

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4424998号  
(P4424998)

(45) 発行日 平成22年3月3日(2010.3.3)

(24) 登録日 平成21年12月18日(2009.12.18)

|              |                                 |
|--------------|---------------------------------|
| (51) Int.Cl. | F 1                             |
| G03F 7/40    | (2006.01)    G03F 7/40    521   |
| G03F 7/42    | (2006.01)    G03F 7/42          |
| H01L 21/3065 | (2006.01)    H01L 21/302    102 |
| H01L 21/027  | (2006.01)    H01L 21/30    572B |

請求項の数 27 (全 12 頁)

|               |                               |           |   |
|---------------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号     | 特願2003-584818 (P2003-584818)  | (73) 特許権者 | 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 |
| (86) (22) 出願日 | 平成15年4月11日 (2003.4.11)        | (74) 代理人  | 100099759<br>弁理士 青木 篤                       |
| (65) 公表番号     | 特表2005-522737 (P2005-522737A) | (74) 代理人  | 100077517<br>弁理士 石田 敏                       |
| (43) 公表日      | 平成17年7月28日 (2005.7.28)        | (74) 代理人  | 100087413<br>弁理士 古賀 哲次                      |
| (86) 國際出願番号   | PCT/US2003/011012             | (74) 代理人  | 100111903<br>弁理士 永坂 友康                      |
| (87) 國際公開番号   | W02003/087936                 | (74) 代理人  | 100082898<br>弁理士 西山 雅也                      |
| (87) 國際公開日    | 平成15年10月23日 (2003.10.23)      |           |   |
| 審査請求日         | 平成18年4月4日 (2006.4.4)          |           |   |
| (31) 優先権主張番号  | 60/372,822                    |           |   |
| (32) 優先日      | 平成14年4月12日 (2002.4.12)        |           |   |
| (33) 優先権主張国   | 米国(US)                        |           |   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多孔質誘電体膜の洗浄中のダメージを低減する処理方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

低 k 誘電材料表面を処理する方法であって、

a. 該低 k 誘電材料表面に超臨界シリル化剤を与えて、不動態化された低 k 誘電材料表面を形成すること；

b. 該低 k 誘電材料表面に該超臨界シリル化剤を与えた後、該超臨界シリル化剤を取り除くこと；

c. 該不動態化された低 k 誘電材料表面に超臨界溶媒の溶液を与えること；及び

d. 該不動態化された低 k 誘電材料表面に該超臨界溶媒の溶液を与えた後、該超臨界溶媒の溶液を取り除くこと；

を含んで成り、前記超臨界シリル化剤が、超臨界 CO<sub>2</sub>と、有機基を含む或る量のシリル化剤とを含んで成る、低 k 誘電材料表面を処理する方法。

## 【請求項 2】

前記有機基が 5 個以下の炭素原子を含んで成る、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記超臨界溶媒の溶液が、超臨界 CO<sub>2</sub>と、酸及びフッ化物の混合物とを含んで成る、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記酸が有機酸を含んで成る、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

10

20

前記酸が無機酸を含んで成る、請求項3に記載の方法。

【請求項 6】

前記超臨界シリル化剤が、構造( $R_1$ ), ( $R_2$ ), ( $R_3$ )SiNH( $R_4$ )を有するシランを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

前記超臨界シリル化剤がキャリヤー溶媒をさらに含んで成る、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

前記キャリヤー溶媒が、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、-ブチロラクトン(BLO)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、炭酸エチレン(EC)、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルピペリドン、炭酸プロピレン及びアルコールから成る群より選択された、請求項7に記載の方法。

【請求項 9】

前記低k誘電材料表面が、25~200の範囲の温度で維持される、請求項1に記載の方法。

【請求項 10】

前記低k誘電材料表面に超臨界シリル化剤を与えることが、該低k誘電材料表面全体に該超臨界シリル化剤を循環させることを含んで成る、請求項1に記載の方法。

【請求項 11】

前記低k誘電材料表面に超臨界溶媒の溶液を与えることが、該低k誘電材料表面全体に該超臨界溶媒の溶液を循環させることを含んで成る、請求項1に記載の方法。

【請求項 12】

前記超臨界シリル化剤が、700~9,000psiの範囲の圧力で維持される、請求項1に記載の方法。

【請求項 13】

前記低k誘電材料表面に超臨界シリル化剤を与える前に、該低k誘電材料表面を乾燥させることをさらに含んで成る、請求項1に記載の方法。

【請求項 14】

前記低k誘電材料表面の乾燥が、該低k誘電材料表面に超臨界二酸化炭素を含む超臨界乾燥溶液を与えることを含んで成る、請求項13に記載の方法。

【請求項 15】

前記低k誘電材料表面が酸化ケイ素を含んで成る、請求項1に記載の方法。

【請求項 16】

前記低k誘電材料表面が、炭素をドープした酸化物(COD)、スピノンガラス(SOG)及びフッ化シリコンガラス(FSG)から成る群より選択された材料を含んで成る、請求項1に記載の方法。

【請求項 17】

誘電体表面を処理する方法であって、

a. 第1超臨界洗浄溶液を用いて該誘電体表面からエッチ後残留物を除去すること；

b. 該誘電体表面を第2超臨界洗浄溶液中にあるシリル化剤で処理して、不動態化された誘電体表面を形成すること；及び

c. 該不動態化された誘電体表面を第3超臨界洗浄溶液中にある溶媒で処理すること；

を含んで成る、誘電体表面を処理する方法。

【請求項 18】

前記エッチ後残留物がポリマーを含んで成る、請求項17に記載の方法。

【請求項 19】

前記ポリマーがフォトレジストポリマーである、請求項18に記載の方法。

【請求項 20】

前記フォトレジストポリマーが反射防止染料を含んで成る、請求項19に記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 2 1】

前記誘電体表面が酸化ケイ素を含んで成る、請求項1 7に記載の方法。

## 【請求項 2 2】

前記誘電体表面が低 k 誘電材料を含んで成る、請求項1 7に記載の方法。

## 【請求項 2 3】

前記誘電体表面が、炭素をドープした酸化物 (C O D)、スピノンガラス (S O G) 及びフッ化シリコンガラス (F S G) から成る群より選択された材料を含んで成る、請求項1 7に記載の方法。

## 【請求項 2 4】

前記エッチ後残留物が反射防止コーティングを含んで成る、請求項1 7に記載の方法。 10

## 【請求項 2 5】

前記シリル化剤が有機ケイ素化合物を含んで成る、請求項1 7に記載の方法。

## 【請求項 2 6】

前記溶媒が、超臨界 C O <sub>2</sub>と、酸及びフッ化物の混合物とを含んで成る、請求項1 7に記載の方法。

## 【請求項 2 7】

前記有機ケイ素化合物が、構造 (R <sub>1</sub>), (R <sub>2</sub>), (R <sub>3</sub>) S i N H (R <sub>4</sub>) を有するシランである、請求項2 5に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】 20

## 【0 0 0 1】

本発明は、誘電体膜の洗浄の分野に関する。より詳しくは、本発明は、低 k 誘電材料膜の洗浄中のダメージを低減する処理システム、処理装置及び処理方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0 0 0 2】

半導体技術における最近の進歩により、相互接続を絶縁するのに用いられる誘電材料を低 k 誘電材料に取り替えることが必要とされている。低 k 誘電材料は、層間誘電材料として広く組み込まれている。低 k 誘電材料の3つの主なカテゴリーは、無機材料 (S i O <sub>2</sub> に基づいた材料)、ハイブリッド材料 (有機官能基化無機マトリックス) 及び有機材料を含む。低 k 誘電材料を使用することへのシフトにより、フォトレジストのストリッピングは、コストの追加及び処理量への影響なく、清浄度及び残留物の除去に関するより高い要件を満たすよう進化することが要求されている。 30

## 【0 0 0 3】

相互接続を絶縁するのに低 k 誘電材料を使用することにより、より小さな幾何学的形状の相互接続構造を構築することができ、結果としてより速い集積回路が得られる。多孔質の低 k 誘電材料は、これら低 k 誘電材料のうちの或る特定の部類である。多孔質低 k 誘電材料において配線及びビアをエッチングする際、シラノール基が配線及びビア内の表面に形成する傾向がある。シラノール基はまた、配線及びビア付近の多孔質低 k 誘電材料の空隙に形成する傾向もある。

## 【0 0 0 4】 40

低 k 誘電体の無機及びハイブリッド材料の場合には、これら材料の洗浄は、従来の洗浄用処方物が、残留物を剥離するのに残留物の溶解又は誘電体のわずかなエッチングによりエッチ残留物を除去するよう設計されているという点で問題がある。しかし、低 k 誘電材料の場合には、その多孔性により増加した表面積によって、これらの洗浄用処方物に対する感受性が大いに増し、エッチ残留物に対する該処方物の選択性が低下する。さらに、従来の乾燥洗浄法、例えば、アッシングは、アッシングプラズマがハイブリッド材料の有機物含有量に作用し、それにより誘電率が増加する傾向があるので許容できない欠点を有する。

## 【0 0 0 5】

現在、使用においては2つの基本的なシステム。即ち、湿式と乾式がある。乾式はスト 50

リッピングに関して典型的に用いられ、湿式は洗浄に関して通常用いられる。湿式システムは、酸、塩基又は溶媒を使用し、残留物を除去するのに複数の処理工程を必要とする。乾式システムは、有機フォトレジスト材料を処理する場合に好ましい選択である。乾式ストリッピングシステムを利用する場合でさえ、ストリッピング後の湿式処理は、乾式システムの後に残った無機残留物の除去を依然として要求される。

#### 【0006】

半導体製作では、低k誘電材料層は、1つ又は複数のエッチング及びアッシング工程においてフォトレジストマスクを用いて一般にパターニングされる。これらの膜は、エッチングの後又はその物理的性質により、その表面に多数のシラノール官能性を有する傾向があり、その多孔性により、洗浄の際、洗浄用処方物に材料の大きな表面積を与える。これにより、しばしば低k誘電材料膜の破壊といつてもよいほど、多数の洗浄用処方物による低k誘電材料膜の実質的なエッチングの問題が生じる。

#### 【0007】

低k誘電材料の露出表面からこれらのシラノール基、配線及びビアのエッチ及びフォトレジスト残留物、並びにバルクフォトレジストを除去するために、洗浄プロセスは、配線及びビアのエッチングに続いて実施される。この洗浄プロセスにおいては、弱いエッチ液が、低k誘電材料の単層を除去するのに典型的に用いられ、エッチ残留物、フォトレジスト及びバルクフォトレジストを剥離させるようとする。この洗浄プロセスは、多孔質低k誘電材料の許容できない高いエッチ速度をもたらすことが見出された。これは、多孔質低k誘電材料が弱いエッチ液にさらされる場合にまさに真である。シラノール基が存在する場合には、低k誘電材料の単層よりも相當に多くが弱いエッチ液により除去されることが見出された。

#### 【0008】

現在の大量インプラント洗浄には問題がある。利用の際、レジストは重く埋め込まれた状態になり、水素がレジスト上部の3分の1から追い出され、極度に炭化された層が作り出される。この炭化層は除去するのが困難で、それほど速くエッチングされない。さらに、揮発性成分を有するバルクレジストが、依然として下部に存在している。

#### 【0009】

たとえ通常のストリッピングを利用する場合でも、より遅い速度で洗浄しながら、ボッピング及びブリスターリングをもたらす圧力ビルトアップがある。これはチャンバーを汚染するだけでなく、これらの炭化した大きい塊がウェハ表面の露出領域と結合もする。加えて、標準的な高温の酸素に基づいたプラズマは、低k誘電材料の洗浄に関して作用しない。これらの高温及び高酸素環境は、膜の完全な状態及び低k誘電材料の特性を酸化して低下させる。

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

必要とされるものは、エッチング後でかつ洗浄前の、多孔質低k誘電材料におけるシラノール基を低減する多孔質低k誘電材料の処理方法である。問題は、低k材料をエッチング又は変更することなく、洗浄方法が表面を効率的に洗浄するほど十分活発であることを確実にすることである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

より細かいアーキテクチャー及びより高いアスペクト比を有する今日のマイクロエレクトロニクス・デバイスは、新しい低k材料を必要としている。臨界のアスペクト比及び収縮サイズによってもたらされる問題に対処するフォトレジストのストリッピング技術についてのニーズがある。低k誘電材料は、製造プロセスにおいて前例のない清浄度レベルを必要とされる膜である。低k誘電材料は、ビアと配線の両方が、残留物を捕捉する場合のある誘電層にエッチングされた0.25μmのアーキテクチャーに見出される典型的な特徴とは異なる。加えて、今日のフォトレジストはより強い残留物を生成する。本発明は、

10

20

30

40

50

一方でビア及び配線を洗浄する手段を提供し、もう一方で誘電体膜を保持する手段を提供する。

【0012】

本発明は、露出した低k材料の洗浄における最も困難な問題、即ち、ストリッピングを取り組む。ストリッピングには、ポリマーが低k及び有機レジストについて利用されるという事実のために制限がある。低k誘電材料に影響を及ぼすことなく、低k誘電材料からレジスト又は残留物を洗浄することは厄介である。通常、硬質のマスクが、エッチストップとして働くよう低k誘電材料の上に配置される。この硬質マスクは、CMPストップとしても使用することができる。エッチングの際、バルクレジストの大部分が除去される。しかしながら、かなりの残留物及びポリマーがトレチ及びビアの側壁に典型的に残る。本発明は、これらの残留物及びポリマーの除去に関連した問題に取り組むが、低k誘電材料をエッチングして取り去ることはない。

10

【0013】

標準的な華氏250度の酸素に基づいたプラズマは、低k誘電材料の洗浄に関して作用しない。高酸素環境は、膜の完全な状態及び低k誘電材料の特性を酸化して低下させる。本発明は、追加の物理洗浄なしで側壁をきれいにしつつポリマーに関して依然として選択的である化学洗浄を提供する。加えて、本発明は、洗浄プロセスの際、より低い温度を利用することにより本洗浄プロセスの欠点に取り組む。

【0014】

本発明の好ましい実施態様は、超臨界二酸化炭素(SCCO<sub>2</sub>)に関連した使用に関する。本発明の他の実施態様においては、乾式化学のイオンの少ないダウンストリームマイクロ波プラズマアプローチが利用される。本発明のさらに別の実施態様においては、湿式化学プロセスが、高選択率と最小の低k誘電材料の損傷を達成するよう本発明とともに利用される。

20

【0015】

本発明は、ストリッパー又は残留物の除去剤によって、低k誘電材料が攻撃されないと又はその品質が低下しないことを確実にするという第一のハードルをクリアする。さらに、厚さが失われ又は開口が広くなるエッチングを最小限に抑える。さらには、膜のk値は、本発明の使用によって維持されるか又は低減される。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0016】

3.5~2.5の低誘電率を示す材料は、低k誘電材料と一般に称される。2.5以下の誘電率を有する多孔質材料は、超低k(ULK)誘電材料と一般に称される。本出願の目的に関して、低k誘電材料は、低k誘電材料と超低k誘電材料の両方を指す。低k誘電材料は、通常、多孔質の酸化物に基づいた材料であり、有機又は炭化水素成分を含むことができる。低k誘電材料の例は、炭素をドープした酸化物(COD)、スピノンガラス(SOG)及びフッ化シリコンガラス(FSG)材料を含むがそれらに限定されない。これらの多孔質低k誘電材料膜は、炭素と水素を典型的に含有し、スピノン又はCVDなどの方法によって堆積される。これらの膜は、洗浄用処方物からの損傷に対して耐性のある膜を作り出すような方法で処理され、SiO<sub>x</sub>ベース又はSiO<sub>x</sub>-C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>ベースの無機マトリックスを典型的に有する。

40

【0017】

本発明の方法によれば、パターニングされた低k誘電材料層は、低k誘電材料の連続層を堆積すること、フォトリソグラフィーを用いて低k誘電材料に或るパターンをエッチングすること、及び超臨界二酸化炭素とケイ素に基づいた不動態化剤とを含んで成る超臨界溶液を用いてエッチ後残留物を除去し(即ち、不動態化処理工程)、続いて洗浄溶液の処理工程を実施することにより形成される。

【0018】

本発明は、シラノール官能基を超臨界シリル化剤と反応させることによりエッチングを低減又は排除するよう作用し、それによって洗浄用処方物の低k誘電材料膜のエッチ速度

50

を低下させる。本発明の方法は、好ましくは低  $k$  誘電材料の表面及び/又はバルクのシラノール基をエンドキャップすることによりパターニングされた低  $k$  誘電材料層を不動態化して、より疎水性で、汚染に対しより抵抗性で及び/又はより低い反応性のパターニングされた低  $k$  誘電材料を生成する。この不動態化に続いて、本発明の方法は、洗浄溶液を用い最小エッティングで以って膜を洗浄することが好ましい。本発明の実施態様によれば、不動態化処理工程は、超臨界のエッチ後洗浄プロセスとは別に実施されるか、あるいはまた超臨界のエッチ後洗浄プロセスと同時に実施される。さらに、本発明の実施態様によれば、洗浄溶液の処理工程は、不動態化処理工程の後に実施される。本発明の実施態様によれば、超臨界シリル化剤は、超臨界二酸化炭素と、好ましくはシリル化剤である或る量の不動態化剤とを含んで成る。シリル化剤は、好ましくはシラン構造( $R_1$ );( $R_2$ );( $R_3$ )SiNH( $R_4$ )を含んで成り、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は、H、アルキル、アリール、プロピル、フェニル及び/又はそれらの誘導体、並びにハロゲン(C1、Br、F、I)から成る群より選択された同一のものであるか又はそれらから独立して選択することができる。 $R_4$ はH、アルキル、アリール、プロピル、フェニル及び/又はそれらの誘導体から成る群より独立して選択されることに加えて、(Si $R_1$ ;  $R_2$ ;  $R_3$ )であることができる。他の実施態様においては、シリル化剤は、ケイ素原子がピラミッド形状における1、2、3及び4の位置で4つの配位子に配位している4価の有機ケイ素化合物を含んで成る。さらに別の実施態様においては、シリル化剤は、2つの有機シリル基がアミンの窒素に配位したアミン構造として記載することができるシラザン構造を含んで成る。

## 【0019】

シリル化剤は、単独で又はキャリヤー溶媒、例えば、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、-ブチロラクトン(BLO)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、炭酸エチレン(EC)、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルピペリドン、炭酸プロピレン、アルコール若しくはそれらの組み合せとともに超臨界二酸化炭素(SCCO<sub>2</sub>)に導入して超臨界シリル化剤を生成することができる。好ましくは、SCCO<sub>2</sub>はシリル化剤のためのキャリヤー流体として使用される。SCCO<sub>2</sub>をキャリヤー流体として使用することにより、シリル化剤を膜全体に容易かつ迅速に運び、膜全体との完全でかつ迅速な反応を保証する。

## 【0020】

多数のシリル化剤及びシリル化剤の組み合せを有する超臨界不動態化溶液が、本発明の範囲に含まれるということは当業者にとって明らかであろう。

## 【0021】

熱力学的条件は可変であり、即ち、プロセス温度は25~200、圧力は700~9000psigである。超臨界CO<sub>2</sub>が好ましいが、いくつかの環境下では液体CO<sub>2</sub>を使用することもできる。好ましくは、シリル化剤はヘキサメチルジシラザンを含んで成る。あるいはまた、シリル化剤はオルガノクロロシランを含んで成る。さらにあるいはまた、シリル化剤は加水分解アルコキシシランを含んで成る。典型的なプロセス時間は15秒~10分である。

## 【0022】

図1A及び1Bは、超臨界二酸化炭素とケイ素に基づいた不動態化剤とを含んで成る超臨界溶液を用いてエッチ後残留物を除去し(即ち、不動態化処理工程)、続いて洗浄溶液の処理工程を実施する前後の低  $k$  誘電材料の簡略図を示す。図1Aのパターニングされた低  $k$  誘電材料100は、エッチ後残留物の除去前のパターニングされた低  $k$  誘電材料100を図示しており、図1Bはエッチ後残留物の除去後の低  $k$  誘電材料100を図示している。具体的には、レジスト110及び側壁のポリマー残留物120は、超臨界二酸化炭素洗浄と洗浄溶液処理の工程前の図1Aにおける低  $k$  誘電材料構造130上に見ることができる。図1Bは、高選択性洗浄後の同じ低  $k$  誘電材料構造130を図示しており、アンダーカットがなく、残留物が除去されているのを示す。

## 【0023】

図2は超臨界処理装置200の簡略図を示している。装置200は、源用バルブ223

10

20

30

40

50

を介して入口ライン 226 に接続されている二酸化炭素源 221 を含んで成り、この源用バルブ 223 を開閉して、二酸化炭素源 221 から入口ライン 226 へ二酸化炭素の流れを開始及び停止することができる。入口ライン 226 は、超臨界二酸化炭素流を発生及び／又は維持させるために、ボックス 220 で図式的に示される 1つ又は複数の逆流防止バルブ、ポンプ及びヒーターを備えていることが好ましい。入口ライン 226 はまた、その開閉により超臨界二酸化炭素流が処理チャンバー 201 に流れるのを可能にしたり防いだりするよう構成された入口バルブ 225 を有することが好ましい。

【0024】

さらに図 2 について言えば、処理チャンバー 201 は、処理チャンバー 201 を空にするために及び／又は処理チャンバー 201 内の圧力を調節するために、1つ又は複数の圧力バルブ 209 を備えていることが好ましい。さらに本発明の実施態様によれば、処理チャンバー 201 は、処理チャンバー 201 を加圧及び／又は排気するために、ポンプ及び／又は吸引装置 211 に連結される。

【0025】

さらに図 2 について言えば、装置 200 の処理チャンバー 201 内部には、ウェハ構造物 213 を保持及び／又は支持するためのチャック 233 があることが好ましい。本発明の更なる実施態様によれば、チャック 233 及び／又は処理チャンバー 201 は、処理チャンバー 201 内のウェハ構造物 213 の温度及び／又は超臨界処理溶液の温度を調節するために 1つ又は複数のヒーター 231 を有する。

【0026】

装置 200 はまた、処理チャンバー 201 に連結された循環ループ 203 を有することが好ましい。循環ループ 203 は、循環ループ 203 及び処理チャンバー 201 を通る超臨界処理溶液の流れを調節するために 1つ又は複数のバルブ 215 及び 215' を備えていることが好ましい。循環ループ 203 はまた、循環ループ 203 及び処理チャンバー 201 を通して超臨界処理溶液を維持及び流すために、ボックス 205 で図式的に表される多数の逆流防止バルブ、ポンプ及び／又はヒーターを備えていることが好ましい。本発明の好ましい実施態様によれば、循環ループ 203 は、超臨界処理溶液をその場で生成するために、不動態化剤及び溶媒などの化学成分を循環ループ 203 に導入するための注入口 207 を有する。

【0027】

図 3 は、超臨界処理装置 76 を上記の図 2 よりも詳細に示している。この超臨界処理装置 76 は、超臨界洗浄、リンス及び硬化用溶液を生成するよう、並びにそれとともにウェハを処理するよう構成されている。超臨界処理装置 76 は、二酸化炭素供給容器 332 と、二酸化炭素用ポンプ 334 と、処理チャンバー 336 と、化学剤供給容器 338 と、循環ポンプ 340 と、排気ガス捕集容器 344 とを含む。二酸化炭素供給容器 332 は、二酸化炭素用ポンプ 334 及び二酸化炭素用配管 346 を介して処理チャンバー 336 に連結されている。二酸化炭素用配管 346 は、二酸化炭素用ポンプ 334 と処理チャンバー 336 の間に配置された二酸化炭素用ヒーター 348 を備えている。処理チャンバー 336 は、処理チャンバー用ヒーター 350 を含む。循環ポンプ 340 は、循環ライン 352 上に配置され、この循環ライン 352 は、循環用入口 354 と循環用出口 356 で処理チャンバーに連結されている。化学剤供給容器 338 は、化学剤供給ライン 358 を介して循環ライン 352 に連結され、この化学剤供給ライン 358 は第 1 注入ポンプ 359 を備えている。リンス剤供給容器 360 は、リンス供給ライン 362 を介して循環ライン 352 に連結され、このリンス供給ライン 363 は第 2 注入ポンプ 362 を備えている。排気ガス捕集容器 344 は、排気ガス用配管 364 を介して処理チャンバー 336 に連結されている。

【0028】

二酸化炭素供給容器 332、二酸化炭素用ポンプ 334 及び二酸化炭素用ヒーター 348 は、二酸化炭素供給設備 349 を形成している。化学剤供給容器 338、第 1 注入ポンプ 359、リンス剤供給容器 360 及び第 2 注入ポンプ 363 は、化学剤及びリンス剤供

10

20

30

40

50

給設備 365 を形成している。

【0029】

超臨界処理装置 76 が、超臨界流体の処理システムに典型的なバルブ調節、制御エレクトロニクス、フィルター及びユーティリティ接続を含むということは、当業者にとって容易に明らかであろう。

【0030】

さらに図 3 について言えば、運転中、その上に残留物を有するウェハ（図示せず）が、処理チャンバー 336 のウェハキャビティ 312 に挿入され、処理チャンバー 336 が封止される。処理チャンバー 336 は、二酸化炭素供給容器 332 からの二酸化炭素を用いて二酸化炭素用ポンプ 334 により加圧され、二酸化炭素が二酸化炭素用ヒーター 348 により加熱され、一方で、処理チャンバー 336 中の二酸化炭素温度が確実に臨界温度よりも高くなるよう、処理チャンバー 336 は、処理チャンバー用ヒーター 350 により加熱される。二酸化炭素の臨界温度は 31 である。好ましくは、処理チャンバー 336 中の二酸化炭素温度は、超臨界不動態化工程の間、25 ~ 約 200 の範囲内であり、好ましくは 70 又はその付近である。

10

【0031】

初期の超臨界条件に達すると、第 1 注入ポンプ 359 は、処理化学成分、例えば、シリル化剤を化学剤供給容器 338 から循環ライン 352 を介して処理チャンバー 336 に送り、一方で、二酸化炭素用ポンプが超臨界二酸化炭素をさらに加圧する。処理化学成分の処理チャンバー 336 への添加の初めにおいて、処理チャンバー 336 の圧力は、好ましくは約 700 ~ 9,000 psi の範囲にあり、最も好ましくは 3,000 psi 又はその付近にある。所望の処理化学成分量が処理チャンバー 336 に送られ、所望の超臨界条件に達した後、二酸化炭素用ポンプ 334 が処理チャンバー 336 の加圧を停止し、第 1 注入ポンプ 359 が処理チャンバー 336 への処理化学成分の送出を停止して、循環ポンプ 340 が超臨界二酸化炭素と洗浄溶液の循環を開始する。最後に、循環ポンプ 340 が、超臨界二酸化炭素と洗浄化学成分とを含んで成る超臨界洗浄溶液の循環を開始する。好ましくは、この時点での処理チャンバー 336 内の圧力は約 3000 psi である。超臨界洗浄溶液と超臨界処理溶液を循環させることにより、超臨界の溶媒及び溶液がウェハ表面ですばやく補充され、それによりウェハ上の低 k 誘電材料層表面の不動態化及び洗浄速度を高める。

20

【0032】

低 k 誘電材料層を有するウェハ（図示せず）が処理チャンバー 336 内で処理されているとき、ウェハは機械チャック、真空チャック又は他の好適な保持若しくは固定手段を用いて保持されている。本発明の実施態様によれば、ウェハは処理チャンバー 336 内で静止しているか、あるいはまた超臨界処理工程の際、回転されるか、スピinnされるか、そうでなければ攪拌される。

30

【0033】

超臨界処理溶液が、循環ライン 352 及び処理チャンバー 336 を通して循環された後、処理チャンバー 336 は、処理チャンバー 336 の条件を初期の超臨界条件付近に戻すよう、超臨界処理溶液のいくらかを排気ガス捕集容器 344 に排気して部分的に減圧される。好ましくは、処理チャンバー 336 は、少なくとも 1 回のこのような減圧及び圧縮サイクルにより循環された後、超臨界処理溶液が、処理チャンバー 336 を完全に排気して捕集容器 344 に排出される。圧力チャンバー 336 を排気した後、第 2 の超臨界処理工程が実施されるか、又はウェハが処理チャンバー 336 から取り出され、ウェハの処理が第 2 の処理装置又はモジュール（図示せず）で続けられる。

40

【0034】

図 4 は、パターニングされた低 k 誘電材料層と、その上のエッチ後又はアッシュ後残留物とを含んで成る基材構造物を、超臨界洗浄及び不動態化溶液を用いて処理するための工程を概説するブロック線図 400 である。工程 402 において、エッチ後残留物を含んで成る基材構造物を処理チャンバー内に配置して封止する。基材構造物を工程 402 で処理

50

チャンバーに配置して封止した後、工程 404において、処理チャンバーを超臨界CO<sub>2</sub>で加圧し、処理化学成分を超臨界CO<sub>2</sub>に添加して超臨界洗浄及び不動態化溶液を生成する。好ましくは、洗浄及び不動態化用化学成分は、少なくとも1つの有機ケイ素化合物を含んで成る。

【0035】

工程404で超臨界洗浄及び不動態化溶液を生成した後、工程406において、基材構造物から残留物の少なくとも一部を除去し、残留物が除去された後に露出表面を不動態化するのに十分な時間にわたって基材構造物を超臨界処理溶液に維持する。工程406の際、超臨界洗浄及び不動態化溶液は、処理チャンバーを通して循環されるか及び/又はそうでなければ攪拌されて、基材構造物の表面全体に超臨界洗浄溶液が行き渡るようにするこ10とが好ましい。この洗浄工程は、不動態化後、不動態化前、又は不動態化中に実施することもできる。

【0036】

さらに図4について言えば、工程406で残留物の少なくとも一部を基材構造物から除去した後、工程408において超臨界洗浄溶液処理工程が実施され、この工程では、超臨界洗浄溶液は、処理チャンバーを通して循環されるか及び/又はそうでなければ攪拌されて、基材構造物の表面全体に超臨界溶媒が行き渡るようにするこ20とが好ましい。超臨界洗浄溶液処理工程408に続き、工程410において処理チャンバーを部分的に排気する。工程404、406及び408を含んで成る洗浄プロセスは、工程410と404を結ぶ矢印によって示されるように何度も繰り返され、基材構造物から残留物を除去して露出表面を不動態化することが要求される。本発明の実施態様によれば、工程404、406及び408を含んで成る処理は、新しい超臨界二酸化炭素、新しい化学成分又はその両方を用いる。あるいはまた、洗浄化学成分の濃度は、超臨界二酸化炭素で処理チャンバーを希釈すること、洗浄化学成分の追加量を添加すること又はそれらの組み合せにより変更される。

【0037】

さらに図4について言えば、処理工程404、406、408及び410が完了した後、工程412において、基材構造物に超臨界リンス溶液を与えることが好ましい。超臨界リンス溶液は、超臨界CO<sub>2</sub>と、1つ又は複数の有機溶媒とを含んで成ることが好ましいが、純粋な超臨界CO<sub>2</sub>であることもできる。

【0038】

さらに図4について言えば、基材構造物を工程404、406、408及び410で洗浄し、工程412でリンスした後、工程414において、処理チャンバーを減圧し、基材構造物を処理チャンバーから取り出す。あるいはまた、工程412と404を結ぶ矢印によって示されるように、工程404、406、408、410及び412を含んで成る1つ又は複数の追加の洗浄/リンスプロセスにより基材構造物を循環させる。あるいはまた、1つ又は複数の追加の洗浄/リンスサイクルによる基材構造物の循環に加え、工程412と410を結ぶ矢印によって示されるように、基材構造物に複数のリンスサイクルを与えた後、工程414においてチャンバーから基材構造物を取り出す。

【0039】

前述のように、基材構造物は、その上の低k誘電材料層を不動態化する前に、超臨界二酸化炭素と、1つ又は複数の溶媒、例えば、メタノール、エタノール及び/又はそれらの組み合せとを含んで成る超臨界溶液を用いることによって乾燥及び/又は前処理することができる。さらに、前述のように、共溶媒の有無に関係なく、超臨界二酸化炭素を含んで成る超臨界溶液を用いて低k誘電材料層を前処理することで、低k誘電材料層表面のシリル基の被覆率が改善されるようである。さらに、エッチ後残留物及び/又はパターニングされた低k誘電材料層を含んで成るウェハに多数の洗浄及び不動態化工程及び/又はシーケンスを与えることができるということは当業者にとって明らかであろう。

【0040】

低k誘電材料の不動態化方法は、エッチ後処理及び/又はエッチ後洗浄処理に関して本

10

20

30

40

50

明細書で主として説明されたが、本発明の方法は、低 k 誘電材料を直接不動態化するのに使用できるということが当業者によって理解されるであろう。さらには、本発明の方法に従って低 k 誘電材料を処理する際、超臨界リンス工程は常に必要であるというわけではなく、超臨界不動態化溶液による低 k 誘電材料の処理に先立ち、低 k 誘電材料を単に乾燥するだけで、幾つかの適用に関しては適切な場合があるということも理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図 1 A】本発明に従って、超臨界二酸化炭素とケイ素に基づいた不動態化剤とを含んで成る超臨界溶液を用いてエッチ後残留物を除去し（即ち、不動態化処理工程）、続いて洗浄溶液の処理工程を実施する前の低 k 誘電材料の簡略図を示す。

10

【図 1 B】本発明に従って、超臨界二酸化炭素とケイ素に基づいた不動態化剤とを含んで成る超臨界溶液を用いてエッチ後残留物を除去し（即ち、不動態化処理工程）、続いて洗浄溶液の処理工程を実施した後の低 k 誘電材料の簡略図を示す。

【図 2】本発明の実施態様に従った超臨界のウェハ処理装置の簡略図を図示する。

【図 3】本発明の実施態様に従った超臨界処理装置の詳細な概略図を図示する。

【図 4】本発明の実施態様に従った酸化ケイ素に基づく低 k 誘電材料層を処理するための工程を概説する概略プロック線図を示す。

【図 1 A】

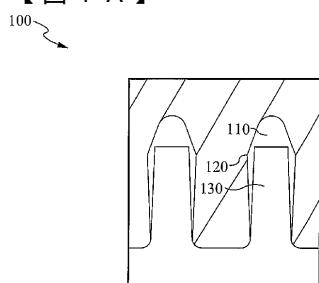


Fig. 1A

【図 1 B】

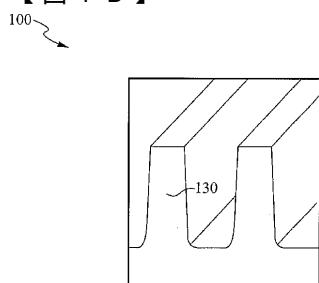


Fig. 1B

【図 2】

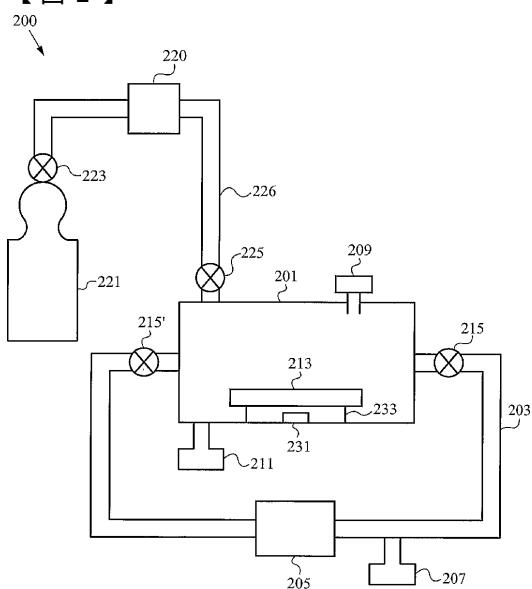


Fig. 2

【図3】

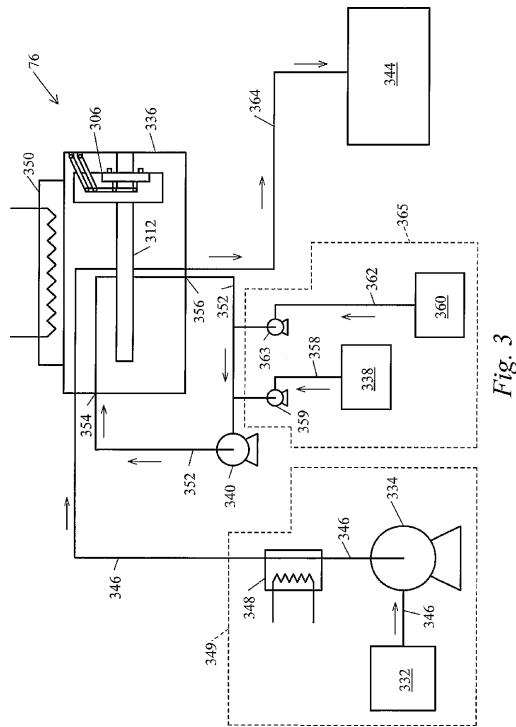


Fig. 3

【図4】

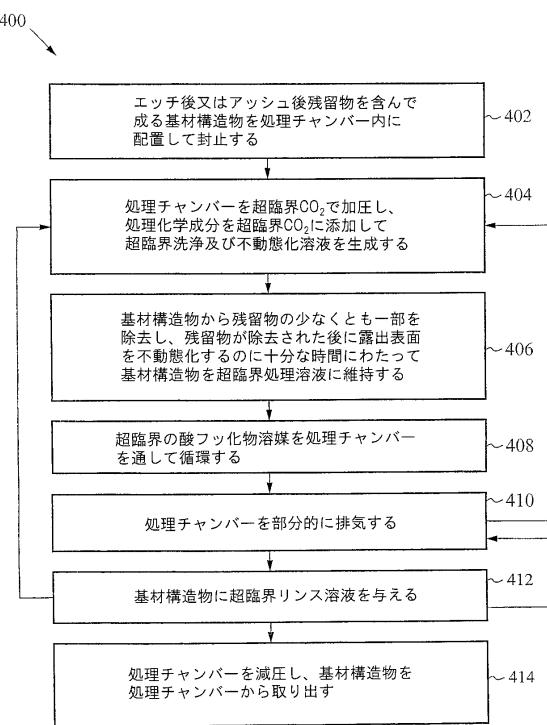


Fig. 4

---

フロントページの続き

(72)発明者 シリング , ポール  
アメリカ合衆国 , カリフォルニア 95746 , グラナイト ベイ , シーノ アベニュー 8407

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 国際公開第01/033613 (WO , A1)  
国際公開第01/082368 (WO , A1)  
特許第3771496 (JP , B2)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G03F 7/00-7/42

H01L 21/027

H01L 21/3065