

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/012252 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/312, 21/768
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009696
(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 30 日 (30.07.2003)
(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2002-221585 2002 年 7 月 30 日 (30.07.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都 港区 赤坂五丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本郷 俊明 (HONGOHI, Toshiaki) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 韮崎市穂坂

町 三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP). 星野 聡彦 (HOSHINO, Satohiko) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 韮崎市穂坂町 三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP).

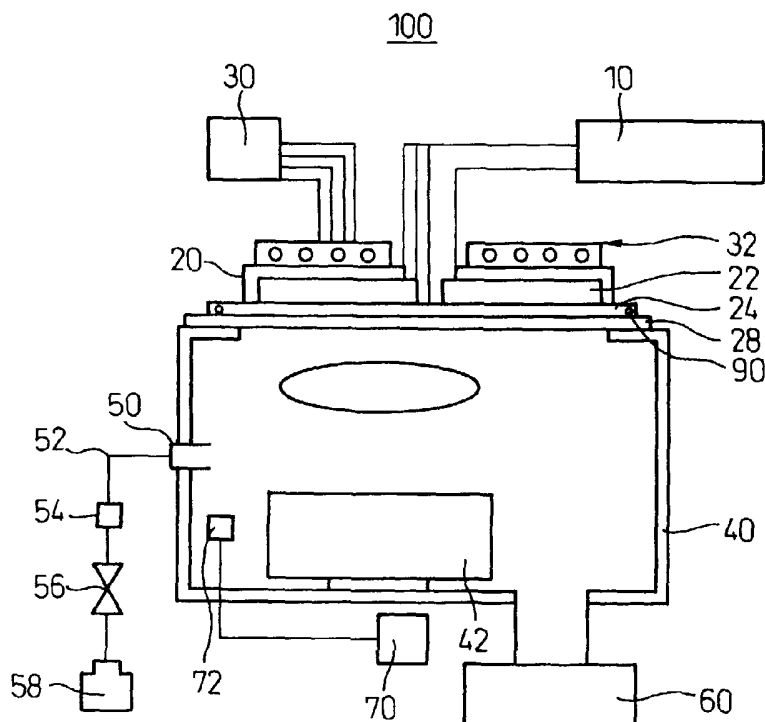
(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都 港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

/ 続葉有 /

(54) Title: METHOD FOR FORMING INSULATING LAYER

(54) 発明の名称: 絶縁膜の形成方法



(57) Abstract: A method for forming an insulating layer, which comprises irradiating a film containing a curable material provided on a substrate for an electronic device with a low energy plasma, to thereby cure said film containing a curable material. The method can be employed for forming an electroconductive film having high quality, while preventing the application of an excessive thermal budget on the film.

/ 続葉有 /

WO 2004/012252 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 電子デバイス用基材上に配置された硬化性材料含有膜に対して、低エネルギープラズマを照射して、該硬化性材料含有膜を硬化させる。過度な熱履歴が加わることを防止しつつ、しかも良質な絶縁膜を与えることができる絶縁膜の形成方法が提供される。

明 細 書

絶縁膜の形成方法

技術分野

本発明は、硬化性の有機材料を含む電子デバイス用基材上の膜を、低エネルギーのプラズマを用いて硬化させる絶縁膜の形成方法に関する。

背景技術

本発明は半導体ないし半導体デバイス、液晶デバイス等の電子デバイス材料の製造に広く一般的に適用可能であるが、ここでは説明の便宜のために、半導体デバイスの背景技術を例にとって説明する。

半導体デバイスにおいては、従来より、設計ルールを微細化することで、高集積化および／又は高性能が進められて来た。しかしながら、設計ルールが微細化（例えば、 $0.18\mu\text{m}$ 以下程度）になると、配線抵抗および配線間容量の増加が顕著となり、従来の配線材料ではこれ以上デバイスを高性能化することが困難となる。

例えば、半導体デバイスの動作速度を上げるためには、電気信号の速度を上げる必要がある。しかしながら、従来のアルミニウム配線では、これ以上（例えば、 $0.18\mu\text{m}$ 以下程度に）半導体デバイスの微細化が進むと、半導体デバイスを構成する回路を流れる電気信号の速度に限界が生じる（いわゆる「配線遅延」が生じる）。従って、アルミニウムよりも電気抵抗の低い銅（Cu）等の材料からなる配線を使うことが必要になって来る。Cuはアルミニウムよりも電気抵抗が低いため配線遅延が低下し、細い配線にしても電気

がスムーズに流れるという特徴を有する。

上記のような電気抵抗が低い銅等の材料を使用するに際しては、絶縁膜として、電気が「より漏れにくい絶縁膜」を使用する必要がある。このような電気の通り易いCu配線と、電気の漏れにくい絶縁膜を組み合わせることにより、極めて高速で動作する半導体デバイスを作製することができるからである。

従来のアルミニウム配線の時代には、絶縁膜としてSiO₂膜（比誘電率＝4.1）が使用されていたが、Cu配線を使用する場合には、これよりも遙かに低い比誘電率（Low-k）の絶縁膜が必要となる。一般にLow-k膜といえば、比誘電率が3.0以下の膜を意味する。

このようなLow-k膜を作製する方法としては、従来より2つの方法が知られている。その一つは、CVD装置を使う方法である。この方法は、品質のよいLow-k膜を与えることができるとされているが、当然ながら、Low-k膜作製の生産性は低く、従ってランニングコストは高い。他の方法は、スピンコータ等を用いて、液体等の流動性を有するLow-k材料を基材等の上に塗布する方法である（いわゆるSOD（Spin On Dielectric）絶縁膜を形成する方法）。

このようなコーティング法によれば、ランニングコストおよび生産性が優れるという利点が得られる。

上記コーティング法においては、基材等の上に塗布された塗布膜を硬化させる工程（架橋等の反応に基づくキュア工程）が、絶縁膜の膜質を向上させるために実際上は必須である。しかしながら、例えば半導体デバイスを構成する配線層が多層になった場合等に、該塗布膜、ないしはその硬化により形成された絶縁膜に過度な熱履歴（サーマルバジェット）が加わり、その結果、該塗布膜からなる絶

縁膜の劣化が生じ易くなるという問題があった。

発明の開示

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点を解消した絶縁膜の形成方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、過度な熱履歴が加わることを防止しつつ、しかも良質な絶縁膜を与えることができる絶縁膜の形成方法を提供することにある。

本発明者は鋭意研究の結果、低エネルギープラズマを照射して有機材料含有膜を硬化させることが、上記目的の達成のために極めて効果的なことを見出した。

本発明の絶縁膜の形成方法は上記知見に基づくものであり、より詳しくは、電子デバイス用基材上に配置された硬化性材料含有膜に対して、低エネルギープラズマを照射して、該硬化性材料含有膜を硬化させることを特徴とするものである。

図面の簡単な説明

図1は、本発明において好適に使用可能なマイクロ波プラズマ処理装置の構造を示す概略ブロック図である。

図2は、図1に示すマイクロ波プラズマ処理装置に使用されるスロット電極の具体的構成例を説明するための概略平面図である。

図3は、図1に示すマイクロ波プラズマ処理装置に使用される第1の温度制御装置と温調板の構成を示す概略ブロック図である。

図4は、第3の温度制御装置95を説明するための部分拡大断面図である。

図5は、図1に示すマイクロ波プラズマ装置の温調板の変形例を示す部分拡大断面図である。

図中における符号の意味は、以下の通りである。

- 1 0 … マイクロ波源
- 2 0 … アンテナ収納部材
- 2 2 … 波長短縮部材
- 2 4 … スロット電極
- 2 5 … スリット
- 2 8 … 誘電体
- 3 0 … 第 1 の温度制御装置
- 3 2 … 温調板
- 3 6 … 温度センサ
- 3 8 … ヒータ装置
- 3 9 … 水源
- 4 0 … 処理室
- 4 2 … 熱板
- 5 0 … 反応ガス供給ノズル
- 5 8 … 反応ガス源
- 6 0 … 真空ポンプ
- 7 0 … 第 2 の温度制御装置
- 7 2 … 温度センサ

発明を実施するための最良の形態

以下、必要に応じて図面を参照しつつ本発明を更に具体的に説明する。以下の記載において量比を表す「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準とする。

(絶縁膜の形成方法)

本発明の絶縁膜の形成方法においては、電子デバイス用基材上に配置された硬化性の材料を含む有機材料含有膜に対して、低エネルギー

ギープラズマを照射して、該硬化性材料含有膜を硬化させる。

（電子デバイス用基材）

本発明において使用可能な上記の電子デバイス用基材は特に制限されず、公知の電子デバイス用基材の１種または２種以上の組合せから適宜選択して使用することが可能である。このような電子デバイス用基材の例としては、例えば、半導体材料、液晶デバイス材料等が挙げられる。半導体材料の例としては、例えば、単結晶シリコンを主成分とする材料等が挙げられる。

（電子デバイス用基材上）

本発明において、「電子デバイス用基材上」とは、形成すべき絶縁膜が、電子デバイス用基材の上方（すなわち、該基材の電子デバイスを構成する各層を形成する側の上方）に位置していれば足りる。換言すれば、その間に他の絶縁層、導体層（例えば、Cu層）、半導体層等が配置されていてもよい。また、本発明で形成すべき絶縁膜を含む、各種絶縁層、導体層（例えば、Cu層）、半導体層等が、必要に応じて、複数配置されていてもよいことは、もちろんである。

（硬化性材料）

本発明において使用可能な硬化性材料は特に制限されないが、Cu等の電導性の良好な配線材料と組み合わせにおいて好適な点からは、硬化後に誘電率が３以下の絶縁膜を与える硬化性材料が好ましい。

このような硬化性材料としては、例えば、誘電率が３以下の低誘電率特性の有機絶縁膜を用いることができ、例えばP A E－２（Shumacher社製）、H S G－R 7（Hitachi Chemical社製）、F L A R E（Applied Signal社製）、B C B（Dow Chemical社製）、S I L K（Dow Chemical社製）、Speed Film（W. L. Gore社製）な

どの有機ポリマーを用いることができる。

(硬化性材料の配置方法)

上記の硬化性材料を電子デバイス用基材上に配置すべき方法は、特に制限されないが流動性を有する硬化性材料の溶液ないし分散液を前記電子デバイス用基材上に塗布することが好ましい。均一性の点からは、この塗布は、スピコートであることが好ましい。

(膜厚)

本発明において、プラズマ照射による硬化前後の膜厚は特に制限されないが、下記のような膜厚が好適に使用可能である。

<硬化前の膜厚>

好ましくは、100～1000nm程度、更に好ましくは400～600nm程度

<硬化後の膜厚>

好ましくは、数%（例えば5～6%）膜厚が減少する程度、

(低エネルギープラズマ)

本発明においては、上記した硬化性の塗布膜に対して、低エネルギープラズマを照射する。ここに、「低エネルギープラズマ」とは、電子温度が2eV以下であるものをいう。

(プラズマ処理条件)

本発明の下地膜作製においては、形成されるべき絶縁膜の特性の点からは、下記のプラズマ処理条件条件が好適に使用できる。

希ガス（例えば、Kr、Ar、HeまたはXe）：10～300
0 s c c m、より好ましくは200～500 s c c m、

N₂：10～1000 s c c m、より好ましくは100～200
s c c m、

温度：室温（25℃）～500℃、より好ましくは室温～400℃、特に好ましくは250～350℃

圧力：0.1～1000 Pa、より好ましくは1～100 Pa、特に好ましくは1～10 Pa

マイクロ波：1～10 W/cm²、より好ましくは2～5 W/cm²、特に好ましくは3～4 W/cm²

処理時間：10～300 秒、より好ましくは60～120 秒

(好適な条件の例)

本発明においては、例えば、下記条件が好適に使用可能である。

マイクロ波：2 kW/cm²

ガス：Ar 1000 sccm + N₂ 100 sccm、または、

Kr 1000 sccm + N₂ 100 sccm

圧力：13.3～133 Pa

基材温度：350±50℃

処理時間：60～120 秒

(絶縁膜の好適な特性)

本発明によれば、下記のように好適な特性を有する硬化された絶縁膜を容易に形成することができる。

本発明においては、上記した低エネルギープラズマの照射が可能である限り、使用可能なプラズマは特に制限されない。サーマルバジェットが実質的に低減された硬化膜が容易に得られる点からは、電子温度が比較的到低く、且つ高密度なプラズマを用いることが好ましい。サーマルバジェットが実質的に低減された硬化膜を形成することにより、膜の剥がれや、Cu等の絶縁膜へのシミ出しを抑制することができ、したがって高品質の絶縁膜を形成することが可能となる。特に、400℃以下の温度で硬化性材料に対して低エネルギープラズマ処理を行った場合には、特にダメージの少ない絶縁膜を得ることができる。

(好適なプラズマ)

本発明において好適に使用可能なプラズマの特性は、以下の通りである。

電子温度：1 eV ～ 2 eV

密度： 1×10^{12} ～ 1×10^{13}

プラズマ密度の均一性：±5 % 以下

(平面アンテナ部材)

本発明の絶縁膜の形成方法においては、複数のスロットを有する平面アンテナ部材を介してマイクロ波を照射することにより電子温度が低くかつ高密度なプラズマを形成することが好ましい。本発明においては、このような優れた特性を有するプラズマを用いて絶縁膜の形成を行った場合、プラズマダメージが特に小さく、かつ低温で反応性の高いプロセスが可能となる。本発明においては、更に、(従来のプラズマを用いた場合に比べ) 平面アンテナ部材を介してマイクロ波を照射することにより、良質な絶縁膜の形成が容易であるという利点を得られる。

(プラズマ照射装置の一態様)

以下、添付図面を参照して、プラズマ照射装置として使用可能な、例示的なマイクロ波プラズマ装置100について説明する。なお、各図において同一の参照符号は同一部材を表している。従来のマイクロ波は1 ～ 100 GHz の周波数をいうが、本発明のマイクロ波はこれに限らず、およそ50 MHz ～ 100 GHz のものをいう。

ここで、図1は、マイクロ波プラズマ装置100の概略ブロック図である。本実施例のマイクロ波プラズマ装置100は、マイクロ波源10と反応ガス供給ノズル50と真空ポンプ60とに接続され、アンテナ収納部材20と、第1の温度制御装置30と、処理室4

0 と、第 2 の温度制御装置 7 0 とを有している。

マイクロ波源 1 0 は、例えば、マグネトロンからなり、通常 2 . 4 5 G H z のマイクロ波（例えば、5 k W）を発生することができる。マイクロ波は、その後、図示しないモード変換器により伝送形態が T M、T E 又は T E M モードなどに変換される。なお、図 1 では、発生したマイクロ波がマグネトロンへ戻る反射波を吸収するアイソレータや、負荷側とのマッチングをとるための E H チューナ又はスタブチューナは省略されている。

アンテナ収納部材 2 0 には波長短縮部材 2 2 が収納され、波長短縮部材 2 2 に接触してスロット電極 2 4 がアンテナ収納部材 2 0 の底板として構成されている。アンテナ収納部材 2 0 には熱伝導率が高い材料（例えば、アルミニウム）が使用されており、また、後述するように、温調板 3 2 と接触している。従って、アンテナ収納部材 2 0 の温度は温調板 3 2 の温度と略同じ温度に設定される。

波長短縮部材 2 2 には、マイクロ波の波長を短くするために所定の誘電率を有すると共に熱伝導率が高い所定の材料が選ばれる。処理室 4 0 に導入されるプラズマ密度を均一にするには、後述するスロット電極 2 4 に多くのスリット 2 5 を形成する必要がある。波長短縮部材 2 2 は、スロット電極 2 4 に多くのスリット 2 5 を形成することを可能にする機能を有する。波長短縮部材 2 2 としては、例えば、アルミナ系セラミック、S i N、A l N を使用することができる。例えば、A l N は比誘電率 ϵ_t が約 9 であり、波長短縮率 $n = 1 / (\epsilon_t)^{1/2} = 0.33$ である。これにより、波長短縮部材 2 2 を通過したマイクロ波の速度は 0.33 倍となり波長も 0.33 倍となり、後述するスロット電極 2 4 のスリット 2 5 の間隔を短くすることができ、より多くのスリット 2 5 が形成されることを可能にしている。

スロット電極 24 は、波長短縮部材 22 にねじ止めされており、例えば、直径 50 cm、厚さ 1 mm 以下の円筒状銅板から構成される。スロット電極 24 は、図 2 に示すように、中心から少し外側へ、例えば、数 cm 程度離れた位置から開始されて多数のスリット 25 が渦巻状に次第に周縁部に向けて形成されている。

図 2 においては、スリット 25 は、2 回渦巻されている。本実施例では、略 T 字状にわずかに離間させて配置した一対のスリット 25 A 及び 25 B を組とするスリット対を上述したように配置することによってスリット群を形成している。各スリット 25 A、25 B の長さ L_1 はマイクロ波の管内波長 λ の略 $1/16$ から $1/2$ の範囲内に設定されると共に幅は 1 mm 程度に設定され、スリット渦巻の外輪と内輪との間隔 L_2 は僅かな調整はあるが管内波長 λ と略同一の長さに設定されている。即ち、スリットの長さ L_1 は、次の式で示される範囲内に設定される。

(数 1)

$$\frac{\lambda_0}{16} \times \frac{1}{\sqrt{\epsilon_t}} \leq L_1 \leq \frac{\lambda_0}{2} \times \frac{1}{\sqrt{\epsilon_t}} \quad \epsilon_t : \text{比誘電率}$$

このように各スリット 25 A、25 B を形成することにより、処理室 40 には均一なマイクロ波の分布を形成することが可能になる。渦巻状スリットの外側であって円盤状スロット電極 24 の周縁部にはこれに沿って幅数 mm 程度のマイクロ波電力反射防止用放射素子 26 が形成される場合もある（省略も可能）。これにより、スロット電極 24 のアンテナ効率を上げている。なお、本実施例のスロット電極 24 のスリットの模様は単なる例示であり、任意のスリット形状（例えば、L 字状など）を有する電極をスロット電極として利用することができることはいうまでもない。

アンテナ収納部材 20 には第 1 の温度制御装置 30 が接続されて

いる。第１の温度制御装置３０は、マイクロ熱によるアンテナ収納部材２０及びこの近傍の構成要素の温度変化が所定の範囲になるように制御する機能を有する。第１の温度制御装置３０は、図３に示すように、温調板３２と、封止部材３４と、温度センサ３６とヒータ装置３８とを有し、水道などの水源３９から冷却水を供給される。制御の容易性から、水源３９から供給される冷却水の温度は恒温であることが好ましい。温調板３２は、例えば、ステンレスなど熱伝導率がよく、流路３３を加工しやすい材料が選択される。流路３３は、例えば、矩形状の温調板３２を縦横に貫通し、ねじなどの封止部材３４を貫通孔にねじ込むことによって形成することができる。もちろん、図３に拘らず、温調板３２と流路３３それぞれは任意の形状を有することができる。冷却水の代わりに他の種類の冷媒（アルコール、ガルゲン、フロン等）を使用することができるのはもちろんである。

温度センサ３６は、ＰＴＣサーミスタ、赤外線センサなど周知のセンサを使用することができる。なお、熱電対も温度センサ３６使用することができるが、マイクロ波の影響を受けないように構成することが好ましい。温度センサ３６は流路３３に接続してもよいし、接続していなくてもよい。代替的に、温度センサ３６は、アンテナ収納部材２０、波長短縮部材２２及び／又はスロット電極２４の温度を測定してもよい。

ヒータ装置３８は、例えば、温調板３２の流路３３に接続された水道管の周りに巻かれたヒータ線などとしてから構成される。ヒータ線に流れる電流の大きさを制御することによって温調板３２の流路３３を流れる水温を調節することができる。温調板３２は熱伝導率が高いので流路３３を流れる水の水温と略同じ温度に制御されることができる。

温調板 3 2 はアンテナ収納部材 2 0 に接触しており、アンテナ収納部材 2 0 と波長短縮部材 2 2 は熱伝導率が高い。この結果、温調板 3 2 の温度を制御することによって波長短縮部材 2 2 とスロット電極 2 4 の温度を制御することができる。

波長短縮部材 2 2 とスロット電極 2 4 は、温調板 3 2 などがなければ、マイクロ波源 1 0 の電力(例えば、5 kW)を長時間加えることにより、波長短縮部材 2 2 とスロット電極 2 4 での電力ロスから電極自体の温度が上昇する。この結果、波長短縮部材 2 2 とスロット電極 2 4 が熱膨張して変形する。

例えば、スロット電極 2 4 は、熱膨張により最適なスリット長さが変化して後述する処理室 4 0 内における全体のプラズマ密度が低下したり部分的にプラズマ密度が集中したりする。全体のプラズマ密度が低下すれば半導体ウェハ W の処理速度が変化する。その結果、プラズマ処理が時間的に管理して、所定時間(例えば、2 分)経過すれば処理を停止して半導体ウェハ W を処理室 4 0 から取り出すというように設定した場合、全体のプラズマ密度が低下すれば所望の処理(エッチング深さや成膜厚さ)が半導体ウェハ W に形成されていない場合がある。また、部分的にプラズマ密度が集中すれば、部分的に半導体ウェハ W の処理が変化してしまう。このようにスロット電極 2 4 が温度変化により変形すればプラズマ処理の品質が低下する。

更に、温調板 3 2 がなければ、波長短縮部材 2 2 とスロット電極 2 4 の材質が異なり、また、両者はねじ止めされているから、スロット電極 2 4 が反ることになる。この場合も同様にプラズマ処理の品質が低下することが理解されるであろう。

一方、スロット電極 2 4 は、温度が一定であれば高温下に配置されても、変形を生じない。また、プラズマ C V D 装置においては、

処理室 40 に水分が液状又は霧状で存在すれば半導体ウェハ W の膜中に不純物として混入されることになるためできるだけ温度を上げておく必要がある。また、処理室 40 と後述する誘電体 28 との間を密封するオーリング 90 などの部材は 80 ～ 100℃ 程度の耐熱性を有することを考慮すると、温調板 32（即ち、スロット電極 24）は、例えば、70℃ を基準に $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 程度となるように制御される。70℃ などの設定温度と $\pm 5^{\circ}\text{C}$ などの許容温度範囲は要求される処理や構成部材の耐熱性その他によって任意に設定することができる。

この場合、第 1 の温度制御装置 30 は、温度センサ 36 の温度情報を得て、温調板 32 の温度が $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ になるようにヒータ装置 38 に供給する電流を（例えば、可変抵抗などを使用して）制御する。スロット電極 24 は、70℃ で使用されることを前提に、即ち、70℃ の雰囲気下に置かれた時に最適なスリット長さを有するように設計される。代替的に、温度センサ 36 が温調板 32 に配置される場合には、温調板 32 からスロット電極 24 へあるいはこの逆へ熱が伝搬するには時間がかかるから $70^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ にするなどより広い許容範囲を設定してもよい。

第 1 の温度制御装置 30 は、最初は、室温下に置かれた温調板 32 の温度は 70℃ よりも低いからヒータ装置 38 を最初に駆動して水温を 70℃ 程度にして温調板 32 に供給してもよい。代替的に、マイクロ熱による温度上昇を 70℃ 付近になるまで温調板 32 に水を流さなくてもよい。従って、図 3 に示す例示的な温度制御機構は水源 39 からの水量を調節するマスフローコントローラと開閉弁とを含んでいてもよい。温調板 32 の温度が 75℃ を超えた場合には、例えば、15℃ 程度の水を水源 39 から供給して温調板 32 の冷却を開始し、その後、温度センサ 36 が 65℃ を示したときにヒー

タ装置 38 を駆動して温調板 32 の温度が $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ になるように制御する。第 1 の温度制御装置 30 は、上述のマスフローコントローラと開閉弁を利用することによって、例えば、 15°C 程度の水を水源 39 から供給して温調板 32 の冷却を開始し、その後、温度センサ 36 が 70°C を示したときに水の供給を停止するなど様々な制御方法を採用することができる。

このように、第 1 の温度制御装置 30 は、波長短縮部材 22 とスロット電極 24 が所定の設定温度を中心とする所定の許容温度範囲になるように温度制御をするという点でこれらを設定せずに単に冷却するという特開平 3-191073 号の冷却手段と相違する。これにより、処理室 40 における処理の品質を維持することができる。例えば、スロット電極 24 は、 70°C の雰囲気下に置かれた時に最適なスリット長さを有するように設計された場合に、これを単に 15°C 程度に冷却するだけでは最適な処理環境を得るのに無意味であることが理解されるであろう。

また、第 1 の温度制御装置 30 は、温調板 32 を流れる水の温度を制御することによって波長短縮部材 22 とスロット電極 24 の温度を同時に制御している。これは、温調板 32、アンテナ収納部材 20 及び波長短縮部材 22 を熱伝導率の高い材料で構成したことによるものである。かかる構成を採用することにより、これら 3 つの温度制御を 1 の装置で兼用することができるので複数の装置を要しない点で装置全体の大型化とコストアップを防止することができる。なお、温調板 32 は、温調手段の単なる一例であり、冷却ファンなどその他の冷却手段を採用することができることはいうまでもない。

次に、図 4 を参照して、第 3 の温度制御装置 95 について説明する。ここで、図 4 は、第 3 の温度制御装置 95 を説明するための部

分拡大断面図である。第3の温度制御装置95は、誘電体28の周辺を冷却水や冷媒等を利用して温度制御するものである。第3の温度制御装置95は、第1の温度制御装置のように、温度センサ、ヒータ装置を利用して同様に構成することができるのでその詳細な説明は省略する。

本態様では、温調板32とアンテナ収納部材20は別個の部材であったが、温調板32の機能をアンテナ収納部材20にもたせてもよい。例えば、アンテナ収納部材20の上面及び／又は側面に流路32を形成することによりアンテナ収納部材20を直接冷却することができる。また、図5に示すように、アンテナ収納部材20の側面に流路33に類似の流路99を有する温調板98を形成すれば、波長短縮部材22とスロット電極24とを同時に冷却することも可能である。ここで、図5は、図1に示すマイクロ波プラズマ装置100の温調板32の変形例を示す部分拡大断面図である。また、スロット電極24の周囲に温調板を設けたり、若しくは、スリット25の配置を妨げないようにスロット電極24自体に流路を形成することもできる。

誘電体28はスロット電極24と処理室40との間に配置されている。スロット電極24と誘電体28は、例えば、ロウにより強固にかつ機密に面接合される。代替的に、焼成されたセラミック製の誘電体28の裏面に、スクリーン印刷などの手段により銅薄膜を、スリットを含むスロット電極24の形状にパターン形成して、これを焼き付けるように銅箔のスロット電極24を形成してもよい。誘電体28と処理室40はオーリング90によって接合されている。誘電体28の周辺を例えば80℃～100℃に温調する第3の温度制御装置95が設けられる場合には、図4に示すように構成される。第3の温度制御装置95は温調板32と同様に誘電体28を取り

囲む流路 96 を有している。このように第 3 の温度制御装置は、オーリング 90 の近傍に設けられているため、誘電体 28 及びスロット電極 24 を温調すると共にオーリング 90 の温調も効果的に行うことができる。誘電体 28 は、窒化アルミニウム (AlN) などからなり、減圧又は真空環境にある処理室 40 の圧力がスロット電極 24 に印加されてスロット電極 24 が変形したり、スロット電極 24 が処理室 40 に剥き出しになってスパッタされたり銅汚染を発生したりすることを防止している。必要があれば、誘電体 28 を熱伝導率の低い材質で構成することによって、スロット電極 24 が処理室 40 の温度により影響を受けるのを防止してもよい。

選択的に、誘電体 28 は、波長短縮部材 22 と同様に、熱伝導率の高い材質 (例えば、AlN) で形成することができる。この場合は、誘電体 28 の温度を制御することによってスロット電極 24 の温度制御を行うことができ、スロット電極 24 を介して波長短縮部材 22 の温度制御を行うことができる。この場合、誘電体 28 の内部にマイクロ波の処理室 40 への導入を妨げないように流路を形成することも可能である。なお、上述した温度制御は任意に組み合わせることもできる。

処理室 40 は、側壁や底部がアルミニウムなどの導体により構成されて、全体が筒状に成形されており、内部は後述する真空ポンプ 60 により所定の減圧又は真空密閉空間に維持されることができる。処理室 40 内には、熱板 42 とその上に被処理体である半導体ウェハ W が収納されている。なお、図 1 においては、半導体ウェハ W を固定する静電チャックやクランプ機構などは便宜上省略されている。

熱板 42 は、ヒータ装置 38 と同様の構成を有して、半導体ウェハ W の温度制御を行う。例えば、プラズマ CVD 処理においては、

熱板 42 は、半導体ウェハ W を例示的に約 450℃ に加熱する。また、プラズマエッチング処理においては、熱板 42 は、半導体ウェハ W を例示的に約 80℃ 以下に加熱する。熱板 42 によるこれらの加熱温度はプロセスにより異なる。いずれにしろ、熱板 42 は、半導体ウェハ W に不純物としての水分が付着・混入しないように半導体ウェハ W を加熱する。第 2 の温度制御装置 70 は、熱板 42 の温度を測定する温度センサ 72 が測定した温度に従って熱板 42 に流れる加熱用電流の大きさを制御することができる。

処理室 40 の側壁には、反応ガスを導入するための石英パイプ製ガス供給ノズル 50 が設けられ、このノズル 50 は、ガス供給路 52 によりマスフローコントローラ 54 及び開閉弁 56 を介して反応ガス源 58 に接続されている。例えば、窒化シリコン膜を堆積させようとする場合には、反応ガスとして所定の混合ガス（即ち、ネオン、キセノン、アルゴン、ヘリウム、ラドン、クリプトンのいずれかに N₂ と H₂ を加えたもの）に NH₃ や SiH₄ ガスなどを混合したものが選択されることができる。

真空ポンプ 60 は、処理室 40 の圧力を所定の圧力（例えば、0.1～数 10 mTorr）まで真空引きすることができる。なお、図 1 においては、排気系の詳細な構造も省略されている。

（プラズマ処理装置の動作）

次に、以上のように構成された本実施例のマイクロ波プラズマ処理装置 100 の動作について説明する。まず、通常処理室 40 の側壁に設けられている図示しないゲートバルブを介して半導体ウェハ W を搬送アームにより処理室 40 に収納する。その後、図示しないリフタピンを上下動させることによって半導体ウェハ W を所定の載置面に配置する。

次に、処理室 40 内を所定の処理圧力、例えば、50 mTorr

に維持してノズル 50 から、例えば、アルゴンおよび窒素の混合ガスを混合した一以上の反応ガス源 58 からマスフローコントローラ 54 及び開閉弁 56 を介して流量制御しつつ処理室 40 に導入される。

処理室 40 の温度は 70℃程度になるように第 2 の温度制御装置 70 と熱板 42 により調整される。また、第 1 の温度制御装置 30 は、温調板 32 の温度が 70℃程度になるようにヒータ装置 38 を制御する。これにより、温調板 32 を介して波長短縮部材 22 とスロット電極 24 の温度も 70℃程度に維持される。スロット電極 24 は 70℃で最適のスリット長を有するように設計されている。また、スロット電極 24 は±5℃程度の温度誤差が許容範囲であるということが予め分かっているものとする。プラズマが発生する際には、スロット電極がプラズマによる熱で加熱されるのでスロットも所定の温度以下になった時にマイクロ波を供給するようにしてプラズマ立上げ時の熱を抑制するように制御してもよい。

一方、マイクロ波源 10 からのマイクロ波を図示しない矩形導波管や同軸導波管などを介してアンテナ収納部材 20 内の波長短縮部材 22 に、例えば、TEMモードなどで導入する。波長短縮部材 22 を通過したマイクロ波はその波長が短縮されてスロット電極 24 に入射し、スリット 25 から処理室 40 に誘電体 28 を介して導入される。波長短縮部材 22 とスロット電極 24 は温度制御されているので、熱膨張などによる変形はなく、スロット電極 24 は最適なスリット長さを維持することができる。これによってマイクロ波は、均一に（即ち、部分的集中なしに）かつ全体として所望の密度で（即ち、密度の低下なしに）処理室 40 に導入されることができる。

継続的な使用により、温調板 32 の温度が 75℃よりも上昇すれ

ば第1の温度制御装置30は水源39より15℃程度の冷却水を温調板32に導入することによりこれを75℃以内になるように制御する。同様に、処理開始時や過冷却により温調板32の温度が65℃以下になれば第1の温度制御装置30はヒータ装置38を制御して水源39から温調板32に導入される水温を上げて温調板32の温度を65℃以上にすることができる。

一方、温調板32による過冷却によって処理室40の温度が所定温度以下になったことを温度センサ72が検知すれば、水分が不純物としてウェハWに付着・混入することを防ぐため第2の温度制御装置70は熱板42を制御して処理室40の温度を制御することができる。

その後、マイクロ波は、反応ガスをプラズマ化して、電子デバイス用基材上に配置された硬化性材料含有膜に対して、低エネルギープラズマを照射し、該硬化性材料含有膜を硬化させる。この硬化処理は、例えば、予め設定された所定時間だけ行われてその後、半導体ウェハWは上述の図示しないゲートバルブから処理室40の外へ出される。処理室40には所望の密度のマイクロ波が均一に供給されるのでウェハWには所望の厚さの膜が均一に形成されることになる。また、処理室40の温度は水分などがウェハWに混入することのない温度に維持されるので所望の成膜品質を維持することができる。

以上、本発明において好適に使用可能な装置の態様を説明したが、本発明はその要旨の範囲内で種々の変形及び変更が可能である。例えば、本発明のマイクロ波プラズマ処理装置100は電子サイクロトロン共鳴の利用を妨げるものではないため、所定の磁場を発生させるコイルなどを有してもよい。また、本実施例のマイクロ波プラズマ処理装置100はプラズマCVD装置として説明されている

が、マイクロ波プラズマ処理装置 100 は半導体ウェハ W をエッチングしたりクリーニングしたりする場合にも使用することができることはいうまでもない。更に、本発明で処理される被処理体は半導体ウェハに限られず、LCD などを含むものである。

産業上の利用可能性

上述したように本発明によれば、過度な熱履歴が加わることを防止しつつ、しかも良質な絶縁膜を与えることができる絶縁膜の形成方法が提供される。

請 求 の 範 囲

1. 電子デバイス用基材上に配置された硬化性材料含有膜に対して、低エネルギープラズマを照射して、該硬化性材料含有膜を硬化させることを特徴とする絶縁膜の形成方法。

2. 前記硬化性材料が、有機の硬化性材料である請求項1に記載の絶縁膜の形成方法。

3. 前記硬化により得られた絶縁膜の誘電率が3以下である請求項1または2に記載の絶縁膜の形成方法。

4. 前記低エネルギープラズマが、複数のスロットを有する平面アンテナ部材を介するマイクロ波照射に基づくプラズマである請求項1～3のいずれかに記載の絶縁膜の形成方法。

5. 硬化性材料含有膜が、流動性を有する該材料の溶液または分散液を前記電子デバイス用基材上にコーティングすることにより配置されたものである請求項1～4のいずれかに記載の絶縁膜の形成方法。

6. 硬化性材料含有膜が、前記電子デバイス用基材上にスピコートにより配置されたものである請求項5に記載の絶縁膜の形成方法。

7. 前記硬化により形成された絶縁膜が、層間絶縁膜である請求項1～6のいずれかに記載の絶縁膜の形成方法。

8. 前記プラズマを、300～400℃の温度で硬化性材料含有膜に照射する請求項1～7のいずれかに記載の絶縁膜の形成方法。

Fig.1

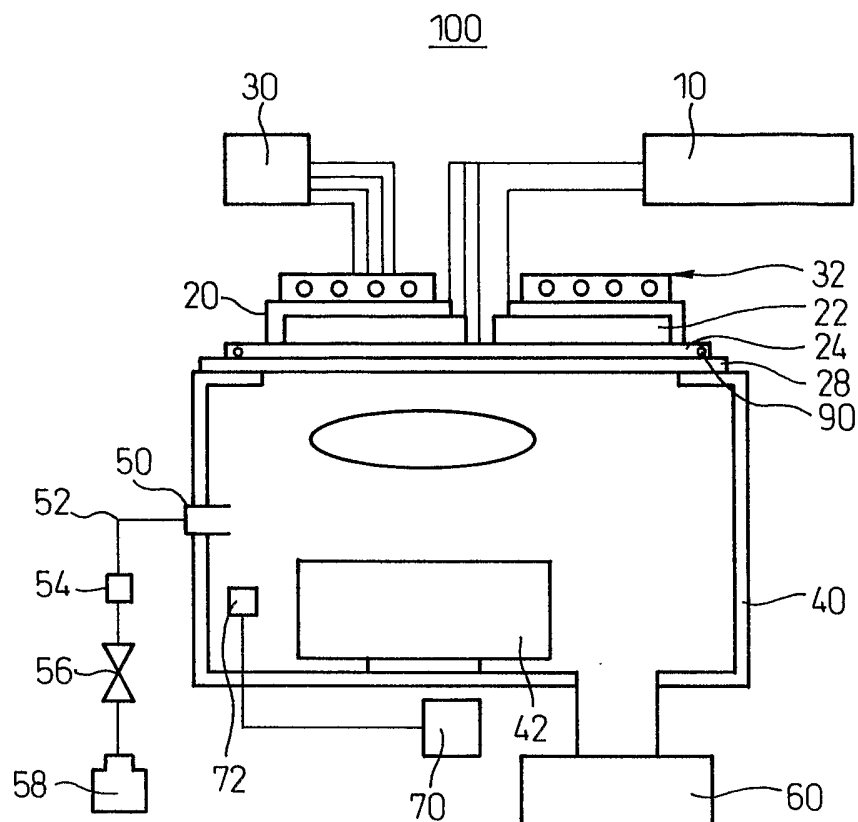


Fig.2

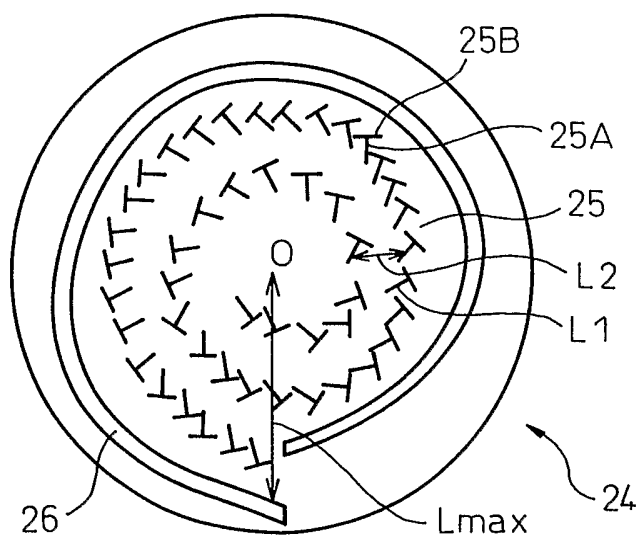


Fig.3

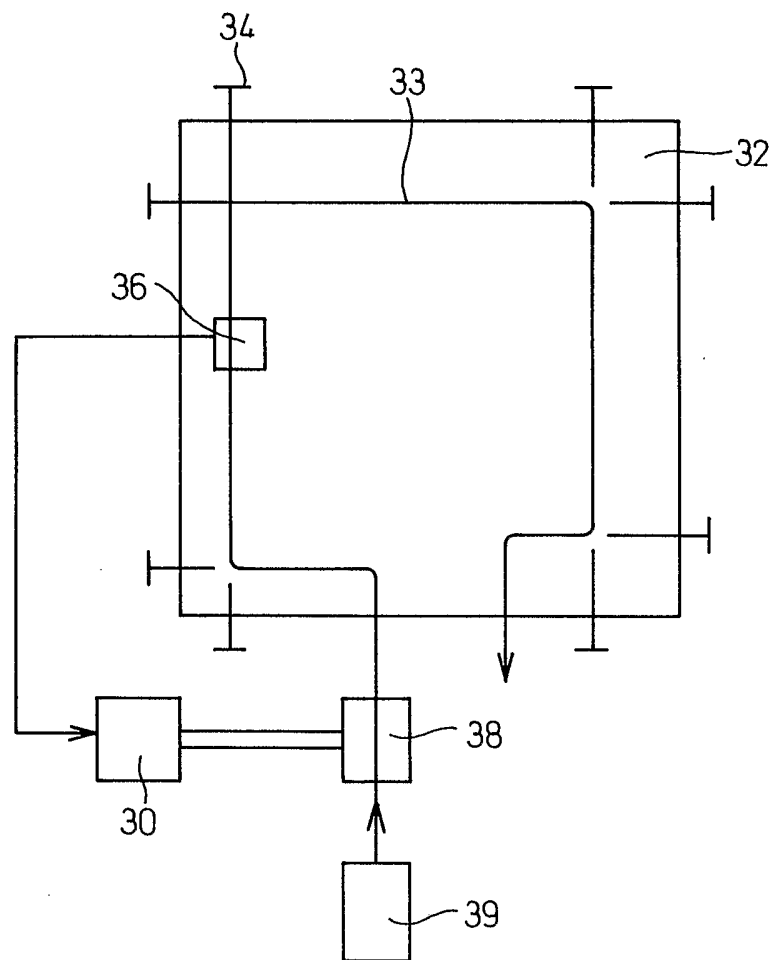


Fig. 4

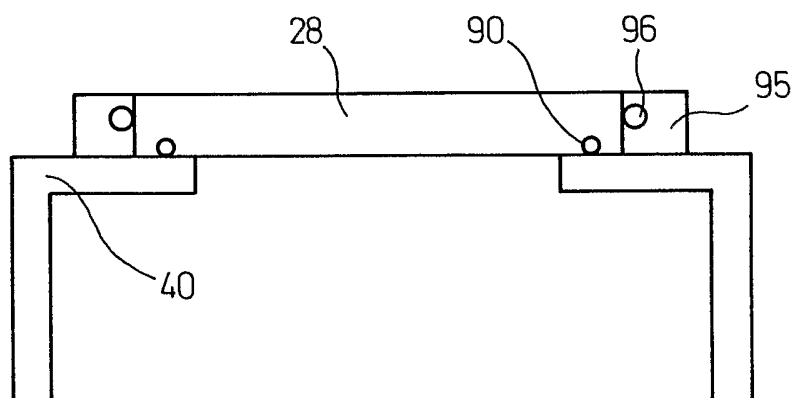
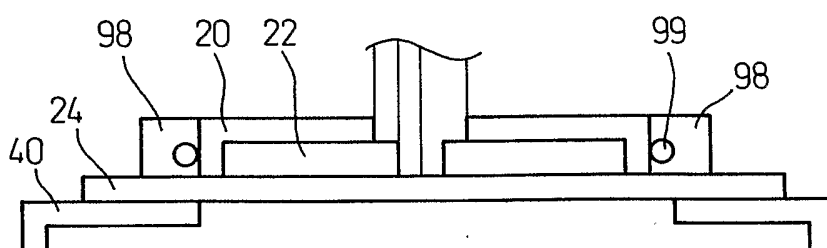


Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/312, H01L21/768

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)

Int.Cl⁷ H01L21/312, H01L21/768

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

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.
X <u>Y</u>	WO 01/70628 A2 (DOW CORNING CORP.), 27 September, 2001 (27.09.01), Full text & US 2001/38919 A1 & EP 1265813 A2 & JP 2003-528021 A	1-3, 5-8 <u>4</u>
X <u>Y</u>	WO 00/18847 A1 (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 06 April, 2000 (06.04.00), Full text & EP 1035183 A1 & US 6451436 B1	1-3, 5-8 <u>4</u>
X <u>Y</u>	JP 10-150036 A (Fujitsu Ltd.), 02 June, 1998 (02.06.98), Full text (Family: none)	1-3, 5-8 <u>4</u>

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
29 October, 2003 (29.10.03)Date of mailing of the international search report
11 November, 2003 (11.11.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09696

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	JP 8-236520 A (ETRI: Electronics and Telecommunications Research Institute), 13 September, 1996 (13.09.96), Full text & KR 138853 B1	1-3, 5-8 <u>4</u>
X <u>Y</u>	JP 57-103333 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 26 June, 1982 (26.06.82), Full text (Family: none)	1-3, 5-8 <u>4</u>
Y	US 6399520 B1 (Tokyo Electron Ltd.), 04 June, 2002 (04.06.02), Full text & JP 2000-294550 A & KR 2000076774 A & TW 489396 A	4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl ⁷ H01L21/312、H01L21/768			
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 (IPC))			
Int.Cl ⁷ H01L21/312、H01L21/768			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年			
国際調査で使用了電子データベース (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 請求の範囲の番号	
X Y	WO 01/70628 A2 (DOW CORNING CORPORATION) 2001.09.27、全文 & US 2001/38919 A1 & EP 1265813 A2 & JP 2003-528021 A	1-3, 5-8 <u>4</u>	
X Y	WO 00/18847 A1 (触媒化成工業株式会社) 2000.04.06、全文 & EP 1035183 A1 & US 6451436 B1	1-3, 5-8 <u>4</u>	
X Y	JP 10-150036 A (富士通株式会社) 1998.06.02、全文 (ファミリーなし)	1-3, 5-8 <u>4</u>	
☒ 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 29. 10. 03		国際調査報告の発送日 2003. 11. 03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 加藤 浩一 電話番号 03-3581-1101 内線 3423	

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 請求の範囲の番号
X <u>Y</u>	J P 8-236520 A (財団法人韓国電子通信研究所) 199 6.09.13、全文 & K R 138853 B1	1-3, 5-8 <u>4</u>
X <u>Y</u>	J P 57-103333 A (東京芝浦電気株式会社) 1982.06. 26、全文 (ファミリーなし)	1-3, 5-8 <u>4</u>
Y	US 6399520 B1 (Tokyo Electron Limited) 2002.06. 04、全文 & J P 2000-294550 A & K R 2 000076774 A & T W 489396 A	4