

(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁷
H01L 21/316

(45) 공고일자 2004년09월08일
(11) 등록번호 10-0447684
(24) 등록일자 2004년08월30일

(21) 출원번호 10-2002-0002683
(22) 출원일자 2002년01월17일

(65) 공개번호 10-2002-0062192
(43) 공개일자 2002년07월25일

(30) 우선권주장 09/761269 2001년01월17일 미국(US)
09/944042 2001년08월31일 미국(US)

(73) 특허권자 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드
미합중국 펜실베니아주 18195-1501 알렌타운시 해밀턴 불라바아드 7201

(72) 발명자 빈센트진루이스
미국펜실베니아주18020베들레헴선크레스트레인3943

오닐마크레오나드
미국펜실베니아주18104앨린타운엔.30쓰스트리트830

위더스호워드폴주니어
미국펜실베니아주18031브리니그스빌클라인스밀로드1441

벅스콧에드워드
미국펜실베니아주19530쿠츠타운그림로드722

비르티스레이몬드니콜라스
미국펜실베니아주18104앨린타운더블유.앨린스트리트2729

(74) 대리인 이광현
구기완
김성기

심사관 : 신창우

(54) 유전 상수가 낮은 층간 유전 필름용 유기규소 전구물질

요약

본 발명은 필름을 기판 상에 증착시키기에 충분한 화학 증착 조건 하에서 실릴 에테르, 실릴 에테르 올리고머, 또는 1 종 이상의 반응성 기들을 함유하는 유기규소 화합물을 포함하는 유기규소 전구물질을 반응시켜 유전 상수가 3.5 또는 그 미만인 층간 유전 필름을 형성시킴으로써 기판 상에 유전 상수가 낮은 층간 유전 필름을 형성시키는 방법을 제공한다. 이 필름은 상기 방법에 의해 형성된다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 비교예 2와 본 발명의 실시예 1, 2 및 3에 대한 IR 스펙트럼을 도시한 것이다. 흡수도는 명료한 이해를 돕기 위해 필름 두께 및 베이스라인 오프셋에 대하여 표준화하였다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

전자공학 산업에서는 집적 회로(IC) 및 관련 전자공학 장치의 회로와 부품 사이에 절연 층으로서 유전성 물질을 이용한다. 라인 치수는 마이크로 전자공학 장치(예, 컴퓨터 칩)의 속도 및 저장 용량을 증가시키기 위해 감소시키고 있다. 마이크로칩 치수는 종래에 약 1 마이크로인 라인 폭이 0.18 마이크로까지 감소할 정도로 지난 10년 동안 현저히 감소하였으며, 앞으로 5~10년 이내에 0.10~0.05 마이크로까지 작아질 것으로 예상된다. 라인 치수가 감소함에 따라, 칩 부품들 간의 혼신(누화)을 방지하기 위한 요건들이 훨씬 더 엄격해지고 있다. 이들 요건은 RC라는 표현으로 요약 기재할 수 있는데, 여기서 R은 전도성 라인의 저항이고, C는 층간 절연성 유전체의 커패시턴스이다. C는 이격공간(spacing)에 반비례하고, 층간 유전체(Interlayer dielectric: ILD)의 유전 상수(k)에 비례한다. 따라서, 이격공간을 축소시키면, 허용 가능한 RC를 유지하기 위해서는 k를 보다 낮게 하는 것이 필요하다.

역사적으로, 유전 상수가 4.2~4.5인 실리카(SiO_2)는 ILD로서 이용되어 오고 있다. 그러나, 0.18 마이크로 미만의 라인 치수에 있어서, 실리카는 더 이상 허용 불가능하며, k가 2.4~3.3 및 그 이하인 ILD가 요구된다.

k가 낮은 ILD를 만드는 2가지 일반적인 접근 방법은 스핀-온(spin-on) 방법 및 화학 증착(CVD) 방법이다. 양자의 방법은 k가 낮은 ILD를 생성시킬 수 있긴 하지만, CVD 공정은 현행 툴세트(toolset)를 사용할 수 있다는 이점이 있다. CVD가 갖는 또다른 이점은 일부 스핀-온 공정에 의해 생성된 유기 중합체 필름과 비교하여 CVD-생성된 필름의 실리카 유형의 구조를 갖는다는 점으로 인해 집적화가 보다 단순하다는 데 있다. 또한, CVD 방법은 스핀-온 방법보다 양호한 정합성(conformality) 및 간극 충전 성능(gap filling capability)을 갖고 있는 것으로 알려져 있다.

CVD 챔버에서 반응성 기체를 해리 또는 활성화하기 위해 선택한 현행 방법은 WO 9941423호에 기재되어 있는 것과 같은, 기판 상부의 반응 영역에서 RF 커플링된 플라스마를 사용하는 방법이 있다. 플라스마 강화된 화학 증착(PECVD)에서, 해리 및 증착에 필요한 온도는 전형적으로 100~400°C이고, 이것은 일반적으로 열적 CVD에 필요한 온도보다 더 낮다.

SiH_4 또는 TEOS($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, 테트라에틸오르토실리케이트) 및 O_2 로부터 생성되는 통상의 실리카(SiO_2) CVD 유전 필름은 유전 상수 k가 4.0 이상이다. 해당 산업 분야에서는 유전 상수가 보다 낮은 실리카계 CVD 필름을 생성시키기 위해 시도하고 있는 몇가지 방법이 있는데, 가장 성공적인 방법은 절연 필름을 탄소 원자, 불소 원자, 또는 탄소와 불소를 함유하는 유기기로 도핑하는 것이다. 화학식 $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ (식 중, $a+b+c+d$ 의 원자%=100%; $a=10\sim35\%$, $b=1\sim66\%$, $c=1\sim35\%$ 및 $d=0\sim60\%$)를 갖는 탄소 도핑된 실리카는 본 명세서에서 유기실리케이트 유리 또는 OSG라고 칭한다. 화학식 $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d\text{F}_e$ (식 중, $a+b+c+d+e$ 의 원자%=100%; $a=10\sim35\%$, $b=1\sim66\%$, $c=1\sim35\%$, $d=0\sim60\%$ 및 $e=0.1\sim25\%$)를 갖는 불소 및 탄소 도핑된 실리카는 본 명세서에서 F-OSG라고 칭한다. 최종 ILD에서 탄소 원자, 규소 원자, 산소 원자, 불소 원자 및 수소 원자의 비율과 구조 배열은 선택된 전구물질, 산화제, 그리고 CVD 공정 조건, 예컨대 RF 전력, 기체 흐름, 체류 시간 및 온도에 따라 좌우된다.

실리카를 탄소 원자 또는 유기기로 도핑하면, 몇가지 이유로 인해 형성된 유전 필름의 k가 저하된다. 유기기, 예컨대 메틸이 소수성이므로, 메틸기 또는 다른 유기기를 조성물에 첨가하는 것은 수분에 의한 오염으로부터 형성된 CVD 증착 필름을 보호하는 작용을 할 수 있다. 또한, 유기기, 예컨대 메틸 또는 페닐을 혼입시키는 것은 실리카의 구조를 '개방(open-up)'하는 역할을 할 수 있고, 이로써 벌크한 CH_x 결합에 의한 공간-충전을 통해 밀도를 저하시킬 수 있다. 또한 유기기는, 일부 작용기가 OSG 내로 혼입될 수 있고, 이어서 추후 '연소' 또는 산화되어 보다 낮은 k를 고유하게 갖는 보다 많은 다공성 물질을 생성하기 때문에, 유용하다. 유전 상수가 낮은 물질에 공극 또는 소공을 혼입시키는 것은 다공도의 양에 비례하여 유전 상수의 감소를 발생시킨다. 이것은 유리하긴 하지만, 필름 내로 혼입된 다공도의 양은 소공의 도입이 필름의 기계적 특성에 미칠 수 있는 유해한 작용과 균형을 맞추어야 한다. 따라서, 다공도의 최적량은 물질에 좌우된다.

ILD를 불소로 도핑하면, 분극률이 낮아지므로, k를 저하시킨다. 불소-함유 유기기, 예컨대 CF_3 은 소수성이 매우 크므로, 이것의 존재는 수분에 의한 오염으로부터 실리카를 보호하는 역할도 한다.

불화된 실리카 물질은 매우 높은 온도(500°C까지)를 견디어내는데 필수적인 열적 안정성 및 기계적 안정성을 가지고 있는 한편, 다량의 불소가 물질 내에 혼입되어 있는 경우 물질의 특성들(예, 낮은 물 흡수, 기계적 특성들)이 손상받기 쉽다. 불화된 유기 물질, 예컨대 폴리(테트라플루오로에틸렌)은 2.0 또는 그 미만 정도의 매우 낮은 k 값을 가짐에도

불구하고, 집적 회로의 제조에 수반되는 후속 처리 단계들 동안 받게되는 온도에 충분한 안정성을 나타내지 못한다. 일반적으로, 유기 중합체는 현행 조건 하에서 가공하기에 충분한 기계적 강도를 갖지 못한다. 또한, 플루오로카본 중합체는 다른 결점들, 예컨대 불량한 접착성, 고온에서의 다른 물질과의 잠재적인 반응 및 일부의 경우 고온에서의 불량한 강도를 가질 수 있다.

탄소를 ILD 내로 혼입시키는 한가지 방법은 PECVD 반응에서 규소 공급원으로서 메틸실란 (CH_3)_xSiH_{4-x} 와 같은 유기실란을 사용하는 방법이다. WO 9941423호 및 U.S. 6,054,379호에는 메틸기 및 Si-H 결합을 함유하는 규소 화합물을 일산화질소(N_2O) 산화제와 반응시켜 탄소 함유량이 1 ~ 50 원자 중량%이고 유전 상수가 낮은 SiOC 필름을 생성시키는 방법이 기재되어 있다.

U.S. 6,159,871호에는 k가 낮은 OSG 필름에 적당한 CVD 유기실란 전구물질로서 메틸실란 (CH_3)_xSiH_{4-x} (x=1~4)가 개시되어 있다. 여기에는 탄소 함유량이 10 ~ 33 중량%이고 k가 3.6 미만인 물질이 보고되어 있다.

문헌[*Electrochemical Soc. Proc.*, Vol. 98-6, pp. 145-152]에 수록된 논문[M.J. 로보다 등, 제목: 'Deposition of Low-K Dielectric films using Trimethylsilane']에는 k가 2.6 ~ 3.0인 필름을 제공하는 데 있어 PECVD 공정에서 트리메틸실란의 용도가 기재되어 있다.

다른 특허 등에서는 유전 필름의 생성시 페닐 또는 비닐 함유 유기실란 전구물질의 용도가 기재되어 있다. 예를 들어, U.S. 5,989,998호에는, 예를 들면 (C_6H_5)_xSiH_{4-x} 또는 ($\text{CH}_2=\text{CH}$)_xSiH_{4-x} (x=1, 2 또는 3) 및 산화 기체로부터 k가 낮은 PECVD 필름을 제조하는 방법이 개시되어 있다. WO 9938202호에는 페닐실란 또는 메틸실란 및 산화제인 과산화수소로부터 증착된 유전 필름, 및 규소 화합물과 산화제 사이의 결합에 도움을 주기 위해 산소를 첨가하는 방법이 개시되어 있다.

WO 9941423호 및 EP 0935238 A2호에는 PECVD 생성된 OSG 필름용 전구물질로서 H(CH_3)₂SiOSi(CH_3)₂H, (CH_3)₃SiOSi(CH_3)₃ 및 고리형 (-OSiH(CH_3)-)₄ 와 같은 실록산이 개시되어 있다.

또한, 실릴 에테르(알콕시실란)도 유전 필름용 전구물질로서 개시되어 있다. EP 0935283 A2호에는 (CH_3)₂Si(OCH₃)₂ 및 (CH_3)(C_6H_5)Si(OCH₃)₂ 와 같은 메톡시실란 및 에톡시실란이 개시되어 있다. U.S. 6,086,952호에는 반응성 p-크실릴렌 단량체를 규소-산소 결합 및 2개 이상의 측쇄 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 1종 이상의 공단량체, 예컨대 테트라알릴옥시실란과 혼합함으로써 중합체 박층을 형성시키는 방법이 개시되어 있다.

U.S. 6,171,945호에는 '불안정한(labile)' 리간드, 예컨대 포르밀기 또는 글리옥실기를 지닌 유기실란을 퍼옥사이드 화합물과 기판의 표면에서 반응시키고, 이어서 어닐링에 의해 제거하여 다공성 ILD를 제공하는 방법이 개시되어 있다.

U.S. 6,054,206호에는 유기실란 및 산화제를 사용하여 필름을 증착시키고, 이어서 필름 내의 유기 성분을 O₂ 플라즈마로 제거하여 다공성 실리카 물질을 제공하는 방법이 개시되어 있다.

F-OSG는 전형적으로 메틸 또는 페닐 C-F 결합을 지닌 유기실란 전구물질을 사용하여 CVD로 제조한다. 예를 들면, WO 9941423호에는 sp³-혼성 C-F 결합을 지닌 다수의 유기실란 전구물질, 예컨대 (CF_3)SiH₃ 에 대한 PECVD의 용도가 개시되어 있다.

JP 11-111712호에는 (CF_3)Si(CH_3)₃의 증착에 의해 필름을 제조하고, 이어서 O₂로 열처리하여 k가 2.5 ~ 2.6인 절연 필름을 생성시키는 방법이 기재되어 있다.

U.S. 6,020,458호에서는 (C_6F_5)SiH₃ 내에 있는 것들과 같은 sp³-혼성 C-F 결합을 사용하면, C-F 결합 세기가 보다 강해져, 형성된 ILD 필름의 열적 안정성이 보다 커지므로 바람직하다고 교시하고 있다.

JP 10-088352호에는 불소 함유 산화규소 필름용 전구물질로서 (R^1O)_nSi(OR^2)_{4-n} (식 중, R¹은 불화된 알킬 사슬이고, R²는 비불화된 알킬 사슬임)의 가능한 용도가 개시되어 있다. U.S. 5,948,928호에는 절연 필름 전구물질로서 플루오로아세테이트 치환된 실란의 가능한 용도가 개시되어 있다. 그러나, JP 10-088352호 및 U.S. 5,948,928호는 모두 F-OSG 필름이 아닌 플루오로실리케이트 유리(FSG)의 제조에 관한 것이다.

종래 공지된 CVD 전구물질 및 이에 상응하는 ILD 필름에는 불충분한 점들이 존재한다. 한가지 문제점은 필름내 요구되는 모든 원자 또는 작용기를 동일한 전구물질 분자 내에 소정의 비율로 혼입시켜 Si_aO_bC_cH_dF_e 필름 또는 Si_aO_bC_cH_dF_e 필름(식 중, a+b+c+d+e의 총 원자%=100%; a=10 ~ 35%, b=1 ~ 66%, c=1 ~ 35%, d=0 ~ 66% 및 e=0 ~ 25%)을 생성시키는 것이 어려울 수 있다는 점이다. 전구물질들의 이종(heterogenous) 혼합물을 사용할 수 있지만, 공정상 이유로 단일-공급원 전구물질보다 덜 바람직하다.

증착된 ILD 필름은, 몇 가지 Si-H 결합, Si-C 결합, C-H 결합 또는 C-F 결합이 고온에서 파괴될 수 있기 때문에, 450°C 까지의 온도를 견디어 낼 수 있어야 한다. F 이온 또는 라디칼의 방출은 필름 또는 다른 부품들을 에칭할 수 있다. 또한, k가 낮은 ILD는 적당한 기계적 강도를 가져야 한다. 전형적인 SiO₂를 k가 낮은 신규한 필름으로 대체하는 경우, 후속 집적화 공정 단계들이 영향을 받는다. 증착된 필름은 화학적-기계적 평탄화(planarization)(CMP), 캡핑 층(cap layer)과 차단 층, 그리고 포토레지스트 접착, 스트립핑, 에칭 및 전소(ashing)를 비롯하여 후속 공정들을 견디는 것이 필요하다.

연구 논문에 나타난 바에 의하면, 트리메틸실란(3MS) 또는 테트라메틸실란(4MS)로부터 생성된 현행 OSG 후보물질은 유전 상수가 2.6 ~ 2.9 범위로 제한되고, 모듈러스/강도 값이 4 ~ 11/0.25 ~ 1.4 GPa 범위에 있다(리 등, 제198차 Meeting of Electrochemical Society, Oct. 2000, Section H-1, Abstract No. 531).

또한, 취급하기에 안전하고 장기간 저장 수명(1년 이상)을 지닌 전구물질도 바람직하다. 실란(SiH₄)은 자연발화성 기체이고, 메틸실란, 디메틸실란 또는 트리메틸실란은 모두 매우 높은 인화성 기체이다.

최종적으로, CVD 유기규소 전구물질은 용이하게 입수가 가능해야 한다.

전술한 개발들에도 불구하고, 집적 회로에서 k가 낮은 유전성 물질을 집적화시키는 데 필수적인 소정의 기계적 특성 및 전기적 특성을 성공적으로 조합한 임의의 예들이 종래 기술에는 존재하지 않는다.

따라서, 공지된 전구물질, 예컨대 하기 설명한 것들과 관련된 문제점들을 해결하는 k가 낮은 ILD 필름의 전구물질이 여전히 요구되고 있다.

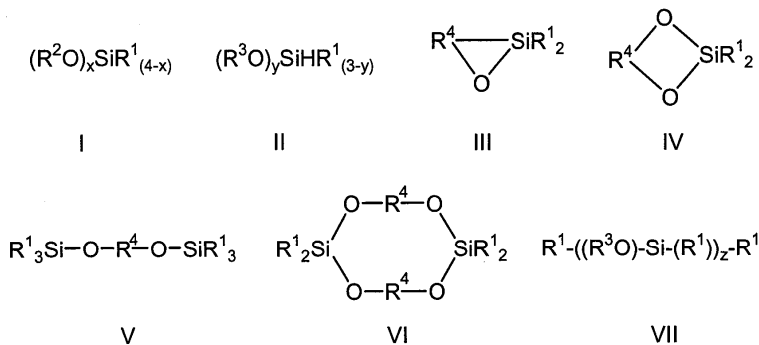
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은, 특정 유기규소 전구물질을 사용하여, 화학 증착(CVD), 예컨대 플라즈마 강화된 CVD(PECVD) 또는 열적 CVD로 k가 3.5 또는 그 미만, 바람직하게는 3 또는 그 미만인 ILD 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 그러한 전구물질로부터 생성된 필름 및 이 필름을 사용하는 방법에 관한 것이다.

k가 낮은 ILD 필름은 OSG($\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$) 필름 또는 F-OSG($\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d\text{F}_e$) 필름(식 중, $a+b+c+d+e$ 의 원자%=100%; $a=10\sim35\%$, $b=1\sim66\%$, $c=1\sim35\%$, $d=0\sim60\%$ 및 $e=0\sim25\%$)으로서 증착될 수 있다. 산화제, 예컨대 N_2O , O_2 , O_3 또는 H_2O_2 는 CVD 반응기에서 사용할 수 있지만, 모든 경우에 필요하지 않을 수 있다. 왜냐하면, 많은 전구물질이 이미 Si-O 결합을 혼입하고 있기 때문이다. 또한, 신규한 다공성 ILD 필름은 이러한 특정 유기규소 전구물질을 사용하여 생성시킬 수 있다.

본 발명의 특정 유기규소 전구물질은 실릴 에테르, 실릴 에테르 올리고머, 및 반응성 기들을 함유하는 유기규소 화합물이다.

본 발명의 실릴 에테르는 하기 화학식 I~VII에 도시되어 있는 바와 같은 구조를 가질 수 있는데, 식 중 x는 1 내지 3의 정수이고, y는 1 또는 2의 정수이며, z는 2 내지 6의 정수이다.



R^1 은 1개 이상의 H, 불소, 분지쇄형 또는 직쇄형(C_1-C_6)알킬, 치환되거나 비치환된(C_3-C_8)시클로알킬, 치환되거나 비치환된(C_6-C_{12})방향족, 일부 또는 전부 불화된(C_1-C_6)알킬, 일부 또는 전부 불화된(C_3-C_8)시클로알킬, 또는 일부 또는 전부 불화된(C_6-C_{12})방향족일 수 있다. R^1 의 예로는 비불화되거나, 일부 불화되거나, 또는 전부 불화된 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로헥실, 페닐 및 톨릴일 수 있다.

R^2 는 1개 이상의 치환되거나 비치환된(C_6-C_{12})방향족, 예컨대 페닐, 톨릴 또는 펜타메틸페닐, 불화된 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 알킬(C_8F_{15} 이하), 예컨대 트리플루오로메틸 및 펜타플루오로에틸, 또는 일부 또는 전부 불화된 방향족기, 예컨대 $C_6H_3F_2$ 또는 C_6F_5 일 수 있다.

R^3 은 1개 이상의 R^2 , 직쇄형 또는 분지쇄형(C_1-C_6)알킬, 또는 치환되거나 비치환된(C_3-C_8)시클로알킬, 예컨대 메틸, 시클로헥실, 페닐 또는 t-부틸일 수 있다.

R^4 는 1개 이상의 직쇄형 또는 분지쇄형(C_1-C_6)알킬, 치환되거나 비치환된(C_3-C_8)시클로알킬, 또는 치환되거나 비치환된(C_6-C_{12})방향족일 수 있고, 일부 또는 전부 불화될 수 있다. R^4 의 예로는 비불화되거나, 일부 불화되거나, 또는 전부 불화된 메틸렌, 에틸렌 및 페닐렌이 있다.

화학식 VII을 갖는 화합물의 예로는 알콕시 리간드를 함유하는 디실란 또는 트리실란, 예컨대 $H(CH_3O)(CH_3)Si-Si(CH_3)(OCH_3)H$ 가 있다.

화학식 I 및 II는 OR^2 기 또는 OR^3 기 당 1개의 Si-O 결합을 지닌 한자리(monodentate) 알콕시기를 함유한다. 화학식 III에서, R^4 알콕시기는 R^4 기 당 1개의 Si-O 결합 및 1개의 Si-C 결합을 지닌 두자리(didentate)일 수 있다. 화학식 IV에서, R^4 는 R^4 기 당 2개의 Si-O 결합을 지닌 두자리 알콕시 구조이다. 화학식 V 및 VI에서, R^4 알콕시기는 2개의 Si-O 결합을 지닌 가교 구조를 형성한다.

유기규소 또는 유기불소기를 ILD 필름 내로 도핑하는 데 있어 단지 Si-C 결합 및 Si-H 결합만을 갖고 있는 실란 대신 Si-O-C 결합을 갖고 있는 본 발명의 실릴 에테르를 사용하는 경우에 얻어지는 주요 이점은 Si-O-C 결합이 Si-O 결합보다 더 용이하게 형성된다는 점이다. 또한, 실릴 에테르를 위한 출발 물질은 용이하게 구입 가능하고, 가격이 저렴하며, 실릴 에테르는 취급하기가 실란보다 안전하다. 본 발명에 기재된 대부분의 실릴 에테르는 인화성 액체인 반면, 실란(SiH_4)은 자연발화성 기체이고, 메틸실란, 디메틸실란 및 트리메틸실란은 매우 높은 인화성 기체이다.

반응성 기들을 함유하는 유기규소 전구물질은 화학식 $R^{1-4-x}SiR^5_x$ 을 가지며, 식 중 x는 1 내지 3의 정수이고, R^1 은 화학식 I~VII에 대하여 상기 설명한 바와 같으며, R^5 는 반응성 기이다. 전형적으로, 반응성 기는 최소량의 에너지를 사용하면 부서질 수 있거나, 스트레인(strain) 상태가 되어 있거나, 또는 열역학적으로 바람직한 배치형태로 있지 않은 2개(또는 그 이상) 원자들 사이의 화학 결합(들)으로서 정의되며, 다른 화학종과 새로운 화학 결합 또는 가교된 구조를 형성하는 경향이 있다. 반응성 기는 ILD 필름의 열적 안정성 및 기계적 강도를 강화시키는 증착된 필름의 가교화에 도움을 줄 수 있다. 반응성 측쇄기의 예로는 유기규소 전구물질을 입체적으로 방해하거나 또는 스트레인 상태를 부여할 수 있는, (C_2-C_{10})에폭사이드, 예컨대 에틸렌 옥사이드 또는 2-에틸옥시란, (C_2-C_8)카르복실

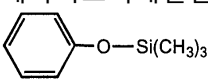
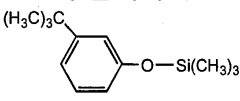
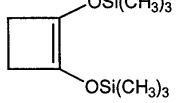
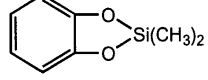
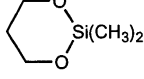
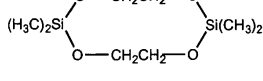
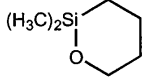
레이트, 예컨대 메틸 아세테이트 또는 에틸 아세테이트, ($C_2 - C_8$)알킨, 예컨대 프로핀, 에틴 및 페닐에틴, ($C_4 - C_8$)디엔, 예컨대 1,3-부타디엔, 1,4-옥타디엔 또는 1,3-시클로펜타디엔, 스트레인형 ($C_3 - C_5$)고리, 예컨대 시클로프로판 또는 2-시클로부텐, 및 ($C_4 - C_{10}$)유기기, 예컨대 t-부틸, t-부틸옥사이드 또는 아다만탄을 들 수 있다. 반응성 기들을 함유하는 유기규소 화합물의 예로는 트리메틸실릴아세틸렌, 1-(트리메틸실릴)-1,3-부타디엔, 트리메틸실릴시클로펜타디엔, 트리메틸실릴아세테이트 및 디-t-부톡시디아세톡시실란이 있다.

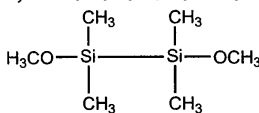
발명의 구성 및 작용

본 발명은 특정 유기규소 전구물질을 사용하여, 화학 증착(CVD)에 의해 k가 3.5 또는 그 미만, 바람직하게는 3 또는 그 미만인 ILD 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 특정 유기규소 전구물질은 실릴 에테르, 실릴 에테르 올리고머, 및 반응성 기들을 함유하는 유기규소 화합물이다.

하기 표 1 및 표 2는 실릴 에테르가 올리고머일 수 있는 것들을 비롯하여 화학식 I VII를 갖는 본 발명의 실릴 에테르의 예들을 나타낸 것이다.

[표 1]

유기규소 전구물질	치환체의 예	특정 예
$(R^2O)_xSiR^1_{(4-x)}$	$x=1-3$ $R^1=H, CH_3, C_2H_5, C_6H_5$, $(CH_3)_{5-y}C_6H_y$ ($y=1-5$), (t-Bu) C_6H_4 , 고리형 C_6H_{11} $R^2=C_6H_5, (CH_3)C_6H_4, (OCH_3)C_6H_4, (CH_3)_5C_6$, (t-Bu) C_6H_4 , 고리형- C_6H_{11}	페녹시트리메틸실란 
		2-t-부틸페녹시-트리메틸실란 
$(R^3O)_xSiHR^1_{(3-x)}$	$x=1-2$ $R=CH_3, C_2H_5, R^2$	디메틸에톡시실란 $(CH_3CH_2O)SiH(CH_3)_2$
		디메톡시메틸실란 $(CH_3O)_2SiH(CH_3)$
$(CH_2)_x(OSiR^1_3)_2$	$x=1-6$	1,2-비스(트리메틸실록시)에탄 $(CH_3)_3SiOCH_2CH_2OSi(CH_3)_3$
$(CH_3)_x(C_6H_{4-x})(OSiR^1_3)_2$	$x=0-4$	1,4-비스(트리메틸실록시)벤젠 
$(C_xH_y)(OSiR^1_3)_2$	C_xH_y 는 불포화되거나 포화된 고리형, 분지쇄형 또는 직쇄형 탄화수소기 $x=2-10, y=4-20$	1,2-비스(트리메틸실록시)시클로부텐 
고리형 $(CH_3)_x(C_6H_{4-x}O_2)(SiR^1_2)$	$x=0-4$	(1,2-페닐렌디옥시)디메틸실란 
고리형 $(CH_2)_x(CH_2O)_2SiR^1_2$	$x=0-6$	1,1-디메틸-1-실라-2,6-디옥사시클로헥산 
고리형 $(CH_2)_x(CH_2O)_2(SiR^1_2)_2$	$x=0-6$	1,6-비스(디메틸실라)-2,5,7,10-테트라옥사시클로데칸 
고리형 $(CH_2)_x(CH_2O)(SiR^1_2)$	$x=1-6$	1,1-디메틸-1-실라-2-옥사시클로헥산 

$R^1 - ((R^3 O)_x - Si(R^2)_3 - R^1)$	$x=2 \sim 6$	1,2-디메톡시테트라메틸디실란 
---------------------------------------	--------------	--

[표 2]

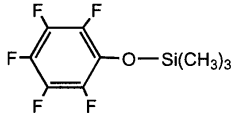
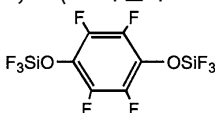
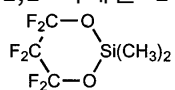
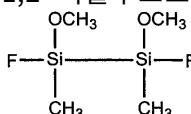
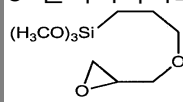
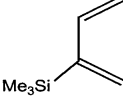
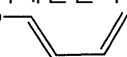
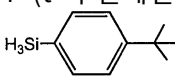
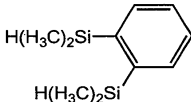
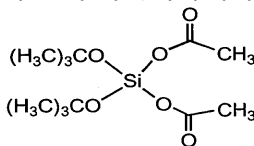
유기규소 전구물질	치환체의 예	특정 예
$(R^{2'} O)_x SiR^{1'}_{(4-x)}$	R^1 및 R^2 는 표 1에서와 동일하다 $x=1 \sim 3$ $R^{1'} = R^1, F, CH_{3-y}F_y (y=1 \sim 3), C_2H_{5-y}F_y (y=1 \sim 5), C_6H_{5-y}F_y (y=1 \sim 5), (CH_{3-y}F_y)C_6H_5 (y=1 \sim 3),$ 고리형 $C_6H_{11-y}F_y (y=1 \sim 11)$ $R^{2'} = R^2, CH_{3-y}F_y (y=1 \sim 3), C_2H_{5-y}F_y (y=1 \sim 5), C_6H_{5-y}F_y (y=1 \sim 5), (CH_{3-y}F_y)C_6H_5 (y=1 \sim 3),$ 고리형 $C_6H_{11-y}F_y (y=1 \sim 11)$	펜타플루오로페녹시트리메틸 실란  1,1,1-트리플루오로에톡시트리메틸실란 $CF_3CH_2OSi(CH_3)_3$ 디메톡시메틸플루오로실란 $(CH_3)(CH_3O)_2SiF$
$(CH_{2-y}F_y)_x (OSiR^{1'}_3)_2$	$x=1 \sim 6$ $y=0 \sim 2$	1,2-비스(트리메틸실록시)테트라플루오로에탄 $(CH_3)_3SiOCF_2CF_2OSi(CH_3)_3$
$(C_6H_{4-x}R^{6'}_x)(OSiR^{1'}_3)_2$	$x=0 \sim 4$ $R^{6'} = F, CF_3$	1,4-(트리플루오로실록시)테트라플루오로벤젠 
$(CH_{2-y}F_y)_x (CH_{2-y}F_y)_2 O SiR^{1'}_2$	$x=0 \sim 6$ $y=0 \sim 2$	1,1-디메틸-1-실라-2,6-디옥사헥사플루오로시클로헥산 
$R^1 - ((R^3 O)_{2-y} - SiR^{2'}_2 - R^1)_x$	$x=2 \sim 6$ $y=0 \sim 2$ R^3 은 표 1에서와 동일하다	1,2-디플루오로-1,2-디메톡시 디메틸디실란 

표 3은 반응성 측쇄기들을 지닌 유기규소 화합물의 예들을 나타낸 것이다.

[표 3]

유기규소 전구물질	치환기의 예	특정 예
$R^7_3 Si(R^8)CH(O)CH_2$	R^1 은 표 1에서와 동일하다 $R^7 = R^1, OCH_3, OCH_2CH_3$ $R^8 = (CH_2)_x, (CH_2)_x O(CH_2)_y, O(CH_2)_x$ $x=0 \sim 4, y=0 \sim 4$	3-글리시독시프로필트리메톡시실란 
$R^7_3 Si(CH_2)_x C \equiv CSiR^7_3$	$x=0 \sim 4$	비스(트리메틸실릴)아세틸렌 $(H_3C)_3Si-C \equiv C-Si(CH_3)_3$

$R_3Si(CH_2)_x C \equiv CR_3$	$x=0 \sim 4$	트리메틸실릴아세틸렌 (H_3C) ₃ Si-C≡C-H
$R_3SiO(CH_2)_x C \equiv CR_3$	$x=0 \sim 4$	트리메틸실록시아세틸렌 (H_3C) ₃ SiO-C≡C-H
$R_3Si(C_xH_{2x-3})_2$	C_xH_{2x-3} 는 직쇄형 디엔 $x=4 \sim 6$	2-(트리메틸실릴)-1,3-부타디엔 
$R_3SiO(C_xH_{2x-3})_2$	C_xH_{2x-3} 는 직쇄형 디엔 $x=4 \sim 6$	1-(트리메틸실록시)-1,3-부타디엔 (H_3C) ₃ SiO- 
$R_3Si(\text{고리형-C}_xH_{2x-5})_2$	C_xH_{2x-5} 는 고리형 디엔 $x=4 \sim 8$	트리메틸실릴 시클로펜타디엔 (H_3C) ₃ Si- 
$R_3Si(C_6H_5)_x(R^9)_{3-x}$	$x=1 \sim 5$ R^9 =입체적으로 요구되는(demanding) 기, (CH_3) ₃ C, (CH_3) ₂ CH, Si(CH_3) _{3-y} H _y $y=1 \sim 3$	4-(t-부틸페닐)실란 
		1,2-(디메틸실릴)벤젠 
$R_{3-x}Si(CO_2R^3)_x$	$x=1 \sim 3$	트리메틸실릴아세테이트 (H_3C) ₃ Si-O-C(=O)CH ₃
		디-t-부톡시디아세톡시실란 

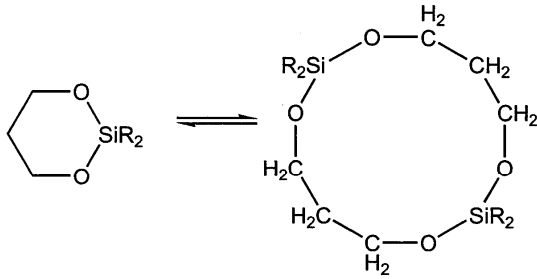
본 발명의 유기규소 전구물질은 시중에서 구입 가능하거나, 또는 잘 알려진 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 시중에서 구입 가능한 전구물질의 예로는 페녹시트리메틸실란, 디메톡시메틸실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 비스(트리메틸실릴)아세틸렌, 1-(트리메틸실록시)-1,3-부타디엔, 트리메틸실릴시클로펜타디엔 및 디-t-부톡시디아세톡시실란이 있다.

일반적으로, Si-OR 결합을 함유하는 화합물, 예컨대 화학식 유형 I ~ VII에 속한 것들은 Si-X와 소정의 R기를 함유하는 알콜 ROH와의 교환 반응으로부터 얻을 수 있다(이보른, *Organosilicon Compounds*, Academic Press, Inc., 1960, p.288). X기는 보통 할라이드, 예컨대 Cl⁻, 알콕사이드, 예컨대 CH₃O⁻, 또다른 전이기, 예컨대 RNH이다. 예를 들면, CF₃CH₂OSi(CH₃)₃은 CF₃CH₂OH 및 ((CH₃)₃Si)₂NH로부터 90% 이상의 수율로 제조할 수 있는데, 여기서 유일한 부산물은 NH₃이다(N.R. 파텔 등, *Inorganic Chemistry*, 1994, vol. 33, pp.5465-5470). 유사하게, 고리형 화합물 (CH₂)₂(CH₂O)₂Si(CH₃)₂은 (CH₃)₂Si(OCH₃)₂와 1,3-프로판디올과의 반응으로부터 제조할 수 있는데, 여기서 부산물은 메탄올로서 제거된다(R.H. 크리에블 등, *J. Chem. Soc.* 1974, vol. 69, pp. 2689-2692). 또한, 가교된 복합체는 1,4-((CH₃)₃SiO)₂(C₆H₄)와 HCl를 생성시키는 히드로퀴논과 (CH₃)₃SiCl과의 반응에서와 같이 디올로부터 제조한다.

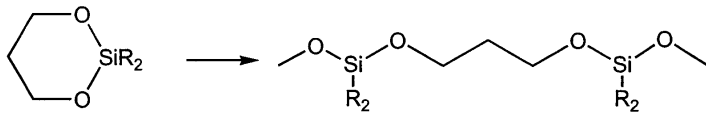
또한, 화학식 유형 I ~ VII의 실릴 에테르를 사용하는 것은, 증착된 필름 내의 Si-O-R의 유기 부분이 다양한 열적 방법 또는 플라즈마 방법에 의해 증착 후 제거될 수 있어서, 결국 공극을 지닌 필름을 형성하기 때문에, 다공성 필름을 형성하는 경우에 유리할 수 있다.

이론에 의해 한정할 의도는 없지만, 전구물질로서 두자리 실릴 에테르(화학식 IV)를 사용하는 것은, 화학종의 증착을 용이하게 하고 궁극적으로 증착된 필름 내에 소공을 혼입시키는 반응 상에 화학종을 형성시킬 수 있으므로, 결국 밀도가 보다 낮아지고, 이로써 유전 상수가 보다 낮아지는 것으로 생각된다. 두자리 실릴 에테르의 반응은 하기 도식한 이량체와 같은 보다 큰 고리 크기의 형성을 통해 일어날 수 있다. 이러한 유형의 고리 확장은 기본적으로 규소 원자,

탄소 원자 및 산소 원자를 개방 구조로 주형함으로써 소공을 혼입시키는 데 도움을 줄 수 있다.



화학식 유형 III 또는 IV의 고리형 두자리 실릴 에테르의 또다른 흥미로운 양태는 7 미만의 고리 크기가 고리 스트레인을 함유하여, 보다 높은 온도에서 하기 예시된 개환 중합 반응을 유도한다는 점이다.



이 개환 반응은 증착 공정 동안 가교화를 용이하게 하므로, 높은 기계적 강도 및 열적 안정성을 지닌 필름을 형성할 수 있다. 개환 반응은 필름 증착 동안의 반응 온도 또는 RF 플라즈마의 에너지에 의해 제어할 수 있다.

또한, 화학식 유형 V 및 VI의 가교된 실릴 에테르를 사용하는 것은, 증착된 필름내 Si-O-R-O-Si의 유기 부분이 다양한 열적 방법 또는 플라즈마 방법에 의해 제거될 수 있어서, 결국 공극을 지닌 필름을 형성하기 때문에, 다공성 필름을 형성시키는 경우에 유리할 수 있다.

화학식 유형 VII의 실릴 에테르 올리고머를 사용하는 것은, 전구물질내 Si-Si 결합이 증착 동안 실릴렌 라디칼 또는 실릴 라디칼과 같은 고도의 반응성 화학종을 형성할 수 있는 가능성을 가지고 있기 때문에, ILD 필름 전구물질로서 유리할 수 있다. 이러한 고도의 반응성 화학종은 최종 필름에서 중합 및 가교화에 도움을 줄 수 있다.

반응성 기들, 예컨대 에폭사이드, 디엔, 알킨 및 카르복실레이트를 함유하는 유기규소 전구물질을 사용하는 것은 기판 상에 필름을 중합시키는 데 도움을 줄 수 있다. 예를 들면, 불포화된 탄소-탄소 결합은 가교하고, 에폭사이드는 Si-O 결합 형성에 관여할 수 있다. 이러한 전구물질로부터 유도된 필름은 필름의 안정성 및 강도를 강화시키는 가교되거나 중합된 치환체들을 지닌 OSG이다.

상기 설명한 유기금속 전구물질을 사용하는 PECVD에 의한 OSG 절연 필름 또는 F-OSG 절연 필름의 제조에 있어서, 유기규소 화합물은 대기압에서 약 250°C 이하의 비점을 지닌 액체 또는 기체인 것이 바람직하다. 유기규소 화합물은 테트라에틸오르토실리케이트(TEOS)를 도입시키는 데 전형적으로 이용된 것(U.S. Re36,623호)과 유사한 시스템에서 반응 체임버에 증기 상으로 도입된다. ILD내 Si_aO_bC_cH_dF_e 성분의 비율은 규소, 산소, 수소, 탄소 및 불소를 특정 비율로 함유하는 실릴 에테르 전구물질을 선택함으로써 조정할 수 있다. 전구물질, 예컨대 (C₆H₅O)SiH₃ 및 CF₃CH₂OSi(CH₃)₃에 있어서, OSG 필름 및 F-OSG 필름에 필요한 모든 원자들은 하나의 분자 내에 존재한다. 또한, 필름의 조성은 유기실란 물질의 증착 속도에 의해 결정된다.

불활성 담체 기체는 유기규소 전구물질을 도입시키는 데 임의로 사용된다. 담체 기체의 예로는 헬륨, 아르곤, 크립톤, 네온 및 질소가 있다.

산화제, 예를 들면 산소(O₂), 오존(O₃), 일산화질소(N₂O), 산화질소(NO), 이산화질소(NO₂), 사산화이질소(N₂O₄) 및/또는 과산화수소(H₂O₂)는 임의로 첨가할 수 있지만, 유기규소 전구물질이 산소 및 Si-O 결합을 함유하는 경우 반드시 필요하지 않을 수도 있다.

1종 이상의 불소-제공 기체는 반응에서 또는 후-처리에서 첨가제로서 사용할 수 있다. 불소-제공 기체의 예로는 CF₄, C₂F₆, C₄F₆ 및 C₆F₆이 있다.

단일 화학종의 분자가 전구물질 기체, 산소-제공 기체 및 불소-제공 기체 중 하나 이상으로 작용하는 것도 본 발명의 영역 내에 속한다. 즉, 전구물질 기체, 산소-제공 기체 및 불소-제공 기체가 반드시 3가지 상이한 기체인 것은 아니다. 예를 들면, 규소, 탄소, 산소 및 불소를 제공하는 디메톡시메틸플루오로실란 또는 트리플루오로에톡시디메틸실란을 사용하는 것이 가능하다. 또한, 전구물질 및 산소-제공 기체(예, 각각 탄소, 산소 및 규소를 제공하는 디메톡시메틸실란 또는 디에톡시메틸실란)로서 작용하는 단일 기체를 사용하고, 전구물질 및 불소-제공 기체(예, 탄소, 불소 및 규소를 제공하는 트리메틸플루오로실란)로서 작용하는 단일 기체를 사용하는 것도 가능하다.

'기체상'이라는 용어는 경우에 따라 본 명세서에서 시약을 설명하는 데 사용하기 하지만, 상기 용어는 반응기에 기체로서 직접 전달되는 시약, 기화된 액체 또는 승화된 고체로서 전달되는 시약 및/또는 불활성 담체에 의해 반응기 내로 수송되는 시약을 포함하는 것을 의미한다.

특정한 실시양태에 있어서, 상이한 유기규소 전구물질들의 혼합물은 배합 형태로 사용한다. 또한, 상이한 불소-제공 기체들의 배합물 및/또는 상이한 산소-제공 시약들의 배합물을 상이한 유기규소 전구물질들의 배합물과 함께 또는 별도로 사용하는 것도 본 발명의 영역 내에 속한다. 게다가, 또한 (불소 및/또는 탄소를 제공하는) 불화된 유기규소 전구물질을 (탄소를 제공하는) 비불화된 유기규소 전구물질과 함께 사용하는 것도 본 발명의 영역 내에 속한다.

유기규소 전구물질과, 임의의 산소-제공 기체 및 불소-제공 기체 이외에도, 증착 반응 이전에, 도중에 및/또는 이후에 진공 체임버 내로 추가 물질을 충전할 수 있다. 그러한 물질로는 반응성 물질, 예컨대 기체상 또는 액상 유기 물질, N₂, H₂, CO₂, CO 또는 플루오로카본을 들 수 있다. 유기 물질의 예로는 CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₈, 벤젠, 나프탈렌, 톨루엔 및 스티렌이 있다.

단일 공정 단계가 바람직하긴 하지만, 또한 많은 실예에 있어서, 증착후 필름을 후-처리하는 것도 본 발명의 영역 내에 속한다. 그러한 후-처리는, 예를 들면 하나 이상의 필름의 특성들을 향상시키는 하나 이상의 열적 처리, 플라즈마 처리 및 화학 처리를 포함한다. 예를 들면, 열적 후-처리는 일부 유기 물질을 제거함으로써 보다 낮은 유전 상수를 제공할 수 있다.

에너지는 기체상 시약에 가하여, 그 기체를 반응시키고 기판 상에 필름을 형성시킨다. 그러한 에너지는, 예를 들면 플라즈마 방법, 펄스화된 플라즈마 방법, 헬리콘(helicon) 플라즈마 방법, 고밀도 플라즈마 방법, 유도 결합된 플라즈마 방법, 및 원격 플라즈마 방법에 의해 제공될 수 있다. 제2 RF 주파수 공급원은 기판 표면에서 플라즈마 특성들을 변형시키는 데 사용할 수 있다.

각 기체상 시약들의 유속은 단일 200 mm 웨이퍼 당 10 ~ 5000 sccm 범위인 것이 바람직하고, 200 ~ 2000 sccm 범위인 것이 보다 바람직하다. 액상 화학 흐름은 0.1 ~ 10 g/분 범위, 바람직하게는 0.5 ~ 3 g/분 범위이다. 각 개별 유속은 필름 내에 규소, 탄소, 산소, 수소 등이 원하는 양 및 비율로 제공되도록 선택한다. 요구되는 실질적인 유속은 웨이퍼 크기 및 체임버 형태에 따라 달라질 수 있고, 200 mm 웨이퍼 또는 단일 웨이퍼 체임버에 어떠한 방식으로든 제한되지 않는다.

필름을 증착 속도 50 nm/분 이상으로 증착시키는 것이 바람직하다.

증착 동안 진공 체임버 내의 압력은 바람직하게는 0.01 ~ 760 torr, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 torr이다.

필름은 0.002 ~ 10 마이크론의 두께로 증착되는 것이 바람직하나, 그 두께는 필요에 따라 변할 수 있다. 비패턴화된 표면 상에 증착된 블랭킷 필름은, 모서리가 적당히 제외된 기판에 걸쳐 매우 우수한 균일성을 가지며, 이때 두께의 변수는 2% 미만이고, 표준 편차는 1이다. 여기서 예를 들면 기판 중 10 mm의 최외곽 모서리는 균일성의 통계적 계산에 포함시키지 않는다.

물질의 유전 상수를 더욱 감소시키고 이 물질의 용도를 미래 용도(예를 들면, 2.5 미만의 k)에 까지 연장시키기 위해서는, 필름의 다공도를 증가시킬 수 있고, 이에 상응하게 벌크 밀도를 감소시킨다.

k가 낮은 필름, 예를 들면 응용 물질(Applied Materials) D × Z 체임버에서 생성된 필름의 전형적인 증착에 있어서, 흐름은 전구물질(증기 상태 또는 기체 상태)의 경우 10 ~ 1000 sccm, 산화제의 경우 0 ~ 6000 sccm, 불활성 기체의 0 ~ 5000 sccm 범위일 수 있다. 체임버에서 반응의 활성화는 일반적으로 RF 전력, 전형적으로 100 ~ 2000 와트, 또는 열 에너지에 의해 제공된다. 필름 증착 동안 압력은 전형적으로 1 ~ 20 torr이다. 사용된 물질의 유속 및 전력 수준은 소정의 증착 속도에 의해 결정되고, 또한 최종 필름 물질의 조성에 영향을 미친다.

형성된 층간 유전 필름은 유전 상수가 3.5 또는 그 미만, 바람직하게는 3 또는 그 미만일 수 있다. 필름 내의 최종 탄소 함유량은 OSG 및 F-OSG의 경우 0 ~ 35%(원자%)이어야 하고, F-OSG 내의 최종 불소 함유량은 0.1 ~ 25%(원자%)이어야 한다. 이들 필름은 다음과 같은 유형의 결합들, 즉 Si-O-C, Si-O-Si, Si-C, Si-F, Si-H, C-O, C-H 및 C-F를 1개 이상 함유할 수 있다.

증착된 필름 내의 Si-F 결합은 반드시 유기실란 전구물질 내의 Si-F 결합의 결과가 아니라, 실제로는 증착 동안 플라즈마에서 C-F 결합의 반응으로부터 형성된 것일 수도 있다.

필름의 특정 실시양태는 실리카에 비하여 나노 크기의 소공을 갖는다. PECVD TEOS에 의해 생성된 실리카는 양전자 소멸 수명 분광(PALS: positron annihilation lifetime spectroscopy) 분석에 의해 측정된 고유한 자유 부피 소공 크기가 등가 구 직경에 있어 약 0.6 nm이다. 소각 중성자 산란(SANS: small angle neutron scattering) 또는 PALS에 의해 측정된 본 발명의 필름의 소공 크기는 등가 구 직경에 있어 5 nm 또는 그 미만인 것이 바람직하고, 등가 구 직경에 있어 2.5 nm 또는 그 미만인 것이 보다 더 바람직하다.

본 발명의 필름은 밀도가 2 g/cc 또는 그 미만이거나, 대안으로 1.5 g/cc 또는 그 미만인 것이 바람직하다. 그러한 저 밀도는 기체상 시약에 포로젠(porogen)을 첨가하고/첨가하거나, 증착된 필름을 후-처리함으로써 달성할 수 있다.

본 발명의 필름은 트리메틸실란 및 디메틸디메톡시실란과 같은 다른 후보 물질로부터 생성된 OSG 필름에 비하여 향상된 특성들을 갖는다. 특정 실시양태에 있어서, 필름은 유전 상수가 2.5 ~ 3.5 범위이고, 영 모듈러스(Young's modulus)가 3 GPa 이상이고/이상이거나, 나노 압흔(nanoindentation) 강도가 0.5 GPa 이상이다.

본 발명의 필름은 열적으로 안정하고, 내화화학성이 우수하다.

필름은 다양한 용도에 적합하다. 필름은 반도체 기판 상의 증착에 특히 적합하고, 예를 들면 집적 회로에서 절연 층, 층간 유전 층, 금속간 유전 층, 커패시터 층, 화학적-기계적 평탄화(CMP) 층 또는 에치 정지(stop) 층, 차단 층(예, 절연 층에 바람직하지 못할 수 있는 금속, 물 또는 다른 물질의 확산에 대한 차단 층) 및/또는 접착 층으로 사용하는 데 특히 적합하다. 필름은 정합성 코팅을 형성할 수 있다. 이러한 필름에 의해 나타나는 기계적 특성들은 그 필름을 AI 공제 기술(AI subtractive technology) 및 Cu 다마스크 기술(Cu damascene technology)에서 사용하는 데 특히 적합하게 해준다.

필름은 화학적-기계적 평탄화 및 비등방성 에칭과 상용성이 있고, 다양한 물질, 예컨대 규소, SiO₂, Si₃N₄, OSG, FSG, 탄화규소, 반사방지 코팅, 포토레지스트, 유기 중합체, 다공성 유기 및 무기 물질, 구리 및 알루미늄과 같은 금속, 및 금속 차단 층에 접착시킬 수 있다.

본 발명은 필름을 제공하는 데 특히 적합하고, 본 발명의 생성물은 주로 본 명세서에서 필름으로 기술되어 있긴 하지만, 본 발명은 이에 국한되는 것이 아니다. 본 발명의 생성물은 CVD에 의해 증착될 수 있는 임의의 형태, 예컨대 코팅, 다층 어셈블리, 및 반드시 평평하거나 얇은 것이 아닌 다른 유형의 물체, 그리고 집적 회로에 반드시 사용되는 것이 아닌 다수의 물체로 제공될 수 있다.

본 발명은 하기 실시예를 참조하면 보다 분명히 이해할 수 있는데, 그러한 실시예는 본 발명의 사용예로서만 제시한 것이다.

실시예

모든 실험은 도핑되지 않은 TEOS 프로세스 키트를 사용하여, 어드밴스 에너지(Advance Energy) 2000 RF 발생기가 장착된 200 mm D × Z 체임버에서 응용 물질 정밀-5000 시스템(Applied Materials Precision-5000 system) 상에서 수행하였다. 이 방법은 다음과 같은 기본 단계들, 즉 초기 설정 및 기체 흐름의 안정화 단계, RF 에너지를 가하여 플라즈마를 생성시키고 증착을 발생시키는 단계, 및 웨이퍼 제거하기 이전 체임버 정화/배기 단계를 포함하였다. 이어서, 체임버 세정은 각 증착 후 현장에서 $C_2F_6 + O_2$ 세정법을 이용하여 수행한 다음, 체임버 정화(seasoning) 단계를 수행한다.

유전 상수는 저항률이 낮은 p-형 웨이퍼($< 0.02 \text{ ohm-cm}$) 상에서 Hg 탐침 기법을 이용하여 측정하였다. 투과 적외 분광법(transmission Infrared spectroscopy)은 저항률이 높은 웨이퍼 상에서 수행하였고, 모든 데이터는 필름 두께에 근거하여 표준화하였다. 두께 및 굴절율은 5 포인트 평균 측정법을 이용하여 굴절계 상에서 측정하였다. 접착성은 테이프 풀 테스트(tape pull test)로 측정하였다. 기계적 특성들(예, 영 모듈러스 및 나노 압흔 경도)는 제조업자에 의해 표준화되어 있는 MTS 나노 인텐더(indenter)를 사용하여 측정하였다. 조성 데이터는 Ar 스퍼터 30 초 후 x선 광전자 분광법(XPS: x-ray photoelectron spectroscopy)에 의해 얻었다. 표에 기재된 원자% 값은 러더퍼드 역산란-수소 전방 산란법(RBS-HFS: Rutherford-Backscattering-Hydrogen Forward Scattering)에 의해 측정된 바와 같은 수소 비율을 포함하였다.

하기 표 4에 나타난 본 발명의 실시예는 화학식 II, $(R^3O)_ySiHR^{1(3-y)}$ 의 유기규소 전구물질, 특히 디에톡시메틸실란을 기본으로 한 것이다.

비교예 1 및 2는 U.S. 6,159,871호, U.S. 6,054,379호 및 WO 99/41123호의 교시내용에 따라 제조하였고, 하기 표 5에 표 작성하였다. 또한, 비교예들은 화학식 II 전구물질의 다양한 측면, 예컨대 Si-H 작용기를 포함하고 있지 않은 점을 제외하고는 화학식 II 전구물질과 유사한 물질인 디메틸디메톡실란(DM-DMOS)에 대하여 하기 표 6에 나타내었다.

[표 4]
디에톡시메틸실란(DEMS) 물질에 대한 데이터

실시에 번호	1	2	3
RF 전력(W)	100	300	500
체임버 압력(torr)	6.0	6.0	6.0
기판 온도(°C)	390	390	390
물질 흐름 DEMS(mg/분)	1500	1000	1500
He 담체(sccm)	500	150	150
O_2 (sccm)	50	0	0
CO_2 (sccm)	0	0	250
두께(nm)	515	640	565
굴절율	1.405	1.451	1.47
유전 상수(k)	2.99	2.90	3.06
접착력(정성적)	100%	100%	100%
영 모듈러스(GPa)	18.5	16.5	17.3
나노 압흔 경도(GPa)	3.0	2.8	2.9
조성(XPS) * % C	14.4	17.5	17.3
% Si	35.5	34.8	35.3
% O	50.1	47.7	47.4
% N	0	0	0
RBS-HFS 데이터 비율 Si:H	0.73	0.69	0.69
비율 H:C	3	3.2	3.2

[표 5]
트리메틸실란(3MS) 물질에 대한 비교 데이터

비교예 번호	1
--------	---

RF 전력(W)	600
체임버 압력(torr)	4.0
기판 온도(°C)	325
물질 흐름 3MS(sccm)	540
O ₂ (sccm)	50
두께(nm)	676
굴절율	1.445
유전 상수(k)	2.85
접착력(정성적)	100%
영 모듈러스(GPa)	8.76
나노 압흔 경도(GPa)	1.44
조성(XPS) * % C	23 26
% Si	35
% O	39 41
% N	0
RBS-HFS 데이터 * 비율 Si:H	0.63 0.85
비율 H:C	1.6 2.4
* 동일한 공정 조건에서 생성된 샘플로부터 얻은 평균 값	

[표 6]

디메틸디메톡시실란(DM-DMSO)에 대한 비교 데이터

비교예 번호	1	2	3
RF 전력(W)	600	450	450
체임버 압력(torr)	8.0	8.0	12.0
기판 온도(°C)	325	325	325
물질 흐름 DM-DMOS(mg/분)	1500	1500	1500
He 담체(sccm)	500	500	500
O ₂ (sccm)	0	50	50
NO ₂ (sccm)	50	0	0
두께(nm)	1005	1126	707
굴절율	1.447	1.432	1.409
유전 상수(k)	3.11	3.07	2.88
접착력(정성적)	100%	100%	100%
영 모듈러스(GPa)	13.6	10.6	6.68
나노 압흔 경도(GPa)	2.3	1.86	1.2

표 4, 5 및 6에 제시된 데이터는 디에톡시메틸실란(화학식 II의 유기규소 전구물질)이 비교예들에서의 전구물질(트리메틸실란 및 디메틸디메톡시실란)과 비교하여 영 모듈러스 및 나노 압흔 경도에 의해 지시된 바와 같이 매우 우수한 기계적 특성들을 예기치 못할 정도로 나타내었다는 것을 보여준다. 예를 들면, 본 발명의 실시예 번호 2(k=2.90)를 비교예 번호 1(k=2.85) 및 비교예 4(k=2.88)와 비교하면, 본 발명의 실시예 번호 2는 비교예 번호 1의 경우 영 모듈러스 8.76 및 강도 1.44, 그리고 비교예 번호 4의 경우 영 모듈러스 6.68 및 강도 1.2와 비교하여 영 모듈러스가 16.5이

고, 나노 압흔 경도가 2.8이다. 본 발명의 실시예 번호 2의 경우에는, 최종 필름 내의 모든 산소가 반드시 유기실란 전구물질의 알콕시 작용기로부터 유래하도록, 방법에서 혼입되는 산화제 유형의 기체들이 전혀 존재하지 않는다는 점이 주목할 만하다. 또한, 본 발명의 실시예 번호 1 3을 비교예 번호 2 4와 비교하면, 본 발명의 실시예들은 의외적으로 디메틸디메톡시실란으로부터 생성된 비교예들에 비하여 훨씬 더 우수한 기계적 특성들을 나타내었다.

k에 관하여 가장 우수한 경우들을 각각 비교했을 때, 예를 들면 본 발명의 실시예 번호 2를 비교예 번호 1 및 4와 비교했을 때, 본 발명의 실시예 번호 2는 의외적으로 기본적으로 동일한 유전 상수 값에서 훨씬 더 우수한 기계적 특성들이 얻어질 수 있는 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 실시예 번호 2를 비교예 번호 1과 비교했을 때, 본 발명의 물질은 C 함유량이 보다 적고, O 함유량이 보다 많다. 본 발명의 실시예 번호 2에서 O 함유량의 증가는 보다 양호한 망상 구조 형성에 기인한 것일 가능성이 있으며, 따라서 기계적 특성 향상의 원인이 될 수 있다.

본 발명의 실시예 번호 2의 H:C 비율을 비교예 번호 1의 것과 비교하면, 본 발명의 실시예 번호 2에 있어서 C에 대한 H의 양은 실질적으로 증가하는 것으로 나타났다.

본 발명의 실시예 번호 1 3과 비교예 번호 1에 대한 투과 적외 분광 스펙트럼은 도 1에 도시하였다. 이들 스펙트럼으로부터 수집한 데이터는 하기 표 7에 나타내었다. 데이터는 본 발명의 실시예에 있어서의 잔류 Si-H 작용기(2200 cm^{-1} 에서) 및 O-H 작용기(3700 cm^{-1} 에서)가 비교예에 있어서의 잔류 Si-H 작용기 또는 O-H 작용기의 것과 동일하거나 또는 그 미만이었다는 것을 말해준다.

이론에 의해 한정할 의도는 없지만, 본 발명자들은 본 발명 실시예의 경우 H:C 비율을 높게 하기 위해 탄소가 실질적으로 모두 메틸 작용기(즉, $-\text{CH}_3$)의 형태로 존재해야 한다는 점을 추정할 수 있다. 또한, 본 발명자들은, Si:C 비율(2)에 근거했을 때, 대략 모든 다른 Si에 $-\text{CH}_3$ 이 결합된다는 점도 추정할 수 있다. 비교예의 경우에는 그럴 필요가 없는데, 그 이유는 CH_3 , CH_2 , CH 및 Si-C(무기 탄소, 직접 연결된 H를 전혀 갖고 있지 않음)를 비롯하여 H 치환된 C의 집합의 전체 범위가 다양한 양으로 존재할 수 있기 때문이다. 이것은 H:C의 비율이, C가 실질적으로 모두 $-\text{CH}_3$ 의 형태로 존재하는 경우의 최적 H:C 비율인 3보다 훨씬 작다는 것을 말해준다.

[표 7]

본 발명의 실시예 번호 1 3 대 비교예 1에 대한 정량적인 IR 정보(필름 두께에 대하여 표준화된 흡수도)

띠(cm^{-1})/흡수도	비교예 번호 1	본 발명의 실시예 번호 1	본 발명의 실시예 번호 2	본 발명의 실시예 번호 3
3738	ND	ND	ND	ND
2971	0.021	0.019	0.014	0.011
2235	0.0049	ND	0.0065	0.053
2158	0.0045	ND	0.0033	0.0007
1278	0.065	0.080	0.057	0.043
1033	0.272	0.391	0.358	0.437
띠(cm^{-1})/띠 면적				
3039 2769(CH_3)	1.18	0.42	0.69	0.47
2370 2073(SiH)	0.55	ND	0.55	0.29
1325 1240(SiCH_3)	1.40	1.19	0.97	0.44
1240 944(SiOSi)	40.21	44.88	48.86	56.50
ND = 탐지 불가능함				

가능한 실시예

실시예 7

200 mm 규소 웨이퍼 기판에 대하여 유기실란 전구물질로서 디메톡시메틸실란(DMOMS)을 사용하는 것을 기본으로 한 본 발명의 가능한 실시예를 하기 표 8에 나타내었다.

[표 8]

체임버 압력(torr)	6.0
기판 온도($^{\circ}\text{C}$)	400
RF 전력(와트)	300
물질 흐름 DMOMS(g/분)	1.0

CO ₂ 담체(sccm)	200
--------------------------	-----

예상된 k 값은 2.7 ~ 3.0 범위이고, 영 모듈러스는 약 15 GPa이며, 나노 압흔 경도는 약 2 GPa이다.
200 mm 규소 웨이퍼 기판에 대하여 유기실란 전구물질로서 페녹시디메틸실란(PODMS)을 사용하는 것을 기본으로 한 본 발명의 가능한 실시예를 하기 표 9에 나타내었다.

[표 9]

체임버 압력(torr)	6.0
기판 온도(°C)	400
RF 전력(와트)	300
물질 흐름 PODMS(g/분)	1.0
CO ₂ 담체(sccm)	200

예상된 k 값은 2.7 ~ 3.0 범위이고, 영 모듈러스는 약 15 GPa이며, 나노 압흔 경도는 약 2 GPa이다.
200 mm 규소 웨이퍼 기판에 대하여 유기실란 전구물질로서 디-t-부톡시메틸실란(DTBMS)을 사용하는 것을 기본으로 한 본 발명의 가능한 실시예를 하기 표 10에 나타내었다.

[표 10]

체임버 압력(torr)	6.0
기판 온도(°C)	400
RF 전력(와트)	300
물질 흐름 DTBMS(g/분)	1.0
CO ₂ 담체(sccm)	200

예상된 k 값은 2.7 ~ 3.0 범위이고, 영 모듈러스는 약 15 GPa이며, 나노 압흔 경도는 약 2 GPa이다.
200 mm 규소 웨이퍼 기판에 대하여 유기실란 전구물질로서 디메틸디옥소실릴시클로헥산(DM-DOSH)을 사용하는 것을 기본으로 한 본 발명의 가능한 실시예를 하기 표 11에 나타내었다.

[표 11]

체임버 압력(torr)	8.0
기판 온도(°C)	350
RF 전력(와트)	300
물질 흐름 DM-DOSH(g/분)	1.0
He 담체(sccm)	200

예상된 k 값은 2.7 ~ 3.0 범위이고, 영 모듈러스는 약 15 GPa이며, 나노 압흔 경도는 약 2 GPa이다.
본 발명은 이상의 상세히 설명 및 특정 실시예들을 참조하여 설명하였지만, 당업자라면 본 발명의 기술적 사상 및 영역에 벗어남이 없는 한 다양한 변형예 및 변경예가 본 발명 내에서 실시될 수 있다는 점을 명백히 이해할 수 있다.

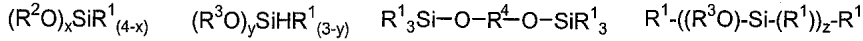
발명의 효과

본 발명은 집적 회로에 있어서 매우 우수한 소정의 기계적 특성 및 전기적 특성을 지니면서도 종래의 것보다 유전 상수가 낮은 다양한 유형의 유전 필름을 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

기판 상에 필름을 증착시키기에 충분한 화학 증착 조건 하에서 하기 화학식 I ~ III 중 하나 이상으로 표시되는 1종 이상의 실릴 에테르 또는 하기 화학식 IV로 표시되는 실릴 에테르 올리고머를 포함하는 유기규소 전구물질을 임의로 1종 이상의 추가 반응성 물질과 함께 반응시켜 유전 상수가 3.5 또는 그 미만인 층간 유전 필름을 형성시키는 단계를 포함하여 유전 상수가 낮은 층간 유전 필름을 형성시키는 방법:



I

II

III

IV

상기 식 중,

x는 1 내지 3의 정수이고,

y는 1 또는 2의 정수이며,

z는 2 내지 6의 정수이고,

R¹은 1개 이상의 H, 불소, 분지쇄형 또는 직쇄형 (C₁-C₆)알킬, 치환되거나 비치환된 (C₃-C₈)시클로알킬, 치환되거나 비치환된 (C₆-C₁₂)방향족, 일부 또는 전부 불화된 (C₁-C₆)알킬, 일부 또는 전부 불화된 (C₃-C₈)시클로알킬, 또는 일부 또는 전부 불화된 (C₆-C₁₂)방향족이며,

R²는 1개 이상의 치환되거나 비치환된 (C₆-C₁₂)방향족, 일부 또는 전부 불화된 직쇄형 또는 분지쇄형 (C₁-C₆)알킬, 일부 또는 전부 불화된 (C₃-C₈)시클로알킬, 또는 일부 또는 전부 불화된 (C₆-C₁₂)방향족이고,

R³은 1개 이상의 R², 직쇄형 또는 분지쇄형 (C₁-C₆)알킬, 또는 치환되거나 비치환된 (C₃-C₈)시클로알킬이며,

R⁴는 1개 이상의 직쇄형 또는 분지쇄형 (C₁-C₆)알킬, 치환되거나 비치환된 (C₃-C₈)시클로알킬, 치환되거나 비치환된 (C₆-C₁₂)방향족, 일부 또는 전부 불화된 분지쇄형 또는 직쇄형 (C₁-C₆)알킬, 일부 또는 전부 불화된 (C₃-C₈)시클로알킬, 또는 일부 또는 전부 불화된 (C₆-C₁₂)방향족이다.

청구항 2.

기판 상에 필름을 증착시키기에 충분한 화학 증착 조건 하에서 (C₂-C₁₀)에폭사이드, (C₂-C₈)카르복실레이트, (C₂-C₈)알킨, (C₄-C₈)디엔, 스트레인형 (C₃-C₅)고리기, 및 유기규소 전구물질을 입체적으로 방해하거나 또는 스트레인 상태를 부여할 수 있는 (C₄-C₁₀)기로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 반응성 측쇄기를 함유하는 1종 이상의 유기규소 화합물을 포함하는 유기규소 전구물질을 임의로 1종 이상의 추가 반응성 물질과 함께 반응시켜 유전 상수가 3.5 또는 그 미만인 층간 유전 필름을 형성시키는 단계를 포함하여 유전 상수가 낮은 층간 유전 필름을 형성시키는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 유기규소 화합물은 페녹시트리메틸실란, 2-t-부틸-페녹시트리메틸실란, 디메틸에톡시실란, 디메톡시메틸실란, 1,2-비스(트리메틸실록시)에탄, 1,4-비스(트리메틸실록시)벤젠, 1,2-비스(트리메틸실록시)시클로부텐, 1,2-디메톡시테트라메틸디실란, 펜타플루오로페녹시트리메틸실란, 1,1,1-트리플루오로에톡시트리메틸실란, 1,1,1-트리플루오로에톡시디메틸실란, 디메톡시메틸플루오로실란, 1,2-비스(트리메틸실록시)테트라플루오로에탄, 1,4-(트리플루오로실록시)테트라플루오로벤젠, 1,1-디메틸-1-실라-2,6-디옥사헥사플루오로시클로헥산, 1,2-디플루오로-1,2-디메톡시디메틸디실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 방법.

청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 유기규소 전구물질은 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 트리메틸실릴아세틸렌, 비스(트리메틸실릴)아세틸렌, 트리메틸실록시아세틸렌, 1-(트리메틸실록시)-1,3-부타디엔, 2-(트리메틸실릴)-1,3-부타디엔, 트리메틸실릴시클로펜타디엔, 4-(t-부틸페닐)실란, 1,2-(디메틸실릴)벤젠, 트리메틸실릴아세테이트, 디-t-부톡시디아세톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 방법.

청구항 5.

삭제

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 층간 유전 필름은 화학식 Si_aO_bC_cH_dF_e (식 중, 원자% 기준으로 a=10~35%, b=1~6%, c=1~35%, d=0~60% 및 e=0~25%이고, a+b+c+d+e=100%임)로 표시되는 것인 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 화학 증착 조건이 플라즈마 강화된 화학 증착 조건인 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 화학 증착 조건이 열적 화학 증착 조건인 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 기판이 규소 웨이퍼인 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 층간 유전 필름은 Si-O-C, Si-O-Si, Si-C, Si-F, Si-H, C-O, C-H 및 C-F 중에서 선택된 1종 이상의 결합 유형을 갖는 것인 방법.

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 유전 상수가 3 또는 그 미만인 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 층간 유전 필름이 다공성인 방법.

청구항 13.

제1항에 있어서, 상기 화학 증착 조건은 O_2 , O_3 , H_2O_2 , N_2O 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 산화제를 사용하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 화학 증착 조건은 산화제의 사용을 배제하는 것인 방법.

청구항 15.

제1항에 있어서, 상기 화학 증착 조건은 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 크세논 및 질소로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 불활성 기체를 사용하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 16.

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 반응성 물질은 기체상 또는 액상 유기 물질, 암모니아, 수소, 이산화탄소, 일산화탄소, 플루오로카본 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 방법.

청구항 17.

제16항에 있어서, 상기 기체상 또는 액상 유기 물질은 메탄, 에탄, 에텐, 에틴, 프로판, 프로펜, 부텐, 벤젠, 나프탈렌, 톨루엔, 스티렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되고, 상기 플루오로카본은 CF_4 , C_2F_6 , C_4F_6 , C_6F_6 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 방법.

청구항 18.

제1항에 있어서, 상기 필름은 집적 회로에 있어서 절연 층, 층간 유전층, 금속간 유전층, 캡핑 층, 화학적-기계적 평판화 층 또는 에칭 정지 층, 차단 층, 또는 접착 층으로서 기판 상에 증착시키는 것인 방법.

청구항 19.

제2항에 있어서, 상기 층간 유전 필름은 화학식 $Si_aO_bC_cH_dF_e$ (식 중, 원자% 기준으로 $a=10 \sim 35\%$, $b=1 \sim 6\%$, $c=1 \sim 35\%$, $d=0 \sim 60\%$ 및 $e=0 \sim 25\%$ 이고, $a+b+c+d+e=100\%$ 임)로 표시되는 것인 방법.

청구항 20.

제2항에 있어서, 상기 화학 증착 조건이 플라즈마 강화된 화학 증착 조건인 방법.

청구항 21.

제2항에 있어서, 상기 화학 증착 조건이 열적 화학 증착 조건인 방법.

청구항 22.

제2항에 있어서, 상기 기판이 규소 웨이퍼인 방법.

청구항 23.

제2항에 있어서, 상기 층간 유전 필름은 Si-O-C, Si-O-Si, Si-C, Si-F, Si-H, C-O, C-H 및 C-F 중에서 선택된 1종 이상의 결합 유형을 갖는 것인 방법.

청구항 24.

제2항에 있어서, 상기 유전 상수가 3 또는 그 미만인 방법.

청구항 25.

제2항에 있어서, 상기 층간 유전 필름이 다공성인 방법.

청구항 26.

제2항에 있어서, 상기 화학 증착 조건은 O_2 , O_3 , H_2O_2 , N_2O 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 산화제를 사용하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 27.

제2항에 있어서, 상기 화학 증착 조건은 산화제의 사용을 배제하는 것인 방법.

청구항 28.

제2항에 있어서, 상기 화학 증착 조건은 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 크세논 및 질소로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 불활성 기체를 사용하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 29.

제2항에 있어서, 상기 1종 이상의 반응성 물질은 기체상 또는 액상 유기 물질, 암모니아, 수소, 이산화탄소, 일산화탄소, 플루오로카본 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 방법.

청구항 30.

제29항에 있어서, 상기 기체상 또는 액상 유기 물질은 메탄, 에탄, 에텐, 에틴, 프로판, 프로펜, 부텐, 벤젠, 나프탈렌, 톨루엔, 스티렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되고, 상기 플루오로카본은 CF_4 , C_2F_6 , C_4F_6 , C_6F_6 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 방법.

청구항 31.

제2항에 있어서, 상기 필름은 집적 회로에 있어서 절연 층, 층간 유전층, 금속간 유전층, 캡핑 층, 화학적-기계적 평판화 층 또는 에칭 정지 층, 차단 층, 또는 접착 층으로서 기판 상에 증착시키는 것인 방법.

청구항 32.

제1항에 있어서, 상기 화학 증착 조건이 플라즈마 강화된 화학 증착 조건이고, 1종 이상의 실릴 에테르가 화학식 II로 표시되는 것인 방법.

청구항 33.

삭제

청구항 34.

제1항에 기재된 방법에 의해 형성된 필름.

청구항 35.

제2항에 기재된 방법에 의해 형성된 필름.

청구항 36.

제32항에 기재된 방법에 의해 형성된 필름.

청구항 37.

제34항에 있어서, 다공성인 필름.

청구항 38.

제37항에 있어서, 소각 중성자 산란 분광법 또는 양성자 소멸 수명 분광법으로 측정했을 때 소공 크기가 5 nm 또는 그 미만의 등가 구 직경을 갖는 것인 필름.

청구항 39.

제37항에 있어서, 소각 중성자 산란 분광법 또는 양성자 소멸 수명 분광법으로 측정했을 때 소공 크기가 2.5 nm 또는 그 미만의 등가 구 직경을 갖는 것인 필름.

청구항 40.

제34항에 있어서, 밀도가 2 g/cc 또는 그 미만인 필름.

청구항 41.

제34항에 있어서, 밀도가 1.5 g/cc 또는 그 미만인 필름.

청구항 42.

제34항에 있어서, 유전 상수가 2.5 ~ 3.5이고, 영 모듈러스가 3 GPa 이상이고/이상이거나, 나노 압흔 경도가 0.5 GPa 이상인 필름.

청구항 43.

제35항에 있어서, 다공성인 필름.

청구항 44.

제43항에 있어서, 소각 중성자 산란 분광법 또는 양성자 소멸 수명 분광법으로 측정했을 때 소공 크기가 5 nm 또는 그 미만의 등가 구 직경을 갖는 것인 필름.

청구항 45.

제43항에 있어서, 소각 중성자 산란 분광법 또는 양성자 소멸 수명 분광법으로 측정했을 때 소공 크기가 2.5 nm 또는 그 미만의 등가 구 직경을 갖는 것인 필름.

청구항 46.

제35항에 있어서, 밀도가 2 g/cc 또는 그 미만인 필름.

청구항 47.

제35항에 있어서, 밀도가 1.5 g/cc 또는 그 미만인 필름.

청구항 48.

제35항에 있어서, 유전 상수가 2.5 ~ 3.5이고, 영 모듈러스가 3 GPa 이상이고/이상이거나, 나노 압흔 경도가 0.5 GPa 이상인 필름.

청구항 49.

(정정)

기판 상에 필름을 증착시키기에 충분한 화학 증착 조건 하에서 디에톡시메틸실란, 디메틸에톡시실란, 디메톡시메틸실란, 디메틸메톡시실란, 페녹시디메틸실란, 디페녹시메틸실란, 디메톡시페닐실란, 디에톡시시클로헥실실란, t-부톡시디메틸실란, 및 디(t-부톡시)메틸실란으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 실릴 에테르를 포함하는 유기규소 전구물질을 반응시켜 유전 상수가 3.5 또는 그 미만인 층간 유전 필름을 형성시키는 단계를 포함하여 유전 상수가 낮은 층간 유전 필름을 형성시키는 방법.

청구항 50.

제49항에 있어서, 상기 화학 증착 조건이 플라즈마 강화된 화학 증착 조건인 방법.

청구항 51.

제50항에 있어서, 상기 플라즈마 강화된 화학 증착 조건은 이산화탄소, 아르곤, 헬륨, 질소, 산소, 산화질소, 과산화수소 및 오존으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 기체를 사용하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 52.

제50항에 있어서, 상기 유기규소 전구물질이 디에톡시메틸실란인 방법.

청구항 53.

제52항에 있어서, 상기 플라즈마 강화된 화학 증착 조건은 이산화탄소 또는 헬륨을 사용하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 54.

기판 상에 필름을 증착시키기에 충분한 플라즈마 증착 조건 하에서 디에톡시메틸실란을 이산화탄소 또는 헬륨의 존재 하에 반응시켜 유전 상수가 2.5 내지 3.5인 층간 유전 필름을 형성시키는 단계를 포함하여 유전 상수가 낮은 층간 유전 상수 필름을 형성시키는 방법.

청구항 55.

제49항의 방법에 의해 형성된 필름.

청구항 56.

제50항의 방법에 의해 형성된 필름.

청구항 57.

제52항의 방법에 의해 형성된 필름.

청구항 58.

제54항의 방법에 의해 형성된 필름.

도면

도면1

