

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011年9月9日(09.09.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/108456 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/314 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
C23C 16/42 (2006.01) H01L 21/768 (2006.01)
C23C 16/509 (2006.01) H01L 23/522 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054303
- (22) 国際出願日: 2011年2月25日(25.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-044263 2010年3月1日(01.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 大陽日酸株式会社(TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号 Tokyo (JP). 株式会社トリケミカル研究所(Tri Chemical Laboratories Inc.) [JP/JP]; 〒4090112 山梨県上野原市上野原8154-217 Yamanashi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 清水 秀治 (SHIMIZU Hideharu) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 永野 修次 (NAGANO Shuji) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番

26号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 大橋芳(OHASHI Yoshi) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 加田 武史(KADA Takeshi) [JP/JP]; 〒4090112 山梨県上野原市上野原8154-217 株式会社トリケミカル研究所内 Yamanashi (JP). 菅原 久勝(SUGAWARA Hisakatsu) [JP/JP]; 〒4090112 山梨県上野原市上野原8154-217 株式会社トリケミカル研究所内 Yamanashi (JP).

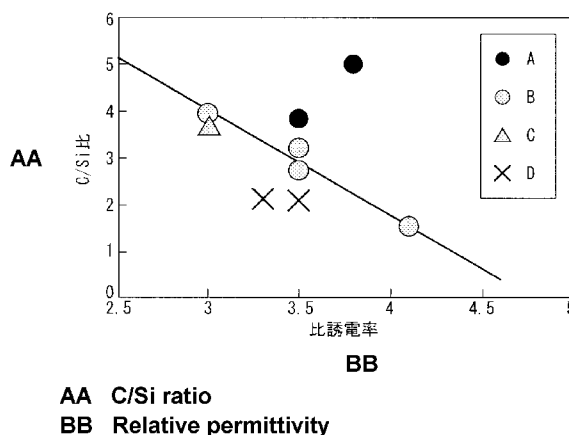
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: INTER-LOW-PERMITTIVITY LAYER INSULATING FILM, AND METHOD FOR FORMING INTER-LOW-PERMITTIVITY LAYER INSULATING FILM

(54) 発明の名称: 低誘電率層間絶縁膜および低誘電率層間絶縁膜の成膜方法

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is an inter-low-permittivity layer insulating film which is formed by means of the plasma CVD method, contains at least carbon and silicon, and has a carbon to silicon ratio of 2.5 or more and a relative permittivity of 3.8 or less. Also disclosed is a method for forming an inter-low-permittivity layer insulating film which involves a step for forming an insulating film material containing at least carbon and silicon into a film by means of the plasma CVD method, wherein the aforementioned insulating film material has a carbon to silicon ratio of 2.5 or more and a relative permittivity of 3.8 or less without using hydrocarbon when said insulating film material is used to form an inter-low-permittivity layer insulating film.

(57) 要約: 本発明の低誘電率層間絶縁膜は、プラズマCVD法によって形成され、少なくとも炭素と珪素を含み、珪素に対する炭素の比率が2.5以上であり、かつ比誘電率が3.8以下である。また、本発明の低誘電率層間絶縁膜の成膜方法は、プラズマCVD法によって少なくとも炭素と珪素を含む絶縁膜材料を成膜する工程を有し、前記絶縁膜材料と

して炭化水素を用いず、成膜された低誘電率層間絶縁膜において、珪素に対する炭素の比率が2.5以上であり、かつ比誘電率が3.8以下である。

WO 2011/108456 A1



MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

低誘電率層間絶縁膜および低誘電率層間絶縁膜の成膜方法

技術分野

[0001] 本発明は、低誘電率層間絶縁膜および低誘電率層間絶縁膜の成膜方法に関するものである。

本願は、2010年3月1日に、日本に出願された特願2010-044263号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、半導体装置の高集積化に伴い、配線層が微細化されてきているが、微細な配線層を用いると、配線層における信号遅延の影響が大きくなり、信号伝送速度の高速化を妨げるという問題が指摘されている。この信号遅延は、配線層の抵抗と配線層間容量に比例することから、高速化を実現するためには、配線層の低抵抗化と、配線層間容量の低減が求められてきている。

[0003] そのため、最近では配線層を構成する材料として、従来のアルミニウムから抵抗率の低い銅が用いられてきており、加えて配線層間容量を減らすために、比誘電率の低い層間絶縁膜が用いられてきている。

例えば、SiO₂膜は4.1、SiOF膜は3.7の比誘電率を有するが、さらに比誘電率の低いSiOCH膜や有機膜を用いるようになってきている。

[0004] しかしながら、SiOCH膜や有機膜には多くの空孔や空隙が形成されているため、配線の銅が絶縁膜内を拡散しやすく、この銅の拡散は、絶縁破壊の要因となり、配線の信頼性低下につながっている。

[0005] そこで、銅の拡散を防ぐために、銅配線の周辺には拡散バリア性を持つ、空孔や空隙の少ない絶縁膜（以下、バリア膜という。）が成膜されることが多い。このバリア膜についても、空孔や空隙を増やすことなく、拡散バリア性を保ったまま低誘電率化することが求められている（特許文献1、特許文

献2参照)。

- [0006] また、多層配線構造を形成する過程においては、SiOCH膜や有機膜、バリア膜などの絶縁膜に対して、エッチング工程、洗浄工程、研磨工程といった処理が施される。したがって、これらの処理に対して、絶縁膜同士及び金属－絶縁膜間が剥離しないような密着性が求められる。また、密着性は主に絶縁膜の機械的強度に起因していることが広く知られている(非特許文献1、非特許文献2参照)。また、絶縁膜が損傷することを防ぐためには、密着性も含めて機械的強度が高いことが求められている(特許文献3参照)。しかしながら、絶縁膜中に空孔や空隙が形成されると、機械強度が低下するという問題点が指摘されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2006-294671号公報
特許文献2：特開2009-176898号公報
特許文献3：国際公開第06-075578号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：Proceedings of ADMETA2008、2008年、pp34-35
非特許文献2：Conference Proceedings AMC XXIV 2009 Material Research Society、pp381-386

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] ところで、SiOCH膜などの低誘電率層間絶縁膜は、空孔や空隙を多く設けることによって低誘電率化を達成している。しかしながら、従来の低誘電率層間絶縁膜においては、空孔や空隙が多いことからガス及び金属のバリア性が劣っているという問題点があった。また、従来の低誘電率層間絶縁膜

においては凝集エネルギーが弱く、別組成の膜との密着性が劣っているという問題点があった。

[0010] バリア性や密着性が劣っていると、絶縁膜破壊、エレクトロマイグレーション、ストレスマイグレーション等の原因となり、配線の信頼性を低下させることとなる。

[0011] このような背景の下、低誘電率化と、絶縁膜破壊、エレクトロマイグレーションやストレスマイグレーションを抑制するという性能を兼ね備える層間絶縁膜が要望されていたが、両立は困難であるとして、有効適切なものが提供されていないのが実情であった。

課題を解決するための手段

[0012] 上記課題を解決するため、本発明の第1の態様は、プラズマCVD法によって形成され、少なくとも炭素と珪素を含む低誘電率層間絶縁膜であって、珪素に対する炭素の比率が2.5以上であり、かつ比誘電率が3.8以下である低誘電率層間絶縁膜である。

[0013] 本発明においては、珪素に対する炭素の比率が3.0以上であることが好ましい。

[0014] 本発明においては、比誘電率が3.5以下であることが好ましい。

[0015] 本発明においては、金属、水分、酸素のうち少なくとも1つの物質の拡散を防止することが好ましい。

[0016] 本発明の低誘電率層間絶縁膜は、珪素、炭素、水素からなる(made of)ことが好ましい。

[0017] 本発明の第2の態様は、プラズマCVD法によって少なくとも炭素と珪素を含む絶縁膜材料を成膜する工程を有する低誘電率層間絶縁膜の成膜方法であって、前記絶縁膜材料として炭化水素を用いず、成膜された低誘電率層間絶縁膜において、珪素に対する炭素の比率が2.5以上であり、かつ比誘電率が3.8以下である低誘電率層間絶縁膜の成膜方法である。

[0018] 本発明においては、絶縁膜材料としてイソブチルトリメチルシラン、ジイソブチルジメチルシラン、または5-シラスピロ[4,4]ノナンを用いる

ことが好ましい。

発明の効果

- [0019] 本発明により、低誘電率層間絶縁膜において、低誘電率化とバリア性及び密着性の向上を同時に満たすことができ、絶縁破壊、エレクトロマイグレーションやストレスマイグレーションを抑制した上で、信頼性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1] 図1は、本発明の実施形態に用いられる成膜装置の一例を示す概略構成図である。

[図2] 図2は、比誘電率と、珪素に対する炭素の比率（C／Si比）と、バリア性の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0021] 以下、本発明を適用した一実施形態である低誘電率層間絶縁膜について詳しく説明する。

本実施形態の低誘電率層間絶縁膜は、プラズマCVD法によって形成されるものであり、基板上に多層配線構造等を形成する際に、金属、水分、酸素のうち少なくとも1つの物質の拡散を防止することを目的として成膜される膜である。例えば、配線層として銅を用いた際の銅拡散バリア膜として用いられるものである。

- [0022] 低誘電率層間絶縁膜は、少なくとも炭素と珪素を含んだ膜であり、具体的には、SiCH膜、SiOCH膜、またはSiCN膜などを挙げることができる。

低誘電率層間絶縁膜においては、珪素に対する炭素の比率（元素組成比）は2.5以上であり、3.0以上であることがより好ましい。珪素に対する炭素の比率の上限値としては、4.5が好ましく、4.0がより好ましい。

また、低誘電率層間絶縁膜は、珪素、炭素、酸素、窒素、水素から構成されていることが好ましく、珪素、炭素、水素から構成されていることがより好ましい。

低誘電率層間絶縁膜においては、比誘電率が3.8以下であり、3.5以下であることがより好ましい。比誘電率の下限值としては、2.5が好ましく、3.0がより好ましい。

[0023] 次に、本実施形態の低誘電率層間絶縁膜の成膜方法について説明する。

本実施形態の成膜方法は、絶縁膜材料をプラズマCVD法によって成膜する方法であり、絶縁膜材料としては、成膜される低誘電率層間絶縁膜が、珪素に対する炭素の比率が2.5以上であり、かつ比誘電率が3.8以下であればどのようなものを用いても構わないが、例えば下記の材料を用いることができる。

[0024] 1-1-ジビニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジアリル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジエチニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジビニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-1-プロピニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-2-プロピニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジプロペニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジアリル-1-シラシクロブタン、1-1-ジプロピル-1-シラシクロブタン、1-1-ジイソプロピル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-1-ブチニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-2-ブチニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-3-ブチニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-1-ブテニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-2-ブテニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-3-ブテニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジシクロブチル-1-シラシクロブタン、1-1-ジブチル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-s-ブチル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-t-ブチル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-1-ペンチニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-2-ペンチニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-3-ペンチニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-1-ペンテニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-2-ペンテニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-3-ペンテニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-4-ペンテニル-1-シラシクロブタン、1-1-ジシクロペンチル-1-シラシ

クロブタン、1-1-ジペンチル-1-シラシクロブタン、1-1-ジ-*t*-ペンチル-1-シラシクロブタン、1-1-ジエチニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジビニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-1-プロピニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-2-プロピニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジプロペニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジアリル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジプロピル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジイソプロピル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-1-ブチニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-2-ブチニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-3-ブチニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-1-ブテニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-2-ブテニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-3-ブテニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジシクロブチル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジブチル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-*s*-ブチル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-*t*-ブチル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-1-ペンチニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-2-ペンチニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-3-ペンチニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-1-ペンテニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-2-ペンテニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-3-ペンテニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-4-ペンテニル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジシクロペンチル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジペンチル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジ-*t*-ペンチル-1-シラシクロペンタン、1-1-ジエチニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジビニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-1-プロピニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-2-プロピニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジプロペニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジアリル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジプロピル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジイソプロピル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-1-ブチニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-2-ブ

チニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-3-ブチニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-1-ブテニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-2-ブテニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-3-ブテニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジシクロブチル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジブチル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-s-ブチル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-t-ブチル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-1-ペンチニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-2-ペンチニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-3-ペンチニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-1-ペンテニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-2-ペンテニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-3-ペンテニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-4-ペンテニル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジシクロペンチル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジペンチル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジ-t-ペンチル-1-シラシクロヘキサン、1-1-ジエチニル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジビニル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-1-プロピニル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-2-プロピニル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジプロペニル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジアリル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジプロピル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジイソプロピル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-1-ブチニル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-2-ブチニル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-3-ブチニル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-1-ブテニル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-2-ブテニル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-3-ブテニル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジシクロブチル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジブチル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-s-ブチル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-t-ブチル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-1-ペンチニル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-2-ペンチニル-1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-3-ペ

ンチニルー 1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-1-ペンテニルー 1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-2-ペンテニルー 1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-3-ペンテニルー 1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ-4-ペンテニルー 1-シラシクロヘプタン、1-1-ジシクロペンチルー 1-シラシクロヘプタン、1-1-ジペンチルー 1-シラシクロヘプタン、1-1-ジ- ϵ -ペンチルー 1-シラシクロヘプタン、イソブチルトリメチルシラン、ジイソブチルジメチルシラン、トリイソブチルメチルシラン、トリイソブチルシラン、5-シラスピロ [4, 4] ノナン、5-シラスピロ [4, 3] オクタン、6-シラスピロ [5, 4] デカンなどである。

[0025] 上記絶縁膜材料の中では、特にイソブチルトリメチルシラン、ジイソブチルジメチルシラン、または5-シラスピロ [4, 4] ノナンを用いることが好ましい。

また、絶縁膜材料としては、炭化水素を用いないことが好ましい。

[0026] 上記絶縁膜材料は、1種類のみを単独で用いても構わず、また2種類以上を用いても構わない。2種類以上の絶縁膜材料を混合して使用する場合の混合比率は、特に限定されず、得られる低誘電率層間絶縁膜が、珪素に対する炭素の比率が2.5以上であり、かつ比誘電率が3.8以下であればどのように組み合わせても構わない。

なお、低誘電率層間絶縁膜の元素組成比は、特定の元素組成比を有する絶縁膜材料を使用することによって調節することができる。また、低誘電率層間絶縁膜の比誘電率は、その元素組成比と空隙率に依存する物性値である。一般に空隙率が大きいと、低誘電率層間絶縁膜の比誘電率は低下するとともに、バリア性及び密着性が劣化する。本発明の低誘電率層間絶縁膜においては、空隙率が0.17以下であることが好ましく、0.16以下であることがより好ましく、0.15以下であることが最も好ましい。空隙率は0であることがバリア性及び密着性の向上の点から理想的であるので、特に下限値を設定する必要はない。

[0027] また、成膜の際に、上記絶縁膜材料にキャリアガスを添加することもでき

る。

この場合は、成膜装置のチャンバー内に送り込まれ、成膜に供されるガスが、絶縁膜材料からなるガスの他に、キャリアガスが混合された混合ガスとなることがある。もっとも、金属、水分、または酸素の拡散防止性を向上させるためには、キャリアガスを用いないことが望ましい。

[0028] なお、キャリアガスには、酸素を含まないガス、例えばヘリウム、アルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの他に、窒素、水素などが挙げられるが、これらに特に限定されるものではない。キャリアガスには、１種類のみを単独で用いても構わず、また２種類以上を用いても構わず、絶縁膜材料を含めてその混合割合に特に限定はない。

[0029] 絶縁膜材料およびキャリアガスが常温で気体状であればそのまま用いることができる。絶縁膜材料およびキャリアガスが常温で液体状のものであればヘリウムなどの不活性ガスを用いたバブリングによる気化、気化器による気化、または加熱による気化によってガス化して用いる。

[0030] プラズマＣＶＤ法を用いる成膜装置としては周知のものを用いることができ、例えば図１に示すような平行平板型の成膜装置１などを使用して成膜することができる。

図１に示したプラズマ成膜装置１は、減圧可能なチャンバー２を備え、このチャンバー２は、排気管３、開閉弁４を介して排気ポンプ５に接続されている。また、チャンバー２には、図示しない圧力計が備えられ、チャンバー２内の圧力が測定できるようになっている。チャンバー２内には、相対向する一対の平板状の上部電極６と下部電極７とが設けられている。上部電極６は、高周波電源８に接続され、上部電極６に高周波電流が印加されるようになっている。

[0031] 下部電極７は、基板９を載置する載置台を兼ねており、その内部にはヒーター１０が内蔵され、基板を加熱できるようになっている。

また、上部電極６には、ガス供給配管１１が接続されている。このガス供給配管１１には、図示しない成膜用ガス供給源が接続され、この成膜用ガス

供給装置からの成膜用のガスが供給され、このガスは上部電極 6 内に形成された複数の貫通孔を通して、下部電極 7 に向けて拡散しつつ流れ出るようになっている。

- [0032] また、上記成膜用ガス供給源には、上述の絶縁膜材料を気化する気化装置と、その流量を調整する流量調整弁を備えるとともに、キャリアガスを供給する供給装置が設けられており、これらのガスもガス供給配管 11 を流れて、上部電極 6 からチャンバー 2 内に流れ出るようになっている。

プラズマ成膜装置のチャンバー 2 内の下部電極 7 上に基板 9 を置き、成膜用ガス供給源から上記成膜用ガスをチャンバー 2 内に送り込む。高周波電源 8 から高周波電流を上部電極 6 に印加して、チャンバー 2 内にプラズマを発生させる。これにより、基板 9 上に上記成膜用ガスから気相化学反応により生成した絶縁膜が形成される。

基板 9 としては、主にシリコンウェーハからなるものが用いられるが、このシリコンウェーハ上にはあらかじめ形成された他の絶縁膜、導電膜、配線構造などが存在していてもよい。

- [0033] プラズマ CVD 法としては、平行平板型の他に、ICP プラズマ、ECR プラズマ、マグネトロンプラズマ、高周波プラズマ、マイクロ波プラズマ、容量結合プラズマ、誘導結合プラズマなどを用いることが可能であり、平行平板型装置の下部電極にも高周波を導入する 2 周波励起プラズマを使用することもできる。

- [0034] このプラズマ成膜装置における成膜条件は、以下の範囲が好適ではあるが、用いる絶縁膜材料によって異なるため、この限りではない。

絶縁膜材料流量 : 20 ~ 100 cc / 分 (2 種以上の場合は合計量である)

キャリアガス流量 : 0 ~ 50 cc / 分

圧力 : 1 Pa ~ 1330 Pa

RF パワー : 50 ~ 500 W、好ましくは 50 ~ 250 W

基板温度 : 400 °C 以下

反応時間 : 1 秒 ~ 1 8 0 0 秒

成膜厚さ : 1 0 0 n m ~ 2 0 0 n m

[0035] 本実施形態の低誘電率層間絶縁膜においては、珪素に対する炭素の比率が 2.5 以上であり、かつ比誘電率が 3.8 以下であるので、バリア性、密着性を向上させることができる。すなわち、従来の空孔や空隙が発生していた低誘電率層間絶縁膜とは異なり、本実施形態の低誘電率層間絶縁膜では空隙や空孔が生じず、代わりに多くの炭化水素が膜中に取り込まれることとなり、バリア性、密着性を向上させることができる。その結果、絶縁破壊、エレクトロマイグレーションやストレスマイグレーションを抑制し、信頼性を向上させることができる。

[0036] また、本実施形態の低誘電率層間絶縁膜の成膜方法においては、絶縁膜材料として炭化水素を用いない。すなわち、成膜された低誘電率層間絶縁膜に混入される炭素は、全て珪素を含有する絶縁膜材料に起因したものとなる。これにより、成膜された低誘電率層間絶縁膜に均一に炭素が混入されることになり、よりバリア性、密着性を向上させることができる。加えて、炭化水素を用いないことにより、装置ごとの成膜条件の最適化が容易となるという利点や、揮発性の炭化水素を管理するための検知器が必要ないという利点などもある。

実施例

[0037] 以下、本発明を実施例および比較例により、さらに詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0038] 以下の実施例および比較例においては、全てプラズマ CVD 法を用いて、低誘電率層間絶縁膜として SiCH 膜を成膜した。SiCH 膜の特性である拡散バリア性の評価方法については、従来バリア膜として用いられてきた比誘電率 4.8 の SiCN 膜に比較して、優れている場合を A、同等の場合を B、わずかに劣る場合を C、バリア性のない場合を D とした。具体的には、銅電極を形成して電流-電圧特性を測定して、ブレイクダウンの電圧を比較することによりバリア性を評価した。また、密着性は、テープテストによっ

て評価し、1 mm角の格子を100個作成し、剥がれなかった升目の数で密着性の大小を比較した。

珪素に対する炭素の比率（C／Si比）の測定は、X線光電子分光（XPS）により行った。

比誘電率の測定は、水銀プローブを用いた容量－電圧測定により行った。

空隙率は、密度測定と膜組成から算出した。

なお、本発明の低誘電率層間絶縁膜は、SiCH膜に限定されない。

[0039] <実施例1>

実施例1は、絶縁膜材料としてイソブチルトリメチルシラン（iBTMS）を用い、流量20 sccm、圧力3 Torr、プラズマ出力550Wの条件でSiCH膜を成膜したところ、比誘電率3.5のSiCH膜が得られた。珪素に対する炭素の比率（C／Si比）、空隙率、バリア性、密着性を評価した結果を表1に示す。

この結果から、実施例1の低誘電率層間絶縁膜においては、C／Si比が大きいため、空隙率が小さいことが分かった。また、バリア性が既存のものと同等であることが分かった。

[0040] <実施例2>

実施例2は、絶縁膜材料としてジイソブチルジメチルシラン（DiBDMS）を用い、流量20 sccm、圧力3 Torr、プラズマ出力650Wの条件でSiCH膜を成膜したところ、比誘電率3.5のSiCH膜が得られた。珪素に対する炭素の比率（C／Si比）、空隙率、バリア性、密着性を評価した結果を表1に示す。

この結果から、実施例2の低誘電率層間絶縁膜においては、C／Si比が大きいため、空隙率が小さいことが分かった。また、バリア性は既存のものと同等であり、密着性は既存のものより優れていることが分かった。

[0041] <実施例3>

実施例3は、絶縁膜材料としてジイソブチルジメチルシラン（DiBDMS）を用い、流量20 sccm、圧力3 Torr、プラズマ出力450Wの

条件でSiCH膜を成膜したところ、比誘電率3.0のSiCH膜が得られた。珪素に対する炭素の比率（C/Si比）、空隙率、バリア性、密着性を評価した結果を表1に示す。

この結果から、実施例3の低誘電率層間絶縁膜においては、C/Si比が大きいため、空隙率が小さいことが分かった。また、バリア性は既存のものよりもわずかに劣るものの、密着性は優れていることが分かった。

[0042] <実施例4>

実施例4は、絶縁膜材料としてジイソブチルジメチルシラン（DiBDM S）を用い、流量20sccm、圧力3Torr、プラズマ出力850Wの条件でSiCH膜を成膜したところ、比誘電率3.8のSiCH膜が得られた。珪素に対する炭素の比率（C/Si比）、空隙率、バリア性、密着性を評価した結果を表1に示す。

この結果から、実施例4の低誘電率層間絶縁膜においては、C/Si比が大きいため、空隙率が小さいことが分かった。また、バリア性、密着性ともに既存のものより優れていることが分かった。

[0043] <実施例5>

実施例5は、絶縁膜材料として5-シラスピロ[4, 4]ノナン（SSN）を用い、流量20sccm、圧力1Torr、プラズマ出力100Wの条件でSiCH膜を成膜したところ、比誘電率3.0のSiCH膜が得られた。珪素に対する炭素の比率（C/Si比）、空隙率、バリア性、密着性を評価した結果を表1に示す。

この結果から、実施例5の低誘電率層間絶縁膜においては、C/Si比が大きいため、空隙率が小さいことが分かった。また、バリア性は既存のものと同様であり、密着性は既存のものより優れていることが分かった。

[0044] <実施例6>

実施例6は、絶縁膜材料として5-シラスピロ[4, 4]ノナン（SSN）を用い、流量20sccm、圧力1Torr、プラズマ出力250Wの条件でSiCH膜を成膜したところ、比誘電率3.5のSiCH膜が得られた

。珪素に対する炭素の比率（C／Si比）、空隙率、バリア性、密着性を評価した結果を表1に示す。

この結果から、実施例6の低誘電率層間絶縁膜においては、C／Si比が大きいため、空隙率が小さいことが分かった。また、バリア性、密着性ともに既存のものより優れていることが分かった。

[0045] <比較例1>

比較例1は、絶縁膜材料としてテトラメチルシラン（4MS）を用い、流量20sccm、圧力3Torr、プラズマ出力650Wの条件でSiCH膜を成膜したところ、比誘電率3.5のSiCH膜が得られた。珪素に対する炭素の比率（C／Si比）、空隙率、バリア性、密着性を評価した結果を表2に示す。

この結果から、比較例1の低誘電率層間絶縁膜においては、C／Si比が小さく、空隙率が大きいことが分かった。また、バリア性、密着性ともに既存のものより劣っていることが分かった。

[0046] <比較例2>

比較例2は、絶縁膜材料としてテトラメチルシラン（4MS）を用い、流量20sccm、圧力5Torr、プラズマ出力650Wの条件でSiCH膜を成膜したところ、比誘電率3.3のSiCH膜が得られた。珪素に対する炭素の比率（C／Si比）、空隙率、バリア性、密着性を評価した結果を表2に示す。

この結果から、比較例2の低誘電率層間絶縁膜においては、C／Si比が小さく、空隙率が大きいことが分かった。また、バリア性、密着性ともに既存のものより著しく劣っていることが分かった。

[0047] <比較例3>

比較例3は、絶縁膜材料としてトリメチルシラン（3MS）とエチレンを流量比1：1で混合したものを用い、流量60sccm、圧力8.4Torr、プラズマ出力550Wの条件でSiCH膜を成膜したところ、比誘電率4.1のSiCH膜が得られた。珪素に対する炭素の比率（C／Si比）、

空隙率、バリア性、密着性を評価した結果を表 2 に示す。

この結果から、比較例 3 の層間絶縁膜においては、C/Si 比と空隙率がともに小さいため、比誘電率が 4.1 と大きく、低誘電率層間絶縁膜が得られなかった。また、バリア性は既存のものと同等であった。

[0048] 上記実施例および比較例をもとに、比誘電率と、珪素に対する炭素の比率（C/Si 比）と、バリア性の関係を図 2 に示す。

図 2 より、 $C/Si \text{ 比} > -2.2358 \times \text{比誘電率} + 10.714$ を満たすとき、バリア性が従来よりも優れているないし同等であることが分かった。

[0049] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
C/Si比	2.72	3.16	3.69	5.01	3.95	3.85
比誘電率	3.5	3.5	3.0	3.8	3.0	3.5
原料	iBTMS	DiBDMS	DiBDMS	DiBDMS	SSN	SSN
空隙率	0.15	0.13	0.15	0.1	0.15	0.11
バリア性	B	B	C	A	B	A
Cu密着性	93	100	100	100	100	100
SiO ₂ 密着性	81	99	95	100	100	100

[0050]

[表2]

	比較例1	比較例2	比較例3
C/Si比	2.07	2.12	1.5
比誘電率	3.5	3.3	4.1
原料	4MS	4MS	3MS
空隙率	0.18	0.22	0.13
バリア性	D	D	B
Cu密着性	85	20	95
SiO ₂ 密着性	72	20	90

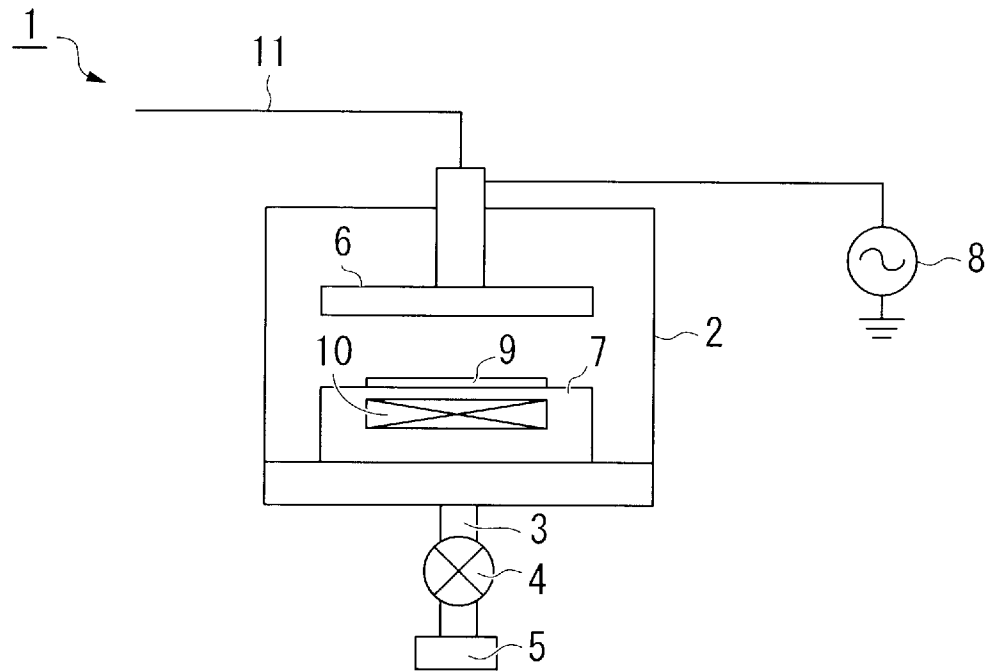
符号の説明

- [0051] 1・・・成膜装置
2・・・チャンバー
3・・・排気管
4・・・開閉弁
5・・・排気ポンプ
6・・・上部電極
7・・・下部電極
8・・・高周波電源
9・・・基板
10・・・ヒーター
11・・・ガス供給配管

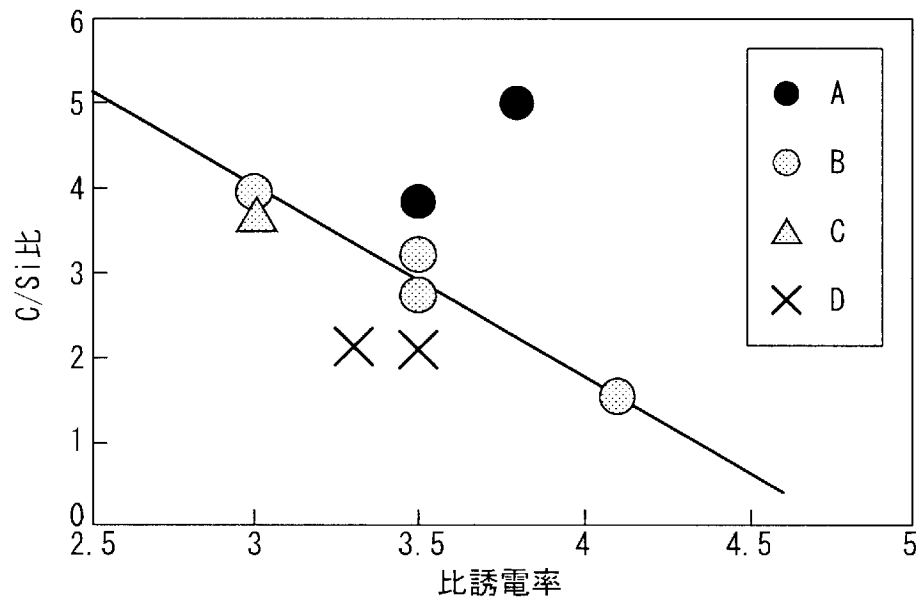
請求の範囲

- [請求項1] プラズマCVD法によって形成され、少なくとも炭素と珪素を含む低誘電率層間絶縁膜であって、
- 珪素に対する炭素の比率が2.5以上であり、かつ比誘電率が3.8以下である低誘電率層間絶縁膜。
- [請求項2] 珪素に対する炭素の比率が3.0以上である請求項1に記載の低誘電率層間絶縁膜。
- [請求項3] 比誘電率が3.5以下である請求項1に記載の低誘電率層間絶縁膜。
- [請求項4] 金属、水分、酸素のうち少なくとも1つの物質の拡散を防止する請求項1に記載の低誘電率層間絶縁膜。
- [請求項5] 珪素、炭素、水素からなる請求項1に記載の低誘電率層間絶縁膜。
- [請求項6] プラズマCVD法によって少なくとも炭素と珪素を含む絶縁膜材料を成膜する工程を有する低誘電率層間絶縁膜の成膜方法であって、
- 前記絶縁膜材料として炭化水素を用いず、
- 成膜された低誘電率層間絶縁膜において、珪素に対する炭素の比率が2.5以上であり、かつ比誘電率が3.8以下である低誘電率層間絶縁膜の成膜方法。
- [請求項7] 絶縁膜材料としてイソブチルトリメチルシラン、ジイソブチルジメチルシラン、または5-シラスピロ[4,4]ノナンを用いる請求項6に記載の低誘電率層間絶縁膜の成膜方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/314(2006.01) i, C23C16/42(2006.01) i, C23C16/509(2006.01) i,
H01L21/205(2006.01) i, H01L21/768(2006.01) i, H01L23/522(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/314, C23C16/42, C23C16/509, H01L21/205, H01L21/768, H01L23/522

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-526318 A (Dow Corning Corp.), 26 August 2004 (26.08.2004), claims 1, 7, 9; paragraphs [0028] to [0033]; tables 1, 2 & US 6593248 B2 & EP 1373595 A & WO 2002/077320 A1 & TW 535238 B	1, 2, 4
X	WO 2007/132879 A1 (NEC Corp.), 22 November 2007 (22.11.2007), paragraphs [0112] to [0114] & US 2009/0267198 A1	1, 3, 4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 May, 2011 (09.05.11)

Date of mailing of the international search report
17 May, 2011 (17.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054303

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

As described in (Extra Sheet), it is admitted that the claims of this international patent application define the three inventions, which are sorted into [1-4], [5], [6] and [7].

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-4.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054303

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 1: JP 2004-526318 A (Dow Corning Corp.), 26 August 2004 (26.08.2004), Claims 1, 7 and 9, [0028]-[0033], Tables 1 and 2, & US 6593248 B2, & EP 1373595 A, & WO 2002/077320 A1, & TW 535238 B

Document 2: WO 2007/132879 A1 (NEC Corp.), 22.11.2007 (22 November 2007), [0112]-[0114], & US 2009/0267198 A1

Document 1 discloses "an HFP-doped SiC: H film, which has been grown by a PECVD method, to have a C/Si = 3.8 and a relative dielectric constant of 3.574", and document 2 discloses "a wiring inter-layer insulating film which is so formed by the plasma vapor phase deposition method as to have an C/Si ratio of about 2.9 and a relative dielectric constant of 2.4". The invention of claim 1 is not admitted to involve any novelty to and any special technical feature over the invention disclosed in document 1 or 2. Thus, it is admitted that the dependent claims of claim 1 contain three inventions relating in the following individual special technical features, if the special technical features are decided at the time of ordering an additional fee payment.

Here, the inventions of claim 1 having no special technical feature are grouped into invention 1.

(Invention 1) Invention of claims 1-4

The invention of claims 2, 3 and 4, on which the search has been substantially ended as a result of the search on the invention of claim 1, is grouped into invention 1.

(Invention 2) Invention of claim 5

A "low dielectric constant inter-layer insulating film" having the constitution of the invention of claim 5 is admitted as the special technical feature.

(Invention 3) Invention of claims 6 and 7

A "method for forming a low dielectric constant inter-layer insulating film" having the constitution of the invention of claim 6 is admitted as the special technical feature.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L21/314(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, C23C16/509(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i, H01L21/768(2006.01)i, H01L23/522(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L21/314, C23C16/42, C23C16/509, H01L21/205, H01L21/768, H01L23/522			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1－2 0 1 1 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6－2 0 1 1 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4－2 0 1 1 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	JP 2004-526318 A（ダウ・コーニング・コーポレーション） 2004.08.26, 請求項1, 7, 9、【0028】－【0033】、表1, 2 & US 6593248 B2 & EP 1373595 A & WO 2002/077320 A1 & TW 535238 B	1, 2, 4	
X	WO 2007/132879 A1（日本電機株式会社）2007.11.22, 【0112】 －【0114】 & US 2009/0267198 A1	1, 3, 4	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 0 9 . 0 5 . 2 0 1 1		国際調査報告の発送日 1 7 . 0 5 . 2 0 1 1	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 大塚 徹 電話番号 03-3581-1101 内線 3471	4 R 3 9 4 9

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

（特別ページ）に記載されたとおり、この国際出願の請求の範囲には、[1－4]、[5]、[6，7]に区分される3個の発明が記載されていると認める。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

1－4

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献１：JP 2004-526318 A (ダウ・コーニング・コーポレイション) 2004.08.26, 請求項１, 7, 9、【0028】－【0033】、表１, 2
& US 6593248 B2 & EP 1373595 A & WO 2002/077320 A1 & TW 535238 B

文献２：WO 2007/132879 A1 (日本電機株式会社) 2007.11.22, 【0112】－【0114】 & US 2009/0267198 A1

文献１には「PECVD法で成長したC/Si=3.8、比誘電率が3.574のHFPO- SiC:H 膜」が、文献２には「プラズマ気相成長法で成膜されたC/Si比が2.9程度で比誘電率2.4の配線層間絶縁膜」が記載されており、請求項１に係る発明は、文献１または２に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。そこで、請求項１の従属請求項について手数料の追加納付命令時点での特別な技術的特徴を判断すると、以下に示す各特別な技術的特徴で連関する３の発明が含まれるものと認められる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項１に係る発明は、発明１と区分する。

(発明１) 請求項１－４に係る発明

請求項１に係る発明について調査を行った結果、調査が実質的に終了している請求項２, 3, 4についても発明１に区分する。

(発明２) 請求項５に係る発明

請求項５に係る発明の構成を備えた「低誘電率層間絶縁膜」を特別な技術的特徴と認定。

(発明３) 請求項６, ７に係る発明

請求項６に係る発明の構成を備えた「低誘電率層間絶縁膜の成膜方法」を特別な技術的特徴と認定。