

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/314 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580011029.9

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100485884C

[22] 申请日 2005.5.10

[21] 申请号 200580011029.9

[30] 优先权

[32] 2004.5.11 [33] JP [31] 141022/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/008506 2005.5.10

[87] 国际公布 WO2005/109483 日 2005.11.17

[85] 进入国家阶段日期 2006.10.12

[73] 专利权人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 小林保男 川村刚平

[56] 参考文献

JP11-154672A 1999.6.8

US6218299B1 2001.4.17

CN1391138A 2003.1.15

审查员 刘佳秋

[74] 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳

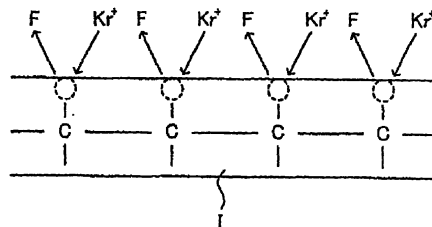
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 9 页

[54] 发明名称

电子装置用基板及其处理方法

[57] 摘要

本发明涉及半导体装置等电子装置用基板及其处理方法。在该基板的处理方法中,首先,准备电子装置用基板,在该基板的表面上形成由加氟碳(CF)构成的绝缘膜(I)。接着,通过使在例如氪(Kr)气的等离子体中生成的活性种(Kr^+)与绝缘膜(I)的表面碰撞,使在绝缘膜(I)的表面上露出的氟(F)原子从该绝缘膜脱离。此时,至少从形成绝缘膜的工序之后直到使氟原子脱离的工序结束的期间,维持基板不与水分接触。



1. 一种电子装置用基板的处理方法，其特征在于：
包括：准备电子装置用的基板的工序；
在该基板的表面上形成由加氟碳构成的绝缘膜的工序；和
使在所述绝缘膜的表面上露出的氟原子从该绝缘膜脱离的工序，
所述使氟原子脱离的工序，通过向所述绝缘膜的表面照射电子射线而进行，

至少从所述形成绝缘膜的工序之后直到所述使氟原子脱离的工序结束的期间，维持所述基板不与水分接触。

2. 如权利要求1所述的方法，其特征在于：
在所述使氟原子脱离的工序之后，
还包括在所述绝缘膜上形成用于防止水分与该绝缘膜的表面接触的防护膜的工序。

3. 如权利要求2所述的方法，其特征在于：
所述防护膜的材料选自无定形碳、SiN、SiCN、SiC、SiCO和CN。

4. 如权利要求2所述的方法，其特征在于：
所述防护膜具有小于200 Å的厚度。

5. 如权利要求1所述的方法，其特征在于：
在所述使氟原子脱离的工序之后，
还包括直接使所述绝缘膜的表面氮化的工序。

6. 一种电子装置用基板的处理方法，其特征在于，包括：
准备电子装置用的基板的工序；
在该基板的表面上形成由加氟碳构成的绝缘膜的工序；和
使在所述绝缘膜的表面上露出的氟原子从该绝缘膜脱离的工序，
所述使氟原子脱离的工序，通过向所述绝缘膜的表面照射紫外线而进行，

至少从所述形成绝缘膜的工序之后直到所述使氟原子脱离的工序结束的期间，维持所述基板不与水分接触。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于：
在所述使氟原子脱离的工序之后，
还包括在所述绝缘膜上形成用于防止水分与该绝缘膜的表面接触的防护膜的工序。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于：
所述防护膜的材料选自无定形碳、SiN、SiCN、SiC、SiCO 和 CN。

9. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于：
所述防护膜具有小于 200 Å 的厚度。

10. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于：
在所述使氟原子脱离的工序之后，
还包括直接使所述绝缘膜的表面氮化的工序。

11. 一种电子装置用基板，其特征在于：
在其表面上形成由加氟碳构成的绝缘膜，并且，通过照射电子射线使在该绝缘膜的表面露出的氟原子脱离，在该绝缘膜上形成有用于防止水分与该绝缘膜的表面接触的防护膜。

12. 一种电子装置用基板，其特征在于：
在其表面上形成由加氟碳构成的绝缘膜，并且，通过照射紫外线使在该绝缘膜的表面露出的氟原子脱离，在该绝缘膜上形成有用于防止水分与该绝缘膜的表面接触的防护膜。

电子装置用基板及其处理方法

技术领域

本发明涉及半导体装置、液晶显示装置、有机 EL 元件等电子装置用的基板及其处理方法。

背景技术

作为用于谋求作为电子装置的半导体装置的高集成化的一种方法，已采用了多层配线结构。因为采用多层配线结构，所以，第 n 层的配线层与第 $(n+1)$ 层的配线层之间由导电层连接，并且在导电层以外的区域形成被称为层间绝缘膜的薄膜。作为该层间绝缘膜的代表性的膜有氧化硅膜，但是为了进一步提高半导体装置的动作速度，需要进一步降低层间绝缘膜的介电常数。

在这种背景下，由加氟碳（碳氟化合物）构成的绝缘膜（以下称为“CF 绝缘膜”）引人注目，利用该 CF 绝缘膜，与氧化硅膜相比，能够大幅度地降低介电常数。

CF 绝缘膜的成膜，例如在等离子体处理装置中，通过将激发作为加氟碳的原料气体的例如 C_5F_8 而产生的自由基堆积在基板上而进行。此时，例如利用微波使氩气等等离子体发生用的等离子体气体等离子体化，利用该等离子体使原料气体激发（例如，参照特开平 11-162960 号公报）。

但是，在成膜 CF 绝缘膜的情况下，如图 10 所示，CF 绝缘膜 I 中的氟原子向膜的表面侧取向，在该膜的表面上露出。氟原子具有负电性高、容易吸附水分子的性质。因此，如果在氟原子在膜的表面上露出的状态下放置，则例如在基板的搬送时等，表面的氟原子会吸附水分子。

而且，在成膜后加热基板时等，吸附的水分子会与氟原子反应。与水分子反应的氟原子，作为氟化氢气体从 CF 绝缘膜 I 放出。该氟化氢气体具有腐蚀并破坏膜的性质。例如，氟化氢气体有时会与在半导

体装置内的导电层和层间绝缘膜之间形成的势垒金属（barrier metal）膜反应，破坏该势垒金属膜并使其剥离。结果，不能适当地形成半导体装置的多层配线结构，半导体装置的生产效率显著降低。

另外，CF 绝缘膜 I 的表面，由于与水分子的反应而变质，CF 绝缘膜 I 的漏电特性恶化。因此，例如 CF 绝缘膜 I 构成的层间绝缘膜的绝缘性降低，使半导体装置的性能降低。

发明内容

本发明是鉴于该点而做出的，其目的在于提供一种抑制在 CF 绝缘膜的表面上露出的氟原子与水分子反应的电子装置用基板及其处理方法。

为了达到上述目的，本发明的电子装置用基板的处理方法的特征在于，包括：准备电子装置用的基板的工序；在该基板的表面上形成由加氟碳构成的绝缘膜的工序；和使在上述绝缘膜的表面上露出的氟原子从该绝缘膜脱离的工序，至少从上述形成绝缘膜的工序之后直到上述使氟原子脱离的工序结束的期间，维持上述基板不与水分接触。

根据该方法，通过使在绝缘膜的表面上露出的氟原子在与水分接触之前从该绝缘膜脱离，能够抑制该氟原子与水分反应。结果，不会从绝缘膜的表面产生氟化氢，能够防止因氟化氢而破坏其它膜并使其剥离。另外，能够防止绝缘膜的表面变质从而介电常数上升。

上述使氟原子脱离的工序，可以通过使在稀有气体或氮气的等离子体中生成的活性种与绝缘膜的表面碰撞而进行。在该情况下，通过活性种的物理的碰撞，能够使绝缘膜表面的氟原子以从该绝缘膜飞出的方式脱离。

上述使氟原子脱离的工序，可以通过使基板暴露在由稀有气体或氮气生成的等离子体中而进行。在该情况下，可以利用由作为惰性气体的稀有气体或氮气生成的等离子体本身具有的能量、或该等离子体再次回到气体时释放的光子能量，使绝缘膜表面的氟原子脱离。上述稀有气体例如选自氩气、氙气和氦气。

这样使基板暴露在等离子体中的工序，优选在电子温度 2eV 以下、电子密度 1×10^{11} 个/cm³ 以上的等离子体空间内进行。通过使基板暴露

在这样高密度的等离子体空间内，能够有效率地使氟原子在短时间内脱离。

上述使氟原子脱离的工序，也可以通过向基板上的绝缘膜的表面照射电子射线或紫外线而进行。在该情况下，能够利用电子射线或紫外线的能量，使绝缘膜表面的氟原子脱离。另外，由于电子射线或紫外线进入到绝缘膜的内部，所以也能够使绝缘膜中未结合而处于不稳定状态的氟原子脱离。结果，也能够使绝缘膜本身的膜质提高。

在该基板的处理方法中，在上述使氟原子脱离的工序之后，还可以包括在绝缘膜上形成用于防止水分与该绝缘膜的表面接触的防护膜的工序。在该情况下，由于防护膜，水分不与绝缘膜接触，所以可更可靠地防止氟原子与水分子的反应。

本发明的另一种电子装置用基板的处理方法，其特征在于，包括：准备电子装置用的基板的工序；在该基板的表面上形成由加氟碳构成的绝缘膜的工序；和在上述绝缘膜上形成用于防止水分与该绝缘膜的表面接触的防护膜的工序。

根据该方法，利用防护膜防止水分与绝缘膜的表面接触，绝缘膜的表面上露出的氟原子不会与水分子反应。结果，能够防止因产生氟化氢气体而引起的其它膜的破坏、剥离。另外，也能够防止绝缘膜变质从而绝缘膜的介电常数上升。

在该情况下，优选：从上述形成绝缘膜的工序之后直到上述形成防护膜的工序结束的期间，维持基板不与水分接触。

另外，为了达到上述目的，本发明的电子装置用基板，其特征在于：在其表面上形成由加氟碳构成的绝缘膜，并且在该绝缘膜上形成有用于防止水分与该绝缘膜的表面接触的防护膜。

根据该电子装置用基板，利用防护膜防止绝缘膜表面的氟原子与水分子接触并反应。因此，不会从绝缘膜的表面产生氟化氢气体，能够防止电子装置因该氟化氢气体而破损。另外，绝缘膜不会变质，能够防止绝缘膜的介电常数上升。

上述防护膜的材料例如选自无定形碳、SiN、SiCN、SiC、SiCO 和 CN。通过由这些介电常数低的材料形成防护膜，能够将包括绝缘膜和防护膜的膜整体的介电常数维持得较低。

上述防护膜优选具有小于 200 Å 的厚度。由此，能够抑制包括防护膜和绝缘膜的膜整体的介电常数上升。

附图说明

图 1 是本发明的电子装置用基板的方法中使用的基板处理系统的概略图。

图 2 是图 1 所示的系统中的绝缘膜形成装置的纵截面图。

图 3 是图 2 所示的装置中的原料气体供给结构体的平面图。

图 4 是图 1 所示的系统中的绝缘膜处理装置的纵截面图。

图 5 是表示氟原子从 CF 绝缘膜的表面脱离的情形的示意图。

图 6 是包括电子射线照射器的绝缘膜处理装置的纵截面图。

图 7 是本发明的电子装置用基板的方法中使用的另一种基板处理系统的概略图。

图 8 是图 7 所示的系统中的绝缘膜处理装置的纵截面图。

图 9 是表示在 CF 绝缘膜上形成防护膜的情形的示意图。

图 10 是表示在 CF 绝缘膜的表面上氟原子露出的情形的示意图。

图 11a 是表示对形成 CF 绝缘膜后、没有进行任何处理的比较例的基板进行 TDS 测定的结果的图。

图 11b 是表示对形成 CF 绝缘膜后、在 Ar 等离子体中暴露 5 秒钟的实施例的基板进行 TDS 测定的结果的图。

图 11c 是表示对形成 CF 绝缘膜后、在 N₂ 等离子体中暴露 5 秒钟的实施例的基板进行 TDS 测定的结果的图。

具体实施方式

下面，参照附图，对本发明的优选实施方式进行说明。

首先，对本发明的电子装置用基板的方法中使用的基板处理系统进行说明。

如图 1 所示，基板处理系统 1 具有将盒站 (cassette station) 2 与包括多个处理装置 32~35 的处理站 3 在 Y 方向 (图中的左右方向) 上连接为一体的结构。盒站 2 用于在基板处理系统 1 与外部之间搬入搬出多块基板 W (例如在收纳在盒 C 中的状态下)、以及相对于盒 C 存入

取出各基板 W。另外，处理站 3 被构成为在各处理装置 32~35 中分别对基板 W 进行张页式处理。

盒站 2 由盒载置台 4 和搬送容器 5 构成。盒载置台 4 能够在 X 方向（图 1 中的上下方向）上并列载置两个盒 C。在搬送容器 5 内，设置有例如由多关节机械手构成的基板搬送体 6 和预对准台（prealignment stage）7。基板搬送体 6 能够在盒载置台 4 上的盒 C、台 7、处理站 3 的后述的负载锁定室 30、31 之间搬送基板 W。

处理站 3 在其中央部具有从盒站 2 向 Y 方向形成直线状的搬送路 8。搬送路 8 由能够将该搬送路 8 内封闭的壳体（casing）8a 覆盖。与干燥气体的气体供给装置 20 连通的供气管 21，与壳体 8a 连接，能够从气体供给装置 20 通过供气管 21 向壳体 8a 内供给干燥气体。此外，在干燥气体中，使用例如稀有气体和氮气等惰性气体。在壳体 8a 上连接有与负压发生装置 22 连通的排气管 23，利用从该排气管 23 的排气，能够使壳体 8a 内减压。因此，在将搬送路 8 内的气氛置换成规定的干燥气体后，能够将搬送路 8 内减压到规定的压力。即，在从搬送路 8 内排除水分后，能够将该搬送路 8 内维持为不含水分的干燥气氛。

在搬送路 8 的两侧，配置有负载锁定室 30、31，绝缘膜形成装置 32、33，和绝缘膜处理装置 34、35。各负载锁定室 30、31 和各装置 32~35 分别经过闸阀 36 与搬送路 8 连接。负载锁定室 30、31 与盒站 2 的搬送容器 5 邻接，负载锁定室 30、31 与搬送容器 5 经过闸阀 37 连接。因此，搬送容器 5 内的基板 W，经由负载锁定室 30、31 被搬送到搬送路 8 内。

在搬送路 8 内，设置有向 Y 方向延伸的搬送轨道 38、和在该搬送轨道 38 上自由移动的基板搬送装置 39。基板搬送装置 39 构成为多关节机械手，能够经过闸阀 36 在负载锁定室 30、31、绝缘膜形成装置 32、33 和绝缘膜处理装置 34、35 与搬送通路 8 之间搬送基板 W。通过以上的结构，能够一边将从负载锁定室 30、31 搬入到搬送路 8 内的基板 W 维持在干燥气氛内，一边选择性地对各装置 32~35 搬送，在各装置 32~35 中对基板 W 实施规定的处理。

接下来，以绝缘膜形成装置 32 为例，对上述的绝缘膜形成装置 32、33 的结构进行说明。

图2示意地表示绝缘膜形成装置32的纵截面。该绝缘膜形成装置32是使用由高频生成的等离子体，在基板W上形成由加氟碳构成的CF绝缘膜的等离子体CVD(chemical vapor deposition: 化学气相沉积)装置。

绝缘膜形成装置32，如图2所示，具有例如上面开口的有底圆筒状的处理容器50。处理容器50例如由铝合金形成，被接地。在处理容器50的底部的大致中央部，设置有用以载置基板W的载置台51。

在载置台51中，内置有电极板52，电极板52与设置在处理容器50外部的例如13.56 MHz的偏压用高频电源53连接。由该高频电源53向载置台51的表面施加负的高电压，能够吸引等离子体中的带电粒子。另外，电极板52还与未图示的直流电源连接，使载置台51的表面上产生静电力，能够将基板W静电吸附在载置台51上。

在载置台51内，设置有加热器54。加热器54与设置在处理容器50外部的电源55连接，利用来自该电源55的供电而发热，能够将载置台51加热到规定温度。在载置台51内，例如设置有使冷却介质流通的冷却套56。冷却套56与设置在处理容器50外部的制冷剂供给装置57连通。利用从制冷剂供给装置57供给至冷却套56的规定温度的制冷剂，能够对载置台51进行规定温度的冷却。

在处理容器50的上部开口上，经过用于确保气密性的O形圈等密封件60，设置有由石英玻璃等构成的电介质窗61。利用该电介质窗61将处理容器50内封闭。在电介质窗61的上部，设置有作为供给等离子体生成用微波的高频供给部的RLSA(radial line slot antenna: 径向线缝隙天线)62。

RLSA 62具有下面开口的大致圆筒状的天线主体63。在天线主体63的下面的开口部上，设置有形成有多个槽(slot)的圆盘状的槽板64。在天线主体63内的槽板64的上部，设置有由低损失电介质材料形成的滞相板65。与微波振荡装置66相通的同轴波导管67，与天线主体63的上面连接。微波振荡装置66设置在处理容器50的外部，能够对RLSA 62振荡规定频率、例如2.45 GHz的微波。由微波振荡装置66振荡的微波，被传播至RLSA 62内，由滞相板65压缩而短波长化后，在槽板64中产生圆偏振波，从电介质窗61向处理容器50内发射。

在处理容器 50 的上部的内周面, 形成有供给等离子体激发用气体的气体供给口 70。气体供给口 70 沿着处理容器 50 的内周面在多个部位形成。与设置在处理容器 50 外部的的气体供给源 71 连通的气体供给管 72, 与气体供给口 70 连接。在本实施方式中, 气体供给源 71 中封入有作为稀有气体的氩气。

在处理容器 50 内的载置台 51 与 RLSA 62 之间, 设置有原料气体供给结构体 80。供给结构体 80 形成为外形至少大于基板 W 的直径的圆板状, 以与载置台 51 和 RLSA 62 相对的方式设置。处理容器 50 内被该供给结构体 80 划分成 RLSA 62 侧的等离子体激发区域 R1、和载置台 51 侧的等离子体扩散区域 R2。

如图 3 所示, 原料气体供给结构体 80 具有在同一平面上大致呈格子状配置的连续的原料气体供给管 81。气体供给管 81 由配置在供给结构体 80 的外周部分的环状管 81a、和多个管在环状管 81a 的内侧以相互正交的方式配置的格子状管 81b 构成。如图 2 所示, 气体供给管 81 的截面形状为矩形。

此外, 如图 2 和图 3 所示, 原料气体供给结构体 80 在原料气体供给管 81 彼此之间有多个开口部 82。在图 2 中, 在供给结构体 80 的上侧的等离子体激发区域 R1 中生成的等离子体, 通过这些开口部 82 进入下侧的等离子体扩散区域 R2。

各开口部 82 的平面尺寸设定成比从 RLSA 62 发射的微波的波长短。这样, 从 RLSA 62 发射的微波被原料气体供给结构体 80 反射, 可以抑制微波进入等离子体扩散区域 R2 内。通过在供给结构体 80 的表面、也就是原料气体供给管 81 的表面上覆盖钝化膜, 可以防止供给结构体 80 被等离子体中的带电粒子溅射。由此, 可以防止基板 W 被因溅射而飞出的粒子金属污染。

如图 2 所示, 在原料气体供给结构体 80 的供给管 81 的下面上, 形成有多个原料气体供给口 83。这些供给口 83 在供给结构体 80 的平面内均匀地配置。这些气体供给口 83 也可以仅在与被载置在载置台 51 上的基板 W 相对的区域均匀地配置。与设置在处理容器 50 的外部的原料气体供给源 84 连通的气体管 85, 与原料气体供给管 81 连接。在原料气体供给源 84 中, 封入有作为原料气体的含有氟和碳的气体,

例如 C_5F_8 。从原料气体供给源 84 通过气体管 85 供给至原料气体供给管 81 的原料气体，从各原料气体供给口 83 向下方的等离子体扩散区域 R2 喷出。

在处理容器 50 的底部，设置有用以对处理容器 50 内的气氛进行排气的排气口 90。与涡轮分子泵等排气装置 91 相通的排气管 92 与排气口 90 连接。通过从该排气口 90 的排气，可以将处理容器 50 内减压到规定的压力。

此外，绝缘膜形成装置 33 的结构，与绝缘膜形成装置 32 相同，省略说明。

接下来，以绝缘膜处理装置 34 为例，对上述的绝缘膜处理装置 34、35 的结构进行说明。

图 4 示意性地表示绝缘膜处理装置 34 的纵截面。该绝缘膜形成装置 34 是利用高频由稀有气体生成等离子体、并使该等离子体中的活性种撞击在基板 W 上从而对基板 W 上的绝缘膜进行处理的等离子体处理装置。

如图 4 所示，绝缘膜处理装置 34 具有例如由铝合金形成、上面开口的有底圆筒状的处理容器 100。在处理容器 100 的底部的大致中央部，设置有载置台 101。在载置台 101 中，内置有电极板 102，电极板 102 与设置在处理容器 100 外部的、例如 13.56 MHz 的偏压用高频电源 103 连接。通过该高频电源 103，向载置台 101 的表面施加负的高压。由此，可以将在处理容器 100 内生成的等离子体中的作为活性种的正离子吸引至载置台 101 侧，使该正离子以高速与载置台 101 上的基板 W 表面碰撞。此外，电极板 102 还与未图示的直流电源连接，在载置台 101 的表面产生静电力，可以将基板 W 静电吸附在载置台 101 上。

在处理容器 100 的上部开口上，经过用于确保气密性的 O 形圈等密封件 110，安装有喷淋板 111。喷淋板 111 由例如 Al_2O_3 等电介质构成。处理容器 100 的上部开口由该喷淋板 111 封闭。在喷淋板 111 的上侧，隔着盖板 112，设置有用以供给等离子体发生用的微波的 RLSA 113。

喷淋板 111 被形成为例如圆板状，与载置台 101 相对地配置。在喷淋板 111 上，形成有在铅垂方向上贯通的多个气体供给孔 114。形成

有从处理容器 100 的侧面经过喷淋板 111 的内部水平地贯通至中央部、在喷淋板 111 的上面上开口的气体供给管 115。利用在喷淋板 111 的上面上形成的凹部，在喷淋板 111 与盖板 112 之间形成有气体流路 116。气体流路 116 与气体供给管 115 和各气体供给孔 114 连通。因此，供给到气体供给管 115 的等离子体气体通过气体供给管 115 输送到气体流路 116，从气体流路 116 通过各气体供给孔 114 供给到处理容器 100 内。

气体供给管 115 与设置在处理容器 100 的外部的的气体供给源 117 连通。在气体供给源 117 中，封入有作为稀有气体的氮气。因此，向处理容器 110 内供给氮气，作为等离子体激发用气体。

盖板 112 经过 O 形圈等密封件 118 与喷淋板 111 的上面粘结。盖板 112 由例如 Al_2O_3 等电介质构成。

RLSA 113 具有下面开口的大致圆筒状的天线主体 120。在天线主体 120 的下面的开口部上，设置有槽板 121，在该槽板 121 的上部，设置有滞相板 122。与微波振荡装置 123 相通的同轴波导管 124，与天线主体 120 连接。微波振荡装置 123 设置在处理容器 100 的外部，能够对 RLSA 113 振荡规定频率、例如 2.45 GHz 的微波。由微波振荡装置 123 振荡的微波，被传播至 RLSA 113 内，由滞相板 122 压缩而短波长化后，在槽板 121 中产生圆偏振波，经过盖板 112 和喷淋板 111 向处理容器 100 内发射。

在处理容器 100 的底部，设置有用对处理容器 100 内的气氛进行排气的排气口 130。与涡轮分子泵等排气装置 131 相通的排气管 132，与排气口 130 连接。通过从该排气口 130 的排气，可以将处理容器 100 内减压到规定的压力。通过该减压，将处理容器 100 内存在的水分排除，可以将处理容器 100 内维持为不含水分的干燥气氛。

如以上所述，绝缘膜处理装置 34 与图 2 所示的绝缘膜成膜装置 32 不同，是在 RLSA 113 与载置台 101 之间不具有原料气体供给结构体的结构。此外，由于绝缘膜处理装置 35 是与绝缘膜处理装置 34 同样的结构，所以省略说明。

接下来，以对作为电子装置的多层结构的半导体装置用的基板进行处理的情况为例，对使用像以上那样构成的基板处理系统 1 的基板

W 的处理方法进行说明。

例如，在另一个处理装置中，形成有作为配线层的导电膜的基板 W 被收容在盒 C 内，该盒 C 如图 1 所示被载置在基板处理系统 1 的盒载置台 4 上。此时，基板处理系统 1 的搬送路 8 内，例如通过来自供气管 21 的供气而被置换成干燥气体，然后通过从排气管 23 的排气而减压到规定的压力。于是，搬送路 8 内被维持为不含水分的减压气氛。

盒 C 被载置在盒载置台 4 上时，由基板搬送体 6 从盒 C 内取出基板 W，并搬送到预对准台 7。在台 7 中进行位置对准后的基板 W，由基板搬送体 6 经过闸阀 37 搬送到例如负载锁定室 30。负载锁定室 30 的基板 W 由基板搬送装置 39 通过搬送路 8 搬送到绝缘膜形成装置 32。

被搬送到绝缘膜形成装置 32 的基板 W，如图 2 所示，被吸附保持在处理容器 50 内的载置台 51 上。此时，通过加热器 54 的发热，将基板 W 维持在例如 350℃ 左右。接着，由排气装置 51 开始对处理容器 50 内进行排气，处理容器 50 内被减压到规定的压力、例如 13.3 Pa (100 mTorr) 左右。通过该减压，将处理容器 50 内维持为不含水分的干燥气氛。

处理容器 50 内被减压时，从气体供给口 70 向等离子体激发区域 R1 供给氩气。从 RLSA 62 向正下方的等离子体激发区域 R1 发射例如 2.45 GHz 的微波。通过发射该微波，在等离子体激发区域 R1 中，氩气被等离子体化。此时，从 RLSA 62 发射的微波被原料气体供给结构体 80 反射，留在等离子体激发区域 R1 内。结果，在等离子体激发区域 R1 内形成所谓高密度的等离子体空间。

另一方面，由偏压用高频电源 53 向载置台 51 施加负的电压。由此，在等离子体激发区域 R1 内生成的等离子体，通过原料气体供给结构体 80 的开口部 82 扩散到等离子体扩散区域 R2。从原料气体供给结构体 80 的原料气体供给口 83 向等离子体扩散区域 R2 供给 C₅F₈ 气体。C₅F₈ 气体由例如从等离子体激发区域 R1 扩散的等离子体活化，利用 C₅F₈ 气体的活性种，在基板 W 上形成由氟原子和碳原子构成的 CF 绝缘膜。此时，如图 10 所示，在 CF 绝缘膜 I 的表面上，氟 (F) 原子并排露出。

这样形成的 CF 绝缘膜，因为在成膜中使用的气体中不含有 H 原

子，所以可以防止膜中的 F 原子与 H 原子结合而生成 HF，成为具有极其优异的品质的绝缘膜。

在基板 W 上形成规定厚度的 CF 绝缘膜 I 时，停止微波的发射和原料气体、等离子体气体的供给，载置台 51 上的基板 W 由基板搬送装置 39 从处理容器 50 中搬出。从绝缘膜形成装置 32 中搬出的基板 W，通过搬送路 8 内被搬送到绝缘膜处理装置 34。在此期间，搬送路 8 内被维持为干燥气氛，所以水分不会与基板 W 上的 CF 绝缘膜 I 的表面接触。

绝缘膜处理装置 34 通过从排气口 130 排气，预先维持在减压气氛、例如 33.3Pa (250mTorr)。因此，即使搬入基板 W，基板 W 也继续维持在干燥气氛内。被搬送到绝缘膜处理装置 34 中的基板 W 被吸附保持在温度调节为例如 30℃的载置台 101 上。基板 W 被保持在载置台 101 上时，利用偏压用高频电源 103 对载置台 101 施加负的高电压。另一方面，从喷淋板 111 以例如 50cm³/min 向下方供给氩气，并且从 RLSA 113 以例如 500W 的功率发射 2.45GHz 的微波。通过发射该微波，氩气被等离子体化，作为该等离子体中的活性种的氩离子 Kr⁺被载置台 101 侧的负电位吸引。由此，氩离子 Kr⁺以高速与载置台 101 上的基板 W 表面碰撞。如图 5 所示，通过该 Kr⁺的碰撞，在基板上的绝缘膜 I 的表面露出的氟 (F) 原子脱离绝缘膜 I。

例如照射 5 秒钟微波、基板 W 上的 CF 绝缘膜 I 表面的氟原子充分地脱离时，停止微波的供给和氩气的供给。然后，基板 W 由基板搬送装置 39 从绝缘膜处理装置 34 搬出。被搬出的基板 W 通过搬送路 8 被搬送到负载锁定室 31，由基板搬送体 6 将其收容在盒载置台 4 上的盒 C 内。然后，在另一个处理装置中，通过光刻法将基板 W 上的 CF 绝缘膜 I 图案化后，以规定的图案形成导电膜、保护膜等，由此制造出半导体装置。

根据以上的实施方式，在基板 W 上形成 CF 绝缘膜 I 后，一边维持水分不与该 CF 绝缘膜 I 接触，一边使活性种以高速与 CF 绝缘膜 I 的表面碰撞，使氟原子从 CF 绝缘膜 I 的表面脱离。结果，在 CF 绝缘膜 I 的表面露出的氟原子消失，以后，氟原子与水分子不会进行反应。因此，可以防止从 CF 绝缘膜 I 放出氟化氢气体，不会发生例如半导体

装置内的其它层的膜破损并剥离。另外,也不会发生 CF 绝缘膜 I 的表面劣化从而 CF 绝缘膜 I 的介电常数上升。此外,在以上的实施方式中,在绝缘膜处理装置 34 中,使用氦气作为生成等离子体的气体,但是也可以使用作为其它稀有气体的氦气、氙气、和氩气,也可以使用氮气。

在以上的实施方式中,通过使在稀有气体或氮气的等离子体中生成的活性种积极地与 CF 绝缘膜 I 碰撞,使 CF 绝缘膜 I 表面的氟原子脱离。取而代之,也可以通过使形成有 CF 绝缘膜 I 的基板 W 暴露由稀有气体或氮气生成的等离子体中从而使氟原子脱离。

在该情况下,在图 4 的绝缘膜处理装置 34 中,从喷淋板 111 供给例如作为稀有气体的氦气。然后,通过由 RLSA113 供给微波,使氦气等离子体化,在处理容器 100 内形成高密度,例如电子温度为 2 eV 以下、电子密度为 1×10^{11} 个/cm³ 以上的等离子体空间。通过将基板 W 暴露于该高密度的等离子体空间,利用例如氦离子本身的能量、或从氦离子返回到氦气时放出的光子能量,使在基板 W 上的 CF 绝缘膜 I 的表面露出的氟原子脱离。在该情况下,由于使用激发能量高的氦气,所以能够在短时间内高效率地使氟原子脱离。此外,在该例子中,作为生成等离子体的气体,也可以使用氦气以外的其它稀有气体,例如氙气或氩气,也可以使用氮气。

也可以代替以上的实施方式中所述的氟原子的脱离方法,对形成有 CF 绝缘膜 I 的基板 W 照射电子射线,使氟原子脱离。

在该情况下,例如使用图 6 所示的绝缘膜处理装置 150 代替图 4 的绝缘膜处理装置 34。该绝缘膜形成装置 150 具有能够封闭的处理容器 151。在处理容器 151 的底部中央,设置有载置台 152。在处理容器 151 上部与载置台 152 相对的位置,安装有多个电子射线照射器 153。这些照射器 153 配置成能够对例如被载置在载置台 152 上的基板 W 的表面均匀地照射电子射线。通过由设置在处理容器 151 外部的高压电源 154 施加高电压,电子射线照射器 153 能够照射电子射线。此外,能够通过例如控制高压电源 154 的动作的控制部 155 来调整电子射线的照射量。

在处理容器 151 的底部,设置有助于对处理容器 151 内的气氛进行排气的排气口 156。与涡轮分子泵等排气装置 157 连通的排气管 158

与排气口 156 连接。通过从该排气口 156 排气，可以将处理容器 151 内减压到规定的压力，将处理容器 151 内维持为不含水分的减压气氛。

于是，在使氟原子脱离时，通过从排气口 156 排气，预先将处理容器 151 内维持为干燥气氛，然后将基板 W 搬入到该处理容器 151 内。被搬入的基板 W 被载置在载置台 152 上，然后，从电子射线照射器 153 对基板 W 上的 CF 绝缘膜 I 照射电子射线。利用该电子射线的能量，将在 CF 绝缘膜 I 的表面露出的氟原子与碳原子断开并使其脱离。在该情况下，通过照射高能的电子射线，能够高效率地使氟原子脱离。另外，由于电子射线透射到 CF 绝缘膜 I 的内部，所以在 CF 绝缘膜 I 的内部，未结合而以不稳定的状态存在的氟原子也被脱离，可以提高 CF 绝缘膜 I 本身的膜质。

此外，根据该例子，对 CF 绝缘膜 I 的表面照射电子射线，但也可以代替电子射线而照射紫外线。在该情况下，在图 6 所示的绝缘膜处理装置 150 中，设置有紫外线照射器 160 以代替电子射线照射器 153。对 CF 绝缘膜 I 照射紫外线时，也可以利用高能的紫外线高效率地进行氟原子的脱离。另外，也可以使在 CF 绝缘膜 I 内部以不稳定的状态存在的氟原子脱离。

在以上的实施方式中，通过使在 CF 绝缘膜 I 的表面上露出的氟原子脱离，来防止氟原子与水分子的反应。取而代之，也可以通过在基板 W 上形成的 CF 绝缘膜上形成用于防止水分接触的防护膜，来防止氟原子与水分子的反应。

在这种情况下，如图 7 所示，使用代替图 1 所示的处理系统 1 的绝缘膜处理装置 34、35 而设置有助于形成防护膜的绝缘膜处理装置 170、171 的基板处理系统 1'。作为绝缘膜处理装置 170、171，使用利用等离子体进行成膜的等离子体 CVD 装置。

如图 8 所示，绝缘膜处理装置 170 分别具有第一、第二和第三气体供给源 202、203、204 以及原料气体供给源 215，以代替图 2 所示的气体供给源 71 和原料气体供给源 84。绝缘膜处理装置 170 的其它结构与图 2 所示的绝缘膜形成装置 32 实质上是同样的。

在本实施方式中，例如为了在基板 W 上形成由 SiN 构成的防护膜，在第一气体供给源 202 中封入有氢气，在第二气体供给源 203 中封入

有氟气，在第三气体供给源 204 中封入有氮气。另外，在原料气体供给源 215 中封入有作为原料气体的硅烷气体。

此外，关于绝缘膜处理装置 171 的结构，由于与绝缘膜处理装置 170 相同，所以省略说明。

在像以上那样构成的基板处理系统 1' 中，首先与上述实施方式同样地在绝缘膜形成装置 32 或 33 中在基板 W 的表面上形成 CF 绝缘膜 I。然后，一边维持 CF 绝缘膜 I 不与水分接触，一边通过搬送路 8 将基板 W 搬送到绝缘膜处理装置 170 或 171、例如绝缘膜处理装置 170 内。绝缘膜处理装置 170 内通过从排气口 90 排气而预先减压，维持为干燥气氛。被搬送到绝缘膜处理装置 170 内的基板 W 被载置在载置台 51 上。

利用载置台 51 内的加热器 54 将基板 W 维持在例如 350℃ 左右。从气体供给口 70 向等离子体激发区域 R1 供给氟气、氢气和氮气的混合气体。从 RLSA 62 向正下方的等离子体激发区域 R1 发射 2.45 GHz 的微波，将等离子体激发区域 R1 内的混合气体等离子体化。

通过偏压用高频电源 53 向载置台 51 施加负的电压，等离子体激发区域 R1 内的等离子体通过原料气体供给结构体 80 而扩散到等离子体扩散区域 R2 内。从原料气体供给口 83 向等离子体扩散区域 R2 供给硅烷气体，该硅烷气体被从等离子体激发区域 R1 扩散的等离子体活化。通过该硅烷气体和氮气的自由基等，SiN 在基板 W 的 CF 绝缘膜 I 的表面上堆积生长。这样，如图 9 所示，在 CF 绝缘膜 I 上，形成由小于 200 Å、优选小于 100 Å、例如 30~90 Å 左右的厚度的 SiN 膜（氮化硅膜）构成的防护膜 D。

根据本实施方式，不与水分接触地将形成有 CF 绝缘膜 I 的基板 W 搬送至绝缘膜处理装置 170，在处理装置 170 中，可以在 CF 绝缘膜 I 的表面上形成由 SiN 构成的防护膜 D。因此，可以防止在 CF 绝缘膜 I 的表面上露出的氟原子与水分子发生反应。结果，不会从 CF 绝缘膜 I 放出氟化氢气体，可以防止例如半导体装置内的其它膜因该氟化氢气体而破损并剥离。另外，可以防止 CF 绝缘膜 I 本身因与水分子的反应而变质从而导致介电常数上升。而且，由于在 CF 绝缘膜 I 上形成有厚度小于 200 Å 的由 SiN 构成的防护膜 D，所以可以维持包括 CF 绝缘膜

I 与防护膜 D 的膜整体的绝缘性。

防护膜 D 的材料不限于 SiN, 也可以使用无定形碳、SiCN、SiC、SiCO 或 CN 等介电常数低的其它材料。在此, 无定形碳包含加氢无定形碳。在使用这些无定形碳、SiCN、SiC、SiCO 或 CN 材料的情况下, 由于介电常数低于 SiN, 所以可以进一步加厚防护膜 D 的厚度, 能够更简单地进行防护膜 D 的成膜。例如, 在防护膜 D 的材料为无定形碳、SiCN、SiC、SiCO、CN 的情况下, 优选为 5~500 Å 左右的厚度。另外, 形成防护膜 D 的绝缘膜处理装置也可以是利用电子回旋加速器共振的等离子体 CVD 装置、溅射装置、ICP 等离子体装置或平行平板型等离子体装置等其它成膜装置。

此外, 也可以像前面的实施方式(图 1~图 6)那样使氟原子从基板 W 上的 CF 绝缘膜的表面脱离后, 直接使该 CF 绝缘膜表面的碳氮化。在该情况下, CF 绝缘膜的表面发挥作为防护膜的功能。

另外, 也可以在像前面的实施方式(图 1~图 6)那样使氟原子从基板 W 上的 CF 绝缘膜 I 的表面脱离后, 在 CF 绝缘膜 I 上形成防护膜 D。这样, 可以更可靠地防止 CF 绝缘膜 I 表面的氟原子与水分子的反应。

图 11a~图 11c 表示用于确认根据前面的实施方式(图 1~图 5)进行处理后的 CF 绝缘膜的性状的实验结果。其中, 图 11a 表示利用 TDS (升温脱离气体分析法: thermal desorption spectroscopy) 测定 CF 绝缘膜形成后未进行任何处理的比较例的基板的结果, 图 11b 表示利用 TDS 测定 CF 绝缘膜形成后在 Ar 等离子体中暴露 5 秒钟的实施例的基板的结果, 图 11c 表示利用 TDS 测定 CF 绝缘膜形成后在 N₂ 等离子体中暴露 5 秒钟的实施例的基板的结果。

从这些图可以看出, 通过将 CF 绝缘膜暴露于等离子体, 来自膜中的(特别是 F 的)脱气减少。在这些图中仅表示出代表性的脱气成分, 但是实际上也观测到由于暴露于等离子体而引起的 C、CF、CF₂、SiF₃ 等成分的减少。这意味着在对 CF 绝缘膜形成后的基板进行退火处理时来自 CF 绝缘膜的脱气量减少。因而, 可以防止在 CF 绝缘膜与叠层于其上的阻挡层、配线层、保护层等的界面上产生空隙, 并且关系到维持两者间的良好密合性。

此外，在以上所述中，对本发明的实施方式的几个例子进行了说明，但是本发明不限于这些例子，可以采用各种方式。例如，在以上的实施方式中，形成有 CF 绝缘膜 I 的基板 W 用于作为半导体装置的半导体装置，但是也可以用于其它电子装置，例如液晶显示装置、有机 EL 元件。

产业上的可利用性

本发明在半导体装置、液晶显示装置、有机 EL 元件等电子装置的制造中，在电子装置用基板的表面上形成由加氟碳构成的优质的绝缘膜时是有用的。

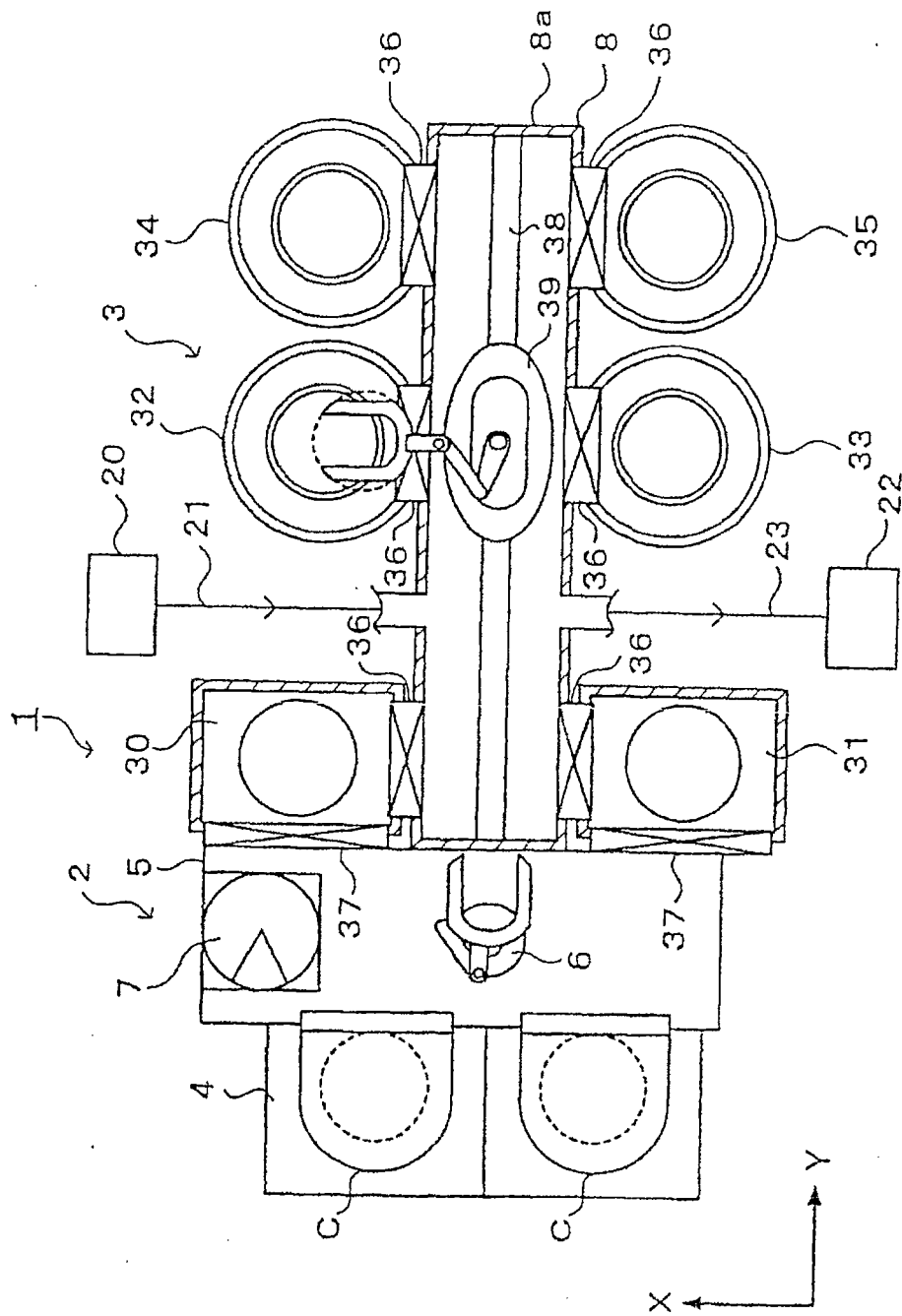
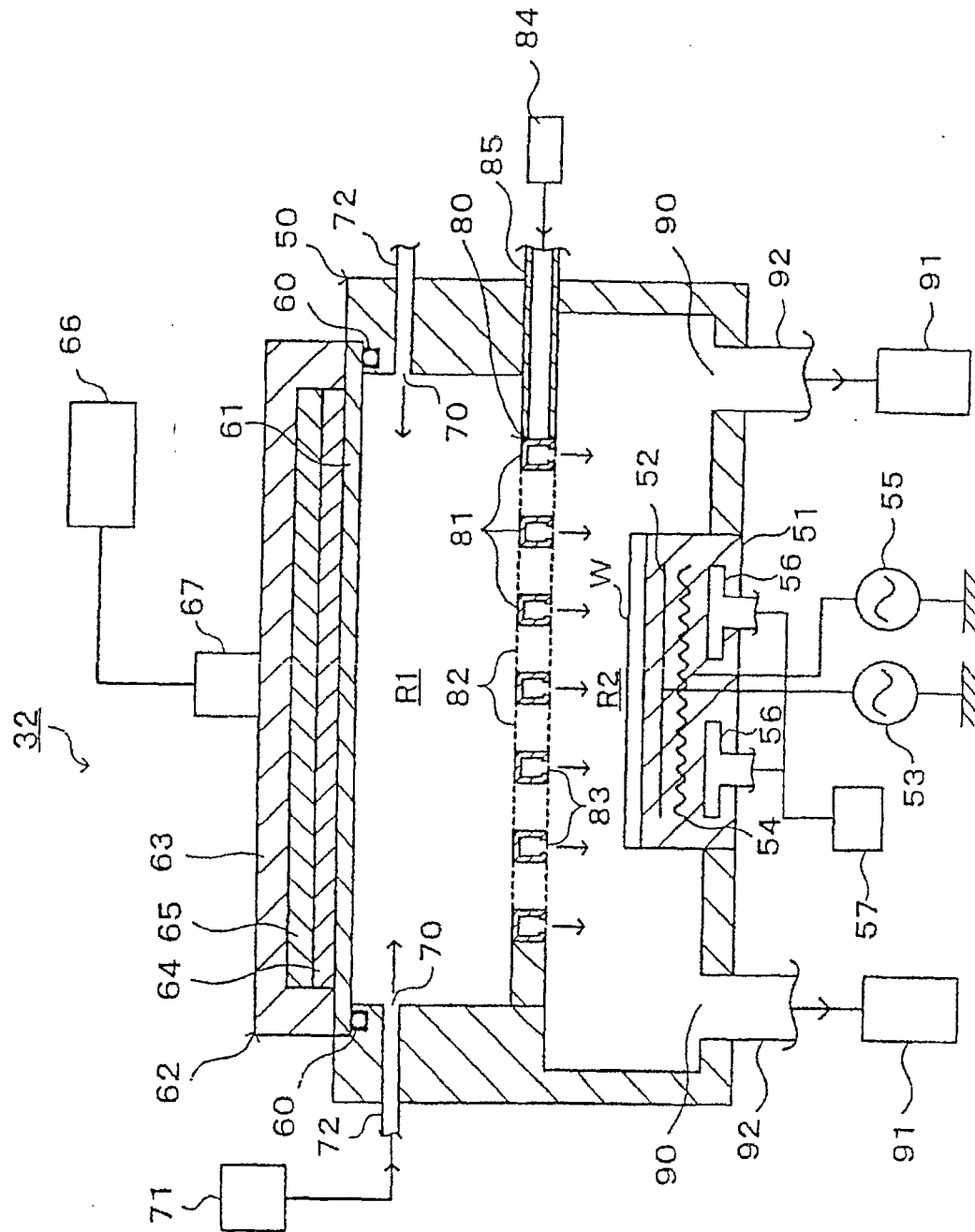


图1



2
X

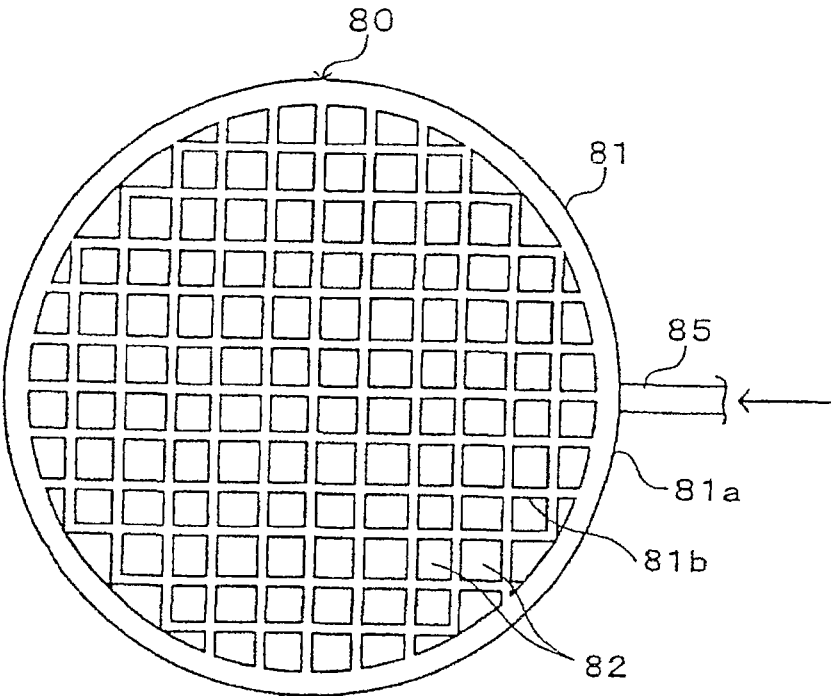


图3

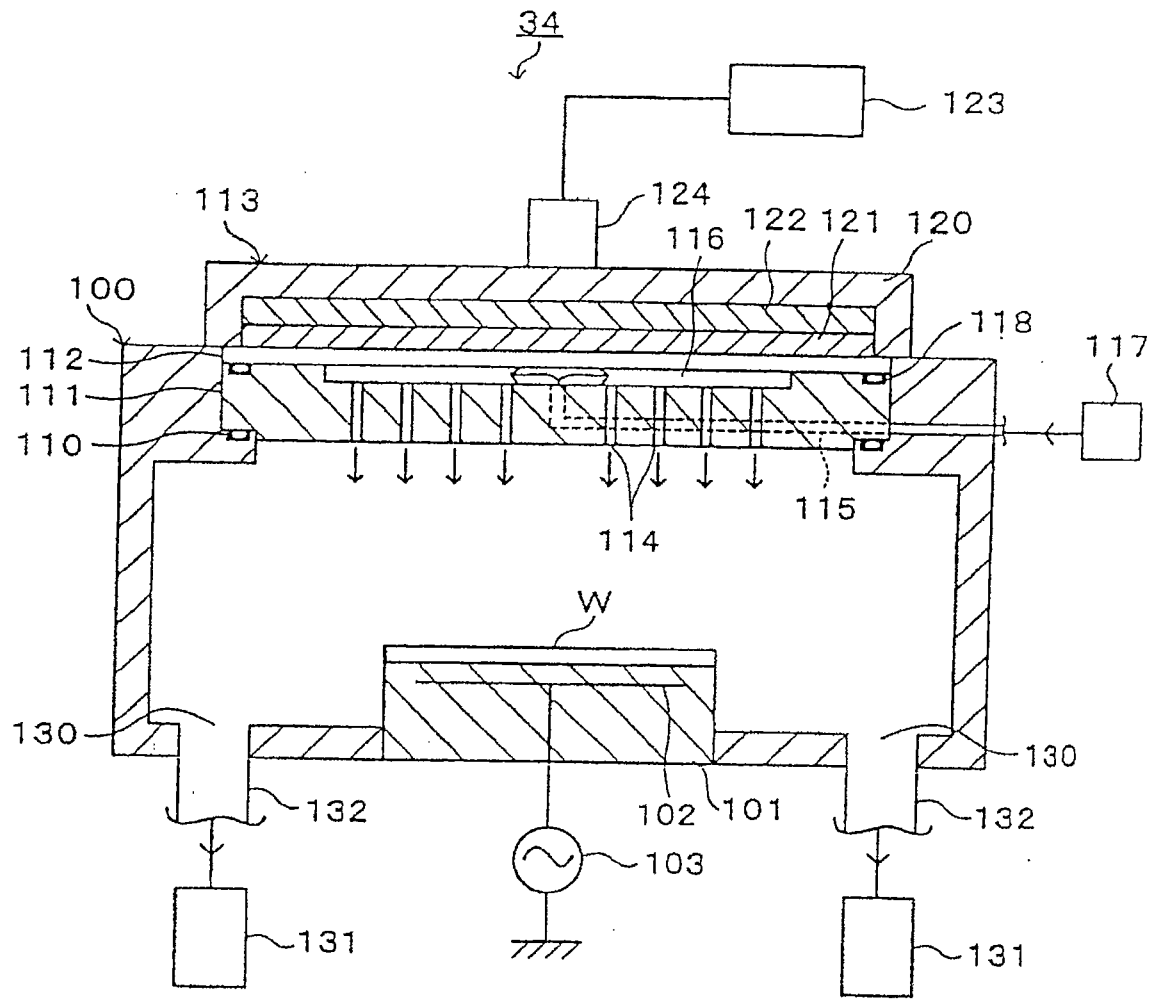


图4

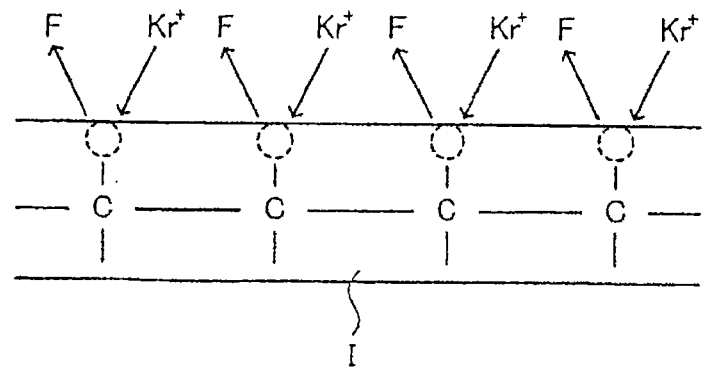


图5

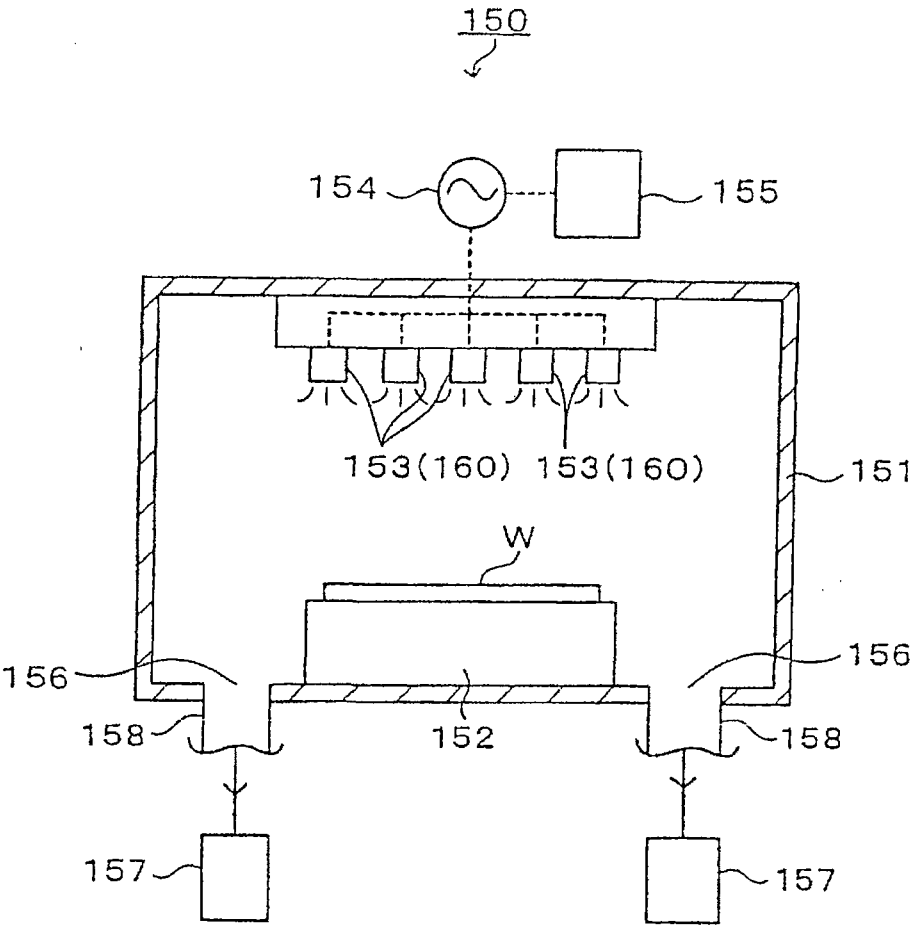


图6

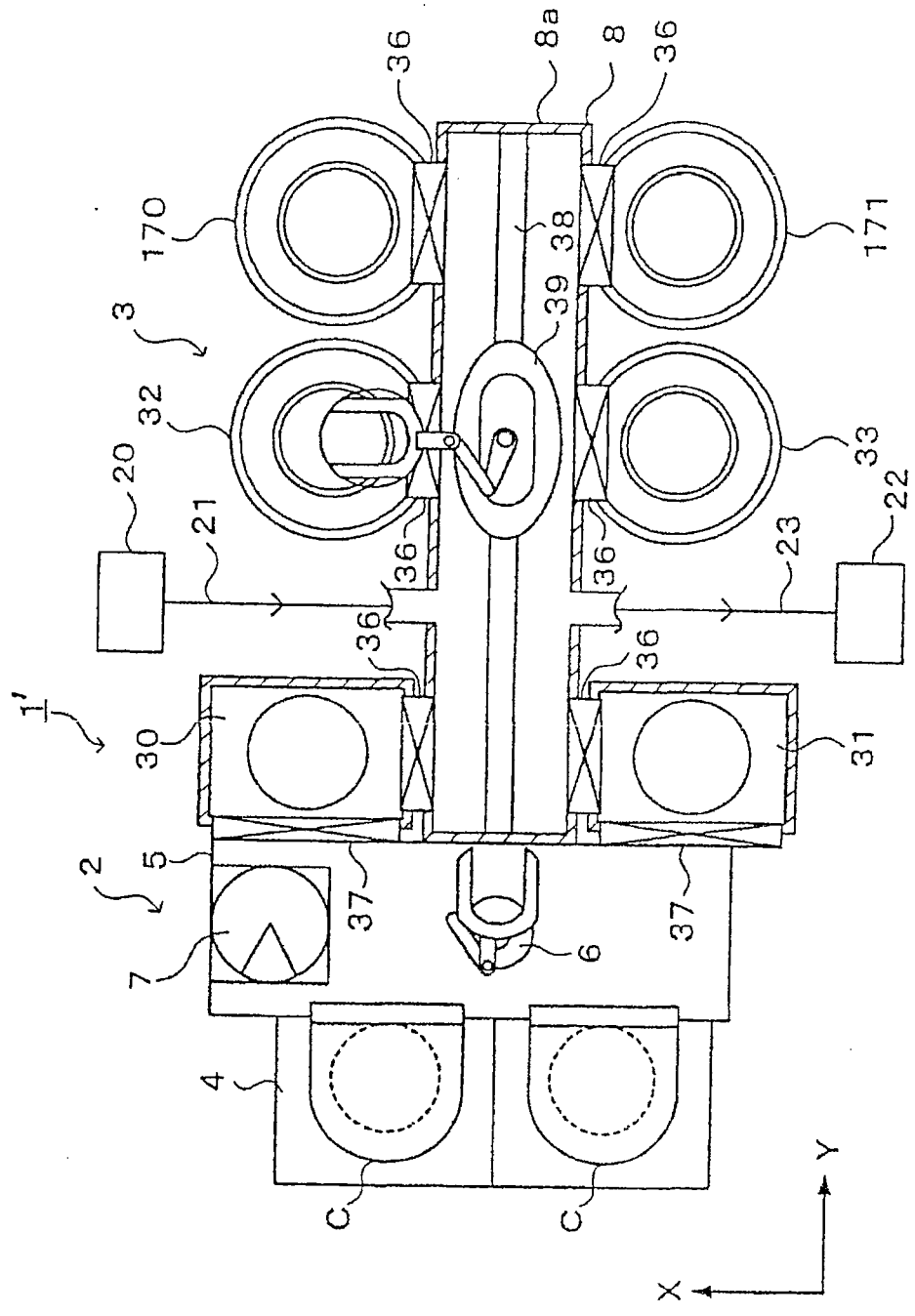
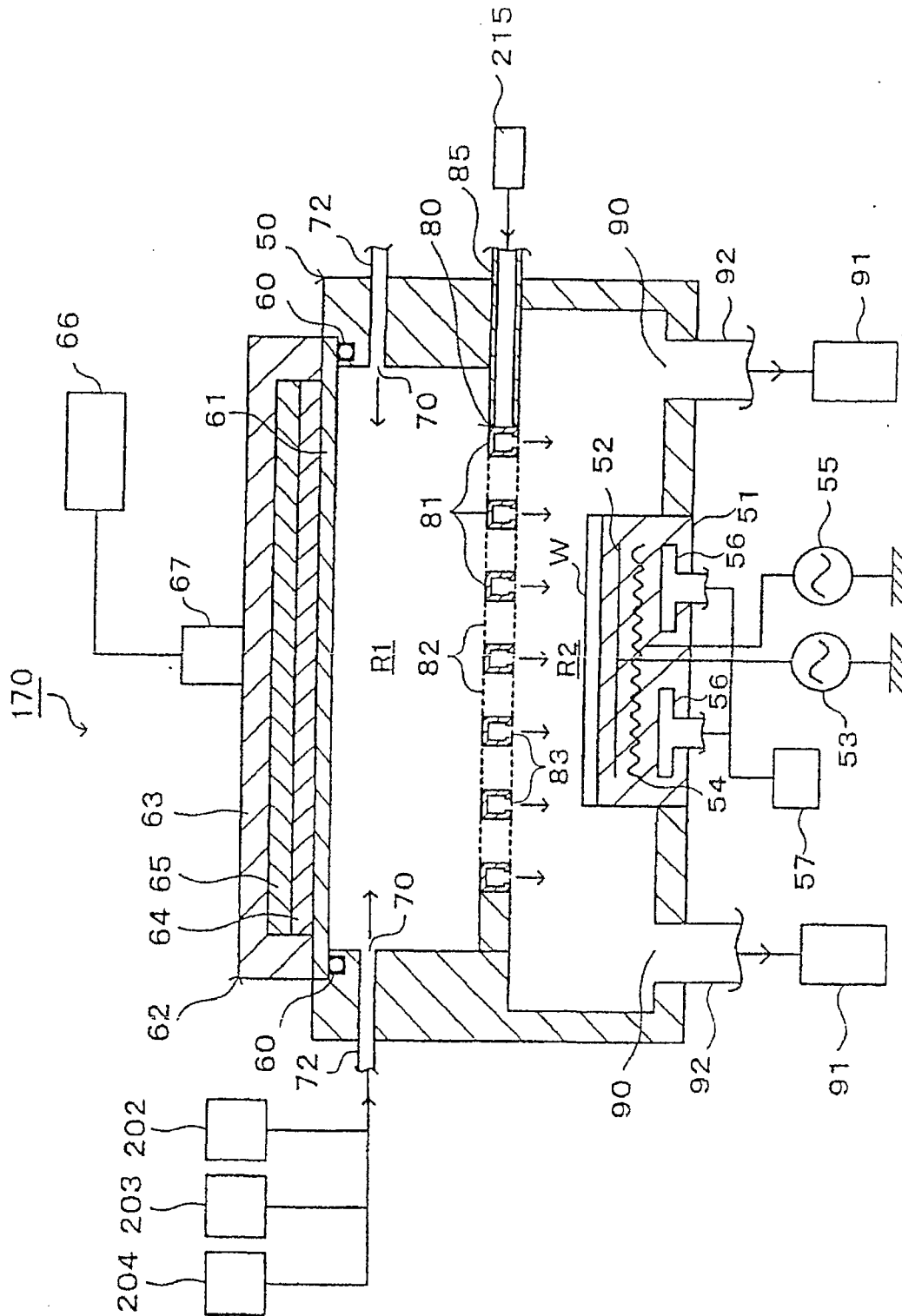


图7



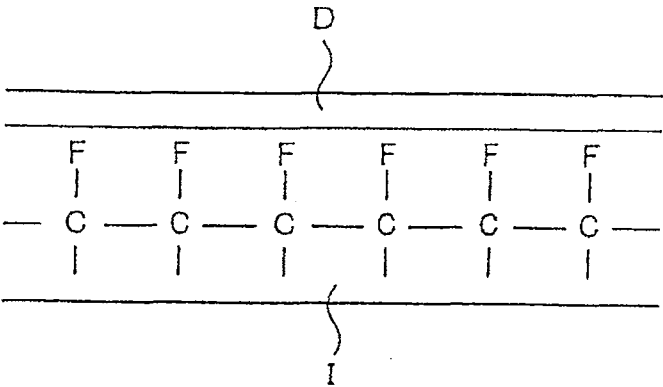


图9

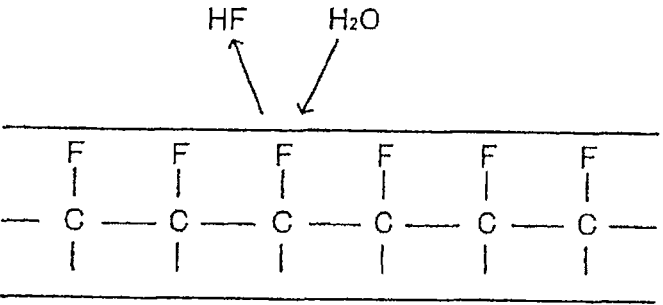


图10

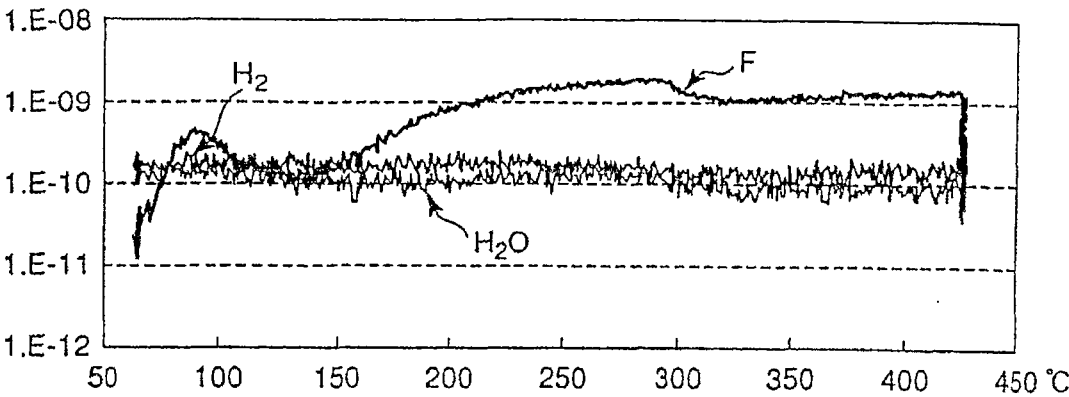


图11a

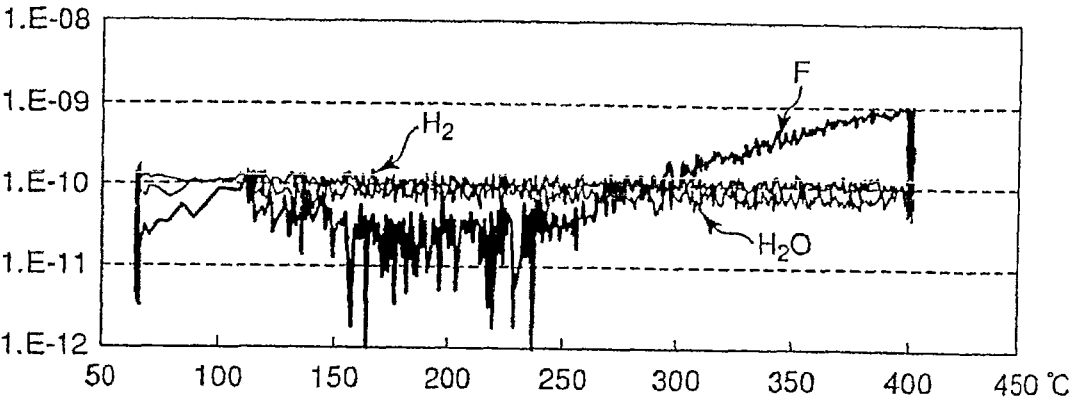


图11b

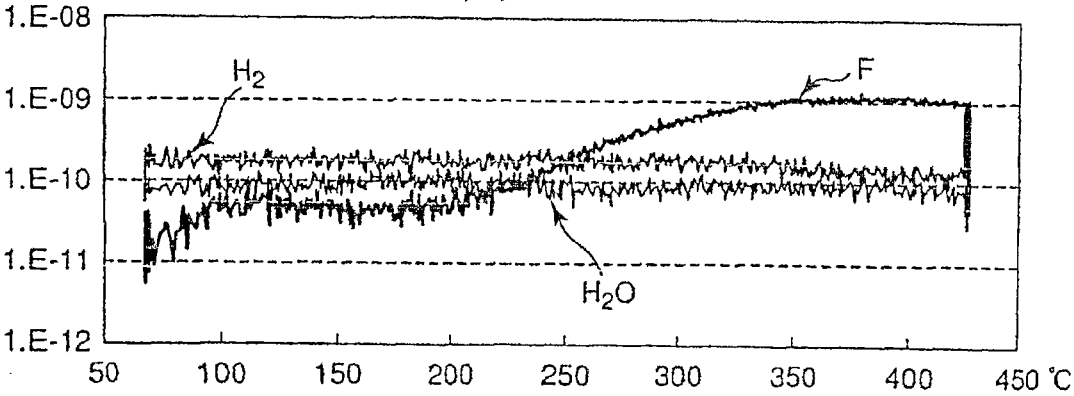


图11c