

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6950737号

(P6950737)

(45) 発行日 令和3年10月13日 (2021. 10. 13)

(24) 登録日 令和3年9月28日 (2021. 9. 28)

(51) Int. Cl. F I
 H O 1 L 21/316 (2006. 01) H O 1 L 21/316 G
 H O 1 L 21/768 (2006. 01) H O 1 L 21/90 Q
 H O 1 L 21/76 (2006. 01) H O 1 L 21/76 L

請求項の数 16 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2019-513266 (P2019-513266)	(73) 特許権者	000219967
(86) (22) 出願日	平成30年3月13日 (2018. 3. 13)		東京エレクトロン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/009752		東京都港区赤坂五丁目3番1号
(87) 国際公開番号	W02018/193753	(74) 代理人	110002756
(87) 国際公開日	平成30年10月25日 (2018. 10. 25)		特許業務法人弥生特許事務所
審査請求日	令和1年10月9日 (2019. 10. 9)	(72) 発明者	村松 誠
(31) 優先権主張番号	特願2017-81595 (P2017-81595)		熊本県合志市福原1-1 東京エレクトロ
(32) 優先日	平成29年4月17日 (2017. 4. 17)		ン九州株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	齋藤 祐介
			熊本県合志市福原1-1 東京エレクトロ
			ン九州株式会社内
		(72) 発明者	源島 久志
			熊本県合志市福原1-1 東京エレクトロ
			ン九州株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁膜の成膜方法、絶縁膜の成膜装置及び基板処理システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シャロートレンチアイソレーションの溝部に絶縁膜を成膜する方法において、
 酸化シリコンを含む絶縁膜を形成するための前駆体を溶媒に溶解させた塗布液を基板に塗
 布して塗布膜を形成する工程と、

前記塗布膜中の溶媒を揮発させる溶媒揮発工程と、

この工程の後、前記前駆体を構成する分子団に未結合手を生成するために、大気よりも
 酸素濃度が低い低酸素雰囲気中で前記塗布膜にエネルギーを供給するエネルギー供給工程と

その後、前記基板を加熱し、前記前駆体を架橋させて絶縁膜を形成するキュア工程と、
 を含むことを特徴とする絶縁膜の成膜方法。

10

【請求項 2】

前記溶媒を揮発させる工程の後、塗布膜中の分子団を再配列するために基板を加熱する
 リフロー工程を行うことを特徴とする請求項 1 に記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項 3】

前記エネルギー供給工程は、前記リフロー工程の後、基板の温度を降温させた状態で行
 われることを特徴とする請求項 2 に記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項 4】

前記エネルギー供給工程が行われる低酸素雰囲気は、酸素濃度が 400 ppm 以下であ
 ることを特徴とする請求項 1 に記載の絶縁膜の成膜方法。

20

【請求項 5】

前記低酸素雰囲気は、不活性ガスを含む雰囲気であることを特徴とする請求項 1 に記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項 6】

前記エネルギーは、主たる波長が 200 nm よりも短い紫外線のエネルギーであることを特徴とする請求項 1 に記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項 7】

前記塗布膜に供給される紫外線のエネルギーは、 5000 mJ/cm^2 以下のエネルギーであることを特徴とする請求項 6 に記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項 8】

前記塗布膜を形成する工程から前記エネルギーを供給する工程までの工程群を複数回繰り返す、その後前記キュア工程を行うことを特徴とする請求項 1 の絶縁膜の成膜方法。

【請求項 9】

前記キュア工程は、基板を水蒸気雰囲気下で加熱することを特徴とする請求項 1 に記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項 10】

前記キュア工程における基板の加熱温度は 300 以上 450 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の絶縁膜の成膜方法。

【請求項 11】

基板である半導体ウエハ上のシャロートレンチアイソレーションの溝部に絶縁膜を成膜するための成膜装置において、

酸化シリコンを含む絶縁膜を形成するための前駆体を溶媒に溶解させた塗布液を基板に塗布して塗布膜を形成するための塗布モジュールと、

前記塗布膜中の溶媒を揮発させるための溶媒揮発モジュールと、

前記前駆体を活性化させるために、溶媒が揮発された塗布膜に対して、大気よりも酸素濃度が低い低酸素雰囲気中でエネルギーを供給するためのエネルギー供給モジュールと、

前記エネルギー供給モジュールにて処理された後の基板を加熱し、前記前駆体を架橋させて絶縁膜を形成するためのキュアモジュールと、

各モジュールの間で基板を搬送するための基板搬送機構と、を備えたことを特徴とする絶縁膜の成膜装置。

【請求項 12】

前記溶媒揮発モジュールは、基板を加熱する溶媒加熱用の加熱モジュールであることを特徴とする請求項 11 に記載の絶縁膜の成膜装置。

【請求項 13】

溶媒が揮発された塗布膜中の分子団を再配列するために基板を加熱するリフロー用の加熱モジュールを備えていることを特徴とする請求項 11 に記載の絶縁膜の成膜装置。

【請求項 14】

前記エネルギー供給モジュールは、主たる波長が 200 nm よりも短い紫外線を塗布膜に照射するためのモジュールであることを特徴とする請求項 11 に記載の絶縁膜の成膜装置。

【請求項 15】

前記キュアモジュールは、基板に水蒸気を供給して加熱することを特徴とする請求項 11 に記載の絶縁膜の成膜装置。

【請求項 16】

基板である半導体ウエハ上のシャロートレンチアイソレーションの溝部に絶縁膜を成膜するための基板処理システムにおいて、

基板を搬送容器に入れて搬入出するための搬入出ポートと、酸化シリコンを含む絶縁膜を形成するための前駆体を溶媒に溶解させた塗布液を基板に塗布して塗布膜を形成するための塗布モジュールと、前記塗布膜中の溶媒を揮発させるための溶媒揮発モジュールと、前記前駆体を活性化させるために、溶媒が揮発された塗布膜に対して、大気よりも酸素濃度

10

20

30

40

50

が低い低酸素雰囲気中でエネルギーを供給するためのエネルギー供給モジュールと、各モジュール及び前記搬入出ポートの間で基板を搬送するための基板搬送機構と、を備えた基板処理装置と、

前記エネルギー供給モジュールにて処理された後の基板を加熱し、前記前駆体を架橋させて絶縁膜を形成するためのキュア装置と、

前記基板処理装置の前記搬入出ポートと前記キュア装置との間で前記搬送容器を搬送するための容器搬送機構と、を備えたことを特徴とする基板処理システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、基板の上に酸化シリコンを含む塗布膜であって、架橋反応より硬化される絶縁膜を成膜する技術に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置の製造工程の中には、シリコン酸化膜などの絶縁膜を成膜する工程があり、絶縁膜は、例えばプラズマCVDや、塗布液の塗布によるなどの方法により成膜される。プラズマCVDにより成膜された絶縁膜は緻密で良質な膜が得られる利点があるが、埋め込み性が悪い。そのため例えばSTI（シャロートレンチアイソレーション）と呼ばれる微細な溝に絶縁物を埋め込む場合に適さず、プラズマCVDと、エッチバックとを繰り返し行い、徐々に隙間ができないように埋め込んでいく必要があるなど、成膜プロセスが繁

20

【0003】

また例えばスピンコーティングなどにより半導体ウエハ（以下「ウエハ」という）に塗布液を塗布し、塗布膜をキュアして絶縁膜を成膜する手法は、埋め込み性が良好であり、STIなど微細なパターンにも、絶縁膜を充填しやすい。さらに常圧雰囲気にて処理を行うことができる利点があるが、膜の強度が比較的低下するという課題がある。このため例えば600～800で塗布膜を熱処理（キュア）して膜の強度を高くしている。

【0004】

しかしパターンの微細化に伴い、製造される半導体装置に対する熱履歴をできるだけ低く抑える要請があり、例えば層間絶縁膜を成膜する場合、銅（Cu）配線のマイグレーション、Cuの拡散などの観点から450よりも高温にできない。そのため塗布液の塗布により絶縁膜を成膜する手法はキュア温度が高いため層間絶縁膜に適用できない。

30

【0005】

特許文献1には、塗布膜の塗布後、低温で塗布膜を加熱し、その後水蒸気雰囲気にて高温で処理を行うことにより絶縁膜を成膜する技術が記載されているが本発明の課題を解決するものではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2012-174717号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明はこのような事情の下になされたものであり、その目的は、基板上に酸化シリコンを含む絶縁膜を塗布膜として形成するにあたって、良好な膜質が得られる技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、シャロートレンチアイソレーションの溝部に絶縁膜を成膜する方法において

50

酸化シリコンを含む絶縁膜を形成するための前駆体を溶媒に溶解させた塗布液を基板に塗布して塗布膜を形成する工程と、

前記塗布膜中の溶媒を揮発させる溶媒揮発工程と、

この工程の後、前記前駆体を構成する分子団に未結合手を生成するために、大気よりも酸素濃度が低い低酸素雰囲気中で前記塗布膜にエネルギーを供給するエネルギー供給工程と、

その後、前記基板を加熱し、前記前駆体を架橋させて絶縁膜を形成するキュア工程と、を含むことを特徴とする。

【0009】

本発明は、基板である半導体ウエハ上のシャロートレンチアイソレーションの溝部に絶縁膜を成膜するための成膜装置において、

酸化シリコンを含む絶縁膜を形成するための前駆体を溶媒に溶解させた塗布液を基板に塗布して塗布膜を形成するための塗布モジュールと、

前記塗布膜中の溶媒を揮発させるための溶媒揮発モジュールと、

前記前駆体を活性化させるために、溶媒が揮発された塗布膜に対して、大気よりも酸素濃度が低い低酸素雰囲気中でエネルギーを供給するためのエネルギー供給モジュールと、

前記エネルギー供給モジュールにて処理された後の基板を加熱し、前記前駆体を架橋させて絶縁膜を形成するためのキュアモジュールと、

各モジュールの間で基板を搬送するための基板搬送機構と、を備えたことを特徴とする。

【0010】

本発明は、基板である半導体ウエハ上のシャロートレンチアイソレーションの溝部に絶縁膜を成膜するための基板処理システム-において、

基板を搬送容器に入れて搬入出するための搬入出ポートと、酸化シリコンを含む絶縁膜を形成するための前駆体を溶媒に溶解させた塗布液を基板に塗布して塗布膜を形成するための塗布モジュールと、前記塗布膜中の溶媒を揮発させるための溶媒揮発モジュールと、前記前駆体を活性化させるために、溶媒が揮発された塗布膜に対して、大気よりも酸素濃度が低い低酸素雰囲気中でエネルギーを供給するためのエネルギー供給モジュールと、各モジュール及び前記搬入出ポートの間で基板を搬送するための基板搬送機構と、を備えた基板処理装置と、

前記エネルギー供給モジュールにて処理された後の基板を加熱し、前記前駆体を架橋させて絶縁膜を形成するためのキュア装置と、

前記基板処理装置の前記搬入出ポートと前記キュア装置との間で前記搬送容器を搬送するための容器搬送機構と、を備えたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明は、酸化シリコンを含む絶縁膜の前駆体を含む塗布液を基板に塗布し、塗布液の溶媒を揮発させた後、キュア工程を行う前に、低酸素雰囲気中で前記塗布膜にエネルギーを供給している。このため前駆体における加水分解される部位にて未結合手が生成されやすい。キュア工程では先ず加水分解により、前駆体を構成する分子団のシリコンに水酸基が結合し、次いで分子団同士の水酸基が脱水縮合して架橋が行われるが、予め加水分解される部位であるシリコンに未結合手を生成していることから、水酸基の生成効率が高くなる。即ち、加水分解に必要なエネルギーが低下することから、低温でキュア工程を行っても、加水分解されずに残る部位が少なくなる。この結果効率的に脱水縮合が起こるので、架橋率が向上して緻密な（良質な）絶縁膜の製造が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】従来の絶縁膜のキュア工程を説明する説明図である。

【図2】本発明の絶縁膜のキュア工程を説明する説明図である。

【図 3】本発明の実施の形態に係る絶縁膜の成膜工程を説明する説明図である。
【図 4】本発明の実施の形態に係る絶縁膜の成膜工程を説明する説明図である。
【図 5】本発明の実施の形態に係る絶縁膜の成膜工程を説明する説明図である。
【図 6】本発明の実施の形態に係る絶縁膜の成膜工程を説明する説明図である。
【図 7】本発明の実施の形態に係る絶縁膜の成膜工程を説明する説明図である。
【図 8】従来の成膜処理におけるポリシラザンの反応経路を説明する説明図である。
【図 9】本発明の成膜方法にかかるポリシラザンの反応経路を説明する説明図である。
【図 10】絶縁膜の表面の平坦化を示す説明図である。
【図 11】絶縁膜の成膜装置を示す平面図である。
【図 12】絶縁膜の成膜装置の縦断面図である。
【図 13】前記成膜システムに設けられる塗布モジュールを示す断面図である。
【図 14】前記成膜システムに設けられる溶媒揮発モジュールを示す断面図である。
【図 15】前記成膜システムに設けられる紫外線照射モジュールを示す断面図である。
【図 16】前記成膜システムに設けられるキュア処理モジュールを示す断面図である。
【図 17】本発明の実施の形態に係る基板処理システムを示す平面図である。
【図 18】本発明の実施の形態の他の例に係る絶縁膜の成膜工程を説明する説明図である。

10

【図 19】本発明の実施の形態の他の例に係る絶縁膜の成膜工程を説明する説明図である。

【図 20】本発明の実施の形態の他の例に係る絶縁膜の成膜工程を説明する説明図である。

20

【図 21】本発明の実施の形態の他の例に係る絶縁膜の成膜工程を説明する説明図である。

【図 22】本発明の実施の形態の他の例に係る絶縁膜の成膜工程を説明する説明図である。

【図 23】本発明の実施の形態の他の例に係る絶縁膜の成膜工程を説明する説明図である。

【図 24】本発明の実施の形態の他の例に係るウエハの表面構造を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

30

〔発明の概要〕

本発明の実施形態の詳細について説明する前に、本発明の概要について述べておく。本発明の絶縁膜の成膜方法の一例として、酸化シリコンを含む絶縁膜の前駆体を含む塗布液を基板に塗布し、得られた塗布膜を加熱して塗布膜中の溶媒を揮発させ、次いで基板を加熱して塗布膜中の分子団の再配列を行い、その後、塗布膜に紫外線を照射し、しかる後、塗布膜をキュアする工程が挙げられる。

【0014】

塗布液は、酸化シリコンを含む絶縁膜の前駆体の分子団であるオリゴマーの群を溶媒である溶剤に溶解させて製造される。一般的なキュア工程では、基板を例えば 500 に加熱することにより図 1 に示すようにオリゴマーの $\text{Si}-\text{H}$ 結合が H_2O (水分) との加水分解 (反応) により、 $\text{Si}-\text{OH}$ が生成され、続いて脱水縮合 (反応) が起こって $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が生成され、オリゴマー同士が架橋される。

40

【0015】

塗布液の成分としてオリゴマーが用いられる理由は、前駆体全体が連繫されていると溶剤に溶解しないからである。このためオリゴマーの状態、即ち既述の前駆体の加水分解前の状態は安定化しており、加水分解はこの安定化状態から不安定状態に移行させるプロセスであることから、加水分解を促進させるのが難しく、キュア温度を高温化するかあるいは低温で長い時間反応させることが必要になる。

【0016】

一方脱水縮合反応は熱エネルギーを与えるだけで速やかに進行する。このため加水分解

50

を促進させるためにキュアの温度を高温化すると、加水分解が起こる（ Si-H が Si-OH となる）よりも、脱水縮合が起こる（ Si-OH が Si-O-Si となる）方が容易であることから、絶縁膜の緻密性が低くなる。その理由については、概略的な言い方をすれば、一部のオリゴマー同士が脱水縮合により架橋されたときに、他のオリゴマーは未だ加水分解が行われていない場合が起こり、当該他のオリゴマーが一部のオリゴマー同士の架橋物内に取り込まれてしまうことに起因すると推測される。なお低温で長時間キュアを行う手法は、スループットが低くなるので、生産ラインでは受け入れ難い。

【0017】

そこで本発明では、キュア工程を行う前に例えば紫外線を塗布膜に照射して、加水分解が起こる部位に未結合手を生成する（オリゴマーをいわば活性化する）ようにしている。即ち図2に示すように紫外線のエネルギーによりオリゴマーにおける Si-H の結合を切断して未結合手を生成している。このためキュア工程において加水分解に必要なエネルギーが低くなるので、水酸基（ OH 基）の生成効率が高くなり、その後の脱水縮合による架橋率が向上する。このことは、低温でキュア工程を行っても、緻密な（良好な膜質である）絶縁膜が得られるということである。

【0018】

塗布膜に対する紫外線の照射は、キュア工程の前に行うことが必要である。その理由については、キュア工程は低温とはいっても例えば350～450の加熱雰囲気で行われることから、紫外線のエネルギーにより既述のように未結合手が生成されると、未結合手が生成された部位から架橋が起こり、このため Si-H 結合が未だ切断されていないオリゴマーが、架橋されたオリゴマー群の中に閉じ込められてしまい、絶縁膜の緻密性が低くなる。

【0019】

このため紫外線を塗布膜に照射する工程は、このような現象が抑えられた温度で行うことが必要であり、具体的には例えば350以下が望ましいと考えられ、例えば室温で行うことができる。また紫外線を塗布膜に照射する工程は、大気雰囲気よりも酸素濃度が低い低酸素濃度雰囲気で行うことが必要であり、例えば酸素濃度が400ppm以下、好ましくは50ppm以下の雰囲気で行われる。低酸素濃度雰囲気は、一例として窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気が挙げられる。

この工程が行われる雰囲気において酸素濃度が高いと、紫外線の照射により生成された未結合手を有するオリゴマー同士が瞬時で結合し、結合されたオリゴマーの中に、孤立したオリゴマーが閉じ込められ、結果として絶縁膜の緻密性が低くなる。

【0020】

〔実施の形態〕

次に本発明の絶縁膜の成膜方法の実施の形態について詳述する。この例では、被処理基板に対してSTIを行うプロセスについて説明する。図3に示すように被処理基板であるウエハWには、シリコン膜100に溝部（トレンチ）110が形成されており、そしてSOG膜の前駆体を有機溶剤に溶解した塗布液をウエハWに塗布することにより、トレンチ110を埋めるように塗布膜101が形成される。前駆体としては、例えば $-(\text{SiH}_2\text{NH})$ を基本構造とするポリマーであるポリシラザンが用いられる。塗布液は、例えば流動性を良くするためにポリシラザンの分子団がオリゴマーの状態で溶解している。そのため図3に示すように、例えばスピンコーティングによりウエハWに塗布したときに塗布液が細いトレンチ110内に進入しやすく埋め込み性の良好な塗布膜101が得られる。なお図3～図10では、塗布膜101にPSZ（ポリシラザン）と記載している。

【0021】

続いて図4に示すようにウエハWを100～250、例えば150で3分間加熱する。これにより塗布膜101中に含まれる溶媒である溶剤が揮発する。次に図5に示すようにウエハWを200～300、例えば250で加熱する。この時塗布膜101中に含まれるオリゴマーが熱により活性化される。そのため塗布膜101中のオリゴマーが再配列されて、隙間を埋めるように並ぶ（リフロー工程）。このリフロー工程を行いオリゴ

10

20

30

40

50

マーが再配列することによりオリゴマー間の隙間が狭くなる。そのため後段のキュア処理によりオリゴマー同士の架橋を形成したときに緻密な膜になりやすくなる。

【0022】

その後、図6に示すように400ppm、好ましくは50ppm以下の酸素濃度の雰囲気、例えば窒素(N_2)ガス雰囲気にて、塗布膜101に5000mJ/cm²以下、例えば4000mJ/cm²のエネルギーを照射する。エネルギーとしては、例えば主たる波長が200nm以下の紫外線、例えば主たる波長が172nmの紫外線(UV)を照射する。主たる波長とは、スペクトルにおいて最大ピーク、あるいはその近傍に対応する波長を指している。さらに続くキュア工程においては、図7に示すようにウエハWに向けて水蒸気を供給しながら、350~450の温度にて段階的加熱処理、例えば水蒸気を雰囲気下で400と、450で段階的に加熱し、さらに N_2 ガス雰囲気下で450で加熱する。

10

【0023】

図8は紫外線を照射せずにポリシラザンにキュア処理を行った時の反応経路を示し図9は、紫外線を照射したポリシラザンにキュア処理を行った時の反応経路を示す。図8に示すようにポリシラザンにキュア処理を行うと、加水分解により、Siと結合しているHがOH基となり、さらにN-H基が酸化され、アンモニア(NH_3)となることでSi-O結合が形成される。そしてOH基同士が脱水縮合により、架橋を形成していく。しかしながら発明の概要にて述べたようにキュア処理をしたときに加水分解が起こりにくく、緻密性の低い膜となる。

20

【0024】

これに対してポリシラザンを含む塗布膜101にキュア処理前に紫外線を照射することで、図9に示すようにSi-H結合が切断されて未結合手が形成されると共に、一部のSi-N結合が切断されて未結合手が形成される。これによりキュア処理を行った時に未結合手にOH基が容易に結合し、Si-OHが生成される。また脱水縮合によりOH基同士が架橋し、Si-O-Si結合が形成される。さらにポリシラザンにおけるSi-N結合がOに置換されて酸化シリコンが生成されていく。既述のように予め未結合手を形成することにより、OH基が生成効率が高く、架橋率が向上するため、良好な膜質の絶縁膜(酸化シリコン膜)が形成される。

【0025】

絶縁膜が硬化した後、図10に示すようにウエハWは、例えばCMP(chemical Mechanical polishing)によりウエハWの表面の余分な塗布膜101が除去される。この時塗布膜101の強度が低い場合には、CMPによる研磨が難しくなるが、塗布膜101が緻密性が高い酸化シリコン膜となっており、強度が十分に高められているためCMPにより研磨されてウエハWの表面にシリコン膜100が露出する。

30

【0026】

続いて上述の絶縁膜の成膜方法を行うための絶縁膜の成膜装置について説明する。図11、図12に示すように絶縁膜の成膜装置は、ウエハWを複数枚含む搬送容器であるキャリアCから装置内に搬入出するための搬入出ポートであるキャリアブロックS1と、中継ブロックS2と、処理ブロックS3とを一系列に接続して構成されている。

40

【0027】

キャリアブロックS1は、複数枚のウエハWを収納して搬送するためのキャリアCが例えば横方向(X方向)に複数(例えば3個)載置されるステージ11と、ステージ11に載置されたキャリアC内に対してウエハWの受け渡しを行うための搬送アームである受け渡し機構12と、を備えている。受け渡し機構12は、ウエハWの保持部分が進退自在、X方向に移動自在、鉛直軸周りに回転自在、昇降自在に構成されている。

【0028】

中継ブロックS2は、キャリアブロックS1にてキャリアCから取り出されたウエハWを処理ブロックS3側に受け渡す役割を持っている。中継ブロックS2は、ウエハWの載置台が上下に複数配置された受け渡し棚13と、受け渡し棚13の各載置台の間でウエハ

50

Wの移載を行うための昇降自在な移載機構 1 4 と、を備えている。受け渡し棚 1 3 には、処理ブロック S 3 に設けられる主搬送機構 1 5 a、1 5 b がウエハ W の受け渡しを行うことができる高さ位置と、受け渡し機構 4 2 がウエハ W の受け渡しを行うことができる高さ位置と、においてウエハ W の載置台が配置されている。

【 0 0 2 9 】

処理ブロック S 3 は、上下に処理ブロック B 1、B 2 が積層された 2 階建てになっている。処理ブロック B 1、B 2 は略同様に構成されており、処理ブロック B 1 を例に説明する。処理ブロック B 1 は、各々中継ブロック S 2 から見て前後方向（Y 方向）に伸びる例えばガイドレールからなる搬送路 1 6 に沿って移動自在な主搬送機構 1 5 a を備えている。処理ブロック B 1 には、搬送路 1 6 の左右両側にウエハ W に対して処理を行うためのモジュールが配置されている。処理ブロック B 1 においては、例えば搬入出ブロック S 1 から見て右側に、塗布液を塗布するための塗布モジュール 2 が設けられている。また左側には、中継ブロック S 2 側から、例えば溶媒揮発モジュール 3、リフローモジュール 4、紫外線照射モジュール 5 及び 2 台のキュアモジュール 6 が並んで配置されている。

10

【 0 0 3 0 】

また絶縁膜の成膜装置には、例えばコンピュータからなる制御部 9 が設けられている。制御部 9 は、プログラム格納部を有しており、プログラム格納部には、成膜装置内におけるウエハ W の搬送、あるいは各モジュールにおけるウエハ W の処理のシーケンスが実施されるように命令が組まれた、プログラムが格納される。このプログラムは、例えばフレキシブルディスク、コンパクトディスク、ハードディスク、MO（光磁気ディスク）、メモリーカードなどの記憶媒体により格納されて制御部 8 にインストールされる。

20

【 0 0 3 1 】

絶縁膜の成膜装置におけるウエハ W の流れを簡単に説明すると、ウエハ W を収納したキャリア C がステージ 1 1 載置されると、受け渡し機構 1 2、受け渡し棚 1 3 及び移載機構 1 4 を介して処理ブロック B 1 又は B 2 に搬送される。その後、ウエハ W は、塗布モジュール 2 にて塗布膜 1 0 1 が塗布され、溶媒揮発モジュール 3、リフローモジュール 4、紫外線照射モジュール 5、キュアモジュール 6 の順番に搬送されて絶縁膜が形成される。その後ウエハ W は、受け渡し棚 1 3 に受け渡され、移載機構 1 4 及び受け渡し機構 1 2 によりキャリア C に戻される。

なお絶縁膜の成膜装置は、CMP を行う研磨装置を備えてもよく、例えば一方のキュアモジュール 6 に代えて研磨装置を設けてもよい。そしてキュアモジュール 6 にてキュア処理を行った後のウエハ W を CMP により研磨するように構成してもよい。

30

【 0 0 3 2 】

続いて、塗布モジュール 2 について説明する。塗布モジュール 2 は例えばパターンの形成されたウエハ W に対して、公知のスピンコーティング法により、絶縁膜の前駆体となるポリシラザンを有機溶剤に溶解した塗布液を塗布する。塗布モジュール 2 は、図 1 3 に示すようにウエハ W を吸着保持して駆動機構 2 2 により回転自在、昇降自在に構成されたスピンチャック 2 1 を備えている。また図 1 3 中の 2 3 はカップモジュールである。図 1 3 中 2 4 は、下方に伸びる外周壁及び内周壁が筒状に形成されたガイド部材である。

【 0 0 3 3 】

また外カップ 2 5 と前記外周壁との間には、排出空間が形成され、排出空間の下方は、気液分離できる構造になっている。ガイド部材 2 4 の周囲には、外カップ 2 5 の上端から中心側に向かって伸び出すように設けられた、ウエハ W から振り切られた液を受け止める液受け部 2 7 が設けられている。また塗布ユニット 2 は塗布液ノズル 2 8 を備え、例えばポリシラザンなどの塗布液が貯留された塗布液供給源 2 9 から塗布液ノズル 2 8 を介してウエハ W の中心部に塗布液を供給すると共にウエハ W を鉛直軸周りに所定の回転数で回転させ、ウエハ W の表面に塗布液を展伸して塗布膜を形成する。

40

【 0 0 3 4 】

次に溶媒揮発モジュール 3 について説明する。図 1 4 に示すように溶媒揮発モジュール 3 は、図示しない筐体内に上面が開口している扁平な円筒体からなる下部材 3 1 と、この

50

下部材 3 1 に対して上下に移動して処理容器 2 を開閉する蓋部 3 2 とからなる処理容器 3 0 を備えている。下部材 3 2 は筐体の底面部 3 a に支持部材 4 1 を介して支持されている。また下部材 3 1 にはウエハ W を載置して、例えば 1 0 0 ~ 2 5 0 に加熱するための加熱機構 3 4 が埋設された加熱板 3 3 が設けられている。筐体の底面部 3 a には、下部材 2 5 の底部及び加熱板 2 1 を貫通しウエハ W を外部の主搬送機構 1 5 a との間で受け渡しを行うための昇降ピン 3 5 を昇降させるための昇降機構 3 6 が設けられている。

【 0 0 3 5 】

蓋部 3 2 は下面が開口している扁平な円筒体からなり、蓋部 3 2 の天井板の中央部には、排気口 3 8 が形成され、この排気口 3 8 には排気管 3 9 が接続されている。この排気管 3 9 は処理容器 3 0 側を上流側とすると、工場内に引き回されている共用の排気ダクトにその下流端が接続されている。

【 0 0 3 6 】

蓋部 3 2 は、下部材 3 1 の周壁部の上面に設けられたピン 4 0 に接触するように載置され、蓋部 3 2 と下部材との間にわずかな隙間が形成されるように載置され、ウエハ W を加熱する処理空間を形成する。そして排気口 3 8 から排気を行うことにより、筐体内の雰囲気気は蓋部 3 2 と、下部材 2 5 と隙間から処理容器内に流入するように構成されている。また蓋部 3 2 には、蓋部 3 2 を処理容器 2 を閉じた状態とする下降位置と、ウエハ W を加熱板 2 1 に対して受け渡すときの上昇位置との間で昇降できるように構成されている。この例では蓋部 2 2 の昇降動作は蓋部 2 2 の外周面に取り付けられた昇降機構 3 7 を駆動することにより行われる。

またリフローモジュール 4 は、加熱機構 3 4 により、ウエハ W が 2 0 0 ~ 3 0 0 に加熱するように構成されたことを除いて溶媒揮発モジュール 3 とほぼ同様に構成されている。

【 0 0 3 7 】

エネルギー供給モジュールである紫外線照射モジュール 5 は、図 1 5 に示すように扁平で前後方向に細長い直方体形状の筐体 5 0 を備え、筐体 5 0 の前方側の側壁面にはウエハ W を搬入出するための搬入出口 5 1 と、この搬入出口 5 1 を開閉するシャッタ 5 2 とが設けられている。

筐体 5 0 の内部は、搬入出口 5 1 から見て手前側にウエハ W を搬送する搬送アーム 5 3 が設けられている。搬送アーム 5 3 は、クーリングプレートとして構成され、例えばリフロー工程後、紫外線照射処理の前に、ウエハ W を常温 (2 5) まで冷却できるように構成されている。搬入出口 7 1 から見て奥側には、ウエハ W の載置台 5 4 が配置されている。載置台 5 4 及び搬送アーム 5 3 の下方にはウエハの受け渡しを行うための昇降ピン 5 6 、 5 8 が夫々設けられ、昇降ピン 5 6 、 5 8 は、夫々昇降機構 5 7 、 5 9 により昇降するように構成されている。

【 0 0 3 8 】

載置台 5 4 の上方側には、載置台 5 4 に載置されたウエハ W に紫外線光を照射するための例えば主たる波長が 1 7 2 n m の紫外線を照射するキセノンランプなどの紫外線ランプ 7 1 を収容したランプ室 7 0 が設けられている。ランプ室 7 0 の下面は、紫外線ランプ 7 1 から照射された波長 1 7 2 n m の紫外線光をウエハ W へ向けて透過させる光透過窓 7 2 が設けられている。またランプ室 7 0 の下方の側壁には、ガス供給部 7 3 と、排気口 7 4 と、が互いに対向するように設けられている。ガス供給部 7 3 には、筐体 5 0 内に N₂ ガスを供給するための N₂ ガス供給源 7 5 が接続されている。排気口 7 4 には、排気管 7 6 を介して排気機構 7 7 が接続されている。

そして載置台 5 4 に載置されたウエハ W に紫外線を照射するときには、ガス供給部 7 3 から N₂ ガスを供給すると共に排気を行い、ウエハ W の雰囲気気を例えば 4 0 0 p p m 以下より好ましくは 5 0 p p m 以下の低酸素雰囲気、例えば N₂ ガス雰囲気とするように構成されている。搬送アームに 5 3 にて常温まで冷却されたウエハ W が載置台 5 4 に載置されると、N₂ ガス供給源 7 5 から N₂ ガスを供給し、低酸素雰囲気とした状態でウエハ W に例えば 4 0 0 0 m J / c m² のエネルギーが照射される

【 0 0 3 9 】

続いてキュアモジュール 6 について説明する。図 1 6 に示すようにキュアモジュール 6 は、図示しない筐体内に蓋部 6 2 及び下部材 6 1 とで構成される処理容器 6 0 を設けて構成される。処理容器 6 0 内には、ウエハ W が載置される載置台 6 3 が設けられ、載置台 6 3 には、載置台 6 3 に載置されたウエハ W を例えば 3 5 0 ~ 4 5 0 に加熱する加熱機構 6 5 が設けられている。また蓋部 6 2 の天板部にはガス導入口 6 5 が設けられ、ガス導入口 6 5 には、ガス供給管 6 6 の一端が接続されている。ガス供給管 6 6 の他端側は、2 本に分岐し、一方の端部には、処理容器 6 0 内に水蒸気を供給するための水蒸気供給源 6 7 が接続され、もう一方の端部には、処理容器 6 0 内に N₂ ガスを供給するための N₂ ガス供給源 6 8 が接続されている。なお図 1 6 中の V 6 7、V 6 8 はバルブであり、M 6 7、M 6 8 は、流量調整部である。

10

【 0 0 4 0 】

また蓋部 6 2 におけるガス導入口 6 5 の下方には、載置台 6 3 の上面と対向するようにガス拡散板 6 9 が設けられている。ガス拡散板 6 9 は例えばパンチングプレートで構成され、ガス導入口 6 5 から処理容器 6 0 内に導入されたガスを拡散し、載置台 6 3 に載置されたウエハ W に向けて供給する。また下部材 6 1 には、排気口 8 2 が形成され、排気口には、排気管 8 3 の一端が接続されると共に、排気管 8 3 の他端側は排気部に接続されている。

【 0 0 4 1 】

蓋部 6 2 は、筐体の底面部に設置された昇降機構 8 1 により昇降するように構成され、蓋部 6 2 を上昇させた状態でウエハ W が処理容器 6 0 内に搬入されて載置台 6 3 に載置される。そして蓋部 6 2 を下降させることで処理容器 6 0 が密閉され、載置台 6 3 に載置されたウエハ W を加熱しながら水蒸気を供給するための処理空間が形成される。

20

そして既述のように紫外線照射処理を行ったウエハ W が載置台 6 3 に載置されると、処理容器 6 0 内に水蒸気を満たすと共にウエハ W を 4 0 0 で 3 0 分、4 5 0 で 1 2 0 分段階的に加熱した後、水蒸気の供給を停止し、窒素ガス雰囲気下で 4 5 0 で 3 0 分加熱する。

【 0 0 4 2 】

上述の実施の形態によれば、ポリシラザンを含む塗布液をウエハ W に塗布し、塗布膜 1 0 1 中の溶剤を揮発させた後、キュア工程を行う前に、窒素雰囲気下で前記塗布膜 1 0 1 に紫外線を照射している。このためポリシラザンにおける加水分解される部位にて未結合手が生成されやすい。そのため予め加水分解される部位であるシリコンに未結合手を生成していることから、水酸基の生成効率が高くなる。即ち、加水分解に必要なエネルギーが低下することから、キュア工程の温度を 3 5 0 としたときにも、加水分解されずに残る部位が少なくなる。この結果効率的に脱水縮合が起こるので、架橋率が向上して緻密な（良質な膜質である）絶縁膜を成膜することができる。

30

【 0 0 4 3 】

また本発明は、塗布処理から紫外線照射の工程までを行う成膜装置と、別個にキュア処理を行う熱処理装置とを備え、成膜装置で紫外線照射を行ったウエハ W を、熱処理装置に搬送してキュア処理を行う基板処理システムであってもよい。図 1 7 に示すように基板処理システムは、キュア処理装置を設けないことを除いて、図 1 1、図 1 2 に示す絶縁膜の成膜装置と同様に構成した基板処理装置 9 0 と、ウエハ W に熱処理を行う熱処理炉 9 7 を含む熱処理装置 9 3 と、を備え、基板処理装置 9 0 と熱処理装置 9 3 との間においてキャリア C を搬送する容器搬送機構である搬送車（A V G）9 8 が設けられている。熱処理装置 9 3 は、キャリア C が搬送されるキャリアブロック S 1 と、キャリア C からウエハを取り出す受け渡し機構 9 4 とキャリア C から取り出したウエハ W を載置する載置棚 9 6 と、載置棚 9 6 に載置されたウエハ W を熱処理炉 9 7 に移載する移載機構 9 5 を備えている。熱処理炉 9 7 は、例えば周知の熱処理炉が用いられ、複数枚の基板を基板保持具に棚状に配置してヒータで囲まれた縦型の反応管内に搬入して熱処理（キュア）が行われる。

40

【 0 0 4 4 】

50

そしてこの基板処理システムは、基板処理装置 90 の制御部 91 と、熱処理装置 93 におけるウエハ W の搬送及びキュア処理工程を実行するためのプログラムを備えた熱処理装置 93 の制御部 92 と、に制御信号を送信すると共に、搬送車 98 によるキャリア C の搬送を制御する上位コンピュータ 99 を備えている。上位コンピュータ 99 には、既述の絶縁膜の成膜方法を実行するためのプログラムが記憶されており、ウエハ W への塗布液の塗布から紫外線照射処理までの工程を基板処理装置 90 にて行い、紫外線を照射したウエハ W をキャリア C に収納して、搬送車 98 により熱処理装置 93 に搬送し、キュア処理を行う。このような基板処理システムにおいても同様に絶縁膜の成膜方法を適用することができる。このように熱処理炉を含む基板処理システムを用いても強度の高い絶縁膜を成膜することができる効果がある。一方でキュア処理工程の温度が低くできるため、絶縁膜成膜工程を行うにあたって、高温処理を行うための専用の熱処理炉を含む基板処理システムとする必要がない効果もある。

10

【0045】

さらに上述の実施の形態において、キュア工程において、アンモニアガスを供給しながら加熱してキュア処理を行うようにしてもよい。あるいはキュア処理の際に供給するガスは N_2 ガスであってもよい。

また本発明は、低誘電率膜などの層間絶縁膜の成膜に適用してもよい。層間絶縁膜の成膜にあたっては、配線材料である銅のマイグレーションや拡散を抑えるために、加熱温度は、450 以下、例えば 400 以下にすることが要請されている。また層間絶縁膜を十分な硬度に構成する観点から 300 以上出ることが好ましい。本発明ではキュア温度が低温であっても良質な膜質の絶縁膜が得られることから、層間絶縁膜の成膜に適用することが期待できる。また例えば細い溝部が形成された基板に絶縁膜を形成する例として PMD (Pre Metal Dielectric) に適用してもよい。

20

【0046】

また本発明は、塗布液を複数回塗布して絶縁膜を成膜するようにしても良い。例えば図 11、図 12 に示す絶縁膜の成膜装置において、まずトレンチ 110 が形成されたウエハ W を塗布モジュール 2 に搬送して、一回目の塗布液の塗布を行う。これにより例えば図 18 に示すようにシリコン膜 100 に形成されたトレンチ 110 の内部に塗布液が進入した状態の塗布膜 101 a が形成される。なお図 18 ~ 図 23 では、一回目の塗布液の塗布により形成される塗布膜を 101 a で示し、二回目の塗布液の塗布により形成される塗布膜を 101 b で示す。

30

【0047】

その後ウエハ W を、実施の形態と同様に溶媒揮発モジュール 3 に搬送し、溶剤を揮発させた後、例えば紫外線照射モジュール 5 に搬送し、図 19 に示すように低酸素雰囲気にて塗布膜 101 a に紫外線を照射する。次いでウエハ W を塗布モジュール 2 に搬送し、二回目の塗布処理を行う。これにより図 20 に示すようにウエハ W に、さらに塗布膜 101 b が積層される。その後ウエハ W を溶媒揮発モジュール 3 に搬送し、溶剤を揮発させた後、紫外線照射モジュール 5 に搬送し、図 21 に示すように低酸素雰囲気にて塗布膜 101 b に紫外線を照射する。続いてウエハ W をキュアモジュール 6 に搬送し、図 22 に示すように例えば水蒸気雰囲気下で 400、450 で段階的に加熱した後 N_2 ガス雰囲気下で 450 に加熱する。その後例えばウエハ W を CMP 装置に搬送し、図 23 に示すように表層の塗布膜 101 b を CMP により除去する。

40

【0048】

塗布膜 101 a、101 b に紫外線を照射したときに、紫外線は塗布膜 101 a、101 b の表層側から下層側に透過していくため、塗布膜 101 a、101 b の下層側は表層側に比べて、紫外線が弱まりやすく、Si-H 結合が十分に未結合手にならないおそれがある。そのためウエハ W にキュア処理を行った時に塗布膜 101 a、101 b の下層側において、架橋率が低くなることがあり、膜全体としての架橋率が低くなることがある。また例えば表層の塗布膜を CMP により除去したときに塗布膜における膜質の悪い層が露出するおそれがある。

50

【0049】

そのため塗布膜101a、101bの塗布と、紫外線照射とを複数回繰り返して所定の膜厚の塗布膜101a、101bを成膜することで、塗布膜101a、101bが各々薄い状態で紫外線照射処理ができ、塗布膜101a、101bの全層に、未結合手が形成されやすくなる。そのためキュア処理を行った時に塗布膜101a、101bの全層で、架橋が形成されやすくなり、全層に亘って架橋率が高く緻密な塗布膜101a、101bを形成することができる。これにより後述の実施例2に示すようにより緻密でエッチング強度の高い絶縁膜を成膜することができる。

【0050】

また1回目の塗布処理を行い、溶剤を揮発させ、低酸素雰囲気にて塗布膜101aに紫外線を照射した後に、さらにキュアモジュール6に搬送し、例えば水蒸気雰囲気下で350に加熱してもよい。その後2回目の塗布処理を行い、溶剤を揮発させた後、低酸素雰囲気にて塗布膜101bに紫外線を照射し、さらにキュア処理を行ってもよい。

さらに1回目の塗布処理及び2回目の塗布処理における溶剤を揮発させた後に、例えばウエハWを250で加熱するリフロー工程を行うようにしてもよい。

【0051】

また本発明は、例えば犠牲膜を成膜する工程に適用してもよい。図24は、犠牲膜を形成した被処理基板の一例を示す。図24に示すようにウエハWは、SiO₂膜102の上面にポリシリコン層103が形成され、さらにポリシリコン層103を厚さ方向に貫通するようにトレンチ110が形成されている。そしてこのウエハWの上面に犠牲膜となるSiON膜104が成膜される。図24は、SiON膜104を成膜した後、所定のパターンでSiON膜104をエッチングした後のウエハWの表層部の断面の様子を示している。このウエハWにおいては、SiON膜104及びポリシリコン層103に対するSiO₂層102のエッチング選択比を利用して、SiON膜104でおおわれておらず、SiON膜104の除去されたトレンチ110の底部に臨むSiO₂層102をエッチングする。

【0052】

SiON膜104などの犠牲膜は、回路パターンなどの凹凸が形成されたウエハWに成膜されることから、埋め込み性が良好であることが好ましい。そのため塗布液の塗布により成膜されることが好ましい。またエッチング対象となる膜ここではSiO₂膜102とのエッチング選択比を十分に高めることからエッチング強度が高いことが好ましい。

SiON膜104を成膜するにあたっては、例えば前駆体としてポリシラザンを含んだ塗布液をウエハWに向けて塗布する。その後図3～図6に示したように、塗布膜101を例えば150で3分加熱して塗布膜101中の溶剤を揮発させた後、250で加熱して塗布膜101のリフローを行う。次いで塗布膜101に向けて、低酸素雰囲気下で5000J/cm²以下の紫外線を照射する。その後、キュアモジュール6において、N₂ガス雰囲気下でウエハWを400、450で段階的に加熱するキュア工程を行う。

【0053】

前駆体として含まれるポリシラザンにおいては、上述のように塗布膜101中に含まれるオリゴマー同士の脱水縮合を進めるときに、ポリシラザンに含まれる-Si(NH)Si-がSi-O-Si結合に置換される。この-Si(NH)Si-からSi-O-Si結合への置換率が高いとSiO₂に近づき、-Si(NH)Si-をより多く残すように成膜することでN濃度が高いSiON膜になる。従って塗布膜101に紫外線を照射した後、キュア工程において、例えばN₂ガス雰囲気下で350に加熱する。この時低い温度、例えば350～450キュア処理をすることで、-Si(NH)Si-の置換が抑制された状態となると共に、紫外線の照射により形成された未結合手が、既述のように加水分解及び脱水縮合を行いSi-O-Si結合の生成が進行する。従ってポリシラザンのオリゴマーを架橋させて強固な膜とすると共に、窒素の離脱を抑え、窒素含有率が高いSiON膜を成膜することができる。

【0054】

また紫外線を照射する工程において、架橋が進行する温度、例えばポリシラザンでは、 $350 \sim 400$ まで上げてしまうと、未結合手の形成と、加水分解及び脱水縮合と、が同時に進行してしまうことがあり、結合されたオリゴマーの中に、孤立したオリゴマーが閉じ込められ、結果として絶縁膜の緻密性が低くなる。

そのため紫外線を照射する温度は、 350 以下であることが好ましい。また紫外線照射時に架橋の進行しない温度であることが要件であることから、リフロー工程において紫外線を照射するようにしてもよい。しかしながら溶剤揮発工程においては、溶媒である溶剤が紫外線の照射により変質するおそれもある。そのため、溶剤揮発工程以後である必要がある。

【0055】

またエネルギー照射工程におけるエネルギーが大きすぎると、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合以外の他の結合が切断されてしまうことがある。そのためエネルギーの照射量は、 5000 J/cm^2 以下であることが好ましく、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合の末端を切るのに十分なドーズ量以上の照射量であればよい。

【0056】

また後述の実施例3に示すように溶剤揮発工程におけるウエハWの加熱温度を $200 \sim 250$ にして上述の絶縁膜の成膜方法を実行することで効果を上げることができる。これは、塗布膜101中の溶剤をより確実に除去することで、溶剤に吸収されるエネルギーは少なくなるためと、実施例3ではリフロー処理を行っておらず、リフロー処理におけるオリゴマーの再配列に相当する効果生じたためと、の相乗効果であると推測される。

【0057】

また効率よく未結合手を形成する観点から、塗布膜を透過せず、塗布膜に吸収される波長のエネルギーが好ましい。そのため紫外線の場合には、主たる波長が 200 nm 以下であることが好ましく、例えばArFランプなどの波長 193 nm の紫外線を用いてもよく、また重水素ランプなどを用いてもよい。さらに塗布膜に照射するエネルギーとしては、電子線などを用いてもよい。

また溶剤揮発工程に用いる塗布膜101中の溶剤を揮発させる装置は、例えば密閉した処理容器内を例えば大気圧の半分まで減圧し、処理容器内に載置したウエハWにおける溶剤の揮発を促進して溶剤を揮発させる装置でも良い。

【実施例】

【0058】

<評価試験1>

本発明の実施の形態の効果を検証するために以下の試験を行った。図17に示した基板処理システムを用い、評価用のウエハWに絶縁膜を成膜し、絶縁膜のエッチング強度について評価した。

[実施例1]

絶縁膜の成膜方法における紫外線照射工程において N_2 ガス雰囲気下で主たる波長が 172 nm の紫外線をドーズ量が 2000 mJ/cm^2 となるように照射した例を実施例1-1とした。なおウエハWは、実施の形態に示した塗布液を塗布した後、溶剤揮発工程において、ウエハWを 150 で3分加熱し、その後リフロー工程を行わずに、紫外線照射工程を行った。続くキュア工程においては、熱処理炉内において、水蒸気を供給した状態で、 400 で30分、 450 で120分の2段階の加熱を行った後、 N_2 ガス雰囲気下で 450 で30分加熱した。なお塗布膜の目標膜厚は 100 nm とした。

[比較例1、2]

また紫外線照射工程において、大気雰囲気にて 2000 mJ/cm^2 の紫外線を照射したことを除いて、実施例1-1と同様に処理した例を比較例1とした。また紫外線照射を行わないことを除いて、実施例1-1と同様に処理した例を比較例2とした。

【0059】

実施例1、比較例1、2の各々において、 0.5% 希フッ酸によりウェットエッチングを行い単位時間当たりのエッチング量(エッチングレート)を評価し、 0.5% 希フッ酸

10

20

30

40

50

に対するシリコンの熱酸化膜のエッチングレートを1としたときの各々の例における相対的エッチングレートを求めた。以下実施例においては、この相対的エッチングレートによりエッチング強度を評価した。

比較例1、2における相対的エッチングレートは、夫々3.74、5.55であった。これに対して、実施例1における相対的エッチングレートは、2.04であった。

この結果によれば、ポリシラザンを含む塗布液をウエハWに塗布し絶縁膜を成膜するにあたって、キュア工程前の塗布膜に N_2 ガス雰囲気下で紫外線のエネルギーを照射することにより、エッチング強度を高めることができるといえる。

【0060】

さらに実施例1及び比較例1の各々において、(FT-IR:フーリエ変換赤外分光光度計)を用い、紫外線照射処理の前後及びキュア処理後における原子結合の量を評価した。比較例1においては、紫外線照射処理の後において、Si-H結合が減少し、Si-O結合が増加していた。また実施例1においては、紫外線照射処理の後にSi-H結合の減少は見られたが、Si-O結合は増加しておらず、キュア処理後においてSi-O結合が増加していた。

【0061】

この結果から推測すると、紫外線照射処理をすることによりSi-H結合が減少しており、未結合手を形成することができるが、紫外線照射処理を大気雰囲気で行うと、キュア処理に先立って、架橋反応が進行し、紫外線照射処理を N_2 ガス雰囲気下で行うと、キュア処理前の架橋反応抑制できると考えられる。そしてキュア処理前に未結合手を形成すると共に、架橋反応を抑制することにより、エッチング強度が高まると推測される。

また紫外線をドーズ量を3000及び4000 mJ/cm^2 に設定した場合において、相対的エッチングレートを評価したところ各々2.70、2.42であり、4000 mJ/cm^2 程度の紫外線のドーズ量においても強度の高い絶縁膜を得ることができた。

【0062】

<評価試験2>

またウエハWへの塗布液の塗布と、塗布膜への紫外線照射処理と、を複数回繰り返した後、キュア処理を行うことの効果を検証するため、以下の実施例に従って図17に示した基板処理システムを用い、ウエハWに絶縁膜を成膜し、実施例1と同様に相対的エッチングレートを求め、絶縁膜のエッチング強度について評価した。

[実施例2-1]

評価用のウエハWに1回目の塗布液を塗布した後、溶剤揮発工程において、ウエハWを150℃で3分加熱し、その後リフロー工程を行わずに、実施の形態と同様に紫外線照射工程を行った。紫外線照射工程において N_2 ガス雰囲気下で照射する波長172nmの紫外線のドーズ量を4000 mJ/cm^2 に設定した。さらに2回目の塗布液の塗布として、1回目の塗布液と同量の塗布液を塗布した後、溶剤揮発工程において、ウエハWを150℃で3分加熱し、その後リフロー工程を行わずに、実施の形態と同様に紫外線照射工程を行った。その後実施例1と同様のキュア工程を行った例を実施例2-1とした。なお1回目の塗布液を塗布及び2回目の塗布液の塗布における塗布液の供給量は、凡そ実施例1と同様であり、キュア処理後の塗布膜の目標膜厚は200nmとした。

【0063】

[実施例2-2]

塗布液の塗布量を実施例1の凡そ2倍の量として、塗布膜の目標膜厚を200nmとして成膜し、紫外線照射工程において N_2 ガス雰囲気下で照射する波長172nmの紫外線のドーズ量を4000 mJ/cm^2 に設定したことを除いて、実施例1と同様に処理した例を実施例2-2とした。

実施例2-1及び2-2における相対的エッチングレートは、夫々2.27、2.56であった。実施例2-1及び2-2のいずれにおいても相対的エッチングレートが低くなっており、エッチング強度が高いことが分かる。また実施例2-2と比較して、実施例2-1はさらに相対的エッチングレートが低くなっていることが分かる。

この結果によれば、ウエハWへの塗布液の塗布と、塗布膜への紫外線照射処理と、を複数回繰り返すことにより、より緻密で良好な絶縁膜を得ることができると言える。

【0064】

<評価試験3>

また溶剤揮発工程におけるウエハWの加熱温度による効果を検証するため、以下の実施例に従って図17に示した基板処理システムを用い、ウエハWに絶縁膜を成膜し、絶縁膜のエッチング強度について評価した。

[実施例3-1]

ウエハWは、実施の形態に示した塗布液を塗布した後、溶剤揮発工程において、ウエハWを150℃で3分加熱し、その後リフロー工程を行わずに、紫外線照射工程を行った。続くキュア工程においては、熱処理炉内において、水蒸気を供給した状態で、400℃で30分、450℃で120分の2段階の加熱を行った後、N₂ガス雰囲気下で450℃で30分加熱した。なお塗布膜の目標膜厚は100nmとした。

[実施例3-2、3-3]

溶剤揮発工程におけるウエハWの加熱温度を200℃、250℃に設定したことを除いて実施例3-1と同様に処理した例を、夫々実施例3-2～3-3とした。

【0065】

実施例3-1、3-2及び3-3における相対的エッチングレートは、夫々3.68、2.74及び2.74であった。溶剤揮発工程におけるウエハWの加熱温度を上げることにより緻密で良好な絶縁膜を得ることができると言える。

【符号の説明】

【0066】

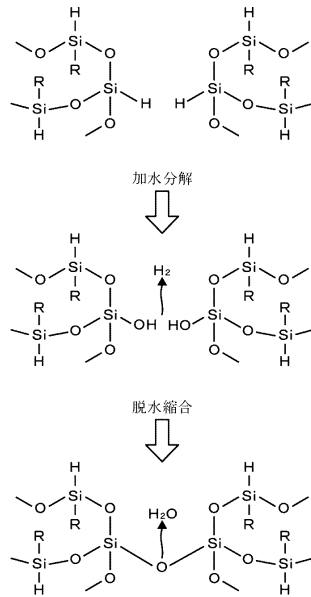
2	塗布モジュール
3	溶媒揮発モジュール
4	リフローモジュール
5	紫外線照射モジュール
6	キュアモジュール
9、90、92	制御部
99	上位コンピュータ
100	シリコン膜
101	塗布膜
W	ウエハ

10

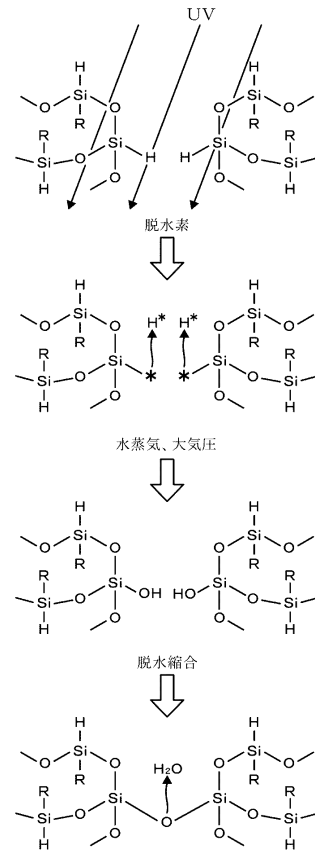
20

30

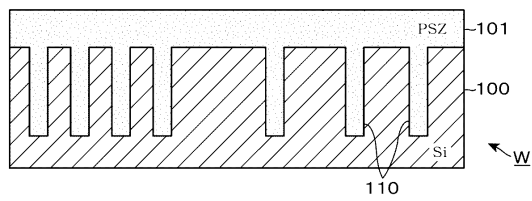
【図 1】



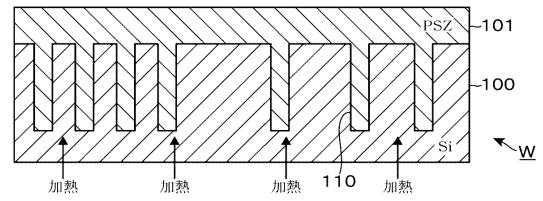
【図 2】



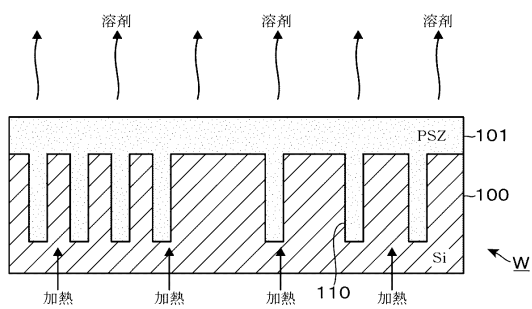
【図 3】



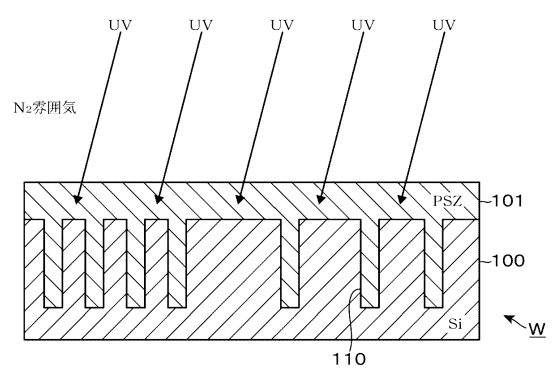
【図 5】



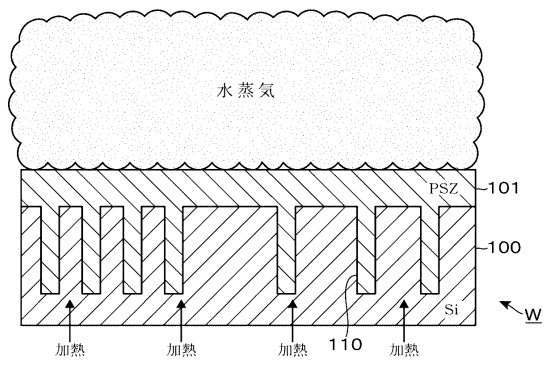
【図 4】



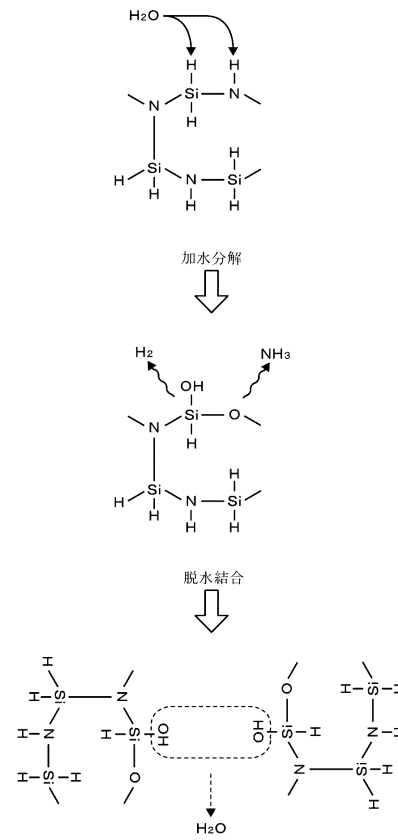
【図 6】



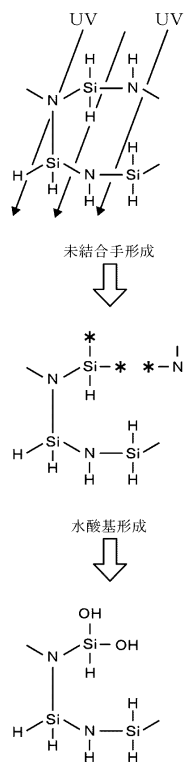
【図 7】



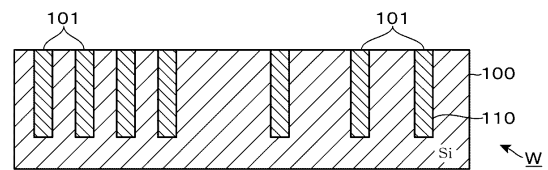
【図 8】



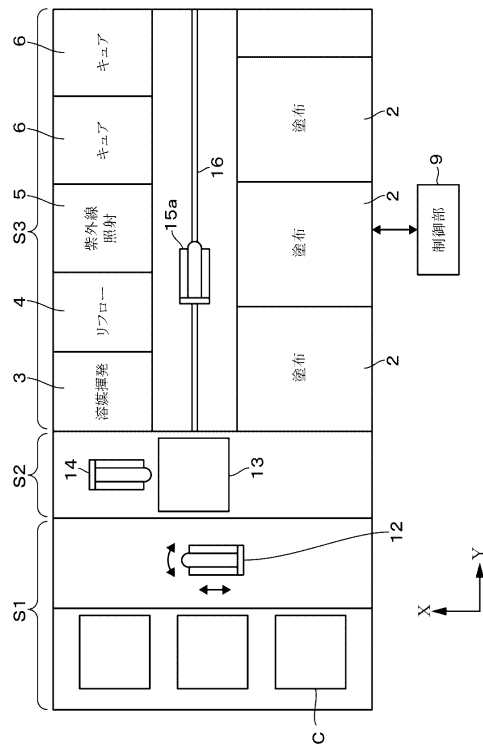
【図 9】



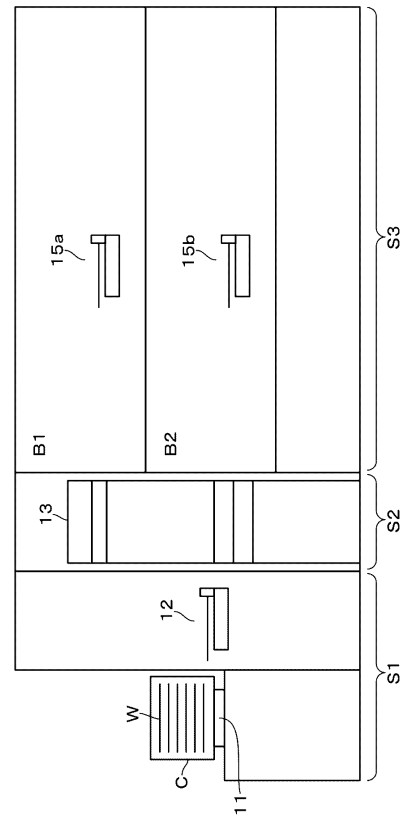
【図 10】



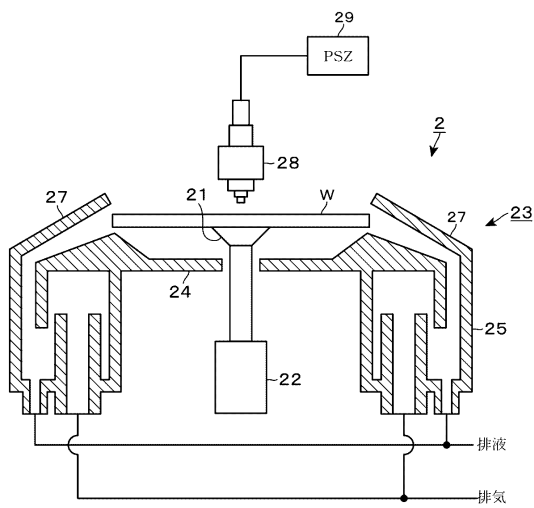
【図 1 1】



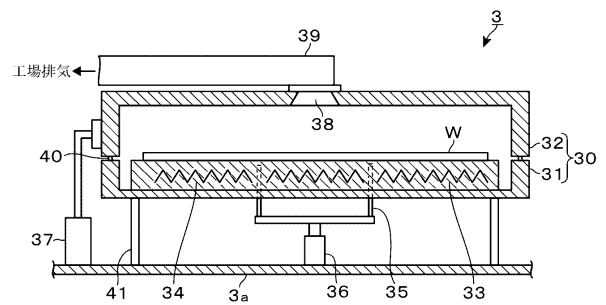
【図 1 2】



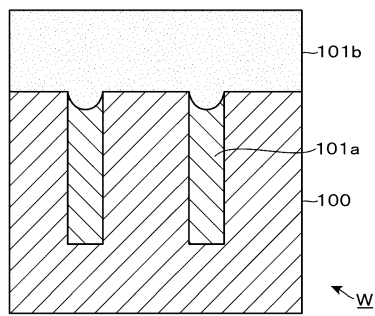
【図 1 3】



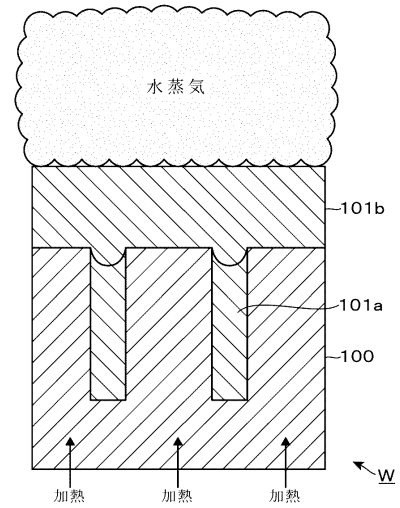
【図 1 4】



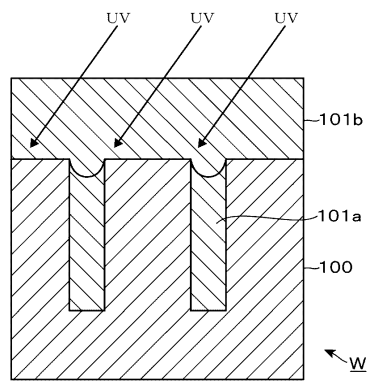
【図 2 0】



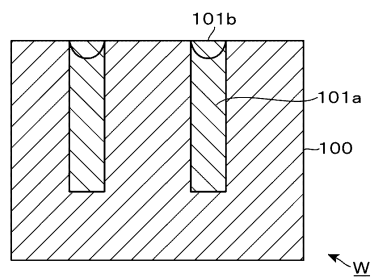
【図 2 2】



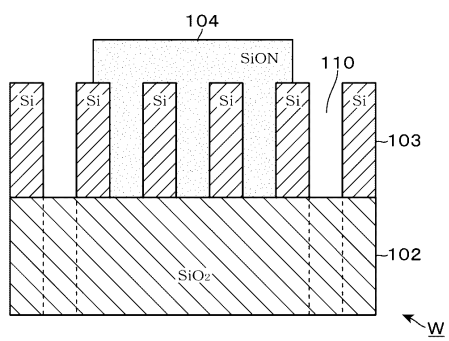
【図 2 1】



【図 2 3】



【図 2 4】



フロントページの続き

(72)発明者 藤井 寛之

熊本県合志市福原 1 - 1 東京エレクトロン九州株式会社内

審査官 正山 旭

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 4 / 1 0 4 2 9 5 (W O , A 1)

特開 2 0 1 4 - 1 5 1 5 7 1 (J P , A)

特開 2 0 0 9 - 0 7 6 8 6 9 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 2 / 1 7 6 2 9 1 (W O , A 1)

特開 2 0 0 2 - 1 2 4 5 1 5 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 3 / 0 6 5 7 7 1 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 2 1 / 3 1 6

H 0 1 L 2 1 / 7 6 8

H 0 1 L 2 1 / 7 6