

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3762304号

(P3762304)

(45) 発行日 平成18年4月5日(2006.4.5)

(24) 登録日 平成18年1月20日(2006.1.20)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 16/40 (2006.01)	C 2 3 C 16/40
H O 1 L 21/316 (2006.01)	H O 1 L 21/316 X
H O 1 L 21/768 (2006.01)	H O 1 L 21/90 J
H O 1 L 23/522 (2006.01)	

請求項の数 28 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2002-8476 (P2002-8476)	(73) 特許権者	591035368
(22) 出願日	平成14年1月17日(2002.1.17)		エア プロダクツ アンド ケミカルズ
(65) 公開番号	特開2002-256434 (P2002-256434A)		インコーポレイテッド
(43) 公開日	平成14年9月11日(2002.9.11)		A I R P R O D U C T S A N D C H
審査請求日	平成14年1月17日(2002.1.17)		E M I C A L S I N C O R P O R A T E
(31) 優先権主張番号	09/761269		D
(32) 優先日	平成13年1月17日(2001.1.17)		アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ンタウン ハミルトン ブールヴァード
(31) 優先権主張番号	09/944042		7 2 0 1
(32) 優先日	平成13年8月31日(2001.8.31)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100087871
			弁理士 福本 積

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低誘電率層間絶縁膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

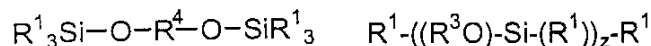
低誘電率の層間絶縁膜を形成する方法であって、基材上に膜を成長させるのに十分な化学気相成長条件下で有機ケイ素前駆物質を、随意に1種以上の追加の反応性物質と一緒に、反応させて、約3.5以下の誘電率を有する層間絶縁膜を形成することを含み、当該有機ケイ素前駆物質が、下記の構造式 I ~ I I I のうちの1つ以上で表される1種以上のシリルエーテル、又は構造式 I V で表されるシリルエーテルオリゴマーを含み、当該層間絶縁膜が式 $S i_a O_b C_c H_d F_e$ で表され、原子%基準で、 $a + b + c + d + e = 100\%$ となるように、 $a = 10 \sim 35\%$ 、 $b = 1 \sim 66\%$ 、 $c = 1 \sim 35\%$ 、 $d = 0 \sim 60\%$ 、そして $e = 0 \sim 25\%$ である、低誘電率層間絶縁膜の形成方法。

【化 1】



I

II



III

IV

10

(式中、x は 1 ～ 3 の整数、y は 1 又は 2、z は 2 ～ 6 の整数であり、

R¹ は、H、フッ素、枝分かれした又は直鎖の C₁ ～ C₆ アルキル基、置換又は不置換の C₃ ～ C₈ シクロアルキル基、置換又は不置換の C₆ ～ C₁₂ 芳香族基、部分的又は完全にフッ素化された C₁ ～ C₆ アルキル基、部分的又は完全にフッ素化された C₃ ～ C₈ シクロアルキル基、あるいは部分的又は完全にフッ素化された C₆ ～ C₁₂ 芳香族基のうちの 1 種以上

20

であり、
R² は、置換又は不置換の C₆ ～ C₁₂ 芳香族基、部分的又は完全にフッ素化された直鎖又は枝分かれ鎖の C₁ ～ C₆ アルキル基、部分的又は完全にフッ素化された C₃ ～ C₈ シクロアルキル基、あるいは部分的又は完全にフッ素化された C₆ ～ C₁₂ 芳香族基のうちの 1 種以上であり、

R³ は、R²、C₁ ～ C₆ の線状又は枝分かれしたアルキル基、あるいは置換又は不置換の C₃ ～ C₈ シクロアルキル基のうちの 1 種以上であり、

R⁴ は、C₁ ～ C₆ の直鎖又は枝分かれしたアルキル基、置換又は不置換の C₃ ～ C₈ シクロアルキル基、置換又は不置換の C₆ ～ C₁₂ 芳香族基、部分的又は完全にフッ素化された C₁ ～ C₆ の直鎖又は枝分かれしたアルキル基、部分的又は完全にフッ素化された C₃ ～ C₈ シクロアルキル基、あるいは部分的又は完全にフッ素化された C₆ ～ C₁₂ 芳香族基である

30

【請求項 2】

低誘電率の層間絶縁膜を形成する方法であって、基材上に膜を成長させるのに十分な化学気相成長条件下で有機ケイ素前駆物質を、随意に 1 種以上の追加の反応性物質と一緒に、反応させて、3.5 以下の誘電率を有する層間絶縁膜を形成することを含み、当該有機ケイ素前駆物質が、C₂ ～ C₁₀ エポキシド、C₂ ～ C₈ カルボキシレート、C₂ ～ C₈ アルキン、C₄ ～ C₈ ジエン、C₃ ～ C₅ のひずみのある環式基、及び当該有機ケイ素前駆物質に立体障害もしくはひずみをもたらすことができる C₄ ～ C₁₀ 基からなる群より選ばれる 1 以上の反応性側基を有する 1 種以上の有機ケイ素化合物を含み、当該層間絶縁膜が式 $Si_aO_bC_cH_dF_e$ で表され、原子%基準で、 $a + b + c + d + e = 100\%$ となるように、 $a = 10 \sim 35\%$ 、 $b = 1 \sim 66\%$ 、 $c = 1 \sim 35\%$ 、 $d = 0 \sim 60\%$ 、そして $e = 0 \sim 25\%$ である、低誘電率層間絶縁膜の形成方法。

40

【請求項 3】

前記有機ケイ素化合物を、フェノキシトリメチルシラン、2-tert-ブチルフェノキシトリメチルシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、1,2-ビス(トリメチルシロキシ)エタン、1,4-ビス(トリメチルシロキシ)ベンゼン、1,2-ビス(トリメチルシロキシ)シクロブテン、1,2-ジメトキシテトラメチルジシラン、ペンタフルオロフェノキシトリメチルシラン、1,1,1-トリフルオロエトキシトリメチルシラン、1,1,1-トリフルオロエトキシジメチルシラン、ジメチオキシメ

50

チルフルオロシラン、1, 2-ビス(トリメチルシロキシ)テトラフルオロエタン、1, 4-(トリフルオロシロキシ)テトラフルオロベンゼン、1, 1-ジメチル-1-シラー2, 6-ジオキサヘキサフルオロシクロヘキサン、1, 2-ジフルオロ-1, 2-ジメトキシジメチルジシラン、及びそれらの混合物からなる群より選ぶ、請求項1記載の方法。

【請求項4】

前記有機ケイ素前駆物質を、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシリルアセチレン、ビス(トリメチルシリル)アセチレン、トリメチルシロキシアセチレン、1-(トリメチルシロキシ)-1, 3-ブタジエン、2-(トリメチルシリル)-1, 3-ブタジエン、トリメチルシリルシクロペンタジエン、4-(tert-ブチルフェニル)シラン、1, 2-(ジメチルシリル)ベンゼン、トリメチルシリルアセテート、ジ-tert-ブトキシジアセトキシシラン、及びそれらの混合物からなる群より選ぶ、請求項2記載の方法。

10

【請求項5】

前記誘電率が3以下である、請求項1又は2記載の方法。

【請求項6】

前記層間絶縁膜が多孔質である、請求項1又は2記載の方法。

【請求項7】

前記化学気相成長条件が、 O_2 、 O_3 、 H_2O_2 、 N_2O 、及びそれらの混合物からなる群より選ばれる酸化剤の使用を含む、請求項1又は2記載の方法。

【請求項8】

前記化学気相成長条件が酸化剤の使用を除外する、請求項1又は2記載の方法。

20

【請求項9】

前記化学気相成長条件が、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、窒素からなる群より選ばれる1種以上の不活性ガスの使用を含む、請求項1又は2記載の方法。

【請求項10】

前記1種以上の反応性物質を、気体又は液体の有機物質、アンモニア、水素、二酸化炭素、一酸化炭素、フルオロカーボン、及びそれらの混合物からなる群より選ぶ、請求項1又は2記載の方法。

【請求項11】

前記気体又は液体の有機物質が、メタン、エタン、エテン、エチン、プロパン、プロペン、ブテン、ベンゼン、ナフタレン、トルエン、スチレン、及びそれらの混合物からなる群より選ばれ、前記フルオロカーボンが、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_4F_6 、 C_6F_6 、及びそれらの混合物からなる群より選ばれる、請求項10記載の方法。

30

【請求項12】

前記膜を前記基材上に、集積回路の絶縁層、層間絶縁膜層、金属間誘電体層、キャッピング層、化学的機械的平坦化又はエッチング停止層、バリヤ層、又は密着層として成長させる、請求項1又は2記載の方法。

【請求項13】

前記化学気相成長条件がプラズマ化学気相成長の条件であり、且つ、前記1種以上のシリルエーテルが構造式I Iで表される、請求項1記載の方法。

40

【請求項14】

請求項1又は2記載の方法により形成された膜。

【請求項15】

請求項13記載の方法により形成された膜。

【請求項16】

前記膜が多孔質である、請求項14記載の膜。

【請求項17】

小角ニュートロン散乱又は陽電子消滅寿命分光分析法で測定して、相当球体直径で5 nm以下の細孔寸法を有する、請求項16記載の膜。

50

【請求項 18】

小角ニュートロン散乱又は陽電子消滅寿命分光分析法で測定して、相当球体直径で 2.5 nm 以下の細孔寸法を有する、請求項 16 記載の膜。

【請求項 19】

2 g/cm³ 以下の密度を有する、請求項 14 記載の膜。

【請求項 20】

1.5 g/cm³ 以下の密度を有する、請求項 14 記載の膜。

【請求項 21】

誘電率が 2.5 ～ 3.5 であり、ヤング率が 3 GPa より高く及び／又はナノインデンテーション硬度が 0.5 GPa より高い、請求項 14 記載の膜。

10

【請求項 22】

基材上に膜を成長させるのに十分な化学気相成長条件下で、ジエトキシメチルシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、ジメチルメトキシシラン、フェノキシジメチルシラン、ジフェノキシメチルシラン、ジメトキシフェニルシラン、ジエトキシシクロヘキシルシラン、tert-ブトキシジメチルシラン、及びジ(tert-ブトキシ)メチルシランからなる群より選ばれる 1 種以上のシリルエーテルを含む有機ケイ素前駆物質を反応させて、約 3.5 以下の誘電率を有する層間絶縁膜を形成することを含み、当該層間絶縁膜が式 $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d\text{F}_e$ で表され、原子%基準で、 $a + b + c + d + e = 100\%$ となるように、 $a = 10 \sim 35\%$ 、 $b = 1 \sim 66\%$ 、 $c = 1 \sim 35\%$ 、 $d = 0 \sim 60\%$ 、そして $e = 0 \sim 25\%$ である、低誘電率層間絶縁膜形成方法。

20

【請求項 23】

前記化学気相成長条件がプラズマ化学気相成長の条件である、請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】

前記プラズマ化学気相成長の条件が、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム、窒素、酸素、亜酸化窒素、過酸化水素及びオゾンからなる群から選ばれる 1 種以上のガスの使用を含む、請求項 23 記載の方法。

【請求項 25】

前記有機ケイ素前駆物質がジエトキシメチルシランである、請求項 23 記載の方法。

【請求項 26】

前記プラズマ化学気相成長の条件が二酸化炭素又はヘリウムの使用を含む、請求項 25 記載の方法。

30

【請求項 27】

二酸化炭素又はヘリウムの存在下に、基材上に膜を成長させるのに十分なプラズマ気相成長条件下で、ジエトキシメチルシランを反応させて約 2.5 ～ 3.5 の誘電率を有する層間絶縁膜を形成することを含み、当該層間絶縁膜が式 $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d\text{F}_e$ で表され、原子%基準で、 $a + b + c + d + e = 100\%$ となるように、 $a = 10 \sim 35\%$ 、 $b = 1 \sim 66\%$ 、 $c = 1 \sim 35\%$ 、 $d = 0 \sim 60\%$ 、そして $e = 0 \sim 25\%$ である、低誘電率層間絶縁膜形成方法。

【請求項 28】

請求項 22、23、25 及び 27 のいずれか一つに記載の方法により形成された膜。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基材上に低誘電率の膜を形成する方法と、この方法により形成した膜に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

電子産業は、回路と、集積回路 (IC) や関連電子デバイスの構成部品との間の絶縁層として、誘電材料を使用している。配線寸法は、微小電子デバイス (例えばコンピュータチップ) の速度と記憶容量を増加させるために、低下している。マイクロチップ寸法は、過

50

去10年間で、以前は約 $1\text{ }\mu\text{m}$ であった配線幅が $0.18\text{ }\mu\text{m}$ に低下するといったようにかなり低下しており、次の5～10年で $0.10\sim0.05\text{ }\mu\text{m}$ ほどに細くなると予測されている。配線寸法が低下するにつれ、チップの構成部品間の信号のクロスオーバー（クロストーク）を防ぐ必要性がずっとはるかに厳しくなる。これらの必要性は、RCの表現でまとめて表すことができ、ここでRは導電性配線の抵抗であり、Cは絶縁用誘電体中間層の静電容量（キャパシタンス）である。Cは、間隔に逆比例し、層間絶縁膜（ILD）の誘電率（ k ）に比例する。このように、間隔を縮めることは、許容可能なRCを維持するのにより小さな誘電率 k を必要とする。

【0003】

歴史的には、層間絶縁膜としては誘電率が $4.2\sim4.5$ のシリカ（ SiO_2 ）が使用されてきた。ところが、 $0.18\text{ }\mu\text{m}$ 未満の配線寸法では、シリカはもはや許容可能ではなく、 k が $2.4\sim3.3$ 以下の層間絶縁膜が必要である。

10

【0004】

低誘電率の層間絶縁膜を作る二つの一般的なアプローチは、スピノンと化学気相成長（CVD）である。両方の方法とも低誘電率の層間絶縁膜を生じさせることができるとは言え、CVD法には既存のツールセットを利用できるという利点がある。CVDのもう一つの利点は、CVDで生成される膜がいくつかのスピノン法で生成される有機高分子膜と比べてシリカ様の構造であるために、組み込むのがより簡単なことである。CVDはまた、スピノン法よりもコンフォーマリティと絶縁膜埋め込み能力が良好であると思われる。

20

【0005】

CVDチャンバー内の反応性ガスを解離又は活性化させる現行のより抜かれた方法は、基板より上方の反応帯域においてRF結合プラズマ（coupled plasma）を使うことによるものであり、例えば国際公開第99/41423号パンフレットに記載されるようなものである。プラズマ化学気相成長（PECVD）では、解離と堆積のために必要とされる温度は典型的に 100°C と 400°C の間であり、それは熱CVDに必要とされる温度よりも概して低い。

【0006】

SiH_4 又はTEOS（ $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 、テトラエチルオルトシリケート）と O_2 とから製造される通常のシリカ（ SiO_2 ）CVD誘電体膜は、誘電率 k が4.0より高い。より低誘電率のシリカ系CVD膜を製造するのに産業界で試みられている方法がいくつかあり、最もうまくいっているのは、絶縁膜に炭素原子、フッ素原子、又は炭素とフッ素とを含有している有機基をドーピングすることである。炭素をドーピングしたシリカは、一般式が $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ （この式において、 $a+b+c+d$ の原子％＝100％、 $a=10\sim35\%$ 、 $b=1\sim66\%$ 、 $c=1\sim35\%$ 、 $d=0\sim60\%$ ）であり、ここではオルガノシリケートガラスあるいはOSGと称することにする。フッ素と炭素をドーピングしたシリカは、一般式が $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d\text{F}_e$ （この式において、 $a+b+c+d+e$ の原子％＝100％、 $a=10\sim35\%$ 、 $b=1\sim66\%$ 、 $c=1\sim35\%$ 、 $d=0\sim60\%$ 、そして $e=0.1\sim25\%$ ）であり、F-OSGと称することにする。最終の層間絶縁膜における炭素、ケイ素、酸素、フッ素及び水素の比率と構造的配置は、選ばれた前駆物質、酸化剤、そして例えばRFパワー、ガス流量、滞留時間及び温度等のCVDプロセス条件に依存する。

30

40

【0007】

シリカに炭素原子又は有機基をドーピングすると、得られた誘電体膜の k がいくつかの理由から低下する。メチル基などのような有機基は疎水性であり、従って組成にメチル基又は他の有機基を加えると得られたCVD成長膜を湿分での汚染から保護する働きをすることができる。メチル基あるいはフェニル基のような有機基を取り入れるのも、シリカの構造を「広げる」のに役立つことができ、ことによって、かさばる CH_x 結合で空間を満たすことを通じて低密度をもたらしすることができる。有機基はまた、何らかの官能基をOSGへ取り込むことができることから、有用であり、このときには後に「燃え尽き」又は酸化さ

50

れて、本質的に k が小さいより多孔質の物質を生成する。空隙又は細孔を低誘電率の材料に取り入れると、多孔度の量に比例して誘電率が低下することになる。これは有益ではあるが、膜に取り入れられた多孔度の量は細孔の導入が膜の機械的特性に及ぼす有害な影響とのバランスをとらなくてはならない。こうして、多孔度の最適な量は材料に依存するものとなる。

【0008】

層間絶縁膜にフッ素をドーブすることは、分極率を低くし、こうして k を小さくする。フッ素含有の有機基、例えば CF_3 といったものは、非常に疎水性であり、そのためそれらの存在することもシリカを湿分による汚染から保護するのに役立つ。

【0009】

フッ素化したシリカ材料には非常に高い温度（最高で 500°C に至る）に耐えるのに必要な熱及び機械的安定性があるとは言うものの、これらの材料の特性（例えば水分吸着が少ないことや、機械的特性）は、材料中に大量のフッ素を取り入れた場合折衷されることになりやすい。フッ素化した有機材料、例えばポリ（テトラフルオロエチレン）などは、 2.0 以下に至るまでの小さな k 値を持つにも関わらず、集積回路の製造に伴う後の処理工程の間に遭遇する温度に対して十分な安定性を示してはいない。有機ポリマーは一般に、現行の条件下での処理に十分な機械的強さを具備していない。また、フルオロカーボンポリマーも、そのほかの欠点、例えば密着性が不十分である、高温で金属と反応する可能性がある、そして場合により高温で剛性が不十分である、といった欠点を示すことがある。

【0010】

層間絶縁膜に炭素を取り入れる一つの方法は、PECVD反応におけるケイ素源としてメチルシラン類 $(\text{CH}_3)_x\text{SiH}_{4-x}$ といったようなオルガノシランを使用することによるものである。国際公開第99/41423号パンフレットと米国特許第6054379号明細書には、メチル基と $\text{Si}-\text{H}$ 結合を含むケイ素化合物と亜酸化窒素（ N_2O ）酸化剤との反応で、炭素含有量が $1\sim 50$ 原子%で低誘電率の SiOC 膜の得られることが記載されている。

【0011】

米国特許第6159871号明細書には、 k 値の低いOSGを与えるのに適したCVDオルガノシラン前駆物質としてメチルシラン類 $(\text{CH}_3)_x\text{SiH}_{4-x}$ （ x は $1\sim 4$ ）が開示されている。

【0012】

M. J. Lobodaらによる論文“Deposition of Low-K Dielectric films using Trimethylsilane”, Electrochemical Soc. Proc., Vol. 98-6, pp145-152には、PECVDプロセスでトリメチルシランを使って k が $2.6\sim 3.0$ の膜を得ることが記載されている。

【0013】

その他の特許文献に、誘電体膜（絶縁膜）を製造するのにフェニル基又はビニル基含有のオルガノシラン前駆物質を用いることが記載されている。例えば、米国特許第5989998号明細書には、例えば $(\text{C}_6\text{H}_5)_x\text{SiH}_{4-x}$ 又は $(\text{CH}_2=\text{CH})_x\text{SiH}_{4-x}$ （ x は $1, 2$ 又は 3 ）と、酸化性ガスとから、PECVDで k の小さな膜を作製することが開示されている。国際公開第99/38202号パンフレットには、フェニル又はメチルシランと酸化剤としての過酸化水素とから、当該ケイ素化合物と酸化剤との会合を促進するために酸素を加えて、誘電体膜を成長させることが開示されている。

国際公開第99/41423号パンフレットとヨーロッパ特許出願公開第935283号明細書には、PECVDで製造されるOSG膜の前駆物質として、例えば $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ 、及び環式の $(-\text{OSiH}(\text{CH}_3)-)_4$ などのシラン類が開示されている。

【0014】

シリルエーテル類（アルコキシシラン類）も誘電体膜のための前駆物質として開示されて

10

20

30

40

50

いる。ヨーロッパ特許出願公開第935283号明細書には、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ や $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ などの、メトキシシランやエトキシシランが開示されている。米国特許第6086952号明細書には、反応性p-キシレンをケイ素-酸素結合と少なくとも2つのペンダント炭素-炭素二重結合を持つ1種以上のモノマー、例えばテトラアシルオキシシランなどと混ぜることにより、薄いポリマー層を形成する方法が開示されている。

【0015】

米国特許第6171945号明細書には、「レイベル」配位子、例えばホルミル又はグリオキシシル基、を備えたオルガノシランを、基材表面で過酸化化合物と反応させ、次にアニールすることにより取り外して、多孔質の層間絶縁膜を得ることが開示されている。

10

【0016】

米国特許第6054206号明細書には、オルガノシランと酸化剤を使って膜を成長し、続いて膜中の有機成分を O_2 プラズマで除去して、多孔質のシリカ材料を作ることが開示されている。

【0017】

F-OSGは、一般には、メチル又はフェニルC-F結合を持つオルガノシラン前駆物質を使用するCVDにより作製される。例えば、国際公開第99/41423号パンフレットには、 sp^3 混成C-F結合を持つ多数のオルガノシラン前駆物質、例えば $(\text{CF}_3)\text{SiH}_3$ の如きもの、のためにPECVDを使用することが開示されている。

【0018】

特開平11-111712号公報には、 $(\text{CF}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ の成長で膜を作り、それに続く O_2 での熱処理でkが2.5~2.6の絶縁膜を得ることが記載されている。

20

【0019】

米国特許第6020458号明細書には、 sp^3 混成C-F結合、例えば $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{SiH}_3$ 中のその如きもの、を用いることが、より強いC-F結合強度のために好ましく、得られた層間絶縁膜の熱的安定性が高くなることが教示されている。

【0020】

特開平10-88352号公報には、フッ素含有酸化ケイ素膜の前駆物質として、 $(\text{R}^1\text{O})_n\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-n}$ (R^1 はフッ素化されたアルキル鎖、 R^2 は非フッ素化アルキル鎖)を用いる可能性が開示されている。米国特許第5948928号明細書には、フルオロアセテート置換されたシランを絶縁膜前駆物質として使用する可能性が開示されている。ところが、特開平10-88352号公報も米国特許第5948928号明細書も、フルオロシリケートガラス(FSG)の作製に関するものであり、F-OSG膜に関するものではない。

30

【0021】

現在知られているCVD前駆物質と対応する層間絶縁膜には不十分なところがある。一つの問題は、膜で所望される全ての原子又は官能基を、同一の前駆物質分子中に、 $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d$ 又は $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d\text{F}_e$ 膜(式中の $a+b+c+d+e$ の合計の原子%=100%であり、 $a=10\sim35\%$ 、 $b=1\sim66\%$ 、 $c=1\sim35\%$ 、 $d=0\sim60\%$ 、 $e=0\sim25\%$ である)を製造するのに所望される比率で含ませることが困難なことである。前駆物質の不均質混合物を使用することができるが、これはプロセス上の理由から単一源の前駆物質ほど望ましくはない。

40

【0022】

成長(堆積)させた層間絶縁膜は、一部のSi-H、Si-C、C-H又はC-F結合は高温で切断されることがあるので、450℃に至るまでの温度に耐えることができるべきである。Fイオン又はラジカルの放出は膜又はほかの構成要素をエッチングしかねない。

【0023】

低誘電率の層間絶縁膜はまた、機械的強度が適当でなければならない。伝統的な SiO_2 に代えてkの小さな新しい膜を使用すると、その後の集積処理工程に影響が及ぶ。成長した膜は、化学的機械的平坦化(CMP)、キャップ及びバリヤ層、そしてホトレジストの

50

付着、ストリッピング、エッチング及びアッシングを含めた後続のプロセスに持ちこたえる必要がある。

【0024】

研究から、トリメチルシラン（3MS）又はテトラメチルシラン（4MS）から製造される現在のOSG候補物質は、誘電率を2.6～2.9の範囲に制限し、弾性率／硬さの値が4～11／0.25～1.4GPaであることが示されている（Lee et al., 198th Meeting of The Electrochemical Society, Oct. 2000, Section H-1, Abstract No. 531）。

【0025】

取り扱うのに安全であり保存寿命の長い（1年より長い）前駆物質も望ましいものである。シラン（SiH₄）は自然性のガスであり、メチル、ジメチル又はトリメチルシランは全て非常に引火性のガスである。

【0026】

最後に、CVD有機ケイ素前駆物質はたやすく入手できそして生産できる必要がある。

【0027】

上述の開発にも関わらず、kの小さな誘電材料を集積回路に取り入れるのに優れた、所望の機械的及び電気的特性をうまく組み合わせた実例は、従来技術には少しも見られない。従って、先に説明した前駆物質のような既知の前駆物質につきまとう問題を解決する低誘電率の層間絶縁膜の前駆物質が依然として必要とされている。

【0028】

【課題を解決するための手段】

本発明は、特定の有機ケイ素前駆物質を使用して、例えばプラズマCVD（PECVD）又は熱CVDといったような、化学気相成長（CVD）により、誘電率kが3.5以下、好ましくは3以下の層間絶縁膜を作製する方法に関する。本発明はまた、それから製造された膜と、この膜を使用する方法にも関する。

【0029】

低誘電率の層間絶縁膜は、OSG（Si_aO_bC_cH_d）又はF-OSG（Si_aO_bC_cH_dF_e）膜（式中のa+b+c+d+eの原子%=100%であり、a=10～35%、b=1～66%、c=1～35%、d=0～60%、e=0～25%である）のいずれかとして成長（堆積）させることができる。CVD反応器ではN₂O、O₂、O₃又はH₂O₂などの酸化剤を使用してもよいが、前駆物質の多くは既にSi-O結合を取り入れているので、全ての場合に必要とされるわけではない。これらの特定の有機ケイ素前駆物質を使って新しい多孔質層間絶縁膜を製造することもできる。

【0030】

本発明の具体的な有機ケイ素前駆物質は、シリルエーテル類、シリルエーテルオリゴマー類、及び反応性基を含有している有機ケイ素化合物である。

【0031】

本発明のシリルエーテル類は、下記の構造式I～VIIで示されるような構造を持つことができ、式中のxは1～3の整数、yは1又は2、そしてzは2～6の整数である。

【0032】

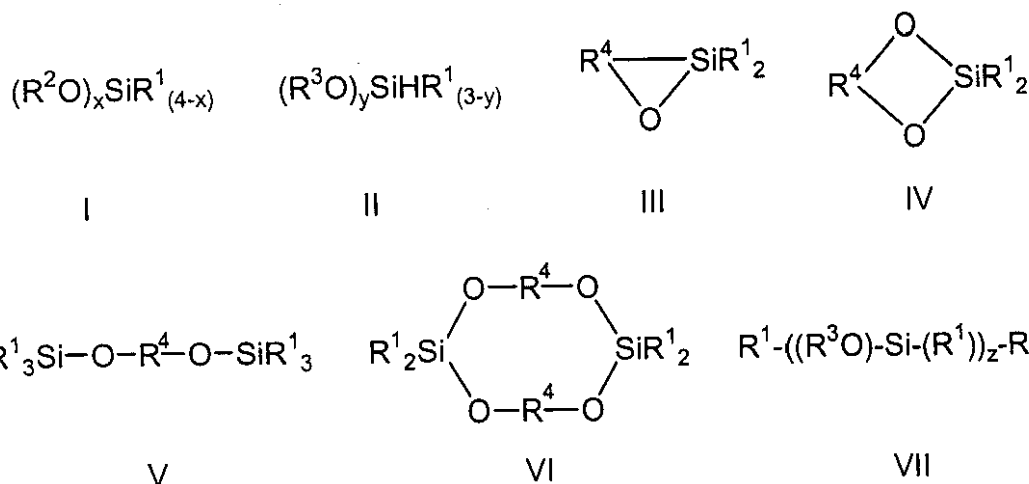
【化2】

10

20

30

40



10

20

【0033】

R¹は、H、フッ素、枝分かれした又は直鎖のC₁～C₆アルキル基、置換又は不置換のC₃～C₈シクロアルキル基、置換又は不置換のC₆～C₁₂芳香族基、部分的又は完全にフッ素化されたC₁～C₆アルキル基、部分的又は完全にフッ素化されたC₃～C₈シクロアルキル基、あるいは部分的又は完全にフッ素化されたC₆～C₁₂芳香族基のうちの1種以上でよい。R¹の例は、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、又は完全にフッ素化された、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、フェニル、及びトリル基である。

【0034】

R²は、置換又は不置換のC₆～C₁₂芳香族基、例えばフェニル、トリル又はペンタメチルフェニル基の如きもの、C₈F₁₅までのフッ素化された直鎖、分岐鎖又は環式アルキル基、例えばトリフルオロメチル及びペンタフルオロエチル基の如きもの、あるいは部分的又は完全にフッ素化された芳香族基、例えばC₆H₃F₂又はC₆F₅の如きもの、のうちの1種以上でよい。

30

【0035】

R³は、R²、C₁～C₆の線状又は枝分かれアルキル基、あるいは置換又は不置換のC₃～C₈シクロアルキル基のうちの1種以上でよく、例えばメチル、シクロヘキシル、フェニル又はtert-ブチル基等でよい。

【0036】

R⁴は、C₁～C₆の線状又は枝分かれアルキル基、置換又は不置換のC₃～C₈シクロアルキル基、あるいは置換又は不置換のC₆～C₁₂芳香族基のうちの1種以上でよく、且つ部分的又は完全にフッ素化されていてもよい。R⁴の例は、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された又は完全にフッ素化された、メチレン、エチレン及びフェニレン基である。

40

【0037】

構造式V I Iを有する化合物の例は、アルコキシ配位子を有するジシラン又はトリシラン、例えばH(CH₃O)(CH₃)Si-Si(CH₃)(OCH₃)Hの如きもの、である。

【0038】

構造式IとI Iは、一座アルコキシ基を有し、OR²又はOR³基当たり1つのSi-O結

50

合がある。構造式 I I I では、 R^4 アルコキシ基は二座配位子であることができ、 R^4 基当たり 1 つの $Si-C$ 結合がある。構造式 I V では、 R^4 は二座アルコキシ構造のものであり、 R^4 基当たり 2 つの $Si-O$ 結合がある。構造式 V と V I では、 R^4 アルコキシ基は $Si-O$ 結合が 2 個ある橋かけした構造を形成している。

【0039】

層間絶縁膜へ有機基又は有機フッ素基をドーピングするのに、 $Si-C$ 結合と $Si-H$ 結合のみを有するシランに代えて、 $Si-O-C$ 結合を持つ本発明のシリルエーテルを用いることの主要な利点は、 $Si-O-C$ 結合は $Si-C$ 結合よりも形成するのに都合がよいことである。その上、シリルエーテルのための出発物質は容易に手に入り、且つ値段が高くなく、そしてシリルエーテルはシランよりも取り扱うのに安全である。本発明で説明するシリルエーテルのうちの大部分は引火性の液体である一方、シラン (SiH_4) は自然性のガスであり、メチル、ジメチル又はトリメチルシランは非常に引火性のガスである。

10

【0040】

反応性基を有する有機ケイ素前駆物質は、一般構造式 $R^{1}_{4-x}SiR^5_x$ を有し、式中の x は 1 ~ 3 の整数であり、 R^1 は構造式 I ~ V I I について先に説明したとおりであり、 R^5 は反応性基である。反応性基は、一般に、最小量のエネルギーで切断することができ、ひずんでいるか又は熱力学的に好ましい形状になく、そして他の化学種とともに新たな化学結合又は架橋構造を形成する性質のある、2 つ (又はそれより多く) の原子間の化学的結合として定義される。反応性基は、層間絶縁膜の熱的安定性と機械的強度とを高める成長した膜の架橋を助けることができる。反応性側基の例には、 $C_2 \sim C_{10}$ エポキシド、例えばエチレンオキシド又は 2-エチルオキシシランの如きもの、 $C_2 \sim C_8$ カルボキシレート、例えばメチルアセテート又はエチルアセテートの如きもの、 $C_2 \sim C_8$ アルキン、例えばプロピン、エチン及びフェニルエチンの如きもの、 $C_4 \sim C_8$ ジエン、例えば 1, 3-ブタジエン、1, 4-オクタジエン又は 1, 3-シクロペンタジエンの如きもの、 $C_3 \sim C_5$ のひずみのある環、例えばシクロプロパン又は 2-シクロブテンの如きもの、そして有機ケイ素前駆物質に立体障害あるいはひずみをもたらすことができる、 $C_4 \sim C_{10}$ 有機基、例えば tert-ブチル、tert-ブチルオキシド又はアダマンタンの如きもの、が含まれる。反応性基を含有する有機ケイ素化合物の例は、トリメチルシリルアセチレン、1-(トリメチルシリル)-1, 3-ブタジエン、トリメチルシリルシクロペンタジエン、トリメチルシリルアセテート、及びジ-tert-ブチオキシジアセトキシシランである。

20

30

【0041】

【発明の実施の形態】

本発明は、特定の有機ケイ素前駆物質を使用して、化学気相成長 (CVD) により、誘電率 k が 3.5 以下、好ましくは 3 以下の層間絶縁膜を作製する方法に関する。本発明の特定の有機ケイ素前駆物質は、シリルエーテル類、シリルエーテルオリゴマー類、及び反応性基を含有している有機ケイ素化合物である。

【0042】

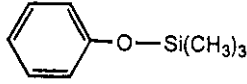
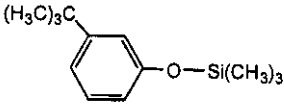
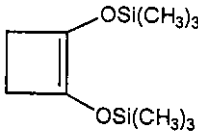
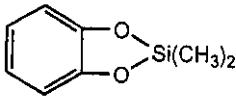
表 I と I I に、構造式 I ~ V I I を有する本発明のシリルエーテル類の例を提示し、それにはシリルエーテルがオリゴマーであることができるものが含まれている。

【0043】

40

【表 1】

表 1

有機ケイ素前駆物質	置換基の例	具 体 例
$(R^2O)_xSiR^1_{(4-x)}$	$x = 1-3$ $R^1 = H, CH_3, C_2H_5, C_6H_5,$ $(CH_3)_{5-y}C_6H_y$ ($y = 1-5$), (tert-Bu) C_6H_4 , 環式 C_6H_{11} $R^2 = C_6H_5, (CH_3)C_6H_4,$ $(OCH_3)C_6H_4, (CH_3)_5C_6,$ (tert-Bu) C_6H_4 , 環式 C_6H_{11}	フェノキシトリメチルシラン  2-tert-ブチルフェノキシトリメチルシラン 
$(R^3O)_xSiHR^1_{(3-x)}$	$x = 1-2$ $R^3 = CH_3, C_2H_5, R^2$	ジメチルエトキシシラン $(CH_3CH_2O)SiH(CH_3)_2$ ジメトキシメチルシラン $(CH_3O)_2SiH(CH_3)$
$(CH_2)_x(OSiR^1_3)_2$	$x = 1-6$	1,2-ビス(トリメチルシロキシ)エタン $(CH_3)_3SiOCH_2CH_2OSi(CH_3)_3$
$(CH_3)_x(C_6H_{4-x})(OSiR^1_3)_2$	$x = 0-4$	1,4-ビス(トリメチルシロキシ)ベンゼン $(H_3C)_3SiO-C_6H_4-OSi(CH_3)_3$
$(C_xH_y)(OSiR^1_3)_2$	C_xH_y は不飽和又は飽和の 環式、枝分かれ、又は線 状炭化水素基。 $x = 2-10; y = 4-20$	1,2-ビス(トリメチルシロキシ)シクロブテン 
環式 $(CH_3)_x(C_6H_{4-x}O_2)(SiR^1_2)$	$x = 0-4$	(1,2-フェニレンジオキシ)ジメチルシラン 

【 0 0 4 4 】

【 表 2 】

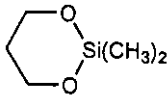
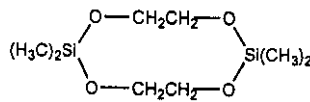
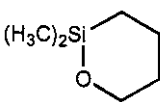
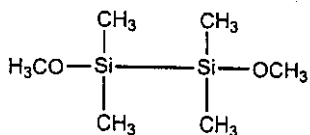
10

20

30

40

表 1 (つづき)

環式 $(\text{CH}_2)_x(\text{CH}_2\text{O})_2\text{SiR}^1_2$	$x = 0-6$	1,1-ジメチル-1-シラ-2,6-ジオキサシクロヘキサン 
環式 $(\text{CH}_2)_x(\text{CH}_2\text{O})_2(\text{SiR}^1_2)_2$	$x = 0-6$	1,6-ビス(ジメチルシラ)-2,5,7,10-テトラオキサシクロデカン 
環式 $(\text{CH}_2)_x(\text{CH}_2\text{O})(\text{SiR}^1_2)$	$x = 1-6$	1,1-ジメチル-1-シラ-2-オキサシクロヘキサン 
$\text{R}^1-((\text{R}^3\text{O})-\text{SiR}^2)_x-\text{R}^1$	$x = 2-6$	1,2-ジメトキシテトラメチルジシラン 

10

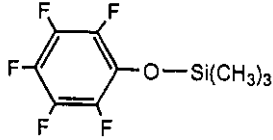
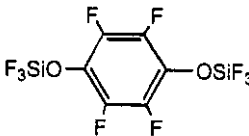
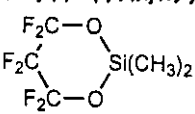
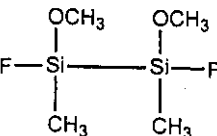
20

【 0 0 4 5 】

【表 3】

30

表 II

有機ケイ素前駆物質	置換基の例	具 体 例
$(R^2O)_xSiR^{1'}_{(4-x)}$	R^1 と R^2 は表1におけるのと同じ。 $x = 1-3$ $R^{1'} = R^1, F, CH_3-yF_y (y = 1-3),$ $C_2H_5-yF_y (y = 1-5), C_6H_5-yF_y$ $(y = 1-5), (CH_3-yF_y)C_6H_5 (y = 1-3),$ 環式 $C_6H_{11-y}F_y (y = 1-11)$ $R^{2'} = R^2, CH_3-yF_y (y = 1-3), C_2H_5-yF_y$ $(y = 1-5), C_6H_5-yF_y (y = 1-5),$ $(CH_3-yF_y)C_6H_5 (y = 1-3),$ 環式 $C_6H_{11-y}F_y (y = 1-11)$	ペンタフルオロフェニキソトリメチルシラン  1,1,1-トリフルオロエチキソトリメチルシラン $CF_3CH_2OSi(CH_3)_3$ ジメチキシルフルオロシラン $(CH_3)(CH_3O)_2SiF$
$(CH_2-yF_y)_x(OSiR^{1'}_3)_2$	$x = 1-6$ $y = 0-2$	1,2-ビス(トリメチルシロキシ) テトラフルオロエタン $(CH_3)_3SiOCF_2CF_2OSi(CH_3)_3$
$(C_6H_4-xR^6)_x(OSiR^{1'}_3)_2$	$x = 0-4$ $R^6 = F, CF_3$	1,4-(トリフルオロシロキシ) テトラフルオロベンゼン 
$(CH_2-yF_y)_x(CH_2-yF_yO)_2SiR^{1'}_2$	$x = 0-6$ $y = 0-2$	1,1-ジメチル-1-シラ-2,6-ジオキサヘキサフルオロシクロヘキサン 
$R''-((R^3O)_{2-y}-SiR^{2'}_y)_x-R''$	$x = 2-6$ $y = 0-2$ R^3 は表1におけるのと同じ。	1,2-ジフルオロ-1,2-ジメチキシルジメチルシラン 

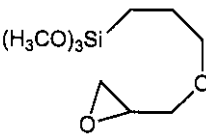
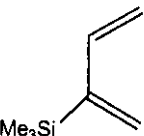
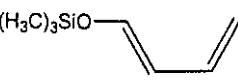
【0046】

表IIIIに、反応性側基を持つ有機ケイ素化合物の例を提示する。

【0047】

【表4】

表 III

有機ケイ素前駆物質	置換基の例	具体例
$R^7_3Si(R^8)CH(O)CH_2$	R^1 は表1におけるのと同じ。 $R^7 = R^1, OCH_3, OCH_2CH_3$ $R^8 = (CH_2)_x, (CH_2)_xO(CH_2)_y,$ $O(CH_2)_x;$ $x = 0-4, y = 0-4$	3-ケリトキシプロピル トリメチシラン 
$R^7_3Si(CH_2)_xC\equiv CSiR^7_3$	$x = 0-4$	ビス(トリメチルシリル)アセチレン $(H_3C)_3Si-C\equiv C-Si(CH_3)_3$
$R^7_3Si(CH_2)_xC\equiv CR^7$	$x = 0-4$	トリメチルシリルアセチレン $(H_3C)_3Si-C\equiv C-H$
$R^7_3SiO(CH_2)_xC\equiv CR^7$	$x = 0-4$	トリメチルシロキシアセチレン $(H_3C)_3SiO-C\equiv C-H$
$R^7_3Si(C_xH_{2x-3})$	C_xH_{2x-3} は直鎖ジエンであり、 $x = 4-6$	2-(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン 
$R^7_3SiO(C_xH_{2x-3})$	C_xH_{2x-3} は直鎖ジエンであり、 $x = 4-6$	1-(トリメチルシロキシ)-1,3-ブタジエン $(H_3C)_3SiO-CH=CH-CH=CH_2$ 

10

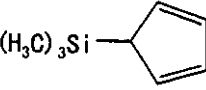
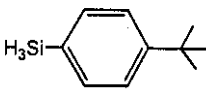
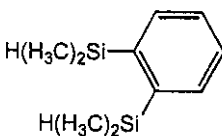
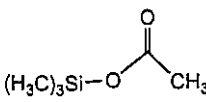
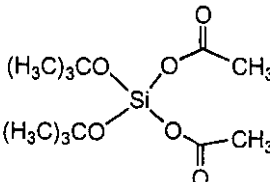
20

30

【0048】

【表5】

表 III(つづき)

$R^7_3Si(\text{環式-C}_xH_{2x-5})$	C_xH_{2x-5} は環式ジエンであり、 $x = 4-8$	トリメチルシリルシクロペンタジエン 
$R^7_3Si(C_6H_5-x)(R^8)_x$	$x = 1-5$ R^8 = 立体的に要求する基、 (CH_3) ₃ C, (CH_3) ₂ CH, $Si(CH_3)_{3-y}H_y$, $y = 1-3$	4-(tert-ブチルフェニル)シラン  ----- 1,2-(ジメチルシリル)ベンゼン 
$R^7_{3-x}Si(CO_2R^3)_x$	$x = 1-3$	トリメチルシリルアセテート  ----- ジ-tert-ブトキシジアセトキシシラン 

【0049】

本発明の有機ケイ素前駆物質は商業的に入手可能であるか、あるいは周知の方法により調製することができる。

商業的に入手できる前駆物質の例は、フェノキシトリメチルシラン、ジメトキシメチルシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリメチルシリル)アセチレン、1-(トリメチルシロキシ)-1,3-ブタジエン、トリメチルシリルシクロペンタジエン、及びジ-tert-ブトキシジアセトキシシランである。

【0050】

一般に、 $Si-OR$ 結合を持つ化合物、例えば構造式タイプI~VIIにおけるものの如きものは、 $Si-X$ と所望のR基を有するアルコール ROH との交換反応から手に入れることができる(Eaborn, Organosilicon Compounds, Academic Press Inc., 1960, p288)。原子団Xは、通常は、Clなどのハロゲン、 CH_3O などのアルコキシド、又は RNH などの別のトランスファー基である。例えば、 $CF_3CH_2OSi(CH_3)_3$ は、 CF_3CH_2OH と $((CH_3)_3Si)$

10

20

30

40

50

$_2\text{NH}$ から90%より高い収率で調製することができ、 NH_3 が唯一の副生物である (N. R. Patel et al., Inorganic Chemistry, 1994, vol. 33, pp 5465-5470)。同様に、環式化合物の $(\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ は、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ と1, 3-プロパンジオールとの反応から調製することができ、副生物はメタノールとして取り除かれる (R. H. Kriebel et al., J. chem. Soc., 1947, vol. 69, pp 2689-2692)。橋かけした錯体も、ジオールから、例えばヒドロキノンと $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ とが反応して1, 4- $((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_2(\text{C}_6\text{H}_4)$ と HCl を生成する反応などで、調製される。

【0051】

10

構造式タイプI~VIIのシリルエーテルを用いるのは、いろいろな熱又はプラズマCVD法で成長後に成長した膜中の $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ のうちの有機部分を取り除き、空隙 (ボイド) のある膜を得ることができるので、多孔質の膜を形成するときにより利なこともある。

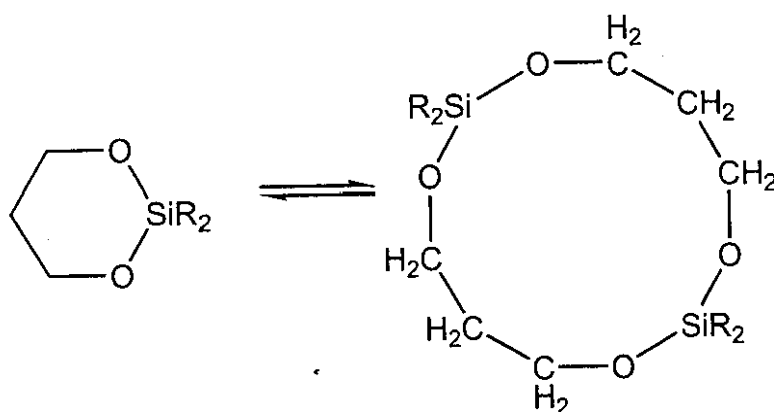
【0052】

理論にとらわれるわけではなく、二座配位シリルエーテル (構造式IV) を前駆物質として用いると反応工程において、最終的に成長膜中に細孔を取り込むことになって低密度をもたらす、従って低誘電率をもたらす種の成長を促進する種が生成することになるものと思われる。二座配位シリルエーテルの反応は、より大きな環、例えば次に示す二量体のようなものが生成することにより、行うことができる。

【0053】

20

【化3】



30

【0054】

この種の環拡張は、ケイ素、炭素及び酸素原子を開放構造中に本質的に持ち込むことにより細孔を取り入れるのを助けることができる。

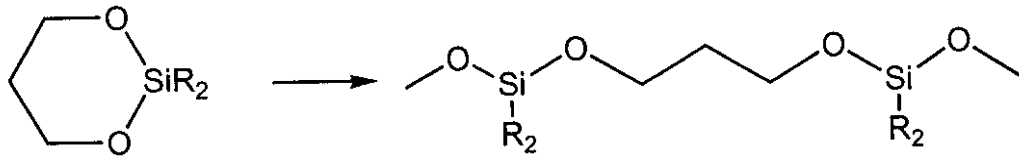
40

【0055】

構造式タイプIII又はIVの環式二座配位シリルエーテルのもう一つの魅力的な側面は、7未満の大きさの環は高温において下式で例示される開環重合を招く環のひずみを有することである。

【0056】

【化4】



10

【0057】

この開環は、成長工程の際に架橋を促進することができ、こうして高い機械的強度と熱安定性を持った膜を形成することができる。開環は、膜成長の際のRFプラズマのエネルギー又は反応温度により制御することができる。

【0058】

構造式タイプVとVIの橋かけしたシリルエーテルを用いるのも、いろいろな熱又はプラズマ法での成長後に成長膜中のSi-O-R-O-Siのうちの有機部分を取り除き、空隙を持った膜を得ることができるので、有利である。

20

【0059】

構造式タイプVIIのシリルエーテルオリゴマーを用いるのは、前駆物質中のSi-Si結合が成長中にシリレン又はシリル基といった非常に反応性の種を生成する可能性があるので、層間絶縁膜前駆物質として有利である。これらの非常に反応性の種は、最終の膜での重合と架橋を助けることができる。

【0060】

反応性基を含有する有機ケイ素前駆物質、例えばエポキシド類、ジエン類、アルキン類、及びカルボキシレート類といったものを用いるのは、基材上での膜の重合を助けることができる。例えば、不飽和の炭素-炭素結合は架橋し、そしてエポキシドはSi-O結合の形成に関与することができる。これらの前駆物質から得られる膜は、膜の安定性と強度を高める架橋した又は重合した置換基を持つOSGである。

30

【0061】

上で説明した有機ケイ素前駆物質を使用するPECVDによるOSG又はF-OSG絶縁膜の作製では、有機ケイ素化合物は好ましくは液体、又は大気圧での沸点が約250℃未満のガスである。有機ケイ素化合物は、テトラエチルオルトシリケート(TEOS)を導入するのに一般に使用されるのと同様の装置の反応室へ、気相でもって導入される(米国再発行特許第36623号明細書)。層間絶縁膜中の $\text{Si}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{H}_d\text{F}_e$ 構成成分の比率は、ケイ素、酸素、水素、炭素及びフッ素の特定の比率を持ったシリルエーテル前駆物質を選定することにより調整することができる。 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{SiH}_3$ や $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ といったような前駆物質では、OSG又はF-OSG膜のために必要な原子の全てが1つの分子中に存在している。膜の組成は、オルガノシラン材料の成長速度によっても規定される。

40

【0062】

不活性のキャリアガスが、有機ケイ素前駆物質を導入するのに随意に使用される。キャリアガスの例は、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、ネオン、及び窒素である。

【0063】

酸化剤、例えば酸素(O_2)、オゾン(O_3)、亜酸化窒素(N_2O)、酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO_2)、四酸化二窒素(N_2O_4)及び/又は過酸化水素(H_2O_2)などを、随意に加えることができるが、有機ケイ素前駆物質が酸素とSi-O結合を有する場

50

合には必要ないこともある。

【0064】

1種以上のフッ素供給ガスを、反応時の又は後の処理時の添加剤として使用してもよい。フッ素供給ガスの例は、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_4F_6 、及び C_6F_6 である。

【0065】

単一種の分子が2以上の前駆物質ガスとして、例えば酸素供給ガス及びフッ素供給ガスとして機能するのは、本発明の範囲内である。すなわち、前駆物質ガス、酸素供給ガス及びフッ素供給ガスは、必ずしも3つの別々のガスではない。例えば、ジメトキシメチルフルオロシラン又はトリフルオロエトキシジメチルシランを使ってケイ素、炭素、酸素及びフッ素を供給することが可能である。単一のガスを使って前駆物質且つ酸素供給ガスとして働くようにすること（例えば、おのおのが炭素、酸素及びケイ素を供給するジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン）、また、単一のガスを使って前駆物質且つフッ素供給ガスとして働くようにすること（例えば、炭素、フッ素及びケイ素を供給するトリメチルフルオロシラン）も可能である。

10

【0066】

ここでは時として「気体の（あるいはガスの）」という用語が化学物質を説明するのに用いられが、この用語は、反応器へガスとして直接供給される、気化した液体として供給される、昇華した固体として供給される、及び／又は反応器へ不活性キャリアガスにより移送される化学物質を包含しようとするものである。

【0067】

一定の態様においては、異なる有機ケイ素前駆物質の混合物が組み合わせて用いられる。異なる有機ケイ素前駆物質の組み合わせとともにあるいはそれとは別個に、異なるフッ素供給ガスの組み合わせ及び／又は異なる酸素供給ガスの組み合わせを使用するのも、本発明の範囲内である。更に、フッ素化された有機ケイ素前駆物質（フッ素及び／又は炭素を供給するためのもの）を非フッ素化有機ケイ素前駆物質（炭素を供給するためのもの）とともに使用するのも、やはり本発明の範囲内である。

20

【0068】

有機ケイ素前駆物質、そして随意に酸素供給ガス、のほかに、成長反応の前、その間及び／又はその後で真空室へ追加の物質を導入することができる。そのような物質には、反応性物質、例えば気体の又は液体の有機物質、 NH_3 、 H_2 、 CO_2 、 CO 、あるいはフルオロカーボン類が含まれる。有機物質の例は、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 C_3H_8 、ベンゼン、ナフタレン、トルエン、そしてスチレンである。

30

【0069】

単一の処理工程が好ましいとは言え、多くの場合、成長後に膜を後処理することもやはり本発明の範囲内である。そのような後処理には、膜特性の一つ以上を向上させるための熱処理、プラズマ処理、及び化学的処理のうちの少なくとも1つが含まれる。例えば、熱による後処理は、何らかの有機物質を除去することによってより小さな誘電率をもたらすことができる。

【0070】

気体の化学物質には、気体を反応させそして基材上に膜を形成させるために、エネルギーが適用される。そのようなエネルギーは、例えばプラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合プラズマ、及びリモートプラズマ法により、供給することができる。副次的な高周波（RF）源を使用して基材表面でのプラズマ特性を変更することができる。

40

【0071】

気体化学物質のおおのこの流量は、単一の200mmウェハー当たり、好ましくは10～5000sccm、より好ましくは200～2000sccmの範囲にある。液体の化学物質の流量は、0.1～10g/min、好ましくは0.5～3g/minの範囲内にある。個々の流量は、膜中のケイ素、炭素、酸素、水素等の所望の量と比率を提供するように選ばれる。必要とされる実際の流量はウェハーの大きさと真空室（チャンバー）の形状

50

寸法に依存し、そして決して200mmウェハーあるいは単一ウェハーの真空室に限定されない。

【0072】

膜は、少なくとも50nm/minの成長速度で成長させるのが好ましい。

成長の際の真空室の圧力は好ましくは0.0013~101kPa (0.01~760 Torr)、より好ましくは0.13~2.7kPa (1~20 Torr)である。

【0073】

膜は、好ましくは0.002~10μmの厚さに成長させるが、とは言え厚さは必要に応じて変えることができる。非パターン化表面に成長させたブランケット膜は均一性が優れており、厚さの変動は、当然ながらへり部分を除き、例えば基材の一番外側のへりの10m 10
mを均一性の統計計算に含めずに、基板のさしわたしで1標準偏差で2%未満である。

【0074】

膜の多孔度は、かさ密度を低下させるにつれ相応して上昇させることができ、材料の誘電率を更に低下させてこの材料の応用可能性を将来の世代に向けて更に広げることができる (例えば2.5未満の誘電率k)。

【0075】

例えばApplied MaterialsのDxZチャンバー(200mm)で製造される、kの小さな膜の典型的な成長では、流量は前駆物質(蒸気又はガス状態)が10~1000sccmの範囲に、酸化剤が0~6000sccmの範囲に、不活性ガスが0~5000sccmの範囲にあることができる。チャンバー内での反応の促進は、一般に、 20
典型的には100~2000ワットのRFパワーにより、又は熱エネルギーによりなされる。膜の成長中の圧力は典型的には0.13~2.7kPa (1~20 Torr)である。使用する材料の流量とパワーレベルは、所望される成長速度によって規定され、そしてまた最終の膜材料の組成にも影響を及ぼす。

【0076】

得られた層間絶縁膜は、3.5以下、好ましくは3以下の誘電率を持つことができる。膜中の最終の炭素含有量は、OSG及びF-OSGについて0~35%(原子%)であるべきであり、F-OSGにおいて最終のフッ素含有量は0.1~25%(原子%)であるべきである。これらの膜は、Si-O-C、Si-O-Si、Si-C、Si-F、Si-H、C-O、C-H及びC-Fの結合タイプのうちの1つ以上を含むことができる。 30

【0077】

成長した膜中のSi-F結合は必ずしも有機ケイ素前駆物質のSi-F結合に由来するとは限らず、実際のところ成膜の際のプラズマ中でのC-F結合の反応から形成されることがある、ということに注目することが重要である。

【0078】

膜の一定の態様は、シリカに比べてナノポーラスである。TEOSのPECVDで作られたシリカは、陽電子消滅寿命分光分析法(PALS)での分析により測定される、相当球体直径で約0.6nmである固有の自由容積細孔寸法を有する。小角ニュートロン散乱(SANS)又はPALSにより測定された本発明の膜の細孔寸法は、相当球体直径で好ましくは5nm以下、より好ましくは相当球体直径で2.5nm以下である。 40

【0079】

本発明の膜の密度は、好ましくは2g/cm³以下であり、あるいは1.5g/cm³以下である。このような低密度は、気体の化学物質にポロゲン(porogen)を加えること及び/又は堆積した材料を後処理することにより達成することができる。

【0080】

本発明の膜は、トリメチルシランやジメチルジメトキシシランといったほかの候補となる材料から作られたOSG膜に比べて特性が向上している。一定の態様では、膜の誘電率は2.5~3.5の範囲にあって、ヤング率が3GPaより大きく及び/又はナノインデンテーション硬度が0.5GPaより高い。

【0081】

本発明の膜は熱的に安定であり、耐薬品性が良好である。

これらの膜は様々な用途に適している。これらの膜は半導体基材上での成長に特に適しており、また、例えば集積回路における絶縁層、層間絶縁層、金属間誘電体層、キャッピング層、化学的機械的平坦化（CMP）又はエッチング停止層、バリヤ層（例えば金属、水、又は絶縁層において望ましくないことがあるその他の物質の拡散に対する）、及び／又は密着層として使用するのに特に適している。これらの膜は、コンフォーマルコーティングを形成することができる。これらの膜が示す機械的特性は、それらをA1サブトラクティブ手法及びCuダマシン手法で使用するのに特に適したものにする。

【0082】

本発明の膜は、化学的機械的平坦化及び異方性エッチングに対する適合性があり、様々な材料、例えばケイ素（シリコン）、 SiO_2 、 Si_3N_4 、OSG、FSG、炭化ケイ素、反射防止コーティング、ホトレジスト、有機ポリマー、多孔質の有機及び無機材料、銅やアルミニウム等の金属、そして金属バリヤ層といったものに、密着することができる。

10

【0083】

本発明は膜を提供するのに特に適し、そして本発明の製造品はここでは主として膜として説明されてはいるが、本発明はそれらに限定はされない。本発明の製造品は、CVDにより成長させることができる任意の形態で、例えばコーティング、積層集成品、そして必ずしも平坦であるとは又は薄いとは限らないその他のタイプの物品等の形で、また必ずしも集積回路で使用されるとは限らない多数の物品の形で、提供することができる。

【0084】

以下の例を検討することにより本発明を更に説明するが、これらの例は純粹に、本発明の利用を例示するものである。

20

【0085】

【実施例】

全ての実験は、Applied MaterialsのPrecision-5000装置により、未ドープのTEOSプロセスキットを使って、Advance Energyの2000RF発生器を備えた200mmのDxZチャンバー内で行った。手順に含まれる基本工程は、ガス流量の初期設定及び安定化工程、RFエネルギーを印加してプラズマを発生させそして成長を引き起こす工程、そしてパージと排気をしてからウエハーを取り出す工程、であった。その後、各成長後にチャンバーを、その場での $\text{C}_2\text{F}_6 + \text{O}_2$ でのク

30

【0086】

低抵抗率のp-型ウエハー（ $< 0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ ）についてHgプローブ手法を使って誘電率を測定した。高抵抗率ウエハーについて透過赤外分光分析を行い、全データを膜厚を基に標準化した。厚さと屈折率は、反射計により5点の平均値を使って測定した。密着力はテープ引張り試験により測定した。機械的特性（例えばヤング率、ナノインデンテーション硬度）は、製造者により標準化されたMTS Nano Indenterを使って測定した。組成データは、30秒間Arスパッタ後のX線光電子分光分析（XPS）により得た。表で報告される原子%の値は、ラザフォード後方散乱-水素前方散乱（RBS-HFS）により測定した水素比が含まれている。

40

【0087】

下記の表IVに示される本発明の例は、構造式IIの有機ケイ素前駆物質（ R^3O ）_ySiHR¹_(3-y)、具体的にはジエトキシメチルシランを基にしている。

【0088】

比較例1、2は、米国特許第6159871号明細書、同第6054379号明細書、及び国際公開第99/41123号パンフレットの教示に従って作ったものであり、下記の表Vに示される。比較例は、ジメチルジメトキシシラン（DM-DMOS）、すなわち構造式IIの前駆物質と同様であるが、構造式IIの前駆物質の種々の特徴、例えばSi-H官能性など、のない物質について表VIにも示されている。

【0089】

50

【表 6】

表 IV
ジェットキシメチルシラン (DEMS) 材料についてのデータ

例	1	2	3
RFパワー (W)	100	300	500
チャンバー圧力 (torr)	6.0	6.0	6.0
基材温度 (°C)	390	390	390
材料流量			
DEMS (mg/min)	1500	1000	1500
Heキャリア (sccm)	500	150	150
O ₂ (sccm)	50	0	0
CO ₂ (sccm)	0	0	250
厚さ (nm)	515	640	565
屈折率	1.405	1.451	1.47
誘電率 (κ)	2.99	2.90	3.06
密着力 (定性的)	100%	100%	100%
ヤング率 (GPa)	18.5	16.5	17.3
ナノインデンテーション硬度 (GPa)	3.0	2.8	2.9
組成 (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データ			
Si : H比	0.73	0.69	0.69
H : C比	3	3.2	3.2

【0090】

【表 7】

表 V

トリメチルシラン(3MS) 材料についての比較データ

比較例	1
RFパワー(W)	600
チャンバー圧力(torr)	4.0
基材温度(°C)	325
材料流量	3MS (sccm)
	O ₂ (sccm)
厚さ(nm)	676
屈折率	1.445
誘電率(k)	2.85
密着力	100%
ヤング率(GPa)	8.76
ナノインデンテーション硬度(GPa)	1.44
元素(XPS)*	%C
	%Si
	%O
	%N
RBS-HFSデータ*	Si : H比
	H : C比

* 同一プロセス条件で製造した試料からの平均値

【0091】

【表8】

表 VI
ジメチルジメトキシシラン (DM-DMOS) についての比較データ

比較例	2	3	4
RFパワー(W)	600	450	450
チャンバー圧力(torr)	8.0	8.0	12.0
基材温度(°C)	325	325	325
材料流量	DM-DMOS (mg/min)	1500	1500
	Heキャリア (sccm)	500	500
	O ₂ (sccm)	0	50
	N ₂ O (sccm)	50	0
厚さ (nm)	1005	1126	707
屈折率	1.447	1.432	1.409
誘電率(k)	3.11	3.07	2.88
密着力(定性的)	100%	100%	100%
ヤング率(GPa)	13.6	10.6	6.68
ナノインデンテーション硬度(GPa)	2.3	1.86	1.2

【0092】

表 I V、V、V I に提示したデータは、ジエトキシメチルシラン（構造式 I I の有機ケイ素前駆物質）は思いも寄らぬことに、比較例の前駆物質（トリメチルシラン及びジメチルジメトキシシラン）と比べて、ヤング率とナノインデンテーション硬度により示されるとおり優れた機械的特性を示したことを示している。例えば、本発明の例 2（ $k = 2.90$ ）を比較例 1（ $k = 2.85$ ）及び比較例 4（ $k = 2.88$ ）と比べると、本発明の例 2 はヤング率が 16.5、ナノインデンテーション硬度が 2.8 であるのに対し、比較例 1 のヤング率は 8.76、硬度は 1.44、比較例 4 のヤング率は 6.68、硬度は 1.2 である。本発明の例 2 の場合、処理手順において酸化剤タイプのガスは何も取り入れておらず、必然の結果として最終の膜中の酸素（O）は全て有機ケイ素前駆物質のアルコキシ官能基からのもののようにすることに注目すべきである。同様に、本発明の例 1～3 を比較例 2、3、4 と比較すると、本発明の例は思いも寄らぬことに、ジメチルジメトキシシランから製造された比較例よりもずっと優れた機械的特性を示した。

【0093】

誘電率 k に関し最良の事例のおおのを比べると、例えば本発明の例 2 を比較例 1 及び 4 と比べると、本発明の例 2 は思いも寄らぬことに、本質的に同等の誘電率値においてずっと優れた機械的特性を示した。

【0094】

本発明の例 2 を比較例 1 と比べると、本発明の材料は C の含有量が少なく O の含有量が多いことが分かる。本発明の例 2 における増加した O の含有量は、より良好な網状組織構造の形成に起因しているようであり、こうして向上した機械的特性のもとになっているのであろう。

本発明の例 2 について H：C 比を比較例 1 と比べると、本発明の例 2 では C に比べた H の量がかなり上昇していることが示される。

【0095】

透過赤外スペクトルを、本発明の例1～3と比較例1について図1に示す。これらのスペクトルから集められたデータを表VIIに示す。これらのデータは、本発明の例における残留Si-H (2200 cm^{-1}) 及びO-H (3700 cm^{-1}) 官能性は比較例の残留Si-H及びO-H官能性と等しいか又はそれ未満であったことを示している。

【0096】

理論に縛られるのを意図するのではなく、発明者らは、本発明の例の場合炭素は本質的に全てがメチル官能基（すなわち -CH_3 ）の形にあり、高いH:C比の原因になっているに違いないと推論する。発明者らはまた、Si:C比（2）を基に、ほぼSiの1つおきに -CH_3 がそれに結合しているものと推論する。比較例について言うと、 CH_3 、 CH_2 、 CH 、及びSi-C（直接結合したHのない無機炭素）を含めた、Hを置換された全範囲のCの集団の量が様々になることができるので、そうであるとは限らない。これは、H:C比が、Cが本質的に全て -CH_3 の形にあるための3という最適H:C比よりはるかに小さいことの理由になっているのかもしれない。

【0097】

【表9】

表 VII
本発明の例1～3と比較例1とを対比した定量IR情報
(吸光度は膜厚に対し標準化)

バンド(cm^{-1}) /吸光度	比較例1	本発明例1	本発明例2	本発明例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
バンド(cm^{-1}) /バンド面積				
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＝検出できず

【0098】

オルガノシラン前駆物質としてジメトキシメチルシラン（DMOMS）を使用するのに基

づく本発明の期待される例を、200mmシリコンウエハー基板について下記の表VIIIに示す。

【0099】

【表10】

表 VIII

チャンパー圧力(torr)	6.0
基板温度(°C)	400
RFパワー(W)	300
DMOMS(g/min)	1.0
CO ₂ キャリヤ(sccm)	200

10

【0100】

予想されるk値は2.7～3.0の範囲内であり、ヤング率は約15GPa、ナノインデ

20

ンテーション硬度は約2GPaである。

【0101】

オルガノシラン前駆物質としてフェノキシジメチルシラン(PODMS)を使用するのに基づく本発明の期待される例を、200mmシリコンウエハー基板について下記の表IXに示す。

【0102】

【表11】

表 IX

チャンパー圧力(torr)	6.0
基板温度(°C)	400
RFパワー(W)	300
PODMS(g/min)	1.0
CO ₂ キャリヤ(sccm)	200

30

【0103】

予想されるk値は2.7～3.0の範囲内であり、ヤング率は約15GPa、ナノインデ

40

ンテーション硬度は約2GPaである。

【0104】

オルガノシラン前駆物質としてジ-tert-ブトキシメチルシラン(DTBMS)を使用するのに基づく本発明の期待される例を、200mmシリコンウエハー基板について下記の表Xに示す。

【0105】

【表12】

50

表 X

チャンバー圧力(torr)	6.0
基板温度(°C)	400
RFパワー(W)	300
DTBMS(g/min)	1.0
CO ₂ キャリヤ(sccm)	200

10

【0106】

予想されるk値は2.7～3.0の範囲内であり、ヤング率は約15GPa、ナノインデ
ンテーション硬度は約2GPaである。

【0107】

オルガノシラン前駆物質としてジメチルジオキソシリルシクロヘキサン(DM-DOSH)
(200mmシリコンウエハー基板につ
いて下記の表XIに示す。

20

【0108】

【表13】

表 XI

チャンバー圧力(torr)	8.0
基板温度(°C)	350
RFパワー(W)	300
DM-DOSH(g/min)	1.0
Heキャリヤ(sccm)	200

30

【0109】

予想されるk値は2.7～3.0の範囲内であり、ヤング率は約15GPa、ナノインデ
ンテーション硬度は約2GPaである。

40

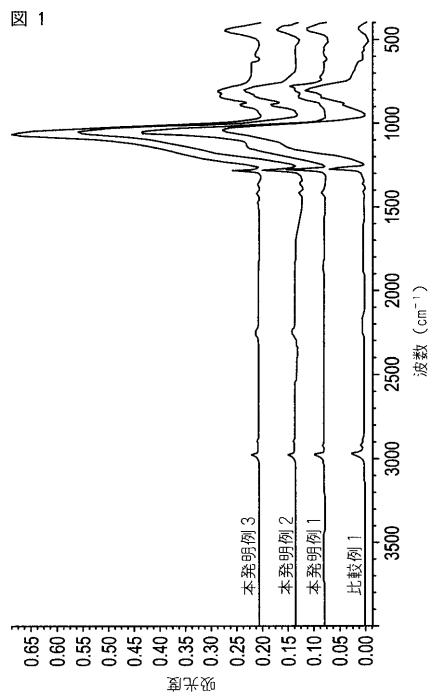
【0110】

本発明を詳細に、且つ具体的な例を参照して説明したが、その精神と範囲とから逸脱する
ことなく様々な変更や改変を行うことができることは、当業者には明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】明確にするため吸光度を膜厚とベースラインオフセットに対して標準化し比較1
と本発明の例1、2、3についてのIRスペクトルを示す図である。

【図 1】



フロントページの続き

- (74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
- (74)代理人 100081330
弁理士 樋口 外治
- (72)発明者 ジーン ルイーズ ビンセント
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18020, ベスレヘム, サンクレスト レーン 3943
- (72)発明者 マーク レオナルド オニール
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18104, アレンタウン, ノース サーティース ストリート 830
- (72)発明者 ハワード ポール ウィザース, ジュニア
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18031, ブレイニグスビル, クリネス ミル ロード 1441
- (72)発明者 スコット エドワード バック
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 19530, クッツタウン, グリム ロード 722
- (72)発明者 レイモンド ニコラス ビルティス
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18104, アレンタウン, ウェスト アレン ストリート 2729

審査官 真々田 忠博

- (56)参考文献 特開平10-284486 (JP, A)
特表2003-503849 (JP, A)
特開平09-237785 (JP, A)
特開平10-024519 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 16/40
H01L 21/316、21/90