

심사관 : 이성준

(54) 수송 중합 및 화학기상증착을 위한 신규한 증착 시스템 및 방법**요약**

설명된 증착 시스템은 수송 중합 및 화학기상증착에 이용되는 새로운 전구체 및 화학공정을 제공하기 위해 고안된 것이다. 본 발명의 시스템은 주로 반응기, 액체 주입기 또는 가스 덩어리의 흐름 조절기, 크래커 및 부압하 증착실로 구성된다. 크래커는 열, 광자 및 플라즈마를 비롯한 한가지 이상의 유형의 에너지를 이용한다. 본 발명은 $0.25\mu\text{m}$ 크기의 집적 회로 제조시 금속간 유전 (IMD: intermetal dielectric) 응용 및 층간 유전 (ILD: interlevel dielectric) 응용을 위한 F-PPX (불소화된 폴리(파라-자일릴렌)) 및 기타 불소화 폴리머 박막을 제조하는데 특히 유용하다.

명세서**관련 특허 및 특허출원에 대한 참조문헌**

- Lee 등, Precursors for Making Low Dielectric Constant Materials with Improved Thermal Stability. 2000년 2월 1일 특허된 미국특허 제 6,020,458호.
 Lee 등, Precursors for Making Low Dielectric Constant Materials with Improved Thermal Stability. 2001년 7월 10일 특허된 미국특허 제 6,258,407 B1호.
 Lee 등, Precursors for Making Low Dielectric Constant Materials with Improved Thermal Stability. 2003년 3월 18일 특허된 미국특허 제 6,534,616 B1호.

삭제

- Lee 등, Low Dielectric Constant Materials and Method. 2000년 4월 18일 특허된 미국특허 제 6,051,321호.
 Lee 등, Deposition Systems and Processes for Transport Polymerization and Chemical Vapor Deposition. 2000년 7월 11일 특허된 미국특허 제 6,086,679호.
 Lee 등, Chemicals and Process for Making Fluorinated Poly(Para- Xylylenes). 2000년 10월 31일 특허된 미국특허 제 6,140,456호.
 Lee 등, Low Dielectric Constant Materials with Improved Thermal and Mechanical Properties. 2001년 11월 27일 특허된 미국특허 제 6,323,297 B1호.

Lee 등, Low Dielectric Constant Materials Prepared from Photon or Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition and Transport Polymerization of Selected Compounds. 1999년 12월 20일 출원된 미국특허출원 제 09/468,378호.

상기 동시계류중인 모든 출원은 본명세서에 참고문헌으로서 전적으로 병합된다.

기술분야

본 발명은 신규한 증착 시스템 및 폴리머 박막 제조를 위한 그의 변형을 설명한다. 본 발명의 시스템 및 방법은 유전율, 또는 유전상수 K가 낮고 우수한 열 안정성을 갖는 생성물을 제공해준다. 유전상수 K가 낮은 박막은 집적회로 조립에 있어서 금속간 (intermetal) 유전물질 및 층간 (interlevel) 유전물질로서 유용하다.

배경기술

과거 20년간, 집적회로 (IC) 장치 밀도는 약 18개월마다 배가되어 왔다. 집적회로의 게이트 길이가 $0.18\mu\text{m}$ 미만이면, 전달시간 또는 지연시간은 장치 게이트 지연 대신 인터커넥트 지연에 의해 좌우된다. 이 문제를 해결하기 위해, 유전상수가 낮은 신규 물질이 개발되어 왔다. 이러한 개발의 목적은 시간 상수 (RC 지연)를 감소시키고, 전력 소비를 감소시키며, 집적회로에서의 크로스-토크 (cross-talk)를 감소시키기 위한 것이다. 유전상수 K가 낮은 물질에는 2가지 부류가 있다. 여기

에는 SiO₂로 예시되는 전통적인 무기화합물군과, 폴리(파라-자일릴렌)으로 대표되는 보다 새로운 유기 폴리머가 포함된다. 유기 폴리머의 K 값은 2.0까지 낮출 수 있기 때문에 유기 폴리머는 무기 저유전율 물질에 비해 일층 진보된 것으로 평가된다. 그러나, 현재 이용가능한 대부분의 유기 폴리머는 심각한 문제점을 안고 있다. 특히, 이들은 열안정성이 불충분하고 진공 시스템에서 제조하기가 어려울 뿐만 아니라 제조에 많은 비용이 든다.

0.35 μ m의 IC 특성의 경우, 현재 생산 라인은 주로 SiO₂로 이루어진 물질을 이용하고 있다. SiO₂ 제품은 4.0 내지 4.5범위의 유전 상수를 갖는다. 또한, 유전 상수가 3.5인 안정한 불소화 SiO₂-함유 물질이 개발되었다. 이들 SiO₂-함유 물질들은 여러가지 실란, 실록산 및 탄화수소류를 주로 플라즈마 촉진 화학기상증착법 (PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition), 광자 보조 화학기상증착법 (PACVD: photon assisted chemical vapor deposition), 및 고밀도 플라즈마 화학기상증착법 (HDPCVD: high density plasma chemical vapor deposition)으로 처리하여 얻어진다.

I. 전구체 및 폴리머

지난 수년간, 집적회로 (IC)를 제조하는데 있어서 저유전율을 갖는 폴리머를 제조하기 위해 몇몇 유형의 전구체가 이용되어 왔다. 이러한 저유전율 물질을 증착시키기 위해 수송 중합 (TP: transport polymerization)과 화학기상증착법 (CVD)이 이용되어 왔다. 출발물질, 전구체 및 최종생성물은 그 화학적 조성에 따라 3가지 군으로 대별된다. 전구체와 생성물의 이러한 유형의 다음 예시는 *Third International Dielectrics for Ultra Large Scale Integration Multilevel Interconnect Conference (DUMIC)*, Feb. 10-11 (1997) 과정 중에서 취한 것이다.

A. 탄소 (C) 및 불소 (F)에 의한 SiO₂의 개질

첫번째로 설명되는 방법은 탄소 및/또는 불소 원자를 첨가함으로써 SiO₂를 개질시키는 것이다. McClatchie 등, Proc. 3d Int. DUMIC Conference, 34-40 (1997)은 탄소원으로서 메틸 실란 (CH₃-SiH₃)을 이용하였으며, SiH₄ 및 산화제 H₂O₂와 반응시킨 다음 열CVD 공정을 이용하여 증착시키자, 얻어진 폴리머의 유전상수(K)가는 3.0이었다. 그러나, 이 K값은 너무 높기 때문에 집적회로의 효과적인 미니어처화에는 적합치 않다.

Sugahara 등, Proc. 3d Int. DUMIC Conference, 19-25 (1997)은 (PE)CVD 공정을 이용하여 SiO₂ 상에 방향족 전구체 C₆H₅-Si(OCH₃)₃를 증착시킴으로써 유전상수 K가 3.1인 박막을 제조하였다. 얻어진 폴리머는 우수한 열안정성을 가졌다 (질소 하 450°C에서 30분간 0.9%의 중량 손실). 그러나, 열안정성 평가에 이용된 30분이라는 가열시간은 복잡한 집적회로를 제조하는데 필요한 시간보다 짧은 시간이다. 다단계 증착 공정, 어닐링, 및 금속화 단계는 웨이퍼가 고온에 노출되는 시간을 매우 길게 연장시킨다. 따라서, 이 유전 물질은 다층 (multilevel) 집적회로를 제조하는 데는 적합치 못하다.

Shimogaki 등 Proc. 3d Int. DUMIC Conference, 189-196 (1997)은 PECVD 공정에서 산화제로서 NO₂를 이용하고 CF₄와 SiH₄를 이용하여 SiO₂를 개질시켰다. 이 공정에 의해 유전상수가 2.6인 폴리머를 얻었으며 이 값은 SiO₂의 유전상수보다 낮은 것이다.

그러나, 막 중에서 sp³ C-F와 sp³ C-Si 결합의 결합에너지 [BE(bonding energy) = 각각 110 및 72 kcal/mol]가 낮기 때문에 열안정성 역시 낮으리라고 예상된다. 열안정성이 낮으면 집적회로 제조에 필요한 고온에서 장기간 견딜 수 없는 막이 얻어진다.

B. 무정형-탄소 (aC)- 및 불소화 무정형 탄소 (F-aC)-함유 저유전율 물질

설명된 두번째 접근 방식은 a-탄소와 a-불소화 탄소막을 제조하는 것과 관계된다. Robles 등, Proc. 3d Int. DUMIC Conference, 26-33 (1997)은 메탄, 옥타플루오로시클로부탄 및 아세틸렌을 비롯한 탄소원과 C₂F₆을 비롯한 불소원 및 삼플루오르화질소 (NF₃)의 다양한 조합을 이용하여 고밀도 플라즈마 (HDP) CVD 공정에 의해 박막을 증착시켰다.

불소화 무정형 탄소 생성물은 유전상수가 2.2정도로 낮지만 열안정성도 매우 낮았다. 이 물질들은 350°C에서 30분간 질소에서 어닐링시키자 45%나 수축되었다.

불소화 무정형 탄소 생성물의 열안정성이 낮은 이유를 설명하는 한가지 이론은 이들 폴리머 중에 $sp^3 C-F$ 와 $sp^3 C-sp^3 C$ 결합이 많은 수로 존재하기 때문이라는 것이다. 이 결합들은 낮은 결합에너지를 갖기 때문에 IC 제조에 요구되는 고온에서 장기간 유지될 수 없다.

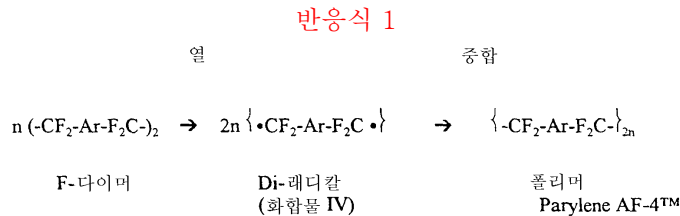
열에 안정한 몇가지 폴리머와 폴리머 전구체가 연구중에 있다. 이들의 예로는 폴리이미드 (PIM), 불소화 폴리이미드 (F-PIM), 폴리퀴녹살린 (PQXL), 벤조시클로부텐 (BCB), 불소화 폴리페닐에테르 (F-PPE), 및 몇종류의 실세스키실록산을 들 수 있다. 이 폴리머들의 유전상수는 2.6 내지 3.0 범위이다. 이 폴리머들 또는 이들의 전구체의 용액은 갭 충전 및 금속 특성의 플래너리제이션을 달성하기 위해 스핀 코팅 공정에 이용된다. 그러나, 이 폴리머들의 유전상수는 작은 특징 (feature) 크기를 갖는 미래의 IC용으로는 지나치게 높다. 또한, PIM과 PQXL을 비롯한 열에 안정한 모든 폴리머들은 수백 또는 수천 Å에 이르는 지속적인 사슬 길이 (PCL(persistent chain length); 또는 자연적으로 말려진 폴리머 사슬의 루프 길이)를 갖는다. 물리적으로 불가능하지 않더라도 긴 PCL은 완전한 갭 충전을 수행하기가 매우 어렵다.

C. 방향족 부분을 함유하는 폴리머

최근, 다른 유형의 저유전율물질인 폴리(파라-자일릴렌) (PPX: poly(para-xylylenes))이 연구되어 왔으며 미래의 IC 조립에 사용될 것으로 평가되고 있다. 이들 PPX로는 Parylene-NTM, Parylene-CTM & Parylene-DTM (Special Coating System INC.의 폴리(파라-자일릴렌)의 상표명)을 들 수 있다. 요사이, 시판되는 모든 폴리(파라-자일릴렌)은 다이머로부터 제조된다. 폴리(파라-자일릴렌)을 제조하기 위한 시판되는 출발물질 또는 다이머는 값이 비싸다 (\$500 내지 \$700/kg 이상임). 불행하게도, 이 폴리(파라-자일릴렌)의 유전상수 (K)는 2.7 내지 3.5이고 열안정성도 낮다. 해리온도, Td는 진공하에서 320°C-350°C 미만이며, 따라서, 이 물질들은 고온 공정을 요구하는 IC 조립에는 적합치 못하다. 불소화 폴리(파라-자일릴렌) (F-PPX) 또는 Parylene AF-4TM은 예컨대, $(-CF_2-C_6H_4-CH_2-)_n$ 의 구조를 갖는다. 이것의 유전상수는 2.34이며 열에 안정하다 (질소 분위기 하 450°C에서 3시간 동안 0.8%/시간.중량. 손실)

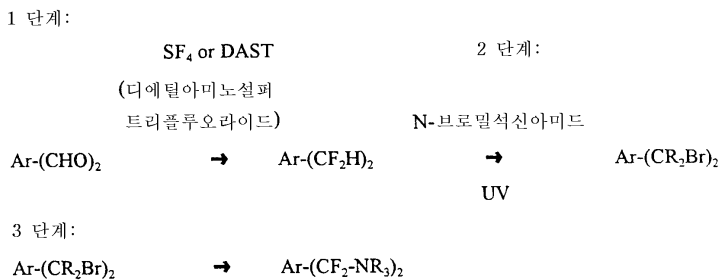
II. 폴리머 제조공정

요즘, 불소화 폴리(파라-자일릴렌)은 다음 반응식 1에 도시된 바와 같은 Gorham의 방법 (J. Polymer Sci. A1(4):3027 (1966))에 의해 F-다이머로부터 중합된다.



이 반응에서, Ar은 $-C_6H_4$ 이다. 그러나, 전구체 분자와 Parylene AF-4TM을 제조하는데 필요한 F-다이머는 값이 비싸고 그의 불소화 다이머를 만들기 위해서는 몇가지 화학반응 단계가 필요하므로 시간이 많이 걸린다.

F-다이머는 다음 일련의 화학단계에 따라 제조된다:



TP와 CVD 두가지 모두에서는, 전구체 분자가 갈라져서 (깨져서) 반응성 래디칼 중간체를 만들고 이것은 웨이퍼상에 증착되면 다른 반응성 중간체 분자와 결합하여 폴리머를 형성할 수 있다. 이렇게 형성된 폴리머는 유전율이 낮은 물질로 된 박막을 형성한다.

화학기상증착은 저유전율 박막을 증착시키는데 이용되어 왔다. Sharangpani와 Singh, Proc. 3d Int. DUMIC

Conference, 117-120 (1997)은 직접 액체 주입 시스템에 의한 무정형 폴리(테트라플루오로에틸렌 (PFTE: TeflonTM, DuPont, Inc.의 등록상표명)의 증착을 보고하였다. PFTE 용액을 웨이퍼 기판에 분무하고, 이를 자외선이나 텅스텐 할로겐 램프로부터의 빛에 노출시킨다. 불행히도, PFTE는 유리전이온도 (Tg)가 낮아서 400°C 이상의 고온을 요구하는 IC 조립에는 이용될 수 없다.

Labelle 외, Proc. 3d Int. DUMIC Conference, 98-105 (1997)은 펄스된 무선주파수 (RF) PECVD 공정을 이용하여 헥사플루오로프로필렌 옥사이드를 증착시키는 것을 보고하였다. 그러나, 폴리(테트라플루오로에틸렌)의 경우처럼, 얻어진 폴리머의 Tg값이 낮아서 유전체로서 이용할 수 없다.

Kudo 등, Proc. 3d Int. DUMIC Conference, 85-92 (1997)은 PECVD 공정을 이용하여 C₂H₂/(C₂H₂+ C₄H₄)를 비롯한 탄화수소를 증착하는 것을 보고하였다.

Lagn 등은, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 381:45-50 (1995)에서 폴리(나프탈렌) 및 폴리(플루오르화 나프탈렌) 증착을 위한 열 CVD 공정을 보고하였다. 이 물질들로부터 만들어진 폴리머들은 비록 낮은 유전상수를 갖지만, 이 폴리머들은 매우 뻣뻣하고 인접 나프탈렌 뿔들로 구성되어 있다. 따라서, 이들은 화학기계연마법 (CMP: chemical mechanical polishing)과 같은 후속적인 가공시 깨질 우려가 있다.

Selbrede 및 Zucker, Proc 3d Int. DUMIC Conference, 121-124 (1997)은 Parylene-NTM 증착을 위한 열 TP 공정을 보고하였다. 얻어진 폴리머의 유전상수 (K=2.65-2.70) 역시 충분히 낮지 않았다. 장래의 IC 응용시, 박막의 증착온도 (Td) 역시 400°C를 초과하는 온도에서 견디기에는 너무 낮다.

Wang 등, Proc. 3d Int. DUMIC Conference, 125-128 (1997)은 증착된 폴리(파라-자일릴렌)층을 어닐링시키면 열 안정성이 증가한다고 보고하였으나, 그 경우에도, 폴리머의 손실이 너무 커서 미래의 IC 제조에 이용하기에 적합치 않다.

Wary 등 (Semiconductor International, 1996. 6월, pp:211-216)은 플루오르화 다이머, 시클로-전구체 (α,α,α',α'-테트라플루오로-디-p-자일릴렌)와 열 TP 공정을 이용하여 {-CF₂-C₆H₄-CF₂-}_n의 구조를 갖는 폴리머를 제조하였다.

Parylene AF-4TM으로부터 만들어진 막의 유전상수는 2.28이었고 상기한 탄화수소 유전체 물질에 비해 열안정성이 증가되었다. 질소 분위기하에서, Parylene AF-4TM으로 만드러진 폴리머의 손실은 450°C에서 3시간에 걸쳐 단지 0.8%의 중량손실만을 나타내었다.

다이머의 수송 중합에 이용된 현재 시판 또는 연구중인 모든 증착 시스템은 (1) 고체 다이머용 기화기, (2) 다이머를 크래킹시키기 위한 열분해기(pyrolyzer) 및 (3) 증착 챔버로 구성되어 있다. 흔히 이용되는 시판 시스템의 배치도를 도 1에 첨부하였다. 도 1은 고체 다이머를 이용하는 종래기술의 수송 중합 시스템 100의 일반적인 다이어그램이다. 도어 104는 기화기 108내로 전구체가 유입될 수 있게 한다. 기화된 전구체는 열분해기 112로 이송되고, 여기서 전구체들은 반응성 중간체로 열에 의해 해리된다. 이어서 중간체들은 파이프 116을 통해 챔버 120과 체크 124로 운반되고, 여기서 중간체들은 웨이퍼 표면에서 중합된다. 밸브 132는 챔버 압력을 건조 펌프 136에 의해 저하시켜 시스템의 압력을 낮게 유지하며, 콜드 트랩 및 기계적 냉각기 128은 챔버 내의 중합되지 않은 분자들로부터 펌프를 보호한다.

또한, You 및 그의 공동연구자들은 디브로모테트라플루오르-p-자일렌 (DBX) 및 1,4-비스-(트리플루오로메틸)벤젠 (TFB)와 같은 액체 모노머를 수송 중합하기 위한 소위 "원 챔버 시스템"에 대해 특허받은 바 있다 (미국특허 5,268,202호). 도 2에 도시된 이들의 증착 시스템에서는, 열분해기와 웨이퍼 두가지가 모두 동일한 진공 챔버 내부에 위치한다. 이 시스템 역시 DBX와 TFB를 크래킹하기 위한 저항 가열기를 이용한다.

You 등의 반응기는 금속 촉매 16을 함유하는 반응기 12를 포함하는 진공 챔버 10으로 이루어져 있다. 이 반응기는 저항 가열기 18에 의해 가열되고 열 차단기 22는 반응기를 감싸고 있다. 전구체들은 반응기 공급 튜브 24를 통해 반응기내로 주입되고 저장용기 26에 저장된다. 저장용기로부터 반응기내로의 전구체의 흐름은 조절 밸브 28에 의해 제어된다. 반응기는

출구 29를 갖는데 이것은 전구체 흐름을 와해시킨다. 셔터 30은 웨이퍼 14를 반응기의 고열 노출로부터 보호하는데 이용되며, 금속 촉매 이온을 반응기 내부에 유지시켜, 확산 플레이트로서의 역할을 한다. 웨이퍼 14는 웨이퍼의 온도를 반응기 온도 미만으로 유지시키는 냉각 장치 34에 고정되어 있다. 출구 포트 44는 진공 챔버 바닥상에 위치하며 기계적 및 확산 펌프에 연결되어 있다.

그러나, 저항 가열기는 가열속도가 매우 느리고 온도 안정화 시간은 길다. 따라서, 미래의 IC 제조 장비로는 적합치 못하다. 뿐만 아니라, 현재의 모든 열분해기는 고온에서 (>600 내지 800°C) 금속 이온을 잠재적으로 용출시키는 금속부품을 이용하고 있다. 이들 금속 이온은 증착된 박막의 금속 오염을 초래한다. 뿐만 아니라, 전구체 입구 포트와 출구 포트 44는 챔버의 동일 말단에 위치한다. 즉, 웨이퍼가 고정된 반대쪽 말단에 위치한다. 또한, 웨이퍼는 열원에 인접하게 유지되어야 하는 열 차단기에 의해 보호되므로, 웨이퍼 표면에 중간체를 골고루 분포시킬 수 있도록 하는 확산 플레이트로서 이상적으로 작용하기에는 적합하지 못하다. 따라서, 웨이퍼 표면상의 전구체의 증착을 쉽게 조절할수 없고 유전체 막의 두께는 전체 웨이퍼 표면에 걸쳐 일정하게 만들어질 수 없다.

CVD 공정과 대조적으로, 수송 중합 (TP) (Lee, C.J., "Transport Polymerization of Gaseous Intermediates and Polymer crystal Growth" J. Macromol. Sci. -Rev. Macromol. Chem. C16:79-127 (1977-1978)은 한 챔버에서 전구체를 크래킹시킨 다음 중간체 분자들을 다른 증착 챔버로 이송시킴으로써 발생하는 몇가지 문제들이 일어나지 않는다. 이로 인해, 웨이퍼는 차갑게 유지될 수 있어서, 웨이퍼 상의 금속 인터커넥트 라인이 과열되지 않고, 인터커넥트 막의 복수층이 동일한 웨이퍼 상에서 제조될 수 있다. 또한, 크래킹 조건은 전구체의 크래킹을 최대화시키도록 조절될 수 있어서, 전구체가 증착 챔버내로 거의 또는 전혀 운송되지 못하도록 할 수 있다. 또한, 수송된 중간체의 밀도를 낮게 유지시켜 중간체의 재-다imer화를 막을 수도 있다. 따라서, 저유전을 물질의 이 박막은 CVD에 의해 증착된 막에 비해 보다 균질하고 보다 고도로 중합된 것이다. 이 막들은 기계적 강도가 더 높고 더 높은 정밀도로 가공될 수 있어서 보다 재현가능한 증착을 가능케 하고 집적회로의 재현가능한 제조가능성을 보다 높여준다.

현재 이용가능한 모든 폴리(파라-자일릴렌), F-PPX ((-CF₂-C₆H₄-CF₂-)_n 또는 Parylene AF-4TM)는 가장 낮은 유전상수와 최고의 열 안정성을 갖는다. 이는, C-H 결합에 비해 C-F 결합의 결합 에너지가 더 높고 극성이 더 낮기 때문이다. 이제까지, F-PPX는 유전 상수가 낮고 (K=2.34) 열 안정성이 높아서 (450°C에서 3시간까지 0.8%/hr.wt. 손실) 미래의 0.18μm IC용으로 가장 유망한 "임베드형 (embedded)" IMD로 여겨지고 있다. 그러나, 증간 유전물질로서 유용하려면, Parylene AF-4TM에 비해 더욱 우수한 열안정성, T_d 및 열적 기계적 강도를 가질 수 있도록 K값이 더 낮은 (K<2.3 - 2.5) 폴리머가 여전히 필요한 실정이다. 알루미늄 또는 구리를 어닐링시키거나 재-유동화시키기 위해서는, 보다 높은 T_d, 유리전이온도 T_g 및 탄성계수가 필요하다. 또한, 더 높은 Tg와 탄성계수 (E)는 글로벌 플라즈마화를 달성하기 위한 CMP에도 요구된다. 새로운 전구체와 폴리머를 개발하는데에는 각각 그의 해리 및 증착에 필요한 신규 장비가 요구된다. 공동계류중인 출원들 중 어떤 전구체들은 전구체 해리의 주도면밀한 조절 조건을 요구한다. 이러한 전구체들은 상기 공동계류중인 출원에 설명되어 있다. 공정 조건에 대한 이러한 세심한 조절은 종래 장비에 의해서는 불가능하다. 본 발명에서는, 전술한 문제점을 극복하기 위해 전구체 해리 및 폴리머 증착을 위한 새로운 장치를 제공한다.

발명의 요약

본 발명은 종래기술의 단점을 극복하기 위한 것이다.

본 발명의 한가지 목적은 유전상수가 낮고 열안정성 및 기계안정성이 높은 물질의 화학기상증착을 위한 새로운 장치를 고안하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 유전상수가 낮고 열안정성 및 기계안정성이 높은 물질의 수송 중합을 위한 새로운 장치를 고안하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 열에 의한 가공을 이용하여 전구체를 해리시키기 위한 새로운 장치를 고안하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 촉매를 이용하여 전구체를 해리시키기 위한 새로운 장치를 고안하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 에너지원으로서 광자 (photon)을 이용하여 전구체를 해리시키기 위한 새로운 장치를 고안하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 에너지원으로서 적외선을 이용하여 전구체를 광자-보조 해리하기 위한 기구를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 에너지원으로서 자외선을 이용하여 전구체를 광자-보조 해리시키기 위한 기구를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 에너지원으로서 진공 자외선을 이용하여 전구체를 광자-보조 해리시키기 위한 기구를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 전구체 해리를 위한 에너지원으로서 진공 자외선을 발생시켜 유전장벽 방전을 이용하여 전구체를 광자-보조 해리시키기 위한 기구를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 라디오 주파수 플라즈마를 이용하여 전구체를 해리시키기 위한 새로운 장치를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 마이크로파 플라즈마를 이용하여 전구체를 해리시키기 위한 새로운 장치를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 고밀도 플라즈마를 이용하여 전구체를 해리시키기 위한 새로운 장치를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 플라즈마를 혼합하기 위해 전기 및 자기장을 이용하여 전구체를 플라즈마 해리시키기 위한 장치를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 가교된 폴리머 형성을 가능케 하는, 해리된 전구체의 측장출 위한 새로운 장치를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 기관 상에 해리된 전구체의 증착을 제어하기 위한 새로운 장치를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 기관 상에 폴리머를 복수층으로 증착시키기 위한 장치를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 기관 상에 증착된 폴리머 박막을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 폴리머 박막의 해리 및 증착을 위해 새롭게 고안된 장치를 이용하여 집적회로 칩을 제조하는 것이다.

따라서, 본 발명은 유전상수가 낮고 열안정성과 기계안정성이 높은 폴리머의 화학기상증착 및 수성증합을 위해 고안된 새로운 장치에 관한 것이다.

본 발명의 기타의 목적, 측면 및 장점들은 후술되는 상세한 설명, 실시예, 도면 및 청구범위를 통해 더욱 명확히 드러날 것이다.

발명의 상세한 설명

I. 출발물질 및 폴리머 전구체의 생산

본 발명은 집적회로 제조를 위한 폴리머를 제조하는 개선된 방법을 제공한다. 먼저 출발물질을 전구체로 합성하고, 이들을 장치내로 도입한다. 이어서, 전구체들을 해리(크래킹)시켜 반응성 중간체를 형성하도록 하고, 이어서 이들을 웨이퍼 기관 상에 증착시켜주고 여기서 중간체들은 중합하여 폴리머 박막을 형성하게 된다. 본 발명에서는 몇가지 다양한 유형의출발 물질과 전구체들이 사용된다.

A. 플루오로카본-개질된 SiO_2 : 플루오르화 실란 및 플루오르화 실록산

전구체의 첫번째 부류는 플루오로카본, 플루오르화 실란 및 플루오르화 실록산 제조를 위한 전구체들로 구성된다. 이 전구체들은 Si-C 결합, Si-F 결합, 및/또는 플루오르화 방향족 결합을 인코포레이션시킴으로써 SiO₂를 개질시키는데 유용하다. 이러한 종류의 결합된 부분들을 SiO₂내로 인코포레이션시킴으로써 유전상수를 낮추는 한편, 이들에 의해 만들어진 폴리머들의 Td, Tg, E, 및 G 는 단지 조금만 감소될 뿐이다.

본 발명에서 플루오르화 실란의 전구체들은 다음 일반식을 갖는다 (C₆H_{5-n}F_n)_m-Si(OCH₃)_{4-m} (식 중, n은 1,2,3,4, 또는 5이고, m은 1, 2 또는 3이다. 본 발명의 바람직한 플루오르화 실록산은 (C₆F₅)-Si(OCH₃)₃이다.

플루오르화 탄화수소의 전구체는 다음 일반식을 갖는다: CH_{3-n}F_n-C₆H_{4-p}F_p-CH_{3-m}-F_m. (식 중, n과 m은 1, 2 또는 3이며 p는 1, 2, 3 또는 4이다).

바람직한 플루오르화 탄화수소 전구체들은 CF₃-C₆F₄-CF₃과 CHF₂-C₆F₄-CHF₂이다.

이들 일반식에는 많은 이성질체가 존재하며 이들 역시 본 발명의 범위에 속한다.

[표 1]
저유전율 SiO₂ 유도체를 제조하기 위한 방법 및 전구체

C&F-원	Si 원	산화제	TP공정 및 CVD 공정
C ₆ F ₅ -SiH ₃	SiH ₄	H ₂ O ₂ , NO ₂	열
C ₆ F ₅ -Si(OCH ₃) ₃	-	-	플라즈마 촉진
CF ₃ -C ₆ F ₄ -CF ₃	SiH ₄	-	열

표 1은 본 발명의 불소-치환된 방향족 SiO₂ 유도체를 제조하는데 이용된 TP 및 CVD 공정과 전구체, 기타 반응물질을 나타낸다. 완전히 플루오르화된 유도체들이 예시되었지만, 모노-, 디-, 트리- 및 테트라-플루오르화 방향족 부분들도 적당하다면 사용가능하다.

B. 저유전상수를 갖는 플루오르화 무정형 탄소- 및 폴리머-함유 물질의

제조를 위한 전구체

이들 전구체들은 주로 sp²C=sp²C, sp²C-F 및/또는 하이퍼컨쥬게이트된 sp³C-F 결합으로 이루어져 있다. 실란 및 실록산 제조에 이용되는 전구체들과 달리, Si원은 필요하지 않다. 하나의 방향족 고리와 하나의 sp²C-sp³C-F 형 결합을 갖는 플루오르화 폴리머는 다음 일반식을 갖는다: (C₆H_{5-n}F_n)-(CH_{3-m}F_m), 식 중 n은 정수 1, 2, 3, 4 또는 5이고 m은 정수 1, 2 또는 3이다. 플루오르화 폴리머의 바람직한 전구체는 C₆F₅-CF₃이다.

하나의 방향족 고리와 두개의 sp²C-sp³C-F 형 결합을 갖는 플루오르화 폴리머는 다음 일반식을 갖는다: (CH_{3-n}F_n)-(C₆H_{4-p}F_p)-(CH_{3-m}F_m), 식 중 n과 m은 1, 2, 및 3 중에서 선택된 정수이고 p는 0, 1, 2, 3 및 4 중에서 선택된 정수이다. 시판되는 플루오르화 폴리머의 전구체에는 CF₃-C₆F₄-CF₃과 CHF₂-C₆F₄-CHF₂가 포함된다.

하나의 플루오르화 방향족 잔기와 추가적인 쥬게이트된 sp²C 탄소결합을 함유하는 폴리머 전구체는 다음 일반식을 갖는다: (C₆H_{5-n}F_n)-CH_{p-m}F_m=CH_{2-p}F_p, 식 중, n은 정수 1, 2, 3, 4 또는 5이고 m은 정수 0 또는 1이며 p는 정수 0, 1 또는 2이다 이 그룹의 바람직한 전구체는 C₆F₅-CF=CF₂이다.

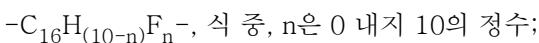
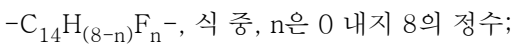
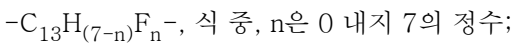
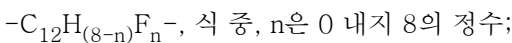
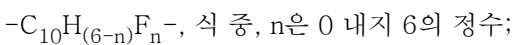
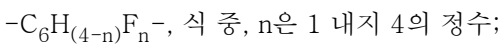
상기 일반식의 화합물들에는 많은 이성체가 존재하며 이들 역시 본 발명의 범위에 속한다.

[표 2]

저유전을 탄화수소 폴리머 제조를 위한 전구체		
C & F-원	일차 α-C 원	TP공정 또는 CVD 공정
$C_6F_5-CF_3$	CH_4	고밀도 플라즈마
$C_6F_5-CF=CF_2$	CH_4	고밀도 플라즈마
$HCF_2-C_6F_4-CF_2H$		열 또는 광자 보조
$CF_3-C_6F_4-CF_3$		광자 보조

C. 전구체 중 신규한 방향족 부분

본 발명의 새로운 출발물질과 전구체들은 적어도 6 내지 약 40개의 탄소원자를 갖는 방향족 부분을 함유한다. 전구체들은 다음 식에 따라 분류된다:



디-페닐레닐 부분 ($-C_{10}H_{(8-n)}F_n-$), 식 중, n은 0 내지 8의 정수이고 2개의 페닐레닐 부분은 서로 공유적으로 연결되어 있음;

안트라세닐 ($-C_{14}H_{(6-n)}F_n-$) 부분, 식 중, n은 0 내지 6의 정수임;

페난트레닐 ($-C_{14}H_{(8-n)}F_n-$) 부분, 식 중, n은 0 내지 8의 정수임;

파이레네일 ($-C_{16}H_{(8-n)}F_n-$) 부분, 식 중, n은 0 내지 8의 정수임.

또한, 공유적으로 연결된 유사 또는 상이한 방향족 잔기는 함께 보다 큰 방향족 부분을 생성한다. 예컨대, 페닐레네일 및 나프테닐 잔기를 연결시켜 페닐레닐-나프테닐 부분으로 만들면 다음 구조식을 갖는 방향족 부분이 결과된다: $(C_6H_{4-n}F_n)-C_{10}H_{6-m}F_m-$, 식 중, n과 m은 정수임. 마찬가지로, 페난트레닐 잔기와 파이레닐 잔기를 연결시키면 다음 구조식을 갖는 방향족 부분이 생성된다: $(-C_{14}H_{(8-n)}F_n-)$. 약 40개 이하의 탄소원자로 이루어진 상기한 방향족 부분의 이러한 모든 조합
 ○ 역시 본 발명의 일부이다.

상기 구조식 각각에 대해 많은 위치 이성체가 존재한다. 위치 이성체 (positional isomer)라는 용어는 방향족기 상에 래디칼-함유 부분의 상대적인 위치를 가리킨다. 위치 이성체에 더해, 불소 원자의 위치 역시 각각의 위치 이성체마다 다를 수

있다. 예컨대, 방향족기가 일반식 $-C_{10}H_{(6-n)}F_n-$ 를 갖는 경우, $n=0$ 과 $n=1$ 인 경우 각각 9개와 39개의 위치 이성체가 있다. 이 모노-플루오로-이성체들의 수는 괄호 안에 나타내었다. 부분적으로 또는 완전히 플루오르화된 방향족 부분 전체와 모든 위치 이성체 역시 본 발명에 포함된다.

그러나, 이들 위치 이성체들 모두가 IC 조립을 위한 박막 제조용 수송 중합에 똑같이 유용한 것은 아니다. 이성체들은 반응성 중간체 디-래디칼(화합물 IV)로 형성되면, 전혀 폴리머를 형성하지 않을수도 있다. 예컨대, 화합물 IV의 (1,2) 이성체에서는, 래디칼 기가 방향족 부분상에 지나치게 서로 인접해 있어서, 반응성 중간체는 대부분 모노머 및 다이머와 같은 부산물을 형성하게 될 것이어서 폴리머를 형성하지 않는다. 이들 모노머와 다이머는 폴리머와 함께 웨이퍼상에 증착되어, 결국 얻어진 박막은 액체 또는 분체 부산물에 의해 오염될 것이고, 따라서 IC 조립에 무용지물이 된다. 동일한 이유로 해서, (1,8) 이성체 역시 유용하지 않다.

이들 분체상 다이머들은 증기압이 지나치게 높거나/또는 챔버 내부에서의 그의 체류 시간, τ 가 너무 길면 웨이퍼상에 형성된다. 챔버 압력을 증가시키므로써 증착률을 증가시키려는 시도는, 챔버 내에서의 체류시간이 매우 짧지 않은 한, 다이머 형성을 증가시키고 증착 효율을 손실시킨다. 차가운 웨이퍼 상에 분체가 형성되는 것을 피하는데 필요한 충분히 짧은 체류시간은 소형 증착 챔버를 이용하는 경우에만 가능하다. 최소형 챔버 크기는 웨이퍼 지름에 의해 제한되므로, 챔버 높이 역시 매우 작아야 한다. 챔버 크기에 대한 한정사항 역시, 만일 중간체 흐름이 웨이퍼의 특정 부분에 초점이 맞춰져 있는 경우, 불량한 증착 패턴을 야기시킬 수 있다. 챔버가 너무 작으면, 플로우 패턴 조절기 또는 확산 플레이트를 시스템 내로 인코포레이션시키기 위한 공간이 부족하게 될 것이다. 또한, 챔버 크기가 작으면, 자동화된 웨이퍼 조작을 위한 적절한 장치를 제공하기가 어렵다.

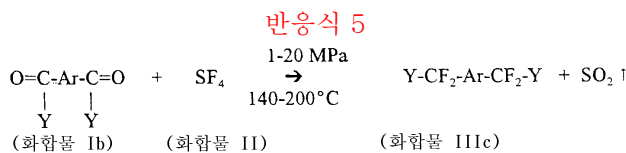
반면, (1,6) 이성체로부터 생산된 중간체 디-래디칼(화합물 (IV))은 부피가 큰 그의 Ar기로 인한 입체구조적 장애로 인해 다이머를 형성하지 않을 것이다. 동일한 이유로, (1,2) 및 (1,8) 이성체를 제외하고는, 기타 C-10 디-래디칼은 체류시간이 높거나/또는 높은 증기압하에서 증착되는 경우에조차 부산물을 형성하지 않을 것이다. 따라서, 이들 폴리머 전구체들은 보다 높은 증착속도를 잠재적으로 달성하는데 바람직하다.

따라서, 다이머 또는 모노머 형성이 바람직하지 않은 이성체를 고르는 것이 중요하다. 반응성기가 충분히 떨어져 있는 위치 이성체를 선택함으로써, 다이머 또는 모노머 형성을 최소화할 수 있다. 엔드-투-엔드(end-to-end) 길이 (l_m)는 적어도 4 Å인 것이 요망되고, 바람직하게는 l_m 이 적어도 6 Å인 것이 좋다. 엔드-투-엔드 길이는 폴리머내의 반복 단위의 결합 길이와 결합각으로부터 산출한다.

전술한 공동계류중인 출원에는 폴리머 제조를 위한 전구체 및 방법에 대한 추가적인 설명이 제시되어 있다. 상기 출원들에 설명된 전구체들은 폴리머에 낮은 유전상수, 높은 열안정성, 및 높은 기계적 강도를 부여한다. 높은 열안정성과 높은 기계적 강도는 IC 조립시 금속 가공 조건을 만족시키는데 있어서 매우 중요한 요건이다.

D. 디-알데하이드 출발물질로부터의 전구체 제조

다음 반응식 5는 설퍼 테트라플루오라이드와 출발물질로부터 테트라플루오로 전구체 화합물을 제조하는 방법을 도시한 것이다.



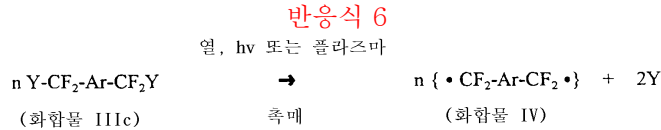
화합물 Ib와 IIIc는 적어도 하나의 불소원자를 함유하는 방향족 부분을 함유한다. 다른 전구체(화합물 IIIc)는 그의 테트라플루오로화합물 IIIa(여기서 Y=H)의 브롬화된 유도체로부터 제조될 수 있다. 본 발명의 전구체의 중합에 유용한 방향족 부분에 부착된 반응성기는 $-\text{CF}_2\text{Y}$ 이다(식 중, Y는 $-\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{NR}$, $-\text{SR}$, $-\text{SiR}_3$, $-\text{NR}_2$ 및 $-\text{SO}_2\text{R}$ 중에서 선택된 이 탈기이며 R은 $-\text{H}$, 알킬기 또는 방향족 모노-래디칼임). Chow 등, Jour. Org. Chem. 35(1):20-21 (1970); Chow 등, 미국특허 3,268,599호; Harner, 미국특허 4,532,369호. 이 참조문헌들은 본문에 참고되었다.

상기 전구체들은 C-F 결합보다 낮은 C-Y 결합 에너지를 갖기 때문에, 열분해방법이 이용되는 경우, 더 낮은 가공 온도를 제공해준다. 선형의 약하게 가교된 폴리머를 제조하는 경우, 바람직한 Y기는 $-\text{NR}_2$ 및 $-\text{SR}$ 이다. 보다 강력하게 가교된 폴리머 제조시에는, Y기가 $-\text{H}$ 인 것이 바람직하다. Ar은 적어도 6개의 탄소원자로 이루어진 방향족 래디칼이며, 바람직하게

는 sp^2C-F 결합을 포함하는 F-함유 방향족 래디칼인 것이 좋다. sp^2C -란 $C=C$ 와 같이, 적어도 하나의 이중결합을 가지면서, 탄소원자가 다른 원소에 연결된 결합 형태를 가리키는 것이다. sp^3C -란, $C-F_4$ 와 같이 단일 결합을 가지며 하나의 탄소 원자가 다른 원소에 결합된 결합 유형을 가리키는 것이다.

E. 반응성 중간체로의 전구체의 해리

본 발명의 장치내로 전구체를 도입하여 해리 또는 크래킹시킴으로써 반응성 중간체를 형성한다. 본 발명의 증상에를 크래킹시키는데 이용되는 반응을 다음 반응식 6에 도시하였다.



일반적으로, 화합물 IIIc는 플루오르화제로서 SF_4 또는 DAST를 이용하여 그의 상응하는 디알데하이드로부터 제조할 수 있다. 상기 테트라플루오로 전구체 화합물 IIIc는 수송 중합 시스템 (도 3-10) 내로 주입되어, 여기서 열, 플라즈마, 또는 광자와 같은 에너지원에 의해 해리(크래킹)된 다음 증착 챔버로 운반되어 마지막으로 웨이퍼 표면 위에 증착되고, 여기서 이상적으로 된 디-래디칼 중간체 (화합물 IV)는 낮은 유전율을 갖는 플루오르화된 폴리(파라-플루오로자일릴렌)물질의 박막으로 증합된다. 상기 전구체들은 또한 화학기상증착 (CVD) 시스템에서도 이용될 수 있다 (도 9). 이 경우, 전구체는 웨이퍼상에 직접 놓여지고, 이어서 열 또는 빛 에너지에 노출되거나 전구체가 중간체 (화합물 IV)로 크래킹되고, 이어서 박막으로 증합되게 된다.

폴리머의 증가된 열 안정성을 설명하는 한가지 이론은 $sp^2C=sp^2C$, sp^2C-F 및 sp^2C-sp^3C 결합의 결합 에너지가 각각 145, 126 및 102kcal/mol로서, sp^3C-H 결합의 그것 (88kcal/mol)보다 높다는 것이다. 가능한 부가적인 이론은 sp^3C-F 결합 역시 플루오르화된 폴리(파라-자일릴렌) 중의 인접한 페닐렌 기의 $sp^2C=sp^2C$ 이중 결합과 함께 하이퍼컨쥬게이션에 관련이 있을 수 있다는 것이다. 이 하이퍼컨쥬게이션은 하이퍼컨쥬게이트되지 않은 sp^3C-F 결합에서 발견되는 것보다 sp^3C-F 결합에 더 높은 결합 에너지를 부여한다.

또한, 브롬화 전구체는 환경적으로 친화적이지 못한 물질인 브롬 분자를 생산시킨다. -Br을 -H로 대체시킴으로써 분자 수소가 생산되고, 이것은 환경친화적이거나 또는 쉽게 그리고 안전하게 연소할 수 있다. 본 발명은 또한 부산물인 분자 수소가 브롬보다 원자량이 더 낮기 때문에 더 높은 수율을 제공한다.

II. 수송 중합 및 화학증기증착

물질의 수송 중합 (TP) 및 화학증기증착 (CVD)에는 전구체가 크래킹되어 반응성 중간체를 형성하고, 반응성 중간체는 이어서 증합하는 등의, 다단계 공정이 관련된다.

수송 중합은 한 챔버 내에서 반응성 중간체 형성을 위한 전구체의 절단과 함께 개시된다. 반응성 중간체는 기관 상의 증착을 위해, 이어서 동 챔버 내의 다른 위치 또는 다른 챔버내로 운송된다 (대개 금속 특성을 갖는 규소 또는 이산화규소). 이와 대조적으로, CVD 공정은 전구체의 해리와 폴리머의 증합이 웨이퍼상에서 직접 일어나는, 단일 챔버 내에서 이루어진다. CVD는 일반적으로 P. Van Zant, Microchip Fabrication, A Practical Guide to Semiconductor Processing, 3판, McGraw Hill, San Francisco (1997),(본문에 전체 참조됨)에 설명되어 있다.

전구체를 크래킹하는데 사용되는 에너지원에 따라 TP와 CVD는 몇가지 부류로 정의할 수 있다. 열 TP 및 CVD는 열 에너지를 이용하며, 대개 저항 가열기로부터 유래된다. 적외선 TP와 CVD는 전구체 가열을 위해 IR 조사를 이용한다. 광자 보조 TP 및 CVD는 특정 파장의 빛 에너지가 원자간 결합을 깨서 반응성 중간체 래디칼을 형성할 수 있다는 원리를 이용한다. 플라즈마 촉진 TP 및 CVD는 무선 주파수 및/또는 마이크로파로부터 유도된 전기장으로부터 유도된 플라즈마 에너지를 이용한다. 고밀도 플라즈마 TP 및 CVD (HDPTP 및 HDPCVD) 역시 무선주파수 발생기로부터 유도된 에너지를 이용한다. 본 발명 실시예에 용이한 TP 및 CVD 공정의 유형은 표 1에 설명된 바와 같다.

[표 1]

폴리머 전구체 증착에 이용되는 방법			
	열	광자 보조	플라즈마 촉진
TP	**	**	*
CVD	불가능	가능	**

표 1은 본 발명의 전구체를 증착시키는 바람직한(**) 방법을 보여준다. 열 CVD는 전구체를 크래킹시키는데 필요한 고온이 웨이퍼 상의 알루미늄 금속 배선과 폴리머에 손상을 입히기 때문에 현재 불가능하다. 광자 보조 CVD는 플라즈마 촉진 수송 중합(*)의 경우처럼 가능하다.

A. 크래킹 장치 고안

본 발명의 크래킹 장치는 전구체를 해리시키기 위해 몇몇 에너지를 이용한다. 열 공정은 저항 가열기 또는 적외선 주사에 의존한다. 광자보조된 공정은 적외선, 자외선, 및/또는 진공 자외선 조사를 이용한다. 플라즈마-보조된 공정은 무선주파수 또는 마이크로파 플라즈마 에너지를 이용한다. 이들 유형의 크래킹 장치 각각의 특별한 디자인은 후술하는 바와 같다.

임의로, "수소 멤브레인"을 크래커 디자인 내로 인코포레이션시켜 분자 수소와 같은 반응 부산물을 걸러낸다. 이러한 수소 멤브레인은 직경이 약 3Å 내지 약 5Å인 기공 (pore)을 갖는다. 수소 멤브레인을 제조하는데 적합한 물질에는 이산화규소 또는 Al₂O₃가 포함된다. 이러한 수소 멤브레인을 챔버의 측벽에 위치시킴으로써 분자 수소가 크래킹 챔버로부터 측 방향으로 확산되나가는 한편, 크래킹된 전구체는 멤브레인을 통과하여 크래킹 챔버를 빠져나가기에는 너무 크므로 증착 챔버 내로 흘러가게 된다. 이러한 수소 멤브레인을 사용하면 이러한 멤브레인을 사용하지 않는 경우 가능한 경우보다 더 높은 챔버 압력에서 공정을 진행할 수 있는 반면, 동시에, 수소와 래디칼 중간체가 재-반응하여 전구체를 재생성하는 것을 억제할 수도 있다. 수소 멤브레인이 없으면, 최대 압력은 약 20 Torr이지만, 수소 멤브레인이 있으면, 챔버 압력은 20 Torr를 초과할 수 있다. -H 이외의 이탈기의 경우, 적절한 기공 크기를 갖는 유사한 막을 이용할 수 있다. 챔버 압력이 높을수록 전구체가 장치내로 유입되는 속도가 빨라지므로, 폴리머의 보다 신속한 증착이 가능하다.

B. 증착 챔버 고안

본 발명의 장치의 증착 챔버를 웨이퍼 기관상에서 폴리머를 형성시키기 위한 반응성 중간체의 증착을 최적화시키도록 고안하였다. 이 새로운 장치는 움직일 수 있는 냉각 처크(chucks) 및 움직일 수 있는 가스 분산 플레이트, 및 움직일 수 있는 유동 패턴 조절기를 포함한다. 기관, 가스 분산 플레이트 및 유동 패턴 조절기의 상대적인 위치를 조절함으로써, 폴리머의 소망되는 증착패턴을 달성할 수 있도록 반응성 중간체의 유동성을 조절할 수 있다. 또한, 챔버 대지안을 세밀하게 제어함으로써, 챔버 압력과 온도의 변수를 조절하여 소망되는 폴리머 특성을 얻을 수 있다. 따라서, 종래 장치와 달리, 본 발명은 반도체 제조시 기관 상에 폴리머 증착 패턴을 세밀하게 조절하기 위한 수단을 제공해준다.

1. 전구체 유동 속도 및 챔버 압력이 증착에 미치는 효과

챔버내 압력은 크래킹되지 않은 전구 및 분자 수소 (또는 다른 디-Y 부분)와 같은 반응 부산물의 증착에 영향을 미친다. 챔버내 압력이 너무 높으면, 크래킹된 전구체의 밀도는 분자간 반응이 일어나는 것이 가능해질 정도로 충분히 증가할 수 있으므로 해서, 전구체 분자의 재형성이 야기된다. 디-래디칼 재조합 속도는 디-래디칼 중간체의 평균 자유 경로의 함수이다. 평균 자유 경로(mean free path)는 디-래디칼 분자가 다른 분자와 충돌하기 전까지 움직인 평균 거리이다. 상승된 챔버 압력에서는, 디-래디칼이 재결합할 수 있다. 재결합 역시 챔버 내에서의 체류시간의 함수이다. 전구체 유동속도를 동일 또는 일정 압력하에서 증가시키면 챔버 내의 중간체의 체류시간이 감소된다. 이 감소된 시간은 디-래디칼 전구체가 재결합할 기회를 감소시킨다.

유동 속도 및/또는 챔버 압력을 증가시키면 웨이퍼 기관 상에 막이 보다 급속히 증착될 수 있다. 한편, 챔버 압력 또는 유동 속도를 감소시키면 폴리머 증착 속도도 감소한다. 따라서, 본 발명의 장치를 이용함으로써, 부산물의 증착은 최소화하는 한편, 폴리머의 증착속도를 최적으로 균형있게 맞출 수 있도록, 유동속도를 증가시키고 챔버 압력을 감소시키는 것이 가능하다.

본 발명의 소망되는 챔버 압력은 약 20 milliTorr 내지 약 20 Torr 범위이다. 약 20 Torr에서, 디-래디칼 중간체의 평균 자유 경로는 약 20µm이다. 따라서, 디-래디칼이 재형성되지 않도록 하기위해, 웨이퍼 가장자리가 크래커로부터 10 cm 이

상 멀리 떨어지지 않도록 웨이퍼는 크래킹 장치에 충분히 인접하도록 위치하여야만 한다. 20 cm 직경의 웨이퍼의 경우, 크래커의 중심은 웨이퍼로부터 약 3mm보다 더 가까와야만 할 것이다. 이것은 가장자리에서보다 웨이퍼의 중심에서 래디칼 중간체의 흐름을 훨씬 더 높이는 결과를 초래할 것이다. 챔버 압력을 약 20Torr 이상으로 증가시키면 디-래디칼의 재형성 기회도 증가된다. 따라서, 챔버 압력이 약 20Torr 이상이면, 증착이 불균일하고 부산물이 증착된다.

따라서, 최적 압력은 약 10 Torr 미만이다. 폴리머를 더 큰 웨이퍼에 증착시키기 위해서는 보다 낮은 압력도 바람직하다.

2. 폴리머 증착에 미치는 챔버 온도의 효과

웨이퍼 증착 온도는 증착속도 뿐만 아니라 얻어진 폴리머의 기계적 특성도 결정한다. 예컨대, 저온 (-20 내지 -30°C)에서 증착된 PPX-N은 고온에서 증착된 PPX-N에 비해 결정성이 더 낮기 때문에, 막의 과일점에서 더 낮은 탄성계수와 더 높은 신장률을 갖는다. 처크와 웨이퍼의 온도는 낮게는 액체 질소 (-196°C)의 온도에서부터 높게는 약 30°C에 이른다. 웨이퍼 온도를 저하시키면 기관상의 폴리머 증착속도가 증가한다.

III. 수송 중합 및 화학증기증착을 위한 장치 유형

본 발명의 신규한 장치는 열, 광자 보조, 플라즈마 보조 공정, 및 이들 상이한 공정의 조합을 이용한 화학증기증착 및/또는 수송중합을 위한 시스템을 제공한다.

A. 저항 가열기를 이용한 열 수송 중합

Gorham 법을 이용하여 모든 시판하는 폴리(파라-자일릴렌)을 그의 상응하는 다이머 (2,2 파라시클로판)을 열분해시킴으로써 제조한다. 다이머를 600 내지 800°C의 온도범위에서 작동하는 퍼니스에서 해리시켜 필요한 반응성 중간체 또는 디-래디칼을 생산한다. 마찬가지로, 전술한 전구체를 이용하여 폴리머를 제조하기 위해 열분해법을 이용할수도 있다. 열분해 및 광해리 공정은 전구체, 화합물 IIIc에서 C-Y 결합을 절단함으로써 반응성 중간체를 생산한다. C-F 결합의 결합 에너지는 C-Y 결합의 그것보다 높기 때문에, 열분해는 C-Y 결합하는데 매우 효과적이고, 플루오르화 폴리머로 중간체를 중합시키는데 필요한 플루오르화 디-래디칼을 생산할 수 있다. 기술분야에 알려진 수송 중합 시스템을 이용하여 열 프로세싱을 달성하거나 (도 1 및 2), 또는, 신규한 수송 중합 시스템 (도 3)을 이용할 수도 있다.

도 3은 저항 가열기를 이용하는, 신규한 열분해 수송 중합 시스템 300의 보다 특수한 개략적인 다이어그램이다. 액체 전구체는 전구체 탱크 304에 함유되어, 파이프 308을 통해 매스 유동 조절기 312로 유입되어, 또 다른 파이프 316을 통해 조절적으로 챔버 320 내로 방출된다. 챔버 벽은 챔버 벽 상의 전구체 증착을 방지하기 위해 60 내지 150°C로 유지시킨다. 폴리머 박막의 증착은 웨이퍼가 비교적 낮은 온도로 유지되는 한 웨이퍼로 대개 한정될 것이다. 챔버는 후술하는 바와 같이 축매 328를 고정시키기 위해 채택될 수 있는 용기 (크래킹 장치) 324를 포함한다. 크래킹 장치는 축매를 그 위치에서 고정시키기 위한 메쉬를 포함한다. 전구체 분자는 크래킹 장치내로 운반되어 저항 가열기 332에 의해 가열되어 반응성 중간체가 생성된다. 크래킹 장치를 떠난 후, 중간체는 웨이퍼를 고온으로부터 보호해주는 열 차단기로서의 역할도 하는 확산 플레이트 336에 의해 웨이퍼 표면 340 상에 균일하게 분산된다. 확산 플레이트는 SiC, SiO₂ 또는 세라믹 재료를 비롯한 적합한 재료일 수 있으며 (이들로 한정되지 않음), 확산 플레이트는 고체 또는 가동성일 수 있다.

확산 플레이트는 3차원적으로 움직일 수 있고, 웨이퍼가 부착된 냉각 처크 역시 3차원적으로 움직일 수 있다. 웨이퍼가 부착된 냉각 처크와 확산 플레이트를 서로에 대해 상대적으로 이동시킴으로서, 웨이퍼 표면상의 중간체 증착 패턴이 조절된다. 따라서, 종래 장치와 달리, 본 발명은 반도체 제조시 기관 상에 폴리머의 증착 패턴을 세밀히 조절할 수 있는 장치를 제공한다. 증착 패턴을 제어함으로써, 당업자는 폴리머 박막의 두께와 밀도를 조절할 수 있다.

냉각 처크 344 상에 고정된 웨이퍼 340 상의 중간체 증착물은 이어서, 처크와 웨이퍼의 온도를 중간체의 응축온도 미만으로 유지시키기 위한 냉각기 348에 연결된다. 냉각기는 액체 질소 또는 역상 Pietler 효과를 비롯한 여하한 종래 수단에 의해 냉각된다. 챔버 320 내의 압력은 파이프 360을 통해서, 챔버 320에 연결된 트랩 356에 연결된 펌프 364에 의해 감소된다. 중간체가 웨이퍼 표면에 응축될 천정 온도는 그의 화학 구조와 진공도에 따라 달라진다. 테트라플루오로벤젠 디-래디칼의 경우, 천정 온도 범위는 챔버 압력이 약 20milliTorr 내지 100milliTorr 범위인 경우, 약 30 내지 약 50°C이다. 트랩 356은 전구체 모노머 및 반응성 중간체와 같은 분자들이 펌프 364 내부에 증착되는 것을 방지한다.

크래킹 및 증착 대역은 동일한 챔버 내에 포함될 수도 있고, 또는 서로 연결된 별도의 챔버들에 포함될 수도 있다.

열분해기 중의 온도와 압력에 따라, 선형 또는 고도로 가교된 플루오르화 폴리머로 이루어진 박막이 얻어질 수 있다. 예컨대, 높은 열분해기 온도 (>750°C)에서는, 화합물 IIIc의 C-F 결합의 해리로부터 가교된 F-PPX가 결과되는 경향이 있다. H가 이탈기인 가교된 폴리머를 생산하기 위해서는, H 및 F 원자의 일부를 제거하는데 바람직한 조건을 선택할 필요가 있고, 이에 따라, 멀티-래디칼 중간체가 생성된다. 이탈기 Y가 H인 전구체의 경우, 그리고 촉매가 사용되지 않을 경우, 온도는 약 700 내지 약 800°C인 것이 바람직하다. 촉매가 사용되면, 온도는 약 400°C까지 낮출 수 있다. Y가 Br 또는 SiR₃이면, 이상적인 온도는 500 내지 750°C이다. 웨이퍼상에 증착시, 이들 멀티-래디칼 중간체는 인접한 폴리머 사슬과 함께 가교물을 형성하고 이에 따라, 얻어진 폴리머 막의 기계강도와 열 안정성이 증가된다.

한편, 보다 선형적인 폴리머를 생산하기 위해서는, -SR 및 -NR₃를 이탈기로서 사용하는 것이 바람직한데, 이는, 이들의 결합이 상이한 온도에서 선택적으로 끊어지기 때문이다. 낮은 열분해 온도 (<700°C)에서는, SR 및 NR₃기가 제거되어, 대개 선형 폴리머를 증착 및 형성하는 중간체를 결과시킨다. Y가 SR 또는 SO₂R이면, 450 내지 700°C의 온도범위가 바람직하다. 이보다 높은 온도 (>750 내지 약 800°C)에서는, F 원자 역시 전구체로부터 해리될 수 있어서 멀티-래디칼 중간체가 형성된다. H-함유 전구체로부터 형성된 것과 마찬가지로, 멀티-래디칼 중간체는 가교된 폴리머를 형성할 수 있다.

열분해 시간은 거의 모든 전구체가 해리될 수 있게끔 조절하여야 한다. 열분해 범위를 완결시키는데 필요한 시간은 수 밀리초에서 수백 밀리초 범위이다. 뿐만 아니라, 열분해 완결에 필요한 온도는 챔버에서 촉매를 이용함으로써 저하시킬 수 있다.

1. 촉매

촉매는 전구체 해리를 돕는데 유용하다. 본 발명의 장치의 크래킹 부분내로 촉매를 인코포레이션시킨다면, 저항 가열기 및/또는 적외선 조사를 이용한 열분해 공정에 요구되는 온도를 저하시킬 수 있다. 본 발명의 반응기에 유용한 촉매는 3가지 유형으로 나뉜다. 이들은 탈수소화 촉매, 탈탈륨화촉매, 및 탈황화 촉매이다. 사용되는 촉매의 종류는 전구체의 이탈기에 의존한다.

본 발명에 유용한 이상적인 촉매는 높은 반응성, 높은 선택성, 장기간의 사용수명, 높은 재생 이용성, 및 덜 가혹한 압력 및 온도 요구조건을 제공하여야 한다. 또한, 값이 저렴해야 하고, 인간이 조작하기에 안전해야 하며, 환경친화적이어야 한다. 촉매는 선형 폴리머가 소망되는 경우에는, C-F 결합을 크래킹 또는 절단함이 없이, C-Y 결합을 크래킹 또는 절단해야만 한다. 또한, 촉매는 증착시 유전성 막 내로 여하한 금속 또는 금속 화합물도 첨가해서는 안된다. 금속 오염물이 유전재료내로 혼입되면 신뢰도에 심각한 문제가 생긴다. 촉매는 메쉬에 의해 반응 챔버 내에 고정된다. 메쉬는 크래킹 반응시 촉매를 제위치로 유지시킨다.

a. 탈수소 촉매

Y가 -H이면, 통상적으로 사용되는 탈수소 촉매가 적합하다. 이 촉매들은 또한 퍼트몰륨 가공시 "광해리 크래킹 촉매", 또는 "산화적 탈수소 촉매"로도 불리운다. 부가적으로, 탄화수소 가공을 위한 대부분의 "탈수소사이클화 촉매"와 "방향족화 촉매"의 일부 역시 본 발명에 유용할 수 있는데, 이는 방향족화는 보통 탈수소화를 수반하기 때문이다.

산화 철 상의 포타슘 페라이트 (KFeO₂)는 시판되는 적절한 촉매의 예이다. 페라이트는 흔히 Mg, Ca, 또는 Sr과 같은 (IIA) 족 금속, 및 V, Nb, Cr, Mo, 또는 W와 같은 VB 또는 VIB족 금속을 함유할 수 있다 [J. I. Krochiwitz 편, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th편, Catalysis and Catalyst, Vol. 5: 320 (1991), 본문에 참고삽입됨]. 이 촉매들은 약 600°C의 온도까지 이용가능하다. 이들 촉매의 변형물은 BASF's Lu-144TM과 Shell 105TM 촉매 및 에틸벤젠의 탈수소화를 위한 촉매이다. 이들은 Monsanto-Combustion Engineering-Lumis, Union Carbide-Cosden-Gadger, 및 Societe-Chimie des Charbonnages에 의해 생산된다 [J. J. McKetta, 편, Encyclopedia of Chemical Processing and Designs; Dehydrogenation, Vol. 14:276, Marcel Dekker Inc. (1992)참조, 본문에 참고됨].

기타의 공업 촉매에는 카올린, 점토 및 활성탄과 같은 저표면적 지지체 상에 측장된 금속으로서 또는 게이지 형태로서 알루미늄 상 Cu와 Zn 옥사이드, Cu, Ag 또는 Cu-Ag 합금이 포함된다. 기타의 지지체 또는 담체에는 석면, 경석, 규조토, 보크사이트, CuO, Cr₂O, MgCO₃, ZrO₂ 및 제올라이트가 포함된다. 이들 촉매들은 금속 상의 산화물층에 의해 활성화되며 메탄올로부터 수소를 발생시키는데 이용된다. 유사한 지지체 상의 코퍼 크로마이트, 비스무쓰 몰리브데이트, 아이언 몰리

브레이트, 또는 주석 포스페이트 촉매 역시 유용하다. [J. I. Krochiwitz편, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Catalysis and Catalysts, Vol. 5:320 (1991); J.J. McKetta, Ed., Encyclopedia of Chemical Processing and Designs; Dehydrogenation, Vol. 14:276, Marcel Dekker Inc. (1992) 참조. 이들 두 문헌은 본문에 참조되었다].

탈수소 촉매에 더해, 석유 개질 (reforming)공정에 이용되는 개질 촉매 역시 이용할 수 있다. 이들중 첫번째 군은 예컨대 V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 및 Cr_2O_3 과 같은 전이금속을 벌크형으로 또는 실리카, 중성 알루미늄이나 또는 활성탄과 같은 비-산성 지지체 상에 담치시킨 형태이다. [Meriaudear 및 Naccache, Cat. Rev.-Eng. Sci. 39(1&2): 5-48 (1997), 참조]. 일반적으로 유용한 촉매는 62.5% Fe_2O_3 , 2.2% Cr_2O_3 , 및 35.3% K_2CO_3 로 구성된 Shell 205TM, 소량의 산화 크롬으로 촉진된 칼슘 및 니켈 포스페이트로 이루어진 Dow Type BTM 촉매를 들 수 있다.

탈수소화에 유용한 또 다른 촉매 군에는 산 지지체 상의 귀금속이 포함된다. 가장 널리 사용되는 촉매는 염화 (산성화) 알루미늄 상 Pt (0.3 내지 0.7%) 및 Pt/Re이다 (예컨대, γ - 또는 η - Al_2O_3). 이금속 Pt/Re-알루미늄이 바람직한데, 이는 사용수명이 더 길기 때문이다. 이에 더해, Pt, Ga 또는 Au 변형 H-ZSM-5TM 또는 In-ZSM-5TM과 같은 매질-포어 제올라이트 지지체상의 Pt 역시 매우 효과적이다.

기타, 다금속 개질 촉매에는 클로라이드화된 알루미늄에 의해 지지된 Ir, Ga, Ge, Sn 또는 Pb를 더 적은 양으로 함유하는 상기 Pt/Re 촉매가 포함된다. 촉매는 일반적으로 표면적이 $170m^2/g$ 내지 $300m^2/g$ 이며 기공 부피는 $0.45 cm^3/g$ 내지 $0.65cm^3/g$ 범위이다. [J. I. Krochiwitz 편, Encyclopedia of Chemical Technology, 4판, Catalysis and Catalysts, Vol. 5: 320 (1991).] 부가적으로 유용한 촉매는 또한 OJG International refining catalyst compilation-1987 [J.J. McKetta 편, Encyclopedia of Chemical Processing and Designs: Petroleum Processing, Catalyst Usage, Vol. 35:87-89 Marcel Dekker (1992)]. 이 촉매들은 Pt/ReCl, Ni, PtCl 및 기타 희토류 금속과 같은활성화제가 알루미늄 및 제올라이트 상에 담지된 것이다. 상기 참조문헌은 본문에 참조되었다.

상기 촉매에 더해, 많은 변형이 가능하다. 주목할만한 것은, 이들 촉매들이, 활성탄 상 귀금속 또는 금속 설파이드, (2) PILCs 상 Ga_{13} , Cr_{12} , $GaAl_{12}$ & Al_{13} (3) M- Al_2O_3 (M=란탄 화합물), (4) M과 반죽된 (kneaded) Al_2O_3 (M은 주기율표의 VIB & VIIB족 금속과 함께 혼합된 Bi & Sb 화합물임), (5) M-변형된 H-ZSM-5 및 H-ZSM-11 (식 중, M은 Zn, Ga, Pt-Ga, Pt-Na, Mo, Cr, K, Ca, Mg, Al, 및 VIII족 금속), (6) M-변형 MFI (H-GalloSilicates) 식 중 M은 Si/Ga, Na/Ga, Al (7) 희토류 금속 교환된 Y-제올라이트 또는 울트라 안정성 Y-제올라이트, (8) Zr 옥사이드와 쌍을 이룬 Ti 옥사이드, (9) 알루미늄 상에 플레이팅된 M, (M은 Ni, 및 Ni, Cr, 및 Al 합금).

순수한 탈수소화는 15 내지 35 kcal/g-mol.의 흡열반응이므로 높은 열을 요구한다. 상기 촉매는 반응기 내의 화학물질의 체류시간에 따라 보통 300 내지 600°C 범위에서 사용된다. 이들 촉매 중 몇몇의 유효 온도는 I, Br, H_2O , 황 화합물 또는 산소 및 이들의 혼합물과 같은 자유 래디칼 개시제를 첨가함으로써 저하시킬 수 있다. 그러나, 소망되는 디-래디칼과 이들 개시제로부터 발생된 자유 래디칼과의 반응을 회피하기 위해서는 각별한 주의가 요구된다. 이것은 반응기내의 이들 반응물질에 대한 커다란 평균 자유 경로를 제공하고, 체류시간을 감소시키며, 저분자 자유 래디칼의 응축을 피하기 위해 웨이퍼 온도를 조정함으로써 달성된다.

b. 탈브롬화 및 탈황 촉매

Y가 Br 또는 SO_2R 이면, Hertler 등, J. Org. Chem. 28:2877 (1963), 미국특허 3,268,599 (1996), Show 외, J. Appl. Polym. Sci. 13:2325 (1969), Chow외, J. Org. Chem. 35(1):20 (1970)의 문헌에서 촉매를 찾아볼 수 있다. 이 참조문헌들은 본 발명에 참조되었다. Y가 Br이면, 구리가 촉매이고, 열분해 온도는 550°C에서 350°C로 저하될 수 있다. 다른 촉매들로는 Rh, Pt, 및 Pd를 들 수 있다.

2. 촉매 기능의 손실

시간이 경과함에 따라, 촉매는 그의 산화 상태 변화 또는 코우크 형성으로 인해 그의 활성을 잃을 수 있다. 촉매의 수명은 높은 작동 온도나 또는 높은 수소 분압을 이용함으로써 연장시킬 수 있다. 그러나, 촉매가 코우크 누적에 의해 활성을 상실하면,

다시 사용하기 전에 주의깊게 산화시킨 다음 수소로 환원시킴으로써 촉매를 재생시킬 수 있다. [J.J. McKetta 편, Encyclopedia of Chemical Processing and Designs: Catalysis and Catalysts Vol. 6:420; Petroleum Processing, Catalyst usage, Vol 35:89 marcel Dekker, Inc. (1992), 본문에 참조됨].

B. 전자기 조사를 이용한 수송 증합

전구체를 해리시키기 위한 열을 이용한 방법을 이용한 장치에 더해, 전자기 조사를 이용하는 장치도 본 발명을 실시하는데 유용하다. 유용한 전자기 조사는 적외선 (IR), 자외선 (UV) 및 진공 자외선 (VUV) 스펙트럼이다. UV 및 VUV는 열을 발생치 않는 반면, IR은 열을 발생시킨다. 조합하여 사용할 경우, IR과 UV 또는 VUV는 전구체를 증가된 효율로 해리시킨다.

도 4는 전구체 분자를 크래킹 하기 위한 에너지원으로서 전자기 조사를 이용한 수송 증합 시스템 400을 도시한 다이어그램이다. 전구체들은 전구체 탱크 404로부터 파이프 408과 매스 유동 조절기 412 및 또 다른 파이프 416을 통해 튜브 420으로 수송되고 상기 튜브는 사용될 전자기 조사 유형에 대해 투명한 것이다. 전자기 조사원은 IR 424, UV 426, 또는 VUV 428이다. IR 조사의 경우, 유리 튜브이면 충분하다. UV 조사의 경우에는 석영 튜브가 필요하고, 바람직하게는 단결정 석영으로 만들어진 것이 좋다. VUV 조사의 경우에는, MgF_2 , LiF 또는 CaF_2 로 만들어진 튜브가 필요한데, 이는 VUV의 단파장은 석영을 쉽게 통과하지 못하기 때문이다.

튜브 420 내에서 해리된 뒤, 반응성 중간체는 가열기 436에 의해 둘러싸여진 증착 챔버 422내로 운반된다. 챔버벽 상의 분자의 증착을 감소시키기 위해 챔버 벽을 가열한다. 가열은 여하한 종래기술에 의해서도 수행할 수 있으며, 예컨대 저항 가열을 이용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 챔버 432에 도입된 후, 중간체 흐름은 움직일 수 있는 유동 패턴 조절기 440에 의해 조정된다. 유동 패턴 조절기 440의 수직 운동은 중간체의 챔버 432내로의 유동속도를 조정하고 챔버 432 내에서 중간체가 보다 균일하게 혼합되는 것을 돕는다. 유동 패턴 조절기 440의 수평 운동은 웨이퍼 448상의 중간체의 유동 분포를 조정해준다. 유동 패턴 조절기는 평평하고, 스테인레스강 플레이트일 수 있거나 또는 다공성 또는 벌집 구조일 수 있다. 가스 분산 플레이트 444는 웨이퍼 448상에서 중간체 흐름을 균일하게 분산시킨다. 유동 패턴 조절기와 웨이퍼 사이의 분산 홀은 중간체가 분산하게 해준다. 웨이퍼 448은 냉각 처크 452에 의해 고정되고, 이것은 액체 질소 또는 역상 Peltier 효과를 비롯한 통상적인 수단 (그러나 이에 한정되지 않음)을 이용하여 냉각기 456에 의해 냉각된다. UV 또는 VUV원 역시 웨이퍼 448에 지향되어 폴리머 증착 후 폴리머를 가교시킬 수 있다. 파이프 460은 챔버 452를 배기시키고, 파이프 468을 통해 트랩 464에 연결된 펌프 472는 챔버내의 압력을 소망되는 수준으로 유지시킨다.

크래커와 증착 대역은 동일 챔버 또는 서로 연결된 별개의 챔버에 함유될 수 있다.

크래킹 장치 401의 또 다른 본 발명 구체예 (도 4a)에서는, 전자기 에너지원 480이 전구체의 흐름 중심 대역 482내에 위치한다. 에너지원은 하우스 478에 기초하며, 이것은 사용된 파장에 대해 투과적이다. IR 조사의 경우에는, 유리 튜브이면 충분하다. UV 조사시에는 석영 튜브가 필요하고, 바람직하게는 단결정 석영인 것이 좋다. VUV 조사인 경우에는, MgF_2 , LiF , 또는 CaF_2 가 필요한데, 이는 VUV의 단파장은 석영을 잘 통과할 수 없기 때문이다. 하우스는 크래킹 장치의 벽 476 내부에 있다. 이 배치 내에서는, 전자기 에너지의 커다란 비율은 이들이 흐름에 따라 전구체에 지향된다. 이로 인해 전구체 해리 효율이 증가될 수 있다.

도 4b는 PATP 시스템 402의 또 다른 구체예를 도시한다. 전구체 404는 아르곤 또는 질소와 같은 담체 가스 중에서 휘발되어 파이프 408과 매스 유동 조절기 411을 통해 통과한다. 한편, 액체 전구체는 액체 주입기 412를 통해 주입된다. 휘발 후, 전구체는 또 다른 파이프 416을 통해 챔버 432내로 도입된다. 챔버 432는 IR424, UV426, 및/또는 VUV 428 발생기의 전자기 에너지원을 함유한다. 크래커 434는 사용된 전자기 조사 파장에 대해 투과적인 벽 429내에 있다. IR 조사의 경우, 유리 튜브이면 충분하다. UV 조사시에는 석영 튜브가 필요하고, 바람직하게는 단결정 석영인 것이 좋다. VUV 조사인 경우에는, MgF_2 , LiF , 또는 CaF_2 가 필요한데, 이는 VUV의 단파장은 석영을 잘 통과할 수 없기 때문이다. 크래커 434는 다공성 막 435에 의해 측면이 둘러싸여져 있는데, 이로 인해, 해리된 전구체가 크래커 434로부터 배출된다. 다공성 막 435는 직경이 약 0.01 내지 약 $10\mu m$ 인 기공들을 갖는다. 막 435는 기술분야에 알려진 물질들로 만들어진다. 크래커 434는 임의로 촉매 또는 자유 라디칼 개시체를 함유한다 (도시하지 않음). 해리된 전구체 흐름은 고체 플레이트 437에 의해 차단되며, 크래커 434의 측면으로 통과하여 (화사포) 분체 (또는 다이머) 필터 443 (화살포)를 통해 지향되며 이것은 증착이 일어나는 챔버 432의 부분 내로 해리된 전구체만을 통과시킨다. 고체 배플 446은 웨이퍼 448을 향해 해리된 전구체 흐름을 유지시킨다. 확산 플레이트 444는 해리된 전구체 흐름을 웨이퍼 448의 표면에 균일하게 분산시키고 여기서 상기 웨이퍼는 처크 452에 의해 정전기적으로 또는 진공 수단에 의해 고정되어 있다. 처크는 통상적인 냉각 장치 456에 의해 냉각된다.

체크 452는 3차원적으로 움직일 수 있어서 웨이퍼 448 상에 중간체의 유동 패턴을 조정할 수 있다. 챔버 내부의 압력은 펌프 472에 의해 일정하게 유지되며, 이것은 챔버 432에, 트랩 464에 의해 부착되며 상기 트랩은 펌프 표면에 재료가 부착되는 것을 방지한다.

크래커 및 증착 대역은 동일한 챔버에 포함되어도 좋고 또는 서로 연결된 별개의 챔버에 함유되어도 좋다.

도 4c는 광자 보조된 수송 중합 (PATP) 시스템 403의 또 다른 변형 구체예를 보여준다. 전구체 404는 아르곤 또는 질소와 같은 담체 가스중에서 휘발되어 파이프 408과 매스 유동 조절기 411을 거쳐 통과한다. 한편, 액체 전구체는 액체 주입기 412를 통해 주입된다. 휘발 후, 전구체들은 또 다른 파이프 416을 통해 챔버 432내로 유입된다. 챔버 432는 전자기 에너지원 IR424, UV426, 및/또는 VUV428 발생기를 함유한다. 크래커 434는 사용된 전자기 조사의 파장을 투과시키는 파이프 430 내에 있다. IR 조사시에는, 유리 파이프 430이면 충분하다. UV 조사시에는, 석영 튜브가 필요하고, 바람직하게는 단결정 석영인 것이 좋다. VUV 조사인 경우에는, MgF₂, LiF, 또는 CaF₂가 필요한데, 이는 VUV의 단파장은 석영을 잘 통과할 수 없기 때문이다. 파이프 430은 약 3Å 내지 약 5Å의 직경을 갖는 기공으로 만들어져 수소가 크래커를 옆으로 빠져나갈 수 있게 해준다. 크래커 434는 열린 말단을 가지며, 이것은 크래커 434를 빠져나갈 수 있도록 전구체를 해리시킨다. 크래커 434는 임의로 촉매 또는 자유 라디칼 개시제 (도시하지 않음)을 함유한다. 해리된 전구체 흐름은 웨이퍼 448에 지향된 가이드 447에 의해 지향된다. 가이드 447 역시 수소가 웨이퍼 448에 도달하는 것을 막는다. 웨이퍼 448 표면에 해리된 전구체 흐름을 균일하게 분산시키는 분체 필터 (도시하지 않음)를 임의로 갖는 확산 플레이트 444를 통해 (화살표) 전구체가 흐르며, 상기 웨이퍼는 체크 452에 의해 고정되고, 이것은 정전기 또는 진공 수단에 의해 웨이퍼 448에 고정되어 있다. 체크는 통상적인 냉각 수단 456에 의해 냉각된다. 체크 452는 3차원적으로까지 움직일 수 있어서 웨이퍼 448 상에 중간체의 유동 패턴을 조정시킬 수 있다. 챔버내의 압력은 펌프 표면에 재료가 증착되는 것을 방지하는 트랩 464에 의해 챔버 432에 부착된 펌프 472에 의해 일정하게 유지된다.

크래커 및 증착 대역은 동일한 챔버내에 함유될 수 있거나 또는 서로 연결된 별개의 챔버에 함유될 수 있다. 상기 배치 역시 본 발명의 다른 전원을 이용하는 장비에도 이용가능하다.

1. 자외선 및 진공 자외선 조사를 이용한 수송 중합

본 발명에서는, 라디칼 중합체를 발생시키는 광해리방법이 바람직하다 (도 4). 광해리법을 이용하고 적절한 광자원이 이용되면, 상기 반응식 6은 매우 선택적이고 효율적일 수 있다. 광자원은 수은 증기 방전 또는 금속 할라이드 램프에 의해 발생된 자외선 (UV)에 의해 공급될 수 있다.

수송 중합을 위한 UV 조사의 예시적인 소스는 (1) 185 내지 450nm 범위의 UV를 50 내지 220nW/cm² 범위로 제공하는 수은 램프 또는 (2) 256 내지 450nm 범위에 이르는 40 내지 160mW/cm² 범위로 제공하는 금속 할라이드 램프를 포함할 수 있다. 이들 UV 광원은 광자 에너지를 라디칼 중간체를 발생시키는데 충분한 범위로 즉, 2 내지 5eV 범위로 제공한다.

또 다른 통상적인 UV 광은 진공 자외선 (VUV)이다. [Kogelschatz 및 Eliasson, "Microdischarge Properties in Dielectric-Barrier Discharge", Proc. Symp. High-Pressure Low-Temperature Plasma Chemistry (Hakone, Japan) August: 1-8 (1987) 참조, 본문에 참조됨]. 비간섭적인 (incoherent) 엑시머 조사는 여러가지 화학물질의 광해리 공정을 위한 UV 및 VUV 파장을 대단히 많이 제공할 수 있다. 바람직한 광원은 유전 장벽 방전으로부터 유도된 비동간섭적 엑시머 조사이다. 3 내지 5eV 범위의 UV 및 VUV 광자가 특히 유용하다. 이들 에너지 수준은 대부분의 화학 결합의 결합 에너지와 필적할만 하기 때문에, 광화학반응을 개시하는데 매우 효과적이다 (표 2 참조)

[표 2]

선택된 결합의 결합 에너지	
화학 결합	결합 에너지 (eV)
Φ-CH ₂ Br	2.52
Φ-CH ₂ -OR	3.52
Φ-CH ₂ -CH ₃	3.30
Φ-CH ₂ -NH	3.09
Φ-CH ₂ -F	4.17

$\Phi\text{-CH}_2\text{-SR}$	3.20
$\Phi\text{-CH}_2\text{-H}$	3.83

표 2는 본 발명의 특정 결합에 상응하는 결합 에너지를 전자 볼트 (eV) 단위로 나타낸 것이다. 이 데이터는 Stretwiesser 등, Introduction to organic Chemistry, Appendix II, University of California Press, Berkeley, California (1992)에 제시되어 있다. 본문에 참조됨

그러나, 수은 증기 또는 금속 할라이드 UV 조사 에너지는 신속한 수송 중합에 이용하기에는 너무 적다. 광해리에 이용가능한 시간인 크래킹 챔버 내에서의 소망되는 체류시간은 수 밀리초에서 수백 밀리초 범위여야만 한다. 따라서, VUV는 광자 보조된 수송 중합에 있어서는 가장 바람직한 형태의 에너지이다.

VUV 또는 UV 비간섭성 엑시머 소스는 기술분야에 알려진 방법에 따라 여러가지 가스 또는 가스 혼합물을 이용하는 유전 장벽 (dielectric barrier) 또는 무성방전 (silent discharge)에 의해 제공될 수 있다. 예컨대, VUV는 KrBr, Ar₂, ArCl, ArBr, Xe₂ 및 F₂ 가스를 이용하여 발생시킬 수 있다. Xe는 172nm, Kr은 222nm, 그리고 XeCl은 308nm에서 방출된다. 표 2에 나타난 바와 같이, 광해리법을 이용하여 폴리머 제조시 흥미있는 거의 모든 화학 결합을 절단시킬 수 있다. 엑시머 조사는 특정 결합의 에너지에 대해 선택적이기 때문에, 만일 동시에 다른 결합을 절단하는 것이 요구되면, 2차 소스로부터의 엑시머 조사, 또는 다른 한편, 플라즈마 소스로부터의 엑시머 조사를 동시에 이용할 수 있다. 이러한 엑시머 소스와 플라즈마 소스의 조합은 가교된 폴리머를 제조하기 위한 전구체의 결합을 깨는데 유용하다. 이들 전구체의 이탈기는 다를 수 있기 때문에, 이들 결합을 선택적으로 절단하여 삼관능기 및 기타 다관능기 반응성 중간체를 생산하는 것이 요망된다.

본 발명의 광자-보조 공정을 이용하여, 이들의 증착 후 신규한 폴리머를 가교시키는 것도 가능하다. 폴리머 표면을 향해 광자를 지향시킴으로써, 전자기 에너지는 C-F 또는 C-H 결합의 일부를 파괴시켜, 인접한 폴리머 사슬과 결합할 수 있는 래디칼을 생성시키며, 이로 인해 가교된 폴리머막이 결과된다. 이것은 수초 내지 수분간 UV 또는 VUV에 웨이퍼를 노출시킴으로써 달성할 수 있다.

2. 적외선 (IR) 조사를 이용한 수송 중합

도 5에 IR 조사 500을 이용한 수송 중합 장치를 도시하였다. 전구체는 전구체 고정기 504로부터 파이프 508과 매스 유동 조절기 512 및 두번째 파이프 516을 통해 챔버 520내로 운송된다. 챔버는 임의로 촉매 528을 함유하는 석영 챔버 524를 함유한다. 적외선 소스 532는 석영 용기 524 외부에 위치하며, 전구체는 이들이 석영 용기 524를 통과함에 따라 해리된다. 확산 플레이트 536은 증착 패턴 3차원적으로까지 움직일 수 있어서 증착 패턴을 조절할 수 있고 따라서 웨이퍼 540에의 간접 유동 패턴을 최적화시킬 수 있다. 임의로, 도 4에 도시된 바와 같이 유동 패턴 (440)은 웨이퍼 540에 대한 증가체 흐름을 조절하는데 이용될 수 있다. 유동 패턴 조절기는 3차원적으로도 움직일 수 있다. 웨이퍼 540은 차가운 척크 544에 고정되어 있으며, 상기 척크는 3차원적으로까지 움직일 수 있으므로 증착 패턴을 조절할 수 있고 이것은 통상적인 냉각기 548에 의해 냉각된다. 챔버 중의 압력은 파이프 560을 통해 트랩 556에 연결된 펌프 564에 의해 유지되며, 상기 트랩은 파이프 552에 의해 챔버 520에 연결된다. 트랩 556은 펌프 564에서 중간체가 증착되는 것을 막아준다.

크래커 및 증착 대역은 서로 연결된 별도의 챔버 또는 동일한 챔버내에 함유될 수 있다.

IR 조사는 저항 가열에 비해 램프 속도가 더 높고, 가격이 더 저렴하며 보다 균일한 가열이 가능하기 때문에 더 바람직하다 (P. Singer, Semiconductor International March 1996; p64; A. Dip. Solid State Technology, June 1996, page 113 참조). 본문에 참고삽입됨. IR 조사에서 열분해 반응과 광해리 반응의 조합도 기대된다. IR 전력은 150 내지 500 Watts 범위여야 하며, 바람직하게는 300 내지 400 Watts인 것이 좋고 350 Watts가 가장 바람직하다.

C. 플라즈마 촉진 수송 중합

반응성 중간체로 중간체를 해리시키는데 플라즈마 에너지도 이용한다. 플라즈마 촉진 수송 중합 또는 화학기상증착에는 일반적으로 2가지 유형의 에너지원이 있다. 하나는 무선주파수 (RF)이고 다른 하나는 마이크로파이다.

플라즈마 촉진 TP는 본문에서 설명된 신규한 반응기를 이용하여 수행된다 (도 6-9). 저밀도 플라즈마에 있어서, 플라즈마에서의 전자 밀도는 약 10^{12} sowl dir 10^{13} 전자/cm³ 범위이다. 저밀도 플라즈마 TP 및 CVD는 약 100 milliTorr 내지 약 2Torr에서 수행된다. 고밀도 플라즈마 (HDP)는 약 10^{13} 내지 약 10^{14} 전자/cm³ 범위의 전자 밀도로 특징지어진다. 고밀

도 플라즈마 TP 및 CVD는 야가 0.1 milliTorr 내지 약 100 milliTorr의 압력에서 수행할 수 있다. HDP의 전자 밀도가 높으면 가교된 폴리머 형성이 증가되는데, 이는, 더 높은 에너지 밀도는 폴리머 사슬 사이에서 교차 결합을 형성할 수 있는 트리-래디칼 중간체의 수를 증가시키기 때문이다.

1. 무선주파수 플라즈마 발생기를 이용한 플라즈마 촉진 수송 중합

도 6은 플라즈마를 발생시키기 위해 RF를 이용하는 수송중합 시스템 600의 개략적인 도시도이다. 전구체는 전구체 고정기 604에 저장되고, 파이프 608과 액체 전구체용 액체 주입기를 통하거나, 또는 매스 유동 조절기 612 및 또 다른 파이프 616을 통해 석영으로 만들어진 플라즈마 튜브 620에 전달된다. 바람직하게는, 튜브 616이 단결정 석영으로 만들어진 것이 좋다. 전구체들은 코일 628을 통해 RF 발생기 626에 의해 발생된 RF 에너지에 노출되고 이에 따라 플라즈마 630이 발생된다. 플라즈마 630은 이어서 가열기 638에 의해 감싸여진 증착 챔버 634내로 흘러들어간다. 가열기 638은 챔버 634의 벽을 반응성 중간체의 응축 온도 이상으로 유지해준다. 이것은 중간체가 챔버 634의 벽 위에 응축되는 것을 막아준다. 중간체의 흐름은 유동 패턴 조절기 642에 의해 조정된다. 그러나, 일반적으로 유동 패턴은 3차원적으로까지 움직일 수 있다. 유동 패턴 조절기 642의 수직 운동은 중간체의 유동 속도를 챔버 634 내로 조정시키고, 챔버 634에서 중간체를 혼합하는 것을 도와준다. 유동 패턴 조절기 642의 수평 운동은 웨이퍼 650의 표면 상의 중간체 분포를 조정한다. 구멍이 난 가스 분산 플레이트 646는 중간체 흐름을 웨이퍼 650의 표면에 균일하게 분포시킨다. 가스 분산 플레이트 646 역시 3차원적으로까지 운동할 수 있다.

웨이퍼 650은 3차원적으로까지 움직일 수 있는 냉각된 척 654 상에 고정되며, 액체 질소 및 역상 Peltier 효과를 비롯한 통상적인 냉각 방법을 이용하여 냉각기 658에 의해 차갑게 유지된다. 챔버는 파이프 662을 통해, 미증착 중간체를 트래핑시키는, 차가운 트랩 666에 연결된다. 챔버 634내의 압력은 파이프 670에 의해 트랩 656에 연결된 펌프 676에 의해 유지된다.

크래커와 증착 대역은 동일한 챔버내에 함유될수도 또는 서로 연결된 별개의 챔버에 함유될 수도 있다.

플라즈마를 발생시키는데 필요한 주파수는 1kHz 내지 2.5GHz이다. 바람직한 범위는 400kHz와 13.56MHz이며, 가장 바람직한 주파수는 13.56MHz이다. 전력은 30 내지 300Watts 범위일 수 있다. 바람직한 전력 범위는 100 Watts 내지 250Watts이며, 가장 바람직한 전력은 방전 전력 200Watt이다. 압력은 0.001 Torr 내지 100Torr, 바람직하게는 50milliTorr 내지 500milliTorr 범위로 유지되어야 하며, 가장 바람직하게는 100 milliTorr 압력에서 유지되는 것이 좋다. 한편, 낮은 주파수 (5kHz)를 이용하면 불용성 고온 내성을 갖는 불용성 폴리(파라-자일릴렌)이 형성될 수 있다. Morita외, Trans. IEEE Japan pp:65075 (1972). 질소 또는 아르곤과 같은 담체 가스가 이용되며 담체 가스의 유속은 30 내지 90 SCCM, 바람직하게는 50 내지 75 SCCM이어야 한다.

2. 마이크로파 발생기를 이용한 폴리머의 플라즈마 촉진 수송 중합

반응성 중간체를 생산하기 위한 플라즈마를 생산하는데 마이크로파 소스도 이용가능하다. 도 7은 전자파를 이용한 수송 중합 시스템을 개략적으로 도시한 도면이다. 전구체는 전구체 탱크 704에 고정되고 기화되며, 파이프 706과 매스 유동 조절기 710 및 제 2 파이프 714를 통해 석영 튜브 718에 운반된다. 마이크로파 발생기 722는 웨이브가이드 726을 통해 석영 튜브 718의 한쪽 말단에 부착되어 있다. 마이크로파 에너지는 석영 튜브 718에 유입되고 여기서 플라즈마 728이 발생되며, 이것은 전구체를 반응성 중간체로 해리시킨다. 해리 후, 저항 가열기를 비롯한 가열 장치 (이에 한정되지 않음) 734에 의해 가열된 챔버 730내로 중간체를 운송시킨다. 중간체의 흐름은 유동 패턴 조절기 738에 의해 조절된다. 유동 패턴 조절기는 3차원적으로까지 움직일 수 있다. 유동 패턴 조절기 738의 수직 운동은 중간체의 유속을 챔버 630내로 조정해주고 챔버 730 내에서 중간체의 혼합을 조정한다. 가스 분산 플레이트 742 역시 3차원적으로까지 움직일 수 있고, 웨이퍼 746의 표면에 중간체를 균일하게 분포시킨다. 중간체는 3차원적으로까지 움직일 수 있으며, 차가운 척 750에 의해 고정되고, 액체 질소 또는 역상 Peltier효과를 비롯한 (그러나 이에 한정되지 않음) 통상적인 냉각 수단을 이용하는 냉각기 754에 부착된 웨이퍼 746 상에 증착된다. 챔버 압력은 차가운 트랩 762에 파이프 766을 통해 연결된, 펌프 770에 의해 조절된다. 트랩 762는 파이프 758을 통해 챔버 730에 연결된다. 차가운 트랩 762는 펌프에 중간체가 증착되는 것을 방지한다.

크래커 및 증착 대역은 동일한 챔버에 함유될수도 있고 또는 서로 연결된 별개의 챔버에 함유될 수도 있다.

마이크로파 전력 밀도 또는 전자장 강도는 챔버내 전구체의 체류시간에 기초해서 선택된다. 전력은 일반적으로 약 200 내지 약 700 Watts, 바람직하게는 약 400 내지 약 600 Watts, 더욱 바람직하게는 약 500 Watts인 것이 좋다. 소망되는 전자 에너지는 이탈기의 결합 에너지에 맞추기 위해 선택된다.

3. 고밀도 플라즈마 화학기상증착

고밀도 플라즈마 증착 프로세스 역시 전구체를 해리시키는데 이용될 수 있다. 상술한 저밀도 플라즈마 공정과 대조적으로, 높은 밀도의 플라즈마에서는, 전자 밀도가 약 10^{13} 내지 10^{14} 전자/cm³이다. 이 공정은 통상적인 플라즈마 공정보다 낮은 압력에서 수행하여야 한다. 이 구체에에서, 유도적으로 커플링된 고밀도 플라즈마 장치 800이 도 8에 도시되어 있다. 전구체 전달 시스템 804는 전구체를 휘발 또는 증발시키고, 이것은 파이프 808과 음극 가스 주입기 812를 통해 IR, UV 또는 VUV 파장을 투과시키는 재료로 만들어진 증착 챔버 816내로 흐른다. 음극 가스 인젝터 812는 매칭 조절기 824에 의해 매칭된 RF 발생기에 부착된다. RF 발생기 820의 출력은 유도 코일 828을 통해 통과하여 전기장을 생성한다 웨이퍼 832는 RF 발생기 820에 연결된, 양극 정전기 척 836에 의해 고정된다. IR, UV, 또는 VUV소스 840은 배출된 부산물을 해리하는데 이용된다. 본문에 개시된 모든 반응기로부터의 배기 가스는 유사한 방식으로 처리될 수 있다.

크래커와 증착 대역은 동일 챔버내에 있을 수도, 또는 서로 연결된 별개의 챔버에 함유될 수도 있다.

플라즈마 소스 전력은 약 1 Watt/cm² 웨이퍼 면적 내지 약 15 Watt/cm², 바람직하게는 약 2Watts/cm² 내지 약 10Watts/cm²이며, 약 5Watts/cm²인 것이 가장 바람직하다. 챔버 압력은 펌프 및 콜드 트랩 (도시하지 않음)에 의해 약 0.01 milliTorr 내지 약 100milliTorr, 바람직하게는 약 0.01 milliTorr 내지 10milliTorr, 가장 바람직하게는 5 milliTorr으로 유지되는 것이 좋다. 웨이퍼 온도는 약 300 내지 450°C 범위이며, 바람직하게는 약 350°C인 것이 좋다.

4. 결합된 광자 및 플라즈마 공정을 이용한 결합된 수송 증합 및 CVD 장치

도 9는 광자-플라즈마 및 IR 해리 및 증착용 요소들을 구체화하는 TP 및 CVD 반응기 900의 개략적인 다이어그램이다. 전구체 904를 파이프 912를 통해 매스 유동 조절기 916에 연결된 전구체 용기 908에 저장시킨다. TP의 경우, 전구체는 해리 챔버 928에 하우징된다. 반응기 924의 벽은 진공 자외선 파장의 빛이 통과할수 있도록 LiF, MgF₂ 또는 CaF₂와 같은 결정성 물질로 만들어진다. 진공 자외선 및 자외선 광선은 무성방전 플라즈마 발생기 932에 의해 발생되며 이것은 적외선 가열기 936 내부에 위치한다. 적외선 가열기 936은 DC 자석 940과 AC 자석 944 내부에 위치한다. 이 자석들은 해리 플라즈마의 흐름을 제어하며 이렇게 생성된 반응성 중간체는 증착 반응기 950으로 운송된다.

증착 반응기 950은 가스를 함유하는 증착 챔버 960 및 반응물 매니폴드 954, 가스 및 반응물 증착 플레이트 958을 함유한다. 증착 챔버의 벽은 진공자외선 파장의 빛이 통과하도록 LiF, MgF₂, 또는 CaF₂와 같은 결정성 물질로 만들어진다. 가스 분산물 매니폴드 954 및 가스 분산 플레이트 958은 중간체의 분포 및 균일성을 조정하는데 이용된다. 중간체는 차가운 척 964 상에 고정된 웨이퍼 962를 향해 배치된다. 가스 분산물 매니폴드 954와 분산 플레이트 958은 DC 전압 바이어스 음극 968, DC저압 바이어스 양극 969, AC 전압 바이어스 음극 970, 및 AC 저압 바이어스 양극 971에 평행하다. 무성방전 플라즈마 발생기 972는 증착 챔버 960 외부에 위치한다. 적외선 가열기 974는 사일런트 플라즈마 방전 발생기 960 외부에 위치하며 DC 자석 978 및 AC 자석 980은 적외선 가열기 974 외부에 위치한다. 가스는 파이프 984를 통해 증착 챔버 960을 빠져나오고, 차가운 또는 반응성 트랩 988을 통과하여, 또 다른 파이프 992를 통해 진공 펌프 996에 이른다. 시스템 내부의 압력은 펌프 996을 이용하여 소망되는 압력으로 유지된다. 트랩 988은 펌프에 중간체가 증착되는 것을 막는다.

CVD의 경우, 증착 챔버 960은 해리 반응기 924 없이 이용가능하다. 전구체들은 웨이퍼 962상에 직접 위치하며 척 964는 냉각되지 않는다. IR, UV 또는 VUV 조사는 웨이퍼 962에 지향된다. 이러한 조사에 의해 전구체가 해리되고 중간체의 증착 및 증합화가 웨이퍼 상에서 일어난다.

표 4는 챔버 928을 이용하여 결합된 광자-플라즈마 보조된 전구체 증착을 위한 공정 조건을, 표 5는 증착 챔버 960에서 결합된 광자-플라즈마 전구체 증착을 위한 공정 조건을 나타낸다.

[표 4]

광자-플라즈마 전구체 해리를 위한 공정 조건		
변수	범위	바람직한 범위
온도	200°C - 600°C	350°C - 500°C

광자 파장	100nm - 400nm	140nm - 300nm
광자 에너지	2.5eV - 12eV	4eV - 9eV
광자 플럭스	10milliW/cm ² - 5W/cm ²	40 - 100milliW/cm ²
플라즈마 밀도	10 ¹² -10 ¹⁴ 전자/cm ³	10 ¹³ 전자/cm ³
압력	0.1milliTorr-10Torr	1milliTorr - 100milliTorr

[표 5]

광자-플라즈마 전구체 해리를 위한 공정 조건		
변수	범위	바람직한 범위
온도	-20℃ - 600℃	-10℃
광자 파장	100nm - 400nm	250nm
광자 에너지	2.5eV - 12eV	4.5eV
광자 플럭스	10milliW/cm ² - 5W/cm ²	10 - 100milliW/cm ²
플라즈마 밀도	10 ¹² -10 ¹⁴ 전자/cm ³	10 ¹³ 전자/cm ³
압력	0.1milliTorr-10Torr	1milliTorr - 100milliTorr

표 6은 본 발명의 전구체의 화학기상증착에 이용되는 공정 조건을 나타낸 것이다.

[표 6]

광자-플라즈마 전구체 화학기상증착을 위한 공정 조건		
변수	범위	바람직한 범위
DC 바이아스 전압	100 - 2000V	500V
AC 바이아스 전압	10 - 200V	50V
펄스된 바이아스 전압	100 - 4000V	500V
펄스 폭	10 - 1000msec	1msec
펄스 주파수	10Hz - 1000Hz	60Hz
DC 자기장 강도	100 - 2000 Gauss	700 Gauss
AC 자기장 강도	100 - 1000 Gauss	500 Gauss
AC 주파수	10Hz - 500Hz	50Hz - 60Hz
무성방전 발생기 내의 압력	100 Torr - 1500 Torr	760 Torr
무성방전 발생기에 대한 AC 전력	100Watts - 2000 Watts	500 Watts

플라즈마 밀도는 전자 밀도로서 보고되지만, 이온 밀도는 플라즈마의 중성 전하를 유지시키기 위한 것과 동일함을 이해하여야 한다. 전하 분포가 조금이라도 불균일하면 집적회로 구성요소에 전하가 걸릴 뿐 아니라 저유전율 재료의 박막에 플라즈마 손상이 초래된다.

플라즈마의 조절은 전구체 챔버 및 증착 챔버 960 내의 자기장에 의한다. 전구체 반응기 924에서, 플라즈마는 반응기 928의 중심과 같은 소망되는 대역으로 한정된다. 또한, 자기장의 극성을 변경시켜 플라즈마를 교란시켜, 플라즈마 내에서의 에너지 분포를 고르게 함으로써, 전구체 분자의 반응성 중간체로의 해리 효율을 증가시킨다. 증착 챔버내에서, 자기장은 웨이퍼에 중간체의 분포 패턴을 제어하기 위해 사용된다. 여기엔 두가지 목적이 있다: (1) 소망되는 표면 부분에 전구체를 증착시켜, 폴리머 증착을 균일하게 하고, (2) 반응기 챔버의 다른 부분에는 막 증착을 최소화시킴으로써, 필요한 청소를 최소화하고, 입자 생성을 최소화하며, 반응기 챔버 디자인을 단순화시키는 것이 그것이다.

또 다른 특성은 증착 챔버 내에서의 전기 바이아스 전압의 발생이다. 이것은 웨이퍼 상의 증착부위에 플라즈마-이온화물의 흐름을 제어하는 부가적인 수단을 제공해준다. 직류 (DC) 또는 교류(AC) 형태의 바이아스 전압을 인가하여 변형시킬 수 있다. 펄스된 전압은 웨이퍼에 도달하는 흐름에서 플라즈마 이온의 밀도를 증가, 감소 또는 조절하기 위해 이온의 유동 패턴을 변동시키는데 이용될 수 있다. 이온 속도와 유동성의 최적화는, 따라서, 자기장과 바이아스 전압의 다양한 조합에 의해 달성될 수 있다. 표 7은 본 발명의 해리부에서 제어되는 다양한 전기장과 바이아스 전압 변수 범위를 보여준다.

[표 7]

해리를 위한 전기장 및 자기장 변수의 최적화		
변수	범위	바람직한 범위
사일런트방전발생기의 전압	100 Torr - 1500 Torr	500 Torr
사일런트방전발생기에 공급되는 AC 전력	100 Watts - 2000 Watts	500 Watts
AC 자기장 강도	100 Gauss - 1000 Gauss	500 Gauss
DC 자기장 강도	100 Gauss - 2000 Gauss	700 Gauss

표 8은 본 발명의 폴리머 증착의 최적화를 위한 공정 변수를 나타낸다.

[표 8]

증착을 위한 전기장 및 자기장의 최적 조건		
변수	범위	바람직한 범위
DC 바이아스 전압	100 - 2000V	500V
AC 바이아스 전압	10 - 200V	50V
펄스된 바이아스 전압	100 - 4000V	500V
펄스 폭	10 - 1000msec	1msec
펄스 주파수	10Hz - 1000Hz	60Hz
DC 자기장 강도	100 - 2000 Gauss	700 Gauss
AC 자기장 강도	100 - 1000 Gauss	500 Gauss
AC 주파수	10Hz - 500Hz	50Hz - 60Hz

D. 웨이퍼 상에서 다중 증착을 위한 클러스터 툴

단편 장치를 이용하여 상기 공정 중 몇가지를 수행할 수 있다. 도 10은 클러스터 툴 (cluster tool) 1000을 개략적으로 도시한 도면이다. 제 1 스테이션 1004는 프로세싱을 위해 하나 이상의 웨이퍼를 갖는 웨이퍼 카세트를 갖는다. 웨이퍼는 청소 챔버 1008로 운송되며 여기서 웨이퍼는 약 120nm 내지 약 450nm 파장 범위의 VUV 광선 또는 UV 광선에 노출된다. 이러한 전처리는 저유전상수를 갖는 재료의 증착에 앞서 웨이퍼 표면으로부터 불순물을 제거하기 위한 것이다. 청소 후, 웨이퍼를 제 1 프로세싱 스테이션 1012에 운송시키고, 여기서 1차 증착이 일어난다. 프로세싱 스테이션 1012는 상술한 도 3 - 도 9 에 따른 어떠한 장치여도 무방하다. 스테이션 1012에서의 제 1 프로세싱 단계가 완료된 후, 웨이퍼는 제 2 프로세싱 스테이션 1016으로 이송되며, 여기서 저유전율 재료의 추가적인 증착이 일어나게 된다. 이어서, 웨이퍼는 제 3 프로세싱 스테이션 1020으로 운송되고, 저유전율 재료의 제 3층이 증착된다. 웨이퍼는 제 4 프로세싱 스테이션 1024로 운반되고, 여기서 저유전율 재료의 제 4층이 증착된다. 서로 다른 스테이션에서는 유동 패턴에 변동이 있을 수 있으므로 상이한 프로세싱 스테이션에서는 저유전율 재료를 여러 층으로 증착시키는 것이 바람직하다. 유동 패턴의 차이는 각각의 스테이션에서 필름의 불균일한 증착에 기인 할 수 있다. 각 스테이션에 대한 불균일한 증착 패턴이 동일하게 되지 않는 것이다. 따라서, 복수층의 폴리머를 증착시킴으로써, 한 스테이션에서의 증착으로부터 결과되는 전구체 두께의 차이는 다른 스테이션에서의 폴리머 증착에 의해 적어도 부분적으로 보정이 가능하다. 따라서 두께의 전체적인 균일성이 개선되는 것이다.

다른 한편, 스테이션 1024는 120 nm 내지 450nm 파장 범위의 VUV에 폴리머 막을 노출시킴에 의한 가교, 열에 의한 어닐링, 재유동(reflow), 또는 플라즈마 표면 처리와 같은 후증착 처리에 이용될 수 있다.

클러스터 툴의 또 다른 장점은 상이한 스테이션에서 폴리머를 서로 다른 형태로 증착시킬 수 있다는 점이다. 따라서, 선택된 제 1층을 기관에 단단히 부착시키고, 제 2층을 특정 유전 특성, 열안정성 또는 기계적 안정성을 갖도록 선택하는 것이 가능하다. 제 3층은 같거나 다른 특성을 갖도록 선택할 수 있다.

IV. 폴리머의 유형

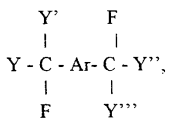
본 발명의 장치를 사용함으로써 얻어진 폴리머들은 중합시 자연발생적으로 가교된 구조를 형성하게 될 다관능기 전구체를 사용하거나, 그 증착 후 폴리머를 가교함으로써 만들어진 가교된 폴리머를 포함한다. 또한, 본 발명의 장치를 사용함에 따라, 상이한 전구체의 혼합물의 폴리머를 제조하여, 혼합 폴리머를 제공하는 것이 가능하다.

A. 다관능기 전구체를 이용한 가교된 폴리머의 형성

본 발명의 장치를 이용하여 가교된 폴리머를 형성하기 위해, 이하에 3가지 유형의 전구체를 설명한다.

1. 복수의 이탈기

첫번째 유형의 전구체는 다음 일반식의 화학구조를 갖는다:

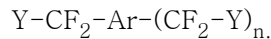


식 중, Ar은 적어도 6개의 탄소 원자를 갖는 플루오르화된 방향족 부분이고, Y, Y', Y'' 및 Y'''은 -H, -SR, -NR₃, -SO₂R, -Cl, -Br, 및 -I 중에서 선택된 이탈기이며 R기는 H, 알킬 또는 방향족기이다.

Y, Y', Y'' 및 Y'''가 상이한 전구체를 선택하여 이들을 반응 중간체를 형성하도록 프로세싱시킴으로써, 다관능기 중간체를 제조할 수 있다. 이들 상이한 C-Y, C-Y', C-Y'', 및 C-Y''' 결합의 크래킹은 도 3-9에 도시된 바와 같은 장치를 이용하여 엑시머 조사 또는 플라즈마의 조합을 이용하여 수행할 수 있다. 엑시머 조사의 사용과장을 선택함으로써, 래디칼 중간체의 형성을 특수한 필요에 따라 맞출 수 있다. C-Y 결합을 부가적으로 절단하고자 할 경우, 플라즈마와 같은 부가적이니 에너지를 이용할 수 있다.

2. 이탈기를 갖는 복수의 스페이서기

또 다른 유형의 다관능기 화합물도 유용하다. 무정형상을 커다란 비율로 갖는 박막 또는 무정형 박막을 얻기 위해서, 다음 식으로 표시되는 다관능기 화합물을 전구체로서 이용한다:



상기 전구체에서, Ar은 적어도 6개 및 적어도 40개의 탄소 원자로 이루어진 방향족 래디칼이다. Y기는 -SO₂R, -H, -Cl, -Br 및 -I, 바람직하게는 -H 및 -Br 중에서 선택된다. R은 -CH과 같은 알킬기이고 n은 적어도 2의 정수이지만 Ar기에서 sp²C-x 치환을 위한 허용가능한 탄소수를 초과할 수는 없다. 여기서 x는 -H, -F 또는 -CF₂Y이다. 이 구조의 화합물은 다관능기 알데히드 출발물질을 이용하여 반응식 2에 따라 제조한다.

이 화합물을 반응성 중간체로 해리하면, Y기가 이탈하여 자광능기 중간체 분자가 생성되고, 이는 인접한 사슬과 가교하여 직쇄로 중합됨으로써, 3차원적 격자 네트워크를 형성하게 되는데, 여기서는 이를 "초-격자 구조 (super-lattice structure)"라 칭한다. 이들 다관능기 화합물들에 있어서, 방향족 부분은 결합에 관여하지 않는다. 따라서, 방향족 부분은

그들의 결합을 중심으로 자유롭게 회전할 수 있고 이러한 회전의 자유는 이들로 하여금 방향족 부분이 보다 구속된 상태로 있는 분자들보다 더 단단하게 밀집된 구조를 형성하는 것이 가능케 한다. 이 전구체는 인접한 폴리머 사슬의 방향족 기들 간의 스페이서 부분(CF₂)의 부가를 허용한다.

3. 다관능기 방향족 부분

이관능기 방향족 부분에 더해, 다관능기 부분도 가교된 폴리머 네트워크를 형성하는데 유용하다. 이들 부분은 다음의 일반적인 구조식을 갖는다:

(-C₁₀H_(5-n)F_n-), (-C₆H_(3-n)F_n-), (-C₁₃H_(6-n)F_n-), 및 (-C₁₄H_(7-n)F_n-). 이들 구조식 각각에는 수많은 위치 이성체가 존재하며, 이들 각각 역시 본 발명에 속하는 것으로 간주된다. 또한, 3개를 초과하는 관능기를 갖는 다관능기 방향족 부분 역시 본 발명에 속하는 것으로 한다. 이들 분자들은 가교시, 거대한 폴리머 시트를 형성하는 경향이 있다. 방향족 부분은 이들을 다른 폴리머 사슬의 다른 부분에 연결시키는 공유 결합에 의해 묶여있다. 따라서, 이 필름들은 강한 폴리머 시트를 형성할 것이다. 추가적인 폴리머 층들을 서로의 꼭대기에 증착시킴으로써, 방향족 부분의 π 전자는 인접한 시트들과 π 결합을 형성할 수 있고, 이에 따라 매우 강력한 폴리머 매트릭스가 형성된다.

다관능기 래디칼의 증착 및 증합에 이어, 가교된 폴리머가 만들어진다. 이들 가교된 폴리머는 보다 높은 열안정성을 가지며, 더 강하기 때문에, 이들의 기계적 특성은 소형의 집적회로를 만드는데 적합하다. 이들은 플루오르화 부분으로 만들어지기 때문에, 이들의 유전상수 역시 낮다.

가교도는 소망되는 이탈기를 선택함으로써 변형될 수 있다. 가교도는 또한 이관능기 래디칼을 형성하는 전구체와, 크래킹시 다관능기 래디칼을 형성하는 전구체의 비율을 적절히 선택함에 의해서도 변화시킬 수 있다. 다관능기 전구체의 비율을 증가시키면 가교도가 증가한다.

또한, 가교도는 전구체가 크래킹되는 정도를 변화시킴에 의해서도 변화시킬 수 있다. 불완전하게 크래킹된 다관능기 전구체는 완전히 크래킹된 다관능기 전구체에서 얻어질 수 있는 것보다 더 적은 가교 결합을 가질 것이다. 따라서, 폴리머막의 물리적 및 전기적 특성은 사용자의 특정 필요에 맞도록 조절할 수 있다.

가교된 폴리머를 제조하는 또 다른 방법은 이관능기 전구체를 이용하여 웨이퍼 상에서 폴리머의 박층을 제조한 다음 웨이퍼를 폴리머층 선택된 C-Y 결합을 광분해시키기 위해 적절한 파장의 빛에 노출시키는 것이다. 이 방법은 인접한 반응성 기들을 통해 폴리머를 가교시켜준다.

폴리머를 웨이퍼 표면상에서 증착시킨 후에 가교시키는 것도 가능하다. 이러한 반응은 폴리머를 수초에서 수분간 UV 광선에 노출시킴으로써 수행한다. Sharangpani 및 Singh, DUMIC:117-120 (1997) 참조.

B. 상이한 폴리머들의 조합으로부터 만들어진 박막의 제조

상이한 전구체들의 조성을 변화시킴으로써, 여러가지 폴리머 특성들을 얻을 수 있다. 예컨대, 이관능기 전구체를 다관능기 전구체와 조합시킴으로써, 전구체 단독의 경우 얻어지는 것과 다른 특성을 갖는 폴리머를 제조할 수 있다. 다관능기 전구체는 다른 폴리머와 교차결합을 형성할 수 있으므로, 얻어진 박막은 증가된 기계적 강도를 가질 것이다. 이관능기 전구체로 다관능기 전구체를 희석시킴으로써, 박막의 기계적 강도를 사용자 개개인의 필요에 따라 적절히 조절할 수 있다.

또한, TP 또는 CVD 공정시 전구체의 조성을 변화시킴으로써, 그의 증착 도중 폴리머층의 조성을 변화시킬 수 있다. 따라서, 사용자는 한가지 유형의 폴리머를 기판에 밀접하게 증착시킨 다음 폴리머의 조성을 점진적으로 변화시켜 유전층 표면에서 상이한 폴리머를 결과시킬 수 있다. 이러한 폴리머 조성의 변화는 첫번째 전구체 전달을 중지시키고 두번째 전구체 전달을 개시함으로써 단계적으로 수행할 수 있다. 뿐만 아니라, 폴리머의 그 후의 다른 층들은 세번째 및 후속적인 전구체를 변화시킴으로써 증착될 수 있다. 또한, 폴리머 조성의 구배는 증착시 상이한 전구체의 상대적인 비율을 점진적으로 변화시킴으로써 달성가능하다.

V. 집적회로 칩의 제조

상기 전구체와 방법들은 집적회로 제조시 저유전율과 높은 열안정성을 갖는 폴리머를 제공하기 위한 것이다. 도 11은 본 발명의 특성이 구체화된 다층 집적회로 칩 1100의 다이어그램을 나타낸 것이다. 기판 1104는 추가 프로세싱에 앞서 평평

하게 만든다. 이어서, 소스 대역 1108, 드레인 (drain) 대역 1112, 및 폴리실리콘 게이트 1116을 기판 1104 상에서 만든다. 웨이퍼 1100은 TP 또는 CVD를 위한 증착 챔버내로 삽입하고, 폴리머 또는 가교된 폴리머의 첫번째 층간 유전(ILD: interlevel dielectric)층 1120을 기판 1104와 폴리실리케이트 게이트 1116위에 오버레이시킨다. 두번째 폴리실리콘 층 1124는 두번째 ILD층 1128, 첫번째 금속 배선 1132와 금속간 유전(IMD: intermetal dielectric)층 1136에 의해 오버레이된다. IMD층 1136의 최상부에, 두번째 금속배선 1140과 두번째 IMD층 1144가 증착된다. 각각의 증착단계가 완료된 후, 웨이퍼를 화학적 기계적 연마 또는 기타 공지기술에 따라 평평화시킨다.

요구되는 경우, 폴리머 표면을 화학적 기계적으로 평평하게 하여 추가의 폴리머 층에 대해 매끄러운 표면을 갖도록 할 수 있다 금속배선의 제 2층은 표면에 증착시키고, 웨이퍼를 CVD 챔버에 삽입하여, 여기서 폴리머의 제 2층을 다시 증착시키고, 금속 배선간의 갭을 충전시킨다. 소망되는 경우, 웨이퍼 표면을 평평하게 만들기 위해 CMP를 수행할 수 있다.

VI. 폴리머 박막의 특성을 측정하기 위한 일반적인 방법

캐패시터를 조립하여 주파수범위에서 캐패시턴스를 측정함으로써 유전상수 K를 측정한다. 이어서 캐패시터 크기와 막 두께로부터, 공지방법에 따라 K를 산출한다. 다른 한편, 폴리머 박막의 유전상수는 공지기술을 이용하여 증착된 막의 굴절율을 측정함으로써 측정한다. 이어서 K는 굴절률의 제곱으로서 계산된다.

유리전이온도 Tg는 온도변화에 따른, 폴리머 표본의 열용량, 모듈러스, 또는 열팽창률의 변화를 관찰함으로써 결정된다. 예컨대, Tg는 폴리머의 열용량을 측정하는 시차주사열량측정기 (DSC)에서 폴리머 표본을 가열하거나 또는 온도상승에 따라 폴리머의 열팽창을 측정하는 열기계 분석기 (TMA)에 의해 구할 수 있다. 이 방법은 기술분야에서 표준법이며 이하에서 더 이상 논의하지 않는다.

열안정성은 폴리머의 분해열 (TD)에 의해 반영된다. Td는 열중력 분석기 (TGA)를 이용하여 결정한다. 웨이퍼를 점차 가열시켜 샘플의 중량손실을 마이크로밸런스를 이용하여 측정한다. 이것은 가열시 폴리머의 산화가능성을 없애기 위해 흔히 질소 분위기에서 수행된다. % 중량손실 및 초기 중량 손실 온도등과 같은 공표된 자료들은 Td가 온도 뿐만 아니라 측정시 사용된 가열속도에도 의존함을 보여준다. 이 방법은 기술분야에서 표준법이며 이하에서 더 이상 논의하지 않는다.

탄성계수(elastic modulus) E와 전단계수 (shear modulus)G는 잘 알려진 ASTM법을 이용하여 더 이상 논의하지 않는다.

Si기판상의 폴리머 상의 잔류 응력, σ_r 은 폴리머 박막과 Si기판의 열팽창 계수 (CTE)의 미스매치로부터 기인하는 폴리머/Si 빔 편차 (beam deflection)을 모니터하는 벤딩 빔법 (BBM: bending beam method)을 이용하여 평가할 수 있다. 따라서, 막 증착에 앞서 폴리머/Si기판 샘플에 지향된 빔에 의해 야기되는 편차들을 여러가지 온도에서 기록한다. 이 정보로부터, 표준법을 이용하여 잔류 응력을 계산할 수 있으며 더 이상 이에 관해 논의하지 않는다.

본 발명의 다른 구체예를 다음에 실시예를 들어 상세히 설명한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 저유전을 폴리머의 수송 중합을 위한 종래기술 장치를 도시한 것이다.

도 2는 저유전을 폴리머의 수송 중합을 위한 종래기술 장치를 도시한 것이다.

도 3은 열분해성 수송 중합 (TTP: thermolytic transport polymerizatoion) 폴리머에 이용되기 위한 단일 챔버를 갖는 본 발명의 한 구체예를 도시한 것이다.

도 4는 자외선(UV)원, 진공 자외선 (VUV원), 및/또는 적외선(IR)원을 이용하여 폴리머를 광자 보조 수송 중합 (PATP)시키는 데 이용하기 위한 본 발명의 일 구체예를 도시한 것이다.

도 4a는 전자기 에너지원이 전구체 흐름 내부에 위치하는, 본 발명의 한가지 구체예를 도시한 것이다.

도 4b는 광자 보조 수송 시스템의 또 다른 구체예를 도시한 것이다.

도 4c는 광자 보조 수송 중합 시스템의 또 다른 구체예를 도시한 것이다.

도 5는 적외선 (IR) 조사를 이용한, 수송 중합에 이용되는 본 발명의 일구체예를 도시한 것이다.

도 6은 폴리머의 무선 주파수 (RF: radio frequency) 플라즈마 촉진 수송 중합 (PETP)에 사용되는 본 발명의 한가지 구체예를 도시한 것이다.

도 7은 폴리머의 마이크로 플라즈마 촉진 수송 중합 (PETP)을 위한 본 발명의 한가지 구체예를 도시한 것이다.

도 8은 폴리머의 고밀도 플라즈마 촉진 수송 중합을 위한 본 발명의 한가지 구체예를 도시한 것이다.

도 9는 저유전을 폴리머의 수송 중합을 위한 복수개의 별개 챔버들로 이루어진 클러스터 툴 (cluster tool)을 도시한 것이다.

도 11은 박막 유전층과 임베드형 집적회로 피쳐를 갖는 본 발명의 반도체 웨이퍼의 한가지 구체예를 도시한 것이다.

실시예

실시예 1

저항 가열 열분해기를 이용한 수송 중합

웨이퍼 기판상에 폴리머 박막을 형성하기 위해, 먼저 수은 증기 램프 (Dumax, 5000EL)에 의해 발생된 UV 광선으로 웨이퍼를 청소하였다. 청소단계의 기간은 사용된 전력에 의존한다. 20mW/cm²에서는, 10분, 200mW에서는 1분이 요구되며, 400mW/cm²에서는 0.5분이 소요되었다. 소요시간을 줄이기 위해, 400mW/cm²이 바람직하다.

상기 전구체 CF₂H-C₆H₄-CF₂H를 약 -5°C에서 약 20°C의 온도범위로 냉각시켰다. 액체 샘플 홀더 중에서는 약 -5°C 내지 약 15°C가 바람직하다. 이어서, 전구체를 약 1 내지 10 milliTorr의 진공하에서 니들 밸브나 그의 주입속도를 조절하기 위한 매스 유동 조절기를 통해 반응기로 기화시켰다. 반응기에 일단 도입된 전구체 (도 3)를 740 내지 780°C에서 열분해시켰다. 전구체의 주입속도와 열분해를 15 mTorr 내지 수 Torr 범위의 진공 압력하에서 수행하였다.

이들 몇몇 박막은 또한 10Å 내지 50Å 범위의 기공 크기를 갖는 수많은 마이크로 공극을 갖는다. 얻어진 박막은 반사율이 열분해 조건에 따라 2.15 내지 2.40의 유전상수 및 1.48 내지 1.54의 반사율을 가졌다. 온도가 높을수록 가교도와 유전상수가 더 높았다. 이들의 XPS 스펙트럼 분석결과 C-F가 존재하는 것으로 나타났으며, 이는 이러한 열분해 조건 하에서 제조된 박막이 가교된 것임을 가리키는 것이다.

실시예 2

귀금속 촉매를 이용한 수송 중합

다음의 변경사항을 제외하고 상기 실시예 1의 방법을 동일하게 반복하였다: 촉매 펠렛 (다공성 알루미나상 1wt% Pt; Cat. Number 23211-4) 약 100 그램을 Aldrech Chemical Co., 1001 West Saint Paul Ave. Milwaukee, WI 53233으로부터 얻었다. 촉매를 사용하기에 앞서 수소하에서 환원시켰다. 촉매를 열분해기에 장착시키고, 증착하면서 약 400°C 내지 약 450°C의 온도로 가열시켰다. 약 0°C에서 60분간 냉각 웨이퍼 상에서 약 60-90 milliTorr의 챔버 압력하에 증착을 수행하였다. 폴리머 막의 굴절률은 약 1.523이고 두께는 1000Å이었다.

실시예 3

전이금속 산화물 촉매를 이용한 수송 중합

다음의 변경사항을 제외하고 상기 실시예 2의 방법을 동일하게 반복하였다: 탈수소화 촉매 (다공성 알루미나상 산화철; Cat. Number C-035, Criterion Catalyst Company, 2 Greenpoint Plaza, Suite 1000, 16825 Northchase Drive, Houston, TX 77060) 125ml를 사용하였다. 약 0°C에서 60분간 냉각 웨이퍼 상에서 약 260-280 milliTorr의 챔버 압력하에 증착을 수행하였다. 막의 굴절률은 약 1.513이고 두께는 10210Å이었다.

실시예 4

BIS-머캅토 전구체를 이용한 수송 중합

새로운 전구체, $\text{Br-CF}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_2\text{-Br}$, 또는 $\text{C}_2\text{H}_5\text{S-CF}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-S-CF}_2\text{-C}_2\text{H}_5$ 의 BIS-머캅토 유도체를 상기 실시예 2의 방법에서 사용하였다. BIS-머캅토 화합물은 Chow 등의 방법 (미국특허 3,274,267호)에 따라 테트라플루오로 전구체인 $\text{Br-CF}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_2\text{-Br}$ 의 디브로모 유도체로부터 제조하였다. 상기 문헌은 본문에 참조되었다.

전구체를 고체 샘플 홀더 중 25 내지 50°C의 온도범위로 가열시켰다. 이어서 전구체를 약 1 내지 10milliTorr의 진공하에서 니들 밸브나 그의 주입속도를 조절하기 위한 매스 유동 조절기를 통해 반응기로 기화시켰다. 반응기에 일단 도입된 전구체를 450 내지 700°C에서 열분해시켰다 (도 3). 전구체의 주입속도와 열분해를 15 mTorr 내지 수 Torr 범위의 진공 압력하에서 수행하였다.

전구체로서 BIS-머캅토 유도체를 사용하는 경우에는 열분해 온도를 약 500°C 내지 약 650°C로 저하시켰다. 이 전구체로부터, 보다 직선형이고 결정성인 폴리머를 만들 수 있다. 이들 결과적인 박막의 유전상수는 2.2 내지 2.3이었다. 이들의 XPS 스펙트럼으로부터, 이들 박막이 일반적으로 실시예 2에서 얻어진 것들보다 CF_2 함량이 더 높은 것으로 나타났다.

실시예 5

BIS-아미노 전구체를 이용한 수송 중합

또 다른 새로운 전구체인 $\text{BrF}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_2\text{Br}$, 또는 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{-CF}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$ 의 디아미노 유도체 역시 수송 중합용 전구체로서 사용될 수 있다. 디아미노 화합물은 Lee 등의 방법 (미국특허 4,849,559호: 본문에 참조됨)에 따라 디브로모 유도체로부터 제조할 수 있다.

전구체를 고체 샘플 홀더에서 25 내지 60°C의 온도범위로 가열시킨다. 이어서 전구체를 약 1 내지 10milliTorr의 진공하에서 니들 밸브나 그의 주입속도를 조절하기 위한 매스 유동 조절기를 통해 반응기로 기화시켰다. 반응기에 일단 도입된 전구체를 740 내지 780°C에서 열분해시켰다 (도 3). 전구체의 주입속도와 열분해를 15 mTorr 내지 수 Torr 범위의 진공 압력하에서 수행하였다.

열분해 온도를 약 450°C 내지 약 550°C로 저하시켰다. 이 전구체로부터, 보다 직선형이고 결정성인 폴리머를 만들 수 있다. 이들 폴리머의 유전상수는 2.2 내지 2.3이었다. 이들의 XPS 스펙트럼으로부터, 이들 박막이 일반적으로 실시예 2에서 얻어진 것들보다 CF_2 함량이 더 높은 것으로 나타났다.

실시예 6

디-라디칼 발생기로서 진공 자외선을 이용한 수송 중합

저항 열분해기 대신 진공 자외선 (VUV) 발생 소스를 사용한 것을 제외하고 상기 설명된 공정과 화학물질들을 이용하였다 (도 4). 이러한 소스는 예컨대 유전 장벽 방전 원리를 이용하여 VUV를 발생시킬 수 있다.

무성방전은 VUV를 140 내지 200nm 범위로 제공한다. 공정조건 및 전구체에 따라, VUV 조사를 이용함으로써 유전상수가 1.99 내지 2.34범위인 선형 또는 고도로 가교된 폴리머가 제조될 수 있다.

실시예 7

과플루오르화 전구체를 이용한 수송 중합

테트라히드로푸란 중 테트라플루오로벤젠을 $\text{LiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ 과 -78°C 에서 0.5 내지 1시간 동안 반응시킴으로써 완전히 플루오르화된 전구체를 제조하였다. 얻어진 생성물을 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 와 추가로 반응시켜 $\text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ 를 얻었다. 이어서, 얻어진 퍼플루오로-디알데히드를 DAST를 이용하여 상응하는 $\text{CHF}_2-\text{C}_6\text{F}_4-\text{CHF}_2$ 로 변환시켰다.

과플루오르화된 전구체를 상술한 바와 같이 이용하여 폴리머 박막을 제조하였다. 이 막들은 1.80 내지 2.10의 유전상수를 갖는다. 열분해 온도를 740°C 에서 770°C 로 증가시키거나, 또는 VUV 파장을 180nm에서 140nm로 감소시킴으로서 유전상수가 더 높은 막을 얻는다. 이 폴리머들은 450 내지 500°C 까지는 열에 안정하다.

상기 실시예들은 단지 설명목적을 위해 제시된 것으로서 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다. 오히려 상기 전구체, 방법, 폴리머 막, 및 집적회로 칩의 여러가지 변형이 본 발명의 일부로서 간주된다. 기타 본 발명의 특성, 측면, 및 목적은 첨부된 도면과 청구범위로부터 명확히 드러날 것이다. 본문에서 언급된 모든 참고문헌은 전적으로 참고적으로 삽입되었다. 본 발명의 다른 구체예들도 개발가능하며 본 발명의 청구범위와 정신에 포함되는 것으로 이해되어야 할 것이다.

다른 이론들도 본 발명의 작동을 설명할 수 있으며 본 발명은 어떠한 특정 이론에 구애되지 않는 것으로 이해되어야 한다.

참고문헌 삽입

상기 본 발명의 명세서에 인용된 모든 참고문헌은 전적으로 참고적으로 인용된 것이다.

산업상 이용 가능성

본 발명은 신규하거나 공지인 출발물질과 전구체를 이용하여 직선형 및 가교형 폴리머를 제조하는 신규한 방법을 제공한다.

본 발명은 또한 신규한 전구체와 방법을 이용하여 만들어진 박막과 집적회로를 포함한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

전구체를 해리시키는 크래커, 증착 챔버, 상기 증착 챔버 중에 위치하여 웨이퍼를 고정시키기 위한 처크(chuck), 및 크래커와 처크 사이에 위치한 움직일 수 있는 유동 패턴 조정기를 포함하는, 박막 제조를 위한 수송 증착 장치(반응기).

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 움직일 수 있는 유동 패턴 조정기는 적어도 3차원 중 1차원 이상으로 움직일 수 있는 것인 수송 증착 장치.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 처크는 웨이퍼 장착 표면을 구비하고, 상기 크래커는 출구 포트를 구비하며, 여기서, 상기 움직일 수 있는 유동 패턴 조정기는 상기 웨이퍼 장착 표면과 상기 크래커 출구 포트 중 적어도 한 방향을 가로지른 방향으로 움직일 수 있는 것인 수송 증착 장치.

청구항 4.

전구체를 해리시키는 크래커, 증착 챔버, 상기 증착 챔버 중에 위치하여 웨이퍼를 고정시키기 위한 처크 및 상기 크래커와 처크 사이에 위치하는 확산 플레이트를 포함하는 박막 제조용 수송 증착 장치.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 확산 플레이트는 3차원 중 적어도 1차원 이상으로 움직일 수 있는 것인 수송 증착 장치.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 유동 패턴 조절기는 크래커로부터 처크까지의 유동 방향을 따라 움직일 수 있는 것인 수송 증착 장치.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 움직일 수 있는 유동 패턴 조절기는 크래커와 처크 중 적어도 하나를 향해 또는 그로부터 멀어지도록 움직일 수 있는 것인 수송 증착 장치.

청구항 8.

제4항에 있어서, 상기 확산 플레이트는 크래커로부터 처크까지의 유동 방향에 대해 수직 방향으로 움직일 수 있는 것인 수송 증착 장치.

청구항 9.

제4항에 있어서, 상기 처크는 웨이퍼 장착 표면을 구비하고, 상기 크래커는 출구 포트를 구비하며, 여기서, 상기 확산 플레이트는 상기 웨이퍼 장착 표면과 상기 크래커 출구 포트 중 적어도 한 방향을 가로지른 방향으로 움직일 수 있는 것인 수송 증착 장치.

청구항 10.

전구체를 해리시키는 크래커, 증착 챔버, 상기 증착 챔버 내에 위치하여 웨이퍼를 고정시키기 위한 처크 및 유동 패턴 조절기와 확산 플레이트를 포함하고, 여기서, 상기 처크, 유동 패턴 조절기 및 확산 플레이트 중 적어도 두 가지는 움직일 수 있는 박막 제조용 수송 증착 장치.

청구항 11.

크래커를 둘러싼 비금속성의 투명한 외부 셸, 전구체를 해리시켜 반응성 중간체를 생성시키는 에너지원, 전구체를 상기 크래커 내부로 도입하기 위한 입구 포트, 움직일 수 있는 확산 플레이트 및 생성물을 상기 크래커로부터 제거하기 위한 출구 포트를 포함하는 수송 중합용 반응 챔버.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 에너지원은 적외선 조사, 자외선 조사, 진공 자외선 조사, 무선주파수 조사 및 마이크로파 조사 중 적어도 한 가지를 발생시키는 반응 챔버.

청구항 13.

제11항에 있어서, 상기 크래커는 적어도 부분적으로 크래커를 둘러싸고 있는 수소 멤브레인을 추가로 포함하는 것이 특징인 반응 챔버.

청구항 14.

플루오르화된 폴리머 박막 제조용 반응기로서,

전구체원;

전구체를 가공하기 위한 크래커;

전구체를 해리시키기 위한 에너지원; 여기서, 상기 에너지원은 적외선 조사, 자외선 조사, 진공 자외선 조사, 무선주파수 조사, 및 마이크로파 조사 중 하나를 포함하며,

웨이퍼를 지지하기 위한 척; 및

움직일 수 있는 유동 패턴 조정기

를 포함하는 플루오르화된 폴리머 박막 제조용 반응기.

청구항 15.

제14항에 있어서, 웨이퍼 상으로의 해리된 전구체의 분포를 제어하는 확산 플레이트를 추가로 포함하는 반응기.

청구항 16.

제14항에 있어서, 상기 조사 에너지원은 비간섭성 엑시머 조사에 의해 제공되는 반응기.

청구항 17.

제14항에 있어서, 상기 크래커는 용융결정 석영 또는 단결정 석영 용기 내에 담겨져 있고, 에너지원은 IR 및 UV 중 어느 하나인 반응기.

청구항 18.

제14항에 있어서, 상기 크래커는 크래커 벽 및 벽 외부에 위치한 열 차단기를 구비하고, 상기 반응기는 열 차단기를 둘러싼 챔버 벽을 포함하며, 여기서, 상기 크래커 벽은 석영으로 제조되고, 상기 에너지원은 IR과 UV 중 어느 하나인 반응기.

청구항 19.

제1항 또는 제14항에 있어서, 상기 크래커는 불소 함유 래디칼의 발생원인 전구체를 포함하는 것인 반응기.

청구항 20.

제1항 또는 제14항에 있어서, 체크 냉각수단을 추가로 포함하는 반응기.

청구항 21.

제1항 또는 제14항에 있어서, 진공 펌프로 이어지는 배출 포트 (exhaust port)를 추가로 포함하는 반응기.

청구항 22.

제1항 또는 제14항에 있어서, 상기 크래커는 적외선 조사원, 자외선 조사원 및 진공 자외선 조사원으로부터 선택된 조사원을 사용하며, 전구체의 유동 흐름 내부에 위치한 투명한 튜브를 포함하고, 여기서, 상기 조사원을 상기 투명한 튜브 내에 봉입하는 것을 특징으로 하는 반응기.

청구항 23.

제1항 또는 제14항에 있어서, 상기 크래커와 체크 사이에 위치한 다이머 필터를 추가로 포함하는 반응기.

청구항 24.

제1항 또는 제14항에 있어서, 상기 크래커와 체크 사이에 위치한 분말 필터를 추가로 포함하는 반응기.

청구항 25.

제1항 또는 제14항에 있어서, 크래커로부터 체크를 향해 뻗어있는 원추형 가이드를 추가로 포함하는 반응기.

청구항 26.

제25항에 있어서, 상기 원추형 가이드는 상기 크래커의 말단으로부터 상기 체크의 말단까지 뻗어있는 반응기.

청구항 27.

제1항 또는 제14항에 있어서, 웨이퍼 예비-클리너를 추가로 포함하는 반응기.

청구항 28.

제27항에 있어서, 상기 웨이퍼 예비-클리너가 자외선 에너지원 또는 진공 자외선 에너지원 중 어느 하나를 포함하는 반응기.

청구항 29.

제1항 또는 제14항에 있어서, 상기 크래커가 촉매를 포함하는 반응기.

청구항 30.

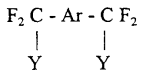
제29항에 있어서, 상기 촉매는 탈수소화 촉매, 개질 촉매 및 산화적 탈수 촉매, 전이금속 산화물, 산 지지체 상의 귀금속, 활성탄 상의 귀금속 또는 금속 설파이드, PILCs 상의 Ga₁₃, Cr₁₂, GaAl₁₂, 및 Al₁₃, M-Al₂O₃ (여기서 M은 란타늄 화합물), 주기율표의 VIB & VIIB 금속 중에서 선택된 금속과 킴파운드된 Bi 및 Sb와 함께 반죽된 Al₂O_{3a}, M-변형된 H-ZSM-5 및 H-ZSM-11 (여기서 M은 Zn, Ga, Pt-Ga, Pt-Na, Mo, Cr, K, Ca, Mg, Al 및 주기율표의 VIII 금속 중에서 선택된 금속들 중에서 선택됨), M-변형된 MFI (H-갈로실리케이트) (여기서 M은 Si/Ga, Na/Ga 및 Al 중에서 선택됨), 희토류 금속 치환된 Y-제올라이트, 희토류 금속 치환된 초안정 Y-제올라이트, Zr 옥사이드와 쌍을 이룬 Ti 옥사이드, 또는 알루미늄 상에 도금된 M (여기서 M은 Ni, Cr, Ni/Cr 및 Ni/Cr/Al 합금 중에서 선택됨) 중 어느 하나인 반응기.

청구항 31.

제1항 또는 제14항에 있어서, 부산물은 통과시킬 수 있으나, 가공된 전구체 분자는 통과시키지 못하는 충분히 작은 구멍들 (holes)을 구비하는 수소 멤브레인을 추가로 포함하는 반응기.

청구항 32.

제1항 또는 제14항에 있어서, 상기 크래커는 다음의 구조를 갖는 화합물을 포함하는 플루오르화 폴리머 합성을 위한 상기 전구체를 갖는 반응기:



식 중, Ar은 플루오르화된 방향족 부분이고 Y는 이탈기임.

청구항 33.

제1항 또는 제14항에 있어서, 상기 크래커는 자유-라디칼 개시제를 포함하는 반응기.

청구항 34.

수송 중합 또는 화학 기상 증착용 반응기로서,

챔버,

가스 주입기,

가스 주입기로부터 이격되어 챔버 내에 위치한 처크,

가스 주입기에 인접하여 위치하는 에너지원,

배기 가스를 분해시키기 위한 챔버 벽 내의 조사원, 및

움직일 수 있는 유동 패턴 조정기 또는 확산 플레이트
를 포함하는 수송 증합 또는 화학 기상 증착용 반응기.

청구항 35.

삭제

청구항 36.

삭제

청구항 37.

삭제

청구항 38.

삭제

청구항 39.

삭제

청구항 40.

삭제

청구항 41.

삭제

청구항 42.

삭제

청구항 43.

삭제

청구항 44.

삭제

청구항 45.

삭제

청구항 46.

삭제

청구항 47.

삭제

청구항 48.

삭제

청구항 49.

삭제

청구항 50.

삭제

청구항 51.

삭제

청구항 52.

삭제

청구항 53.

삭제

청구항 54.

삭제

청구항 55.

삭제

청구항 56.

삭제

청구항 57.

삭제

청구항 58.

삭제

청구항 59.

삭제

청구항 60.

삭제

청구항 61.

삭제

청구항 62.

삭제

청구항 63.

삭제

청구항 64.

삭제

청구항 65.

삭제

청구항 66.

삭제

청구항 67.

삭제

청구항 68.

삭제

청구항 69.

삭제

청구항 70.

삭제

청구항 71.

삭제

청구항 72.

삭제

청구항 73.

삭제

청구항 74.

삭제

청구항 75.

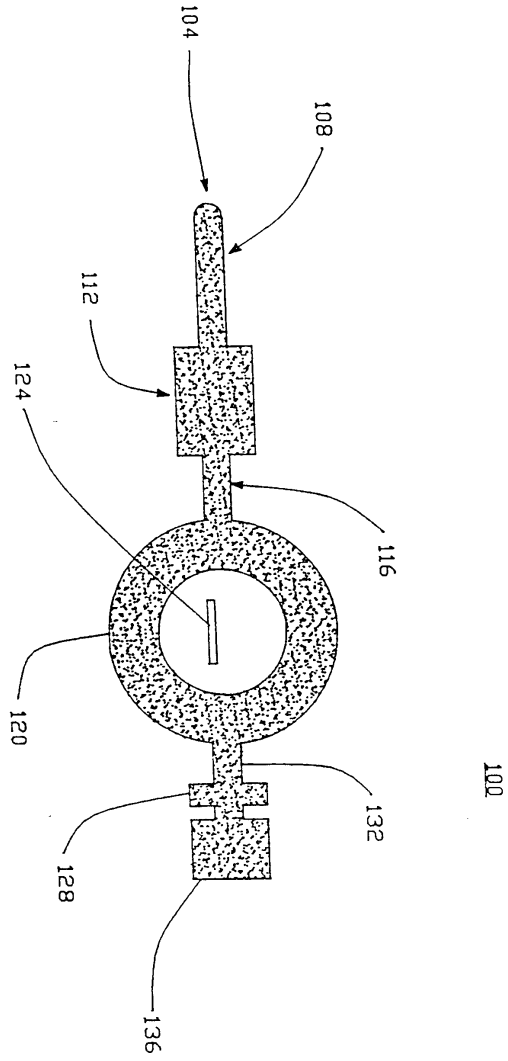
삭제

청구항 76.

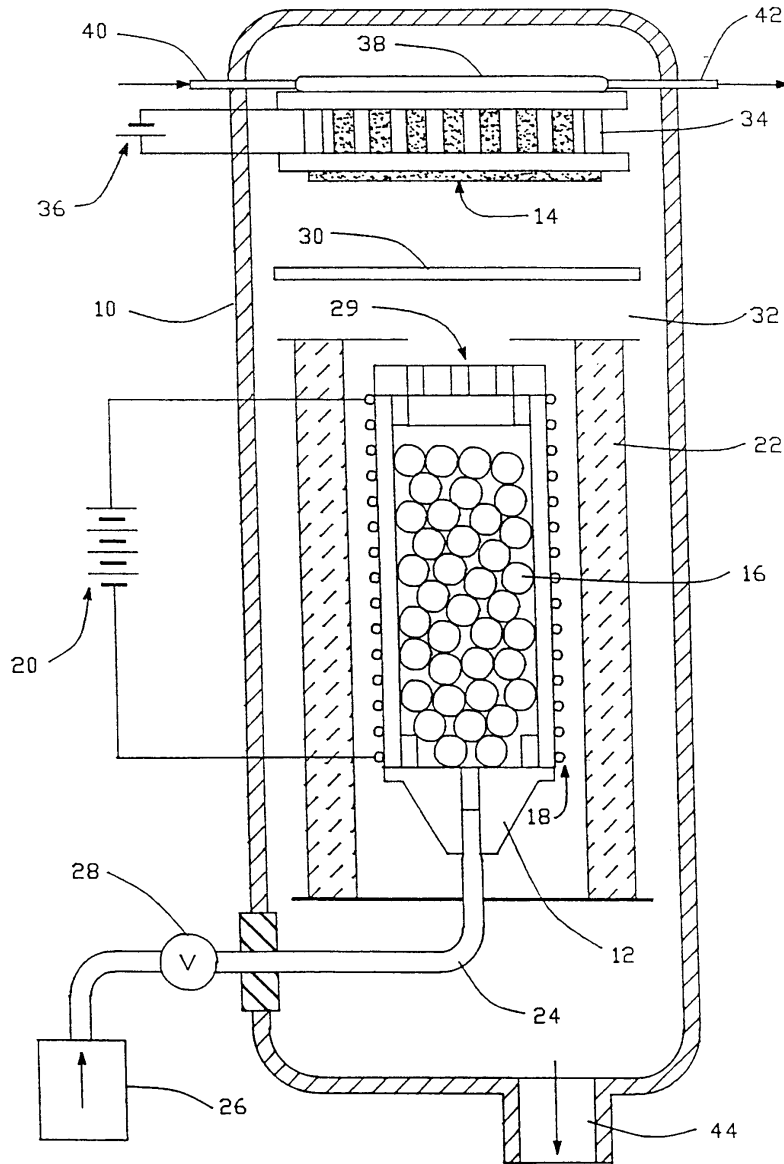
삭제

도면

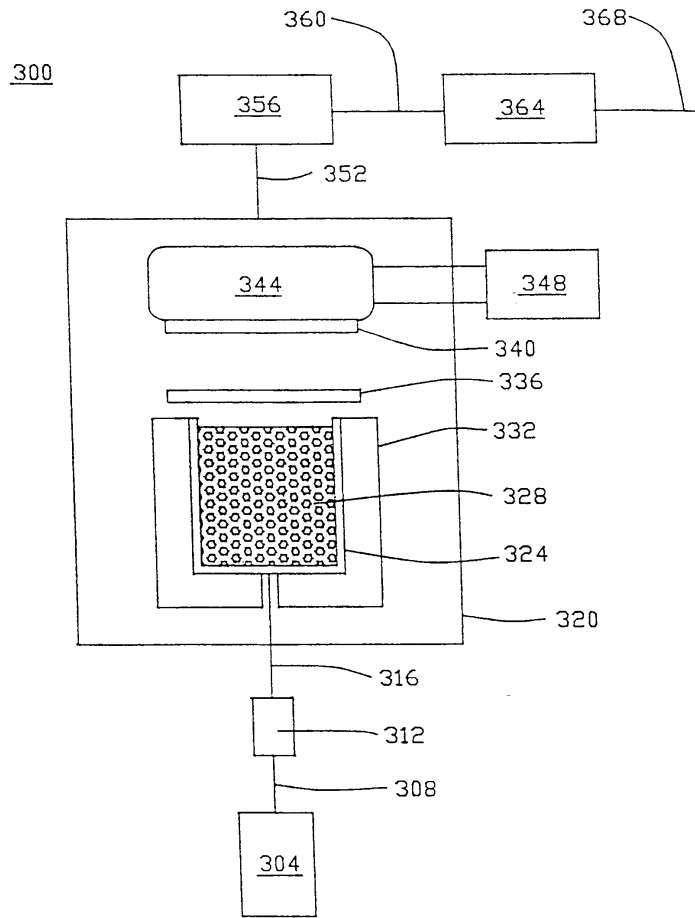
도면1



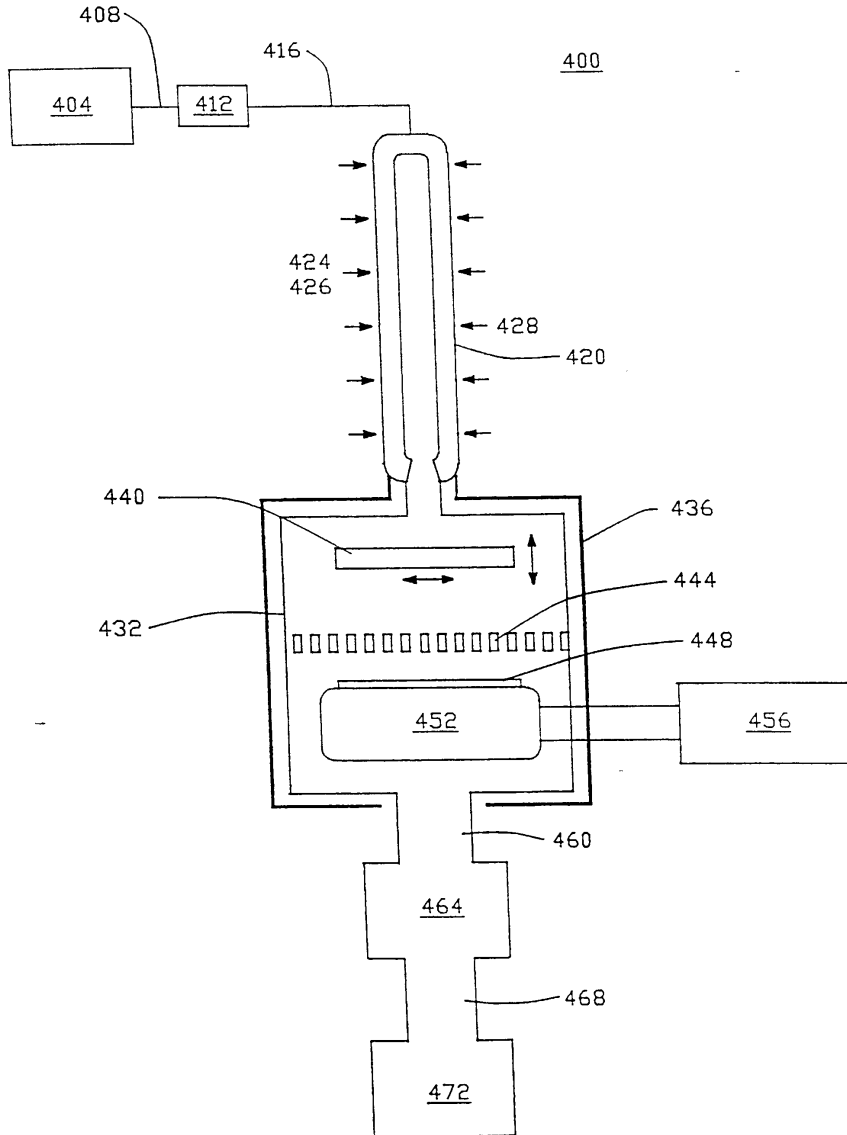
도면2



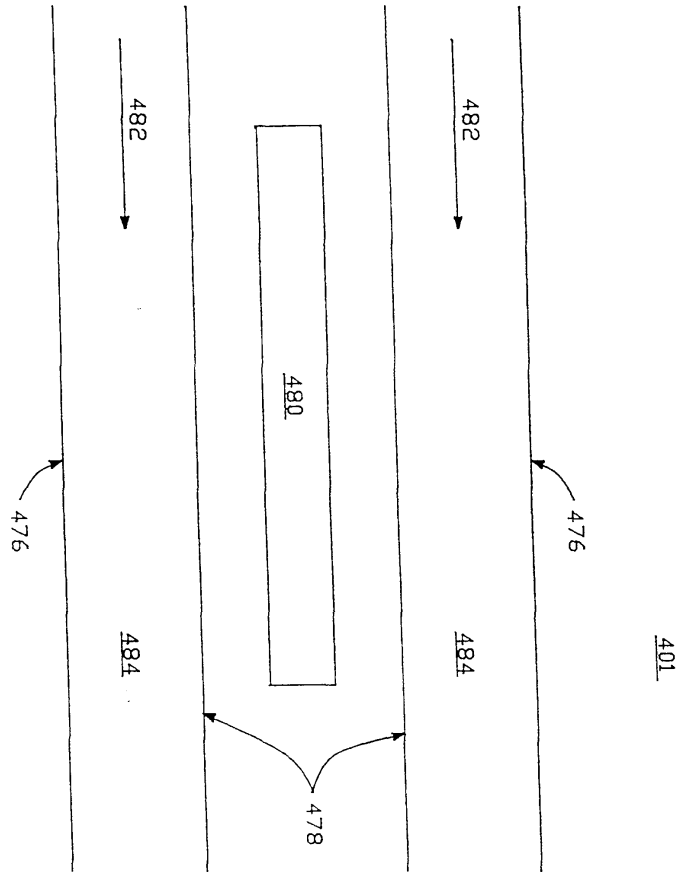
도면3



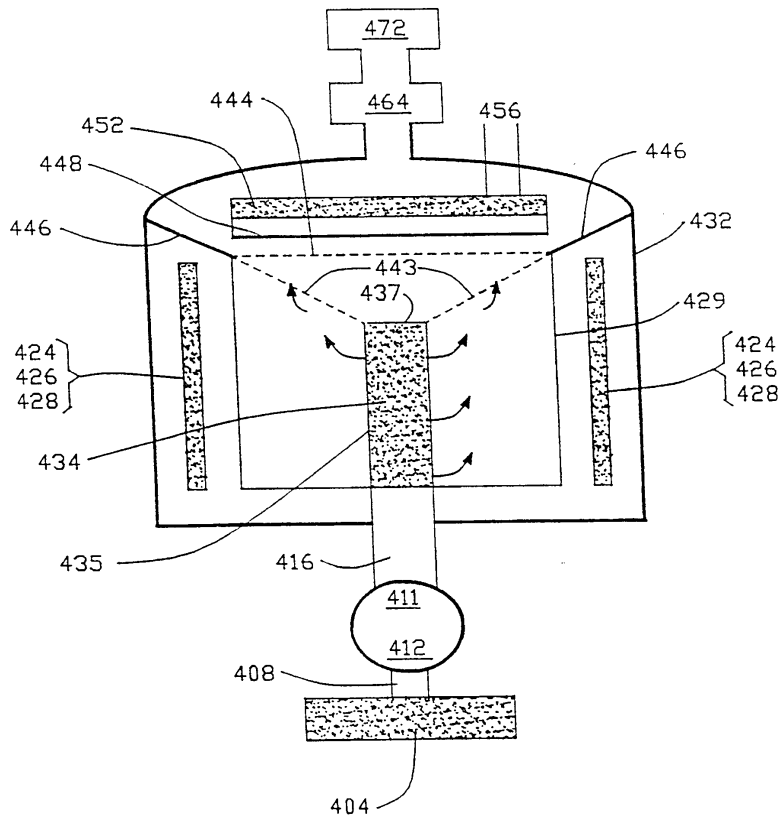
도면4



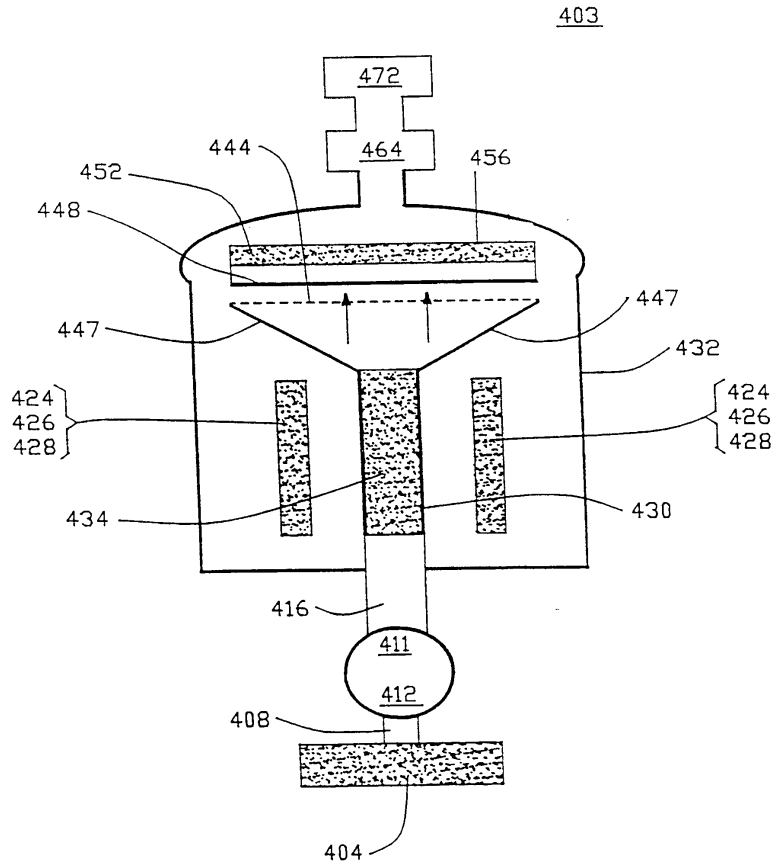
도면4a



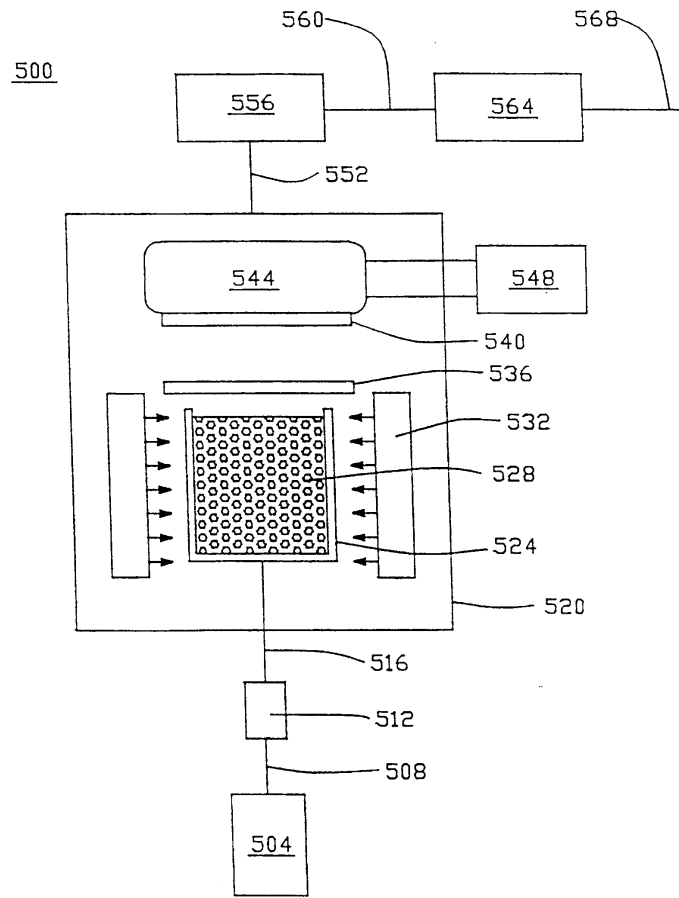
도면4b



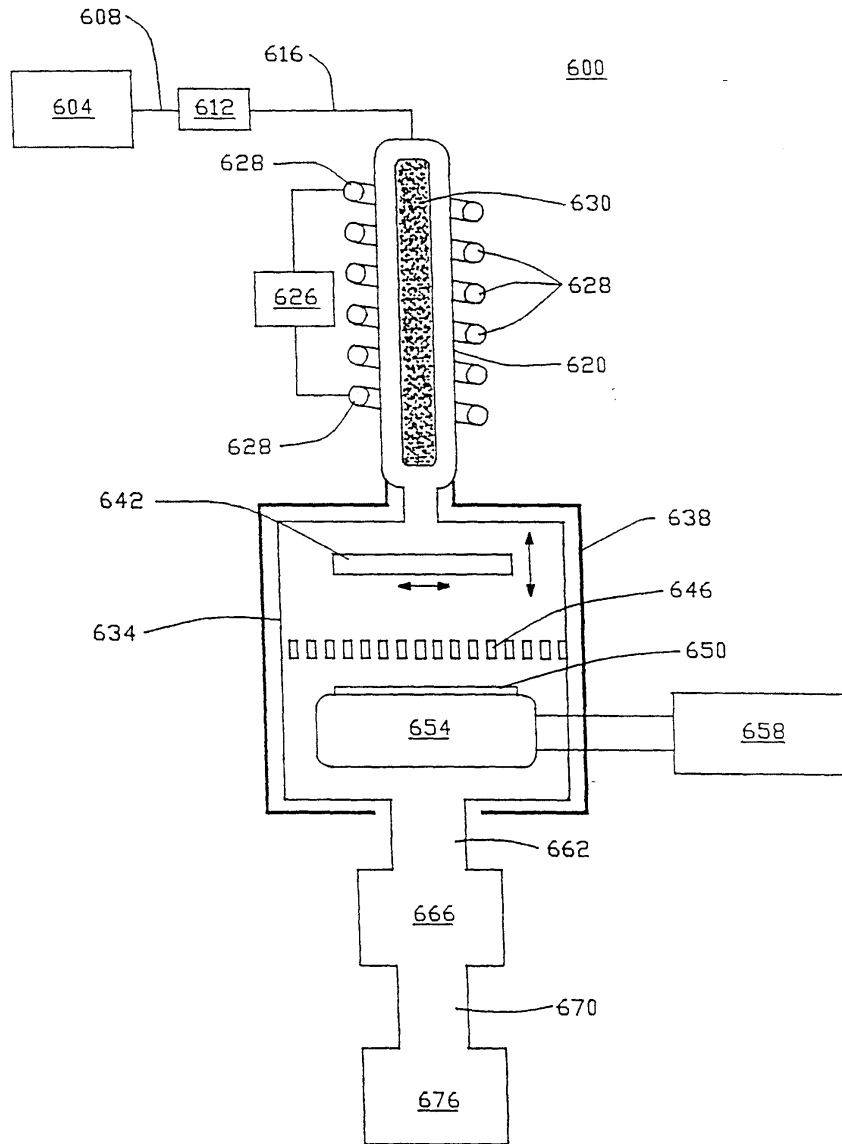
도면4c



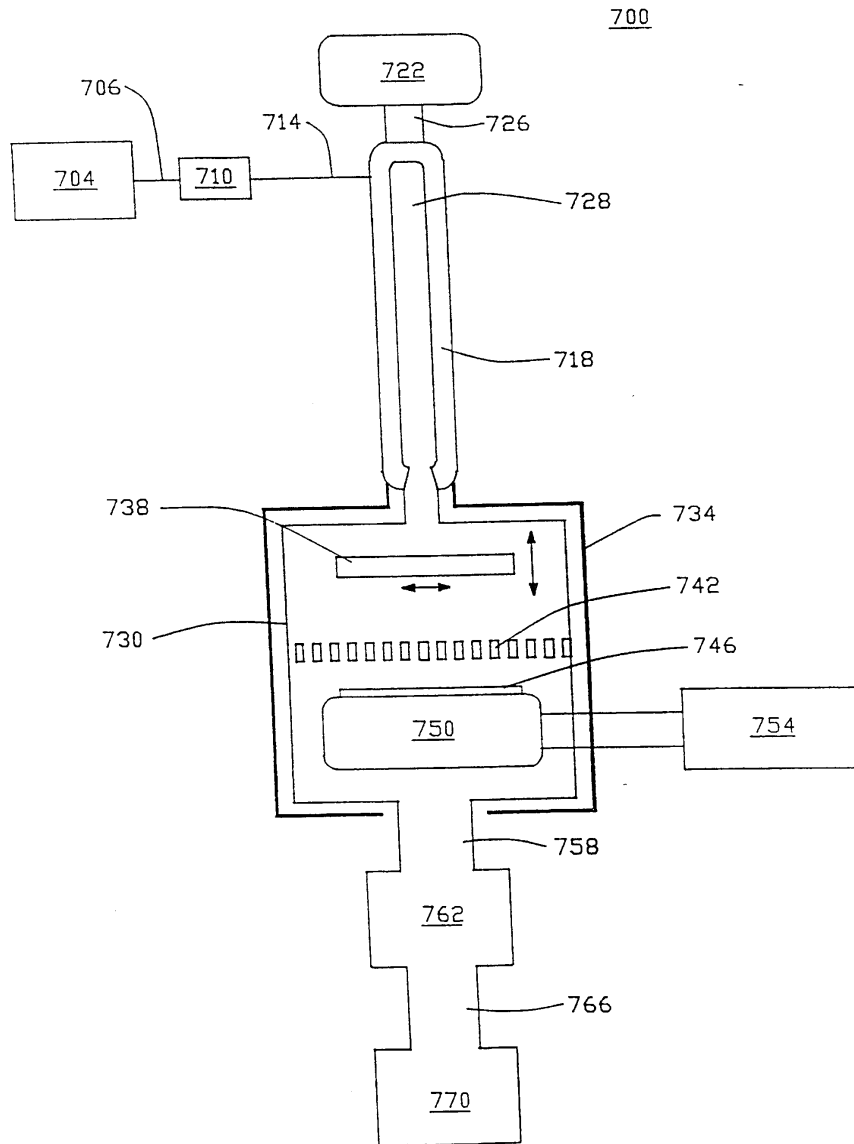
도면5



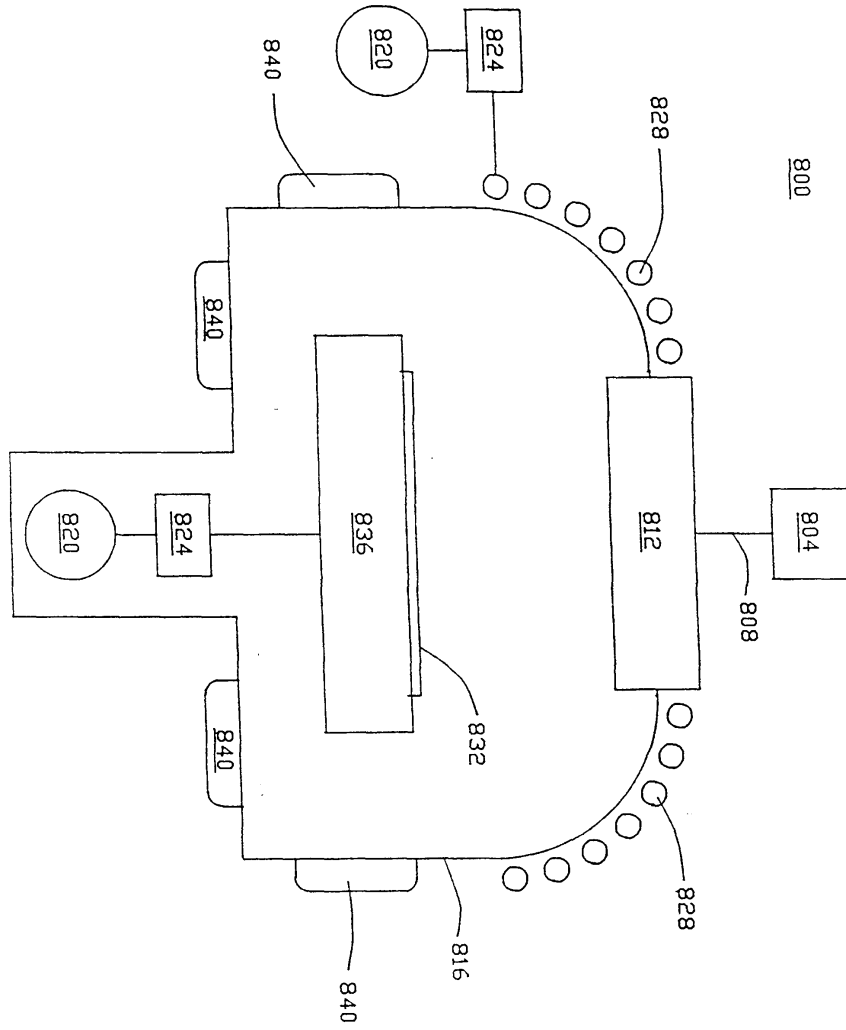
도면6



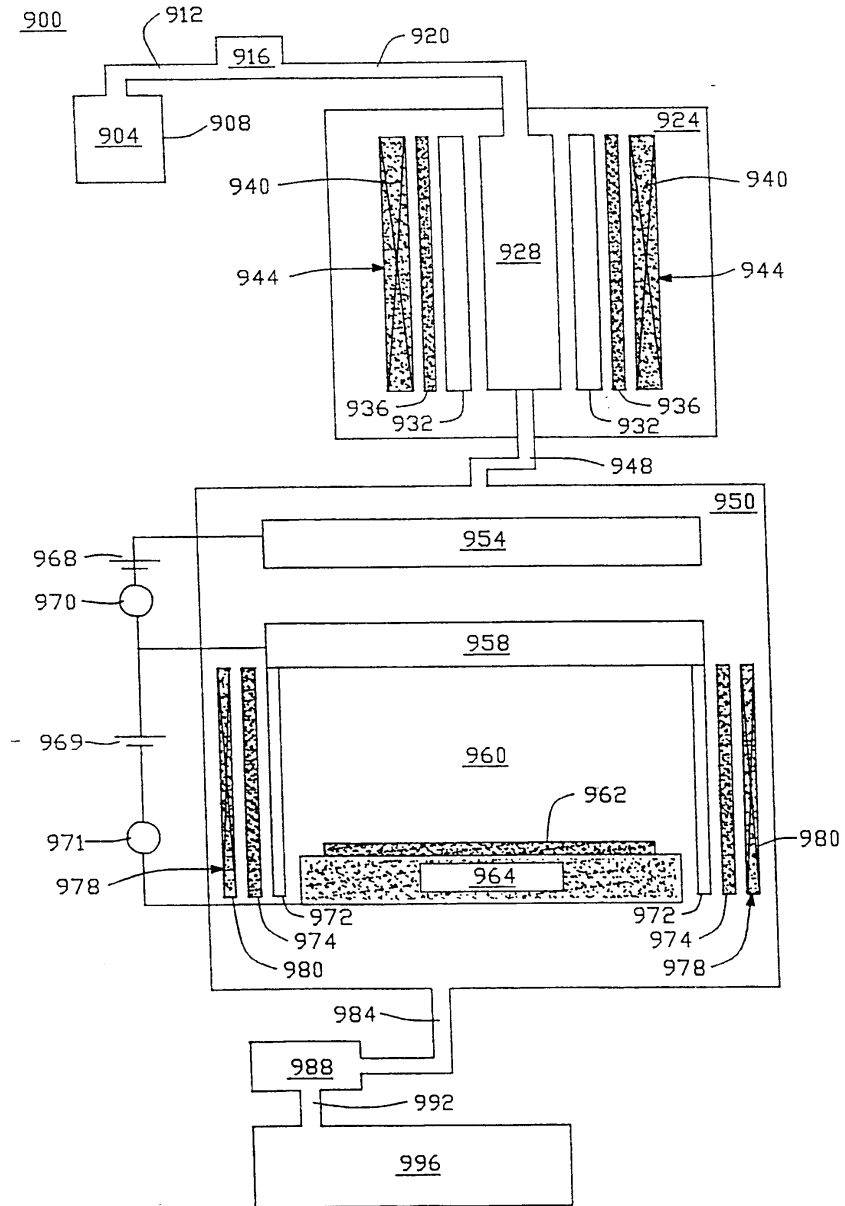
도면7



도면8

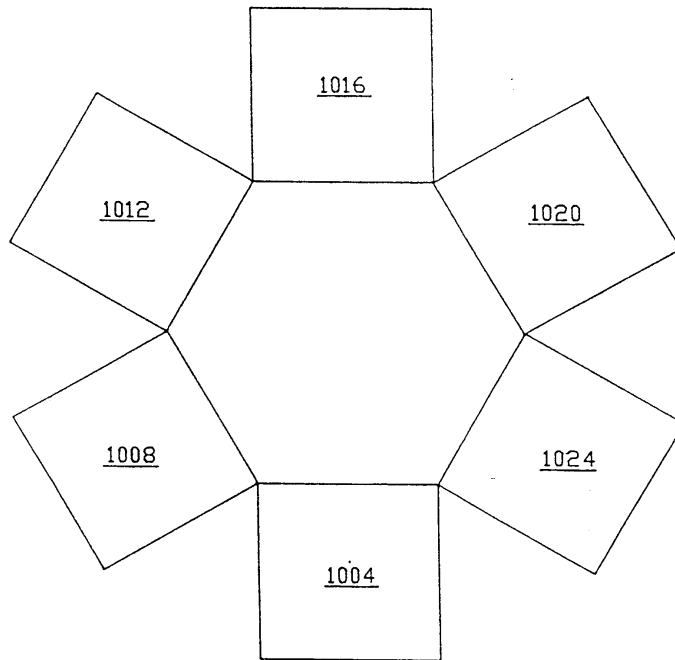


도면9



도면10

1000



도면11

