

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7635126号
(P7635126)

(45)発行日 令和7年2月25日(2025.2.25)

(24)登録日 令和7年2月14日(2025.2.14)

(51)国際特許分類

H 01 L 21/316 (2006.01)
H 01 L 21/31 (2006.01)

F I

H 01 L 21/316
H 01 L 21/31

X
C

請求項の数 7 (全13頁)

(21)出願番号	特願2021-534672(P2021-534672)
(86)(22)出願日	令和1年11月11日(2019.11.11)
(65)公表番号	特表2022-513954(P2022-513954)
(43)公表日	A)
(86)国際出願番号	令和4年2月9日(2022.2.9)
(87)国際公開番号	PCT/US2019/060785
(87)国際公開日	WO2020/131249
審査請求日	令和2年6月25日(2020.6.25)
(31)優先権主張番号	62/783,200
(32)優先日	平成30年12月20日(2018.12.20)
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)
(31)優先権主張番号	16/673,943
(32)優先日	令和1年11月4日(2019.11.4)
最終頁に続く	

(73)特許権者	390040660 アプライド マテリアルズ インコーポレ イテッド A P P L I E D M A T E R I A L S , I N C O R P O R A T E D アメリカ合衆国 カリフォルニア 950 54, サンタ クララ, パワーズ ア ヴェニュー 3050 3050 Bowers Avenue Santa Clara CA 95054 U . S . A .
(74)代理人	110002077 園田・小林弁理士法人
(72)発明者	シーモンズ, マーティン ジェイ アメリカ合衆国 カリフォルニア 950 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 SiOCフィルムの酸化の低減

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

パターン化された基板の表面上に形成されたトレンチの上に low-k 流動性誘電体膜を形成する方法であって：

ケイ素および炭素含有前駆体を第1の流量で第1の基板処理チャンバの基板処理領域に第1の期間および第2の期間供給すること；

遠隔プラズマに点火しながら、酸素含有前駆体をプラズマ源の遠隔プラズマ領域に流して、ラジカル酸素前駆体を形成すること；

第1の期間が経過した後、第2の期間中に、ラジカル酸素前駆体を第2の流量で基板処理領域に流すこと；

ケイ素および炭素含有前駆体を、第2の期間が経過した後、第3の期間、電磁放射に曝すことであって、電磁放射は、第1の波長および第1の電力で提供される、ケイ素および炭素含有前駆体を曝すこと；および

第2の期間が経過した後、パターン化された基板を第1の基板処理チャンバから第2の基板処理チャンバに移すことを含み、

ケイ素および炭素含有前駆体を第3の期間電磁放射に曝す方法が、第2の基板処理チャンバで実行され、

第2の基板処理チャンバの基板処理領域は、第3の期間中、1 Torr と 600 Torr との間の圧力に維持され、

パターン化された基板が、第3の期間中 150 と 500 との間の温度に維持される

、方法。

【請求項 2】

ケイ素および炭素含有前駆体が、オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)、テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)、テトラメチルジシロキサン(TMDSO)、ジメチルジシロキサン(DMDSO)またはジメチルジクロロシラン(SiR₂Cl₂)を含み、

ラジカル酸素前駆体が、O₂、H₂O、O₃、H₂O₂、N₂O、NOまたはNO₂を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

第2の期間中にラジカル酸素前駆体を基板処理領域に流すことが：

10

第1の基板処理チャンバの基板処理領域の圧力を0.5 Torrと3.0 Torrとの間の圧力に制御すること；および

パターン化された基板の温度を40と150との間の温度に制御すること、をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

パターン化された基板が、チタン(Ti)、タンタル(Ta)、タンゲステン(W)、コバルト(Co)、銅(Cu)、およびアルミニウム(Al)からなる群から選択される金属を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

パターン化された基板の表面上に形成されたトレーニチの上にlow-k流動性誘電体膜を形成する方法であって：

20

ケイ素および炭素含有前駆体を第1の流量で第1の基板処理チャンバの基板処理領域に第1の期間および第2の期間供給すること；

遠隔プラズマに点火しながら、酸素含有前駆体をプラズマ源の遠隔プラズマ領域に流して、ラジカル酸素前駆体を形成すること；

第1の期間が経過した後、第2の期間中に、ラジカル酸素前駆体を第2の流量で基板処理領域に流すこと；および

ケイ素および炭素含有前駆体を、第2の期間が経過した後、第3の期間、電磁放射に曝すことであって、電磁放射は、第1の波長および第1の電力で提供される、ケイ素および炭素含有前駆体を曝すことを含み、

30

パターン化された基板が、BCTe、GeSiAsTe、GeAsSe、およびSeAsGeSiからなる群から選択される材料を含む、方法。

【請求項 6】

パターン化された基板の少なくとも一部が、ゲルマニウム、アンチモン、およびテルルを含む材料を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

パターン化された基板の表面上に形成されたトレーニチの上にlow-k流動性誘電体膜を形成する方法であって：

ケイ素および炭素含有前駆体を第1の流量で第1の基板処理チャンバの基板処理領域に第1の期間および第2の期間供給すること；

40

遠隔プラズマに点火しながら、酸素含有前駆体をプラズマ源の遠隔プラズマ領域に流して、ラジカル酸素前駆体を形成すること；

第1の期間が経過した後、第2の期間中に、ラジカル酸素前駆体を第2の流量で基板処理領域に流すこと；および

ケイ素および炭素含有前駆体を、第2の期間が経過した後、第3の期間、電磁放射に曝すことであって、電磁放射は、第1の波長および第1の電力で提供される、ケイ素および炭素含有前駆体を曝すことを含み、

第1の流量が、1分当たり0.25グラム(g/分)と1分当たり3グラム(g/分)との間であり、第1の期間が1秒と600秒との間であり、

第2の流量が、100sccmと2000sccmとの間であり、第2の期間が1秒と

50

1800秒との間であり、

第1の波長が、240nmと600nmとの間であり、第3の期間が10秒と30分との間である、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

背景

[0001] 分野

[0002] 本開示の実施形態は、一般に、流動性ギャップ - フィルフィルムおよびその製造プロセスに関し、より詳細には、シリコンオキシカーバイド(SiOC)ベースの流動性フィルムおよびその中の酸化の低減に関する。

10

【背景技術】

[0002]

[0003] 関連技術の説明

[0004] シャロートレンチアイソレーション(STI)、金属間誘電体(IMD)層、層間誘電体(ILD)層、プレメタル誘電体(PMD)層、パッシベーション層などを含む小型半導体デバイスの製造において、高アスペクト比のギャップを絶縁材料で埋める必要がある。トランジスタのフィーチャサイズ、ならびにそれらの間の空間が、20nm以下に低下し、熱収支が削減されるため、このような微細で高アスペクト比の機能をボイドフリーで充填することは、ますます困難になっている。ギャップとトレンチを埋めるために開発された技術の一つでは、液相の誘電体前駆体がギャップとトレンチ中に供給され、次に、通常、高温での蒸気アニーリング、ホットプレス、および焼結によって、固相の誘電体フィルム(流動性フィルムまたはギャップ - フィルフィルムと呼ばれる)に硬化される。多くの場合、誘電体フィルム形成プロセスで使用される誘電体前駆体の化学構造には、除去可能な化学基が含まれ、硬化した誘電体フィルムに細孔を残したり、誘電体フィルムの収縮を引き起こしたりする。さらに、高温での従来の硬化プロセスは、必然的に誘電体フィルム内の酸化を増加させる。したがって、相変化メモリおよび集積回路のラインのバックエンド(BEOL)部分などのデバイスでの用途のために、ギャップやトレンチのボイド - フリーの充填と低減された酸化を確実にするために、弾性率と粘度が低く柔らかい流動性フィルムを形成するには、化学処理方法を慎重に選択することが必要とされている。

20

[0003]

[0005] さらに、熱酸化物と比較して改善されたウェットエッチング速度WERR(<2:1)、熱酸化物の誘電率以下の誘電率、および低い内部応力などの改善された機械的特性を有する流動性フィルムが必要とされている。

30

【発明の概要】

[0004]

[0006] ここに記載の実施形態は、一般に、基板処理装置および基板の表面上に誘電体層を形成する方法に関する。本開示の実施形態は、パターン化された基板の表面上に形成されたトレンチの上にlow-k流動性誘電体膜を形成する方法をさらに提供する。方法は、ケイ素および炭素含有前駆体を、第1の期間および第2の期間、基板処理チャンバの基板処理領域に供給すること、遠隔プラズマに点火しながら、酸素含有前駆体をプラズマ源の遠隔プラズマ領域に流して、ラジカル酸素前駆体を形成すること、第1の期間が経過した後、第2の期間中に、ラジカル酸素前駆体を第2の流量で基板処理領域に流すこと、および、ケイ素および炭素含有誘電体前駆体を、第2の期間が経過した後、第3の期間、電磁放射に曝すことを含む。

40

[0005]

[0007] 本開示の実施形態は、パターン化された基板の表面上に形成されたトレンチ上にlow-k流動性誘電体フィルムを形成する方法をさらに提供することができ、該方法は、ケイ素および炭素含有前駆体を第1の流量で第1の基板処理チャンバの基板処理

50

領域に第1の期間および第2の期間供給すること、遠隔プラズマに点火しながら、酸素含有前駆体をプラズマ源の遠隔プラズマ領域に流して、ラジカル酸素前駆体を形成すること、第1の期間が経過した後、第2の期間中に、ラジカル酸素前駆体を第2の流量で基板処理領域に流すこと、およびパターン化された基板が40と500との間の温度に維持されている間に、第2の期間が経過した後、第3の期間、ケイ素および炭素含有前駆体を電磁放射に曝すことであって、電磁放射は、第1の波長および第1の電力で提供される、曝すことを含む。

【0006】

[0008] 本開示の上記の特徴を詳細に理解することができるよう、上記で簡単に要約した本開示のより具体的な説明は、実施形態を参照することによって得ることができ、そのいくつかは添付の図面に示されている。しかしながら、添付の図面は、本開示の典型的な実施形態のみを示しており、したがって、その範囲を限定すると見なされるべきではないことに留意されたい。10

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】[0009] 一実施形態による、シリコンオキシカーバイド(SiOC)ベースの流動性フィルムを形成し、その中の酸化を低減する堆積システムにおける選択されたステップを示すフローチャートである。

【図2】[0010] 一実施形態による、堆積および硬化チャンバのシステムの概略図である。20

【図3A】[0011] 一実施形態による処理チャンバの概略側面断面図である。

【図3B】[0012] 一実施形態によるシャワーヘッドの概略底面図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

[0013] 明確にするために、該当する場合、図間で共通の同一の要素を示すために同一の参照番号が使用される。さらに、一実施形態の要素は、ここに記載の他の実施形態での利用に有利に適合させることができる。

【0009】

[0014] パターン化された基板上にlow-k誘電性流動性フィルムを形成するための方法がここに記載されている。low-k誘電性流動性フィルムは、ケイ素-炭素-酸素(Si-C-O)結合を含むシリコンオキシカーバイド(SiOC)ベースの流動性フィルムであり得る。形成されたフィルム中の少なくともケイ素成分および炭素成分は、ケイ素および炭素を含む前駆体に由来し、これはまた、ある量の酸素を含み得る一方で、low-k誘電性流動性フィルムを形成するために必要な反応種は、遠隔プラズマ領域で活性化された酸素含有前駆体から提供される。30

【0010】

[0015] 一般に、本開示のいくつかの実施形態によれば、方法は、ケイ素および炭素含有ポリマー(さらに酸素を含み得る)を含むオルガノ-シラン前駆体(誘電体前駆体、またはケイ素および炭素含有前駆体とも呼ばれる)をパターン化された基板上に供給することと、パターン化された基板上にSiOCベースの流動性フィルムを形成するために、誘電体前駆体内のポリマーを架橋することとを含み得る。方法は、形成されたフィルム内に組み込まれた酸素の濃度を低減し、形成されたフィルムの望ましい特性を維持しながら、形成されたフィルムを低い基板温度で硬化させて、Si-O-Si結合の濃度を増加させることを含み得る。パターン化された表面に形成されたフィルム内に組み込まれた酸素を低減するために、硬化処理のさまざまな条件が制御される。40

【0011】

[0016] ここに記載のプロセスを使用して、パターン化された基板上またはその内部に形成された金属含有インターフェクトの酸化の量、および/または、通常、従来の方法で形成されたlow-k誘電性流動性フィルム内部に見られる望ましくない量の酸素に起因する、メモリデバイスの一部の酸化を防止または最小化することができる。従来の方

10

20

30

40

50

法で形成された 1 o w - k 誘電性流動性フィルム内の望ましくない大量の酸素は、1つまたは複数の後続の処理ステップ中にこれらの構造の一部に移動し、その後酸化する傾向がある。チタン (Ti)、窒化チタン (TiN)、タンタル (Ta)、窒化タンタル (Ta_N)、タングステン (W)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、アルミニウム (Al) を含み得る、金属含有インターフェースの酸化は、1つまたは複数の形成された相互接続する金属層の間および内部で作成されるライン抵抗および接触抵抗を増加させ得る。デバイスを含むOTS (Ovonic しきい値スイッチ) 材料 (例えば、BCTe、GeSiAsTe、GeAssTe、SeAsGeSi) および / またはGST (GeSbTe、ゲルマニウム - アンチモン - テルル) 含有デバイスを含む相変化メモリデバイスなどのメモリデバイスのさまざまな部分の望ましくない酸化は、形成されている際に、形成されたメモリデバイス層の電気的特性に悪影響を及ぼし、故障または電気的デバイスの性能の低下を引き起こす可能性がある。ここに記載の流動性 1 o w - k 誘電体層を形成する方法は、形成された流動性 1 o w - k 誘電体層パターン化された金属層の露出部分を酸化する傾向の大半が減少のために、流動性の 1 o w - k 誘電体層が、1つまたは複数のパターン化された金属層のさまざまな領域を充填して電気的に絶縁するために使用される、「サブトラクティブエッティング」インターフェース層形成プロセスでの使用に重要な利点を有する。

【0012】

[0017] 図1は、一実施形態による、基板の表面上にシリコンオキシカーバイド (SiOC) ベースの流動性フィルムを形成し、その酸化を低減するのに使用される実行されるさまざまな操作を含む方法100を示すフローチャートである。基板は、例えば、アルミニウムおよびステンレス鋼などの金属基板、ケイ素、シリコン・オン・インシュレーター (SOI)、ガリウムヒ素などの半導体基板、ガラス基板、およびプラスチック基板を含み得る。パターン化された基板は、通常、 1 o w - k 誘電体材料で充填される複数のギャップ、トレンチ、穴、ビアなどを含む。

【0013】

[0018] ブロック102において、誘電体前駆体およびキャリアガスは、酸素プラズマの非存在下で形成されたギャップを有する基板上に誘電体前駆体を供給するためのデュアルチャネルシャワーヘッド (DCSH) などのガス供給装置を介して処理チャンバに流し込まれる。

【0014】

[0019] 従来の流動性フィルム形成プロセスでは、最初に、酸素含有プラズマが処理チャンバに提供され、次に、誘電体前駆体は、処理チャンバ内に配置されたパターン化された基板の表面上に供給され、誘電体前駆体内の Si-Si 結合に酸素原子を挿入して、パターン化された表面に形成された流動性フィルムの体積を拡大する。したがって、処理チャンバにおいてプラズマ中の励起された酸素イオンおよび酸素ラジカルは、流動性フィルムの初期成長中 (すなわち、誘電体前駆体が供給されるとき) に必然的に酸素濃度を増加させる。増加した酸素濃度を有する流動性フィルムは、流動性フィルムと接触している材料を酸化する傾向がある。さらに、処理チャンバに供給される誘電体前駆体は、励起された酸素イオンおよび酸素ラジカルとの衝突を経験する可能性があり、これは、誘電体前駆体の分子構造を望ましくない形で変更する可能性がある。

【0015】

[0020] ここで提供される本開示のいくつかの実施形態では、流動性フィルム全体内の酸素濃度を低減し、また一般に、流動性フィルムの初期成長中に誘電体前駆体の分子構造を保存するために、パターン化された基板の表面が、プラズマ内で形成される励起酸素イオンまたは酸素ラジカルに曝される前に、誘電体前駆体がパターン化された基板の表面に供給される。

【0016】

[0021] ブロック102のいくつかの実施形態では、パターン化された基板の表面への誘電体前駆体の供給は、パターン化された基板を、デュアルチャネルシャワーヘッド (DCSH) の約 500 ミルと 3000 ミルとの間の間隔に設定することを含む。次に、

10

20

30

40

50

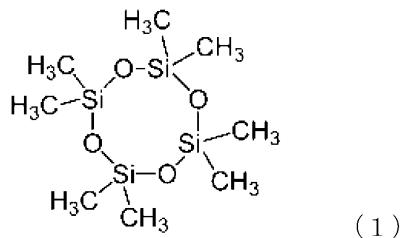
誘電体前駆体は、所望の流量、例えば、1分当たり約0.25グラム(g/分)と約3g/分との間の流量でパターン化された基板の表面に供給され、これは、ここでは、DSC Hからのチャネルあたりの流れとも呼ばれる。アルゴン(Ar)またはヘリウム(He)などのキャリアガスは、DSC Hのチャネルあたり250sccmと約5000sccmとの間の流量で処理チャンバ中に流すことができる。パターン化された基板の表面は、約40と約150との間の低温、例えば、約80に保持することができる。処理チャンバの圧力は、約0.5Torrと約3.0Torrとの間に維持することができる。いくつかの実施形態では、誘電体前駆体の流れは、次のステップ、または以下で説明するブロック104が開始される前の約10~15秒など、約1秒と約600秒との間に開始することができる。

10

【0017】

[0022] 誘電体前駆体は、ケイ素および炭素含有ポリマーまたはケイ素-炭素-酸素含有ポリマーを含むオルガノシラン前駆体を含むことができ、これには、シロキサン官能基(Si-O-Si)の繰り返し単位が含まれる。いくつかの実施形態によれば、ケイ素および炭素含有ポリマーは、1または3未満のSi-O対Si比を有し得る。これらの比は、ここに記載の方法を使用したlow-k誘電性流動性フィルムの製造と相關している。Si-O対Si比は、ケイ素および炭素含有前駆体中のSi-O結合の数を数え、ケイ素および炭素含有前駆体中のケイ素原子の数で割ることによって計算される。例えば、誘電体前駆体は、オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS(下記の項目(1)を参照))であり得、これは、1のSi-O:Si比を有し、増加した流動性および低減された誘電率に相關することがわかっている。いくつかの実施形態では、ケイ素および炭素含有前駆体は、窒素不含のlow-k誘電体の製造を可能にするために、窒素不含であり得る。

20



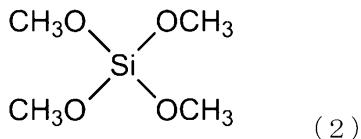
30

誘電体前駆体OMCTSは、DSC Hのチャネルあたり、1分当たり約0.25グラム(g/分)と約3g/分との間の流量で処理チャンバに供給され得る。アルゴン(Ar)またはヘリウム(He)などのキャリアガスは、DSC Hのチャネルあたり250sccmと約5000sccmとの間の流量で処理チャンバ中に流すことができる。

【0018】

[0023] いくつかの実施形態では、誘電体前駆体は、テトラメトキシシラン(TMOS(項目(2)を参照)、Si(OR)₄)である。

40



【0019】

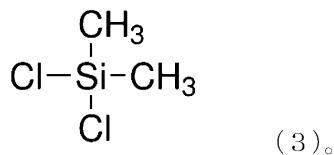
[0024] 誘電体前駆体TMOSは、DSC Hのチャネルあたり、1分あたり約0.05グラム(g/分)と約1g/分との間の流量で処理チャンバに直接供給され得る。アルゴン(Ar)またはヘリウム(He)などのキャリアガスは、DSC Hのチャネルあたり50sccmと約1000sccmとの間の流量で処理チャンバ中に流すことができる。誘電体前駆体TMOSは、誘電体前駆体OMCTSに加えて、またはそれ自体で使用す

50

ることができる。

【0020】

[0025] いくつかの例では、誘電体前駆体は、テトラメチルシクロテトラシリコン、ヘキサメチルジシリコン、テトラメチルジシリコン、ジメチルジシリコンなどの、シリコン官能基(Si-O-Si)の繰り返し単位を含む他のオルガノシリランであり得る。他の例では、誘電体前駆体は、シリコン官能基(Si-O-Si)の繰り返し単位を含まない他のオルガノシリランであり得る。いくつかの例では、誘電体前駆体は、ジメチルジクロロシリラン(SiR₂C₁₂(項目(3)を参照))などの他のオルガノシリランであり得る。



10

【0021】

[0026] 他のいくつかの例では、誘電体前駆体は、ポリジメチルシリコン(PDMS)などの他のオルガノシリランを含み得る。PDMSなどのケイ素と炭素を含むポリマーは、低い弾性率および粘度を有する可能性がある。したがって、ケイ素および炭素含有ポリマーは、堆積されたときに流入し、ギャップを埋めることができる。ケイ素および炭素を含むポリマーは、低温において、low-k誘電体および化学的安定性をさらに示す。しかしながら、ケイ素および炭素を含むポリマーは、高温での他の製造プロセスで水素と炭素を失い、二酸化ケイ素(SiO₂)に変換される可能性がある。

20

【0022】

[0027] ブロック104において、パターン化された基板の表面に誘電体前駆体が供給された後、酸素プラズマがキャリアガス(例えば、Ar、He)と共に処理チャンバーに供給され、パターン化された基板上に供給された誘電体前駆体は親水化(すなわち、ヒドロキシル基(-OH)の挿入)される。上記のように、パターン化された基板の表面への酸素含有プラズマの供給は、誘電体前駆体がパターン化された基板の表面に供給された時から所望の期間が経過した後に起こる。例えば、酸素含有プラズマは、ブロック102が開始された後、約10秒～15秒など、約1秒と約1800秒との間に、パターン化された基板の表面に供給される。処理チャンバーの処理領域中に提供された酸素プラズマ中で活性化された酸素(O₂)ラジカルにより、供給された誘電体ポリマー中のメチル基R(-CH₃)がヒドロキシル基(-OH)に置き換えられる。ブロック104の親水化の間、酸素プラズマ中の酸素ラジカルの流量を低減することができ、酸素曝露時間を最小化して、流動性フィルム全体の酸素濃度を低減できる一方で、親水化の速度が最大化できる。

30

【0023】

[0028] 酸素プラズマは、分子の酸素(O₂)、オゾン(O₃)、窒素-酸素化合物(例えば、NO、NO₂、N₂O)、水素-酸素化合物(例えば、H₂O、H₂O₂)、炭素-酸素化合物(CO、CO₂)などの酸素含有前駆体の解離により、処理チャンバーの外側の遠隔プラズマシステム(RPS)で形成できる。酸素ラジカルの流量は、DSCHのチャネルあたり、約100sccmと約2000sccmとの間、例えば、250sccmと約2000sccmとの間であり得る。キャリアガス(例えば、Ar、He)の流量は、DSCHのチャネルあたり、約0sccmと約1000sccmとの間、例えば、500sccmと約6000sccmとの間であり得る。一例では、酸素ラジカルを形成するために遠隔プラズマ源(RPS)に提供されるアルゴン(Ar)の流量に対する酸素(O₂)の流量の比は、例えば、0.1と4との間の比率、0.1と0.5との間の比率、さらには0.1と0.3との間の比率などの、0.05と5の間である。チャンバープラズマ領域で生成された酸素ラジカルは、プラズマで形成されたイオン化種を伴う場合もある。いくつかの場合では、遠隔プラズマシステムにおいて、酸素含有前駆体を窒素含有前

40

50

駆体または水素含有前駆体と組み合わせることが望ましい場合がある。酸素ラジカルは、 O_2 、 H_2O 、 O_3 、 H_2O_2 、 N_2O 、 NO または NO_2 のうちの1つまたは複数を含み得る。

【0024】

[0029] いくつかの実施形態では、酸素ラジカルの流量に対する誘電体前駆体の所望の比率、およびキャリアガスの総流量に対する誘電体前駆体の所望の比率（例えば、処理中に、すべての異なるガス源から処理領域に提供されるすべてのアルゴンまたはヘリウムの流量の合計）も、ブロック104内で実行される処理中に維持される。一例では、オクタメチルシクロテトラシロキサン（OMCTS）の流量と酸素ラジカルの流量の比は、0.06と0.43との間のように、0.05と0.50との間であり、アルゴン（Ar）の総流量に対するオクタメチルシクロテトラシロキサン（OMCTS）の流量の比は、0.02と0.07との間の比のように、0.01と0.08との間である。OMCTSに加えてTMOsが提供される別の例では、酸素ラジカルの流量に対するOMCTSの流量の比は、0.06と0.43との間の比のように、0.05と0.50との間であり、アルゴン（Ar）の総流量に対するOMCTSの流量の比は、0.02と0.07の比のように、0.01と0.08であり、TMOsの流量のOMCTSの流量に対する比は3.0と11.0との間である。

【0025】

[0030] ブロック106では、パターン化された基板上の誘電体前駆体の親水化に続いて、誘電体前駆体が硬化され、誘電体前駆体中のポリマー間の架橋が起こって、シリコンオキシカーバイド（SiOC）ベースの流動性フィルムが形成される。いくつかの実施形態では、硬化プロセスは、制御された照射パワーでの電磁放射（例えば、UV放射）で実行され、所望の処理期間の間、制御された処理温度に維持される誘電体前駆体に波長が提供される。いくつかの実施形態では、ポリマー間の架橋は、熱エネルギーによるUV放射なしで同じ堆積チャンバで起こり得る（例えば、パターン化された基板の表面は、約40～約150、例えば、約80の温度であり得る。）。あるいはまた、架橋は、約150と約500との間の温度で、約1 Torrと約600 Torrとの間の圧力で別のチャンバ内で起こり得る。いくつかの実施形態では、ポリマー間の架橋は、熱エネルギーおよびUV放射を伴うUVエネルギーの両方のために起こる。ブロック106のプロセスは、プロセス中の任意の時点でシラノール縮合反応によって生成される H_2O の濃度を最小化して、パターン化された基板上またはその内部に形成されるさまざまなフィーチャの望ましくない酸化を防ぐために実行される。熱安定化プロセスなどの従来の安定化プロセス、および/または生成される H_2O の濃度および処理温度を制御しないプロセスは、形成された層内の酸素含有成分の急速な拡散および下にある材料の急速な酸化を引き起こす過剰量の H_2O の生成および/または反応生成物への過度の熱またはUVエネルギーの提供に起因して、パターン化された基板の部分の望ましくない酸化を引き起こすと考えられている。

【0026】

[0031] 上記のように、隣接する誘電体ポリマーのシラノール基（Si-OH）中のヒドロキシル基（-OH）が反応すると、隣接する誘電体ポリマーがSi-O-Si結合を形成して架橋し、水（ H_2O ）が生成される。ブロック106で提供される誘電体前駆体中のポリマーの架橋は、誘電体ポリマー中のSi-O-Si結合の濃度を増加させながら、酸素の濃度を減少させる。典型的には、限定することを意図するものではないが、誘電体前駆体（ブロック104および106）中のポリマーの親水化および架橋は、誘電体前駆体（ブロック102）の供給が行われる処理チャンバとは異なる処理チャンバで行われる。一般に、一連の操作（例えば、ブロック102～ブロック106）を複数回繰り返して、low-k誘電体流動性フィルムを含む形成された多層全体にわたって低減された酸素濃度を有する、low-k誘電体流動性フィルムの全体的により厚い層を形成することができる。

【0027】

10

20

30

40

50

[0032] 誘電体前駆体のUV放射は、不活性ガスが処理チャンバに提供されている間に実行され得る。不活性ガス（例えば、Ar、またはHe）の流量は、DSCHのチャネルあたり約1000 sccmと約2500 sccmとの間であり得る。UV照射は必然的に、パターン化された基板に以前に供給された誘電体前駆体にエネルギーを提供し、これにより、誘電体前駆体がUV放射に曝されるため、反応生成物（例えば、H₂O）が生成される。したがって、誘電体前駆体のUV照射は、パターン化された基板において10w-k誘電体流動性フィルムが時期尚早に固体になるのを防ぎ、加熱された水蒸気が下にある金属を酸化するのを防ぎながら、誘電体前駆体中のポリマーを架橋するのに十分であるように制御されなければならない。UV放射の持続時間は、約10秒と約30分との間、例えば、約180秒であり得る。適切なUV光の波長は、240 nmと600 nmとの間であり得る。UV放射用のUVランプ出力は、最大20 W/cm²の強度である可能性があり得る。UV放射中のパターン化された基板の表面の温度は、半導体基板の場合、約150から約500の間、例えば、約150と約400との間、または約250と約385との間に維持され得る。UV放射中の処理チャンバ内の圧力は、約5 Torrと約50 Torrとの間など、50 Torr未満に維持され得る。PDMSポリマーなどの誘電体前駆体は耐熱性があり、流動性、軟性、弾性を維持する。

【0028】

[0033] 堆積システムの実施形態は、集積回路チップを製造するためのより大きな製造システムに組み込まれ得る。図2は、一実施形態による、堆積チャンバおよび硬化チャンバを含むそのような1つのシステム1001を示している。図2において、一対のフロントオープニングユニファイドポッド（FOUP）1002は、ロボットアーム1004によって受け取られ、低圧保持領域1006に配置される基板（例えば、直径300 mmのウェハ）を供給する。第2のロボットアーム1010を使用して、低圧保持領域1006と処理チャンバ1008a～1008fとの間で基板を輸送し得る。

【0029】

[0034] 処理チャンバ1008a～1008fは、基板上に流動性誘電体膜を堆積、硬化、および/またはエッティングするための1つまたは複数のシステム構成要素を含み得る。いくつかの実施形態では、2対の処理チャンバ（例えば、1008c-1008dおよび1008e-1008f）を使用して、流動性の誘電体膜を基板上に堆積させることができる一方で、第3の対のチャンバ（例えば、1008a-1008b）は、堆積された誘電体膜のUV硬化のために使用され得る。したがって、いくつかの実施形態では、システム1001は、方法100のブロック102および104を、2対の処理チャンバ（例えば、1008c-1008dまたは1008e-1008f）の一方に配置された2つの基板上で同時に実行することによって、方法100を実行するように適合され、次に、第2に、基板を2対の処理チャンバのうちの一方から第3の対の処理チャンバ（例えば、1008a-1008b）に移し、そこでブロック106が基板上で実行される。

【0030】

[0035] いくつかの実施形態では、チャンバの3つの対すべて（例えば、1008a～1008f）を使用して、基板上に流動性の誘電体膜を堆積および硬化させることができる。いくつかの代替の実施形態では、システム1001は、2対の処理チャンバのうちの一方に配置された2つの基板上で同時に、方法100のすべてのブロック102～ブロック106を順次実行することによって方法100を実行するように適合される（例えば、1008a～1008f）。

【0031】

[0036] さらに、1つまたは複数の処理チャンバ1008a～1008fは湿式処理チャンバとして使用され得る。これらの処理チャンバは、水分を含む雰囲気中で流動性誘電体フィルムを加熱するためのチャンバを含む。

【0032】

[0037] 図3Aは、一実施形態による、チャンバ本体1164および蓋アセンブリ1165を有する処理チャンバ1101の概略図である。蓋アセンブリ1165は、一般

10

20

30

40

50

に、遠隔プラズマ源 1110、蓋 1121、およびデュアルチャネルシャワーヘッド（D C S H）1153を含む。遠隔プラズマ源（R P S）1110は、酸素源 1181から提供される酸素含有前駆体ガスを処理し得る。次に、R P S 1110で形成された酸素プラズマは、蓋 1121 に結合されたガス入口アセンブリ 111 およびバッフル 1123 を介して、チャンバプラズマ領域 1120 に供給され得る。アルゴン（A r）、ヘリウム（H e）、および窒素（N₂）などのキャリアガスおよび / またはフィルム硬化ガスをチャンバプラズマ領域 1120 に供給して、成長中または供給されたままのフィルムから不要な成分を除去することができる。蓋（すなわち、導電性上部）1121 およびデュアルチャネルシャワーヘッド（D C S H）1153 は、間に絶縁リング 1124 を挟んで配置され、これにより、AC 電位が、D C S H 1153 に対して蓋 1121 に印加されることが可能になる。

【0033】

[0038] D C S H 1153 は、チャンバプラズマ領域 1120 と基板処理領域 1170との間に配置され、チャンバプラズマ領域 1120 内に存在するプラズマ流出物（前駆体または他のガスのイオン化または中性誘導体であり、ラジカルとも呼ばれる）を可能にし、それらがチャンバプラズマ領域 1120 に入る前に、ケイ素および炭素含有前駆体を直接励起することなく、複数の貫通孔 1156 を通過して基板処理領域 1170 に入る。プラズマ流出物の流れは、図 3 A の実線の矢印「A」で示されている。基板 1172 は、基板処理領域 1170 内に配置された基板支持体 1173 上に配置される。D C S H 1153 はまた、前駆体源 1182 から提供される誘電体前駆体（O M C T S およびT M O S など）で充填することができる 1つまたは複数の中空ボリューム 1151 を有する。誘電体前駆体は、1つまたは複数の中空ボリューム 1151 から小穴 1155 を通って基板処理領域 1170 に入り、チャンバプラズマ領域 1120 をバイパスする。誘電体前駆体の流れは、図 3 A の点線の矢印で示されている。排気リング 1161 は、排気ポンプ 1183 を使用することによって処理領域 1170 を均一に排気するために使用される。D C S H 1153 は、貫通孔 1156 の最小直径の長さよりも厚くてもよい。貫通孔の最小直径 1150 の長さは、部分的に D C S H 1153 を通る貫通孔 1156 のより大きな直径の部分を形成することによって制限され得、チャンバプラズマ領域 1120 から基板処理領域 1170 へのプラズマ流出物の流れを維持する。いくつかの実施形態では、貫通孔 1156 の最小直径の長さは、貫通孔 1156 の最小直径と同じ桁以下であり得る。

【0034】

[0039] いくつかの実施形態では、図 2 の一対の処理チャンバ（例えば、1008c - 1008d）（ツインチャンバと呼ばれる）を使用して、流動性誘電体膜を基板上に堆積させ得る。各処理チャンバ（例えば、1008c ~ 1008d）は、図 3 A に示される処理チャンバ 1101 の断面構造を有することができる。上記の D C S H のチャネルあたりの流量は、対応する D C S H 1153 を介した各チャンバ（例えば、1008c ~ 1008d）への流量に対応する。基板 1172 は、基板 1172 上に誘電体膜を堆積させた後、誘電体膜を UV 硬化させるために、真空中で別のツイン対（例えば、1008a - 1008b）に移すことができる。

【0035】

[0040] 図 3 B は、一実施形態による D C S H 1153 の概略図である。D C S H 1153 は、貫通孔 1156 を介して、チャンバプラズマ領域 1120 内に存在するプラズマ流出物およびキャリアガスを供給できる。

【0036】

[0041] いくつかの実施形態では、貫通孔 1156 の数は、約 60 と約 2000 との間であり得る。貫通穴 1156 は、丸い形状またはさまざまな形状を有し得る。いくつかの実施形態では、貫通孔 1156 の最小直径 1150 は、約 0.5 mm と約 20 mm との間、または約 1 mm と約 6 mm との間であり得る。貫通孔の断面形状は、円錐形、円筒形、または 2 つの形状の組み合わせにし得る。いくつかの実施形態では、誘電体前駆体を基板処理領域 1170 に導入するために使用される小穴 1155 の数は、約 100 と約 500 の間であり得る。

10

20

30

40

50

000との間、または約500と約2000の間であり得る。小穴1155の直径は、約0.1mmと約2mmとの間であり得る。

【0037】

[0042] 上記は特定の実施形態を対象としているが、他のさらなる実施形態は、その基本的な範囲から逸脱することなく考案することができ、その範囲は、以下の特許請求の範囲によって決定される。

10

20

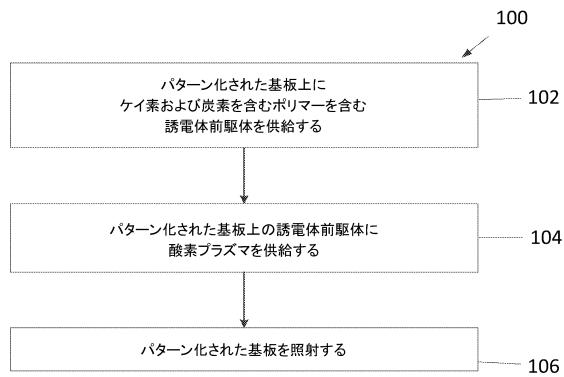
30

40

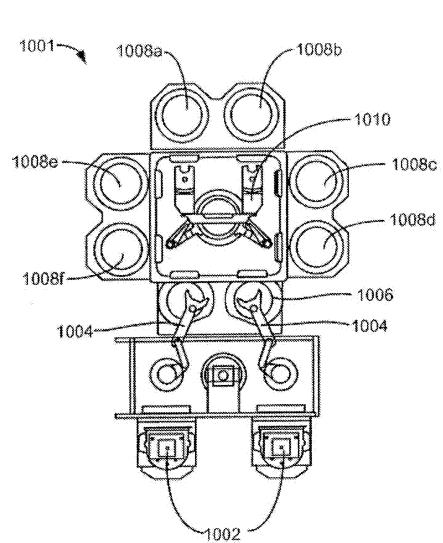
50

【図面】

【図 1】



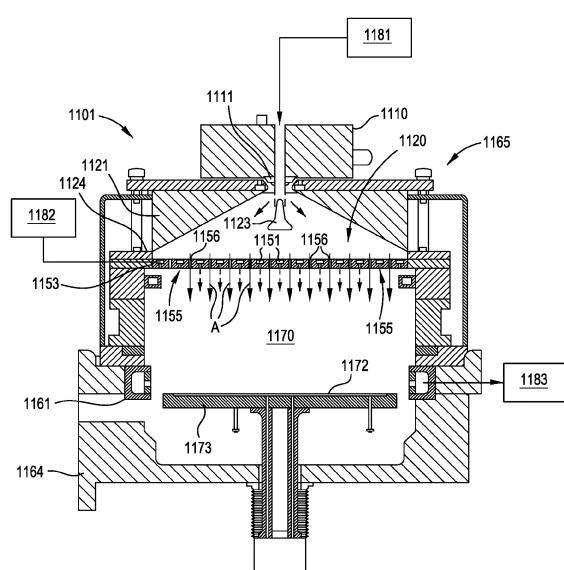
【図 2】



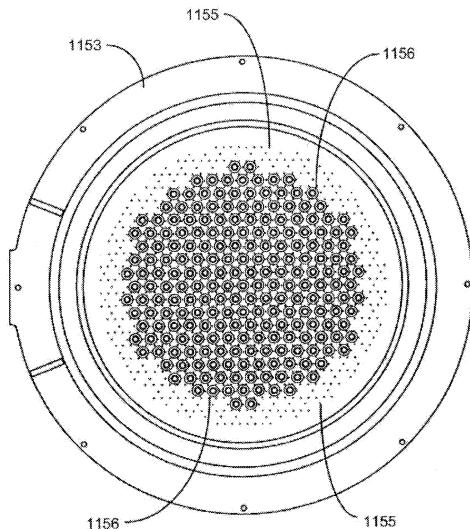
10

20

【図 3 A】



【図 3 B】



30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

前置審査

54, サンタクララ, バウアーズ アヴェニュー 3050, エム/エス 1269, シー/オー アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド, ロー デパートメント

(72)発明者 ツイアン,マイケル ウエンヤン

アメリカ合衆国 カリフォルニア 95054, サンタクララ, バウアーズ アヴェニュー 3050, エム/エス 1269, シー/オー アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド, ロー デパートメント

(72)発明者 リヤン, チンメイ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 95054, サンタクララ, バウアーズ アヴェニュー 3050, エム/エス 1269, シー/オー アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド, ロー デパートメント

審査官 はま 中 信行

(56)参考文献 米国特許出願公開第2015/0196933(US,A1)

特開2011-181563(JP,A)

米国特許出願公開第2016/0093488(US,A1)

米国特許出願公開第2016/0020089(US,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01L 21/316

H01L 21/31