



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101821838 A

(43) 申请公布日 2010. 09. 01

(21) 申请号 200880110373. 7

代理人 陈海涛 樊卫民

(22) 申请日 2008. 09. 29

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01L 21/316 (2006. 01)

2007-261620 2007. 10. 05 JP

H01L 21/312 (2006. 01)

H01L 21/768 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

H01L 23/522 (2006. 01)

2010. 04. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/002714 2008. 09. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02009/044529 JA 2009. 04. 09

(71) 申请人 恩益禧电子股份有限公司

地址 日本神奈川

申请人 株式会社爱发科

(72) 发明人 邻真一 中山高博

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

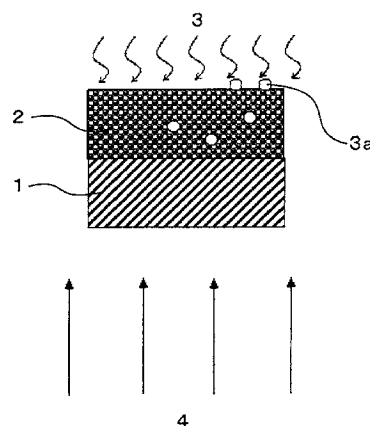
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 3 页

(54) 发明名称

制造疏水化多孔膜的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制造疏水化多孔膜的方法,所述方法包括如下步骤:在衬底(1)上形成有机二氧化硅绝缘膜(2);在将所述衬底(1)保持在硅烷化气体的露点以上但蒸发温度以下的温度下的同时,向布置了所述衬底(1)的装置中引入由硅烷化气体和惰性气体构成的混合气体(3),所述衬底(1)具有有机二氧化硅绝缘膜(2);停止向所述装置中引入所述混合气体(3);以及对具有所述有机二氧化硅绝缘膜(2)的所述衬底(1)进行加热。所述方法能够获得疏水化的有机二氧化硅绝缘膜,所述有机二氧化硅绝缘膜(2)的表面和孔的表面被疏水化,从而抑制介电常数的增加。



1. 一种制造疏水化多孔膜的方法,所述方法包括:
在衬底上形成多孔膜;
在所述衬底的温度下,向布置了所述衬底的装置中供应由硅烷化气体和惰性气体构成的气体混合物,所述衬底上形成有所述多孔膜,且所述温度在所述硅烷化气体的露点温度以上且在所述硅烷化气体的汽化温度以下;
停止向所述装置中供应所述气体混合物;以及
对上面形成有所述多孔膜的所述衬底进行加热。
2. 如权利要求 1 所述的制造疏水化多孔膜的方法,其中在所述对所述衬底进行加热的步骤中,将所述衬底加热至 $350^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 的温度。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的制造疏水化多孔膜的方法,其中所述硅烷化气体含有具有疏水基团的有机硅烷化合物。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的制造疏水化多孔膜的方法,其中所述硅烷化气体含有选自六甲基二硅氮烷、四甲基环四硅氧烷和八甲基环四硅氧烷中的至少一种。
5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的制造疏水化多孔膜的方法,其中所述多孔膜由具有 Si-O-Si 键的材料构成。
6. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的制造疏水化多孔膜的方法,其中在所述向装置中供应气体混合物的步骤中,所述装置中的所述气体混合物的压力在 $1\text{kPa} \sim 30\text{kPa}$ 的范围内。

制造疏水化多孔膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造疏水化多孔膜的方法。

背景技术

[0002] 通常用作具有多层配线结构的半导体装置的层间绝缘膜的多孔膜,展示了较易于吸收包含在空气等中水分的性能,由此需要对所述多孔膜进行改进,如疏水处理等。对于利用改性剂对多孔膜的表面进行改性,要求在使得改性剂快速均匀地渗入多孔膜的特性与使得处理之后残余的过量改性剂立即耗尽的特性之间的协调。用于半导体集成电路装置的层间绝缘膜中的多孔膜的孔径要比图案尺寸小得多,更具体地,为 5nm 以下。因此,改性气体或改性化学溶液不能够容易到达多孔膜内部的孔表面。

[0003] 作为对在衬底上形成的多孔膜进行疏水化的技术,例如专利文献 1 描述了对在衬底上形成的多孔膜进行疏水处理,其中在疏水处理器中引入具有疏水基团的气体有机硅烷化合物,然后在 0℃~450℃下进行疏水处理。

[0004] 专利文献 2 描述了在约 25℃~约 200℃的温度下,通过在衬底上的中孔氧化物膜的硅烷化过程中扩散硅烷化试剂,从而实现了中孔氧化物膜的疏水化。

[0005] 专利文献 3 描述了将衬底冷却至约 100K~约 300K 以容易引起晶片上的疏水剂冷凝,然后将所述晶片加热至约 300℃~约 450℃的温度,从而活化所述疏水剂。

[0006] 专利文献 4 描述了利用蒸气或液体形式的强化剂(硅烷化试剂)涂布纳米多孔二氧化硅的表面,然后将经涂布的表面干燥,再在高达 425℃的最高温度下焙烘。另外,所述公开内容还特意包括这样的方面,其中使用 50%的六甲基二硅氮烷(HMDZ)和 50%的 3-戊酮的混合物作为硅烷化试剂。

[0007] 专利文献 1:特开 2005-272188 号公报

[0008] 专利文献 2:特开 2002-33314 号公报

[0009] 专利文献 3:特开 2005-236285 号公报

[0010] 专利文献 4:特开 2007-508691 号公报

发明内容

[0011] 然而,在专利文献 1 和 2 中所述的方法固有地包括这样的现象,其中在多孔膜中的孔上吸附的挥发性成分如水,在疏水性气体扩散入多孔膜中之前,在升高疏水性气体温度的条件下气化,从而利用气化的成分填充多孔膜的孔,然后气化的成分又从所述多孔膜中释放出来。因此,这种现象引起如下问题,其中疏水性气体在多孔膜中的扩散受到阻碍,使得疏水化处理所需要的时间增加。

[0012] 另一方面,当在升温条件下升高疏水性气体的浓度以缩短疏水化处理时间时,所述疏水性气体易于在多孔膜上析出成为细粒子。使所述疏水性气体析出成为细粒子的一个原因在于,在疏水性气体到达多孔膜内部之前,所述疏水性气体的分子在升温条件下相互反应而广泛生长,从而产生细粒子,而细粒子又粘附多孔膜的表面。另一个原因可能在于,

过量的疏水性气体聚集在多孔膜的表面上,且通过升温而加热所述疏水性气体析出成细粒子。由疏水性气体的细粒子产生的这种析出物抑制了疏水性气体扩散入多孔膜的内部,从而未提供所述多孔膜的足够疏水化效果。因此,在多孔膜上发生水的吸附,从而引起比介电常数增大的问题。

[0013] 由于在专利文献 3 中所述的方法涉及在约 100K ~ 约 300K 的温度下冷却衬底,因此所述疏水剂在多孔膜表面上冷凝,然后通过热对冷凝的液体进行干燥而在多孔膜表面上产生粒子,从而引起未在多孔膜的孔内部进行疏水化的问题。另外,认为由于在过量的疏水剂存在下对其进行加热,所以过量的疏水性气体在多孔膜表面上聚集,使得疏水性气体因升温加热而析出成为细粒子。

[0014] 在多孔膜表面上产生的这种析出物可能会在半导体装置的多孔膜构图过程中造成形状缺陷。

[0015] 在专利文献 4 中所述的方法可能会在多孔膜表面上和所述孔的内部不能实现充足疏水化的处理。特别地,溶剂和硅烷化试剂的混合物的使用可能会在低温处理中引起溶剂在多孔膜表面上和所述孔内部发生冷凝,并且这种冷凝的液体引起在多孔膜表面上产生粒子或粒子填充孔内部的问题。另一方面,高温处理还可能引起使溶剂汽化的问题,于是所述溶剂会变成反应气体。

[0016] 为了解决这种问题,本发明人的研究结果显示,发现当使用硅烷化气体和惰性气体的气体混合物且将所述硅烷化气体的露点以上且所述硅烷化气体的汽化温度以下的温度用作衬底温度时,能够在多孔膜的孔内实现疏水化。

[0017] 根据本发明的一个方面,提供一种疏水化多孔膜的制造方法,所述方法包括:在衬底上形成多孔膜;在衬底温度下向布置了衬底的装置中供应由硅烷化气体和惰性气体构成的气体混合物,所述衬底上形成有多孔膜,且所述温度为所述硅烷化气体的露点温度以上且所述硅烷化气体的汽化温度以下;停止向所述装置中供应所述气体混合物;以及对上面形成有所述多孔膜的衬底进行加热。

[0018] 在疏水化多孔膜的制造方法中,在所述装置中的衬底温度为所述硅烷化气体的露点温度以上且所述硅烷化气体的汽化温度以下的条件下,供应由所述硅烷化气体和惰性气体构成的气体混合物。更具体地,指定所述衬底温度为所述硅烷化气体的露点温度以上且所述硅烷化气体的汽化温度以下,前提是供应由所述硅烷化气体和惰性气体构成的气体混合物。这使得所述硅烷化气体在所述多孔膜表面上以及在所述孔内部渗透。此外,一旦停止供应所述气体混合物,就开始对所述衬底进行加热,从而利用进入的硅烷化气体使所述多孔膜的表面和所述孔的内部疏水化。根据如上所述疏水化多孔膜的制造方法,能够获得疏水化处理所需要的时间缩短且比介电常数的增加减小的疏水化多孔膜的制造方法。

[0019] 根据本发明,能够获得疏水化处理所需要的时间缩短且比介电常数的增加减小的制造疏水化多孔膜的方法。

附图说明

[0020] 通过参考附图,根据下列若干优选实施方案的描述,将使得本发明的上述和其它目的、优点和特征变得更加明显,其中:

[0021] 图 1 为显示本发明疏水化多孔膜的制造方法的实施方案的示意图;

[0022] 图 2 为显示多孔二氧化硅膜的比介电常数与疏水化处理所经过时间之间关系的图；

[0023] 图 3 为显示多孔二氧化硅膜表面上的硅烷化气体粒子数与气体混合物压力之间关系的图。

具体实施方式

[0024] 参考附图,对本发明多孔膜的制造方法的优选实施方案进行描述。在所有附图中,相同的附图标记表示附图中共同呈现的元件,且不再重复这种元件的重复说明。

[0025] 实施方案 1

[0026] 对本实施方案多孔膜的制造方法进行描述。图 1 为显示本实施方案多孔膜的制造方法的示意图。如图 1 中所示,在装置(未示出)中布置衬底 1,所述衬底 1 上形成有有机二氧化硅绝缘膜 2。通过红外灯 4 从下方的照射来对所述衬底 1 进行加热。在衬底 1 上形成的有机二氧化硅绝缘膜 2 的上面供应气体混合物 3。由于衬底 1 和有机二氧化硅绝缘膜 2 的温度为在所述气体混合物 3 中所包含的硅烷化气体的露点以上且汽化温度以下,所以所述气体混合物 3 在有机二氧化硅绝缘膜 2 的表面上扩散并扩散入所述有机二氧化硅绝缘膜 2 的内部,从而引起在所述气体混合物 3 中所包含的硅烷化气体吸附在所述孔的表面上(吸附的硅烷化气体 3a)。

[0027] 所述气体混合物 3 由硅烷化气体和惰性气体构成。所述硅烷化气体的露点温度随气体混合物 3 的压力而变。因此,根据装置中气体混合物 3 的压力来适当调整衬底 1 的温度。

[0028] 硅烷化气体的露点温度可以优选为 $-50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$,且其汽化温度优选为 $0^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 。这些条件使得所述硅烷化气体吸附在有机二氧化硅绝缘膜 2(多孔膜)孔的内表面上,这提高了疏水化效果。

[0029] 所述硅烷化气体的汽化温度随引入的气体混合物 3 的压力而变。使用所述惰性气体作为硅烷化气体的载体以使所述硅烷化气体气化。更具体地,优选将氦气或氮气用于所述惰性气体。

[0030] 将衬底 1 的温度设定为所述硅烷化气体露点以上且汽化温度以下的温度,从而使得在有机二氧化硅绝缘膜 2 上供应的气体混合物 3 中所包含的硅烷化气体能够在所述有机二氧化硅绝缘膜 2 和内部孔的表面上扩散。

[0031] 在本实施方案中,气体混合物 3 的扩散是指气体混合物 3 在所述有机二氧化硅绝缘膜 2 的表面和所述内部孔的表面上渗透。另外,在本实施方案中,硅烷化气体的吸附是指在有机二氧化硅绝缘膜 2 的表面和内部孔的表面中的末端亲水基团 S-OH 与硅烷化气体反应而产生脱氢键以实现疏水化效果之前的状况。

[0032] 将对本实施方案多孔膜的制造方法进行全面描述。

[0033] 步骤 101:在衬底 1 上形成有机二氧化硅绝缘膜 2。

[0034] 在衬底 1 上施加硅氧烷、酸和有机单体的混合溶液,并在氮气气氛下,将衬底 1 的温度从 100°C 逐步升至 400°C 。在所述升温期间,产生有机单体的聚集材料,且对硅氧烷进行聚合而包围它,然后,所述有机单体的聚集材料发生热分解,从而在衬底 1 上形成具有开口型孔的有机二氧化硅绝缘膜 2。如此,获得了上面形成有有机二氧化硅绝缘膜 2 的衬底

1。

[0035] 步骤 103 :将衬底 1 的温度设定为装置中的硅烷化气体的露点以上且汽化温度以下,并将气体混合物 3 供应到所述装置中,所述装置含有上面形成有有机二氧化硅绝缘膜 2 的衬底 1。

[0036] 通过从所述衬底 1 下方用红外灯 4 使衬底 1 曝光,能够将所述衬底 1 加热至任意设定的温度。

[0037] 衬底 1 的温度为所述硅烷化气体的露点以上,从而能够避免所述硅烷化气体形成粒子,所述硅烷化气体一旦冷凝而在有机二氧化硅绝缘膜 2 上液化,然后经加热而产生粒子。此外,能够避免液化的硅烷化气体阻塞有机二氧化硅绝缘膜 2 的孔内部。

[0038] 此外,所述衬底 1 的温度为所述硅烷化气体的汽化温度以下,从而所述硅烷化气体在有机二氧化硅绝缘膜 2 的孔内扩散,且所述硅烷化气体在所述有机二氧化硅绝缘膜 2 的表面和所述孔的表面上发生吸附(吸附的硅烷化气体 3a)。

[0039] 通过例如在供应硅烷化气体之后将衬底 1 取出,并在无硅烷化气体存在下对所述衬底 1 进行加热,然后对衬底 1 进行热解质谱分析以确认衬底 1 的质量增加,能够断定所述硅烷化气体是否成功扩散入有机二氧化硅绝缘膜 2(多孔膜)的内部。通过适当调整气体混合物 3 的供应等,将装置中气体混合物 3 的压力保持在预定压力。所述装置中的气体混合物 3 的压力可以优选为 1kPa 以上且 30kPa 以下。这使得气体混合物 3 中所包含的硅烷化气体易于吸附在有机二氧化硅绝缘膜 2 的表面和孔表面上,从而进一步提高了疏水化效果。

[0040] 步骤 105 :停止在装置内部供应气体混合物 3。通过停止在装置内供应气体混合物 3 来降低装置中的气体混合物 3 的压力。更具体地,将装置中过量的气体混合物 3 除去。这使得气体混合物 3 中所包含的过量硅烷化气体在有机二氧化硅绝缘膜 2 的表面上聚集,从而抑制通过后面升温加热而产生硅烷化气体细粒子。

[0041] 关于衬底 1 的温度,可以将步骤 103 中的温度保持不变,或者可以不进行加热。所述温度还可以低于后面所述步骤 107 中的加热温度。

[0042] 步骤 107 :对上面形成有有机二氧化硅绝缘膜 2 的衬底 1 进行加热。

[0043] 从向下的方向将衬底 1 暴露在红外灯 4 照射下,从而快速加热。这缩短了对有机二氧化硅绝缘膜 2 进行疏水化处理所需要的时间。

[0044] 优选加热温度高于步骤 103 中衬底 1 的温度。

[0045] 衬底 1 的加热温度可以优选为 350℃ 以上。这引起硅烷化气体和有机二氧化硅绝缘膜 2 发生反应而实现有机二氧化硅绝缘膜 2 内的孔表面的疏水化。另一方面,衬底 1 的加热温度可以优选为 450℃ 以下。这使得硅烷化气体和有机二氧化硅绝缘膜 2 平稳反应,从而进一步缩短了对有机二氧化硅绝缘膜 2 进行疏水化处理所需要的时间。

[0046] 另外,在步骤 105 中向装置内引入气体混合物 3 之后,对衬底 1 持续加热,从而实现步骤 103 中刚好吸附到有机二氧化硅绝缘膜上的部分硅烷化气体与有机二氧化硅绝缘膜 2 的反应而不会过量和不足。

[0047] 对本实施方案的有益效果进行描述。

[0048] 因为孔自身具有大的表面积,所以所述多孔膜具有大的表面积,因此易于发生水的吸附。由于水具有达到 80 的较大的比介电常数,所以在膜中水的吸附引起整个多孔膜的

比介电常数增大的问题。水吸附的另一个问题在于,用于形成多孔膜的“-Si-O-Si-”结构与 H_2O 反应而使所述键断裂产生 Si-OH 结构,从而劣化了多孔膜的弹性模量。

[0049] 相反,在衬底 1 的温度为所述硅烷化气体的露点以上且其汽化温度以下的条件下,通过向装置中供应由硅烷化气体和惰性气体构成的气体混合物 3,对本实施方案的有机二氧化硅绝缘膜 2 进行处理,从而使得所述硅烷化气体在所述有机二氧化硅绝缘膜 2 的表面和内部孔上扩散,从而对其进行疏水化。

[0050] 此外,当如上述专利文献 4 中所述仅供应含硅烷化试剂的蒸汽或液体的构造提供不足的疏水化效果时,本实施方案的构造实现了对有机二氧化硅绝缘膜 2(多孔膜)的表面和孔表面的疏水化效果,本实施方案使用由硅烷化气体和惰性气体构成的气体混合物并利用所述硅烷化气体的露点以上且其汽化温度以下的衬底 1 的温度。

[0051] 这使得获得了疏水化的有机二氧化硅绝缘膜,其抑制了比介电常数的增加。

[0052] 另外,在半导体装置的制造方法中,在例如在形成多孔膜之后、在干式腐蚀工艺之后且在淀积阻挡金属之前或者当腐蚀掩模不是抗蚀剂时的情况下,在干式腐蚀工艺之后、在灰化工艺之后和在清洁工艺之后的情况下,发生引起多孔膜发生水吸附的操作,或者换句话说,发生使在半导体装置中所包括的多孔膜暴露的操作。另外,在形成阻挡金属之后和在 Cu-CMP 工艺之后的情况下,发生可能将气体通过布置在表面上的膜而引入到多孔膜中而不会暴露所述多孔膜的操作。

[0053] 根据本实施方案疏水化多孔膜的制造方法,能够抑制在这类操作中因有机二氧化硅绝缘膜 2(多孔膜)吸附水而导致的比介电常数的增加,所述有机二氧化硅绝缘膜 2 包括在半导体装置中。另外,能够抑制形状缺陷的问题,所述形状缺陷在对半导体装置的多孔膜构图过程中由于在多孔膜表面上析出疏水性气体而产生。

[0054] 本发明疏水化多孔膜的制造方法不限于上述实施方案,可以进行各种修改。

[0055] 只要疏水性气体在膜内扩散,其就足以充当本发明的多孔膜,且未对孔的结构进行特殊限制。所述开口型孔是指疏水性气体能够从多孔膜的表面扩散入其内部的孔。通过例如在封闭容器中将所述膜与疏水性气体接触并检测所述疏水性气体量的减少或所述膜质量的增加,可以断定所述疏水性气体是否扩散入所述多孔膜内。或者,通过 X 射线对所述多孔膜进行照射并检测散射产生,可以实现这种断定。

[0056] 尽管未对用于所述多孔膜的材料进行特殊限制,但是优选将具有 Si-O 作为主要成分且具有 Si-O-Si 键的材料用于所述多孔膜。可以将具有差的疏水性能的材料用于多孔膜,且典型的材料可以包括例如多孔二氧化硅或其它材料如超低比介电常数的层间绝缘膜、多孔层间膜、多孔二氧化硅、多孔甲基硅倍半氧烷 (MSQ)、多孔 $SiOCH$ 等。

[0057] 最初包含在多孔膜中的水,不需要特别消除,因此,在不除去这种最初所包含的水的条件下,也能够获得与本实施方案中所获得的类似有益效果。

[0058] 本发明可利用的衬底典型地包括硅衬底、绝缘体上硅 (SOI) 衬底和化合物半导体衬底等。在半导体装置的制造方法中,可以在衬底表面中预先形成元件如晶体管、电阻器等以及用于在元件之间提供连接的配线层。

[0059] 未将可利用的硅烷化气体特殊限制为具体气体,且优选含有具有疏水基团的有机硅烷化合物的气体。更具体地,具体实例包括:HMDS(六甲基二硅氮烷:沸点为 $125 \sim 126^\circ\text{C}$,在 2.7kPa 蒸气压下的露点为约 20°C);TMCTS(1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷:沸点为

135℃且在 5.33kPa 蒸气压下的露点为约 60℃);OMCTS(1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基环四硅氧烷;沸点为 175~176℃,且在 5.33kPa 蒸气压下的露点为约 90℃);等。这使得多孔膜疏水化。特别地,优选 TMCTS。TMCTS 不含 -N-Si- 结构,因此在 350℃以下的温度下难以降解且不具有反应性。因此,在供应气体混合物期间,所述多孔膜与 TMCTS 的反应未开始,而在后面的加热操作中快速进行。这获得了疏水化的多孔膜,其在较短时间内抑制了比介电常数的增加。

[0060] 未将可利用的加热方法特殊限制为红外灯的辐射,可以使用能够快速对所述衬底进行加热的方法。可利用的方法包括例如:通过移动所述衬底更接近高温体进行加热的方法;通过升高与所述衬底接触的 Peltier 元件的温度进行加热的方法;通过使用微波加热进行加热的方法;通过将衬底暴露于稀有气体等离子体下进行加热的方法;通过在衬底上喷射高温气体进行加热的方法等,这些方法中的一种可以单独使用,或者可以使用这些方法中的多种的组合。

[0061] 实施例

[0062] 下面参考实施例来更具体地描述本发明。本发明的范围不限于这些实施例。

[0063] 实施例 1

[0064] 利用硅氧烷、酸和有机单体的水性混合物涂布硅衬底,并在氮气气氛中将所述硅衬底的温度从 100℃逐步升至 400℃。这种升温导致形成有机单体的聚集材料,且硅氧烷发生聚合从而包围聚集材料,然后所述有机单体的聚集材料发生热分解而形成具有开口型孔的有机二氧化硅绝缘膜。以这种方式得到了上面形成有有机二氧化硅绝缘膜的硅衬底。

[0065] 然后,将上面形成有有机二氧化硅绝缘膜的硅衬底布置在真空室中,并使用干燥泵将所述室抽空至约 0.01Pa 的真空。

[0066] 利用红外灯将硅衬底的温度保持在约 50℃下,同时继续抽真空。

[0067] 接着,以每分钟 2 升的流量,将六甲基二硅氮烷和氮气载气的气体混合物供应至所述室内,所述六甲基二硅氮烷利用加热型气化器通过气化而产生,将所述室内的压力保持在 1kPa 下,并将所述硅衬底暴露在气体混合物下 1 分钟。

[0068] 随后,停止供应气体混合物,并增加红外灯的输出以将硅衬底的温度升至高达 400℃,然后将这种状况保持 1~10 分钟(用于疏水化处理的时间)。然后,降低硅衬底的温度,并接着将硅衬底从所述室内取出。

[0069] 除了上述之外,由于六甲基二硅氮烷的露点随气体混合物的压力而变化,所以在所述室内的压力为 1kPa 下,将硅衬底的温度设定为约 50℃,从而使得衬底温度为六甲基二硅氮烷的露点以上且其汽化温度以下。

[0070] 比较例 1

[0071] 以与实施例 1 中相类似的方式,得到了上面形成有有机二氧化硅绝缘膜的硅衬底。

[0072] 与实施例 1 不同,比较例 1 不包括在六甲基二硅氮烷的露点以上且其汽化温度以下的硅衬底温度下供应气体混合物的过程。

[0073] 然后,将硅衬底布置在真空石英室内,并使用干燥泵将所述室抽空至约 0.01Pa 的真空。

[0074] 利用红外灯将硅衬底的温度保持在约 400℃下,同时继续抽真空。

[0075] 接着,以每分钟 2 升的流量,将六甲基二硅氮烷和氮气载气的气体混合物供应至所述室内,所述六甲基二硅氮烷利用加热型气化器通过气化而产生,将所述室内的压力保持在 1kPa 下,并将所述硅衬底暴露在气体混合物下 10 ~ 30 分钟(疏水化处理的时间)。然后,停止供应气体混合物,并通过降低红外灯的输出来降低硅衬底的温度,然后将硅衬底从所述室内取出。

[0076] 将在实施例 1 和比较例 1 中得到的硅衬底上的多孔二氧化硅膜从所述室中取出而暴露在空气下。

[0077] 图 2 为显示在实施例 1 和比较例 1 中得到的多孔二氧化硅膜的比介电常数与衬底疏水化处理的经历时间之间关系的图。

[0078] 所述关系表明,较大的疏水化效果在多孔二氧化硅膜的表面和孔的表面上提供了较小的水吸附量,从而抑制了多孔二氧化硅膜比介电常数的增加。

[0079] 比介电常数通过如下操作测量:测量多孔二氧化硅膜在与水银电极接触的条件下的电容,然后由电容、水银电极的面积和多孔二氧化硅膜的厚度计算比介电常数。

[0080] 如图 2 中所示,比较例 1 中的多孔二氧化硅膜,在疏水化处理时间为 10 分钟时比介电常数为 4,在疏水化处理时间为 30 分钟时比介电常数为 2。相反,实施例 1 中的多孔二氧化硅膜,在疏水化处理时间为 1 分钟~ 10 分钟时,比介电常数为 2。

[0081] 从上述结果发现,通过在硅衬底的温度为六甲基二硅氮烷的露点以上且其汽化温度以下的条件下供应气体混合物,进一步提高疏水化效果。

[0082] 实施例 2

[0083] 以与实施例 1 中相类似的方式,得到了上面形成有有机二氧化硅绝缘膜的硅衬底。

[0084] 然后,将上面形成有有机二氧化硅绝缘膜的硅衬底布置在真空室中,并使用干燥泵将所述室抽空至约 0.01Pa 的真空。

[0085] 利用红外灯将硅衬底的温度保持在约 50℃ 下,同时继续抽真空。

[0086] 接着,以每分钟 2 升的流量,将四甲基环四硅氧烷和氮气载气的气体混合物供应至所述室内,所述四甲基环四硅氧烷利用加热型气化器通过气化而产生,将所述室内的压力保持在 1kPa ~ 30kPa 下,并将所述硅衬底暴露在气体混合物下 1 分钟。随后,停止供应气体混合物,并通过增加红外灯的输出将硅衬底的温度升至 400℃ 的温度,并将这种状况保持 30 分钟(用于疏水化处理的时间)。然后,降低硅衬底的温度,并将硅衬底从所述室内取出。

[0087] 除了上述之外,由于四甲基环四硅氧烷的露点随气体混合物的压力而变化,所以在所述室内的压力为 1kPa ~ 30kPa 下,将硅衬底的温度设定为约 50℃,从而使得衬底温度为四甲基环四硅氧烷的露点以上且其汽化温度以下。

[0088] 比较例 2

[0089] 以与实施例 1 中相类似的方式,得到了上面形成有有机二氧化硅绝缘膜的硅衬底。

[0090] 与实施例 1 不同,比较例 2 不包括在四甲基环四硅氧烷的露点以上且其汽化温度以下的硅衬底温度下供应气体混合物的过程。

[0091] 然后,将硅衬底布置在真空石英室内,并使用干燥泵将所述室抽空至约 0.01Pa。

[0092] 利用红外灯将硅衬底的温度保持在约 400℃ 下,同时继续抽真空。接着,以每分钟 2 升的流量,将四甲基环四硅氧烷和氮气载气的气体混合物供应至所述室内,所述四甲基环四硅氧烷利用加热型气化器通过气化而产生,将所述室内的压力保持在 1kPa ~ 30kPa 下,并将所述硅衬底暴露在气体混合物下 10 ~ 30 分钟(疏水化处理的时间)。

[0093] 随后,停止供应气体混合物,并通过降低红外灯的输出来降低硅衬底的温度,然后将硅衬底从所述室内取出。

[0094] 图 3 为显示实施例 2 和比较例 2 中,在多孔二氧化硅膜表面上四甲基环四硅氧烷(硅烷化气体)粒子数与气体混合物压力之间关系的图。通过使用激光粒子计数器能够确定这种粒子数。

[0095] 在比较例 2 中,在 30kPa 气体混合物压力下的疏水化处理中,在衬底上析出约 10000 个四甲基环四硅氧烷的细粒子。应当考虑到,由于在气体混合物中所包含的四甲基环四硅氧烷的反应性更大,所以因升高的压力而产生细粒子。另一方面,四甲基环四硅氧烷的细粒子数未增加至在 1kPa 气体混合物压力下疏水化处理的初始数。然而,未获得抑制比介电常数增加的效果,因此得到不足的疏水化效果。应当考虑到,原因在于,较低的气体混合物的压力使得四甲基环四硅氧烷在多孔二氧化硅膜的孔内的扩散不充分,从而使得在所述膜内部未进行疏水化反应。

[0096] 在实施例 2 中,不管气体混合物压力的水平如何,几乎未产生四甲基环四硅氧烷的细粒子。应当考虑到,即使气体混合物压力为 30kPa,在硅衬底上的过量气体混合物也蒸发而降低了四甲基环四硅氧烷细粒子的产生,因为停止供应气体混合物且在气体混合物的压力降低之后对硅衬底进行加热。另外,即使在 10kPa 的气体混合物的压力下进行疏水化处理,也获得了充足的疏水化效果。

[0097] 应当考虑到,由于在升高硅衬底的温度之前,所述气体混合物渗入多孔二氧化硅膜的孔内且其后对所述硅衬底进行快速加热,所以足量的四甲基环四硅氧烷在孔内反应。

[0098] 从上述结果发现,通过在硅衬底温度为四甲基环四硅氧烷的露点以上且其汽化温度以下的条件下供应所述气体混合物,进一步提高了疏水性效果。从上述实施例和比较例发现,通过使用硅烷化气体的露点以上且其汽化温度以下的硅衬底温度,并供应由硅烷化气体和惰性气体构成的气体混合物,获得了多孔膜的疏水化效果。除了上述之外,当将硅衬底的温度设置为低于所述硅烷化气体的露点时,未获得充足的疏水化效果。

[0099] 本申请主张以 2007 年 10 月 5 日提交至日本特许厅的日本专利申请 2007-261620 为基础的巴黎公约优先权,其完整内容通过参考并入本文中。

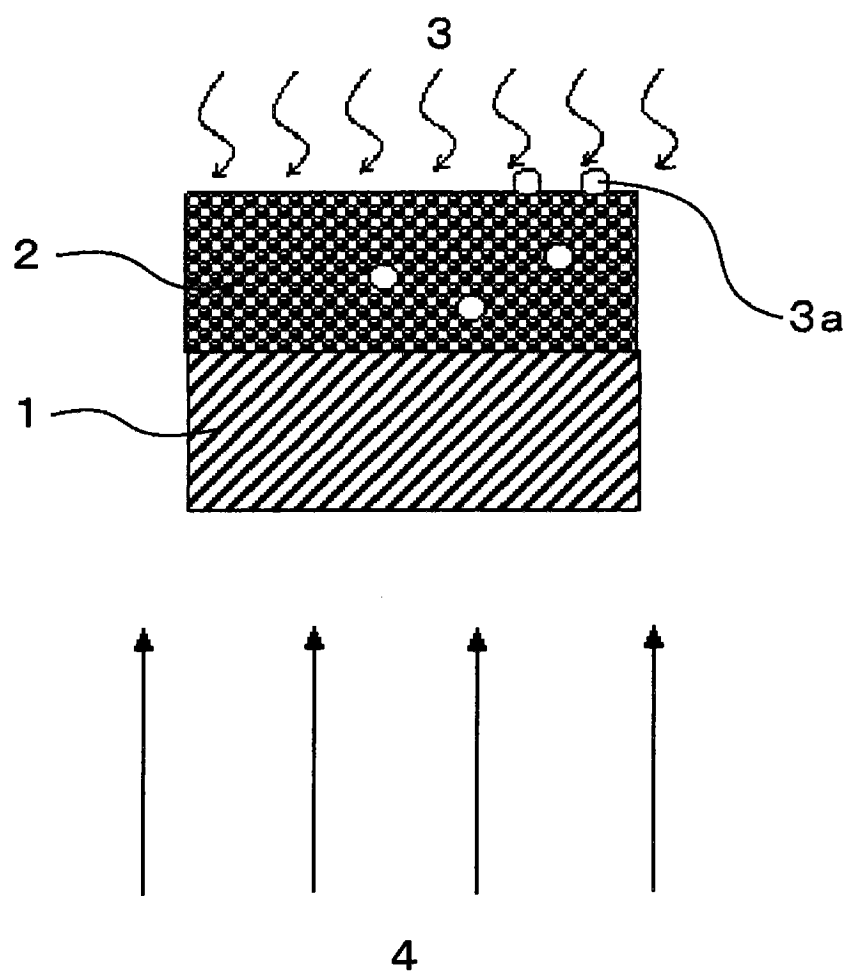


图 1

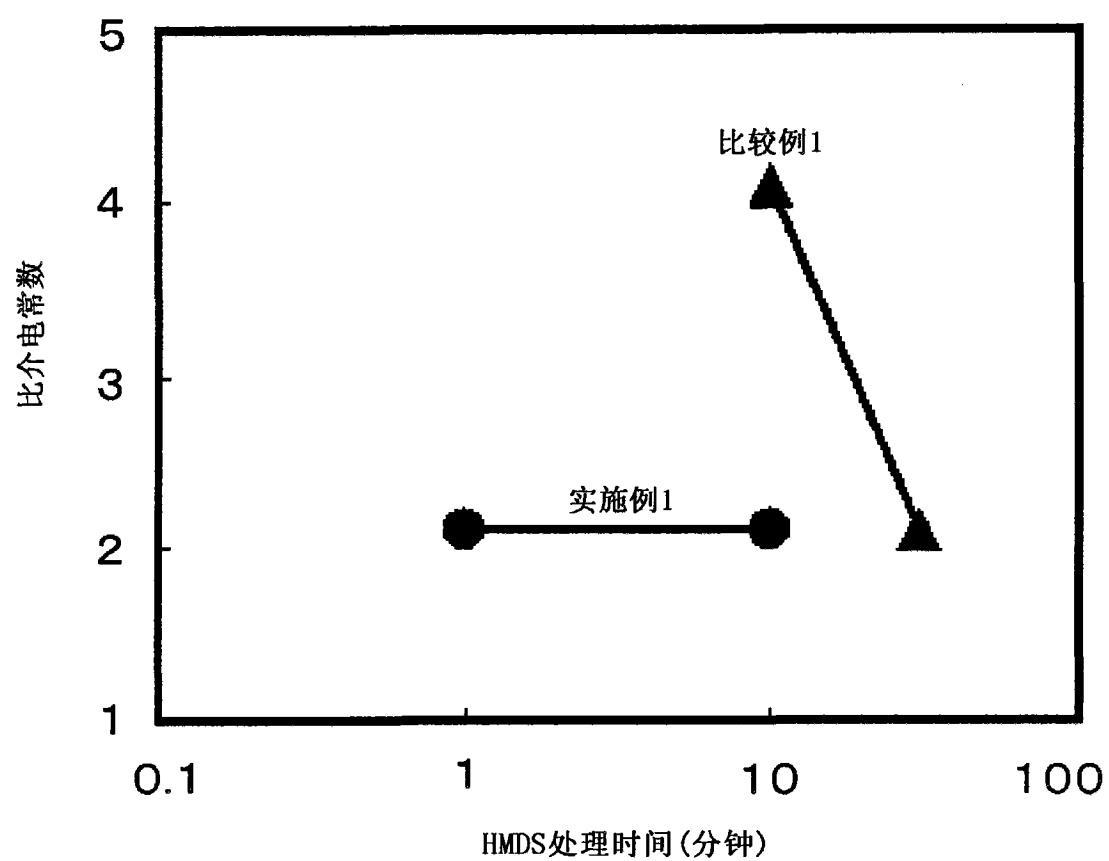


图 2

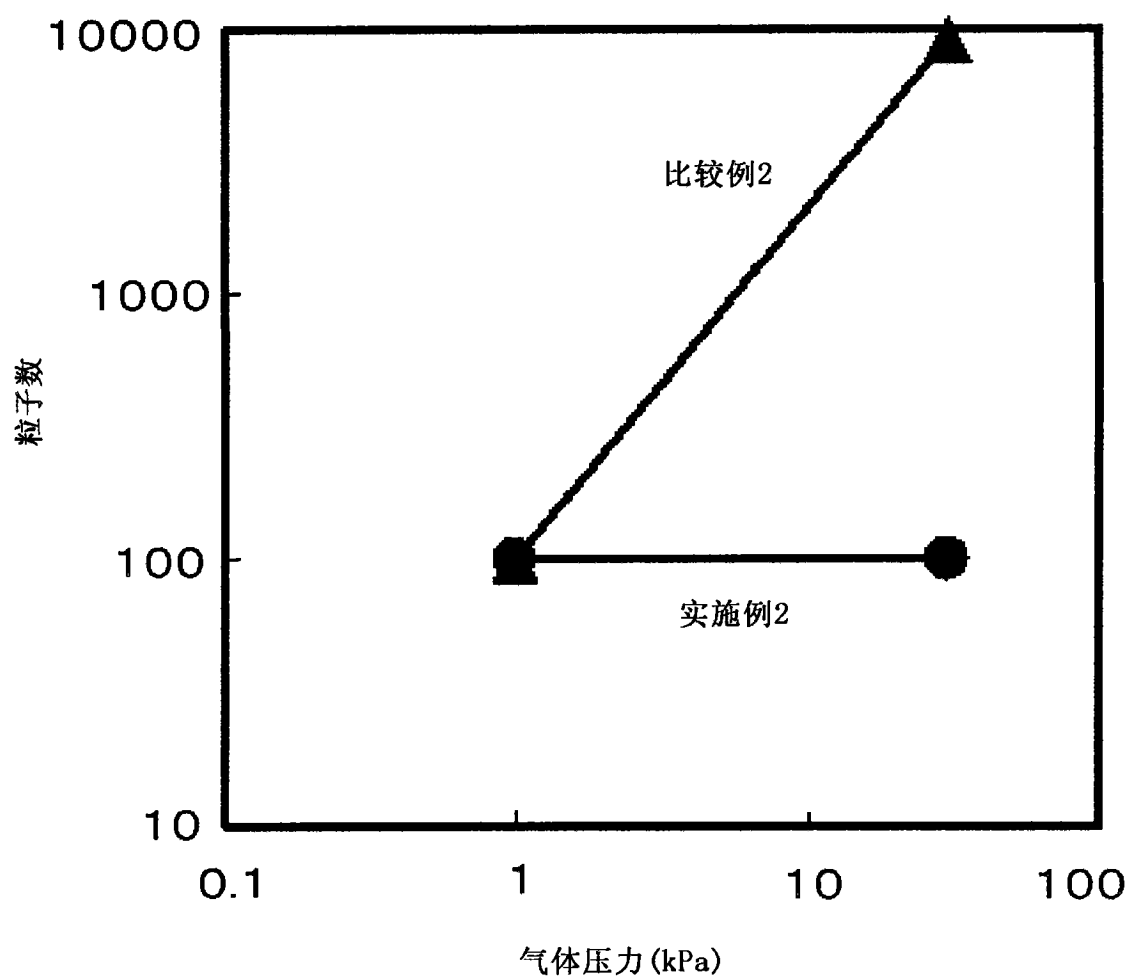


图 3