

低介电常数膜及其制备方法

5 技术领域

本发明涉及超大规模集成电路制造领域，详而言之，涉及一低介电常数膜及其制备方法。

背景技术

10 随着全球统一的 5G 标准出炉，无线电或者微电子领域的发展将越来越快，电子芯片的性能需求飞速提高，集成电路的尺寸不断缩小，也就是说，芯片上集成的器件数目越来越多，集成度要求越来越高。

由于大规模集成电路的集成度越来越高，器件特征尺寸逐渐减小，导致导线电阻以及导线间和层间电容增加，引起电阻-电容 (RC) 延迟上升，从而出现信号传输延时、噪声干扰增强和功率损耗增大等一系列问题，这极大限制了器件的高速性能。缓解这些问题的重要方法之一就是降低介质材料的介电常数 (k)。

15 在无线电通讯技术领域，尤其是在 GHz 范围的通信技术中，具有低介电常数的低损耗材料已经引起了人们越来越广泛的关注。

一般来说，降低材料的 k 值的方法有两种，一种方式是降低分子极化率，即选择或者研发低极化能力的材料，比如，在材料中形成低极化率的键 (如 Si-C、Si-F、C-H 等)；另一种方式是减小单位体积内极化分子数 N，这个可以通过向材料中引入具有纳米尺寸的孔隙加以实现，随着孔隙率的增加，介电常数会较快的降低。目前，在现有技术中，这两个方面都已有一些研究。

25 在已有的一些研究中，采用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 技术来制备低介电常数的纳米膜，举例地，将一种或多种有机硅化合物引入一等离子体增强化学气相沉积腔室中，并且引入一成孔剂到腔室内，在恒定射频功率条件下使得该一种或多种有机硅化合物与该成孔剂反应，以沉积一低 k 膜在该腔室的一基板上，进一步，对此低 k 膜施以后处理，以基本上移出此低 k 膜上的成孔剂。

30 虽然已经研发出一些具有低介电常数的有机硅膜，但是这些低介电常数膜存在一些不尽人意的地方。发明人发现现有的方式中存在一些有待改进的方面。

一方面，这些材料都需要加入成孔剂来形成孔隙，在形成孔隙后，再进一步去除该成孔剂，但是成孔剂一般都不能被完全去除，有时甚至残留较多，

另一方面，这些材料都是由直接在基板上形成带孔隙的膜层，而孔隙的形成使得膜层与基板的结合强度降低，或者说膜层在基板上的附着力较低，且高孔隙率使得介电常数更低，但是高孔隙率也使得结合强度更低，即，在这两方面存在矛盾。

另一方面，这些材料的机械强度较差、耐腐蚀性能差，造成纳米膜层容易在后续半导体处理过程中受到损伤。

另一方面，膜层通过 PECVD 技术在腔室中与成孔剂反应附着于基板，但是在形成时，膜层在基板的不同区域的均匀性没有任何控制，在腔室中的不同区域的浓度不同，因此容易造成膜层在基板上的不均匀的分布。

另一方面，现有的低介电常数纳米膜的疏水性较差，沉积于基体表面时，盐雾试验中，容易使得基体的表面被腐蚀，因此也不利用产品的长期使用，对于使用环境的要求也比较高。

这里的陈述仅提供与本发明有关的背景信息，而不必然地构成现有技术。

发明内容

本发明的一个优势在于提供一低介电常数膜及其制备方法，其包括至少两层结构，通过多层结构的配合调节所述低介电常数膜的 k 值，且改善所述低介电常数膜的结合力和/或者机械性能。

本发明的一个优势在于提供一低介电常数膜及其制备方法，其在一个实施例中，采用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 方法形成一防腐层和一多孔层，所述防腐层附着于基体，形成与基体具有较强结合力的低介电常数 (k) 膜，并且具有较好的耐腐蚀性能。

本发明的一个优势在于提供一低介电常数膜及其制备方法，其中在惰性气体气氛下，将乙烯基有机硅单体和乙烯基环氧单体进行 PECVD 形成防腐层。

本发明的一个优势在于提供一低介电常数膜及其制备方法，其中在一个实施例中，所述防腐层是由含不饱和碳碳双键的环氧烷烃和含不饱和双键的硅氧烷或者硅烷反应得到的复合物。

本发明的一个优势在于提供一低介电常数膜及其制备方法，其将防腐层间隔

于多孔层和基体之间,使得所述多孔层的空隙率不会或较少影响所述低介电常数膜与基体的结合力,且通过提高孔隙率可以使得k值更小。

本发明的一个优势在于提供一低介电常数膜及其制备方法,其采用动态镀膜的方法,使得所述低介电常数膜更加均匀地附着于基体,减少了基体在不同位置
5 镀膜的差异,解决了基体不同区域沉积物的浓度不同导致厚度不均匀的问题。

本发明的一个优势在于提供一低介电常数膜及其制备方法,其在氧气、氮气/氢气的单一气氛或者混合气氛下,将有机硅烷、有机硅氧烷的单一气氛或者混合气氛进行PECVD得到多孔层。

本发明的一个优势在于提供一低介电常数膜及其制备方法,其在表层形成氟
10 硅聚合物,进一步降低所述低介电常数膜的k值。

本发明的一个优势在于提供一低介电常数膜及其制备方法,其在表层形成含有芳香基团的有机氟硅,利用芳香基的刚性结构,提高所述低介电常数膜的机械性能。

本发明的一个优势在于提供一低介电常数膜及其制备方法,其表面具有低表
15 面能的氟硅聚合物,具有超疏水特性,水在其表面时的静态接触角大。

本发明的一个优势在于提供一低介电常数膜及其制备方法,其在形成所述低介电常数膜时,交替地进行有机硅纳米膜和所述有机硅/氧气的沉积,在形成有机硅层后通入氧气,有机硅层的碳氢部分与氧气反应形成不规则的粗糙表面,然后在表面沉积SiOCNH,有助于形成具有较高的比表面积的大孔隙,且交替结构
20 有助于增强所述低介电常数膜与基体的附着力。

本发明的一个优势在于提供一低介电常数膜及其制备方法,其能够通过调节含氟芳香基的含量来调节所述低介电常数膜的介电性能以及机械性能。

本发明的一个优势在于提供一低介电常数膜及其制备方法,其在一个实施例中,采用PECVD方法形成一多孔层和一含氟层构成的两层结构,其在降低k值
25 的同时,提高所述低介电常数膜的疏水性能,改善被沉积的基体的防腐蚀性能。

本发明的一个优势在于提供一低介电常数膜及其制备方法,其在一个实施例中,采用PECVD方法形成一防腐层和多孔层构成的两层结构,其在降低k值的同时,增强所述低介电常数膜和基体之间的结合力和黏性。

本发明的一个优势在于提供一低介电常数膜及其制备方法,其在一个实施例中,
30 采用PECVD方法形成一防腐层、一多孔层和一含氟层构成的三层结构,其

通过不同层的交替布置，整体改善所述低介电常数膜的介电性能、机械性能以及疏水性，且交替布置的方式，有利于形成大孔容的多孔层。

本发明的一个优势在于提供一低介电常数膜及其制备方法，其不需要成孔剂形成孔隙结构，因此不需要进行高温退火处理去除成孔剂。

5 为了实现以上至少一发明目的，本发明的一方面提供一低介电常数膜，其以环氧烷烃、有机硅化合物和含氟硅氧烷化合物为原材料，通过等离子体增强化学气相沉积方法在一基体表面形成。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其包括一防腐层，所述防腐层由含不饱和双键的环氧烷烃化合物 A 和含不饱和双键的硅氧烷或者硅烷
10 化合物 B 通过等离子体增强化学气相沉积于基体表面形成。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其包括一多孔层，所述多孔层由有机硅烷和/或有机硅氧烷化合物 C 和烷烃化合物和/或者苯化合物 E 通过等离子体增强化学气相沉积形成。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其包括一多孔层，所述
15 多孔层通过化合物 C 和化合物 E 通过等离子体增强化学气相沉积形成，所述化合物 C 包括有机硅化合物，所述化合物 E 包括烷烃化合物和苯化合物。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其包括一多孔层，所述多孔层通过化合物 C 和化合物 E 通过等离子体增强化学气相沉积形成，所述化合物 C 包括有机硅化合物，所述化合物 E 包括烷烃化合物。

20 根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其包括一多孔层，所述多孔层通过化合物 C 和化合物 E 通过等离子体增强化学气相沉积形成，所述化合物 C 包括有机硅化合物，所述化合物 E 包括苯化合物。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其包括一含氟层，所述含氟层由芳香基氟硅烷 D 通过等离子体增强化学气相沉积形成。

25 根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其底层由乙烯基环氧化合物和乙烯基有机硅化合物通过等离子体增强化学气相沉积于基体表面形成。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其中所述化合物 A 选自组合：乙烯基环氧乙烷、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、2,3-环氧丙基二甲基乙烯基硅烷、2,3-环氧丙基二氯乙烯基
30 硅烷中的一种或多种混合物。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其中所述化合物 B 选自组合：烯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、三甲基乙烯基硅烷、3-丁烯基三甲基硅烷、乙烯基三丁酮肟基硅烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、1,2,2-三氟乙氧基三苯基硅烷、二甲基甲氧基乙烯基硅烷、

5 4-苯乙氧基（三甲氧基硅氧）基硅烷中的一种或多种混合物。

根据本发明的至少一个实施例，所述化合物 C 是有机硅氧烷。

根据本发明的至少一个实施例，所述化合物 C 是有机硅烷。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其中所述化合物 C 选自组合： γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷；D4H 环四硅氧烷、六甲基环三硅

10 氧烷、三-（三甲氧基硅烷）基苯基硅烷、叔丁基二甲基氯硅烷、苯基乙炔基三甲基硅烷、联苯基乙烯基三甲基硅烷、八苯基环四硅氧烷、三苯基羟基硅烷、三氟丙基甲基环三硅氧烷、2,2,4,4-四甲基-6,6,8,8-四苯基环四硅氧烷、四甲基四乙

15 烯基环四硅氧烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷、四乙基二硅氧烷、六甲基二硅氧烷、苯基三(三甲基硅氧烷基)硅烷、三甲基

20 苯基硅烷、六甲基二硅氮烷、烯丙基三苯基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三氟硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲基氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、二甲氧基甲基苯基硅烷、1,3-二氯四苯基二硅氧烷、苯基乙氧基三甲基硅烷、萘基乙氧基三甲基硅烷、二苯基二羟基硅烷、八甲基环四硅氧烷、六苯基环三硅氧烷、十甲基

25 环五硅氧烷、苯基三氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷、苯基二甲基氯硅烷、甲基苯基

30 环三硅氧烷、三甲氧基甲基硅烷、三氟丙基甲基环三硅氧烷、三-（三乙氧基硅烷）基苯基硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷、三-（三乙基硅烷）基苯基硅烷。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其中所述化合物 E 选自组合：环丁烷、环戊烷、环己烷、苯、甲苯、对二甲苯中的一种或多种混合物。

25 根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其中所述化合物 D 选自组合：五氟苯基三乙氧基硅烷、五氟苯基三甲氧基硅烷、五氟苯基三氯硅烷、五氟苯基二甲基氯硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二氯硅烷、五氟二氯苯基全氟己基乙基硅烷、全氟辛基二氯苯基硅烷、全氟辛基二乙氧基苯基硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷、全氟丁基乙基五氟苯基二氯硅烷、全氟丁基乙基五氟

30 苯基二甲氧基硅烷中的一种或多种混合物。

根据本发明的至少一个实施例所述低介电常数膜，其中在气相沉积过程中通入辅助气体进行反应，所述辅助气体选自 He、Ar 中的一种或多种混合。

根据本发明的至少一个实施例所述低介电常数膜，其中在气相沉积过程中通入辅助气体进行反应，所述辅助气体选自氮气/氢气、氨气、氧气、碳氢有机物中的一种或多种混合。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜的介电常数值范围选自 2.1~2.2、2.2~2.3、2.4~2.5、2.5~2.6，或 2.6~2.7。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜的杨氏模量范围为：10~11GPa、11~12GPa、12~13GPa、23~24GPa、26~27GPa、27~28GPa、29~30GPa、31~32GPa 或 33~34GPa。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜的静态接触角范围为：110°~115°、115°~120°、120°~125°、125°~130°、130°~135°、135°~140°、140°~145°、145°~150° 或 150°~155°。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜的厚度范围为 10~2000nm。

本发明的另一方面提供一低介电常数膜，其包括：

一多孔层，所述多孔层由有机硅烷和/或有机硅氧烷化合物 C 和烷烃化合物和/或者苯化合物 E 通过等离子体增强化学气相沉积形成；和

一含氟层；所述含氟层由芳香基氟硅烷 D 通过等离子体增强化学气相沉积形成。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其中所述多孔层直接沉积于一基体的表面，所述含氟层沉积于多孔层表面。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜，其包括一防腐层，所述防腐层由含不饱和双键的环氧烷烃化合物 A 和含不饱和双键的硅氧烷或者硅烷化合物 B 通过等离子体增强化学气相沉积于基体表面形成，所述多孔层沉积于所述防腐层。

本发明的另一方面提供一低介电常数膜的制备方法，其包括步骤：

(A) 在一基体的表面气相沉积一防腐层；和

(B) 气相沉积一多孔层。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜的制备方法，其中所述步

骤 (A) 包括:

(A1) 引入乙烯基环氧烷烃化合物 A 和乙烯基有机硅化合物 B 至反应装置的腔室内;

(A2) 通入惰性气体至反应装置的腔室中; 和

5 (A3) 在预定功率下, 由所述化合物 A 和化合物 B 反应沉积至所述基体表面形成所述防腐层。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数制备方法, 其中所述步骤

(B) 包括:

(B1) 通入化合物 C 和化合物 E, 其中所述化合物 C 包括有机硅化合物,

10 所述化合物 E 包括烷烃化合物和苯化合物;

(B2) 通入气体, 其中所述气体选自组合氮气加氢气和氨气中的一种或者几种;

(B3) 通入氧气; 和

15 (B4) 在预定功率下, 由所述化合物 C 和所述化合物 E 气相沉积反应形成所述多孔层。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数制备方法, 其中所述步骤

(B) 包括:

(B1) 通入化合物 C 和化合物 E, 其中所述化合物 C 包括有机硅化合物, 所述化合物 E 包括烷烃化合物;

20 (B2) 通入气体, 其中所述气体选自组合氮气加氢气和氨气中的一种或者几种;

(B3) 通入氧气; 和

(B4) 在预定功率下, 由所述化合物 C 和所述化合物 E 气相沉积反应形成所述多孔层。

25 根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数制备方法, 其中所述步骤

(B) 包括:

(B1) 通入化合物 C 和化合物 E, 其中所述化合物 C 包括有机硅化合物, 所述化合物 E 包括苯化合物;

30 (B2) 通入气体, 其中所述气体选自组合氮气加氢气和氨气中的一种或者几种;

(B3) 通入氧气；和

(B4) 在预定功率下，由所述化合物 C 和所述化合物 E 气相沉积反应形成所述多孔层。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜制备方法，其中通入氧气的方式为间歇通入。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜制备方法，其还包括步骤(C)：气相沉积一含氟层至所述多孔层。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜制备方法，其中所述步骤(C)包括：

(C1) 通入惰性气体；

(C2) 通入芳香基氟硅烷 D；和

(C3) 在预定功率下，使得芳香基氟硅烷 D 气相沉积反应形成所述含氟层

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数制备方法，其还包括步骤：清洗处理所述基体表面。

根据本发明的至少一个实施例所述的低介电常数膜的制备方法，其还包括步骤：运转所述基体，使得所述基体在腔室中运动。

附图说明

图 1 是根据本发明的一个实施例的低介电常数膜的制备过程框图。

图 2 是根据本发明的一个实施例的低介电常数膜的防腐层的形成过程框图。

图 3 是根据本发明的一个实施例的低介电常数膜的多孔层的形成过程框图。

图 4 是根据本发明的一个实施例的低介电常数膜的含氟层的形成过程框图。

具体实施方式

以下描述用于揭露本发明以使本领域技术人员能够实现本发明。以下描述中的优选实施例只作为举例，本领域技术人员可以想到其他显而易见的变型。在以下描述中界定的本发明的基本原理可以应用于其他实施方案、变形方案、改进方案、等同方案以及没有背离本发明的精神和范围的其他技术方案。

本领域技术人员应理解的是，在本发明的揭露中，术语“纵向”、“横向”、“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“顶”、“底”、“内”、“外”等指

示的方位或位置关系是基于附图所示的方位或位置关系，其仅是为了便于描述本发明和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此上述术语不能理解为对本发明的限制。

可以理解的是，术语“一”应理解为“至少一”或“一个或多个”，即在一个
5 实施例中，一个元件的数量可以为一个，而在另外的实施例中，该元件的数量可以为多个，术语“一”不能理解为对数量的限制。

本发明提供一低介电常数膜及其制备方法。所述低介电常数膜含硅、氧和碳。优选地，所述低介电常数膜含硅、氧、碳和氟。所述低介电常数膜具有纳米尺寸的孔隙。

10 所述低介电常数具有良好的介电性能。所述低介电常数膜的 k 值小于 2.8，举例地，优选地，所述低介电常数膜的 k 值范围为 1.9~2.7，举例地，所述低介电常数膜的 k 值范围为 2.0~2.7。举例地，所述低介电常数膜的 k 值范围为 2.1~2.2、2.2~2.3、2.4~2.5、2.5~2.6，或 2.6~2.7。

所述低介电常数膜具有较好的力学性能，所述低介电常数膜的杨氏模量大于
15 10GPa，优选地，所述低介电常数膜的杨氏模量的范围为 10~41 GPa，举例地，杨氏模量的范围为 10~11GPa、11~12GPa、12~13GPa、23~24GPa、26~27GPa、27~28GPa、29~30GPa、31~32GPa 或 33~34GPa。所述低介电常数膜的硬度大于 1.5 GPa，优选地，所述低介电常数膜的硬度范围为 1.6~2.9GPa，举例地，硬度的范围为 1.62~2.79GPa。

20 所述低介电常数膜具有良好的疏水性能，水附着于所述低介电常数膜的静态接触角大于 110°，举例地，静态接触角大于 120°，举例地，静态接触角大于 140°，举例地，静态接触角的范围为：110°~115°、115°~120°、120°~125°、125°~130°、130°~135°、135°~140°、140°~145°、145°~150° 或、150°~155° 或 155°~160°。由此使得所述低介电常数膜具有良好的防腐性。比如，
25 当所述低介电常数膜沉积于金属铁表面经过盐雾试验 90 小时后，铁片没有被腐蚀或者仅有少量的腐蚀点。优选地，在一些实施例中，所述低介电常数膜沉积于金属铁表面经过盐雾试验 96 小时后，铁片没有被腐蚀。

所述低介电常数膜是纳米膜，其厚度范围举例地但不限于 10~2000nm。

根据本发明的这个实施例，所述低介电常数膜通过等离子体增强化学气相沉积（PECVD）方法形成于一基体表面。也就是说，构成所述低介电常数膜的原
30

料经过 PECVD 工艺沉积于基体表面，在基体的表面形成所述低介电常数膜。举例地但不限于，所述低介电常数膜沉积于大规模集成电路的电路板表面，从而改善该大规模集成电路的 RC 延迟现象。

所述等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 法通过辉光放电产生等离子体，
5 放电的方法包括微波放电、射频放电、紫外、电火花放电。

举例地，所述低介电常数膜以环氧烷烃、有机硅化合物和含氟硅氧烷化合物为原材料，通过等离子体增强化学气相沉积方法在一基体表面形成。

所述低介电常数膜具有多层结构，举例地，所述低介电常数膜包括一防腐层、一多孔层和一含氟层。所述防腐层、所述多孔层和所述含氟层通过 PECVD 方法
10 形成于基体表面。

根据本发明的一个实施例，所述防腐层由有机硅聚合物组成，更进一步，所述防腐层由纳米级的有机硅聚合物组成。举例地，有机硅聚合物或形成有机硅聚合物的原材料通过 PECVD 沉积于基体的表面，而形成所述低介电常数膜的防腐层，或者说所述低介电常数膜的第一层。

15 举例地，所述防腐层是含不饱和碳碳双键的环氧烷烃化合物 A 和含不饱和双键的硅氧烷或者硅烷化合物 B 反应得到的复合物。

举例地，所述防腐层可以是由乙烯基环氧烷烃和乙烯基有机硅硅烷或乙烯基有机硅氧烷，在反应装置的预定功率和预定温度条件下，通过 PECVD，在基体表面沉积反应得到。乙烯基环氧烷烃是一种包括环氧基团和碳碳双键的有机物，
20 其常压下沸点不高于 400°C。乙烯基硅烷或者乙烯基硅氧烷包括含碳碳不饱和双键的直链、环状的硅烷、硅氧烷，且常压下沸点不高于 300°C。

举例地，所述化合物 A 选自组合：乙烯基环氧乙烷、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、2,3-环氧丙基二甲基乙烯基硅烷、2,3-环氧丙基二氯乙烯基硅烷中的一种或多种混合物。

25 举例地，所述化合物 B 选自组合：烯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、三甲基乙烯基硅烷、3-丁烯基三甲基硅烷、乙烯基三丁酮肟基硅烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、1,2,2-三氟乙烯基三苯基硅烷、二甲基甲氧基乙烯基硅烷、4-苯乙基（三甲氧基硅氧）基硅烷中的一种或多种混合物。

30 举例地，在制备所述防腐层的过程中需要通入辅助气体进行气相沉积，所述

辅助气体举例地但不限于惰性气体 He、Ar、或 He 和 Ar 混合气体。

在一个实施例中，所述防腐层由环氧树脂和有机硅的复合物形成，举例地，环氧树脂材料和有机硅材料通过 PECVD 沉积于基体的表面形成具有防腐性能的聚合物层。举例地，以乙烯基环氧烷、乙烯基硅氧烷、乙烯基硅烷的单一气氛或者混合气氛为反应源，在低温低压等离子体环境中气相沉积得到有机硅聚合物复合纳米膜层，即，得到所述防腐层。

在一个实施例中，所述多孔层是具有多个孔隙的有机硅，并且由所述多孔层的孔隙率调节所述低介电常数膜的 k 值。举例地，有机硅材料通过 PECVD 沉积于基体的表面形成具有多孔结构的有机硅纳米层，从而形成所述低介电常数纳米膜的多孔层，或者说所述低介电常数膜的第二层。举例地，在制备所述多孔层的过程中，需要通入辅助气体来形成所述多孔层，比如在氮气/氢气、氨气、氧气、碳氢有机物的单一气氛或者混合气氛下，将有机硅、有机硅氧烷的单一或者混合气氛气相沉积得到多孔的 SiOCNH 纳米膜层，即，得到所述低介电常数膜的多孔层。更具体地，所述辅助气体中的碳氢有机物主要是碳原子数在 12 以下的支链烷烃、环烷烃、芳烃。

在一个实施例中，所述多孔层可以是化合物 C 和化合物 E 反应生成，所述化合物 C 是有机硅化合物，比如说可以是有机硅氧烷，也可以是有机硅烷。所述化合物 E 可以是烷烃化合物，也可以是苯化合物。

在一个实施例中，所述多孔层可以由有机硅烷和/或有机硅氧烷化合物 C 和烷烃化合物和/或者苯化合物 E，在反应装置的预定功率和预定温度条件下，通过 PECVD，在防腐层表面沉积反应得到。有机硅化合物 C 包括支链、环状的硅烷或者硅氧烷，且常压下沸点小于 350°C 的液体或气体。

举例地，化合物 C 选自组合： γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷；D4H 环四硅氧烷、六甲基环三硅氧烷、三-(三甲氧基硅烷)基苯基硅烷、叔丁基二甲基氯硅烷、苯基乙炔基三甲基硅烷、联苯基乙烯基三甲基硅烷、八苯基环四硅氧烷、三苯基羟基硅烷、三氟丙基甲基环三硅氧烷、2,2,4,4-四甲基-6,6,8,8-四苯基环四硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷、四乙基二硅氧烷、六甲基二硅氧烷、苯基三(三甲氧基硅烷)硅烷、三甲基苯基硅烷、六甲基二硅氮烷、烯丙基三苯基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三氟硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基苯基

二甲氧基硅烷、二甲氧基甲基苯基硅烷、1,3-二氯四苯基二硅氧烷、苯基乙烯基三甲基硅烷、萘基乙烯基三甲基硅烷、二苯基二羟基硅烷、八甲基环四硅氧烷、六苯基环三硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、苯基三氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷、苯基二甲基氯硅烷、甲基苯基环三硅氧烷、三甲氧基甲基硅烷、三氟丙基甲基环三硅氧烷、三-(三乙氧基硅烷)基苯基硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷、三-(三乙基硅烷)基苯基硅烷。

举例地，化合物E选自组合：环丁烷、环戊烷、环己烷、苯、甲苯、对二甲苯中的一种或多种混合物。

在一个实施例中，在制造所述低介电常数膜时，在基体上PECVD方法沉积所述防腐层之后，继续在同一反应腔室中，通过PECVD方法沉积所述多孔层。

在一个实施例中，在制造所述低介电常数膜时，在形成所述防腐层后，在氮气/氢气和/或氨气气氛下，在预定频率下间隙通入氧气，由化合物C和化合物E沉积反应得到所述多孔层。

值得一提的是，根据本发明的一个实施例，其将防腐层间隔于多孔层和基体之间，使得所述多孔层的空隙率不会或较少影响所述低介电常数膜与基体的结合力，且通过提高孔隙率可以使得k值更小。

在一个实施例中，所述含氟层是氟硅聚合物，进一步，所述含氟层是含有低介电常数的芳香基团的有机氟硅，利用芳香基团的刚性结构，提高所述含氟层的机械性能。举例地，在一个实施例中，所述含氟层是含有苯基的有机氟硅。苯环的空间位阻较大，可调节所述低介电常数膜的粗糙度。

在所述低介电常数膜的制备过程中，可以通过改变含氟芳香基有机硅烷和环硅氧烷的物质的量的比例来改变所述低介电常数膜中的含氟苯基的含量，通过调节含氟芳香基的含量来调节所述低介电常数膜的电学性能以及机械性能，进一步降低所述低介电常数膜的k值。

在一个实施例中，在惰性气体气氛下，在所述多孔层的表面沉积一层含有芳香结构的氟硅层，或者说，所述低介电常数膜的第三层。

在一个实施中，所述含氟层由芳香基氟硅烷D，通过PECVD，在的多孔层表面沉积反应得到。所述含氟层的表面能较低，具有良好的疏水性能，水在其表面的静态接触角较大。所述低介电常数膜在表层形成含有芳香基团的有机氟硅，利

用芳香基的刚性结构，提高所述低介电常数膜的机械性能。

举例地，化合物D选自组合：五氟苯基三乙氧基硅烷、五氟苯基三甲氧基硅烷、五氟苯基三氯硅烷、五氟苯基二甲基氯硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二氯硅烷、五氟二氯苯基全氟己基乙基硅烷、全氟辛基二氯苯基硅烷、全氟辛基二乙氧基苯基硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷、全氟丁基乙基五氟苯基二氯硅烷、全氟丁基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷中的一种或多种混合物。

在制造所述低介电常数膜时，在形成所述多孔层之后，在预定功率下，继续在同一反应腔室中通入气态的化合物D，沉积预定时间，得到所述低介电常数膜的表层。

10 在一个实施例，在所述低介电常数膜的表面通过等离子体增强化学气相沉积技术，将含氟芳香基硅烷沉积在多孔三维有机硅涂层的空穴及涂层的表面。含氟芳香基硅烷具有较低的介电常数，且苯环的空间位阻较大，可调节纳米涂层的粗糙度，因此，在低介电常数材料薄膜的制备过程中，可通过改变含氟芳香基有机硅单体和环硅氧烷的物质的量的比例来改变分子中含氟苯基的含量；通过调节分子中含氟芳香基的含量来调节低介电常数材料薄膜的电学及其他方面的性能。

值得一提的是，本发明所述低介电常数膜由多层结构构成，比如两层或者三层或者更多层，在本发明的一个实施中，所述低介电常数膜由两层结构构成。举例地，在一个实施例中，所述低介电常数膜由所述防腐层和所述多孔层构成形成两层结构，在制造时，可以在基体表面先化学气相沉积化合物 A 和化合物 B 形成所述防腐层，而后继续化学气相沉积化合物 C 和化合物 E 形成所述多孔层，所述防腐层是底层，所述多孔层是表层。由所述防腐层和所述多孔层构成的两层结构的所述低介电常数膜，在降低 k 值的同时，增强所述低介电常数膜和基体之间的结合力和黏性。

25 举例地，在一个实施例中，所述低介电常数膜由所述多孔层和所述含氟层构成形成两层结构，在制造时，可以在基体表面先化学气相沉积化合物 C 和化合物 E 形成所述多孔层，而后继续化学气相沉积化合物 D 形成所述含氟层，所述多孔层是底层，所述含氟层是表层。由所述多孔层和所述含氟层构成的两层结构的所述低介电常数膜，其在降低 k 值的同时，提高所述低介电常数膜的疏水性能，改善被沉积的基体的防腐蚀性能。

30 举例地，在一个实施例中，所述低介电常数膜由所述防腐层、所述多孔层和所

述含氟层构成形成三层结构，在制造时，可以在基体表面先化学气相沉积化合物 A 和化合物 B 形成所述防腐层，而后继续化学气相沉积化合物 C 和化合物 E 形成所述多孔层，继续在所述多孔层上化学气相沉积化合物 D 形成所述含氟层，所述防腐层是底层，所述多孔层是中间层，所述含氟层是表层。由所述防腐层、
5 所述多孔层和所述含氟层构成的三层结构的所述低介电常数膜，其通过不同层的交替布置，整体改善所述低介电常数膜的介电性能、机械性能以及疏水性，且交替布置的方式，有利于形成大孔容的多孔层。

值得一提的是，在低介电常数纳米膜中的孔结构对介电常数的减少有较大影响，同时也影响机械性能和疏水性，比如，当孔隙率增加时，k 值可以明显减小，
10 但是孔隙率的增多也会影响机械的降低以及与基体的表面的结合力降低，且表面孔隙多时，疏水性降低。纳米膜的介电常数的减小取决于多孔材料引入后的全部空气体积，其包括三个方面，（1）多孔 SiOCNH 孔道不完全填充带来的空体积；（2）氟硅链无规排列产生的空隙；（3）多孔 SiOCNH 的加入产生的自由体积。根据本发明的实施例，所述低介电常数膜通过所述防腐层、所述多孔层和/或所述含氟层构成的两层或者三层结构，使得介电常数的降低和机械性能以及疏水性
15 之间进行平衡。

根据本发明的至少一个实施例，在形成所述低介电常数膜时，交替地进行有机硅纳米膜和所述有机硅/氧气的沉积，在形成有机硅层后通入氧气，有机硅层的碳氢部分与氧气反应形成不规则的粗糙表面，然后在表面沉积 SiOCNH，有助于形成具有较高的比表面积的大孔隙，且交替结构有助于增强所述低介电常数膜
20 与基体的附着力。

通过多次等离子体增强化学气相沉积得到的所述低介电常数膜形成三维网状结构，其不需要借助成孔剂形成孔隙，其不需要高温退火处理来处理。本发明的一个实施例中选用了环状有机硅单体与大体积的具有较大空间位阻的单体共
25 聚合，这种共聚合是在 O₂ 等离子体气氛中进行的，通过控制 O₂ 的量，保证 Si-O 键与碳氢化合物键连，这样即可可控的制备具有三维结构的低介电常数的有机硅纳米涂层。

参照图 1-图 4，图 1 是根据本发明的一个实施例的低介电常数膜的制备过程框图。图 2 是根据本发明的一个实施例的低介电常数膜的防腐层的形成过程框图。
30 图 3 是根据本发明的一个实施例的低介电常数膜的多孔层的形成过程框图。图 4

是根据本发明的一个实施例的低介电常数膜的含氟层的形成过程框图。所述低介电常数通过等离子体增强化学气相沉积反应装置，进行多次 PECVD 反应得到。

根据本发明的一个实施例，所述低介电常数膜的制备方法，所述方法包括步骤：

- 5 101：在一基体的表面气相沉积一防腐层；
 102：气相沉积一多孔层；和
 103：气相沉积一含氟层；

其中在所述步骤 101 中需要通过引入乙烯基环氧化合物 A 和乙烯基有机硅化合物 B 气相沉积形成所述防腐层，具体地，所述防腐层的形成过程包括步骤：

- 10 1011：引入环氧烷烃化合物 A 和硅氧烷或者硅烷化合物 B 至反应装置的腔室内；
 1012：通入惰性气体至反应装置的腔室中；
 1013：运转所述基体；
 1014：在预定功率下，使得所述化合物 A 和化合物 B 反应沉积至所述基体
15 表面形成所述防腐层。

在所述步骤 101 之前还可以对所述基体进行前处理，比如对基体表面进行清洗，具体地，对所述基体的前处理过程包括步骤：

- 1001：对基体进行超声波清洗：将基体放入装有去离子水的容器中，进行超声清洗，清洗时间为 10~30 分钟，然后取出放到干燥箱干燥；和
20 1002：对基材表面进行丙酮清洗：用干净的纱布沾丙酮对零件表面擦拭三次，然后放到干燥箱干燥。

在清洗过程中，可以选择上述的其中一种或多种方式对其进行前处理，本发明对这方面并不限制。

- 举例地，所述步骤 101 的过程可以是：将表面洁净的机体置于等离子体增强
25 化学气相沉积反应装置的反应腔室内，然后对反应腔室连续抽真空，将反应腔室内的真空度抽到 10~200 毫托，并通入惰性气体 He、Ar、或 He 和 Ar 混合气体，开启运动机构，使基材在反应腔室内产生运动，待压力、温度达到设定值后通入乙烯基环氧化合物 A 和乙烯基有机硅化合物 B，将等离子体功率调到 30~500W，腔体温度调到 10~100℃，进行等离子体增强化学气相沉积，反应完成后，停止
30 通入反应物，升高腔体压力到常压。所述步骤 101 也可以称为防腐处理步骤，这

个过程使得所述低介电常数膜更加紧密地结合于所述基体，而防止所述基体被腐蚀。

值得一提的是，根据本发明的实施例，所述低介电常数膜的形成过程中，采用动态镀膜的方法，使得所述低介电常数膜更加均匀地附着于基体，减少了基体在不同位置镀膜的差异，解决了基体不同区域沉积物的浓度不同导致厚度不均匀的问题。举例地，如步骤 1013 中，使得所述基体在反应腔室中运动，使得所述基体的不同位置都能够均匀地附着所述防腐层。所述基体的运转方式可以包括多种方式，比如，所述基体可以以反应腔室的中心点为参考点或者预定的轴线进行公转，绕所述基体的中心轴线或预定的轴线进行自转，或者，所述基体分别绕横向和纵向的两个轴分别进行转动。

在所述步骤 102 中需要通过有机硅烷和/或有机硅氧烷化合物 C 和烷烃化合物和/或者苯化合物 E 气相沉积形成所述多孔层。

值得一提的是，在一个实施例中，在步骤 101 之后进行所述步骤 102，也就是说，在形成所述防腐层之后，在所述防腐车上形成所述多孔层，而在另一个实施例中，也可以直接进行步骤 102，也就是说，直接在所述基体的表面先形成所述多孔层，而不形成所述防腐层。具体地，所述多孔层的形成过程包括步骤：

1021：通入有机硅烷和/或有机硅氧烷化合物 C 和烷烃化合物和/或者苯化合物 E ；

1022：通入气体氮气/氢气和/或氨气；

1023：间歇通入氧气；和

1024：在预定功率下，由有机硅烷和/或有机硅氧烷化合物 C 和烷烃化合物和/或者苯化合物 E 气相沉积反应形成所述多孔层；

举例地，所述步骤 102 中所述多孔层的形成过程可以是：在防腐处理之后，继续通入化合物 C 和化合物 E 的同时，通入气体为氮气/氢气和/或氨气，同时通入气体氧气，氧气为间歇式通入，频率为 10~600 秒，即每隔 10~600 秒通入一次氧气，氧气反应时间为 10~600 秒，反应完成后停止通入化合物 C 和化合物 E，即，形成所述多孔层。

值得一提的是，在所述步骤 102 中也可以包括步骤 1013，即，使得所述基体在所述反应腔室中持续运动。即，在动态条件下形成所述多孔层。

值得一提的是，反应性气体氮气/氢气和/或氨气，是为沉积含 N 纳米涂层而

添加的，纳米涂层的含氮量由混合单体的含氮量和混合气体的氮气/氢气和/或氨气的含氮量决定。O₂的流量是影响纳米涂层的含氧量的因素之一。

在形成所述低介电常数膜时，交替地进行有机硅纳米膜和所述有机硅/氧气的沉积，在形成有机硅层后间歇地通入氧气，有机硅层的碳氢部分与氧气反应形成不规则的粗糙表面，然后在表面沉积SiOCNH，有助于形成具有较高的比表面积的大孔隙，且交替结构有助于增强所述低介电常数膜与基体的附着力。

在所述步骤 103 中，通过芳香基氟硅烷 D 气相沉积形成所述含氟层。基体地，所述步骤 103 的所述含氟层的形成过程包括步骤：

1031：通入惰性气体；

1032：通入芳香基氟硅烷 D；和

1033：在预定功率下，由芳香基氟硅烷 D 气相沉积反应形成所述含氟层。

举例地，所述步骤 103 中的所述含氟层的形成过程可以是：在形成所述多孔层之后，通入惰性气体，停止通入氮气/氢气和/或氨气，同时通入化合物 D，将等离子体功率调到 30~150W，继续进行等离子体聚合反应，气相沉积 10~60min 后取出样品，即可得到所需要的多功能纳米涂层，即，得到所述低介电常数膜。

值得一提的是，所述步骤 103 在所述步骤 102 之后，即，在形成所述多孔层之后形成所述含氟层，或者说，将所述含氟层附着于所述多孔层的表面，从而极大地增强所述低介电常数膜的疏水性。

值得一提的是，在所述步骤 103 中也可以包括步骤 1013，即，使得所述基体在所述反应腔室中持续运动。即，在动态条件下形成所述含氟层。

在所述步骤 103 之后，也可以包括高温退火步骤。值得一提的是，在本发明的实施例中，形成孔隙结构时，并不是借助成孔剂，如降冰片二烯或 α -松油烯等，因此需要后期移除成孔剂的操作，因此也并不是必须要进行高温退火处理。

进一步，在本发明的一些实施例中，所述反应腔室或者说镀膜腔室体积为 10L~2000L，根据镀膜要求和镀膜腔室体积的大小，工艺参数可以进行调整。等离子体镀膜功率范围是 0.01W~500W，镀膜时间 30s~7200s，气化温度 30℃~100℃，腔体温度为 20℃~100℃，流量分别为可选择为 0~1000sccm。氧气和/或 N₂/H₂、NH₃、碳氢有机物流量设定为 1~200 sccm，通入的频次可选择范围是 10s 一次~500s 一次。

以下举例说明具体的实施例。

实施例 1

取洁净的 PCB 板一块，将其放在等离子增强化学气相沉积反应装置或者说等离子体镀膜设备的治具中，按程序设定各参数，其中功率 100W，镀膜时间 1800s，气化温度 95℃，腔体温度为室温，He 气氛，He 流量 10sccm，通入反应气体 A 和 B，分别为乙烯基环氧乙烷和三甲基乙烯基硅烷，流量分别为 100sccm 和 100sccm。待底层沉积完成后停止通入单体乙烯基环氧乙烷和三甲基乙烯基硅烷，继续通入 He，同时通入 N₂，N₂ 流量为 5sccm，通入反应物 C 和 E，分别为六甲基二硅氧烷和单体环己烷，流量分别为流量分别为 100sccm 和 100sccm。间歇式通入 O₂，O₂ 频率为 300 秒一次，功率改为 50W，镀膜时间为 3600s，气化温度为 110℃，腔体温度为 25℃，O₂ 流量 10sccm，镀膜时间完成后关闭 O₂、N₂ 和 H₂，通入反应物 D 全氟辛基二氯苯基硅烷，其他参数不变，镀膜完成后，将气体压力升高到常压，取出样品即可得到本发明所述的具有多孔结构的低介电常数纳米涂层，即在基体上形成所述低介电常数膜。

实施例 2

取洁净的 PCB 板一块，将其放在等离子体镀膜设备的治具中，按程序设定各参数，其中功率 100W，镀膜时间 1800s，气化温度 95℃，腔体温度为室温，He 气氛，He 流量 10sccm，通入反应物 A 和 B，乙烯基环氧乙烷和三甲氧基乙烯基硅烷，流量分别为 100sccm 和 100sccm。待底层沉积完成后停止通入反应物乙烯基环氧乙烷和三甲氧基乙烯基硅烷，继续通入 He，同时通入 N₂，N₂ 流量为 5sccm，通入反应物 C 和 E，分别为三-（三甲氧硅烷）基苯基硅烷和环丁烷，流量分别为流量分别为 100sccm 和 100sccm。间歇式通入 O₂，O₂ 频率为 300 秒一次，功率改为 50W，镀膜时间为 3600s，气化温度为 110℃，腔体温度为 25℃，O₂ 流量 10sccm，镀膜时间完成后关闭 O₂、N₂，通入反应物 D 全氟辛基二乙氧基苯基硅烷，其他参数不变，镀膜完成后，将气体压力升高到常压，取出样品，即可得到本发明所述的具有多孔结构的低介电常数纳米涂层。

实施例 3

取洁净的 PCB 一块，将其放在等离子体镀膜设备的治具中，按程序设定各参数，其中功率 100W，镀膜时间 1800s，气化温度 95℃，腔体温度为室温，He 气氛，He 流量 10sccm，通入反应物 A 和 B，分别为烯丙基缩水甘油醚和三甲基乙烯基硅烷，流量分别为 100sccm 和 100sccm。待底层沉积完成后停止通入反应

物烯丙基缩水甘油醚和三甲基乙烯基硅烷，继续通入 He，同时通入 NH₃，NH₃ 流量为 100sccm，通入反应物 C 和 E，分别为三-（三乙氧硅烷）基苯基硅烷和甲苯，流量分别为流量分别为 100sccm 和 100sccm。间歇式通入 O₂，O₂ 频率为 150 秒一次，功率改为 50W，镀膜时间为 3600s，气化温度为 110°C，腔体温度为 25°C，镀膜时间完成后关闭 O₂ 和 NH₃，通入反应物 D 全氟辛基乙基五氟苯基二氯硅烷，功率改为 50W，镀膜时间改为 1800s，压力为 100mTorr，气化温度为 110°C，腔体温度为 30°C，O₂ 流量 50sccm，镀膜完成后，将气体压力升高到常压，取出样品，即可得到本发明所述的具有多孔结构的低介电常数纳米涂层。

实施例 4

10 取洁净的 PCB 一块，将其放在等离子体镀膜设备的治具中，按程序设定各参数，其中功率 100W，镀膜时间 1800s，压力为 80mTorr，气化温度 95°C，腔体温度为室温，Ar 气氛，He 流量 10sccm，通入反应物 A 和 B，分别为 2,3-环氧丙基二甲基乙烯基硅烷和二甲基甲氧基乙烯基硅烷，流量分别为 80sccm 和 120sccm。待底层沉积完成后停止通入反应物 2,3-环氧丙基二甲基乙烯基硅烷和 15 二甲基甲氧基乙烯基硅烷，继续通入 Ar，通入反应物 C 和 E，分别为三-（三乙基硅烷）基苯基硅烷和环己烷，流量分别为流量分别为 20sccm 和 180sccm。间歇式通入 O₂，O₂ 频率为 150 秒一次，功率改为 50W，镀膜时间为 3600s，气化温度为 110°C，腔体温度为 25°C，O₂ 流量 30sccm，镀膜时间完成后关闭 O₂，通入反应物 D 全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷，功率改为 50W，镀膜时间改 20 为 1800s，压力为 120mTorr，气化温度为 110°C，腔体温度为 30°C，镀膜完成后，将气体压力升高到常压，取出样品，即可得到本发明所述的具有多孔结构的低介电常数纳米涂层。

实施例 5

25 取洁净的 PCB 一块，将其放在等离子体镀膜设备的治具中，按程序设定各参数，其中功率 80W，镀膜时间 3600s，压力为 80mTorr，气化温度 95°C，腔体温度为室温，Ar 气氛，Ar 流量 20sccm，通入反应物 A 和 B，分别为 2,3-环氧丙基二甲基乙烯基硅烷和三甲基乙烯基硅烷，流量分别为 80sccm 和 120sccm。待底层沉积完成后停止通入反应物 2,3-环氧丙基二甲基乙烯基硅烷和三甲基乙 30 烯基硅烷，继续通入 Ar，同时通入 N₂、H₂，N₂ 和 H₂ 流量分别为 30sccm 和 90sccm，通入反应物 C 和 E，分别为三-（三乙基硅烷）基苯基硅烷和对二甲苯，流量分

别为流量分别为 20sccm 和 180sccm。间歇式通入 O₂，O₂ 频率为 120 秒一次，功率改为 90W，镀膜时间为 3600s，气化温度为 110°C，腔体温度为 50°C，O₂ 流量 80sccm，镀膜时间完成后关闭 O₂、N₂ 和 H₂，通入反应物 D 全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷，功率改为 80W，镀膜时间改为 1800s，压力为 120mTorr，气化
5 温度为 110°C，腔体温度为 30°C，镀膜完成后，将气体压力升高到常压，取出样品，即可得到本发明所述的具有多孔结构的低介电常数纳米涂层。

实施例 6

取洁净的 PCB 一块，将其放在等离子体镀膜设备的治具中，按程序设定各参数，其中功率 80W，镀膜时间 3600s，压力为 80mTorr，气化温度 95°C，腔体
10 温度为室温，Ar 气氛，Ar 流量 20sccm，通入反应物 A 和 B，分别为 2,3-环氧丙基二甲基乙烯基硅烷和 4-苯乙烯基（三甲氧基硅氧）基硅烷，流量分别为 80sccm 和 120sccm。待底层沉积完成后停止通入反应物 2,3-环氧丙基二甲基乙烯基硅烷和 4-苯乙烯基（三甲氧基硅氧）基硅烷，继续通入 Ar，同时通入 N₂、H₂，
15 N₂ 和 H₂ 流量分别为 30sccm 和 90sccm，通入反应物 C 和 E，分别为三-（三乙基硅烷）基苯基硅烷和环戊烷，流量分别为流量分别为 20sccm 和 180sccm。间歇式通入 O₂，O₂ 频率为 100 秒一次，功率改为 90W，镀膜时间为 3600s，气化温度为 110°C，腔体温度为 50°C，O₂ 流量 20sccm，镀膜时间完成后关闭 O₂、N₂ 和 H₂，通入反应物 D 全氟丁基乙基五氟苯基二氯硅烷，功率改为 80W，镀膜时间改为 1800s，压力为 120mTorr，气化温度为 110°C，腔体温度为 30°C，镀膜完
20 成后，将气体压力升高到常压，取出样品，即可得到本发明所述的具有多孔结构的低介电常数纳米涂层。

实施例 7

取洁净的 PCB 一块，将其放在等离子体镀膜设备的治具中，按程序设定各参数，其中功率 80W，镀膜时间 3600s，压力为 80mTorr，气化温度 95°C，腔体
25 温度为室温，Ar 气氛，Ar 流量 20sccm，通入反应物 A 和 B，分别为 2,3-环氧丙基二氯乙烯基硅烷和四甲基四乙烯基环四硅氧烷，流量分别为 150sccm 和 50sccm。待底层沉积完成后停止通入反应物 2,3-环氧丙基二氯乙烯基硅烷和四甲基四乙烯基环四硅烷，继续通入 Ar，同时通入 N₂、H₂，N₂ 和 H₂ 流量分别为 30sccmsccm 和 90sccmsccm，通入反应物 C 和 E，分别为三氟丙基甲基环三硅氧
30 烷和苯，流量分别为流量分别为 50sccm 和 150sccm。间歇式通入 O₂，O₂ 频率为

600 秒一次，功率改为 90W，O₂ 流量 50sccm，镀膜时间为 3600s，气化温度为 110°C，腔体温度为 50°C，O₂ 流量 60sccm，镀膜时间完成后关闭 O₂、N₂ 和 H₂，通入反应物 D 全氟丁基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷，功率改为 80W，镀膜时间改为 3600s，压力为 100mTorr，气化温度为 110°C，腔体温度为 30°C，镀膜完成后，将气体压力升高到常压，取出样品，即可得到本发明所述的具有多孔结构的低介电常数纳米涂层。

实施例 8

取洁净的 PCB 一块，将其放在等离子体镀膜设备的治具中，按程序设定各参数，其中功率 80W，镀膜时间 3600s，压力为 80mTorr，气化温度 95°C，腔体温度为室温，Ar 气氛，Ar 流量 20sccm，通入反应物 A 和 B，分别为 2,3-环氧丙基二氯乙烯基硅烷和四甲基四乙烯基环四硅氧烷，流量分别为 150sccm 和 50sccm。待底层沉积完成后停止通入反应物 2,3-环氧丙基二氯乙烯基硅烷和四甲基四乙烯基环四硅氧烷，继续通入 Ar，同时通入 N₂、H₂，N₂ 和 H₂ 流量分别为 30sccm 和 90sccm，通入反应物 C 和 E，分别为三-(三乙基硅烷)基苯基硅烷和环己烷，流量分别为流量分别为 20sccm 和 180sccm。间歇式通入 O₂，O₂ 频率为 180 秒一次，功率改为 90W，镀膜时间为 3600s，气化温度为 110°C，腔体温度为 50°C，O₂ 流量 30sccm，镀膜时间完成后关闭 O₂、N₂ 和 H₂，通入反应物 D 全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷，功率改为 80W，镀膜时间改为 1800s，压力为 120mTorr，气化温度为 110°C，腔体温度为 30°C，镀膜完成后，将气体压力升高到常压，取出样品，最后在 450°C 下退火处理 90min，即可得到本发明所述的具有多孔结构的低介电常数纳米涂层。

实施例 9

取洁净的 PCB 一块，将其放在等离子体镀膜设备的治具中，按程序设定各参数，其中功率 80W，镀膜时间 3600s，压力为 80mTorr，气化温度 95°C，腔体温度为室温，Ar 气氛，Ar 流量 20sccm，通入反应物 A 和 B，分别为 2,3-环氧丙基二氯乙烯基硅烷和四甲基四乙烯基环四硅氧烷，流量分别为 150sccm 和 50sccm。待底层沉积完成后停止通入反应物 2,3-环氧丙基二氯乙烯基硅烷和四甲基四乙烯基环四硅氧烷，继续通入 Ar，通入反应物 C 和 E，分别为六甲基二硅氮烷和环戊烷，流量分别为 50sccm 和 150sccm。间歇式通入 O₂，O₂ 频率为 150 秒一次，功率改为 90W，镀膜时间为 3600s，O₂ 流量 20sccm，气化温度为 110°C，腔体温

度为 50°C，镀膜时间完成后关闭 O₂，通入反应物 E 全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷，功率改为 80W，镀膜时间改为 1800s，压力为 100mTorr，气化温度为 110°C，腔体温度为 30°C，镀膜完成后，将气体压力升高到常压，取出样品，即可得到本发明所述的具有多孔结构的低介电常数纳米涂层。

5 实施例 10

与实施例 9 相比，不制备所述防腐层。取洁净的 PCB 一块，将其放在等离子体镀膜设备的治具中，通入 Ar，直接通入反应物 C 和 E，分别为六甲基二硅氮烷和环戊烷，流量分别为 100sccm 和 150sccm。间歇式通入 O₂，O₂ 频率为 150 秒一次，功率改为 90W，镀膜时间为 3600s，O₂ 流量 20sccm，气化温度为 110°C，
10 腔体温度为 50°C，镀膜时间完成后关闭 O₂，通入反应物 E 全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷，功率改为 80W，镀膜时间改为 1800s，压力为 100mTorr，气化温度为 110°C，腔体温度为 30°C，镀膜完成后，将气体压力升高到常压，取出样品，即可得到本发明所述的具有多孔结构的低介电常数纳米涂层。

进一步，对上述实施例的参数进行检测。

15 纳米涂层厚度，使用美国 Filmetrics F20-UV-薄膜厚度测量仪进行检测。纳米涂层水接触角，根据 GB/T 30447-2013 标准进行测试。

介电常数，根据 GB/T 1409-2006 测量电气绝缘材料在工频、音频、高频(包括米波波长在内)下电容率和介质损耗因数的推荐方法进行检测。

耐盐雾测试，根据 GB/T 2423.18-2000 电工电子产品环境试验方法进行检测。

20 纳米涂层的杨氏模量根据 JB/T 12721-2016 固体材料原位纳米压痕/划痕测试仪技术规范进行测定。

附表：实施例 1-10 各性能参数

表一

实施例	厚度/nm	接触角/°	介电常数	杨氏模量/GPa	盐雾 96 小时
实施例 1	362	124	2.08	12.98	无腐蚀
实施例 2	465	115	2.03	23.56	无腐蚀
实施例 3	730	121	2.13	26.91	无腐蚀
实施例 4	692	136	2.26	29.35	无腐蚀

实施例 5	537	140	2.39	32.61	无腐蚀
实施例 6	582	134	2.15	35.72	无腐蚀
实施例 7	538	141	2.27	27.83	无腐蚀
实施例 8	628	134	2.51	31.62	无腐蚀
实施例 9	617	150	2.60	33.86	无腐蚀
实施例 10	315	126	2.05	10.17	出现腐蚀点

本领域的技术人员应理解,上述描述及附图中所示的本发明的实施例只作为举例而并不限制本发明。本发明的目的已经完整并有效地实现。本发明的功能及结构原理已在实施例中展示和说明,在没有背离所述原理下,本发明的实施方式可以有任何变形或修改。

权利要求书

1、一低介电常数膜，其以环氧烷烃、有机硅化合物和含氟硅氧烷化合物为原材料，通过等离子体增强化学气相沉积方法在一基体表面形成。

5 2、根据权利要求 1 所述的低介电常数膜，其包括一防腐层，所述防腐层通过含不饱和双键的环氧烷烃化合物 A 和化合物 B 通过等离子体增强化学气相沉积于基体表面形成，其中所述化合物 B 选自组合不饱和双键的硅氧烷和硅烷中的一种或者几种。

10 3、根据权利要求 1 所述的低介电常数膜，其包括一多孔层，所述多孔层通过化合物 C 和化合物 E 通过等离子体增强化学气相沉积形成，其中所述化合物 C 包括有机硅烷和有机硅氧烷中的一种或者两种，所述化合物 E 选自组合烷烃化合物和苯化合物中的一种或者两种。

15 4、根据权利要求 1 所述的低介电常数膜，其包括一多孔层，所述多孔层通过化合物 C 和化合物 E 通过等离子体增强化学气相沉积形成，所述化合物 C 包括有机硅化合物，所述化合物 E 包括烷烃化合物和苯化合物。

5、根据权利要求 1 所述的低介电常数膜，其包括一多孔层，所述多孔层通过化合物 C 和化合物 E 通过等离子体增强化学气相沉积形成，所述化合物 C 包括有机硅化合物，所述化合物 E 包括烷烃化合物。

20 6、根据权利要求 1 所述的低介电常数膜，其包括一多孔层，所述多孔层通过化合物 C 和化合物 E 通过等离子体增强化学气相沉积形成，所述化合物 C 包括有机硅化合物，所述化合物 E 包括苯化合物。

7、根据权利要求 4 至 6 任一所述的低介电常数膜，其中所述化合物 C 是有机硅氧烷。

25 8、根据权利要求 4 至 6 任一所述的低介电常数膜，其中所述化合物 C 是有机硅烷。

9、根据权利要求 1 所述的低介电常数膜，其包括一含氟层，所述含氟层由芳香基氟硅烷 D 通过等离子体增强化学气相沉积形成。

10、根据权利要求 1 所述的低介电常数膜，其底层由乙烯基环氧化合物和乙烯基有机硅化合物通过等离子体增强化学气相沉积于基体表面形成。

30 11、根据权利要求 2 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 A 选自组合：

乙烯基环氧乙烷、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、2,3-环氧丙基二甲基乙烯基硅烷、2,3-环氧丙基二氯乙烯基硅烷中的一种或几种。

12、根据权利要求 2 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 B 选自组合：
5 烯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、三甲基乙烯基硅烷、3-丁烯基三甲基硅烷、乙烯基三丁酮肟基硅烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、1,2,2-三氟乙烯基三苯基硅烷、二甲基甲氧基乙烯基硅烷、4-苯乙烯基（三甲氧基硅氧）基硅烷中的一种或几种。

13、根据权利要求 3 至 6 任一所述的低介电常数膜，其中所述化合物 C 选
10 自组合： γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷；D4H 环四硅氧烷、六甲基环三硅氧烷、三-（三甲氧基硅烷）基苯基硅烷、叔丁基二甲基氯硅烷、苯基乙炔基三甲基硅烷、联苯基乙烯基三甲基硅烷、八苯基环四硅氧烷、三苯基羟基硅烷、三氟丙基甲基环三硅氧烷、2,2,4,4-四甲基-6,6,8,8-四苯基环四硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷、四甲基二乙烯基二硅氧
15 烷、四乙基二硅氧烷、六甲基二硅氧烷、苯基三(三甲基硅氧烷基)硅烷、三甲基苯基硅烷、六甲基二硅氮烷、烯丙基三苯基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三氟硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、二甲氧基甲基苯基硅烷、1,3-二氯四苯基二硅氧烷、苯基乙烯基三甲基硅烷、萘基乙烯基三甲基硅烷、二苯基二羟基硅烷、八甲基环四硅氧烷、六苯基环三硅氧烷、十甲基
20 环五硅氧烷、苯基三氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷、苯基二甲基氯硅烷、甲基苯基环三硅氧烷、三甲氧基甲基硅烷、三氟丙基甲基环三硅氧烷、三-（三乙氧基硅烷）基苯基硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷、三-（三乙基硅烷）基苯基硅烷中的一种或者几种。

14、根据权利要求 3、4 或者 5 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 E 选
25 自组合：环丁烷、环戊烷、环己烷中的一种或者几种。

15、根据权利要求 3、4 或者 6 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 E 选自组合：苯、甲苯、对二甲苯中的一种或者几种。

16、根据权利要求 9 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 D 选自组合：
五氟苯基三乙氧基硅烷、五氟苯基三甲氧基硅烷、五氟苯基三氯硅烷、五氟苯基
30 二甲基氯硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二氯硅烷、五氟二氯苯基全氟己基乙基硅

烷、全氟辛基二氯苯基硅烷、全氟辛基二乙氧基苯基硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷、全氟丁基乙基五氟苯基二氯硅烷、全氟丁基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷中的一种或者几种。

17、根据权利要求 1-6 任一所述的低介电常数膜，其中在气相沉积过程中通入辅助气体进行反应，所述辅助气体选自组合 He、Ar 中的一种或几种。

18、根据权利要求 1-6 任一所述的低介电常数膜，其中在气相沉积过程中通入辅助气体进行反应，所述辅助气体选自组合氮气加氢气、氨气、氧气、碳氢有机物中的一种或者几种。

19、根据权利要求 1-6 任一所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜的介电常数值范围选自组合 2.1~2.2、2.2~2.3、2.4~2.5、2.5~2.6 或 2.6~2.7。

20、根据权利要求 1-6 任一所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜的杨氏模量范围选自组合 10~11GPa、11~12GPa、12~13GPa、23~24GPa、26~27GPa、27~28GPa、29~30GPa、31~32GPa 或 33~34GPa。

21、根据权利要求 1-6 任一所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜的静态接触角范围选自组合： 110° ~ 115° 、 115° ~ 120° 、 120° ~ 125° 、 125° ~ 130° 、 130° ~ 135° 、 135° ~ 140° 、 140° ~ 145° 、 145° ~ 150° 或 150° ~ 155° 。

22、根据权利要求 1-6 任一所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜的厚度范围为 10~2000nm。

23、一低介电常数膜，包括：

20 一多孔层，所述多孔层通过化合物 C 和化合物 E 通过等离子体增强化学气相沉积形成，其中所述化合物 C 包括有机硅化合物，所述化合物 E 包括烷烃化合物和苯化合物；和

一含氟层；所述含氟层由芳香基氟硅烷 D 通过等离子体增强化学气相沉积形成。

24、根据权利要求 23 所述的低介电常数膜，其中所述多孔层直接沉积于一基体的表面，所述含氟层沉积于多孔层表面。

25、根据权利要求 23 所述的低介电常数膜，其包括一防腐层，所述防腐层由含不饱和双键的环氧烷烃化合物 A 和化合物 B 通过等离子体增强化学气相沉积于基体表面形成，所述多孔层沉积于所述防腐层，其中所述化合物 B 选自组合不饱和双键的硅氧烷和不饱和双键的硅烷化合物中的一种或者几种。

26、根据权利要求 25 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 A 选自组合：乙烯基环氧乙烷、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、2,3-环氧丙基二甲基乙烯基硅烷、2,3-环氧丙基二氯乙烯基硅烷中的一种或几种。

5 27、根据权利要求 25 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 B 选自组合：烯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、三甲基乙烯基硅烷、3-丁烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三丁酮肟基硅烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、1,2,2-三氟乙烯基三苯基硅烷、二甲基甲氧基乙烯基硅烷、4-苯乙烯基（三甲氧基硅氧）基硅烷中的一种或几种。

10 28、根据权利要求 23 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 C 包括有机硅氧烷。

29、根据权利要求 23 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 C 包括有机硅烷。

30、根据权利要求 23 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 C 选自组合：
15 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷；D4H 环四硅氧烷、六甲基环三硅氧烷、三-（三甲氧基硅烷）基苯基硅烷、叔丁基二甲基氯硅烷、苯基乙炔基三甲氧基硅烷、联苯基乙烯基三甲氧基硅烷、八苯基环四硅氧烷、三苯基羟基硅烷、三氟丙基甲基环三硅氧烷、2,2,4,4-四甲基-6,6,8,8-四苯基环四硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、3-缩水甘油醚氧丙基三乙氧基硅烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷、四乙基
20 二硅氧烷、六甲基二硅氧烷、苯基三(三甲氧基硅烷)基硅烷、三甲氧基苯基硅烷、六甲基二硅氮烷、烯丙基三苯基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三氟硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、二甲氧基甲基苯基硅烷、1,3-二氯四苯基二硅氧烷、苯基乙烯基三甲氧基硅烷、萘基乙烯基三甲氧基硅烷、二苯基二羟基硅烷、八甲基环四硅氧烷、六苯基环三硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、
25 苯基三氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷、苯基二甲氧基硅烷、甲基苯基环三硅氧烷、三甲氧基甲基硅烷、三氟丙基甲基环三硅氧烷、三-(三乙氧基硅烷)基苯基硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷、三-(三乙氧基硅烷)基苯基硅烷中的一种或者几种。

31、根据权利要求 23 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 E 选自组合：
30 环丁烷、环戊烷、环己烷、苯、甲苯、对二甲苯中的一种或几种。

32、根据权利要求 23 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 D 选自组合：
五氟苯基三乙氧基硅烷、五氟苯基三甲氧基硅烷、五氟苯基三氯硅烷、五氟苯基
二甲基氯硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二氯硅烷、五氟二氯苯基全氟己基乙基硅
5 烷、全氟辛基二氯苯基硅烷、全氟辛基二乙氧基苯基硅烷、全氟辛基乙基五氟苯
基二甲氧基硅烷、全氟丁基乙基五氟苯基二氯硅烷、全氟丁基乙基五氟苯基二甲
氧基硅烷中的一种或几种。

33、根据权利要求 23-32 任一所述的低介电常数膜，其中在气相沉积过程中
通入辅助气体进行反应，所述辅助气体选自 He、Ar 中的一种或几种。

34、根据权利要求 23-32 任一所述的低介电常数膜，其中在气相沉积过程
10 中通入辅助气体进行反应，所述辅助气体选自组合氮气加氢气、氨气、氧气、碳
氢有机物中的一种或者几种。

35、根据权利要求 23-32 任一所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜
的介电常数值范围选自组合 2.1~2.2、2.2~2.3、2.4~2.5、2.5~2.6 或 2.6~2.7。

36、根据权利要求 23-32 任一所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜
15 的杨氏模量范围选自组合：10~11GPa、11~12GPa、12~13GPa、23~24GPa、
26~27GPa、27~28GPa、29~30GPa、31~32GPa 或 33~34GPa。

37、根据权利要求 23-32 任一所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜
的静态接触角范围选自组合 110° ~ 115° 、 115° ~ 120° 、 120° ~ 125° 、 125° ~ 130° 、 130° ~ 135° 、 135° ~ 140° 、 140° ~ 145° 、 145° ~ 150° 或 150° ~ 155° 。

20 38、根据权利要求 23-32 任一所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜
的厚度范围为 10~2000nm。

39、一低介电常数膜，包括：

一多孔层，所述多孔层通过化合物 C 和化合物 E 通过等离子体增强化学气
相沉积形成，其中所述化合物 C 包括有机硅化合物，所述化合物 E 包括苯化合
25 物；和

一含氟层；所述含氟层由芳香基氟硅烷 D 通过等离子体增强化学气相沉积
形成。

40、根据权利要求 39 所述的低介电常数膜，其中所述多孔层直接沉积于一
基体的表面，所述含氟层沉积于多孔层表面。

30 41、根据权利要求 39 所述的低介电常数膜，其包括一防腐层，所述防腐层

由含不饱和双键的环氧烷烃化合物 A 和化合物 B 通过等离子体增强化学气相沉积于基体表面形成，所述多孔层沉积于所述防腐层，其中所述化合物 B 选自组合不饱和双键的硅氧烷和不饱和双键的硅烷化合物中的一种或者几种。

42、根据权利要求 41 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 A 选自组合：
5 乙烯基环氧乙烷、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、2,3-环氧丙基二甲基乙烯基硅烷、2,3-环氧丙基二氯乙烯基硅烷中的一种或几种。

43、根据权利要求 41 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 B 选自组合：
10 烯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、三甲基乙烯基硅烷、3-丁烯基三甲基硅烷、乙烯基三丁酮肟基硅烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、1,2,2-三氟乙烯基三苯基硅烷、二甲基甲氧基乙烯基硅烷、4-苯乙烯基（三甲氧基硅氧）基硅烷中的一种或几种。

44、根据权利要求 39 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 C 包括有机硅氧烷。

45、根据权利要求 39 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 C 包括有机硅烷。

46、根据权利要求 39 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 C 选自组合：
15 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷；D4H 环四硅氧烷、六甲基环三硅氧烷、三-（三甲氧基硅烷）基苯基硅烷、叔丁基二甲基氯硅烷、苯基乙炔基三甲基硅烷、联
20 苯基乙烯基三甲基硅烷、八苯基环四硅氧烷、三苯基羟基硅烷、三氟丙基甲基环三硅氧烷、2,2,4,4-四甲基-6,6,8,8-四苯基环四硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷、四乙基二硅氧烷、六甲基二硅氧烷、苯基三(三甲基硅氧烷基)硅烷、三甲基苯基硅烷、
25 六甲基二硅氮烷、烯丙基三苯基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三氟硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲基氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、二甲氧基甲基苯基硅烷、1,3-二氯四苯基二硅氧烷、苯基乙烯基三甲基硅烷、萘基乙烯基三甲基硅烷、
二苯基二羟基硅烷、八甲基环四硅氧烷、六苯基环三硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、
30 苯基三氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷、苯基二甲基氯硅烷、甲基苯基环三硅氧烷、三甲氧基甲基硅烷、三氟丙基甲基环三硅氧烷、三-（三乙氧基硅烷）基苯基硅烷、
全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷、三-（三乙基硅烷）基苯基硅烷中的一种

或者几种。

47、根据权利要求 39 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 E 选自组合：苯、甲苯、对二甲苯中的一种或几种。

48、根据权利要求 39 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 D 选自组合：
5 五氟苯基三乙氧基硅烷、五氟苯基三甲氧基硅烷、五氟苯基三氯硅烷、五氟苯基二甲基氯硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二氯硅烷、五氟二氯苯基全氟己基乙基硅烷、全氟辛基二氯苯基硅烷、全氟辛基二乙氧基苯基硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷、全氟丁基乙基五氟苯基二氯硅烷、全氟丁基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷中的一种或几种。

49、根据权利要求 39-48 任一所述的低介电常数膜，其中在气相沉积过程中
10 通入辅助气体进行反应，所述辅助气体选自 He、Ar 中的一种或几种。

50、根据权利要求 39-48 任一所述的低介电常数膜，其中在气相沉积过程中通入辅助气体进行反应，所述辅助气体选自组合氮气加氢气、氨气、氧气、碳氢有机物中的一种或者几种。

51、根据权利要求 39-48 任一所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜的介电常数值范围选自组合 2.1~2.2、2.2~2.3、2.4~2.5、2.5~2.6 或 2.6~2.7。
15

52、根据权利要求 39-48 任一所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜的杨氏模量范围选自组合：10~11GPa、11~12GPa、12~13GPa、23~24GPa、26~27GPa、27~28GPa、29~30GPa、31~32GPa 或 33~34GPa。

53、根据权利要求 39-48 任一所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜的静态接触角范围选自组合 110°~115°、115°~120°、120°~125°、125°~130°、130°~135°、135°~140°、140°~145°、145°~150° 或 150°~155°。
20

54、根据权利要求 39-48 任一所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜的厚度范围为 10~2000nm。

55、一低介电常数膜，包括：
25

一多孔层，所述多孔层通过化合物 C 和化合物 E 通过等离子体增强化学气相沉积形成，其中所述化合物 C 包括有机硅化合物，所述化合物 E 包括烷烃化合物；和

一含氟层；所述含氟层由芳香基氟硅烷 D 通过等离子体增强化学气相沉积
30 形成。

56、根据权利要求 55 所述的低介电常数膜，其中所述多孔层直接沉积于一基体的表面，所述含氟层沉积于多孔层表面。

57、根据权利要求 55 所述的低介电常数膜，其包括一防腐层，所述防腐层由含不饱和双键的环氧烷烃化合物 A 和化合物 B 通过等离子体增强化学气相沉积于基体表面形成，所述多孔层沉积于所述防腐层，其中所述化合物 B 选自组合不饱和双键的硅氧烷和不饱和双键的硅烷化合物中的一种或者几种。

58、根据权利要求 57 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 A 选自组合：乙烯基环氧乙烷、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、2,3-环氧丙基二甲基乙烯基硅烷、2,3-环氧丙基二氯乙烯基硅烷中的一种或几种。

59、根据权利要求 57 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 B 选自组合：烯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、三甲基乙烯基硅烷、3-丁烯基三甲基硅烷、乙烯基三丁酮肟基硅烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、1,2,2-三氟乙烯基三苯基硅烷、二甲基甲氧基乙烯基硅烷、4-苯乙烯基（三甲氧基硅氧）基硅烷中的一种或几种。

60、根据权利要求 55 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 C 包括有机硅氧烷。

61、根据权利要求 55 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 C 包括有机硅烷。

62、根据权利要求 55 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 C 选自组合： γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷；D4H 环四硅氧烷、六甲基环三硅氧烷、三-（三甲氧基硅烷）基苯基硅烷、叔丁基二甲基氯硅烷、苯基乙炔基三甲基硅烷、联苯基乙烯基三甲基硅烷、八苯基环四硅氧烷、三苯基羟基硅烷、三氟丙基甲基环三硅氧烷、2,2,4,4-四甲基-6,6,8,8-四苯基环四硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷、四乙基二硅氧烷、六甲基二硅氧烷、苯基三(三甲基硅氧烷基)硅烷、三甲基苯基硅烷、六甲基二硅氮烷、烯丙基三苯基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三氟硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲基氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、二甲氧基甲基苯基硅烷、1,3-二氯四苯基二硅氧烷、苯基乙烯基三甲基硅烷、萘基乙烯基三甲基硅烷、二苯基二羟基硅烷、八甲基环四硅氧烷、六苯基环三硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、

苯基三氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷、苯基二甲基氯硅烷、甲基苯基环三硅氧烷、三甲氧基甲基硅烷、三氟丙基甲基环三硅氧烷、三-(三乙氧硅烷)基苯基硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷、三-(三乙基硅烷)基苯基硅烷中的一种或者几种。

5 63、根据权利要求 55 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 E 选自组合：环丁烷、环戊烷、环己烷中的一种或几种。

64、根据权利要求 55 所述的低介电常数膜，其中所述化合物 D 选自组合：五氟苯基三乙氧基硅烷、五氟苯基三甲氧基硅烷、五氟苯基三氯硅烷、五氟苯基二甲基氯硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二氯硅烷、五氟二氯苯基全氟己基乙基硅烷、全氟辛基二氯苯基硅烷、全氟辛基二乙氧基苯基硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷、全氟丁基乙基五氟苯基二氯硅烷、全氟丁基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷中的一种或几种。

65、根据权利要求 55-64 任一所述的低介电常数膜，其中在气相沉积过程中通入辅助气体进行反应，所述辅助气体选自组合 He、Ar 中的一种或几种。

15 66、根据权利要求 55-64 任一所述的低介电常数膜，其中在气相沉积过程中通入辅助气体进行反应，所述辅助气体选自组合氮气加氢气、氨气、氧气、碳氢有机物中的一种或者几种。

67、根据权利要求 55-64 任一所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜的介电常数值范围选自组合 2.1~2.2、2.2~2.3、2.4~2.5、2.5~2.6 或 2.6~2.7。

20 68、根据权利要求 55-64 任一所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜的杨氏模量范围选自组合：10~11GPa、11~12GPa、12~13GPa、23~24GPa、26~27GPa、27~28GPa、29~30GPa、31~32GPa 或 33~34GPa。

69、根据权利要求 55-64 任一所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜的静态接触角范围选自组合 110° ~ 115° 、 115° ~ 120° 、 120° ~ 125° 、 125° ~ 130° 、 130° ~ 135° 、 135° ~ 140° 、 140° ~ 145° 、 145° ~ 150° 或 150° ~ 155° 。

70、根据权利要求 55-64 任一所述的低介电常数膜，其中所述低介电常数膜的厚度范围为 10~2000nm。

71、低介电常数膜的制备方法，包括步骤：

(A) 在一基体的表面气相沉积一防腐层；和

30 (B) 气相沉积一多孔层。

72、根据权利要求 71 所述的低介电常数膜的制备方法，其中所述步骤(A)包括：

(A1) 引入乙烯基环氧烷烃化合物 A 和乙烯基有机硅化合物 B 至反应装置的腔室内；

5 (A2) 通入惰性气体至反应装置的腔室中；和

(A3) 在预定功率下，由所述化合物 A 和化合物 B 反应沉积至所述基体表面形成所述防腐层。

73、根据权利要求 71 所述的低介电常数制备方法，其中所述步骤(B)包括：

10 (B1) 通入化合物 C 和化合物 E，其中所述化合物 C 包括有机硅化合物，所述化合物 E 包括烷烃化合物和苯化合物；

(B2) 通入气体，其中所述气体选自组合氮气加氢气和氨气中的一种或者几种；

(B3) 通入氧气；和

15 (B4) 在预定功率下，由所述化合物 C 和所述化合物 E 气相沉积反应形成所述多孔层。

74、根据权利要求 71 所述的低介电常数制备方法，其中所述步骤(B)包括：

20 (B1) 通入化合物 C 和化合物 E，其中所述化合物 C 包括有机硅化合物，所述化合物 E 包括烷烃化合物；

(B2) 通入气体，其中所述气体选自组合氮气加氢气和氨气中的一种或者几种；

(B3) 通入氧气；和

25 (B4) 在预定功率下，由所述化合物 C 和所述化合物 E 气相沉积反应形成所述多孔层。

75、根据权利要求 71 所述的低介电常数制备方法，其中所述步骤(B)包括：

(B1) 通入化合物 C 和化合物 E，其中所述化合物 C 包括有机硅化合物，所述化合物 E 包括苯化合物；

30 (B2) 通入气体，其中所述气体选自组合氮气加氢气和氨气中的一种或者几

种；

(B3) 通入氧气；和

(B4) 在预定功率下，由所述化合物 C 和所述化合物 E 气相沉积反应形成所述多孔层。

5 76、根据权利要求 73 至 75 任一所述的低介电常数制备方法，其中所述化合物 C 包括有机硅氧烷。

77、根据权利要求 73 至 75 任一所述的低介电常数制备方法，其中所述化合物 C 包括有机硅烷。

10 78、根据权利要求 73-75 任一所述的低介电常数膜制备方法，其中通入氧气的方式为间歇通入。

79、根据权利要求 71 所述的低介电常数膜制备方法，其还包括步骤 (C)：气相沉积一含氟层至所述多孔层。

80、根据权利要求 79 所述的低介电常数膜制备方法，其中所述步骤 (C) 包括：

15 (C1) 通入惰性气体；

(C2) 通入芳香基氟硅烷 D；和

(C3) 在预定功率下，由芳香基氟硅烷 D 气相沉积反应形成所述含氟层。

81、根据权利要求 71 所述的低介电常数制备方法，其还包括步骤：清洗处理所述基体表面。

20 82、根据权利要求 71 所述的低介电常数膜的制备方法，其还包括步骤：运转所述基体，使得所述基体在腔室中运动。

83、根据权利要求 72 所述的低介电常数膜的制备方法，其中所述化合物 A 选自组合：乙烯基环氧乙烷、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、2,3-环氧丙基二甲基乙烯基硅烷、2,3-环氧丙基二氯乙烯基硅烷中的一种或几种。

25 84、根据权利要求 72 所述的低介电常数膜的制备方法，其中所述化合物 B 选自组合：烯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、三甲基乙烯基硅烷、3-丁烯基三甲基硅烷、乙烯基三丁酮肟基硅烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、1,2,2-三氟乙烯基三苯基硅烷、二甲基甲氧基乙烯基硅烷、30 4-苯乙基（三甲氧基硅氧）基硅烷中的一种或几种。

85、根据权利要求 73 至 75 任一所述的低介电常数膜的制备方法，其中所述化合物 C 选自组合： γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷；D4H 环四硅氧烷、六甲基环三硅氧烷、三-(三甲氧基硅烷)基苯基硅烷、叔丁基二甲基氯硅烷、苯基乙炔基三甲基硅烷、联苯基乙烯基三甲基硅烷、八苯基环四硅氧烷、三苯基羟基硅烷、三氟丙基甲基环三硅氧烷、2,2,4,4-四甲基-6,6,8,8-四苯基环四硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷、四甲基二乙氧基二硅氧烷、四乙基二硅氧烷、六甲基二硅氧烷、苯基三(三甲基硅氧烷基)硅烷、三甲基苯基硅烷、六甲基二硅氮烷、烯丙基三苯基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三氟硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲基氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、二甲氧基甲基苯基硅烷、1,3-二氯四苯基二硅氧烷、苯基乙烯基三甲基硅烷、萘基乙烯基三甲基硅烷、二苯基二羟基硅烷、八甲基环四硅氧烷、六苯基环三硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、苯基三氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷、苯基二甲基氯硅烷、甲基苯基环三硅氧烷、三甲氧基甲基硅烷、三氟丙基甲基环三硅氧烷、三-(三乙氧基硅烷)基苯基硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷、三-(三乙基硅烷)基苯基硅烷中的一种或者几种。

86、根据权利要求 73 至 75 任一所述的低介电常数膜的制备方法，其中所述化合物 E 选自组合：环丁烷、环戊烷、环己烷、苯、甲苯、对二甲苯中的一种或几种。

87、根据权利要求 73 至 75 任一所述的低介电常数膜的制备方法，其中所述化合物 D 选自组合：五氟苯基三乙氧基硅烷、五氟苯基三甲氧基硅烷、五氟苯基三氯硅烷、五氟苯基二甲基氯硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二氯硅烷、五氟二氯苯基全氟己基乙基硅烷、全氟辛基二氯苯基硅烷、全氟辛基二乙氧基苯基硅烷、全氟辛基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷、全氟丁基乙基五氟苯基二氯硅烷、全氟丁基乙基五氟苯基二甲氧基硅烷中的一种或者几种。

88、根据权利要求 71-75 任一所述的低介电常数膜的制备方法，其中所述低介电常数膜的介电常数值范围选自组合 2.1~2.2、2.2~2.3、2.4~2.5、2.5~2.6 或 2.6~2.7。

89、根据权利要求 71-75 任一所述的低介电常数膜的制备方法，其中所述低介电常数膜的杨氏模量范围选自组合 10~11GPa、11~12GPa、12~13GPa、23~24GPa、26~27GPa、27~28GPa、29~30GPa、31~32GPa 或 33~34GPa。

90、根据权利要求 71-75 任一所述的低介电常数膜的制备方法,其中所述低介电常数膜的静态接触角范围选自组合 $110^{\circ} \sim 115^{\circ}$ 、 $115^{\circ} \sim 120^{\circ}$ 、 $120^{\circ} \sim 125^{\circ}$ 、 $125^{\circ} \sim 130^{\circ}$ 、 $130^{\circ} \sim 135^{\circ}$ 、 $135^{\circ} \sim 140^{\circ}$ 、 $140^{\circ} \sim 145^{\circ}$ 、 $145^{\circ} \sim 150^{\circ}$ 或 $150^{\circ} \sim 155^{\circ}$ 。

- 5 91、根据权利要求 71-75 任一所述的低介电常数膜的制备方法,其中所述低介电常数膜的厚度范围为 10~2000nm。

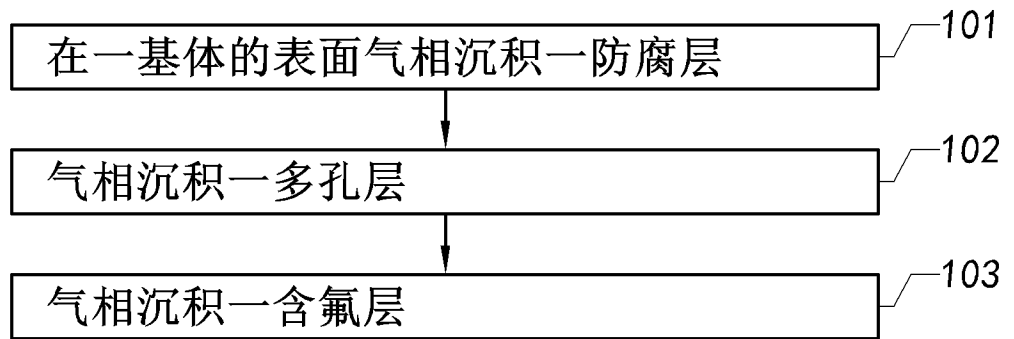


图1

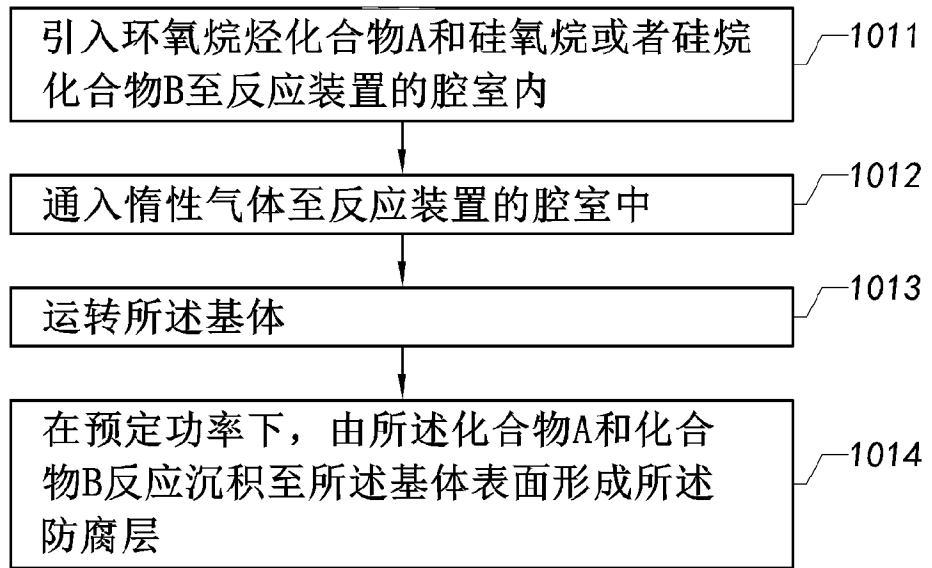


图2

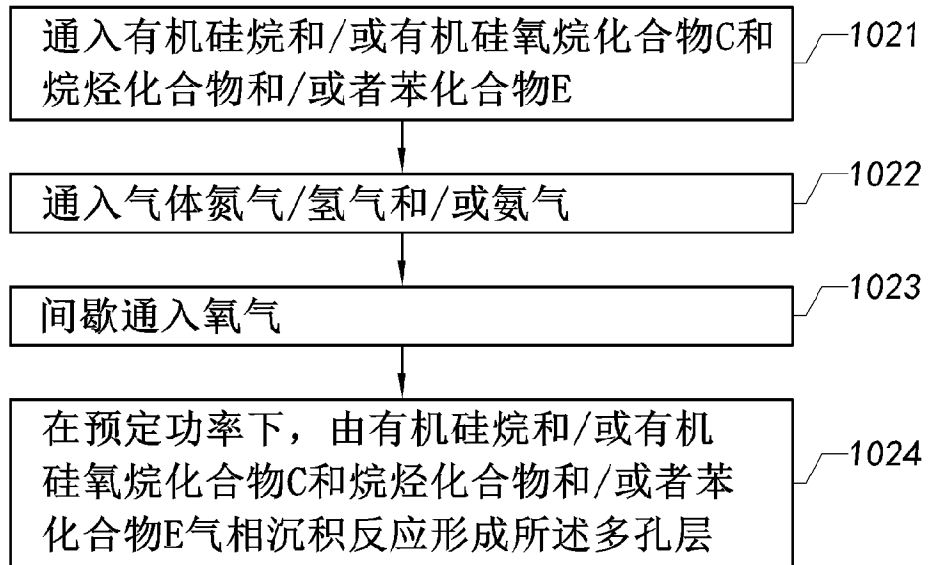


图3

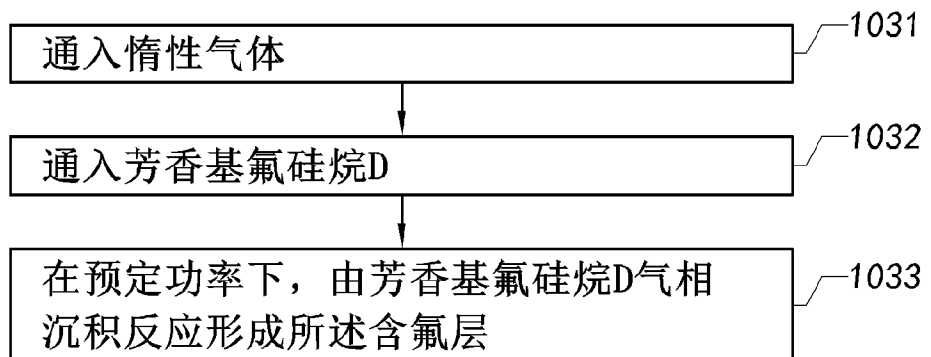


图4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/090119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C23C 16/30(2006.01)i; C23C 16/50(2006.01)i; C23C 16/56(2006.01)i; H01L 23/532(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) C23C 16/-,H01L 23/-		
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) CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: 低介电, 环氧, 烷烃, 有机硅, 硅烷, 含氟, 苯, 多孔, 疏水, 粘附, 结合, low dielectric, low-k, epoxy, alkane, silicone, silane, fluorine, benzene, porous, hydrophobic, adhesive, bind+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110158052 A (JIANGSU FAVORED NANOTECHNOLOGY CO., LTD.) 23 August 2019 (2019-08-23) claims 1-47	1-91
X	CN 1389591 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC.) 08 January 2003 (2003-01-08) description page 8 paragraph 1 to page 12 paragraph 4	1, 17-22
Y	CN 1389591 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC.) 08 January 2003 (2003-01-08) description page 8 paragraph 1 to page 12 paragraph 4	3-9, 13-16, 23, 24, 28-40, 44-56, 60-70
Y	CN 102770580 A (APPLIED MATERIALS, INC.) 07 November 2012 (2012-11-07) description, paragraphs [0034]-[0038]	3-8, 13-15, 23, 24, 28-40, 44-56, 60-70
Y	CN 104968733 A (FUNAI ELECTRIC CO., LTD.) 07 October 2015 (2015-10-07) description, paragraphs [0023]-[0030]	9, 16, 23, 24, 28- 40, 44-56, 60-70
A	CN 101065834 A (APPLIED MATERIALS INC.) 31 October 2007 (2007-10-31) entire document	1-91
A	US 6149987 A (APPLIED MATERIALS, INC.) 21 November 2000 (2000-11-21) entire document	1-91
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "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 "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 August 2020		Date of mailing of the international search report 13 August 2020
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/090119

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002045359 A1 (Michael A.TODD) 18 April 2002 (2002-04-18) entire document	1-91
.....		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/090119

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110158052	A	23 August 2019	None			
CN	1389591	A	08 January 2003	JP	2004312041	A	04 November 2004
				EP	1260606	A3	21 April 2004
				US	6716770	B2	06 April 2004
				JP	2003007699	A	10 January 2003
				EP	1260606	A2	27 November 2002
				KR	20020090144	A	30 November 2002
				US	2003049460	A1	13 March 2003
				JP	3881282	B2	14 February 2007
				KR	100489758	B1	16 May 2005
				TW	574410	B	01 February 2004
				CN	1255573	C	10 May 2006
				SG	111942	A1	29 June 2005
CN	102770580	A	07 November 2012	WO	2011106218	A2	01 September 2011
				WO	2011106218	A3	12 January 2012
				TW	201142945	A	01 December 2011
				KR	20130043096	A	29 April 2013
				JP	2013520841	A	06 June 2013
				US	2011206857	A1	25 August 2011
CN	104968733	A	07 October 2015	EP	2938681	A1	04 November 2015
				WO	2014102344	A1	03 July 2014
				TW	201434661	A	16 September 2014
				BR	112015015342	A2	11 July 2017
				AU	2013369293	A1	02 July 2015
				US	2014183087	A1	03 July 2014
				EP	2938681	B1	26 July 2017
				JP	2016508897	A	24 March 2016
CN	101065834	A	31 October 2007	TW	200610054	A	16 March 2006
				WO	2006024017	A1	02 March 2006
				TW	I332240	B	21 October 2010
				KR	101221582	B1	14 January 2013
				KR	20070057857	A	07 June 2007
				US	2006043591	A1	02 March 2006
				CN	101065834	B	08 December 2010
				US	7422776	B2	09 September 2008
US	6149987	A	21 November 2000	US	6523494	B1	25 February 2003
US	2002045359	A1	18 April 2002	US	6458718	B1	01 October 2002
				EP	1150345	A2	31 October 2001
				EP	1150345	A3	11 August 2004
				JP	2002009071	A	11 January 2002

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/090119

<p>A. 主题的分类</p> <p>C23C 16/30(2006.01)i; C23C 16/50(2006.01)i; C23C 16/56(2006.01)i; H01L 23/532(2006.01)i</p> <p>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</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C23C 16/-, H01L 23/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNPAT, WPI, EPDOC, CNKI: 低介电, 环氧, 烷烃, 有机硅, 硅烷, 含氟, 苯, 多孔, 疏水, 粘附, 结合, low dielectric, low-k, epoxy, alkane, silicone, silane, fluorine, benzene, porous, hydrophobic, adhesive, bind+</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 110158052 A (江苏菲沃泰纳米科技有限公司) 2019年 8月 23日 (2019 - 08 - 23) 权利要求1-47</td> <td>1-91</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 1389591 A (气体产品与化学公司) 2003年 1月 8日 (2003 - 01 - 08) 说明书第8页第1段至第12页第4段</td> <td>1, 17-22</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1389591 A (气体产品与化学公司) 2003年 1月 8日 (2003 - 01 - 08) 说明书第8页第1段至第12页第4段</td> <td>3-9, 13-16, 23, 24, 28-40, 44-56, 60-70</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102770580 A (应用材料公司) 2012年 11月 7日 (2012 - 11 - 07) 说明书第[0034]-[0038]段</td> <td>3-8, 13-15, 23, 24, 28-40, 44-56, 60-70</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104968733 A (船井电机株式会社) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 说明书第[0023]-[0030]段</td> <td>9, 16, 23, 24, 28-40, 44-56, 60-70</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101065834 A (应用材料股份有限公司) 2007年 10月 31日 (2007 - 10 - 31) 全文</td> <td>1-91</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 6149987 A (APPLIED MATERIALS INC) 2000年 11月 21日 (2000 - 11 - 21) 全文</td> <td>1-91</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 110158052 A (江苏菲沃泰纳米科技有限公司) 2019年 8月 23日 (2019 - 08 - 23) 权利要求1-47	1-91	X	CN 1389591 A (气体产品与化学公司) 2003年 1月 8日 (2003 - 01 - 08) 说明书第8页第1段至第12页第4段	1, 17-22	Y	CN 1389591 A (气体产品与化学公司) 2003年 1月 8日 (2003 - 01 - 08) 说明书第8页第1段至第12页第4段	3-9, 13-16, 23, 24, 28-40, 44-56, 60-70	Y	CN 102770580 A (应用材料公司) 2012年 11月 7日 (2012 - 11 - 07) 说明书第[0034]-[0038]段	3-8, 13-15, 23, 24, 28-40, 44-56, 60-70	Y	CN 104968733 A (船井电机株式会社) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 说明书第[0023]-[0030]段	9, 16, 23, 24, 28-40, 44-56, 60-70	A	CN 101065834 A (应用材料股份有限公司) 2007年 10月 31日 (2007 - 10 - 31) 全文	1-91	A	US 6149987 A (APPLIED MATERIALS INC) 2000年 11月 21日 (2000 - 11 - 21) 全文	1-91
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 110158052 A (江苏菲沃泰纳米科技有限公司) 2019年 8月 23日 (2019 - 08 - 23) 权利要求1-47	1-91																								
X	CN 1389591 A (气体产品与化学公司) 2003年 1月 8日 (2003 - 01 - 08) 说明书第8页第1段至第12页第4段	1, 17-22																								
Y	CN 1389591 A (气体产品与化学公司) 2003年 1月 8日 (2003 - 01 - 08) 说明书第8页第1段至第12页第4段	3-9, 13-16, 23, 24, 28-40, 44-56, 60-70																								
Y	CN 102770580 A (应用材料公司) 2012年 11月 7日 (2012 - 11 - 07) 说明书第[0034]-[0038]段	3-8, 13-15, 23, 24, 28-40, 44-56, 60-70																								
Y	CN 104968733 A (船井电机株式会社) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 说明书第[0023]-[0030]段	9, 16, 23, 24, 28-40, 44-56, 60-70																								
A	CN 101065834 A (应用材料股份有限公司) 2007年 10月 31日 (2007 - 10 - 31) 全文	1-91																								
A	US 6149987 A (APPLIED MATERIALS INC) 2000年 11月 21日 (2000 - 11 - 21) 全文	1-91																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2020年 8月 3日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2020年 8月 13日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>赵妍妍</p> <p>电话号码 86-010-62084737</p>																								

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
A	US 2002045359 A1 (Michael A. TODD) 2002年 4月 18日 (2002 - 04 - 18) 全文	1-91

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/090119

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	110158052	A	2019年 8月 23日	无			
CN	1389591	A	2003年 1月 8日	JP	2004312041	A	2004年 11月 4日
				EP	1260606	A3	2004年 4月 21日
				US	6716770	B2	2004年 4月 6日
				JP	2003007699	A	2003年 1月 10日
				EP	1260606	A2	2002年 11月 27日
				KR	20020090144	A	2002年 11月 30日
				US	2003049460	A1	2003年 3月 13日
				JP	3881282	B2	2007年 2月 14日
				KR	100489758	B1	2005年 5月 16日
				TW	574410	B	2004年 2月 1日
				CN	1255573	C	2006年 5月 10日
				SG	111942	A1	2005年 6月 29日
CN	102770580	A	2012年 11月 7日	WO	2011106218	A2	2011年 9月 1日
				WO	2011106218	A3	2012年 1月 12日
				TW	201142945	A	2011年 12月 1日
				KR	20130043096	A	2013年 4月 29日
				JP	2013520841	A	2013年 6月 6日
				US	2011206857	A1	2011年 8月 25日
CN	104968733	A	2015年 10月 7日	EP	2938681	A1	2015年 11月 4日
				WO	2014102344	A1	2014年 7月 3日
				TW	201434661	A	2014年 9月 16日
				BR	112015015342	A2	2017年 7月 11日
				AU	2013369293	A1	2015年 7月 2日
				US	2014183087	A1	2014年 7月 3日
				EP	2938681	B1	2017年 7月 26日
				JP	2016508897	A	2016年 3月 24日
CN	101065834	A	2007年 10月 31日	TW	200610054	A	2006年 3月 16日
				WO	2006024017	A1	2006年 3月 2日
				TW	1332240	B	2010年 10月 21日
				KR	101221582	B1	2013年 1月 14日
				KR	20070057857	A	2007年 6月 7日
				US	2006043591	A1	2006年 3月 2日
				CN	101065834	B	2010年 12月 8日
				US	7422776	B2	2008年 9月 9日
US	6149987	A	2000年 11月 21日	US	6523494	B1	2003年 2月 25日
US	2002045359	A1	2002年 4月 18日	US	6458718	B1	2002年 10月 1日
				EP	1150345	A2	2001年 10月 31日
				EP	1150345	A3	2004年 8月 11日
				JP	2002009071	A	2002年 1月 11日