

(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
2014年2月27日(27.02.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/030414 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/31 (2006.01) *H01L 21/316* (2006.01)
C23C 16/42 (2006.01) *H01L 21/768* (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01) *H01L 23/532* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/066731
- (22) 国際出願日: 2013年6月18日(18.06.2013)
- (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 2012-184298 2012年8月23日(23.08.2012) JP
特願 2012-252467 2012年11月16日(16.11.2012) JP
特願 2013-096456 2013年5月1日(01.05.2013) JP
- (71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目3番1号 Tokyo (JP). 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: 菊地 良幸 (KIKUCHI Yoshiyuki); 〒9813137 宮城県仙台市泉区大沢3-2-1 東

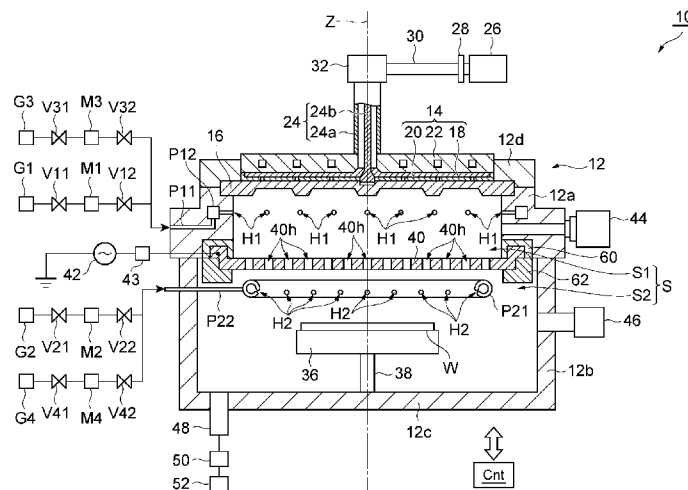
京エレクトロン株式会社内 Miyagi (JP). 寒川 誠二 (SAMUKAWA Seiji); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, BN, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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,

[続葉有]

(54) Title: FILM FORMING APPARATUS, METHOD OF FORMING LOW-PERMITTIVITY FILM, SiCO FILM, AND DAMASCENE INTERCONNECT STRUCTURE

(54) 発明の名称: 成膜装置、低誘電率膜を形成する方法、SiCO膜、及びダマシン配線構造



(57) Abstract: In a film forming apparatus according to an embodiment, a processing container defines a space including a plasma generation chamber and a processing chamber disposed under the plasma generation chamber. A first gas supply system supplies noble gas to the plasma generation chamber. The plasma generation chamber is sealed by a dielectric window. An antenna supplies a microwave to the plasma generation chamber via the dielectric window. A second gas supply system supplies a precursor gas to the processing chamber. A shield portion is disposed between the plasma generation chamber and the processing chamber. The shield portion includes a plurality of openings providing communication between the plasma generation chamber and the processing chamber, and has ultraviolet ray shielding property. In this film forming apparatus, the pressure in the plasma generation chamber is set greater than the pressure in the processing chamber by a factor of 4 or more. The diffusivity of the precursor gas from the processing chamber to the plasma generation chamber is set to be not more than 0.01.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/030414 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ (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, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

一実施形態の成膜装置では、処理容器が、プラズマ生成室と当該プラズマ生成室の下方の処理室とを含む空間を画成している。第1のガス供給系が、プラズマ生成室に希ガスを供給する。誘電体窓が、プラズマ生成室を封止するように設けられている。アンテナが、誘電体窓を介してプラズマ生成室にマイクロ波を供給する。第2のガス供給系は、処理室に前駆体ガスを供給する。遮蔽部は、プラズマ生成室と処理室との間に設けられており、プラズマ生成室と処理室とを連通させる複数の開口を有し、紫外線に対する遮蔽性を有している。この成膜装置では、プラズマ生成室の圧力が処理室の圧力の4倍以上に設定され、且つ、処理室からプラズマ生成室への前駆体ガスの拡散度が、0.01以下に設定されている。

明 細 書

発明の名称：

成膜装置、低誘電率膜を形成する方法、S i C O膜、及びダマシン配線構造

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、成膜装置、低誘電率膜を形成する方法、S i C O膜、及びダマシン構造に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体デバイスでは、層間絶縁膜内に配線が形成された所謂ダマシン構造が用いられている。近年、半導体デバイスの高集積密度化と高速動作化に伴い、配線間容量を低減させるために、低誘電率膜（L o w - k 膜）の研究が行われている。

[0003] このようなL o w - k 膜を形成するための一手法として、前駆体ガスに中性粒子ビームを照射する技術が提案されている。この技術では、希ガスのプラズマを励起するプラズマ生成室と前駆体ガスを供給する処理室とを分離し、プラズマ生成室と処理室とを連通させるための複数の開口が形成された遮蔽部を、プラズマ生成室と処理室との間に設けている。遮蔽部は、プラズマ生成室で発生する紫外線を遮蔽し、開口を通過するイオンに電子を供与してイオンを中性化させる。この技術では、遮蔽部により中性化された粒子、即ち中性粒子が前駆体ガスに照射されることにより、前駆体ガスの分子中のメトキシ基からメチルが分離される。これにより前駆体ガスから生成される分子が被処理基体上で重合することで、低誘電率膜であるS i C O膜が形成される。かかる技術については、例えば、特許文献1に記載されている。具体的には、特許文献1に記載された成膜方法では、誘導結合型のプラズマ源を用いてプラズマ生成室においてプラズマを励起している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-290026号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本願発明者は、特許文献1に記載された技術を、より大きな直径を有する被処理基体に適用する研究を行っている。この研究において、本願発明者は、誘導結合型のプラズマ源では、被処理基体の大口径化に伴い種々の問題が発生し得ることを見いだしている。

[0006] 例えば、被処理基体の大口径化に伴い遮蔽部の面積が広くなり、遮蔽部の開口数も多くなる結果、遮蔽部のコンダクタンスが大きくなり、処理室からプラズマ生成室に前駆体ガスが拡散し易くなる。これに対処するためには、プラズマ生成室と処理室との間の圧力差を大きくする必要があるが、その結果、プラズマ生成室の圧力は高くなる。プラズマ生成室の圧力が高くなると、誘導結合型のプラズマ源では、高い電子温度のプラズマが生成され、中性粒子も大きなエネルギーをもつことになり、前駆体ガスが過剰に解離され得る。一方、プラズマ生成室の圧力を低下させるとプラズマ生成室への前駆体ガスの拡散量が増加してしまい、前駆体ガスが過剰に解離される。このような現象により、従来の技術では、膜の低誘電率化には限界があるものと推測される。

[0007] したがって、本技術分野においては、より大きな直径を有する被処理基体上においても低誘電率膜を成膜し得る成膜装置、及び、低誘電率膜を形成する方法が要請されている。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一側面に係る成膜装置は、処理容器、載置台、第1のガス供給系、誘電体窓、アンテナ、第2のガス供給系、遮蔽部、及び排気装置を備えている。処理容器は、プラズマ生成室と当該プラズマ生成室の下方の処理室とを含む空間を画成する。載置台は、被処理基体を載置するためのものであり、処理室に設けられている。第1のガス供給系は、プラズマ生成室に希ガスを供給する。誘電体窓は、プラズマ生成室を封止するように設けられている。

。アンテナは、誘電体窓を介してプラズマ生成室にマイクロ波を供給する。一形態においては、アンテナはラジアルラインスロットアンテナであってもよい。第2のガス供給系は、処理室に前駆体ガスを供給する。遮蔽部は、プラズマ生成室と処理室との間に設けられており、プラズマ生成室と処理室とを連通させる複数の開口を有し、紫外線に対する遮蔽性を有している。排気装置は、処理室に接続されている。この成膜装置では、プラズマ生成室の圧力が処理室の圧力の4倍以上に設定され、且つ、処理室からプラズマ生成室への前駆体ガスの拡散度が、0.01以下に設定されている。ここで、拡散度は、処理室への前駆体ガスの流量が1 s c c m増加したときのプラズマ生成室の圧力のパスカル単位での増加量として定義される。拡散度は、例えば、前駆体ガスの流量及び希ガスの流量、及び排気装置の排気量を調整することにより設定され得る。

[0009] この成膜装置では、プラズマ生成室の圧力が処理室の圧力の4倍以上に設定され、且つ、処理室からプラズマ生成室への前駆体ガスの拡散度が、0.01以下に設定されていることにより、プラズマ生成室への前駆体ガスの拡散が低減され得る。また、この成膜装置では、プラズマの励起源としてマイクロ波を用いている。マイクロ波は、誘導結合型のプラズマ源と異なり、低圧領域から高圧領域に及ぶ広い圧力帯においても高密度且つ低い電子温度のプラズマを生成することができる。したがって、遮蔽部を通過する粒子は、前駆体ガスの過剰な解離を抑制することが可能なエネルギーを有するものとなる。故に、この成膜装置によれば、より大きな直径の被処理基体上においても低誘電率膜が成膜され得る。また、この成膜装置によれば、低誘電率、且つ、高屈折率、即ち高密度の膜が形成され得る。

[0010] 一形態においては、遮蔽部は、40 cm以上の直径を有し得る。かかる直径を有する遮蔽部によれば、例えば、遮蔽部を通過した粒子を、約30 cmの直径を有する被処理基体に比較的均一に照射することができる。

[0011] 一形態においては、遮蔽部は、プラズマ生成室から処理室に向かうイオンに電子を供与してもよい。この形態では、遮蔽部において紫外線を遮蔽する

ことに加えて、イオンを中性化することが可能である。

[0012] 一形態において、成膜装置は、遮蔽部に接続されたバイアス電源を更に備え得る。このバイアス電源は、プラズマ生成室において生成されたイオンを遮蔽部に引き込むためのバイアス電力を当該遮蔽部に与える。この形態によれば、遮蔽部にバイアス電力を与えることにより、低誘電率膜の比誘電率を更に小さくすることが可能となる。この要因は、遮蔽部に印加されたバイアス電力によって遮蔽部を通過する粒子が前駆体ガスに照射されることにより、低誘電率膜の重合体の鎖長が長くなり、当該重合体の配向性が更に低下することによるものと推測される。

[0013] 一形態においては、第1のガス供給系は、希ガスに加えて水素ガスをプラズマ生成室に供給してもよい。この形態によれば、低誘電率膜の比誘電率を更に小さくすることが可能となり、また、低誘電率膜の電流リーク特性を改善することが可能となる。この要因は、処理室に供給された水素により重合体の鎖長が更に長くなると共に、水素の供給によりダングリングボンドが減少することによるものと推測される。

[0014] 一形態においては、第2のガス供給系は、処理室に、前駆体ガスと共にトルエンガスを供給してもよい。この形態では、低誘電率膜の側鎖の少なくとも一部がフェニル基によって置換される。その結果、低誘電率膜の比誘電率及び分極率が更に小さくなる。

[0015] 本発明の別の側面は、処理容器内の処理室に設けられた被処理基体上に低誘電率膜を形成する方法に関するものである。この方法は、(a) 処理容器内において処理室の上方に設けられたプラズマ生成室においてマイクロ波を用いて希ガスのプラズマを生成し、(b) プラズマ生成室と処理室との間に設けられており、プラズマ生成室と処理室とを連通させる複数の開口を有し、紫外線に対する遮蔽性を有する遮蔽部を介して、プラズマ生成室から処理室に粒子を供給し、(c) 処理容器内の処理室に前駆体ガスを供給する、ことを含み、(d) プラズマ生成室の圧力が処理室の圧力の4倍以上に設定され、かつ、処理室からプラズマ生成室への前駆体ガスの拡散度が、0.01

以下に設定されていることを特徴とする。この方法によれば、より大きな直径の被処理基体上においても低誘電率膜が成膜され得る。また、この方法によれば、低誘電率且つ高屈折率、即ち高密度の膜が形成され得る。

[0016] 一形態においては、マイクロ波はラジアルラインスロットアンテナから供給される。また、一形態においては、遮蔽部は、40 cm以上の直径を有していてもよい。また、一形態においては、遮蔽部は、プラズマ生成室から処理室に向かうイオンに電子を供与してもよい。

[0017] 一形態においては、プラズマ生成室において生成されたイオンを遮蔽部に引き込むためのバイアス電力が当該遮蔽部に与えられてもよい。この形態によれば、低誘電率膜の比誘電率を更に小さくすることが可能となる。また、一形態においては、プラズマ生成室に、希ガスと共に水素ガスが供給されてもよい。この形態によれば、低誘電率膜の比誘電率を更に小さくすることが可能となり、また、低誘電率膜の電流リーク特性を改善することが可能となる。

[0018] また、一形態においては、処理室に、前駆体ガスと共にトルエンガスを供給してもよい。この形態によれば、低誘電率膜の比誘電率及び分極率が更に小さくなる。

[0019] また、本発明の更に別の側面は、SiCO膜に関するものである。このSiCO膜は、比誘電率が2.7より小さく、且つ、屈折率が1.5より大きいことを特徴とする。このSiCO膜は、低い比誘電率を有し、更に、高い屈折率、即ち、高い密度を有し、耐湿性に優れる。したがって、このSiCO膜は、ダマシン配線構造におけるキャップ層として好適に用いられ得る。また、このSiCO膜は、ダマシン配線構造における層間絶縁膜にも好適に用いられ得る。

[0020] また、本発明の更に別の側面に係るSiCO膜は、Si原子、O原子、C原子、及びH原子を含む重合体からなるSiCO膜であって、該SiCO膜をフーリエ変換赤外分光法によって分析して得たスペクトルの信号のうち、波数1010 cm⁻¹近傍に見られる信号、波数1050 cm⁻¹近傍に見られ

る信号、波数 1075 cm^{-1} 近傍に見られる信号、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号、及び波数 1140 cm^{-1} 近傍に見られる信号の信号面積の総和を 100% としたときに、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号の面積比が 25% 以上である。

[0021] 上述した複数の波数近傍に見られる信号はそれぞれ、互いに異なる結合角を有するシロキサン結合を示す信号であり、これら信号のうち波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号は、結合角が約 150° のシロキサン結合を示す信号である。波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号の面積比が 25% 以上である場合には、SiCO膜は、その直鎖構造の対称性を高めるシロキサン結合を多く含むようになる。したがって、当該SiCO膜は、低い比誘電率を有するSiCO膜となる。

[0022] 一形態のSiCO膜においては、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号の面積比が 40% 以上であり、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号の全半値幅が 35 以下である。かかる形態によれば、SiCO膜は、より低い比誘電率を有するものとなる。

発明の効果

[0023] 以上説明したように、本発明の種々の側面及び実施形態によれば、大きな直径の被処理基体上においても低誘電率膜を形成可能な成膜装置及び方法が提供される。また、当該装置及び方法を用いて製造し得る低誘電率且つ高屈折率のSiCO膜、及び、当該SiCO膜をキャップ層として有するダマシン構造が提供される。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]一実施形態に係る成膜装置を概略的に示す断面図である。

[図2]スロット板の一例を示す平面図である。

[図3]一実施形態に係る低誘電率膜を形成する方法を説明するための図である。

。

[図4]一実施形態に係る低誘電率膜を形成する方法を説明するための図である。

。

[図5]一実施形態に係る低誘電率膜を形成する方法により製造されるリニア構造を模式的に示す図である。

[図6]低誘電率膜に含まれ得るネットワーク構造及びケージ構造を模式的に示す図である。

[図7]一実施形態に係るダマシン配線構造を有する半導体デバイスを示す図である。

[図8]実験例1～4及び比較例1～30の膜の比誘電率及び屈折率を示す図である。

[図9]圧力比と拡散度の関係を示す図である。

[図10]実験例6のSiCO膜に対してフーリエ変換赤外分光法を適用して得たスペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、図面を参照して種々の実施形態について詳細に説明する。なお、各図面において同一又は相当の部分に対しては同一の符号を附することとする。

[0026] まず、一実施形態に係る成膜装置について説明する。図1は、一実施形態に係る成膜装置を概略的に示す断面図である。図1に示す成膜装置10は、処理容器12を備えている。処理容器12は、軸線Zが延びる方向（以下、「軸線Z方向」という）に延在する略筒形状の容器であり、その内部に空間Sを画成している。この空間Sは、プラズマ生成室S1、及び、当該プラズマ生成室S1の下方に設けられた処理室S2を含んでいる。

[0027] 一実施形態においては、処理容器12は、第1側壁12a、第2側壁12b、底部12c、及び上部12dを含み得る。これら処理容器12を構成する部材は、接地電位に接続されている。

[0028] 第1の側壁12aは、軸線Z方向に延在する略筒形状を有しており、プラズマ生成室S1を画成している。第1側壁12aには、ガスラインP11及びP12が形成されている。ガスラインP11は、第1側壁12aの外面から延びて、ガスラインP12に接続している。ガスラインP12は、第1側壁12a内において軸線Z中心に略環状に延在している。ガスラインP12

には、プラズマ生成室S 1 にガスを噴射するための複数の噴射口H 1 が接続している。

[0029] また、ガスラインP 1 1 には、バルブV 1 1、マスフローコントローラM 1、及びバルブV 1 2 を介してガス源G 1 が接続している。ガス源G 1 は、希ガスのガス源であり、一実施形態においては、A r ガスのガス源である。これらガス源G 1、バルブV 1 1、マスフローコントローラM 1、バルブV 1 2、ガスラインP 1 1 及びP 1 2、並びに噴射口H 1 は、一実施形態に係る第1 のガス供給系を構成している。この第1 のガス供給系は、ガス源G 1 からの希ガスの流量をマスフローコントローラM 1 において制御し、流量制御した希ガスをプラズマ生成室S 1 に供給する。

[0030] また、ガスラインP 1 1 には、バルブV 3 1、マスフローコントローラM 3、及びバルブV 3 2 を介してガス源G 3 が接続されていてもよい。ガス源G 3 は、水素ガス（H₂ガス）のガス源である。ガス源G 3 からの水素ガスの流量は、マスフローコントローラM 3 によって制御され、流量制御された水素ガスがプラズマ生成室S 1 に供給される。この場合には、ガス源G 3、バルブV 3 1、マスフローコントローラM 3、及び、バルブV 3 2 は、上述したガス源G 1、バルブV 1 1、マスフローコントローラM 1、バルブV 1 2、ガスラインP 1 1 及びP 1 2、並びに噴射口H 1 と共に、第1 のガス供給系を構成し得る。

[0031] また、第1 側壁1 2 a の上端には、上部1 2 d が設けられている。上部1 2 d には、開口が設けられており、当該開口内には、アンテナ1 4 が設けられている。また、アンテナ1 4 の直下には、プラズマ生成室S 1 を封止するように、誘電体窓1 6 が設けられている。

[0032] アンテナ1 4 は、誘電体窓1 6 を介して、プラズマ生成室S 1 にマイクロ波を供給する。一実施形態においては、アンテナ1 4 は、ラジアルラインスロットアンテナである。このアンテナ1 4 は、誘電体板1 8 及びスロット板2 0 を含んでいる。誘電体板1 8 は、マイクロ波の波長を短縮させるものであり、略円盤形状を有している。誘電体板1 8 は、例えば、石英又はアルミ

ナから構成される。誘電体板 18 は、スロット板 20 と冷却ジャケット 22 の金属製の下面との間に挟持されている。アンテナ 14 は、したがって、誘電体板 18、スロット板 20、及び、冷却ジャケット 22 の下面によって構成され得る。

[0033] スロット板 20 は、複数のスロット対が形成された略円盤状の金属板である。図 2 は、スロット板の一例を示す平面図である。スロット板 20 には、複数のスロット対 20a が形成されている。複数のスロット対 20a は、径方向に所定の間隔で設けられており、また、周方向に所定の間隔で配置されている。複数のスロット対 20a の各々は、二つのスロット孔 20b 及び 20c を含んでいる。スロット孔 20b とスロット孔 20c は、互いに交差又は直交する方向に延在している。

[0034] 成膜装置 10 は、更に、同軸導波管 24、マイクロ波発生器 26、チューナ 28、導波管 30、及び、モード変換器 32 を備え得る。マイクロ波発生器 26 は、例えば 2.45 GHz の周波数のマイクロ波を発生する。マイクロ波発生器 26 は、チューナ 28、導波管 30、及びモード変換器 32 を介して、同軸導波管 24 の上部に接続されている。同軸導波管 24 は、その中心軸線である軸線 Z に沿って延在している。同軸導波管 24 は、外側導体 24a 及び内側導体 24b を含んでいる。外側導体 24a は、軸線 Z 中心に延在する筒形状を有している。外側導体 24a の下端は、導電性の表面を有する冷却ジャケット 22 の上部に電氣的に接続され得る。内側導体 24b は、外側導体 24a の内側に設けられている。内側導体 24b は、軸線 Z に沿って延びる略円柱形状を有している。内側導体 24b の下端は、アンテナ 14 のスロット板 20 に接続している。

[0035] この成膜装置 10 では、マイクロ波発生器 26 により発生されたマイクロ波が、同軸導波管 24 を通って、誘電体板 18 に伝播され、スロット板 20 のスロット孔から誘電体窓 16 に与えられる。

[0036] 誘電体窓 16 は、略円盤形状を有しており、例えば、石英又はアルミナから構成されている。誘電体窓 16 は、スロット板 20 の直下に設けられてい

る。誘電体窓 16 は、アンテナ 14 から受けたマイクロ波を透過して、当該マイクロ波をプラズマ生成室 S1 に導入する。これにより、誘電体窓 16 の直下に電界が発生し、プラズマ生成室 S1 において希ガスのプラズマが発生する。また、プラズマ生成室 S1 に希ガスと共に水素ガスが供給されている場合には、水素ガスのプラズマも発生する。

[0037] 上述した第 1 側壁 12a の下方には、当該第 1 側壁 12a に連続して第 2 側壁 12b が延在している。第 2 側壁 12b は、軸線 Z 方向に延在する略円筒形状を有しており、処理室 S2 を画成している。成膜装置 10 は、この処理室 S2 内に、載置台 36 を更に備えている。載置台 36 は、その上面において被処理基体 W を支持し得る。一実施形態においては、載置台 36 は、処理容器 12 の底部 12c から軸線 Z 方向に延在する支持体 38 によって支持されている。この載置台 36 は、静電チャックといった吸着保持機構、並びに、チラーユニットに接続された冷媒流路、及びヒータといった温度制御機構を備え得る。

[0038] また、処理室 S2 内には、載置台 36 の上方において軸線 Z 中心に環状に延在する管 P21 が設けられている。この管 P21 には、処理室 S2 にガスを噴射する複数の噴射口 H2 が形成されている。管 P21 には、第 2 側壁 12b を貫通して処理容器 12 の外部まで延在する管 P22 が接続している。この管 P22 には、バルブ V21、マスフローコントローラ M2、及びバルブ V22 を介してガス源 G2 が接続している。ガス源 G2 は、前駆体ガスのガス源であり、一実施形態においては、1, 3-ジメトキシテトラメチルジシロキサン (DMOTMDS) ・ガスを供給する。これらガス源 G2、バルブ V21、マスフローコントローラ M2、バルブ V22、管 P21 及び P12、並びに噴射口 H2 は、一実施形態に係る第 2 のガス供給系を構成している。この第 2 のガス供給系は、ガス源 G2 からの前駆体ガスの流量をマスフローコントローラ M2 において制御し、流量制御した前駆体ガスを処理室 S2 に供給する。なお、第 2 のガス供給系によって処理室 S2 に供給される前駆体ガスとしては、ガス分子の構造に Si-O を持ち、メチル基を有するガス全

般 (MTMOS、Di-isopropyl-dimethoxysilane、Isobutyl-dimethyl-methoxysilane など)、ガス分子の構造に員環構造を有するガス全般 (Dimethoxy-silacyclohexane、Dimethyl-silacyclohexane、5-Silasp[4,4]nonane など)、ガス分子の構造にベンゼン環や5員環などプラズマで壊されやすい構造を有するガス全般 (Dicyclopentyl-dimethoxysilane など) を用いることも可能である。

[0039] また、ガスライン P 2 2 には、バルブ V 4 1、マスフローコントローラ M 4、及びバルブ V 4 2 を介してガス源 G 4 が接続されていてもよい。ガス源 G 4 は、トルエンのガス源である。ガス源 G 4 からのトルエンガスの流量は、マスフローコントローラ M 4 によって制御され、流量制御されたトルエンガスが処理室 S 2 に供給される。この場合には、ガス源 G 4、バルブ V 4 1、マスフローコントローラ M 4、及び、バルブ V 4 2 は、上述したガス源 G 2、バルブ V 2 1、マスフローコントローラ M 2、バルブ V 2 2、ガスライン P 2 1 及び P 2 2、並びに噴射口 H 2 と共に、一実施形態に係る第 2 のガス供給系を構成し得る。

[0040] 本成膜装置 1 0 では、プラズマ生成室 S 1 と処理室 S 2 との間に遮蔽部 4 0 が設けられている。遮蔽部 4 0 は、略円盤状の部材であり、当該遮蔽部 4 0 には、プラズマ生成室 S 1 と処理室 S 2 とを連通させる複数の開口 4 0 h が形成されている。

[0041] 遮蔽部 4 0 は、例えば、第 1 側壁 1 2 a によって支持される。一実施形態においては、遮蔽部 4 0 は、絶縁性部材 6 0 と絶縁性部材 6 2 との間に挟持されており、これら絶縁性部材 6 0、6 2 を介して、第 1 側壁 1 2 a に支持されている。したがって、一実施形態では、遮蔽部 4 0 は、第 1 側壁 1 2 a から電氣的に分離されている。この遮蔽部 4 0 には、バイアス電力を当該遮蔽部 4 0 に与えるためのバイアス電源 4 2 が接続されていてもよい。バイアス電源 4 2 は、高周波バイアス電力を発生する電源であってもよい。この実

施形態においては、バイアス電源42は、プラズマ生成室S1において発生したイオンを遮蔽部40に引き込むために、高周波バイアス電力を遮蔽部40に供給する。この場合に、バイアス電源42と遮蔽部40との間には、バイアス電源42の出力インピーダンスと負荷側、即ち遮蔽部40側のインピーダンスとの整合を図るための整合回路を有する整合器43が設けられ得る。なお、バイアス電源42は、直流電源であってもよく、直流のバイアス電力が遮蔽部40に与えられてもよい。

[0042] 遮蔽部40は、プラズマ生成室S1において発生した紫外線に対する遮蔽性を有する。即ち、遮蔽部40は、紫外線を透過しない材料から構成され得る。また、一実施形態においては、遮蔽部40は、プラズマ生成室S1において発生したイオンが開口40hを画成する内壁面によって反射されつつ当該開口40hを通過するときに、当該イオンに電子を供与する。これにより、遮蔽部40は、イオンを中性化し、中性化されたイオン、即ち中性粒子を処理室S2に放出する。一実施形態においては、遮蔽部40は、グラファイトから構成され得る。なお、別の実施形態においては、遮蔽部40は、アルミニウム製の部材、又は、表面がアルマイト処理された又は表面にイットリア膜を設けたアルミニウム製の部材であってもよい。

[0043] また、遮蔽部40にバイアス電力が与えられる場合には、プラズマ生成室S1において発生したイオンは、遮蔽部40に向けて加速される。その結果、遮蔽部40を通過する粒子の速度が高められる。

[0044] 一実施形態においては、遮蔽部40は、10mmの厚さ、40cmの直径を有している。遮蔽部40の直径は、プラズマ生成室S1に接する面の直径で定義される。また、一実施形態においては、遮蔽部40の開口40hは、1mmの直径を有する。また、一実施形態においては、遮蔽部40の開口率は、10%である。遮蔽部40の開口率は、プラズマ生成室S1に接する面の面積に対して開口40hが占める面積の割合で、定義される。なお、開口率は、5%~10%の範囲であってもよい。

[0045] 成膜装置10は、40cm以上の直径を有する遮蔽部40を備えることに

より、８インチ以上の被処理基体Wに膜を形成する可能である。このように大きな直径を有する遮蔽部４０は、大きなコンダクタンスを有する。具体的には、遮蔽部４０のコンダクタンスCは、

$$C = 1 / 4 \times v \times A \quad \dots (1)$$

で定義される。式（１）において、vは、分子の平均速度であり、Aは、

$$A = \pi \times 1 / 4 \times D^2 \times B \quad \dots (2)$$

で定義される。式（２）において、Dは、遮蔽部４０の直径であり、Bは、開口率である。式（１）及び式（２）から明らかなように、大口径の直径の被処理基体Wに成膜を行うために、遮蔽部４０の直径を大きくすると、遮蔽部４０のコンダクタンスは、半径の２乗の影響を受けて大きくなる。したがって、成膜装置１０では、処理室Ｓ２に供給された前駆体ガスが遮蔽部４０を介してプラズマ生成室Ｓ１に拡散することを抑制する対策が必要となる。

[0046] このため、成膜装置１０では、プラズマ生成室Ｓ１の圧力が処理室Ｓ２の圧力の４倍以上に、即ち、圧力比が４以上に設定され、且つ、拡散度が０．０１以下に設定される。ここで、拡散度は、処理室Ｓ２に供給される前駆体ガスの流量が１sccm増加したときのプラズマ生成室Ｓ１の圧力のパスカル単位での増加量として定義される。この拡散度は、プラズマ生成室Ｓ１に希ガスを供給し、処理室Ｓ２に供給する前駆体ガスの流量を増加させ、前駆体ガスの流量とプラズマ生成室の圧力上昇量との関係をグラフに表わし、当該グラフの傾きから求めることができる。拡散度は、圧力比に部分的に依存するが、遮蔽部４０のコンダクタンス、希ガスの流量、前駆体ガスの流量等にも依存する。

[0047] 一実施形態においては、成膜装置１０は、プラズマ生成室Ｓ１の圧力を測定する圧力計４４、及び、処理室Ｓ２の圧力を測定する圧力計４６を備えている。また、この成膜装置１０では、底部１２cにおいて処理室Ｓ２に接続された排気管４８に、圧力調整器５０及び減圧ポンプ５２が接続されている。これら圧力調整器５０及び減圧ポンプ５２は、排気装置を構成している。かかる成膜装置１０では、圧力計４４及び４６によって計測された圧力に基

づいて、希ガスの流量をマスフローコントローラM1で調整し、前駆体ガスの流量をマスフローコントローラM2で調整し、更に、圧力調整器50で排気量を調整することができる。これにより、成膜装置10は、上記の圧力比及び拡散度を設定し得る。

[0048] 図1に示すように、一実施形態においては、成膜装置10は、制御部Cntを更に備えている。制御部Cntは、プログラム可能なコンピュータ装置といった制御器であり得る。制御部Cntは、レシピに基づくプログラムに従って成膜装置10の各部を制御し得る。例えば、制御部Cntは、バルブV11, V12に制御信号を送出して、希ガスの供給及び供給停止を制御することができ、マスフローコントローラM1に制御信号を送出して、希ガスの流量を制御することができる。また、制御部Cntは、バルブV31, V32に制御信号を送出して、水素ガスの供給及び供給停止を制御することができ、マスフローコントローラM3に制御信号を送出して、水素ガスの流量を制御することができる。また、制御部Cntは、バルブV21, V22に制御信号を送出して、前駆体ガスの供給及び供給停止を制御することができ、マスフローコントローラM2に制御信号を送出して、前駆体ガスの流量を制御することができる。また、制御部Cntは、バルブV41, V42に制御信号を送出して、トルエンガスの供給及び供給停止を制御することができ、マスフローコントローラM4に制御信号を送出して、トルエンガスの流量を制御することができる。また、制御部Cntは、圧力調整器50に制御信号を送出して、排気量を制御することができる。さらに、制御部Cntは、マイクロ波発生器26に制御信号を送出して、マイクロ波のパワーを制御し、バイアス電源42に制御信号を送出して、遮蔽部40へのバイアス電力の供給及び供給停止、更には、バイアス電力（例えば、RF電力）のパワーを制御することが可能である。

[0049] 以下、成膜装置10を用いた低誘電率膜の成膜の原理を説明すると共に、一実施形態に係る低誘電率膜を形成する方法について説明する。この方法では、遮蔽部40の上方のプラズマ生成室S1に希ガスが供給され、当該プラ

ズマ生成室S 1 にマイクロ波が供給される。これにより、図3に示すように、プラズマ生成室S 1 において希ガスのプラズマPLが生成される。図3においては、希ガスであるアルゴンガスのプラズマPLが示されている。このプラズマPL中では、アルゴンイオン、電子、及び紫外線の光子が発生する。図中、アルゴンイオンは、円で囲まれた「Ar⁺」で、電子は、円で囲まれた「e」で、光子は、円で囲まれた「P」で示されている。

[0050] プラズマPL中の電子は、遮蔽部40によって反射されてプラズマ生成室S 1 に戻される。また、光子は、遮蔽部40によって遮蔽される。一方、アルゴンイオンは、遮蔽部40の開口40hの途中で当該開口40hを画成する内壁面に接触することで、遮蔽部40から電子を受ける。これにより、アルゴンイオンは中性化された後に、中性粒子として処理室S 2 に放出される。なお、図中、アルゴンの中性粒子は、円で囲まれた「Ar」で示されている。

[0051] 同時に、処理室S 2 には前駆体ガスが供給される。このとき、本方法では、処理室S 2 からプラズマ生成室S 1 への前駆体ガスの拡散が低減されるよう、圧力比が4以上に設定され、且つ、拡散度が0.01以下に設定される。したがって、本方法では、プラズマ生成室S 1 への前駆体ガスの拡散量が低減され、前駆体ガスが過剰に解離する現象を抑制することが可能となる。

[0052] また、図4に示すように、処理室S 2 において、前駆体ガスであるDMOTMDSガスに、アルゴンの中性粒子が照射される。上述したように、本方法では、マイクロ波、一実施形態においてはラジアルラインスロットアンテナから供給されるマイクロ波により、プラズマ生成室S 1 において、希ガスのプラズマが励起される。マイクロ波は、誘導結合型のプラズマ源と異なり、低圧領域から高圧領域に及ぶ広い圧力帯においても高密度且つ低温のプラズマを生成することができる。したがって、遮蔽部を通過する粒子は、前駆体ガスの過剰な解離を抑制することが可能なエネルギーを有するものとなる。かかる粒子が、前駆体ガスであるDMOTMDSガスに照射されると、メトキシ基のO-CH₃結合が切断されて、DMOTMDSから酸素に結合して

いるメチル基が離脱する。これにより前駆体ガスから生成された分子が被処理基体W上で重合することで、図5に示すリニア構造を有する膜が被処理基体W上に形成される。図5に示すリニア構造では、Si原子に対してメチル基が対称的に結合している。したがって、リニア構造は、高い分子対称性を有する。また、かかる構造の結果、配向分極がキャンセルされるので、図5に示す構造は低い比誘電率 k を有するものとなる。さらに、図5に示す構造が積み重ねられることによって膜が形成されるので、密度の高い膜が得られる。なお、成膜装置10を用いた膜の形成は、載置台36の温度を制御して被処理基体Wの温度を100℃以下、例えば、-50℃といった温度に設定しても行うことができる。したがって、当該膜は、被処理基体Wに含まれるデバイスの温度によるダメージを抑制しつつ、形成することが可能である。

[0053] ここで、従来のPECVD法によって生成される低誘電率膜では、その製造方法に起因して前駆体ガスが過剰に解離される結果、図6の(a)に示すケージ構造が主体となる膜が形成されている。即ち、従来においては、酸化シリコンを主体とした膜を多孔質の膜とすることにより、低誘電率化を図っている。一方、一実施形態に係る低誘電率膜を形成する方法では、膜の低誘電率化と共に膜の高密度化を実現することが可能である。但し、図5に示す構造を有する膜では、構造間のリンクがなく、したがって、膜の強度が低くなり得る。そこで、図6の(a)に示すケージ構造や図6の(b)に示すネットワーク構造が膜の一部に含まれるように、プロセスの条件が調整されてもよい。

[0054] 別の実施形態に係る低誘電率膜を形成する方法では、遮蔽部40に対してバイアス電力が供給されてもよい。このバイアス電力は、高周波バイアス電力であってもよく、直流のバイアス電力であってもよい。この形態の方法によれば、低誘電率膜の比誘電率が更に小さくなる。この形態の方法によって比誘電率が更に小さくなる要因は以下のように推測される。即ち、遮蔽部40に印加されたバイアス電力により、遮蔽部40を通過する粒子は加速される。バイアス電力によって加速された粒子がDMOTMDSに照射されると

、DMOTMDSに由来する分子の重合が促進される結果、低誘電率膜における重合体の鎖長が長くなり、当該重合体の配向性が更に低下する。これにより、低誘電率膜の比誘電率が更に小さくなるものと推測される。

[0055] 更に別の実施形態に係る低誘電率膜を形成する方法では、遮蔽部40に対してバイアス電力が供給されると共に、希ガスに加えて水素ガスがプラズマ生成室S1に供給されてもよい。この形態の方法によれば、低誘電率膜の比誘電率を更に小さくすることが可能となり、また、低誘電率膜の電流リーク特性を改善することが可能となる。この形態の方法によって、比誘電率の更なる減少と電流リーク特性の改善がもたらされる要因は以下のように推測される。即ち、遮蔽部40を通過した水素（例えば、水素ラジカル）がDMOTMDSに照射されると、シラノールカップリング重合が促進され、低誘電率膜における重合体の重合度が更に高められて重合鎖の長さが更に長くなる。また、水素の供給により、重合体のダングリングボンドが減少する。これにより、低誘電率膜の比誘電率が更に小さくなり、また、低誘電率膜の電流リーク特性が改善するものと推測される。なお、水素ガスに代えて、水、エタノール、メタノールといったH又はOHを前駆体ガスに供給して、シラノールカップリング重合を促進することができるガスを用いることも可能である。

[0056] 更に別の実施形態に係る低誘電率膜を形成する方法では、前駆体ガスと共にトルエンガスが処理室S2に供給されてもよい。この形態の方法によれば、前駆体ガスの側鎖がフェニル基に置換される。例えば、前駆体ガスがDMOTMDSである場合には、MOTMDSのSiに結合しているメチル基がフェニル基に置換される。これにより、低誘電率膜の比誘電率及び分極率を更に小さくすることが可能となる。

[0057] 以上、成膜装置10及び当該成膜装置10を用いることが可能な低誘電率膜の形成方法について説明してきたが、同装置及び同方法によれば、比誘電率が2.7より小さく、且つ、屈折率が1.5より大きいSiCO膜を製造することができる。一実施形態では、SiCO膜は、Si原子、O原子、C

原子、H原子を含む重合体からなる。例えば、SiCO膜は、その直鎖構造にシロキサン結合を含み、シロキサン結合を構成するSi原子に対して略対象にメチル基が結合した構造を有し得る。

[0058] また、一実施形態においては、遮蔽部40にバイアス電力を与えることにより、比誘電率が2.3以下のSiCO膜を製造することも可能となる。このようなSiCO膜では、当該SiCO膜をフーリエ変換赤外分光法によって分析して得たスペクトルの信号のうち、波数 1010 cm^{-1} 近傍に見られる信号、波数 1050 cm^{-1} 近傍に見られる信号、波数 1075 cm^{-1} 近傍に見られる信号、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号、及び波数 1140 cm^{-1} 近傍に見られる信号の信号面積の総和を100%としたときに、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号の面積比が25%以上となる。ここで、これら波数の信号の信号面積は、対象とする波数近傍のスペクトルにガウシアンフィッティングを行い、フィッティングしたガウス信号の面積を求めることによって得られる。

[0059] 波数 1010 cm^{-1} 近傍に見られる信号、波数 1050 cm^{-1} 近傍に見られる信号、波数 1075 cm^{-1} 近傍に見られる信号、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号、及び波数 1140 cm^{-1} 近傍に見られる信号はそれぞれ、互いに異なる結合角を有するシロキサン結合を示す信号である。これら信号のうち波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号は、結合角が約 150° のシロキサン結合を示す信号である。なお、この結合角は、例えば、約 $147^\circ \sim 154^\circ$ の範囲にある。かかるシロキサン結合は、SiCO膜における直鎖構造の対称性を高めて比誘電率を低くすることに寄与する。よって、シロキサン結合を示す信号のうち波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号の面積比が25%以上である場合には、当該SiCO膜は、低い比誘電率を有するSiCO膜となる。

[0060] 一実施形態においては、遮蔽部40にバイアス電力を与え、且つ、プラズマ生成室S1に希ガスと共に水素ガスを供給することにより、比誘電率が2.15以下のSiCO膜を製造することが可能となる。かかるSiCO膜で

は、前記の信号面積の総和に対して、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号の面積比が40%以上となり、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号の全半値幅が35以下となる。ここで、信号の全半値幅は、対象とする波数近傍のスペクトルにガウシアンフィッティングを行い、フィッティングしたガウス信号の全半値幅を求めることによって得られる。このようなSiCO膜では、直鎖構造の対称性を高めるシロキサン結合がより多くなる。したがって、当該SiCO膜は、より低い比誘電率を有するSiCO膜となる。

[0061] 以上説明した種々の実施形態のSiCO膜は、低い比誘電率を有し、更に、高い屈折率、即ち、高い密度を有し、耐湿性に優れる。したがって、当該SiCO膜は、ダマシン配線構造におけるキャップ膜及び／又は層間絶縁膜への上として好適に用いることができる。

[0062] 以下、一実施形態に係るダマシン配線構造について説明する。図7は、ダマシン配線構造を備える半導体デバイスを示す図である。図7に示す半導体デバイス100は、基板Sub上に形成されたMOSトランジスタ102及び104といった素子を備えている。また、半導体デバイス100は、これら素子にコンタクト106を介して電氣的に接続するダマシン配線構造DWを備えている。

[0063] ダマシン配線構造DWは、キャップ層110、層間絶縁膜112、エッチング停止層114、及び層間絶縁膜116が順に積み重ねられた構造を有している。層間絶縁膜116には、トレンチ120が設けられており、当該トレンチ120には銅等の金属材料より形成された配線が設けられている。また、層間絶縁膜112には、上層の層間絶縁膜116に形成された配線と下層の層間絶縁膜116に形成された配線を相互に接続するためのビア122が形成されており、当該ビア122には銅等の金属材料が埋め込まれている。図5に示すように、キャップ層110は、層間絶縁膜116の上面に設けられている。キャップ層110には、配線間容量を低減させるために低い比誘電率が要求されると共に、耐湿性が要求される。上述したように、成膜装置10及び当該成膜装置10を用いることが可能な低誘電率膜の形成方

法によれば、比誘電率が2.7より小さいSiCO膜が得られる。また、このSiCO膜は、1.5より小さい屈折率、即ち、高い密度を有するので、耐湿性に優れる。したがって、このSiCO膜は、キャップ層110としての利用に適している。なお、このSiCO膜は、層間絶縁膜112及び116として用いられてもよい。

[0064] 以上、種々の実施形態について説明してきたが、上述の実施形態に限定されることなく種々の変形態様を構成することが可能である。例えば、処理室S2に供給される前駆体ガスは、OMCTS（オクタメチルシクロテトラシロキサン： $[(CH_3)_2SiO]_4$ ）であってもよい。また、プラズマ生成室S1には水素ガスに代えて、 H_2O 、 CH_3OH 、 C_2H_5OH 、TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）、及び NH_3 のうち少なくとも一つからなる添加ガスが供給されてもよい。なお、添加ガスは、処理室S2に供給されてもよい。

[0065] 以下、成膜装置10を用いた実験例、及び比較例について説明する。

[0066] （実験例1～4及び比較例1～29）

[0067] まず、成膜装置10を用いて、下記の表1に示す実験例1～4及び比較例1～20の条件により、直径200mmの被処理基体W上に、低誘電率膜の形成を行った。なお、実験例1～4の低誘電率膜の形成では、被処理基体Wの温度を $-50^{\circ}C$ に設定した。また、誘導結合型のプラズマ源を用いる点において成膜装置10と異なる成膜装置を用いて、表1に示す比較例21～29の条件により、低誘電率膜の形成を行った。実験例1～4及び比較例1～29においては、遮蔽部40として、40cmの直径、10mmの厚みを有し、1mmの直径の開口を10%の開口率で有するグラファイト製の遮蔽部を用いた。なお、表1において、MODE欄の「CW」は連続的に誘導結合型のプラズマ源のコイルに高周波（RF）電力を与えたことを示している。また、MODE欄の「TM A/B」は、誘導結合型のプラズマ源のコイルに与えるRF電力を時間変調したことを示しており、RF電力をA秒間停止させた後にB秒間コイルに与えるサイクルが繰り返されたことを示している。

。

[0068] そして、各実験例及び比較例で得られた低誘電率膜の比誘電率 k を、水銀プローブ法を用いて計測し、屈折率 R を N and K 法により計測した。各実験例及び比較例で得られた低誘電率膜の比誘電率 k 及び屈折率 R を表 1 の右側の 2 列に示す。また、各実験例及び比較例で得られた低誘電率膜の比誘電率 k 及び屈折率 R の関係を図 8 に示す。図 8 において、横軸は屈折率 R であり、縦軸は比誘電率 k である。なお、図 8 に、比較例 30 として、多孔質の膜とすることで低誘電率化を図った膜の屈折率 R 及び比誘電率 k を参考に示す。

[0069] 表 1 及び図 8 に示すように、誘導結合型のプラズマ源を用いた比較例 21 ～ 29 の低誘電率膜では、比誘電率は 2.8 以下にはならず、また、屈折率も 1.44 が限界であった。また、比較例 1 ～ 20 の低誘電率膜は、圧力比が 4 より低い条件下で形成されたものであり、2.7 より小さい比誘電率と 1.5 より大きな屈折率を両立させることはできなかった。一方、圧力比が 4 以上の条件下で成膜装置 10 を用いた実験例 1、3、及び 4 では、直径 200 mm の被処理基体 W 上の低誘電率膜において、2.7 より小さい比誘電率と、1.5 より大きな屈折率を両立させることができた。

[表1]

	圧力比	処理室 圧力 [Pa]	プラズマ 生成室 圧力 [Pa]	マイクロ波 パワー [W]	マイクロ波 周波数 [GHz]	MODE	Arガス 流量 [sccm]	DMOTMDS 流量 [sccm]	比誘電率 k	屈折率 RI
実験例1	4.7	0.6	2.8	3260	2.45		100	25	2.54	1.53
実験例2	5.4	1.0	5.4	3260	2.45		100	25	2.77	1.42
実験例3	6.2	1.6	9.5	3260	2.45		500	25	2.62	1.52
実験例4	6.9	0.3	2.1	3260	2.45		100	25	2.50	1.52
比較例1	1.0	27.5	28.6	3260	2.45		100	25	3.02	1.45
比較例2	1.0	27.5	28.6	1630	2.45		100	25	3.34	1.43
比較例3	1.0	27.5	28.6	4000	2.45		100	25	3.37	1.42
比較例4	1.0	27.5	28.6	3260	2.45		100	15	4.12	1.41
比較例5	1.1	77.5	81.9	3260	2.45		500	25	4.22	1.39
比較例6	1.1	19.8	21.0	3260	2.45		100	25	3.30	1.42
比較例7	1.1	80.5	86.9	3260	2.45		500	15	3.19	1.47
比較例8	1.1	80.5	86.9	3260	2.45		400	15	3.22	1.47
比較例9	1.1	80.5	86.9	3260	2.45		500	25	3.22	1.43
比較例10	1.1	80.5	86.9	3260	2.45		500	20	3.23	1.46
比較例11	1.3	12.7	17.0	3260	2.45		300	25	3.37	1.43
比較例12	1.3	12.7	17.0	3260	2.45		300	25	4.05	1.41
比較例13	1.5	13.0	18.9	3260	2.45		300	25	2.92	1.52
比較例14	2.3	1.3	2.9	3260	2.45		100	25	3.29	1.40
比較例15	3.5	1.7	6.0	3260	2.45		200	25	2.42	1.42
比較例16	3.5	15.0	55.0	3260	2.45		500	25	2.92	1.47
比較例17	3.5	12.0	44.0	3260	2.45		500	25	3.06	1.50
比較例18	3.5	3.1	10.9	3260	2.45		500	25	3.16	1.44
比較例19	3.7	9.0	33.0	3260	2.45		500	25	2.91	1.51
比較例20	3.7	6.0	22.0	3260	2.45		500	25	2.93	1.47
	圧力比	処理室 圧力 [Pa]	プラズマ 生成室 圧力 [Pa]	RF電力 パワー [W]	RF電力 周波数 [MHz]	MODE	Arガス 流量 [sccm]	DMOTMDS 流量 [sccm]	比誘電率 k	屈折率 RI
比較例21	3.3	1.8	6.0	1500	13.56	TM 100/200	250	25	2.87	1.44
比較例22	4.0	1.0	4.0	1000	13.56	TM 50/200	300	25	2.84	1.44
比較例23	5.2	0.5	2.6	500	13.56	CW	330	25	2.82	1.44
比較例24	4.0	1.0	4.0	1000	13.56	TM 100/200	300	25	2.88	1.44
比較例25	4.0	1.0	4.0	1500	13.56	TM 50/200	300	25	2.97	1.44
比較例26	5.2	0.5	2.6	1500	13.56	CW	330	25	2.90	1.44
比較例27	5.2	0.7	3.6	500	13.56	TM 100/200	330	25	2.82	1.44
比較例28	4.0	1.0	4.0	1500	13.56	TM 50/200	300	25	2.81	1.44
比較例29	2.6	1.8	4.7	1000	13.56	CW	250	25	2.79	1.44

[0070] また、実験例1、並びに、比較例3、15及び30の低誘電率膜におけるSi（シリコン）、C（炭素）、及びO（酸素）の濃度を、XPS（X線光電子分光）により測定し、これら低誘電率膜の密度をXRR（X線反射率法）により求めた。その結果を表2に示す。

[表2]

	Si 濃度 [atm%]	C濃度 [atm%]	O 濃度 [atm%]	C/Si 濃度比	O/Si 濃度比	密度 (g/cm ³)
実験例1	15.31	60.41	24.29	3.9	1.6	2.22
比較例3	18.96	54.74	26.3	2.9	1.4	1.75
比較例15	20.8	52.95	26.97	2.5	1.3	1.9
比較例30	24.9	19	55.8	0.8	2.2	1.35

[0071] 表2に示すように、実験例1の低誘電率膜では、比較例3、15及び30

の低誘電率膜よりも炭素の濃度が高く、実験例 1 のプロセス条件では、DMOTMDS からメチル基が過剰に分離されないことが確認された。また、表 2 に示す低誘電率膜の C と Si の濃度比、及び O と Si の濃度比からも、図 5 に示すリニア構造を主として含む膜が、実験例 1 では形成されたものと推測される。さらに、実験例 1 の低誘電率膜の密度は、比較例 3、15 及び 30 の低誘電率膜の密度よりも相当に大きいことが確認された。

[0072] 次いで、成膜装置 10 の圧力比を変更して、圧力比と拡散度の関係を求めた。この実験においても、遮蔽部 40 として、40 cm の直径、10 mm の厚みを有し、1 mm の直径の開口を 10 % の開口率で有するグラファイト製の遮蔽部を用いた。本実験において求めた圧力比と拡散度との関係を図 9 に示す。図 9 に示すように、成膜装置 10 では、圧力比が 4 以上の場合に、拡散度が 0.01 以下となった。但し、圧力比が 2 程度でも拡散度が 0.01 以下となることがあった。したがって、成膜装置 10 では、大口径化された被処理基体 W に低い比誘電率と高い屈折率を有する膜を形成するためには、拡散度を 0.01 以下に設定し、且つ、圧力比を 4 以上に設定することが必要であることが確認された。

[0073] (実験例 5 ～ 6 及び比較例 31 ～ 32)

[0074] 実験例 5 ～ 6 及び比較例 31 ～ 32 では、下記の表 3 に示す条件により、直径 200 mm の被処理基体 W 上に、低誘電率膜の形成を行った。なお、実験例 5 ～ 6 の低誘電率膜の形成では、被処理基体 W の温度を -50°C に設定した。より具体的には、実験例 5 では、成膜装置 10 を用い、プラズマ生成室 S1 に Ar ガスのみを供給し、遮蔽部 40 に高周波バイアス電力を供給した。また、実験例 6 では、成膜装置 10 を用い、プラズマ生成室 S1 に Ar ガス及び H_2 ガスを供給し、遮蔽部 40 に高周波バイアス電力を供給した。また、比較例 31 においては、成膜装置 10 を用い、プラズマ生成室 S1 に Ar ガス及び O_2 ガスを供給して、遮蔽部 40 に高周波バイアス電力を供給した。また、比較例 32 においては、成膜装置 10 を用い、プラズマ生成室 S1 に Ar ガス及び MTMOS (methyltrimethoxysilane

e) ガスを供給して、遮蔽部40に高周波バイアス電力を供給した。なお、実験例5～6及び比較例31～32においては、遮蔽部40として、40cmの直径、10mmの厚みを有し、1mmの直径の開口を10%の開口率で有するグラファイト製の遮蔽部を用いた。

[表3]

	圧力比	処理室 圧力 [Pa]	プラズマ 生成室 圧力 [Pa]	マイクロ波 パワー [W]	マイクロ波 周波数 [GHz]	バイアス 電力 (W)	バイアス電力 周波数 (kHz)	Arガス 流量 [sccm]	H ₂ ガス流量 [sccm]	DMOTMDS 流量 [sccm]
実験例5	7.7	0.3	2.3	3260	2.45	150	150	100		25
実験例6	7.7	0.3	2.3	3260	2.45	150	150	90	10	25
	圧力比	処理室 圧力 [Pa]	プラズマ 生成室 圧力 [Pa]	マイクロ波 パワー [W]	マイクロ波 周波数 [GHz]	バイアス 電力 (W)	バイアス電力 周波数 (kHz)	Arガス 流量 [sccm]	O ₂ ガス流量 [sccm]	DMOTMDS 流量 [sccm]
比較例31	7.7	0.3	2.3	3260	2.45	150	150	95	5	25
	圧力比	処理室 圧力 [Pa]	プラズマ 生成室 圧力 [Pa]	マイクロ波 パワー [W]	マイクロ波 周波数 [GHz]	バイアス 電力 (W)	バイアス電力 周波数 (kHz)	Arガス 流量 [sccm]	MTMOS ガス流量 [sccm]	DMOTMDS 流量 [sccm]
比較例32	7.7	0.3	2.3	3260	2.45	150	150	95	5	25

[0075] そして、各実験例及び比較例で得られた低誘電率膜の堆積速度、比誘電率、及びリーク電流を計測した。その結果を以下の表４に示す。

[表4]

	堆積速度 (nm/min)	比誘電率	リーク電流 (A/cm ²)
実験例 5	0.6	2.3	1×10^{-7}
実験例 6	0.8	2.15	$< 1 \times 10^{-8}$
比較例 3 1	1.4	3.6	5×10^{-8}
比較例 3 2	0.6	3.34	1×10^{-7}

[0076] 表４に示すように、実験例５では、バイアス電力を遮蔽部４０に供給することにより、低誘電率膜の比誘電率を小さい値、具体的には２．３に減少させることが可能であることが確認された。また、実験例６では、遮蔽部４０へのバイアス電力の供給に加えて、プラズマ生成室にＡｒガスとＨ_２ガスを供給することにより、実験例５において作成した低誘電率膜の比誘電率及びリーク電流よりも、小さい比誘電率及びリーク電流をもつ低誘電率膜が形成できることが確認された。一方、比較例３１及び３２では、Ａｒガスに加えてＨ_２ガスではなくＯ_２ガス又はＭＴＭＯＳガスをプラズマ生成室Ｓ１に供給すると、形成された低誘電率膜の比誘電率が実験例５の低誘電率膜の比誘電率よりも増加してしまうことが確認された。

[0077] また、実験例１、５、及び６において作成した低誘電率膜を真空中にて室温から４００℃まで毎分１０℃の昇温スピードで加熱して、これら低誘電率膜の加熱による膜厚の減少率を測定した。この測定の結果、実験例１、５、及び６の低誘電率膜の膜厚の減少率はそれぞれ、２３％、３２％、及び５％であった。このことから、遮蔽部４０にバイアス電力を供給し、且つ、プラズマ生成室にＡｒガスとＨ_２ガスを供給することにより、低誘電率膜の耐熱性が向上すること、即ち、重合性が高まることが確認された。

[0078] (実験例７)

[0079] 実験例７では、３０ｓｃｃｍの流量でトルエンガスを処理室Ｓ２に供給して、直径２００ｍｍの１０枚の被処理基体Ｗ上に、低誘電率膜の形成を行っ

た。なお、実験例 7 の低誘電率膜の形成では、被処理基体 W の温度を -50°C に設定した。実験例 7 の他の条件は、実験例 5 と同様である。

[0080] そして、実験例 7 の処理により 10 枚の被処理基体 W 上に形成された低誘電率膜の比誘電率の平均値及び分極率の平均値を求めた。実験例 7 の処理により 10 枚の被処理基体 W 上に形成された低誘電率膜の比誘電率の平均値及び分極率の平均値はそれぞれ、2.24、及び、0.2 であった。また、実験例 1～4 及び比較例 1～29 の処理によって形成された低誘電率膜の分極率も算出した。ここで、分極率は、 $(\text{比誘電率} - \text{屈折率})^2$ の 2 乗により算出することができる。この分極率の算出式に基づき、実験例 1～4 及び比較例 1～29 の処理によって形成された低誘電率膜の分極率を算出したところ、これら低誘電率膜のうち最も小さい分極率を有する低誘電率膜は実験例 4 の処理によって形成された低誘電率膜であり、その分極率は約 1.0 であった。このことから、前駆体ガスと共にトルエンガスを処理室 S2 に供給することで、低誘電率膜の比誘電率及び分極率を更に小さくすることができることが確認された。

[0081] (実験例 4～6 の低誘電率膜のフーリエ変換赤外分光法による評価)

[0082] 実験例 4～6 で作成した低誘電率膜、即ち SiCO 膜をフーリエ変換赤外分光法によって分析した。そして、各実験例について、フーリエ変換赤外分光法によって得たスペクトルから、波数 1010 cm^{-1} 近傍に見られる信号、波数 1050 cm^{-1} 近傍に見られる信号、波数 1075 cm^{-1} 近傍に見られる信号、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号、及び波数 1140 cm^{-1} 近傍に見られる信号のそれぞれの信号面積を求め、これら信号面積の総和を 100% としたときの、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号の面積比 (%) を求めた。なお、信号面積は、対象とする波数近傍のスペクトルにガウシアンフィッティングを行い、フィッティングしたガウス信号の面積を求めることによって得た。

[0083] また、実験例 4～6 の SiCO 膜の各々について、フーリエ変換赤外分光法によって得たスペクトルから、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号の

全半値幅を求めた。信号の全半値幅は、対象とする波数近傍のスペクトルにガウシアンフィッティングを行い、フィッティングしたガウス信号の全半値幅を求めることによって得た。

[0084] 実験例4～6の低誘電率膜それぞれについて、波数 1010 cm^{-1} 近傍に見られる信号、波数 1050 cm^{-1} 近傍に見られる信号、波数 1075 cm^{-1} 近傍に見られる信号、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号、及び波数 1140 cm^{-1} 近傍に見られる信号の面積比を表5に示す。また、実験例4～6の低誘電率膜それぞれについて、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号の全半値幅を表6に示す。

[表5]

	比誘電率	波数(cm^{-1})				
		1010	1050	1075	1108	1140
実験例4	2.5	14.0%	0.0%	51.1%	4.0%	30.9%
実験例5	2.3	0.0%	34.9%	0.0%	25.1%	39.9%
実験例6	2.15	0.0%	44.1%	1.8%	40.9%	13.2%

[表6]

	比誘電率	波数 $1108(\text{cm}^{-1})$ の 信号の全半値幅
実験例4	2.5	40
実験例5	2.3	60
実験例6	2.15	35

[0085] 表5に示すように、実験例5及び6のSiCO膜では、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号の面積比が約25%以上であり、直鎖構造の対称性を高めるシロキサン結合が多く含まれることが確認された。また、実験例6のSiCO膜では、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号の面積比が約40%以上であり、直鎖構造の対称性を高めるシロキサン結合がより多く含まれることが確認された。ここで、実験例6のSiCO膜に対してフーリエ変換赤外分光法を適用して得たスペクトルを図10に示す。図10に示すように、実験例6のSiCO膜では、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号は鋭いピークを有しており、表5及び表6に示すように、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号の全半値幅は35以下であった。このことから、実験例6の

S i C O膜には、直鎖構造の対称性を高めるシロキサン結合であって結合角のバラツキが少ないシロキサン結合がより多く含まれることが確認された。

符号の説明

[0086] 10…成膜装置、12…処理容器、14…アンテナ、16…誘電体窓、18…誘電体板、20…スロット板、22…冷却ジャケット、24…同軸導波管、26…マイクロ波発生器、28…チューナ、30…導波管、32…モード変換器、36…載置台、40…遮蔽部、40h…開口、42…バイアス電源、44、46…圧力計、48…排気管、50…圧力調整器、52…減圧ポンプ、G1…ガス源（希ガス）、H1…噴射口、M1…マスフローコントローラ、V11、V12…バルブ、G2…ガス源（前駆体ガス）、H2…噴射口、M2…マスフローコントローラ、V21、V22…バルブ、Cnt…制御部、100…半導体デバイス、DW…ダマシン配線構造、102…トランジスタ、110…キャップ層、112…層間絶縁膜、114…エッチング停止層、116…層間絶縁膜、120…トレンチ、122…ビア。

請求の範囲

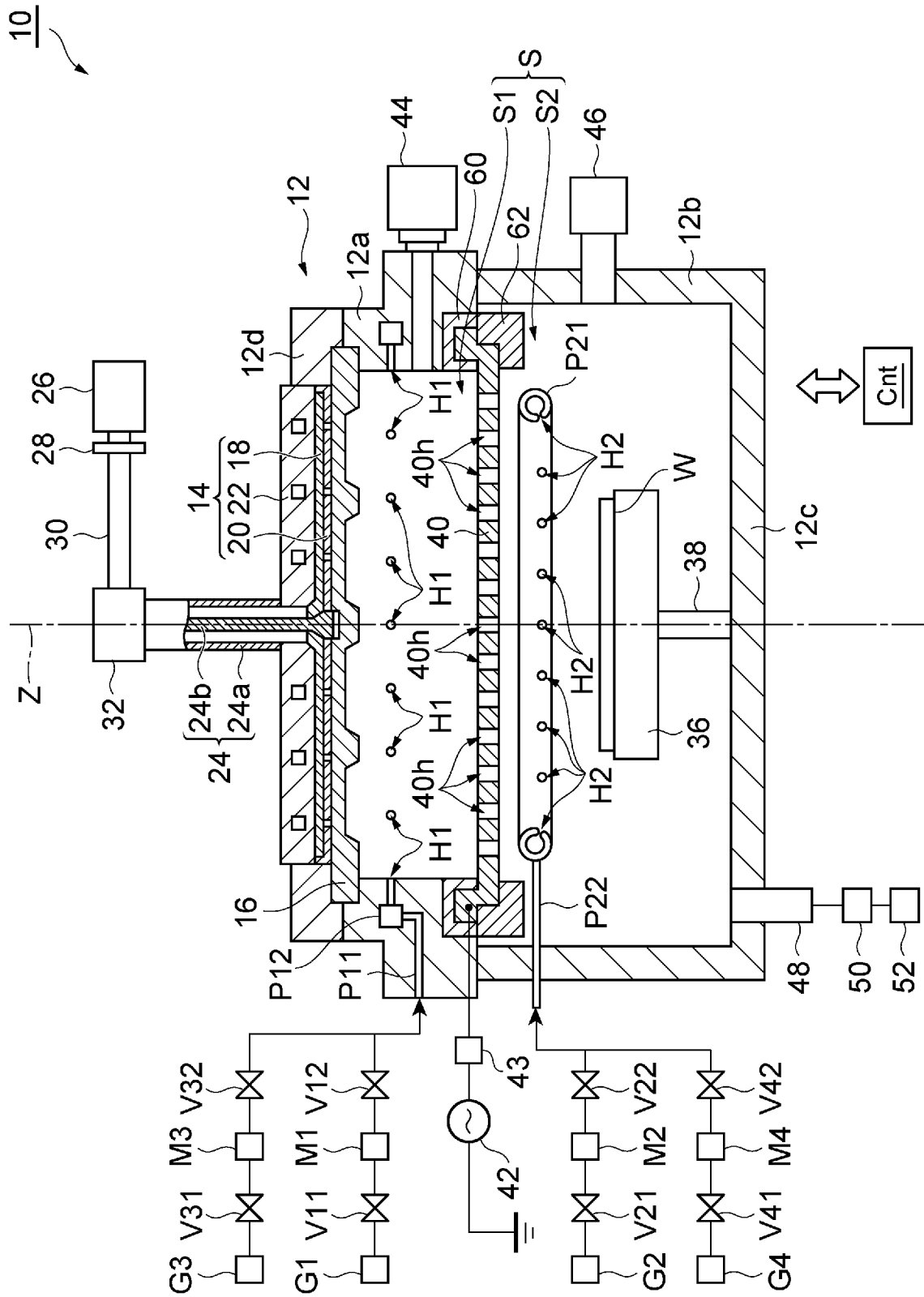
- [請求項1] プラズマ生成室と該プラズマ生成室の下方の処理室とを含む空間を画成する処理容器と、
- 前記処理室に設けられた載置台と、
- 前記プラズマ生成室に希ガスを供給する第1のガス供給系と、
- 前記プラズマ生成室を封止するように設けられた誘電体窓と、
- 前記誘電体窓を介して前記プラズマ生成室にマイクロ波を供給するアンテナと、
- 前記処理室に前駆体ガスを供給する第2のガス供給系と、
- 前記プラズマ生成室と前記処理室との間に設けられており、該プラズマ生成室と該処理室とを連通させる複数の開口を有し、紫外線に対する遮蔽性を有する遮蔽部と、
- 前記処理室に接続された排気装置と、
- を備え、
- 前記プラズマ生成室の圧力が前記処理室の圧力の4倍以上に設定され、且つ、前記処理室から前記プラズマ生成室への前記前駆体ガスの拡散度が、0.01以下に設定されており、ここで、前記拡散度は、前記処理室への前記前駆体ガスの流量が1 s c c m増加したときの前記プラズマ生成室の圧力のパスカル単位での増加量として定義される、成膜装置。
- [請求項2] 前記遮蔽部に接続されたバイアス電源であり、前記プラズマ生成室において生成されたイオンを前記遮蔽部に引き込むためのバイアス電力を前記遮蔽部に与える該バイアス電源を更に備える、請求項1に記載の成膜装置。
- [請求項3] 前記第1のガス供給系は、前記プラズマ生成室に、前記希ガスと共に水素ガスを供給する、請求項2に記載の成膜装置。
- [請求項4] 前記第2のガス供給系は、前記処理室に、前記前駆体ガスと共にトルエンガスを供給する、請求項1～3の何れか一項に記載の成膜装置

。

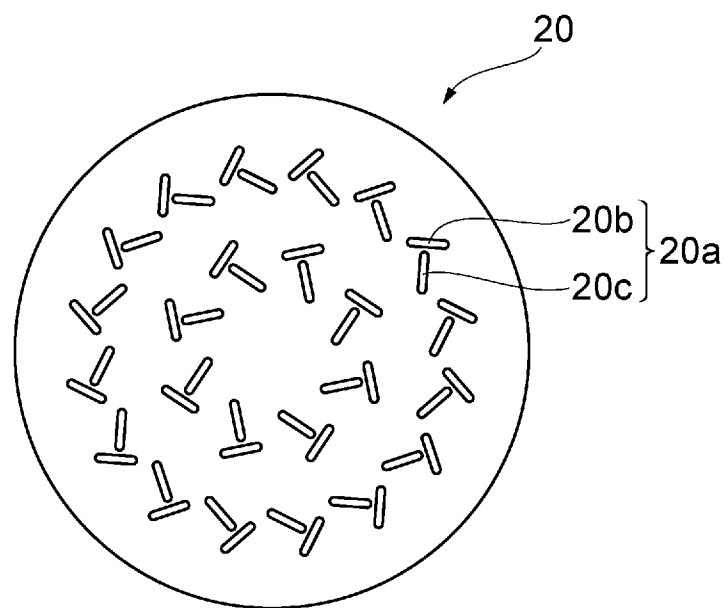
- [請求項5] 前記アンテナはラジアルラインスロットアンテナである、請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載の成膜装置。
- [請求項6] 前記遮蔽部は、40 cm以上の直径を有する、請求項 1 ～ 5 の何れか一項に記載の成膜装置。
- [請求項7] 前記遮蔽部は、前記プラズマ生成室から前記処理室に向かうイオンに電子を供与する請求項 1 ～ 6 の何れか一項に記載の成膜装置。
- [請求項8] 処理容器内の処理室に設けられた被処理基体上に低誘電率膜を形成する方法であって、
前記処理容器内において前記処理室の上方に設けられたプラズマ生成室においてマイクロ波を用いて希ガスのプラズマを生成し、
前記プラズマ生成室と前記処理室との間に設けられており、該プラズマ生成室と該処理室とを連通させる複数の開口を有し、紫外線に対する遮蔽性を有する遮蔽部を介して、前記プラズマ生成室から前記処理室に粒子を供給し、
前記処理室に前駆体ガスを供給する、
ことを含み、
前記プラズマ生成室の圧力が前記処理室の圧力の4倍以上に設定され、且つ、前記処理室から前記プラズマ生成室への前記前駆体ガスの拡散度が、0.01以下に設定されており、ここで、前記拡散度は、前記処理室への前記前駆体ガスの流量が1 sccm増加したときの前記プラズマ生成室の圧力のパスカル単位での増加量として定義される、方法。
- [請求項9] 前記プラズマ生成室において生成されたイオンを前記遮蔽部に引き込むためのバイアス電力が前記遮蔽部に与えられる、請求項 8 に記載の方法。
- [請求項10] 前記プラズマ生成室に、前記希ガスと共に水素ガスが供給される、請求項 9 に記載の方法。

- [請求項11] 前記処理室に、前記前駆体ガスと共にトルエンガスが供給される、請求項8～10の何れか一項に記載の方法。
- [請求項12] 前記マイクロ波はラジアルラインスロットアンテナから供給される、請求項8～11の何れか一項に記載の方法。
- [請求項13] 前記遮蔽部は、40 cm以上の直径を有する、請求項8～12の何れか一項に記載の方法。
- [請求項14] 前記遮蔽部は、前記プラズマ生成室から前記処理室に向かうイオンに電子を供与する請求項8～13の何れか一項に記載の方法。
- [請求項15] 比誘電率が2.7より小さく、且つ、屈折率が1.5より大きい、SiCO膜。
- [請求項16] 請求項15に記載のSiCO膜をキャップ層として有する、ダマシンプ配線構造。
- [請求項17] Si原子、O原子、C原子、及びH原子を含む重合体からなるSiCO膜であって、
該SiCO膜をフーリエ変換赤外分光法によって分析して得たスペクトルの信号のうち、波数1010 cm⁻¹近傍に見られる信号、波数1050 cm⁻¹近傍に見られる信号、波数1075 cm⁻¹近傍に見られる信号、波数1108 cm⁻¹近傍に見られる信号、及び波数1140 cm⁻¹近傍に見られる信号の信号面積の総和を100%としたときに、波数1108 cm⁻¹近傍に見られる信号の面積比が25%以上である、SiCO膜。
- [請求項18] 前記波数1108 cm⁻¹近傍に見られる信号の面積比が40%以上であり、波数1108 cm⁻¹近傍に見られる信号の全半値幅が35以下である、請求項17に記載のSiCO膜。

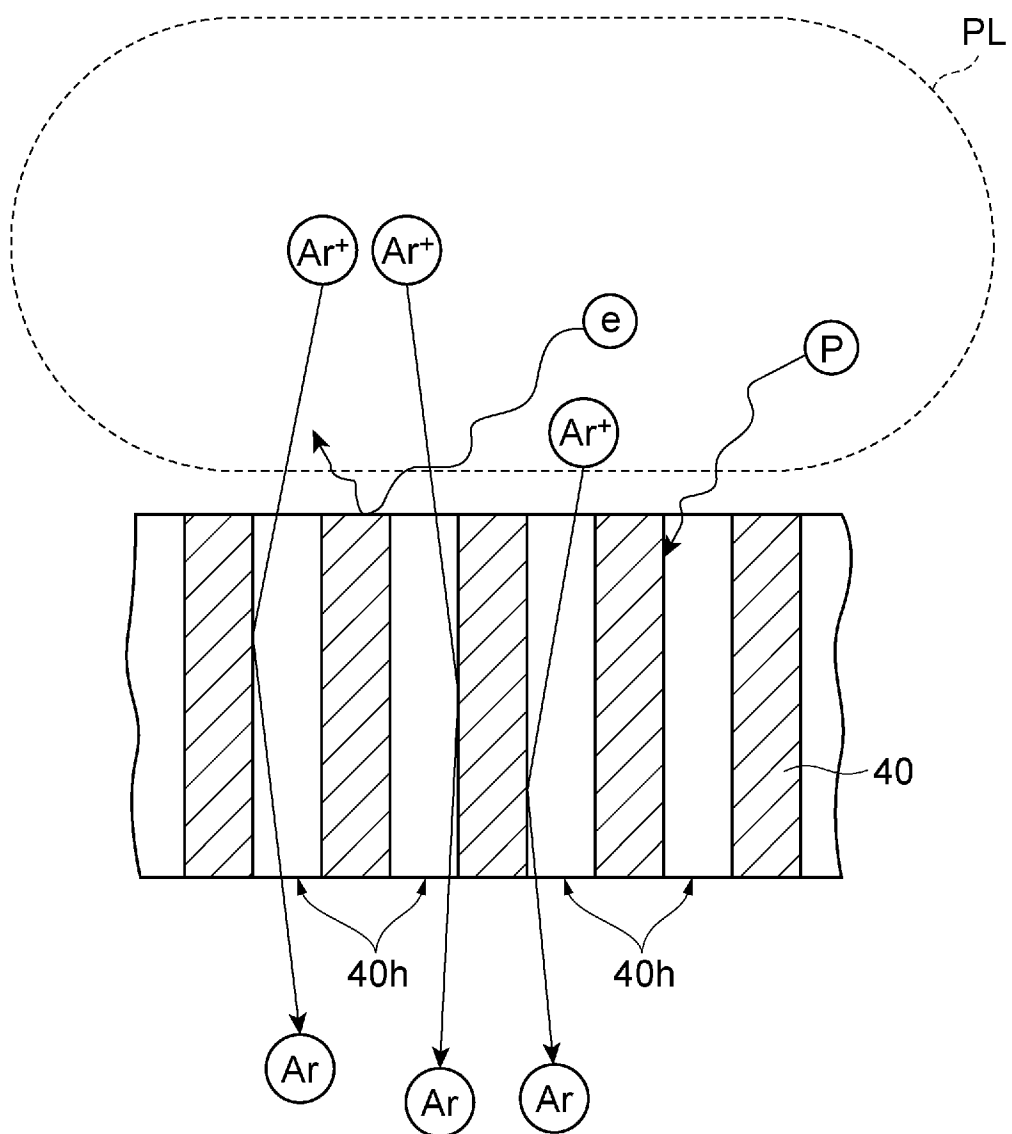
[図1]



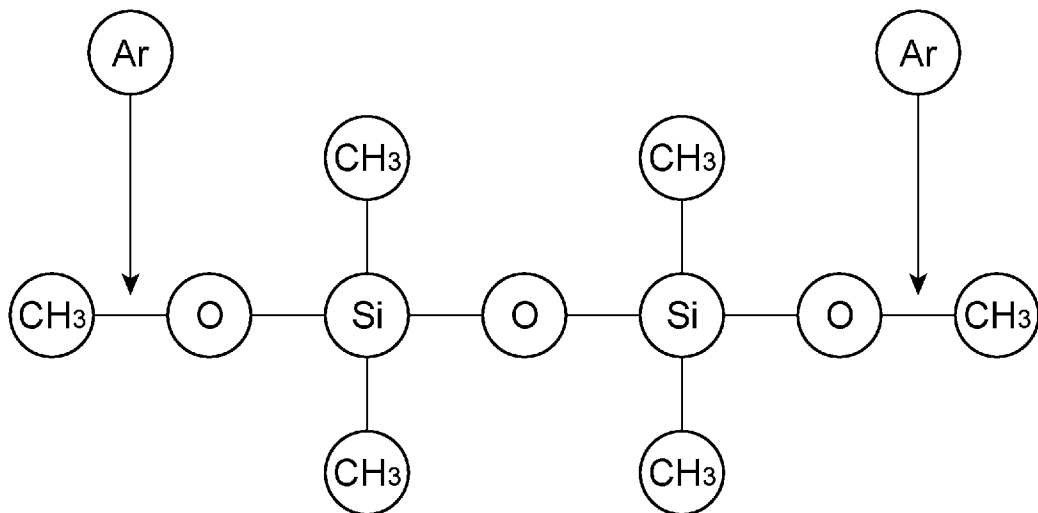
[図2]



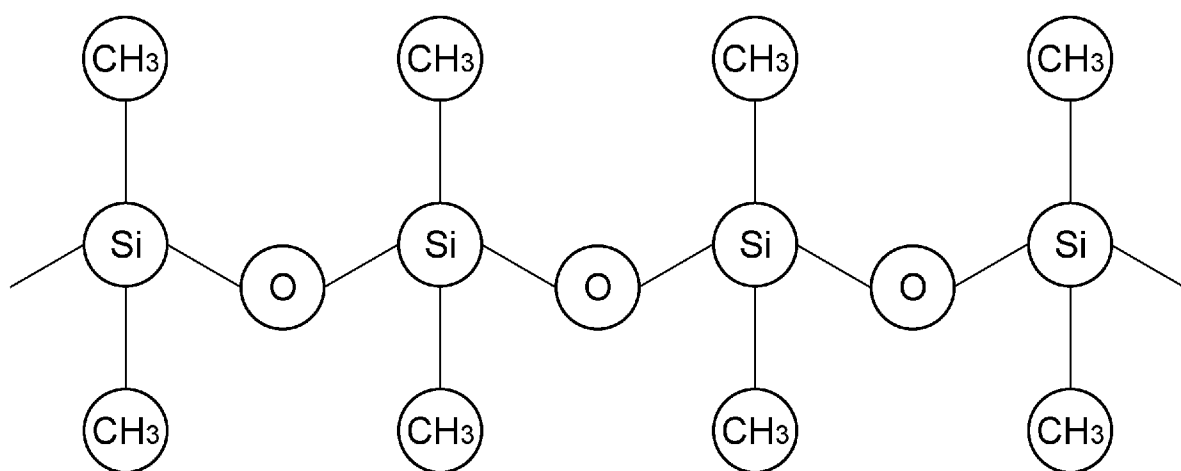
[図3]



[図4]

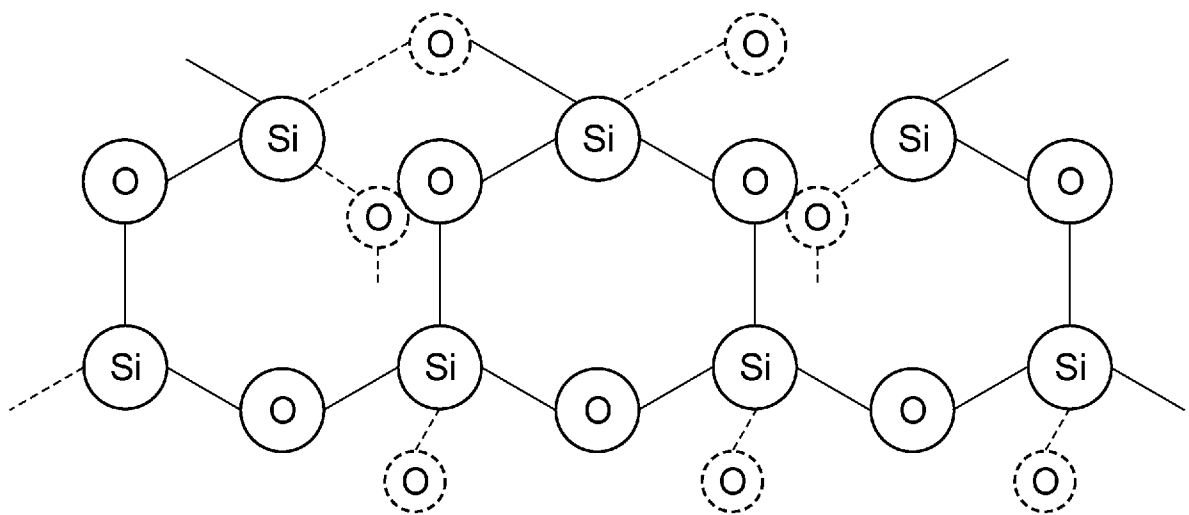


[図5]

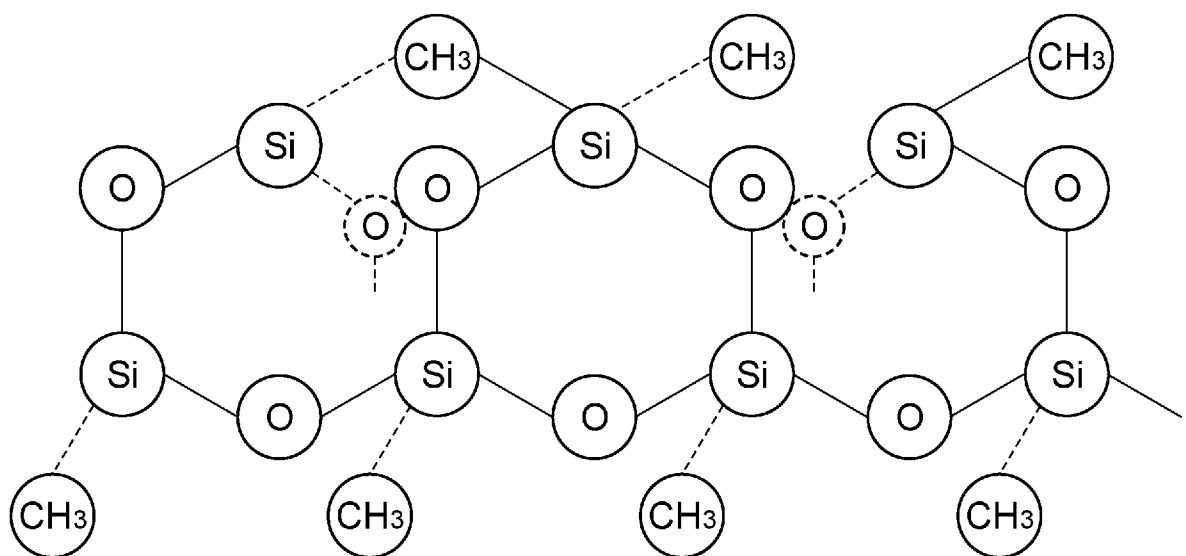


[図6]

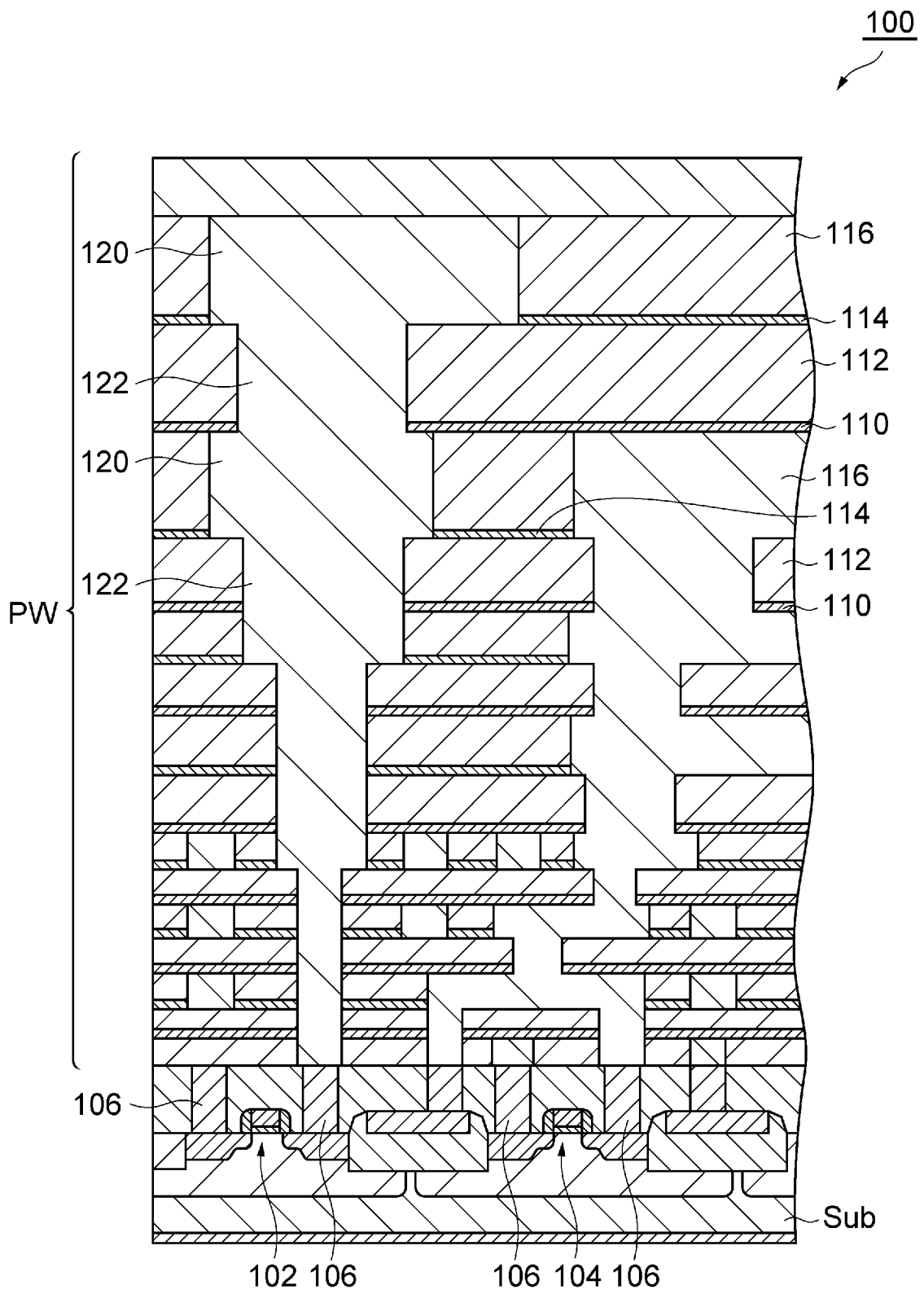
(a)



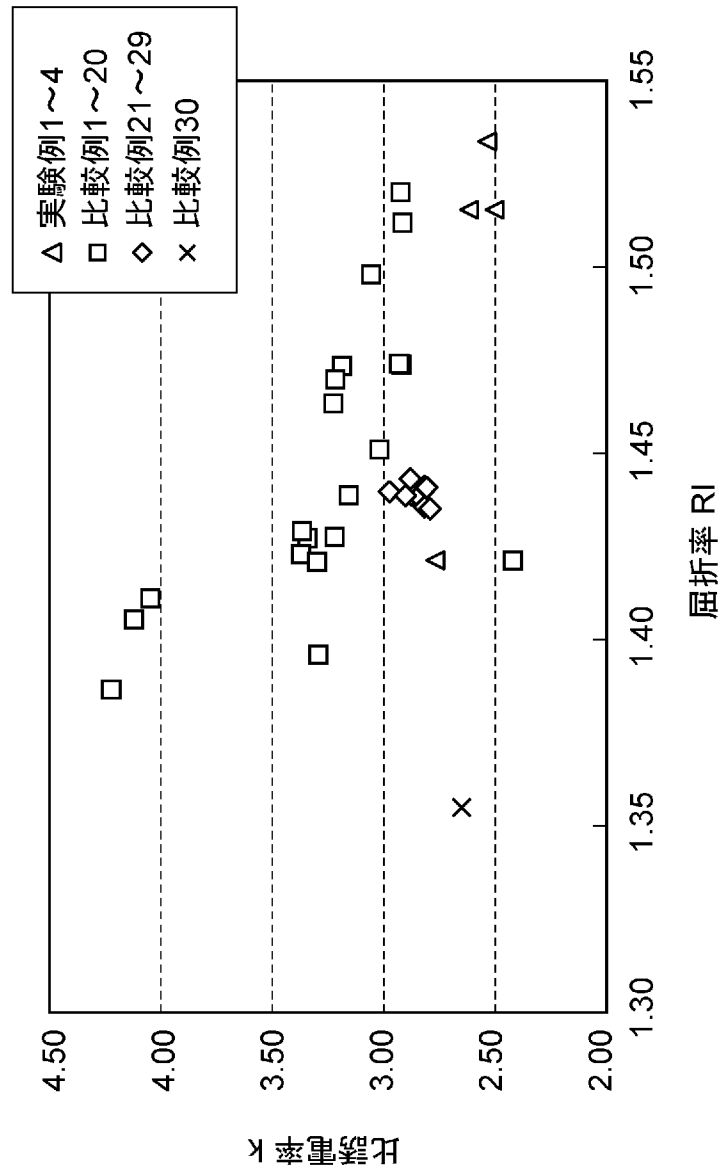
(b)



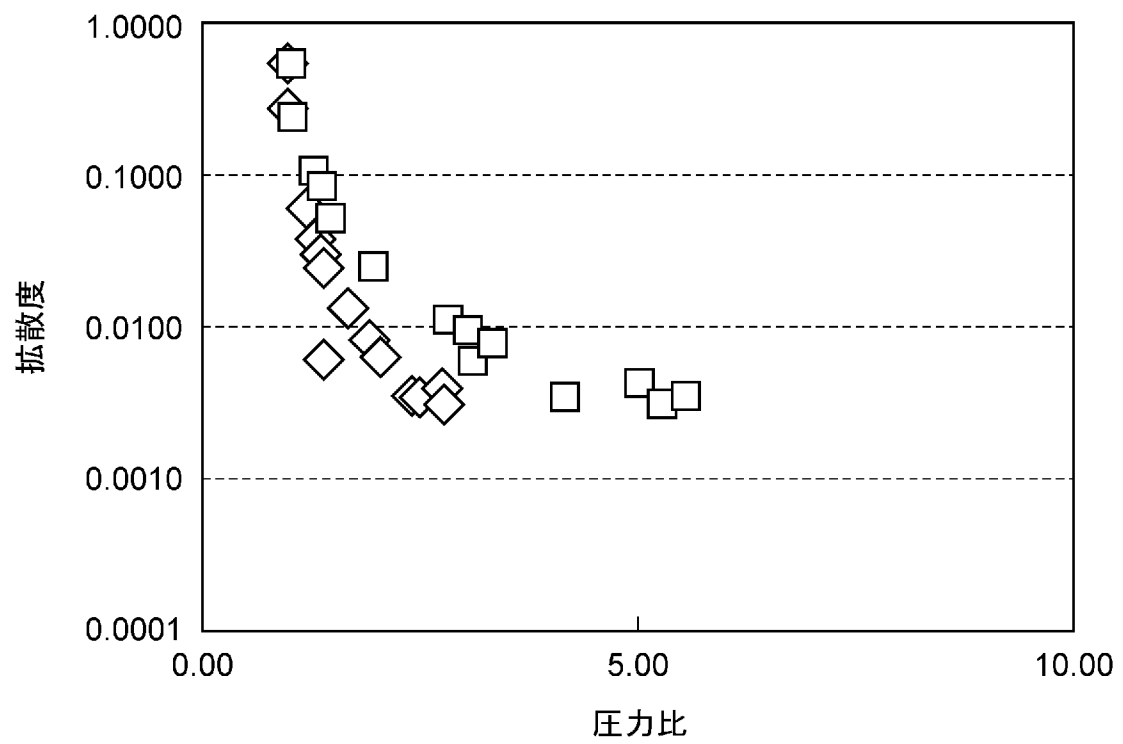
[図7]



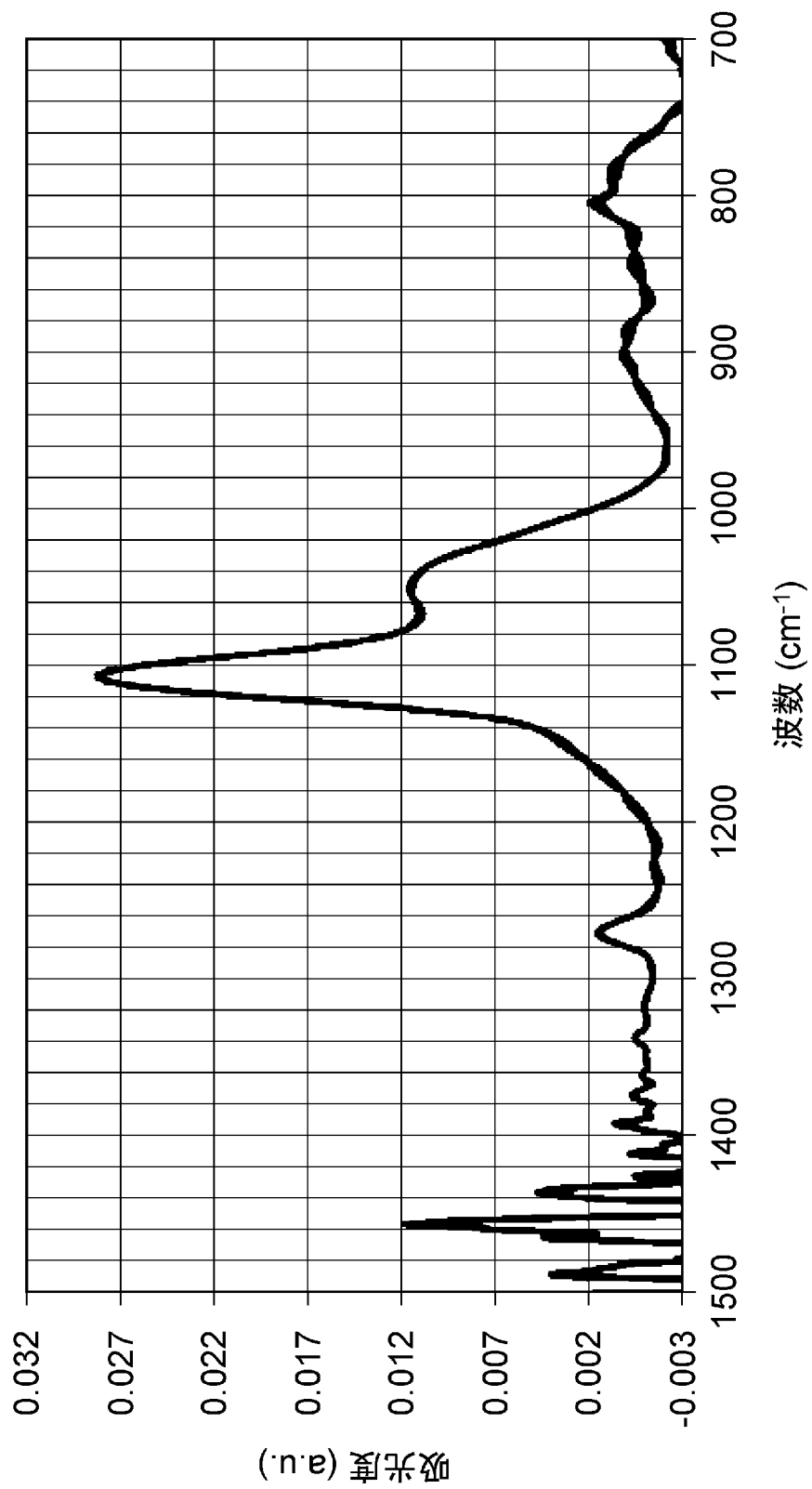
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/31(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i,
H01L21/316(2006.01)i, H01L21/768(2006.01)i, H01L23/532(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)

H01L21/31, C23C16/42, C23C16/455, H01L21/316, H01L21/768, H01L23/532

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y	JP 2005-089823 A (Seiji SAGAWA), 07 April 2005 (07.04.2005), paragraphs [0024] to [0049]; fig. 1 to 4 & US 2006/0213444 A1 & EP 1672093 A1 & WO 2005/028703 A1 & KR 10-2006-0085334 A & CN 1777695 A	1-14
Y	JP 2012-144786 A (Semiconductor Technology Academic Research Center), 02 August 2012 (02.08.2012), paragraphs [0012] to [0038]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-14
Y	JP 2009-071163 A (Tokyo Electron Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), paragraphs [0056] to [0067] & WO 2009/034963 A1 & KR 10-2010-0047859 A	3-6, 10-13



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

"I" 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
12 September, 2013 (12.09.13)

Date of mailing of the international search report
24 September, 2013 (24.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066731

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-266462 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 11 October 2007 (11.10.2007), paragraphs [0010], [0017] to [0021] (Family: none)	4, 6, 11, 13
X	JP 2006-074048 A (Samsung Corning Co., Ltd.), 16 March 2006 (16.03.2006), paragraphs [0072] to [0081] & US 2006/0063012 A1 & KR 10-2006-0019868 A & CN 1854334 A	15, 16
X	R. Navamathavan, et al., "Plasma enhanced chemical vapor deposition of low dielectric constant SiOC(-H) films using MTES/O ₂ precursor", Thin Solid Films, [online], 2006.12.05, Vol. 515, No. 12, pp. 5040-5044	17, 18
A	JP 2008-071894 A (Tokyo Electron Ltd.), 27 March 2008 (27.03.2008), paragraphs [0015] to [0054]; fig. 1 to 10 (Family: none)	1-18
A	KIM, S.-Y., "Characterization of ultra low-k SiOC(H) film deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD)", Transactions on Electrical and Electronic Materials, 2012.04.25, Vol. 13, No. 2, pp. 69-72	15-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066731

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066731

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The film-forming apparatus of the invention of claim 1 is considered as an apparatus suitable for the purpose of manufacturing a SiCO film in the inventions of claims 15-18.

Document 5 (JP 2006-074048 A (Samsung Corning Co., Ltd.), 16 March 2006 (16.03.2006), paragraphs [0072] to [0081]) has disclosed a SiCO film having a dielectric constant smaller than 2.7, and a refractive index larger than 1.5. Document 6 (R.Navamathavan, et al., "Plasma enhanced chemical vapor deposition of low dielectric constant SiOC(-H) films using MTES/O₂ precursor", Thin Solid Films, [online], 2006.12.05, Vol. 515, No. 12, pp. 5040-5044) has disclosed "a SiCO film, which is a SiCO film formed of a polymer containing an Si atom, O atom, C atom, and H atom, and in which the area ratio of signals seen in the vicinity of a wave number of 1,108 cm⁻¹ is 25 % or more, when the sum of the signal areas of the signals seen in the vicinity of a wave number of 1,010 cm⁻¹, the signals seen in the vicinity of a wave number of 1,050 cm⁻¹, the signals seen in the vicinity of a wave number of 1,075 cm⁻¹, the signals seen in the vicinity of a wave number of 1,108 cm⁻¹, and the signals seen in the vicinity of a wave number of 1,140 cm⁻¹, among the signals of the spectrums obtained by analyzing the SiCO film by means of Fourier transform infrared spectroscopy, is 100%".

Therefore, the invention of claim 1 and the inventions of claims 15-18 have no same or corresponding special technical feature in the light of the matter taught in the document 5 or the document 6.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））			
Int.Cl. H01L21/31(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i, H01L21/768(2006.01)i, H01L23/532(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. H01L21/31, C23C16/42, C23C16/455, H01L21/316, H01L21/768, H01L23/532			
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 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
Y	JP 2005-089823 A（寒川 誠二）2005.04.07, 段落【0024】－【0049】，第1－4図 & US 2006/0213444 A1 & EP 1672093 A1 & WO 2005/028703 A1 & KR 10-2006-0085334 A & CN 1777695 A		1-14
Y	JP 2012-144786 A（株式会社半導体理工学研究センター）2012.08.02, 段落【0012】－【0038】，第1－4図（ファミリーなし）		1-14
☒ 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 「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 「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 「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） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「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 「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 「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 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 2 . 0 9 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 2 4 . 0 9 . 2 0 1 3	
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） 萩原 周治 電話番号 03-3581-1101 内線 3471	4 R 9 8 3 5

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
Y	JP 2009-071163 A (東京エレクトロン株式会社) 2009.04.02, 段落【0056】－【0067】 & WO 2009/034963 A1 & KR 10-2010-0047859 A	3-6, 10-13
Y	JP 2007-266462 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007.10.11, 段落【0010】, 【0017】－【0021】 (ファミリーなし)	4, 6, 11, 13
X	JP 2006-074048 A (三星コーニング株式会社) 2006.03.16, 段落【0072】－【0081】 & US 2006/0063012 A1 & KR 10-2006-0019868 A & CN 1854334 A	15, 16
X	R. Navamathavan, et al., "Plasma enhanced chemical vapor deposition of low dielectric constant SiOC(-H) films using MTES/O ₂ precursor", Thin Solid Films, [online], 2006.12.05, Vol. 515, No. 12, pp. 5040-5044	17, 18
A	JP 2008-071894 A (東京エレクトロン株式会社) 2008.03.27, 段落【0015】－【0054】, 第1-10図 (ファミリーなし)	1-18
A	KIM, S.-Y., "Characterization of ultra low-k SiOC(H) film deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD)", Transactions on Electrical and Electronic Materials, 2012.04.25, Vol. 13, No. 2, pp. 69-72	15-18

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項 1 に係る発明の成膜装置は、請求項 1 5 - 1 8 に係る発明の S i C O 膜の製造に適した装置であると認められる。

一方、文献 5 (JP 2006-074048 A (三星コーニング株式会社) 2006.03.16, 段落【0072】 - 【0081】) には、比誘電率が 2.7 より小さく、且つ、屈折率が 1.5 より大きい S i C O 膜が教示されており、文献 6 (R. Navamathavan, et al., "Plasma enhanced chemical vapor deposition of low dielectric constant SiOC(-H) films using MTES/ O_2 precursor", Thin Solid Films, [online], 2006.12.05, Vol. 515, No. 12, pp. 5040-5044) には、「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 S i C O 膜であって、該 S i C O 膜をフーリエ変換赤外分光法によって分析して得たスペクトルの信号のうち、波数 1010 cm^{-1} 近傍に見られる信号、波数 1050 cm^{-1} 近傍に見られる信号、波数 1075 cm^{-1} 近傍に見られる信号、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号、及び波数 1140 cm^{-1} 近傍に見られる信号の信号面積の総和を 100% としたときに、波数 1108 cm^{-1} 近傍に見られる信号の面積比が 25% 以上である、S i C O 膜。」が教示されている。

したがって、請求項 1 に係る発明と、請求項 1 5 - 1 8 に係る発明とは、文献 5 又は 6 に教示された事項に照らし、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しない。