

發明專利說明書

200416131

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92114914

※申請日期：92.6.2

※IPC 分類：

B32B 27/10

壹、發明名稱：(中文/英文)

層狀元件，製造其之材料及方法，及其用途

LAYERED COMPONENTS, MATERIALS, METHODS OF
PRODUCTION AND USES THEREOF

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美國哈尼威爾國際公司

HONEYWELL INTERNATIONAL INC.

代表人：(中文/英文)

夏娜 弗塔娃

SHANNON VOTAVA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐澤西州摩里斯鎮哥倫比亞路 101 號

PATENT SERVICES 101 COLUMBIA ROAD, AB-2B P.O. BOX
2245 MORRISTOWN, NEW JERSEY 07962 U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國

U.S.A.

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 蔦茜 E. 艾娃莫多

NANCY E. IWAMOTO

2. 麥克 E. 湯瑪森

MICHAEL E. THOMAS

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國加州雷夢娜市郵政信箱 547 號

P.O. BOX 547, RAMONA, CA 92065, U.S.A.

2. 美國加州密比塔斯市達蒙路 2258 號

2258 DEVON PLACE, MILPITAS, CA 95035, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1.2. 均美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

- 1.美國; 2002 年 06 月 03 日; 60/385,482
- 2.專利合作條約; 2003 年 06 月 03 日; PCT/US03/17656
- 3.
- 4.
- 5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.美國; 2002 年 06 月 03 日; 60/385,482
- 2.專利合作條約; 2003 年 06 月 03 日; PCT/US03/17656
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種電子及半導體應用之層狀元件，製造其之材料及方法，包含控制導電或性能降解原子及/或分子擴散入材料之底層及相鄰層及使該擴散達最小。

【先前技術】

過去20年來，積體電路形體尺寸減小約100倍，自10,000奈米減小至約100奈米。對較大密度/較小尺寸、更大成本效益及較高性能推進之積體電路技術一般已忽略形體尺寸對材料傳遞之效果。當形體尺寸到達及降低至低於約100奈米，原子規格之問題開始影響性能。例如，近來發展之利用於高性能裝置之銅導體對形體尺寸展現阻抗依賴性。表1顯示預測未來20年形體尺寸及製程複雜性並顯示如何選擇材料及在層狀材料及元件性能中持續為一重要考量。

此性能肇端另一實例已發展至具有介電常數(κ)小於約3之介電常數材料以符合現有及未來雙花紋蝕刻積體製程所需之所有性質。為了降低該等材料之介電常數至低於約3(為一種被視為"低 κ 介電材料"或"低介電常數材料"之材料)，必須於介電材料中導入經控制之孔隙度。由於所提供之合成高溫材料具有其介電型質之基礎材料限制，因此孔隙度為所需。原子規模之孔隙(尺寸約2奈米)必須約束在升溫下保有之尺寸控制。該等多孔系統中氣態及原子傳遞必須研究並改良，因為在互連積體製程中該等材料經歷寬廣範圍溫度及氣態加工。此外，低 κ 介電之孔隙尺寸將需在

最小互連形體尺寸之5%等級已提供用於隨後障壁/晶種沉積之最小穿孔/壕溝側壁粗糙度。另一考量為即使無固有產生之孔隙度，在提供用以傳遞材料之任何材料基質中存在有自由體積。此"開放空間"存在於所有材料-無論孔隙係意圖加入/在材料中產生。

先前技術圖1顯示模擬非晶型 SiO_2 -慣用之半導體金屬內電介質-之原子排列在藉熱或CVD生長製程形成後長相如何。先前技術圖2顯示非晶型氧化矽與數種氣體比較之孔隙孔徑分布之對數-公稱模型(G.S. Nakayama及J.F. Shackelford, 非晶固體期刊(126), 249-254 (1990))。雖然半導體工業執業者數十年來例行地使用該材料及類似材料，但相當無法了解的是有些氣體可輕易地移經此材料基值，尤其是在升溫下之薄膜。Barrer檢視氣體擴散經融合氧化矽並顯示即使在室溫下該傳遞可能有實質性(R.M. Barrer, Diffusion In and Through Solids, 劍橋大學出版, 1941)。收集該等結果並在開始考量具有孔隙度之材料之前加以考量。先前技術圖3顯示在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)聚合物中電腦產生之原子間隔排列，提供可能存在於聚合物材料中之自由空間概視圖。材料內之自由空間可能易於擴散，視變數而異，如溫度、晶格能、鍵硬度及其他鍵結力(其可決定原子結構排列)。

除了上述條件及製程以外，化學蒸鍍(後文稱為"CVD")製程尤其不利於材料及層狀材料，因為CVD製程係在高溫氣態下進行-加速導電原子及分子滲透並移動至附近及/或相鄰材料。

物種擴散入相鄰層如介電層將影響許多性能特徵並歸因為，包含a)介電常數，b)蝕刻行為，c)化學機械加工(CMP)殘存性，d)清潔行為及e)電氣信賴度。因此，擴散性及可信賴地控制可能擴散性之材料及條件決定之分析將為開始著手之有利分析。最後，用以決定材料是否具有可能擴散性(材料之有效黏度及孔隙直徑)之方法之一必須加以研究、計算、考證及彼此組合以決定擴散常數-其為材料擴散入底下材料之擴散性指標。相關理論述於"Transport Considerations in Porous Low K and Metal Interconnect Systems Approaching Atomic Dimensions"，由Michael E. Thomas, Douglas M. Smith, Stephen Wallace及Nancy Iwamoto (IITC, 2001年6月3-5日，舊金山，CA)。一旦完成分析，辨別及組裝適當/適宜層狀材量、單層材料及元件將可理想地增加積體電路及相關元件之性能，同時增加材料及/或元件設計及製造期間之成本效益。此外，一旦決定材料之有效黏度及材料之孔隙直徑，該材料必須被評估以決定是否需要其他材料層、相對元件或積體元件或可添加或偶合至相關材料及潛在高的擴散層或材料之間。

【發明內容】

本文描述一種層狀元件，包含：基材；具有數個孔隙之介電材料，其中該材料偶合至該基材；及偶合至該介電材料之擴散阻斷材料，其中該擴散阻斷材料被牽引至該介電材料。

其他具體例中，描述一種層狀材料，包含：具有數個孔

隙之介電材料，其中各孔隙具有孔隙直徑；及包括數個擴散阻斷顆粒之層，其中該顆粒之粒徑大於該孔隙直徑。

又另一具體例中，揭示一種使金屬原子擴散入具有數個孔隙之材料中之擴散達最小之方法，包含：提供前驅物材料，其包括具有分子尺寸大於任何數個孔隙之孔隙直徑之分子；提供溶劑載體溶液；組合前驅物材料及溶劑載體溶液形成擴散阻斷反應性溶液；及將擴散阻斷反應性溶液施加至多孔材料層。

【實施方式】

本文描述層狀元件、單層元件及材料，其包括可有效降低導電及/或金屬原子及/或分子擴散入底下材料(如多孔介電層)之至少一層或材料。基本上，如前述，所有材料包括可允許擴散及隨後污染金屬原子、導電材料或其他不期望材料及原子進入該底下/多孔層之數個孔隙或孔洞。(參見"MOSFET特性及信賴度之銅污染誘發之降解"，M. Inohara, H. Sakurai, T. Yamaguchi, H. Tomita, T. Iijima, H. Oyamatus, T. Nakayama, H. Yoshimura及Y. Toyoshima, 2000年座談會VLSI技術論文概述)。

如前述，一旦選擇材料作為欲併入層狀材料中之單層材料或元件，必須計算可能擴散性。為了適當決定可能擴散性，必須回顧並研究擴散原子及/或分子之移動及臨界濃度。移動及臨界濃度之問題可由數種不同配合加以研究，包含製作模型及模擬或應用擴散理論。

獲得可能擴散性配合之一方式為模擬典型之移動情節，

如包括偶合至有機電介質之銅之層狀材料。當利用分子模型檢視相鄰於有機電介質之銅層之移動安定性時(其中該層狀材料可在700K之標的溫度下平衡),發現銅移動可被阻斷,視介電材料孔徑、由介電材料所形成之介面層密度或電介質密度而定。圖4顯示所欲層狀材料之孔徑相對於銅移動速率之模擬。如所示,依據該模擬,孔徑需小於25埃以降低或阻止移動。圖5顯示所欲層狀材料之介電層密度相對於銅移動速率。如所示,介電層密度需在0.3至0.4克/毫升左右以降低或阻止移動(此包含圖6所示之介面區域)。圖6顯示所欲層狀材料之緊鄰接於銅層之介電材料(電介質表面上端2-5A)密度(介面C密度)相對於銅移動速率。如所示,介面C密度需在1.5克/毫升左右以降低或停止移動。如所建議,鄰接銅介面之中間表面在降低或停止移動傾向方面具重要性。類似結果已發現於無機介電材料。模型實驗進一步顯示藉由改變介面取代物之選擇,該介面密度可增加以避免無機及有機材料兩者之移動。該介面密度可藉選擇附接至主要介電結構之懸垂基或來自調配物或來自介電形成後製程如CVD、ALD、電漿蝕刻或液體及溶劑製程如濕蝕刻、清洗、CMP(化學機械拋光)(其具有涉及之溶劑且可潛在地承載反應性基至電介質中)之反應性成分而改變。

獲得可能擴散性配合之另一方法係使用擴散理論,如早期所提示者。擴散理論包含研究氣體傳遞過材料之速率,其為材料滲透性。特定言之,"滲透性"一詞定義為材料在壓力差別下流經厚度 x 之材料單位結面積之指數。滲透性與

方程式(1)之擴散係數乘以材料中存在之擴散物種溶解度有關：

$$P=D \times S \quad (1)$$

其中：P=材料滲透性(原子-cm/cm²-秒-托耳)

D=擴散係數(cm²/秒)

S=溶解度(原子/固體之cm³-托耳)

對氣體擴散以達穩定狀態之膜使用下列表示法(方程式(2))可獲得與擴散係數D及氣體溶解度S有關之典型活化能：

$$t_{Lag}=x^2/6D \quad (2)$$

其中：x=膜厚度(cm)

t_{Lag} =建立穩定態擴散所需之擴散時間(秒)

D=擴散係數(cm²/秒)

D可自達到穩定狀態所需時間使用方程式(2)計算。(W. Jost, Diffusion, 第3版, 學院出版社, 1960及H. Daynes, Proc. Royal Society, A(97) 286 (1920))。在穩定態與D一起測量之滲透性P獲得材料中氣體之溶解度S。方程式(2)具高度情報，因為就傳遞氣體或其他材料通過電介質或厚度x之金屬膜而言，其顯示何種擴散係數與材料無關。

圖7顯示對傳遞氣體、液體或固體物種經過各種厚度x之材料獲得之材料擴散係數值範圍之"主要曲線"，依據方程式(2)歷時60秒之時間。該等條件為典型之單晶圓製程時間。圖7A顯示圖7所示之相同"主要曲線"，但強調小氣體分子傳遞通過層間介電質(ILDs)之過程。依據圖7及7A之資

訊，清楚地顯示互連材料將需要帶有極小之擴散係數以阻抗加工期間材料中可感知之氣態、液態或固體滲透性。亦證明若材料之側向或垂直尺寸僅為100奈米厚，則材料需具有小於約 $10^{-12}\text{cm}^2/\text{秒}$ 之擴散係數以避免前述物種完全擴散傳遞經過該材料。

若已估算擴散之活化能(或晶格移動活化能, E_a)，可作成擴散係數之評估：

$$D=(kT/h)d^2\exp[-E_a/RT]$$

其中D為擴散係數，d為低 κ 電介質中晶格間隔或孔隙尺寸。藉由重組此方程式以觀看孔隙尺寸：

$$d^2=Dh/[kT\exp(-E/RT)]$$

接著使其與Fick's第一定律及Stokes定律比較以觀察擴散劑尺寸：

$$r=kT/[6(\pi)nD]$$

(其中r為擴散劑半徑，n為黏度及D為擴散係數)，吾人可使用該等關聯性觀察介電基質藉由黏度之影響。使用最小孔徑20埃之此分析獲得最大D為約 $1\times 10^{-9}\text{m}^2/\text{秒}$ 。

使用顯示孔隙直徑與擴散劑半徑間定量關聯性之該等相同方程式，對擴散劑直徑及孔隙直徑在1-100埃之範圍內，亦可評估所需黏度在大於100 Pa-秒，其亦假定擴散劑直徑大於該孔隙直徑。

亦可評估可用之黏度範圍，如已知者，在特定例中，擴散劑直徑必須大於孔隙直徑，且在所欲具體例中，在700k及最大形體尺寸100埃之最小製程時間為60秒(延遲時間)。

亦即，理論延遲時間約 $a^2/6D$ 其中 a 為形體尺寸及延遲時間至少 60 秒。藉由比較擴散劑及孔隙直徑，顯見黏度可能大於 100 Pa-秒 (圖 8 及 9)。

亦已發展更可靠之係數範圍。依據模型實驗，孔隙可因抗相鄰原子及/或分子移動而阻斷。因此擴散係數及基質性質之改變可證明一旦建立材料構型，則可藉分析有效黏度之理論關聯性而阻斷移動，其可藉檢視條件而界定。

組合擴散係數及黏度間之關聯性與界定黏度及平均-自由路徑間之關聯性之定義：

$$D = RT / N 6 \pi n r$$

$$n = \rho c L / 2 \text{ 及}$$

$$L = 1 / [(\sqrt{2}) \pi (2r)^2 x]$$

其中 L = 平均自由路徑

r = 顆粒半徑

c = 顆粒速度

n = 黏度

ρ = 密度

x = 顆粒濃度

產生程式 $n = \rho c / [2(\sqrt{2}) \pi (2r)^2 x]$ 及 $D = [2RT] / [N 6 \pi \rho c^2 r L]$ ，其導致理論關聯性回至模擬並描述擴散係數、黏度、顆粒速度及平均路徑及顆粒濃度之關聯性。顆粒速度係依據模型及平均顆粒速度；及滲漏電流之臨界顆粒濃度為 10^{15} 原子/cc (參見前述引證之 "MOSFET 特性及信賴度之銅污染誘發之降解")。因此現在建立一種方法以評估若在基質內有足

夠密度以停止以平均自由路徑論證為主之移動則何者為有效黏度。檢視該等關聯性提示對顆粒質徑大於或等於孔隙直徑而言，擴散係數必須小於 $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{秒}$ 且必須為電介質之對應"有效黏度"。亦提示為了獲得低於臨界濃度必須使顆粒直徑在 1-100 埃之範圍，及有效黏度在任何時候均在大於 0.5 Pa-秒之範圍，如圖 10 所示。再者，銅移經 55 埃層之模型顯示銅原子以約 524m/秒移動。

然而，若技術背景中所討論之合理製程時間與溫度被維持，則擴散係數甚至必須小於 $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{秒}$ 及有效黏度確實可能需要大於 50 Pa-秒。此資訊概略與最初分析相符，但係對比最初評估者遠為較低之有效擴散係數而不考慮顆粒濃度而言。該等範圍對擴散係數以及對預期黏度及標的擴散劑半徑而言為合理範圍，如圖 11 所示(參見 7 及 10-12)。

圖 13 顯示可通過聚合物材料及氧化矽之數種標準氣體之擴散係數作圖。該數據顯示在擴散性方面約有 5 等級之倍數增加，當聚合物自室溫加熱至約 450°C 時。甚至在 25°C，該氣體擴散性係高至在大部分固體聚合物材料中於實質上小於約 60 秒之時間內發生傳遞。

對高溫低 κ 材料如有機聚合物(聚醯亞胺)、無機聚合物(聚矽氧烷，PDMS)或甚至非晶型氧化矽而言，證明小的氣體分子在典型製程時間內可容易地移經該材料。諷刺地，若此狀況不存在，則將難以利用揮發性多孔原(porogen)(用以形成孔隙)形成多孔低 κ 介電材料，其中反應產物必須快速離開該材料。氣體及其他原子物種亦可能流經非常薄(約

3 奈米)之障壁金屬(假設未來可使用於半導體應用)。

使用本文前述之該資訊、方程式及模型實驗，已可設計本文所欲之層狀元件，包括：基材；具有數個孔隙之介電材料，其中該材料偶合至該基材；及偶合至該介電材料之擴散阻斷材料，其中該擴散阻斷材料被牽引至該介電材料。本文所欲之層狀元件亦可包括不在元件上之層狀擴散阻斷材料，但代之可用以"阻斷"個別孔隙/穿孔且未覆蓋整個底下層。有些具體例中，擴散阻斷材料將與底下之介電材料或層反應，且其他具體例中，該擴散阻斷材料與底下介電材料或層不具反應性。其他具體例中，擴散阻斷材料將與底下之低 κ 介電材料或層反應，及其他具體例中，該擴散阻斷材料與底下之低 κ 介電材料或層不具反應性。

又另一具體例中，所欲之擴散阻斷層狀元件可由密實層材料或低 κ 材料所構成或含有以可阻斷物種擴散之方式密實化之材料或低 κ 材料之相-分離元素。又另一具體例中，無論是否具反應性，該阻斷材料可在電介質表面使用表面能(來自電介質及阻斷材料)、吸附、吸收、溶解度、黏著性/內聚力及阻斷材料之分子結構並作為機械驅動物而自我組裝。

所欲具體例中，當與不包括偶合至介電材料及/或低介電材料之擴散阻斷劑相較，擴散阻斷劑作用使移動原子及/或分子明顯降低。移動原子及/或分子明顯降低需了解意指當與不包括偶合至介電材料及/或低介電材料之擴散阻斷劑相較，移動原子及/或分子至少降低約51%。其他所欲具體

例中，當與不包括偶合至介電材料及/或低介電材料之擴散阻斷劑相較，該擴散阻斷劑使移動原子及/或分子至少降低約60%。又另一所欲具體例中，當與不包括偶合至介電材料及/或低介電材料之擴散阻斷劑相較，該擴散阻斷劑使移動原子及/或分子至少降低約75%。較佳具體例中，當與不包括偶合至介電材料及/或低介電材料之擴散阻斷劑相較，該擴散阻斷劑使移動原子及/或分子至少降低約90%。甚至更佳具體例中，當與不包括偶合至介電材料及/或低介電材料之擴散阻斷劑相較，該擴散阻斷劑使移動原子及/或分子至少降低約95%。

然而，本文更重要理論之一為擴散阻斷材料、顆粒、分子或化合物可a)與孔隙壁反應，b)擴散入孔隙中並在壁上或與壁反應而降低孔隙直徑，且因此不會使比新的孔隙直徑更小之物質擴散進去，c)擴散入孔隙中，於孔隙中膨脹而阻斷孔隙且因此因為尺寸而使本身無法進一步擴散；d)擴散入孔隙中，在孔隙內部膨脹並在孔隙壁或與孔隙壁反應；e)降低有效孔隙直徑；f)阻斷孔隙並降低有效擴散常數及/或g)其組合。有些較佳具體例中，使用可附接至環之硬質分子。該等分子經熱活化而獲得環膨脹(尺寸膨脹)。開環轉化反應亦可用於數種具體例中。其他較佳具體例中，可使用附接至高度分支鏈之層之硬質核心分子。該硬質核心及分支結構係選擇成熟、機械或其他力無法適當產生易接近之自由空間供擴散。其他具體例中，可使用具有顆粒及/或擴散阻斷材料之溶液或稀溶液，其具有比表面底下孔隙

直徑或表面易接近之自由空間更大之尺寸。

亦需了解擴散阻斷材料或元件可設計成阻斷氣體、液體、金屬及其他不期望材料擴散入底下層或材料中。該氣體、液體、金屬及其他/額外不期望材料可藉一般用於電子材料發展及加工之任何製程沉積，包含CVD/ALD(原子層沉積)沉積、液體清洗及介電材料蝕刻、氣態熱加工及氣體蝕刻。若擴散阻斷材料藉個別製程施加至介電材料形成製程中，則其亦可藉電子製造所用之該等相同製程進行。

本文所欲之表面可包括任何所需之實質上為固體之材料如基材、晶圓或其他適宜表面。特別所需之基材層將包括薄膜、有機聚合物、無機聚合物、玻璃、陶瓷、塑膠、金屬或塗佈金屬、或複合材料。表面及/或基材層包括至少一層且在有些例中包括數層。較佳具體例中，該基材包括矽或砷化鎢模嘴或晶圓表面、封裝表面如鍍銅、銀、鎳或金之引導框架所見者、銅表面如電路板或封裝互連軌跡所見者、穿孔-壁或較硬介面("銅"包含考量裸銅及其氧化物)、聚合物為主之封裝或板介面如聚醯亞胺為主之撓曲封裝、鉛或其他金屬合金焊接球表面、玻璃及聚合物如聚醯亞胺、BT及FR4。更佳具體例中，該基材包括積體電路工業及封裝及電路板工業所用之材料如矽、銅、玻璃及其他聚合物。本文所欲之適宜表面亦可包含其他先前形成之層堆疊、其他層狀元件、或其他元件。此實例可為其中介電材料及CVD障壁層首先鋪陳為層狀堆疊-其被視為隨後旋敷層狀元件之"表面"。

至少一層偶合至該表面或基材。本文所用之"偶合"意指表面及層或兩層物理性地彼此附接或物質或元件之兩部分間有物理引力，包含鍵結力如共價鍵及離子鍵，及非鍵結例如凡德瓦爾力(Van der Waals)、靜電、庫倫力、氫鍵及/或磁性引力。又，本文所用之偶合一詞意指包含其中表面及層或兩層彼此直接附接之情況，但該詞亦意指包含其中表面及層或數層彼此間接偶合之情況，如當表面及層間具有黏著促進層或其中表面及層或數層間有其他層之情況。

本文所用之"低介電常數"意指在1MHz至2GHz測量之介電常數，除非另有說明。期望低介電常數材料或層之介電常數值小於約3。較佳具體例中，低介電常數材料或層之值小於約2.5。更佳具體例中，低介電常數材料或層之值小於約2。

所欲之介電及低介電材料包括無機為主之化合物如矽為主(揭示於共同讓渡之US專利6,143,855及未審定之US專利號10/078919 (2002年2月19日申請))；(例如 Honeywell NANOGLASS®及HOSP®產品)、鎳為主、鋅為主、砷為主、硼為主之化合物或其組合，及有機為主之化合物如聚醚、聚仲芳基醚(揭示於共同讓渡之US專利6,124,421)(如 Honeywell之FLARE™產品)、聚醯亞胺、聚酯及金剛烷為主或籠型為主之化合物(揭示於共同讓渡之WO 01/78110及WO 01/08308)(如 Honeywell之GX-3™產品)。該介電及低介電材料可藉使該材料旋轉塗佈在表面上、浸塗、噴塗、輥塗該材料在表面上、將材料滴在表面上及/或將材料展塗在

表面上而施用。

本文所用之"旋塗材料"、"旋塗有機材料"、"旋塗組合物"及"旋塗無機組合物"可交替使用且代表可使用旋轉塗佈施用製程旋塗至基材或表面之該等溶液及組合物。進一步期望該"玻璃上旋塗材料"代表"旋塗無機材料"之次組群，其中旋塗玻璃代表包括全部或部分係矽為主化合物及/或聚合物之該等旋塗材料。矽為主之化合物實例包括矽氧烷化合物如甲基矽氧烷、甲基倍半矽氧烷、苯基矽氧烷、苯基倍半矽氧烷、甲基苯基矽氧烷、甲基苯基倍半矽氧烷、矽氮烷聚合物、矽酸聚合物及其混合物。所欲之矽氮烷聚合物為全氫矽氮烷，其具有"透明"聚合物主幹該處附接有發色團。

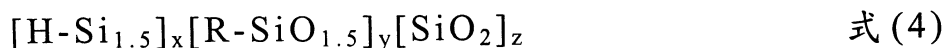
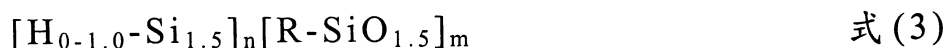
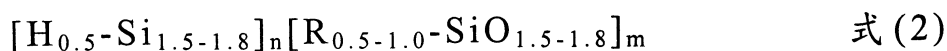
本文所用之"玻璃旋塗材料"亦包含矽氧烷聚合物及嵌段聚合物、通式 $(H_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_x$ 之氫矽氧烷聚合物及通式 $(HSiO_{1.5})_x$ 且 x 大於約4之氫倍半矽氧烷聚合物。亦包含氫倍半矽氧烷與烷氧基氫矽氧烷或羥基氫矽氧烷之共聚物。玻璃旋塗材料又包含通式 $(H_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_n(R_{0-1.0}SiO_{1.5-2.0})_m$ 之有機氫矽氧烷及通式 $(HSiO_{1.5})_n(RSiO_{1.5})_m$ 之有機氫倍半矽氧烷，其中 m 大於0且 n 與 m 總合大於約4及 R 為烷基或芳基。有些可用之有機氫矽氧烷聚合物之 n 與 m 總合自約4至約5000其中 R 為 C_1 - C_{20} 烷基或 C_6 - C_{12} 芳基。該有機氫矽氧烷及有機氫倍半矽氧烷聚合物另稱為旋塗聚合物。有些特定實例包含烷基氫矽氧烷如甲基氫矽氧烷、乙基氫矽氧烷、丙基氫矽氧烷、第三丁基氫矽氧烷、苯基氫矽氧烷，及烷基

氫倍半矽氧烷如甲基氫倍半矽氧烷、乙基氫倍半矽氧烷、丙基氫倍半矽氧烷、第三丁基氫倍半矽氧烷、苯基氫倍半矽氧烷及其組合。數種所欲旋塗材料描述於下列發證之專利及未審定申請案中，其併於本文供參考：(PCT/US 00/15772，2000年6月8日申請；US申請號09/330248，1999年6月10日申請；US申請案09/491166，1999年6月10日申請；US 6,365,765，2002年4月2日發證；US 6,268,457，2001年7月31日發證；US申請號10/001143，2001年11月10日申請；US申請號09/491166，2000年1月26日申請；PCT/US 00/00523，1999年1月7日申請；US 6,177,199，2001年1月23日發證；US 6,358,559，2002年3月19日發證；US 6,218,020，2001年4月17日發證；US 6,361,820，2002年3月26日發證；US 6,218,497，2001年4月17日發證；US 6,359,099，2002年3月19日發證；US 6,143,855，2000年11月7日發證；及US申請號09/611528，1998年3月20日申請)。

有機氫矽氧烷及有機矽氧烷樹脂之溶液可用以形成籠型矽氧烷聚合物薄膜，其可用於製造多種電子裝置、微電子裝置、尤其是半導體積體電路及各種電子及半導體元件使用之層狀材料，包含硬掩模層、介電層、蝕刻阻擋層及包埋之蝕刻阻擋層。該等有機氫矽氧烷樹脂層與可用於層狀材料及裝置之其他材料相當地可相容，如金剛烷為主之化合物、鑽石烷為主之化合物、矽-核心化合物、有機電介質及奈米多孔電介質。被視為與本文所欲之有機氫矽氧烷樹脂層可相容之化合物揭示於PCT申請號PCT/US 01/32569，

2001年10月17日申請；PCT申請號PCT/US 01/50812，2001年12月31日申請；US申請號09/538276；US申請號09/544504；US申請號09/587851；US專利6,214,746；US專利6,171,687；US專利6,172,128；US專利6,156,812；US申請號60/350187，2002年1月15日申請；及US 60/347195，2002年1月8日申請，其均併於本文供參考。

本文所用之有機氫矽氧烷具有下列通式：



其中：

n與m總合、或x、y及x總合自約8至約5000，及m或y係選擇成含碳構成分之量小於約40%(低有機含量=LOSP)或量大於約40%(高有機含量=HOSP)；R係選自經取代及未經取代之正常鏈及分支鏈烷基(甲基、乙基、丁基、丙基、戊基)、烯基(乙烯基、烯丙基、異丙烯基)、環烷基、環烯基、芳基(苯基、苄基、萘基、蒽基及菲基)及其混合物；且其中含碳取代基之特定莫耳百分比為起始物量比例之函數。有些LOSP具體例中，以含碳取代基莫耳百分比在約15莫耳%至約25莫耳%範圍內可獲得特別有利之結果。有些HOSP具體例中，以含碳取代基莫耳百分比在約55莫耳%至約75莫耳%範圍內可獲得特別有利之結果。

具有介電常數在約1.5至約4範圍之奈米多孔氧化矽介電

薄膜亦可為層之至少一層。本文所欲之奈米多孔氧化矽化合物為下列發證之US專利中所見者：6,022,812；6,037,275；6,042,994；6,048,804；6,090,448；6,126,773；6,140,254；6,204,202；6,208,041；6,318,124及6,319,855。該等類之薄膜以矽為主之前驅物鋪置，於水壓例中老化或縮合並充分加熱以實質上移除所有多孔原並在薄膜中形成孔洞。該矽為主之前驅物組合物包括具有式 R_x-Si-L_y 之單體或預聚物，其中R獨立選自烷基、芳基、氫及其組合，L為負電基團如烷氧基、羧基、胺基、鹽胺基、鹵基、異氰酸酯基及其組合，x為0至約2之整數，及y為約2至約4之整數。其他奈米多孔化合物及方法可見於下列之發證US專利：6,156,812；6,171,687；6,172,128；6,214,746；6,313,185；6,380,347；及6,380,270，其均併於本文供參考。

"籠型結構"、"籠型分子"及"籠型化合物"欲交替使用且代表具有至少10個碳排列成至少一個橋接共價連接環系統之兩個或多個原子之分子。換言之，籠型結構、籠型分子或籠型化合物包括由共價結合之分子所形成之數個環，其中該結構、分子或化合物界定一體積使得該體積所落之點不離開該體積而不通過該環。該橋接及/或環系統可包括一或多個雜原子且可為芳族、部分飽和或不飽和。進一步所欲之籠型結構包含 C_{60} 碳巨分子(fullerenes)及至少具有一個橋鍵之冠狀醚。例如金剛烷或鑽石烷被認為籠型結構，而萘化合物或芳族螺化合物在此定義中不視為籠型結構，因為萘化合物或芳族螺化合物不具有一或一個以上之橋鍵。

所欲之籠型化合物未必限制為僅包括碳原子，但亦可包含雜原子如N、S、O、P等。雜原子可有利地導入非四角鍵角度構形。有關取代基及所欲籠形化合物之衍生化，需體認有許多取代基及衍生化適用。例如當籠型化合物相當疏水性時，可導入親水性取代基以增加親水性溶劑中之溶解度，或反之亦然。或者，當需要極性時，可添加極性側基至該籠型化合物中。進一步期望適當取代基可包含親熱基、親核基及親電子基。亦需了解官能基可用於籠型化合物(如加速交聯反應、衍生化反應等)。當籠型化合物衍生化時，尤其期望該衍生化包含籠型化合物之鹵化且特佳之鹵素為氟。

本文詳述之籠型分子或化合物亦可為附接至聚合物主幹之基，且因此可形成奈米多孔材料，其中籠型化合物形成一種孔洞(分子內)且其中使至少部分之主幹自身或與另一主幹交聯可形成另一類孔洞(分子間)。其他之籠型分子、籠型化合物及該等分子及化合物之變體詳述於PCT/US 01/32569，2001年10月18日申請，其併於本文供參考。

所欲聚合物亦包括廣範圍之官能基或結構基，包含芳族系統及鹵化基。再者，適當聚合物可具有許多構形，包含均聚物、雜聚物。再者，交替聚合物可具有各種型態如線性、分支、超分支或三維。所欲聚合物之分子量在廣範圍變化，典型上為400道耳吞至400000道耳吞之間或以上。

本文所述之有機及無機材料有些方面類似地述於Burgoyne等人之US專利號5,874,516(1999年2月)，其併於本

文供參考，且可以如該專利所述實質相同之方式使用。例如，期望本文所述之有機及無機材料可用於製造電子晶片及多晶片模組、中間層電介質、保護性塗層及在電路板或印刷電路板中作為基材。再者，本文所述之有機及無機材料之薄膜或塗層可藉溶液技術如噴霧、旋轉塗佈或澆鑄方式形成，以旋轉塗佈法較佳。較佳之溶劑為2-乙氧基乙基醚、環己酮、環戊酮、甲苯、二甲苯、氯苯、N-甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、甲基異丁基酮、2-甲氧基乙基醚、5-甲基-2-己酮、 γ -丁內酯及其混合物。典型上，塗層厚度約0.1至約15微米。至於介電材料，薄膜厚度小於2微米。

添加劑亦可用以增強或賦予特定標的性質，如聚合物領域已知者，包含安定劑、火焰延遲劑、顏料、塑化劑、界面活性劑等。可摻合可相容或不相容聚合物以獲得所需性質。亦可使用黏著性促進劑。此促進劑典型為六甲基二矽胺烷，其可用以與表面如二氧化矽表面上存在之可用羥基官能基(其暴露至濕氣或溼度中)反應。微電子應用之聚合物較好含有低量(一般小於約1 ppm，較好小於10 ppb)之離子雜質，特別是用於介電中間層時。

本文所用之"交聯"代表其中長分子中至少兩分子或兩部分藉化學相互作用連接在一起。此相互作用可以許多方式發生，包含形成共價鍵、形成氫鍵、疏水性、親水性、離子性或靜電相互作用。再者，分子相互作用之特徵亦可為分子及本身之間或兩個或多個分子間藉至少暫時性之物理

連接。

如前述，有些較佳具體例包括在一或所有介電層或低介電常數層中之數個孔洞及/或孔隙。此數個孔洞亦可使用"奈米多孔層"或"超奈米多孔層"表示。本文所用之"奈米多孔層"代表由數個孔洞及非揮發性成分所組成之任何適宜低介電材料(亦即 ≤ 3.0)。本文所用之"實質上"意指在層中以大於51%之重量百分比存在之所需成分。本文所述之層狀材料亦包括：a)具有數個孔隙之介電材料，其中各孔隙具有孔直徑，及b)包括數個顆粒之層，其中該顆粒之粒徑大於孔隙直徑。

於介電材料中併入或導入多孔原可形成數個孔隙及/或孔洞。至少一種多孔原可添加至介電材料及/或層中。該孔隙或孔洞可能因結構重排或材料損失之結果所形成，使得留有孔隙或孔洞或自由體積增加。

本文所用之"孔隙"一詞包含材料中之孔洞及微胞及任何其他名詞意義空間。"孔隙"一詞亦包含材料密度差異其中自由體積增加(已導入"多孔性質")。適當氣體包含相當純的氣體及其混合物。主要為 N_2 及 O_2 之混合物之空氣一般分佈於孔隙中，但純的氣體如氮氣、氫氣、氫氣、 CO_2 或CO亦可。孔隙典型上為球形但或可或又可包含管狀、層狀、平圓形、具有其他形狀之孔洞或前述形狀之組合且可為開孔或封閉。本文所用之"多孔原"可具有各種機制用以形成孔隙但通常為材料，其移除後留下"孔隙"或"孔洞"或可重排產生"孔隙"或"孔洞"之材料。一具體例中，多孔原為照射、加

熱、化學或濕氣可分解、可降解、可解聚合或可斷裂之可分解材料且包含固體、液體或氣體材料。

可分解多孔原可自部份或完全交聯之基質移除或可揮發或擴散而在隨後完全熟化之基質中產生孔隙，且因此降低基質介電常數並增強該犧牲性質。另一具體例中，多孔原可為不分解但可溶於基質中留下"孔隙"之材料。第三具體例中，該多孔原可為不分解但足夠揮發性以在特定升溫如250-350°C範圍逸出之材料。超臨界材料如CO₂可用以移除該多孔原及分解之多孔原片段。較好，對熱分解多孔原而言，該多孔原包括具有分解溫度大於材料之最小交聯溫度之材料。較好，本新穎多孔原具有降解或分解溫度高達約300°C且有些例中大於約300°C。較好，降解或分解之多孔原在大於與多孔原組合之材料之最小交聯溫度下可揮發。較好，該降解或分解之多孔原在約50°C至約450°C之溫度揮發。

雖然國際專利公報WO 00/31183教示多孔原可添加至熱可固性苯并環丁烯、聚芳烯或熱可固性全氟乙烯單體以增加其孔隙度且因此降低樹脂之介電常數，但該參考文獻提示已知可與第一種基質系統充分發揮功用之多孔原未必可在另一基質系統中發揮良好功用。

已知之多孔原如直鏈聚合物、星狀聚合物、交聯聚合奈米球體、嵌段共聚物及高分支之聚合物可與無機為主之化合物及材料用於所欲具體例中。適宜直鏈聚合物為聚醚如聚(乙烯氧)及聚(丙烯氧)；聚丙烯酸酯如聚(甲基丙烯酸甲

酯)；脂族聚碳酸酯如聚(碳酸丙二酯)及聚(碳酸乙二酯)；聚酯；聚砜；聚苯乙烯(包含選自氫化苯乙烯及羥基-取代之苯乙烯之單體單元)；聚(α -甲基苯乙烯)；及其他乙烯基為主之聚合物。可用之聚酯多孔原包含聚己內酯；聚對苯二甲酸乙二醇酯；聚(氧基己二鹽基氧基-1,4-伸苯基)；聚(氧基對苯二甲鹽基氧基-1,4-伸苯基)；聚(氧基己二鹽基氧基-1,6-六伸甲基)；聚乙交酯、聚乳交酯(聚乳酸)、聚乳交酯-乙交酯、聚丙酮酸、聚碳酸酯如聚(六伸甲基碳酸酯)二醇其分子量約500至約2500；及聚醚如聚(雙酚A-共聚-表氯醇)其分子量約300至約6500。適宜之交聯不溶奈米球體(製備為奈米乳液)適宜由聚苯乙烯或聚(甲基丙烯酸甲酯)所構成。適宜之嵌段共聚物為聚乙醇酸酐、聚乳酸、聚(苯乙烯-共聚- α -甲基苯乙烯)、聚(苯乙烯-乙烯氧)、聚(醚內酯)、聚(酯碳酸酯)及聚(內酯乳酸)。適宜高分支聚合物為高分支聚酯，如高分支聚(己內酯)及聚醚如聚乙烯氧及聚丙烯氧。其他可用之多孔原為乙二醇-聚(己內酯)。可用之聚合物嵌段包含聚乙烯基吡啶、氫化聚乙烯基芳族、聚丙烯腈、聚矽氧烷、聚己內鹽胺、聚胺基甲酸酯、聚二烯如聚丁二烯及聚異戊二烯、聚氯乙烯、聚乙縮醛及胺-封端之伸烷氧。其他可用之熱塑性材料包含聚異戊二烯、聚四氫呋喃及聚乙基萆唑琳。

適用於所欲具體例之其他適宜之多孔原包含聚合物，較好為含有一或多個反應性基如羥基或胺基者。該等一般參數中，用於本文揭示之組合物及方法中之適宜聚合物多孔

原為例如聚伸烷氧、聚伸烷氧之單醚、聚伸烷氧之二醚、聚伸烷氧之雙醚、脂族聚酯、丙烯酸聚合物、乙縮醛聚合物、聚(己內酯)、聚(戊內酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(乙烯丁醛)及/或其組合。當多孔原為聚伸烷氧單醚時，一特別具體例為在氧原子與C₁至約C₆烷基醚基團間之C₁至約C₆烷基鏈且其中烷基鏈經取代或未經取代，如聚乙二醇單甲基醚、聚乙二醇二甲基醚、或聚丙二醇單甲基醚。

包括至少兩個稠合芳族環之多孔原(其中各稠合芳族環其上具有至少一個烷基取代基及在相鄰芳族環上之至少兩個烷基取代基之間存在有鍵)可用於所欲具體例。較佳多孔原包含未官能基化之聚蔥嵌戊烯均聚物、官能基化之聚蔥嵌戊烯均聚物、下述之聚蔥嵌戊烯共聚物、聚(2-乙烯基萘)及乙烯基蔥嵌戊烯，及彼此之摻合物。其他可用之多孔原包含金剛烷、鑽石烷、C₆₀碳巨分子及聚原冰片烯。各該等多孔原(包含上述者)可與另一種或其他多孔原材料摻合，如聚己內酯、聚苯乙烯及聚酯。可用摻合物包含未官能化之聚蔥嵌戊烯均聚物及聚己內酯。更佳之多孔原為未官能基化之聚蔥嵌戊烯均聚物、官能基化之聚蔥嵌戊烯均聚物、聚蔥嵌戊烯共聚物及聚原冰片烯。

可用之聚蔥嵌戊烯均聚物可具有重量平均分子量較好約300至約20,000；更好約300至約10,000；且最好約1000至約7000，且可使用不同起始劑如2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)；偶氮二羧酸二-第三丁酯；偶氮二羧酸二-苯基酯；1,1'-偶氮雙(環己烷甲腈)；苯甲醯基過氧化物(BPO)；第三丁基過氧

化；及三氟化硼二乙基醚化物自蔥嵌戊烯聚合而得。該聚蔥嵌戊烯均聚物可具有末端官能基如參鍵或雙鍵至鏈端或以雙或三鍵醇如烯丙基醇、丙炔醇、丁炔醇、丁烯醇或甲基丙烯酸羥基乙基酯終止陽離子性聚合反應。

歐洲專利公報315453教示氧化矽及某種金屬氧化物可與碳反應形成揮發性次氧化物及氣態氧化碳形成孔隙並教示碳源包含任何適宜之有機聚合物包含聚蔥嵌戊烯。但該參考文獻並未教示或提示聚蔥嵌戊烯為可用於非金屬材料之多孔原或可用以降低基質之介電常數或增加介電材料之蝕刻選擇性。

可用之聚蔥嵌戊烯共聚物可為直鏈聚合物、星型聚合物或高分支聚合物。輔單體可具有可導致類似於聚蔥嵌戊烯均聚物之共聚物構型之巨大側基即可導致不同於聚蔥嵌戊烯均聚物之共聚物構型之非巨大側基。具有巨大側基之輔單體包含三甲基乙酸乙烯酯；丙烯酸第三丁酯；苯乙烯； α -甲基苯乙烯；第三丁基苯乙烯；2-乙烯基萘；5-乙烯基-2-原冰片烯；乙烯基環己烷；乙烯基環戊烷；9-乙烯基蔥嵌戊烯；4-乙烯基聯苯；四苯基丁二烯；二苯乙烯；第三丁基二苯乙烯；及茛；及較好為三甲基乙酸乙烯酯。氫聚碳矽烷可作為額外輔單體或與蔥嵌戊烯及至少一種前述輔單體之共聚物成分。可用之氫聚碳矽烷之實例具有10%或75%烯丙基。具有非巨大側基之輔單體包含乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯及乙烯基醚且較好為乙酸乙烯酯。

當討論孔隙產生時，"降解"一詞代表共價鍵斷裂。此鍵斷裂可以數種方式發生包含異相分解及同相分解斷裂。鍵斷裂不需要完全，亦即未必所有可斷裂鍵均斷裂。再者，鍵斷裂在有些鍵中比其他鍵更快速。例如酯鍵一般比醯胺鍵更不安定且因此以較快速率斷裂。鍵斷裂亦可能導致彼此不同之片段釋出，視降解部分之化合組成而定。

孔隙產生製程之較佳具體例中，對熱降解多孔原而言，對含多孔原之材料施加熱能以實質上使多孔原降解或分解成其起始成分或單體。本文所用之"實質上降解"較好意指至少40重量%之多孔原降解或分解。更佳具體例中，至少約50重量%之多孔原降解或分解，且最佳具體例中，至少約80重量%之多孔原降解或分解。另一具體例中，多孔原於另一製程階段溶出並與製成另一階段組合，如微影蝕刻顯影期間或含多孔原之材料確實濕汽提期間。

任何適宜程序或條件可用以移除或至少部分移除至少一種多孔原，包含加熱、溶於溶劑中、優選蝕刻、曝光、電磁照射如紫外光、x-射線、雷射或紅外線照射；機械能如聲振或物理壓力；或粒子照射如 γ 射線、 α 粒子、中子束或電子束，如共同讓渡之專利公報PCT/US96/08678及US專利6,042,994；6,080,526；6,177,143；及6,235,353所教示者，其均併於本文供參考。

本文所述之材料、前驅物及層可為且可以任何方式設計成溶劑化或溶於任何適宜溶劑中，只要所得溶液可塗佈至基材、表面、晶圓或層狀材料上即可。典型溶劑亦為可溶

解單體、異構單體混合物及聚合物之該等溶劑。所欲溶劑包含在所需溫度如臨界溫度會揮發或可加速任何上述設計標的或需要之有機或無機分子之任何適宜純的溶劑或混合物。該溶劑亦包括極性及非極性化合物之任何適宜純的溶劑或混合物。本文所用之"純的"意指具有固定組成之成分。例如純水僅由 H_2O 所構成。本文所用之"混合物"意指非純的成分，包含鹽水。本文所用之"極性"意指分子或化合物在分子或化合物之一點上或沿該分子或化合物上產生不均等電荷、部分電荷或自發性電荷分布之特性。本文所用之"非極性"意指分子或化合物在分子或化合物之一點上或沿該分子或化合物上產生均等電荷、部分電荷或自發性電荷分布之特性。

有些所欲具體例中，溶劑或溶劑混合物(包括至少兩種溶劑)包括被視為烴族溶劑之部分之該等溶劑。烴溶劑為包括碳及氫之該等溶劑。需了解主要烴溶劑為非極性；但有數種烴溶劑可視為極性。烴溶劑一般分成三類：脂族、環狀及芳族。脂族烴溶劑可包括直鏈化合物及分支及可能交聯之化合物兩者，但脂族烴溶劑不視為環狀。環狀烴溶劑為具有類似脂族烴溶劑之性質且以環結構定向之包括至少三個碳原子之該等溶劑。芳族烴溶劑為一般包括三或多個不飽和鍵之含有以一般鍵及/或多環稠合在一起之單環或多環之該等溶劑。所欲烴溶劑包含甲苯、二甲苯、對-二甲苯、間-二甲苯、三甲基苯、溶劑石腦油H、溶劑石腦油A、烷如戊烷、己烷、異己烷、更烷、壬烷、辛烷、十二碳烷、2-

甲基丁烷、十六碳烷、十三碳烷、十五碳烷、環戊烷、2,2,4-三甲基戊烷、石油醚、鹵化烴如氯化烴、硝化烴、苯、1,2-二甲基苯、1,2,4-三甲基苯、礦油精、煤油、異丁基苯、甲基萘、乙基甲苯、石油英。特佳之溶劑包含(但不限於)戊烷、己烷、庚烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯及其混合物或組合。

另一所欲具體例中，溶劑或溶劑混合物可包括不視為烴溶劑類化合物之該等溶劑，如酮類如丙酮、二乙基酮、甲基乙基酮等、醇類；酯類、醚類及胺類。又另一所欲具體例中，溶劑或溶劑混合物可包括本文所述溶劑之任何組合。

較佳具體例中，溶劑包括水、乙醇、丙醇、丙酮、環氧乙烷、苯、甲苯、乙醚、環己酮、丁內酯、甲基乙基酮、及苯甲醚。較佳具體例中，不使用溶劑且選擇至少一種液體單體形成無溶劑調配物。

又期望另一種低介電常數材料亦可包括其他成分。例如，當低介電常數材料暴露至機械應力時，可添加軟化劑或其他保護劑。其他例中當介電材料置於平滑表面時，宜利用黏著促進劑。又其他例中，可期望添加清潔劑或消泡劑。

擴散阻斷材料亦可包括至少一種CVD前驅物材料，如Honeywell電子材料公司、道康寧公司及Schumacher所製得者。該擴散阻斷材料亦可包括至少一種配位體及/或螯合劑。該配位體可包括任何適宜之配位體形成基如吡咯紫質(漆花青)、花青類、多烯烴類、環烯烴類或乙炔類所見者。

擴散阻斷材料亦可包括至少一種液晶材料。此外，擴散阻斷材料可含任何種類之稠合聚芳烯如 corenes、二萘嵌苯、苯并二萘嵌苯、紅烯、嵌二萘、十五碳烯、苯并芴及足夠大小之類似稠合芳烯。

該配位體亦可偶合至金屬原子上。本文所用之"金屬"意指元素週期表之d-區塊及f-區塊中之該等元素，以及具有似金屬性質之該等元素，如矽及鍺。本文所用之"d-區塊"意指在元素核周圍具有填入3d、4d、5d及6d軌域之電子之該等元素。本文所用之"f-區塊"意指在元素核周圍具有填入4f及5f軌域之電子之該等元素，包含鑰系及鈷系。較佳之金屬包含銦、銀、銅、鋁、錫、鉍、鎳及其合金、銀包覆之銅、及銀包覆之鋁。"金屬"一詞亦包含合金、金屬/金屬複合物、金屬陶瓷複合物、金屬聚合物複合物及其他金屬複合物。本文所用之"化合物"意指具有固定組成可藉化學方法斷裂成元素之物質。

數個顆粒可包括至少一種配位體-金屬偶合。該配位體-金屬偶合可包括銅。期望數個顆粒為物理性牽引至該介電材料。又期望數個顆粒形成阻擋層。該阻擋層設計成減少金屬原子擴散入介電材料至少減少25%、至少50%及至少約75%，視阻擋層所選之材料而定。

本文所欲之層狀材料亦可包括具有數個孔隙之介電材料，其中各孔隙具有孔隙直徑，及具有數個顆粒之層或僅為數個顆粒，其中數個顆粒之粒徑為該孔隙直徑或可變的比該孔隙直徑大。

本文亦描述一種使金屬或可擴散原子及/或分子擴散入具有數個孔隙之材料中之擴散達最小之方法，其中該方法包括：a)提供前驅物材料，其包括具有分子尺寸大於數個孔隙任何一個之孔隙直徑之分子；b)提供溶劑載體溶液；c)組合前驅物材料及溶劑載體溶液形成擴散阻斷反應性溶液；及d)將擴散阻斷反應性溶液施加至具有數個孔隙之材料。另一具體例提供一種前驅物材料其分子尺寸小於孔隙直徑，但在製成可界定為熱或化學處理或熱與化學處理兩者組合之製程期間，可藉反應性溶液塗佈後及塗佈後活化可膨脹而阻斷該孔隙。其他具體例提供一種如上述相同特徵之前驅物材料，但可經CVD沉積。使金屬或可擴散原子及/或分子擴散入材料中之擴散達最小之又另一具體例包括見於發證之US專利6,544,650(2003年4月8日發證)及US專利申請號10/326233(2002年12月19日申請)；09/543628(2000年4月5日申請)及10/113461(2002年3月28日申請)之該等方法，該等專利均由Nancy Iwamoto申請並讓渡與Honeywell國際公司，且併於本文供參考。

其他材料層可偶合至層狀介面材料以連續建立層狀元件或印刷電路板。期望額外層將包括類似前述之材料，包含金屬、金屬合金、複合材料、聚合物、單體、有機化合物、無機化合物、有機金屬化合物、樹脂、黏著劑及光學波導材料。

層合材料或外覆材料層可偶合至層狀介面材料，視元件所需規格而定。層合物一般視為纖維強化樹脂介電材料。

外覆材料為當金屬及其他材料如銅併入層合物時產生之次一類層合物(Harper, Charles A., 電子封裝及互連手冊,第2版, McGraw-Hill(紐約), 1997)。

旋塗層及材料亦可添加至層狀介面材料或後續層中。旋塗堆疊膜教示於Michael E. Thomas, "低 κ_{eff} 電介質之旋塗堆疊膜", 固態技術(2001年7月), 其併入本文供參考。

其他額外材料層實例包括金屬(如可用以形成穿孔填充或印刷電路板者且亦可為包含於US專利號5,780,755; 6,113,781; 6,348,139; 及6,332,233者, 其均併於本文供參考)、金屬擴散層、掩模層、抗反射塗佈層、黏著促進層等。

本文所述之層狀材料或元件應用包括將材料及/或元件併入另一層狀材料、電子元件或完工之電子產品中。本文所欲之電子元件一般認為包括可用於電子為主產品之任何層狀元件。所欲電子元件包括電路板、晶片封裝、分隔片材、電路板之介電元件、印刷金屬板、及電路板其他元件如電容、感應器及電阻。電子元件或半導體元件可包括本文所述之所欲層狀元件。

電子為主之產品可為"完工者"意指其在工業上已可使用或已可由其他消費者。完工之消費者產品實例為電視、電腦、行動電話、呼叫器、掌上型組織器(organizer)、攜帶式收音機、汽車音響、及遙控器。又所欲者為"中間物"產品如潛在可利用於完工產品之電路板、晶片封裝、及鍵盤。

電子產品亦可包括在由理論模型發展至最終量產/仿造之任何階段之原型元件。原型可或未含所有完工產品所需

之所有確實元件，且原型可具有架構該複合材料之有些元件以使其他元件上之最初測試之最初效果無效。

本文所用之"電子元件"意指可用於電路以獲得些許所需電氣作用之任何裝置或零件。本文所欲之電子元件可以許多方式分類，包含分類為主動元件及被動元件。主動元件為可有些許動力功能之電子元件如增幅、諧振或訊號控制，其操作一般需要動力。實例為雙極電晶體、場-效電晶體及積體電路。被動元件為靜態操作之電子元件，亦即通常無法增幅或諧振且一般不需要動力供其特徵操作。實例為習知電晶體、電容、誘電體、二極體、整流器及保險絲。

本文所欲之電子元件亦可分類為導電體、半導體或絕緣體。此處，導電體為可使電荷載體(如電子)易於以電流在原子間移動之元件。導電元件實例為電路軌跡及包括金屬之穿孔。絕緣體為其功能實質上與材料極度阻抗電流導電之能力有關之元件，如用以電分離其他元件之材料，同時半導體為其功能實質上與材料在導體及絕緣體之間傳導電流之能力有關之元件。半導體元件實例為電晶體、二極體、有些雷射、整流器、閘流晶體管及光感器。

本文所欲之電子元件亦可分類為電源或功率消耗者。電源元件典型上用以驅動其他元件且包含電池、電容、線圈及燃料電池。本文所用之"電池"意指經由化學反應可產生可用量電力之裝置。類似地，可充電或二級電池為經由化學反應儲存可用電力之裝置。功率消耗元件包含電阻、電晶體、ICs、感應器等。

又本文所欲之電子元件亦可分類為不連續或整合者。不連續元件為可提供集中在電路一處之一種特定電性質之裝置。實例為電阻、電容、二極體及電晶體。整合元件為可在電路一處提供多重電性質之元件組合。實例為ICs，亦即積體電路其中數個元件及連接軌跡係組合進行多重或複雜功能如邏輯者。

實例

實例1：實驗模擬銅擴散經一般材料

圖14-15顯示銅原子10導入並擴散經數個矽原子20之實驗模擬。圖14顯示銅原子10擴散入數個矽原子20之前之依序排列之數個矽原子20。圖15顯示銅原子10開始擴散且誘發數個矽原子20失序之數個矽原子20。所計算之 E_a 小於0.5eV，與文獻值相符(0.43eV- p12-101化學及物理CRC手冊77版1996-1997, David R. Lide編輯，CRC出版社)。

圖16-17顯示銅原子100導入並擴散經氧化矽基質120之實驗模擬。圖16顯示銅原子100自側視方向擴散，其中銅原子100到達氧化矽基質120。圖17顯示銅原子100以上下方向擴散入氧化矽基質120，其中銅100已擴散通過氧化矽基質120。所計算之 E_a 約1.3eV。

圖18顯示具有數個孔隙210之多孔有機材料基質200之實驗模擬，其中多孔有機材料基質200偶合至基材220。基質撓性及基質介面反應，亦即材料設計，在常式控制或消除銅擴散通過該多孔有機材料基質200時非常重要。最遭狀況下之計算 E_a 約3.0eV。

圖 19 顯示藉上述實驗模擬測定之銅擴散活化能。如所示，多孔材料及矽之活化能小於約 0.4eV。就使銅原子擴散最小或消除而言，對擴散常數(D)在 700K 小於 1×10^{-14} cm²/秒而言，最小活化能必須大於約 1.3eV。圖 20 顯示具有孔隙 310 之多孔材料 300 之分子模擬。本文期望阻斷分子 320 可導入該多孔材料 300 中，以阻斷該孔隙 310 並控制擴散原子及/或分子如銅原子之擴散。所建立之阻斷要件提示為了使阻斷分子之阻斷能力最大，該分子 a) 本身不擴散經過該孔隙(由模型實驗評估大於約 1.7eV)；及 b) 具有朝銅擴散之高活化能(由模型實驗評估大於約 1.3eV)。

圖 21A、21B 及 22 顯示所研究之阻斷劑實例。銅通過阻斷劑之模擬實驗提示該等結構對銅擴散之活化能超過 3eV。類似此之化合物具有適當密度及硬度以阻斷銅移動。

實例 2：阻斷劑之擴散實驗

此設定實驗中，利用數種阻斷劑及兩種主要類型之孔隙進行研究。阻斷劑包括兩種主要人造形體，使用硬質核心結構外包所需官能基。圖 21A 所示之阻斷劑分子 "A" 包括有機矽烷為主之籠型阻斷劑分子(無機)，其中該表面官能基及內部硬質核心官能基由有機矽烷所包括；及圖 21B 所示之阻斷劑分子 "B" 包括附接至硬質有機核心結構之樹枝狀聚物胺為主之阻斷劑分子(有機)表面結構。圖 22 所示之阻斷分子包括混合之有機矽烷及有機結構。該等阻斷劑分子對銅原子擴散具有適當活化能。如前述，亦研究兩種主要類型之孔隙：無機氧化矽孔隙(一般氧化矽所代表)及有機孔隙(由

GX3TM所代表，Honeywell電子材料公司所製造)。相關轉化因數為23.1仟卡/eV。

圖23顯示無機及有機阻斷劑對無機及有機孔隙兩者之作用圖形，對阻斷劑本身擴散之活化能隨阻斷劑大小增加。圖23顯示分子可設計成符合幾何及能量需求。圖24顯示兩種圖(A)及(B)，其中圖A顯示電介質-阻斷劑相互作用能(仟卡/莫耳)相對活化能(仟卡/莫耳)，及圖B顯示阻斷劑/孔隙開放比例相對於電介質-阻斷劑相互作用能(仟卡/莫耳)。通常，增加活化能需要較低之阻斷劑與孔隙(或基材表面)間之相互作用。

圖25顯示兩種圖(A)及(B)，其中圖A顯示阻斷劑橫截面/孔隙開孔相對於活化能，及圖B顯示阻斷劑/孔隙面積比例相對於相對活化能。需注意小於約 1×10^{-14} 之擴散常數所需之活化能約40仟卡/莫耳。由該等圖形，可看出通常結合愈佳活化能愈差。最穩定之趨勢為GX3TM/有機樹枝狀聚物及SiO₂/氧化矽阻斷劑。該等結果提示通常相互作用不利於活化能。圖26顯示由上述實驗模擬所概述之活化能。

圖27顯示兩種圖形(A)及(B)，其顯示硬質孔隙(固定)及可撓孔隙(移動或"未固定")間之差異。由該等圖形可了解a)對擴散之反應包含基質"反應"；及b)對GX3TM而言，可撓性基質有助於阻擋阻斷劑擴散同時具有低相互作用(結合能或BE)。圖28確認圖27所示之資訊，顯示當GX3TM孔隙僅與氧化矽阻斷劑使用時，最糟狀況臆測為硬質核心。因此對大部分有機物而言，當基質一般為無高度懸垂分支結構之硬

質物時，擴散可能性增加。依據該模型，與氧化矽為主之基質相較，與擴散關聯之硬質性係由於有機基質之較低密度。圖29亦確認對矽為主之孔隙而言，基質效果差異較不明顯-意指任一種基質類型(硬質/固定及撓性/未固定)需與樹枝狀聚物阻斷劑及氧化矽籠型阻斷劑一起作用，只要該阻斷劑/開放截面比例夠大。亦即，通常注意到基質效果，其與介電基質結構直接相關且反應於力(熱、機械或其他)且與前述之"有效黏度"間接相關，此提示有效黏度越高，擴散傾向越低且對擴散之活化能越高。有效黏度反應於基質硬度以及其密度。電介質密度及介面密度已在前述以銅移動加以討論，且在本文亦可應用於其他分子。圖30-34顯示上述阻斷劑/孔隙模擬之其他實驗及具體例，其仍確認本文所述結果。該模擬實驗顯示通常阻斷材料與電介質孔隙間之較低相互作用能(結合能BE)可藉增加擴散所需之活化能而降低其擴散經開放孔隙之傾向。

回至阻斷劑分子之描述，分子構造或結構變得顯而易見。恰如該介電基質藉由牽引基質移動而必須具有低"有效黏度"，該阻斷劑對該構造具有相同牽引。

除了阻斷劑需大於孔隙、牽引對阻斷劑結構之內部移動以外，具體例將包含由高度分支(樹枝狀聚物)表面所包圍之高度硬質核心所構成。核心之硬度尺寸係選擇大至足以牽引該高度分支表面移動。此外，表面足夠分支以牽引表面移動並增加阻斷劑表面之原子密度。較好之表面基亦將含有可降低與孔隙相互作用之官能基以進一步限制阻斷劑分

子本身擴散。但其他具體例中，阻斷劑表面可含有其他官能基以提供與下層之反應性或反應性催化、阻斷劑聚合反應、或對其他製程如CVD/ALD攜帶前驅物。

實例3：製程應用

如前述，圖21A、21B及22顯示阻斷結構，其可如所述作為被動阻斷劑，或可進一步官能基化用於對電子材料工業重要之其他製程。

例如，阻斷劑結構表面可由活性化學蝕刻劑或清潔劑如氟為主之氧化矽蝕刻劑或胺為主之羥基清潔劑所構成。例如表面終端官能基可含有氟化銨、氫氧化銨之離子對作為活性蝕刻劑或清潔劑。該表面之終端官能基可含有光感超酸，其照射後作為蝕刻劑或清潔劑。該超酸亦可提供催化條件供進一步使底層斷裂。分子之尺寸及形狀之阻斷性質限制阻斷分子滲透入介電材料，但具有反應性官能基以僅蝕刻或清潔中間物表面提供經控制之蝕刻或控制之清潔分子。

另一所欲具體例中，阻斷分子之表面官能基亦可含有可進一步還原或直接作為金屬沉積之晶種層之複合銅或金屬。此複合物可含有配位體如吡咯紫質類(漆花青)、花青類、多烯烴類、環烯烴類或乙炔類所見者。

又另一具體例中，表面官能基可含有可交聯基(熱、化學或光化學)，其作用以使電介質之中間物表面密實。可交聯官能基可為烯烴或多烯烴、環烯烴、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、氰基丙烯酸酯、氰酸酯、環氧化物、乙炔類、矽烷

類、烷氧基有機矽烷、乙烯氧基有機矽烷、氰基丙烯酸酯、異氰酸酯、異氰尿酸酯、 α, β 不飽和醛或酮、 α, β 不飽和酯、 α, β 不飽和醯胺、 α, β 不飽和亞醯胺。此外，可交聯之官能基可由設計成特異地反應成基材表面官能基之反應物所構成。反應物組合實例包含用於表面環氧基或異氰酸酯之醇或胺；用於表面醇、胺或環氧基之酯或酸酐；用於表面醇或胺等之環氧基或異氰酸酯。此方式中，並未損及巨大介電層之介電常數，但永久更機械阻抗障壁為共價鍵結結果。此永久障壁可在其他製程如蝕刻(乾/濕)、清潔、CVD應用或CMP(熱機械拋光)程序之前使用以提供表面對該製程之增進抗性。例如CMP中，障壁提供對溶劑滲透之更大抗性，該滲透可降解機械性能及對製程之選擇性。

如含有可交聯基之類似角色，表面終端官能基可含光感觸媒如游離基或超酸產生劑，其作為電介質或阻斷劑分子/電介質之中間界面交聯觸媒或作為供次一製程層固化用之觸媒。此觸媒包含翁鹽(例如二芳基碘翁鹽如二苯基碘翁、三芳基磺醯翁鹽、苯烯基磺醯翁鹽、芴翁鹽、三苯基吡喃翁鹽、二烷基苯醯基磺醯翁鹽等)、過氧化物及過氧酸。

另一所欲具體例中，該表面官能基調整成與製程之隨後層化學可相容。該阻斷劑分子可用以增進電介質、光阻劑、BARC層或金屬層之黏著性，視其應用於IC製程中而定。藉由使具有附接至次一接觸層或與其反應之基之表面官能活化可獲得增進之黏著劑。該阻斷劑分子亦可用於增進隨後層之濕潤性(表面濕潤劑)，而不破壞底下層。表面濕潤增進

作用可使用附接表面官能基而進行。界面活性劑中所用之典型官能基包含長鏈脂肪酸、聚氧乙烯、聚氧丙烯、碳水化合物及長鏈有機酸或磺酸。

阻斷劑亦可用以增進特定阻斷位置之CVD/ALD沉積作用，視CVD/ALD前驅物而定。例如若阻斷劑分子之表面官能基具有對金屬CVD/ALD前驅物之較佳結合配位體，在該等位置需優先沉積而不用擔心CVD/ALD前驅物進一步滲透入底下層內部。若阻斷劑分子官能基由對銅或其他金屬特異之配位體分子所構成，其可以障壁層或前驅物層優先沉積在該等表面上。此配位體包含：吡咯紫質類(漆花青)、花青類、多烯烴類、環烯烴類或乙炔類。

又另一所欲具體例中，阻斷分子之官能基可調整至使分子差異擴散以攜帶特定物種進入結構內部。該差異擴散可藉控制阻斷分子尺寸或附接長鏈側單股鏈(其活性由鏈官能基所界定)或在鏈側端附接而控制。此可使其他物種如金屬前驅物(其可隨後反應成金屬)、金屬氧化物及混合無機化合物或中間物部分滲透。若包埋之前驅物與金屬反應，則新的複合材料可作用為電阻結構，其未經額外光微影蝕刻而製造，且當隨後表面金屬化將可提供電極。使用相同原理，若包埋之前驅物為無機氧化物或無機複合物，則可自最初介電結構製造電容。若包埋之前驅物為鐵電無基物，則可製造鐵電開關結構。若包埋前驅物為CVD石墨/鑽石觸媒，則可製造增進之熱層。

藉由附接長鏈反應物物種至該阻斷分子可在底下介電層

製造差異介電常數。介電常數改變量將由長鏈物種之長度及附接之官能基所界定。該包埋反應物如觸媒、超酸、胺鹽或溶劑化或輔溶劑化官能基。該超酸或觸媒功能可為進一步使底下層交聯(增加介電常數及增加蝕刻阻抗)或催化性降解(降低介電常數)。該胺鹽可作用以使周圍中間物降解為長鏈官能基。該溶劑化或輔溶劑化官能基如聚乙烯氧、聚丙烯氧、聚乳酸、聚乳酸乙酯、聚乙烯基磺酸當與最後清潔步驟加工時可作為使內部材料輔溶劑化，或可作為起始及增進蝕刻速率(降低蝕刻抗性)。

因此，已揭示層狀材料及元件之特定具體例、形成方法及應用。但熟知本技藝者將了解除了已描述者以外，可在不脫離本發明理論之下有許多更多改質。因此本發明目的不受限，而係在申請專利範圍所屬之精神內。再者，解析說明書及申請專利範圍，所有名詞已可能之最大方式解析。尤其，"包括"等名詞需以非排外方式代表元素、元件或步驟，顯示參考元素、元件或步驟可存在、利用、或與未表示之其他元素、元件或步驟組合。

表 1

形體尺寸及製程複雜性將影響材料選擇

製造年份	2001	2002	2003	2006	2007	2010	2013	2016
DRAM 1/2間距(mm)	130	115	100	70	65	45	32	22
MPU/ASIO 1/2(mm)	50	130	107	70	65	45	32	22
MPU印刷間極長度(mm)	90	75	65	40	35	25	18	13
MPU物理間極長度(mm)	65	53	45	28	25	18	13	9.0
金屬層數	8	8	8	10	10	10	11	11
光學層接地版/電容數	2	2	4	4	4	4	4	4
總互連長度(m/cm2)-僅有主動線路,球階級除外(1)	4086	4843	5788	10022	11169	16063	22695	33508
局部線路間距(mm)	350	295	245	170	150	105	75	50
導體有效電阻($\mu\Omega$ -cm) Cu2.2中間線路	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
障壁/外包厚度(對銅中間線路而言)(mm)(3)	6	14	12	8	7	5	6.5	2.5
層內金屬絕緣體-有效介電常數(κ)	3.0-3.6	3.0-3.6	3.0-3.6	2.6-3.1	2.3-2.7	2.1	1.9	1.8
層內金屬絕緣體(預期最小)	<2.7	<2.7	<2.7	<2.4	<2.1	<1.9	<1.7	<1.6
整體介電常數(κ)								

【圖式簡單說明】

表1顯示形體尺寸及製成複雜性將如何衝擊材料選擇。

先前技術圖1顯示模擬非晶型 SiO_2 原子排列在藉熱或CVD生長製程形成後分子長相如何。

先前技術圖2顯示非晶型氧化矽之空隙孔徑分布之對數-公稱模型。

先前技術圖3顯示在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)聚合物中電腦產生之原子間隔排列。

圖4顯示所期望之層狀材料之孔徑相對於銅移動速率之模擬圖。

圖5顯示所期望之層狀材料之介電層密度相對於銅移動速率之圖。

圖6顯示所期望之層狀材料之介面C密度相對於銅移動速率之圖。

圖7顯示可對傳遞氣體、液體或固體物種通過變化厚度(x)之材料獲得材料擴散係數值範圍之"主要曲線"。

圖7A顯示得自圖7之以小氣體分子強調之傳遞過程之"主要曲線"。

圖8顯示擴散劑尺寸及孔徑之關聯性。

圖9顯示使用最少60秒延遲時間之黏度範圍評估實例。

圖10顯示 $\log(\text{顆粒直徑, m})$ 相對於 $\log(\text{顆粒}/\text{m}^3)$ 之作圖。

圖11顯示 $\log(\text{顆粒直徑, cm})$ 相對於 $\log(\text{擴散係數})$ 之作圖。

圖12顯示 $\log(\text{顆粒直徑, cm})$ 相對於 $\log(\text{擴散係數})$ 之兩個作圖。

圖 13 顯示數種標準氣體之擴散係數作圖。

圖 14 顯示多數個有次序之矽原子。

圖 15 顯示當銅原子開始擴散時之多數個矽原子。

圖 16 顯示銅原子自側視方向之擴散。

圖 17 顯示銅原子自由上向下觀看方向之擴散。

圖 18 顯示多孔有機基質之實驗模擬。

圖 19 顯示銅擴散活化能。

圖 20 顯示多孔材料之分子模擬。

圖 21A 顯示數種期望之氧化矽為主之阻斷劑，其中硬質核心及表面分支結構係以有機矽烷為主。

圖 21B 顯示數種期望之有機阻斷劑，其中硬質核心及表面分支結構均以有機物為主。

圖 22 顯示數種期望之混合有機/無機阻斷劑，其中硬質核心及表面分支結構為混合之矽烷及有機物。

圖 23 顯示阻斷劑/孔隙面積比例相對於相對活化能。

圖 24A 顯示介電阻斷相互作用能(仟卡/莫耳)相對於活化能(仟卡/莫耳)。

圖 24B 顯示阻斷劑/孔隙開孔比例相對於介電-阻斷劑相互作用能(仟卡/莫耳)。

圖 25A 顯示阻斷劑截面/孔隙開孔相對於活化能。

圖 25B 顯示阻斷劑/孔隙面積比例相對於相對活化能。

圖 26 顯示自所欲之實驗模擬所得之活性能概述。

圖 27 顯示圖形(A)及(B)，其顯示硬質核心(固定)及可變孔隙(移動或"不固定")間之差異。

圖 28 顯示當使用 GX3TM 孔隙僅與氧化矽阻斷劑時，假定硬質核心所預測之最糟狀況。

圖 29 顯示對矽氧為主之孔隙而言，基質效果差異較不明顯。

圖 30 顯示使用樹枝狀聚物 T8 倍半矽氧烷核心之數個所欲具體例。

圖 31 顯示使用樹枝狀聚物 T8 倍半矽氧烷核心之數個所欲具體例。

圖 32 顯示使用樹枝狀聚物 T8 倍半矽氧烷核心之數個所欲具體例。

圖 33 顯示使用 GX3TM 孔隙之數個所欲具體例。

圖 34 顯示使用氧化矽孔隙之數個所欲具體例。

伍、中文發明摘要：

一種層狀元件，包含：基材；具有數個孔隙之介電材料，其中該材料偶合至該基材；及偶合至低 κ 介電材料之擴散阻斷材料，其中該擴散阻斷材料被牽引至低 κ 介電材料。亦有關一種層狀材料，包含：具有數個孔隙之介電材料，其中各孔隙具有孔隙直徑；及包括數個擴散阻斷顆粒之層，其中該顆粒之粒徑大於該孔隙直徑。本發明另揭示一種使金屬原子擴散入具有數個孔隙之材料中之擴散達最小之方法，包含：提供前驅物材料，其包括具有分子尺寸大於任何數個孔隙之孔隙直徑之分子；提供溶劑載體溶液；組合前驅物材料及溶劑載體溶液形成擴散阻斷反應性溶液；及將擴散阻斷反應性溶液施加至多孔材料層。

陸、英文發明摘要：

A layered component is described that includes: a substrate; a dielectric material having a plurality of pores, wherein the material is coupled to the substrate; and a diffusion blocking material coupled to the low k dielectric material, wherein the diffusion blocking material is attracted to the low k dielectric material. A layered material is also described that includes: a dielectric material having a plurality of pores, wherein each pore has a pore diameter; and a layer comprising a plurality of diffusion blocking particles, wherein the particles have a particle size that is larger than the pore diameter. Methods of minimizing the diffusion of metal atoms into a material having a plurality of pores are further disclosed that include: providing a precursor material that comprises molecules having a molecule size that is larger than a pore diameter of any of the plurality of pores; providing a solvent carrier solution; combining the precursor material and the solvent carrier solution to form a diffusion blocking reactive solution; and applying the diffusion blocking reactive solution to a layer of porous material.

拾、申請專利範圍：

1. 一種層狀元件，包括：

基材；

具有數個孔隙之介電材料，其中該材料偶合至該基材；及

偶合至低 κ 介電材料之擴散阻斷材料，其中該擴散阻斷材料被牽引至低 κ 介電材料。

2. 如申請專利範圍第1項之層狀元件，其中該基材包括數層。

3. 如申請專利範圍第1項之層狀元件，其中該數層包括至少一個矽晶圓。

4. 如申請專利範圍第1項之層狀元件，其中該介電材料包括至少一種有機化合物。

5. 如申請專利範圍第4項之層狀元件，其中該至少一種有機化合物包括至少一種籠型化合物。

6. 如申請專利範圍第5項之層狀元件，其中該至少一種籠型化合物包括金剛烷。

7. 如申請專利範圍第1項之層狀元件，其中該介電材料包括低 κ 介電材料。

8. 如申請專利範圍第1項之層狀元件，其中該介電材料包括至少一種無機化合物。

9. 如申請專利範圍第1項之層狀元件，其中該擴散阻斷材料包括至少一種CVD或ALD前驅物材料。

10. 如申請專利範圍第1項之層狀元件，其中該擴散阻斷材料

包括至少一種配位體。

11. 如申請專利範圍第10項之層狀元件，其中該至少一種配位體係偶合至金屬原子。
12. 如申請專利範圍第10項之層狀元件，其中該配位體包括花青基、阿朴啡基、乙炔基、環戊二烯基、環烯烴基或多烯烴基。
13. 如申請專利範圍第11項之層狀元件，其中該金屬原子為銅、鐵、鈷、鈦、鉭、銀、鎂、鋁、金、鋅、鎢或鉻。
14. 一種層狀材料，包括：

具有數個孔隙之介電材料，其中各孔隙具有孔隙直徑；及

包括數個擴散阻斷顆粒之層，其中該顆粒之粒徑大於該孔隙直徑。
15. 如申請專利範圍第14項之層狀元件，其中該介電材料包括低 κ 介電材料。
16. 如申請專利範圍第14項之層狀元件，其中該數個顆粒包括至少一種CVD或ALD前驅物。
17. 如申請專利範圍第14項之層狀元件，其中該數個顆粒包括至少一種配位體-金屬偶合。
18. 如申請專利範圍第17項之層狀元件，其中該至少一種配位體-金屬偶合包括銅。
19. 如申請專利範圍第14項之層狀元件，其中該數個顆粒為物理性附接至該介電材料。
20. 如申請專利範圍第14項之層狀元件，其中該數個顆粒形

成阻擋層。

21. 如申請專利範圍第20項之層狀元件，其中該阻擋層使金屬原子對介電材料之擴散降低至少約50%。
22. 如申請專利範圍第21項之層狀元件，其中該阻擋層使金屬原子對介電材料之擴散降低至少約75%。
23. 如申請專利範圍第14項之層狀元件，其中該數個顆粒包括至少一種可交聯取代基。
24. 如申請專利範圍第14項之層狀元件，其中該數個顆粒包括至少一種可聚合基。
25. 如申請專利範圍第14項之層狀元件，其中該數個顆粒包括對基材之差異擴散性質，包含控制尺寸、結構硬度、或側鏈或其反應性物種可經隨後製程獲得。
26. 如申請專利範圍第14項之層狀元件，其中該數個顆粒包括至少一種具有催化潛力之官能基。
27. 如申請專利範圍第14項之層狀元件，其中該數個顆粒包括至少一種黏著促進基。
28. 如申請專利範圍第14項之層狀元件，其中該數個顆粒包括至少一種表面濕潤劑。
29. 如申請專利範圍第14項之層狀元件，其中該數個顆粒包括至少一種對鄰近材料層之溶解劑。
30. 如申請專利範圍第14項之層狀元件，其中該數個顆粒包括至少一種氟化物為主之氧化矽蝕刻劑。
31. 如申請專利範圍第14項之層狀元件，其中該數個顆粒包括至少一種胺為主之羥基清潔劑。

32. 如申請專利範圍第14項之層狀元件，其中該數個顆粒為在表面自我裝配者或包括可控制自我裝配之表面官能基。
33. 如申請專利範圍第14項之層狀元件，其中該擴散阻斷顆粒包括周圍有表面層之三維硬質核心結構。
34. 如申請專利範圍第33項之層狀元件，其中該硬質核心結構包括倍半矽氧烷籠型或立方籠型結構，其中該立方籠型結構包括倍半矽氧烷籠形之一般構造形狀或硬質無機陶瓷結構如沸石。
35. 如申請專利範圍第33項之層狀元件，其中該硬質核心結構包括金剛烷基、巴克球(buckyball)或C₆₀碳巨分子基(fullerenyl)、原冰片基、C₁₆H₁₆(paracyclophane)或硬質金屬有機物(如芴基、金屬環戊二烯)。
36. 如申請專利範圍第33項之層狀元件，其中圍繞該硬質核心之表面層包括高度分支之結構。
37. 如申請專利範圍第36項之層狀元件，其中該高度分支結構包括樹枝狀聚物結構。
38. 如申請專利範圍第37項之層狀元件，其中該樹枝狀聚物包括至少一種聚伸丙亞胺、聚伸乙亞胺、聚(丙烯氧-丙烯亞胺)、聚(乙烯氧-丙烯亞胺)、聚(乙烯氧-乙烯亞胺)、聚(丙烯氧-乙烯亞胺)、聚(三烯丙基胺)、聚(三烯丙基甲烷)、聚(四烯丙基甲烷)、聚((肆甲基丙烯基)甲烷)。
39. 如申請專利範圍第33項之層狀元件，其中該表面層包括高度分支之有機矽烷。

40. 一種使金屬原子擴散入具有數個孔隙之材料中之擴散達最小之方法，包括：

提供前驅物材料，其包括具有分子尺寸大於任何數個孔隙之孔隙直徑之分子；

提供溶劑載體溶液；

組合前驅物材料及溶劑載體溶液形成擴散阻斷反應性溶液；及

將擴散阻斷反應性溶液施加至多孔材料層。

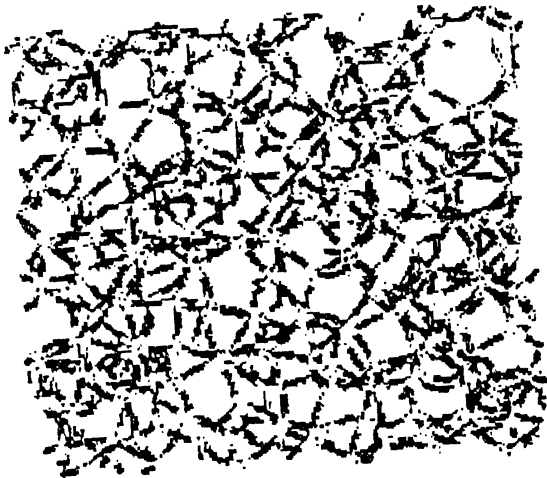
41. 如申請專利範圍第40項之方法，其中包括數個孔隙之該材料進一步偶合至基材上。
42. 如申請專利範圍第41項之方法，其中該基材包括數層。
43. 如申請專利範圍第42項之方法，其中該數層包括至少一種矽晶圓。
44. 如申請專利範圍第40項之方法，其中具有數個孔隙之材料包括具有介電常數小於約4之介電材料。
45. 如申請專利範圍第44項之方法，其中該介電材料包括至少一種有機化合物。
46. 如申請專利範圍第45項之方法，其中該至少一種有機化合物包括至少一種籠型化合物。
47. 如申請專利範圍第46項之方法，其中該至少一種籠型化合物包括金剛烷。
48. 如申請專利範圍第44項之方法，其中該介電材料包括至少一種無機化合物。
49. 如申請專利範圍第40項之方法，其中該擴散阻斷反應性

材料包括至少一種CVD或ALD前驅物材料。

50. 如申請專利範圍第40項之方法，其中該擴散阻斷反應性材料包括至少一種配位體。
51. 如申請專利範圍第50項之方法，其中該至少一種配位體係偶合至金屬原子。
52. 如申請專利範圍第50項之方法，其中該配位體包括花青基、阿朴啡基、乙炔基、環戊二烯基、環-烯烴基或多烯烴基。
53. 如申請專利範圍第51項之方法，其中該金屬原子為銅、鐵、鈷、鈦、鉭、銀、鎂、鋁、金、鋅、鎢或鉻。
54. 如申請專利範圍第40項之方法，其中該擴散阻斷反應性溶液係物理性牽引至該介電材料。
55. 如申請專利範圍第54項之方法，其中該擴散阻斷反應性溶液形成阻擋層。
56. 如申請專利範圍第55項之方法，其中該阻擋層使金屬原子對材料之擴散降低至少約50%。
57. 如申請專利範圍第56項之方法，其中該阻擋層使金屬原子對材料之擴散降低至少約75%。
58. 一種電子元件，包括如申請專利範圍第1項之層狀材料。
59. 一種電子元件，包括如申請專利範圍第14項之層狀材料。
60. 一種半導體元件，包括如申請專利範圍第1項之層狀材料。
61. 一種半導體元件，包括如申請專利範圍第14項之層狀材料。

拾壹、圖式：

先前技術
圖 1



說明書

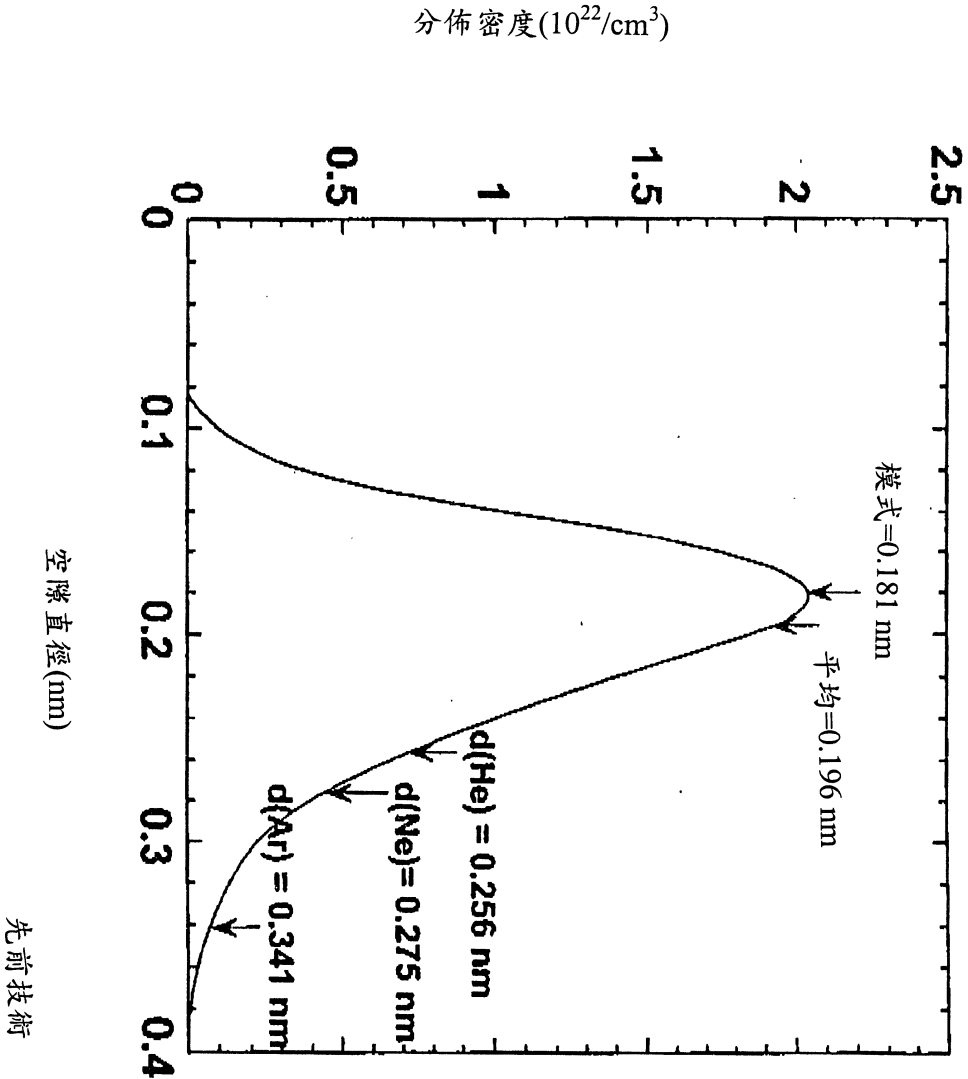


圖2

先前技術



先前技術

圖 3

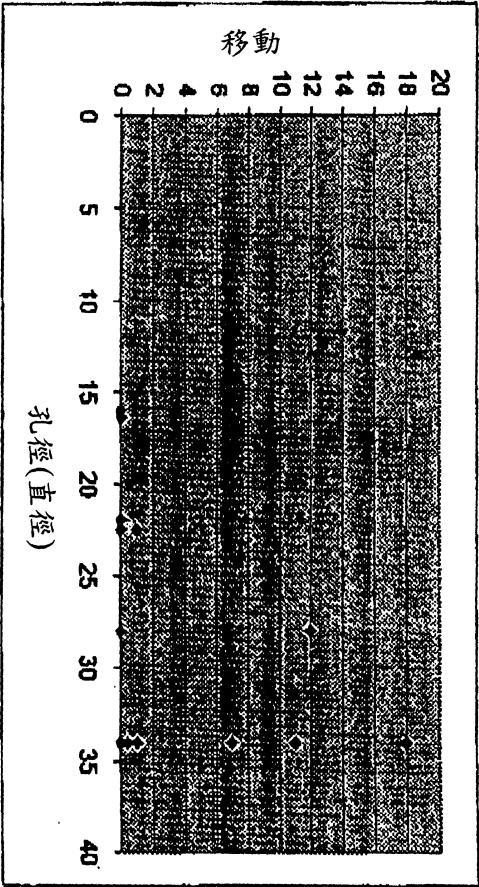


圖4

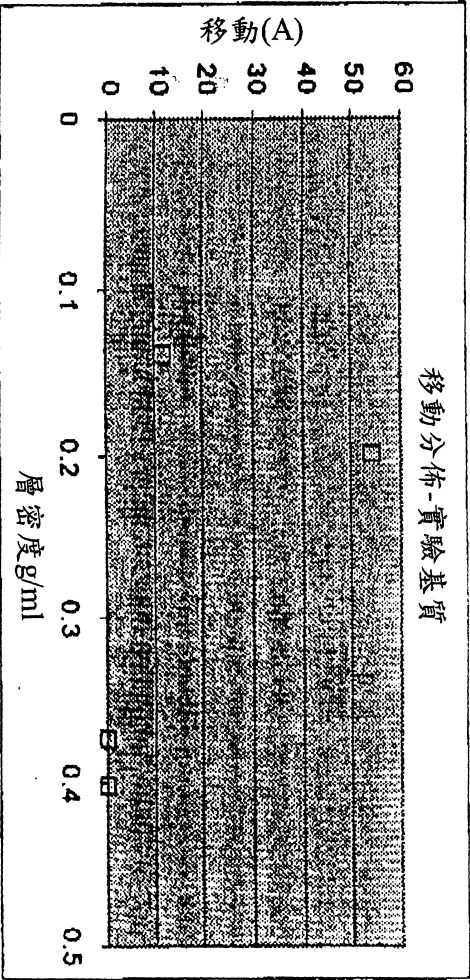


圖5

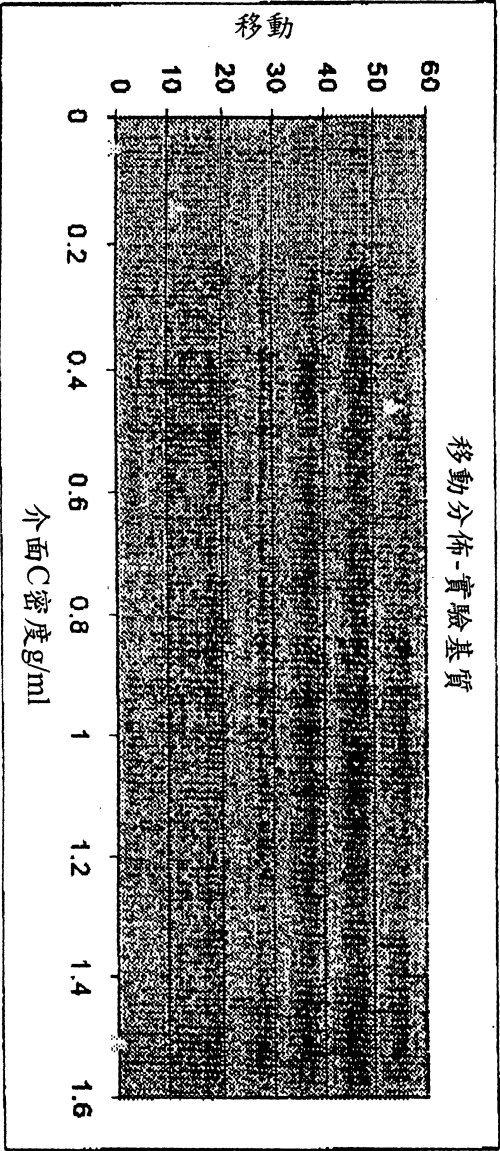
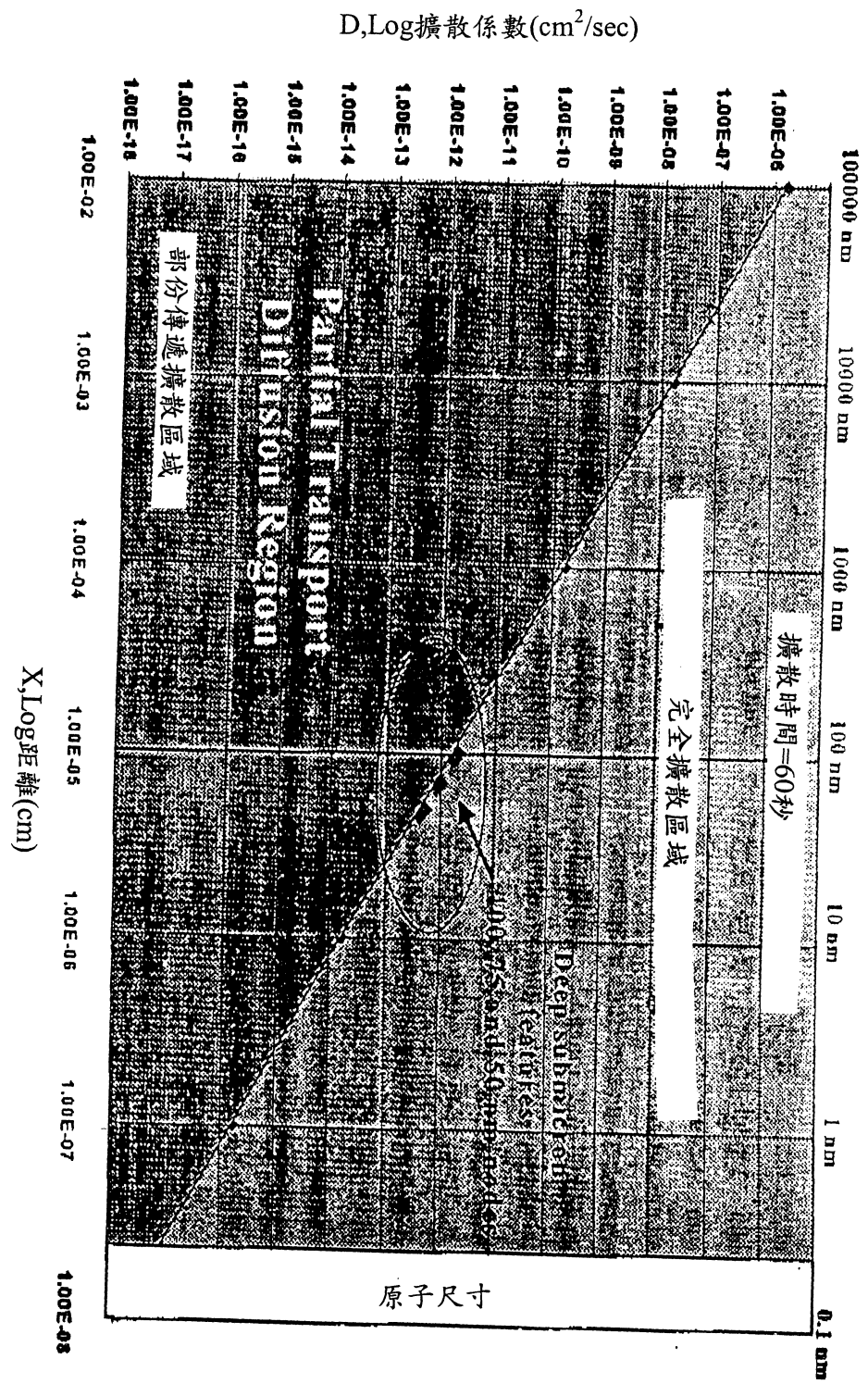


圖6



擴散係數D相對於傳遞距離之Log-Log作圖

圖7

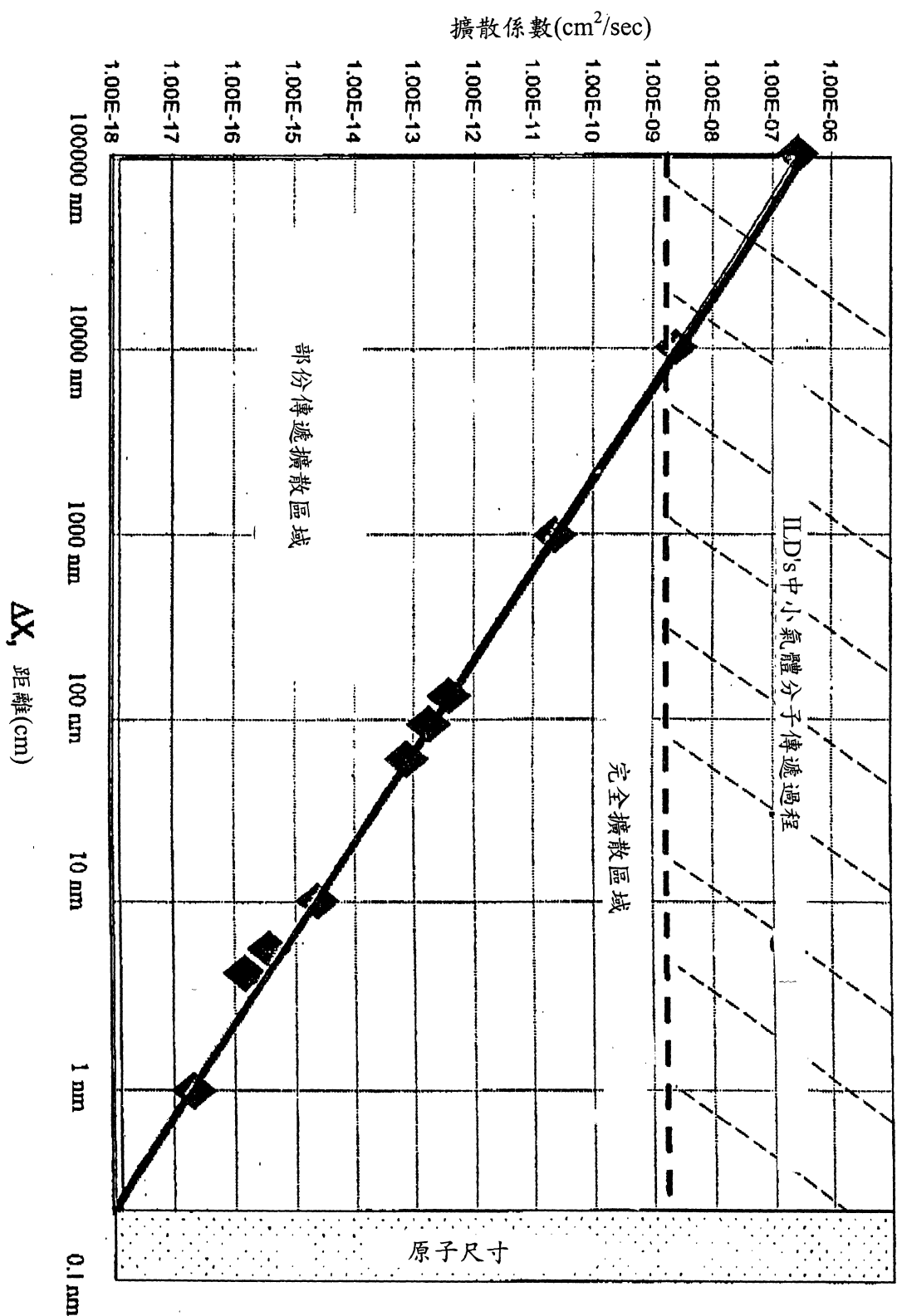
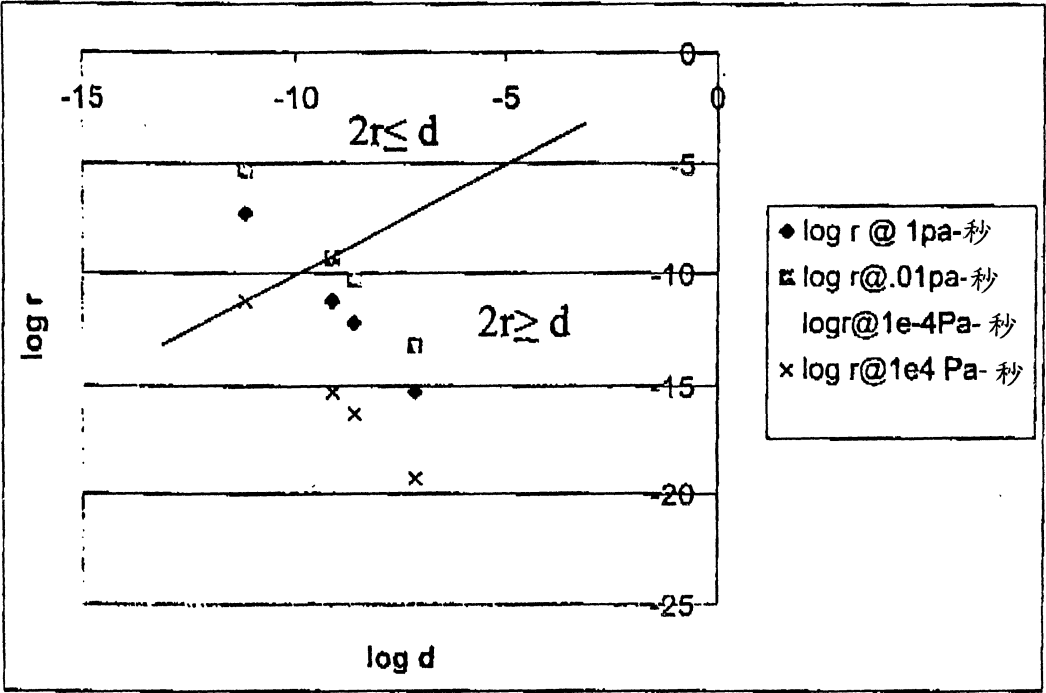
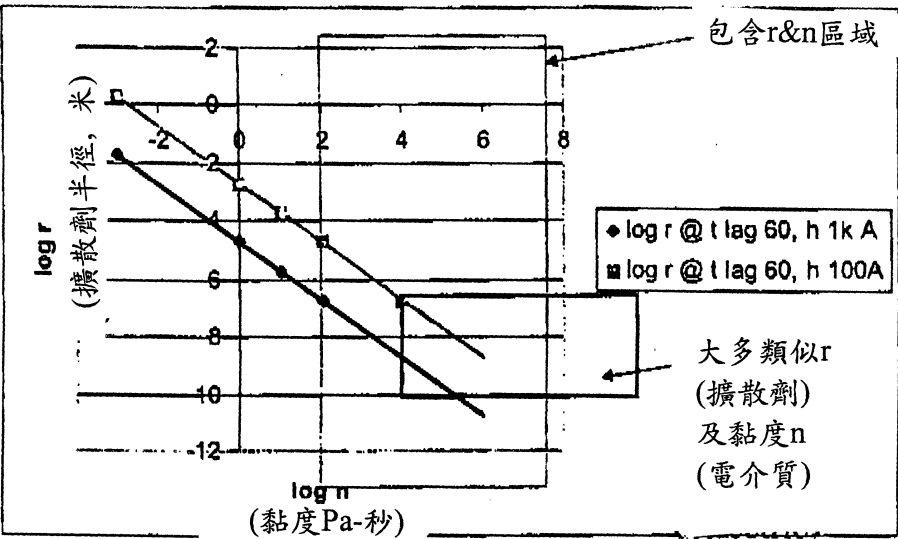


圖 7A



注意r及d為米，其中r=擴散劑半徑及d=孔隙直徑
擴散劑尺寸與孔隙尺寸間之關聯性

圖8



使用60秒之最少延遲時間之黏度範圍估算實例

圖9

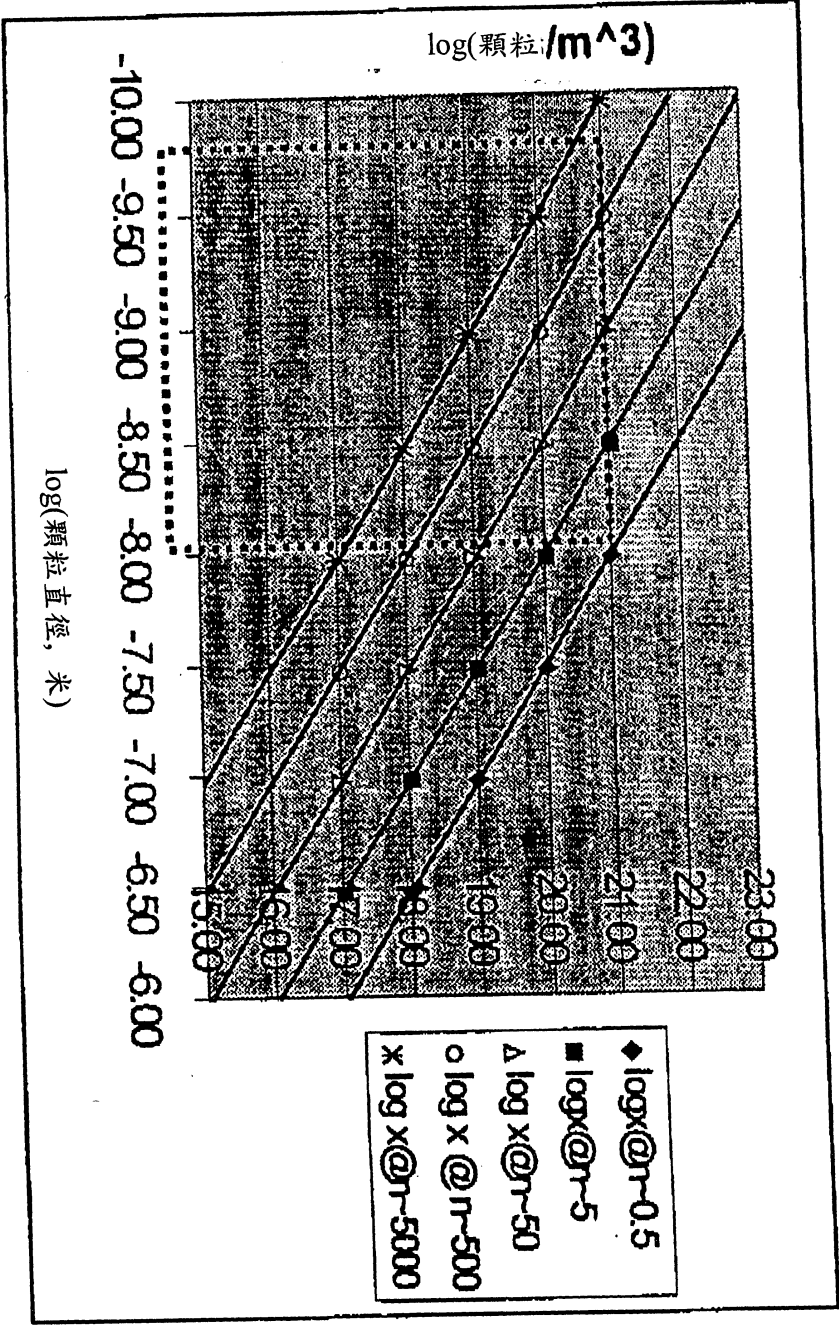


圖 10

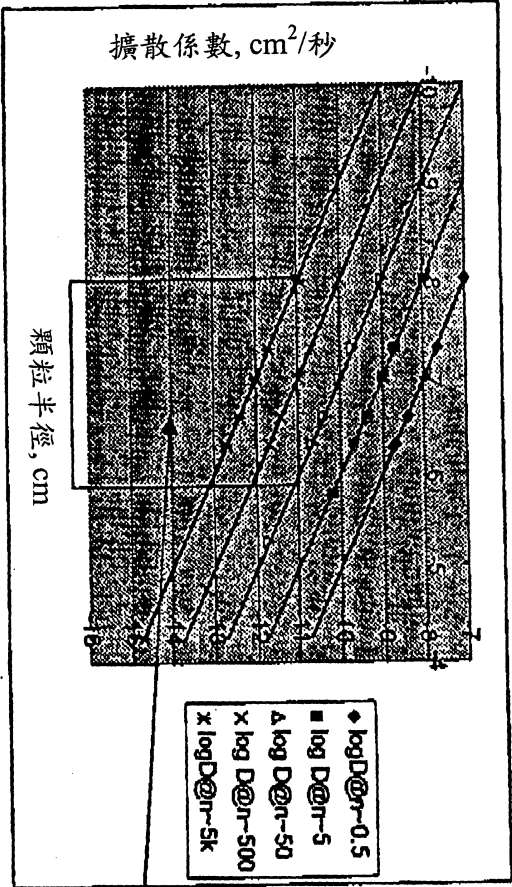


圖 11

依據主要曲線之
最小製程時間之
實際區域

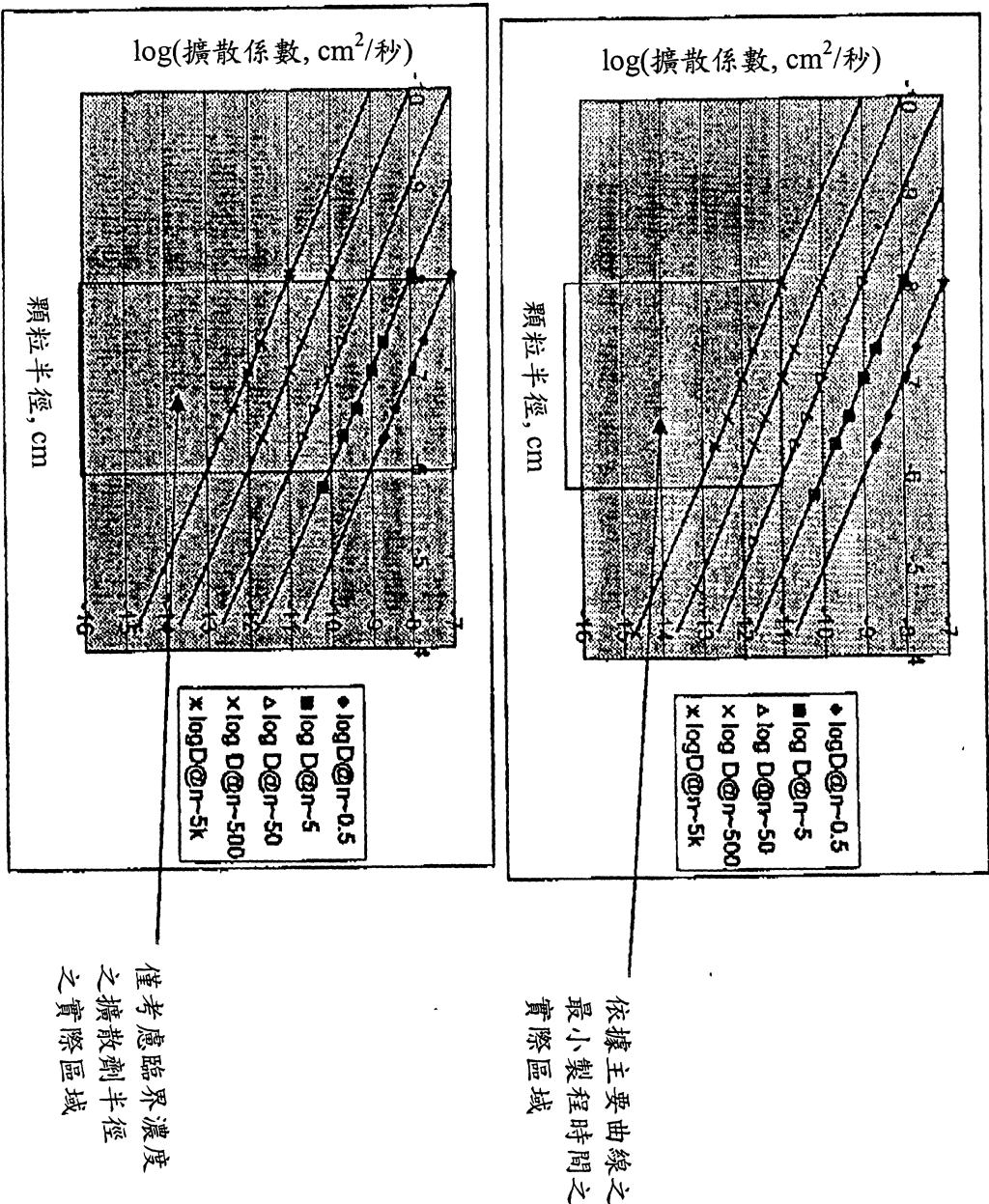


圖 12

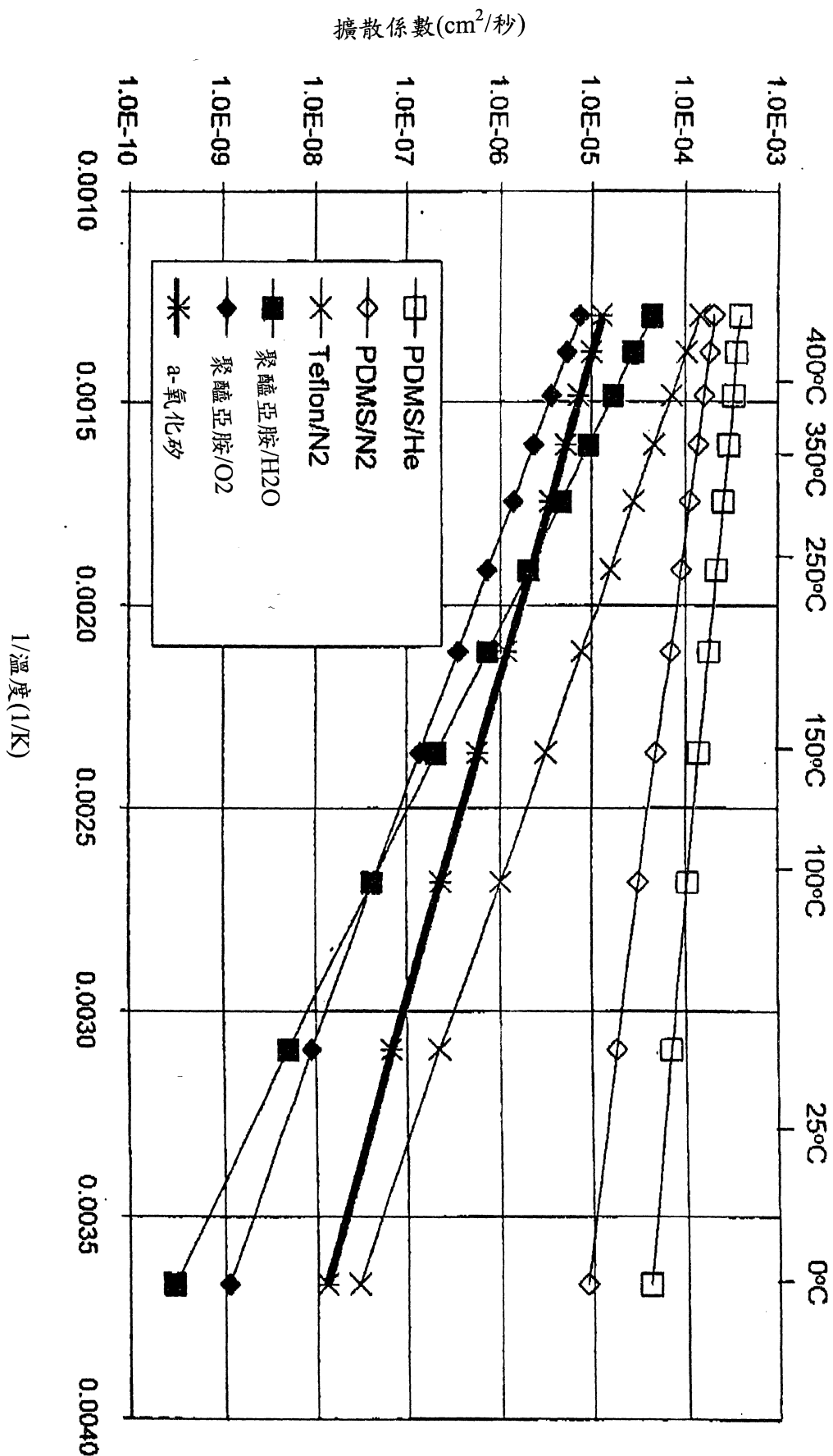


圖 13

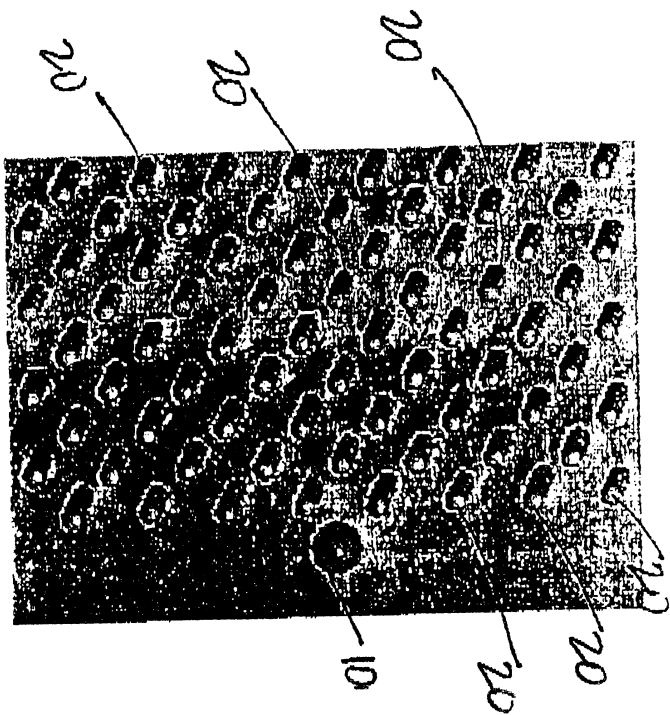


圖 14

計算之 $E_a < 0.5\text{eV}$

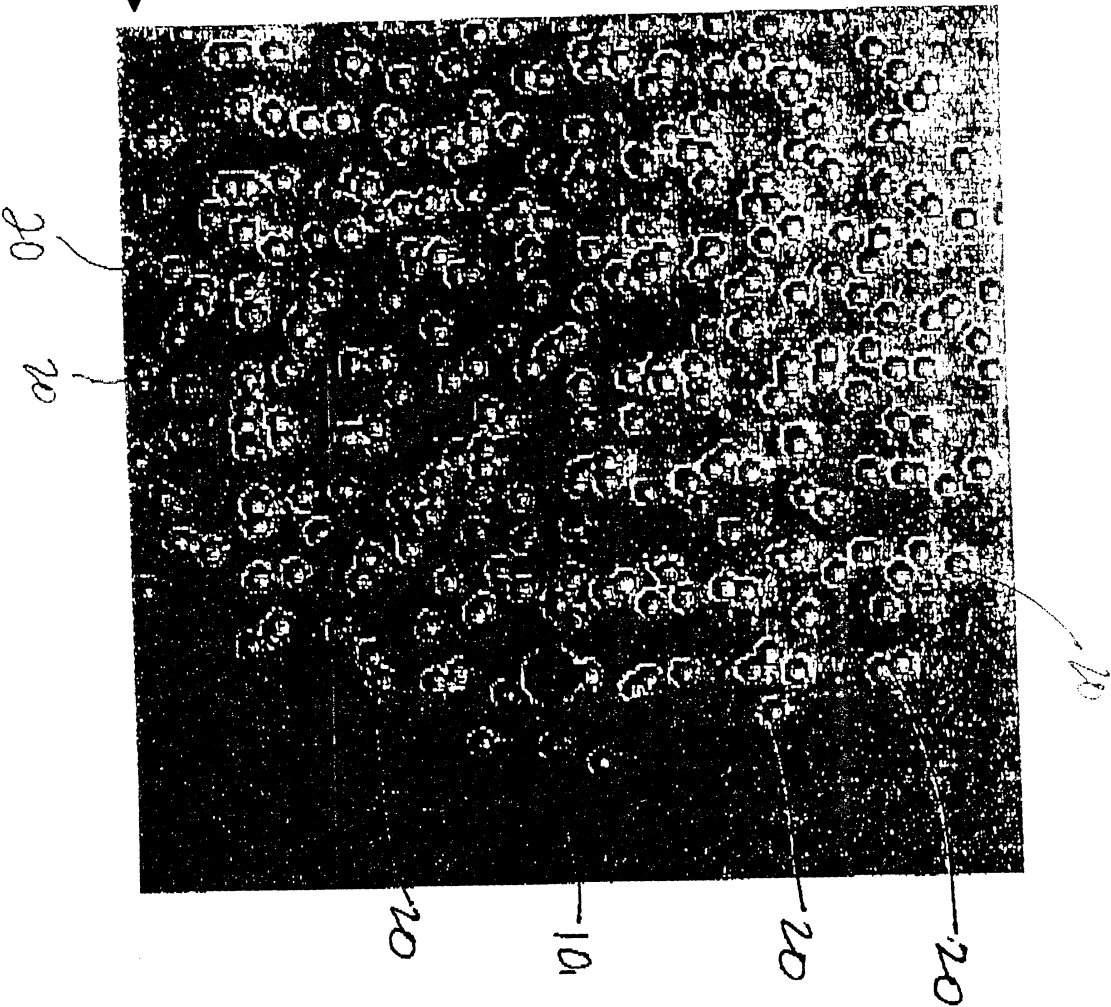


圖 15

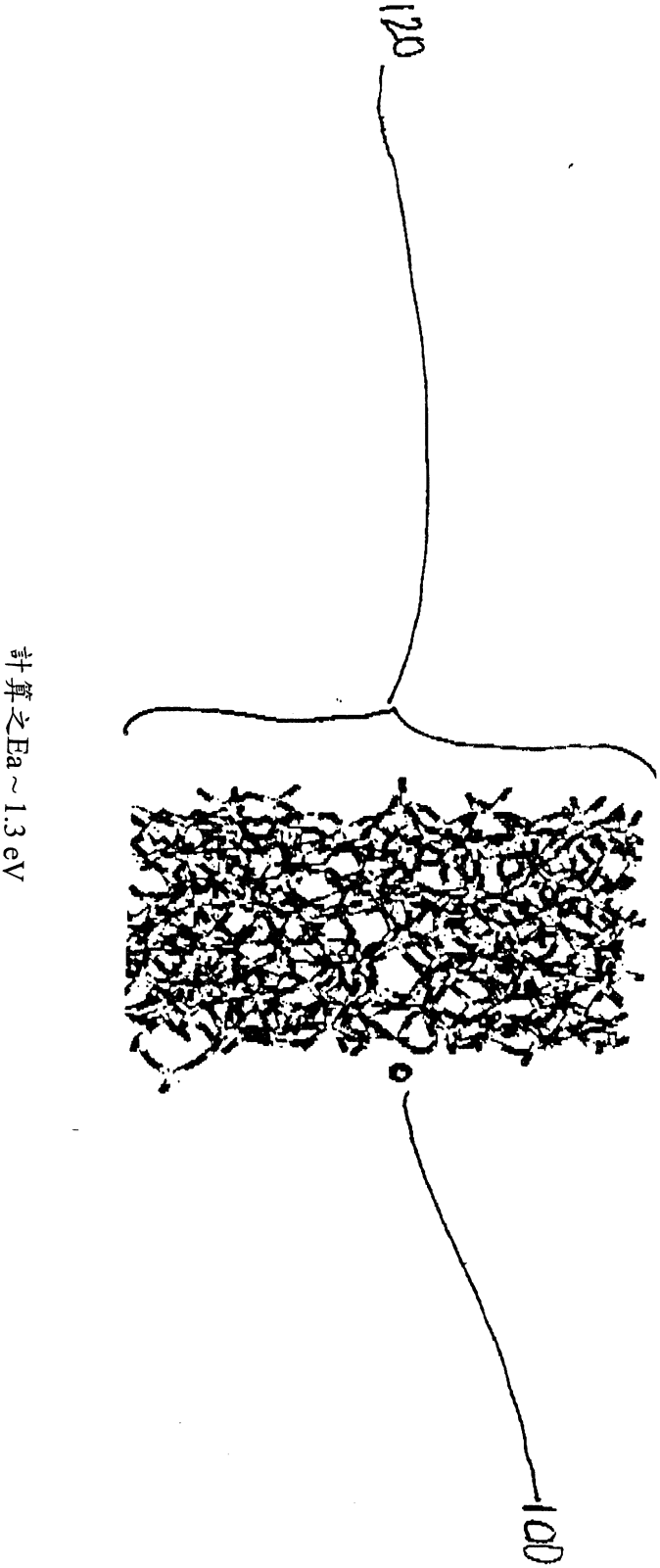
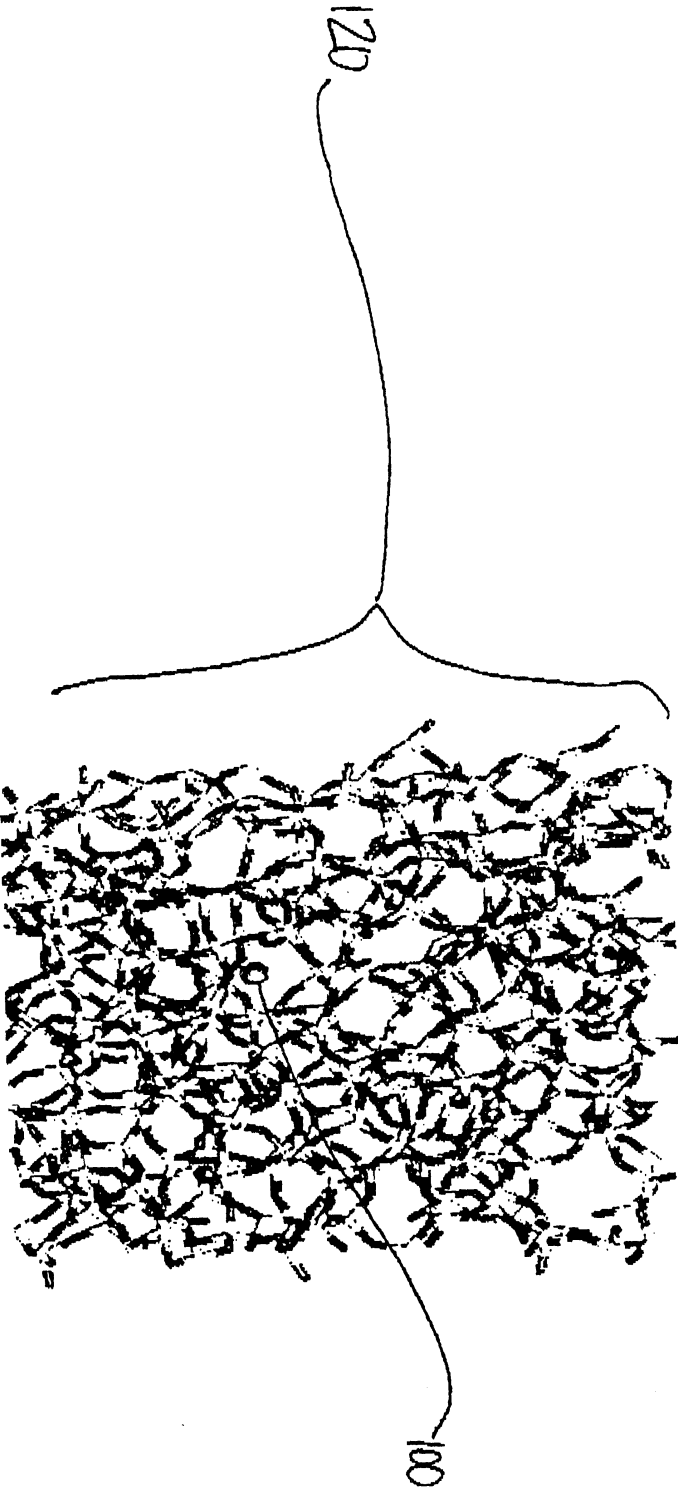


圖 16



計算之 $E_a \sim 1.3 \text{ eV}$

圖 17

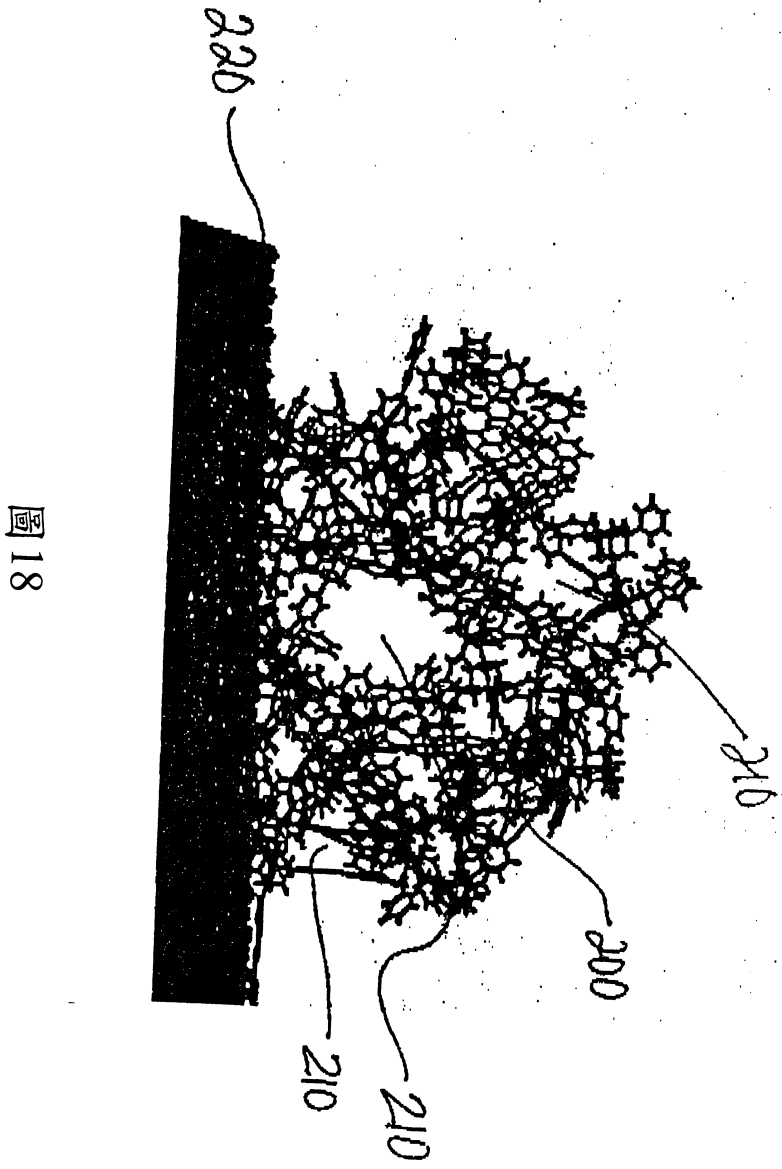
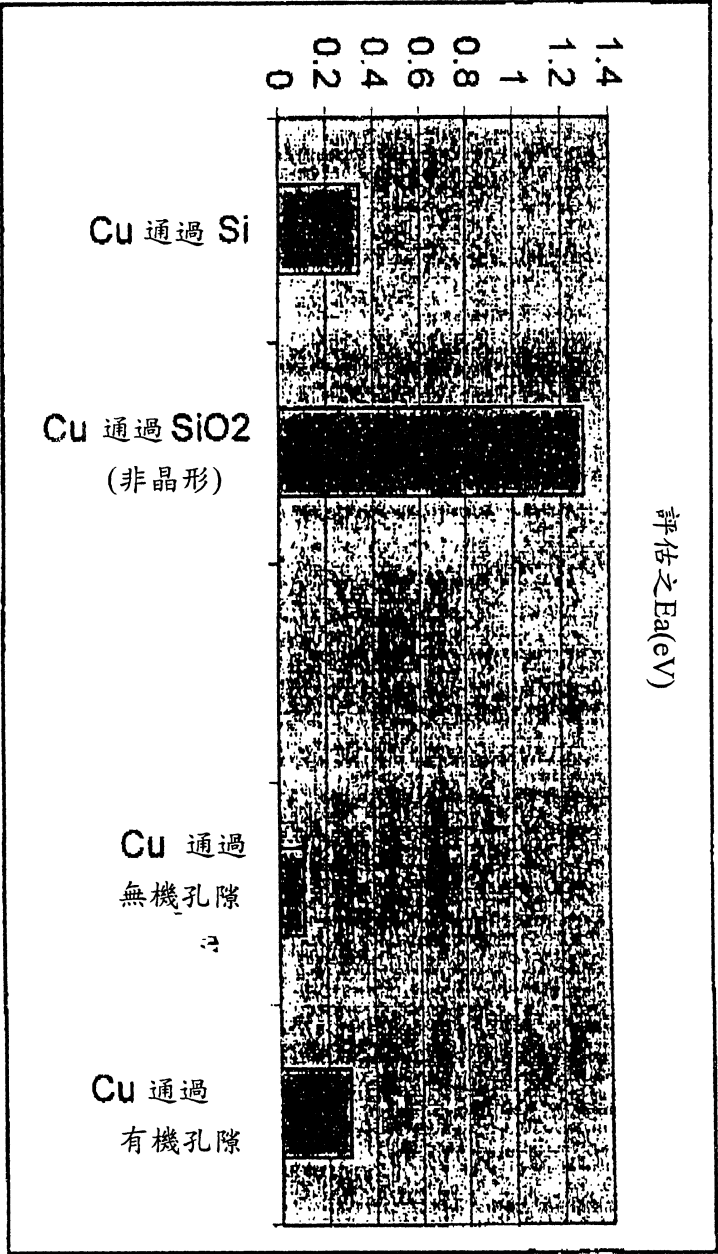


圖 18

圖 19



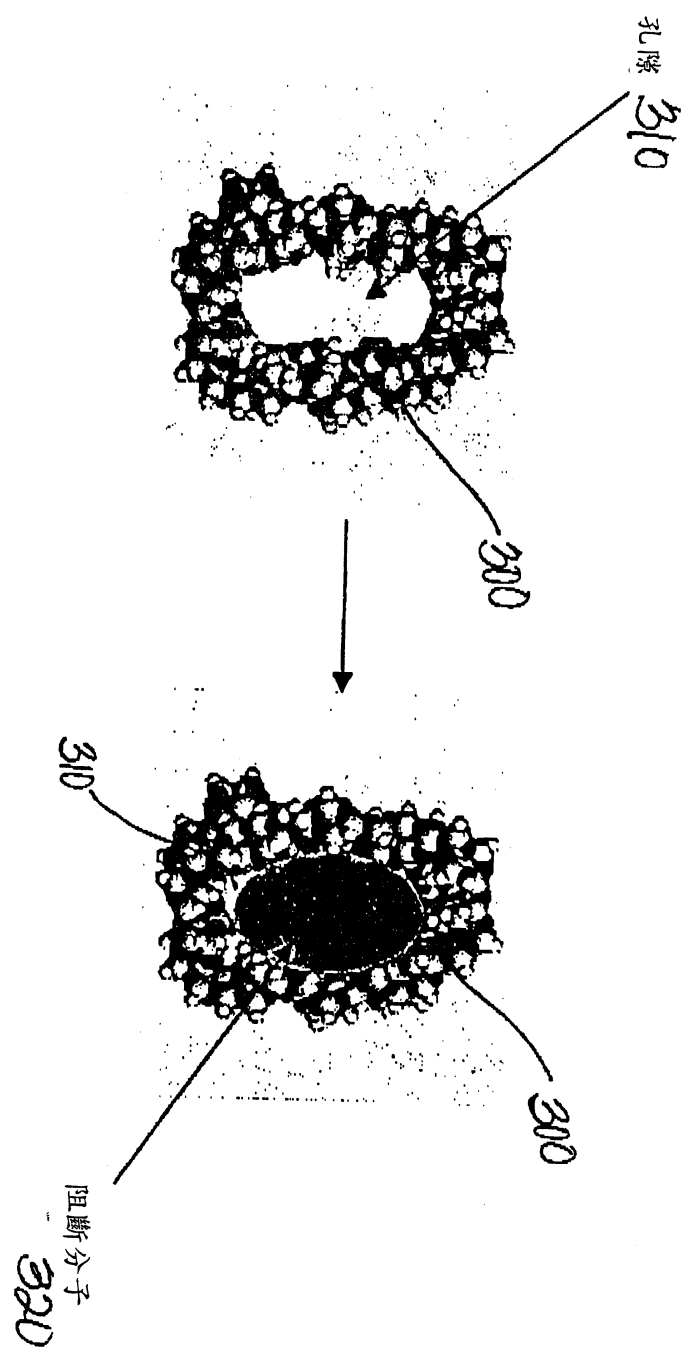
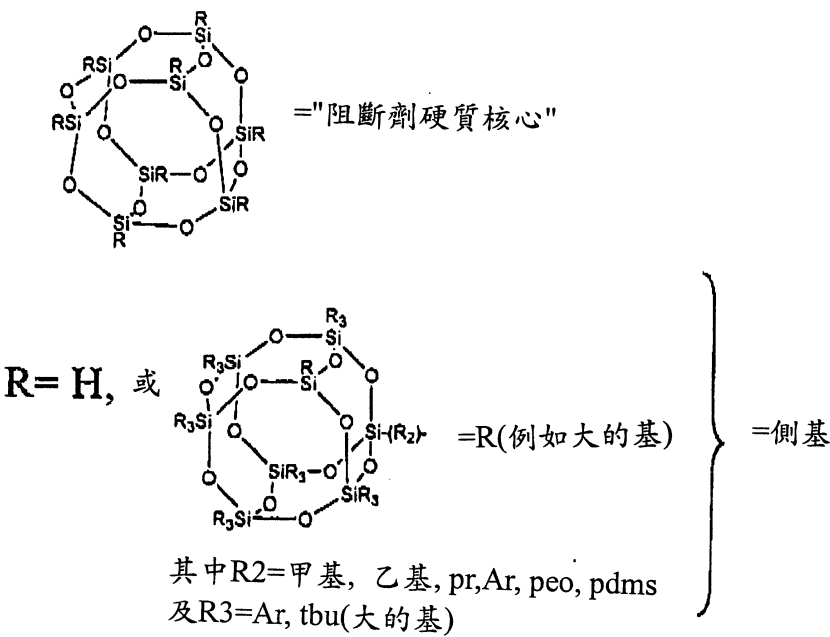


圖 20

阻斷劑=硬化3D核心+巨大側基



特定模型R2=乙基; R3=苯基

圖21A

阻斷劑=硬化3D核心+巨大側基

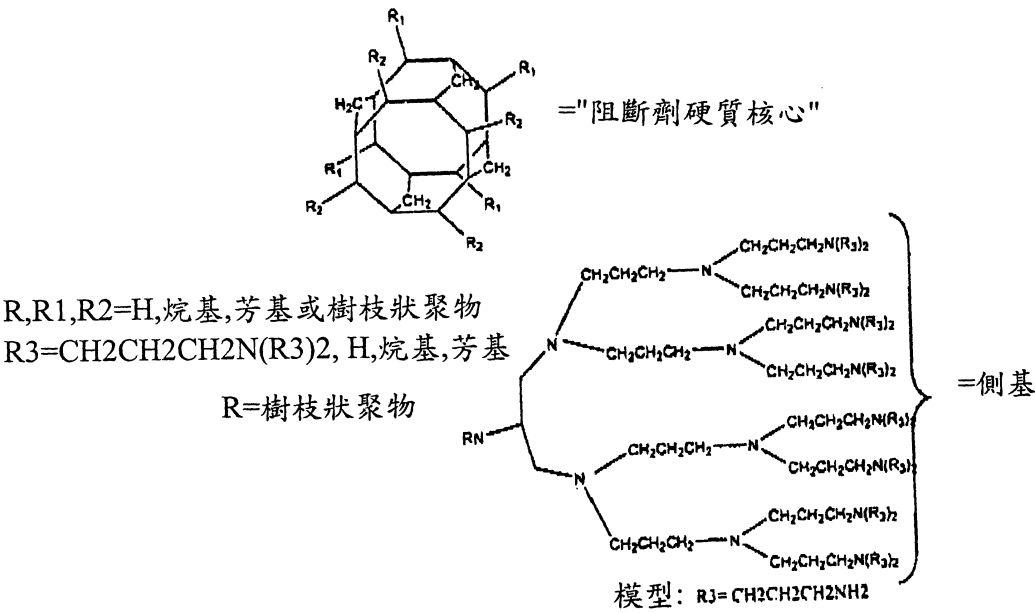


圖21B

阻斷劑=硬化核心+巨大側基

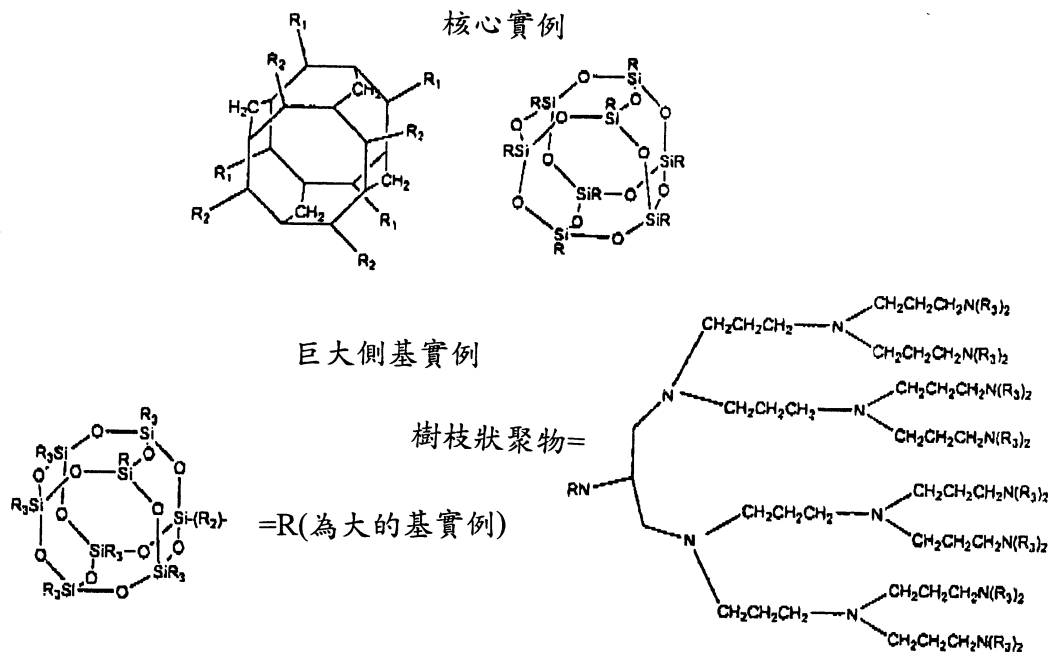


圖22

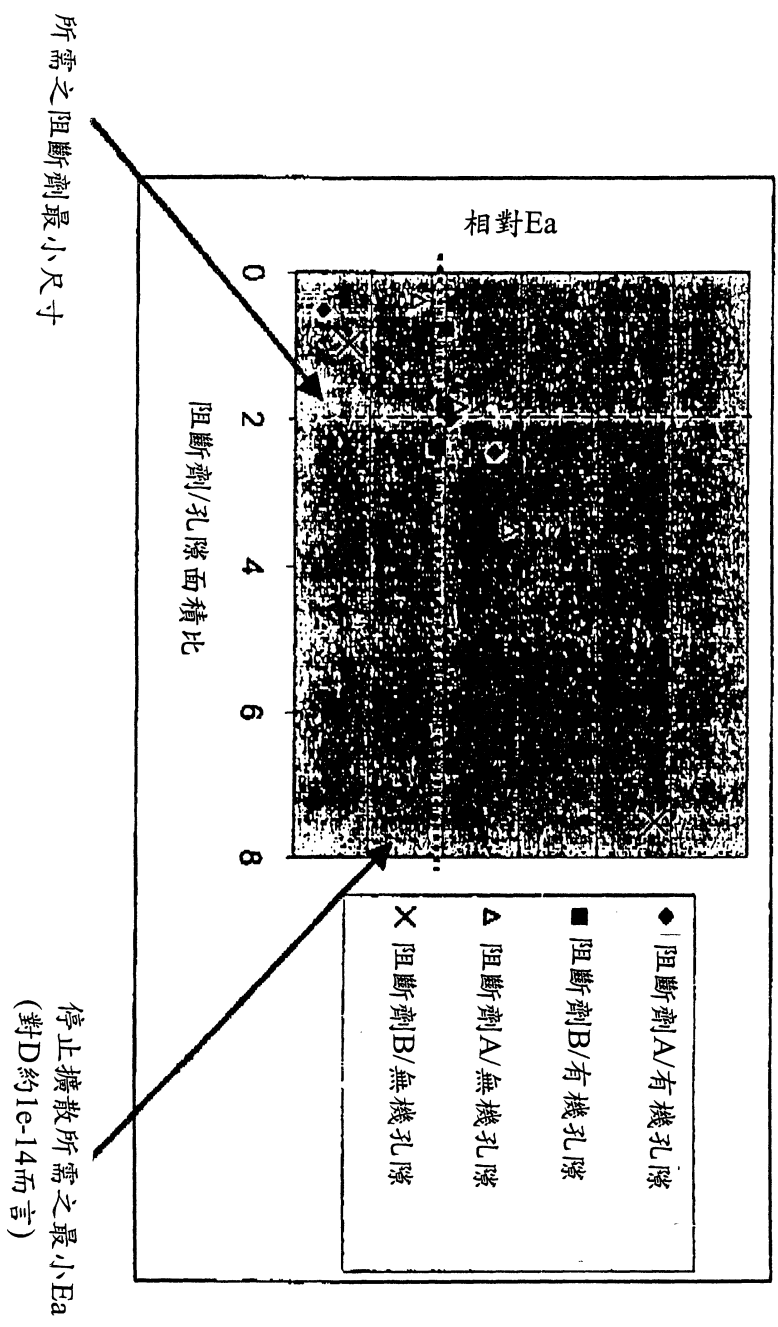
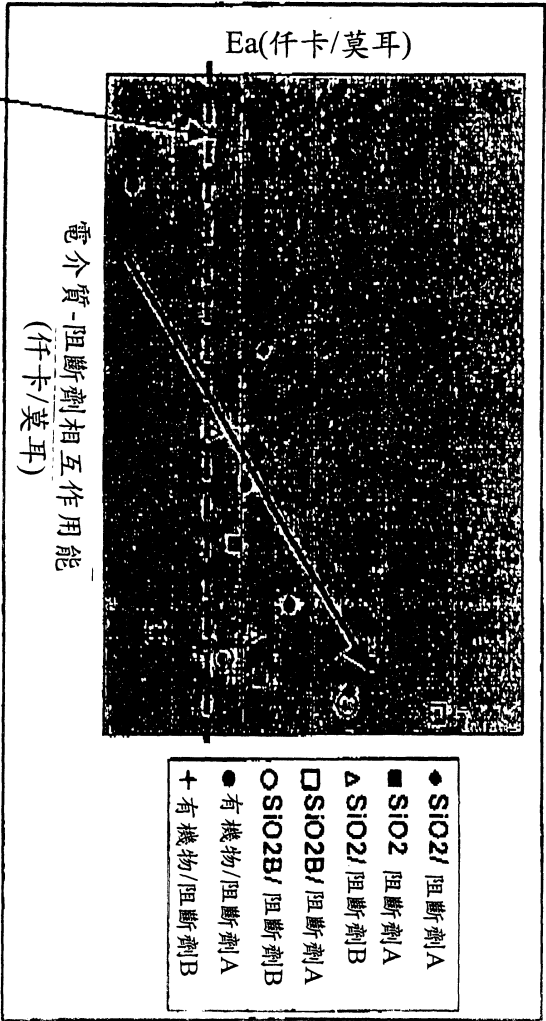


圖23



所需最小Ea

B

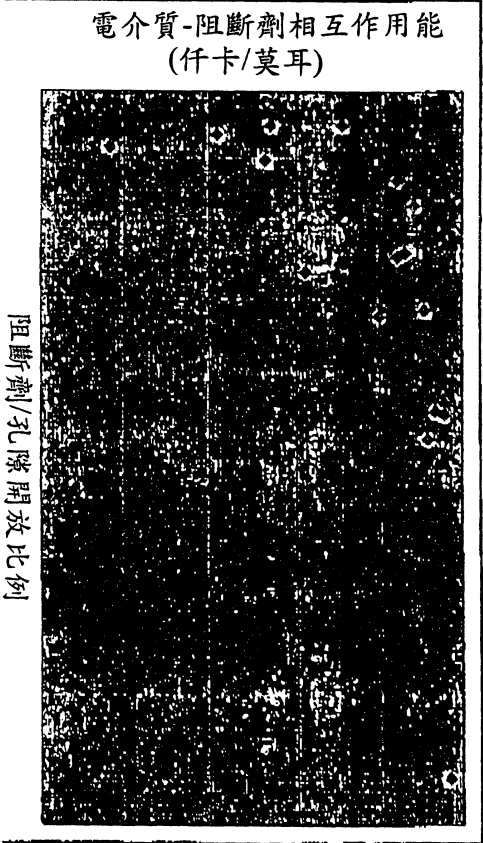
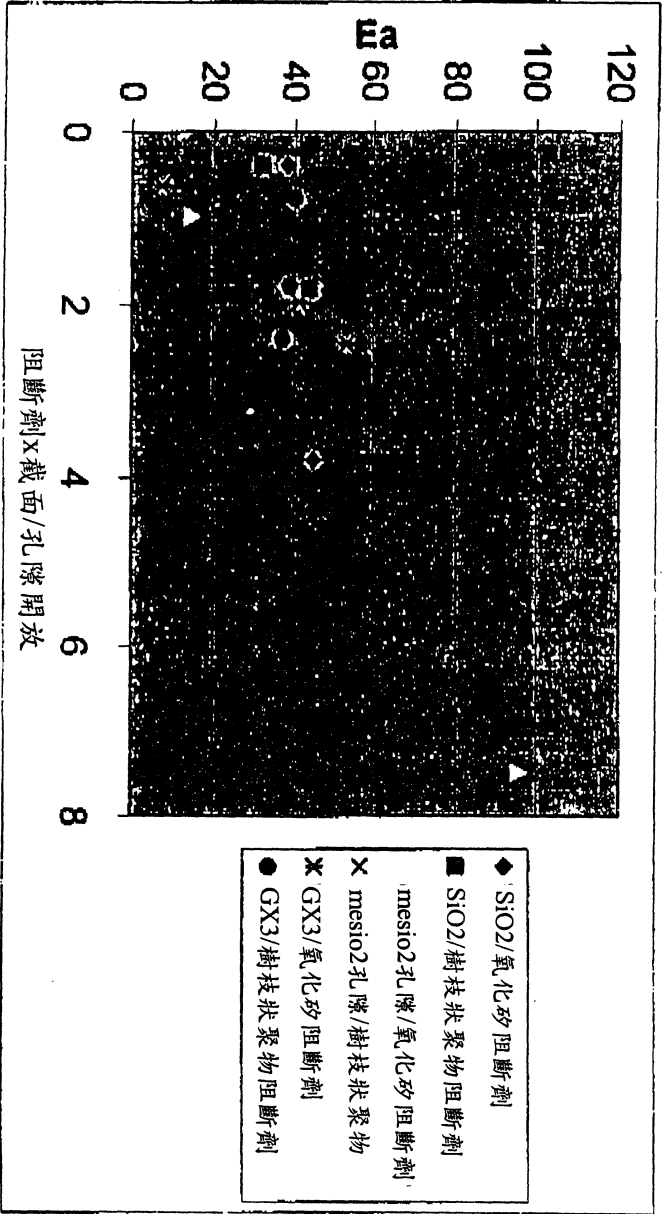
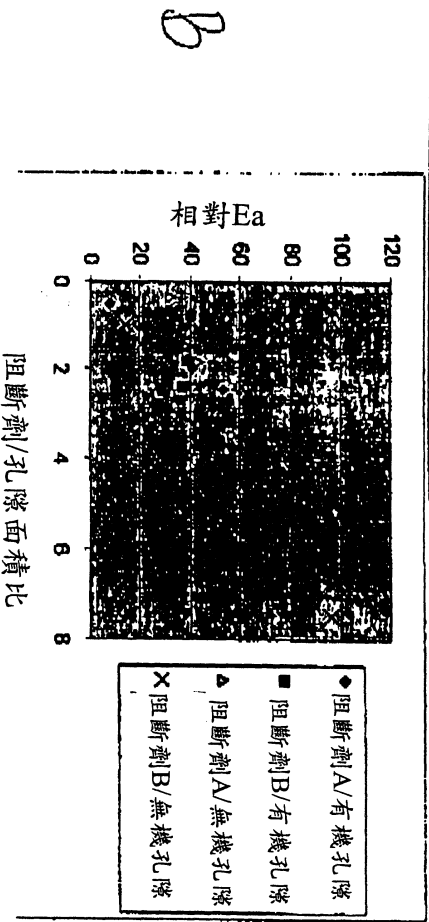


圖 24



A



B

圖25

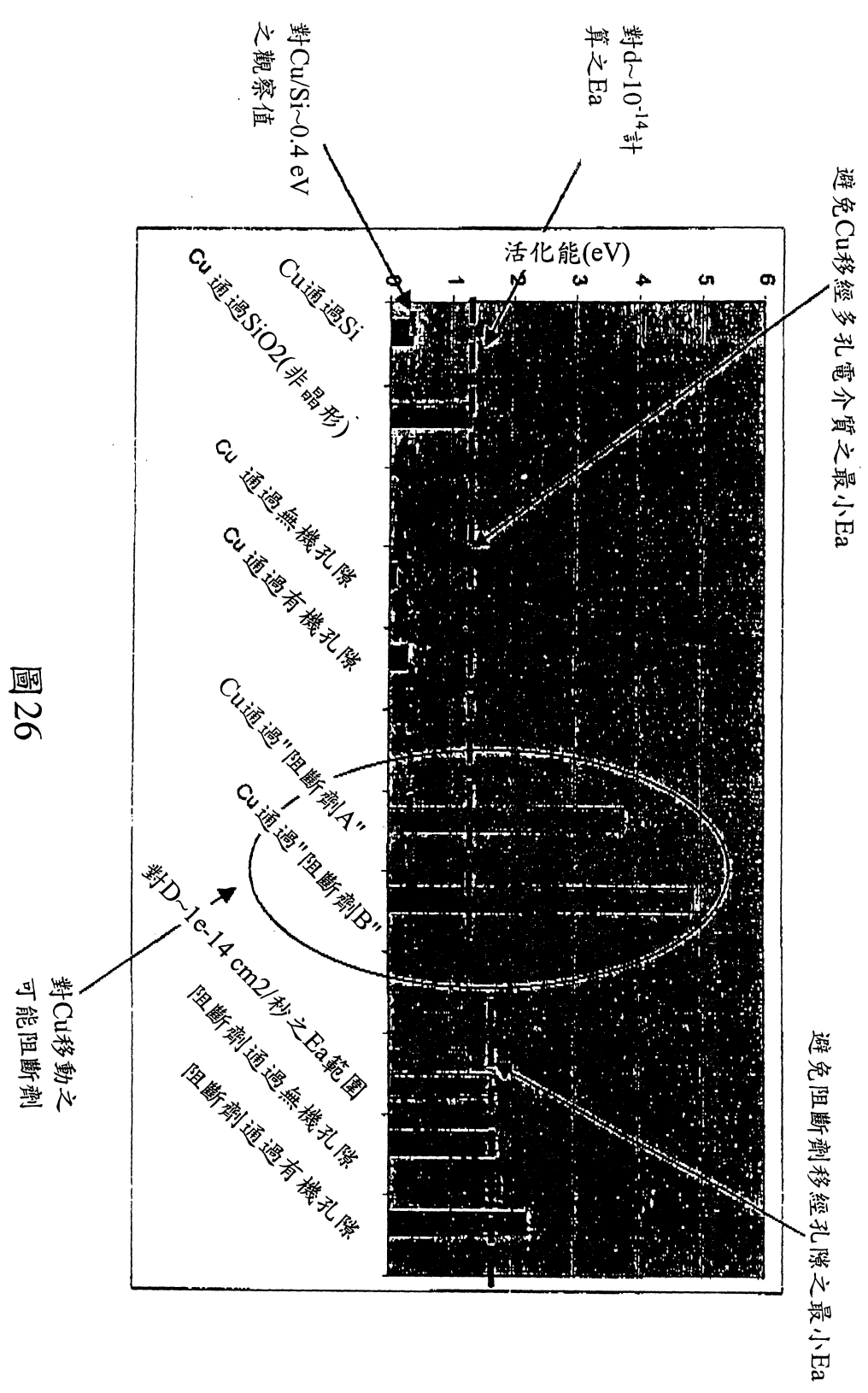


圖 26

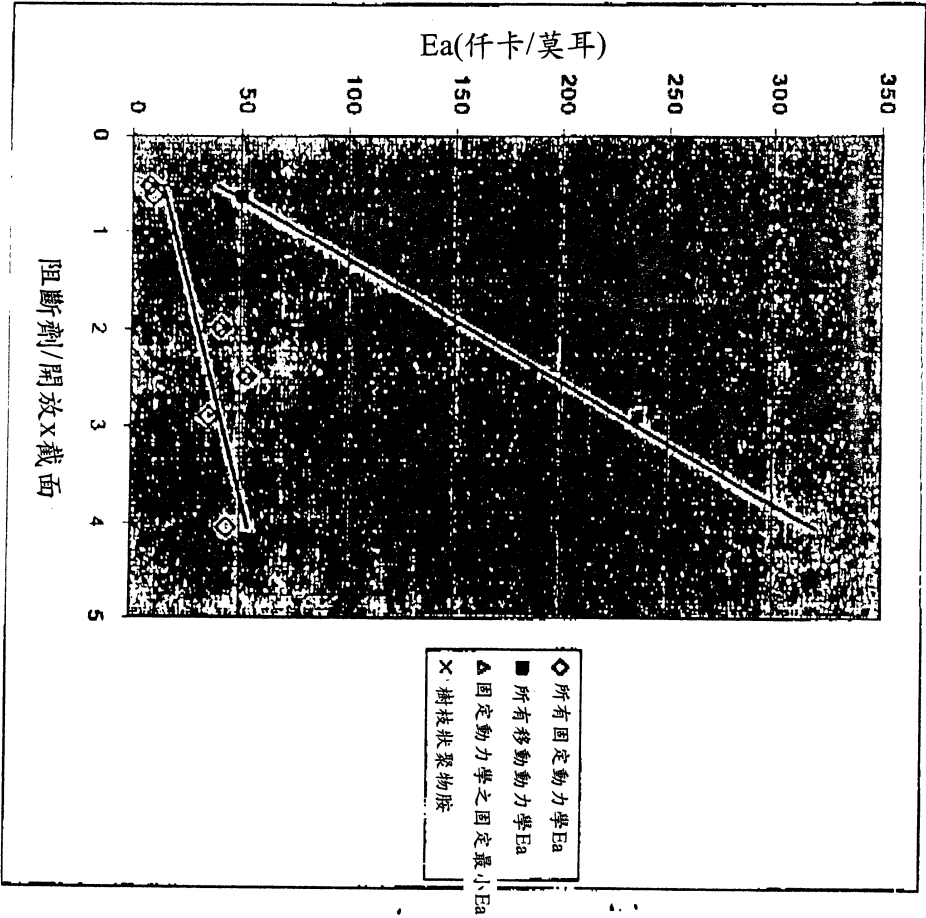
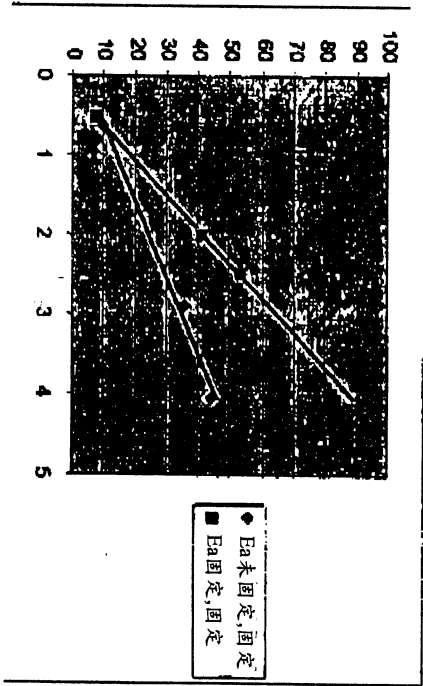


圖 27



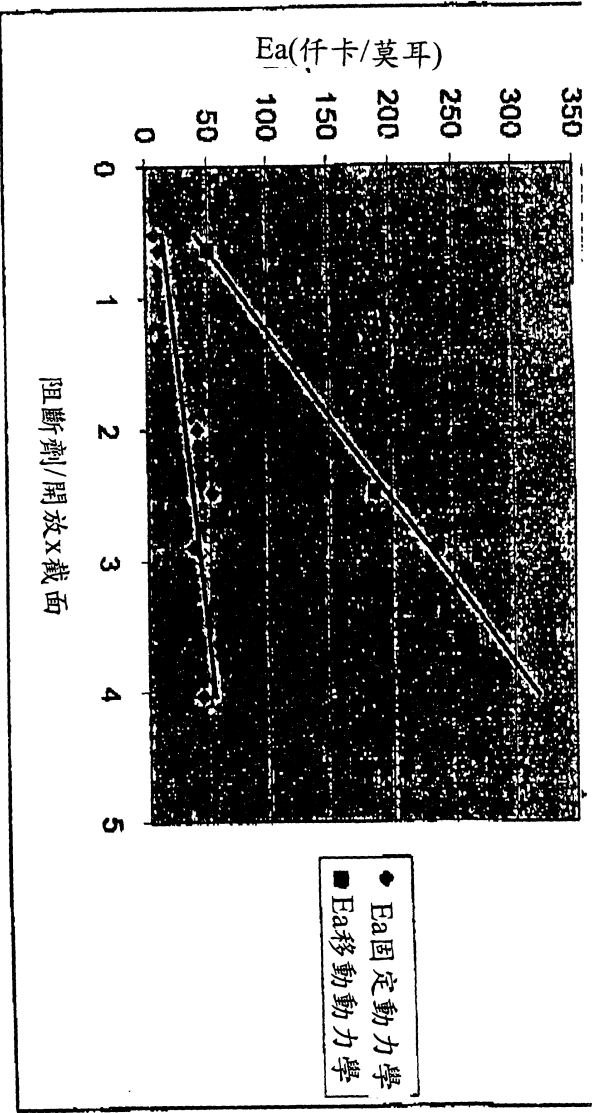


圖28

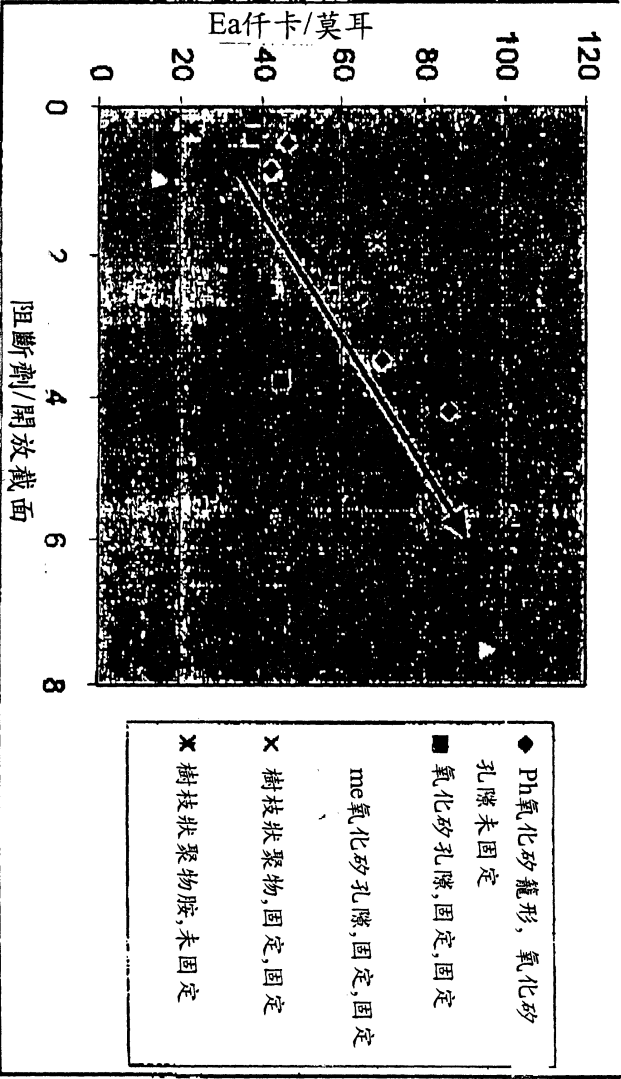


圖 29

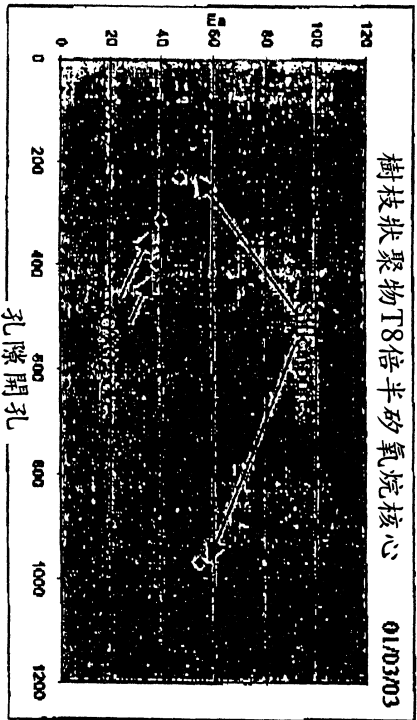
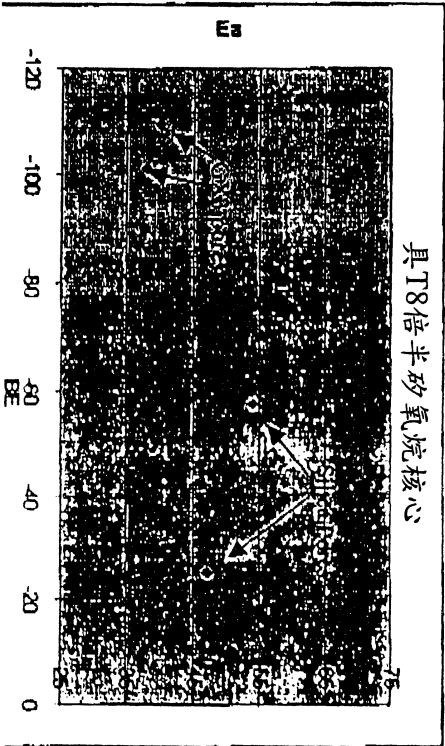
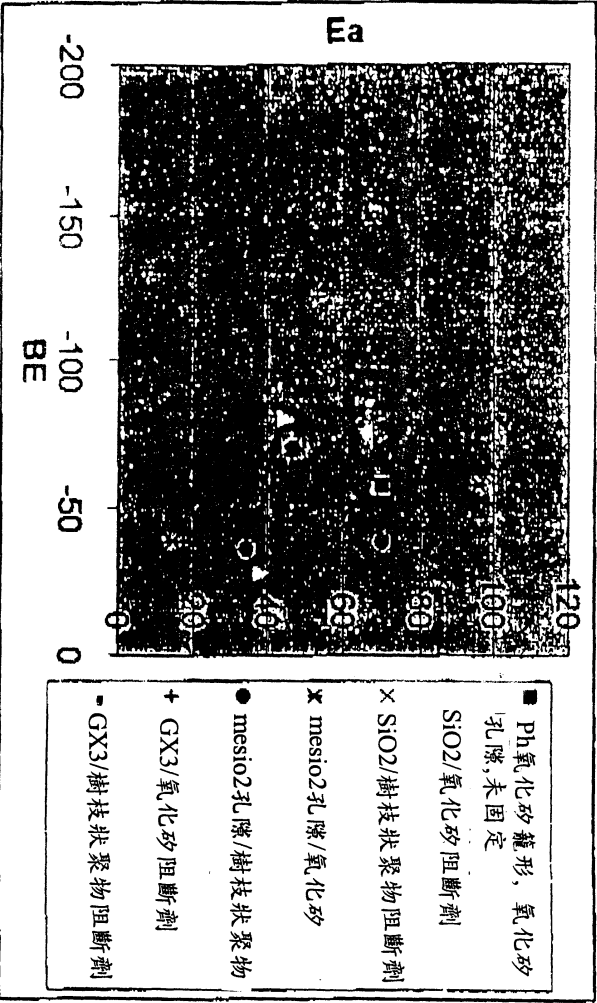


圖 30

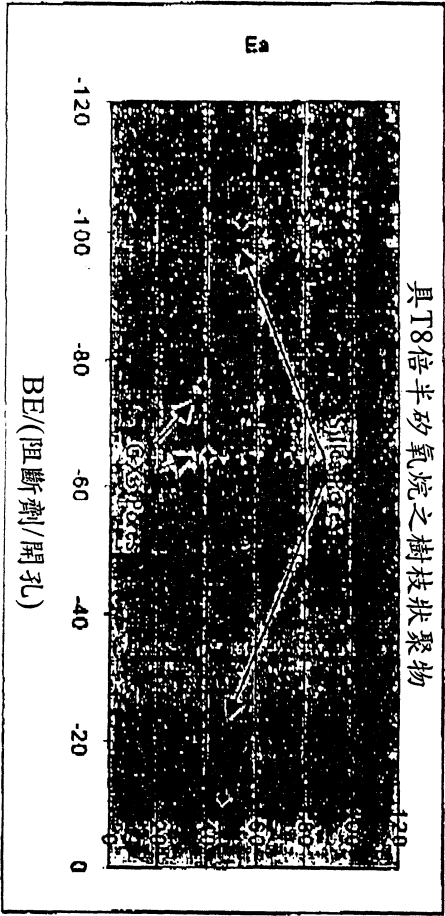
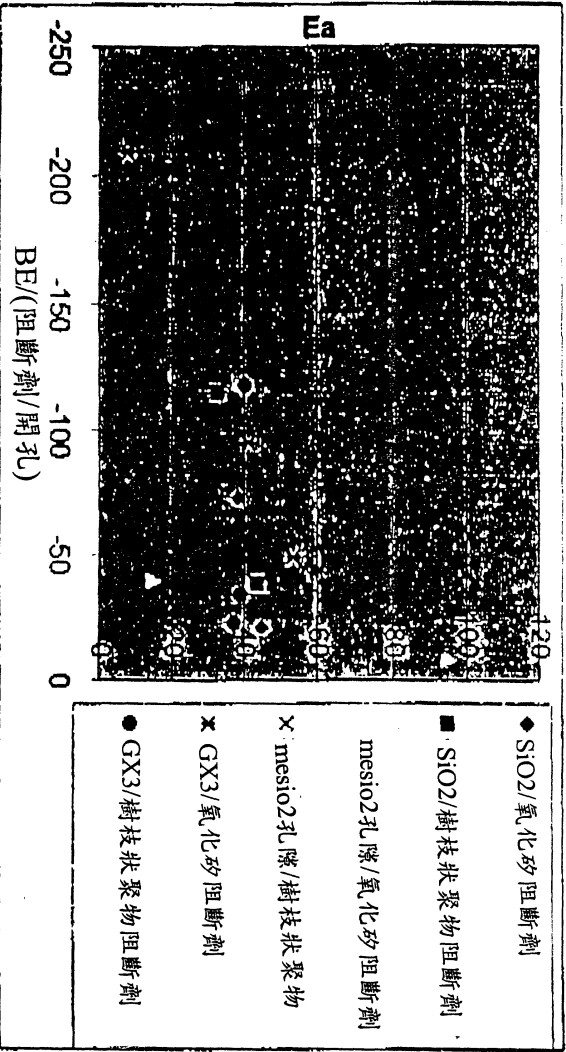


圖31

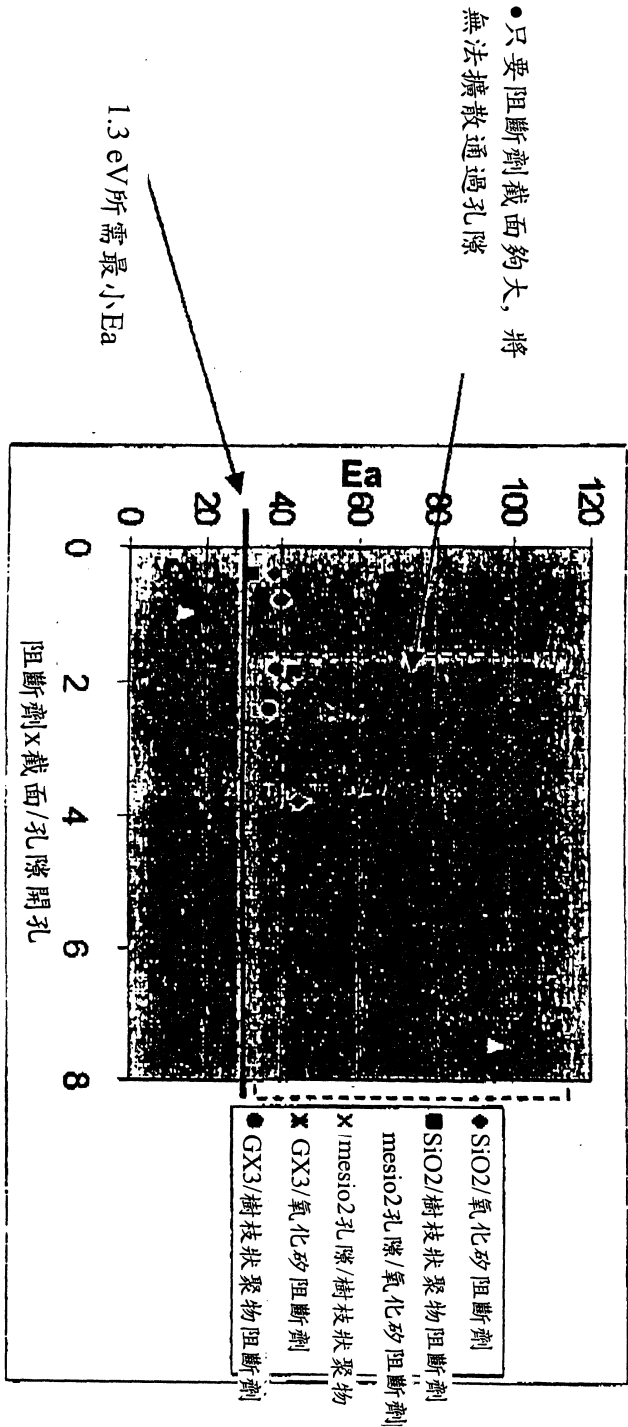


圖32

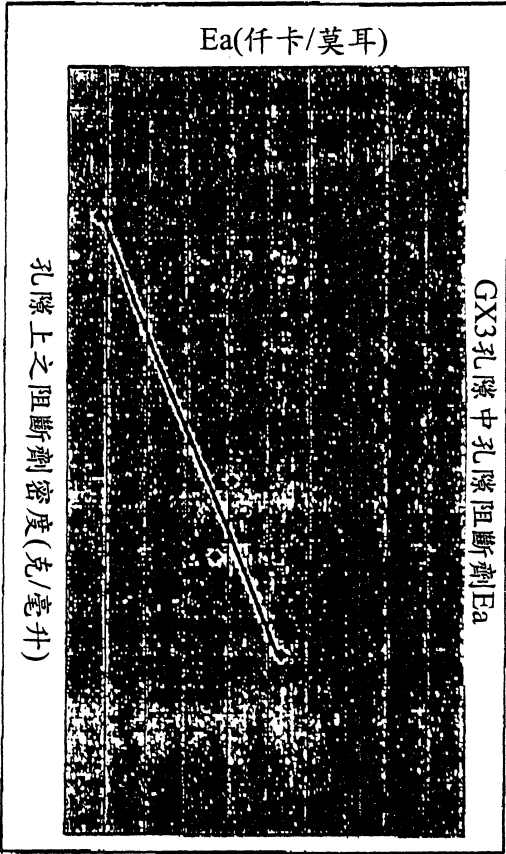
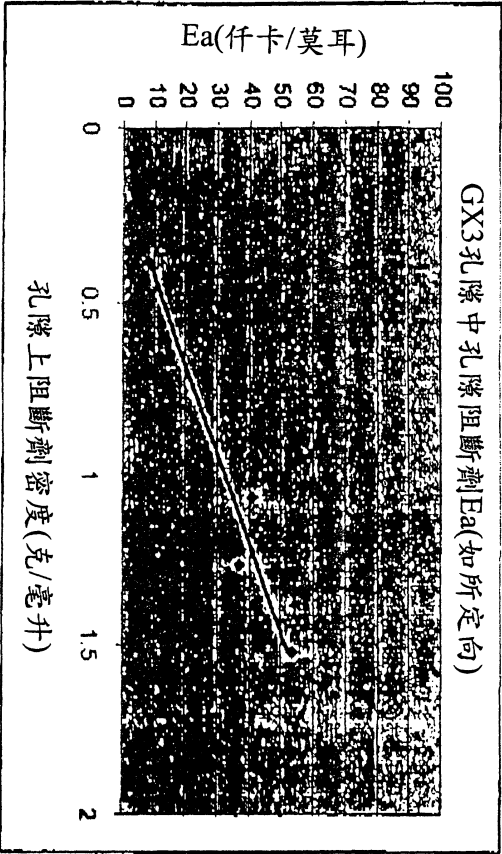


圖 33

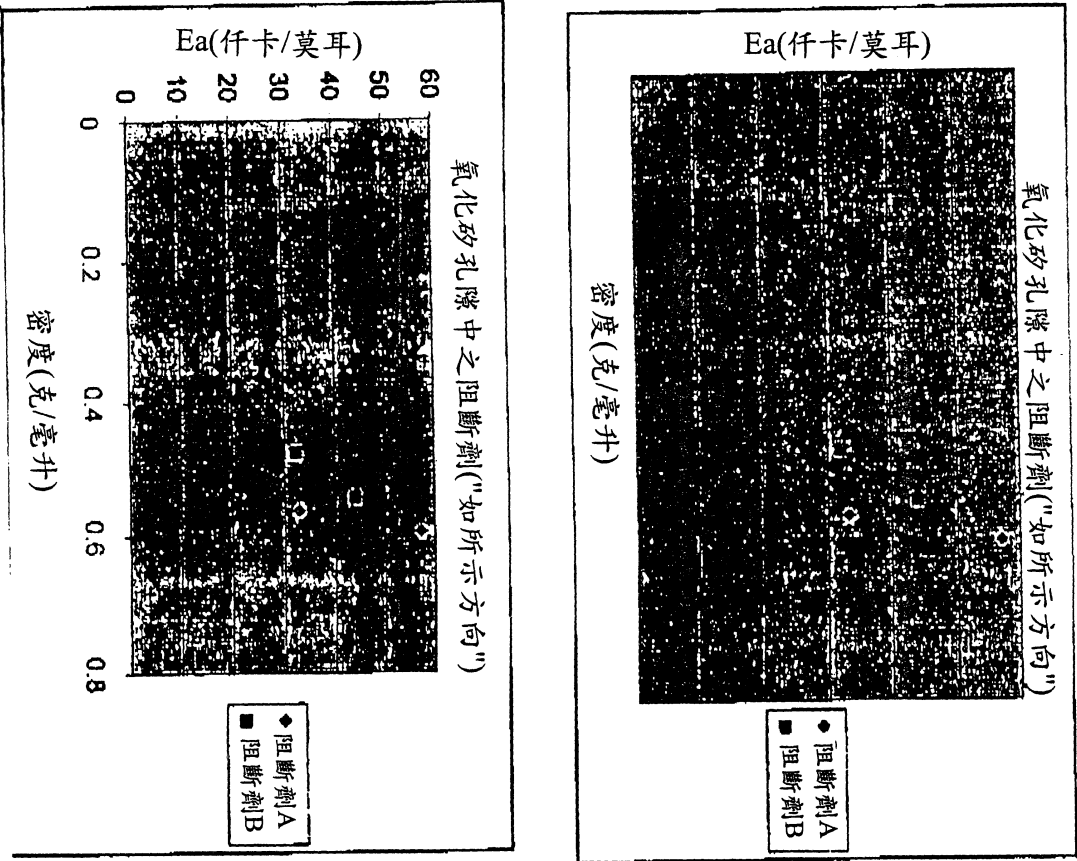


圖 34

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 20 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

300	多孔材料
310	孔隙
320	阻斷分子

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：