



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월02일
(11) 등록번호 10-1139593
(24) 등록일자 2012년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)
H01L 21/205 (2006.01) *H01L 21/312*
(2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7004857
(22) 출원일자(국제) 2009년07월28일
심사청구일자 2011년09월01일
(85) 번역문제출일자 2011년02월28일
(65) 공개번호 10-2011-0052674
(43) 공개일자 2011년05월18일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/051983
(87) 국제공개번호 WO 2010/014626
국제공개일자 2010년02월04일
(30) 우선권주장
12/183,915 2008년07월31일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20020142579 A1
US20040096672 A1
전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자
어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드
미국 95054 캘리포니아 산타 클라라 바우어스 애
브뉴 3050
(72) 발명자
임강섭
미국 95050 캘리포니아 산타 클라라 비스콘티 플
레이스 927
데모스, 알렉산드로스, 티.
미국 94538 캘리포니아 프레몬트 모차르트 테라
스 39370
(74) 대리인
남상선

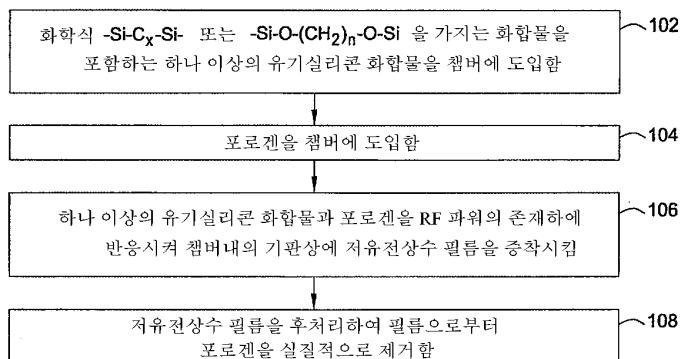
(54) 발명의 명칭 저유전상수 필름을 증착시키는 방법

심사관 : 이석주

(57) 요약

본 발명은 기판상에 저유전상수 필름을 증착시키는 방법을 제공한다. 저유전상수 필름은 하나 이상의 유기실리콘 화합물과 포로겐을 반응시키고 필름을 후처리하여 필름내에 기공을 생성시킴을 포함하는 공정에 의해서 증착된다. 하나 이상의 유기실리콘 화합물은 화학식 $-Si-C_x-Si-$ 또는 $-Si-O-(CH_2)_n-O-Si-$ 을 가지는 화합물을 포함한다. 본원에 제공된 저유전상수 필름은 필름의 후처리 전후 둘 모두에 $Si-C_x-Si$ 결합을 포함하는 필름을 포함한다. 저유전상수 필름은 양호한 기계적 성질 및 접착 성질, 및 요망되는 유전상수를 가진다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

저유전상수 필름을 증착시키는 방법으로서,

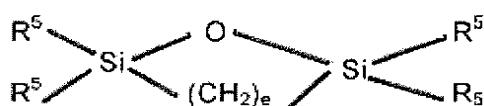
하기 화학식을 갖는 화합물을 포함하는 하나 이상의 유기실리콘 화합물을 챔버에 도입하고,

포로겐을 챔버에 도입하고,

하나 이상의 유기실리콘 화합물과 포로겐을 RF 파워의 존재하에 반응시켜 챔버내의 기판상에 저유전상수 필름을 증착시키고,

저유전상수 필름을 후처리하여 저유전상수 필름으로부터 포로겐을 제거함을 포함하는,

저유전상수 필름을 증착시키는 방법:



상기 식에서,

각각의 R⁵는 독립적으로 CH₃, CH=CH₂, OCH₃, OC₂H₅, H, 및 OH로 이루어진 군으로부터 선택되고 e는 1 내지 3이다.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 7항에 있어서, 후처리된 저유전상수 필름이 Si-C_x-Si 결합을 포함하고, 여기서, x가 1 내지 4인, 저유전상수 필름을 증착시키는 방법.

청구항 10

제 7항에 있어서, 하나 이상의 유기실리콘 화합물이 테트라메틸-2,5-디실라-1-옥사시클로펜탄, 테트라메틸디

실라푸란을 포함하는, 저유전상수 필름을 증착시키는 방법.

청구항 11

제 7항에 있어서, 하나 이상의 유기실리콘 화합물을 챔버내로 도입함이 하나 이상의 유기실리콘 화합물을 제 1 유속으로 도입하고 제 2 유속으로 상승시킴을 포함하고, 포로겐을 챔버에 도입함이 포로겐을 제 3 유속으로 도입하고 제 4 유속으로 상승시킴을 포함하며, 포로겐이 제 4 유속으로 상승되기 전에 하나 이상의 유기실리콘 화합물이 제 2 유속으로 상승되는, 저유전상수 필름을 증착시키는 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제 11항에 있어서, 후처리가 UV, 전자빔, 또는 열적 어닐링 처리를 포함하는, 저유전상수 필름을 증착시키는 방법.

청구항 17

제 11항에 있어서, 포로겐이 시클릭 탄화수소 화합물을 포함하는, 저유전상수 필름을 증착시키는 방법.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명의 구체예는 일반적으로는 집적회로의 제조에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명의 구체예는 집적회로용의 저유전상수 필름을 증착시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

집적회로의 기하구조는 그러한 장치가 처음 도입된 수십년전 이래로 그 크기가 극적으로 축소되어 왔다. 그 이래로, 집적회로는 일반적으로는 2년/절반 크기 규칙(소위, 무어 법칙)을 따르며, 이는 칩상의 장치의 수가 2년마다 두배가 됨을 의미한다. 오늘날의 제조 설비는 통상적으로 90nm 및 65nm 피쳐 크기를 지닌 장치를 생성시키고 있으며, 미래의 설비는 곧 더 작은 피쳐 크기를 지닌 장치를 생성시킬 것이다.

[0003]

장치 기하구조의 계속된 축소는 저유전상수(k) 값을 지닌 필름에 대한 요구를 발생시켰고, 그 이유는 인접 금속 라인들 사이의 용량 커플링(capacitive coupling)이 감소되어 집적회로상의 장치의 크기를 더 감소시켜야 하기 때문이다. 특히, 약 4.0 미만의 저유전상수를 지닌 절연체가 바람직하다. 저유전상수를 지닌 절연체의 예는 스핀-온 글래스(spin-on glass), 불소-도핑된 실리콘 글래스(fluorine-doped silicon glass: FSG), 탄소-도핑된 옥사이드, 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 포함하며, 이들은 모두 시판중에 있다.

[0004]

더욱 최근, 약 3.0 미만 및 약 2.5 미만의 k 값을 지닌 저유전상수 유기실리콘 필름이 개발되었다. 저유전상수 유기실리콘 필름을 개발하는데 사용되는 한 가지 방법은 유기실리콘 화합물 및 열 불안정성 화학종 또는 휘발성 그룹을 포함한 화합물을 포함하는 가스 혼합물로부터 필름을 증착시키고, 이어서, 증착된 필름을 후처리하여 증착된 필름으로부터 열 불안정성 화학종 또는 휘발성 그룹, 예컨대, 유기 그룹을 제거하는 것이다. 증착된 필름으로부터의 열 불안정성 화학종 또는 휘발성 그룹의 제거는 필름에 나노메타-크기 공극을 생성시키고, 이는 필름의 유전상수를 저하시키는데, 그 이유는 공기가 약 1의 유전상수를 지니기 때문이다.

[0005]

요망되는 저유전상수를 지닌 저유전상수 유기실리콘 필름이 상기 기재된 바와 같이 개발되었지만, 이들 저유전상수 필름 중 일부는 요망되는 기계적 성질에 미치지 못하는 기계적 성질, 예컨대, 불량한 기계적 성질을 나타내며, 이는 필름이 후속된 반도체 가공 단계 동안 손상되기 민감하게 한다. 저유전상수 필름을 손상시킬 수 있는 반도체 가공 단계는 저유전상수 필름을 패턴화하는데 사용되는 플라즈마-기반 에칭 공정을 포함한다. 유전 필름으로부터 포토레지스트(photoresist) 또는 바닥 쿨절 방지 코팅(bottom anti-reflective coatings (BARC))을 제거하는 애싱 공정(ashing process) 및 습식 에칭 공정이 또한 필름을 손상시킬 수 있다.

[0006]

따라서, 후속된 기판 가공 단계로부터의 손상에 대한 내성 및 개선된 기계적 성질을 지닌 저유전상수 필름을 제조하는 공정에 대한 요구가 여전히 존재한다.

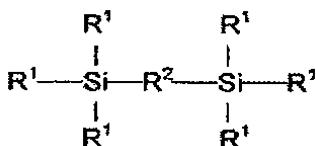
발명의 내용

[0007]

발명의 요약

[0008]

본 발명은 일반적으로 저유전상수 필름을 증착시키는 방법을 제공한다. 한 가지 구체예에서, 방법은 하기 화학식을 지닌 화합물을 포함하는 하나 이상의 유기실리콘 화합물을 챔버에 도입함을 포함한다:



[0009]

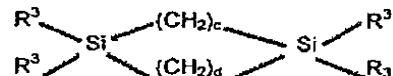
상기 식에서,

[0010]

각각의 R^1 은 화학식 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ 또는 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ 를 지니며, 바람직하게는, 각각의 R^1 은 독립적으로 CH_3 , $\text{CH}=\text{CH}_2$, H , 및 OH 로 이루어진 군으로부터 선택되고, R^2 는 $(\text{CH}_2)_a$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, C_6H_4 , $\text{C}=\text{O}$, $(\text{CF}_2)_b$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, a 및 b 는 독립적으로 1 내지 4이고, 바람직하게는, 하나 이하의 실리콘이 산소 원자에 결합될 것이다.

[0011]

일부 구체예에서, 하나 이상의 유기실리콘 화합물은 하기 화학식을 지니는 화합물을 포함한다:



[0012]

상기 식에서,

[0013]

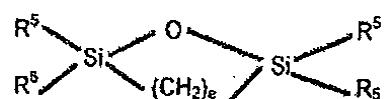
각각의 R^3 은 화학식 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ 또는 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ 를 지니며, 바람직하게는, 각각의 R^3 은 독립적으로 CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5 , $\text{CH}=\text{CH}_2$, H , 및 OH 로 이루어진 군으로부터 선택되고, c 및 d 는 독립적으로 1 내지 4이다.

[0014]

본 발명의 방법은 또한 포로겐(porogen)을 챔버에 도입하고, 챔버내의 기판상에 저유전상수 필름을 증착시키기 위해서 RF 파워의 존재하에 하나 이상의 유기실리콘 화합물과 포로겐을 반응시킴을 포함한다. 이어서, 저유전상수 필름은 저유전상수 필름으로부터 포로겐을 실질적으로 제거하기 위해서 후처리된다. 후처리는 UV, e-빔, 또는 열적 어닐링 처리를 포함할 수 있다. 후처리된 저유전상수 필름은 $\text{Si}-\text{C}_x-\text{Si}$ 결합을 포함한다.

[0015]

또 다른 구체예에서, 저유전상수 필름을 증착시키는 방법은 하기 화학식을 지닌 화합물을 포함하는 하나 이상의 유기실리콘 화합물을 챔버에 도입함을 포함한다:



[0016]

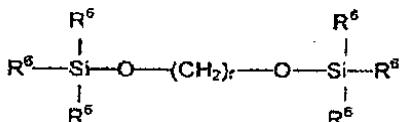
상기 식에서,

[0017]

각각의 R^5 은 화학식 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ 또는 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ 를 지니며, 바람직하게는, 각각의 R^5 은 독립적으로 CH_3 , OCH_3 ,

OC₂H₅, CH=CH₂, H, 및 OH로 이루어진 군으로부터 선택되고, e는 1 내지 3이다.

[0021] 다른 구체예에서, 하나 이상의 유기실리콘 화합물은 하기 화학식을 지닌 화합물을 포함한다:



[0022]

상기 식에서,

[0024] 각각의 R⁶은 화학식 C_nH_{2n+1}, OC_nH_{2n+1} 또는 C_nH_{2n-1}를 지니며, 바람직하게는, 각각의 R⁶은 독립적으로 CH₃, OCH₃, OC₂H₅, CH=CH₂, H, 및 OH로 이루어진 군으로부터 선택되고, f는 1 내지 4이다.

[0025] 본 발명의 방법은 또한 포로겐(porogen)을 챔버에 도입하고, 챔버내의 기판상에 저유전상수 필름을 증착시키기 위해서 RF 파워의 존재하에 하나 이상의 유기실리콘 화합물과 포로겐을 반응시킴을 포함한다. 이어서, 저유전상수 필름은 저유전상수 필름으로부터 포로겐을 실질적으로 제거하기 위해서 후처리된다. 후처리는 UV, e-빔, 또는 열적 어닐링 처리를 포함할 수 있다.

[0026] 추가의 구체예에서, 저유전상수 필름을 증착시키는 방법은 비스(트리에톡시실릴)메탄을 포함하는 하나 이상의 유기실리콘 화합물을 챔버에 도입하고, 포로겐을 챔버에 도입하고, 챔버내의 기판상에 저유전상수 필름을 증착시키기 위해서 RF 파워의 존재하에 하나 이상의 유기실리콘 화합물과 포로겐을 반응시키고, 저유전상수 필름으로부터 포로겐을 실질적으로 제거하기 위해서 저유전상수 필름을 후처리함을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0027] 상기 열거된 본 발명의 특징이 상세히 이해될 수 있게 하기 위해서, 상기 간단히 요약된 본 발명의 더 특정된 설명이 구체예를 참조로 설명될 수 있으며, 이를 중 일부는 첨부된 도면에 도시되어 있다. 그러나, 첨부된 도면은 본 발명의 전형적인 구체예를 단지 예시하기 위한 것이며 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것이 아님을 주지해야 하는데, 그 이유는 본 발명이 달리 동일하게 효과적인 구체예를 인정할 수 있기 때문이다.

도 1은 본 발명의 구체예를 설명하는 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 또 다른 구체예를 설명하는 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 구체예에 따른 하나 이상의 유기실리콘 화합물 및 포로겐의 유속을 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 구체예에 따라 제공된 후처리된 저유전상수 필름의 FTIR이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

상세한 설명

[0029] 본 발명은 저유전상수 필름을 증착시키는 방법을 제공한다. 저유전상수 필름은 실리콘, 산소 및 탄소를 포함한다. 필름은 또한 나노메타-크기의 기공을 포함한다. 저유전상수 필름은 약 3.0 또는 그 미만, 바람직하게는 약 2.5 또는 그 미만, 예컨대, 약 2.0 내지 2.2의 유전상수를 지닌다. 저유전상수 필름은 약 6GPa 이상의 탄성률을 지닐 수 있다. 저유전상수 필름은 예를 들어, 금속간 유전층으로서 사용될 수 있다. 본 발명의 구체예에 따른 저유전상수 필름을 증착시키는 방법이 도 1과 관련하여 간단히 설명될 것이며, 이하 추가로 기재될 것이다.

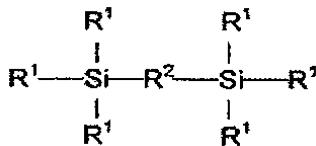
[0030] 도 1은 본 발명의 구체예를 요약하는 공정 흐름도이다. 단계(102)에서, 하나 이상의 유기실리콘 화합물이 챔버에 도입된다. 하나 이상의 유기실리콘 화합물은 구조식 -Si-C_x-Si-(여기서, x는 1 내지 4이다) 또는 구조식 -Si-O-(CH₂)_n-O-Si-(여기서, n은 1 내지 4이다)를 지닌 화합물을 포함한다. 단계(104)에서, 포로겐이 챔버에 도입된다. 단계(106)에서, 하나 이상의 유기실리콘 화합물 및 포로겐은 RF 파워의 존재하에 반응하여 챔버내의 기판상에 저유전상수 필름을 증착시킨다. 단계(108)에서, 저유전상수 필름은 저유전상수 필름으로부터 포로겐을 실질적으로 제거하기 위해서 후처리된다.

[0031] 하나 이상의 유기실리콘 화합물 및 포로겐이 도입되는 챔버는 플라즈마 화학기상증착(PECVD) 챔버일 수 있다. 증착 공정을 위한 플라즈마는 일정한 라디오 주파수(RF) 파워, 웨스식 RF 파워, 고주파 RF 파워, 듀얼 주파

(RF) 파워 또는 이들의 조합을 사용하여 생성될 수 있다. 사용될 수 있는 PECVD 챔버의 예는 미국 캘리포니아 산타클라라 소재의 어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드(Applied Materials, Inc.)로부터 구입할 수 있는 PRODUCER® 챔버이다. 그러나, 다른 챔버가 사용되어 저유전상수 필름을 증착시키는데 사용될 수 있다.

[0032]

단계(102)에서, 화학식 $-Si-C_x-Si-$ 을 지닌 화합물은 하기 화학식을 지니는 화합물을 포함한다:



[0033]

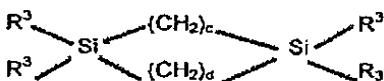
상기 식에서,

[0035]

각각의 R^1 은 화학식 C_nH_{2n+1} , OC_nH_{2n+1} 또는 C_nH_{2n-1} 를 지니며, 바람직하게는, 하나 이상의 R^1 이 탄소를 포함하고, 바람직하게는, R^1 중의 하나 이하가 메틸실라노기이고, 바람직하게는, R^1 은 독립적으로 CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5 , $CH=CH_2$, H , 및 OH 로 이루어진 군으로부터 선택되고, R^2 는 $(CH_2)_a$, $C=C$, $C\equiv C$, C_6H_4 , $C=O$, $(CF_2)_b$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, a 및 b 는 1 내지 4이며, 바람직하게는, 하나 이하의 실리콘 원자가 산소 원자에 결합된다.

[0036]

일부 구체예에서, 화학식 $-Si-C_x-Si-$ 을 지닌 화합물은 하기 화학식을 지니는 화합물을 포함한다:



[0037]

상기 식에서,

[0039]

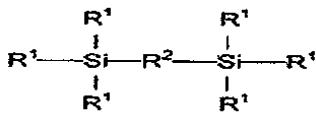
각각의 R^3 은 화학식 C_nH_{2n+1} , OC_nH_{2n+1} 또는 C_nH_{2n-1} 를 지니며, 바람직하게는, 각각의 R^3 은 독립적으로 CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5 , $CH=CH_2$, H , 및 OH 로 이루어진 군으로부터 선택되고, c 및 d 는 독립적으로 1 내지 4이다.

[0040]

본원에서 정의된 바와 같이, 독립적으로 선택되는 R 기 및 다른 기의 값(value)은 다른 기와 동일하거나 상이 할 수 있다. 일부 구체예에서, 화학식 $-Si-C_x-Si-$ 을 지닌 화합물은 폴리-실라노알칸이다.

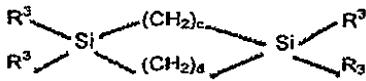
[0041]

하기 화학식을 지니는 화합물의 예는 비스(트리에톡시실라노)메탄($C_{13}H_{32}O_6Si_2$)이다:



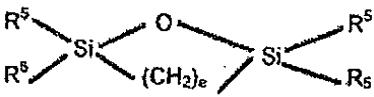
[0042]

하기 화학식을 지니는 화합물의 예는 테트라메틸-1,3-디실라시클로부탄(tetramethyl-1,3-disilacyclobutane ($C_6H_{16}Si_2$)이다:



[0044]

화학식 $-Si-C_x-Si-$ 을 지닌 다른 화합물은 하기 화학식을 지니는 화합물을 포함한다:



[0046]

상기 식에서,

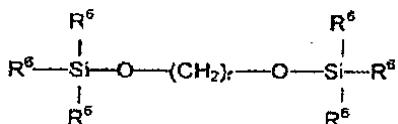
[0048]

각각의 R^5 은 화학식 C_nH_{2n+1} , OC_nH_{2n+1} 또는 C_nH_{2n-1} 를 지니며, 바람직하게는, 각각의 R^5 은 독립적으로 CH_3 , OCH_3 ,

OC_2H_5 , $\text{CH}=\text{CH}_2$, H , 및 OH 로 이루어진 군으로부터 선택되고, e는 1 내지 3이다.

[0049] 상기 화학식을 지니는 화합물의 예는 테트라메틸-2,5-디실라-1-옥사시클로펜탄 테트라메틸디실라푸란 ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{OSi}_2$)이다.

[0050] 화학식 $-\text{Si}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{Si}-$ 를 지닌 하나 이상의 유기실리콘 화합물은 하기 화학식을 지닌 화합물을 포함할 수 있다:



[0051]

[0052] 상기 식에서,

[0053] 각각의 R^6 은 화학식 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ 또는 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ 를 지니며, 바람직하게는, 각각의 R^6 은 독립적으로 CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5 , $\text{CH}=\text{CH}_2$, H , 및 OH 로 이루어진 군으로부터 선택되고, f는 1 내지 4이다.

[0054] 상기 화학식을 지니는 화합물의 예는 비스(트리메틸실록시)에탄($\text{C}_8\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}_2$)이다.

[0055] $\text{Si}-\text{C}_x-\text{Si}$ 결합을 포함하는 유기실리콘 화합물 및 본원에 기재된 공정 조건을 이용함으로써, 후처리 전 및 후 모두에서 $\text{Si}-\text{C}_x-\text{Si}$ 결합(여기서, x 는 1 내지 4이다)을 포함하는 저유전상수 필름이 얻어질 수 있다. 사용된 유기실리콘 화합물에 따라서, 필름은 또한 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 결합을 포함할 수 있다. $\text{Si}-\text{C}_x-\text{Si}$ 결합을 포함하는 필름이 바람직한데, 그 이유는 높은 $\text{Si}-\text{C}_x-\text{Si}/\text{Si}-\text{CH}_3$ 비율을 지닌 필름이 더 많은 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 결합을 지닌 필름에 비해서 개선된 애싱 내성(ashing resistance), 접착성, 및 열전도성을 지니며 관찰되기 때문이다.

[0056] 하나 이상의 유기실리콘 화합물은 또한 상기 기재된 화학식을 포함하지 않는 유기실리콘 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 유기실리콘 화합물은 메틸디에톡시실란(MDEOS), 테트라메틸시클로테트라실록산(TMCTS), 옥타메틸시클로테트라실록산(OMCTS), 트리메틸실란(TMS), 펜타메틸시클로펜타실록산, 헥사메틸시클로트리실록산, 디메틸디실록산, 테트라메틸디실록산, 헥사메틸디실록산 (HMDS), 1,3-비스(실라노메틸렌)디실록산, 비스(1-메틸디실옥사닐)메탄, 비스(1-메틸디실옥사닐)프로판, 헥사메톡시디실록산(HMDOS), 디메틸디메톡시실란(DMDMOS), 또는 디메톡시메틸비닐실란(DMMVS)을 포함한다.

[0057] 단계(104)에서, 포로겐은 열 불안정 그룹을 포함하는 화합물이다. 열 불안정 그룹은 시클릭 그룹, 예컨대, 불포화된 시클릭 유기 그룹일 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "시클릭 그룹"은 고리 구조를 나타내는 것으로 의도된다. 고리 구조는 3개의 원자만큼 적은 원자를 함유할 수 있다. 원자는, 예를 들어, 탄소, 질소, 산소, 불소 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 시클릭 그룹은 하나 이상의 단일 결합, 이중 결합, 삼중 결합 및 이들의 어떠한 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 시클릭 그룹은 하나 이상의 방향족, 아릴, 페닐, 시클로헥산, 시클로헥사디엔, 시클로헵타디엔, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 시클릭 그룹은 또한 바이-시클릭 또는 트리-시클릭일 수 있다. 한 가지 구체예에서, 시클릭 그룹은 선형 또는 분지형 작용기에 결합된다. 선형 또는 분지형 작용기는 바람직하게는 알킬 또는 비닐 알킬기를 함유하고, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 선형 또는 분지형 작용기는 또한 산소 원자를, 예컨대, 케톤, 에테르 및 에스테르내의 산소원자를 포함할 수 있다. 포로겐은 시클릭 탄화수소 화합물을 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 일부 예시적인 포로겐은 노르보르나디엔(BCHD, 바이사이클(2.2.1)헵타-2,5-디엔), 알파-테르페넨(ATP), 비닐시클로헥산(VCH), 페닐아세테이트, 부타디엔, 이소프렌, 시클로헥사디엔, 1-메틸-4-(1-메틸에틸)-벤젠(시멘: cymene), 3-카렌, 펜촌(fenchone), 리모넨(limonene), 시클로펜텐 옥사이드, 비닐-1,4-디옥시닐 에테르, 비닐 푸릴 에테르, 비닐-1,4-디옥신, 비닐 푸란, 메틸 푸로에이트, 푸릴 포르메이트, 푸릴 아세테이트, 푸르알데하이드, 디푸릴 케톤, 디푸릴 에테르, 디푸르푸릴 에테르, 푸란, 및 1,4-디옥신을 포함한다.

[0058] 단계(106)에 도시된 바와 같이, 하나 이상의 유기실리콘 화합물 및 포로겐은 RF 파워의 존재하에 반응하여 챔버내의 기판상에 저유전상수 필름을 증착시킨다. 하나 이상의 포로겐이 하나 이상의 유기실리콘 화합물과 반응할 수 있다. 포로겐은 하나 이상의 유기실리콘 화합물과 반응하여 열 불안정성 그룹을 보유하는 필름을 증착시킨다. 단계(108)에 기재된 바와 같은, 필름의 후처리는 필름으로부터의 포로겐 및/또는 열 불안정성 그룹의 분해 및 방출(evolution)을 야기시켜서 필름내의 공극 또는 나노메타-크기 기공을 형성시킨다

- [0059] 하나 이상의 유기실리콘 화합물은 약 10mgm 내지 약 5000mgm의 유속으로 챔버에 도입될 수 있다. 포로겐은 약 10mgm 내지 약 5000mgm의 유속으로 챔버에 도입될 수 있다. 임의로, 산화 가스, 예컨대, O₂, N₂O, CO₂, 또는 이들의 조합물이 약 0 sccm 내지 약 10000 sccm의 유속으로 챔버에 도입되고, 하나 이상의 유기실리콘 화합물 및 포로겐과 반응할 수 있다. 희석 또는 캐리어 가스, 예컨대, 헬륨, 아르곤, 또는 질소가 또한 약 10sccm 내지 약 10000sccm의 유속으로 챔버에 도입될 수 있다.
- [0060] 상기 및 본원 전체에 걸쳐서 기재된 유속은 두 개의 분리된 공정 영역을 지닌 300mm 챔버, 예컨대, 미국 캘리포니아 산타클라라 소재의 어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드(Applied Materials, Inc.)로부터 구입할 수 있는 PRODUCER® 챔버와 관련하여 제공되고 있다. 따라서, 각각의 기판 공정 영역당 유속은 챔버내로의 유속을 절반이다.
- [0061] 챔버내로의 하나 이상의 유기실리콘 화합물의 도입 및 포로겐의 도입이 순차적으로 단계(102 및 104)로서 도시되고 있지만, 하나 이상의 유기실리콘 화합물의 도입 및 포로겐의 도입은 동시에 수행될 수 있다. 그러나, 바람직한 구체예에서, 하나 이상의 유기실리콘 화합물은 포로겐에 앞서 챔버에 도입된다. 이러한 구체예에서, 하나 이상의 유기실리콘 화합물은 챔버에 제 1 유속으로 도입되고, 이어서, 제 2 유속으로 상승된다. 포로겐은 챔버에 제 3 유속으로 도입되고, 이어서, 제 4 유속으로 상승된다. 하나 이상의 유기실리콘 화합물은 포로겐이 제 4 유속으로 상승되기 전에 제 2 유속으로 상승된다.
- [0062] 도 2는 하나 이상의 유기실리콘 화합물이 포로겐에 앞서 챔버에 도입되는 구체예에 따른 저유전상수 필름을 증착시키는 방법을 예시하는 공정 흐름도이다. 단계(201)에서, 기판은 RECD를 수행할 수 있는 공정 챔버내의 기판 지지체상에 정위된다. 단계(203)에서, 하나 이상의 유기실리콘 화합물 및 임의의 하나 이상의 산화 가스를 포함하는 조성물을 지닌 가스 혼합물이 챔버의 가스 분배 플레이트, 예컨대, 샤워헤드(showerhead)를 통해서 챔버내로 도입된다. 라디오-주파수(RF) 파워가 챔버내에 플라즈마 공정 조건을 제공하기 위해서 전극, 예컨대, 샤워헤드에 적용될 수 있다. 가스 혼합물은 하부 기판에 강하게 접착하는 실리콘 옥사이드 층을 포함하는 개시 층을 증착시키기 위해서 RF 파워의 존재하에 챔버에서 반응한다.
- [0063] 단계(205)에서, 하나 이상의 유기실리콘 화합물의 유속은 RF 파워의 존재하에 약 100 mg/min/sec 내지 약 5000 mg/min/sec, 바람직하게는 약 1000 mg/min/sec 내지 약 2000 mg/min/sec의 상승 속도로 증가하여, 소정의 유기실리콘 화합물 가스 혼합물에 도달할 때까지 제 1 전이층을 증착시킨다. 속도 조건의 상승은 플라즈마 유도된 손상(plasma induced damage(PID))을 감소시키기 위해서 가스 분배 플레이트의 DC 바이아스(bias)에서의 변화가 60 볼트 미만, 바람직하게는 30 볼트 미만이 되게 수행된다.
- [0064] 단계(207)에서, 소정의 유기실리콘 화합물 가스 혼합물을 일정하게 유지시키면서, 포로겐을 포함하는 조성물을 지닌 가스 혼합물이 가스 분배 플레이트를 통해서 챔버에 도입된다. 단계(209)에서, 포로겐의 유속은 소정의 최종 가스 혼합물에 도달할 때까지 제 2 전이층을 증착시키기 위해서 약 100 mg/min/sec 내지 약 5000 mg/min/sec, 바람직하게는, 약 200 mg/min/sec 내지 약 1000 mg/min/sec의 상승 속도로 증가된다.
- [0065] 단계(211)에서, 소정의 최종 가스 혼합물, 즉, 하나 이상의 유기실리콘 화합물 및 포로겐을 포함하는 조성물을 지닌 최종 가스 혼합물이 RF 파워의 존재하에 챔버에서 반응하여 저유전상수 필름인 최종 층을 증착시킨다. 증착이 완료되면, RF 파워는 종료된다. 챔버 압력은 RF 파워 종료 동안, 예컨대, 챔버 트로틀밸브를 개방시키지 않음으로써 유지된다. 이론으로 한정하고자 하는 것은 아니지만, 유기실리콘 화합물과 포로겐 화합물의 상승 속도를 별도로 함으로써, 더욱 안정하고 제조가능한 공정이 얻어져서, 결함 문제, 예컨대, 입자 애더(adder)가 더 적은 유전 필름을 생성시키는 것으로 사료된다.
- [0066] 단계(213)에서, 저유전상수 필름은 후처리되어 저유전상수 필름으로부터 포로겐을 실질적으로 제거시킨다.
- [0067] 도 3은 본 발명의 구체예에 따른 시간에 대한 하나 이상의 유기실리콘 화합물 및 포로겐의 유속을 예시하는 그래프이다. 하나 이상의 유기실리콘 화합물 및 임의의 하나 이상의 산화 가스를 포함하는 조성물을 지닌 가스 혼합물이, 도 2의 단계(203)와 관련하여 상기 기재된 바와 같이, 개시층을 증착시키기 위해서 챔버내로 도입된다. 개시층 증착은 약 1초 내지 약 10초의 시간 범위를 지닐 수 있다.
- [0068] 이어서, 하나 이상의 유기실리콘 화합물의 유속은, 도 2의 단계(205)와 관련하여 상기 기재된 바와 같이, 소정의 유기실리콘 화합물 가스 혼합물에 도달할 때까지 제 1 전이층을 증착시키기 위한 상승속도로 증가한다. 제 1 전이층 증착은 약 1초 내지 약 10초의 시간 범위를 지닐 수 있다.
- [0069] 소정의 유기실리콘 화합물 가스 혼합물을 일정하게 유지시키는 동안, 하나 이상의 포로겐 화합물을 포함하는

조성물을 지닌 가스 혼합물이 챔버에 도입되고, 하나 이상의 포로겐 화합물의 유속이, 도 2의 단계(209)와 관련하여 상기 기재된 바와 같이, 소정의 최종 가스 혼합물에 도달할 때까지 제 2 전이층을 증착시키기 위한 상승 속도로 증가한다. 제 2 전이층 증착은 약 1초 내지 약 180초의 시간 범위를 지닐 수 있다.

[0070] 하나 이상의 유기실리콘 화합물 및 포로겐을 포함하는 조성물을 지닌 소정의 최종 가스 혼합물이, 도 2의 단계(211)와 관련하여 상기 기재된 바와 같이, 저유전상수 필름인 최종층을 증착시키기 위해서 RF 파워의 존재 하에 챔버내에서 반응한다. 최종층 증착은 약 15초 내지 약 180초의 시간 범위를 지닐 수 있다.

[0071] 도 2 및 도 3과 관련하여 상기 기재된 저유전상수 필름의 증착을 위한 개시 시퀀스(initiation sequence)가 기판상의 하부층에 대한 저유전상수 필름의 접착을 개선시키고, 그러한 기판상에는 저유전상수 필름이 저유전상수 필름과 하부층 사이의 계면에서 저유전상수 필름의 다공성 및 탄소 함량의 개선된 조절을 제공함으로써 증착되는 것으로 여겨진다.

[0072] 도 1의 단계(106)에서, 챔버내의 기판상에 저유전상수 필름을 증착시키기 위한 하나 이상의 유기실리콘 화합물 및 포로겐의 반응 동안, 기판은 전형적으로 약 100°C 내지 400°C의 온도에서 유지된다. 챔버 압력은 약 1 Torr 내지 약 20 Torr일 수 있고, 기판 지지체와 챔버 샤퍼웨드 사이의 거리는 약 200mil 내지 약 1500mil 일 수 있다. 300mm 기판에 대해서 약 100W 내지 약 2000W의 RF 파워 수준인 약 0.14 W/cm² 내지 약 2.8 W/cm² 사이의 전력밀도가 이용될 수 있다. RF 파워는 0.01MHz 내지 300MHz, 예컨대, 약 13.56MHz의 주파수로 제공된다. RF 파워는 혼합된 주파수, 예컨대, 약 13.56MHz의 고주파수와 약 350kHz의 저주파수로 제공될 수 있다. RF 파워는 기판의 가열을 감소시키고, 증착된 필름내의 더 높은 다공성을 촉진하기 위해서 사이클식 또는 펄스식일 수 있다. RF 파워는 또한 연속적이거나 불연속적일 수 있다.

[0073] 저유전상수 필름이 증착된 후에, 필름은 단계(108)에 기재된 바와 같이 후처리된다. 이용될 수 있는 후처리는 전자빔(e-빔) 처리, 자외선(UV) 처리, 열적 어닐링 처리(전자빔 및/또는 UV 처리의 부재하에), 및 이들의 조합을 포함한다.

[0074] 이용될 수 있는 예시적인 UV 후처리 조건은 약 1 Torr 내지 약 10 Torr의 챔버 압력 및 약 350°C 내지 약 500°C의 기판 지지체 온도를 포함한다. UV 방사선은 어떠한 UV 공급원, 예컨대, 수은 파이크로파 아크 램프(mercury microwave arc lamp), 펄스식 제론 플라쉬 램프(pulsed xenon flash lamp), 또는 고-효율 UV 발광 다이오드 어레이(high-efficiency UV light emitting diode array)에 의해서 제공될 수 있다. UV 방사선은, 예를 들어, 약 170nm 내지 약 400nm의 광장을 지닐 수 있다. 사용될 수 있는 UV 챔버 및 처리 조건에 대한 추가의 상세한 사항은 본원에서 참조로 통합되는 2005년 5월 9일자 출원되고 공동 양도된 U.S. 특허원 제 11/124,908호에 기재되어 있다. 어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드로부터의 NanoCure™ 챔버가 UV 후처리를 위해서 사용될 수 있는 시중 구입 가능한 챔버의 예이다.

[0075] 사용될 수 있는 예시적인 전자빔 조건은 약 200°C 내지 약 600°C, 예를 들어, 약 350°C 내지 약 400°C의 챔버 온도를 포함한다. 전자빔 에너지는 약 0.5keV 내지 약 30keV일 수 있다. 노출 도즈(exposure dose)는 약 1μC/cm² 내지 약 400μC/cm²일 수 있다. 챔버 압력은 약 1mTorr 내지 약 100mTorr일 수 있다. 챔버내의 가스 환경은 다음 중 어떠한 환경일 수 있다: 질소, 산소, 수소, 아르곤, 수소와 질소의 배합물, 암모니아, 제논, 또는 이들의 가스의 어떠한 조합물. 전자빔 전류는 약 0.15mA 내지 약 50mA일 수 있다. 전자빔 처리는 약 1분 내지 약 15분 동안 수행될 수 있다. 어떠한 전자빔 장치가 사용될 수 있지만, 사용될 수 있는 예시적인 전자빔 챔버는 미국 캘리포니아 산타클라라 소재의 어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드로부터 구입할 수 있는 EBk™ 전자빔 챔버이다.

[0076] 예시적인 열 어닐링 후처리는 약 200°C 내지 약 500°C의 기판 온도에서 약 2초 내지 약 3시간 동안, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 2 시간 동안 챔버내에서 필름을 어닐링함을 포함한다. 비-반응성 가스, 예컨대, 헬륨, 수소, 질소, 또는 이들의 혼합물이 챔버내로 약 100 내지 약 10,000sccm의 속도로 도입될 수 있다. 챔버 압력은 약 1mTorr 내지 약 10Torr로 유지된다. 바람직한 기판 거리는 약 300mil 내지 약 800mil이다.

[0077] 하기 실시예는 본 발명의 구체예를 예시한다. 실시예에서의 기판은 300mm 기판이다. 저유전상수 필름은 미국 캘리포니아 산타클라라 소재의 어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드로부터 구입할 수 있는 PRODUCER® 챔버에서 기판상에 증착되며, 어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드로부터의 NanoCure™ 챔버에서 UV 처리되었다.

[0078] 실시예 1

[0079] 저유전상수 필름을 약 7.5 Torr 및 약 300°C의 온도에서 기판상에 증착시켰다. 거리는 300mil이었고, RF 파워는 13.56MHz에서 300W로 제공되었다. 하기의 공정 가스 및 유속이 이용되었다: 2000mgm의 비스(트리에톡시실릴)메탄, 300mgm의 노르보르나디엔, 1500sccm의 헬륨. 필름을 UV 처리로 후처리하였다. 후처리 후에, 필름은 1.3702의 굴절률, 2.44의 유전상수, 9.1GPa의 탄성률, 1.2GPa의 경도, 9.8%의 수축률을 지녔다.

실시예 2

[0081] 저유전상수 필름을 약 7.5 Torr 및 약 225°C이 온도에서 기판에 증착시켰다. 거리는 400mil이었고, RF 파워는 13.56MHz에서 450W로 제공되었다. 하기의 공정 가스 및 유속이 이용되었다: 500mgm의 비스(트리에톡시실릴)메탄, 2000mgm의 알파-테르페넨, 500mgm의 메틸디에톡시실란, 50sccm의 산소, 3500sccm의 헬륨. 필름을 UV 처리로 후처리하였다. 후처리 후에, 필름은 1.3443의 굴절률, 2.51의 유전상수, 11.1GPa의 탄성률, 1.6GPa의 경도, 15.70%의 수축률을 지녔다.

[0082] 도 4는 UV 처리후의 실시예 1의 저유전상수 필름에 대해서 수행된 FTIR의 결과를 나타낸다. FTIR 분석은 유기실리콘 화합물 비스(트리에톡시실릴)메탄에 의해서 제공된 Si-C-Si 결합(1630cm^{-1} 에서 Si-C-Si 피크)이 후처리된 필름에서 존재하고, 그리하여, 후처리 필름이 요망되는 Si-C-Si 네트워크 구조를 지님을 나타낸다.

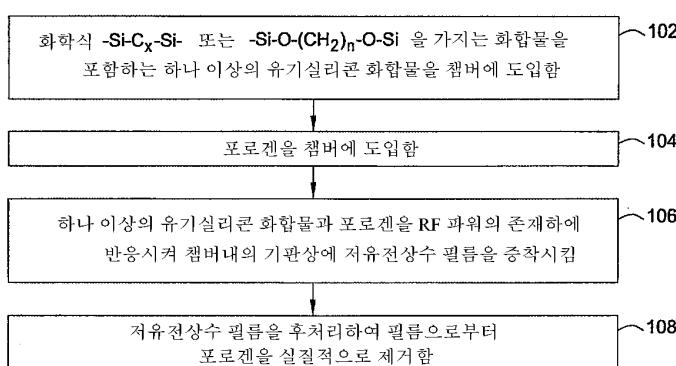
[0083] 더 높은 Si-C-Si/SiCH₃ 비율을 지닌 필름을 얻기 위한 Si-C-Si 결합을 지닌 전구체의 사용이 유사한 유전상수 및 더 낮은 Si-C-Si/SiCH₃ 비율을 지니는 다른 필름보다 후처리 후에 더 작은 기공 크기를 지니는 필름을 생성시킴이 또한 밝혀졌다. 작은 기공 크기를 지닌 필름이 요망되는데, 그 이유는 그러한 필름이 더 큰 기공 크기를 지닌 필름보다 더 강하고 추가의 가공 동안 덜 손상되는 듯하기 때문이다.

[0084] 본원에 제공된 유기실리콘 화합물은 저유전상수 필름을 화학 기상 증착시키기 위한 포로겐을 함유하지 않는 가스 혼합물 중에 사용될 수 있음이 인식된다. 그러나, 본원에 기재된 유기실리콘 화합물을 포함하고 포로겐이 결여된 가스 혼합물로부터 증착된 필름이 다른 유기실리콘 화합물을 포함한 무-포로겐 혼합물로부터 증착된 필름에 비해서 개선된 기계적 성질을 지니는 것으로 예측되지만, 전형적으로는, 포로겐은 약 2.4 미만의 요망되는 저유전상수를 제공도록 포함된다.

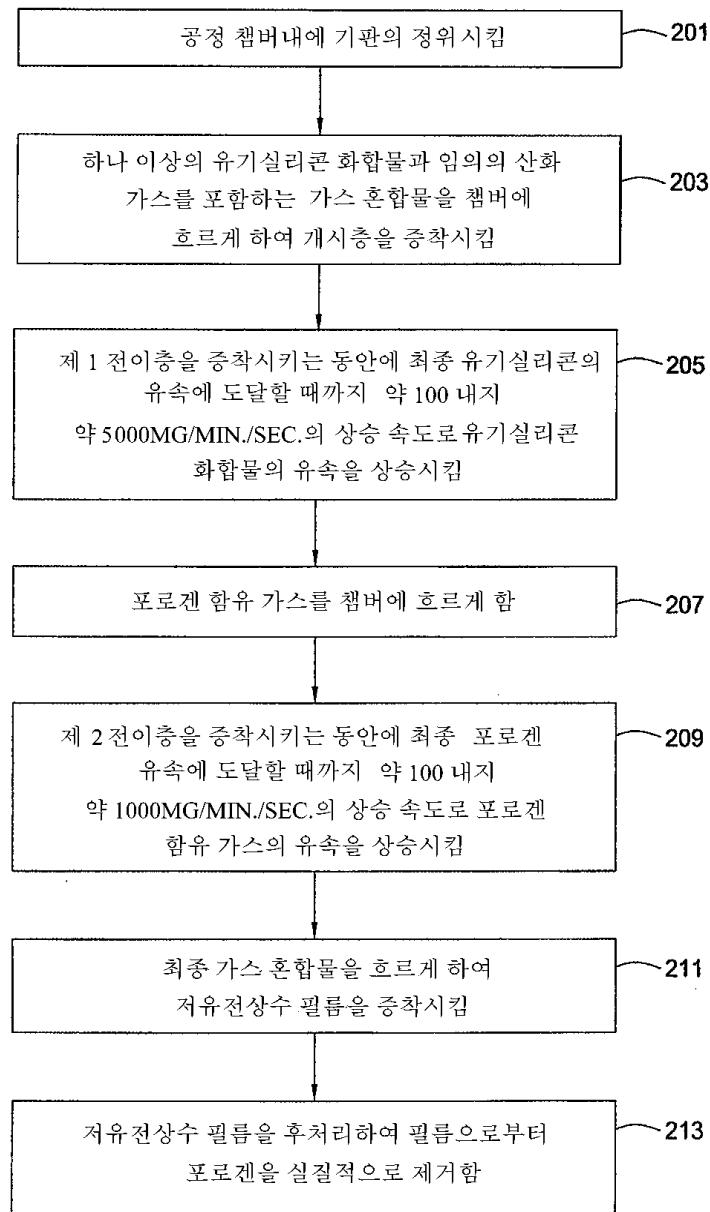
[0085] 상기 설명이 본 발명의 구체예에 관한 것이지만, 본 발명의 다른 및 추가의 구체예가 본 발명의 기본적 범위를 벗어나지 않으면서 고안될 수 있고, 본 발명의 범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 결정된다.

도면

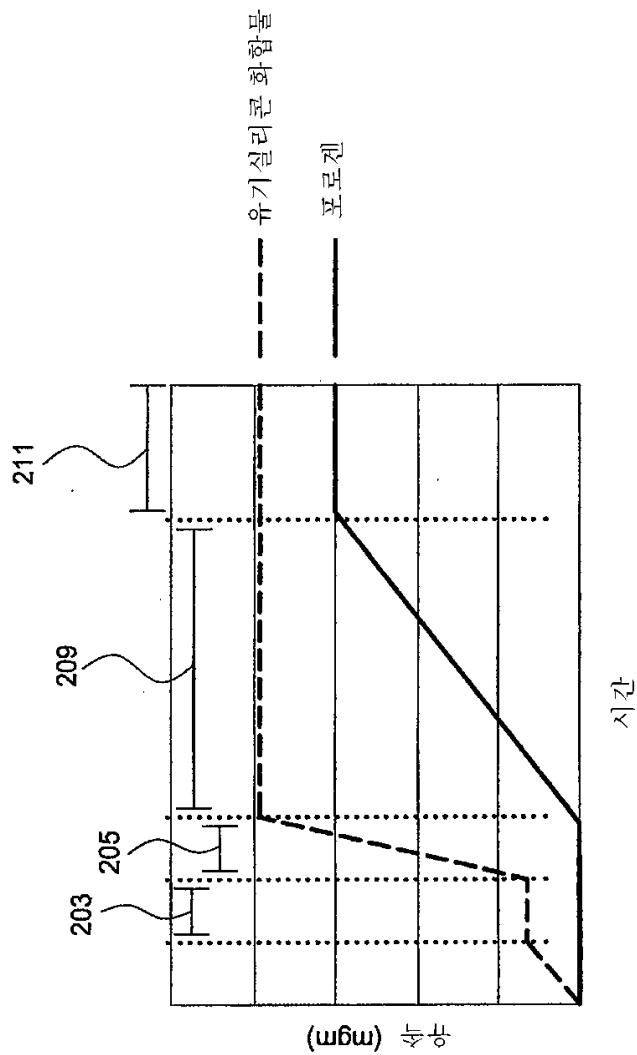
도면1



도면2



도면3



도면4

