



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0083662
(43) 공개일자 2008년09월18일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.
C23C 16/42 (2006.01) C23C 16/00 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7017100</p> <p>(22) 출원일자 2008년07월14일
심사청구일자 2008년07월14일
번역문제출일자 2008년07월14일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2006/061789
국제출원일자 2006년12월08일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2007/117320
국제공개일자 2007년10월18일</p> <p>(30) 우선권주장
11/304,847 2005년12월13일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드
미국 95054 캘리포니아 산타 클라라 바우어스 애브뉴 3050</p> <p>(72) 발명자
안, 상 에이치.
미국 95051 캘리포니아 산타 클라라 위버톤 애브뉴 3467
데모스, 알렉산드로스 티.
미국 94538 캘리포니아 프레몬트 모자르트 테라스 39370
마사아드, 히첵
미국 95051 캘리포니아 산타 클라라 그라나다 애브뉴 #364 3500</p> <p>(74) 대리인
남상선</p> |
|--|--|

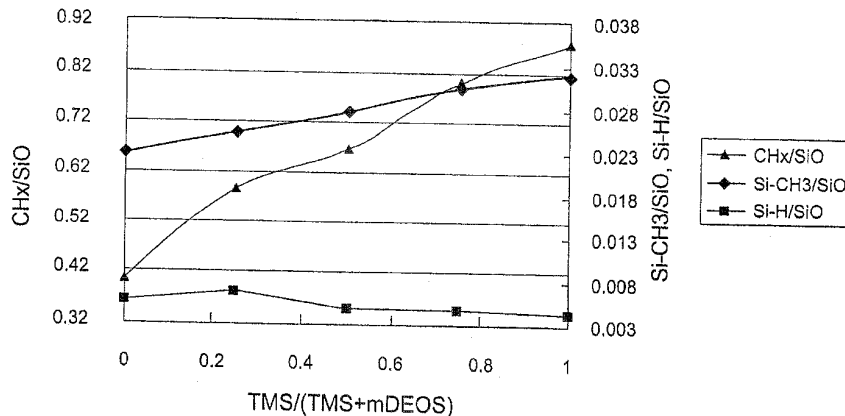
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 낮은 유전 상수 필름의 애칭\습윤 애칭 손상 저항성 및집적 안정성을 증진시키기 위한 방법

(57) 요약

챔버 내의 기관 상에서 낮은 유전 상수 필름을 2개의 유기 실리콘 혼합물로 증착하는 방법이 제공된다. 혼합물은 탄화수소 혼합물 및 산화 가스를 더 포함할 수 있다. 제 1 유기 실리콘 혼합물은 Si 원자 당 하나 또는 그 이상의 Si-C 결합 평균을 갖는다. 제 2 유기 실리콘 혼합물은 제 1 유기 실리콘 혼합물에서의 Si 원자 당 Si-C 결합 평균보다 큰 수의 Si 원자 당 Si-C 결합 평균을 갖는다. 낮은 유전 상수 필름은 양호한 플라즈마/습윤 애칭 손상 저항, 양호한 기계적 특성 및 바람직한 절연 상수를 갖는다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법으로서,

제 1 유동률로서 챔버 내에 제 1 유기 실리콘(organosilicon) 혼합물을 주입하는 단계로서, 상기 제 1 유기 실리콘 혼합물은 Si 원자 당 하나 또는 그 이상의 Si-C 결합 평균 개수를 갖는, 제 1 유기 실리콘 혼합물 주입 단계;

제 2 유동률로서 상기 챔버 내에 제 2 유기 실리콘 혼합물을 주입하는 단계로서, 상기 제 2 유기 실리콘 혼합물은 상기 제 1 유기 실리콘 혼합물 내의 Si 원자 당 Si-C 결합 평균 개수보다 큰 Si 원자 당 Si-C 결합 평균 개수를 가지며, 상기 제 2 유동률을 상기 제 1 유동률과 상기 제 2 유동률의 합으로 나눈 값은 약 5% 내지 약 50% 사이인, 제 2 유기 실리콘 혼합물 주입 단계; 및

상기 제 1 유기 실리콘 혼합물과 상기 제 2 유기 실리콘 혼합물을 RF 전력 존재 하에 반응시켜서 상기 챔버 내의 기판 상에 낮은 유전 상수 필름을 증착하는 단계를 포함하는,

낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 유기 실리콘 혼합물은 Si-H 결합을 포함하는,

낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 유기 실리콘 혼합물은 Si-O 결합, Si-C 결합, 및 Si-H 결합 중 하나 이상을 포함하는,

낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 제 1 유기 실리콘 혼합물은 2개의 Si-O 결합을 포함하는,

낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 유기 실리콘 혼합물은 산소를 포함하는,

낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 유기 실리콘 혼합물은, 디메틸실란, 트리메틸실란, 테트라메틸실란, $(C_6H_5)_ySiH_{4-y}$ 으로서 y는 2~4, $(CH_2=CH)_zSiH_{4-z}$ 으로서 z는 2~4, 1,1,3,3-테트라메틸디실록세인, 헥사메틸디실록세인, 헥사메틸트리실록세인, 옥타메틸사이클로테트라실록세인, 데카메틸펜타실록세인, 디메틸디에톡시실란, 메틸페닐디에톡시실란, $CF_3-Si-(CH_3)_3$ 및 그 부분적 불소화 탄소 유도체로 이루어진 그룹에서 선택되는,

낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
 상기 낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법은,
 상기 챔버 내에 산화 가스를 주입하는 단계를 더 포함하는,
 낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
 상기 낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법은,
 UV, 전자빔, 열적 사후-처리 또는 그 조합으로 상기 낮은 유전 상수 필름을 사후-처리(post-treat)하는 단계를 더 포함하는,
 낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 9

낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법으로서,
 제 1 유동물로서 챔버 내에 제 1 유기 실리콘 혼합물을 주입하는 단계로서, 상기 제 1 유기 실리콘 혼합물은 Si 원자 당 하나 또는 그 이상의 Si-C 결합 평균 개수를 갖는, 제 1 유기 실리콘 혼합물 주입 단계;
 제 2 유동물로서 상기 챔버 내에 제 2 유기 실리콘 혼합물을 주입하는 단계로서, 상기 제 2 유기 실리콘 혼합물은 상기 제 1 유기 실리콘 혼합물 내의 Si 원자 당 Si-C 결합 평균 개수보다 큰 Si 원자 당 Si-C 결합 평균 개수를 가지며, 상기 제 2 유동물을 상기 제 1 유동물과 상기 제 2 유동물의 합으로 나눈 값은 약 5% 내지 약 50% 사이인, 제 2 유기 실리콘 혼합물 주입 단계;
 상기 챔버 내에 열적 불안정 혼합물(thermally labile compound)을 주입하는 단계; 및
 상기 제 1 유기 실리콘 혼합물, 상기 제 2 유기 실리콘 혼합물 및 상기 열적 불안정 혼합물을 RF 전력 존재 하에 반응시켜서 상기 챔버 내의 기판 상에 낮은 유전 상수 필름을 증착하는 단계를 포함하는,
 낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
 상기 낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법은,
 상기 챔버 내에 산화 가스를 주입하는 단계를 더 포함하는,
 낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,
 상기 열적 불안정 혼합물은 탄화수소인,
 낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
 상기 탄화수소는 사이클릭 탄화수소(cyclic hydrocarbon)인,
 낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 사이클릭 탄화수소는, 알파-테르피네올, 노보르나디엔, 비닐사이클로hex산, 및 페닐아세테이트로 이루어진 그룹 중에 선택되는,

낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

상기 낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법은,

UV, 전자빔, 열적 사후-처리 또는 그 조합으로 상기 낮은 유전 상수 필름을 사후-처리하는 단계를 더 포함하는,

낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 15

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 유기 실리콘 혼합물은 Si-O 결합, Si-C 결합, 및 Si-H 결합 중 하나 이상을 포함하는,

낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 제 1 유기 실리콘 혼합물은 2개의 Si-O 결합을 포함하는,

낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 17

낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법으로서,

제 1 유동률로 챔버 내에 메틸디에톡시실란을 주입하는 단계;

제 2 유동률로 상기 챔버 내에 트리메틸실란을 주입하는 단계로서, 상기 제 2 유동률을 상기 제 1 유동률과 상기 제 2 유동률의 합으로 나눈 값은 약 5% 내지 약 50% 사이인, 트리메틸실란 주입 단계;

상기 챔버 내에 알파-테르피네올을 주입하는 단계; 및

상기 메틸디에톡시실란, 상기 트리메틸실란 및 상기 알파-테르피네올을 RF 전력 존재 하에 반응시켜서 상기 챔버 내의 기판 상에 낮은 유전 상수 필름을 증착하는 단계를 포함하는,

낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법은,

상기 챔버 내에 산화 가스를 주입하는 단계를 더 포함하는,

낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 제 2 유동률을 상기 제 1 유동률과 상기 제 2 유동률의 합으로 나눈 값은 약 10% 내지 약 45%인,

낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

청구항 20

제 17 항에 있어서,

상기 낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법은,

UV, 전자빔, 열적 사후-처리 또는 그 조합으로 상기 낮은 유전 상수 필름을 사후-처리하는 단계를 더 포함하는, 낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명의 실시예들은 일반적으로 집적 회로의 제조에 관한 것이다. 보다 상세히, 본 발명의 실시예들은 기판 상에 낮은 유전 상수의 필름을 증착하는 처리에 관한 것이다.

배경기술

<2> 집적 회로는 형태는, 이러한 장치가 수십 년 전 도입되었기에 매우 감소하여 왔다. 집적 회로는 일반적으로 2년/절반의 룰(종종, 무어의 법칙이라 불림)을 따라왔다. 오늘날의 제조 설비는 0.13 μ m 및 심지어 0.1 μ m의 피쳐 크기를 갖는 장치를 일반적으로 제공하며, 미래의 장치는 이보다 더 작은 피쳐 크기를 갖는 장치를 제공할 수 있을 것이다.

<3> 인접한 금속 라인들 사이의 용량성 커플링이 집적 회로 상의 장치 크기를 더 감소시키도록 반드시 감소되어야 하기에, 장치 형태의 계속되는 감소는 낮은 유전 상수(k)값을 갖는 필름에 대한 요구를 생성하여 왔다. 특히, 약 4.0보다 작은 낮은 유전 상수를 갖는 절연기가 바람직하다. 낮은 유전 상수를 갖는 절연기의 예는 스핀-온 유리(spin-on glass), 불소-도핑된 실리콘 유리(FSG; fluorine-doped silicon glass), 탄소-도핑된 산소, 다공성 탄소-도핑된 산소, 및 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE)을 포함하며, 이들 모두 상업적으로 입수 가능하다.

<4> 보다 최근에는, 약 3.5보다 낮은 값의 k를 갖는 낮은 유전 상수의 유기 실리콘(organosilicon) 필름이 개발되었다. 낮은 유전 상수의 유기 실리콘 필름을 개발하는데 사용된 한가지 방법은 유기 실리콘 혼합물을 포함하는 가스 혼합체로부터 필름을 증착시키는 것이었으며, 혼합물은 열적 불안정 종(thermally labile species) 또는 휘발성 그룹을 포함하며, 그 다음 유기 그룹과 같은 열적 불안정 종 또는 휘발성 그룹을 증착된 필름으로부터 제거하도록 증착된 필름을 사후-처리(post-treat)한다. 증착된 필름으로부터의 열적 불안정 종 또는 휘발성 그룹은 필름 내에 나노미터-단위의 보이드(void)를 형성하며, 이는 공기의 유전 상수가 약 1이기에 필름의 유전 상수를 낮춘다.

<5> 바람직한 낮은 유전 상수를 갖는 낮은 유전 상수의 유기 실리콘 필름이 전술한 바와 같이 개발됨에 따라, 낮은 유전 상수 필름의 일부는 낮은 기계적 강도와 같이 바람직하지 못한 기계적 특성을 가졌으며, 이는 후속하는 반도체 처리 단계 동안 손상되기 쉬운 필름을 이룬다. 낮은 유전 상수 필름을 손상시킬 수 있는 반도체 처리 단계는 플라스마-기저 처리를 포함하며, 이는 배리어(barrier) 또는 시드층(seed layer)이 낮은 유전 상수 필름 상에 증착되기 전에 패터화된 낮은 유전 상수 필름에서 종종 수행되는 플라스마 세정 단계와 같은 처리이다. 유전 필름으로부터 포토레지스트 또는 바닥부 반사 방지 코팅(BARC; bottom anti-reflective coatings)을 제거하는 애싱 처리(ashing process) 및 습윤 에칭 처리 역시 필름을 손상시킬 수 있다.

<6> 따라서, 하류 플라스마 또는 습윤 에칭 처리에 대한 증진된 기계적 특성 및 화학적 저항을 증진시킨 낮은 유전 상수 필름을 제조하기 위한 필요성이 있다.

발명의 상세한 설명

<7> 본 발명은 낮은 유전 상수 필름을 증착하기 위한 방법에 관한 것이다. 일 실시예에서, 본 방법은, 제 1 유동률로서 챔버 내에 제 1 유기 실리콘 혼합물을 주입하는 단계로서, 상기 제 1 유기 실리콘 혼합물은 Si 원자 당 하나 또는 그 이상의 Si-C 결합 평균 개수를 갖는, 제 1 유기 실리콘 혼합물 주입 단계, 제 2 유동률로서 상기 챔버 내에 제 2 유기 실리콘 혼합물을 주입하는 단계로서, 상기 제 2 유기 실리콘 혼합물은 상기 제 1 유기 실리

큰 혼합물 내의 Si 원자 당 Si-C 결합 평균 개수보다 큰 Si 원자 당 Si-C 결합 평균 개수를 가지며, 상기 제 2 유동물을 상기 제 1 유동물과 상기 제 2 유동물의 합으로 나눈 값은 약 5% 내지 약 50% 사이인, 제 2 유기 실리콘 혼합물 주입 단계, 및 상기 제 1 유기 실리콘 혼합물과 상기 제 2 유기 실리콘 혼합물을 RF 전력 존재 하에 반응시켜서 상기 챔버 내의 기판 상에 낮은 유전 상수 필름을 증착하는 단계를 포함한다. 산화 가스는 제 1 유기 실리콘 혼합물 및 제 2 유기 실리콘 혼합물과 반응할 수 있다. 낮은 k 증착된 필름은 소수의 Si-C 결합을 갖는 제 1 유기 실리콘 혼합물을 사용하여 증착되며, 이는 보다 많은 Si-C 결합의 제 2 유기 실리콘 혼합물을 사용하여 증착된 낮은 k 증착된 필름보다 전형적으로 양호한 기계적 특성을 갖는다. 그러나 제 1 유기 실리콘 전구체의 일부는 기계적 특성에 최소한의 충격으로서 플라즈마 및 습윤 에칭 처리에 화학적 저항성을 증진시키도록 제어된다.

<8> 다른 실시예에서, 본 방법은, 제 1 유동물로서 챔버 내에 제 1 유기 실리콘 혼합물을 주입하는 단계로서, 상기 제 1 유기 실리콘 혼합물은 Si 원자 당 하나 또는 그 이상의 Si-C 결합 평균 개수를 갖는, 제 1 유기 실리콘 혼합물 주입 단계, 제 2 유동물로서 상기 챔버 내에 제 2 유기 실리콘 혼합물을 주입하는 단계로서, 상기 제 2 유기 실리콘 혼합물은 상기 제 1 유기 실리콘 혼합물 내의 Si 원자 당 Si-C 결합 평균 개수보다 큰 Si 원자 당 Si-C 결합 평균 개수를 가지며, 상기 제 2 유동물을 상기 제 1 유동물과 상기 제 2 유동물의 합으로 나눈 값은 약 5% 내지 약 50% 사이인, 제 2 유기 실리콘 혼합물 주입 단계, 상기 챔버 내에 열적 불안정 혼합물을 주입하는 단계, 및 상기 제 1 유기 실리콘 혼합물, 상기 제 2 유기 실리콘 혼합물 및 상기 열적 불안정 혼합물을 RF 전력 존재 하에 반응시켜서 상기 챔버 내의 기판 상에 낮은 유전 상수 필름을 증착하는 단계를 포함한다. 산화 가스는 제 1 유기 실리콘 혼합물, 제 2 유기 실리콘 혼합물 및 열적 불안정 혼합물과 반응할 수 있다.

<9> 다른 실시예에서, 본 방법은, 제 1 유동물로 챔버 내에 메틸디에톡시실란을 주입하는 단계, 제 2 유동물로 상기 챔버 내에 트리메틸실란을 주입하는 단계로서, 상기 제 2 유동물을 상기 제 1 유동물과 상기 제 2 유동물의 합으로 나눈 값은 약 5% 내지 약 50% 사이인, 트리메틸실란 주입 단계, 상기 챔버 내에 알파-테르피네올을 주입하는 단계, 및 상기 메틸디에톡시실란, 트리메틸실란 및 알파-테르피네올을 RF 전력 존재 하에 반응시켜서 상기 챔버 내의 기판 상에 낮은 유전 상수 필름을 증착하는 단계를 포함한다. 산화 가스는 메틸디에톡시실란, 트리메틸실란, 및 알파-테르피네올과 반응할 수 있다.

실시예

<14> 본 발명은 낮은 유전 상수 필름을 증착하는데 충분한 조건에서 챔버 내에 제 1 유기 실리콘 혼합물 및 제 2 유기 실리콘 혼합물을 반응함으로써, 실리콘, 산소 및 탄소를 포함하는 낮은 유전 상수 필름을 증착하는 방법을 제공한다. 낮은 유전 상수 필름은 전형적으로 약 3.0 또는 그 미만의 유전 상수를 가지며, 바람직하게는 2.5 또는 그 미만이다. 필름은 화학적 기상 증착(CVD)을 수행하는 것이 가능한 챔버 내에서 플라즈마 증진된 화학적 기상 증착(PECVD)을 사용하여 증착될 수 있다. 플라즈마는 고정 비율 주파수(RF) 전력, 펄싱된 RF 전력, 고 주파수 RF 전력, 듀얼 주파수 RF 전력, 그 혼합 및 다른 플라즈마 생성 기술을 사용하도록 위상이 생성될 수 있다.

<15> 제 1 유기 실리콘 혼합물은 Si 원자마다 1개 또는 그 이상의 Si-C 결합을 평균적으로 갖는다. 일 양상에서, 제 1 유기 실리콘 혼합물은, 예를 들어 2개의 Si-O 결합, 1개의 Si-C 결합 및 Si-H 결합과 같이, 적어도 1개의 Si-O 결합을 포함한다. 증착된 절연 필름 내의 Si-O 결합이 Si-H 결합과의 네트워킹을 증진시키고 증착된 절연 필름 내의 Si-CH₃ 결합이 낮은 유전 상수에 기여하며 플라즈마 및 습윤 에칭 손상에 대한 필름의 저항을 증진시키기 때문에, 적어도 1개의 Si-O 결합, Si-C 결합 및 Si-H 결합을 포함하는 유기 실리콘 혼합물이 바람직하다. 제 1 유기 실리콘 혼합물로서 사용될 수 있는 실시예들은 다음과 같다: 메틸디에톡시실란(mDEOS, CH₃-SiH-(OCH₂CH₃)₂), 1,3-디메틸디실록세인(CH₃-SiH₂-O-SiH₂-CH₃), 1,1,3,3-테트라메틸디실록세인(((CH₃)₂-SiH-O-SiH-(CH₃)₂), 비스(1-메틸디실록세닐)메탄(((CH₃-SiH₂-O-SiH₂-)₂-CH₂), 및 2,2-비스(1-메틸디실록세닐)프로판(((CH₃-SiH₂-O-SiH₂-)₂-C(CH₃)₂).

<16> 제 2 유기 실리콘 혼합물은, Si 원자마다 제 1 유기 실리콘 혼합물의 Si 원자마다 Si-C 결합의 평균 개수보다 큰 평균 개수의 Si-C 결합을 갖는다. 예를 들어, Si 원자마다 1개의 Si-C 결합을 갖는 메틸디에톡시실란이 제 1 유기 실리콘 혼합물로 사용되는 경우, 제 2 유기 실리콘 혼합물은 Si 원자마다 2개 또는 그 이상의 Si-C 결합을 갖는다. 예를 들어, 제 2 유기 실리콘 혼합물은 트리메틸실란일 수 있으며, 이는 Si 원자마다 3개의 Si-C 결합을 갖는다.

- <17> 제 2 유기 실리콘 혼합물로 사용될 수 있는 예는 다음과 같다: 디메틸실란((CH₃)₂-SiH₂), 트리메틸실란(TMS, (CH₃)₃-SiH), 테트라메틸실란((CH₃)₄-Si), (C₆H₅)_ySiH_{4-y}와 같은 페닐실란으로서 y는 2~4, (CH₂=CH)_zSiH_{4-z}와 같은 비닐실란으로서 z는 2~4, 1,1,3,3-테트라메틸디실록세인((CH₃)₂-SiH-O-SiH-(CH₃)₂), 헥사메틸디실록세인((CH₃)₃-Si-O-Si-(CH₃)₃), (-O-Si-(CH₃)₂)_n의 순환으로서 n은 3 또는 그 이상이며 예를 들어 헥사메틸트리실록세인, 옥타메틸사이클로테트라실록세인(OMCTS) 및 데카메틸펜타실록세인, 디메틸디에톡시실란((CH₃)₂-Si-(OCH₃)₂), 메틸페닐디에톡시실란((CH₃)(C₆H₅)-Si-(OCH₃)₂), 및 CF₃-Si-(CH₃)₃와 같은 그 부분적 불소화 탄소 유도체.
- <18> 선택적으로, 제 1 유기 실리콘 혼합물 및 제 2 유기 실리콘 혼합물은 산화 가스와 반응할 수 있다. 사용될 수 있는 산화 가스는 산소(O₂), 오존(O₃), 산화 질소(N₂O), 일산화 탄소(CO), 이산화 탄소(CO₂), 물(H₂O), 2,3-부탄다이온, 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 오존이 산화 가스로 사용되는 경우, 오존 생성기는 공급원 가스 내에서 산소에 대한 오존의 중량을 6% 내지 20%, 전형적으로 약 15% 전환하며, 그 나머지는 전형적으로 산소이다. 그러나 오존 농도는 사용되는 오존 생성 장비 형식 및 바람직한 오존량에 기초하여 가감될 수 있다. 산소 또는 산소 포함 혼합물의 해리는 증착 챔버 내에 진입하기 전 전자파 챔버 내에서 이루어진다. 바람직하게는, RF 전력이 반응 구역에 인가되어 해리를 증가시킨다.
- <19> 선택적으로, 하나 또는 그 이상의 캐리어 가스가 제 1 및 제 2 유기 실리콘 혼합물에 추가하여 챔버 내에 주입된다. 사용될 수 있는 캐리어 가스의 예는, 헬륨, 아르곤, 수소, 에틸렌, 및 그 조합을 포함한다.
- <20> 일 실시예에서, 예를 들어 하나 또는 그 이상의 탄화수소 혼합물인 하나 또는 그 이상의 열적 불안정 혼합물은 제 1 및 제 2 유기 실리콘 혼합물 및 선택적 산화 가스 및 선택적 캐리어 가스에 추가하여 챔버 내에 주입된다. 여기에서 "탄화수소 혼합물"은 탄화수소 및 탄소 및 수소에 추가하여 다른 원소를 포함하는 탄화수소-기저 혼합물을 포함한다. 하나 또는 그 이상의 탄화수소 혼합물은 제 1 및 제 2 유기 실리콘 혼합물과 선택적 산화 가스와 반응하여 낮은 유전 상수 필름을 증착한다. 탄화수소 혼합물은 열적 불안정 중 또는 휘발성 그룹을 포함할 수 있다. 열적 불안정 중 또는 휘발성 그룹은 사이클릭 그룹일 수 있다. 사용된 "사이클릭 그룹(cyclic group)" 용어는 링형 구조체를 지칭한다. 링형 구조체는 최소한 3개의 원소를 포함할 수 있다. 원자는 탄소, 질소, 산소, 불소 및 그 조합을 예를 들어 포함할 수 있다. 사이클릭 그룹은 하나 또는 그 이상의 단일 결합, 이중 결합, 삼중 결합 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 사이클릭 그룹은 하나 또는 그 이상의 방향족, 아릴기, 페닐기, 사이클로헥산기, 사이클로헥사디엔기, 사이클로헥타디엔기, 및 그 조합을 포함할 수 있다. 사이클릭 그룹은 이중-사이클릭 또는 삼중-사이클릭일 수 있다. 일 실시예에서 사이클릭 그룹은 선형 또는 가지형 기능 그룹에 결합될 수 있다. 선형 또는 가지형 기능 그룹은 바람직하게는 알킬 또는 비닐 알킬 그룹을 포함하며, 1 내지 20 탄소 그룹 사이를 갖는다. 선형 또는 가지형 기능 그룹은 케톤, 에테르, 또는 에스테르와 같은 산소 원자를 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 소정의 예시적인 혼합물은 알파-테르피네올(ATP), 노보르나디엔, 비닐사이클로헥산(VCH), 및 페닐아세테이트를 포함하는 하나 이상의 사이클릭 그룹을 갖는다.
- <21> 제 1 유기 실리콘 혼합물은 약 50mg 내지 약 5000mg의 유동물로 챔버 내에 주입될 수 있다. 제 2 유기 실리콘 혼합물은 약 5sccm 내지 약 1000sccm의 유동물로 챔버 내에 주입될 수 있다. 제 1 유기 실리콘 혼합물 및 제 2 유기 실리콘 혼합물의 유동물은, 제 2 유기 실리콘 혼합물의 유동물을 제 1 유기 실리콘 혼합물의 유동물과 제 2 유기 실리콘 혼합물의 유동물의 합으로 나눈 값이 약 5% 내지 약 50%가 되도록 선택된다. 제 1 및 제 2 유기 실리콘 혼합물의 상대적 유동물은 자세히 후술된다.
- <22> 하나 또는 그 이상의 선택적 산화 가스는 약 50 내지 약 5,000sccm의 유동물을 가지며, 예를 들어 약 100 내지 약 1,000sccm, 바람직하게는 약 200sccm이다. 하나 또는 그 이상의 선택적 탄화수소 혼합물은 약 100 내지 약 5,000mgm의 유동물로 챔버에 주입되며, 예를 들어 약 500 내지 약 5,000mgm, 바람직하게는 약 3,000mgm이다. 하나 또는 그 이상의 선택적 캐리어 가스는 약 500sccm 내지 약 5,000sccm의 유동물을 갖는다. 바람직하게는 제 1 유기 실리콘 혼합물은 mDEOS이며, 제 2 유기 실리콘 혼합물은 TMS이며, 탄화수소 혼합물은 알파-테르피네올이며, 산화 가스는 산소이다.
- <23> 진술한 일 실시예에서의 유동물은 2개의 절연 처리 구역을 갖는 300mm 챔버에 대해 제공되며, 이는 예를 들어 캘리포니아 산타클라라의 Applied Materials, Inc.로부터 입수 가능한 Producer[®] 챔버이다. 따라서, 각각의 기관 처리 구역의 유동물은 챔버 내의 유동물의 절반이다.
- <24> 챔버 내에서 기관 상의 낮은 유전 상수 필름은 증착 동안, 기관은 전형적으로 약 25℃ 내지 약 400℃ 사이의 온

도에서 유지된다. 전력 밀도는 약 $0.07\text{W}/\text{cm}^2$ 내지 약 $2.8\text{W}/\text{cm}^2$ 이며, RF 전력 레벨은 전형적으로 300mm 기판이 사용되는 경우 약 50W 내지 약 2000W이다. 바람직하게는, RF 전력은 약 0.01MHz 내지 300MHz의 주파수를 제공할 수 있다. RF 전력은 약 13.56MHz의 고주파 내지 약 350kHz의 저주파와 같은 혼합 주파수에서 제공될 수 있다. RF 전력은 순환되거나 펄싱되어 기판의 가열을 감소시키고 증착되는 필름 내의 보다 큰 다공성을 촉진한다. RF 전력은 연속적이거나 또는 불연속적일 수 있다.

<25> 낮은 유전 상수 필름이 증착된 이후, 필름은 사후-처리되어 증착된 필름으로부터 유기 실리콘 혼합물과 같은 열적 불안정 중 또는 휘발성 그룹을 제거한다. 사용될 수 있는 사후-처리는 전자빔 처리, UV 처리, (전자 빔 및/또는 UV 처리가 없는) 열처리, 및 그 조합이다.

<26> 사용되는 예시적인 전자빔 조건은 약 200°C 내지 약 600°C , 예를 들어 약 350°C 내지 약 400°C 의 챔버 온도를 포함한다. 전자빔 에너지는 약 0.5keV 내지 약 30keV일 수 있다. 노출 도우즈(exposure dose)는 약 $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 약 $400\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 일 수 있다. 챔버 압력은 약 1mTorr 내지 약 100mTorr일 수 있다. 챔버 내의 가스 주변 물체는 다음의 가스를 포함할 수 있다: 질소, 산소, 수소, 아르곤, 질소와 수소 혼합, 암모니아, 크세논, 또는 이러한 가스들의 조합. 전자빔 전류는 약 0.15mA 내지 약 50mA일 수 있다. 전자빔 처리는 약 1분 내지 약 15분 사이에서 수행될 수 있다. 어떠한 전자빔 장치도 사용될 수 있으나, 사용되는 예시적인 전자빔 장치는 캘리포니아 산타클라라의 Applied Materials, Inc.로부터 입수 가능한 EBK™ 전자빔 챔버일 수 있다.

<27> 사용되는 예시적인 UV 사후-처리 조건은 약 1Torr 내지 약 10Torr 사이의 챔버 압력과 약 350°C 내지 약 500°C 사이의 기판 지지 온도를 포함한다. UV 방사선은 머큐리 전자파 아크 램프(mercury microwave arc lamp), 펄싱된 크세논 플래시 램프(pulsed xenon flash lamp), 또는 고효율 UV 광 전파 장치 다이오드 어레이와 같은 UV 공급원 중 어느 하나로부터 제공될 수 있다. UV 방사선은 예를 들어 약 170nm 내지 약 400nm의 파장을 가질 수 있다. 사용되는 UV 챔버 및 처리 조건의 보다 상세한 설명은 2005년 5월 9일 출원된 미국 특허 출원 번호 제 11/124,908호에 상세히 기재되며, 본 발명에서 참조된다. Applied Materials, Inc.로부터 입수 가능한 NanoCure™ 챔버가 UV 사후-처리를 위해 사용되는 입수 가능한 챔버의 예시이다.

<28> 예시적인 열적 사후-처리는 약 200°C 내지 약 500°C 의 기판 온도에서 약 2초 내지 약 3시간, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 2시간 동안 챔버 내에서 필름을 어닐링하는 것을 포함한다. 헬륨, 수소, 질소 또는 그 조합과 같은 비-반응성 가스가 약 100 내지 약 10,000sccm의 비율로 챔버 내에 주입될 수 있다. 챔버 압력은 약 1mTorr 내지 약 10Torr로 유지된다. 바람직한 기판 간격은 약 300mils 내지 약 800mils이다. 낮은 유전 상수 필름이 증착된 이후, 약 200°C 내지 약 500°C , 바람직하게는 약 400°C 내지 약 420°C 의 기판 온도에서 낮은 유전 상수 필름의 어닐링이 필름 내의 적어도 소정의 유기 그룹을 휘발하며 필름 내에 나노미터-크기의 보이드를 형성한다.

<29> 다음의 예가 본 발명의 일 실시예를 도시한다. 예를 들어, 기판은 300mm 기판이다. 낮은 유전 상수 필름은 캘리포니아 산타클라라의 Applied Materials, Inc.로부터 입수 가능한 Producer® 챔버 내에서 기판 상에 증착되었다. 낮은 유전 상수 필름이 전자빔을 사용하여 사후-처리되었으며, 대안적으로 낮은 유전 상수 필름이 캘리포니아 산타클라라의 Applied Materials, Inc.로부터 입수 가능한 EBK™ 전자빔 챔버 내에서 mTorr 범위에서 매우 낮은 압력으로 1시간 동안 400°C 에서 또는 Producer® 챔버 내에서 Torr 범위의 낮은 압력으로 2시간 동안 400°C 에서 열적으로 큐어링(cure)될 수 있다.

<30> **실시예**

<31> 낮은 유전 상수 필름이 약 260°C 의 온도에서 약 7.5Torr에서 기판 상에 증착되었다. 이하의 처리 가스 및 유동률이 사용되었다.

<32> ATP, 2900mgm;

<33> TMS, 62sccm;

<34> mDEOS, 1044mgm (= 186sccm); 및

<35> 산소, 200sccm

<36> 따라서, 필름은 TMS / mDEOS + TMS 비율이 25%인 혼합체(62sccm TMS / 186sccm mDEOS + 62sccm TMS)로부터 증착되었다. 기판은 가스 분배 샤워헤드로부터 약 300mils 이격되어 위치한다. 13.56MHz의 주파수에서 600W의

전력 레벨이 필름의 플라즈마 강화 증착을 위해 샤워헤드에 인가되었다. 필름은 사후-처리 이전에 0.1MHz에서 SSM 5100 Hg CV 측정 기기를 사용하여 측정된 약 2.8의 유전 상수(k)를 갖는다. 다음, 기판은 다음의 조건 하에서 전자빔을 사용하여 사후-처리되었다: $V_{가속}=5\text{KeV}$, 1.5mA의 전자빔 전류, $100\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 기판 상의 낮은 유전 상수 필름은 사후-처리 이후 다음의 특성을 갖는다: 약 50MPa의 응력(stress), 0.78GPa의 경도 및 5.4GPa의 인장응력(modulus).

<37> 본 발명의 실시예에 따라 증착된 낮은 유전 상수 필름의 다른 특성은 도 1~3에 도시된 결과와 관련되어 제공된다. 도 1은 CH_x/SiO , $\text{Si-CH}_3/\text{SiO}$, $\text{Si-H}/\text{SiO}$ 를 포함하는 상이한 결합 형태의 상대적인 양을 도시하는 그래프이며, 제 1 유기 실리콘 혼합물로서 mDEOS를 포함하고 제 2 유기 실리콘 혼합물로서 TMS를 포함하고, 알파-테르피네올 및 산소를 포함하는 가스 혼합물을 사용한 낮은 유전 상수 필름이다. 상이한 결합 형태의 상대적인 양은 사후-처리 이후 증착된 필름 내의 결합의 FTIR 피크 영역에 의해 측정되었다. 필름은 상이한 비율의 TMS 유동률/(TMS 유동률 + mDEOS 유동률)을 사용하여 증착되었다. 도 1은, 가스 혼합물 내에서 TMS와 mDEOS의 총량에 대한 상대적인 TMS의 양이 증가함에 따라 필름 내에서 SiO 결합에 대한 Si-CH_3 결합의 상대적인 비율이 증가하며, 가스 혼합물 내에서 TMS와 mDEOS의 총량에 대한 상대적인 TMS의 양이 증가함에 따라 필름 내에서 SiO 결합에 대한 Si-H 결합의 상대적인 양이 감소함을 도시한다. 또한, 가스 혼합물 내에서 TMS와 mDEOS의 총량에 대한 상대적인 TMS의 양이 증가함에 따라 SiO 결합에 대한 CH_x 결합의 상대적인 비율이 증가한다. 본 발명에 따라 증착된 필름 내의 Si-CH_3 결합의 증가량과 Si-H 결합의 감소량은 하나의 유기 실리콘 혼합물 전구체로부터 증착된 필름과 비교하여 바람직하지 않은 물 흡수에 대한 필름 저항성을 증진시킨다고 여겨진다.

<38> 도 2는 제 1 유기 실리콘 혼합물로서 mDEOS를 포함하고, 제 2 유기 실리콘 혼합물로서 TMS를 포함하고, 알파-테르피네올 및 산소를 포함하는 가스 혼합물로부터 증착된 낮은 유전 상수 필름의 수축 및 유전 상수(k)를 도시한다. 필름은 상이한 비율의 TMS 유동률/(TMS 유동률 + mDEOS 유동률)을 사용하여 증착되었다. 도 2는, 2.56 또는 그 미만의 유전 상수가 본 발명의 실시예에 따라 획득될 수 있으며 가스 혼합물 내에서 TMS와 mDEOS의 총량에 대한 TMS의 양이 상대적으로 증가함에 따라 필름의 유전 상수가 증가함을 도시한다. 그러나 가스 혼합물 내에서 TMS와 mDEOS의 총량에 대한 TMS의 양이 상대적으로 증가함에 따라 필름의 수축률이 증가한다. 약 5% 내지 약 50%로서 TMS 유동률/(TMS 유동률 + mDEOS 유동률)을 선택함으로써, 보다 양호한 화학적 저항성에 추가하여 유전 상수 및 기계적 특성의 가능한 조합이 획득될 수 있다.

<39> 도 3은 제 1 유기 실리콘 혼합물로서 mDEOS를 포함하고, 제 2 유기 실리콘 혼합물로서 TMS를 포함하고, 알파-테르피네올 및 산소를 포함하는 가스 혼합물로부터 증착된 낮은 유전 상수 필름의 응력 및 인장응력을 도시하는 그래프이다. 필름은 상이한 비율의 TMS 유동률/(TMS 유동률 + mDEOS 유동률)을 사용하여 증착되었다. 도 3은 가스 혼합물 내에서 TMS와 mDEOS의 총량에 대한 TMS의 양이 상대적으로 증가함에 따라 필름의 응력이 바람직하게 감소됨을 도시한다. 그러나 가스 혼합물 내에서 TMS와 mDEOS의 총량에 대한 TMS의 양이 상대적으로 증가함에 따라 필름의 인장응력 역시 감소한다. 약 5% 내지 약 50%로서 TMS 유동률/(TMS 유동률 + mDEOS 유동률)을 선택함으로써, 필름 응력 및 인장응력의 가능한 조합이 획득될 수 있다.

<40> 하나의 유기 실리콘 혼합물 전구체로 증착된 필름에 대하여 상대적으로 2개의 유기 실리콘 혼합물 전구체로 증착된 필름, 즉 제 1 유기 실리콘 혼합물 유동률과 제 2 유기 실리콘 혼합물 유동률의 합에 의해 제 2 유기 실리콘 혼합물 유동률을 나눈 비율이 0인 필름 내의 Si-CH_3 결합의 증가된 양은 플라즈마 세정 단계와 같은 플라즈마 손상, BARC 또는 포토레지스트를 제거하기 위한 애칭 처리로부터의 손상, 및 습윤 에칭으로부터의 손상에 대한 필름 저항성을 증가시키는 것으로 여겨진다. 낮은 유전 상수 필름을 증착하도록 약 5% 내지 약 50%와 동일한 제 2 유기 실리콘 혼합물 유동률 / 제 1 유기 실리콘 혼합물 유동률과 제 2 유기 실리콘 혼합물의 합을 사용함으로써, 최적의 플라즈마/습윤 에칭 처리 저항의 조합, 양호한 기계적 특성 및 바람직한 유전 상수가 획득될 수 있다.

<41> 본 발명의 실시예들이 기술되었으나, 이하의 청구범위에 의해 결정되는 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 다른 추가의 실시예가 가능하다.

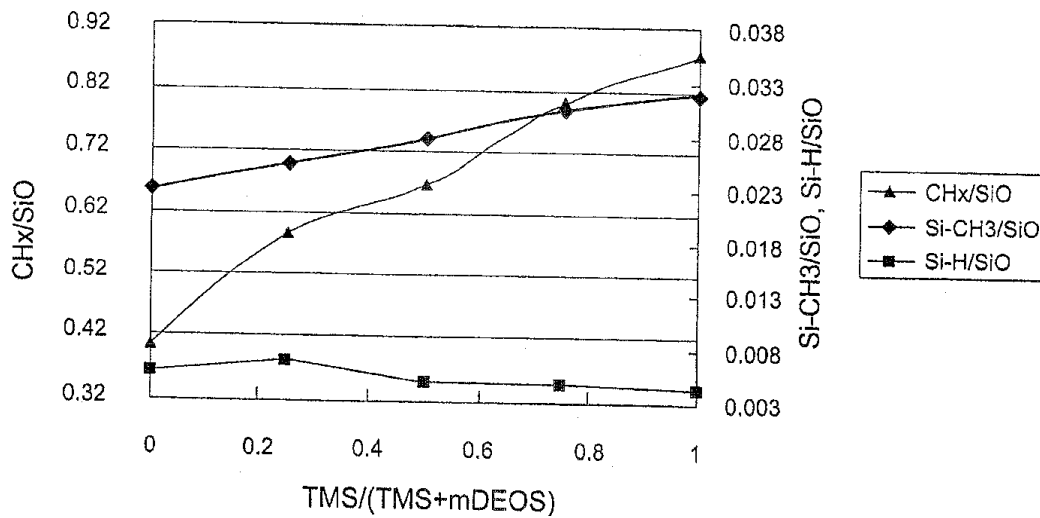
도면의 간단한 설명

<10> 일부 간략하게 기재된 본 발명의 진술한 특징들을 상세히 설명할 수 있는 방식으로 실시예를 참조하여 기술하며, 일부는 첨부된 도면에 도시된다. 그러나 첨부된 도면은 본 발명의 전형적인 실시예일 뿐이며 그 범위를 제한하고자 함이 아님을 주지하여야 하며, 본 발명의 범위는 균등한 범위까지 미침을 주지하여야 한다.

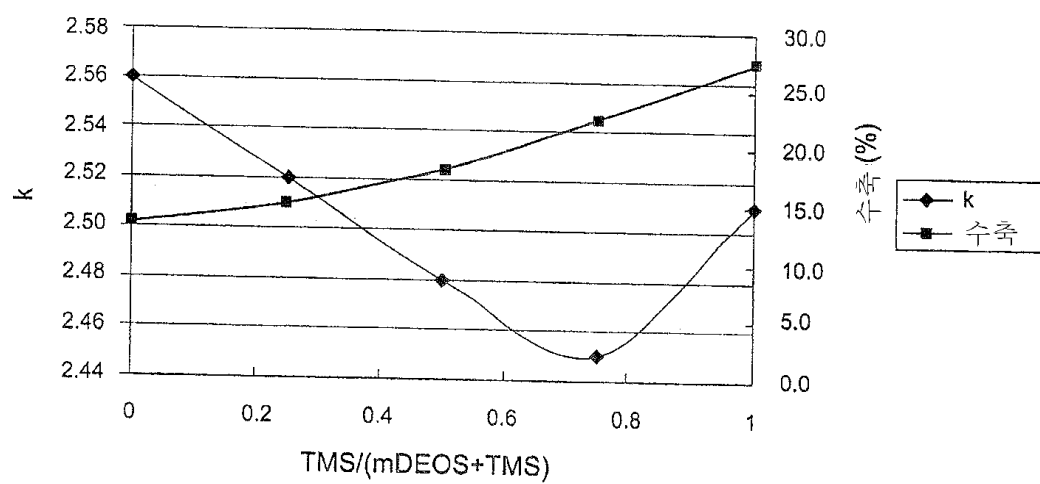
- <11> 도 1은, 본 발명의 실시예에 따라 2개의 유기 실리콘 혼합 전구체의 상이한 비율을 갖는 전구체로부터 증착된 낮은 유전 상수 필름을 위한 필름 혼합 비율(CH_x/SiO , $\text{Si-CH}_3/\text{SiO}$, $\text{Si-H}/\text{SiO}$)을 도시한 그래프이다.
- <12> 도 2는, 본 발명의 실시예에 따라 2개의 유기 실리콘 혼합 전구체의 상이한 비율을 갖는 전구체로부터 증착된 낮은 유전 상수 필름의 유전 상수를 도시하는 그래프이다.
- <13> 도 3은, 본 발명의 실시예에 따라 2개의 유기 실리콘 혼합 전구체의 상이한 비율을 갖는 전구체로부터 증착된 낮은 유전 상수 필름의 응력 및 인장응력을 도시하는 그래프이다.

도면

도면1



도면2



도면3

