

(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2005-116706

(P2005-116706A)

(43) 公開日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/312	HO 1 L 21/312	5 F O 3 3
HO 1 L 21/31	HO 1 L 21/31	5 F O 4 5
HO 1 L 21/768	HO 1 L 21/90	5 F O 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2003-347420 (P2003-347420)	(71) 出願人	000219967 東京エレクトロン株式会社 東京都港区赤坂五丁目3番6号
(22) 出願日	平成15年10月6日(2003.10.6)	(74) 代理人	100091513 弁理士 井上 俊夫
		(72) 発明者	菱屋 晋吾 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内
		(72) 発明者	青木 公也 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内
		(72) 発明者	渡邊 将久 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内

最終頁に続く

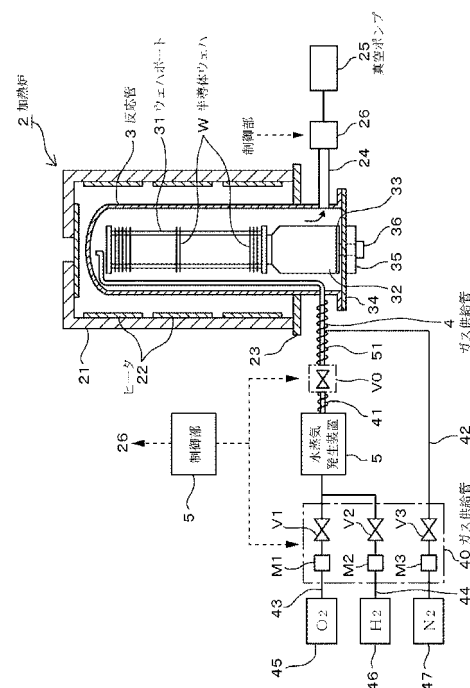
(54) 【発明の名称】 熱処理方法及び熱処理装置

(57) 【要約】

【課題】 凹部への埋め込み性が良好で高密度な、絶縁膜として良好な電気的特性や誘電率を有するポリシラザン膜を形成すること。

【解決手段】 ポリシラザンの塗布膜が形成されたウエハWに対して、水蒸気雰囲気、減圧雰囲気の下、200の温度で熱処理を行って(予備処理)塗布膜に含まれる溶媒成分を除去する。次いで水蒸気雰囲気、減圧雰囲気の下、390以上410以下の温度でウエハに対して第1の熱処理を行って、ポリシラザン膜の骨格を形成する。次に水蒸気雰囲気、減圧雰囲気の下、600以上800以下の温度でウエハに対して第2の熱処理を行って、ポリシラザン膜に含まれるOH基に由来する成分を除去する。このようにして形成されたポリシラザン膜は、凹部への埋め込み性が良好で高密度であり、かつ誘電率が低く、電気的特性が良好であって、例えば半導体デバイスの絶縁膜として良好な特性を有する。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリシラザンの塗布膜が表面に形成された基板を熱処理して、ポリシラザン膜を焼成する熱処理方法において、

処理領域の温度が 390 以上 410 以下の温度に設定された反応容器内にて、水蒸気を反応容器内に供給しながら、前記基板を加熱する第 1 の熱処理工程と、

次いで処理領域の温度が 600 以上 800 以下の温度に設定された反応容器内にて、水蒸気を反応容器内に供給しながら、前記基板を加熱する第 2 の熱処理工程と、を含むことを特徴とする熱処理方法。

## 【請求項 2】

前記第 1 の熱処理工程の前に、処理領域の温度が第 1 の熱処理工程の温度よりも低い温度に設定された反応容器内にて、水蒸気を反応容器内に供給しながら、前記基板を加熱する予備処理工程と、を含むことを特徴とする請求項 1 記載の熱処理方法。

## 【請求項 3】

前記第 2 の熱処理工程の後に、処理領域の温度が第 2 の熱処理工程の温度より高い、800 以上 1000 以下の温度に設定された反応容器内にて、水蒸気の反応容器内への供給を停止して、前記基板を加熱する第 3 の熱処理工程と、を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の熱処理方法。

## 【請求項 4】

前記予備処理工程と、第 1 の熱処理工程と、第 2 の熱処理工程と、第 3 の熱処理工程は、前記反応容器の処理領域を減圧しながら行うことを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の熱処理方法。

## 【請求項 5】

前記反応容器内に供給される水蒸気は、酸素ガス及び水素ガスを触媒の存在下で反応させて生成されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の熱処理方法。

## 【請求項 6】

前記水蒸気の代わりにオゾンあるいは水素ガスと酸素ガスとを別々に反応容器内に供給することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の熱処理方法。

## 【請求項 7】

ポリシラザンの塗布膜が表面に形成された基板を熱処理して、ポリシラザン膜を焼成する熱処理方法において、

処理領域が所定温度に設定された反応容器内にて、反応容器の処理領域を減圧しながら前記基板を加熱する工程を含むことを特徴とする熱処理方法。

## 【請求項 8】

ポリシラザンの塗布膜が表面に形成された基板を熱処理して、ポリシラザン膜を焼成する熱処理方法において、

処理領域が酸素雰囲気設定された反応容器内に前記基板を搬入する工程と、

次いで処理領域が所定温度に設定された反応容器内にて前記基板を加熱する工程と、を含むことを特徴とする熱処理方法。

## 【請求項 9】

ポリシラザンの塗布膜が表面に形成された基板を熱処理して、ポリシラザン膜を焼成する熱処理方法において、

処理領域が 200 以下の温度に設定された反応容器内に前記基板を搬入する工程と、

次いで処理領域が所定温度に設定された反応容器内にて前記基板を加熱する工程と、を含むことを特徴とする熱処理方法。

## 【請求項 10】

基板を保持具に搭載して反応容器内に搬入し、反応容器の外部に設けられた加熱手段により反応容器内の処理領域を処理温度まで昇温させ、ポリシラザンの塗布膜が表面に形成された基板を熱処理して、ポリシラザン膜を焼成する熱処理装置において、

10

20

30

40

50

酸素ガス及び水素ガスを触媒の存在下で反応させ、生成された水蒸気を反応容器内に供給するための水蒸気発生手段と、

処理領域の温度が390以上410以下の温度に設定された反応容器内にて、水蒸気を反応容器内に供給しながら、前記基板を加熱して第1の熱処理を行ない、次いで処理領域の温度が600以上800以下の温度に設定された反応容器内にて、水蒸気を反応容器内に供給しながら、前記基板を加熱して第2の熱処理を行うように、前記加熱手段と水蒸気発生手段と、を制御するための制御手段と、を備えることを特徴とする熱処理装置。

#### 【請求項11】

前記制御手段は、前記第1の熱処理の前に、処理領域の温度が第1の熱処理の温度よりも低い温度に設定された反応容器内にて、水蒸気を反応容器内に供給しながら、前記基板を加熱する予備処理を行うように、前記加熱手段と水蒸気発生手段と、を制御することを特徴とする請求項10記載の熱処理装置。

10

#### 【請求項12】

前記制御手段は、前記第2の熱処理の後に、処理領域の温度が第2の熱処理工程の温度より高い、800以上1000以下の温度に設定された反応容器内にて、水蒸気の反応容器内への供給を停止して、前記基板を加熱する第3の熱処理を行うように、前記加熱手段と水蒸気発生手段と、を制御することを特徴とする請求項10又は11記載の熱処理装置。

#### 【発明の詳細な説明】

20

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、例えば基板表面に形成されたポリシラザン膜の焼成処理に用いられる熱処理方法及び熱処理装置に関する。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

STI (Shallow Trench Isolation) 分離法で形成された半導体デバイスにて用いられる素子分離膜や層間絶縁膜等としては、従来からBPSG (borophosphosilicate glass) 法や、オゾンTEOS (tetraethyl orthosilicate) 法、USG (undoped silicate glass) 法、HDP (high density plasma enhanced chemical vapor deposition) 法等により成膜されたSiO<sub>2</sub>膜が用いられている。

30

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0003】

しかしながら近年、半導体デバイスの高集積化に伴って微細化が進み、コンタクトホールやビアホール等の凹部のアスペクト比が非常に高くなっており、このアスペクト比の高い凹部を埋め込もうとすると、上述のBPSG法やオゾンTEOS法、HDP法等の手法で形成されたSiO<sub>2</sub>膜は、凹部の埋め込み性が非常に悪いという問題がある。

40

#### 【0004】

そこで前記アスペクト比の高い凹部への埋め込み性を向上させるために、ポリシラザンの塗布液を塗布し、次いで熱処理を行うことにより形成されるポリシラザン膜を前記素子分離膜や層間絶縁膜等として用いることを検討している。

#### 【0005】

このようなポリシラザン膜の形成方法としては、例えば特許文献1の手法が提案されている。この手法は、ポリシラザンの塗布液を塗布してなる被膜に、100～250の温度で第1の熱処理を施して有機溶媒を蒸発させ、次いで第2の熱処理を550以下の温度、例えば400で行って前記被膜を硬化し、絶縁膜であるポリシラザン膜を形成するものである。しかしながら、実際にこの手法によりポリシラザン膜を形成しようとする

50

と、膜が脆く、結果として素子分離膜や層間絶縁膜としては用いることができない。

【0006】

【特許文献1】特開平10-321719号公報(段落0077参照) 本発明はこのような事情のもとになされたものであり、本発明の目的は、凹部への埋め込み性が良好で高密度であり、絶縁膜として良好な電気的特性や誘電率等の膜質を有するポリシラザン膜を形成することができる熱処理方法及び熱処理装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の熱処理方法は、ポリシラザンの塗布膜が表面に形成された基板を熱処理して、ポリシラザン膜を焼成する熱処理方法において、

処理領域の温度が390 以上410 以下の温度に設定された反応容器内にて、水蒸気を反応容器内に供給しながら、前記基板を加熱する第1の熱処理工程と、

次いで処理領域の温度が600 以上800 以下の温度に設定された反応容器内にて、水蒸気を反応容器内に供給しながら、前記基板を加熱する第2の熱処理工程と、を含むことを特徴とする。

【0008】

このような方法は、例えば基板を保持具に搭載して反応容器内に搬入し、反応容器の外部に設けられた加熱手段により処理領域を処理温度まで昇温させ、ポリシラザンの塗布膜が表面に形成された基板を熱処理して、ポリシラザン膜を焼成する熱処理装置において、

酸素ガス及び水素ガスを触媒の存在下で反応させ、生成された水蒸気を反応容器内に供給するための水蒸気発生手段と、

処理領域の温度が390 以上410 以下の温度に設定された反応容器内にて、水蒸気を反応容器内に供給しながら、前記基板を加熱して第1の熱処理を行ない、次いで処理領域の温度が600 以上800 以下の温度に設定された反応容器内にて、水蒸気を反応容器内に供給しながら、前記基板を加熱して第2の熱処理を行うように、前記加熱手段と水蒸気発生手段と、を制御するための制御手段と、を備えることを特徴とする熱処理装置にて実施される。

【0009】

このような発明では、前記第1の熱処理工程にてポリシラザン膜の骨格が形成され、次いで第2の熱処理工程にてポリシラザン膜中に含まれるOH基に由来する成分が除去されるので、得られるポリシラザン膜は凹部への埋め込み性が良く、高密度な硬い膜であって、誘電率が低く、電気的特性が良好なものとなる。

【0010】

また前記第1の熱処理工程の前に、処理領域の温度が第1の熱処理工程の温度よりも低い温度に設定された反応容器内にて、水蒸気を反応容器内に供給しながら、前記基板を加熱する予備処理工程を行うようにすれば、ポリシラザン膜中に含まれる溶媒および不純物が除去される。この場合、前記熱処理装置において、前記第1の熱処理の前に、処理領域の温度が第1の熱処理の温度よりも低い温度に設定された反応容器内にて、水蒸気を反応容器内に供給しながら、前記基板を加熱する予備処理を行うように、前記加熱手段と水蒸気発生手段と、を制御するように制御手段を構成する。

【0011】

さらに前記第2の熱処理工程の後に、処理領域の温度が第2の熱処理工程の温度より高い、800 以上1000 以下の温度に設定された反応容器内にて、水蒸気の反応容器内への供給を停止して、前記基板を加熱する第3の熱処理工程を行うことにより、ポリシラザン膜の緻密化を図ることができる。この場合、前記熱処理装置において、前記第2の熱処理の後に、処理領域の温度が第2の熱処理工程の温度より高い、800 以上1000 以下の温度に設定された反応容器内にて、水蒸気の反応容器内への供給を停止して、前記基板を加熱する第3の熱処理を行うように、前記加熱手段と水蒸気発生手段と、を制御するように制御手段を構成する。

【0012】

10

20

30

40

50

この際、前記予備処理工程と、第1の熱処理工程と、第2の熱処理工程と、第3の熱処理工程は、前記反応容器の処理領域を減圧しながら行うことが望ましい。また前記反応容器内に供給される水蒸気は、酸素ガス及び水素ガスを触媒の存在下で反応させて生成されたものであり、前記水蒸気の代わりにオゾンあるいは水素ガスと酸素ガスとを別々に反応容器内に供給するようにしてもよい。

#### 【0013】

また本発明は、処理領域の温度が所定温度に設定された反応容器内にて、反応容器の処理領域を減圧しながら前記基板を加熱する工程を含む構成であってもよいし、処理領域が酸素雰囲気設定された反応容器内に前記基板を搬入する工程と、次いで処理領域の温度が所定温度に設定された反応容器内にて前記基板を加熱する工程と、を含む構成や、処理領域の温度が200以下の温度に設定された反応容器内に前記基板を搬入する工程と、次いで処理領域の温度が所定温度に設定された反応容器内にて前記基板を加熱する工程と、を含む構成としてもよく、これらの構成ではパーティクルの発生を抑えることができる。

10

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

本発明によれば、凹部への埋め込み性が良好で高密度であり、絶縁膜として良好な電気的特性や誘電率等の膜質を有するポリシラザン膜を形成することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0015】

先ず本発明方法により形成されるポリシラザン膜を備えた半導体デバイスの構成の一例について図1に基づいて説明する。図中1は、N+ソース11AとN+ドレイン11BとSTI構造の凹部100に埋め込まれた素子分離膜10と、が形成された例えばP型シリコン(Si)基板よりなる半導体基板であり、この半導体基板1の上層には第1の層間絶縁膜12が形成されると共に、例えばシリコン酸化膜よりなるゲート酸化膜13と、例えばポリシリコン膜よりなるゲート電極14とがこの順序で設けられている。さらに前記第1の層間絶縁膜12の上層にはメタル配線層をなすCu(銅)あるいはAl(アルミニウム)の配線層17が形成されている。また前記N+ソース11AとN+ドレイン11BとCu配線層17との間はW(タングステン)のプラグ層15にて接続されている。第1の層間絶縁膜12の上層には第2の層間絶縁膜16が設けられ、この第2の層間絶縁膜16の上層には例えば窒化膜よりなるハードマスク18を介して第3の層間絶縁膜19が形成されている。またこの例ではSTI構造の凹部100に酸化膜101を介して素子分離膜10が埋め込まれている。

20

30

#### 【0016】

続いて本発明の熱処理方法の実施の形態を説明するにあたり、この方法を実施するための熱処理装置について述べておく。図2は熱処理装置である縦型熱処理装置を示し、縦型の加熱炉2は例えば天井部を備えた筒状の断熱体21と、この断熱体21の内壁面に沿って周方向に設けられる加熱手段をなす例えば抵抗発熱体からなるヒータ22を備え、その下端部がベース体23に固定されている。ヒータ22は処理領域(熱処理雰囲気)を上下に複数のゾーンに分割し、各ゾーン毎に別個の加熱制御を行うことができるように構成されている。加熱炉2の中には、上端が閉じられ、その内部に熱処理雰囲気が形成される縦型の例えば石英よりなる反応容器である反応管3が設けられている。この反応管3はベース体23に固定されている。

40

#### 【0017】

この縦型熱処理装置は複数枚例えば100枚の基板例えばウエハWを棚状に保持する保持具であるウエハポート31を備えており、このウエハポート31は断熱材である保温筒32及びターンテーブル33を介して蓋体34の上に載置されている。蓋体34は反応管3の下端の開口部を開閉するためのものであり、ポートエレベータ35に設けられている。またポートエレベータ35には回転機構36が設けられ、これによりウエハポート31がターンテーブル33と共に回転するようになっている。そしてポートエレベータ35を

50

昇降することにより、反応管 3 に対するウエハポート 3 1 の搬入出が行われる。

【0018】

反応管 3 の下部側においては、外部から内部にガス供給管 4 が配管され、このガス供給管 4 は例えば反応管 3 内にて垂直に立ち上げられ、その先端部は反応管 3 の中心部付近で天井部に向けて処理ガスを吹き付けるように屈曲している。ガス供給管 4 の上流側は、第 1 のガス供給管 4 1 及び第 2 のガス供給管 4 2 に分岐しており、第 1 のガス供給管 4 1 には水蒸気発生手段である水蒸気発生装置 5 が設けられている。第 1 のガス供給管 4 1 における水蒸気発生装置 5 よりも上流側は酸素 (O<sub>2</sub>) ガス供給管 4 3 及び水素 (H<sub>2</sub>) ガス供給管 4 4 に分岐されており、酸素ガス供給管 4 3 の基端側はバルブ V 1 及びマスフローコントローラ M 1 を介して酸素ガス供給源 4 5 に接続され、水素ガス供給管 4 4 の基端側は

10

【0019】

第 1 のガス供給管 4 1 における水蒸気発生装置 5 の下流側にはバルブ V 0 が設けられ、当該下流側のガス供給管 4 , 4 1 には、水蒸気が結露しないように加熱するための加熱手段であるヒータ例えばテープヒータ 5 1 が巻装されている。水蒸気発生装置 5 は、その中を通過するガスを加熱する加熱手段を備えると共に、ガスの流路に例えば白金などの触媒が設けられており、酸素ガス及び水素ガスを例えば 500 以下の所定温度に加熱しながら触媒に接触させ、触媒下における酸素ガス及び水素ガスの反応により水蒸気を発生させるように構成されている。この水蒸気発生装置 5 によれば、例えば減圧された反応管 3 内において水蒸気及び酸素ガスに対する水蒸気の濃度を 1% ~ 90% 程度の濃度にする

20

【0020】

さらに反応管 3 の下部側には例えば口径が 3 インチの排気管 2 4 が接続されており、この排気管 2 4 の基端側には減圧手段である真空ポンプ 2 5 が接続されている。またこの排気管 2 4 には圧力調整手段 2 6 が設けられている。なおこの例では圧力調整手段 2 6 は、バタフライバルブなどの圧力を調整する機器の他に排気管 2 4 の開閉を行うメインバルブ

30

【0021】

そしてこの縦型熱処理装置は制御手段である例えばコンピュータからなる制御部 5 を備えており、この制御部 5 は、ヒータ 2 2、ガス供給系 4 0 及び圧力調整手段 2 6 を制御する機能を有している。なおガス供給系 4 0 は、前記バルブ V 0 ~ V 3 及びマスフローコントローラ M 1 ~ M 3 などを含む、各ガスの給断及び流量調整を行う部位であり、実際には制御部 5 から各ガス供給機器に図示しないコントローラを介して制御信号が与えられる。この制御部 5 は、後述のように、ウエハ W を反応管 3 内に搬入した後、ヒータ 2 2、酸素ガス、水素ガス及び窒素ガスの流量並びに圧力調整手段 2 6 を制御するために、処理パラメータ及び処理手順を記載したレシピ及びこのレシピの読み出しなどを行うプログラムを

40

【0022】

次に上述の熱処理装置を用いて、図 1 に示す半導体デバイスの素子分離膜 1 0 やメタル配線の下方側に形成される第 1 の層間絶縁膜 1 2 としてポリシラザン膜を形成する場合を例にして、図 3 及び図 4 を参照しながら説明する。図 4 は横軸に時間を取り、時間と反応管 3 内 (処理領域) の設定温度との関係を示すと共に、工程及び反応管 3 内の雰囲気を含わせて示すものである。

【0023】

先ず反応管 3 内の温度を例えば 150 に設定し、水蒸気発生装置 5 を作動させない状態で、バルブ V 1 , バルブ V 0 を開いて反応管 3 内を酸素ガスでパージしておく。この状

50

態で図示しない基板移載手段であるウエハ移載機により、ウエハ収納容器であるウエハキャリアCからウエハポート31にウエハWを1枚ずつあるいは複数枚例えば5枚づつ一括して移載していき、例えば100枚のウエハWを搭載させる。ウエハWは、前工程において、図示しない塗布ユニットにて表面にポリシラザン $\{(SiR_1NR_2)_n : R_1, R_2 \text{はアルキル基}\}$ の成分と溶媒とを含む塗布液を例えばスピンコーティング法により塗布することにより塗布膜が形成され、次いで例えば150程度の温度で3分間ベーク処理を行って、塗布液中の溶媒が除去する処理が施されたものである。

**【0024】**

ウエハWの移載が終了した後、ウエハポート31を上昇させて反応管3内に搬入し、蓋体34により反応管3内の下端開口部を閉じる。またこの間に反応管3内を真空排気（減圧排気）し、反応管3内の圧力を例えば53200Pa（400Torr）に設定する。そしてウエハポート31の搬入後に、バルブV0, V1, V2を開くと共に水蒸気発生装置5を作動させ、酸素ガス及び水素ガスを水蒸気発生装置5内にて触媒の存在下で反応させて水分を発生させ、この水蒸気を反応管3内に導入する。酸素ガス及び水素ガスの流量については、反応管3内において例えば100枚のウエハWに形成されたポリシラザン膜の焼成に必要な量の水蒸気が供給されるように、夫々例えば2650sccm及び3500sccmに設定される。これにより減圧雰囲気下における処理領域の水分濃度は、例えば80%となる。

10

**【0025】**

そして、圧力及びガスの供給状態はそのままにしておいてヒータ22を制御し、例えば1/分～200/分の平均昇温速度で反応管3内を予備処理温度例えば200まで昇温し、次いで予備処理である熱処理を開始する。即ち反応管3内温度を200として、圧力を53200Paに設定し、この状態を30分程度維持して処理を行う（ステップS1）。このように予備処理を行うことにより、ウエハW表面のポリシラザンの塗布膜に残存する溶媒及び不純物が除去される。つまりこの予備処理工程は、前記塗布ユニットにおけるベーク処理の補完として行われるものであり、予備処理温度は150～390、このときの反応管内の圧力は133Pa（1Torr）～101080Pa（760Torr）、反応管3内の水分濃度は80%に夫々設定することが望ましい。

20

**【0026】**

続いて圧力及びガスの供給状態はそのままにしておいてヒータ22を制御し、例えば1/分～200/分の平均昇温速度で反応管3内を第1の温度例えば400まで昇温し、第1の熱処理を開始する。即ち反応管3内温度が400、圧力が53200Paの状態を30分程度維持して処理を行う（ステップS2）。このように前記水分濃度は80%、53200Pa程度の減圧状態の下、400付近の温度で30分程度熱処理を行うことにより、窒素（N）、炭素（C）や水素（H）などの不純物が除去されてポリシラザン膜の骨格が形成される。このため不純物を除去して骨格を形成するには、第1の熱処理温度は390～410、処理時間は5分～60分、反応管内の圧力は133Pa～101080Pa、前記水分濃度は1%～90%に夫々設定することが要求される。

30

**【0027】**

次いで圧力及びガスの供給状態はそのままにしておいてヒータ22を制御し、例えば1/分～200/分の平均昇温速度で反応管3内を第2の温度例えば600まで昇温し、第2の熱処理を開始する。即ち反応管3内温度が600、圧力が53200Paの状態を30分程度維持して処理を行う（ステップS3）。

40

**【0028】**

このように前記水分濃度80%、53200Pa程度の減圧状態の下、600付近の温度で30分程度熱処理を行うことにより、ポリシラザン膜に含まれるアルコールなどのOH基に由来する成分が除去される。このため前記アルコールなどの成分を有効に除去するためには、第2の熱処理温度は600～800、処理時間は5分～60分、反応管内の圧力は133Pa～101080Pa、前記水分濃度は1%～90%に夫々設定することが要求される。

50

## 【0029】

この後、バルブV0～V3を閉じて反応管3内への水蒸気の供給を停止する一方、炉内のガスを窒素ガスに置換した後に、減圧状態を維持してヒータ22を制御し、例えば1/分～200/分の平均昇温速度で反応管3内を第3の温度例えば800まで昇温し、第3の熱処理を開始する。即ち反応管3内温度が800、圧力が53200Paの状態を30分程度維持して処理を行う(ステップS4)。

## 【0030】

このように53200Pa程度の減圧状態の下、800付近の温度で、30分程度熱処理を行うことにより、ポリシラザン膜が緻密化される。このため第3の熱処理温度は800～1000、処理時間は5分～60分、反応管内の圧力は133Pa～101080Paに夫々設定することが要求される。

10

## 【0031】

その後反応管3内を例えば400まで降温させ、しかる後に反応管3内を窒素ガスによりパージして大気圧に戻し、ウエハポート31を下降させて搬出する。そして図3に示した移載動作との逆の動作で、つまりウエハポート31の下段側からウエハWを移載機で取り出し、順次ウエハポート31を下降させていく。以上の一連の工程は、制御部5によるプログラム及びレシピに基づいて実行される。

## 【0032】

このような実施の形態によれば、次のような効果がある。先ずポリシラザン膜は塗布膜であるので、アスペクト比の高い凹部への埋め込み性が良好であり、ポイドやシームのない塗布膜を形成することができる。またポリシラザンの塗布膜が形成されたウエハに対して、4段階に分けて段階的に温度を上昇させて熱処理を行っているので高密度で硬く、STI構造の素子分離膜10や第1の層間絶縁膜12として有効な特性のポリシラザン膜を形成することができる。

20

## 【0033】

先ず、水蒸気雰囲気下で予備処理工程にて200の温度にて熱処理を行うことにより、ポリシラザンの塗布液中に残存する溶媒成分及び不純物が除去される。次に水蒸気雰囲気、減圧雰囲気の下、第1の熱処理工程にて400の温度にて熱処理を行うことにより、不純物を除去した状態でポリシラザン膜の骨格が形成される。ここでこの第1の熱処理工程を行わずに、第1の温度よりも高い温度例えば700程度まで急激に加熱してしまうと、後述する実験例からも明らかなように、形成されたポリシラザン膜は、膜の電気的特性を示すVfb膜厚特性が悪く、不純物量の多いものになってしまう。これは第1の温度よりも高い温度まで急激に加熱してしまうと、ポリシラザン膜の骨格を形成する反応が進行しないばかりか、NH3, SiH4等の不純物が除去されない状態で焼成されてしまい、これにより膜の特性が悪化してしまうためと考えられる。

30

## 【0034】

続いて水蒸気雰囲気、減圧雰囲気の下、第2の熱処理工程にて600の温度にて熱処理を行うことにより、ポリシラザン膜に含まれるアルコールなどのOH基に由来する成分が除去される。ここでこの第2の熱処理工程を行わずに、第1の熱処理工程のみを行った場合には、密度が低く、脆い膜が形成されてしまい、また処理時間を長くしても後述する実験例からも明らかなように、前記Vfb膜厚特性が悪く、実際には素子分離膜10や第1の層間絶縁膜12としては用いることができないものになってしまう。この理由はOH基が多く含まれており、アルコール等のOH基に由来する成分が残っていて、生焼けの状態のためと推察される。

40

## 【0035】

次いで減圧雰囲気の下、第3の熱処理工程にて800度の温度にて熱処理を行うことにより、ポリシラザン膜が緻密化される。このようにSiO2の骨格形成後にアルコール等の成分を除去することにより、高密度であって硬度が大きく、また酸化膜(SiO2膜)と同程度の前記Vfb膜厚特性や、誘電率を有するポリシラザン膜を形成することができ、このようなポリシラザン膜は、前記素子分離膜10や第1の層間絶縁膜12等の絶縁

50

膜として有効なものとなる。また熱処理を段階的に行うことにより、膜中の炭素の除去量が多くなり、不純物が少ないポリシラザン膜を形成できて、膜の誘電率や電気的特性の良好な膜を得ることができる。

**【0036】**

ここで上述の実施の形態では、予備処理工程、第1の熱処理工程、第2の熱処理工程、第3の熱処理工程をいずれも反応管3の圧力が53200 Pa程度の減圧状態で行っているが、これにより反応管3のパーティクル発生を抑えて、ウエハのパーティクル汚染を防ぐことができる。即ち前記予備処理工程～第3の熱処理工程ではいずれも、ウエハは加熱されることにより、ウエハ自体からアンモニア、水素、シラン等のガスを発生させており、これらのガスが気相反応によりウエハに付着してSiO<sub>2</sub>系のパーティクルを発生させてしまう。このため反応管3内を減圧状態に保ち、反応管3内のガスを排気路から排気させることにより、前記パーティクルの原因となるガスも効率良く排気されてしまうので、これによりパーティクルの発生が抑えられる。

10

**【0037】**

ここで、前記パーティクルは後工程において問題となり、上述の図2に示す熱処理装置のように、1度に100枚のウエハを処理する場合には、ウエハから発生するガスの量が多量となるため、このように減圧下で熱処理を行うことは有効である。また減圧状態は、パーティクルの発生を抑えるためのものであるため、反応管圧力は例えば133 Pa～93100 Pa (700 Torr)程度の減圧状態を設定することが望ましい。

**【0038】**

20

また上述の実施の形態では、予備処理工程、第1の熱処理工程、第2の熱処理工程を水蒸気雰囲気で行っているが、前処理工程や第1の熱処理工程を水蒸気雰囲気で行うのは、400以下程度の温度かつ、水蒸気雰囲気にて熱処理を行うと、ポリシラザン膜の底部まで完全に熱が行き渡った状態になって底部まで良好な状態で焼成が行われると共に、膜中の酸素濃度が高くなるからである。

**【0039】**

さらに第2の熱処理工程を水蒸気雰囲気で行うのは、後述する実験例からも明らかなように、OH基に由来する成分が除去しやすい状態となり、SiO<sub>2</sub>膜と同じような骨格が作れるからである。この際、上述の熱処理装置では、水蒸気発生装置5として、酸素ガスと水素ガスとを用いて触媒方式によって水蒸気を発生させているので、水蒸気の発生量を1%～90%まで広範囲に制御可能であり、目的とするポリシラザン膜の膜質に対応して所望の水蒸気量に調整でき、有効である。

30

**【0040】**

ここで第3の熱処理工程を水蒸気雰囲気で行わないのは、図1に示すように、STI構造の凹部100の側壁に酸化膜101のみが形成されている場合を例にしたからである。この場合には酸化膜101の上にポリシラザン膜が形成されるが、ポリシラザン膜の形成の際に酸化膜101が剥き出しの状態になっているので、800～1000という高温下かつ水蒸気雰囲気下では酸化力が強く、前記側壁の酸化膜101が酸化されてしまい、理想のSTI形状を得ることができないので、第3の熱処理工程では、水蒸気雰囲気下で行わないことが望ましい。

40

**【0041】**

しかしながら図5に示すように、STI構造の凹部100に酸化膜101と窒化膜102とをこの順序で形成し、この窒化膜102の上にポリシラザン膜を形成する場合には、窒化膜102は酸化されにくいので、第3の熱処理工程を水蒸気雰囲気下にて行ってもよい。このようにSTI構造の凹部100の埋め込み材料としてポリシラザン膜を用いる場合の熱処理方法は、STI構造によって第3の熱処理工程の雰囲気は所定の雰囲気が選択される。

**【0042】**

さらに上述の実施の形態では、ウエハポート31を反応管3内に搬入する際、反応管3内を酸素雰囲気に設定しているため、ウエハポート31を搬入するときに発生するポリシ

50

ラザン膜から発生した反応物（昇華物）がウエハ上に付着することを抑えることができる。またウエハポート 31 を反応管 3 内に搬入する際の温度を 200 以下の温度例えば 150 程度に設定することによっても、ウエハポート 31 を搬入するときに発生するポリシラザン膜から発生した反応物（昇華物）のウエハへの付着を抑えることができる。

【0043】

以上において、上述の熱処理装置を用いて、図 1 に示す半導体デバイスのメタル配線層よりも上層側に設けられた膜例えば第 2 の層間絶縁膜 16 や第 3 の層間絶縁膜 19 としてポリシラザン膜を形成する場合には、高温熱処理によるメタル配線層である Cu の凝集を防ぐために、あるいはゲート酸化膜 13 などへのサーマルダメージを抑制するために、第 3 の熱処理工程は行わずに、上述の第 2 の熱処理工程は、これら Cu の凝集抑制やサーマルダメージを抑制するために、例えば 650 以下の温度にて処理を行うことが望ましい。

10

【実施例】

【0044】

以下に本発明の効果を確認するために行った実験例について説明する。

（実施例 1）

ポリシラザンの塗布膜が形成され、150 で 3 分間ベーク処理が行われたウエハ W に対して、前記熱処理装置において、種々の熱処理条件にて焼成して得られたポリシラザン膜に対して、「製品名 Quantox」という非接触 CV 測定器を用いて電気的特性（Vfb：フラットバンドボルテージ）を測定した。この結果を図 6 に示すが、図中縦軸は Vfb、横軸はポリシラザン膜の膜厚を夫々示している。この際、熱処理条件は、以下のとおりとした。

20

【0045】

実施例 1 - 1：水蒸気雰囲気（水分濃度 80%）、常圧雰囲気（101080 Pa）の下、400 にて 30 分間第 1 の熱処理のみを行った。この結果を図 6 に示す。

【0046】

実施例 1 - 2：実施例 1 - 1 と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、700 にて 30 分間第 2 の熱処理のみを行った。この結果を図 6 に示す。

【0047】

実施例 1 - 3：実施例 1 - 1 と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、320 にて 30 分間第 1 の熱処理を行ない、次いで 700 にて 30 分間第 2 の熱処理を行った。この結果を図 6 に示す。

30

【0048】

実施例 1 - 4：実施例 1 - 1 と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、390 にて第 1 の熱処理を行ない、次いで 700 にて第 2 の熱処理を行った。第 1 及び第 2 の熱処理の処理時間は実施例 1 - 3 と同様にした。この結果を図 6 に示す。

【0049】

実施例 1 - 5：実施例 1 - 1 と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、400 にて第 1 の熱処理を行ない、次いで 700 にて第 2 の熱処理を行った。第 1 及び第 2 の熱処理の処理時間は実施例 1 - 3 と同様にした。この結果を図 6 に示す。

40

【0050】

実施例 1 - 6：実施例 1 - 1 と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、412 にて第 1 の熱処理を行ない、次いで 700 にて第 2 の熱処理を行った。第 1 及び第 2 の熱処理の処理時間は実施例 1 - 3 と同様にした。この結果を図 6 に示す。

【0051】

実施例 1 - 7：実施例 1 - 1 と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、500 にて第 1 の熱処理を行ない、次いで 700 にて第 2 の熱処理を行った。第 1 及び第 2 の熱処理の処理時間は実施例 1 - 3 と同様にした。この結果を図 6 に示す。

【0052】

実施例 1 - 8：実施例 1 - 1 と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、200 にて予

50

備処理を30分間行い、次いで400にて第1の熱処理を行ない、次いで700にて第2の熱処理を行った。この後常圧雰囲気の下、N<sub>2</sub>ガスを5000 s c c mの流量で導入した状態で、850にて30分間、第3の熱処理を行った。第1及び第2の熱処理の処理時間は実施例1-3と同様にした。この結果を図6に示す。

【0053】

ここで図6に示すV f bは、酸化膜(SiO<sub>2</sub>膜)に特性が近いかなを示す電気的な指標であり、V f b - 膜厚特性は、膜厚が変化してもV f bがほぼ一定であるほど前記特性がよく、SiO<sub>2</sub>膜に近い特性を有することを意味している。この結果、実施例1-1、実施例1-2のように第1の熱処理のみ、または第2の熱処理のみを行って焼成したポリシラザン膜は、前記V f b - 膜厚特性がかなり悪いことが認められ、第1の熱処理と第2の熱処理とを連続して行うことにより、ポリシラザン膜の電気的特性が向上することが理解される。

10

【0054】

また第1の熱処理と第2の熱処理とを連続して行う場合であっても、第1の熱処理温度が320(実施例1-3)や、500(実施例1-7)の場合には、第1の熱処理温度が390(実施例1-4)や、400(実施例1-5)、412(実施例1-6)の場合に比べて、前記特性が悪いことが認められ、第1の熱処理温度には最適範囲があり、390~410に設定することにより、膜の電気的特性を高めることができることが理解される。

【0055】

さらに実施例1-8のように、第1の熱処理の前に200にて予備処理を行い、第2の熱処理の後に850にて第3の熱処理を行うことにより、前記特性が格段に向上することが確認され、前記予備処理と第3の熱処理の有効性が認められた。

20

【0056】

(実施例2)

ポリシラザンの塗布膜が形成され、150で3分間ベーク処理が行われたウエハWに対して、前記熱処理装置において、種々の熱処理条件にて焼成して得られたポリシラザン膜に対して、アルミニウム/銅電極パターンを形成したサンプルを作成してC V法により誘電率を測定した。この結果を図7に示すが、図中縦軸は誘電率、横軸はポリシラザン膜の熱処理条件を夫々示している。この際、熱処理条件は、以下のとおりとした。

30

【0057】

実施例2-1:水蒸気雰囲気(80%)、常圧雰囲気(101080Pa)の下、400にて30分間第1の熱処理のみを行った。

【0058】

実施例2-2:実施例2-1と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、700にて30分間第2の熱処理のみを行った。

【0059】

実施例2-3:実施例2-1と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、400にて30分間第1の熱処理を行ない、次いで800にて30分間第2の熱処理を行った。

【0060】

実施例2-4:実施例2-1と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、400にて第1の熱処理を行ない、次いで800にて第2の熱処理を行った。この後O<sub>2</sub>ガスを1800 s c c m、N<sub>2</sub>ガスを4200 s c c mの流量で夫々導入した状態で、850にて30分間、第3の熱処理を行った。第1及び第2の熱処理の処理時間は実施例2-3と同様にした。

40

【0061】

実施例2-5:実施例2-1と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、400にて第1の熱処理を行ない、次いで800にて第2の熱処理を行った。この後N<sub>2</sub>ガスを5000 s c c mの流量で夫々導入した状態で、850にて30分間、第3の熱処理を行った。第1及び第2の熱処理の処理時間は実施例2-3と同様にした。

50

## 【0062】

ここで図7の右端には、成膜処理により形成されたSiO<sub>2</sub>膜のデータを示してあり、SiO<sub>2</sub>膜の誘電率と同等であれば問題のない範囲である。この結果、実施例2-1、実施例2-2のように、第1の熱処理のみ、または第2の熱処理のみを行って焼成したポリシラザン膜は、実施例2-3、実施例2-4、実施例2-5のように第1の熱処理と第2の熱処理とを両方行って焼成したポリシラザン膜よりも誘電率が高いことが認められ、第1の熱処理と第2の熱処理とを連続して行うことにより、SiO<sub>2</sub>膜と同程度の低誘電率のポリシラザン膜を形成できることが理解される。

## 【0063】

また実施例2-3のポリシラザン膜よりも、実施例2-4や実施例2-5のポリシラザン膜の方が誘電率が僅かに低いことから、第1の熱処理と第2の熱処理に後に第3の熱処理を行うことが有効であることが理解される。この際実施例2-5の結果から、第3の熱処理の際にN<sub>2</sub>ガスを導入することにより、よりポリシラザン膜の誘電率を低くできることが認められた。

## 【0064】

(実施例3)

ポリシラザンの塗布膜が形成され、150℃で3分間ベーク処理が行われたウエハWに対して、前記熱処理装置において、種々の熱処理条件にて焼成して得られたポリシラザン膜に対して、FT-IR(フーリエ変換赤外分光法)のスペクトルを測定した。この測定結果のOH基に起因するピーク近傍のスペクトルを図8に示す。この際、熱処理条件は、以下のとおりとした。

## 【0065】

実施例3-1：水蒸気雰囲気(80%)、常圧雰囲気(101080Pa)の下、400℃にて30分間第1の熱処理のみを行った。

## 【0066】

実施例3-2：実施例3-1と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、400℃にて30分間第1の熱処理を行ない、次いで800℃にて30分間第2の熱処理を行った。

## 【0067】

実施例3-3：実施例3-1と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、400℃にて第1の熱処理を行ない、次いで700℃にて第2の熱処理を行った。第1及び第2の熱処理の処理時間は実施例3-2と同様に設定した。

## 【0068】

実施例3-4：実施例3-1と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、400℃にて第1の熱処理を行ない、次いで600℃にて第2の熱処理を行った。第1及び第2の熱処理の処理時間は実施例3-2と同様に設定した。

## 【0069】

ここで図8では、OH基に起因するピークが大きいほど、ポリシラザン膜中のOH基に由来する成分の量が多いことを示している。この結果、OH基に起因するピークは実施例3-1の条件が最も大きく、次いで実施例3-4、実施例3-3の順で小さくなり、実施例3-2の条件では前記ピークが見られないことが認められた。また成膜処理により形成されたSiO<sub>2</sub>膜についても同様にFT-IRスペクトルを測定したところ、OH基に由来するピークは認められなかった。従って第1の熱処理を行うだけでは、ポリシラザン膜中のOH基に由来する成分の残存量が多く、第2の熱処理を行うことにより、ポリシラザン膜に含まれるOH基に由来する成分が除去され、さらに第2の熱処理の処理温度が高いほど、前記OH基に由来する成分の除去効果が大きく、より成膜処理により形成されたSiO<sub>2</sub>膜の構造に近づくことが認められた。

## 【0070】

(実施例4)

ポリシラザンの塗布膜が形成され、150℃で3分間ベーク処理が行われたウエハWに対して、前記熱処理装置において、種々の熱処理条件にて焼成して得られたポリシラザン

膜に対して、FT-IRのスペクトルを測定し、図9に示すSi-O結合に起因する3つのピークの面積を求めた。この結果を図10に示すが、この際、Si-O結合(I)は、波数983~1320cm<sup>-1</sup>までの面積、Si-O結合(II)は、波数750~900cm<sup>-1</sup>までの面積、Si-O結合(III)は、波数403~520cm<sup>-1</sup>までの面積を夫々求めている。ここで、熱処理条件は、以下のとおりとした。

【0071】

実施例4-1：水蒸気雰囲気(80%)、常圧雰囲気(101080Pa)の下、400にて30分間第1の熱処理のみを行った。

【0072】

実施例4-2：実施例4-1と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、400にて30分間第1の熱処理を行ない、次いで800にて30分間第2の熱処理を行った。 10

【0073】

実施例4-3：実施例4-1と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、400にて第1の熱処理を行ない、次いで700にて第2の熱処理を行った。第1及び第2の熱処理の処理時間は実施例4-2と同様に設定した。

【0074】

実施例4-4：実施例4-1と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、400にて第1の熱処理を行ない、次いで600にて第2の熱処理を行った。第1及び第2の熱処理の処理時間は実施例4-2と同様に設定した。

【0075】

実施例4-5：実施例4-1と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、400にて第1の熱処理を行ない、次いで800にて第2の熱処理を行った。次に酸素ガスと窒素ガスを夫々1800sccm、4200sccmの流量で導入しながら850にて30分間、第3の熱処理を行った。第1及び第2の熱処理の処理時間は実施例4-2と同様に設定した。 20

【0076】

実施例4-6：実施例4-1と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、400にて第1の熱処理を行ない、次いで800にて第2の熱処理を行った。次に実施例4-5と同様の常圧雰囲気の下、窒素ガスを5000sccmの流量で導入しながら850にて第3の熱処理を行った。第1及び第2並びに第3の熱処理の処理時間は実施例4-5と同様に設定した。 30

【0077】

実施例4-7：実施例4-1と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、400にて第1の熱処理を行ない、次いで700にて第2の熱処理を行った。次に実施例4-5と同様の常圧雰囲気の下、酸素ガスと窒素ガスを夫々1800sccm、4200sccmの流量で導入しながら850にて第3の熱処理を行った。第1及び第2並びに第3の熱処理の処理時間は実施例4-5と同様に設定した。

【0078】

実施例4-8：実施例4-1と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、400にて第1の熱処理を行ない、次いで700にて第2の熱処理を行った。次に実施例4-5と同様の常圧雰囲気の下、窒素ガスを5000sccmの流量で導入しながら850にて第3の熱処理を行った。第1及び第2並びに第3の熱処理の処理時間は実施例4-5と同様に設定した。 40

【0079】

実施例4-9：実施例4-1と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、400にて第1の熱処理を行ない、次いで600にて第2の熱処理を行った。次に実施例4-5と同様の常圧雰囲気の下、酸素ガスと窒素ガスを夫々1800sccm、4200sccmの流量で導入しながら850にて第3の熱処理を行った。第1及び第2並びに第3の熱処理の処理時間は実施例4-5と同様に設定した。

【0080】

実施例 4 - 10 : 実施例 4 - 1 と同様の水蒸気雰囲気、常圧雰囲気の下、400 にて第 1 の熱処理を行ない、次いで 600 にて第 2 の熱処理を行った。次に実施例 4 - 5 と同様の常圧雰囲気の下、窒素ガスを 5000 s c c m の流量で導入しながら 850 にて第 3 の熱処理を行った。第 1 及び第 2 並びに第 3 の熱処理の処理時間は実施例 4 - 5 と同様に設定した。

#### 【0081】

成膜処理により形成された SiO<sub>2</sub> 膜の結果についても合わせて示し、SiO<sub>2</sub> 膜のデータに近いほど、ポリシラザン膜の骨格が SiO<sub>2</sub> 膜に近いことを意味する。この結果により、第 1 の熱処理 (実施例 4 - 1) のみの場合よりも、第 1 及び第 2 の熱処理を行う場合 (実施例 4 - 2 ~ 4 - 4) や、第 1 及び第 2 並びに第 3 の熱処理を行う場合 (実施例 4 - 5 ~ 4 - 10) の場合の方が、Si-O 結合に起因するピークの面積が前記 SiO<sub>2</sub> 膜のデータに近づくことが認められ、より SiO<sub>2</sub> 膜に近い骨格を有することが理解される。また第 2 の熱処理は処理温度が高いほど、前記 SiO<sub>2</sub> 膜のデータに近づくことが認められた。

10

#### 【0082】

さらに第 2 の熱処理の温度が 700 以上と高い場合には、第 3 の熱処理の有無により、前記 Si-O 結合に起因するピークの面積はほとんど変化しないことが認められ、第 1 の熱処理と第 2 の熱処理とによりポリシラザン膜の構造が決定されることが理解される。また第 2 の熱処理の温度が 600 の場合には、第 3 の熱処理をさらに行うことにより、前記 Si-O 結合に起因するピークの面積が大きくなることが認められ、これは第 2 の熱処理では除去し切れなかった OH 基に由来する成分が第 3 の熱処理により除去され、これによってポリシラザン膜の構造が決定されるためと推察される。さらにまたこの実施例では、第 3 の熱処理の際に N<sub>2</sub> ガスと O<sub>2</sub> ガスとを導入する場合の方が、N<sub>2</sub> ガスのみを導入する場合よりも、前記 Si-O 結合に起因するピークの面積が大きくなることが認められた。

20

#### 【0083】

(実施例 5)

ポリシラザンの塗布膜が形成され、150 で 3 分間ベーク処理が行われたウエハ W に対して、前記熱処理装置において、種々の熱処理条件にて焼成して得られたポリシラザン膜に対して、SIMS 分析を行った。この結果を膜中の C 濃度については図 11、H 濃度については図 12、N 濃度については図 13 に夫々示し、図 11 ~ 13 中、横軸は膜の深さ、縦軸は夫々 C 濃度、H 濃度、N 濃度を示している。ここで熱処理条件は、以下のとおりとした。

30

#### 【0084】

実施例 5 - 1 : 水蒸気雰囲気 (80%)、常圧雰囲気 (101080 Pa) の下、400 にて 30 分間第 1 の熱処理を行ない、次いで 800 にて 30 分間第 2 の熱処理を行った。次に酸素ガスと窒素ガスを夫々 1800 s c c m、4200 s c c m の流量で導入しながら 850 にて 30 分間、第 3 の熱処理を行った。

#### 【0085】

実施例 5 - 2 : 実施例 5 - 1 の第 1 の熱処理工程を行わず、第 2 の熱処理工程と第 3 の熱処理工程のみを行った。第 2 及び第 3 の熱処理の処理条件は実施例 5 - 1 と同様に設定した。

40

#### 【0086】

この結果、膜中の C 濃度、H 濃度、N 濃度は、いずれも実施例 5 - 1 の条件で形成されたポリシラザン膜の方が小さいことが認められ、第 1 の熱処理工程と第 2 の熱処理工程、第 3 の熱処理工程を段階的に実施することにより、膜中の炭素や水素や窒素の除去量が多くなり、不純物が少ないポリシラザン膜を形成できることが理解される。また実施例 5 - 1 の条件にて、第 1 の熱処理工程の前に予備処理工程を行って形成されたポリシラザン膜に対しても同様に SIMS 分析を行ったところ、実施例 5 - 1 の条件にて形成されたポリシラザン膜と同様のスペクトルが得られ、予備処理工程の有無によっては膜中の不純物濃

50

度はほとんど変化しなことが認められた。

【0087】

(実施例6)

ポリシラザンの塗布膜が形成され、150 で3分間ベーク処理が行われたウエハWと共にベアシリコンウエハを反応容器内に搬入し、前記熱処理装置においてポリシラザン膜の焼成処理を行い、ベアシリコンウエハに対して処理前後でのパーティクル付着数を「製品名Surface Scan」という表面欠陥検査装置を用いて評価することにより、熱処理時の圧力条件によるパーティクル付着数への影響を確認した。パーティクルは粒径が0.16 μm以上の大きさのものを測定対象とし、ウエハ全面について測定した。また熱処理条件は次のとおりである。

10

【0088】

実施例6-1：水蒸気雰囲気(80%)、常圧雰囲気(101080 Pa)の下、400にて30分間第1の熱処理を行ない、次いで800にて30分間第2の熱処理を行った。次に酸素ガスと窒素ガスを夫々1800 sccm、4200 sccmの流量で導入しながら850にて30分間、第3の熱処理を行った。

【0089】

実施例6-2：減圧雰囲気(53200 Pa)とした以外は、実施例6-1と同様の処理条件で熱処理を行った。

【0090】

この結果を図14に示し、図中横軸は、熱処理時の圧力条件、縦軸はウエハに付着したパーティクル数を示している。この結果、反応容器内を減圧雰囲気に設定して熱処理を行うことにより、ウエハに付着するパーティクル数を大幅に低減できることが認められた。

20

【0091】

(実施例7)

ポリシラザンの塗布膜が形成され、150 で3分間ベーク処理が行われたウエハWと共にベアシリコンウエハを反応容器内に搬入し、前記熱処理装置においてポリシラザン膜の焼成処理を行い、ベアシリコンウエハに対して処理前後でのパーティクル付着数を前記「製品名Surface Scan」よりなる検査装置を用いて評価することにより、ウエハを反応容器に搬入するときの炉内雰囲気によるパーティクル付着数への影響を確認した。パーティクルは粒径が0.16 μm以上の大きさのものを測定対象とし、ウエハ全面

30

【0092】

実施例7-1：反応容器内を窒素雰囲気に設定した状態で、ウエハを反応容器内に搬入し、実施例6-1と同様の処理条件にて熱処理を行った。

【0093】

実施例7-2：反応容器内を酸素雰囲気に設定した状態で、ウエハを反応容器内に搬入し、実施例6-1と同様の処理条件にて熱処理を行った。

【0094】

この結果を図15に示し、図中横軸は、ウエハ搬入時の反応容器内の雰囲気、縦軸はウエハに付着したパーティクル数を示している。この結果、反応容器内を酸素雰囲気に設定した状態でウエハを搬入することにより、ウエハに付着するパーティクル数を大幅に低減できることが認められた。

40

【0095】

(実施例8)

ポリシラザンの塗布膜が形成され、150 で3分間ベーク処理が行われたウエハWと共にベアシリコンウエハを反応容器内に搬入し、前記熱処理装置においてポリシラザン膜の焼成処理を行い、ベアシリコンウエハに対して処理前後でのパーティクル付着数を前記「製品名Surface Scan」よりなる検査装置を用いて評価することにより、ウエハを反応容器に搬入するときの炉内温度によるパーティクル付着数への影響を確認した。パーティクルは粒径が0.16 μm以上の大きさのものを測定対象とし、ウエハ全面に

50

ついて測定した。また熱処理条件は次のとおりである。

【0096】

実施例8-1：反応容器内を400以上の温度に設定した状態で、ウエハを反応容器内に搬入し、実施例6-1と同様の処理条件にて熱処理を行った。

【0097】

実施例8-2：反応容器内を200に設定した状態で、ウエハを反応容器内に搬入し、実施例6-1と同様の処理条件にて熱処理を行った。

【0098】

この結果を図16に示し、図中横軸は、ウエハの搬入時の反応容器内の温度、縦軸はウエハに付着したパーティクル数を示している。この結果、反応容器内を200程度の温度に設定した状態でウエハを搬入することにより、400以上の温度に設定した場合に比べてウエハに付着するパーティクル数を大幅に低減でき、搬入時の反応容器内の温度は200以下であることが望ましいことが理解される。

10

【0099】

(実施例9)

ポリシラザンの塗布膜が形成され、150で3分間ベーク処理が行われたウエハWに対して、前記熱処理装置において所定の熱処理条件にて焼成処理を行い、第1の熱処理工程と第2の熱処理工程と第3の熱処理工程とを常圧雰囲気下で行った場合と、減圧雰囲気下で行った場合とについて、形成されたポリシラザン膜の膜質を誘電率を測定することにより比較した。ここで熱処理条件は、以下のとおりとした。

20

【0100】

実施例9-1：水蒸気雰囲気(80%)、常圧雰囲気(101080Pa)の下、400にて30分間第1の熱処理を行ない、次いで700にて30分間第2の熱処理を行った。次に窒素ガスを5000sccmの流量で導入しながら850にて30分間、第3の熱処理を行った。

【0101】

実施例9-2：減圧雰囲気(53200Pa)の下で処理を行う以外は、実施例9-1と同様の処理条件にて熱処理を行った。

【0102】

この結果を図17に示し、図中横軸は熱処理時の圧力条件、縦軸は誘電率を夫々示している。これにより熱処理時の圧力条件が常圧雰囲気であっても減圧雰囲気であっても、形成されたポリシラザン膜の誘電率はほとんど変化がないことが認められた。またこれらのポリシラザン膜に対してFT-IR分析を行ったところ、OH基に由来する成分に起因するピークの大きさはほとんど同じであることが確認され、これらより、熱処理時の圧力条件は、ポリシラザン膜の膜質にはほとんど影響を与えないことが理解される。

30

【0103】

以上において、本発明では、反応容器内を水蒸気雰囲気とする代わりに、反応容器内にオゾンを供給して、オゾン雰囲気にて前記予備処理や、第1の熱処理、第2の熱処理を行うようにしてもよいし、減圧下の反応容器内に酸素ガスと水素ガスとを別々に供給して、1Torr前後の圧力下で主に水素活性種と水酸基活性種とを発生させた酸化性雰囲気のもとで、前記予備処理や第1の熱処理、第2の熱処理を行うようにしてもよい。また本発明により焼成されるポリシラザン膜は素子分離膜や層間絶縁膜として用いることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図1】本発明の熱処理方法にて焼成されるポリシラザン膜を備えた半導体デバイスの構成例を示す断面図である。

【図2】本発明の熱処理装置の一例を示す断面図である。

【図3】本発明の熱処理方法を説明するための工程図である。

【図4】本発明の熱処理方法の、各工程の温度及び反応管内の状態を示す説明図である。

【図5】STI構造の埋め込み材料を説明するための断面図である。

50

【図6】ポリシラザン膜の膜厚と電気特性との関係を示す特性図である。

【図7】ポリシラザン膜の焼成条件と、誘電率との関係を示す特性図である。

【図8】ポリシラザン膜の焼成条件と、FT-IRスペクトルとの関係を示す特性図である。

【図9】ポリシラザン膜のFT-IRスペクトルを示す特性図である。

【図10】ポリシラザン膜のFT-IRスペクトルのSi-O結合に起因するピークの面積を示す特性図である。

【図11】ポリシラザン膜のSIMS分析の結果を示す特性図である。

【図12】ポリシラザン膜のSIMS分析の結果を示す特性図である。

【図13】ポリシラザン膜のSIMS分析の結果を示す特性図である。

10

【図14】熱処理時の圧力条件とパーティクル付着量との関係を示す特性図である。

【図15】反応容器内へのウエハの搬入時の反応容器内雰囲気とパーティクル付着量との関係を示す特性図である。

【図16】反応容器内へのウエハの搬入時の反応容器内温度とパーティクル付着量との関係を示す特性図である。

【図17】熱処理時の圧力条件とポリシラザン膜の誘電率との関係を示す特性図である。

【符号の説明】

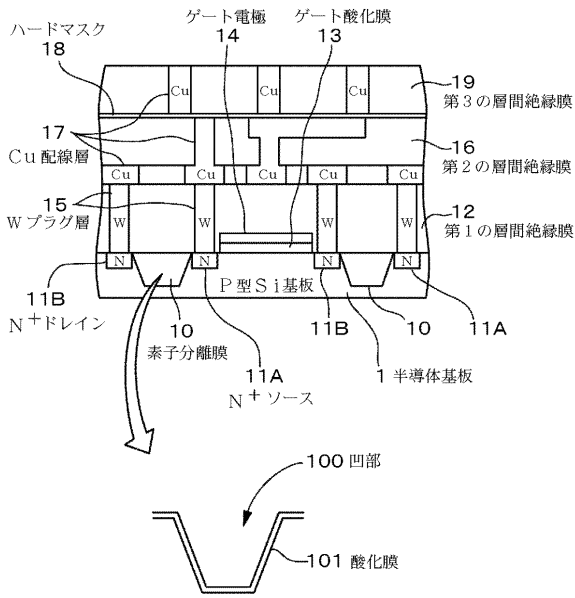
【0105】

- |    |          |  |
|----|----------|--|
| 1  | 半導体基板    |  |
| 10 | 素子分離膜    |  |
| 12 | 第1の層間絶縁膜 |  |
| 16 | 第2の層間絶縁膜 |  |
| 19 | 第3の層間絶縁膜 |  |
| 2  | 加熱炉      |  |
| 22 | ヒータ      |  |
| 25 | 真空ポンプ    |  |
| 3  | 反応管      |  |
| 31 | ウエハポート   |  |
| 4  | ガス供給管    |  |
| 45 | 酸素ガス供給源  |  |
| 46 | 水素ガス供給源  |  |
| 47 | 窒素ガス供給源  |  |
| 5  | 水蒸気発生装置  |  |

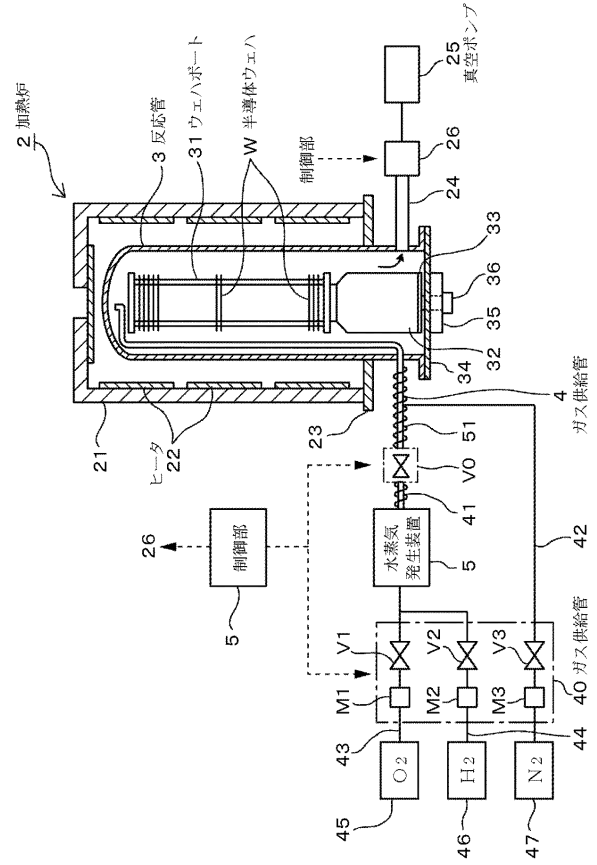
20

30

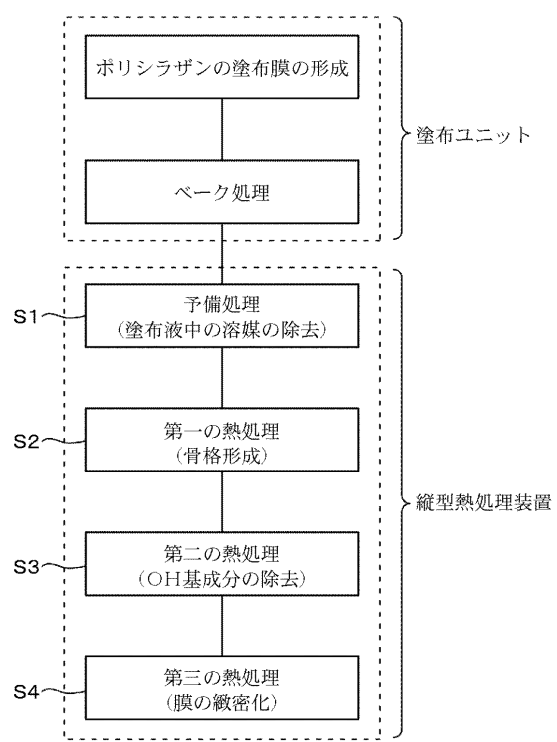
【図1】



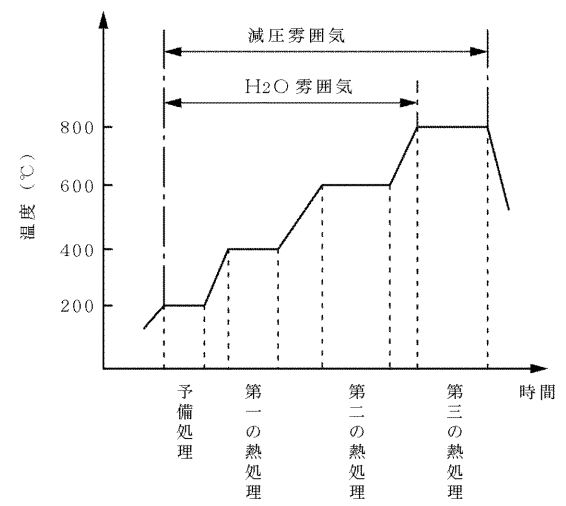
【図2】



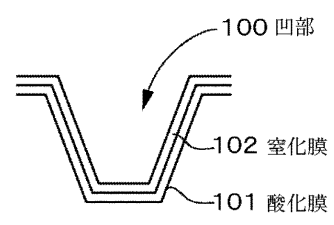
【図3】



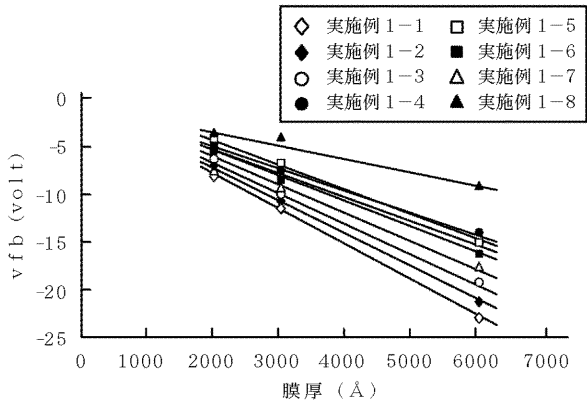
【図4】



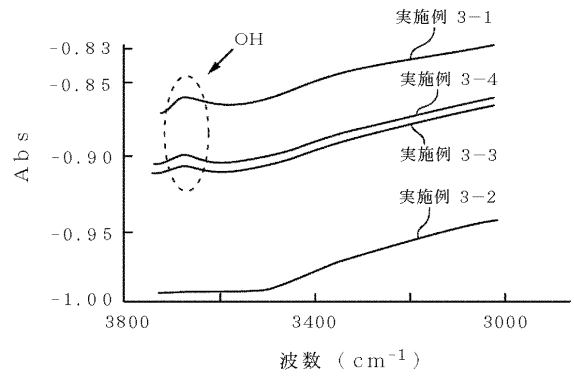
【図5】



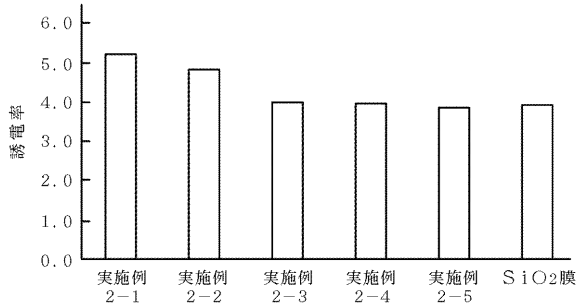
【 図 6 】



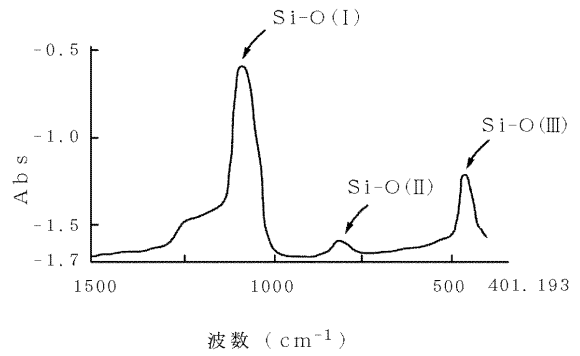
【 図 8 】



【 図 7 】



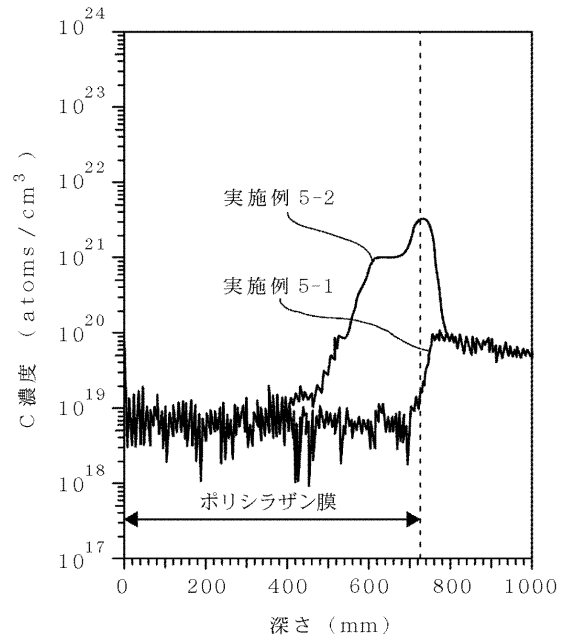
【 図 9 】



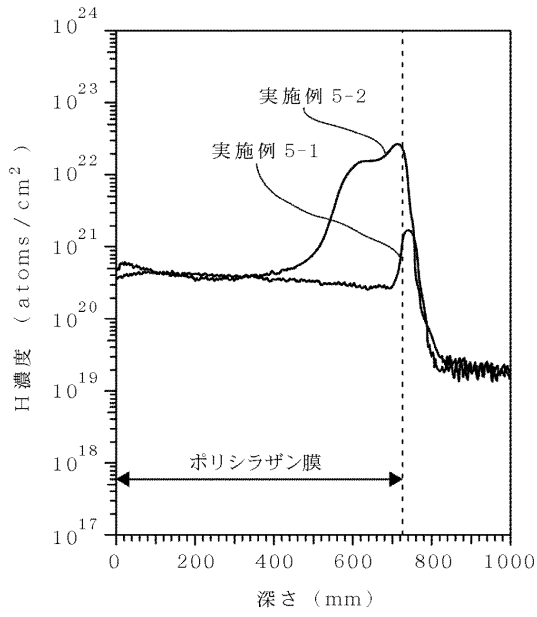
【 図 10 】

実施例	Si-O(I)面積	Si-O(II)面積	Si-O(III)面積
SiO <sub>2</sub> 膜	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

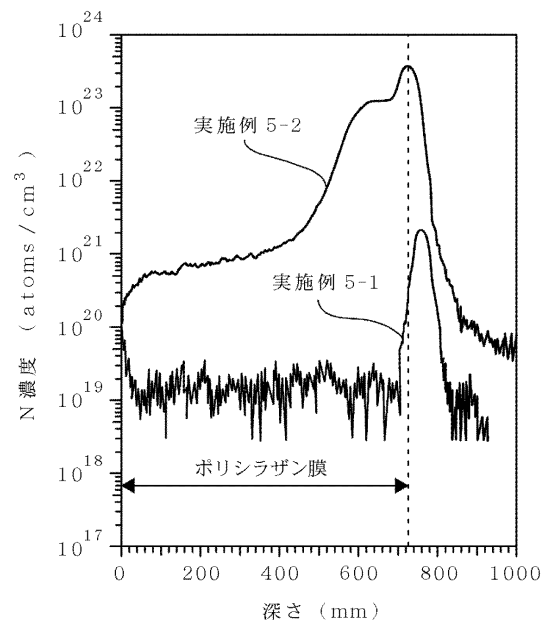
【 図 11 】



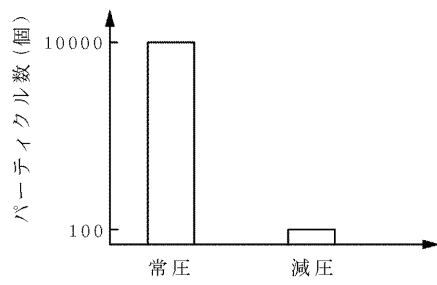
【 図 1 2 】



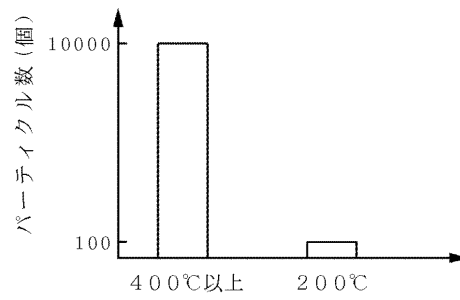
【 図 1 3 】



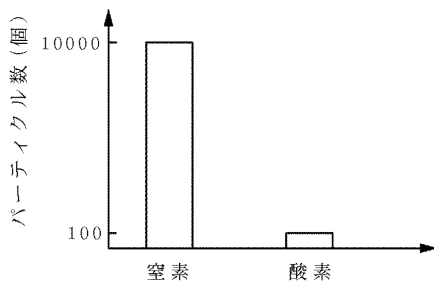
【 図 1 4 】



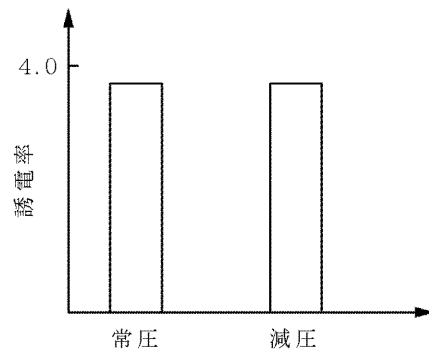
【 図 1 6 】



【 図 1 5 】



【 図 1 7 】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 5F033 HH11 JJ11 JJ19 KK01 KK11 QQ74 RR01 SS22 WW03 XX02  
5F045 AA20 AB32 AB39 AC11 AC15 AC18 AD07 AD08 AD10 AD11  
AD12 AD13 AD14 AE25 BB17 CB05 DP19 EB19 EC09 EE02  
EK06 EK22 EK27 EM10  
5F058 AA06 AA08 AC10 AD01 AF04 AG01 AH02