

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4860603号  
(P4860603)

(45) 発行日 平成24年1月25日(2012.1.25)

(24) 登録日 平成23年11月11日(2011.11.11)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 2 3 C</b>	<b>16/509</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C 16/509
<b>H O 1 L</b>	<b>21/31</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 1 L 21/31 C
<b>H O 1 L</b>	<b>21/316</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 1 L 21/316 X
<b>H O 5 H</b>	<b>1/46</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 5 H 1/46 M

請求項の数 34 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2007-508290 (P2007-508290)	(73) 特許権者	507338459
(86) (22) 出願日	平成17年4月14日(2005.4.14)		エーエスエム インターナショナル エヌ
(65) 公表番号	特表2007-532781 (P2007-532781A)		. ヴェー.
(43) 公表日	平成19年11月15日(2007.11.15)		オランダ国, 3723 ビーシー ビルト
(86) 国際出願番号	PCT/NL2005/000279		ホーベン, ジェイ. ヴァン アイクラ
(87) 国際公開番号	W02005/100633		ン 10
(87) 国際公開日	平成17年10月27日(2005.10.27)	(74) 代理人	100085545
審査請求日	平成19年11月14日(2007.11.14)		弁理士 松井 光夫
(31) 優先権主張番号	04076150.4	(72) 発明者	アルコット, グレゴリー, ロベルト
(32) 優先日	平成16年4月14日(2004.4.14)		オランダ国, 5653 イージー アイン
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		トホーフエン, シューベルトラーン 17
			7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング、並びにそれを製造するための方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学蒸着により基体上に低誘電率コーティングを製造する方法であって、該コーティングが、ポリマーマトリックス中に組み込まれたナノ粒子を含むところの方法において、

i) 第一の低圧の容量結合プラズマにおいて該ナノ粒子のための前駆体を活性化して、それにより、該ナノ粒子のための前駆体物質が該第一のプラズマ中で負イオンにイオン化されること、

ii) 該イオン化第一プラズマの電界において該負イオンを捕獲すること、

iii) 該捕獲された負イオン上への追加の活性化された前駆体物質の縮合を許して、それにより、該第一プラズマ中で該活性化された前駆体からナノ粒子の形成を許すこと、

iv) 第二の低圧の容量結合プラズマにおいて該ポリマーマトリックスのための前駆体を活性化すること、

v) 該第一プラズマ中で形成された該ナノ粒子の該第一プラズマから該第二プラズマへの移送を可能にし、ここで該ナノ粒子を、該第二プラズマ中で製造された該ポリマーマトリックスのための活性化前駆体と一緒にすること、及び

vi) 該基体上に化学蒸気相からの該活性化された前駆体及び該ナノ粒子の沈積を許して、コーティングを形成すること

を含む、ここで該第一および第二の容量結合プラズマがパルス化されて該化学蒸気相からの該ナノ粒子の沈積を許す、方法。

【請求項2】

該コーティングが、2.0未満の誘電率kを示すところの請求項1記載の方法。

【請求項3】

該コーティングが、1.9未満の誘電率kを示すところの請求項1記載の方法。

【請求項4】

該コーティングが無機及び有機成分を含み、かつこれらの成分のための前駆体が、化学蒸気相のプラズマ活性化沈積のための該二つの別々のプラズマにおいて活性化されるところの請求項1~3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】

該マトリックスが有機成分を含み、かつ該ナノ粒子が無機成分を含むところの請求項1~4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項6】

該ナノ粒子が多孔性であるところの請求項1~5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】

該イオン化第一プラズマが、2000°K未満の中性ガス温度を有するところの請求項1~6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項8】

該イオン化第一プラズマが、1000°K未満の中性ガス温度を有するところの請求項1~7のいずれか一つに記載の方法。

【請求項9】

該イオン化第一プラズマが、400~500°Kの中性ガス温度を有するところの請求項1~8のいずれか一つに記載の方法。

【請求項10】

該ナノ粒子のための又は該無機成分のための前駆体が、ケイ素 炭素、ケイ素 水素、ケイ素 窒素、ケイ素 ハライド、及び/又はケイ素 酸素結合を含むところの請求項1~9のいずれか一つに記載の方法。

【請求項11】

該ナノ粒子のための又は該無機成分のための前駆体が、オルガノシリコン化合物、シリコンアルコキシド、シロキサン、シラン、シラザン、シリコンカルボキシレート、又はシリコン ジケトネートを含むところの請求項10記載の方法。

【請求項12】

該マトリックスのための又は該有機成分のための前駆体が、アルカン、アルキン、アルケン、アレーン、及び任意的に全体的に又は部分的に、(シクロ)アルキル、アリール、アラールキル、アリル、メトキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、アミノ、ニトロ、又はシアノ置換されたこれらの誘導体を含むところの請求項1~11のいずれか一つに記載の方法。

【請求項13】

有機成分のための前駆体が、短鎖アルカン、アクリレート、スチレン又は炭素 フッ素化合物を含むところの請求項1~11のいずれか一つに記載の方法。

【請求項14】

有機成分のための前駆体が、オルガノシリコン化合物、有機金属化合物、金属有機化合物若しくはp キシリレン、及び/又は任意的に官能化された、これらから誘導された化合物を含むところの請求項1~11のいずれか一つに記載の方法。

【請求項15】

該二つの別々のプラズマが、0.01~1000ミリバールの圧力下にあるところの反応器中に位置付けられているところの請求項1~14のいずれか一つに記載の方法。

【請求項16】

該二つの別々のプラズマが、0.1~50ミリバールの圧力下にあるところの反応器中に位置付けられているところの請求項1~14のいずれか一つに記載の方法。

【請求項17】

プラズマが、前駆体物質、アルゴンガス及び任意的に酸素の混合物を放電に導くことにより形成されるところの請求項1~16のいずれか一つに記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項18】

該ナノ粒子が、450nm未満の直径を有するところの請求項1~17のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項19】

該ナノ粒子が、1~200nmの直径を有するところの請求項1~17のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項20】

該ナノ粒子が、100nm未満の直径を有するところの請求項1~17のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項21】

該ナノ粒子が、50~150nmの直径を有するところの請求項1~17のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項22】

請求項1~21のいずれか一つに記載の方法により得られ得、かつポリマーマトリックスに組み込まれたナノ粒子を含むところのコーティング。

## 【請求項23】

該コーティングの表面が、450nm未満の直径を有するナノ粒子が該コーティング中に存在する故にでこぼこである一方、該コーティング中のナノ粒子の存在が、裂かれたコーティングの断面から肉眼で認識できないところの請求項22記載のコーティング。

## 【請求項24】

該コーティングの表面が、200nm未満の直径を有するナノ粒子が該コーティング中に存在する故にでこぼこである一方、該コーティング中のナノ粒子の存在が、裂かれたコーティングの断面から肉眼で認識できないところの請求項22記載のコーティング。

## 【請求項25】

該コーティングの表面が、100nm未満の直径を有するナノ粒子が該コーティング中に存在する故にでこぼこである一方、該コーティング中のナノ粒子の存在が、裂かれたコーティングの断面から肉眼で認識できないところの請求項22記載のコーティング。

## 【請求項26】

請求項22~25のいずれか一つに記載のコーティングを含む製品。

## 【請求項27】

ポリマーマトリックスに組み込まれたナノ粒子を含むコーティングを化学蒸気相のプラズマ活性化沈積によって基体に施与するための装置であって、該装置が、基体のための担体を備えられた反応器空間及び、第一及び第二の前駆体をそれぞれ第一及び第二のプラズマ中で活性化するための少なくとも第一および第二の容量結合プラズマ源を含み、ここで、該第一及び第二のプラズマ源が分離網によって分離されており、該第一のプラズマ源が該ナノ粒子のための第一前駆体のための前駆体入口を含み、該第二のプラズマ源が該ポリマーマトリックスのための第二前駆体のための前駆体入口を含み、該複数のプラズマ源が、第一及び第二のプラズマ中で活性化された前駆体が基体上に沈積される前に混合されるように互いに対しておよび基体に対して位置されており、かつ該複数のプラズマ源が、該第一のプラズマ中で形成された該ナノ粒子が該第一のプラズマから該分離網を通過して該第二のプラズマに移送され、そこで該第二のプラズマ中で製造されたマトリックス形成化学物質と一緒にされた後、基体上に沈積されるように、互いに対しておよび基体に対して位置されており、該装置が、a) 該第一のプラズマにおいて該ナノ粒子のための前駆体物質を負イオンにイオン化し、b) 該負イオンを該第一のプラズマの電界において捕獲し、かつc) 該捕獲された負イオン上への追加の活性化された前駆体物質の縮合を許して、それにより、該第一プラズマ中で該活性化された前駆体からナノ粒子の形成を許すために配置されており、かつ該装置の該第一および第二の容量結合プラズマ源が操作中にパルス化しているところの装置。

## 【請求項28】

無機前駆体のための入口、及び有機前駆体のために入口を更に含むところの請求項27記載

10

20

30

40

50

の装置。

【請求項 29】

プラズマ源の一つが直接プラズマを形成するところの請求項27~28のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 30】

蒸気相のための移送手段を更に含むところの請求項27~29のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 31】

該第一のプラズマ源の電極がワイヤ網の形状であるところの請求項27~30のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 32】

該第二のプラズマ源の電極が基体のための担体として機能するところの請求項27~31のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 33】

該第一のプラズマ源の領域が、頂部板および分離網によって境界を定められているところの請求項27~32のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 34】

分離網が、吊り下げ具によって頂部板から吊り下げられており、かつ接地されており、それによって頂部板も接地されているところの請求項27~33のいずれか一つに記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低誘電率を有するコーティングの製造方法及びその製造のための装置に関する。

【背景技術】

【0002】

集積回路(IC)デバイスの寸法はより小さい特徴的寸法に釣り合う故、金属相互結合の抵抗容量(RC)遅れが高速度理論チップの実行を制限している(非特許文献1及び2)。10年前まで、マイクロプロセッサ中の相互結合により引起される抵抗は、トランジスタの開閉時間未満であり、それ故、相互結合抵抗は、マイクロプロセッサ設計における要素ではなかった。スケールがサブミクロン範囲になった故に、小さい寸法のワイヤが問題になった。線がより細くなる故にそれらの抵抗が増加する。チップ設計者は、相互結合のための物質としてアルミニウムから銅に切り替えることにより対応した。銅は電気の優れた導体である。低誘電物質( $k < 2.5$ )の集積がまた、この問題を減じることができ得ると信じて、チップ設計者はまた、配線レベルの間の低 $k$ 誘電物質を改善することを考察した。減じられた特徴的寸法が、電流を伝達する銅相互結合の間の距離の低減に一致する故に、相互結合の間の間隔の低減は、隣接する線の間隔の混線の増加を引起すであろう。混線の結果としての信号劣化が、相互結合する線を分離する物質の誘電率を減じることにより補償され得る。しかし、2~3の範囲における誘電率 $k$ を持つ多数の候補物質の存在にもかかわらず(非特許文献3)、相互結合の問題はますます問題となりつつある。

【0003】

物質の誘電率又は比誘電率は、物質の構造、極性及び分極率に依存する(非特許文献4)。大多数の低 $k$ 物質は、 $\text{SiO}_2$ 若しくは無定形炭化水素(a-C:H)層(非特許文献5~7)又は二つの間の中間であるハイブリッド層に基づいている。炭素は酸素より小さい電氣的に陰性であり、そして従って、 $\text{SiO}_2$ への炭化水素部分の導入は誘電率を減じる。同様に、極性のSiOH基は大きな双極子を作り出し、そして、それらはSi-O-Si網目の中断の故に多孔性を示すけれども、それらは配向性分極率を増加し、そして従って、誘電率が増加する。

【0004】

物質中への空隙の導入は物質の密度を効果的に現じ得、かつ分極率の変化より誘電率においてより一層強い効果を有する。今日知られている殆どの低 $k$ 誘電候補物質(非特許文献25)は多孔性である。シリカの誘電率( $k_{\text{SiO}_2}$ )は4である一方、空気の誘電率( $k_{\text{air}}$ )は約1であ

10

20

30

40

50

る。特に、2.5未満の誘電率を持つ半導体用途のための緻密な(即ち、多孔性ではない)物質は知られていない(非特許文献3)。種々の多面体のオリゴマー状シルセスキオキサン(POSS)前駆体から合成され(非特許文献8~10)かつゾルゲル沈積技術を使用して調製された多孔性SiO<sub>2</sub>層は、典型的には2~3の間の誘電率を持つ薄いフィルムを製造した。

【0005】

シロキサン前駆体を伴うゾルゲル(湿式化学)法がまた広く研究されており(非特許文献11~14)、かつ1.7と同じ程度低い誘電率の報告(非特許文献15)が、前駆体としてテトラエトキシシラン(TEOS1即ちテトラエチルオルトシリケート)を使用して報告された。これらの物質の低kの性質は、低フィルム密度と、CH部分の導入による分極率の低減化との組み合わせにより達成される。これらのフィルムの後沈積硬化が物質の極性OH基を操作することにより誘電率を減じることができるが(非特許文献16)、フィルム高密度化が多孔度を減じる故にまたそれを増加し得る。

10

【0006】

低k物質が多孔性物質を本質的に製造する故に、ゾルゲル(湿式化学)法は、低k物質を作るための一般的な選択である。95%と同じ程度高い空隙体積分率を持つ物質が報告されている(非特許文献14)。しかし、低誘電率を持つ非常に多孔性の物質が得られたと言う事実にもかかわらず、それらの感受性及び弱さが、ゾルゲル法により製造された低k物質を半導体処理への実行のために現在不適切にしている。

【0007】

種々の問題が多孔性のSiO<sub>2</sub>層につきまとう。これらの物質の多孔度は、これらが、銅に基づいた相互結合集積回路(IC)に実行されるときに技術的な問題を持ち出す。多孔性物質は、緻密な物質と比較して機械的に弱く、かつ多孔性物質は、続く加工の間に損傷を受け易い。加えて、多孔性物質は湿った及び乾燥した洗浄化学物質に敏感であり、かつそれらは、遊離されたとき続く加工段階を汚染するところの揮発性化合物を保持する(非特許文献6)。多孔性物質はまた銅の拡散に敏感である。半導体加工におけるこれら多孔性物質の実行に関する問題の概観のために、本明細書に列挙された引例が引用される(非特許文献27~30)。

20

【0008】

気相技術が、半導体工業に存在している真空反応器及び工具一式を役立たせ、そしてそれ故、存在している半導体プロセスに容易に実行され得る故に、気相技術は湿式化学法に対する魅力的な代替である。しかし、気相沈積技術は典型的には緻密な沈積物を製造する。膨張する熱プラズマ源(非特許文献17)、プラズマ増強化学蒸着(PECVD)(非特許文献18及び19)及びSiOの反応性蒸発(非特許文献20)を使用するシロキサン前駆体からの多孔性SiO<sub>2</sub>層の合成が全て研究されたが、2.5~3の間のk値を持つ物質のみが製造されることができた。

30

【0009】

より最近、Grillら(非特許文献21、22、23及び24)は、シロキサン層に揮発性有機炭化水素フラグメントを導入することにより多孔性の低kフィルムを合成することを試みた。400の後沈積アニーリング法において揮発性炭化水素フラグメントを取り除くことにより、Grillらは2.1と同じ程度低い誘電率を示す多孔性層を製造することができた。不幸にも、慣用の気相技術は沈積化学物質に対して不十分な制御を提供し、そしてそれ故、フィルム構造、そして従って、分極率に対してより低い制御を提供する。Grillらの方法の欠点は、プロセスをより複雑にする後沈積硬化が要求されることである。

40

【0010】

【非特許文献1】Jeng SP, Havemann RH, Chang MC. 1994. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 35:337.

【0011】

【非特許文献2】Ryan JG, Gefflcn RM, Poulin NR, Paraszczak JR. 1995. IBM J. Res. Dev., 39:371.

【0012】

50

- 【非特許文献 3】<http://Public.itrs.net>  
 【 0 0 1 3 】
- 【非特許文献 4】Maex K, Baklanov MR, Shamiryan D, Iacopi F, Brongersma SH, Yanov  
 itskaya ZS. 2003. J. Appl. Phys., 93(11):8793-841.  
 【 0 0 1 4 】
- 【非特許文献 5】Grill A, Meyerson BS, Patel VV. 1990. IBM J. Res. Dev. 34(6):849  
 -57.  
 【 0 0 1 5 】
- 【非特許文献 6】Grill A. 2001. Thin Solid Films 398-399:527-532.  
 【 0 0 1 6 】 10
- 【非特許文献 7】Grill A. 2001. Diamond and Related Materials, 10:234-9.  
 【 0 0 1 7 】
- 【非特許文献 8】Liu PT, Chang TC, Sze SM, Pan FM, Mei YJ, Wu WF, Tsai MS, Dai BT  
 , Chang CY, Shih FY, Huang HD. 1998. Thin Solid Films 332:345-50.  
 【 0 0 1 8 】
- 【非特許文献 9】Baklanov MR, Mogilnikov KP. 2002. Microelectr. Engin. 64:335-49.  
 【 0 0 1 9 】
- 【非特許文献 1 0】Xu J, Moxom J, Yang S, Suzuki R, Ohdaira T,. 2002. Appl. Surf.  
 Sci. 194:189-94.  
 【 0 0 2 0 】 20
- 【非特許文献 1 1】Chang TC, Tsai TM, Liu PT, Mor Y.S, Chen CW, Mei YJ, Sheu JT,  
 Tseng TY. 2002. Thin Solid Films 420-421:403-7.  
 【 0 0 2 1 】
- 【非特許文献 1 2】Uchida Y, Katoh T, Oikawa M. 2003. Mat. Sci. Semicond. Process  
 . 5:259-64.  
 【 0 0 2 2 】
- 【非特許文献 1 3】Jain A, Rogojevic S, Ponoth S, Agarwal N, Matthew I, Gill WN,  
 Persans P, Tomozawa M, Plawsky JL, Simonyi E. 2001. Thin Solid Films 398-399:513  
 -522.  
 【 0 0 2 3 】 30
- 【非特許文献 1 4】Kim R-H, Park H-H, Hyun S-H, Yeom G-Y. 1998. Thin Solid Films  
 332:444-8.  
 【 0 0 2 4 】
- 【非特許文献 1 5】Liu P-T, Chang TC, Hsu KC, Tseng TY, Chen LM, Wang CL, Sze SM.  
 2002. Thin Solid Films 414:1-6.  
 【 0 0 2 5 】
- 【非特許文献 1 6】Grill A, Patel V. 1999. J. Appl. Phys. 85(6):3314-8.  
 【 0 0 2 6 】
- 【非特許文献 1 7】Creatore M, Barrell Y, Kessels WMM, van de Sanden MCM. 2003. M  
 at. Res. Soc. Symp. Proc. 766, E6.9.1.  
 【 0 0 2 7 】 40
- 【非特許文献 1 8】Shaniryan D, Weidner K, Gray WD, Baklanov MR, Vanhaelemeersch  
 S, Maex K. 2002. Microelectr. Engin. 64:361-6.  
 【 0 0 2 8 】
- 【非特許文献 1 9】Borvon G, Gouillet A, Mellhaoui X, Charrouf N, Granier A. 2003.  
 Mat. Sci. Semicond. Process. 5:279-4.  
 【 0 0 2 9 】
- 【非特許文献 2 0】Si J. -J., Show Y., Banerjee S., Ono H., Uchida K., Nozaki S.,  
 Morisaki H., Microelectr. Engin. 60,313-321,(2002).  
 【 0 0 3 0 】 50

- 【非特許文献 2 1】 Grill A, Patel V. 2001. J. Appl. Phys. 79(6),803-805.  
【 0 0 3 1 】
- 【非特許文献 2 2】 Grill A. 2003. J. Appl. Phys. 93(3):1785-90.  
【 0 0 3 2 】
- 【非特許文献 2 3】 Grill A, Patel V, Rodbell KP, Huang E, Baklanov MR, Mogilnikov KP, Toney M, Kim H-C. 2003. J. Appl. Phys. 94(5):3427-35.  
【 0 0 3 3 】
- 【非特許文献 2 4】 Grill A, Neumayer DA. 2003. J. Appl. Phys. 94(10):6697-707.  
【 0 0 3 4 】
- 【非特許文献 2 5】 Jin C, Luttmmer JD, Smith DM, Ramo TA. 1997. MRS Bull. 22(10):3 10  
9.  
【 0 0 3 5 】
- 【非特許文献 2 6】 Mogsji K, Jacobs T, Brennan K, Rasco M, Wolf J, Augur R. 2002. Microelectr. Engin. 64:11-24.  
【 0 0 3 6 】
- 【非特許文献 2 7】 Volinsky AA, Vella JB, Gerberich WW. 2003. Thin Solid Films, 4  
29:201-10.  
【 0 0 3 7 】
- 【非特許文献 2 8】 Travaly Y, Eyckens B, Carbonel L, Rothschild A, Le QT, Bronger  
sma SH, Ciofi I, Struyf H, Furukawa Y, Stucchi M, Schaekers M, Bender H, Rosseel 20  
E, Vanhaelemeersch S, Maex K, Gaillard F, Van Autryve L, Rabinzohn P. 2002. Mic  
roelectr. Engin. 64:67-374.  
【 0 0 3 8 】
- 【非特許文献 2 9】 Lanckmans F, Maex K. 2002. Microelectr. Engin. 60:25-132.  
【 0 0 3 9 】
- 【非特許文献 3 0】 Lee HJ, Oh KS, Choi CK. 2003. Surface and Coatings Technol. 17  
1:296-301.  
【 0 0 4 0 】
- 【非特許文献 3 1】 Han SM, Aydil ES. 1996. Thin Solid Films, 290-291:427-434.  
【 0 0 4 1 】 30
- 【非特許文献 3 2】 Lieberman MA, Lichtenberg AJ. 1994. Principles of plasma disch  
arges and materials processing, Wiley, ISBN 0-471-00577-0.  
【 0 0 4 2 】
- 【非特許文献 3 3】 Courteille C, Magni D, Howling AA, Nosenko V, Hollenstein C. 1  
997. Soc. Vac. Coat. 40th Annual Technical Conference Proc.
- 【発明の開示】
- 【発明が解決しようとする課題】
- 【 0 0 4 3 】
- 本発明の目的は、先行技術の問題を除去するところの低kコーティングの適用のための方  
法を提供することである。 40
- 【 0 0 4 4 】
- 技術的問題の少ない銅に基づいた相互結合集積回路への低kコーティングの実行のための  
方法を提供することが、本発明の他の目的である。
- 【 0 0 4 5 】
- 改善された機械的強度を有する低kコーティングを提供することが、本発明の更に他の目  
的である。
- 【 0 0 4 6 】
- 続く加工の間に損傷を受け難いところの低kコーティングを提供することが、本発明の更  
に他の目的である。
- 【課題を解決するための手段】 50

## 【0047】

本発明者らは、綿毛の密度を持つ粒子が、化学蒸着(CVD)法により製造され得ることを発見した。術語「綿毛の」は本明細書において、粒子の緻密でない特性を示すために使用され、かつ本明細書において、術語多孔性と同義語である。該粒子はナノメートルの寸法である。本発明者らは更に、そのような綿毛の粒子の集団が、CVDにより製造されたコーティングに組み込まれ得て、独特な特性を持つコーティングを提供することを更に見出した。本発明は、制御可能な寸法の多孔性ナノ粒子が、化学蒸着(CVD)法において低圧容量結合放電において形成され得ると言う発見に基づいている。

## 【0048】

本発明は、一の面において、化学蒸着により基体上に低誘電率コーティングを製造する方法であって、該コーティングが、ポリマーマトリックス中に組み込まれたナノ粒子を含むところの方法に関し、該方法は、

i) 第一の低圧の容量結合プラズマにおいて該ナノ粒子のための前駆体を活性化して、それにより、該ナノ粒子のための前駆体物質が該第一のプラズマ中で負イオンにイオン化されること、

ii) 該イオン化第一プラズマの電界において該負イオンを捕獲すること、

iii) 該捕獲された負イオン上への追加の活性化された前駆体物質の縮合を許して、それにより、該第一プラズマ中で該活性化された前駆体からナノ粒子の形成を許すこと、

iv) 第二の低圧の容量結合プラズマにおいて該ポリマーマトリックスのための前駆体を活性化すること、

v) 該第一プラズマ中で形成された該ナノ粒子の該第一プラズマから該第二プラズマへの移送を可能にし、ここで該ナノ粒子を、該第二プラズマ中で製造された該ポリマーマトリックスのための活性化前駆体と一緒にすること、及び

vi) 該基体上に化学蒸気相からの該活性化された前駆体及び該ナノ粒子の沈積を許して、コーティングを形成すること

を含み、ここで該第一および第二の容量結合プラズマがパルス化されて該化学蒸気相からの該ナノ粒子の沈積を許す。

## 【0049】

該コーティングは種々の目的のために使用され得る。本発明者らは今、2.5未満の誘電率を持つ半導体適用のための物質が、本発明の方法により再現可能かつ制御された様式において製造され得ることを発見した。これらの多孔性ナノ粒子が合成され得、かつ同時に合成されたシリコン層に組み込まれる故に、これは、低kの半導体適用に特に有利である。

## 【0050】

これらの多孔性ナノ粒子が製造され、かつ更に他の化学蒸着法により同時に製造され得るところのコーティング中に組み込まれるところの化学蒸着法を実行するとき、得られたコーティングの誘電率は低いレベルに、制御された様式において変更され得、かつ該コーティングは、電流チップ製造法に融和する方法により沈積され得る。

## 【0051】

本発明に従う方法の好ましい実施態様において、ナノ粒子のための前駆体及びマトリックスのための前駆体は、化学蒸気相のプラズマ活性化沈積のための少なくとも一つのプラズマ源において活性化され、ここで、該複数の活性化された前駆体は、それらが、コーティングを形成するために基体上に化学蒸気相から沈積される前に一緒にされる。

## 【0052】

本発明の好ましい方法は、該コーティングが無機及び有機成分を含み、かつこれらの成分のための前駆体が化学蒸気相のプラズマ活性化沈積のための少なくとも二つの別々のプラズマ源において活性化されるところの態様を含む。

## 【0053】

ナノ粒子及びコーティングマトリックスの両方を製造するための単一のプラズマ源が使用され得るけれども、好ましい方法は、有機及び無機相の両方を含むハイブリッドコーティングの製造に関する。そのような混合された相物質の沈積のための少なくとも二つのプラ

10

20

30

40

50

ズマ源の使用が、二つの物質相が別々のプロセス条件を要求する故に、必要だと考えられる。例えば、酸素がSiO<sub>2</sub>粒子の合成のために要求されるが、ポリマーの炭化水素内容物の酸化を引起すポリマー化学物質に不利益であろう。

【0054】

本発明の方法は、好ましい態様において、少なくとも二つの容量結合プラズマを使用することにより達成される。本発明者らは、本発明のコーティングの一部として多孔性ナノ粒子の多孔度を定量することが未だにできないけれども、これらの粒子が形成されるころの様式は多孔性ポリマー網目をもたらすと信じられる。慣用的に、粒子はCVD法において汚染物質とみなされる。しかし、粒子の形成を最適化することにより、本発明者らは、本明細書に請求された方法及びコーティングの利点を発見することができた。粒子は、プラズマグロー及びそれらを取り囲むシース中に捕獲された負イオンから形成されることが信じられている。負イオンに衝突するイオンエネルギーは、緻密な粒子の形成を回避するために電極の上のシース領域に対して低くあるべきである。

10

【0055】

TEOS/O<sub>2</sub>ガス混合物から製造されかつ容量結合放電からの後沈積物を集められた粒子は、静電気力により容易に影響を及ぼされたところの非常に軽い構造に凝集することを見出された。小角X線回折(SAXA)測定は粒子構造内に任意の長い列の秩序を示さず、粒子は多孔性のSiO<sub>2</sub>網目から成っていたことを示した。

【0056】

本発明の方法は典型的には、コールドプラズマ、即ち、中性ガス温度が低い(例えば、<2000 °K、好ましくは<1000 °K、例えば、約400 ~ 500 °K)であるところのプラズマを採用する。そのような低エネルギーシステムは綿毛(緻密でない)粒子の形成を拡大する。

20

【0057】

本発明の方法は典型的には、負イオン及び粒子(好ましくは該粒子は、それが重力により引張られる故に電界において勾配を経験する)の捕獲のための電界を含む容量システムを採用する。

【0058】

本発明の方法は典型的には、粒子形成のために最適化されるころのCVDプロセスを採用し、ここで、活性化された前駆体から得られる負イオンは、化学蒸気相内の追加の活性化された前駆体物質のための縮合核として作用する。更に、本発明の方法は好ましくは、基体上にプラズマからの形成された粒子の沈積を許すためにパルス電界を使用する。

30

【0059】

本発明はまた、本発明の方法に従って得られるところの低誘電率コーティング及びそのような低誘電率コーティングを含む製品に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0060】

本発明の方法により得られるコーティングは無定形の内部構造により特徴付けられ、かつ高い表面粗度を有する。典型的には、表面は、450nm未満の直径、より好ましくは200nm未満、更により好ましくは100nm、より一層好ましくは50 ~ 150nmの間の直径を有するナノ粒子の該コーティング中における存在の故にきめが荒く、顆粒状又はでこぼこがある一方、付着したコーティングの断面は、付着する表面上にそのようなナノ粒子を示さない(図3、左側のパネル、でこぼこのあるコーティング表面[写真の上半分]及び滑らかな断面の付着表面[写真の下半分])。このように、破断表面のSEM画像は、本発明のコーティングの明確な破断挙動を示す。断面ESEM画像における粒子の不存在又はそのような画像における破断表面での粒子の存在の何らかの証拠の不存在は、少なくとも、粒子が機械的に弱く、かつそれらの構造又は組成が取り囲むマトリックスのようではあり、緻密なシリケートのようではないことを示唆する。もし、粒子が緻密でありかつ粒子内の分子間SiO<sub>2</sub>結合が強かったなら、そのとき粒子は破壊せず、そしてそれ故、断面SEM画像に見えたであろう。しかし、断面ESEM画像における粒子の不存在は、コーティングからの分離に換わって粒子が内部的にばらばらに破壊していることを示唆する(図3及び4参照)。

40

50

## 【0061】

典型的には、本発明のコーティングは低密度を有しかつ高い熱安定性を示す。(例えば、TEOS/O<sub>2</sub>気相により得られる)ケイ素に基づいたコーティングは、800 を超える温度まで熱的に安定であったところの粒子をもたらした。

## 【0062】

本発明の好ましい方法を達成するために、デュアル容量結合プラズマ反応器がここで開示され、これは、多孔性のナノ粒子を合成するために、かつ例えば、シリコン層のような同時に合成されるコーティングマトリックスにそれらを組み込むために使用され得る。これらの粒子のナノ多孔度は、シリコン層に制御された多孔度を導入するために使用され、それにより、低kコーティング又は層を製造する。

10

## 【0063】

それ故、本発明は、他の面において、化学蒸気相のプラズマ活性化沈積によって基体にコーティングを施与するための装置に関し、該装置が、基体のための担体を備えられた反応器空間及び少なくとも二つの容量結合プラズマ(CCP)源を含み、かつ該プラズマ源が、少なくとも二つのプラズマ中で複数の活性化された前駆体が基体に沈積される前に一緒にされるように、処理方向に位置付けられる。好ましい実施態様において、該装置は、化学蒸気相のプラズマ活性化沈積によって基体に、低誘電率コーティング、好ましくは無機及び有機成分を製造するために適合される。

## 【0064】

図1は、デュアルCCP沈積システムから成るところの本発明の装置の態様を示している。その詳細は下記に開示されている。

20

## 【0065】

図2は、下記の実施例に述べられているように、図1における装置のためのm/s単位の反応器流のコンピューターで計算した流動(CFD)モデルを示す。

## 【0066】

図3は、本発明の方法により製造されたナノコンポジット層の環境操作電子顕微鏡(ESEM)画像を示す。

## 【0067】

図4は、プラズマ重合された(pp)-TMSE層に入れられた粒子の概略図を示す。ここで、aは、硬化破断を激しくされたpp-TMSEに結合している強い粒子であり、bは弱い粒子である。

30

## 【0068】

図5は、下記の実施例において述べられているように、a：基体バイアス及びb：図1における装置のための粒子合成プラズマに加えられた酸素濃度の関数としての誘電率を示している。

## 【0069】

図6は、下記の実施例において述べられているように、方法Aを使用して誘電率を決定するための回路構成を示している。

## 【0070】

図7は、下記の実施例において述べられているように、誘電率を測定するための方法Bを示している。ここで、a)は試料の平面図であり、b)は、Al層、誘電物質及びSiウエハを示す資料の断面図であり、かつc)は共振回路である。

40

## 【0071】

図8は、捕獲された粒子に作用する力を絵で示したものである。実施例2において説明されているように、F<sub>g</sub>は重力であり、F<sub>n<sub>d</sub></sub>及びF<sub>i<sub>d</sub></sub>は中性及びイオン抵抗力であり、F<sub>e<sub>s</sub></sub>は静電力であり、かつF<sub>t<sub>h</sub></sub>は熱泳動力である。

## 【0072】

図9は、パネルa)において、物体がシース寸法より大きく、そして従って、平面であると仮定されるところの薄シースモデルを示しており、かつパネルb)において、軌道運動制限された(OML)様式における小さな物体のための厚シースモデルを示しており、電子のいくつかは、実施例2に例示されているように集められていないことに注意せよ。

50

## 【 0 0 7 3 】

図10は、実施例2の実験において40(Ar)のイオン質量について計算されたイオン/電子温度比の関数としての粒子ポテンシャルを示している。

## 【 0 0 7 4 】

図11は、r.f.放電において捕獲されたダスト粒子に作用する力のために計算された値を示している。実施例2において説明されているように、 $F_g$ は重力であり、 $F_{nd}$ 及び $F_{id}$ は中性及びイオン抵抗であり、 $F_{es}$ は静電気力であり、かつ $F_{th}$ は熱泳動力である。

## 【 0 0 7 5 】

図12は、実施例2の実験における力のバランスを示しており、かつ $27.2\mu\text{m}$ より大きい直径を持つ粒子がプラズマから放出されるであろうことを示している。

10

## 【 0 0 7 6 】

図13は、実施例2において使用されたような、粒子合成及びインサイツFTIR分光計を持つ捕獲反応器の概略図を示している。

## 【 0 0 7 7 】

図14は、実施例2において実行されたような、TEOSフリープラズマ放電中に捕獲された粒子のFTIRスペクトルとその後にc-Siウエハ上に集められた粒子のFTIRスペクトルとの間のグラフ的比較を示している。

## 【 0 0 7 8 】

図15は、実施例2において実行されたような、合成された粒子の測定されたIRスペクトルを持つSiO及びSiO<sub>2</sub>のための計算されたバルク及び表面振動の間のグラフ的比較を示している。

20

## 【 0 0 7 9 】

図16は、実施例2において述べられた実験における、TEOS/O<sub>2</sub>プラズマ中における、FTIR分光を使用した時間に依存する粒子捕獲の粒子測定を示している。黒線はシリカのピークであり(1066波数)、灰線はTEOS(前駆体)ピークである。

## 【 0 0 8 0 】

図17は、実施例2に述べられた実験において、ナノコンポジット層合成の後の領域Iから集められた粉末の、純粋なN<sub>2</sub>及び空気中でなされた熱重量分析(TGA)の結果を示している。初期の正の傾きはヒドロキシル損失を示し得る。

## 【 0 0 8 1 】

図18は、実施例2において述べられたような粒子集団から取られたESEM画像により測定された粒子寸法分布を示している。

30

## 【 0 0 8 2 】

図19は、実施例2において述べられたようなC:H層により被覆されたSiO<sub>2</sub>粒子の構造を示している。

## 【 0 0 8 3 】

本明細書の全体に亘って、記号kは、半導体工業において使用される術語に従って誘電率を表すために選択された。低誘電物質は通常、2.5未満の誘電率kを有する物質と考えられる。

## 【 0 0 8 4 】

本明細書に定義されているように、コーティングがここでまた「低誘電率コーティング」又は「低誘電コーティング」と言われるところの、低誘電率を持つ物質を含むコーティングは、2.5未満、好ましくは2.0未満、より好ましくは1.9未満の誘電率kを示す。

40

## 【 0 0 8 5 】

本明細書において別な方法で特定された場合を除いて、標準温度及び圧力は(STP)は760mmHgにおける0 に等しい。

## 【 0 0 8 6 】

本発明に従う低誘電コーティングは、無機成分及び/又は有機成分の統合された網目を含み、ここで、該網目は、その中に組み込まれた多孔性ナノ粒子のためのマトリックスとして作用する。

50

## 【0087】

本発明の方法に従って製造された低誘電コーティングは、好ましくは均一な分布において、その中に組み込まれているところの多孔性ナノ粒子のためのマトリックスとして作用するところのポリマーの織り合わされた網目として作り上げられる。

## 【0088】

本発明に従う、低誘電物質を含むコーティングは、分子レベルにおいてお互いに化学的に結合されているところの、多種類の無機及び/又は有機マトリックス成分から作り上げられ得る。従って、本発明に従うコーティングは、マトリックス構造としての有機残基により変性されているところの無機(例えば、ガラス状)網目を含み得る。そのようなコーティングのためのマトリックス構造は、金属酸化物、金属炭化物及び/若しくは金属窒化物又は、好ましくは、低誘電率コーティングの場合に酸化ケイ素、炭化ケイ素及び/又は窒化ケイ素に基づいた有機的に変性された無機網目を含み得る。本発明に従うプラズマ活性化沈積の特性を通して、無機網目を変性するところの有機残基は、炭素、ケイ素及び任意的に酸素原子又は炭素、金属及びに任意的に酸素原子がお互いに結合されているところの任意の形態を取り得る。本発明に従う低誘電率コーティングとして有用であるために、SiO<sub>2</sub>又はSiに基づいたポリマー、炭素に基づいたポリマー及びフッ化炭素に基づいたポリマーが好ましい。

10

## 【0089】

該金属のために任意の金属が選ばれ得る。好ましくは、該金属はアルミニウム、カドミウム、セリウム、クロム、コバルト、金、銅、ランタン、鉛、マンガン、モリブデン、ニッケル、オスミウム、パラジウム、白金、スズ、チタン、バナジウム、タングステン、鉄、銀、亜鉛、ジルコニウム、アルカリ金属及びアルカリ土類金属より成る群から選ばれる。より好ましくは、該金属はAl、Mo、Ti、Zr、Cs、Pt又はSnである。

20

## 【0090】

本発明に従う方法の使用により実現され得るところの代わりにのコーティングは、連続又は断続マトリックスを形成するために一緒に結合されているところの有機ポリマーのマトリックスを含む。本発明のコーティングは従って更に、金属若しくはケイ素酸化物の無機の非常に小さな粒子(ナノ粒子)又は無機網目構造を含み、従ってコーティングを形成する。

## 【0091】

本発明に従う方法の使用により実現され得るところの他の代わりにのコーティングは、更に多孔性のナノ粒子を含むところの無機マトリックスを含む。

30

## 【0092】

本発明に従う方法の使用により実現され得るところの更に他の代わりにのコーティングは、無機成分及び有機成分を含むハイブリッドマトリックスを含み、該マトリックスは多孔性ナノ粒子を含む。本発明に従う低誘電コーティングは好ましくは、無機成分と有機成分との複合された網目により形成される。従って、該コーティングは好ましくはハイブリッド特性を有する。

## 【0093】

本発明の誘電コーティングに組み込まれたナノ粒子は、マトリックスに共有結合していてもしていなくてもよく、これらは好ましくは無機、かつ例えば、ケイ素酸化物、金属酸化物、ケイ素炭化物、金属炭化物、ケイ素窒化物及び/又は金属窒化物又は組み合わせ及びその無機網目構造を含み得る。

40

## 【0094】

好ましくは、本発明のコーティングに組み込まれたナノ粒子は、ケイ素酸化物、金属酸化物、ケイ素炭化物、金属炭化物、ケイ素窒化物及び/又は金属窒化物の網目として形成される。

## 【0095】

ナノ粒子は好ましくは、450nm未満の直径、より好ましくは200nm未満の直径、更により好ましくは100nm未満の直径を有する。好ましくは、本発明に従う実施例において、1~200nmの直径を有するナノ粒子が形成されかつ組み込まれる。より一層好ましくは、ナノ粒子

50

は50～150nmの間の直径を有する。

【0096】

粒子の多孔度は、好ましくは>25%、より好ましくは>50%、更に好ましくは>75%、より更に好ましくは>90%、かつとりわけ好ましくは>95%である。最高値は、誘電率における最高の低減をもたらす。当業者は、該多孔度が、誘電率における十分な低減が達成されると共に、十分な機械的強度を維持するように選ばれ得ることを容易に理解するであろう。更に、コーティングにおける粒子の密度はまた、コーティングの所望の低誘電率を達成すると共に、コーティングの十分な機械的強度を維持するための当業者により選ばれ得る。

【0097】

本発明のコーティングは好ましくは、0.01～100 μm、好ましくは0.1～10 μm、より好ましくは1～2 μmの厚さを有する。実際、コーティングは好ましくは、それが十分な機械的強度を示すために粒子の直径より厚い。これは特に、多孔性粒子自体が不十分な機械的強度を有するときの場合である。好ましくは、この場合のコーティングの厚さは、粒子の直径の少なくとも1.5倍、より好ましくは少なくとも2倍である。

10

【0098】

低誘電コーティングの(即ち、マトリックス及び粒子の)異なる構成要素又は成分は好ましくは、前駆体活性化のプロセスにおいて前駆体分子から形成される。この活性化の間に、前駆体分子が解離される。前駆体の解離は、熱解離、レーザー解離の手段又は先行技術において公知であるところの他の適切な方法により実行され得る。特に好ましくは、前駆体分子がプラズマによって活性化されるところの方法が示される。本発明によれば、非常に好ましくは、有機及び無機前駆体の活性化が別々のプラズマ中で起る。

20

【0099】

無機成分の形成のために、多くの場合に、金属酸化物、金属窒化物、又は金属炭化物又はケイ素酸化物、ケイ素窒化物又はケイ素炭化物のための前駆体を使用されるであろう。プラズマ中で、強い解離活性化が生ずる故に、無機成分のための前駆体として、直接金属炭素、金属水素、金属窒素、金属ハロゲン、又は金属酸素結合、例えば、有機金属又は金属有機化合物、金属アルコキシド、金属ハライド、金属カルボキシレート、又は金属ジケトンを含むところの化合物が選ばれ得る。無機成分のための前駆体として、直接ケイ素炭素、ケイ素水素、ケイ素窒素、ケイ素ハロゲン、又はケイ素酸素結合、例えば、オルガノシリコン化合物、シリコンアルコキシド、ケイ素ハライド、シロキサン、シラン、シラザン、シリコンカルボキシレート、又はシリコンジケトンを含むところの化合物を使用することがまた可能である。

30

【0100】

金属のために有機金属化合物が選ばれる場合に、任意の金属が選ばれ得る。好ましくは、該金属は、アルミニウム、カドミウム、セリウム、クロム、コバルト、金、銅、ランタン、鉛、マンガン、モリブデン、ニッケル、オスミウム、パラジウム、白金、スズ、チタン、バナジウム、タングステン、鉄、銀、亜鉛、ジルコニウム、アルカリ金属及びアルカリ土類金属より成る群から選ばれる。好ましくは、金属化合物は、金属アルコキシド、カルボキシレート又はジケトンより成る群から選ばれる。より一層好ましくは、有機化合物は、金属アルコキシド、カルボキシレート又はジケトンであり、ここで、該金属は、Al、Mo、Ti、Zr、Cs、Pt又はSnである。

40

【0101】

ナノ粒子の形成のために、好ましくは、無機成分の一部がナノ粒子の形成において沈積される。これらのナノ粒子は、無機前駆体、例えば、金属又はケイ素アルコキシドの実質的に完全な解離を経て、及び実質的に結晶性のナノ粒子への活性化された分子の縮合を経て形成される。低誘電コーティングにおいて一度捕獲され、かつ任意的に共有結合されれば、これらのナノ粒子がコーティングに多孔度を分け与えて、よって、低誘電率を持つコーティングを提供するという利点をこれらのナノ粒子は提供する。

【0102】

多孔性粒子は、活性化された前駆体の結晶化又は核形成及び縮合をもたらすところの任意

50

のCVD法により形成され得る。好ましくは図1における領域Iとして示されたような、自己バイアスr.f.電極網を含むプラズマ源が使用され、ここで、該プラズマ源は、追加の前駆体物質のための縮合核を形成して、よって、この領域において粒子成長をもたらし得るところの負前駆体イオンを捕獲するために作用する。好ましくは、第1プラズマ(図1における領域I)において製造された後、粒子は、r.f.電極網を横切ることにより第2プラズマに移送される。該第2プラズマ中で、該粒子はポリマー又はマトリックス形成化学物質と一緒にされ得る。その後、一緒にされた前駆体は、本発明に従ってコーティングを形成するために基体上に沈積される。

【0103】

r.f.電極網は任意の適切な物質から構成され得る。通常、ニッケル、鋼、タングステン等が、r.f.電極網のための物質として使用される。頂部電極は、約0.01~約10mmの穴直径を持つ網を有し得、好ましくは穴直径は約1mmである。この直径は、シース(水平電界)厚さ(~5mm)が穴の直径より大きく、かつホロー陰極放電が電極において点火せずかつ捕獲電界を崩壊させないことを確保するために適切であると立証された。

10

【0104】

前駆体は、例えば、パーシシステムを使用することにより、任意の適切なガス送出システムを使用して蒸発及び投与され得、ここで、キャリアーガスが、液状前駆体を通してバブルされて、よって、反応器チャンバーに蒸気として該前駆体を運ぶ。

【0105】

有機分子がプラズマ中に導入されるとき、モノマーが、非弾性衝突を経てプラズマからエネルギーを引き出し、そしてそれは活性化され、そして活性化されたより小さな分子にフラグメント化される。活性化されたモノマーはお互いに結合されて、それにより、より大きな分子を形成し、結局、ポリマーを生ずる。プラズマが、殆どの有機化合物をフラグメント化するのである故に、プラズマポリマーは、実質的に任意の有機モノマーから沈積され得る。プラズマポリマーは、殆どの場合に非常に分岐されていてかつ架橋されており、殆どの場合に、それらは不溶でありかつ固体表面に接着する。プラズマポリマーの化学的及び物理的性質は、使用された前駆体に依存し、ここで該前駆体は、気体又は蒸気形態においてプラズマに主として導入され、かつ放電の形態(例えば、直流、ラジオ波又はマイクロ波)及び導入されたエネルギー力の形態に依存する。

20

【0106】

有機成分のための前駆体として、有機化合物の多重度が使用され得る。実際、基本的に全ての考えられ得る有機物質が、有機プラズマ中で前駆体として活性化され得、かつそれから形成されるところの成分が、本発明に従うコーティングにおいて使用され得る。

30

【0107】

有機成分のための前駆体として、通常、アルカン、アルキン、アルケン、アレーン及び任意的に全て又は部分的に(シクロ)アルキル、アリール、アラルキル、アリル、メトキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、アミノ、ニトロ、シアノ、エポキシ、グリシドキシ、(メタ)アクリレート又は芳香族置換されたそれらの誘導体が、本発明における使用のために適している。好ましくは、単鎖アルカン( $C_{1-6}$ )、アクリレート、スチレン又は炭素フッ素化合物( $CF_4$ 、 $C_2F_4$ 、 $C_2F_6$ 及び $C_4F_{10}$ )が有機前駆体として使用される。

40

【0108】

本発明の明細書において、術語アルカンは、1~10、好ましくは1~8の炭素原子を有する一般式 $C_nH_{2n+2}$ の非環式、分岐又は非分岐炭化水素、例えば、エタン、メタン、プロパン及びペンタンを言うとして理解される。

【0109】

術語アルケンは、一つの炭素炭素二重結合及び、1~10個、好ましくは1~8個の炭素原子を有する $C_nH_{2n}$ の一般式を有する非環式の分岐又は非分岐の炭化水素を言うとして理解される。これはまた、一つを超える炭素炭素二重結合を有する非環式の分岐又は非分岐の炭化水素、例えば、アルカジエン、アルカトリエン等を含むとして理解される。

【0110】

50

術語アルキンは、炭素 炭素三重結合を有し、かつ1~10個、好ましくは1~8個の炭素原子を有する一般式 $C_nH_{2n-2}$ を有する非環式の分岐又は非分岐の炭化水素を言うとして理解される。これはまた、一つを超える炭素 炭素三重結合を有する非環式の分岐又は非分岐の炭化水素、例えば、アルカジイン、アルカトリイン等を含むと理解される。

【0111】

本明細書において、術語アルキル基は、一つの炭素原子からの水素原子の除去を経てアルカンから誘導された一価の基を言い、かつ1~10個、好ましくは1~8個の炭素原子を有する直鎖又は分岐した鎖を含む。術語(シクロ)アルキル基はアルキル基又は環状アルキル基を言う。これらの最後のものはまた、飽和された又は部分的に飽和された一環、二環又は三環のアルキル基を含み、ここで、夫々の環状基は3~8個の炭素原子を含む。そのような基の例は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、第二級ブチル、第三級ブチル、ペンチル、イソアミル、ヘキシル、オクチル、シクロペンチル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロヘキシル、シクロペンタジエニル及びシクロオクタジエニルである。

10

【0112】

術語アラルキルは、一つの水素原子が上記のようなアリアル基で置き換えられているところの上記のようなアルキルを意味する。アリルはプロペン基 $(CH_2)_2CH$ を言う。ハロゲンハロゲンハロゲンはフッ素、臭素、ヨウ素又は塩素を言う。

【0113】

術語芳香族基は、アレーン及びその置換された誘導体、例えば、ベンゼン、ナフタレン、トルエンを言い、かつヘテロ芳香族構造、例えば、チオフェン及びピリジンを含むように理解されるべきである。アレーンは単環及び多環芳香族炭化水素を言う。術語アリアルは、環の炭素原子から水素原子を取り除くことによりアレーンから得られる芳香族又はヘテロ芳香族環系、例えば、任意的に、アルキル、メトキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、アミノ、ニトロ又はシアノで置換された、フェニル、ナフチル又はアントラセン基を言う。

20

【0114】

有機ケイ素化合物、例えば、末端トリメチルシロキシ、ヒドロキシ又は水素化物基を持つポリジメチルシロキサン(PDMS)、ヘキサメチルジシラザン(HMDSN)、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン(DVS)、ビニルペンタメチルジシロキサン(VPMSO)、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(TMDSO)、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシラン(TMTSO)、2,4,6,8-テトラビニル-2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサン(TVTMTSO)、ジアセトキシ-ジ-ターシャリー プトキシシラン(DADBS)、トリエトキシシラン(TRIES)メチルトリメトキシシラン(MTS)、1,2-ビス(トリメチルシリルオキシ)エタン(TMSE)、テトラメトキシシラン(TMOS)、テトラエトキシシラン(TEOS)、オクタメチルトリシロキサン(OMCTS)、又はトリプロピルシラン(TPS)、有機金属化合物及び金属有機化合物がまた、本発明に従う態様において非常に適切な適用であることが分かり、かつ有機並びに無機成分の前駆体として有利に使用され得る。

30

【0115】

ポリ(p-キシリレン)、又はパリレン-N、並びに二量体、例えば、ジ p キシリレン、又はモノマー、例えば、p-キシリレン、及びこれらから得られ又は誘導された任意的に官能化された化合物がまた、有機成分のための前駆体として有利に使用され得る。

40

【0116】

「任意的に官能化された」は、これらの化合物が、化学的に誘導され得、従って、コーティングに組み込まれ得ることを意味し、これらは、官能性、例えば、生物適合性、疎水性、抗反射性又は抗接着性をこのコーティングに分け与える。これは、例えば、ハロゲン官能化された誘導体の使用により実現され得る一方、出発化合物は、例えば、フッ素又は塩素によりハロゲン化された。有機成分のための前駆体として使用され得るところの官能化された化合物の例は、PPXC(二量体としての $[-CH_2-C_6H_3Cl-CH_2-]_2$ )、及びAF-4( $CF_3-C_6H_4-CF_3$ )である。

【0117】

50

無機前駆体/有機前駆体の比は変化され得て、より可とう性の又はより可とう性のない物質を得ることができる。

【0118】

本発明において、プラズマは、プラズマ源により発生される電気エネルギーの影響下に、(気体)放電をもたらしたところの、気体状又は蒸気状組成の構成要素を意味すると理解される。この放電がもたらされる空間は、電力源により及び、たとえあるとしても、例えば、ガラス管のような物理的分離により発生され、かつプラズマ源と言われているところの電界により制限される。

【0119】

より広い意味において、本発明におけるプラズマ源は、電界を発生するための電力源及び電極、並びに気体又は蒸気状組成の構成の放電及び活性化、及び与えられた任意の物理的分離のための、この電界により制限された間を意味すると理解される。もし、本明細書において性質又は態様がプラズマに割り当てられるなら、これらの性質又は態様はまた、それらがプラズマ源に関係し、また、プラズマ源がそれらに関係する限りは、プラズマ源のために保持する。

【0120】

本発明に従うコーティングは、単一のプラズマ源の使用により非常に適切に得られ得る。この場合に、粒子及びマトリックス化学物質の両方は単一のプラズマにおいて製造される。しかし、好ましくはかつとりわけ、異なる化学物質がコーティングの粒子及びマトリックスのために使用されるとき、少なくとも二つのプラズマ源が、本発明の装置及び方法に使用され、ここで、好ましくは両者は容量結合型のものである。しかし、異なる型の二つ以上のプラズマ源がまた、本発明において使用され得る。好ましくは、低電子密度プラズマが使用される。

【0121】

高電子密度プラズマ源は典型的には、 $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{19}$  エレクトロン/ $m^3$ の間の電子密度を有する。そのようなプラズマ源の例は、IPC(誘導結合プラズマ)プラズマ源又はECR(電子サイクロトロン共鳴)である。低電子密度プラズマ源は典型的には、 $5 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{16}$  エレクトロン/ $m^3$ の間の電子密度を有する。低電子密度プラズマ源の例は、CCP(容量結合プラズマ)プラズマ源又はDC(直流)プラズマ源である。

【0122】

電子密度は、ラングミアプローブ法、マイクロ波又はレーザー干渉、又はトムソン散乱のようなその目的のために公知の方法により決定され得る。

【0123】

本願明細書においてプラズマ組成は、この組成が既に放電をもたらしたか否かにかかわらずプラズマを得るためにプラズマ源により発生される電界に供給されるところの気体又は蒸気状組成として定義される。

【0124】

低誘電コーティングを製造するための本発明に従う装置の通常の状態は、基体上に化学蒸着が生じ、かつ反応器により制限されるところの反応器空間を含む。該反応器空間は、基体のための担体を備えられている。該装置は更に、無機及び有機前駆体成分の活性化のための少なくとも二つの別々のプラズマ源を含む。

【0125】

そのような装置の異なる好ましい態様は、本発明に従う低誘電コーティングを製造するための適している。好ましい実施態様は図1に示されている。該反応容器の頂部が、前駆体、キャリアガス及び任意に酸素の供給が行われ得るところの( $TEOS/O_2$ で示された)前駆体入口を備えられているところの反応容器が示されている。該容器壁は適切に接地されている。

【0126】

電極の提供により、一つ以上プラズマ源が、該容器により囲われているところの反応器空間に位置決めされ得る。第一及び第二のプラズマが、第一及び第二プラズマ源により提供

10

20

30

40

50

され得る。電極の一つがまた基体のための担体であり得る。

【0127】

図1において、領域Iは第一のプラズマの領域を示し、ここで、粒子が形成される。領域Iは、頂部板及び分離網により境界を定められているところのプラズマ源の一部である。分離網は、吊り下げ具により頂部板から吊り下げられ、かつ接地を施され、それによりまた頂部板も接地されている。第一のプラズマ源は更に、頂部板と分離網との間に位置付けられており、かつラジオ周波数(R.F.)チャージを備えられているところのワイヤ網(ここで、また「r.f.電極網」と呼ばれる)の形態における電極Iを含む。電極Iは、分離網と頂部板の両方に放電することができる。第一のプラズマ源に入る前駆体は、該源により発生されるプラズマ中でイオン化され、そして負イオンがプラズマ中で捉えられて、従って第一のプラズマ源の領域Iと分類された領域において発生されるであろう。十分な寸法に到達した後、かつパルス場の使用により、粒子は分離網を通過して落下し、そして第二のプラズマ源に到達し得る。

10

【0128】

図1において、領域IIは、マトリックス化学物質が形成されるところの第二のプラズマの領域を示す。領域IIは、第一のプラズマ源のための上記の分離網により、及び電極IIにより境界を定められているところの第二のプラズマ源の一部である。電極IIは基体担体として作用し得る。このプラズマ源は、それ自体(TMSEにより示される)前駆体入口を備えられ得る。反応器は更に、(図1において「OES」及び「調節可能FTIR窓」により示される)プラズマに達成されるべき測定を容易にするところの要素を備えられ得る。図1の装置が操作中であるとき、前駆体、キャリアーガス及び任意的に酸素が領域Iで反応されて、多孔性ナノ粒子を作り出す。主としてガス流及び重力以外の物理的な移送効果の組み合わせにより、これらの粒子は、領域Iから領域IIに移送される。領域IIに到達するところのナノ粒子は、第二のプラズマにおいて製造されたマトリックス形成化学物質と一緒にされ、該プラズマは、第二のプラズマ源のための入口に入る前駆体のイオン化の結果として製造され、かつナノ粒子が、成長するポリマー層に組み込まれるであろう。結果として、担体上に提供された基体が、両者のプラズマ生成物の組み合わせにより覆われて、よって、基体上にコーティングを製造する。

20

【0129】

しかし、この態様は可能な態様の一つに関し、かつ本発明の範囲を限定すると解釈されるべきではない。上記の装置において変化が可能であることは当業者に明らかであろう。従って、プラズマを分離することが可能である。電力源の設計、電力源が配置されかつ電荷担体が互いに結合されるところの様式、及びプラズマと基体のための単体との間の距離は重要ではなくかつ調節され得る。所望の物質の性質を得るための適切な構成は最適化により決定され得る。

30

【0130】

第一のプラズマ源は好ましくは低電子密度プラズマである。更に、第一のプラズマ源は好ましくは高周波プラズマである。より好ましくは第一のプラズマ源はCCPプラズマである。

【0131】

(もし、存在するなら)第二のプラズマ源は好ましくは低電子密度プラズマである。さらに、(もし、存在するなら)第二のプラズマ源は好ましくは高周波プラズマである。(もし、存在するなら)第二のプラズマ源はより好ましくはCCPプラズマである。

40

【0132】

更により好ましくは、両方のプラズマはCCPプラズマである。

【0133】

この関係において0.01MHzと10GHzとの間の周波数が、プラズマにおける放電を引起すために非常に適している。1~50MHzの間の周波数が使用されることが非常に好ましい。

【0134】

好ましくは、適用される結合プラズマは高周波プラズマである。この関係において0.01MH

50

zと10GHzとの間の周波数が、プラズマにおける放電を引起すために非常に適している。1と50MHzとの間の周波数が使用されることが非常に好ましい。

【0135】

プラズマは、基体の直近又はそれから少しの距離に位置され得る。その場合にいわゆるダイレクトプラズマが含まれるところの第二のプラズマ源の二つの電極(電極II及び分離網、図1参照)の間に基体が直接配置されているところの状態が、高エネルギー粒子にさらされる作用下に基体上により高温負荷をもたらす。全ての基体が高温負荷のために適してはいないけれども、ダイレクトプラズマはなお、本発明において非常に有利に使用され得る。

【0136】

好ましくは、本発明に従う装置において、少なくとも一つのプラズマ源が基体から少し離れて位置付けられる。それ故、そのような「遠隔」プラズマは、本発明においてとりわけ適する適用を見出す。

【0137】

遠隔プラズマにおいて活性化された粒子を基体を送るために、本発明に従う装置は、蒸気相のための移送手段を備えられることが実際的である。そのような手段は、重力のような「受動的」手段を含み得、これにより、遠隔プラズマ、基体及び重力場が一つの線内にある。また、蒸気相のための活性移送手段は本発明に従う装置に含まれ得る。そのような活性システムは、処理方向における圧力勾配又は活性空気、蒸気若しくはガス流から成り得る。本明細書において使用されている「処理方向」は、プラズマ活性化粒子が、基体に到達しかつその上に沈積するために移動しなければならないところの方向である。

【0138】

活性空気又はガス流は、装置中に過剰の圧力を持つ空気、蒸気又はガスを導入することにより発生され得る。その目的のために、キャリアーガス、例えば、 $N_2$ 、アルゴン又は任意の他の適切な非反応性ガス、又は活性化反応に含まれるガス、例えば、酸素が使用され得る。

【0139】

あるいは、活性空気、蒸気又はガス流が、空気、蒸気又はガスを装置から引き抜くことにより発生され得る。圧力勾配又は活性な空気、蒸気又はガス流が得られるところの様式は、本発明の方法及び装置において非常に重要な訳ではない。好ましくは、蒸気相のための移送手段は、装置に過剰な圧力でガスを導入することにより、かつ同時に装置から蒸気を引き抜くことにより実現され、従って、大気圧に対して減じられた圧力が装置中に形成される。これは更に適切なプラズマ放電を促進する。0.01と1000ミリバールの間の圧力が、本発明に従う態様において適切な適用を見出す。良好な結果が、0.1と50ミリバールとの間の装置中の圧力において得られた。

【0140】

本発明において使用され得るところのプラズマは、基体上に沈積され得るところの反応性中間体を前駆体分子から形成することを目的とする。プラズマ源に適用されるエネルギー源に依存して、前駆体は、反応されかつ解離された中間体に活性化されるであろう。解離の程度は、プラズマ源エネルギーのレベルを選ぶことにより設定され得る。本発明の態様において使用されるところのプラズマにおける適切な電力は通常、10~2500ワットであり、ここで、電圧は0.001~5000ボルトで変化する。

【0141】

好ましくは、プラズマは、プラズマ体積からそこに捕獲された粒子を自由にするため、かつコーティングされるべき基体上に沈積を生ずるためにパルス化される。好ましくは、1~100Hzのパルス周波数が使用される。より好ましくは、(5~10%の動作周期を伴う)約25Hzのパルスが使用される。

【0142】

本発明に従うプラズマ組成における前駆体の濃度は通常1~25体積%である。任意的に、更に酸素が約80%の濃度までプラズマ組成に提供され得る。

10

20

30

40

50

## 【0143】

前駆体分子に加えて、プラズマ組成は、体積を補うために非反応性キャリアーガス、例えば、 $N_2$ 又は貴ガス、例えば、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、ラドン及び/若しくはキセノン又はこれらのガスの組み合わせを含む。プラズマ体積は好ましくはアルゴンガスで補われる。無機前駆体プラズマの形成は好ましくは、プラズマ源における電気放電に酸素、前駆体分子及びアルゴンガスの混合物を運ぶことによりもたらされる。それにより生ずる反応は、前駆体分子の解離又は活性化をもたらす。

## 【0144】

プラズマを離れた後、活性化された中間体は好ましくは、それらが沈積し得るところの基体に向って実質的に移動し、かつもし可能なら、実質的に重合/縮合する。本発明のかなり  
10  
の利点は、任意の所望の仕様又は適用に、組成そしてそれ故低誘電コーティングの性質を調節することが、提案された方法に従って可能であることである。

## 【0145】

無機対有機成分の比、この方法において製造されるところの低誘電物質の密度、及び存在するナノ粒子の量が十分に制御され得る。この方法において、たくさんの異なった特定の性質が物質に与えられ得る。また、異なるプラズマに添加物が加えられ得て、特定の性質を本発明に従うコーティングに与えられることを可能にする。

## 【0146】

活性化された中間体が基体に接着し得ることを条件に、任意の基体が、本発明に従うコーティングでクラディングされるために適している。本発明に従ってコーティングを施与  
20  
するために適した基体は、半導体産業において通常使用される基体であり、かつ例えば、プラスチック、金属、ガラス及びセラミックスを含み得る。

## 【0147】

コーティングの厚さは、蒸着時間(基体が化学蒸気相にさらされるところの時間)を変化させることにより調節され得る。より厚いコーティングがより長い蒸着時間の後に達成される。任意的に、異なる活性化された成分の沈積速度は、プラズマにより多くのエネルギーを供給することにより、又は装置を経るガス又は蒸気流を増加することにより増大され得る。

## 【0148】

基体は任意的に洗浄され得、又はさもなければ、活性化された中間体、そしてそれ故、全体のコーティングの接着を改善するために処理される。そのような処理法は当業者に公知  
30  
であり、かつ、例えば、HF、 $NH_4OH$ 又は $H_2SO_4$ による、又はこの目的のために公知である方法に従ってプラズマの助けによる処理を含む。

## 【実施例1】

## 【0149】

この実施例において、デュアル容量プラズマ反応器が、ナノ多孔性の粒子を合成し、かつ同時に、シリコン層にそれらを組み込むためにプロセスと組み合わせられて使用される。これらの粒子のナノ多孔度は、低kの層を製造する目的でシリコン層に制御された多孔度を導入するために使用される。1.82~1.86(1.82±0.02)の誘電率を示すナノコンポジット層が、粒子を導入していない同様の層のための3.05と比較されることにより立証された  
40  
。

## 【0150】

## 反応器

反応器設計は、網目を調和させることにより供給される、13.56MHzにおける1kWの電力に各々接続された二つの容量結合プラズマシステムを含む(図1)。該プラズマはパルス化されていてもいなくてもよく、好ましくはこれらはパルス化される。粒子合成のための前駆体及びガス、例えば、TEOS及び酸素が、例えば、示された頂部入口を通して領域Iに供給され得、ここで、それらは、ラジオ周波数(r.f.)電極網(即ち、ラジオ周波数電流を運ぶ電極として作用する網)と領域Iを規定するチャンバーの頂部及び底部プレートとの間に形成されたプラズマにより活性化され得る。  
50

## 【0151】

r.f.電極網の自己バイアスは、負イオンがこの領域において粒子成長の核を成し得るように負イオンを捕獲するために作用する。

## 【0152】

両方のプラズマは、領域Iにおいて捕獲された粒子がr.f.電極網を横切りかつ領域IIに流れ得るように調節され得、領域IIにおいて、粒子はポリマー形成性化学物質と一緒にされる。

## 【0153】

上記の装置を使用して、粒子形成領域のコンピューター計算した流体力学(CFD)モデルが、幾何学により引起された再循環又は停滞領域を同定するために作られた(図2)。二つのプラズマ領域を分離する網電極及び設置されたプレートは、38%の開いた領域を有する。当業者は、開いた領域の適切な選択が、基体(電極II)におけるより層流、そして従って、より均一なフィルム沈積プロフィールを生ずるであろうことを認識するであろう。

## 【0154】

実験構成

粒子は、容量結合r.f.放電を使用して合成され、捕獲され、かつ監視された。鋼基体テーブルが操作電極として作用し、かつプラズマを含むために接地された鋼ケージにより囲まれた。一つの実験において、冷却システムは実行されず、そして基体は典型的には、典型的には約10分間持続されたところのフィルム成長又は粒子合成の間に100 °Cの温度に達した。赤外スペクトル測定は、二つのユニットから成るところのMidac M2500-C Fourier変換赤外分光計(FTIR)を使用してなされた。検出ユニットは、Mercury Cadmium Telluride (MCT)検出器を収容していた一方、電源ユニットは、Michelson干渉計及びグローバースourceを収容していた。二つの装置ユニットは反応器の夫々の側に位置付けられ、かつ赤外光線(径=2cm)は、3mmだけ、基体テーブルをクリアする操作電極の上を通過した。スペクトルは、信号対ノイズ比を改善するために $1\text{cm}^{-1}$ のスペクトル分解能を使用してかつ10連続スキャンを平均して記録された。赤外スペクトルは、Peak Fit (SystatSoftware)を使用してデコンボリュート(deconvolute)され、かつ吸収特徴の高さは、種濃度における変化を監視するために使用された。

## 【0155】

テトラエトキシシラン前駆体[CAS 78-10-4]98%純度が蒸発され、そしてBronkhorstHiTec CEMシステムを使用して投与されたと共に、アルゴン及び酸素流が、Bronkhorst HiTec質量流れコントローラーを使用して制御された。反応器への全てのガスラインは、TEOS前駆体の縮合を防ぐために80 °Cに加熱された。反応器を空にするシステム内に位置されたMKSスロットバルブは反応器圧力を制御し、そして、該圧力は夫々の実験の間に一定であった。有機マトリックス中に $\text{SiO}_2$ 様粒子を固定するために、粒子の合成及び捕獲のための条件は、C:H層を成長するために最適化された条件と一緒にされた。これは、まず、粒子を合成し、前駆体ガスをパージする一方、電極の上のプラズマシースに $\text{SiO}_2$ 粒子を保持し、そして次いで、メタンを注入することによりなされる。メタンが基体及び粒子表面に沈積されて、無定形の炭素層を形成し、そして、ここで粒子が固定された。実験及びプロセス条件の要約が表1に与えられている。

## 【0156】

10

20

30

40

【表1】

表1：粒子合成及び捕獲のための実験条件

実験	電力 [ワット]	フラクシオン TEOS	フラクシオン O <sub>2</sub>	フラクシオン CH <sub>4</sub>	流れ [sccm]	圧力 [Torr]
粒子合成	100- 500	0.05-0.3	0-0.7	0	100-300	1
マッシュルーム 形成	200- 300	0.1-0.2	0.5	0	56	0.5-1
ハイブリッド 同時	300	0.2	0.5	0.2	200	1
ハイブリッド 結果	300	0.1	0.3	0.4	100	1

10

20

## 【0157】

## 赤外分析

容量プラズマにおける粒子形成は、FTIR分光計によりインサイツで観察されることができた[33]。支配的な酸素プラズマにおけるTEOSの分解生成物は、CO<sub>2</sub>(2300cm<sup>-1</sup>)、CO(2200cm<sup>-1</sup>)、HCOOH(1776cm<sup>-1</sup>)、CH<sub>4</sub>(2900cm<sup>-1</sup>)及びH<sub>2</sub>O又はOH(3500~4000cm<sup>-1</sup>及び1500~2000cm<sup>-1</sup>)、並びに残存TEOS(1000~1250cm<sup>-1</sup>)であった。固体SiO<sub>2</sub>に対応する横断光(T.O.)振動モードはまた、(1066cm<sup>-1</sup>)において同定されることができた。前駆体ガス流を切り、そしてプラズマ放電を維持することにより、粒子は、電力を供給された電極上のシースに接近した領域に捕獲されることができた。粒子は、アルゴン放電中に不確定な時間の間に捕獲されることができたことが分かった。固体SiO<sub>2</sub>のIRピークは、沈積後に集められた粒子から取られたIR吸収スペクトルと比較することにより確かめることができた。バルク又は表面吸収のいずれかからもちたらされる赤外線計算された消光は、SiO<sub>2</sub>及びSiOのためにシミュレーションされた。測定された粒子ピークは、バルク及び表面SiO<sub>2</sub>合成ピークに殆ど類似することが分かった。実験後に集められた粒子から取られたXPS測定は、32.5%Si、67.5%O及び0.4%CにおけるバルクSiO<sub>2</sub>の殆ど粒子組成であるべき粒子組成を示し、これは2.1のO/Si及び0.4%の炭素不純物を与える。電力を供給された電極上のシース領域における高電界の故に捕獲された粒子は、FTIR分光分析により監視された。固体状態のSiO<sub>2</sub>ピークを監視することにより、プラズマからの粒子の成長、捕獲及び損失が時間の関数として観察された。粒子核形成の間に、SiO<sub>2</sub>ピークは鋭く増加し、かつ前駆体流が反応器に向けられた2分後に最大に到達することが分かった。TEOSとしての粒子核形成の間に余り迅速でなく増加されたTEOS信号は、粒子形成及び成長反応において消費された。2分間後、第一の粒子はプラズマ成長をもちたすために十分に大きく成長し、かつ平衡が、粒子形成/成長と、赤外線の外及び基体上への粒子落下との間に到達された。4分において前駆体流は切られ、そしてアルゴンのみが放電内に投与された。この点においてSiO<sub>2</sub>吸収ピークの低下が見出されて、プラズマシースからのいくつかの粒子の損失を示した。前駆体流を切ると、プラズマ条件は、TEOSにより引起された低いn<sub>e</sub>を持つO<sub>2</sub>により引起された電氣的負の放電の条件から、より高いn<sub>e</sub>を持つ電氣的正に変化した。この粒子損失は、前駆体ガスを徐々に置き換えたアルゴン(おそらく、より高いイオン抵抗の結果)のようなプラズマ条件における変化にあるとされた。

30

40

50

## 【 0 1 5 8 】

粒子の物理的特性

熱重量分析(TGA)測定は、オープン中に既知の質量の試料を置き、かつ不活性(Ar又はN<sub>2</sub>)又は酸化性(O<sub>2</sub>又はO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)のいずれかの雰囲気下で試料質量の変化を監視することにより実行された。試料質量の変化を監視することに加えて、異なる温度において試料により吸収されたエネルギーを監視することが、物質の構造における変化を示すために取られた。TGAからの結果は、半導体プロセス中に新しい物質を組み込むときに典型的に遭遇するような、後沈積プラズマ又は熱処理の間に物質がどのように反応するかを予言することを助け得る。TGAは、5 /分に設定された温度勾配速度を使用して、純粋なN<sub>2</sub>及びN<sub>2</sub>中の20%O<sub>2</sub>の両方の雰囲気におけるフィルム沈積の後に集められた粒子において実行された。両方の測定は、800 を超える温度まで熱的に安定であるべき粒子を示す。14%の重量損失は両者の測定のために観察されて、酸化性雰囲気中で粒子の更なる酸化が生じていないことを示した。温度差における正の勾配は、試料中での発熱反応を示しており、かつ負の勾配は吸熱的化学変化を示している。初期の負の勾配は、発熱反応が初期の加熱の間に生じつつあることを示唆する故にむしろ混乱している。可能な説明は、この時間の間に、試料中の任意のSi-OH基が、水を遊離しかつSiO<sub>2</sub>を形成するために反応し得ることである。試料からの水の蒸発は吸熱プロセスであったが、SiO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Oの全体の形成は発熱であった。該試料は、TGA測定の後に黒化又は分解の信号を示さず、再び、プラズマ生成された粒子が非常に安定であることを示した。

10

## 【 0 1 5 9 】

TEOS/O<sub>2</sub>ガス混合物からの粒子の合成及び捕獲は、容量結合放電を使用して首尾よく立証された。赤外において優勢なSi-O基と一緒にされて、TGAにより示唆された高い熱安定性は、粒子がシリカ様であることを示唆している。更に該粒子は非常に多孔性である。多孔度は、シロキサン前駆体、例えば、TEOS及びHMDSOから沈積されたプラズマ沈積フィルム中に存在することを知られており、かつ高バイアスポテンシャルがフィルム密度を増加するための使用され。しかし、粒子は、プラズマグロー中に捕獲された負イオン及びそれらを取り囲むシースから形成され、そしてそれ故、それらに衝突するイオンのエネルギーは、電極上のシース領域に対して低い。緻密な十分に酸化されたSiO<sub>2</sub>網目の形成が、高いエネルギー投入量を要求する故に、該エネルギーは、緻密な粒子を形成するために利用できない。後沈積で集められた粒子は、静電気力により容易に作用されるところの非常に軽い構造に凝集することが分かった。小角X線回折(SAXS)測定は更に、粒子構造内に長い範囲の秩序を示さない。これらの観察結果は、粒子が多孔性のSiO<sub>2</sub>網目から成ることを示している。粒子数密度及び寸法は、吸収FTIR測定からインサイツで評価されることができた。多孔度の制御された組み込みは低誘電率物質のために興味がある。

20

30

## 【 0 1 6 0 】

反応器設計に関する二つの観察が同定された。第一に、この反応器幾何学における停滞点が、成長しつつあるCVD層の全体における粒子の均一な分布を妨げる。第二に、二つの別々のプラズマ源の使用は、二つの化学物質が別々に制御され得る故に、SiO<sub>2</sub>及びシリコン層の同時合成を提供する。

## 【 0 1 6 1 】

低kフィルム合成

低kフィルムは、上流(領域I)及び下流(領域II)のプラズマの両方の組み合わせを使用して合成された。TEOS(テトラエトキシシラン)は、Bronkhorst Hi-Tec CEM (Controlled Evaporation and Mixing)システム(Bronkhorst, Ruurlo, オランダ国)を使用して投与され、そして加熱されたガスライン(80 )においてO<sub>2</sub>及びAr流と一緒にされ、そして次いで、上流のプラズマ中に供給された。TMSE(1,2-ビス[トリメチルシリルオキシ]エタン)が、キャリアーガスとしてArを使用するパプラーシステムを使用して投与され、そして下流のプラズマ中に加熱されたガスライン(80 )を経て供給された。

40

## 【 0 1 6 2 】

プラズマポリマー層の合成の間の酸素の投入は、層をよりガラス様にし、そして従って、

50

接着性を減少せしめる。それ故、全ての酸素が、TEOS及び酸素が投入されるところの粒子形成性プラズマにおいて消費されることを確保することが必要である。これを研究するために、発光分析が、280～800nmの間のスペクトル範囲及び約1nmの分解能を持つOcean Optics USB-2000分光計を使用することにより実行された。反応器からの光が、光ファイバーを経て発光分析(OES)計に供給された。Ar/O<sub>2</sub>プラズマ中のO原子の濃度は、OESを使用する種々の条件及びHanら(非特許文献31)及びLieberman(非特許文献32)により報告されたアプローチ下で監視された。この研究は、0.05TEOSモルフラクションが、0.5O<sub>2</sub>モルフラクションの放電中に投入されたことを示した(図8参照)。ここに提出された実験のための流れ及び条件は表2に掲げられている。

【0163】

【表2】

10

表2：ナノコンポジットフィルムの粒子合成のための実験条件

対象	頂部 プラズマ [W]	底部 プラズマ [W]	TEOS [sccm]	O <sub>2</sub> [sccm]	TMSE [sccm]	合計流 [sccm]	圧力 [Torr]
酸素消費 研究	0-200	0-400	0-30	0-50	-	100	1
低k物質	200-400	100-400	10-35	50	10-20	200	1

20

【0164】

プラズマは、上流のプラズマにおいてかつ基体の上部に粒子を捕獲することを防ぐために、夫々、475ms及び25msのオン及びオフ時間で調節された。200Wで操作されるとき、150Vの自己バイアスポテンシャルが基体テーブル上に展開されるために観察された。沈積は5分間の沈積時間を使用して実行されて、前駆体流及び放電電力に依存して、0.88～2.04 μmの範囲のフィルム厚さをもたらした。フィルム厚さは、約±10nmの見積られた精度でTen corP-10表面プロファイラーを使用して決定された。7～21オームcmの間の比抵抗を持つホウ素ドーパされたケイ素ウエハが、r.f.バイアスされた基体テーブルの中心に据えられ、そして誘電率を決定するために基体として使用された。送出された全ての基体で使用され、かつ天然の酸化物を洗浄又は除去する試みがされなかった。

30

【0165】

誘電率は、下記の誘電率決定の項目において述べられた二つの独自の方法を使用して物質のキャパシタンスの測定から決定される。

40

【0166】

種々の沈積条件は、3.0～6.8nm/sで変化する沈積速度を持つ低k層を沈積するために使用された。頂部プラズマへTEOS及び酸素流を増加することは、図3におけるESEM画像に示されているような高い表面粗さを示す、曇ったコーティングをもたらした。観察された曇り及び高い表面粗さは、増加された合成及び、成長するTMSE層への粒子及び粒子集団の導入に起因していた。

【0167】

試料のいくつかが裂かれ、そして断面ESEM画像が、TMSE層の内側に個々の粒子を同定するための試みを取られたが、しかし、粒子は見られなかった。断面ESEM画像中に粒子が存在しないことは、粒子が機械的に弱かつ構造が緻密なシリケートの構造を台無しにして

50

いることを示唆している。もし、粒子が緻密でありかつ粒子内の分子間Si-O結合が強いならば、そのとき、粒子は破壊されるべきではなく、そしてそれ故、断面SEM画像中に認識できたであろう。しかし、断面ESEM画像中に粒子が存在しないことは、コーティングからの分離に代えて粒子が内部的にバラバラに破壊していることを示唆している。このプロセスは図4に概念的に描かれている。

【0168】

#### 誘電率

物質の誘電率は、この章への導入部において議論されたように物質の組成及び多孔度により影響される。誘電率におけるこれら両方の現象の影響は図5に見られ得る。r.f. バイアスポテンシャルを増加すること(図5a)は、フィルム表面に衝撃を与えてイオンのエネルギーを増加することによりフィルム密度を高めるために知られている。多孔度の続く低下は誘電率を増加させる。TEOS/O<sub>2</sub> 粒子プラズマなしの両方の同一の条件下で沈積されたフィルム(図5a)は、ナノコンポジットフィルムのために観察されたより低いk値が真に多孔性粒子の組み込みに帰することを示して、より一層高いk値を示す。

10

【0169】

誘電率におけるフィルム組成の効果は、低い酸素濃度においてシリコン様粒子が、元々のTEOS前駆体のいくらかの有機官能性を維持して製造されることである。粒子形成プラズマ中の酸素濃度が増加する故に、それは粒子の無機性を増加する。無機物質が極性結合により特徴付けられ、これはフィルム中に存在する永久双極子の濃度を増加する。

20

【0170】

バイアス力とTEOS濃度の関数としてのkにおける同一の傾向は、kを測定するために使用される技術とは独立して観察される。使用された二つの技術の重要な査定は、方法Aが最も信頼性のある結果を生ずることを示した(誘電率決定の項目を参照)。

【0171】

TEOS/O<sub>2</sub> プラズマからのナノメートル寸法にされたシリカ/シリコン粒子の成功した合成、及びプラズマ重合されたTMSE層への続く組み込みが実証された。低誘電率(方法Aを使用して測定された $1.82 \pm 0.02$ と同程度の低い値が得られる)を示す薄いフィルムが沈積された。誘電率は、粒子プラズマに加えられた酸素の増加に伴って増加し、かつ増加するr.f. バイアスが基体テーブルに適用された。これは、粒子のSiOH含有量の増加に起因すると信じられており、そしてそれ故、誘電率の続く増加は、層の増加された極性に帰する。基体テーブルに適用される電力を増加することは、基体上のバイアスポテンシャルを増加し、かつ得られたイオンエネルギーの増加はフィルム緻密化を生じせしめる。フィルム多孔度の結果として生ずる減少は、高いバイアス電力における誘電率の増加をもたらす。

30

【0172】

#### 誘電率決定

方法A:  $1\text{cm}^2$ の試料がSi基体から調製され、そして60nmの金の前方接触層を伴ってスパッタリングされる。銀ペイントが試料の後側に施与されて、ケイ素ウエハに対する良好な電氣的接触を確保する。試料は次いで、二つの接点の間に据え付けられ、そしてHewlett Packard 4284A Precision LCR メータ(20Hz~1MHz)(図10)に接続され、そしてキャパシタンスが、50と100mVの1kHzと1MHzの発振ポテンシャルにおいて測定される。

40

【0173】

方法B: アルミニウムの接触パターンが、図11a及び11bに示されているように試料の頂部にスパッタリングされる。試料は次いで、二つのコンパレータ及びフリップフロップリセットスイッチから成る振動回路中に据え付けられる(図11c)。コンパレータ1及び2(Cp<sub>1</sub>-及びCp<sub>2</sub>+)の負及び正の入力は、R<sub>2</sub>により、夫々、線間電圧を1/3及び2/3に設定する。他の二つのコンパレータ入力(Cp<sub>1</sub>+及びCp<sub>2</sub>-)は、該コンパレータ出力が交換し、かつフリップフロップ及びトランジスタがコンパレータ入力(Cp<sub>1</sub>+及びCp<sub>2</sub>-)を接地しそして回路をリセットするまで、抵抗R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>を経る負荷である。

【0174】

理想の場合のために、全体のキャパシタンス(C<sub>T</sub>)は回路周波数(f)

50

【数1】

$$C_T = \frac{1.44}{(R_4 + R_5)f} \quad (1)$$

に關係する。

【0175】

方法Bにおいて使用される試料調製技術は実際に、試料内に[試料キャパシタンス, Fにおける]二つの直列のキャパシタンス、 $C_1$ 及び $C_2$ を発生する。全体のキャパシタンス( $C_T$ )に対する相対的な寄与は、式(2)に述べられたように各々の面積 $A_1$ 及び $A_2$  [ $m^2$ ]により評価する。

10

【数2】

$$C_T = \left( \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right)^{-1} = \left( \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r \frac{A_1}{d}} + \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r \frac{A_2}{d}} \right)^{-1} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \left( \frac{1}{A_1} + \frac{1}{A_2} \right)^{-1} \quad (2)$$

20

ここで、 $d$ は、誘電率  $\epsilon_r$  を持つ誘電層の厚さ[m]であり、かつ  $\epsilon_0$  は自由空間の誘電率 [ $Fm^{-1}$ ]である。

【0176】

発振周波数は $R_4$ 、 $R_5$ 及び $C$ により決定される。内部及び寄生キャパシタンスの存在は、直列の固定されたキャパシタと共に回路共振周波数をキャリブレーションすることにより説明される(1%公差)。

【0177】

両者の測定技術のために、誘電率 $k$ は下記式によりキャパシタンスから決定される。

【数3】

$$k = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (3)$$

30

ここで、 $C$ は、単位[F]における試料キャパシタンスである。

【0178】

誘電率測定のエラーは、フィルム厚さ及び均一性における不明確さにより主に引起され、そして約2~6%であると見積られる。方法Bは、下記のいくつかの理由のためにAより信頼性が低いと思われる。即ち

40

1. 回路構成が任意の形態の囲い内に据え付けられず、そしてそれ故、周囲の環境の影響(電磁干渉、水分及び機械的振動)から保護されない。
2. 副次的な回路構成が、電力供給における温度変化又は変動を保障するために含まれない。
3. 各々の試料が、回路共振が試料のキャパシタンスに依存する故に異なる電圧周波数において効果的に測定される。

【実施例2】

【0179】

この実施例において、デュアル静電プラズマ反応器を使用するナノ粒子の合成、監視及び特性化、並びに低誘電率層へのこれらの組み込みがより詳細に述べられる。

50

## 【0180】

導入

半導体及びマイクロ電子産業において使用される沈積システムにおいて、粒子生成は、いくつかのプラズマ処理工程の所望されない副生成物である。ダスト汚染の結果としての装置故障はよく知られている問題であり、かつそれが回避されるかもしれないという希望において粒子形成及び移送メカニズムへの研究を促した。粒子汚染に関する文献の著名な分野は、産業プロセスにおけるその広く行き渡った適用の故にシラン化学物質を扱う。粒子は、TEOS及びHMDSOプラズマ放電において観察されているけれども、それらが形成される際のメカニズムを解明することは殆どなされていない。このことは多分、炭素化学物質の添加と共にもたらされたこれらのガス混合物の追加された複雑さに部分的に起因する。

10

## 【0181】

Fujimotoら[Fujimoto T., Okuyama K., Yamada S., Adachi M., J. Appl. Phys., 85, 4196~4206, (1999)]は、大気圧における4個のシロキサン前駆体(トリエトキシシラン、テトラメチルオルトシリケート、オクタメチルシクロテトラシロキサン及びTEOS)からの粒子形成、熱的に活性化されたCVDプロセス及び粒子への前駆体の全体の転化のための決定されたアレニウスタイプの活性化エネルギー( $E_a$ )を研究した。熱又は流動効果のための考慮がされなかった故に、報告された活性化エネルギーのための正確な値は注意が払われなければならない。しかし、彼らの仕事は、最低の全体の反応の活性化エネルギーを持つTEOSが最も容易に粒子を形成するであろうことを示唆した。粒子が合成され得るそして成長するシリコン層に組み込まれ得る前に、CVD反応器内での粒子形成及び移送プロセスの理解が要求される。

20

## 【0182】

r.f.放電における粒子形成

二つの著名なメカニズムが、低圧放電における粒子の現れを説明するために提案された。プラズマ処理のための典型的な圧力において中性種間の化学反応のための断面は余りにも小さ過ぎて発見された粒子の過剰を説明できない。反応断面はイオンのためにより数オーダー高い大きさであるが、正イオンは、それらがコーティングを形成するために反応するか又は電子を集めてそして中和するために反応するかのいずれかであるところの容器壁に対して容易に失われる。SiH<sub>4</sub>プラズマへの研究は、負に荷電されたイオンがいくつかのガス中で形成され得て、そして反応器壁におけるシース中において対抗するポテンシャルにより跳ね返されて放電内に捕獲されることを明らかにした。負イオンは支配的には、電子衝撃が中性子を引き離して中性種及び負イオンを形成するところの生成物分離付着プロセス(product dissociative attachment process)である。捕獲された負イオンは、均一な粒子成長のための核形成中心として作用する。高い負イオン濃度を引起すフッ素及び酸素の高い電気陰性度は、エッチングプロセスにおける粒子生成の原因であると信じられている。負イオンの存在はまた、プラズマ性質に影響を及ぼし、かつ貴ガス、例えば、アルゴンから形成された電氣的正のプラズマの性質と異なることをそれらに生じせしめる。電子付着プロセスを経る電子密度の損失は、イオン化速度を維持するために電子温度を高める。高い負イオン濃度(ときどき10より高いファクター、即ち、 $n_e$ )において、負チャージの殆どが負イオン及びシースポテンシャル低下により運ばれ、そして電流が電子によりなお運ばれる故に、プラズマはより抵抗性になる。

30

40

## 【0183】

粒子はまた、反応性又は電氣的負のガスが導入されなかったところのプラズマシステムにおいて観察された。これらのシステムにおいて、粒子は、イオン衝撃の結果として反応器壁から追い出されると考えられる。一度追い出された粒子は、プラズマグローから負電荷を迅速に獲得しそして捕獲される。Suhら[Suh S.-M., Zachariah M.R., Girshick S.L., J. Vac. Sci. Technol. A, 19, 940~951, (2001)]はより広範なメカニズムを提案し、かつ量子化学的理論を使用してSiH<sub>4</sub>及びO<sub>2</sub>ガス混合物から(SiO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>までの集団形成のためのモデルを考案した。10個より多いケイ素原子を含む集団(SiO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>が不可逆的に形成されかつこれらの種の核形成及び初期成長が非常に迅速であったと仮定するならば、これらは粒子の

50

核形成及び凝集のモデルを作った。該モデルは、凝集プロセスのための初期核形成期間の直後における粒子濃度の低下を予言した。核形成の直後、二つのメカニズムが、粒子成長速度、粒子寸法が粒子数密度を犠牲にして増加するところの合体、及び粒子表面における前駆体成長の出現を支配する。合体は、前駆体成長としての核形成が枯渇された直後に粒子成長を支配する。しかし、粒子が他の粒子上で反発することを引起す粒子寸法と共に粒子数が減少しかつ表面電荷が増加する故に、前駆体成長の出現が優位になり始める。

【0184】

ある点において、分子の成長する集団は、それらがガスとして経験した力にそれらが追加の力を経験し始めるところの寸法に到達するであろう。この点は、一度(SiO<sub>2</sub>粒子のための)10個以上のSi原子から構成された集団であるなら又は集団が約10nmの半径に到達するときに提出された。

10

【0185】

それ故、成長する層中へのこれらの巨視的粒子の制御された合成及び組み込みを達成するために、プラズマ放電において粒子上に作用する力並びにこれらの力が粒子寸法及びプラズマパラメータに依存してどのように変化するかを理解することが必要である。

【0186】

粒子上の力

この研究に使用された電極構成において、静電気力及び熱泳動力(thermophoretic force)は、r.f.電極から粒子を押し離すために作用する(図8参照)。これらの力は、電極に向けて粒子を押し下げるために作用するところの、イオン及び中性の抵抗( $F_{id}, F_{nd}$ )並びに重力( $F_g$ )により打ち消される(式(11)から(15)を参照)(図8)。これらの力の相対的大きさは、全ての力が反応器における位置の関数である故に粒子の位置を決定する。

20

【0187】

Child-Langmuirシース理論は、プラズマ中に吊るされた隔離されたボディーの表面への定常状態の正イオン及び電子束が等しくなければならないことを述べる。等しい電子及びイオン束を維持するために、該ボディーは負の電荷を獲得し、かつ正空間電荷のシースにより囲まれるようになる(図9参照)。

【0188】

Debye長( $\lambda_D$ )より大きい半径を持つ粒子(a)のために、薄い又は平面のモデルが使用される(図9a)。該モデルにおいて、シースに入るイオンは、予備的シース領域においてBohm速度まで加速されたと仮定され、かつMaxwellianエネルギー分布関数を仮定するなら、バルクプラズマ( $V_p$ )に対するボディー表面におけるポテンシャル( $V_f$ )は下記式の通りである。

30

【数4】

$$V_f - V_p = -\frac{k_B T_e}{2e} \left[ \ln \left( \frac{m_i}{2\pi m_e} \right) + 1 \right] \quad (4)$$

ここで、 $m_i$ 及び $m_e$ はイオン及び電子質量であり、かつイオンはまず、Bohm速度に予備的シース領域において $1/2k_B T_e/e$ だけ加速される。アルゴンのために、これは $V_f - V_p = -5.2(k_B T_e/e)$ を与え、そして従って、 $T_e=1\sim 3e$ のために、 $V$ は $V_f - V_p = -5.2\sim -15.6V$ を与える。平面シースモデルの十分な導出は標準テキスト[Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion, Vol., I Chen F.F., Plenum Press, New York, (1984); Fundamentals of Plasma Physics, Bittencourt J.A., Pergamon Press, Oxford, (1986)]において処理される。しかし、非常に小さな粒子( $\lambda_D \gg a$ )のために、全ての付随するイオンは粒子により集められず、かつOrbit Motion Limited Theory(OML)が必要である。これは図9bに図示されている。

40

【0189】

OML理論を使用して、粒子表面への(Maxwellianイオン分布を仮定する)イオン電流 $I_i$ 及び

50

(Boltzmann分布を仮定する)電子流 $I_e$ は下記式の通りである。

【数5】

$$I_i = \pi a^2 n_i e \left( \frac{8k_B T_i}{\pi m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ 1 - \frac{e(V_f(a) - V_p)}{k_B T_i} \right] \quad (5)$$

【数6】

10

$$I_e = -\pi a^2 n_i e \left( \frac{8k_B T_e}{\pi m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[ \frac{e(V_f(a) - V_p)}{k_B T_e} \right] \quad (6)$$

ここで、 $n_i$ はプラズマバルクにおけるイオン密度であり、 $T_i$ はイオン温度であり、 $k_B$ はBoltzmann定数であり、かつ $V_f(a)$ は粒子のポテンシャルである。定常状態において、 $I_e = I_i$ である故に、下記式の通りである。

20

【数7】

$$\exp \left[ \frac{e(V_f(a) - V_p)}{k_B T_e} \right] = \left( \frac{T_i m_e}{T_e m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ 1 - \frac{e(V_f(a) - V_p)}{k_B T_i} \right] \quad (7)$$

【0190】

正規化された浮動ポテンシャル $[e(V_f(a) - V_p) / k_B T_e]$ は、電子対イオン質量及び温度比に依存するのみである。アルゴンイオンのための $T_i / T_e$ の関数として $e(V_f(a) - V_p) / k_B T_e$ の

30

【0191】

図10から、(相対イオン質量のための)粒子表面におけるポテンシャル $V_f - V_p$ は、イオン及び電子の相対的温度並びに粒子半径に依存するのみであることが観察され得る。

【0192】

図10からの適当なパラメーターを使用して、粒子が隔離されかつ球状外形を有すると仮定して、ダスト粒子のポテンシャルが計算され得る(式(7))。電荷キャリアーの数が次いで下記式のキャパシタンスから計算される。

【数8】

40

$$C = \frac{Q}{V_f - V_p} = \frac{Z_D e}{V_f - V_p} = 4\pi \epsilon_0 a \quad (8)$$

ここで、 $\epsilon_0$ は自由空間の誘電率であり、 $Q$ は粒子電荷の値であり、かつ $Z_D$ は、粒子表面における電荷キャリアー(電子)の数である。3eVの電子温度、 $10^{15} \text{m}^{-3}$ の密度及び398Kの中性ガス温度を持つ典型的な容量結合プラズマにOML理論を適用することは、約-7.4Vの粒子ポテンシャルを与え、それは、同一の条件における平面シースモデルから誘導されたものより低い。粒子上に作用する静電力( $F_{e_s}$ )はよって下記式の通りである。

【数 9】

$$F_{es} = QE = Z_D eE \quad (9)$$

ここで、Eは、バルクプラズマから電力を供給された電極に向いている電界ベクトルである。電極が典型的には数十ボルトの自己バイアスポテンシャルに到達し、かつ典型的には数ミリメートル厚であるところのシースによりバルクプラズマから分離される故に、Eの大きさは平行板反応器構成において非常に大きくあり得る。得られた電界は次いで、 $10^5 \text{V/m}$ と同じ高さの電界が測定されたところの、蛍光dip分光法を使用してr.f.放電における電界の最近の研究[Takizawa K., Sasaki K., Kono A., Appl. Phys. Lett., 84, 185~187, (2004)]に示されたようにメートル当たり数万ボルトである。

10

【0193】

静電気力に加えて、電極に向ってプラズマバルクから移動する正に荷電されたイオンはまた、ダスト粒子と衝突し得る(図8参照)。これは、電極に向って粒子を押し出すところのイオン抵抗( $F_{id}$ )力を引起す。イオンがシースを通して加速され、かつイオンが電極と衝突するときいくらかのこのエネルギーが熱に転化される故に、イオンはエネルギーを集める。イオン衝撃を経る電極の加熱は、温度勾配及び熱い電極から粒子を押し離すように作用するところの結果として生ずる熱泳動力( $F_{th}$ )を生ずる。これは、ガス加熱が熱い電極との衝突を経て生じかつ荷電された粒子との相互作用を経る中性種の加熱が無視できることを仮定する。熱泳動及びイオン抵抗力は、夫々、式(10)及び(11)を使用して計算される。

20

【数 10】

$$F_{th} = -\frac{32}{15} \frac{a^2}{v_{th,i}} \left[ 1 + \frac{5\pi}{32} (1-\alpha) \right] \kappa_T \nabla T_n \quad (10)$$

【数 11】

$$F_{id} = F_{id}^O + F_{id}^C \approx a^2 \left[ \frac{eV_f(a) - V_p}{k_B T_e} \right]^2 n_i k_B T_e \ln \left( 1 + \frac{61.32}{\beta^2} \right) + a^2 n_\infty k_B T_e \left[ 1 + \frac{eV_f(a) - V_p}{k_B T_e} \right]$$

(11)

ここで、 $\kappa_T$ はガスの熱伝導率の並進部分であり、 $n_i$ は平静なプラズマの密度であり、 $v_{th,i}$ は熱速度であり、かつ $T_n$ は中性ガスの温度である。パラメーター  $\beta$  は、イオン速度がBohm速度に等しいと仮定して式(12)を使用して計算される。

40

【数 12】

$$\beta = \frac{Z_D e^2}{4\pi\epsilon_0 \left( \frac{1}{2} m v_i^2 \right) \lambda_D} \quad (12)$$

【0194】

静電的なイオン抵抗及び熱泳動力に加えて、ガス流はまた中性の抵抗力( $F_{nd}$ )を生じ、

50

かつ粒子が質量を有する故に、それらは重力( $F_g$ )を経験するであろう(図8参照)。これらの力は、下記式のように表される。

【数13】

$$F_g = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho_p g \quad (13)$$

【数14】

$$F_{nd} = -\frac{\pi}{2} a^2 m_n n_n v_{th,n} H(s) (v_D - v_n) \quad (14)$$

ここで、 $H(s)$ は $s$ のみの関数でありかつ下記式により定義され、

【数15】

$$H(s) = \frac{1}{s} \left[ \left( s + \frac{1}{2s} \right) \exp(-s^2) + \sqrt{\pi} \left( s^2 + 1 - \frac{1}{4s^2} \right) \operatorname{erf}(s) \right] \quad (15)$$

かつ $s$ は下記式で表される比である。

【数16】

$$s = \frac{|v_D - v_n|}{v_{th,n}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad (16)$$

は粒子密度であり、 $g$ は重力定数であり、 $m_n$ は質量であり、 $n_n$ は中性の数密度であり、かつ $\operatorname{erf}(s)$ は $s$ のエラー関数である。 $v_D$ 及び $v_n$ は、夫々、ダスト粒子及びガス流れの平均速度を示す。 $F_{nd}$ は、「速度」又は「長い平均自由工程」状況を仮定して計算される。この状況は、中性ガス分子の平均自由工程とダスト粒子の半径との比として定義されるところのKnudsen数 $K_n$ の高い値により確立される( $K_n = \lambda_{mfp}/a$ )。 $K_n$ の低い値(高圧流体力学状況)のために、抵抗力はStokesの法則から得られ得、かつダスト粒子半径及び速度に比例する。低圧プロセスのために、 $\lambda_{mfp}$ は、数百マイクロメートルのオーダーにあり、かつ $a$ は数 $\mu\text{m}$ であり、 $K_n$ は1よりはるかに大きく、かつ速度状況は、中性の抵抗力の導出のための原理が、イオン抵抗のための原理と同一であるところで選ばれる(式(11)参照)。 $F_{nd}$ の大きさを決定するために使用されたガス速度は反応器の流体力学モデルから取られた。粒子半径が減る故に、静電気力は、プラズマグローの中心に通常位置付けられる低電界(高プラズマポテンシャル)の領域により小さな粒子を押し出すことを支配する。

【0195】

全ての力が、(密度が一定であると仮定される故に)粒子寸法/質量のいずれかに依存する。静電気及び熱泳動力は、夫々、反応器内の $T_e$ 及び温度勾配に依存する。下向きの力 $F_g$ 及び $F_{id}$ が粒子質量及びプラズマ密度( $n_e$ )に依存する一方、 $F_{nd}$ はガス圧力及び速度に依存し、かつ流れの方向に作用する。

【0196】

これらの力の相対的大きさは、図11において粒子半径( $a$ )の関数としてプロットされている。静電気力は電界に直線的な依存性を有し、その大きさはプラズマ中で大きく変化する。バルクプラズマは準中性と考えられ、そしてそれ故、この領域における電界は比較的小さい。しかし、シース領域において、大きな電界が、非常に可動性の電子を制限するために存在する。この実験において、操作された電極板の自己バイアスは、粒子合成実験

10

20

30

40

50

の間に150Vに到達することが観察された。400 °Kの中性ガス温度、 $T_e=3\text{eV}$ 及び $n_e=10^{15}\text{m}^{-3}$ と仮定すると、操作された電極上のシースは8.3mmであると計算され、それは5~10mm(電極表面からグローの開始まで)の実験的に観察された推定内である。これは約18000V/mの電極の上の電界を与え、そして従って、静電気力、 $F_{es}$ は、100nm粒子のために $7.4 \cdot 10^{-13}\text{N}$ であると計算される。同一の条件下において、かつ $\text{SiO}_2$ の嵩密度が $2000\text{kg/m}^3$ であると仮定して、 $F_g$ 及び $F_{id}$ からの合計力寄与は、 $6.51 \times 10^{-16}\text{N}$ に等しい。それ故、プラズマシースにおける巨大な電界は粒子のための越せないバリアを示し、そしてそれ故、粒子は、プラズマグローとシースエッジとの間に捕獲されるようになる。

【0197】

静電気力は小さな粒子のために最も支配的である。粒子半径が増加する故に、重力が支配し始め、そして粒子質量は、粒子直径が $27.2\mu\text{m}$ に到達してはじめて、電極シースを通る粒子の落下のために十分に大きくなる(図11)。「上方」及び「下方」の力の全体のバランスは図12に見られ得る。

【0198】

しかし、 $27\mu\text{m}$ よりかなり小さい粒子は、プラズマ操作の間に電極上に形成されるために観察される粒子の堆積中に埋まって観察される。予備的な粒子形成実験の間に、いくつかの異常な構造が、ある流れ条件下において操作された基体テーブル上に観察された。反応器に入る合計ガス流速が低下した故に、反応器の内側の粒子分布が変化した。比較的高い流速(>200sccm)において、粒子は電極の中心に蓄積し、かつケージ及び円錐形の入口の端の周囲に形成されることが見られた。低い流速(<56sccm)において、粒子は、比較的に大きな(3cm)マッシュルームの形態において電極の中心に蓄積した。

【0199】

これらが電極シースに入るような粒子電荷の損失、そして従って、 $F_{es}$ の減少は、この領域における大きな電界が、プラズマ中に粒子を閉じ込める能力がないことを意味する。荷電された粒子に作用する電解が(粒子がプラズマ中になお浸漬されているところの)電極シースの直ぐ上にあり、かつ粒子が一度成長を停止すると仮定すると、粒子及び電極シースは結合し始める。上下の力をバランスさせることは下記式を与える。

【数17】

$$F_{down} = F_{up} = F_g + F_{id} + F_{nd} = F_{es} + F_{th} = QE + F_{th} \quad (17)$$

それ故、

【数18】

$$F_g + F_{id} + F_{nd} - F_{th} = F_{es} = QE \quad (18)$$

再整理して下記式を与える。

【数19】

$$E = \frac{(F_g + F_{id} + F_{nd} - F_{th})}{Q} \quad (19)$$

【0200】

式(5)から(8)、及び(実験後に集められた粒子のESEM画像から取られた)100~200nmの間の粒子径を使用すると、制限する電界Eは3.72~1.65V/mになる。この電界力はシース領域よりプラズマバルクとより結合されて、粒子が電極シースの直ぐ上に捕獲されることを示唆する。

【0201】

粒子及び粒子集団が、基体上で粒子の「堆積」を形成するために電極の中心においてシースを破ることを実験的に観察される。反応器幾何学の流動モデルと一緒に粒子上の力を理解することは、異なる流動状態における異なる粒子沈積を説明し得る。粒子が電極の中心に蓄積しかつ堆積を形成するところの位置は、 $F_{nd}$ が電極表面に垂直であるところの流れプロフィールにおける停滞点と一致する。

【0202】

#### 実験構成

粒子が、図13に示されているような容量結合 r.f. 放電を使用して合成され、捕獲され、かつ監視された。鋼の基体テーブルは操作された電極として作用し、かつプラズマを含めるために接地された鋼のケージにより囲まれている。冷却システムは与えられず、かつ基剤は典型的には、典型的に約10分間継続したところのフィルム成長又は粒子合成の間に100の温度に到達した。

10

【0203】

赤外スペクトル測定は、二つのユニットから構成されているMidac M2500-C Fourier 変換赤外スペクトルメーター (FTIR) を使用して実行された。検出ユニットは、Mercury Cadmium Telluride (MCT) 検出器を収容していたと共に、電源ユニットは、Michelson 干渉計及びグローバースourceを収容していた。二つの機器ユニットは反応器のいずれかの側に位置付けられ、かつ赤外線 ( $\lambda = 2\text{cm}$ ) が、3mmだけ基体テーブルをきれいにして操作された電極の上を通過された。スペクトルは、信号対ノイズ比を改善するために、 $1\text{cm}^{-1}$  のスペクトル分解能及び平均10の引き続くスキャンを使用して記録された。赤外スペクトルは、Peak Fit (Systat Software) を使用してデコンポリュートされ、そして吸収特徴の高さが、種濃度における変化を監視するために使用された。

20

【0204】

テトラエトキシシラン前駆体 [CAS 78-10-4] 98%純度が蒸発されかつBronkhorst HiTec CEM システム (Bronkhorst HiTec BV, Ruurlo, オランダ国) を使用して投与された一方、アルゴン及び酸素流が、Bronkhorst HiTec 質量流量コントローラーを使用して制御された。反応器への全てのガスラインは、TEOS前駆体の縮合を防ぐために80 に加熱された。反応は排出システムに位置されたMKSスロットル弁が反応器圧力を制御し、反応器圧力は夫々の実験に間に一定であった。

【0205】

$\text{SiO}_2$  様粒子が有機マトリックス中に固定されるところのハイブリッドフィルムを沈積するための重要な実験は下記の通りである。粒子合成及び捕獲実験からの条件は、C:H層を成長するために最適化された条件と結合された。これは、まず粒子を合成することにより実行されて、前駆体ガスをパージする一方、電極上のプラズマシー所に $\text{SiO}_2$  粒子を保持し、そして次いでメタンを注入する。メタンは基体及び粒子表面に沈積して無定形炭素層を形成し、ここで、該粒子はうまくいけば固定されるようになる。実験及びプロセス条件の要約は表3に与えられている。

30

【0206】

【表3】

表3：粒子合成及び捕獲実験のための実験条件

実験	電力 [ワット]	フラクシオン TEOS	フラクシオン O <sub>2</sub>	フラクシオン CH <sub>4</sub>	流れ [sccm]	圧力 [Torr]
粒子合成	100-500	0.05-0.3	0-0.7	0	100-300	1
マッシュルーム 形成	200-300	0.1-0.2	0.5	0	56	0.5-1
ハイブリッド 同時	300	0.2	0.5	0.2	200	1
ハイブリッド 結果	300	0.1	0.3	0.4	100	1

10

20

## 【0207】

## 赤外分析

静電プラズマにおける粒子形成は、FTIR分光法でインサイツで観察され得た。支配的酸素プラズマでのTEOSの沈積生成物は、CO<sub>2</sub>(2300cm<sup>-1</sup>)、CO(2200cm<sup>-1</sup>)、HCOOH(1776cm<sup>-1</sup>)、CH<sub>4</sub>(2900cm<sup>-1</sup>)及びH<sub>2</sub>O又はOH(3500~4000cm<sup>-1</sup>及び1500~2000cm<sup>-1</sup>)、及び残存TEOS(1000~1250cm<sup>-1</sup>)であった。固体SiO<sub>2</sub>に対応する横断光(T.O.)振動モードがまた、(1066cm<sup>-1</sup>)において同定されることができた。前駆体ガス流を切りかつプラズマ放電を維持することにより、粒子は、電力を供給された電極の上のシースに近接する領域に捕獲されることができた。粒子は、アルゴン放電における不明確な時間の間に捕獲され得たことが分かった。固体SiO<sub>2</sub> IRピークは、沈積実験後に集められた粒子から採られたIR吸収スペクトルと比較されることにより証明されることができた(図14)。

30

## 【0208】

バルク又は表面吸収のいずれかから得られた赤外線の数値が、式20~25を使用してBeer-Lambert則の適用により文献[Handbook of optical constants of solids, Palik E.D., Academic Press, ロンドン(1998)]から得られ、かつ図15に波長の関数としてプロットされた球状粒子及び光定数を仮定することにより、SiO<sub>2</sub>及びSiOのためのシミュレートされた。

## 【0209】

測定された粒子ピークは、バルク及び表面SiO<sub>2</sub>合成ピークに殆ど類似を示すことが見られ得る。実験後から集められた粒子から取られたXPS測定は殆ど、2.1のO/Si及び0.4%の炭素不純物を与えるところの、32.5%Si、67.5%O及び0.4%CにおけるバルクSiO<sub>2</sub>の組成である粒子組成を示した。

40

## 【0210】

電力を供給された電極の上のシース領域における高電界の故に捕獲された粒子は、FTIRスペクトルメーターで監視された。図16は、図14に示された固体状態SiO<sub>2</sub>ピークにより監視された時間の関数としてのプラズマからの粒子の成長、捕獲及び損失を示している。該プロットは、実験のプラズマ段階からの粒子核形成、捕獲及び排除を示す三段階に分割されている。粒子核形成の間に、SiO<sub>2</sub>ピークは鋭く上昇し、そして前駆体流が反応器に向けられた二分後に最大値に到達する。TEOSが粒子形成及び成長反応において消費される故に、TEOS信号は、粒子核形成の間に余り迅速でなく増加する。2分間後、第一の粒子が、プラ

50

ズマグローを離れるのに十分に大きく成長し、そして平衡が、粒子形成/成長と赤外線の外及び基体上への粒子落下との間に到達される。4分間後、前駆体流れは切られ、そしてアルゴンのみが放電中に投与される。この点におけるSiO<sub>2</sub>吸収の低下は、プラズマシースからのいくつかの粒子の損失を示す。前駆体流を切ると、プラズマ条件は、TEOSにより引起される低いn<sub>0</sub>を持つO<sub>2</sub>により引起される負電気の放電のそれから、より高いn<sub>0</sub>を持つ正電気に変化する。この粒子損失は、アルゴンが徐々に前駆体ガスを置き換える故にプラズマ条件の変化(多分、より高いイオン抵抗の結果)に帰する。

【0211】

粒子のバルクは、r.f.電界が9分後に切られるまで、電力を供給された電極上に捕獲されたままである。この点において、全ての残存する粒子は、赤外線の外にかつ電極上に落ちる。9~11分間の間に観察された残存するSiO<sub>2</sub>信号は、反応器内のKBr窓上における物質の沈積のためである。

10

【0212】

粒子の赤外分析

もし、光子エネルギーが分子におけるエネルギー状態間の遷移に匹敵するならば、分子は放射を吸収し得る。振動エネルギー遷移のために、エネルギー相違は、電磁スペクトルの赤外領域における波長に対応する。遷移のための選択則は、遷移の間に分子双極子モーメントの変化があるに違いないことを述べている。それ故、等核2原子分子を除く殆ど全ては赤外放射を吸収して、IR分光法を化学システムを同定するために理想的にする。赤外分光法の詳細な記述のために、Griffiths[Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy, Griffiths P. R., Wiley & Sons, ニューヨーク, (1975)]及びPelikan [Applications of Numerical Methods in Molecular Spectroscopy, Pelikan P, Ceppan M., Liska M., CRC Press, ロンドン, (1993)]を参照せよ。プラズマシース中に捕獲された粒子を監視するためのFTIR吸収分光法の適用がここに与えられている。

20

【0213】

赤外分光法は、Beer-Lambert則(式20)の適用により試料中の構成濃度を定量するために使用され得、該式において、種の吸光度Aが、入射(I<sub>0</sub>)と透過(I)光の強度の比、試料の通過長(l)及び濃度(c)に関係される。

【数20】

$$A(\nu) = -\log \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = \alpha(\nu)lc \quad (20)$$

30

ここで、 $\alpha$ は吸収係数である。もし、散乱がそのとき無視され得るならば、SiO<sub>2</sub>粒子による赤外放射の吸収は、粒子数密度を決定するために使用され得る。1066cm<sup>-1</sup>に中心付けられるSi-O吸収特徴の形状及び密度は、試料が、SiO<sub>2</sub>の単一バルクから成るか又は細かい粉末の分散として成るかに依存して変化する。光定数n及びkのためのバルク値を使用して、吸収のためのIR光線の吸光が、式(21)を使用して球状粒子と仮定して計算され得る。

【数21】

$$A(\nu) = -\log \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = e^{-4\pi k \bar{\nu} d} \quad (21)$$

40

ここで、 $\bar{\nu}$ は波数(cm<sup>-1</sup>)であり、kはバルクSiO<sub>2</sub>の吸光係数であり、かつdは、光線により横切られた物質(粒子)の有効な結合された厚さに関するパラメーターである。我々がプラズマ中に浮遊された粒子の雲とみなすところのこの特定の場合において、「物質」は、数密度n<sub>p</sub>を持つ、粒子の薄い雲により示される。パラメーターdは、下記の導出により、粒子半径a及び数密度に関係され得る。赤外線内の粒子の雲の体積は下記式により与えられる。

【数 2 2】

$$V_{cloud} = \pi r_b^2 d \quad (22)$$

ここで、 $r_b$ はプラズマ中の赤外線直径である。SiO<sub>2</sub>粒子は球状であると仮定され、そしてそれ故、 $V_{particle}$ は下記式により与えられる。

【数 2 3】

$$V_{Particles} = \frac{4}{3} \pi a_T^3 \quad (23)$$

10

ここで、 $a_T$ は粒子半径である(下付き文字Tのための理由は図C.1.において後で明らかになるであろう)。数密度 $n_p$ は今、上記の計算された体積に基づいて下記式により計算され得る。

【数 2 4】

$$n_p = \frac{V_{cloud}}{V_{beam} \cdot V_{particle}} = \frac{3d}{4\pi l_b a_T^3} \quad (24)$$

ここで、

20

【数 2 5】

$$V_{beam} = \pi r_b^2 l_b \quad (25)$$

及び $l_b$ は赤外線の長さである。従って、 $n_p \cdot a_T^3$ はパラメータ $d$ の関数として与えられ得、これは一つのシミュレーションのための定数である。

【数 2 6】

$$n_p \cdot a_T^3 = \frac{3d}{4\pi l_b} \equiv C_1 \quad (26)$$

30

ここで、 $C_1$ は定数である。 $d$ は、 $n$ 及び $k$ のためのSiO<sub>2</sub>バルク値を使用して適合されたシミュレートされたスペクトルから決定される(式21)。

【0 2 1 4】

吸収に加えて、もし、赤外線中に捕獲された粒子が十分に大きい( $2 a_T \gg \lambda$ )なら、これらはまた、Rayleigh及びMie散乱を導くであろう。これは、Rayleigh及びMie散乱の両方が波長依存性である故に、より高い波数においてより強くなるであろうところのスペクトルにおける基線の傾きとして見られ得る。散乱の故に吸光は、散乱断面 $C_{sca}$ を定義することにより計算され得る。式21から下記式の通りである。

40

【数 2 7】

$$A(\nu) = \frac{C_{sca} n_p l_b}{\ln 10} \quad (27)$$

ここで、

【数 2 8】

$$C_{sca} = \frac{128}{3} \frac{\pi^5 a_T^6}{\lambda^4} \left| \frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} \right| \quad (28)$$

であり、ここで、 $a_T$ は粒子直径であり、 $\lambda$ は入射光の波長であり、かつ $\tilde{n}$ は粒子の複合屈折率である。この理論は、粒子が球であり、かつ散乱が独立する、即ち、粒子間の距離が、粒子半径の三倍より大きいところの十分に低い数密度の粒子を仮定する。式(28)は、Rayleigh散乱に依存する周知の $\lambda^{-4}$ を反映する。

10

【0 2 1 5】

この点において、我々は二つの式(24及び27)及び二つの未知数( $a_T$ 及び $n_p$ )を有する。それ故、我々が散乱及び吸収データの両方を提供した粒子直径及び密度の両方を決定することが可能である。不幸にも、散乱は、純粋な $\text{SiO}_2$ 粒子の合成の間に観察されなかった。 $n_p$ について解決するために、 $a_T$ は実験後に集められた粒子から取られたESEM画像から評価された(図18)。100~150nmの間である $a_T$ を取ると、 $n_p$ は約 $10^{14} \text{m}^{-3}$ であると計算される。

【0 2 1 6】

粒子が一つより多い物質(例えば、コーティングされた粒子)から構成されるところの場合のために、表現(式27)は、 $a_T$ が合計粒子直径になるように変更される(図19)。

【0 2 1 7】

$\tilde{n}$ は、式(29)により決定された有効屈折率近似値 $\tilde{n}_{eff}$ 、いわゆるBruggeman有効媒体近似値[Petrik P., Lehnert W., Schneider C., Lohner T., Freid M., Gyulai J., Rysse H., Thin Solid Films, 383, 235~240. (2001)]で置き換えられる。

20

【数 2 9】

$$\tilde{n}_{eff}^2 = \frac{V_1}{V_{tot}} \tilde{n}_1^2 + \frac{V_2}{V_{tot}} \tilde{n}_2^2 \quad (29)$$

ここで、 $V_1$ 及び $V_2$ は、屈折率 $\tilde{n}_1$ 及び $\tilde{n}_2$ を持つ物質の体積である。それ故、Rayleigh散乱のための合計吸光は下記式の通りである。

30

【数 3 0】

$$A(\nu) = \frac{128}{3} \frac{\pi^5 l_b}{\ln 10} \left| \frac{\tilde{n}_{eff}^2 - 1}{\tilde{n}_{eff}^2 + 2} \right| n_p a_T^6 \nu^4 = C_2 \nu^4 \quad (30)$$

ここで、 $C_2$ は定数であり、かつ $a_T$ は $a_1 + a_2$ である。 $C_2$ が基線の傾きをシミュレーションすることにより決定され得る故に、 $n_p \cdot a_T^6$ は下記式から決定され得る。

【数 3 1】

40

$$n_p \cdot a_2^6 = \frac{C_2}{\frac{128}{3} \frac{l_b}{\ln 10} \pi^5 \left| \frac{\tilde{n}_{eff}^2 - 1}{\tilde{n}_{eff}^2 + 2} \right|} = C_3 \quad (31)$$

ここで、 $C_3$ は定数である。

【0 2 1 8】

誘導された二つの式(式28及び31)は、3個の未知のパラメータ $a_1$ 、 $a_2$ 及び $\tilde{n}$ を含む。しか

50

し、これらの式とともに、 $a_2$ は $a_1$ の関数として決定され得、

【数 3 2】

$$a_2 = \left( \frac{C_3}{C_1} \right)^{1/6} a_1^{1/2} \quad (32)$$

かつ $a_2$ は $a_1$ の関数として決定される。

【 0 2 1 9 】

C:Hによりコーティングされた $\text{SiO}_2$ 粒子は、赤外放射の有意な散乱及び吸収を引起すが、新しい変数 $a_2$ の追加の故に解決がなお可能ではない。純粋な $\text{SiO}_2$ の場合からの $a_1$ 及び $n_p$ を仮定して、我々は、200~270nmの間である合計粒子直径 $a_T$ を与えることにより100~120nmの間である $a_2$ を見積り得る。

【 0 2 2 0 】

#### Rayleigh散乱

図16に示されているように、典型的なプラズマ実験のための粒子数密度が吸収データから評価され得る。実験後に集められた粒子のESEM画像は、約100nmの粒子半径を示す。1066 $\text{cm}^{-1}$ に中心付けられた $\text{SiO}_2$ 吸収ピークと粒子寸法のこの評価を結合することは、約 $10^{14}\text{m}^{-3}$ の粒子密度 $n_p$ の評価を提供する。これは、散乱信号が、純粋なTEOS/ $\text{O}_2$ プラズマにおいて合成されて粒子のために何故観察されるかを説明する。

【 0 2 2 1 】

#### 粒子の物理的特質

熱重量分析(TGA)は、熱安定性及び物質の構造における情報を提供するために使用される。該測定は、オープン中で制御された雰囲気下に公知の質量の試料を加熱することにより実行される。熱安定性は、不活性( $\text{Ar}$ 又は $\text{N}_2$ )又は酸化性( $\text{O}_2$ 又は $\text{O}_2/\text{N}_2$ )雰囲気下に試料質量の変化を監視することにより決定される。試料質量の変化を観察することに加えて、異なる温度において試料により吸収されるエネルギーを監視することはまた、物質構造の変化を示し得る。TGAからの結果は、新しい物質を半導体プロセスに導入するときに典型的に遭遇するような後沈積プラズマ又は熱プロセスの間にかに反応するかを予言することを助け得る。TGAは、5 /分に設定された温度勾配速度を使用して、純粋な $\text{N}_2$ 及び $\text{N}_2$ 中の20%の $\text{O}_2$ 雰囲気の両方においてフィルム沈積の後に集められた粒子において実行された(図17参照)。両方の測定は、800 を超える温度まで熱的に安定である粒子を示す。14%の重量損失が両方の測定のために観察されて、粒子の更なる酸化が酸化性雰囲気下において生ずることを示した。試料はTGA測定の後に黒色化又は分解を示さず、再び、プラズマ製造された粒子が非常に安定であることを示した。

【 0 2 2 2 】

#### 議論及び結論

TES/ $\text{O}_2$ ガス混合物からの粒子の合成、捕獲は、容量結合放電を使用してうまく立証された。TGAにより示唆された高い熱安定性は、赤外中の優勢なSi-O基と結合されて、粒子がシリカ様であることを示唆している。しかし、粒子が非常に多孔性であるようである。多孔性は、TEOS及びHMDSOのようなシロキサン前駆体から沈積されたプラズマ沈積されたフィルムに存在することを知られており、そして高いバイアスポテンシャルがフィルム密度を増加するために使用される。しかし、粒子は、それらを取り囲むプラズマグロー及びシースに捕獲された負イオンから形成され、そしてそれ故、それらに衝突するイオンのエネルギーは、電極の上のシース領域におけるより一層低い(段落粒子上の力を参照)。緻密な十分に酸化された $\text{SiO}_2$ 網目の形成が高いエネルギー入力を要求する故に、エネルギーは緻密な粒子を形成するために利用し得ない。これに加えて、後沈積から集められた粒子は、静電気力により容易に影響を受けるところの非常に軽い構造に凝集する。小角x線回折(SAXS)測定はまた、粒子構造内に長い範囲の秩序を示さない。全てのこれらの観察は、粒子が非常に多孔性の $\text{SiO}_2$ 網目から成ることを示唆する。

【 0 2 2 3 】

粒子数密度及び寸法は、吸収FTIR測定からインサイツで評価され得た。電力をかけられた電極の中心における粒子堆積及びマッシュルーム構造の形成は、使用された反応器幾何学の流体力学モデルと結合されたOML理論の文脈において議論された。

【0224】

シリコン層への多孔性粒子の組み込み、そしてとりわけ、多孔度の制御された組み込みが、低誘電率物質に関心を持たせる。実施例1において述べられた反応器設計は、低誘電率適用のためのナノ多孔性層の沈積のために非常に適している。

【図面の簡単な説明】

【0225】

【図1】図1は、デュアルCCP沈積システムから成るところの本発明の装置の態様を示している。 10

【0226】

【図2】図2は、図1における装置のためのm/s単位の反応器流のコンピューターで計算した流動(CFD)モデルを示す。

【0227】

【図3】図3は、本発明の方法により製造されたナノコンポジット層の環境操作電子顕微鏡(ESEM)画像を示す。

【0228】

【図4】図4は、プラズマ重合された(pp)-TMSE層に入れられた粒子の概略図を示す。

【0229】

【図5】図5は、a: 基体バイアス及びb: 図1における装置のための粒子合成プラズマに加えられた酸素濃度の関数としての誘電率を示している。 20

【0230】

【図6】図6は、方法Aを使用して誘電率を決定するための回路構成を示している。

【0231】

【図7】図7は、誘電率を測定するための方法Bを示している。

【0232】

【図8】図8は、捕獲された粒子に作用する力を絵で示したものである。

【0233】

【図9】図9は、パネルa) において、物体がシース寸法より大きく、そして従って、平面であると仮定されるところの薄シースモデルを示しており、かつパネルb) において、軌道運動制限された(OML)様式における小さな物体のための厚シースモデルを示している。 30

【0234】

【図10】図10は、実施例2の実験において40(Ar)のイオン質量について計算されたイオン/電子温度比の関数としての粒子ポテンシャルを示している。

【0235】

【図11】図11は、r.f.放電において捕獲されたダスト粒子に作用する力のために計算された値を示している。

【0236】

【図12】図12は、実施例2の実験における力のバランスを示しており、かつ27.2 $\mu\text{m}$ より大きい直径を持つ粒子がプラズマから放出されるであろうことを示している。 40

【0237】

【図13】図13は、粒子合成及びインサイツFTIR分光計を持つ捕獲反応器の概略図を示している。

【0238】

【図14】図14は、TEOSフリープラズマ放電中に捕獲された粒子のFTIRスペクトルとその後c-Siウエハ上に集められた粒子のFTIRスペクトルとの間のグラフ的比較を示している。

【0239】

【図15】図15は、合成された粒子の測定されたIRスペクトルを持つSiO及びSiO<sub>2</sub>のため 50

の計算されたバルク及び表面振動の間のグラフ的比較を示している。

【0240】

【図16】図16は、TEOS/O<sub>2</sub>プラズマ中における、FTIR分光を使用した時間に依存する粒子捕獲の粒子測定を示している。

【0241】

【図17】図17は、実施例2に述べられた実験において、ナノコンジット層合成の後の領域Iから集められた粉末の、純粋なN<sub>2</sub>及び空気中でなされた熱重量分析(TGA)の結果を示している。

【0242】

【図18】図18は、実施例2において述べられたような粒子集団から取られたESEM画像により測定された粒子寸法分布を示している。

10

【0243】

【図19】図19は、C:H層により被覆されたSiO<sub>2</sub>粒子の構造を示している。

【図1】

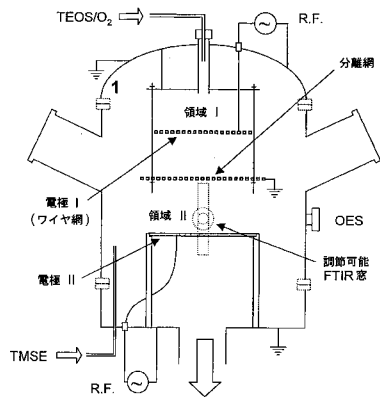


図 1

【図3】

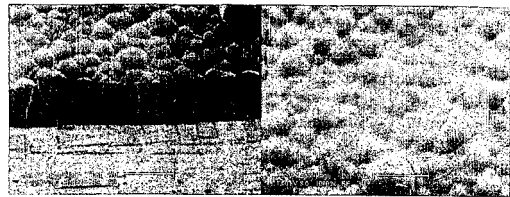


図 3

【図2】

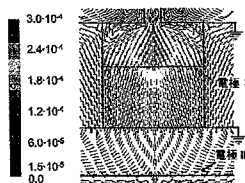


図 2

【図4】

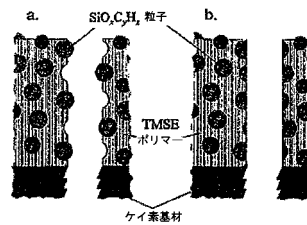


図 4

【 図 5 】

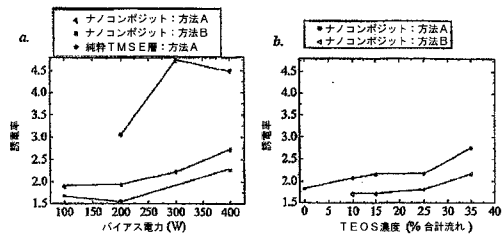


図 5

【 図 6 】

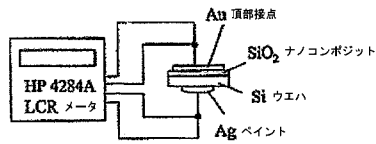


図 6

【 図 7 】

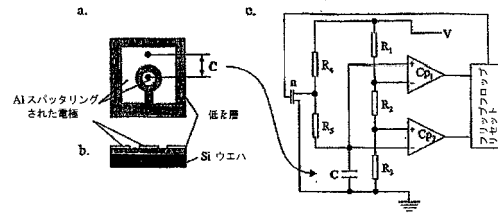


図 7

【 図 8 】

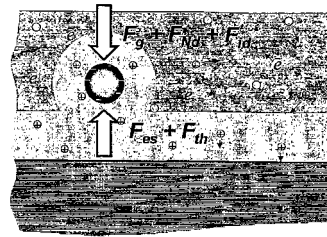


図 8

【 図 9 】

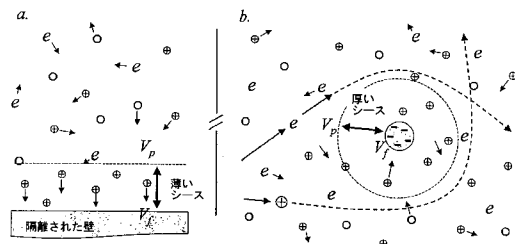


図 9

【 図 11 】

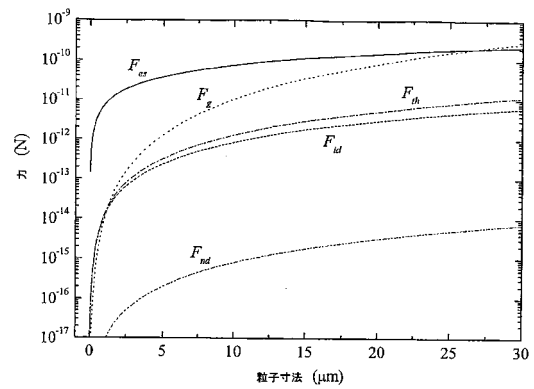


図 11

【 図 10 】

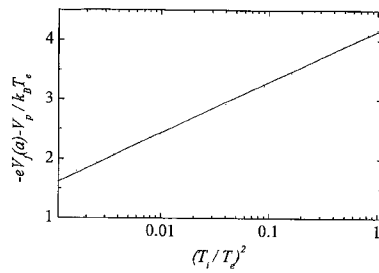


図 10

【 図 1 2 】

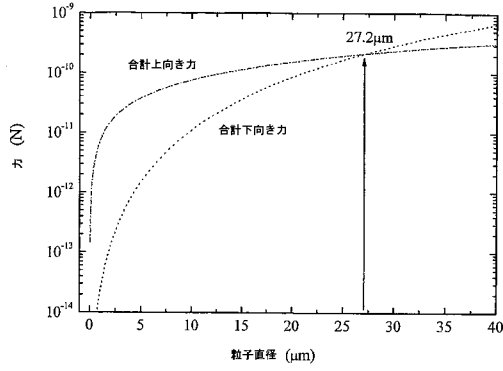


図 12

【 図 1 4 】

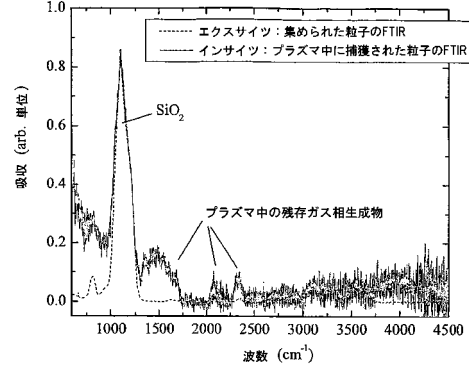


図 14

【 図 1 3 】

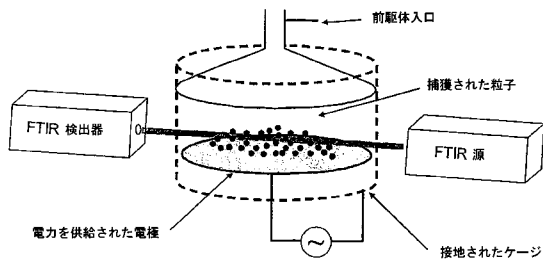


図 13

【 図 1 5 】

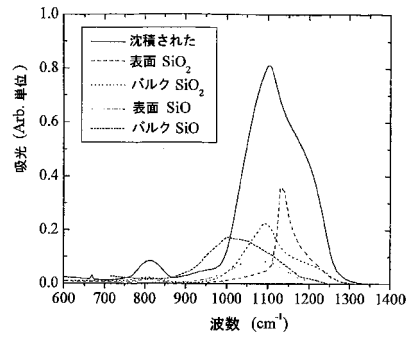


図 15

【 図 1 6 】

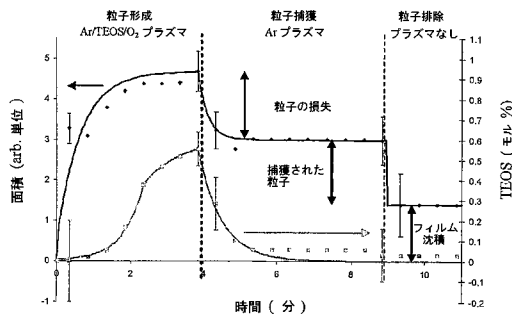


図 16

【 図 1 8 】

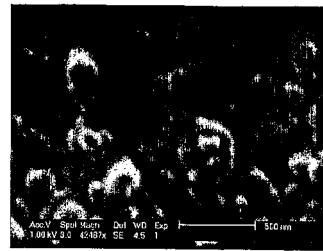


図 18

【 図 1 7 】

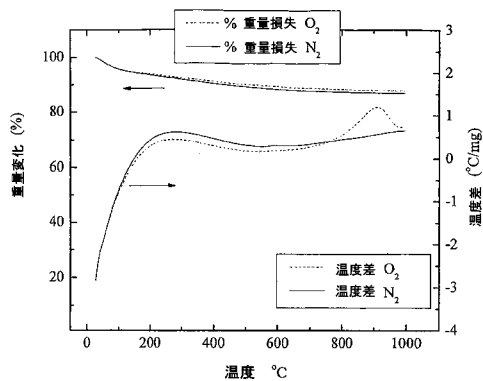


図 17

【 図 1 9 】

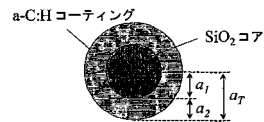


図 19

## フロントページの続き

- (72)発明者 クリエイトール, マリアドリアナ  
オランダ国, 5 6 1 6 ビーエヌ アイントホーフェン, ソフィア ファン ウルテンベルグラ  
ン 3 9
- (72)発明者 リンデン, ヨアネス, レオナルド  
オランダ国, 5 6 1 4 エイシー アイントホーフェン, シャルムストラート 1 3
- (72)発明者 ファン デ サンデン, マウリティウス, コルネリス, マリア  
オランダ国, 5 0 1 7 ジェイエイチ ティルブルグ, ピー.エフ. ベルグマンストラート  
4

審査官 松本 要

- (56)参考文献 国際公開第2003/066933(WO, A1)  
特開2000-021245(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00-16/56  
H01L 21/31  
H01L 21/316  
H05H 1/46