

(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2010-50477

(P2010-50477A)

(43) 公開日 平成22年3月4日 (2010.3.4)

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

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-242713 (P2009-242713)	(71) 出願人	591060898
(22) 出願日	平成21年10月21日 (2009.10.21)		アイメック
(62) 分割の表示	特願2000-517440 (P2000-517440)		I M E C
原出願日	平成10年10月22日 (1998.10.22)		ベルギー、ペー 3 O O 1 ルーヴァン、カ
	の分割		ペルドリーフ 7 5 番
(31) 優先権主張番号	60/063, 487	(74) 代理人	100101454
(32) 優先日	平成9年10月22日 (1997.10.22)		弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100081422
(31) 優先権主張番号	60/074, 524		弁理士 田中 光雄
(32) 優先日	平成10年2月12日 (1998.2.12)	(74) 代理人	100100479
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 竹内 三喜夫
(31) 優先権主張番号	98870111.6	(74) 代理人	100098280
(32) 優先日	平成10年5月18日 (1998.5.18)		弁理士 石野 正弘
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

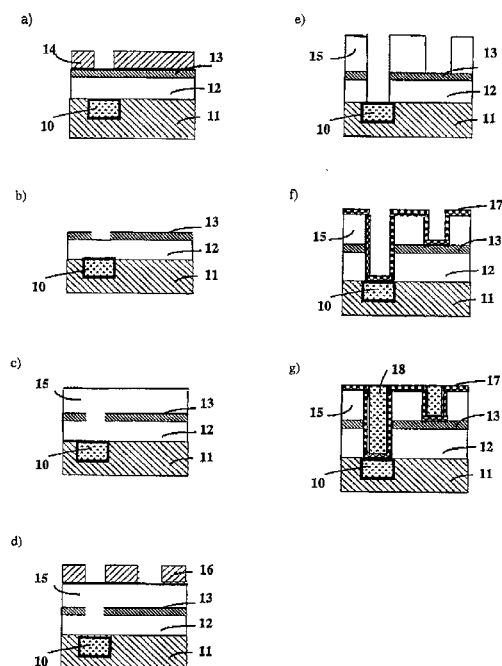
(54) 【発明の名称】 有機化合物含有絶縁層の異方性エッチング

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】半導体加工において有機化合物含有絶縁層に小さな穴を形成する方法を提供する。

【解決手段】有機化合物含有絶縁層 1 2 を、この有機化合物含有絶縁層 1 2 上に形成されたレジストハードマスク層 1 3 とこのレジストハードマスク層 1 3 上に形成されたレジスト層 1 4 からなる 2 重層で覆い、次に、この 2 重層をパターニングする。そして、反応チャンパー内に、自然エッチングが実質的に避けられるように選ばれる、あらかじめ決められた割合で存在する酸素ガスと窒素ガスとからなる混合気体を流入し、有機化合物含有絶縁層 1 2 をプラズマエッチングする。これにより、レジスト層 1 4 を部分的に除去しつつ少なくとも一つの穴を形成する。

【選択図】図 8



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

有機化合物含有絶縁層を、前記有機化合物含有絶縁層上に形成されたレジストハードマスク層とこのレジストハードマスク層上に形成されたレジスト層からなる 2 重層で覆うステップと、

前記 2 重層をパターンニングするステップと、

イオン衝撃なしでのエッチングが避けられるように選ばれた、あらかじめ決められた割合で存在する酸素ガスと窒素ガスとからなる混合気体を流入した反応チャンバー内で、前記有機化合物含有絶縁層をプラズマエッチングすることにより、前記レジスト層を部分的に除去しつつ少なくとも一つの穴を形成するステップと

10

からなる、有機化合物含有絶縁層に少なくとも一つの穴を形成する方法。

【請求項 2】

前記有機化合物含有絶縁層が、低誘電率有機高分子層である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記レジスト層が、前記穴を形成している間、前記ハードマスク層から選択的に除去される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記混合気体中の酸素に対する窒素の割合が、5 : 1 から 2 : 1 の範囲内である、請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】**【0001】**

本発明は、半導体素子の製作過程に関するものである。特に、低誘電率性高分子の異方性ドライエッチングに関する手段と化学的作用を含めた方法を開示する。これらのエッチング加工は、異なった相互に接続される構造のビアホールやトレンチの形状を区画するために使用できる。

【背景技術】**【0002】**

集積回路の小型化と、ますます進む複雑化や高速化の必要に対する関心は、連続的な高密度集積を要求する。これを達成するために、能動素子を相互に接続する構造のみならず素子自体の規模の縮小化も進んでいる。これらの相互接続構造は、複合的な金属平面から構成されている。この金属平面は、目的とされる相互接続パターンによって、内部平面絶縁層によって一方が他方と分離されるか、一方が他方と、絶縁層を通る導電性接続によってつながっている。内部平面の絶縁層は、金属平面内にアイソレーションを提供するのに用いられる。この規模縮小に加えて、追加される手段として、たとえば信号遅延のような厳しい速度仕様に関して対処可能であることが求められる。通常は、金属平面はアルミニウム層であり、絶縁層は酸化層である。この信号遅延を減らすために、金属平面として、アルミニウムと比較してより導電性の優れた層、すなわち銅を含む金属層を選択したり、酸化層と比較してより誘電率 K の低い絶縁層を選択することが可能である。

30

【0003】

40

この、低誘電率性絶縁層の需要により、 K 値が小さい、絶縁層として使用される新物質を求めて、激しい探索が行われている。小さい ϵ 値をもつ物質、小さい K 値をもつ物質は、すべて、少なくともこの開示の目的に関していえば、低誘電率を持つ物質という表現で置き換えられる。最も望ましい物質は、 K 値と機械的応力が小さく、温度安定性が高く、吸湿性が小さい物質である。さらに、物質は、最新技術の半導体加工手段との適合に基づいて選択されるべきである。これらの新物質の中でも、有機スピンオン物質では K 値が 2 . 5 から 3 の間の多孔質高分子があり、 K 値の小さい無機物質、たとえば 1 . 5 より小さい K 値を持つキセロゲルがある。有機物質は、その加工が簡単であることや、埋設、平坦化に優れていることから、特に注目を集めている。

【0004】

50

現在、相互接続構造を作る主要な方法は、2種類ある。従来方法では、最初から、導電層、すなわち金属層が絶縁層（または絶縁体）上に形成され、その後、たいいてい反応性エッチング（RIE）によってパターンニングされる。もう1つの方法は、ダマシン技術である。ダマシン技術においては、最初に絶縁層が堆積、パターンニングされてその後、穴を埋めるために金属層が堆積される。従って、次のステップで、過剰な金属を取り除くための平坦化が行われる。さらに、ダマシン技術は困難な金属のRIEステップを避けることができるという利点を持つ。ダマシン加工は、絶縁層および、積層絶縁層のドライエッチングに関する問題を取り除く。この技術は、絶縁層に囲まれた金属の垂直方向の接続だけではなく水平方向の金属パターンを作りつけることを可能にする。これら垂直方向の金属接続は異なった金属平面で加工された2つの水平な金属パターン間に導電的結合を与えるために必要とされる。大抵は、初めに、穴が、2つの異なった金属平面間にある、絶縁層または積層絶縁層中に形成され、後に、その穴が導電性物質によって埋め込まれなければならない。このような穴の例は、ビアホール、コンタクトホール、トレンチである。高密度集積の必要に応えるために、これらの穴の直径は、連続的に減少し、一方、それと同時に、これらの穴の縦横比は大きくなっている。直径が小さく、縦横比が大きいため、これらの穴の製作は、特にリソグラフィ処理とエッチング処理が重要な工程である。それ故、絶縁体として使われる高分子のエッチングには、優れた異方性エッチング能力が必要とされる。

10

【0005】

米国特許第5,269,879号は酸化シリコン、窒化シリコンおよび窒素酸化層のエッチングに関するものである。エッチングは、これらの層を通して下にある電気伝導層に存在するビアホールを形成するために行われる。特に、フッ素含有気体や、少量の窒素のような不活性化気体、従って、不活性気体を含む雰囲気気体中でのプラズマエッチングを開示した。この不活性化気体は下部の電気伝導層のスパッタを防ぐためにプラズマに加えられている。

20

【0006】

米国特許第5,176,790号は主に酸化シリコン、窒化シリコンおよび窒素酸化層のエッチングに関するものである。エッチングは、これらの層を通して下にある電気伝導層に存在するビアホールを形成するために行われる。特に、フッ素含有気体や元素に窒素を含む気体、従って、不活性気体を含む雰囲気気体中でのプラズマエッチングを開示した。分子中に窒素原子を含む気体は下部の電気伝導層のスパッタを防ぐために加えられた。しかし、雰囲気気体中において、分子中に窒素原子を含む気体の量は限られている。この量は、フッ素含有気体の2の体積に対して元素に窒素を含む気体の体積が1である場合から、フッ素含有気体の15の体積に対して元素に窒素を含む気体の体積が1である場合までの範囲である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第5,269,879号

【特許文献2】米国特許第5,176,790号

40

【発明の概要】

【0008】

半導体加工における絶縁層のエッチングは、ビアホール、トレンチ、コンタクトホールのような0.5 μ mの穴を作製するために、優れた異方性エッチング能力を必要とする。基板に形成された有機化合物含有絶縁層に、少なくとも1つの穴を製作する方法を開示する。たとえば、この絶縁層は、少なくとも1つの不飽和炭素結合を含む。たとえば、少なくとも1つの不飽和炭素結合を含む絶縁層は、少なくとも1つのフェニル基を含む絶縁層である。典型的な例は、ベンゾシクロブタン、ポリアリルエーテル、芳香族炭化水素、ポリイミドである。これらの穴は、混合気体の入った反応チャンバー内で、前記の絶縁層をプラズマエッチングすることによって、露出した層上にエッチング残留物を実質的に堆積

50

させることなく形成される。前記の混合気体は、フッ素含有気体と不活性気体からなる。実質的にエッチング残留物が無いということは、わずかな量のエッチング残留物が露出した層に形成されるが、それらの量が、穴が後のエッチングで作製された後、または、クリーニング処理の後に、有機化合物含有絶縁層に対して選択的に容易に取り除かれるほど少量であることを意味している。また、それらの量がプラズマエッチングの異方性に何の影響も及ぼさないほど少量であることを意味する。このプラズマエッチングが進む間、加工条件は、穴の側壁がフッ素化され、前記のプラズマエッチングの異方性に都合良い影響を与えるようになっている。異方性プラズマエッチングを得るためには、自然に起こるエッチングは無視できるほどであり、一方、エッチング反応はイオン衝撃によって効果的に促進されることが好ましい。言い換えると、横方向のエッチング速度は垂直方向のエッチング速度と比較すると無視できるほど小さくあるべきである。特に、穴の側壁を分子中にフッ素原子を含む混合気体にさらすことにより、穴の側壁において有機化合物含有絶縁層の化学的組成が変化する。この変化は、結果として、有機化合物含有絶縁層においてフッ素化された部分の化学的抵抗を増大させる。プラズマエッチングには反応性イオンエッチングだけではなく、プラズマアシストドライエッチングも含まれる。有機元素を含む絶縁体のプラズマエッチングは、エッチマスクとして、パターンニングされた2重層を使って行われる。前記の2重層は、前記の有機化合物含有絶縁層上に形成されたレジストハードマスク層とこのレジストハードマスク層上に形成されたレジスト層からなる。特に、前記のレジストハードマスク層は、酸化シリコン、窒化シリコン、シリコンオキシナイトライド、シリコンカーバイド、シリコンオキシカーバイドである。この開示の目的のために、レジストハードマスク層は、エッチングマスク層として、またレジスト層を選択的に取り除くためのエッチストップ層として用いられている。プラズマエッチングは前記のレジストハードマスク層に対して選択的であることが好ましいが、必ずしも必要ではない。加工条件は、異方性の大きいプラズマエッチングが、ハードマスク層をアンダーカットせず、元のハードマスクの形状を十分保護して行われるようになっている。

【0009】

本発明の実施の形態において、有機化合物含有絶縁層に形成された穴は、少なくとも1つのビアホールからなり、前記のビアホールは、前記の絶縁層を通して下にある伝導層、または、バリア層に存在する。本発明のプラズマエッチング法はこの下部層に選択的である。いいかえれば、この下部層の過剰な除去が防がれている。この下部の伝導層および/またはバリア層は、Ti、TiN、Ta、Ta₂N₅、Co、窒化シリコン、シリコンカーバイド、シリコンオキシカーバイド、Pt、W、Al、Cu、または、Al、Cuの合金、その他の低抵抗金属である。

【0010】

本発明のもう1つの実施の形態において、プラズマエッチング法は、有機化合物含有絶縁層に穴を形成する間、レジスト層を除去する。しかし、この場合には、レジストハードマスクがハードマスク層でなければならない。この開示の目的のために、ハードマスク層は下部層、すなわち有機化合物含有絶縁層に対して選択的にエッチングされる層として定義される。そうすることによって、穴が形成されたあとのレジストのはがれがさけられる。それ故、レジスト層の厚さは、正確なエッチング条件と絶縁層の厚さに一致して選択されなければならない。特に、有機化合物含有絶縁層がシリコンを含まない場合は重要である。なぜならば、シリコンを含まない層は後のエッチング処理とクリーニング処理にとっても影響を受けやすいからである。

【0011】

さらに、本発明のもう1つの実施の形態において、プラズマエッチング法は、有機化合物含有絶縁層に穴を形成している間、部分的にレジストを除去する。レジスト層の厚さは正確なエッチング条件と絶縁層の厚さに一致して選ばれる。穴が形成される際に、まだレジストがいくらか残される。その後、このレジスト残留物は、たとえば、剥離用溶剤の使用、酸素原子を含むプラズマ、または、その組み合わせにより除去される。特にこの酸素原子を含むプラズマは酸素プラズマが可能である。前記の高分子層が前記の酸素原子を含

10

20

30

40

50

むプラズマに敏感でありすぎなければ、穴において有機化合物含有絶縁層の側壁は影響を受けずに、十分なレジスト除去が行われる。このような酸素を含むプラズマに敏感でありすぎない層の典型的な例は、ベンゾシクロブテンのグループから選ばれた層である。

【0012】

さらに、発明の実施の形態において、反応チャンバー内の混合気体は酸素含有気体からなる。このような酸素を含む気体は O_2 、 CO 、 CO_2 、 SO_2 である。しかし、本発明はこれに限らない。混合気体に少量の酸素を加えることによって、エッチング速度は増大する。

【0013】

さらに、本発明の実施の形態において、基板に形成された有機化合物含有絶縁層に少なくともひとつの穴を形成する方法を開示する。これらの穴は、混合気体を含む反応チャンバー中で前記の絶縁層をプラズマエッチングすることによってエッチング残留物を実質的に堆積させることなく形成される。そして前記の混合気体はフッ素含有気体からなる。よって、前記の混合気体中に不活性気体は存在しない。

10

【0014】

本発明の第2の側面として、基板に形成された有機化合物含有絶縁層に少なくともひとつの穴を形成する方法を開示する。これらの穴は、混合気体を含む反応チャンバー内で前記の絶縁層をプラズマエッチングすることによって形成される。そして前記の混合気体は酸素を含む気体と不活性気体からなる。この混合気体中の酸素含有気体と不活性気体の割合は、自然に起こるエッチング速度が実質的に零であるように選ばれる。それゆえ、フッ素の使用をさけることができ、以後の加工に有益である。なぜなら、フッ素は腐食を促進するものとして知られ、たとえば、銅にとっては特に顕著であり、これが課題となっているからである。

20

【0015】

本発明によると、有機化合物含有絶縁層のプラズマエッチングは、エッチングマスクとしてパターニングされた2重層を用いることにより行われ、前記の2重層は、有機化合物含有絶縁層に形成されたハードマスク層とハードマスク層上に形成されたレジスト層からなる。このプラズマエッチング法は高分子層上に形成されたハードマスクに対して、高い選択性をもつ。プラズマエッチング処理は、有機化合物含有絶縁層に穴を形成し、同時に、選択的にレジスト層を除去する。よって、エッチング後のレジストの剥離をさける。さらに、この有機化合物含有絶縁層は、K値が小さい有機高分子層である。特に、この有機化合物含有絶縁層は、珪素を含まない層である。

30

【0016】

本発明の実施の形態において、混合気体の酸素含有気体は O_2 であり、不活性気体は窒素である。前記の混合気体中の酸素量に対する窒素量の割合は、およそ10:1から2:1、および30:1から1:1、50:1から1:1である。

【0017】

本発明のもう1つの実施の形態において、2段階の異方性エッチング処理を開示する。第1ステップでは、最初、穴が、フッ素を含んだ気体と不活性気体からなる混合気体を用いた異方性プラズマエッチングより形成される。一方、第2ステップにおいては、前記の穴を完成し、同時に選択的にレジストを除去するために、前記の穴が酸素を含んだ気体と不活性気体からなる混合気体を用いた異方性プラズマエッチングより形成される。

40

【0018】

本発明の第3の側面として、基板に形成された有機化合物含有絶縁層に少なくともひとつの穴を形成する方法を開示する。これらの穴は、混合気体を含む反応チャンバー内で前記の絶縁層をプラズマエッチングすることによって形成される。そして前記の混合気体は、 HBr と添加物からなり、前記の添加物は絶縁層の露出部分、すなわち側壁を不活性化化する。そのような添加物の典型的な例は N_2 、 Ar 、 He 、 Xe 、クリプトンのような不活性気体、または、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 N_2O 、 NO_2 、 SO_2 のような酸素含有気体である。しかし、本発明はこれに限らない。有機化合物含有絶縁層は、低いK値を持つ有機高

50

分子層であることが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】 NF_3/O_2 の異なった割合に対して、平坦なS i L K (2) とB C B (1) のアフターグローエッチング速度を表している。

【図2】本発明の実施の形態による、 NF_3 、 O_2 、Heの混合物からなるプラズマ雰囲気中において、 NF_3 の割合に対するB C B (5 0 2 1TM)のエッチング速度を表している。気体流量は全体で115 s c c mであり、チャンパー内の圧力は、1.30 T o r rである。ヘリウムの流量は一定に保たれており、65 s c c mに等しい。 NF_3 と O_2 の流量は相補的に選ばれ、0から50 s c c mの間で変化させた。しかし、 NF_3 と O_2 の合計流量は一定に保たれ、50 s c c mに等しい。図中の NF_3 の割合は、Heを考慮せずに NF_3 の流量と O_2 の流量とを合計したものと比較した場合の NF_3 の相対量である。

【図3】 NF_3 プラズマ中におけるエッチング時間の関数として、S i L KとB C Bの屈折率の変化を表している。

【図4】 SF_6/O_2 の流量の割合を変化させた場合の、R I E条件におけるS i L KとB C Bのエッチング速度を表している。(SF_6/O_2 が0の時、純酸素が窒素中に希釈されていることを示し、 SF_6/O_2 が100の時、純 SF_6 が窒素中に希釈されていることを示す。)

【図5】 SF_6 と N_2 からなる雰囲気気体中において、本発明によるプラズマエッチングを行った後の、有機化合物含有絶縁層(7)、すなわちB C B層上のピアホールのS E M像である。この像は、導電性A l S i C u層(5)上のS i O₂層(8)、残留レジスト(9)、無傷のT i / T i Nバリア層(6)を示している。層(4)は再度T i / T i Nバリア層である。S i O₂層へのアンダーカットは全く観察されない。

【図6】 N_2 と O_2 からなる雰囲気気体中で本発明によるプラズマエッチングを行った後の、有機化合物含有絶縁層(7)、すなわちS I L K層上の、ピアホールのS E M像を示す。この像は、導電性A l S i C u層(5)上のS i O₂層(8)、無傷のT i / T i Nバリア層(6)を示している。S i O₂層へのアンダーカットは全く観察されない。

【図7】 N_2 と O_2 が5 : 1の割合で構成されている雰囲気気体中で本発明によるプラズマエッチングを行った後の、有機化合物含有絶縁層(7)、すなわちS I L K層上のトレンチのS E M像を示す。無傷のS i O₂層が(8)に示されている。S i O₂のアンダーカットは全く観察されない。

【図8】本発明の実施の形態による、特別な内部接続構造、すなわちデュアルダマシン構造を製作するのに必要とされる加工手段の詳細な説明である。

【図9】本発明の実施の形態による2段階のプラズマエッチングが行われた後の、有機化合物含有絶縁層(7)、すなわちS I L K層内のトレンチのS E M像を示している。無傷のS i O₂層が(8)に示されており、S i O₂のアンダーカットは全く観察されない。

【発明を実施するための形態】

【0020】

添付の図を参照して、本発明は、以下に詳細に記述される。当業者は、他にいくつか同様の実施の形態、または、本発明を実施する他の方法を想像することができることは明らかであるが、本発明の精神と範囲は添付の請求項によってのみ制限される。

【0021】

本発明の第1の側面として、基板に形成された有機化合物含有絶縁層に少なくともひとつの穴を形成する方法を開示する。これらの穴は、混合気体の入った反応チャンパー中で前記の絶縁層をプラズマエッチングすることによってエッチング残留物を実質的に堆積させることなく形成され、前記の混合気体はフッ素含有気体と不活性気体からなる。たとえば、この絶縁層は、少なくともひとつの不飽和炭素結合を含む。たとえば、少なくともひとつの不飽和炭素結合を含む絶縁層は、少なくともひとつのフェニル基を含む絶縁層である。典型的な例は、化学式にジビニルシロキサンベンゾシクロブタンを持つ、D o w C h e m i c a l社のC y c l o t e n e 5 0 2 1TMのようなベンゾシクロブタン、F R A R ETM

10

20

30

40

50

IIのようなポリアリルエーテル、S I L KTMのような芳香族炭化水素である。基板は部分的に加工されたものか新品のウェハ、S i、G a A s、G eのような半導体材料の薄い板、ガラス板のような絶縁材料、および伝導性物質である。前記の基板は、パターニングされた伝導層を含むことが可能である。特に、前記の基板が部分的に加工されたウェハや板である場合には、能動、受動素子の少なくともある1つの部分が形成され、これらの素子を内部接続する構造の少なくともある1つの部分が形成されていることが可能である。

【0022】

異方性プラズマエッチングを得るためには、自然に起こるエッチングは無視できるほど小さいが、エッチング反応はイオン衝撃によって効果的に促進されることが好ましい。言い換えると、横方向のエッチング速度は垂直方向のエッチング速度と比較すると無視できるほど小さくあるべきである。特に、穴の側壁、すなわち側壁において少なくとも1つのフェニル基を含む有機元素を含む絶縁物の表面を、プラズマエッチングの間、分子中にフッ素原子を含む混合気体にさらすことにより、これらの側壁はフッ素化され、前記のプラズマエッチングの異方性に都合良い影響を与える。そうすることにより、穴の側壁において、少なくとも1つの不飽和炭素結合からなる、有機化合物含有絶縁層の化学的組成は変化する。特に、フェニル基からなる有機化合物含有絶縁層はそのような不飽和炭素結合を持つ。これらの炭素結合は、プラズマ中や他の活性化されたフッ素からなる雰囲気気体中で生成されるフッ素原子のような反応性の高い粒子に衝突される。前記の活性化されたフッ素は前記のフェニル基中の炭素から水素を分離させることができる。それ故、本方法は、フッ素によって水素の置換にも関わる。さらに、フッ素原子の大きさが小さいために、それらは絶縁層中に容易く拡散する。結果として、フッ素による水素置換は層の表面に限らず、層中にも広がる。フッ素は周期表において、最も電気陰性度が高く、最も分極しにくい元素である。穴の側壁で絶縁層にフッ素が混入すると、絶縁層のフッ素化された部分は分極されにくくなり、化学的抵抗の増大と前記部分のK値の減少を招く。前記部分は表面で始まり、露出時間が経過するにつれて絶縁層中に広がる。特に、その場におけるフッ素化は、結果として、有機化合物含有絶縁層部のフッ素化された部分、すなわち穴の側壁における化学的抵抗の増大を招く。それゆえプラズマエッチングの異方性は増大する。しかし、プラズマエッチングの間、穴の底部、すなわち穴のエッチフロントにおける絶縁層の表面は、フッ素を含む混合気体にさらされる。しかし、側壁とは反対に、穴の底部では、フッ素化が妨げられ、少なくともフッ素効果はイオン衝撃によって無効になる。プラズマエッチングには、反応性イオンエッチング(R I E)だけではなく、プラズマアシストドライエッチングを含む。有機化合物含有絶縁層のプラズマエッチングはエッチマスクとしてパターニングされた2重層を用いて行われ、前記の2重層は、前記の有機化合物含有絶縁層上に形成されたレジストハードマスク層とこのレジストハードマスク層上に形成されたレジスト層からなる。特に、前記のレジストハードマスク層は、酸化シリコン、窒化シリコン、シリコンオキシナイトライド、シリコンカーバイド、シリコンオキシカーバイドである。これにより、レジストハードマスク層のアンダーカットが実質的になく、元のレジストハードマスクの形状が保護されたままで、異方性の大きいプラズマエッチングが行われる。

【0023】

反応チャンバー内の圧力は一般的に1 m T o r rと100 m T o r rの間、1 m T o r rと300 m T o r rの間、1 m T o r rと5 T o r rの間である。設定温度は、通常、-10 と50 の間、-30 と50 の間、-60 と70 の間である。この設定温度は熱源および冷却源で設定された温度である。反応チャンバー内の実際温度はプラズマ条件によるところが大きい。フッ素含有気体の典型的な例は、S F₆、N F₃、C₂F₆、C F₄、C H F₃、C H₃F、C H₂F₂、または、これらの混合物である。不活性気体はヘリウム、アルゴン、窒素、キセノンまたはクリプトンである。好ましい不活性気体は窒素である。前記の混合気体におけるフッ素含有気体の量に対する窒素量の割合が2:1より大きいことがより好ましい。

【0024】

穴がピアホールである場合には、プラズマエッチングが、下部の伝導層、下部のバリア層の表面に、下部層が過剰に除去されない範囲で到達する場合に行われる。この下部の導電性バリア層は、Ti、TiN、Ta、Ta₂N₅、Co、窒化シリコン、シリコンカーバイド、シリコンオキシカーバイド、Pt、W、Al、Cu、または、Al、Cuの合金、その他の低抵抗金属である。

【0025】

例として、BCB（ベンゾシクロブテン）層に穴あけ部分を形成する異方性エッチング処理を開示する。実験条件は以下の通りである。

エッチング装置 高密度プラズマ反応装置（TCP9400）、

プラズマエッチングの混合気体 SF₆とN₂、

チャンバー内のエッチング条件 15mTorr、

TCP電力 700watt、

最低電力 100watt、

ハードマスク層は厚さ250nmのPECVD酸化層である。

レジスト層の厚さ（Sumitomo I-lineレジスト） 1.2μm、

BCB層の厚さ 0.7μm、

下部層 TiN層、

セットポイント温度 20℃。

10

【0026】

これらの条件下で、BCB層は、500nm/minのエッチング速度でエッチングされ、そのエッチング形状は異方性に優れ、ハードマスクのアンダーカットが実質的にない（図5）。さらにレジストハードマスクの形状は無傷に保たれ、TiNの損失は実質的にない。TiN層の表面に到達した時、残留レジスタの厚さはおよそ0.1μmであった。これらのレジスト残留物は、次のエッチング処理により、ウェハ上に存在する他の物質、特にBCBをいためることなく除去される。従って、クリーニング処理は、ウェハ上に存在する他の物質をいためずに残留物を除去するために、希釈したH₂SO₄、あるいは、H₂SO₄の代わりにEKC265やH₂SO₄とEKC265の混合物を用いて行われる。

20

【0027】

このエッチング化学作用で、レジストハードマスクのアンダーカットは、BCB層の少なくともある1つの部分がフッ素化されることによって妨げられる。このフッ素化は、BCB層の側壁を、フッ素を含む雰囲気気体にさらすことによって得られる。前記のフッ素化は、図1、2、3によって明らかに示されているように、前記のBCBの化学的、機械的抵抗を増大させる。

30

【0028】

図1は、フッ素含有気体であるNF₃と、酸素含有気体であるO₂を組成とする混合気体中で、アフターグロー条件下、すなわちイオン衝撃がない状態における、平坦なBCB層（1）とSILK層（2）のエッチング速度を示す。これにより、分子中にフッ素原子を含む純粋なプラズマ中のエッチング速度は、およそゼロであることがわかる。また、この露出が、層のある部分のみに影響を与え、その部分は層の露出表面に始まり、層中に広がることもわかる。前記の、層のフッ素化される部分の厚さは、フッ素原子の密度やフッ素化時間、すなわち露出時間、温度に左右される。この結果は、期待したことが間違いではなかったことを開示する。なぜなら、フッ素化は拡散を制限する工程であるからである。BCB層における前記の部分のフッ素化は、BCB層におけるフッ素化された部分の屈折率と化学組成の変化をもたらす。このことはSILK膜やFlare-II膜に関しても観察される。図2に描写されているように、フッ素化されたBCB膜（3）をO₂/NF₃アフターグロープラズマ中でエッチングするエッチング速度は、O₂/NF₃の割合により、無傷なBCB膜（1）をエッチングするエッチング速度よりも実質的に小さくすることができる。屈折率の変化（図3）もまた、純粋なNF₃のアフターグロー条件下において、BCB層のフッ素化を示している。屈折率の減少は、結果としてK値を減少させる。アフターグロープラズマ中のこれらの観察から、プラズマエッチング処理、すなわちR

40

50

IEにおける横方向のエッチングは、正しい化学的手段を選択することによって制御することができるということが結論づけられる。しかし、RIEにおける縦方向のエッチング速度は、アフターグローと比較して大きい。なぜなら、イオン衝撃によって、表面にエネルギーがさらに与えられるからである。SF₆/N₂化学作用のために、RIEで得られる縦方向のエッチング速度は、図4に示される。図より、酸素を含まないエッチング条件下の作用が、横方向ではエッチング速度が実質的にゼロでありながら、縦方向では、十分なエッチング速度をもたらすことがわかる。

【0029】

本発明の第2の側面として、基板に形成された有機化合物含有絶縁層に少なくともひとつの穴を形成する方法を開示する。これらの穴は、混合気体の入った反応チャンバー内で前記の絶縁層をプラズマエッチングすることによって形成される。前記の混合気体は、酸素含有気体と不活性気体からなる。たとえば、この有機化合物含有絶縁層はK値が小さい高分子である。特に、この有機化合物をふくむ絶縁層はケイ素を含まない高分子層である。典型的な例は、たとえばFRARETMIIのようなポリアリルエーテル、SILKTMのような芳香族炭化水素である。異方性プラズマエッチングを得るためには、自然に起こるエッチングは限られる、または、無視できるほど小さいが、エッチング反応はイオン衝撃によって効果的に促進されることが好ましい。言い換えれば、横方向のエッチング速度は、縦方向エッチング速度と比較して、無視できるほど小さくあるべきである。図1から推測されるように、アフターグロー条件下、すなわちイオン衝撃がない状態における、平坦なSILKTM層(2)と平坦なBCB層(1)の自然に起こるエッチングのエッチング速度は、分速100nm以下であるけれども、これはあまりにも大きく、このような純粋な酸素雰囲気を作ることは、異方性プラズマエッチングには適していない。しかし、適当な量の不活性気体を導入することによって、自然に起こるエッチングのエッチング速度は、実質的にゼロまで減少する。本発明によると、有機化合物含有絶縁層のプラズマエッチングは、マスクとしてパターンニングされた2重層を用いて行われ、前記の2重層は、前記の有機化合物上に形成されるレジストハードマスク層と前記のレジストハードマスク層上に形成されるレジスト層で構成される。プラズマエッチング法は、高分子層上に形成されたハードマスクに対して優れた選択性をもつ。特に前記のハードマスク層は、酸化シリコン、窒化シリコン、シリコンオキシナイトライド、シリコンカーバイド、シリコンオキシカーバイドである。プラズマエッチング製法は有機化合物含有絶縁層に穴を形成し、同時にレジスト層を除去する。故に、エッチング後のレジストの剥離を避けることができる。そうすることによって、レジストハードマスク層のアンダーカットが実質的になく、元のレジストハードマスクの形状が保護されたままで、異方性の大きいプラズマエッチングが行われる。好ましくは(図7)、穴の側壁は、わずかに正に傾斜したものである。穴を金属で埋設するなど、その後のステップにおいてより優れた出来映えと信頼性を生み出す。

【0030】

反応チャンバー内における圧力は、普通、1mTorrから100mTorrの間、または、1mTorrから300mTorrの間、1mTorrから5Torrの間である。設定温度は、通常、-10と50の間、-30と50の間、-60と70の間である。この設定温度は熱源および冷源上で設定された温度である。反応チャンバー内の実際温度はプラズマ条件によるところが大きい。分子に酸素気体を含む気体はO₂が好ましいが、本発明においてはこれに限らない。不活性気体はヘリウム、アルゴン、窒素、キセノンまたはクリプトンである。好ましい不活性気体は窒素である。より好ましくは、前記の混合気体中において、酸素の量に対する前記の混合気体中の窒素量の割合が10:1から2:1の間、および30:1から1:1の間であることである。

【0031】

穴がビアホールである場合には、プラズマエッチングが、下部の伝導層、下部のバリア層の表面に、下部層が過剰に除去されない範囲で到達する場合に行われる。この下部の導電性バリア層は、Ti、TiN、Ta、Ta₂N₅、Co、窒化シリコン、シリコンカーバイド、シリコンオキシカーバイド、Pt、W、Al、Cu、または、Al、Cuの合金、そ

の他の低抵抗金属である。

【0032】

本発明の実施の形態において、実験の例として、ケイ素を含まない高分子層、すなわちSILK層上の異方性エッチング処理を開示する。

実験条件は以下の通りである。

エッチング装置 高密度プラズマ反応装置 (TCP9100)、

プラズマエッチングの混合気体 O_2 と N_2 、

チャンパー内のエッチング条件 5 m Torr

TCP電力 400 watt、

最低電力 200 watt、

ハードマスク層は厚さ250 nmのPECVD酸化層である。

レジスト層の厚さ (Sumitomo I-line) 1.2 μ m、

SILK層の厚さ 0.7 μ m、

下部層 TiN層、

セットポイント温度 20 。

10

【0033】

これらの条件下で、SILK層は500 nm/minのエッチング速度でエッチングされ、異方性の大きいエッチング形状とハードマスクのアンダーカットが実質的にないビアホールができた。さらに、ハードマスクの形状は無傷のままで、TiNの損傷も実質的になかった。TiNの表面に到達した時には、レジスト層は全部除去された。それから、ウェハ上に存在する他の物質をいためないで残留物を除去するために、 H_2SO_4 を用いて、クリーニング処理が行われた。あるいは、 H_2SO_4 の代わりにEK C 265や H_2SO_4 とEK C 265の混合物、EK C 265やSPM溶剤が用いることも可能である。

20

【0034】

本発明のもう1つの実施の形態において、分子中に酸素を含む気体と不活性気体からなる混合気体を流入した反応チャンパー中における、有機化合物含有絶縁層の異方性プラズマエッチング処理に先立って、前記の穴の第1部分が、最初の混合気体を流入した前記の反応チャンパー内で前記の絶縁層をプラズマエッチングすることにより形成される。前記の最初の混合気体は、フッ素含有気体と不活性気体からなる。実際に、2段階の異方性エッチング工程が開示する (図9)。第1処理において、穴の第1部分が、フッ素含有気体と不活性気体からなる混合気体を用いて異方性プラズマエッチングをすることにより、形成される。一方、第2処理では、前記の穴の第2部分が、酸素含有気体と不活性気体からなる混合気体を用いて異方性プラズマエッチングをすることにより形成され、よって、前記の穴が完成し、同時にレジストが選択的に除去される。この2段階のエッチング処理によって形成された穴は、わずかに正に傾斜した側壁をもつ。例 (図8) として、特別なデュアルダマシン法が述べられている。このような構造を形成する間、本発明の方法が利用される。しかし本発明が、この特別な構造に限られることがないのは明らかであり、本発明はどんなアイソレーションにも、穴が形成される有機化合物含有絶縁層からなるどんな内部接続構造にも応用されうる。

30

【0035】

例 (図8) によると、第1番目の誘電層 (12)、すなわちフェニル基を含む有機高分子層が、パターンニングされた伝導層 (10) を含んだ基板上 (11) に形成される。前記の伝導層は一層、または、組み合わさった伝導層がバリア層である。このような高分子の例は、ベンゾシクロブテン、すなわち、Cyclotene 5021TMとして商用的に利用されるベンゾシクロブテン (BCB)、FRARETM IIのようなポリアリレンエーテル、SILKTMのような芳香族炭化水素、ポリイミドである。

40

【0036】

第1番目のハードマスク層 (13)、すなわち酸化シリコン、窒化シリコン、シリコンオキシナイトライド、SiC層が有機高分子層上に形成される。そして、パターンニングされたレジスト層 (14) がその上に形成される (図8、ステップa)。さらに、前記の第

50

1 番目のハードマスク層は、マスクとして前記のパターニングされたレジスト層を用いてパターニングされ（図 6、ステップ b）、前記の第 2 番目のレジスト層が除去される。

【0037】

第 2 番目の誘電層、すなわち、少なくとも 1 つのフェニル基を有する有機化合物含有絶縁層（15）がパターニングされた第 1 番目のハードマスク層上に形成される（ステップ c）。パターニングされた 2 重層（16）が、第 2 番目の誘電層上に形成される（ステップ d）。この 2 重層は、第 2 番目の誘電層上に形成された第 2 番目のハードマスク層と前記の第 2 番目のハードマスク層に形成された第 2 番目のレジスト層からなる。

【0038】

第 1 番目と第 2 番目の誘電層が、本発明の異方性プラズマエッチング法によってエッチングされる。それは、少なくとも 2 つの可能性が考えられる。

10

【0039】

第 1 の可能性として、穴の第 1 部分が、フッ素含有気体と不活性気体からなる混合気体中で、第 2 番目の誘電層をプラズマエッチングすることによって形成される。エッチマスクとしてパターニングされた 2 重層を用いている。結果として、トレンチの第 1 部分とビアホール第 1 部分が形成される。この場合には、第 1 番目のハードマスク層は、エッチストップ層として必ずしも必要な機能ではない。第 2 番目のレジスト層の厚さは、エッチング時間と一致するように選択される。このエッチング時間は、第 1 番目の時間が決められたエッチングが止まった時に、いまだ少量のレジストが残されており、前記の最初のハードマスク層に到達していないように選ばれる。その後、前記の第 2 番目の誘電層におけるエッチングが、分子に酸素原子を含む気体と不活性気体からなる混合気体中でプラズマエッチングすることによって続けられる。この第 2 番目のエッチングは前記の第 1 番目と第 2 番目のハードマスク層に対して選択的であり、それ故、第 1 番目の誘電層中のトレンチからの拡大を防ぐ（ステップ e）。第 1 番目の誘電層は、ビアホールを形成する、すなわち下部の伝導層の表面を露出させるためにマスクとしてパターニングされた第 1 番目のハードマスク層を用いて、酸素含有気体と不活性気体からなる混合気体中でエッチングされる（ステップ e）。

20

【0040】

第 2 の可能性として、穴が、分子に酸素原子を含む気体と不活性気体からなる混合気体中で前記の 2 番目の誘電層をプラズマエッチングすることによって形成される。エッチングマスクとして、パターニングされた 2 重層を用いている。このエッチングは、前記の第 1 番目と第 2 番目のハードマスクに対して選択的であり、故に、第 1 番目の誘電層中のトレンチからの拡大を防ぐ（ステップ e）。第 1 番目の誘電層は、ビアホールを形成する、すなわち下部の伝導層の表面を露出させるためにマスクとしてパターニングされた第 1 番目のハードマスク層を用いて、酸素含有気体と不活性気体からなる混合気体中でエッチングされる（ステップ e）。第 1 番目と第 2 番目の誘電層のエッチングは 1 つ、または、2 つの連続したエッチングステップを用いて行われる。

30

【0041】

2 つの可能性とも、2 番目のレジスト層を完全に、選択的に除去するという共通の利点を持っている。

40

【0042】

その後、前記の第 2 番目のハードマスク層が除去される場合（図 8 のステップ e）とそうでない場合がある。

【0043】

伝導層、たとえば、Al、Cu、Ag、Pt、Co、Ti、Ni、Au の純金属か合金、または、伝導層（18）とバリア層（17）の組み合わせ、たとえば、Ti コーティング層、Co コーティング層、Ni コーティング層、Ta コーティング層が堆積され（ステップ f とステップ g）、第 1 番目と第 2 番目の誘電層中のビアホールと、第 2 番目の誘電層のトレンチを埋設する。

【0044】

50

本発明の第3の側面として、基板に形成された有機化合物含有絶縁層に少なくともひとつの穴を形成する方法を開示する。これらの穴は、混合気体の流入した反応チャンバー中で前記の絶縁層をプラズマエッチングすることによって形成される。前記の混合気体は、HBrと添加物からなる。前記の添加物は絶縁層の露出した部分、言い換えれば側壁を不活性化する。このような添加物の典型的な例は、 N_2 、Ar、He、Xe、クリプトンのような不活性気体、または、 O_2 、CO、 CO_2 、 N_2O 、 NO_2 、 SO_2 のような酸素含有気体である。しかし、本発明はこれに限らない。実際、多種の添加物が、エッチング速度を増したり、ことによると正に傾斜した形状が得られる側壁の不活性化を追加するために使用される。本発明の実施の形態において、前記の混合気体は、エッチング速度を増すためにフッ素含有気体から構成されるが、流入気体のつりあいをとることで、選択性は保たれ、形状はほとんど変化しない。

10

【0045】

本発明のもうひとつの実施の形態において、前記の混合気体は、エッチング速度を増すために塩素含有気体から構成されるが、流入気体のつりあいをとることで、形状はほとんど変化せず、選択性はわずかに低下する。

【0046】

有機化合物含有絶縁層が、エッチングマスクとして、パターニングされたハードマスク層とパターニングされたレジスト層の組み合わせを用いて、プラズマエッチングされる。有機化合物含有絶縁層は高分子層であり、低誘電率を持つことが好ましい。特にケイ素を含まない高分子層が使用される。チャンバー内の圧力は、通常、1mTorrと50mTorrの間、1mTorrと5Torrの間である。そうすることによって、ハードマスク層のアンダーカットが実質的になく、元のレジストハードマスクの形状が保護されたままでハードマスクに対する選択性の高い、異方性の大きいプラズマエッチングが行われる。さらにこの場合、前記の穴はビアホールであり、この異方性の大きいエッチングは下部の伝導層、または、バリア層に対して選択的である。

20

【0047】

特に、ケイ素を含む有機化合物に対して、HBrはエッチング速度の増大に寄与する。 $SiBr$ のエッチング生成物をつくり、それが、イオン衝撃によって蒸発させられるのである。同時に、横方向のエッチングは、 $Si_xBr_yO_z$ 不活性化層の形成によって、実質的に抑制される。なおx、y、zは正の整数である。Cもまた、これらの不活性化層と結合する。これらの不活性化層は、イオン衝撃にさらされない限り、安定している。特に、ビアホール、トレンチホールの側壁は、このようなイオン衝撃にさらされない。プラズマエッチング処理は、ハードマスクに対する選択性がとても大きく、エッチング処理の間、ハードマスクの厚さと外形が保護されたままで、レジスト層が除去される。結果として、この処理により、ビアホール、トレンチの形成に使用されるハードマスクがずっと薄くてすむ。ハードマスクと下部の伝導層の両方に対する選択性は、イオンエネルギーを制御することによって得られる。

30

【0048】

ケイ素を含まない高分子に対して、このプラズマエッチング処理は外形を改善する。なぜなら、横方向のエッチング速度が制限されるからである。これにより、必要であれば、エッチングをさらに何度も繰り返すことができる。プラズマエッチング処理はハードマスクに対して、とても大きい選択性をもち、エッチング処理の間、ハードマスクの厚さと外形が保護されたままで、レジスト層が除去される。結果として、この処理により、ビアホール、トレンチの形成に使用されるハードマスクがずっと薄くてすむ。ハードマスクと下部の伝導層の両方に対する選択性は、イオンエネルギーを制御することによって得られる。

40

【符号の説明】

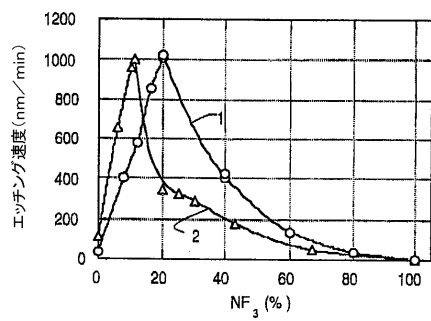
【0049】

4、6 Ti/TiNバリア層、 5 AlSiCu層、 7 有機化合物含有絶縁層、 8 SiO_2 層、 9 残留レジスト、 10、18 伝導層、 11

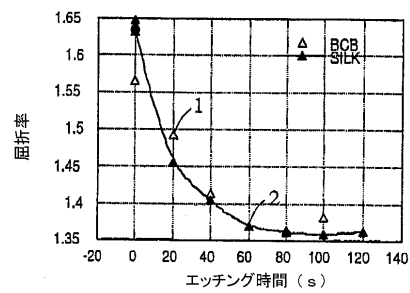
50

基板、 1 2、 1 5 誘電層、 1 3 ハードマスク
 1 4 レジスト、 1 6 2重層、 1 7 バリア層

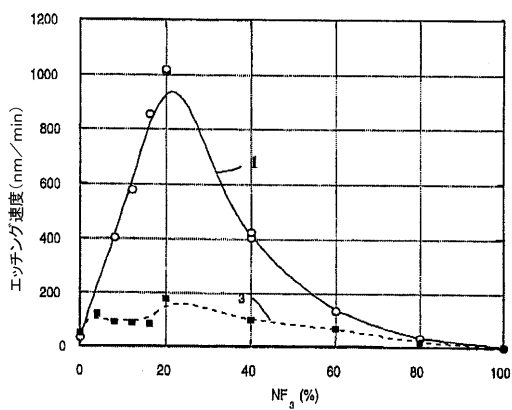
【図 1】



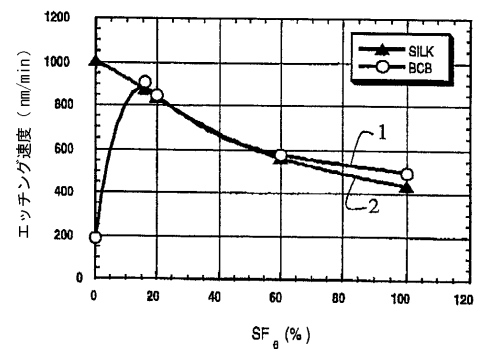
【図 3】



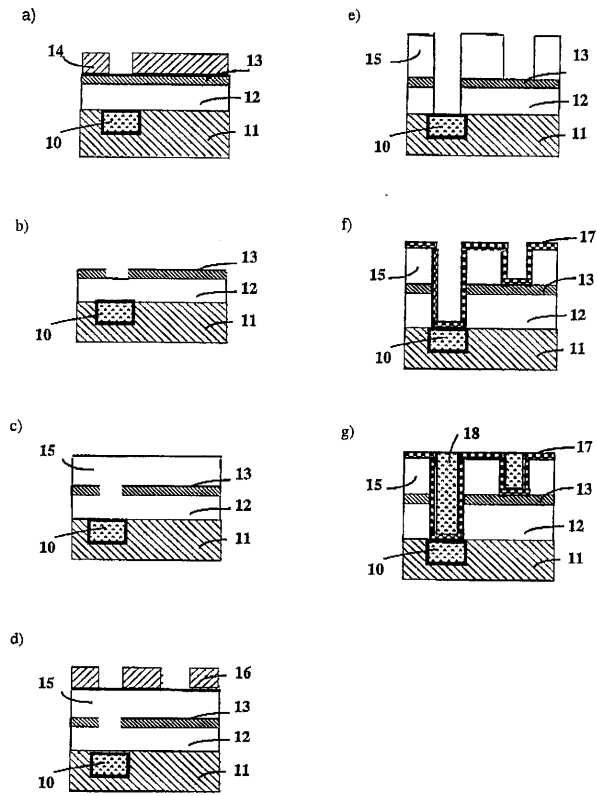
【図 2】



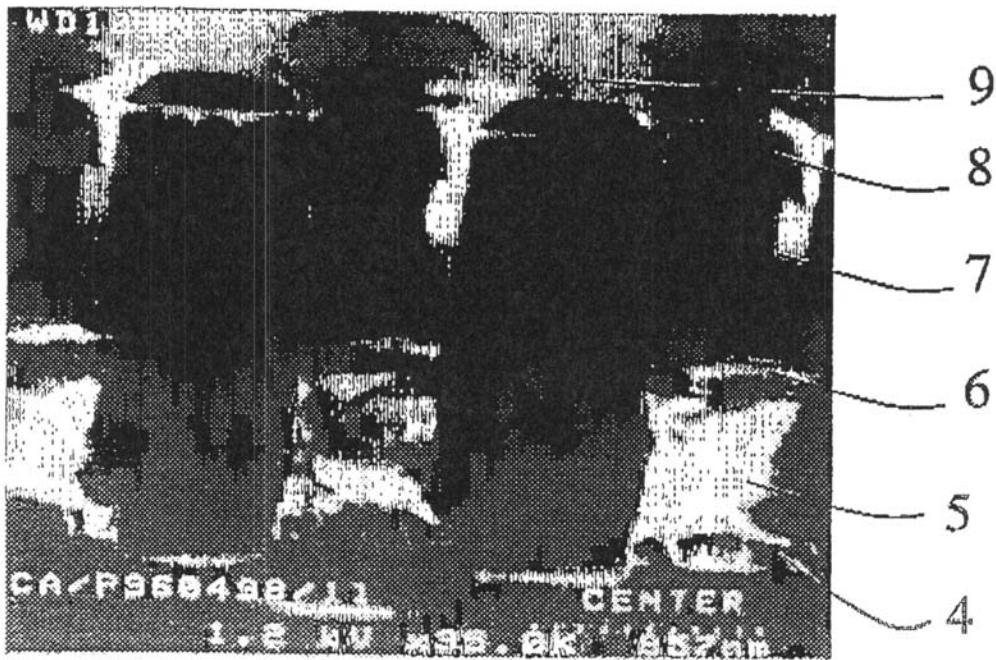
【図 4】



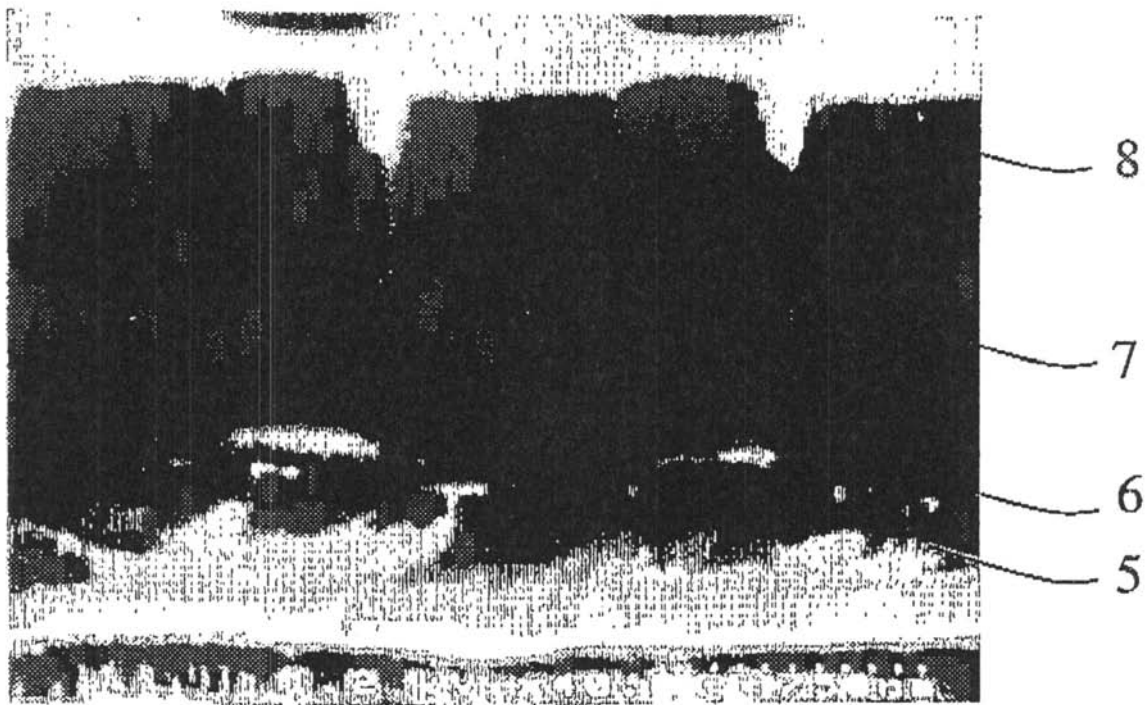
【 図 8 】



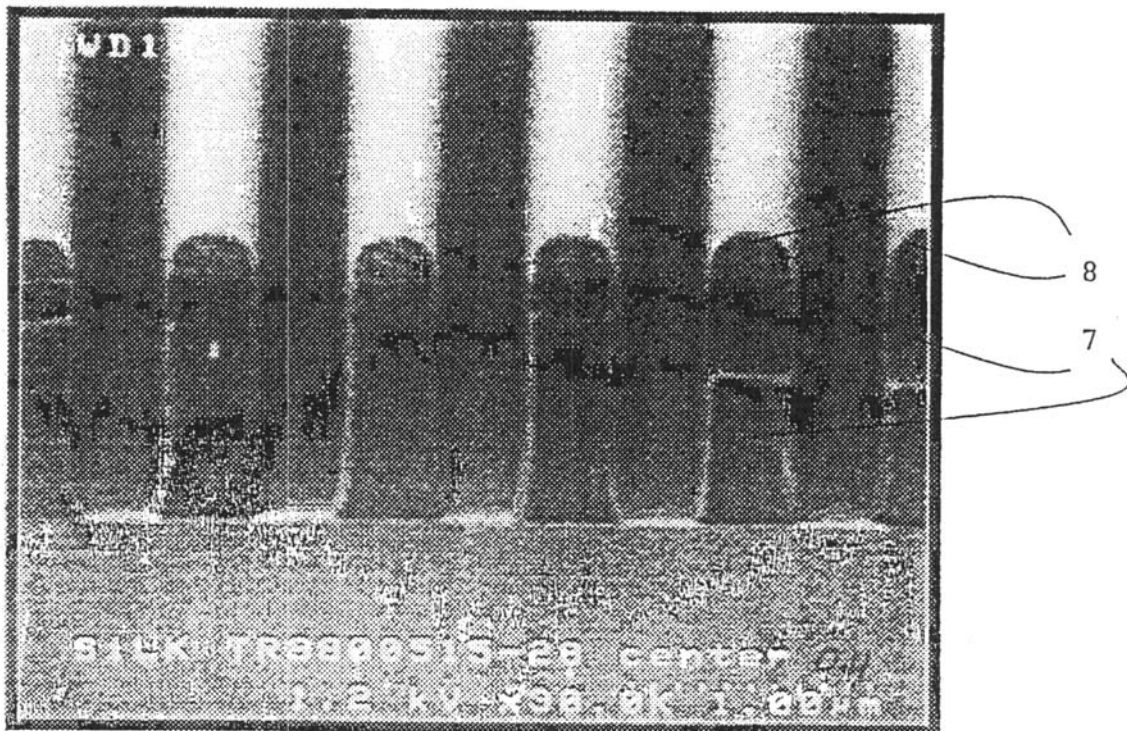
【 図 5 】



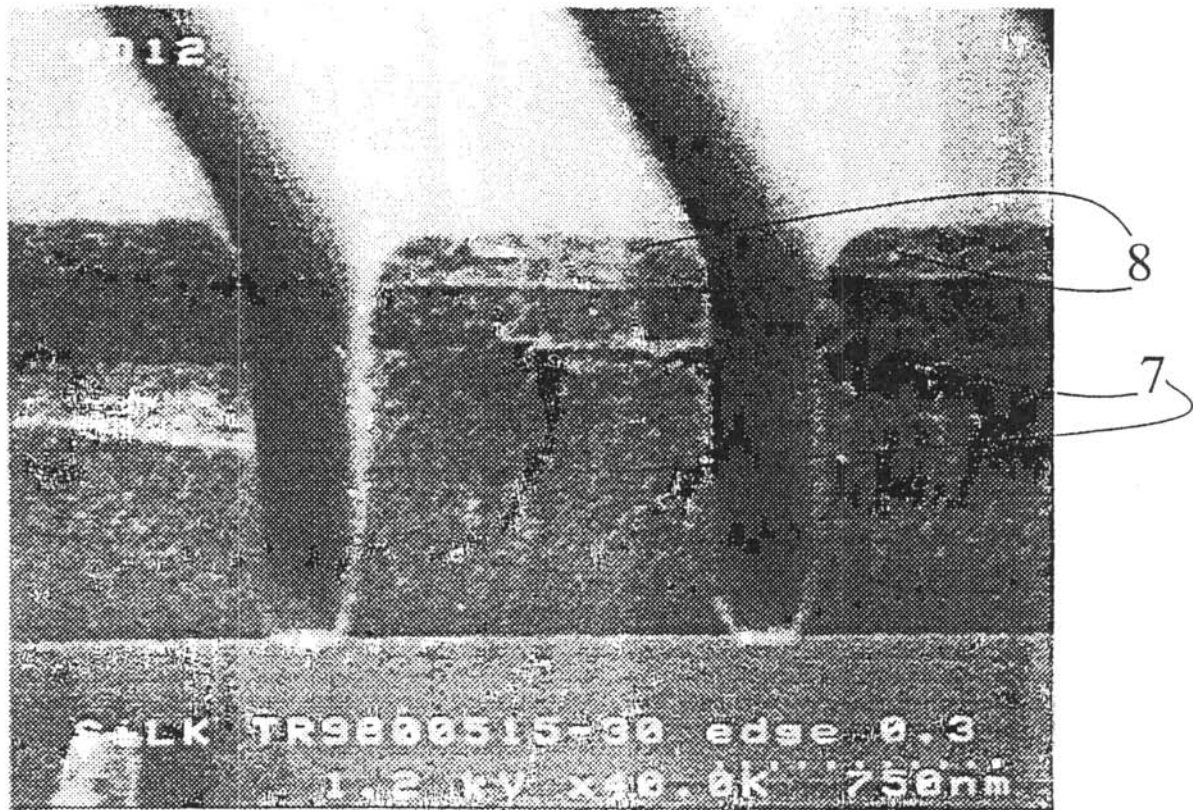
【図 6】



【図 7】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 セルジェ・ファンヘーレメールスフ

ベルギー、ペー - 3 0 0 1 ルーヴァン、カペルベルフ 5 6 番

(72)発明者 ミハイル・ロディオノヴィッチ・バクラノフ

ベルギー、ペー - 3 0 0 0 ルーヴァン、エル・ファンデルフェレンラーン 1 6 / 8 番

F ターム(参考) 5F004 AA02 AA09 DA00 DA23 DA25 DA26 DA28 DB23 EA06 EB01
EB05
5F033 HH07 HH08 HH11 HH13 HH14 HH15 HH18 HH21 JJ01 JJ07
JJ08 JJ11 JJ13 JJ14 JJ15 JJ18 JJ21 KK07 KK08 KK09
KK11 KK12 KK15 KK18 KK19 KK21 KK32 KK33 MM02 MM12
MM13 NN06 NN07 QQ09 QQ12 QQ15 QQ16 QQ21 QQ28 QQ29
QQ37 RR01 RR04 RR06 RR08 RR21 WW04 XX03 XX24