

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3881282号
(P3881282)

(45) 発行日 平成19年2月14日(2007.2.14)

(24) 登録日 平成18年11月17日(2006.11.17)

(51) Int.C1.

F 1

HO1L 21/316 (2006.01)

HO1L 21/316

HO1L 21/205 (2006.01)

HO1L 21/205

請求項の数 39 (全 22 頁)

(21) 出願番号

特願2002-149738 (P2002-149738)

(22) 出願日

平成14年5月23日 (2002.5.23)

(65) 公開番号

特開2003-7699 (P2003-7699A)

(43) 公開日

平成15年1月10日 (2003.1.10)

審査請求日

平成14年5月23日 (2002.5.23)

審判番号

不服2004-11577 (P2004-11577/J1)

審判請求日

平成16年6月7日 (2004.6.7)

(31) 優先権主張番号

09/863150

(32) 優先日

平成13年5月23日 (2001.5.23)

(33) 優先権主張国

米国(US)

(73) 特許権者 591035368

エア プロダクツ アンド ケミカルズ

インコーポレイテッド

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INCORPORATE

D

アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ

ンタウン ハミルトン ブールヴァード

7201

7201 Hamilton Boulevard, Allentown, Pennsylvania 18195-15

01, USA

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低誘電率材料およびCVDによる処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 $S_{i,v}O_wC_xH_yF_z$ ($v + w + x + y + z = 100\%$ 、 v は $10 \sim 35$ 原子%、 w は $10 \sim 65$ 原子%、 y は $10 \sim 50$ 原子%、 x は $2 \sim 30$ 原子%、 および z は $0.1 \sim 15$ 原子%) で表わされ、 実質的にフッ素は炭素に結合されていない、 膜。

【請求項2】

大部分の水素が炭素に結合されている請求項1記載の膜。

【請求項3】

3.5 未満の誘電率を有する請求項1記載の膜。

【請求項4】

3.0 未満の誘電率を有する請求項1記載の膜。

10

【請求項5】

2.0 g/cc 未満の嵩密度を有する請求項1記載の膜。

【請求項6】

1.5 g/cc 未満の嵩密度を有する請求項1記載の膜。

【請求項7】

小角中性子散乱もしくは陽電子消滅寿命分光法により測定された相当球径 5 nm 未満の細孔径を有する請求項1記載の膜。

【請求項8】

小角中性子散乱もしくは陽電子消滅寿命分光法により測定された相当球径 2.5 nm 未

20

満の細孔径を有する請求項 1 記載の膜。

【請求項 9】

集積回路において、絶縁層、層間絶縁膜、金属間絶縁膜、キャッピング層、化学的機械平坦化もしくはエッティングストップ層、バリア層または接着層として与えられる請求項 1 記載の膜。

【請求項 10】

N_2 中で 425 の等温下に 1.0 wt% / hr より小さい平均減量を有する請求項 1 記載の膜。

【請求項 11】

空气中で 425 の等温下に 1.0 wt% / hr より小さい平均減量を有する請求項 1 記載の膜。 10

【請求項 12】

1.5 g / cc 未満の嵩密度、小角中性子散乱もしくは陽電子消滅寿命分光法により測定された相当球径 2.5 nm 未満の細孔径を有し、大部分の水素は炭素に結合され、そして膜は集積回路において、絶縁層、層間絶縁膜、金属間絶縁膜、キャッピング層、化学的機械平坦化もしくはエッティングストップ層、バリア層または接着層として基板上に堆積される請求項 1 記載の膜。

【請求項 13】

$x / z > 0.25$ である請求項 1 記載の膜。

【請求項 14】

式 $S_{iv}O_wC_xH_yF_z$ ($v + w + x + y + z = 100\%$ 、v は 10 ~ 35 原子%、w は 10 ~ 65 原子%、y は 10 ~ 50 原子%、x は 1 ~ 30 原子%、および z は 0.1 ~ 1.5 原子%) で表わされ、 $x / z > 0.25$ であり実質的にフッ素は炭素に結合されていない、膜。 20

【請求項 15】

1.5 g / cc 未満の嵩密度、小角中性子散乱もしくは陽電子消滅寿命分光法により測定された相当球径 2.5 nm 未満の細孔径を有し、大部分の水素は炭素に結合され、そして膜は集積回路において、絶縁層、層間絶縁膜、金属間絶縁膜、キャッピング層、化学的機械平坦化もしくはエッティングストップ層、バリア層または接着層として基板上に堆積される請求項 14 記載の膜。 30

【請求項 16】

請求項 1 記載の膜を製造するための化学的気相堆積法であり、その方法は：
 a. 真空チャンバ内に基板を用意すること；
 b. フッ素を供給するガス、酸素を供給するガス、ならびにオルガノシランおよびオルガノシロキサンからなる群より選ばれる少なくとも 1 つの前駆体ガスを含むガス状試薬を真空チャンバに導入すること；ならびに
 c. 該チャンバ内のガス状試薬にエネルギーを加えてガス状試薬の反応を引き起こさせ、そして基板上に膜を形成させること、
 を含む方法。

【請求項 17】

少なくとも 1 つの前駆体ガスが一般式 $R^{1n}SiR^{2}_{4-n}$ のアルキルシラン（ここで n は 1 ~ 3 の整数； R^1 および R^2 は独立して、少なくとも 1 つの分枝もしくは直鎖 C_1 ~ C_8 のアルキル基、 C_3 ~ C_8 の置換もしくは非置換シクロアルキル基、 C_2 ~ C_{10} の部分置換アルキル基、 C_6 ~ C_{12} の置換もしくは非置換芳香族、アルコキシ基を含有する対応する線状、分枝、環状、部分非置換アルキル、もしくは芳香族、ならびにあるいは R^2 は水素化物である）である請求項 16 記載の方法。 40

【請求項 18】

アルキルシランが、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシラン、フェニルシラン、メチルフェニルシラン、シクロヘキシリシラン、tert-ブチルシラン、エチルシラン、ジエチルシラン、テトラエトキシシラン、ジメチルジエトキ 50

シシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、トリエトキシシラン、トリメチルフェノキシシランおよびフェノキシシランからなる群より選ばれる1員である請求項17記載の方法。

【請求項19】

フッ素を供給するガスおよびその少なくとも1つの前駆体の少なくとも1つが式 $R^1_n SiF_{4-n}$ （ここでnは1～3の整数； R^1 および R^2 は独立して、少なくとも1つの分枝もしくは直鎖 C_1 ～ C_8 のアルキル基、 C_3 ～ C_8 の置換もしくは非置換シクロアルキル基、 C_2 ～ C_{10} の部分置換アルキル基、 C_6 ～ C_{12} の置換もしくは非置換芳香族、アルコキシ基を含有する対応する線状、分枝、環状、部分非置換アルキル、もしくは芳香族である）を有する請求項16記載の方法。10

【請求項20】

フッ素を供給するガスおよびその少なくとも1つの前駆体の少なくとも1つがフルオロトリメチルシラン、ジフルオロジメチルシラン、メチルトリフルオロシラン、フルオロトリエトキシシランもしくはジフルオロジメトキシシランである請求項19記載の方法。

【請求項21】

少なくとも1つの前駆体が式I： $R^1(R^2_2SiO)_nSiR^2_3$ の線状オルガノシロキサン（nは1～10の整数である）または式II： $(R^1R^2SiO)_n$ の環状オルガノシロキサン（nは2～10の整数である）

（ここで R^1 および R^2 は独立して、少なくとも1つの分枝もしくは直鎖 C_1 ～ C_8 のアルキル基、 C_3 ～ C_8 の置換もしくは非置換シクロアルキル基、 C_2 ～ C_{10} の部分置換アルキル基、 C_6 ～ C_{12} の置換もしくは非置換芳香族、アルコキシ基を含有する対応する線状、分枝、環状、部分非置換アルキル、もしくは芳香族、ならびにあるいは R^2 は水素化物である）20

である請求項16記載の方法。

【請求項22】

オルガノシロキサンが、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、1,1,2,2-テトラメチルジシロキサンおよびオクタメチルトリシロキサンからなる群より選ばれる請求項21記載の方法。

【請求項23】

オルガノシランおよびフッ素を供給するガスの少なくとも1つが、少なくとも1つの $Si-F$ 結合を含有する環状もしくは線状オルガノシロキサンである請求項16記載の方法。30

【請求項24】

少なくとも1つの前駆体が一般式 $R^2(SiR^1R^2)_nR^2$ の線状オルガノシランオリゴマー（nは2～10の整数である）、または一般式 $(SiR^1R^2)_n$ の環状オルガノシランオリゴマー（nは3～10の整数）

（ここで R^1 および R^2 は独立して、少なくとも1つの分枝もしくは直鎖 C_1 ～ C_8 のアルキル基、 C_3 ～ C_8 置換もしくは非置換シクロアルキル基、 C_2 ～ C_{10} の部分置換アリキル基、 C_6 ～ C_{12} の置換もしくは非置換芳香族、アルコキシ基を含有する対応する線状、分枝、環状、部分非置換アルキル、もしくは芳香族、ならびにあるいは R^2 は水素化物である）40

である請求項16記載の方法。

【請求項25】

線状オルガノシランオリゴマーが1,2-ジメチルジシラン、1,1,2,2-テトラメチルジシラン、1,2-ジメチル-1,1,2,2-ジメトキシジシラン、ヘキサメチルジシラン、オクタメチルトリシラン、1,2,3,4,5,6-ヘキサフェニルヘキサシラン、1,2-ジメチル-1,2-ジフェニルジシランおよび1,2-ジフェニルジシランからなる群より選ばれる請求項24記載の方法。

【請求項26】

10

20

30

40

50

オルガノシランはフッ素を供給するガスの少なくとも1つが、少なくとも1つのSi-F結合を有する線状もしくは環状オルガノシランである請求項16記載の方法。

【請求項27】

少なくとも1つの前駆体が環状アルキルシラン、環状アルコキシシランであるか、または一対のSi原子の間に少なくとも1つのアルコキシもしくはアルキル架橋を含む、請求項16記載の方法。

【請求項28】

少なくとも1つの前駆体が、1,2-ジシラノエタン、1,3-ジシラノプロパン、ジメチルジシラシクロブタン、1,2-ビス(トリメチルシリキシ)シクロブテン、1,1-ジメチル-1-シラ-2,6-ジオキサシクロヘキサン、1,1-ジメチル-1-シラ-2-オキサシクロヘキサン、1,2-ビス(トリメチルシリキシ)エタン、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンまたは1,3-ジメチルシラシクロブタンである請求項27記載の方法。

【請求項29】

少なくとも1つの前駆体が、エポキシド、カルボン酸塩、アルキン、ジエン、フェニルエチニル、ひずんだ環状基、および少なくとも1つの前駆体ガスを立体的に妨害またはひずませうるC₄~C₁₀の基からなる群より選ばれる反応性側基を含有する請求項16記載の方法。

【請求項30】

フッ素を供給するガスがSiF₄、NF₃、F₂、HF、SF₆、ClF₃、BrF₃、BrF₃、SF₄、NF₂Cl、FSiH₃、F₂SiH₂、F₃SiH、オルガノフルオロシランおよびそれらの混合物からなる群から選ばれ、オルガノフルオロシランはいかなるF-C結合をも含有しない、請求項16記載の方法。

【請求項31】

酸素を供給するガスが、O₂、N₂O、オゾン、過酸化水素、NO、NO₂、N₂O₄もしくはそれらの混合物である請求項16記載の方法。

【請求項32】

半導体基板上に厚さ0.002~10μmで膜を堆積することをさらに含む請求項16記載の方法。

【請求項33】

集積回路において、絶縁層、層間絶縁膜、金属間絶縁膜、キャップ層、化学的機械平坦化もしくはエッチストップ層、バリア層または接着層として膜を用いることをさらに含む請求項16記載の方法。

【請求項34】

膜が嵩密度、小角中性子散乱もしくは陽電子消滅寿命分光法により測定された相当球径2.5nm未満の細孔径を有し、大部分の水素は炭素に結合され、そして膜は集積回路において、絶縁層、層間絶縁膜、金属間絶縁膜、キャッピング層、化学的機械平坦化もしくはエッチングストップ層、バリア層または接着層として基板上に堆積される請求項16記載の方法。

【請求項35】

ガス状試薬がフッ素を供給するガス、酸素を供給するガスおよび少なくとも1つの前駆体ガス、の少なくとも2つとして機能する少なくとも1分子を含む請求項16記載の方法。

【請求項36】

ガス状試薬がフッ素を供給するガス、酸素を供給するガスおよび少なくとも1つの前駆体ガスとして機能する少なくとも1分子を含む請求項16記載の方法。

【請求項37】

該膜が化学的機械平坦化、アルミニウム低減法、銅ダマシン法、もしくは異方エッチングに供される請求項1記載の膜。

【請求項38】

10

20

30

40

50

該膜がシリコン、 SiO_2 、 Si_3N_4 、OSG、FSG、炭化ケイ素、反射防止被覆、フォトレジスト、有機ポリマー、多孔質有機および無機材料、金属および金属バリア層に接着しうる請求項1記載の膜。

【請求項39】

オルガノシリカガラス膜を製造するためにオルガノシランもしくはオルガノシロキサンの化学的気相堆積を含むオルガノシリカガラス製造方法において、無機フッ素源が実質的に有機フッ素を含まない膜を製造するためのオルガノシランもしくはオルガノシロキサンの少なくとも1部の堆積の間に無機フッ素を共堆積することを特徴とするオルガノシリカガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は低誘電率材料およびCVDによる処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

エレクトロニクス産業は、回路ならびに集積回路および関連するエレクトロニクスデバイスの間の絶縁層として誘電材料を用いる。線寸法はマイクロエレクトロニクスデバイス(たとえば、コンピュータチップ)の速度および記憶能力を増加させるために低減されている。マイクロチップの寸法は過去10年間でさえ、有意の低減を経験したので、従来 $1\text{ }\mu\text{m}$ より大きい線幅(line width)は $0.18\text{ }\mu\text{m}$ に低減し、図板(drawing boards)上の将来の計画は少なくとも $0.07\text{ }\mu\text{m}$ もの低さである。遅延時間の式 $T = 1/2 R C L^2$ (Tは遅延時間、Rは導電線の抵抗、Cは絶縁層のキャパシタンス、そしてLはワイヤ長さ)は寸法を変化させる効果を規定するのに使用されることが多く、そして材料は回路において信号の伝播を帯びている。キャパシタンスは $C = k_0 k (S/d)$ として示され、ここで k_0 は真空誘電率(vacuum permittivity)もしくは誘電率(dielectric constant)(1.0に等しい)、kは薄膜についての誘電率、Sは電極表面積、およびdは膜の厚さである。このように、kの低減はCの比例的低減および、したがって遅延時間の低減をもたらす。さらに、線寸法が減少するにつれて、比較的低い誘電率を有するもっと良好な絶縁材料は性能に否定的な効果を与える、チップ成分間の信号クロスオーバー(a k aクロストーク)を防止する必要がある。

20

【0003】

歴史的に、4.2~4.5の誘電率(k)を有するシリカが層間絶縁膜(ILD)として用いられてきた。しかし、 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 以下の線寸法では、シリカはもはや受け入れ得ず、そしてkが約3.6であるフッ素化シリカガラス(FSG)のような、他の材料に広く代替されてきた。未ドープのシリカのk値を低減させることを特に目的とするシリカへのフッ素の添加は過去数年間検討されている(たとえば、米国特許第5,571,576、5,661,093、5,700,736、5,703,404、5,827,785および5,872,065号明細書を参照)。フッ素の高電気陰性度は非常に非分極性の種を生じさせ、誘電率を低減する。フッ素化シリカは産業界に受け入れられ、現世代のICのために用いられている。

30

【0004】

フッ素化シリカ材料は非常に高温(500まで)に耐えるのに必要な熱的および機械安定性を有するので、材料の性質(たとえば、低水吸収、機械的性質)は、大量のフッ素が材料に配合されるとき傷つけられやすい。 2.0 以下までの非常に低いk値を有するにもかかわらずポリ(テトラフルオロエチレン)のようなフッ素化有機材料は、集積回路の製造に含まれる次の処理段階の間に出会う温度に十分な安定性を示さなかった。一般に有機ポリマーは現在の条件下の処理に対して十分な機械的強度を有さない、そのうえ、フルオロカーボンポリマーは不十分な接着、高温での金属との潜在的反応、およびある場合には高温での不十分な剛性、のような他の不利益を有しうる。所望の性質の特徴および低誘電率値を得るために、有機ドーパントおよび無機フッ素種の両方を配合する、シリカにもと

40

50

づく絶縁膜は FSG よりも低い k 値、およびオルガノシリカガラス (OSG) 材料よりも良好な熱的および機械的性質を備え得るが、IC 製造における層間 / 金属間材料として作用する必要な特性を維持する。

【0005】

もっと最近、OSG は FSG に対する代替として求められている。OSG 材料は CVD 法により製造される種類の将来の層間 / 金属間絶縁膜として勧められている。数多くの特許が約 2.7 ~ 3.2 の k 値を有する薄膜の製造のための種々のオルガノシランの使用を含んで発行されている（たとえば、米国特許第 5,989,998, 6,054,379, 6,072,227, 6,147,009 および 6,159,871 号ならびに WO 99/41423 号参照）。OSG 薄膜絶縁材料は FSG に対してその本質的に低い k (< 3.2) により将来の IC のためのいくつかの主な OEM により商業化され、広告されている。しかし、 k の低減は、有機種が有するのが通常である、低下した機械的性質、熱的安定性および耐薬品性を含む有害な作用に対して調和されなければならない。検討は、OSG についての好適な材料特性は 2.8 ~ 3.2 の範囲に誘電率を限定し、モジュラス / 硬さ値は 9 ~ 11 / 1.2 ~ 1.4 GPa の範囲であることを示した (Lee らの 198th Meeting of The Electrochemical Society, Oct. 2000, Section H-1, Abstract No. 531; および Golden らの MICRO, 31 頁、2001 年 2 月を参照)。

【0006】

いくつかの最近の文献および特許は、炭素ドープした FSG 材料の使用を提案した。これらの例の大部分はシリコン前駆体源と組合させて前駆体としてフルオロカーボン材料を広く用い、そしてシリカもしくは FSG の骨組みにフルオロカーボン部分を導入する。たとえば、Shirafuji らはヘキサメチルジシロキサンをオクタフルオロブテン (Plasmas and Polymers, 4(1) (57 ~ 75) 1999 年 3 月) もしくはテトラフルオロエチレン (38 Jpn. J. Appl. Phys. 4520 ~ 26 (1999)) とプラズマ共重合させて、 k が 2.0 から 3.3 に増加し、フルオロカーボン含量の増加したフルオロカーボン / SiO 複合膜を製造した。Yun ら (341(1, 2) Thin Solid Films 109 ~ 111 (1999)) は、トリエトキシフルオロシランおよび O₂ を用いてヘリコンプラズマ反応器で製造された SiOF 膜へのフルオロカーボン添加の効果を検討する。

【0007】

シリカにおけるフルオロカーボン部分の特定の混在のもう 1 つの例は、Kim らの 1998 IEEE International Conference On Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics 229 ~ 32 (1998) の研究であり、実質的にシリカの k から材料の k を低減させるためのフルオロカーボン添加能を説明する。Kim らの研究は、2% シラン / N₂ プラズマにおいて CF₄ の使用によりフルオロカーボン部分を特に導入することを目的としているようにみえ、ケイ素、酸素、炭素、フッ素、および N を含有する膜を生成させ、そこではそれらは Si-C, Si-N, Si-O および C-F 官能性を認め得た。さらに、彼等はその組成には深さ方向に特徴 (depth profile) があり、それによると表面は大部分 (the bulk) よりも酸素が多いことを見出した。

【0008】

Maeda らの米国特許第 5,800,877 号は、フッ素含有二酸化ケイ素膜を製造するための熱処理において、Si-F 結合を有するオルガノシラン前駆体および Si-F 結合のないオルガノシラン前駆体の混合物を、オゾンもしくは酸素とともに使用することを記述する。この特許の特許請求の範囲は、酸素および / または窒素プラズマ後処理を伴う熱処理によりフッ素含有二酸化ケイ素の製造を包含する。この特許は膜へのアルキル基もしくは炭素の導入を記載していない。

【0009】

Hasegawa らの論文 (37 Jpn. J. Appl. Phys. 4904 ~ 09 (50

1998)において、フッ化ガラスの高められた耐水性は、プラズマ増強CVD系においてシラン、酸素、CF₄およびアンモニアの混合物を使用する堆積のための動機付けであった。堆積膜は、XPSスペクトル解析により、有意の量のSi-NおよびC-F結合を含有することが見出された。Si-Nの導入による耐水性の向上はk値には否定的に作用する。

【0010】

上述と同一グループによる同様な研究において、Lubgubanら(337Thin Solid Films 67-70(1999)、606 Materials Research Society Symposium Proceedings 57(2000)、および87(8)Journal of Applied Physics 3715-22(2000))は、耐水性を向上させるためにPE(プラズマ増強)-CVDによりフルオロシリケートガラスへの炭素の導入を検討する。材料はシランもしくはTEOS、酸素、メタンおよびペルフルオロメタンから合成され、そして組成、熱安定性、および電気的性質について検討された。Lubgubanらは、SiO₂ネットワークへの炭素およびフッ素両方の導入が誘電率を低減することを提案する。反応の間に堆積チャンバに導入されるメタン量の増加は最終材料の炭素およびフッ素の増加を生じさせ、C-F官能性による有意の寄与により引起されているといわれる。彼等の論文に記載されるように、C-FおよびC-H種の存在は耐水吸収性を促進し、誘電率を低減させるのを助ける。

【0011】

富士通(株)による日本特許(特開平10-150036号)において、スピンドル法により堆積された有機ケイ素材料は、膜にフルオロカーボン種の生成により、耐熱性を増加させ、水吸収を低減させ、そして膜の材料信頼性を増加させるためにプラズマ反応器中でF₂もしくはNF₃による後堆積処理を受けた。他の富士通(株)の特許(特開昭58-21499号および特開平11-1111712号)もフルオロカーボン基を含有するケイ素にもとづく前駆体を用いて、プラズマCVDにより配合されたフルオロカーボン種を有するシリカ膜の生成について検討する。

【0012】

内田らは改良された耐湿性のためのフッ素化有機シリカ膜を開示する。たとえば、98(3)Electrochem. Soc. 163-8(1998)、37Jpn. J. Appl. Phys. 369-73(1998)、38Jpn. J. Appl. Phys. 2368-72(1999)および特開平11-1111714号を参照されたい。これらの論文等において、著者はFSGおよびOSGの性質は補足的であり得るので、両方の官能性を有する材料はその強度を利用しうることを指摘するが、支持するデータはほとんど示されていない。著者は、有機ケイ素材料がHおよびOHのないシリカ膜を製造するために、tert-メチルアミン(TMA)、テトライソシアート-シラン(TICS)、ジメチルジイソシアート-シラン(DMSIC)および好ましくはジメチルエチルアミン(DMA)の混合物から熱処理で堆積された方法を説明することにより、この表明した利点を示そうと試みている。この堆積したフィルムはイソシアナ-ト種をフッ素で置換するために、熱処理において、HFで後処理され、そしてもっと低い誘電率およびもっと良好な耐湿性を有する膜が生成された。しかし生成された膜はC-SiおよびC-F官能性を含んでいた。さらに、化学的後処理のような拡散にもとづく処理に一般的であるように、膜の深さにより生じる組成勾配を生じた。この態様で膜の化学的修飾の量および均一性を調節するのは本来的に困難である。

【0013】

Usamiの米国特許第6,077,574号は特定量のフッ素および炭素でドープされたプラズマCVD酸化ケイ素絶縁膜を生成する方法を開示し、そこでは膜は、フッ素濃度および炭素濃度を互いに独立して調節しうる供給ガス混合物から堆積される。これらの膜における原子比([炭素]/[フッ素])は4.0×10²¹フッ素原子/ccから1.0×10²²フッ素原子/cc、および3.0×10¹⁹炭素原子/ccから1.0×10²¹炭素原

子 / c c の開示された濃度範囲にもとづいて、0.25以下である。膜内に生成された官能性に関しては何のデータも示されていない。 6.6×10^{22} 原子 / c c に等しいシリカの密度約2.2 g / c c を与えると、フッ素および炭素の濃度は約6~15原子%フッ素、および約0.05~1.5原子%炭素であると見積もられうる。

【0014】

前述の進展にもかかわらず、集積回路において低k絶縁材料を集積するために優れている、所望の機械的、誘電、熱および酸化安定性を首尾よく組合わせる従来技術の例は存在しなかった。

【0015】

ここに引用されるすべての文献は引用により全体をここに組入れられる。

10

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低い誘電率および改良された機械的性質、熱的安定性および耐薬品性を有する薄膜材料を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明は、有意な量のフルオロカーボン種を除いて、有機種および無機フッ素の両方を含有する炭素ドープしたフルオロシリケートガラス（すなわち、CFGもしくはOFG-オルガノフルオロシリケートガラス）の膜を提供する。

【0018】

もっと、具体的には、本発明の好適な膜は式 $Si_vO_wC_xH_yF_z$ ($v + w + x + y + z = 100\%$ 、vは10~35原子%、wは10~65原子%、yは10~50原子%、xは2~30原子%、およびzは0.1~1.5原子%)で表わされ、実質的にフッ素は炭素に結合されていないで表わされる。

20

【0019】

さらに、式 $Si_vO_wC_xH_yF_z$ ($v + w + x + y + z = 100\%$ 、vは10~35原子%、wは10~65原子%、yは10~50原子%、xは1~30原子%、およびzは0.1~1.5原子%)で表わされ、 $x/z > 0.25$ であり実質的にフッ素は炭素に結合されていない、膜が提供される。

【0020】

30

さらに本発明は、このような膜を製造するための化学的気相堆積法を提供し、

a. 真空チャンバ内に基板を用意すること；

b. フッ素を供給するガス、酸素を供給するガス、ならびにオルガノシランおよびオルガノシロキサンからなる群より選ばれる少なくとも1つの前駆体ガスを含むガス状試薬を真空チャンバに導入すること；ならびに

c. 該チャンバ内のガス状試薬にエネルギーを加えてガス状試薬の反応を引き起こさせ、そして基板上に膜を形成させること、

を含む。

【0021】

そして、さらにオルガノシランの化学的気相堆積によりオルガノシリカガラスを製造するための改良された方法を提供し、その改良は無機フッ素源から少なくとも1部のオルガノシランとともに無機フッ素を共堆積することを含む。

40

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明の好適な態様は、OSG材料に関して低い誘電率および改良された機械的性質、熱的安定性および耐薬品性（酸素、水性環境等）を有する薄膜材料を提供する。これは有意の量の有機フッ素（たとえば、C-F結合）を生成しないで、炭素（炭化ケイ素であるが、好ましくは主に有機炭素-C_xH_x（xは1~3）の形態で）および無機フッ素（たとえば、Si-O, Si-F, C-HおよびSi-C結合構造を含み、実質的に、そして

50

もっと好ましくは全く、C - F結合を含まず、そして好適には大部分の水素は炭素に結合される。たとえばSi - H、C - OおよびO - Hのような他の官能性の比較的少ない部分も、本発明の特定の膜に存在しうる。

【0023】

このように、本発明の好適な態様は：(a) 約10～約35原子%、もっと好ましくは約20～約30原子%のケイ素；(b) 約10～約65原子%、もっと好ましくは約20～約40原子%の酸素；(c) 約10～約50原子%、もっと好ましくは約20～約40原子%の水素；(d) 約1～約30原子%、もっと好ましくは約5～約25原子%の炭素；ならびに(e) 約0.1～約15原子%、もっと好ましくは約0.5～約7.0原子%のフッ素を含む。他の元素の比較的少ない部分も本発明のある膜に存在しうる。

10

【0024】

FSGおよびOSG材料の両方は、誘電率が産業で伝統的に用いられている標準的な材料 - シリカガラスよりも低いので低k物質であると考えられる。膜への無機フッ素および有機炭素両方のドープの組合せは最終材料のkに連結効果をもたらす。これは異なる方法でそれ自体明白である。たとえば、膜はOSG材料のようなかなりの機械的性質を有しうるが比較的低いkを有し、またはかなりのkを有しうるが優れた機械的性質をもつ。シリカ膜へのメチル基の導入は膜にナノ多孔性を与え得、膜のkを低減させるのを助けるが、さらに膜の機械的性質も低減しうる。本発明の膜は約1～約30原子%または約2～約30原子%の炭素を含有するのが好適であり、大部分の水素は炭素に結合されている。好適には、C - H官能性の一部はメチル基にある。一般に、多孔質の導入は材料の誘電率を低減する効果的方法である。多孔質の付加は膜の機械的および熱伝達性(たとえば、示量性(extensive property))に作用するが、膜の固有の化学的もしくは熱的安定性を変えない。膜のある態様はシリカに関してナノ多孔性である。PECVD TEOSで製造されるシリカは陽電子消滅寿命分光法(PALS)分析により測定される固有の自由体積(free volume)細孔径が相当球径約0.6nmである。小角中性子散乱(SANS)もしくはPALSで測定される本発明の細孔径は相当球径が好ましくは5nm未満、もっと好ましくは相当球径が2.5nm未満である。

20

【0025】

好ましくは、本発明の膜は2.0g/ccより小さい、あるいは1.5g/ccより小さい密度を有する。このような低密度はガス状試薬に多孔質発生源(porogen)を添加することにより、および/または堆積材料を後処理することにより達成されうる。

30

【0026】

本発明の膜はOSG材料に関して改良された性質を有する。与えられたOFSGは当量の化学量論的OSG材料よりも優れた機械的性質を有するが、OSG材料においてフッ素を欠いている。たとえば、本発明のOFSG材料の好適な態様は3.5未満、もっと好ましくは3.0未満の誘電率を有する。ある態様において、膜は2.8～3.2の範囲の誘電率を有し、10GPaより大きい弾性率、および/または1.5GPaより大きいナノ押込み硬さ(nanoindentation hardness)を有する。

【0027】

本発明の膜は熱的に安定であり、良好な耐薬品性を有する。特に、膜はN₂中で425の等温下に1.0wt%/hrより小さい平均減量、および/または空気中で425の等温下に1.0wt%/hrより小さい平均減量を有する。

40

【0028】

膜は種々の用途に適している。特に膜は半導体基板上の堆積に適しており、そしてたとえば、集積回路において、絶縁層、層間絶縁膜、金属間絶縁膜、キャッピング層、化学的機械平坦化(CMP)もしくはエッチングストップ層、バリア層(たとえば絶縁層に望ましくない金属、水もしくは他の材料の拡散に対して)または接着層としての用途に特に適する。膜は適合した被覆を形成しうる。これらの膜により示される機械的性質は、A1サブストラクティブ(subtractive)法およびCuダマシン(damascene)法における使用にそれらを特に適合させる。

50

【0029】

膜は化学的機械平坦化および異方性エッチングに適合し、そしてシリコン、 SiO_2 、 Si_3N_4 、OSG、FGS、炭化ケイ素、反射防止被覆、フォトレジスト、有機ポリマー、多孔質有機および無機材料、銅およびアルミニウムのような金属および金属バリア層のような種々の材料に接着しうる。

【0030】

本発明は膜を供給するのに特に適し、そして本発明の生成物は膜としてここで主として説明されるが、本発明はこれらに限定されない。本発明の生成物は被覆、多層アセンブリ、ならびに必ずしも平面もしくは薄くはない他の種類の対象物、そして集積回路で必ずしも使用されない多数の対象物のように、CVDによって堆積されうるいかなる形態でも供給され得る。

10

【0031】

本発明の生成物に加えて、本発明は生成物が製造される方法、ならびにその生成物を使用する方法を含む。

【0032】

ある態様において、発明は化学的気相堆積法によりOSGを堆積するための改良された方法を含み、無機フッ素源は有機フッ素が実質的でない膜を生成するためのOSG材料の少なくとも1部の堆積の間に無機フッ素を堆積する。このように本発明は、従来の、現代の、そして将来の方法を改良するのに用いられ得、米国特許第6,054,379、6,147,009および6,159,871号ならびにWO99/41423を含む。改良された方法により製造される生成物は、従来法で製造された生成物に関して改良された性質を享受する。好ましくは、膜の少なくとも1つの機械的性質は、少なくとも10%増加し、膜の熱的安定性は増加し、膜の化学的安定性は増加し、および/または膜の環境安定性は増加する。

20

【0033】

低誘導率を有する膜を得るための方法は：

(a) 真空チャンバ内に基板を用意すること；

(b) フッ素を供給するガス、酸素を供給するガス、ならびにオルガノシランおよびオルガノシロキサンからなる群より選ばれる少なくとも1つの前駆体ガスを含むガス状試薬を真空チャンバに導入すること；ならびに

30

c. 該チャンバ内のガス状試薬にエネルギーを加えてガス状試薬の反応を引き起こさせ、そして基板上に膜を形成させること、

の段階を含む。

【0034】

好適には基板は半導体である。

【0035】

オルガノシランおよびオルガノシロキサンは好適な前駆体ガスである。適切なオルガノシランおよびオルガノシロキサンは、たとえば：(a)一般式 $R^{1n}SiR^{24-n}$ で示されるアルキルシラン、ここでnは1~3の整数； R^1 および R^2 は独立して、少なくとも1つの分枝もしくは直鎖 C_1 ~ C_8 のアルキル基(たとえば、メチル、エチル)、 C_3 ~ C_8 置換もしくは非置換シクロアルキル基、 C_2 ~ C_{10} の部分置換アルキル基(たとえば、プロペニル、ブタジエニル)、 C_6 ~ C_{12} の置換もしくは非置換芳香族(たとえば、フェニル、トリール)、アルコキシ基(たとえば、メトキシ、エトキシ、フェノキシ)を含有する対応する線状、分枝、環状、部分非置換アルキル、もしくは芳香族、ならびにあるいは R^2 は水素化物である(たとえば、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシラン、フェニルシラン、メチルフェニルシラン、シクロヘキシルシラン、tert-ブチルシラン、エチルシラン、ジエチルシラン、テトラエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、トリエトキシシラン、トリメチルフェノキシシランおよびフェノキシシラン)；(b)式 $R^1(R^2_2SiO)_nSiR^2_3$ で示される線状オルガノシラン(nは1~10の整

40

50

数である) または式 $(R^1 R^2 SiO)_n$ で示される環状オルガノシラン (n は 2 ~ 10 の整数である) (ここで R^1 および R^2 は上述のとおりである) (たとえば 1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシロキサンおよびオクタメチルトリシロキサン); そして (c) 式 $R^2(SiR^1R^2)_n$ R^2 で示される線状オルガノシランオリゴマー (n は 2 ~ 10 の整数である)、または式 $(SiR^1R^2)_n$ で示される環状オルガノシランオリゴマー (n は 3 ~ 10 の整数) (ここで R^1 および R^2 は上述のとおりである) (たとえば、1, 2 - ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、1, 2 - ジメチル - 1, 1, 2, 2 - ジメトキシジシラン、ヘキサメチルジシラン、オクタメチルトリシラン、1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサフェニルヘキサシラン、1, 2 - ジメチル - 1, 2 - ジフェニルジシランおよび 1, 2 - ジフェニルジシラン)。 10

【0036】

ある態様において、オルガノシラン / オルガノシロキサンは環状アルキルシラン、環状アルコキシシランであるか、または一対の Si 原子の間に少なくとも 1 つのアルコキシもしくはアルキル架橋を含み、たとえば 1, 2 - ジシラノエタン、1, 3 - ジシラノプロパン、ジメチルジシラシクロブタン、1, 2 - ビス(トリメチルシロキシ)シクロブテン、1, 1 - ジメチル - 1, - シラ - 2, 6 - ジオキサシクロヘキサン、1, 1 - ジメチル - 1 - シラ - 2 - オキサシクロヘキサン、1, 2 - ビス(トリメチルシロキシ)エタン、1, 4 - ビス(ジメチルシリル)ベンゼンまたは 1, 3 - (ジメチルシリル)シクロブタンである。 20

【0037】

ある態様において、オルガノシラン / オルガノシロキサンは、エポキシド、カルボン酸塩、アルキン、ジエン、フェニルエチニル、ひずんだ環状基、およびトリメチルシリルアセチレン、1 - (トリメチルシリル) - 1, 3 - ブタジエン、トリメチルシリルシクロペタジエン、トリメチルシリルアセテートおよびジ - t e r t - ブトキシジアセトキシシランのようなオルガノシラン / オルガノシロキサンを立体的に妨害またはひずませうる C_4 ~ C_{10} の基からなる群より選ばれる反応性側基を含有する。 20

【0038】

好適なフッ素を供給するガスは、膜で終わるいかなる F - C 結合 (すなわち、炭素に結合したフッ素) を欠く。このように好適なフッ素を供給するガスは、たとえば SiF_4 、 NF_3 、 F_2 、 HF 、 SF_6 、 ClF_3 、 BF_3 、 BrF_3 、 SF_4 、 NF_2Cl 、 $FSiH_3$ 、 F_2SiH_2 、 F_3SiH 、オルガノフルオロシランおよびそれらの混合物を含み、オルガノフルオロシランはいかなる F - C 結合をも含有しない。さらに、好適なフッ素を供給するガスは上述のアルキルシラン、アルコキシシラン、線状および環状オルガノシロキサン、線状および環状オルガノシランオリゴマー、環状および架橋オルガノシラン、および反射性側基を有するオルガノシランを含み、フッ素原子はケイ素置換基の少なくとも 1 つで置換されているので、少なくとも 1 つの Si - F 結合がある。もっと詳しくは、適切なフッ素を供給するガスは、たとえば、フルオロトリメチルシラン、ジフルオロジメチルシラン、メチルトリフルオロシラン、フルオロトリエトキシシラン、1, 2 - ジフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシランもしくはジフルオロジメトキシシランを含む。 40

【0039】

適切な酸素を供給するガスは、たとえば、 O_2 、 N_2O 、オゾン、過酸化水素、 NO 、 NO_2 、 N_2O_4 もしくはそれらの混合物を含む。

【0040】

単 1 の種の分子が、前駆体ガス、酸素を供給するガス、およびフッ素を供給するガスの 1 つ以上として作用することは本発明の範囲内である。すなわち、前駆体ガス、酸素を供給するガス、およびフッ素を供給するガスは必ずしも 3 つの異なるガスでなくてもよい。たとえば、ケイ素、炭素、酸素およびフッ素を与えるためにジメトキシメチルフルオロシランを使用することは可能である。さらに、前駆体ガスおよび酸素を供給するガス (たとえ 50

ばテトラエトキシシラン、トリメチルシリルアセート、もしくはジメトキシジメチルシランであり、それぞれは炭素、酸素およびケイ素を与える)として作用する単1のガスを使用し、前駆体ガスおよびフッ素を供給するガス(たとえば、炭素、フッ素およびケイ素を与えるトリメチルフルオロシラン)として作用する単1のガス等を使用することも可能である。いずれの場合も、C-F官能性を含む試薬の使用を避けるのが好ましい。

【0041】

「ガス状試薬」という用語は試薬を説明するのにここで用いられることがあるが、その用語は、反応器にガスとして、直接に供給され、気化した液体、昇華した固体として供給され、および/または反応器に不活性キャリアガスにより輸送された、試薬を包含する。

【0042】

ある態様において、異なるオルガノシランおよび/またはオルガノシロキサンの混合物は一緒に用いられる。さらに、多数の異なる、フッ素を供給するガスの組合せ、および/または多数の異なる、酸素を供給する剤の組合せを、異なるオルガノシランおよび/またはオルガノシロキサンの組合せとともに、もしくは個別に用いることも本発明の範囲内である。しかも、非フッ素化オルガノシラン(炭素を与えるために)とともに、フッ素化オルガノシラン(フッ素および/または炭素を与えるために)を使用することも本発明の範囲内である。

【0043】

フッ素を供給するガス、酸素を供給するガスおよびオルガノシラン/オルガノシロキサンに加えて、堆積反応前に、中に、および/または後に、追加の材料が真空チャンバに装入されうる。このような材料は、たとえば不活性ガス(たとえば、He, Ar, N₂, Kr, Xe等であり、比較的揮発性の小さい前駆体のためのキャリアガスとして必要とされ得、および/または堆積されたままの材料のアニーリングを促進し、もっと安定な最終的な膜を与える)、ならびにガスもしくは液体の有機物質、NH₃, H₂, CO₂もしくはCOのような反応性物質を含む。たとえばCH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₈, ベンゼン、ナフタレン、トルエンおよびスチレンのような有機物質は本発明の膜に混在して炭素を与える。

【0044】

エネルギーはガスを反応させ、基板上に膜を形成させるためにガス状試薬に加えられる。このようなエネルギーは、たとえば、熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合(inductively coupled)プラズマ、および遠隔プラズマ法により供給されうる。2次的なrf周波数源は基板表面でプラズマ特性を変性するために用いられる。好適には、膜はプラズマ増強化学的気相堆積で形成される。13.56MHzの周波数で、容量結合型(capacitively coupled)プラズマを発生させるのが特に好適である。プラズマのパワーは基板の表面積にもとづいて、好ましくは0.02~7W/cm²、もっと好ましくは0.3~3W/cm²である。

【0045】

ガス状試薬のそれぞれの流速は単1の200mmウェハに関し、好ましくは10~5000sccm、もっと好ましくは200~2000sccmである。個々の流速は膜中に、フッ素、炭素等の所望の量および比を与えるように選択される。必要とされる実際の流速はウェハの大きさおよびチャンバの形態に依存し得、200mmウェハもしくは単1のウェハチャンバに決定して限定されない。

【0046】

少なくとも50nm/分の堆積速度で膜を堆積するのが好適である。堆積時の真空チャンバの圧力は、好ましくは0.01~600torr、もっと好ましくは1~10torrである。

【0047】

オルガノシラン前駆体としてトリメチルシランを用いることにもとづく本発明の好適な処方は、200mmシリコンウェハ基板に関して下の表1に示される。

【0048】

10

20

30

40

50

【表1】

表1

圧力 (torr)	4.0
基板温度 (°C)	350
間隔 (mil)	320 (約0.8mm)
RFパワー (Watts)	400
トリメチルシラン流 (sccm)	540
O ₂ 流 (sccm)	90
SiF ₄ 流 (sccm)	250

10

20

【0049】

本発明方法は高い流量で单一の処理段階で達成されるのが好ましい。いかなる理論にも縛られたくないが、本発明の方法は、Uchidaにより教示されるような多段階の後処理フッ素化法と異なり、膜の全断面にわたって、もっと均一な無機フッ素の分布を有する膜を提供する。加えて、本発明の膜中に存在する取るに足りない量の有機フッ素（ここで「取るに足りない」（"insubstantial"）は、5%未満の全フッ素含量、もっと好ましくは全フッ素含量の1%未満であると、この目的のために規定される）も膜の全断面にわたって比較的均一に分布され、中心に集中していない。

【0050】

多くの場合において、単一の処理段階が好適であるが、堆積後にフィルムを後処理することも本発明の範囲である。このような後処理は、たとえば、熱処理、プラズマ処理および化学的処理の少なくとも1つを含みうる。

【0051】

膜は0.002~10μmの厚さに堆積されるのが好適であるが、厚さは必要に応じて変動されうる。非パターン表面に堆積されるプランケット膜は、優れた均一性を有し、適度な周辺排除を伴う基板についての1標準偏差にまさって2%より少ない厚さ変動を有する。ここでは、たとえば、基板の10mmの最外周辺は均一の統計的な計算には含まれない。

【0052】

膜の気孔率は嵩密度とともに増加され得、対応して減少して材料の誘電率をさらに低減させ、そして次世代（たとえばk<2.5）へのこの材料の適用性も拡げる。

【0053】

【実施例】

本発明は次の例によりさらに詳細に説明されるが、本発明はこれらに限定されないことが理解されるべきである。

例1~20

すべての実験は、非ドープTEOSプロセスキットを用いて、Advanced Energy 2000rf発生器を固定した200mmD×Zチャンバ内でApplied Materials Precision-5000システムにより実施された。その処方

30

40

50

は次の基礎段階を含んでいた：ガス流、堆積、およびウェハ除去に先行するチャンバのページ／真空排気についての初期セットアップおよび安定化。つづいて、チャンバの清浄化がその場の $C_2F_6 + O_2$ を用いて各堆積後に実施され、ついでチャンバの乾燥（seasoning）段階であった。

【0054】

誘電率は低比抵抗のP-型ウェハについてHgプローブ法を用いて測定され、機械的性質はMTS Nano Indenterを用いて測定され、熱安定性およびオフガス生成物はMIDAC赤外分光計（TGA-IR）に結合されたThermo TA Instruments 2050 TGAを用いた熱重量分析により測定された。¹³C-NMRデータはBruker ASX-200により得られ、組成データはPhysical Electronics 5000LSを用いたX線光電子分光法（XPS）により得られた。

【0055】

比較例1～6は、米国特許第6,159,871および6,054,379号、ならびにWO99/41123にしたがって実施され、そして下の表2に一覧表にされる。

【0056】

【表2】

表2

トリメチルシランおよび酸素からのOSG堆積データ

比較例 No.	1	2	3	4	5	6
基板温度 (°C)	350	350	350	350	350	350
厚さ (nm)	668	633	661	669	1324	643
均一性 (+/-)		8	6	7	12	5
屈折率	1.442	1.439	1.444	1.441	1.431	1.4445
均一性 (+/-)		0.0073	0.0070	0.0090	0.0073	0.0047
平均キャパシタンス /Hg (pF)	38	39.1		37.5	20.9	
誘電率	3.03	2.97		2.99	3.02	
接着性 (テープ引張り)	100%	100%	100%	100%	100%	100%
ヤング率 (GPa)	8.7	9.0	8.4	7.6	7.1	8.2
NI硬さ (GPa)	1.4	1.4	1.3	1.1	1.1	1.3
元素分析 (XPS) %C		22.2	23.3	23.5	23.5	22.4
%Si		32.7	35.2	35	35.1	35.3
%O		44.3	41.1	41.2	41.4	42.3
%F		0	0	0	0	0

注：表2について水素の原子%はXPSで測定されていない。

【0057】

本発明により生成された、いくつかの異なる膜についての物理的検討は下の表3に一覧表にされる（注：水素の原子%は表3についてXPSで測定されていない。）。

【0058】

【表3】

10

20

30

40

表3

実施例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
堆積速度 (nm/min)	278	343	197	375	463	953	884	1280	883	619	685	321	625	614	615	279	1213	436	701	842
フライスマッパー (W)	400	400	300	700	400	1000	600	1000	1000	600	600	400	600	600	400	1000	400	400	700	
間隔 (mm)	320	200	260	200	260	260	260	260	320	200	200	260	260	260	320	320	265	200	260	
チャンバー圧力 (torr)	4.0	4.0	4.0	3.25	3.90	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	5.0	3.0	5.50
時間 (sec)	180	120	150	90	90	45	45	45	45	90	90	45	90	90	180	45	45	45	60	
基板温度 (°C)	350	350	350	400	400	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	400	250	250	350
ガス流 (sec ⁻¹)																				
トリメチルシリコン	540	540	540	540	370	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	370
O ₂	90	90	90	100	150	90	150	90	90	90	90	90	90	90	90	90	200	50	200	100
SiF ₄	250	250	100	250	250	250	250	250	100	100	250	250	250	250	250	100	100	540	100	
He 後処理																	20sec			
厚さ (nm)	835	686	493	563	695	715	513	945	647	464	1027	481	469	921	923	837	910	327	526	842
均一性 (+/-)	6	4	4	6	5	7	12	3	6	11	6	11	6	7	9	8	16	10	7	23
R ₁	1.4194	1.433	1.4182	1.5101	1.4256	1.527	1.436	1.485	1.489	1.453	1.449	1.403	1.452	1.432	1.458	1.416	1.475	1.444	1.432	1.4419
均一性 (+/-)	0.0039	0.0024	0.0031	0.0071	0.0055	0.0112	0.0073	0.0076	0.0074	0.0074	0.0076	0.0066	0.0068	0.0132	0.0063	0.0059	0.0131	0.0068	0.0059	
平均キャッシュ																				
平均キャッシュ	31.1	37.7	50.8	48.2	40	39.3	47.8	29.8	42.4	55.1	26.7	49.8	54.7	29.6	29.6	31	31	71.2	50	30.9
誘電率	3.03	3.09	3.08	3.32	3.34	3.37	3.00	3.27	3.32	3.17	3.13	2.94	3.18	3.16	3.17	3.03	3.29	2.94	3.23	3.03
接着性 (デーブル張り)	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
ヤング率	11.0	12.9	15.8	22.2	19.8	18.0	14.6	14.0	15.7	13.5	11.1	13.8	12.9	11.8	11.8	10.6	20.6	8.3	13.4	8.0
NI 硬さ	1.9	2.2	2.5	3.4	3.3	2.8	2.3	2.3	2.4	2.2	1.7	1.6	2.1	2.0	2.0	1.8	3.4	1.3	2.3	1.3
元素分析 (XPS)																				
% C	20.5	12.2	14.5	19.3	17	19.6	19.5	21.6	22.3	27.1	15.4	15.8	22.9	13.8	23.8					
% Si	34.7	34.3	32.1	33.3	33.1	32.6	33	35.4	35	32.1	35.7	35.3	35.4	35.3	34.8					
% O	36.4	48.4	45.8	39	43.3	42.8	44.5	38.8	38.4	37.1	46	46	39.4	46.6	37.9					
% F	7.8	4.7	7.1	7.9	5.9	4.4	2.5	4.2	4.3	3.4	2.3	2.4	2	3.7	3.5					

【0059】

厚さおよび屈折率は S C I F i l m t e k 2 0 0 0 R e f l e c t o m e t e r で、5点平均により測定された。接着性はテープ引っ張り試験で測定された。ヤング率およびナノ押込み硬さは M T S N a n o i n d e n t e r で測定された。X P S による元素分析は30秒のA r スパッタ後に測定された。表に示される原子%値は水素を含まない。

【0060】

図1および2はN₂下で5時間、ついで空気による、425の等温TGAを示す。これ

らの図は不活性 (N_2) 霧囲気下で OSG 型の材料より少し優れている。しかし、外界霧囲気を空気に代えると、劇的で急激な減量が OSG 材料についてみられるが、本発明材料の膜は優れた安定性を示す。

【0061】

図 3 および 4 は 425 での等温後に、1000 までの窒素もしくは空气中における TGA 走査を示す。これらの図は、空气中で 1000 までの走査による OSG (図 4 に示される) に対して、本発明の膜 (例 16、図 3 に示される) の熱安定性を示す。OSG 材料は窒素中で 10 / 分で走査されるとき、約 400 でのはるかに急速減量開始を示すのに対し、本発明の膜は、空气中で 10 / 分で走査されるとき、約 470 でのみ開始し、長い時間にわたってはるかに少ない急速減量を示す。

10

【0062】

図 5 は空气中での 425 等温での、例 16 および OSG の膜の IR プロファイルを示す。本発明の膜 (点線プロファイル) が CO_2 と水のみを失うのに対し、OSG 材料 (実線プロファイル) は実質的に比較的大量の CO_2 ならびに水および CH_4 を失うのをこの図は示す。試料から放出されるフッ素化有機材料 (材料が所有すれば期待される) は何ら示されなかつた。

【0063】

図 6 は例 16 の膜の ^{13}C - NMR スペクトルを示すが、有機フッ素の目にみえる徵候 (- CH_2F について約 +90 ppm から - CF_3 について約 +150 ppm までの徵候を示すことが予測される) はみられない。この方法によりみられる炭素の唯一の形態は、ケイ素に結合された炭素であり、約 0 ppm を中心とする応答を示す。

20

【0064】

このように、本発明は膜およびこのような膜を製造するための方法を提供し、膜は実質的に、もしくは完全に C - F 結合を含まず、OSG 材料に対して低誘電率、ならびに改良された機械的性質、熱安定性、および耐薬品性 (酸素、水性環境等に対する) を有する。

例 2 1

オルガノシラン前駆体として 1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサンを用いることにもとづく本発明の見込みある例が、200 mm シリコンウェハに関して下の表 4 に示される。

【0065】

30

【表 4】

表4

圧力 (torr)	4.0
基板温度 (°C)	350
間隔 (mil)	250 (約0.6mm)
RFパワー (Watts)	300
TMCTS (g/min)	1.0
O ₂ 流 (sccm)	50
SiF ₄ 流 (sccm)	150

10

20

【0066】

予測されるk値は2.8~3.0の範囲にあり、ヤング率は約15GPa、そしてナノ押込み硬さは約2GPaである。

【0067】

オルガノシラン前駆体としてジメチルジメトキシシラン(DMDMOS)を用いることにもとづく本発明の見込みのある例は、200mmシリコンウェハに関して下の表5に示される。

【0068】

【表5】

30

表5

圧力 (torr)	4.0
基板温度 (°C)	350
間隔 (mil)	250 (約0.6mm)
RFパワー (Watts)	500
DMDMOS (g/min)	1.0
O ₂ 流 (sccm)	100
SiF ₄ 流 (sccm)	200

40

【0069】

50

予測される k 値は 2.8 ~ 3.0 の範囲にあり、ヤング率は約 15 GPa, そしてナノ押込み硬さは約 2 GPa である。

【0070】

オルガノシラン前駆体としてジエトキシメチルシラン (DEMS) を用いることにもとづく本発明の見込みのある例は、200mmシリコンウェハに関して下の表6に示される。

【0071】

【表6】

表6

10

圧力 (torr)	4.0
基板温度 (°C)	350
間隔 (mil)	250 (約0.6mm)
RFパワー (Watts)	300
DEMS (g/min)	1.0
O ₂ 流 (sccm)	100
SiF ₄ 流 (sccm)	200

20

【0072】

予測される k 値は 2.8 ~ 3.0 の範囲にあり、ヤング率は約 15 GPa, そしてナノ押込み硬さは約 2 GPa である。

30

【0073】

本発明はその特定の例について詳しく説明されたが、種々の変更および修正が本発明の精神および範囲を逸脱しないでなされることは当業者に明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の膜の1態様についての等温TGAを示す。

【図2】従来技術の膜についての等温TGAを示す。

【図3】本発明の膜の1態様についてのTGA走査を示す。

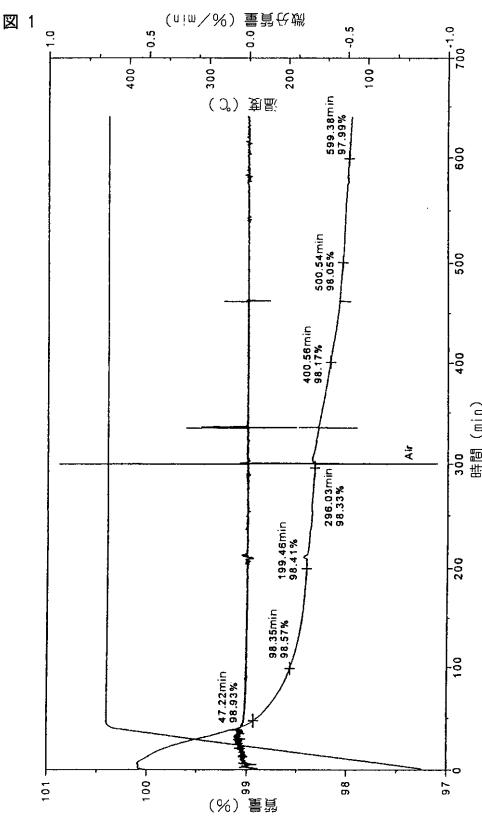
【図4】従来技術の膜についてのTGA走査を示す。

【図5】本発明の膜の1態様および従来技術の膜についてのIRプロファイルを示す。

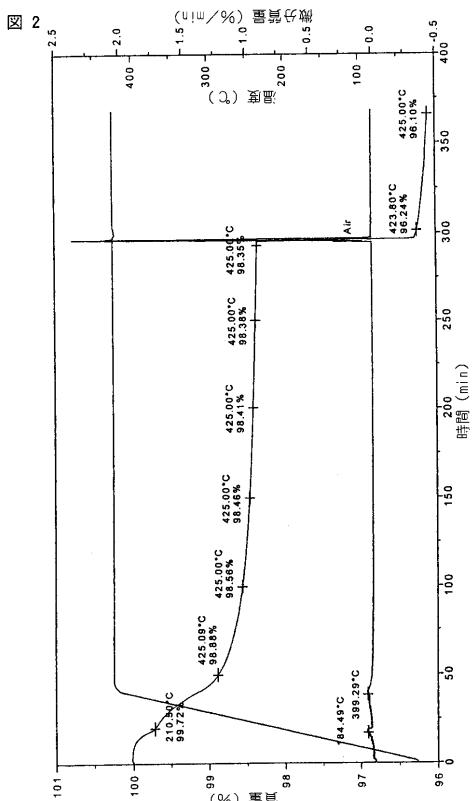
【図6】本発明の膜の1態様についての¹³C-NMRスペクトルを示す。

40

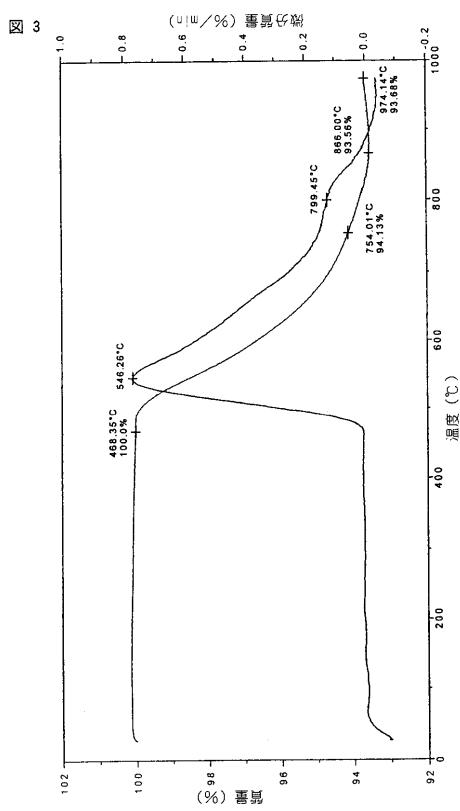
【図1】



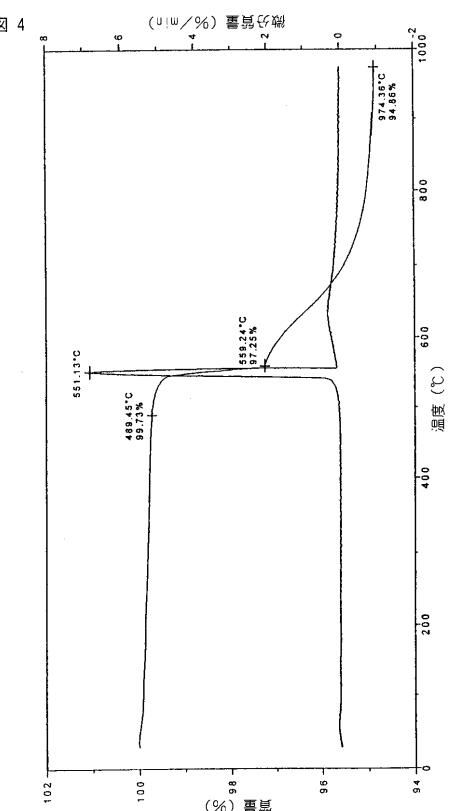
【図2】



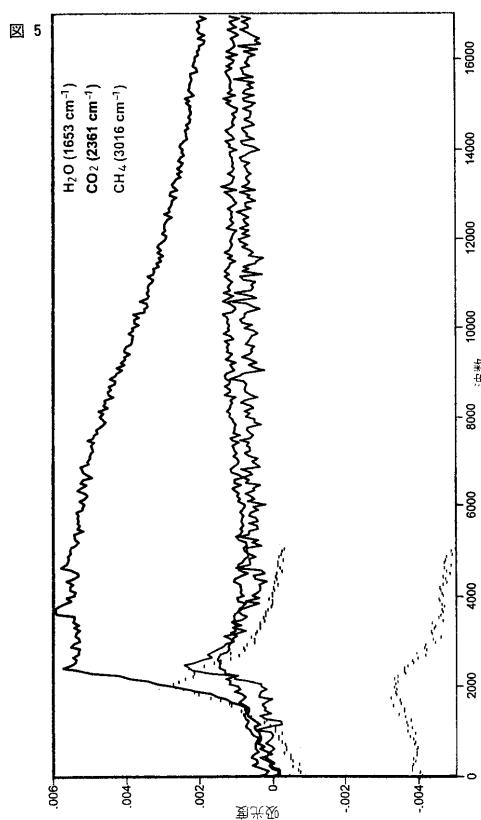
【図3】



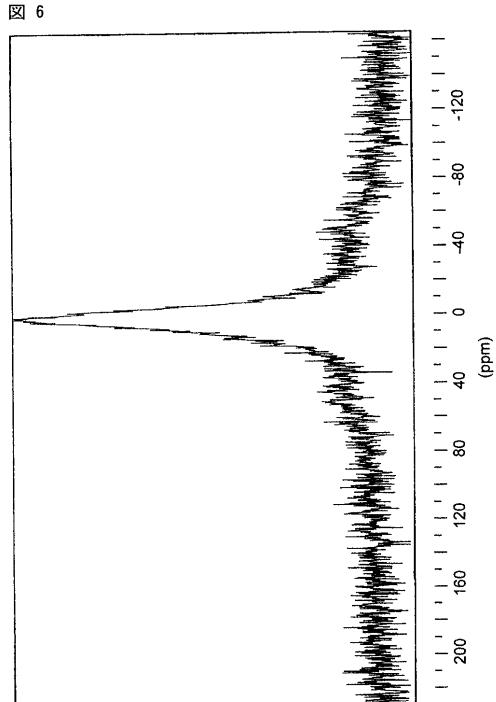
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(74)代理人 100092624
弁理士 鶴田 準一
(74)代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
(74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
(74)代理人 100081330
弁理士 橋口 外治
(72)発明者 マーク レオナルド オニール
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18104, アレンタウン, ノース サーティース 街
ト 830
(72)発明者 ブライアン キース ピーターソン
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18051, フォーグルスピル, マスターズ ヒル ロード 3
049
(72)発明者 ジーン ルイス ビンセント
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18020, ベツレヘム, サンクレスト レーン 3943
(72)発明者 レイモンド ニコラス バーティス
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18104, アレンタウン, ウエスト アレン 街
2729

合議体

審判長 池田 正人
審判官 宮崎 園子
審判官 大嶋 洋一

(56)参考文献 特開平9-176320 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L21/312-21/318