



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101484984 B

(45) 授权公告日 2010.12.15

(21) 申请号 200780025512.1

审查员 蒋显辉

(22) 申请日 2007.07.04

(30) 优先权数据

185327/2006 2006.07.05 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.01.05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/063376 2007.07.04

(87) PCT申请的公布数据

W02008/004584 JA 2008.01.10

(73) 专利权人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 石川拓

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

H01L 21/316(2006.01)

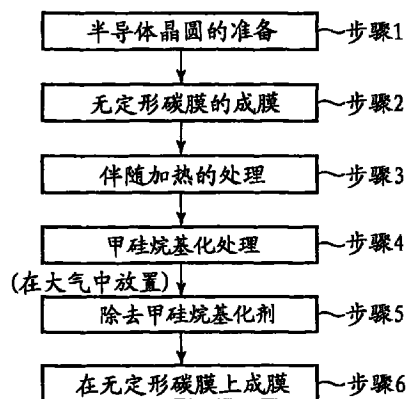
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 4 页

(54) 发明名称

无定形碳膜的后处理方法

(57) 摘要

本发明提供一种无定形碳膜的后处理方法, 其特征在于, 其是在基板上成膜后施加了伴随加热的处理的无定形碳膜的进一步的后处理方法, 该方法在进行伴随加热的处理后, 立即进行防止无定形碳膜氧化的处理。



1. 一种无定形碳膜的后处理方法,其特征在于,其是在基板上成膜后施加了伴随在非氧化性氛围中的加热处理的无定形碳膜的进一步的后处理方法,

其在进行伴随在非氧化性氛围中的加热处理后,立即进行防止无定形碳膜氧化的处理。

2. 根据权利要求1所述的无定形碳膜的后处理方法,其特征在于,上述防止氧化的处理是使无定形碳膜接触甲硅烷基化剂的甲硅烷基化处理。

3. 根据权利要求2所述的无定形碳膜的后处理方法,其特征在于,通过使上述无定形碳膜的表面接触甲硅烷基化剂的蒸气来进行上述甲硅烷基化处理。

4. 根据权利要求2或3所述的无定形碳膜的后处理方法,其特征在于,上述甲硅烷基化处理在室温~200°C范围的温度下进行。

5. 根据权利要求2或3所述的无定形碳膜的后处理方法,其特征在于,上述甲硅烷基化剂为选自六甲基二硅氮烷、二甲硅基二甲胺、二甲氨基三甲基硅烷、1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1-三甲硅基吡咯、N,0-双(三甲硅基)三氟乙酰胺、双(二甲氨基)二甲基硅烷所组成的组中的1种或2种以上。

6. 根据权利要求1~3任一项所述的无定形碳膜的后处理方法,其特征在于,上述伴随在非氧化性氛围中的加热处理是退火处理。

7. 根据权利要求1~3任一项所述的无定形碳膜的后处理方法,其特征在于,上述伴随在非氧化性氛围中的加热处理是在350°C~400°C下进行的处理。

8. 一种半导体装置的制造方法,其特征在于,具有如下工序:在基板上形成作为层间绝缘膜的无定形碳膜的工序;

对上述无定形碳膜施加伴随在非氧化性氛围中的加热处理的工序;

使上述刚施加了伴随在非氧化性氛围中的加热处理后的无定形碳膜接触甲硅烷基化剂,施加甲硅烷基化处理的工序;

加热上述施加了甲硅烷基化处理的无定形碳膜以除去上述甲硅烷基化剂的工序;和

在除去上述甲硅烷基化剂后,迅速在上述无定形碳膜上形成规定的膜的工序。

9. 根据权利要求8所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,通过使上述无定形碳膜的表面接触甲硅烷基化剂的蒸气来进行上述甲硅烷基化处理。

10. 根据权利要求8或9所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,上述甲硅烷基化处理在室温~200°C范围的温度下进行。

11. 根据权利要求8或9所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,上述甲硅烷基化剂为选自六甲基二硅氮烷、二甲硅基二甲胺、二甲氨基三甲基硅烷、1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1-三甲硅基吡咯、N,0-双(三甲硅基)三氟乙酰胺、双(二甲氨基)二甲基硅烷所组成的组中的1种或2种以上。

12. 根据权利要求8或9所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,上述伴随在非氧化性氛围中的加热处理是退火处理。

13. 根据权利要求8或9所述的半导体装置的制造方法,其特征在于,上述伴随在非氧化性氛围中的加热处理是在350°C~400°C下进行的处理。

无定形碳膜的后处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种适合用作制造半导体装置时的掩模等的无定形碳膜的后处理方法。此外,本发明涉及利用该无定形碳膜后处理方法的半导体装置的制造方法。

背景技术

[0002] 在半导体器件中,在布线层之间形成有层间绝缘膜。作为该层间绝缘膜,目前使用 SiO_2 膜,由于半导体器件更高速化的要求,需要介电常数更低的膜。作为该低介电常数膜,目前使用例如含Si、O、C的Si主体有机类材料。

[0003] 然而,该Si主体的低介电常数膜存在价格昂贵,在与其它膜之间很难进行选择性的蚀刻等问题。因此,需要没有该问题的低介电常数膜。

[0004] 作为该膜,研究了加氢的无定形碳膜。无定形碳膜如日本特开2002-12972号公报中公开的,可以使用烃气体等作为处理气体,通过CVD进行成膜,价格便宜,不会产生Si主体的低介电常数膜那样的问题。

[0005] 然而,在半导体器件的制造工序中,多通过最终的退火工序以达到不产生各层变质或尺寸变化等目的,或根据工序上的要求,在形成膜后,进行退火处理等热处理或其它处理,往往将该膜加热至 $350^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 左右。然而,如果对无定形碳膜进行这样的加热,则无定形碳膜表面较不耐热的部分的键断裂等,膜的一部分会脱离。以该状态暴露在大气中的话,则键断裂的部分与大气中的氧气或水分等反应而被氧化,介电常数或泄漏电流值等电特性和折射率产生很大变化。如果产生该特性的变化,则存在无法获得期望的器件特性等麻烦。

发明内容

[0006] 本发明着眼于以上问题点,提出了能将其有效解决的方案。本发明的目的是提供一种在无定形碳膜成膜后,即使进行在退火等加热下的处理,该无定形碳膜的特性也不会很大变化那样的无定形碳膜的后处理方法。

[0007] 此外,本发明的目的是提供一种采用该无定形碳膜后处理方法的半导体装置的制造方法。

[0008] 本发明是一种无定形碳膜的后处理方法,其特征在于,其是在基板上成膜后施加了伴随加热的处理的无定形碳膜的进一步后处理方法,在进行伴随加热的处理后,立即进行防止无定形碳膜氧化的处理。

[0009] 根据本发明,在对无定形碳膜进行退火处理等伴随加热的处理时,作为后处理,在该伴随加热的处理后,立即进行防止无定形碳膜氧化的处理,因此,之后即使放置在大气氛围等包含氧气和氢气的氛围中,也不易发生随时间的无定形碳膜的电特性等的劣化。

[0010] 优选上述防止氧化的处理是使无定形碳膜与甲硅烷基化剂接触的甲硅烷基化处理。在该情况下,在无定形碳膜表面形成的羟基等极性高的官能团被含硅的基团取代,保护无定形碳膜表面,因此即使之后放置在大气氛围等包含氧气和氢气的氛围中,羟基等官能

团也不随时间而增加,不易产生无定形碳膜的电特性等的劣化。

[0011] 例如,上述甲硅烷基化处理通过使上述无定形碳膜的表面接触甲硅烷基化剂的蒸气而进行。此外,上述甲硅烷基化处理可以在室温~200℃范围内的温度下进行。

[0012] 在该情况下,上述甲硅烷基化剂优选为选自 HMDS(六甲基二硅氮烷)、DMSDMA(二甲硅基二甲胺)、TMSDMA(二甲氨基三甲基硅烷)、TMDS(1,1,3,3-四甲基二硅氮烷)、TMSPyrrole(1-三甲硅基吡咯)、BSTFA(N,0-双(三甲硅基)三氟乙酰胺)、BDMADMS(双(二甲氨基)二甲基硅烷)所组成的组中的1种或2种以上。

[0013] 上述伴随加热的处理例如是退火处理。

[0014] 此外,上述伴随加热的处理例如在350~400℃下进行处理。

[0015] 此外,本发明是一种半导体装置的制造方法,其特征在于,其具有如下工序:在基板上形成作为层间绝缘膜的无定形碳膜的工序;对上述无定形碳膜施加伴随加热的处理的工序;使上述刚施加了伴随加热的处理后的无定形碳膜接触甲硅烷基化剂,施加甲硅烷基化处理的工序;加热上述施加了甲硅烷基化处理的无定形碳膜以除去上述甲硅烷基化剂的工序;和在除去上述甲硅烷基化剂后,迅速在上述无定形碳膜上形成规定的膜的工序。

[0016] 根据本发明,在对无定形碳膜进行退火等伴随加热的处理时,作为后处理,在该伴随加热的处理后,立即进行使无定形碳膜接触甲硅烷基化剂的甲硅烷基化处理,在无定形碳膜表面形成的羟基等极性高的官能团被含硅的基团取代,保护无定形碳膜表面,因此即使之后放置在大气氛围等包含氧气和氢气的氛围中,羟基等官能团也不随时间而增加,不易产生无定形碳膜的电特性等的劣化。

[0017] 在本发明中,例如,上述甲硅烷基化处理通过使上述无定形碳膜的表面接触甲硅烷基化剂的蒸气而进行。此外,上述甲硅烷基化处理可以在室温~200℃范围内的温度下进行。

[0018] 在该情况下,上述甲硅烷基化剂优选为选自 HMDS(六甲基二硅氮烷)、DMSDMA(二甲硅基二甲胺)、TMSDMA(二甲氨基三甲基硅烷)、TMDS(1,1,3,3-四甲基二硅氮烷)、TMSPyrrole(1-三甲硅基吡咯)、BSTFA(N,0-双(三甲硅基)三氟乙酰胺)、BDMADMS(双(二甲氨基)二甲基硅烷)所组成的组中的1种或2种以上。

[0019] 上述伴随加热的处理例如是退火处理。

[0020] 此外,上述伴随加热的处理例如在350~400℃下进行处理。

[0021] 此外,本发明是一种计算机可读的存储介质,其特征在于,其是存储有在计算机上运行的控制程序的、计算机可读的存储介质,上述控制程序在执行时,通过该计算机控制各关联装置,以实施具有上述任意特征的无定形碳膜的后处理方法。

[0022] 此外,本发明是一种计算机可读的存储介质,其特征在于,其是存储有在计算机上运行的控制程序的、计算机可读的存储介质,上述控制程序在执行时,通过该计算机控制各关联装置,以实施具有上述任意特征的半导体装置的制造方法。

附图说明

[0023] 图1是表示包括本发明无定形碳膜后处理方法的一个实施方式的一系列步骤的流程图。

[0024] 图2的A~F是对应于图1的流程图各步骤中的晶圆的截面图。

[0025] 图 3 是表示根据本发明半导体装置的制造方法一个实施方式所得结构的例子的截面图。

[0026] 图 4 是说明用于实施本发明半导体装置的制造方法一个实施方式的处理装置组的方框图。

[0027] 图 5 是表示图 4 处理装置组中甲硅烷基化处理装置简要结构的截面图。

具体实施方式

[0028] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行说明。

[0029] 图 1 是表示包括本发明无定形碳膜后处理方法的一个实施方式的一系列步骤的流程图。图 2 的 A ~ F 是对应于图 1 的流程图各步骤中的晶圆的截面图。

[0030] 首先,准备在硅基板 101 上,形成作为基底膜的例如 SiCO 类低介电常数膜 (Lowk 膜) 102 的半导体晶圆 W (参见图 2 的 A) (步骤 1),然后,在基底膜 102 上,形成无定形碳膜 103 (步骤 2,图 2 的 B)。

[0031] 无定形碳膜 103 的成膜方法没有特别的限定,优选通过 CVD 成膜。作为此时的处理气体,可以使用丙烯 (C₃H₆)、丙炔 (C₃H₄)、丙烷 (C₃H₈)、丁烷 (C₄H₁₀)、丁烯 (C₄H₈)、丁二烯 (C₄H₆)、乙炔 (C₂H₂) 等烃气体或以这些化合物为主体的气体。可以使用该处理气体,通过例如在日本特开 2002-12972 号公报中记载的方法,进行成膜。此外,通过进一步包含氧气作为处理气体,即使在较低温度的成膜条件下,也能形成牢固的碳网。

[0032] 在形成无定形碳膜 103 后,进行退火处理等伴随加热的处理 (步骤 3,图 2 的 C)。该处理可以根据获得的半导体器件而在适当条件下进行。典型地是在非氧化性氛围 (真空或 Ar、N₂ 等惰性气体氛围) 中,在 350°C ~ 400°C 左右的温度条件下进行。

[0033] 刚成膜后的无定形碳膜 103 表面状态完整,即使拿到大气中,也不会产生随时间变化。然而,如果进行退火处理等伴随加热的处理,由于无定形碳膜 103 的表面较不耐热的部分的键断裂等,膜的一部分会脱离。因此,在该伴随加热的处理后,如果暴露在大气中,则在较短的时间内,键断裂的部分就会与氧气或水分反应,发生如 $-C-C \cdot + O_2 \rightarrow C-C=O+O^*$ 、 $-C-CH+O^* \rightarrow -C-C-OH$ 、 $-C-C \cdot + H_2O \rightarrow -C-C-OH+H$ 这样的反应而被氧化,在膜中形成如羰基或羟基那样具有极性的官能团。此外,这样的官能团会随时间增加。

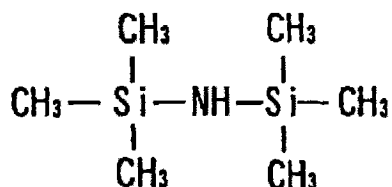
[0034] 这样的官能团会吸附水分,此外,会极大地改变介电常数等电特性或其它特性。例如,无定形碳膜在保持成膜的状态下,相对介电常数 $k = 2.8$ 左右,相反,刚进行 400°C 左右的退火后, $k = 2.6 \sim 2.7$,特性暂时得到提高,但如果在大气中放置 100 小时左右以上,则 k 值超过 3,泄漏特性也降低。此外,还发现由于在大气中长时间放置,折射率也增加。

[0035] 为了防止该电特性等的随时间变化,可以在步骤 3 即伴随加热的处理之后,立即进行作为本发明后处理的甲硅烷基化处理 (步骤 4,图 2 的 D)。甲硅烷基化处理是使在无定形碳膜 103 的表面上形成的羰基或羟基等具有极性的官能团与甲硅烷基化剂反应,被含硅基团取代的处理。由此,无定形碳膜表面得到保护,可防止羟基等官能团随时间增加而改变特性。在刚进行了该甲硅烷基化处理之后,介电常数 k 的值稍有上升,然后,即使在大气中放置,该值也基本不会变化。在甲硅烷基化处理后,即使在大气中放置,折射率值也基本不会变化。这里所谓的“在伴随加热的处理之后,立即”,是指在伴随加热的处理之后且基本还没产生特性劣化的期间之后。

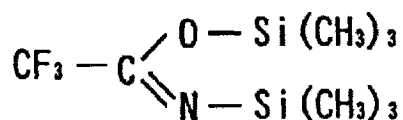
[0036] 作为甲硅烷基化剂,只要是能引起硅烷化反应的物质,就可以没有限制地使用,在分子内具有硅氮键(Si-N键)的化合物组中,优选具有较小分子结构的化合物。具体地说,可以使用HMD S(六甲基二硅氮烷)、DMSDMA(二甲硅基二甲胺)、TMSDMA(二甲氨基三甲基硅烷)、TMDS(1,1,3,3-四甲基二硅氮烷)、TMSpyrrole(1-三甲硅基吡咯)、BSTFA(N,O-双(三甲硅基)三氟乙酰胺)、BDMADMS(双(二甲氨基)二甲基硅烷)等。在以下示出它们的化学结构。

[0037] [化学式 1]

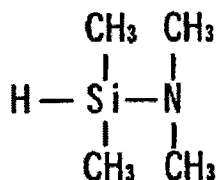
[0038]



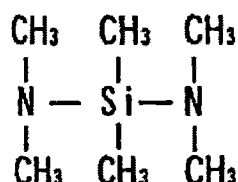
H M D S



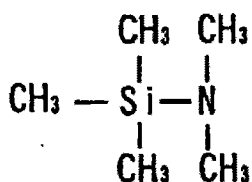
B S T F A



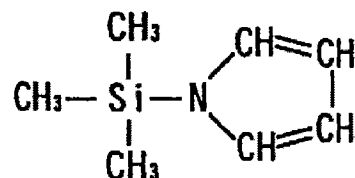
D M S D M A



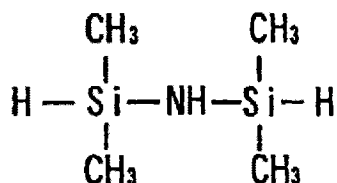
B D M A D M S



T M S D M A



T M S pyrrole

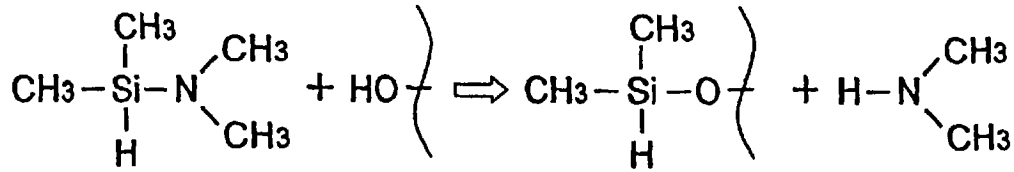


T M D S

[0039] 以硅烷化反应中使用 DMSDMA 作为甲硅烷基化剂的情况为例,如下述化学式表示,膜中的 OH 基取代成 O-Si 形式。

[0040] [化学式 2]

[0041]



[0042] 甲硅烷基化处理可以通过使无定形碳膜接触上述甲硅烷基化剂而进行。代表性的如后所述,通过使无定形碳膜的表面接触上述甲硅烷基化剂的蒸气进行。还可以在无定形碳膜上涂布甲硅烷基化剂而进行。

[0043] 由此,通过进行甲硅烷基化处理,即使在大气中放置半导体基板,也能防止无定形碳膜的特性劣化。此外,在进行甲硅烷基化处理的状态下,无法进行作为后续工序的覆盖膜或金属膜等的成膜。因此,在进行下一膜的成膜之前,需要将无定形碳膜表面的甲硅烷基化剂加热除去(步骤5,图2的E)。该甲硅烷基化剂的加热除去处理可以在133Pa(1Torr)以下的减压氛围下进行。此时的温度在200°C左右就足够了。通过该甲硅烷基化剂的加热处理,介电常数等电特性恢复至步骤3伴随加热的处理后的特性。

[0044] 在该步骤5的甲硅烷基化剂的加热除去工序后,在该无定形碳膜上形成具有覆盖膜或硬掩模功能的SiO₂、SiN、SiCN、SiCO或作为金属膜的Cu、Ti、Ta、W等规定的膜104(步骤6,图2的F)。在该情况下,通过上述甲硅烷基化处理获得的保护效果,无定形碳膜的特性不会降低。因此,通过此后一系列的处理,可以制造具有良好特性的器件。

[0045] 接着,对包括以上工序的半导体装置的制造方法进行说明。例如,在使用双嵌入法埋入铜的情况下,由图2的E的状态进行空穴和沟槽的蚀刻以及Cu膜的埋入等,能获得图3结构的半导体装置。即,在图2的E进行加热处理除去甲硅烷基化剂后,形成作为膜104的硬掩模,达到图2的F的状态,然后,通过蚀刻在Low-k膜102上形成空穴105,在无定形碳膜103上形成沟槽106,接着,形成阻挡膜107和Cu膜108。

[0046] 然后,对用于进行图1中所示的一系列工序的处理装置组进行说明。图4是表示用于进行上述一系列工序的处理装置组。该处理装置组具有在形成于半导体器件上的规定的膜、例如SiCO类低介电常数膜(Low-k膜)上形成无定形碳膜的无定形碳膜成膜装置201、对形成无定形碳膜的半导体晶圆进行退火处理等热处理的热处理装置202、对热处理后的半导体晶圆中的无定形碳膜进行甲硅烷基化处理的甲硅烷基化处理装置203、除去甲硅烷基化处理时应用于无定形碳膜的表面的甲硅烷基化剂的甲硅烷基化剂除去装置204和在除去甲硅烷基化剂后的无定形碳膜上形成规定膜的成膜装置205。另外,在各装置间传送晶圆W时,可以使用未图示的传送装置或通过操作员传送。

[0047] 这些各装置被形成为:通过具有微处理器(计算机)的过程控制器211一起控制的结构。在过程控制器211中,连接由使工序管理者为了管理各装置而进行指令输入操作等的键盘、可视化显示各装置的工作状况的显示器等构成的用户界面212,和存储有用于通过过程控制器211控制在各装置中进行的各种处理的控制程序、记录有处理条件数据等指令的存储部213。

[0048] 根据需要,接受来自用户界面212的指示等,从存储部213输出任意的指令或控制程序,用于过程控制器211。由此,通过过程控制器211的控制,在处理装置组中进行期望的一系列处理。此外,上述指令或控制程序还可以是存储在例如CD-ROM、硬盘、软盘、不挥发性

存储体等可读取的存储介质中的状态。此外,上述指令或控制程序还可以在各装置间,或由外部装置例如专用导线随时地在线传输。

[0049] 接着,对实施作为无定形碳膜后处理的甲硅烷基化处理的甲硅烷基化处理装置 203 进行详细说明。图 5 是表示甲硅烷基化处理装置简要结构的截面图。如图 5 中所示,甲硅烷基化处理装置 203 具有收容晶圆 W 的腔室 1。腔室 1 由固定的下部容器 1a、盖在下部容器 1a 上方的盖体 1b 构成。盖体 1b 可以通过未图示的升降装置自由升降。在下部容器 1a 中设置热板 2。此外,通过热板 2 的周围与下部容器 1a 的内表面之间的缝隙,向腔室 1 内供应上述任意一种甲硅烷基化剂的蒸气。甲硅烷基化剂通过气化器 3 气化成蒸气状,并以 N_2 为载气向腔室 1 内供应。

[0050] 在热板 2 内埋设加热器 2a。通过该加热器 2a,例如可以在室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ 这样的温度范围内进行温度调节。在其表面设置支持半导体晶圆 W 的引脚 4。通过不在热板 2 上直接载置半导体晶圆 W,从而能防止晶圆 W 的背面的污染。

[0051] 在下部容器 1a 的外圆周部分上面,设置第 1 密封环 5。另一方面,在盖体 1b 的外圆周部分下面,设置当盖体 1b 挤压在下部容器 1a 上时,与第 1 密封环 5 接触的第 2 密封环 6。该一对第 1 和第 2 密封环 5、6 在内侧和外侧设置 2 组(双重),它们之间的空间能够减压。通过对该空间减压,能确保腔室 1 的气密性。

[0052] 在盖体 1b 的大致中心部分设置用于将向腔室 1 内供应的甲硅烷基化剂和氮气排出的排气口 7。该排气口 7 通过压力调整装置 8 与真空泵 9 连接。

[0053] 在由此构成的甲硅烷基化处理装置 203 中,在盖体 1b 上升的状态下,向腔室 1 内送入半导体晶圆 W,并载置于热板 2 的引脚 4 上。然后,将盖体 1b 落下,使腔室 1 内成为密闭空间,再使腔室 1 内减压,提高气密性。在该状态下,可以将热板 2 控制在室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ 范围内的规定温度下,且使气化器 3 的温度为室温 $\sim 50^\circ\text{C}$ 的范围内的规定温度,甲硅烷基化剂以例如 $0.1 \sim 1.0\text{g}/\text{min}$ 的流量供应, N_2 (吹扫气体)以例如 $1 \sim 10\text{L}/\text{min}$ 的流量供应,处理压力为 $666 \sim 96000\text{Pa}$ ($5 \sim 720\text{Torr}$),甲硅烷基化处理进行 1 分钟左右。由此,可以在半导体晶圆 W 上形成的无定形碳膜上供应甲硅烷基化剂的蒸气,在其表面进行硅烷化反应,形成保护膜。

[0054] 接着,对确认本发明效果的实验结果进行说明。

[0055] 其中,对于通过使用上述烃气体的 CVD 形成的无定形碳膜,进行各种处理,测定之后的电特性(相对介电常数,施加 1MV 时的泄漏电流)。另外,这些特性以测定 3 次的平均值示出。

[0056] 首先, No. 1 的试样刚成膜后的无定形碳膜的相对介电常数和泄漏电流分别为 2.84 和 $1.52 \times 10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0057] 然后,作为 No. 2 的试样,成膜后在大气中放置 100 小时后,测定相对介电常数和泄漏电流。结果,分别为 2.87 和 $1.17 \times 10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$ 。即,基本上看不到变化。

[0058] 此外, No. 3 的试样在成膜后,在 400°C 下进行 30 分钟的退火处理(在 Ar 氛围中),然后立即测定相对介电常数和泄漏电流。结果,分别为 2.61 和 $1.39 \times 10^{-9}\text{A}/\text{cm}^2$ 。即,发现这些特性提高。

[0059] 然后, No. 4 的试样与 No. 3 进行同样的退火处理,然后在空气中放置 100 小时,之后测定相对介电常数和泄漏电流。结果,分别为 3.05 和 $8.56 \times 10^{-9}\text{A}/\text{cm}^2$ 。即,确认由于在

退火处理后放置在大气中,电特性劣化。

[0060] No. 5 的试样放置时间延长至 200 小时。在该情况下,相对介电常数和泄漏电流分别为 3.33 和 $3.76 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$ 。

[0061] No. 6 的试样放置时间延长至 500 小时。在该情况下,相对介电常数和泄漏电流分别为 5.73 和 $8.69 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 。

[0062] 即,确认退火处理后的放置时间越长,特性的劣化就越严重。

[0063] 然后, No. 7 的试样在退火处理后,在大气中放置 100 小时,然后在 200℃ 下进行烘烤处理,之后测定电特性。结果,相对介电常数为 3.12、泄漏电流为 $2.66 \times 10^{-9} \text{A/cm}^2$ 。即,与不进行烘烤后处理的 No. 4 试样相比,确认泄漏电流有一定改善,但相对介电常数没有恢复,依然不充分。

[0064] 此外, No. 8 的试样的退火处理在添加有 10% H_2 的 Ar 气体的氛围中,在 400℃ 的温度条件下进行 30 分钟,然后在大气中放置 200 小时,之后测定电特性。结果,相对介电常数为 3.29、泄漏电流分别为 $8.44 \times 10^{-9} \text{A/cm}^2$ 。结果,与在没有加入 H_2 气体的 Ar 氛围中进行退火处理的 No. 5 的试样相比,有一定改进,但依然不充分。

[0065] 相反, No. 9 的试样,在形成无定形碳膜后,与 No. 8 同样,退火处理在加入 10% H_2 气体的氛围中,在 400℃ 的温度条件下进行 30 分钟,然后在图 4 的甲硅烷基化处理装置中,使用 HMDS 作为甲硅烷基化剂,在室温下进行 5 分钟的甲硅烷基化处理,在大气中放置 200 小时,然后测定电特性。结果,相对介电常数为 2.87、泄漏电流为 $4.52 \times 10^{-9} \text{A/cm}^2$ 。即,与 No. 8 的试样相比,确认电特性良好。即,确认在退火后对无定形碳膜进行甲硅烷基化处理,即使在大气中放置,电特性也基本不会劣化。

[0066] 此外, No. 10 的试样在与 No. 9 的试样同样进行甲硅烷基化处理之后,退火处理再次在加入 10% H_2 气体的氛围中,在 400℃ 的温度条件下进行 30 分钟,然后在大气中放置 200 小时,测定电特性。结果,相对介电常数为 2.73、泄漏电流为 $4.75 \times 10^{-9} \text{A/cm}^2$ 。即,确认即使再次进行退火处理,电特性也不会提高。

[0067] 此外, No. 11 的试样在形成无定形碳膜后,进行与对 No. 9 试样的说明同样的甲硅烷基化处理,然后退火处理在加入 10% H_2 气体的氛围中,在 400℃ 的温度条件下进行 30 分钟,在大气中放置 200 小时,测定电特性。结果,相对介电常数为 3.45、泄漏电流为 $3.64 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$ 。即,与不进行甲硅烷基化处理的 No. 8 试样相比,电特性没有得到改善,确认即使在退火处理之前进行甲硅烷基化处理,也不能获得效果。

[0068] 由以上确认,在无定形碳膜形成后,在 400℃ 左右进行退火处理,然后进行甲硅烷基化处理,由此之后即使在大气中长时间放置,电特性也基本不会劣化。另外,在上述实验中,甲硅烷基化处理在室温下进行,预测通过将处理时的温度提高至 100 ~ 200℃ 左右,效果会更好。

[0069] 另外,本发明并不限于上述实施方式中,可以有各种变形。例如,在上述实施方式中,作为防止无定形碳氧化的处理,可以例示甲硅烷基化处理,只要是能防止无定形碳氧化的处理,就没有特别的限定。另外,上述实施方式示出的是将无定形碳膜用作层间绝缘膜的例子,但也可以用于防反射膜等其它用途。即,防反射膜重要的是折射率为特定的值,但在伴随加热的处理后放置在大气中,由此有时折射率随时间增加。根据本发明的后处理,可以防止这种折射率随时间变化,可以获得作为防反射膜的稳定特性。

[0070] 此外,在上述实施方式中,对无定形碳膜进行退火等伴随加热处理的处理后在大气中放置,对这种情况进行研究,但并不限于在大气中,对于在包含一定程度氧气和氢气的其它氛围中放置的情况下,也能获得同样的效果。

[0071] 此外,在上述实施方式中,作为被处理基板,例示半导体晶圆,但并不限于此,还可以应用于以液晶显示装置(LCD)为代表的平板显示器(FPD)用玻璃基板等其它基板。

[0072] 本发明优选可以在利用无定形碳膜的介电常数较低这样特性的用途中广泛使用。

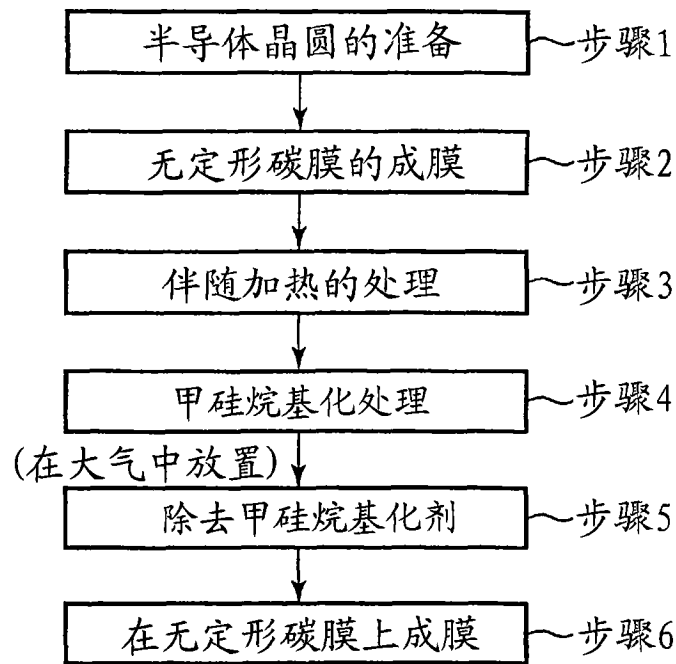


图 1

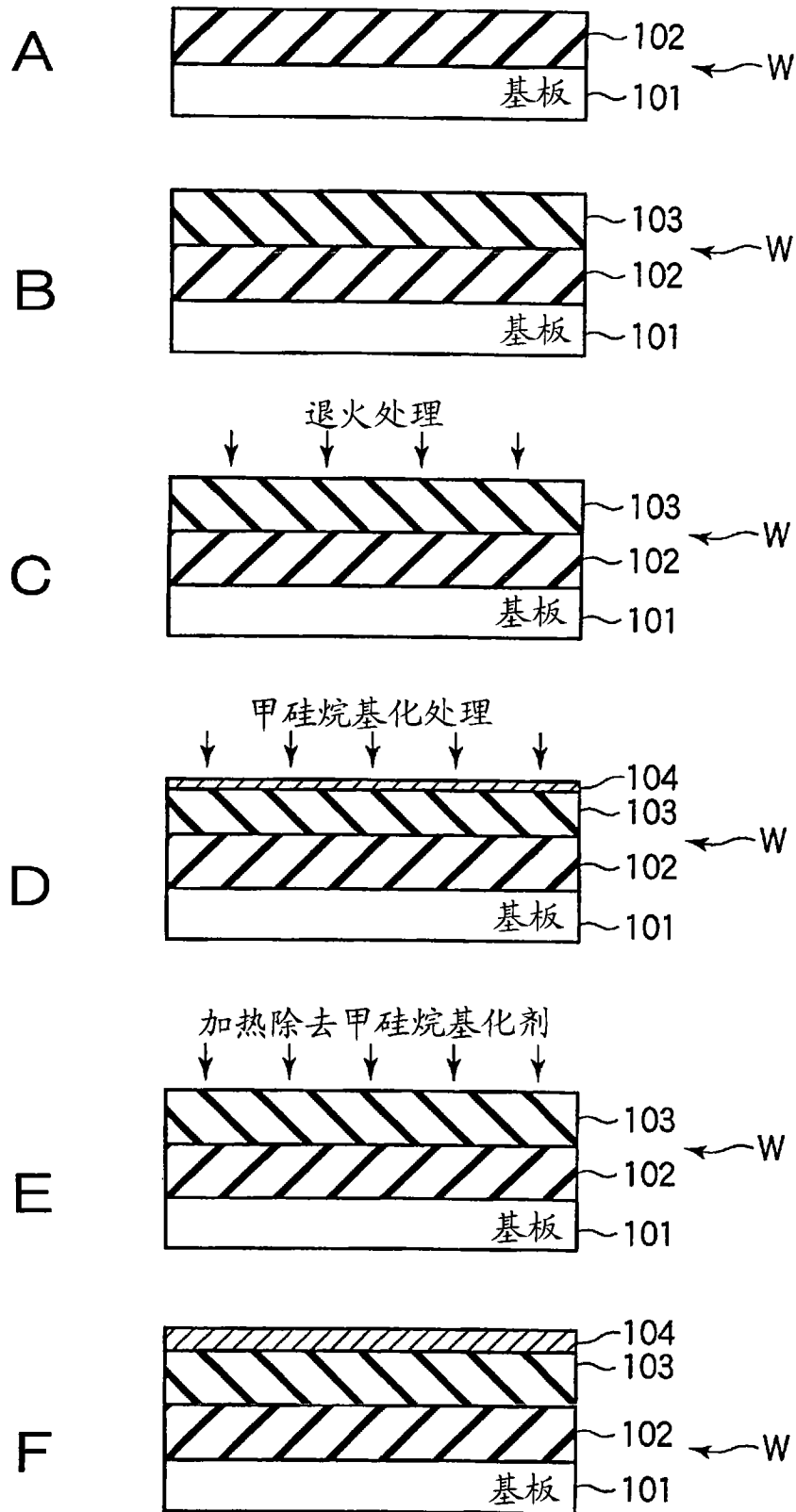


图 2

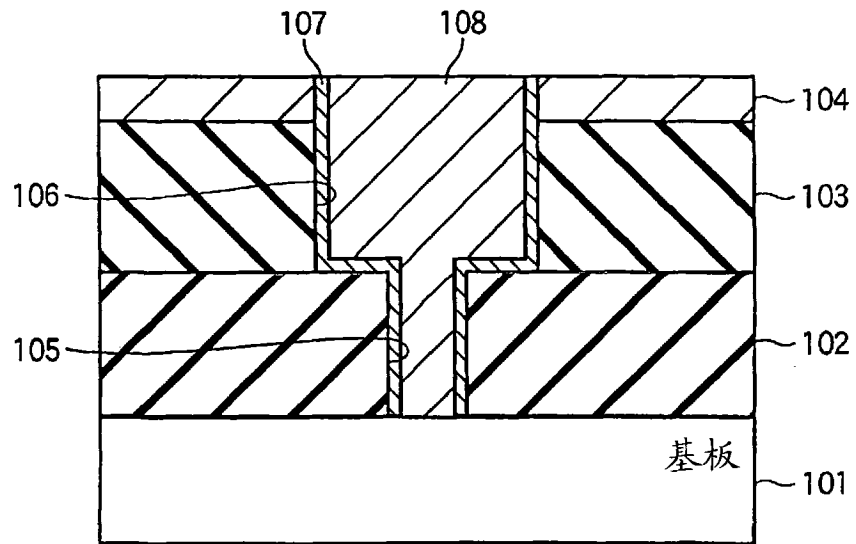


图 3

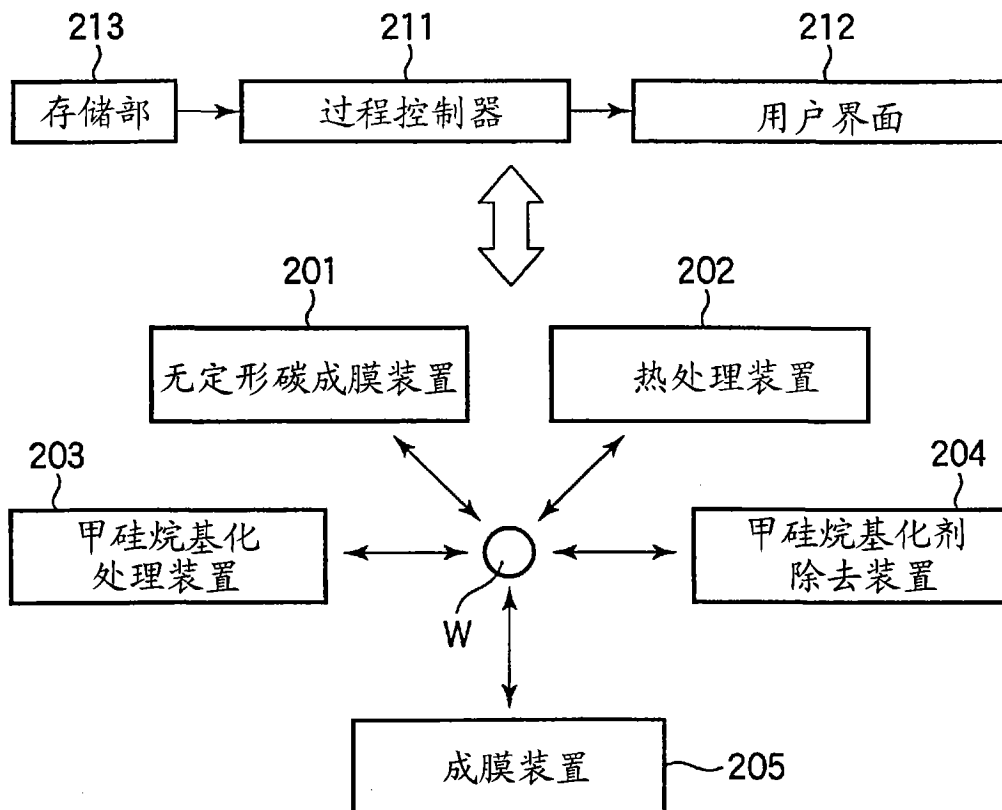


图 4

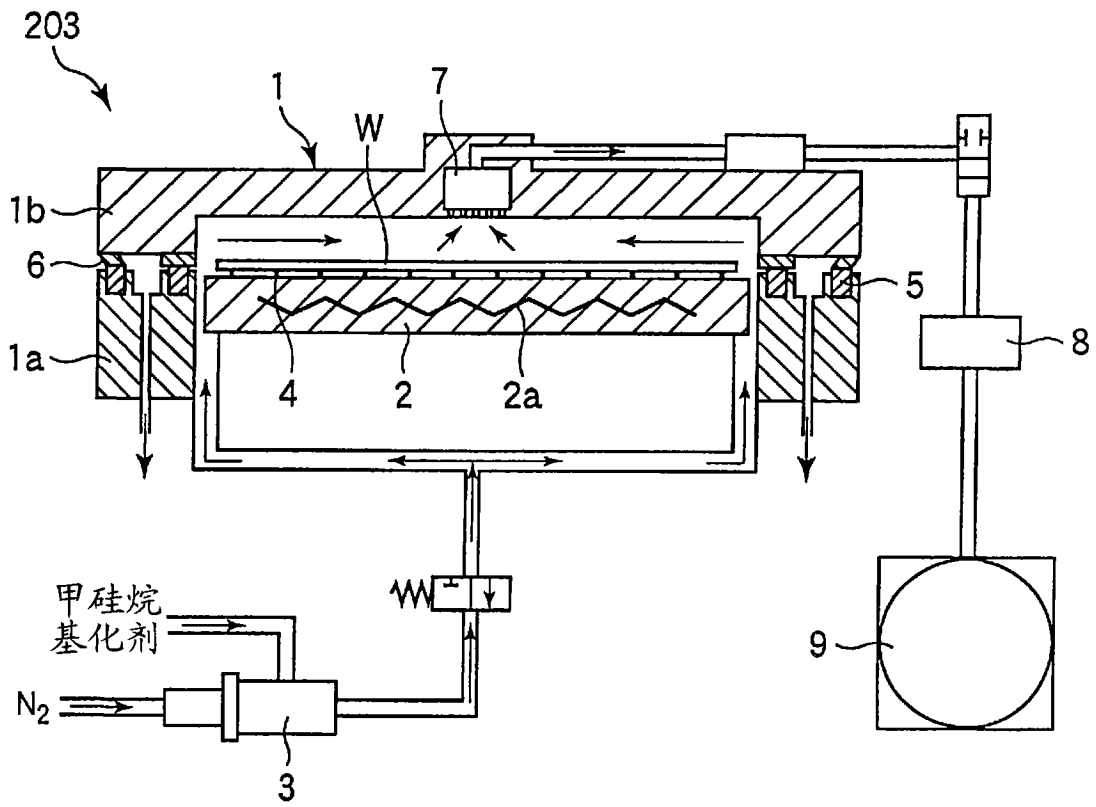


图 5