

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015 年 12 月 10 日 (10.12.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/184573 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01L 21/768 (2006.01) *C23C 16/44* (2006.01)
C23C 16/513 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/000708
- (22) 国际申请日: 2014 年 7 月 28 日 (28.07.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410243600.0 2014 年 6 月 4 日 (04.06.2014) CN
- (71) 申请人: 复旦大学 (FUDAN UNIVERSITY) [CN/CN];
中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。
- (72) 发明人: 丁士进 (DING, Shijin); 中国上海市杨浦区
邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。 丁子君
(DING, Zijun); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号,
Shanghai 200433 (CN)。 张卫 (ZHANG, Wei); 中国

上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。

- (74) 代理人: 上海信好专利代理事务所 (普通合伙)
(SUNSHINE INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国上海市浦东新区东方路 877 号嘉兴大厦 2103 室, Shanghai 200122 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ,

[见续页]

(54) Title: ULTRA-LOW DIELECTRIC CONSTANT INSULATING FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 发明名称: 一种超低介电常数绝缘薄膜及其制备方法

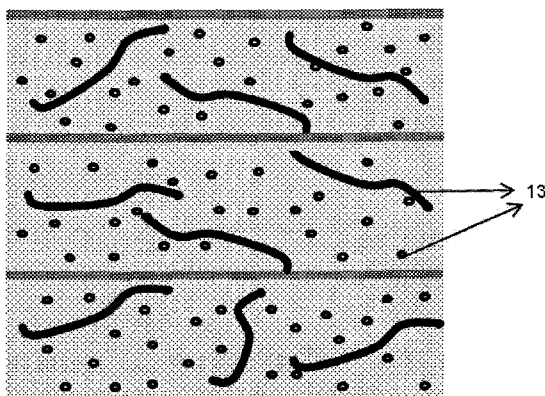


图 1d / Fig. 1d

(57) Abstract: An ultra-low dielectric constant insulating film and a method for manufacturing same are disclosed. The method comprises: step 1, depositing a thin film by a technology of plasma enhance chemical vapor deposition, MTES and LIMO used as reaction source and helium used as carrier gas being led into a chemical vapor deposition reaction cavity, wherein, the insulating film formed by deposition has a thickness of 50-100 nm, and the flow ratio of the MTES and the LIMO is equal to 1:1 - 1:2.5; step 2, conducting in-situ remediation on the surface of the insulating layer by using Ar plasma to form a compact modified layer; step 3, repeating step 1 and step 2 to obtain the insulating film of target thickness; step 4, annealing the insulation film at high temperature to form ultra-low dielectric constant insulating film. Alternative plasma used for enhancing the chemical vapor deposition of the insulating film and post-plasma processing are creatively used in the invention with simply process and good deposition rate, the formed film has good moisture resistance and is compatible with integrated technique, the film forming quality is good, and the needs of advanced integrated circuit for electrical property, mechanical property and insulation property of low dielectric constant material are fully satisfied.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2015/184573 A1



BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明公开了一种超低介电常数绝缘薄膜及其制备方法, 该方法包含: 步骤 1, 利用等离子体增强化学气相沉积技术沉积薄膜: MTES 和 LIMO 作为反应源, 氦气为载气被导入到化学气相沉积反应腔中, 沉积形成 50-100nm 的绝缘层, MTES 和 LIMO 的流量比=1:1~1:2.5; 步骤 2, 采用 Ar 等离子体对绝缘层表面进行原位处理以形成致密的修饰层; 步骤 3, 重复上述步骤 1 和 2, 得到目标厚度的绝缘薄膜; 步骤 4, 对绝缘薄膜进行高温退火, 形成超低介电常数绝缘薄膜。本发明创新性地采用了交替等离子体增强化学气相沉积绝缘薄膜和后等离子体处理的方法, 工艺简单, 沉积速率快, 形成的薄膜具有良好的抗吸湿性, 与集成工艺相兼容, 成膜质量好, 能够充分满足先进集成电路对低介电常数材料的电学性能、力学性能以及绝缘性能的要求。

一种超低介电常数绝缘薄膜及其制备方法

技术领域

本发明属于超大规模集成电路（ULSI）互连技术领域，具体为用于填充互连金属层之间的低介电常数绝缘薄膜的制备方法。

背景技术

随着器件尺寸不断减小到深亚微米，就要求采用多层互连结构，以使由于寄生电阻（R）和电容（C）而产生的延时最小化。由于RC延时的增加，在栅上获得的器件速度的增益被金属互连线之间的传播延时所抵消；参见刘鸣，刘玉玲，刘博等。“低k介质与铜互连集成工艺”.[J].《微纳电子技术》，2006，10(6)：464-469。为了减小ULSI电路中的RC常数，需要互连材料具有低电阻率和膜层间的低电容。众所周知， $C = \epsilon_r A / d$ ，其中 ϵ_r 是介电常数，A为面积，d为电介质膜层厚度，介电常数 ϵ_r 等于k和 ϵ_0 的乘积， ϵ_0 为真空的介电常数，k为相对介电常数。考虑低电容情况，通过增加介电层膜厚（引起间隙填充更困难）或减小导线厚度和面积（导致电阻增加）来降低寄生电容是更不容易的。所以，这就要求材料有更低的介电常数，由此产生对低介电常数材料的需求。

超大规模集成电路不断发展，要求采用介电常数更低的材料即 $k < 2.6$ 的介质薄膜，然而材料的介电常数主要与材料的总极化率以及材料的密度相关，目前获得超低介电常数材料主要是通过通过在介质基体中引入孔隙（介电常数约等于1）来实现的，这主要因为引入孔隙可以有效降低材料本身的密度。根据国内外的文献（如，Miller R.D. 米勒 R.D.等 In search of low-k dielectrics. 低-k介电常数的研究[J].《Science 科学》，1999, 286（5439）：421-423）及中国专利（丁士进等，“一种多孔超低介电常数材料薄膜及其制备方法”，公开号CN 101789418 A）报道，多孔薄膜材料中的孔隙通常是在前驱体中添加模板剂，再通过热处理方法除去模板剂，从而获得多孔薄膜材料。此方法例

如, Shen 等人以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源, 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为模板剂, 在酸性条件下采用溶胶凝胶方法制备出多孔薄膜材料, 孔径为 4nm, 介电常数为 2.5 (参考文献 J. Shen, A. Luo, L. F. Yao, et al. Low dielectric constant silica films with ordered nanoporous structure [J]. Materials science and Engineering, 2007,27(5-8):1145-1148)。但是上述专利“一种多孔超低介电常数材料薄膜及其制备方法”中提到的低介电常数薄膜的制备方法为旋涂

(spin-coating) 成膜, 旋涂方法制备的薄膜多存在成膜质量较差, 厚度不均一等问题, 因此现代大规模集成电路工艺已经基本不采用旋涂方法制备薄膜, 而是采用本发明提到的等离子体增强化学气相沉积 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 方法。相比较旋涂方法, 利用 PECVD 技术制备低介电常数薄膜具有均匀性和重复性好, 可大面积成膜, 台阶覆盖优良。另外, 薄膜成分和厚度易于控制, 且使用范围广, 设备简易, 易于产业化, 效率高且成本低。

自从 2001 年 Grill 等人首次报道 PECVD 技术制备出了低介电常数多孔薄膜材料以来, 国际上陆续出现了相关的文献报道, 如表 1 所示:

表 1. PECVD 方法制备低介电常数多孔薄膜材料

成膜反应源	等离子体气 氛	成孔方法	介电常数	力学特性	参考文献
MTES (甲基三乙 氧基硅烷)	O ₂	热处理	2.34	-	5
TMCTS (四甲基 环四硅氧烷)	He	热处理	2.05	硬度: 0.21GPa 杨氏模量: 3.3GPa	6
VTMS(乙烯基三 甲氧基硅烷)	O ₂	热处理	2.0	-	7

参考文献 5: R. Navamathavan, C. K. Choi. Plasma enhanced chemical vapor deposition of low dielectric constant SiOC(-H) films using MTES/O₂ precursor [J], Thin Solid Films, 2007, 515(12): 5040-5044.

参考文献 6 Grill Alfred. Plasma enhanced chemical vapor deposited SiCOH dielectrics: from low-k to extreme low-k interconnect materials [J], Journal of

Applied Physics, 2003, 93(3): 1785-1790.

参考文献 7: S.-K. Kwak, K.-H. Jeong, S.-W. Rhee et al., Nanocomposite Low-k SiCOH Films by Direct PECVD Using Vinyltrimethylsilane [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(2): F11-F16.

如表 1 中所示, 文献 5 和 7 中报道分别采用 MTES+O₂ 和 VTMS+O₂ 为前驱体, 不同温度下利用 PECVD 技术沉积薄膜, 最终的退火温度分别为 500℃ 和 450℃, 然而如此高的退火温度条件不能满足通常的集成电路后道工艺对低介电常数材料的热稳定性要求 (≤420℃)。文献 6 采用热处理方法去除成孔剂得到介电常数为 2.05 的薄膜材料, 但是力学性能不理想, 很难满足工艺界对薄膜材料的要求。本发明利用具有新颖性的 MTES 和 LIMO 的混合前驱体, 创新性地采用交替 PECVD 绝缘薄膜和后等离子体处理的方法, 即将绝缘层沉积步骤和致密层形成步骤交替进行, 形成的薄膜具有抗吸湿性强, 力学性能好, 薄膜退火温度低, 与集成工艺相兼容等优点。

发明的公开

本发明的目的是提供一种超低介电常数绝缘薄膜的制备方法, 通过该方法制备的绝缘薄膜具有理想的电学性能和力学性能, 可用于极大规模集成电路互连技术领域。

为了达到上述目的, 本发明提供了一种超低介电常数绝缘薄膜的制备方法, 该方法包含如下具体步骤:

步骤 1, 利用等离子体增强化学气相沉积技术沉积薄膜: 以甲基三乙氧基硅烷和柠檬烯为反应源, 且甲基三乙氧基硅烷和柠檬烯均以氦气为载气被导入到化学气相沉积反应腔中, 沉积形成 50-100nm 的绝缘层, 其中, 甲基三乙氧基硅烷与柠檬烯的流量比=1:1~1:2.5, 该流量以克/分钟计;

步骤 2, 在上述腔体中采用 Ar 或 He 等离子体对绝缘层表面进行原位处理 1-5 分钟, 形成致密的修饰层, 此修饰层的作用是阻止水分子在整个绝缘层中由上而下的扩散, 从而降低了上述绝缘层中孔隙对水的吸附, 遏制了吸水导致介电常数的上升;

步骤 3, 重复上述步骤 1 和 2, 直到达到绝缘薄膜的目标厚度, 得到绝缘薄膜;

步骤4, 在惰性气氛中, 对步骤3得到的绝缘薄膜进行高温退火, 去除其中的碳氢基团(该碳氢基团包括前躯体中的碳氢基团以及柠檬烯中的碳氢基团), 从而形成一种具有多孔结构的超低介电常数绝缘薄膜。

上述的方法, 其中, 步骤1中的沉积工艺所使用的射频频率为13.56MHz, 反应腔体中初始真空为0.018-0.02托, 沉积绝缘层时的衬底温度为100-400℃, 功率为200-600瓦, 工作压强为2-5托(1托=133.322Pa), 导入反应腔中MTES流量为1.0-2.0克/分钟, LIMO流量为1.0-3.5克/分钟, He载气流量为500-5000sccm。

上述的方法, 其中, 在步骤2中, Ar或He等离子体表面处理时功率为300-600瓦, 处理时间为1-5分钟, 气压为2-8托。

上述的方法, 其中, 在步骤4中, 退火温度为200-420℃, 退火炉中的压强为0.2-0.3托, 退火时间为2-6小时, 退火气氛为氩气或者氮气。优选地, 上述的退火工艺中, 5-30分钟内由室温上升到所述退火温度。

上述的方法, 其中, 所述甲基三乙氧基硅烷和柠檬烯在导入反应腔体之前的汽化温度分别为50-60℃和60-100℃。

本发明还提供了一种采用上述的方法制备的超低介电常数绝缘薄膜, 其中, 该绝缘薄膜包含: 若干层绝缘层; 该每层绝缘层上均设置有修饰层, 在绝缘层内部具有若干孔隙; 该超低介电常数绝缘薄膜介电常数为2.2-2.4, 在1MV/cm时的漏电流密度为 10^{-9} - 10^{-8} A/cm²; 杨氏模量为4.2-17GPa, 硬度为0.5-1.3GPa。

本发明提供的超低介电常数绝缘薄膜的制备方法是分别以MTES和LIMO为反应源, 在He载气的携带下导入反应腔体, 采用等离子体增强化学气相沉积技术沉积形成绝缘层, 然后采用氩气(Ar)或氦气(He)等离子对前述绝缘层表面进行原位处理, 形成致密的修饰层, 重复上述过程直至达到要求厚度的薄膜, 最后将该薄膜置于高温下退火, 以去除碳氢基团, 从而形成超低介电常数多孔绝缘薄膜。

本发明所提供的薄膜采用具有新颖性的反应源MTES和LIMO, 简单易得, 使用安全, 副产物对环境无污染, 制备的薄膜介电常数处于2.2-2.4范围内, 在满足超低介电常数的同时还具有较优异的力学特性。另外, 薄膜还拥有优良的绝缘性能, 在1MV/cm的外电场下, 漏电流密度可以达到

10^{-9} - 10^{-8} A/cm²。因此，本发明所制备的超低介电常数绝缘薄膜能够充分满足先进集成电路对低介电常数材料的电学性能、力学性能以及绝缘性能的要求。

除此以外，本发明提供的薄膜制备方法创新性地采用交替等离子体增强化学气相沉积，形成的薄膜具有良好的抗吸湿性，力学性能较好，与集成工艺相兼容，不仅工艺简单，沉积速率快，而且成膜质量好。

附图的简要说明

图 1a-1d 为本发明的超低介电常数绝缘薄膜的制备过程示意图。

实现本发明的最佳方式

下面结合附图与具体实施方式对本发明作进一步详细说明。在图中，为了方便说明，放大或缩小了不同层和区域的尺寸，所示大小并不代表实际尺寸，也不反映尺寸的比例关系。

本发明采用等离子体增强化学气相沉积技术来制备超低介电常数绝缘薄膜，以氦气 (He) 为载气，分别将前驱体甲基三乙氧基硅烷 ($C_7H_{18}O_3Si$ ，简称 MTES) 和成孔剂柠檬烯 ($C_{10}H_{16}$ ，简称 LIMO) 带入等离子体增强化学气相沉积反应腔体中沉积形成绝缘层，等离子体增强化学气相沉积工艺所使用的射频频率为 13.56MHz，反应腔体中初始真空为 0.018~0.02 托，衬底温度为 100~400℃，沉积功率为 200~600 瓦，工作压强为 2~5 托，He 载气流量为 500~5000sccm (standard-state cubic centimeter per minute)。MTES 和 LIMO 在导入反应腔体之前的汽化温度分别为 50~60℃和 60~100℃，MTES 流量是 1.0-2.0g 克/分钟，LIMO 流量是 1.0-3.5 克/分钟，比值为 1:1-1:2.5，沉积厚度为 50-100nm，形成如图 1a 所示的绝缘层 10，该绝缘层 10 由 Si-O-Si 结构 11 和碳氢基团 12 构成。

在上述腔体中采用 Ar 或 He 等离子体对绝缘层表面进行原位处理以形成致密的修饰层 20 (如图 1b 所示)，功率为 300-600 瓦，处理时间为 1-5 分钟，气压为 2-8 托。该修饰层 20 的作用是封住绝缘层 10 的外表面，防止绝缘层 10 内退火形成的孔隙吸水。

分别重复上述两个步骤从而达到目标厚度的绝缘薄膜，如图 1c 所示，形成了 3 次绝缘层-修饰层交替设置的绝缘薄膜 30。

将上述目标绝缘薄膜 30 置于退火炉中, Ar 或者 N₂ 氛围下, 退火炉压强为 0.2-0.3 托, 5-30 分钟内由室温上升到退火温度, 200-420℃ 条件下退火 2-6 小时, 去除碳氢基团, 在绝缘薄膜的绝缘层内部形成若干不规则的孔隙 13 (该孔隙 13 包括若干蠕虫状孔及若干不规则圆孔), 最终获得具有多孔结构的超低介电常数绝缘薄膜, 如图 1d 所示。

薄膜性能测量: 为了测量上述薄膜的电学性能, 本发明以低阻硅片 (电阻率为 0.001-0.02Ω·cm) 为衬底, 以电子束蒸发的铝在薄膜上形成直径为 400-420 微米的圆形金属电极以构成电容器, 从而得到金属-绝缘体-半导体 (简称 MIS) 电容结构。在室温下上述电容器基于电容-电压特性来测定电容, 并通过多点测试来获得可靠的平均电容值, 同时考虑电极的面积和薄膜厚度来确定介电常数。此外, 通过对电流-电压的测量获得薄膜的漏电特性。通过纳米压痕仪获得薄膜的硬度和杨氏模量。

实施例 1-6 中, 通过改变甲基三乙氧基硅烷和柠檬烯的相对流量, 制备出了 7 种不同的薄膜样品 (即, 编号为 1-6 的样品), 表 2 列出了在不同流量比条件下制备出的样品的电学性能, 力学性能和漏电流大小。随着相对流量逐渐增大, 介电常数及其力学性能都表现出先减小后增大的趋势。由表 2 可以看出, 所得薄膜的最低介电常数为 2.2, 折射率为 1.309, 力学性能方面, 硬度为 0.55GPa, 杨氏模量为 4.23GPa, 达到文献报道的多孔低介电常数薄膜力学性能的普遍水平, 另外其他样品也表现出了优良的力学性能。同时漏电流密度也较小, 表现出较好的绝缘性能。因此, 可以满足下一代集成电路工艺对低介电常数薄膜材料的要求。

表 2: 样品的沉积速率, 电学性能, 力学性能和漏电流大小

样品编号	相对流量比	介电常数 (k)	折射率	沉积速率 (nm/min)	杨氏模量 (GPa)	硬度 (GPa)	1MV/cm 时漏电流密度 (A/cm ²)
1	1: 1	2.4	1.355	37.5	14.51	1.32	7.3×10 ⁻⁹
2	1: 1.2	2.4	1.344	35.3	12.4	1.13	8.2×10 ⁻⁹
3	1: 1.4	2.3	1.336	36.5	10.57	0.84	1.5×10 ⁻⁸
4	1: 1.5	2.2	1.309	33.7	4.23	0.55	5.3×10 ⁻⁹
5	1: 1.7	2.4	1.357	37.7	15.32	0.99	1.5×10 ⁻⁸
6	1: 2.0	2.4	1.356	35.1	17.01	0.95	8.4×10 ⁻⁹

尽管本发明的内容已经通过上述优选实施例作了详细介绍，但应当认识到上述的描述不应被认为是对本发明的限制。在本领域技术人员阅读了上述内容后，对于本发明的多种修改和替代都将是显而易见的。因此，本发明的保护范围应由所附的权利要求来限定。

权利要求

1. 一种超低介电常数绝缘薄膜的制备方法，其特征在于，该方法包含如下具体步骤：

步骤 1，利用等离子体增强化学气相沉积技术沉积薄膜：以甲基三乙氧基硅烷和柠檬烯为反应源，且甲基三乙氧基硅烷和柠檬烯均以氦气为载气被导入到化学气相沉积反应腔中形成绝缘层，厚度为 50-100nm，其中，甲基三乙氧基硅烷与柠檬烯的流量比为 1:1~1:2.5，该流量以克/分钟计；

步骤 2，在上述腔体中采用 Ar 或 He 等离子体对绝缘层表面进行原位处理以形成致密的修饰层，等离子体处理时间为 1-5 分钟；

步骤 3，重复上述步骤 1 和 2，直到达到绝缘薄膜的目标厚度，得到绝缘薄膜；

步骤 4，在惰性气氛中，对步骤 3 得到的绝缘薄膜进行高温退火，去除其中的碳氢基团，从而形成一种具有多孔结构的超低介电常数绝缘薄膜。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 1 中的沉积工艺所使用的射频频率为 13.56MHz，反应腔体中初始真空为 0.018-0.02 托，沉积绝缘层时的衬底温度为 100-400℃，功率为 200-600 瓦，工作压强为 2-5 托，导入反应腔中甲基三乙氧基硅烷流量为 1.0-2.0 克/分钟，柠檬烯流量为 1.0-3.5 克/分钟，He 载气流量为 500 - 5000sccm。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤 2 中，Ar 或 He 等离子体表面处理时功率为 300-600 瓦，处理时间为 1-5 分钟，气压为 2-8 托。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在步骤 4 中，退火工艺为：退火温度为 200-420℃，退火炉中的压强为 0.2-0.3 托，退火时间为 2-6 小时，退火气氛为氦气或者氮气。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，上述的退火工艺中，5-30 分钟内

由室温上升到所述退火温度。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述甲基三乙氧基硅烷和柠檬烯在导入反应腔体之前的汽化温度分别为 50 - 60℃ 和 60 - 100℃。

7. 一种采用权利要求 1 所述的方法制备的超低介电常数绝缘薄膜，其特征在于，该绝缘薄膜包含：若干层绝缘层（10）；该每层绝缘层（10）上均设置有修饰层（20），在绝缘层（10）内部具有若干孔隙（13）；该超低介电常数绝缘薄膜介电常数为 2.2-2.4，在 1MV/cm 时的漏电流密度为 10^{-9} - 10^{-8} A/cm²；杨氏模量为 4.2-17GPa，硬度为 0.5-1.3GPa。

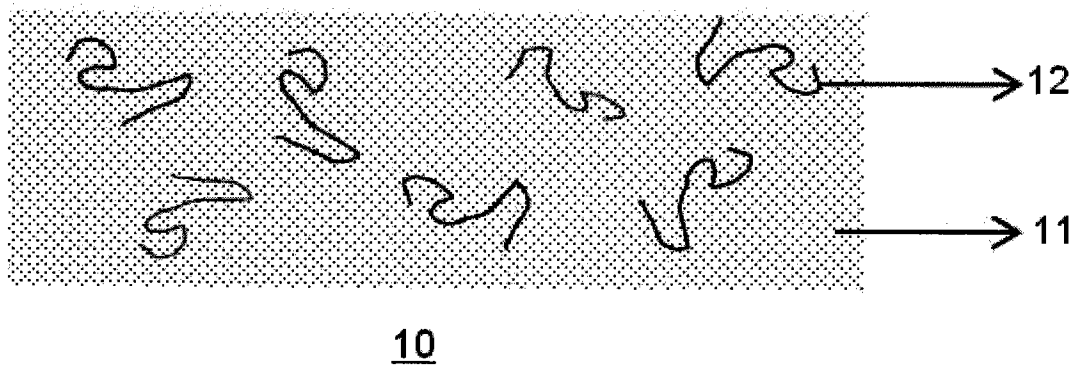


图 1a

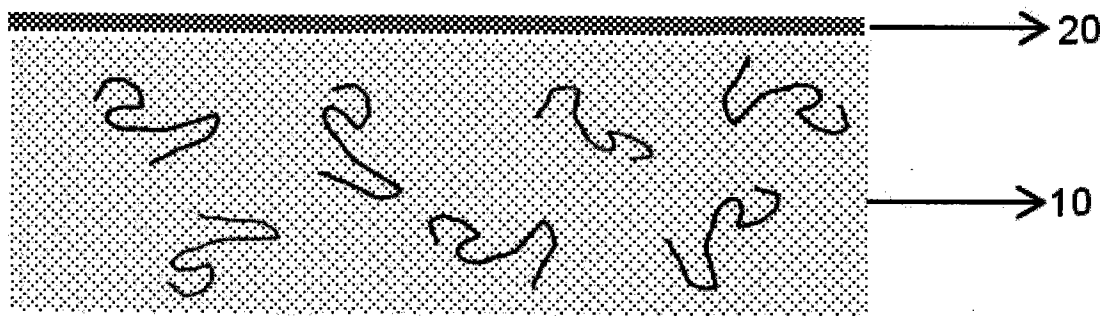
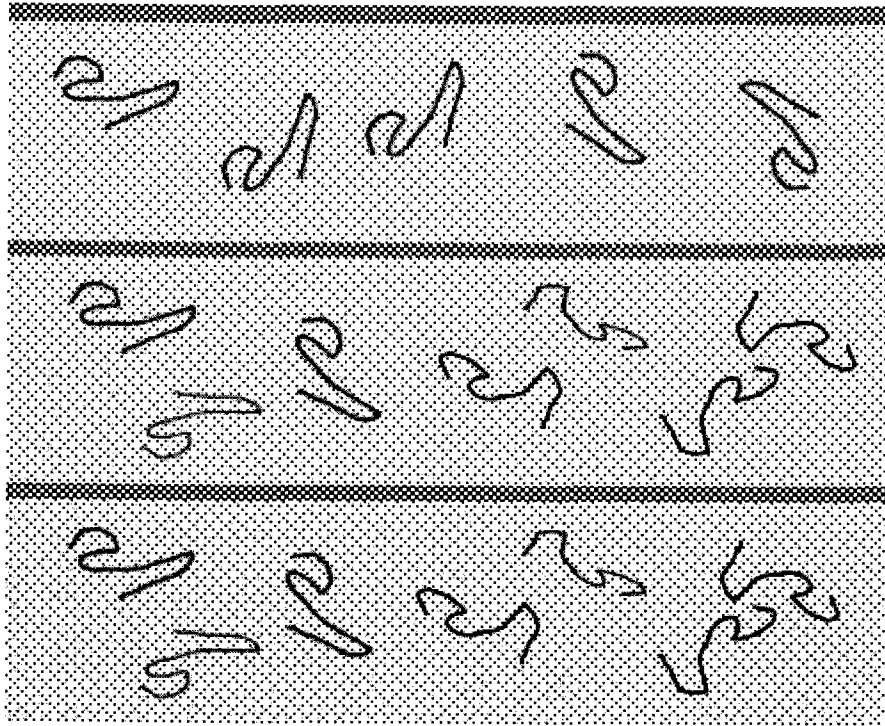


图 1b



30

图 1c

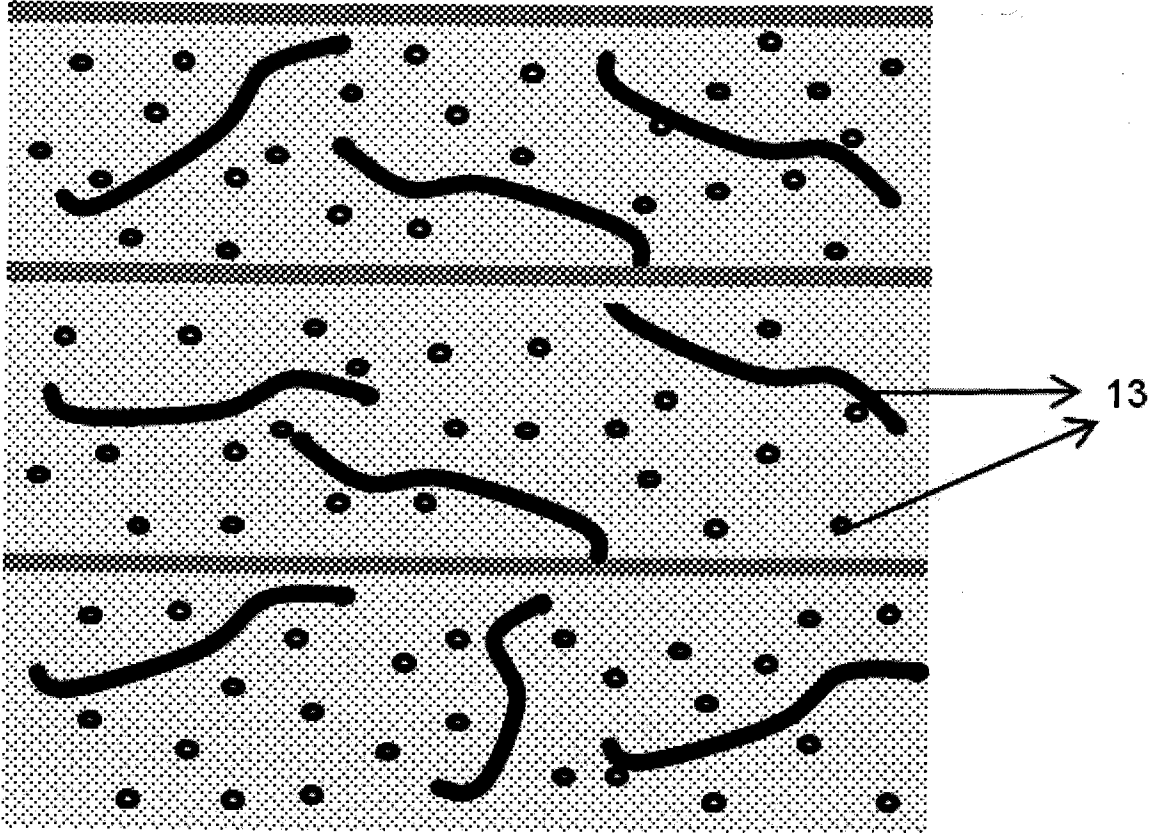


图 1d

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/000708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/768 (2006.01) i; C23C 16/513 (2006.01) i; C23C 16/44 (2006.01) i;
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L; C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

ABS: CNTXT; CNABS; DWPI: limo, methyltriethoxysilane, limonene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101575700 A (AIR PROD & CHEM CORP.) 11 November 2009 (11.11.2009) description, page 3, line 25 to page 19, line 6	1-7
Y	CN 1698189 A (APPLIED MATERIALS INC.) 16 November 2005 (16.11.2005) description, page 1, line 25 to page 9, line 25	1-7
A	CN 1576390 A (AIR PROD & CHEM CORP.) 9 February 2005 (09.02.2005) the whole document	1-7
A	CN 1527366 A (AIR PROD & CHEM CORP.) 8 September 2004 (08.09.2004) the whole document	1-7
A	CN 1651159 A (AIR PROD & CHEM CORP.) 10 August 2005 (10.08.2005) the whole document	1-7
A	CN102089405 A (FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS CO LTD) 8 June 2011 (08.06.2011) the whole document	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 12 February 2015.	Date of mailing of the international search report 6 March 2015
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer CHAI, Chunying Telephone No. (86-10) 62419122

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/000708

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101575700 A	11 November 2009	CN103147066 A	12 June 2013
		JP2009272632 A	19 November 2009
		KR20090115915 A	10 November 2009
		TWI397606B	1 June 2013
		KR20120073190 A	4 July 2012
		EP2116632 A3	25 August 2010
		EP2116632 A2	11 November 2009
		JP2012084912 A	26 April 2012
		JP5270442B2	21 August 2013
		EP2116632 A2	11 November 2009
		US2008268177A1	30 October 2008
		TW200946710 A	16 November 2009
CN1698189 A	16 November 2005	KR20050091780 A	15 September 2005
		US2004137757 A1	15 July 2004
		WO2004063417 A2	29 July 2004
		EP1599898 A2	30 November 2005
		WO2004063417 A3	23 December 2004
CN1576390 A	9 February 2005	JP2005019980 A	20 January 2005
		EP2261390 A2	15 December 2010
		EP2261390 A3	13 June 2012
		KR20040104402 A	10 December 2004
		JP4216768B2	28 January 2009
		US8137764 B2	20 March 2012
		TWI250221B	1 March 2006
		KR100602469B1	19 July 2006
		US2004241463 A1	2 December 2004
		CN1311097C	18 April 2007
		EP1482070 A1	1 December 2004
CN1527366 A	8 September 2004	KR20040078603 A	10 September 2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/000708

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1651159 A	10 August 2005	TWI240959B	1 October 2005
		KR100637093B1	23 October 2006
		EP1457583 A2	15 September 2004
		EP1457583 A3	17 February 2010
		CN100543947C	23 September 2009
		JP2004274052 A	30 September 2004
		EP1561841 A2	10 August 2005
		KR100725078B B1	8 June 2007
		TWI248126B	21 January 2006
		SG113617 A1	29 August 2005
		JP2005210130 A	4 August 2005
		US2005161060 A1	28 July 2005
		JP2008263230 A	30 October 2008
		KR20050076773 A	27 July 2005
CN102089405 A	8 June 2011	US2009291210 A1	26 November 2009
		US2011259242 A1	27 October 2011
		EP2318477 A1	11 May 2011
		US7985350 B2	26 July 2011
		TW201008911 A	1 March 2010
		KR20110031309 A	25 March 2011
		JP2011527685 A	4 November 2011
		US7871536 B2	18 January 2011
		US2011091651 A1	21 April 2011
		US8252704 B2	28 August 2012
		CN102089405B	16 October 2013
		WO2010005937 A1	14 January 2010

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/000708

A. 主题的分类

H01L 21/768(2006.01)i; C23C 16/513(2006.01)i; C23C 16/44(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01L; C23C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

ABS:CNXT;CNABS;DWPI:柠檬烯, 柠檬, 甲基三乙氧基硅烷, limo, methyltriethoxysilane, limonene

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 101575700 A (气体产品与化学公司) 2009年 11月 11日 (2009 - 11 - 11) 说明书第3页第25行-第19页第6行	1-7
Y	CN 1698189 A (应用材料股份有限公司) 2005年 11月 16日 (2005 - 11 - 16) 说明书第1页第25行到第9页第25行	1-7
A	CN 1576390 A (气体产品与化学公司) 2005年 2月 9日 (2005 - 02 - 09) 全文	1-7
A	CN 1527366 A (气体产品与化学公司) 2004年 9月 8日 (2004 - 09 - 08) 全文	1-7
A	CN 1651159 A (气体产品与化学公司) 2005年 8月 10日 (2005 - 08 - 10) 全文	1-7
A	CN 102089405 A (富士胶片电子材料美国有限公司) 2011年 6月 8日 (2011 - 06 - 08) 全文	1-7

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2015年 2月 12日

国际检索报告邮寄日期

2015年 3月 6日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

柴春英

电话号码 (86-10)62419122

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/000708

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101575700	A	2009年 11月 11日	CN	103147066	A	2013年 6月 12日
				JP	2009272632	A	2009年 11月 19日
				KR	20090115915	A	2009年 11月 10日
				TW	I397606	B	2013年 6月 1日
				KR	20120073190	A	2012年 7月 4日
				EP	2116632	A3	2010年 8月 25日
				EP	2116632	A2	2009年 11月 11日
				JP	2012084912	A	2012年 4月 26日
				JP	5270442	B2	2013年 8月 21日
				US	2008268177	A1	2008年 10月 30日
				TW	200946710	A	2009年 11月 16日
CN	1698189	A	2005年 11月 16日	KR	20050091780	A	2005年 9月 15日
				US	2004137757	A1	2004年 7月 15日
				WO	2004063417	A2	2004年 7月 29日
				EP	1599898	A2	2005年 11月 30日
				WO	2004063417	A3	2004年 12月 23日
CN	1576390	A	2005年 2月 9日	JP	2005019980	A	2005年 1月 20日
				EP	2261390	A2	2010年 12月 15日
				EP	2261390	A3	2012年 6月 13日
				KR	20040104402	A	2004年 12月 10日
				JP	4216768	B2	2009年 1月 28日
				US	8137764	B2	2012年 3月 20日
				TW	I250221	B	2006年 3月 1日
				KR	100602469	B1	2006年 7月 19日
				US	2004241463	A1	2004年 12月 2日
				CN	1311097	C	2007年 4月 18日
				EP	1482070	A1	2004年 12月 1日
CN	1527366	A	2004年 9月 8日	KR	20040078603	A	2004年 9月 10日
				TW	I240959	B	2005年 10月 1日
				KR	100637093	B1	2006年 10月 23日
				EP	1457583	A2	2004年 9月 15日
				EP	1457583	A3	2010年 2月 17日
				CN	100543947	C	2009年 9月 23日
				JP	2004274052	A	2004年 9月 30日
CN	1651159	A	2005年 8月 10日	EP	1561841	A2	2005年 8月 10日
				KR	100725078	B1	2007年 6月 8日
				TW	I248126	B	2006年 1月 21日
				SG	113617	A1	2005年 8月 29日
				JP	2005210130	A	2005年 8月 4日
				US	2005161060	A1	2005年 7月 28日
				JP	2008263230	A	2008年 10月 30日
				KR	20050076773	A	2005年 7月 27日
CN	102089405	A	2011年 6月 8日	US	2009291210	A1	2009年 11月 26日
				US	2011259242	A1	2011年 10月 27日
				EP	2318477	A1	2011年 5月 11日
				US	7985350	B2	2011年 7月 26日
				TW	201008911	A	2010年 3月 1日
				KR	20110031309	A	2011年 3月 25日
				JP	2011527685	A	2011年 11月 4日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

国际申请号	PCT/CN2014/000708
-------	-------------------

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
	US	7871536 B2	2011年 1月 18日
	US	2011091651 A1	2011年 4月 21日
	US	8252704 B2	2012年 8月 28日
	CN	102089405 B	2013年 10月 16日
	WO	2010005937 A1	2010年 1月 14日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)