

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4555143号
(P4555143)

(45) 発行日 平成22年9月29日(2010.9.29)

(24) 登録日 平成22年7月23日(2010.7.23)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 21/314 (2006.01)

H01L 21/314

A

H01L 21/768 (2006.01)

H01L 21/90

K

H01L 23/522 (2006.01)

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願2005-130914 (P2005-130914)

(22) 出願日

平成17年4月28日 (2005.4.28)

(65) 公開番号

特開2005-354041 (P2005-354041A)

(43) 公開日

平成17年12月22日 (2005.12.22)

審査請求日

平成20年2月27日 (2008.2.27)

(31) 優先権主張番号

特願2004-141022 (P2004-141022)

(32) 優先日

平成16年5月11日 (2004.5.11)

(33) 優先権主張国

日本国 (JP)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「マイクロ波励起高密度プラズマ技術を用いた半導体製造装置の技術開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの) ।

(73) 特許権者

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1号

(74) 代理人

100096389

弁理士 金本 哲男

(74) 代理人

100095957

弁理士 龟谷 美明

(74) 代理人

100101557

弁理士 萩原 康司

(72) 発明者

小林 保男

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

川村 剛平

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】基板の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上にフッ素添加カーボンからなる絶縁膜を形成する工程と、

少なくとも前記絶縁膜を形成した直後から前記基板に水分が接触しないように維持し、当該基板上の絶縁膜の表面に露出しているフッ素原子を当該絶縁膜から離脱させる工程とを有し、

前記フッ素原子を離脱させる工程は、前記基板上の絶縁膜の表面に電子線を照射することによって行われることを特徴とする、基板の処理方法。

【請求項2】

基板上にフッ素添加カーボンからなる絶縁膜を形成する工程と、

少なくとも前記絶縁膜を形成した直後から前記基板に水分が接触しないように維持し、当該基板上の絶縁膜の表面に露出しているフッ素原子を当該絶縁膜から離脱させる工程とを有し、

前記フッ素原子を離脱させる工程は、前記基板上の絶縁膜の表面に紫外線を照射することによって行われることを特徴とする、基板の処理方法。

【請求項3】

前記フッ素原子を離脱させる工程の後に、

前記絶縁膜上に、絶縁膜の表面に水分が接触するのを防止するための、アモルファスカーボン、SiN、SiCN、SiC、SiCO又はCNのいずれかから構成されている防護膜を形成する工程を有することを特徴とする、請求項1または2のいずれかに記載の基

10

20

板の処理方法。

【請求項 4】

前記絶縁膜が形成されてから前記防護膜が形成されるまでの間は，前記基板は水分を含まない乾燥雰囲気内に維持されることを特徴とする，請求項 3 に記載の基板の処理方法。

【請求項 5】

前記防護膜は，200 未満の厚みを有することを特徴とする，請求項 3 または 4 のいずれかに記載の基板の処理方法。

【請求項 6】

前記フッ素原子を離脱させる工程の後に，前記絶縁膜の表面を窒化させる工程を有することを特徴とする，請求項 1 または 2 のいずれかに記載の基板の処理方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は，基板の処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば，電子装置である半導体デバイスの高集積化を図るための一つの手法として多層配線構造が採用されている。多層配線構造を探るためには，n 層目の配線層と (n + 1) 層目の配線層との間を導電層で接続すると共に，導電層以外の領域に層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。この層間絶縁膜の代表的なものとしてシリコン酸化膜があるが，半導体デバイスの動作速度をより一層早くするために層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが要求されている。

20

【0003】

このような背景からフッ素添加カーボン（フロロカーボン）からなる絶縁膜（以下，「CF 絶縁膜」という）が注目されており，この CF 絶縁膜によれば，シリコン酸化膜に比べて大幅に比誘電率を低減することができる。

【0004】

CF 絶縁膜の成膜は，例えばプラズマ処理装置において，例えばマイクロ波によってアルゴンガスなどのプラズマ発生用のプラズマガスをプラズマ化し，このプラズマによってフッ素添加カーボンの原料ガスである例えば C₅F₈ を励起し，発生したラジカルを基板上に堆積することによって行われる（例えば，特許文献 1 参照。）。

30

【0005】

しかしながら，CF 絶縁膜を成膜した場合，図 10 に示すように CF 絶縁膜 I 中のフッ素原子は膜の表面側に配向され，当該膜の表面に露出する。フッ素原子は，電気陰性度が高く，水分子が吸着しやすい性質を有しているため，フッ素原子が膜の表面に露出したまま放置されると，例えば基板の搬送時などに水分子が吸着し，成膜後に基板を加熱した時などに，当該吸着した水分子が CF 絶縁膜の表面のフッ素原子と反応してしまう。水分子と反応したフッ素原子は，CF 絶縁膜 I からフッ化水素ガスとして放出される。このフッ化水素ガスは，膜を腐蝕させ破壊する性質を有しており，半導体デバイス内の例えば導電層と層間絶縁膜との間に形成されるバリアメタル膜と反応し，当該バリアメタル膜を破壊し剥離させることがあった。この結果，半導体デバイスの多層配線構造が適正に形成されず，半導体デバイスの生産効率が著しく低下していた。

40

【0006】

また，CF 絶縁膜 I の表面は，水分子との反応によって変質し，CF 絶縁膜 I のリーケ特性が悪化していた。このため，例えば CF 絶縁膜 I が構成する層間絶縁膜の絶縁性が低下し，半導体デバイスの性能の低下させていた。

【0007】

【特許文献 1】特開平 11 - 162960 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0008】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、C F 絶縁膜の表面に露出したフッ素原子が水分子と反応することを抑制する基板の処理方法を提供することをその目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

上記目的を達成させるために、本発明の基板の処理方法は、基板上にフッ素添加カーボンからなる絶縁膜を形成する工程と、少なくとも前記絶縁膜を形成した直後から前記基板に水分が接触しないように維持し、当該基板上の絶縁膜の表面に露出しているフッ素原子を当該絶縁膜から離脱させる工程と、を有することを特徴とする。

【0010】

本発明によれば、フッ素添加カーボンの絶縁膜が形成された基板に水分が接触しないように維持しつつ、当該絶縁膜の表面に露出しているフッ素原子を離脱するので、絶縁膜の表面に露出しているフッ素原子と水分子が反応することを抑制できる。この結果、絶縁膜の表面からフッ化水素が発生することがなく、フッ化水素によって他の膜を破壊し剥離させることができない。また、絶縁膜の表面が変質して比誘電率が上昇することが防止できる。

【0014】

前記フッ素原子を離脱させる工程は、基板上の絶縁膜の表面に電子線を照射することによって行われてもよく、基板上の絶縁膜の表面に紫外線を照射することによって行われてもよい。これらの場合、電子線或いは紫外線のエネルギーによって、絶縁膜の表面のフッ素原子を離脱させることができる。また、電子線或いは紫外線は、絶縁膜の内部にまで進入するので、絶縁膜中で未結合で不安定な状態にあるフッ素原子も離脱させることができる。この結果、絶縁膜自体の膜質も向上させることができる。

【0015】

前記基板の処理方法において、前記フッ素原子を離脱させる工程の後に、前記絶縁膜上に、絶縁膜の表面に水分が接触するのを防止するための防護膜を形成する工程を有してもよい。かかる場合、防護膜によって、水分が絶縁膜に接触することがなくなるので、フッ素原子と水分子との反応がより確実に防止される。前記フッ素原子を離脱させる工程の後に、前記絶縁膜の表面を窒化させる工程を有してもよい。

【0018】

前記防護膜は、アモルファスカーボン、SiN、SiCN、SiC、SiCO又はCNのいずれかから構成されていてもよい。前記防護膜を、かかる比誘電率の低い材料で構成することによって、絶縁膜と防護膜を含めた膜全体の比誘電率を低く維持できる。

【0019】

前記防護膜は、200 未満の厚みを有するものであってもよい。かかる場合、防護膜と絶縁膜を含めた膜全体の比誘電率が上昇することを抑制できる。

【発明の効果】**【0023】**

本発明によれば、絶縁膜の表面のフッ素原子と水分子との反応が抑制されるので、絶縁膜の膜質が維持され、また、絶縁膜周辺の他の膜が破損するがない。

【発明を実施するための最良の形態】**【0024】**

以下、本発明の好ましい実施の形態について説明する。図1は、本発明の基板の処理方法が実施される基板処理装置1の構成の概略を示す平面図である。

【0025】

基板処理装置1は、図1に示すように、例えば複数の基板Wをカセット単位で外部から基板処理装置1に対して搬入出したり、カセットCに対して基板Wを搬入出したりするカセットステーション2と、基板Wを枚葉式に処理する複数の各種装置を備えた処理ステーション3とをY方向(図中の左右方向)に一体に接続した構成を有している。

10

20

30

40

50

【0026】

カセットステーション2は、カセット載置台4と搬送チャンバ5により構成され、カセット載置台4は、複数、例えば2つのカセットCをX方向(図1中の上下方向)に並べて載置できるようになっている。搬送チャンバ5は、例えば多関節ロボットから構成された基板搬送体6とプリアライメントステージ7を備えている。基板搬送体6は、カセット載置台4上のカセットCと、プリアライメントステージ7と、処理ステーション3の後述するロードロック室30, 31に対して基板Wを搬送できる。

【0027】

処理ステーション3は、その中央部にカセットステーション2からY方向に向かって直線状に形成された搬送路8を備えている。搬送路8は、当該搬送路8内を閉鎖可能なケーシング8aに覆われている。ケーシング8aには、例えば乾燥気体の気体供給装置20に連通する給気管21が接続されており、気体供給装置20から給気管21を通じてケーシング8a内に乾燥気体を供給できる。なお、乾燥気体には、例えば希ガスや窒素ガス等の不活性気体が用いられる。ケーシング8aには、例えば負圧発生装置22に連通する排気管23が接続されており、この排気管23からの排気によって、ケーシング8a内を減圧することができる。したがって、搬送路8内の雰囲気を所定の乾燥気体に置換した後、搬送路8内を所定の圧力に減圧できる。つまり、搬送路8内から水分を排除した後、当該搬送路8内を水分を含まない乾燥雰囲気に維持することができる。

10

【0028】

搬送路8を挟んだX方向の両側には、当該搬送路8に沿って、例えばロードロック室30, 31, 絶縁膜形成装置32, 33, 絶縁膜処理装置34, 35がカセットステーション2側から順に配置されている。各ロードロック室30, 31, 絶縁膜形成装置32, 33及び絶縁膜処理装置34, 35は、ゲートバルブ36を介して搬送路8に接続されている。ロードロック室30, 31は、カセットステーション2の搬送チャンバ5に隣接しており、ロードロック室30, 31と搬送チャンバ5とは、ゲートバルブ37を介して接続されている。したがって、搬送チャンバ5内の基板Wは、ロードロック室30, 31を経由して搬送路8内に搬送される。

20

【0029】

搬送路8内には、Y方向に向かって延びる搬送レール38と、当該搬送レール38上を移動自在で、多関節ロボットから構成された基板搬送装置39が設けられている。基板搬送装置39は、搬送レール38上を移動し、ゲートバルブ36を介してロードロック室30, 31, 絶縁膜形成装置32, 33及び絶縁膜処理装置34, 35に対して基板Wを搬送できる。以上の構成から、ロードロック室30, 31から搬送路8内に搬入された基板Wを乾燥雰囲気内に維持しながら、前記装置32~35に選択的に搬送し、当該装置32~35において基板Wに所定の処理を施すことができる。

30

【0030】

次に、上述の絶縁膜形成装置32, 33の構成について、絶縁膜形成装置32を例に採って説明する。図2は、絶縁膜形成装置32の縦断面の様子を模式的に示している。この絶縁膜形成装置32は、高周波によって生成されたプラズマを用いて、基板W上にフッ素添加カーボンからなるCF絶縁膜を成膜するプラズマCVD(chemical vapor or deposition)装置である。

40

【0031】

絶縁膜形成装置32は、図2に示すように例えば上面が開口した有底円筒状の処理容器50を備えている。処理容器50は、例えばアルミニウム合金により形成されている。処理容器50は、接地されている。処理容器50の底部のほぼ中央部には、例えば基板Wを載置するための載置部としての載置台51が設けられている。

【0032】

載置台51には、例えば電極板52が内蔵されており、電極板52は、処理容器50の外部に設けられた、例えば13.56MHzのバイアス用高周波電源53に接続されている。このバイアス用高周波電源53により載置台51の表面に負の高電圧を印加し、プラ

50

ズマ中の荷電粒子を引き込むことができる。また、電極板 52 は、図示しない直流電源にも接続されており、載置台 51 の表面に静電気力を生じさせて、基板 W を載置台 51 上に静電吸着することができる。

【 0 0 3 3 】

載置台 51 内には、ヒータ 54 が設けられている。ヒータ 54 は、処理容器 50 の外部に設けられた電源 55 に接続されており、この電源 55 からの給電によって発熱し、載置台 51 を所定温度に加熱できる。載置台 51 内には、例えば冷却媒体を通流させる冷却ジャケット 56 が設けられている。冷却ジャケット 56 は、処理容器 50 の外部に設置された冷媒供給装置 57 に連通している。冷媒供給装置 57 から冷却キャビネット 56 に所定温度の冷媒を供給することによって、載置台 51 を所定温度の冷却できる。

10

【 0 0 3 4 】

処理容器 50 の上部開口には、気密性を確保するための O リングなどのシール材 60 を介して、石英ガラスなどからなる誘電体窓 61 が設けられている。この誘電体窓 61 によって処理容器 50 内が閉鎖されている。誘電体窓 61 の上部には、プラズマ生成用のマイクロ波を供給する高周波供給部としてのラジアルラインスロットアンテナ 62 が設けられている。

【 0 0 3 5 】

ラジアルラインスロットアンテナ 62 は、下面が開口した略円筒状のアンテナ本体 63 を備えている。アンテナ本体 63 の下面の開口部には、多数のスロットが形成された円盤状のスロット板 64 が設けられている。アンテナ本体 63 内のスロット板 64 の上部には、低損失誘電体材料により形成された遅相板 65 が設けられている。アンテナ本体 63 の上面には、マイクロ波発振装置 66 に通じる同軸導波管 67 が接続されている。マイクロ波発振装置 66 は、処理容器 50 の外部に設置されており、ラジアルラインスロットアンテナ 62 に対し、所定周波数、例えば 2.45 GHz のマイクロ波を発振できる。かかる構成により、マイクロ波発振装置 66 から発振されたマイクロ波は、ラジアルラインスロットアンテナ 62 内に伝搬され、遅相板 65 で圧縮され短波長化された後、スロット板 64 で円偏波を発生させ、誘電体窓 61 から処理容器 50 内に向けて放射される。

20

【 0 0 3 6 】

処理容器 50 の上部の内周面には、プラズマ原料となるプラズマ励起用ガスを供給するガス供給口 70 が形成されている。ガス供給口 70 は、例えば処理容器 50 の内周面に沿って複数箇所に形成されている。ガス供給口 70 には、例えば処理容器 50 の外部に設置されたガス供給源 71 に連通するガス供給管 72 が接続されている。本実施の形態においては、ガス供給源 71 に希ガスのアルゴンガスが封入されている。

30

【 0 0 3 7 】

処理容器 50 内の載置台 51 とラジアルラインスロットアンテナ 62 との間には、例えば外形が略平板形状の原料ガス供給構造体 80 が設けられている。原料ガス供給構造体 80 は、外形が平面から見て少なくとも基板 W の直径よりも大きい円形状に形成され、載置台 51 とラジアルラインスロットアンテナ 62 に対向するように設けられている。この原料ガス供給構造体 80 によって、処理容器 50 内は、ラジアルラインスロットアンテナ 62 側のプラズマ励起領域 R1 と、載置台 51 側のプラズマ拡散領域 R2 とに区画されている。

40

【 0 0 3 8 】

原料ガス供給構造体 80 は、図 3 に示すように同一平面上で略格子状に配置された一続きの原料ガス供給管 81 により構成されている。原料ガス供給管 81 は、例えば原料ガス供給構造体 80 の外周部分に環状に配置された環状管 81a と、管状管 81a の内側において複数本の縦横の管が互いに直交するように配置された格子状管 81b により構成されている。これらの原料ガス供給管 81 は、軸方向から見て縦断面が方形に形成され、総て互いに連通している。

【 0 0 3 9 】

また、原料ガス供給構造体 80 は、格子状に配置された原料ガス供給管 81 同士の隙間

50

に多数の開口部 8 2 を有している。原料ガス供給構造体 8 0 の上側のプラズマ励起領域 R 1 で生成されたプラズマは、この開口部 8 2 を通過して載置部台 3 側のプラズマ拡散領域 R 2 に進入する。

【 0 0 4 0 】

各開口部 8 2 の寸法は、例えばラジアルラインスロットアンテナ 6 2 から放射されるマイクロ波の波長よりも短く設定される。こうすることによって、ラジアルラインスロットアンテナ 6 2 から放射されたマイクロ波が原料ガス供給構造体 8 0 で反射し、マイクロ波のプラズマ拡散領域 R 2 内への進入を抑制できる。原料ガス供給構造体 8 0 の表面、つまり原料ガス供給管 8 1 の表面には、例えば不動態膜が被覆されており、プラズマ中の荷電粒子により原料ガス供給構造体 8 0 がスパッタリングされることを防止し、スパッタリングで飛び出した粒子によって基板 W が金属汚染されることを防止できる。10

【 0 0 4 1 】

原料ガス供給構造体 8 0 の原料ガス供給管 8 1 の下面には、図 2 に示すように多数の原料ガス供給口 8 3 が形成されている。これらの原料ガス供給口 8 3 は、原料ガス供給構造体 8 0 面内において均等に配置されている。なお、この原料ガス供給口 8 3 は、載置台 5 1 に載置された基板 W に対向する領域に均等に配置されていてもよい。原料ガス供給管 8 1 には、処理容器 5 0 の外部に設置された原料ガス供給源 8 4 に連通するガス管 8 5 が接続されている。原料ガス供給源 8 4 には、例えば原料ガスであるフッ素と炭素を含有するガス、例えば C₅F₈ ガスが封入されている。原料ガス供給源 8 4 からガス管 8 5 を通じて原料ガス供給管 8 1 に供給された原料ガスは、各原料ガス供給口 8 3 から下方のプラズマ拡散領域 R 2 に向けて吐出される。20

【 0 0 4 2 】

処理容器 5 0 の底部には、処理容器 5 0 内の雰囲気を排気するための排気口 9 0 が設けられている。排気口 9 0 には、ターボ分子ポンプなどの排気装置 9 1 に通じる排気管 9 2 が接続されている。この排気口 9 0 からの排気により、処理容器 5 0 内を所定の圧力に減圧できる。

【 0 0 4 3 】

なお、絶縁膜形成装置 3 3 の構成は、絶縁膜形成装置 3 2 と同様であり、説明を省略する。

【 0 0 4 4 】

次に、上述の絶縁膜処理装置 3 4、3 5 の構成について、絶縁膜処理装置 3 4 を例に採って説明する。図 4 は、絶縁膜処理装置 4 2 の縦断面の様子を模式的に示している。この絶縁膜形成装置 3 2 は、高周波によって希ガスからプラズマを生成し、当該プラズマにより生成された活性種を基板 W 上に衝突させて、基板 W 上の絶縁膜を処理するプラズマ処理装置である。30

【 0 0 4 5 】

絶縁膜処理装置 3 4 は、図 4 に示すように例えばアルミニウム合金により形成され、上面が開口した有底円筒状の処理容器 1 0 0 を備えている。処理容器 1 0 0 の底部のほぼ中央部には、載置台 1 0 1 が設けられている。載置台 1 0 1 には、例えば電極板 1 0 2 が内蔵されており、電極板 1 0 2 は、処理容器 1 0 0 の外部に設けられた、例えば 1 3 . 5 6 MHz のバイアス用高周波電源 1 0 3 に接続されている。このバイアス用高周波電源 1 0 3 により、載置台 1 0 1 の表面に負の高電圧を印加し、処理容器 1 0 0 内で生成されたプラズマを引き付けて、当該プラズマを載置台 1 0 1 上の基板 W に高速で衝突させることができる。また、電極板 1 0 2 は、図示しない直流電源にも接続されており、載置台 1 0 1 の表面に静電気力を生じさせて、基板 W を載置台 1 0 1 上に静電吸着することができる。40

【 0 0 4 6 】

処理容器 1 0 0 の上部開口には、気密性を確保するための O リングなどのシール材 1 1 0 を介して、プラズマガス供給部としての例えば A₁, O₃ などの誘電体からなるシャワープレート 1 1 1 が設けられている。このシャワープレート 1 1 1 によって処理容器 1 0 0 内が閉鎖されている。シャワープレート 1 1 1 の上部側には、カバープレート 1 1 2 を50

挟んで、プラズマ発生用のマイクロ波を供給する高周波供給部としてのラジアルラインスロットアンテナ 113 が設けられている。

【0047】

シャワープレート 111 は、例えば円盤状に形成され、載置台 101 に対向するように配置されている。シャワープレート 111 には、鉛直方向に貫通する複数のガス供給孔 114 が形成されている。シャワープレート 111 には、処理容器 100 の側面からシャワープレート 111 の内部を水平に通過し、シャワープレート 111 の中央部から上面に連通するガス供給管 115 が形成されている。このガス供給管 115 が連通するシャワープレート 111 の上面には、凹部が形成されており、シャワープレート 111 とカバープレート 112との間には、ガス流路 116 が形成されている。ガス流路 116 は、前記各ガス供給孔 114 に連通している。したがって、ガス供給管 115 に供給されたプラズマガスは、ガス供給管 115 を通ってガス流路 116 に送られ、ガス流路 116 から各ガス供給孔 114 を通って処理容器 100 内に供給される。

【0048】

ガス供給管 115 は、処理容器 100 の外部に設置されたガス供給源 117 に連通している。本実施の形態においては、ガス供給源 117 には、希ガスであるクリプトンガスが封入されている。したがって、処理容器 110 内へは、プラズマ励起用ガスとしてクリプトンガスを供給できる。

【0049】

カバープレート 112 は、O リング等のシール部材 118 を介してシャワープレート 111 の上面に接着されている。カバープレート 112 は、例えば Al₂O₃ などの誘電体により形成されている。

【0050】

ラジアルラインスロットアンテナ 113 は、下面が開口した略円筒状のアンテナ本体 120 を備えている。アンテナ本体 120 の下面の開口部には、スロット板 121 が設けられ、そのスロット板 121 の上部には、遅相板 122 が設けられている。アンテナ本体 120 には、マイクロ波発振装置 123 に通じる同軸導波管 124 が接続されている。マイクロ波発振装置 123 は、処理容器 100 の外部に設置されており、ラジアルラインスロットアンテナ 113 に対し、所定周波数、例えば 2.45 GHz のマイクロ波を発振できる。マイクロ波発振装置 123 から発振されたマイクロ波は、ラジアルラインスロットアンテナ 113 内に伝搬され、遅相板 122 で圧縮され短波長化され、スロット板 121 で円偏波を発生させた後、カバープレート 112 及びシャワープレート 111 を介して処理容器 100 内に向けて放射される。

【0051】

処理容器 100 の底部には、処理容器 100 内の雰囲気を排気するための排気口 130 が設けられている。排気口 130 には、ターボ分子ポンプなどの排気装置 131 に通じる排気管 132 が接続されている。この排気口 130 からの排気により、処理容器 100 内を所定の圧力に減圧できる。この減圧によって、処理容器 100 内に存在する水分が排除され、処理容器 100 内を水分を含まない乾燥雰囲気に維持することができる。

【0052】

以上のように絶縁膜処理装置 34 は、前記絶縁膜成膜装置 32 と比較して、ラジアルラインスロットアンテナと載置台との間に、原料ガス供給構造体 80 を持たない構成になっている。なお、絶縁膜処理装置 35 は、絶縁膜処理装置 34 と同様の構成であるので、説明を省略する。

【0053】

基板処理装置 1 は、以上のように構成されており、次に本実施の形態にかかる基板 W の処理方法を、電子装置である多層構造の半導体デバイスを製造する場合を例に採って説明する。

【0054】

例えば他の処理装置において配線層となる導電膜が形成された基板 W がカセット C 内に

10

20

30

40

50

収容され，当該カセットCが図1に示すように基板処理装置1のカセット載置台4に載置される。このとき，基板処理装置1の搬送路8内は，例えば給気管21からの給気によって乾燥気体に置換され，その後排気管23からの排気によって所定の圧力に減圧されている。こうして，搬送路8内は，水分を含まない減圧雰囲気に維持されている。

【0055】

カセット載置台4にカセットCが載置されると，基板搬送体6によってカセットC内から基板Wが取り出され，プリアライメントステージ7に搬送される。プリアライメントステージ7において位置合わせの行われた基板Wは，基板搬送体6によってゲートバルブ37を介して例えばロードロック室30に搬送される。ロードロック室30の基板Wは，基板搬送装置39によって搬送路8を通って絶縁膜形成装置32に搬送される。

10

【0056】

絶縁膜形成装置32に搬送された基板Wは，図2に示すように処理容器50内の載置台51上に吸着保持される。このとき，基板Wは，ヒータ54の発熱によって，例えば350程度に維持される。続いて，排気装置51により処理容器50内の排気が開始され，処理容器50内が所定の圧力，例えば13.3Pa(100mTorr)程度に減圧される。この減圧によって，処理容器50内も水分を含まない乾燥雰囲気に維持される。

【0057】

処理容器50内が減圧されると，ガス供給口70からプラズマ励起領域R1に向けてアルゴンガスが供給される。ラジアルラインスロットアンテナ62からは，直下のプラズマ励起領域R1に向けて，例えば2.45GHzのマイクロ波が放射される。このマイクロ波の放射によって，プラズマ励起領域R1においてアルゴンガスがプラズマ化される。このとき，ラジアルラインスロットアンテナ62から放射されたマイクロ波は，原料ガス供給構造体80で反射し，プラズマ励起領域R1内に留まる。この結果，プラズマ励起領域R1内には，高密度のプラズマ空間が形成される。

20

【0058】

一方，載置台51には，バイアス用高周波電源53によって負の電圧が印加され，プラズマ励起領域R1内で生成されたプラズマは，原料ガス供給構造体80の開口部82を通過してプラズマ拡散領域R2に拡散する。プラズマ拡散領域R2には，原料ガス供給構造体80の原料ガス供給口83からC₅F₈ガスが供給されている。C₅F₈ガスは，例えばプラズマ励起領域R1から拡散したプラズマにより活性化され，当該C₅F₈ガスのプラズマによって，基板W上には，フッ素原子と炭素原子からなるCF絶縁膜が形成される。このとき，図10に示したようにCF絶縁膜Iの表面には，フッ素原子が並んで露出する。このようにして形成されるCF絶縁膜は，成膜中に使用されるガスにH原子が含まれないことから，例えばCF絶縁膜中のFとH原子によるHFの生成が防止され，極めて優れた品質を持った絶縁膜となる。

30

【0059】

基板W上に所定厚さのCF絶縁膜Iが形成されると，マイクロ波の放射や，原料ガス，プラズマガスの供給が停止され，載置台51上の基板Wは，基板搬送装置39によって処理容器50から搬出される。絶縁膜形成装置32から搬出された基板Wは，搬送路8内を通って絶縁膜処理装置34に搬送される。この間，搬送路8内が乾燥雰囲気に維持されているので，基板W上のCF絶縁膜Iの表面に水分が接触することがない。

40

【0060】

絶縁膜処理装置34は，排気口130からの排気によって，予め減圧雰囲気，例えば33.3Pa(250mTorr)に維持されている。したがって，基板Wが搬入されても，基板Wが引き続き乾燥雰囲気内に維持される。絶縁膜処理装置34に搬送された基板Wは，例えば30℃に温度調節された載置台101上に吸着保持される。基板Wが載置台101上に保持されると，バイアス用高周波電源103によって載置台101に負の高電圧が印加される。一方，シャワーヘッド111からは，クリプトンガスが下方に向けて例えば50cm³/minで供給されと共に，ラジアルラインスロットアンテナ113からは，出力500Wで例えば2.45GHzのマイクロ波が放射される。このマイクロ波の放

50

射によって、クリプトンガスがプラズマ化され、当該プラズマが、載置台101側の負電位に引き寄せられ、高速で載置台101上の基板Wに衝突する。この衝突によって、図5に示すように基板W上の絶縁膜Iの表面に露出しているフッ素原子が絶縁膜Iから離脱される。

【0061】

例えはマイクロ波が5秒間照射され、基板W上のCF絶縁膜Iの表面のフッ素原子が十分に離脱されると、マイクロ波の供給やクリプトンガスの供給が停止され、基板Wが基板搬送装置39によって絶縁膜処理装置34から搬出される。搬出された基板Wは、搬送路8を通ってロードロック室31に搬送され、基板搬送体6によってカセット載置台4上のカセットC内に収容される。その後基板Wは、他の処理装置において、CF絶縁膜Iがフォトリソグラフィ法によってパターニングされ、その後例えは導電膜や保護膜などが所定のパターンで形成されて、所定の半導体デバイスが製造される。10

【0062】

以上の実施の形態によれば、基板W上にCF絶縁膜Iを形成した後、当該CF絶縁膜Iに水分が接触しないように維持し、絶縁膜処理装置34においてプラズマをCF絶縁膜Iの表面に高速で衝突させて、CF絶縁膜Iの表面からフッ素原子を離脱させた。この結果、CF絶縁膜Iの表面に露出したフッ素原子がなくなり、以後、フッ素原子と水分子とが反応することがない。したがって、CF絶縁膜Iからフッ化水素ガスが放出されることが防止され、例えは半導体デバイス内の他の層の膜が破損し剥離することがない。また、CF絶縁膜Iの表面が劣化しCF絶縁膜Iの比誘電率が上昇することもない。なお、以上の実施の形態において、絶縁膜処理装置34において、プラズマを生成するガスとしてクリプトンガスを用いたが、他の希ガスであるヘリウムガスやキセノンガス、アルゴンガスを用いてもよいし、窒素ガスを用いてもよい。20

【0063】

前記実施の形態では、プラズマにより生成された活性種をCF絶縁膜Iに積極的に衝突させることによって、CF絶縁膜I表面のフッ素原子を離脱させていたが、CF絶縁膜Iが形成された基板Wを、プラズマにより生成された活性種中に曝すことによってフッ素原子を離脱させてもよい。

【0064】

かかる場合、例えは上記絶縁膜処理装置34において、シャワープレート111から、例えは希ガスであるクリプトンガスが供給される。そして、ラジアルラインスロットアンテナ113からのマイクロ波の供給によって、クリプトンガスをプラズマ化し、処理容器100内に高密度、例えは電子温度が2eV以下で、電子密度が 1×10^{11} 個/cm³以上のプラズマ空間を形成する。この高密度のプラズマ空間に基板Wを曝すことによって、例えはクリプトンイオン自体のエネルギー、クリプトンイオンからクリプトンガスに戻る際に放出される光子エネルギーによって、基板W上のCF絶縁膜Iの表面に露出しているフッ素ガス原子が離脱される。この場合、励起エネルギーの高いクリプトンガスが用いられるので、短時間で効率的にフッ素ガス原子を離脱させることができる。なお、この例において、プラズマを生成するガスとして、クリプトンガス以外の他の希ガス、例えはキセノンガスやアルゴンガス、窒素ガスを用いてもよい。3040

【0065】

以上の実施の形態で記載したフッ素原子の離脱方法に代えて、CF絶縁膜Iが形成された基板Wに電子線を照射して、フッ素原子を離脱させてもよい。

【0066】

かかる場合、例えは前記絶縁膜処理装置34に代えて図6に示すような絶縁膜処理装置150が用いられる。絶縁膜形成装置150は、閉鎖可能な処理容器151を備えている。処理容器151の底部の中央部には、載置台152が設けられている。例えは処理容器151の上部であつて載置台152に対向する位置には、電子管照射管からなる複数の電子線照射部153が取り付けられている。この複数の電子線照射部153は、例えは載置台152に載置された基板Wの表面に均等に電子線を照射できるように配置されている。50

電子線照射部 153 は、例えば処理容器 151 の外部に設置された高圧電源 154 により高電圧を付加することによって、電子線を照射できる。また、例えば高圧電源 154 の動作を制御する制御部 155 によって、電子線の照射量を調整できる。

【0067】

処理容器 151 の底部には、処理容器 151 内の雰囲気を排気するための排気口 156 が設けられている。排気口 156 には、ターボ分子ポンプなどの排気装置 157 に通じる排気管 158 が接続されている。この排気口 156 からの排気により、処理容器 151 内を所定の圧力に減圧し、処理容器 151 内を水分を含まない減圧雰囲気に維持できる。

【0068】

そして、フッ素原子を離脱させる際には、例えば処理容器 151 内は、排気口 156 からの排気によって予め乾燥雰囲気に維持され、当該処理容器 151 内に基板 W が搬入される。搬入された基板 W は、載置台 152 上に載置され、その後、電子線照射部 153 から基板 W 上の CF 絶縁膜 I に対して電子線が照射される。その電子線のエネルギーによって CF 絶縁膜 I の表面に露出しているフッ素原子が炭素原子から切り離され、離脱される。かかる場合、高エネルギーの電子線の照射によって効率的にフッ素原子を離脱することができる。また、電子線は、CF 絶縁膜 I の内部にまで透過するので、CF 絶縁膜 I の内部において例えば未結合で不安定な状態で存在するフッ素原子も離脱され、CF 絶縁膜 I 自体の膜質の向上が図られる。

【0069】

なお、この例によれば、CF 絶縁膜 I の表面に電子線を照射していたが、電子線に代えて紫外線を照射してもよい。この場合、絶縁膜処理装置 150 には、図 6 に示すように電子線照射部 153 に代えて紫外線照射部 160 が設けられる。CF 絶縁膜 I に紫外線を照射した場合も、高エネルギーの紫外線によりフッ素原子の離脱が効率的に行われる。また、CF 絶縁膜 I の内部に不安定な状態で存在するフッ素原子も離脱させることができる。

【0070】

以上の実施の形態では、CF 絶縁膜 I の表面に露出したフッ素原子を離脱させることによって、フッ素原子と水分子との反応を防止していたが、基板 W 上に CF 絶縁膜を形成した後に、水分の接触を防止する防護膜を形成することによって、フッ素原子と水分子との反応を防止してもよい。

【0071】

図 7 は、かかる場合の基板処理装置 1 の一構成例を示すものであり、前記絶縁膜処理装置 34, 35 に代えて、基板 W の CF 絶縁膜の表面上に防護膜を形成する絶縁膜処理装置 170, 171 が設けられる。絶縁膜処理装置 170, 171 には、プラズマを用いて成膜するプラズマ CVD 装置が用いられ、絶縁膜処理装置 170, 171 は、例えば前記絶縁膜形成装置 32 とほぼ同様の構成を備えている。

【0072】

例えば絶縁膜形成装置 170 は、図 8 に示すように上面が開口した有底円筒状の処理容器 180 を備え、処理容器 180 内には、載置台 181 が設けられている。載置台 181 には、電極板 182 が内蔵されており、電極板 182 は、13.56 MHz のバイアス用高周波電源 183 に接続されている。載置台 181 内には、電源 184 からの給電によって発熱するヒータ 185 が設けられている。載置台 181 内には、冷媒供給装置 186 からの冷媒が通流する冷却ジャケット 187 が設けられている。

【0073】

処理容器 180 の上部開口には、シール材 190 を介して誘電体窓 191 が設けられている。誘電体窓 191 の上部側には、ラジアルラインスロットアンテナ 192 が設けられている。

【0074】

ラジアルラインスロットアンテナ 192 は、アンテナ本体 193 内に、スロット板 194 と、遅相板 195 とを下から順に備えている。アンテナ本体 193 には、2.45 GHz のマイクロ波を発振するマイクロ波発振装置 196 に通じる同軸導波管 197 が接続さ

10

20

30

40

50

れている。

【0075】

処理容器180の上部の内周面には、ガス供給口200が形成されている。ガス供給口200は、例えば処理容器180の内周面に沿って複数箇所に形成されている。ガス供給口200は、ガス供給管201を通じて例えば3つの第1、第2及び第3のガス供給源202、203、204に連通している。この実施の形態においては、例えば基板W上にSiNからなる防護膜を形成するために、第1のガス供給源202には水素ガスが封入され、第2のガス供給源203にはアルゴンガスが封入され、第3のガス供給源204には窒素ガスが封入されている。

【0076】

処理容器180内の載置台181とラジアルラインスロットアンテナ192との間には、原料ガス供給構造体210が設けられ、処理容器180内を、ラジアルラインスロットアンテナ192側のプラズマ励起領域R1と載置台181側のプラズマ拡散領域R2とに区画している。原料ガス供給構造体210は、格子状に配置された一続きの原料ガス供給管211を備え、当該原料ガス供給管211同士の隙間は、プラズマ励起領域R1からプラズマ拡散領域R2にプラズマが通過するための開口部212になっている。原料ガス供給管211の下面には、多数の原料ガス供給口213が形成されている。また、原料ガス供給管211は、ガス管214によって原料ガス供給源215に連通している。原料ガス供給源215には、例えば原料ガスであるシランガスが封入されており、原料ガス供給源215からガス管214、原料ガス供給口213を通じて処理容器180内のプラズマ拡散領域R2にシランガスを供給できる。

【0077】

処理容器180の底部には、排気管220によって排気装置221に通じる排気口222が形成されており、この排気口222からの排気により、処理容器180内を減圧し、処理容器180内を水分を含まない雰囲気に維持できる。

【0078】

なお、絶縁膜処理装置171の構成については、絶縁膜処理装置170と同じであるので説明を省略する。

【0079】

そして、以上のように構成された基板処理装置1においては、上述した実施の形態と同様に絶縁膜形成装置32で基板WにCF絶縁膜Iが形成された後、基板WのCF絶縁膜Iに水分が接触しないように維持しながら、基板Wは搬送路8を通って例えば絶縁膜処理装置170内に搬送される。絶縁膜処理装置170内は、排気口222からの排気によって予め減圧されており、乾燥雰囲気に維持されている。絶縁膜処理装置170内に搬送された基板Wは、載置台181に載置される。

【0080】

基板Wは、載置台181内のヒータ185によって、例えば350程度に維持される。ガス供給口200からは、アルゴンガス、水素ガス及び窒素ガスの混合ガスがプラズマ励起領域R1に向けて供給される。ラジアルラインスロットアンテナ192からは、2.45GHzのマイクロ波が直下のプラズマ励起領域R1に放射され、プラズマ励起領域R1内の混合ガスがプラズマ化される。

【0081】

載置台181には、バイアス用高周波電源183によって負の電圧が印加され、プラズマ励起領域R1内のプラズマは、原料ガス供給構造体210を通過してプラズマ拡散領域R2内に拡散する。プラズマ拡散領域R2には、原料ガス供給口213からシランガスが供給されており、当該シランガスは、プラズマ励起領域R1から拡散したプラズマによって活性化される。当該シランガスや窒素ガスのラジカルなどによって、基板WのCF絶縁膜Iの表面上にSiNが堆積し成長する。このようにして、CF絶縁膜I上に、200未満、好ましくは100未満、例えば30~90程度の厚みのSiN膜(シリコン窒化膜)が堆積し、図9に示すようにCF絶縁膜I上に防護膜Dが形成される。

10

20

30

40

50

【0082】

この実施の形態によれば、C F 絶縁膜Iが形成された基板Wを、水分が接触しないように絶縁膜処理装置170に搬送し、絶縁膜処理装置170においてC F 絶縁膜Iの表面上にSiNからなる防護膜Dを形成したので、C F 絶縁膜Iの表面に露出したフッ素原子が水分子と反応することを防止できる。この結果、C F 絶縁膜Iからフッ化水素ガスが放出されることはなく、当該フッ化水素ガスによって例えば半導体デバイス内の他の膜が破損し剥離することが防止される。また、水分子との反応によりC F 絶縁膜I自体が変質し比誘電率が上昇することが防止される。さらに、C F 絶縁膜I上には、SiNからなる防護膜Dを200未満の厚みに形成したので、C F 絶縁膜Iと防護膜Dを含めた膜全体の絶縁性を維持できる。

10

【0083】

なお、防護膜Dの材料は、SiNに限られず、アモルファスカーボン、SiCN、SiC、SiCO又はCNなどの比誘電率の低い他の材料を用いてもよい。ここでアモルファスカーボンとは水素添加アモルファスカーボンを含むものである。これらのアモルファスカーボン、SiCN、SiC、SiCO又はCNの材料を用いた場合、SiNよりも比誘電率が低いので、防護膜Dをより厚くすることができ、防護膜Dの成膜をより簡単に行うことができる。例えば、防護膜Dの材料がアモルファスカーボン、SiCN、SiC、SiCO、CNの場合は、5～500程度の厚みが好ましい。また、防護膜Dを形成する絶縁膜処理装置170は、他の構成の成膜装置であってもよく、電子サイクロトロン共鳴を利用したプラズマCVD装置や、スパッタリング装置、ICPプラズマ装置又は平行平板型プラズマ装置であってもよい。なお、上記例において、基板W上のC F 絶縁膜の表面からフッ素原子を離脱させた後に、当該C F 絶縁膜の表面の炭素を直接窒化させてもよい。かかる場合、C F 絶縁膜の表面が防護膜としての機能を果たす。

20

【0084】

基板W上にC F 絶縁膜Iを形成した後、上述の実施の形態で記載したようにC F 絶縁膜Iの表面に露出しているフッ素原子を離脱させ、その後にC F 絶縁膜Iの表面に防護膜Dを形成してもよい。こうすることによって、C F 絶縁膜Iの表面のフッ素原子と水分子との反応をより確実に防止できる。

【0085】

図11は、本願実施の形態に基づき処理されたC F 絶縁膜をTDS(熱脱離ガススペクトロスコピー)により測定した結果を示すものであり、縦軸に測定された成分量(A/sec.)、横軸に温度()をとっている。図11(a)はC F 絶縁膜形成後、何の処理もしていないものをTDS測定したものであり、図11(b)はC F 絶縁膜形成後、Arプラズマに5秒間曝したものをTDS測定したものであり、図11(c)はC F 絶縁膜形成後、N₂プラズマに5秒間曝したものをTDS測定したものである。

30

【0086】

これらから判るように、C F 絶縁膜をプラズマに曝すことにより、膜中からの脱ガス(特に)Fは、減少する。図11においては、代表的な脱ガス成分のみを示しているが、実際にはこれら成分の他にC、CF、CF₂、SiF₃、等の成分も観測されており、これら成分の脱ガス量も減少している。このことは、C F 絶縁膜形成後の工程において、アニール処理された際に、C F 絶縁膜からの脱ガス量が少ないことを意味し、C F 絶縁膜に積層されるバリア層、配線層、保護層等との界面において、ボイドの発生を防止すると共に両者間の良好な密着性を維持することにつながる。

40

【0087】

なお、以上において、本発明の実施の形態の幾つかの例について説明したが、本発明はこれらの例に限らず種々の態様を採りうるものである。例えば、以上の実施の形態においてC F 絶縁膜Iが形成された基板Wは、半導体デバイスである半導体装置に用いられるものであったが、他の電子装置、例えば液晶表示装置、有機EL素子に用いられるものであってもよい。

【産業上の利用可能性】

50

【0088】

本発明によれば、半導体装置、液晶表示装置、有機EL素子などの電子装置の製造において、良質のフッ素添加カーボンからなる絶縁膜を形成する際に有用である。

【図面の簡単な説明】**【0089】**

【図1】実施の形態における基板処理装置の構成の概略を模式的に示す説明図である。

【図2】絶縁膜形成装置の構成の概略を模式的に示す縦断面図である。

【図3】原料ガス供給構造体の平面図である。

【図4】絶縁膜処理装置の構成の概略を模式的に示す縦断面図である。

【図5】CF絶縁膜の表面からフッ素原子が離脱する様子を示す説明図である。 10

【図6】電子線照射部を備えた絶縁膜処理装置の構成の概略を模式的に示す縦断面図である。

【図7】防護膜を形成する絶縁膜処理装置を備えた基板処理装置の構成の概略を示す説明図である。

【図8】防護膜を形成する絶縁膜処理装置の構成の概略を模式的に示す縦断面図である。

【図9】CF絶縁膜上に防護膜が形成された様子を示す説明図である。

【図10】CF絶縁膜の表面にフッ素原子が露出する様子を示す説明図である。

【図11】本願実施の形態に基づき処理されたCF絶縁膜をTDSにより測定した結果を示し、図11(a)はCF絶縁膜形成後、何の処理も施さない場合、図11(b)はCF絶縁膜形成後、Arプラズマに5秒間曝した場合、図11(c)はCF絶縁膜形成後、N₂プラズマに5秒間曝した場合を各々示すグラフである。 20

【符号の説明】**【0090】**

1 基板処理装置

8 搬送路

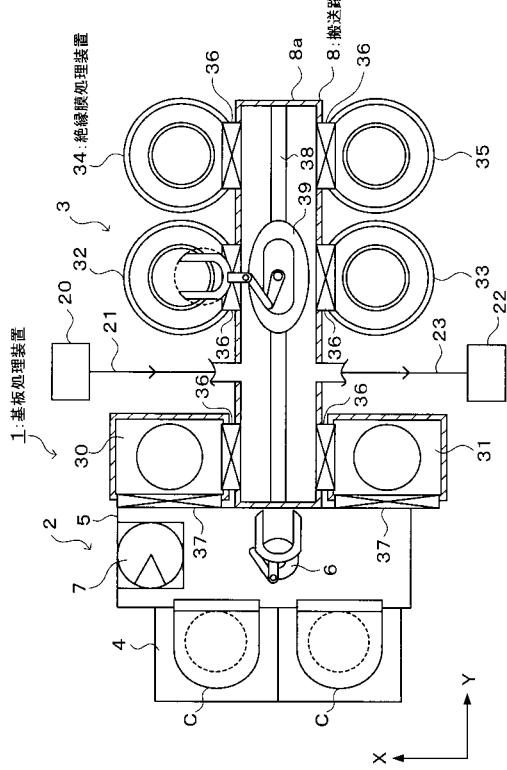
32, 33 絶縁膜形成装置

34, 35 絶縁膜処理装置

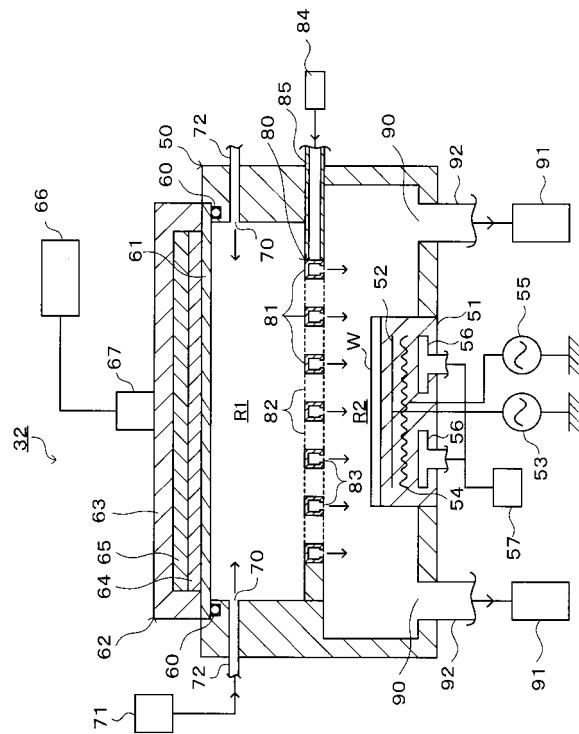
I CF絶縁膜

W 基板

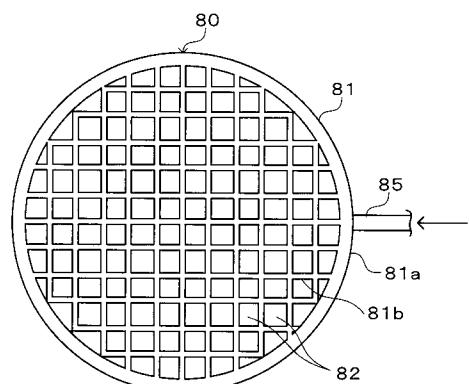
【図1】



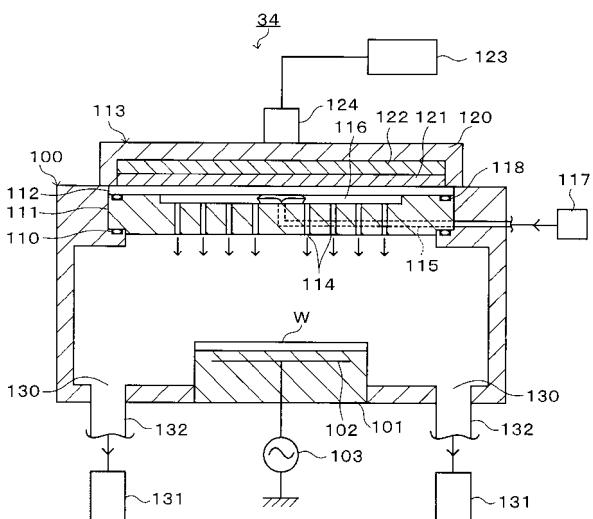
【図2】



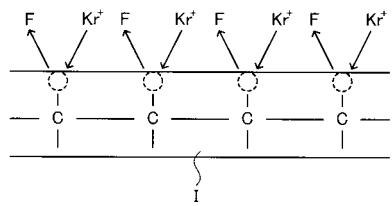
【図3】



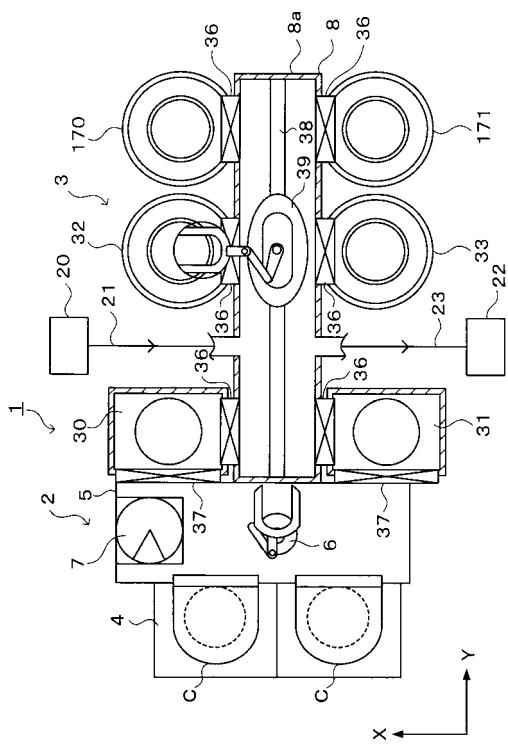
【図4】



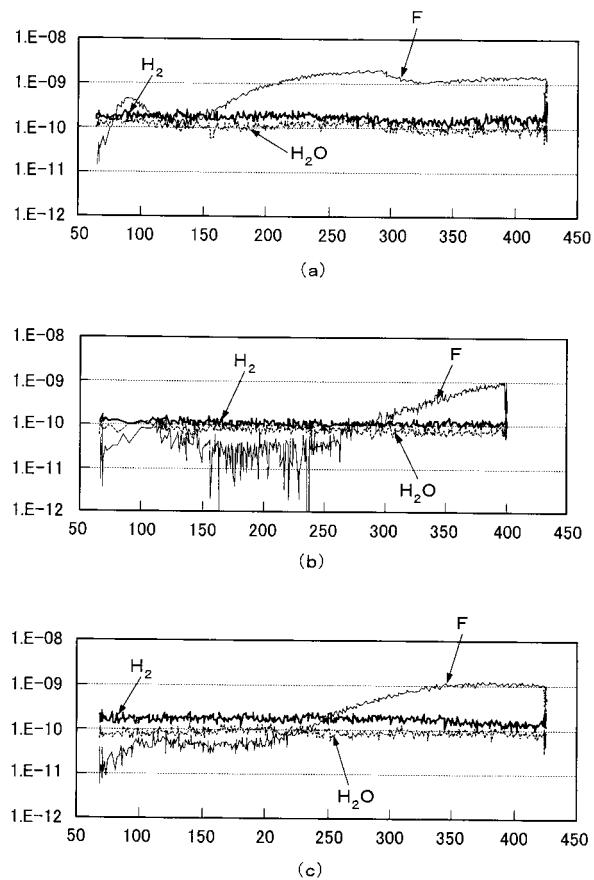
【図5】



【図7】



【図 1 1】



フロントページの続き

審査官 板谷 一弘

(56)参考文献 特開平11-154672(JP,A)
特開平10-144677(JP,A)
特開2001-284289(JP,A)
特開平11-330075(JP,A)
特開2005-302811(JP,A)
特開2005-064302(JP,A)
国際公開第02/058130(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/314