



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년11월25일  
(11) 등록번호 10-0870609  
(24) 등록일자 2008년11월19일

(51) Int. Cl.

H01L 21/324 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0078885  
(22) 출원일자 2004년10월05일  
                  심사청구일자 2007년05월30일  
(65) 공개번호 10-2005-0033469  
(43) 공개일자 2005년04월12일

(30) 우선권주장  
JP-P-2003-00347420 2003년10월06일 일분(JP)

### (56) 선행기술조사문항

KR1020020068672 A

IP11105186 A

JP14025999 A

### (73) 특허권자

## 도쿄엘렉트론가부시키가이샤

일본 도쿄도 미나토구 야카사카 5초메 3번 1고

(72) 반면기

한국어

일본 도쿄도 미나토구 아카사카 5-3-6 도쿄 엘렉트론  
트론 가부시키가이샤내

아우끼기미야

일본 도쿄도 미나토구 아카사카 5-3-6 도쿄 엘렉트론 가부시키가이샤내

와따나베마사히사

일본 도쿄도 미나토쿠 아카사카 5-3-6 도쿄 엘렉

트론 가부시키가이샤내  
대리인

(74) 대리인  
성재동, 주성민

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김희주

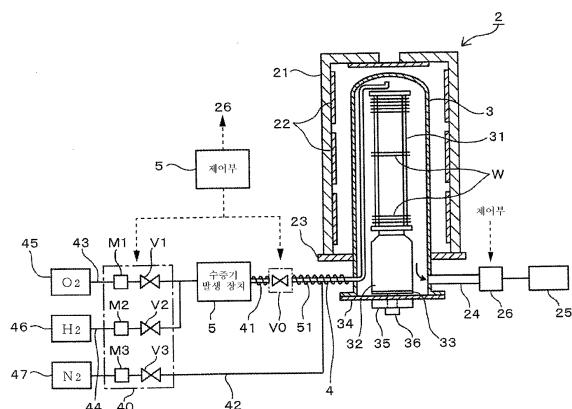
#### (54) 열처리 방법 및 열처리 장치

(57) 요약

본 발명의 과제는 오목부에의 매립성이 양호하고 고밀도인 절연막으로서 양호한 전기적 특성이나 유전율을 갖는 풀리실라잔막을 형성하는 것이다.

폴리실라잔의 도포막이 형성된 웨이퍼(W)에 대해 수증기 분위기, 감압 분위기의 하, 200 °C의 온도에서 열처리를 행하여(예비 처리) 도포막에 포함되는 용매 성분을 제거한다. 계속해서 수증기 분위기, 감압 분위기의 하, 390 °C 이상 410 °C 이하의 온도에서 웨이퍼에 대해 제1 열처리를 행하여 폴리실라잔막의 골격을 형성한다. 다음에 수증기 분위기, 감압 분위기의 하, 600 °C 이상 800 °C 이하의 온도에서 웨이퍼에 대해 제2 열처리를 행하여 폴리실라잔막에 포함되는 OH기에 유래하는 성분을 제거한다. 이와 같이 하여 형성된 폴리실라잔막, 오목부에의 매립성이 양호하고 고밀도이고, 또한 유전율이 낮고, 전기적 특성이 양호하며, 예를 들어 반도체 디바이스의 절연막으로서 양호한 특성을 갖는다.

## 대 표 도



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

삭제

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

폴리실라잔의 도포막이 표면에 형성된 기판을 열처리하여 폴리실라잔막을 소성하는 열처리 방법에 있어서,  
 처리 영역의 온도가 390 °C 이상 410 °C 이하의 온도로 설정된 반응 용기 내에서 수증기를 반응 용기 내에 공급  
 하면서 상기 기판을 가열하는 제1 열처리 공정과,  
 계속해서 처리 영역의 온도가 600 °C 이상 800 °C 이하의 온도로 설정된 반응 용기 내에서 수증기를 반응 용기  
 내에 공급하면서 상기 기판을 가열하는 제2 열처리 공정과,  
 상기 제1 열처리 공정 전에 처리 영역의 온도가 제1 열처리 공정의 온도보다도 낮은 온도로 설정된 반응 용기  
 내에서 수증기를 반응 용기 내에 공급하면서 상기 기판을 가열하는 예비 처리 공정과,  
 상기 제2 열처리 공정 후에 처리 영역의 온도가 제2 열처리 공정의 온도보다 높고, 800 °C 이상 1000 °C 이하의  
 온도로 설정된 반응 용기 내에서 수증기의 반응 용기 내로의 공급을 정지하여 상기 기판을 가열하는 제3 열처리  
 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 열처리 방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 예비 처리 공정과, 제1 열처리 공정과, 제2 열처리 공정과, 제3 열처리 공정은 상기 반응  
 용기의 처리 영역을 감압하면서 행하는 것을 특징으로 하는 열처리 방법.

### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 반응 용기 내에 공급되는 수증기는 산소 가스 및 수소 가스를 촉매의 존재 하에서 반응시  
 켜 생성된 것인 것을 특징으로 하는 열처리 방법.

### 청구항 6

제3항에 있어서, 상기 수증기 대신에 오존 혹은 수소 가스와 산소 가스를 별도로 반응 용기 내에 공급하는 것을  
 특징으로 하는 열처리 방법.

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

삭제

### 청구항 9

삭제

### 청구항 10

기판을 보유 지지 부재에 탑재하여 반응 용기 내로 반입하여 반응 용기의 외부에 제공된 가열 수단에 의해 반응  
 용기 내의 처리 영역을 처리 온도까지 승온시키고, 폴리실라잔의 도포막이 표면에 형성된 기판을 열처리하여 폴리실라잔막을 소성하는 열처리 장치에 있어서,

산소 가스 및 수소 가스를 촉매의 존재 하에서 반응시켜 생성된 수증기를 반응 용기 내에 공급하기 위한 수증기

발생 수단과,

처리 영역의 온도가 390 °C 이상 410 °C 이하의 온도로 설정된 반응 용기 내에서 수증기를 반응 용기 내에 공급하면서 상기 기판을 가열하여 제1 열처리를 행하고, 계속해서 처리 영역의 온도가 600 °C 이상 800 °C 이하의 온도로 설정된 반응 용기 내에서 수증기를 반응 용기 내에 공급하면서 상기 기판을 가열하여 제2 열처리를 행하도록 상기 가열 수단과 수증기 발생 수단을 제어하기 위한 제어 수단을 구비하는 것을 특징으로 하는 열처리 장치.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 제어 수단은 상기 제1 열처리 전에 처리 영역의 온도가 제1 열처리의 온도보다도 낮은 온도로 설정된 반응 용기 내에서 수증기를 반응 용기 내에 공급하면서 상기 기판을 가열하는 예비 처리를 행하도록 상기 가열 수단과 수증기 발생 수단을 제어하는 것을 특징으로 하는 열처리 장치.

### 청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 제어 수단은 상기 제2 열처리 후에 처리 영역의 온도가 제2 열처리 공정의 온도보다 높고, 800 °C 이상 1000 °C 이하의 온도로 설정된 반응 용기 내에서 수증기의 반응 용기 내로의 공급을 정지하여 상기 기판을 가열하는 제3 열처리를 행하도록 상기 가열 수단과 수증기 발생 수단을 제어하는 것을 특징으로 하는 열처리 장치.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <34> 본 발명은, 예를 들어 기판 표면에 형성된 폴리실라잔막의 소성 처리에 이용되는 열처리 방법 및 열처리 장치에 관한 것이다.
- <35> STI(Shallow Trench Isolation) 분리법으로 형성된 반도체 디바이스에서 이용되는 소자 분리막이나 층간 절연막 등으로서는, 종래부터 BPSG(boro phospho silicate glass)법이나, 오존 TEOS(tetra ethyl ortho silicate)법, USG(undoped silicate glass)법, HDP(high density plasma enhanced chemical vapor deposition)법 등에 의해 성막된 SiO<sub>2</sub>막이 이용되고 있다.
- <36> 그러나 최근, 반도체 디바이스의 고집적화에 수반하여 미세화가 진행되어 콘택트 홀이나 비어 홀 등의 오목부의 종횡비가 매우 높게 되어 있고, 이 종횡비가 높은 오목부를 매립하고자 하면 상술한 BPSG법이나 오존 TEOS법, HDP법 등의 방법으로 형성된 SiO<sub>2</sub>막은 오목부의 매립성이 매우 나쁘다는 문제가 있다.
- <37> 그래서 상기 종횡비가 높은 오목부에의 매립성을 향상시키기 위해, 폴리실라잔의 도포액을 도포하고, 계속해서 열처리를 행함으로써 형성되는 폴리실라잔막을 상기 소자 분리막이나 층간 절연막 등으로서 이용하는 것을 검토하고 있다.
- <38> 이와 같은 폴리실라잔막의 형성 방법으로서는, 예를 들어 특허 문현 1의 방법이 제안되어 있다. 이 방법은 폴리실라잔의 도포액을 도포하여 이루어지는 피막에 100 °C 내지 250 °C의 온도에서 제1 열처리를 실시하여 유기 용매를 증발시키고, 계속해서 제2 열처리를 550 °C 이하의 온도, 예를 들어 400 °C에서 행하여 상기 피막을 경화하여 절연막인 폴리실라잔막을 형성하는 것이다. 그러나, 실제로 이 방법에 의해 폴리실라잔막을 형성하고자 하면, 막이 연질이어서 결과적으로 소자 분리막이나 층간 절연막으로서는 이용할 수 없다.
- <39> [특허 문현 1]
- <40> 일본 특허 공개 평10-321719호 공보(단락 0077 참조)
- <41> 본 발명은 이와 같은 사정의 것으로 이루어진 것으로, 본 발명의 목적은 오목부에의 매립성이 양호하고 고밀도이고, 절연막으로서 양호한 전기적 특성이나 유전율 등의 막질을 갖는 폴리실라잔막을 형성할 수 있는 열처리 방법 및 열처리 장치를 제공하는 데 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <42> 본 발명의 열처리 방법은 폴리실라잔의 도포막이 표면에 형성된 기판을 열처리하여 폴리실라잔막을 소성하는 열처리 방법에 있어서,
- <43> 처리 영역의 온도가 390 °C 이상 410 °C 이하의 온도로 설정된 반응 용기 내에서 수증기를 반응 용기 내에 공급하면서 상기 기판을 가열하는 제1 열처리 공정과,
- <44> 계속해서 처리 영역의 온도가 600 °C 이상 800 °C 이하의 온도로 설정된 반응 용기 내에서 수증기를 반응 용기 내에 공급하면서 상기 기판을 가열하는 제2 열처리 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <45> 이와 같은 방법은, 예를 들어 기판을 보유 지지 부재에 탑재하여 반응 용기 내로 반입하여 반응 용기의 외부에 제공된 가열 수단에 의해 처리 영역을 처리 온도까지 승온시키고, 폴리실라잔의 도포막이 표면에 형성된 기판을 열처리하여 폴리실라잔막을 소성하는 열처리 장치에 있어서,
- <46> 산소 가스 및 수소 가스를 촉매의 존재 하에서 반응시켜 생성된 수증기를 반응 용기 내에 공급하기 위한 수증기 발생 수단과,
- <47> 처리 영역의 온도가 390 °C 이상 410 °C 이하의 온도로 설정된 반응 용기 내에서 수증기를 반응 용기 내에 공급하면서 상기 기판을 가열하여 제1 열처리를 행하고, 계속해서 처리 영역의 온도가 600 °C 이상 800 °C 이하의 온도로 설정된 반응 용기 내에서 수증기를 반응 용기 내에 공급하면서 상기 기판을 가열하여 제2 열처리를 행하도록 상기 가열 수단과 수증기 발생 수단을 제어하기 위한 제어 수단을 구비하는 것을 특징으로 하는 열처리 장치에서 실시된다.
- <48> 이와 같은 발명에서는 상기 제1 열처리 공정에서 폴리실라잔막의 골격이 형성되고, 계속해서 제2 열처리 공정에서 폴리실라잔막 중에 포함되는 OH기에 유래하는 성분이 제거되므로, 얻게 되는 폴리실라잔막은 오목부에의 매립성이 좋고, 고밀도인 경질 막이며, 유전율이 낮고, 전기적 특성이 양호한 것이 된다.
- <49> 또한 상기 제1 열처리 공정 전에 처리 영역의 온도가 제1 열처리 공정의 온도보다도 낮은 온도로 설정된 반응 용기 내에서 수증기를 반응 용기 내에 공급하면서 상기 기판을 가열하는 예비 처리 공정을 행하도록 하면 폴리실라잔막 중에 포함되는 용매 및 불순물이 제거된다. 이 경우, 상기 열처리 장치에 있어서, 상기 제1 열처리 전에 처리 영역의 온도가 제1 열처리의 온도보다도 낮은 온도로 설정된 반응 용기 내에서 수증기를 반응 용기 내에 공급하면서 상기 기판을 가열하는 예비 처리를 행하도록 상기 가열 수단과 수증기 발생 수단을 제어하도록 제어 수단을 구성한다.
- <50> 또한 상기 제1 열처리 공정 후에 처리 영역의 온도가 제2 열처리 공정의 온도보다 높고, 800 °C 이상 1000 °C 이하의 온도로 설정된 반응 용기 내에서 수증기의 반응 용기 내로의 공급을 정지하고, 상기 기판을 가열하는 제3 열처리 공정을 행함으로써 폴리실라잔막의 치밀화를 도모할 수 있다. 이 경우, 상기 열처리 장치에 있어서 상기 제2 열처리 후에 처리 영역의 온도가 제2 열처리 공정의 온도보다 높고, 800 °C 이상 1000 °C 이하의 온도로 설정된 반응 용기 내에서 수증기의 반응 용기 내로의 공급을 정지하여 상기 기판을 가열하는 제3 열처리를 행하도록 상기 가열 수단과 수증기 발생 수단을 제어하도록 제어 수단을 구성한다.
- <51> 이 때, 상기 예비 처리 공정과, 제1 열처리 공정과, 제2 열처리 공정과, 제3 열처리 공정은 상기 반응 용기의 처리 영역을 감압하면서 행하는 것이 바람직하다. 또한 상기 반응 용기 내에 공급되는 수증기는 산소 가스 및 수소 가스를 촉매의 존재 하에서 반응시켜 생성된 것이고, 상기 수증기 대신에 오존 혹은 수소 가스와 산소 가스를 각각 반응 용기 내에 공급하도록 해도 좋다.
- <52> 또한 본 발명은 처리 영역의 온도가 소정 온도로 설정된 반응 용기 내에서 반응 용기의 처리 영역을 감압하면서 상기 기판을 가열하는 공정을 포함하는 구성이라도 좋고, 처리 영역이 산소 분위기로 설정된 반응 용기 내로 상기 기판을 반입하는 공정과, 계속해서 처리 영역의 온도가 소정 온도로 설정된 반응 용기 내에서 상기 기판을 가열하는 공정을 포함하는 구성이나, 처리 영역의 온도가 200 °C 이하의 온도로 설정된 반응 용기 내로 상기 기판을 반입하는 공정과, 계속해서 처리 영역의 온도가 소정 온도로 설정된 반응 용기 내에서 상기 기판을 가열하는 공정을 포함하는 구성으로 해도 좋고, 이들 구성에서는 파티클의 발생을 억제할 수 있다.

### 발명의 구성 및 작용

- <53> 우선 본 발명 방법에 의해 형성되는 폴리실라잔막을 구비한 반도체 디바이스의 구성의 일례에 대해 도1을 기초

로 하여 설명한다. 도면 중 부호 1은  $N^+$  소스(11A)와  $N^+$  드레인(11B)과 STI 구조의 오목부(100)에 매립된 소자 분리막(10)이 형성된, 예를 들어 P형 실리콘(Si) 기판으로 이루어지는 반도체 기판이고, 이 반도체 기판(1)의 상층에는 제1 층간 절연막(12)이 형성되는 동시에, 예를 들어 실리콘 산화막으로 이루어지는 게이트 산화막(13)과, 예를 들어 폴리실리콘막으로 이루어지는 게이트 전극(14)이 이 순서로 설치되어 있다. 또한 상기 제1 층간 절연막(12)의 상층에는 금속 배선층을 이루는 Cu(구리) 혹은 Al(알루미늄)의 배선층(17)이 형성되어 있다. 또한 상기  $N^+$  소스(11A)와  $N^+$  드레인(11B)과 Cu 배선층(17) 사이는 W(텅스텐)의 플러그층(15)에 접속되어 있다. 제1 층간 절연막(12)의 상층에는 제2 층간 절연막(16)이 설치되고, 이 제2 층간 절연막(16)의 상층에는, 예를 들어 질화막으로 이루어지는 하드 마스크(18)를 거쳐서 제3 층간 절연막(19)이 형성되어 있다. 또한 본 예에서는 STI 구조의 오목부(100)에 산화막(101)을 거쳐서 소자 분리막(10)이 매립되어 있다.

<54> 계속해서 본 발명의 열처리 방법의 실시 형태를 설명하는 데 있어서, 이 방법을 실시하기 위한 열처리 장치에 대해 서술해 둔다. 도2는 열처리 장치인 종형 열처리 장치를 도시하고, 종형의 가열로(2)는, 예를 들어 천정부를 구비한 통형의 단열체(21)와, 이 단열체(21)의 내벽면에 따라서 주위 방향에 제공되는 가열 수단을 이루는, 예를 들어 저항 발열체로 이루어지는 히터(22)를 구비하고, 그 하단부가 베이스 부재(23)에 고정되어 있다. 히터(22)는 처리 영역(열처리 분위기)을 상하로 복수의 존으로 분할하여 각 존마다 별개의 가열 제어를 행할 수 있도록 구성되어 있다. 가열로(2) 중에는 상단부가 폐쇄되고, 그 내부에 열처리 분위기가 형성되는 종형의, 예를 들어 석영으로 이루어지는 반응 용기인 반응관(3)이 설치되어 있다. 이 반응관(3)은 베이스 부재(23)에 고정되어 있다.

<55> 이 종형 열처리 장치는 복수매, 예를 들어 100매의 기판, 예를 들어 웨이퍼(W)를 선반형으로 보유 지지하는 보유 지지 부재인 웨이퍼 보트(31)를 구비하고 있고, 이 웨이퍼 보트(31)는 단열재인 보온 통(32) 및 턴테이블(33)을 거쳐서 덮개(34) 상에 적재되어 있다. 덮개(34)는 반응관(3)의 하단부의 개구부를 개폐하기 위한 것으로, 보트 엘리베이터(35)에 설치되어 있다. 또한 보트 엘리베이터(35)에는 회전 기구(36)가 설치되고, 이에 의해 웨이퍼 보트(31)가 턴테이블(33)과 함께 회전하도록 되어 있다. 그리고 보트 엘리베이터(35)를 승강시킴으로써 반응관(3)에 대한 웨이퍼 보트(31)의 반입출이 행해진다.

<56> 반응관(3)의 하부측에 있어서는 외부로부터 내부로 가스 공급관(4)이 배관되고, 이 가스 공급관(4)은, 예를 들어 반응관(3) 내에서 수직으로 상승되고, 그 선단부는 반응관(3)의 중심부 부근에서 천정부를 향해 처리 가스를 송풍하도록 굴곡되어 있다. 가스 공급관(4)의 상류측은 제1 가스 공급관(41) 및 제2 가스 공급관(42)으로 분기되어 있고, 제1 가스 공급관(41)에는 수증기 발생 수단인 수증기 발생 장치(5)가 설치되어 있다. 제1 가스 공급관(41)에 있어서의 수증기 발생 장치(5)보다도 상류측은 산소( $O_2$ ) 가스 공급관(43) 및 수소( $H_2$ ) 가스 공급관(44)으로 분기되어 있고, 산소 가스 공급관(43)의 기단부측은 밸브(V1) 및 질량 유량 제어기(M1)를 거쳐서 산소 가스 공급원(45)에 접속되고, 수소 가스 공급관(44)의 기단부측은 밸브(V2) 및 질량 유량 제어기(M2)를 거쳐서 수소 가스 공급원(46)에 접속되어 있다. 또한 상기 제2 가스 공급관(42)의 기단부측은 밸브(V3) 및 질량 유량 제어기(M3)를 거쳐서 불활성 가스 공급원인 질소 가스 공급원(47)에 접속되어 있다. 질량 유량 제어기(M1 내지 M3)는 가스의 공급 유량을 조정하기 위한 유량 조정 수단을 구성하는 것이다.

<57> 제1 가스 공급관(41)에 있어서의 수증기 발생 장치(5)의 하류측에는 밸브(V0)가 설치되고, 상기 하류측의 가스 공급관(4, 41)에는 수증기가 결로되지 않도록 가열하기 위한 가열 수단인 히터, 예를 들어 테이프 히터(51)가 권취 장착되어 있다. 수증기 발생 장치(5)는 그 안을 통과하는 가스를 가열하는 가열 수단을 포함하는 동시에, 가스의 유로에, 예를 들어 백금 등의 촉매가 설치되어 있고, 산소 가스 및 수소 가스를, 예를 들어 500 °C 이하의 소정 온도로 가열하면서 촉매에 접촉시키고, 촉매 하에 있어서의 산소 가스 및 수소 가스의 반응에 의해 수증기를 발생시키도록 구성되어 있다. 이 수증기 발생 장치(5)에 따르면, 예를 들어 감압된 반응관(3) 내에 있어서 수증기 및 산소 가스에 대한 수증기의 농도를 1 % 내지 90 % 정도의 농도로 할 수 있다.

<58> 또한 반응관(3)의 하부측에는, 예를 들어 구경이 76.2mm(3인치)인 배기관(24)이 접속되어 있고, 이 배기관(24)의 기단부측에는 감압 수단인 진공 펌프(25)가 접속되어 있다. 또한 이 배기관(24)에는 압력 조정 수단(26)이 제공되어 있다. 또한 본 예에서는, 압력 조정 수단(26)은 버터플라이 밸브 등의 압력을 조정하는 기기 외에 배기관(24)의 개폐를 행하는 메인 밸브 등도 포함하는 것으로 한다.

<59> 그리고 이 종형 열처리 장치는 제어 수단인, 예를 들어 컴퓨터로 이루어지는 제어부(5)를 구비하고 있고, 이 제어부(5)는 히터(22), 가스 공급계(40) 및 압력 조정 수단(26)을 제어하는 기능을 갖고 있다. 또한 가스 공급계(40)는 상기 밸브(V0 내지 V3) 및 질량 유량 제어기(M1 내지 M3) 등을 포함하는 각 가스의 공급과 차단 및 유량

조정을 행하는 부위이고, 실제로는 제어부(5)로부터 각 가스 공급 기기로 도시하지 않은 제어기를 거쳐서 제어 신호가 부여된다. 이 제어부(5)는, 후술하는 바와 같이 웨이퍼(W)를 반응관(3) 내로 반입한 후, 히터(22), 산소 가스, 수소 가스 및 질소 가스의 유량 및 압력 조정 수단(26)을 제어하기 위해, 처리 변수 및 처리 순서를 기재한 레시피 및 이 레시피의 판독 등을 행하는 프로그램을 구비하고 있다.

<60> 다음에 상술한 열처리 장치를 이용하여 도1에 도시하는 반도체 디바이스의 소자 분리막(10)이나 금속 배선의 하방측에 형성되는 제1 층간 절연막(12)으로서 폴리실라잔막을 형성하는 경우를 예로 들어 도3 및 도4를 참조하면서 설명한다. 도4는 횡축에 시간을 취하여 시간과 반응관(3) 내(처리 영역)의 설정 온도와의 관계를 나타내는 동시에, 공정 및 반응관(3) 내의 분위기를 맞추어 나타내는 것이다.

<61> 우선 반응관(3) 내의 온도를, 예를 들어 150 °C로 설정하여 수증기 발생 장치(5)를 작동시키지 않은 상태에서 밸브(V1), 밸브(V0)를 개방하여 반응관(3) 내를 산소 가스로 폐지해 둔다. 이 상태에서 도시하지 않은 기판 이동 탑재 수단인 웨이퍼 이동 탑재기에 의해, 웨이퍼 수납 용기인 웨이퍼 캐리어(C)로부터 웨이퍼 보트(31)로 웨이퍼(W)를 1매씩 혹은 복수매, 예를 들어 5매씩 일괄하여 이동 탑재해 가, 예를 들어 100매의 웨이퍼(W)를 탑재 시킨다. 웨이퍼(W)는 전공정에 있어서, 도시하지 않은 도포 유닛으로 표면에 폴리실라잔{-(SiR1-NR2)n- : R1, R2는 알킬기}의 성분과 용매를 포함하는 도포액을, 예를 들어 스핀 코팅법에 의해 도포함으로써 도포막이 형성되고, 계속해서, 예를 들어 150 °C 정도의 온도에서 3분간 베이크 처리를 행하여 도포액 중의 용매를 제거하는 처리가 실시된 것이다.

<62> 웨이퍼(W)의 이동 탑재가 종료된 후, 웨이퍼 보트(31)를 상승시켜 반응관(3) 내로 반입하여 덮개(34)에 의해 반응관(3) 내의 하단부 개구부를 폐쇄한다. 또한 그 동안에 반응관(3) 내를 진공 배기(감압 배기)하여 반응관(3) 내의 압력을, 예를 들어 53200 Pa(400 Torr)로 설정한다. 그리고 웨이퍼 보트(31)의 반입 후에 밸브(V0, V1, V2)를 개방하는 동시에 수증기 발생 장치(5)를 작동시켜 산소 가스 및 수소 가스를 수증기 발생 장치(5) 내에서 촉매의 존재 하에서 반응시켜 수분을 발생시켜 이 수증기를 반응관(3) 내로 도입한다. 산소 가스 및 수소 가스의 유량에 대해서는 반응관(3) 내에 있어서, 예를 들어 100매의 웨이퍼(W)에 형성된 폴리실라잔막의 소성에 필요한 양의 수증기가 공급되도록 각각, 예를 들어 2650 sccm 및 3500 sccm으로 설정된다. 이에 의해 감압 분위기 하에 있어서의 처리 영역의 수분 농도는, 예를 들어 80 %가 된다.

<63> 그리고, 압력 및 가스의 공급 상태는 그대로 해 두고 히터(22)를 제어하여, 예를 들어 1 °C/분 내지 200 °C/분의 평균 승온 속도로 반응관(3) 내를 예비 처리 온도, 예를 들어 200 °C까지 승온시키고, 계속해서 예비 처리인 열처리를 개시한다. 즉 반응관(3) 내 온도를 200 °C로 하고, 압력을 53200 Pa로 설정하여 이 상태를 30분 정도 유지하여 처리를 행한다(스텝 S1). 이와 같이 예비 처리를 행함으로써 웨이퍼(W) 표면의 폴리실라잔의 도포막에 잔존하는 용매 및 불순물이 제거된다. 즉, 이 예비 처리 공정은 상기 도포 유닛에 있어서의 베이크 처리의 보완으로서 행해지는 것으로, 예비 처리 온도는 150 °C 내지 390 °C, 이 때의 반응관 내의 압력은 133 Pa(1 Torr) 내지 101080 Pa(760 Torr), 반응관(3) 내의 수분 농도는 80 %로 각각 설정하는 것이 바람직하다.

<64> 계속해서 압력 및 가스의 공급 상태는 그대로 해 두고 히터(22)를 제어하여, 예를 들어 1 °C/분 내지 200 °C/분의 평균 승온 속도로 반응관(3) 내를 제1 온도, 예를 들어 400 °C까지 승온하여 제1 열처리를 개시한다. 즉 반응관(3) 내 온도가 400 °C, 압력이 53200 Pa인 상태를 30분 정도 유지하여 처리를 행한다(스텝 S2). 이와 같이 상기 수분 농도는 80 %, 53200 Pa 정도의 감압 상태의 하, 400 °C 부근의 온도에서 30분 정도 열처리를 행함으로써 질소(N), 탄소(C)나 수소(H) 등의 불순물이 제거되어 폴리실라잔막의 골격이 형성된다. 이로 인해 불순물을 제거하여 골격을 형성하기 위해서는, 제1 열처리 온도는 390 °C 내지 410 °C, 처리 시간은 5분 내지 60분, 반응관 내의 압력은 133 Pa 내지 101080 Pa, 상기 수분 농도는 1 % 내지 90 %로 각각 설정하는 것이 요구된다.

<65> 계속해서 압력 및 가스의 공급 상태는 그대로 해 두고 히터(22)를 제어하여, 예를 들어 1 °C/분 내지 200 °C/분의 평균 승온 속도로 반응관(3) 내를 제2 온도, 예를 들어 600 °C까지 승온하여 제2 열처리를 개시한다. 즉 반응관(3) 내 온도가 600 °C, 압력이 53200 Pa인 상태를 30분 정도 유지하여 처리를 행한다(스텝 S3).

<66> 이와 같이 상기 수분 농도 80 %, 53200 Pa 정도의 감압 상태의 하, 600 °C 부근의 온도에서 30분 정도 열처리를 행함으로써, 폴리실라잔막에 포함되는 알코올 등의 OH에 유래하는 성분이 제거된다. 이로 인해 상기 알코올 등의 성분을 유효하게 제거하기 위해서는, 제2 열처리 온도는 600 °C 내지 800 °C, 처리 시간은 5분 내지 60분, 반응관 내의 압력은 133 Pa 내지 101080 Pa, 상기 수분 농도는 1 % 내지 90 %로 각각 설정하는 것이 요구된다.

- <67> 이 후, 밸브(V0 내지 V3)를 폐쇄하여 반응관(3) 내로의 수증기의 공급을 정지하는 한편, 노내의 가스를 질소 가스로 치환한 후에 감압 상태를 유지하여 히터(22)를 제어하여, 예를 들어 1 °C/분 내지 200 °C/분의 평균 승온 속도로 반응관(3) 내를 제3 온도, 예를 들어 800 °C까지 승온하여 제3 열처리를 개시한다. 즉, 반응관(3) 내 온도가 800 °C, 압력이 53200 Pa인 상태를 30분 정도 유지하여 처리를 행한다(스텝 S4).
- <68> 이와 같이 53200 Pa 정도의 감압 상태의 하, 800 °C 부근의 온도에서 30분 정도 열처리를 행함으로써 폴리실라잔막이 치밀화된다. 이로 인해 제3 열처리 온도는 800 °C 내지 1000 °C, 처리 시간은 5분 내지 60분, 반응관 내의 압력은 133 Pa 내지 101080 Pa로 각각 설정하는 것이 요구된다.
- <69> 그 후 반응관(3) 내를, 예를 들어 400 °C까지 강온시키고, 그 후에 반응관(3) 내를 질소 가스에 의해 펴지하여 대기압으로 복귀시키고, 웨이퍼 보트(31)를 하강시켜 반출한다. 그리고 도3에 도시한 이동 탑재 동작과의 반대의 동작으로, 즉 웨이퍼 보트(31)의 하단부측으로부터 웨이퍼(W)를 이동 탑재기로 취출하여 차례로 웨이퍼 보트(31)를 하강시켜 간다. 이상의 일련의 공정은 제어부(5)에 의한 프로그램 및 레시피를 기초로 하여 실행된다.
- <70> 이와 같은 실시 형태에 따르면, 다음과 같은 효과가 있다. 우선 폴리실라잔막은 도포막이므로, 종횡비가 높은 오목부에의 매립성이 양호하고, 공동(void)이나 심이 없는 도포막을 형성할 수 있다. 또한 폴리실라잔의 도포막이 형성된 웨이퍼에 대해 4단계로 나누어 단계적으로 온도를 상승시켜 열처리를 행하고 있으므로 고밀도이고 경질이고, STI 구조의 소자 분리막(10)이나 제1 층간 절연막(12)으로서 유효한 특성의 폴리실라잔막을 형성할 수 있다.
- <71> 우선, 수증기 분위기 하에서 예비 처리 공정에서 200 °C의 온도에서 열처리를 행함으로써, 폴리실라잔의 도포액 중에 잔존하는 용매 성분 및 불순물이 제거된다. 다음에 수증기 분위기, 감압 분위기의 하, 제1 열처리 공정에서 400 °C의 온도에서 열처리를 행함으로써 불순물을 제거한 상태에서 폴리실라잔막의 골격이 형성된다. 여기서 이 제1 열처리 공정을 행하지 않고, 제1 온도보다도 높은 온도, 예를 들어 700 °C 정도까지 급격히 가열해 버리면, 후술하는 실험예로부터도 알 수 있는 바와 같이, 형성된 폴리실라잔막은 막의 전기적 특성을 나타내는 Vfb-막 두께 특성이 열악하여, 불순물량이 많은 것으로 되어 버린다. 이는 제1 온도보다도 높은 온도까지 급격히 가열해 버리면 폴리실라잔막의 골격을 형성하는 반응이 진행되지 않을 뿐만 아니라, NH<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub> 등의 불순물이 제거되지 않은 상태에서 소성되고, 이에 의해 막의 특성이 악화되기 때문이라 생각된다.
- <72> 계속해서 수증기 분위기, 감압 분위기의 하, 제2 열처리 공정에서 600 °C의 온도에서 열처리를 행함으로써 폴리실라잔막에 포함되는 알코올 등의 OH기에 유래하는 성분이 제거된다. 여기서 이 제2 열처리 공정을 행하지 않고, 제1 열처리 공정만을 행한 경우에는 밀도가 낮고, 연질 막이 형성되고, 또한 처리 시간을 길게 해도 후술하는 실험예로부터도 알 수 있는 바와 같이 상기 Vfb-막 두께 특성이 열악하여, 실제로는 소자 분리막(10)이나 제1 층간 절연막(12)으로서는 이용할 수 없는 것으로 되어 버린다. 이 이유는 OH기가 많이 포함되어 있고, 알코올 등의 OH기에 유래하는 성분이 남아 있고, 불완전 연소의 상태로 인한 것이라 추정된다.
- <73> 계속해서 감압 분위기의 하, 제3 열처리 공정에서 800도의 온도에서 열처리를 행함으로써 폴리실라잔막이 치밀화된다. 이와 같이 SiO<sub>2</sub>의 골격 형성 후에 알코올 등의 성분을 제거함으로써 고밀도이며 경도가 크고, 또한 산화막(SiO<sub>2</sub>막)과 같은 정도의 상기 Vfb-막 두께 특성이거나, 유전율을 갖는 폴리실라잔막을 형성할 수 있고, 이와 같은 폴리실라잔막은 상기 소자 분리막(10)이나 제1 층간 절연막(12) 등의 절연막으로서 유효한 것이 된다. 또한 열처리를 단계적으로 행함으로써 막 중의 탄소의 제거량이 많아져 불순물이 적은 폴리실라잔막을 형성할 수 있어, 막의 유전율이나 전기적 특성이 양호한 막을 얻을 수 있다.
- <74> 여기서 상술한 실시 형태에서는 예비 처리 공정, 제1 열처리 공정, 제2 열처리 공정, 제3 열처리 공정을 모두 반응관(3)의 압력이 53200 Pa 정도인 감압 상태에서 행하고 있지만, 이에 의해 반응관(3)의 파티를 발생을 억제하여 웨이퍼의 파티를 오염을 방지할 수 있다. 즉 상기 예비 처리 공정 내지 제3 열처리 공정에서는 모두 웨이퍼는 가열됨으로써, 웨이퍼 자체로부터 암모니아, 수소, 실란 등의 가스를 발생시키고 있고, 이를 가스가 기상 반응에 의해 웨이퍼에 부착되어 SiO<sub>2</sub>계의 파티클을 발생시켜 버린다. 이로 인해 반응관(3) 내를 감압 상태로 유지하여 반응관(3) 내의 가스를 배기로로부터 배기시킴으로써, 상기 파티클의 원인이 되는 가스도 효율적으로 배기되어 버리므로, 이에 의해 파티클의 발생이 억제된다.
- <75> 여기서, 상기 파티클은 후공정에 있어서 문제가 되어 상술한 도2에 도시하는 열처리 장치와 같이, 한번에 100매의 웨이퍼를 처리하는 경우에는 웨이퍼로부터 발생하는 가스의 양이 다량이 되므로, 이와 같이 감압 하에서 열

처리를 행하는 것은 유효하다. 또한 감압 상태는 파티클의 발생을 억제하기 위한 것이므로, 반응관 압력은, 예를 들어 133 Pa 내지 93100 Pa(700 Torr) 정도의 감압 상태를 설정하는 것이 바람직하다.

<76> 또한 상술한 실시 형태에서는 예비 처리 공정, 제1 열처리 공정, 제2 열처리 공정을 수증기 분위기에서 행하고 있지만, 전처리 공정이나 제1 열처리 공정을 수증기 분위기에서 행하는 것은 400 °C 이하 정도의 온도이고, 또한 수증기 분위기에서 열처리를 행하면 폴리실라잔막의 바닥부까지 완전하게 열이 골고루 미친 상태가 되어 바닥부까지 양호한 상태로 소성이 행해지는 동시에, 막 중의 산소 농도가 높아지기 때문이다.

<77> 또한 제2 열처리 공정을 수증기 분위기에서 행하는 것은 후술하는 실험예로부터도 알 수 있는 바와 같이, OH기에 유래하는 성분이 제거되기 쉬운 상태가 되어 SiO<sub>2</sub>막과 같은 골격을 만들 수 있기 때문이다. 이 때, 상술한 열처리 장치에서는 수증기 발생 장치(5)로서 산소 가스와 수소 가스를 이용하여 촉매 방식에 의해 수증기를 발생시키고 있으므로, 수증기의 발생량을 1 % 내지 90 %까지 광범위하게 제어 가능하고, 목적으로 하는 폴리실라잔막의 막질에 대응하여 원하는 수증기량으로 조정할 수 있어 유효하다.

<78> 여기서 제3 열처리 공정을 수증기 분위기에서 행하지 않는 것은, 도1에 도시한 바와 같이 STI 구조의 오목부(100)의 측벽에 산화막(101)만이 형성되어 있는 경우를 예로 들었기 때문이다. 이 경우에는 산화막(101) 상에 폴리실라잔막이 형성되지만, 폴리실라잔막의 형성시에 산화막(101)이 드러난 상태가 되어 있으므로, 800 °C 내지 1000 °C라는 고온 하 또한 수증기 분위기 하에서는 산화력이 강해, 상기 측벽의 산화막(101)이 산화되어버려 이상적인 STI 형상을 얻을 수 없으므로, 제3 열처리 공정에서는 수증기 분위기 하에서 행하지 않는 것이 바람직하다.

<79> 그러나 도5에 도시한 바와 같이 STI 구조의 오목부(100)에 산화막(101)과 질화막(102)을 이 순서로 형성하고, 이 질화막(102) 상에 폴리실라잔막을 형성하는 경우에는, 질화막(102)은 산화되기 어렵기 때문에 제3 열처리 공정을 수증기 분위기 하에서 행해도 좋다. 이와 같이 STI 구조의 오목부(100)의 매립 재료로서 폴리실라잔막을 이용하는 경우의 열처리 방법은 STI 구조에 의해 제3 열처리 공정의 분위기는 소정의 분위기가 선택된다.

<80> 또한 상술한 실시 형태에서는 웨이퍼 보트(31)를 반응관(3) 내로 반입할 때, 반응관(3) 내를 산소 분위기로 설정하고 있으므로, 웨이퍼 보트(31)를 반입할 때에 발생하는 폴리실라잔막으로부터 발생한 반응물(승화물)이 웨이퍼 상에 부착되는 것을 억제할 수 있다. 또한 웨이퍼 보트(31)를 반응관(3) 내로 반입할 때의 온도를 200 °C 이하의 온도, 예를 들어 150 °C 정도로 설정함으로써도, 웨이퍼 보트(31)를 반입할 때에 발생하는 폴리실라잔막으로부터 발생한 반응물(승화물)의 웨이퍼에의 부착을 억제할 수 있다.

<81> 이상에 있어서, 상술한 열처리 장치를 이용하여 도1에 도시하는 반도체 디바이스의 금속 배선층보다도 상층층에 설치된 막, 예를 들어 제2 층간 절연막(16)이나 제3 층간 절연막(19)으로서 폴리실라잔막을 형성하는 경우에는 고온 열처리에 의한 금속 배선층인 Cu의 응집을 방지하기 위해, 혹은 게이트 산화막(13) 등에의 열 손상을 억제하기 위해, 제3 열처리 공정은 행하지 않고, 상술한 제2 열처리 공정은 이들 Cu의 응집 억제나 열 손상을 억제하기 위해, 예를 들어 650 °C 이하의 온도에서 처리를 행하는 것이 바람직하다.

#### [실시예]

<83> 이하에 본 발명의 효과를 확인하기 위해 행한 실험예에 대해 설명한다.

<84> (제1 실시예)

<85> 폴리실라잔의 도포막이 형성되어 150 °C에서 3분간 베이크 처리가 행해진 웨이퍼(W)에 대해 상기 열처리 장치에 있어서, 다양한 열처리 조건으로 소성하여 얻게 된 폴리실라잔막에 대해 「제품명 Quantox」라 하는 비접촉 CV 측정기를 이용하여 전기적 특성(Vfb : 플랫 대역 전압)을 측정하였다. 이 결과를 도6에 나타내지만, 도면 중 종축은 Vfb, 횡축은 폴리실라잔막의 막 두께를 각각 나타내고 있다. 이 때, 열처리 조건은 이하와 같은 것으로 하였다.

<86> 실시예 1-1 : 수증기 분위기(수분 농도 80 %), 상압 분위기(101080 Pa)의 하, 400 °C에서 30분간 제1 열처리만을 행하였다. 이 결과를 도6에 ◇로 나타낸다.

<87> 실시예 1-2 : 실시예 1-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 700 °C에서 30분간 제2 열처리만을 행하였다. 이 결과를 도6에 ◆로 나타낸다.

<88> 실시예 1-3 : 실시예 1-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 320 °C에서 30분간 제1 열처리를 행하고, 계속해서 700 °C에서 30분간 제2 열처리를 행하였다. 이 결과를 도6에 ○로 나타낸다.

- <89> 실시예 1-4 : 실시예 1-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 390 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서 700 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 열처리의 처리 시간은 실시예 1-3과 마찬가지로 하였다. 이 결과를 도6에 ●로 나타낸다.
- <90> 실시예 1-5 : 실시예 1-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 400 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서 700 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 열처리의 처리 시간은 실시예 1-3과 마찬가지로 하였다. 이 결과를 도6에 □로 나타낸다.
- <91> 실시예 1-6 : 실시예 1-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 412 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서 700 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 열처리의 처리 시간은 실시예 1-3과 마찬가지로 하였다. 이 결과를 도6에 ■로 나타낸다.
- <92> 실시예 1-7 : 실시예 1-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 500 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서 700 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 열처리의 처리 시간은 실시예 1-3과 마찬가지로 하였다. 이 결과를 도6에 △로 나타낸다.
- <93> 실시예 1-8 : 실시예 1-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 200 °C에서 예비 처리를 30분간 행하고, 계속해서 400 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서 700 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 이 후 상압 분위기의 하, N<sub>2</sub> 가스를 5000 sccm의 유량으로 도입한 상태에서 850 °C에서 30분간 제3 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 열처리의 처리 시간은 실시예 1-3과 마찬가지로 하였다. 이 결과를 도6에 ▲로 나타낸다.
- <94> 여기서 도6에 도시하는 Vfb는, 산화막(SiO<sub>2</sub>막)에 특성이 가까운지 여부를 나타내는 전기적인 지표이고, Vfb-막 두께 특성은 막 두께가 변화되어도 Vfb가 대략 일정할 수록 상기 특성이 좋고, SiO<sub>2</sub>막에 가까운 특성을 갖는 것을 의미하고 있다. 이 결과, 실시예 1-1, 실시예 1-2와 같이 제1 열처리만, 또는 제2 열처리만을 행하여 소성한 폴리실라잔막은 상기 Vfb-막 두께 특성이 상당히 열악한 것이 인정되어 제1 열처리와 제2 열처리를 연속해서 행함으로써 폴리실라잔막의 전기적 특성이 향상되는 것을 이해할 수 있다.
- <95> 또한 제1 열처리와 제2 열처리를 연속해서 행하는 경우라도 제1 열처리 온도가 320 °C(실시예 1-3)나, 500 °C(실시예 1-7)인 경우에는 제1 열처리 온도가 390 °C(실시예 1-4)나, 400 °C(실시예 1-5), 412 °C(실시예 1-6)인 경우에 비해 상기 특성이 나쁜 것이 인정되어 제1 열처리 온도에는 최적 범위가 있고, 390 °C 내지 410 °C로 설정함으로써, 막의 전기적 특성을 높일 수 있는 것을 이해할 수 있다.
- <96> 또한 실시예 1-8과 같이 제1 열처리 전에 200 °C에서 예비 처리를 행하고, 제2 열처리 후에 850 °C에서 제3 열처리를 행함으로써 상기 특성이 매우 향상되는 것이 확인되어 상기 예비 처리와 제3 열처리의 유효성이 인정되었다.
- <97> (제2 실시예)
- <98> 폴리실라잔의 도포막이 형성되어 150 °C에서 3분간 베이크 처리가 행해진 웨이퍼(W)에 대해 상기 열처리 장치에 있어서 다양한 열처리 조건으로 소성하여 얻게 된 폴리실라잔막에 대해 알루미늄/구리 전극 패턴을 형성한 샘플을 작성하여 CV법에 의해 유전율을 측정하였다. 이 결과를 도7에 나타내지만, 도면 중 종축은 유전율, 횡축은 폴리실라잔막의 열처리 조건을 각각 나타내고 있다. 이 때, 열처리 조건은 이하와 같은 것으로 하였다.
- <99> 실시예 2-1 : 수증기 분위기(80 %), 상압 분위기(101080 Pa)의 하, 400 °C에서 30분간 제1 열처리만을 행하였다.
- <100> 실시예 2-2 : 실시예 2-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 700 °C에서 30분간 제2 열처리만을 행하였다.
- <101> 실시예 2-3 : 실시예 2-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 400 °C에서 30분간 제1 열처리를 행하고, 계속해서 800 °C에서 30분간 제2 열처리를 행하였다.
- <102> 실시예 2-4 : 실시예 2-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 400 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서 800 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 이 후 O<sub>2</sub> 가스를 1800 sccm, N<sub>2</sub> 가스를 4200 sccm의 유량으로 각각 도입한 상태에서 850 °C에서 30분간 제3 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 열처리의 처리 시간은 실시예 2-3과 마찬가지로 하였다.
- <103> 실시예 2-5 : 실시예 2-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 400 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서

800 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 이 후 N<sub>2</sub> 가스를 5000 sccm의 유량으로 각각 도입한 상태에서 850 °C에서 30분간 제3 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 열처리의 처리 시간은 실시예 2-3과 마찬가지로 하였다.

<104> 여기서 도7의 우측단부에는 성막 처리에 의해 형성된 SiO<sub>2</sub>막의 데이터를 나타내고 있고, SiO<sub>2</sub>막의 유전율과 동등하면 문제가 없는 범위이다. 이 결과, 실시예 2-1, 실시예 2-2와 같이 제1 열처리만, 또는 제2 열처리만을 행하여 소성한 폴리실라잔막은 실시예 2-3, 실시예 2-4, 실시예 2-5와 같이 제1 열처리와 제2 열처리를 양방 행하여 소성한 폴리실라잔막보다도 유전율이 높은 것이 인정되어, 제1 열처리와 제2 열처리를 연속해서 행함으로써 SiO<sub>2</sub>막과 같은 정도의 저유전율의 폴리실라잔막을 형성할 수 있는 것이라 이해할 수 있다.

<105> 또한 실시예 2-3의 폴리실라잔막보다도 실시예 2-4나 실시예 2-5의 폴리실라잔막의 쪽이 유전율이 약간 낮기 때문에, 제1 열처리와 제2 열처리 후에 제3 열처리를 행하는 것이 유효하다고 이해할 수 있다. 이 때 실시예 2-5의 결과로부터 제3 열처리시에 N<sub>2</sub> 가스를 도입함으로써 보다 폴리실라잔막의 유전율을 낮게 할 수 있는 것이 인정되었다.

<106> (제3 실시예)

<107> 폴리실라잔의 도포막이 형성되어 150 °C에서 3분간 베이크 처리가 행해진 웨이퍼(W)에 대해 상기 열처리 장치에 있어서, 다양한 열처리 조건으로 소성하여 얻게 된 폴리실라잔막에 대해 FT-IR(푸리에 변환 적외 분광법)의 스펙트럼을 측정하였다. 이 측정 결과의 OH기에 기인하는 피크 근방의 스펙트럼을 도8에 도시한다. 이 때, 열처리 조건은 이하와 같은 것으로 하였다.

<108> 실시예 3-1 : 수증기 분위기(80 %), 상압 분위기(101080 Pa)의 하, 400 °C에서 30분간 제1 열처리만을 행하였다.

<109> 실시예 3-2 : 실시예 3-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 400 °C에서 30분간 제1 열처리를 행하고, 계속해서 800 °C에서 30분간 제2 열처리를 행하였다.

<110> 실시예 3-3 : 실시예 3-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 400 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서 700 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 열처리의 처리 시간은 실시예 3-2와 마찬가지로 설정하였다.

<111> 실시예 3-4 : 실시예 3-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 400 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서 600 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 열처리의 처리 시간은 실시예 3-2와 마찬가지로 설정하였다.

<112> 여기서 도8에서는 OH기에 기인하는 피크가 를 수록 폴리실라잔막 중 OH기에 유래하는 성분의 양이 많은 것을 나타내고 있다. 이 결과, OH기에 기인하는 피크는 실시예 3-1의 조건이 가장 크고, 계속해서 실시예 3-4, 실시예 3-3의 순으로 작아져 실시예 3-2의 조건에서는 상기 피크가 보이지 않는 것이 인정되었다. 또한 성막 처리에 의해 형성된 SiO<sub>2</sub>막에 대해서도 마찬가지로 FT-IR 스펙트럼을 측정한 바, OH기에 유래하는 피크는 인정되지 않았다. 따라서 제1 열처리를 행하는 것만으로는 폴리실라잔막 중의 OH기에 유래하는 성분의 잔존량이 많고, 제2 열처리를 행함으로써 폴리실라잔막에 포함되는 OH기에 유래하는 성분이 제거되고, 또한 제2 열처리의 처리 온도가 높을 수록 상기 OH기에 유래하는 성분의 제거 효과가 커, 보다 성막 처리에 의해 형성된 SiO<sub>2</sub>막의 구조에 근접하는 것이 인정되었다.

<113> (제4 실시예)

<114> 폴리실라잔의 도포막이 형성되어 150 °C에서 3분간 베이크 처리가 행해진 웨이퍼(W)에 대해 상기 열처리 장치에 있어서, 다양한 열처리 조건으로 소성하여 얻게 된 폴리실라잔막에 대해 FT-IR의 스펙트럼을 측정하여 도9에 도시하는 Si-O 결합에 기인하는 3개의 피크의 면적을 구하였다. 이 결과를 도10에 나타내지만, 이 때, Si-O 결합(I)은 파수 983 내지 1320 cm<sup>-1</sup>까지의 면적, Si-O 결합(II)은 파수 750 내지 900 cm<sup>-1</sup>까지의 면적, Si-O 결합(III)은 파수 403 내지 520 cm<sup>-1</sup>까지의 면적을 각각 구하고 있다. 여기서, 열처리 조건은 이하와 같은 것으로 하였다.

<115> 실시예 4-1 : 수증기 분위기(80 %), 상압 분위기(101080 Pa)의 하, 400 °C에서 30분간 제1 열처리만을 행하였다.

- <116> 실시예 4-2 : 실시예 4-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 400 °C에서 30분간 제1 열처리를 행하고, 계속해서 800 °C에서 30분간 제2 열처리를 행하였다.
- <117> 실시예 4-3 : 실시예 4-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 400 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서 700 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 열처리의 처리 시간은 실시예 4-2와 마찬가지로 설정하였다.
- <118> 실시예 4-4 : 실시예 4-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 400 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서 600 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 열처리의 처리 시간은 실시예 4-2와 마찬가지로 설정하였다.
- <119> 실시예 4-5 : 실시예 4-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 400 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서 800 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 다음에 산소 가스와 질소 가스를 각각 1800 sccm, 4200 sccm의 유량으로 도입하면서 850 °C에서 30분간 제3 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 열처리의 처리 시간은 실시예 4-2와 마찬가지로 설정하였다.
- <120> 실시예 4-6 : 실시예 4-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 400 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서 800 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 다음에 실시예 4-5와 같은 상압 분위기의 하, 질소 가스를 5000 sccm의 유량으로 도입하면서 850 °C에서 제3 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 및 제3 열처리의 처리 시간은 실시예 4-5와 마찬가지로 설정하였다.
- <121> 실시예 4-7 : 실시예 4-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 400 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서 700 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 다음에 실시예 4-5와 같은 상압 분위기의 하, 산소 가스와 질소 가스를 각각 1800 sccm, 4200 sccm의 유량으로 도입하면서 850 °C에서 제3 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 및 제3 열처리의 처리 시간은 실시예 4-5와 마찬가지로 설정하였다.
- <122> 실시예 4-8 : 실시예 4-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 400 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서 700 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 다음에 실시예 4-5와 같은 상압 분위기의 하, 질소 가스를 5000 sccm의 유량으로 도입하면서 850 °C에서 제3 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 및 제3 열처리의 처리 시간은 실시예 4-5와 마찬가지로 설정하였다.
- <123> 실시예 4-9 : 실시예 4-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 400 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서 600 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 다음에 실시예 4-5와 같은 상압 분위기의 하, 산소 가스와 질소 가스를 각각 1800 sccm, 4200 sccm의 유량으로 도입하면서 850 °C에서 제3 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 및 제3 열처리의 처리 시간은 실시예 4-5와 마찬가지로 설정하였다.
- <124> 실시예 4-10 : 실시예 4-1과 같은 수증기 분위기, 상압 분위기의 하, 400 °C에서 제1 열처리를 행하고, 계속해서 600 °C에서 제2 열처리를 행하였다. 다음에 실시예 4-5와 같은 상압 분위기의 하, 질소 가스를 5000 sccm의 유량으로 도입하면서 850 °C에서 제3 열처리를 행하였다. 제1 및 제2 및 제3 열처리의 처리 시간은 실시예 4-5와 마찬가지로 설정하였다.
- <125> 성막 처리에 의해 형성된 SiO<sub>2</sub>막의 결과에 대해서도 맞추어 나타내고, SiO<sub>2</sub>막의 데이터에 가까울수록 폴리실라잔막의 골격이 SiO<sub>2</sub>막에 가까운 것을 의미한다. 이 결과에 의해 제1 열처리(실시예 4-1)만인 경우보다도 제1 및 제2 열처리를 행하는 경우(실시예 4-2 내지 4-4)나, 제1 및 제2 및 제3 열처리를 행하는 경우(실시예 4-5 내지 4-10)의 쪽이, Si-O 결합에 기인하는 피크의 면적이 상기 SiO<sub>2</sub>막의 데이터에 근접하는 것이 인정되어 보다 SiO<sub>2</sub>막에 가까운 골격을 갖는 것을 이해할 수 있다. 또한 제2 열처리는 처리 온도가 높을수록 상기 SiO<sub>2</sub>막의 데이터에 근접하는 것이 인정되었다.
- <126> 또한 제2 열처리의 온도가 700 °C 이상으로 높은 경우에는 제3 열처리의 유무에 의해, 상기 Si-O 결합에 기인하는 피크의 면적은 거의 변화되지 않는 것이 인정되어 제1 열처리와 제2 열처리에 의해 폴리실라잔막의 구조가 결정되는 것을 이해할 수 있다. 또한 제2 열처리의 온도가 600 °C인 경우에는 제3 열처리를 더욱 행함으로써 상기 Si-O 결합에 기인하는 피크의 면적이 커지는 것이 인정되고, 이는 제2 열처리에서는 제거하여 끊어지지 않았던 OH기에 유래하는 성분이 제3 열처리에 의해 제거되고, 이에 의해 폴리실라잔막의 구조가 결정되기 때문이라 추정된다. 또한 본 실시예에서는 제3 열처리시에 N<sub>2</sub> 가스와 O<sub>2</sub> 가스를 도입하는 경우의 쪽이 N<sub>2</sub> 가스만을 도입하는 경우보다도 상기 Si-O 결합에 기인하는 피크의 면적이 커지는 것이 인정되었다.

&lt;127&gt; (제5 실시예)

폴리실라잔의 도포막이 형성되어 150 °C에서 3분간 베이크 처리가 행해진 웨이퍼(W)에 대해 상기 열처리 장치에 있어서, 다양한 열처리 조건으로 소성하여 얻게 된 폴리실라잔막에 대해 SIMS 분석을 행하였다. 이 결과를 막 중의 C농도에 대해서는 도11, H농도에 대해서는 도12, N농도에 대해서는 도13에 각각 도시하고, 도11 내지 도13 중 횡축은 막의 깊이, 종축은 각각 C농도, H농도, N농도를 나타내고 있다. 여기서 열처리 조건은 이하와 같은 것으로 하였다.

<129> 실시예 5-1 : 수증기 분위기(80 %), 상압 분위기(101080 Pa)의 하, 400 °C에서 30분간 제1 열처리를 행하고, 계속해서 800 °C에서 30분간 제2 열처리를 행하였다. 다음에 산소 가스와 질소 가스를 각각 1800 sccm, 4200 sccm의 유량으로 도입하면서 850 °C에서 30분간 제3 열처리를 행하였다.

<130> 실시예 5-2 : 실시예 5-1의 제1 열처리 공정을 행하지 않고, 제2 열처리 공정과 제3 열처리 공정만을 행하였다. 제2 및 제3 열처리의 처리 조건은 실시예 5-1과 마찬가지로 설정하였다.

<131> 이 결과, 막 중의 C농도, H농도, N농도는 모두 실시예 5-1의 조건으로 형성된 폴리실라잔막의 쪽이 작은 것이 인정되어 제1 열처리 공정과 제2 열처리 공정, 제3 열처리 공정을 단계적으로 실시함으로써, 막 중의 탄소나 수소나 질소의 제거량이 많아져 불순물이 적은 폴리실라잔막을 형성할 수 있는 것을 이해할 수 있다. 또한 실시예 5-1의 조건으로 제1 열처리 공정 전에 예비 처리 공정을 행하여 형성된 폴리실라잔막에 대해서도 마찬가지로 SIMS 분석을 행한 바, 실시예 5-1의 조건으로 형성된 폴리실라잔막과 같은 스펙트럼을 얻게 되어 예비 처리 공정의 유무에 따라서는 막 중의 불순물 농도는 거의 변화되지 않은 것이 인정되었다.

&lt;132&gt; (제6 실시예)

<133> 폴리실라잔의 도포막이 형성되어 150 °C에서 3분간 베이크 처리가 행해진 웨이퍼(W)와 함께 베어 실리콘 웨이퍼를 반응 용기 내로 반입하여 상기 열처리 장치에 있어서 폴리실라잔막의 소성 처리를 행하고, 베어 실리콘 웨이퍼에 대해 처리 전후에서의 파티클 부착수를 「제품명 Surface Scan」이라는 표면 결함 검사 장치를 이용하여 평가함으로써 열처리시의 압력 조건에 의한 파티클 부착수에의 영향을 확인하였다. 파티클은 입경이 0.16 μm 이상인 크기의 것을 측정 대상으로 하여 웨이퍼 전면에 대해 측정하였다. 또한 열처리 조건은 다음과 같다.

<134> 실시예 6-1 : 수증기 분위기(80 %), 상압 분위기(101080 Pa)의 하, 400 °C에서 30분간 제1 열처리를 행하고, 계속해서 800 °C에서 30분간 제2 열처리를 행하였다. 다음에 산소 가스와 질소 가스를 각각 1800 sccm, 4200 sccm의 유량으로 도입하면서 850 °C에서 30분간 제3 열처리를 행하였다.

<135> 실시예 6-2 : 감압 분위기(53200 Pa)로 한 것 이외에는 실시예 6-1과 같은 처리 조건으로 열처리를 행하였다.

<136> 이 결과를 도14에 나타내고, 도면 중 횡축은 열처리시의 압력 조건, 종축은 웨이퍼에 부착한 파티클수를 나타내고 있다. 이 결과, 반응 용기 내를 감압 분위기로 설정하여 열처리를 행함으로써 웨이퍼에 부착하는 파티클수를 대폭으로 저감시킬 수 있는 것이 인정되었다.

&lt;137&gt; (제7 실시예)

<138> 폴리실라잔의 도포막이 형성되어 150 °C에서 3분간 베이크 처리가 행해진 웨이퍼(W)와 함께 베어 실리콘 웨이퍼를 반응 용기 내로 반입하여 상기 열처리 장치에 있어서 폴리실라잔막의 소성 처리를 행하고, 베어 실리실리콘 웨이퍼에 대해 처리 전후에서의 파티클 부착수를 상기 「제품명 Surface Scan」으로 이루어지는 검사 장치를 이용하여 평가함으로써 웨이퍼를 반응 용기로 반입할 때의 노내 분위기에 의한 파티클 부착수에의 영향을 확인하였다. 파티클은 입경이 0.16 μm 이상인 크기의 것을 측정 대상으로 하여 웨이퍼 전면에 대해 측정하였다. 또한 열처리 조건은 다음과 같다.

<139> 실시예 7-1 : 반응 용기 내를 질소 분위기로 설정한 상태에서 웨이퍼를 반응 용기 내로 반입하여 실시예 6-1과 같은 처리 조건으로 열처리를 행하였다.

<140> 실시예 7-2 : 반응 용기 내를 산소 분위기로 설정한 상태에서 웨이퍼를 반응 용기 내로 반입하여 실시예 6-1과 같은 처리 조건으로 열처리를 행하였다.

<141> 이 결과를 도15에 나타내고, 도면 중 횡축은 웨이퍼 반입시의 반응 용기 내의 분위기, 종축은 웨이퍼에 부착한 파티클수를 나타내고 있다. 이 결과, 반응 용기 내를 산소 분위기로 설정한 상태에서 웨이퍼를 반입함으로써

웨이퍼에 부착하는 파티클수를 대폭으로 저감시킬 수 있는 것이 인정되었다.

<142> (제8 실시예)

폴리실라잔의 도포막이 형성되어 150 °C에서 3분간 베이크 처리가 행해진 웨이퍼(W)와 함께 베어 실리콘 웨이퍼를 반응 용기 내로 반입하여 상기 열처리 장치에 있어서 폴리실라잔막의 소성 처리를 행하고, 베어 실리실리콘 웨이퍼에해 처리 전후에서의 파티클 부착수를 상기 「제품명 Surface Scan」으로 이루어지는 검사 장치를 이용하여 평가함으로써 웨이퍼를 반응 용기로 반입할 때의 노내 온도에 의한 파티클 부착수에의 영향을 확인하였다. 파티클은 입경이 0.16  $\mu\text{m}$  이상인 크기의 것을 측정 대상으로 하여 웨이퍼 전면에 대해 측정하였다. 또한 열처리 조건은 다음과 같다.

<144> 실시예 8-1 : 반응 용기 내를 400 °C 이상의 온도로 설정한 상태에서 웨이퍼를 반응 용기 내로 반입하여 실시예 6-1과 같은 처리 조건으로 열처리를 행하였다.

<145> 실시예 8-2 : 반응 용기 내를 200 °C로 설정한 상태에서 웨이퍼를 반응 용기 내로 반입하여 실시예 6-1과 같은 처리 조건으로 열처리를 행하였다.

<146> 이 결과를 도16에 나타내고, 도면 중 횡축은 웨이퍼 반입시의 반응 용기 내의 온도, 종축은 웨이퍼에 부착한 파티클수를 나타내고 있다. 이 결과, 반응 용기 내를 200 °C 정도의 온도로 설정한 상태에서 웨이퍼를 반입함으로써 400 °C 이상의 온도로 설정한 경우에 비해 웨이퍼에 부착되는 파티클수를 대폭으로 저감시킬 수 있고, 반입시의 반응 용기 내의 온도는 200 °C 이하인 것이 바람직한 것을 이해할 수 있다.

<147> (제9 실시예)

<148> 폴리실라잔의 도포막이 형성되어 150 °C에서 3분간 베이크 처리가 행해진 웨이퍼(W)에 대해 상기 열처리 장치에 있어서 소정의 열처리 조건으로 소성 처리를 행하고, 제1 열처리 공정과 제2 열처리 공정과 제3 열처리 공정을 상압 분위기 하에서 행한 경우와, 감압 분위기 하에서 행한 경우에 대해, 형성된 폴리실라잔막의 막질을, 유전율을 측정함으로써 비교하였다. 여기서 열처리 조건은 이하와 같은 것으로 하였다.

<149> 실시예 9-1 : 수증기 분위기(80 %), 상압 분위기(101080 Pa)의 하, 400 °C에서 30분간 제1 열처리를 행하고, 계속해서 700 °C에서 30분간 제2 열처리를 행하였다. 다음에 질소 가스를 5000 sccm의 유량으로 도입하면서 850 °C에서 30분간 제3 열처리를 행하였다.

<150> 실시예 9-2 : 감압 분위기(53200 Pa) 하에서 처리를 행하는 것 이외에는 실시예 9-1과 같은 처리 조건으로 열처리를 행하였다.

<151> 이 결과를 도17에 나타내고, 도면 중 횡축은 열처리시의 압력 조건, 종축은 유전율을 각각 나타내고 있다. 이에 의해 열처리시의 압력 조건이 상압 분위기라도, 감압 분위기라도 형성된 폴리실라잔막의 유전율은 거의 변화가 없는 것이 인정되었다. 또한 이들 폴리실라잔막에 대해 FT-IR 분석을 행한 바, OH기에 유래하는 성분에 기인하는 피크의 크기는 거의 동일한 것이 확인되어, 이들보다 열처리시의 압력 조건은 폴리실라잔막의 막질에는 거의 영향을 미치지 않는 것을 이해할 수 있다.

<152> 이상에 있어서, 본 발명에서는 반응 용기 내를 수증기 분위기로 하는 대신, 반응 용기 내에 오존을 공급하여 오존 분위기에서 상기 예비 처리나, 제1 열처리, 제2 열처리를 행하도록 해도 좋고, 감압 하의 반응 용기 내에 산소 가스와 수소 가스를 각각 공급하여 1 Torr 전후의 압력 하에서 주로 수소 활성종과 수산기 활성종을 발생시킨 산화성 분위기의 원으로 상기 예비 처리나 제1 열처리, 제2 열처리를 행하도록 해도 좋다. 또한 본 발명에 의해 소성되는 폴리실라잔막은 소자 분리막이나 층간 절연막으로서 이용할 수 있다.

### 발명의 효과

<153> 본 발명에 따르면, 오목부에의 매립성이 양호하고 고밀도이고, 절연막으로서 양호한 전기적 특성이나 유전율 등의 막질을 갖는 폴리실라잔막을 형성할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

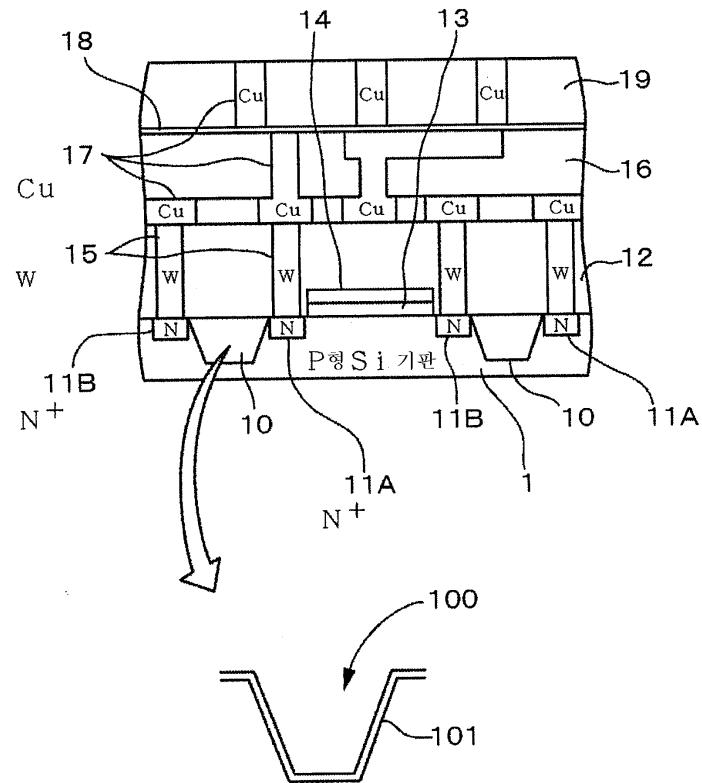
<1> 도1은 본 발명의 열처리 방법으로 소성되는 폴리실라잔막을 구비한 반도체 디바이스의 구성예를 나타내는 단면도.

<2> 도2는 본 발명의 열처리 장치의 일례를 나타내는 단면도.

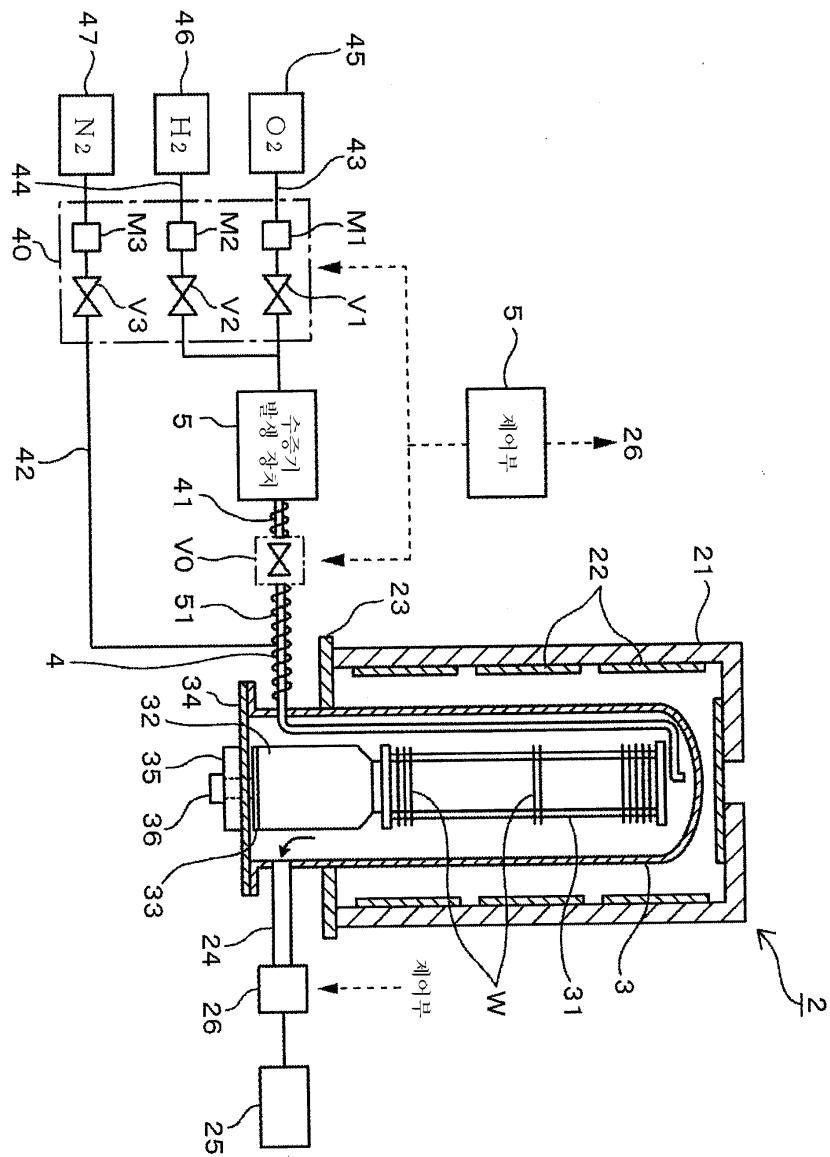
- <3> 도3은 본 발명의 열처리 방법을 설명하기 위한 공정도.
- <4> 도4는 본 발명의 열처리 방법의 각 공정의 온도 및 반응관 내의 상태를 도시하는 설명도.
- <5> 도5는 STI 구조의 매립 재료를 설명하기 위한 단면도.
- <6> 도6은 폴리실라잔막의 막 두께와 전기 특성과의 관계를 나타내는 특성도.
- <7> 도7은 폴리실라잔막의 소성 조건과, 유전율과의 관계를 나타내는 특성도.
- <8> 도8은 폴리실라잔막의 소성 조건과, FT-IR 스펙트럼과의 관계를 나타내는 특성도.
- <9> 도9는 폴리실라잔막의 FT-IR 스펙트럼을 도시하는 특성도.
- <10> 도10은 폴리실라잔막의 FT-IR 스펙트럼의 Si-O 결합에 기인하는 피크의 면적을 도시하는 특성도.
- <11> 도11은 폴리실라잔막의 SIMS 분석의 결과를 나타내는 특성도.
- <12> 도12는 폴리실라잔막의 SIMS 분석의 결과를 나타내는 특성도.
- <13> 도13은 폴리실라잔막의 SIMS 분석의 결과를 나타내는 특성도.
- <14> 도14는 열처리시의 압력 조건과 파티클 부착량과의 관계를 나타내는 특성도.
- <15> 도15는 반응 용기 내로의 웨이퍼 반입시의 반응 용기 내 분위기와 파티클 부착량과의 관계를 나타내는 특성도.
- <16> 도16은 반응 용기 내로의 웨이퍼 반입시의 반응 용기 내 온도와 파티클 부착량과의 관계를 나타내는 특성도.
- <17> 도17은 열처리시의 압력 조건과 폴리실라잔막의 유전율과의 관계를 나타내는 특성도.
- <18> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- <19> 1 : 반도체 기판
  - <20> 2 : 가열로
  - <21> 3 : 반응관
  - <22> 4 : 가스 공급관
  - <23> 5 : 수증기 발생 장치
  - <24> 10 : 소자 분리막
  - <25> 12 : 제1 층간 절연막
  - <26> 16 : 제2 층간 절연막
  - <27> 19 : 제3 층간 절연막
  - <28> 22 : 히터
  - <29> 25 : 진공 펌프
  - <30> 31 : 웨이퍼 보트
  - <31> 45 : 산소 가스 공급원
  - <32> 46 : 수소 가스 공급원
  - <33> 47 : 질소 가스 공급원

## 도면

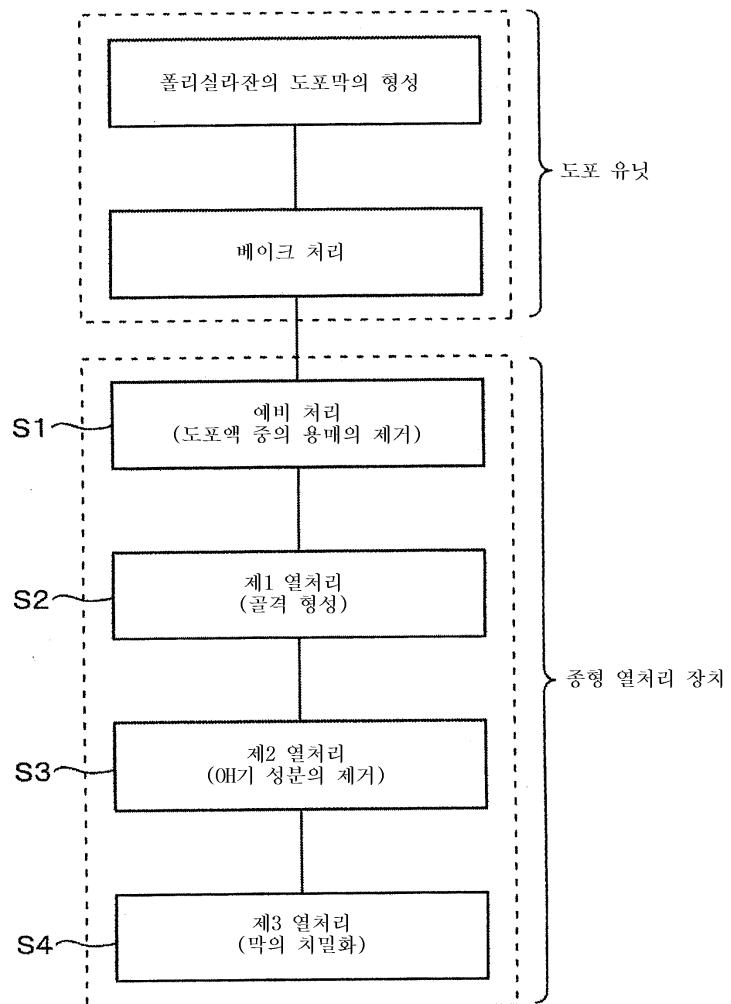
## 도면1



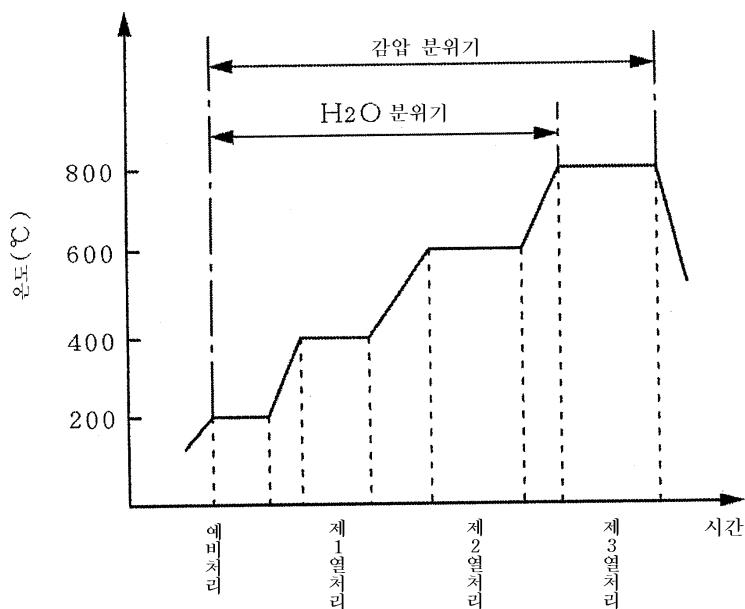
도면2



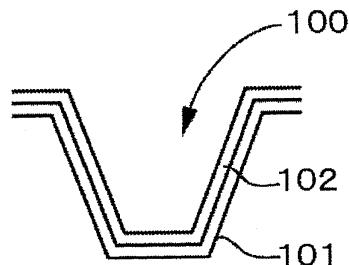
도면3



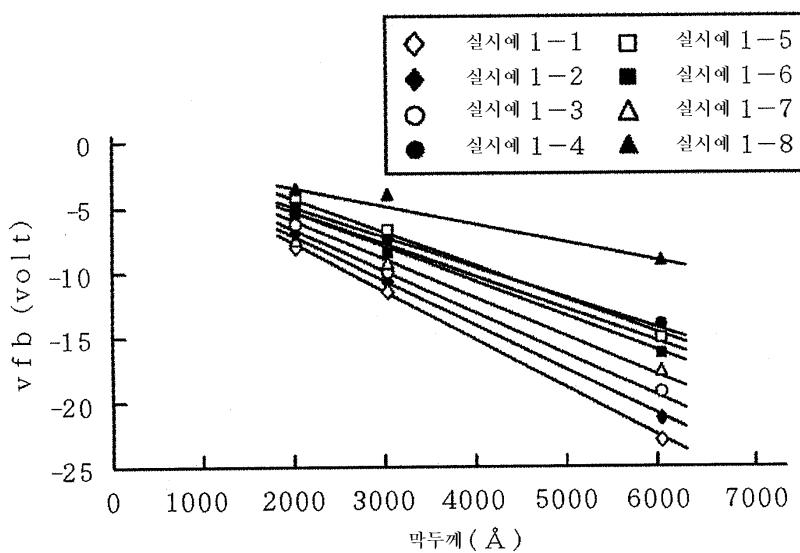
도면4



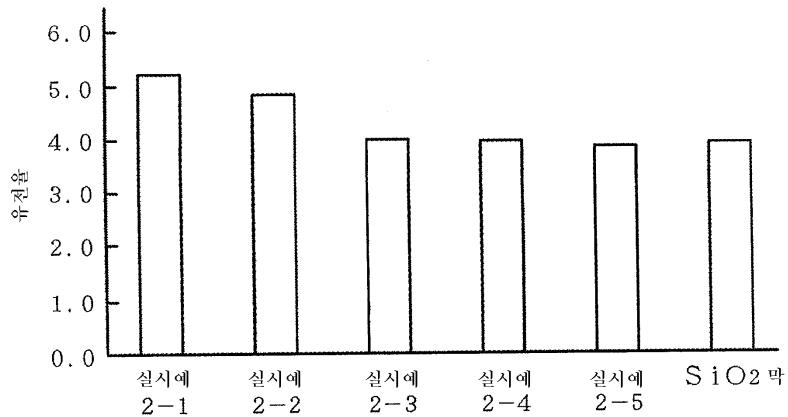
도면5



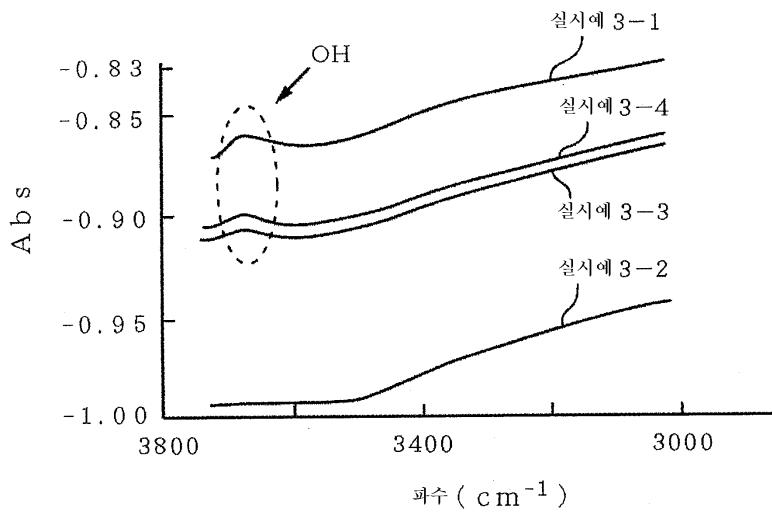
도면6



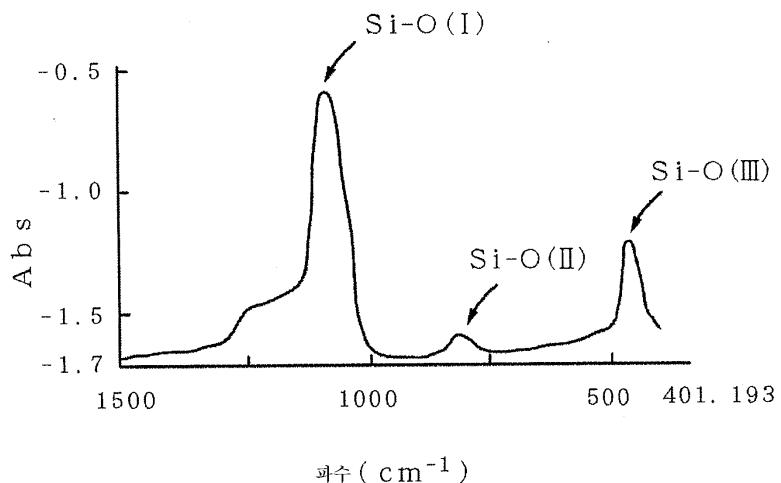
## 도면7



## 도면8



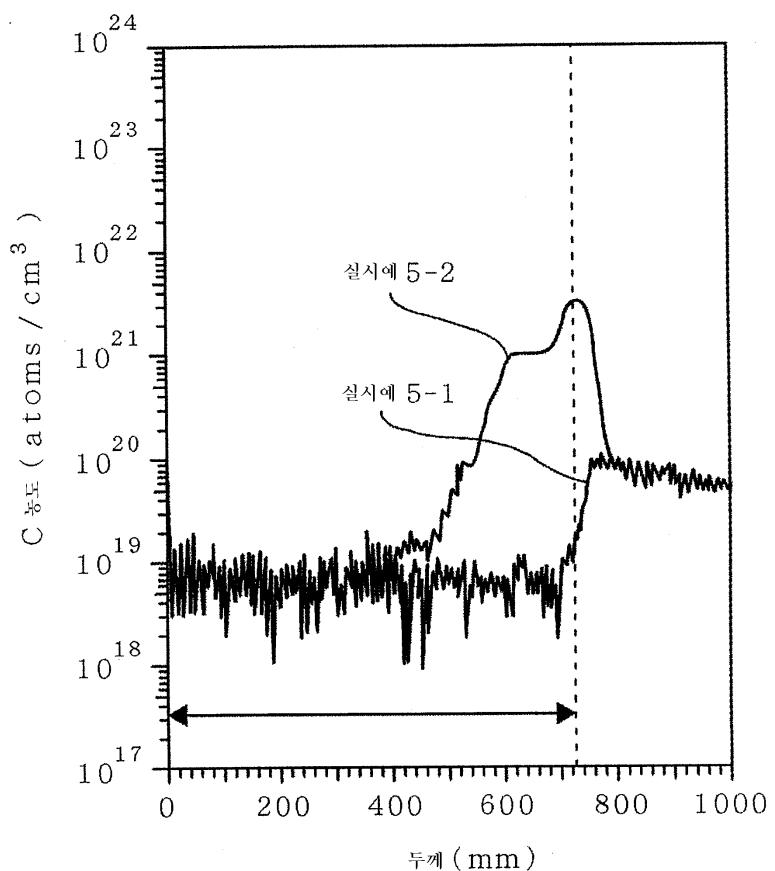
## 도면9



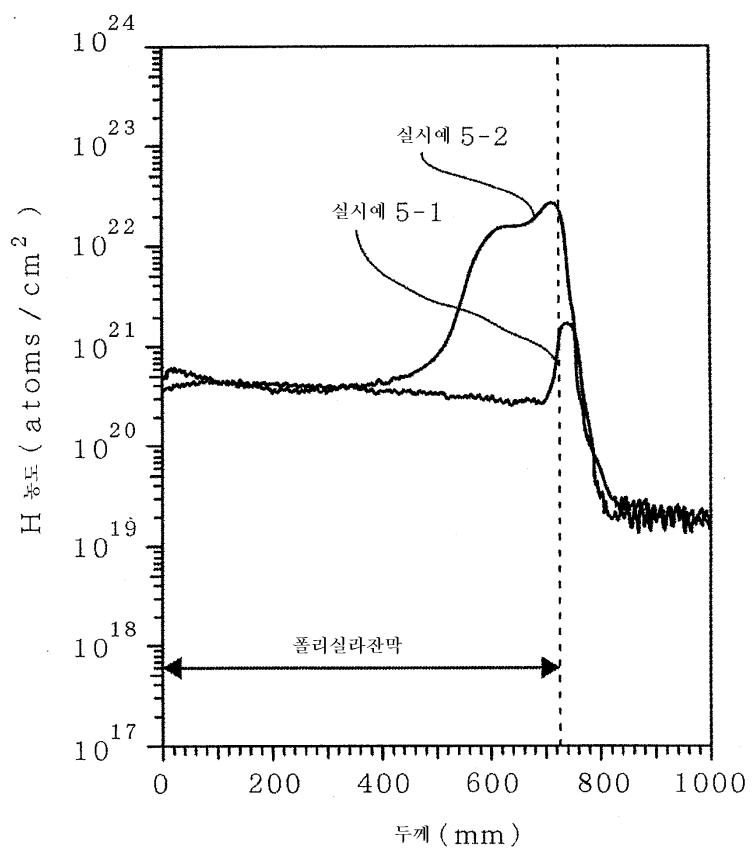
## 도면10

설시예	Si-O (I) 면적	Si-O (II) 면적	Si-O (III) 면적
SiO <sub>2</sub> 막	112.67	5.35	16.24
4-1	48.36	1.91	5.94
4-2	57.28	2.73	7.93
4-3	52.21	2.39	6.73
4-4	51.79	2.29	6.59
4-5	57.26	2.76	7.96
4-6	57.18	2.77	7.99
4-7	52.22	2.51	7.08
4-8	52.07	2.47	6.85
4-9	52.96	2.53	6.89
4-10	52.23	2.53	6.77

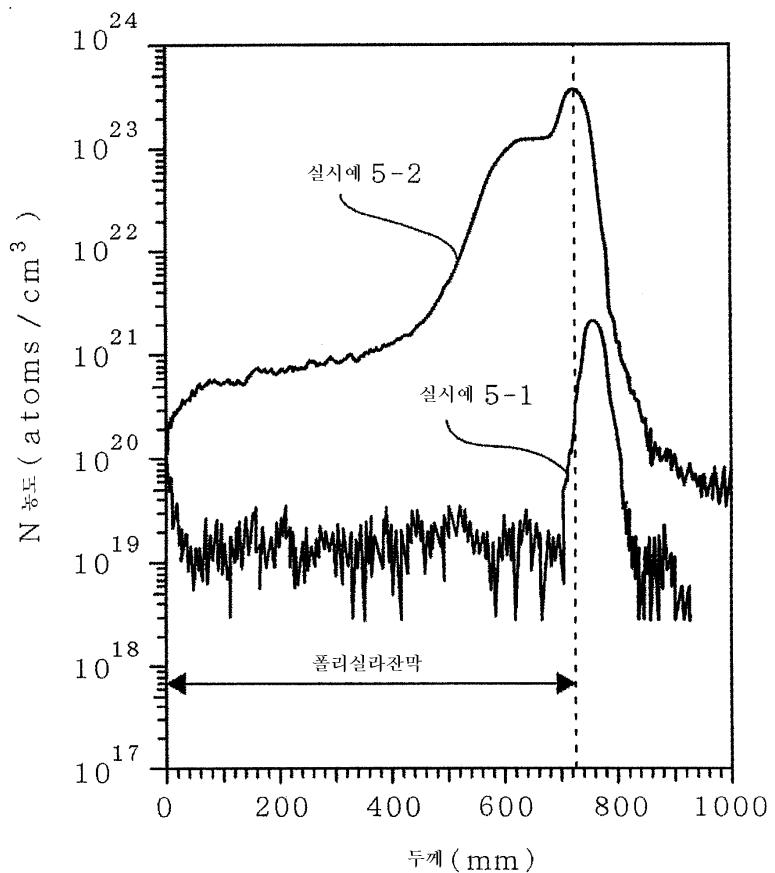
도면11



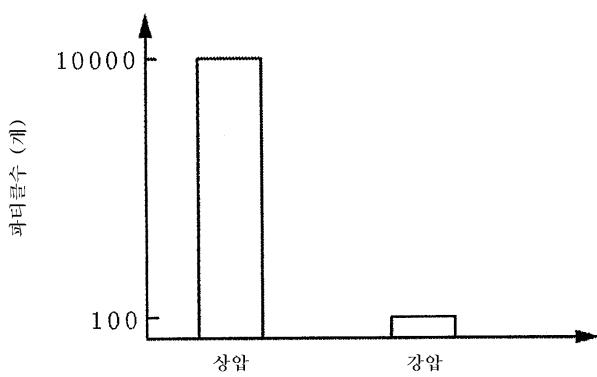
도면12



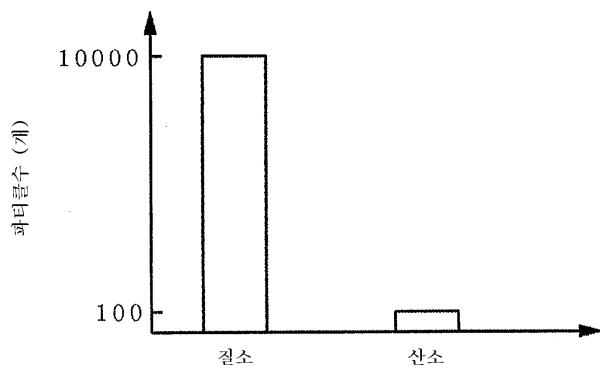
도면13



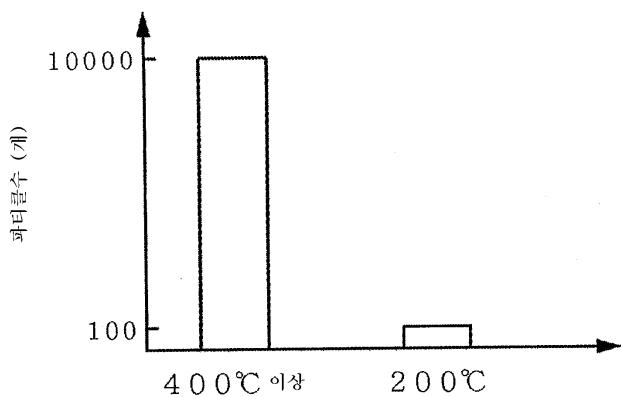
도면14



도면15



도면16



도면17

