

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ H01L 21/31	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2001-0001759 2001년01월05일
(21) 출원번호	10-1999-0021184	
(22) 출원일자	1999년06월08일	
(71) 출원인	에이에스엠 지펜 가부시기가이샤 일본국 도쿄 206-0025 타마시 나가야마 6-초메 23-1	
(72) 발명자	마츠키노부오 일본국도쿄206-0025타마시나가야마6-초메23-1 나이토유이치 일본국도쿄206-0025타마시나가야마6-초메23-1 모리사다요시노리 일본국도쿄206-0025타마시나가야마6-초메23-1 마추노시타아야 일본국도쿄206-0025타마시나가야마6-초메23-1	
(74) 대리인	허성원	

심사청구 : 있음

(54) 반도체 기판상의 실리콘 폴리머 절연막 및 그 형성방법

요약

낮은 비유전 상수, 높은 열적 안정성 및 높은 내습성을 갖는 실리콘 폴리머 절연막을 반도체 기판상에 형성시키는 방법을 플라즈마 CVD 장치에 적용한다. 제 1단계는 일반식 $Si_{\alpha}O_{\beta}C_xH_y$ (α, β, x 및 y 는 정수)로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 플라즈마 CVD 장치의 반응실로 도입시킨다. 이 실리콘 함유 탄화수소 화합물은 최대 두 개의 $O-C_nH_{2n+1}$ 결합과 실리콘에 결합된 적어도 두 개의 탄화수소 라디칼을 갖는다. 재료 가스의 상주 시간은 예를 들면 반응 가스의 총유량을 줄임으로써 연장되어, 그리하여 비유전 상수가 낮은 미세 다공 구조를 갖는 실리콘 폴리머막을 형성한다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 절연막 형성에 이용되는 플라즈마 CVD 장치를 나타낸 개략도,
도 2는 PM-DMOS를 재료 가스로 사용한 실험에서 비유전 상수와 반응 가스 총유량과의 관계, 및 상주 시간과 반응 가스 총유량과의 관계를 나타낸 그래프,
도 3은 PM-DMOS를 재료 가스로 사용한 실험에서 상주 시간과 비유전 상수의 관계를 나타낸 그래프이다.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 *

- | | |
|-----------------------|-------------------|
| 1: 플라즈마 CVD 장치 | 2: 히터 |
| 3: 서셉터 | 4: 반도체 기판 |
| 5, 14, 15, 16: 가스 유입구 | 6: 반응실 |
| 8: 제어 밸브 | 10: 순환 가스 확산 플레이트 |
| 11: 배기구 | 12: 반응 가스 공급 장치 |
| 17: 증발기 | 18: 액상 반응 물질 |

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 개괄적으로는 반도체 기술에 관한 것으로서, 특히 반도체 기판상의 실리콘 폴리머 절연막과 플라즈마 CVD (화학 증착) 장치를 사용한 절연막의 형성방법에 관한 것이다.

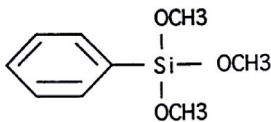
반도체 장치의 고밀도 집적에 대한 최근의 요구 증가에 기인하여 다층 배선 기술(multi-layered wiring technique)이 상당한 주목을 받고 있다. 그러나 이들 다층 구조에서는 개별 배선들 간의 정전 용량이 고속 동작에 장애가 된다. 정전 용량을 줄이기 위해서는 절연막의 비유전 상수(relative dielectric constant)를 줄여야 할 필요가 있다. 그래서 비유전 상수가 비교적 낮은 다양한 재료들이 절연막용으로 개발되어 있다.

종래의 실리콘 산화물 막인 SiO_x는, 산소(O₂) 혹은 산화질소(N₂O)를 SiH₄ 또는 Si(OC₂H₅)₄와 같은 실리콘 재료 가스에 산화제로서 첨가되어, 열이나 플라즈마 에너지로 처리하는 방법에 의해 생성된다. SiO_x의 비유전 상수는 약 4.0이다.

다른 방법에서는, 플라즈마 CVD법을 이용하여 재료 가스인 C_xF_yH_z으로부터 무정형 플루오르화 탄소막(fluorinated amorphous carbon film)을 생성하였다. 이 탄소막의 비유전 상수는 2.0 내지 2.4로 낮다.

절연막의 비유전 상수를 줄이는 또 하나의 방법은, Si-O 결합의 안정성이 높다는 것을 이용하는 것이다. 실리콘 함유 유기막은 플라즈마 CVD법에 의하여 낮은 압력 1 Torr에서 재료 가스로부터 생성된다. 재료 가스는 벤젠과 실리콘 화합물인 증기화된 P-TMOS (페닐 트리메톡실란, 화학식 1)이다. 이 유기막의 비유전 상수는 3.1 정도로 낮다.

화학식 1



절연막의 비유전 상수를 줄이는 또 다른 방법은 막 내에 형성되는 다공 구조를 이용하는 것이다. 절연막은 스펀코트(spin-coat)법에 의해 무기 SOG 물질로부터 생성된다. 이 절연막의 비유전 상수는 2.3 정도로 낮다.

그러나 전술한 방법들에는 다음과 같은 단점이 있다.

먼저, 무정형 플루오르화 탄소막은 열적 안정성(370℃)이 낮고, 실리콘 함유 물질과의 접착성 및 기계적 강도가 낮다. 열적 안정성이 낮기 때문에 400℃ 이상과 같은 고온에서 손상될 수 있다. 접착성이 불량하기 때문에 그 막이 쉽게 벗겨지기도 한다. 더구나 기계적 강도가 낮기 때문에 배선 재료들을 위태롭게 할 수 있다.

P-TMOS 분자들을 이용하여 중합된 올리고머(oligomer)는 P-TMOS 분자가 3개의 O-CH₃ 결합을 가졌기 때문에 증기 상태에서 실록산(siloxane) 구조와 같은 선형 구조를 형성하지 않는다. 선형 구조를 갖지 않는 올리고머는 Si 기판상에서 다공 구조를 형성할 수 없다. 즉, 증착막(deposited film)의 밀도를 줄일 수 없다. 결과적으로, 이 막의 비유전 상수를 원하는 정도까지 줄이기가 불가능하다.

더욱이, 스펀코트법의 SOG 절연막은 코팅 과정 이후의 경화 시스템에 비용이 많이 든다는 문제점이 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

따라서 본 발명의 주 목적은, 개량된 절연막 및 그 형성방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은, 낮은 비유전 상수, 높은 열적 안정성, 높은 내습성 및 높은 산소 플라즈마 내성을 갖는 절연막 및 그 형성방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은, 낮은 비유전 상수, 높은 열적 안정성, 높은 내습성 및 높은 산소 플라즈마 내성을 갖는 절연막 형성 물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은, 값비싼 장치를 필요로 하지 않으면서 비유전 상수가 낮은 절연막을 용이하게 형성할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 일 분야에 따른, 반응실을 갖는 플라즈마 CVD 장치를 이용하여 반도체 기판상에 절연막을 형성하는 방법은, 일반식 Si_αO_βC_xH_y (α, β, x 및 y는 정수)로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물의 재료 가스를 플라즈마 CVD 장치의 반응실로 도입하는 단계; 및 혼합 가스가 반응 가스로서 기체 상태의

실리콘 함유 탄화수소 화합물로부터 만들어지는 플라즈마 중합 반응에 의해 반도체 기판상에 절연막을 형성하는 단계를 포함한다. 반응실에 있는 재료 가스의 상주 시간이 연장된다는 것이 본 발명의 현저한 특징이다. 본 발명에 따르면 비유전 상수가 낮은 미세 다공 구조(micropore porous structure)의 실리콘 폴리머 막을 생성시킬 수 있다. 전술한 플라즈마 CVD에 마이크로파에 의해 여기되는 CVD가 포함된다.

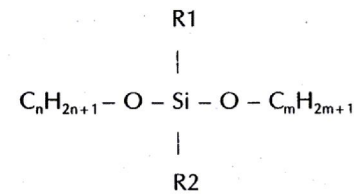
본 발명은 또한 전술한 특징들을 갖는 반도체 기판상에 형성된 절연막 및 절연막 형성 물질에도 관련된다.

[본발명의바람직한실시예의상세한설명]

기본 구조

본 발명에서, 일반식 $Si_{\alpha}O_{\beta}C_xH_y$ (α , β , x 및 y 는 정수)로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물은 적어도 하나의 Si-O 결합, 2개 이하의 O-C_nH_{2n+1} 결합 및 실리콘에 결합된 적어도 두 개의 탄화수소 라디칼을 갖는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 실리콘 함유 탄화수소 화합물은 화학식 (2)로 표현되는 적어도 하나의 화합물군을 포함할 수 있다.

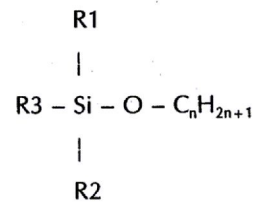
화학식 2



여기서, R1, R2는 CH₃, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이고, m, n은 정수이다.

전술한 화합물군 이 외에, 실리콘 함유 탄화수소 화합물은 화학식 (3)으로 표현되는 적어도 하나의 화합물군을 포함할 수 있다.

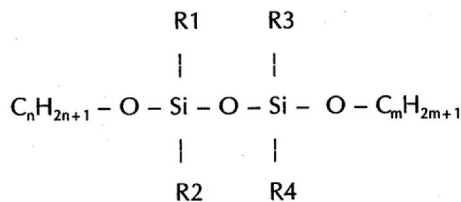
화학식 3



여기서, R1, R2, R3는 CH₃, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이고, n은 정수이다.

전술한 화합물군 이 외에, 실리콘 함유 탄화수소 화합물은 화학식 (4)로 표현되는 적어도 하나의 화합물군을 포함할 수 있다.

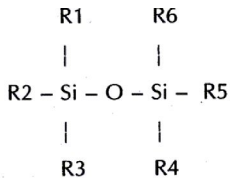
화학식 4



여기서, R1, R2, R3, R4는 CH₃, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이고, m, n은 정수이다.

전술한 화합물군 이 외에, 실리콘 함유 탄화수소 화합물은 화학식 (5)로 표현되는 적어도 하나의 화합물군을 포함할 수 있다.

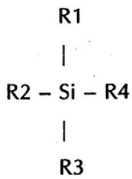
화학식 5



여기서, R1, R2, R3, R4, R5, R6는 CH₃, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이다.

전술한 화합물군 이 외에, 실리콘 함유 탄화수소 화합물은 화학식 (6)으로 표현되는 적어도 하나의 화합물을 포함할 수 있다.

화학식 6



여기서, R1, R2, R3, R4는 CH₃, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이다.

또한, 재료 가스는 전술한 실리콘 함유 탄화수소 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

본 발명의 다른 분야에 따르면, 절연막은 기판상에 형성되고, 이 절연막은 화학식 2로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 갖는 재료 가스를 이용하여 플라즈마 CVD 장치에서 플라즈마 에너지에 의해 중합된다.

또한, 절연막은 기판상에 형성되고, 화학식 3으로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 갖는 재료 가스를 이용하여 플라즈마 CVD 장치에서 플라즈마 에너지에 의해 중합된다.

또한, 절연막은 기판상에 형성되고, 화학식 4로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 갖는 재료 가스를 이용하여 플라즈마 CVD 장치에서 플라즈마 에너지에 의해 중합된다.

또한, 절연막은 기판상에 형성되고, 화학식 5로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 갖는 재료 가스를 이용하여 플라즈마 CVD 장치에서 플라즈마 에너지에 의해 중합된다.

또한, 절연막은 기판상에 형성되고, 화학식 6으로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 갖는 재료 가스를 이용하여 플라즈마 CVD 장치에서 플라즈마 에너지에 의해 중합된다.

본 발명의 또 다른 분야에 따르면, 절연막 형성 물질은 증기 상태로 기판에 인접하도록 공급된 다음, 플라즈마 CVD 장치 내에서 처리되어 화학 반응에 의해 기판상에 절연막을 형성하며, 그 물질은 화학식 2로 표현된다.

또, 절연막 형성 물질은 증기 상태로 기판 가까이 공급된 다음 플라즈마 CVD 장치에서 처리되어 화학 반응에 의해 기판상에 절연막을 형성하며, 그 물질은 화학식 3으로 표현된다.

또, 절연막 형성 물질은 증기 상태로 기판 가까이 공급된 다음 플라즈마 CVD 장치에서 처리되어 화학 반응에 의해 기판상에 절연막을 형성하며, 그 물질은 화학식 4로 표현된다.

또, 절연막 형성 물질은 증기 상태로 기판 가까이 공급된 다음 플라즈마 CVD 장치에서 처리되어 화학 반응에 의해 기판상에 절연막을 형성하며, 그 물질은 화학식 5로 표현된다.

또, 절연막 형성 물질은 증기 상태로 기판 가까이 공급된 다음 플라즈마 CVD 장치에서 처리되어 화학 반응에 의해 기판상에 절연막을 형성하며, 그 물질은 화학식 6으로 표현된다.

상주 시간 및 가스 유량

반응 가스의 상주 시간은 반응에 대한 반응실의 용량, 반응에 적용된 압력, 반응 가스의 총유량에 기초하여 결정된다. 일 실시예에서는 반응 압력이 1 mTorr 내지 20 Torr의 범위 내에 있고 다른 실시예에서는 1 Torr 내지 10 Torr의 범위 내에 있으며, 안정된 플라즈마를 유지하기 위해서는 3 Torr 내지 7 Torr가 바람직하다. 이 반응 압력은 반응 가스의 상주 시간을 연장시키기 위해 비교적 높다. 반응 가스의 총유량은 얻어지는 막의 비유전 상수를 줄이는데 있어 중요하다. 재료 가스와 첨가 가스의 비를 조절하는 것은 필요하지 않다. 일반적으로 상주 시간이 길수록 비유전 상수가 작아진다. 막을 형성하는데 필요한 재료 가스의 유량은 원하는 증착률과 그 막이 형성되는 기판의 면적에 따라 결정된다. 예를 들면 기판 [r(반지름) = 100 mm]에서 증착률 300 nm/min의 막을 형성하기 위해서는 적어도 50 sccm의 재료 가

스를 반응 가스에 포함시켜야 할 것으로 예상된다. 대략 기판의 표면적(m^2) 당 1.6×10^2 sccm이다. 상주 시간(Rt)으로 총유량을 정할 수 있다. 후술하는 바와 같이 Rt가 결정될 때, 첨가 가스가 없을 경우, 일 실시예에서는 Rt가 100 msec 보다 길면, 바람직한 Rt의 범위는 $200 \text{ msec} \leq Rt$ 이고, 보다 바람직하게는 $450 \text{ msec} \leq Rt \leq 5 \text{ sec}$ 이다. 종래의 플라즈마 TEOS에서는 Rt가 일반적으로 10 내지 30 msec 의 범위에 있었다.

$$Rt[s] = 9.42 \times 10^7 (Pr \cdot Ts / Ps \cdot Tr) r_w^2 d / F$$

여기서, Pr: 반응실 압력 (Pa), Ps: 표준 대기 압력 (Pa), Tr: 반응 가스의 평균 온도 (K), Ts: 표준 온도 (K), r_w : 실리콘 기판의 반지름 (m), d: 실리콘 기판과 상위 전극(upper electrode) 사이의 공간 (m), F: 반응 가스의 총유량 (sccm) 이다.

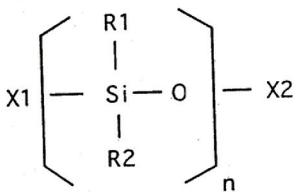
상기 식에서, 상주 시간은 가스 분자가 반응실에 머무는 평균 시간을 의미한다. 상주 시간 (Rt)는 $Rt = \alpha V/S$ 로 계산할 수 있으며, 여기서 V는 반응실의 용량(cc), S는 반응 가스의 부피(cc/s)이고, α 는 반응실의 형상 및 가스 유입구와 배기구 사이의 위치 관계에 의해 결정되는 계수이다. 반응실에서 반응을 위한 공간은 기판의 표면적(πr^2) 및 상위 전극과 하위 전극 사이의 공간에 의해 정해진다. 반응 공간을 통과하는 가스 유량을 고려하여 α 는 1/2로 추정할 수 있다. 상기 식에서 α 는 1/2다.

기본 효과

본 발명에 따른 절연막 형성방법에서, 재료 가스는 요약하면 적어도 하나의 Si-O 결합, 최대 두 개의 O-C_nH_{2n+1} 결합 및 실리콘(Si)에 결합된 적어도 두 개의 탄화수소 라디칼을 갖는 실리콘 함유 탄화수소 화합물이다. 이 방법으로 절연막은 낮은 비유전 상수, 높은 열적 안정성 및 높은 내습성을 가질 수 있다.

보다 구체적으로는, 반응 가스는 충분히 오래 플라즈마에 머물 수 있다. 그 결과 선형 폴리머가 형성되어 n이 2 이상의 값을 갖는 기본 구조 (화학식 7)를 갖는 선형 폴리머가 증기 상태에서 형성된다. 그 후 폴리머는 반도체 기판상에서 증착되어 미세 다공 구조를 갖는 절연막을 형성시킨다.

화학식 7



여기서, X1, X2는 O_nC_mH_p 이며, n은 0 또는 1이고, m과 p는 0을 포함한 정수이다.

본 발명에 따르면, 절연막은 그 기본 구조가 양자 사이에 높은 결합 에너지를 갖는 Si-O 결합을 갖고 있기 때문에 상대적으로 높은 안정성을 갖는다. 또한 미세 다공 구조이기 때문에 비유전 상수가 낮다. 더구나 기본 구조 (-Si-O-)_n 가 양쪽이 소수성을 갖는 탄화수소 라디칼로 끝나는 불포화 결합(dangling bond)이기 때문에, 이러한 성질이 내습성을 제공한다. 탄화수소 라디칼과 실리콘의 결합은 일반적으로 안정적이다. 예를 들면 메틸 라디칼을 갖는 결합 Si-CH₃ 및 벤젠 결합 Si-C₆H₅는 모두 500°C 이상의 해리 온도(dissociation temperature)를 갖는다. 상기 반도체 제품에서는 450°C 이상의 온도에 대한 열적 안정성을 요구하기 때문에 이 절연막의 그러한 특성이 반도체 생산에 있어서 유리하다.

본 발명의 또 다른 분야, 특징 및 장점은 후술하는 바와 같은 바람직한 실시예의 상세한 설명에 의해 명료해 질 것이다.

실시예 구조의 개요

도 1은 본 발명에 이용할 수 있는 플라즈마 CVD 장치를 개략적으로 나타낸다. 이 장치는 반응 가스 공급 장치(12)와 플라즈마 CVD 장치(1)로 구성된다. 반응 가스 공급 장치(12)는 라인(13), 상기 라인(13) 내에 배치된 제어 밸브(8) 및 가스 유입구(14, 15 및 16)로 구성된다. 유량 제어기가 각 제어 밸브(8)에 각각 연결되어 미리 정해진 양의 재료 가스의 유동을 제어한다. 액상 반응 물질(18)을 수용하는 콘테이너가 액체를 증발시키는 증발기(17)에 연결되어 있다. 플라즈마 CVD 장치(1)는 반응실(6), 가스 유입구(5), 서셉터(3) 및 히터(2)로 구성된다. 순환 가스 확산 플레이트(10)는 가스 유입구 바로 밑에 배치되어 있다. 순환 가스 확산 플레이트(10)는 그 저면에 다수의 미세한 개구를 가지고, 그 개구부로부터 반응 가스를 반도체 기판(4)에 분사할 수 있다. 반응실(6)의 저면에는 배기구(11)가 있다. 이 배기구(11)는 도시되지 않은 외부 진공 펌프에 연결되어 있어서 반응실 (6)의 내부를 비울 수 있다. 서셉터(3)는 순환 가스 확산 플레이트(10)와 평행하게 대향하고 있다. 서셉터(3)는 그 위에 있는 반도체 기판(4)을 지지하고 히터(2)로 가열시킨다. 가스 유입구(5)는 반응실(6)로부터 절연되고 외부의 고주파 전원(9)에 연결되어 있다. 다른 방법에서는, 서셉터(3)가 전원(9)에 연결될 수 있다.

그러므로 가스 확산 플레이트(10)와 서셉터(3)는 고주파 전극처럼 작용하여 반도체 기판(4)의 표면에 근접하게 플라즈마 반응 필드를 생성한다.

본 발명에 따르면, 플라즈마 CVD 장치를 이용하여 절연막을 반도체 기판에 형성시키는 방법은 일반 화학

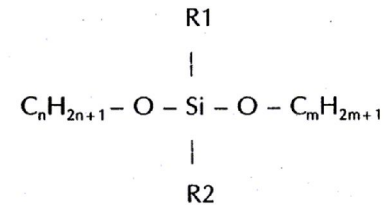
식 $Si_{\alpha}O_{\beta}C_xH_y$ (α, β, x 및 y 는 정수)로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 증발시킨 다음 플라즈마 CVD 장치(1)의 반응실(6)로 도입하는 단계, 유량이 실질적으로 줄어든 첨가 가스를 반응실(6)로 도입하는 단계, 및 플라즈마 중합 반응으로 반도체 기판상에 절연막을 형성시키는 단계로 구성된다. 상기 플라즈마 중합 반응에서는 재료 가스 및 첨가 가스로써 실리콘 함유 탄화수소 화합물에서 만들어지는 혼합 가스가 반응 가스로 이용된다. 또한, 첨가 가스의 유량 감소로 반응 가스의 총유량이 실질적으로 줄어든다는 것이 본 발명의 현저한 특징이다. 이러한 특징은 보다 상세하게 후술될 것이다.

재료 가스

본 발명의 일 실시예에 따르면, 반응 가스는 일반 화학식 $Si_{\alpha}O_{\beta}C_xH_y$ (α, β, x 및 y 는 정수)로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 함유하는데, 적어도 하나의 Si-O 결합, 2개 이하의 O-C_nH_{2n+1} 결합 및 실리콘(Si)에 결합된 적어도 두 개의 탄화수소 라디칼을 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는 그 실리콘 함유 탄화수소 화합물은 다음의 (A) 내지 (E)중 어느 하나로 표시되는 화합물이다.

(A) 화학식 (2)로 표시되는 화합물:

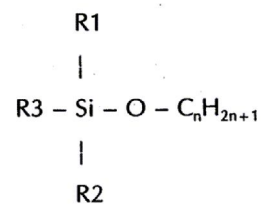
[화학식 2]



여기서, R1, R2는 CH₃, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이고, m, n은 정수이다.

(B) 화학식 (3)으로 표시되는 화합물:

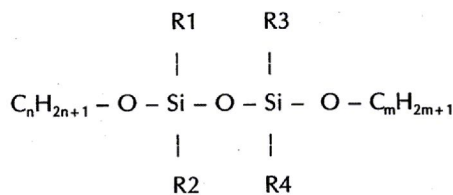
[화학식 3]



여기서, R1, R2, R3는 CH₃, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이고, n은 정수이다.

(C) 화학식 (4)로 표시되는 화합물:

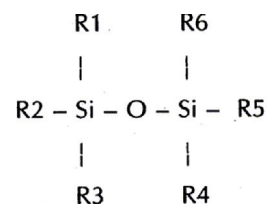
[화학식 4]



여기서, R1, R2, R3, R4는 CH₃, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이고, m, n은 정수이다.

(D) 화학식 (5)로 표시되는 화합물:

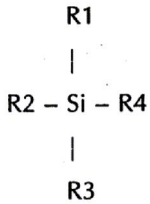
[화학식 5]



여기서, R1, R2, R3, R4, R5, R6는 CH₃, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이다.

(E) 화학식 (6)으로 표시되는 화합물:

[화학식 6]



여기서, R1, R2, R3, R4는 CH₃, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이다.

더욱이, 실리콘 함유 탄화수소 화합물이 상기 화합물들의 어떠한 조합 또는 혼합물일 수 있다는 점을 유의하여야 한다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 식 D의 화합물에 적어도 식 A 혹은 C의 화합물을 재료 가스로 혼합하는 것이 바람직하다. 다른 실시예에서는, 실리콘 함유 탄화수소 화합물이 식 A, B 및 C 중에서 선택된 적어도 어느 하나의 화합물을 함유한다. 다른 실시예에서는, 식 E의 화합물에 식 A 또는 C의 화합물 중 하나를 재료 가스로서 혼합할 수 있다.

재료 가스가 플라즈마 내에 머무는 시간은, (i) 막 형성이나 증착에 필요한 재료 가스의 양을 최소로 도입 (즉, 반응 가스의 총유량 감소), (ii) 반응 가스에 적용되는 압력을 증대, (iii) 반응 공간(반응실의 용량)을 확장시키는 등의 방법으로 연장할 수 있다. 그 결과 충분한 중합 반응이 증기 상태에서 일어나므로 선형 폴리머를 형성시킬 수 있고 미세 다공 구조를 갖는 막을 얻을 수 있다.

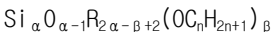
도 1에서 가스 유입구(14)를 통해 공급된 불활성 가스는 실리콘 함유 탄화수소 화합물인 액상 반응 물질(18)을 라인(13)을 통해 증발기(17)로 밀어낸다. 증발기(17)는 액상 반응 물질(18)이 소정의 속도로 유량 제어기(7)를 통해서 반응실로 유입되게 하여 원하는 양을 제공한다. 필요하다면 아르곤과 헬륨은 각각의 유입구(15, 16)을 통해 공급되는데, 밸브(8)가 이들 가스의 유량을 제어한다. 본 발명에서는 아르곤과 헬륨과 같은 첨가 가스를 배제할 수 있다. 그러면 재료 가스가 반응 가스로 플라즈마 CVD 장치(1)의 유입구(5)에 공급된다. 이미 비어있는(evacuated) 반응실(6) 내부에 위치한 가스 확산 플레이트(10)와 반도체 기판(4) 사이의 공간에는 고주파 RF 전압이 충전되며, 그 공간이 플라즈마 필드로 작용한다. 서셉터(3)는 히터(2)로 반도체 기판(4)을 계속 가열시킨 후, 반도체 기판(4)을 소정 온도에 유지시키는데, 그 막에서 필요로 하는 내열성이 약 400°C라면 350 - 450°C가 바람직하다. 가스 확산 플레이트(10)의 미세 개구를 통해 공급되는 반응 가스는 소정 시간 동안 반도체 기판(4)의 표면에 근접한 플라즈마 필드에 남는다.

상주 시간이 짧으면 선형 폴리머가 충분히 증착될 수 없으므로 기판 4에 증착된 막이 미세 다공 구조를 형성할 수 없다. 상주 시간은 반응 가스의 유량에 반비례하기 때문에 반응 가스 유량을 감소시켜 상주 시간을 늘릴 수 있다.

극단적으로 줄어든 반응 가스의 유량은 첨가 가스의 유량을 줄여서 보상한다. 반응 가스의 상주 시간을 연장시킴으로써 선형 폴리머가 충분히 증착될 수 있고, 그 결과 미세 다공 구조를 갖는 절연막이 형성될 수 있다.

기타 분야

상기 실시예에서 실리콘 폴리머용 재료 가스를 생성하기 위한 실리콘 함유 탄화수소 화합물은 두 개 이하의 알콕시군(alkoxy groups)을 갖거나 아니면 알콕시군을 갖지 않는 것이 바람직하다. 세 개 이상의 알콕시군을 갖는 재료 가스를 사용하면 선형 실리콘 폴리머의 형성이 방해되므로 막의 비유전 상수가 높아진다. Si 원자의 수가 제한되지는 않지만 (Si 원자가 많을수록 기화가 더 어려워져서 화합물 합성 비용이 더 높아진다) 전술한 화합물의 1 분자가 1, 2 또는 3 개의 Si 원자를 함유하는 것이 바람직하다. 알콕시군은 보통 1 내지 3 개의 탄소 원자를 함유하는데, 1 또는 2 개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하다. Si와 결합한 탄화 수소는 보통 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는데, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하다. 바람직한 실리콘 함유 탄화수소 화합물에 대한 화학식은 다음과 같다.



여기서 α는 1부터 3까지의 정수이고, β는 0, 1 또는 2이고, n은 1부터 3까지의 정수이고, R은 Si에 결합된 C₁₋₆의 탄화수소다.

비유전 상수의 목표치는 3.30 이하인데, 바람직한 것은 3.10 이하이고, 보다 바람직한 것은 2.80 이하이다. 실리콘 폴리머 막의 비유전 상수와 반응 가스의 상주 시간을 서로 관련시켜서 적절한 유량을 결정할 수 있다. 상주 시간이 길수록 비유전 상수는 더 낮아진다. 연장된 상주 시간에 대한 비유전 상수의 감소율은 변할 수 있다. 따라서, 소정의 상주 시간 경과 후에는 비유전 상수의 감소율이 상당히 줄어든다. 즉, 반응 가스의 소정 상주 시간 후에는 비유전 상수가 급격히 떨어진다. 비유전 상수가 그 감소 구간을 벗어나면 비유전 상수의 감소가 완화된다.

이것은 매우 흥미로운 것이다. 본 발명에서는 막의 비유전 상수와 반응 가스 상주 시간 간의 소정의 상관 관계에 기초하여, 비유전 상수의 감소 범위에 도달할 때까지 상주 시간을 연장시킴으로써 실리콘 폴리머 막의 비유전 상수를 상당히 감소시키는 것이 가능하다.

실시예

실험에서의 몇가지 바람직한 결과를 이하에서 설명한다. 이들 실험에서는 PM-DMOS(페닐메틸 디메톡실란) DM-DMOS(디메틸 디메톡실란, 화학식 8)와 P-TMOS가 재료 가스로서 이용되었다. 통상의 플라즈마

CVD 장치(EAGLE-10™, 에이에스엠 저팬 가부시카가이샤)가 실험 장치로 이용되었다. 막을 형성하기 위한 조건은 다음과 같다.

RF 전원: 250W (27MHz가 사용된 실시예 3을 제외하고는, 13.56MHz와 430kHz를 서로 합성하여 만들어진 주파수 이용)

기판 온도: 400℃

반응 압력: 7 Torr

상주 시간(Rt)는 다음 식으로 정의된다.

$$Rt [s] = 9.42 \times 10^7 (Pr \cdot Ts / Ps \cdot Tr) r_w^2 d / F$$

이 화학식에서 각각의 약어는 다음의 파라미터를 가리킨다.

Pr: 반응실 압력(Pa),

Ps: 표준 대기 압력(Pa),

Tr: 반응 가스의 평균 온도(K),

Ts: 표준 온도 (K),

r_w: 실리콘 기판의 반지름(m),

d: 실리콘 기판과 상위 전극 사이의 공간 (m),

F: 반응 가스의 총유량(sccm) 이다.

개별 파라미터는 다음 값으로 고정된다. 단 유량과 비유전 상수와의 관계를 알기 위해 유량값만 변한다.

$$Pr = 9.33 \times 10^2 \text{ (Pa)},$$

$$Ps = 1.01 \times 10^5 \text{ (Pa)},$$

$$Tr = 273 + 400 = 673 \text{ (K)},$$

$$Ts = 273 \text{ (K)},$$

$$r_w = 0.1 \text{ (m)}$$

$$d = 0.014 \text{ (m) 이다.}$$

[표 1]

비교예 및 본 발명의 실시예 리스트

	재료 가스 (sccm)	아르곤 (sccm)	헬륨 (sccm)	반응 가스 총유량	Rt (msec)	비유전 상수
C.Ex. 1(PM-DMOS)	100	775	775	1650	30	3.41
C.Ex. 2(PM-DMOS)	100	550	550	1200	41	3.41
C.Ex. 3(PM-DMOS)	100	430	430	960	51	3.40
C.Ex. 4(PM-DMOS)	100	310	310	720	68	3.35
C Ex. 5(PM-DMOS)	100	140	140	480	103	3.10
C Ex. 6(PM-DMOS)	100	100	100	300	165	2.76
C Ex. 7(PM-DMOS)	100	70	70	240	206	2.64
C Ex. 8(PM-DMOS)	100	10	10	120	412	2.45
Ex. 1	100	0	0	100	494	2.43
Ex. 2	50	0	0	50	988	2.55
Ex. 3(27MHz)	50	0	0	50	988	2.56

비교예 1

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (775 sccm) 및 헬륨 (775 sccm)

반응 가스의 총유량: 1650 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt 의 계산값은 30 msec 이다. 이 비교예의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 3.41로 감소시켰다.

비교예 2

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (550 sccm) 및 헬륨 (550 sccm)

반응 가스의 총유량: 1200 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt 의 계산값은 41 msec 이다. 이 비교예의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 3.41로 감소시켰다.

비교예 3

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (430 sccm) 및 헬륨 (430 sccm)

반응 가스의 총유량: 960 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt 의 계산값은 51 msec 이다. 이 비교예의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 3.40으로 감소시켰다.

비교예 4

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (310 sccm) 및 헬륨 (310 sccm)

반응 가스의 총유량: 720 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt 의 계산값은 68 msec 이다. 이 비교예의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 3.35로 감소시켰다.

비교예 5

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (140 sccm) 및 헬륨 (140 sccm)

반응 가스의 총유량: 480 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt 의 계산값은 103 msec 이다. 이 비교예의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 3.10으로 감소시켰다.

비교예 6

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (100 sccm) 및 헬륨 (100 sccm)

반응 가스의 총유량: 300 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt 의 계산값은 165 msec 이다. 이 비교예의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 2.76으로 감소시켰다.

비교예 7

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (70 sccm) 및 헬륨 (70 sccm)

반응 가스의 총유량: 240 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt 의 계산값은 206 msec 이다. 이 비교예의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 2.64로 감소시켰다.

비교예 8

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (10 sccm) 및 헬륨 (10 sccm)

반응 가스의 총유량: 120 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt 의 계산값은 412 msec 이다. 이 비교예의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 2.45로 감소시켰다.

실시예 1

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 없음

반응 가스의 총유량: 100 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt의 계산값은 494 msec 이다. 본 비교예의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 2.43으로 감소시켰다.

이하, 상기의 결과 값들을 도 2 및 도 3을 참조하여 검토하기로 한다. 도 2는 재료 가스로서 PM-DMOS를 이용하는 실험에서 상주 시간 Rt와 재료 가스 총유량과의 관계, 비유전 상수와 반응 가스 총유량과의 관계를 나타낸 그래프이다. 도 3은 재료 가스로 PM-DMOS를 이용하는 실험에서 상주 시간 Rt와 비유전 상수의 관계를 나타낸 그래프다.

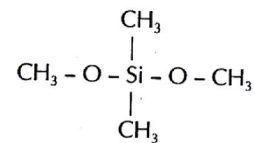
첫째, PM-DMOS 가스의 유량과 절연막의 비유전 상수의 관계를 검토한다. 도 2는 유량이 약 700 sccm 일 때 비유전 상수가 3.4로 거의 일정하다는 나타낸다. 그러나 비유전 상수는 유량 감소에 따라, 즉, 대략 700 sccm 이하에서 떨어지기 시작한다. 유량이 500 sccm 이하로 떨어지면 상주 시간 Rt는 극적으로 증가하고 비유전 상수는 극적으로 떨어진다. 반면에 도 3은 상주 시간 Rt가 대략 70 msec에서부터 증가할 때 비유전 상수가 감소하기 시작한다는 것을 나타낸다. 상주 시간 Rt가 400 msec 보다 클 때 비유전 상수는 2.45로 떨어진다.

그러므로 본 발명의 실시예에서는 반응 가스인 PM-DMOS 가스 및 첨가 가스의 총유량을 제어하여 Rt가 100 msec보다 많아지면 비유전 상수가 3.1 미만으로 제어될 수 있다는 것을 명백하게 보여준다.

실시예 2

DM-DMOS (화학식 8)을 검토한다.

화학식 8



재료 가스: PM-DMOS (50 sccm)

첨가 가스: 없음

반응 가스의 총유량: 50 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt의 계산값은 988 msec 이다. 본 실시예의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 2.55로 감소시켰다.

실시예 3

RF 주파수: 오로지 27 MHz

재료 가스: PM-DMOS (50 sccm)

첨가 가스: 없음

반응 가스의 총유량: 50 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt의 계산값은 988 msec 이다. 본 실시예의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 2.56으로 감소시켰다.

그러므로 상기 결과는 화학식 2의 재료 가스에서 두 화합물(R1에 C₆H₅를, R2에 CH₃를 갖는 PM-DMOS와 R1에 CH₃를, R2에 CH₃를 갖는 DM-DMOS)이 모두 매우 낮은 비유전 상수($\epsilon < 3.1$)를 갖는 절연막을 생성할 수 있다는 것을 보여주었다.

이하에서는 PM-DMOS 가스를 대신하는 P-TMOS 가스가 동일한 결과를 제공할 수 있는지 검토할 것이다. 비교예 1과 2 모두 P-TMOS를 재료 가스로 사용한 실험에서 얻은 결과다. 이들 실시예는 반응 가스의 총유량이 심지어 5.7%로 줄어들어도 비유전 상수가 감소하지 않는다는 것을 보여준다. 그러므로 PM-DMOS를 사용하였을 때 이행되었던 유량과 비유전 상수와의 관계가 P-TMOS에서는 이행되지 않는다.

이하, 서로 다른 재료 가스를 사용할 때의 비유전 상수의 차이에 대해 검토할 것이다. 비교예 2와 본 발명의 실시예 4를 비교하면, 유량과 다른 조건들이 동일한데도 P-TMOS의 비유전 상수는 3.42인 반면에 PM-DMOS의 비유전 상수는 2.45다. 비유전 상수값의 차이가 크면 재료 가스의 분자 구조에 차이가 있게 된다. 즉, PM-DMOS가 분리 경향이 있는 상대적으로 불안정한 한쌍의 O-CH₃ 결합을 갖고 있어서 중합 반응이 일어나고 선형 폴리머 (화학식 7)가 가스 상태에서 형성된다. 이 폴리머가 반도체 기판상에 증착되어 미세 다공 구조를 형성하며 그 결과 절연막의 비유전 상수가 감소한다. 반대로 P-TMOS는 세 개의 O-CH₃를 갖기 때문에 상주 시간이 연장되어도 폴리머가 선형으로 증착하지 않는다. 따라서 증착막은 미

세 다공 구조는 물론 낮은 비유전 상수를 갖지 않는다.

이들 실험으로 재료 가스로 이용되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물이 Si-O 결합 뿐만 아니라 최대 두 개의 O-C_nH_{2n+1} 결합을 갖고, 나아가 최소한 두 개의 실리콘 (Si) 탄화수소 라디칼 결합을 갖는 것이 바람직하다는 것이 밝혀졌다.

본 발명에 따라 형성된 낮은 비유전 상수를 갖는 막의 안정성 특징들은 PM-DMOS가 이용되는 실시예 1과 DM-DMOS가 이용되는 실시예 2와 3에 따라서 낮은 비유전 상수를 갖는 막을 제공하여 비유전 상수의 안정성과 열적 안정성을 평가함으로써 평가되었다.

(1) 비유전 상수의 안정성

막의 비유전 상수의 변화는 압력 조리기 내에서 PM-DMOS 막과 DM-DMOS 막을 가열하고 습기를 가하여 측정되었다. 즉, 각각의 막은 1 μ m 두께의 Si 웨이퍼에 형성되어 있고 비유전 상수는 막의 형성시, 및 120 $^{\circ}$ C와 100% 습도에 1시간 동안 놓여진 후에 측정되었다. 그 결과는 하기 표와 같다. 막의 비유전 상수의 변화는 검출되지 않았다. 즉, 안정성이 높은 특성을 나타내었다.

[표 2]

비유전 상수

	재료 가스	형성시	고온 및 고습에서의 1시간
실시예 1	PM-DMOS	2.43	2.43
실시예 2	DM-DMOS	2.55	2.55
실시예 3	DM-DMOS	2.56	2.56

발명의 효과

전술한 바와 같이 재료 가스로서 본 발명의 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 이용하는 본 발명의 방법은 높은 열적 안정성, 높은 내습성, 낮은 비유전 상수를 가진 절연막을 생성한다. 이 외에도 반응 가스의 상주 시간을 제어하여 막의 비유전 상수를 효과적으로 그리고 용이하게 제어할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 나아가 본 발명에 의한 방법은 값비싼 장비를 사용하지 않고도 절연막을 용이하게 생성할 수 있게 해준다. 첨가 가스를 사용하지 않으므로 장치를 단순화시킬 수 있다.

이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대해서 설명하였으나 본 발명은 상술한 특징의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것을 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 내에 있게 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

플라즈마 처리에 의해 반도체 기판상에 실리콘 폴리머 절연막을 형성하는 방법에 있어서,
반도체 기판이 배치되어있는 플라즈마 CVD 처리용 반응실 내에 두 개 이하의 알콕시군을 갖거나 또는 알콕시군을 갖지 않는 재료 가스를 도입하는 단계;
상기 재료 가스를 포함하는 반응 가스가 존재하는 상기 반응실 내에서 플라즈마 중합 반응을 활성화시켜, 비유전 상수를 갖는 실리콘 폴리머막을 반도체 기판상에 형성하는 단계; 및,
상기 반응실 내에서의 상기 재료 가스의 상주 시간을 실리콘 폴리머막의 비유전 상수가 소정 값 이하가 될 때까지 연장시키기 위해, 상기 반응 가스의 유량을 제어하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 상주 시간은 상기 비유전 상수를 상기 상주 시간과 상관시킴으로써 결정되는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 실리콘 함유 탄화수소 화합물 내에 존재하는 알콕시가 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
실리콘 함유 탄화수소 화합물에 존재하는 탄화수소가 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

실리콘 함유 탄화수소 화합물이 1 내지 3개의 실리콘 원자를 갖는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

청구항 6

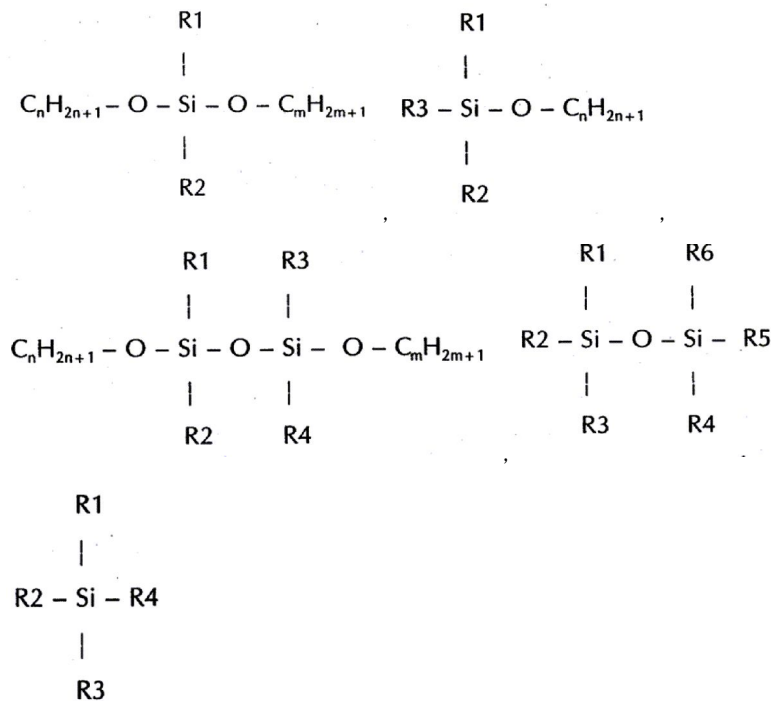
제 1항에 있어서,

실리콘 함유 탄화수소 화합물이 화학식 $Si_{\alpha}O_{\alpha-1}R_{2\alpha-\beta+2}(OC_nH_{2n+1})_{\beta}$ 을 가지며, 여기서 α 는 1 내지 3의 정수, β 는 0, 1 또는 2, n 은 1 내지 3의 정수, R 은 Si에 부착된 C_{1-6} 탄화수소인 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 실리콘 함유 탄화수소 화합물이 다음의 화학식으로 표현되는 물질들로 이루어진 화합물군 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.



여기서, R1, R2, R3, R4, R5, R6는 독립적으로 CH₃, C₂H₅, C₂H₅, C₃H₇ 또는 C₆H₅이고, m, n은 1 내지 6의 정수이다

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 반응 가스의 유량이 상기 실리콘 폴리머막의 비유전 상수가 3.30 미만이 되도록 제어되는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

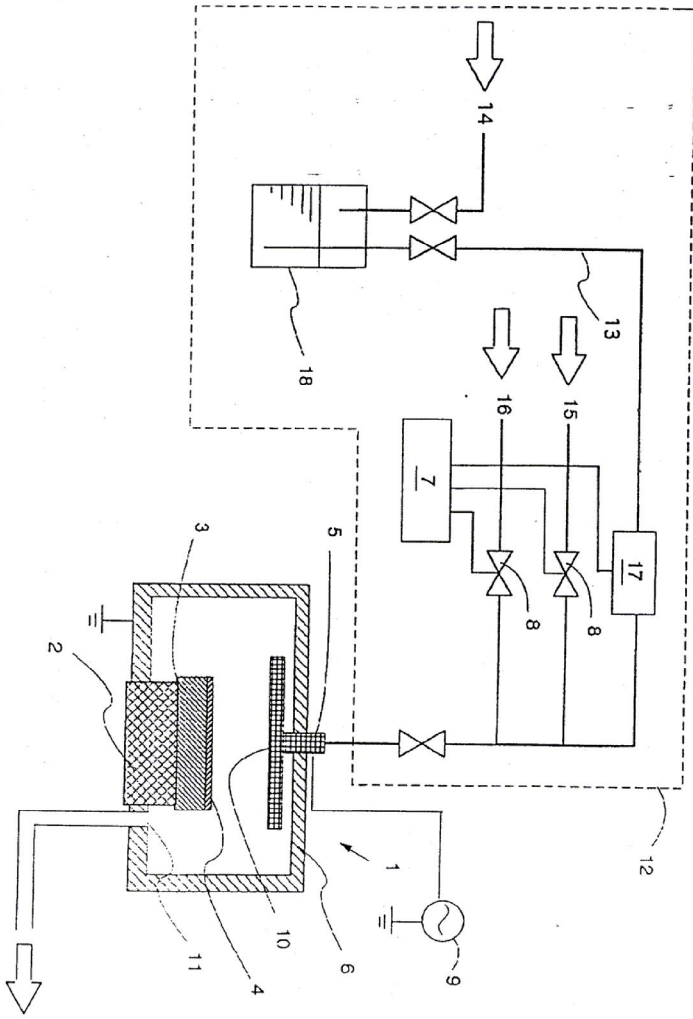
청구항 9

제 1항에 있어서,

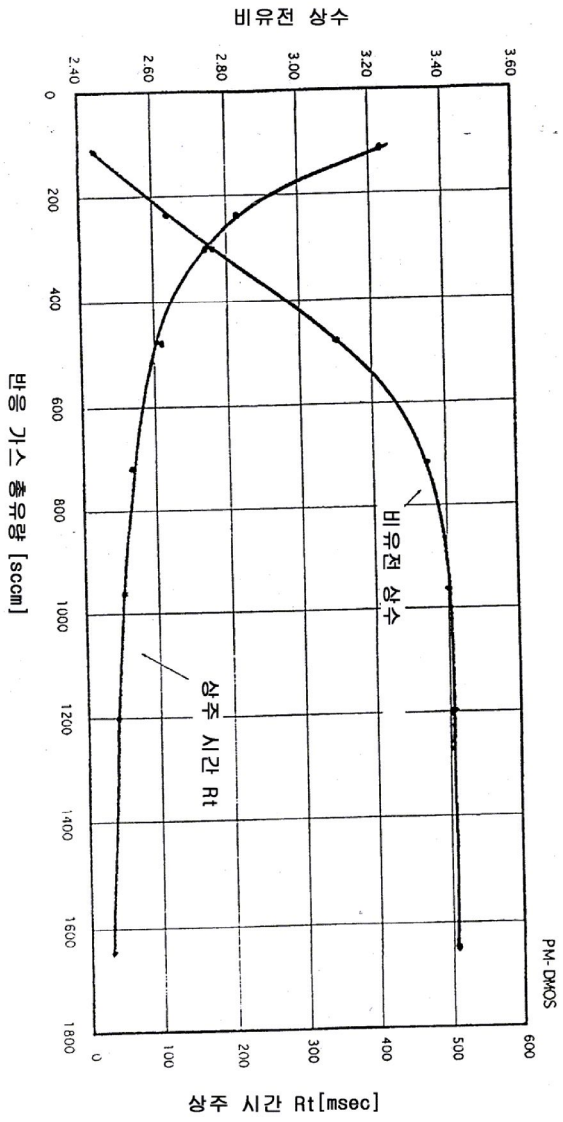
상기 반응 가스의 상기 상주 시간의 상기 소정값이 상기 반응 가스의 상주 시간과 막의 비유전 상수와의 상관에 의해 정해지는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

도면

도면1



도면2



도면3

