

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4977508号
(P4977508)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月20日(2012.4.20)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 L 21/312 (2006.01)		HO 1 L 21/312	C
HO 1 L 21/768 (2006.01)		HO 1 L 21/90	J
HO 1 L 23/522 (2006.01)			

請求項の数 18 外国語出願 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-78635 (P2007-78635)	(73) 特許権者	591060898
(22) 出願日	平成19年3月26日(2007.3.26)		アイメック
(65) 公開番号	特開2008-243901 (P2008-243901A)		I MEC
(43) 公開日	平成20年10月9日(2008.10.9)		ベルギー、ペー-3001ルーヴァン、カ
審査請求日	平成21年9月16日(2009.9.16)		ペルドリーフ75番
		(74) 代理人	100101454
			弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100112911
			弁理士 中野 晴夫
		(72) 発明者	ヤン・アルフォンス・ペー・ファン・フー
			イミッセン
			ベルギー、ペー-3001ヘフェルレー、
			ルーン・スフレールスフェスト47番
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダメージの入った多孔質誘電体の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

処理工程で変化した多孔質誘電体層の初期特性を回復させ保持する方法であって、該方法が、

処理された該多孔質誘電層であって、少なくとも部分的に露出した該多孔質誘電層を上部に有する基板を提供する工程と、

処理された該多孔質誘電層の少なくとも露出した部分に薄い水性膜を形成する工程と、表面に該水性膜を有する露出した該多孔質誘電体膜を、少なくとも1のシリル化剤と濃縮CO₂を含む混合物を含む雰囲気とに接触させる工程とを含み、

更に、処理された該多孔質誘電体の上に水性膜を形成する工程に先立つ熱アニール工程であって、これにより処理された該多孔質誘電体のバルク中で吸着した水分と有機物を取り除く工程を含み、

これにより該多孔質誘電体の初期特性を回復させ保持する方法。

【請求項2】

上記雰囲気が、液体CO₂を含む請求項1の方法。

【請求項3】

上記雰囲気が、31.1より高い温度、および73.8気圧より高い圧力の超臨界CO₂を含む請求項1の方法。

【請求項4】

上記雰囲気が、室温である請求項2の方法。

【請求項 5】

上記薄い水性膜が、処理された上記多孔質誘電体を、所定の湿度の雰囲気中に持ち出した際に形成される請求項 1 ~ 4 のいずれかの方法。

【請求項 6】

上記雰囲気の湿度が、40%と50%との間である請求項 5 の方法。

【請求項 7】

所定の湿度を有する上記雰囲気が、クリーンルームの環境である請求項 5 の方法。

【請求項 8】

上記薄い水性膜の膜厚が、約 1 nm である請求項 1 ~ 7 のいずれかの方法。

【請求項 9】

上記処理工程が、化学機械研磨 (CMP) である請求項 1 ~ 8 のいずれかの方法。

10

【請求項 10】

上記 CMP 工程が、上記多孔質誘電体を覆う金属ハードマスクを伴わずに行われる請求項 9 の方法。

【請求項 11】

上記 CMP 工程が、上記多孔質誘電体を覆う金属ハードマスクを伴って行われる請求項 9 の方法。

【請求項 12】

上記処理工程が、プラズマ処理である請求項 1 ~ 8 のいずれかの方法。

【請求項 13】

上記多孔質誘電体が、CVD 又はスピノンの、low-k 又は超 low-k 材料である請求項 1 ~ 12 のいずれかの方法。

20

【請求項 14】

上記シリル化剤が、クロロアルキルシラン ($\text{SiCl}_x(\text{Alkyl})_{4-x}$) 又はクロロアルキンシラン ($\text{SiCl}_x(\text{Alkyn})_{4-x}$) (ここで x は 1 から 3 の整数)、またはそれらの混合物である請求項 1 ~ 13 のいずれかの方法。

【請求項 15】

上記 x が 3 である、請求項 14 の方法。

【請求項 16】

上記熱アニール工程が、300 より低い温度で行われる請求項 1の方法。

30

【請求項 17】

更に、上記多孔質誘電体を上記シリル化剤に接触させる工程後に、濃縮 CO_2 とアルコールを含む混合液を用いたその場リンス工程を含む請求項 1 ~ 16 のいずれかの方法。

【請求項 18】

更に、上記多孔質誘電体を上記シリル化剤に接触させる工程後に、イソプロピルアルコールと脱イオン水とを用いた外部リンス工程を含む請求項 1 ~ 16 のいずれかの方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は半導体の処理に関し、特に、化学機械研磨 (CMP) 又はプラズマ処理後の低誘電率 (low-k) 誘電体の修復に関する。

40

【背景技術】

【0002】

超集積回路 (ULSI) の進歩に伴い、集積されたマイクロエレクトロニクスデバイスの寸法が小型化され、新しい挑戦は、フロントエンドオブライン (front-end-of-line: FEOL) やバックエンドオブライン (back-end-of-line: BEOL) 処理に特徴づけられる。低誘電率 (low-k) 誘電体材料が、内部接合を改良するために、特に、抵抗 - 容量 (RC) 遅延を低減するために導入される。これらの材料は、二酸化シリコンの k 値 (略 4.0 ~ 4.2) より低い誘電率 k を有する絶縁体である。

【0003】

50

近年、45nmテクノロジーノードに向かう進歩において、超低k (ULK) 材料として知られる、k値が2.5より小さい多孔率の高いlow-k材料が導入されている。多くの長所の次に、幾つかの重要な課題が半導体の製造に導入された。例えば、プラズマエッチングやプラズマアッシング、化学機械研磨 (CMP)、および洗浄化学のようなプロセスが、その特性に影響する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

最初に、CMP中にそれらのULK材料を保護するために、それらは通常、誘電体保護層により被覆され、かかる保護膜はCMP工程中に部分的に研磨される。現今では、誘電体保護層無しのアプローチ、直接CMPが性能を改良する重要なルートとなっている。誘電体保護層が無いことで、CMP中に直接露出することによる、下層のULK誘電体材料にダメージが入る。

10

【0005】

例えば、処理されたULK誘電体と、堆積された状態のULK誘電体とのk値の間には、処理された誘電体が高いk値を有するという増加した不一致がある。この観察は、CMP中に多孔質ネットワークに侵入する水分や吸着化学種 (スラリー、洗浄液等) の存在による。

【0006】

それゆえに、次の工程に移る前に、k値を、可能な限りその原始的な (アズデポ状態の) 値に戻し、ULK材料の表面は、更なる水分及び/又は汚染物の接種を防ぐために安定化/被覆されるべきである。

20

【0007】

多孔質誘電体のアズデポ状態のk値を回復するために、熱処理が知られている。しかし、それらは、完全には、疎水性を回復させたり、表面を安定化させたりできない。このように、回復したk値は数日で再び増加する。

【0008】

有機分子 (シリル化剤) を用いた溶媒中シリル化プロセスは、疎水性を回復させることができるが、この処理は、原始的なk値に比較して、まだ高いk値となる。

【0009】

シリル化剤と超臨界のCO₂の混合剤により処理が、TomaraのWO03/077032に開示された類似分野におけるプラズマダメージの回復に開示されている。この発明者は、超臨界のCO₂中のシリル化剤を用いたlow-k表面の処理を開示している。それらの方法は、疎水性を回復させるが、処理された誘電体の挙動を低減する溶液は提供していない。多孔質誘電体の回復した特性の劣化/低減は、例えば、水分及び/又は有機汚染物のバルク中への吸着により、なおも起こる。更に、超臨界のCO₂とともに働くことは、高温や高圧力のような困難な実験条件を必要とし、これらの実験条件を単純化することに、大きな利点がある。

30

【0010】

本発明の目的は、処理された多孔質誘電体においてアズデポ状態の特性を回復するための方法を提供することにある。

40

【0011】

本発明の目的は、処理された多孔質誘電体において回復した特性の劣化 (低減) を防止する方法を提供することにある。

【0012】

本発明の目的は、処理された多孔質誘電体の露出部分に被覆層を形成することにある。本発明の目的は、室温の濃縮CO₂で、シリル化処理を使用することを目的とする。

【0013】

本発明の目的は、処理された多孔質誘電体を含む半導体装置を提供し、これにより多孔質誘電体の特性の低下を防止する。

50

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の第1の態様では、特性が処理工程により変化した、多孔質誘電体層の初期特性を回復させ保持する方法が開示されている。この方法は、処理された多孔質誘電体を上部に備えた基板を提供し、これにより処理された多孔質誘電体が少なくとも部分的に露出する工程と、処理された多孔質誘電体の少なくとも露出した部分の上に薄い水性膜を形成する工程と、表面に水性膜を有する露出した多孔質誘電体膜に、少なくとも1のシリル化剤と濃厚CO₂とを含む混合物を含む雰囲気とを接触させ、多孔質誘電体の初期の特性を回復させ保持する工程とを含む。

【0015】

1の具体例では、雰囲気は、液体CO₂を含んでも良い。好ましくは、この雰囲気は、室温である。

【0016】

他の具体例では、雰囲気は、31.1より高く、73.8気圧より高い超臨界CO₂を含んでも良い。

【0017】

他の具体例では、薄い水性膜が形成され、処理された多孔質誘電体が予め決められた湿度の雰囲気とに運ばれる。

【0018】

他の具体例では、雰囲気と湿度は、40%と50%の間である。

【0019】

好ましい具体例では、予め決められた湿度のこの雰囲気は、クリーンルームの環境である。

【0020】

第1の形態の具体例では、薄い水性膜の膜厚は約1nmである。

【0021】

第1の形態の他の具体例では、処理工程が、化学機械研磨(CMP)である。

【0022】

更なる具体例では、CMP工程は、多孔質誘電体の上の金属ハードマスク無しに行われる。

【0023】

更なる具体例では、CMP工程が、多孔質誘電体の上の金属ハードマスクを用いて行われる。

【0024】

第1の形態の他の具体例では、処理工程は、プラズマ処理である。

【0025】

第1の形態の具体例では、多孔質誘電体は、CVD又はスピノンの、Low-k又は超Low-k材料である。

【0026】

第1の形態の具体例では、シリル化剤は、クロロアルキルシラン(SiCl_x(Alkyl)_{4-x})又はクロロアルキンシラン(SiCl_x(Alkyn)_{4-x})(xは1と3の間の整数)又はそれらの混合物である。

【0027】

好適な具体例では、シリル化剤は、トリクロロアルキルシラン又はトリクロロアルキンシラン、又はそれらの混合物である。

【0028】

第1の形態の具体例では、熱アニールは、処理された多孔質誘電体の上に水性膜を形成する前に行われる。

【0029】

好適な具体例では、熱アニールは、300より低い温度で行われる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

第1の形態の具体例では、その場 (in-situ) リンス工程が、多孔質誘電体をシリル化剤に接触させた後に行われる。好適には、このリンスは濃厚 CO_2 およびアルコールを含む。

【 0 0 3 1 】

更なる具体例では、その場以外の (ex-situ) リンス工程が、多孔質誘電体をシリル化剤に接触させた後に行われる。好適には、このリンスはイソプロピールアルコールと消イオンされた水を含む。

【 0 0 3 2 】

本発明の第2の態様では、多孔質誘電体の、回復され保持された特性を有するデバイスが開示され、これにより、それらに初期の特性が処理工程により改良され、デバイスは、多孔質誘電体と、この多孔質誘電体上の被覆層を含み、被覆層が、 $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ で、 x 、 y 、 z が整数かつ $(x + y + z) = 1$ からなることを特徴とする。

10

【 0 0 3 3 】

第2の形態の具体例では、デバイスは、シングルダマシまたはダブルダマシのスタックを含み、かかるスタックは多孔質誘電体層を含み、被覆層は、露出した研磨された多孔質誘電体の上に形成されることを特徴とする。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 3 4 】

本発明は、特別な具体例について所定の図面を参照しながら記載されるが、これらに限定されるものではなく、請求の範囲によってのみ限定されるものである。記載された図面は、単に模式的なもので、限定されるものではない。図面において、図示するために、いくつかの要素の大きさは拡大され、寸法通りではない。寸法や縮尺は、本発明の実際の、現実の縮小には対応していない。

20

【 0 0 3 5 】

また、請求の範囲で使用される「含む (comprising)」の用語は、それ以降に示される要素に限定して解釈されること排除するものであり、他の要素や工程を排除しない。存在を特定された特徴、整数、工程、または成分は、その通りに解釈されるべきであり、それ以外の他の特徴、整数、工程、または成分、またはそれらの組の存在や追加を排除するものではない。「手段AおよびBを含むデバイス」の表現の範囲は、構成要素AとBのみを含むデバイスに限定されるべきではない。本発明では、単にデバイスに関連した構成要素がAとBであることを意味する。

30

【 0 0 3 6 】

この明細書を通して、「1の具体例」又は「ある具体例」は、具体例で記載された特定の特徴、構造、または性質は、少なくとも本発明の1の具体例に含まれることを意味する。このように、この明細書の多くの場所における「1の具体例の」又は「具体例の」の文章表現は、すべてが同じ具体例を示す必要はなく、またはそうしても良い。更に、特定の特徴、構造、または性質は、当業者にとってこの記載から明らかである適当な方法で、1またはそれ以上の具体例と組み合わせられても構わない。

【 0 0 3 7 】

同様に、本発明の例示的な具体例では、本発明の様々な特徴が、1つの具体例、形状、または記載が集められ、記載を効率的にし、1またはそれ以上の多くの発明形態を理解するのを助けている。しかしながら、この記載の方法は、請求項に記載された発明が、それぞれの請求項で表現された以上の特徴を必要とすると解釈されることを意図するものではない。むしろ、以下の請求が示すようには、本発明の範囲は、1つの前に記載された具体例の全ての特徴より少ない。このように、詳細な記載に続く請求項は、詳細な説明中に表現的に組み込まれているが、この発明の分離された具体例のように、それぞれの請求項はそれ自身で独立するものである。

40

【 0 0 3 8 】

更に、ここで記載された幾つかの具体例が、他の具体例に含まれるいくつかの特徴含む

50

が、異なった具体例の特徴の組み合わせは、本発明の範囲内にあることを意味し、当業者が理解できるように、異なった具体例を形成する。例えば、以下の請求項において、請求された具体例のいくつかは、組み合わせとして使用されても良い。

【0039】

ここに提供される記載において、数値的に詳細な特徴が記載されている。しかしながら、本発明の具体例は、それらの特定の詳細なしでも実施できることを理解すべきである。他の例では、公知の方法、構造、および技術が、この記載の理解が曖昧にならないように、詳細に記載されている。

【0040】

以下の用語は、本発明の異なった具体例の理解を助けるためにのみ与えられる。

10

【0041】

基板の用語は、半導体プロセスで使用されるシリコンまたは他の材料（Ge、III-V材料等）を意味し、ガラスや水晶からなる絶縁基板は、単に2つの例である。

【0042】

Low-k（低誘電率）材料は、二酸化シリコンのk値（約4.0～4.2）より小さな誘電率kを有する絶縁体をいう。これらの材料は、最初、相互接続特性を改良するために、更には抵抗-容量（RC）遅延を低減するために、バックエンドオブライン（BEOL）で導入された。多孔質誘電体は、層間誘電体材料の誘電率を更に低減できることから、Low-k材料として注目されている。近年、そのような多孔質誘電体は、フロントエンドオブライン（FEOL）で適用できる材料として広まり、例えばSTI（Shallow Trench Isolation）領域のための分離材料として、導電性領域の間の電氣的接続が低減できる。

20

【0043】

Low-k材料の多孔率（porosity）は、材料中の中空の広さ（孔）で測定される。0と1の間の単位体積当たりの値として、又は0～100%の間の体積パーセントとして測定される。

【0044】

高い多孔率のLow-k材料は、25%以上の多孔率を備えた誘電体材料であり、より好適には、30%より高い多孔率である。そのような高い多孔率材料は、ウルトラLow-k材料（ULK）多孔質誘電体として知られ、2.5より低い非誘電率を有する。

30

【0045】

「初期の特性」の用語は、多孔質誘電体の、処理工程前の、初期の（アズデポ状態の）電氣的、化学的、および物理的特性を定義するのに使用される。初期の特性は、k値、初期疎水性、多孔性等の測定としてH₂O接触角（CA）により定義される。連続処理工程中、それらの初期特性は、異なった最終値に改変される。それらの値は、積分された、または有効な特性（例えば、積分されたk値、又は有効k）として知られている。

【0046】

ULK誘電体における接触角度測定は、消イオン化された水を溶媒に用いて、室温で行われ、処理の各工程における疎水性の変化に従う。

【0047】

40

本出願の具体例では、「濃縮（dense）CO₂（d-CO₂と略す）」の用語が、液体と、超臨界のCO₂の双方の意味で使用される。状態図（図1、「クロマトグラフィの本質」Colin F. Poole, Elsevier, 2002, 571頁）で示されるように、液体CO₂は、三重点（-56.6、5.11気圧）より高い所定の温度-圧力範囲中で定義され、この領域は室温を含む、超臨界のCO₂は、臨界点（31.1、73.8気圧）より上の隣接する異なった温度-圧力領域中で定義される。

【0048】

本願の第1の形態では、初期特性が処理工程で改変された、多孔質誘電体の初期特性を回復し保持する方法が記載されている。この方法は、

処理された多孔質誘電体を上部に備えた基板を提供し、これにより処理された多孔質誘

50

電体が少なくとも部分的に露出する工程と、

処理された多孔質誘電体の少なくとも露出した部分の上に薄い水性膜を形成する工程と

、
表面に水性膜を有する露出した多孔質誘電体膜に、少なくとも1のシリル化剤と濃厚CO₂とを含む混合物を含む雰囲気とを接触させ、多孔質誘電体の初期の特性を回復させ保持する工程とを含む。

【0049】

選択的に、熱アニール工程が、水性膜を形成する前に、処理された多孔質層のダメージを除去するために行われても構わない。

【0050】

選択的に、水性膜で覆われた処理された多孔質誘電体に露出部分と、少なくとも1のシリル化剤と濃厚CO₂とを含む混合物を含む雰囲気とを接触させた後に、リンス工程が適用されても良い。このリンス工程は、シリル化処理された同じ処理チャンバで行われても(in-situ)、別の処理チャンバで行われても(ex-situ)構わない。

【0051】

図2は、本発明の方法にかかる連続的な工程を、処理フローチャートに模式的に示したものである。

【0052】

本発明の第1の形態の第1の具体例では、処理された多孔質誘電体(100)が提供される。多孔質誘電体は、超低k材料であり、スピノン堆積により、または拡張化学気相体積(PECVD)法により形成される。このスピノン材料は、

- (1)オルガノシリケートガラス(OSG)又は、
- (2)ナノクラスターシリケート(NCS)である。

【0053】

後者は、一般式SiO_xC_yH_zで、(x+y+z)=1かつx、y、zが整数で表される、より広いクラスのハイブリッド材料の属し、一般的にMSQ(メチル・シルセスキオキサン)と呼ばれる。PECVDで堆積された材料は、オルガノシリケートガラスのクラスに属し、カーボンドープされた酸化物(CDO)として知られている。

【0054】

多孔質誘電体の初期特性を改変/低減させる処理工程は、化学機械研磨(CMP)処理、プラズマ反応性エッチング、プラズマアッシング、または他のプラズマ処理。ポストCMPクリーニング処理等である。それらの代替は、更なる具体例や例において詳細に検討する。

【0055】

多孔質誘電体の初期特性の低下は、処理された材料がクリーンルーム雰囲気と接触したり、および/または処理ツール中でマイクロ雰囲気と接触した場合に、処置中または処理後の保管や待ち時間等に発生する。処理後の低下は、一般に、多孔質材料の経時変化(aging)として知られている。

【0056】

多孔質誘電体の回復した初期特性を保持することは、ポスト処理低下(エージング)の防止として説明される。

【0057】

本発明の第1の形態の他の具体例では、処理された多孔質誘電体と所定の湿度を有する雰囲気とを接触させることにより、処理された多孔質誘電体の少なくとも露出した部分の上に、薄い水性膜(101)が形成される。好適には、雰囲気の湿度は、40%と50%の間である。

【0058】

予め定められた40%と50%の間に湿度を有する雰囲気に多孔質誘電体を接触させることにより、約1モノレイヤーの膜厚の薄い水性膜が、少なくとも処理された多孔質誘電体の露出した表面に形成される。

10

20

30

40

50

【0059】

特徴的に、薄い水性膜は、処理された多孔質誘電体を、所定の湿度条件を有するクリーンルーム雰囲気と接触させることにより形成される。先の処理工程から、シリル化が行われるツールに処理された誘電体を移し、初期の特性を除去することにより、露出した表面誘電体上に水性膜を形成することができる。

【0060】

本発明の第1の形態の他の具体例では、その上に水性膜を有する処理された多孔質誘電体が、少なくとも1のシリル化剤と、室温の液体CO₂を含む混合液(102)と接触される。

【0061】

処理された多孔質誘電体の、露出部分の上の薄い水性膜を、濃厚CO₂の中でシリル化剤と反応させることにより、被覆層が形成される。この層は、薄い2次元の架橋された重合体であり、2つの拮抗的なメカニズム、即ち、(1)被覆剤と、多孔質誘電体表面上に(ボンディング)吸着した水分子との縮重合、(2)シリル化剤と表面シラノールとの反応による。これは、所持の疎水性(水の接触角)の回復と、被覆された表面により回復された特性が時間の中で安定することの双方による。

【0062】

シリル化剤は、クロロアルキルシラン(SiCl_x(Alkyl)_{4-x})又はクロロアルキンシラン(SiCl_x(Alkyn)_{4-x})(xは1と3の間の整数)、又はそれらの混合物である。アルキルやアルキンのグループは、炭化水素又はフッ化炭化水素のいずれかである。更には、シリル化剤は、トリクロロアルキルシラン又はトリクロロアルキンシラン、またはこれらの混合物である。典型例では、トリクロロエチルシラン(TCES)、トリクロロメチルシラン(TCMS)である。良好な被覆層を形成するのに必要なシリル化剤の体積濃度は、試料の寸法、処理された誘電体の露出した全表面、使用されるシリル化剤の種類に依存する。最小体積濃度は、処理された誘電体の露出した表面上に、薄い被覆(重合)層を形成するのに必要なシリル化剤の量により決定される。最大体積濃度は、濃厚CO₂中、または濃縮CO₂と共溶媒(co-solvent)の混合液中の、シリル化剤の溶解限界により決定される。更なる具体例で示されるように、好ましい体積濃度は、濃厚CO₂中で1.2%TCMSである。

【0063】

薄い被覆層を形成するために、好ましくは、H₂O:シリル化剤(x:y)のストイキオメトリ比が必要であり、ここでxおよびyは、シリル化剤や形成される被覆層の厚みに依存する。TCMSの場合、最良の結果が、x=3、y=1で得られる。

【0064】

処理された誘電体の表面の過剰の水分(例えば、50%以上の周辺湿度)は、シリル化される表面上で重合体粒子を形成する。更に、過剰の水分は、多孔質誘電体の孔にとどまり、k値を増加させる。

【0065】

実験のセットアップが加熱装置を使用せず、安全性の心配が無い場合、室温の使用が好ましい。更に、比較的低温であるため、水の層が処理された誘電体の表面に、シリル化剤と反応するのに十分な時間残り、薄い被覆膜を形成するため、室温の使用は被覆処理の適している。より高温では、表面の水分濃度は、非常に低くなる。

【0066】

本発明の第1の形態の他の具体例では、水性膜を上に備えた処理された多孔質誘電体が、少なくとも1のシリル化剤と、超臨界のCO₂を含む混合液(102)と接触される。好適には、超臨界CO₂の温度は31と200との間であり、更に好適には、40と90との間である。超臨界CO₂の圧力は、75気圧と500気圧との間で、より好適には、90気圧と120気圧との間である。

【0067】

共溶媒は、濃縮CO₂中のシリル化剤の溶解度を増やすのに使用される。この共溶媒は

10

20

30

40

50

シリル化反応では能動的な役割をせず、特に、水および/または処理された誘電体の表面上のシラノール基とは反応しない。処理された多孔質誘電体の表面の乾燥および/または表面上のシラノール基のブロックは、被覆層の形成を妨げ、避けなければならない。親和性の共溶媒の例として、トルエン、ヘキサン、ドデカン、または上記要求を満足する他の溶剤がある。通常、シリル化剤と共溶媒は、多孔質誘電体との接触に先立って、前混合(プレミキシング)オートクレーブ中で濃縮CO₂に同時に加えられる。

【0068】

本発明の第1の形態の他の具体例では、熱アニール工程(104)が水性膜の形成前に選択的に行うことができる。熱アニールは、処理された多孔質誘電体のバルク中で、吸着した水分と有機物を取り除く。アニールの後、表面は被覆されておらず、親水性であり、それゆえに水または水分の薄い層が、表面上に非常に速く形成される。

10

【0069】

有利に、表面の脱ヒドロキシル化を防止するために、アニール温度は300より低く保たれる。脱ヒドロキシル化された表面の層は、H₂Oが吸着しにくく、この方法で薄い水性膜の形成を防止する。

【0070】

本発明の第1の形態の他の具体例では、ポスト・シリル化リンス(103)が行われ、更なる処理工程との互換性を確実にする。このリンスは、一般に以下の2つの工程で行われる。

【0071】

(1)シリル化後に、被覆された多孔質誘電体を、濃縮CO₂、又は濃縮CO₂とリンス溶液との混合液で、その場リンスする。このリンスは、余剰のシリル化剤(例えばTCMS)や反応生成物(例えばHCl)を除去する。濃縮CO₂中で良好な溶解度を示す、リンス溶媒の典型例は、エタノール、メタノール、イソプロパノール、ブタノール等のようなアルコールである。

20

【0072】

(2)アルコール、有機溶媒(トルエン、アセトン)、脱イオン水を含む、一連のリンス液を用いた、被覆された多孔質誘電体の外部リンス。外部リンス(純水)は、一連のイソプロピルアルコール(IPA)/脱イオン水(DIW)/IPA、およびN₂ブローの乾燥を含む。このリンスは、表面に残った反応生成物と同様に、未反応のシリル化剤(例えばTCMS)を除去し、過剰のシリル化剤の重合により形成された、重合粒子も除去しうる。

30

【0073】

この2つの工程のリンスまたはリンス工程の少なくとも1つを行うことにより、他の処理と相性の良い清浄な表面が得られる。

【0074】

本発明の第1の形態の最良の具体例では、化学機械研磨(CMP)処理により改変された、処理されたULK誘電体の初期の特性が、室温の液体CO₂中でシリル化処理をすることにより回復される。更に、このシリル化処理により、回復した特性が、更なる劣化(エイジング)から保護される。

40

【0075】

ULK誘電体は、一般式SiO_xHyC_zで、原子組成:20%Si、35%O、31%H、および11.5%CのNCSC材料である。更に、NCSCは、初期k値が2.35で、水との接触角が91.4±2.2°の親水性を有し、初期の気孔率は30%である。これらの初期の特性は、化学機械研磨(CMP)処理により導入される。特に、CMP処理は、シングルダマシンまたはダブルダマシン処理フロー中の、バリアCMP処理である。

【0076】

ダマシンは、金属パターンが誘電体材料に埋め込まれたプロセスをいう。デュアルダマシンでは、プロセスが連続的に埋め込まれたビア(孔)とトレンチを形成し、ビアは、1の回路の層(トレンチ)から次の層への垂直な接続を形成する。誘電体材料中でのビアと

50

トレンチのエッチングは、エッチングされた特徴を銅で埋める代わりに、銅のエッチングに関連する困難を避けることができる。銅(Cu)の充填に続いて、バリア金属上で停止するCuCMP工程と、多孔質誘電体層の上で停止するバリアCMP工程とが行われる。シングルダマシンでは、連続した誘電体層の堆積、パターニング、および金属の充填が行われ、ビアまたはトレンチのいずれかが形成される。

【0077】

しかしながら、本特許出願で記載された適用可能な方法は、ポストダマシンCMP処理に限定されるものではない。フロントエンドオンラインまたはバックエンドオンライン処理における、多孔質誘電体上で止まる他のCMP工程は、同じ方法で、多孔質誘電体の初期特性を低減する。

10

【0078】

CuCPMやバリアCMPの先立つシングルダマシン工程で使用される典型的なパターンされた積層(図3(a)参照)は、ULK誘電体層(10)、選択的に誘電体保護層(DPL)または金属ハードマスク(MHM、例えばTa_N)層(11)、および拡散バリア層(例えばTa_N/Ta)、およびCu充填層(13)を含む。図3(b)はCuCMPおよびバリアCMP後のシングルダマシン積層を表す。

【0079】

パターンの無いテストスタック(図3(c))は、400nmの膜厚のULK誘電体層(10)を備え、その上に金属ハードマスク(50nmTa_N)が設けられたり設けられなかったりする。堆積後、スタックは、バリアCMP処理と、LAMテレサリニア研磨機の上で溶け込ましたLAMシナジーブラシクリーナを用いたポストCMP洗浄に晒される。2つ化学スラリーが使用される。pH2.5~3.0の酸性スラリー(S₁)と、pH9.5~11.0のアルカリ性スラリー(S₂)である。本発明の他の具体例では、S₁スラリーが、処理されたULK表面の上のシリル化処理の結果を表すために使用される。しかしながら、CMPにおいてS₂スラリーを用いた場合にも、同じ結果が得られる。

20

【0080】

ポストCMP誘電体ダメージの型に応じて、シリル化処理が、
(a)表面ダメージのみの場合、CMPの直後に、または
(b)バルクと表面のダメージがある場合、先に、バルクダメージを低減するために熱アニールが行われ、多孔質誘電体の少なくとも露出部分には薄い水性層が形成される。

30

【0081】

CMP工程が、表面ダメージに、処理された誘電体の表面上への薄い水性層の形成に先だって行われた場合、シリル化処理はCMP直後に行われる。

【0082】

CMP工程が、例えば、処理された誘電体のバルク中での水および/または有機物の吸着により、表面とバルクのダメージに先だって行われた場合、熱アニール工程(104、図1)がバルク特性を回復させるために行われる。好適には、アニール工程の温度は、表面の脱水酸化を防止するために、300より低く保たれる。

【0083】

熱アニールがポストCMPとして行われた場合、処理された誘電体上の薄い水性膜は、シリル化処理より先に行われるべきである。

40

【0084】

最良の具体例では、薄い水性膜は湿度が40%と50%との間にあるクリーンルーム雰囲気アニール処理された誘電体を晒すことにより形成される。実際には、多孔質誘電体を、アニール機器からシリル化機器に移動するために必要となる時間が、処理された誘電体の少なくとも露出部分の上に、約1モノレイヤーの水分を吸着させるのに十分である。

【0085】

同様の実験のセットアップが、液体および超臨界CO₂中でのシリル化処理双方のために使用される。液体CO₂中でのシリル化は、室温で、110気圧と120気圧の間の圧力で行われる。超臨界CO₂中でのシリル化処理は、40と90との間の温度で、7

50

4気圧と120気圧の間の圧力で行われる。

【0086】

シリル化処理は、以下に詳細に示す実験手順に従って行われる。

【0087】

1. 所定量のシリル化剤を、室温で、オートクレーブに導入する。好ましい具体例では、6mlの純粋な液体トリクロロメチルシラン(TCMS)が、体積500mlのオートクレーブに入れられる(1.2vol%TCMS)。

【0088】

2. 高圧ポンプから、所定の圧力P1(P1>58気圧、これは室温におけるCO₂の蒸気圧)になるように、液体CO₂でオートクレーブを満たし、混合液が均一になるように液体をかき混ぜる。

10

【0089】

3. 超臨界の相で使用する場合、より高い温度と圧力が、オートクレーブの周囲の加熱線のスイッチをオンにすることにより得られる。好ましくは、温度は40と90の間であり、圧力は110気圧と120気圧の間である。

【0090】

4. 約2cm²の面積の水性層が表面(試料)に形成された、処理された多孔質誘電体を備えた基板を、体積が約15mlのリアクタ中に入れる。

【0091】

5. 室温のリアクタを、オートクレーブの混合液(の一部)で、所定の圧力P2(P2>58気圧)になるまで満たす。好ましい具体例では、P2は110気圧である。

20

【0092】

6. 試料の表面にTCMSを、少なくとも数秒間、接触させる。好適には、接触時間は10分と20分の間である。静的または動的(かき混ぜ)な状態が使用される、また、処理中、基板上に、液体CO₂の(準)連続的な流れが有っても良い。

【0093】

7. リアクタを、濃縮CO₂に少なくとも30秒リンスする。一般には、200mlから300mlの液体CO₂、130気圧、および室温で行われる

【0094】

8. リアクタを大気圧に開放し、試料を取り出す。

30

【0095】

9. 試料を、イソプロピルアルコール(IPA)、脱イオン水(DIW)、再度IPAでリンスし、窒素嵐でブロー乾燥する。

【0096】

例1: 直接CMP後のNCS誘電体のシリル化処理

金属ハードマスクが、またはより一般には誘電体層が除去される場合、直接CMPと呼ばれる。

【0097】

直接CMP(ポストCMP洗浄を含む)の後、主にULKの表面特性は影響されている。特に、46.7±2.7°へのH₂O接触角(CA)の低減、0.3~0.4へのk値の増加が観察される。観察は、約1~2nmの値等価膜厚を有する薄いH₂O層(k値が80)が、直接CMO後に、最初の数ナノメートルのULK誘電体の上または中に存在するというモデルで行われる。

40

【0098】

この場合、シリル化処理は、直接CMPの直後に行われるのが好都合である。

【0099】

表1に、異なったポストCMP処理の後の、処理直後と10日後における、(スラリース1で研磨された)NCS-ULK誘電体のk値と接触角を示す。k値と接触角の双方が、TCMSと液体CO₂の処理により回復され保持されていることが分かる。

【0100】

50

【表 1】

ポスト-CMP処理	k- 値	CA (°)	10日後のk-値 (エイジング試験)
ULK+CMP+ アニール (300°C)	>2.33	70.3±0.5	2.51
ULK+CMP+TCMS(liq)	2.87	88.9±2.0	2.71
ULK+CMP+TMCS (liq)	2.83	93.9±0.7	2.53
ULK+CMP+OTS(g)	>2.93	95.0±0.7	2.56
ULK+CMP+UVO ₃ +dCO ₂ リンス+TCMS-dCO ₂	2.67	100.5±0.7	2.66
ULK+CMP+UVO ₃ + TCMS-dCO ₂	2.42	103.7±2.8	2.37

10

【0101】

ポストCMP熱アニールは、k 値を回復させ(～2.4)、表面の疎水性を部分的に回復させるが(CA～70°)、エイジングテストでは、k 値は、処理後にゆっくり増加する。アニール後10日以上で、実効的なk 値は、再度2.51になる。

20

【0102】

気相状態の(無水ドデカン1:99の溶かした)トリメチルクロロシラン(TMCS; Me₃SiCl)のような有機シリル化剤は、k 値の部分的な回復を示すのみである。TMCS(liq)溶液への1時間の浸漬後、手動のリンスと乾燥が行われ、処理されたULK試料のk 値は約2.8となる。環境雰囲気中では、k 値はエイジングに伴い減少し、最終的に約2.5～2.7となる。

【0103】

オクタデシルトリクロロシラン97%(OTS; Me-(CH₂)₁₈-SiCl₃)、140の気体中でのポストCMP処理により、非常に疎水性(CA>100°)となるが、測定された安定化されたk 値は、非常に高く(約2.95)、長いカーボン基幹(高いモル重量)を有する有機分子は、ポストCMPのシリル化目的には適していないだろう。

30

【0104】

図4は、NCS-ULK誘電体のk 値の回復と、そのTCMS(1.2vol%)と液体CO₂によりシリル化処理後のエイジングの挙動であり、以下の異なった前処理を関数とする:(1)点=CMP+UVO₃+10分間の濃縮CO₂リンス+TCMS濃縮CO₂; (2)三角=CMP+10分間の濃縮CO₂リンス+TCMS濃縮CO₂; (3)ダイヤモンド=20分間HNO₃リンス+10分間の濃縮CO₂リンス+TCMS濃縮CO₂; (4)四角=CMP+UVO₃+TCMS濃縮CO₂。

40

【0105】

濃縮CO₂リンスは、シリル化処理と同じ条件(温度、圧力)で行われるその場処理であり、シリル化剤の無い濃縮CO₂中で、10分から30分間の間の間隔で行われる。

【0106】

UVO₃洗浄は、CMPと同時に行為、処理されたULK誘電体の表面から有機物の残渣が除去される。UVO₃洗浄は、光感光性の酸化処理であり、原子酸素との反応により、誘起/分離した有機物残渣が除去される。

【0107】

上述の異なった条件の中で、四角で表された(4)(CMP+UVO₃+TCMS濃縮

50

CO₂)が、初期k値の回復、およびエイジングによる劣化の防止において、最も良い結果を示す。シリル化に先立ってその場前処理(濃縮CO₂リンス)を行わないことが改良を説明する。シリル化処理の直後に、その場処理が行われた場合、濃縮CO₂リンスが吸着した水(表面上の薄い水性膜)を除去し、被覆層の形成を妨げる。

【0108】

UV₃洗浄の無い図4の処理を繰り返す更なる試験で、UV₃洗浄は結果に対して殆どまたは全く影響しないことが確認された。

【0109】

濃縮CO₂中でのTCMSを用いたシリル化処理は、初期表面疎水性(CA~104°)の回復と、10日後でも非常に低く安定した回復されたk値(2.37)の維持に、特に影響する。後者は、多孔質誘電体の表面が、水分/汚染物の取り込みから効果的に保護(被覆)されていることを意味する。

10

【0110】

ULK誘電体の多孔率は、エリプソメトリック多孔率(EP)装置で評価される。この装置は、有機溶媒(トルエン)の吸着および脱着中の、材料の光特性の変化を記録する。図5に示すEP測定は、(a)ポストCMP処理されたULK誘電体のOTS(g)処理後；(b)ポストCMP処理されたULK誘電体のその場濃縮CO₂およびTCMS(濃縮CO₂中)処理後；(c)ポストCMP処理されたULK誘電体のTCMS処理後の、シリル化処理のNCS-ULK多孔率への影響を示す。

【0111】

図5(a)に示すように、OTS(g)によるシリル化処理直後では、多孔率の十分な減少が起きている：約30%の初期値から約8%の処理後の値まで減少する。この結果は、シリル化中にOTS(g)がULK材料に浸透し、孔の幾つかを完全に充填することを意味する。

20

【0112】

図5(b)は、濃縮CO₂中のTCMSに続く、その場濃縮CO₂リンスが、NCS-ULK多孔率に小さな影響を与えることを示す。初期値が約30%の場合に、約23%のポスト処理値が得られる。吸着曲線と脱着曲線の完全な重なりは、表面の孔が、ブロック/カバーされていないことを表す。このように、例えば、バルク中での水/水分/有機物の吸着により、更なる劣化からULK誘電体を保護するために、被覆層が形成されるという証拠は無い。

30

【0113】

図5(c)は、濃縮CO₂中のTCMSが、NCS-ULK多孔率に小さな影響を与えることを示す。初期値が約30%の場合に、約23%のポスト処理値が得られる。吸着曲線と脱着曲線との間の違いは、TCMS(dCO₂)処理後に表面の孔が、少なくとも部分的にブロックされることを示し、被覆層の形成を意味する。

【0114】

例2：金属ハードマスクCMP後のNCS誘電体のシリル化処理

ULK誘電体の上に金属ハードマスク(例えばTa₂N₅)がある場合、図6に示すように、CMP後に低いCA(約20°)となり、物理的および化学的に吸着したH₂Oの量が増加する。更に、Ta₂N₅の存在は、ULK誘電体表面上の表面欠陥および/または金属汚染を引き起こし、ULKを更に親水化する。

40

【0115】

MHMに覆われたULKの場合、CMP後のアニール工程(300°C、N₂雰囲気)は、処理された誘電体のバルクから水分や誘起物残渣を除去することにより、k値とCA回復を本質的に改良する。

【0116】

アニール処理された誘電体を、所定の湿度の雰囲気に接触させて、薄い水性層を形成することにより、シリル化処理が、例1で述べたように行われる。

【0117】

50

CMP処理により導入されるより重要なダメージにもかかわらず、TCMS(1.2vol%)と液体CO₂のシリル化処理は、NCS誘電体の初期CA(約91°)とk値(2.3~2.4)を回復させる。

【0118】

本発明の第1の形態の更なる具体例では、プラズマ処理で変化した、処理されたULK誘電体の初期多孔率は、液体または超臨界CO₂中でシリル化処理することにより回復する。更に、このシリル化処理により、回復した特性は、更なる劣化(エイジング)から守られる。

【0119】

この著しい異方性の特性により、プラズマ処理はたいてい表面ダメージを形成し、ULKのバルク特性は、単に部分的に影響される。バルクダメージが存在する場合、これは、殆ど、表面や孔内に吸着した気体や有機物残渣による。一般的なプラズマ処理では、ピアやトレンチエッチングは、シングル又はデュアルダマシンプロセスフローである。

【0120】

それゆえに、本発明の方法は、プラズマ処理により変化したULK層の初期特性を回復させ保持するのに適している。シリル化処理に先立って、処理(エッチング)された誘電体を、40%と50%の間の湿度を有する雰囲気中に晒すことにより、薄い水性膜がエッチングされた誘電体の少なくとも露出した部分に形成される。実際には、40%と50%の間の湿度を有する雰囲気は、クリーンルーム雰囲気であり、エッチング装置からシリル化装置に多孔質誘電体を移動させるのに必要な時間は、処理された誘電体の少なくとも露出部分に約1モノレイヤーの吸着を行うのに十分である。

【0121】

選択的に、室素中のアニール工程が、バルク中の吸着したエッチング残渣(有機物、エッチングガス等)を除去するために、エッチング後に行われる。アニール工程の温度は、好適には300より低く保たれる。

【0122】

液体または超臨界CO₂中での、1.2%TCMSを用いたシリル化処理が、水性膜の形成後に、エッチングされた誘電体に行われ、続いて最良の具体例のかかる方法に続く。

【0123】

CMPやプラズマ処理により変化したULK誘電体の初期特性は、液体または超臨界CO₂中での、シリル剤を用いた処理により回復し保護される。それぞれの場合、シリル化工程の前に、処理された多孔質誘電体の表面上に薄い水性膜が形成される。選択的に、水性層の形成に先立って、アニール工程が行われる。

【0124】

本発明の第2に形態では、多孔質誘電体の回復し保持された特性とともにデバイスが開示され、それらの初期特性は処理工程により変更されている。かかるデバイスは、

多孔質誘電体層と、

この多孔質誘電体層を覆う被覆層と、

を含み、被覆層が、Si_xC_yO_z(x、y、zは整数で、かつx+y+z=1)を含むことを特徴とする。

【0125】

処理された多孔質誘電体の露出した表面上への被覆層の形成は、誘電体材料の表面の孔の少なくとも一部をブロックして、エイジングの劣化を防止する。孔がブロックされた場合、水分/有機物汚染の付着によるバルクの劣化はそれ以上発生しない。部分的なブロックは、図5(c)に示すようなエリプソメトリックポーラスメトリにより実証される。ここでは、吸着曲線と脱着曲線との間の明らかな違いが観察される。

【0126】

本発明の第2の形態の具体例では、このデバイスは、処理された多孔質low-k誘電体を含む、シングルダマシン又はデュアルダマシンスタック、または、他のスタックを含む。

10

20

30

40

50

【0127】

Cu及びバリアCMP後のシングルダマシンは、図3(b)に示される。バリアCMP後、スタックは、多孔質誘電体(10)および導電性材料(例えばCu)(13)で充填されたこの多孔質誘電体中のトレンチを含む。

【0128】

本発明の第1の形態にかかるいかなる具体例でも行われたように、濃縮CO₂中でのシリル化処理後、露出した、処理された(研磨された)誘電体の上に被覆層が形成される。この表面上のシラノール基の存在により、この被覆層は、露出した処理された誘電体上に選択的に形成される。

【図面の簡単な説明】

10

【0129】

【図1】CO₂の状態図を示す。

【図2】本発明の方法にかかる処理フローチャートの連続工程の模式図である。

【図3】(a)CuおよびバリアCMP前の典型的なシングルダマシスタックである。(b)CuおよびバリアCMP後の典型的なシングルダマシスタックである。(c)金属ハードマスクを備えたノンパターンのテストスタックである。

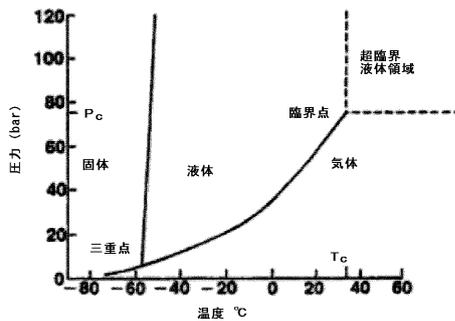
【図4】異なった処理を行った、液体CO₂中のTCMSを用いたポストCMPシリル化処理後の、k値の回復と現象である。

【図5】ポストCMP(スラリーS1を有する)処理されたULK誘電体の、トルエンを用いたエリプソメトリックポロシメトリ(EP)測定である。(a)OTS(g)処理前後、(b)その場CO₂リンスおよびTCMS(濃厚CO₂中)処理後、(c)TCMS(濃厚CO₂中)処理後である。

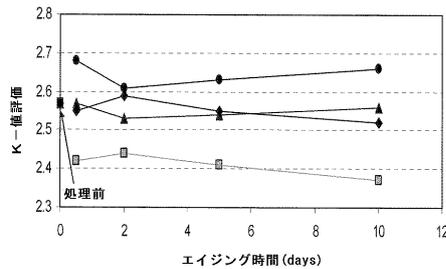
20

【図6】熱デポジション(TDS)により、研磨されたTaN/ULK膜上に、物理的および化学的に吸着したH₂Oの増加量。

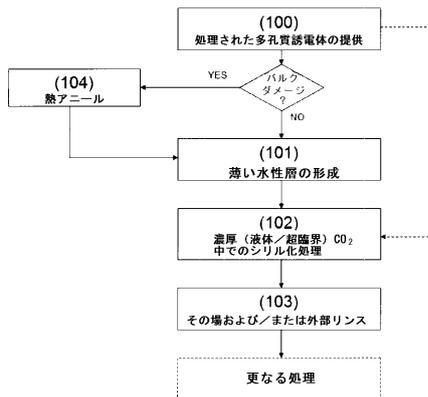
【図1】



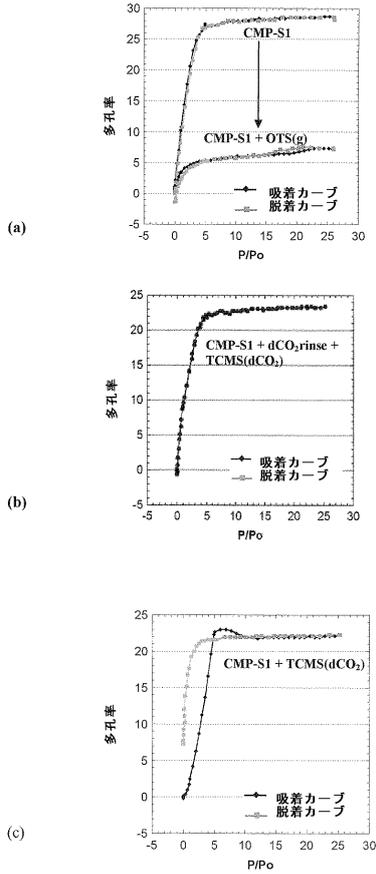
【図4】



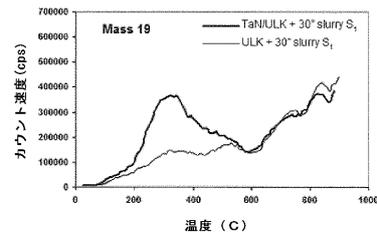
【図2】



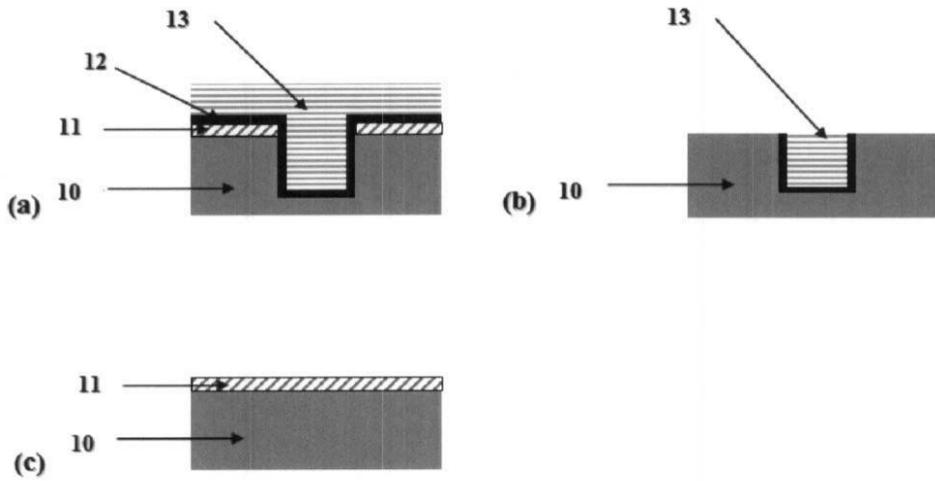
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 ファブリス・シナビ
ベルギー、バー - 6 1 8 0 クールセル、リュ・ドゥ・ラ・ベユ 1 2 番

審査官 今井 淳一

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 6 / 1 0 4 6 7 0 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 6 / 0 4 9 5 9 5 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 5 / 1 2 2 1 9 5 (W O , A 1)
特開 2 0 0 5 - 1 9 7 3 6 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 0 1 L 2 1 / 3 1 2

H 0 1 L 2 1 / 7 6 8

H 0 1 L 2 3 / 5 2 2