

明 細 書

発明の名称： 基板を処理する方法、及び基板を処理する装置

技術分野

[0001] 本開示は、基板を処理する方法、及び基板を処理する装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の製造工程においては、基板である半導体ウエハ（以下、「ウエハ」ともいう）上に形成された絶縁体層にビアホールやトレンチなどの凹部を形成し、この凹部内に配線材料である導電体を埋め込む処理がある。そして、凹部に埋め込まれた導電体の上面側にさらに絶縁体層を形成し、凹部の形成や導電体の埋め込みを繰り返すことにより、多層配線を形成する。

[0003] 特許文献1には、半導体基板に対し、過水素化シラザンポリマーをスピンコーティングして得られた塗布膜をベークし、溶媒を蒸散させてポリシラザン膜を形成する技術が記載されている。このポリシラザン膜は、水蒸気の供給雰囲気下で400℃、700℃の異なる温度で所定時間加熱され、シリコン酸化膜に転換される。

[0004] また、特許文献2には、スピンコーターにより基板上に塗布したポリシラザンの薄膜に対し、基板を例えば40℃～300℃に加熱して水蒸気を供給し、または、基板を40℃～100℃に加熱して過酸化水素水を気化させた気体を供給し、酸化反応によりSiO膜を得る技術が記載されている。さらに水蒸気を用いて処理した基板については、水蒸気の供給雰囲気下で例えば基板処理室内を600℃～1100℃に加熱して、窒素や水素などの不純物を除去し、SiO膜を緻密化するアニール処理を実施してもよいことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-251598号公報

特許文献2：特開2015-62254号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示は、窒素と水素とを含む官能基を有するケイ素化合物を含有するS i N膜から、不純物の含有量が少なく、かつ膜密度の高いS i O膜を得る技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の基板を処理する方法は、基板を処理する方法であって、
窒素と水素とを含む官能基を有するケイ素化合物を含有するS i N膜が形成された基板に対し、 H_2O_2 または H_2O の少なくとも一方を含む第1処理ガスを供給すると共に、前記基板を加熱することにより、前記官能基をヒドロキシ基に置換する工程と、
次いで、前記基板に対して、 O_2 または O_3 の少なくとも一方を含む第2処理ガスをプラズマ化した状態で供給すると共に、前記基板を加熱することにより、前記ケイ素化合物から水素を脱離させS i O膜を得る工程と、を含む。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、窒素と水素とを含む官能基を有するケイ素化合物を含有するS i N膜から、不純物の含有量が少なく、かつ膜密度の高いS i O膜を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1A] S i N膜を形成する処理に関わる第1の説明図である。
[図1B] S i N膜を形成する処理に関わる第2の説明図である。
[図1C] S i N膜を形成する処理に関わる第3の説明図である。
[図2] 金属膜上にS i N膜が積層されたウエハ表面近傍の縦断側面図の一例である。
[図3] 比較形態に係る処理が実施されたウエハ表面近傍の縦断側面図である。
[図4] 第1処理モジュールにて処理されているウエハ表面近傍の縦断側面図の

一例である。

[図5]第2処理モジュールにて処理されているウエハ表面近傍の縦断側面図の一例である。

[図6]S i N膜が形成されたウエハを処理する装置の一実施形態を示す概略平面図である。

[図7]前記装置に設けられた第1処理モジュールの一例を示す縦断側面図である。

[図8]前記装置に設けられた第2処理モジュールの一例を示す縦断側面図である。

[図9]第1、第2処理モジュールの双方の機能を備える共通化処理モジュールの一例を示す縦断側面図である。

[図10]第1処理前後の膜のF T I R分析の結果である。

[図11]第2処理前後の膜のF T I R分析の結果である。

[図12]第1、第2処理後の膜の厚さ方向に沿って見たウエットエッチング速度の変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] <S i N膜>

初めに、本開示に係る基板を処理する方法が適用されるS i N膜の構成例について説明する。例えばS i N 9 0 2膜は、ウエハWの表面の導電性材料である金属膜9 0 1に凹部9 0 1 cを形成し、この凹部9 0 1 c内に埋め込まれる。金属膜9 0 1は、シリコン(S i)、シリコンゲルマニウム(S i G e)、その他の金属材料、金属を含む窒化膜や、これらの材料の積層膜により構成する場合を例示できる。

[0011] S i N膜9 0 2は、N(窒素)とH(水素)とを含む官能基を有するケイ素化合物を含有している。このような特徴を有するS i N膜9 0 2の具体例としては、原料であるポリシラザン(例えば $[-SiH_2NH-]_n$)を含む溶液をスピンコーティングにより塗布して得られた塗布膜を挙げることができる。また、他の例として、トリシルアミン($N(SiH_3)_3$)ガスをCV

D法により2分子以上重合反応させて形成した流動性を有するオリゴマーまたはポリマーの膜を例示することができる。また、これらポリシラザンやトリシリルアミン(TSA)を原料とする場合に限らず、NとHとを含む官能基を有するケイ素化合物を含有し、ウエハWの表面に形成された凹部901内に埋め込み可能な他の材料を用いてSiN膜902を形成してもよい。

[0012] 図1A～図1Cは、SiN膜902を形成する処理の例を示している。これらの図に示す例では、ウエハWの表面に下層金属膜901aと上層金属膜901bとが積層されて金属膜901が構成されると共に、上層金属膜901bに凹部901cが形成されている。この上層金属膜901bに対し、SiN膜902の原料液902aとして、ポリシラザン溶液をスピコートイングにて供給したり、CVDにより流動性を有するTSAのオリゴマーやポリマーを形成したりする。

[0013] ウエハWの表面に原料液902aを供給すると、当該原料液902aは上層金属膜901bの凹部901c内に進入し、当該凹部901cが原料液902aによって埋め込まれていく(図1A)。そして、凹部901c内全体に原料液902aが埋め込まれ、さらに上層金属膜901bの上面全体を覆うように原料液902aを供給した後、例えばウエハWを加熱する。この加熱により、ポリシラザン溶液に含まれる溶媒の蒸散や、TSAの重合が進行し、固体であるSiN膜902が形成される(図1B)。しかる後、エッチングやCMP (Chemical Mechanical Polishing) などにより、上層金属膜901bの上面を覆うSiN膜902を除去する平坦化処理を実施することにより、凹部901cに埋め込まれたSiN膜902を得ることができる。

上述の手法によりSiN膜902を形成した構成を模式化して、以下に説明する図2～図5においては、凹部901cの記載を省略し、金属膜901の上面側にSiN膜902などを積層した積層構造を示してある。

[0014] これらの手法により成膜したSiN膜902には、原料であるポリシラザンやトリシリルアミンに起因するケイ素化合物が含まれ、このケイ素化合物はN、Hを含む官能基を有している。例えば図2のSiN膜902はポリシ

ラザンをスピンコーティングした後、150℃でベークして得られた塗布膜である。このSiN膜902は、原料のポリシラザンに起因するケイ素化合物の一例として、モノシリルアミン(SiH_3NH_2)を含有し、モノシリルアミンはN、Hを含む官能基であるアミノ基を有している。

[0015] <従来処理及び比較形態>

このように、N、Hを含むSiN膜902は、絶縁性などの特性が不十分であり、緻密性も低くエッチング耐性も低い。そこで、背景技術にて例示した特許文献1に記載のように、従来、水蒸気の供給雰囲気下でウエハWを400℃程度に加熱してNHを脱離させてSiOに組成置換して、次いで700℃程度まで加熱温度を上げてSiを酸化させる、アニール処理が行われていた。アニール処理は、平坦化処理を行う前の図1Bの状態を実施してもよいし、平坦化処理後の図1Cの状態を実施してもよい。このアニール処理により、ケイ素化合物に含まれるHを離脱させ、緻密なSiO膜を得ていた。しかしながら、700℃もの高い温度でウエハWを加熱すると、ウエハWの下地側の構造がダメージを受けてしまうおそれがある。

[0016] ここで高温の加熱により引き起こされるダメージは以下の例が挙げられる。700℃程度まで加熱温度を上げてSiN膜をSiO膜に置換すると、半導体基板が高温の酸化雰囲気中に晒される。この際に導電体領域(図1A～図1CのSiN膜902に接する上層金属膜901や下層金属膜901a)が酸化されてしまい、所望とする特性が得られない、あるいは特性が損なわれる、などの酸化ダメージが発生する。これは上述に記載の導電体に限らず、界面の酸化など、意図しない酸化ダメージも含まれる。また半導体基板の最表面によらず、下層に同じように酸化リスクを含む構造がある場合にも同様の酸化ダメージの懸念がある。

[0017] 別のダメージの例は、400℃程度のSiN膜からSiO膜への組成置換の後、700℃程度のSiを酸化させる高温アニールとの間での体積膨張、収縮による半導体パターンの応力ダメージである。ポリシラザン膜のような塗布膜では温度変化と組成変化に伴う体積膨張、収縮が大きく、膜応力が発

生して、これに伴うパターン倒れや、パターン湾曲のリスクがある。

[0018] さらに別のダメージの例は半導体素子のドーピング濃度シフトである。下層にP型、N型にドーピングされたSi基板領域がある場合、高温アニールによりドーパント濃度、分布状態が変化してしまい、半導体素子特性がシフトしまうリスクがある。

[0019] そこで、発明者らは、ウエハWを400℃程度に加熱すると共に、マイクロ波を印加してプラズマ化した水蒸気を処理ガスとしてSiN膜902の処理を行った（比較形態）。水蒸気プラズマには酸素ラジカルや酸素イオン、電子などの活性種が含まれる。そこで比較形態では、この活性種をSiN膜902に供給することにより、NHの離脱とSiの酸化などを並行して進行させ、700℃程度の高温でのアニール処理を行わずにSiO膜を形成することを企図した。

[0020] しかしながら比較形態に係る処理を行ったウエハWを分析すると、活性種の供給によりNHの離脱、Siの酸化が進行し、SiO領域904aが形成されるのは、SiN膜902の表面近傍に留まることが分かった（図3）。一方で、SiO領域904aの下方側では、モノシリルアミンなどのケイ素化合物分子からNHが離脱しても、放出されたNHがケイ素化合物分子と再結合してしまい、SiN膜902から除去されない場合があることを見出した。このため図3に示すように、比較形態に係る手法では、SiO領域904aの下方側にSiN膜902が残存してしまい、SiN膜902全体をSiO膜に変換することが困難であることが分かった。

[0021] 発明者らは、このような事象が生じてしまう理由を下記のように推測した。400℃程度の温度領域にてマイクロ波を用いて形成した水蒸気プラズマは、活性の穏やかなラジカルであるO1d（励起状態の原子状酸素）、O3p（基底状態の原子状酸素）に加え、より活性の高いO²⁺などのイオンや電子（e）を含む。高活性の酸素イオンや電子は、SiN膜902の表面側のケイ素化合物分子と速やかに反応し、当該表面領域にてNHの離脱、Siの酸化などを先行して進行させて緻密なSiO領域904aを形成する。

[0022] 一方、SiN膜902の内部には、SiN膜902の表面よりも遅いタイミングで活性種が進入する。このため、SiN膜902の膜中でNHを離脱させ、Siを酸化させる反応は、SiN膜902の表面よりも遅れて進行する。この結果、SiN膜902の内部からNHやN、Hが放出される前に、SiN膜902の表面に緻密なSiO領域904aが形成されてしまう。さらにSiO領域904aは、SiN膜902の内部からのNHやNの放出を阻害することから、NHを放出して活性が高くなっているケイ素化合物分子と、これらNHやNが再結合してしまうのではないかと考えられる。

このような現象は、トリシリルアミンガスからCVD法により得られたSiN膜902においても発生する。

[0023] <実施形態に係る基板処理>

そこで発明者らは、SiN膜902をSiO膜904に変換する処理を2段階に分け、各処理にて異なる処理ガスを用いることにより、SiN膜902の表面でのSiO領域904aの形成や、放出されたNHなどの再結合を抑制する手法を見出した。この手法により、比較的低温でSiN膜902全体をSiO膜904に変換することが可能となることが分かった。

[0024] 2段階の処理のうち、第1処理は、SiN膜902に含有されるケイ素化合物中のNとHとを含む官能基、例えばアミノ基(NH₂基)や、アミノ基からHが1つ外れたNH基をヒドロキシ基(OH基)に置換してSiOH膜903を得る処理である(図4)。第1処理の実施に当たっては、ウエハWに対し、H₂O₂またはH₂Oの少なくとも一方を含む第1処理ガスを供給すると共に、ウエハWを加熱する。

[0025] また、第2処理は、第1処理にて得られたSiOH膜903に含まれるケイ素化合物から水素(H)を離脱させてSiO膜904を得る処理である(図5)。第2処理の実施に当たっては、ウエハWに対し、O₂またはO₃の少なくとも一方を含む第2処理ガスをプラズマ化した状態で供給すると共に、ウエハWを加熱する。

[0026] 図2を用いて説明した積層構造を含むウエハWを加熱すると共に、第1処

理ガスを供給すると、第1処理ガスがウエハWと接触した際に当該第1処理ガスに含まれている H_2O_2 や H_2O の熱分解により、OHラジカルなどの活性種が生成する。これらの活性種は、SiN膜902内に取り込まれ、SiN膜902に含有されるケイ素化合物（図2を用いて説明した例ではモノシリルアミン（ SiH_3NH_2 ））と反応する。このとき、図4中に併記するように、OHラジカルは、ケイ素化合物の NH_2 基と置換され、SiN膜902からはNHラジカルやNラジカル、Hラジカルなどが放出される（窒素と水素とを含む官能基をヒドロキシ基に置換する工程）。

[0027] 一方、第1処理においては、ウエハWの加熱温度を例えば $100\sim400^\circ\text{C}$ という比較的低温に抑えると共に、第1処理ガスの活性種を得る手法としてプラズマ化手段も採用しない。このことから、 NH_2 基と置換されたOH基からHが放出されてSiOが形成される反応の進行は抑えられる。この結果、図3を用いて説明した比較形態のように、SiN膜902の表面にSiO領域904aが形成されてしまうことを抑制することができる。

[0028] SiO領域904aの形成を抑えることにより、SiN膜902の内部までOHラジカルを進入させて NH_2 基を有するケイ素化合物と反応させると共に、反応により生成したNHラジカルやNラジカルを膜外へと放出させることができる。この結果、図3の比較形態にて生じていたNHラジカルやNラジカルの再結合の発生を抑制し、図4に示すように膜全体をSiOH膜903とすることができる。後述する図10に実験結果を示すように、第1処理を実施することによりSiNからSiOへの組成置換を実施できることを確認している。

[0029] 一方で上記に説明した第1処理ガスを用いた反応によれば、 $100\sim400^\circ\text{C}$ という比較的低温の加熱条件下での H_2O_2 や H_2O の供給は、SiN膜902に含有されるケイ素化合物の NH_2 基などの官能基をOH基に置換する反応が主となる。このため背景技術にて挙げた特許文献2に記載の技術のように、 $40^\circ\text{C}\sim100^\circ\text{C}$ の低温にて H_2O_2 蒸気を供給する手法では、SiN膜902全体を均一に酸化して緻密なSiOH膜903を生成することは困難

であると考えている。そこで、本実施の形態のウエハ処理においては、第1処理で得られたSiOH膜903に対し、第2処理にて O_2 を含む第2処理ガスのプラズマを供給することにより、SiOH膜903から緻密なSiO膜904を得る処理を行う。

[0030] 第2処理ガスのプラズマに含まれる O_1d などの活性種は、ウエハWの表面に供給され、SiOH膜903内に取り込まれる。そして、SiN膜902を構成するケイ素化合物と反応して、 NH_2 基と置換されたOH基のHや、当該置換前から元来含まれているHを脱離させる。こうして、SiOH膜903の膜内全体で上記の反応が進行することにより、図5に示すようにSiN膜902の膜全体を緻密なSiO膜904に変化させることができる（ケイ素化合物から水素を脱離させSiO膜を得る工程）。後述する図12に実験結果を示すように、第1の処理に引き続く第2の処理を実施することにより、エッチング耐性の高い緻密なSiO膜904を形成できることを確認している。

[0031] また本願に開示の技術の特徴として、第1処理と第2処理の両方を行うことで、第1処理のSiOへの組成置換がたとえ不十分であったとしても、第2処理で置換処理と緻密化が出来る（後述する実験結果の図12に示す）。この結果、第1処理のみでSiN結合が部分的に残留しても、第1処理で酸素が補完されて全てSiO結合へ置換することが可能となる。第1処理の補完を第2処理でも出来ることは本願に開示の技術の特徴である。

[0032] また第2処理のプラズマ処理に H_2 を添加してもよい。 He/O_2 の酸化プラズマ処理に H_2 を添加することで、一部OHラジカルが形成され、酸化処理をアシストすることが出来る。 H_2 流量は例えば O_2 ガス1に対して、0.1から1程度の割合で添加する。

以下、図6～図8を参照しながら、当該処理を実行するウエハ処理装置1の構成例について説明する。

[0033] <ウエハ処理装置>

図6は、SiN膜902をSiO膜904に変換する処理を実行するウエ

ハ処理装置 1 の構成例を示す概略平面図である。ウエハ処理装置 1 は、ウエハ W の搬入出を行う大気搬送モジュール 2 と、ロードロックモジュール 3 1、3 2 と、真空搬送モジュール 4 と、複数例えば 4 基の処理モジュール 5、6 と、を備えて構成される。

大気搬送モジュール 2 は、大気搬送室 2 1 内に大気搬送機構 2 2 を備えている。大気搬送室 2 1 には複数枚のウエハ W が収容される例えば 3 つのキャリア 2 0 と、ロードロックモジュール 3 1、3 2 とが夫々接続され、これらの間にて、大気搬送機構 2 2 により、ウエハ W を搬送するように構成される。図 6 中、符号 2 3 はキャリア 2 0 を載置するキャリア載置部、符号 2 4 はウエハ W の位置合わせが行われるアライナ室を夫々指している。

[0034] 真空搬送モジュール 4 は、真空搬送室 4 1 内に基板搬送機構 4 2 を設けて構成されている。真空搬送室 4 1 には、処理モジュール 5、6 と、ロードロックモジュール 3 1、3 2 とが夫々接続され、これらの間にて、基板搬送機構 4 2 により、ウエハ W を搬送するように構成される。

2 つのロードロックモジュール 3 1、3 2 は、既述のように大気搬送室 2 1 と真空搬送室 4 1 に夫々接続され、その内部を、大気圧雰囲気と真空圧雰囲気との間で切り替えることが可能に構成されている。

[0035] ウエハ処理装置 1 には、第 1 処理モジュール 5 と、第 2 処理モジュール 6 とが各々 2 基ずつ設けられている。これらの処理モジュール 5、6 は、夫々真空搬送室 4 1 に接続される処理容器 6 1 を備えており、各処理容器 6 1 内にて真空処理が実施されるように構成されている。また、ウエハ処理装置 1 の各モジュール 3 1、3 2、4、5、6 においては、接続するモジュール同士の間、に、夫々ゲートバルブ G V が設けられている。

[0036] <第 1 処理モジュール 5>

続いて、第 1、第 2 処理モジュール 5、6 の構成例について説明する。

第 1 処理モジュール 5 は、既述の第 1 処理（SiN 膜 9 0 2 をヒドロキシ基（OH 基）に置換して SiOH 膜 9 0 3 を得る処理）を実施するモジュールである。既述のように、当該処理の実施に当たっては、ウエハ W に対し、

H_2O_2 または H_2O の少なくとも一方を含む第1処理ガスを供給すると共に、ウエハWを加熱することにより、前記処理が実施される。以下の例では、主として H_2O_2 を含む第1処理ガスを用いて処理を行う場合について説明する。

- [0037] 図7は、第1処理モジュール5の構成例を示す縦断側面図である。第1処理モジュール5は処理容器（第1処理容器）61を備えており、処理容器61の下部は排気室62として構成されている。処理容器61や排気室62は、例えば金属により構成され、第1処理ガスから生成する活性種や、後述のクリーニングガスに対する耐食性を有することが好ましい。この観点で、処理容器61や排気室62の内壁は、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、石英などのセラミクス製のカバーで覆われていてもよい。また、金属製の処理容器61や排気室62の内壁面を、セラミクス溶射などにより Al_2O_3 、 Y_2O_3 、Si等のコーティングをしてもよい。
- [0038] また第1処理ガスの供給機（後述の H_2O_2 供給装置651）から第1処理モジュール5の処理ガス供給ノズル64に至る配管は、上述の通り金属配管にセラミックス等のコーティングを行ったものを用いてもよい。あるいはこれらの配管は、テフロン（登録商標）等の樹脂コーティングを行ったものでもよい。セラミックスや樹脂でのコーティングを行うことで、配管腐食を防ぎ、かつ第1処理ガスの分解を避けることが出来るので、より効率的にプロセスを行うことが出来る。
- [0039] 処理容器61は、ゲートバルブGVにより開閉自在に形成されたウエハWの搬送口60を介して真空搬送室41に接続され、基板搬送機構42によりウエハWが搬入出されるように構成されている。排気室62は、圧力調整部622が設けられた排気管621を介して真空排気機構623に接続されている。
- [0040] 処理容器61内には、ウエハWを水平に支持するサセプタ（第1載置台）63が、支持柱631によって下面側から支持された状態で設けられている。サセプタ63は金属により構成してもよいし、セラミクス材料により構成

してもよい。サセプタ63が金属により構成されている場合には、処理容器61や排気室62の内壁と同様の理由で、図7に示すようにサセプタ63をセラミクス製のカバー633で覆ってもよい。また、セラミクス溶射などによりサセプタ63の表面をコーティングしてもよい。これらカバーやコーティングによる第1処理ガスから生成する活性種からの保護が必要な点は、処理容器61内に向けて露出する他の機器（例えば支持柱631の側壁やゲートバルブGVの内壁など）についても同様である。

[0041] サセプタ63はヒーター（第1加熱部）632を備え、ウエハWを予め設定した温度、例えば100℃以上、400℃以下の範囲内の200℃に加熱するように構成される。

[0042] 処理容器61の上面は、天板部611によって塞がれている。処理容器61の側壁部の上部側の高さ位置には、天板部611の下方側の領域に向けて処理容器61内へ第1処理ガスを吐出する処理ガス供給ノズル64が設けられている。図7に示す例では、複数の処理ガス供給ノズル64を用いて第1処理ガスの供給を行う例を示してあるが、処理容器61に設ける処理ガス供給ノズル64は1本でもよい。また、処理容器61内へ第1処理ガスを供給する構成は、処理ガス供給ノズル64の場合に限定されず、例えばガスシャワーヘッドであってもよい。ガスシャワーヘッドではより均一なガス供給が可能であり、一方でノズル方式では第1処理ガスとの接触面積を小さくできるので活性種の失活を低減することが出来る。このようにガス供給構造は適宜選択することが出来る。本例では、第1処理ガスとの接触面積が小さく、活性種を失活させるおそれがより小さい処理ガス供給ノズル64を用いた例を示してある。

[0043] 処理ガス供給ノズル64には、バルブV1及びマスフローコントローラM1が設けられた処理ガス供給管641を介してH₂O₂供給装置651が接続されている。H₂O₂供給装置651は、例えば50,000volppm程度の濃度のH₂O₂ガスを供給する公知の高純度、高濃度のH₂O₂を発生させる装置により構成されている。また、H₂O₂供給装置651にて発生するガ

スには、例えば100,000volppm程度の濃度の H_2O が含まれていても良い。 H_2O_2 供給装置651からは、これら H_2O_2 及び H_2O がキャリアガスと共に供給される。キャリアガスは、アルゴン(Ar)ガス、ヘリウム(He)ガス、窒素(N_2)ガスなどの不活性ガスであってもよいし、酸素(O_2)ガスであってもよい。

[0044] H_2O_2 供給装置651から供給される第1処理ガスに含まれる H_2O_2 の吸着や分解を抑制するため、処理ガス供給管641にはヒーターを設け、例えば配管を100℃程度に加熱してもよい。

H_2O_2 供給装置651から供給される高濃度の H_2O_2 、 H_2O 及びキャリアガスの混合ガスは、本実施の形態の第1処理ガスに相当する。また、 H_2O_2 供給装置651、マスフローコントローラM1、バルブV1、処理ガス供給管641や処理ガス供給ノズル64は、本実施の形態の第1処理ガス供給部を構成している。

[0045] 前記の第1処理モジュール5で、酸化力が高い H_2O_2 を用いて、ポリシラザンSiN膜902をSiOH膜903に置換する処理を実施する。SiN膜902に含有されるケイ素化合物中のNとHとを含む官能基、例えばアミノ基(NH_2 基)や、アミノ基からHが1つ外れたNH基は、 H_2O_2 ガスとの反応によってヒドロキシ基(OH基)に置換されて、既述の図4に示すようにSiOH膜903が形成される。この置換に用いる温度は例えば100℃から500℃の温度である。望ましくは300℃以下の温度であり、この温度以下であればSi酸化を防止しながら、 H_2O_2 ガスの酸化力によりポリシラザンSiN膜902をSiOH膜903へ置換する。処理圧力は13.3kPa(100Torr)から常圧までの範囲を用いる。低圧すぎるとガス濃度が不足し置換反応効率が落ちるので、ある程度圧力を印可した方が良く、53.3kPa(400Torr)程度が望ましい。

[0046] さらに図7に示すように、処理容器61の例えば天板部611には、処理容器61内をクリーニングするためのクリーニングガスを供給するリモートプラズマ装置66が設けられている。処理容器61、排気室62の内壁やサ

セプタ63のカバー633の表面などには、SiN膜902から放出されたSiH、NHなどから生成される副生物が堆積する場合がある。これらの堆積物を除去するためのクリーニングガスが供給される。クリーニングガスの具体例としては、 NF_3 、 H_2 、 HCl 、 HBr など、ケイ素化合物と反応するガスの単体ガス、または混合ガスが用いられる。クリーニングガスは、アルゴン(Ar)ガス、ヘリウム(He)ガス、窒素(N_2)ガスなどにより、適宜、希釈して用いてもよい。

[0047] リモートプラズマ装置66は、上述のクリーニングガスをプラズマ化し、天板部611に設けられたリモートプラズマ供給口612を介して処理容器61内に供給する。このとき処理容器61に不図示のヒーターを設け、サセプタ63に設けられたヒーター632と共に、クリーニング時には、処理容器61、排気室62やサセプタ63の温度を、クリーニングに適した温度に調節するようにしてもよい。

[0048] また、リモートプラズマ装置66から供給されるリモートプラズマは、処理容器61内のクリーニングのみに使用する場合に限定されない。例えば、SiN膜902の NH_2 基(NH基の場合も含む。以下同じ)をOH基に置換する処理を実施する際に、 O_2 ガスや H_2 ガス、Arガスをプラズマ化し、既述の第1処理ガスと並行して処理容器61内に供給してもよい。リモートプラズマで生成されたラジカル、あるいはOHラジカルがSiN膜902の NH_2 基からOH基に置換をアシストすることができ、置換反応をより効率的に実施することが可能となる。

[0049] また H_2O_2 供給装置651から供給される第1処理ガスの一部をリモートプラズマ装置66に供給し、プラズマ化してから処理容器61内に導入してもよい。

反応性の高い H_2O_2 をプラズマ化してラジカルを生成することで更に置換反応が効率的に進むことが可能である。

O_2 ガスや H_2 ガス、Arガス、一部の H_2O_2 ガスは、本実施形態の補助ガス群を構成する。補助ガス群から選択される補助ガスは、1種類に限定され

るものではなく、2種類以上を供給してもよい。また、リモートプラズマ装置66は、本実施形態の補助ガスプラズマ形成部に相当する。

[0050] 但し、リモートプラズマ装置66から供給される活性種の量が多すぎると、図3を用いて説明した比較形態と同様にSiN膜902の表面にSiO領域904aが形成され、SiN膜902の内部では放出されたNHなどの再結合が発生してしまうおそれもある。そこで、SiN膜902の処理時に、H₂O₂供給装置651から供給される第1処理ガスと、リモートプラズマ装置66から供給されるリモートプラズマとの流量比は、およそ2:1以下に抑えられる。

[0051] <第2処理モジュール6>

次いで、図8を参照しながら第2処理モジュール6の構成例について説明する。第2処理モジュール6は、第1処理モジュール5にて得られたSiOH膜903に含まれるケイ素化合物から水素(H)を離脱させてSiO膜904を得る既述の第2処理を実施するモジュールである。第2処理の実施に当たっては、ウエハWに対し、O₂またはO₃の少なくとも一方を含む第2処理ガスをプラズマ化した状態で供給すると共に、ウエハWを加熱する。以下の例では、O₂を含む第2処理ガスの供給を行う場合について説明する。

なお図8に示す第2処理モジュール6において、図7を用いて説明した第1処理モジュール5と共通の構成を採用可能な場合には、図7に付したものと共通の符号を付し、再度の個別説明を省略する場合がある。

[0052] 図8に示すように、第2処理モジュール6は、第2処理容器である処理容器61と、処理容器61内に収容された第2載置台であるサセプタ63とを備える。サセプタ63に設けられた第2加熱部であるヒーター632は、ウエハWを予め設定した温度、例えば200℃以上、600℃以下の範囲内の300℃に加熱するように構成される。またサセプタ63を金属により構成する場合には、整合器634を介してバイアス電源部635を接続し、プラズマ化した第2処理ガスに含まれる活性種を引き込むバイアス電力を印加してもよい。バイアス電源部635からは、例えば13.56MHzの高周波

電力を印加する。

[0053] 図8に示す第2処理モジュール6は、第2処理ガスとして O_2 と希釈ガスとの混合ガスを処理容器61に供給する構成となっている。希釈ガスとしては不活性ガスを用いる場合が好適であり、図8にはHeを供給する場合を例示している。希釈ガスとしては、このほか、Arを供給してもよい。本例において処理ガス供給ノズル64には、バルブV2が設けられた処理ガス供給管641が接続されている。処理ガス供給管641はバルブV2の上流側で分岐し、分岐後の各処理ガス供給管641の一方は、マスフローコントローラM2を介して酸素供給源661に接続され、また他方は、マスフローコントローラM3を介してHe供給源671に接続されている。

[0054] 例えば酸素供給源661、He供給源671は、各々、高純度（約100%）の O_2 、Heを供給するガスボンベにより構成されている。マスフローコントローラM2、M3は、 O_2 とHeとの流量比が例えば1:1～1:200の範囲内の10sccm:1000sccmとなるように流量調節が行われる。第2処理ガス（本例では O_2 ）と希釈ガス（本例ではHe）との流量比は、例えば1:1～1:200の範囲内、さらに好適には1:5～1:200の範囲内で調節することができる。酸素供給源661、He供給源671、マスフローコントローラM2、M3、バルブV2、処理ガス供給管641や処理ガス供給ノズル64は、本実施の形態の第2処理ガス供給部を構成している。

[0055] さらに第2処理モジュール6は、処理ガス供給ノズル64を介して処理容器61に供給された第2処理ガスをプラズマ化して活性種である酸素ラジカルを生成するためのプラズマ形成部を備えている。プラズマ形成部は、ウエハWへのダメージを与えるおそれのあるイオンの発生を抑制し、且つ、SiOH膜903との反応活性の高いO1dラジカルを豊富に含むプラズマを形成するものであることが好ましい。

[0056] O1dラジカルは4.6eVのエネルギーを有し、Si-Si結合の2.6eVの結合エネルギーよりも高い反応エネルギーを供給し得るので、Si

と容易に反応し、水素（H）を離脱させてS i O結合を形成出来る。かつラジカルとの反応で安定なS i O結合が形成されるので、膜の緻密化が進み、膜密度が向上する。このような特性を有するプラズマの生成法として、マイクロ波プラズマがある。マイクロ波プラズマは表面波プラズマであり、プラズマの生成領域では8～12 e V程度の乖離エネルギーを与えることが出来る。すなわち4.6 e Vのエネルギーを有するO 1 dラジカルを生成することが出来る。一方、ウエハが処理されるサセプタ63は拡散プラズマ領域に位置しており、この領域では高密度・低電子温度のプラズマが拡散してくる。この構成により、ウエハWに対して低ダメージで、かつ高密度のO 1 dラジカルなどの酸素ラジカルを供給することが可能である。上記はマイクロ波プラズマを用いて、搬送性の高い1 dラジカルを供給する本願に開示の技術の特徴である。マイクロ波の周波数は、2.45 GHzに限らず、860 MHz、8.35 GHz、5.8 GHz、1.98 GHz等、700 MHzから10 GHzの範囲のものをを用いることができる。

また他プラズマ源としては、高周波アンテナを用いてプラズマを形成するICP（Induced Coupling Plasma）プラズマ、VHFプラズマを例示することが出来る。

[0057] 図8にはプラズマ形成部としてマイクロ波供給機構68を用いる場合について説明する。マイクロ波供給機構68は、処理ガス供給ノズル64から第2処理ガスが供給される領域の上方位置である、処理容器61の上面側に設けられている。本例において処理容器61の上面は、誘電体板613により塞がれている。誘電体板613は、石英など、マイクロ波を透過する誘電体部材により構成されている。またこの誘電体部材は Al_2O_3 、 Y_2O_3 等のセラミックス部材でも良い。誘電体板613の上面にはマイクロ波伝搬板685が設けられている。このマイクロ波伝搬板685に対し、不図示のマイクロ波導入部を介して同軸導波管684、モード変換器683、導波管682及びマイクロ波発生部681が、この順に接続されている。また誘電体板613、マイクロ波伝搬板685の上面側には、マイクロ波の漏洩を防止する

ためのカバー614が設けられている。

[0058] 上記の構成において、同軸導波管684から不図示のマイクロ波導入部を介して供給されたマイクロ波は、マイクロ波伝搬板685の下面を伝搬してその下面側の誘電体板613に供給される。そして、誘電体板613を介して処理容器61内に導入されたマイクロ波により第2処理ガスがプラズマ化される。

ここで図8では単一のマイクロ波供給機構で例示したが、マイクロ波の供給機構は複数有していても良く、またマイクロ波の発生機構もマグネトロン方式、ソリッドステートアンプ方式等を選択できる。

[0059] さらに第2処理モジュール6には、処理容器61内をクリーニングするためのクリーニングガスを供給するリモートプラズマ装置66を設けてもよい。図8に示すように処理容器61の上面側にマイクロ波供給機構68が設けられている場合には、例えば処理容器61の側壁側からクリーニングガスのリモートプラズマを供給する構成としてもよい。

またクリーニングの別形態として、クリーニングガスラインを搭載し、同じマイクロ波プラズマにてクリーニングを実施しても良い。第2処理であるSiO形成と同一のプラズマ源でクリーニング処理が出来るので、装置コストの低減が図れる。

[0060] 一方で、第2処理モジュール6にてHを離脱させる処理が行われるSiOH膜903は、既に第1処理モジュール5にてNH₂基をOH基と置換する処理が行われている。このため、処理容器61、排気室62の内壁面やサセプタ63（カバー633）の表面に堆積する副生物を生成しやすいSiHやNHの放出量が少ない。そこで、第2処理モジュール6については常設のリモートプラズマ装置66の設置を省略し、装置コストの低減を図ってもよい。この場合において、第2処理モジュール6の長期間の稼働によりクリーニングが必要となった場合には、例えばモジュールを開放して、モジュール内を希釈フッ酸で拭き取るウェットクリーニングで代用することが出来る。

[0061] <制御部>

ウエハ処理装置 1 は、ウエハ W の搬送や、各処理モジュール 5、6 におけるウエハ W の処理などについて、ウエハ処理装置 1 を構成する各部の動作を制御する制御部 100 を備えている。この制御部 100 は、例えば図示しない CPU と記憶部とを備えたコンピュータからなり、記憶部には SiN 膜 902 の NH_2 基を OH 基に置換する処理や、SiOH 膜 903 の H を脱離させて SiO 膜 904 を得る処理を実行するために必要な制御についてのステップ(命令)群が組まれたプログラムが記憶されている。プログラムは、例えばハードディスク、コンパクトディスク、マグネットオプティカルディスク、メモリーカード、不揮発性メモリなどの記憶媒体に格納され、そこからコンピュータにインストールされる。

[0062] <作用>

以下、上述の構成を備えたウエハ処理装置 1 の作用について説明する。図 6 に記載のウエハ処理装置 1 は、大気搬送機構 22 により、キャリア 20 内に收容されたウエハ W を取り出す。次いで、アライナ室 24 にて位置合わせを行った後、大気圧雰囲気ロードロックモジュール 31 にウエハ W を搬入し、ロードロックモジュール 31 を真空圧雰囲気に調節する。しかる後、基板搬送機構 42 により、ロードロックモジュール 31 内のウエハ W を第 1 処理モジュール 5 に搬送する。

[0063] 図 7 に記載のように、第 1 処理モジュール 5 のサセプタ 63 上にウエハ W を載置したら、基板搬送機構 42 を退出させ、ゲートバルブ GV を閉じる。しかる後、圧力調整部 622 を作動させながら処理容器 61 内の真空排気を行い、 $133.3\text{ Pa} \sim 101.3\text{ kPa}$ ($1 \sim 760\text{ Torr}$) の範囲内の 53.3 kPa (400 Torr) に圧力調節する。後述する第 2 処理モジュール 6 における処理と比較して、高い圧力に調節することにより、SiN 膜 902 中の NH_2 基の OH 基への置換を効率的に進行させることができることを把握している。また、ヒーター 632 によりウエハ W を $100 \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲の 200°C に加熱する。

[0064] そして、 H_2O_2 供給装置 651 からは、 H_2O_2 を含む第 1 処理ガスを、例

例えば100～10,000 sccmの範囲の5,000 sccmの流量にて供給する。 H_2O_2 供給装置651から供給された第1処理ガスは、処理ガス供給ノズル64を介して処理容器61内へと流入する。処理容器61内へ流入した第1処理ガスが、ヒーター632により加熱されているウエハWと接触すると、第1処理ガスに含まれている H_2O_2 や H_2O の熱分解により、OHラジカルなどの活性種が生成する。

[0065] これらの活性種は、SiN膜902内に取り込まれ、既述の図4を用いて説明したように、OHラジカルは、ケイ素化合物の NH_2 基と置換され、膜全体をSiOH膜903とすることができる（窒素と水素とを含む官能基をヒドロキシ基に置換する工程、図4）。

[0066] ウエハ処理装置1の動作説明に戻ると、第1処理モジュール5にて、予め設定された時間、第1処理ガスによる処理を実施したら、第1処理ガスの供給、ウエハWの加熱を停止し、処理容器61内の圧力調節を行う。しかる後、ゲートバルブGVを開き、基板搬送機構42を進入させて処理後のウエハWを搬出する。

[0067] 次いで、基板搬送機構42は、真空搬送モジュール4を介し、第1処理モジュール5から第2処理モジュール6にウエハWを搬送する。そして、図8に記載の第2処理モジュール6のサセプタ63上にウエハWを載置したら、基板搬送機構42を退出させ、ゲートバルブGVを閉じる。しかる後、圧力調整部622を作動させながら処理容器61内の真空排気を行い、20 Pa～1.3 kPa (0.15～10 Torr)の範囲内の133 Pa (1 Torr)に圧力調節する。マイクロ波プラズマを形成する第2処理モジュール6においては、第1処理モジュール5よりも処理容器61内を低圧に調節することにより、ウエハWの全面に亘ってプラズマを広げることができる。また、ヒーター632によりウエハWを200～600℃の範囲の300℃に加熱する。

[0068] しかる後、 H_2O_2 供給装置651から O_2 とHeとを含む第2処理ガスを、例えば100～10000 sccmの範囲の1000 sccmの流量にて供

給する。また、マイクロ波供給機構68から処理容器61内へ向けてマイクロ波を供給すると共に、バイアス電源部635からサセプタ63に活性種の引き込み用のバイアス電力を印加する。

[0069] 処理ガス供給ノズル64を介して処理容器61内へ供給された第2処理ガスは、マイクロ波によりプラズマ化され、 O_2 からは活性の高いラジカルである OH が豊富に生成される。一方で、マイクロ波プラズマにおいては、ウエハWにダメージを与えるイオンの生成は抑えられる。

[0070] そして、マイクロ波プラズマに含まれる OH などの活性種が、処理容器61内の第2処理ガスの流れに乗って、またサセプタ63に印加されるバイアス電力の作用によってウエハWの表面に供給され、 $SiOH$ 膜903内に取り込まれる。この結果、図5を用いて説明したように SiN 膜902の膜全体を緻密な SiO 膜904に変化させることができる（ケイ素化合物から水素を脱離させ SiO 膜を得る工程）。

[0071] ウエハ処理装置1の動作説明に戻ると、第2処理モジュール6にて、予め設定された時間、第2処理ガスによる処理を実施したら、第1処理ガスの供給、マイクロ波の供給、及びウエハWの加熱を停止し、処理容器61内の圧力調節を行う。しかる後、ゲートバルブGVを開き、基板搬送機構42を進入させて処理後のウエハWを搬出する。

処理が終了した後、第2処理モジュール6から搬出されたウエハWを、基板搬送機構42によりロードロックモジュール32に搬送する。次いで、ロードロックモジュール32内の雰囲気は大気圧雰囲気に切り替えた後、大気搬送機構22により処理後のウエハWをキャリア20に戻す。

[0072] <効果>

以上に説明した本実施の形態のウエハ処理装置1によれば、NとHとを含む官能基を有するケイ素化合物を含有する SiN 膜から、不純物の含有量の少ない SiO 膜を得ることができる。また、第1処理モジュール5、第2処理モジュール6では、 $700^{\circ}C$ よりも低温の加熱温度にて処理を実施することにより、 SiN 膜902の下地側の構造へのダメージを抑制することがで

きる。

[0073] <バリエーション>

図9に示す共通化処理モジュール7は、処理容器61（第1処理容器と第2処理容器）、サセプタ63（第1載置台と第2載置台）、及びヒーター632（第1加熱部と第2加熱部）などを共通化して、第1処理ガスによるSiN膜902の処理と、その後の第2処理ガスによるSiOH膜903の処理と双方を実施することが可能な構成となっている。このため、処理容器61には、第1処理ガス供給部（H₂O₂供給装置651、マスフローコントローラM1、バルブV1）と第2処理ガス供給部（酸素供給源661、He供給源671、マスフローコントローラM2、M3、バルブV2）の双方が接続されている。また処理容器61の上面にはマイクロ波供給機構68が設けられている一方、サセプタ63にはバイアス電力印加用の整合器634が接続されている。さらに、図9では記載を省略しているが、例えば処理容器61の側壁側からクリーニングガスのプラズマを供給するリモートプラズマ装置66を設けてもよい。

[0074] 図9に示す共通化処理モジュール7を用いる場合、図6のウエハ処理装置1において、真空搬送モジュール4には例えば4基の共通化処理モジュール7が接続され、各共通化処理モジュール7にて第1処理ガス、第2処理ガスによる処理がこの順番で実施される。各処理の内容は、図7、図8を用いて説明した第1処理モジュール5、第2処理モジュール6にて実施される処理の内容とほぼ同様である。

[0075] 但し、既述の例では第1処理ガスによる処理時のウエハWの加熱温度を100～400℃の範囲の200℃に設定し、第2処理ガスによる処理時の加熱温度を200～600℃の範囲の300℃に設定する場合について例示した。しかしながら、このように各処理ガスによる処理温度を相違させると、ウエハWの温度調節の時間が必要となる。そこで、各処理ガスによる処理時のウエハWの加熱温度を、共通の温度範囲（200～400℃）内の例えば300℃に固定し、温度調節の時間を省略して、第1、第2処理ガスによる

処理を連続で実行してもよい。

[0076] 一方で、図7、図8を用いて説明したように第1、第2処理モジュール5、6が別々に構成されている場合において、図6に示す共通のプラットフォーム（キャリア載置部23、大気搬送室21、ロードロックモジュール31、32や真空搬送モジュール4）に双方のモジュール5、6を設けることは必須の要件ではない。例えば、前記プラットフォームに対し、複数の第1処理モジュール5のみを接続したウエハ処理装置を構成し、別の前記プラットフォームに対し、複数の第2処理モジュール6のみを接続したウエハ処理装置を構成してもよい。この場合には、第1処理モジュール5が接続されたウエハ処理装置にて、第1処理ガスによるウエハWの処理が行われる。その後、第2処理モジュール6が接続されたウエハ処理装置に向けて、キャリア20に收容されたウエハWが大気搬送され、第2処理ガスによる処理が実施される。

[0077] また既述のように、トリシリルアミンガスを原料としたCVD法によりSiN膜902を形成している場合には、図6のプラットフォームに対して、ウエハWに対してCVD法による成膜を実行する成膜モジュールの処理容器（成膜処理容器）を接続してもよい。この場合には、ウエハ処理装置1においては、各処理容器に基板を搬送しながら、成膜モジュールによるSiN膜902の成膜、第1、第2処理モジュール5、6による処理が順次、実施される。

[0078] またこの連結されたモジュールを利用し、各モジュール（成膜モジュール、第1、第2処理モジュール5、6）間でのウエハWの搬送、及びSiN膜902の成膜、第1、第2処理モジュール5、6による処理を1つのサイクルとして、このサイクルを繰り返し行ってもよい。成膜・酸化・緻密化の処理を多段階に分割して繰り返し行うことにより、これらの処理を一括で行う場合と比較して、埋め込み性の向上や、分割することにより1サイクル当たりの膜厚が減少する。この結果、より酸化と緻密が容易となり、安定した膜質が得られる効果がある。また各サイクルにおける条件を調節することで、

酸化度合いや緻密化度合いも膜厚に対して、サイクルごとに任意に選択することが出来るようになる。

[0079] 図7を用いて説明した第1処理モジュール5では、高濃度の H_2O_2 を含む第1処理ガスを供給して NH_2 基を OH 基に置換する処理を実施する場合について説明した。一方、当該処理を実施するための第1処理ガスは H_2O_2 を含むものに限定されない。例えば水蒸気(H_2O)を供給してもよい。 H_2O_2 と比較して H_2O は活性が低いので、ウエハWの加熱温度は、既述の $100\sim 400^\circ\text{C}$ の範囲の $200\sim 400^\circ\text{C}$ 程度に調節される。

[0080] また図8を用いて説明した第2処理モジュール6では、 O_2 と希釈ガスとを含む第2処理ガスを供給して SiOH 膜903を構成するケイ素化合物に含まれる H を脱離させる処理を実施する場合について説明した。一方、当該処理を実施するための第2処理ガスは O_2 を含むものに限定されない。例えばオゾン(O_3)と希釈ガスとの混合ガスを供給してもよい。 O_2 と比較して O_3 は活性が高いので、ウエハWの加熱温度は、既述の $200\sim 600^\circ\text{C}$ の範囲の $200\sim 400^\circ\text{C}$ 程度に調節される。

[0081] 今回開示された実施形態は全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。上記の実施形態は、添付の請求の範囲及びその主旨を逸脱することなく、様々な形態で省略、置換、変更されてもよい。

実施例

[0082] (実験1)

ウエハWに形成した SiN 膜902に対し、第1処理、第2処理を順次、実施し、各処理の前後の膜の構成を分析した。

A. 実験条件

シリコン製のベアウエハWの表面にポリシラザン溶液を供給し、スピコーティングにより塗布膜を形成したあと、大気雰囲気下 150°C でベークを行い、厚さ 300nm の SiN 膜902を形成した。このウエハWを 53.3kPa (400Torr)の圧力雰囲気下で 200°C に加熱し、 H_2O_2 供給装置651から第1処理ガスである約 $50,000\text{volppm}$ の濃度の

H_2O_2 ガスを流量5, 000 s c c mで供給して第1処理を行った。次いで第1処理実施後のウエハWを133 Pa (1 Torr) の圧力雰囲気下で300℃に加熱し、マイクロ波供給機構68にてマイクロ波によりプラズマ化した第2処理ガスである O_2 とHeとの混合ガス(流量比10 s c c m : 1000 s c c m)を供給して第2処理を行った。

[0083] 第1処理、第2処理を行う前後のウエハWの表面に形成された膜について、FTIR(フーリエ変換赤外分光光度計)により構造分析を行った。また、第1処理後の膜について、TEM-EDX(透過型電子顕微鏡エネルギー分散型X線分光法)にて組成評価を行った。

[0084] B. 実験結果

図10に第1処理前後のFTIRの分析結果を示し、図11に第2処理前後のFTIRの分析結果を示す。これらの図の横軸は赤外光の波数 [cm^{-1}] を示し、縦軸は、吸光度 [a. u. (任意単位)] を示す。図10中、第1処理前の膜の分析結果を破線で示し、第1処理後の膜の分析結果を実線で示す。また、図11中、第2処理前の膜の分析結果(「第1処理のみ」と記載)を破線で示し、第2処理後の膜の分析結果(「第1処理+第2処理」と記載)を実線で示す。

[0085] 図10は第1処理前後での上記のSiN結合からSiO結合への組成置換をFTIRにより、評価したものである。破線で示す第1処理前の分析結果はSiN、SiH、NH結合を有するのに対し、 H_2O_2 ガスを用いた第1処理後は全てSiO結合へ置換されていることが明確である。

[0086] また上記第1処理後に300 nmの厚さの膜を断面方向にTEM-EDXにて組成評価した(図示省略)。膜厚方向に対して一様に酸素成分が検出され、窒素成分は検出されなかった。すなわち上記処理はポリシラザンSiN膜902を均一にSiOに置換出来ていることを確認している。

[0087] 図11は、第1処理のみの場合と、第1処理及び第2処理の双方を行った場合のFTIRの分析結果を示す。第1処理のみでSiN結合($\text{Si}-\text{NH}_2$ や $\text{Si}-\text{NH}$)が部分的に残留しても、第2処理にてマイクロ波でプラズマ化

された第2処理ガスを供給することよりOが補完されて全てSiO結合へ置換されていることが分かる。第1処理の補完を第2処理でも出来ることは本願に開示の技術の特徴である。

[0088] (実験2)

第1処理のみを行った後の膜、第1処理及び第2処理を行った後の膜に対し、エッチング耐性試験を行った。

A. 実験条件

第1処理のみを行った後の膜、第1処理及び第2処理を行った後の膜が各々、形成されたウエハWを0.5%のフッ酸に浸漬しエッチング速度を測定した。

[0089] B. 実験結果

本願に開示の技術の特徴とする第1の処理に引き続く第2の処理の効果を追加図12に示す。横軸は対象とするポリシラザンの膜厚であり、0が最表面、値が進むほど膜厚方向に沿った膜内の深い位置を示す。約2500Åの所がウエハWとの界面である。縦軸は希釈フッ酸によるウェットエッチング速度を示しており、参考として用意された最も安定な熱酸化SiO₂膜のウェットエッチング速度で規格化された値である。すなわち縦軸の値が高いほど、ウェットエッチング速度が早く、膜質が低い。この値が小さいほど緻密化が進み、膜質が良い。

[0090] 実線はH₂O₂のSiNからSiOへの置換処理のみの場合であり、熱酸化SiO₂膜対して、約9.6倍のエッチング速度を持つ。これに対し図12中に破線で示したように、本願に開示の技術の特徴でもあるSiNからSiOへの置換処理かつプラズマによる緻密化処理された膜では熱酸化SiO₂膜対して1.0~2.0倍のエッチング速度となっていることが実際の効果として見えており、本願に開示の装置で得られる効果が明確である。

符号の説明

- [0091] 1 ウエハ処理装置
5 第1処理モジュール

6	第2処理モジュール
6 3	サセプタ
6 3 2	ヒーター
6 5 1	H ₂ O ₂ 供給装置
9 0 2	S i N膜
9 0 3	S i O H膜
9 0 4	S i O膜

請求の範囲

- [請求項1] 基板を処理する方法であって、
- 窒素と水素とを含む官能基を有するケイ素化合物を含有するS i N膜が形成された基板に対し、 H_2O_2 または H_2O の少なくとも一方を含む第1処理ガスを供給すると共に、前記基板を加熱することにより、前記官能基をヒドロキシ基に置換する工程と、
- 次いで、前記基板に対して、 O_2 または O_3 の少なくとも一方を含む第2処理ガスをプラズマ化した状態で供給すると共に、前記基板を加熱することにより、前記ケイ素化合物から水素を脱離させS i O膜を得る工程と、を含む方法。
- [請求項2] 前記S i N膜は、ポリシラザンを原料とするスピンコーティング、またはトリシリルアミンを原料とするC V D法により成膜されたものである、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記官能基をヒドロキシ基に置換する工程にて、前記第1処理ガスと共に、 O_2 、 H_2 、A rまたは H_2O_2 からなる補助ガス群から少なくとも一つ選択された補助ガスをプラズマ化した状態で前記基板に供給する、請求項1に記載の方法。
- [請求項4] 前記官能基をヒドロキシ基に置換する工程における前記基板の加熱温度は、 $100^{\circ}C$ 以上、 $400^{\circ}C$ 以下の範囲内の温度である、請求項1に記載の方法。
- [請求項5] 前記S i O膜を得る工程における前記基板の加熱温度は、 $200^{\circ}C$ 以上、 $600^{\circ}C$ 以下の範囲内の温度に加熱した状態で実施する、請求項1に記載の方法。
- [請求項6] 前記S i O膜を得る工程では、マイクロ波プラズマ、I C Pプラズマ、または $700MHz$ から $10GHz$ の範囲内の周波数の電力を印加して得られる高周波プラズマのいずれかを用いる、請求項1に記載の方法。
- [請求項7] 前記第2処理ガスは、希釈ガスであるH eまたはA rの少なくとも

一方を含み、前記 O_2 または O_3 の少なくとも一方と、前記希釈ガスとの混合比が1 : 1 ~ 1 : 200の範囲内である、請求項1に記載の方法。

[請求項8]

基板を処理する装置であって、

基板が載置される第1載置台を備えた第1処理容器と、 H_2O_2 または H_2O の少なくとも一方を含む第1処理ガスを前記第1処理容器に供給するための第1処理ガス供給部と、前記基板を加熱する第1加熱部と、を備えた第1処理モジュールと、

前記基板が載置される第2載置台を備えた第2処理容器と、 O_2 または O_3 の少なくとも一方を含む第2処理ガスを前記第2処理容器に供給するための第2処理ガス供給部と、前記第2処理ガスをプラズマ化して酸素ラジカルを生成するためのプラズマ形成部と、前記基板を加熱する第2加熱部と、を備えた第2処理モジュールと、

制御部と、を備え、

前記制御部は、窒素と水素とを含む官能基を有するケイ素化合物を含有するSiN膜が形成された基板を前記第1処理容器に收容し、前記第1処理ガスを供給すると共に、前記基板を加熱することにより、前記官能基をヒドロキシ基に置換するステップと、次いで、前記基板を前記第2処理容器に收容して、前記第2処理ガスをプラズマ化した状態で供給すると共に、前記基板を加熱することにより、前記ケイ素化合物から水素を脱離させSiO膜を得るステップと、を実行するための制御信号を出力するように構成された、装置。

[請求項9]

前記第1処理容器、及び前記第2処理容器が接続された真空搬送室と、前記真空搬送室内に配置された基板搬送機構と、を備え、

前記制御部は、前記官能基をヒドロキシ基に置換するステップの実施と、前記SiO膜を得るステップの実施との間に、前記基板搬送機構により、前記真空搬送室を介して、前記第1処理容器の前記第1載置台と、前記第2処理容器の前記第2載置台との間で前記基板を搬送

するステップを実施する制御信号を出力するように構成された、請求項8に記載の装置。

[請求項10] 前記真空搬送室には、トリシリルアミンを原料とするCVD法により、前記SiN膜の成膜を行うための成膜モジュールを構成し、前記基板に対して前記成膜が行われる成膜処理容器が接続され、

前記制御部は、前記官能基をヒドロキシ基に置換するステップの実施の前に、前記基板を前記成膜処理容器に収容して前記SiN膜を成膜するステップと、次いで、前記基板搬送機構により、前記真空搬送室を介して、前記成膜処理容器から前記第1処理容器に前記基板を搬送するステップと、を実施する制御信号を出力するように構成された、請求項9に記載の装置。

[請求項11] 前記SiN膜を成膜するステップ、前記成膜処理容器から前記第1処理容器に前記基板を搬送するステップ、前記官能基をヒドロキシ基に置換するステップ、前記第1処理容器と、前記第2処理容器との間で前記基板を搬送するステップ、及び前記SiO膜を得るステップを1つのサイクルとした場合に、

前記制御部は、前記サイクルを複数回、繰り返し実施するように制御信号を出力するように構成された、請求項10に記載の装置。

[請求項12] 前記第1処理容器と前記第2処理容器、前記第1載置台と前記第2載置台、及び前記第1加熱部と前記第2加熱部とが共通化されていることにより、前記第1処理モジュール及び前記第2処理モジュール双方の機能を有する共通化処理モジュールを備える、請求項8に記載の装置。

[請求項13] 前記SiN膜は、ポリシラザンを原料とするスピンコーティング、またはトリシリルアミンを原料とするCVD法により成膜されたものである、請求項8に記載の装置。

[請求項14] 前記第1処理モジュールには、O₂、H₂、ArまたはH₂O₂からなる補助ガス群から少なくとも一つ選択された補助ガスを供給するた

めの補助ガス供給部と、前記補助ガスをプラズマ化した状態で前記第1処理容器に供給するための補助ガスプラズマ形成部と、を備える、請求項8に記載の装置。

[請求項15] 前記官能基をヒドロキシ基に置換するステップにて、前記第1加熱部は、前記基板を100℃以上、400℃以下の範囲内の温度に加熱する、請求項8に記載の装置。

[請求項16] 前記SiO膜を得るステップにて、前記第2加熱部は、前記基板を200℃以上、600℃以下の範囲内の温度に加熱する、請求項8に記載の装置。

[請求項17] プラズマ形成部は、マイクロ波プラズマ、ICPプラズマ、または700MHzから10GHzの範囲内の周波数の電力を印加して得られる高周波プラズマのいずれかを形成するように構成されている、請求項8に記載の装置。

[請求項18] 前記第2処理ガスは、希釈ガスであるHeまたはArの少なくとも一方を含み、前記O₂またはO₃の少なくとも一方と、前記希釈ガスとの混合比が1:1～1:200の範囲内である、請求項8に記載の装置。

[請求項19] 前記第2載置台に対して、バイアス電力を印加するためのバイアス電源部が接続されている、請求項8に記載の装置。