

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94100612

※ 申請日期：94 年 01 月 10 日 ※IPC 分類：H01L 23/48 (2006.01)

☐ 本案一併申請實體審查 (案由：24704)

C23C16/32 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

低 K 與超低 K SiCOH 介電膜及其形成方法

LOW K AND ULTRA LOW K SiCOH DIELECTRIC FILMS AND METHODS TO FORM THE SAME

二、申請人：(共壹人)

姓名或名稱：(中文/英文) (簽章)

萬國商業機器公司

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

代表人：(中文/英文) (簽章)

傑羅 羅森梭

Gerald Rosenthal

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州 10504 亞芒克市新奧爾察德路

New Orchard Road, Armonk, NY 10504, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國

US

三、發明人：(共四人)

姓名 (中文/英文)，國籍 (中文/英文)

斯蒂芬 M. 蓋茲，GATES, STEPHEN M.，美國 US

克里斯多斯 D. 迪米崔科波洛斯，DIMITRAKOPOULOS, CHRISTOS D.，希臘 GR

艾福瑞德 葛瑞爾，GRILL, ALFRED，美國 US

頌 凡 恩古言，NGUYEN, SON VAN，美國 US

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國 US、西元 2004 年 1 月 16 日、10/758,724

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【相關申請】

本發明係關於一些共同讓與的美國專利：6,147,009、6,312,793、6,441,491、6,437,443、6,441,491、6,541,398、6,479,110 B2、及 6,497,963，其內容納入本案供參考。本發明亦與一些共同申請中及共同讓與之美國專利申請案有關：序號 10/174,749，2002 年 6 月 19 日申請；序號 10/340,000，2003 年 1 月 23 日申請；以及序號 10/390,801，2003 年 3 月 18 日申請；每個上述美國專利申請案的整體內容亦納入本案供參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明大體上係關於一組介電材料，包含 Si、C、O 和 H 原子 (SiCOH)，亦稱作摻碳氧化物 (C doped oxide, CDO) 或有機矽酸鹽玻璃 (organosilicate glass)，其具一低介電常數 (k)；本發明亦關於將這些材料製造成各種膜以及含此等膜之電子元件之方法。更具體而言，本發明係關於使用此等介電材料，以作為一超大型積體電路 (ULSI) 後段製程 (back-end-of-the-line, BEOL) 佈線結構中的一層內 (intralevel) 或層間 (interlevel) 介電膜、一介電帽蓋層 (cap) 或一硬遮罩/研磨終止層 (stop)；本發明亦關於含此等膜之電子結構、及製造此等膜與結構之方法。

【先前技術】

近年來超大型積體電路使用之電子元件的尺寸持續縮小，導致後段製程金屬化之阻值增加，以及層內（intralayer）與層間（interlayer）介電質電容之增加。此結合效應增加超大型積體電路電子元件中的信號延遲。為了改善未來超大型積體電路之開關性能，需要低介電常數（ k ）絕緣層，尤其是那些 k 大幅低於矽氧化物的絕緣層，以減少電容。市面上已有具低 k 值的介電材料（即介電質）。舉例而言，一種這樣的材料是聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylene, PTFE），其 k 值為 2.0。然而，當這些介電材料接觸 300~350°C 以上之溫度時並無熱穩定性。介電質於超大型積體電路晶片中的整合需要至少 400°C 的熱穩定度。因此，在整合過程中這些材料並無可用價值。

已被考慮應用於超大型積體電路元件的低 k 材料包括含 Si、C、O 和 H 元素的聚合物，如甲基矽氧烷（methylsiloxane）、甲基倍半矽氧烷（methylsilsesquioxane）、以及其他有機和無機聚合物。例如，有一篇論文（N. Hacker 等人，「新低介電常數旋轉塗佈矽氧化物為基礎之介電質的性質（Properties of new low dielectric constant spin-on silicon oxide based dielectrics）」，Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 476 (1997): 25）即描述呈現滿足熱穩定度要求的材料，然而這些材料中有一些，於以一旋轉塗佈技術準備成膜情況下，當到達於互連結構中整合

所需之厚度時，易傳播裂縫。而且，其前驅物（precursor）材料成本高，不適於大量製造。相對於此，超大型積體電路（VLSI）和超大型積體電路晶片之製程步驟大部分係以電漿加強化學或物理氣相沉積技術執行。使用既有製程設備，以一電漿加強化學氣相沉積（PECVD）技術製造一低 k 材料，可簡化製程中材料的整合，使製造成本降低，並產生較少的危險廢棄物。

使用已架設好之可用製程設備，以電漿加強化學氣相沉積技術製造一低 k 材料，可簡化製程中材料的整合，降低製造成本，並產生較少的危險廢棄物。同樣讓與本發明受讓人美國專利號 6,147,009 和 6,497,963（整體內容納入本案供參考）係描述由 Si、C、O 等元素與 H 原子所組成的低介電常數材料，其具不高於 3.6 的介電常數，且表現出非常低的裂縫傳播速度。

同樣讓與本發明受讓人美國專利號 6,312,793、6,441,491 和 6,479,110 B2（整體內容納入本案供參考）係描述一多相（multiphase）低 k 介電材料，係由 Si、C、O 等元素和 H 原子組成之一基質（matrix）、以及主要由 C 和 H 組成之一相（phase）所構成，且具一介電常數不高於 3.2。

具介電常數小於 2.7（且小於 2.3 較佳）的超低 k 膜亦為此技藝中所習知。先前技藝超低 k 膜有一主要問題即：當於超

大型積體電路元件中整合此膜時，已整合之膜卻表現出不佳機械特性（拉伸應力[tensile stress]、彈性模數[elastic modulus]、硬度、凝聚強度[cohesive strength]、及水中裂縫速度[crack velocity in water]）。

由於先前技藝中低及超低 k 膜之上述缺點，有需要發展一種穩定之 SiCOH 介電質，其介電常數值為約 2.8 或更小，且具特定機械性質，以使此介電膜能使用於超大型積體電路元件中。

【發明內容】

申請人從廣汎的 SiCOH 材料中，已決定造成穩定介電膜之各機械性質（拉伸應力、彈性模數、硬度、凝聚強度、及水中裂縫速度）的各特定值，此穩定介電膜不因水蒸氣或製程整合而退化，且其所造成之積體電路晶片能夠承受切片（dicing）和封裝之機械與熱應力。於此相較，同一機械性質如具有其他非期望中的數值，將形成會因環境溼度和製程整合而退化的不穩定 SiCOH 膜。也有其他非期望之機械性質使晶片於切割和封裝期間破裂。此外，本申請案之申請人利用本發明之 SiCOH 介電質作為一後段製程互連介電質，亦測定出用於製造一成功、可靠半導體積體電路元件所需要的其他膜性質（疏水性[hydrophobicity]、以及孔隙的大小[pore size]）。

本發明之一目的在於提供一低或超低 k 介電常數材料，包含 Si、C、O 和 H 元素（此後稱為「SiCOH」），其介電常數不高於 2.8，並結合特定且符合期望機械性質。

本發明之另一目的為提供一 SiCOH 介電材料，具一共價鍵結立體網狀結構（covalently bonded tri-dimensional network structure），其包含下列共價鍵 Si-O、Si-C、Si-H、C-H 和 C-C 鍵。

本發明之另一目的是提供一 SiCOH 介電材料，具不高於 2.8 的介電常數，暴露於水蒸氣（潮濕）中非常穩定，包括可阻止在水中形成裂縫。

本發明還有另一目的為提供一電子結構，包含有進步性的穩定 SiCOH 材料，做為後段佈線結構中之一層內介電質或層間介電質。

本發明另一目的為提供製造一 SiCOH 介電材料之方法，此 SiCOH 介電材料進步性地結合機械性質與穩定度。

大體上，本發明提供一穩定低或超低 k 介電材料，包含 Si、C、O、H 元素，具約 2.8 或更小的一介電常數、小於 45 MPa

的一拉伸應力、從約 2 至約 15 GPa 的一彈性模數、以及從約 0.2 到約 2 GPa 的一硬度。本發明之穩定低或超低 k 介電材料更具以下特徵：具從約 1.7 至約 4.5 J/m^2 的一凝聚強度、以及對約 1.1 至約 2.8 微米 (microns) 之一膜厚而言，不高於 $1 \times 10^{-10} \text{ m/sec}$ 之水中裂縫發展速度。

本發明一第一實施例中，提供一穩定超低 k SiCOH 介電材料，具一介電常數為 2.7、一拉伸應力為小於 45 MPa、一彈性模數從約 9 至約 15 GPa、以及一硬度從約 0.5 至約 2 GPa。此外，本發明第一實施例的 SiCOH 介電材料具一凝聚強度從約 4.0 至約 4.5 J/m^2 、以及對約 2.8 微米之一膜厚而言，不高於 $1 \times 10^{-10} \text{ m/sec}$ 之水中裂縫發展速度。

本發明一第二實施例中，提供一穩定超低 k SiCOH 介電材料，具一介電常數為 2.6、一拉伸應力為小於 45 MPa、一彈性模數從約 8 至約 13 GPa、以及一硬度從約 0.4 至約 1.9 GPa。本發明第二實施例的 SiCOH 介電材料亦具一凝聚強度從約 4.0 至約 4.5 J/m^2 、以及對約 2.7 微米之一膜厚而言，不高於 $1 \times 10^{-10} \text{ m/sec}$ 之水中裂縫發展速度。

本發明一第三實施例中，提供一穩定超低 k SiCOH 介電材料，具一介電常數為 2.5、一拉伸應力為小於 45 MPa、一彈

性模數從約 7 至約 12 GPa、以及一硬度從約 0.35 至約 1.8 GPa。本發明第三實施例的介電材料更具以下特徵：具一凝聚強度從約 2.5 至約 3.9 J/m²、以及對約 2.5 微米之一膜厚而言，不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度。

本發明一第四實施例中，提供一穩定超低 k SiCOH 介電材料，具一介電常數為 2.4、一拉伸應力為小於 40 MPa、一彈性模數從約 6 至約 11 GPa、以及一硬度從約 0.3 至約 1.7 GPa。本發明第四實施例的介電材料提供一凝聚強度從約 2.4 至約 3.8 J/m²、以及對約 2.3 微米之一膜厚而言，不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度。

本發明一第五實施例中，提供一穩定超低 k SiCOH 介電材料，具一介電常數為 2.3、一拉伸應力為小於 40 MPa、一彈性模數從約 5 至約 10 GPa、以及一硬度從約 0.25 至約 1.6 GPa。本發明第五實施例中的介電材料具一凝聚強度從約 2.2 至約 3.7 J/m²、以及對約 1.9 微米之一膜厚而言，不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度。

本發明一第六實施例中，提供一穩定超低 k SiCOH 介電材料，具一介電常數為 2.2、一拉伸應力為小於 40 MPa、一彈性模數從約 4 至約 9 GPa、以及一硬度從約 0.2 至約 1.5 GPa。

第六實施例的 SiCOH 介電材料具一凝聚強度從約 2.0 至約 3.5 J/m²、以及對約 1.5 微米之一膜厚而言，不高於 1x10⁻¹⁰ m/sec 之水中裂縫發展速度。

本發明一第七實施例中，提供一穩定超低 k SiCOH 介電材料，具一介電常數為 2.1、一拉伸應力從約 20 至約 35 MPa、一彈性模數從約 3 至約 8 GPa、以及一硬度從約 0.2 至約 1.4 GPa。本發明此實施例中，SiCOH 介電材料具一凝聚強度從約 1.8 至約 3.4 J/m²、以及對約 1.3 微米之一膜厚而言，不高於 1x10⁻¹⁰ m/sec 之水中裂縫發展速度。

本發明一第八實施例中，提供一穩定超低 k SiCOH 介電材料，具一介電常數為 2.0、一拉伸應力從約 20 至約 35 MPa、一彈性模數從約 2 至約 7 GPa、以及一硬度為 0.2 GPa。本發明第八實施例中，SiCOH 介電材料可觀察到具一凝聚強度從約 1.7 至約 3.3 J/m²、以及對約 1.1 微米之一膜厚而言，不高於 1x10⁻¹⁰ m/sec 之水中裂縫發展速度。

除前述性質外，本發明之 SiCOH 介電材料為疏水性 (hydrophobic)，具一水接觸角 (water contact angle) 大於 70°，較佳為大於 80°。

本發明亦關於含至少一穩定低或超低 k 介電材料電子結構，此介電材料包含 Si、C、O、H 元素，具一介電常數約 2.8 或更小、一拉伸應力小於 45 MPa、一彈性模數從約 2 至約 15 GPa、以及一硬度從約 0.2 至約 2 GPa，此介電材料可作為一互連結構之一介電質。

本發明之介電材料可用作電子結構中的層內或層間介電質、一帽蓋層 (capping layer)、及/或做為一硬遮罩/研磨終止層 (stop)。

詳細而言，本發明之電子結構包含一預處理 (preprocessed) 半導體基板，具一第一金屬區域嵌於一第一絕緣材料層中，一第一導體區域嵌於一第二絕緣材料層中，第二絕緣材料層緊密接觸第一絕緣材料層，第一導體區域和第一金屬區域電連接 (electrical communication)，且一第二導體區域和第一導體區域電連接、並嵌於一第三絕緣材料層中，第三絕緣材料層和第二絕緣材料層緊密接觸。

上述結構中，絕緣層之每一可包含本發明之進步性的低或超低 k SiCOH 介電材料。

電子結構可更包含一介電帽蓋層位於第一絕緣材料層和第二絕緣材料層中間 (in-between)，且可更包含一介電帽蓋層

位於第二絕緣材料層和第三絕緣材料層中間。電子結構可更包含一第一介電帽蓋層於第二絕緣材料層和第三絕緣材料層間 (between)，以及一第二介電帽蓋層於第三絕緣材料層頂上。

介電覆蓋材料可選自氧化矽 (silicon oxide)、氮化矽 (silicon nitride)、氮氧化矽 (silicon oxynitride)、氮化矽碳 (silicon carbon nitride, SiCN)、耐火 (refractory) 金屬為鈮 (Ta)、鋯 (Zr)、鈦 (Hf) 或鎢 (W) 的耐火氮化金屬矽 (refractory metal silicon nitride)、碳化矽 (silicon carbide)、碳氧化矽 (silicon carbo-oxide)、摻碳氧化物 (carbon doped oxides) 以及它們的氫化 (hydrogenated) 或氮化化合物。在某些實施例中，介電帽蓋層本身可包含具進步性的低或超低 k SiCOH 介電材料。第一和第二介電帽蓋層可選自相同的介電材料群組。第一絕緣材料層可為氧化矽或氮化矽或這些材料的摻雜變化，像是磷矽酸鹽玻璃 (PSG) 或硼磷矽酸鹽玻璃 (BPSG)。

電子結構可更包含一介電材料擴散障壁 (diffusion barrier) 層，位於第二與第三絕緣材料層之至少一上。電子結構可更包含一介電層於第二絕緣材料層頂上，供做一反應式離子蝕刻 (RIE) 硬遮罩/研磨終止層；以及一介電擴散障壁層於介電反應式離子蝕刻硬遮罩/研磨終止層頂上。電子結構可更包含一第一介電反應式離子蝕刻硬遮罩/研磨終止層於第二絕緣材料

層頂上，一第一介電反應式離子蝕刻擴散障壁層於第一介電研磨終止層頂上，一第二介電反應式離子蝕刻硬遮罩/研磨終止層於第三絕緣材料層頂上，以及一第二介電擴散障壁層於第二介電研磨終止層頂上。介電反應式離子蝕刻硬遮罩/研磨終止層亦可由具進步性的 SiCOH 介電材料組成。

本發明亦關於製造穩定低或超低 k 介電材料的各種方法，此介電材料包含 Si、C、O、H 元素，具一介電常數約 2.8 或更小、一拉伸應力小於 45 MPa、一彈性模數從約 2 至約 15 GPa、以及一硬度從約 0.2 至約 2 GPa。

【實施方式】

如前述，本發明提供具新穎性的一組介電材料（多孔 [porous] 或非多孔），包括一氫化氧化矽碳材料（SiCOH）的一基質，其含 Si、C、O 和 H 元素的一共價鍵結立體網狀形式，並具一介電常數為約 2.8 或更少。本申請案全文中使用之專有名詞「立體網狀」，係專指一 SiCOH 介電材料，其包含矽、碳、氧和氫，在於 x、y 和 z 方向的互連（interconnected）與相關（interrelated）。請注意本發明介電材料之特徵不在聚合性（polymeric），而係包括含一共價鍵結網的一隨機立體結構（radom tri-dimensional）。此共價鍵結網可包含 Si-O、Si-C、Si-H、C-H 或 C-C 鍵。

本發明之 SiCOH 介電材料包含約 5 與約 40 間、較佳從約 10 至約 20 原子百分比的 Si；約 5 與約 45 間、較佳從約 10 至約 30 原子百分比的 C；約 0 與約 50 間、較佳從約 10 至約 35 原子百分比的 O；以及約 10 與約 55 間、較佳從約 20 至約 45 原子百分比的 H。

在某些實施例中，本發明之 SiCOH 介電材料可更包含 F 和 N。又在本發明另一實施例中，SiCOH 介電材料可選擇性地 (optionally) 以 Ge 原子取代部分 Si 原子。於沉積期間，這些選擇性元素在本發明具進步性介電材料中所含的量，取決於含此選擇性元素之前驅物的量。

本發明之 SiCOH 介電材料較佳地含有分子級空洞 (molecular scale voids) (即奈米大小的孔隙[pore])，直徑約 0.3 至約 50 奈米間，且最佳直徑約 0.4 和約 5 奈米間則可進一步降低 SiCOH 介電材料之介電常數。奈米大小的孔隙體積佔材料體積的比率約在 0.5%與約 50%間。

本發明之 SiCOH 介電材料係至少含 Si、C、O 和 H 元素，且具一組特定之特性 (拉伸應力、彈性模數、硬度、凝聚強度、和水中裂縫速度) 的一介電材料，可形成不因水蒸氣或整合製程而退化的穩定低或超低 k 膜。特別是，本發明之 SiCOH 介電材料熱穩定於至少 350°C 之一溫度。

大體上，此具進步性的 SiCOH 介電材料具一介電常數約 2.8 或更小、一拉伸應力小於 45 MPa 或一壓縮 (compressive) 應力、一彈性模數從約 2 至約 15 GPa、以及一硬度從約 0.2 至約 2 GPa。此具進步性的介電材料亦可有特徵為：具一凝聚強度從約 1.7 至約 4.5 J/m²、以及對從約 1.1 至約 2.8 微米之一膜厚而言，不高於 1x10⁻¹⁰ m/sec 之水中裂縫發展速度。

本發明中，應力量測如下：量測一完整矽晶圓之曲率（使用一 Flexus 工具，或本技藝中習知之其他工具）或一小矽條 (strip) 之曲率，以量測電容來觀察矽條之撓度 (deflection)。如本技藝中所習知，傳統拉伸應力具一正號 (>0)，而壓縮應力具一負號，所以當指明一小於 45 MPa 的拉伸應力時，包含了壓縮 (<0)。因此需注意「一拉伸應力小於 45 MPa」這個說法亦包含壓縮應力。彈性模數和硬度係以本技藝中習知的奈米壓痕量測 (nanoindentation) 來測量。凝聚強度係以一 4 點彎曲裝置 (4 point bend apparatus) 量測，並參考已公開文獻程序，即描述於：M.W. Lane, 「介面破裂 (Interface Fracture)」, Annu. Rev. Mater. Res. 2003, 33, pp. 29-54。破裂速度的測定方法描述於：R.F. Cook 與 E.G. Liniger, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 511, 1998, 171, 以及 R.F. Cook 與 E.G. Liniger, E.C.S. Proc. Vol. 98-3, 1998, 129。

本發明 SiCOH 介電材料更有如圖一至三之傅立葉轉換紅外線光譜 (FTIR spectrum) 所示之特徵 (以下會提供圖一至三所示傅立葉轉換紅外線光譜之詳細解釋)。本發明 SiCOH 介電材料之共價鍵結立體網狀結構具可產生傅立葉轉換紅外線吸收光譜的 Si-O 鍵，其中，籠狀 Si-O 峰之強度與此網狀 Si-O 峰強度之比率，係於沉積後使用一處理，將其降低，此處「降低」意謂相對於其他 SiCOH 材料而言 (例如熱固型 SiCOH)。

本發明一第一實施例提供一穩定超低 k SiCOH 介電材料，具一介電常數為 2.7、一小於 45 Mpa 之拉伸應力、一彈性模數從約 9 至約 15 GPa、以及一硬度從約 0.5 至約 2 GPa。本發明第一實施例的 SiCOH 介電材料具一凝聚強度從約 4.0 至約 4.5 J/m²，並提供對 2.8 微米之一膜厚而言，不高於 1x10⁻¹⁰ m/sec 之水中裂縫發展速度。

本發明一第二實施例提供一穩定超低 k SiCOH 介電材料，具一介電常數為 2.6、一小於 45 Mpa 之拉伸應力、一彈性模數從約 8 至約 13 GPa、以及一硬度從約 0.4 至約 1.9 GPa。此實施例中提供一凝聚強度從約 4.0 至約 4.5 J/m²、以及對 2.7 微米之一膜厚而言，不高於 1x10⁻¹⁰ m/sec 之水中裂縫發展速度。

本發明一第三實施例提供一穩定超低 k SiCOH 介電材料，具一介電常數為 2.5、一小於 45 Mpa 之拉伸應力、一彈性模數從約 7 至約 12 GPa、以及一硬度從約 0.35 至約 1.8 GPa。第三實施例的介電材料具一凝聚強度從約 2.5 至約 3.9 J/m²，並提供對 2.5 微米之一膜厚而言，不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度。

本發明一第四實施例提供一穩定超低 k SiCOH 介電材料，具一介電常數為 2.4、一小於 40 Mpa 之拉伸應力為、一彈性模數從約 6 至約 11 GPa、以及一硬度從約 0.3 至約 1.7 GPa。使用本發明此實施例的 SiCOH，提供一凝聚強度從約 2.4 至約 3.8 J/m²、以及對 2.3 微米之一膜厚而言，不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度。

本發明一第五實施例提供一穩定超低 k SiCOH 介電材料，具一介電常數為 2.3、一小於 40 Mpa 之拉伸應力、一彈性模數從約 5 至約 10 GPa、以及一硬度從約 0.25 至約 1.6 GPa。此實施例的介電材料具一凝聚強度從約 2.2 至約 3.7 J/m²，並提供對 1.9 微米之一膜厚而言，不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度。

本發明一第六實施例提供一穩定超低 k SiCOH 介電材料，具一介電常數為 2.2、小於 40 Mpa 的一拉伸應力、一彈

性模數從約 4 至約 9 GPa、以及一硬度從約 0.2 至約 1.5 GPa。此實施例的介電材料具一凝聚強度從約 2.0 至約 3.5 J/m²，且提供對 1.5 微米之一膜厚而言，不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度。

本發明一第七實施例提供一穩定超低 k SiCOH 介電材料，具一介電常數為 2.1、一拉伸應力從約 20 至約 35 MPa、一彈性模數從約 3 至約 8 GPa、以及一硬度從約 0.2 至約 1.4 GPa。這種膜具前述性質，提供一凝聚強度從約 1.8 至約 3.4 J/m²、以及對 1.3 微米之一膜厚而言，不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度。

本發明一第八實施例提供一穩定超低 k SiCOH 介電材料，具一介電常數為 2.0、一拉伸應力從約 20 至約 35 MPa、一彈性模數從約 2 至約 7 GPa、以及一硬度為 0.2 GPa。本發明此實施例中，提供一凝聚強度從約 1.7 至約 3.3 J/m²、以及對 1.1 微米之一膜厚而言，不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度。

以下表一提供本發明不同實施例之每一的一清單：

表一

SiCOH 之 k	應 力 , MPa	模 數 , GPa	硬 度 , GPa	不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂 縫速度之最大膜 厚, 微米	凝 聚 強 度, J/m ²
2.7	<45	9-15	0.5-2	2.8	4.0-4.5
2.6	<45	8-13	0.4-1.9	2.7	4.0-4.5
2.5	<45	7-12	0.35-1.8	2.5	2.5-3.9
2.4	<40	6-11	0.3-1.7	2.3	2.4-3.8
2.3	<40	5-10	0.25-1.6	1.9	2.2-3.7
2.2	<40	4-9	0.2-1.5	1.5	2.0-3.5
2.1	20-35	3-8	0.2-1.4	1.3	1.8-3.4
2.0	20-35	2-7	0.2	1.1	1.7-3.3

除前述性質外，本發明之 SiCOH 介電材料為疏水性，具一水接觸角大於 70°，較佳為大於 80°。

本發明具進步性之穩定 SiCOH 介電材料一般使用電漿加強化學氣相沉積 (PECVD) 來沉積。除電漿加強化學氣相沉積外，本發明亦考慮使用以下方式形成此穩定 SiCOH 介電材料：化學氣相沉積、高密度電漿 (high-density plasma, HDP)、脈衝電漿加強化學氣相沉積 (pulsed-PECVD)、旋轉塗佈應用 (spin-on application)、或其他相關方法。

沉積過程中，SiCOH 介電材料係藉以下形成：提供至少一第一前驅物（液體，氣體或蒸氣）以及一惰性載體（carrier）於一反應器（reactor）中，第一前驅物包含 Si、C、O、和 H 之原子，惰性載體可為氦（He）或氬（Ar），反應器較佳為一電漿加強化學氣相沉積反應器，接著於一適當基板上，使用可有效形成本發明之 SiCOH 介電材料的條件，形成衍生自第一前驅物的一薄膜沉積。本發明更可混合第一前驅物與一氧化劑（像是 O_2 、 CO_2 或其結合），藉此穩定反應器中的反應物，並改善沉積於基板上之介電膜的均勻性（uniformity）。

除第一前驅物外，可使用一第二前驅物（氣體、液體或蒸氣）包含 Si、C、O、和 H 之原子，以及選擇性包含 O、F 和 N 原子。亦可選擇性地使用一第三前驅物（氣體、液體或蒸氣）包含 Ge。

第一前驅物較佳係選自含 SiCOH 成分之環（ring）結構的有機分子，像是 1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷（1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane）（TMCTS 或 $C_4H_{16}O_4Si_4$ ），八甲基環四矽氧烷（octamethylcyclotetrasiloxane）（OMCTS），二乙氧基甲基矽烷（diethoxymethylsilane）（DEMS），二甲基二甲氧基矽烷（dimethyldimethoxysilane）（DMDMOS），二乙基甲氧基矽烷（diethylmethoxysilane）

(DEMOS)，以及相關的環 (cyclic) 與非環矽烷、矽氧烷及類似物。

可使用之第二前驅物為一碳氫化合物 (hydrocarbon) 分子。雖然可使用任何碳氫化合物分子，較佳地第二前驅物係選自具環結構之碳氫化合物分子組成之群組，其以分子中具超過一個環，或具支鏈 (branched chains) 附接至此環較佳。特別有用的是包含雜環 (fused rings) 的種類，至少其一含有一異原子 (heteroatom)，優先為氧。這些種類中，最適合的是包含一種形狀會有明顯的環應變 (ring strain) 的環，亦即 3 或 4 個原子及/或 7 或更多個原子的環。特別好用的是稱做草酸雙環 oxabicyclic 的一種化合物之成員，像是環戊烯氧化物 (cyclopentene oxide) (CPO 或 C_5H_8O)。包含接至一碳氫化合物環的分支第三丁基和異丙基的分子也可用，此環可為飽和或不飽和 (含 $C=C$ 雙鍵)。第三前驅物可形成自鍺烷氫化物 (germane hydride) 或包含一來源鍺的任何其他反應物。

本發明之方法可更包含以下步驟：提供一平行板反應器，其基板夾頭 (chuck) 之導電面積約在 85 cm^2 和約 750 cm^2 間，且基板和一上電極間的間距介於約 1 cm 和約 12 cm 間。以介於約 0.45 MHz 和約 200 MHz 間的頻率施加一高頻射頻功率 (RF power) 於其中之一電極。或可視需要一額外施加低頻率功率於其中之一電極。

沉積步驟使用之條件的變化取決於本發明 SiCOH 介電材料之期望最終介電常數。大體上，用以提供包含 Si、C、O、H 元素、具一介電常數約 2.8 或更小、一拉伸應力小於 45 MPa、一彈性模數從約 2 至約 15 GPa、以及一硬度從約 0.2 至約 2 GPa 的一穩定介電材料之條件係包含：設定基板溫度於約 300°C 和約 450°C 間；設定高頻射頻功率密度於約 0.1 W/cm² 和約 1.5 W/cm² 間；設定第一液體前驅物流速約 100 mg/min 和約 5000 mg/min 間，選擇性地設定第二液體前驅物流速約 50 mg/min 和約 10,000 mg/min 間；選擇性地設定第三液體前驅物流速約 25 mg/min 和約 4000 mg/min 間；選擇性地設定惰性載體氣體(像是氦(或/及氬))流速約 50 sccm 至約 5000 sccm 間；設定反應器壓力於一壓力介於 1000 mTorr 和約 7000 mTorr 間；以及設定高頻射頻功率於約 75 W 和約 1000 W 間。或選擇性地施加一介於約 30 W 和約 400 W 間之超低頻功率可加於電漿。當基板夾頭之導電面積改變了一因子 X，施加於基板夾頭的射頻功率亦改變一因子 X。

於本發明中使用一氧化劑係以介於約 10 sccm 至約 1000 sccm 間之流速流入電漿加強化學氣相沉積反應器中。

當液體前驅物用於上述範例，技藝中已知有機矽氣相 (organosilicon gas phase) 前驅物 (像是三甲基矽烷 [trimethylsilane]) 亦可用於沉積。

前述製程產生之膜，文中稱做「此沉積膜[as deposited film]」。形成表一之 SiCOH 介電質的條件會於下文中有小標題「製程實施例」的段落中詳細描述。

沉積之後，選擇性使用一能量源處理此沉積膜，以穩定化此膜並改善其性質（電性、機械、黏著），形成一最終最佳的膜。合適的能量源包含熱、化學、紫外線、電子束、微波、以及電漿。上述能量源之結合亦可使用於本發明中。本發明使用之能量源被用來修改此沉積之 SiCOH 介電質的 Si-O 鍵結、修改材料中其他鍵結、導致更多 Si-O 交連、以及在某些情形中移除碳氫化合物相，所有上述修改產生一更高彈性模數、一更高硬度、或一更低內應力、或這些性質之一結合。一更高模數或一更低應力會將帶來一更低裂縫傳播速度，而結合更高模數和更低硬力則是能量處理的一較佳結果。

熱能量源包含任何來源，舉例而言，一加熱元件或一燈，其可加熱已沉積介電材料至一溫度從約 300°C 至約 500°C。更佳地是，熱能量源可加熱已沉積介電材料至一溫度從約 350°C 至約 430°C。此熱處理製程可執行不同時間長度，一般時間長度從約 1 min 至約 300 min。熱處理步驟一般執行於一惰性氣體存在下，像是氮和氫。熱處理步驟可涉及一退火（anneal）步驟，其中使用快速熱退火、爐管退火、雷射退火或峰值退火（spike anneal）環境。

執行紫外線處理步驟係使用可產生一波長從約 500 至約 150 奈米之光的一光源，在晶圓溫度維持在 25 至 500°C 時照射基板，其溫度以 300 至 450°C 較佳。因 >370 奈米之放射 (radiation) 能量不足以解離 (dissociate) 或活化 (activate) 重要的鍵結，所以波長範圍 150-370 奈米是較佳範圍。使用文獻資料及此沉積膜上測得之吸收光譜，發明人已發現因為 SiCOH 膜的退化，<170 奈米之放射不佳。而且，310-370 奈米能量範圍比 150-310 奈米範圍較無用，因為 310-370 奈米每個光子能量相對低。於 150-310 奈米範圍內，視需要地使用此沉積膜的吸收光譜之最佳重疊以及膜性質 (如疏水性) 之最小退化，以選擇紫外線光譜用以改變 SiCOH 性質之一最有效區域。

電子束處理步驟係利用以下執行：可於晶圓上方產生一均勻電子通量 (electron flux) 的一來源，其能量從 0.5 到 25 keV，而電流密度從 0.1 至 100 microAmp/cm² (較佳 1 至 5 microAmp/cm²)，而晶圓溫度維持在 25 至 500°C，從 300 至 450°C 之溫度較佳。使用於電子束處理步驟中的較佳電子量為從 50 至 500 microcoulombs/cm²，從 100 至 300 microcoulombs/cm² 尤佳。

執行電漿處理步驟係利用一種可產生氫原子、以及選擇性的 CH₃ 或其他碳氫化合物自由基的來源。下游 (downstream)

電漿源較直接電漿源為佳。電漿處理期間，晶圓溫度維持在 25 至 500°C，而從 300 至 450°C 之溫度較佳。

執行電漿處理步驟係將一氣體引入 (introducing) 可產生一電漿的一反應器，然後將它轉換成一電漿。可用於電漿處理的氣體包含像是氫、氮、氬、氦或氖，而氬較佳；氫或相關氫原子來源、甲烷 (methane)、甲基矽烷 (methylsilane)、相關 CH₃ 基 (groups) 來源、以及其混合物。電漿處理氣體之流速可視所用反應器系統而變化。腔體壓力可為 0.05 至 20 torr 間各值，但較佳壓力操作範圍為 1 至 10 torr。電漿處理步驟要進行一段時間，一般從約 1/2 至約 10 分鐘，然而此發明也可使用更長時間。

一般使用一射頻或微波功率源來產生上述電漿。射頻功率源可操作在高頻範圍 (約 100 W 或更大之等級)；或低頻範圍 (小於 250 W)，或可使用他們的結合。高頻功率密度可為從 0.1 至 2.0 W/cm² 範圍內任何值，但較佳操作範圍是 0.2 至 1.0 W/cm²。低頻功率密度可為從 0.1 至 1.0 W/cm² 範圍內任何值，但較佳操作範圍是 0.2 至 0.5 W/cm²。所選功率等級須夠低，以避免露出的介電質表面有明顯濺鍍蝕刻 (<5 奈米之移除)。

根據本發明，本發明之穩定 SiCOH 介電材料的製造需要幾個步驟之結合：

於一第一步驟中，沉積材料於一基板上，使用這裡給定之一特定範圍中的沉積工具參數，形成此沉積膜；

使用熱、紫外線、電子束放射、或這些中超過一種的結合，硬化（cure）或處理（treat）這些材料以形成具有文中所述符合期望之機械及其他性質的最終膜。

如技藝中已知，於發明中這兩個製程步驟可在兩個分離的製程腔體中實施，這兩個製程腔體可叢集（clustered）在一單一製程工具上，或者這兩個腔體可在分離的製程工具中（非叢集[declustered]）。對多孔 SiCOH 膜而言，固化步驟會牽涉到一犧牲碳氫化合物（造孔劑[porogen]）成分之移除，此犧牲碳氫化合物成分係和介電材料共沉積的。本發明可使用的合適犧牲碳氫化合物成分包含但不限於：前述第二前驅物，以及列於第三實施範例中的第二前驅物。

製程實施例

第一實施範例， $k=2.7$

一較佳製程實施例中，一 300 毫米基板放置於一電漿加強化學氣相沉積工具中的一加熱晶圓夾頭上，此晶圓夾頭為 300 至 425°C，且較佳為 350°C。任何電漿加強化學氣相沉積反應器可用於本發明。接著穩定化氣體和液體前驅物流（flows），以達 6 torr 之一壓力，然從 1 至 10 torr 之壓力都可使用。

氣體成分由氮或氬、一 SiCOH 前驅物、以及選擇性地 O₂ 或 CO₂ 組成。SiCOH 前驅物包含 Si、C、O 和 H 元素，且較佳之前驅物包含四甲基環四矽氧烷 (tetramethylcyclotetrasiloxane) (TMCTS)，八甲基環四矽氧烷 (octamethylcyclotetrasiloxane) (OMCTS)，二乙氧基甲基矽烷 (diethoxymethylsilane) (DEMS)，二甲基二甲氧基矽烷 (dimethyldimethoxysilane) (DMDMOS)，二乙基甲氧基矽烷 (diethylmethoxysilane) (DEMOS)，以及相關的環 (cyclic) 與非環矽烷、矽氧烷及類似物。較佳製程使用八甲基環四矽氧烷 (octamethylcyclotetrasiloxane) (OMCTS)，液體流速為 2000-3500 mg/minute (較佳為 2800±300 mg/minute)；以及 O₂，流速 100-200 sccm，然亦可使用從 50 至 300 sccm O₂ 流速。較佳氮流速為 500-2000 sccm。

較佳製程中，射頻能量施加於頻率 13.6 MHz、功率約 350 W (雖然可用 200-450 W) 之氣體引入板 (噴氣頭 [showerhead])，以及頻率 13.6 MHz、功率約 100 W (雖然可用 50-200 W) 之晶圓夾頭。如技藝中習知，不同射頻頻率 (0.26、0.35、0.45 MHz) 亦可用於本發明。

可以視需要在沉積後執行 SiCOH 膜的一處理 (使用熱能量和一第二能量源兩者)，以穩定此膜，並獲得表一所列性質。

第二能量源可為放射性 (radioactive) (紫外線或電子束) 或化學性 (使用氫原子, 或其他反應性氣體, 形成於一電漿中)。

SiCOH 膜之傅立葉轉換紅外線光譜中, 使用熱能量和第二能量源兩者的處理會改變網狀對籠狀 Si-O 吸收之比率, 尤其使籠狀 Si-O 對網狀 Si-O 吸收之比率減少。結果顯示於圖一。圖一 A 中, 曲線 1 為 350°C 處理之後, 曲線 2 為 410°C 處理之後。圖一 B 中, 所有曲線為 410°C 處理之後, 其中曲線 5、6 和 7 顯示籠狀 Si-O 強度對網狀 Si-O 強度之比率隨處理時間增加而減少。

一較佳處理中, 放置基板 (包含根據上述製程沉積之膜) 於一紫外線處理工具中, 以一受控制環境 (真空或超純惰性氣體, 其 O₂ 和 H₂O 濃度 < 100 parts/million [ppm], 且較佳為 < 10 ppm)。

此發明中, 紫外線處理工具可連接至沉積工具 (「群聚」工具), 或可為一分離工具。放置樣本於紫外線處理工具的一熱夾頭上, 於一溫度介於 300 至 450°C, 且較佳地 350 至 400°C。對樣本進行熱退火和紫外線放射之結合處理上, 歷時 30 至 1,000 秒, 且較佳為 100 至 600 秒。在此具進步性之紫外線處理中, 可使用波長範圍從 150 奈米至 370 奈米, 然能量範

圍 290-370 奈米較範圍 150-290 奈米差，因為 290-370 奈米之每光子能量相對低。150-370 奈米範圍中，視需要地使用此沉積膜的吸收光譜之最佳重疊以及膜性質（像是疏水性）之最小退化來選擇紫外線光譜之一最有效區域，供改變及改善 SiCOH 性質。此功率一般為 1-10 kWatt，且較佳為 2-5 kWatt。

另些實施例中基板可以燈加熱至上列溫度。亦於另些實施例中，第二能量源可包含但不限於化學、電子束、微波、或電漿能量。

此處理之結果為一 SiCOH 材料，具之前表一第一列中所提性質。

第二實施範例， $k=2.5$ 至 2.6

製造本發明具 $k=2.5$ 至 2.6 的 SiCOH 材料係使用類似第一實施範例之一製程，但做些小改變。特別地，壓力增加至 6 torr 以上，SiCOH OMCTS 前驅物流減少至約 1500-3000 mg/minute，噴氣頭射頻功率微幅減少（減少 10-20%）。重要的是要減少晶圓夾頭射頻功率約 20-50%。

第三實施範例， $k=2.4$ 至 2.2

一較佳製程實施例中，一 300 毫米基板放置在一電漿加強

化學氣相沉積工具中的 100-400°C 之一加熱晶圓夾頭上，較佳為 200-350°C。任何電漿加強化學氣相沉積反應器可用於此發明中，但常使用像是 Applied Materials 製造的 Producer 以及 Novolous Systems 製造的 Vector 之工具。

接著穩定化氣體和液體前驅物流，以達 1 至 6 torr 之一壓力，雖然可使用從 0.1-10 torr 之壓力。氣體成分由一 SiCOH 前驅物、一第二碳氫化合物為基礎之前驅物、和氫或氫所組成。選擇性地，亦使用 O₂ 或 CO₂。SiCOH 前驅物包含 Si、C、O 和 H 元素，且較佳之前驅物包含四甲基環四矽氧烷 (tetramethylcyclotetrasiloxane) (TMCTS)，八甲基環四矽氧烷 (octamethylcyclotetrasiloxane) (OMCTS)，二乙氧基甲基矽烷 (diethoxymethylsilane) (DEMS)，二甲基二甲氧基矽烷 (dimethyldimethoxysilane) (DMDMOS)，二乙基甲氧基矽烷 (diethylmethoxysilane) (DEDMOS)，以及相關的環 (cyclic) 與非環矽烷、矽氧烷及類似物。

可使用描述於以下之製程：美國專利號 6,147,009、6,312,793、6,441,491、6,437,443、6,441,491、6,541,398、6,479,110 B2、及 6,497,963，其內容於文中納入作為參考。

第二碳氫化合物前驅物可為一有機分子，較佳地選自具環結構之分子組成的群組。一種較佳前驅物為包含雜環的種類，

至少其一含有一異原子，優先為氧。這些種類中，最適合的是包含一種形狀會帶有明顯環應變的環，亦即 3 或 4 個原子及/或 7 或更多個原子的環。特別好的是稱做草酸雙環(oxabicyclic)的一種化合物之成員，像是環戊烯氧化物(cyclopentene oxide)(CPO 或 C_5H_8O)。

較佳前驅物可含有一環以及在分子中存有如分支第三丁基(tertiary butyl)和異丙基(isopropyl)。第三種較佳前驅物包含 C=C 雙鍵，至少一 C=C 雙鍵。第四種尤其佳的前驅物含有至少一環，以及至少一 C=C 雙鍵。

較佳製程使用 OMCTS、TMCTS 或 DEMS 液體流速 50-3000 mg/minute (較佳為 2800 ± 300 mg/minute)；以及一第二碳氫化合物前驅物，流速 10-10,000 mg/minute。第二碳氫化合物前驅物對 SiCOH 前驅物之比率是約 1 到 100。較佳氮流速為 100-1000 sccm，而 O_2 或 CO_2 流速從 5 到 1000 sccm 亦可使用。

較佳製程中，施加射頻能量於氣體引入板(噴氣頭)，頻率 13.6 MHz、功率約 300 W (然 200-450 W 都可用)，以及晶圓夾頭，頻率 13.6 MHz 或更低、功率約 50 W (雖然可用 0-200 W)。本發明之 SiCOH 膜以一速率 400-4000 Ångstrom/minute

沉積，而較佳為約 600-1000 Angstrom/minute。調整時間以沉積期望厚度之一膜。此膜包含至少一第一 SiCOH 相和一第二碳氫化合物相。

第二碳氫化合物相主要由 C 和 H 組成，但可含有 O 或 Si，且一般含有某種程度的多種分子或分子碎片或有機鏈（而非單一種類）。此相可為以下形式：碳氫化合物分子或類似聚合物之小有機鏈，特別是此種類中有些可為「二聚物或三聚物」，分別含上述第二碳氫化合物前驅物之 2 或 3 分子。這些分子或鏈可共價地鍵結或可不鍵結的存在 SiCOH 架構中。

沉積後選擇性地執行 SiCOH 膜之一處理（熱能量和一第二能量源都使用），以穩定化此膜，移除大部分或全部第二碳氫化合物相，建立具非常小特徵尺寸（characteristic dimensions）之開放空間（open space）組成的一第三相，並改善表一中所列性質。第三相尺寸在 0.1-5 奈米等級，且較佳為 1-2 奈米。

第二能量源可為放射性（紫外線或電子束）或可為化學性（使用氫原子，或其他反應性氣體，形成於一電漿中）。

一較佳處理中，放置基板（包含根據上述製程沉積之膜）於一紫外線處理工具中，以一受控制環境（真空或超純惰性氣體，其 O_2 和 H_2O 濃度 <100 parts/million [ppm]，且較佳為 <10 ppm）。

此發明中，紫外線處理工具可連接至沉積工具（叢集），或可為一分離工具。放置樣本於紫外線處理工具之一熱夾頭上，溫度介於 300 至 450°C ，且較佳地 350 至 430°C ，最佳地 370 - 420°C 。

對樣本上進行熱退火和紫外線放射的結合處理，歷時 30 至 $1,000$ 秒，且較佳為 100 至 600 秒。

可使用具發射波長區域從 370 奈米至 150 奈米的任何紫外線放射源，而波長範圍 190 - 370 奈米為一較佳範圍。範圍 190 - 290 奈米尤佳，而 190 - 290 奈米範圍中，視需要地使用此沉積膜的吸收光譜之最佳重疊來選擇紫外線光譜之一最有效區域，供改變及改善 $SiCOH$ 性質。

就便利性而言，可選擇光譜區域波長 290 至 190 或 180 奈米，因為考慮光源和基板間的石英元件的吸收。此功率一般為 1 - 10 kWatt，且較佳為 2 - 5 kWatt。

一較佳另一實施例中，可較佳的結合供活化 SiCOH 結構之較高能量紫外線（210 至 150 奈米）和供活化與移除第二碳氫化合物相之較低能量（300-200 奈米）。

供活化 SiCOH 結構之較高能量紫外線（210 至 150 奈米）可選擇性地應用於一第一紫外線步驟中，而供活化與移除第二碳氫化合物相之較低能量（300-200 奈米）則可應用於一第二紫外線步驟中。

其他實施例中，供活化與移除第二碳氫化合物相之較低能量（300-200 奈米）可應用於一第一紫外線步驟中，而供活化 SiCOH 結構之較高能量紫外線（210 至 150 奈米）可應用於一第二紫外線步驟中。

亦於其他實施例中，基板以燈加熱至上列溫度。亦於其他實施例中，第二能量源可包含但不限於：化學、電子束、微波、或電漿能量。

使用熱能量和一第二能量源兩者的處理會改變 SiCOH 膜之傅立葉轉換紅外線光譜中，網狀對籠狀 Si-O 吸收之比率，以及特別地增加網狀 Si-O 對籠狀 Si-O 吸收之比率。結果顯示於圖二 A，其中曲線 11 為一熱(退火)處理之後，一多孔 SiCOH

膜之傅立葉轉換紅外線吸收，而曲線 12 為一較佳電子束處理後之傅立葉轉換紅外線吸收，而曲線 13 係一較佳紫外線處理後之傅立葉轉換紅外線吸收。相較於曲線 11，電子束處理(12)和紫外線處理(13)兩者皆顯示一較高網狀 Si-O 峰值對籠狀 Si-O 峰值比率，其相關於一較高模數。C-H 伸展 (stretching) 模式之傅立葉轉換紅外線吸收因此處理而改變，如圖二 A 所示。現參照圖二 B，描繪於 430°C 較佳電子束處理期間，相同多孔 SiCOH 膜之彈性模數對劑量 (dose) 之圖。模數隨劑量以一單調 (monotonic) 形式增加。較高模數係因見於上之圖二 A 中的較高網狀/籠狀 Si-O 比率。

不同紫外線處理時間之效應顯示於圖三。本發明製作的一多孔 SiCOH 膜之傅立葉轉換紅外線吸收繪於圖三中，其中曲線 21 係此沉積膜的傅立葉轉換紅外線吸收，曲線 22 係於 430°C 熱 (退火) 處理 4 小時之多孔 SiCOH 膜的傅立葉轉換紅外線吸收，曲線 23 係於 400°C 紫外線處理 2 分鐘之多孔 SiCOH 膜的傅立葉轉換紅外線吸收，而曲線 24 係於 400°C 紫外線處理 5 分鐘之多孔 SiCOH 膜的傅立葉轉換紅外線吸收。可看到網狀對籠狀 Si-O 峰值比率隨增加紫外線處理時間而增加。

第四實施範例， $k=2.2$ 至 2.5

使用類似第三實施範例之一製程製造本發明明具 $k=2.2$ 至

2.5 之 SiCOH 材料，但做些小改變。特別地，第二碳氮化合物前驅物對第一 SiCOH 前驅物之比率減少至一較低比率。

第五實施範例， $k=2.0$ 至 2.1

要製造具 $k=2.0$ 至 2.1 的發明之 SiCOH 材料，使用類似第三實施範例之一製程。 $k<2.1$ 材料之孔隙度 (porosity) 大於 30%，且使用較高造孔劑 (porogen) /SiCOH 比率。

以本發明新穎方法形成之電子元件顯示於圖四至七。應注意到圖四至七顯示之元件僅為本發明例示範例，而無限數目之其他元件亦可由本發明新穎方法形成。

圖四中，顯示建立在一矽基板 32 上之一電子元件 30。於矽基板 32 之頂上，首先形成一絕緣材料層 34，具一第一金屬區域 36 嵌其中。在一化學機械研磨製程執行於第一金屬區域 36 上後，本發明之一 SiCOH 介電膜 38 沉積於第一絕緣材料層 34 和第一金屬區域 36 頂上。第一絕緣材料層 34 可適當地由氧化矽、氮化矽、這些材料之摻雜變化、或任何其他適當絕緣材料形成。SiCOH 介電膜 38 接著於一光微影 (photolithography) 製程及隨後蝕刻中圖型化 (patterned)，而一導體層 40 沉積其上。在一化學機械研磨製程實施於第一導體層 40 上後，以一電漿加強化學氣相沉積製程沉積一第二

發明 SiCOH 膜層 44 覆於第一 SiCOH 介電膜 38 和第一導體層 40 上。導體層 40 可由一金屬材料或一非金屬導電材料沉積。舉例而言，鋁或銅之一金屬材料、或氮化物或多晶矽之一非金屬材料。第一導體 40 和第一金屬區域 36 電連接 (electrical communication)。

在 SiCOH 介電膜 44 上執行一光微影製程，接著蝕刻並沉積第二導電材料後，形成一第二導體區域 50。第二導體區域 50 亦可由一金屬材料或一非金屬材料沉積，類似使用於沉積第一導體材料層 40 中的。第二導體區域 50 和第一導體區域 40 電連接，且嵌在第二 SiCOH 介電膜層 44 中。第二 SiCOH 介電膜層和第一 SiCOH 介電材料層 38 緊密接觸。此範例中，第一 SiCOH 介電膜層 38 係一層內介電材料，而第二 SiCOH 介電膜層 44 為層內也為層間介電質。基於具進步性的 SiCOH 介電膜之低介電常數，第一絕緣層 38 和第二絕緣層 44 可達優良絕緣性質。

圖五顯示一本發明電子元件 60，類似圖四中顯示的電子元件 30，但有一額外介電帽蓋層 62，沉積於第一絕緣材料層 38 和第二絕緣材料層 44 間。介電帽蓋層 62 可適當地由一材料形成，像是氧化矽、氮化矽、氮氧化矽、耐火金屬為鈮、鋳、鈺或鎢的耐火氮化金屬矽、碳化矽、碳氮化矽 (silicon

carbo-nitride, SiCN)、碳氧化矽 (silicon carbo-oxide, SiCO)、以及它們的氮化合物。額外介電帽蓋層 62 供作一擴散障壁層，供防止第一導體層 40 擴散入第二絕緣材料層 44 或擴散入較低層，尤其是層 34 與 32。

本發明電子元件另一實施例 70 顯示於圖六。電子元件 70 中，使用兩個額外介電帽蓋層 72 和 74，做為一反應式離子蝕刻遮罩和化學機械研磨研磨終止層。第一介電帽蓋層 72 沉積於第一超低 k 絕緣材料層 38 頂上，並做為一反應式離子蝕刻遮罩和化學機械研磨終止，使得第一導體層 40 和層 72 於化學機械研磨後幾乎共平面 (co-planar)。第二介電層 74 之功能類似層 72，然而層 74 使用於平坦化 (planarizing) 第二導體層 50 中。研磨終止層 74 可由一適當介電材料沉積，像是氧化矽、氮化矽、氮氧化矽、耐火金屬為鈮、鋯、鈦或鎢的耐火氮化金屬矽、碳化矽、碳氧化矽 (silicon carbo-oxide, SiCO)、以及它們的氮化合物。對層 72 或 74 而言，一較佳研磨終止層成分為碳氮化矽 (SiCH) 或 SiCOH。一第二介電層 74 可加於第二 SiCOH 介電膜 44 頂上，供作同樣目的。

本發明電子元件又另一實施例 80 顯示於圖七。此另一實施例中，沉積一額外介電材料層 82，並因此將第二絕緣材料層 44 分作兩個分離的層 84 和 86。發明的超低 k 材料形成之

層內和層間介電層 44，顯示於圖四，係因此於通孔 92 和互連 94 間之界線分成一層間介電層 84 和一層內介電層 86。進一步沉積一額外擴散障壁層 96 於上介電層 74 頂上。此另一實施例電子結構 80 提供之額外好處是，介電層 82 供作一反應式離子蝕刻蝕刻終止，提供優良互連深度控制。因此，選擇層 82 之成分以提供相對層 86 之蝕刻選擇性。

再其他實施例可包含一電子結構，其具絕緣材料層做為一佈線結構中的層內或層間介電質，包含一預處理半導體基板，此基板具一第一金屬區域嵌於一第一絕緣材料層中，一第一導體區域嵌於一第二絕緣材料層中，其中第二絕緣材料層緊密接觸第一絕緣材料層，而第一導體區域和第一金屬區域電連接，一第二導體區域電連接第一導體區域，且嵌於第三絕緣材料層中，其中第三絕緣材料層緊密接觸第二絕緣材料層，一第一介電帽蓋層介於第二絕緣材料層和第三絕緣材料層間，一第二介電帽蓋層於第三絕緣材料層頂上，其中第一和第二介電帽蓋層由一材料形成，包含 Si、C、O 和 H 原子，或較佳地本發明之一 SiCOH 介電膜。

本發明又另些實施例包含一電子結構，其具絕緣材料層做為一佈線結構中層內或層間介電質，其包含一預處理半導體基板，此基板具一第一金屬區域嵌於一第一絕緣材料層中，一第

一導體區域嵌於一第二絕緣材料層中，第二絕緣材料層緊密接觸第一絕緣材料層，第一導體區域和第一金屬區域電連接，一第二導體區域電連接第一導體區域，且嵌於第三絕緣材料層中，第三絕緣材料層緊密接觸第二絕緣材料層，一擴散障壁層由多相 (multiphase) 形成，本發明之超低 k 膜沉積於第二和第三絕緣材料層之至少一上。

又另些實施例包含一電子結構，其具絕緣材料層做為一佈線結構中層內或層間介電質，其包含一預處理半導體基板，此基板具一第一金屬區域嵌於一第一絕緣材料層中，一第一導體區域嵌於一第二絕緣材料層中，第二絕緣材料層緊密接觸第一絕緣材料層，第一導體區域和第一金屬區域電連接，一第二導體區域電連接第一導體區域，且嵌於第三絕緣材料層中，第三絕緣材料層緊密接觸第二絕緣材料層，一反應式離子蝕刻硬遮罩/研磨終止層於第二絕緣材料層頂上，而一擴散障壁層於反應式離子蝕刻硬遮罩/研磨終止層頂上，其中反應式離子蝕刻硬遮罩/研磨終止層和擴散障壁層由本發明之 SiCOH 介電膜形成。

又另些實施例包含一電子結構，其具絕緣材料層做為一佈線結構中層內或層間介電質，其包含一預處理半導體基板，此基板具一第一金屬區域嵌於一第一絕緣材料層中，一第一導體區

域嵌於一第二絕緣材料層中，第二絕緣材料層緊密接觸第一絕緣材料層，第一導體區域和第一金屬區域電連接，一第二導體區域電連接第一導體區域，且嵌於第三絕緣材料層中，第三絕緣材料層緊密接觸第二絕緣材料層，一第一反應式離子蝕刻硬遮罩、研磨終止層於第二絕緣材料層頂上，一第一擴散障壁層於第一反應式離子蝕刻硬遮罩/研磨終止層頂上，一第二反應式離子蝕刻硬遮罩/研磨終止層於第三絕緣材料層頂上，而一第二擴散障壁層於第二反應式離子蝕刻硬遮罩/研磨終止層頂上，其中反應式離子蝕刻硬遮罩/研磨終止層和擴散障壁層由本發明之 SiCOH 介電膜形成。

本發明又另些實施例包含一電子結構，其具絕緣材料層做為一佈線結構中層內或層間介電質，類似上面剛描述的，但更包含一介電帽蓋層，其由本發明之 SiCOH 介電材料形成，位於一層間介電層和一層內介電層間。

雖本發明已以一例示方式說明，應理解所用術語本質欲為說明而非限制。此外，雖本發明已以一較佳和幾個其他實施例說明，應體會的是，熟此技藝者可輕易應用這些教示於其他發明之可能變化。

【圖式簡單說明】

圖一 A 至一 B 為本發明一穩定低 k SiCOH 介電材料之傅立葉轉換紅外線光譜的 Si-O 伸展區域，此材料具一介電常數 2.8、一拉伸應力小於 40 MPa、一彈性模數從約 9 至約 15 GPa、以及一硬度從約 0.5 約 2 GPa。

圖二 A 係根據第三實施範例，本發明一穩定超低 k SiCOH 介電材料之傅立葉轉換紅外線光譜的 Si-O 伸展區域；而圖二 B 為同一材料之彈性模數對電子束劑量的圖。

圖三係根據第三實施範例，本發明一穩定超低 k SiCOH 介電材料之傅立葉轉換紅外線光譜的 Si-O 伸展區域，顯示使用不同紫外線處理時間對傅立葉轉換紅外線光譜之效應。

圖四係本發明電子元件之一放大剖面圖，此元件具本發明穩定低或超低 k SiCOH 介電材料形成之一層內介電層和一層間介電層。

圖五係圖四的本發明電子元件之一放大剖面圖，此元件具一額外擴散障壁介電帽蓋層，位於本發明低或超低 k SiCOH 介電材料頂上。

圖六係放大圖五中本發明電子元件之一剖面圖，此元件具一額外反應式離子蝕刻硬遮罩/研磨終止介電帽蓋層以及一介電覆蓋擴散障壁層位於研磨終止層頂上。

圖七係放大圖六之本發明電子元件之一剖面圖，此元件具一額外反應式離子蝕刻硬遮罩/研磨終止介電層位於本發明穩定低或超低 k SiCOH 介電材料頂上。

【主要元件符號說明】

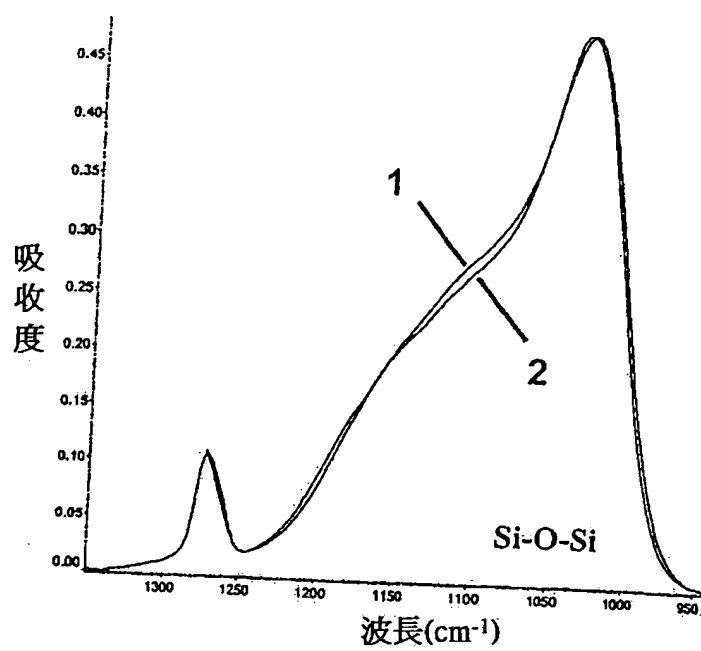
30 電子元件	32 矽基板
34 絕緣材料層	36 第一金屬區域
38 SiCOH 介電膜	40 導體層
44 SiCOH 膜層	50 第二導體區域
60 電子元件	62 介電帽蓋層
70 電子元件	72 介電帽蓋層
74 介電帽蓋層	80 電子元件
82 介電材料層	84 層
86 層	92 通孔
94 互連	96 擴散障壁層

五、中文發明摘要：

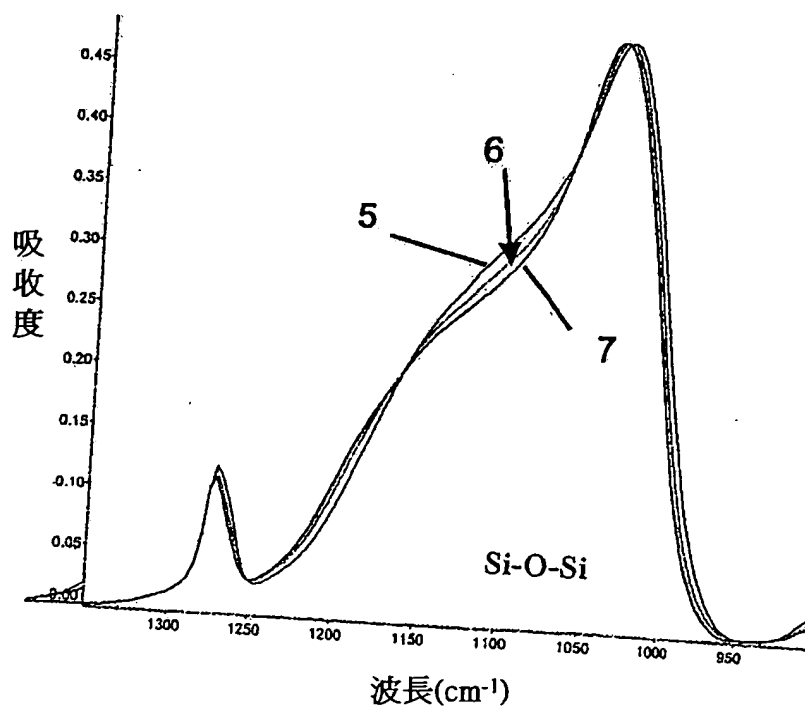
本發明提供含元素 Si、C、O 和 H 的介電材料，其機械特性（拉伸應力[tensile stress]、彈性模數[elastic modulus]、硬度、凝聚強度[cohesive strength]、水中裂縫速度[crack velocity in water]）具特定的數值，使其成為不因水蒸氣或整合製程而退化的一穩定超低 k 膜。此介電材料具約 2.8 或更小的一介電常數、小於 45 MPa 的一拉伸應力、從約 2 至約 15 GPa 的一彈性模數、以及從約 0.2 到約 2 GPa 的一硬度。本文亦提供含本發明之介電材料的電子結構，以及製造此等介電材料的各種方法。

六、英文發明摘要：

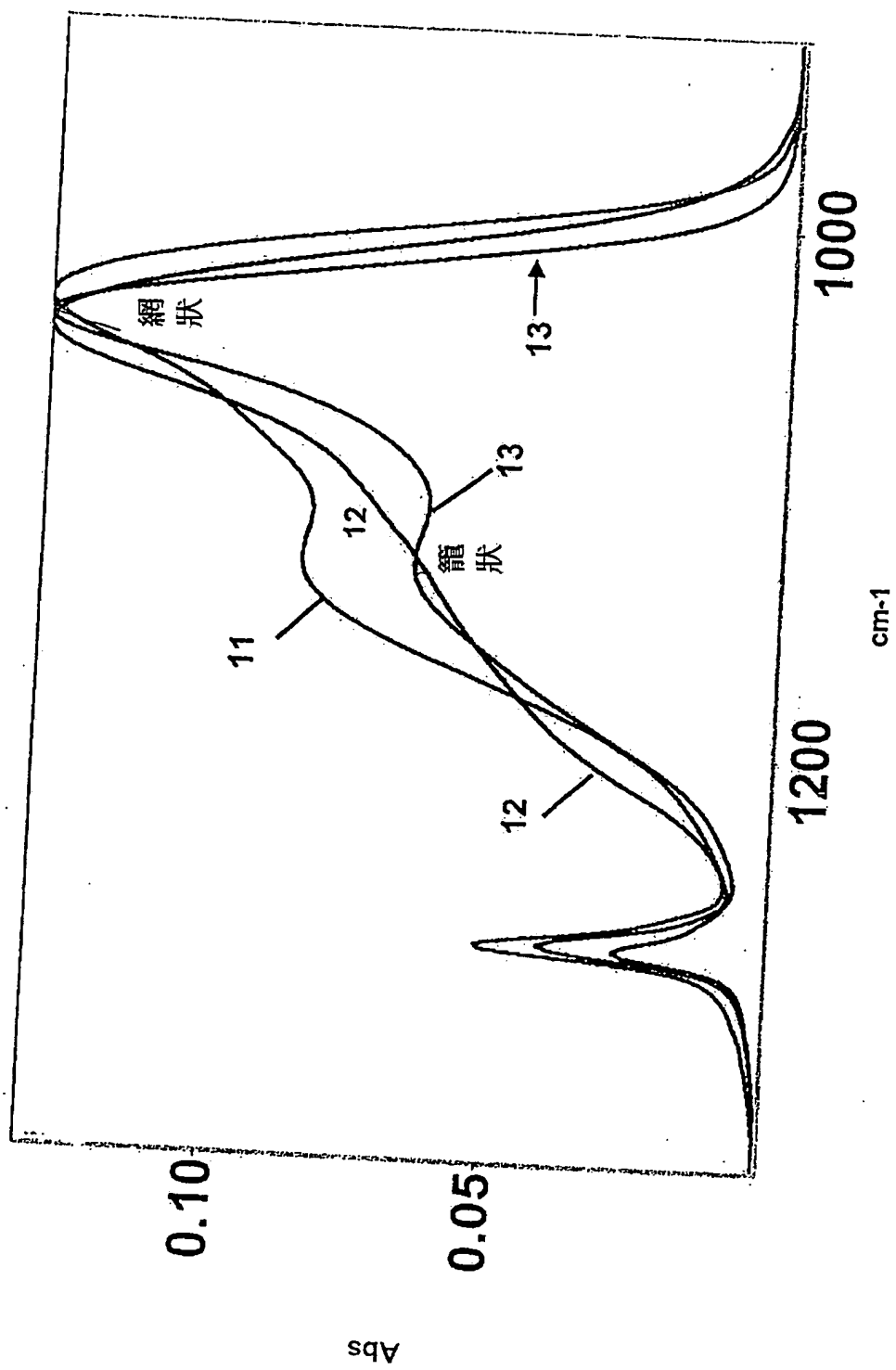
Dielectric materials including elements of Si, C, O and H having specific values of mechanical properties (tensile stress, elastic modulus, hardness cohesive strength, crack velocity in water) that result in a stable ultra low k film which is not degraded by water vapor or integration processing are provided. The dielectric materials have a dielectric constant of about 2.8 or less, a tensile stress of less than 45 MPa, an elastic modulus from about 2 to about 15 GPa, and a hardness from about 0.2 to about 2 GPa. Electronic structures including the dielectric materials of the present invention as well as various methods of fabricating the dielectric materials are also provided.



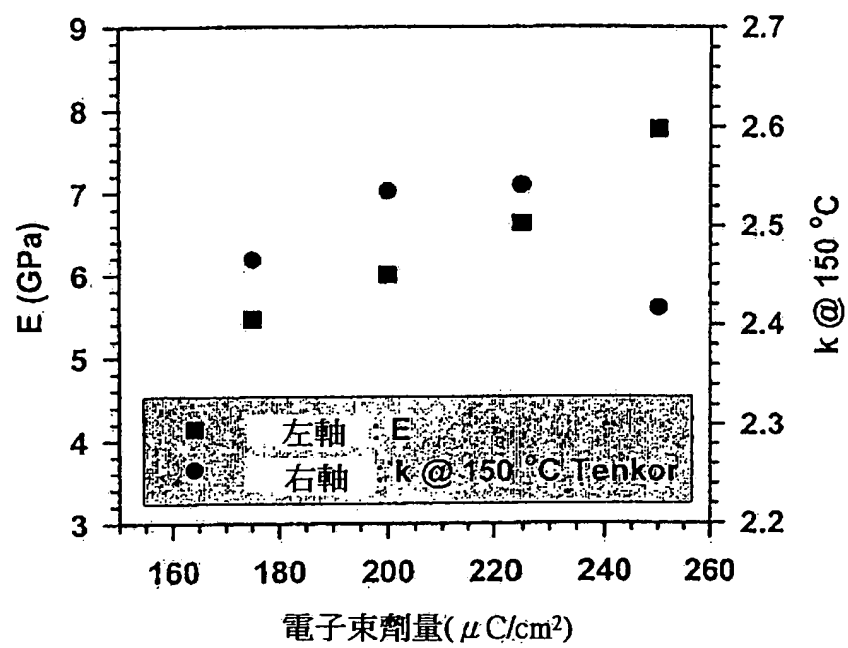
圖一A



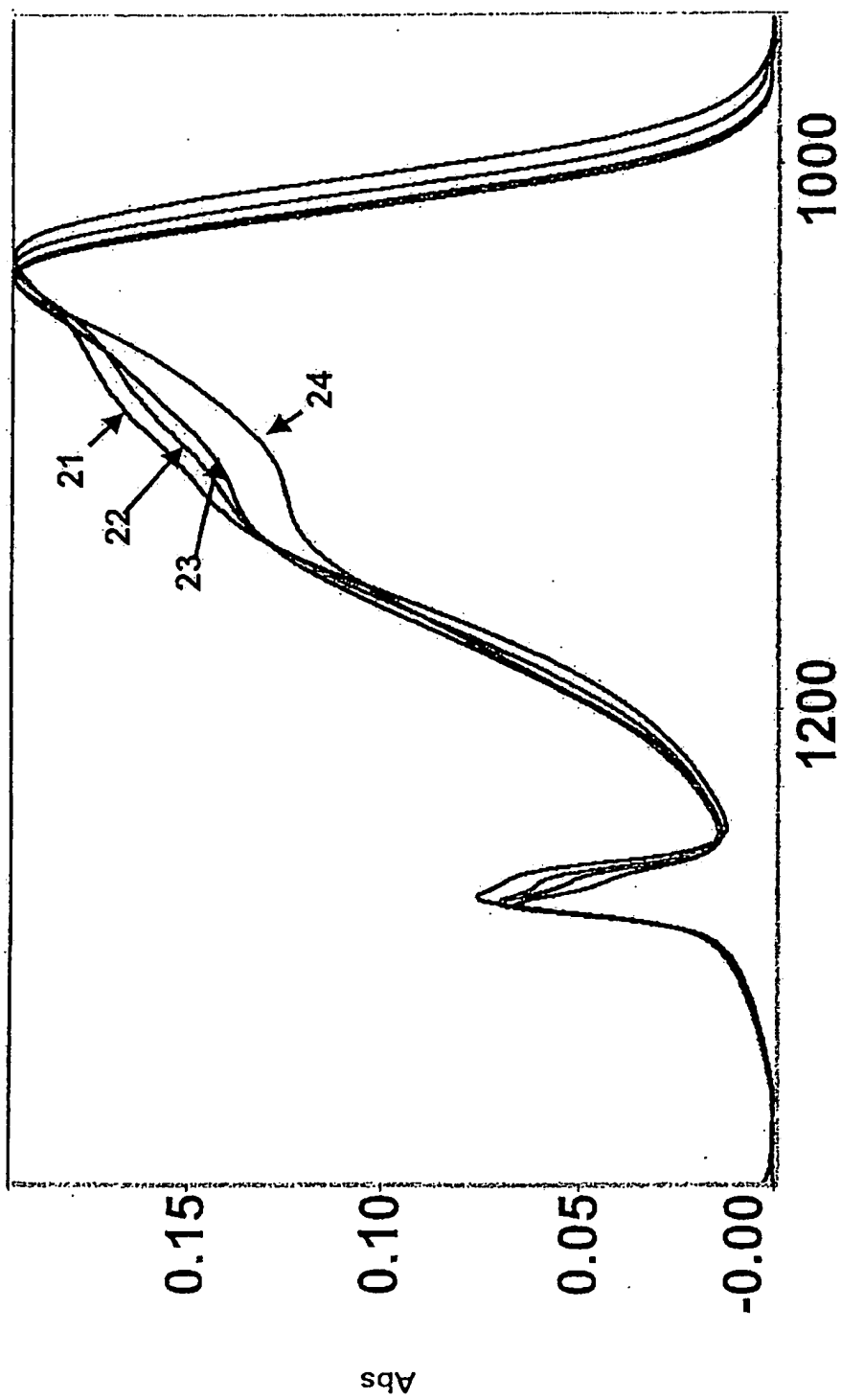
圖一B



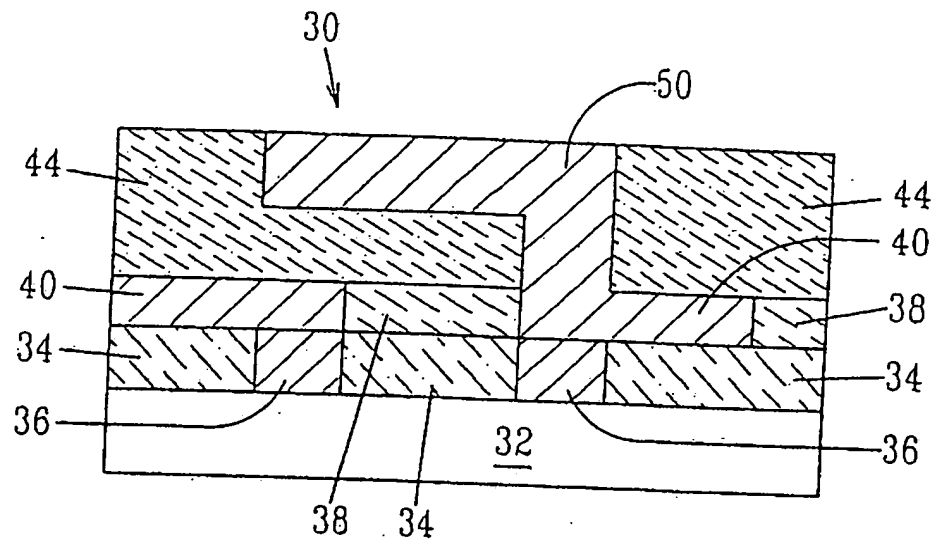
圖二A



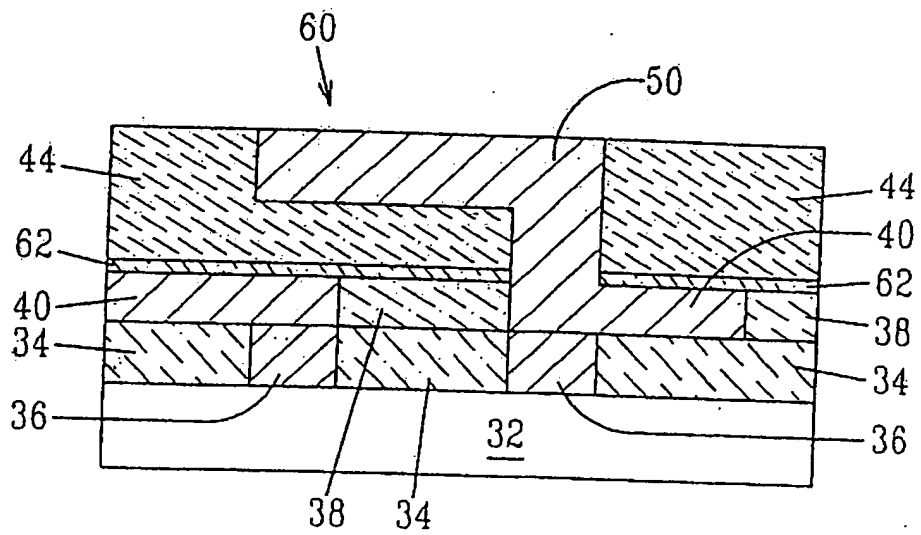
圖二B



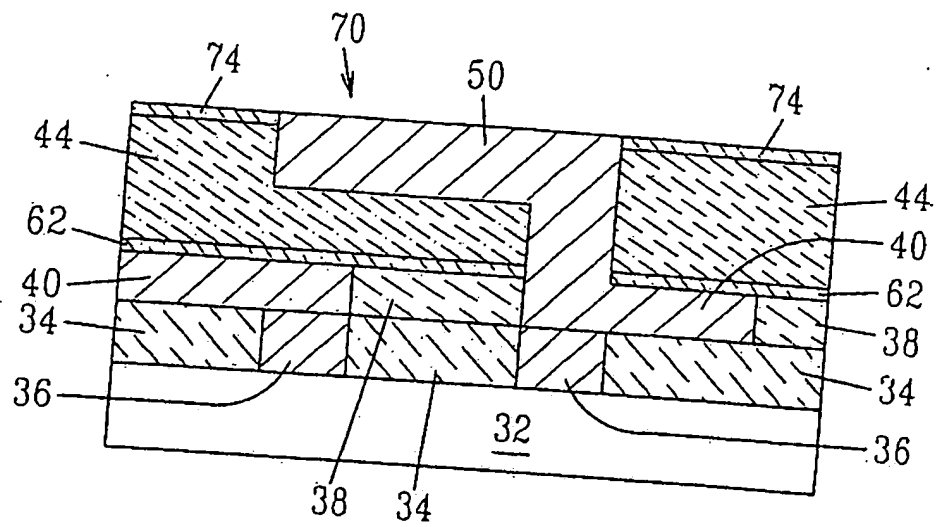
三三



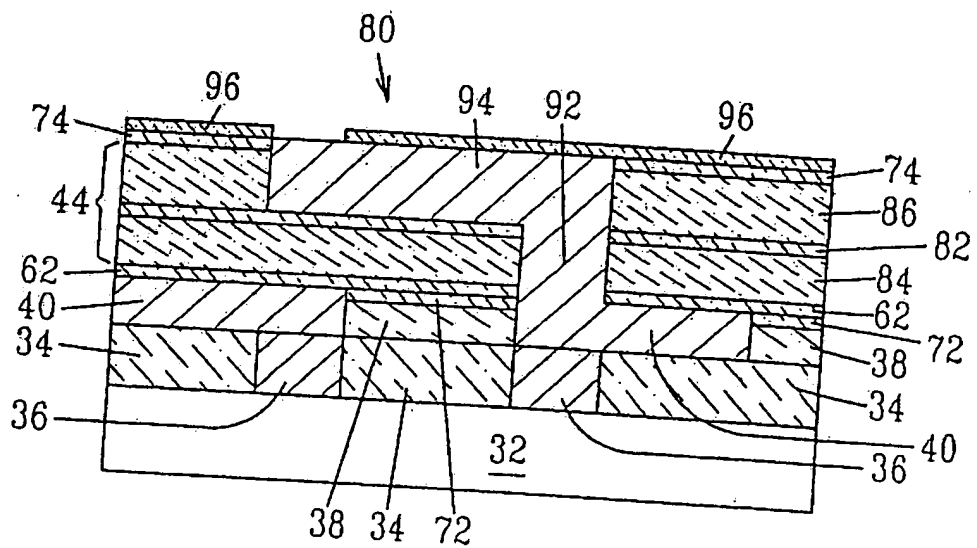
圖四



圖五



圖六



圖七

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖四。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

30 電子元件	32 矽基板
34 絕緣材料層	36 第一金屬區域
38 SiCOH 介電膜	40 導體層
44 SiCOH 膜層	50 第二導體區域

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無。

99年1月6日修(更)正本

案號：94100612
99年1月6日修正-替換頁

十、申請專利範圍：

1. 一種介電材料，包含 Si、C、O、H 元素，具一介電常數約 2.8 或更小、一拉伸應力 (tensile stress) 小於 45 MPa、一彈性模數 (elastic modulus) 從約 2 至約 15 GPa、以及一硬度從約 0.2 至約 2 GPa，該介電材料具一共價鍵結立體網狀結構 (covalently bonded tri-dimensional network structure)。
2. 如請求項 1 所述之介電材料，其中該材料具一凝聚強度 (cohesive strength) 從約 1.7 至約 4.5 J/m²。
3. 如請求項 1 所述之介電材料，其中該材料，對約 1.1 至約 2.8 微米之一膜厚而言，具不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度 (crack development velocity in water)。
4. 如請求項 1 所述之介電材料，其中該介電常數為 2.7，該拉伸應力為小於 45 MPa，該彈性模數為從約 9 至約 15 GPa，且該硬度為從約 0.5 至約 2 GPa。
5. 如請求項 4 所述之介電材料，其中該材料具一凝聚強度從約 4.0 至約 4.5 J/m²。

6. 如請求項 4 所述之介電材料，其中該材料，對 2.8 微米之一膜厚而言，具不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度。
7. 如請求項 1 所述之介電材料，其中該介電常數為 2.6，該拉伸應力為小於 45 MPa，該彈性模數為從約 8 至約 13 GPa，且該硬度為從約 0.4 至約 1.9 GPa。
8. 如請求項 7 所述之介電材料，其中該材料具一凝聚強度從約 4.0 至約 4.5 J/m²。
9. 如請求項 7 所述之介電材料，其中該材料對 2.7 微米之一膜厚而言，具不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度。
10. 如請求項 1 所述之介電材料，其中該介電常數為 2.5，該拉伸應力為小於 45 MPa，該彈性模數為從約 7 至約 12 GPa，且該硬度為從約 0.35 至約 1.8 GPa。
11. 如請求項 10 所述之介電材料，其中該材料具一凝聚強度從約 2.5 至約 3.9 J/m²。
12. 如請求項 10 所述之介電材料，其中該材料，對 2.5 微米之一膜厚而言，具不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度。

13. 如請求項 1 所述之介電材料，其中該介電常數為 2.4，該拉伸應力為小於 40 MPa，該彈性模數為從約 6 至約 11 GPa，且該硬度為從約 0.3 至約 1.7 GPa。
14. 如請求項 13 所述之介電材料，其中該材料具一凝聚強度從約 2.4 至約 3.8 J/m²。
15. 如請求項 13 所述之介電材料，其中該材料對 2.3 微米之一膜厚而言，具不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度。
16. 如請求項 1 所述之介電材料，其中該介電常數為 2.3，該拉伸應力為小於 40 MPa，該彈性模數為從約 5 至約 10 GPa，且該硬度為從約 0.25 至約 1.6 GPa。
17. 如請求項 16 所述之介電材料，其中該材料具一凝聚強度從約 2.2 至約 3.7 J/m²。
18. 如請求項 16 所述之介電材料，其中該材料對 1.9 微米之一膜厚而言，具不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度。
19. 如請求項 1 所述之介電材料，其中該介電常數為 2.2，該拉伸應力為小於 40 MPa，該彈性模數為從約 4 至約 9

GPa，且該硬度為從約 0.2 至約 1.5 GPa。

20. 如請求項 19 所述之介電材料，其中該材料具一凝聚強度從約 2.0 至約 3.5 J/m²。
21. 如請求項 19 所述之介電材料，其中該材料，對 1.5 微米之一膜厚而言，具不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度。
22. 如請求項 1 所述之介電材料，其中該介電常數為 2.1，該拉伸應力為從約 20 至約 35 MPa，該彈性模數為從約 3 至約 8 GPa，且該硬度為從約 0.2 至約 1.4 GPa。
23. 如請求項 22 所述之介電材料，其中該材料具一凝聚強度從約 1.8 至約 3.4 J/m²。
24. 如請求項 22 所述之介電材料，其中該材料，對 1.3 微米之一膜厚而言，具不高於 1×10^{-10} m/sec 之水中裂縫發展速度。
25. 如請求項 1 所述之介電材料，其中該介電常數為 2.0，該拉伸應力為從約 20 至約 35 MPa，該彈性模數為從約 2 至約 7 GPa，且該硬度為 0.2 GPa。

26. 如請求項 25 所述之介電材料，其中該材料具一凝聚強度從約 1.7 至約 3.3 J/m^2 。
27. 如請求項 25 所述之介電材料，其中該材料對 1.1 微米之一膜厚而言，具不高於 $1 \times 10^{-10} \text{ m/sec}$ 之水中裂縫發展速度。
28. 如請求項 1 所述之介電材料，其中該共價鍵結立體網狀結構更包含會產生一傅立葉轉換紅外線 (FTIR) 吸收光譜的 Si-O 鍵，其中，使籠狀 (cage) Si-O 強度對網狀 Si-O 強度之比率，係於沉積後使用一處理 (treatment) 將其降低。
29. 如請求項 28 所述之介電材料，其中該處理使用至少一能量源係選自熱、化學、紫外(UV)線、電子束(e-beam)、微波與電漿組成之群組。
30. 如請求項 1 所述之介電材料，其中該材料具大於 70° 的一水接觸角 (water contact angle)。
31. 如請求項 1 所述之介電材料，其中該介電材料更包含許多奈米大小的孔隙 (nanometer-sized pores)。
32. 一種電子結構，包含至少一介電材料，該介電材料包含

Si、C、O、H 元素，具一介電常數約 2.8 或更小、一拉伸應力小於 45 MPa、一彈性模數從約 2 至約 15 GPa、以及一硬度從約 0.2 至約 2 GPa，該介電材料具一共價鍵結立體網狀結構 (covalently bonded tri-dimensional network structure)。

33. 如請求項 32 所述之電子結構，其中該介電材料之介電常數為 2.7，該介電材料之彈性模數為從約 9 至約 15 GPa，且該介電材料之硬度為從約 0.5 至約 2 GPa。
34. 如請求項 32 所述之電子結構，其中該介電材料之介電常數為 2.6，該介電材料之彈性模數為從約 8 至約 13 GPa，且該介電材料之硬度為從約 0.4 至約 1.9 GPa。
35. 如請求項 32 所述之電子結構，其中該介電材料之介電常數為 2.5，該介電材料之彈性模數為從約 7 至約 12 GPa，且該介電材料之硬度為從約 0.35 至約 1.8 GPa。
36. 如請求項 32 所述之電子結構，其中該介電材料之介電常數為 2.4，該介電材料之彈性模數為從約 6 至約 11 GPa，且該介電材料之硬度為從約 0.3 至約 1.7 GPa。

37. 如請求項 32 所述之電子結構，其中該介電材料之介電常數為 2.3，該介電材料之彈性模數為從約 5 至約 10 GPa，以及該介電材料之硬度為從約 0.25 至約 1.6 GPa。
38. 如請求項 32 所述之電子結構，其中該介電材料之介電常數為 2.2，該介電材料之彈性模數為從約 4 至約 9 GPa，且該介電材料之硬度為從約 0.2 至約 1.5 GPa。
39. 如請求項 32 所述之電子結構，其中該介電材料之介電常數為 2.1，該介電材料之彈性模數為從約 3 至約 8 GPa，且該介電材料之硬度為從約 0.2 至約 1.4 GPa。
40. 如請求項 32 所述之電子結構，其中該介電材料之介電常數為 2.0，該介電材料之拉伸應力為從約 20 至約 35 MPa，該介電材料之彈性模數為從約 2 至約 7 GPa，且該介電材料之硬度為從約 0.2 GPa。
41. 如請求項 32 所述之電子結構，其中該介電材料更包含產生一傅立葉轉換紅外線吸收光譜之各 Si-O 鍵，其中籠狀 Si-O 強度對網狀 Si-O 強度之比率，係於沉積後使用一處理，將其降低。

42. 如請求項 41 所述之電子結構，其中該處理使用至少一能量源係選自熱、化學、紫外(UV)線、電子束(e-beam)、微波與電漿組成之群組。
43. 如請求項 32 所述之電子結構，其中該介電材料具大於 70° 的一水接觸角。
44. 如請求項 32 所述之電子結構，其中該介電材料更包含許多奈米大小的孔隙。
45. 一種製造一 SiCOH 介電材料之方法，包含：
提供至少一第一前驅物（precursor）及一惰性載體（carrier）進入一反應器，該第一前驅物含有 Si、C、O 和 H 原子；以及
藉由選擇各有效的條件提供一 SiCOH 介電質，使衍生自該第一前驅物的一膜，沉積於一基板上，該 SiCOH 介電質具介電常數約 2.8 或更小、一拉伸應力小於 40 MPa、一彈性模數從約 2 至約 15 GPa、以及一硬度從約 0.2 至約 2 GPa。
46. 如請求項 45 所述之方法，其中該第一前驅物包含 1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷(1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane)、

八甲基環四矽氧烷 (octamethylcyclotetrasiloxane)、二乙氧基甲基矽烷 (diethoxymethylsilane) (DEMS)、二甲基二甲氧基矽烷 (dimethyldimethoxysilane) (DMDMOS)、二乙基二甲氧基矽烷 (diethyldimethoxysilane) (DEDMOS)、以及相關的環狀 (cyclic) 與非環狀的矽烷、或矽氧烷。

47. 如請求項 45 所述之方法，更包含一第二前驅物，該第二前驅物包含一碳氫化合物 (hydrocarbon) 分子，係選自以下分子所組成之群組：具環結構 (ring structures) 之分子、及含分支的第三丁基或異丙基接至一碳氫化合物環之分子。
48. 如請求項 47 所述之方法，其中該第二前驅物為一含氧之碳氫化合物分子。
49. 如請求項 47 所述之方法，其中該第二前驅物為環戊烯氧化物 (cyclopentene oxide)。
50. 如請求項 45 所述之方法，更包含一第三前驅物，該第三前驅物係鍺烷氫化物 (germane hydride) 或任何其他反應物係包含以 Ge 為一來源。
51. 如請求項 45 所述之方法，更包含提供一氧化劑給該反應

器。

52. 如請求項 45 所述之方法，更包含暴露該介電材料於至少一個能量源中。
53. 如請求項 51 所述之方法，其中該至少一能量源為一熱能量源、紫外線、電子束、化學、微波或電漿。
54. 如請求項 51 所述之方法，其中該至少一能量源係紫外線，且執行該暴露係在 300-450°C 的一基板溫度，以及介於 150-370 奈米間的一波長。
55. 如請求項 54 所述之方法，其中該波長係 190-290 奈米間。