レシピ及びCF<sub>4</sub>系レシピのエッチングレートを表している。

【図3】NF<sub>3</sub>系レシピ及びCF<sub>4</sub>系レシピの損傷層の有効厚さを表している。

【図4】(a)は、酸化ハードマスクを用いて50nmのLK2.3をエッチングして得たL/S=60nm/20nmのパターンを示しており、(b)は、酸化ハードマスクを用いて50nmのLK2.3にエッチングして得たL/S=20nm/20nmのパターンを示している。

【図5】(a)は、LK2.3の元の状態を示しており、(b)は、NF<sub>3</sub>系化学構造を用いたエッチング後のLK2.3を示しており、(c)は、Cl<sub>2</sub>添加のNF<sub>3</sub>系化学構造を用いたエッチング後のLK2.3を示している。

【図6】二つの領域内でのNF<sub>3</sub>系レシピの正規化FTIRスペクトルを示している。

30

【図7】非重合性NF<sub>3</sub>プラズマ化学構造の例示的なレシピの詳細を示している。

【図8】損傷層[x]の等価厚さを計算するための方法を示している。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0011】

本開示は、多孔質有機シリカ材料をエッチングする方法に関するものである。本方法は、高性能集積回路の相互接続用途で用いられる超Low-k誘電体材料といった多孔質有機シリカ材料をエッチングするのに適している。

#### 【0012】

一般に、Low-k誘電体は、二酸化ケイ素と比べて小さな誘電率を有する材料である。さらに、超Low-k誘電性材料は、2.3よりも小さな、より好ましくは2.1よりも小さな誘電率kによって特徴付けられるものである。通常、そのような材料の細孔径は、1nm~5nmの範囲内にある。

40

#### 【0013】

従来のフルオロカーボン系プラズマを用いる多孔質有機シリカLow-k材料のエッチングは、Low-k材料に損傷をもたらすことがある。この損傷は、Low-k側壁上のポリマー層(CF<sub>x</sub>フルオロカーボン層)の形成によるものである。このポリマー層は、一方では、Low-k材料を炭素減損(Si-CH<sub>3</sub>群の損失)から保護しているが、他方では、Low-k材料内に拡散し、損傷を引き起こし得るフッ素ラジカル源ともなる。

#### 【0014】

これに対して、Low-k側壁を不動態化(プロファイル制御)するためのポリマー層

50

( $CF_x$  フルオロカーボン層)に依存しない非重合性 $NF_3$ プラズマの化学組成(炭素非含有)を使用することによって、多孔質有機シリカLow-k材料の損傷が著しく減少することを示している。

#### 【0015】

実行した実験では、一連の重合性 $C_4F_8$ 系プラズマレシピを試験して、まず、損傷層の有効厚さとエッチングレートにおける窒素、アルゴン及び塩素の添加の影響を確認した。図1に示す結果によれば、損傷の程度は、エッチングレートに対して明白な依存性を示している。この損傷は、主として膜の頂部上の混合 $SiO_xC_yF_z$ 層からのフッ素ラジカルの拡散に起因し得るものである。 $N_2$ 及び $Cl_2$ の双方を含むレシピの場合に損傷が最小となっているが、当該レシピであっても損傷の深さは比較的大きく10nmに達している。この状況を改善し得る方法の一つは、低い重合性又は非重合性の化学組成を用い、損傷拡散と対比しつつエッチングレートを最適化することである。

10

#### 【0016】

実際に、非重合性 $NF_3$ プラズマの効果を、同一条件で点火された $CF_4$ 放電の影響と比較した。純粋な $NF_3$ プラズマを同じ条件に置いた場合には、図2に示すように、他のプラズマガス混合物と比べて、大凡3.5nmだけ高いエッチングレートが得られている。これは、低い結合解離エネルギーにより、プラズマ中で高い密度のラジカルが生成されたことによる。また、 $NF_3$ プラズマからは炭素が生成されないため、Low-k表面での炭素/フッ素比(C/F)が減少し、延いてはエッチングプロセスを加速することが可能となる。これにより、フッ素の活性種が拡散する時間が減少し、Low-k損傷に良好な影響をもたらされる。図3に示すように、これによって、大凡1nmの極めて薄い低炭素濃度の層が得られる。

20

#### 【0017】

さらに、有効なLow-k材料損傷は、 $NF_3$ といった非重合性プラズマ化学組成の使用によって更に減少する。これは、そのような化学組成が、薄いポリマー層を通して拡散しLow-k材料を下方に損傷し得る酸素を含まないからである。また、形態的な面では、図4に示すように、非重合性 $NF_3$ 化学組成によって、Low-k側壁の良好な不動態化を示す一直線のプロファイル(アンダーカットも湾曲もない)が得られる。また、 $NF_3$ 由来の窒素は、Low-kフィルム内にある炭素(C)と反応して、Low-k側壁上で炭素及び窒素(CN)を含む保護層を形成する。また、 $NF_3$ 化学組成を使用すると、側壁の不動態化及びLow-k構造のプロファイルを制御することに、それ以上のガスの添加の必要性がなくなる。 $NF_3$ 化学組成を使用すると、標準的なフルオロカーボン化学組成では必要とされる $O_2$ 又は $N_2$ の添加の必要性がなくなる。これにより、 $O_2$ の添加によって引き起こされるLow-k損傷が最小化される。

30

#### 【0018】

しかしながら、非重合性 $NF_3$ プラズマに多孔質有機シリカLow-k材料を晒すと、アミノ基の取り込みが発生する。これは、吸湿を引き起こすので極めて好ましくないことである。実際に、非重合性 $NF_3$ プラズマ化学組成に晒されたLow-k表面にはアミノ基が形成されて、図5に示すような有効面粗さが発生しており、また、図6のFTIRスペクトル中に示すように、アミノ基が極性を有する場合に高い吸湿が生じている。

40

#### 【0019】

この問題は、初期の化学構造に少量の塩素( $Cl_2$ )を添加することによって解決されている。しかしながら、 $Cl_2$ の添加は、多孔質有機シリカLow-k材料のエッチングレートを大凡~2.8nm/sまで減少させ、膜の誘電特性を僅かに劣化させる。ここで、大凡4nmに相当する等価損傷層を、図2及び図3に示される値から計算することができる。標準的なフルオロカーボン系化学組成に $Cl_2$ を添加することによって、図1に示すように、有効損傷層(EDL)の厚さを20nmから10nmまで減少させることが可能であることが観察されている。

#### 【0020】

$NF_3$ プラズマ中の塩素( $Cl_2$ )の存在により、エッチングレートの僅かな低下が生

50

じ、若干の損傷が生じるが、シリカ系誘電体ハードマスクに対する選択性といったプラズマエッチングに対する不可欠な特性がもたらされる。NF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>プラズマに関する従来の研究では、放電で形成されたハロゲン間ClF<sub>x</sub>成分の解離吸着の点からエッチングメカニズムを説明できることが明らかになっている。実際のエッチャント、即ち、CF<sub>x</sub>ラジカルが、プラズマ又は最上のフルオロカーボンポリマー層から直接的に供給されるフルオロカーボン系プラズマとは異なり、NF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>プラズマでは、活性フッ素ラジカルは、吸着のエネルギーがハロゲン間分子の解離にとって十分である表面上で選択的に形成される。同様に、吸着熱は、表面及びそれらのイオン性[2]を構成する結合の種類に依存し得るものであり、誘電体ハードマスク上の高濃度のSiCを特徴とする有機シリカ層の選択的なエッチングをもたらし得るものである。

10

#### 【0021】

非重合性NF<sub>3</sub>プラズマを用いることには、それが、CF<sub>x</sub>のようなフルオロカーボンポリマーといった通常のエッチング後の残渣の形成を生じさせないという更なる利点がある。その結果、エッチング後の除去工程が、著しく容易になり、ある程度まで処理フローから取り除くことができる。

#### 【0022】

エッチング実験を、TEL社製Vesta(商標)の二重周波数CCPチャンバ内で実行した。実験では、デチャック工程による損傷の影響を最小化するために、逆極性のデチャックシーケンスを用いた。また、全ての試験を、300mmのSiCNキャリアウエハ上に接着されたクーボンに対して実行した。また、350~850nmの波長領域で動作する分光エリプソメータSentech-SE801を用いてプラズマ暴露の前後の厚さを測定することにより、エッチングレートを評価した。また、主としてSiCH<sub>3</sub>結合開裂及び吸湿の形で、Low-k膜の組成変化を反映するFTIR分光法により、損傷の評価を行った。FTIRスペクトルにおける異なる厚さの値の影響を緩和するために、等価損傷層(EDL)を、得られた膜の厚さ及びSiCH<sub>3</sub>吸収ピーク領域の変化に基づいて計算した。また、プラチナ製の上部接点を有する金属絶縁体半導体構造上で測定される100kHzでのCVカーブから、誘電率を求めた。

20

#### 【0023】

非重合性NF<sub>3</sub>プラズマ化学構造の例示的なレシピの詳細を、図7に示す。なお、説明した値は単に代表的なものであって、決して限定的なものではないことに、留意されたい。

30

#### 【0024】

提示したレシピでは、NF<sub>3</sub>ガスの流量は、5sccmと50sccmとの間で変化され得る。なお、NF<sub>3</sub>を増加させることにより、プラズマのフッ素ラジカルの増加に起因して、EDLに悪影響が生じることを考慮されたい。NF<sub>3</sub>は好ましいガス混合物であるが、SiF<sub>4</sub>といった他のガス混合物も考慮され得る。

#### 【0025】

Cl<sub>2</sub>ガスの流量は、0sccmと50sccmとの間で変更し得る。Cl<sub>2</sub>の添加は、有効損傷層厚さ(EDL)に僅かな影響を与えるであろう。有効損傷層の厚さは、NF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>の場合に1から4nmまで変動し、NF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>/He/Arの場合には7nmから9nmまで、変動し得る。しかしながら、Cl<sub>2</sub>の添加により、吸湿が著しく減少し、エッチングされた表面の粗さが改善される。また、Cl<sub>2</sub>を添加することによりLow-kエッチングレートが減少するので、Cl<sub>2</sub>の添加は、エッチング工程をより良好に制御することにも役立つ。また、Cl<sub>2</sub>は、Low-k膜の特性により、エッチング工程では0sccmと50sccmとの間で変更され得る。また、Cl<sub>2</sub>は、NF<sub>3</sub>プラズマ化学構造に添加することが好ましいガス混合物であるが、BCl<sub>3</sub>又はSiCl<sub>4</sub>のような他のCl<sub>x</sub>含有ガスに置換され得る。

40

#### 【0026】

また、前記化学構造を希釈し、エッチングレートをより良好に制御するために、He及びArを使用してもよい。実際、Heの流量及び/又はArの流量が増加する場合には、

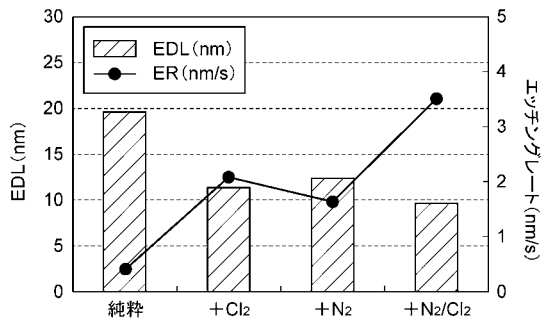
50

Low - kのエッチングレートが減少し、ブランケットウエハ上ではEDLが4 nmから9 nmまで僅かに増加する。Low - k損傷の増加は、ほぼ確実に、Ar及びHeの導入によって生成されるUV光によるものである。この影響はブランケットウエハでは観察されるが、パターニングされたウエハでは、Low - kがマスクによって保護されているので、観察されない。Heガスの流量及びArガスの流量は双方共に、0 sccmと500 sccmとの間で変更され得る。したがって、He + Arの合計流量は1000 sccmに達し得る。

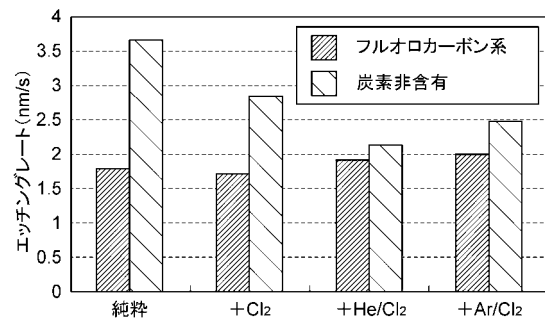
【0027】

なお、有効損傷層(EDL)についての値は、図8に示すように、エッチング語のSiCH<sub>3</sub>吸収ピーク及び膜厚を用いて計算されるものである。

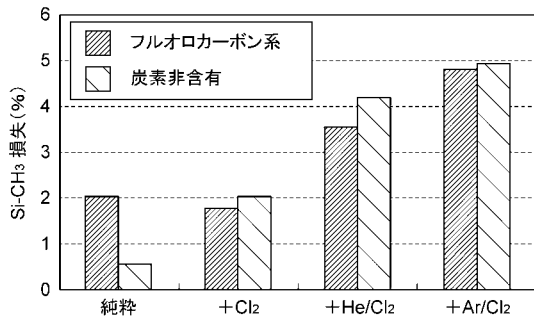
【図1】



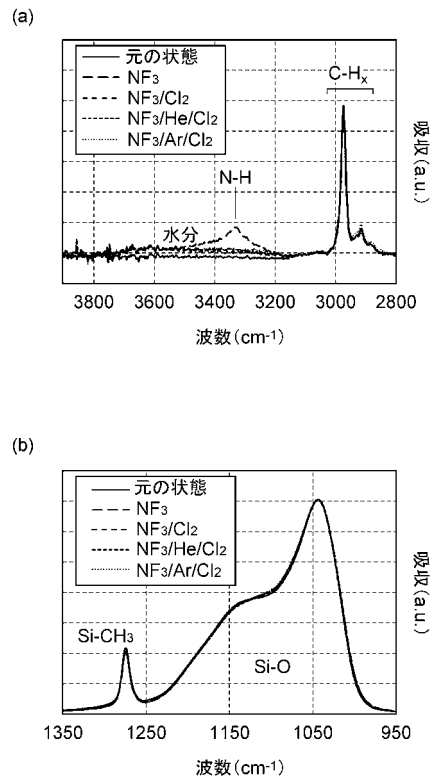
【図2】



【 図 3 】



【 図 6 】



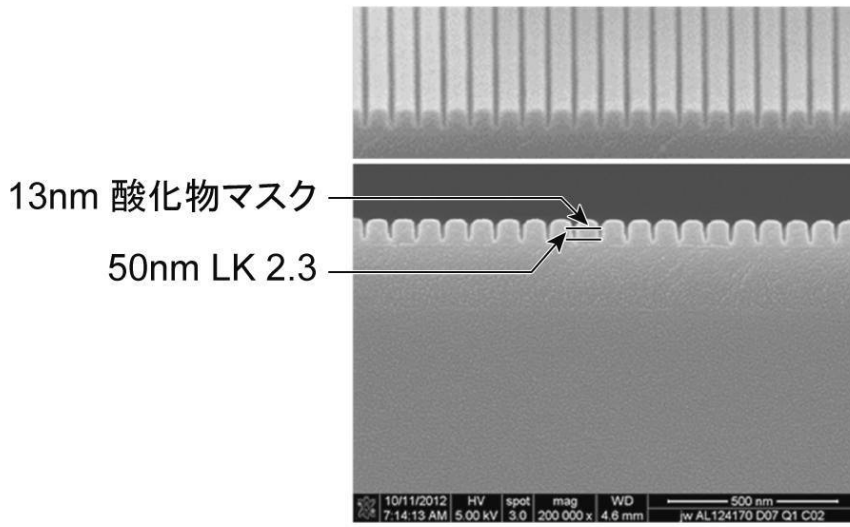
【 図 7 】

| レジピの詳細 |   | 圧力 (mT) | エッチングレート (nm/s) | 損傷の深さ (nm) | Si-CH <sub>3</sub> 除去 (%) | 結合された水分 *100 |
|--------|---|---------|-----------------|------------|---------------------------|--------------|
| 電力 (W) | 混合ガス  |         |                 |            |                           |              |
| 20     | 20 sccm NF <sub>3</sub>   | 20      | 3.64            | 1.16       | 0.58                      | 12.637       |
| 300    | 20 sccm NF <sub>3</sub> /15 sccm Cl <sub>2</sub>                          | 300     | 2.83            | 4.09       | 2.06                      | 3.676        |
| 200    | 20 sccm NF <sub>3</sub> /200 sccm He/150 sccm Ar                          | 200     | 2.41            | 7.24       | 3.59                      | 16.82        |
| 20     | 20 sccm NF <sub>3</sub> /15 sccm Cl <sub>2</sub> /350 sccm He             | 20      | 2.13            | 8.34       | 4.19                      | 5.972        |
| 20     | 20 sccm NF <sub>3</sub> /15 sccm Cl <sub>2</sub> /350 sccm Ar             | 20      | 2.49            | 9.85       | 4.92                      | 6.686        |
| 20     | 20 sccm NF <sub>3</sub> /200 sccm He/150 sccm Ar +15 sccm Cl <sub>2</sub> | 20      | 2.48            | 8.2        | 4.23                      | 7.2          |
| 20     | 20 sccm NF <sub>3</sub> /200 sccm He/150 sccm Ar +20 sccm Cl <sub>2</sub> | 20      | 2.27            | 8.75       | 4.36                      | 8.077        |
| 20     | 20 sccm NF <sub>3</sub> /200 sccm He/150 sccm Ar +30 sccm Cl <sub>2</sub> | 20      | 2.23            | 9.34       | 4.67                      | 6.794        |

【 図 4 】

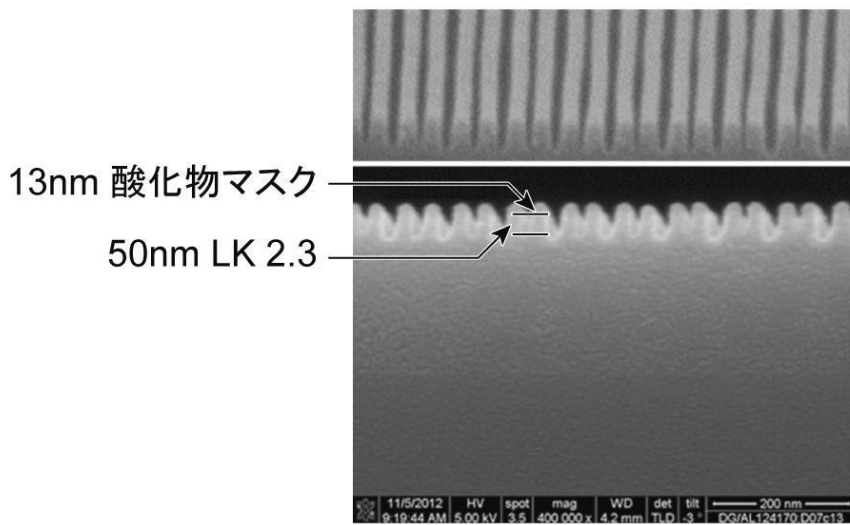
(a)

SADP-コア上の区画 (L/S 60nm/20nm)



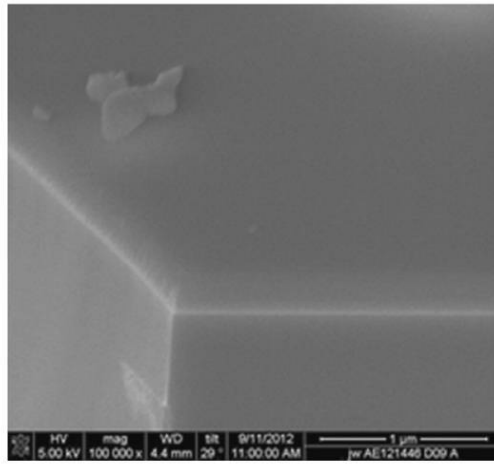
(b)

SADP-L/S 20nm/20nm

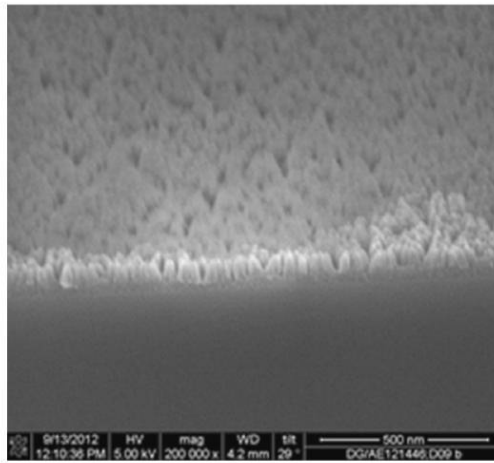


【 図 5 】

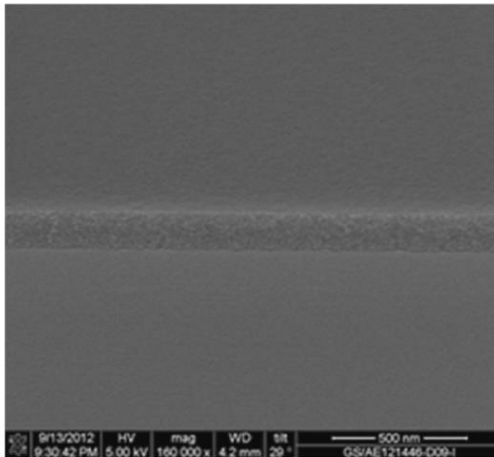
(a)



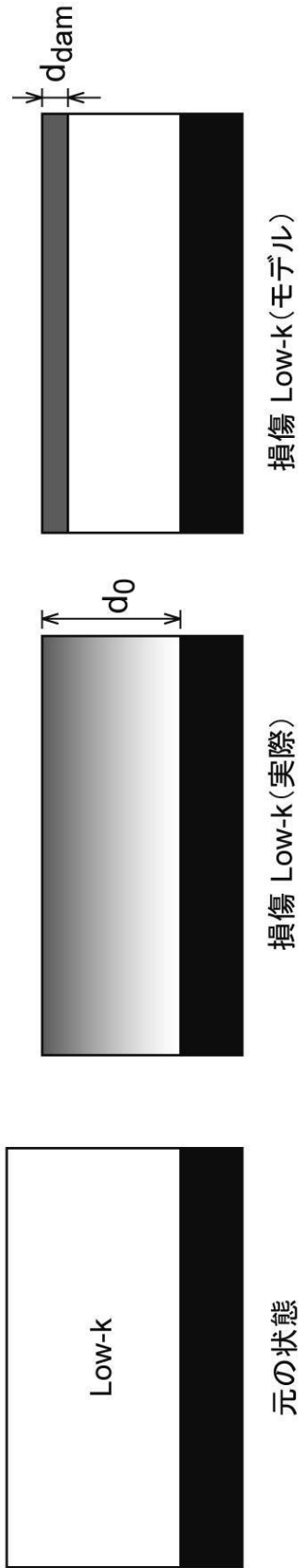
(b)



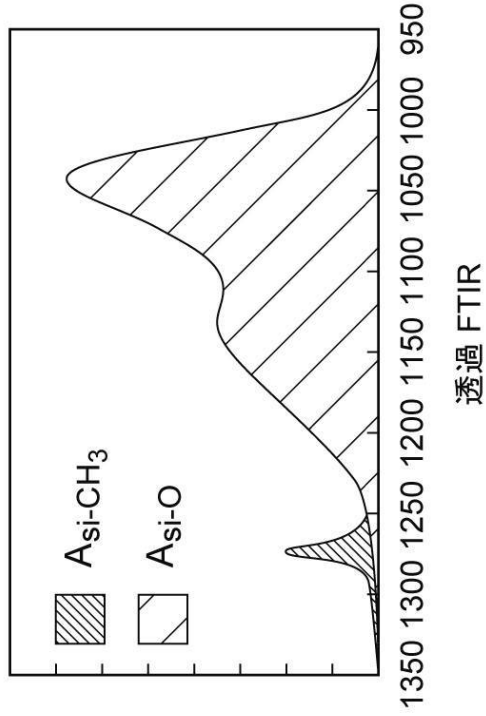
(c)



【 図 8 】



$$d_{dam} = d_0 \left[ 1 - \frac{\left( \frac{A_{Si-CH_3}}{A_{Si-O}} \right)_{dam}}{\left( \frac{A_{Si-CH_3}}{A_{Si-O}} \right)_{prist}} \right]$$



等価損傷層 (EDL) による損傷評価のための一般スキーム

---

フロントページの続き

(72)発明者 ミハイル, クリシュタブ

ベルギー, 3001 リューフェン, カベルドリーフ 75

(72)発明者 ミハイル, バクラノフ

ベルギー, 3001 リューフェン, カベルドリーフ 75

Fターム(参考) 5F004 AA05 AA06 DA04 DA17 DA22 DA23 DB24 EA03

5F033 QQ09 QQ12 QQ15 QQ28 QQ35 QQ37 RR25 RR29 WW01 WW04

XX00 XX01