202424075

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202424075 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：112138801 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 10 月 11 日

(51)Int. Cl.： *C08J5/18 (2006.01)* *C08L83/04 (2006.01)*
H01L21/768 (2006.01)

(30)優先權：2022/10/12 芬蘭 20225923

(71)申請人：芬蘭商ＰＩＢＯＮＤ股份有限公司 (芬蘭) PIBOND OY (FI)
芬蘭

(72)發明人：葛達 湯瑪斯 GADDA, THOMAS (FI)；薩倫克 賈加迪什 SALUNKE, JAGADISH (IN)；盧蘇阿 漢娜 LUUSUA, HANNA (FI)；卡瑞斯德 基摩 KARASTE, KIMMO (FI)；韓忠美 HAN, ZHONGMEI (CN)；連達拉 朱哈 RANTALA, JUHA (FI)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：2 共 60 頁

(54)名稱

半導體元件的製造方法、半導體元件以及聚合膜的用途

(57)摘要

一種製造包括聚合物膜的半導體元件的方法，所述聚合物膜包含藉由對具有通式 I 的化合物進行聚合而獲得的聚合物

$X^1_mR^1_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2_pR^2_{3-p}I$

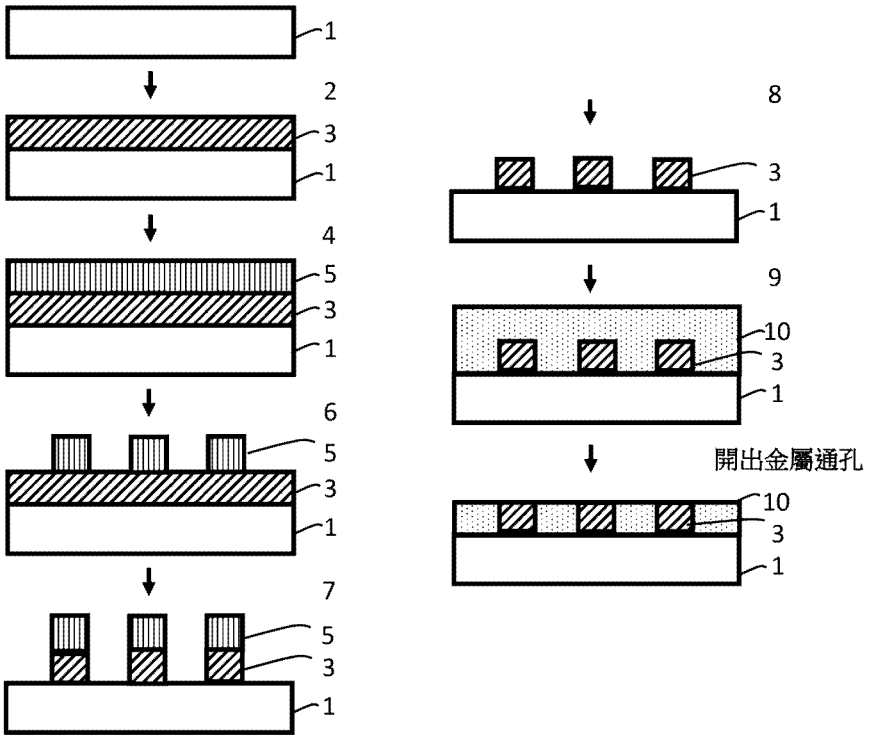
其中每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成的群組；每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由烴基殘基構成的群組；每一 R^3 及 R^4 獨立地選自由具有 1 個至 6 個碳原子的伸烷基及具有 6 個至 10 個碳原子的伸芳基構成的群組；每一 R^5 選自具有 1 個至 4 個碳原子的烷基以及苯基；n 是 1 至 5 的整數；m 是 1 至 3 的整數；並且 p 是 1 至 3 的整數。所述聚合物膜在半導體元件中用作低介電常數膜，尤其用作用於填充金屬內連線之間的間隔的障壁層。

A method of manufacturing a semiconductor device comprising a polymer film comprising a polymer obtained by polymerization of compounds having the general formula I

$X^1_mR^1_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2_pR^2_{3-p}I$

wherein each X^1 and X^2 is independently selected from the group of hydrogen and organic or inorganic hydrolyzable groups; each R^1 and R^2 is independently selected from the group of hydrocarbyl residues; each R^3 and R^4 is independently selected from the group of alkylene having 1 to 6 carbon atoms and arylene having 6 to 10 carbon atoms; each R^5 is selected from alkyl groups having 1 to 4 carbon atoms and phenyl groups; n is an integer of 1 to 5; m is an integer of 1 to 3; and p is an integer of 1 to 3. The polymer films are used as low dielectric constant films in semiconductor devices, in particular as barrier layers for filling spaces between metal interconnects.

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1:基板

2:金屬沈積

3:導電金屬/金屬層

4:光阻塗佈

5:光阻塗佈材料/光阻

6:曝光及顯影步驟/曝光及顯影

7:蝕刻

8:剝離/光阻剝離

9:施加/介電質塗佈

10:介電塗層/低介電常數介電質

【發明摘要】

【中文發明名稱】製造包括低介電常數薄膜之半導體元件的方法

【英文發明名稱】A METHOD OF PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICES COMPRISING LOW DIELECTRIC CONSTANT THIN FILMS

【中文】一種製造包括聚合物膜的半導體元件的方法，所述聚合物膜包含藉由對具有通式I的化合物進行聚合而獲得的聚合物

$$X^1{}_mR^1{}_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5{}_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2{}_pR^2{}_{3-p} \qquad I$$

其中每一X^1及X^2獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成的群組；每一R^1及R^2獨立地選自由烴基殘基構成的群組；每一R^3及R^4獨立地選自由具有1個至6個碳原子的伸烷基及具有6個至10個碳原子的伸芳基構成的群組；每一R^5選自具有1個至4個碳原子的烷基以及苯基；n是1至5的整數；m是1至3的整數；並且p是1至3的整數。所述聚合物膜在半導體元件中用作低介電常數膜，尤其用作用於填充金屬內連線之間的間隔的障壁層。

【英文】A method of manufacturing a semiconductor device comprising a polymer film comprising a polymer obtained by polymerization of compounds having the general formula I

$$X^1{}_mR^1{}_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5{}_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2{}_pR^2{}_{3-p} \qquad I$$

wherein each X^1 and X^2 is independently selected from the group of hydrogen and organic or inorganic hydrolyzable groups; each R^1 and R^2 is independently selected from the group of hydrocarbyl residues; each R^3 and R^4 is independently selected from the group of alkylene having 1 to 6 carbon atoms and arylene having 6 to 10 carbon atoms; each R^5 is selected from alkyl groups having 1 to 4 carbon atoms and phenyl groups; n is an integer of 1 to 5; m is an integer of 1 to 3; and p is an integer of 1 to 3. The polymer films are used as low dielectric constant films in semiconductor devices, in particular as barrier layers for filling spaces between metal interconnects.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

1:基板

2:金屬沈積

3:導電金屬/金屬層

4:光阻塗佈

5:光阻塗佈材料/光阻

6:曝光及顯影步驟/曝光及顯影

7:蝕刻

8:剝離/光阻剝離

9:施加/介電質塗佈

10:介電塗層/低介電常數介電質

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】製造包括低介電常數薄膜之半導體元件的方法

【英文發明名稱】A METHOD OF PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICES COMPRISING LOW DIELECTRIC CONSTANT THIN FILMS

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種製造半導體元件的方法，所述半導體元件包括包含聚矽氧烷的低介電常數薄膜。本發明亦涉及聚合膜在半導體元件中的用途。

【先前技術】

【0002】 建立於半導體基板上的積體電路包括數百萬個電晶體及其他元件，該些電晶體及其他元件藉由嵌置於介電材料中的多級垂直配線及水平配線彼此電性連通且與外部封裝材料電性連通。在金屬化結構內，「通孔（via）」構成垂直配線，而「內連線（interconnect）」形成水平配線。製作金屬化可涉及連續沈積多層介電質及金屬並對其進行圖案化，以達成各電晶體之間以及與外部封裝材料之間的電性連接。通常藉由包括在基板上進行層沈積、光阻旋塗（photoresist spin）、光阻曝光、光阻顯影、層蝕刻及光阻移除的多步驟製程來實行對給定層的圖案化。作為另外一種選擇，有時可藉由首先在介電材料層中蝕刻圖案、利用金屬來填充圖案、

隨後以化學方式/以機械方式研磨金屬以使得金屬保持僅嵌置於介電質的開口中來對金屬進行圖案化。

【0003】 由於鋁的高導電性、對 SiO_2 的良好黏合性、已知的處理方法(濺鍍及蝕刻)及低成本,多年來一直利用鋁作為內連線材料。最初,歷年以來亦已開發出鋁合金來相較於純鋁而言改善熔點、擴散、電遷移及其他品質。傳統上將跨越連續鋁層的鎢用作導電通孔插塞材料。對更快的微處理器及更強大的電子元件的強烈需求已導致越來越高的電路密度及更快的操作速度,此反過來要求使用更高導電性的金屬及相較於二氧化矽而言具有更低介電常數(較佳低於 3.0)的改善的介電質。繼鋁金屬化之後,業內已轉向銅鑲嵌製程(copper damascene process),在銅鑲嵌製程中,使用銅(或銅合金)來達成導體線中的較高電導且使用旋塗(spin-on)或化學氣相沈積(chemical vapor deposition,CVD)製程來生產可用於環繞導體線的絕緣材料的低介電常數(low-*k*)介電質。為了規避蝕刻的問題,將銅與障壁金屬一起毯覆式沈積於由內連線及通孔開口組成的凹陷介電結構之上,且隨後在被稱為「雙鑲嵌(dual damascene)」的處理方法中進行研磨。通孔開口的底部通常是自先前的金屬層至基板或在一些情況下自接觸層至基板的內連線的頂部。

【0004】 銅「雙鑲嵌」製程已在業內成功利用了二十年。未來元件中的銅內連線的臨界尺寸(critical dimension)將達到 10 奈米至 20 奈米,或甚至低於 10 奈米至 20 奈米。因此,內連線之間的介

電材料表現出相似的臨界尺寸。對於銅「雙鑲嵌」製程，此在一定程度上是非常成問題的，此乃因銅離子非常容易移動，此意味著該些離子將遷移至介電層。最終，銅離子濃度的增大將導致介電質崩潰（dielectric breakdown），從而導致元件或電晶體處於非操作（non-operational）狀態。為了防止銅離子遷移，已沈積各種障壁層，該些障壁層通常是鈦的鉭的氮化物。在次 30 奈米節距設計（sub 30 nm pitch design）中，障壁層將會填充金屬內連線之間的大部分間隔，因此由於所述氮化物的不良介電性質而導致不充分的介電層。由於上述挑戰，正在搜尋內連線臨界尺寸為 10 奈米至 20 奈米或低於 10 奈米至 20 奈米的新型金屬。用於次 20 奈米製程的可能金屬包括鈷（Co）、釕（Ru）、鎢（W）及鉬（Mo）。端視所使用的金屬而定，可使用與鋁及鎢的減成製程（subtractive process）相似的減成製程或者藉由沈積替代性金屬、隨後沈積 Cu 的單鑲嵌製程（single damascene process）來形成金屬線。因此，為了達成未來的元件及元件架構，需要具有適合的電性性質及機械性質且亦能夠填充為 10 奈米至 20 奈米或低於 10 奈米至 20 奈米的臨界尺寸的新型介電質。另外，新型介電質必須承受住後續製程步驟中所使用的條件，所述條件包括例如高溫（400℃或大於 400℃）、各種化學品及機械力（化學機械研磨（chemical mechanical polishing，CMP））。

【發明內容】

【0005】 本發明的目的是提供包含具有為 2.7 或小於 2.7 的介電常數的聚合膜（polymeric film）的半導體元件。具體而言，本發明提供一種製造半導體元件的方法，所述半導體元件包括沈積有選自鈷（Co）、釕（Ru）、鎢（W）及鉬（Mo）的金屬的基板。

【0006】 在本發明中，提供包括低介電常數聚合物膜（low dielectric constant polymer film）的半導體元件。所述膜包含藉由對具有通式 I 的化合物進行聚合而獲得的聚合物

$$X^1_mR^1_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2_pR^2_{3-p} \qquad I$$

其中

每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成的群組；

每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由可選地進行取代的烴基殘基構成的群組；

每一 R^3 及 R^4 獨立地選自由例如具有 1 個至 6 個碳原子的伸烷基及具有 6 個至 10 個碳原子的伸芳基等可選地進行取代的橋接直鏈或支鏈二價烴基構成的群組；

每一 R^5 選自例如苯基或苄基等具有 1 個至 6 個碳原子的烷基及具有 6 個至 18 個碳原子的芳基，所述基團可選地進行取代；

n 是 1 至 5 的整數；

m 是 1 至 3 的整數；並且

p 是 1 至 3 的整數。

【0007】 在實施例中，在 1 百萬赫下具有為 2.7 或小於 2.7 的介電

常數的聚合膜是藉由以下方式形成

- 對具有式 I 的第一矽化合物進行水解

$$X^1_mR^1_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2_pR^2_{3-p} \qquad I$$

其中 X^1、X^2、X^3、X^4、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、i 及 n、m、p 具有與上文相同的含義，

可選地對具有式 III 及/或具有式 IV 的至少一種第二化合物進行水解

$$(R^{11})_2R^{12}Si\text{-}R^{13}\text{-}SiR^{11}_3 \qquad III$$

其中

R^{11} 是例如氫、鹵化物、烷氧基或醯氧基等可水解基團，

R^{12} 是氫、有機交聯基團（organic crosslinking group）、反應性斷裂基團（reactive cleaving group）或降低極化率的有機基團（polarizability reducing organic group），

R^{13} 是橋接直鏈或支鏈二價烴基

$$(X^3)_{4-n}SiR^{14}_n \qquad IV$$

其中 X^3、R^{14} 及 n 具有與上文相同的含義

以及對經水解的化合物進行聚合或共聚以生產矽氧烷材料。

【0008】 矽氧烷材料通常以薄層的形式沈積於基板上，且所述薄層被固化成具有低介電常數的薄膜。

【0009】 更具體而言，本發明的特徵在於獨立請求項中所陳述的內容。

【0010】 藉由本發明獲得了相當多的優點。

【0011】 因此，在根據本發明的製造半導體元件的方法中，所揭露的矽氧烷材料提供高模數及高硬度，且將有助於將錯綜複雜的金屬內連線與通孔結合於一起，特別是在最終的晶片封裝步驟中。由於良好的黏合性質，所述膜將有助於在介電質與接觸材料之間形成穩定的介面。

【0012】 根據本發明的製造半導體元件的方法中所使用的矽氧烷材料可被造型成厚度處於 50 奈米至高達 2500 奈米的範圍內、例如處於 50 奈米至 1000 奈米的範圍內的膜；一般而言，即使在厚膜結構中亦將不會出現任何裂紋（cracking）。

【0013】 用於沈積矽氧烷材料的基板可包含多種多樣的形貌。該些形貌包括可能具有高的長寬比（aspect ratio）的窄溝渠，具有高的長寬比意味著溝渠表現出超過 2:1、例如 3:1 或高於 3:1 的深寬比（depth-to-width ratio）（或長寬比）。因此，所述材料具有甚至填充低於 20 奈米或更佳低於 10 奈米的溝槽寬度的優異能力。同時，矽氧烷材料表現出優異的平坦化性質。平坦化性質指代矽氧烷材料在塗佈之前使基板上由於存在於所述基板上的多種多樣的形貌而引起的高度差異變平的能力。對基板進行平坦化的能力具有顯著的益處，此乃因可消除或減少將基板表面整平的後續製程。藉由此種方式，可在製造成本及時間方面達成相當多的益處。另外，在需要減小膜厚度或者在隨後製造製程步驟中需要更平的形貌的情形中，所述膜易於藉由化學機械研磨或藉由回蝕製程進行處理。

【0014】 此外，根據本發明的製造半導體元件的方法中所使用的

矽氧烷材料表現出低的熱膨脹係數（coefficient of thermal expansion，CTE）。低熱膨脹係數非常有益於防止基板在後續製程步驟中弓彎（bowing）。此種弓彎通常發生於包含具有顯著可變CTE的材料的基板上。較佳地，經固化的矽氧烷材料的CTE為50百萬分點（parts per million，ppm）/℃或低於50百萬分點/℃，更佳為30百萬分點/℃或低於30百萬分點/℃，且最佳為20百萬分點/℃或低於20百萬分點/℃。

【0015】 根據本發明的製造半導體元件的方法中所使用的矽氧烷材料亦是熱穩定的。為了使塗層在半導體製造製程中經受住多次熱循環，需要良好的熱穩定性。

【0016】 重要的是，本發明的材料表現出低的漏電流（current leakage）、高的崩潰電壓（breakdown voltage）及低的損耗正切（loss-tangent）。

【圖式簡單說明】

【0017】

圖1以示意性方式示出根據本發明至少一些實施例的包含低介電常數介電質的半導體元件的生產中的各種階段。

圖2以示意性方式示出本文中所揭露的包含由聚矽氧烷材料膜組成的低介電常數介電質的半導體元件的替代性生產的各種階段。

【實施方式】

【0018】 在下文中，更詳細地闡述本發明技術的實施例。

【0019】 除非本文中另外陳述或根據上下文清楚看出，否則本文中所提及的任何百分數均表達為以相應組成物的總重量計的重量百分數。

【0020】 除非另外陳述，否則本文中實驗性地量測或確定的性質是在室溫下量測或確定。除非另外指明，否則室溫為 25℃。

【0021】 除非另外陳述，否則本文中實驗性地量測或確定的性質是在大氣壓下量測或確定。

【0022】 亦必須注意，除非另外指明，否則說明書及隨附申請專利範圍中所使用的單數形式「一（a、an）」及「所述（the）」包括複數指涉對象。

【0023】 本文中所使用的用語「約」指代為所陳述值的±5%的值。

【0024】 本文中所使用的用語「平均分子量」指代重量平均分子量（亦縮寫為「M_W」或「M_w」）。

【0025】 本文中所使用的分子量是使用聚苯乙烯標準品（polystyrene standards）藉由凝膠滲透層析術（gel-permeation chromatography，GPC）而量測。

【0026】 本文中所使用的「熱膨脹係數」是藉由尖筆式輪廓儀（stylus-based profiler）而量測，所述尖筆式輪廓儀偵測由於加熱具有塗層的基板所導致的晶圓曲率變化。

【0027】 「介電常數」κ 或 εr 的量測是藉由在高摻雜低電阻率 N+

摻雜矽晶圓上使用金屬-絕緣體-半導體（metal-insulator-semiconductor，MIS）結構而達成。使用水銀探針（材料開發公司（Materials Development Corporation），模型 802）及精密阻抗分析儀（安捷倫 4294A（Agilent 4294A））來確定介電膜上的電容，所述電容可與水銀點接觸面積（mercury dot contact area）及膜厚度一起用於使用方程式 x 計算介電常數

$$\kappa = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A}$$

其中 κ 是介電常數，C 是電容，d 是膜厚度，ε0 是真空的介電係數，且 A 是電容器面積。

【0028】「崩潰電壓」是使用相似的 MIS 結構、利用水銀探針（材料開發公司，模型 802）及半導體參數分析儀（安捷倫 4155B）而量測。

【0029】在自-20 伏至 100 伏的電壓拂略（voltage sweep）期間，量測作為電壓的函數的「漏電流」，且發現使電流在膜崩潰時突然達到峰值的崩潰電壓。崩潰電壓以百萬伏/公分（MV/cm）為單位，且是藉由將所量測的崩潰電壓除以膜厚度來計算。

【0030】「折射率（Refractive index，RI）」是使用折射儀在 633 奈米的波長下確定。RI 可藉由例如干涉術（interferometry）、偏差法（deviation method）或布魯斯特角法（Brewster Angle method）根據具有為 400 奈米的厚度的聚合膜樣品來計算。

【0031】膜的「硬度」及「彈性模數」可藉由奧利弗-法爾法（Oliver-

Pharr method）根據辨識曲線（curve of identation）來計算。

【0032】 所述實施例揭露低介電常數聚合物膜的生產以及所述聚合物膜在製造半導體元件的方法中的用途，所述低介電常數聚合物膜包含表現出–(Si-O-Si)–段的矽氧烷聚合物，在–(Si-O-Si)–段中，矽原子通常帶有例如低級烷基（lower alkyl group）等烴基取代基。此種聚合膜是藉由對矽烷單體進行聚合（藉由均聚合或藉由共聚）而獲得。

【0033】 通常，在本發明技術中，包含可水解基團的矽烷單體首先經歷水解，且然後通常在液相下及在介於室溫與液體沸點之間的溫度下經歷聚合。除矽單體及為所述單體的水解而添加的水以外，所述液體亦可由一或多種溶劑組成。具體的適合溶劑包括丙酮、乙基甲基酮、甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯及四氫呋喃（tetrahydrofuran，THF）。尤其適合的溶劑是醇類、酮類及醚類。

【0034】 藉由添加莫耳濃度（molarity）範圍介於 0.0001 莫耳/升（M）至 1 莫耳/升的酸或鹼溶液來達成單體的受控水解。有機或無機酸可用於所述合成中。可使用例如硝酸、硫酸、鹽酸、氫碘酸、氫溴酸、氫氟酸、硼酸、過氯酸、碳酸及磷酸等無機酸。較佳地，使用硝酸或鹽酸，此乃因硝酸或鹽酸的沸點低，而低的沸點使得產品的純化簡單。在其他選項中，使用各種有機酸代替無機酸。有機酸是羧酸、磺酸、醇、硫醇、烯醇及酚基。實例是甲磺酸、乙酸、乙磺酸、甲苯磺酸、甲酸及草酸。

【0035】 合成中所使用的鹼可相似地為無機的或有機的。典型的無機鹼及金屬氫氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽及產出鹼性水溶液的其他鹽。此種材料的實例是氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銫、氫氧化鈣、碳酸鈉及碳酸氫鈉。另一方面，有機鹼包括由有機酸的金屬鹽（例如乙酸鈉、乙酸鉀、丙烯酸鈉、甲基丙烯酸鈉、苯甲酸鈉）、線性支鏈或環狀烷基胺（例如二胺基乙烷、腐胺、屍胺、三乙胺、丁胺、二丁胺、三丁胺、哌啶）脒及胍（例如 8-二氮雜雙環(5.4.0)十一碳-7-烯、1,1,3,3-四甲基胍、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]-癸-5-烯）、磷腈（phosphazane）（例如 P_1-t-Bu、P_2-t-Bu、P_4-t-Bu）、以及季銨化合物（例如氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丁基銨）組成的更大的群組。

【0036】 反應混合物在水解及縮合過程期間的溫度可在-30℃至170℃的範圍內變化。較低的反應溫度以長的反應時間為代價提供改善的反應控制，而過高的溫度可能使所述過程過快而無法充分控制。在 0℃至 100℃的溫度下反應時間為 1 小時至 48 小時是較佳的。2 小時至 24 小時的反應時間是甚至更佳的。

【0037】 使用適宜的條件，獲得有機溶劑系統中的部分交聯的有機矽氧烷聚合物，所述聚合物具有相對於聚苯乙烯標準品量測的為約 500 克/莫耳至 100,000 克/莫耳、較佳為 800 克/莫耳至 50,000 克/莫耳、且最佳為 1000 至 10,000 的分子量。

【0038】 在一些實施例中，其中施行水解及聚合的溶劑在聚合後被改變為藉由某種形式的穩定化為材料提供更佳的塗佈效能及產

品儲存性質的溶劑。此種穩定化有機溶劑系統由有機醚形成，所述有機醚可選地與其他一或多種共溶劑（co-solvent）混合成混合物。有機醚是一般包含 4 個至 26 個碳原子且可選地包含其他官能基（例如羥基）的直鏈、支鏈或環狀醚。特別適合的實例是環上可選地帶有取代基的五員及六員環狀醚以及例如(C1-20)烷二醇(C1-6)烷基醚等醚類。所述烷二醇烷基醚的實例是丙二醇單甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇正丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇正丁醚、三丙二醇單甲醚及其混合物。本發明的醚類的特別較佳的實例是甲基四氫糠基醚、四氫糠基醇、丙二醇正丙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇正甲醚、丙二醇正乙醚及其混合物。穩定化溶劑系統由單獨包含此種醚的溶劑組成，或者由此種醚與水解的典型反應介質或例如丙二醇單甲醚乙酸酯等其他溶劑的混合物組成。在此種情形中，醚的比例為溶劑總量的約 10 重量%至 90 重量%，尤其為約 20 重量%至 80 重量%。

【0039】 由所選擇的溶劑以及水解及聚合產物組成的調配物（formulation）的固體含量處於 0.1%至 60%的範圍內，較佳處於 0.5%至 30%的範圍內，且最佳處於 1%至 10%的範圍內。

【0040】 在一個具體實施例中，製造半導體元件的方法中的聚合物膜是藉由對具有通式 I 的化合物進行聚合或共聚而獲得

$$X^1_mR^1_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2_pR^2_{3-p} \qquad I$$

其中

每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成

的群組；

每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由可選地進行取代的烴基殘基構成的群組；

每一 R^3 及 R^4 獨立地選自由例如具有 1 個至 6 個碳原子的伸烷基及具有 6 個至 10 個碳原子的伸芳基等可選地進行取代的橋接直鏈或支鏈二價烴基構成的群組；

每一 R^5 選自例如苯基或苄基等具有 1 個至 6 個碳原子的烷基及具有 6 個至 18 個碳原子的芳基，所述基團可選地進行取代；

n 是 1 至 5 的整數；

m 是 1 至 3 的整數；並且

p 是 1 至 3 的整數。

【0041】 根據一個實施例，在式 I 中，

每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成的群組；

每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由烴基殘基構成的群組；

每一 R^3 及 R^4 獨立地選自由具有 1 個至 6 個碳原子的伸烷基及具有 6 個至 10 個碳原子的伸芳基構成的群組；

每一 R^5 選自具有 1 個至 4 個碳原子的烷基以及苯基；並且

n、m 及 p 具有與上文相同的含義。

【0042】 在一個實施例中，在式 I 中，每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及可水解基團構成的群組，所述可水解基團選自鹵素、醯氧基、烷氧基及 OH 基團。通常，鹵素選自氟、氯或溴，且具有醯氧基的

醯基（烷醯基）官能性的烴基自由基選自具有 1 個至 6 個碳原子的烷基。

【0043】 在一個實施例中，在式 I 中，每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及式 R^7O-的烷氧基構成的群組，其中 R^7 代表具有 1 個至 6 個碳原子的烷基。

【0044】 在一個實施例中，在式 I 中，每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由具有 1 個至 10 個碳原子的直鏈、支鏈及環狀烷基、包含 1 個至 5 個芳環、可選地包含 1 個至 3 個雜原子的芳基構成的群組。

【0045】 在一個實施例中，每一 R^3 及 R^4 代表二價烴基自由基，且每一 R^3 及 R^4 尤其獨立地選自由具有 1 個至 4 個、尤其是 2 個碳原子的飽和伸烷自由基構成的群組。R^3 及 R^4 亦可選自例如伸芳基（例如，伸苯基或伸萘基）等二價芳族烴基自由基。

【0046】 在式 I 中，例如烷基、伸烷基、芳基或伸芳基（例如 R^1、R^2、R^3、R^4 及 R^5）等烴基可以可選地經選自鹵素、羥基、烷氧基（尤其是 C_{1-4} 烷氧基）、乙烯基及乙醯基以及其組合的 1 個至 3 個官能基取代。

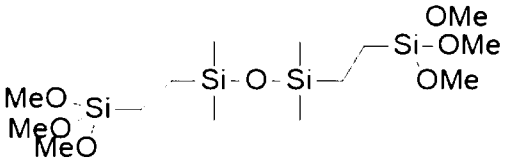
【0047】 在一個實施例中，例如 R^1、R^2、R^3、R^4 及 R^5 等烴基可在膜固化程序期間分解，且留下交聯基團或降低極化率的基團或者其組合。若基團是離去基團（leaving group），則仍然產生非常小的孔徑（pore size），即通常為 1.5 奈米或小於 1.5 奈米。然而，根據本發明技術形成的聚合物亦與例如環糊精（cyclodextrin）等傳統類型的成孔劑（porogen）相容，所述成孔劑可用於在聚合物中

形成微孔隙度（micro-porosity）且因此降低聚合物的介電常數。

【0048】 有機交聯基團、反應性斷裂基團或降低極化率的有機基團的實例是烷基、烯基、炔基、芳基、多環基團或有機含矽基團。所述基團亦可為完全或部分鹵化的。

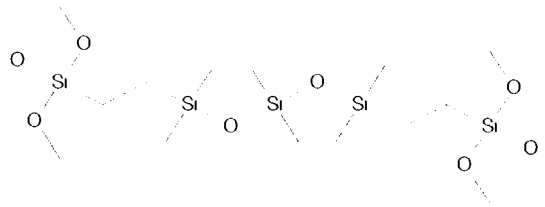
【0049】 在一個實施例中，在式 I 中，符號 n 代表 1 至 5、尤其是 1 至 4、例如 1、2 或 4 的整數。

【0050】 一個實施例包括使用具有式 Ia 的根據通式 I 的單體



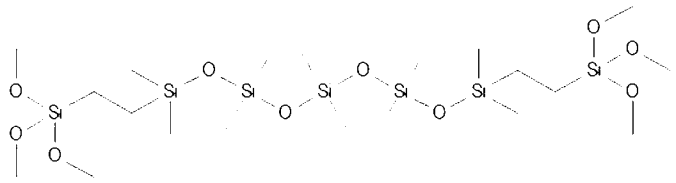
Ia

【0051】 一個實施例包括使用具有式 Ib 的根據通式 I 的單體



Ib

【0052】 一個實施例包括使用具有式 Ic 的根據通式 I 的單體



Ic

【0053】 根據通式 I 以及式 Ia 至式 Ic 的化合物可藉由雙官能矽氧烷化合物與包含可水解基團及至少一個反應性基團（例如乙烯基）的矽烷單體潛在地在存在觸媒（例如貴金屬觸媒）的情況下的反應來獲得。

【0054】 舉例而言，雙官能矽氧烷化合物可具有式 II

$$R^8_pR^9_{3-p}Si\text{-}O\text{-}SiR^8_pR^9_{3-p} \qquad II$$

其中

R^8代表氫或具有乙烯基的烴，且

R^9代表具有 1 個至 6 個、較佳為 1 個至 4 個碳原子的烷基，且

p 代表 0 或整數 1 至 3。

【0055】 尤其，R^9代表甲基，且 p 代表 1。

【0056】 在一個實施例中，藉由對通式 I 的化合物（例如化合物 Ia、化合物 Ib 或化合物 Ic）進行均聚合或藉由對兩種或三種式 Ia、式 Ib 或式 Ic 的化合物進行共聚來提供聚合物膜。

【0057】 在一個實施例中，藉由對至少一種式 I 的化合物（例如根據式 Ia、式 Ib 或式 Ic 的化合物）與式 III 的化合物進行共聚來提供聚合物膜

$$(R^{11})_2R^{12}Si\text{-}R^{13}\text{-}SiR^{11}_3 \qquad III$$

其中

R^{11}是例如氫、鹵素、烷氧基或醯氧基等可水解基團，

R^{12}是氫、有機交聯基團、反應性斷裂基團或降低極化率的有機基團，且

R^{13}是橋接直鏈或支鏈二價烴基。

【0058】 R^{11}較佳地選自由鹵化物、烷氧基、醯氧基及氫構成的群組，R^{12}較佳地選自烷基、烯基、炔基及芳基、多環基或有機含矽基團，且 R^{13}較佳地選自皆包括於二價烴基的定義中的直鏈及支鏈

伸烷基、伸烯基及伸炔基、二價脂環族基團（多環基）及二價芳族基團。

【0059】 本文中所使用的「烯基」包括例如乙烯基及烯丙基等直鏈及支鏈烯基。本文中所使用的用語「炔基」包括直鏈及支鏈炔基，適合地包括乙炔。「芳基」意指經取代或未經取代的單環芳族碳環基、雙環芳族碳環基或更高的環狀芳族碳環基；芳基的實例是苯基、萘基或五氟苯基丙基。本文中所使用的「多環」基包括例如金剛烷基、二甲基金剛烷基丙基、降冰片基或降冰片烯。更具體而言，烷基、烯基或炔基可為直鏈或支鏈的。

【0060】 二價脂環族基團可為包括衍生自具有 5 個至 20 個碳原子的環結構的殘基的多環脂族基團，所述多環脂族基團為例如降冰片烯（降冰片烯基）及金剛烷基（伸金剛烷基）。「伸芳基」代表例如伸苯基、伸萘基及蒽基等包含 1 個至 6 個環、較佳包含 1 個至 6 個稠環、且尤其包含 1 個至 5 個稠環的二價芳基。

【0061】 在一個實施例中，藉由對至少一種式 I 的化合物（例如根據式 Ia、式 Ib 或式 Ic 的化合物）與式 IV 的化合物進行共聚，提供本文中所定義的用於製造半導體元件的方法中的聚合物膜

$$(X^3)_{4-n}SiR^{14}{}_n \qquad IV$$

在式 IV 中，

X^3 是氫或選自鹵素、醯氧基、烷氧基及 OH 基團的可水解基團；

R^{14} 選自鹵素、醯氧基、烷氧基及 OH 基團以及具有 1 個至 6

個碳原子的烷基、具有 2 個至 6 個碳原子的乙烯基及具有 6 個至 10 個碳原子的芳基；並且

n 是具有與上文相同的含義的整數。

【0062】 醯氧基、烷氧基、烷基、乙烯基及芳基具有與上文相同的含義。

【0063】 IV 的具體實例包括但不限於四甲氧基矽烷、四氯矽烷、四乙醯氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、四正丁氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷（methyltriethoxysilane，MTEOS）、甲基三氯矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三丁氧基矽烷、甲基三苯氧基矽烷、甲基三苄氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三氯矽烷、苯基三乙醯氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、γ-氯丙基三甲氧基矽烷、γ-氯丙基三乙氧基矽烷、γ-氯丙基三乙醯氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-巰基丙基三甲氧基矽烷、γ-巰基丙基三乙氧基矽烷、β-氰乙基三乙氧基矽烷、氯甲基三甲氧基矽烷、氯甲基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基甲基二乙氧基矽烷、γ-氯丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-氯丙基甲基二乙氧基矽烷、二甲基二乙醯氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、γ-巰基丙基甲基

二甲氧基矽烷、γ-巰基甲基二乙氧基矽烷、甲基乙烯基二甲氧基矽烷、甲基乙烯基二乙氧基矽烷、縮水甘油氧基甲基三甲氧基矽烷、縮水甘油氧基甲基三乙氧基矽烷、α-縮水甘油氧基乙基三甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基乙基三乙氧基矽烷、β-縮水甘油氧基乙基三甲氧基矽烷、β-縮水甘油氧基乙基三乙氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、β-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、β-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三丙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三丁氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三苯氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丁基三甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丁基三乙氧基矽烷、β-縮水甘油氧基丁基三乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丁基三甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丁基三乙氧基矽烷、δ-縮水甘油氧基丁基三甲氧基矽烷、δ-縮水甘油氧基丁基三乙氧基矽烷、(3,4-環氧環己基)甲基三甲氧基矽烷、(3,4-環氧環己基)甲基三乙氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三丙氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三丁氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三苯氧基矽烷、γ-(3,4-環氧環己基)丙基三甲氧基矽烷、γ-(3,4-環氧環己基)丙基三乙氧基矽烷、δ-(3,4-環氧環己基)丁基三甲氧基矽烷、δ-(3,4-環氧環己基)丁基三乙氧基矽烷、縮水甘油氧基甲基甲基二甲氧基矽烷、縮水甘油氧基甲基甲基二乙氧基矽烷、α-縮水甘油氧基乙基甲基二甲氧基矽烷、α-縮水

甘油氧基乙基甲基二乙氧基矽烷、β-縮水甘油氧基乙基甲基二甲氧基矽烷、β-縮水甘油氧基乙基乙基二甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、β-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、β-縮水甘油氧基丙基乙基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二丙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二丁氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二苯氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙基二乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙烯基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙烯基二乙氧基矽烷及苯基磺醯胺基丙基三乙氧基矽烷。

【0064】 本文中所使用的「烷氧基」及「醯氧基」通常具有 1 個至 6 個碳原子。

【0065】 本文中所使用的「鹵素」具有常規含義，且尤其代表氯、氟或溴。

【0066】 本文中所使用的「鹵化物」具有常規含義，且代表鹵素化合物。

【0067】 在一個實施例中，藉由對式 I 的化合物與式 III 的化合物及式 IV 的化合物（即，與式 III 的化合物和式 IV 的化合物的混合物）進行共聚來提供聚合物膜。

【0068】 在其中生產共聚物的一個實施例中，根據式 I 的化合物與式 III 的化合物之間的莫耳比率處於 10:90 至 90:10 的範圍內。

舉例而言，根據式 I 的化合物與式 III 的化合物之間的莫耳比率為 20:80 至 80:20，尤其為 40:60 至 60:40。

【0069】 在其中生產共聚物的一個實施例中，根據式 I 的化合物與式 IV 的化合物之間的莫耳比率處於 10:90 至 90:10 的範圍內。舉例而言，根據式 I 的化合物與式 IV 的化合物之間的莫耳比率為 20:80 至 80:20，尤其為 40:60 至 60:40。

【0070】 在其中生產共聚物的一個實施例中，一方面的根據式 I 的化合物與另一方面的式 III 的化合物及式 IV 的化合物之間的莫耳比率處於 10:90 至 90:10 的範圍內。舉例而言，根據式 I 的化合物與式 III 的化合物及式 IV 的化合物之間的莫耳比率為 20:80 至 80:20，尤其為 40:60 至 60:40。

【0071】 通常，聚合物的有機含量處於 20 重量%至 60 重量%的範圍內。一般而言，小於 40 重量%的有機含量是較佳的。

【0072】 在一個實施例中，供在根據本發明的用於製造半導體元件的方法中使用的在 1 百萬赫下具有為 2.7 或小於 2.7（例如，2.5 或小於 2.5）的介電常數的聚合膜是藉由包括以下步驟的方法來生產

- 對具有式 I 的第一矽化合物進行水解

$$X^1_mR^1_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2_pR^2_{3-p} \qquad I$$

其中 X^1、X^2、X^3、X^4、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、I 及 n、m、p 具有與上文相同的含義；

- 可選地對具有式 III 及/或具有式 IV 的至少一種第二矽化合物

進行水解

$$(R^{11})_2R^{12}Si\text{-}R^{13}\text{-}SiR^{11}_3 \qquad III$$

其中

R^{11}是例如氫、鹵素、烷氧基或醯氧基等可水解基團，

R^{12}是氫、有機交聯基團、反應性斷裂基團或降低極化率的有機基團，且

R^{13}是橋接直鏈或支鏈二價烴基；

$$(X^3)_{4-n}SiR^{14}_n \qquad IV$$

其中 X^3、R^{14}及 n 具有與上文相同的含義，

以及

- 對經水解的化合物進行聚合以生產經聚合的矽氧烷材料；以及
- 將經聚合的材料造型成層，所述層被固化成膜。

【0073】 在一個實施例中，將藉由對根據式 I 的化合物與可選地根據式 III 及/或式 IV 的化合物進行均聚合或可選地進行共聚而獲得的矽氧烷材料以層的形式沈積於基板上，且然後將所沈積的材料固化成膜。

【0074】 所述層通常具有小於 2 微米、尤其小於 1 微米、尤其小於約 500 奈米的厚度。

【0075】 所述層被固化成聚合物膜，所述聚合物膜一般具有小於 1 微米、尤其小於約 500 奈米、通常為約 50 奈米至 350 奈米的厚度。

【0076】 本發明的膜具有良好的光學性質。因此，聚合物膜可具有

在 633 奈米的波長下確定的大於 1.4 的折射率（RI）。

【0077】 令人驚訝地發現，藉由在由式 I 的單體組成或包含式 I 的單體的聚合膜中使用此種單體，在包括沈積有選自鈷（Co）、釕（Ru）、鎢（W）及鉬（Mo）的金屬的基板的半導體元件中獲得優異的電性質。

【0078】 此外亦發現，藉由包括短的線性段（n 具有為 1 至 5 的值），可獲得表現出低熱膨脹與適度彈性/柔軟度或顯著硬度的組合的材料。

【0079】 在一個實施例中，所述膜在 1 百萬赫下的介電常數為 2.7 或小於 2.7，例如為 2.5 或小於 2.5。在進一步的實施例中，聚合物在固化之後的介電常數為 2.45 或小於 2.45，較佳為 2.30 或小於 2.30。

【0080】 在一個實施例中，經固化的聚合膜具有為 3.5 百萬伏/公分或大於 3.5 百萬伏/公分、例如 3.55 百萬伏/公分或大於 3.55 百萬伏/公分、例如 3.6 百萬伏/公分或大於 3.6 百萬伏/公分的電貫穿電壓（electric breakthrough voltage）。

【0081】 在一個實施例中，經固化的聚合膜表現出低於 10 百萬分點/℃、例如低於 9.5 百萬分點/℃ 或低於 9 百萬分點/℃ 的熱膨脹係數。

【0082】 在一個實施例中，經固化的聚合膜表現出為 6.3 吉帕或大於 6.3 吉帕、例如 6.5 吉帕或大於 6.5 吉帕、例如 6.7 吉帕或大於 6.7 吉帕的彈性模數。

【0083】 在一個實施例中，經固化的聚合膜表現出為 1.5 吉帕或大於 1.5 吉帕、例如 1.6 吉帕或大於 1.6 吉帕、例如 1.7 吉帕或大於 1.7 吉帕的硬度。

【0084】 對機械性質的影響由式 I 中的橋接基團的長度主導，此乃因增大式 I 中的 n 會降低彈性模數與硬度二者。令人驚訝地發現，藉由使用 $n \leq 2$ 的式 I 的單體，藉由均聚合或共聚而製備的膜具有與自式 III 及/或式 IV 的單體製備的膜相當的硬度。

【0085】 在一個實施例中，藉由以矽烷單體總量的至少 10 莫耳%的量使用式 I 的單體，自式 II 的矽烷單體製造的聚矽氧烷膜的電性質（例如電貫穿電壓）可顯著改善。

【0086】 在一個實施例中，藉由以矽烷單體總量的至少 10 莫耳%的量使用式 I 的單體，相較於僅由式 III 及/或 IV 單體製成的膜而言，可觀察到介電常數的顯著降低。令人驚訝的是，對於包含式 I 單體的均聚物與共聚物二者，均偵測到介電常數的顯著降低。

【0087】 在一個實施例中，藉由以矽烷單體總量的至少 10 莫耳%的量使用式 I 的單體，相較於僅由式 III 及/或 IV 單體製成的膜而言，可觀察到膜收縮率的顯著降低。令人驚訝的是，對於包含式 I 單體的均聚物與共聚物二者，均偵測到收縮率的顯著降低。小的收縮率非常有益於防止基板在隨後的製程步驟中弓彎。

【0088】 調配物可利用例如矽酮或氟表面活性劑等各種類型的表面活性劑來最佳化，此乃因表面活性劑會降低含矽烷醇的聚矽氧烷調配物塗層的表面張力。若需要，則使用此種表面活性劑可改善

塗層品質。相較於含矽烷醇的有機矽氧烷的量而言，表面活性劑的量處於 0.001 %至 20 質量%的範圍內，較佳處於 0.005 至 10%的範圍內，且最佳處於 0.01 至 5%或 0.05 至 2.5%的範圍內。

【0089】 可藉由將各種類型的光不穩定性或熱不穩定性觸媒或化合物添加至調配物混合物來使調配物最佳化，以增強有機矽氧烷膜的交聯。相較於含矽烷醇的有機矽氧烷的量而言，調配物中的熱不穩定性或光不穩定性化合物的量處於 0.05 至 20 質量%的範圍內，較佳處於 0.1 至 10%，且最佳處於 0.5 至 5%或 0.5 至 3%，此對應於聚合物的固體含量。

【0090】 圖 1 示出根據本發明技術的包含由本文中所揭露的聚矽氧烷膜組成的低介電常數介電質的半導體元件的生產中的各種階段。

【0091】 如將看到，首先提供基板 1。此種基板可例如包括矽晶圓。在第二階段中，使基板經歷金屬沈積 2。金屬層由導電金屬 3 組成。常規上，銅已用於此種目的，但是對於具有直徑為 1 奈米至 50 奈米、例如 1 奈米至 20 奈米或甚至 5 奈米至 15 奈米的間隔（space）的經圖案化元件，金屬選自鈷、鉬、鎢、釕或一些其他適合的金屬，較佳選自鈷（Co）、鉬（Mo）及釕（Ru）。

【0092】 藉由微影中的已知步驟使具有金屬層 3 的基板 1 經歷圖案化，所述步驟包括使用適合的光阻塗佈材料 5（及所需的光阻底層（photoresist underlayer））的光阻塗佈 4，光阻塗佈材料 5 為例如適合於利用處於紫外（ultraviolet，UV）範圍或甚至極紫外範圍

（Extreme UV，EUV）的電磁輻射進行圖案化的材料。

【0093】 在曝光及顯影步驟 6 之後，藉由對金屬層 3 進行蝕刻 7 來施行圖案轉移。此後，對剩餘的光阻及光阻底層進行剝離 8，以留下具有經圖案化的金屬層 3 的基板。

【0094】 在兩個以下步驟中，將介電塗層 10 施加 9 至經圖案化的金屬層 3 上及基板 1 上，以填充金屬圖案之間的間隔。最終，藉由例如使用氣體的回蝕或者化學機械研磨（CMP）來將藉由介電質分開的金屬 10 開出 11 開口。

【0095】 如此一來，提供包含由根據本發明技術的聚合物膜形成的介電質的半導體元件。

【0096】 綜上所述，根據本發明技術的製造半導體元件的方法包括以下步驟或由以下步驟組成：

- 提供基板；
- 在基板上沈積包含選自鈷（Co）、鉬（Mo）、鎢（W）及釕（Ru）的金屬的金屬層；
- 在金屬頂上沈積光阻及輔助底層；
- 藉由遮罩將光阻堆疊暴露於光或電子束，以形成所期望的圖案；
- 對光阻的可溶解部分進行顯影，且藉由選擇性蝕刻製程將所形成的圖案轉移至金屬層；
- 移除光阻堆疊的殘留部分；
- 沈積並固化根據本發明實施例中的任一者的低介電常數介電

膜；以及

- 藉由回蝕或化學機械研磨製程移除所沈積的低介電常數介電膜的過量部分。

【0097】 較佳地，金屬選自鈷（Co）、鉬（Mo）及釕（Ru）。

【0098】 圖 2 示出根據本發明技術的包含由本文中所揭露的聚矽氧烷材料膜組成的低介電常數介電質的半導體元件的替代性生產的各種階段。

【0099】 如將看到，首先提供基板 11。此種基板可例如包括矽晶圓。在第二階段 12 中，使基板經歷介電質塗佈，以在基板 11 頂上（基板 11 的至少一個表面上）提供一層低介電常數介電質 13。然後，在第二步驟中，使如此經塗佈的基板經歷蝕刻，以移除介電質的預定部分且因此對所述表面進行圖案化。在第三階段中，將障壁材料 16 及重疊的一層金屬 17 沈積於所述表面上。金屬層可例如包括導電層（例如銅）。

【0100】 可看出，障壁材料 16 及金屬 17 通常覆蓋所述表面的經蝕刻部分與非蝕刻部分二者。在最終的第四階段 18 中，例如藉由化學機械研磨使多層式結構自此經歷開出金屬通孔的過程。

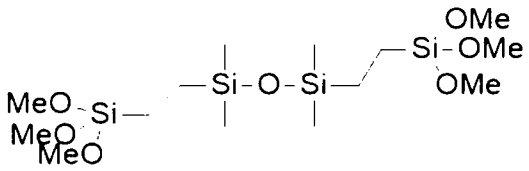
【0101】 如此一來，獲得包含具有嵌置式金屬通孔的低介電常數介電質的半導體元件。

【0102】 以下非限制性實例示出進一步的實施例。

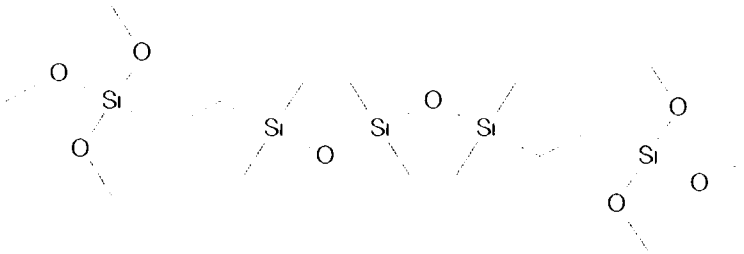
實例

單體

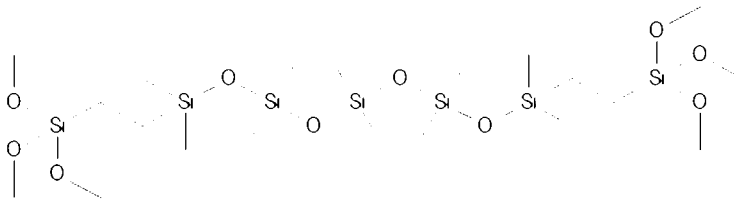
單體 A：（*1,2-雙(三甲氧基矽烷基乙基)四甲基二矽氧烷*）



單體 B：（*1,3-雙(三甲氧基矽烷基乙基)六甲基三矽氧烷*）



單體 C：（*1,5-雙(三甲氧基矽烷基乙基)十甲基五矽氧烷*）



【0103】 單體 A 的合成：

藉由向 3 升燒瓶添加乙烯基三甲氧基矽烷（vinyltrimethoxysilane，VinTMOS）（VinTMOS，971.9 克，6.56 莫耳）、鉑觸媒（1 克）及乙酸（0.2 克）來製備單體 A。將溶液在 40℃下徹底混合，並向溶液添加了四甲基二矽氧烷（tetramethyl disiloxane，TMDS）（TMDS，400 克，2.98 莫耳）。添加 TMDS 後，將反應混合物在室溫下保持過夜。反應完成後，施行了減壓蒸餾。所獲得的產物的量為 920 克（收率 71%，氣相層析術-質譜術（Gas chromatography-mass spectrometry，GC-MS）純度 99%）。

【0104】 單體 B 的合成：

藉由向燒瓶添加 VinTMOS（39 克，0.26 莫耳）、鉑觸媒（100 毫克）及 2 滴乙酸而製備出了單體 B。向溶液緩慢添加了六甲基三矽氧烷（hexamethyl trisiloxane，HMTS）（HMTS，0.12 莫耳），將其攪拌過夜。藉由減壓蒸餾對單體進行了純化。所獲得的產物的量為 44 克（收率 76%，GC-MS 純度 99%）。

【0105】 單體 C 的合成：

藉由添加六甲基環三矽氧烷（D3，7 克，0.34 莫耳）、TMDS（113 克，0.84 莫耳）及甲苯（20 克）而製備出了單體 C。在冰冷條件下保持燒瓶，並利用氮氣吹掃達五分鐘。向溶液添加了三氟甲磺酸（300 毫克）。五分鐘後，向溶液添加了六甲基二矽氮烷（6 毫升）作為淬滅劑（quencher）。在冰冷條件下繼續攪拌達十分鐘。對中間產物進行了減壓純化。所獲得的中間產物的量為 81 克（收率 67%，GC-MS 純度 99%）。

【0106】 在 500 毫升燒瓶中，添加了 VinTMOS（46 克，0.31 莫耳）、數滴乙酸、以及鉑觸媒（100 毫克）。將燒瓶放置於油浴（oil bath）（50℃）中，且將所獲得的中間產物（50 克）添加至溶液。將溶液攪拌過夜。藉由減壓蒸餾對如此獲得的單體進行了純化。所獲得的產物的量為 56 克（收率 61%，GC-MS 純度 97.5%。

聚合物製備

【0107】 實例 1. 在 250 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的單體 A 的均聚物。向燒瓶添加了單體 A（5.6 克，0.03 莫耳）、丙酮（37 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（2.2 克）。將反應混合物迴流達 30 分

鐘，且此後冷卻至室溫。將丙二醇單甲醚乙酸酯（propylene glycol monomethyl ether acetate，PGMEA）（56 克）添加至反應混合物。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 23%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylene，PTFE）過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（gel permeation chromatography，GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 1716/968。利用 PGMEA 製備出了聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0108】 實例 2. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的單體 A 及 1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷的共聚物。向燒瓶添加了單體 A（8.6 克，0.02 莫耳）、1-三甲氧基矽烷基-2-二甲氧基甲基-乙烯（5.1 克，0.02 莫耳）、丙酮（41 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（4.0 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 PGMEA（55 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 15%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 1823/821。利用 PGMEA 製備出了聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0109】 實例 3. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的單體 A 及 1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷的共聚物。向燒

瓶添加了單體 A（4.3 克，0.01 莫耳）、1-三甲氧基矽烷基-2-二甲氧基甲基-乙烯（22.9 克，0.09 莫耳）、丙酮（82 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（9.2 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了甲基異丁基酮（methyl isobutyl ketone，MIBK）（190 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 19%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 1833/922。利用 PGMEA 製備出了聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0110】 實例 4. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的單體 A、甲基三乙氧基矽烷（MTEOS）及正矽酸四乙酯（tetraethyl orthosilicate，TEOS）的三元共聚物（terpolymer）。向燒瓶添加了前驅物 A（8.6 克，0.02 莫耳）、MTEOS（1.78 克，0.01 莫耳）、TEOS（2.08 克，0.01 莫耳）、丙酮（26 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（3.4 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 PGMEA（33 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 12%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 1860/893。利用 PGMEA 製備出了聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0111】 實例 5. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的單體 A、甲基三乙氧基矽烷（MTEOS）及正矽酸四乙酯（TEOS）的三元共聚物。向燒瓶添加了前驅物 A（8.6 克，0.02 莫耳）、MTEOS（4.3 克，0.02 莫耳）、TEOS（4.87 克，0.02 莫耳）、丙酮（26 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（5.1 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 PGMEA（63 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 19%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 2532/1200。利用 PGMEA 製備出了聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0112】 實例 6. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的前驅物單體 B 的均聚物。向燒瓶添加了單體 B（10.1 克，0.02 莫耳）、丙酮（30 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（2.2 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 PGMEA（100 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 36%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 1744/652。利用 PGMEA、MIBK 及表面活性劑製備出了聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0113】 實例 7. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的單體 B 及 1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷的共聚物。向燒瓶添加了單體 B（10.1 克，0.02 莫耳）、1-三甲氧基矽烷基-2-二甲氧基甲基-乙烯（5.1 克，0.02 莫耳）、丙酮（46 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（4.0 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 PGMEA（100 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 40%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 1644/602。利用 PGMEA 及 MIBK 製備出了聚合物的 7%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0114】 實例 8. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的前驅物單體 C 及 1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷的共聚物。向燒瓶添加了單體 C（6.5 克，0.01 莫耳）、1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷（1.1 克，0.004 莫耳）、丙酮（23 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（1.6 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 MIBK（100 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 30%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 3287/1547。利用 MIBK 製備出了聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性

質量測。

【0115】 實例 9. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的前驅物單體 C 及 1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷的共聚物。向燒瓶添加了單體 C（6.5 克，0.01 莫耳）、1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷（2.5 克，0.01 莫耳）、丙酮（27 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（2.2 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 MIBK（100 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 21%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 2758/1324。利用 MIBK 製備出了聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0116】 實例 10. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的前驅物單體 C、TEOS 及 MTEOS 的三元共聚物。向燒瓶添加了單體 C（6.5 克，0.01 莫耳）、MTEOS（0.89 克，0.01 莫耳）、TEOS（1.0 克，0.005 莫耳）、丙酮（25 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（1.9 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 MIBK（100 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 12%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為

2980/1513。利用 MIBK 製備出了聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

比較例

【0117】 比較例 1. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了正矽酸四乙酯（TEOS）與甲基三乙氧基矽烷（MTEOS）的共聚物。向燒瓶添加了 TEOS（83 克，0.4 莫耳）、MTEOS（71 克，0.4 莫耳）、丙酮（155 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（61 克）。將反應混合物迴流達 18 小時，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了丙二醇乙醚（propylene glycol ethyl ether，PGEE）（500 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 21%的固體含量的調配物。向調配物添加了 PGMEA，且利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 2061/1293。利用 PGMEA 製備出了聚合物的 6%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0118】 比較例 2. 在 4 升燒瓶中製備出了由 TEOS、MTEOS 及三乙氧基矽烷（triethoxysilane，HTEOS）組成的聚合物。向燒瓶添加了 TEOS（57 克，0.27 莫耳）、MTEOS（98 克，0.55 莫耳）、HTEOS（45 克，0.27 莫耳）、異丙醇（301 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（97 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 PGMEA（900 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 40%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE

過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 1624/900。利用 PGMEA 及 PGEE 製備出了聚合物的 5%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0119】 比較例 3. 在 4 升燒瓶中製備出了 1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷的均聚物。向燒瓶添加了 1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷（200 克，0.78 莫耳）、甲醇（402 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（71 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 PGME（870 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 25%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 1313/629。利用 PGMEA 及 PGEE 製備出了聚合物的 5%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0120】 分析了實例 1 至實例 10 及比較例 1 至比較例 3 中闡述的聚合物的性質。

【0121】 在 100 千赫頻率下對目標厚度為 340 奈米±20 奈米的膜進行了介電常數的量測。在量測之前，以 150℃/5 分鐘的速度對晶圓進行了預烘焙，以移除任何積聚的水分，且在室溫下施行了所述量測。

【0122】 在目標厚度為 100 奈米±20 奈米的膜上進行了漏電流的

量測。在量測之前，以 150℃/5 分鐘的速度對晶圓進行了預烘焙，以移除任何積聚的水分，且在室溫下施行了所述量測。

【0123】 使用沃特世（Waters）高效能液相層析術（High Performance Liquid Chromatography，HPLC）設備，相對於具有已知分子量的聚苯乙烯標準品，利用凝膠滲透層析術收集了分子量的量測值，所述沃特世 HPLC 設備包括沃特世 1515 等度 HPLC 幫浦（Waters 1515 isocratic HPLC pump）、沃特世 2414 折射率偵測器（Waters 2414 refractive index detector）、水柱區塊加熱器模組（Water column block heater module）、沃特世 717 普拉斯自動取樣器（Waters 717plus Autosampler）、沃特世閥選擇器（Waters valve selector）、沃特世切換閥（Waters switching valve）、沃特世直列除氣器 AF（Waters In-line Degasser AF）及沃特世溫度控制模組 II（Waters Temperature control module II）。沃特世 HPLC 設備配備有串聯連接的聚苯乙烯凝膠高解析度管柱（Styragel HR column）（保護管柱（guard column），HR1、HR3、HR4）。THF 溶析液的流率為 1.0 毫升/分鐘。

【0124】 使用 J.A.伍拉姆 M2000D-ESM-200AXY（J.A. Woollam M2000D-ESM-200AXY）光譜橢圓偏光儀施行了膜厚度量測。

【0125】 使用科磊-騰科 FLX-2320 薄膜應力量測系統（KLA-Tencor FLX-2320 thin film stress measurement system）確定出了熱膨脹係數（CTE），所述系統使用雙波長雷射來確定膜沈積前後晶圓曲率半徑的變化。藉由在具有已知熱膨脹性質的兩個異樣基板

上沈積相同的膜且實行應力相對於溫度的關係的量測，可計算出膜的 CTE。在介於 21℃與 200℃之間的溫度下量測了應力相對於溫度的關係，且使用了矽基板及 GaAs 基板。在升溫階段期間，溫度以 2.5℃/分鐘的速度上升，且在冷卻階段期間，溫度以 1.5℃/分鐘的速度下降。

【0126】 藉由奈米壓痕（nanoindentation）量測了機械性質，所述奈米壓痕是利用奈米維亞（Nanovea）機械試驗器 PB1000 在 0.05 毫牛（mN）的目標負荷（target load）、0.02 伏/分鐘的裝載及卸載速率、0.5 米/分鐘的接近速度及 0.006 毫牛的接觸負荷（contact load）的條件下且使用博科維奇（Berkovich）壓頭（indenter）及金剛石作為材料而進行。藉由奧利弗-法爾法根據辨識曲線直接計算出了硬度及彈性模數。

【0127】 表 1 給出根據本發明技術的以上 10 種聚合物的聚合物的平均分子量（Mw）、其折射率（RI）、電貫穿電壓（electric breakthrough voltage，EBD）及收縮率的彙編，且表 2 給出三種參考樣品的聚合物的平均分子量（Mw）、其折射率（RI）、電貫穿電壓（electric breakthrough voltage，EBD）及收縮率的彙編。

表 1

聚合物#	Mw（g/mol）	633 nm 下的 n	EBD（MV/cm)	收縮率（%）
1	1716	1.434	4.5	0.6
2	1823	1.423	4.7	0.8
3	1833	1.426	3.9	0.1
4	1860	1.418	4.5	-0.9
5	2532	1.408	4.5	-0.2
6	1744	1.445	3.6	4.8

7	1649	1.442	4.0	-0.7
8	3287	1.440	4.1	10.2
9	2758	1.432	4.0	6.1
10	2980	1.432	3.7	7.6

表 2. 比較例

聚合物#	Mw（g/mol）	633 nm 下的 n	EBD（MV/cm)	收縮率（%）
C1	2061	1.373	3.2	3.6
C2	1877	1.376	3.6	2.0
C3	1313	1.420	3.6	1.8

【0128】 如將根據以上內容看出，借助於本發明的材料，可獲得高電貫穿電壓與優異折射率的組合。

【0129】 表 3 提供介電常數及折射率的彙編。

表 3. 介電常數

聚合物	633 nm 下的 n	k
比較例 2	1.373	2.9
實例 1	1.434	2.5
實例 2	1.423	2.4
實例 10	1.432	2.7

【0130】 如以上所闡明，借助於本發明的材料，可獲得低介電常數與優異折射率的組合。值得注意的是，介電常數的降低不是藉由增大膜的孔隙度而達成，此乃因獲得了遠高於 1.4 的折射率。

【0131】 表 4 提供機械性質的彙編。

表 4. 機械性質

聚合物	彈性模數（GPa）	硬度（GPa）	硬度（HV）
比較例 2	12.3	2.4	228
實例 1	6.8	2.2	205
實例 2	6.8	1.6	149
實例 4	6.3	1.5	144

【0132】 表 5 提供熱膨脹係數（CTE）的彙編。

表 5. 熱膨脹係數

聚合物	CTE
實例 1	6.4
實例 6	6.0

【0133】 藉由閱讀本發明及說明性實驗例的前述說明，將理解，本發明亦可參照以下實施例進行闡述：

1. 一種低介電常數聚合物膜，包含藉由對具有通式 I 的化合物進行聚合而獲得的聚合物

$$X^1{}_mR^1{}_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5{}_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2{}_pR^2{}_{3-p} \qquad I$$

其中

每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成的群組；

每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由可選地進行取代的烴基殘基構成的群組；

每一 R^3 及 R^4 獨立地選自由例如具有 1 個至 6 個碳原子的伸烷基及具有 6 個至 10 個碳原子的伸芳基等可選地進行取代的橋接直鏈或支鏈二價烴基構成的群組；

每一 R^5 選自例如苯基或苄基等具有 1 個至 6 個碳原子的烷基及具有 6 個至 18 個碳原子的芳基，所述基團可選地進行取代；

n 是 1 至 5 的整數；

m 是 1 至 3 的整數；並且

p 是 1 至 3 的整數。

【0134】 2. 根據實施例 1 的聚合物膜，其中每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及可水解基團構成的群組，所述可水解基團選自鹵素、醯

氧基、烷氧基及 OH 基團。

【0135】 3. 根據實施例 1 或 2 的聚合物膜，其中每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及 R^7O-構成的群組，其中 R^7 代表具有 1 個至 6 個碳原子的烷基。

【0136】 4. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，其中每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由具有 1 個至 10 個碳原子的直鏈、支鏈及環狀烷基、包含 1 個至 5 個芳環、可選地包含 1 個至 3 個雜原子的芳基構成的群組，所述直鏈、支鏈及環狀烷基以及所述芳基各自可選地經選自鹵素、羥基、烷氧基、乙烯基及乙醯基的 1 個至 3 個官能基取代。

【0137】 5. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，其中每一 R^3 及 R^4 獨立地選自具有 1 個至 4 個、尤其是 2 個碳原子的伸烷基。

【0138】 6. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，其中 n 代表 1 至 5、尤其是 1 至 4、例如 1、2 或 4 的整數。

【0139】 7. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，其中，在式 I 中，

每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成的群組；

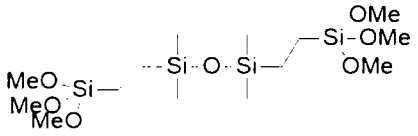
每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由烴基殘基構成的群組；

每一 R^3 及 R^4 獨立地選自由具有 1 個至 6 個碳原子的伸烷基及具有 6 個至 10 個碳原子的伸芳基構成的群組；

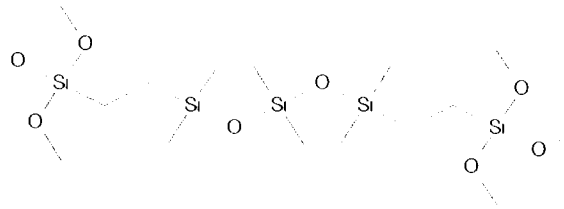
每一 R^5 選自具有 1 個至 4 個碳原子的烷基以及苯基；並且

n、m 及 p 具有與上文相同的含義。

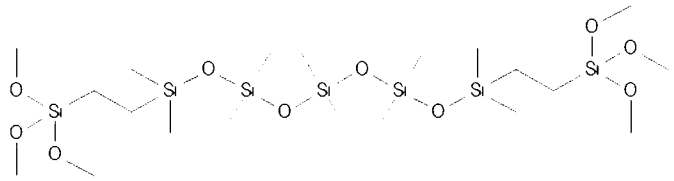
【0140】 8. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，其中根據通式 I 的單體選自具有式 Ia、式 Ib 或式 Ic 的單體



Ia



Ib



Ic

及其組合。

【0141】 9. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，所述聚合物膜是藉由對例如化合物 Ia、化合物 Ib 或化合物 Ic 等通式 I 的化合物進行均聚合而獲得。

【0142】 10. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，所述聚合物膜是藉由對通式 I 的化合物與矽烷單體進行共聚而獲得，其中式 I 的化合物達到矽烷單體總量的至少 10 莫耳%。

【0143】 11. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，所述聚合物膜是藉由對式 I 的化合物與式 III 的化合物進行共聚而獲得

$$(R^{11})_2R^{12}Si\text{-}R^{13}\text{-}SiR^{11}_3 \qquad III$$

其中

R^{11}是例如氫、鹵素、烷氧基或醯氧基等可水解基團；

R^{12}是氫、有機交聯基團、反應性斷裂基團或降低極化率的有機基團；並且

R^{13}是橋接直鏈或支鏈二價烴基。

【0144】 12. 根據實施例 1 至 10 中的任一者的聚合物膜，所述聚合物膜是藉由對式 I 的化合物與式 IV 的化合物進行共聚而獲得

$$(X^3)_{4-n}SiR^{14}_n \qquad IV$$

其中

X^3是氫或選自鹵素、醯氧基、烷氧基及 OH 基團的可水解基團；

R^{14}選自鹵素、醯氧基、烷氧基及 OH 基團以及具有 1 個至 6 個碳原子的烷基、具有 2 個至 6 個碳原子的乙烯基及具有 6 個碳原子的芳基；並且

n 是具有與上文相同的含義的整數。

【0145】 13. 根據實施例 10 至 12 的聚合物膜，其中根據式 I 的化合物與式 III 的化合物或與式 IV 的化合物或者與式 III 的化合物和式 IV 的化合物兩者之間的莫耳比率處於 10:90 至 90:10、例如 20:80 至 80:20、尤其是 40:60 至 60:40 的範圍內。

【0146】 14. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，其中所述聚合物的有機含量處於 30 重量%至 60 重量%的範圍內，較佳小於 40 重量%。

【0147】 15. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，所述聚合物

膜在 1 百萬赫下具有為 2.7 或小於 2.7 的介電常數。

【0148】 16. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，其中所述聚合物在固化之後的介電常數為 2.45 或小於 2.45，較佳為 2.30 或小於 2.30。

【0149】 17. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，所述聚合物膜具有為 3.5 百萬伏/公分或大於 3.5 百萬伏/公分的電貫穿電壓。

【0150】 18. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，所述聚合物膜具有小於 1 微米、尤其小於 500 奈米、通常為 50 奈米至 350 奈米的厚度。

【0151】 19. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，所述聚合物膜具有在 633 奈米的波長下確定的大於 1.4 的 RI。

【0152】 20. 一種形成聚合膜的方法，包括

-對具有式 I 的第一矽化合物進行水解

$$X^1_mR^1_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2_pR^2_{3-p} \qquad I$$

其中 X^1、X^2、X^3、X^4、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、I 及 n、m、p 具有與上文相同的含義，以及

-使第一矽化合物可選地與藉由對具有式 III 及/或具有式 IV 的化合物進行水解而獲得的至少一種第二矽化合物進行聚合以生產經聚合的矽氧烷材料，

$$(R^{11})_2R^{12}Si\text{-}R^{13}\text{-}SiR^{11}_3 \qquad III$$

其中

R^{11} 是例如氫、鹵素、烷氧基或醯氧基等可水解基團，

R^{12}是氫、有機交聯基團、反應性斷裂基團或降低極化率的有機基團，且

R^{13}是橋接直鏈或支鏈二價烴基。

$$(X^3)_{4-n}SiR^{14}{}_n \qquad IV$$

其中 X^3、R^{14}及 n 具有與上文相同的含義，

以及

-將經聚合的矽氧烷材料造型成層，所述層被固化成膜。

【0153】 21. 根據實施例 20 的方法，包括在基板上以薄層的形式沈積矽氧烷材料；以及對薄層進行固化以形成膜。

【0154】 22. 根據實施例 21 的方法，其中基板是半導體基板。

【0155】 23. 根據實施例 20 至 22 中的任一者的方法，其中所述聚合膜具有小於 1 微米、尤其小於 500 奈米、通常為 50 奈米至 350 奈米的厚度。

【0156】 24. 根據實施例 20 至 23 中的任一者的方法，其中所述聚合膜在 350℃或大於 350℃的溫度下固化。

【0157】 25. 根據實施例 20 至 24 中的任一者的方法，所述方法包括形成在 1 百萬赫下具有為 2.7 或小於 2.7 的介電常數的聚合膜。

【0158】 26. 一種根據實施例 20 至 25 中的任一者的用於製造半導體元件的方法，所述方法包括以下步驟或由以下步驟組成：

-沈積金屬層；

-在金屬頂上沈積光阻及輔助底層；

-藉由遮罩將所述光阻堆疊暴露於光或電子束，以形成所期望的圖案；

-對光阻的可溶解部分進行顯影，且藉由選擇性蝕刻製程將所形成的圖案轉移至金屬層；

-移除光阻堆疊的殘留部分；

-沈積並固化低介電常數介電膜；以及

-藉由回蝕或化學機械研磨製程移除所沈積的低介電常數介電膜的過量部分。

【0159】 27. 根據實施例 1 至 19 中的任一者的聚合膜在半導體元件中作為低介電常數膜的用途。

【0160】 28. 包括根據實施例 1 至 19 中的任一者的聚合膜作為低介電常數膜、尤其是作為在 1 百萬赫下具有具有為 2.7 或小於 2.7 的介電常數的膜的半導體元件。

工業適用性

【0161】 本發明提供一種製造包括低介電常數膜的半導體元件的方法，其中所述膜包含適合作為障壁層的聚合物，以用於填充最大尺寸小於 30 奈米、例如為 10 奈米至 20 奈米的金屬內連線之間的間隔。尤其，所述金屬選自鈷（Co）、鉬（Mo）、鎢（W）及釕（Ru）。

【符號說明】

【0162】

1、11:基板

2:金屬沈積

3:導電金屬/金屬層

4:光阻塗佈

5:光阻塗佈材料/光阻

6:曝光及顯影步驟/曝光及顯影

7、14:蝕刻

8:剝離/光阻剝離

9:施加/介電質塗佈

10:介電塗層/低介電常數介電質

12:第二階段/介電質塗佈

13:低介電常數介電質

15:障壁材料及金屬塗佈

16:障壁材料

17:金屬

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種製造半導體元件的方法，包括低介電常數聚合物膜，其中所述低介電常數聚合物膜包含藉由對具有通式I的化合物進行聚合而獲得的聚合物

$$X^1_mR^1_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2_pR^2_{3-p} \qquad I$$

其中

每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成的群組；

每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由可選地進行取代的烴基殘基構成的群組；

每一 R^3 及 R^4 獨立地選自由例如具有 1 個至 6 個碳原子的伸烷基及具有 6 個至 10 個碳原子的伸芳基等可選地進行取代的橋接直鏈或支鏈二價烴基構成的群組；

每一 R^5 選自例如苯基或苄基等具有 1 個至 6 個碳原子的烷基及具有 6 個至 18 個碳原子的芳基，所述基團可選地進行取代；

n 是 1 至 5 的整數；

m 是 1 至 3 的整數；並且

p 是 1 至 3 的整數；

所述方法包括以下步驟或由以下步驟組成：

-提供基板；

-在所述基板上沈積包含選自鈷（Co）、鉬（Mo）、鎢（W）及釕（Ru）的金屬的金屬層；

-在所述金屬頂上沈積光阻及輔助底層；

-藉由遮罩將所述光阻堆疊暴露於光或電子束，以形成所期望的圖案；

-對所述光阻的可溶解部分進行顯影，且藉由選擇性蝕刻製程將所形成的所述圖案轉移至所述金屬層；

-移除所述光阻堆疊的殘留部分；

-沈積並固化所述低介電常數介電膜；以及

-藉由回蝕或化學機械研磨製程移除所沈積的低介電常數介電膜的過量部分。

【請求項2】 如請求項1所述的方法，其中在所述藉由對式I的化合物進行聚合而獲得的聚合物中，每一X^1及X^2獨立地選自由氫及可水解基團構成的群組，所述可水解基團選自鹵素、醯氧基、烷氧基及OH基團。

【請求項3】 如請求項1或2所述的方法，其中在所述藉由對式I的化合物進行聚合而獲得的聚合物中，每一X^1及X^2獨立地選自由氫及R^7O-構成的群組，其中R^7代表具有1個至6個碳原子的烷基。

【請求項4】 如前述請求項中任一項所述的方法，其中在所述藉由對式I的化合物進行聚合而獲得的聚合物中。每一R^1及R^2獨立地選自由具有1個至10個碳原子的直鏈、支鏈及環狀烷基、包含1個至5個芳環、可選地包含1個至3個雜原子的芳基構成的群組，所述直鏈、支鏈及環狀烷基以及所述芳基各自可選地經選自鹵素、羥基、烷氧基、乙烯基及乙醯基的1個至3個官能基取代。

【請求項5】 如前述請求項中任一項所述的方法，其中在所述藉由對式I的化合物進行聚合而獲得的聚合物中，每一R^3及R^4獨立地選自具有1個至4個、尤其是2個碳原子的伸烷基。

【請求項6】 如前述請求項中任一項所述的方法，其中在所述藉由對式I的化合物進行聚合而獲得的聚合物中，n代表1至5、尤其是1至4、例如1、2或4的整數。

【請求項7】 如前述請求項中任一項所述的方法，其中，在所述藉由對式I的化合物進行聚合而獲得的聚合物中，

每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成的群組；

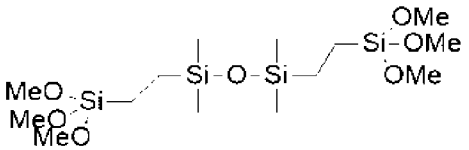
每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由烴基殘基構成的群組；

每一 R^3 及 R^4 獨立地選自由具有 1 個至 6 個碳原子的伸烷基及具有 6 個至 10 個碳原子的伸芳基構成的群組；

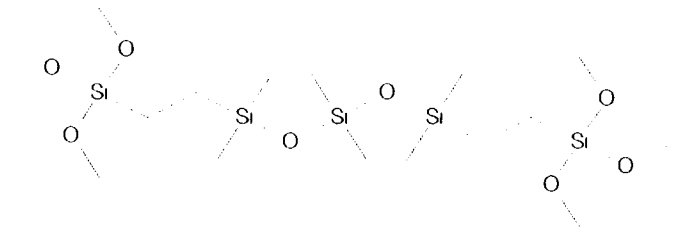
每一 R^5 選自具有 1 個至 4 個碳原子的烷基以及苯基；並且

n、m 及 p 具有與上文相同的含義。

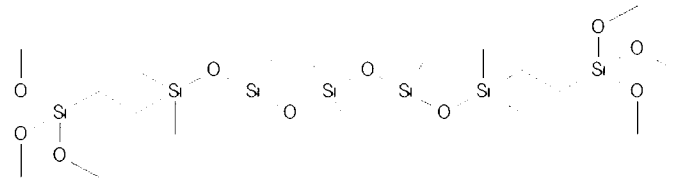
【請求項8】 如前述請求項中任一項所述的方法，其中所述根據通式I的化合物選自具有式Ia、式Ib或式Ic的單體



Ia



Ib



Ic

及其組合。

【請求項9】 如前述請求項中任一項所述的方法，所述低介電常數聚合物膜是藉由對例如化合物Ia、化合物Ib或化合物Ic等通式I的化合物進行均聚合而獲得。

【請求項10】 如前述請求項中任一項所述的方法，所述低介電常數聚合物膜是藉由對通式I的化合物與矽烷單體進行共聚而獲得，其中所述式I的化合物達到矽烷單體總量的至少10莫耳%。

【請求項11】 如前述請求項中任一項所述的方法，所述低介電常數聚合物膜是藉由對式I的化合物與式III的化合物進行共聚而獲得

$$(R^{11})_2R^{12}Si\text{-}R^{13}\text{-}SiR^{11}_3 \qquad III$$

其中

R^{11} 是例如氫、鹵素、烷氧基或醯氧基等可水解基團；

R^{12} 是氫、有機交聯基團、反應性斷裂基團或降低極化率的有機基團；並且

R^{13} 是橋接直鏈或支鏈二價烴基。

【請求項12】　如請求項1至10中任一項所述的方法，所述低介電常數聚合物膜是藉由對式I的化合物與式IV的化合物進行共聚而獲得

$$(X^3)_{4-n}SiR^{14}{}_n \qquad IV$$

其中

X^3 是氫或選自鹵素、醯氧基、烷氧基及 OH 基團的可水解基團；

R^{14} 選自鹵素、醯氧基、烷氧基及 OH 基團以及具有 1 個至 6 個碳原子的烷基、具有 2 個至 6 個碳原子的乙烯基及具有 6 個碳原子的芳基；並且

n 是具有與上文相同的含義的整數。

【請求項13】　如請求項10至12中任一項所述的方法，其中在藉由對式I的化合物與式III的化合物或與式IV的化合物或者與式III的化合物和式IV的化合物兩者進行聚合而獲得的聚合物中，根據式I的化合物與式III的化合物或與式IV的化合物或者與式III的化合物和式IV的化合物兩者之間的莫耳比率處於10:90至90:10、例如20:80至80:20、尤其是40:60至60:40的範圍內。

【請求項14】　如前述請求項中任一項所述的方法，其中所述聚合物的有機含量處於30重量%至60重量%的範圍內，較佳小於40重量%。

【請求項15】　如前述請求項中任一項所述的方法，所述低介電常數聚合物膜在1百萬赫下具有為2.7或小於2.7的介電常數。

【請求項16】　如前述請求項中任一項所述的方法，其中所述聚合物在固化之後的介電常數為2.45或小於2.45，較佳為2.30或小於2.30。

【請求項17】　如前述請求項中任一項所述的方法，所述低介電常數聚合物膜具有為3.5百萬伏/公分或大於3.5百萬伏/公分的電貫穿電壓。

【請求項18】　如前述請求項中任一項所述的方法，所述低介電常數聚合物膜具有小於1微米、尤其小於500奈米、通常為50奈米至350奈米的厚度。

【請求項19】　如前述請求項中任一項所述的方法，所述低介電常數聚合物膜具有在633奈米的波長下確定的大於1.4的折射率。

【請求項20】　如前述請求項中任一項所述的方法，包括形成所述低介電常數聚合物膜的步驟，所述步驟包括

-對具有所述式 I 的第一矽化合物進行水解

$$X^1{}_mR^1{}_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5{}_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2{}_pR^2{}_{3-p} \qquad I$$

其中 X^1、X^2、X^3、X^4、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、i 及 n、m、p 具有與上文相同的含義，以及

-使所述第一矽化合物可選地與藉由對具有所述式 III 及/或具有所述式 IV 的化合物進行水解而獲得的至少一種第二矽化合物進行聚合以生產經聚合的矽氧烷材料，

$$(R^{11})_2R^{12}Si\text{-}R^{13}\text{-}SiR^{11}{}_3 \qquad III$$

其中

R^{11}是例如氫、鹵化物、烷氧基或醯氧基等可水解基團，

R^{12}是氫、有機交聯基團、反應性斷裂基團或降低極化率的有機基團，且

R^{13}是橋接直鏈或支鏈二價烴基。

$$(X^3)_{4-n}SiR^{14}{}_n \qquad IV$$

其中 X^3、R^{14}及 n 具有與上文相同的含義，

以及

-將經聚合的所述矽氧烷材料造型成層，所述層被固化成膜。

【請求項21】　如請求項20所述的方法，包括在所述基板上以薄層的形式沈積所述矽氧烷材料；以及對所述薄層進行固化以形成膜。

【請求項22】　如前述請求項中任一項所述的方法，其中所述聚合物膜在為350℃或大於350℃的溫度下固化。

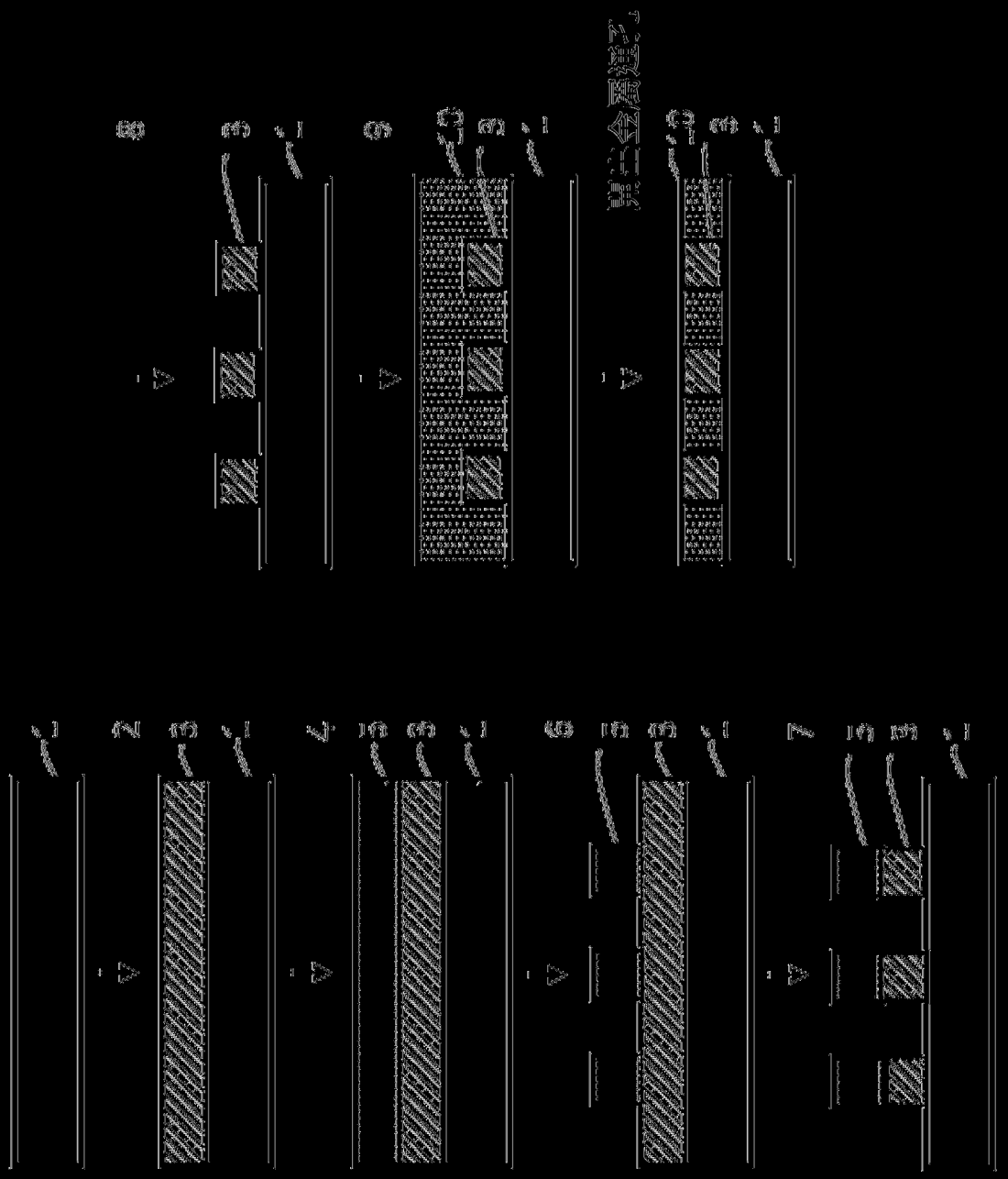
【請求項23】　如前述請求項中任一項所述的方法，其中所述半導體元件具有小於50奈米、較佳小於30奈米、例如為10奈米至20奈米或低於10奈米至20奈米的金屬內連線尺寸。

【請求項24】　一種半導體元件，藉由前述請求項中任一項獲得，具有小於50奈米、較佳小於30奈米、例如為10奈米至20奈米或低於10奈米至20奈米的金屬內連線尺寸。

【請求項25】　一種聚合膜的用途，藉由如請求項20所述的步驟獲得的在所述半導體元件中作為低介電常數膜，包含選自鈷、鉬、鎢及釕的導電材料。

【請求項26】　一種半導體元件，包括藉由如請求項20所述的步驟獲得的聚合膜作為低介電常數膜，其中所述半導體元件包含選自鈷、鉬、鎢及釕的導電材料。

【發明圖式】



【圖】

準備基板
(S1)

【發明摘要】

【中文發明名稱】半導體元件的製造方法、半導體元件以及聚合膜的用途

【英文發明名稱】METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE, SEMICONDUCTOR DEVICE AND USE OF POLYMERIC FILM

【中文】一種製造包括聚合物膜的半導體元件的方法，所述聚合物膜包含藉由對具有通式I的化合物進行聚合而獲得的聚合物

$$X^1{}_mR^1{}_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5{}_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2{}_pR^2{}_{3-p} \qquad I$$

其中每一X^1及X^2獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成的群組；每一R^1及R^2獨立地選自由烴基殘基構成的群組；每一R^3及R^4獨立地選自由具有1個至6個碳原子的伸烷基及具有6個至10個碳原子的伸芳基構成的群組；每一R^5選自具有1個至4個碳原子的烷基以及苯基；n是1至5的整數；m是1至3的整數；並且p是1至3的整數。所述聚合物膜在半導體元件中用作低介電常數膜，尤其用作用於填充金屬內連線之間的間隔的障壁層。

【英文】A method of manufacturing a semiconductor device comprising a polymer film comprising a polymer obtained by polymerization of compounds having the general formula I

$$X^1{}_mR^1{}_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5{}_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2{}_pR^2{}_{3-p} \qquad I$$

wherein each X^1 and X^2 is independently selected from the group of hydrogen and organic or inorganic hydrolyzable groups; each R^1 and R^2 is independently selected from the group of hydrocarbyl residues; each R^3 and R^4 is independently selected from the group of alkylene having 1 to 6 carbon atoms and arylene having 6 to 10 carbon atoms; each R^5 is selected from alkyl groups having 1 to 4 carbon atoms and phenyl groups; n is an integer of 1 to 5; m is an integer of 1 to 3; and p is an integer of 1 to 3. The polymer films are used as low dielectric constant films in semiconductor devices, in particular as barrier layers for filling spaces between metal interconnects.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

1:基板

2:金屬沈積

3:導電金屬/金屬層

4:光阻塗佈

5:光阻塗佈材料/光阻

6:曝光及顯影步驟/曝光及顯影

7:蝕刻

8:剝離/光阻剝離

9:施加/介電質塗佈

10:介電塗層/低介電常數介電質

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】半導體元件的製造方法、半導體元件以及聚合膜的用途

【英文發明名稱】METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE, SEMICONDUCTOR DEVICE AND USE OF POLYMERIC FILM

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種製造半導體元件的方法，所述半導體元件包括包含聚矽氧烷的低介電常數薄膜。本發明亦涉及聚合膜在半導體元件中的用途。

【先前技術】

【0002】 建立於半導體基板上的積體電路包括數百萬個電晶體及其他元件，該些電晶體及其他元件藉由嵌置於介電材料中的多級垂直配線及水平配線彼此電性連通且與外部封裝材料電性連通。在金屬化結構內，「通孔（via）」構成垂直配線，而「內連線（interconnect）」形成水平配線。製作金屬化結構可涉及連續沈積多層介電質及金屬並對其進行圖案化，以達成各電晶體之間以及與外部封裝材料之間的電性連接。通常藉由包括在基板上進行層沈積、光阻旋塗（photoresist spin）、光阻曝光、光阻顯影、層蝕刻及光阻移除的多步驟製程來實行對給定層的圖案化。作為另外一

種選擇，有時可藉由首先在介電材料層中蝕刻圖案、利用金屬來填充圖案、隨後以化學方式/以機械方式研磨金屬以使得金屬保持僅嵌置於介電質的開口中來對金屬進行圖案化。

【0003】 由於鋁的高導電性、對 SiO_2 的良好黏合性、已知的處理方法(濺鍍及蝕刻)及低成本，多年來一直利用鋁作為內連線材料。最初，歷年以來亦已開發出鋁合金來相較於純鋁而言改善熔點、擴散、電遷移及其他品質。傳統上將跨越連續鋁層的鎢用作導電通孔插塞材料。對更快的微處理器及更強大的電子元件的強烈需求已導致越來越高的電路密度及更快的操作速度，此反過來要求使用更高導電性的金屬及相較於二氧化矽而言具有更低介電常數（較佳低於 3.0）的改善的介電質。繼鋁金屬化之後，業內已轉向銅鑲嵌製程（copper damascene process），在銅鑲嵌製程中，使用銅（或銅合金）來達成導體線中的較高電導且使用旋塗（spin-on）或化學氣相沈積（chemical vapor deposition，CVD）製程來生產可用於環繞導體線的絕緣材料的低介電常數（low-*k*）介電質。為了規避蝕刻的問題，將銅與障壁金屬一起毯覆式沈積於由內連線及通孔開口組成的凹陷介電結構之上，且隨後在被稱為「雙鑲嵌（dual damascene）」的處理方法中進行研磨。通孔開口的底部通常是自先前的金屬層至基板或在一些情況下自接觸層至基板的內連線的頂部。

【0004】 銅「雙鑲嵌」製程已在業內成功利用了二十年。未來元件中的銅內連線的臨界尺寸（critical dimension）將達到 10 奈米至

20 奈米，或甚至低於 10 奈米至 20 奈米。因此，內連線之間的介電材料表現出相似的臨界尺寸。對於銅「雙鑲嵌」製程，此在一定程度上是非常成問題的，此乃因銅離子非常容易移動，此意味著該些離子將遷移至介電層。最終，銅離子濃度的增大將導致介電質崩潰（dielectric breakdown），從而導致元件或電晶體處於非操作（non-operational）狀態。為了防止銅離子遷移，已沈積各種障壁層，該些障壁層通常是鈦或鉭的氮化物。在次 30 奈米節距設計（sub 30 nm pitch design）中，障壁層將會填充金屬內連線之間的大部分間隔，因此由於所述氮化物的不良介電性質而導致不充分的介電層。由於上述挑戰，正在搜尋內連線臨界尺寸為 10 奈米至 20 奈米或低於 10 奈米至 20 奈米的新型金屬。用於次 20 奈米製程的可能金屬包括鈷（Co）、釕（Ru）、鎢（W）及鉬（Mo）。端視所使用的金屬而定，可使用與鋁及鎢的減成製程（subtractive process）相似的減成製程或者藉由沈積替代性金屬、隨後沈積 Cu 的單鑲嵌製程（single damascene process）來形成金屬線。因此，為了達成未來的元件及元件架構，需要具有適合的電性性質及機械性質且亦能夠填充為 10 奈米至 20 奈米或低於 10 奈米至 20 奈米的臨界尺寸的新型介電質。另外，新型介電質必須承受住後續製程步驟中所使用的條件，所述條件包括例如高溫（400℃或大於 400℃）、各種化學品及機械力（化學機械研磨（chemical mechanical polishing，CMP））。

【發明內容】

【0005】 本發明的目的是提供包含具有為 2.7 或小於 2.7 的介電常數的聚合膜（polymeric film）的半導體元件。具體而言，本發明提供一種製造半導體元件的方法，所述半導體元件包括沈積有選自鈷（Co）、釕（Ru）、鎢（W）及鉬（Mo）的金屬的基板。

【0006】 在本發明中，提供包括低介電常數聚合物膜（low dielectric constant polymer film）的半導體元件。所述膜包含藉由對具有通式 I 的化合物進行聚合而獲得的聚合物

$$X^1{}_mR^1{}_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5{}_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2{}_pR^2{}_{3-p} \qquad I$$

其中

每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成的群組；

每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由可選地進行取代的烴基殘基構成的群組；

每一 R^3 及 R^4 獨立地選自由例如具有 1 個至 6 個碳原子的伸烷基及具有 6 個至 10 個碳原子的伸芳基等可選地進行取代的橋接直鏈或支鏈二價烴基構成的群組；

每一 R^5 選自例如苯基或苄基等具有 1 個至 6 個碳原子的烷基及具有 6 個至 18 個碳原子的芳基，所述基團可選地進行取代；

n 是 1 至 5 的整數；

m 是 1 至 3 的整數；並且

p 是 1 至 3 的整數。

【0007】 在實施例中，在 1 百萬赫下具有為 2.7 或小於 2.7 的介電常數的聚合膜是藉由以下方式形成

- 對具有式 I 的第一矽化合物進行水解

$$X^1{}_mR^1{}_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5{}_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2{}_pR^2{}_{3-p} \qquad I$$

其中 X^1、X^2、X^3、X^4、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5 及 n、m、p 具有與上文相同的含義，

可選地對具有式 III 及/或具有式 IV 的至少一種第二化合物進行水解

$$(R^{11})_2R^{12}Si\text{-}R^{13}\text{-}SiR^{11}{}_3 \qquad III$$

其中

R^{11} 是例如氫、鹵化物、烷氧基或醯氧基等可水解基團，

R^{12} 是氫、有機交聯基團（organic crosslinking group）、反應性斷裂基團（reactive cleaving group）或降低極化率的有機基團（polarizability reducing organic group），

R^{13} 是橋接直鏈或支鏈二價烴基

$$(X^3)_{4-n}SiR^{14}{}_n \qquad IV$$

其中 X^3、R^{14} 及 n 具有與上文相同的含義

以及對經水解的化合物進行聚合或共聚以生產矽氧烷材料。

【0008】 矽氧烷材料通常以薄層的形式沈積於基板上，且所述薄層被固化成具有低介電常數的薄膜。

【0009】 更具體而言，本發明的特徵在於獨立請求項中所陳述的內容。

【0010】 藉由本發明獲得了相當多的優點。

【0011】 因此，在根據本發明的製造半導體元件的方法中，所揭露的矽氧烷材料提供高模數及高硬度，且將有助於將錯綜複雜的金屬內連線與通孔結合於一起，特別是在最終的晶片封裝步驟中。由於良好的黏合性質，所述膜將有助於在介電質與接觸材料之間形成穩定的介面。

【0012】 根據本發明的製造半導體元件的方法中所使用的矽氧烷材料可被造型成厚度處於 50 奈米至高達 2500 奈米的範圍內、例如處於 50 奈米至 1000 奈米的範圍內的膜；一般而言，即使在厚膜結構中亦將不會出現任何裂紋（cracking）。

【0013】 用於沈積矽氧烷材料的基板可包含多種多樣的形貌。該些形貌包括可能具有高的長寬比（aspect ratio）的窄溝渠，具有高的長寬比意味著溝渠表現出超過 2:1、例如 3:1 或高於 3:1 的深寬比（depth-to-width ratio）（或長寬比）。因此，所述材料具有甚至填充低於 20 奈米或更佳低於 10 奈米的溝槽寬度的優異能力。同時，矽氧烷材料表現出優異的平坦化性質。平坦化性質指代矽氧烷材料在塗佈之前使基板上由於存在於所述基板上的多種多樣的形貌而引起的高度差異變平的能力。對基板進行平坦化的能力具有顯著的益處，此乃因可消除或減少將基板表面整平的後續製程。藉由此種方式，可在製造成本及時間方面達成相當多的益處。另外，在需要減小膜厚度或者在隨後製造製程步驟中需要更平的形貌的情形中，所述膜易於藉由化學機械研磨或藉由回蝕製程進行處理。

【0014】 此外，根據本發明的製造半導體元件的方法中所使用的矽氧烷材料表現出低的熱膨脹係數（coefficient of thermal expansion，CTE）。低熱膨脹係數非常有益於防止基板在後續製程步驟中弓彎（bowing）。此種弓彎通常發生於包含具有顯著可變CTE的材料的基板上。較佳地，經固化的矽氧烷材料的CTE為50百萬分點（parts per million，ppm）/℃或低於50百萬分點/℃，更佳為30百萬分點/℃或低於30百萬分點/℃，且最佳為20百萬分點/℃或低於20百萬分點/℃。

【0015】 根據本發明的製造半導體元件的方法中所使用的矽氧烷材料亦是熱穩定的。為了使塗層在半導體製造製程中經受住多次熱循環，需要良好的熱穩定性。

【0016】 重要的是，本發明的材料表現出低的漏電流（current leakage）、高的崩潰電壓（breakdown voltage）及低的損耗正切（loss-tangent）。

【圖式簡單說明】

【0017】

圖1以示意性方式示出根據本發明至少一些實施例的包含低介電常數介電質的半導體元件的生產中的各種階段。

圖2以示意性方式示出本文中所揭露的包含由聚矽氧烷材料膜組成的低介電常數介電質的半導體元件的替代性生產的各種階段。

【實施方式】

【0018】 在下文中，更詳細地闡述本發明技術的實施例。

【0019】 除非本文中另外陳述或根據上下文清楚看出，否則本文中所提及的任何百分數均表達為以相應組成物的總重量計的重量百分數。

【0020】 除非另外陳述，否則本文中實驗性地量測或確定的性質是在室溫下量測或確定。除非另外指明，否則室溫為 25℃ 。

【0021】 除非另外陳述，否則本文中實驗性地量測或確定的性質是在大氣壓下量測或確定。

【0022】 亦必須注意，除非另外指明，否則說明書及隨附申請專利範圍中所使用的單數形式「一（a、an）」及「所述（the）」包括複數指涉對象。

【0023】 本文中所使用的用語「約」指代為所陳述值的±5%的值。

【0024】 本文中所使用的用語「平均分子量」指代重量平均分子量（亦縮寫為「M_W」或「M_w」）。

【0025】 本文中所使用的分子量是使用聚苯乙烯標準品（polystyrene standards）藉由凝膠滲透層析術（gel-permeation chromatography，GPC）而量測。

【0026】 本文中所使用的「熱膨脹係數」是藉由尖筆式輪廓儀（stylus-based profiler）而量測，所述尖筆式輪廓儀偵測由於加熱具有塗層的基板所導致的晶圓曲率變化。

【0027】「介電常數」κ 或 εr 的量測是藉由在高摻雜低電阻率 N+ 摻雜矽晶圓上使用金屬-絕緣體-半導體（metal-insulator-semiconductor，MIS）結構而達成。使用水銀探針（材料開發公司（Materials Development Corporation），模型 802）及精密阻抗分析儀（安捷倫 4294A（Agilent 4294A））來確定介電膜上的電容，所述電容可與水銀點接觸面積（mercury dot contact area）及膜厚度一起用於使用方程式 x 計算介電常數

$$\kappa = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A}$$

其中 κ 是介電常數，C 是電容，d 是膜厚度，ε0 是真空的介電係數，且 A 是電容器面積。

【0028】「崩潰電壓」是使用相似的 MIS 結構、利用水銀探針（材料開發公司，模型 802）及半導體參數分析儀（安捷倫 4155B）而量測。

【0029】在自-20 伏至 100 伏的電壓拂略（voltage sweep）期間，量測作為電壓的函數的「漏電流」，且發現使電流在膜崩潰時突然達到峰值的崩潰電壓。崩潰電壓以百萬伏/公分（MV/cm）為單位，且是藉由將所量測的崩潰電壓除以膜厚度來計算。

【0030】「折射率（Refractive index，RI）」是使用折射儀在 633 奈米的波長下確定。RI 可藉由例如干涉術（interferometry）、偏差法（deviation method）或布魯斯特角法（Brewster Angle method）根據具有為 400 奈米的厚度的聚合膜樣品來計算。

【0031】 膜的「硬度」及「彈性模數」可藉由奧利弗-法爾法（Oliver-Pharr method）根據辨識曲線（curve of identation）來計算。

【0032】 所述實施例揭露低介電常數聚合物膜的生產以及所述聚合物膜在製造半導體元件的方法中的用途，所述低介電常數聚合物膜包含表現出–(Si-O-Si)–段的矽氧烷聚合物，在–(Si-O-Si)–段中，矽原子通常帶有例如低級烷基（lower alkyl group）等烴基取代基。此種聚合膜是藉由對矽烷單體進行聚合（藉由均聚合或藉由共聚）而獲得。

【0033】 通常，在本發明技術中，包含可水解基團的矽烷單體首先經歷水解，且然後通常在液相下及在介於室溫與液體沸點之間的溫度下經歷聚合。除矽烷單體及為所述單體的水解而添加的水以外，所述液體亦可由一或多種溶劑組成。具體的適合溶劑包括丙酮、乙基甲基酮、甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯及四氫呋喃（tetrahydrofuran，THF）。尤其適合的溶劑是醇類、酮類及醚類。

【0034】 藉由添加莫耳濃度（molarity）範圍介於 0.0001 莫耳/升（M）至 1 莫耳/升的酸或鹼溶液來達成單體的受控水解。有機或無機酸可用於所述合成中。可使用例如硝酸、硫酸、鹽酸、氫碘酸、氫溴酸、氫氟酸、硼酸、過氯酸、碳酸及磷酸等無機酸。較佳地，使用硝酸或鹽酸，此乃因硝酸或鹽酸的沸點低，而低的沸點使得產品的純化簡單。在其他選項中，使用各種有機酸代替無機酸。有機酸是羧酸、磺酸、醇、硫醇、烯醇及酚基。實例是甲磺酸、乙酸、

乙磺酸、甲苯磺酸、甲酸及草酸。

【0035】 合成中所使用的鹼可相似地為無機的或有機的。典型的無機鹼是金屬氫氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽及產出鹼性水溶液的其他鹽。此種材料的實例是氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銫、氫氧化鈣、碳酸鈉及碳酸氫鈉。另一方面，有機鹼包括由有機酸的金屬鹽（例如乙酸鈉、乙酸鉀、丙烯酸鈉、甲基丙烯酸鈉、苯甲酸鈉）、線性、支鏈或環狀烷基胺（例如二胺基乙烷、腐胺、屍胺、三乙胺、丁胺、二丁胺、三丁胺、哌啶）、脒及胍（例如 8-二氮雜雙環(5.4.0)十一碳-7-烯、1,1,3,3-四甲基胍、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]-癸-5-烯）、磷腈（phosphazene）（例如 P_1-t-Bu、P_2-t-Bu、P_4-t-Bu）、以及季銨化合物（例如氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丁基銨）組成的更大的群組。

【0036】 反應混合物在水解及縮合過程期間的溫度可在-30℃至170℃的範圍內變化。較低的反應溫度以長的反應時間為代價提供改善的反應控制，而過高的溫度可能使所述過程過快而無法充分控制。在 0℃至 100℃的溫度下反應時間為 1 小時至 48 小時是較佳的。2 小時至 24 小時的反應時間是甚至更佳的。

【0037】 使用適宜的條件，獲得有機溶劑系統中的部分交聯的有機矽氧烷聚合物，所述聚合物具有相對於聚苯乙烯標準品量測的為約 500 克/莫耳至 100,000 克/莫耳、較佳為 800 克/莫耳至 50,000 克/莫耳、且最佳為 1000 克/莫耳至 10,000 克/莫耳的分子量。

【0038】 在一些實施例中，其中施行水解及聚合的溶劑在聚合後

被改變為藉由某種形式的穩定化為材料提供更佳的塗佈效能及產品儲存性質的溶劑。此種穩定化有機溶劑系統由有機醚形成，所述有機醚可選地與其他一或多種共溶劑(co-solvent)混合成混合物。有機醚是一般包含 4 個至 26 個碳原子且可選地包含其他官能基（例如羥基）的直鏈、支鏈或環狀醚。特別適合的實例是環上可選地帶有取代基的五員及六員環狀醚以及例如(C1-20)烷二醇(C1-6)烷基醚等醚類。所述烷二醇烷基醚的實例是丙二醇單甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇正丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇正丁醚、三丙二醇單甲醚及其混合物。本發明的醚類的特別較佳的實例是甲基四氫糠基醚、四氫糠基醇、丙二醇正丙醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇正甲醚、丙二醇正乙醚及其混合物。穩定化溶劑系統由單獨包含此種醚的溶劑組成，或者由此種醚與水解的典型反應介質或例如丙二醇單甲醚乙酸酯等其他溶劑的混合物組成。在此種情形中，醚的比例為溶劑總量的約 10 重量%至 90 重量%，尤其為約 20 重量%至 80 重量%。

【0039】 由所選擇的溶劑以及水解及聚合產物組成的調配物（formulation）的固體含量處於 0.1%至 60%的範圍內，較佳處於 0.5%至 30%的範圍內，且最佳處於 1%至 10%的範圍內。

【0040】 在一個具體實施例中，製造半導體元件的方法中的聚合物膜是藉由對具有通式 I 的化合物進行聚合或共聚而獲得

$$X^1_mR^1_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2_pR^2_{3-p} \qquad I$$

其中

每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成的群組；

每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由可選地進行取代的烴基殘基構成的群組；

每一 R^3 及 R^4 獨立地選自由例如具有 1 個至 6 個碳原子的伸烷基及具有 6 個至 10 個碳原子的伸芳基等可選地進行取代的橋接直鏈或支鏈二價烴基構成的群組；

每一 R^5 選自例如苯基或苄基等具有 1 個至 6 個碳原子的烷基及具有 6 個至 18 個碳原子的芳基，所述基團可選地進行取代；

n 是 1 至 5 的整數；

m 是 1 至 3 的整數；並且

p 是 1 至 3 的整數。

【0041】 根據一個實施例，在式 I 中，

每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成的群組；

每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由烴基殘基構成的群組；

每一 R^3 及 R^4 獨立地選自由具有 1 個至 6 個碳原子的伸烷基及具有 6 個至 10 個碳原子的伸芳基構成的群組；

每一 R^5 選自具有 1 個至 4 個碳原子的烷基以及苯基；並且

n、m 及 p 具有與上文相同的含義。

【0042】 在一個實施例中，在式 I 中，每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及可水解基團構成的群組，所述可水解基團選自鹵素、醯氧基、

烷氧基及 OH 基團。通常，鹵素選自氟、氯或溴，且具有醯氧基的醯基（烷醯基）官能性的烴基自由基選自具有 1 個至 6 個碳原子的烷基。

【0043】 在一個實施例中，在式 I 中，每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及式 R^7O-的烷氧基構成的群組，其中 R^7 代表具有 1 個至 6 個碳原子的烷基。

【0044】 在一個實施例中，在式 I 中，每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由具有 1 個至 10 個碳原子的直鏈、支鏈及環狀烷基、以及包含 1 個至 5 個芳環、可選地包含 1 個至 3 個雜原子的芳基構成的群組。

【0045】 在一個實施例中，每一 R^3 及 R^4 代表二價烴基自由基，且每一 R^3 及 R^4 尤其獨立地選自由具有 1 個至 4 個、尤其是 2 個碳原子的飽和伸烷自由基構成的群組。R^3 及 R^4 亦可選自例如伸芳基（例如，伸苯基或伸萘基）等二價芳族烴基自由基。

【0046】 在式 I 中，例如烷基、伸烷基、芳基或伸芳基（例如 R^1、R^2、R^3、R^4 及 R^5）等烴基可以可選地經選自鹵素、羥基、烷氧基（尤其是 C_{1-4} 烷氧基）、乙烯基及乙醯基以及其組合的 1 個至 3 個官能基取代。

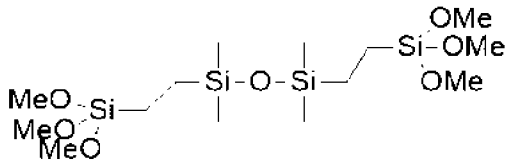
【0047】 在一個實施例中，例如 R^1、R^2、R^3、R^4 及 R^5 等烴基可在膜固化程序期間分解，且留下交聯基團或降低極化率的基團或者其組合。若基團是離去基團（leaving group），則仍然產生非常小的孔徑（pore size），即通常為 1.5 奈米或小於 1.5 奈米。然而，根據本發明技術形成的聚合物亦與例如環糊精（cyclodextrin）等傳

統類型的成孔劑（porogen）相容，所述成孔劑可用於在聚合物中形成微孔隙度（micro-porosity）且因此降低聚合物的介電常數。

【0048】 有機交聯基團、反應性斷裂基團或降低極化率的有機基團的實例是烷基、烯基、炔基、芳基、多環基團或有機含矽基團。所述基團亦可為完全或部分鹵化的。

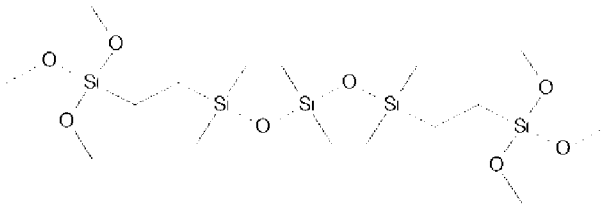
【0049】 在一個實施例中，在式 I 中，符號 n 代表 1 至 5、尤其是 1 至 4、例如 1、2 或 4 的整數。

【0050】 一個實施例包括使用具有式 Ia 的根據通式 I 的單體。



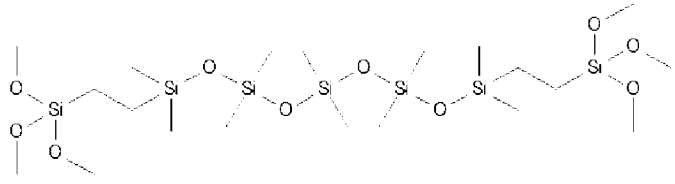
Ia

【0051】 一個實施例包括使用具有式 Ib 的根據通式 I 的單體。



Ib

【0052】 一個實施例包括使用具有式 Ic 的根據通式 I 的單體。



Ic

【0053】 根據通式 I 以及式 Ia 至式 Ic 的化合物可藉由雙官能矽氧烷化合物與包含可水解基團及至少一個反應性基團（例如乙烯基）的矽烷單體潛在地在存在觸媒（例如貴金屬觸媒）的情況下的反應來獲得。

【0054】 舉例而言，雙官能矽氧烷化合物可具有式 II

$$R^8_pR^9_{3-p}Si\text{-}O\text{-}SiR^8_pR^9_{3-p} \qquad II$$

其中

R^8 代表氫或具有乙烯基的烴，且

R^9 代表具有 1 個至 6 個、較佳為 1 個至 4 個碳原子的烷基，且

p 代表 0 或整數 1 至 3。

【0055】 尤其，R^9 代表甲基，且 p 代表 1。

【0056】 在一個實施例中，藉由對通式 I 的化合物（例如化合物 Ia、化合物 Ib 或化合物 Ic）進行均聚合或藉由對兩種或三種式 Ia、式 Ib 或式 Ic 的化合物進行共聚來提供聚合物膜。

【0057】 在一個實施例中，藉由對至少一種式 I 的化合物（例如根據式 Ia、式 Ib 或式 Ic 的化合物）與式 III 的化合物進行共聚來提供聚合物膜

$$(R^{11})_2R^{12}Si\text{-}R^{13}\text{-}SiR^{11}_3 \qquad III$$

其中

R^{11} 是例如氫、鹵素、烷氧基或醯氧基等可水解基團，

R^{12} 是氫、有機交聯基團、反應性斷裂基團或降低極化率的有機基團，且

R^{13} 是橋接直鏈或支鏈二價烴基。

【0058】 R^{11} 較佳地選自由鹵化物、烷氧基、醯氧基及氫構成的群組，R^{12} 較佳地選自烷基、烯基、炔基及芳基、多環基或有機含矽

基團，且 R^{13} 較佳地選自皆包括於二價烴基的定義中的直鏈及支鏈伸烷基、伸烯基及伸炔基、二價脂環族基團（多環基）及二價芳族基團。

【0059】 本文中所使用的「烯基」包括例如乙烯基及烯丙基等直鏈及支鏈烯基。本文中所使用的用語「炔基」包括直鏈及支鏈炔基，適合地包括乙炔。「芳基」意指經取代或未經取代的單環芳族碳環基、雙環芳族碳環基或更高的環狀芳族碳環基；芳基的實例是苯基、萘基或五氟苯基丙基。本文中所使用的「多環」基包括例如金剛烷基、二甲基金剛烷基丙基、降冰片基或降冰片烯。更具體而言，烷基、烯基或炔基可為直鏈或支鏈的。

【0060】 二價脂環族基團可為包括衍生自具有 5 個至 20 個碳原子的環結構的殘基的多環脂族基團，所述多環脂族基團為例如降冰片烯（降冰片烯基）及金剛烷基（伸金剛烷基）。「伸芳基」代表例如伸苯基、伸萘基及蒽基等包含 1 個至 6 個環、較佳包含 1 個至 6 個稠環、且尤其包含 1 個至 5 個稠環的二價芳基。

【0061】 在一個實施例中，藉由對至少一種式 I 的化合物（例如根據式 Ia、式 Ib 或式 Ic 的化合物）與式 IV 的化合物進行共聚，提供本文中所定義的用於製造半導體元件的方法中的聚合物膜

$$(X^3)_{4-n}SiR^{14}{}_n \qquad \text{IV}$$

在式 IV 中，

X^3 是氫或選自鹵素、醯氧基、烷氧基及 OH 基團的可水解基團；

R^{14}選自鹵素、醯氧基、烷氧基及OH基團以及具有1個至6個碳原子的烷基、具有2個至6個碳原子的乙烯基及具有6個至10個碳原子的芳基；並且

n是具有與上文相同的含義的整數。

【0062】 醯氧基、烷氧基、烷基、乙烯基及芳基具有與上文相同的含義。

【0063】 IV的具體實例包括但不限於四甲氧基矽烷、四氯矽烷、四乙醯氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、四正丁氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷（methyltriethoxysilane，MTEOS）、甲基三氯矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三丁氧基矽烷、甲基三苯氧基矽烷、甲基三苄氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三氯矽烷、苯基三乙醯氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、γ-氯丙基三甲氧基矽烷、γ-氯丙基三乙氧基矽烷、γ-氯丙基三乙醯氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-巰基丙基三甲氧基矽烷、γ-巰基丙基三乙氧基矽烷、β-氰乙基三乙氧基矽烷、氯甲基三甲氧基矽烷、氯甲基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基甲基二乙氧基矽烷、γ-氯丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-氯丙基甲基二乙氧基矽烷、二甲基二乙醯氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基

矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、γ-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-巰基甲基二乙氧基矽烷、甲基乙烯基二甲氧基矽烷、甲基乙烯基二乙氧基矽烷、縮水甘油氧基甲基三甲氧基矽烷、縮水甘油氧基甲基三乙氧基矽烷、α-縮水甘油氧基乙基三甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基乙基三乙氧基矽烷、β-縮水甘油氧基乙基三甲氧基矽烷、β-縮水甘油氧基乙基三乙氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、β-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、β-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三丙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三丁氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三苯氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丁基三甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丁基三乙氧基矽烷、β-縮水甘油氧基丁基三乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丁基三甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丁基三乙氧基矽烷、δ-縮水甘油氧基丁基三甲氧基矽烷、δ-縮水甘油氧基丁基三乙氧基矽烷、(3,4-環氧環己基)甲基三甲氧基矽烷、(3,4-環氧環己基)甲基三乙氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三丙氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三丁氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三苯氧基矽烷、γ-(3,4-環氧環己基)丙基三甲氧基矽烷、γ-(3,4-環氧環己基)丙基三乙氧基矽烷、δ-(3,4-環氧環己基)丁基三甲氧基矽烷、δ-(3,4-環氧環己基)丁基三乙氧基矽烷、縮水甘油氧基甲基甲基二甲氧基矽烷、縮水甘油氧基甲基甲

基二乙氧基矽烷、α-縮水甘油氧基乙基甲基二甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基乙基甲基二乙氧基矽烷、β-縮水甘油氧基乙基甲基二甲氧基矽烷、β-縮水甘油氧基乙基乙基二甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、α-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、β-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、β-縮水甘油氧基丙基乙基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二丙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二丁氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二苯氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙基二乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙烯基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙烯基二乙氧基矽烷及苯基磺醯胺基丙基三乙氧基矽烷。

【0064】 本文中所使用的「烷氧基」及「醯氧基」通常具有 1 個至 6 個碳原子。

【0065】 本文中所使用的「鹵素」具有常規含義，且尤其代表氯、氟或溴。

【0066】 本文中所使用的「鹵化物」具有常規含義，且代表鹵素化合物。

【0067】 在一個實施例中，藉由對式 I 的化合物與式 III 的化合物及式 IV 的化合物（即，與式 III 的化合物和式 IV 的化合物的混合物）進行共聚來提供聚合物膜。

【0068】 在其中生產共聚物的一個實施例中，根據式 I 的化合物

與式 III 的化合物之間的莫耳比率處於 10:90 至 90:10 的範圍內。舉例而言，根據式 I 的化合物與式 III 的化合物之間的莫耳比率為 20:80 至 80:20，尤其為 40:60 至 60:40。

【0069】 在其中生產共聚物的一個實施例中，根據式 I 的化合物與式 IV 的化合物之間的莫耳比率處於 10:90 至 90:10 的範圍內。舉例而言，根據式 I 的化合物與式 IV 的化合物之間的莫耳比率為 20:80 至 80:20，尤其為 40:60 至 60:40。

【0070】 在其中生產共聚物的一個實施例中，一方面的根據式 I 的化合物與另一方面的式 III 的化合物及式 IV 的化合物之間的莫耳比率處於 10:90 至 90:10 的範圍內。舉例而言，根據式 I 的化合物與式 III 的化合物及式 IV 的化合物之間的莫耳比率為 20:80 至 80:20，尤其為 40:60 至 60:40。

【0071】 通常，聚合物的有機含量處於 20 重量%至 60 重量%的範圍內。一般而言，小於 40 重量%的有機含量是較佳的。

【0072】 在一個實施例中，供在根據本發明的用於製造半導體元件的方法中使用的在 1 百萬赫下具有為 2.7 或小於 2.7（例如，2.5 或小於 2.5）的介電常數的聚合膜是藉由包括以下步驟的方法來生產

- 對具有式 I 的第一矽化合物進行水解

$$X^1_mR^1_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2_pR^2_{3-p} \qquad I$$

其中 X^1、X^2、X^3、X^4、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5 及 n、m、p 具有與上文相同的含義；

- 可選地對具有式 III 及/或具有式 IV 的至少一種第二矽化合物進行水解

$$(R^{11})_2R^{12}Si\text{-}R^{13}\text{-}SiR^{11}_3 \qquad III$$

其中

R^{11} 是例如氫、鹵素、烷氧基或醯氧基等可水解基團，

R^{12} 是氫、有機交聯基團、反應性斷裂基團或降低極化率的有機基團，且

R^{13} 是橋接直鏈或支鏈二價烴基；

$$(X^3)_{4-n}SiR^{14}_n \qquad IV$$

其中 X^3、R^{14} 及 n 具有與上文相同的含義，

- 對經水解的化合物進行聚合以生產經聚合的矽氧烷材料；以及
- 將經聚合的材料造型成層，所述層被固化成膜。

【0073】 在一個實施例中，將藉由對根據式 I 的化合物與可選地根據式 III 及/或式 IV 的化合物進行均聚合或可選地進行共聚而獲得的矽氧烷材料以層的形式沈積於基板上，且然後將所沈積的材料固化成膜。

【0074】 所述層通常具有小於 2 微米、尤其小於 1 微米、尤其小於約 500 奈米的厚度。

【0075】 所述層被固化成聚合物膜，所述聚合物膜一般具有小於 1 微米、尤其小於約 500 奈米、通常為約 50 奈米至 350 奈米的厚度。

【0076】 本發明的膜具有良好的光學性質。因此，聚合物膜可具有

在 633 奈米的波長下確定的大於 1.4 的折射率（RI）。

【0077】 令人驚訝地發現，藉由在由式 I 的單體組成或包含式 I 的單體的聚合膜中使用此種單體，在包括沈積有選自鈷（Co）、釕（Ru）、鎢（W）及鉬（Mo）的金屬的基板的半導體元件中獲得優異的電性質。

【0078】 此外亦發現，藉由包括短的線性段（n 具有為 1 至 5 的值），可獲得表現出低熱膨脹係數與適度彈性/柔軟度或顯著硬度的組合的材料。

【0079】 在一個實施例中，所述膜在 1 百萬赫下的介電常數為 2.7 或小於 2.7，例如為 2.5 或小於 2.5。在進一步的實施例中，聚合物在固化之後的介電常數為 2.45 或小於 2.45，較佳為 2.30 或小於 2.30。

【0080】 在一個實施例中，經固化的聚合膜具有為 3.5 百萬伏/公分或大於 3.5 百萬伏/公分、例如 3.55 百萬伏/公分或大於 3.55 百萬伏/公分、例如 3.6 百萬伏/公分或大於 3.6 百萬伏/公分的電貫穿電壓（electric breakthrough voltage）。

【0081】 在一個實施例中，經固化的聚合膜表現出低於 10 百萬分點/℃、例如低於 9.5 百萬分點/℃ 或低於 9 百萬分點/℃ 的熱膨脹係數。

【0082】 在一個實施例中，經固化的聚合膜表現出為 6.3 吉帕或大於 6.3 吉帕、例如 6.5 吉帕或大於 6.5 吉帕、例如 6.7 吉帕或大於 6.7 吉帕的彈性模數。

【0083】 在一個實施例中，經固化的聚合膜表現出為 1.5 吉帕或大於 1.5 吉帕、例如 1.6 吉帕或大於 1.6 吉帕、例如 1.7 吉帕或大於 1.7 吉帕的硬度。

【0084】 對機械性質的影響由式 I 中的橋接基團的長度主導，此乃因增大式 I 中的 n 會降低彈性模數與硬度二者。令人驚訝地發現，藉由使用 $n \leq 2$ 的式 I 的單體，藉由均聚合或共聚而製備的膜具有與自式 III 及/或式 IV 的單體製備的膜相當的硬度。

【0085】 在一個實施例中，藉由以矽烷單體總量的至少 10 莫耳%的量使用式 I 的單體，自式 II 的矽烷單體製造的聚矽氧烷膜的電性質（例如電貫穿電壓）可顯著改善。

【0086】 在一個實施例中，藉由以矽烷單體總量的至少 10 莫耳%的量使用式 I 的單體，相較於僅由式 III 及/或 IV 單體製成的膜而言，可觀察到介電常數的顯著降低。令人驚訝的是，對於包含式 I 單體的均聚物與共聚物二者，均偵測到介電常數的顯著降低。

【0087】 在一個實施例中，藉由以矽烷單體總量的至少 10 莫耳%的量使用式 I 的單體，相較於僅由式 III 及/或 IV 單體製成的膜而言，可觀察到膜收縮率的顯著降低。令人驚訝的是，對於包含式 I 單體的均聚物與共聚物二者，均偵測到收縮率的顯著降低。小的收縮率非常有益於防止基板在隨後的製程步驟中弓彎。

【0088】 調配物可利用例如矽酮或氟表面活性劑等各種類型的表面活性劑來最佳化，此乃因表面活性劑會降低含矽烷醇的聚矽氧烷調配物塗層的表面張力。若需要，則使用此種表面活性劑可改善

塗層品質。相較於含矽烷醇的有機矽氧烷的量而言，表面活性劑的量處於 0.001 至 20 質量%的範圍內，較佳處於 0.005 至 10 質量%的範圍內，且最佳處於 0.01 至 5 質量%或 0.05 至 2.5 質量%的範圍內。

【0089】 可藉由將各種類型的光不穩定性或熱不穩定性觸媒或化合物添加至調配物混合物來使調配物最佳化，以增強有機矽氧烷膜的交聯。相較於含矽烷醇的有機矽氧烷的量而言，調配物中的熱不穩定性或光不穩定性化合物的量處於 0.05 至 20 質量%的範圍內，較佳處於 0.1 至 10 質量%，且最佳處於 0.5 至 5 質量%或 0.5 至 3 質量%，此對應於聚合物的固體含量。

【0090】 圖 1 示出根據本發明技術的包含由本文中所揭露的聚矽氧烷膜組成的低介電常數介電質的半導體元件的生產中的各種階段。

【0091】 如將看到，首先提供基板 1。此種基板可例如包括矽晶圓。在第二階段中，使基板經歷金屬沈積 2。金屬層由導電金屬 3 組成。常規上，銅已用於此種目的，但是對於具有直徑為 1 奈米至 50 奈米、例如 1 奈米至 20 奈米或甚至 5 奈米至 15 奈米的間隔（space）的經圖案化元件，金屬選自鈷、鉬、鎢、釕或一些其他適合的金屬，較佳選自鈷（Co）、鉬（Mo）及釕（Ru）。

【0092】 藉由微影中的已知步驟使具有金屬層 3 的基板 1 經歷圖案化，所述步驟包括使用適合的光阻塗佈材料 5（及所需的光阻底層（photoresist underlayer））的光阻塗佈 4，光阻塗佈材料 5 為例

如適合於利用處於紫外（ultraviolet，UV）範圍或甚至極紫外（Extreme UV，EUV）範圍的電磁輻射進行圖案化的材料。

【0093】 在曝光及顯影步驟 6 之後，藉由對金屬層 3 進行蝕刻 7 來施行圖案轉移。此後，對剩餘的光阻及光阻底層進行剝離 8，以留下具有經圖案化的金屬層 3 的基板。

【0094】 在兩個以下步驟中，將介電塗層 10 施加 9 至經圖案化的金屬層 3 上及基板 1 上，以填充金屬圖案之間的間隔。最終，藉由例如使用氣體的回蝕或者化學機械研磨（CMP）來將藉由介電質分開的介電塗層 10 開出開口。

【0095】 如此一來，提供包含由根據本發明技術的聚合物膜形成的介電質的半導體元件。

【0096】 綜上所述，根據本發明技術的製造半導體元件的方法包括以下步驟或由以下步驟組成：

- 提供基板；
- 在基板上沈積包含選自鈷（Co）、鉬（Mo）、鎢（W）及釕（Ru）的金屬的金屬層；
- 在金屬層頂上沈積包括光阻及輔助底層的光阻堆疊；
- 藉由遮罩將光阻堆疊暴露於光或電子束，以形成所期望的圖案；
- 對光阻的可溶解部分進行顯影，且藉由選擇性蝕刻製程將所形成的圖案轉移至金屬層；
- 移除光阻堆疊的殘留部分；

- 沈積並固化根據本發明實施例中的任一者的低介電常數介電膜；以及
- 藉由回蝕或化學機械研磨製程移除所沈積的低介電常數介電膜的過量部分。

【0097】 較佳地，金屬選自鈷（Co）、鉬（Mo）及釕（Ru）。

【0098】 圖 2 示出根據本發明技術的包含由本文中所揭露的聚矽氧烷材料膜組成的低介電常數介電質的半導體元件的替代性生產的各種階段。

【0099】 如將看到，首先提供基板 11。此種基板可例如包括矽晶圓。在第二階段 12 中，使基板經歷介電質塗佈，以在基板 11 頂上（基板 11 的至少一個表面上）提供一層低介電常數介電質 13。然後，在第二步驟中，使如此經塗佈的基板經歷蝕刻，以移除介電質的預定部分且因此對所述表面進行圖案化。在第三階段中，將障壁材料 16 及重疊的一層金屬 17 沈積於所述表面上。金屬層可例如包括導電層（例如銅）。

【0100】 可看出，障壁材料 16 及金屬 17 通常覆蓋所述表面的經蝕刻部分與非蝕刻部分二者。在最終的第四階段 18 中，例如藉由化學機械研磨使多層式結構自此經歷開出金屬通孔的過程。

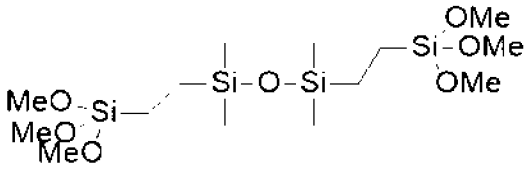
【0101】 如此一來，獲得包含具有嵌置式金屬通孔的低介電常數介電質的半導體元件。

【0102】 以下非限制性實例示出進一步的實施例。

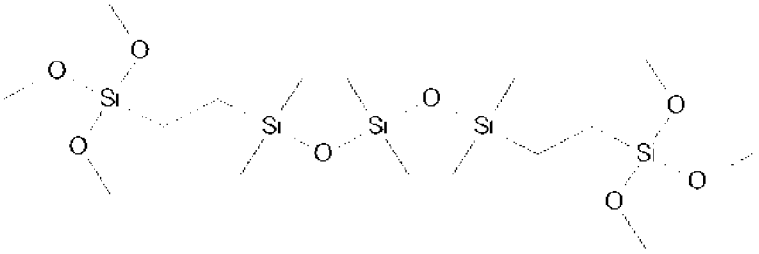
實例

單體

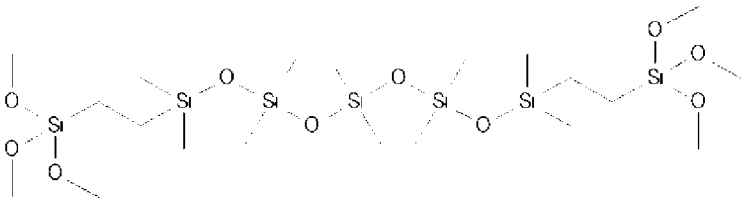
單體 A：（*1,2-雙(三甲氧基矽烷基乙基)四甲基二矽氧烷*）



單體 B：（*1,3-雙(三甲氧基矽烷基乙基)六甲基三矽氧烷*）



單體 C：（*1,5-雙(三甲氧基矽烷基乙基)十甲基五矽氧烷*）



【0103】 單體 A 的合成：

藉由向 3 升燒瓶添加乙烯基三甲氧基矽烷（vinyltrimethoxysilane，VinTMOS）（VinTMOS，971.9 克，6.56 莫耳）、鉑觸媒（1 克）及乙酸（0.2 克）來製備單體 A。將溶液在 40 ℃下徹底混合，並向溶液添加了四甲基二矽氧烷（tetramethyl disiloxane，TMDS）（TMDS，400 克，2.98 莫耳）。添加 TMDS 後，將反應混合物在室溫下保持過夜。反應完成後，施行了減壓蒸餾。所獲得的產物的量為 920 克（收率 71%，氣相層析術-質譜術（Gas chromatography-mass spectrometry，GC-MS）純度 99%）。

【0104】 **單體 B 的合成：**

藉由向燒瓶添加 VinTMOS（39 克，0.26 莫耳）、鉑觸媒（100 毫克）及 2 滴乙酸而製備出了單體 B。向溶液緩慢添加了六甲基三矽氧烷（hexamethyl trisiloxane，HMTS）（HMTS，0.12 莫耳），將其攪拌過夜。藉由減壓蒸餾對單體進行了純化。所獲得的產物的量為 44 克（收率 76%，GC-MS 純度 99%）。

【0105】 **單體 C 的合成：**

藉由添加六甲基環三矽氧烷（D3，7 克，0.34 莫耳）、TMDS（113 克，0.84 莫耳）及甲苯（20 克）而製備出了單體 C。在冰冷條件下保持燒瓶，並利用氮氣吹掃達五分鐘。向溶液添加了三氟甲磺酸（300 毫克）。五分鐘後，向溶液添加了六甲基二矽氮烷（6 毫升）作為淬滅劑（quencher）。在冰冷條件下繼續攪拌達十分鐘。對中間產物進行了減壓純化。所獲得的中間產物的量為 81 克（收率 67%，GC-MS 純度 99%）。

【0106】 在 500 毫升燒瓶中，添加了 VinTMOS（46 克，0.31 莫耳）、數滴乙酸、以及鉑觸媒（100 毫克）。將燒瓶放置於油浴（oil bath）（50℃）中，且將所獲得的中間產物（50 克）添加至溶液。將溶液攪拌過夜。藉由減壓蒸餾對如此獲得的單體進行了純化。所獲得的產物的量為 56 克（收率 61%，GC-MS 純度 97.5%）。

聚合物製備

【0107】 實例 1. 在 250 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的單體 A 的均聚物。向燒瓶添加了單體 A（5.6 克，0.03 莫耳）、丙酮（37

克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（2.2 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。將丙二醇單甲醚乙酸酯（propylene glycol monomethyl ether acetate，PGMEA）（56 克）添加至反應混合物。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 23%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylene，PTFE）過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（gel permeation chromatography，GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 1716/968。利用 PGMEA 製備出了聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0108】 實例 2. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的單體 A 及 1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷的共聚物。向燒瓶添加了單體 A（8.6 克，0.02 莫耳）、1-三甲氧基矽烷基-2-二甲氧基甲基-乙烯（5.1 克，0.02 莫耳）、丙酮（41 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（4.0 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 PGMEA（55 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 15%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 1823/821。利用 PGMEA 製備出了聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0109】 實例 3. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的單體 A

及 1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷的共聚物。向燒瓶添加了單體 A（4.3 克，0.01 莫耳）、1-三甲氧基矽烷基-2-二甲氧基甲基-乙烯（22.9 克，0.09 莫耳）、丙酮（82 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（9.2 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了甲基異丁基酮（methyl isobutyl ketone，MIBK）（190 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 19%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 1833/922。利用 PGMEA 製備出了聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0110】 實例 4. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的單體 A、甲基三乙氧基矽烷（MTEOS）及正矽酸四乙酯（tetraethyl orthosilicate，TEOS）的三元共聚物（terpolymer）。向燒瓶添加了前驅物 A（8.6 克，0.02 莫耳）、MTEOS（1.78 克，0.01 莫耳）、TEOS（2.08 克，0.01 莫耳）、丙酮（26 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（3.4 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 PGMEA（33 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 12%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 1860/893。利用 PGMEA 製備出了聚合物的 8%調配物，並旋

塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0111】 實例 5. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的單體 A、甲基三乙氧基矽烷（MTEOS）及正矽酸四乙酯（TEOS）的三元共聚物。向燒瓶添加了前驅物 A（8.6 克，0.02 莫耳）、MTEOS（4.3 克，0.02 莫耳）、TEOS（4.87 克，0.02 莫耳）、丙酮（26 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（5.1 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 PGMEA（63 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 19%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 2532/1200。利用 PGMEA 製備出了聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0112】 實例 6. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的前驅物單體 B 的均聚物。向燒瓶添加了單體 B（10.1 克，0.02 莫耳）、丙酮（30 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（2.2 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 PGMEA（100 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 36%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 1744/652。利用 PGMEA、MIBK 及表面活性劑製備出了聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶

圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0113】 實例 7. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的單體 B 及 1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷的共聚物。向燒瓶添加了單體 B（10.1 克，0.02 莫耳）、1-三甲氧基矽烷基-2-二甲氧基甲基-乙烯（5.1 克，0.02 莫耳）、丙酮（46 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（4.0 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 PGMEA（100 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 40%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 1644/602。利用 PGMEA 及 MIBK 製備出了聚合物的 7%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0114】 實例 8. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的前驅物單體 C 及 1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷的共聚物。向燒瓶添加了單體 C（6.5 克，0.01 莫耳）、1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷（1.1 克，0.004 莫耳）、丙酮（23 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（1.6 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 MIBK（100 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 30%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 3287/1547。利用 MIBK 製備出了

聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0115】 實例 9. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的前驅物單體 C 及 1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷的共聚物。向燒瓶添加了單體 C（6.5 克，0.01 莫耳）、1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷（2.5 克，0.01 莫耳）、丙酮（27 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（2.2 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 MIBK（100 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 21%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 2758/1324。利用 MIBK 製備出了聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0116】 實例 10. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了所獲得的前驅物單體 C、TEOS 及 MTEOS 的三元共聚物。向燒瓶添加了單體 C（6.5 克，0.01 莫耳）、MTEOS（0.89 克，0.01 莫耳）、TEOS（1.0 克，0.005 莫耳）、丙酮（25 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（1.9 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 MIBK（100 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 12%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進

行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為2980/1513。利用 MIBK 製備出了聚合物的 8%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

比較例

【0117】 比較例 1. 在 100 毫升圓底燒瓶中製備出了正矽酸四乙酯（TEOS）與甲基三乙氧基矽烷（MTEOS）的共聚物。向燒瓶添加了 TEOS（83 克，0.4 莫耳）、MTEOS（71 克，0.4 莫耳）、丙酮（155 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（61 克）。將反應混合物迴流達 18 小時，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了丙二醇乙醚（propylene glycol ethyl ether，PGEE）（500 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 21%的固體含量的調配物。向調配物添加了 PGMEA，且利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 2061/1293。利用 PGMEA 製備出了聚合物的 6%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0118】 比較例 2. 在 4 升燒瓶中製備出了由 TEOS、MTEOS 及三乙氧基矽烷（triethoxysilane，HTEOS）組成的聚合物。向燒瓶添加了 TEOS（57 克，0.27 莫耳）、MTEOS（98 克，0.55 莫耳）、HTEOS（45 克，0.27 莫耳）、異丙醇（301 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（97 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 PGMEA（900 克）。減壓移除了丙酮及水解產

物，從而產出具有為 40%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 1624/900。利用 PGMEA 及 PGEE 製備出了聚合物的 5%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0119】 比較例 3. 在 4 升燒瓶中製備出了 1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷的均聚物。向燒瓶添加了 1-三甲氧基矽烷基-2-甲基二甲氧基矽烷基-乙烷（200 克，0.78 莫耳）、甲醇（402 克）及 0.01 莫耳/升的 HCl（71 克）。將反應混合物迴流達 30 分鐘，且此後冷卻至室溫。向反應混合物添加了 PGME（870 克）。減壓移除了丙酮及水解產物，從而產出具有為 25%的固體含量的調配物。利用 0.2 微米 PTFE 過濾器對所獲得的聚合物溶液進行了過濾，且藉由凝膠滲透層析術（GPC）進行了表徵。重量平均分子量及數目平均分子量被分別確定為 1313/629。利用 PGMEA 及 PGEE 製備出了聚合物的 5%調配物，並旋塗於矽晶圓上，以用於折射率及電性性質量測。

【0120】 分析了實例 1 至實例 10 及比較例 1 至比較例 3 中闡述的聚合物的性質。

【0121】 在 100 千赫頻率下對目標厚度為 340 奈米±20 奈米的膜進行了介電常數的量測。在量測之前，以 150℃/5 分鐘的速度對晶圓進行了預烘焙，以移除任何積聚的水分，且在室溫下施行了所述量測。

【0122】 在目標厚度為 100 奈米±20 奈米的膜上進行了漏電流的量測。在量測之前，以 150℃/5 分鐘的速度對晶圓進行了預烘焙，以移除任何積聚的水分，且在室溫下施行了所述量測。

【0123】 使用沃特世（Waters）高效能液相層析術（High Performance Liquid Chromatography，HPLC）設備，相對於具有已知分子量的聚苯乙烯標準品，利用凝膠滲透層析術收集了分子量的量測值，所述沃特世 HPLC 設備包括沃特世 1515 等度 HPLC 幫浦（Waters 1515 isocratic HPLC pump）、沃特世 2414 折射率偵測器（Waters 2414 refractive index detector）、沃特世管柱加熱器模組（Waters column heater module）、沃特世 717 普拉斯自動取樣器（Waters 717plus Autosampler）、沃特世閥選擇器（Waters valve selector）、沃特世切換閥（Waters switching valve）、沃特世直列除氣器 AF（Waters In-line Degasser AF）及沃特世溫度控制模組 II（Waters Temperature control module II）。沃特世 HPLC 設備配備有串聯連接的聚苯乙烯凝膠高解析度管柱（Styragel HR column）（保護管柱（guard column），HR1、HR3、HR4）。THF 溶析液的流率為 1.0 毫升/分鐘。

【0124】 使用 J.A.伍拉姆 M2000D-ESM-200AXY（J.A. Woollam M2000D-ESM-200AXY）光譜橢圓偏光儀施行了膜厚度量測。

【0125】 使用科磊-騰科 FLX-2320 薄膜應力量測系統（KLA-Tencor FLX-2320 thin film stress measurement system）確定出了熱膨脹係數（CTE），所述系統使用雙波長雷射來確定膜沈積前後晶

圓曲率半徑的變化。藉由在具有已知熱膨脹性質的兩個異樣基板上沈積相同的膜且實行應力相對於溫度的關係的量測，可計算出膜的 CTE。在介於 21℃與 200℃之間的溫度下量測了應力相對於溫度的關係，且使用了矽基板及 GaAs 基板。在升溫階段期間，溫度以 2.5℃/分鐘的速度上升，且在冷卻階段期間，溫度以 1.5℃/分鐘的速度下降。

【0126】 藉由奈米壓痕（nanoindentation）量測了機械性質，所述奈米壓痕是利用奈米維亞（Nanovea）機械試驗器 PB1000 在 0.05 毫牛（mN）的目標負荷（target load）、0.02 伏/分鐘的裝載及卸載速率、0.5 米/分鐘的接近速度及 0.006 毫牛的接觸負荷（contact load）的條件下且使用博科維奇（Berkovich）壓頭（indenter）及金剛石作為材料而進行。藉由奧利弗-法爾法根據辨識曲線直接計算出了硬度及彈性模數。

【0127】 表 1 給出根據本發明技術的以上 10 種聚合物的平均分子量（Mw）、折射率（RI）、電貫穿電壓（electric breakthrough voltage，EBD）及收縮率的彙編，且表 2 給出三種參考樣品的平均分子量（Mw）、折射率（RI）、電貫穿電壓（electric breakthrough voltage，EBD）及收縮率的彙編。

表 1

聚合物#	Mw（g/mol）	633 nm 下的 n	EBD（MV/cm)	收縮率（%）
1	1716	1.434	4.5	0.6
2	1823	1.423	4.7	0.8
3	1833	1.426	3.9	0.1
4	1860	1.418	4.5	-0.9

5	2532	1.408	4.5	-0.2
6	1744	1.445	3.6	4.8
7	1649	1.442	4.0	-0.7
8	3287	1.440	4.1	10.2
9	2758	1.432	4.0	6.1
10	2980	1.432	3.7	7.6

表 2. 比較例

聚合物#	Mw（g/mol）	633 nm 下的 n	EBD（MV/cm)	收縮率（%）
C1	2061	1.373	3.2	3.6
C2	1877	1.376	3.6	2.0
C3	1313	1.420	3.6	1.8

【0128】 如將根據以上內容看出，借助於本發明的材料，可獲得高電貫穿電壓與優異折射率的組合。

【0129】 表 3 提供介電常數及折射率的彙編。

表 3. 介電常數

聚合物	633 nm 下的 n	k
比較例 2	1.373	2.9
實例 1	1.434	2.5
實例 2	1.423	2.4
實例 10	1.432	2.7

【0130】 如以上所闡明，借助於本發明的材料，可獲得低介電常數與優異折射率的組合。值得注意的是，介電常數的降低不是藉由增大膜的孔隙度而達成，此乃因獲得了遠高於 1.4 的折射率。

【0131】 表 4 提供機械性質的彙編。

表 4. 機械性質

聚合物	彈性模數（GPa）	硬度（GPa）	硬度（HV）
比較例 2	12.3	2.4	228
實例 1	6.8	2.2	205
實例 2	6.8	1.6	149
實例 4	6.3	1.5	144

【0132】 表 5 提供熱膨脹係數（CTE）的彙編。

表 5. 熱膨脹係數

聚合物	CTE
實例 1	6.4
實例 6	6.0

【0133】 藉由閱讀本發明及說明性實驗例的前述說明，將理解，本發明亦可參照以下實施例進行闡述：

1. 一種低介電常數聚合物膜，包含藉由對具有通式 I 的化合物進行聚合而獲得的聚合物

$$X^1{}_mR^1{}_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5{}_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2{}_pR^2{}_{3-p} \qquad I$$

其中

每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成的群組；

每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由可選地進行取代的烴基殘基構成的群組；

每一 R^3 及 R^4 獨立地選自由例如具有 1 個至 6 個碳原子的伸烷基及具有 6 個至 10 個碳原子的伸芳基等可選地進行取代的橋接直鏈或支鏈二價烴基構成的群組；

每一 R^5 選自例如苯基或苄基等具有 1 個至 6 個碳原子的烷基及具有 6 個至 18 個碳原子的芳基，所述基團可選地進行取代；

n 是 1 至 5 的整數；

m 是 1 至 3 的整數；並且

p 是 1 至 3 的整數。

【0134】 2. 根據實施例 1 的聚合物膜，其中每一 X^1 及 X^2 獨立地

選自由氫及可水解基團構成的群組，所述可水解基團選自鹵素、醯氧基、烷氧基及 OH 基團。

【0135】 3. 根據實施例 1 或 2 的聚合物膜，其中每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及 R^7O-構成的群組，其中 R^7 代表具有 1 個至 6 個碳原子的烷基。

【0136】 4. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，其中每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由具有 1 個至 10 個碳原子的直鏈、支鏈及環狀烷基、以及包含 1 個至 5 個芳環、可選地包含 1 個至 3 個雜原子的芳基構成的群組，所述直鏈、支鏈及環狀烷基以及所述芳基各自可選地經選自鹵素、羥基、烷氧基、乙烯基及乙醯基的 1 個至 3 個官能基取代。

【0137】 5. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，其中每一 R^3 及 R^4 獨立地選自具有 1 個至 4 個、尤其是 2 個碳原子的伸烷基。

【0138】 6. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，其中 n 代表 1 至 5、尤其是 1 至 4、例如 1、2 或 4 的整數。

【0139】 7. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，其中，在式 I 中，

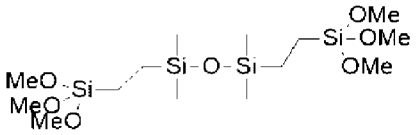
每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成的群組；

每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由烴基殘基構成的群組；

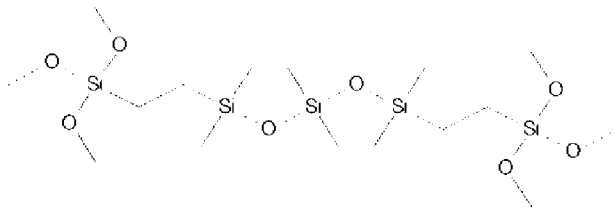
每一 R^3 及 R^4 獨立地選自由具有 1 個至 6 個碳原子的伸烷基及具有 6 個至 10 個碳原子的伸芳基構成的群組；

每一 R^5 選自具有 1 個至 4 個碳原子的烷基以及苯基；並且 n、m 及 p 具有與上文相同的含義。

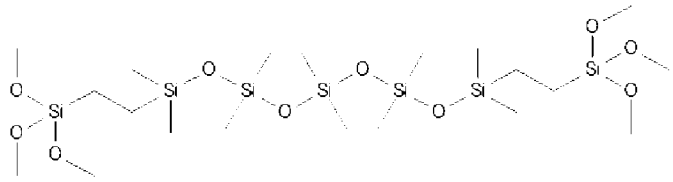
【0140】 8. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，其中根據通式 I 的單體選自具有式 Ia、式 Ib 或式 Ic 的單體



Ia



Ib



Ic

及其組合。

【0141】 9. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，所述聚合物膜是藉由對例如化合物 Ia、化合物 Ib 或化合物 Ic 等通式 I 的化合物進行均聚合而獲得。

【0142】 10. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，所述聚合物膜是藉由對通式 I 的化合物與矽烷單體進行共聚而獲得，其中式 I 的化合物達到矽烷單體總量的至少 10 莫耳%。

【0143】 11. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，所述聚合物膜是藉由對式 I 的化合物與式 III 的化合物進行共聚而獲得

$$(R^{11})_2R^{12}Si\text{-}R^{13}\text{-}SiR^{11}_3 \qquad III$$

其中

R^{11}是例如氫、鹵素、烷氧基或醯氧基等可水解基團；

R^{12}是氫、有機交聯基團、反應性斷裂基團或降低極化率的有機基團；並且

R^{13}是橋接直鏈或支鏈二價烴基。

【0144】 12. 根據實施例 1 至 10 中的任一者的聚合物膜，所述聚合物膜是藉由對式 I 的化合物與式 IV 的化合物進行共聚而獲得

$$(X^3)_{4-n}SiR^{14}{}_n \qquad IV$$

其中

X^3是氫或選自鹵素、醯氧基、烷氧基及 OH 基團的可水解基團；

R^{14}選自鹵素、醯氧基、烷氧基及 OH 基團以及具有 1 個至 6 個碳原子的烷基、具有 2 個至 6 個碳原子的乙烯基及具有 6 個碳原子的芳基；並且

n 是具有與上文相同的含義的整數。

【0145】 13. 根據實施例 10 至 12 的聚合物膜，其中根據式 I 的化合物與式 III 的化合物或與式 IV 的化合物或者與式 III 的化合物和式 IV 的化合物兩者之間的莫耳比率處於 10:90 至 90:10、例如 20:80 至 80:20、尤其是 40:60 至 60:40 的範圍內。

【0146】 14. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，其中所述聚合物的有機含量處於 30 重量%至 60 重量%的範圍內，較佳小於 40 重量%。

【0147】 15. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，所述聚合物膜在 1 百萬赫下具有為 2.7 或小於 2.7 的介電常數。

【0148】 16. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，其中所述聚合物在固化之後的介電常數為 2.45 或小於 2.45，較佳為 2.30 或小於 2.30。

【0149】 17. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，所述聚合物膜具有為 3.5 百萬伏/公分或大於 3.5 百萬伏/公分的電貫穿電壓。

【0150】 18. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，所述聚合物膜具有小於 1 微米、尤其小於 500 奈米、通常為 50 奈米至 350 奈米的厚度。

【0151】 19. 根據前述實施例中的任一者的聚合物膜，所述聚合物膜具有在 633 奈米的波長下確定的大於 1.4 的 RI。

【0152】 20. 一種形成聚合膜的方法，包括

-對具有式 I 的第一矽化合物進行水解

$$X^1{}_mR^1{}_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5{}_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2{}_pR^2{}_{3-p} \qquad I$$

其中 X^1、X^2、X^3、X^4、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5 及 n、m、p 具有與上文相同的含義，

-使第一矽化合物可選地與藉由對具有式 III 及/或具有式 IV 的化合物進行水解而獲得的至少一種第二矽化合物進行聚合以生產經聚合的矽氧烷材料，

$$(R^{11})_2R^{12}Si\text{-}R^{13}\text{-}SiR^{11}{}_3 \qquad III$$

其中

R^{11}是例如氫、鹵素、烷氧基或醯氧基等可水解基團，

R^{12}是氫、有機交聯基團、反應性斷裂基團或降低極化率的有機基團，且

R^{13}是橋接直鏈或支鏈二價烴基，

$$(X^3)_{4-n}SiR^{14}{}_n \qquad IV$$

其中 X^3、R^{14}及 n 具有與上文相同的含義，

以及

-將經聚合的矽氧烷材料造型成層，所述層被固化成膜。

【0153】 21. 根據實施例 20 的方法，包括在基板上以薄層的形式沈積矽氧烷材料；以及對薄層進行固化以形成膜。

【0154】 22. 根據實施例 21 的方法，其中基板是半導體基板。

【0155】 23. 根據實施例 20 至 22 中的任一者的方法，其中所述聚合膜具有小於 1 微米、尤其小於 500 奈米、通常為 50 奈米至 350 奈米的厚度。

【0156】 24. 根據實施例 20 至 23 中的任一者的方法，其中所述聚合膜在 350℃或大於 350℃的溫度下固化。

【0157】 25. 根據實施例 20 至 24 中的任一者的方法，所述方法包括形成在 1 百萬赫下具有為 2.7 或小於 2.7 的介電常數的聚合膜。

【0158】 26. 一種根據實施例 20 至 25 中的任一者的用於製造半導體元件的方法，所述方法包括以下步驟或由以下步驟組成：

-沈積金屬層；

-在金屬層頂上沈積包括光阻及輔助底層的光阻堆疊；

-藉由遮罩將所述光阻堆疊暴露於光或電子束，以形成所期望的圖案；

-對光阻的可溶解部分進行顯影，且藉由選擇性蝕刻製程將所形成的圖案轉移至金屬層；

-移除光阻堆疊的殘留部分；

-沈積並固化低介電常數介電膜；以及

-藉由回蝕或化學機械研磨製程移除所沈積的低介電常數介電膜的過量部分。

【0159】 27. 根據實施例 1 至 19 中的任一者的聚合膜在半導體元件中作為低介電常數膜的用途。

【0160】 28. 包括根據實施例 1 至 19 中的任一者的聚合膜作為低介電常數膜、尤其是作為在 1 百萬赫下具有為 2.7 或小於 2.7 的介電常數的膜的半導體元件。

工業適用性

【0161】 本發明提供一種製造包括低介電常數膜的半導體元件的方法，其中所述膜包含適合作為障壁層的聚合物，以用於填充最大尺寸小於 30 奈米、例如為 10 奈米至 20 奈米的金屬內連線之間的間隔。尤其，所述金屬選自鈷（Co）、鉬（Mo）、鎢（W）及釕（Ru）。

【符號說明】

【0162】

1、11:基板

2:金屬沈積

3:導電金屬/金屬層

4:光阻塗佈

5:光阻塗佈材料/光阻

6:曝光及顯影步驟/曝光及顯影

7、14:蝕刻

8:剝離/光阻剝離

9:施加/介電質塗佈

10:介電塗層/低介電常數介電質

12:第二階段/介電質塗佈

13:低介電常數介電質

15:障壁材料及金屬塗佈

16:障壁材料

17:金屬

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種製造半導體元件的方法，包括低介電常數聚合物膜，其中所述低介電常數聚合物膜包含藉由對具有通式I的化合物進行聚合而獲得的聚合物

$$X^1{}_mR^1{}_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5{}_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2{}_pR^2{}_{3-p} \qquad I$$

其中

每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成的群組；

每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由可選地進行取代的烴基殘基構成的群組；

每一 R^3 及 R^4 獨立地選自由例如具有 1 個至 6 個碳原子的伸烷基及具有 6 個至 10 個碳原子的伸芳基等可選地進行取代的橋接直鏈或支鏈二價烴基構成的群組；

每一 R^5 選自例如苯基或苄基等具有 1 個至 6 個碳原子的烷基及具有 6 個至 18 個碳原子的芳基，所述基團可選地進行取代；

n 是 1 至 5 的整數；

m 是 1 至 3 的整數；並且

p 是 1 至 3 的整數；

所述方法包括以下步驟或由以下步驟組成：

-提供基板；

-在所述基板上沈積包含選自鈷（Co）、鉬（Mo）、鎢（W）及釕（Ru）的金屬的金屬層；

-在所述金屬層頂上沈積包括光阻及輔助底層的光阻堆疊；

-藉由遮罩將所述光阻堆疊暴露於光或電子束，以形成所期望的圖案；

-對所述光阻的可溶解部分進行顯影，且藉由選擇性蝕刻製程將所形成的所述圖案轉移至所述金屬層；

-移除所述光阻堆疊的殘留部分；

-沈積並固化低介電常數介電膜；以及

-藉由回蝕或化學機械研磨製程移除所沈積的所述低介電常數介電膜的過量部分。

【請求項2】 如請求項1所述的方法，其中在所述藉由對通式I的化合物進行聚合而獲得的聚合物中，每一X^1及X^2獨立地選自由氫及可水解基團構成的群組，所述可水解基團選自鹵素、醯氧基、烷氧基及OH基團。

【請求項3】 如請求項1或2所述的方法，其中在所述藉由對通式I的化合物進行聚合而獲得的聚合物中，每一X^1及X^2獨立地選自由氫及R^7O-構成的群組，其中R^7代表具有1個至6個碳原子的烷基。

【請求項4】 如請求項1所述的方法，其中在所述藉由對通式I的化合物進行聚合而獲得的聚合物中，每一R^1及R^2獨立地選自由具有1個至10個碳原子的直鏈、支鏈及環狀烷基、以及包含1個至5個芳環、可選地包含1個至3個雜原子的芳基構成的群組，所述直鏈、支鏈及環狀烷基以及所述芳基各自可選地經選自鹵素、羥基、烷氧基、乙烯基及乙醯基的1個至3個官能基取代。

【請求項5】 如請求項1所述的方法，其中在所述藉由對通式I的化合物進行聚合而獲得的聚合物中，每一R^3及R^4獨立地選自具有1個至4個、尤其是2個碳原子的伸烷基。

【請求項6】 如請求項1所述的方法，其中在所述藉由對通式I的化合物進行聚合而獲得的聚合物中，n代表1至5、尤其是1至4、例如1、2或4的整數。

【請求項7】 如請求項1所述的方法，其中，在所述藉由對通式I的化合物進行聚合而獲得的聚合物中，

每一 X^1 及 X^2 獨立地選自由氫及有機或無機可水解基團構成的群組；

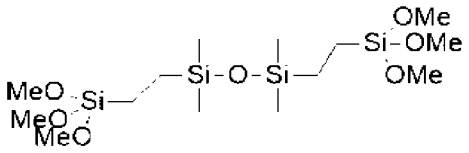
每一 R^1 及 R^2 獨立地選自由烴基殘基構成的群組；

每一 R^3 及 R^4 獨立地選自由具有 1 個至 6 個碳原子的伸烷基及具有 6 個至 10 個碳原子的伸芳基構成的群組；

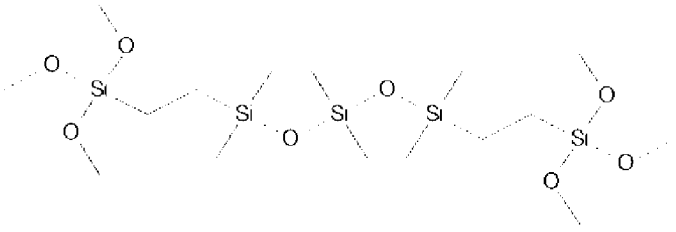
每一 R^5 選自具有 1 個至 4 個碳原子的烷基以及苯基；並且

n、m 及 p 具有與上文相同的含義。

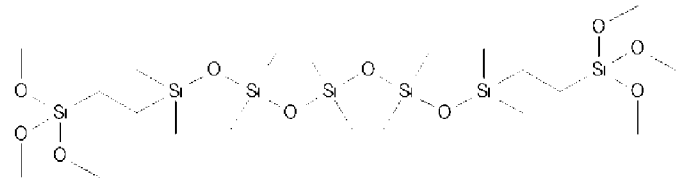
【請求項8】 如請求項1所述的方法，其中所述通式I的化合物選自具有式Ia、式Ib或式Ic的單體



Ia



Ib



Ic

及其組合。

【請求項9】 如請求項1所述的方法，所述低介電常數聚合物膜是藉由對例如化合物Ia、化合物Ib或化合物Ic等通式I的化合物進行均聚合而獲得。

【請求項10】 如請求項1 所述的方法，所述低介電常數聚合物膜是藉由對通式I的化合物與矽烷單體進行共聚而獲得，其中所述通式I的化合物達到矽烷單體總量的至少10莫耳%。

【請求項11】 如請求項1 所述的方法，所述低介電常數聚合物膜是藉由對通式I的化合物與式III的化合物進行共聚而獲得

$$(R^{11})_2R^{12}Si\text{-}R^{13}\text{-}SiR^{11}_3 \qquad III$$

其中

R^{11} 是例如氫、鹵素、烷氧基或醯氧基等可水解基團；

R^{12} 是氫、有機交聯基團、反應性斷裂基團或降低極化率的有機基團；並且

R^{13} 是橋接直鏈或支鏈二價烴基。

【請求項12】　如請求項1所述的方法，所述低介電常數聚合物膜是藉由對通式I的化合物與式IV的化合物進行共聚而獲得

$$(X^3)_{4-n}SiR^{14}{}_n \qquad IV$$

其中

X^3 是氫或選自鹵素、醯氧基、烷氧基及 OH 基團的可水解基團；

R^{14} 選自鹵素、醯氧基、烷氧基及 OH 基團以及具有 1 個至 6 個碳原子的烷基、具有 2 個至 6 個碳原子的乙烯基及具有 6 個碳原子的芳基；並且

n 是具有與上文相同的含義的整數。

【請求項13】　如請求項1所述的方法，其中在藉由對通式I的化合物與式III的化合物或與式IV的化合物或者與式III的化合物和式IV的化合物兩者進行聚合而獲得的聚合物中，通式I的化合物與式III的化合物或與式IV的化合物或者與式III的化合物和式IV的化合物兩者之間的莫耳比率處於10:90至90:10、例如20:80至80:20、尤其是40:60至60:40的範圍內。

【請求項14】　如請求項13所述的方法，其中所述聚合物的有機含量處於30重量%至60重量%的範圍內，較佳小於40重量%。

【請求項15】　如請求項1所述的方法，所述低介電常數聚合物膜在1百萬赫下具有為2.7或小於2.7的介電常數。

【請求項16】　如請求項13所述的方法，其中所述聚合物在固化之後的介電常數為2.45或小於2.45，較佳為2.30或小於2.30。

【請求項17】　如請求項1所述的方法，所述低介電常數聚合物膜具有為3.5百萬伏/公分或大於3.5百萬伏/公分的電貫穿電壓。

【請求項18】　如請求項1所述的方法，所述低介電常數聚合物膜具有小於1微米、尤其小於500奈米、通常為50奈米至350奈米的厚度。

【請求項19】　如請求項1所述的方法，所述低介電常數聚合物膜具有在633奈米的波長下確定的大於1.4的折射率。

【請求項20】　如請求項1所述的方法，包括形成所述低介電常數聚合物膜的步驟，所述步驟包括

-對具有所述通式 I 的第一矽化合物進行水解

$$X^1{}_mR^1{}_{3-m}Si\text{-}R^3\text{-}(R^5{}_2Si\text{-}O)_n\text{-}Si\text{-}R^4\text{-}SiX^2{}_pR^2{}_{3-p} \qquad I$$

其中 X^1、X^2、X^3、X^4、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、i 及 n、m、p 具有與上文相同的含義，

-使所述第一矽化合物可選地與藉由對具有所述式 III 及/或具有所述式 IV 的化合物進行水解而獲得的至少一種第二矽化合物進行聚合以生產經聚合的矽氧烷材料，

$$(R^{11})_2R^{12}Si\text{-}R^{13}\text{-}SiR^{11}{}_3 \qquad III$$

其中

R^{11} 是例如氫、鹵化物、烷氧基或醯氧基等可水解基團，

R^{12} 是氫、有機交聯基團、反應性斷裂基團或降低極化率的有機基團，且

R^{13} 是橋接直鏈或支鏈二價烴基，

$$(X^3)_{4-n}SiR^{14}{}_n \qquad IV$$

其中 X^3、R^{14} 及 n 具有與上文相同的含義，

以及

-將經聚合的所述矽氧烷材料造型成層，所述層被固化成膜。

【請求項21】　如請求項20所述的方法，包括在所述基板上以薄層的形式沈積所述矽氧烷材料；以及對所述薄層進行固化以形成膜。

【請求項22】　如請求項20所述的方法，其中所述低介電常數聚合物膜在為350℃或大於350℃的溫度下固化。

【請求項23】　如請求項20所述的方法，其中所述半導體元件具有小於50奈米、較佳小於30奈米、例如為10奈米至20奈米或低於10奈米至20奈米的金屬內連線尺寸。

【請求項24】　一種半導體元件，藉由前述請求項中任一項獲得，具有小於50奈米、較佳小於30奈米、例如為10奈米至20奈米或低於10奈米至20奈米的金屬內連線尺寸。

【請求項25】　一種聚合膜的用途，藉由如請求項20所述的步驟獲得的在所述半導體元件中作為低介電常數膜，包含選自鈷、鉬、鎢及釕的導電材料。

【請求項26】　一種半導體元件，包括藉由如請求項20所述的步驟獲得的聚合膜作為低介電常數膜，其中所述半導體元件包含選自鈷、鉬、鎢及釕的導電材料。