

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年9月17日(17.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/136743 A1

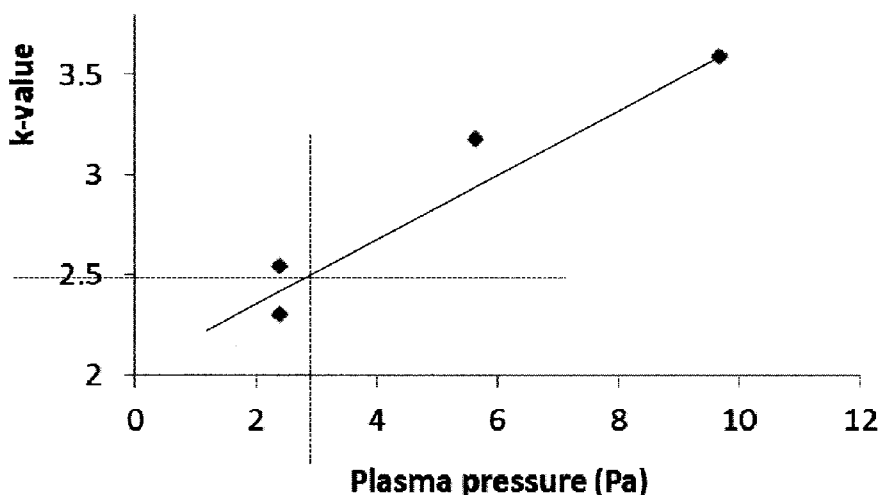
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/316 (2006.01) *C23C 16/511* (2006.01)
C23C 16/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/073656
- (22) 国際出願日: 2014年9月8日(08.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-050836 2014年3月13日(13.03.2014) JP
- (71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目3番1号 Tokyo (JP). 株式会社東北テクノアーチ(TOHOKU TECHNO ARCH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9800845 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉468 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: 菊地 良幸(KIKUCHI, Yoshiyuki); 〒9813137 宮城県仙台市泉区大沢3-2-1 東京エレクトロン株式会社内 Miyagi (JP). 寒川 誠二(SAMUKAWA, Seiji); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 金本 哲男, 外(KANEMOTO, Tetsuo et al.); 〒1620065 東京都新宿区住吉町1-20 角張ビル はづき国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: LOW-DIELECTRIC-CONSTANT FILM

(54) 発明の名称: 低誘電率膜



(57) Abstract: [Problem] To improve the stability and further reduce the dielectric constant, relative to existing low-dielectric-constant films, of a low-dielectric-constant film formed, using neutral particles, on top of a substrate. [Solution] This invention, which provides a low-dielectric-constant film characterized in that molecular-structure analysis using Fourier-transform infrared spectroscopy indicates an absorbance at a wavenumber of 855 cm^{-1} that is low relative to porous films, an absorbance at a wave number of 800 cm^{-1} that is high relative to porous films, and an absorbance at a wavenumber of 775 cm^{-1} that is low relative to porous films, yields a nonporous low-dielectric-constant film that has a strong straight-chain molecular structure.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/136743 A1



【課題】中性粒子を用いて基板上に成膜した低誘電率膜を、従来よりも安定した膜としてさらに誘電率を改善する。【解決手段】フーリエ変換型赤外分光による分子構造分析において、波数 855 cm^{-1} の吸光度が多孔質膜に比べて小さく、波数 800 cm^{-1} の吸光度が多孔質膜の吸光度に比べて大きく、波数 775 cm^{-1} の吸光度が多孔質膜の吸光度に比べて小さいことを特徴とする、低誘電率膜が提供される。分子構造が直鎖状に強固なものとなり、ノンポラス化された低誘電率膜が実現される。

明 細 書

発明の名称：低誘電率膜

技術分野

[0001] 本発明は、低誘電率膜に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスでは、層間絶縁膜内に配線が形成された所謂ダマシン構造が用いられており、近年は、半導体デバイスの高集積密度化と高速動作化に伴い、配線間容量を低減させるために、低誘電率膜（Low-k膜）の研究が行われている。

[0003] このようなLow-k膜を形成するための一手法として、前駆体ガスに中性粒子ビームを照射する技術が提案されている。この技術では、希ガスのプラズマを励起するプラズマ生成室と前駆体ガスを供給する処理室とを分離し、プラズマ生成室と処理室とを連通させるための複数の開口が形成された遮蔽部を、プラズマ生成室と処理室との間に設けている。遮蔽部は、プラズマ生成室で発生する紫外線を遮蔽し、開口を通過するイオンに電子を供与してイオンを中性化させる。この技術では、遮蔽部により中性化された粒子、即ち中性粒子が前駆体ガスに照射されることにより（いわゆる中性粒子ビームエネルギーの照射）、前駆体ガスの分子中のメトキシ基からメチルが分離される。これにより前駆体ガスから生成される分子がウェハ、例えば半導体ウェハ等の基板上で重合することで、低誘電率膜であるSiCO膜が当該基板に形成される（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-290026号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、中性粒子ビームエネルギーの分散や、中性粒子を生成する

ためのプラズマ中に、前駆体ガスが拡散してしまった場合、重合反応が不十分だったり、不純物が混入して膜質が劣化するという問題を発明者らは知見した。かかる問題があるため、安定した膜を形成するのが難しかった。

[0006] 本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、中性粒子を用いて基板上に成膜した低誘電率膜を、従来よりも安定した膜としてさらに誘電率を改善する。

課題を解決するための手段

[0007] 前記の目的を達成するため、本発明によれば、処理容器内の処理室にある基板上に成膜される低誘電率膜であって、前記処理容器内において前記処理室の上方に設けられたプラズマ生成室においてマイクロ波を用いて少なくとも希ガスのプラズマを生成し、前記プラズマ生成室と前記処理室との間に設けられており、該プラズマ生成室と該処理室とを連通させる複数の開口を有し、かつ紫外線に対する遮蔽性を有する遮蔽部を介して、前記プラズマ生成室から前記処理室に粒子を供給し、前記処理室に前駆体ガスを供給し、更に脱水反応を促進させて成膜され、前記低誘電率膜におけるフーリエ変換型赤外分光による分子構造分析において、波数 855 cm^{-1} の吸光度が多孔質膜の吸光度に比べて小さく、波数 800 cm^{-1} の吸光度が多孔質膜の吸光度に比べて大きく、波数 775 cm^{-1} の吸光度が多孔質膜の吸光度に比べて小さいことを特徴とする、低誘電率膜が提供される。

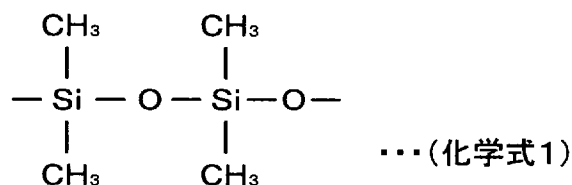
[0008] また、本発明によれば、処理容器内の処理室にある基板上に成膜される低誘電率膜であって、前記処理容器内において前記処理室の上方に設けられたプラズマ生成室においてマイクロ波を用いて少なくとも希ガスのプラズマを生成し、前記プラズマ生成室と前記処理室との間に設けられており、該プラズマ生成室と該処理室とを連通させる複数の開口を有し、かつ紫外線に対する遮蔽性を有する遮蔽部を介して、前記プラズマ生成室から前記処理室に粒子を供給し、前記処理室に前駆体ガスを供給し、更に脱水反応を促進させて成膜され、前記低誘電率膜におけるフーリエ変換型赤外分光による分子構造分析において、波数 1263 cm^{-1} の吸光度が多孔質膜の吸光度に比べて大

きく、波数 2925 cm^{-1} の吸光度が多孔質膜の吸光度に比べて大きいことを特徴とする、低誘電率膜が提供される。

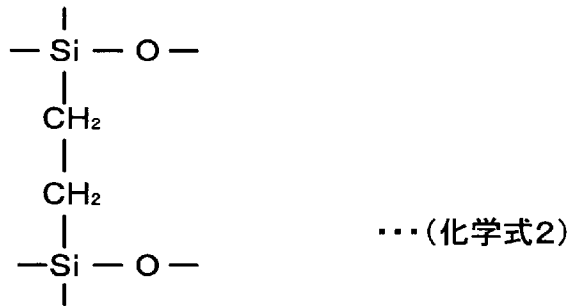
[0009] また、本発明によれば、処理容器内の処理室にある基板上に成膜される低誘電率膜であって、前記処理容器内において前記処理室の上方に設けられたプラズマ生成室においてマイクロ波を用いて少なくとも希ガスのプラズマを生成し、前記プラズマ生成室と前記処理室との間に設けられており、該プラズマ生成室と該処理室とを連通させる複数の開口を有し、かつ紫外線に対する遮蔽性を有する遮蔽部を介して、前記プラズマ生成室から前記処理室に粒子を供給し、前記処理室に前駆体ガス及び水素ガスを供給し、更に脱水反応を促進させて成膜され、前記処理室における前駆体ガスと水素ガスの比は 0.5 以上 1.5 以下であることを特徴とする、低誘電率膜が提供される。

[0010] また、本発明によれば、処理容器内の処理室にある基板上に成膜される低誘電率膜であって、前記処理容器内において前記処理室の上方に設けられたプラズマ生成室においてマイクロ波を用いて少なくとも希ガスのプラズマを生成し、前記プラズマ生成室と前記処理室との間に設けられており、該プラズマ生成室と該処理室とを連通させる複数の開口を有し、かつ紫外線に対する遮蔽性を有する遮蔽部を介して、前記プラズマ生成室から前記処理室に粒子を供給し、前記処理室に前駆体ガスを供給し、更に脱水反応を促進させて成膜され、少なくとも以下の化学式（１）～（４）に示す構造のうちいずれか１以上の構造を含むことを特徴とする、低誘電率膜が提供される。

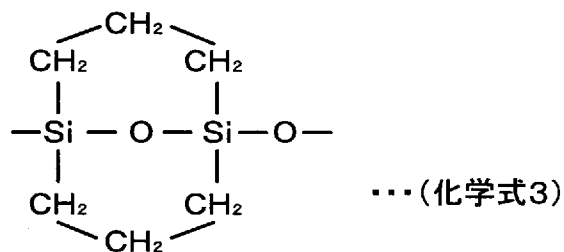
[化1]



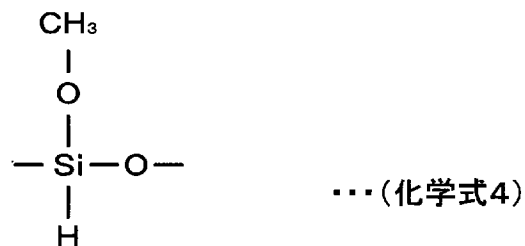
[化2]



[化3]



[化4]



[0011] 前記低誘電率膜は、SiCO膜であっても良い。また、前記SiCO膜は、比誘電率が2.2より小さくても良い。

[0012] また、別の観点からの本発明によれば、処理容器内の処理室にある基板上に低誘電率膜を成膜する成膜方法であって、前記処理容器内において前記処理室の上方に設けられたプラズマ生成室において少なくとも希ガスのプラズマを生成し、前記プラズマ生成室と前記処理室との間に設けられており、該プラズマ生成室と該処理室とを連通させる複数の開口を有し、かつ紫外線に対する遮蔽性を有する遮蔽部を介して、前記プラズマ生成室から前記処理室に粒子を供給し、前記処理室に前駆体ガス及び水素ガスを供給し、更に脱水反応を促進させ、前記処理室における前駆体ガスと水素ガスの体積比を0.

5以上1.5以下とすることを特徴とする、低誘電率膜の成膜方法が提供される。

[0013] 上記低誘電率膜の成膜方法において、前記プラズマ生成室におけるプラズマ圧力を0.1Pa以上3.0Pa以下としても良い。

[0014] 上記低誘電率膜の成膜方法において、前記遮蔽部にはバイアス電力が供給され、前記プラズマ生成室から前記処理室に供給される粒子は前記バイアス電力によって加速され、当該粒子の加速エネルギーを100V以上150V以下としても良い。

[0015] 上記低誘電率膜の成膜方法において、前記基板表面における前記粒子のエネルギーを10eV以上30eV以下としても良い。

[0016] 上記低誘電率膜の成膜方法において、前記処理室内における前駆体ガスの体積の割合を、前記処理室内のガス全体の50%未満とし、前記処理室内における水素ガスの体積の割合を、前記処理室内のガス全体の15%超としても良い。

発明の効果

[0017] 中性粒子を用いて基板上に成膜するにあたり、従来よりも安定した膜を形成して誘電率を向上させることが可能である。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施の形態にかかる成膜方法を実施するための成膜装置の構成を模式的に示した縦断面図である。

[図2]図1の成膜装置に用いられたスロット板の平面図である。

[図3]図1の成膜装置を含む成膜システムを模式的に示した一部縦断面図である。

[図4]図1の成膜装置によって低誘電率膜を形成する方法を説明するための遮蔽部の様子を模式的に示した説明図である。

[図5]図1の成膜装置によって低誘電率膜を形成したときの膜中のリニア構造を模式的に示した説明図である。

[図6]低誘電率膜に含まれ得るネットワーク構造及びケージ構造を模式的に示

した説明図である。

[図7]膜の比誘電率 k とプラズマ圧力との関係を示すグラフである。

[図8]中性粒子の加速エネルギー V_{pp} (V)と、中性粒子照射後の膜の比誘電率 k との関係を示すグラフである。

[図9]ウェハ W 表面における中性粒子エネルギー E_{sur} (eV)と、中性粒子照射後の膜の比誘電率 k との関係を示すグラフである。

[図10]鎖状 $SiCO$ 構造（基本構造A）について模式的に示した説明図である。

[図11]3次元的にメチル-メチル結合によって連結させる場合についての模式的な説明図である。

[図12]鎖状 $SiCO$ 構造の他の構造形態（構造C、D）について模式的に示した説明図である。

[図13]DMOTMDSガスと水素ガスとの比と、成膜された膜の比誘電率 k との関係を示すグラフである。

[図14]従来のPE-CVD法によって生成された多孔質膜（従来膜）についてのFTIR分析結果を示すグラフである。

[図15]ノンポーラス低誘電膜（NP膜）についてのFTIR分析結果を示すグラフである。

[図16]従来膜についてのFTIR分析結果を示すグラフである。

[図17]NP膜についてのFTIR分析結果を示すグラフである。

[図18]従来膜についてのFTIR分析結果を示すグラフである。

[図19]NP膜についてのFTIR分析結果を示すグラフである。

[図20]従来膜についてのXPS法分析結果を示すグラフである。

[図21]NP膜についてのXPS法分析結果を示すグラフである。

[図22]構造Bの詳細な構造パターンについての説明図である。

符号の説明

[0019] 10…成膜装置

12…処理容器

- 1 4 …アンテナ
- 1 6 …誘電体窓
- 1 8 …誘電体板
- 2 0 …スロット板
- 2 2 …冷却ジャケット
- 2 4 …同軸導波管
- 2 6 …マイクロ波発生器
- 2 8 …チューナ
- 3 0 …導波管
- 3 2 …モード変換器
- 3 6 …載置台
- 4 0 …遮蔽部
- 4 0 h …開口
- 4 2 …バイアス電源
- 4 4、4 6 …圧力計
- 4 8 …排気管
- 5 0 …圧力調整器
- 5 2 …減圧ポンプ
- 7 0 …成膜システム
- 8 0 …ロードロック装置
- 9 0 …アニール装置
- G 1 …ガス源（希ガス）
- H 1 …噴射口
- M 1、M 2 …マスフローコントローラ
- V 1 1、V 1 2、V 2 1、V 2 2 …バルブ
- G 2 …ガス源（前駆体ガス）
- H 2 …噴射口

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。なお、本明細書および図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

[0021] まず、成膜処理を行う成膜装置について説明する。図1は、実施の形態にかかる成膜方法を実施するための成膜装置を概略的に示す縦断面図である。図1に示す成膜装置10は、処理容器12を備えている。処理容器12は、軸線Zが延びる方向（以下、「軸線Z方向」という）に伸びた略筒形状の容器であり、その内部に空間Sを画成している。この空間Sは、プラズマ生成室S1、及び、当該プラズマ生成室S1の下方に設けられた処理室S2を含んでいる。

[0022] 処理容器12は、第1側壁12a、第2側壁12b、底部12c、及び上部12dを有している。これら処理容器12を構成する部材は、接地電位に接続されている。

[0023] 第1側壁12aは、軸線Z方向に伸びた略筒形状を有しており、その内部にプラズマ生成室S1を形成している。第1側壁12aには、ガスラインP11及びP12が設けられている。ガスラインP11は、第1側壁12aの外側から延びて、ガスラインP12に接続されている。ガスラインP12は、第1側壁12a内において軸線Z中心として、環状に設けられている。ガスラインP12には、プラズマ生成室S1にガスを噴射するための複数の噴射口H1が連通している。

[0024] ガスラインP11には、バルブV11、マスフローコントローラM1、及びバルブV12を介してガス源G1が接続されている。ガス源G1は、希ガスのガス源であり、たとえばArガスのガス源である。これらガス源G1、バルブV11、マスフローコントローラM1、バルブV12、ガスラインP11、P12、並びに噴射口H1は、第1のガス供給系を構成している。この第1のガス供給系は、ガス源G1からの希ガスの流量をマスフローコントローラM1において制御し、流量制御した希ガスをプラズマ生成室S1に供給する。

- [0025] ガスラインP 1 1 には、バルブV 3 1、マスフローコントローラM 3、及びバルブV 3 2を介してガス源G 3が並列接続されていてもよい。ガス源G 3は、水素ガス（H₂ガス）のガス源である。ガス源G 3からの水素ガスの流量は、マスフローコントローラM 3によって制御され、流量制御された水素ガスがプラズマ生成室S 1に供給される。この場合には、ガス源G 3、バルブV 3 1、マスフローコントローラM 3、及び、バルブV 3 2は、上述したガス源G 1、バルブV 1 1、マスフローコントローラM 1、バルブV 1 2、ガスラインP 1 1及びP 1 2、並びに噴射口H 1と共に、第1のガス供給系を構成する。
- [0026] 第1側壁1 2 aの上端には、環状の上部1 2 dが設けられている。上部1 2 dには、開口が設けられており、当該開口内には、アンテナ1 4が設けられている。また、アンテナ1 4の直下には、プラズマ生成室S 1を封止するように、誘電体窓1 6が設けられている。
- [0027] アンテナ1 4は、誘電体窓1 6を介して、プラズマ生成室S 1にマイクロ波を供給する。この実施の形態においては、アンテナ1 4は、ラジアルラインスロットアンテナが採用されている。このアンテナ1 4は、誘電体板1 8及びスロット板2 0を含んでいる。誘電体板1 8は、マイクロ波の波長を短縮させるものであり、略円盤形状を有している。誘電体板1 8は、例えば、石英又はアルミナから構成される。誘電体板1 8は、スロット板2 0と冷却ジャケット2 2の金属製の下面との間に挟持されている。したがってこの例では、アンテナ1 4は、誘電体板1 8、スロット板2 0、及び、冷却ジャケット2 2の下面によって構成されている。
- [0028] スロット板2 0は、複数のスロットの対が形成された略円盤状の金属板である。図2は、このスロット板2 0の一例を示す平面図である。スロット板2 0には、複数のスロット対2 0 aが形成されている。複数のスロット対2 0 aは、径方向に所定の間隔で設けられており、また、周方向に所定の間隔で配置されている。各スロット対2 0 aは、たとえば長孔やスリットによって形成された二つのスロット孔2 0 b、2 0 cを有している。スロット孔2

0 b とスロット孔 20 c は、互いに交差又は直交する方向に延びて形成、配置されている。

[0029] 成膜装置 10 は、同軸導波管 24、マイクロ波発生器 26、チューナ 28、導波管 30、及び、モード変換器 32 を備えている。マイクロ波発生器 26 は、例えば 2.45 GHz の周波数のマイクロ波を発生する。マイクロ波発生器 26 は、チューナ 28、導波管 30、及びモード変換器 32 を介して、同軸導波管 24 の上部に接続されている。同軸導波管 24 は、処理容器 12 の中心軸線である軸線 Z に沿って配置されている。同軸導波管 24 は、外側導体 24 a 及び内側導体 24 b を含んでいる。外側導体 24 a は、軸線 Z を中心に伸びた筒形状を有している。外側導体 24 a の下端は、導電性の表面を有する冷却ジャケット 22 の上部に電氣的に接続されている。内側導体 24 b は、外側導体 24 a の内側に設けられている。内側導体 24 b は、軸線 Z に沿って伸びる略円柱形状を有している。内側導体 24 b の下端は、アンテナ 14 のスロット板 20 に接続されている。

[0030] この成膜装置 10 では、マイクロ波発生器 26 により発生されたマイクロ波が、同軸導波管 24 を通って、誘電体板 18 に伝播され、スロット板 20 のスロット孔から誘電体窓 16 に与えられる。

[0031] 誘電体窓 16 は、略円盤形状を有しており、例えば、石英又はアルミナから構成されている。誘電体窓 16 は、スロット板 20 の直下に設けられている。誘電体窓 16 は、アンテナ 14 から受けたマイクロ波を透過させて、当該マイクロ波をプラズマ生成室 S1 に導入する。これにより、誘電体窓 16 の直下に電界が発生し、プラズマ生成室 S1 において希ガスのプラズマが発生する。また、プラズマ生成室 S1 に希ガスと共に水素ガスが供給されている場合には、水素ガスのプラズマも発生する。

[0032] 上述した第 1 側壁 12 a の下方には、当該第 1 側壁 12 a に連続して第 2 側壁 12 b が配置されている。第 2 側壁 12 b は、軸線 Z 方向に伸びた略円筒形状を有しており、処理室 S2 を内部に形成している。成膜装置 10 は、この処理室 S2 内に、載置台 36 を有している。載置台 36 は、その上面に

おいてたとえば半導体ウェハなどの基板を支持し得る。この例においては、載置台36は、処理容器12の底部12cから軸線Z方向に伸びた支持体38によって支持されている。この載置台36は、たとえば静電チャックなどの公知の吸着保持機構（図示せず）、及びヒータなどの公知の温度制御機構（図示せず）を備えている。

[0033] 処理室S2内には、載置台36の上方において軸線Z中心として環状に構成されたガスラインP21が設けられている。このガスラインP21には、処理室S2にガスを噴射する複数の噴射口H2が形成されている。ガスラインP21には、第2側壁12bを貫通して処理容器12の外部まで伸びるガスラインP22が接続されている。このガスラインP22には、バルブV21、マスフローコントローラM2、及びバルブV22を介してガス源G2が接続されている。ガス源G2は、前駆体ガスのガス源であり、たとえば、1, 3-ジメトキシテトラメチルジシロキサン（DMOTMDS）・ガスを供給する。これらガス源G2、バルブV21、マスフローコントローラM2、バルブV22、ガスラインP21及びガスラインP12、並びに噴射口H2は、第2のガス供給系を構成している。

[0034] 第2のガス供給系は、ガス源G2からの前駆体ガスの流量をマスフローコントローラM2において制御し、流量制御した前駆体ガスを処理室S2に供給する。なお、第2のガス供給系によって処理室S2に供給される前駆体ガスとしては、ガス分子の構造にSiOを持ち、メチル基を有するガス全般（MTMOS、Di-isopropyl-dimethoxysilane、Isobutyl-dimethyl-methoxysilaneなど）、ガス分子の構造に員環構造を有するガス全般（Dimethoxysilacyclohexane、Dimethyl-silacyclohexane、5-Silaspiro[4,4]nonaneなど）、ガス分子の構造にベンゼン環や5員環などプラズマで壊されやすい構造を有するガス全般（Dicyclopentyl-dimethoxysilaneなど）を用いることも可能である。

[0035] ガスラインP 2 2には、バルブV 4 1、マスフローコントローラM 4、及びバルブV 4 2を介してガス源G 4が接続されていてもよい。ガス源G 4は、たとえばトルエンのガス源である。ガス源G 4からのトルエンガスの流量は、マスフローコントローラM 4によって制御され、流量制御されたトルエンガスが処理室S 2に供給される。この場合には、ガス源G 4、バルブV 4 1、マスフローコントローラM 4、及び、バルブV 4 2は、上述したガス源G 2、バルブV 2 1、マスフローコントローラM 2、バルブV 2 2、ガスラインP 2 1及びP 2 2、並びに噴射口H 2と共に、第2のガス供給系を構成し得る。

[0036] 実施の形態における成膜装置1 0では、プラズマ生成室S 1と処理室S 2との間に遮蔽部4 0が設けられている。遮蔽部4 0は、略円盤状の部材であり、処理室Sを上下に区画してプラズマ生成室S 1と処理室S 2を形成する。遮蔽部4 0には、プラズマ生成室S 1と処理室S 2とを連通させる複数の開口4 0 hが形成されている。

[0037] 遮蔽部4 0は、例えば、第1側壁1 2 aによって支持される。一実施形態においては、遮蔽部4 0は、絶縁性部材6 0と絶縁性部材6 2との間に挟持されており、これら絶縁性部材6 0、6 2を介して、第1側壁1 2 aに支持されている。したがって、この実施の形態においては、遮蔽部4 0は、第1側壁1 2 aから電氣的に分離されている。この遮蔽部4 0には、バイアス電力を当該遮蔽部4 0に与えるためのバイアス電源4 2が接続されていてもよい。バイアス電源4 2は、高周波バイアス電力を発生する電源であってもよい。この実施形態においては、バイアス電源4 2は、プラズマ生成室S 1において発生したイオンを遮蔽部4 0に引き込むために、高周波バイアス電力を遮蔽部4 0に供給する。この場合に、バイアス電源4 2と遮蔽部4 0との間には、バイアス電源4 2の出力インピーダンスと負荷側、即ち遮蔽部4 0側のインピーダンスとの整合を図るための整合回路を有する整合器4 3が設けられ得る。なお、バイアス電源4 2に直流電源を用いて、直流のバイアス電力が遮蔽部4 0に与えられてもよい。

[0038] 遮蔽部40は、紫外線を透過しない材料から構成され、プラズマ生成室S1において発生した紫外線に対する遮蔽性を有している。遮蔽部40は、プラズマ生成室S1において発生したイオンが、開口40hを形成する孔の内側面によって反射されつつ当該開口40hを通過するときに、当該イオンに電子を供与する。これにより、遮蔽部40は、イオンを中性化し、中性化されたイオン、即ち中性粒子を処理室S2に放出する。実施の形態においては、遮蔽部40は、グラファイトから構成されている。もちろんこれに限らず、遮蔽部40は、アルミニウム製の部材や、表面がアルマイト処理されたり、あるいは表面にイットリア膜が形成されたアルミニウム製の部材で構成されてもよい。

[0039] 遮蔽部40にバイアス電力が与えられる場合には、プラズマ生成室S1において発生したイオンは、遮蔽部40に向けて加速される。その結果、遮蔽部40を通過する粒子の速度が高められる。

[0040] 本実施の形態においては、遮蔽部40は、たとえば10mmの厚さ、40cmの直径を有している。遮蔽部40の直径は、プラズマ生成室S1に接する面の直径で定義される。また、この実施の形態においては、遮蔽部40の開口40hは、1mmの直径を有する。また、この実施の形態においては、遮蔽部40の開口率は、10%である。遮蔽部40の開口率は、プラズマ生成室S1に接する面の面積に対して開口40hが占める面積の割合で、定義される。なお、開口率は、5%~10%の範囲であってもよい。

[0041] 上記したように、成膜装置10は、40cm以上の直径を有する遮蔽部40を備えることにより、8インチ以上のウェハWに膜を形成する可能である。このように大きな直径を有する遮蔽部40は、大きなコンダクタンスを有する。具体的には、遮蔽部40のコンダクタンスCは、

$$C = 1 / 4 \times v \times A \quad \cdots (1)$$

で定義される。式(1)において、vは、分子の平均速度であり、Aは、

$$A = \pi \times 1 / 4 \times D^2 \times B \quad \cdots (2)$$

で定義される。式(2)において、Dは、遮蔽部40の直径であり、Bは、

開口率である。式（１）及び式（２）から明らかなように、大口径の直径のウェハWに成膜を行うために、遮蔽部40の直径を大きくすると、遮蔽部40のコンダクタンスは、半径の2乗の影響を受けて大きくなる。したがって、成膜装置10では、処理室S2に供給された前駆体ガスが遮蔽部40を介してプラズマ生成室S1に拡散することを抑制する対策が必要となる。

[0042] このため、成膜装置10では、たとえばプラズマ生成室S1の圧力が処理室S2の圧力の4倍以上に、即ち、圧力比が4以上に設定され、且つ、拡散度が0.01以下に設定される。ここで、拡散度とは、処理室S2に供給される前駆体ガスの流量が1 s c c m増加したときのプラズマ生成室S1の圧力のパスカル単位での増加量として定義される。この拡散度は、プラズマ生成室S1に希ガスを供給し、処理室S2に供給する前駆体ガスの流量を増加させ、前駆体ガスの流量とプラズマ生成室の圧力上昇量との関係をグラフに表わし、当該グラフの傾きから求めることができる。拡散度は、圧力比に部分的に依存するが、遮蔽部40のコンダクタンス、希ガスの流量、前駆体ガスの流量等にも依存する。

[0043] 本実施の形態においては、成膜装置10は、プラズマ生成室S1の圧力を測定する圧力計44、及び、処理室S2の圧力を測定する圧力計46を備えている。また、この成膜装置10では、底部12cにおいて処理室S2に接続された排気管48に、圧力調整器50及び減圧ポンプ52が接続されている。これら圧力調整器50及び減圧ポンプ52は、排気装置を構成している。かかる成膜装置10では、圧力計44及び46によって計測された圧力に基づいて、希ガスの流量をマスフローコントローラM1で調整し、前駆体ガスの流量をマスフローコントローラM2で調整し、さらに、圧力調整器50で排気量を調整することができる。これにより、成膜装置10は、上記の圧力比及び拡散度を設定し得る。

[0044] 図1に示すように、本実施の形態においては、成膜装置10は、制御部C n tを有している。制御部C n tは、たとえばプログラム可能なコンピュータ装置といった制御器で構成できる。制御部C n tは、レシピに基づくプロ

グラムに従って成膜装置 10 の各部を制御可能である。例えば、制御部 C n t は、バルブ V 1 1 , V 1 2 に制御信号を送って、希ガスの供給及び供給停止を制御することができ、マスフローコントローラ M 1 に制御信号を送出して、希ガスの流量を制御することができる。また、制御部 C n t は、バルブ V 3 1 , V 3 2 に制御信号を送って、水素ガスの供給及び供給停止を制御することができ、マスフローコントローラ M 3 に制御信号を送って、水素ガスの流量を制御することができる。

[0045] さらに制御部 C n t は、バルブ V 2 1 , V 2 2 に制御信号を送って、前駆体ガスの供給及び供給停止を制御することができ、マスフローコントローラ M 2 に制御信号を送って、前駆体ガスの流量を制御することができる。また、制御部 C n t は、バルブ V 4 1 , V 4 2 に制御信号を送って、トルエンガスの供給及び供給停止を制御することができ、マスフローコントローラ M 4 に制御信号を送って、トルエンガスの流量を制御することができる。さらに、制御部 C n t は、圧力調整器 5 0 に制御信号を送って、排気量を制御することができる。さらに、制御部 C n t は、マイクロ波発生器 2 6 に制御信号を送って、マイクロ波のパワーを制御し、バイアス電源 4 2 に制御信号を送って、遮蔽部 4 0 へのバイアス電力の供給及び供給停止、さらには、バイアス電力（例えば、R F 電力）のパワーを制御することが可能である。

[0046] 次に前記した成膜装置 10 を有する成膜システムについて説明する。図 3 はこの成膜システム 7 0 の構成を模式的に示しており、この成膜システム 7 0 は、前記した成膜装置 10 と、ロードロック装置 8 0 と、加熱処理装置としてのアニール装置 9 0 を有している。成膜装置 10 とロードロック装置 8 0 とは、ゲートバルブ 8 1 を介して接続され、ロードロック装置 8 0 とアニール装置 9 0 とは、ゲートバルブ 8 1 を介して接続されている。

[0047] ロードロック装置 8 0 は、時にロードロック室とよばれ、公知のものを使用できる。すなわちたとえばロードロック装置 8 0 は、気密に構成された容器内に、基板を載置する載置台、載置台上の基板を、ゲートバルブ 8 1 を介して成膜装置 10 、ゲートバルブ 8 2 を介してアニール装置 9 0 に対して搬

入出する搬送機構を有している。またロードロック装置 80 の容器内は、成膜装置 10 の処理容器 12 と同じ減圧度に減圧自在であり、またアニール装置 90 と同じ減圧度や不活性ガス雰囲気調整可能である。そのため、ロードロック装置 80 には、容器内を減圧するための排気ポンプなどの減圧装置や、容器内に不活性ガスを供給する供給管が接続されている。

[0048] アニール装置 90 は、容器 91 内に、基板を載置する載置台 92 を有している。載置台 92 内には、載置台 92 上に載置された基板を、所定温度に加熱してアニール処理するためのヒータ 93 が設けられている。容器 91 には、容器 91 内を所定の不活性ガス雰囲気にするための不活性ガス供給源 94 が接続され、容器 91 内を排気するための排気ポンプなどの排気装置 95 が容器 91 の底部に接続されている。これによって、容器 91 内を例えば、所定の濃度、圧力の不活性ガス雰囲気とすることができる。

[0049] 実施の形態にかかる成膜処理を実施するための成膜システム 70 は以上の構成を有しており、成膜装置 10 において所定の低誘電率膜が成膜されたウェハ W は、ロードロック装置 80 を経て、アニール装置 90 において低誘電率膜に対してアニール処理される。以下、各装置におけるプロセスを詳述する。

[0050] まず、成膜装置 10 を用いた低誘電率膜の成膜の原理について説明する。成膜装置 10 においては、遮蔽部 40 の上方のプラズマ生成室 S1 に希ガスが供給され、当該プラズマ生成室 S1 にマイクロ波が供給される。これにより、図 4 に示すように、プラズマ生成室 S1 において希ガスのプラズマ PL が生成される。図 4 においては、希ガスであるアルゴンガスのプラズマ PL が示されている。このプラズマ PL 中では、アルゴンイオン、電子、及び紫外線の光子が発生する。図中、アルゴンイオンは、円で囲まれた「Ar⁺」で、電子は、円で囲まれた「e」で、光子は、円で囲まれた「P」で示されている。

[0051] ここで、プラズマ生成室 S1 には、希ガスと共に必要に応じて水素ガスが供給されても良い。その場合、プラズマ生成室 S1 においては、希ガスの P

ラズマPLに加え、水素ガスのプラズマも生成される。この水素ガスのプラズマが生成され、遮蔽部40を通過した水素（例えば、水素ラジカル）が前駆体ガスであるDMOTMDSガスに照射されると、後述する脱水反応が生じ、成膜におけるシラノールカップリング重合が促進される。

[0052] 同時に、処理室S2には前駆体ガスが供給される。このとき、処理室S2からプラズマ生成室S1への前駆体ガスの拡散が低減されるように、たとえば圧力比が4以上に設定され、かつ、拡散度が0.01以下に設定される。したがって、かかる方法では、プラズマ生成室S1への前駆体ガスの拡散量が低減され、前駆体ガスが過剰に解離する現象を抑制することが可能となる。

[0053] また処理室S2においては、前駆体ガスであるDMOTMDSガスに、アルゴンの中性粒子が照射される。上述したように、実施の形態では、ラジアルラインスロットアンテナから供給されるマイクロ波により、プラズマ生成室S1において、希ガスのプラズマが励起される。マイクロ波は、誘導結合型のプラズマ源と異なり、低圧領域から高圧領域に及ぶ広い圧力帯においても高密度かつ低温のプラズマを生成することができる。したがって、遮蔽部40を通過する粒子は、前駆体ガスの過剰な解離を抑制することが可能なエネルギーを有するものとなる。

[0054] 図5に示すように、かかる中性粒子が、前駆体ガスであるDMOTMDSガスに照射されると、メトキシ基のO-CH₃結合が切断されて、DMOTMDSから酸素に結合しているメチル基が離脱する。これにより前駆体ガスから生成された分子がウェハW上で重合することで、図6に示すリニア構造を有する膜がウェハW上に形成される。図6に示すリニア構造では、Si原子に対してメチル基が対称的に結合している。したがって、当該リニア構造は、高い分子対称性を有する。また、かかる構造の結果、配向分極がキャンセルされるので、図6に示す構造は低い比誘電率kを有するものとなる。なお、かかる構造における具体的な膜の比誘電率kは、例えば2.6以下の値となる。さらに、図6に示す構造が積み重ねられることによって膜が形成され

るので、密度の高い膜が得られる。

[0055] このように、処理室S2において前駆体ガスであるDMOTMDSガスに、アルゴンの中性粒子が照射され、低い比誘電率 k を有するような膜構造がウェハW上に形成されるためには、このアルゴン中性粒子を効率的に照射するための好適条件を定める必要がある。具体的には、プラズマ生成室S1において高密度且つ低エネルギーのアルゴンイオンを生成させ、必要なエネルギーでもって照射させるための条件が重要となる。そこで本発明者らは、プラズマ生成室S1にて発生させるプラズマの圧力と、中性粒子を加速させるために遮蔽部40にかかるバイアス電力やウェハW上において実際に使用されるエネルギーに関して鋭意検討を行った。以下、本検討について説明する。

[0056] 先ず、プラズマ生成室S1におけるプラズマの好適な圧力を定めるために、中性粒子照射後の膜の比誘電率 k とプラズマ生成室S1でのプラズマ圧力の関係をグラフに示す。図7は膜の比誘電率 k (k -value)とプラズマ圧力との関係を示すグラフである。図7に示すように、プラズマ圧力が低くなると膜の比誘電率 k が低くなっていることが分かる。例えば、プラズマ圧力を約3Pa以下とすると、膜の比誘電率 k は約2.5以下の値となることから、膜の比誘電率を約2.5以下とする場合には、プラズマ圧力を約3Pa以下とする条件が好ましい。

一方、プラズマ圧力に関しては、成膜装置10の装置限界によりその下限値が定まることが知られており、下限値は例えば0.1Paである。

[0057] 次に、遮蔽部40に与えるバイアス電力及びそのバイアス電力に基づくウェハW上での中性粒子エネルギーと、中性粒子照射後の膜の比誘電率 k の関係について説明する。図8は、中性粒子の加速エネルギーVpp (V) (以下、Vppとも記載)と、中性粒子照射後の膜の比誘電率 k (k -value)との関係を示すグラフである。図8に示すように、Vppと、中性粒子照射後の膜の比誘電率 k には相関関係があり、所定範囲の値よりVppが低い場合と高い場合には比誘電率 k が大きな値となっていることが分かる。

これは、 V_{pp} が低すぎると中性粒子が十分に加速せず、上述したリニア構造を構成するための反応が十分に起こらず、また、 V_{pp} が高すぎるとエネルギーが大きすぎるにより分子の分解（切断）が過剰となりリニア構造が構成されにくくなるからである。

図8によれば、例えば中性粒子照射後の膜の比誘電率 k を約2.4以下とする場合には、 V_{pp} を100V以上150V以下とすることが好ましい。

[0058] また、中性粒子の加速エネルギー（ V_{pp} ）は、処理室S2内において中性粒子同士が衝突するといったことから減衰することが分かっており、更に、ウェハW表面においてエネルギー分配が生じることから、リニア構造を構成するためのウェハW表面における必要なエネルギーは V_{pp} よりも小さい値となる。そこで、ウェハW表面における中性粒子エネルギーと、中性粒子照射後の膜の比誘電率 k との関係についても検証を行った。図9は、ウェハW表面における中性粒子エネルギー E_{sur} （eV）（以下、 E_{sur} とも記載）と、中性粒子照射後の膜の比誘電率 k （ $k-value$ ）との関係を示すグラフである。図9に示すように、 E_{sur} と、中性粒子照射後の膜の比誘電率 k には相関関係があり、所定範囲の値より V_{pp} が低い場合と高い場合には比誘電率 k が大きな値となっていることが分かる。

これは、上記 V_{pp} の場合と同様、低すぎると中性粒子が十分に加速せず、上述したリニア構造を構成するための反応が十分に起こらず、また、高すぎるとエネルギーが大きすぎるにより分子の分解（切断）が過剰となりリニア構造が構成されにくくなるからである。

図9によれば、例えば中性粒子照射後の膜の比誘電率 k を約2.4以下とする場合には、 E_{sur} を10eV以上30eV以下とすることが好ましい。

[0059] 本実施の形態では、上記したように、成膜装置10によって成膜された後、アニール装置90によってさらにアニール処理がされるので、成膜装置10によって形成された膜の強度を向上させ、より安定なものとする事が可能である。アニール処理の温度は、150℃以上、好ましくは350℃以上

がよい。またアニール処理の際の加熱源は、前記したヒータの他に、UVキュア、RTA (R a b i t T h e r m a l A n n e a l) を用いることができる。スパイクアニールであってもよい。また、ロードロック装置80内でアニール処理を行ってもよい。この場合は、RTAが好適である。また成膜装置10自体にヒータ等の加熱源を設け、成膜装置10内で実施してもよい。またアニール処理の際の雰囲気は、大気圧中でも構わないが、アニール処理中は、前記した成分の脱ガスが発生するので、好ましくは減圧雰囲気中がよい。またその他、低酸素雰囲気、不活性ガス雰囲気中でアニール処理を行ってもよい。

[0060] ここで、図6に示すように、リニア構造を有する膜をウェハW上に成膜した場合に、かかる構造の膜ではSi-O-Si構造の連鎖が直鎖状に形成される。ここで、本発明者らは、このSi-O-Si構造の連鎖は結合長が長いために折れ曲がりやすく、対称構造を保ったまま直線構造を保つのが困難な場合があることを知見し、更なる成膜構造の改善の余地について検討を行った。なお、Si-O-Si構造の連鎖が直線構造を保てない場合には、上述した分子対称性を維持することが難しくなり、当該成膜構造において低い比誘電率 k を維持することが難しくなる恐れがある。理想的には、図10に示す鎖状SiCO構造（以下、基本構造Aあるいは構造Aとも呼称する）を安定した直鎖状にポリマー化することで低い比誘電率 k を有する膜が成膜される。

[0061] 本発明者らの検討によれば、基本構造Aを直線構造として維持するためには、複数の基本構造Aを有するポリマー同士がメチル基で連結することが望ましいことが分かった。また、より好ましくは、連結することで長い直鎖状のポリマー化が実現されることが必要となる。そこで本発明者らは、直鎖状のSiCO構造が複数配列された状態において、それら複数のSiCO構造を、図11に示すように3次的にメチル-メチル結合によって連結させ、直鎖連結による網の目構造（いわゆるラダー構造）をつくることで直線構造を強固に維持し、安定化させることが可能であるとの知見を得た。

[0062] 具体的な方法としては、図11(b)に示すように、メチル-メチル結合において脱水反応を促進させ、メチル基をクロスリンクあるいはブリッジ状にさせて複数配列された基本構造Aを CH_2-CH_2 によって連結する連結方法が好適である。なお、基本構造Aが複数配列された状態において脱水反応を促進させた場合の構造として、図11(b)に示す構造は一例であり、他の構造形態も考えられる。図12(a)、(b)は、脱水反応を促進させた場合にとり得る他の構造形態を例示した説明図である。なお、以下では説明の簡略化のため、図11(b)に示す構造を「構造B」、図12(a)、(b)に示す構造を「構造C」、「構造D」とも記載する。但し、膜中において必ずしもこれら構造が全て存在している必要はなく、脱水反応の進捗に応じてこれら構造の割合範囲は適宜変動する。

[0063] 図5を参照して上述したように、プラズマPL中にアルゴンイオンを発生させた場合には、中性化されたアルゴンイオンが中性粒子として前駆体ガスに照射される。中性粒子が前駆体ガスであるDMOTMDSガスに照射されると、メトキシ基の $\text{O}-\text{CH}_3$ 結合が切断されて、DMOTMDSから酸素に結合しているメチル基が離脱する。ここで、処理室S2内に対して更に水素ガスを供給した場合、前駆体ガスであるDMOTMDSガスにおいて脱水反応が促進される。即ち、遮蔽部40を通過した水素（例えば、水素ラジカル）がDMOTMDSに照射されると、シラノールカップリング重合が促進され、脱水反応が起こる。

[0064] このような脱水反応の促進に好適な条件としては、処理室S2内に供給するDMOTMDS材料ガスの割合や、水素ガスの割合等を所定条件とすることが考えられる。本発明者らは、処理室S2内におけるアルゴンガス、水素ガス、DMOTMDSガスの混合比による膜の比誘電率 k への影響について鋭意検討を行い、DMOTMDSガスと水素ガスとの比と比誘電率 k に相関関係があることを知見した。そこで、ここでは本知見についてグラフを参照して説明する。

[0065] 図13はDMOTMDSガスと水素ガスとの比（ DMO/H_2 R a t i

o) と、成膜された膜の比誘電率 k (k - value) との関係を示すグラフである。図 13 に示すように、水素ガスが DMOTMDS ガスに対して少なすぎるあるいは多すぎる場合には成膜される膜の比誘電率 k が大きな値になってしまう。これは、水素ガスが DMOTMDS ガスに対して多すぎると過剰解離となり上記リニア構造が構成されにくく、水素ガスが DMOTMDS ガスに対して少なすぎると脱水反応が十分に促進されず重合不足となった結果、やはりリニア構造が構成されにくくなるからである。

図 13 によれば、例えば中性粒子照射後の膜の比誘電率 k を約 2.2 以下とする場合には、DMOTMDS ガスと水素ガスとの体積比を 0.5 以上 1.5 以下とすることが好ましい。

なお、処理室 S2 内におけるアルゴンガスの量は膜の比誘電率 k に寄与しないと考えられるが、プラズマ接続安定性の観点から例えばガス総量の 5% 以上は必要であると考えられる。

[0066] また、処理室 S2 内に供給する DMOTMDS 材料ガスの割合を上げることで成膜レートが向上することは明らかであるものの、ガス総量に対して DMOTMDS ガス 50% 以上且つ水素ガス 15% 以下とした場合には、気相重合が進み処理室 S2 内においてパーティクルと呼ばれる不純物（ゴミ）が多量に発生し、安定した成膜が行われない恐れがある。

[0067] 上述した好適な条件に基づいて脱水反応を促進させた場合には、SiCO 構造において、上記基本構造 A に加え、構造 B、C、D が構成され、直鎖連結による網の目構造ができることにより直線構造が折れ曲がることなく安定化し低い比誘電率 k が実現される。具体的な膜の比誘電率 k は、例えば 2.2 以下の値となる。また、膜強度を向上させることもできる。なお、ここで膜の比誘電率 k が 2.2 以下の値であるとは、ウェハ面内で低誘電率を示す領域の 5 mm 刻みに 6 点から 10 点の比誘電率を測定したとき、誤差範囲を含んだ比誘電率の値が $k = 2.2 \pm 0.05$ 程度となることをいう。

[0068] また、成膜される SiCO 膜の比誘電率 k は、膜中の C/Si 比の範囲、O/Si 比の範囲によって定まり、例えば SiCO 膜の比誘電率 k を 2.2

以下とする条件はC/Si比が2.2～1.9、O/Si比が1.5～1.4である。これら膜中のC/Si比の範囲及びO/Si比の範囲から、比誘電率 k が2.2以下であるSiCO膜における各構造A～Dの割合が計算によって推定される。以下ではその計算方法について説明する。

[0069] 先ず、前提として低誘電率膜としてのSiCO膜において、図10及び図12に示す基本構造A、構造C、構造Dが基幹構造（骨格構造）であり、図11（b）に示す構造Bは構造A、C、Dをクロスリンク（あるいはブリッジ状）にさせた場合に脱水反応によって形成される副次的な構造である。この点から、構造A、C、Dを足したものを100%として規定し、それら構造A、C、Dを合計した際のC/Si比及びO/Si比がそれぞれ上記2.2～1.9、1.5～1.4の範囲内となるような各構造の割合の範囲を計算によって求める。その結果、構造A：0～30%、構造C：34～60%、構造D：36～48%との割合の範囲が導き出される。

[0070] 次いで、各構造A、C、Dをクロスリンクさせる構造である構造Bが膜中にどの程度構成されているかを計算する。ここで、SiCO膜の成膜において脱水反応によって各構造A、C、Dをクロスリンクさせた場合にH/C比＝2となるように当該脱水反応は起こるものと定義した。この時、構造A、C、Dが上記計算によって導き出された各構造の割合範囲内で一義的に定まる場合に、クロスリンクによって減少する水素原子（H）の数も一義的に定まる。このクロスリンクによって減少する水素原子の数の半数の数がメチル基としてクロスリンクしている数であるため、SiCO膜全体におけるメチル基のクロスリンク割合が導き出される。

[0071] 簡潔に言うと、クロスリンクさせたSiCO膜中の構造Bの割合は、構造A、C、Dが有するメチル基全体のうち、2つのメチル基がメチル－メチル結合した場合の「CH₂－CH₂ペア」が構成される割合を示しており、その割合の範囲は、構造A、C、Dの割合が定まれた一義的に定まるものである。そして、上記計算によって導き出された構造A、C、Dの割合の範囲から、計算によって構造Bの割合は18～48%である。

[0072] 以上説明したように、基本構造A、構造B、C、Dを有する膜は、従来に比べ低い比誘電率 k （例えば2.2以下）が安定して実現される。この点、従来のPE-CVD法によって生成される多孔質膜では、その製造方法に起因して前駆体ガスが過剰に解離される結果、いわゆるケージ構造が主体となる膜が形成されている。即ち、従来は、酸化シリコンを主体とした膜を多孔質（いわゆるポーラス状）の膜とすることにより、低誘電率化を図っている。これに対して、成膜装置10によって低誘電率膜を形成する方法では、膜の低誘電率化と共に膜の高密度化を実現することが可能である。また、複数配列されたSiCO構造を3次的にメチル-メチル結合によって連結させ、直鎖連結による網の目構造（いわゆるラダー構造）としたことで、高い分子対称性を有することに加え、多孔質ではない、いわゆるノンポーラス化された強度の高い低誘電膜を実現することができる。

[0073] 次に、本実施の形態にかかるノンポーラス化された低誘電膜の分子構造を調べるため、FTIR（フーリエ変換型赤外分光）によって分析を行い、従来のPE-CVD法によって生成される多孔質膜と比較した。図14は、従来のPE-CVD法によって生成された多孔質膜（以下、従来膜）についてのFTIR分析結果を示すグラフであり、図15は本実施の形態にかかるノンポーラス低誘電膜（以下NP膜）についてのFTIR分析結果を示すグラフである。なお、図14、15の縦軸は吸光度、横軸は波数を示し、横軸の単位はカイザー（ $\text{kayser} : \text{cm}^{-1}$ ）であり、波数650～950の範囲について示している。

[0074] ここで、従来膜として実用されているものとしては、例えば中心ポア径12Åが95%、中心ポア径44Åが5%程度含まれているSiCO膜が挙げられ、一般的にこのような膜はポーラスSiCO膜と呼称される。なお、多孔質膜におけるポア分布は、例えば小角X線散乱法を用いて測定される。

[0075] 図14と図15を比較した場合に、従来膜の分析結果とNP膜の分析結果との主な相違点としては、以下の1)～4)の点が挙げられる。

1) 波数890 cm^{-1} の吸光度の上昇（H-SiCO₃の上昇）

2) 波数 855 cm^{-1} の吸光度の減少 (S i -メチル基 $\times 3$ の減少)

3) 波数 800 cm^{-1} の吸光度の上昇 (S i -メチル基 $\times 2$ の上昇)

4) 波数 775 cm^{-1} の吸光度の減少 (S i -メチル基の減少)

[0076] 上記1)の結果から、NP膜は従来膜に比べメチル基が抜けることで重合が進み、S i -O結合において膜強度が上昇していることが推定される。即ち、図12(b)に示す構造Dが構成されていることを示唆している。また、上記2)～4)の結果からは、S i -メチル基 $\times 2$ の構造がポリマー化し、その他構造が減少していることが推定される。即ち、図10に示す基本構造Aがポリマー化し、長い直線構造として維持されていることを示唆している。更には、上記4)からメチル基による構造の終端が減少していることが推定され、このことから長い直線構造のポリマー化が実現されていることが分かる。

[0077] また、図16、18は従来膜についてのFTIR分析結果を示すグラフであり、図17、19はNP膜についてのFTIR分析結果を示すグラフである。なお、ここでの分析範囲は波数 $1250\sim 1300$ ならびに $2800\sim 3100$ である。

[0078] 図16と図17を比較した場合に、従来膜の分析結果とNP膜の分析結果との主な相違点としては、以下の5)の点が挙げられる。

5) 波数 1263 cm^{-1} の吸光度の上昇 (S i -CH₂-CH₂-構造の上昇)

また、図18と図19を比較した場合に、以下の6)の相違点が挙げられる。

6) 波数 2925 cm^{-1} の吸光度の上昇 (-CH₂-CH₂-構造の上昇)

[0079] 上記5)の結果から、メチル基の連結において脱水反応が促進され、メチル連結構造が構成されていることが推定される。同様に、上記6)の結果からもメチル連結構造が構成されていることが推定される。即ち、図11(b)、図12(a)に示す構造B、Cが構成されていることを示唆している。

[0080] 次に、従来膜とNP膜の組成をXPS(X線光電子分光)法によって分析

し、比較を行った。図20は従来膜についてのXPS法分析結果を示すグラフであり、図21はNP膜についてのXPS法分析結果を示すグラフである。なお、図20ならびに図21に示す分析結果において、各ピークの示す組成は以下の通りである。

98.7 eV : SiC

100.4 eV : SiO-C₃

101.5 eV : SiO₂-C₂

102.6 eV : SiO₃-C

103.6 eV : SiO₄

[0081] 図20と図21を比較すると、従来膜は102.5 eV近傍のピークがメインとして検出されている（図20）のに対し、NP膜は101.8 eV近傍のピークがメインとして検出されている（図21）。このことから、NP膜の組成は、従来膜に比べSiO₂-C₂が多く組成されており、図10に示す基本構造Aが組成の主体となっていることが推定される。

[0082] また、XPS法による分析の結果、従来膜（Aurora）とNP膜（NP-SiCO）におけるC/Si比、O/Si比、H/C比は以下の表1に示す通りであった。

[表1]

	C/Si	O/Si	H/C
Aurora	0.64	1.61	3.04
NP-SiCO	2.23	1.46	2.05

表1に示すように、C/Si比、O/Si比が基本構造Aに近い比率となっており、このことからNP膜の組成の主体が基本構造Aに示す組成となっていることが推定される。また、H/C比が約2となっていることから、構造B、Cに示すようなCH₂による連結が示唆されている。

[0083] 以上、本発明の実施の形態の一例を説明したが、本発明は図示の形態に限定されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それ

らについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

[0084] 例えば、上記実施の形態において、NP膜に含まれる構造の1つとして構造Bを図11(b)に図示して挙げているが、この構造Bの詳細な構造は更に例えば4種類の構造に分けて識別できることが推定されている。図22(a)～(d)には、構造Bの詳細なパターンとしてB1～B4を例示している。

[0085] また、前記した成膜装置10において、遮蔽部40に対してバイアス電力が供給される旨説明したが、このバイアス電力は、高周波バイアス電力であってもよく、直流のバイアス電力であってもよい。この方法によれば、低誘電率膜の比誘電率がさらに小さくなる。これは、以下のように推測される。即ち、遮蔽部40に印加されたバイアス電力により、遮蔽部40を通過する粒子は加速される。バイアス電力によって加速された粒子がDMOTMDSに照射されると、DMOTMDSに由来する分子の重合が促進される結果、低誘電率膜における重合体の鎖長が長くなり、当該重合体の配向性が更に低下する。これにより、低誘電率膜の比誘電率が更に小さくなるものと推測される。すなわち、成膜装置10における成膜の段階で、重合体の連鎖を長くすることができる。したがって、その後にアニール処理を行うことで、さらに誘電率が低下すると考えられる。

[0086] また、前駆体ガスと共にトルエンガスが処理室S2に供給されてもよい。この方法によれば、前駆体ガスの側鎖がフェニル基に置換される。例えば、前駆体ガスがDMOTMDSである場合には、MOTMDSのSiに結合しているメチル基がフェニル基に置換される。これにより、低誘電率膜の比誘電率及び分極率をさらに小さくすることが可能となる。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明は、低誘電率膜に適用できる。

請求の範囲

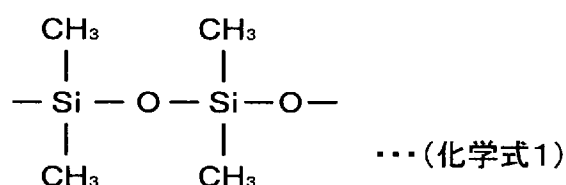
- [請求項1] 処理容器内の処理室にある基板上に成膜される低誘電率膜であって、前記処理容器内において前記処理室の上方に設けられたプラズマ生成室においてマイクロ波を用いて少なくとも希ガスのプラズマを生成し、
- 前記プラズマ生成室と前記処理室との間に設けられており、該プラズマ生成室と該処理室とを連通させる複数の開口を有し、かつ紫外線に対する遮蔽性を有する遮蔽部を介して、前記プラズマ生成室から前記処理室に粒子を供給し、前記処理室に前駆体ガスを供給し、更に脱水反応を促進させて成膜され、
- 前記低誘電率膜におけるフーリエ変換型赤外分光による分子構造分析において、
- 波数 855 cm^{-1} の吸光度が多孔質膜の吸光度に比べて小さく、
- 波数 800 cm^{-1} の吸光度が多孔質膜の吸光度に比べて大きく、
- 波数 775 cm^{-1} の吸光度が多孔質膜の吸光度に比べて小さいことを特徴とする、低誘電率膜。
- [請求項2] 処理容器内の処理室にある基板上に成膜される低誘電率膜であって、前記処理容器内において前記処理室の上方に設けられたプラズマ生成室においてマイクロ波を用いて少なくとも希ガスのプラズマを生成し、
- 前記プラズマ生成室と前記処理室との間に設けられており、該プラズマ生成室と該処理室とを連通させる複数の開口を有し、かつ紫外線に対する遮蔽性を有する遮蔽部を介して、前記プラズマ生成室から前記処理室に粒子を供給し、前記処理室に前駆体ガスを供給し、更に脱水反応を促進させて成膜され、
- 前記低誘電率膜におけるフーリエ変換型赤外分光による分子構造分析において、
- 波数 1263 cm^{-1} の吸光度が多孔質膜の吸光度に比べて大きく、

波数 2925 cm^{-1} の吸光度が多孔質膜の吸光度に比べて大きいことを特徴とする、低誘電率膜。

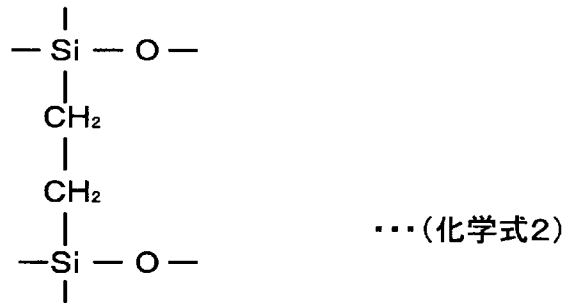
[請求項3] 処理容器内の処理室にある基板上に成膜される低誘電率膜であって、前記処理容器内において前記処理室の上方に設けられたプラズマ生成室においてマイクロ波を用いて少なくとも希ガスのプラズマを生成し、
前記プラズマ生成室と前記処理室との間に設けられており、該プラズマ生成室と該処理室とを連通させる複数の開口を有し、かつ紫外線に対する遮蔽性を有する遮蔽部を介して、前記プラズマ生成室から前記処理室に粒子を供給し、前記処理室に前駆体ガス及び水素ガスを供給し、更に脱水反応を促進させて成膜され、
前記処理室における前駆体ガスと水素ガスの比は0.5以上1.5以下であることを特徴とする、低誘電率膜。

[請求項4] 処理容器内の処理室にある基板上に成膜される低誘電率膜であって、前記処理容器内において前記処理室の上方に設けられたプラズマ生成室においてマイクロ波を用いて少なくとも希ガスのプラズマを生成し、
前記プラズマ生成室と前記処理室との間に設けられており、該プラズマ生成室と該処理室とを連通させる複数の開口を有し、かつ紫外線に対する遮蔽性を有する遮蔽部を介して、前記プラズマ生成室から前記処理室に粒子を供給し、前記処理室に前駆体ガスを供給し、更に脱水反応を促進させて成膜され、
少なくとも以下の化学式(1)～(4)に示す構造のうちいずれか1以上の構造を含むことを特徴とする、低誘電率膜。

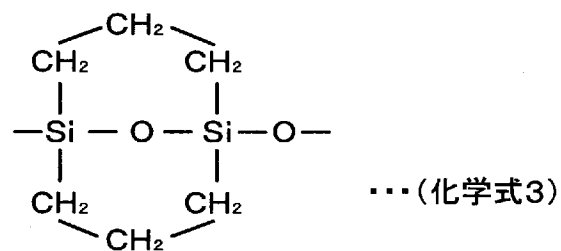
[化1]



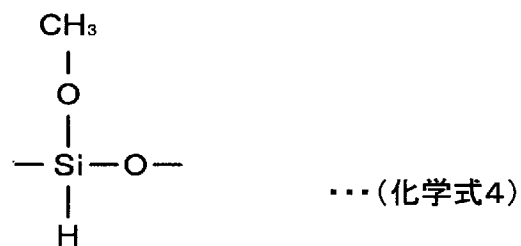
[化2]



[化3]



[化4]



[請求項5] 前記低誘電率膜は、SiO膜であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の低誘電率膜。

[請求項6] 前記SiO膜は、比誘電率が2.2より小さいことを特徴とする、請求項5に記載の低誘電率膜。

[請求項7] 処理容器内の処理室にある基板上に低誘電率膜を成膜する成膜方法であって、

前記処理容器内において前記処理室の上方に設けられたプラズマ生成室において少なくとも希ガスのプラズマを生成し、

前記プラズマ生成室と前記処理室との間に設けられており、該プラズマ生成室と該処理室とを連通させる複数の開口を有し、かつ紫外線に

対する遮蔽性を有する遮蔽部を介して、前記プラズマ生成室から前記処理室に粒子を供給し、前記処理室に前駆体ガス及び水素ガスを供給し、更に脱水反応を促進させ、

前記処理室における前駆体ガスと水素ガスの体積比を0.5以上1.5以下とすることを特徴とする、低誘電率膜の成膜方法。

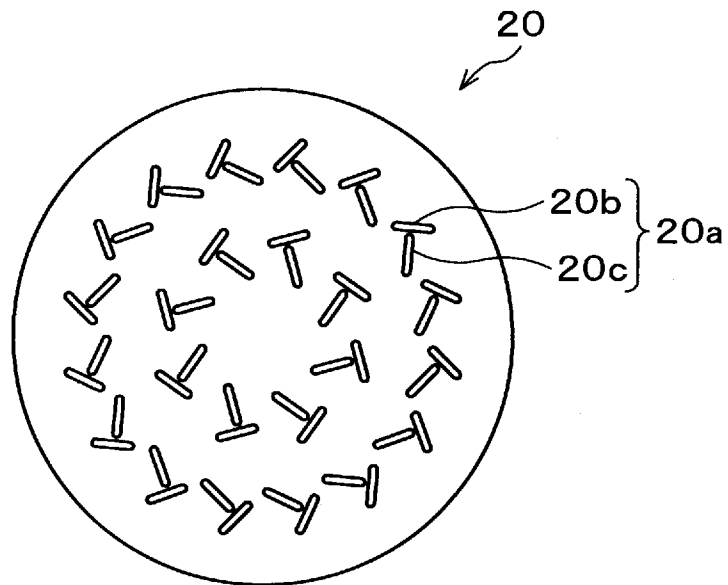
[請求項8] 前記プラズマ生成室におけるプラズマ圧力を0.1 Pa以上3.0 Pa以下とすることを特徴とする、請求項7に記載の低誘電率膜の成膜方法。

[請求項9] 前記遮蔽部にはバイアス電力が供給され、前記プラズマ生成室から前記処理室に供給される粒子は前記バイアス電力によって加速され、当該粒子の加速エネルギーを100 V以上150 V以下とすることを特徴とする、請求項7又は8に記載の低誘電率膜の成膜方法。

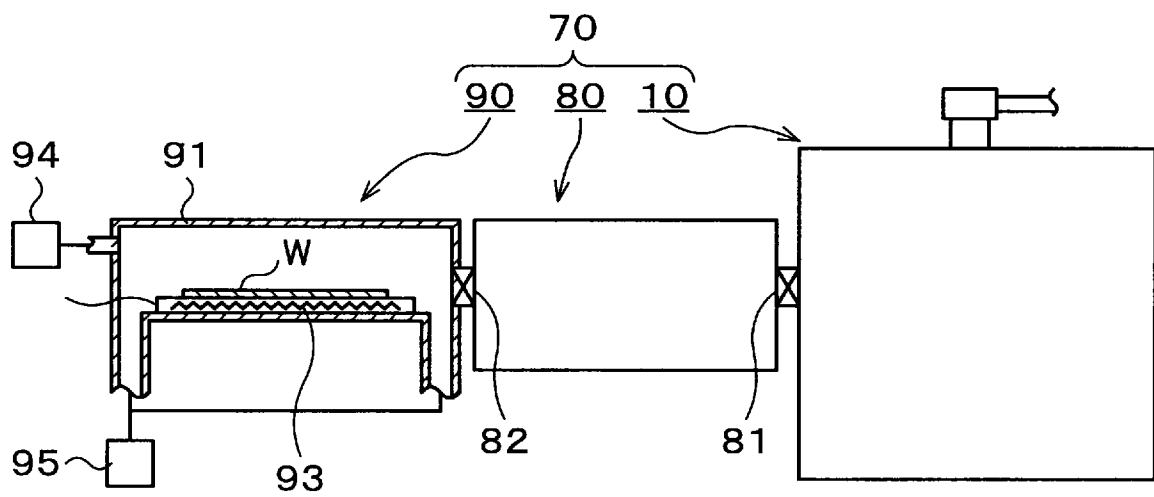
[請求項10] 前記基板表面における前記粒子のエネルギーを10 eV以上30 eV以下とすることを特徴とする、請求項9に記載の低誘電率膜の成膜方法。

[請求項11] 前記処理室内における前駆体ガスの体積の割合を、前記処理室内のガス全体の50%未満とし、
前記処理室内における水素ガスの体積の割合を、前記処理室内のガス全体の15%超とすることを特徴とする、請求項7～10のいずれか一項に記載の低誘電率膜の成膜方法。

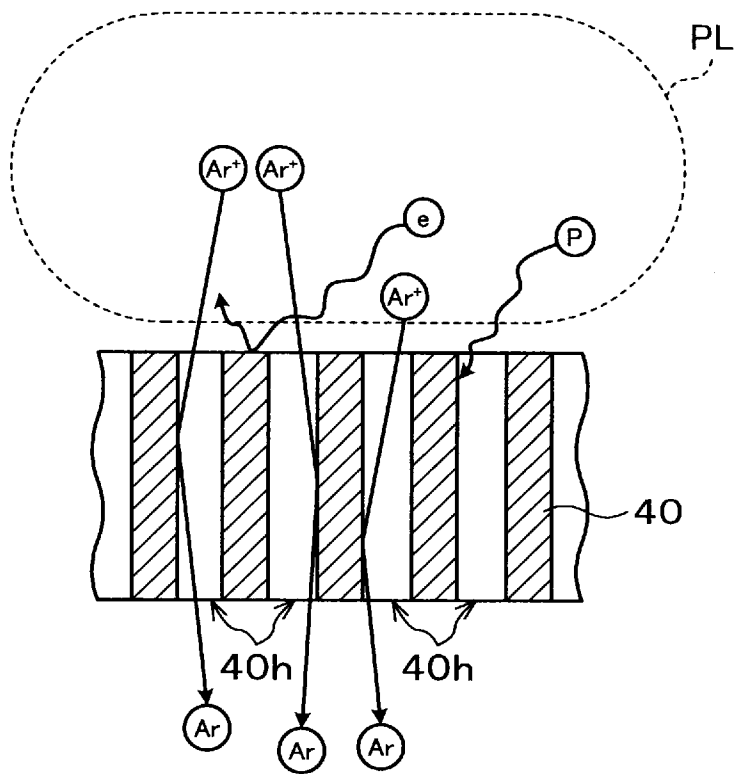
[図2]



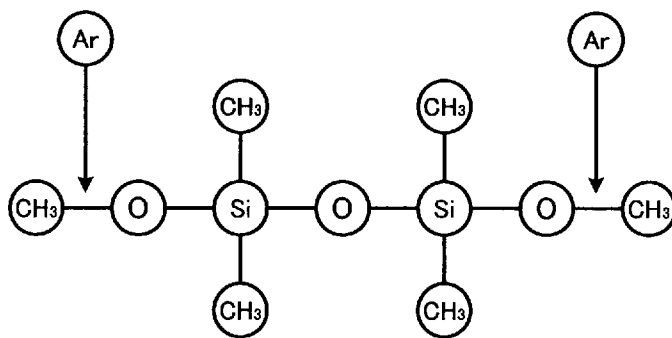
[図3]



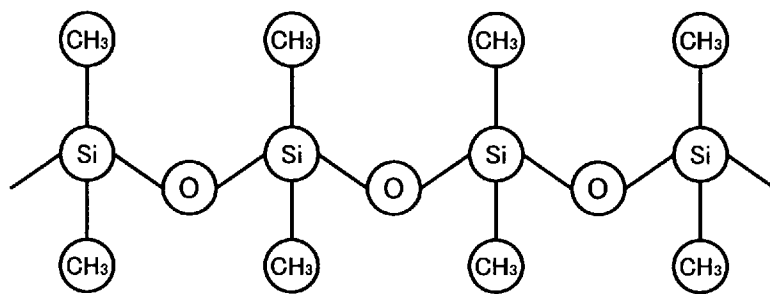
[図4]



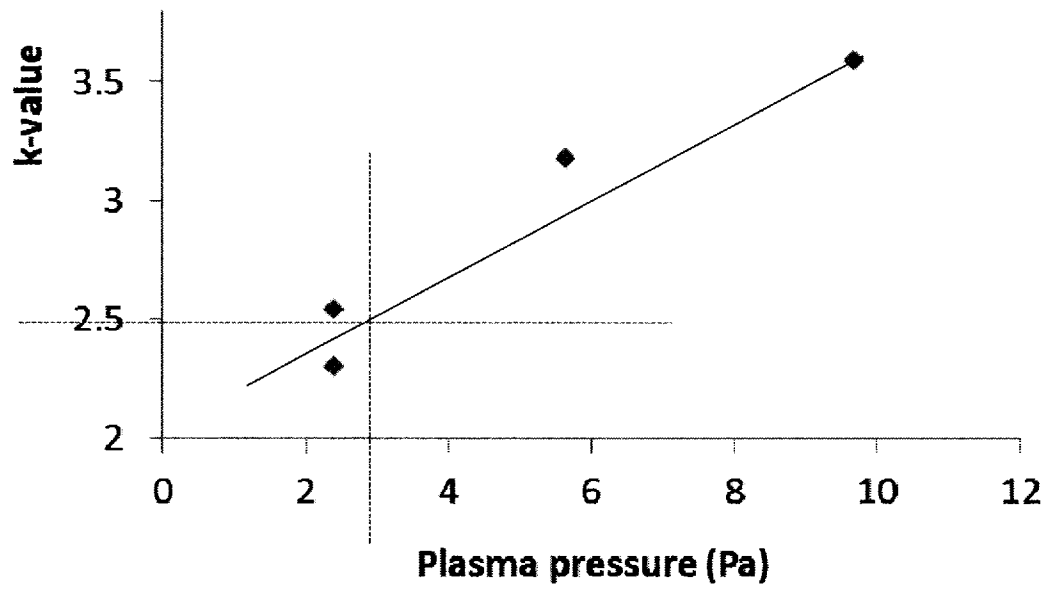
[図5]



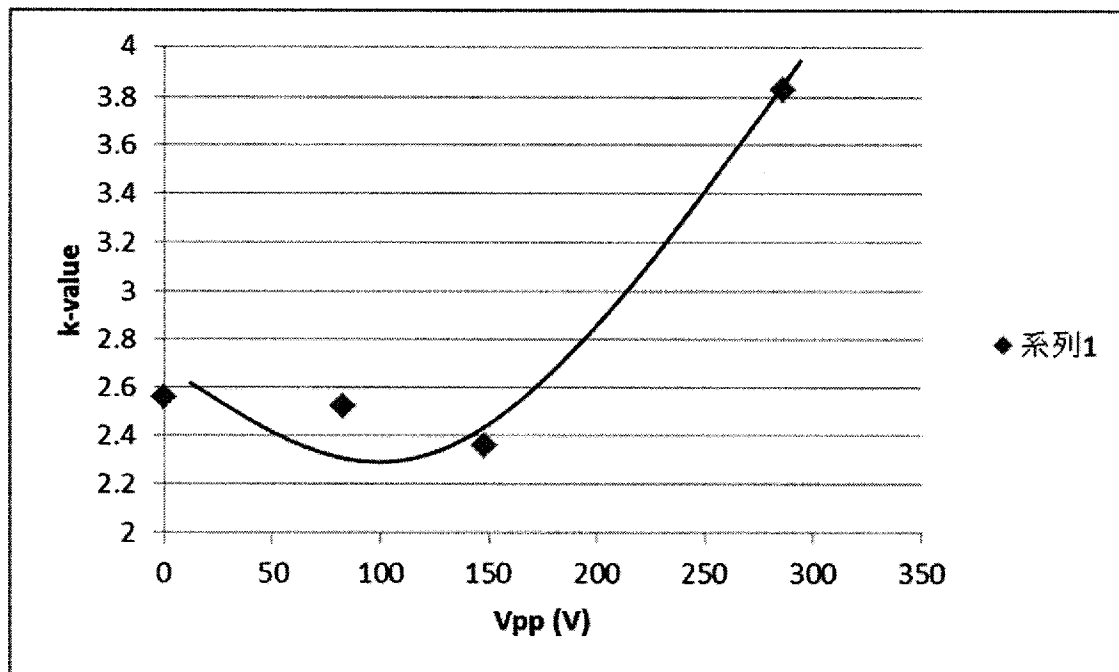
[図6]



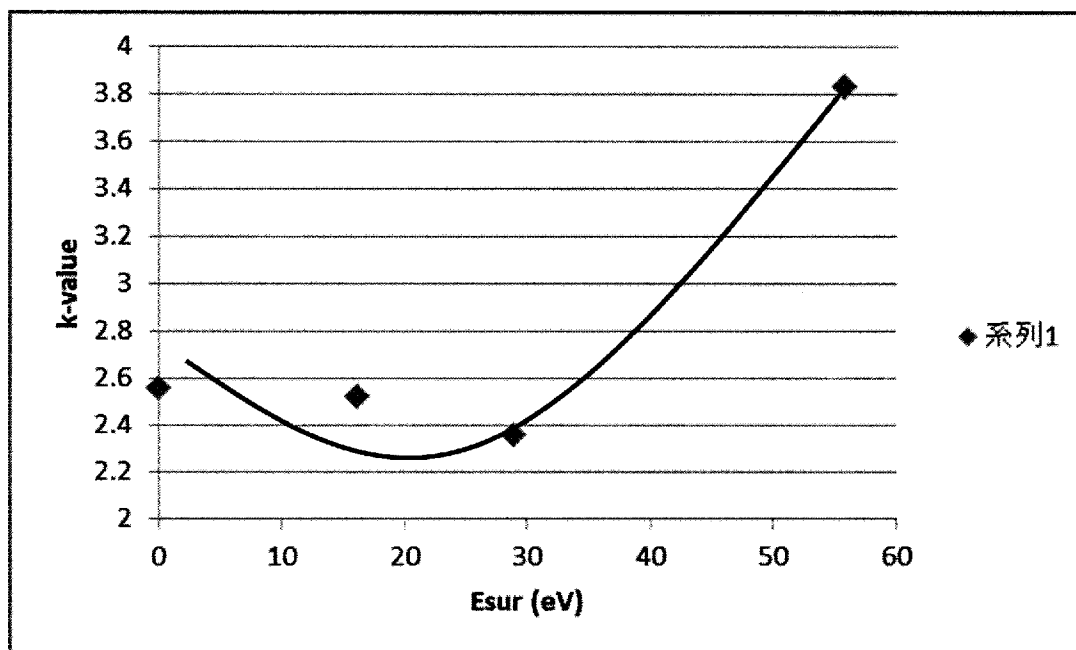
[圖7]



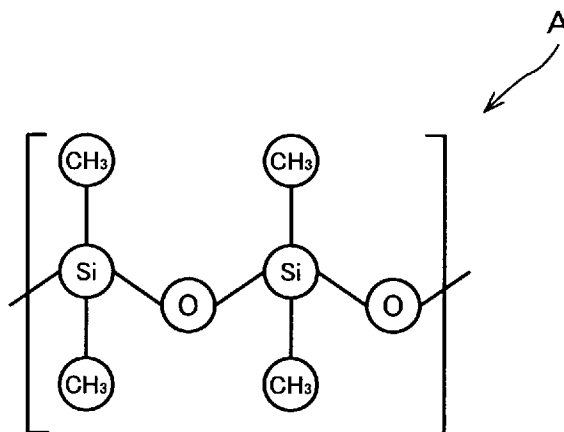
[圖8]



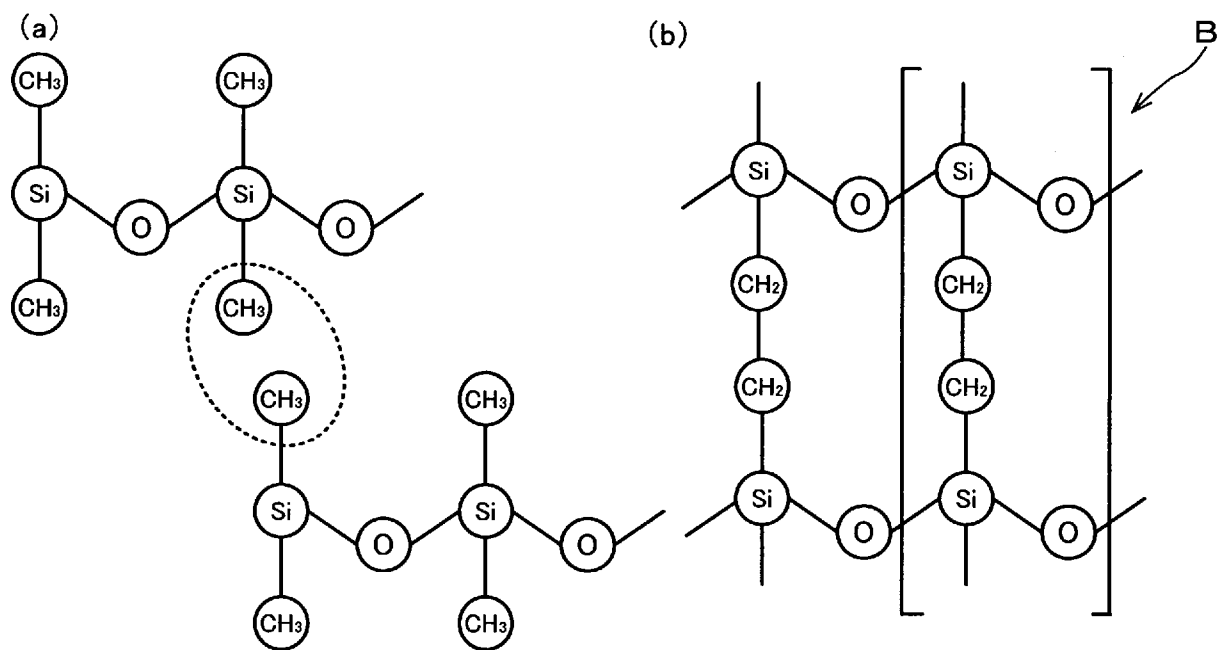
[図9]



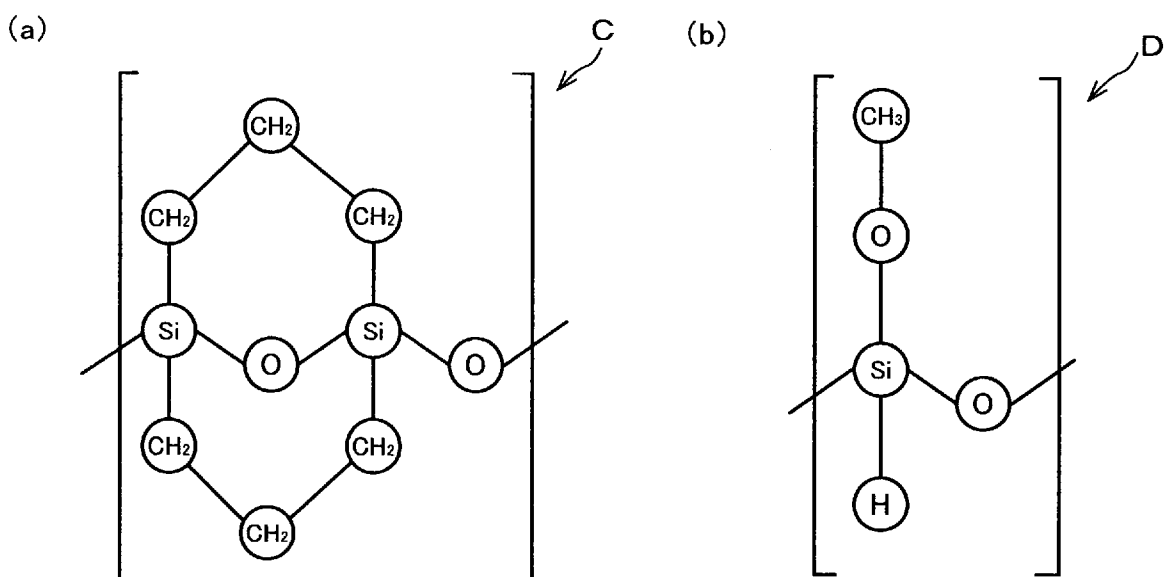
[図10]



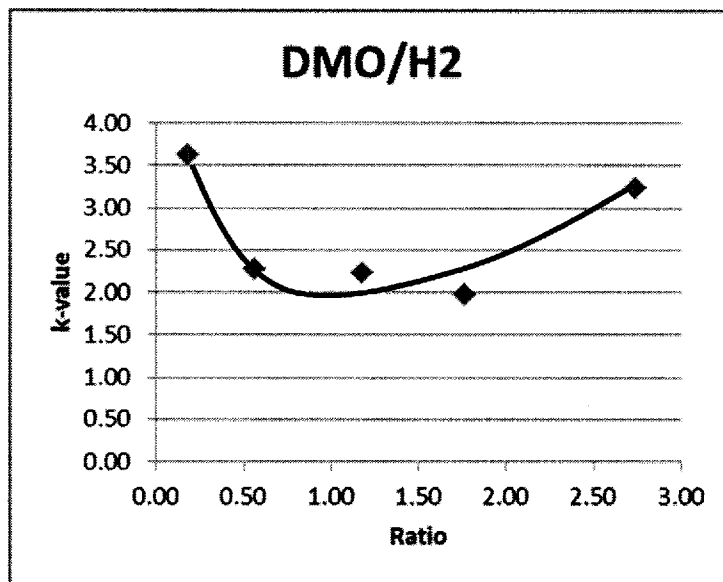
[図11]



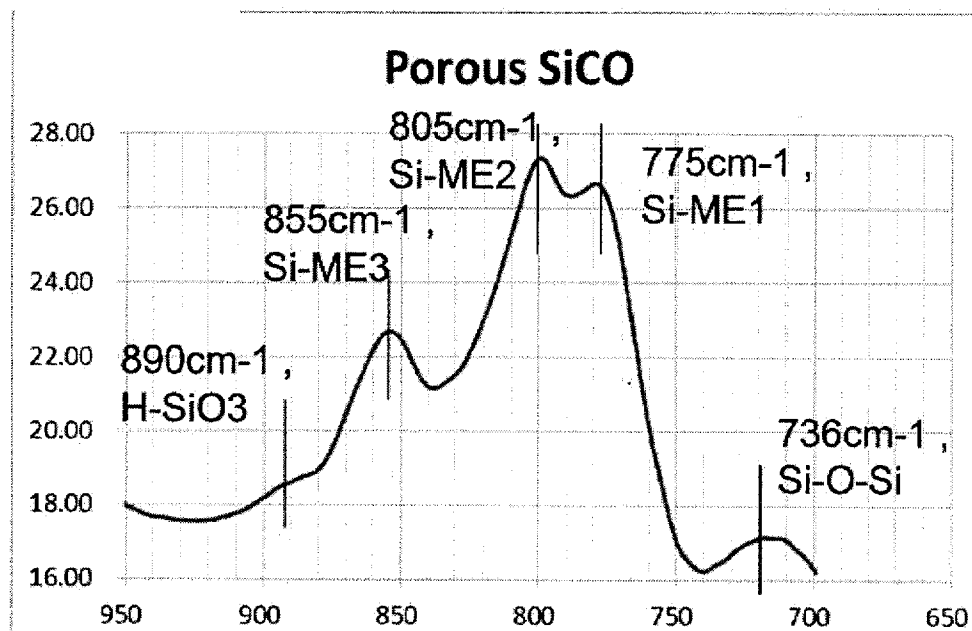
[図12]



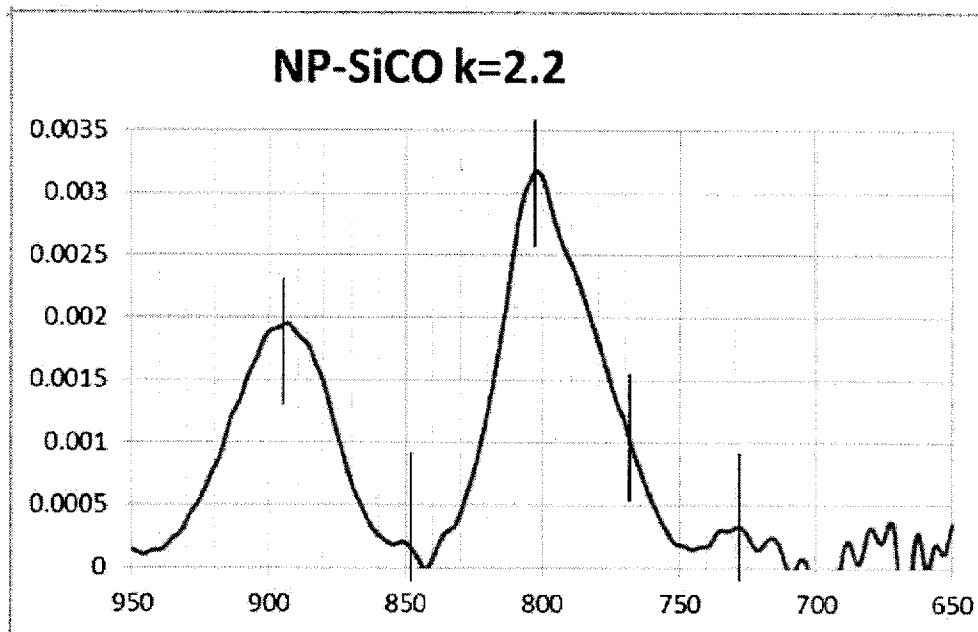
[図13]



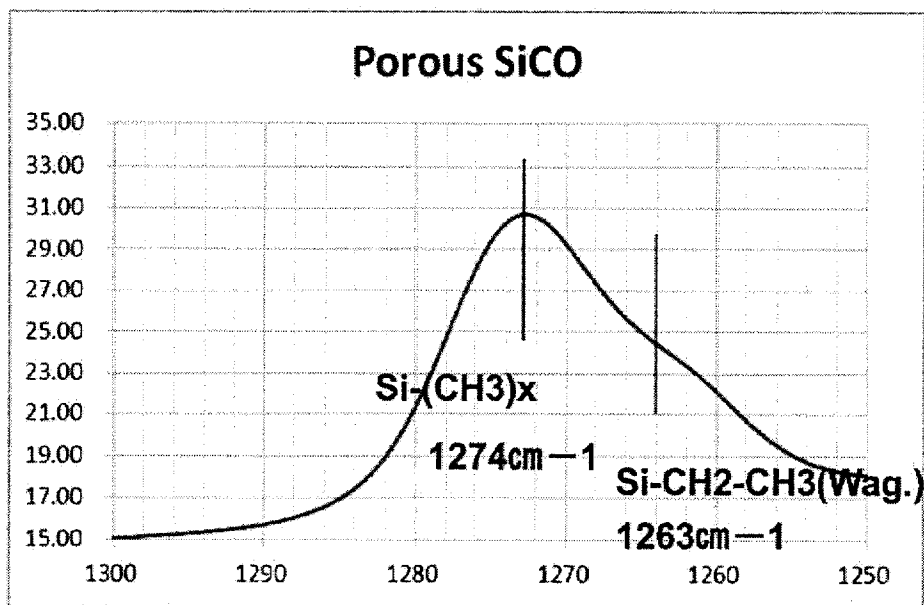
[図14]



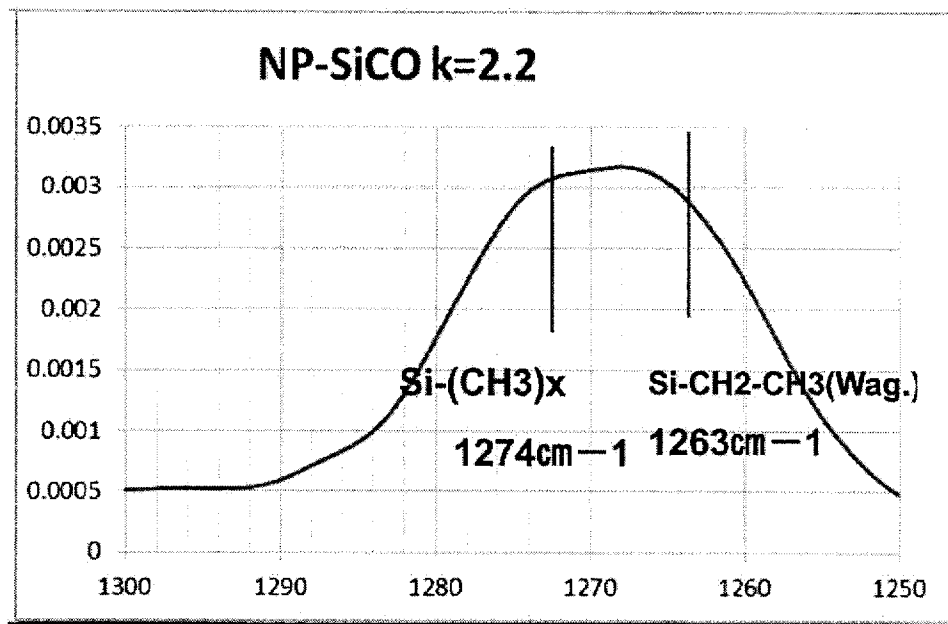
[図15]



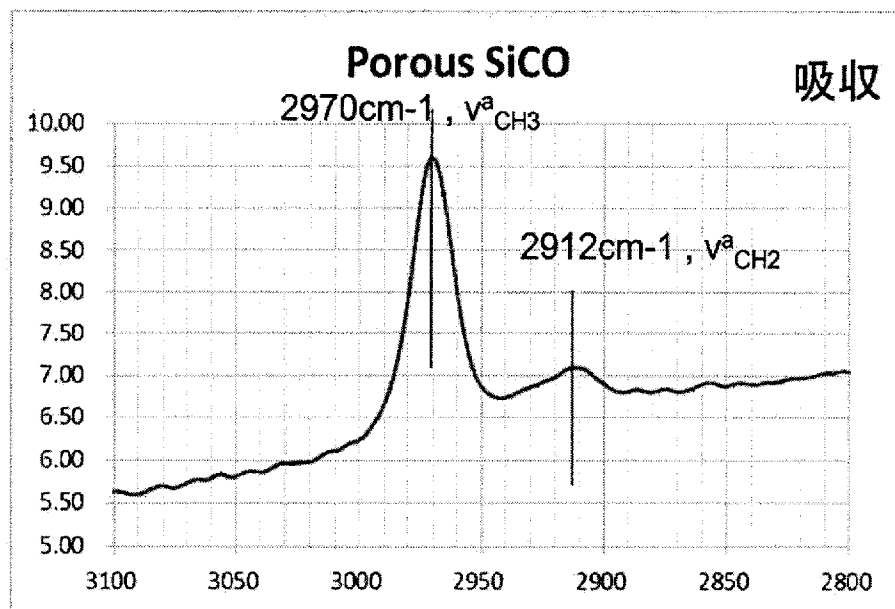
[図16]



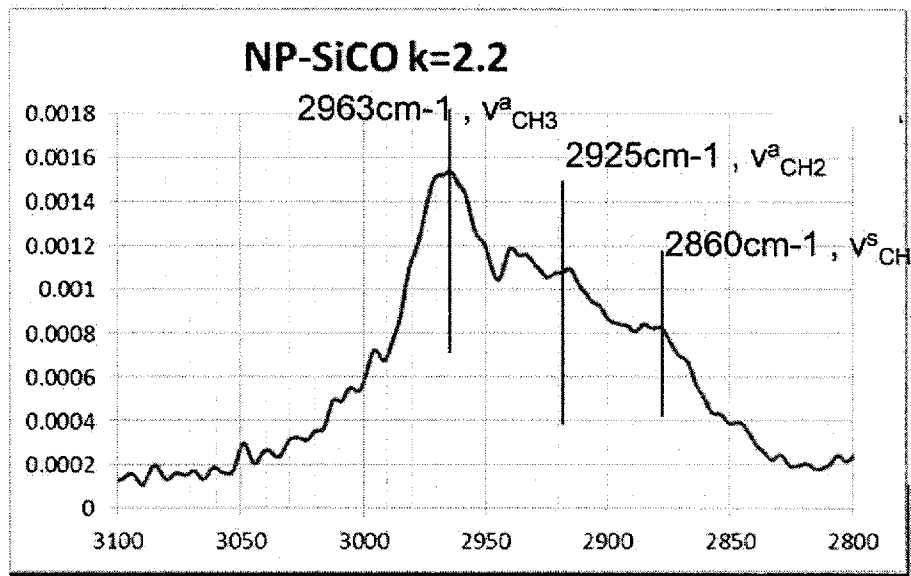
[図17]



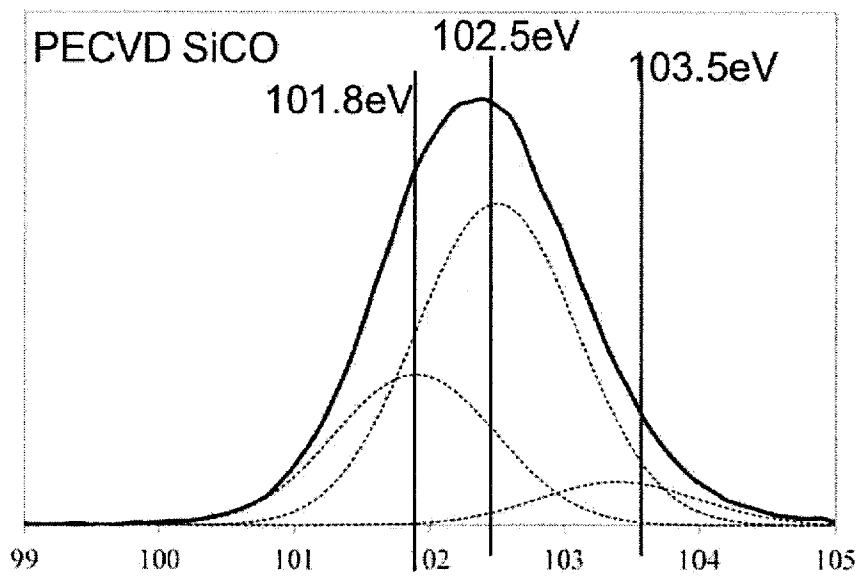
[図18]



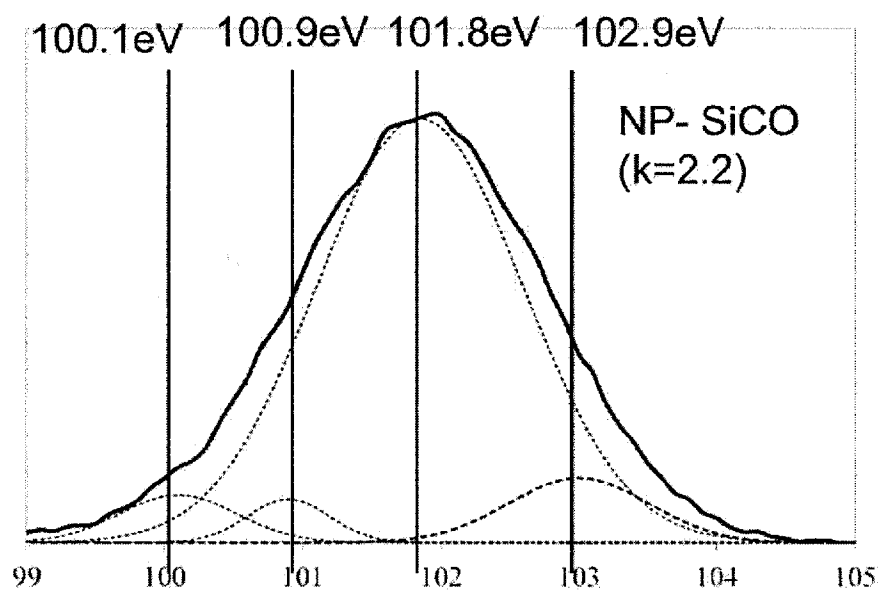
[図19]



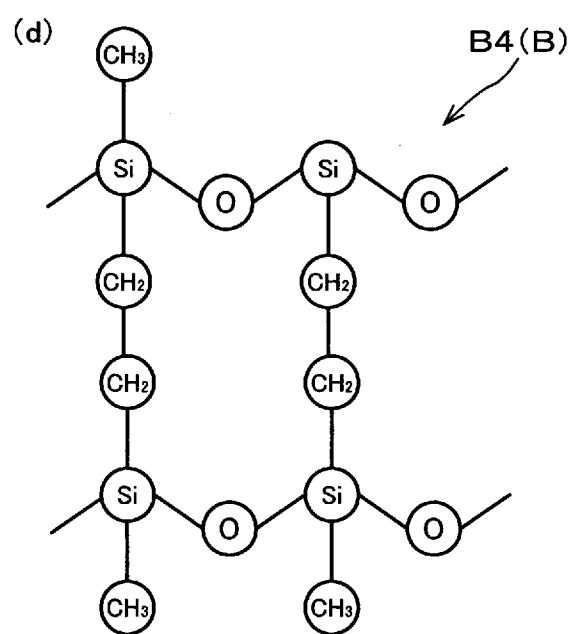
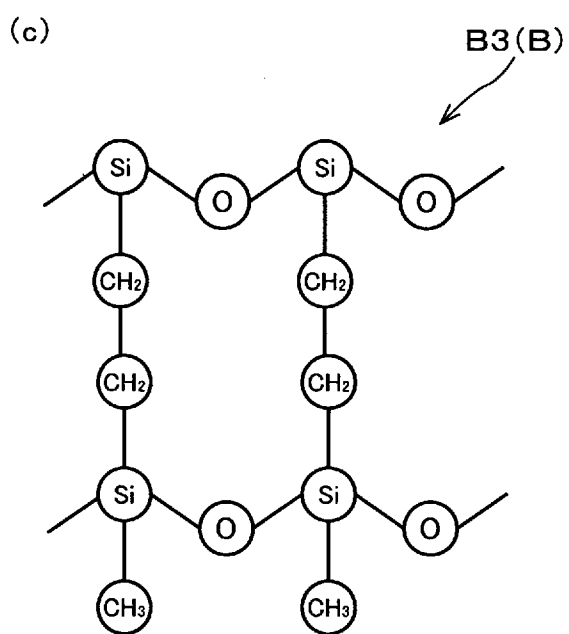
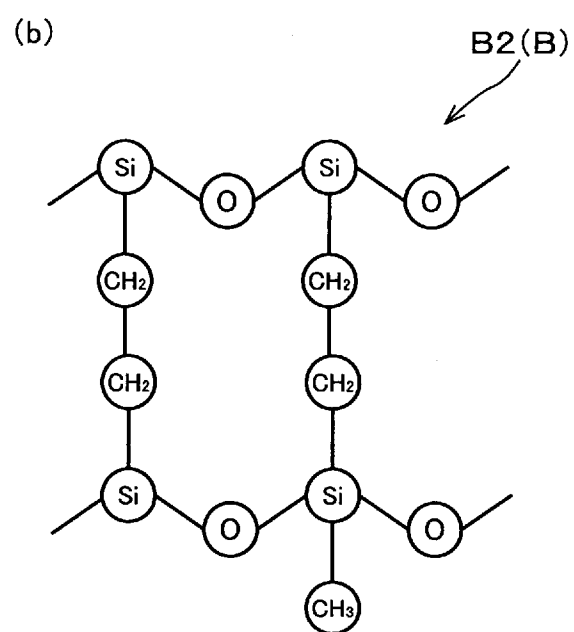
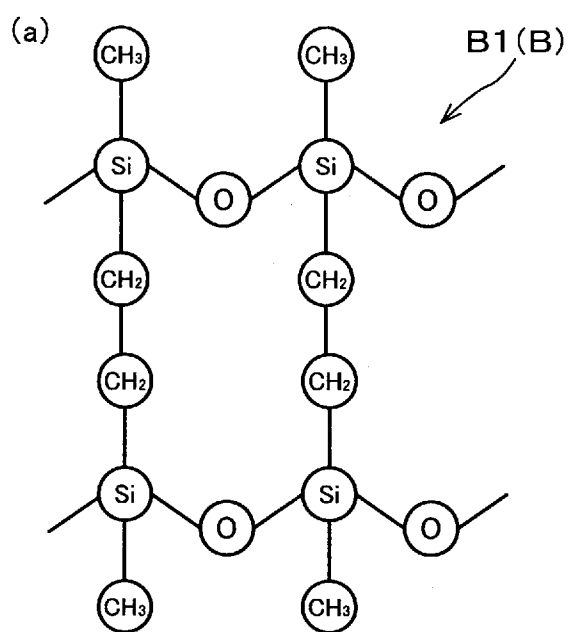
[図20]



[図21]



[図22]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073656

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/316(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, C23C16/511(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/316, C23C16/42, C23C16/511

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2014/030414 A1 (Tohoku University), 27 February 2014 (27.02.2014), paragraphs [0025] to [0085]; fig. 1 to 5, 8, 10 & JP 2014-116576 A & TW 201419414 A	3-11 1, 2
X Y	Y.KIKUCHI et al., Extremely non-porous ultra-low-k SiOCH (k=2.3) with sufficient modulus (>10 GPa), high Cu diffusion barrier and high tolerance for integration process formed by large-radius neutral-beam enhanced CVD, 2013 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC), IEEE, 2013.06.13, pp.1-3	4, 5 1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 December, 2014 (02.12.14)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2014 (09.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073656

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Yoshiyuki KIKUCHI et al., "Ultra low-k SiCOH film deposited by neutral enhanced beam CVD generated by microwave plasma II", 30a-G6-6 Dai 60 Kai Extended Abstracts, Japan Society of Applied Physics and Related Societies, The Japan Society of Applied Physics, 11 March 2013 (11.03.2013), page 13-083	1, 2
Y	R. Navamathavan, et al., "Plasma enhanced chemical vapor deposition of low dielectric constant SiOC(-H) films using MTES/O2 precursor, Thin Solid Films, [online], 2006.12.05, Vol. 515, No. 12, pp. 5040-5044	1, 2
Y	JP 2006-74048 A (Samsung Corning Co., Ltd.), 16 March 2006 (16.03.2006), paragraphs [0077] to [0079]; fig. 2 & US 2006/0063012 A1 & KR 10-2006-0019868 A & CN 1854334 A	1, 2
Y	JP 2009-99839 A (Taiyo Nippon Sanso Corp.), 07 May 2009 (07.05.2009), paragraphs [0039] to [0040]; fig. 3 (Family: none)	2
Y	JP 2008-71894 A (Tokyo Electron Ltd.), 27 March 2008 (27.03.2008), paragraphs [0039] to [0041]; fig. 6 (Family: none)	2
A	JP 2002-299339 A (Osamu TAKAI), 11 October 2002 (11.10.2002), fig. 1, 2, 8 to 11 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/316(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, C23C16/511(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/316, C23C16/42, C23C16/511

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2014/030414 A1（国立大学法人東北大学）2014.02.27, 段落 [0025] - [0085]、図 1 - 5、8、10 & JP 2014-116576 A & TW 201419414 A	3-11 1, 2
X Y	Y. KIKUCHI et al., Extremely non-porous ultra-low-k SiOCH (k=2.3) with sufficient modulus (>10 GPa), high Cu diffusion barrier and high tolerance for integration process formed by large-radius neutral-beam enhanced CVD, 2013 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC), IEEE, 2013.06.13, pp.1-3	4, 5 1, 2

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

正山 旭

5 O

9 2 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	菊地良幸 他, マイクロ波プラズマ励起大口径中性粒子ビームCVDによる高密度な超低誘電率SiCOHの成膜(2), 30a-G6-6 第60回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 公益社団法人応用物理学会, 2013.03.11, page 13-083	1, 2
Y	R. Navamathavan, et al., "Plasma enhanced chemical vapor deposition of low dielectric constant SiOC(-H) films using MTES/O2 precursor, Thin Solid Films, [online], 2006.12.05, Vol. 515, No. 12, pp. 5040-5044	1, 2
Y	JP 2006-74048 A (三星コーニング株式会社) 2006.03.16, 段落【0077】-【0079】、図2 & US 2006/0063012 A1 & KR 10-2006-0019868 A & CN 1854334 A	1, 2
Y	JP 2009-99839 A (大陽日酸株式会社) 2009.05.07, 段落【0039】-【0040】、図3 (ファミリーなし)	2
Y	JP 2008-71894 A (東京エレクトロン株式会社) 2008.03.27, 段落【0039】-【0041】、図6 (ファミリーなし)	2
A	JP 2002-299339 A (高井 治) 2002.10.11, 図1、2、8-11 (ファミリーなし)	1-11