

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-170922

(P2009-170922A)

(43) 公開日 平成21年7月30日(2009.7.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/316 (2006.01)	H O 1 L 21/316 X	4 K O 3 O
H O 1 L 21/768 (2006.01)	H O 1 L 21/90 K	5 F O 3 3
H O 1 L 23/522 (2006.01)	H O 1 L 21/90 N	5 F O 5 8
H O 1 L 21/318 (2006.01)	H O 1 L 21/318 B	
C 2 3 C 16/42 (2006.01)	C 2 3 C 16/42	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L 外国語出願 (全 20 頁)		

(21) 出願番号	特願2009-7010 (P2009-7010)	(71) 出願人	590000514
(22) 出願日	平成21年1月15日 (2009.1.15)		コミツサリア タ レネルジー アトミー
(31) 優先権主張番号	0850248		ク
(32) 優先日	平成20年1月16日 (2008.1.16)		フランス・75015・パリ・パティマン
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		・” ル・ポナン・デー” ・リュ・ルブラン
			・25
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 透過性誘電体膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の主題は、透過性誘電体膜の製造方法である。

【解決手段】本発明は、

a) ケイ素と、炭素と、水素と、酸素と、場合により窒素及び／又はフッ素とを含む材料であり、前記材料はケイ素 - 炭素結合を過半数含み、ケイ素 - 酸素結合を前記材料中の酸素が原子数で30%を超えない程度に一部含む材料の膜を基板に堆積する段階と、

b) 段階a)において堆積された膜中のケイ素 - 酸素結合を化学物質によって選択的に分解する段階と、

を含む透過性誘電体膜の製造方法に関する。

応用例：エアギャップの形成、特に集積回路のエアギャップ相互接続の製造のための化学物質を透過する膜を通じた化学物質の拡散による犠牲材料の分解を含む全ての製造方法におけるマイクロエレクトロニクス及びマイクロテクノロジー。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) ケイ素と、炭素と、水素と、酸素と、場合により窒素及び / 又はフッ素とを含む材料であり、前記材料はケイ素 - 炭素結合を過半数含み、ケイ素 - 酸素結合を前記材料中の酸素が原子数で 30 % を超えない程度に一部含む材料の膜を基板に堆積する段階と、

b) 段階 a) において堆積された膜中のケイ素 - 酸素結合を化学物質によって選択的に分解する段階と、

を含む透過性誘電体膜の製造方法。

【請求項 2】

膜を構成する材料が $Si_v C_w H_y O_z$ 型又は $Si_v C_w N_x H_y O_z$ 型であり v 、 w 、 x 、 y 、 z がそれぞれ 0 以外である請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

膜をプラズマ化学気相成長法によって基板上に堆積する請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

膜が $Si_v C_w H_y O_z$ 型であり、酸素を含まない第 1 有機ケイ素前駆体と、酸素単体又は酸素と炭素及び / 又は水素との混合物から構成される第 2 前駆体とを含むプラズマを使用して基板上へ堆積する請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

第 1 前駆体がアルキルシランであり、第 2 前駆体が酸素又は二酸化炭素である請求項 4 に記載の方法。

20

【請求項 6】

膜が $Si_v C_w N_x H_y O_z$ 型であり、酸素を含まない第 1 有機ケイ素前駆体と、酸素単体又は酸素と炭素及び / 又は水素との混合物から構成される第 2 前駆体と、窒素単体又は窒素と水素及び / 又は炭素との混合物から構成される第 3 前駆体と、を含むプラズマを使用して基板上へ堆積する請求項 3 に記載の方法。

【請求項 7】

第 1 前駆体がアルキルシランであり、第 2 前駆体が酸素又は二酸化炭素であり、第 3 前駆体が窒素又はアンモニアである請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

段階 b) で使用する化学物質がフッ化水素酸を含む流体である請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 9】

フッ化水素酸を含む前記流体がフッ化水素酸水溶液又は有機フッ化水素酸溶液である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

フッ化水素酸を含む前記流体が、純フッ化水素気体、フッ化水素気体とキャリアガスとの混合気体、又はフッ化水素と超臨界二酸化炭素との混合物である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

段階 b) で使用する化学物質がフッ化アンモニアを含む流体である請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 12】

基板が、場合により酸化ケイ素構造を備えたシリコン基板である請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

4.0 以下の比誘電率 k を有する誘電体膜の製造につながる請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法の使用を含む集積回路のエアギャップ相互接続の製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えばフッ化水素酸のように、半導体業界において化学物質による分解を実現するために一般的に使用される物質に対して透過性を有すると同時に耐性も有する誘電体膜の製造方法に関する。さらにこれらの膜は、低誘電率 (low - k) を有する、すなわち比誘電率 k が通常 4 . 0 以下であるという特性を有する。

【0002】

これらの特性によって、前記膜は、マイクロエレクトロニクス及びマイクロテクノロジーにおけるエアギャップを形成するための化学物質を透過する膜を通じた化学物質の拡散による犠牲材料の分解を含む全ての製造過程において使用され得る。本製造方法は、例えば集積回路のエアギャップ相互接続、バルク超音波 (Bulk Acoustic Wave : BAW) 型の共振空洞を有するマイクロエレクトロメカニカルシステム (microelectromechanical systems : MEMS)、マイクロ電池の製造などにおいて使用される。

【背景技術】

【0003】

マイクロエレクトロニクス又はマイクロテクノロジーにおける装置の最先端の製造方法には、エアギャップの形成が必要である。

【0004】

現在エアギャップを形成する手法の一つに、例えばフッ化水素酸などの化学物質による、一般的に酸化ケイ素である犠牲材料の分解があり、前記化学物質は犠牲材料に到達するために膜を透過しなければならない。

【0005】

前記膜は、化学物質を透過させることができる能力に加えて、以下の非常に厳密な仕様を満たさなければならない。

膜自体が化学物質に対して耐性を有さなければならない。

構造体を形成するために利用するさまざまな方法及び処理 (金属化処理、化学機械研磨処理、熱アニーリング処理等) に適合しなければならず、特に 400 に達し得る温度において安定でなければならない。

構造のフレームワークの一部を形成するため、十分な機械的特性を有さなければならない。

集積回路の相互接続構造の場合、最大でも 4 . 0 の低誘電率を有さなければならない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

現在使用されている透過性膜は通常、ポリフェニレン型のポリマーをスピンコート法で堆積したものである。これらのポリマーは、高熱膨張率及び低機械的特性を有する。従って、熱アニーリング段階の間に発生する膨張によって、構造中に応力が発生し結果として界面の剥離が起こり得る。

【0007】

さらに、装置内に残るよう意図されている材料の場合、半導体業界ではスピンコート法は好ましくなく、化学蒸着法又は物理蒸着法の方が大いに好ましい。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の主題は正確には、必ずしもスピンコート技術を用いることなく、上記で求められる全ての仕様を満たす誘電体膜の製造方法である。

【0009】

前記方法は、

10

20

30

40

50

a) ケイ素と、炭素と、水素と、酸素と、場合により窒素及び / 又はフッ素とを含む材料であり、前記材料はケイ素 - 炭素結合を過半数含み、ケイ素 - 酸素結合を前記材料中の酸素が原子数で 30 % を超えない程度に一部含む材料の膜を基板に堆積する段階と、

b) 段階 a) において形成された膜中のケイ素 - 酸素結合を化学物質によって選択的に分解し、膜に厚さ全体にわたり開孔を与え透過性を与える段階と、を含む。

【0010】

以上及び以下の文中において、材料中のケイ素原子によって形成される結合の 50 % 超がケイ素 - 炭素結合である場合、その材料はケイ素 - 炭素結合を過半数含むとみなされる。

【0011】

本発明によると、材料はケイ素と、炭素と、水素と、酸素と、場合により窒素及び / 又はフッ素とを含み、 $Si_v C_w H_y O_z$ 型又は $Si_v C_w N_x H_y O_z$ 型 (v 、 w 、 x 、 y 、 z はそれぞれ 0 以外) であることが好ましい。

【0012】

前記型の材料で形成される膜は、基板上にプラズマ化学気相成長法 (PECVD) で蒸着され得る。

【0013】

$Si_v C_w H_y O_z$ 型の膜を得るために、酸素を含まない第 1 有機ケイ素前駆体及び酸素単体又は酸素と炭素及び / 又は水素との混合物から形成される第 2 前駆体を含むプラズマを使用することが好ましく、 $Si_v C_w N_x H_y O_z$ 型の膜を得るためには、窒素単体又は窒素と水素及び / 又は炭素との混合物から形成される第 3 前駆体を前記プラズマに加えることが好ましい。

【0014】

例として、第 1 前駆体は、ジメチルシラン、トリメチルシラン、又はテトラメチルシランなどのアルキルシランであってよく、第 2 前駆体は、酸素又は二酸化炭素であってよく、第 3 前駆体は、窒素又はアンモニアであってよい。

【0015】

いかなる場合においても、プラズマのそれぞれの前駆体の比率は、段階 a) で得られる膜の酸素原子の濃度が 30 % 未満となるように適切に選択する。

【0016】

変形例として、例えばジエトキシメチルシラン又はオクタメチルシクロテトラシロキサンなどの、ケイ素と、炭素と、水素と、酸素とから形成されるが酸素含有量が 30 原子 % 以下である単一の前駆体を含むプラズマを使用して、 $Si_v C_w H_y O_z$ 型の膜を得ることも可能である。同様に、前記前駆体を窒素単体又は窒素と水素及び / 又は炭素との混合物から形成されるもう一つの前駆体と共に使用することで $Si_v C_w N_x H_y O_z$ 型の膜を得ることも可能である。

【0017】

本発明によると、プラズマはヘリウム及び / 又はアルゴンのような一種以上の不活性ベクトルガスを含んでよい。

【0018】

PECVD 法による膜の蒸着は特に、容量結合リアクターにおいて実施してよい。実施パラメータは、励起周波数 13.56 MHz、電力 100 ~ 900 W、温度 100 ~ 450、圧力 1 ~ 10 torr (0.133 ~ 1.33 kPa)、前駆体流量 1 ~ 1000 cm^3/min であることが好ましい。

【0019】

堆積後、膜の特性及び特に酸素の原子濃度は、赤外透過分光法などの組成分析によってチェックしてよい。

【0020】

本発明によると、膜の厚さは 10 nm から 10 μm の範囲であることが好ましく、10

10

20

30

40

50

0 nm から 1 μ m であればさらによい。

【0021】

以前述べたように、膜に透過性を与えるために化学物質を使用してケイ素 - 酸素結合を選択的に分解する。従って前記化学物質は、特に、ケイ素 - 炭素、ケイ素 - 水素、炭素 - 水素のようなその他の結合を損傷することなくこの膜内のケイ素 - 酸素結合を分解する特性を有するものでなければならない。

【0022】

このような特性を有する化合物にフッ化水素酸があり、半導体業界では広く使用されているためその使用は十分に制御されている。

【0023】

従って、段階 b) で使用される化学物質はフッ化水素酸を含む流体であることが好ましい。

【0024】

本発明によると、前記流体は例えば 1 又は数 % (v / v) の HF を含んだフッ化水素酸水溶液又は有機フッ化水素酸溶液であることが好ましく、その場合段階 b) は単に膜をこの溶液に浸漬するのみで実施することが可能である。

【0025】

しかし、前記流体は、純気体であるかもしくは窒素などのキャリアガスとの混合気体である気体フッ化水素、又は例えば比率 1 / 100 (v / v) のフッ化水素と超臨界二酸化炭素との混合物であってもよい。

【0026】

変形例として、化学物質はフッ化アンモニウムを含む流体であってもよく、任意でフッ化水素酸との混合物として含んでもよい。

【0027】

本発明によると、基板は可能であれば酸化ケイ素構造を備えたシリコン基板であると有利である。従って、基板は、酸化ケイ素層に埋め込まれた例えば銅線などの金属線から形成された相互接続の階層を含むシリコン基板であり得る。

【0028】

本発明による方法は、以前述べた利点に加えてさらに、特に堆積段階 a) が基板に一つの材料のみを堆積する段階から成るため、実施が容易であるという利点を有する。

【発明を実施するための形態】

【0029】

発明のその他の特徴及び利点は、本発明による方法の実施例に関する以下の説明を読むことでより明確になるであろう。

【0030】

言うまでもないが、これらの例は単に本発明の主題を説明する目的で示したものであり、本主題の制限要因となるものではない。

【実施例 1】

【0031】

酸素含有量約 10 から 20 原子 % である厚さ 100 nm の $\text{Si}_v\text{C}_w\text{N}_x\text{H}_y\text{O}_z$ の薄層を、テトラメチルシランと、酸素と、アンモニアと、ヘリウムとを使用してシリコン基板上に PECVD 法で蒸着させる。

【0032】

蒸着は、Applied Materials 社の Centura (登録商標) 5200 D x Z 型の容量結合 PECVD 蒸着チャンバの一つにおいて、以下の実施パラメータを使用して実施する。

励起周波数 : 13.56 MHz

作動圧力 : 3 torr (0.4 kPa)

電力 : 310 W

蒸着温度 : 350

10

20

30

40

50

テトラメチルシラン流量：80 cm³ / min

酸素流量：10 cm³ / min

アンモニア流量：160 cm³ / min

ヘリウム流量：200 cm³ / min

蒸着時間：1分

【0033】

蒸着後、薄層及び下部の基板を1% (v/v) フッ化水素酸水溶液に10分間浸漬する。

【0034】

上記のようにして4.0未満の比誘電率(水銀プローブで測定)及び推定15%の開放気孔率を有する誘電体膜が基板上に得られる。 10

【実施例2】

【0035】

酸素含有量約15原子%である厚さ200nmのSi_vC_wH_yO_zの薄層を、トリメチルシランと、二酸化炭素と、ヘリウムとを使用して、SiO₂層中に埋め込まれた金属又は誘電材料から成る複数のポールを備えたシリコン基板上にPECVD法で蒸着させる。

【0036】

蒸着は、Applied Materials社の300mm Producer SEの容量結合PECVD蒸着チャンバの一つにおいて、以下の実施パラメータを使用して実施する。 20

励起周波数：13.56 MHz

作動圧力：8.7 torr (1.06 kPa)

電力：585 W

蒸着温度：350

トリメチルシラン流量：210 cm³ / min

二酸化炭素流量：10 cm³ / min

ヘリウム流量：600 cm³ / min

蒸着時間：1分

【0037】

蒸着後、薄層及び下部の基板を1% (v/v) フッ化水素酸水溶液に20分間浸漬する。浸漬時間は、溶解されるSiO₂領域の厚さに応じて(SiO₂ 10nmに対して約1分)決定され、薄層におけるSi-O結合を5分間分解処理する。

【0038】

上記のようにして、基板の金属又は誘電ポールによって基板上に保持されていると同時に、SiO₂領域が分解されたために自由となった誘電体膜が得られる。前記膜は、4.0未満の比誘電率(水銀プローブで測定)及び推定10%の開放気孔率を有する。 30

フロントページの続き

(72)発明者 ヴァンサン・ジュウソーム

フランス・３８７００・ル・サペイ・エン・シャルトリューズ・ラ・クロワ・デュ・ロシェ・(番
地なし)

F ターム(参考) 4K030 AA06 AA09 AA13 AA14 BA35 BA48 CA04 CA12 DA08 FA03
LA02 LA15
5F033 QQ09 QQ19 QQ20 RR01 RR29 SS01 SS03 SS15
5F058 BA10 BA20 BC02 BC11 BC20 BD04 BD15 BF07 BF22 BF29
BF30 BH11 BJ02

【外国語明細書】

PROCESS FOR MANUFACTURING PERMEABLE DIELECTRIC FILMS**DESCRIPTION****TECHNICAL FIELD**

The present invention relates to a process for manufacturing dielectric films that have, inter alia, the property of being permeable to the agents conventionally used for achieving chemical attack in the semiconductor industry, for instance hydrofluoric acid, while at the same time being resistant to these agents. These films have, in addition, a low permittivity ("low- k "), i.e. a dielectric constant k generally less than or equal to 4.0.

By virtue of their properties, these films can be used in microelectronics and in microtechnology, in any manufacturing process involving the degradation of a sacrificial material by diffusion of a chemical attacking agent through a film that is permeable to this agent, for the production of air gaps. By way of example, such processes are used in the manufacture of air-gap interconnects for integrated circuits, microelectromechanical systems (MEMS) with resonant gaps of the BAW (Bulk Acoustic Wave) type, and also microbatteries.

PRIOR ART

The manufacture of devices in microelectronics or microtechnology requires, in the more advanced solutions, the production of air gaps.

To produce these air gaps, one of the current approaches consists in degrading a sacrificial

material, typically silicon oxide, by means of a chemical attacking agent, for example hydrofluoric acid, which must cross a membrane film to reach this material.

Besides being capable of allowing the passage of the chemical attacking agent, this membrane must satisfy very precise specifications, namely, it must:

- be itself resistant to the chemical attacking agent,

- be compatible with the various processes and treatments used for producing the structure into which it is incorporated (metallizations, mechanochemical polishing, thermal annealing, etc.) and, in particular, be stable at temperatures that may be up to 400°C,

- have satisfactory mechanical properties since it forms part of the framework of the structure, and

- have a low dielectric constant, i.e. not more than 4.0, in the case of an interconnect structure for an integrated circuit.

The permeable membranes currently used are generally polymers of polyphenylene type that are deposited via the spin-coating technique. These polymers have a high coefficient of thermal expansion and low mechanical properties. Thus, their expansion during the thermal annealing steps generates stresses in the structures that can result in delamination at the interfaces.

Furthermore, the spin-coating technique is not a favoured technique of the semiconductor industry in the case of materials that are intended to remain inside devices, chemical or physical vapour deposition techniques being largely preferred.

DESCRIPTION OF THE INVENTION

One subject of the invention is, precisely, a process for manufacturing a dielectric film that satisfies all the specifications requirements mentioned previously, without having to resort to the spin-coating technique.

This process comprises:

a) the deposition on a substrate of a film of a material comprising silicon, carbon, hydrogen, oxygen and, possibly, nitrogen and/or fluorine, a majority of silicon-carbon bonds and a proportion of silicon-oxygen bonds such that the oxygen present in said material represents not more than 30% by number of atoms; and then

b) the selective destruction with a chemical agent of the silicon-oxygen bonds present in the film formed in step a), enabling this film to be given an open porosity throughout its thickness and thus to be made permeable.

In the text hereinabove and hereinbelow, a material is considered as comprising a majority of silicon-carbon bonds when more than 50% of the bonds formed by the silicon atoms present in this material are silicon-carbon bonds.

In accordance with the invention, the material comprising silicon, carbon, hydrogen, oxygen

and, possibly, nitrogen and/or fluorine is preferably of the type $\text{Si}_v\text{C}_w\text{H}_y\text{O}_z$ or $\text{Si}_v\text{C}_w\text{N}_x\text{H}_y\text{O}_z$ with v , w , x , y and z all being other than 0.

Films constituted of a material of this type may be deposited on a substrate especially via the plasma-enhanced chemical vapour deposition technique (PECVD).

To obtain a film of the type $\text{Si}_v\text{C}_w\text{H}_y\text{O}_z$, use is then preferably made of a plasma containing a first organosilicon precursor free of oxygen and a second precursor constituted of oxygen, alone or in combination with carbon and/or hydrogen, whereas, to obtain a film of the type $\text{Si}_v\text{C}_w\text{N}_x\text{H}_y\text{O}_z$, it is preferred to add to this plasma a third precursor constituted of nitrogen, alone or in combination with hydrogen and/or carbon.

By way of example, the first precursor may be an alkylsilane such as dimethylsilane, trimethylsilane or tetramethylsilane; the second precursor may be oxygen or carbon dioxide, while the third precursor may be nitrogen or ammonia.

In any case, the proportions of the various precursors in the plasma are appropriately chosen such that the atomic concentration of oxygen is less than 30% in the film obtained after step a).

As a variant, it is also possible to obtain a film of the type $\text{Si}_v\text{C}_w\text{H}_y\text{O}_z$ with a plasma containing only one precursor constituted of silicon, carbon, hydrogen and oxygen, but having an oxygen content of less than or equal to 30 atom%, for instance diethoxymethylsilane or octamethylcyclotetrasiloxane.

Similarly, it is possible to obtain a film of the type $\text{Si}_x\text{C}_w\text{N}_x\text{H}_y\text{O}_z$ using this precursor together with another precursor constituted of nitrogen, alone or in combination with hydrogen and/or carbon.

In accordance with the invention, the plasma may also contain one or more inert vector gases, in particular helium and/or argon.

The deposition of the film by PECVD may especially be performed in a capacitive-coupling reactor. The operating parameters are then preferably as follows: an excitation of radiofrequency type at 13.56 MHz; a power of between 100 and 900 W, a temperature of between 100 and 450°C for a pressure of between 1 and 10 torr (0.133 to 1.33 kPa) and precursor feed rates of between 1 and 10 000 $\text{cm}^3/\text{minute}$.

After this deposition, the characteristics of the film, and especially its atomic concentration of oxygen, may be checked via composition analysis methods such as transmission infrared spectroscopy.

In accordance with the invention, the film preferably has a thickness ranging from 10 nm to 10 μm and better still from 100 nm to 1 μm .

As indicated previously, selective destruction of the silicon-oxygen bonds is then performed using a chemical agent, to make the film permeable. This chemical agent should therefore be capable of attacking the silicon-oxygen bonds present in this film while keeping the other bonds intact, and in particular the silicon-carbon, silicon-hydrogen and carbon-hydrogen bonds.

A chemical compound having this property is especially hydrofluoric acid, which is commonly used in the semiconductor industry and whose use is thus perfectly controlled.

Thus, the chemical agent used in step b) is preferably a fluid containing hydrofluoric acid.

In accordance with the invention, this fluid is preferably an aqueous or organic hydrofluoric acid solution, for example containing 1 or a few % (v/v) of HF, in which case step b) may be performed by simple dipping of the film in this solution.

However, it may also be hydrogen fluoride gas, in pure form or mixed with a carrier gas such as nitrogen, or a mixture of hydrogen fluoride and of supercritical carbon dioxide, for example in a ratio of 1/100 (v/v).

As a variant, the chemical agent may also be a fluid containing ammonium fluoride, optionally as a mixture with hydrofluoric acid.

In accordance with the invention, the substrate is advantageously a silicon substrate possibly comprising silicon oxide structures. Thus, the substrate may especially be a silicon substrate comprising a level of interconnects formed from metallic lines, for example copper, buried in a layer of silicon oxide.

In addition to the advantages mentioned previously, the process according to the invention also has the advantage of being simple to perform, especially since the deposition step a) consists in depositing only one material onto the substrate.

Other characteristics and advantages of the invention will emerge more clearly on reading the rest of the description that follows, which relates to examples of implementation of the process according to the invention.

Needless to say, these examples are given merely as illustrations of the subject matter of the invention and do not in any way constitute a limitation of this subject matter.

DETAILED DESCRIPTION OF PARTICULAR EMBODIMENTS

Example 1:

A thin layer 100 nm thick of $\text{Si}_v\text{C}_w\text{N}_x\text{H}_y\text{O}_z$, having an oxygen content of about 10 to 20 atom%, is deposited on a silicon substrate by PECVD using tetramethylsilane, oxygen, ammonia and helium.

The deposition is performed in one of the capacitive-coupled PECVD deposition chambers of a Centura® 5200 DxZ machine from the company Applied Materials, using the following operating parameters:

excitation radiofrequency: 13.56 MHz

working pressure: 3 torr (0.4 kPa)

power: 310 W

deposition temperature: 350°C

tetramethylsilane flow rate: 80 cm³/min

oxygen flow rate: 10 cm³/min

ammonia flow rate: 160 cm³/min

helium flow rate: 200 cm³/min

deposition time: 1 minute.

After the deposition, the thin layer and the subjacent substrate are immersed in an aqueous solution containing 1% (v/v) of HF for 10 minutes.

A dielectric film that has a dielectric constant (measured with a mercury probe) of less than 4.0 and an open porosity estimated at 15% is thus obtained on the substrate.

Example 2:

A thin layer 200 nm thick of $\text{Si}_v\text{C}_w\text{H}_y\text{O}_z$, having an oxygen content of about 15 atom%, is deposited on a silicon substrate comprising a plurality of poles made of metal or of a dielectric material, buried in a layer of SiO_2 , via PECVD using trimethylsilane, CO_2 and helium.

The deposition is performed in one of the capacitive-coupled PECVD deposition chambers of a 300 mm Producer SE machine from the company Applied Materials, using the following operating parameters:

excitation radiofrequency: 13.56 MHz
working pressure: 8.7 torr (1.06 kPa)
power: 585 W
deposition temperature: 350°C
trimethylsilane flow rate: 210 cm^3/min
carbon dioxide flow rate: 10 cm^3/min
helium flow rate: 600 cm^3/min
deposition time: 1 minute.

After the deposition, the thin layer and the subjacent substrate are immersed in an aqueous solution containing 1% (v/v) of hydrofluoric acid for 20 minutes, this time being determined as a function of the thickness of the SiO_2 zones to be dissolved (about 1 minute per 10 nm of SiO_2) and allowing 5 minutes of treatment for the destruction of the Si-O bonds of the thin layer.

A dielectric film that is free (due to the dissolution of the SiO_2 zones), while at the same time being maintained on the substrate by the metal or dielectric poles of this substrate, is thus obtained. This film has a dielectric constant (measured with a mercury probe) of less than 4.0 and an open porosity estimated at 10%.

1. Process for manufacturing a permeable dielectric film, which comprises:

a) the deposition on a substrate of a film constituted of a material comprising silicon, carbon, hydrogen, oxygen and, possibly, nitrogen and/or fluorine, a majority of silicon-carbon bonds and a proportion of silicon-oxygen bonds such that the oxygen present in said material represents less than 30% by number of atoms; and then

b) the selective destruction with a chemical agent of the silicon-oxygen bonds present in the film deposited in step a).

2. Process according to Claim 1, in which the material constituting the film is of the type $\text{Si}_v\text{C}_w\text{H}_y\text{O}_z$ or $\text{Si}_v\text{C}_w\text{N}_x\text{H}_y\text{O}_z$ with v, w, x, y and z all other than 0.

3. Process according to Claim 1 or Claim 2, in which the film is deposited on a substrate by plasma-enhanced chemical vapour deposition.

4. Process according to Claim 3, in which the film is of the type $\text{Si}_v\text{C}_w\text{H}_y\text{O}_z$ and its deposition on the substrate is performed using a plasma containing a first organosilicon precursor free of oxygen and a second precursor constituted of oxygen, alone or in combination with carbon and/or hydrogen.

5. Process according to Claim 4, in which the first precursor is an alkylsilane and the second precursor is oxygen or carbon dioxide.

6. Process according to Claim 3, in which the film is of the type $\text{Si}_x\text{C}_w\text{N}_x\text{H}_y\text{O}_z$ and its deposition on the substrate is performed using a plasma containing a first organosilicon precursor free of oxygen, a second precursor constituted of oxygen, alone or in combination with carbon and/or hydrogen, and a third precursor constituted of nitrogen, alone or in combination with hydrogen and/or carbon.

7. Process according to Claim 6, in which the first precursor is an alkylsilane, the second precursor is oxygen or carbon dioxide and the third precursor is nitrogen or ammonia.

8. Process according to any one of the preceding Claims, in which the chemical agent used in step b) is a fluid containing hydrofluoric acid.

9. Process according to Claim 8, in which the fluid containing hydrofluoric acid is an aqueous or organic hydrofluoric acid solution.

10. Process according to Claim 8, in which the fluid containing hydrofluoric acid is pure hydrogen fluoride gas, a mixture of hydrogen fluoride gas and of a carrier gas, or a mixture of hydrogen fluoride and of supercritical carbon dioxide.

11. Process according to any one of Claims 1 to 7, in which the chemical agent used in step b) is a fluid containing ammonium fluoride.

12. Process according to any one of the preceding Claims, in which the substrate is a silicon substrate possibly comprising silicon oxide structures.

13. Process according to any one of the preceding Claims, which leads to the production of a dielectric film with a dielectric constant k of less than or equal to 4.0.

14. Process for manufacturing air-gap interconnects for integrated circuits, which comprises the use of a process according to any one of Claims 1 to 13.

1 Abstract

The invention relates to a process for manufacturing a permeable dielectric film, which comprises:

a) the deposition on a substrate of a film constituted of a material comprising silicon, carbon, hydrogen, oxygen and, possibly, nitrogen and/or fluorine, a majority of Si-C bonds and a proportion of Si-O bonds such that the oxygen present in said material represents less than 30 atom%; and then

b) the selective destruction with a chemical agent of the Si-O bonds present in the film deposited in step a).

Applications: microelectronics and microtechnology, in any manufacturing process that involves the degradation of a sacrificial material by diffusion of a chemical agent through a film that is permeable to this agent, for the production of air gaps, in particular the manufacture of air-gap interconnects for integrated circuits.

2 Representative Drawing

None