

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5161571号  
(P5161571)

(45) 発行日 平成25年3月13日 (2013. 3. 13)

(24) 登録日 平成24年12月21日 (2012. 12. 21)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 3/18 (2006. 01)

C O 9 K 3/18 1 O 4

H O 1 L 21/312 (2006. 01)

H O 1 L 21/312 C

C O 9 D 183/00 (2006. 01)

C O 9 D 183/00

請求項の数 6 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2007-531317 (P2007-531317)  
 (86) (22) 出願日 平成17年9月7日 (2005. 9. 7)  
 (65) 公表番号 特表2008-513552 (P2008-513552A)  
 (43) 公表日 平成20年5月1日 (2008. 5. 1)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/031936  
 (87) 国際公開番号 W02006/033836  
 (87) 国際公開日 平成18年3月30日 (2006. 3. 30)  
 審査請求日 平成20年9月2日 (2008. 9. 2)  
 (31) 優先権主張番号 10/940, 686  
 (32) 優先日 平成16年9月15日 (2004. 9. 15)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 11/203, 558  
 (32) 優先日 平成17年8月12日 (2005. 8. 12)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500575824  
 ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101, ビー・オー・ボックス 2245  
 (74) 代理人 100140109  
 弁理士 小野 新次郎  
 (74) 代理人 100075270  
 弁理士 小林 泰  
 (74) 代理人 100080137  
 弁理士 千葉 昭男  
 (74) 代理人 100096013  
 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 処理剤物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機シリケートガラス誘電体膜を処理するための組成物であって：

a) シリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分、および

b) アミン、オニウム化合物、及びアルカリ金属水酸化物からなる群から選ばれる活性化剤、

以上の成分を含む組成物。

【請求項 2】

a) 有機シリケートガラス誘電体膜を形成すること；

b) 有機シリケートガラス誘電体膜を、シリル化によってこの有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分およびアミン、オニウム化合物、及びアルカリ金属水酸化物からなる群から選ばれる活性化剤を含む組成物と接触させること；

以上の工程を含む方法。

【請求項 3】

基板上の有機シリケートガラス誘電体膜の中で応力によって誘起されるボイドが形成されるのを防ぐための方法であって、その有機シリケートガラス誘電体膜は前もって存在している炭素含有成分の少なくとも一部を除去するかあるいは前記有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を低下させる少なくとも一つの工程に供されたものであり、前記の方法は

、前もって存在している炭素含有成分の少なくとも一部を除去するかあるいは前記有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を低下させる少なくとも一つの工程に供された後に、有機シリケートガラス誘電体膜を、炭素含有成分の疎水性の少なくとも幾分かを回復させるかあるいは有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を増大させるのに有効な濃度および時間で、組成物と接触させることを含み、このとき前記組成物は次の成分：

a) シリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分、および

b) アミン、オニウム化合物、及びアルカリ金属水酸化物からなる群から選ばれる活性化剤

を含む、前記方法。

10

#### 【請求項 4】

マイクロ電子デバイスを形成するための方法であって：

a) 基板上に有機シリケートガラス誘電体膜を形成すること；

b) 有機シリケートガラス誘電体膜を、前もって存在している炭素含有成分の少なくとも一部を除去するかあるいは前記有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を低下させる少なくとも一つの工程に供すること；

c) 有機シリケートガラス誘電体膜を、前もって存在している炭素含有成分の少なくとも一部を回復させるかあるいは有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を増大させるのに有効な濃度および時間で、組成物と接触させること、このとき前記組成物は、シリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分およびアミン、オニウム化合物、及びアルカリ金属水酸化物からなる群から選ばれる活性化剤を含む；

20

以上の工程を含む、前記方法。

#### 【請求項 5】

マイクロ電子デバイスを形成するための方法であって：

a) 基板上に有機シリケートガラス誘電体膜を施すこと；

b) 有機シリケートガラス誘電体膜にピアとトレンチのパターンを形成し、そして有機シリケートガラス誘電体膜を、前もって存在している炭素含有成分の少なくとも一部を除去するかあるいは前記有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を低下させる少なくとも一つの処理に供すること；

30

c) 有機シリケートガラス誘電体膜を、有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を増大させるのに有効な濃度および時間で、処理剤組成物と接触させること、このとき処理剤組成物は、シリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分およびアミン、オニウム化合物、及びアルカリ金属水酸化物からなる群から選ばれる活性化剤を含む；

以上の工程を含む、前記方法。

#### 【請求項 6】

有機シリケートガラス誘電体膜を処理するための組成物であって：

a) シリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分、

40

b) 活性化剤、および

c) 主溶媒と補助溶媒の混合物を含み、その混合物は、シリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分と活性化剤を可溶性にし、そして補助溶媒は主溶媒よりも高い蒸気圧および/または沸点を有する

以上の成分を含む組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 発明の背景

50

### 発明の分野

本発明は、有機シリケートガラス誘電体膜のための処理剤組成物に関する。特に本発明は、前もって存在している炭素含有成分の少なくとも一部を除去し、それによって疎水性が低下した膜を生じさせるようなやり方でエッチングまたはアッシング（灰化：ashing）の処理を受けた有機シリケートガラス誘電体膜の表面に疎水性を回復させるための方法に関する。これらの処理された膜は、集積回路（「ICs」）などの半導体デバイスの製造における絶縁材料として、これらの膜における低い誘電率と安定した誘電特性を保証するために用いられる。組成物は、反応性の離脱基を有するシラン系単量体、酸、塩基、オニウム化合物、脱水剤、およびこれらの組合せであってもよい活性化剤、および溶媒または主溶媒と補助溶媒の混合物を含む。

10

【0002】

### 関連技術の説明

半導体デバイスがより低い技術ノード（node）に調整されるとき、RC遅延を軽減するために、ますます低い誘電率（ $k$ ）に対する要件が確認されてきた。同様に、集積回路における特徴寸法が小さくされるとき、電力消費と信号のクロストークに伴う問題を解決することがますます困難になってきた。密度の高い無機材料において低い $k$ （ $2.6 \sim 3.0$ ）を達成するために、分極率を下げて $k$ を低下させるために、炭素が添加されてきた。極度に低い $k$ （ $< 2.4$ ）を有する材料を実現するためには、この高炭素の高密度基材に気孔が加えられる。炭素と気孔を導入することによって $k$ が低下したが、ラインプロセスの上地工程（back end）の際の新しい難題も確認された。特に、エッチングとアッシングの際に、反応性気体が高密度材料の表面において炭素を損傷することが見出された。多孔質による低い $k$ は、反応性のエッチングガスとアッシングガスにより膜を通しての拡散のためにさらに破局的な影響を受け、それによって内部の気孔壁においてかなりの程度の損傷が生じる。ひとたび炭素が損傷されると、膜は再ヒドロキシル化して、水素が水と結合する。水は70の誘電率を有するので、多孔質材料に吸収され、そして高密度材料に吸着される少量の部分は、誘電率を著しく高くする。また、多孔質材料においては、銅アニールの後に高い引張り応力の領域のためにボイドが生じやすく、それによってデバイスの歩留まりが全く得られない。これらのいずれも許容することはできず、採用できない材料がもたらされる。

20

【0003】

層間絶縁膜（ILD）と金属間絶縁膜（IMD）の用途のための低い誘電率の材料の一体化は、これらの問題を解決するのに役立つであろうと考えられる。低い誘電率の材料を集積回路に適用するための従来の努力があったが、プロセス方法と、これらの材料の誘電特性と機械的特性の両者を最適化することにおけるさらなる改善に対する長年の必要性が、当分野において残っている。将来の集積回路におけるデバイスのスケール（縮小化）は、配線構造の一部として低い誘電率の材料を使用することを明らかに必要とする。100nm未満の世代のICsにおいて用いるための低誘電率材料のための最有力の候補は、CVD法または回転塗布法（spin-on method）のいずれかによって形成される炭素含有 $\text{SiO}_2$ 膜である。プラズマ法やウェットストリップ法を用いるプラズマエッチングやフォトレジスト除去などのその後のプロセス工程の間に、これらの低 $k$ 材料に著しい損傷が生じ、これによって、エッチングされた表面に隣接する低 $k$ 材料へのフッ素添加や材料での炭素の減少が生じる。その結果生じる構造は、有効な $k$ が高くなるのに加えて、ボイドの形成やガス発生やブリスター（ふくれ）の形成を受けやすい。ひいてはこのボイドは、高い電圧でのリーク電流の増大や耐圧（breakdown voltage）の低下を引き起こすことがある。本発明は、損傷が生じた後にウエーハをシリル化剤で処理することによって、損傷とその結果生じる問題を低減する方法を記載する。炭素の減少と関連する問題を低減するものとして、 $\text{H}_2/\text{He}$ などの有害でないアッシュ（ash）用化学物質の使用が報告されている。この点について、I. Berry、A. Shiotani、Q. Han、C. Waldfried、M. SekiguchiおよびO. EscorciaによるProceedings - Electrochemical Society, 22, 202 (2002)、およびA. Matsushita、N. Ohashi、K. Inukai、H. J. Shin、S. Sone、K. Sudou、K. Misawa、I. MatsumotoおよびN.

30

40

50

KobayashiによるProceedings of IEEE International Interconnect Technology Conference, 2003, 147 (2003) を参照されたい。あるいは、炭素を補充するポストアッシング処理も疎水性を回復させ、そして誘電率を低下させることが示されている。この点について、Y. S. Mor、T. C. Chang、P. T. Liu、T. M. Tsai、C. W. Chen、S. T. Yan、C. J. Chu、W. F. Wu、F. M. Pan、W. LurおよびS. M. SzeによるJournal of Vacuum Science & Technology, B, 2(4), 1334 (2002)、およびP. G. Clerk、B. D. SchwabおよびJ. W. ButterbaughによるSemiconductor International, 26(9), 46 (2003) を参照されたい。後者の取り組み方の利点は、それが、十分に確立されたエッチングとアッシングのプロセスの使用を可能とすることである。この目的のためには、多孔質SiCOH-系の低k材料に生じた損傷をポストアッシング処理を用いて補修することが望ましいであろう。

10

#### 【0004】

この難題に取り組む一つの方法は、高密度の表面での損傷した領域、あるいは多孔質材料の場合は内部の気孔壁での損傷した領域を処理剤 (treating agent: TA) と呼ばれる再メチル化合物を用いて補修することである。処理剤は損傷して再ヒドロキシ化した表面と反応し、そしてそれを再アルキル化または再アール化して、ひいては誘電率を回復させる。次の反応は典型的な再メチル化のプロセスを説明する:  $\text{SiOH}$  (損傷した表面) +  $\text{R}_x\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_y$  (TA) の反応で、 $\text{SiOSiR}_x$  (補修した表面) +  $(\text{CH}_3\text{COOH})_y$  (酢酸) が生じる。多孔質の損傷した内部気孔壁の表面の場合、再メチル化によってボイドの形成が防がれる。多くの場合、処理剤の使用は、慣用のエッチングとアッシングのプロセスを低誘電率材料および超低誘電率材料に利用することを想定している。この処理により低k膜に炭素が補充され、それによって疎水性が回復し、そして湿式洗浄操作の際のさらなる損傷に対する耐性が与えられるかもしれない。さらに、補修された低k材料はボイドの形成に対して耐性があると見出されることが望ましいであろう (ボイドの形成は一般に、銅アニールプロセスの際に未処理の多孔質低kの層間誘電領域において発生する)。シリル化剤 (「処理剤」) は  $\text{SiO}_2$  系材料の表面をメチル化することができる。想定される曝露としては、蒸気曝露 (プラズマを用いるか、あるいは用いない)、回転塗布および超臨界  $\text{CO}_2$  がある。通常、SiCOH系の多孔質低k材料は、Cuダマシンプロセスの際にILDにおいてボイドの形成を受けやすい。処理剤による処理の後、得られる構造はボイドの形成に対してかなり耐性がある。いかなる特定の理論または機構にも拘束されるものではないが、プラズマによる損傷によって、 $\text{Si-CH}_3$  結合が  $\text{Si-OH}$  結合で置き換わることにより、誘電体において炭素の減少が起こると考えられる。損傷した多孔質誘電体において、気孔の表面は  $\text{Si-OH}$  結合で覆われる。(Cuアニールの後などの) 引張り応力の存在下で、隣接する  $\text{Si-OH}$  基は縮合する可能性があり、そのため局所的な高密度化が起こる。放出される反応生成物と形成された新しい結合による分子の伸張のために、ILD領域の中心の近傍でボイドが生じる。処理剤は、大部分の  $\text{Si-OH}$  結合を  $\text{Si-O-Si-R}_x$  結合で置き換えることによってボイドの形成を防ぎ、これにより縮合反応が避けられる。従って、ボイドの形成は起こらない。

20

30

#### 【0005】

さらに、 $\text{SiO-SiR}_2\text{-OSi}$  結合が存在する場合 (ここで  $\text{SiR}_2$  は基材の中で論じる機能性 (functionality) の一例である)、多孔質材料の弾性率 (modulus) を改善すべきであることも知られている。弾性率の保持と改善は、大部分の多孔質材料が負荷応力に耐えるために必要である。論及されている結合であるジメチルシリル結合は、弾性率を明らかに改善する。シリケートの弱くなった領域に適用されるならば、外部応力に対する材料の改善が期待される。

40

#### 【0006】

誘電体のトレンチとビアの形成およびエッチングとアッシングの工程の後に行われる処理剤組成物による処理によって、低k材料における炭素の減少と損傷に対する修復が行われる。この方法により、ボイドの形成は防がれ、そして後には、トレンチとビアを充填する金属へのアニール処理によって生じる内部応力に耐えることができる。

#### 【0007】

処理剤組成物による処理は、ウエーハの表面を、損傷した低k領域との反応が完了する

50

のに十分な時間、液体または気体の形態のシリル化剤に晒すことによって行われる。場合により、残っている溶媒と過剰な処理剤を除去するために高温のベーキングを行うことができる。あるいはまた、処理剤を適用した直後に、あるいはベーキング工程の後に、商業的に得られる化学物質であって低k誘電体と適合するものを用いて、湿式洗浄操作を行うことができる。さらに、処理剤による処理の前に、脱水のためのバーク（baking）を行うことによって、処理剤による処理の有効性を増大させることができる。

#### 【0008】

処理剤による処理の有効性は、エッチングとアッシングのプロセスとそれに続く処理剤による処理に供されるパターン化されない低k誘電体膜を用いて確かめることができる。好結果の処理剤による処理は増大した炭素濃度をもたらす、これはFTIR、EDXまたはXPSの方法によって測定することができる。さらに、水の接触角の増大が認められ、このことは処理後の表面の疎水性を実証する。処理剤で処理された膜はまた、エッチングとアッシングを受けたがしかし処理剤で処理されない膜と比較して、C-V測定から得られた低い誘電率を示す。パターン化されたウエーハにおいては、処理剤による処理の有効性は、銅の電気めっきに続く銅アニール処理の後のCuトレんチの間の狭いスペースにおける低k誘電体の中のポイドの縮小または解消によって、さらには反応性溶媒に晒した後のトレんチまたはビアのプロフィールの変化が小さくなることによって、実証される。

#### 【0009】

処理剤は、反応性の離脱基を有するシラン系単量体と、これとともにアミン、オニウム化合物、アルカリ金属水酸化物、またはこれらの組合せであってもよい活性化剤を用いることによって製造されることが見出された。

#### 【0010】

本発明の一つの態様において、組成物はさらに、エチルアセトアセテート、メチルアセトアセテート、t-ブチルアセトアセテート、2-メトキシエチルアセトアセテート、アリルアセトアセテート、ベンジルアセトアセテート、ノニルアセテート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアセテート、ペンチルアセテート、フェネチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート、2-エチルヘキシルアセテート、アルファ-メチルベンジルアセテート、ジメチルスルホキシド、N-メチル-N-メトキシアセトアミド、N,N-ジエチル-2-フェニルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジフェニルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオンアミド、N,N-ジメチルイソブチルアミド、1,2-ジクロロベンゼン、クロロトルエン、1-ヘキサノール、2-エチル-1-ヘキサノール、5-メチル-1-ヘキサノール、6-フェニル-1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、4-ヘプタノール、4-メチル-3-ヘプタノール、6-メチル-2-ヘプタノール、2,6-ジメチルヘプタノール、1-オクタノール、またはこれらの組合せを含む溶媒を含む。

#### 【0011】

本発明の別の態様において、組成物はさらに混合物を、好ましくは主溶媒と補助溶媒からなる混和性混合物をさらに含み、その混合物は、シリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分と活性化剤を可溶性にし、このとき補助溶媒は主溶媒よりも高い蒸気圧および/または沸点を有する。

#### 【0012】

##### 発明の概要

本発明は有機シリケートガラス誘電体膜を処理するための組成物を提供し、この組成物は次のものを含む：

- シリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分、および
- 活性化剤。

#### 【0013】

本発明はまた、次の工程を含む方法を提供する：

- 有機シリケートガラス誘電体膜を形成すること；

b) 有機シリケートガラス誘電体膜を、シリル化によってこの有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分および活性化剤を含む組成物と接触させること。

【0014】

本発明はさらに、基板上の有機シリケートガラス誘電体膜の中で応力によって誘起されるボイドが形成されるのを防ぐための方法を提供し、その有機シリケートガラス誘電体膜は前もって存在している炭素含有成分の少なくとも一部を除去するかあるいは前記有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を低下させる少なくとも一つの工程に供されたものであり、前記の方法は、前もって存在している炭素含有成分の少なくとも一部を除去するかあるいは前記有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を低下させる少なくとも一つの工程に供された後に、有機シリケートガラス誘電体膜を、炭素含有成分の疎水性の少なくとも幾分かを回復させるかあるいは有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を増大させるのに有効な濃度および時間で、組成物と接触させることを含み、このとき前記組成物は次のものを含む：

a) シリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分、および

b) 活性化剤。

【0015】

本発明はさらに、マイクロ電子デバイスを形成するための方法を提供し、この方法は次の工程を含む：

a) 基板上に有機シリケートガラス誘電体膜を形成すること；

b) 有機シリケートガラス誘電体膜を、前もって存在している炭素含有成分の少なくとも一部を除去するかあるいは前記有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を低下させる少なくとも一つの工程に供すること；

c) 有機シリケートガラス誘電体膜を、前もって存在している炭素含有成分の少なくとも一部を回復させるかあるいは有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を増大させるのに有効な濃度および時間で、組成物と接触させること、このとき前記組成物は、シリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分および活性化剤を含む。

【0016】

本発明はさらに、マイクロ電子デバイスを形成するための方法を提供し、この方法は次の工程を含む：

a) 基板上に有機シリケートガラス誘電体膜を付着させること；

b) 有機シリケートガラス誘電体膜にピアとトレンチのパターンを形成し、そして有機シリケートガラス誘電体膜を、前もって存在している炭素含有成分の少なくとも一部を除去するかあるいは前記有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を低下させる少なくとも一つの処理に供すること；

c) 有機シリケートガラス誘電体膜を、有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を増大させるのに有効な濃度および時間で、処理剤組成物と接触させること、このとき処理剤組成物は、シリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分および活性化剤を含む。

【0017】

発明の詳細な説明

本発明の趣旨において、低い誘電率、典型的には3未満の誘電率を有する誘電体材料が特に望ましく、その理由は、それらは典型的により速い信号の伝搬を許容し、容量効果と導線間のクロストークを低減させ、また集積回路を動作させるためのより低い電圧を許容するからである。本発明は多孔質および非孔質の誘電体材料の両者に関するものである。低い誘電率を有する一つの材料はシリカであり、これは発泡誘電体材料として適用される。可能な限り低い誘電率の値を得るために、シリカの誘電体材料の中に空気が導入される。空気は1の誘電率を有し、ナノポーラスすなわちナノメートルのスケールの気孔構造

10

20

30

40

50

の形態のシリカ誘電体材料の中に空気が導入されると、比較的低い誘電率（「 $k$ 」）が達成される。「シリカ」という用語が用いられるときに「 $\text{SiO}_2$ 」官能基について特に言及されない限り、例えば多孔質および非孔質の誘電体膜に関してここで用いられる「シリカ」という用語は、有機または無機ガラス系材料、例えば 1 以上のシリコン系誘電体先駆物質を含むあらゆる適当な出発物質から本発明の方法によって調製される誘電体膜を指していることを意味する、と理解されるべきである。また、ここでの単数形の使用はそれに限定されることを意図しているのではなく、適当な場合は、例えば本発明の複数の典型的なプロセスが、「膜」を適用しそして製造するものとして説明されてもよいことを包含していて、所望により、記載され、例示され、そして特許請求される方法によって製造することのできる複数の膜が意図されている、と理解されるべきである。シリカの誘電体材料に関してここで用いられる「膜（film）」という用語は、そのようなシリカの誘電体材料が場合により用いられているあらゆるその他の適当な形態または形状のものを包含していることが意図されている。ナノポーラスシリカは魅力的なものであり、というのは、それは、現在用いられているスピン-オン-ガラス（「SOG」）や化学気相成長（「CVD」）シリカ $\text{SiO}_2$ のために用いられるように、有機置換シラン、例えばテトラメトキシシラン（「TMOS」）および/またはテトラエトキシシラン（「TEOS」）を含めた類似の先駆物質を用いるからである。ここで用いられるとき、「ポイド」および「気孔」という用語は、主要部（mass）が気体で置換されているか、あるいは真空が生成する場所である自由容積を意味する。気体の組成は一般に重要ではなく、そして適当な気体としては、空気を含めた比較的純粋な気体およびそれらの混合物がある。ナノポーラスポリマーは多数の気孔を含んでいてもよい。気孔は典型的には球状であるが、しかし、その代わりにあるいは追加的に、管状、薄板状、平円盤状、またはその他の形状を含めたいかなる適当な形状を有していてもよい。気孔は多孔質ポリマーの中で均一にまたはランダムに分散されていてもよい。気孔はいかなる適当な直径を有していてもよい、と考えることもできる。さらに、少なくとも幾つかの気孔は隣りの気孔と接続していてもよく、それによってかなりの量の連結したすなわち「開放した」多孔性を有する構造が生成していてもよい、と考えられる。

#### 【0018】

ナノポーラスシリカの膜は、これまで幾つかの方法によって製造されてきた。適当なシリコン系の先駆物質組成物およびナノポーラスシリカの誘電体膜を形成するための方法は、例えば次の共同所有になる米国特許によって記載されている：6,048,804号、6,022,812号、6,410,149号、6,372,666号、6,509,259号、6,218,497号、6,143,855号、6,037,275号、6,042,994号、6,048,804号、6,090,448号、6,126,733号、6,140,254号、6,204,202号、6,208,041号、6,318,124号、および6,319,855号。これらの記載の全てが本明細書中に参考文献として援用される。

#### 【0019】

その他の誘電体材料および低誘電体材料は無機系化合物、例えば、2002年2月19日出願されて同一人に譲渡された係属中の米国特許出願10/078919号に開示されたシリコン系のものを含む（例えば、Honeywell International Inc. から商業的に入手できるNANOGLASS（登録商標）およびHOSP（登録商標）という製品）。誘電体材料および低誘電体材料は、表面上への材料の回転塗布、浸漬塗布、スプレー塗布、化学気相成長（CVD）、表面上への材料のロール塗布、表面上への材料の滴下、および/または表面上への材料の散布によって付着させることができる。本発明のために有用な誘電体としては、炭素を添加した（ドーピングした）酸化物などのCVD堆積材料があり、例えば、Black Diamond（Applied Materials, Inc. から商業的に入手できる）、Coral（Novellus から商業的に入手できる）、Aurora（ASM から商業的に入手できる）、およびOrion（Trikon から商業的に入手できる）である。

#### 【0020】

ここで用いられるとき、「スピン-オン材料」、「スピン-オン有機材料」、「スピン-オン組成物」および「スピン-オン無機組成物」という語句は交換可能に用いることができ、そして回転塗布付着法を用いて基板または表面にスピン-オンすることのできる溶

10

20

30

40

50

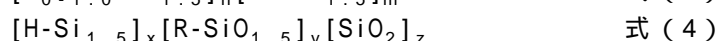
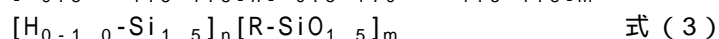
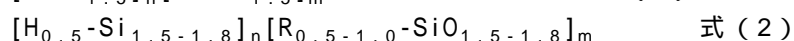
液および組成物を指す。シリコン系化合物の例としてはシロキサン化合物があり、例えば、メチルシロキサン、メチルシルセスキオキサン、フェニルシロキサン、フェニルシルセスキオキサン、メチルフェニルシロキサン、メチルフェニルシルセスキオキサン、シラザンポリマー、シリケートポリマー、およびこれらの混合物である。考えられるシラザンポリマーはペルヒドロシラザンであり、これは発色団が付加することのできる「透明な」ポリマー主鎖を有する。スピン-オン-ガラス材料としては、シロキサンポリマーおよびブロックポリマー、一般式が  $(H_{0.1-1.0}SiO_{1.5-2.0})_x$  の水素シロキサンポリマー、および  $(HSiO_{1.5})_x$  (ここで  $x$  は約 4 よりも大きい) の式を有する水素シルセスキオキサンポリマーもある。さらなる例としては、水素シルセスキオキサンとアルコキシヒドリドシロキサンまたはヒドロキシヒドリドシロキサンのコポリマーがある。スピン-オンガラス材料としてはさらに、一般式が  $(H_{0.1-1.0}SiO_{1.5-2.0})_n(R_{0.1-1.0}SiO_{1.5-2.0})_m$  のオルガノヒドリドシロキサンポリマー、および一般式が  $(HSiO_{1.5})_n(RSiO_{1.5})_m$  のオルガノヒドリドシルセスキオキサンポリマーがあり、ここで  $m$  はゼロよりも大きく、 $n$  と  $m$  の合計は約 4 よりも大きく、 $R$  はアルキルまたはアリールである。幾つかの有用なオルガノヒドリドシロキサンポリマーにおいては  $n$  と  $m$  の合計が約 4 ~ 約 5000 であり、このとき  $R$  は  $C_1 - C_{20}$  アルキル基または  $C_6 - C_{12}$  アリール基である。オルガノヒドリドシロキサンポリマーおよびオルガノヒドリドシルセスキオキサンポリマーは、あるいは、スピン-オン-ポリマーを意味する。幾つかの具体的な例としては、メチルヒドリドシロキサン、エチルヒドリドシロキサン、プロピルヒドリドシロキサン、 $t$ -ブチルヒドリドシロキサン、フェニルヒドリドシロキサンなどのアルキルヒドリドシロキサン、およびメチルヒドリドシルセスキオキサン、エチルヒドリドシルセスキオキサン、プロピルヒドリドシルセスキオキサン、 $t$ -ブチルヒドリドシルセスキオキサン、フェニルヒドリドシルセスキオキサンなどのアルキルヒドリドシルセスキオキサン、およびこれらの組合せがある。考えられるスピン-オン材料の幾つかのものは次の発行された特許および係属出願に記載されていて、これらの記載の全体は本明細書中に参考文献として援用される：米国特許6,506,497号、6,365,765号、6,268,457号、6,177,199号、6,358,559号、6,218,020号、6,361,820号、6,218,497号、6,359,099号、6,143,855号、6,512,071号、米国特許出願10/001143号(2001年11月10日出願)、PCT/US00/15772(2000年6月8日出願)、PCT/US00/00523(1999年1月7日出願)。

#### 【0021】

オルガノヒドリドシロキサン樹脂およびオルガノシロキサン樹脂の溶液は、様々な電子デバイス、マイクロ電子デバイス、特に半導体集積回路の製造や、ハードマスク層、誘電体層、エッチストップ層および埋め込みエッチストップ層などの電子部品や半導体部品のための様々な層形成材料の製造において有用なかご形(caged)シロキサンポリマー膜を形成するために用いることができる。これらのオルガノヒドリドシロキサン樹脂層は、アダマンタン系化合物、ジアダマンタン系化合物、シリコンコア化合物、有機誘電体、およびナノポーラス誘電体などの層形成材料およびデバイスのために用いることのできる他の材料と適合する。ここで考えられるオルガノヒドリドシロキサン樹脂層とかなり適合する化合物は、米国特許6,214,746号、6,171,687号、6,172,128号、6,156,812号、米国特許出願60/350187号(2002年1月15日出願)、米国特許出願09/538276号、米国特許出願09/544504号、米国特許出願09/587851号、および米国特許出願60/347195号(2002年1月8日出願)、PCT出願PCT/US01/32569(2001年10月17日出願)、PCT出願PCT/US01/50812(2001年12月31日出願)に開示されていて、これらは全て本明細書中に参考文献として援用される。

#### 【0022】

ここで用いられる適当なオルガノヒドリドシロキサン樹脂は次の一般式を有する：



ここで：

10

20

30

40

50



nとmの合計またはx、yおよびzの合計は約8～約5000であり、mまたはyは炭素含有成分が約40パーセント未満の量（低有機物含有量＝LOSP）または約40パーセントより多い量（高有機物含有量＝HOSP）のいずれかで存在するように選択され、Rは置換および非置換の直鎖および枝分れアルキル（メチル、エチル、ブチル、プロピル、ペンチル）、アルケニル基（ビニル、アリル、イソプロベニル）、シクロアルキル、シクロアルケニル基、アリール（フェニル基、ベンジル基、ナフタレニル基、アントラセニル基およびフェナントレニル基）、およびこれらの混合物から選択され、またこのとき炭素含有置換基の特定のモルパーセントは出発物質の量の比率の関数である。幾つかのLOSPの態様において、炭素含有置換基のモルパーセントが約15モルパーセント～約25モルパーセントの範囲にあるときに特に有利な結果が得られる。幾つかのHOSPの態様において、炭素含有置換基のモルパーセントが約55モルパーセント～約75モルパーセントの範囲にあるときに有利な結果が得られる。

10

#### 【0023】

約1.5～約4の範囲の誘電率を有するナノポーラスシリカ誘電体膜も、層のうちの一つとして用いることができる。ナノポーラスシリカ膜はシリコン系先駆物質として堆積され、水の存在下で熟成または濃縮され、そして実質的に全ての気孔源（porogen）が除去されて膜の中にボイドが形成されるのに十分な程度に加熱される。シリコン系先駆物質組成物としては  $R_x-Si-L_y$  の式を有するモノマーまたはプレポリマーがあり、ここでRはアルキル基、アリール基、水素、およびこれらの組合せから独立して選択され、Lはアルコキシ、カルボキシ、アミノ、アミド、ハロゲン化物、イソシアナト、およびこれらの組合

20

#### 【0024】

「かご形（cage）構造物」、「かご形分子」、および「かご形化合物」という語句は交換可能に用いることが意図されていて、そしてこれらは、少なくとも一つの橋が環系の2以上の原子をそれらの電子対を共有する形で結合するように配置された少なくとも10の原子を有する分子を指す。言い換えると、かご形構造物、かご形分子またはかご形化合物は、共有結合原子によって形成された複数の環を含み、このときその構造物、分子または化合物はある容積を限定していて、従ってその容積に伴って配置されるある点は環を通過することなく容積から離れることはできない。橋および/または環系は1以上のヘテロ原子を含んでいてもよく、また芳香性であるか、部分的に飽和してしているか不飽和になっ

ていてもよい。さらに考えられるかご形構造物としては、フラレン、および少なくとも一つの橋を有するクラウンエーテルがある。例えば、アダマンタンまたはジアダマンタンはかご形構造物であるとみなされ、一方、ナフタレン化合物または芳香族スピロ化合物はこの定義の範囲の下ではかご形構造物とはみなされない。なぜならば、ナフタレン化合物または芳香族スピロ化合物は一つまたはそれ以上の橋を有していないからである。考えられるかご形化合物は炭素原子だけからなるものに必ずしも限定する必要はなく、N、S、O、Pなどのヘテロ原子をも含んでいてもよい。ヘテロ原子は有利な場合として、非正方晶結合角の配置を導入するだろう。考えられるかご形化合物の置換基および誘導形（derivatizations）に関して、多くの置換基と誘導形が適当なものであると認識されるべきである。例えば、かご形化合物が比較的疎水性である場合、親水性の溶媒中での溶解度を高めるために親水性の置換基を導入することができ、その逆もまた同様である。あるいは、極性が求められる場合、かご形化合物に極性側基を付加してもよい。さらに、適当な置換基は非耐熱性の基、求核性の基および求電子性の基を含んでいてもよいと考えられる。また、かご形化合物において官能基を用いてもよいことを認識すべきである（例えば、架橋反応、誘導反応などを促進するために）。ここで詳しく説明されているかご形分子またはかご形化合物はまた、ポリマーの主鎖に付加する基であって、従って、かご形化合物が一つのタイプのボイド（分子内のもの）を形成するようなナノポーラス材料、および主鎖の少

30

40

50

なくとも一部分のそれ自体との架橋または別の主鎖との架橋によって別のタイプのボイド（分子間のもの）を形成することのできるナノポーラス材料を形成することのできる基であってもよい。さらなるかご形分子、かご形化合物およびこれら分子および化合物の変形はPCT/US01/32569（2001年10月18日に出願）に詳しく説明されていて、その全体が本明細書中に参考文献として援用される。考えられるポリマーはまた、芳香族系やハロゲン化した基など、広範囲の機能成分や構成成分をも含んでいてもよい。さらに、適当なポリマーは、ホモポリマーやヘテロポリマーなど、多くの形態を有することができる。さらに、別のポリマーは、直鎖、枝分れ、超枝分れ（super-branched）、あるいは三次元などの様々な形を有していてもよい。考えられるポリマーの分子量は広範囲に及び、典型的に400ダルトンから400000ダルトン以上の範囲である。ポリマーの分野で従来から知られているように、特定の特性を向上させるか付与するために、安定剤、難燃剤、顔料、可塑剤、界面活性剤、その他同種類のものなどの添加剤も用いることができる。所望の特性を与えるために、相溶性または非相溶性のポリマーを配合することができる。付着性促進剤を用いることもできる。そのような促進剤の典型的なものはヘキサメチルジシラザンであり、これは、水分または湿気に晒された表面に存在するであろう二酸化ケイ素のような、利用できるヒドロキシ機能性のものと相互に作用させるために用いることができる。マイクロ電子用途のためのポリマー、特に層間絶縁膜のためのものは、低レベル（一般に1 ppm未満、好ましくは10 ppb未満）のイオン性不純物を含んでいるのが望ましい。

#### 【0025】

ここで説明されている材料、先駆物質および層は、得られる溶液を基板、表面、ウエーハまたは層形成材料に付着させることができるのであれば、あらゆる適当な溶媒に溶媒和するかまたは溶解するように、多くのやり方で設計することができる。また、典型的な溶媒は、モノマー、異性モノマーの混合物およびポリマーを溶媒和することのできる溶媒である。考えられる溶媒は、臨界温度のような所望の温度において揮発するか、あるいは全ての上記の設計目的または要求を促進しうる、あらゆる適当な純粋または混合の有機分子または無機分子を含む。溶媒はまた、あらゆる適当な単極性化合物および無極性化合物またはこれらの混合物を含んでいてもよい。ここで用いるとき、「極性」という用語は、分子または化合物の一つの点において、またはこれらに沿って、一様でない電荷、一様でない部分的電荷または一様でない自発的電荷の分布を生成させる分子または化合物の性質を意味する。ここで用いるとき、「無極性」という用語は、分子または化合物の一つの点において、またはこれらに沿って、一様な電荷、一様な部分的電荷または一様な自発的電荷の分布を生成させる分子または化合物の性質を意味する。幾つかの考えられる態様において、溶媒または溶媒混合物（少なくとも二つの溶媒を含む）は、炭化水素類の溶媒の部分とみなされる溶媒を含む。炭化水素溶媒は炭素と水素を含む溶媒である。炭化水素溶媒の大部分は無極性であると理解すべきであるが、しかし、幾つかの炭化水素溶媒は極性であるとみなすことができる。炭化水素溶媒は一般に、脂肪族のもの、環状のもの、および芳香族のもの、の三つの種類に分けられる。脂肪族炭化水素溶媒は、直鎖化合物と枝分れおよびおそらくは架橋した化合物の両者を含むであろうが、しかし脂肪族炭化水素溶媒は環状であるとはみなされない。環状炭化水素溶媒は環状構造になるように方向づけられた少なくとも三つの炭素原子を含む溶媒であり、脂肪族炭化水素溶媒に類似する性質を有する。芳香族炭化水素溶媒は、一般に3以上の不飽和結合を含んでいて、共有結合（common bond）によって結合している一つの環または複数の環および/または共に融合している複数の環を有する溶媒である。考えられる炭化水素溶媒としては、トルエン、キシレン、p-キシレン、m-キシレン、メシチレン、ソルベントナフサH、ソルベントナフサA；ペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、ノナン、オクタン、ドデカン、2-メチルブタン、ヘキサデカン、トリデカン、ペンタデカン、シクロペンタン、2,2,4-トリメチルペンタン、石油エーテルなどのアルカン；塩素化炭化水素、硝酸炭化水素などのハロゲン化炭化水素；ベンゼン、1,2-ジメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、ミネラルスピリット、ケロシン、イソブチルベンゼン、メチルナフタレン、エチルトルエン、リグロインがある。特に考えられる溶媒としては、限定するものではないが、ペンタン、ヘキサン、ヘブ

10

20

30

40

50

タン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、およびこれらの混合物または組合せがある。

【0026】

他の考えられる態様において、溶媒または溶媒混合物は、炭化水素溶媒類の化合物の部分とみなされない溶媒を含んでいてもよく、例えば、アセトン、3-ペンタノン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、その他同種類のものなどのケトン、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、およびアミンなどを含む。さらに他の考えられる態様において、溶媒または溶媒混合物は、ここに挙げた溶媒のあらゆるものの組合せを含んでいてもよい。幾つかの態様において、溶媒は、水、エタノール、プロパノール、アセトン、酸化エチレン、ベンゼン、トルエン、エーテル、シクロヘキサノン、ブチロラクトン、メチルエチルケトン、およびアニソールを含む。

10

【0027】

さらに、別の低誘電率材料は追加の成分も含んでいてもよいと考えられる。例えば、低誘電率材料が機械的応力に晒される場合、軟化剤またはその他の保護剤を添加してもよい。誘電体材料が滑らかな表面上に配置されるようなその他の場合、定着剤を用いるのが好ましいだろう。さらにその他の場合、洗浄剤または消泡剤を添加するのが望ましいかもしれない。一般に、1以上の除去可能な溶媒を含む（例えばスピン-オン-ガラス組成物の形態の）先駆物質が基板に塗布され、次いで重合化され、そしてナノメートルのスケールの気孔を含む誘電体膜が形成されるようなやり方で溶媒の除去が行われる。

【0028】

20

そのようなナノポーラス膜が形成されるときは（例えば回転塗布によって先駆物質が基板に付着される場合）、膜の被覆は典型的に酸または塩基の触媒と水によって触媒され、それによって最初の加熱工程の間に重合化/ゲル化（「熟成」）が起こる。次いで、必要に応じて、特に全ての残りの溶媒を除去しそして重合化プロセスを完了させるために、例えば膜を1以上の高温加熱工程に供することによって、膜は硬化される。その他の硬化方法としては、輻射エネルギー、例えば紫外線、電子ビーム、マイクロ波のエネルギー、およびその他同種類のものに膜を曝露するやり方がある。

【0029】

共同所有になる米国特許6,204,202号および6,413,882号（これらは本明細書中に援用される）は、シリコン系の先駆物質組成物、およびこの先駆物質組成物中に存在する1以上のポリマーまたはオリゴマーを分解または蒸発させることによってナノポーラスシリカ誘電体膜を形成するための方法を提供する。共同所有になる米国特許6,495,479号は、シリコン系の先駆物質組成物、およびこの先駆物質組成物中に存在する1以上の化合物またはポリマーを分解または蒸発させることによってナノポーラスシリカ誘電体膜を形成するための方法を提供する。米国特許5,895,263号は、基板（例えばウエーハ）上にナノポーラスシリカ誘電体膜を形成することを記載し、この方法は、分解性のポリマーと有機ポリシリカを含む組成物、すなわち縮合または重合したシリコンポリマーを含む組成物を付着させ、ポリシリカをさらに縮合させるために組成物を加熱し、そして分解性のポリマーを分解させ、それによって多硬質の誘電体層が形成される。

30

【0030】

40

基板に先駆物質を付着させ、熟成し、硬化し、平坦化し、そして膜を疎水性にするための方法は、数ある中で、例えば、共同所有になる米国特許6,589,889号および6,037,275号に記載されている。ここで考えられている基板とウエーハは、いかなる所望の実質的に固体の材料を含んでいてもよい。特に望ましい基板層は、膜、ガラス、セラミック、プラスチック、金属または被覆した金属、または複合材料を含むであろう。好ましい態様において、基板は、シリコンまたはヒ素化ゲルマニウムのダイまたはウエーハ表面、銅、銀、ニッケルまたは金をめっきしたリードフレームにおいて見られるようなパッケージ表面、回路板またはパッケージ配線トレース、ピアウォールまたは補剛材界面において見られるような銅の表面（「銅」は裸の銅およびその酸化物を含むと考えられる）、ポリイミド系フレックスパッケージにおいて見られるようなポリマー系パッケージまたはボード界面、鉛

50

またはその他の合金の溶剤ボール表面、ガラス、およびポリイミドなどのポリマーを含む。さらに「基板」は、凝集性界面を想定するときは、もう一つのポリマー鎖として定義されるかもしれない。さらに好ましい態様において、基板は、シリコン、銅、ガラス、および別のポリマーなど、実装や回路板の分野で一般的な材料を含む。

#### 【0031】

その後の半導体製造プロセス、例えばPECVD法による被覆膜の堆積、およびエッチングやアッシング、原子層堆積、物理蒸着、および化学気相成長の処理を用いるパターン化によるビアとトレンチの形成によって、有機シリケートガラス誘電体膜から疎水性の基である炭素含有成分が除去され、そしてそれらがシラノール基で置き換えられることが多い。有機シリケートガラス誘電体膜がシラノール基を含むとき、望ましくない特性が生じる。シラノール、および大気から吸着されうる水は電界中でかなり分極性であり、従ってそれらは膜の誘電率を増大させ、そして湿式洗浄用化学物質に対する抵抗を低下させ、また揮発物の発生を増加させるだろう。また、トレンチとビアが金属で充填されてアニール処理を受けるとき、金属の収縮によってビアとトレンチの壁に応力が誘起され、ビアおよび/またはトレンチの間の誘電体材料の内部に望ましくないボイドの形成が生じる。

#### 【0032】

この問題を改善するために、有機シリケートガラス誘電体膜は処理剤を用いる処理によって実質的にシラノールと水を含まないように製造され、それによって炭素含有成分が回復するかあるいは有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性が増大する。これにより、アニール処理の間の金属の収縮によって誘起されるようなビアとトレンチの壁での応力、他の誘電体層からの応力、および実装工程の間の応力に対する膜の耐性が高まり、従ってビアおよび/またはトレンチの間の誘電体材料の内部に望ましくないボイドが形成されるのが防止される。

#### 【0033】

エッチングとプラズマは疎水性の官能基を除去する。半導体製造プロセスの際の有機シリケートガラス誘電体膜への損傷は、誘電体膜にトレンチとビアをエッチングするための攻撃性のプラズマおよび/またはエッチング試薬の適用から生じる。プラズマは、半導体デバイスを製造する間にフォトリソ膜を除去するためにも用いられる。用いられるプラズマは典型的に、元素状の酸素、フッ素、水素、炭素、アルゴン、ヘリウムまたは窒素（遊離した原子、化合物、イオンおよび/またはラジカルの形のもの）からなる。

#### 【0034】

トレンチ、ビア、エッチおよび/またはフォトリソ膜を除去する際にこれらのプラズマに晒される誘電体膜は、容易に分解または損傷される。多孔質誘電体膜は非常に大きな表面積を有し、従ってプラズマによる損傷を特に受けやすい。特に、有機成分（Si原子に結合したメチル基など）を有するシリカ系誘電体膜は、酸素プラズマによって容易に分解される。有機基はCO<sub>2</sub>に酸化され、そしてシラノール基すなわちSi-OH基は、有機基が前に存在していた場所で誘電体の表面上に残る。多孔質および非孔質の低誘電率シリカ膜は、疎水性のままであるためには、（表面上の）そのような有機基を必要とする。疎水性を失うと、誘電率は増大する（このような膜の誘電率が低いことは、これらの材料の望ましい特性の重要な点である）。

#### 【0035】

トレンチまたはビアをエッチングした後に残る残留物を除去する目的で、ICの製造において湿式化学処理も用いられる。用いられる化学物質はしばしば非常に攻撃性であり、シリカ系誘電体膜、特に多孔質のシリカ膜の中の有機基を侵食して除去するだろう。そのうえ、この損傷は膜の疎水性を失わせるだろう。湿式化学エッチング液としては、例えば、N-メチルピロリジノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド；エタノールや2-プロパノールなどのアルコール；エタノールアミンなどのアルコールアミン；トリエチルアミンなどのアミン；エチレンジアミンやN,N-ジエチルエチレンジアミンなどのジアミン；ジエチレントリアミンなどのトリアミン；エチレンジアミン四酢酸（EDTA）などのジアミン酸；酢酸やギ酸などの有機酸；酢酸テトラメチルアンモニウムなどの有

機酸のアンモニウム塩；硫酸、リン酸、フッ化水素酸などの無機酸；フッ化アンモニウムなどのフッ化物塩；水酸化アンモニウムや水酸化テトラメチルアンモニウムなどの塩基；およびヒドロキシルアミンがあり、エッチング後の湿式洗浄のために開発された市販用の配合物としては、少し例を挙げれば、EKC 505、525、450、265、270、および630（EKC Corp., Hayward CA）、およびACT-CMIおよびACT-690（Ashland Chemical, Hayward, CA）がある。アッシング剤としては、水素、窒素、ヘリウム、アルゴン、酸素、およびこれらの混合物、およびその他同種類のものから得られるプラズマがある。

#### 【0036】

上述の問題を解決するために、本発明は、半導体またはICデバイスを製造するプロセスの間に基板上に存在する有機シリケートガラス誘電体膜に疎水性を付与する方法を提供する。

10

#### 【0037】

本発明の方法は、少なくとも一つのエッチング液またはアッシング用試薬に晒した後であって、しかし金属がアニール処理に供される前に、有機シリケートガラス誘電体膜を、炭素含有成分の少なくとも幾分かを有機シリケートガラス誘電体膜に回復させそして有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を増大させるのに有効な濃度および時間で、処理剤組成物と接触させ、そして未反応の処理剤組成物、反応生成物およびこれらの混合物を除去する工程を含む。処理剤組成物は、損傷したシリカ誘電体膜からシラノール成分を除去するのに適した少なくとも一つの実験剤、すなわち化合物またはその帯電した（charged）誘電体を含む。場合により、エッチング液で損傷したシリカ誘電体膜は、次いで、湿式洗浄工程に供される。

20

#### 【0038】

処理剤組成物の全体は、シリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分、および酸、塩基、オニウム化合物、脱水剤、およびこれらの組合せであってもよい活性化剤を含む。組成物はまた、場合により、しかし好ましくは、選択された溶媒、すなわちシリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分と活性化剤を可溶性にすることができる主溶媒と補助溶媒の混合物をも含む。

#### 【0039】

適当な処理剤組成物は、疎水性にすることが望ましいエッチングおよび/またはアッシングされた有機シリケートガラス誘電体膜の表面からシラノール基を除去することのできる1以上の処理剤を含む。これらはシラン、シラザン、シラノール、またはカルボキシシリルであってもよい。例えば、処理剤は次の式を有する化合物である：

30

$I(1-13) : (1) [-SiR_2NR']_n$ , ここで  $n > 2$ 、そして環状であってもよい；(2)  $R_3SiNR'SiR_3$ ；(3)  $(R_3Si)_3N$ ；(4)  $R_3SiNR'_2$ ；(5)  $R_2Si(NR')_2$ ；(6)  $RSi(NR')_3$ ；(7)  $R_xSiCl_y$ ；(8)  $R_xSi(OH)_y$ ；(9)  $R_3SiOSiR'_3$ ；(10)  $R_xSi(OR')_y$ ；(11)  $R_xSi(OCOR')_y$ ；(12)  $R_xSiH_y$ ；(13)  $R_xSi[OC(R')=R]_{4-x}$  またはこれらの組合せ、

ここで、 $x$ は1～3の整数であり、 $y$ は1～3の整数であって  $y = 4 - x$  となり、各々の  $R$ は水素と疎水性有機成分から独立して選択される。 $R$ 基は好ましくは独立してアルキル、アリールおよびこれらの組合せからなる有機成分である。 $R'$ 基はH、アルキル、アリール、またはCOR、CONR、 $CO_2R$ などのカルボニルであってもよい。 $R''$ はアルキルまたはCOR、CONR、 $CO_2R$ などのカルボニルであってもよい。

40

#### 【0040】

全ての処理剤について、反応性シリル基は、（これらに限定するものではないが）-Cl、-Br、-I、-OR、-NR<sub>x</sub>（ここで  $x = 1 \sim 2$ ）、-OCOR、-OCO<sub>2</sub>R、-NRCOR、-NRCO<sub>2</sub>R、-NRCONR、-SR、-SO<sub>2</sub>Rなどの加水分解性離脱基を含んでいなければならない。処理剤の反応について、処理剤の塗布とプロセスが行われる間に、存在する水分を用いて加水分解が自然に起こってもよく、あるいは配合のプロセスの間に予備加水分解が進んでもよい。

#### 【0041】

アルキル成分は機能化されるか、あるいは非機能化され、またこれは、直鎖アルキル、

50

枝分れアルキル、環状アルキルおよびこれらの組合せの基から誘導され、ここで前記アルキル成分はサイズが $C_1 \sim$  約 $C_{18}$ の範囲である。機能化するものは、カルボニル、ハロゲン化物、アミン、アルコール、エーテル、スルホニルまたはスルフィドであってよい。アリール成分は置換されるかあるいは非置換のものであり、サイズが $C_5 \sim$  約 $C_{18}$ の範囲である。好ましくは、処理剤はアセトキシシランであり、あるいは例えば、アセトキシシラン、ジアセトキシシラン、トリアセトキシシラン、アセトキシトリメチルシラン、ジアセトキシジメチルシラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジエチルアミノ)ジメチルシラン、トリス(ジメチルアミノ)メチルシラン、トリス(ジメチルアミノ)フェニルシラン、トリス(ジメチルアミノ)シラン、ジメチルシリルジホルムアミド、ジメチルシリルジアセトアミド、ジメチルシリルジイソシアネート、トリメチルシリルトリイソシアネート、2-トリメチルシロキシペンタ-2-エン-4-オン、n-(トリメチルシリル)アセトアミド、2-(トリメチルシリル)酢酸、n-(トリメチルシリル)イミダゾール、トリメチルシリルプロピオレート、トリメチルシリル(トリメチルシロキシ)アセテート、ノナメチルトリシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノール、t-ブチルジメチルシラノール、ジフェニルシランジオール、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリクロロシラン、およびこれらの組合せなどのモノマーの化合物である。一つの注目すべき態様において、処理剤はメチルトリアセトキシシランである。好ましい態様において、処理剤はジメチルジアセトキシシランである。

#### 【0042】

さらなる処理剤としては、前述した米国特許6,208,014号(その記載は本明細書中に参考文献として援用される)に詳しく記載されているような多官能表面改質剤がある。このような多官能表面改質剤は、場合によって補助溶媒を用いるかあるいは用いずに、蒸気または液体のいずれの形態でも付着させることができる。

#### 【0043】

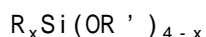
例えば、米国特許6,208,014号に詳しく記載されているように、特定の好ましい表面改質剤は2以上の官能基を有し、そして膜の構造上の骨組みの外側に存在する部分を最少にする一方で表面のシラノール官能基と反応し、そして、例えば表面のシラノールは次のような適当なシラノールと縮合するかもしれない、



ここで、 $x = 1 \sim 3$ であり、そして各々のRは独立して選択される成分であって、例えばHおよび/またはアルキル、アリールまたはこれらの誘導体などの有機成分である。Rがアルキルであるとき、そのアルキル成分は場合によって置換されているかまたは非置換のものであり、また直鎖、枝分れまたは環状のものであってよく、そして好ましくはサイズが $C_1 \sim$  約 $C_{18}$ の範囲またはそれ以上であり、より好ましくは $C_1 \sim$  約 $C_8$ である。Rがアリールであるとき、そのアリール成分は、好ましくは、場合によって置換されているかまたは非置換のものである単一の芳香環からなり、そしてサイズが $C_5 \sim$  約 $C_{18}$ の範囲またはそれ以上であり、より好ましくは $C_5 \sim$  約 $C_8$ である。さらなる選択として、アリール成分はヘテロアリールである。

#### 【0044】

別の態様において、処理剤としてアルコキシシランを用いてもよく、例えば適当なアルコキシシランは次のものである、



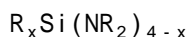
ここで、Rは独立して選択される成分であって、例えばHおよび/またはアルキル、アリールまたはこれらの誘導体などの有機成分であり、R'は独立して選択されるアルキル成分

またはアリール成分である。RまたはR' がアルキルであるとき、そのアルキル成分は場合によって置換されているかまたは非置換のものであり、また直鎖、枝分れまたは環状のものであってよく、そして好ましくはサイズがC<sub>1</sub> ~ 約C<sub>18</sub>の範囲またはそれ以上であり、より好ましくはC<sub>1</sub> ~ 約C<sub>8</sub>である。RまたはR' がアリールであるとき、そのアリール成分は、好ましくは、場合によって置換されているかまたは非置換のものである単一の芳香環からなり、そしてサイズがC<sub>5</sub> ~ 約C<sub>18</sub>の範囲またはそれ以上であり、より好ましくはC<sub>5</sub> ~ 約C<sub>8</sub>である。さらなる選択として、アリール成分はヘテロアリールである。従って、少なくとも一つのRが有機のものであるという条件で、R基はH、メチル、エチル、プロピル、フェニル、および/またはこれらの誘導体から独立して選択される。一つの態様において、両方のR基はメチルであり、そして三官能価表面改質剤がメチルトリメトキシシランで

10

## 【0045】

別の態様において、本発明による適当なシランは次の一般式を有する、

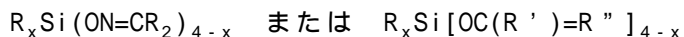


ここで、x = 1 ~ 3 であり、Rは独立してH、アルキルおよび/またはアリールである。いずれのRもアルキルおよび/またはアリールであるとき。好ましい態様において、RはH、C<sub>H3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>から選択され、そしてR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は両方ともCH<sub>3</sub>である。従って、三官能価処理剤としては例えば、トリス(ジメチルアミノ)メチルシラン、トリス(ジメチルアミノ)フェニルシラン、および/またはトリス(ジメチルアミノ)シランがある。さらに、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ビスジメチルアミノジメチルシラン、およびビスジエチルアミノジメチルシランなどの二置換シランを用いてもよい。

20

## 【0046】

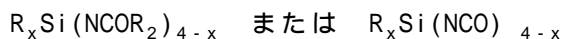
さらに別の態様において、本発明による適当なシランは次の一般式を有する、



ここで、x = 1 ~ 3 であり、R基は独立してH、アルキルおよび/またはアリールであり、R' はH、アルキル、アリール、アルコキシまたはアリロキシであってよく、そしてR'' はアルキルまたはカルボニルであってよい。従って、改質剤としては例えば、メチルトリス(メチルエチルケトオキシム)シランまたは2-トリメチルシロキシペンタ-2-エン-4-オンのそれぞれがある。

## 【0047】

さらに別の態様において、本発明による適当なシランは次の一般式を有する、



ここで、x = 1 ~ 3 であり、R基は独立してH、アルキルおよび/またはアリールである。従って、表面改質剤としては例えば、ジメチルシリルジホルムアミド、ジメチルシリルジアセトアミド、ジメチルシリルジイソシアネート、トリメチルシリルトリイソシアネートがある。

30

## 【0048】

さらに別の態様において、本発明による適当なシランは次の一般式を有する、

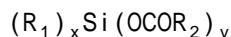


ここで、x = 1 ~ 3 であり、R基は独立してH、アルキルまたはアリールである。一つの好ましい態様において、R<sub>x</sub> はCH<sub>3</sub>である。従って、三官能価表面改質剤としては例えば、メチルトリクロロシランがある。

40

## 【0049】

さらに好ましい態様において、処理剤は次の一般式を有する1以上のオルガノアセトキシシランを含む、



好ましくは、xは1 ~ 2の値の整数であり、xとyは同じか異なってもよく、そしてyは約2 ~ 約3またはそれ以上の整数である。

## 【0050】

多官能価アルキルアセトキシシランおよび/またはアリールアセトキシシラン化合物を

50

含めた有用なオルガノアセトキシシランとしては、単に例示としてであって限定するものではないが、メチルトリアセトキシシラン（「MTAS」）、ジメチルジアセトキシシラン（DMDAS）、フェニルトリアセトキシシラン、およびジフェニルジアセトキシシラン、およびこれらの組合せがある。

【0051】

シリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分は一般に、処理剤組成物中に、約0.1重量パーセント～約100重量パーセントの量、より一般には約1重量パーセント～約50重量パーセントの量、そして最も一般には約3重量パーセント～約30重量パーセントの量で存在する。

10

【0052】

次に、処理剤組成物は活性化剤を含み、活性化剤は酸、塩基、オニウム化合物、脱水剤、水酸化物、またはこれらの組合せであってよい。有用な活性化剤としては、アミン、アンモニウム化合物、ホスホニウム化合物、スルホニウム化合物、ヨードニウム化合物、水酸化物、アルコキシド、酸ハロゲン化物、シラノレート、アミン塩、およびこれらの組合せがある。活性化剤として含まれるものは、アルキルアミン、アリールアミン、アルコールアミンおよびこれらの組合せであってもよく、これらは適切には約100以上、一般には約125以上、そしてより一般には約150以上の沸点を有する。有用な酸活性化剤としては、非排他的な例として、塩酸、硫酸、硝酸、ホウ酸、エチル硫酸、クロロ硫酸、塩化ホスホニトリル、塩化鉄、塩化亜鉛、塩化スズ、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、塩化鉄六水和物、またはこれらの組合せがある。脱水剤である有用な活性化剤としては、非排他的な例として、ハロゲン化リン、五酸化リン、フェニルホスホン酸ジクロリド、およびフェニルホスホロジクロリデート、およびこれらの組合せがある。

20

【0053】

有用なアミン活性化剤としては、第一アミン、第二アミン、第三アミン、アンモニア、および第四アンモニウム塩がある。有用なアミンはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、テトラエチレンペンタアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールおよびこれらの混合物である。

30

【0054】

本発明の望ましい態様において、活性化剤は酢酸テトラメチルアンモニウム、酢酸テトラブチルアンモニウムまたはこれらの組合せを含む。その他の活性化剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムおよび水酸化アンモニウムがある。活性化剤は一般に、処理剤組成物中に、約0.0001重量パーセント～約10重量パーセントの量、より一般には約0.001重量パーセント～約1重量パーセントの量、そして最も一般には約0.01重量パーセント～約0.1重量パーセントの量で存在する。

【0055】

処理剤組成物は、シリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分と活性化剤を可溶性にすることができる溶媒を含む。

40

【0056】

一つの態様において、溶媒は、溶媒または主溶媒と補助溶媒の混合物を含み、その混合物は、シリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分と活性化剤を可溶性にすることができ、そして補助溶媒は主溶媒よりも高い蒸気圧および/または沸点を有する。一つの態様において、主溶媒は約100～約300、好ましくは約110～約250、そしてより好ましくは約130～約180の沸点を有する。ある態様において、補助溶媒は主溶媒よりも約1～約100高い沸点を有する。別の態様において、補助溶媒は主溶媒よりも約1

50



0 ~ 約 70 高い沸点を有する。別の態様において、補助溶媒は主溶媒よりも約 20 ~ 約 50 高い沸点を有する。

【0057】

溶媒および主溶媒は、1以上のケトン、エーテル、エステル、炭化水素、アルコール、カルボン酸、アミン、アミド、およびこれらの組合せであってもよい。有用な主溶媒としては、非排他的な例として、3-ペンタノン、2-ヘプタノン、ガンマブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、酢酸、およびこれらの組合せがある。

【0058】

溶媒および補助溶媒は、エチルアセトアセテート、メチルアセトアセテート、t-ブチルアセトアセテート、2-メトキシエチルアセトアセテート、アリルアセトアセテート、ベンジルアセトアセテート、ノニルアセテート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアセテート、ペンチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート、2-エチルヘキシルアセテート、アルファ-メチルベンジルアセテート、ジメチルスルホキシド、N-メチル-N-メトキシアセトアミド、N,N-ジエチル-2-フェニルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジフェニルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオンアミド、N,N-ジメチルイソブチルアミド、1,2-ジクロロベンゼン、クロロトルエン、1-ヘキサノール、2-エチル-1-ヘキサノール、5-メチル-1-ヘキサノール、6-フェニル-1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、4-ヘプタノール、4-メチル-3-ヘプタノール、6-メチル-2-ヘプタノール、2,6-ジメチルヘプタノール、1-オクタノール、またはこれらの組合せであってもよい。好ましくは、補助溶媒はエチルアセトアセテート、ジメチルスルホキシド、1-ヘキサノール、またはこれらの組合せである。好ましくは、主溶媒は、混和性混合物の約 0.1 ~ 約 99.9 重量パーセント、より好ましくは混和性混合物の約 50 ~ 約 99 重量パーセント、そしてさらに好ましくは混和性混合物の約 70 ~ 約 97 重量パーセントの量で混合物中に存在する。好ましくは、補助溶媒は、混和性混合物の約 0.1 ~ 約 99.9 重量パーセント、より好ましくは混和性混合物の約 0.5 ~ 約 50 重量パーセント、そしてさらに好ましくは混和性混合物の約 1 ~ 約 30 重量パーセントの量で混合物中に存在する。

【0059】

処理剤組成物中に存在する溶媒の総量は、約 0.1 重量パーセント ~ 約 99.9 重量パーセント、より一般には約 50 重量パーセント ~ 約 99 重量パーセント、そして最も一般には約 70 重量パーセント ~ 約 97 重量パーセントの量であってもよい。本発明の別の態様において、処理剤組成物は超臨界二酸化炭素などの超臨界溶媒を含む。

【0060】

場合によって、処理剤組成物は腐食抑制剤、例えば銅とキレート化する腐食抑制剤を含む。そのようなものとしては、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、およびこれらの組合せがある。腐食抑制剤は、これが用いられる場合、一般に約 0.001 重量パーセント ~ 約 10 重量パーセントの量で処理剤組成物中に存在し、より一般には約 0.01 重量パーセント ~ 約 5 重量パーセント、そして最も一般には約 0.2 重量パーセント ~ 約 1 重量パーセントの量で存在する。

【0061】

処理剤組成物は、選択された成分を配合して混合物にすることによって形成される。処理剤組成物は液体、蒸気または気体、および/またはプラズマとして、損傷したシリカ誘電体膜と接触する。プラズマの形態の場合、プラズマはシラン化合物、炭化水素、アルデヒド、エステル、エーテル、および/またはこれらの組合せから誘導することができる。ここで言う「処理剤」という用語は、別のこととして特に示さない限り、「試薬 ( reagent ) 」という用語と同義であるとみなすべきである。場合によって、処理はさらに、未反応の処理剤組成物、反応生成物およびこれらの混合物を除去する後続の工程、および/または疎水性が増大した有機シリケートガラス誘電体膜を加熱する後続の工程を含む。

【0062】

さらに別の態様において、上述の態様におけるベーク工程の後にAP395または希釈したH

10

20

30

40

50

Fなどの化学物質を用いる湿式洗浄が行われる。この湿式洗浄は、アッシングの後に残っている全てのレジスト残留物を除去するのに有用である。エッチングとアッシングの後の未処理の低k誘電体材料は湿式洗浄剤によって侵食されやすい。処理剤による処理は、湿式洗浄による侵食に対する低k誘電体の抵抗性を著しく改善する。

【0063】

プロセスのフローによっては、処理剤による処理の間に銅の表面、特にビアの底における部分を、露出させるようにしてもよい。銅の表面から自然に生成した酸化物を除去するのに加えて、処理剤と露出した銅の表面の間にあるあらゆる反応生成物も、湿式洗浄によって除去することができる。特に、AP395を用いる湿式洗浄によって、その前にDMDASを用いる処理剤による処理に晒された銅（またはあらゆる適当な金属または合金）の表面を洗浄することができる。

10

【0064】

ここで用いるとき、「金属」という用語は、金属に類似した特性を有する元素（シリコンとゲルマニウムなど）に加えて、元素の周期表のd-ブロックとf-ブロックにある元素を意味する。ここで用いるとき、「d-ブロック」という語句は、元素の原子核の周りの3d、4d、5d、および6d軌道を充足する電子を有する元素を意味する。ここで用いるとき、「f-ブロック」という語句は、元素の原子核の周りの4fおよび5f軌道を充足する電子を有する元素を意味し、ランタノイドとアクチノイドを含む。好ましい金属としては、インジウム、銀、銅、アルミニウム、スズ、ビスマス、ガリウムおよびこれらの合金、銀で被覆した銅、および銀で被覆したアルミニウムがある。「金属」という用語には、合金、金属-金属複合材、金属-セラミック複合材、金属-ポリマー複合材、およびその他の金属複合材も含まれる。

20

【0065】

さらに別の態様において、最初の考えられる態様におけるベーク工程の前に湿式洗浄を行ってもよい。高温のベーク工程は湿式洗浄の後に行われる。この方法の利点は、表面がベーク工程によって「硬化される」前に、全ての露出した銅の表面にある過剰な処理剤と全ての反応生成物を湿式洗浄によって除去することができることであろう。これにより、誘電体材料の中に揮発性の低い成分が生成し、また、より浄化された銅の表面が得られる。両者により、向上した長期間の信頼性が得られる。

【0066】

30

別の考えられる態様において、処理剤（TA）による処理の前に、100～400において1～120分間の追加の脱水ベークが行われる。脱水ベークによって、損傷した低k誘電体に吸着された全ての水分が除去される。処理剤による処理の前に誘電体から水分を除去することによって、処理がいっそう効果的になる。

【0067】

別の態様において、エッチング液で損傷した有機シリケートガラス誘電体膜を上述の処理剤のいずれかから誘導されるプラズマに晒すことによって、処理剤組成物が提供される。典型的な手順において、プラズマ強化化学気相成長（PECVD）装置などのプラズマ発生チャンパーの中に有機シリケートガラス誘電体膜が置かれ、処理剤組成物の蒸気とアルゴンの蒸気がプラズマ発生チャンパーの中に通され、次いでRFエネルギー源が活性化されてプラズマが生成される。このときアルゴンガスはプラズマの形成を促進するために用いられる。プラズマは処理剤組成物から誘導されるイオンのフラグメント（断片）からなり、例えば、イオンのフラグメント $\text{CH}_3\text{Si}^+$ はメチルシラン（ $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ ）から発生する。このフラグメントはシラノール基と反応して、疎水性の $\text{Si}-\text{CH}_3$ 成分が形成される。このプラズマ誘導表面処理のために、上述の処理剤組成物のいずれを用いてもよい。

40

【0068】

プラズマ誘導表面処理のためのその他の適当な処理剤組成物としては、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ アルキル炭化水素および芳香族炭化水素がある。最も好ましい炭化水素はメタンである。プラズマ誘導処理剤組成物のためのその他の試薬としては、アルデヒド、エステル、酸塩化物、およびエーテルがある。適当なアルデヒドとしてはアセトアルデヒドとベンズアルデヒド

50

があり、適当なエステルとしては酢酸エチルと安息香酸メチルがあり、適当な酸塩化物としては塩化アセチルと塩化ベンジルがあり、そして適当なエーテルとしてはジエチルエーテルとアニソールがある。このプロセスのために様々な枚葉（ウエーハ）プラズマ装置または多数枚（ウエーハ）プラズマ装置（バッチ式）を用いることができ、これらの装置としては、いわゆるダウンストリームアッシャー（downstream asher）（例えばGasonics L 3510フォトレジストアッシャー）、PECVD誘電体堆積装置（例えばApplied Materials P5000）、または反応性イオンエッチ（「RIE」）装置がある。大まかに言うと、プラズマプロセスのための条件は次の範囲内である：チャンパー温度、20 ～ 450 ；RF出力、50W～1000W；チャンパー圧力、0.05～100トル；プラズマ処理時間、5秒～5分；表面改質剤流量、100～2000 sccm；不活性ガス流量（典型的にはアルゴン）

10

#### 【0069】

本発明は上記のプラズマ表面処理を適用することによってシリカ誘電体膜（多孔質のものおよび／または非孔質のもの、損傷しているかあるいは損傷していないもの）に疎水性の表面を付与する方法を包含することも意図されている、ということを当業者は認識するであろう。これらの方法を用いて製造される半導体デバイスやICなどのマイクロ電子デバイスも本発明の一部である。マイクロ電子デバイスは次の工程を含む方法によって製造することができる：a) 基板上有機シリケートガラス誘電体膜を付着させること；b) 有機シリケートガラス誘電体膜にビアおよび／またはトレンチのパターンを形成し、そして有機シリケートガラス誘電体膜を、前もって存在している炭素含有成分の少なくとも一部を除去するかあるいは前記有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を低下させる少なくとも一つの処理に供すること；c) 有機シリケートガラス誘電体膜を、有機シリケートガラス誘電体膜の疎水性を増大させるのに有効な濃度および時間で、処理剤組成物と接触させ（このとき処理剤組成物は、シリル化によって有機シリケートガラス誘電体膜のシラノール成分をアルキル化またはアリール化することのできる成分と、アミン、オニウム化合物、アルカリ金属水酸化物、およびこれらの組合せであってもよい活性化剤と、上に挙げた主溶媒と上に挙げた補助溶媒の混和性混合物あるいは上に挙げた補助溶媒だけのいずれかを含む）、次いで、場合によって、約80 ～ 約500 において約10秒以上でベークを行うこと。一つの態様において、ベークは約90 ～ 約450 の温度で加熱することによって行ってもよい。別の態様においては、約100 ～ 約400 の温度で加熱を行ってもよく、さらに別の態様においては、約125 ～ 約350 の温度で加熱を行ってもよい。このような加熱は約10秒以上、好ましくは約10秒～約60分行ってもよい。次の工程は、d) 当分野で知られているいずれかの方法によってビアおよび／またはトレンチを金属で埋めること；そして次にe) 場合によって、金属をアニール処理に供することである。一つの態様において、アニールはデバイスを約150 ～ 約350 の温度で加熱することによって行ってもよい。別の態様において、アニールはデバイスを約200 ～ 約250 の温度で加熱することによって行ってもよい。アニールは約10秒～約60分行ってもよい。

20

30

#### 【0070】

マイクロ電子デバイス、誘電体層および材料は、あらゆる適当な電子部品として用いてもよいし、あるいはそのような電子部品に組み込んでもよい。ここで考えられている電子部品とは一般に、電子に基づく製品において用いることのできるあらゆる誘電体部品または層形成誘電体部品を含むと考えられる。考えられる電子部品は、回路板、チップパッケージ、回路板の誘電体部品、プリント基板、およびキャパシタ、インダクタ、および抵抗器など回路板のその他の部品を含む。

40

#### 【0071】

電子に基づく製品は、それらが製造業において用いられるか、あるいはその他の消費者によって用いられる用意が整っているという意味において「完成したもの」でありうる。完成した消費者用製品の例は、テレビジョン、コンピューター、携帯電話、ポケットベル、手のひらタイプのオルガナイザ（organizer）、携帯ラジオ、カーステレオ、および遠

50

隔制御器である。さらに考えられるものは「中間」製品であり、例えば、おそらくは完成した製品において用いられる回路板、チップパッケージ、およびキーボードである。

#### 【 0 0 7 2 】

電子製品はまた、構想モデルから最終的な拡大された実物大模型までのあらゆる開発段階における試作部品を含んでいてもよい。試作品は完成品において用いることが意図されている実際の部品の全てを含んでいるか、あるいは含んでいないかもしれず、また試作品は、最初にテストされる際に他の部品に及ぼす最初の影響を無効にするために複合材料で構成された幾つかの部品を含んでいてもよい。電子製品および部品は、層形成材料、層形成部品、および部品または製品において用いるために製造の際に積層される部品を含んでいてもよい。

10

#### 【 0 0 7 3 】

以下の非限定的な実施例が、本発明を例証するために提示される。

#### 【 0 0 7 4 】

##### 実施例 1 (2-ヘプタノン + 酢酸)

1.257gの酢酸テトラメチルアンモニウム (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201) の 1 % 溶液、44.24g の2-ヘプタノン (Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012)、および4.49gのジメチルジアセトキシシラン (Gelest, Tullytone, PA 19007) が、60mlの粒子非含有 (particle free) 高密度ポリエチレンボトルの中で混合された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロン(登録商標)フィルターを用いて手作業で0.1 μmまでろ過された。8インチのエッチングされ (C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20秒)そしてアッシングされて (プラズマO<sub>2</sub>、20秒)炭素が減少した多孔質SiCOHフィルム (~4000 厚さのNANOGLASS-E (登録商標)) の上に、およそ2.0 ~ 3.0 mlの配合物が堆積された。堆積した後、ウエーハは2500 rpmで30秒間回転されて、膜が形成された。膜は高温で1分間加熱され、これはN<sub>2</sub>雰囲気中で125、200 および350 のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

20

#### 【 0 0 7 5 】

##### 【表 1】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	TA 処理後の ILD
誘電率 (k)	2.34	3.18	2.28
FTIR CH/SiO ピーク回復、%			71

30

#### 【 0 0 7 6 】

同様にして、8インチのSiウエーハの上に2.0 ~ 3.0 mlの配合物が堆積され、回転 (塗布) され、そしてベークされた。次の結果が観察された: KLA 2132: 欠陥密度 + 5000 カウント/cm<sup>2</sup>。

40

#### 【 0 0 7 7 】

##### 実施例 2

##### (2-ヘプタノン + ヘキサノール)

0.0126gの酢酸テトラメチルアンモニウム (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201) が1.247gの1-ヘキサノールに添加され、この混合物は溶解するまで攪拌され、次いで44.24g の2-ヘプタノン (Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012) および4.49gのジメチルジアセトキシシラン (Gelest, Tullytone, PA 19007) が、60mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で添加された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロン(登録商標)フィ

50

ルターを用いて手作業で0.1 μmまでろ過された。8インチのエッチングされ(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20秒)そしてアッシングされて(プラズマO<sub>2</sub>、20秒)炭素が減少した多孔質SiCOHフィルム(～4000 厚さのNANOGLASS-E(登録商標))の上に、およそ2.0～3.0 mlの配合物が堆積された。堆積した後、ウエーハは2500 rpmで30秒間回転されて、膜が形成された。膜は高温で1分間加熱され、これはN<sub>2</sub>中で125、200 および350のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

【0078】

【表2】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	TA 処理後の ILD
誘電率 (k)	2.34	3.18	2.32
FTIR CH/SiO ピーク回復、%			66

10

【0079】

同様に、8インチのSiウエーハの上に2.0～3.0 mlの配合物が堆積され、回転(塗布)され、そしてベークされた。次の結果が観察された：KLA 2132 欠陥密度224～458カウント/cm<sup>2</sup>。

20

【0080】

実施例3

ジメチルスルホキシド

0.0126 gの酢酸テトラメチルアンモニウム(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201)が1.247 gのジメチルスルホキシドに添加され、この混合物は溶解するまで攪拌され、次いで44.24 gの2-ヘプタノン(Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012)および4.49 gのジメチルジアセトキシシラン(Gelest, Tullytone, PA 19007)が、60 mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で添加された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロン(登録商標)フィルターを用いて手作業で0.1 μmまでろ過された。8インチのエッチングされ(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20秒)そしてアッシングされて(プラズマO<sub>2</sub>、20秒)炭素が減少した多孔質SiCOHフィルム(～4000 厚さのNANOGLASS-E(登録商標))の上に、およそ2.0～3.0 mlの配合物が堆積された。堆積した後、ウエーハは2500 rpmで30秒間回転されて、膜が形成された。膜は高温で1分間加熱され、これはN<sub>2</sub>中で125、200 および350のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

30

【0081】

【表3】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	TA 処理後の ILD
誘電率 (k)	2.34	3.18	2.65
FTIR CH/SiO ピーク回復、%			34

40

【0082】

同様に、8インチのSiウエーハの上に2.0～3.0 mlの配合物が堆積され、回転(塗布)され、そしてベークされた。次の結果が観察された：KLA 2132 欠陥密度177～

50

885 カウント/cm<sup>2</sup>。

【0083】

#### 実施例 4

##### アセト酢酸エチル

0.0126 gの酢酸テトラメチルアンモニウム (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201) が45.49 gのアセト酢酸エチルに添加され、この混合物は溶解するまで攪拌され、次いで4.49 gのジメチルジアセトキシシラン (Gelest, Tullytone, PA 19007) が、60 mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で添加された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロン(登録商標)フィルターを用いて手作業で0.1 μmまでろ過された。8インチのエッチングされ(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20秒)そしてアッシングされて(プラズマO<sub>2</sub>、20秒)炭素が減少した多孔質SiCOHフィルム(～4000 厚さのNANOGLASS-E(登録商標))の上に、およそ2.0～3.0 mlの配合物が堆積された。堆積した後、ウエーハは2500 rpmで30秒間回転されて、膜が形成された。膜は高温で1分間加熱され、これはN<sub>2</sub>中で125、200 および350のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

【0084】

【表 4】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	TA 処理後の ILD
誘電率 (k)	2.34	3.18	2.35
FTIR CH/SiO ピーク回復、%			49

【0085】

同様にして、8インチのSiウエーハの上に2.0～3.0 mlの配合物が堆積され、回転(塗布)され、そしてベークされた。次の結果が観察された：KLA 2132 欠陥密度237～390 カウント/cm<sup>2</sup>。

【0086】

#### 実施例 5

##### (2-ヘプタノン + ジメチルスルホキシド)

0.0126 gの酢酸テトラメチルアンモニウム (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201) が1.247 gのジメチルスルホキシドに添加され、この混合物は溶解するまで攪拌され、次いで44.24 gの2-ヘプタノン (Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012) および4.49 gのジメチルジアセトキシシラン (Gelest, Tullytone, PA 19007) が、60 mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で添加された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロン(登録商標)フィルターを用いて手作業で0.1 μmまでろ過された。8インチのエッチングされ(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20秒)そしてアッシングされて(プラズマO<sub>2</sub>、20秒)炭素が減少した多孔質SiCOHフィルム(～4000 厚さのNANOGLASS-E(登録商標))の上に、およそ2.0～3.0 mlの配合物が堆積された。堆積した後、ウエーハは2500 rpmで30秒間回転されて、膜が形成された。膜は高温で1分間加熱され、これはN<sub>2</sub>中で125、200 および350のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

【0087】

【表 5】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	TA 処理後の ILD
誘電率 (k)	2.34	3.18	2.33
FTIR CH/SiO ピーク回復、%			79

10

## 【 0 0 8 8 】

同様に、8 インチのSiウエーハの上に2.0 ~ 3.0 mlの配合物が堆積され、回転（塗布）され、そしてベークされた。次の結果が観察された：KLA 2132 欠陥密度 2 2 7 ~ 1 5 2 0 カウント/cm<sup>2</sup>。

## 【 0 0 8 9 】

## 実施例 6

## (2-ヘプタノン + アセト酢酸エチル)

0.0126 gの酢酸テトラメチルアンモニウム (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201) が1.247 gのアセト酢酸エチルに添加され、この混合物は溶解するまで攪拌され、次いで44.24 gの2-ヘプタノン (Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012) および4.49 gのジメチルジアセトキシシラン (Gelest, Tullytown, PA 19007) が、60 mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で添加された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロン（登録商標）フィルターを用いて手作業で0.1 μmまでろ過された。8 インチのエッチングされ（C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20秒）そしてアッシングされて（プラズマO<sub>2</sub>、20秒）炭素が減少した多孔質SiCOHフィルム（~4000 厚さのNANOGLASS-E（登録商標））の上に、およそ2.0 ~ 3.0 mlの配合物が堆積された。堆積した後、ウエーハは2500 rpmで30秒間回転されて、膜が形成された。膜は高温で1分間加熱され、これはN<sub>2</sub>中で125、200 および350 のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

20

## 【 0 0 9 0 】

30

【表 6】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	TA 処理後の ILD
誘電率 (k)	2.34	3.18	2.30
FTIR CH/SiO ピーク回復、%			82

40

## 【 0 0 9 1 】

同様に、8 インチのSiウエーハの上に2.0 ~ 3.0 mlの配合物が堆積され、回転（塗布）され、そしてベークされた。次の結果が観察された：KLA 2132 欠陥密度 0.9 ~ 1.8 カウント/cm<sup>2</sup>。

## 【 0 0 9 2 】

## 実施例 7

## (2-ヘプタノン + アセト酢酸エチル)

37.6 gのアセト酢酸エチル中の酢酸テトラメチルアンモニウム (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201) の0.255%溶液（0.359 gの酢酸テトラメチルアンモニウム + 140.00 gのアセト酢酸エチル）に84.90 gの2-ヘプタノン中の酢酸テト

50

ラブチルアンモニウムの0.5%溶液(2.175gの酢酸テトラブチルアンモニウム+435gの2-ヘプタノン)、1242.50gの2-ヘプタノン(Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012)が添加され、そして135gのジメチルジアセトキシシラン(Gelest, Tullytone, PA 19007)が、2Lの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で添加された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質は0.04ミクロンフィルター(Meissner CSPM 0.04-442)を用いて2回のろ過に供された。8インチのエッチングされ( $C_4F_8$ 、20秒)そしてアッシングされて(プラズマ $O_2$ 、20秒)炭素が減少した多孔質SiCOHフィルム(～4000 厚さのNANOGLASS-E(登録商標))の上に、およそ2.0～3.0mlの配合物が堆積された。堆積した後、ウエーハは2500 rpmで30秒間回転されて、膜が形成された。膜は高温で1分間加熱され、これは $N_2$ 中

10

【0093】

【表7】

測 定	エッチングとアッシングの前のILD	エッチングとアッシングの後のILD	TA処理後のILD
誘電率(k)	2.34	3.18	2.21
FTIR CH/SiO ピーク回復、%			96

20

【0094】

同様に、8インチのSiウエーハの上に2.0～3.0mlの配合物が堆積され、回転(塗布)され、そしてベークされた。次の結果が観察された：KLA 2132 欠陥密度1.7～1.9カウント/cm<sup>2</sup>。

【0095】

#### 実施例8

(2-ヘプタノン+アセト酢酸エチル)

30

37.6gのアセト酢酸エチル中の酢酸テトラメチルアンモニウム(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201)の0.255%溶液(0.359gの酢酸テトラメチルアンモニウム+140.00gのアセト酢酸エチル)に84.90gの2-ヘプタノン中の酢酸テトラブチルアンモニウムの0.5%溶液(2.175gの酢酸テトラブチルアンモニウム+435.00gの2-ヘプタノン)、1242.50gの2-ヘプタノン(Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012)が添加され、そして135.00gのジメチルジアセトキシシラン(Gelest, Tullytone, PA 19007)が、2Lの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で添加された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質は0.04ミクロンフィルター(Meissner CSPM 0.04-442)を用いて2回のろ過に供された。8インチのエッチングされ( $C_4F_8$ 、20秒)そしてアッシングされて(プラズマ $O_2$ 、20秒)炭素が減少した多孔質SiCOHフィルム(～4000 厚さのNANOGLASS-E(登録商標))の上に、およそ2.0～3.0mlの配合物が堆積された。堆積した後、ウエーハは2500 rpmで30秒間回転されて、膜が形成された。膜は高温で1分間加熱され、これは $N_2$ 中で125、200 および350 のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

40

【0096】



【表 8】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	TA 処理後の ILD
誘電率 (k)	2.34	3.18	2.35
FTIR CH/SiO ピーク回復、%			96

10

## 【0097】

同様にして、8 インチのSiウエーハの上に2.0～3.0 mlの配合物が堆積され、回転（塗布）され、そしてベークされた。次の結果が観察された：KLA 2132 欠陥密度20.6 カウント/cm<sup>2</sup>。

## 【0098】

## 実施例 9

9.72 gのジメチルジアセトキシシラン（Gelest, Tullytone, PA 19007）、26.0 gの3-ペンタノン（Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012）、280 ppmの酢酸テトラメチルアンモニウム（Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201）を、60 mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で加えることによって、先駆物質が製造された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロン（登録商標）フィルターを用いて手作業で0.2 μmまでろ過された。8 インチのエッチングされ（C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20 秒）そしてアッシングされて（プラズマO<sub>2</sub>、20 秒）炭素が減少した多孔質誘電体フィルム（～4000 厚さ）の上に、およそ2.0～3.0 mlの先駆物質が堆積された。堆積した後、膜は2500 rpmで30 秒間回転されて、全ての揮発性種が除去された。膜は高温で1分間加熱され、これは空気中で125、200 および350 のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

20

## 【0099】

## 【表 9】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	処理剤による 処理後の ILD
誘電率 (k)	2.2	3.1	2.3
FTIR (CH/SiO 比)	0.0085	0.0048	0.0083
H <sub>2</sub> O 接触角 (°)	78	<20	101

30

## 【0100】

## 実施例 10

9.72 gのジメチルジアセトキシシラン（Gelest, Tullytone, PA 19007）、26.0 gの2-ヘプタノン（Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012）、280 ppmの酢酸テトラメチルアンモニウム（Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201）を、60 mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で加えることによって、先駆物質が製造された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロン（登録商標）フィルターを用いて手作業で0.2 μmまでろ過された。8 インチのエッチングされ（C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20 秒）そしてアッシングされて（プラズマO<sub>2</sub>、20 秒）炭素が減少した多孔質フィルム（～4000 厚さ）の上に、およそ2.0～3.0 mlの先駆物質が堆積された。堆積した後、膜は2500 rpmで30 秒間回転されて、全ての揮発性種が

40

50

除去された。膜は高温で1分間加熱され、これは空気中で125、200および350のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

【0101】

【表10】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	処理剤による処理後の ILD
誘電率 (k)	2.2	3.1	2.3
FTIR (CH/SiO 比)	0.0085	0.0048	0.0073

10

【0102】

実施例 11

9.72gのジメチルジアセトキシシラン (Gelest, Tullytone, PA 19007)、26.0gの酢酸プロピレングリコールメチルエーテル (General Chemical., Hollister, CA 95023)、280ppmの酢酸テトラメチルアンモニウム (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201)を、60mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で加えることによって、先駆物質が製造された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロン(登録商標)フィルターを用いて手作業で0.2μmまでろ過された。8インチのエッチングされ(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20秒)そしてアッシングされて(プラズマO<sub>2</sub>、20秒)炭素が減少した多孔質フィルム(～4000 厚さ)の上に、およそ2.0～3.0mlの先駆物質が堆積された。堆積した後、膜は2500rpmで30秒間回転されて、全ての揮発性種が除去された。膜は高温で1分間加熱され、これは空気中で125、200および350のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

20

【0103】

【表11】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	処理剤による処理後の ILD
誘電率 (k)	2.2	3.1	2.3
FTIR (CH/SiO 比)	0.0085	0.0048	0.0078

30

【0104】

実施例 12

9.72gのジメチルジアセトキシシラン (Gelest, Tullytone, PA 19007)、26.0gの2-ヘプタノン (Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012)、2800ppmの酢酸テトラメチルアンモニウム (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201)を、60mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で加えることによって、先駆物質が製造された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロン(登録商標)フィルターを用いて手作業で0.2μmまでろ過された。8インチのエッチングされ(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20秒)そしてアッシングされて(プラズマO<sub>2</sub>、20秒)炭素が減少した多孔質フィルム(～4000 厚さ)の上に、およそ2.0～3.0mlの先駆物質が堆積された。堆積した後、膜は2500rpmで30秒間回転されて、全ての揮発性種が除去された。膜は高温で1分間加熱され、これは空気中で125、200および350のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

40

50

【 0 1 0 5 】

【表 1 2】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	TA 処理後の ILD
誘電率 (k)	2.2	3.08	2.17
FTIR (CH/SiO 比)	0.0083	0.00482	0.0091

10

【 0 1 0 6 】

実施例 1 3

2.65gのジメチルジアセトキシシラン (Gelest, Tullytone, PA 19007)、26.0gの2-ヘプタノン (Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012)、2800ppmの酢酸テトラメチルアンモニウム (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201)を、60mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で加えることによって、先駆物質が製造された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロン(登録商標)フィルターを用いて手作業で0.2 μmまでろ過された。8インチのエッチングされ(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20秒)そしてアッシングされて(プラズマO<sub>2</sub>、20秒)炭素が減少した多孔質フィルム(～4000 厚さ)の上に、およそ2.0～3.0mlの先駆物質が堆積された。堆積した後、膜は2500rpmで30秒間回転されて、全ての揮発性種が除去された。膜は高温で1分間加熱され、これは空気中で125、200 および350 のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

20

【 0 1 0 7 】

【表 1 3】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	TA 処理後の ILD
誘電率 (k)	2.2	3.04	2.22
FTIR (CH/SiO 比)	0.0099	0.0066	0.0010

30

【 0 1 0 8 】

実施例 1 4

2.65gのジメチルジアセトキシシラン (Gelest, Tullytone, PA 19007)、26.0gの2-ヘプタノン (Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012)、4200ppmの酢酸テトラメチルアンモニウム (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201)を、60mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で加えることによって、先駆物質が製造された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロン(登録商標)フィルターを用いて手作業で0.2 μmまでろ過された。8インチのエッチングされ(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20秒)そしてアッシングされて(プラズマO<sub>2</sub>、20秒)炭素が減少した多孔質フィルム(～4000 厚さ)の上に、およそ2.0～3.0mlの先駆物質が堆積された。堆積した後、膜は2500rpmで30秒間回転されて、全ての揮発性種が除去された。膜は高温で1分間加熱され、これは空気中で125、200 および350 のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

40

【 0 1 0 9 】

【表 1 4】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	TA 処理後の ILD
誘電率 (k)	2.2	3.04	2.30
FTIR (CH/SiO 比)	0.0099	0.0066	0.0105

10

【 0 1 1 0 】

## 実施例 1 5

0.810gのジメチルジアセトキシシラン (Gelest, Tullytone, PA 19007)、26.0gの2-ヘプタノン (Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012)、4200ppmの酢酸テトラメチルアンモニウム (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201)を、60mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で加えることによって、先駆物質が製造された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロン(登録商標)フィルターを用いて手作業で0.2 μmまでろ過された。8インチのエッチングされ(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20秒)そしてアッシングされて(プラズマO<sub>2</sub>、20秒)炭素が減少した多孔質フィルム(～4000 厚さ)の上に、およそ2.0～3.0mlの先駆物質が堆積された。堆積した後、膜は2500rpmで30秒間回転されて、全ての揮発性種が除去された。膜は高温で1分間加熱され、これは空气中で125、200 および350 のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

20

【 0 1 1 1 】

【表 1 5】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	TA 処理後の ILD
誘電率 (k)	2.2	3.04	2.40
FTIR (CH/SiO 比)	0.0089	0.0052	0.0071

30

【 0 1 1 2 】

## 実施例 1 6

9.72gのジメチルジアセトキシシラン (Gelest, Tullytone, PA 19007)、26.0gの2-ヘプタノン (Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012)、4200ppmの酢酸テトラメチルアンモニウム (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201)を、60mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で加えることによって、先駆物質が製造された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロン(登録商標)フィルターを用いて手作業で0.2 μmまでろ過された。8インチのエッチングされ(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20秒)そしてアッシングされて(プラズマO<sub>2</sub>、20秒)炭素が減少した多孔質フィルム(～4000 厚さ)の上に、およそ2.0～3.0mlの先駆物質が堆積された。堆積した後、膜は2500rpmで30秒間回転されて、全ての揮発性種が除去された。膜は高温で1分間加熱され、これは空气中で125、200 および350 のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

40

【 0 1 1 3 】

【表 16】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	TA 処理後の ILD
誘電率 (k)	2.2	3.04	2.17
FTIR (CH/SiO 比)	0.0099	0.0066	0.0112

## 【0114】

10

## 実施例 17

酢酸テトラメチルアンモニウムを含む処理剤とこれを含まない処理剤の効果を比較するために、二つの先駆物質が製造された。一つの前駆物質は、9.72gのジメチルジアセトキシシラン (Gelest, Tullytone, PA 19007)、26.0gの3-ペンタノン (Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012)、280ppmの酢酸テトラメチルアンモニウム (TMAA) (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI 53201) を、60mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で加えることによって、製造された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロン(登録商標)フィルターを用いて手作業で0.2 μmまでろ過された。第二の前駆物質は、9.72gのジメチルジアセトキシシラン (Gelest, Tullytone, PA 19007)、および26.0gの2-ヘプタノン (Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012) を、60mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で加えることによって、製造された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロン(登録商標)フィルターを用いて手作業で0.2 μmまでろ過された。8インチのエッチングされ(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20秒)そしてアッシングされて(プラズマO<sub>2</sub>、20秒)炭素が減少した別々の多孔質フィルム(～4000厚さ)の上に、およそ2.0～3.0mlの各々の先駆物質が堆積された。堆積した後、各々の膜は2500rpmで30秒間回転されて、全ての揮発性種が除去された。各々の膜は高温で1分間加熱され、これは空气中で125、200 および350 のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

20

## 【0115】

30

【表 17】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	TA 処理後の ILD (TMAA を含む)	TA 処理後の ILD (TMAA を含まず)
誘電率 (k)	2.2	3.15	2.35	2.98
FTIR (CH/SiO 比)	0.0085	0.00510	0.0081	0.0059

40

## 【0116】

## 参考例 18

3.25gのヘキサメチルシクロトリシラザン (Gelest, Tullytone, PA 19007) および25.0gの2-ヘプタノン (Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012) を、60mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で加えることによって、先駆物質が製造された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロンフィルターを用いて手作業で0.2 μmまでろ過された。8インチのエッチングされ(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20秒)そしてアッシングされて(プラズマO<sub>2</sub>、20秒)炭素が減少した多孔質フィルム(～4000厚さ)の上に、およそ2.0～3.0mlの先駆物質が堆積された。堆積した後、膜は2500rpmで30秒間回転されて、全ての揮発性種が除去された。膜

50

は高温で1分間加熱され、これは空気中で125、200および350のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

【0117】

【表18】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	TA 処理後の ILD
誘電率 (k)	2.2	3.35	2.66
FTIR (CH/SiO 比)	0.0085	0.0046	0.0078

10

【0118】

参考例 19

6.5gのビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン(Gelest, Tullytone, PA 19007)および22.0gの2-ヘプタノン(Ultra Pure Solutions Inc., Castroville, CA 85012)を、60mlの粒子非含有高密度ポリエチレンボトルの中で加えることによって、先駆物質が製造された。この溶液は1分間激しく混合された。混合した後、この希釈された先駆物質はテフロンフィルターを用いて手作業で0.2 μmまでろ過された。8インチのエッチングされ(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、20秒)そしてアッシングされて(プラズマO<sub>2</sub>、20秒)炭素が減少した多孔質フィルム(～4000 厚さ)の上に、およそ2.0～3.0mlの先駆物質が堆積された。堆積した後、膜は2500rpmで30秒間回転されて、全ての揮発性種が除去された。膜は高温で1分間加熱され、これは空気中で125、200および350のそれぞれにおいて行われた。次の結果が観察された。

20

【0119】

【表19】

測 定	エッチングとアッシングの前の ILD	エッチングとアッシングの後の ILD	TA 処理後の ILD
誘電率 (k)	2.2	3.35	2.6
FTIR (CH/SiO 比)	0.0083	0.0045	0.0087

30

【0120】

本発明を好ましい態様に関して特に示し、そして説明したが、本発明の精神と範囲から離れることなく様々な変更と修正を行うことができることを、当業者であれば容易に認識するであろう。開示された態様、上で説明された代替のもの、およびそれらの全ての同等物が特許請求の範囲に含まれると解釈されることが、意図されている。

---

 フロントページの続き

- (74)代理人 100120754  
弁理士 松田 豊治
- (72)発明者 バナップ, アニル・エス  
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 5 0 3 5, ミルピタス, グレンムール・サークル 4 3 3
- (72)発明者 コロレフ, ボリス・エイ  
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 5 1 2 6, サンホセ, メリディアン・アベニュー 9 9 8, ナンバー 3 6
- (72)発明者 レング, ロジャー・ワイ  
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 5 1 2 0, サンホセ, リムロック・ドライブ 1 3 5 1
- (72)発明者 ムノス, ベス・シー  
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 5 1 2 0, サンホセ, パソ・ロス・セリトス 6 2 2 9
- (72)発明者 ラモス, テレサ・エイ  
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 5 1 1 2, サンホセ, ノース・ファースト・ストリート 4 0 0, ナンバー 3 0 9
- (72)発明者 ロス, ロバート・アール  
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 4 0 8 5, サニーヴェイル, ノース・マチルダ・アベニュー 4 5 0, ビルディング・オー, アpartment ナンバー 3 0 1
- (72)発明者 アベン, ポール・ジー  
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 4 1 2 3, サンフランシスコ, スタイナー・ストリート 9 4 1 2 3
- (72)発明者 エンディッシュ, デニス・エイチ  
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 5 0 1 4, キューベルティノ, ファーウッド・ドライブ 1 0 1 0 0
- (72)発明者 ダニエルズ, ブライアン・ジェイ  
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 4 0 2 0, ラ・ホンダ, アールティアー 1 ボックス 1 7
- (72)発明者 ナマン, アナンス  
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 5 1 1 8, サンホセ, ウッドストック・ウェイ 5 2 5 9
- (72)発明者 イワモト, ナンシー  
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 2 0 6 5, ラモナ, ピー・オー・ボックス 5 4 7

審査官 中野 孝一

- (56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 8 2 6 9 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 3 5 3 3 0 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 1 1 8 8 4 2 ( J P , A )  
特表 2 0 0 4 - 5 1 1 8 9 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 1 5 3 1 4 7 ( J P , A )  
特表 2 0 0 7 - 5 0 8 6 9 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C09K3/18、  
H01L21/312-21/32、  
H01L21/47-21-475、  
C09D1/00-10/00、  
C09D101/00-201/10