

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4344841号
(P4344841)

(45) 発行日 平成21年10月14日(2009.10.14)

(24) 登録日 平成21年7月24日(2009.7.24)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 L 21/316 (2006.01)		HO 1 L 21/316	P
C 2 3 C 16/42 (2006.01)		C 2 3 C 16/42	
HO 1 L 21/768 (2006.01)		HO 1 L 21/90	P
HO 1 L 23/522 (2006.01)		HO 1 L 21/90	J

請求項の数 9 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-154429 (P2003-154429)	(73) 特許権者	301021533
(22) 出願日	平成15年5月30日 (2003.5.30)		独立行政法人産業技術総合研究所
(65) 公開番号	特開2004-356508 (P2004-356508A)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(43) 公開日	平成16年12月16日 (2004.12.16)	(73) 特許権者	592010106
審査請求日	平成15年12月24日 (2003.12.24)		カンケンテクノ株式会社
			京都府長岡京市神足太田30-2
		(74) 代理人	100091672
			弁理士 岡本 啓三
		(72) 発明者	大平 俊行
			茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	塩谷 喜美
			千葉県市川市二俣717番地30号 アベックスビル4階 株式会社半導体プロセス研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低誘電率絶縁膜の形成方法

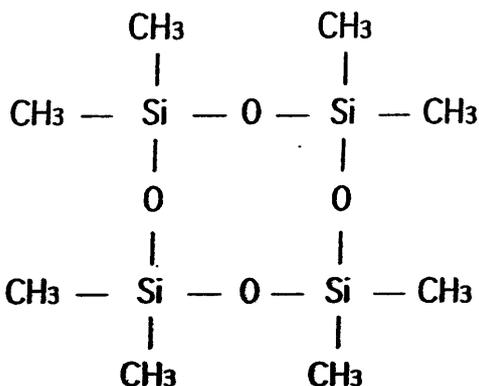
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 平行平板型プラズマ励起CVD装置を用いて、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO: (CH₃)₃Si-O-Si(CH₃)₃)、

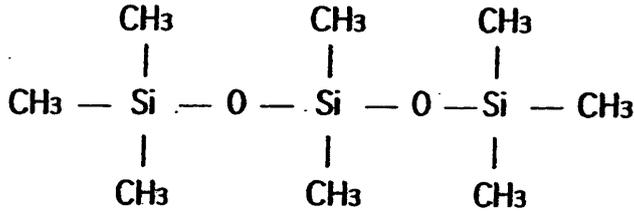
オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)

【化1】



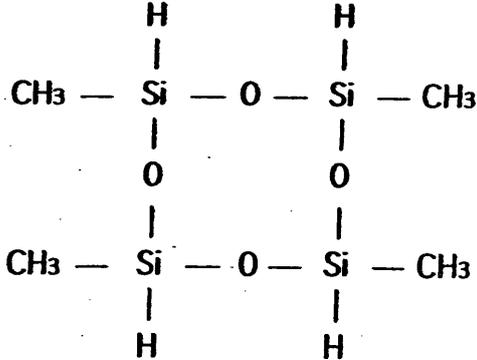
オクタメチルトリシロキサン(OMTS)

【化 2】



又は、テトラメチルシクロテトラシロキサン (T M C T S)

【化 3】



のうち何れか一であるSi-CH₃結合を有するシロキサン系の有機化合物、又は、ジメチルジメトキシシラン (Si(CH₃)₂(OCH₃)₂)、テトラメチルシラン (Si(CH₃)₄)、トリメチルシラン (SiH(CH₃)₃)、ジメチルシラン (SiH₂(CH₃)₂)、或いは、モノメチルシラン (SiH₃(CH₃))

のうち何れか一であるその他の有機化合物と、酸化性ガスとからなる成膜ガスを対向電極間に導き、該対向電極間に電力を印加してプラズマを生成し、反応させてSi-O-Si或いはその他のシリカ骨格構造にSi-CH_n (n = 1、2、3) 結合を含む絶縁膜を加熱した基板上に形成する工程と、

(b) 前記絶縁膜を前記基板上に形成した後にその状態で引き続き、前記基板を加熱するとともに、減圧雰囲気中、又は不活性ガス及び窒素を主に含む減圧雰囲気中で紫外線を前記絶縁膜に照射して、前記絶縁膜中のSi-CH_n結合からCH_n基を切り離すとともに、前記切り離されたCH_n基を前記絶縁膜中から排出する工程とを有することを特徴とする低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項 2】

前記 (b) の工程の基板の加熱温度は、100 乃至450 であることを特徴とする請求項 1 記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項 3】

前記紫外線の波長は、120 nm 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 の何れか一に記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項 4】

前記 (a) の工程乃至前記 (b) の工程を繰り返し行なうことを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか一に記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項 5】

前記酸化性ガスはH₂O、N₂O、CH₃OH、C₂H₅OH、H₂O₂、又はO₂のうち少なくとも何れか一であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか一に記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項 6】

前記成膜ガスに、シロキサン系の有機化合物及び酸化性ガスの他に、C_xH_yF_z (x は正の整数、y は 0 又は正の整数、z は 0 又は正の整数であり、y と z は同時に 0 にはならない

10

20

30

40

50

。)を添加したことを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか一に記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項 7】

前記 $C_xH_yF_z$ は、 C_4F_8 、 C_2H_4 であることを特徴とする請求項 6 記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項 8】

(a) Si-CH₃結合を有するアルキルシルセスキオキサポリマーを前記基板の上に塗布してSi-O-Si或いはその他のシリカ骨格構造にSi-CH_n (n = 1、2、3) 結合を含む塗布絶縁膜を基板の上に形成する工程と、

(b) 前記塗布絶縁膜を基板の上に形成した後にその状態で引き続き、加熱処理を行って予め多孔質絶縁膜を形成する工程と、

(c) 前記加熱処理を行った状態の多孔質絶縁膜に対して、前記基板を加熱した状態で、減圧雰囲気中、又は不活性ガス及び窒素を主に含む減圧雰囲気中で前記多孔質絶縁膜に紫外線を照射して、前記多孔質絶縁膜中のSi-CH_n結合からCH_n基を切り離すとともに、前記切り離されたCH_n基を前記多孔質絶縁膜中から排出する工程とを有することを特徴とする低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項 9】

前記 (b) の工程の基板の加熱温度は、100 乃至 450 であることを特徴とする請求項 8 記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低誘電率絶縁膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体集積回路では、配線間を伝達する信号の遅延を抑え、回路全体の処理速度を向上させるため、低誘電率を有する絶縁膜（以下、低誘電率絶縁膜と称する。）が用いられている。

【0003】

半導体ロードマップでは、デザインルールが60nmとなる世代以降に比誘電率2.5以下の層間絶縁膜が要望されているが、これまで多くの絶縁材料が検討された結果、材料単体で比誘電率が2.5以下を実現することは難しいことがわかってきた。そのため、絶縁材料としては比誘電率2.5以上のものを用いながら、形成絶縁膜中にナノメートル乃至サブナノメートルの空孔を導入して多孔質化し、膜密度を下げることにより絶縁膜全体の実効誘電率を低減するという手法が用いられるようになってきた。

【0004】

例えば、添加物を形成膜中に取り込み、その後酸化等により膜から排除して多孔質化する例が特許文献1に記載されている。

【0005】

【特許文献1】

特開2000-273176号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、絶縁膜内に空孔を導入して多孔質化すると、膜全体の機械的強度が大幅に低下し、成膜以降の工程で平坦化のために行なわれる研磨工程（CMP：chemical mechanical polishing）に耐えられないという問題が生じる。この問題を解決するため、空孔サイズを小さくするか、または空孔率を低くすれば、膜の機械的強度が上がるが、必要とされる低い比誘電率が得られない。

【0007】

本発明は、上記の従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、既存の半導体製造プロ

10

20

30

40

50

セスに適合する強い膜強度を有し、かつより低い比誘電率を有する絶縁膜を形成することができる低誘電率絶縁膜の形成方法を提供するものである。

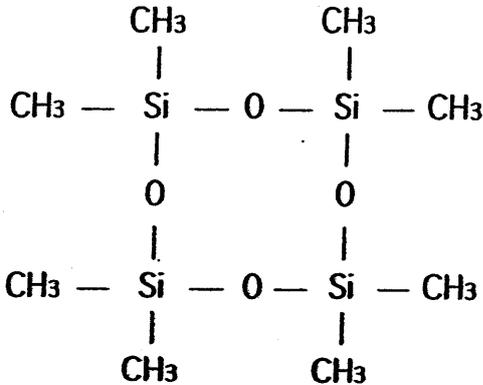
【0008】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、請求項1記載の発明は、低誘電率絶縁膜の形成方法に係り、
(a) 平行平板型プラズマ励起CVD装置を用いて、ヘキサメチルジシロキサン(HMD
SO : (CH₃)₃Si-O-Si(CH₃)₃)、
オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)

【0009】

【化4】



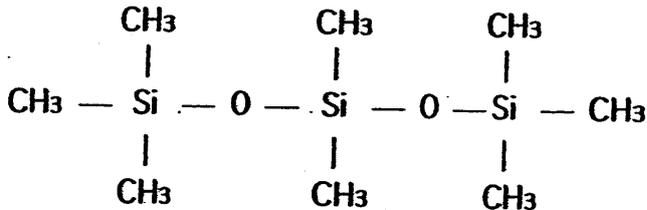
10

20

オクタメチルトリシロキサン(OMTS)

【0010】

【化5】

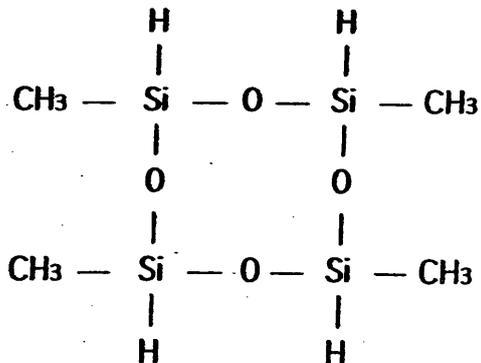


30

又は、テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)

【0011】

【化6】



40

のうち何れかであるSi-CH₃結合を有するシロキサン系の有機化合物、又は、
ジメチルジメトキシシラン(Si(CH₃)₂(OCH₃)₂)、
テトラメチルシラン(Si(CH₃)₄)、
トリメチルシラン(SiH(CH₃)₃)、
ジメチルシラン(SiH₂(CH₃)₂)、或いは、
モノメチルシラン(SiH₃(CH₃))

50

のうち何れか一であるその他の有機化合物と、酸化性ガスとからなる成膜ガスを対向電極間に導き、該対向電極間に電力を印加してプラズマを生成し、反応させてSi-O-Si或いはその他のシリカ骨格構造にSi-CH_n (n = 1、2、3) 結合を含む絶縁膜を加熱した基板上に形成する工程と、(b) 前記絶縁膜を前記基板上に形成した後にその状態で引き続き、前記基板を加熱するとともに、減圧雰囲気中、又は不活性ガス及び窒素を主に含む減圧雰囲気中で紫外線を前記絶縁膜に照射して、前記絶縁膜中のSi-CH_n 結合からCH_n 基を切り離すとともに、前記切り離されたCH_n 基を前記絶縁膜中から排出する工程とを有することを特徴とし、

請求項2記載の発明は、請求項1記載の低誘電率絶縁膜の形成方法に係り、前記(b) の工程の基板の加熱温度は、100乃至450であることを特徴とする。

10

請求項3記載の発明は、請求項1又は2の何れか一に記載の低誘電率絶縁膜の形成方法に係り、前記紫外線の波長は、120nm以上であることを特徴とし、

請求項4記載の発明は、請求項1乃至3の何れか一に記載の低誘電率絶縁膜の形成方法に係り、前記(a) の工程乃至前記(b) の工程を繰り返し行なうことを特徴とし、

請求項5記載の発明は、請求項1乃至4の何れか一に記載の低誘電率絶縁膜の形成方法に係り、前記酸化性ガスはH₂O、N₂O、CH₃OH、C₂H₅OH、H₂O₂、又はO₂のうち少なくとも何れか一であることを特徴とし、

請求項6記載の発明は、請求項1乃至5の何れか一に記載の低誘電率絶縁膜の形成方法に係り、前記成膜ガスに、シロキサン系の有機化合物及び酸化性ガスの他に、C_xH_yF_z (x は正の整数、y は0又は正の整数、z は0又は正の整数であり、y と z は同時に0にはならない。) を添加したことを特徴とし、

20

請求項7記載の発明は、請求項6記載の低誘電率絶縁膜の形成方法に係り、前記C_xH_yF_z は、C₄F₈、C₂H₄であることを特徴とし、

請求項8記載の発明は、低誘電率絶縁膜の形成方法に係り、(a) Si-CH₃ 結合を有するアルキルシルセスキオキサンポリマーを前記基板上に塗布してSi-O-Si或いはその他のシリカ骨格構造にSi-CH_n (n = 1、2、3) 結合を含む塗布絶縁膜を基板上に形成する工程と、(b) 前記塗布絶縁膜を基板上に形成した後にその状態で引き続き、加熱処理を行って予め多孔質絶縁膜を形成する工程と、(c) 前記加熱処理を行った状態の多孔質絶縁膜に対して、前記基板を加熱した状態で、減圧雰囲気中、又は不活性ガス及び窒素を主に含む減圧雰囲気中で前記多孔質絶縁膜に紫外線を照射して、前記多孔質絶縁膜中のSi-CH_n 結合からCH_n 基を切り離すとともに、前記切り離されたCH_n 基を前記多孔質絶縁膜中から排出する工程とを有することを特徴とし、

30

請求項9記載の発明は、請求項8記載の低誘電率絶縁膜の形成方法に係り、前記(b) の工程の基板の加熱温度は、100乃至450であることを特徴としている。

【0012】

以下に、上記本発明の構成に基づく作用について説明する。

【0013】

本発明によれば、まず、基板上にプラズマ励起化学気相成長法やスピン塗布法など既存の成膜方法を用いて、非多孔質或いは多孔質でも空孔サイズが数nm以下と小さい、かつ機械的強度が十分なSi-O-Siの骨格構造にSi-CH₃ 結合を含む絶縁膜を形成する。或いは、非多孔質或いは多孔質でも空孔サイズが数nm以下と小さい、かつSi-O-Si以外のSi-Oのシリカ骨格構造にSi-CH₃ 結合を含む絶縁膜であって、減圧雰囲気中での紫外線照射により機械的強度を向上させ得る絶縁膜を形成する。

40

【0014】

続いて、減圧雰囲気中、又は不活性ガス及び窒素を主に含む減圧雰囲気中での紫外線照射により絶縁膜中のSi-CH₃ 結合からCH₃ 基を切り離し、切り離されたCH₃ 基を絶縁膜中から排出させる。例えば紫外線照射時に同時に基板を加熱することで、切り離されたCH₃ 基の排出を促進させることができる。これにより、非多孔質絶縁膜の場合、膜を多孔質化させることができ、多孔質絶縁膜の場合、小さい空孔をより大きくすることができる。

【0015】

50

この場合、照射する紫外線のエネルギーをSi-CH₃結合基の結合エネルギーよりも高く、骨格構造を形成しているSi-O-Si或いはSi-O-Si以外のSi-Oの結合エネルギーよりも低くする。例えば、紫外線の波長120nm以上(エネルギー10eV以下に相当する。)とすることにより、Si-O-Si等の骨格構造に影響を与えずに、絶縁膜中のSi-CH₃結合からCH₃基を切り離すことができる。言い換えれば、本願発明においては膜強度を高めるために最初から骨格構造のしっかりした絶縁膜、或いは減圧雰囲気中での紫外線照射により骨格構造のしっかりした絶縁膜に変換される絶縁膜を形成しておくことが重要である。特に、成膜材料としてSi-CH₃結合を有するシロキサン系の有機化合物を用いた場合、膜強度は、骨格構造となるSi-O-Si結合に依存することになり、他の骨格構造と比べて好ましい。或いは、Si-CH₃結合を有するその他の有機化合物を用いた場合、減圧雰囲気中での紫外線照射により骨格構造のしっかりした絶縁膜に変換されるため、好ましい。

10

【0016】

本願発明によれば、最初からSi-O-Siという骨格構造のしっかりした絶縁膜、或いはSi-O-Si以外のシリカ骨格構造を有し、減圧雰囲気中での紫外線照射により骨格構造のしっかりした絶縁膜に変換される絶縁膜を成膜しておき、その絶縁膜に対して酸化によらずに減圧雰囲気中で紫外線照射することにより、その骨格構造に影響を与えずに有機基であるCH_n基を脱離させ、絶縁膜中から排出しているため、絶縁膜の強度を向上させるとともに、絶縁膜の低誘電率化を図ることが可能となる。

【0017】**【発明の実施の形態】**

以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

(本発明の実施の形態である低誘電率絶縁膜の形成方法に用いる紫外線処理装置の説明)
図1は、本発明の実施の形態に係る低誘電率絶縁膜の形成方法に用いられる紫外線処理装置の構成を示す側面図である。

20

【0018】

この紫外線処理装置は、図1に示すように、減圧可能なチャンバ1を備え、チャンバ1は排気配管4を通して排気装置2と接続されている。排気配管4の途中にはチャンバ1と排気装置2の間の導通/非導通を制御する開閉バルブ5が設けられている。

【0019】

チャンバ1内には基板保持台8が備えられ、基板保持台8は、基板保持台8上の基板10を加熱するヒータ9を備えている。

30

【0020】

また、チャンバ1の基板保持台8上部に紫外線透過路6を介して紫外線源3を備えている。紫外線通路6の途中には紫外線の通路を開閉制御するシャッター7を備えている。

【0021】

紫外線源3として重水素ランプ、低圧水銀ランプ、又はキセノンランプなどを用いることができる。これらのランプから発生する紫外線は単色ではなく広い範囲にわたってエネルギーが分布するため、絶縁膜の骨格構造の結合が切り離される虞がある。この場合、絶縁膜の骨格構造の結合を切り離すような高いエネルギーの紫外線をカットするフィルタを通して照射することが望ましい。なお、絶縁膜の骨格構造に影響を与えずにSi-CH_n(n=1、2、3)結合からCH_n基を脱離させ得るエネルギー範囲に合致すれば、レーザー(KrFレーザー、ArFレーザー、F₂レーザーなど)、各種エキシマランプなどを用いてもよい。

40

【0022】

なお、上記紫外線処理装置は、紫外線照射処理を単独に行なう装置であるが、プラズマ励起CVD法による成膜を行なうことができるように、成膜ガスの供給源やチャンバへの導入口を設け、チャンバ内に対向電極を設け、高周波電源を対向電極に接続するようにしてもよい。これにより、成膜と成膜後の紫外線照射処理を同一のチャンバ内で連続して行なうことができる。

【0023】

また、マルチチャンバ方式を採用しているプラズマCVD成膜装置の場合、1つのチャン

50

バを紫外線処理用にする。これにより、紫外線処理の後、基板10を大気に曝すことなく、バリア膜の形成などを行なうことが可能となり、水分の吸着等による比誘電率の上昇、耐電圧劣化などを防止することができる。

(本発明の実施の形態である低誘電率絶縁膜の形成方法の説明)

次に、この発明の実施の形態である低誘電率絶縁膜の形成方法について説明する。

【0024】

最初に、低誘電率絶縁膜を形成するための全体の工程を説明する。

【0025】

まず、Si-O-Si或いはその他のシリカ骨格構造にSi-CH_n (n = 1、2、3) 結合を含む絶縁膜を基板上に形成する。この場合、成膜方法として次の2種類がある。

【0026】

(a) 平行平板型プラズマ励起CVD装置を用いて、Si-CH₃結合を有するシロキサン系或いはその他の有機化合物を含む成膜ガスを対向電極間に導き、対向電極間に電力を印加してプラズマを生成し、反応させて基板上にSi-CH_n結合を含むCVD絶縁膜を形成する。又は

(b) スピンコートにより、Si-CH₃結合を有するシロキサン系の有機SOGを基板上に塗布し、形成された塗布膜を加熱して溶剤を蒸発させ、Si-CH_n結合を含む塗布絶縁膜を形成する。

【0027】

次いで、形成した絶縁膜に減圧雰囲気中で紫外線を照射して、絶縁膜中のSi-CH_n結合からCH_n基を切り離す。この場合、紫外線の波長を120nm以上とする。この波長は10eV以下のエネルギーに相当し、Si-O-Si等の骨格構造に影響を与えずにSi-CH_n結合からCH_n基を脱離させ得るエネルギー範囲に合致する。

【0028】

次に、絶縁膜中から切り離されたCH_n基を排出する。例えば、基板加熱温度を常温~450、好ましくは100~450とする。その結果、切り離されたCH₃基が絶縁膜中から排出される。これにより、低誘電率絶縁膜が形成される。なお、基板加熱温度の上限を450とするのは、銅やアルミニウムなどがすでに形成されている場合に、材料自体の変質や周囲の物質との反応を防止するためである。また、その下限は常温以上であればよいが、100以上とすればCH_n基の排出をより速やかに行なうことができるためである。

【0029】

これらの一連の工程において、紫外線を照射して絶縁膜中のSi-CH₃結合からCH₃基を切り離す工程と、絶縁膜中から切り離されたCH₃基を排出する工程とを一度に行なうことができる。この場合、基板を加熱した状態で、紫外線を照射する。なお、上記の一連の工程を繰り返し行ない、この実施の形態の低誘電率絶縁膜を多層に積層し、全体として膜厚の厚い低誘電率絶縁膜を形成することも可能である。

【0030】

次に、具体的な成膜材料の特に有効な構成を列挙する。

【0031】

(i) 成膜ガス

() 成膜ガスの構成

(a) 酸化性ガス / Si-CH₃結合を有するシロキサン系の有機化合物

(b) 酸化性ガス / Si-CH₃結合を有するシロキサン系の有機化合物 / C_xH_yF_z

(c) 酸化性ガス / Si-CH₃結合を有するその他の有機化合物

(d) 酸化性ガス / Si-CH₃結合を有するその他の有機化合物 / C_xH_yF_z

() Si-CH₃結合を有するシロキサン系の有機化合物、酸化性ガス及びC_xH_yF_zの具体例

(a) Si-CH₃結合を有するシロキサン系の有機化合物

ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO : (CH₃)₃Si-O-Si(CH₃)₃)

オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)

10

20

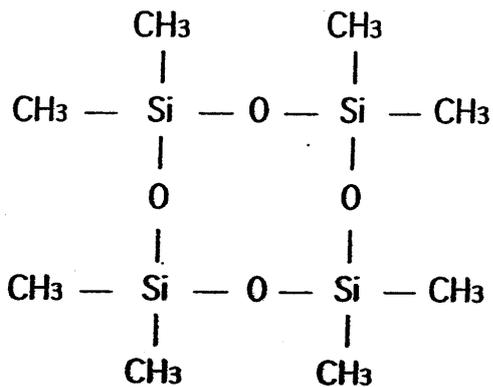
30

40

50

【 0 0 3 2 】

【 化 7 】

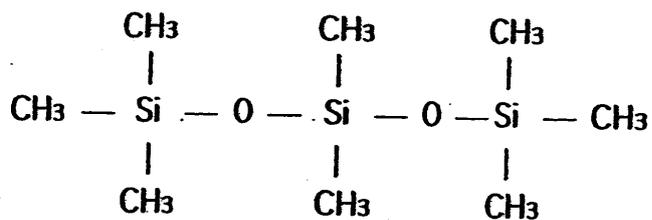


10

オクタメチルトリシロキサン (O M T S)

【 0 0 3 3 】

【 化 8 】

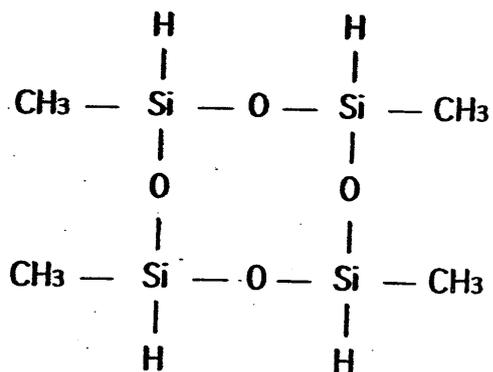


20

テトラメチルシクロテトラシロキサン (T M C T S)

【 0 0 3 4 】

【 化 9 】



30

(b) Si-CH₃結合を有するその他の有機化合物ジメチルジメトキシシラン (Si(CH₃)₂(OCH₃)₂)、テトラメチルシラン (Si(CH₃)₄)トリメチルシラン (SiH(CH₃)₃)ジメチルシラン (SiH₂(CH₃)₂)モノメチルシラン (SiH₃(CH₃))

(c) 酸化性ガス

H₂O、N₂O、CH₃OH、C₂H₅OH、H₂O₂、又はO₂

これらの酸化性ガスのうち、何れか一つ、或いはそれらを2つ以上組み合わせたものを用いることができる。

【 0 0 3 5 】

(d) C_xH_yF_z(x は正の整数、 y は 0 又は正の整数、 z は 0 又は正の整数であり、 y と z は同時に 0 にはならない。)

50

C_3F_8

C_4F_8

CHF_3

C_2H_4

(ii) 塗布溶液

() Si-CH₃結合を有するシロキサン系の有機 SOG

アルキルシルセスキオキサンポリマー (MSQ)

次に、上記低誘電率絶縁膜の形成方法により形成された低誘電率絶縁膜について、紫外線照射処理前後における膜中の空孔サイズの変化の様子、紫外線照射処理後における膜中の空孔分布の状態、紫外線照射処理前後における膜中のCH₃基の排出状態、紫外線照射処理前後における膜の機械的強度及び比誘電率の変化の様子を調査した結果について説明する。

10

【0036】

(1) 第1実施例

試料は、以下に示すプラズマCVDの成膜条件によりシリコン基板上にシリコン酸化膜を形成し、下記の紫外線処理条件により紫外線照射処理を行なった。

(成膜条件I)

(i) 成膜ガス条件

HMDSOガス流量：50 sccm

H₂Oガス流量：1000 sccm

C₄F₈ガス流量：50 sccm

ガス圧力：1.75 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PHF：300 W

低周波電力(380KHz) PLF：0 W

(iii) 基板加熱温度：375

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚：650 nm

(紫外線処理条件)

(i) 紫外線源：重水素ランプ

紫外線波長：120 ~ 400 nm

電力：30 W

(ii) 基板加熱：400

(iii) 処理時間：30分

次に、上記のようにして形成された低誘電率絶縁膜について、紫外線照射処理前後における膜中の空孔サイズの変化の様子を調査した。調査は、この出願の出願人である産業技術総合研究所が開発した陽電子消滅寿命測定法を用いて空孔サイズ分布を測定することにより行った。陽電子消滅寿命測定法とは、陽電子を試料に照射し、試料内部から発生する線をシンチレーター及び光電子増倍管により検出することにより空孔の大きさや分布を測定する方法である。

30

40

【0037】

その結果を図2に示す。図2の縦軸は線形目盛で表した相対強度を示し、横軸は空孔サイズ(nm)を示す。図2中、点線は紫外線処理前の平均空孔サイズを示し、実線は紫外線処理後の平均空孔サイズを示す。

【0038】

図2によれば、空孔サイズは広い分布を持つが、紫外線照射によって空孔サイズの分布が全体として大きい方にシフトしており、空孔サイズが大きくなっていることを示している。平均空孔サイズは、紫外線処理前で1.22 nmであったものが、紫外線処理後に1.36 nmとなった。

【0039】

50

次に、紫外線照射処理後における形成膜の膜厚方向の空孔サイズの分布について調査した。その結果を図3に示す。図3の縦軸は空孔サイズ(nm)を示し、横軸は対数目盛で表した形成膜の表面から測った深さ(nm)を示す。図3中、印を結んだ点線は紫外線照射処理前の平均空孔サイズを示し、印を結んだ実線は紫外線照射処理後の平均空孔サイズを示す。

【0040】

図3によれば、紫外線照射処理による空孔サイズの変化は形成膜の膜厚全体に及んでいることが分かる。

【0041】

次に、紫外線照射処理前後における形成膜からのメチル基(CH₃基)の排出状態をそれぞれ調査した。調査は、形成膜の赤外吸収スペクトルを測定することにより行なった。その結果を図4に示す。図4の縦軸は線形目盛で表した吸収強度(任意単位)を示し、横軸は波数(c m⁻¹)を示す。

【0042】

図4に示す結果によれば、紫外線照射により、Si-CH₃結合(波数1275 c m⁻¹)及びC-H結合(波数2950 c m⁻¹)からの信号強度が大幅に減少した。このことから、紫外線照射による空孔サイズの拡大は、空孔内のメチル基が脱離したことに起因していると推定される。一方、波数1000~1250 c m⁻¹に分布するSi-O結合のピーク形状がほとんど変化していないことから、Si-O-Si結合からなるシリカの骨格構造に大きな変化はないと考えられる。

【0043】

なお、紫外線照射をせずに単に400℃の加熱処理を同じ時間行なっただけでは、空孔サイズ分布及び赤外吸収スペクトルに全く変化が起らないことを確認している。

【0044】

次に、紫外線照射前後における形成膜の機械的強度(ヤング率と硬度)を調査した。調査は、探針を試料表面から少しずつ押し込んでいって任意の深さでヤング率等を測定することにより行なった。

【0045】

その結果を図5及び図6に示す。図5の縦軸は線形目盛で表したヤング率(GPa)を示し、横軸は線形目盛で表した表面からの深さ(nm)を示す。図6の縦軸は線形目盛で表した硬度(GPa)を示し、横軸は線形目盛で表した表面からの深さ(nm)を示す。

【0046】

その調査結果によれば、表面からの深さ30~40nmでの値をヤング率及び硬度とした場合、紫外線照射前にヤング率12.73GPa、硬度1.87GPaであったものが、紫外線照射後にヤング率23.98GPa、硬度3.01GPaになった。紫外線照射により膜の機械的強度が維持されるだけでなく、さらに向上したのは、紫外線照射によりメチル基が脱離し、未結合となったボンド同士が一部結合し合い、これにより骨格構造の強度が増したためと考えられる。

【0047】

次に、紫外線照射処理前後における膜の比誘電率を調査した。調査は、シリコン酸化膜に直流電圧を印加し、その直流電圧に周波数1MHzの信号を重畳したC-V測定法により容量を測定し、その容量値から算出した。調査結果によれば、紫外線照射前に比誘電率2.74であったものが、紫外線照射後に2.67になった。

【0048】

以上のように、紫外線照射により膜強度を維持/向上させ、かつ比誘電率を低減することができた。このように、本願発明に係る低誘電率絶縁膜の形成方法は非常に有効であるといえる。

【0049】

なお、この実施例では、メチル基の脱離した未結合ボンド同士の再結合によると推定される膜強度の向上が認められたが、このような再結合反応があまり多く起こると、場合によ

10

20

30

40

50

っては膜の収縮、高密度化を引き起し、比誘電率を逆に上げる虞がある。また、メチル基は耐湿性を向上させる働きを有しているため、すべてのメチル基を取り除くことが低誘電率絶縁膜にとってよいとは限らない。従って、再結合反応が起こる頻度や取り除くメチル基の量を調整する必要がある。この調整は、紫外線照射量（電力、照射時間など）を調整することにより行なうことができる。

【0050】

(2) 第2実施例

第2実施例では、第1実施例と異なる成膜ガスを用いてシリコン酸化膜を形成し、さらに紫外線照射時の基板加熱温度の違いによる空孔サイズ及び比誘電率に与える影響について調査した。試料は、第1実施例と同じくシリコン基板の上に低誘電率絶縁膜であるシリコン酸化膜を形成し、そのシリコン酸化膜に対して紫外線照射処理した。そのシリコン酸化膜は、プラズマCVD法により以下の成膜条件で形成された。

【0051】

(成膜条件II)

(i) 成膜ガス条件

HMDSOガス流量：50 sccm

H₂Oガス流量：1000 sccm

ガス圧力：1.75 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PHF：300 W

低周波電力(380KHz) PLF：0 W

(iii) 基板加熱温度：375

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚：650 nm

(紫外線処理条件)

(i) 紫外線源：重水素ランプ

紫外線波長：120 ~ 400 nm

電力：30 W

(ii) 基板加熱：200、400

(iii) 処理時間：20分

このシリコン酸化膜について、紫外線照射処理前後における膜中の空孔サイズ及び膜の比誘電率(k)の変化の様子を調査した。

【0052】

調査結果によれば、空孔サイズに関し、紫外線照射前に0.96 nmであったものが、紫外線照射後、基板加熱温度が200 の場合、1.02 nmとなり、400 の場合、1.17 nmになった。

【0053】

なお、比誘電率に関しては、紫外線照射前に凡そ2.58であったものが、紫外線照射後に2.42まで低減した。

【0054】

以上の調査結果より、基板加熱温度は絶縁膜の骨格構造に影響がない範囲でなるべく高くした方が大きな空孔サイズが得られ、より低い比誘電率を期待できる。

【0055】

(3) 第3実施例

第3実施例では、特に、膜中のメチル基の量の違いが空孔サイズ及び比誘電率に与える影響について調査した。そのため、試料は、第1実施例、第2実施例と異なる成膜ガスを用いて、第1実施例と同じくシリコン基板の上に低誘電率絶縁膜であるシリコン酸化膜を形成した。そのシリコン酸化膜は、プラズマCVD法により以下の成膜条件で形成された。

【0056】

(成膜条件III)

10

20

30

40

50

(i) 成膜ガス条件

H M D S O ガス流量 : 5 0 sccm

H₂O ガス流量 : 1 0 0 0 sccm

C₂H₄ ガス流量 : 5 0 sccm

ガス圧力 : 1 . 7 5 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PHF : 3 0 0 W

低周波電力(380KHz) PLF : 0 W

(iii) 基板加熱温度 : 4 0 0

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚 : 6 5 0 nm

(紫外線処理条件)

(i) 紫外線源 : 重水素ランプ

紫外線波長 : 1 2 0 ~ 4 0 0 nm

電力 : 3 0 W

(ii) 基板加熱 : 4 0 0

(iii) 処理時間 : 3 0 分

このシリコン酸化膜について、紫外線照射処理前後における膜の比誘電率 (k) の変化の様子を調査した。

【 0 0 5 7 】

調査結果によれば、比誘電率に関し、紫外線照射前に凡そ 2 . 6 6 であったものが、紫外線照射後に 2 . 4 5 まで低減した。この実施例で、比誘電率の低減割合が大きいのは、原料ガスに C₂H₄ ガスを含むので、形成膜中のメチル基の濃度が高く、そのため空孔の生成量が多くなったためだと考えられる。言い換えれば、紫外線照射処理前の状態で弱い結合基の含有量が多い絶縁膜ほど比誘電率の低減効果が大きいといえる。

【 0 0 5 8 】

(4) 第 4 実施例

第 4 実施例では、塗布法により成膜したシリコン酸化膜について調査した。試料は、Si-C H₃ 結合を有するシロキサン系の有機 S O G を用いて、塗布法により第 1 実施例と同じくシリコン基板の上に低誘電率絶縁膜であるシリコン酸化膜を形成した。そのシリコン酸化膜は以下の成膜条件で形成された。

【 0 0 5 9 】

(成膜条件 IV)

(i) 塗布条件

塗布溶液 : アルキルシルセスキオキサンポリマー (M S Q)

回転速度 : 2 0 0 0 ~ 3 0 0 0 r p m

(ii) 塗布後熱処理条件

加熱温度 : 4 0 0

(iii) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚 : 4 0 0 nm

(紫外線処理条件)

(i) 紫外線源 : 重水素ランプ

紫外線波長 : 1 2 0 ~ 4 0 0 nm

電力 : 3 0 W

(ii) 基板加熱 : 4 0 0

(iii) 処理時間 : 3 0 分

このシリコン酸化膜について、紫外線照射処理前後における空孔サイズ分布を調査した結果を図 7 に示す。図 7 の縦軸は線形目盛りで表した強度 (任意単位) を示し、横軸は空孔サイズ (nm) を示す。

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

50

図7によれば、平均空孔サイズは紫外線照射前は0.81nmであったものが、紫外線照射後に1.11nmとなった。MSQを用いた塗布法により形成した塗布シリコン酸化膜でも紫外線照射により空孔サイズが大きくなることを確認できた。その塗布シリコン酸化膜も、Si-O-Siのシリカネットワーク構造(骨格構造)の一部にメチル基が結合した構造を有し、紫外線照射により、骨格構造に影響を与えずにメチル基が脱離し、空孔サイズが大きくなったと考えられる。

【0061】

以上のように、本発明の実施の形態によれば、プラズマCVD法或いは塗布法により、最初からSi-O-Siという骨格構造のしっかりした絶縁膜であってSi-CH₃結合を含む絶縁膜を成膜しておき、その絶縁膜に対して酸化によらずに減圧雰囲気中で紫外線照射して絶縁膜中のSi-CH₃結合からCH₃基を切り離し、更に絶縁膜中から排出する。

10

【0062】

この場合、照射する紫外線のエネルギーをSi-CH₃結合基の結合エネルギーよりも高く、骨格構造を形成しているSi-O-Siの結合エネルギーよりも低くすることにより、絶縁膜の骨格構造に影響を与えずに、絶縁膜中のSi-CH₃結合からCH₃基を切り離すことができる。

【0063】

これにより、絶縁膜の強度を維持又は向上させるとともに、絶縁膜の低誘電率化を図ることが可能となる。

以上、実施の形態によりこの発明を詳細に説明したが、この発明の範囲は上記実施の形態に具体的に示した例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の上記実施の形態の変更はこの発明の範囲に含まれる。

20

【0064】

例えば、最初に成膜する絶縁膜の成膜条件を第1実施例乃至第4実施例に記載しているが、これに限られない。Si-O-Siの骨格構造にSi-CH_n(n=1、2、3)結合を含む絶縁膜を形成することが可能な成膜条件で成膜した絶縁膜であれば、この発明の適用によりこの発明の効果を得ることができる。

【0065】

また、Si-O-Si以外のSi-Oのシリカ骨格構造にSi-CH_n(n=1、2、3)結合を含む絶縁膜であって、減圧雰囲気中での紫外線照射により機械的強度の強固な膜に変換し得る絶縁膜を形成することが可能な成膜条件で成膜した絶縁膜でもよい。例えば、Si-CH₃結合を有するその他の有機化合物である、ジメチルジメトキシシラン(Si(CH₃)₂(OCH₃)₂)、テトラメチルシラン(Si(CH₃)₄)、トリメチルシラン(SiH(CH₃)₃)、ジメチルシラン(SiH₂(CH₃)₂)又はモノメチルシラン(SiH₃(CH₃))を用いることもできる。この場合、成膜直後の絶縁膜はSi-O-Si以外のSi-Oというシリカ骨格構造を有し、その膜強度はSi-O-Si程ではないが、多孔質化のための減圧雰囲気中での紫外線照射により膜の機械的強度を強固にすることができる。

30

【0066】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、最初からSi-O-Siという骨格構造のしっかりした絶縁膜であって、或いはSi-O-Si以外のシリカ骨格構造を有し、減圧雰囲気中での紫外線照射により骨格構造のしっかりした絶縁膜に変換されるような絶縁膜であって、Si-CH_n(n=1、2、3)結合を含む絶縁膜を成膜しておき、その絶縁膜に対して酸化によらずに減圧雰囲気中で紫外線照射して絶縁膜中のSi-CH_n結合からCH_n基を切り離し、更に絶縁膜中から排出する。

40

【0067】

この場合、照射する紫外線のエネルギーをSi-CH_n結合基の結合エネルギーよりも高く、骨格構造を形成しているSi-O-Si或いはその他のSi-Oの結合エネルギーよりも低くすることにより、絶縁膜の骨格構造に影響を与えずに、絶縁膜中のSi-CH_n結合からCH_n基を切り離すことができる。

【0068】

50

これにより、絶縁膜の強度を維持又は向上させるとともに、絶縁膜の低誘電率化を図ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態である低誘電率絶縁膜の形成方法に用いられる紫外線照射処理装置の構成を示す側面図である。

【図2】本発明の第1実施例である低誘電率絶縁膜の形成方法により形成されたプラズマCVD絶縁膜に関し、紫外線照射処理前後における膜中の空孔サイズの変化の様子について示すグラフである。

【図3】本発明の第1実施例である低誘電率絶縁膜の形成方法により形成されたプラズマCVD絶縁膜に関し、紫外線照射処理後における膜中の空孔分布の状態について示すグラフである。

10

【図4】本発明の第1実施例である低誘電率絶縁膜の形成方法により形成されたプラズマCVD絶縁膜に関し、紫外線照射処理前後における膜中のCH₃基の排出状態について示すグラフである。

【図5】本発明の第1実施例である低誘電率絶縁膜の形成方法により形成されたプラズマCVD絶縁膜に関し、紫外線照射処理前後における膜の機械的強度（ヤング率）について示すグラフである。

【図6】本発明の第1実施例である低誘電率絶縁膜の形成方法により形成されたプラズマCVD絶縁膜に関し、紫外線照射処理前後における膜の機械的強度（硬度）について示すグラフである。

20

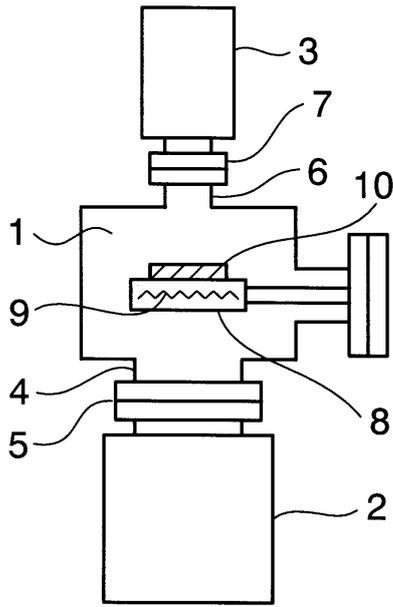
【図7】本発明の第4実施例である低誘電率絶縁膜の形成方法により形成された塗布絶縁膜に関し、紫外線照射処理前後における膜中の空孔サイズの変化の様子について示すグラフである。

【符号の説明】

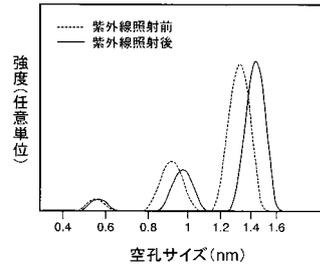
- 1 チャンバ
- 2 排気装置
- 3 紫外線源
- 4 排気配管
- 5 バルブ
- 6 紫外線通路
- 7 シャッタ
- 8 基板保持台
- 9 ヒータ
- 10 基板

30

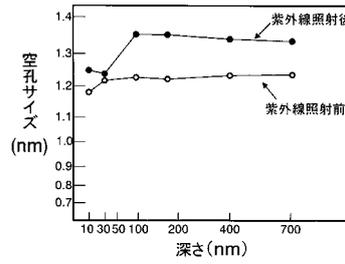
【図1】



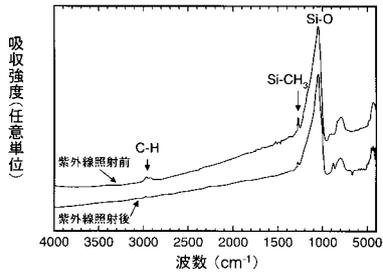
【図2】



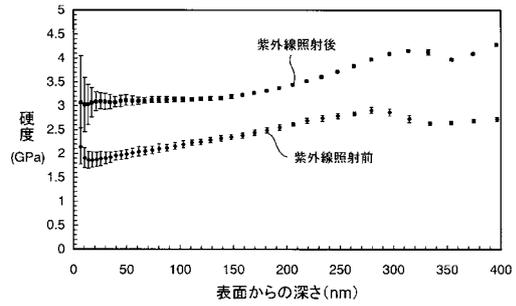
【図3】



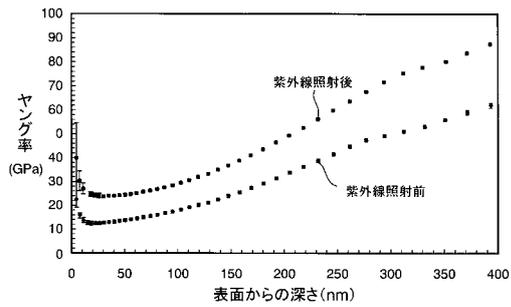
【図4】



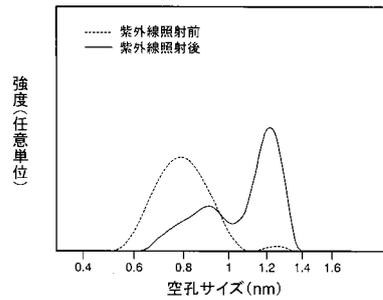
【図6】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

審査官 宮本 靖史

- (56)参考文献 特開平09 - 237785 (JP, A)
特開2002 - 093805 (JP, A)
国際公開第03 / 025993 (WO, A1)
特開2001 - 257207 (JP, A)
特開2004 - 274052 (JP, A)
特開平05 - 259156 (JP, A)
国際公開第92 / 012535 (WO, A1)
特表2005 - 503672 (JP, A)
特表2003 - 509847 (JP, A)
特開平01 - 248540 (JP, A)
特開2004 - 320005 (JP, A)
特開平08 - 236519 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H01L 21/316
C23C 16/42
H01L 21/768
H01L 23/522