

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-155716

(P2020-155716A)

(43) 公開日 令和2年9月24日(2020.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/3065 (2006.01)	HO 1 L 21/302 1 O 4 H	5 F 0 0 4
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316 M	5 F 0 3 3
HO 1 L 21/768 (2006.01)	HO 1 L 21/90 N	5 F 0 5 8
HO 1 L 23/532 (2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2019-55096 (P2019-55096)
 (22) 出願日 平成31年3月22日 (2019. 3. 22)

(71) 出願人 000219967
 東京エレクトロン株式会社
 東京都港区赤坂五丁目3番1号
 (74) 代理人 110002756
 特許業務法人弥生特許事務所
 (72) 発明者 山口 達也
 山梨県韮崎市穂坂三ツ沢650東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内
 (72) 発明者 野沢 秀二
 山梨県韮崎市穂坂三ツ沢650東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内
 Fターム(参考) 5F004 AA09 BB02 BC07 CA02 CA04
 DA26 DB23

最終頁に続く

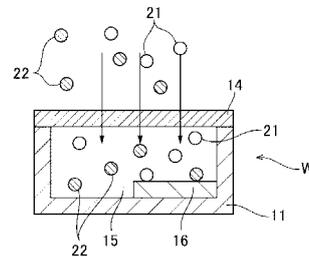
(54) 【発明の名称】 基板処理方法及び基板処理装置

(57) 【要約】

【課題】凹部と凹部上の膜とにより囲まれる封止空間を基板に形成するにあたり、当該封止空間に異物が残ることを防ぐこと

【解決手段】本開示の基板処理方法は、内部に有機膜が形成された凹部を表面に備える基板に、当該基板の表面を覆う被覆膜を形成する工程と、前記基板を加熱して前記有機膜をガス化させ、当該ガスを前記被覆膜を透過させて前記凹部内から除去し、前記凹部と前記被覆膜とに囲まれる封止空間を形成する工程と、前記封止空間に処理ガスを供給するガス供給工程と、前記基板に光照射して前記封止空間の前記処理ガスを活性化し、当該封止空間における前記有機膜の残渣と活性化した処理ガスとの反応による生成物のガスを、前記被覆膜を透過させて除去する光照射工程と、を実施する。

【選択図】 図 2 A



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内部に有機膜が形成された凹部を表面に備える基板に、当該基板の表面を覆う被覆膜を形成する工程と、
 前記基板を加熱して前記有機膜をガス化させ、当該ガスを前記被覆膜を透過させて前記凹部内から除去し、前記凹部と前記被覆膜とに囲まれる封止空間を形成する工程と、
 前記封止空間に処理ガスを供給するガス供給工程と、
 前記基板に光照射して前記封止空間の前記処理ガスを活性化し、当該封止空間における前記有機膜の残渣と活性化した処理ガスとの反応による生成物のガスを、前記被覆膜を透過させて除去する光照射工程と、
 を備える基板処理方法。

10

【請求項 2】

前記被覆膜は、無機酸化物である請求項 1 記載の基板処理方法。

【請求項 3】

前記無機酸化物は、シリコン酸化物である請求項 2 記載の基板処理方法。

【請求項 4】

前記光照射工程は、前記基板の周囲における前記処理ガスの分圧を $1.33 \times 10^3 \text{ Pa}$ ~ $3.99 \times 10^3 \text{ Pa}$ にする工程を含む請求項 1 ないし 3 のいずれか一つに記載の基板処理方法。

20

【請求項 5】

前記処理ガスは、酸素を含むガスである請求項 1 ないし 4 のいずれか一つに記載の基板処理方法。

【請求項 6】

前記光は真空紫外光である請求項 1 ないし 5 のいずれか一つに記載の基板処理方法。

【請求項 7】

前記ガス供給工程に続いて前記光照射工程が行われ、
 前記光照射工程は前記基板の周囲の圧力を第 1 の圧力とする工程を含み、
 前記ガス供給工程は、前記基板の周囲の圧力を前記第 1 の圧力よりも高い第 2 の圧力とする工程を含む請求項 1 ないし 6 のいずれ一つに記載の基板処理方法。

30

【請求項 8】

内部に有機膜が形成された凹部を表面に備える基板に、当該基板の表面を覆う被覆膜を形成する被覆膜形成部と、
 前記有機膜をガス化させ、当該ガスを前記被覆膜を透過させて前記凹部内から除去し、前記凹部と前記被覆膜とに囲まれる封止空間を形成するために、前記基板を加熱する加熱部と、
 前記封止空間に処理ガスを供給するガス供給部と、
 前記封止空間の前記処理ガスを活性化させて、当該封止空間における前記有機膜の残渣と活性化した当該処理ガスとの反応による生成物のガスを、前記被覆膜を透過させて除去するために、前記基板に光照射する光照射部と、
 を備える基板処理装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、基板処理方法及び基板処理装置に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの製造工程では、基板である半導体ウエハ（以下、ウエハと記載する）に各種の膜が形成され、各膜に配線パターンが形成される。また、半導体デバイスの配線間の電気特性を適切なものとするために、膜には空隙（エアギャップ）が形成される場合がある。特許文献 1 では、アスペクト比について比較的高い溝が形成されたウエハの表面

50

に、CVD (Chemical Vapor Deposition) により層間絶縁膜が形成される。溝の底に比べて溝の入口ではCVDによる成膜レートが高いことにより、成膜中に当該溝の入口で絶縁膜同士がつながることにより、上記のエアギャップが形成される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2012-54307号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本開示は、凹部と凹部上の膜とにより囲まれる封止空間を基板に形成するにあたり、当該封止空間に異物が残ることを防ぐことができる技術を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示の基板処理方法は、内部に有機膜が形成された凹部を表面に備える基板に、当該基板の表面を覆う被覆膜を形成する工程と、

前記基板を加熱して前記有機膜をガス化させ、当該ガスを前記被覆膜を透過させて前記凹部内から除去し、前記凹部と前記被覆膜とにより囲まれる封止空間を形成する工程と、

前記封止空間に処理ガスを供給するガス供給工程と、

前記基板に光照射して前記封止空間の前記処理ガスを活性化し、当該封止空間における前記有機膜の残渣と、活性化した処理ガスとの反応による生成物のガスを、前記被覆膜を透過させて除去する光照射工程と、

を備える。

【発明の効果】

【0006】

本開示によれば、凹部と凹部上の膜とにより囲まれる封止空間を基板に形成するにあたり、当該封止空間に異物が残ることを防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1A】本開示の一実施形態である処理工程を示す基板の概略縦断側面図である。

【図1B】前記処理工程を示す基板の概略縦断側面図である。

【図1C】前記処理工程を示す基板の概略縦断側面図である。

【図1D】前記処理工程を示す基板の概略縦断側面図である。

【図2A】前記処理工程を示す基板の概略縦断側面図である。

【図2B】前記処理工程を示す基板の概略縦断側面図である。

【図3A】前記処理工程を示す基板の概略縦断側面図である。

【図3B】前記処理工程を示す基板の概略縦断側面図である。

【図4】前記処理工程を行う基板処理装置の一実施形態を示す平面図である。

【図5】前記基板処理装置に設けられる成膜モジュールの縦断側面図である。

【図6】前記基板処理装置に設けられる残渣除去モジュールの縦断側面図である。

【図7】評価試験で取得されたウエハの画像に関する模式図である。

【図8】評価試験で取得されたウエハの画像に関する模式図である。

【図9】評価試験の結果を示すグラフ図である。

【図10】評価試験の結果を示すグラフ図である。

【図11】評価試験の結果を示すグラフ図である。

【図12】評価試験の結果を示すグラフ図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本開示の一実施形態であるウエハWの処理工程について、ウエハWの概略縦断側面図である図1A～図1D、図2A、図2Bを参照しながら説明する。これらの各図は、ウエハ

10

20

30

40

50

Wに一連の処理を行うことで当該ウエハWの表面が変化する様子を示している。その一連の処理をなす各処理については、ウエハWを処理容器内に格納し、処理容器内を排気することで、ウエハWの周囲を真空雰囲気とした状態で行われる。

【0009】

図1Aは処理開始前のウエハWを示している。当該ウエハWの表面には例えば SiO_2 （酸化シリコン）により構成される層11が形成されており、層11には、ウエハWに配線を形成するためのパターンである凹部12が形成されている。そのようなウエハWに先ず、有機膜形成用の成膜ガスを供給し、有機膜として例えば、尿素結合を有する重合体であるポリ尿素膜13を凹部12内に埋め込むように形成する。

【0010】

その後、ウエハWを所定の温度に加熱することでポリ尿素膜13を解重合し、その表面部を限定的に除去する。この表面部の限定的な除去は、凹部12内にポリ尿素膜13が残留する一方で、凹部12の外側においてはポリ尿素膜13が全て除去されて層11の表面が露出するように行われる。例えば、このポリ尿素膜13の成膜と、ポリ尿素膜13の表面部の除去とからなるサイクルを繰り返し行うことで、凹部12内に繰り返しポリ尿素膜13を堆積し、その表面が所望の高さに至るように、当該ポリ尿素膜13の膜厚を上昇させる。図1Bでは、凹部12の外側の高さにその表面の高さが揃うように、ポリ尿素膜13を形成した例を示している。

【0011】

上記のサイクルが所定の回数行われた後、ウエハW表面にキャップ膜形成用の成膜ガスを供給し、被覆膜であるキャップ膜14がウエハWの表面を被覆するように形成される。より具体的には、キャップ膜14は、層11における凹部12の外側及びポリ尿素膜13の表面に接すると共に、当該凹部12を塞ぐように形成される（図1C）。このキャップ膜14は例えば SiO_2 により構成されており、後述するようにガス化させたポリ尿素膜13及びポリ尿素膜13から生じた残渣を凹部12内から除去できるように、これらのガスに対する透過性を有する。このガスの透過性を有するように、キャップ膜14の膜厚H1は、例えば10nm以下とされる。さらにキャップ膜14は、上記の残渣の除去を行えるように、真空紫外光（VUV：Vacuum Ultra Violet）に対する透過性を有すると共に、このVUVによって生成する後述のラジカルに対して比較的高い耐性を有している。なお、例えば残渣の除去に用いる酸素ガスに対するキャップ膜14のガス透過度は、常温且つ常圧雰囲気において $1\text{ g/m}^2\text{ day}$ 以下である。

【0012】

キャップ膜14の形成後、ウエハWを所定の温度、例えば350以上の温度に加熱し、犠牲膜であるポリ尿素膜13を解重合させてガス化させる。生成したガスは、キャップ膜14を透過して凹部12内から除去される。このように凹部12内からポリ尿素膜13が除去されることで、凹部12及びキャップ膜14に囲まれる空孔として、封止空間15が形成される。この封止空間15は既述したエアギャップを構成する。このように封止空間15が形成される一方で、ポリ尿素膜13の一部は変質して有機物の残渣16を生じ、当該残渣16は例えば固体の異物として封止空間15に留まる（図1D）。

【0013】

続いて、ウエハWを例えば100～300に加熱した状態で、残渣16を除去するための処理ガスとして、例えば O_2 （酸素）ガスをウエハWに供給すると共に、ウエハWの表面に、例えば波長172nmのVUVを照射する。 O_2 ガスは、キャップ膜14を透過して封止空間15にて拡散する。そして、VUVもキャップ膜14を透過して封止空間15に供給され、封止空間15に拡散した O_2 ガスが、当該VUVからエネルギーを受けて活性化される。具体的には、 O_2 ガスから、酸素ラジカルとオゾンガスとが発生し、オゾンガスはさらに分解して酸素ラジカルを生じる。なお、図2A中の矢印はVUV、21は活性化される前の酸素ガス、22は活性化後の酸素ガス、即ち酸素ラジカルを夫々示している。このように封止空間15で生成した酸素ラジカル22は残渣16と反応し、当該残渣16は分解して、水、二酸化炭素、一酸化炭素などの分子量が比較的小さいガスとなり

10

20

30

40

50

、これらのガスはキャップ膜 14 を透過して封止空間 15 から除去される。

【0014】

上記の VUV 照射時におけるウエハ W の周囲の O_2 ガスの分圧が低すぎると、酸素ラジカルの生成量が少ないため、十分に残渣を除去することができないおそれがある。一方で、当該 O_2 ガスの分圧が高すぎると、VUV が封止空間 15 に到達する前にウエハ W の周囲の O_2 ガスに吸収されて封止空間 15 に供給される量が少なくなり、封止空間 15 における O_2 ガスの活性化作用が弱まるおそれがある。そこで、後述の評価試験でも示すように、この VUV 照射時におけるウエハ W の周囲の O_2 ガスの分圧は、例えば $1.33 \times 10^3 \text{ Pa}$ (10 Torr) $\sim 2.66 \times 10^3 \text{ Pa}$ (20 Torr) とすることが好ましい。残渣 16 が分解されて封止空間 15 から除去された後は、ウエハ W への O_2 ガスの供給と VUV の照射とが停止し、一連の処理が終了する (図 2 B)。

10

【0015】

ところで、上記の残渣 16 を除去するにあたり、図 2 A で説明した VUV 照射と O_2 ガスの供給とによる封止空間 15 でのラジカルの生成を行う代わりに、封止空間 15 の外側からラジカルを供給したとする。しかし、そのように封止空間 15 の外側で生成したラジカルは、キャップ膜 14 の透過中に失活し、残渣 16 に作用し難い。また、封止空間 15 への O_2 ガスの供給を行わずに VUV を照射する、即ちラジカルの作用によらず、VUV の作用のみで有機物である残渣 16 を除去することが考えられるが、後述の評価試験でも示されるように、十分な分解速度を得ることができない。

20

【0016】

しかし、上記の実施形態で説明した処理によれば、キャップ膜 14 の形成後、加熱によりポリ尿素膜 13 をガス化させてキャップ膜 14 を介して凹部 12 から除去して、凹部 12 内 (封止空間 15) に O_2 ガスを供給可能な状態とする。そして、当該 O_2 ガスを封止空間 15 に供給された後、VUV を照射して封止空間 15 にてラジカルを生成させている。従って、残渣 16 に作用する前にラジカルが失活することが抑制され、残渣 16 を確実性高く、且つ速やかに除去することができる。

【0017】

また、上記のように残渣 16 が除去されることで、既述した一連の処理の後処理において、例えばウエハ W が加熱された際に当該残渣 16 がガス化して影響を及ぼすことを防ぐことができる。さらに封止空間 15 において、残渣 16 が滞留したままの状態となることによって、ウエハ W に形成される配線間の電気特性が影響されることを抑制することができる。従って、上記の実施形態によれば、残渣 16 を確実に除去することができるので、ウエハ W から製造される半導体製品の歩留りを向上させることができる利点がある。

30

【0018】

なお、封止空間 15 を形成する他の方法として、凹部 12 を構成する層 11 よりもエッチングガスに対する選択性が高い犠牲膜を凹部 12 内に形成した後、上記のキャップ膜を成膜し、このキャップ膜に凹部 12 に重なるように微小な孔部を形成することが考えられる。孔部の形成後は、当該孔部を介してエッチングガスを凹部 12 内に供給、拡散させて犠牲膜を除去し、然る後、キャップ膜 14 の孔部が塞がれるように、CVD によって当該キャップ膜 14 上に積層膜を成膜する。しかし、この封止空間 15 の形成方法によれば、凹部 12 内にエッチングガスを十分に拡散させるために、凹部 12 内の大きさ、即ち封止空間 15 の大きさが比較的大きくなってしまっておそれがある。従って、上記の実施形態によれば、封止空間 15 の大きさの自由度を高くすることができる利点がある。

40

【0019】

ところで、封止空間 15 の形成後の残渣 16 の除去は、図 2 A で示す工程で行うことに限られず、以下に説明する他の工程で行ってもよい。

図 3 A、図 3 B は、当該他の工程を示しており、具体的に説明すると、先ずウエハ W に O_2 ガスを供給し、ウエハ W の周囲の圧力 (処理容器内の圧力) を比較的高い第 2 の圧力、具体的には例えば $1.33 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 1.33 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。そのような圧力とされることで、 O_2 ガスは効率良くキャップ膜 14 を透過して封止空間 15 に供給され

50

、封止空間 15 における O_2 ガスの分圧が比較的高くなる (図 3 A)。ウエハ W の周囲の圧力を上記の第 2 の圧力としている間は、V U V はウエハ W の周囲のガスに吸収されてウエハ W に到達し難いため、当該 V U V の照射を行わない。

【0020】

然る後、ウエハ W の周囲の圧力を第 2 の圧力よりも低い第 1 の圧力、具体的には例えば $1.33 \times 10 \text{ Pa} \sim 1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ とする。この圧力の低下により、ウエハ W の周囲のガスによる V U V の吸収が起こり難くなった状態で、ウエハ W に V U V を照射する。このとき、上記のように封止空間 15 における O_2 ガスの分圧が高い状態となっているため、比較的多くの酸素ラジカル 22 が発生し、より確実に残渣 16 が除去される (図 3 B)。

10

【0021】

続いて、図 1 A ~ 図 1 D、図 2 A、図 2 B で説明した一連の処理を行う装置の一実施形態である基板処理装置 3 について、図 4 の平面図を参照して説明する。なお、基板処理装置 3 は、図 2 A、図 2 B の処理に代えて、上記の図 3 A、図 3 B で説明した処理を行うこともできる。基板処理装置 3 は、その内部雰囲気例えば乾燥した窒素ガスにより常圧雰囲気とされる常圧搬送室 31 を備え、常圧搬送室 31 の手前には、ウエハ W を格納するキャリア C を載置するための搬入出ポート 32 が左右方向に並べて設置されている。常圧搬送室 31 の正面壁には、前記キャリア C の蓋と一緒に開閉されるドア 33 が取り付けられている。常圧搬送室 31 内には、ウエハ W を搬送するための関節アームで構成された第 1 の搬送機構 34 が設けられている。さらに、常圧搬送室 31 の搬入出ポート 32 側から見て左側壁には、ウエハ W の向きや偏心の調整を行うアライメント室 35 が設けられている。

20

【0022】

常圧搬送室 31 における搬入出ポート 32 の反対側には、例えば 2 個のロードロック室 36 A、36 B が左右に並ぶように配置されている。ロードロック室 36 A、36 B と常圧搬送室 31 との間には、ゲートバルブ 37 が設けられている。ロードロック室 36 A、36 B の常圧搬送室 31 側から見て奥側には、真空搬送室 38 がゲートバルブ 39 を介して配置されている。

【0023】

真空搬送室 38 には、ゲートバルブ 41 を各々介して、ポリ尿素膜形成モジュール 5 A、アニールモジュール 5 B、キャップ膜形成モジュール 5 C、アニールモジュール 5 D、V U V 照射モジュール 5 E が接続されている。なお、アニールモジュール 5 B は、ポリ尿素膜 13 を凹部 12 内に充填するにあたり、既述のようにウエハ W を加熱することで不要なポリ尿素膜 13 の表面部を除去するモジュールである。アニールモジュール 5 D は、キャップ膜 14 の形成後にウエハ W を加熱し、ポリ尿素膜 13 を除去するモジュールである。また、真空搬送室 38 には、関節アームからなる 2 本の搬送アームを備えた第 2 の搬送機構 42 が設けられている。第 2 の搬送機構 42 により、ロードロック室 36 A、36 B、ポリ尿素膜形成モジュール 5 A、アニールモジュール 5 B、5 D、キャップ膜形成モジュール 5 C、V U V 照射モジュール 5 E 間でウエハ W の受け渡しが行われる。

30

【0024】

図 5 は、ポリ尿素膜形成モジュール 5 A を示している。例えばポリ尿素膜形成モジュール 5 A は、ジアミンである H 6 X D A (1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン) を含む第 1 の成膜ガス、ジイソシアネートである H 6 X D I (1, 3 - ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン) を含む第 2 の成膜ガスをウエハ W に各々供給する。これらの H 6 X D A 及び H 6 X D I がウエハ W 表面において蒸着重合することで、ポリ尿素膜 13 が成膜される。

40

【0025】

図中 51 は処理容器であり、図中 52 は処理容器 51 内を排気して、真空雰囲気を形成するための排気機構である。図中 53 はウエハ W を載置する載置台であり、載置されたウエハ W を加熱して成膜時に適切な温度とするためのヒーターを備えている。図中 54 は、載置台 53 に対向するように設けられたシャワーヘッドである。図中 55 はシャワーヘッド

50

54に接続されたガス供給機構55であり、後述の制御部30から出力される制御信号に基づいて、シャワーヘッド54への各種のガスの給断を行う。シャワーヘッド54の下面には多数の吐出孔が形成されており、ガス供給機構55から当該シャワーヘッド54に供給される各ガスが、各吐出孔から載置台53上のウエハWに吐出される。

【0026】

載置台53に載置されたウエハWが所定の温度に加熱された状態で、ガス供給機構55は、例えば第1の成膜ガス、 N_2 （窒素）ガス、第2の成膜ガス、 N_2 ガスをこの順でウエハWに供給するサイクル動作を行うことで、ウエハWにポリ尿素膜13が形成される。なお、このサイクル動作において供給される N_2 ガスは、処理容器51内における不要な第1の成膜ガス、第2の成膜ガスを除去するパージガスである。

10

【0027】

アニールモジュール5B、5D及びキャップ膜形成モジュール5Cについては図示を省略するが、これらのモジュールは、例えばポリ尿素膜形成モジュール5Aと同様に構成されている。アニールモジュール5B、5Dにおいては、シャワーヘッド54から N_2 ガスが供給されて処理容器51内が N_2 ガス雰囲気とされた状態で、載置台53に載置されたウエハWが加熱され、アニール処理される。キャップ膜形成モジュール5Cにおいては、シャワーヘッド54から既述した第1の成膜ガス及び第2の成膜ガスの代わりにキャップ膜形成用の成膜ガスが吐出されることで、CVDによりウエハWにキャップ膜14が形成される。なお、キャップ膜形成モジュールは被覆膜形成部を構成し、アニールモジュール5Dは加熱部を構成する。

20

【0028】

図6は、ガス供給部及び光照射部を構成するVUV照射モジュール5Eを示している。このVUV照射モジュール5Eは、ポリ尿素膜形成モジュール5Aと同様に、処理容器51、排気機構52、載置台53を備えている。なお、排気機構52は、例えば開度を変更自在なバルブと、当該バルブを介して処理容器51内を排気するポンプとを含む。排気機構52を構成するバルブの開度は、後述の制御部30から出力される制御信号に応じて変更され、このバルブの開度の変化に応じて処理容器51内の排気量が変化し、当該処理容器51内の圧力が調整される。また、処理容器51内には載置台53に対向するようにVUVの光源61が設けられており、窓部62を介して載置台53上のウエハWにVUVを照射することができる。

30

【0029】

そしてVUV照射モジュール5Eには、処理容器51内にガスを吐出するノズル63が設けられている。ノズル63には配管64の一端が接続されており、配管64の他端は分岐し、 N_2 ガス供給機構65と、 O_2 ガス供給機構66とに夫々接続されている。制御部30から出力される制御信号に基づいて、 N_2 ガス供給機構65、 O_2 ガス供給機構66は、ノズル63への N_2 ガス、 O_2 ガスの給断を夫々行う。

【0030】

載置台53に載置されたウエハWが所定の温度に加熱されると共に N_2 ガス及び O_2 ガスが処理容器51内に供給された状態で、光源61からウエハWにVUVが照射され、図2Aで説明した酸素ラジカルによる残渣16の除去が行われる。このように光照射が行われる際に、処理容器51内における O_2 ガスの分圧が既述した範囲内の値となるように、ノズル63から N_2 ガス及び O_2 ガスが供給される。

40

【0031】

このVUV照射モジュール5Eでは、図3A、図3Bで説明した処理を行うこともできる。そのように図3A、図3Bの処理を行う場合は、排気機構52により処理容器51内の圧力が、上記の比較的高い第2の圧力とされた状態で、ノズル63から N_2 ガス及び O_2 ガスが処理容器51内に供給される。そして、排気機構52により処理容器51内の圧力が低下して第1の圧力になると、所定の温度に加熱されたウエハWに対してVUVの照射が行われて残渣16が除去される。

【0032】

50

図4に戻って説明すると、基板処理装置3は、コンピュータである制御部30を備えており、この制御部30は、プログラム、メモリ、CPUを備えている。このプログラムは、コンピュータ記憶媒体、例えばコンパクトディスク、ハードディスク、光磁気ディスク、メモリーカード、DVD等に収納され、制御部30にインストールされる。制御部30は当該プログラムにより、基板処理装置3の各部に制御信号を出力し、各部の動作を制御する。具体的に、このプログラムは、基板処理装置3における各搬送機構の動作、ゲートバルブ37、39、41及びドア33の開閉、各モジュールの動作などを制御し、ウエハWに対して既述した一連の処理が実施されるようにステップ群が組まれている。

【0033】

上記の基板処理装置3における動作及びウエハWの搬送経路について説明する。図1Aで説明したようにその表面が形成されるウエハWを収容したキャリアCが搬入出ポート32上に載置されると、第1の搬送機構34によって当該ウエハWはキャリアCから取り出される。そして、当該ウエハWは、常圧搬送室31、アライメント室35、ロードロック室36Aの順で搬送される。その後、ウエハWは第2の搬送機構42により、ポリ尿素膜形成モジュール5Aとアニールモジュール5Bとの間で繰り返し搬送され、既述したポリ尿素膜13の成膜と、膜の表面部の除去とからなるサイクルが繰り返し行われる。それにより、図2Bに示したように凹部12内にポリ尿素膜13が成膜される。

10

【0034】

その後、第2の搬送機構42により、ウエハWはキャップ膜形成モジュール5Cに搬送されて図1Cに示したようにキャップ膜14が形成された後、アニールモジュール5Dに搬送されて、図1Dで説明したようにポリ尿素膜13が除去されて封止空間15が形成される。続いて、ウエハWは、第2の搬送機構42によりVUV照射モジュール5Eに搬送され、図2A、図2Bで説明したように残渣16の除去が行われる。なお、既述したように図3A、図3Bで説明したように残渣16の除去を行ってもよい。残渣16が除去されたウエハWは第2の搬送機構42により、真空搬送室38、ロードロック室36Bの順で搬送され、第1の搬送機構34によってキャリアCに戻される。

20

【0035】

ところで凹部12を形成する層11としては、 SiO_2 によって構成されることに限られず、例えば SiN （窒化シリコン）によって構成されていてもよい。また、キャップ膜14としては、既述のように残渣16の除去が行えるように光透過性及びガス透過性を有し、且つ残渣16の除去のために生成されるラジカルに対して比較的高い耐性を有するものであればよい。つまり、キャップ膜14については、シリコン酸化物(SiO_2)以外の無機酸化物により構成することができる。具体的には例えば Al_2O_3 （酸化アルミニウム）や TiO_2 （酸化チタン）などにより、キャップ膜14を構成してもよい。

30

【0036】

また、残渣16の除去のために封止空間15に供給する処理ガスとしては、上記のように有機物を分解するラジカルを生成することができればよい。酸素ガスであることには限られない。例えば水やオゾンなど、構成元素として酸素を含み、酸素ガスと同様に酸素ラジカルを生成する化合物のガスであってもよい。また、有機物を分解するラジカルとしてはハロゲンラジカルが有る。そこで、処理ガスとしては、ハロゲンによって構成される化合物を含むガスとしてもよい。具体的には例えば、フッ素ガスや塩素ガスを用いてもよい。

40

【0037】

さらに、ウエハWに照射する光としては、真空雰囲気を通り抜けてキャップ膜14を透過し、封止空間15にてラジカルを発生させることができればよいので、VUVを用いることには限られない。ただし、波長が $10\text{nm} \sim 200\text{nm}$ であるVUVは、キャップ膜14に対する高い透過性を有すると共に、処理ガスに高エネルギーを与えて活性化させやすいため、好ましく用いることができる。

【0038】

なお、本願に開示された技術は、上記した実施形態に限定されるものではなく、その要旨

50

の範囲内で数々の変形、省略及び置換が可能である。例えば上記した実施形態では犠牲膜を形成する材料としてポリ尿素が用いられたが、熱分解可能な有機材料であれば、他の有機材料が用いられてもよい。熱分解可能な有機材料としては、ポリ尿素以外には、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアミド、フェノール樹脂、または熱気化可能な低分子材料などが考えられる。また、熱分解可能な有機材料は、当該有機材料を含む処理液を塗布することによって、被処理体（基板）の夫々の凹部に埋め込まれてもよい。なお、キャップ膜 1 4 についても同様に処理液の塗布により成膜してもよい。

【0039】

また、ポリ尿素膜 1 3 を成膜する材料の一例として H 6 X D A、H 6 X D I を示したが、これらの材料を用いることには限られず、例えば他の公知の材料を用いてポリ尿素膜 1 3 を成膜することができる。さらに、上記の基板処理装置 3 の構成についても一例であり、既述した構成に限られるものではない。例えば、アニールモジュール 5 B、5 D について、V U V 照射モジュール 5 E と同様に光源 6 1 を備え、光源 6 1 からは V U V の代わりに例えば赤外線照射することによってウエハ W を加熱する構成としてもよい。また、ポリ尿素膜を成膜する成膜モジュール 5 A について、第 1 の成膜ガス及び第 2 の成膜ガスを別々にウエハ W に供給して成膜を行うように述べたが、これらのガスを同時にウエハ W に供給して成膜を行ってもよい。

10

【0040】

（評価試験）

20

続いて、既述の本開示の実施の形態に関連して行われた評価試験について説明する。

（評価試験 1）

図 1 A ~ 図 1 D で説明した、ウエハ W の凹部 1 2 内へのポリ尿素膜 1 3 の形成、S i O₂ であるキャップ膜 1 4 の形成、ポリ尿素膜 1 3 を除去するアニール処理を行った。この一連の処理におけるキャップ膜 1 4 の形成後でアニール処理前、アニール処理後の各々で、電子顕微鏡（S E M）を用いてウエハ W の縦断側面の画像を取得した。さらに、このアニール処理前のウエハ W の表面及びアニール処理後のウエハ W の表面について、F T - I R（フーリエ変換赤外分光法）による分析と、X P S（X 線光電分光法）による分析とを行った。なお、上記の一連の処理において、ポリ尿素膜 1 3 については、凹部 1 2 の外側の高さよりも当該ポリ尿素膜 1 3 の表面が低くなるように凹部 1 2 内に形成し、キャップ膜 1 4 については膜厚が 2 n m となるように成膜した。

30

【0041】

図 7、図 8 は、上記のアニール処理前のウエハ W、アニール処理後のウエハ W から夫々取得された画像を模式図として示したものである。これらの模式図に示すように、アニール処理を行うことでポリ尿素膜 1 3 が除去されて封止空間 1 5 が形成されることが確認された。そして画像からは、この封止空間 1 5 に残渣 1 6 は確認されなかった。なお、図 7、図 8 に示すように、アニール処理前とアニール処理後とで、キャップ膜 1 4 の断面形状は異なっていた。

【0042】

また、F T - I R によってアニール処理前のウエハ W、アニール処理後のウエハ W から各々取得された赤外線吸収スペクトル（図示は省略している）を比較すると、吸光度のピークは互いに同じ波長に出現していた。つまり、F T - I R からは、アニール処理後の残渣 1 6 の存在は確認されなかった。

40

【0043】

しかし、X P S による分析結果からは残渣 1 6 の存在が示唆された。この X P S の分析手法を詳しく述べると、ウエハ W の表面を構成する S i O₂ を 1 0 n m、1 0 0 秒間エッチングした。従ってエッチングレートとしては、0 . 1 n m / 秒である。このエッチング中の 5 秒を 1 サイクルとして各サイクルにて測定を行った。図 9 のグラフでは、波形の重なりによる煩雑化を防ぐために、最初に行われたサイクルのスペクトルのみを表示している。グラフの縦軸は光電子放出強度を、グラフの横軸は結合エネルギー（単位：e V）を夫

50

々示している。グラフの波形を見ると、285 eV付近にC 1 sに関する、残渣16に対応する比較的小さいピークが出現している。なお、後の方のサイクルほど、このC 1 sのピークが小さくなった。

【0044】

(評価試験2)

評価試験2として、評価試験1と同様にウエハWの凹部12内へのポリ尿素膜13の形成、キャップ膜14の形成、ポリ尿素膜13を除去するアニール処理を順に行った。その後は評価試験1とは異なり、そのようにアニール処理されたウエハWを処理容器内に格納して150 に加熱し、処理容器内にエア及びN₂ガスを供給すると共に、処理容器内の圧力を200 Torr (2.66 × 10⁴ Pa)とした。そのような状態でVUVをウエハWに5分間照射し、評価試験1と同様にXPSによる分析を行った。なお、処理容器内へ供給するN₂ガスの流量、エアの流量は各々1 s l mとした。

10

【0045】

図10のグラフは評価試験2の結果を示しており、図9のグラフと同様、その縦軸、横軸は夫々光電子放出強度、結合エネルギーを示している。この図10のグラフでは、285 eV付近におけるC 1 sのピークが観察されない。なお、図10のグラフは図9のグラフと同様に、最初のサイクルのスペクトルのみを表示しているが、他のサイクルのスペクトルについてもこの最初のサイクルのスペクトルと同様に、C 1 sのピークは見られなかった。

【0046】

評価試験1、2の結果から、アニール処理によるポリ尿素膜13の除去後、ウエハWには僅かにポリ尿素膜13から生じた残渣16が滞留していることが分かる。そしてこの残渣16は、ウエハWの周囲への酸素の供給と、VUVの照射とを共に行うことで除去されることが確認された。従って、評価試験1、2により、上記の実施形態の効果が確認された。

20

【0047】

(評価試験3)

評価試験3(3-1~3-8)として、表面にポリ尿素膜が形成されたウエハWを処理容器内にて150 で加熱すると共に当該ウエハWの表面にVUVを照射する処理を行った。この処理は複数のウエハWについて行った。そして各ウエハWを処理するにあたり、処理容器内にはN₂ガスのみか、あるいはN₂ガス及びエアの供給を行った。またウエハW毎に、処理容器内へ供給するガスの流量、処理容器内の全圧、酸素の分圧及び処理時間についての組み合わせを変更して処理を行った。そして、処理後の各ウエハWについて、ポリ尿素膜の膜厚維持率(処理後の膜厚/処理前の膜厚) × 100を算出した。各評価試験3-1~3-8の処理条件を以下に示す。なお、各評価試験3-1~3-8は、ウエハWの処理時間を1分、3分、5分に夫々設定して行っている。

30

【0048】

評価試験3-1として、N₂ガスの流量を0.1 s l m、処理容器内の全圧を0.4 Torr (53.3 Pa)とした。評価試験3-2として、N₂ガスの流量を0.1 s l m、処理容器内の全圧を10 Torr (1.33 × 10³ Pa)とした。評価試験3-3として、N₂ガスの流量を0.1 s l m、処理容器内の全圧を600 Torr (8.00 × 10⁴ Pa)とした。これらの評価試験3-1~3-3では、処理容器内へのエアの供給は行っていない。評価試験3-4として、N₂ガスの流量を0.1 s l m、処理容器内の全圧を10 Torrとした。また、処理容器内の酸素分圧が2 Torr (2.66 × 10² Pa)となるように、エアの供給を行った。

40

【0049】

以下の評価試験3-5~3-8については、処理容器内へN₂ガス及びエアの供給を行った。評価試験3-5として、N₂ガスの流量、エアの流量を各々1 s l mとし、処理容器内の全圧を100 Torr (1.33 × 10⁴ Pa)、処理容器内の酸素分圧を10 Torrとした。評価試験3-6として、N₂ガスの流量、エアの流量を各々1 s l mとし、

50

処理容器内の全圧を100 Torr、処理容器内の酸素分圧を20 Torr (2.66×10^3 Pa)とした。評価試験3-7として、N₂ガスの流量、エアの流量を各々1 slmとし、処理容器内の全圧を200 Torr (2.66×10^4 Pa)、処理容器内の酸素分圧を20 Torrとした。評価試験3-8として、N₂ガスの流量、エアの流量を各々1 slmとし、処理容器内の全圧を600 Torr、処理容器内の酸素分圧を60 Torr (7.98×10^3 Pa)とした。

【0050】

N₂ガスの流量が0.1 slmである評価試験3-1~3-4の結果を図11の棒グラフに示し、N₂ガス及びエアの流量が各々1 slmである評価試験3-5~3-8の結果を図12の棒グラフに示している。これらの図11、図12のグラフの縦軸は、上記の膜厚維持率(単位:%)を示している。また、グラフ中、模様のない棒、斜線を付した棒、ドットを付した棒は、夫々処理時間が1分、3分、5分の試験結果である。

10

【0051】

グラフに示すように、評価試験3-1~3-8において、いずれも処理時間が長いほど膜厚維持率が減少している。即ち、処理時間が長くなるにつれてポリ尿素膜の除去が進行することが分かる。しかし、エアの供給が行われていない評価試験3-1~3-3については、各処理時間における膜厚維持率が85%以上と高い値を示し、ポリ尿素膜の除去が進行し難かった。そして評価試験3-1~3-3と、エアの供給が行われた評価試験3-4とを比較すると、処理時間が同じ場合には評価試験3-4の方が、膜厚維持率が低い。また、エアの供給が行われた評価試験3-5~3-8の結果と、評価試験3-1~3-3の結果とを比べると、処理時間が同じ場合には評価試験3-5~3-8の方が、膜厚維持率が低い。

20

【0052】

このような結果から、VUVを照射してウエハWに形成されたポリ尿素膜を除去するにあたり、ウエハWの周囲にエアが無いと膜厚維持率が高い、即ち膜の除去効率が低いことが分かる。また、エアを供給した場合にはエア中のO₂ガスがVUVにより活性化されて、ポリ尿素膜に作用したことが考えられる。

【0053】

実施の形態で説明した残渣16についてもポリ尿素膜と同様に有機物であるため、VUVの照射時に酸素が供給されていないと除去効率が悪くなると考えられる。従って、この評価試験3の結果からは、上記の実施の形態においてVUVの照射のみで残渣16を完全に除去することは難しく、既述のようにウエハWに供給したO₂ガスを活性化させて残渣16を除去することが有効であることが分かる。

30

【0054】

また、処理容器にエアを供給した評価試験3-4~3-8の結果について見ると、酸素ガスの分圧が比較的低い評価試験3-4及び酸素分圧が比較的高い評価試験3-8については、評価試験3-5~3-7に比べると、膜厚維持率が高かった。評価試験3-4、3-8で夫々膜厚維持率が比較的高かったのは、実施形態で説明したように十分な酸素ラジカルが発生しなかったこと、酸素ガスの分圧が高いために当該酸素ガスにVUVが吸収されてしまったことによると考えられる。一方、評価試験3-5~3-7の膜厚維持率は十分に低く、当該評価試験3-5~3-7においては、評価試験3-7が最も膜厚維持率が低く、良好な結果となった。この評価試験3-7における詳細な結果を示しておく、処理時間が1分、3分、5分であるときのポリ尿素膜の除去率(除去された膜厚/処理時間)は、夫々45 nm/分、28/nm/分、21 nm/分であった。

40

【0055】

評価試験3-4~3-8の結果から、光照射時におけるウエハWの周囲の酸素分圧としては適切な範囲が有ることが分かる。そして、評価試験3-5~3-7が良好な結果であったことから、当該酸素分圧については、10 Torr (1.33×10^3 Pa)~20 Torr (2.66×10^3 Pa)とすることが好ましいことが分かる。ところで上記のように酸素分圧を20 Torrとした評価試験3-7がより好ましい膜厚維持率となったが

50

、それよりも10 Torrだけ酸素分圧が低い評価試験3 - 6でも好ましい結果となっている。従って、20 Torrよりも10 Torrだけ高い30 Torr ($3.99 \times 10^3 \text{ Pa}$)としても、高い除去率を得ることができると考えられる。従って酸素分圧としては10 Torr ~ 30 Torrとすることが好ましいと考えられる。

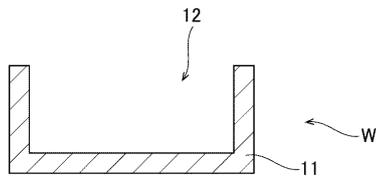
【符号の説明】

【0056】

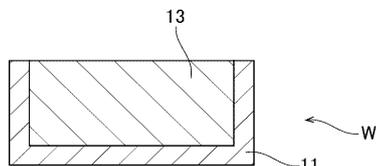
W	ウエハ
12	凹部
13	ポリ尿素膜
14	被覆膜
15	封止空間
16	残渣

10

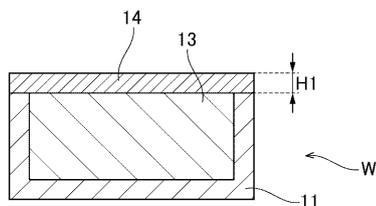
【図1A】



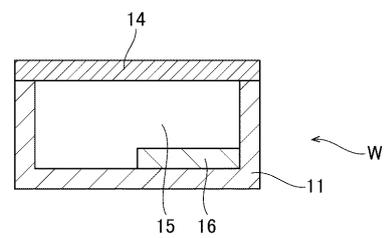
【図1B】



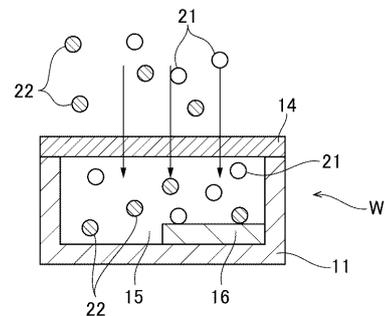
【図1C】



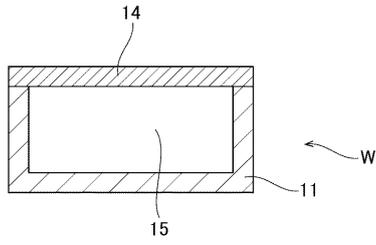
【図1D】



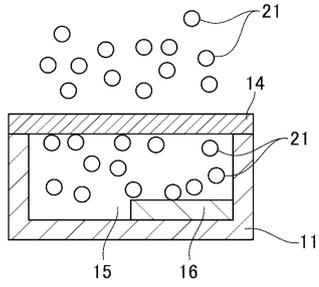
【図2A】



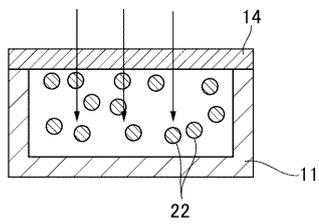
【 図 2 B 】



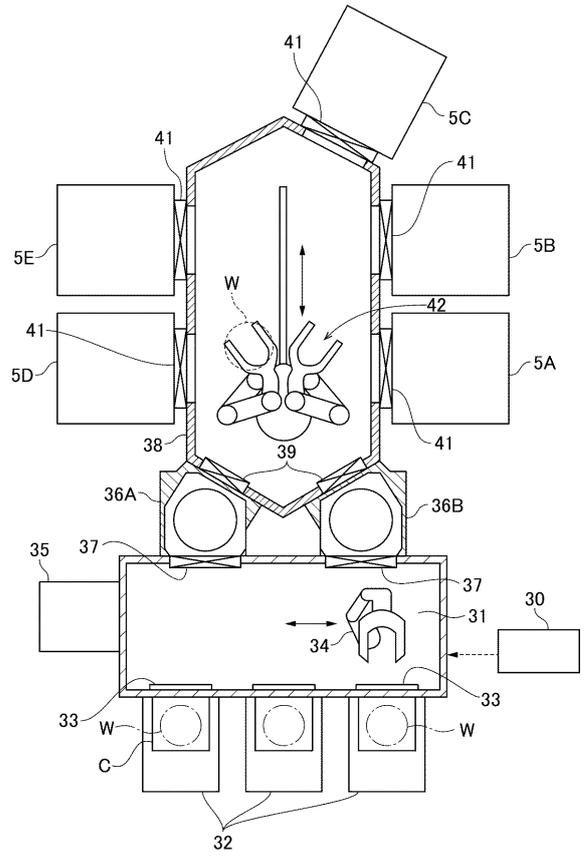
【 図 3 A 】



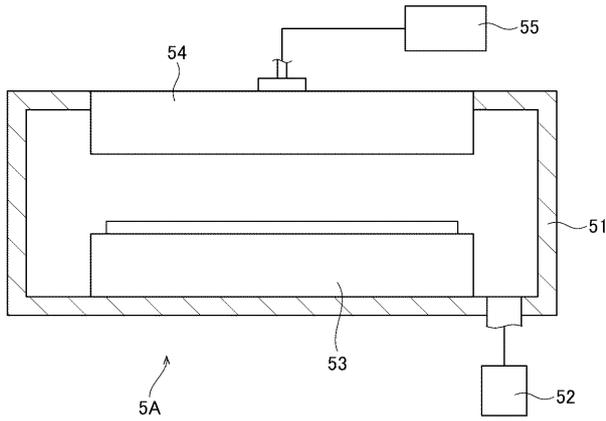
【 図 3 B 】



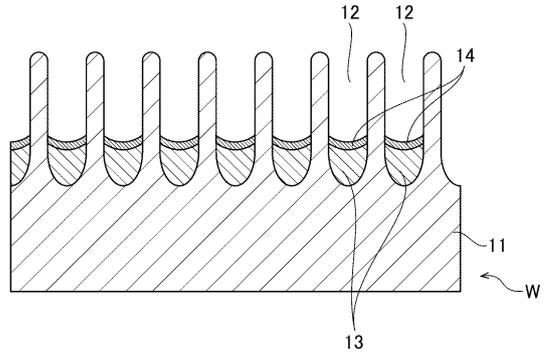
【 図 4 】



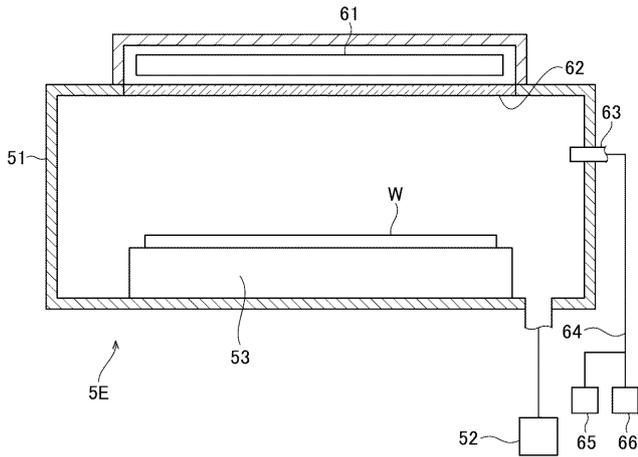
【 図 5 】



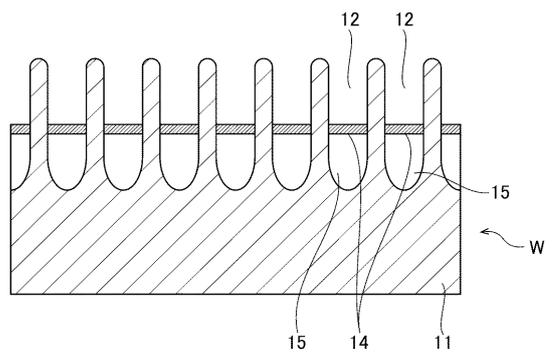
【 図 7 】



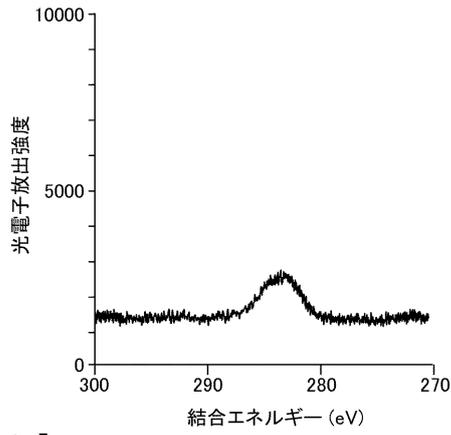
【 図 6 】



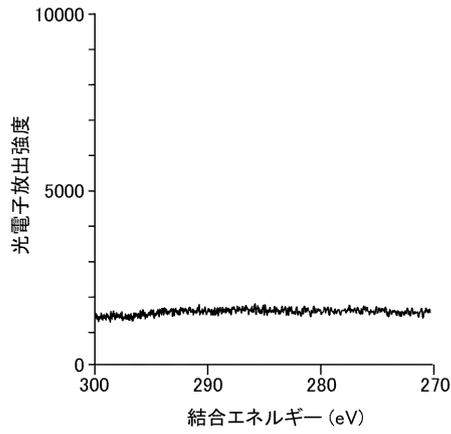
【 図 8 】



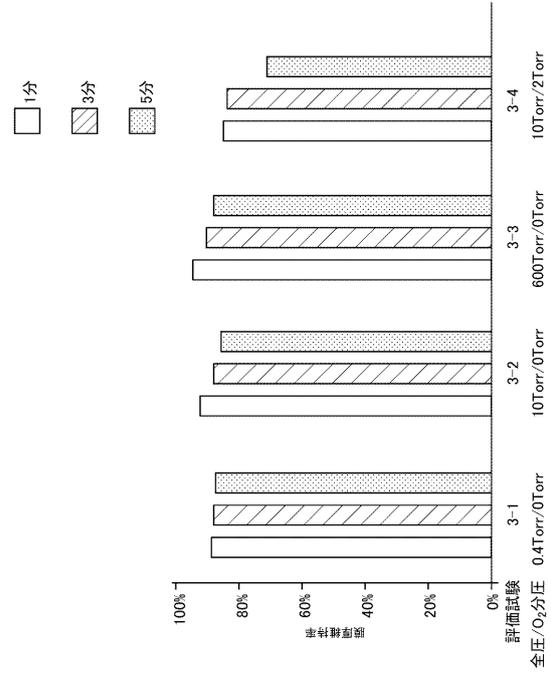
【 図 9 】



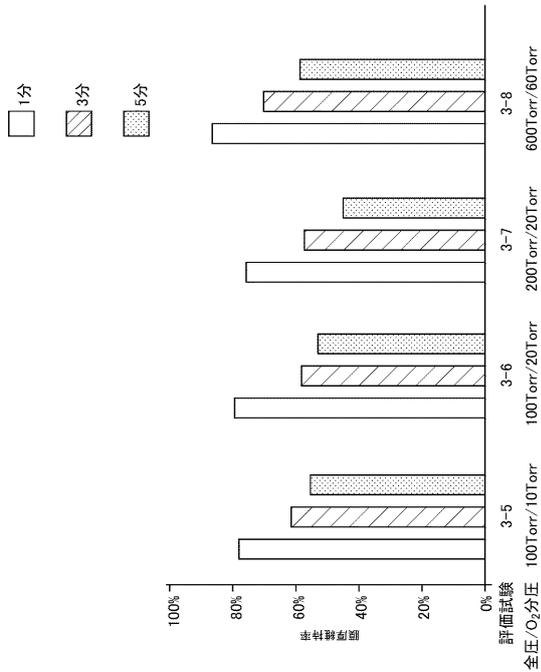
【 図 10 】



【 図 11 】



【 図 12 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F033 RR04 RR30 SS11 XX21
5F058 BD01 BD04 BD19 BH12 BH17