

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 4 月 14 日(14.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/043337 A1

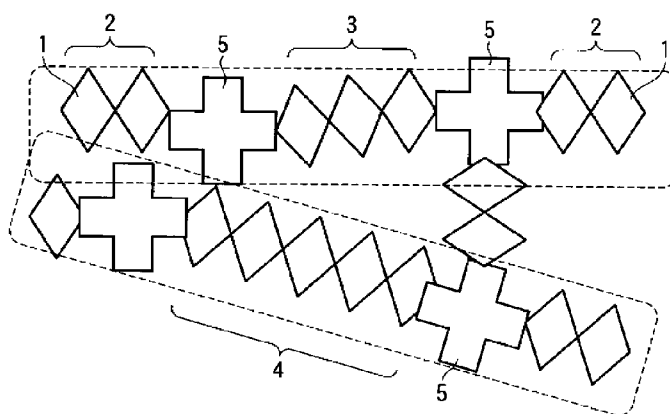
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/312 (2006.01) *C23C 16/42* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067449
- (22) 国際出願日: 2010 年 10 月 5 日(05.10.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-231912 2009 年 10 月 5 日(05.10.2009) JP
特願 2009-242692 2009 年 10 月 21 日(21.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 寒川 誠二 (SAMUKAWA, Seiji) [JP/JP]. 安原 重雄 (YASUHARA, Shigeo) [JP/JP]. 門村 新吾 (KADOMURA, Shingo) [JP/JP]. 島山 努 (SHIMAYAMA, Tsutomu) [JP/JP]. 矢野 尚 (YANO, Hisashi) [JP/JP]. 田島 邦敏 (TAJIMA, Kunitoshi) [JP/JP]. 松永 範昭 (MATSUNAGA, Noriaki) [JP/JP]. 吉丸 正樹 (YOSHIMARU, Masaki) [JP/JP].
- (74) 代理人: 蔵田 昌俊, 外 (KURATA, Masatoshi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 1 2 番 9 号 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: LOW DIELECTRIC CONSTANT INSULATING FILM AND FORMATION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 低誘電率絶縁膜およびその形成方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a low dielectric constant insulating film comprising straight chain molecules in which a plurality of basic molecules with an SiO structure have been linked in a straight chain, and a polymer that is formed by linking a plurality of the straight chain molecules by including binder molecules with an SiO structure therebetween and that comprises Si atoms, O atoms, C atoms, and H atoms. When the sum total is 100% for the signal area of a signal indicating a linear SiO structure that is visible at a wavenumber of approximately 1020 cm⁻¹, a signal indicating a network SiO structure that is visible at a wavenumber of approximately 1080 cm⁻¹, and a signal indicating a cage SiO structure that is visible at a wavenumber of approximately 1120 cm⁻¹, from among the peak signals of a spectrum obtained by means of analysis with Fourier transform infrared spectroscopy of said low dielectric constant insulating film, the area ratio of the signal indicating a linear SiO structure is at least 49%; and when the sum total is 100% for the signal amount of a signal indicating Si(CH₃) that is visible at a wavenumber of approximately 7 cm⁻¹ and the signal amount of a signal indicating Si(CH₃)₂ that is visible at a wavenumber of approximately 800 cm⁻¹, from among the peak signals of the aforementioned spectrum, the signal amount of the signal indicating Si(CH₃)₂ is at least 66%.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/043337 A1



(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

S i O 構造を含む基本分子の複数個を直鎖状に結合した直鎖状分子と、この直鎖状分子の複数個を、間に S i O 構造を含むバインダー分子を介在させて結合してなり、S i 原子、O 原子、C 原子、及び H 原子を含む重合体からなる低誘電率絶縁膜。該低誘電率絶縁膜をフーリエ変換赤外分光法により分析して得たスペクトルのピーク信号のうち、波数 1020 cm^{-1} 近傍に見られるリニア型 S i O 構造を示す信号、波数 1080 cm^{-1} 近傍に見られるネットワーク型 S i O 構造を示す信号、及び波数 1120 cm^{-1} 近傍に見られるケージ型 S i O 構造を示す信号の 3 種の信号面積の総和を 100% としたとき、リニア型 S i O 構造を示す信号の面積比が 49% 以上であり、かつ前記スペクトルのピーク信号のうち、波数 7 cm^{-1} 近傍に見られる S i (C H₃) を示す信号の信号量と、波数 800 cm^{-1} 近傍に見られる S i (C H₃)₂ を示す信号の信号量の総和を 100% としたとき、S i (C H₃)₂ を示す信号の信号量が 66% 以上である。

明 細 書

発明の名称：低誘電率絶縁膜およびその形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、低誘電率絶縁膜およびその形成方法に係り、特に、低誘電率を有するとともに高機械強度及び高ダメージ耐性を併せ備えた低誘電率絶縁膜およびその形成方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の高集積密度化と高速動作化に伴い、配線間容量を低減することが求められている。この配線間容量を低減するため、層間絶縁膜の誘電率を低減する技術が必要とされ、low- k 膜と呼ばれる比誘電率が3.0以下の絶縁膜についての研究が行われている。

[0003] 従来、low- k 膜は、プラズマCVD法により製造されてきた。プラズマCVD法によると、チャンバー内のステージ上に基板を載置し、例えば CH_3 基を含む原料ガスをチャンバー内に導入し、この原料ガスをプラズマ化して、重合反応によって基板上にlow- k 膜を堆積している（例えば非特許文献1，2，3参照）

しかし、従来のプラズマCVD法によるlow- k 膜の製造方法の場合、プラズマが発する高エネルギーの電子や紫外光（UV光）あるいは光子により、原料ガスを構成する前駆体分子が必要以上に分解されてしまう。例えば、前駆体分子中の $\text{Si}-\text{CH}_3$ 結合から CH_3 基が、電子やUV光あるいは光子の過剰なエネルギーにより過剰に離脱したり、基板上に堆積したlow- k 膜から有機基が離脱したりし、緻密化が進行する。このように、プラズマ化によりガスの解離が促進された場合、所望の分子構造を有するCVD膜を形成することが出来ない。このため、所望の誘電率（ $k < 2.2$ 以下）や高強度（ヤング率 $\geq 4 \text{ GPa}$ ）を有する膜を形成することが困難であった。

[0004] また、従来、誘電率を下げるために、膜中に有機基を多く導入して立体障

害体を増やし、膜密度を下げるか、空孔導入体（ポロジェン）を添加して、これを燃焼して除去することで空孔を導入し、膜の密度を下げる手法がとられてきた。しかし、原料分子の k 値が3.0とすると、2.0以下の k 値の絶縁膜を得るためには、50%程度の空孔率が必要になる。従って、このような空孔を導入する手法によれば、誘電率と機械的な強度はトレードオフになる。

[0005] 例えば、分子サイズの空孔を膜の中に形成することにより低誘電率化を図ったMPS (Molecular Pore Stacking) 膜が提案されているが、 $k=2.4$ 程度のものしか報告されていない。MPS膜において誘電率を下げるためには、原理的に、SiO環の径を広げる必要があるが、そうした場合、強度が低下してしまう。

[0006] 強度を維持したまま誘電率を下げる手法として、原料分子にSiO₂成分を導入する方法がある。しかしながら、SiO₂成分を増やすことで膜中のCH₃濃度を下げることになり、プラズマダメージ耐性を低くしてしまう。一般に、低誘電率で強度の強い膜は、プラズマダメージ耐性が低いとされている。

[0007] 一方、上述した従来のプラズマCVD法に対し、原料ガス分子の構造を破壊することなく、その構造を堆積膜に反映させることが出来る手法として、基板表面に吸着した原料ガス分子に中性粒子ビームを照射して、原料ガス分子を重合させ、基板上に絶縁膜を成膜するNBE-CVD法が提案されている。

[0008] NBE-CVD法では、従来のプラズマCVD法と異なり、イオンやUV光が原料ガス及び堆積膜に照射されないので、極めて低エネルギーの照射を実現することができ、原料ガスの分子構造を破壊せずに膜を合成することが可能である。特に、メトキシ基を有するSi-OCH₃系ガスでは、OとCH₃基の部分の結合エネルギーが最も弱く、この部分を選択的に切断することにより、SiOCH₃系Low- k 膜を合成することが可能である。この手法によると、照射エネルギーが比較的低いので、Si-OCH₃結合は切れにくく、膜中に高濃度のCH₃を含有することができる。

[0009] しかし、このNBE-CVD法は、原料ガス分子の基板表面への吸着現象を利用するため、成膜速度が遅いことが欠点の一つとなっている。この場合、原料ガスの分子量を大きくすることにより、基板表面への吸着確率が向上するため、成膜速度を改善することが出来る。しかし、中性粒子ビームを連続照射すると、成膜の過程で基板温度が上昇し、原料ガス分子の吸着効率が低下してしまい、均質な膜が得られないという問題があった。

先行技術文献

非特許文献

[0010] 非特許文献1: Shin-Ichi Nakao et al. “UV/EB Cure Mechanism for Porous PECVD/SOD Low-k SiCOH Materials”, IITC, 2006 IEEE, p. 66-68

非特許文献2: Y. Hayashi et al. “Novel Molecular-structure Design for PECVD Porous SiOCH Filmes toward 45nm-node, ASICs with k=2.3”, IITC, 2004 IEEE, p. 225-227

非特許文献3: N. Tajima et al. “First-principle Molecular Model of PECVD SiOCH Film for the Mechanical and Dielectric Property Investigation”, IITC, 2005 IEEE, p. 66-68

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の目的は、誘電率が低く、強度が高く、かつプラズマダメージ耐性が高い低誘電率絶縁膜を提供することにある。

[0012] 本発明の他の目的は、均質な膜質の低誘電率絶縁膜を高成膜速度で形成することを可能とする低誘電率絶縁膜の形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の一態様によると、SiO構造を含む基本分子の複数個を直鎖状に結合した直鎖状分子と、この直鎖状分子の複数個を、間にSiO構造を含むバインダー分子を介在させて結合してなり、Si原子、O原子、C原子、及びH原子を含む重合体からなる低誘電率絶縁膜であって、該低誘電率絶縁膜

をフーリエ変換赤外分光法により分析して得たスペクトルのピーク信号のうち、波数 1020 cm^{-1} 近傍に見られるリニア型 Si-O 構造を示す信号、波数 1080 cm^{-1} 近傍に見られるネットワーク型 Si-O 構造を示す信号、及び波数 1120 cm^{-1} 近傍に見られるケージ型 Si-O 構造を示す信号の3種の信号面積の総和を100%としたとき、リニア型 Si-O 構造を示す信号の面積比が49%以上であり、かつ前記スペクトルのピーク信号のうち、波数 7 cm^{-1} 近傍に見られる $\text{Si}(\text{CH}_3)$ を示す信号の信号量と、波数 800 cm^{-1} 近傍に見られる $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ を示す信号の信号量の総和を100%としたとき、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ を示す信号の信号量が66%以上であることを特徴とする低誘電率絶縁膜が提供される。

[0014] 本発明の他の態様によると、原料ガス雰囲気に置かれた被成膜基板に中性粒子ビームを照射し、前記被成膜基板表面に吸着した原料ガスを解離して重合させ、低誘電率膜を成膜する工程を具備する低誘電率膜の形成方法において、前記被成膜基板への中性粒子ビームの照射を、1m秒未満の周期で間歇的に行うことを特徴とする低誘電率膜の形成方法が提供される。

発明の効果

[0015] 本発明の一態様によると、低誘電率及び高強度を有するとともに、プラズマダメージ耐性が高い低誘電率絶縁膜が提供される。また、本発明の他の態様によると、均質な膜質の、2以下の誘電率及び5GPa以上のヤング率を有する低誘電率絶縁膜を高成膜速度で形成することを可能とする低誘電率膜の形成方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の第1の実施形態に係る低誘電率絶縁膜の分子構造を示す概念図。

[図2]本発明の第1の実施形態に係る低誘電率絶縁膜を構成する重合体の基本的な分子構造の第1の例を示す化学式。

[図3]本発明の第1の実施形態に係る低誘電率絶縁膜を構成する重合体の基本的な分子構造の第2の例を示す化学式。

[図4]本発明の第1の実施形態に係る低誘電率絶縁膜を構成する重合体の基本的な分子構造の第3の例を示す化学式。

[図5]本発明の第1の実施形態に係る低誘電率絶縁膜を構成する重合体の基本的な分子構造の第4の例を示す化学式。

[図6]本発明の第1の実施形態に係る低誘電率絶縁膜を成膜するための、及び本発明の第2の実施形態に係る低誘電率絶縁膜の製造方法に使用される中性粒子照射型CVD装置を示す図。

[図7]DMOTMDSの分子構造、メチル基の離脱、及びジメチルシロキサン2量体の直鎖状の連結を示す化学式。

[図8]本発明の第1の実施形態に係る低誘電率絶縁膜の成膜のプロセスの概略を示す図。

[図9]本発明の第2の実施形態に係る絶縁膜形成方法におけるNBE-CVDのNB照射シーケンスを示す図。

[図10]本発明の第2の実施形態の変形例に係る絶縁膜形成方法におけるNBE-CVDのNB照射シーケンスを示す図。

[図11]本発明の第2の実施形態に係る他の変形例に係る絶縁膜形成方法におけるNBE-CVDのNB照射シーケンスを示す図。

[図12]基板温度 -20°C の場合と -70°C の場合のNBE-CVDにより成膜された絶縁膜をフーリエ変換赤外分光法により分析して得たスペクトル図。

[図13]パルスオフ時間を変化させて得た絶縁膜のSiO構造組成の変化を示す特性図。

[図14]パルスオフ時間を変化させた場合の絶縁膜の成膜速度を示す特性図。

[図15]パルスオフ時間を変化させて得た絶縁膜の k 値、ヤング率、 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ 及び $\text{Si}-\text{O}$ の相対密度の変化を示す特性図。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について説明する。

[0018] 以下、図面を参照して、本発明の実施形態について説明する。

[0019] 本発明の第1の実施形態に係る低誘電率絶縁膜は、SiO構造を含む基本

分子の複数個を直鎖状に結合した直鎖状分子と、この直鎖状分子の複数個を、間にS i O構造を含むバインダー分子を介在させて結合してなり、S i 原子、O原子、C原子、及びH原子を含む重合体からなる。

[0020] このような低誘電率絶縁膜をフーリエ変換赤外分光法により分析して得たスペクトルのピーク信号のうち、波数 1020 cm^{-1} 近傍に見られるリニア型S i O構造を示す信号、波数 1080 cm^{-1} 近傍に見られるネットワーク型S i O構造を示す信号、及び波数 1120 cm^{-1} 近傍に見られるケージ型S i O構造を示す信号の3種の信号面積の総和を100%としたとき、リニア型S i O構造を示す信号の面積比が49%以上であり、かつ前記スペクトルのピーク信号のうち、波数 7 cm^{-1} 近傍に見られるS i (C H₃)を示す信号の信号量と、波数 800 cm^{-1} 近傍に見られるS i (C H₃)₂を示す信号の信号量の総和を100%としたとき、S i (C H₃)₂を示す信号の信号量が66%以上である。

[0021] このような低誘電率絶縁膜において、前記ケージ型S i O構造を示す信号の面積比を、10～25%とすることが出来る。

[0022] また、前記S i (C H₃)₂を示す信号の信号量を80%以上とすることが出来る。

[0023] 更に、前記直鎖状分子が2量体以上のメチルシロキサンとし、前記バインダー分子をS i O₂、S i O_{1.5}(C H₃)、及びS i O(C H₃)₂からなる群から選ばれた1種とすることが出来る。

[0024] 更にまた、前記S i 原子、O原子、C原子、及びH原子を含む重合体のS i 原子、O原子、及びC原子の総量を100%とするとき、C原子の量を36～50%とすることが出来る。

[0025] 以上の低誘電率絶縁膜は、2量体以上のメチルシロキサンを原料ガスとして用いて、中性ビームCVD法により成膜することが出来る。この場合、2量体以上のメチルシロキサンとして、ジメトキシテトラメチルジシロキサンを用いることが出来る。

[0026] 本発明の第1の実施形態に係る低誘電率絶縁膜の構造の概念図を図1に示

す。

[0027] 図1において、菱形の図形で表されている基本分子1は、複数個が直鎖状に結合されて、直鎖状分子2, 3, 4を形成している。直鎖状分子2は基本分子1を2個結合した2量体であり、直鎖状分子3は基本分子1を3個結合した3量体であり、直鎖状分子4は基本分子1を5個結合した5量体である。これら直鎖状分子2, 3, 4は、間に十字形の図形で表されているバインダー分子5を介在させて結合されている。なお、バインダー分子5による結合は、図示するように、直鎖状に限らず、3次元的にも結合されている。

[0028] 本実施形態に係る低誘電率絶縁膜を構成する、Si原子、O原子、C原子、及びH原子を含む重合体の基本的な構造を図2～5に示す。

[0029] 図2に示す構造では、基本分子がジメチルシロキサン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$) であり、この基本分子が2個結合した2量体（テトラメチルジシロキサン）が、バインダー分子であるジメチルシリコン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) を介して結合してユニットAを構成し、このユニットAが直鎖状に連結した構造を形成している。このような重合体では、ユニットA中のSi原子は3個、O原子は3個、C原子は6個であり、Si原子、O原子、及びC原子の総量を100%とすると、C原子の量は50%となる。

[0030] 図3に示す例では、基本分子がジメチルシロキサン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$) であり、この基本分子が2個結合した2量体（テトラメチルジシロキサン）が、バインダー分子であるモノメチルシロキサン ($\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$) を介して結合してユニットBを構成し、このユニットBが直鎖状に連結した構造を形成している。このような重合体では、ユニットB中のSi原子は3個、O原子は3.5個、C原子は5個であり、Si原子、O原子、及びC原子の総量を100%とすると、C原子の量は43%となる。この構造は直鎖状であるが、バインダー分子であるモノメチルシロキサン ($\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$) のO原子を介して立体的に連結することが出来、それによって強度が増加する。

[0031] 図4に示す例では、基本分子がジメチルシロキサン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$) であり、この基本分子が2個結合した2量体（テトラメチルジシロキサン）

が、バインダー分子である SiO_2 を介して結合してユニット C を構成し、このユニット C が直鎖状に連結した構造を形成している。このような重合体では、ユニット C 中の Si 原子は 3 個、 O 原子は 4 個、 C 原子は 4 個であり、 Si 原子、 O 原子、及び C 原子の総量を 100% とするとき、 C 原子の量は 36% となる。この構造は直鎖状であるが、バインダー分子である SiO_2 の 2 つの O 原子を介して立体的に連結することが出来、それによって強度が増加する。

[0032] 図 5 に示す例は、図 3 に示すユニット B と図 4 に示すユニット C が組み合わされたユニット構造を有する。

[0033] 図 2 ～ 5 に示す基本構造では、ジメチルシロキサン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$) からなる基本分子が 2 個結合した 2 量体 (テトラメチルジシロキサン) は、2 個の Si 原子に対して 4 個の CH_3 基を有する。このような直鎖状分子が更に連結することで、高い C 濃度のメチルシロキサン重合体を得られる。直鎖状分子同士はバインダー分子により結合されるが、2 量体の直鎖状分子に対し 1 個のバインダー分子が介在したとすると、上述した 3 種のバインダーを用いた場合に、 C 濃度は 36 ～ 50% となる。このように、 CH_3 基が多く導入されることで、低誘電率化と高ダメージ耐性を得られる。

[0034] また、このような直鎖状の構造を主体とするメチルシロキサン構造は、ポア導入による低誘電率絶縁膜とは異なり、直鎖状分子が SiO 構造を有するバインダーで結合しながら密に充填した構造になるため、強度の高い絶縁膜が得られる。

[0035] 以上説明した本発明の第 1 の実施形態に係る低誘電率絶縁膜は、中性ビームを用いた CVD (以下、NBE-CVD と呼ぶ) 法により得ることが出来る。即ち、本発明者らは、NBE-CVD 法による低誘電率絶縁膜の成膜について鋭意研究した結果、次のような知見を得た。即ち、シロキサン結合を有する化合物を原料ガスとして用いて、NBE-CVD 法により成膜したところ、 SiO 構造と $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 構造が直鎖状に結合した直鎖成分を多く含む重合体膜が形成され、この重合体膜が 2.2 以下の k (誘電率)、4 以上の E

(ヤング率)を有することを見出した。

[0036] なお、シロキサン結合を有する化合物としては、例えば、ジメトキシテトラメチルジシロキサン (DMOTMDS)、ジメチルジエトキシシラン (DMDEOS)、ジメチルジメトキシシラン (DMDMOS) を挙げることが出来る。また、これら以外にも、MTMOS (メチルトリメトキシシラン)、トリメチルシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、ビストリメトキシシリルエタン、ビスメチルジメトキシシリルエタン、ビスジメチルメトキシシリルエタン、ビストリエトキシシリルエタンなどを用いることも可能である。

[0037] NBE-CVD法によると、成膜されるべき基板を、例えばDMOTMDS雰囲気中に置くと、基板表面にDMOTMDSの分子が吸着し、この吸着面に中性ビームを照射すると、DMOTMDSのメトキシ基部分が選択的に切断され、上述したテトラメチルジシロキサンからなる基本分子が優先的に形成され、これがSiO構造を有するバインダーを介して直鎖状に連結した重合体膜が得られる。この場合、中性ビームの基板上でのエネルギーが、メトキシ基の結合エネルギー程度になるよう、加速エネルギーを調整する必要がある。

[0038] なお、中性ビームの照射をパルス状 (照射時間 $50 \mu\text{sec}$ / インターバル $200 \mu\text{sec}$) に照射することで、基板温度の上昇を抑制し、かつ所定の吸着時間の確保により原料ガス分子の吸着確率が増加し、 $2\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$ 直鎖構造をより効率的に膜中に取り込むことが出来、 $k = 1.4$ 、 $E = 5 \text{ GPa}$ の低誘電率絶縁膜が形成される。この場合、基板温度を下げることで、更に誘電率が低く、ヤング率が高い絶縁膜を得ることが出来る。このようにして、低誘電率と強度の両立を図ることが出来る。なお、このような絶縁膜の中C濃度は40%にも達し、プラズマダメージ耐性が高いことがわかる。

[0039] 本発明者らは、これまで実現できなかった低誘電率、高強度、高プラズマダメージ耐性の両立を実現できたのは、得られた絶縁膜特有の分子構造に起因すると考え、フーリエ変換赤外分光法により絶縁膜の構造解析をしたとこ

ろ、低誘電率、高強度、高プラズマダメージ耐性を満たす構造的な要件が明確になった。

[0040] 低誘電率絶縁膜をフーリエ変換赤外分光法により分析したところ、得られたスペクトルのピーク信号のうち、波数 1020 cm^{-1} 近傍に見られるリニア型 S i O 構造と、波数 1080 cm^{-1} 近傍に見られるネットワーク型 S i O 構造と、波数 1120 cm^{-1} 近傍に見られるケージ型 S i O 構造の3つの S i O 構造が認められる。このうち、リニア型 S i O 構造は、例えば図2に示す直鎖状に連結した構造である。また、ネットワーク型 S i O 構造は、例えば図3に示す直鎖状の構造のバインダーの O 原子を介して立体的に連結した構造がそれである。また、ケージ型 S i O 構造は、例えば図4に示す直鎖状の構造のバインダーの2つの O 原子を介して立体的に連結し、ケージを形成した構造がそれである。

[0041] 本発明の第1の実施形態に係る低誘電率絶縁膜は、以上のリニア型 S i O 構造、ネットワーク型 S i O 構造、及びケージ型 S i O 構造を含むものであるが、リニア型 S i O 構造が主要な構造をなすことを特徴とする。即ち、低誘電率絶縁膜をフーリエ変換赤外分光法により分析して得たスペクトルのピーク信号のうち、波数 1020 cm^{-1} 近傍に見られるリニア型 S i O 構造を示す信号、波数 1080 cm^{-1} 近傍に見られるネットワーク型 S i O 構造を示す信号、及び波数 1120 cm^{-1} 近傍に見られるケージ型 S i O 構造を示す信号の3種の信号面積の総和を100%としたとき、リニア型 S i O 構造を示す信号の面積比が49%以上である必要がある。

[0042] このように、リニア型 S i O 構造を多く含む絶縁膜は、直鎖状分子が S i O 構造をするバインダーで結合しながら密に充填した構造になるため、強度が高いものとなる。これに対し、リニア型 S i O 構造を示す信号の面積比が49%未満の場合には、ネットワーク型 S i O 構造及びケージ型 S i O 構造を多く含むため、密に充填した構造にはならず、強度が低いものとなる。

[0043] なお、リニア型 S i O 構造のみでは所望の強度を得ることが困難となり、10～25%程度のケージ型 S i O 構造を含むことが望ましい。

- [0044] また、本発明の第１の実施形態に係る低誘電率絶縁膜は、前記スペクトルのピーク信号のうち、波数 7 cm^{-1} 近傍に見られる $\text{Si}(\text{CH}_3)$ を示す信号の信号量と、波数 800 cm^{-1} 近傍に見られる $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ を示す信号の信号量の総和を 100% としたとき、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ を示す信号の信号量が 66% 以上であることが必要である。
- [0045] このように、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ の割合が高いことにより、低誘電率及び高ダメージ耐性を有する絶縁膜が得られる。これに対し、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ を示す信号の信号量が 66% 未満の場合には、誘電率を所望の値に下げるに必要な CH_3 濃度を得ることが出来ず、また C 濃度が低いためプラズマダメージ耐性が低くなる。
- [0046] 次に、本発明の第１の実施形態に係る低誘電率絶縁膜を成膜するための NBE-CVD 法について詳細に説明する。
- [0047] 図６は、本発明の第１の実施形態に係る低誘電率絶縁膜を成膜するための中性粒子照射型 CVD （ NBE-CVD ）装置を示す。図６において、 CVD 反応室（以下、単に反応室と称す）１０の例えば上部には、中性粒子ビーム生成部１１が設けられている。
- [0048] 反応室１０内には、処理対象である基板１４が載置される支持台１３が設けられている。支持台１３は図示しない温度制御装置を備えており、基板１４は所定の温度に制御されている。反応室１０は、ガス導入口１５と、排気機構１６を有している。反応室１０内は、排気機構１６により所定の圧力に保持され、原料ガスは、ガス導入口１５より支持台１３上の基板１４上に導かれる。
- [0049] 中性粒子ビーム生成部１１は、例えば石英製のプラズマ室１２から構成される。プラズマ室１２の上部には、ガス導入口１７が設けられ、このガス導入口１７より希ガス、例えばアルゴン、ヘリウム、クリプトンなどの不活性ガスがプラズマ室１２内に導入される。プラズマ室１２の周囲にはコイル１８が巻回されている。このコイル１８の一端は接地され、他端は高周波源１９に接続されている。プラズマ室１２の内部且つ上部には、上部電極として

のアノード電極 20 が設けられ、このアノード電極 20 は、スイッチ SW1 を介して直流電源 21 の正極、及び高周波源 19 に接続されている。また、プラズマ室 12 の下部、且つ反応室 10 との境界部には、下部電極としてのカソード電極 22 が設けられている。このカソード電極 22 は、スイッチ SW2 を介して直流電源 21 の負極に接続されている。直流電源 21 は可変電源であり、この直流電源 21 により、アノード電極 20 とカソード電極 22 との間の電界が変化可能とされている。

[0050] カソード電極 21 は、正の荷電粒子を中性化して通過させ、且つプラズマから発生される電子や UV 光あるいはフォトンを遮断する必要があるため、開口部 22a のアスペクト比及び開口率が所定の値に規定されている。

[0051] さらに、反応室 10 内のガスがプラズマ室 12 内に流入することを防止するため、反応室 10 とプラズマ室 12 の圧力差を保持する必要がある。具体的には、反応室 10 の圧力は、例えば 100 mmTorr 以上に設定され、プラズマ室 12 内の圧力は、例えば 1 Torr 以上に設定される。したがって、反応室 10 からプラズマ室 12 へのガスの流入を抑制するため、プラズマ室 12 と反応室 10 の圧力差を 10 倍以上に設定する必要がある。このような圧力差を保持するためには、カソード電極 22 の開口部 22a の開口率が 30% 近傍であることが好ましい。

[0052] 図 6 に示す NBE-CVD 装置による低誘電率絶縁膜の成膜は、次のようにして行われる。

[0053] 先ず、プラズマ室 12 の圧力が例えば 1 Torr 以上に設定され、プラズマ室 12 内に希ガス、例えばアルゴンガスが導入される。この状態において、スイッチ SW1 がオンとされ、高周波源 19 より高周波電力がコイル 18 に供給される。この高周波電力は、例えば周波数が 13.56 MHz、電圧が 500 V、電力が 1 kW である。プラズマ室 12 内の電子は、コイル 18 により発生された高周波電界により加速されてアルゴンガスに衝突し、ガスが分解されてプラズマが発生される。

[0054] この状態において、スイッチ SW2 がオンとされると、アノード電極 20

とカソード電極 22 との間に電界が発生され、プラズマ中の正の荷電粒子が電界により加速される。正の荷電粒子はカソード電極 22 において電子が供給されて中性化され、中性粒子ビーム (NB) が生成される。この中性粒子ビームは、複数の開口部 22a を通過して反応室 10 内に導かれる。このとき、プラズマ源で発生した電子や UV 光あるいは光子は、カソード電極 22 によって遮蔽され、反応室 10 には到達しない。

[0055] 反応室 10 に導かれる中性粒子のエネルギーは、プラズマで発生したイオンの加速電圧によって制御され、この加速電圧は、直流電源 21 を制御することにより可変される。

[0056] 反応室 10 内において、基板 14 は、温度制御された支持台 13 上に載置されている。ガス導入口 15 から反応室 10 内に原料ガスとして、例えば DMOTMDS を導入すると、基板 14 の表面に吸着される。この DMOTMDS にプラズマ室 12 から導入された中性粒子が衝突される。中性粒子の衝突により、その運動エネルギーが熱エネルギーに変換される。この熱エネルギーのアシストにより、基板に吸着されたガス分子の所定の結合の解離が促進され、活性化されたガスは、重合反応を生じて基板 14 上に順次堆積される。

[0057] 図 7 の (a) は、DMOTMDS の分子構造と結合エネルギーの関係を示している。DMOTMDS の場合、 $O-CH_3$ の結合エネルギーがほぼ 3 ~ 5 eV であり、 $Si-CH_3$ の結合エネルギーがほぼ 5 ~ 10 eV である。本実施形態においては、 $O-CH_3$ の結合を解離させる必要がある。このため、 $O-CH_3$ の結合エネルギー以上で、 $Si-CH_3$ の結合エネルギー以下のエネルギーを有する中性粒子ビームを基板 14 の表面に吸着された DMOTMDS 分子に照射することが望ましい。すなわち、直流電源 21 を制御して中性粒子ビームに 5 eV 以下で 3 eV 以上のエネルギーを与えて DMOTMDS 分子に照射する。その結果、図 7 (a) に示す分子構造において、図 7 (b) に示すように、O とメチル基 (CH_3) の結合が解離され、ジメチルシロキサン ($SiO(CH_3)_2$) からなる基本分子が 2 個結合した 2 量体 (テトラ

メチルジシロキサン）が得られる。この2量体が、図7（c）に示すように、直鎖状に連結し、基板14上にSi原子、O原子、C原子を含む重合体からなる低誘電率絶縁膜が堆積される。

[0058] この場合、図7（c）において、2量体だけでは、結合は生じることなく、上述したようなバインダーが必要となる。NBE-CVDでは、Oとメチル基（CH₃）の結合の解離以外にも、様々な部分における解離が生じ、それによって上述したSiO（CH₃）₂、SiO_{1.5}（CH₃）、又はSiO₂等の各種バインダーが形成される。即ち、これらバインダーを間に介して2量体（テトラメチルジシロキサン）が直鎖状に連結して、上述したように、図2～5に示すような重合体からなる低誘電率絶縁膜が得られる。

[0059] 以上の低誘電率絶縁膜の成膜のプロセスの概略を図8に示す。図8から、DMOTMDSが基板表面に吸着し、中性ビームの照射によりCH₃基が離脱し、リニア及びケージ型のSiO構造を含む重合体が堆積するプロセスがわかる。

[0060] 本実施形態において、中性粒子ビームの照射方法は、連続的に照射することに限らず、パルス状に間欠的に照射することも可能である。間欠的に照射することで、成膜中の基板温度上昇を抑制し原料ガスの吸着効率を高め、効率的に重合反応を行うことが出来る。また、基板温度は低い方が原料ガスの基板への吸着効率を向上できるので、0℃以下で行うことが望ましい。

[0061] 以上、NBE-CVD法により成膜された低誘電率絶縁膜について説明したが、本発明はこれに限らず、他の方法により成膜された低誘電率絶縁膜にも適用することが可能である。

[0062] 本発明の第2の実施形態に係る低誘電率絶縁膜の形成方法は、上述した、本発明の第1の実施形態に係る低誘電率の形成を可能とする方法であって、絶縁膜原料ガス雰囲気置かれた被成膜基板に中性粒子ビームを照射し、前記被成膜基板表面に吸着した原料ガスを解離して重合させ、低誘電率膜を成膜する工程を具備し、前記被成膜基板への中性粒子ビームの照射を、1m秒未満の周期で間歇的に行うことを特徴とする。

- [0063] かかる低誘電率膜の形成方法において、前記中性粒子ビームの照射時間 T_{on} と照射間隔 T_{off} を、 $T_{on} \leq T_{off}$ とすることが出来る。また、 $T_{on} \geq 50 \mu$ 秒、 $T_{off} \geq 100 \mu$ 秒とすることが出来る。
- [0064] 前記原料ガスとして、シロキサン結合を有する化合物を用いることが出来る。このシロキサン結合を有する化合物は、2量体以上のメチルシロキサンであることが望ましい。この2量体以上のメチルシロキサンとしては、ジメトキシトリメチルジシロキサンを挙げることが出来る。
- [0065] また、成膜中、前記被成膜基板を、 0°C 以下に冷却することが出来る。
- [0066] 以下、本発明の第2の実施形態に係る低誘電率絶縁膜の形成方法の原理について説明する。
- [0067] 本発明者らは、NBE-CVD法による低誘電率絶縁膜の成膜について鋭意研究した結果、次のような知見を得た。即ち、シロキサン結合を有する化合物を原料ガスとして用いて、中性粒子ビームを連続的に照射するNBE-CVD法により、基板上に成膜したところ、基板温度が上昇し、原料ガスの吸着率が低下してしまい、成膜速度の低下や膜質の劣化が生じてしまう。原料ガスの重合反応は中性粒子ビームの照射による生ずるので、中性粒子ビームを連続的に照射することにより、成膜速度は上昇するかに思われるが、基板表面に吸着ガス分子がなければ重合反応は生じないため、成膜速度は低下してしまうのである。
- [0068] また、成膜された絶縁膜は、成膜後のアニールによって H_2O や CH_3 基を有する化合物などのガスを発生させてしまう。なお、2回目のアニールによってはこのようなガスが発生しないことから、ガスの発生は、絶縁膜中に残留する分子によるものと考えられる。
- [0069] これに対し、本発明者らは、中性粒子ビームを1m秒未満の周期で間歇的に照射することにより、これらの問題をすべて解決し得ることを見出した。即ち、表面に原料ガスが供給された基板に中性粒子ビームを1m秒未満の周期で間歇的に照射する場合には、基板の温度上昇が抑制され、それによって基板表面への原料ガスの吸着量が増加することにより、成膜速度や膜質が向

上し、また成膜後のアニールによるガスの発生も抑制される。

[0070] 以上のような現象を図9を参照して説明する。

[0071] 図9は、原料ガスを基板表面に供給しつつ、中性粒子ビーム（NB）を間歇的に照射して、基板上に成膜するNBE-CVDのNB照射シーケンスを示す。図9に示すように、基板上に原料ガスを一定の流量で供給し、中性粒子ビーム（NB）の照射をパルス状に、所定の間隔で間歇的に行うものとする。照射時間を T_{on} 、照射間隔を T_{off} とすると、照射時間 T_{on} において、NBが一定の照射量で照射されると、基板表面に吸着された原料ガスの重合反応が進行し、成膜が行われる一方、基板温度が上昇するため、基板表面への原料ガスの吸着量は、次第に減少し、照射時間 T_{on} の終点では最小となる。

[0072] 次いで、照射間隔 T_{off} では、中性粒子ビームの照射が停止されているため、基板温度の上昇が抑えられ、また、原料ガスは供給されているため、基板表面への原料ガス分子の吸着量が増加し、 T_{off} の途中で一定値となる。これらの現象が交互に生ずることにより、照射時間 T_{on} では基板表面には常に十分な量の原料ガス分子が吸着されているため、照射エネルギーを効率よく成膜に利用することができ、成膜速度及び膜質を向上させることが可能となる。

[0073] この場合、間歇的照射の周期（ $T_{on} + T_{off}$ ）を1m秒未満、（通常は、数10 μ 秒～サブ μ 秒）とする必要がある。間歇的照射の周期が1m秒以上であると、成膜が困難となる。また、 $T_{on} \leq T_{off}$ であることが望ましい。 $T_{on} > T_{off}$ の場合には、基板温度が上昇し易くなり、成膜速度が低下する傾向となる。また、 $T_{on} \geq 50 \mu$ 秒、 $T_{off} \geq 100 \mu$ 秒であることが望ましい。 T_{on} が50 μ 秒未満、 T_{off} が100 μ 秒未満の場合には、やはり成膜速度が低下する傾向となる。

[0074] また、基板温度は低い方が原料ガスの基板への吸着効率を向上できるので、中性粒子ビームの間歇的照射に際し、基板を0℃以下に冷却することが望ましい。また、NBの照射を間歇的に行うだけでなく、原料ガスの供給も間

歇的に行ってもよい。

[0075] なお、基板に照射されるNBのエネルギーは、基板表面でのエネルギー中心値が、好ましくは10 eV以下、より好ましくは6 eV以下となるようなものであるのがよい。後述するように、原料ガス分子の結合を切り離したい部分の結合エネルギーに合わせて適宜選択することが望ましい。

[0076] 以上説明した例では、1種類の原料ガスを用いたが、2種類のガスを用い、成膜の途中で切り替えることも可能である。このように、原料ガスの種類を切り替える変形例について、図10のNB照射シーケンスを参照して説明する。

[0077] 図10において、最初に原料ガスAを供給して、図9に示す実施形態と同様にしてNBを間歇的に照射し、原料ガスAについての成膜を行う。次いで、原料ガスAの供給を停止し、原料ガスBを供給して、図9に示す実施形態と同様にしてNBを間歇的に照射し、原料ガスBについての成膜を行う。このようにして、2種類の膜の積層構造の絶縁膜を形成することが出来る。

[0078] 図10に示す実施形態では、原料ガスAを供給する場合と原料ガスBを供給する場合のいずれにおいてもNB照射の周期を一定としたが、原料ガスAを供給する場合と原料ガスBを供給する場合とで、NB照射の周期を変えることも可能である。そのような実施形態について、図11のNB照射シーケンスを参照して説明する。

[0079] 図11において、最初に原料ガスAを供給して、図10に示す実施形態と同様にしてNBを周期1で間歇的に照射し、原料ガスAについての成膜を行う。次いで、原料ガスAの供給を停止し、原料ガスBを供給して、周期1よりも長い周期2でNBを間歇的に照射し、原料ガスBについての成膜を行う。このようにして、膜質の異なる2種類の膜の積層構造の絶縁膜を形成することが出来る。

[0080] 本実施形態に係る絶縁膜の形成方法では、原料ガスとして、シロキサン結合を有する化合物を用いることが出来る。シロキサン結合を有する化合物としては、第1の実施形態で挙げたものを用いることが出来る。それらの化

物のなかでは、2量体以上のメチルシロキサン、例えばジメトキシトリメチルジシロキサン(DMOTMDS)を用いることが望ましい。

[0081] 本実施形態に係る絶縁膜の形成方法に用いるNBE-CVD法については、台1の実施形態において説明されている通りである。この場合、中性粒子ビームの照射が連続的に行われると、基板温度が上昇してDMOTMDSの吸着量が減少するだけでなく、吸着したDMOTMDSが中性粒子ビームにより弾き飛ばされてしまう現象が生ずる。これに対し、中性粒子ビーム間歇的に照射することにより、基板温度の上昇を抑制するとともに、DMOTMDSの飛散が防止され、所定の吸着時間の確保により原料ガス分子の吸着確率が増加し、 $2\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$ 直鎖構造をより効率的に膜中に取り込むことが出来る。その結果、2未満の低い誘電率 k と5GPa以上の高いヤング率を有する低誘電率絶縁膜が形成される。このようにして、低誘電率と強度の両立を図ることが出来る。また、膜質が厚さ方向に均質化されるとともに、膜中に残留する分子の数が減少し、疎水性高い絶縁膜を得ることが出来る。なお、このような絶縁膜中のC濃度は40%にも達し、プラズマダメージ耐性が高いことがわかる。

[0082] このように、中性粒子ビーム間歇的に照射することを特徴とする本実施形態に係る絶縁膜の形成方法により、上述した本発明の第1の実施形態におけるような、低誘電率、高強度、高プラズマダメージ耐性の低誘電率膜を形成することが可能となった。

[0083] 次に、以上説明した本発明の第2の実施形態に係る低誘電率絶縁膜の形成方法に用いる装置としては、図6に示す中性粒子照射型CVD(NBE-CVD)装置を用いることが出来る。この装置を用いた低誘電率絶縁膜の形成方法についても、上述した通りである。

[0084] 次に、本発明の種々の実施例について説明する。

[0085] 実施例1

原料ガスとしてDMDMOS及びDMOTMDSを用い、図6に示す中性粒子照射型CVD装置を用いて、シリコン基板上に2種の絶縁膜を堆積した

。中性ビームは連続照射であり、中性ビームエネルギーは10 eVに、チャンバー内の圧力は30 mTorrに固定された。基板温度は-20℃であった。なお、比較例として、原料ガスとしてDMOTMDSを用いて従来のプラズマCVD（PECVD）により、シリコン基板上に絶縁膜を堆積した。

[0086] 得られた3種の絶縁膜について、フーリエ変換赤外分光法により分析した。また、Hgプローブを用いてk値を測定し、ナノインデントを用いてヤング率を測定した。その結果を下記表1に示す。

[表1]

表1

			PECVD	C-NBE-CVD	
			DMOTMDS	DMDMOS	DMOTMDS
F T I R	S i O 構造	リニア	37	52.8	51.2
		ネットワーク	53	25.6	30.5
		ケージ	10	21.6	18.3
	CH ₃	Si(CH ₃) ₂ /Si(CH ₃) ₁₊₂	42	62	85.7
k 値			2.6	2.2	1.9
ヤング率 (GPa)			7	7	4

[0087] 上記表1に示すように、NBE-CVDにより成膜された絶縁膜は、49%以上のリニア型SiO構造を含んでおり、また66%以上のSi(CH₃)₂を有している。その結果、k値（誘電率）は、原料ガスとしてDMDMOSを用いた場合に2.2、DMOTMDSを用いた場合に1.9であった。これらの値は、従来のPECVDにより成膜された絶縁膜のk値2.6よりも大幅に低いものであった。なお、E（ヤング率）は、原料ガスとしてDMDMOSを用いた場合に7と高かった。なお、DMOTMDSを用いた場合のヤング率は4であり、従来のPECVDにより成膜された絶縁膜の値よりも低かったが、実用上、使用に耐える値であった。

[0088] 実施例2

原料ガスとしてDMOTMDSを用い、基板温度を -70°C に下げたことを除いて、実施例1と同様にして、シリコン基板上に絶縁膜を堆積し、フーリエ変換赤外分光法により分析した。また、Hgプローブを用いて k 値を測定し、ナノインデントを用いてヤング率を測定した。その結果を下記表2に示す。なお、実施例1で求めた、従来のPECVDにより成膜された絶縁膜、基板温度 -20°C の場合のNBE-CVDにより成膜された絶縁膜についてのデータも合わせて示す。

[表2]

表 2

			PECVD	C-NBE-CVD	
				基板温度	
				-20°C	-70°C
F T I R	S i O 構造	リニア	37	51.2	49.2
		ネットワーク	53	30.5	28.2
		ケージ	10	18.3	22.6
	CH ₃	Si(CH ₃) ₂ /Si(CH ₃) ₁₊₂	42	85.7	89.2
k 値			2.6	1.9	1.7
ヤング率 (GPa)			7	4	7

[0089] 上記表2に示すように、基板温度を -70°C に低下させ、NBE-CVDにより成膜された絶縁膜は、49%以上のリニア型SiO構造を含んでおり、また66%以上のSi(CH₃)₂を有している。その結果、 k 値は1.7であり、またヤング率は7であった。これらの値は、基板温度 -20°C の場合の値に比べ、 k 値は低く、ヤング率の高いものであった。

[0090] なお、基板温度 -20°C の場合のNBE-CVDにより成膜された絶縁膜と、基板温度 -70°C の場合のNBE-CVDにより成膜された絶縁膜を、フーリエ変換赤外分光法により分析して得たスペクトルを図12に示す。

[0091] 図12において、(a)は基板温度 -20°C の場合、(b)は基板温度 $-$

70℃の場合をそれぞれ示す。図12から、基板温度-70℃に下げることにより、メチル基の量が増大している($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ のピークが高くなっている)ことがわかる。このことは、基板温度の減少により、基板表面への吸着確率を増加し得ることを意味している。

[0092] 実施例3

中性ビームをパルス状に照射したことを除いて、実施例2と同様の手順でシリコン基板上に絶縁膜を堆積した。パルスオン時間を50 μs に固定し、パルスオフ時間を変化させて得た絶縁膜をフーリエ変換赤外分光法により分析し、 SiO 構造組成の変化を調べた。その結果、図13に示す結果を得た。

[0093] 図13から、パルスオフ時間が増加するに従ってリニア構造の割合が増加することがわかる。特に、100~200 μs のパルスオフ時間では、52%以上のリニア型 SiO 構造が得られ、一方、ネットワーク型 SiO 構造は減少した。その結果、 k 値は1.3に減少し、ヤング率は5GPaを超える値が得られた。

[0094] 実施例4

原料ガスとしてDMOTMDS（ジメトキシトリメチルジシロキサン）を用い、図6に示す中性粒子照射型CVD装置を用いて、シリコン基板上に絶縁膜を堆積した。中性粒子ビームは、パルスオン時間を50 μs に固定し、パルスオフ時間を変化させて、パルス状に照射し、絶縁膜を成膜した。基板温度は-70℃とした。

[0095] パルスオフ時間の変化による成膜速度（nm/分）を求めたところ、図14に示す結果を得た。

[0096] 図14から、パルスオフ時間が増加するに従って成膜速度が増加することがわかる。特に、100 μs ~200 μs のパルスオフ時間では、高い成膜速度が得られていることがわかる。このことは、パルスオフ時間の増加により、DMOTMDSの吸着が顕著に増加していることを意味する。

[0097] 実施例5

実施例 1 と同様に、パルスオン時間を $50 \mu\text{s}$ に固定し、パルスオフ時間を変化させて、中性粒子ビームをパルス状に照射し、絶縁膜を成膜した。形成された絶縁膜の k 値を Hg プロブを用いて測定し、ナノインデントーを用いてヤング率を測定した。また、 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ と $\text{Si}-\text{O}$ の相対密度をそれぞれ測定した。その結果を図 15 に示す。

[0098] 図 15 から、パルスオフ時間が増加するに従って k 値は低下し、 $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ の相対密度は増加していることがわかる。なお、ヤング率及び $\text{Si}-\text{O}$ の相対密度は、それほど変化していない。

[0099] 実施例 6

原料ガスとして DMOTMDS （ジメトキシトリメチルジシロキサン）を用い、図 6 に示す中性粒子照射型 CVD 装置を用いて、シリコン基板上に絶縁膜を堆積した。中性粒子ビームは、パルスオン時間を $50 \mu\text{s}$ 、パルスオフ時間を $100 \mu\text{s}$ として、パルス状に照射し、絶縁膜を成膜した。基板温度は -70°C とした。

[0100] その結果、誘電率 $k = 1.7$ 、ヤング率 $E = 5 \text{ GPa}$ 程度の絶縁膜が得られた。この絶縁膜の C 濃度は 40% 程度であり、 450°C までの熱処理を行ってもガスが発生することがなく、水の吸収も殆ど検出されない良好な低誘電率膜であった。

[0101] 実施例 7

原料ガスとして MTMOS （メチルトリメトキシシロキサン）を用いたことを除いて、実施例 6 と同様に、 100 nm の膜厚の絶縁膜を成膜した後に、原料ガスを DMOTMDS （ジメトキシトリメチルジシロキサン）に切替え、実施例 6 と同様に、 100 nm の膜厚の絶縁膜を成膜し、2 層積層構造の絶縁膜を得た。

[0102] その結果、誘電率 $k = 1.7$ 、ヤング率 $E = 5 \text{ GPa}$ 程度の、下層と上層で膜質の異なる多様な積層絶縁膜が得られた。この積層絶縁膜の C 濃度は 40% 程度であり、 450°C までの熱処理を行ってもガスが発生することがなく、水の吸収も殆ど検出されない良好な低誘電率膜であった。

[0103] 実施例 8

原料ガスとしてDMOTMDS（ジメトキシトリメチルジシロキサン）を用い、基板温度70℃で、中性粒子ビームを連続的に照射して100nmの膜厚の絶縁膜を成膜した後、中性粒子ビームを、パルスオン時間を50μs、パルスオフ時間を100μsとして、パルス状に照射し、100nmの膜厚の絶縁膜を成膜し、2層積層構造の絶縁膜を得た。

[0104] その結果、下層と上層とで膜質の異なる積層構造の絶縁膜を得ることが出来た。

[0105] 本発明は、以上説明した実施形態及び実施例に限ることなく、原料ガスの種類、間歇状照射の周期、膜厚、基板温度などを任意に変え、組み合わせることが出来る。これらの適切な組み合わせによって、積層ハードマスク、エッチング選択性を有する2層構造の層間絶縁膜、側壁保護膜、及びポアシール膜などへの応用が可能である。

[0106] なお、以上の説明では、NBの間歇的な照射は、パルスオフとして照射を完全に停止した場合について示したが、本発明は、これに限らず、照射量を低減した場合、即ち、NBの間歇的な照射とは、高照射量と低照射量のNBの照射の繰り返しを含むものとする。

請求の範囲

[請求項1] Si-O 構造を含む基本分子の複数個を直鎖状に結合した直鎖状分子と、この直鎖状分子の複数個を、間に Si-O 構造を含むバインダー分子を介在させて結合してなり、 Si 原子、 O 原子、 C 原子、及び H 原子を含む重合体からなる低誘電率絶縁膜であって、

該低誘電率絶縁膜をフーリエ変換赤外分光法により分析して得たスペクトルのピーク信号のうち、波数 1020 cm^{-1} 近傍に見られるリニア型 Si-O 構造を示す信号、波数 1080 cm^{-1} 近傍に見られるネットワーク型 Si-O 構造を示す信号、及び波数 1120 cm^{-1} 近傍に見られるケージ型 Si-O 構造を示す信号の3種の信号面積の総和を 100% としたとき、リニア型 Si-O 構造を示す信号の面積比が 49% 以上であり、

かつ前記スペクトルのピーク信号のうち、波数 7 cm^{-1} 近傍に見られる $\text{Si}(\text{CH}_3)$ を示す信号の信号量と、波数 800 cm^{-1} 近傍に見られる $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ を示す信号の信号量の総和を 100% としたとき、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ を示す信号の信号量が 66% 以上であることを特徴とする低誘電率絶縁膜。

[請求項2] 前記ケージ型 Si-O 構造を示す信号の面積比が $10\sim 25\%$ であることを特徴とする請求項1に記載の低誘電率絶縁膜。

[請求項3] 前記 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ を示す信号の信号量が 80% 以上であることを特徴とする請求項1に記載の低誘電率絶縁膜。

[請求項4] 前記直鎖状分子が2量体以上のメチルシロキサンであり、前記バインダー分子が SiO_2 、 $\text{SiO}_{1.5}(\text{CH}_3)$ 、及び $\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$ からなる群から選ばれた1種であることを特徴とする請求項1に記載の低誘電率絶縁膜。

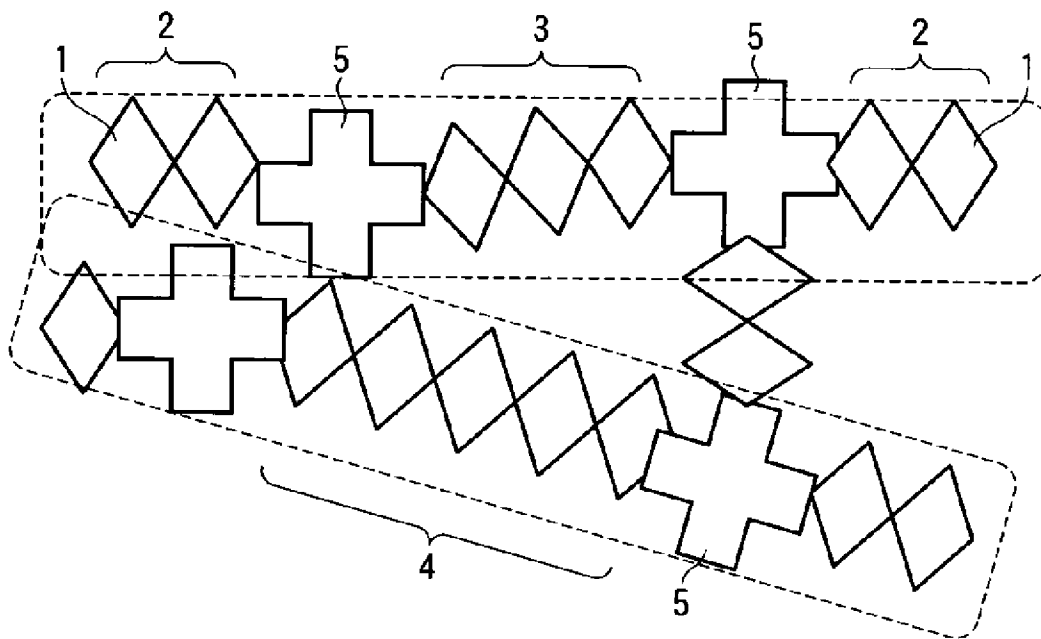
[請求項5] 前記 Si 原子、 O 原子、 C 原子、及び H 原子を含む重合体の Si 原子、 O 原子、及び C 原子の総量を 100% とするとき、 C 原子の量が $36\sim 50\%$ であることを特徴とする請求項1に記載の低誘電率絶縁

膜。

- [請求項6] 2量体以上のメチルシロキサンを原料ガスとして用いて、中性ビームCVD法により成膜してなる請求項1に記載の低誘電率絶縁膜。
- [請求項7] 前記2量体以上のメチルシロキサンは、ジメトキシテトラメチルジシロキサンであることを特徴とする請求項6に記載の低誘電率絶縁膜。
- [請求項8] 請求項1に記載の低誘電率絶縁膜を形成する方法であって、原料ガス雰囲気置かれた被成膜基板に中性粒子ビームを照射し、前記被成膜基板表面に吸着した原料ガスを解離して重合させ、低誘電率膜を成膜する工程を具備する低誘電率膜の形成方法において、
前記被成膜基板への中性粒子ビームの照射を、1m秒未満の周期で間歇的に行うことを特徴とする低誘電率膜の形成方法。
- [請求項9] 原料ガス雰囲気置かれた被成膜基板に中性粒子ビームを照射し、前記被成膜基板表面に吸着した原料ガスを解離して重合させ、低誘電率膜を成膜する工程を具備する低誘電率膜の形成方法において、
前記被成膜基板への中性粒子ビームの照射を、1m秒未満の周期で間歇的に行うことを特徴とする低誘電率膜の形成方法。
- [請求項10] 前記中性粒子ビームの照射時間 T_{on} と照射間隔 T_{off} は、 $T_{on} \leq T_{off}$ であることを特徴とする請求項9に記載の方法。
- [請求項11] $T_{on} > 50 \mu\text{秒}$ 、 $T_{off} > 100 \mu\text{秒}$ であることを特徴とする請求項10に記載の方法。
- [請求項12] 前記原料ガスは、シロキサン結合を有する化合物であることを特徴とする請求項9に記載の方法。
- [請求項13] 前記シロキサン結合を有する化合物は、2量体以上のメチルシロキサンであることを特徴とする請求項12に記載の方法。
- [請求項14] 前記2量体以上のメチルシロキサンは、ジメトキシトリメチルジシロキサンであることを特徴とする請求項13に記載の方法。
- [請求項15] 成膜中、前記被成膜基板は、 0°C 以下に冷却されていることを特徴

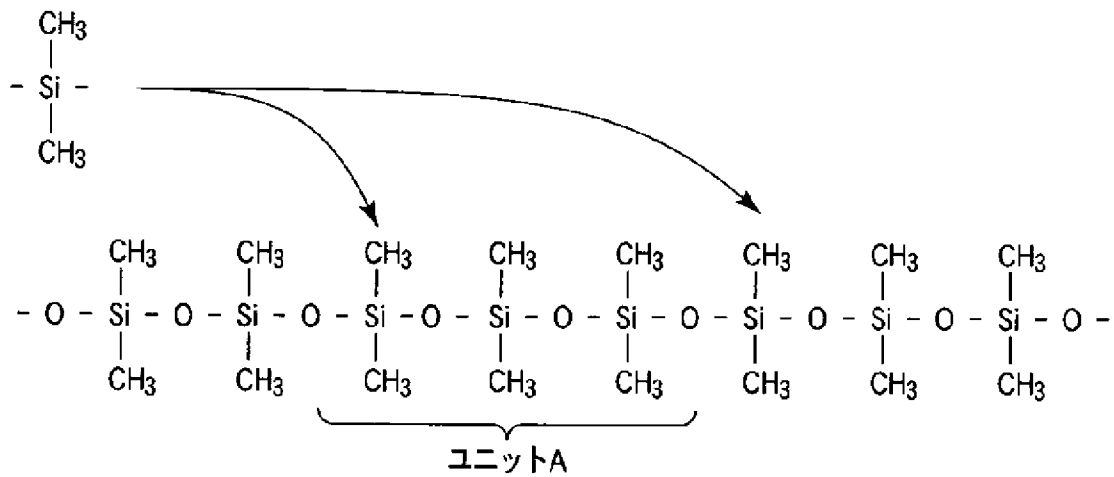
とする請求項 9 に記載の方法。

[図1]



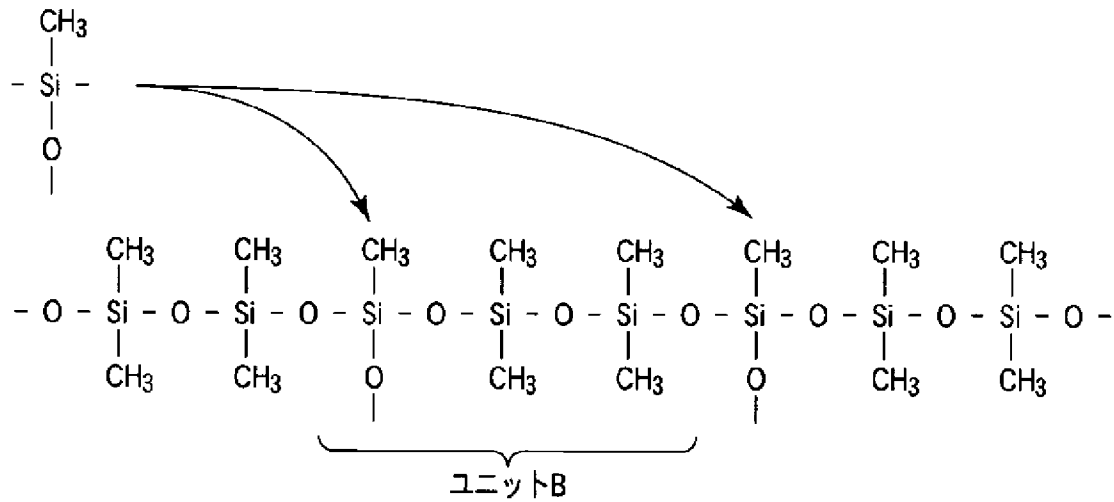
[図2]

バインダー分子



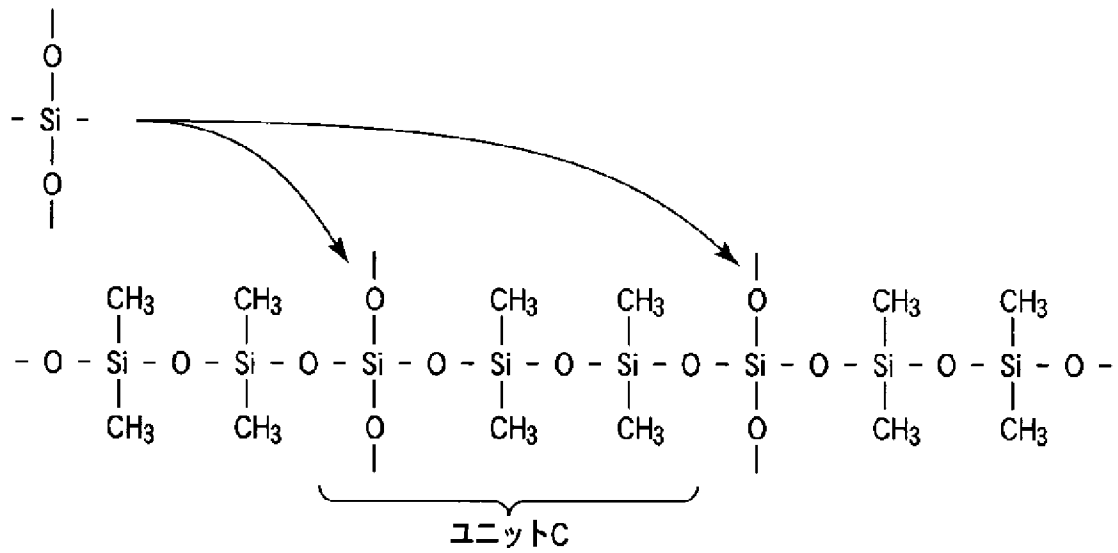
[図3]

バインダー分子

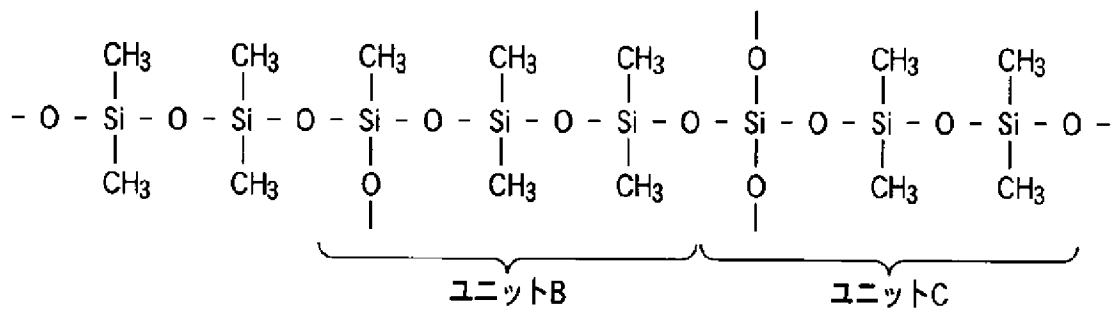


[図4]

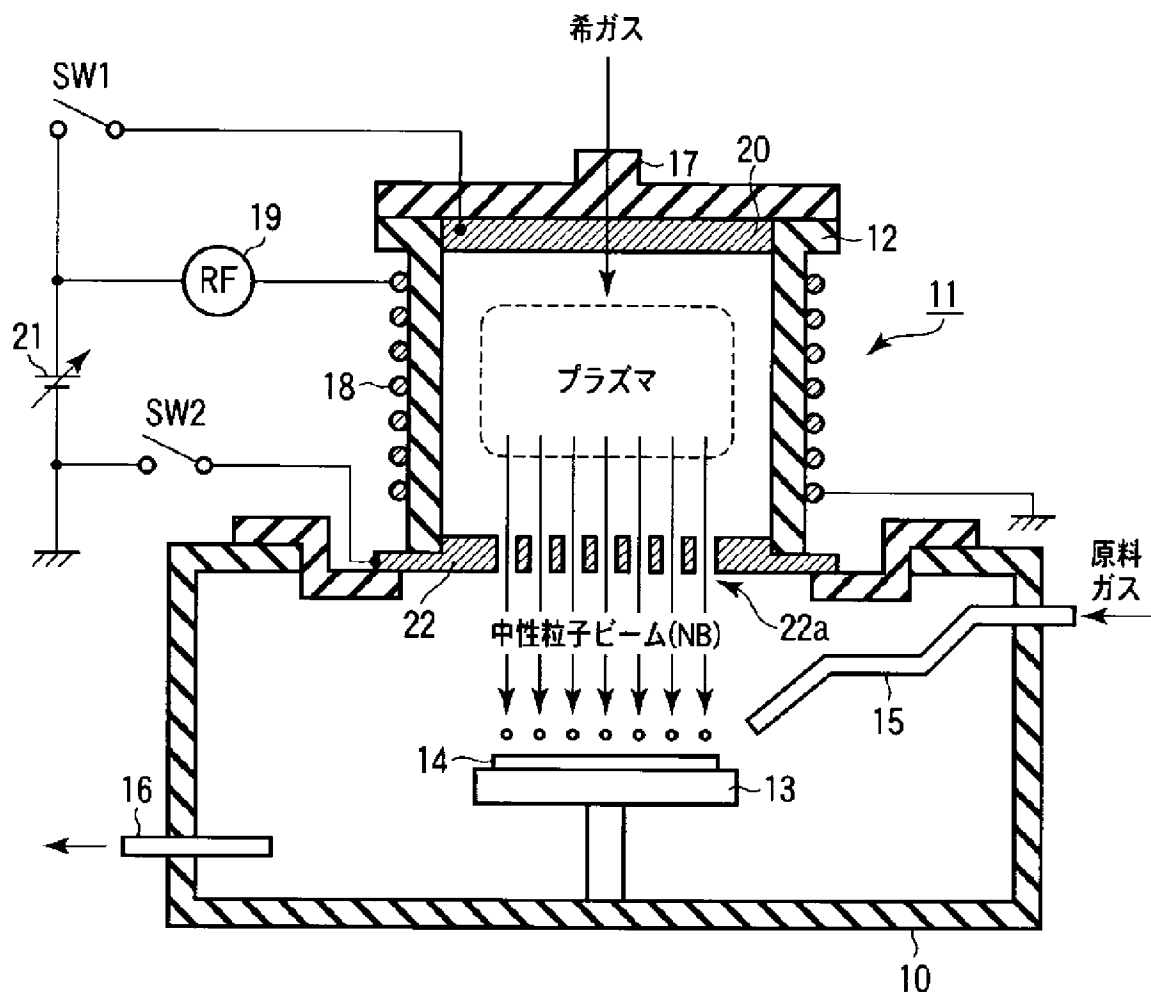
バインダー分子



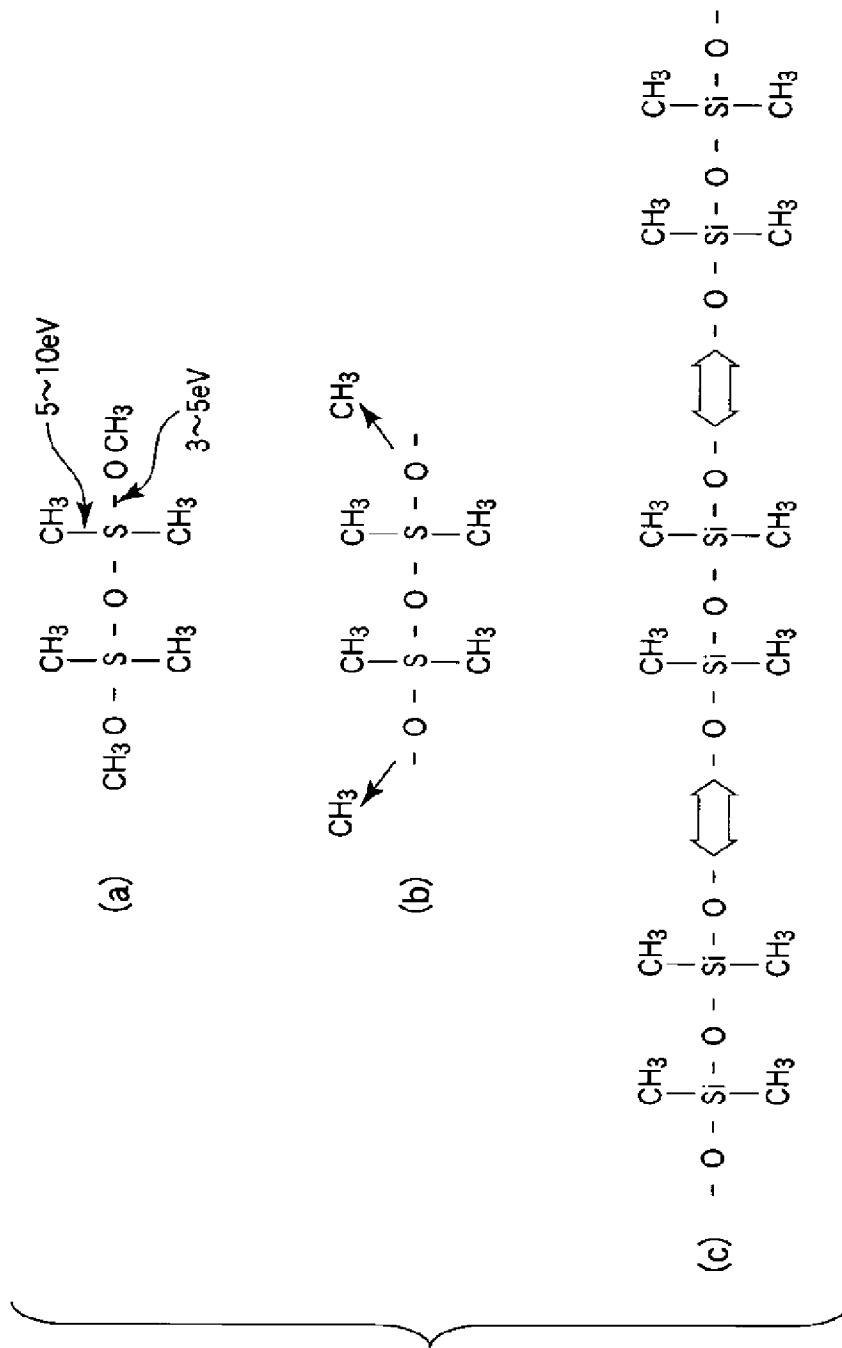
[図5]



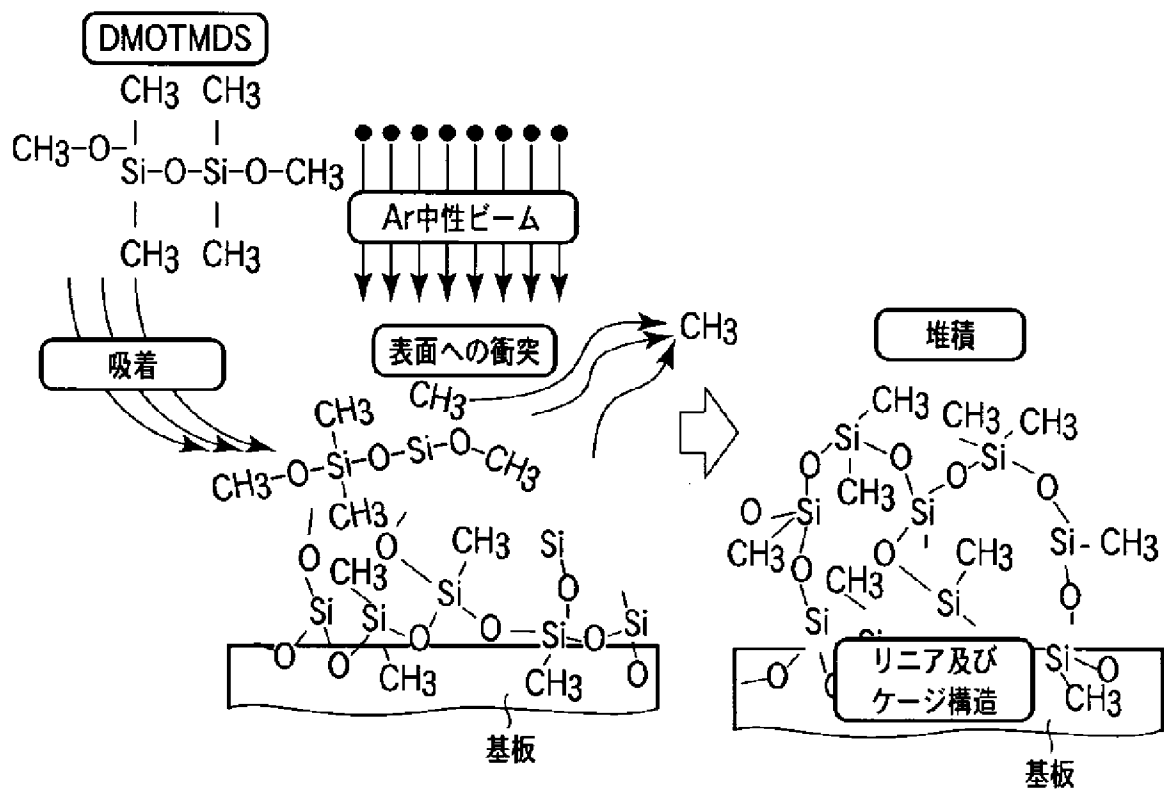
[図6]



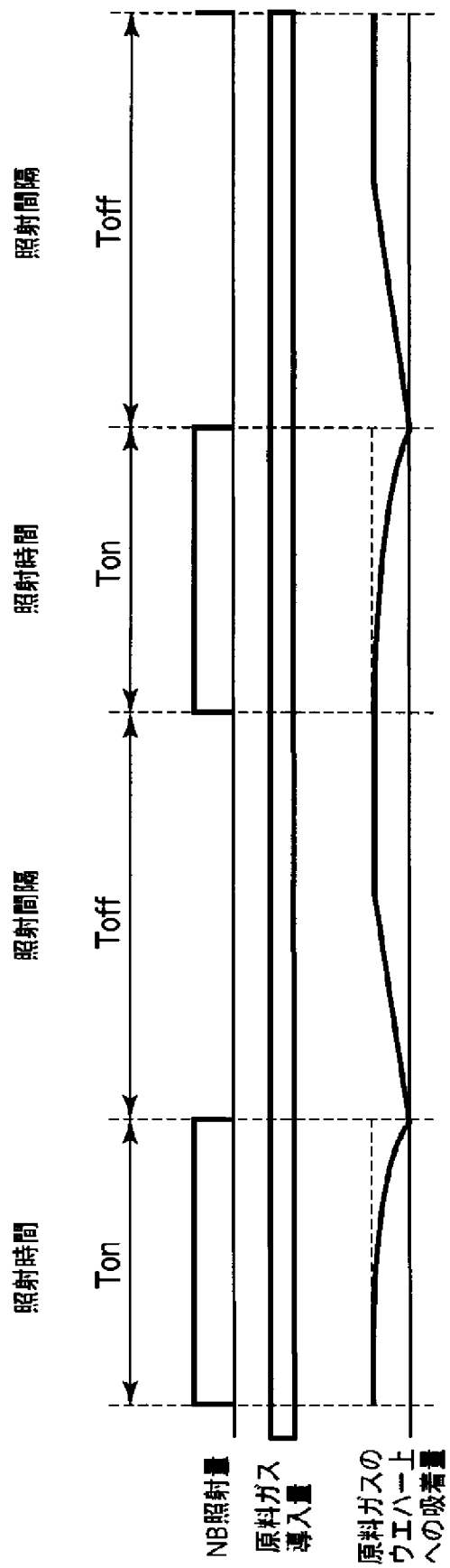
[図7]



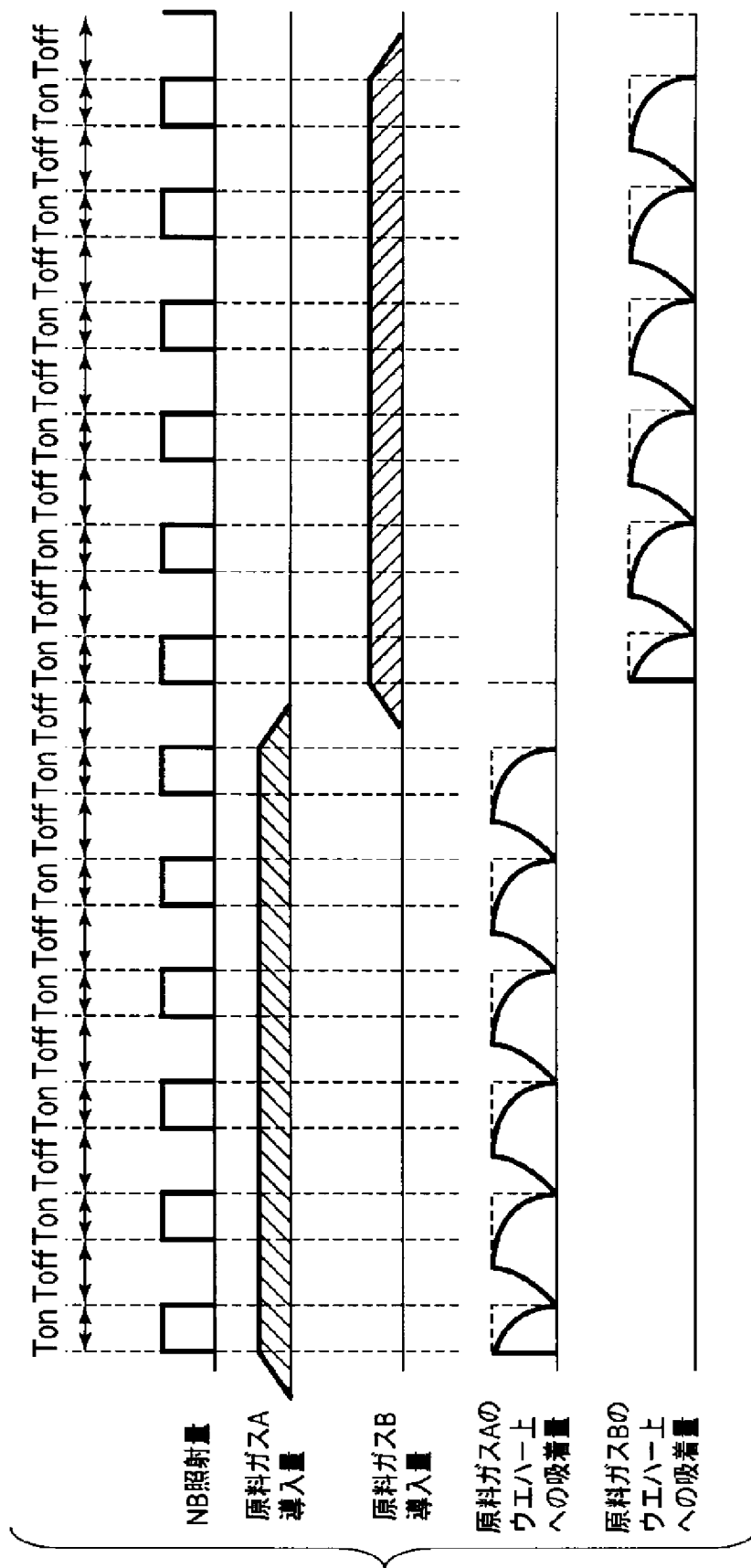
[図8]



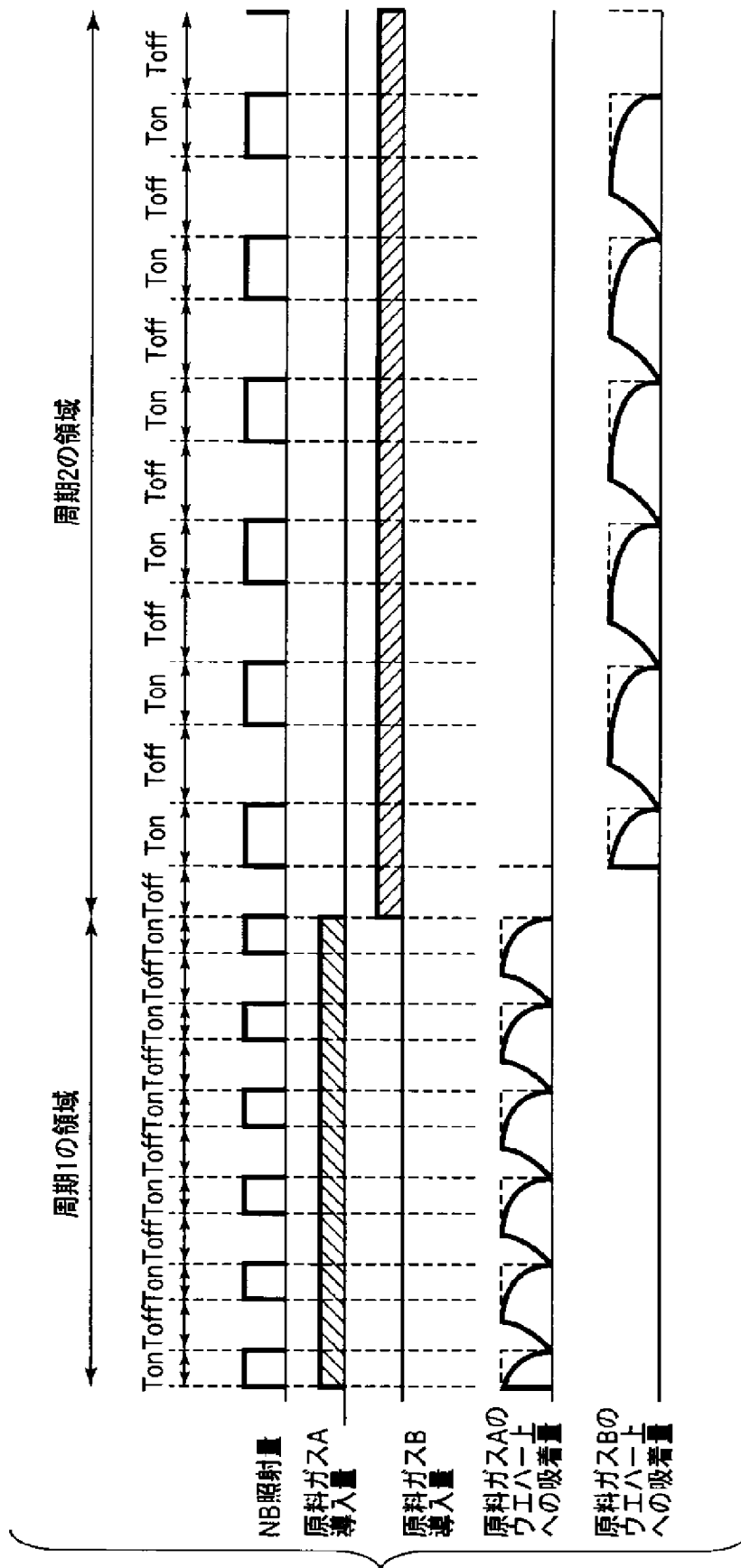
[図9]



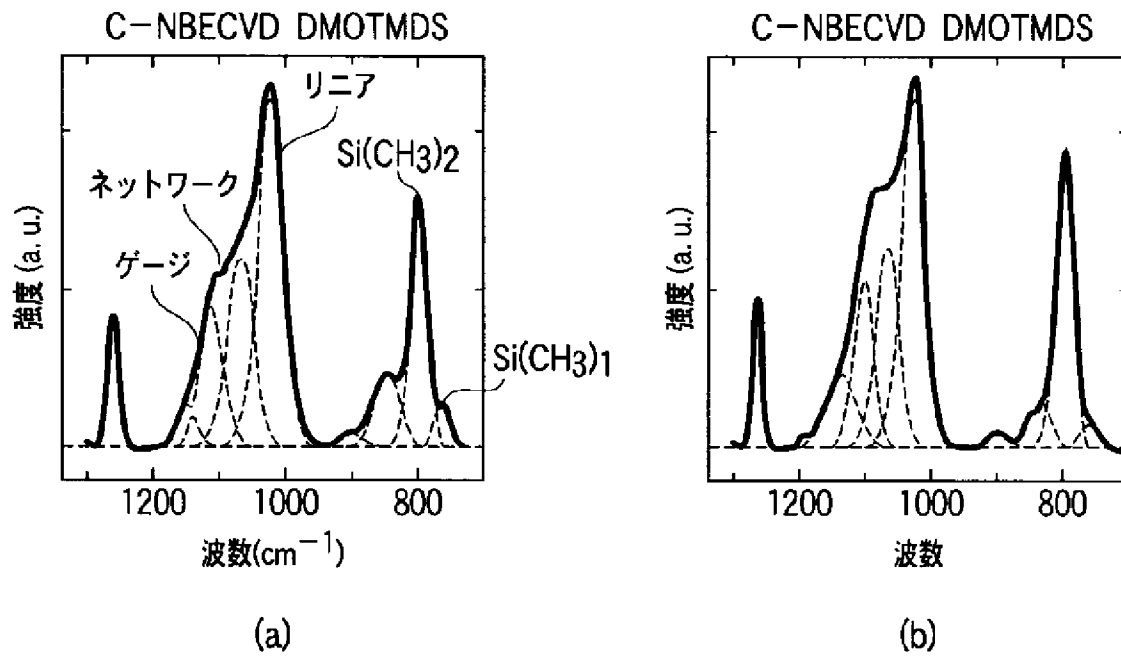
[図10]



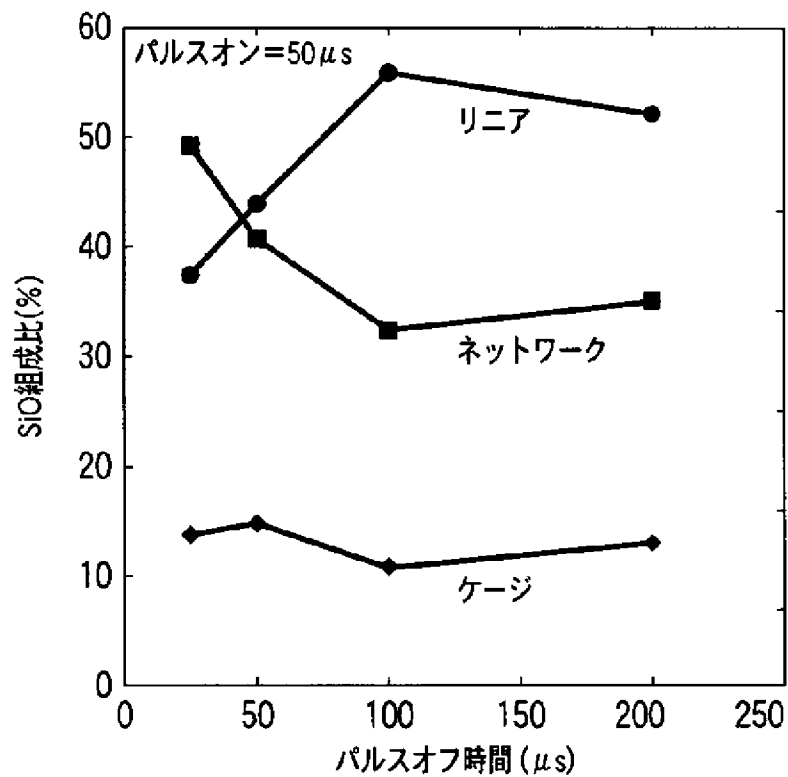
[図11]



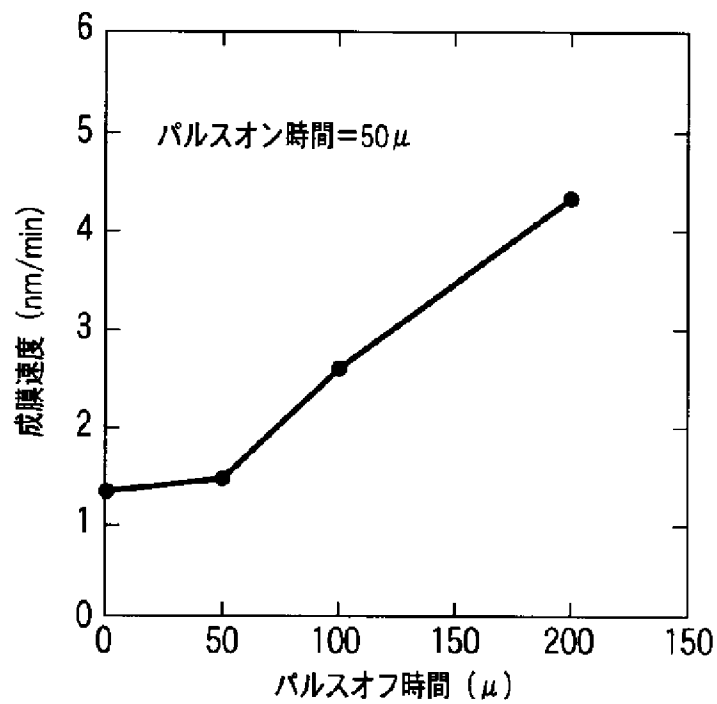
[図12]



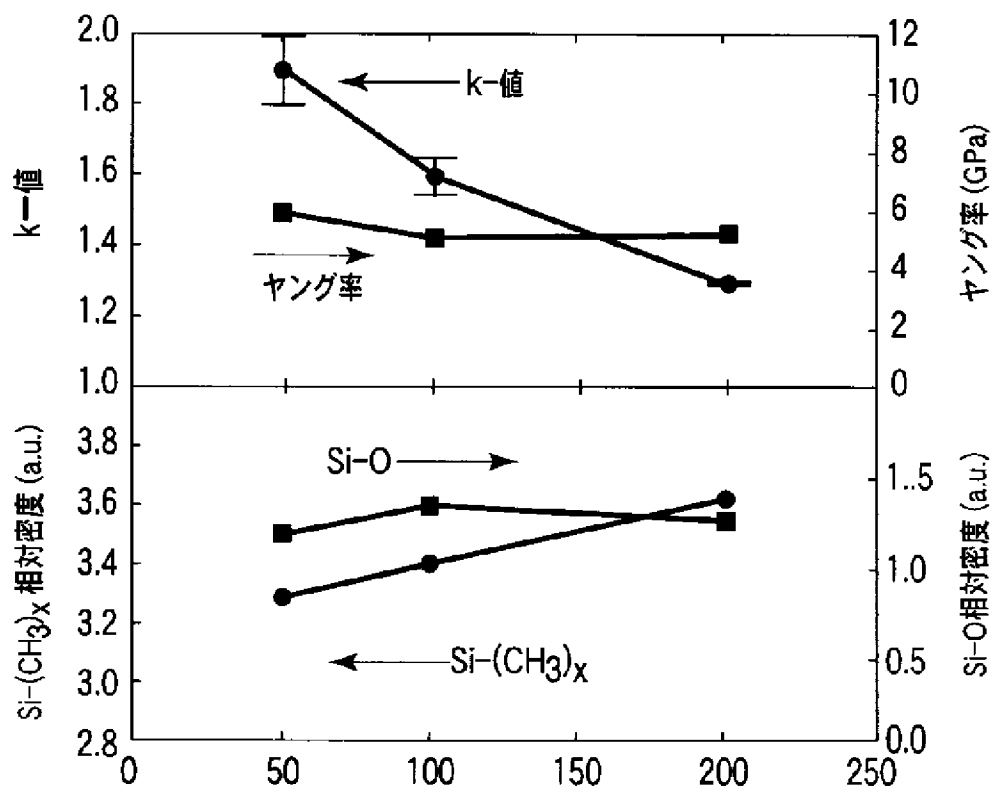
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067449

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/312(2006.01) i, C23C16/42(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/312, C23C16/42

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-530821 A (International Business Machines Corp.), 07 August 2008 (07.08.2008), paragraphs [0010] to [0075]; fig. 6 to 7 & US 2006/0183345 A1 & US 2007/0128882 A1 & EP 1849183 A & WO 2006/088881 A2 & KR 10-2007-0104591 A & CN 101124664 A	1-15
A	JP 2009-021442 A (Tokyo Electron Ltd.), 29 January 2009 (29.01.2009), paragraphs [0017] to [0152]; fig. 7 & KR 10-2009-0006769 A & CN 101436538 A	1-15

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 November, 2010 (29.11.10)

Date of mailing of the international search report
07 December, 2010 (07.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067449

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/019645 A1 (Tokyo Electron Ltd.), 06 March 2003 (06.03.2003), page 3, line 15 to page 12, line 11; fig. 1 & JP 3978427 B & US 2004/0253777 A1 & KR 10-2006-0097768 A & CN 1545724 A	1-15
P,A	JP 2009-290025 A (Tohoku University), 10 December 2009 (10.12.2009), paragraphs [0004] to [0033]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-15
P,A	JP 2009-290026 A (Tohoku University), 10 December 2009 (10.12.2009), paragraphs [0004] to [0037]; fig. 1 to 7 (Family: none)	1-15

The invention of claim 9 has not specified the kind of a material gas and the kind of a low dielectric constant film to be formed, in the least.

However, what is supported within the meaning of PCT Article 6 by the disclosure of the specification is only a method for forming a low dielectric constant insulating film. This low dielectric constant insulating film is made of a polymer containing Si atoms, O atoms, C atoms and H atoms by combining a plurality of linear molecules, in which a plurality of fundamental molecules having a SiO structure are bound in a linear shape, through binder molecules containing the SiO structure inbetween. The low dielectric constant insulating film is characterized: in that the area ratio of a signal indicating a linear type SiO structure is 49 % or more, if the total of the signal areas of the peak signals of three kinds of the spectrum, which is obtained by analyzing said low dielectric constant insulating film by a Fourier transform infrared spectroscopy, that is, the signal indicating a linear type SiO structure seen in the vicinity of wavenumber of 1020 cm^{-1} , the signal indicating a network SiO structure seen in the vicinity of wavenumber of 1080 cm^{-1} and the signal indicating a cage type SiO structure seen in the vicinity of wavenumber of 1120 cm^{-1} , is 100 %; and in that the signal quantity of a signal indicating $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ is 66 % or more, if the total of the quantities of such a signal of the peak signals of said spectrum as indicates $\text{Si}(\text{CH}_3)$ seen near the wavenumber of 7 cm^{-1} and such a signal of said spectrum as indicates $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ seen near the wavenumber of 800 cm^{-1} is 100 %. The method for forming the low dielectric constant insulating film comprises the step of irradiating a substrate, which is placed in a material gas atmosphere of a methylsiloxane of dimer or more such as dimethoxytrimethyldisiloxane or dimethoxytetramethyldisiloxane so that the substrate may be formed with a film, the step of dissociating and polymerizing a material gas adsorbed by the surface of the film-formed substrate, thereby forming a low dielectric constant film, characterized in that the irradiation of the substrate with the neutral particle beam is intermittently performed for a period shorter than 1 micro second. Thus, the method is not sufficiently supported, since no description is made on the method for forming an arbitrary low dielectric constant film by using an arbitrary material gas.

Hence, the search has been made exclusively on the range which is supported by the disclosure of the specification, that is, the method for forming the low dielectric constant insulating film, as defined in claim 1, comprising the step of irradiating the substrate, which is placed in the material gas atmosphere of the methylsiloxane of dimer or more such as the dimethoxytrimethyldisiloxane or dimethoxytetramethyldisiloxane so that the substrate may be formed with the film, the step of dissociating and polymerizing the material gas adsorbed by the surface of the film-formed substrate, with the neutral particle beam, intermittently for the time period shorter than 1 micro second, thereby forming the low dielectric constant film, as defined in claim 1.

Like discussion applies to claims 10-15.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. H01L21/312 (2006.01)i, C23C16/42 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/312, C23C16/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-530821 A（インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション）2008.08.07, 段落【0010】 - 【0075】, 図6-図7 & US 2006/0183345 A1 & US 2007/0128882 A1 & EP 1849183 A & WO 2006/088881 A2 & KR 10-2007-0104591 A & CN 101124664 A	1-15
A	JP 2009-021442 A（東京エレクトロン株式会社）2009.01.29, 段落【0017】 - 【0152】, 図7 & KR 10-2009-0006769 A & CN 101436538 A	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
2 9 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日
0 7 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）	4 R	3 1 2 3
山本 雄一		
電話番号 03-3581-1101 内線 3471		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 03/019645 A1 (東京エレクトロン株式会社) 2003.03.06, 第3頁 第15行-第12頁第11行, 図1 & JP 3978427 B & US 2004/0253777 A1 & KR 10-2006-0097768 A & CN 1545724 A	1-15
P, A	JP 2009-290025 A (国立大学法人東北大学) 2009.12.10, 段落【0004】 - 【0033】, 図1-図3 (ファミリーなし)	1-15
P, A	JP 2009-290026 A (国立大学法人東北大学) 2009.12.10, 段落【0004】 - 【0037】, 図1-図7 (ファミリーなし)	1-15

請求項 9 に係る発明は、原料ガスの種類、形成する低誘電率膜の種類について何等規定されていない。

しかしながら、PCT 第 6 条の意味において明細書の開示により裏付けされているのは、S i O 構造を含む基本分子の複数個を直鎖状に結合した直鎖状分子と、この直鎖状分子の複数個を、間に S i O 構造を含むバインダー分子を介在させて結合してなり、S i 原子、O 原子、C 原子、及び H 原子を含む重合体からなる低誘電率絶縁膜であって、該低誘電率絶縁膜をフーリエ変換赤外分光法により分析して得たスペクトルのピーク信号のうち、波数 1020 cm^{-1} 近傍に見られるリニア型 S i O 構造を示す信号、波数 1080 cm^{-1} 近傍に見られるネットワーク型 S i O 構造を示す信号、及び波数 1120 cm^{-1} 近傍に見られるケージ型 S i O 構造を示す信号の 3 種の信号面積の総和を 100% としたとき、リニア型 S i O 構造を示す信号の面積比が 49% 以上であり、かつ前記スペクトルのピーク信号のうち、波数 7 cm^{-1} 近傍に見られる S i (C H₃) を示す信号の信号量と、波数 800 cm^{-1} 近傍に見られる S i (C H₃)₂ を示す信号の信号量の総和を 100% としたとき、S i (C H₃)₂ を示す信号の信号量が 66% 以上であることを特徴とする低誘電率絶縁膜を形成するために、ジメトキシトリメチルジシロキサン、ジメトキシテトラメチルジシロキサンのような 2 量体以上のメチルシロキサンからなる原料ガス雰囲気に置かれた被成膜基板に中性粒子ビームを照射し、被成膜基板表面に吸着した原料ガスを解離して重合させ、低誘電率膜を成膜する工程を具備する低誘電率膜の形成方法において、被成膜基板への中性粒子ビームの照射を、1 m 秒未満の周期で間欠的に行うことを特徴とする低誘電率膜の形成方法についてのみであり、任意の原料ガスを用い、任意の低誘電率膜を形成するための方法については記載されておらず、十分な裏付けがない。

よって、調査は明細書の開示より裏付けされている範囲、すなわち、ジメトキシトリメチルジシロキサン、ジメトキシテトラメチルジシロキサンのような 2 量体以上のメチルシロキサンからなる原料ガス雰囲気に置かれた被成膜基板に中性粒子ビームを 1 m 秒未満の周期で間欠的に照射し、被成膜基板表面に吸着した原料ガスを解離して重合させることで請求項 1 で規定されている低誘電率膜を成膜する低誘電率膜の形成方法についてのみ調査を行った。

請求項 10 ～ 15 についても同様である。