(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5307963号
(P5307963)
(45)発行日　平成25年10月2日(2013.10.2)　(24)登録日　平成25年7月5日(2013.7.5)

(51)Int.Cl.　F I
*H01L 21/316 (2006.01)*　H01L 21/316 P

請求項の数 5　(全 18 頁)

| | |
|---|---|
| (21)出願番号 | 特願2002-505668(P2002-505668) |
| (86)(22)出願日 | 平成13年6月19日(2001.6.19) |
| (65)公表番号 | 特表2004-511896(P2004-511896A) |
| (43)公表日 | 平成16年4月15日(2004.4.15) |
| (86)国際出願番号 | PCT/US2001/019466 |
| (87)国際公開番号 | WO2002/001621 |
| (87)国際公開日 | 平成14年1月3日(2002.1.3) |
| 審査請求日 | 平成20年6月4日(2008.6.4) |
| 審判番号 | 不服2012-12973(P2012-12973/J1) |
| 審判請求日 | 平成24年7月6日(2012.7.6) |
| (31)優先権主張番号 | 60/214,219 |
| (32)優先日 | 平成12年6月23日(2000.6.23) |
| (33)優先権主張国 | 米国(US) |

(73)特許権者　500575824
ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国ニュージャージー州０７９６２－２２４５，モーリスタウン，コロンビア・ロード　１０１，ピー・オー・ボックス　２２４５
(74)代理人　100140109
弁理士　小野　新次郎
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100096013
弁理士　富田　博行
(74)代理人　100092967
弁理士　星野　修

最終頁に続く

(54)【発明の名称】誘電フィルム及び材料における疎水性を回復する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
基体の上に存在する損傷シリカ誘電フィルムに疎水性を与える方法であって、前記誘電フィルムが、前記誘電フィルムの以前に存在していた疎水性を実質的に損傷もしくは除去するような方法で少なくとも１つのエッチング剤もしくは灰化試薬と接触しており、
（ａ）前記損傷シリカ誘電フィルムを表面改質組成物と接触させて該損傷シリカ誘電フィルムを疎水性にすること、及び
（ｂ）未反応の表面改質組成物、反応生成物、およびこれらの混合物を除去すること、を含み、
前記表面改質組成物は、損傷シリカ誘電フィルムからシラノール基を除去するための少なくとも１つの表面改質剤を含む、
前記方法。
【請求項２】
前記損傷シリカ誘電フィルムが、工程（ａ）に先立ってウェットクリーニングに供される、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記表面改質組成物が、次の化学式：$R_3SiNHSiR_3$、RxSiCly、RxSi(OH)y、$R_3SiOSiR_3$、RxSi(OR)y、MpSi(OH)[4－p]、$RxSi(OCOCH_3)y$およびこれらの組合せ（式中、xは１～３の範囲の整数であり；yはy＝4－xとなるような１～３の範囲の整数であり；pは２～３の範囲の整数であり；Rはそれぞれ独立して水素および疎水性有機部分から選ばれ；Mはそれぞれ

独立して選ばれた疎水性有機部分であり；そしてRおよびMは同じもしくは異なり得る）からなる群から選ばれる化学式を有する少なくとも１つの化合物を含む、請求項１に記載の方法。

【請求項４】

前記表面改質組成物が、アセトキシトリメチルシラン、アセトキシシラン、ジアセトキシジメチルシラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、２－トリメチルシロキシペント－２－エン－４－オン、ｎ－（トリメチルシリル）アセトアミド、２－（トリメチルシリル）酢酸、ｎ－（トリメチルシリル）イミダゾール、トリメチルシリルプロピオレート、トリメチルシリル（トリメチルシロキシ）－アセテート、ノナメチルトリシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノール、ｔ－ブチルジメチルシラノール、ジフェニルシランジオール、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリクロロシランおよびこれらの組合せからなる群から選ばれる少なくとも１つの化合物を含む、請求項１に記載の方法。

【請求項５】

基体の上に存在するシリカ誘電フィルムに疎水性を与える方法であって、

（ａ）前記シリカ誘電フィルムを少なくとも１つの表面改質剤を含むプラズマと接触させて該シリカ誘電フィルムを疎水性にすること、及び

（ｂ）未反応の表面改質組成物、反応生成物、およびこれらの混合物を除去すること、を含み、

前記表面改質組成物は、損傷シリカ誘電フィルムからシラノール基を除去するための少なくとも１つの表面改質剤を含む、

前記方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

発明の分野

本発明は、シリカ誘電フィルムの表面に疎水性を回復するための方法および組成物を提供する。これらのフィルムは、フィルムにおける低い、かつ安定した誘電性を確実にするために、集積回路（“ICs”）などの半導体装置製造において絶縁材として用いられる。

【０００２】

発明の背景

集積回路におけるひとつひとつのサイズは０．２５μｍ以下に近いので、連続RC遅延、電力消費および信号漏話に関する問題の解決がますます難しくなっている。インタレベル誘電体（ILD）およびインタメタル誘電体（IMD）用途の低誘電率材料の集積化が、これらの問題解決を助けると信じられている。低誘電率材料を集積回路に適用しようという試みが以前からあったが、加工方法および集積回路製造に用いられるそのような材料の誘電性および機械的性質の両方の最適化には、当業界ではさらなる改良の必要が長年に渡って存在する。

【０００３】

シリカ誘電フィルム

低誘電率を有する１つの材料は、シリカである。特に、シリカは発泡誘電体として適用できる。可及的最低誘電値のために、シリカ誘電体に空気を導入する。空気は１の誘電率を有し、空気がナノ多孔質もしくはナノメートル規模の気孔もしくは気孔構造の形でシリカ誘電体に導入されると、比較的低い誘電率（“ｋ”）が達成される。

ナノ多孔質シリカは魅力的であるが、その理由は、それが、現行のスピンオンガラス（“SOG”）および化学蒸着（“CVD”）シリカ$SiO_2$に用いられているような、有機置換シラ

ン、例えば、テトラメトキシシラン（“TMOS”）および／またはテトラエトキシシラン（“TEOS”）などの類似の前駆体を用いるからである。

【０００４】

ナノ多孔質シリカフィルムは、以前から多くの方法により成形加工されてきた。例を挙げるだけでも、適切な珪素系前駆体組成物および溶媒除去によりナノ多孔質シリカ誘電フィルムを成形する方法は、例えば、下記共有米国特許に記載されている：その内容すべてが本明細書に取り込まれる、１９９８年４月３日に出願されたシリアル第09/054,262号、１９９８年７月７日に出願された同09/111,083号、１９９８年８月２７日に出願された同60/098,068号、１９９８年８月３１日に出願された同60/098,516号、１９９８年３月２０日に出願された同09/044,831号、１９９８年３月２０日に出願された同09/044,798号および１９９９年６月９日に出願された同09/328,648号。

【０００５】

概して言えば、例えば、１つ以上の除去可能な溶媒を含むスピンオンガラス組成物の形の前駆体は基体に適用され、ついで重合され、ナノメートル規模の気孔を含む誘電フィルムを成形するような方法で溶媒除去に供される。

そのようなナノ多孔質フィルムを成形するとき、例えば、それにおいて前駆体はスピンコーティングにより基体に適用されるが、フィルムコーティングは、典型的には酸性もしくは塩基性触媒および水で触媒されて、初期の加熱工程の間に重合／ゲル化（「熟成」）を起こす。ついでフィルムを、例えば、フィルムを１つ以上の高温加熱工程に供することにより硬化させて、特に残留溶媒を除去し、必要に応じて重合プロセスを完了する。他の硬化方法には、フィルムを、例えば、紫外線、電子ビーム、マイクロ波エネルギーなどの輻射エネルギーに供することが含まれる。

【０００６】

その内容すべてが本明細書に取り込まれる、ともに１９９９年４月１４日に出願された共有出願シリアル第09/291,510号および第09/291,511号は、珪素系前駆体組成物および前駆体組成物に存在する１つ以上のポリマーもしくはオリゴマーを崩壊もしくは蒸発させることによりナノ多孔質シリカ誘電フィルムを成形する方法を提供している。２０００年５月５日に出願された共有出願シリアル第09/566,287号は、珪素系前駆体組成物および前駆体組成物に存在する１つ以上の化合物もしくはポリマーを崩壊もしくは蒸発させることによりナノ多孔質シリカ誘電フィルムを成形する方法を提供している。米国特許第5,895,263号は、分解性ポリマーおよび有機ポリシリカを含む、すなわち、凝縮もしくは重合珪素ポリマーを含む組成物を適用し、組成物を加熱してさらにポリシリカを凝縮させ、分解性ポリマーを分解して多孔質誘電層を成形することにより、基体、例えば、ウェファーの上にナノ多孔質シリカ誘電フィルムを成形することを記載している。

【０００７】

前駆体の基体への適用、熟成、硬化、平面化およびフィルムを疎水性にするプロセスは、例えば、なかでも、１９９９年９月９日に出願された共有米国シリアル第09/392,413号，１９９８年４月３日に出願された同09/054,262号および１９９８年８月２７日に出願された同09/140,855号により記載されている。

【０００８】

半導体製造プロセスは疎水基を除去

本明細書に記述されるナノ多孔質シリカ誘電フィルムなどのシリカ系材料がシラノール基を含む気孔構造の表面などの表面とナノ多孔質フィルムを成形するとき、望ましくない性質が生じる。シラノールおよびシラノールが空気から吸着できる水は、電界では非常に偏光性であり、したがってフィルムの誘電率を上げる。

ナノ多孔質フィルムを実質的にシラノールおよび水から解放するために、２つの戦略のうち１つが用いられる。

【０００９】

（Ａ）１つの方法において、有機試薬、すなわち、ヘキサメチルジシラザンもしくはメチルトリアセトキシシランなどの表面改質剤を、任意にフィルムの気孔中に導入して、有

機疎水性キャッピング基、例えば、トリメチルシリル基を添加する。

【００１０】

（Ｂ）フィルムを、さらなる加工なしで疎水性シリカ誘電フィルムを有利に製造する出発試薬もしくは前駆体を含む前駆体組成物から製造する。

これらのプロセスは、例えば、その内容すべてが本明細書に取り込まれる、１９９９年８月２３日に出願された共有米国シリアル第09/378,705号、１９９８年８月２７日に出願された同09/140,855号、１９９９年１月２１日に出願された同09/234,609号および09/235,186号により記載されている。

【００１１】

エッチングおよびプラズマは疎水官能基を除去

半導体製造プロセス中のナノ多孔質シリカ誘電フィルムへの損傷は、攻撃的なプラズマおよび／またはエッチング試薬の誘電フィルム中のエッチング溝およびバイアへの適用から起こる。プラズマは、半導体装置（以下、一般に集積回路もしくは“ICs”と称する）成形加工中にフォトレジストフィルムを除去するためにも用いられる。用いられるプラズマは、典型的には酸素、弗素、水素もしくは窒素からなる（遊離原子、イオンおよび／または基の形で）。

【００１２】

溝、バイア、エッチングおよび／またはフォトレジスト除去中にこれらのプラズマに曝露される誘電フィルムは、容易に崩壊もしくは損傷される。多孔質誘電フィルムは非常に高い表面積を有し、したがってプラズマ損傷を特に受けやすい。特に、有機分（Si原子に結合するメチル基など）を有するシリカ系誘電フィルムは、酸素プラズマにより容易に崩壊される。有機基は$CO_2$中に酸化され、シラノールもしくはSi-OH基は、有機基が以前に存在した誘電体表面の上にとどまる。多孔質シリカフィルムは、疎水性であるためにはそのような有機基（気孔表面の）に依存する。疎水性の損失は、誘電率を上げる（そのようなフィルムの低誘電率は、そのような材料の主要所望特性である）。

【００１３】

湿式化学処理も、溝もしくはバイアエッチングの後残留物残り物を除去するためにIC製造で用いられる。使用される化学薬品もしばしば非常に攻撃的なので、シリカ系誘電フィルム、特に多孔質シリカフィルム中の有機基を攻撃して除去する。さらにまた、この損傷は、フィルムに疎水性を失わせる。湿式化学エッチング剤には、例えば、N‐メチルピロリジノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；エタノールおよび2‐プロパノールなどのアルコール類；エタノールアミンなどのアルコールアミン類；トリエチルアミンなどのアミン類；エチレンジアミンおよびN,N‐ジエチルエチレンジアミンなどのジアミン類：ジエチレントリアミンなどのトリアミン類；エチレンジアミンテトラ酢酸“EDTA”などのジアミン酸類；酢酸および蟻酸などの有機酸類；テトラメチルアンモニウムアセテートなどの有機酸のアンモニウム塩類；硫酸、燐酸、弗化水素酸などの無機酸類；弗化アンモニウムなどのフルオリド塩類；水酸化アンモニウムおよびテトラメチル水酸化アンモニウムなどの塩基類；およびヒドロキシルアミン；当業界で既知のエッチング剤をいくつか挙げると、EKC 505、525、450、265、270および630（EKC Corp.、カリフォルニア州ヘイワード）ならびにACT‐CMIおよびACT‐690（Ashland Chemical、カリフォルニア州ヘイワード）などの後エッチングウェットクリーニングのために開発された市販の製剤が含まれる。

【００１４】

新たに製造されたシリカ誘電フィルムが先ず第一に疎水性であることを保証するより急速かつ有効な方法に対する需要もある。これまで、前述のように、そのような方法はすべて液体もしくは蒸気相表面改質剤を用いてきた。プラズマ相表面改質剤および／または方法の報告はない。

【００１５】

本発明の要旨

上記問題を解決し、かつ他の改良を与えるために、本発明は低誘電率（“ｋ”）、例え

ば、典型的に約１．５～約３．８の範囲の誘電率を有するナノ多孔質シリカ誘電フィルム、ならびにこれらの誘電フィルムを製造する新規な方法を提供する。概して言えば、本発明は、半導体もしくはIC装置を成形加工するプロセス中に基体上に存在するシリカ誘電フィルムに疎水性を与える方法を提供する。以下に例示されるように、フィルムは好ましくはメチルヒドリドシロキサン前駆体から成形されるが、市販のスピンオンガラス(SOG）など、他の当業界で既知の珪素系前駆体も容易に用いられる。

【００１６】

典型的には、シリカ誘電フィルムへの損傷は、以前に存在したフィルムの疎水性を実質的に損傷もしくは除去するような方法で少なくとも１つのエッチング剤もしくは灰化試薬と接触することにより生じる。IC成形加工に用いられる当業界で既知のエッチング剤には、例えば、下記の型の薬剤を１つ以上含む組成物が含まれる：N‐メチルピロリジノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；エタノール、2‐プロパノールなどのアルコール類；エタノールアミンおよびエチレンジアミンなどのアルコールアミン類；トリエチルアミンなどのアミン類；N, N‐ジエチルエチレンジアミンなどのジアミン類；ジエチレントリアミンなどのトリアミン類；エチレンジアミンテトラ酢酸などのアミン酸類；酢酸、蟻酸などの有機酸類；テトラメチルアンモニウムアセテートなどの有機酸のアンモニウム塩類；硫酸、燐酸、弗化水素酸などの無機酸類；弗化アンモニウムなどのフルオリド塩類；水酸化アンモニウムおよびテトラメチル水酸化アンモニウムなどの塩基類；およびヒドロキシルアミン；EKC 505、525、450、265、270および630（EKC Corp.、カリフォルニア州ヘイワード）ならびにACT‐CMIおよびACT‐690（Ashland Chemical、カリフォルニア州ヘイワード）などの後エッチングウェットクリーニングのために開発された市販の製剤、ならびにこれらの組合せ。灰化剤（ashing reagemt）には、酸素誘導プラズマなどが含まれる。

【００１７】

本発明の方法には、限定はされないが、（ａ）損傷シリカ誘電フィルムを、シリカ誘電フィルムを疎水性にするのに有効な濃度で、かつ期間、表面改質組成物と接触させ；そして（ｂ）未反応表面改質組成物、反応生成物およびこれらの混合物を除去する工程が含まれる。表面改質組成物は、損傷シリカ誘電フィルムからシラノール部分を除去するのに適する少なくとも１つの表面改質剤、すなわち、化合物もしくはその荷電誘導体を含む。

任意に、エッチング剤損傷ナノ多孔質シリカ誘電フィルムは、工程（ａ）に先立ってウェットクリーニングに供される。

【００１８】

１つの実施態様において、表面改質組成物には、下記のような化学式を有する少なくとも１つの化合物を含む：$R_3SiNHSiR_3$、RxSiCly、RxSi(OH)y、$R_3SiOSiR_3$、RxSi(OR)y、MpSi(OH)[4‐p]、$RxSi(OCOCH_3)y$およびこれらの組合せ；式中、xは１～３の範囲の整数であり；ｙはｙ＝４‐ｘとなるような１～３の範囲の整数であり；pは２～３の範囲の整数であり；Rはそれぞれ独立して水素および疎水性有機部分から選ばれ；Mはそれぞれ独立して選ばれた疎水性有機部分であり；そしてRおよびMは同じもしくは異なり得る。

別の特別な実施態様において、表面改質組成物は、下記薬剤もしくは化合物の少なくとも１つを含む：アセトキシトリメチルシラン、アセトキシシラン、ジアセトキシジメチルシラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロルシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、２‐トリメチルシロキシペント‐２‐エン‐４‐オン、ｎ‐（トリメチルシリル）アセトアミド、２‐（トリメチルシリル）酢酸、ｎ‐（トリメチルシリル）イミダゾール、トリメチルシリルプロピオレート、トリメチルシリル（トリメチルシロキシ）‐アセテート、ノナメチルトリトリシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノール、ｔ‐ブチルジメチルシラノール、ジフェニルシラ

ンジオール、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリクロロシランおよびこれらの組合せ。以下に例示されるように、表面改質剤は化合物メチルトリアセトキシシランである。

【００１９】

有利には、本発明の方法は、ナノ多孔質シリカ誘電フィルム、他の発泡シリカ誘電体もしくは単に非多孔質シリカ誘電体であるシリカ誘電フィルムに容易に適用される。さらに別の実施態様において、表面改質剤は任意に溶媒を含む。適切な溶媒には、例えば、ケトン類、エーテル類、エステル類、炭化水素類およびこれらの組合せが含まれる。

【００２０】

表面改質組成物は、液体、蒸気もしくは気体、および／またはプラズマとして損傷シリカ誘電フィルムと接触する。プラズマの形のときは、プラズマをシラン化合物、炭化水素、アルデヒド、エステル、エーテルおよび／またはこれらの組合せから誘導できる。

【００２１】

本発明の方法には、新たに適用されたフィルムであれ、成形加工プロセスもしくは試薬により損傷されたものであれ、基体の上に存在するシリカ誘電フィルムに疎水性を与える方法が含まれるものと企図される。方法は下記工程を含む：（ａ）シリカ誘電フィルムを、シリカ誘電フィルムを疎水性にするのに有効な濃度で、かつ期間、少なくとも１つの表面改質剤を含むプラズマと接触させ；そして（ｂ）未反応表面改質組成物、反応生成物およびこれらの混合物を除去する；前記表面改質組成物は、損傷シリカ誘電フィルムからシラノール部分を除去するのに適する少なくとも１つの表面改質剤を含む。

前記方法および試薬を用いて製造された半導体もしくはIC装置も提供される。

【００２２】

本発明の詳しい記載

したがって、上記背景討議で記載したように、いくつかの試薬および方法が、フィルム成形中もしくは直後のナノ多孔質シリカ誘電フィルムの気孔表面疎水性を強化することに使用される共有の同時係属中の特許出願により記載された。いくつかの表面改質試薬が、新たに認識された問題、その後の製造工程および試薬による半導体装置の一部として成形されたナノ多孔質シリカ誘電フィルムへの損傷という問題解決に有用であることが、思いがけなくも見出された。

【００２３】

本発明の範囲をよりよく理解するために、「シリカ」という語が用いられるときに“$SiO_2$”官能基が特別に言及されない限り、例えば、ナノ多孔質誘電フィルムを言及して本明細書で用いられる「シリカ」という語は、有機もしくは無機ガラスベース材料、例えば、１つ以上の珪素系誘電前駆体を含む適宜の出発材料から本発明の方法により調製された誘電フィルムを言及することが意図されるものと理解すべきである。本明細書における単数の語の使用はそのように限定されることが意図されているのではなく、必要なら、複数も包含するということも理解すべきである；例えば、本発明の典型的なプロセスは「フィルム」に適用および製造するように記載し得るが、所望により、多くのフィルムを、記載され、例示され、かつ特許請求されるプロセスにより製造することができることが意図される。シリカ誘電体に関して本明細書で用いられる「フィルム」という語は、そのようなシリカ誘電体が任意に用いられる他の適宜の形をいずれも包含するものと意図される。

【００２４】

さらには、「熟成」という語は、例えば、水および／または酸もしくは塩基触媒への曝露により誘導される堆積後の基体上の結合シリカ系前駆体組成物のゲル化もしくは重合を言及する。ゲル化は、任意に発泡、すなわち、ナノ多孔質誘電フィルムおよび／または非多孔質誘電フィルムを成形するために選ばれた前駆体に適用される。ゲル化は、前記架橋および／または溶媒の蒸発により達成できる。

「硬化」という語は、ゲル化後、典型的には熱の適用によるフィルムの固化および乾燥を言及するが、例えば、電子ビーム、紫外線などの形でのエネルギー適用によるなど、他の当業界で既知の硬化の形を用いてもよい。

本明細書における「薬剤」という語は、他に断りがなければ、「試薬」という語と同意語であるとみなすべきである。

【００２５】

Ａ．誘電フィルムの調製方法

誘電フィルム、例えば、インタレベル誘電コーティングは、スピンコーティング、ディップコーティング、はけ塗り、ローリング、噴霧および／または化学蒸着など、当業界で既知のいずれかの方法により、基体に適用される適宜の前駆体から調製される。前駆体は、有機ポリマー前駆体、珪素系前駆体および／またはこれらの組合せであり得る。ついで、コーティングを加工して、所望の型およびコンシステンシーの誘電コーティングを達成するが、加工工程は、選ばれた前駆体および所望の最終生成物に適するように選ばれる。

【００２６】

典型的には、ナノ多孔質シリカ誘電フィルムなどの珪素系誘電フィルムは、適宜の珪素系誘電前駆体、例えば、１つ以上の溶媒および／または他の成分とブレンドされたスピンオンガラス（“S.O.S.)材料から調製される。誘電フィルムを成形するための基材適用に先立って、基体表面を、任意に標準的な当業界で既知のクリーニング方法によりコーティング用に準備する。

その内容すべてが本明細書に取り込まれる２０００年４月１４日に出願された共有シリアル第09／549,659号に詳細に記載されるように、前駆体を基体表面に適用した後、塗布表面を、任意に平面化物体と、すなわち、圧縮工具の形で、所望のパターンを基体表面上の誘電コーティングもしくはフィルムに移すのに有効な時間かつ圧力で、接触させる。

【００２７】

Ｂ．表面改質方法および試薬

試薬

適切な表面改質組成物は、疎水性にすることが所望されるシリカ誘電フィルムの表面からシラノール基を除去できる１つ以上の表面改質剤を含む。例えば、表面改質剤は、下記化学式Ｉ（１－８）およびこれらの組合せからなる群から選ばれる化学式を有する化合物である：

【００２８】

（１）$R_3SiNHSiR_3$、（２）$R_xSiCl_y$、（３）$R_xSi(OH)_y$、（４）$R_3SiOSiR_3$、（５）$R_xSi(OR)_y$、（６）$M_pSi(OH)_{[4-p]}$、（７）$R_xSi(OCOCH_3)_y$、（８）$R_xSiH_y$。

【００２９】

さらに、xは１～３の範囲の整数であり；yはy＝4－xとなるような１～３の範囲の整数であり；pは２～３の範囲の整数であり；Rはそれぞれ独立して水素および疎水性有機部分から選ばれ；Mはそれぞれ独立して選ばれた疎水性有機部分であり；そしてＲおよびＭは同じもしくは異なり得る。RおよびM基は、好ましくはアルキル、アリールおよびこれらの組合せからなる有機部分の群から独立して選ばれる。

【００３０】

アルキル部分は置換もしくは未置換であり、ストレートアルキル、枝分れアルキル、環状アルキルおよびこれらの組合せからなる群から選ばれ、該アルキル部分は、$C_1$～約$C_{18}$のサイズの範囲にある。アリール部分は置換もしくは未置換であり、$C_5$～約$C_{18}$のサイズの範囲にある。好ましくは、表面改質剤はアセトキシシランもしくは、例えば、以下のようなモノマー化合物である：アセトキシトリメチルシラン、アセトキシシラン、ジアセトキシジメチルシラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロルシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、２－トリメチルシロキシペント－２－エン－４－オン、ｎ－（トリメチルシリル）アセトアミド、２－（トリメチルシリル）酢酸、ｎ－（トリメチルシリル）イミダゾール、トリメチルシリルプロピオレート、トリメチルシリル（トリメチルシロキシ）－アセ

テート、ノナメチルトリトリシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノール、ｔ－ブチルジメチルシラノール、ジフェニルシランジオール、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリクロロシランおよびこれらの組合せ。以下に例示されるように、１つの好ましい表面改質剤はメチルトリアセトキシシランである。

【００３１】

追加の表面改質剤には、前述のように、その内容すべてが本明細書に取り込まれる共有米国シリアル第09/235,186号に詳細に記載されるような多官能価表面改質剤が含まれる。そのような多官能価表面改質剤は、蒸気もしくは液体の形で、任意には補助溶剤とともに、あるいはなしで適用できる。適切な補助溶剤には、例えば、アセトン、ジイソルプロピルケトン、２－ヘプタノン、３－ペンタノンなどのケトン類、ならびにその内容すべてが本明細書に取り込まれる１９９８年７月７日に出願された共有米国シリアル第09／111,084号に詳細に記載されるような他のものが含まれる。例えば、その内容すべてが本明細書に取り込まれる米国シリアル第09／235,186号に詳細に記載されるように、いくつかの好ましい表面改質剤は、２つ以上の官能基を有し、フィルムの構造的骨組の外部に存在する質量を最小限にしながら表面シラノール官能基と反応するが、例えば、下記化学式のような適宜のシラノールを含む：

【００３２】

$R_1Si(OR_2)_3$　　化学式ＩＩ

【００３３】

式中、$R_1$および$R_2$は、Hおよび／またはアルキル、アリールなどの有機部分、あるいはこれらの誘導体など、独立して選ばれた部分である。$R_1$もしくは$R_2$がアルキルのとき、アルキル部分は任意に置換もしくは未置換であり、ストレート、枝分れもしくは環状でもよく、好ましくは$C_1$～約$C_{18}$以上、より好ましくは$C_1$～約$C_8$のサイズの範囲にある。$R_1$もしくは$R_2$がアリールのとき、アリール部分は、好ましくは任意に置換もしくは未置換である単一の芳香環からなり、$C_5$～約$C_{18}$以上、より好ましくは$C_5$～約$C_8$のサイズの範囲にある。さらなる選択において、アリール部分はヘテロアリールではない。

【００３４】

かくて、$R_1$もしくは$R_2$は、$R_1$もしくは$R_2$の少なくとも１つが有機であるという条件で、H、メチル、エチル、プロピル、フェニルおよび／またはこれらの誘導体から独立して選ばれる。１つの実施態様において、$R_1$および$R_2$は両方ともメチルであり、化学式Ｖによる三官能価表面改質剤はメチルトリメトキシシランである。

別の実施態様において、本発明による適切なシランは、下記一般式を有する：

【００３５】

$R_1Si(NR_2R_3)_3$　　化学式ＩＩＩ

【００３６】

式中、$R_1$、$R_2$、$R_3$は、独立してH、アルキルおよび／またはアリールである。$R_1$、$R_2$、$R_3$のいずれかがアルキルおよび／またはアリールのとき、それらは上記化学式ＩＩの$R_1$および$R_2$のように定義される。好ましい実施態様において、$R_1$は、H、$CH_3$、$C_6H_5$から選ばれ、$R_2$、$R_3$は両方とも$CH_3$である。かくて、化学式ＩＩＩによる三官能価表面改質剤には、例えば、トリス（ジメチルアミノ）メチルシラン、トリス（ジメチルアミノ）フェニルシランおよび／またはトリス（ジメチルアミノ）シランが含まれる。

さらに別の実施態様において、本発明による適切なシランは、下記一般式を有する：

【００３７】

$R_1Si(ON=CR_2R_3)_3$　　化学式ＩＶ

【００３８】

式中、$R_1$、$R_2$、$R_3$は、独立してH、アルキルおよび／またはアリールである。$R_1$、$R_2$、$R_3$のいずれかがアルキルおよび／またはアリールのとき、それらは上記化学式ＩＩのように定義される。１つの好ましい実施態様において、$R_1$および$R_2$は両方とも$CH_3$であり、$R_3$は$CH_2CH_3$である。かくて、化学式ＩＶによる三官能価表面改質剤には、例えば、メチルト

リス（メチルエチルケオキシム）シランが含まれる。
さらに別の実施態様において、本発明による適切なシランは、下記一般式を有する：
【００３９】
$R_1SiCl_3$　　化学式Ｖ
【００４０】
式中、$R_1$は、H、アルキルもしくはアリールである。$R_1$がアルキルおよび／またはアリールのとき、それらは上記化学式ＩＩのように定義される。１つの好ましい実施態様において、$R_1$は$CH_3$である。かくて、化学式Ｖによる三官能価表面改質剤には、例えば、メチルトリクロロシランが含まれる。
より好ましい実施態様において、キャッピング剤は、下記一般式を有する１つ以上のオルガノアセトキシシランを含む：
【００４１】
$(R_1)_xSi(OCOR_2)_y$　　化学式ＶＩ
【００４２】
好ましくは、xは１～２の値の範囲の整数であり、xおよびyは同じもしくは異なり得、yは約２～約３以上の範囲の整数である。
多官能価アルキルアセトキシシランおよび／またはアリールアセトキシシラン化合物などの有用なオルガノアセトキシシランには、単に例であって限定ではないが、メチルトリアセトキシシラン（“MTAS”）、ジメチルジアセトキシシラン（DMDAS）、フェニルトリアセトキシシランおよびジフェニルジアセトキシシランならびにこれらの組合せが含まれる。
【００４３】
方法
任意に表面改質剤を、2‐ヘプタノンなどの適宜の溶媒と混合し、蒸気もしくは液体の形でナノ多孔質シリカ表面に適用し、ついで乾燥する。
代替的な実施態様において、表面改質は、前記表面改質試薬のいずれかから誘導されるプラズマにエッチング剤損傷シリカ誘電フィルムを暴露させることにより与えられる。典型的な手順においては、誘電フィルムを、プラズマ強化化学蒸着（PECVD）システムなどのプラズマ発生室に置く；表面改質試薬の蒸気およびアルゴン蒸気を、プラズマ発生室を通過させる；ついで、RFエネルギー源を活性化してプラズマを創造する；アルゴンガスはプラズマ生成を促進するのを助けるために含まれる。プラズマは、表面改質試薬から誘導されるイオンフラグメントからなる；例えば、イオンフラグメント$CH_3Si^+$は、メチルシラン（$CH_3SiH_3$）から発生する。このフラグメントはシラノール基と反応して疎水性Si-$CH_3$部分を生成する。前記表面改質試薬のいずれをも、このプラズマ誘導表面処理に用いることができる。もっとも好ましいシラン試薬はメチルシランである。
【００４４】
プラズマ誘導表面改質処理に適する他の表面改質試薬には、$C_1$～$C_{12}$アルキルおよび芳香族炭化水素が含まれる。もっとも好ましい炭化水素はメタンである。プラズマ誘導表面改質用の他の試薬には、アルデヒド類、エステル類、酸塩化物類およびエーテル類が含まれる。適切なアルデヒドには、アセトアルデヒドおよびベンズアルデヒドが含まれる；適切なエステルには、エチルアセテートおよびメチルベンゾエートが含まれる；適切な酸塩化物には、アセチルクロライドおよびベンジルクロライドが含まれる；そして適切なエーテルには、ジエチルエーテルおよびアニソールが含まれる。種々様々な単一ウェファーもしくはマルチウェファー（バッチ）プラズマシステムを、このプロセスに用いることができる；これらのシステムには、Gasonics L3510フォトレジスト灰化器などのいわゆる下流灰化器、Applied Materials P5000などのPECVD誘電堆積システム、もしくは反応性イオンエッチング（“RIE”）システムが含まれる。
【００４５】
概して言えば、プラズマプロセスの条件は、下記範囲内にある：室温度、２０～４５０℃；RF電力、５０～１０００Ｗ；室圧力、０．０５～１００トル；プラズマ処理時間、５

秒～５分；および表面改質流速、１００～２０００ｓｃｃｍ；不活性ガス流速（典型的にはアルゴン）、１００～２０００ｓｃｃｍ。

本発明はまた、前記プラズマ表面処理適用により、損傷されたものであれ、そうでないものであれ、多孔質および／または非多孔質のシリカ誘電フィルムに疎水性表面を与える方法も包含するものと企図されることを技術者は理解されよう。これらの方法を用いて製造された半導体装置もしくはICsも、本発明の一部である。

【実施例】

【００４６】

フィルムの厚さおよび屈折率：下記実施例において、楕円偏光測定法も用いて、製造されたフィルムの厚さおよび屈折率(RI）を測定した。

フィルムの誘導率：下記実施例において、誘電率（k）を、２０℃で金属‐絶縁体‐金属（MIM）構造物のキャパシタンス測定から測定した。MIM構造物を、フィルムの上にアルミニウムをスパッターすることにより成形し、環状ドットマスクを通して低固有抵抗Siウェファー（０．２５オーム‐ｃｍ）の上に塗布する。適宜に偏らせた電圧をMIM構造物に適用し、ついで構造物を横切るキャパシタンス（Ｃ）を１ＭＨｚで測定した。アルミニウムドットの面積（Ａ）を、光学顕微鏡、測微法により測定した。アルミニウムドット近くのフィルムの厚さ（Ｔｈ）を楕円偏光測定法により測定した。ついで、ｋ値を下記式から計算する：

【００４７】

$k = (C^{*}Th) / \varepsilon^{*}A$

（式中、εは自由空間の誘電率である（８．８６*１０$^{-14}$Ｆ／ｃｍ））

【００４８】

実施例１

MTASで処理されたナノ多孔質シリカフィルムの形成

ナノ多孔質シリカ前駆体を、その内容すべてが本明細書に取り込まれる、１９９９年１月２２日に出願された共有米国シリアル第09/235,186号に記載されるような方法で合成した。かくて、前駆体を、２０８ｍＬのテトラエトキシシラン、９４ｍＬのトリエチレングリコールモノメチルエーテル(TriEGMME）、１６．８ｍＬの脱イオン水および０．６８ｍＬの１Ｎ硝酸を丸底フラスコに一緒に添加することにより調製した。溶液を激しく混合し、約８０℃に加熱し（加熱と攪拌は同時に始めた）、１．５時間還流して透明な溶液を生成した。結果として得られた溶液を室温まで冷却し、ついでエタノールで２５重量％稀釈し、０．１ミクロンTeflon（登録商標）フィルターを通してろ過した。

約２ｍＬのナノ多孔質シリカ前駆体を４''珪素ウェファーの上に堆積し、ついで２５００ｒｐｍで３０秒間回転させた。ついで、フィルムを、下記条件を用いて真空室でゲル化／熟成させた：

【００４９】

１．室を２５０トルに排気した。

２．１５Ｍの水酸化アンモニウムを加熱し、４５℃で平衡させ、室に導入して圧力を６６０トルに４分間上げた。

３．室に空気を再充填し、表面処理／溶媒交換のためにフィルムを室から取り出した。

【００５０】

フィルムの表面処理／溶媒交換を、下記条件を用いて実施した：

１．表面改質に用いられる試薬を、５ｇのメチルトリアセトキシシラン、“MTAS”、（Gelest、ペンシルベニア州１９００７タリータウン）を９５ｇの3-ペンタノンと混合して無色透明な溶液を生成することにより調製した。

２．熟成フィルムをスピニングチャックの上に載せ、２５０ｒｐｍで回転させた。

３．上記MTAS溶液約３０ｍＬを、フィルムを２０秒間乾燥させることなく、フィルムの上で回転させた。

４．ついで、フィルムを２５００ｒｐｍで１０秒間回転させ、ついでフィルムをチャックから取り出し、下記のように熱処理に供した。

【００５１】
ついで、上記プロセスから得られたフィルムを、空気下工程ごとにそれぞれ１７５℃および３２０℃で６０秒間加熱した。ついで、それを炉中で、窒素下４００℃で３０分間硬化させた。フィルム特性のテストを、前述のようにして実施し、測定物性を下記実施例９に報告する。
【００５２】
実施例２
非多孔質メチルヒドリドシロキサンフィルムの成形
前駆体組成物を、その内容すべてが本明細書に取り込まれる、１９９８年3月２０日に出願された米国特許出願シリアル第09/044,798号に記載されるような方法で調製した。かくて、窒素入口、乾燥氷冷却器および機械攪拌器を装備した１リットルジャケット付反応器に、１０００ｍＬのヘキサン、８０ｍＬのエタノール、２５ｍＬの水および６１．３ｇのAmberjet 4200触媒（Rohn & Haas Co.）を装填した。混合物を２５℃で攪拌しながら半時間平衡させた（循環浴）。トリクロロシラン（１４．３ｍＬ、０．１４２モル）とメチルトリクロロシラン（６６．７ｍＬ、０．５６８モル）との混合物を、３５分間かけて蠕動ポンプを用いて反応器に添加した。シラン添加完了後、ヘキサンをラインを通して１０分間ポンプした。反応物を２３時間攪拌し、ついでWhatman ＃４フィルターを通してろ過した。ろ過溶液を分液濾斗に入れ、水／エタノール層を除去した。残留ヘキサン溶液を４Åモレキュラーシーブ（１７０ｇ）で5時間乾燥させ、ついで１ｍｍフィルターを通してろ過した。ヘキサンを、回転蒸発器を用いて除去し、５２％収率で白い固体生成物（２３．１ｇ）を与えた。ポリスチレン基準に照らしたこの生成物のGPCは、６．５の多分散度で、１１，８８５のＭｗを与えた。
【００５３】
上記前駆体を用いて、その内容すべてが本明細書に取り込まれる、１９９９年1月7日に出願された米国特許出願シリアル第09/227,498号に記載されるような方法で、基体の上にナノ多孔質誘電シリカフィルムを成形した。かくて、メチルイソブチルケトン（MIBK）（６３．５ｇ）を４Åモレキュラーシーブで乾燥させ、１４ｇの非多孔質メチルヒドリドシロキサンと結合した。溶液を０．２ｍｍにろ過した。溶液を、従来のスピンコーターを用いて裸の４インチ珪素ウェファー上に塗布した。およそ３ｍｌのポリマー溶液をウェファー上に置いた。３秒の遅れの後、ウェファーを２０００ｒｐｍで２０秒間回転させた。塗布ウェファーを、それぞれ１５０℃、２００℃および３５０℃で１分間、３つの連続ホットプレートの上で焼き付けた。ついで、焼き付けウェファーを、初期に３００℃で設定した水平炉中で窒素雰囲気で硬化させ、それに４℃／分の速度で３８０℃へのランプが続き、それで１０分間保持され、ついで１℃／分の速度で４００℃に上げた。炉温度を４００℃に１時間保持し、ついで約２時間かけて３００℃に戻した。完了フィルム（灰化処理前、実施例９参照）の特性は、以下のとおりだった：
【００５４】
【表１】

| | 厚さ | RI | k | C-H 吸収. | Si-H 吸収 |
|---|---|---|---|---|---|
| 灰化前 | 4020 Å | 1.362 | 2.5 | 0.20 | 0.05 |

【００５５】
実施例３
フォトレジスト灰化
実施例１のナノ多孔質シリカを塗布したウェファーを、TEL 85 DRM L3510エッチャーの室内に置く。純酸素を作って、５００ｓｃｃｍ未満で室を通して流す。ウェファー温度は２５℃である。RFプラズマ源を、５００Wの電力消費レベルで１分間活性化する。この１分間の間、フィルムを酸素誘導プラズマに曝露する。このプロセスの間の全圧力は、５００ミリトル未満である。この灰化処理前および後の予測フィルム特性は、以下のとおりで

ある：

【００５６】

【表２】

| | 厚さ | RI | k | C-H 吸収 |
|---|---|---|---|---|
| 灰化前 | 7050 Å | 1.165 | 2.2 | 0.15 |
| 灰化後 | 6960 | 1.160 | 3.8 | 0.02 |

【００５７】

フーリエ変換赤外分光法（“FTIR”）は、O-H吸収曲線が、未処理（非灰化）フィルムに比べて、灰化処理に供されたフィルムでは約３５００ｃｍ$^{-1}$で振幅が増加することを確証する。このことは、灰化処理が元のフィルム中のメチル基に起因するC-H結合のほとんどを除去することを確証する。O-H吸収ピークの相対振幅が結果として得られるフィルムの相対k値を予測し、他の全パラメーターが等しいことは、以前に確証されている（例えば、その内容すべてが本明細書に取り込まれる、前記共有米国シリアル第09/235,186を参照）。

【００５８】

実施例４

ウェットクリーニング

実施例３の灰化処理を通して加工したナノ多孔質シリカ塗布ウェファーを、ウェットクリーニング溶液（EKC 630、カリフォルニア州ヘイワードのEKC Corp.から専売されている後エッチングウェットクリーニング溶液）に７０℃で２０分間浸漬する。ついで、ウェファーを2‐プロパノールに３０秒間浸漬し、ついで、水に３０秒間浸漬する。最後に、ウェファーを１７５℃および３２０℃に設定した連続ホットプレート上で加熱した（各プレートにつき１分）。このウェットクリーニング処理前および後のフィルム特性は、下記表３に示される。

【００５９】

【表３】

| | 厚さ | RI | k | C-H 吸収 |
|---|---|---|---|---|
| 灰化前 | 6960 Å | 1.160 | 3.8 | 0.02 |
| 灰化後 | 7015 | 1.172 | 7.9 | 0.00 |
| 425℃+1 時間後 | 6930 | 1.159 | 4.1 | 0.00 |
| 425℃+1 日後 | 7035 | 1.167 | 6.4 | 0.00 |

【００６０】

フィルムは、ウェットクリーニング処理／IPA／水／１７５℃／３２０℃プロセス後の高k値および高屈折率で示されるように、より多くの水を吸収した。ついで、ウェファーを、炉中（窒素雰囲気）４２５℃で３０分間加熱した。kは、４２５℃処理１時間後で４．１だった。フィルムは、６．４へのkの増加により示されるように、４２５℃加熱工程後１日の間に水を吸収した。

【００６１】

実施例５

MTAS溶解液を用いて疎水性および低kを回復

ナノ多孔質シリカフィルムを、実施例1のようにして製造し、同フィルムを実施例３の灰化プロセスで、ついで実施例４のウェットクリーニングプロセスで処理する（４２５℃炉処理は含まず）。このフィルムを塗布したウェファーを、１５％ wt/wtのメチルトリアセトキシシランと８５％ wt/wtの2‐ヘプタノンからなる溶液に浸漬する；溶液の温度は２０℃である；浸漬時間は１０分である。ウェファーをMTAS含有溶液から取り出し、ついで、スピンコーターの上に載せる。反応副産物および未反応MTASを除去するために、純2

‐ヘプタノンをウェファーの中心に分取しながら、ウェファーを３０００ｒｐｍで１分間回転させる。３０ｍｌの2‐ヘプタノン全部をこの１分間のスピンで分取する。残留2‐ヘプタノンを除去するために、ウェファーをホットプレート上で１７５℃で１分間、ついで、３２０℃で１分間連続的に加熱する（ともに空気雰囲気中）。フィルムの予測特性は、以下のように、下記表４に示される：

【００６２】

【表４】

| | 厚さ | RI | k | C-H 吸収 |
|---|---|---|---|---|
| 灰化&クリーニング前 | 7085 Å | 1.165 | 2.2 | 0.16 |
| 灰化&クリーニング後 | 6960 | 1.159 | 9.1 | 0.00 |
| MTAS 後 | 7015 | 1.169 | 2.2 | 0.15 |

【００６３】

低誘電率の回復を、灰化およびウェットクリーニング工程後に実施されるこのMTAS溶液処理により達成する。MTAS溶液処理は、FTIR C-H吸収で示されるように、メチル分をフィルムに戻し、フィルムは、非常に低いO-H吸収により示されるように、疎水性である。kは、再び２．２である。

【００６４】

実施例６

MTAS蒸気を用いて疎水性および低kを回復

ナノ多孔質シリカフィルムを、実施例1のようにして製造し、同フィルムを実施例３の灰化プロセスおよび実施例４のウェットクリーニングプロセスで処理する（４２５℃炉処理は含まず）。このフィルムを塗冷したウェファーを、アルミニウム製円筒形室（内径２２５ｍｍ、内高３０ｍｍ）内部に入れる。室を化学ヒュームフードに納める。室の上端と室蓋との間に合成ゴムガスケットがある。室を、外側の室表面および蓋に結合された電気加熱テープを用いて加熱する。反応室に接続される４つのステンレススチール（内径１／４インチ）チューブがある；それぞれのチューブは、ステンレススチールバルブを有する。１つのチューブを真空ポンプに接続する；別の１つをMTAS溜めに接続する；そして三番目のチューブはベントラインとして役割を果たす；四番目のチューブは真空ゲージに接続する。MTAS溜めは、ステンレススチールの１リットル容量シリンダーである。後者は約１００ｇのMTASを含む；MTAS溜めの外面を、加熱テープを用いて７０℃に加熱する。室も約７０℃に加熱する。室を約１トルに排気し、ついで、真空ポンプへのバルブを閉める。次に、MTAS溜めへのバルブを、MTAS蒸気が室に入るように開ける。５分後、MTAS室バルブを閉め、真空バルブを開ける。１分後、真空バルブを閉め、ベントバルブを開けて空気を室に入れる。ついで、ウェファーを取り出し、かつ分析し、フィルムの予測特性を下記表５に示す。

【００６５】

【表５】

| | 厚さ | RI | k | C-H 吸収 |
|---|---|---|---|---|
| 灰化&クリーニング前 | 7025 Å | 1.167 | 2.2 | 0.17 |
| 灰化&クリーニング後 | 6990 | 1.159 | 7.5 | 0.00 |
| MTAS 蒸気後 | 7060 | 1.170 | 2.3 | 0.17 |

【００６６】

MTAS蒸気処理は、FTIR C-H吸収で示されるように、メチル分をフィルムに戻し、フィルムは、非常に低いFTIR O-H吸収により示されるように、疎水性である。誘電率も、今や再び非常に低い。

実施例７

炭素系プラズマを用いて疎水性および低kを回復

ナノ多孔質シリカフィルムを、実施例1のようにして製造し、同フィルムを実施例３の灰化プロセスおよび実施例４のウェットクリーニングプロセスで処理する（４２５℃炉処理は含まず）。このフィルムを塗布したウェファーを、Gasonics L3510フォトレジスト灰化器内部に入れる。灰化器室を２００ミリトルに排気し、メタン（$CH_4$）ガスをこの圧力で室を通って流す。メタンの流速は５００ｓｃｃｍである。灰化器を約２０℃に維持する。ついで、室のRF源を活性化する；電力設定は１００Ｗであり、RF周波数は１３．５６ＭＨｚである。２分後、RF源を活性化し、メタンガス流れをゼロに減少させる。ついで、灰化器室を空気で換気し、ウェファーをフィルム分析のために取り出す。下記表６は、フィルムの予測特性を示す。

【００６７】

【表６】

| | 厚さ | RI | k | C-H 吸収 |
|---|---|---|---|---|
| 灰化&クリーニング前 | 7135 Å | 1.163 | 2.2 | 0.17 |
| 灰化&クリーニング後 | 7045 | 1.158 | 10.3 | 0.00 |
| C系プラズマ後 | 7090 | 1.174 | 2.2 | 0.20 |

【００６８】

炭素系プラズマ処理は、C-H FTIR吸収により示されるように、フィルムに有機分を再び取り込む。低k性および疎水性も報告されている；FTIRは、非常に小さなO-H吸収を示す。

【００６９】

実施例８

シラン系プラズマを用いて疎水性および低kを回復

ナノ多孔質シリカフィルムを、実施例1のようにして製造し、同フィルムを実施例３の灰化プロセスおよび実施例４のウェットクリーニングプロセスで処理する（４２５℃炉処理は含まず）。このフィルムを塗布したウェファーを、プラズマ強化化学蒸着室（PECVD）、Applied Materials P5000内部に入れる。メチルシラン（$CH_3SiH_3$）を、疎水性気孔表面を創造するための試薬として用いる。アルゴンガスを用いてプラズマの創造を促進する。RFプラズマ源を２０秒間活性化する。この期間中用いられた条件は、下記のように、表７に詳述されている。

【００７０】

【表７】

| | |
|---|---|
| RF電力 | ７００Ｗ |
| $CH_3SiH_3$ 流速 | ５００ｓｃｃｍ |
| アルゴン流速 | １２００ｓｃｃｍ |
| チャック温度 | ４００℃ |
| 室圧力 | １０トル |

【００７１】

ウェファーを室から取り出し、ついで分析し、フィルムの予測特性を下記表８に与える。

【００７２】

【表８】

| | 厚さ | RI | k | C-H 吸収 |
|---|---|---|---|---|
| 灰化&クリーニング前 | 7010 Å | 1.160 | 2.1 | 0.13 |
| 灰化&クリーニング後 | 6930 | 1.158 | 6.9 | 0.00 |
| シランプラズマ後 | 7090 | 1.170 | 2.2 | 0.18 |

【００７３】

シランプラズマ処理後、低k値およびFTIRスペクトルにおける非常に低いO-H吸収により示されるように、フィルムは疎水性である。FTIRにおけるO-H吸収は、有機分がフィルムに添加されたことを示す。

【００７４】

実施例９

MTAS溶液を用いて非多孔質シルセスキオキサンの疎水性および低kを回復

シルセスキオキサンフィルムを、実施例２のようにしてウェファーの上に成形する。このフィルム塗布ウェファーを、実施例３および４のようにしてフォトレジスト灰化およびウェットクリーニングで加工する。ついで、このフィルム塗布ウェファーをMTAS溶液に曝露し、その疎水性および低k値を回復する。実施例５のMTAS溶液処理の手順を用いる。これらの処理前および後のフィルムの特性を、下記表９に示す。

【００７５】

【表９】

| | 厚さ | RI | k | C-H 吸収 | Si-H 吸収 |
|---|---|---|---|---|---|
| 灰化前 | 4020 Å | 1.362 | 2.5 | 0.20 | 0.05 |
| 灰化後 | 3650 | 1.410 | 3.2 | 0.10 | 0.025 |
| ウェットクリーニング後 | 3650 | 1.410 | 3.2 | 0.10 | 0.025 |
| 400℃/1 時間後 | 3600 | 1.390 | 3.0 | 0.1 | 0.025 |
| MTAS 処理後 | 3690 | 1.37 | 2.6 | 0.15 | 0.025 |

【００７６】

低誘電率の回復は、灰化およびウェットクリーニング工程後に実施されるこのMTAS溶液処理により達成される。FTIRスペクトルは、灰化およびウェットクリーニング処理後のO-H吸収、ならびに減少したC-HおよびSi-H吸収を示す；kも高い。MTAS処理後、k値は２．６で、灰化前の元の値に非常に近い；C-H吸収も高いが、それはMTASからのメチル基がフィルムに添加されたことを示す；そしてフィルムは、O-H吸収の不在により示されるように、再び疎水性である。

【００７７】

実施例１０

ナノ多孔質シリカを用いるダマスカストレンチ構造の成型加工

この実施例は、ナノ多孔質シリカ誘電体を取り込むダマスカストレンチ構造の成形加工への本発明のプロセスの適用を説明する。

本実施例を、図１Ａ、１ＢおよびＣを参照して説明する。２００ｍｍのSiウェファーを当業界で既知の方法により酸化して、ウェファーの上面に$SiO_2$層（５０００Å）を形成する。ついで、ウェファーにPECVD窒化珪素、SiN（１０００Å）の層（１０）を塗布する。次に、ナノ多孔質シリカ（７０００Å）の層（２０）を、実施例１の手順に従って同ウェファーに塗布する（４００℃炉工程も含む全プロセス）。ついで、PECVD窒化珪素（５００Å）の別の層（３０）をナノ多孔質シリカ層の上に堆積する。ついで、フォトレジストコーティングもしくはパターン（４０）を誘電層のこのスタックに適用し、フォトレジストを通例の方法で加工して、線と空間のパターン（５０）を形成する。

【００７８】

ついで、異方性エッチングプロセスを実施して、幅が０．１３μのトレンチ（６０）を創造する。エッチングをプラズマエッチング室内で実施するが、それにおいて、$CF_4$が主要エッチングガスであり、異方性（下流）エッチングを起こすのに十分なバイアス電圧が存在する。フォトレジスト層を酸素系プラズマ処理（実施例３におけるような「灰化」）により除去して、図１Ｂにおける（７０）の構造を創造する。ナノ多孔質シリカが化学的に変えられるのはこの灰化工程においてである；酸素プラズマ種は、酸化反応により気孔表面からメチル基を除去する；結果として得られる気孔表面は疎水性となる。ウェットクリーニングプロセスも灰化工程後に実施される（実施例４におけるように）。

【００７９】

次に、タンタル（Ta）バリヤーライナーフィルム（２５０Å）（８０）をトレンチ内および上面SiN層上に堆積するが、この堆積は、物理的蒸着（スパッター）技術を用いて実施される。Cu「種層」は、図示されていないが、CuをTa層の上にスパッターすることにより堆積される。ついで、トレンチに電気めっきCu（９０）を充填する。最終工程で、SiN層の上面上の過剰のCuおよびTaライナーを化学機械的研磨により除去して、銅ライン（１００）およびナノ多孔質シリカ誘電体（２０）を示す図１Ｃの構造を成形する。

【００８０】

図２におけるウェファーの上面の図は、インレイCuが図１Ｃに示されるパターンを含むことを示す；この図面に描かれる寸法は、実際の構造に比例していない。２つの大きな四角のプローブパッド（１１０）がある（それぞれ１００μｘ１００μ）。各プローブパッドを平行線（１２０）の「くし」に接続する；各線の幅は０．１３μｍである。

【００８１】

２つのくしは、１つのくしからの線が他のくしからの線の２つの間にありかつそれらに平行であるように「組み合わされる」。線は長さが１０００μｍである。各くしには１０１の線がある（簡潔にするために、図には７つの線しか示されていない）。この組み合わされたくし構造には２００の平行なコンデンサーがある（２＊（１０１－１）＝２００）。Cu線の間に存在するナノ多孔質シリカの誘電率（k）は、平行プレートコンデンサーについて下記式により計算する：

【００８２】

$C = k^{*}\varepsilon^{*}A / d$

【００８３】

（Ｃ＝キャパシタンス

ε＝自由空間の誘電率＝８．８６ｘ１０$^{-14}$Ｆ／ｃｍ

Ａ＝各平行プレートの面積＝高さｘ長さ＝０．７μｍｘ１０００μｍ＝７００μｍ$^{2}$＝７ｘ１０$^{-6}$ｃｍ$^{2}$

ｄ＝プレート間の距離＝０．１３μｍ＝１．３ｘ１０$^{-5}$ｃｍ）

測定キャパシタンス値からkを計算するために、上記式を以下に再配置する：

【００８４】

$k = (C / 200)^{*} d / (\varepsilon^{*} A)$

【００８５】

非常に大きな面積の平行線を与えられて、測定キャパシタンスに関する基体およびプローブパッドの影響は、kの計算では無視される。組み合わされたくし構造には２００の平行プレートコンデンサーがあるので、キャパシタンスを２００で割る。プローブパッドをキャパシタンス計測器に接続し、ついで２つのパッドを横切って電圧を適用することにより、くし構造における全キャパシタンスを測定する。下記表１０は、図１Ｃおよび２に示される、ウェットフォトレジスト灰化およびクリーニング工程後に疎水性のためにMTAS溶液で処理された（前記実施例５を参照）構造についてのキャパシタンス測定の予測結果を示す。MTAS溶液で処理されない構造の予測値も示される。

【００８６】

【表１０】

| プロセス | 予測キャパシタンス（ファラド） | 計算ｋ |
|---|---|---|
| MTAS溶液処理あり | ２４ｘ１０$^{-12}$ | ２．５ |
| MTAS溶液処理なし | ６０ｘ１０$^{-12}$ | ６．３ |

【００８７】

予測中間キャパシタンスおよび計算されたkが、灰化およびウェットクリーニング工程に続いてMTAS溶液処理を受けない構造の場合ほとんど３倍も大きいことを、データは示す。MTASで処理された構造は、ナノ多孔質シリカおよびSiN誘電複合体の場合２．５のk値を

有すると予測される。このk値は、実施例１で製造した未パターン化ナノ多孔質フィルムのk値（２．２）よりもやや高い。本実施例において、測定キャパシタンスは、厚いナノ多孔質シリカ７０００Åフィルムと薄い５００Å窒化珪素フィルムの両方の影響を受け、両方のフィルムともCu線の間に存在する。PECVD SiNについてのおよそのk値は、約７．０である。かくて、複合誘電スタック（ナノ多孔質シリカおよびSiN）の誘電率は、２．２よりもやや高い。

【図面の簡単な説明】

【図１】　図１Ａはフォトレジストパッター（左）およびエッチングプロセスから得られたトポロギー（右）を有する、窒化珪素層上のナノ多孔質シリカ誘電フィルムの断面模式図を示す。図１Ｂは銅導体パターンおよびTaバリヤー（右）を有する、窒化珪素層上のナノ多孔質シリカ誘電フィルムの断面模式図を示す。図１Ｃは化学機械的研磨後の、１Ｂと同じパターンを示す。

【図２】　実施例１０により製造されたウェファーの上面を示す。

【図１Ａ】

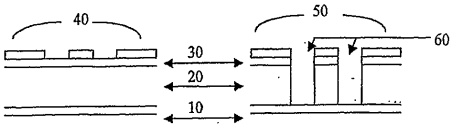


Figure 1A

【図１Ｂ】

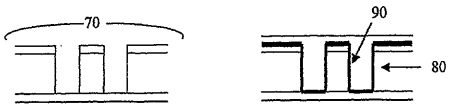


Figure 1B

【図１Ｃ】

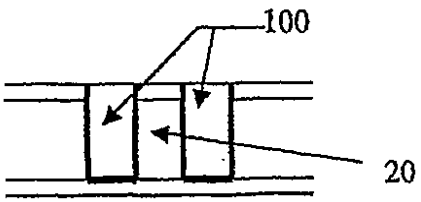


Figure 1C

【図２】

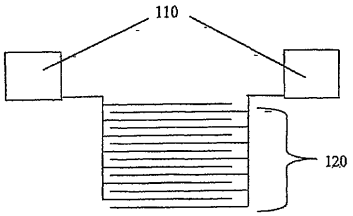


Figure 2

フロントページの続き

(74)代理人 100133765
弁理士 中田 尚志
(72)発明者 ハッカー，ナイジェル・ピー
アメリカ合衆国カリフォルニア州９４３０１，パロ・アルト，リンカン・アヴェニュー ９９１
(72)発明者 トーマス，マイケル
アメリカ合衆国カリフォルニア州９２０２５，ミルピタス，デヴォン・プレイス ２２５８
(72)発明者 ドレイジ，ジェイムズ・エス
アメリカ合衆国カリフォルニア州９４５５５，フレモント，シール・ロック・テラス ３４９０６

合議体
審判長 石川 好文
審判官 井上 茂夫
審判官 川端 修

(56)参考文献 特開平９－２３７８３３（ＪＰ，Ａ）
特開平５－３０４０８９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９９／１３２２０（WO，Ａ１）
特開平３－１８００３３（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２７０５５６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01L 21/316