

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-10516

(P2010-10516A)

(43) 公開日 平成22年1月14日 (2010.1.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/312 (2006.01)	H O 1 L 21/312 A	4 K O 3 O
H O 1 L 21/31 (2006.01)	H O 1 L 21/31 C	5 F O 3 3
H O 1 L 21/768 (2006.01)	H O 1 L 21/90 S	5 F O 4 5
H O 1 L 23/522 (2006.01)	C 2 3 C 16/38	5 F O 5 8
C 2 3 C 16/38 (2006.01)	C 2 3 C 16/56	

審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-169847 (P2008-169847)	(71) 出願人	000006208
(22) 出願日	平成20年6月30日 (2008. 6. 30)		三菱重工株式会社
			東京都港区港南二丁目16番5号
		(71) 出願人	000006013
			三菱電機株式会社
			東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
		(71) 出願人	000004628
			株式会社日本触媒
			大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
		(74) 代理人	100078499
			弁理士 光石 俊郎
		(74) 代理人	100074480
			弁理士 光石 忠敬
		(74) 代理人	100102945
			弁理士 田中 康幸

最終頁に続く

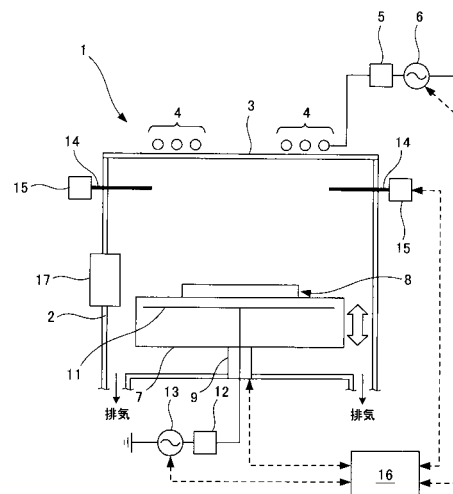
(54) 【発明の名称】 半導体装置用絶縁膜、半導体装置用絶縁膜の製造方法及び製造装置、半導体装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】低誘電率、低リーク電流、高機械的強度の特性を備え、これらの特性の経時変化が小さく、耐水性に優れた半導体装置用絶縁膜、当該半導体装置用絶縁膜の製造方法及び製造装置、半導体装置及びその製造方法を提供する。

【解決手段】所定のアルキルボラジン化合物を気化した原料ガスを含有するガスをチャンバ2内に供給し、誘導結合型プラズマ発生機構(4、5、6)を用いて、チャンバ2内に電磁波を入射して、ガスをプラズマとし、プラズマのプラズマ拡散領域に基板8を配置し、プラズマにより解離されたアルキルボラジン化合物中のボラジ骨格系分子を基本単位として気相重合し、半導体装置用絶縁膜として基板8に成膜する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 に示すアルキルボラジン化合物を気化した原料ガスを含有するガスをチャンバ内に供給し、

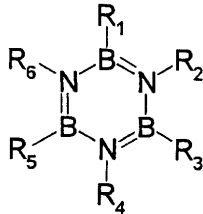
誘導結合型のプラズマ生成手段を用いて、前記チャンバ内に電磁波を入射して、前記ガスをプラズマ状態とし、

前記プラズマのプラズマ拡散領域に基板を配置し、

前記プラズマにより解離された前記アルキルボラジン化合物中のボラジン骨格系分子を基本単位として気相重合し、半導体装置用絶縁膜として前記基板に成膜することを特徴とする半導体装置用絶縁膜の製造方法。

10

【化 1】



ここで、上記化学式 1 中の R 1 ~ R 6 は、水素原子あるいは炭素数 5 以下のアルキル基であり、同一又は異なっても良い。但し、R 1 ~ R 6 の全てが水素原子である場合を除く。

20

【請求項 2】

請求項 1 に記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法において、

前記化学式 1 に示すアルキルボラジン化合物が、更に、R 1、R 3、R 5 の少なくとも 1 つが水素原子であることを特徴とする半導体装置用絶縁膜の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法において、

前記プラズマ生成手段は、前記チャンバの天井板の直上に配置したアンテナから、前記チャンバ内に電磁波を入射するものであり、

前記基板は、前記天井板下面からの距離が 5 c m ~ 3 0 c m となる位置に配置されることを特徴とする半導体装置用絶縁膜の製造方法。

30

【請求項 4】

請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法において、

前記基板は、電子温度が 3 . 5 e V 以下となる領域に配置されることを特徴とする半導体装置用絶縁膜の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法において、

前記アルキルボラジン化合物と共に、アンモニア及び炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を含むアミン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有するガスを、前記チャンバ内に供給することを特徴とする半導体装置用絶縁膜の製造方法。

【請求項 6】

40

請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法において、

前記半導体装置用絶縁膜の成膜の後、前記アルキルボラジン化合物を含有しないガスが主となるプラズマで、成膜した前記半導体装置用絶縁膜を処理することを特徴とする半導体装置用絶縁膜の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 から請求項 6 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法において、

前記基板にバイアスを印加することを特徴とする半導体装置用絶縁膜の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 7 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法において、

前記基板の温度を 1 5 0 以上 7 0 0 以下とすることを特徴とする半導体装置用絶縁

50

膜の製造方法。

【請求項 9】

基板に配線を形成する配線形成工程と、

請求項 1 から請求項 8 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法を用いて、基板に絶縁膜を形成する絶縁膜形成工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 10】

チャンバ内に所望のガスを供給するガス供給手段と、

前記チャンバ内に電磁波を入射して、前記ガスをプラズマ状態とする誘導結合型のプラズマ生成手段と、

基板を前記チャンバ内の所望の位置へ配置する配置手段と、

前記ガス供給手段、前記プラズマ生成手段及び前記配置手段を制御する制御手段とを備え、

前記制御手段は、

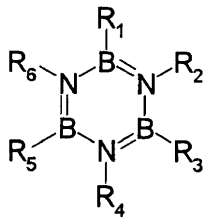
前記ガス供給手段により、下記化学式 2 に示すアルキルボラジン化合物を気化した原料ガスを含むガスを前記チャンバ内に供給し、

前記プラズマ生成手段により、前記ガスをプラズマ状態とし、

前記配置手段により、前記プラズマのプラズマ拡散領域に前記基板を配置し、

前記プラズマにより解離された前記アルキルボラジン化合物中のボラジン骨格系分子を基本単位として気相重合し、半導体装置用絶縁膜として前記基板に成膜することを特徴とする半導体装置用絶縁膜の製造装置。

【化 2】



ここで、上記化学式 2 中の R 1 ~ R 6 は、水素原子あるいは炭素数 5 以下のアルキル基であり、同一又は異なっても良い。但し、R 1 ~ R 6 の全てが水素原子である場合を除く。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の半導体装置用絶縁膜の製造装置において、

前記ガス供給手段は、前記化学式 2 に示すアルキルボラジン化合物が、更に、R 1、R 3、R 5 の少なくとも 1 つが水素原子であるものを供給することを特徴とする半導体装置用絶縁膜の製造装置。

【請求項 12】

請求項 10 又は請求項 11 に記載の半導体装置用絶縁膜の製造装置において、

前記プラズマ生成手段は、前記チャンバの天井板の直上に配置したアンテナから、前記チャンバ内に電磁波を入射するものであり、

前記配置手段は、前記天井板下面からの距離が 5 cm ~ 30 cm となる位置に前記基板を配置することを特徴とする半導体装置用絶縁膜の製造装置。

【請求項 13】

請求項 10 から請求項 12 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜の製造装置において、

前記配置手段は、電子温度が 3 . 5 e V 以下となる領域に前記基板を配置することを特徴とする半導体装置用絶縁膜の製造装置。

【請求項 14】

請求項 10 から請求項 13 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜の製造装置において、

、

10

20

30

40

50

前記ガス供給手段は、前記アルキルボラジン化合物と共に、アンモニア及び炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を含むアミン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有するガスを、前記チャンバ内に供給することを特徴とする半導体装置用絶縁膜の製造装置。

【請求項 15】

請求項 10 から請求項 14 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜の製造装置において、

前記制御手段は、前記半導体装置用絶縁膜の成膜の後、前記ガス供給手段及び前記プラズマ生成手段を用いて、前記アルキルボラジン化合物を含有しないガスが主となるプラズマを生成し、当該プラズマで、成膜した前記半導体装置用絶縁膜を処理することを特徴とする半導体装置用絶縁膜の製造装置。

10

【請求項 16】

請求項 10 から請求項 15 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜の製造装置において、

前記基板にバイアスを印加するバイアス印加手段を更に備え、
前記バイアス印加手段により、前記基板にバイアスを印加することを特徴とする半導体装置用絶縁膜の製造装置。

【請求項 17】

請求項 10 から請求項 16 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜の製造装置において、

前記基板の温度を制御する基板温度制御手段を更に備え、
前記基板温度制御手段により、前記基板の温度を 150 以上 700 以下に制御することを特徴とする半導体装置用絶縁膜の製造装置。

20

【請求項 18】

請求項 1 から請求項 8 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法を用いて形成されたことを特徴とする半導体装置用絶縁膜。

【請求項 19】

請求項 18 に記載の半導体装置用絶縁膜が、赤外吸収測定において、
波数 1250 ~ 1450 cm^{-1} での吸収強度 A と波数 2400 ~ 2600 cm^{-1} での吸収強度 B1 との比 $[B1 / A]$ が、0.05 以下であることを特徴とする半導体装置用絶縁膜。

30

【請求項 20】

請求項 18 又は請求項 19 に記載の半導体装置用絶縁膜が、赤外吸収測定において、
波数 1250 ~ 1450 cm^{-1} での吸収強度 A と波数 760 ~ 800 cm^{-1} での吸収強度 B2 との比 $[B2 / A]$ が、0.1 以上であることを特徴とする半導体装置用絶縁膜。

【請求項 21】

請求項 18 に記載の半導体装置用絶縁膜が、X線光電子分光法において、
膜内部の構成元素のうち、ホウ素原子 B、窒素原子 N 及び炭素原子 C の含有量の和に対する炭素原子 C の含有量の比率 $[C / (B + N + C)]$ が、35% 以下であることを特徴とする半導体装置用絶縁膜。

【請求項 22】

請求項 18 に記載の半導体装置用絶縁膜が、斜入射 X 線分析において、
膜の平均密度が 1.5 g / cm^3 以上 2.2 g / cm^3 以下であることを特徴とする半導体装置用絶縁膜。

40

【請求項 23】

請求項 18 から請求項 22 のいずれかに記載の半導体装置用絶縁膜を用いたことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、層間絶縁膜、銅拡散防止膜、エッチストップ層、パシベーション膜、ハード

50

マスク、ハイストレス膜等に用いられる半導体装置用絶縁膜、当該半導体装置用絶縁膜の製造方法及び製造装置、当該半導体装置用絶縁膜を用いた半導体装置及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、情報通信社会の発展に伴い、情報処理量が増大しており、その信号処理を行うLSI (Large Scale Integrated circuit) の高集積化、高速化が求められている。LSIの高集積化、高速化のため、その微細化が進められているが、微細化に伴い、配線間の絶縁層の容量による損失が問題となっており、絶縁層の低誘電率化が必要となってきた。絶縁層としては、低誘電率化に加えて、LSIの加工プロセス上、高い機械的強度が必要とされている。又、配線材料をアルミニウム合金から銅材へと変更することにより、配線の低抵抗化も図られているが、配線に接触するバリア膜等の薄膜には、低誘電率化はもちろんのこと、金属、特に銅に対する拡散防止機能も必要とされている。

10

【0003】

上述した課題を踏まえて、次世代の絶縁層材料として、フッ素含有シリコン酸化膜 (SiOF)、多孔質シリコン酸化膜、フッ素含有ポリイミド膜、多孔質有機塗布膜、SiC系膜等、様々な材料が検討されている。

【0004】

しかしながら、SiOFで層間絶縁膜を形成する場合は、従来のものに比べて層間絶縁膜の誘電率が低くなるものの、誘電率が3.2~3.5程度であり、従って、配線間の容量低減や配線の信号伝播遅延の防止等が十分に図られていない。

20

又、有機化合物材料で層間絶縁膜を形成する場合は、ポリイミドにフッ素原子を導入した膜やアリアルエーテル系高分子では、誘電率2.7が達成されているがまだまだ不十分である。そして、パリレンの蒸着膜では、誘電率2.4を達成できるが、耐熱性が200~300程度しか得られないため、半導体素子の製造プロセスに制限を加えてしまう。

又、多孔質のSiO₂膜においては、誘電率2.0~2.5の値が報告されているが、気孔率が高いため機械的強度 (CMP研磨プロセス耐性) が弱く、又、気孔径がばらつくという問題がある。

更に、これら高分子材料及び多孔質SiO₂膜は、従来のSiO₂層間絶縁膜よりも熱伝導性が劣るため、配線温度上昇による配線寿命劣化 (エレクトロマイグレーション) が懸念されている。

30

又、銅は電界によりこれらの絶縁膜中を拡散するため、銅配線を適用する場合、銅の表面を拡散防止膜で被覆する必要がある。そのため、銅配線の上面及び側壁は導電性のバリアメタルを被覆し、上面は絶縁性の窒化シリコンで被覆しているが、この窒化シリコン膜の誘電率は7程度であり、バリアメタルの抵抗は銅よりもはるかに高く、その結果、配線全体の抵抗値は増加するため、半導体装置の高速化が制限されるという問題点があった。

又、低誘電率絶縁膜を用いる場合には、信頼性劣化をさけるため、熱伝導の良好な従来の酸化シリコン膜を、上下配線を接続する接続孔の階層に用いるため、更に配線容量が増加することとなる。これらの配線容量増加は信号遅延を引き起こし、半導体装置の高速化が制限されるという問題点があった。

40

【0005】

このように、上記の絶縁層材料には、低誘電率化、高機械的強度、金属拡散防止機能の全てを十分満足するレベルのものではなく、又、耐熱性が低い、熱伝導性が低い等、絶縁層として適用する際に解決すべき問題点が多く残っている。

【0006】

【特許文献1】特許第3778164号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のような問題点を解決する、低誘電率と耐熱性を有する材料として、無機又は有機

50

材料の分子中にボラジン骨格系分子を有する低誘電率材料が、特許文献 1 に記載されている。しかし、上記低誘電率材料は、加水分解性を有していることから、経時変化により、膜の膨張、比誘電率及びリーク電流の悪化が引き起こされるという問題があり、これらの特性の経時変化が小さく、ボラジン骨格構造（6 員環構造）からなる薄膜（以降、ボラジン骨格構造膜と呼ぶ。）を安定して作製できる技術が求められていた。又、ボラジン骨格構造膜の作製する原料として、炭素（C）を含むアルキル基等を側鎖基とするボラジン化合物を用いる場合には、より低いリーク電流、より低い誘電率を得るために、ボラジン骨格構造膜中の炭素量を低減すると共に、ボラジン骨格構造膜において、ボラジン骨格系分子同士の架橋反応を十分に行う技術が求められていた。

【0008】

10

本発明は上記課題に鑑みなされたもので、低誘電率、低リーク電流、高機械的強度の特性を備え、これらの特性の経時変化が小さく、耐水性に優れた半導体装置用絶縁膜、当該半導体装置用絶縁膜の製造方法及び製造装置、半導体装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決する第 1 の発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造方法は、

下記化学式 1 に示すアルキルボラジン化合物を気化した原料ガスを含有するガスをチャンバ内に供給し、

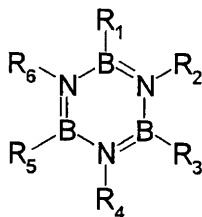
誘導結合型のプラズマ生成手段を用いて、前記チャンバ内に電磁波を入射して、前記ガスをプラズマ状態とし、

20

前記プラズマのプラズマ拡散領域に基板を配置し、

前記プラズマにより解離された前記アルキルボラジン化合物中のボラジン骨格系分子を基本単位として気相重合し、半導体装置用絶縁膜として前記基板に成膜することを特徴とする。

【化 1】



30

ここで、上記化学式 1 中の R 1 ~ R 6 は、水素原子あるいは炭素数 5 以下のアルキル基であり、同一又は異なっても良い。但し、R 1 ~ R 6 の全てが水素原子である場合を除く。

【0010】

上記課題を解決する第 2 の発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造方法は、

第 1 の発明に記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法において、

前記化学式 1 に示すアルキルボラジン化合物が、更に、R 1、R 3、R 5 の少なくとも 1 つが水素原子であることを特徴とする。

40

【0011】

上記課題を解決する第 3 の発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造方法は、

第 1 又は第 2 の発明に記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法において、

前記プラズマ生成手段は、前記チャンバの天井板の直上に配置したアンテナから、前記チャンバ内に電磁波を入射するものであり、

前記基板は、前記天井板下面からの距離が 5 cm ~ 30 cm となる位置に配置されることを特徴とする。

【0012】

上記課題を解決する第 4 の発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造方法は、

第 1 から第 3 のいずれかの発明に記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法において、

50

前記基板は、電子温度が 3 . 5 e V 以下となる領域に配置されることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

上記課題を解決する第 5 の発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造方法は、
第 1 から第 4 のいずれかの発明に記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法において、
前記アルキルボラジン化合物と共に、アンモニア及び炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を含む
アミン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有するガスを、前記チャンバ内
に供給することを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

上記課題を解決する第 6 の発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造方法は、
第 1 から第 5 のいずれかの発明に記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法において、
前記半導体装置用絶縁膜の成膜の後、前記アルキルボラジン化合物を含有しないガスが
主となるプラズマで、成膜した前記半導体装置用絶縁膜を処理することを特徴とする。

10

【 0 0 1 5 】

上記課題を解決する第 7 の発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造方法は、
第 1 から第 6 の発明いずれかに記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法において、
前記基板にバイアスを印加することを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

上記課題を解決する第 8 の発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造方法は、
第 1 から第 7 のいずれかの発明に記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法において、
前記基板の温度を 1 5 0 以上 7 0 0 以下とすることを特徴とする。

20

【 0 0 1 7 】

上記課題を解決する第 9 の発明に係る半導体装置の製造方法は、
基板に配線を形成する配線形成工程と、
第 1 から第 8 のいずれかの発明に記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法を用いて、基板
に絶縁膜を形成する絶縁膜形成工程とを有することを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

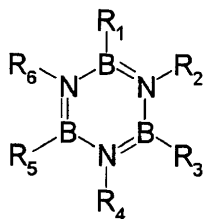
上記課題を解決する第 1 0 の発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造装置は、
チャンバ内に所望のガスを供給するガス供給手段と、
前記チャンバ内に電磁波を入射して、前記ガスをプラズマ状態とする誘導結合型のプラ
ズマ生成手段と、
基板を前記チャンバ内の所望の位置へ配置する配置手段と、
前記ガス供給手段、前記プラズマ生成手段及び前記配置手段を制御する制御手段とを備
え、

30

前記制御手段は、
前記ガス供給手段により、下記化学式 2 に示すアルキルボラジン化合物を気化した原料
ガスを含有するガスを前記チャンバ内に供給し、
前記プラズマ生成手段により、前記ガスをプラズマ状態とし、
前記配置手段により、前記プラズマのプラズマ拡散領域に前記基板を配置し、
前記プラズマにより解離された前記アルキルボラジン化合物中のボラジン骨格系分子を
基本単位として気相重合し、半導体装置用絶縁膜として前記基板に成膜することを特徴と
する。

40

【化 2 】



ここで、上記化学式 2 中の R 1 ~ R 6 は、水素原子あるいは炭素数 5 以下のアルキル基
であり、同一又は異なっているいても良い。但し、R 1 ~ R 6 の全てが水素原子である場合を

50

除く。

【0019】

上記課題を解決する第11の発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造装置は、
第10の発明に記載の半導体装置用絶縁膜の製造装置において、
前記ガス供給手段は、前記化学式2に示すアルキルボラジン化合物が、更に、R1、R3、R5の少なくとも1つが水素原子であるものを供給することを特徴とする。

【0020】

上記課題を解決する第12の発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造装置は、
第10又は第11の発明に記載の半導体装置用絶縁膜の製造装置において、
前記プラズマ生成手段は、前記チャンバの天井板の直上に配置したアンテナから、前記
チャンバ内に電磁波を入射するものであり、
前記配置手段は、前記天井板下面からの距離が5cm～30cmとなる位置に前記基板
を配置することを特徴とする。 10

【0021】

上記課題を解決する第13の発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造装置は、
第10から第12のいずれかの発明に記載の半導体装置用絶縁膜の製造装置において、
前記配置手段は、電子温度が3.5eV以下となる領域に前記基板を配置することを特
徴とする。

【0022】

上記課題を解決する第14の発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造装置は、
第10から第13のいずれかの発明に記載の半導体装置用絶縁膜の製造装置において、
前記ガス供給手段は、前記アルキルボラジン化合物と共に、アンモニア及び炭素数1～
3のアルキル基を含むアミン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するガ
スを、前記チャンバ内に供給することを特徴とする。 20

【0023】

上記課題を解決する第15の発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造装置は、
第10から第14のいずれかの発明に記載の半導体装置用絶縁膜の製造装置において、
前記制御手段は、前記半導体装置用絶縁膜の成膜の後、前記ガス供給手段及び前記プラ
ズマ生成手段を用いて、前記アルキルボラジン化合物を含有しないガスが主となるプラズ
マを生成し、当該プラズマで、成膜した前記半導体装置用絶縁膜を処理することを特徴と
する。 30

【0024】

上記課題を解決する第16の発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造装置は、
第10から第15のいずれかの発明に記載の半導体装置用絶縁膜の製造装置において、
前記基板にバイアスを印加するバイアス印加手段を更に備え、
前記バイアス印加手段により、前記基板にバイアスを印加することを特徴とする。

【0025】

上記課題を解決する第17の発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造装置は、
第10から第16のいずれかの発明に記載の半導体装置用絶縁膜の製造装置において、
前記基板の温度を制御する基板温度制御手段を更に備え、
前記基板温度制御手段により、前記基板の温度を150 以上700 以下に制御する
ことを特徴とする。 40

【0026】

上記課題を解決する第18の発明に係る半導体装置用絶縁膜は、
第1から第8のいずれかの発明に記載の半導体装置用絶縁膜の製造方法を用いて形成さ
れたことを特徴とする。

【0027】

上記課題を解決する第19の発明に係る半導体装置用絶縁膜は、
第18の発明に記載の半導体装置用絶縁膜が、赤外吸収測定において、
波数1250～1450cm⁻¹での吸収強度Aと波数2400～2600cm⁻¹での吸 50

収強度 B_1 との比 $[B_1 / A]$ が、 0.05 以下であることを特徴とする。

【0028】

上記課題を解決する第20の発明に係る半導体装置用絶縁膜は、
第18又は第19の発明に記載の半導体装置用絶縁膜が、赤外吸収測定において、
波数 $1250 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ での吸収強度 A と波数 $760 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ での吸収強度 B_2 との比 $[B_2 / A]$ が、 0.1 以上であることを特徴とする。

【0029】

上記課題を解決する第21の発明に係る半導体装置用絶縁膜は、
第18の発明に記載の半導体装置用絶縁膜が、X線光電子分光法において、
膜内部の構成元素のうち、ホウ素原子 B 、窒素原子 N 及び炭素原子 C の含有量の和に対する炭素原子 C の含有量の比率 $[C / (B + N + C)]$ が、 35% 以下であることを特徴とする。

10

【0030】

上記課題を解決する第22の発明に係る半導体装置用絶縁膜は、
第18の発明に記載の半導体装置用絶縁膜が、斜入射X線分析において、
膜の平均密度が 1.5 g / cm^3 以上 2.2 g / cm^3 以下であることを特徴とする。

【0031】

上記課題を解決する第23の発明に係る半導体装置は、
第18から第22のいずれかの発明に記載の半導体装置用絶縁膜を用いたことを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0032】

本発明により、低炭素含有量、低誘電率、低リーク電流、高機械的強度の特性を備え、これらの特性の経時変化が小さい半導体装置用絶縁膜とすることができ、このような特性を有する半導体装置用絶縁膜を半導体装置に適用することで、半導体装置の高集積化、高速化を図ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下、本発明に係る半導体装置用絶縁膜及びその製造方法、製造装置を、図1～図9を参照して、詳細に説明する。なお、図1では、一例として、ICP (Inductively Coupled Plasma) 型のプラズマCVD装置1を示しているが、誘導結合型のプラズマ発生機構を有するものであればよい。

30

【実施例1】

【0034】

図1は、本発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造装置を説明する透視側面図である。

本発明に係る半導体装置用絶縁膜のプラズマCVD装置1は、円筒状の真空チャンバ2の内部が成膜室として構成されるものであり、真空チャンバ2の上部開口部には、セラミクス製の円板状の天井板3が、開口部を塞ぐように配設されている。

【0035】

又、天井板3の上部(直上)には、例えば、複数の円形リングからなる高周波アンテナ4が配置されており、高周波アンテナ4には整合器5を介して高周波電源6が接続されている(プラズマ生成手段)。この高周波電源6は、後述する低周波電源13より高い発振周波数(例えば、 13.56 MHz)を高周波アンテナ4に給電可能となっており、真空チャンバ2内でプラズマを生成する電磁波を、天井板3を透過して入射可能なものである。これは、所謂、ICP型のプラズマ発生機構の構成である。

40

【0036】

又、真空チャンバ2の下部には支持台7が備えられており、例えば、半導体等の基板8が支持台7の上面に、静電チャック等を用いて、静電的に吸着保持されるようになっている。この支持台7は、昇降装置9(配置手段)により、その位置が上下に昇降可能となっており、成膜時に真空チャンバ2内に発生するプラズマと基板8との距離を調整すること

50

ができるようになっている。又、支持台 7 には、電極部 11 が設けられており、電極部 11 には整合器 12 を介して低周波電源 13 が接続されている（バイアス印加手段）。低周波電源 13 は、高周波電源 6 より低い発振周波数（例えば、4 MHz）を電極部 11 に印加し、基板 8 にバイアスを印加できるようになっている。又、支持台 7 には、基板 8 の温度を制御するヒータ、冷媒流路等の温度制御装置（基板温度制御手段；図示省略）が設けられており、温度制御装置により、基板 8 を所望の温度（例えば、150～700）に設定可能となっている。

【0037】

なお、基板 8 は、真空チャンバ 2 の側壁に設けられたゲートドア 17 を開けて、支持台 7 上に搬送されるようになっており、支持台 7 上に載置後、ゲートドア 17 を閉めて、真空チャンバ 2 内部で後述するプロセスが実施される。

【0038】

又、真空チャンバ 2 の側壁部分には、天井板 3 より低く、支持台 7 より高い位置に複数のガスノズル 14 が設けられており、ガス制御装置 15 により制御することにより、ガスノズル 14 から真空チャンバ 2 内部に所望の流量のガスを供給可能である（ガス供給手段）。供給されるガスとしては、後述するアルキルボラジン化合物及びキャリアガスが使用される。後述のアルキルボラジン化合物は、気化された後、不活性ガスをキャリアガスとして用いて、真空チャンバ 2 へ供給される。又、キャリアガスとしては、ヘリウム、アルゴン等の希ガスや窒素が一般に使用されるが、それらの混合ガスや、必要に応じて、水素、酸素、アンモニア、メタン等を添加した混合ガスを用いてもよい。なお、アルキルボラジン化合物は、好ましくは、常温常圧下で液体であるものがよいが、加熱等により気化（昇華）できれば、固体であってもよい。

【0039】

又、真空チャンバ 2 には、圧力制御装置（真空ポンプ、圧力制御弁、真空計等；図示省略）が設けられており、真空ポンプを用いて、底部側から真空チャンバ 2 内部を排気すると共に、真空計、圧力制御弁を用いて、真空チャンバ 2 内部を所望の圧力に調整している。

【0040】

そして、上記高周波電源 6、昇降装置 9、低周波電源 13、ガス制御装置 15、温度制御装置、圧力制御装置等は、主制御装置 16（制御手段）により統合的に制御されており、予め設定した所望のプロセス工程、プロセス条件に従って制御されている。

【0041】

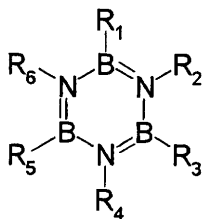
次に、プラズマ CVD 装置 1 において実施する本実施例における半導体装置用絶縁膜の製造方法を具体的に説明する。

【0042】

本実施例における半導体装置用絶縁膜の製造方法において、アルキルボラジン化合物としては、以下の化学式 3 に示すものを用いる。

【0043】

【化 3】



ここで、上記化学式 3 中の側鎖基 R1～R6 は、水素原子あるいは炭素数 5 以下のアルキル基であり、同一又は異なっても良い。但し、R1～R6 の全てが水素原子である場合を除く。

【0044】

中でも、R1、R3、R5 の少なくとも 1 つが水素原子であるアルキルボラジン化合物

10

20

30

40

50

が好ましい。

【0045】

そして、本実施例における半導体装置用絶縁膜の製造方法は、上述したプラズマCVD装置1において、概略して、以下の手順で実施される。

(1) キャリアガスと共に上記化学式3で示されるアルキルボラジン化合物を気化した原料ガスを含有する混合ガスを、ガスノズル14から真空チャンバ2内に供給する。

(2) 真空チャンバ2に高周波アンテナ4から電磁波を入射して、供給された混合ガスの少なくとも一部を電離させて、プラズマを形成する。このとき、プラズマは、ICP型のプラズマ発生機構により、電子密度の高い誘導結合型のプラズマ場として形成される。

(3) このプラズマにより、アルキルボラジン化合物中のボラジン骨格系分子(ボラジン環)と側鎖基とが解離された後、ボラジン骨格系分子同士が気相重合することにより、支持台7上に載置された基板8の表面に、ボラジン骨格構造膜が半導体装置用絶縁膜として成膜されることになる。

10

【0046】

成膜の際には、アルキルボラジン化合物から解離した側鎖基、特に、アルキル基が、薄膜中に取り込まれないように成膜することが望ましく、そのようにすることで、気相重合されたボラジン骨格系分子を更に高分子量化して、特性のよい絶縁膜にすることができる。そのために、本実施例においては、基板8の配置位置を工夫することにより、更に具体的には、昇降装置9を用いて、天井板3から基板8(支持台7の表面)までの距離を離すことにより、プラズマ密度の高いプラズマ発生領域との間に距離を取って、プラズマ発生領域から電子密度が拡散して減少するプラズマ拡散領域に基板8を配置するようにしている。

20

【0047】

ここで、基板8をプラズマ拡散領域に配置することについて、図2を用いて、更に詳しく説明する。

【0048】

図2(a)に、平行平板型のプラズマ発生機構を備えた従来のプラズマCVD装置の概略構成図を示す。図2(a)に示すように、従来のプラズマCVD装置では、真空チャンバ21の内部に、支持台兼電極となる下部電極22と上部電極23とを平行に配置することにより、平行平板型のプラズマ発生機構を構成するようにしている。そして、下部電極22上に基板24を載置し、所定の原料ガスを供給し、下部電極22と上部電極23との間に高周波電圧を印加することにより、下部電極22と上部電極23との間にプラズマを形成するようにしている。

30

【0049】

このプラズマでは、図2(a)右図に示すように、下部電極22と上部電極23との間の略全域を、プラズマ発生領域と呼ばれる、電子密度が高くフラットな領域が占めている。又、下部電極22、上部電極23の極近傍(例えば、図2(a)に示す領域A)では、電子密度が急激に減少していく、シース領域と呼ばれる領域が存在する。この領域Aでは、電子は加速される。通常、シースは基板24の上の数mmの領域で発生する。下部電極22(基板24)の位置を昇降させたとしても、平行平板型のプラズマ発生領域は、変わることはない。

40

【0050】

このように、平行平板型のプラズマ発生機構を備えた従来のプラズマCVD装置では、基板24とプラズマの電子密度が高い領域との位置が近い。そのため、プラズマ中で解離されたアルキルボラジン化合物中のボラジン骨格系分子とアルキル基とが、励起されたまま基板24表面へ輸送されることになり、ボラジン骨格系分子同士が気相重合する際に、励起されたアルキル基と再び結合する確率が高い。その結果、ボラジン骨格構造膜中にアルキル基が取り込まれることになり、薄膜中の炭素量を低減することができず、リーク電流を低減することができなかった。

【0051】

50

図 2 (b) に、図 1 に示した本発明に係るプラズマ C V D 装置 1 の概略構成図を示す。図 2 (b) にも示すように、本発明に係るプラズマ C V D 装置 1 は、天井板 3 の上部 (直上) に高周波アンテナ 4 が配置される構成となっている。そして、高周波アンテナ 4 から真空チャンバ 2 内に入射される電磁波によって、その内部にプラズマが形成される。このプラズマの電子密度 (プラズマ密度) の変化を、天井板 3 から離れる方向に沿って示すと、図 2 (b) 右図に示すように、プラズマは、天井板 3 から少し離れた位置に電子密度の中心を持つように形成され、その中心から支持台 7 上の基板 8 の方向に離れるにしたがって、電子密度は緩やかに単調減少していき、プラズマ発生領域から基板方向へ向かい、プラズマ発生領域の最大電子密度の 3 分の 2 以下となり、電子が加速されず、濃度勾配のみで拡散する領域であるプラズマ拡散領域が発生する。

10

【 0 0 5 2 】

I C P 型のプラズマ発生機構の場合には、支持台 (基板) の位置に関係なくプラズマが形成できるため、本発明に係るプラズマ C V D 装置 1 のように、支持台 7 が昇降装置 9 により昇降可能である場合には、支持台 7 (基板 8) を天井板 3 からより離れた位置に配置することにより、電子密度が低い位置 (図 2 (b) に示すプラズマ拡散領域 B) に基板 8 を配置することになる。

【 0 0 5 3 】

図 2 (b) に示すプラズマ拡散領域 B に基板 8 を配置するように、昇降装置 9 を制御すればよく、このことにより、基板 8 の上方に、数 c m ~ 数十 c m の電子密度の低い領域を確保することができる。

20

【 0 0 5 4 】

このように、本発明に係るプラズマ C V D 装置 1 では、基板 8 とプラズマの電子密度が高い領域 (プラズマ発生領域) との位置を離すことができる。そのため、プラズマ中で解離されたアルキルボラジン化合物中のアルキル基を、基板 8 表面へ輸送される前に、中性分子化することができ、ボラジン骨格系分子と再び結合する確率は低く、そのまま排気されることになる。その結果、ボラジン骨格系分子同士が気相重合する際に、ボラジン骨格構造膜中にアルキル基が取り込まれることが低減され、薄膜中の炭素量を低減することができ、リーク電流を低減することができる。

【 0 0 5 5 】

以上説明したように、本発明に係るプラズマ C V D 装置 1 では、I C P 型のプラズマ発生機構を用いると共に、昇降装置 9 により天井板 3 から離して基板 8 を配置するので、アルキルボラジン化合物を用いたボラジン骨格構造膜の形成において、解離したアルキル基を中性分子化することができると共に、ボラジン骨格系分子同士の気相重合の反応効率を向上させることができる。その結果、ボラジン骨格構造膜中にアルキル基が取り込まれることを低減して、薄膜中の炭素量を低減し、リーク電流を低減するという顕著な効果を得ることができる。

30

【 0 0 5 6 】

なお、プロセス条件にもよるが、一般的に、平行平板型のプラズマ発生機構で得られるプラズマ密度が $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 程度であるのに対して、I C P 型のプラズマ発生機構で得られるプラズマ密度は $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ と 1 桁以上大きいため、基板の配置位置が共に同一条件であれば、I C P 型のプラズマ発生機構のみを用いたというだけでは、上記効果を得ることは難しくなる。これに対して、本発明に係るプラズマ C V D 装置 1 では、I C P 型のプラズマ発生機構と昇降装置 9 とを組み合わせ、プラズマ発生領域と共に十分なプラズマ拡散領域を確保しているので、プラズマ発生領域においては、高いプラズマ密度により、アルキルボラジン化合物中のボラジン骨格系分子とアルキル基とを効率的に解離しており、プラズマ拡散領域においては、解離したアルキル基を中性分子化すると共に、ボラジン骨格系分子同士を効率的に気相重合させるという利点が見られる。

40

【 0 0 5 7 】

本実施例において、基板 8 をプラズマ拡散領域に配置して、形成したボラジン骨格構造膜の特性を、表 1 の条件 1 ~ 5 に示す (表 1 は、これらの実施例の最後に、他の条件と一

50

緒にまとめて記載した。)。この条件 1 ~ 5 は、表 1 の原料欄に示すアルキルボラジン化合物を用い、表 1 に示す膜形成条件により、基板上に膜を形成すると共に形成された膜の各特性を測定し、その結果を表 1 に併記したものである。表 1 は形成膜厚が 2000 ~ 3000 になるように成膜工程の時間を設定している。表 1 の条件 1 ~ 5 の結果からは、いずれの場合も、低炭素含有量、低誘電率、低リーク電流、高機械的強度の特性を備え、上記特性の長期の安定性を示すことがわかった。

【0058】

また、表 1 の条件 3 に対する比較例を、表 1 の比較例 1 に示す。比較例 1 は基板位置を、表 1 に示す条件 3 と比べ天井板 3 により近い、プラズマ発生領域となる位置とし、表 1 に示す条件 3 と同様の膜形成条件で、基板上の膜を形成すると共に、形成された膜の各特性を測定し、その結果を表 1 に併記したものである。表 1 の比較例 1 の結果からは、ボラジン骨格構造膜中の C 含有量が高く、リーク電流も多くなり、絶縁膜として適用可能なリーク電流である $5 \text{ E} - 8 \text{ A} / \text{cm}^2$ より大きくなることがわかる。なお、この C 含有量は、薄膜中の元素含有量を X 線光電子分光法 (XPS; X-ray photoelectron spectroscopy) により分析したものであり、炭素 (C)、ホウ素 (B) 及び窒素 (N) の元素含有量の和に対する炭素 (C) の含有量の比率 (%)、つまり、 $C / (C + B + N)$ を求めたものである。

【0059】

表 1 の条件 3 を基に天井板 3 からの距離を変えて測定すると、図 3 (a) に示すような結果が得られた。図 3 (a) に示すように、天井板からの距離が大きくなるにしたがって、ボラジン骨格構造膜中の C 含有量が減っていくことがわかる。そして、C 含有量に比例するように、リーク電流も減っていった。

【0060】

又、天井板 3 からの距離について、適切な範囲を見極めるため、リーク電流、比誘電率の経時変化について、表 1 の条件 3 を基に天井板 3 からの距離を変えて測定すると、図 3 (b) に示すような結果が得られた。図 3 (b) に示すように、天井板 3 からの距離について、その下限は 5 cm であり、この位置よりも天井板 3 の方に近づくと、図 3 (a) でも示したように、解離したアルキル基がそのまま膜中に取り込まれてしまい、膜中の C 含有量が多くなるため、リーク電流も多くなってしまった。

【0061】

一方、天井板 3 からの距離について、その上限は 30 cm であり、この位置よりも天井板 3 から離れると、ボラジン骨格系分子の反応活性種が失活して、気相重合が進まなくなり、経時劣化を起こしやすい不完全なボラジン骨格構造膜となるため、比誘電率の経時変化が大きくなってしまった。この比誘電率の経時変化は、薄膜形成後とその 2 週間後の比誘電率とを差分したものである。このことから、天井板 3 からの距離については、5 cm 以上、かつ、30 cm 以下である範囲が望ましいことがわかる。なお、天井板 3 からの距離が大きくなると、成膜速度が低下してくるため、実用的な時間での成膜ができなくなることから、20 cm 以下とすることが望ましい。

【0062】

又、電子温度の観点から、基板 8 の配置位置を検討してみると、電子温度が 3 . 5 eV 以下となる位置に基板 8 を配置して、成膜を行うことが望ましい。この電子温度は、アルキルボラジン化合物から解離されたアルキル基が再結合した中性分子が、再び解離しないための電子温度であり、この中性分子が解離するために必要な最も低い解離エネルギー 3 . 5 eV から、その閾値を定義した。

【実施例 2】

【0063】

本実施例の半導体装置用絶縁膜の製造方法は、実施例 1 において説明した製造装置及び製造方法を前提として行われるものである。従って、ここでは、実施例 1 と重複する説明を省略して、本実施例の説明を行う。

【0064】

本実施例の半導体装置用絶縁膜の製造方法においては、実施例 1 において説明した混合ガス（キャリアガス + 化学式 3 で示されるアルキルボラジン化合物を気化した原料ガス）と共に、アンモニア及び炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を含むアミン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を、ガスノズル 14 から真空チャンバ 2 内に供給するようにしている。なお、供給方法は図面に記載がないがそれぞれのガスを個別のノズルを使い供給しても良い。そして、真空チャンバ 2 に高周波アンテナ 4 から電磁波を入射して、プラズマを形成し、生成したプラズマにより、アルキルボラジン化合物中のボラジン骨格系分子と側鎖基とを解離させた後、ボラジン骨格系分子同士を気相重合させることにより、基板 8 の表面にボラジン骨格構造膜を成膜するようにしている（図 1 参照）。なお、炭素数 4 以上のアミン化合物については、蒸気圧が極めて低く、本発明の使用圧力である 10 ~ 50 m T o r r ではガス化しないため、成膜への適用には向かない。

10

【0065】

成膜の際には、実施例 1 と同様に、アルキルボラジン化合物から解離したアルキル基が、薄膜中に取り込まれないように成膜することが望ましい。そこで、本実施例では、実施例 1 のように、基板 8 の位置を天井板 3 から離れて配置していることに加えて、アルキルボラジン化合物と共にアンモニア及び炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を含むアミン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を供給することにより、実施例 1 と比較して、より効率的にアルキル基を中性分子化することができる。例えば、炭素数 2 のアミン化合物として、 $C_2H_5NH_2$ 、即ち、エチルアミンがあるが、基板 8 表面へ輸送される前に、解離されたアルキル基と $C_2H_5NH_2$ を解離したものとを反応させて、中性分子であるアルキルアミンとすることができる。このアルキルアミンは、ボラジン骨格系分子と再び結合する確率は低く、そのまま排気されることになる。従って、実施例 1 と比較して、ボラジン骨格系分子同士が気相重合する際に、ボラジン骨格構造膜中にアルキル基が取り込まれることがより低減され、薄膜中の炭素量をより低減することができ、リーク電流をより低減することができる。

20

【0066】

更には、後述の図 8 においても説明するが、アンモニア及び炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を含むアミン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を供給することにより、アルキル基の薄膜中への取り込みを低減することに加えて、ボラジン骨格構造同士の架橋の間に、アンモニア、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を含むアミン化合物等から解離された N（窒素）がスペーサとして入った構造（B - N - B 結合）が形成され、その結果、ボラジン骨格構造同士が縮合しにくくなり、このことも、リーク電流の低減に寄与していると考えられる。

30

【0067】

実際、本実施例において形成されたボラジン骨格構造膜の特性を、表 1 の条件 6 ~ 8 に示す。条件 6 ~ 8 は、表 1 の原料欄に示すアミン化合物を用い、表 1 に示す膜形成条件により、基板上に膜を形成すると共に形成された膜の各特性を測定し、その結果を表 1 に併記したものである。表 1 の条件 8 を基に天井板 3 からの距離を変えて測定すると、図 4 に示すような結果が得られた。図 4 において、 $C_2H_5NH_2$ 添加無しのグラフは表 1 の条件 3 を基に天井板 3 からの距離を変えて測定した結果であり、比較のために示したものである（図 3（a）参照）。図 4 の $C_2H_5NH_2$ 添加有りのグラフに示すように、実施例 1 と同様に、天井板からの距離が大きくなるにしたがって、ボラジン骨格構造膜中の C 含有量が減っていく傾向は同じであるが、実施例 1（ $C_2H_5NH_2$ 添加無しのグラフ）と比較して、ボラジン骨格構造膜中の C 含有量が更に低減していることがわかる。なお、この C 含有量は、図 3（a）と同様に、薄膜中の元素含有量を XPS により分析して、 $C / (C + B + N)$ を求めたものである。

40

【0068】

又、図 4 からは、同じ C 含有量であれば、本実施例の場合には、天井板 3 からの距離をより小さくできることがわかる。天井板 3 からの距離が大きすぎると、成膜レートが低下（スループットが悪化）するおそれがあるが、本実施例のように、 $C_2H_5NH_2$ 等を添加

50

することにより、天井板 3 からの距離を大きくしなくても、所望の C 含有量、即ち、所望の低いリーク電流とすることができ、加えて、成膜レートが低下することもないので、スループットを向上させることができる。但し、アンモニア、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を含むアミン化合物等の添加量が、アルキルボラジン化合物の流量に対して多い場合は、成膜レートが低下するため、アンモニアもしくはアミン化合物添加比（アンモニアもしくはアミン化合物流量 / アルキルボラジン化合物流量のモル比）については、30 倍以下であることが好ましい。

【0069】

なお、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を含むアミン化合物として、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、n - プロピルアミン、イソプロピルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、ジn-プロピルアミン、トリn-プロピルアミンなどのモノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミンがあげられる。

【実施例 3】

【0070】

本実施例の半導体装置用絶縁膜の製造方法も、実施例 1 において説明した製造装置及び製造方法を前提として行われるものである。従って、ここでも、実施例 1 と重複する説明を省略して、本実施例の説明を行う。

【0071】

ボラジン骨格構造膜の機械的強度としては、通常、ヤング率 10 GPa 以上であることが求められている。そして、後述の図 5 (b) のグラフに示すように、ボラジン骨格構造膜を成膜する際に LF パワー（バイアス）を印加しなくても（図 5 (b) のグラフの LF パワー = 0 におけるヤング率参照）、この条件は満たされている。しかしながら、ボラジン骨格構造膜の機械的強度を更に向上させるには、成膜時に低周波電源 13 を用いて、基板 8 に LF パワーを印加することが望ましい。LF パワーを印加すると、ボラジン骨格系分子同士の気相重合が促進されるため、その機械的強度が向上するだけでなく、耐水性・耐熱性・耐薬品性も改善されるという利点がある。

【0072】

本実施例は、実施例 2 と組み合わせたものである。そこで、ボラジン骨格構造膜の特性を、 $C_2H_5NH_2$ の有無と共に LF パワーを変えて測定した。具体的には、 $C_2H_5NH_2$ の添加が無い表 1 の条件 3 及び $C_2H_5NH_2$ を添加した条件 8 を基に LF パワーを増加して測定すると、図 5 (b) に示すような結果が得られた。図 5 (b) に示すように、 $C_2H_5NH_2$ の有無に関わらず、ヤング率は、LF パワーが増加するに従って増加する。一方、リーク電流は、 $C_2H_5NH_2$ の添加が無い場合には、LF パワーが増加するに従って 10^5 倍以上増加するが、 $C_2H_5NH_2$ の添加が有る場合には、LF パワーが増加しても、リーク電流の増加は 10 倍以下で、絶縁膜として適用可能なリーク電流値である $5E-8 A/cm^2$ 以下を維持できる。このことから、 $C_2H_5NH_2$ の添加が有る場合には、より大きな LF パワーを印加することが可能となり、リーク電流は低く抑制しながら、機械的強度、そして、耐水性・耐熱性・耐薬品性をより改善することが可能となる。

【0073】

更に、ボラジン骨格構造膜の特性を、表 1 の条件 9 ~ 10 に示す。条件 9 ~ 10 は、表 1 に示す膜形成条件により、基板上に膜を形成すると共に形成された膜の各特性を測定し、その結果を表 1 に併記したものである。又、表 1 の条件 9 を基に LF パワーを変化させると、図 5 (a) に示すような結果が得られた。LF パワーとリーク電流との相関を確認すると、図 5 (a) に示すように、リーク電流は、LF パワーの増加に伴って増加する傾向があり、LF パワーが $14500 W/m^2$ より大きくなると、絶縁膜として適用可能なリーク電流である $5E-8 A/cm^2$ より大きくなった。ボラジン骨格構造膜を成膜する際には、ボラジン骨格構造を壊すことなく、ボラジン骨格系分子の側鎖基を解離し、ボラジン骨格系分子同士の気相重合することが重要であるが、LF パワーが高くなりすぎると、ボラジン骨格構造が破壊される確率が高くなり、その結果、気相重合されたボラジン骨格系分子のグラファイト化が進み（未結合の分子が増える）、リーク電流の特性に悪影響

を及ぼしたものと考えられる。従って、ボラジン骨格構造膜を成膜する際の L F パワーの上限は、リーク電流の観点から、基板 8 の単位面積当たり 14500 W/m^2 以下であることが望ましい。

【実施例 4】

【0074】

本実施例の半導体装置用絶縁膜の製造方法も、実施例 1 において説明した製造装置及び製造方法を前提として行われるものである。従って、ここでも、実施例 1 と重複する説明を省略して、本実施例の説明を行う。

【0075】

ボラジン骨格構造膜を成膜するには、基板 8 に適切な L F パワーを印加するだけではなく、基板 8 も適切な温度に制御することが望ましい。

【0076】

そこで、表 1 の条件 10 を基に基板温度を変化させ、基板温度とリーク電流との相関を確認すると、図 6 に示すように、リーク電流は、 700 を超えるまでは大きな変化はなく、 $5 \text{ E} - 8 \text{ A/cm}^2$ より小さい値であるが、 700 を超えると、絶縁膜として適用可能なリーク電流値である $5 \text{ E} - 8 \text{ A/cm}^2$ よりより大きくなった。これは、成膜されたボラジン骨格構造膜において、ボラジン骨格系分子同士は単結合状態であることが望ましいが、基板温度が 700 を超えると、ボラジン骨格系分子同士の一部が縮合し始めるため、リーク電流の特性に悪影響を及ぼしたものと考えられる。従って、ボラジン骨格構造膜を成膜する際の基板温度の上限は、リーク電流の観点から、 700 以下であることが望ましい。一方、その下限は、原料ガス、具体的には、アルキルボラジン化合物が真空チャンバ 2 内部で液化しないように、その気化温度 150 以上であることが望ましい。これは、基板温度が 150 未満である場合には、アルキルボラジン化合物が基板表面で液化してしまうおそれがあり、又、重合が十分に進まず、経時劣化を起こしやすい薄膜が成膜されるおそれがあるからである。なお、下地に Al (アルミニウム) 等の金属配線がある場合等には、金属配線等への温度の影響 (ダメージ) を考慮して、更に低い 400 を上限の温度とすることもある。

【0077】

このように、基板 8 を適切な温度に制御することにより、ボラジン骨格系分子同士の気相重合を促進させて、リーク電流、そして、機械的強度、耐水性・耐熱性・耐薬品性をより改善することが可能となる。又、薄膜中の不純物の濃度も低減されるという効果も奏する。そして、本実施例は、実施例 1 だけでなく、実施例 2、3 と組み合わせることにより、よりよい改善効果を得ることが可能となる。なお、基板温度の条件は、後述する反応促進工程 (実施例 6 参照) においても、同じ条件としてよい。

【実施例 5】

【0078】

本実施例の半導体装置用絶縁膜の製造方法も、実施例 1 において説明した製造装置及び製造方法を前提として行われるものである。従って、ここでも、実施例 1 と重複する説明を省略して、本実施例の説明を行う。

【0079】

ボラジン骨格構造膜を成膜するには、基板 8 に適切な L F パワーを印加したり、適切な温度に制御したりするだけではなく、R F パワーも適切に印加することが望ましい。

【0080】

そこで、表 1 の条件 10 を基に R F パワーを変化させ、R F パワーとリーク電流との相関を確認すると、図 7 に示すように、リーク電流は、R F パワーの増加に伴って徐々に増加する傾向があり、R F パワーが 53000 W/m^2 より大きくなると、急激に増加して、 $5 \text{ E} - 8 \text{ A/cm}^2$ より大きくなった。ボラジン骨格構造膜を成膜するには、ボラジン骨格構造を壊すことなく、ボラジン骨格系分子の側鎖基を解離し、ボラジン骨格系分子同士を気相重合することが重要であるが、R F パワーが高くなりすぎると、ボラジン骨格構造が破壊される確率が高くなり、その結果、気相重合されたボラジン骨格系分子のグラ

ファイト化が進み（未結合の分子が増える）、リーク電流の特性に悪影響を及ぼしたものと考えられる。従って、ボラジン骨格構造膜を成膜する際のRFパワーの上限は、リーク電流の観点から、単位面積当たり 53000 W/m^2 以下であることが望ましい。一方、その下限は、プラズマを安定して点火することを考慮して、単位面積当たり 800 W/m^2 以上であることが望ましい。

【0081】

このように、RFを適切なパワーで印加することにより、ボラジン骨格系分子同士の気相重合を促進させて、リーク電流、そして、機械的強度、耐水性・耐熱性・耐薬品性をより改善することが可能となる。そして、本実施例は、実施例1だけでなく、実施例2、3、4とも組み合わせることにより、よりよい改善効果を得ることが可能となる。

10

【実施例6】

【0082】

上記実施例1～5においては、ボラジン骨格構造膜自体を成膜する成膜工程について説明してきたが、上記実施例1～5の製造方法を用いた成膜工程の後、成膜した薄膜に対して後処理（以降、反応促進工程と呼ぶ。）を実施することにより、つまり、成膜工程及び反応促進工程の2段階のプロセス工程から構成することにより、特に、薄膜の経時変化特性を大きく改善することが可能である。

【0083】

上述したように、実施例1～5の製造方法を用いた成膜工程は、アルキルボラジン化合物のボラジン骨格構造を壊すことなく、アルキルボラジン化合物の側鎖基を解離すると共に、解離した側鎖基を取り込まないようにして、ボラジン骨格系分子同士を気相重合するようにしている。この成膜工程により、ボラジン骨格構造を有する薄膜が成膜されて、ボラジン骨格構造膜の基本的特性、具体的には、低誘電率化、低リーク電流、高機械的強度の特性が確立される。そして、この成膜工程の終了後、反応促進工程へ移行する。

20

【0084】

本実施例における反応促進工程は、基板8に成膜された薄膜におけるボラジン骨格系分子の架橋反応を促進するためのプラズマ処理プロセスである。従って、成膜を行う必要はないため、原料ガスを含むしないガス、例えば、キャリアガスが主となるプラズマを用いて、成膜された薄膜のプラズマ処理を行っている。このとき、反応促進工程で使用するキャリアガスは、薄膜自体との反応を無くするため、希ガス（He、Ar等）や N_2 等のガスが特に望ましい。なお、ボラジン骨格系分子の架橋反応の促進手段としては、上記プラズマ処理以外に、熱処理、紫外線照射処理、電子線照射処理、イオン照射処理等でも有効である。

30

【0085】

この反応促進工程においても、成膜工程と同様に、LFパワー、RFパワーに適切な条件がある。例えば、反応促進工程におけるLFパワーは、ボラジン骨格系分子の架橋反応を促進するために、成膜工程におけるLFパワーより大きくしているが、あまり大きくしすぎると、スパッタリング効果により薄膜へのダメージが発生するので、 127400 W/m^2 以下であることが望ましい。更に、薄膜の経時劣化を防止するには、LFパワーの印加時間も重要であり、 $[\text{LFパワー} \times \text{時間}]$ が $254500\text{ W/m}^2 \cdot \text{s}$ 以上であることが望ましい。これ未満である場合には、経時劣化の改善効果を十分に得ることができない。

40

【0086】

又、反応促進工程におけるRFパワーは、あまり大きくしすぎると、機械強度が顕著に低下する傾向があるので、反応促進工程におけるRFパワーは、 53000 W/m^2 以下であることが望ましい。又、RFパワーの下限側は、プラズマを安定的に点火することを考慮して、 800 W/m^2 以上であることが望ましい。このように、反応促進工程におけるRFパワーは、 800 W/m^2 以上かつ 53000 W/m^2 以下であることが望ましい。これは、成膜工程における条件と同じである。

【0087】

50

この反応促進工程では、成膜工程で形成されたボラジン骨格構造膜中に残存する反応活性基を縮合させることにより架橋反応を促進すると共に、B-H結合を除去している。従って、架橋反応の促進により、更に低誘電率化が促進されると共に、水分との反応の活性点となるB-H結合の除去により経時変化が抑制され、安定性が向上することになる。又、架橋反応の促進により、更に高機械的強度が図られ（機械的強度ヤング率10GPa以上）、その結果、耐薬品性の向上、加工性の向上、CMP (Chemical Mechanical Polish) 耐性が向上することになる。加えて、有機系高分子材料と比較して耐熱性に優れた無機高分子系材料を用いているため、耐熱化も達成できる。

【0088】

本実施例において形成されたボラジン骨格構造膜の特性を、表1の条件11～15に示す。条件11～15は、表1に示す膜形成条件により、基板上に膜を形成すると共に、表1の反応促進工程欄に示す反応促進工程を行い、形成された膜の各特性を測定し、その結果を表1に併記したものである。この反応促進工程を実施することによる経時劣化に対する効果は顕著なものである。具体的には、反応促進工程が無い条件1～10では、14日経過後の比誘電率の変化は、膜に求められる特性条件の0.1以下は満たしているものの、比誘電率がその初期値と比べ0.03以上変化している。それに対して、反応促進工程が有る条件11～15では、14日が過ぎても、比誘電率の変化は0.01以下となっており、反応促進工程が無い場合に比べ経時変化をより抑制できることがわかる。なお、この比誘電率の安定性の確認は、温度25℃、湿度50%RHの環境下に放置して、評価した。

10

20

【0089】

なお、上記実施例1～6を全て組み合わせる場合には、例えば、以下のような手順で、本発明に係る製造方法を、図1に示すプラズマCVD装置1で実施することになる。

【0090】

(ステップ1)

図示しない搬送装置を用いて、ゲートドア17から真空チャンバ2内に基板8を搬送し、支持台7上に載置すると共に静電チャックにて基板8を吸着保持する。支持台7は、温度制御装置により、150℃～700℃の範囲のいずれかの温度に制御しておき、支持台7の温度制御により基板8の温度を所望の設定温度でプロセスできるようにしておく。又、支持台7（基板8）の高さ位置は、天井板3から5cm～30cmの範囲のいずれかの位置に、昇降装置9により移動しておく。

30

【0091】

(ステップ2)

ガス制御手段15を用いて、真空チャンバ2内にガスノズル14からキャリアガス（例えば、Heガス）を供給し、真空チャンバ2内の真空度を真空制御装置により10～50mTorr程度に制御すると共に、整合器5を介して、高周波電源6から周波数13.56MHzのRFパワーを高周波アンテナ4に給電して、真空チャンバ2内に電磁波を入射し、真空チャンバ2内にプラズマを生成する。高周波電源6が給電するRFパワーは、一連のプロセスが終了するまで、800W/m²～53000W/m²の範囲のいずれかの電力で制御される。なお、ガスノズル14から供給されるキャリアガスの流量は、一連のプロセスが終了するまで、適宜な流量に制御されるが、200sccm～1000sccm程度がよい。

40

【0092】

(ステップ3)

プラズマの安定化後、整合器12を介して、低周波電源13から周波数4MHzのLFパワーを電極11に給電すると共に、真空チャンバ2内にガスノズル14から気化した化学式3に示したアルキルボラジン化合物を所定量まで漸増しながら供給して、真空チャンバ2内の真空度を10～50mTorr程度に制御する。このとき、アンモニア、炭素数1～3のアルキル基を含むアミン化合物（例えば、C₂H₅NH₂）等も200sccm程度、アルキルボラジン化合物と共に供給する。低周波電源13が給電するLFパワーは、

50

成膜プロセスにおいては、 $0\text{ W/m}^2 \sim 14500\text{ W/m}^2$ の範囲のいずれかの電力で制御される。そして、以上のプロセス条件により、成膜工程における成膜反応、即ち、プラズマ状態となったボラジン骨格系分子同士が気相重合されて、基板 8 に吸着することにより所望のボラジン骨格構造膜が形成される成膜反応が行われることになる。

【0093】

(ステップ 4)

成膜工程が所定時間実施され、所望の膜厚の薄膜が基板 8 上に成膜されると、成膜工程は終了し、続いて、反応促進工程が実施される。具体的には、電極 11 に給電する低周波電源 13 からの LF パワーを、成膜工程における LF パワーとは異なる大きさにすると共に、ガスノズル 14 から真空チャンバ 2 内に供給するアルキルボラジン化合物、アンモニア、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を含むアミン化合物等を徐々に漸減しながら供給して、真空チャンバ 2 内の真空度を $10 \sim 50\text{ mTorr}$ 程度に制御している。この反応促進工程において、低周波電源 13 による [LF パワー × 印加時間] は、 $254500\text{ W/m}^2 \cdot \text{秒}$ 以上であり、かつ、その LF パワーが 127400 W/m^2 以下となる電力で制御される。そして、以上のプロセス条件により、反応促進工程における反応促進、即ち、ボラジン骨格系分子同士の架橋反応が促進されることになる。

【0094】

上記手順を実施することにより、低誘電率、低リーク電流、高機械的強度の特性を備えたボラジン骨格構造膜を実現することに加えて、更に、低誘電率、低リーク電流、高機械的強度の特性の経時変化が小さいボラジン骨格構造膜を実現することができる。そして、その具体的特性として、低誘電率化 (比誘電率 3.5 以下)、低リーク電流化 (リーク電流 $5\text{ E} - 8\text{ A/cm}^2$ 以下)、高機械的強度 (ヤング率 10 GPa 以上) を実現すると共に、特性の安定性として、比誘電率の安定性 (比誘電率の経時変化 0.1 以下) を実現することができる。

【0095】

< 本発明に係る半導体装置用絶縁膜の特徴 >

上記実施例 1 ~ 6 の製造方法を用いて形成された本発明に係る半導体装置用絶縁膜 (ボラジン骨格構造膜) は、低誘電率化 (比誘電率 3.5 以下)、低リーク電流化 (リーク電流 $5\text{ E} - 8\text{ A/cm}^2$ 以下) の特性を有すると共に、更に、以下に示す特性を有するものとなる。

【0096】

(1) 赤外線吸収測定

赤外線吸収測定は官能基の情報や化合物の定性等を測定することができ、その測定結果から、対象物の特性 (例えば、吸湿性、経時安定性等) を判断することができるものである。測定にはサーモニコレー社製 NEXUS 670 を用いた。比較例で得られたボラジン骨格構造膜と本発明により作製したボラジン骨格構造膜とを、赤外線吸収測定を用いて評価を行うと、図 8 に示すように、B - N 結合に対応する大きな吸収ピークが波数 $1250 \sim 1450\text{ cm}^{-1}$ の領域に観測され、又、B - H 結合に対応する吸収ピークが波数 $2400 \sim 2600\text{ cm}^{-1}$ の領域に、B - N - B 結合に対応する吸収ピークが波数 $760 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ の領域に観測される。

【0097】

そして、B - N 結合に対応する波数 $1250 \sim 1450\text{ cm}^{-1}$ の領域での吸収強度を A とし、B - H 結合に対応する波数 $2400 \sim 2600\text{ cm}^{-1}$ の領域での吸収強度を B1 とすると、本発明により作製したボラジン骨格構造膜においては、表 1 の条件 1 ~ 15 に示すように、比 [B1 / A] が 0.05 以下となる。この結果から、本発明により得られる膜は、B - H 結合が少なく、経時安定性が高いことがわかる。

【0098】

又、B - N - B 結合に対応する波数 $760 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ の領域での吸収強度を B2 とすると、本発明により作製したボラジン骨格構造膜においては、表 1 の条件 1 ~ 15 に示すように、比 [B2 / A] が 0.10 以上となる。B - N - B 結合は、ボラジン骨格構造

同士の架橋の間に、アルキルボラジンやアルキルアミン等から解離されたN（窒素）が入った構造であり、このような構造となることにより、経時安定性が高くなる。この結果から、本発明により得られる膜は、B - N - B結合が多く、経時安定性が高いことがわかる。より好ましくは、比 $[B1/A]$ が0.05以下であり、かつ、比 $[B2/A]$ が0.10以上であれば、経時安定性が更に向上する。

【0099】

(2) XPS測定

XPS測定は、元素の結合エネルギー等を測定することができ、その測定結果から、対象物の特性（例えば、組成比等）を判断することができるものである。測定にはULVAC-PHI製Quantum2000を用いた。比較例で得られたボラジン骨格構造膜と本発明により作製したボラジン骨格構造膜を、XPS測定を用いて評価を行い、B（ホウ素）、N（窒素）、C（炭素）の元素含有量（mol%）を各々得て、これらの測定結果から、炭素含有量 $[C/(B+N+C)]$ を求めた。表1の比較例1は炭素含有量が40%だったのに対して、本発明により作製したボラジン骨格構造膜においては、表1の条件1～15に示すように、35%以下の低い炭素含有量となっており、成膜時におけるアルキル基の取り込みを抑制できていることがわかる。

10

【0100】

(3) GIXA（斜入射X線分析法）測定

GIXA（Grazing Incidence X-ray Analysis）測定は、X線を非常に浅い角度で試料に入射すると全反射が生じ、全反射臨界角近傍においてはX線の侵入深さが数nm～数100nm程度と非常に小さくなるという現象を用いて、薄膜の密度等を測定することができるものである。測定にはPhilips製X'Pert PRO MRDを用いた。比較例で得られたボラジン骨格構造膜と本発明により作製したボラジン骨格構造膜とを、GIXA測定を用いて測定すると共に、それらの膜のリーク電流を測定した。図9は、比較例で得られたボラジン骨格構造膜である表1の比較例1と、本発明により作製したボラジン骨格構造膜である表1の条件1～15の密度とリーク電流を比較したものである。

20

【0101】

図9からわかるように、比較例1は、薄膜の平均密度が 1.4 g/cm^3 程度であり、しかも、リーク電流が、 $5\text{ E}-8\text{ A/cm}^2$ より大きく、絶縁膜に求められる特性条件を満たしていなかった。一方、本発明の場合には、薄膜の平均密度が 1.5 g/cm^3 以上であり、しかも、リーク電流が、 $5\text{ E}-8\text{ A/cm}^2$ より小さく、絶縁膜に求められる特性条件を満たしている。ちなみに、窒化ホウ素（hBN）自体の密度は 2.2 g/cm^3 であるため、本発明により作製したボラジン骨格構造膜の密度も、この数値が上限となる。これらの結果から、平均密度が 1.5 g/cm^3 以上であれば、薄膜のリーク電流が低くなることがわかる。これは、ボラジン骨格系分子同士の気相重合が十分に進み、理想的な架橋構造が形成されているためであり、機械的強度も十分なものとなる。

30

【0102】

このように、本発明に係る半導体装置用絶縁膜は、低誘電率、低リーク電流、高機械的強度の特性を備えると共に、これらの特性の経時変化が小さいものである。従って、半導体装置、例えば、CPU、RAM、ASIC等の半導体デバイスを製造する際、配線形成工程において、基板に配線を形成した後、絶縁膜形成工程において、基板に本発明に係る半導体装置用絶縁膜を形成することにより、配線間に層間絶縁膜として配置して、半導体装置の高集積化、高速化を安定して実現することができる。

40

【0103】

ここで、表1（条件1～15、比較例1）を、以下に示す。

【0104】

【表 1】

		条件1	条件2	条件3	条件4	条件5	条件6
成膜工程	原料 (アルキルボラジン)	R1~R6=CH ₃ (60sccm)	R1,R3,R5=C ₂ H ₅ R2,R4,R6=CH ₃ (40sccm)	R1,R3,R5=C ₂ H ₅ R2,R4,R6=CH ₃ (50sccm)	R1,R3,R5=C ₂ H ₅ R2,R4,R6=CH ₃ (50sccm)	R1=H R2~R6=CH ₃ (50sccm)	R1,R3=H R2,R4~R6=C ₂ H ₅ (50sccm)
	原料 (アミン)	なし	なし	なし	なし	なし	CH ₃ NH ₂ (50sccm)
	アミン化合物添加比(アミン化合物流量/アルキルボラジン化合物流量)	0	0	0	0	0	1
	キャリアガス	Ar: 200sccm	Ar: 200sccm	Ar: 200sccm	Ar: 200sccm	He: 200sccm	Ar: 200sccm
	RF	5200W/m ²	4200W/m ²	4200W/m ²	4200W/m ²	5200W/m ²	3200W/m ²
	LF	0W/m ²	0W/m ²	0W/m ²	0W/m ²	0W/m ²	0W/m ²
	圧力	30mTorr	30mTorr	30mTorr	30mTorr	15mTorr	30mTorr
	天井板からの距離	15	24	20	5	20	15
	基板温度	320°C	320°C	320°C	320°C	350°C	380°C
	時間	40秒	55秒	50秒	45秒	50秒	50秒
反応促進工程	キャリアガス						
	RF						
	LF						
	圧力	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	基板温度						
膜特性	誘電率(2週間後の値)	2.55(2.60)	2.63(2.67)	2.92(2.96)	2.97(3.00)	2.76(2.80)	2.85(2.89)
	リーク電流(2MV/cm)	6.5E-9A/cm ²	8.1E-10A/cm ²	2.1E-10A/cm ²	2.0E-8A/cm ²	8.2E-9A/cm ²	3.5E-9A/cm ²
膜評価	ヤング率	15GPa	13GPa	21GPa	26GPa	19GPa	22GPa
	IR B1/A	0.01	0.05	0.02	0.03	0.02	0.02
	IR B2/A	0.10	0.12	0.12	0.12	0.12	0.17
	XPS C/(B+N+C) (%)	28	32	30	35	33	11
	GIXA 密度	1.53g/cm ³	1.53g/cm ³	1.54g/cm ³	1.58g/cm ³	1.52g/cm ³	1.59g/cm ³

10

		条件7	条件8	条件9	条件10	条件11	条件12
成膜工程	原料 (アルキルボラジン)	R1,R3,R5=C ₂ H ₅ R2,R4,R6=CH ₃ (30sccm)	R1,R3,R5=C ₂ H ₅ R2,R4,R6=H (50sccm)	R1,R3,R5=C ₂ H ₅ R2,R4,R6=CH ₃ (40sccm)	R1,R3,R5=C ₂ H ₅ R2,R4,R6=CH ₃ (20sccm)	R1~R6=CH ₃ (30sccm)	R1=H R2~R6=CH ₃ (100sccm)
	原料 (アミン)	(CH ₃) ₂ CHNH ₂ (100sccm)	C ₂ H ₅ NH ₂ (200sccm)	CH ₃ NH ₂ (100sccm)	C ₂ H ₅ NH ₂ (200sccm)	CH ₃ NH ₂ (100sccm)	CH ₃ NH ₂ (100sccm)
	アミン化合物添加比(アミン化合物流量/アルキルボラジン化合物流量)	3.3	4	2.5	10	3.3	1
	キャリアガス	Ar: 200sccm	Ar: 200sccm	Ar: 200sccm	Ar: 200sccm	Ar: 200sccm	N ₂ : 600sccm
	RF	6400W/m ²	4200W/m ²	6400W/m ²	4200W/m ²	6400W/m ²	4200W/m ²
	LF	0W/m ²	0W/m ²	4200W/m ²	7300W/m ²	7300W/m ²	7300W/m ²
	圧力	15mTorr	30mTorr	15mTorr	30mTorr	30mTorr	30mTorr
	天井板からの距離	20	20	20	24	15	20
	基板温度	320°C	320°C	320°C	300°C	320°C	320°C
	時間	65秒	50秒	60秒	90秒	70秒	35秒
反応促進工程	キャリアガス					Ar: 500sccm	Ar: 500sccm
	RF					37500W/m ²	37500W/m ²
	LF					31900W/m ²	9500W/m ²
	圧力					10mTorr	20mTorr
	基板温度					400°C	380°C
膜特性	誘電率(2週間後の値)	2.63(2.67)	2.84(2.87)	3.35(3.40)	3.25(3.29)	3.30(3.30)	2.83(2.83)
	リーク電流(2MV/cm)	8E-10A/cm ²	1.8E-10A/cm ²	1.5E-9A/cm ²	1.9E-10A/cm ²	9.8E-9A/cm ²	8.6E-10A/cm ²
膜評価	ヤング率	13GPa	20GPa	109GPa	114GPa	130GPa	60GPa
	IR B1/A	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	IR B2/A	0.15	0.16	0.13	0.19	0.19	0.18
	XPS C/(B+N+C) (%)	13	14	25	12	15	14
	GIXA 密度	1.56g/cm ³	1.55g/cm ³	1.73g/cm ³	1.68g/cm ³	2.01g/cm ³	1.65g/cm ³

20

30

		条件13	条件14	条件15
成膜工程	原料 (アルキルボラジン)	R1,R3,R5=C ₂ H ₅ R2,R4,R6=H (30sccm)	R1,R3,R5=H R2,R4,R6=CH ₃ (40sccm)	R1,R3,R5=C ₂ H ₅ R2,R4,R6=H (100sccm)
	原料 (アミン)	C ₂ H ₅ NH ₂ (540sccm)	NH ₃ (240sccm)	(CH ₃) ₂ CHNH ₂ (100sccm)
	アミン化合物添加比(アミン化合物流量/アルキルボラジン化合物流量)	18	6	1
	キャリアガス	Ar: 200sccm	He: 300sccm	He: 200sccm
	RF	1600W/m ²	3200W/m ²	5200W/m ²
	LF	700W/m ²	2600W/m ²	1000W/m ²
	圧力	10mTorr	20mTorr	30mTorr
	天井板からの距離	20	11	25
	基板温度	320°C	280°C	350°C
	時間	65秒	60秒	35秒
反応促進工程	キャリアガス	Ar: 500sccm	He: 900sccm	He: 600sccm
	RF	47600W/m ²	47600W/m ²	37500W/m ²
	LF	9500W/m ²	9500W/m ²	5300W/m ²
	圧力	20mTorr	20mTorr	50mTorr
	基板温度	380°C	280°C	350°C
膜特性	誘電率(2週間後の値)	2.52(2.53)	2.95(2.95)	2.76(2.77)
	リーク電流(2MV/cm)	9.5E-9A/cm ²	1.2E-10A/cm ²	8.2E-10A/cm ²
膜評価	ヤング率	25GPa	30GPa	19GPa
	IR B1/A	0.01	0.01	0.01
	IR B2/A	0.18	0.16	0.12
	XPS C/(B+N+C) (%)	12	11	15
	GIXA 密度	1.63g/cm ³	1.65g/cm ³	1.69g/cm ³

比較例1
R1,R3,R5=C ₂ H ₅ R2,R4,R6=CH ₃ (50sccm)
なし
0
Ar: 200sccm
4200W/m ²
0W/m ²
30mTorr
3
320°C
50秒
なし
2.98(3.18)
8.2E-5A/cm ²
14GPa
0.07
0.07
40
1.47g/cm ³

40

【産業上の利用可能性】

50

【 0 1 0 5 】

本発明に係る半導体装置用絶縁膜は、半導体デバイスの層間絶縁膜に好適なものであり、又、半導体デバイスの銅拡散防止膜、エッチストップ層、パシベーション膜、ハードマスク、ハイストレス膜等にも適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 0 6 】

【図 1】本発明に係る半導体装置用絶縁膜の製造装置を説明する透視側面図である。

【図 2】プラズマに対する基板の配置位置を説明する図であり、(a)は、平行平板型のプラズマ発生機構を有する装置の概略構成図であり、(b)は、誘電結合(ICP)型のプラズマ発生機構を有する装置の概略構成図である。

10

【図 3】本発明に係る製造方法で形成された半導体装置用絶縁膜の特性を、天井板からの距離を変えて測定した結果であり、(a)は、炭素含有量及びリーク電流を測定したグラフであり、(b)は、リーク電流及び比誘電率の経時変化を測定したグラフである。

【図 4】本発明に係る製造方法で形成された半導体装置用絶縁膜の特性として、 $C_2H_5NH_2$ の有無と共に天井板からの距離を変えて、炭素含有量を測定したグラフである。

【図 5】本発明に係る製造方法で形成された半導体装置用絶縁膜の特性を、LFパワーを変えて測定した結果であり、(a)は、リーク電流を測定したグラフであり、(b)は、 $C_2H_5NH_2$ の添加有り、無しにおけるヤング率及びリーク電流を測定したグラフである。

【図 6】本発明に係る製造方法で形成された半導体装置用絶縁膜の特性として、基板温度を変えて、リーク電流を測定したグラフである。

20

【図 7】本発明に係る製造方法で形成された半導体装置用絶縁膜の特性として、RFパワーを変えて、リーク電流を測定したグラフである。

【図 8】本発明に係る製造方法で形成された半導体装置用絶縁膜の特性を、赤外線吸収測定を用いて評価したグラフである。

【図 9】本発明に係る製造方法で形成された半導体装置用絶縁膜の特性を、GI-XA測定を用いて密度を測定すると共にリーク電流との相関を評価したグラフである。

【符号の説明】

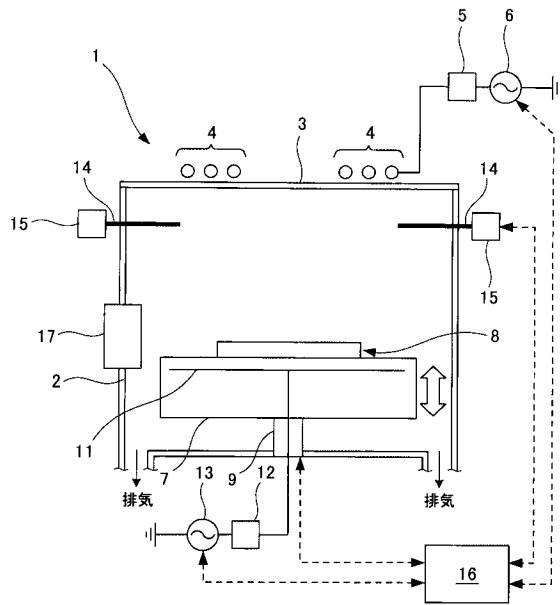
【 0 1 0 7 】

- 1 プラズマCVD装置
- 2 真空チャンバ
- 3 天井板
- 4 高周波アンテナ
- 5 整合器
- 6 高周波電源
- 7 支持台
- 8 基板
- 9 昇降装置
- 11 電極
- 12 整合器
- 13 低周波電源
- 14 ガスノズル
- 15 ガス制御装置
- 16 主制御装置
- 17 ゲートドア

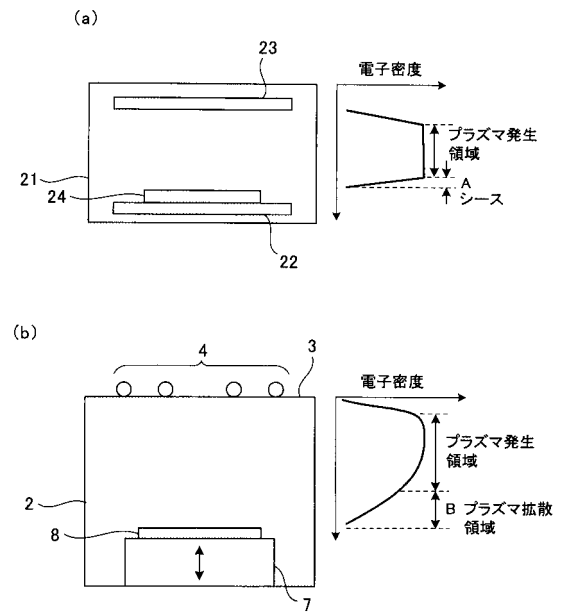
30

40

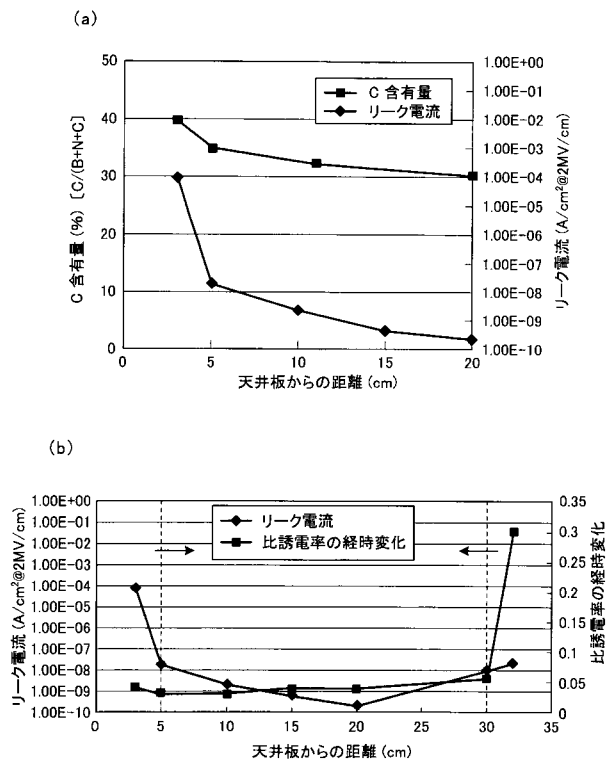
【図 1】



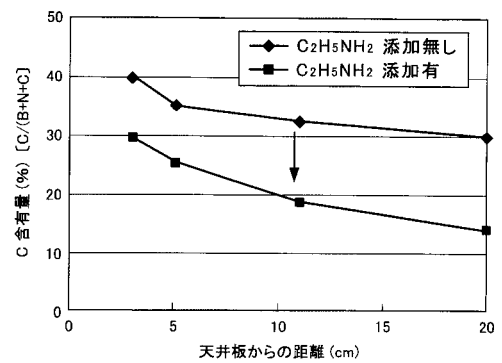
【図 2】



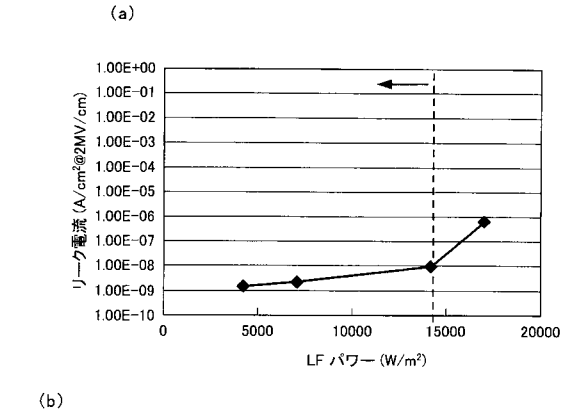
【図 3】



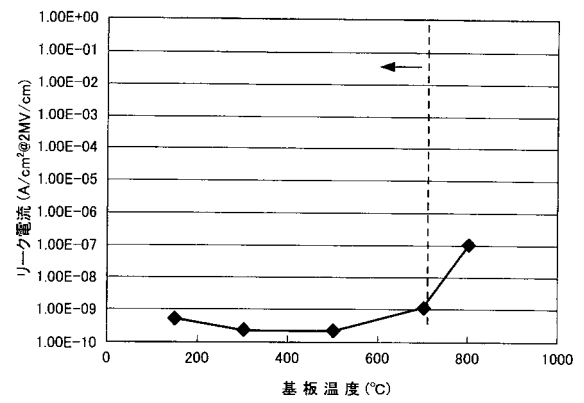
【図 4】



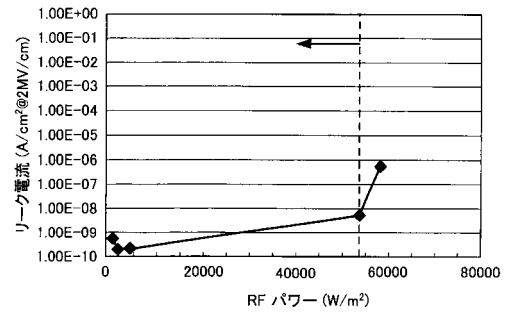
【図 5】



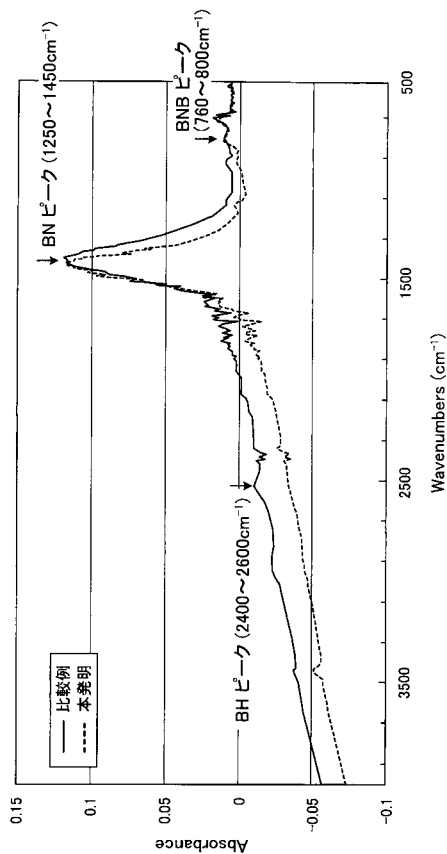
【図 6】



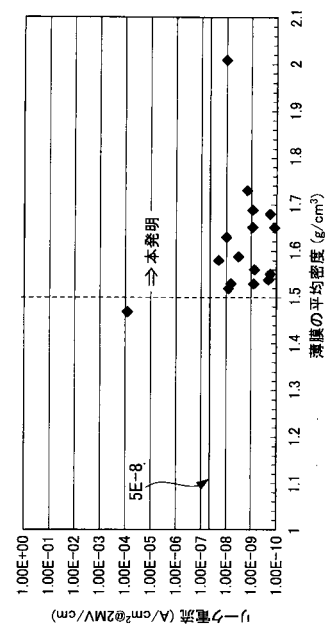
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 2 3 C 16/56 (2006.01)

- (74)代理人 100120673
 弁理士 松元 洋
- (72)発明者 加福 秀考
 兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 1 番 1 号 三菱重工業株式会社高砂研究所内
- (72)発明者 藤原 敏人
 兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 1 番 1 号 三菱重工業株式会社高砂研究所内
- (72)発明者 西森 年彦
 兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 1 番 1 号 三菱重工業株式会社高砂研究所内
- (72)発明者 嶋津 正
 神戸市兵庫区和田崎町一丁目 1 番 1 号 三菱重工業株式会社神戸造船所内
- (72)発明者 保田 直紀
 神戸市兵庫区和田崎町一丁目 1 番 1 号 三菱重工業株式会社神戸造船所内
- (72)発明者 信時 英治
 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 3 号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 熊田 輝彦
 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 3 号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 神山 卓也
 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 山本 哲也
 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 柴田 慎弥
 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

F ターム(参考) 4K030 AA01 AA13 AA18 BA49 CA04 CA12 DA08 FA04 JA03 JA10
 KA20 LA02 LA15
 5F033 QQ25 QQ28 RR21 SS01 SS15 WW00 WW01 WW03 WW07 XX28
 5F045 AA08 AB31 AC07 AC16 AD05 AD06 AD07 AD08 AD09 AD10
 AD11 DP02 EH11 EH20
 5F058 AC10 AF02 AH02 AH03