

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 721**

51 Int. Cl.:
H01L 21/316 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04741702 .7**
96 Fecha de presentación: **02.06.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1642329**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.04.2006**

54 Título: **PROCESO PARA PRODUCCIÓN DE PELÍCULAS DIELECTRICAS DE K BAJA.**

30 Prioridad:
03.07.2003 DE 10330022

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.02.2012

73 Titular/es:
Evonik Degussa GmbH
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
KÜHNLE, Adolf;
JOST, Carsten;
RAULEDER, Hartwig;
RENTROP, Corne;
VAN DAM, Roelant;
TIMMER, Klaas y
FISCHER, Hartmut

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 373 721 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para producción de películas dieléctricas de k baja.

La invención se refiere a un proceso para producción de películas dieléctricas de k baja en semiconductores para circuitos eléctricos, y a las películas dieléctricas de k baja producidas por dicho proceso.

5 El proceso de la tecnología de semiconductores en tándem con miniaturización creciente está conduciendo a una demanda en aumento para películas dieléctricas que tengan un valor k inferior a 3,0, a las que se hace referencia como películas dieléctricas de k baja. El valor k es una medida de la permitividad eléctrica de un material. Las películas dieléctricas se utilizan para aislamiento de los conductores metálicos y contribuyen al retardo temporal RC y por tanto a
10 aumentar la velocidad en la transmisión de señales. El retardo temporal RC es una medida de la extensión de propagación de las señales en las pistas del conductor, que es ralentizada por el entorno de las pistas del conductor, como resultado por ejemplo de interacción con pistas de conductores adyacentes; a esto se hace referencia como diafonía. Cuanto más deficiente es la capa aislante, tanto mayor es la diafonía indeseable. Además de disminución de la resistencia R por el paso a cobre como material conductor, la reducción de la capacitancia C por el uso de capas aislantes con valores k bajas es un medio ulterior de aumentar la eficiencia de los procesadores. Por el uso de películas dieléctricas de k baja es asimismo posible reducir el retardo temporal RC y por tanto la diafonía entre las pistas de conductores adyacentes.

Además de un valor k bajo, las películas dieléctricas de k baja deben tener propiedades adicionales a fin de ser útiles como componente para fabricación de chips. Por ejemplo, las películas dieléctricas de k baja tienen que exhibir solamente una expansión térmica baja a temperatura elevada. Las mismas deben exhibir adicionalmente adhesión eficaz
20 a los metales, óxidos metálicos y/o nitruros metálicos. Adicionalmente, aquéllas deben exhibir una estabilidad mecánica alta y ser adecuadas para las operaciones de planarización (CMP) y ataque químico.

Hasta la fecha, el dióxido de silicio (SiO_2) ha sido el material de elección para producir películas dieléctricas. Las películas de SiO_2 se producen por deposición de precursores silano o siloxano en un ambiente oxidante por el proceso CVD (deposición química de vapores). Las películas dieléctricas de k baja que pueden obtenerse por este medio tienen valores k relativamente altos, mayores que 4,0.
25

Para películas dieléctricas de k baja que tengan un valor k de 2,6 a 3,5, la industria de semiconductores ha desarrollado cierto número de materiales, orgánicos, inorgánicos y de naturaleza híbrida. Estas películas dieléctricas de k baja pueden depositarse por medio de un proceso CVD o por medio de un proceso SOD (deposición por centrifugación). Materiales más nuevos para películas dieléctricas de k baja, tales como vidrios de fluorosilicato o SiO_2 impurificado con carbono, pueden depositarse por medio de un proceso CVD. Las películas dieléctricas de k baja hechas de poliimididas, poliariéteres o polisilsesquioxanos (HSQ) pueden producirse por medio de un proceso SOD.
30

La solicitud de patente US 2002/0192980 describe el uso de silsesquioxanos oligómeros completamente condensados para producir películas dieléctricas de k baja por un proceso CVD. Los silsesquioxanos oligómeros poliédricos funcionalizados se hacen reaccionar con un reticulador para producir una estructura pelicular que tiene un valor k de 2,6 o menos. El reticulador utilizado es preferiblemente un silano o siloxano. La reticulación tiene lugar por polimerización de radicales libres iniciada por radicales sililo o peroxi.
35

Lercher et al., (Adv. Mater. **14** (2002), 1369-73) describen la preparación de películas dieléctricas de k baja por reacción de silsesquioxanos o esferosilicatos oligómeros con reactivos de reticulación adecuados. En un ejemplo, se utilizó hidrosililación para hacer reaccionar silsesquioxanos o esferosilicatos sustituidos con SiH, cuboides y completamente condensados, con 1,5-hexadieno. En otro ejemplo, se utilizó condensación hidrolítica para hacer reaccionar silsesquioxanos o esferosilicatos cuboides sustituidos con $\text{Si}(\text{OEt})_3$, completamente condensados con agua para formar una red tridimensional. Las capas aplicadas por el proceso SOD tienen un valor k de 2,1 a 2,7. Un enfoque similar se persigue por la solicitud de patente P 1.036.808, en el que las películas dieléctricas de k baja deseadas se obtienen por hidrosililación de silsesquioxanos cuboides sustituidos con SiH con sustancias correaccionantes terminadas en divini-
40 lo.
45

JP 2001189109 describe la producción de películas dieléctricas de k baja que tienen un valor k de 2,5 a partir de polibenzoxazoles o precursores de los mismos y silsesquioxanos oligómeros cuboides funcionalizados.

La patente US 6.329.490 describe el uso de silsesquioxanos oligómeros completamente condensados que tienen radicales alquilo fluorados para producir películas dieléctricas de k baja.

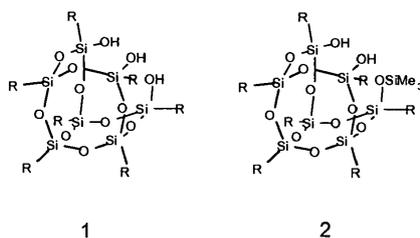
50 La deposición de películas de fluorosilsesquioxano por un proceso CVD se describe en la solicitud de patente WO 01/29141. Estas películas se producen utilizando como precursores mixturas de silsesquioxanos que comprenden sustituyentes hidrógeno y/o flúor.

El uso de silsesquioxanos oligómeros de tipo $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ para producción de películas dieléctricas de k baja se describe en la solicitud de patente EP 0962965.

Un objeto de la presente invención fue proporcionar un proceso para producir películas dieléctricas de K baja que permite la utilización de materias primas de precio más favorable o disponibles más fácilmente que en los procesos de la técnica anterior. En particular, fue un objeto proporcionar un proceso que permite la producción de películas dieléctricas de k baja virtualmente de la misma calidad para costes más bajos de materias primas.

5 Sorprendentemente, se ha encontrado que por el uso de los silsesquioxanos oligómeros poliédricos de precio más favorable incompletamente condensados, es posible producir películas dieléctricas de k baja que tienen un valor k menor que o igual a 2,5 como se mide a una frecuencia de 880 kHz. La consecución del objeto fue tanto más sorprendente, dado que se había encontrado que en la reacción de los silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados con alcoxisilanos se forma una estructura tridimensional que después de calcinación constituye materiales aislantes ideales.

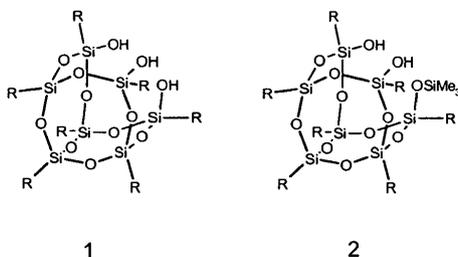
De acuerdo con ello, la presente invención proporciona un proceso para producir película dieléctrica de k baja, que comprende utilizar silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados de estructura **1** o **2**:



con

15 R = átomo de hidrógeno o grupo alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alquino, cicloalquino, arilo o heteroarilo, sustituido o insustituido en cada caso, siendo los sustituyentes R idénticos o diferentes como material de partida para producir la película.

La presente invención tiene la ventaja con respecto a los procesos de la técnica anterior de que, con silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados, de precio favorable, se emplean reactivos fácilmente disponibles que mejoran claramente la economía del proceso de producción. Los procesos arriba descritos para producción de películas dieléctricas de k baja de acuerdo con la técnica se caracterizan por el uso de silsesquioxanos oligómeros poliédricos caros, que en la mayoría de los casos están difícilmente disponibles, y tienen que prepararse de manera compleja por síntesis multietápicas. Los silsesquioxanos incompletamente condensados de estructura **1**, en contraste, se pueden preparar en una síntesis de una sola etapa por condensación hidrolítica de los trialcoxisilanos $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ con rendimientos muy satisfactorios. La monosililación simple de los compuestos de estructura **1** producía silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados de estructura **2**. Los silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados de las estructuras **1** y **2** se encuentran por tanto entre los representativos fácilmente disponibles y de precio favorable de la clase de sustancia de los silsesquioxanos oligómeros. Por reacción de estos silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados con sustancias correaccionantes adicionales susceptibles de condensación hidrolítica (tales como alcoxisilanos) es posible obtener nuevas clases de estructuras reticulares tridimensionales que son adecuadas directamente o después de calcinación como películas dieléctricas porosas de k baja:



Una ventaja adicional del proceso de la invención es que por la elección de los silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados y de la sustancia correaccionante susceptible de condensación hidrolítica es posible ajustar la porosidad y por consiguiente también los valores k de la película dieléctrica de k baja. La resistencia termomecánica, dureza, módulos, estabilidad térmica y rugosidad superficial son asimismo dependientes de los precursores utilizados.

El proceso de la invención para producir películas dieléctricas de k baja en semiconductores o circuitos eléctricos se distingue por el uso de silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados de la fórmula 1 ó 2, con

R = átomo de hidrógeno o grupo alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alquino, cicloalquino, arilo o heteroarilo, sustituido o insustituido en todos los casos,

5 siendo los sustituyentes de tipo **R** idénticos o diferentes.

En el proceso de la invención se prefiere utilizar silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados que contienen no más de 3 grupos hidroxilo como sustituyentes.

10 Con preferencia particular, los silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados utilizados en el proceso de la invención contienen un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo o alqueno como sustituyente de tipo **R**. Con preferencia muy particular, los silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados comprenden como sustituyente de tipo **R** un grupo alquilo, en particular un grupo metilo, etilo, propilo, isobutilo, n-octilo o isooctilo o un grupo 2,2,4-trimetilpentilo. En una realización particular del proceso de la invención, los silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados utilizados comprenden como sustituyente de tipo **R** un grupo fenilo, ciclopentilo o ciclohexilo. Los sustituyentes de tipo **R** pueden ser todos ellos idénticos, aunque es asimismo posible que los silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados comprendan diferentes sustituyentes de tipo **R**.

20 De acuerdo con el proceso de la invención, los silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados pueden utilizarse, bien sea como la sustancia per se, o en solución. Disolventes adecuados incluyen preferiblemente, además de agua, disolventes orgánicos, particularmente alcoholes, cetonas, éteres, alcanos, cicloalcanos, arenos, nitrilos, aminas, sulfuros, ésteres, ácidos carboxílicos, amidas o hidrocarburos insaturados y halogenados. Disolventes particularmente adecuados son alcoholes, siendo 1-metoxi-2-propanol es muy especialmente adecuado.

25 En una realización particular del proceso de la invención, los silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados se hacen reaccionar junto con sustancias correaccionantes susceptibles de condensación hidrolítica, preferiblemente con alcoxisilanos, más preferiblemente con tetraalcoxisilanos y muy preferiblemente con tetraetoxisilano. En esta reacción, la ratio molar de los silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados a la sustancia correaccionante susceptible de condensación hidrolítica es preferiblemente de 1:100 a 100:1, más preferiblemente de 1:10 a 10:1, y muy preferiblemente 2:1.

30 En una realización muy especial del proceso de la invención, las sustancias correaccionantes susceptibles de condensación hidrolítica se someten a prehidrólisis o hidrólisis parcial antes de la reacción con los silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados. Esta hidrólisis previa o parcial de las sustancias correaccionantes susceptibles de condensación hidrolítica puede tener lugar en solución ácida o en solución neutra, y preferiblemente tiene lugar en solución ácida. Para este propósito, las sustancias correaccionantes susceptibles de condensación hidrolítica se hacen reaccionar preferiblemente con agua. En una realización particular, para esta hidrólisis previa o parcial, se añade 50% de la cantidad molar de agua requerida aritméticamente para la hidrólisis completa de la sustancia correaccionantes susceptible de condensación hidrolítica.

35 En otra realización del proceso de la invención, se añade un formador de película, preferiblemente un hidrocarburo saturado, más preferiblemente un hidrocarburo saturado que tiene 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 ó 20 átomos de carbono, muy preferiblemente hexadecano, al silsesquioxano oligómero poliédrico incompletamente condensado. En una realización especial del proceso de la invención, es asimismo posible utilizar un formador de poros.

40 La deposición de los materiales de partida sobre el sustrato, que puede ser un semiconductor o un circuito, tiene lugar preferiblemente por medio de un método de recubrimiento químico húmedo, más preferiblemente por medio de recubrimiento por rotación, muy preferiblemente a la temperatura ambiente. En una realización particular, la deposición puede tener lugar también por medio de recubrimiento por inmersión. Esto va seguido preferiblemente por calcinación, en particular a una temperatura comprendida entre 400 y 500°C.

45 La invención proporciona adicionalmente películas dieléctricas de k baja producidas por el proceso de la invención. Las películas dieléctricas de k baja de la invención tienen preferiblemente un valor k – permitividad – menor que o igual a 2,5, más preferiblemente menor que o igual a 2,3 y muy preferiblemente menor que o igual a 2,1, medida a una frecuencia de 880 kHz. El valor k se determina por un método análogo al de A.R. Blythe, Electrical Properties of Polymers, Cambridge University Press, ISBN 0 521 29825 3.

50 El ejemplo que sigue tiene por objeto ilustrar el proceso de la invención, sin intención alguna de que la invención deba considerarse limitada a esta realización.

1. Prehidrólisis de la sustancia correaccionante susceptible de condensación hidrolítica

Para la prehidrólisis de tetraetoxisilano, se hacen reaccionar tetraetoxisilano y agua en una ratio molar de 1:2 (50 g de tetraetoxisilano y 8,65 g de agua) a un pH de 2, que se ajusta por adición de ácido clorhídrico. Para esta reacción, la

mezcla de reacción se agita a la temperatura ambiente durante aproximadamente 1 día hasta que se ha formado una solución clara.

2. Preparación de la mezcla de materiales de partida

5 Se disuelve 20% en peso de un silsesquioxano oligómero poliédrico incompletamente condensado en 1-metoxi-2-propanol. Subsiguientemente, se añade a esta solución 10% en peso de hexadecano. En un paso ulterior, el producto de prehidrólisis del paso 1 se añade a la temperatura ambiente a la solución del silsesquioxano oligómero poliédrico incompletamente condensado, siendo la ratio molar de tetraetoxisilano al silsesquioxano oligómero poliédrico incompletamente condensado 2:1.

Tabla 1: Parámetros experimentales relativos a la preparación de la mezcla de materiales de partida

Ejemplo	Silsesquioxano oligómero poliédrico incompletamente condensado de acuerdo con la estructura
2.1	1 con R = isobutilo ¹⁾
2.2	2 con R = isobutilo ²⁾

10 ¹⁾ Adquirido de Sigma-Aldrich

²⁾ Preparado por sililación utilizando cloruro de trimetilsililo y el silsesquioxano oligómero poliédrico incompletamente condensado de la estructura 1.

3. Deposición de la mezcla de materiales de partida

15 Se depositan 0,5 ml de cada una de las mezclas de materiales de partida del paso 2 mediante recubrimiento por rotación sobre un sustrato que tiene un área superficial de 6,45 cm² y que gira a una velocidad de 1200 rpm durante el transcurso de 2 minutos. Subsiguientemente, los sustratos recubiertos se secan inicialmente a temperatura ambiente y se calcinan luego a 450°C en una atmósfera de aire durante el transcurso de una hora.

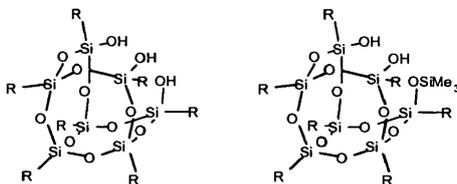
Ejemplo	Mixtura de materiales de partida	Sustrato
3.1	2.1	vidrio
3.2	2.2	vidrio
3.3	2.2	vidrio conductor recubierto con óxido de indio y estaño (ITO), que tiene una resistencia superficial de 10 ohms

4. Caracterización de las películas dieléctricas de k baja de la invención

20 Las películas dieléctricas de k baja preparadas de acuerdo con el ejemplo 3.1 y 3.2 exhiben transparencia y humectación satisfactorias. Las películas dieléctricas de k baja producidas de acuerdo con el ejemplo 3.3 tienen un espesor de 550 nm. Después que se ha calcinado el recubrimiento, se deposita sobre el mismo un electrodo de oro con un espesor de capa de 100 a 500 nm por medio de deposición física de vapores. Se hace luego una medición de la admitancia en función de la frecuencia a la temperatura ambiente, utilizando un medidor LCR de precisión HP 4284A. Para 25 una frecuencia F de 880 kHz, el valor k es 2,3.

REIVINDICACIONES

1.- Un proceso para producir películas dieléctricas de k baja, que comprende utilizar silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados de estructura 1 o 2



1

2

5 con

R = átomo de hidrógeno o grupo alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alquino, cicloalquino, arilo o heteroarilo, sustituido o insustituido en todos los casos, siendo los sustituyentes R idénticos o diferentes, como material de partida para producir la película.

10 2.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se hace reaccionar silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados con alcoxisilanos como sustancias correaccionantes susceptibles de condensación hidrolítica.

3.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que se hacen reaccionar silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados con tetraalcoxisilanos, como sustancias correaccionantes susceptibles de condensación hidrolítica.

15 4.- El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 2 a 3, en el que la ratio molar de los silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados a la sustancia correaccionante susceptible de condensación hidrolítica es de 1:10 a 10:1.

5.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la ratio molar de los silsesquioxanos oligómeros poliédricos incompletamente condensados a la sustancia correaccionante susceptible de condensación hidrolítica es 2:1.

20 6.- El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la película dieléctrica de k baja se produce por medio de un método de recubrimiento químico húmedo.

7.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la película dieléctrica de k baja se produce mediante recubrimiento por rotación y calcinación subsiguiente.