

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7668292号
(P7668292)

(45)発行日 令和7年4月24日(2025.4.24)

(24)登録日 令和7年4月16日(2025.4.16)

(51)国際特許分類	F I			
H 0 1 L 21/314 (2006.01)	H 0 1 L	21/314	A	
H 0 1 L 21/3065(2006.01)	H 0 1 L	21/302	1 0 5 A	
C 2 3 C 16/26 (2006.01)	C 2 3 C	16/26		
H 0 5 H 1/46 (2006.01)	H 0 5 H	1/46	M	
H 0 1 L 21/205 (2006.01)	H 0 1 L	21/205		
請求項の数 19 (全33頁)				

(21)出願番号	特願2022-566325(P2022-566325)	(73)特許権者	592010081 ラム リサーチ コーポレーション L A M R E S E A R C H C O R P O R A T I O N アメリカ合衆国, カリフォルニア 9 4 5 3 8 , フレモント, クッシング パー クウェイ 4 6 5 0
(86)(22)出願日	令和3年4月22日(2021.4.22)	(74)代理人	110000028 弁理士法人明成国際特許事務所
(65)公表番号	特表2023-524253(P2023-524253 A)	(72)発明者	リグズビー・ダニエラ・アンジョス アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 5 3 8 フレモント, クッシング・パー クウェイ, 4 6 5 0
(43)公表日	令和5年6月9日(2023.6.9)	(72)発明者	ブセンコヴィラカム・ラゲシュ アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4
(86)国際出願番号	PCT/US2021/028588		最終頁に続く
(87)国際公開番号	WO2021/225790		
(87)国際公開日	令和3年11月11日(2021.11.11)		
審査請求日	令和6年4月11日(2024.4.11)		
(31)優先権主張番号	63/020,370		
(32)優先日	令和2年5月5日(2020.5.5)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

(54)【発明の名称】 ハードマスクの選択性改善のための不活性ガス注入

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アモルファスカーボンハードマスクを調製する方法であって、
 (i) プラズマ蒸着チャンバにおいて、蒸着温度で基板上にアモルファスカーボン材料を蒸着させることと、
 (i i) 前記プラズマ蒸着チャンバにおいて、前記蒸着温度よりも高い上昇した処理温度で前記アモルファスカーボン材料を不活性ガスプラズマに曝露することと、
 (i i i) 操作 (i) 及び操作 (i i) を繰り返して、アモルファスカーボンハードマスクの所望の厚さを達成することと、を含む、方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、
 前記不活性ガスプラズマは、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、若しくはキセノンのイオン及びノ又はラジカルを含む、方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法であって、
 前記上昇した処理温度は、前記蒸着温度から 1 0 % ~ 5 5 0 % の増加率だけ前記蒸着温度よりも高い、方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法であって、
 前記アモルファスカーボン材料は、前記不活性ガスプラズマ及び前記上昇した処理温度

への曝露前に、少なくとも2.0原子%の水素含有量を有する、方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法であって、

前記アモルファスカーボン材料を前記不活性ガスプラズマ及び前記上昇した処理温度に曝露することは、前記水素含有量を少なくとも5原子%だけ低減させる、方法。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の方法であって、

前記アモルファスカーボン材料を前記不活性ガスプラズマ及び前記上昇した処理温度に曝露することは、前記アモルファスカーボンハードマスクのエッチング耐性を増加させる、方法。

10

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法であって、

前記アモルファスカーボン材料を前記不活性ガスプラズマ及び前記上昇した処理温度に曝露することは、前記アモルファスカーボン材料の s p³カーボン結合を低減させる、方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法であって、

前記アモルファスカーボン材料を前記不活性ガスプラズマ及び前記上昇した処理温度に曝露することは、前記アモルファスカーボン材料の元の硬度の±20%以内の硬度を維持し、前記アモルファスカーボン材料の元のヤング率の±20%以内のヤング率を維持する、方法。

20

【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法であって、

前記アモルファスカーボンハードマスクの硬度は、1.0 G P a ~ 2.0 G P a であり、前記アモルファスカーボンハードマスクのヤング率は、1.20 G P a ~ 1.80 G P a である、方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法であって、

前記アモルファスカーボンハードマスクは、2.0 原子%以下の水素含有量を有する、方法。

30

【請求項 11】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法であって、

前記アモルファスカーボンハードマスクは、少なくとも0.1 原子%のドーパント濃度の不活性ガスをドーブしている、方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法であって、

(i v) 前記アモルファスカーボン材料をパターニングして、前記アモルファスカーボンハードマスクを形成することと、

(v) プラズマベースのエッチング剤を使用して前記アモルファスカーボンハードマスクの下方に位置付けられた1つ以上の下層をエッチングすることと、を更に含む、方法。

40

【請求項 13】

請求項 12 に記載の方法であって、

前記1つ以上の下層は、酸化物と窒化物との交互層、又は酸化物とポリシリコンとの交互層を含む、方法。

【請求項 14】

アモルファスカーボンハードマスクであって、

2.0 原子%以下の水素含有量と、
2.5 %以下の s p³カーボン結合の量と、
1.20 G P a ~ 1.80 G P a のヤング率と、
1.0 G P a ~ 2.0 G P a の硬度と、を備え、

50

(i) プラズマ蒸着チャンバにおいて、蒸着温度で基板上にアモルファスカーボン材料を蒸着させることと、

(i i) 前記プラズマ蒸着チャンバにおいて、前記蒸着温度よりも高い上昇した処理温度で前記アモルファスカーボン材料を不活性ガスプラズマに曝露することと、

(i i i) 操作 (i) 及び操作 (i i) を繰り返して、所望の厚さを達成することと、
 によって形成される、アモルファスカーボンハードマスク。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 に記載のアモルファスカーボンハードマスクであって、
 不活性ガス種を更に含み、前記不活性ガス種のドーパント濃度は、少なくとも 0 . 1 原子%である、アモルファスカーボンハードマスク。

10

【請求項 1 6】

請求項 1 5 に記載のアモルファスカーボンハードマスクであって、
 前記不活性ガス種は、アルゴンを含む、アモルファスカーボンハードマスク。

【請求項 1 7】

請求項 1 4 に記載のアモルファスカーボンハードマスクであって、
 前記上昇した処理温度は、前記蒸着温度から 1 0 % ~ 5 5 0 % の増加率だけ前記蒸着温度よりも高い、アモルファスカーボンハードマスク。

【請求項 1 8】

プラズマ蒸着装置であって、
 処理チャンバと、
 前記処理チャンバにおいて基板を支持するための基板支持体であって、前記基板支持体は、加熱されバイアスされるように構成されている、基板支持体と、
 コントローラであって、

20

(i) 前記処理チャンバにおいて、蒸着温度で前記基板上にアモルファスカーボン材料を蒸着させることと、

(i i) 前記処理チャンバにおいて、前記蒸着温度よりも高い上昇した処理温度で前記アモルファスカーボン材料を不活性ガスプラズマに曝露することと、

(i i i) 操作 (i) 及び操作 (i i) を繰り返して、アモルファスカーボンハードマスクの所望の厚さを達成することと、という操作を実施するための命令で構成されている、コントローラと、を備える、プラズマ蒸着装置。

30

【請求項 1 9】

請求項 1 8 に記載の装置であって、
 前記上昇した処理温度は、前記蒸着温度から 1 0 % ~ 5 5 0 % の増加率だけ前記蒸着温度よりも高い、装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

参照による援用：

P C T 申請書は、本出願の一部として本明細書と同時に提出される。同時に提出された P C T 申請書に特定されるように、本出願が利益又は優先権を主張する各出願は、その全体が全ての目的のために参照により本明細書に組み込まれる。

40

【0 0 0 2】

本明細書の実装形態は、半導体デバイスのためのハードマスク材料を形成する方法に関し、特に、アモルファスカーボンハードマスクの選択性を改善するためのアモルファスカーボンの処理に関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

半導体作製プロセスには、メモリ及び論理デバイスの作製を伴うことができる。例としては、三次元 N A N D 及び D R A M (ダイナミックランダムアクセスメモリ) 用途、並びにミドルエンドオンライン (M E O L) 及びバックエンドオンライン (B E O L) プロセ

50

スの論理用途が挙げられる。メモリ及び論理デバイスの作製には、多くの場合、複数層の材料を含んでもよい基板の特徴をエッチングすることを伴う。デバイス寸法が小さくなるにつれて、複数層の材料を通じて特徴をエッチングすることがより困難になる。

【0004】

半導体デバイスの垂直パターンを作成するために、リソグラフィパターンニングでは犠牲層としてマスクが必要となる。垂直パターンは、多くの場合、プラズマベースのエッチングプロセスによって作成される。半導体デバイスのアスペクト比が増加するにつれて、マスクは、プラズマベースのエッチングプロセスに抵抗するための、より高いエッチング選択性を必要とする。ハードマスクは、一般に、より深いパターンニングのために、従来の有機ソフトマスクよりもプラズマ反応ガスに対するエッチング耐性に優れている。ハードマスクの重要な特性としては、エッチング耐性、圧縮応力、機械的特性、及び除去性が挙げられてもよい。アモルファスカーボンハートマスクは、特に高アスペクト比のパターンニングのためのハードマスクの有望材料である。アモルファスカーボンハードマスクは、アッシング可能なハードマスク(AHM)の一例である。

10

【0005】

本明細書に提供される背景は、一般に本開示の文脈を提示するためのものである。現在記載されている発明者の研究は、出願時に別の形で先行技術としての資格を有しない明細書の態様と同様に、本背景技術に記載される範囲で、明示又は黙示を問わず本開示に対する先行技術として認めるものではない。

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本明細書に提供されるのは、アモルファスカーボンハードマスクを調製する方法である。本方法は、(i)プラズマ蒸着チャンバにおいて、蒸着温度で基板上にアモルファスカーボン材料を蒸着させることと、(ii)プラズマ蒸着チャンバにおいて、蒸着温度よりも高い上昇した処理温度でアモルファスカーボン材料を不活性ガスプラズマに曝露することと、(iii)操作(i)及び(ii)を繰り返して、アモルファスカーボンハードマスクの所望の厚さを達成することと、を含む。

【0007】

いくつかの実装形態では、不活性ガスプラズマは、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、若しくはキセノンのイオン及び/又はラジカルを含む。いくつかの実装形態では、上昇した処理温度は、蒸着温度から約10%~約550%の増加率だけ蒸着温度よりも高い。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン材料は、不活性ガスプラズマ及び上昇した処理温度への曝露前に、少なくとも約20原子%の水素含有量を有する。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン材料を不活性ガスプラズマ及び上昇した処理温度に曝露することにより、水素含有量が少なくとも約5原子%だけ低減する。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン材料を不活性ガスプラズマ及び上昇した処理温度に曝露することにより、アモルファスカーボンハードマスクのエッチング耐性が増加する。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン材料を不活性ガスプラズマ及び上昇した処理温度に曝露することにより、アモルファスカーボン材料のsp³カーボン結合が低減する。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン材料を不活性ガスプラズマ及び上昇した処理温度に曝露することにより、アモルファスカーボン材料の元の硬度の±20%以内の硬度を維持し、アモルファスカーボン材料の元のヤング率の±20%以内のヤング率を維持する。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボンハードマスクは、約20原子%以下の水素含有量を有する。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボンハードマスクは、少なくとも約0.1原子%のドーパント濃度の不活性ガスをドーブしている。いくつかの実装形態では、本方法は、(iv)アモルファスカーボン材料をパターンニングして、アモルファスカーボンハードマスクを形成することと、(v)プラズマベースのエッチング剤を使用して、アモルファスカーボンハードマスクの下方に位置付けられた1つ以上の下層をエッチングすることと、を更に含む。

30

40

50

【 0 0 0 8 】

別の態様は、アモルファスカーボンハードマスクを含む。アモルファスカーボンハードマスクは、約 20 原子% 以下の水素含有量、約 25 % 以下の s p³ カーボン結合の量、約 120 GPa ~ 約 180 GPa のヤング率、及び約 10 GPa ~ 約 20 GPa の硬度を含む。

【 0 0 0 9 】

いくつかの実装形態では、アモルファスカーボンハードマスクは、不活性ガス種を更に含み、不活性ガス種のドーパント濃度は、少なくとも約 0.1 原子% である。いくつかの実装形態では、不活性ガス種は、アルゴンを含む。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボンハードマスクは、(i) プラズマ蒸着チャンバにおいて、蒸着温度で基板上にアモルファスカーボン材料を蒸着させることと、(i i) プラズマ蒸着チャンバにおいて、蒸着温度よりも高い上昇した処理温度でアモルファスカーボン材料を不活性ガスプラズマに曝露することと、(i i i) 操作 (i) 及び (i i) を繰り返して、所望の厚さを達成することと、によって形成される。

10

【 0 0 1 0 】

別の態様は、プラズマ蒸着装置を含む。プラズマ蒸着装置は、処理チャンバと、処理チャンバ内に基板を支持するための基板支持体であって、基板支持体は、加熱及びバイアスされるように構成されている、基板支持体と、(i) 処理チャンバにおいて、蒸着温度で基板上にアモルファスカーボン材料を蒸着させることと、(i i) 処理チャンバにおいて、蒸着温度よりも高い上昇した処理温度でアモルファスカーボン材料を不活性ガスプラズマに曝露することと、(i i i) 操作 (i) 及び (i i) を繰り返して、アモルファスカーボンハードマスクの所望の厚さを達成することと、という操作を実施するための命令で構成されたコントローラと、を含む。

20

【 0 0 1 1 】

いくつかの実装形態では、上昇した処理温度は、蒸着温度から約 10 % ~ 約 550 % の増加率だけ蒸着温度よりも高い。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン材料は、不活性ガスプラズマ及び上昇した処理温度への曝露前に、少なくとも約 20 原子% の水素含有量を有する。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボンハードマスクは、約 20 原子% 以下の水素含有量を有する。

【 0 0 1 2 】

これら及び他の態様は、図面を参照して以下に更に説明される。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 3 】

【 図 1 A 】 図 1 A は、材料の交互層の上に形成されたアモルファスカーボンハードマスクを有する部分的に作製された半導体デバイスの一例の断面概略図である。

【 0 0 1 4 】

【 図 1 B 】 図 1 B は、図 1 A の部分的に作製された半導体デバイスの、材料の交互層を通してプラズマエッチングを実施した後の断面概略図である。

【 0 0 1 5 】

【 図 2 】 図 2 は、いくつかの実装形態による、アモルファスカーボンハードマスクを調製する例示的な方法のフロー図を示す。

40

【 0 0 1 6 】

【 図 3 A 】 図 3 A ~ 図 3 D は、いくつかの実装形態による、アモルファスカーボンハードマスクを調製する例示的なプロセスフローにおける様々な段階の断面概略図を示す。

【 図 3 B 】 図 3 A ~ 図 3 D は、いくつかの実装形態による、アモルファスカーボンハードマスクを調製する例示的なプロセスフローにおける様々な段階の断面概略図を示す。

【 図 3 C 】 図 3 A ~ 図 3 D は、いくつかの実装形態による、アモルファスカーボンハードマスクを調製する例示的なプロセスフローにおける様々な段階の断面概略図を示す。

【 図 3 D 】 図 3 A ~ 図 3 D は、いくつかの実装形態による、アモルファスカーボンハードマスクを調製する例示的なプロセスフローにおける様々な段階の断面概略図を示す。

50

【 0 0 1 7 】

【 図 4 】 図 4 は、いくつかの実装形態による、アモルファスカーボン材料への不活性ガス注入の概略図を示す。

【 0 0 1 8 】

【 図 5 A 】 図 5 A は、400 の高温における熱アニール後のアモルファスカーボンハードマスクのラマンスペクトルを示すグラフを示す。

【 0 0 1 9 】

【 図 5 B 】 図 5 B は、400 の高温におけるアルゴン注入後のアモルファスカーボンハードマスクのラマンスペクトルを示すグラフを示す。

【 0 0 2 0 】

【 図 6 】 図 6 は、他の従来のアモルファスカーボンハードマスクに対する、高温で不活性ガス注入処理されたアモルファスカーボンハードマスクのヤング率及び水素濃度のプロットを示す。

【 0 0 2 1 】

【 図 7 】 図 7 は、いくつかの実装形態による、アモルファスカーボン材料を蒸着させ、アモルファスカーボン材料を不活性ガス注入で処理するための例示的なプラズマ処理装置の概略図を示す。

【 0 0 2 2 】

【 図 8 】 図 8 は、開示された実装形態を実施するための例示的なプロセスツールの概略図を示す。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 3 】

本開示では、「半導体ウェハ」、「ウェハ」、「基板」、「ウェハ基板」、及び「部分的に作製された集積回路」という用語は、互換的に使用される。当業者であれば、「部分的に作製された集積回路」という用語は、集積回路作製の多くの段階のいずれかの間のシリコンウェハを指すことができることを理解するであろう。半導体デバイス産業で使用されるウェハ又は基板は、典型的には、200 mm、又は300 mm、又は450 mmの直径を有する。以下の詳細な説明では、本開示がウェハ上で実施されることを想定している。しかしながら、本開示は、それほど限定されない。加工中の製品は、様々な形状、サイズ、及び材料であってもよい。半導体ウェハに加えて、本開示を活用してもよい他の加工中の製品には、プリント回路基板などの様々な物品が含まれる。

【 0 0 2 4 】

導入部

様々な半導体処理方式では、材料の積層体に特徴がエッチングされる。例示的な用途としては、DRAM及び三次元NAND用途を含む論理及びメモリ用途が挙げられるが、これらに限定されない。材料の積層体は、誘電材料の1つ以上の層を含んでもよく、誘電材料の1つ以上の層は、材料の交互層を含んでもよい。材料の交互層の一例としては、酸化物と窒化物との交互層、又は酸化物とポリシリコンとの交互層を挙げることができる。特徴のアスペクト比が増加し続けるにつれて、このような特徴をエッチングすることはますます困難になる。本明細書で使用される場合、「特徴」は、接触孔、開口部、凹部、溝、又はビアなどの否定的な特徴を表す場合がある。特徴は通常、アスペクト比（横寸法に対する深さ）を有する。

【 0 0 2 5 】

高アスペクト比エッチングは、多くの半導体デバイス用途、特に論理デバイス及びメモリデバイス用途において一般的である。論理デバイス及びメモリデバイスは、少なくとも10:1、少なくとも20:1、少なくとも30:1、少なくとも50:1、又は少なくとも75:1のアスペクト比を備えた特徴を有していてもよい。マスクは、基板の下層にパターンを転写するために使用される。高アスペクト比エッチングを実施するとき、マスクと下層との両方がエッチング剤に曝露され、下層が優先的にエッチングされる。下層へのパターン転写を成功させるためには、エッチング選択性が高いマスクが重要である。そ

10

20

30

40

50

うでなければ、高アスペクト比の特徴をエッチングしているうちに、マスクが摩耗する可能性がある。加えて、マスクは、低い応力、及び強い機械的特性を示す必要がある。低い応力により、マスク蒸着後にたわむ望ましくない基板が全体的に低減又は排除される一方で、マスクが開放された後の高アスペクト比の特徴の望ましくない線曲がりも全体的に低減する硬度が増加する。アッシング可能なハードマスクは、エッチング選択性が高く、アッシング、プラズマアッシング、又はドライ剥離によって除去されてもよい。アモルファスカーボン(a-C)ハードマスクは、アッシング可能なハードマスクの一般的な種類である。

【0026】

アモルファスカーボンハードマスクは、一般に、任意選択的に微量の1つ以上のドーパントを有する炭素と水素からなる。アモルファスカーボンハードマスクの結合構造体は、sp²(黒鉛状)からsp³(ダイヤモンド状)まで、又はその両方の組み合わせまで変化する可能性がある。アモルファスカーボンハードマスクは、sp³混成軌道を有する結晶性ダイヤモンドとsp²混成軌道を有する黒鉛との複合体である。一般に言えば、アモルファスカーボンハードマスクの組成及び結合構造体は、蒸着中の様々な条件及び処理パラメータを制御することによって調整されてもよい。同様に、エッチング選択性、密度、圧縮応力、機械的特性、光学的特性、及び除去性を含むハードマスクの特性に影響を与える場合がある。このような特性は、ハードマスクの組成及び結合構造体の一方又は両方と関連していてもよい。半導体デバイス用途では、特徴サイズが減少し、アスペクト比が増加するとき、アモルファスカーボンハードマスクのエッチング選択性の向上を示す必要がある。

【0027】

図1Aは、材料の交互層の上に形成されたアモルファスカーボンハードマスクを有する部分的に作製された半導体デバイスの一例の断面概略図である。材料の交互層は、メモリ及び論理デバイスなどの半導体デバイスの特徴であってもよい。膜積層体104は、基板100上に形成されてもよく、膜積層体104は、材料の交互層を含む。材料の交互層は、第1の材料112の複数層、及び第1の材料112の複数層の間に交互に配置又はインターリーブされた第2の材料116の複数層を含んでもよい。第1の材料112の層は、窒化シリコンなどの窒化物を含むことができる。あるいは、第1の材料112の層は、ポリシリコン、又はゲルマニウムなどの他の半導体材料を含むことができる。第2の材料116の層は、シリコン酸化物などの酸化物を含むことができる。しかしながら、第1の材料112の層が酸化物を含むことができ、第2の材料116の層が窒化物又はポリシリコンを含むことができるように、交互層を逆にしてもよいことが理解されよう。いくつかの実装形態では、第1の材料112の層及び第2の材料116の層の各々は、約5nm~約100nm、約10nm~約50nm、又は約15nm~約35nmの厚さを有することができる。酸化物と窒化物との交互層は、ONON積層体と称されてもよく、酸化物とポリシリコンとの交互層は、OPOP積層体と称されてもよく、これらのいずれも多層を有していてもよい。膜積層体104の層の総数は、80層以上、又は100層以上であってもよい。また、80層、40層、20層、10層、又はそれ未満など、より少ない数の層を使用してもよい。

【0028】

アモルファスカーボンハードマスク120は、膜積層体104の上に蒸着されてもよい。アモルファスカーボンハードマスク120は、プラズマ加速化学蒸着(PECVD)などの任意の好適な蒸着技法を使用して蒸着されてもよい。アモルファスカーボンハードマスク120は、1つ以上の開口部と共にパターン化されてもよい。アモルファスカーボンハードマスク120は、従来のリソグラフィ技法を使用してパターン化されてもよい。アモルファスカーボンハードマスク120は、特徴がエッチングされる場所を画定するようにパターン化されてもよい。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボンハードマスク120の厚さは、膜積層体104の総厚さの少なくとも2%~50%であってもよい。例えば、アモルファスカーボンハードマスク120の厚さは、約5nm~約1500nm

、約10nm～約1000nm、又は約10nm～約500nmであってもよい。

【0029】

図1Bは、図1Aの部分的に作製された半導体デバイスの、材料の交互層を通してプラズマエッチングを実施した後の断面概略図である。複数の特徴110は、第1の材料112の層及び第2の材料116の層を通してエッチングされる。エッチングされた特徴110の各々は、円筒形状を有していてもよいが、エッチングされた特徴110の各々は、長方形、正方形、又は他の多角形の凹部、溝など、代替の幾何学的形状を有していてもよいことが理解されよう。複数の特徴110は、膜積層体104の1つ以上の層を通して延在する凹部、孔、又は開口部であってもよく、複数の特徴110は、アモルファスカーボンハードマスク120によって画定される。複数の特徴110は、少なくとも約10:1、少なくとも約20:1、少なくとも約30:1、少なくとも約40:1、少なくとも約50:1、又は少なくとも約100:1の、横寸法のアスペクト比に対する深さを有する高アスペクト比の特徴であってもよい。例えば、深さ2µm、直径50nmの円筒孔は、アスペクト比が40:1である。

10

【0030】

複数の特徴110は、プラズマベースのエッチングを使用して形成されてもよい。プラズマベースのエッチングは、少なくとも、第1の材料112の層及び第2の材料116の層に対しては選択的であるが、アモルファスカーボンハードマスク120に対しては非選択的であってもよい。言い換えれば、プラズマベースのエッチングは、高いエッチング速度で第1の材料112及び第2の材料116を通してエッチングし、一方、プラズマベースのエッチングは、低いエッチング速度でアモルファスカーボンハードマスク120を通してエッチングすることになる。いくつかの実装形態では、プラズマベースのエッチングは、1つ以上のフルオロカーボン(C_xF_y)を含む化学的性質を有していてもよい。いくつかの実装形態では、1つ以上の共反応物質も提供されてもよい。例えば、プラズマベースのエッチングは、フルオロカーボンと酸素(O₂)との組み合わせを含む化学的性質を有していてもよい。このような化学的性質の一例として、C₄F₈、C₄F₆、N₂、CO、CF₄、及びO₂を挙げることができる。このような化学的性質の別の例として、C₄F₈、C₄F₆、CH₂F₂、COS、及びO₂を挙げることができる。他の化学物質が使用されてもよい。エッチング剤の好適な例としては、数ある中でもCF₄CHF₃、HBr、BCl₃、NF₃、及びCl₂が挙げられるが、これらに限定されない。プラズマベースのエッチングの化学的性質は、第1の材料112の層及び第2の材料116の層と反応するが、アモルファスカーボンハードマスク120とは反応しない場合がある。

20

30

【0031】

プラズマベースのエッチングプロセスは、第1の材料112の複数層及び第2の材料116の複数層を通して所望の深さまでエッチングして、複数の特徴110を形成してもよい。総エッチング深さは、特定の用途に依存してもよい。いくつかの場合(例えば、DRAM)では、複数の特徴110の各々の総エッチング深さは、約1.5µm～約2.0µmであってもよい。他の場合(例えば、三次元NAND)では、複数の特徴110の各々の総エッチング深さは、約3.0µm～約5.0µmであってもよい。

【0032】

アモルファスカーボンハードマスクのエッチング選択性を改善するために、様々な戦略が存在する。一般に、この戦略は、アモルファスカーボンハードマスクの1つ以上の膜特性を修飾することを含み、この1つ以上の膜特性は、水素含有量、密度、及びsp³カーボン結合とsp²カーボン結合との比率を含むが、これらに限定されない。例えば、アモルファスカーボンハードマスクのエッチング選択性は、水素含有量を低減することによって増加させることができる。加えて、又は別の方法では、アモルファスカーボンハードマスクのエッチング選択性は、密度を増加することによって増加させることができる。アモルファスカーボンハードマスクの密度は、ハードマスクの硬度、屈折率、消衰係数、及びヤング率などの他の特性と相関していてもよい。本明細書で使用される場合、材料のヤング率は、単にその「弾性率」と称されてもよい。加えて、又は別の方法では、アモルファ

40

50

スカーボンハードマスクのエッチング選択性は、ハードマスクのs p 3カーボン結合の量を増加することによって増加させることができる。s p 3カーボン結合の増加は、一般的に高密度に関連する。

【0033】

アモルファスカーボンハードマスク中の水素含有量を低減することによるエッチング選択性の向上は、蒸着中の水素を最小限にすることによって達成するのが一般的であった。アモルファスカーボンは、CVD、PECVD、イオンビーム蒸着、又は他の好適な蒸着技法によって蒸着させることができる。アモルファスカーボンは、メタン(CH₄)、アセチレン(C₂H₂)、又はエタン(C₂H₆)などの炭化水素前駆体をヘリウム(He)などの搬送ガスと共に使用して蒸着することができる。水素含有量を最小限にするために、炭化水素前駆体は、水素含有量が最も少ないものを選択する。このような炭化水素前駆体の一例は、アセチレンである。水素含有量が最も少ない炭化水素前駆体を選択することに加えて、アモルファスカーボンハードマスク中の水素含有量は、蒸着中又は蒸着後の温度を上昇させることによって更に低減することができる。ハードマスクを高温に曝露することにより、ハードマスクから水素を抽出することができる。しかしながら、高温により、ハードマスクのs p 2カーボン結合の量が同時に増加し、その結果、ハードマスクはより黒鉛化する。その結果、ハードマスクの弾性率及び硬度などの機械的特性が下がる。

10

【0034】

ダイヤモンド状カーボンは、一般的に、より高いs p 3結合ハイブリダイゼーションを有するため、他の種類のアモルファスカーボン材料よりもアモルファスカーボンハードマスクとして使用される。ダイヤモンド状カーボンは、高弾性率(例えば、少なくとも100GPa)、高硬度(例えば、10~30GPa)、及び高密度(例えば、少なくとも1.6g/cm³)を有することができる。しかしながら、ダイヤモンド状カーボン中の水素含有量は、相当量とすることができ、ダイヤモンド状カーボン中の水素含有量は、通常25原子%を超える。

20

【0035】

本開示は、アモルファスカーボンハードマスクを調製する際に、アモルファスカーボン層の熱処理と組み合わせた不活性ガスプラズマ処理に関する。アモルファスカーボン層は、プラズマ蒸着チャンバで低温において蒸着される。アモルファスカーボン層は、同じプラズマ蒸着チャンバ内で高温の不活性ガスプラズマに曝露される。アモルファスカーボンの低温蒸着及びデュアルプラズマ熱処理は、所望の厚さを達成するまで繰り返される。結果として生じるアモルファスカーボンハードマスクは、水素含有量が著しく低減され、s p 2カーボン結合が増加しているが、驚くほど高硬度、及び高弾性率である。アモルファスカーボンハードマスクは、従来のダイヤモンド状カーボン膜と比較して、エッチング選択性が向上している。

30

【0036】

図2は、アモルファスカーボンハードマスクを調製する例示的な方法のフロー図を示す。プロセス200における操作は、異なる順序で、及び/又は、異なる操作、より少ない操作、若しくは追加の操作で実施されてもよい。いくつかの実装形態では、プロセス200における操作は、PECVD反応装置など、プラズマベースの蒸着のために構成された装置で実施されてもよい。具体的には、蒸着操作及び処理操作は、同じチャンバ又は同じツールプラットフォームで実施されてもよい。このようなチャンバ又はツールプラットフォームの例は、図7~図8に記載されている。PECVD反応装置の例としては、カリフォルニア州フリーモントのLam Research Corporationによって製造され、そこから入手可能なSequel(商標)反応装置及びVector(商標)反応装置が挙げられる。図2のプロセス200における操作は、図3A~図3Dを参照して説明されてもよい。

40

【0037】

プロセス200のブロック210において、アモルファスカーボン材料は、プラズマ蒸着チャンバにおいて、蒸着温度で基板上に蒸着される。アモルファスカーボン材料は、基

50

板の1つ以上の下層の上に蒸着される。いくつかの実装形態では、1つ以上の下層は、少なくとも10個の下層、少なくとも20個の下層、少なくとも30個の下層、少なくとも40個の下層、少なくとも50個の下層、少なくとも60個の下層、少なくとも70個の下層、又は少なくとも80個の下層を含んでもよい。いくつかの実装形態では、基板は、200mmのウェハ、300mmのウェハ、又は450mmのウェハなどのシリコンウェハであってもよい。基板は、1つ以上の下層を含み、1つ以上の下層は、1つ以上の誘電体層を含んでもよい。いくつかの実装形態では、基板は、材料の交互層を含んでもよい。例えば、基板は、窒化物と酸化物との交互層を含んでONON積層体を形成してもよいし、又は基板は、ポリシリコンと酸化物との交互層を含んでOPOP積層体を形成してもよい。

10

【0038】

アモルファスカーボン材料は、処理前に限られた厚さだけ蒸着される。そうすれば、その厚さは、プラズマ処理中の不活性ガス種の注入の深さ浸透性を著しく超えることはない。アモルファスカーボン材料が厚すぎる場合、不活性ガス種は、注入のためにアモルファスカーボン材料中の特定の深さに達することができない。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン材料の厚さは、約1nm～約10nmである。

【0039】

アモルファスカーボン材料は、PECVDなどの好適な蒸着技法を使用して蒸着されてもよい。蒸着中、炭化水素前駆体を含むプロセスガスは、基板に向かって流れる。炭化水素前駆体は、式 C_xH_y によって定義されてもよく、式中、 x は、2～10の整数であり、 y は、2～24の整数である。例示的な炭化水素前駆体としては、メタン(CH_4)、アセチレン(C_2H_2)、エチレン(C_2H_4)、プロピレン(C_3H_6)、ブタン(C_4H_{10})、シクロヘキサン(C_6H_{12})、ベンゼン(C_6H_6)及びトルエン(C_7H_8)が挙げられる。いくつかの実装形態では、炭化水素前駆体は、アセチレンである。前駆体の流量は、特定の蒸着チャンバ及び基板に依存してもよい。いくつかの実装形態では、炭化水素前駆体の流量は、約40sccm～約1000sccm、約80sccm～約500sccm、又は約100sccm～約300sccmである。

20

【0040】

炭化水素前駆体に加えて、搬送ガスを使用して前駆体ガス流を希釈してもよい。いくつかの実装形態では、搬送ガスは、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、窒素(N_2)、水素(H_2)、又はそれらの組み合わせを含んでもよい。いくつかの実装形態では、搬送ガス流量は、約1000sccm～約20000sccm、又は約1500sccm～約12000sccmであってもよい。

30

【0041】

圧力は、蒸着中にプラズマ蒸着チャンバ内で制御されてもよい。いくつかの実装形態では、プラズマ蒸着チャンバ内の圧力は、約0.1トル～約20トル(約13.3322パスカル～約2666.45パスカル)、又は約0.2トル～約12トル(約26.6645パスカル～約1599.87パスカル)であってもよい。

【0042】

アモルファスカーボン材料を蒸着させるための蒸着温度は、アモルファスカーボン材料の特徴に影響を与えるように制御されてもよい。蒸着温度は、数ある特性の中でも、応力、弾性率、硬度、密度、屈折率、水素含有量、及びsp³カーボン結合とsp²カーボン結合との比率に影響を与える可能性がある。温度が高いほど、より多くのsp²カーボン結合に熱力学的に有利に働く。アモルファスカーボン材料は、低い蒸着温度で蒸着される。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン材料は、約50～約350、約100～約275、又は約100～約225の蒸着温度で蒸着される。いくつかの実装形態では、蒸着温度は、基板支持体温度を制御することによって調整することができる。

40

【0043】

アモルファスカーボン材料は、RF電源を使用してプラズマを点火することによって蒸

50

着される。いくつかの実装形態では、RF電源は、低周波(LF)成分及び高周波(HF)成分を含む。低周波とは、約100kHz～約2MHzのRF周波数を指すことができ、高周波とは、約2MHz～約60MHzのRF周波数を指すことができる。いくつかの実装形態では、低周波成分は、約300W～約2000Wの電力を印加する。いくつかの実装形態では、高周波成分は、約50W～約1000Wの電力を印加する。

【0044】

表Iは、アモルファスカーボン材料を蒸着するための蒸着条件及びパラメータの一例を示す。アモルファスカーボン材料は、より高い弾性率と屈折率とを有するダイヤモンド状カーボン膜の一種であってもよい。

【表1】

[Table 1]

表I

パラメータ	値
C ₂ H ₂ (sccm)	100 - 300
Ar (sccm)	1500 - 12000
N ₂ (sccm)	1500 - 12000
圧力(トル) (パスカル)	0.2 - 12 (26.6645-1599.87)
温度(°C)	100 - 225
RF HF (W)	50 - 1000
RF LF (W)	300 - 2000

【0045】

処理前の蒸着されたアモルファスカーボン材料は、少なくとも20原子%、約20原子%～約50原子%、又は約20原子%～約30原子%の水素含有量を有していてもよい。典型的には、ダイヤモンド状カーボン膜は、28原子%などの約20原子%よりも多い水素含有量を有する。ダイヤモンド状カーボン膜は通常、高弾性率及び硬度を有するが、ダイヤモンド状カーボン膜はまた、高い水素含有量も有する。いくつかの実装形態では、蒸着されたアモルファスカーボン材料は、高選択的透明(HST)アモルファスカーボンであってもよい。このようなHSTアモルファスカーボン材料は、高いエッチング選択性及び高い透明性を有していてもよく、消衰係数は約0.1未満であってもよい。HSTアモルファスカーボン材料の蒸着に関する詳細は、2006年6月8日に出願され、「METHODS OF DEPOSITING HIGHLY SELECTIVE TRANSPARENT ASHABLE HARDMASK FILMS」と題する米国特許出願第11/449,983号、現在は米国特許第7,981,810号に記載することができ、これは、その全体が全ての目的のために参照により本明細書に組み込まれる。いくつかの実装形態では、蒸着されたアモルファスカーボン材料は、任意の低温アモルファスカーボンであってもよい。このような低温アモルファスカーボンは、約150～約400の温度で蒸着されてもよい。当業者であれば、他の種類のアモルファスカーボン材料がブロック210において蒸着されてもよいことが理解されよう。

【0046】

処理前の蒸着されたアモルファスカーボン材料は、かなりの割合のsp³カーボン結合を有していてもよい。いくつかの実装形態では、蒸着されたアモルファスカーボン材料中のsp³カーボン結合は、少なくとも約25%、約25%~約60%、又は約30%~約50%である。例えば、ダイヤモンド状カーボン膜中のsp³カーボン結合の割合は、40%とすることができる。

【0047】

処理前の蒸着されたアモルファスカーボン材料は、高弾性率及び高硬度を有していてもよい。いくつかの実装形態では、弾性率は、少なくとも約100GPa、又は約100GPa~約300GPaである。いくつかの実装形態では、硬度は、少なくとも約10GPa、又は約10GPa~約30GPaである。例えば、ダイヤモンド状カーボン膜は、約140GPa~約160GPaの弾性率及び約14GPa~約20GPaの硬度を有することができる。

10

【0048】

蒸着条件及びパラメータは、蒸着されたアモルファスカーボン材料の他の膜特性に影響を与えてもよい。このような膜特性は、密度、屈折率、消衰係数、及び圧縮応力を含んでもよいが、これらに限定されない。これらの膜特性のうちのいくつかは、アモルファスカーボン材料のエッチング選択性と相関していてもよい。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン材料の密度は、少なくとも約1.6g/cm³、又は約1.6g/cm³~約2.6g/cm³である。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン材料の屈折率は、少なくとも約2.0、又は約2.0~約2.5である。表IIは、処理前の例示的なアモルファスカーボン材料の膜特性を示している。アモルファスカーボン材料は、より高い弾性率と屈折率とを有するダイヤモンド状カーボン膜の一種であってもよい。

20

30

40

50

【表 2】

[Table 2]

表II

膜特性	値
水素含有量(%)	28
sp ³ カーボン結合(%)	40
密度(g/cm ³)	2.1
応力(MPa)	-1120
屈折率	2.28
硬度(GPa)	17
ヤング率(GPa)	153
酸化物エッチングにおける エッチング速度(Å/分)	403
OPOPに対するエッチング選択性	2.4

10

20

30

【0049】

アモルファスカーボン材料のエッチング耐性は、プラズマベースの酸化物エッチングにおけるそのエッチング速度によって測定することができる。プラズマベースの酸化物エッチングは、1つ以上のフルオロカーボンをエッチング剤として含んでもよい。プラズマベースの酸化物エッチングの例示的なプロセスパラメータが以下の表IIIに示されている。処理前に、アモルファスカーボン材料のエッチング速度は、約300 /分超、又は約300 /分～約500 /分とすることができる。更に、処理前のアモルファスカーボン材料のエッチング選択性は、1つ以上の下層の材料に対して約2 : 1～約4 : 1とすることができる。例えば、処理前のアモルファスカーボン材料は、OPOP積層体に対して2.4 : 1のエッチング選択性を有することができる。

40

50

【表 3】

[Table 3]

表Ⅲ

圧力	TCP	バイアス	時間	C ₄ F ₆	NF ₃	O ₂	Ar	温度
1-20トル (133.332- 2666.45 パスカル)	100- 2000W	5- 500W	3- 50秒	5-100 sccm	1-30 sccm	5- 100 sccm	5-100 sccm	20- 100°C

10

【0050】

図3Aは、膜積層体の上に蒸着された例示的なアモルファスカーボン層の断面概略図を示す。膜積層体304は、基板300上に形成されてもよい。いくつかの実装形態では、膜積層体304は、材料の交互層を含んでもよく、第1の材料312の層は、第2の材料316の層の間に交互に配置又はインターリーブされている。例えば、膜積層体304は、OPOP積層体又はNONN積層体を含むことができる。第1の材料312の層及び第2の材料316の層の各々は、約5nm～約100nm、約10nm～約50nm、又は約15nm～約35nmの厚さを有していてもよい。いくつかの実装形態では、膜積層体304における層の総数は、少なくとも約10層、少なくとも約20層、少なくとも約30層、少なくとも約40層、少なくとも約50層、少なくとも約60層、少なくとも約70層、又は少なくとも約80層であってもよい。アモルファスカーボン層310は、膜積層体304の上に蒸着されてもよい。アモルファスカーボン層310は、PECVDなどの任意の好適な蒸着技法を使用して蒸着されてもよい。上述のような蒸着パラメータ及び条件は、アモルファスカーボン層310の様々な機械的特性、光学的特性、及び化学的特性に影響を与えるように制御されてもよい。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン層310は低温で蒸着され、低温は、約100～約225であってもよい。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン層310は、少なくとも約20原子%、又は約20原子%～約50原子%の水素含有量を有していてもよい。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン層310の厚さは、約1nm～約10nmである。

20

30

【0051】

図2に戻ると、プロセス200のブロック220において、アモルファスカーボン材料は、プラズマ蒸着チャンバにおいて、蒸着温度よりも高い上昇した処理温度で不活性ガスプラズマに曝露される。蒸着後、アモルファスカーボン材料は、上昇した処理温度でアモルファスカーボン材料に不活性ガス種を注入するためのデュアルプラズマ熱機構によって処理される。いくつかの実装形態では、不活性ガスプラズマは、ヘリウム(He)、ネオン(Ne)、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、若しくはキセノン(Xe)のイオン及び/又はラジカルを含む。いくつかの実装形態では、不活性ガスプラズマは、アルゴンのイオン及び/又はラジカルを含む。ブロック220における処理は、真空破壊を導入することなく操作が実施されてもよいように、ブロック210における蒸着と同じプラズマ蒸着チャンバで実施されてもよい。いくつかの実装形態では、処理及び蒸着は、同じPECVDチャンバで実施される。

40

【0052】

アモルファスカーボン材料の処理には、熱処理が含まれる。アモルファスカーボン材料は、蒸着温度よりも高い上昇した処理温度に曝露される。例えば、上昇した処理温度は、蒸着温度よりも少なくとも1.5倍高いか、又は少なくとも2倍高くてもよい。いくつか

50

の実装形態では、上昇した処理温度は、約200 ~ 約800、約250 ~ 約700、又は約250 ~ 約650である。いくつかの実装形態では、基板は、プラズマ蒸着チャンバ内の加熱された台座に移送されて、アモルファスカーボン材料を上昇した処理温度に暴露してもよいし、又は基板が載っている台座は、上昇した処理温度まで加熱される。

【0053】

アモルファスカーボン材料の熱処理により、それ自体で水素含有量が低減され、アモルファスカーボン材料中のsp³カーボン結合が低減される。しかしながら、熱処理自体は、アモルファスカーボン材料の弾性率及び硬度を低減することによって、機械的特性を低下させる可能性がある。加えて、熱処理自体は、アモルファスカーボン材料の屈折率を低減することによって、光学的特性を低下させる可能性がある。

10

【0054】

熱処理は、ブロック220においてプラズマ処理と組み合わせられる。プラズマ処理では、基板を不活性ガスプラズマに曝露し、その結果、不活性ガス種をアモルファスカーボン材料に注入することができる。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン材料は、少なくとも約0.05原子%、少なくとも約0.1原子%、少なくとも約0.5原子%、又は約0.5原子% ~ 約2原子%のドーパント濃度の不活性ガス種をドーブしている。注入のために別のツールプラットフォーム又はチャンバに移送せずに、アモルファスカーボン材料は、アモルファスカーボン材料を蒸着するのと同じプラズマ蒸着チャンバを使用して、不活性ガス種をドーブしてもよい。具体的には、炭化水素前駆体流を停止し、不活性ガス流をプラズマ蒸着チャンバ内に供給してもよい。プラズマは、不活性ガスのプラズマ活性化による種がアモルファスカーボン材料に注入されるように点火される。

20

【0055】

様々な処理条件及びパラメータは、不活性ガス種の注入中に制御されてもよい。いくつかの実装形態では、不活性ガス種の流量は、少なくとも約3000 sccm、又は約4000 sccm ~ 約6000 sccmである。プラズマ蒸着チャンバは、処理中比較的低压環境で維持されることができる。いくつかの実装形態では、プラズマ蒸着チャンバ内の圧力は、少なくとも0.3トル(39.9967パスカル)、又は約0.3トル ~ 約1.2トル(約39.9967パスカル ~ 約1599.87パスカル)である。RF電力は、不活性ガスプラズマを生成するためにプラズマ蒸着チャンバに送達されてもよい。処理中に印加されるRF電力は、蒸着中に印加されるRF電力より大きくてもよい。いくつかの実装形態では、低周波成分は、約500W ~ 約4000W、又は約1500W ~ 約2500Wの電力を印加する。いくつかの実装形態では、高周波成分は、約300W ~ 約2000W、又は約600W ~ 約1000Wの電力を印加する。

30

【0056】

表IVは、アモルファスカーボン材料を不活性ガスプラズマ処理及び熱処理に曝露するための処理条件及びパラメータを示している。

40

50

【表 4】

[Table 4]

表IV

パラメータ	値
C ₂ H ₂ (sccm)	0
Ar (sccm)	4000 - 6000
N ₂ (sccm)	0
圧力(トル) (パスカル)	0.3 - 12 (39.9967-1599.87)
温度(°C)	250 - 650
RF HF (W)	600 - 1000
RF LF (W)	1500 - 2500

10

20

【 0 0 5 7 】

不活性ガス種の注入は、アモルファスカーボン材料中の水素含有量を更に低減してもよい。いかなる理論にも限定されるものではないが、不活性ガス注入は、置換及びスパッタリングによる水素の熱侵入を強化してもよい。したがって、プラズマ処理と熱処理とを組み合わせることで、アモルファスカーボン材料中の水素含有量を著しく低減することができる。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン材料中の水素含有量は、処理後に少なくとも約5原子%だけ低減される。例えば、アモルファスカーボン材料が約25～30原子%の水素含有量で開始される場合、水素含有量は、処理後に約15～20原子%まで低減される。

30

【 0 0 5 8 】

不活性ガス種の注入は、アモルファスカーボン材料中のsp³カーボン結合を更に低減してもよい。言い換えれば、熱処理のみでアモルファスカーボン材料中のsp³カーボン結合が低減するのに対し、プラズマ処理と熱処理とを組み合わせると、アモルファスカーボン材料中のsp³カーボン結合が更に一層低減する。しかしながら、不活性ガスプラズマ処理は、硬度及び弾性率を更に低減することによって必ずしも機械的特性を低下させるわけではなく、又は屈折率を更に低減することによって必ずしも光学的特性を低下させるわけではない。驚くべきことに、プラズマ処理と熱処理との組み合わせにより、熱処理のみと比較したときに、実際に機械的特性及び光学的特性が改善する。不活性ガスプラズマ処理によるsp³カーボン結合の減少により、それに応じて弾性率、硬度、及び屈折率の更なる低下に繋がることはなかった。むしろ、不活性ガスプラズマ処理により、熱処理によって別の方法で生じたであろう弾性率、硬度、及び屈折率の低下を相殺又は無効にしたと考えられる。したがって、プラズマ処理と熱処理とを組み合わせても、アモルファスカーボン材料の機械的特性又は光学的特性を大幅に低下させることはなかった。いくつかの実装形態では、後処理されたアモルファスカーボン材料は、アモルファスカーボン材料の元の硬度値の少なくとも±20%以内の硬度を維持し、アモルファスカーボン材料の元の弾性率値の少なくとも±20%以内の弾性率を維持する。いくつかの実装形態では、後処理されたアモルファスカーボン材料は、アモルファスカーボン材料の元の屈折率の少なく

40

50

とも ± 1 % 以内の屈折率を維持する。

【 0 0 5 9 】

不活性ガスプラズマ処理と熱処理とを組み合わせることで、機械的特性（例えば、硬度及び弾性率）並びに光学的特性（例えば、屈折率）を損なうことなく、水素含有量及び s p 3 カーボン結合を著しく低減する。典型的には、アモルファスカーボン材料の処理では、水素含有量と機械的特性 / 光学的特性との間にトレードオフという結果をもたらし、水素含有量の低減は、機械的特性 / 光学的特性に悪影響を与えることになる。いかなる理論にも限定されるものではないが、不活性ガスプラズマ処理と熱処理との組み合わせにより、アモルファスカーボン材料に相変化が生じた。アモルファスカーボン材料中の s p 3 カーボン結合が少なくても、アモルファスカーボン材料中の s p 2 カーボン結合の増加は、黒鉛化とは対照的に、より架橋されてもよい。この種類の s p 2 カーボン結合は、アモルファスカーボン材料が、処理後にその硬度及び弾性率を保持することを可能にしてもよい。

10

【 0 0 6 0 】

不活性ガスプラズマ処理と熱処理との組み合わせにより、アモルファスカーボン材料のエッチング耐性が増加する。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン材料は、酸化物及び / 又は窒化物を除去するためのプラズマベースのエッチングに対して増加したエッチング耐性を示す。いくつかの実装形態では、プラズマベースのエッチングは、基板の 1 つ以上の下層の材料をエッチングするのに適している。処理されたアモルファスカーボン材料は、少なくとも約 1 0 %、少なくとも約 2 0 %、又は少なくとも約 3 0 % だけエッチング速度が減少していてもよい。以下の表 V に示されるように、アモルファスカーボン材料のエッチング速度は、酸化物を除去するためのプラズマベースのエッチングにおいて 3 0 % 減少することを示した。エッチング耐性の増加は、エッチング選択性の向上と関連している。したがって、アモルファスカーボン材料をプラズマ及び熱処理に曝露することにより、基板の 1 つ以上の下層に対するアモルファスカーボン材料のエッチング選択性が向上する。

20

【 0 0 6 1 】

アモルファスカーボン材料への不活性ガス種の注入は、アモルファスカーボン材料の厚さによって制限されてもよい。不活性ガス種の深さ浸透性は、アモルファスカーボン材料に沿った深さが大きくなると低減される。これは、不活性ガス種は、アモルファスカーボン材料の表面付近でより濃縮され、アモルファスカーボン材料の更なる深さではあまり濃縮されなくてもよいことを意味する。特定の深さ又は厚さを超えると、不活性ガス種の濃度は取るに足らないものになるか、又はゼロになってもよい。したがって、アモルファスカーボン材料は、アモルファスカーボン材料中の不活性ガス種の十分な深さ浸透性を可能にする厚さまで蒸着されてもよい。そのようにして、不活性ガス種は、アモルファスカーボン材料の全体又は実質的な全体に沿って注入されてもよい。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン材料の厚さは、約 1 n m ~ 約 1 0 n m である。不活性ガス注入のための条件は、アモルファスカーボン材料の厚さが大きくなると十分でない場合がある。

30

【 0 0 6 2 】

図 3 B は、デュアルプラズマ熱処理に曝露されている、図 3 A のアモルファスカーボン層の断面概略図を示す。アモルファスカーボン層 3 1 0 は、デュアルプラズマ熱処理 3 3 0 に曝露され、デュアルプラズマ熱処理 3 3 0 は、不活性ガス種の注入のためにアモルファスカーボン層 3 1 0 を不活性ガスプラズマに曝露することと、アモルファスカーボン層 3 1 0 を高温に曝露することと、を含む。例えば、不活性ガス種は、アルゴンを含んでもよい。いくつかの実装形態では、この高温は、アモルファスカーボン層 3 1 0 が蒸着される温度よりも高い。例えば、この高温は、約 2 5 0 ~ 約 6 5 0 であってもよく、アモルファスカーボン層 3 1 0 が蒸着される温度は、約 1 0 0 ~ 約 2 2 5 であってもよい。いくつかの実装形態では、デュアルプラズマ熱処理 3 3 0 は、アモルファスカーボン層 3 1 0 の蒸着と同じプラズマチャンパで実施される。デュアルプラズマ熱処理 3 3 0 の条件は、アモルファスカーボン層 3 1 0 内の水素含有量及び s p 3 カーボン結合を低減するように制御されてもよい。しかしながら、デュアルプラズマ熱処理 3 3 0 の条件は、アモ

40

50

ルファスカーボン層 3 1 0 内の機械的特性を大部分保持するように制御されてもよい。

【 0 0 6 3 】

図 4 は、いくつかの実装形態による、アモルファスカーボン材料への不活性ガス注入の概略図を示す。アモルファスカーボン材料 4 2 0 は、基板 4 1 0 の上に蒸着される。基板 4 1 0 は、高結晶質である一方、アモルファスカーボン材料 4 2 0 は、高非結晶質であってもよい。不活性ガスプラズマは、アモルファスカーボン材料 4 2 0 を不活性ガス 4 3 0 のイオン及び / 又はラジカルに曝露するように点火されてもよい。不活性ガス 4 3 0 は、アモルファスカーボン材料 4 2 0 に注入されてもよい。不活性ガス 4 3 0 の注入により、アモルファスカーボン材料 4 2 0 から置換及びスパッタリングによる水素 4 4 0 の熱侵入を引き起こしてもよく、それにより、アモルファスカーボン材料 4 2 0 中の水素含有量が低減される。

10

【 0 0 6 4 】

図 5 A は、4 0 0 の高温における熱アニール後のアモルファスカーボンハードマスクのラマンスペクトルを示すグラフを示す。図 5 B は、4 0 0 の高温におけるアルゴン注入後のアモルファスカーボンハードマスクのラマンスペクトルを示すグラフを示す。ラマンスペクトルでは、およそ 1580 cm^{-1} で G ピークが特徴付けられ、およそ 1380 cm^{-1} で D ピークが特徴付けられることができる。G ピークは、黒鉛の存在を強く示し、D ピークは、カーボンの無秩序を示している。D ピークと G ピークとの比率 (I_D / I_G) は、s p 2 カーボン結合の存在を示すことができる。具体的には、 I_D / I_G が増加すると、アモルファスカーボンハードマスク中の s p 2 カーボン結合が増加する。図 5 A では、G

20

【 0 0 6 5 】

図 2 に戻ると、プロセス 2 0 0 のブロック 2 3 0 において、アモルファスカーボン材料を蒸着させ、アモルファスカーボン材料を不活性ガスプラズマ及び上昇した処理温度に曝露する操作が繰り返されて、アモルファスカーボンハードマスクの所望の厚さが達成される。蒸着及び処理の操作は、基板が真空破壊に曝露されないように、プラズマ蒸着チャンバ内で繰り返される。各蒸着操作は、比較的小さな厚さにおけるアモルファスカーボン材料の低温蒸着を含む。蒸着操作に続いて、デュアルプラズマ熱処理操作が行われ、デュアルプラズマ熱処理操作には、高温不活性ガス注入が含まれる。いくつかの実装形態では、蒸着及び処理の操作は、少なくとも 5 回、少なくとも 1 0 回、少なくとも 2 0 回、少なくとも 3 0 回、又は少なくとも 5 0 回繰り返されて所望の厚さを達成する。アモルファスカーボンハードマスクの所望の厚さは、約 5 nm ~ 約 1500 nm 、約 10 nm ~ 約 1000 nm 、又は約 10 nm ~ 約 500 nm であってもよい。

30

【 0 0 6 6 】

ブロック 2 2 0 で考察された、処理されたアモルファスカーボン材料の改善された膜特性は、ブロック 2 3 0 でアモルファスカーボンハードマスクに共有される。アモルファスカーボンハードマスクの膜特性は、弾性率及び硬度を損なうことなく、水素含有量を低減し、s p 3 カーボン結合を低減して、エッチング選択性の向上をもたらす。表 V は、(i) 処理前、(i i) 熱処理のみの後、及び (i i i) 不活性ガスプラズマ処理及び熱処理の両方の後の、アモルファスカーボンハードマスクの異なるサンプルを比較した膜特性を示している。表 V に示されるように、水素含有量及び s p 3 カーボン結合は、不活性ガスプラズマ処理及び熱処理の両方の後に減少したが、弾性率及び硬度は、著しく減少しなかった。更に、処理されたアモルファスカーボン材料は、酸化物エッチングにおいてエッチング速度が 3 0 % 低下することを示した。熱処理のみと比較すると、水素含有量及び s p 3 カーボン結合はわずかに減少したが、その程度は不活性ガスプラズマ処理及び熱処理の両方よりも小さかった。しかしながら、弾性率及び硬度は、熱処理のみでは著しく減少した。

40

50

【表 5】

[Table 5]

表V

膜特性	値－処理前	値－熱処理のみ	値－不活性ガス プラズマ処理及び 熱処理
水素含有量(%)	28	26	19
sp3カーボン結合 (%)	40	30	20
密度(g/cm ³)	2.1	1.88	2.4
応力(MPa)	-1120	-615	-390
屈折率	2.28	2.26	2.33
硬度(GPa)	17	10	14
ヤング率(GPa)	153	71	135
酸化物エッチング におけるエッチング 速度(Å/分)	403	-	280

【0067】

図3Cは、図3Bで処理されたアモルファスカーボン層の、その上に追加のアモルファスカーボン層が蒸着された状態の断面概略図を示す。処理後、アモルファスカーボン層310は、処理されたアモルファスカーボン層322に変換される。処理されたアモルファスカーボン層322は、不活性ガス種が注入され、水素含有量が低減されている。更に、処理されたアモルファスカーボン層322は、エッチング選択性が向上している。追加のアモルファスカーボン層324は、処理されたアモルファスカーボン層322上に蒸着されている。追加のアモルファスカーボン層324は、アモルファスカーボン層310と厚さ及び組成が同一又は実質的に同様であってもよく、追加のアモルファスカーボン層324は、アモルファスカーボン層310と同じ又は実質的に同様の条件下で蒸着されてもよい。追加のアモルファスカーボン層324は、デュアルプラズマ熱処理340を受けてもよく、デュアルプラズマ熱処理340は、デュアルプラズマ熱処理330と同じ処理である。

【0068】

図3Dは、図3A～図3Cにおける蒸着及び処理の複数のサイクル後のアモルファスカーボンハードマスク構造体の断面概略図を示す。アモルファスカーボンハードマスク構造

体350は、アモルファスカーボンの複数層の蒸着及び処理の後に形成される。蒸着及び処理の複数のサイクルは、プラズマチャンバ又はツールプラットフォームで実施される。アモルファスカーボンハードマスク構造体350は、不活性ガス種が注入され、水素含有量が低減され、sp³カーボン結合が低減され、かつ膜積層体304に対してエッチング選択性が向上している。アモルファスカーボンハードマスク構造体350は、高弾性率及び硬度を保持している。アモルファスカーボンハードマスク構造体350は、アモルファスカーボンハードマスクの所望の厚さを有する。

【0069】

図2に戻ると、プロセス200のブロック240において、アモルファスカーボン材料は、任意選択的にパターン化されて、アモルファスカーボンハードマスクを形成する。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボン材料は、従来のリソグラフィ技法を使用してパターン化される。

10

【0070】

プロセス200のブロック250において、アモルファスカーボンハードマスクの下方にある1つ以上の下層は、プラズマベースのエッチング剤を使用してエッチングされる。アモルファスカーボンハードマスクは、アモルファスカーボンハードマスクがエッチング中に実質的に保存されるように、プラズマベースのエッチング剤に対して高耐性である。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボンハードマスクのエッチング選択性は、1つ以上の下層の材料に対して少なくとも4:1、少なくとも5:1、又は少なくとも6:1である。いくつかの実装形態では、1つ以上の下層がエッチングされて高アスペクト比の特徴を形成する。高アスペクト比の特徴は、少なくとも約10:1、少なくとも約20:1、少なくとも約30:1、少なくとも約40:1、少なくとも約50:1、又は少なくとも約100:1の横寸法に対する深さを有していてもよい。いくつかの実装形態では、プラズマベースのエッチングは、1つ以上のフルオロカーボンを含む化学的性質を有していてもよい。他の化学物質が使用されてもよい。

20

【0071】

図6は、他の従来のアモルファスカーボンハードマスクに対する、高温で不活性ガス注入処理されたアモルファスカーボンハードマスクのヤング率及び水素濃度のプロットを示す。従来のいくつかのアモルファスカーボンハードマスクは、ヤング率は高いが水素濃度が高い状態で形成されている。このようなアモルファスカーボンハードマスクは、高弾性率及び高水素状態610で示されている。高弾性率及び高水素状態610のアモルファスカーボンハードマスクの一例として、ダイヤモンド状カーボンがある。従来のいくつかのアモルファスカーボンハードマスクは、水素濃度は低いがヤング率が低い状態で形成されている。このようなアモルファスカーボンハードマスクは、低弾性率及び低水素状態620で示されている。低弾性率及び低水素状態620のアモルファスカーボンハードマスクの一例として、熱的にアニールされたダイヤモンド状カーボンがある。本開示のアモルファスカーボンハードマスクは、高ヤング率及び低水素濃度を示す。アモルファスカーボンハードマスクは、高弾性率及び低水素状態630で示されている。高弾性率及び低水素状態630のアモルファスカーボンハードマスクは、本開示に記載されるようなプラズマ処理及び熱処理で処理される。

30

40

【0072】

本開示のアモルファスカーボンハードマスクは、高弾性率及び硬度を保持しながら、低減された水素含有量及びsp³カーボン結合を達成する。このような膜特性は、ダイヤモンド状カーボン膜を含む典型的なアモルファスカーボンハードマスクと対照的である。いくつかの実装形態では、本開示のアモルファスカーボンハードマスクは、約20原子%以下、又は約15原子%~約20原子%の水素含有量を有する。加えて、本開示のアモルファスカーボンハードマスクは、約100GPa~約200GPa、約120GPa~約180GPa、又は約140GPa~約170GPaの弾性率を有していてもよい。更に、本開示のアモルファスカーボンハードマスクは、約10GPa~約25GPa、約10GPa~約20GPa、又は約12GPa~約18GPaの硬度を有していてもよい。本開

50

示におけるアモルファスカーボン材料中の s p³カーボン結合の量は、20%など、約25%以下、約10%～約25%、又は約15%～約25%であってもよい。アモルファスカーボンハードマスクは、不活性ガス種をドーブしてもよい。いくつかの実装形態では、アモルファスカーボンハードマスク中の不活性ガス種のドーパント濃度は、少なくとも約0.05原子%、少なくとも約0.1原子%、少なくとも約0.5原子%、又は約0.5原子%～約2原子%である。いくつかの実装形態では、不活性ガス種は、アルゴンである。

【0073】

アモルファスカーボンハードマスクは、一連の蒸着操作及び処理操作によって形成される。アモルファスカーボン層の蒸着は、プラズマ蒸着チャンバにおいて低温で実施され、低温は、約100～約225とすることができる。アモルファスカーボン層の処理は、同じプラズマ蒸着チャンバにおいて高温で実施され、高温は、約250～約650とすることができる。アモルファスカーボン層の処理は、同じプラズマ蒸着チャンバにおける不活性ガスプラズマ処理を更に含み、不活性ガスプラズマ処理では、アモルファスカーボン層に不活性ガス種を注入する。蒸着操作及び処理操作を複数回繰り返してアモルファスカーボンハードマスクの所望の厚さを達成する。

【0074】

装置

図7は、いくつかの実装形態による、アモルファスカーボン材料を蒸着させ、アモルファスカーボン材料を不活性ガス注入で処理するための例示的なプラズマ処理装置の概略図を示す。プラズマ処理装置700は、内部にプラズマを閉じ込めるためのコンテナ又は空間を備えたプラズマ反応装置724を含む。プラズマは、接地されたヒータブロック720と連動して作動するシャワーヘッド714を含む容量放電タイプのシステムによって生成されてもよい。高周波(HF)無線周波数(RF)発生器704及び低周波(LF)RF発生器702は、整合ネットワーク706及びシャワーヘッド714に接続されていてもよい。整合ネットワーク706によって供給される電力及び周波数は、プラズマ反応装置724に供給されるプロセスガスからプラズマを生成するのに十分であってもよい。例えば、整合ネットワーク706は、50W～2000WのHF RF電力を提供してもよい。いくつかの例では、整合ネットワーク706は、100W～5000WのHF RF電力、及び100W～5000WのLF RF電力の総合エネルギーを提供してもよい。典型的なプロセスでは、HF RF成分は、一般に、5MHz～60MHz、例えば、13.56MHzであってもよい。LF成分がある操作では、LF成分は、約100kHz～2MHz、例えば、430kHzであってもよい。

【0075】

反応装置内では、ウェハ台座718は、基板716を支持していてもよい。ウェハ台座718は、蒸着及び/又はプラズマ処理反応中及びその間に基板を保持及び移送するためのチャック、フォーク、又はリフトピン(図示せず)を含んでもよい。チャックは、静電チャック、機械式チャック、又は産業界及び/又は研究において使用可能な様々な他の種類のチャックであってもよい。

【0076】

様々なプロセスガスは、入口712を介して導入されてもよい。複数の原料ガスライン710は、マニホールド708に接続されている。ガスは、予備混合されていても、されていなくてもよい。プロセスの蒸着及びプラズマ処理段階中に正確なプロセスガスが送達されることを確実にするために、適切な弁及び質量流量制御機構が採用されてもよい。化学前駆体が液体形態で送達される場合では、液体流量制御機構が採用されてもよい。次いで、このような液体は、蒸着チャンバに達する前に、液体形態で供給される化学前駆体の蒸発点を超えて加熱されたマニホールドにおいて、搬送中に蒸発してプロセスガスと混合されてもよい。

【0077】

プロセスガスは、出口722を介してプラズマ反応装置724を出てもよい。真空ポンプ、例えば、一段又は二段機械式ドライポンプ及び/又はターボ分子ポンプ740を使用

10

20

30

40

50

して、プロセスガスをプラズマ反応装置 7 2 4 から引き出し、絞り弁又は振り子弁などの閉ループ制御の流量制限デバイスを使用することによってプラズマ反応装置 7 2 4 内の圧力を適切に低く維持してもよい。

【 0 0 7 8 】

いくつかの実装形態では、コントローラ 7 3 0 (1 つ以上の物理コントローラ又は論理コントローラを含んでもよい) は、プラズマ処理装置 7 0 0 の操作のうちのいくつか又は全てを制御する。コントローラ 7 3 0 は、少なくとも、H F R F 発生器 7 0 4 及び L F R F 発生器 7 0 2 を含む電源、シャワーヘッド 7 1 4、ウェハ台座 7 1 8、ターボ分子ポンプ 7 4 0、並びに複数のガスライン 7 1 0 及びマニホールド 7 0 8 を制御するように構成されていてもよい。コントローラ 7 3 0 は、1 つ以上のメモリデバイス、及び 1 つ以上のプロセッサを含んでもよい。プロセッサは、中央処理装置 (C P U) 又はコンピュータ、アナログ及び / 又はデジタル入力 / 出力接続部、ステッパモータコントローラボード、並びに他の同様の構成要素を含んでもよい。適切な制御操作を実施するための命令は、プロセッサ上で実行される。これらの命令は、コントローラ 7 3 0 に関連するメモリデバイスに記憶されてもよいし、又はネットワークを介して提供されてもよい。特定の実装形態では、コントローラ 7 3 0 は、システム制御ソフトウェアを実行する。

10

【 0 0 7 9 】

システム制御ソフトウェアは、ガスの混合物及び / 又は組成、チャンバ圧力、チャンバ温度、基板 / 基板支持体温度、基板に印加される バイアス (様々な実装形態ではゼロであってもよい)、電極又は他のプラズマ生成構成要素に印加される周波数及び電力、基板位置、基板移動速度、並びにツールによって実施される特定のプロセスの他のパラメータという、チャンバ操作条件のうちのいずれか 1 つ以上の適用のタイミング及び / 又は大きさを制御するための命令を含んでもよい。システム制御ソフトウェアは、任意の好適な方法で制御されてもよい。例えば、様々なプロセスツール構成要素のサブルーチン又は制御対象は、様々なプロセスツールプロセスを遂行するのに必要なプロセスツール構成要素の動作を制御するために書き込まれてもよい。システム制御ソフトウェアは、任意の好適なコンピュータ可読プログラミング言語でコード化されてもよい。

20

【 0 0 8 0 】

いくつかの実装形態では、システム制御ソフトウェアは、本明細書に記載の様々なパラメータを制御するための入力 / 出力制御 (I O C) 配列決定命令を含む。例えば、半導体作製プロセスの各段階は、コントローラ 7 3 0 による実行のための 1 つ以上の命令を含んでもよい。ある段階のプロセス条件を設定するための命令は、例えば、対応するレシピ段階に含まれていてもよい。いくつかの実装形態では、レシピ段階は、エッチングプロセスにおけるステップがそのプロセス段階に対して特定の順序で実行されるように、順次に配置されていてもよい。例えば、レシピは、P E C V D によるアモルファスカーボンの蒸着に続いて、高温における不活性ガスプラズマでのアモルファスカーボンの処理を実施するように構成されていてもよい。具体的には、レシピは、複数回の蒸着操作及び処理操作を実施して、選択性が改善したアモルファスカーボンハードマスクを形成するように構成されていてもよい。

30

【 0 0 8 1 】

場合によっては、コントローラ 7 3 0 は、ガス濃度、基板移動、及び / 又は電極 (例えば、ウェハ台座 7 1 8 及びシャワーヘッド 7 1 4) に供給される電力を制御する。コントローラ 7 3 0 は、例えば、適切な濃度で必要な反応物質を提供する 1 つ以上の入口ガス流を生成するための関連弁を開閉することによって、ガス濃度を制御してもよい。基板移動は、例えば、希望通りに移動するように基板位置付けシステムに指示することによって制御されてもよい。電極に供給される電力は、特定の R F 電力レベルを提供するように制御されてもよい。同様に、内部グリッドが使用される場合、グリッドに印加される任意の R F 電力は、コントローラ 7 3 0 によって調整されてもよい。コントローラ 7 3 0 は、(例えば、電力、電位、圧力などが特定の閾値に達したときの) センサ出力、操作のタイミング (例えば、あるプロセスにおいて特定の時間に弁を開く) に基づいて、又はユーザから

40

50

の受信した命令に基づいて、これら及び他の態様を制御してもよい。

【0082】

いくつかの実装形態では、コントローラ730は、プラズマ反応装置724において、蒸着温度で基板716上にアモルファスカーボン材料を蒸着させることと、プラズマ反応装置724において、アモルファスカーボン材料を上昇した処理温度で不活性ガスプラズマに曝露することと、アモルファスカーボン材料を蒸着させること、及びアモルファスカーボン材料を上昇した処理温度で不活性ガスプラズマに曝露することの操作を繰り返して、アモルファスカーボンハードマスクの所望の厚さを達成することと、という操作のうち1つ以上を実施するための命令で構成されている。蒸着温度は、上昇した処理温度よりも低い。いくつかの実装形態では、蒸着温度は、約100～約225であり、上昇した処理温度は、約250～約650である。

10

【0083】

いくつかの実装形態では、コントローラ730は、システムの一部であり、本明細書に記載の例の一部であってもよい。このようなシステムは、処理ツール若しくは複数のツール、チャンバ若しくは複数のチャンバ、処理用プラットフォーム若しくは複数のプラットフォーム、及び/又は特定の処理構成要素(基板台座、ガス流システムなど)を含む半導体処理機器を備えることができる。これらのシステムは、半導体ウェハ又は基板の処理前、処理中、及び処理後にこれらの動作を制御するための電子機器と統合されてもよい。この電子機器は、システム若しくは複数のシステムの様々な構成要素若しくは子部品を制御してもよい「システムコントローラ」又は「コントローラ」と称されてもよい。コントローラ730は、処理要件及び/又はシステムの種類に応じて、処理ガスの送達、温度設定(例えば、加熱及び/又は冷却)、圧力設定、真空設定、電力設定、RF発生器設定、RF整合回路設定、周波数設定、流量設定、流体送達設定、位置及び動作設定、ツール及び他の搬送ツール間の基板移行、及び/又は特定のシステムに接続若しくはこれと連動されたロードロックなど、本明細書に開示されるプロセスのいずれかを制御するようにプログラムされてもよい。

20

【0084】

上述のようなプラズマ処理装置は、マルチステーション処理ツールの一部であってもよい。図8は、開示された実装形態を実施するための例示的なプロセスツールの概略図を示す。図8は、インバウンドロードロック802及びアウトバウンドロードロック804を有するマルチステーションプロセスツール800の実装形態を示しており、これらのいずれか又は両方は、プラズマ源を含んでもよい。気圧におけるロボット806は、ポッド808を通じてロードされたカセットから大気ポート810を介してインバウンドロードロック802にウェハを移動するように構成されている。ロボット806によってウェハがインバウンドロードロック802内の台座812に載置され、大気ポート810が閉じられ、ロードロックがポンプダウンされる。インバウンドロードロック802がプラズマ源を含む場合、ウェハは、処理チャンバ814に導入される前に、ロードロック内でウェハを処理するためにプラズマに曝露されてもよい。更に、ウェハはまた、例えば、水分及び吸着ガスを除去するために、同様にインバウンドロードロック802内で加熱されてもよい。次に、処理チャンバ814へのチャンバ搬送ポート816が開かれ、別のロボット(図示せず)が、ウェハを反応装置内に示される第1のステーションの台座上の反応装置に載置して処理する。図8に示される実装形態はロードロックを含むが、いくつかの実装形態では、プロセスステーションへのウェハの直接進入が提供されてもよいことが理解されよう。

30

40

【0085】

図示の処理チャンバ814は、図8に示される実装形態で1～4までの番号が付けられた4つのプロセスステーションを含む。各ステーションは、加熱された台座(ステーション1については818で示されている)、及びガスライン入口を有していてもよい。いくつかの実装形態では、各プロセスステーションは、異なる又は複数の目的を有していてもよいことが理解されよう。例えば、いくつかの実装形態では、プロセスステーションは、

50

P E C V D と不活性ガスプラズマによる処理との間で切り替え可能であってもよい。図示の処理チャンバ 8 1 4 は、4 つのステーションを含むが、本開示による処理チャンバは、任意の好適な数のステーションを有していてもよいことが理解されよう。例えば、いくつかの実装形態では、処理チャンバは、5 つ以上のステーションを有していてもよく、一方、他の実装形態では、処理チャンバは、3 つ以下のステーションを有していてもよい。

【 0 0 8 6 】

図 8 は、処理チャンバ 8 1 4 内でウェハを搬送するためのウェハハンドリングシステム 8 9 0 の実装形態を示す。いくつかの実装形態では、ウェハハンドリングシステム 8 9 0 は、様々なプロセスステーション間及び / 又はプロセスステーションとロードロックとの間でウェハを搬送してもよい。任意の好適なウェハハンドリングシステムが採用されてもよいことが理解されよう。非限定的な例としては、ウェハカールセル及びウェハハンドリングロボットが挙げられる。図 8 はまた、プロセスツール 8 0 0 のプロセス条件及びハードウェア状態を制御するために採用されるシステムコントローラ 8 5 0 の実装形態を示す。システムコントローラ 8 5 0 は、1 つ以上のメモリデバイス 8 5 6、1 つ以上の大容量記憶デバイス 8 5 4、及び 1 つ以上のプロセッサ 8 5 2 を含んでもよい。プロセッサ 8 5 2 は、C P U 又はコンピュータ、アナログ及び / 又はデジタル入力 / 出力接続部、ステップモータコントローラボードなどを含んでもよい。

【 0 0 8 7 】

いくつかの実装形態では、システムコントローラ 8 5 0 は、プロセスツール 8 0 0 の全ての活動を制御する。システムコントローラ 8 5 0 は、大容量記憶デバイス 8 5 4 に記憶され、メモリデバイス 8 5 6 にロードされ、プロセッサ 8 5 2 上で実行されるシステム制御ソフトウェア 8 5 8 を実行する。あるいは、制御論理は、システムコントローラ 8 5 0 にハードコードされてもよい。特定用途向け集積回路、プログラマブル論理デバイス（例えば、フィールドプログラマブルゲートアレイ、又は F P G A ）などは、これらの目的のために使用されてもよい。以下の考察では、「ソフトウェア」又は「コード」が使用されるところでは、機能的に比較可能なハードコードされた論理がその代わりに使用されてもよい。システム制御ソフトウェア 8 5 8 は、タイミング、ガスの混合物、ガス流量、チャンバ及び / 又はステーション圧力、チャンバ及び / 又はステーション温度、ウェハ温度、目標電力レベル、R F 電力レベル、基板台座、チャック及び / 又はサセプタ位置、並びにプロセスツール 8 0 0 によって実施される特定のプロセスの他のパラメータを制御するための指示を含んでもよい。システム制御ソフトウェア 8 5 8 は、任意の好適な方法で制御されてもよい。例えば、様々なプロセスツール構成要素のサブルーチン又は制御対象は、様々なプロセスツールプロセスを遂行するために使用されるプロセスツール構成要素の動作を制御するために書き込まれてもよい。システム制御ソフトウェア 8 5 8 は、任意の好適なコンピュータ可読プログラミング言語でコード化されてもよい。

【 0 0 8 8 】

いくつかの実装形態では、システム制御ソフトウェア 8 5 8 は、上述の様々なパラメータを制御するための入力 / 出力制御（I O C）配列決定命令を含んでもよい。システムコントローラ 8 5 0 に関連する大容量記憶デバイス 8 5 4 及び / 又はメモリデバイス 8 5 6 に記憶された他のコンピュータソフトウェア及び / 又はプログラムは、いくつかの実装形態において採用されてもよい。この目的のためのプログラム又はプログラムのセクションの例には、基板位置付けプログラム、プロセスガス制御プログラム、圧力制御プログラム、ヒータ制御プログラム、及びプラズマ制御プログラムが含まれる。

【 0 0 8 9 】

基板位置付けプログラムは、基板を台座 8 1 8 上にロードし、基板とプロセスツール 8 0 0 の他の部分との間の間隔を制御するために使用されるプロセスツール構成要素のためのプログラムコードを含んでもよい。

【 0 0 9 0 】

プロセスガス制御プログラムは、ガス組成及び流量を制御し、任意選択的に、プロセスステーション内の圧力を安定させるために蒸着前に 1 つ以上のプロセスステーションにガ

10

20

30

40

50

スを流すためのコードを含んでもよい。圧力制御プログラムは、例えば、プロセスステーションの排気システム内の絞り弁、プロセスステーションへのガス流などを調節することなどによって、プロセスステーション内の圧力を制御するためのコードを含んでもよい。

【0091】

ヒータ制御プログラムは、基板を加熱するために使用される加熱ユニットへの電流を制御するためのコードを含んでもよい。あるいは、ヒータ制御プログラムは、基板への熱伝達ガス（ヘリウムなど）の送達を制御してもよい。

【0092】

プラズマ制御プログラムは、本明細書の実施形態に従って、1つ以上のプロセスステーションにおいてプロセス電極に印加されるRF電力レベルを設定するためのコードを含んでもよい。

10

【0093】

圧力制御プログラムは、本明細書の実施形態に従って、反応チャンバ内の圧力を維持するためのコードを含んでもよい。

【0094】

いくつかの実施形態では、システムコントローラ850に関連するユーザインターフェースが存在してもよい。ユーザインターフェースは、ディスプレイスクリーン、装置及び/又はプロセス条件のグラフィカルソフトウェアディスプレイ、並びにポインティングデバイス、キーボード、タッチスクリーン、マイクロフォンなどのユーザ入力デバイスを含んでもよい。

20

【0095】

いくつかの実施形態では、システムコントローラ850によって調整されるパラメータは、プロセス条件に関するものであってもよい。非限定的な例としては、プロセスガス組成及び流量、温度、圧力、プラズマ条件（RF電力レベルなど）、圧力などが挙げられる。これらのパラメータは、レシピの形態でユーザに提供されてもよく、ユーザインターフェースを利用して入力されてもよい。

【0096】

プロセスを監視するための信号は、システムコントローラ850のアナログ及び/又はデジタル入力接続により、様々なプロセスツールセンサから提供されてもよい。プロセスを制御するための信号は、プロセスツール800のアナログ及びデジタル出力接続で出力されてもよい。監視されてもよいプロセスツールセンサの非限定的な例としては、質量流量コントローラ、圧力センサ（マノメータなど）、熱電対などが挙げられる。適切にプログラムされたフィードバック及び制御アルゴリズムは、プロセス条件を維持するために、これらのセンサからのデータと共に使用されてもよい。

30

【0097】

システムコントローラ850は、本明細書に記載のエッチングプロセスを実施するためのプログラム命令を提供してもよい。エッチングプロセスは、非選択的エッチング段階及び選択的エッチング段階を含む1つ以上のエッチングサイクルを各々含んでもよい。プログラム命令は、DC電力レベル、RFバイアス電力レベル、圧力、温度などの様々なプロセスパラメータを制御してもよい。命令は、本明細書に記載の様々な実施形態に従って、材料の交互層のエッチングを操作するためのパラメータを制御してもよい。

40

【0098】

広義には、コントローラ又はシステムコントローラは、命令を受信し、命令を出し、動作を制御し、洗浄作業を可能にし、終点測定を可能にするなど、様々な集積回路、論理、メモリ、及び/又はソフトウェアを有する電子機器として定義されてもよい。集積回路は、プログラム命令を記憶するファームウェアの形態のチップ、デジタル信号プロセッサ（DSP）、特定用途向け集積回路（ASIC）として定義されたチップ、及び/又はプログラム命令（例えば、ソフトウェア）を実行する1つ以上のマイクロプロセッサ、若しくはマイクロコントローラを含んでもよい。プログラム命令は、半導体ウェハ上で若しくは半導体ウェハのために、又はシステムに対して特定のプロセスを実行するための動作パラ

50

メータを定義する、様々な個々の設定（又はプログラムファイル）の形態でコントローラに通信される命令であってもよい。動作パラメータは、いくつかの実施形態では、基板の材料の1つ以上の層のエッチング中に1つ以上の処理ステップを達成するために、プロセスエンジニアが定義するレシピの一部であってもよい。

【0099】

コントローラは、いくつかの実装形態では、システムと統合された、システムに結合された、そうでなければシステムにネットワーク接続された、又はこれらの組み合わせであるコンピュータの一部又はこれに結合されてもよい。例えば、コントローラは、「クラウド」又はファブホストコンピュータシステムの全て若しくは一部にあってよく、これにより、基板処理の遠隔アクセスを可能にすることができる。コンピュータは、製造作業の現在の進捗状況を監視し、過去の製造作業の履歴を調べ、複数の製造作業から傾向若しくは性能測定基準を調べるためにシステムへの遠隔アクセスを可能にし、現在の処理のパラメータを変更するか、現在の処理に従うように処理ステップを設定するか、又は新しいプロセスを開始してもよい。いくつかの例では、遠隔コンピュータ（例えば、サーバ）は、ローカルネットワーク又はインターネットを含んでもよいネットワークを介して、システムにプロセスレシピを提供することができる。遠隔コンピュータは、パラメータ及び/又は設定の入力若しくはプログラミングを可能にするユーザインターフェースを含んでよく、このパラメータ及び/又は設定は、次に遠隔コンピュータからシステムに通信される。いくつかの例では、コントローラは、1つ以上の動作中に実施される処理ステップの各々に対するパラメータを指定する、データの形態の命令を受信する。パラメータは、実施されるプロセスの種類及びコントローラがインターフェースで接続又は制御するように構成されているツールの種類に固有のものであってもよいことを理解されたい。したがって、上述のように、コントローラは、一緒にネットワーク接続され、本明細書に記載のプロセス及び制御などの共通の目的に向かって動作する1つ以上の別々のコントローラを含むことによるなど、分散されてもよい。このような目的のための分散型コントローラの一例としては、チャンバ上のプロセスを制御するために結合する、遠隔設置されている（プラットフォームレベル又は遠隔コンピュータの一部など）1つ以上の集積回路と通信しているチャンバ上の1つ以上の集積回路が挙げられる。

【0100】

限定されないが、例示的なシステムは、プラズマエッチングチャンバ又はモジュール、蒸着チャンバ又はモジュール、スピンドルチャンバ又はモジュール、金属めっきチャンバ又はモジュール、クリーンチャンバ又はモジュール、ベベルエッジエッチングチャンバ又はモジュール、物理蒸着（PVD）チャンバ又はモジュール、化学蒸着（CVD）チャンバ又はモジュール、原子層蒸着（ALD）チャンバ又はモジュール、原子層エッチング（ALE）チャンバ又はモジュール、イオン注入チャンバ又はモジュール、トラックチャンバ又はモジュール、計測チャンバ又はモジュール、及び半導体ウェハの作製及び/又は製造に関連する若しくはこれに使用されてもよい任意の他の半導体処理システムを含んでもよい。

【0101】

上記のように、ツールによって実施されるプロセスステップ若しくは複数のステップに応じて、コントローラは、他のツールの回路若しくはモジュール、他のツール構成要素、クラスタツール、他のツールインターフェース、隣接するツール、近隣のツール、工場全体にあるツール、メインコンピュータ、別のコントローラ、又は基板のコンテナを半導体製造工場内のツール位置及び/若しくはロードポート間に出し入れする材料搬送に使用されるツールのうちの1つ以上と通信してもよい。

【0102】

結論

前述の説明では、提示された実施形態の完全な理解を提供するために、多数の具体的な詳細が記載されている。開示された実施形態は、これらの具体的な詳細のいくつか又は全てを伴わずに実施されてもよい。他の例では、よく知られているプロセス動作は、開示さ

10

20

30

40

50

れた実施形態を不必要に不明瞭にしないために、詳細に説明されていない。開示された実施形態は、特定の実施形態と関連して説明されるが、開示された実施形態を限定することを意図していないことが理解されるであろう。

【 0 1 0 3 】

前述の実施形態は、理解を明確にする目的である程度詳細に説明されたが、添付の請求項の範囲内で特定の変更及び修正が実施されてもよいことは明らかであろう。本実施形態のプロセス、システム、及び装置を実施する多くの代替的な方法があることに留意されたい。したがって、本実施形態は、例示的なものであって制限的なものではないと考えられ、本実施形態は、本明細書で付与される詳細に限定されない。また本開示は、以下の形態として実現できる。

[形態 1]

アモルファスカーボンハードマスクを調製する方法であって、

(i) プラズマ蒸着チャンバにおいて、蒸着温度で基板上にアモルファスカーボン材料を蒸着させることと、

(i i) 前記プラズマ蒸着チャンバにおいて、前記蒸着温度よりも高い上昇した処理温度で前記アモルファスカーボン材料を不活性ガスプラズマに曝露することと、

(i i i) 操作 (i) 及び操作 (i i) を繰り返して、アモルファスカーボンハードマスクの所望の厚さを達成することと、を含む、方法。

[形態 2]

形態 1 に記載の方法であって、

前記不活性ガスプラズマは、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、若しくはキセノンのイオン及び/又はラジカルを含む、方法。

[形態 3]

形態 1 に記載の方法であって、

前記上昇した処理温度は、前記蒸着温度から約 1 0 % ~ 約 5 5 0 % の増加率だけ前記蒸着温度よりも高い、方法。

[形態 4]

形態 1 に記載の方法であって、

前記アモルファスカーボン材料は、前記不活性ガスプラズマ及び前記上昇した処理温度への曝露前に、少なくとも約 2 0 原子%の水素含有量を有する、方法。

[形態 5]

形態 4 に記載の方法であって、

前記アモルファスカーボン材料を前記不活性ガスプラズマ及び前記上昇した処理温度に曝露することは、前記水素含有量を少なくとも約 5 原子%だけ低減させる、方法。

[形態 6]

形態 1 に記載の方法であって、

前記アモルファスカーボン材料を前記不活性ガスプラズマ及び前記上昇した処理温度に曝露することは、前記アモルファスカーボンハードマスクのエッチング耐性を増加させる、方法。

[形態 7]

形態 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法であって、

前記アモルファスカーボン材料を前記不活性ガスプラズマ及び前記上昇した処理温度に曝露することは、前記アモルファスカーボン材料の s p 3 カーボン結合を低減させる、方法。

[形態 8]

形態 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法であって、

前記アモルファスカーボン材料を前記不活性ガスプラズマ及び前記上昇した処理温度に曝露することは、前記アモルファスカーボン材料の元の硬度の $\pm 2 0$ % 以内の硬度を維持し、前記アモルファスカーボン材料の元のヤング率の $\pm 2 0$ % 以内のヤング率を維持する、方法。

10

20

30

40

50

〔形態 9〕

形態 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記アモルファスカーボンハードマスクの硬度は、約 10 GPa ~ 約 20 GPa であり、
前記アモルファスカーボンハードマスクのヤング率は、約 120 GPa ~ 約 180 GPa である、方法。

〔形態 10〕

形態 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記アモルファスカーボンハードマスクは、約 20 原子%以下の水素含有量を有する、
方法。

〔形態 11〕

形態 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法であって、
前記アモルファスカーボンハードマスクは、少なくとも約 0.1 原子%のドーパント濃度の不活性ガスをドーピングしている、方法。

〔形態 12〕

形態 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法であって、
(iv) 前記アモルファスカーボン材料をパターニングして、前記アモルファスカーボンハードマスクを形成することと、
(v) プラズマベースのエッチング剤を使用して前記アモルファスカーボンハードマスクの下方に位置付けられた 1 つ以上の下層をエッチングすることと、を更に含む、方法。

〔形態 13〕

形態 12 に記載の方法であって、
前記 1 つ以上の下層は、酸化物と窒化物との交互層、又は酸化物とポリシリコンとの交互層を含む、方法。

〔形態 14〕

アモルファスカーボンハードマスクであって、
約 20 原子%以下の水素含有量と、
約 25%以下の sp³カーボン結合の量と、
約 120 GPa ~ 約 180 GPa のヤング率と、
約 10 GPa ~ 約 20 GPa の硬度と、を備える、アモルファスカーボンハードマスク。

〔形態 15〕

形態 14 に記載のアモルファスカーボンハードマスクであって、
不活性ガス種を更に含み、前記不活性ガス種のドーパント濃度は、少なくとも約 0.1 原子%である、アモルファスカーボンハードマスク。

〔形態 16〕

形態 15 に記載のアモルファスカーボンハードマスクであって、
前記不活性ガス種は、アルゴンを含む、アモルファスカーボンハードマスク。

〔形態 17〕

形態 14 ~ 16 のいずれか一項に記載のアモルファスカーボンハードマスクであって、
(i) プラズマ蒸着チャンバにおいて、蒸着温度で基板上にアモルファスカーボン材料を蒸着させることと、
(ii) 前記プラズマ蒸着チャンバにおいて、前記蒸着温度よりも高い上昇した処理温度で前記アモルファスカーボン材料を不活性ガスプラズマに曝露することと、
(iii) 操作 (i) 及び操作 (ii) を繰り返して、所望の厚さを達成することと、
によって形成される、アモルファスカーボンハードマスク。

〔形態 18〕

形態 17 に記載のアモルファスカーボンハードマスクであって、
前記上昇した処理温度は、前記蒸着温度から約 10% ~ 約 550% の増加率だけ前記蒸着温度よりも高い、アモルファスカーボンハードマスク。

〔形態 19〕

プラズマ蒸着装置であって、

10

20

30

40

50

処理チャンバと、
 前記処理チャンバにおいて基板を支持するための基板支持体であって、前記基板支持体は、加熱されバイアスされるように構成されている、基板支持体と、
 コントローラであって、
 (i) 前記処理チャンバにおいて、蒸着温度で前記基板上にアモルファスカーボン材料を蒸着させることと、
 (i i) 前記処理チャンバにおいて、前記蒸着温度よりも高い上昇した処理温度で前記アモルファスカーボン材料を不活性ガスプラズマに曝露することと、
 (i i i) 操作 (i) 及び操作 (i i) を繰り返して、アモルファスカーボンハードマスクの所望の厚さを達成することと、という操作を実施するための命令で構成されている、コントローラと、を備える、プラズマ蒸着装置。

10

[形態 2 0]

形態 1 9 に記載の装置であって、
 前記上昇した処理温度は、前記蒸着温度から約 1 0 % ~ 約 5 5 0 % の増加率だけ前記蒸着温度よりも高い、装置。

【 図面 】

【 図 1 A 】

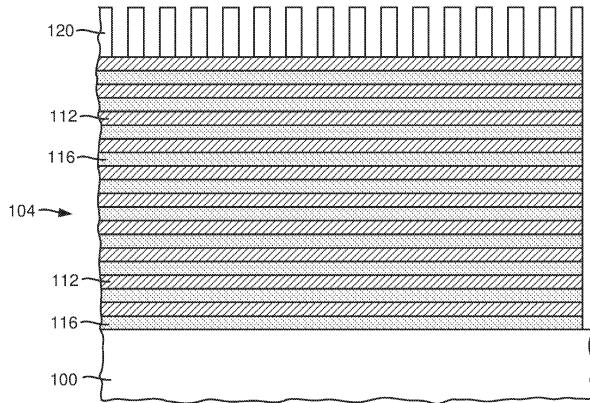


FIGURE 1A

【 図 1 B 】

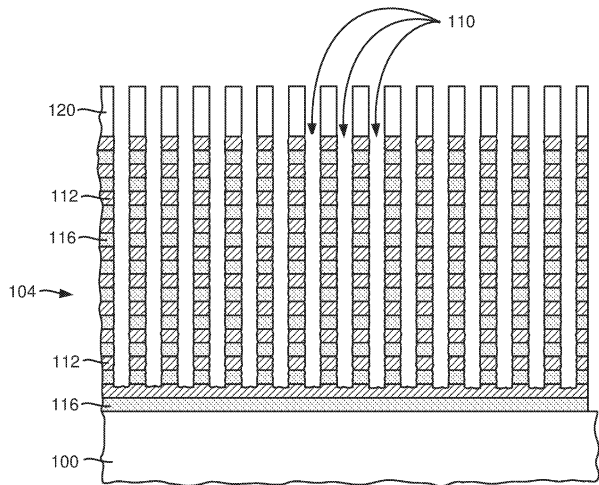


FIGURE 1B

20

30

40

50

【 図 2 】

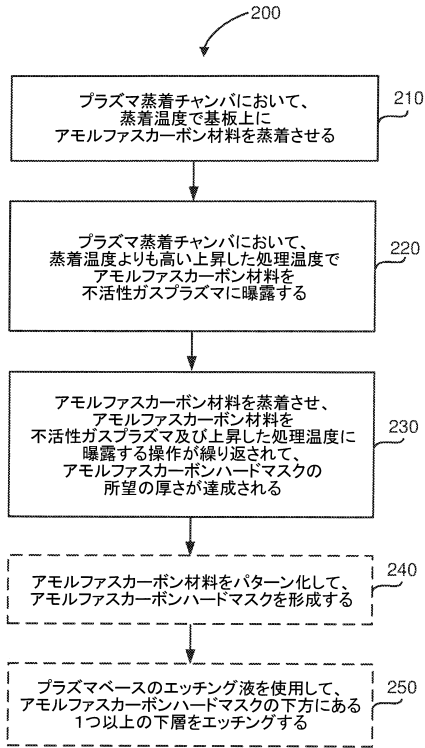


FIGURE 2

【 図 3 A 】

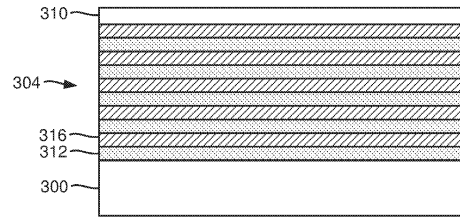


FIGURE 3A

10

20

【 図 3 B 】

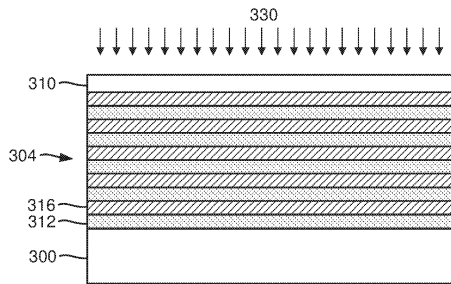


FIGURE 3B

【 図 3 C 】

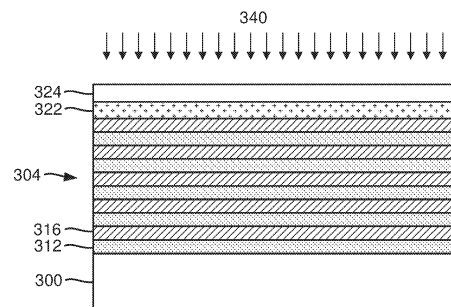


FIGURE 3C

30

40

50

【図 3 D】

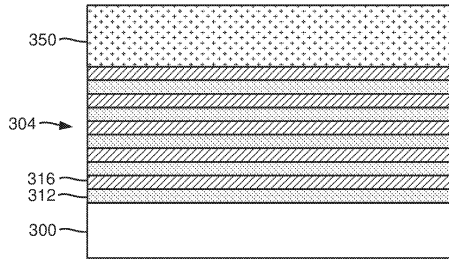


FIGURE 3D

【図 4】

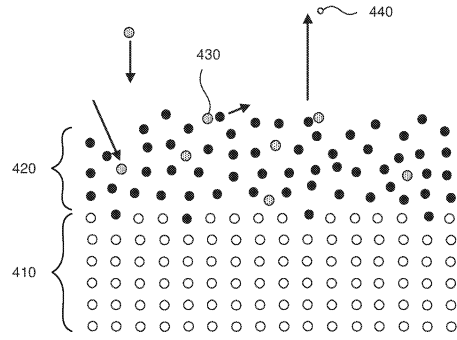


FIGURE 4

10

【図 5 A】

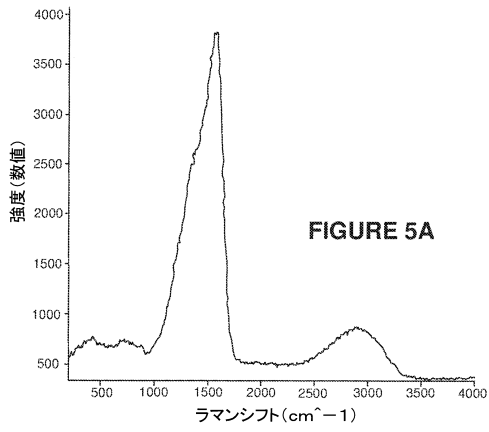


FIGURE 5A

【図 5 B】

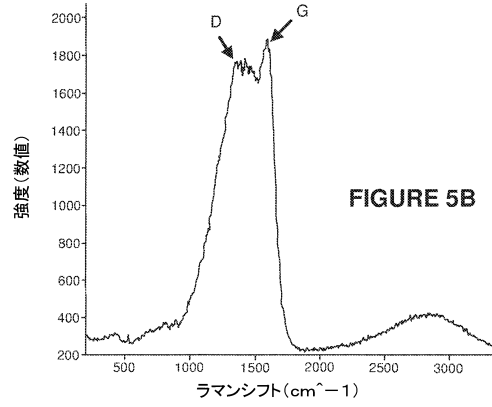


FIGURE 5B

20

30

40

50

【図 6】

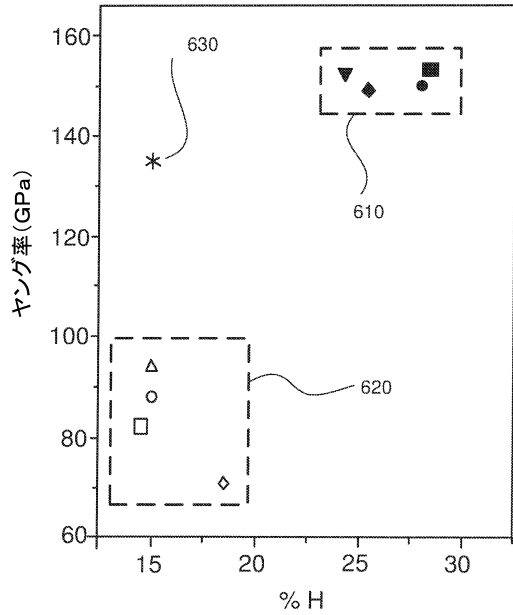


FIGURE 6

【図 7】

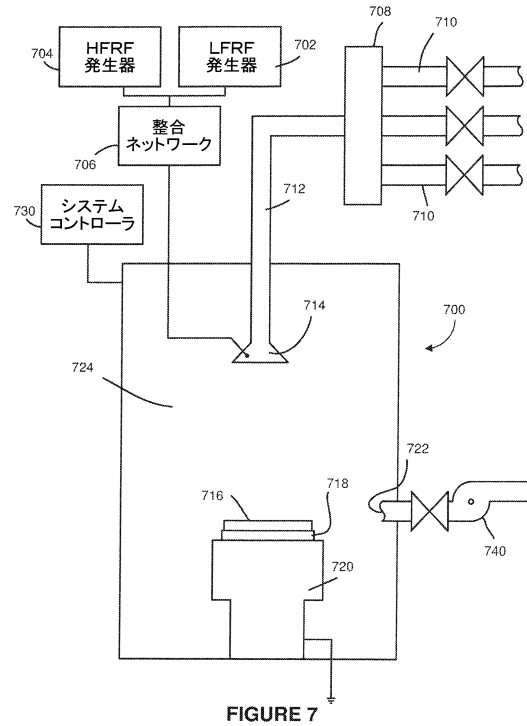


FIGURE 7

10

20

【図 8】

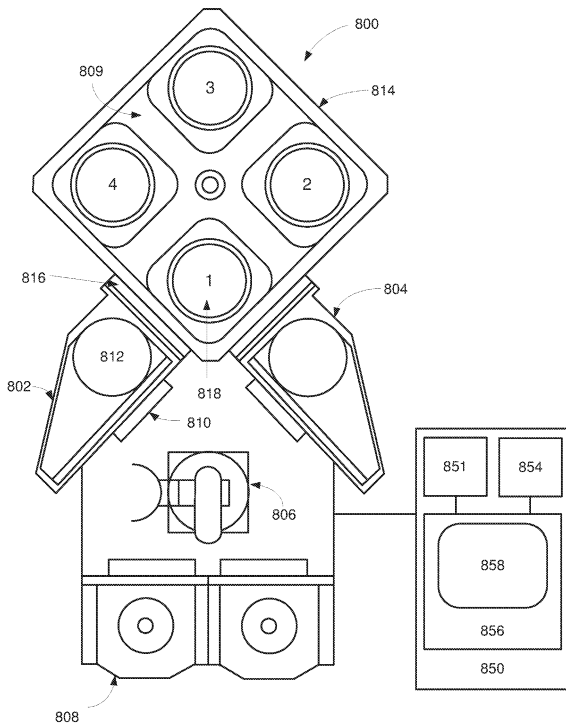


FIGURE 8

30

40

50

フロントページの続き

- 538 フレモント, クッシング・パークウェイ, 4650
(72)発明者 ホリスター・アリス・ジー.
アメリカ合衆国 カリフォルニア州94538 フレモント, クッシング・パークウェイ, 4650
- (72)発明者 ザオ・リー
アメリカ合衆国 カリフォルニア州94538 フレモント, クッシング・パークウェイ, 4650
- 審査官 長谷川 直也
- (56)参考文献 国際公開第2019/108376(WO, A1)
特表2019-529695(JP, A)
特開2012-051793(JP, A)
特表2007-523034(JP, A)
特開2002-194547(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01L 21/314
H01L 21/3065
C23C 16/26
H05H 1/46
H01L 21/205