



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005101341/28, 21.06.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
21.06.2002

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2005

(45) Опубликовано: 10.08.2007 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: EP 1119034 A, 25.07.2001. US 6156435  
A, 05.12.2000. RU 2046678 C1, 27.10.1995. EP  
1150345 A, 31.10.2001.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
21.01.2005(86) Заявка РСТ:  
US 02/19702 (21.06.2002)(87) Публикация РСТ:  
WO 2004/001832 (31.12.2003)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

МОКЕЛЛА Майкл (US),  
ФЕЙРИНГ Эндрю Э. (US),  
ТРИТ Теодор А. (US),  
ЛОПАТА Юджин (US),  
РОУЗ Питер (US),  
БРИЧКО Яков (US)

(73) Патентообладатель(и):

Е.И.ДЮПОН ДЕ НЕМУР ЭНД КОМПАНИ (US)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРПОЛИМЕРНОГО СЛОЯ НА ТОНКОПЛЕНОЧНОМ ПРИБОРЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии тонкопленочных приборов. Сущность изобретения: способ получения фторполимерного слоя на тонкопленочном приборе включает: а) подачу фтормономера в газовой фазе и инициатора в газовой фазе свободной радикальной полимеризации к указанному тонкопленочному прибору, б) смешивание указанного фтормономера в газовой фазе и указанного инициатора в газовой фазе свободной радикальной полимеризации для образования газофазной смеси указанного фтормономера и указанного инициатора свободной радикальной полимеризации, с) контактирование

указанного тонкопленочного прибора с указанной газофазной смесью указанного фтормономера и указанного инициатора свободной радикальной полимеризации, и d) инициирование полимеризации указанного фтормономера с указанным инициатором свободной радикальной полимеризации, посредством чего указанный фтормономер полимеризуется с образованием указанного фторполимерного слоя на указанном тонкопленочном приборе. Заявленный способ позволяет получить равномерные пленки с необходимыми свойствами способом химического парового осаждения. 7 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005101341/28, 21.06.2002**(24) Effective date for property rights: **21.06.2002**(43) Application published: **27.06.2005**(45) Date of publication: **10.08.2007 Bull. 22**(85) Commencement of national phase: **21.01.2005**(86) PCT application:  
**US 02/19702 (21.06.2002)**(87) PCT publication:  
**WO 2004/001832 (31.12.2003)**

Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i  
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**MOKELLA Majkl (US),  
FEJRING Ehndrju Eh. (US),  
TRIT Teodor A. (US),  
LOPATA Judzhin (US),  
ROUZ Piter (US),  
BRICHKO Jakov (US)**

(73) Proprietor(s):

**E.I.DJuPON DE NEMUR EhND KOMPANI (US)**

(54) **METHOD FOR PRODUCING A FLUORINE-POLYMER LAYER ON THIN-FILM DEVICE**

(57) Abstract:

FIELD: thin-film devices.

SUBSTANCE: method for producing a fluorine-polymer layer on thin-film device includes: a) feeding of fluorine-monomer in gas phase and initiator in gas phase of free radical polymerization to aforementioned thin-film device, b) mixing of aforementioned fluorine-monomer in gas phase and aforementioned initiator in gas phase of free radical polymerization for creation of gas-phase mixture of aforementioned fluorine monomer and aforementioned initiator of free radical polymerization, c) contacting of aforementioned thin-film device with

aforementioned gas-phase mixture of aforementioned fluorine monomer and aforementioned initiator of free radical polymerization, and d) initiation of polymerization of aforementioned fluorine monomer with aforementioned initiator of free radical polymerization, by means of which aforementioned fluorine monomer is polymerized with creation of fluorine polymer layer in aforementioned thin-film device.

EFFECT: possible production of even films with required properties by means of chemical steam precipitation method.

8 cl

## Уровень техники

В современных электронных тонкопленочных приборах используются слои проводников и изоляторов в качестве токопроводящих структур таких приборов. Диэлектрические (изоляционные) слои часто состоят из кремнийсодержащих материалов, таких как диоксид кремния и нитрид кремния. По мере того, как к таким приборам предъявляются все более жесткие требования, возникает потребность в усовершенствованных диэлектрических материалах, имеющих более низкую диэлектрическую постоянную по сравнению с кремнийсодержащими материалами.

Фторполимеры могут иметь отличные диэлектрические свойства. Однако способы осаждения тонких пленок таких полимеров ограничены. В некоторых случаях полимеры можно сделать растворимыми в выбранных растворителях и поэтому тонкие пленки могут формироваться посредством способов, обычно используемых, например, для фоторезистных материалов. Однако свойство полимера быть растворимым не является самым желательным для использования полимера в качестве диэлектрика. В других случаях эмульсии или суспензии мелких полимерных частиц могут наноситься на прибор, получая пленки путем удаления растворителя и последующей термообработки частиц. Однако формирование равномерной пленки с необходимыми свойствами такими способами возможно не является простым делом.

Поэтому желательно иметь альтернативные способы формирования фторполимерных слоев. В частности, в производствах, где формируются тонкие пленки, часто используются способы химического осаждения из паровой фазы (химического парового осаждения) для осаждения современных диэлектрических материалов. Таким образом особенно желательно иметь средства химического парового осаждения для осаждения фторполимерных диэлектриков.

**Сущность изобретения**

Был обнаружен способ получения фторполимерного слоя на тонкопленочном приборе, включающий

а) контактирование указанного тонкопленочного прибора с фтормономером в газовой фазе, и

б) инициирование полимеризации указанного фтормономера с помощью инициатора свободной радикальной полимеризации, посредством чего указанный фтормономер полимеризуется с образованием указанного фторполимерного слоя на указанном тонкопленочном приборе.

Был обнаружен способ получения фторполимерного слоя на тонкопленочном приборе, включающий

а) подачу фтормономера в газовой фазе к указанному тонкопленочному прибору,

б) контактирование указанного тонкопленочного прибора с указанным фтормономером в газовой фазе, и

в) инициирование полимеризации указанного фтормономера с помощью инициатора свободной радикальной полимеризации, посредством чего указанный фтормономер полимеризуется с образованием указанного фторполимерного слоя на указанном тонкопленочном приборе.

Был обнаружен способ получения фторполимерного слоя на тонкопленочном приборе, включающий

а) подачу фтормономера в газовой фазе и инициатора свободной радикальной полимеризации в газовой фазе к указанному тонкопленочному прибору,

б) смешивание фтормономера в газовой фазе и указанного инициатора свободной радикальной полимеризации в газовой фазе с образованием смеси в газовой фазе указанного фтормономера и указанного инициатора свободной радикальной

полимеризации,

в) контактирование указанного тонкопленочного прибора с указанной смесью в газовой фазе указанного фтормономера и инициатора свободной радикальной полимеризации, и

д) инициирование полимеризации указанного фтормономера с помощью инициатора

свободной радикальной полимеризации, посредством чего указанный фтормономер полимеризуется с образованием указанного фторполимерного слоя на указанном тонкопленочном приборе.

#### Подробное описание

5 Настоящее изобретение относится к способу получения фторполимерного слоя на тонкопленочном приборе, включающему контактирование указанного тонкопленочного прибора со фтормономером в газовой фазе и инициирование полимеризации указанного фтормономера с помощью инициатора свободной радикальной полимеризации, посредством чего указанный фтормономер полимеризуется с образованием указанного фторполимерного слоя на указанном тонкопленочном приборе.

10 Фторполимеры, образующие фторполимерные слои, полученные настоящим способом, содержат повторяющиеся звенья из фтормономеров, определенных здесь, и могут иметь среднечисленный молекулярный вес выше 10000. Фторполимерные слои, полученные способом настоящего изобретения, имеют равномерную толщину, обычно от около 500 до 15 около 50000 ангстрем.

Тонкопленочные приборы, на которых могут быть получены фторполимерные слои настоящим способом, включают приборы, известные в микроэлектронной промышленности как полупроводниковые пластины, интегральные схемы, плоские панельные дисплеи, микромеханические устройства, микроэлектрические механические системы и 20 тонкопленочные оптические и оптоэлектронные приборы. Поверхность таких тонкопленочных приборов, на которой может быть сформирован фторполимерный слой настоящим процессом, включает: кремний; диоксид кремния; нитрид кремния; оксинитрид кремния; карбид кремния; оксиды, «легированные углеродом» (например, центрифугированные материалы, такие как HSQ и MSQ, а также ХПО материалы, такие как 25 Coral™ и Black Diamond™); фосфосиликатное, боросиликатное и борофосфосиликатное стекло; полиимиды, алюминий, медь, вольфрам, молибден, титан, тантал, силициды и нитриды алюминия, медь, вольфрам, молибден, титан и тантал; и электропроводные сплавы алюминия, меди, вольфрама, молибдена, титана и тантала, включая алюминий, легированный медью и/или кремнием.

30 Фтормономеры, используемые в настоящем способе получения фторполимерных слоев, содержат углерод-углерод ненасыщенность и могут включать элементы: углерод, фтор, водород, кислород, азот, серу и фосфор. Фтормономеры предпочтительно содержат элементы: углерод, фтор и кислород и наиболее предпочтительно содержат элементы углерод и фтор. Смесь фтормономеров может использоваться в настоящем способе 35 получения со-, тер- или тетрафторполимеров. Фтормономерами являются предпочтительно гомополимеризуемые, но могут использоваться негомополимеризуемые фтормономеры вместе с гомополимеризуемыми фтормономерами для модификации свойств фторполимерного слоя.

40 Гомополимеризуемые фтормономеры настоящего изобретения включают фторэтилены, представленные формулой  $C_2H_xF_{(4-x)}$ , где  $x$  равен от 0 до 3, фтордиоксола, представленные формулой цикло- $[-C(R^1)(R^2)]_xOCF=CFO-$ , где  $x$  равен 1 или 2, и  $R^1$  и  $R^2$  независимо выбираются из фтора (F) и линейных и разветвленных насыщенных перфторалкановых радикалов, представленных формулой  $-C_xF_{(2x+1)}$ , где  $x$  равен от 1 до 5,

45 фтор-1,3-диоксола, представленные формулой цикло- $[-C(=CF_2)OC(F)(R^1)CF_2O-]$ , где  $R^1$  выбирается из фтора (F) и линейных и разветвленных насыщенных перфторалкановых радикалов, представленных формулой  $-C_xF_{(2x+1)}$ , где  $x$  равен от 1 до 5,

50 фтордиены, представленные формулой  $CF_2=CFOC(F)(R^1)_xCF=CF_2$ , где  $x$  равен от 1 до 5, и где  $R^1$  выбирается из фтора (F) и линейных и разветвленных насыщенных перфторалкановых радикалов, представленных формулой  $-C_xF_{(2x+1)}$ , где  $x$  равен от 1 до 5, и

фторвинилгидрофторалкиловые эфиры, представленные формулой  $CF_2=CFOCH_2R^1$ , где  $R^1$  является водородом (H) или линейными и разветвленными насыщенными

радикалами, представленными формулой  $-C_xH_yF_{(2x+1-y)}$ , где  $x$  равен от 1 до 5 и  $y$  равен от 0 до  $2x+1$ .

Конкретные примеры гомополимеризуемых фтормономеров настоящего изобретения включают:  $CF_2=CF_2$ ,  $CF_2=CFH$ ,  $CF_2=CH_2$ ,

- 5      цис- или транс- $CFH=CFH$ ,  $CFH=CH_2$ , цикло- $[-CF_2OCF=CFO]$ ,  
 цикло- $[-CF_2CF_2OCF=CFO]$ , цикло- $[-C(F)(CF_3)OCF=CFO]$ ,  
 цикло- $[-C(CF_3)(CF_3)OCF=CFO]$ , цикло- $[-C(CF_3)(C_2F_5)OCF=CFO]$ ,  
 цикло- $[-C(C_2F_5)(C_2F_5)OCF=CFO]$ , цикло- $[-C(=CF_2)OCF_2CF_2O]$ ,  
 цикло- $[-C(=CF_2)OC(F)(CF_3)CF_2O]$ , цикло- $[-C(=CF_2)OC(F)(C_2F_5)CF_2O]$ ,  $CF_2=CFOCF_2CF_2=$   
 10  $CF_2$ ,  $CF_2=CFOCF(CF_3)CF=CF_2$ ,  $CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$ ,  $CF_2=CFOCF(CF_3)CF_2CF=CF_2$ ,  
 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)CF=CF_2$ ,  $CF_2=CFOCH_2CF_3$ ,  $CF_2=CFOCH_2C_2F_5$ , и  
 $CF_2=CFOCH_2CF_2CF_2CF_3$ .

- Предпочтительным фтормономером, используемым в настоящем процессе, является  $CF_2=CF_2$  (тетрафторэтилен). Тетрафторэтилен предпочтительно используется в настоящем  
 15      способе как композиция в виде смеси  $CF_2=CF_2$  и  $CO_2$ , которая позволяет безопасно  
 транспортировать и использовать  $CF_2=CF_2$ , и которая описана Van Bramer и другими в  
 патенте США 5345013, указанном здесь в качестве ссылки. Предпочтительная смесь  
 $CF_2=CF_2$  и  $CO_2$ , используемая в настоящем процессе, содержит равные массы  $CF_2=CF_2$  и  
 $CO_2$ .

- 20      Негомополимеризуемые фтормономеры настоящего изобретения включают  
 перфторалкены, представленные формулой  $CF_2=CFR^1$ , где  $R^1$  выбирается из линейных  
 и разветвленных насыщенных перфторалкановых радикалов, представленных  
 формулой  $-C_xF_{(2x+1)}$ , где  $x$  равен от 1 до 5,

- 25      перфторалкилперфторвиниловые эфиры, представленные формулой  $F_2C=CFOR^1$ ,  
 где  $R^1$  выбирается из линейных и разветвленных насыщенных перфторалкановых  
 радикалов, представленных формулой  $-C_xF_{(2x+1)}$ , где  $x$  равен от 1 до 5,

- структурированные перфторвиниловые эфиры, представленные формулой  $F_2C=$   
 $CFO(CF_2)_xR^1$  или  $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_xR^1$ , где  $x$  равен от 1 до 3

- 30      и  $R^1$  является  $-CH_2OP(=O)(OH)_2$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-CH_2OCN$ ,  $-CN$ ,  $-C(=O)OCH_3$  и  $-SO_2F$ , и

- перфтордивиниловые эфиры, представленные формулой  $CF_2=CFO(C(F)(R^1))_xOCF=CF_2$ ,  
 где  $x$  равен от 1 до 5 и  $R^1$  выбирается из фтора (F) и линейных и разветвленных  
 насыщенных перфторалкановых радикалов, представленных формулой  $-C_xF_{(2x+1)}$ , где  $x$   
 равен от 1 до 5.

- 35      Примеры негомополимеризуемых фтормономеров настоящего изобретения включают  
 $CF_2=CFCF_3$ ,  $CF_2=CFC_2F_5$ ,  $CF_2=CFOCF_3$ ,  $CF_2=CFOCF_2F_5$ ,  $F_2C=$   
 $CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OP(=O)(OH)_2$ ,  $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OH$ ,  $F_2C=$   
 $CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2OCN$ ,  $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ ,  $F_2C=$   
 $CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2C(=O)OCH_3$ ,  $F_2C=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ ,  $F_2C=$   
 40  $CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2SO_2F$ ,  $F_2C=CFOCF_2CF_2SO_2F$ ,  $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ ,  
 $CF_2=CFOCF_2OCF=CF_2$ ,  $CF_2=CFOCF(CF_3)OCF=CF_2$ ,  $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF=CF_2$ , и  
 $CF_2=CFOCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ .

- Инициаторы свободной радикальной полимеризации в настоящем способе содержат  
 инициаторы, которые могут образовывать свободные радикалы, инициирующие  
 45      полимеризацию фтормономера и приводящие к формированию фторполимерного слоя на  
 тонкопленочном приборе. Инициаторы предпочтительно подаются к тонкопленочному  
 прибору в газовой фазе, однако считается, что инициаторы могут присутствовать на  
 поверхности тонкопленочного прибора или составлять единое целое с ним.

- Инициаторы свободной радикальной полимеризации настоящего процесса включают  
 50      перекиси, насыщенные алкилгалогениды, галогеналкены, галогены и неорганические  
 галогениды.

Перекисные инициаторы настоящего изобретения содержат, по меньшей мере, одну  
 перекисную функциональную группу  $(-OO-)$  и могут быть представлены как  $R^1OOR^2$ ,

где  $R^1$  и  $R^2$  независимо выбираются из насыщенных углеводородных радикалов, которые могут также содержать атомы галогена, кислорода и азота. Углеводородные перекиси: такая как дибутилперекись может быть использована в качестве инициатора в настоящем процессе. Перфтордиацилперекиси, где  $R^1$  и  $R^2$  является  $R_F C(=O)-$  и  $R_F$  является перфторуглеродным радикалом, который может содержать кислород, могут использоваться в качестве инициатора в настоящем процессе. Предпочтительными из перфтордиациловых перекисных инициаторов являются полученные из гексафторпропиленового оксида, такого как  $(CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CO_2)_2$ .

Насыщенные алкилгалогенидные инициаторы настоящего способа могут быть представлены как  $R-X$ , где  $X$  является галогеном, предпочтительно фтором, и  $R$  является углеводородным радикалом и предпочтительно разветвленным (вторичный или третичный радикал). Предпочтительно  $R$  является фторированным и более предпочтительно перфторированным. Насыщенные алкилгалогенидные инициаторы включают, например, перфтортетраметилбутан  $CF_3(C(CF_3)_2)_2CF_3$ , а также перфторуглеродные йодиды, такие как  $F(C_2F_4)_xI$ , где  $x$  равен от 1 до 4.

Галогеналкеновые инициаторы настоящего изобретения представлены как  $R^1R^2C=CR^3R^4$ , где  $R^1-R^4$  выбираются независимо из водорода, галогена, алкиловых радикалов, замещаемых водородом, галогеном и гетероатомами, такими как кислород и азот; и эфирных радикалов, представляемые как  $-OR$ , где  $R$  является алкиловым радикалом, замещаемым водородом, галогеном и гетероатомами, такими как кислород и азот.

Предпочтительно, чтобы, по меньшей мере, один из  $R^1-R^4$  являлся фтором. В одном воплощении настоящего процесса фтормономер действует как инициатор свободной радикальной полимеризации в условиях, когда фтормономер контактирует с тонкопленочным прибором. В таком воплощении тетрафторэтилен ( $CF_2=CF_2$ ) может использоваться как фтормономер, и перфторалкилвиниловые эфиры, такой как перфторпропилперфторвиниловый эфир ( $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ ) может использоваться как инициатор свободной радикальной полимеризации. Полагают, не желая быть ограниченными теорией, что в этом воплощении незначительная часть фтормономера разлагается в условиях, когда фтормономер контактирует с тонкопленочным прибором, и образует свободные радикалы, которые иницируют полимеризацию фтормономера.

Галогеновые инициаторы настоящего изобретения включают молекулярный фтор, хлор, бром и йод. Фтор, особенно фтор, сильно разбавленный инертным газом, таким как азот, является предпочтительным среди галогеновых инициаторов.

Неорганические галоидные инициаторы настоящего изобретения включают трифторид азота и гексафторид серы.

Настоящее изобретение относится к способу получения фторполимерного слоя на тонкопленочном приборе и частично включает контактирование указанного тонкопленочного прибора со фтормономером в газовой фазе.

Общее давление во время контактирования фтормономера в газовой фазе с тонкопленочным прибором не является критичным и может быть от около 101 кПа (1 атмосфера) до около 10,1 кПа (0,1 атмосферы) и предпочтительно от около 101 кПа до около 70 кПа. Общее давление может частично содержать парциальные давления носителей, очищающих средств и других газов для способа, таких как азот, диоксид углерода и благородные газы. В предпочтительном воплощении настоящего способа инициатор свободной радикальной полимеризации находится в газовой фазе и вступает в реакцию со фтормономером в газовой фазе на поверхности или у поверхности тонкопленочного прибора и таким образом вносит свой вклад в общее давление.

Мольное отношение инициатора свободной радикальной полимеризации к фтормономеру, необходимое для иницирования и поддержания подходящей скорости полимеризации фтормономера, не является критичным и зависит от ряда параметров (например, условий контактирования, химического состава используемых фтормономера и инициатора свободной радикальной полимеризации, требуемых свойств фторполимерного слоя), но обычно составляет от около 1:100 до 1:100000.

Температура во время контактирования фтормономера в газовой фазе с тонкопленочным прибором не является критичной и обычно поддерживается от около 20°C до около 500°C и предпочтительно поддерживается от около 300°C до около 500°C.

5 Настоящее изобретение относится к способу получения фторполимерного слоя на тонкопленочном приборе и отчасти включает инициирование полимеризации фтормономера с помощью инициатора свободной радикальной полимеризации. Не ограничиваясь теорией, полагают, что фторномер полимеризуется на поверхности тонкопленочного прибора за счет свободного радикала, механизма роста цепи, инициированного свободными радикалами, возникающими из гомолиза связей в инициаторе свободной радикальной полимеризации при описанных условиях контактирования.

10 В воплощении настоящего способа, где инициатор свободной радикальной полимеризации находится в газовой фазе, способ включает смешивание фтормономера в газовой фазе и инициатора свободной радикальной полимеризации в газовой фазе для формирования газовой смеси фтормономера и инициатора свободной радикальной полимеризации. Смешивание газов может происходить любым процессом, но предпочтительно происходит диффузией после направления газообразных потоков фтормономера и инициатора в один и тот же объем. Смешивание может управляться так, чтобы оно происходило до или во время контактирования газов с тонкопленочным прибором.

20 В предпочтительном воплощении настоящего способа фторномер в газовой фазе и инициатор свободной радикальной полимеризации в газовой фазе могут быть поданы к поверхности тонкопленочного прибора средством химического парового осаждения. Газы распределяются по поверхности тонкопленочного прибора так, что фторномер и радикалы, образовавшиеся из инициатора свободной радикальной полимеризации, вступают в реакцию и образуют фторполимерный слой на поверхности прибора. Функция средства химического парового осаждения заключается в распределении газов по поверхности тонкопленочного прибора в основном регулируемым методом. Средство химического парового осаждения предпочтительно обеспечивает в основном регулируемый профиль потока газов при регулируемой скорости потока к определенному участку поверхности тонкопленочного прибора. Средство химического парового осаждения может также содержать признаки, которые позволяют регулировать предварительное смешивание и реакцию газов перед их контактированием с тонкопленочным прибором. Регулируемое распределение газов способствует полной эффективной и гомогенной реакции газов на поверхности тонкопленочного прибора. Такое регулируемое распределение дает возможность лучше контролировать свойства и качество получаемого фторполимерного слоя. Например, такое управляемое распределение приводит к единообразию важных свойств фторполимерного слоя, таких как толщина и диэлектрическая постоянная в тонкопленочных приборах с большим диаметром. Когда фторполимерный слой не имеет одинаковый состав и толщину, может быть нарушено правильное функционирование или дополнительная функциональность тонкопленочного прибора.

35 В предпочтительном воплощении изобретения настоящий способ может проводиться с использованием средства химического парового осаждения, имеющего линейный инжектор, как раскрыто DeDontney и другими в патенте США № 5683516, указанном здесь в ссылке. Линейный инжектор содержит удлиненный элемент с концевыми поверхностями и, по меньшей мере, одну поверхность для подвода газов, расположенную вдоль длины элемента и которая включает ряд продолговатых проходов, сформированных в ней. Также внутри элемента сформирован ряд тонких распределительных каналов, которые расположены между продолговатыми проходами и поверхностью для подвода газов. В другой конфигурации линейного инжектора в каждый продолговатый проход может быть вставлено несколько измерительных трубок, отделенных от стенок проходов и расположенных между их концами. Измерительные трубки могут содержать отверстия изменяемых формы и размеров, которые могут быть направлены в сторону от

распределительных каналов. Измерительные трубки принимают газ, который переносится вдоль измерительных трубок, при этом газ вытекает из отверстий и переносится через соответствующий распределительный канал и направляется в основном регулируемым путем вдоль длины поверхности для подвода газа. В случае, где используется ряд газов, таких как фтормономер и инициатор свободной радикальной полимеризации, распределительные каналы направляют распределение таких газов к регулируемой области на поверхности тонкопленочного прибора, где желательны осуществлять смешивание газов. Кроме того распределительные каналы препятствуют потенциальному химическому загрязнению инжектора, предотвращая преждевременную реакцию газов, которые особенно реакционноспособны при выбранных условиях контактирования. Газы направляются в нужную область над тонкопленочным прибором или на тонкопленочном приборе, где они смешиваются, реагируют и образуют равномерный фторполимерный слой на тонкопленочном приборе, расположенном под инжектором.

В другом воплощении изобретения настоящий способ может быть проведен, используя средство химического парового осаждения, имеющее кольцевой инжектор, как раскрыто Young и другими в патенте США № 5851294, указанном здесь в ссылке. Кольцевой инжектор содержит заполненное тело, имеющее, по меньшей мере, одно заполненное пространство, сформированное в нем, и большое число сопел для инъекции фтормономера и инициаторных газов в камеру для проведения процесса. Сопла отделены от заполненного пространства и расположены и конфигурированы для обеспечения равномерного распределения газов по тонкопленочному прибору, где они смешиваются, реагируют и образуют равномерный фторполимерный слой на тонкопленочном приборе.

В другом воплощении настоящего изобретения настоящий способ может проводиться в контурном пластинчатом реакторе, как раскрыто Mahawill в патенте США № 4834022, указанном здесь в ссылке. Контурный пластинчатый реактор является приблизительно цилиндрическим по форме. Основание реактора отклонено под углом приблизительно 3-5°С от вертикали и имеет центральную платформу с утопленным колодцем.

Тонкопленочный прибор размещается в колодце так, чтобы поверхность прибора, на которую осаждается фторполимер, не выступала над поверхностью платформы. Газы фтормономера и инициатора смешиваются в области рядом с цилиндрической стенкой реактора и протекают радиально внутрь через поверхность прибора, где они смешиваются, реагируют и образуют фторполимерный слой на тонкопленочном приборе.

В другом воплощении изобретения настоящий способ проводится в установке при давлении ниже атмосферного, используя инжектор Multiblock™, как раскрыто Miller и Dobkin в патенте США № 6022414 (фиг. 18), указанном здесь в качестве ссылки. Преимущество этого типа инжектора заключается в том, что он имеет большое число инжекторных элементов и выпускных элементов для повышения производительности ХПО установки.

#### Примеры

В следующих примерах слм означает стандартные литры в минуту, см<sup>3</sup>/мин (н.у.) означает стандартные кубические сантиметры в минуту.

#### Пример 1

Политетрафторэтиленовая (ПТФЭ) пленка осаждалась на кремниевую пластину Р-типа диаметром 8 дюймов, толщиной 750 мкм фирмы Wafer Net, Inc. (San Jose, CA, США), используя ХПО установку, работающую при атмосферном давлении.

Monoblok® (торговая марка фирмы ASML Thermal Division, Scotts Valley, CA, США) линейный инжектор, как описано в патенте США № 5683516, был использован для нанесения ламинарного реагента, и поток газообразного инициатора подавался с точно измеренной скоростью к поверхности пластины, когда она перемещается на транспортной ленте под инжекторный корпус через нагретый горизонтальный туннель (муфель).

В этом примере смесь из равных масс тетрафторэтилена (ТФЭ) и CO<sub>2</sub> при скорости потока 8 слм протекала через сепараторные отверстия линейного инжектора Monoblok®,

а пары ди-трет-бутилперекиси (tbpo) подавались в центральное отверстие инжектора, используя жидкостную барботерную систему. Поток паров tbpo содержал около  $5 \text{ см}^3/\text{мин}$  (н.у.) паров tbpo, что было достигнуто посредством пропускания газообразного азота с управляемой скоростью потока  $50 \text{ см}^3/\text{мин}$  (н.у.) через барботер, содержащий tbpo при комнатной температуре.

Расстояние между инжектором и лентой транспортера было 11 мм, заданная температура в муфеле  $400^\circ\text{C}$  и скорость ленты 0,5 дюйма в минуту. На пластине осаждалась пленка ПТФЭ средней толщины 3645 Å. C-V кривые при 1 МГц дали диэлектрическую постоянную ( $\kappa$ )=2,2, а контрольные пластины с термическим оксидом имели  $\kappa$ =4,0.

#### Пример 2

ПТФЭ пленка осаждалась при атмосферном давлении, используя линейный инжектор Monoblok® и  $\text{F}_2$  в качестве инициатора. В этом случае использовалась коммерчески доступная 5% смесь  $\text{F}_2$  в  $\text{N}_2$ . Чтобы достигнуть заметных потоков через инжектор, этот слабый поток  $\text{F}_2$  в  $\text{N}_2$  разбавлялся дополнительным потоком  $\text{N}_2$  (называемым D1  $\text{N}_2$ ). Восемь слм газа, являющегося смесью равных масс тетрафторэтилена (ТФЭ) и  $\text{CO}_2$ , отмерялось в центральное (внутреннее) отверстие, наружные отверстия имели поток  $50 \text{ см}^3/\text{мин}$  (н.у.) 5%  $\text{F}_2$  в  $\text{N}_2$ +7,95 слм D1  $\text{N}_2$  потока, и сепараторные отверстия линейного инжектора Monoblok™ имели поток 16 слм  $\text{N}_2$ . Муфель нагревался до заданной температуры  $250^\circ\text{C}$ , достаточной для термического расщепления молекулярного фтора в атомный F. Скорость ленты была 0,5 дюймов в минуту.

ПТФЭ тонкая пленка, осажденная на пластину, подвергалась ESCA анализу. Элементарный состав оказался равным 31,4% C и 68,6% F.

Отношение 2:1 F:C указывает на политетрафторэтилен. Никаких других элементов не было обнаружено посредством ESCA. Более того химические перемещения показали, что весь фтор был связан с атомами C, и углерод был связан или с другими атомами углерода, или с атомами фтора, как и ожидалось для ПТФЭ.

#### Пример 3

В этом примере ПТФЭ осаждался, используя  $\text{NF}_3$  в качестве инициатора. Термическое расщепление  $\text{NF}_3$  требует температур выше  $700^\circ\text{C}$  для получения радикалов с атомным F. Нагреватель размещался после инжектора для нагревания входящего  $\text{NF}_3$  до температур выше  $700^\circ\text{C}$ . Хотя нагреватель изготовлен на фирме, он аналогичен по конструкции коммерчески доступному нагревателю Watlow Starflow™. Атомный F, полученный термической реакцией с газообразным ТФЭ, выходящим из прорези инжектора, вызывает полимеризацию на поверхности пластины.

Подробности этого эксперимента дальше. Скорость потока ТФЭ=5 слм через внутреннее отверстие, через внешние отверстия протекало  $50 \text{ см}^3/\text{мин}$  (н.у.)  $\text{NF}_3$  + 1,00 слм D1  $\text{N}_2$ , в то время как 1,00 слм сепараторного  $\text{N}_2$  проходил через сепараторные отверстия линейного инжектора Monoblok®. Заданная температура нагревателя выше по потоку была  $740^\circ\text{C}$ , а заданная температура муфеля  $500^\circ\text{C}$ .

В этом случае статическое осаждение делалось на пластине, установленной под инжектором, в течение общего времени 20 минут. Этот эксперимент привел к средней толщине 174 Å и максимальной толщине 1194 Å.

#### Пример 4

Это пример осаждения ПТФЭ, используя установку химического парового осаждения при атмосферном давлении (АДХПО) с линейным инжектором Monoblok® и 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  в барботере для иницирования фирменной ТФЭ газовой смеси. В этом случае 4,4 слм ТФЭ управляемо протекало через центральное отверстие, 1,2 слм  $\text{N}_2$  барботера протекало через внешние отверстия (с захваченной  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), использовалось 1,0 слм сепараторного  $\text{N}_2$ . Заданная температура муфеля была  $500^\circ\text{C}$  и статическое осаждение делалось в течение 60 минут. Была осаждена ПТФЭ пленка с максимальной толщиной 2575 Å и показателем преломления ( $n$ )=1,376, как измерено на Rudolph

спектроскопическом эллипсометре.

#### Пример 5

В этом примере ПТФЭ пленка осаждалась при атмосферном давлении, используя в качестве инициатора Trigonox-C™. Это продукт фирмы Akzo Nobel Polymer Chemicals LLC. 5  
Использовался линейный инжектор Monoblok®. Газ, являющийся смесью равных масс ТФЭ и CO<sub>2</sub>, протекал со скоростью 8 слм через сепараторные отверстия линейного инжектора, а жидкостная барботерная система, использующая газообразный N<sub>2</sub> в качестве носителя при 3 слм, вводила Trigonox-C™ через центральное отверстие инжектора.

10 Расстояние между инжектором и лентой транспортера было 11 мм, заданная температура муфеля была 400°C, скорость ленты была 0,25 дюймов в минуту и заданный отвод H<sub>2</sub>O был 0,25 дюймов. Один проход через зону осаждения приводил к нанесению покрытия 3005 Å и показателю преломления (n)=1,37.

#### Пример 6

15 Чтобы продемонстрировать влияние линейной скорости на осаждение ПТФЭ, проводился эксперимент, подобный Примеру № 1, за исключением того, что линейная скорость увеличивалась на 1 дюйм в минуту, заданный отвод был 0,25 и общее число проходов 3 делалось для компенсации уменьшенного времени пребывания в зоне осаждения. Пленка 1844 Å осаждалась при этой более высокой линейной скорости; более того качество пленки (как измерено по согласию посредством Rudolph 20 спектроскопического эллипсометра) было лучше по сравнению с пленкой, осажденной при более низкой линейной скорости.

#### Пример 7

В этом примере для осаждения ПТФЭ пленки при субатмосферном давлении 25 использовалась ХПО установка APNext™ (APNext является торговой маркой фирмы ASML Thermal Division, Scotts Valley, CA, США). В этой установке используется нагретый вакуумный держатель для удерживания 8-дюймовой кремниевой пластины, который параллельно перемещался под фиксированным инжекторным корпусом для улучшения равномерности пленки. Использовались 2х инжектора (2 инжектора, размещенные в одном корпусе) и осаждение делалось при давлении 600 Торр в камере для проведения процесса, 30 используя следующие условия:

· скорость потока «мономера» (1:1 весовое отношение ТФЭ:CO<sub>2</sub>)= 12 слм;

· скорость потока N<sub>2</sub> в барботере (ди-трет-бутилперекись является инициатором при комнатной температуре)= 50 см<sup>3</sup>/мин (н.у.);

35 · температура держателя = 400°C;

· скорость перемещения держателя = 0,4 мм/сек;

· расстояние между держателем и инжектором = 6 мм;

· число проходов = 1 (время осаждения = 27,5 минут);

· продувка камеры N<sub>2</sub> = 4 слм;

40 · балластный поток N<sub>2</sub> = 40 слм (в передней линии откачки);

· поток N<sub>2</sub> для продувки прорези = 8 слм (внутренний)/4 слм (наружный).

5 пластин были покрыты пленкой, используя описанный выше процесс, со следующими результатами:

1. Средняя толщина осажденной пленки = 2731 Å (1σ=206 Å).

45 2. Средний показатель преломления = 1,33 (1σ=0,04).

3. Средняя толщина после 10' отжига (380°C, в вакууме)= 2638 Å (1σ=256 Å).

#### Формула изобретения

50 1. Способ получения фторполимерного слоя на тонкопленочном приборе, включающий а) подачу фтормономера в газовой фазе и инициатора в газовой фазе свободной радикальной полимеризации к указанному тонкопленочному прибору,

б) смешивание указанного фтормономера в газовой фазе и указанного инициатора в газовой фазе свободной радикальной полимеризации для образования газовой фазной смеси

указанного фтормономера и указанного инициатора свободной радикальной полимеризации,

с) контактирование указанного тонкопленочного прибора с указанной газовой смесью указанного фтормономера и указанного инициатора свободной радикальной

5 полимеризации, и

d) иницирование полимеризации указанного фтормономера с указанным инициатором свободной радикальной полимеризации, посредством чего указанный фторномер полимеризуется с образованием указанного фторполимерного слоя на указанном тонкопленочном приборе.

10 2. Способ по п.1, в котором подача фтормономера в газовой фазе проводится путем химического парового осаждения.

3. Способ по п.1, в котором фторполимерный слой имеет толщину от 500 ангстрем до около 50000 ангстрем.

4. Способ по п.1, в котором фторномер выбирают из группы, состоящей из  
15 фторэтиленов, представленных формулой  $C_2H_xF_{(4-x)}$ , где  $x$  равен от 0 до 3, фтордиоксолов, представленных формулой цикло- $[-(C(R^1)(R^2))_xOCF=CFO-]$ , где  $x$  равен 1 или 2, и  $R^1$  и  $R^2$  независимо выбираются из фтора (F) и линейных и разветвленных, насыщенных перфторалкановых радикалов, представленных формулой  $-C_xF_{(2x+1)}$ , где  $x$  равен от 1 до 5,

20 фтор-1,3-диоксоланов, представленных формулой цикло- $[-C(=CF_2)OC(F)(R^1)CF_2O-]$ , где  $R^1$  выбирается из фтора (F) и линейных и разветвленных, насыщенных перфторалкановых радикалов, представленных формулой  $-C_xF_{(2x+1)}$ , где  $x$  равен от 1 до 5,

25 фтордиенов, представленных формулой  $CF_2=CF(C(F)(R^1))_xCF=CF_2$ , где  $x$  равен от 1 до 5 и где  $R^1$  выбирается из фтора (F) и линейных и разветвленных, насыщенных перфторалкановых радикалов, представленных формулой  $-C_xF_{(2x+1)}$ , где  $x$  равен от 1 до 5, и

30 фторвинилгидрофторалкиловых эфиров, представленных формулой  $CF_2=CFCH_2R^1$ , где  $R^1$  является водородом (H) или линейными и разветвленными, насыщенными радикалами, представленными формулой  $-C_xF_{(2x+1)}$ ,  $x$  равен от 1 до 5 и  $y$  равен от 0 до  $2x+1$ .

5. Способ по п.1, где фторномером является тетрафторэтилен.

6. Способ по п.1, где инициатор свободной радикальной полимеризации выбирают из группы перекисей, насыщенных алкилгалогенидов, галогеналкенов, галогенов и неорганических галогенидов.

35 7. Способ по п.1, где стадию иницирования выполняют при давлении от около 101 кПа до около 10,1 кПа, при температуре от около 20 до около 500°C, мольном отношении инициатора свободной радикальной полимеризации к фторномеру от около 1:100 до около 1:100000.

40 8. Способ по п.2, в котором средство химического парового осаждения выбирается из группы линейного инжектора, кольцевого инжектора, контурного пластинчатого инжектора и установки при давлении ниже атмосферного, использующей инжектор Multiblok™.

45

50