

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101971322 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 09

(21) 申请号 200980103650. 6

C23C 16/26(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 01. 19

H01L 21/312(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 23/522(2006. 01)

2008-018858 2008. 01. 30 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 07. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/050634 2009. 01. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02009/096251 JA 2009. 08. 06

(71) 申请人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 石川拓

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

有限责任公司 11258

代理人 柳春雷 南霆

(51) Int. Cl.

H01L 21/768(2006. 01)

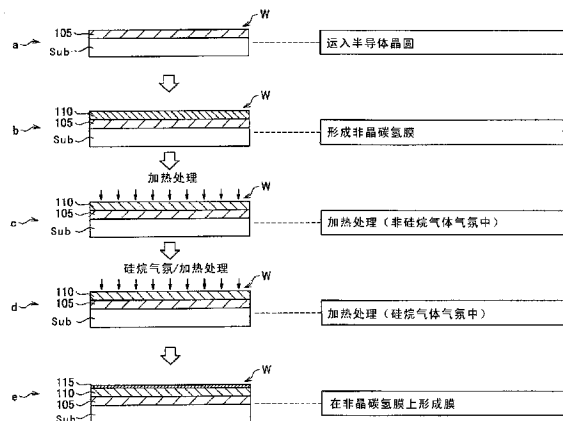
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 10 页

(54) 发明名称

非晶碳氢膜的后处理方法以及使用了该方法的电子器件的制造方法

(57) 摘要

【课题】置换非晶碳氢膜最外侧表面的官能基。【解决手段】在覆盖有 Low-k 膜 (105) 的硅衬底 (Sub) 上形成非晶碳氢膜 (110)。接下来, 对非晶碳氢膜 (110) 进行非硅烷气体气氛中的加热处理。接下来, 对刚进行了该加热处理之后的非晶碳氢膜 (110) 进行在硅烷气体气氛中的加热处理。在该加热处理之后, 形成硬掩模等的膜 (115)。



1. 一种非晶碳氢膜的后处理方法,其中,
在衬底上形成非晶碳氢膜;
一边在期望的定时提供 Si_xH_y 类气体,一边将所述形成的非晶碳氢膜在 Si_xH_y 类气体气氛中进行加热处理。
2. 如权利要求 1 所述的非晶碳氢膜的后处理方法,其中,
所述 Si_xH_y 类气体气氛中的加热处理使 Si_xH_y 类气体的蒸汽接触所述非晶碳氢膜的表面。
3. 如权利要求 1 所述的非晶碳氢膜的后处理方法,其中,
所述 Si_xH_y 类气体包括单甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷中的任意种。
4. 如权利要求 1 所述的非晶碳氢膜的后处理方法,其中,
所述 Si_xH_y 类气体气氛中的加热处理在 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 的温度下进行。
5. 如权利要求 1 所述的非晶碳氢膜的后处理方法,其中,
紧接在对所述非晶碳氢膜进行非所述 Si_xH_y 类气体气氛中的加热处理之后,进行所述 Si_xH_y 类气体气氛中的加热处理。
6. 如权利要求 1 所述的非晶碳氢膜的后处理方法,其中,
所述 Si_xH_y 类气体气氛中的加热处理在大气压 $\sim 1\text{Torr}$ 的压力下进行。
7. 如权利要求 1 所述的非晶碳氢膜的后处理方法,其中,
所述 Si_xH_y 类气体气氛中的加热处理进行 10 分钟 \sim 30 分钟。
8. 如权利要求 1 所述的非晶碳氢膜的后处理方法,其中,
所述非晶碳氢膜的厚度小于或等于 10nm。
9. 如权利要求 1 所述的非晶碳氢膜的后处理方法,其中,
所述非所述 Si_xH_y 类气体气氛中的加热处理是退火处理。
10. 一种电子器件的制造方法,包括以下步骤:
在衬底上形成非晶碳氢膜;以及
一边在期望的定时提供 Si_xH_y 类气体,一边将所述形成的非晶碳氢膜在 Si_xH_y 类气体气氛中进行加热处理。
11. 如权利要求 10 所述的电子器件的制造方法,其中,
在于所述 Si_xH_y 类气体气氛中进行加热处理的步骤之后,包括在所述非晶碳氢膜上形成预定的膜的步骤。
12. 如权利要求 10 所述的电子器件的制造方法,其中,
在所述 Si_xH_y 类气体气氛中进行加热处理的步骤中,使 Si_xH_y 类气体的蒸汽接触所述非晶碳氢膜的表面。
13. 如权利要求 10 所述的电子器件的制造方法,其中,
在所述 Si_xH_y 类气体气氛中进行加热处理的步骤在 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 的温度下进行。
14. 如权利要求 10 所述的电子器件的制造方法,其中,
非晶碳氢膜是层间绝缘膜。
15. 一种存储有用于使计算机实现权利要求 1 所述的非晶碳氢膜的后处理方法的控制程序的计算机可读存储介质。
16. 一种存储有用于使计算机实现权利要求 10 所述的电子器件的制造方法的控制程

序的计算机可读存储介质。

17. 一种制造电子器件的处理系统,其包括非晶碳氢膜的成膜处理装置以及加热处理装置,

所述处理系统使用所述成膜处理装置在衬底上形成非晶碳氢膜,并且

一边在期望的定时提供 Si_xH_y 类气体,一边使用所述加热处理装置将所述非晶碳氢膜在 Si_xH_y 类气体气氛中进行加热处理。

非晶碳氢膜的后处理方法以及使用了该方法的电子器件的 制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及非晶碳氢膜的后处理方法以及使用了该方法的电子器件的制造方法，尤其涉及适于形成制造器件时的掩模等的电子器件的制造方法。

背景技术

[0002] 在电子器件的制造中，通过在布线层之间形成层间绝缘膜来层积布线，由此实现高集成化。作为这样的层间绝缘膜，一直以来多数使用了氧化硅膜（ SiO_2 膜），但近来随着半导体器件被要求进一步高速化，出现了对介电常数更低的膜（Low-k 膜）的需求。作为这样的低介电常数层间绝缘膜，使用了例如包含 Si、O、C 的以 Si 为主体的有机类材料。

[0003] 然而，这种以 Si 为主体的低介电常数膜不仅昂贵，而且还存在难以在与其他膜之间进行高选择性的蚀刻等问题。因此，添加了氢的非晶碳氢膜作为不产生这样的问题的低介电常数膜而受到了关注（例如，参照对比文件 1）。非晶碳氢膜能够通过将烃气等用作处理气体并利用 CVD 法（Chemical Vapor Deposition：化学气相沉积薄膜成膜法）来形成。这样形成的非晶碳氢膜价格低廉，并且可期待成为今后的最有希望的低介电常数的层间绝缘膜。

[0004] 专利文献 1：日文专利文献特开 2002-12972 号公报。

发明内容

[0005] 发明要解决的问题

[0006] 然而，在形成非晶碳氢膜之后，对该膜以 $350^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 左右的温度进行加热处理（退火工序等），以防止各层发生变性或尺寸发生改变等。当如此对非晶碳氢膜加热时，有时非晶碳氢膜的表面中耐热能力较差的部分的键断开，膜的一部分脱离，从而成为悬空键（原子的悬空键）（图 2 的处理 a）。

[0007] 如果膜以这样的状态暴露在大气中，则通过大气中的氧和水等与非晶碳氢膜表面的悬空键结合而被氧化，在非晶碳氢膜的最外侧表面上形成羰基或羟基这样的具有极性的官能基（图 2 的处理 b）。由于该官能基，非晶碳氢膜的介电常数增加，从而导致电子器件的处理速度降低，或者金属布线的附着性劣化，或者折射率大幅变化，从而无法获得期望的电子器件的特性。

[0008] 本发明为解决上述的问题，提供一种为保护非晶碳氢膜的表面而执行的非晶碳氢膜的后处理方法、以及包含该后处理方法的电子器件的制造方法。并且，提供一种存储有用于执行这些方法的控制程序的计算机可读存储介质、以及用于执行这些方法的处理系统。

[0009] 用于解决问题的手段

[0010] 即，为了解决上述问题，根据本发明的一个方面，提供一种非晶碳氢膜的后处理方法，其中，在衬底上形成非晶碳氢膜；一边在期望的定时提供 SixHy 类气体，一边将所述形成的非晶碳氢膜在 SixHy 类气体的气氛中进行加热处理。

[0011] 如前所述,若对非晶碳氢膜进行加热处理,有时结合脆弱的部分断开从而产生悬空键(图2的处理a)。如果将该状态的膜暴露在大气等有水分或羟基的气氛中,则悬空键与羟基相结合,从而变成膜表面被氧化的状态(图2的处理b)。

[0012] 然而,根据上述的构成,对非晶碳氢膜进行 Si_xH_y 类气体气氛中的加热处理。在该加热处理中,使 Si_xH_y 类气体的蒸汽接触非晶碳氢膜的表面。由此,通过使膜表面的羟基和 Si_xH_y 类气体的H原子进行化学反应,羟基被硅原子替换,变成Si-C键。即,存在于非晶碳氢膜的最外侧表面的羟基等极性高的官能基被置换成含有硅元素的基、即Si-C键(参照图2的处理c和处理d)。

[0013] 其结果是,即使在之后将非晶碳氢膜放置在含有氧或氢的气氛(例如,大气)中,也由于非晶碳氢膜的最外侧表面上几乎不存在与羟基或水结合的物质,因此能够防止羟基等官能基随时间增加。由此,能够防止非晶碳氢膜被氧化,能够将非晶碳氢膜的介电常数等电气特性以及附着性(密着性)等物理特性保持在良好的状态。

[0014] 尤其,对非晶碳氢膜的最外侧表面存在Si-C键的情况和存在Si-O键的情况进行比较。硅原子(Si)的电负性 $\chi(\text{Si})$ 为1.90、碳原子(C)的电负性 $\chi(\text{C})$ 为2.55、氧原子(O)的电负性 $\chi(\text{O})=3.44$ 。因此,虽然Si-C键和Si-O键都是共价键,但碳原子或氧原子吸引电子的力大于硅原子吸引电子的力,无论在哪个键中都成为电子稍微从硅原子偏向碳原子或氧原子的极性键的状态。

[0015] 另外,Si-O键的电负性 χ 的差为1.54,是大于或等于Si-C键的电负性 χ 的差0.65的2倍的值。这表示从硅原子偏向氧原子的电子比从硅原子偏向碳原子的电子多,即Si-O键的极性(极化、离子性)比Si-C的极性高。

[0016] 另一方面,在O-H键的情况下,由于氢原子的电负性 $\chi(\text{H})$ 为2.20、氧原子(O)的电负性 $\chi(\text{O})$ 为3.44,因此O-H键的电负性 χ 的差成为1.24,也为Si-C键的电负性 χ 的差的2倍左右。因此表示O-H键的极性高于Si-C键的极性。

[0017] 因此,例如在如图10的处理a所示的那样对非晶碳氢膜进行加热处理后,在如图10的处理b所示的那样暴露在大气中使得膜的表面附着了OH基的状态下,如图10的处理c所示,对膜通过DMSDMA等硅烷基化试剂进行硅烷化处理,由此膜表面的OH基被还原并被Si-O键置换,即使在这样的情况下,如图10的处理d所示,当在之后水(H_2O)或羟基(OH)靠近Si-O键时,由于Si-O键的极性高于Si-C键的极性,因此与Si-C键的时候一样易于与极性高的水或羟基发生化学反应,从而有时膜表面再次被氧化。

[0018] 另一方面,如前所述,Si-C键的极性低,共价键的状态接近非极性键,因此在非晶碳氢膜的加热处理(非硅烷气体气氛中)(图2的处理a)、暴露在大气中(图2的处理b)、加热处理(硅烷气体气氛中)(图2的处理c)之后,即使极性高的水或羟基靠近该非晶碳氢膜,也难以如图2的处理d所示的那样发生化学反应(还原反应),由此能够防止膜被氧化。如上所述,在膜的表层具有Si-C键比具有Si-O键更能够防止水对膜的劣化,能够将非晶碳氢膜的介电常数等电气特性或附着性等物理特性保持在更加良好的状态。

[0019] 应提供 Si_xH_y 类气体的期望的定时既可以是加热处理开始的同时也可以是加热处理的中途。例如,也可以紧接在对所述非晶碳氢膜进行非所述 Si_xH_y 类气体气氛中的加热处理之后,进行所述 Si_xH_y 类气体气氛中的加热处理。另一方面,如果与加热处理同时提供 Si_xH_y 类气体,则如图9的处理a~处理c所示,能够在膜表面不被羟基等氧化的情况下通

过 Si-C 结合来保护膜表面。由此,能够更加有效地防止非晶碳氢膜表面的氧化。

[0020] 所述 Si_xH_y 类气体也可以包括单甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷中的任意种。所述 Si_xH_y 类气体气氛中的加热处理也可以在 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

[0021] 所述 Si_xH_y 类气体气氛中的加热处理也可以进行 10 分钟 \sim 30 分钟。另外,所述 Si_xH_y 类气体气氛中的加热处理也可以在大气压 \sim 1Torr 的压力下进行。大气压是指 0°C 、1atm ($= 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$) 的状态。所述非所述 Si_xH_y 类气体气氛中的加热处理也可以是退火处理。

[0022] 所述 Si_xH_y 类气体气氛中的加热处理优选对厚度小于或等于 10nm 的非晶碳氢膜进行。这是因为:如果非晶碳氢膜的厚度大于或等于 10nm,则介电常数变大,无法实现电子器件的高速化。

[0023] 为了解决上述问题,根据本发明的另一侧面,提供一种电子器件的制造方法,包括以下步骤:在衬底上形成非晶碳氢膜;以及一边在期望的定时提供 Si_xH_y 类气体,一边将所述形成的非晶碳氢膜在 Si_xH_y 类气体的气氛中进行加热处理。

[0024] 由此,一边在期望的定时提供 Si_xH_y 类气体,一边在 Si_xH_y 类气体的气氛中进行加热处理。即,在加热处理中,在期望的定时使 Si_xH_y 类气体的蒸汽接触所述非晶碳氢膜的表面。由此,即使由于加热处理而结合脆弱的部分断开变成悬空键,也能够通过悬空键和硅原子在膜表面上形成 Si-C 键。其结果是,能够防止非晶碳氢膜的表面吸附羟基或水从而羟基等随时间增加。由此,能够将非晶碳氢膜的电气特性和物理特性保持在良好的状态。

[0025] 在于所述 Si_xH_y 类气体气氛中进行加热处理的步骤之后,还可以包括在所述非晶碳氢膜上形成预定的膜的步骤。预定的膜例如可例举起覆盖膜或硬掩模的作用的 SiO_2 膜、SiN 膜、SiCN 膜、SiCO 膜、作为金属膜的 Cu、Ti、Ta、W 等。

[0026] 在所述 Si_xH_y 类气体气氛中进行加热处理的步骤也可以在 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 的温度下进行。另外,非晶碳氢膜也可以是层间绝缘膜。

[0027] 为了解决上述问题,根据本发明的其他侧面,提供一种存储有用于使计算机实现上述非晶碳氢膜的后处理方法的控制程序的计算机可读存储介质。

[0028] 为了解决上述问题,根据本发明的其他侧面,提供一种存储有用于使计算机实现上述电子器件的制造方法的控制程序的计算机可读存储介质。

[0029] 为了解决上述问题,根据本发明的其他侧面,提供一种制造电子器件的处理系统,其包括非晶碳氢膜的成膜处理装置以及加热处理装置,并且所述处理系统使用所述成膜处理装置在衬底上形成非晶碳氢膜,并且,一边在所期望的定时提供 Si_xH_y 类气体,一边使用所述加热处理装置将所述非晶碳氢膜在 Si_xH_y 类气体气氛中进行加热处理。

[0030] 由此,通过使得加热处理时在膜表面生成的悬空键和硅原子发生化学反应,能够在膜表面形成 Si-C 键。由此,能够与之后的工序无关地保持电子器件的特性良好。

[0031] 发明效果

[0032] 如以上所述,根据本发明,能够在非晶碳氢膜的表面形成 Si-C 键,从而能够防止膜表面被氧化。

附图说明

[0033] 图 1 是示出包含根据本发明第一实施方式的非晶碳氢膜的后处理方法的电子器

件的制造工序的图；

[0034] 图 2 是用于说明进行了根据本发明第一实施方式的非晶碳氢膜的后处理时的膜的表层状态的图；

[0035] 图 3 是示出通过根据本发明各实施方式的电子器件的制造方法获得的结构的一个例子的截面图；

[0036] 图 4 是示出根据本发明各实施方式的群集式处理系统以及工艺控制器的图；

[0037] 图 5 是图 4 所示的处理系统中加热处理装置（硅烷气氛）PM3 的简要截面图；

[0038] 图 6A 是示出通过改变温度条件对所形成的膜实施后处理的结果所获得的非晶碳氢膜的表层部分的原子的结合状态的图；

[0039] 图 6B 是示出通过改变温度条件对所形成的膜实施后处理的结果所获得的非晶碳氢膜的表层部分的原子的结合状态的图；

[0040] 图 7A 是示出通过改变温度条件对所形成的膜实施后处理的结果所获得的非晶碳氢膜的表层部分的各原子的浓度的图；

[0041] 图 7B 是示出通过改变温度条件对所形成的膜实施后处理的结果所获得的非晶碳氢膜的表层部分的各原子的浓度的图；

[0042] 图 8 是示出包含根据本发明第二实施方式的非晶碳氢膜的后处理方法的电子器件的制造工序的图；

[0043] 图 9 是用于说明进行了根据本发明第二实施方式的非晶碳氢膜的后处理时的膜的表层状态的图；

[0044] 图 10 是用于说明在非晶碳氢膜的后处理中进行了硅烷化处理时的膜的表层状态的图。

[0045] 符号说明

[0046] 105Low-k 膜

[0047] 110 非晶碳氢膜

[0048] 200 工艺控制器

[0049] 200a CPU

[0050] 200b ROM

[0051] 200c RAM

[0052] PM1 非晶碳氢成膜处理装置

[0053] PM2 加热处理装置

[0054] PM3 加热处理装置（硅烷气氛）

[0055] PM4 成膜处理装置

[0056] Sub 硅衬底

[0057] Sys 处理系统

具体实施方式

[0058] 以下，参照附图详细说明本发明的一个实施方式。在以下的说明以及附图中，对于具有相同的结构以及功能的结构要素标注相同的符号，并且省略重复说明。另外，在本说明书中，在 0℃、1atm 时，设定 1mTorr 为 $(10^{-3} \times 101325 / 760) \text{Pa}$ 、1sccm 为 $(10^{-6} / 60) \text{m}^3 / \text{sec}$ 。

[0059] (第一实施方式)

[0060] 首先,对于包含根据本发明第一实施方式的非晶碳氢膜的后处理方法的电子器件的制造工序,参照示出了工序截面图及其顺序的图 1 来进行说明。

[0061] 首先,在图 1 的工序 a 中,将半导体晶圆 W 运入非晶碳氢膜的成膜处理装置内。半导体晶圆 W 在硅衬底 Sub 上形成有例如 SiCO 类的低介电常数膜 (Low-k 膜 105) 作为底膜。接下来,在图 1 的工序 b 中,在 Low-k 膜 105 之上形成非晶碳氢膜 110。作为非晶碳氢膜 110 的成膜方法,优选采用 CVD 法进行成膜处理,但不限于该方法。

[0062] 作为此时的处理气体,可使用丙烯 (C₃H₆)、丙炔 (C₃H₄)、丙烷 (C₃H₈)、丁烷 (C₄H₁₀)、丁烯 (C₄H₈)、丁二烯 (C₄H₆)、乙炔 (C₂H₂) 等烃类气体,或者将这些化合物作为主体的气体。利用这样的处理气体,能够通过例如日本专利文献特开 2002-12972 号公报所记载的方法成膜。另外,通过使处理气体还含有氧,即使在比较低的温度成膜也能够形成坚固的碳网络。

[0063] 在形成非晶碳氢膜 110 之后,如图 1 的工序 c 所述,进行退火处理等加热处理 (不是在硅烷气体气氛中)。该处理依据想要得到的电子器件 (半导体元件) 而在适当的条件下进行,典型的是,在非氧化气氛 (真空或 Ar 气体、N₂ 气体等惰性气体气氛) 中以 350 ~ 400°C 左右的温度进行。

[0064] 在刚成膜之后的非晶碳氢膜 110 的表面状态完整,即使将其取出来放置在大气中也不会随着时间的流逝而发生变化,但在如上施加了退火处理等加热处理之后,非晶碳氢膜 110 表面的对热比较脆弱的部分的键断开,膜的一部分脱离,从而如图 2 的处理 a 所示,在非晶碳氢膜 110 的表层产生悬空键。

[0065] 如果非晶碳氢膜 110 以这样的状态暴露在大气中,在较短时间内,氧或水与键的断开部分发生反应,例如引起 $-C-C \cdot + O_2 \rightarrow -C-C=O+O^*$ 、 $-C-CH+O^* \rightarrow -C-C-OH$ 、 $-C-C \cdot + H_2O \rightarrow -C-C-OH+H$ 等反应而氧化。其结果是,如图 2 的处理 b 所示,膜中产生羰基或羟基这样的具有极性的官能基,并且这样的官能基随时间而增加。这样的官能基吸收水分,导致介电常数等电气特性或其他特性改变较大。

[0066] 例如,非晶碳氢膜 110 在刚成膜后的状态下介电常数 $k = 2.8$ 左右,与此相对,在进行 400°C 左右的退火之后 $k = 2.6 \sim 2.7$ 、即特性暂时提高,但通过在大气中放置大于或等于 100 小时左右, k 值超过 3,泄露特性也降低。另外,通过这样在大气中长时间放置,折射率也增加。

[0067] 为防止如上所述的那样电气特性等随时间变化,在本实施方式中,紧接在不是硅烷气体气氛中进行加热处理之后,执行在硅烷气体气氛中的加热处理工序。如图 2 的处理 c 和处理 d 所示,该加热处理使形成在非晶碳氢膜 110 的表面上的羟基等具有极性的官能基与硅烷气体反应,置换 (还原、Si-C 结合) 成包含硅 (Si) 的基。由此,非晶碳氢膜 110 的表面被保护,能够防止羟基等官能基随时间增加而导致特性改变的问题。

[0068] 在刚进行这样的还原处理之后,介电常数 k 的值稍微上升,之后即便将其放置在大气中,该值也几乎不变。折射率也也一样在硅烷化处理之后即使放置在大气中其值也几乎不变。

[0069] 另外,“在刚进行非硅烷气体气氛中的加热处理之后”只要是在进行加热处理之后非晶碳氢膜的特性几乎不发生劣化的期间内即可。

[0070] 特别是,当对非晶碳氢膜的最外侧表面存在 Si-C 键的情况和存在 Si-O 键的情况

进行比较时,硅原子 (Si) 的电负性 $x(\text{Si})$ 为 1.90、碳原子 (C) 的电负性 $x(\text{C})$ 为 2.55、氧原子 (O) 的电负性 $x(\text{O}) = 3.44$ 。因此,虽然 Si-C 键和 Si-O 键都是共价键,但碳原子或氧原子吸引电子的力大于硅原子吸引电子的力,无论在哪个键中都成为电子稍微从硅原子偏向碳原子或氧原子的极性键的状态。

[0071] 另外, Si-O 键的电负性 x 的差为 1.54,是大于或等于 Si-C 键的电负性 x 的差 0.65 的 2 倍的值。这表示从硅原子偏向氧原子的电子比从硅原子偏向碳原子的电子多,即 Si-O 键的极性(极化、离子性)比 Si-C 的极性高。

[0072] 另一方面,在 O-H 键的情况下,由于氢原子的电负性 $x(\text{H})$ 为 2.20、氧原子 (O) 的电负性 $x(\text{O})$ 为 3.44,因此 O-H 键的电负性 x 的差成为 1.24,也为 Si-C 键的电负性 x 的差的 2 倍左右。因此表示 O-H 键的极性高于 Si-C 键的极性。

[0073] 因此,例如在如图 10 的处理 a 所示的那样对非晶碳氢膜进行加热处理后,在如图 10 的处理 b 所示的那样暴露在大气中使得膜的表面附着了 OH 基的状态下,如图 10 的处理 c 所示,对膜通过 DMSDMA 等硅烷基化试剂进行硅烷化处理,由此膜表面的 OH 基被还原并被 Si-O 键置换,即使在这样的情况下,如图 10 的处理 d 所示,当在之后水 (H_2O) 或羟基 (OH) 靠近 Si-O 键时,由于 Si-O 键的极性高于 Si-C 键的极性,因此与 Si-C 键的时候一样易于与极性高的水或羟基发生化学反应,从而有时膜表面再次被氧化。

[0074] 另一方面,如前所述, Si-C 键的极性低,共价键的状态接近非极性键,因此在非晶碳氢膜的加热处理(非硅烷气体气氛中)(图 2 的处理 a)、暴露在大气中(图 2 的处理 b)、加热处理(硅烷气体气氛中)(图 2 的处理 c)之后,即使极性高的水或羟基靠近该非晶碳氢膜,也难以如图 2 的处理 d 所示的那样发生化学反应(还原反应),由此能够防止膜被氧化。如上所述,在膜的表层具有 Si-C 键比具有 Si-O 键更能够防止水分对膜的劣化,能够将非晶碳氢膜的介电常数等电气特性或附着性等物理特性保持在更加良好的状态。

[0075] 在通过以上说明的非晶碳氢膜 110 的后处理对非晶碳氢膜 110 的表面进行了保护的条件下,进入图 1 的工序 e,在非晶碳氢膜 110 上形成预定的膜 115,所述预定的膜 115 例如是起覆盖 (cap) 膜或硬掩模的作用的 SiO_2 膜、SiN 膜、SiCN 膜、SiCO 膜、作为金属膜的 Cu、Ti、Ta、W 等。在该情况下,通过之前工序 d 的在硅烷气氛中的加热处理的保护效果,非晶碳氢膜 110 的耐质性得到改善,膜的特性不会随时间下降,并且通过之后的一系列的处理,能够制造具有良好特性的电子器件。

[0076] 接下来,说明包含以上工序的电子器件的制造方法的一个例子。例如说明利用双嵌入法进行铜(布线部分)的嵌入的情况,即,说明从图 2 的处理 d 的状态进行通孔及沟槽的蚀刻以及 Cu 膜的嵌入等来获得具有图 3 的层积结构的电子器件的情况。

[0077] 在执行了图 1 的工序 d 的加热处理(在硅烷气体气氛中)之后,形成作为膜 115 的硬掩模,变成图 1 的工序 e 的状态,此后通过蚀刻在 Low-k 膜 105 上形成通孔 120、在非晶碳氢膜 110 上形成沟槽 125,接着形成阻挡膜 130 和 Cu 膜 135。

[0078] 接下来,参照图 4 对用于实施图 1 所示的一系列的工序的处理系统进行说明。该处理系统 Sys 是群集式的装置群,包括非晶碳氢成膜处理装置 PM1、加热处理装置 PM2、加热处理装置 PM3、成膜处理装置 PM4、以及蚀刻处理装置 PM5。

[0079] 非晶碳氢成膜处理装置 PM1 在半导体晶圆上所形成的预定的膜、例如 SiCO 类的低介电常数膜 (Low-k 膜) 上形成非晶碳氢膜。加热处理装置 PM2 对形成了非晶碳氢膜的半

导体晶圆实施非硅烷气体气氛中的加热处理。作为非硅烷气体气氛中的加热处理的一个例子,可以例举退火处理。

[0080] 加热处理装置 PM3 在硅烷气体气氛中对经上述加热处理后的非晶碳氢膜实施加热处理。在硅烷气体气氛中的加热处理之后,成膜处理装置 PM4 在非晶碳氢膜上形成预定的膜。蚀刻处理装置 PM5 通过蚀刻气体在期望的部分形成通孔或沟槽。处理系统 Sys 从处于期望的负压状态的加载互锁进片室 LLM 运入半导体晶圆,并利用配置在运送室 TM 中的机械臂 Arm 在处理装置之间运送该半导体晶圆。

[0081] 这些各装置由具有微处理器 (CPU 200a)、存储器 (ROM 200b 和 RAM 200c) 以及接口 (内部接口 200d、外部接口 200e) 的工艺控制器 200 统一控制。

[0082] 供工程管理人员为管理各装置而进行指令的输入操作等的键盘、以及可视地显示各装置的运行状态的显示器经由接口连接在工艺控制器 200 上。另外,记录有规定了在各处理装置中执行的工艺的控制程序和处理条件数据等的处理配方被保存在 ROM 200b 和 RAM 200c 等存储区域中。CPU 200a 接受来自操作员等的指示,利用存储在任意的存储区域中的控制程序以及相关数据来控制各处理装置所执行的工艺。所述配方既可以保存在例如 CD-ROM、硬盘、软盘、非易失性存储器等可读存储介质中,也可以从连接在网络上的外部装置获得。

[0083] 接下来,对进行非晶碳氢膜的后处理的装置的内部结构及其动作进行说明。图 5 示出了在硅烷气氛中进行加热处理的加热处理装置 PM3 的纵截面。另外,其他处理装置可采用公知的装置,在本说明书省略说明。

[0084] 加热处理装置 PM3 具有容器 300 和盖体 305。在容器 300 的上部外周面的内周侧和外周侧分别设有第一密封环 310。另外,在盖体 305 的下部外周面的内周侧和外周侧分别设有第二密封环 315。当盖体 305 从上部盖到容器 300 上时,第一密封环 310 和第二密封环 315 在内周侧和外周侧紧密接触,并且通过对第一密封环 310 和第二密封环 315 之间的空间减压,可形成被保持气密的处理室 U。

[0085] 容器 300 中设置有加热板 320。加热板 320 的内部内置有加热器 320a,通过加热器 320a 能够将处理室 U 内的温度调节成期望的温度。在加热板 320 的上表面可升降地设置有支撑玻璃衬底 G 的销 320b,使得衬底的运送变得容易,并且防止衬底的背面被污染。

[0086] 硅烷气体被气化器 325 气化成气化分子,并以氩气 (Ar) 为载体气体通过气体流路 330,并从加热板 320 的周围提供到处理室 U 内的上方。硅烷气体的供应通过电磁阀 335 的开闭来控制。盖体 305 的上部大致中央设置有排气口 340,从而将供应到处理室 U 的硅烷气体和氩气利用压力调节装置 345 和真空泵 P 排出到外部。也可以在将本处理装置上下倒置的状态下,以氩气为载体气体将硅烷气体从加热板 320 的周围提供到处理室 U 内的下方,并利用压力调节装置 345 和真空泵 P 从设置在装置底面上的排气口排出到外部。

[0087] 在如此构成的加热处理装置 PM3 中,基于工艺控制器 200 的控制,加热板 320 被控制成预定温度,以使气化器 325 的温度变为 200 ~ 400°C 范围内的温度,并且控制气体流量以及真空泵 P 的排气量,以使处理室内的压力变为 20mTorr 左右。在该状态下,将半导体晶圆载置在加热板 320 的销 320b 上,在将硅烷气体的流量控制为例如 50sccm、将氩气的流量控制为例如 50sccm 的情况下,对刚经过了非硅烷气体气氛中的加热处理后的非晶碳氢膜 110 实施 10 ~ 30 分钟的在硅烷气体气氛中的加热处理。

[0088] 由此,如图 2 的处理 c 所示,在硅烷气体气氛中的加热处理中,通过将硅烷气体的蒸汽与非晶碳氢膜 110 的表面接触来使硅烷气体和 OH 基进行化学反应,由此能够如图 2 的处理 d 所示的那样还原附着在非晶碳氢膜 110 的表面上的 OH 基等官能基,置换成稳定的 Si-C 键。在硅烷气体气氛中的加热处理后,通过真空泵 P 将残留在处理室内的气体排出到外部。

[0089] (实验)

[0090] 接下来,参照图 6A、图 6B、图 7A、图 7B 来说明发明人为验证根据本实施方式的非晶碳氢膜的后处理方法的效果而实际进行的实验及其实验结果。

[0091] 发明人在实验中将硅烷气体和氩气以 1 比 1 的比例各导入 50sccm。在该条件下,发明人在以下两个模式的温度条件下进行了硅烷气体气氛中的加热处理(非晶碳氢膜的后处理)。

[0092] (1) 温度 350°C

[0093] (2) 温度 400°C

[0094] 图 6A 和图 6B 示出了在上述 (1) 和 (2) 的温度条件下为确认膜的状态而从非晶碳氢膜的最表层 a_1 逐渐切削至 a_n ($n = 11$),并在各切削阶段测量膜表面上显出的物质的结合能(横轴)的强度(纵轴)的结果。在各曲线中,画在越下方的折曲线表示越接近表面的膜的状态。

[0095] 实验的结果显示,不管在上述 2 种模式温度条件的哪一模式下,在非晶碳氢膜的最表层 a_1 ,作为 Si-O 键的结合能的 102(eV) 附近的强度高,而在此以外深度的膜 $a_{1+1} \sim a_n$,作为 Si-C 键的结合能的 100(eV) 附近的强度高。

[0096] 由此,发明人弄清楚了以下事实:通过上述硅烷气体气氛中的加热处理,硅烷气体在上述温度下被离解,并与存在于非晶碳氢膜表面的羟基(OH)进行化学反应,OH-C 键通过还原作用被置换成 Si-C 键。

[0097] 另外,比较图 6A 和图 6B,在 400°C 下形成非晶碳氢膜或进行非晶碳氢膜的后处理时的强度高于在 350°C 下形成非晶碳氢膜或进行非晶碳氢膜的后处理时的强度。即,发明人弄清楚了在 300 ~ 400°C 左右的适当温度范围内,温度越高就越能促进 Si-C 结合,能够更加坚固地保护膜表面。

[0098] 另外,发明人为了用其他方法确认非晶碳氢膜的表面层的状态而测定了硅浓度。测定中使用了 ESCA 法(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis:光电子能谱法)。将在上述 (1) 和 (2) 的各温度条件下的结果分别示于图 7A 和图 7B 中。在各曲线图中,越是左侧表示越靠近表面的膜的状态。

[0099] 从其结果来看,在非晶碳氢膜的最表层,尽管存在氧原子的吸附(O:1s 轨道),但示出硅浓度的折曲线(Si:2p 轨道)的值也高,证明了 Si-C 结合充分进行。

[0100] 另外,在膜的深度为 1nm 左右的表层处硅浓度大的是图 7B 所示的温度为 400°C、较高的情况。由此,发明人通过非晶碳氢膜的表层的硅浓度也证明了存在于非晶碳氢膜表面上的羟基(OH)通过上述硅烷气体气氛中的加热处理而已被硅原子置换。尤其证明了在 300 ~ 400°C 左右的适当温度范围内,温度越高越能促进硅烷气体的离解,能促进化学反应,从而能进一步促进向 Si-C 键的置换。

[0101] 如以上说明,根据本实施方式涉及的非晶碳氢膜的后处理方法,通过将具有极性

的羟基（官能基）置换成稳定的 Si-C 共价键，能够防止在之后的工序中由于吸附水分等而导致膜被劣化，能够良好地保持制成的电子器件的特性。

[0102] （第二实施方式）

[0103] 接下来，对于包含根据本发明第二实施方式的非晶碳氢膜的后处理方法的电子器件的制造工序，参照示出了工序截面图及其顺序的图 8 来进行说明。

[0104] 在第一实施方式中被分成 2 个工序的加热处理在本实施方式中成为了图 8 的工序 c 所示的 1 个工序。在图 8 的工序 c 中，应提供硅烷气体的期望的定时既可以是加热处理开始的同时也可以是加热处理的中途。如果与加热处理的开始同时提供硅烷气体，则如图 9 的处理 a ~ 处理 c 所示，膜的表面不会被羟基等氧化，而是直接使悬空键和硅原子相结合，从而能够通过 Si-C 结合来保护膜表面。由此，能够更加有效地防止非晶碳氢膜表面被氧化。

[0105] 如以上说明，根据各实施方式，通过非晶碳氢膜的表面形成 Si-C 键来保护膜，能够防止膜被氧化。

[0106] 在上述实施方式中，虽然在硅烷气体气氛中的加热处理中使用了甲硅烷 (SiH_4)，但不限于此，硅烷气体气氛中的加热处理使用 Si_xH_y 类气体也能够充分获得上述效果。尤其优选含有 Si_xH_y 类气体中的单甲基硅烷 (CH_3SiH_3)、二甲基硅烷 ($(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$)、三甲基硅烷 ($(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$) 中的任意种。由于以三甲基硅烷、二甲基硅烷、单甲基硅烷的顺序容易离解，因此如果使用三甲基硅烷或二甲基硅烷，则能够降低工艺的温度。例如，在单甲基硅烷的情况下，适当的温度为 300 ~ 400°C 左右，但在二甲基硅烷或三甲基硅烷的情况下，适当的温度为 200 ~ 300°C 左右。

[0107] 另外，硅烷气体气氛中的加热处理优选对膜厚度小于或等于 10nm 的非晶碳氢膜执行。这是因为：如果非晶碳氢膜的厚度大于或等于 10nm，则介电常数变大，无法实现电子器件的高速化。

[0108] 另外，硅烷气体气氛中的加热处理在大气压 ~ 1Torr 的压力下执行时也能够获得上述效果。另外，硅烷气体气氛中的加热处理也可以进行 10 分钟 ~ 30 分钟。

[0109] 另外，在上述实施方式中，硅烷气体和氩气的流量被设定为 1 比 1，但不限于此，硅烷气体相对于惰性气体的浓度为 10% ~ 100% 即可。惰性气体除氩气之外还可以采用氮气等。

[0110] 上述工序既可以适用于单片式处理也可以适用于批量处理。

[0111] 在上述实施方式中，各部分的动作相互关联，并且可以在考虑相互关联的情况下作为一系列的动作进行替换。并且，通过这样的替换，能够将上述的非晶碳氢膜的后处理方法的实施方式变成电子器件的制造方法的实施方式。

[0112] 另外，通过将上述各部分的动作替换成各部分的处理，能够将电子器件制造方法的实施方式变成用于控制电子器件的制造方法的控制程序的实施方式。另外，通过将用于控制电子器件的制造方法的控制程序存储到计算机可读存储介质中，能够将用于控制电子器件的制造方法的控制程序的实施方式变成存储有控制程序的计算机可读存储介质的实施方式。

[0113] 以上，虽然参照附图对本发明优选的实施方式进行了说明，但不用说本发明不限于上述的例子。显然本领域技术人员可在权利要求书所记载的范围内想到各种变形例或修

正例,并且这些变形例或修正例也当然属于本发明的技术范围。

[0114] 例如,在上述实施方式中,示出了将非晶碳氢膜用作层间绝缘膜的例子,但也可以用作反射防止膜等其他用途。这里,在反射防止膜中重要的是折射率为特定的值。另一方面,如前所述,通过在进行非硅烷气体气氛中的加热处理之后放置在大气中,折射率具有随时间增大的趋势。因此,根据本发明的后处理方法,能够防止折射率随时间改变。其结果是,能够获得作为反射防止膜的稳定的特性。

[0115] 另外,在上述实施方式中,假定了在对非晶碳氢膜实施了退火等加热处理之后放置在大气中的情况,但不限于大气,当放置在包含某种程度的氧或氢的气氛中时也可以获得效果。

[0116] 并且,在上述实施方式中,示出了将半导体晶圆作为被处理衬底的例子,但被处理衬底不限于此,用于以液晶显示装置(LCD:Liquid Crystal Display)为代表的平板显示器(FPD:Flat Panel Display)的玻璃衬底等其它衬底也适用。

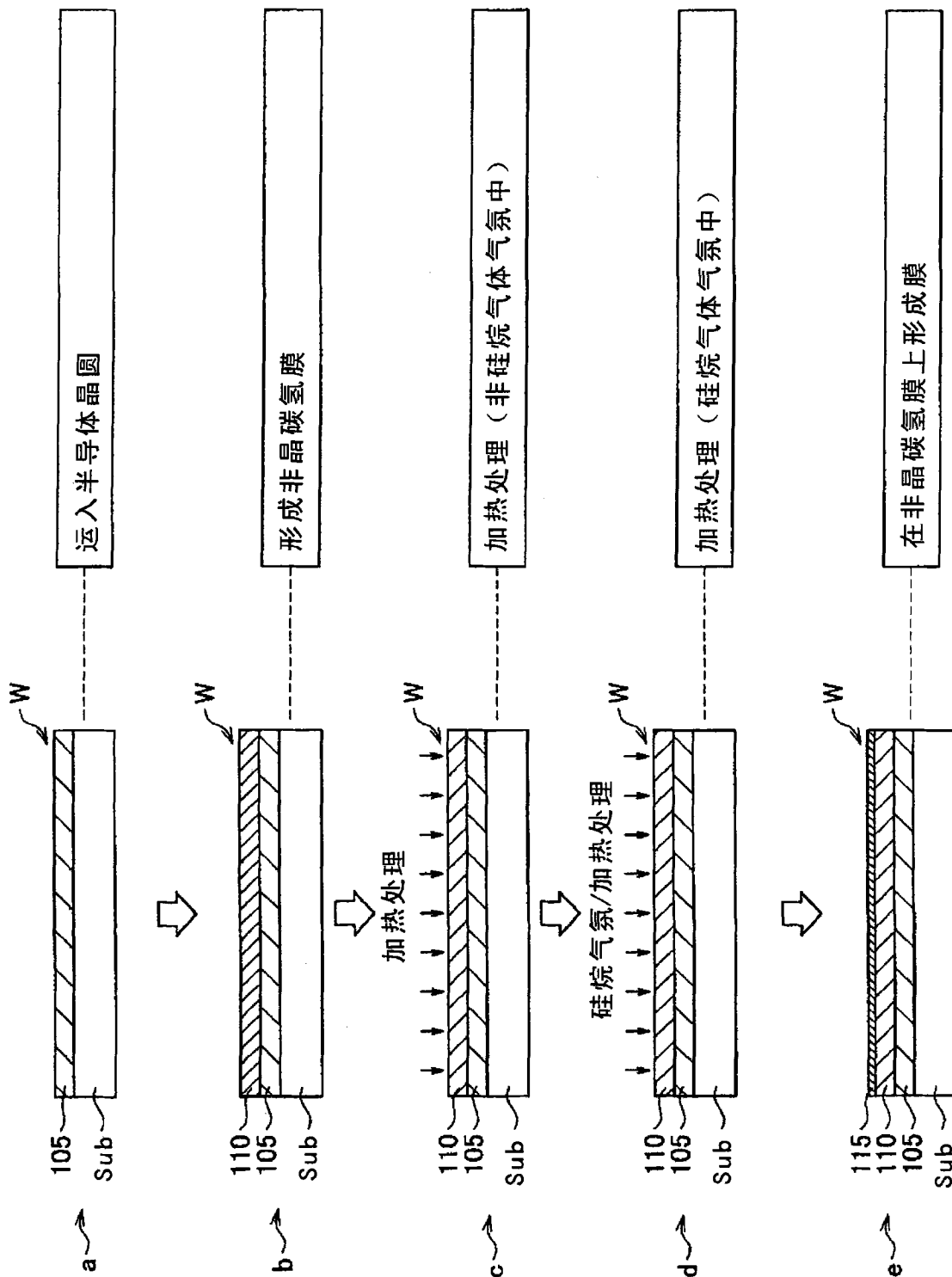


图 1

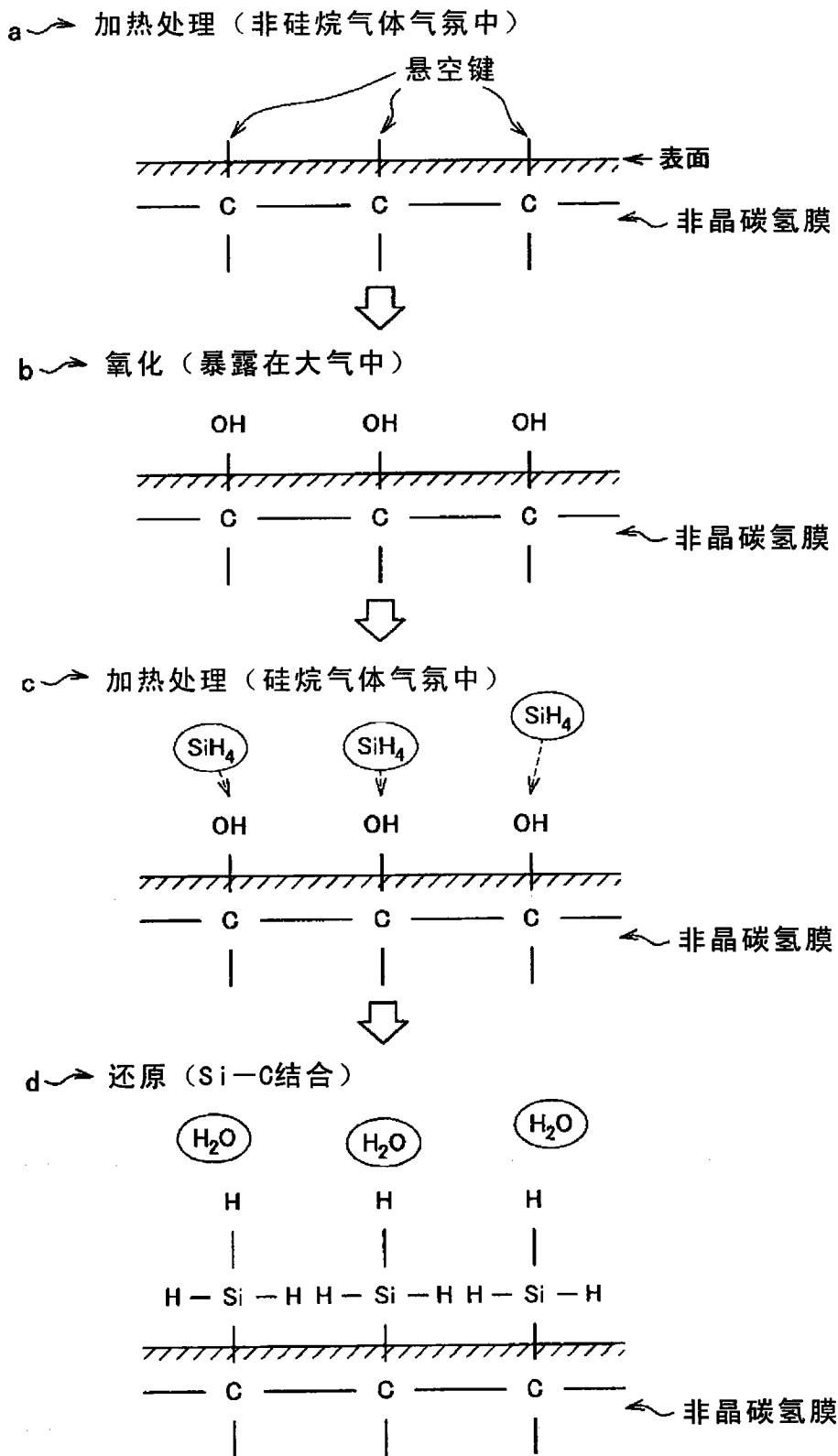


图 2

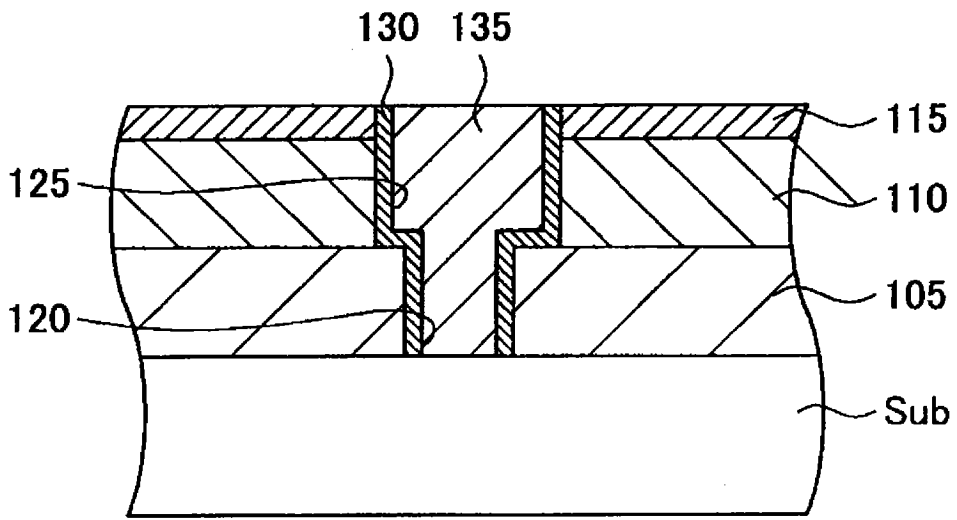


图 3

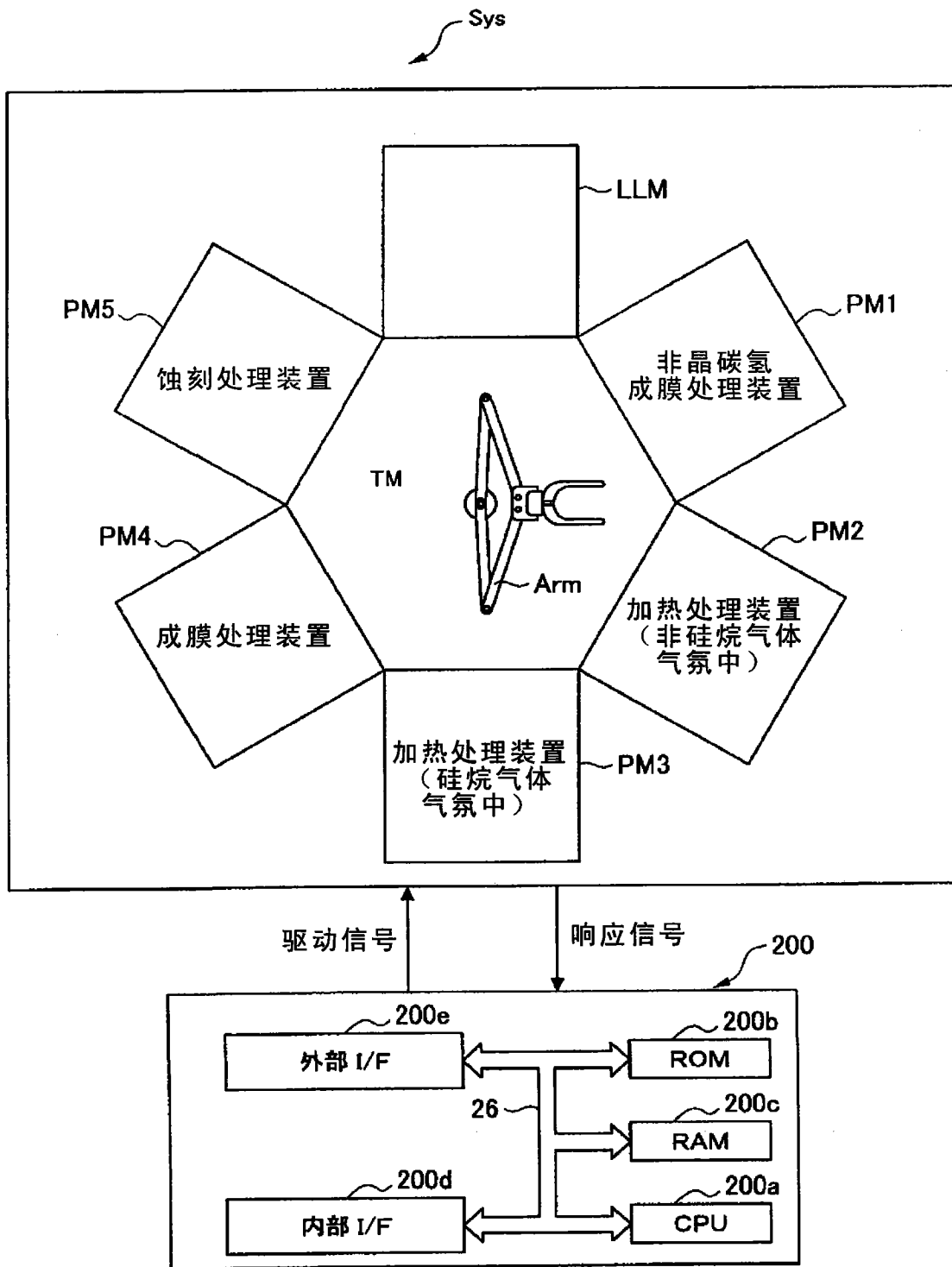


图 4

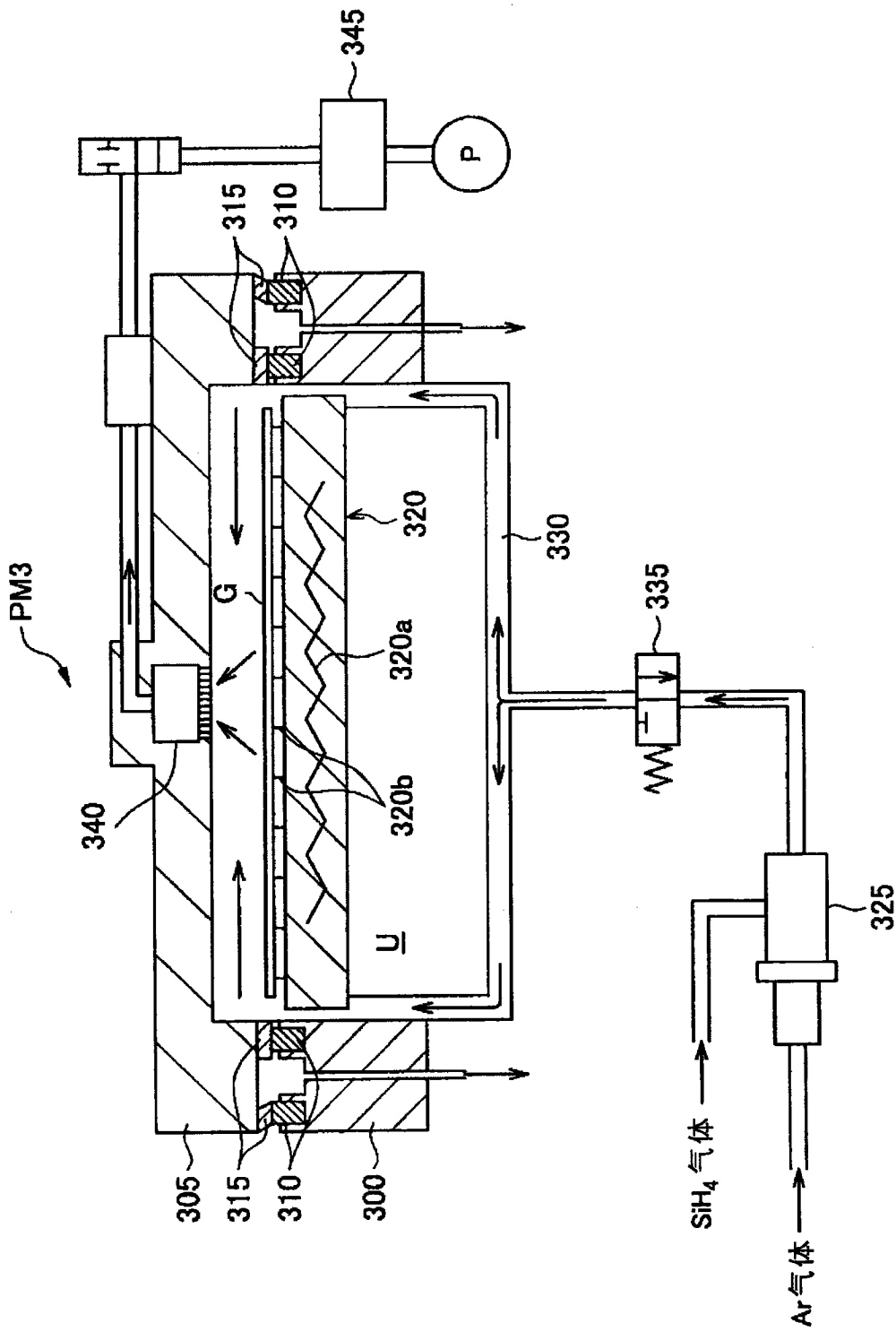


图 5

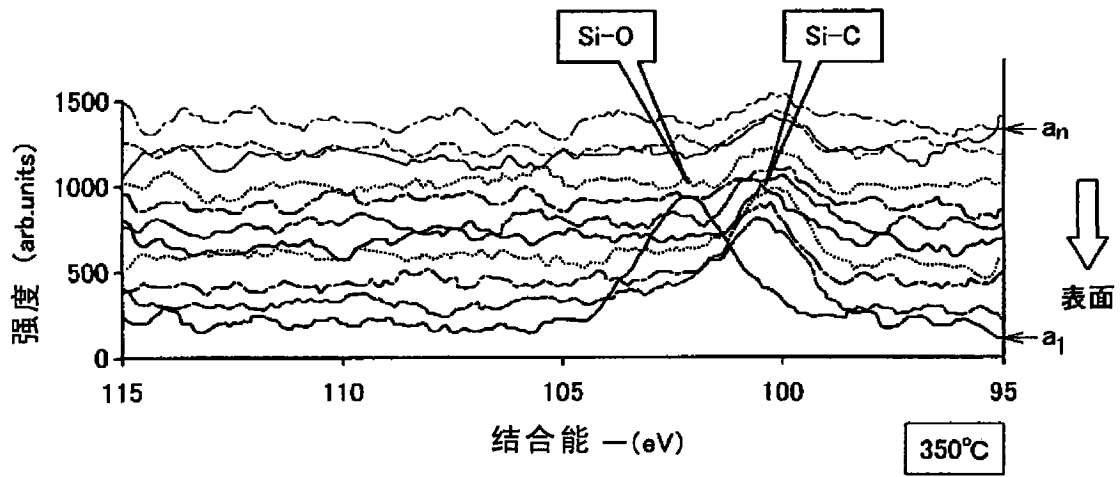


图 6A

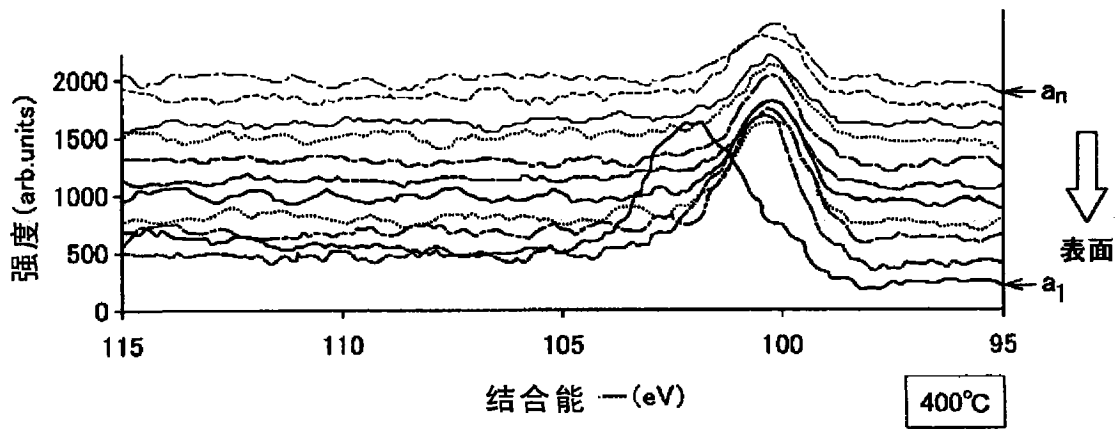


图 6B

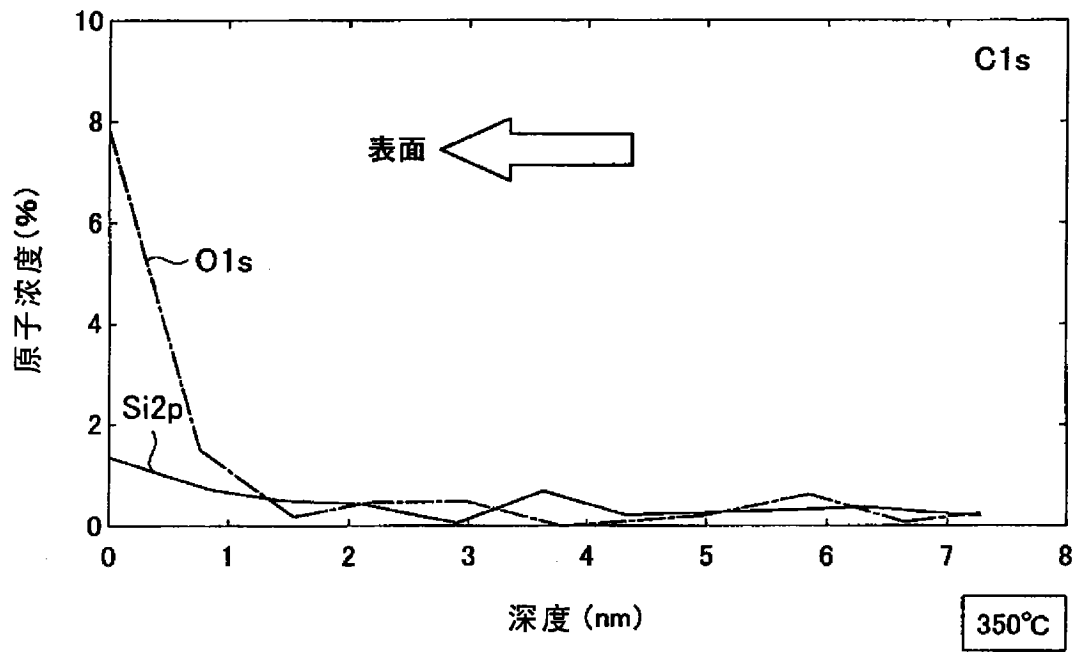


图 7A

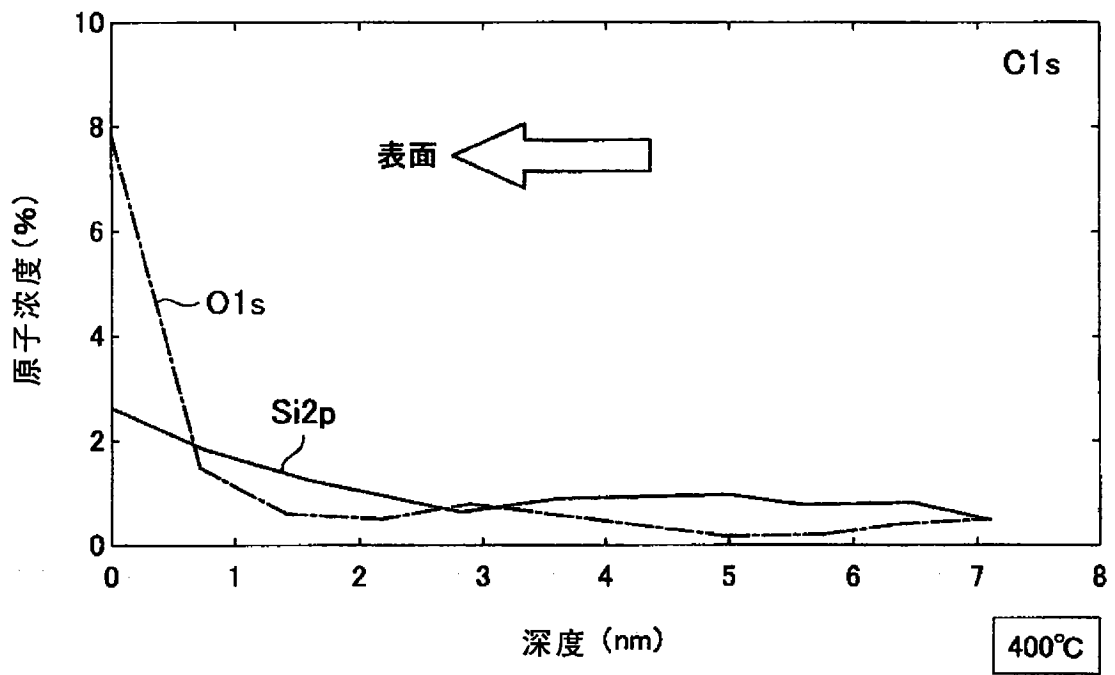


图 7B

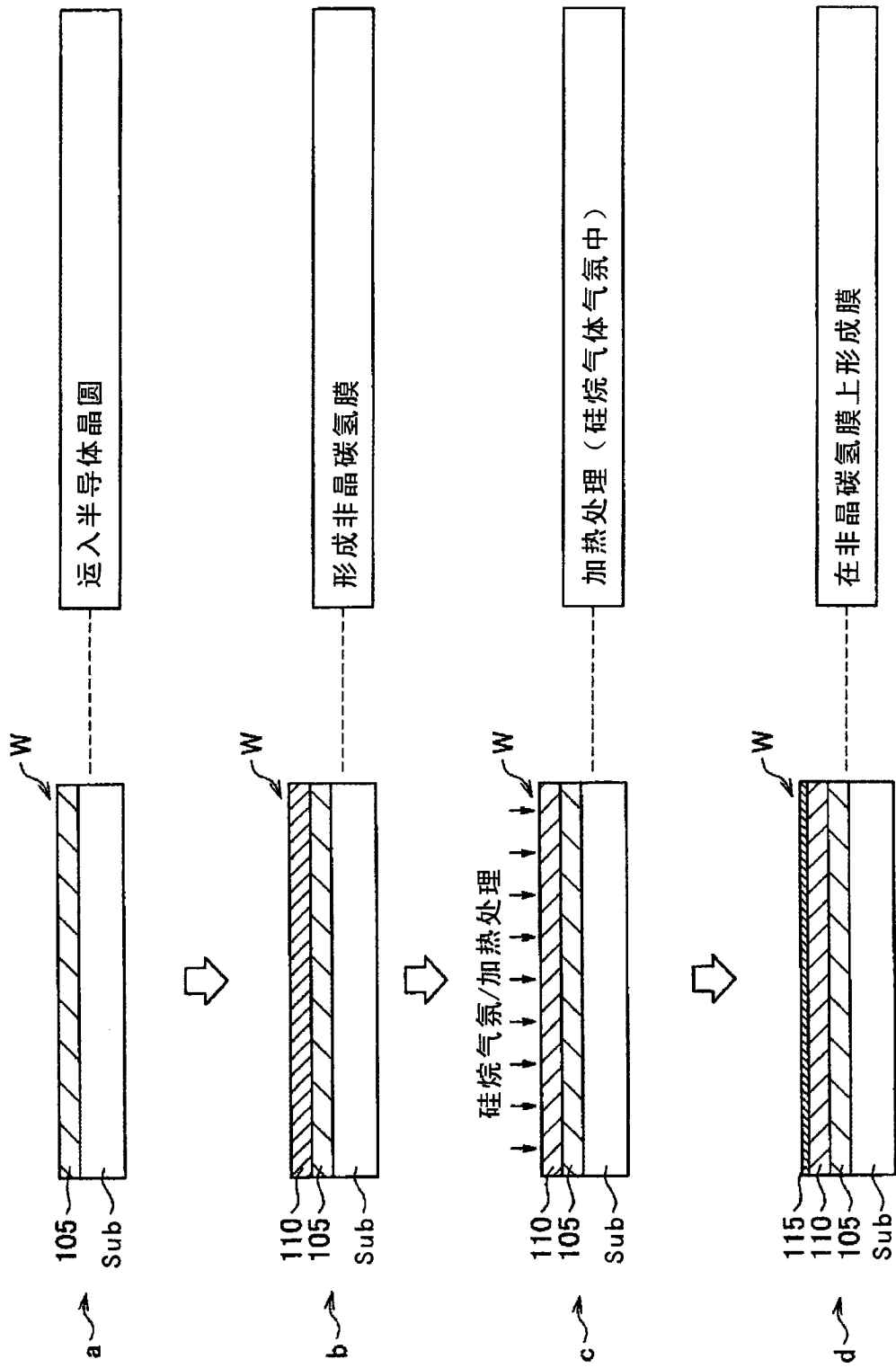
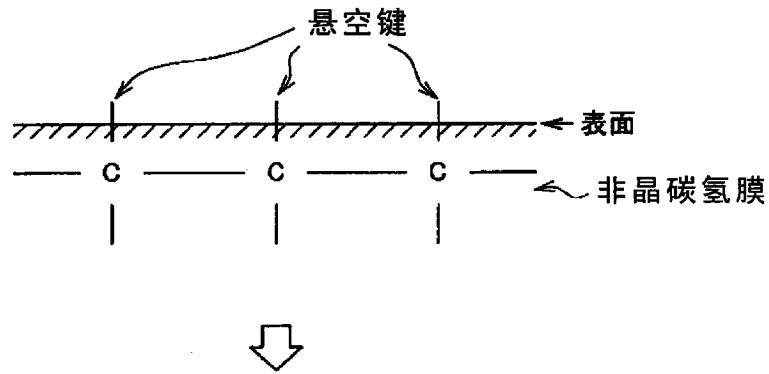
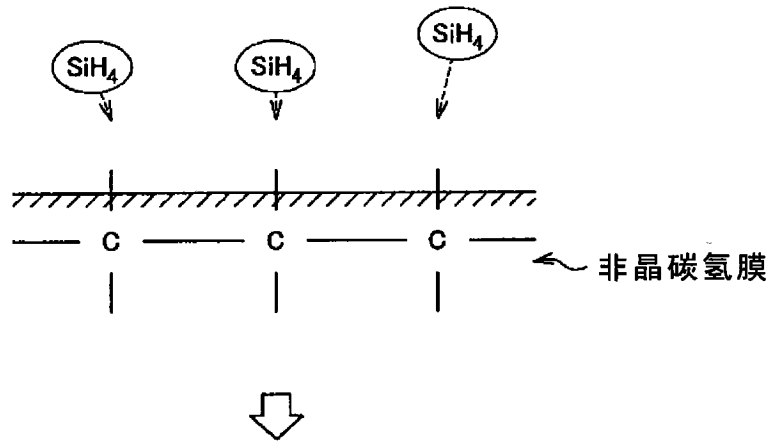


图 8

a → 加热处理（硅烷气体气氛中）



b → 加热处理（硅烷气体气氛中：继续）



c → Si-C结合

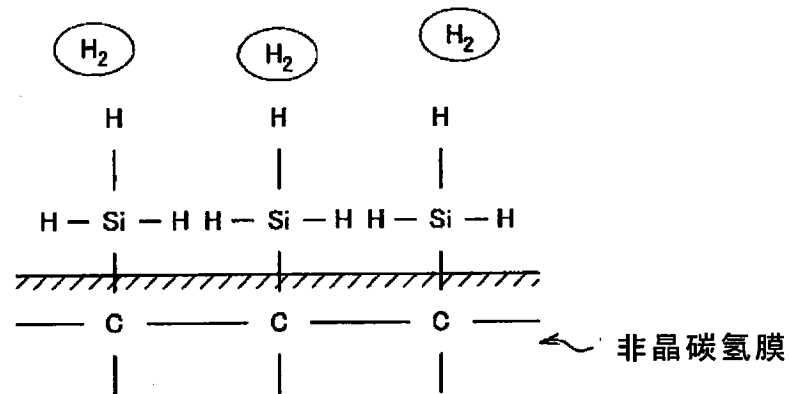
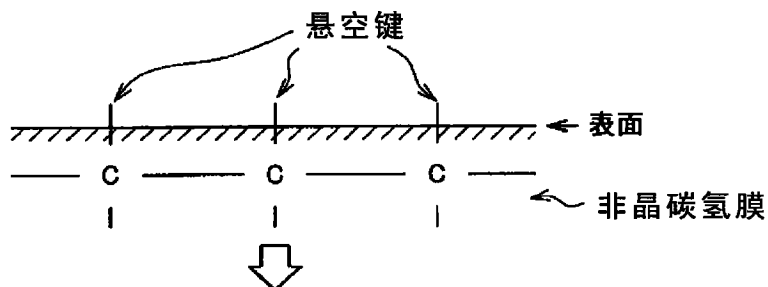
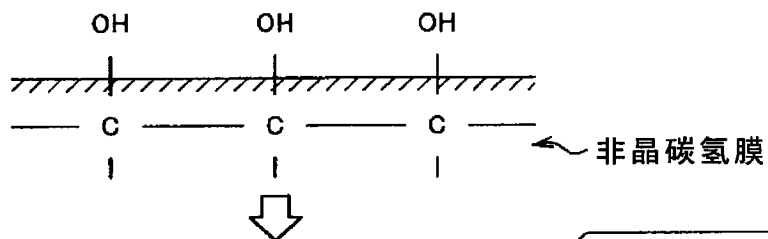


图 9

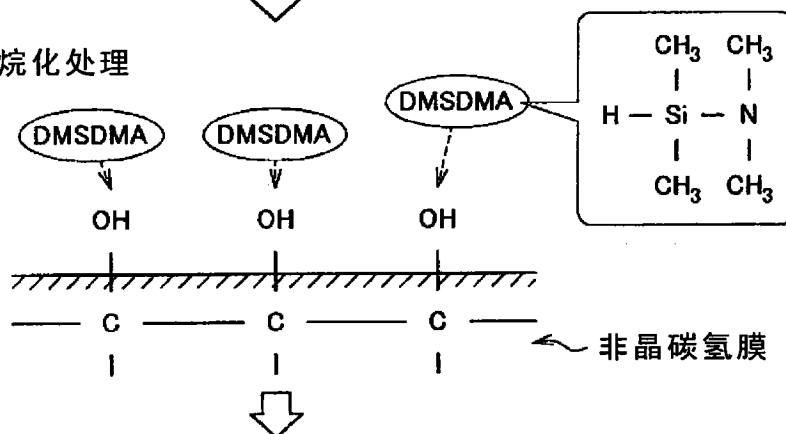
a → 加热处理



b → 氧化 (暴露在大气中)



c → 硅烷化处理



d → 还原 (Si-O结合)

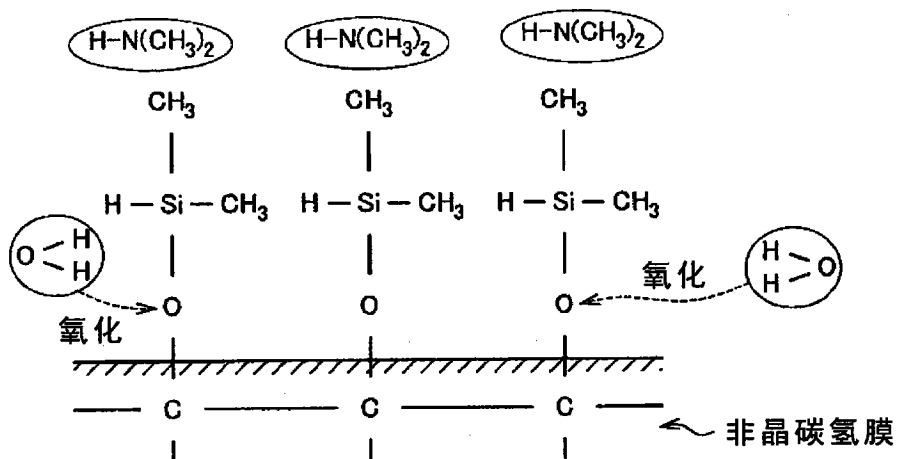


图 10