

發明專利說明書

(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：93108574

※申請日期：93.3.29

※IPC 分類：C01B 33/13

壹、發明名稱：(中文/英文)

低介電材料及其製造方法

Low dielectric Materials and Methods for Making the Same

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

氣體產品及化學品股份公司/Air Products and Chemicals, Inc.

代表人：(中文/英文) 馬克·L·羅傑斯 / Mark L. Rodgers

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道 7201 號

7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, US

國 籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

參、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬薩·傑恩·柯林斯 / Martha Jean Collins
2. 湯瑪士·艾倫·迪斯 / Thomas Alan Deis
3. 約翰·法蘭西斯·科納 / John Francis Kirner
4. 詹姆斯·愛德華·麥克道格兒 / James Edward MacDougall
5. 布萊·凱斯·彼得森 / Brian Keith Peterson
6. 史考特·傑佛瑞·微覺 / Scott Jeffrey Weigel

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國賓州艾倫鎮·金斯布里基巷 2826 號

2826 Kingsbridge Lane, Allentown, PA 18103 USA

2. 美國賓州匹茲堡·荷利克魯斯道 1200 號

1200 Holy Cross Dr., Pittsburgh, PA 15146 USA

3. 美國賓州奧勒菲市魏樂道 5416 號

5416 Willow Way, Orefield, PA 18069 USA

4. 美國賓州新崔波里·槍俱樂部路 7410 號

7410 Gun Club Road, New Tripoli, PA 18066 USA

5. 美國賓州福吉斯維爾·馬士特斯廳路 3049 號

3049 Masters Hill Road, Fogelsville, PA 18051 USA

6. 美國賓州艾倫鎮艾廉路 246 號

246 Elm Road, Allentown, PA 18104 USA

國 籍：(中文/英文) 1.-6. 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 ☒ 主張國際優先權：

【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；2003/04/01；10/404,195

2.

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

本發明大體上係關於適合用於電子裝置的材料。更明確地說，本發明係關於某一材料及包含該材料的薄膜，該材料具有改進的彈性模數及低介電常數，以及關於製造該材料的混合物和方法。

為了改進作業速度並降低能源消耗，所以在微電子產業方面對於提高記憶體及邏輯晶片等多層積體電路裝置的電路密度有持續的需求。為了持續降低積體電路上的裝置尺寸，所以必須使用含低介電常數的絕緣體以降低內連線金屬化的阻容(「RC」)時間延遲，並且防止不同程度金屬化之間的電容串音。此低介電材料即為前金屬介電層及層間介電層之所需。

用於具有 180 nm 線寬的裝置之典型介電材料為介電常數介於約 3.8 及 4.2 之間的材料。當線寬降低時，介電常數也要降低。例如，具有 130 nm 線寬的裝置必需具有介電常數介於 2.5 與 3.0 之間的材料。極低介電常數(「ELK」)材料大體上具有介於約 2.0 與 2.5 之間的介電常數。具有 90 nm 線寬的裝置需要具有介電常數低於 2.4 的材料。根據 2001 半導體內連線指標的國際技術指標(ITRS)，預期對於層間金屬絕緣體的介電常數需求對於 65 nm 的樣式而言要低於 2.1，對於 45 nm 的樣式而言要低於 1.9，對於 32 nm 的樣式而言要低於 1.7，而對於 22 nm 的樣式而言要低於 1.6。

大體上無法使材料的介電常數(κ)降低而無隨之而來

的機械性質降低，亦即，模數、硬度，等等。蝕刻、CMP(「化學機械拋光」)，以及在製品上沈積如銅需要的擴散阻障層、銅金屬(「Cu」)及罩蓋層之額外的層等後續的加工步驟都需要機械強度。此等方法當中有某些，多層的溫度可能會因為不同材料之間膨脹不相稱而引發應力，繼而造成龜裂或脫層。表面平坦度也需要並可透過控制在薄膜形成過程時的加工參數，並且透過 CMP 加以維持。要能經歷 CMP，機械完整性或剛性、壓縮強度和剪切強度可能特別重要。頃發現要能經歷 CMP 的能力可能與該材料的彈性或楊氏模數有關，連帶地與包括下壓作用力與壓板速度等拋光參數在內的其他因素也有關。參見，例如，Wang 等人，2001 年，十二月，在固態技術中發表的「先進的加工：Cu/低 k 層及 Cu/超低 k 層的 CMP」；Lin 等人，2001 年，六月，在加州，蒲安臣市，國際內連線技術研討會中發表的「低 k 介電體特性」。此機械性質在包裝最終產品時亦屬重要的。

已經有許多方法可用以製備低介電常數薄膜。典型上使用化學氣相沈積(CVD)和旋塗介電(SOD)方法製備絕緣層的薄膜。其他亦屬已知的混合方法例如液態聚合物前驅物和轉移聚合 CVD。各式各樣以此等技術沈積的低 k 材料大體上已分成數類，例如純無機材料、陶瓷材料、二氧化矽為主的材料、純有機材料或無機-有機混合物。同樣地，已有許多用於使此等材料硬化以分解及/或移除揮發性成分並且實質上使該薄膜交聯的方法，例如加熱、以電漿處理此材料、電子束或 UV 照射。

因為空氣的介電常數名義上為 1.0，所以有一種降低材料的介電常數的方法為導入多孔性。低介電材料中藉由各種不同的方法導入多孔性。與緻密薄膜相比，經製成多孔性的介電薄膜可具有低介電常數，然而，薄膜的彈性模數大體上會隨著多孔性提高而降低。由於介電常數與彈性模數的交換關係，因此，使用此等低介電組成物可能不可行。

製造低 k 介電薄膜時有一件要關心的事為加工時間或循環時間。硬化或退火步驟，其中通常加熱經塗佈的基材以分解及/或移除揮發性成分並且實質上使該薄膜交聯，乃製造瓶頸重要的由來。目前已製成之大部分的低介電常數和超低介電薄膜皆經過大於 30 分鐘至 2 小時的硬化步驟。因此，硬化步驟時間減短將會減短總加工時間並且達到更高的製造量。

製造低 k 介電薄膜時另一件要關心的事為總熱存積。如 Cu 金屬線等各種 IC 裝置零件僅能在其性能因為所不欲的擴散過程而衰退之前歷經短時間的加工溫度處理。大部分用於製備二氧化矽為主的低 k 薄膜必需進行溫度為 450 °C 或更高且時間為 30 分鐘或更長的硬化步驟。若此硬化步驟可在顯著較低的溫度及/或更短時間之條件下進行，將可獲得明顯的優點。

有一種處理二氧化矽為主的低 k 薄膜而不會引起該裝置的熱積存之方法係於電子束(「e-束」)輻射下曝光。該電子束輻射步驟可附加於，或代替熱硬化步驟。咸相信電子束曝光可自該薄膜移除大部分或全部有機物種而改進該薄

膜的機械性質。例如美國專利案第 6,042,994 號說明以大面積電子束曝光系統處理經塗佈奈米級多孔性介電體的基材之方法。第 6,042,994 號專利根據電子束硬化已自該薄膜移除大部分有機物種的 FTIR 數據而主張。世界專利第 97/00535 號教導在電子束輻射底下曝光使含有約 10 至 25% 有機基之旋塗玻璃(SOG)等介電材料硬化的方法。使用 FTIR 分析，世界專利第 97/00535 號申請案記載以電子束輻射硬化之後就不再有接於 SOG 起始化合物的骨幹之 CH 基。再者，美國專利案第 6,132,814 號教導利用大面積電子束以足以使 SOG 層硬化的照度照射 SOG 層使 SOG 層硬化，其中該照射步驟造成碳有機基團自該層排除。

Kloster. G.等人的文章，「多孔性對低 k 介電薄膜強度和界面黏附力的影響」以及在 2002 年，六月 5 日的國際內連線技術研討會展示的相關投影片(本文中統稱為 Kloster)說明利用電子束輻射處理多孔性低 k 有機矽氧烷薄膜俾藉由引發微觀的 Si-CH₂-Si 交聯而改進該薄膜的機械性質。然而，Kloster 記載當薄膜的機械性質獲得改進時，介電常數可能會升高。再者，Kloster 記載該薄膜內有 25 至 50% 的碳會耗損。美國專利申請案第 2001/0018129 號教導利用電子束照射二氧化矽為主的薄膜而形成 Si-C-Si 鍵結以提供具有 3 或更低介電常數的薄膜。然而，不似第 6,042,994 號專利，此申請案教導最終所得到的薄膜具有介於 5 至 17 莫耳%的碳含量。

因此，本技藝必須提供具有低介電常數與足夠的機械

強度之改進的介電材料。本技藝亦須提供具有較低金屬含量又能維持可能要添加大量金屬才有的有利性質之介電材料及薄膜，亦即，較低 k 且較高模數。再者，本技藝必須提供在較低溫度及較短循環時間製造低介電薄膜的方法。所有本文所引述的參考資料皆以其全文併入本文以供參考。

發明內容

本發明藉由提供具有低介電常數與改進的機械性質之材料，和製造該材料的混合物及方法而能符合此技藝的，即使非全部，部分需求。明確地說，在本發明之一態樣中，提供用以形成具有約 2.2 或更低的介電常數之多孔性，以二氧化矽為主的材料之混合物，其包含：含至少一矽原子和接於該矽原子之含碳原子與氫原子的有機基團之至少一二氧化矽來源，其中該有機基團內有至少一氫原子可在離子化輻射源底下曝光而移除；以及至少一造孔劑，其中該至少一造孔劑的重量對於該至少一造孔劑的重量加該至少一二氧化矽來源提供之二氧化矽的重量之比率為 0.4 或更大。

在本發明另一態樣中，提供具有介電常數為 2.2 或更低的介電薄膜之形成方法，其包含：提供包含至少一二氧化矽來源，該至少一二氧化矽來源含有至少一矽原子和鍵結至該至少一矽原子之含碳原子和氫原子的有機基團，以及至少一造孔劑的混合物；使該混合物分布於基材上而形

成經塗佈的基材；利用一或更多能量來源使經塗佈的基材在足以移除至少一部分造孔劑並形成多孔性薄膜之時間與至少一溫度時硬化；以及使該多孔性薄膜在足以移除接於該多孔性薄膜內的碳原子之至少一部分氫原子並提供該介電薄膜的離子化輻射源底下曝光。

在本發明又另一態樣中，提供介電材料之製造方法，其包含使含至少一矽原子和接於該矽原子之含碳原子與氫原子的有機基團之至少一二氧化矽來源在足以移除該多孔性薄膜內一部分氫原子的離子化輻射源底下曝光並提供介電材料，其中該介電材料含有選自矽-碳鍵、碳-碳鍵、矽-氧鍵及矽-氫鍵其中之一或更多類型。

在本發明又另一態樣中，提供形成具有介於 2.2 至 3.7 的介電常數以及，由該材料的介電常數化為單位，約 32 千兆帕或更大的標準化壁彈性模數(E_0')之多孔性、二氧化矽為主的材料用之混合物，其包含：含至少一矽原子和接於該矽原子之含碳原子與氫原子的有機基團之至少一二氧化矽來源，其中該有機基團內有至少一氫原子可在離子化輻射源底下曝光而移除；以及至少一造孔劑，其中該至少一造孔劑的重量對於該至少一造孔劑的重量加該至少一二氧化矽來源提供之二氧化矽的重量之比率為 0.4 或更大。

由以下的詳細說明，本發明的此等及其他態樣將變得更加顯而易見。

實施方式

本發明係關於低介電材料和薄膜，及其製造及使用方法。本發明的方法提供多孔性低介電材料的製備方法，相較於此技藝其他的多孔性介電材料，該多孔性低介電材料可具有，特別是，改進的機械性質、熱安定性以及對氧或水性氧化環境的化學耐性。不像先前技藝的方法，本發明的方法改進該材料的機械及其他性質，同時明顯的保留該薄膜內的碳。術語「介電薄膜」和「介電材料」在本說明書全文當中可交換使用。

在本發明之一具體例中，以熱的方式或其他方法使包括含至少一矽原子和接於該矽原子之含碳原子與氫原子的有機基團之二氧化矽來源及造孔劑的混合物交聯以實質上移除其內的造孔劑並形成多孔性材料。之後，使該多孔性材料在一或更多離子化輻射源底下曝光。以本發明所用的術語「多孔性薄膜」或「多孔性材料」可說明閉合式、開放式或相互連結的孔隙度。儘管不欲為理論所限制，在離子化輻射源底下曝光能移除該多孔性材料內含的至少一部分氫並形成自由基中間產物。此自由基中間產物會與矽原子及/或碳原子反應而形成至少一矽-碳鍵、矽-氫鍵、碳-碳鍵或矽-氧鍵等鍵結並提供介電材料。最後得到的介電材料仍為多孔性，但由於在離子化輻射源底下曝光的結果而具有改進的機械及其他性質。較佳地，該介電材料的介電常數能維持相同或比該多孔性材料的介電常數更低。

如先前所述，最好增添材料的孔隙度以降低其介電常數。然而，一旦製得具有所需的孔隙度及介電常數的材料，

就難以改進其機械性質，亦即硬度及彈性模數。本發明能提供改進該材料的硬度及該材料的模數之方法，同時維持或降低其介電常數。儘管不欲為理論所限制，咸相信使二氧化矽為主的多孔性材料在電子束等離子化輻射源底下曝光，該二氧化矽為主的多孔性材料含有具鍵結碳原子與氫原子的有機物種，可使氫原子移除而形成自由基中間產物。有些具體例中有有機物種結合來源為甲基，此自由基中間產物會與其他自由基中間產物形成交聯物而提供以下的產物： $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ 、 $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ 及 Si-O-Si 。使偶合的產物在離子化輻射源底下曝光可自此等產物移除額外的氫並形成另一個會彼此交聯及與其他物種交聯的自由基中間產物。依此方式，此材料的孔隙度實質上不會改變，但卻可改進此材料的機械性質。

咸相信可將有機物種在成膜混合物內的位置、莫耳比及類型最佳化，俾於離子化輻射源底下曝光而促進更大程度的結合力及交聯。另一個將曝光步驟與成膜材料整個的態樣可藉由整合曝光步驟與含有機基團的成膜混合物而達成，該有機基團在離子化輻射源底下曝光時，比使用以該有機基團進行的標準熱硬化法或者不含該有機基團而在離子化輻射源底下曝光所能獲得的連結更易於移除氫原子而形成可接著交聯的自由基中間產物。再者，若該有機物種為甲基，以電子束形成自由基時， =Si-CH_3 的轉化率更可根據近到能夠交聯的甲基的比例而定。然而，更低的甲基含量，可能使得所有的甲基當中都沒有夠鄰近而能藉由曝光

而形成 $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ 產物的甲基。

在特定的較佳具體例中，在離子化輻射源底下曝光的結果，使得本發明的介電材料可具有改進的機械性質及其他性質。各性質的改進可以標準化壁彈性模數(E_0')表示。審查中的美國專利申請案序號 10/158,511，以其全文併入本文供參考之用，討論標準化壁彈性模數(E_0')及與材料性質之間的關係。將低介電材料之二測得的屬性，介電常數與彈性模數，之間的關係導入一優值圖中，其中標準化壁彈性模數(E_0')可用以證明並開發改進的低介電材料。改進的介電材料為具有低介電常數以及夠高的彈性模數以忍容封裝及 CMP 製程等後續加工步驟的材料。關於這一點，具有實質上相同標準化壁彈性模數值的材料屬於可藉由改變孔隙度而調整介電常數和彈性模數之材料群。因此，一旦經證明為改進的介電材料，亦即，具有更高標準化壁彈性模數者，即可藉由改變孔隙度而達到目標介電常數。

本文所用的術語「標準化壁彈性模數」為經標準化成具有介電常數為 4.2 之壁的材料之壁彈性模數，4.2 為二氧化矽緻密氧化物材料的介電常數。一旦測得材料的介電常數(k)和彈性模數(E)，就可算出標準化壁彈性模數(E_0')。材料的 E_0' 係利用應用於多孔性材料的混合型介電體之馬克士威關係式、介電常數(k)的測量值、壁的 k_{SiO_2} 為 4.2、將用以估算彈性模數的戴伊二維圓洞模型延伸成以垂直於孔隙軸的方向測量模數之三維圓柱形孔隙，以及 E 的測量值計算得得。若由標準化壁彈性模數的衍算係根據 Day 模型

延伸而成的圓柱形孔隙及馬克士威模型中的球形包含物，就能預期其他的類型及形態或孔隙度，亦即，非圓柱體、開放式孔隙度、閉合式孔隙度等等，皆屬於本發明的範疇之內。

首先利用所觀察到的材料 k 值及壁 k 值為 4.2，相對應為緻密不定形的二氧化矽之介電常數，以馬克士威方程式計算空隙分率。因為 κ_{SiO2} 為 4.2，所以該材料的介電常數以低於 4.2 為宜。重新組合馬克士威方程式俾將孔隙度或空隙分率解答成測得的 k 值及壁 k 值的函數，而以方程式(1)的形式提供：

$$\chi_p = \frac{\left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3 \times \kappa_{SiO2}} \right] \times (\kappa_{SiO2} - \kappa)}{\left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3 \times \kappa_{SiO2}} \right] \times (\kappa_{SiO2} - \kappa) + \kappa - 1} \quad \text{方程式 (1)}$$

式中：

$$\kappa_{SiO2} = 4.2$$

$$\chi_p = \text{空隙分率值}$$

$$\kappa = \text{介電常數的測量值}$$

然後利用方程式(2)根據戴伊的二維圓形洞孔模型計算標準化壁彈性模數。該方程式對於空隙分率小於 q_c 者無效，將接近及超過該模數的孔隙之臨界孔隙度預定為零。對於壁的 k 值為 4.2 的材料，由此將可判定 $E > 0$ 的複合材料之最小 k 值 = 1.23。

戴伊等人的二維圓形洞孔模型：

$$\frac{E_{2d}^*}{E_0} = \left[\left(\frac{1-q/q_c}{1+q/mq_l} \right) \left(1 + \frac{q}{q_c} + \alpha \theta \left(\frac{q}{q_c} \right)^2 + \alpha (1-\theta) \left(\frac{q}{q_c} \right)^3 \right) \right]^m \quad \text{方程式 (2)}$$

式中

q = 空隙分率

$q_c = 0.9069$ = 滲濾閾值，循環重疊且模數為零時的空隙分率

$q_l = 1/3$ = 初始斜率

$m = 1.5$ = 臨界指數

$\alpha = -0.251$ = 用以得到正確臨界振幅的參數

$\theta = -1.83$ = 自由擬合參數

依照方程式(3)中提供的，以垂直於孔隙軸測得的模數將彈性模數的戴伊二維圓形洞孔模型延伸為三維圓柱形孔隙。標準化壁彈性模數可利用方程式(1)計算得到的空隙分率、方程式(2)的二維圓形洞孔彈性模數、 E 的觀察值及泊松比(ν)數值 0.25 加以計算。

垂直於圓柱體的三維延伸：

$$\frac{E_0}{E_{3d\perp}^*} = \frac{\nu^2}{1-q} + \frac{1-\nu^2}{E_{2d}^*/E_0} \quad \text{方程式 (3)}$$

式中

ν = 泊松比 = 0.25

q = 空隙分率

$E_0 =$ 壁彈性模數

若將 q 設在等於由 k 的測量值及方程式(1)獲得的分率值 χ_p ，並且將 $E_{3d\perp}^*$ 設在等於彈性模數的測量值 E ，則 E_0 就會變成 E_0' ，標準化壁彈性模數，由此得到以下的 E_0' 方程式，方程式(4)：

$$E_0' = E \times \left[\frac{\nu^2}{1-q} + (1-\nu^2) \times \left[\left(\frac{1-q/q_c}{1+q/mq_l} \right) \left(1 + \frac{q}{q_c} + \alpha \theta \left(\frac{q}{q_c} \right)^2 + \alpha(1-\theta) \left(\frac{q}{q_c} \right)^3 \right) \right]^m \right] \quad \text{方程式 (4)}$$

本發明的低介電材料具有約 3.7 或更低的介電常數，較佳為約 2.2 或更低，更佳為低於 2.1。在介電常數為 2.2 或更低的具體例中，本發明的低介電材料以具有約 16 千兆帕或更大的標準化壁彈性模數(E_0')為宜，更佳為約 22 千兆帕或更大。在特定的具體例中，該介電材料可能具有介於 2.1 至 3.7 之介電常數。在此等具體例中，本發明的低介電材料具有約 32 千兆帕或更大的標準化壁彈性模數(E_0')，更佳為約 37 千兆帕或更大。再者，在本發明某些具體例中，該材料具有低於約 500 ppm 的鹼不純物含量。

本發明的材料可利用各種不同的方法以前驅物組成物或混合物形成薄膜。某些可用以形成該薄膜的方法之具體例包括電漿強化化學氣相沈積(「PECVD」)、高密度 PECVD、光子輔助 CVD、電漿光子輔助 CVD(「PPECVD」)、液態聚合物前驅物的 CVD 或轉移聚合作用(「TP」)。美國專利案第 6,171,945 號及第 6,054,206 號有提供一些可與本

發明一起使用的例示性 CVD 方法。其他可用於形成該薄膜的方法包括旋塗沈積法。在本發明的特定具體例中，可使用如審查中的美國專利申請案，代理人檔案 2001-030-SMX 3122，發明名稱為「在基材上形成薄膜的裝置及方法」，中說明的方法等非接觸式誘導擴張力施敷該混合物，該申請案以其全文併入本文以供參考之用。其他可用以施敷該混合物的相關方法包括振盪非接觸式誘導擴張力、重力誘導擴張力、溼式誘導擴張力或其組合。

本發明的材料以包含二氧化矽為宜。本發明所用的「二氧化矽」或「矽為主」為含有矽(Si)與氧(O)及可能附帶的取代基，例如，但不限於，H、B、C、P 或鹵原子等其他元素，或烷基或芳基等有機基團。較佳地，本發明的材料含有接於矽原子之含碳與氫的有機基團之至少一矽來源。在特定較佳具體例中，該材料可具有 Si-C 鍵總數目對 Si 原子總數目的比例為 0.2 莫耳比或更大，較佳為約 0.2 至約 3 莫耳比，或者更佳為約 0.6 至約 3 莫耳比。

本發明的薄膜較佳由混合物形成。該混合物可在該薄膜形成之前先製備，或該混合物可在薄膜形成進行至少一部分時形成。該混合物包含薄膜基質材料、造孔劑以及其他視該形成方法而定添加物，該混合物可以液態、蒸氣、氣態或混合物的懸浮微粒的形式沈積在基材上。

如先前提到的，該混合物大體上包含基質材料，較佳為含二氧化矽的基質材料及造孔劑。該混合物可進一步包括例如，但不限於，水、溶劑及/或離子添加物等其他構成

成分。造孔劑的重量對造孔劑加二氧化矽的重量之重量比分布於 0.85 至 0.1 之範圍內，更佳為 0.75 至 0.2 之範圍內。二氧化矽的重量係由二氧化矽來源加入混合物中的矽莫耳總數計算而得。但這並非暗示二氧化矽來源完全地轉變為二氧化矽。溶劑對二氧化矽的重量比為約 30:1，其中該溶劑可包括水。造孔劑的重量對造孔劑的重量加上由二氧化矽來源提供的二氧化矽的重量之重量比為 0.4 或更大，較佳為 0.5 或更大，更佳為 0.6 或更大。鹼對造孔劑的重量之重量比為 0.5 至 0.8 或有機構成成分對矽的莫耳比為 0.2 至 3，較佳為 0.6 至 3。水對 OR 的莫耳比介於 40 至 1 的範圍內，其中 OR 為透過氧原子，例如 TEOS 上的乙氧基官能基，鍵結至矽的有機基團。

該混合物內至少一二氧化矽來源含有鍵結至該矽原子的有機基團，該有機基團易藉著在離子化輻射源底下曝光而移除氫。較佳地，該矽原子含有鍵結至如化合物甲基三乙氧基矽烷(MTES)或甲基三乙醯氧基矽烷(MTAS)等的矽原子之甲基。或者該矽原子可含有鍵結至如化合物二甲基二乙氧基矽烷(DMDES)或四乙氧基二甲基二矽氧烷(TEDMDS)等的矽原子之一個以上的甲基。

該混合物使用符合電子業需要的化學藥品，因為該化學藥品不含會降低積體電路的製備效率之污染物。最好可避免有類似含鹵素的礦物酸類、含鹵化物相反離子的陽離子型界面活性及含鹼金屬相反離子的陰離子型界面活性劑等的構成成分在混合物中，因為該等構成成分可能供給

本發明的材料以不想要的相反離子。本發明的混合物較佳包含含量低於每百萬份(「ppm」)中有 500 份的金屬，較佳為低於每十億份(「ppb」)中有 100 份，又更佳為低於 10 ppb。因此，本發明的材料較佳可包含含量低於每百萬份(「ppm」)中有 500 份的污染性金屬，較佳為低於每十億份(「ppb」)中有 100 份，又更佳為低於 10 ppb。本發明的材料較佳包含含量低於 1 ppm 的污染性鹵化物，較佳為 750 ppb，又更佳為低於 500 ppb。

如先前提到的，該混合物包含至少一二氧化矽來源。本文中使用的「二氧化矽來源」為含有矽(Si)與氧(O)及可能附帶的取代基，例如，但不限於，H、B、C、P 或鹵原子等其他元素，或烷基或芳基等有機基團。該二氧化矽含有接於矽原子的有機基團。本文中使用的術語「烷基」包括線性、分支或環狀烷基，該烷基含 1 至 24 個碳原子，較佳為 1 至 12 個碳原子，又更佳為 1 至 5 個碳原子。此術語亦適用於鹵烷基、烷芳基或芳烷基等其他基團包含的烷基部分。術語「烷基」復適用於經過，例如羰基官能基取代的烷基部分。本文中使用的術語「烷基」包含具芳香族特性之六至十二員碳環。術語「芳基」亦適用於經取代的芳基部分。該二氧化矽來源可包括含高數目 Si-O 鍵的材料，但可復包括 Si-O-Si 橋接、Si-R-Si 橋接、Si-C 鍵、Si-H 鍵、Si-F 鍵或 C-H 鍵。最好有至少一二氧化矽來源能將小量的 Si-OH 鍵加入介電材料。該二氧化矽來源亦復包括加工後殘留的成分，例如在形成多孔性材料之後仍未移除的有機

物質。

以下為適用於本發明的混合物及方法之二氧化矽來源的非限定實施例。在後續的化學式及本文件全部內容中的所有化學式當中，應該將術語「獨立地」理解為附屬的 R 基團不僅相對於其他帶不同上標的 R 基團而言單獨地選擇，而且相對於任何相同 R 基團之外加物種而言亦獨立地選擇。例如，在的化學式 $R_a\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}\text{Si}$ 中，a 為 2 至 3，該二或三個 R 基團不需彼此相同或與 R^1 相同。

該至少一二氧化矽來源的其他實施例可包括如美國專利案第 6,258,407 號中提供之經氟化的矽烷或經氟化的矽氧烷。

該至少一二氧化矽來源之另一實施例可包括藉由移除而產生 Si-H 鍵的化合物。

由 Hay 等人在化學材料，第 13 卷，第 3396 至 3403 頁(2001 年)中發表的「藉由非水解性凝膠法合成有機-無機混合物」，或 Hay 等人在化學材料期刊，第 10 卷，第 1811 至 1818 頁(2000 年)中發表的「藉由非水解性凝膠法製造有機改質二氧化矽及多孔性二氧化矽的通則」參考資料說明之非水解性化學方法中可發現至少一二氧化矽來源又其他的實施例。

該至少一二氧化矽來源還有另一實施例可包括矽膠、矽煙或矽酸起始材料。

還有其他二氧化矽來源的實施例包括氫矽個半氧烷類(HSQ; $\text{HSiO}_{1.5}$)及甲基矽個半氧烷類(MSQ; $\text{RSiO}_{1.5}$ ，其中

R 為甲基)等矽個半氧烷類。其他適合的二氧化矽來源之實施例包括美國專利案第 6,271,273 號及歐洲專利案第 1,088,868 號；第 1,123,753 號第 1,127,929 號中說明的實施例。

如先前提及的，該混合物內有至少一二氧化矽來源為含至少一矽原子，以及接於該矽原子之含碳原子與氫原子的有機基團之化合物。較佳的具體例中，該化合物可由下式代表： $R_aSi(OR^1)_{4-a}$ ，式中 R 及 R^1 可獨立地為相同或不同，R 表示氫原子或一價有機基團； R^1 表示一價有機基團；且 a 為介於 1 至 3 之整數；或 $R^3_b(R^4O)_{3-b}Si-(R^7)-Si(OR^5)_{3-c}R^6_c$ ，式中 R^3 和 R^6 可獨立地為相同或不同，各自表示氫原子或一價有機基團； R^4 和 R^5 可獨立地為相同或不同，各自表示一價有機基團；b 和 c 可獨立地為相同或不同，各自為介於 0 至 3 之數字； R^7 表示氧原子、次苯基或 $-(CH_2)_n$ - 所表示的基團，式中 n 為介於 1 至 6 之整數；或其組合。

本文中使用的術語「一價有機基團」係關於透過單一碳鍵，亦即，Si-C 或 O-C 而鍵結至感興趣的元素，例如矽或氧，之有機基團。一價有機基團的實施例包括烷基或芳基。烷基可為含 1 至 5 個碳原子的線性、分支或環狀烷基，例如，甲基、乙基、丙基、丁基或戊基。在特定的具體例中，可利用鹵素原子(亦即，氟)或氧原子取代該烷基之一或更多氫以獲得羰基官能基。適合作為一價有機基團的芳基之實施例包括苯基、甲基苯基、乙基苯基及氟苯基。

由 $R_aSi(OR^1)_{4-a}$ 所示，式中 R 和 R^1 各自獨立地為相同

或不同，且 R 為一價有機基團，之化合物的具體實施例包括：甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三正丙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、甲基三正丁氧基矽烷、甲基三第二丁氧基矽烷、甲基三第三丁氧基矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、甲基三苯氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙基三正丙氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、乙基三正丁氧基矽烷、乙基三第二丁氧基矽烷、乙基三第三丁氧基矽烷、乙基三乙醯氧基矽烷、乙基三苯氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、正丙基三正丙氧基矽烷、正丙基三異丙氧基矽烷、正丙基三正丁氧基矽烷、正丙基三第二丁氧基矽烷、正丙基三第三丁氧基矽烷、正丙基三乙醯氧基矽烷、正丙基三苯氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、異丙基三正丙氧基矽烷、異丙基三異丙氧基矽烷、異丙基三正丁氧基矽烷、異丙基三第二丁氧基矽烷、異丙基三第三丁氧基矽烷、異丙基三乙醯氧基矽烷、異丙基三苯氧基矽烷、正丁基三甲氧基矽烷、正丁基三乙氧基矽烷、正丁基三正丙氧基矽烷、正丁基三異丙氧基矽烷、正丁基三正丁氧基矽烷、正丁基三第二丁氧基矽烷、正丁基三第三丁氧基矽烷、正丁基三乙醯氧基矽烷、正丁基三苯氧基矽烷、第二丁基三甲氧基矽烷、第二丁基三乙氧基矽烷、第二丁基三正丙氧基矽烷、第二丁基三異丙氧基矽烷、第二丁基三正丁氧基矽烷、第二丁基三第二丁氧基矽烷、第二丁基三第三丁氧基矽烷、第二丁基三乙醯氧基矽烷、第二丁基三苯

氧基矽烷、第三丁基三甲氧基矽烷、第三丁基三乙氧基矽烷、第三丁基三正丙氧基矽烷、第三丁基三異丙氧基矽烷、第三丁基三正丁氧基矽烷、第三丁基三第二丁氧基矽烷、第三丁基三第三丁氧基矽烷、第三丁基三乙醯氧基矽烷、第三丁基三苯氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、異丁基三乙氧基矽烷、異丁基三正丙氧基矽烷、異丁基三異丙氧基矽烷、異丁基三正丁氧基矽烷、異丁基三第二丁氧基矽烷、異丁基三第三丁氧基矽烷、異丁基三乙醯氧基矽烷、異丁基三苯氧基矽烷、正戊基三甲氧基矽烷、正戊基三乙氧基矽烷、正戊基三正丙氧基矽烷、正戊基三異丙氧基矽烷、正戊基三正丁氧基矽烷、正戊基三第二丁氧基矽烷、正戊基三第三丁氧基矽烷、正戊基三乙醯氧基矽烷、正戊基三苯氧基矽烷、第二戊基三甲氧基矽烷、第二戊基三乙氧基矽烷、第二戊基三正丙氧基矽烷、第二戊基三異丙氧基矽烷、第二戊基三正丁氧基矽烷、第二戊基三第二丁氧基矽烷、第二戊基三第三丁氧基矽烷、第二戊基三乙醯氧基矽烷、第二戊基三苯氧基矽烷、第三戊基三甲氧基矽烷、第三戊基三乙氧基矽烷、第三戊基三正丙氧基矽烷、第三戊基三異丙氧基矽烷、第三戊基三正丁氧基矽烷、第三戊基三第二丁氧基矽烷、第三戊基三第三丁氧基矽烷、第三戊基三乙醯氧基矽烷、第三戊基三苯氧基矽烷、異戊基三甲氧基矽烷、異戊基三乙氧基矽烷、異戊基三正丙氧基矽烷、異戊基三異丙氧基矽烷、異戊基三正丁氧基矽烷、異戊基三第二丁氧基矽烷、異戊基三第三丁氧基矽烷、異戊基三

乙醯氧基矽烷、異戊基三苯氧基矽烷、新戊基三甲氧基矽烷、新戊基三乙氧基矽烷、新戊基三正丙氧基矽烷、新戊基三異丙氧基矽烷、新戊基三正丁氧基矽烷、新戊基三第二丁氧基矽烷、新戊基三新丁氧基矽烷、新戊基三乙醯氧基矽烷、新戊基三苯氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三正丙氧基矽烷、苯基三異丙氧基矽烷、苯基三正丁氧基矽烷、苯基三第二丁氧基矽烷、苯基三第三丁氧基矽烷、苯基三乙醯氧基矽烷、苯基三苯氧基矽烷、 δ -三氟丙基三甲氧基矽烷、 δ -三氟丙基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二甲基二正丙氧基矽烷、二甲基二異丙氧基矽烷、二甲基二正丁氧基矽烷、二甲基二第二丁氧基矽烷、二甲基二第三丁氧基矽烷、二甲基二乙醯氧基矽烷、二甲基二苯氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、二乙基二正丙氧基矽烷、二乙基二異丙氧基矽烷、二乙基二正丁氧基矽烷、二乙基二第二丁氧基矽烷、二乙基二第三丁氧基矽烷、二乙基二乙醯氧基矽烷、二乙基二苯氧基矽烷、二正丙基二甲氧基矽烷、二正丙基二乙氧基矽烷、二正丙基二正丙氧基矽烷、二正丙基二異丙氧基矽烷、二正丙基二正丁氧基矽烷、二正丙基二第二丁氧基矽烷、二正丙基二第三丁氧基矽烷、二正丙基二乙醯氧基矽烷、二正丙基二苯氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、二異丙基二乙氧基矽烷、二異丙基二正丙氧基矽烷、二異丙基二異丙氧基矽烷、二異丙基二正丁氧基矽烷、二異丙基二第二丁氧基矽烷、

二異丙基二第三丁氧基矽烷、二異丙基二乙醯氧基矽烷、
 二異丙基二苯氧基矽烷、二正丁基二甲氧基矽烷、二正丁
 基二乙氧基矽烷、二正丁基二正丙氧基矽烷、二正丁基二
 異丙氧基矽烷、二正丁基二正丁氧基矽烷、二正丁基二第
 二丁氧基矽烷、二正丁基二第三丁氧基矽烷、二正丁基二
 乙醯氧基矽烷、二正丁基二苯氧基矽烷、二第二丁基二甲
 氧基矽烷、二第二丁基二乙氧基矽烷、二第二丁基二正丙
 氧基矽烷、二第二丁基二異丙氧基矽烷、二第二丁基二正
 丁氧基矽烷、二第二丁基二第二丁氧基矽烷、二第二丁基
 二第三丁氧基矽烷、二第二丁基二乙醯氧基矽烷、二第二
 丁基二苯氧基矽烷、二第三丁基二甲氧基矽烷、二第三丁
 基二乙氧基矽烷、二第三丁基二正丙氧基矽烷、二第三丁
 基二異丙氧基矽烷、二第三丁基二正丁氧基矽烷、二第三
 丁基二第二丁氧基矽烷、二第三丁基二第三丁氧基矽烷、
 二第三丁基二乙醯氧基矽烷、二第三丁基二苯氧基矽烷、
 二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、二苯基二正
 丙氧基矽烷、二苯基二異丙氧基矽烷、二苯基二正丁氧基
 矽烷、二苯基二第二丁氧基矽烷、二苯基二第三丁氧基矽
 烷、二苯基二苯氧基矽烷、甲基新戊基二甲氧基矽烷、甲
 基新戊基二乙氧基矽烷、甲基二甲氧基矽烷、乙基二甲氧
 基矽烷、正丙基二甲氧基矽烷、異丙基二甲氧基矽烷、正
 丁基二甲氧基矽烷、第二丁基二甲氧基矽烷、第三丁基二
 甲氧基矽烷、異丁基二甲氧基矽烷、正戊基二甲氧基矽烷、
 第二戊基二甲氧基矽烷、第三戊基二甲氧基矽烷、異戊基

二甲氧基矽烷、新戊基二甲氧基矽烷、新己基二甲氧基矽烷、環己基二甲氧基矽烷、苯基二甲氧基矽烷、甲基二乙氧基矽烷、乙基二乙氧基矽烷、正丙基二乙氧基矽烷、異丙基二乙氧基矽烷、正丁基二乙氧基矽烷、第二丁基二乙氧基矽烷、第三丁基二乙氧基矽烷、異丁基二乙氧基矽烷、正戊基二乙氧基矽烷、第二戊基二乙氧基矽烷、第三戊基二乙氧基矽烷、異戊基二乙氧基矽烷、新戊基二乙氧基矽烷、新己基二乙氧基矽烷、環己基二乙氧基矽烷、苯基二乙氧基矽烷、二甲基甲氧基矽烷、二乙基甲氧基矽烷、二正丙基甲氧基矽烷、二異丙基甲氧基矽烷、二正丁基甲氧基矽烷、二第二丁基甲氧基矽烷、二第三丁基甲氧基矽烷、二異丁基甲氧基矽烷、二正戊基甲氧基矽烷、二第二戊基甲氧基矽烷、二第三戊基甲氧基矽烷、二異戊基甲氧基矽烷、二新戊基甲氧基矽烷、二新己基甲氧基矽烷、二環己基甲氧基矽烷、二苯基甲氧基矽烷、二甲基乙氧基矽烷、二乙基乙氧基矽烷、二正丙基乙氧基矽烷、二異丙基乙氧基矽烷、二正丁基乙氧基矽烷、二第二丁基乙氧基矽烷、二第三丁基乙氧基矽烷、二異丁基乙氧基矽烷、二正戊基乙氧基矽烷、二第二戊基乙氧基矽烷、二第三戊基乙氧基矽烷、二異戊基乙氧基矽烷、二新戊基乙氧基矽烷、二新己基乙氧基矽烷、二環己基乙氧基矽烷、二苯基乙氧基矽烷。上述化合物當中，較佳的化合物為甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三正丙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、二甲基

二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、三甲基一甲氧基矽烷、三甲基一乙氧基矽烷、三乙基一甲氧基矽烷及三乙基一乙氧基矽烷。更佳地，R 為 $-\text{CH}_n(\text{CR}'_3)_{3-n}$ ，式中 $n = 0$ 至 3 ， $\text{R}' \neq \text{H}$ ， R' 可為任何一價有機基團，且可為相同或不同。這些當中，以甲基及新戊基為宜。上述化合物可單獨使用或以其中之二或更多者的混合物使用。

由化學式 $\text{R}^3_b(\text{R}^4\text{O})_{3-b}\text{Si}-(\text{R}^7)-\text{Si}(\text{OR}^5)_{3-c}\text{R}^6_c$ 所示的化合物式中 R_7 為氧原子之具體實施例包括：1,1,1,3,3-五甲氧基-3-甲基二矽氧烷、1,1,1,3,3-五乙氧基-3-甲基二矽氧烷、1,1,1,3,3-五甲氧基-3-苯基二矽氧烷、1,1,1,3,3-五乙氧基-3-苯基二矽氧烷、1,1,3,3-四甲氧基-1,3-二甲基二矽氧烷、1,1,3,3-四乙氧基-1,3-二甲基二矽氧烷、1,1,3,3-四甲氧基-1,3-二苯基二矽氧烷、1,1,3,3-四乙氧基-1,3-二苯基二矽氧烷、1,1,3-三甲氧基-1,3,3-三甲基二矽氧烷、1,1,3-三乙氧基-1,3,3-三甲基二矽氧烷、1,1,3-三甲氧基-1,3,3-三苯基二矽氧烷、1,1,3-三乙氧基-1,3,3-三苯基二矽氧烷、1,3-二甲氧基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-二乙氧基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-二甲氧基-1,1,3,3-四苯基二矽氧烷、1,3-二乙氧基-1,1,3,3-四苯基二矽氧烷。在這些當中，較佳的化合物為 1,1,3,3-四甲氧基-1,3-二甲基二矽氧烷、1,1,3,3-四乙氧基-1,3-二甲基二矽氧烷、1,1,3,3-四甲氧基-1,3-二苯基二矽氧烷、1,3-二甲氧基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-二乙氧基-1,1,3,3-四

苯基二矽氧烷及 1,3-二乙氧基-1,1,3,3-四苯基二矽氧烷。

由化學式 $R^3_b(R^4O)_{3-b}Si-(R^7)-Si(OR^5)_{3-c}R^6_c$ 所示的化合物式中 R^7 為 $--(CH_2)_n--$ 之具體實施例包括：雙(六甲氧基矽烷基)甲烷、雙(六乙氧基矽烷基)甲烷、雙(六苯氧基矽烷基)甲烷、雙(二甲氧基甲基矽烷基)甲烷、雙(二乙氧基甲基矽烷基)甲烷、雙(二甲氧基苯基矽烷基)甲烷、雙(二乙氧基苯基矽烷基)甲烷、雙(甲氧基二甲基矽烷基)甲烷、雙(乙氧基二甲基矽烷基)甲烷、雙(甲氧基二苯基矽烷基)甲烷、雙(乙氧基二苯基矽烷基)甲烷、雙(六甲氧基矽烷基)乙烷、雙(六乙氧基矽烷基)乙烷、雙(六苯氧基矽烷基)乙烷、雙(二甲氧基甲基矽烷基)乙烷、雙(二乙氧基甲基矽烷基)乙烷、雙(二甲氧基苯基矽烷基)乙烷、雙(二乙氧基苯基矽烷基)乙烷、雙(甲氧基二甲基矽烷基)乙烷、雙(乙氧基二甲基矽烷基)乙烷、雙(甲氧基二苯基矽烷基)乙烷、雙(乙氧基二苯基矽烷基)乙烷、1,3-雙(六甲氧基矽烷基)丙烷、1,3-雙(六乙氧基矽烷基)丙烷、1,3-雙(六苯氧基矽烷基)丙烷、1,3-雙(二甲氧基甲基矽烷基)丙烷、1,3-雙(二乙氧基甲基矽烷基)丙烷、1,3-雙(二甲氧基苯基矽烷基)丙烷、1,3-雙(二乙氧基苯基矽烷基)丙烷、1,3-雙(甲氧基二甲基矽烷基)丙烷、1,3-雙(乙氧基二甲基矽烷基)丙烷、1,3-雙(甲氧基二苯基矽烷基)丙烷、1,3-雙(乙氧基二苯基矽烷基)丙烷。這些當中，較佳的化合物為雙(六甲氧基矽烷基)丙烷、雙(六乙氧基矽烷基)丙烷、雙(二甲氧基甲基矽烷基)丙烷、雙(二乙氧基甲基矽烷基)丙烷、雙(二甲氧基苯基矽烷基)丙烷、雙(二乙氧

基苯基矽烷基)丙烷、雙(甲氧基二甲基矽烷基)丙烷、雙(乙氧基二甲基矽烷基)丙烷、雙(甲氧基二苯基矽烷基)丙烷及雙(乙氧基二苯基矽烷基)丙烷。

除了至少一二氧化矽來源之外，其中該二氧化矽來源含有至少一矽原子，及接於該矽原子之含碳原子與氫原子的有機基團，該混合物可復包含可不需要含接於該矽原子之有機基團的附帶二氧化矽來源。該混合物可復包含由化學式 $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ 所示的化合物，式中 R^2 表示一價有機基團。由 $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ 所示的化合物之具體實施例包括四甲氧基矽烷、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、四第二丁氧基矽烷、四第三丁氧基矽烷、四乙醯氧基矽烷及四苯氧基矽烷。上述這些當中，較佳的化合物為四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷或四苯氧基矽烷。

該混合物可復包含化學式 $\text{R}_a\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}$ 所示的化合物，式中 R 表示氫原子， R^1 表示一價有機基團，且 a 為介於 1 至 3 之整數。由 $\text{R}_a\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}$ 所示的化合物，式中 R 表示氫原子的具體實施例包括三甲氧基矽烷、三乙氧基矽烷、三正丙氧基矽烷、三異丙氧基矽烷、三正丁氧基矽烷、三第二丁氧基矽烷、三第三丁氧基矽烷、三苯氧基矽烷。

該混合物可復包含化學式 $\text{R}^3_b(\text{R}^4\text{O})_{3-b}\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OR}^5)_{3-c}\text{R}^6_c$ 所示的化合物，式中 R^3 與 R^6 表示氫原子， R^4 與 R^5 可各自獨立地為相同或不同，且各自表示一價有機基團，且 b 與 c 可為相同或不同，且各自為介於 0 至 3 之數字。由此化學式

所示的化合物之具體實施例包括六甲氧基二矽氧烷、六乙氧基二矽氧烷及六苯氧基二矽氧烷。

還有其他有機基團鍵結至矽原子之二氧化矽來源的實施例包括該有機基團至少有一部分為不飽和，亦即，有至少一碳-碳雙鍵。此化合物的實施例包括：乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三丙氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、乙烯基三正丁氧基矽烷、乙烯基三第二丁氧基矽烷、乙烯基三第三丁氧基矽烷、乙烯基三苯氧基矽烷、二乙烯基二甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三乙氧基矽烷、烯丙基三丙氧基矽烷、烯丙基三異丙氧基矽烷、烯丙基三正丁氧基矽烷、烯丙基三第二丁氧基矽烷、烯丙基三第三丁氧基矽烷、烯丙基三苯氧基矽烷、二烯丙基二甲氧基矽烷、丙烯基三甲氧基矽烷、丙烯基三乙氧基矽烷、丙烯基三丙氧基矽烷、丙烯基三異丙氧基矽烷、丙烯基三正丁氧基矽烷、丙烯基三第二丁氧基矽烷、丙烯基三第三丁氧基矽烷、丙烯基三苯氧基矽烷、二丙烯基二甲氧基矽烷、丁烯基三甲氧基矽烷、丁烯基三乙氧基矽烷、丁烯基三丙氧基矽烷、丁烯基三異丙氧基矽烷、丁烯基三正丁氧基矽烷、丁烯基三第二丁氧基矽烷、丁烯基三第三丁氧基矽烷、丁烯基三苯氧基矽烷、二丁烯基二甲氧基矽烷、乙烯基甲基二甲氧基矽烷及乙烯基甲基二乙氧基矽烷。

含碳-碳雙鍵的附帶有機基團包括丙烯酸酯類、不飽和聚酯類、環氧化物及乙烯醚類。此等接於矽的物種之實施

例包括(3-丙醯氧基丙基)三甲氧基矽烷及甲基丙醯氧基甲基三甲氧基矽烷。

在較佳具體例中，以新水性及疏水性二氧化矽來源用於混合物中。在較佳具體例中，疏水性二氧化矽來源對二氧化矽來源總量的比例係大於約 0.2 莫耳比，較佳為 0.2 至 3 莫耳比。本文中使用的術語「親水性」表示矽原子可經由至少四鍵發生交聯的化合物。有些親水性來源的實施例包括含烷氧基官能基且可至少部分地交聯的烷氧基矽烷類，亦即，矽原子有四甲氧基、乙氧基、丙氧基、乙醯氧基，等等基團，或屬於烷氧化物，但矽原子與其他所有在矽原子上的官能基之間含碳或氧鍵的材料。若矽原子並未完全交聯，殘餘的 Si-OH 基團就可以末端基團的形式存在，該 Si-OH 基團可吸收水分。術語疏水性來源表示至少一烷氧基官能基已經被末端矽-碳或矽-氟鍵，亦即矽-甲基、矽-乙基、矽-苯基、矽-環己基等等所取代，而該疏水性來源水解在之後並不會產生羥基。在此等來源當中，若末端基團能保持完好無缺，即使 Si-OH 因為水解及縮合而完全交聯，矽亦僅會與四個以下的橋接交聯。在特定的較佳具體例中，該疏水性二氧化矽來源包含接於矽的甲基或新戊基。在特定的加工條件下，末端有機基團可進行 β -氫化物消去作用而於該化合物內形成矽-氫鍵及/或殘餘的 Si-OH，該矽-氫鍵可氧化成 Si-OH 並產生 Si-O-Si 橋接。在此實例中，可以此等二氧化矽來源作為親水性二氧化矽來源。

該至少一二氧化矽來源可添加至混合物作為水解及縮合的產物。藉著將水及觸媒加至溶劑並一次、間斷地或連續地添加二氧化矽來源並進行水解及縮合反應，同時使該混合物在大體上 -30°C 至 100°C ，較佳為 20°C 至 100°C 之溫度範圍內攪拌 24 小時，使二氧化矽來源的水解及縮合發生。在各製備步驟中，該組成皆可利用濃縮或以溶劑稀釋加以調整，以提供所需的固含量。

二氧化矽來源的水解及縮合可在薄膜形成期間任何時點發生，亦即在添加至混合物之前、添加至混合物之後、在硬化之前或期間，等等。例如，在本發明的特定具體例中，使該至少一二氧化矽來源與溶劑、水及界面活性劑在第一容器中結合，使添加物與觸媒在第二容器中結合，然後再將第二容器的內容物逐漸地添加至第一容器中並加以混合。想像可以各種不同等級添加至該混合物而不會悖離本發明的精神。

適用於本發明的觸媒包括任何有機或無機酸或鹼，該有機或無機酸或鹼可在水存在之時，催化二氧化矽來源的取代基之水解，及/或可催化二種二氧化矽來源之縮合而形成 Si-O-Si 橋接。該觸媒可為有機鹼，例如，但不限於，銨或四甲基銨等之四價銨鹽及氫氧化物，一級、二級、三級胺類等胺類，以及胺氧化物。該觸媒亦可為，但不限於，硝酸、順丁烯二酸、草酸、醋酸、甲酸、乙醇酸或其混合物等酸。在較佳具體例中，該觸媒包含硝酸。

本文中使用的術語溶劑表示任何液體或超臨界流體，

該液體或超臨界流體能供給各藥劑以溶解度，調整膜厚，供給後續加工步驟，例如微影技術，所需的光學清澈度，並且可藉由硬化而實質上加以移除。適用於本發明的溶劑可包括任何溶劑，例如，對於各藥劑具有溶解度，會影響混合物的黏度，及/或會受到在基材上沈積而影響混合物的表面張力。溶劑可為醇類溶劑、酮類溶劑、醃胺類溶劑或酯類溶劑。特定具體例中，本發明中使用之一或更多溶劑具有較低的沸點，亦即， 160°C 以下。此等溶劑包括，但不限於，四氫呋喃、丙酮、1,4-二噁烷、1,3-二噁茂烷、醋酸乙酯及甲乙酮。其他可用於本發明但沸點高於 160°C 的溶劑包括二甲基甲醃胺、二甲基乙醃胺、N-甲基吡啶酮、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、甘油及其衍生物、萘及經取代的萘、醋酸酐、丙酸及丙酸酐、二甲砜、苯甲酮、二苯砜、酚、間苯二酚、二甲亞砜、二苯醚、三聯苯等等。較佳的溶劑包括丙二醇丙基醚(PGPE)、3-庚醇、2-甲基-1-戊醇、5-甲基-2-己醇、3-己醇、2-庚醇、2-己醇、2,3-二甲基-3-戊醇、丙二醇甲基醚醋酸酯(PGMEA)、乙二醇正丁基醚、丙二醇正丁基醚(PGBE)、1-丁氧基-2-丙醇、2-甲基-3-戊醇、醋酸 2-甲氧基乙酯、2-丁氧基乙醇、乙醃醋酸 2-乙氧基乙酯、1-戊醇及丙二醇甲基醚。還有其他的例示性溶劑包括乳酸酯類、戊酸酯類及二醇類。

其他的例示性溶劑包括歐洲專利案第 1,127,929 號中列舉的溶劑。以上列舉的溶劑皆可單獨使用或結合二或更多溶劑使用。在較佳具體例中，該溶劑可包含一或更多具

有較低沸點的溶劑，亦即沸點低於 160°C。還有另一適合的溶劑包括超臨界二氧化碳。

用以形成本發明的薄膜之混合物較佳復包含造孔劑。本文中使用的「造孔劑」為用於最終的薄膜內產生空隙體積的藥劑。適用於本發明的介電材料之造孔劑包括可分解的聚合物、界面活性劑、樹狀分子(dendrimer)、過度分支的聚合物、聚氧化烯化合物、有機巨分子或其組合。適當的造孔劑的實施例還包括審查中的專利申請案，代理人檔案 06274P2 中說明的造孔劑，該申請案已讓渡給本發明的受讓人。

該造孔劑可為可分解的聚合物。該可分解的聚合物可為輻射可分解型，或更佳地，熱可分解型。

除非有不同地陳述，否則本文中使用的術語「聚合物」亦包含寡聚物及/或共聚物。輻射可分解的聚合物為可在輻射，例如，紫外線、X-射線、電子束等等底下曝光而分解的聚合物。所需的熱可分解的聚合物在溫度接近二氧化矽原料的縮合溫度時會進行熱分解，並且該熱分解會在至少一部分交聯時才發生，使得該熱可分解的聚合物離去時，該二氧化矽結構不致崩解。此聚合物會助長玻璃化反應的樣板，控制並定義孔隙大小，並且在加工期間之適當時機時，分解並擴散到基質外。此等聚合物的實施例包括具有能提供三維結構的構造之聚合物，例如，但不限於，嵌段共聚物，亦即，二嵌段、三嵌段及多嵌段共聚物；星狀嵌段共聚物；放射狀二嵌段共聚物；接枝二嵌段共聚物；共

接枝共聚物；樹枝狀接枝共聚物；漸變嵌段共聚物(tapered block copolymer)；及此等結構之組合。由美國專利案第 6,204,202 號中可發現可分解的聚合物其他的實施例，該專利以其全文併入本文中以供參考。

本發明的造孔劑也可包含界面活性劑。例如藉由添加界面活性劑俾將孔隙度導入二氧化矽溶凝膠為主的薄膜內，而該界面活性劑在隨後移除，改變界面活性劑的量就可改變孔隙度。典型的界面活性劑具有兩種親和性本質，表示該界面活性劑可同時為親水性和疏水性的。兩性的界面活性劑具有親水性頭基，或對水與親有機性且排水的長疏水性尾端皆具有強親和力的基團。該界面活性劑可為陰離子型、陽離子型、非離子型或兩性。界面活性劑的進一步分類包括矽氧烷界面活性劑、聚(氧化烯)界面活性劑及氟系界面活性劑。然而，為了形成 IC 應用所需的介電層，大體上以非離子型界面活性劑為宜。用於本發明之界面活性劑可不依循習知的方式表現，亦即，形成分子團或作為界面活性劑。適用於該混合物的界面活性劑包括，但不限於，TRITON® X-114、X-102、X-45、X-15 等辛基及壬基酚乙氧基化物；BRIJ® 56 ($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$) (ICI)、BRIJ® 58 ($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$) (ICI) 等醇乙氧基化物；以及 SURFYNOLS® 465 and 485 (Air Products and Chemicals 有限公司) 等炔二醇類。其他的界面活性劑包括三嵌段 EO-PO-EO 共聚物 PLURONIC® L121, L123, L31, L81, L101 and P123 (BASF 有限公司) 等聚合性化合物。還

有其他的例示性界面活性劑包括醇(一級及二級)、乙氧基化物、胺乙氧基化物、葡萄糖苷、聚乙二醇、聚(乙二醇-丙二醇共聚物)，或以下的參考資料中提供的其他界面活性劑，由新澤西州，葛蘭洛克的製造廠商糖果糕餅出版公司出版的 2000 年北美版，馬卡勤乳化劑及清潔劑。

最好混合物內的界面活性劑含有低於 20 ppm 的金屬含量。儘管可使用市售可得之未經純化的界面活性劑，但最終的薄膜可含有的不純物水準遠超過可接受的水準，因此該界面活性劑應該要加以純化。界面活性劑純化可使用一般的步驟進行，例如使用可保留鹼離子並且釋放該位置的氫離子之離子交換管柱。此等未經純化的界面活性劑通常皆可具有介於每百萬份 100 至 1000 份的鹼離子濃度。界面活性劑純化的目的在於將鹼離子不純物水準降至每百萬份 50 份以下。該薄膜材料內可接受的鹼離子不純物濃度為每種鹼元素各每百萬份 10 份以下。

該造孔劑可為過度分支的或樹狀分支的聚合物。過度分支的和樹狀分支的聚合物通常都具有低的溶液及熔融物黏度、由於表面官能基而有高化學反應性，而且即使有較高的分子量，亦具有提高的溶解度。Aggarwal，增訂版第二版，「綜合聚合物科學」，第 71 至 132 頁(1996 年)中有提供一些適合的可分解過度分支的聚合物及樹狀分子之非限定實施例，該文獻以其全文併入本文中以供參考之用。

在成膜混合物內的造孔劑也可為聚氧化烯化合物，例如聚氧化烯非離子型界面活性劑、聚氧化烯聚合物、聚氧

化烯共聚物、聚氧化烯寡聚物或其組合。此等當中有一實施例為包括 C_2 至 C_6 的烷基部分之聚氧化烯，例如聚氧化乙烯、聚氧化丙烯及其共聚物。

除上述的成分以外，該成膜混合物亦可包含離子型添加物。若金屬不純物含量約 500 ppm 或更少時就可添加離子型添加物至該混合物。一般而言，該離子型添加物為選自 $[(NR_4)^+]_n A^{n-}$ 共通組成的陽離子型添加物，式中 R 可為氫原子或含 1 至 24 個碳原子的一價有機基團，或氫原子及/或一價有機基團的混合物，該離子型添加物包括四甲銨及十六烷基三甲銨，且 A^{n-} 為陰離子，其中 n 為陰離子的價數。較佳地， A^{n-} 可選自甲酸根、硝酸根、草酸根、醋酸根、磷酸根、碳酸根及氫氧根及其組合。以酸性介質中的四甲銨鹽，或廣泛地四烷基銨鹽，或四有機銨鹽或有機胺加入界面活性劑樣板多孔性氧化物前驅物配方以提高離子含量，取代在造孔劑純化期間移除的鹼離子不純物(鈉及鉀)。

或者，該離子型添加物可為會在酸性前驅物混合物中形成銨離子型鹽類的胺類添加物。適合的胺類添加物係選自三伸乙二胺(TEDA)；二乙醇胺(DELA)；三乙醇胺(TELA)；胺丙基二乙醇胺(APDEA)；雙(對胺基環己基)甲烷(PACM)；奎寧環(QUIN)；3-羥基奎寧環；三甲胺(TMA)；四甲基乙二胺(TMEDA)；四甲基-1,3-丙二胺(TMPDA)；氧化三甲胺(TMAO)；PC-9，N,N,N-叁(N',N'-二甲基-3-胺丙基)胺；PC-77，3,3'-雙(二甲胺基)-N-甲基二丙胺；CB，氫氧化膽鹼；DMAP，4-二甲胺基吡啶；DPA，二苯胺；或

TEPA，四伸乙五胺。

有些具體例中該薄膜係透過旋塗法而形成，該混合物包含，尤其是，至少一二氧化矽來源、造孔劑、觸媒及水。在特定的較佳具體例中，該混合物復包含溶劑、離子型添加物及界面活性劑。簡而言之，使混合物分散在基材上並且使溶劑與水蒸發就可能形成薄膜。在特定的較佳實施例中，界面活性劑與殘餘的溶劑及水可藉著使經塗布的基材在一或更多溫度時硬化，維持一段足以製造多孔性薄膜的時間而移除。

該混合物可沈積在基材上形成經塗布的基材。本文中使用的術語基材為任何適當的組成物，在本發明的介電薄膜施敷及/或形成在該組成物上之前先形成該組成物。可與本發明聯合使用的適當基材包括，但不限於，半導體材料，例如砷化鎵（「GaAs」）、矽及包含結晶矽、多晶矽、不定形矽、磊晶矽、二氧化矽（「SiO₂」）及其混合物等矽之組成物。該混合物可藉由以下的方法施敷於基材上，該方法包括，但不限於，浸塗、輥塗、刷塗、噴塗或旋塗。然後經塗布的基材可預熱至實質上完成二氧化矽來源水解，繼續進行交聯製程，若有，自薄膜驅除任何殘餘溶劑。在其他CVD為主的方法等之具體例中，可將該混合物蒸發及/或形成塗布該基材的微粒。

然後使經塗布的基材硬化，較佳為熱硬化，以實質上移除該塗層內含的造孔劑並且形成多孔性薄膜。具體的溫度和時間端視該混合物內的成分、基材及所需的孔隙體積

而定。最後得到的多孔性薄膜具有 0.4 或更大的空隙分率，較佳為 0.5 或更大，更佳為 0.6 或更大。在特定的具體例中，在二或更多溫度時進行熱硬化步驟而非以制約升溫速率或熱浴進行。第一段溫度，典型為低於 300°C ，可自混合物中移除水分及/或溶劑並且進一步進行交聯反應。第二段溫度可移除造孔劑並且實質上，但不一定要，使該材料交聯。在本發明的特定較佳具體例中，將經塗布的基材加熱至一或更多介於約 250 至約 450°C 之範圍內的溫度，更佳為約 400°C 或更低。加熱或熱硬化步驟進行約 30 鐘或更短的時間，較佳為約 15 分鐘或更短，更佳為約 6 分鐘或更短。

硬化步驟最好藉由加熱板、烘箱、高溫爐等之加熱的方法進行。關於加熱的方法，經塗布的基材之硬化可在使用例如氮氣、鈍性氣體、空氣或其他 N_2/O_2 混合物 (0-21% O_2) 之大氣壓力、真空或控制氧氣濃度之減壓等制約條件下進行。或者，該硬化步驟可藉由電子束、臭氧、電漿、X-射線、紫外線輻射或其他方法進行。時間、溫度和氣氛等硬化條件可端視所選用的方法而定。在較佳的具體例中，該硬化步驟可在空氣、氮氣或鈍性氣體氣氛中，在真空或在含 10% 或更低之氧濃度的減壓條件之下，以加熱的方法進行。

復對本發明的多孔性材料或薄膜進行在至少一離子輻射源底下曝光的後硬化處理以提供介電薄膜。適合的離子輻射源之實施例包括，但不限於，由放射性原子核射出的 α -粒子、 β -粒子和 γ -射線；高能電子或其混合來源。此處理可，

例如，提高該材料的機械完整性或藉由減少經吸收的水量而降低介電常數。

在特定的較佳具體例中，曝光步驟在非氧化的氣氛中進行，亦即，在氧濃度為 10,000 ppm 或更低，較佳為 1,000 ppm 或更低的氣氛中進行。該曝光步驟較佳在非氧化氣氛中進行俾將可能會造成介電常數增加的多孔性薄膜氧化的機會降至最低。適當的非氧化性氣氛實施例包括鈍性氣氛(亦即，氮氣、氬、氦、氖、氫等等或其混合物)、還原性氣氛(例如，氫氣、一氧化碳)或真空。

曝光步驟所需的具體溫度及時間端視該混合物內的成分、基材、離子化輻射源及所需的孔隙體積而定。在特定的較佳具體例中，在約 450°C 以下的溫度時進行曝光步驟，較佳為約 300°C 以下，更佳為約 250°C 以下。曝光步驟進行約 30 分鐘或更短的時間，較佳為約 15 分鐘或更短，更佳為約 6 分鐘或更短。在特定的較佳具體例中，該曝光步驟進行介於 1 至 5 分鐘的時間。

該曝光步驟可在各種設定下進行，該設定端視用以形成多孔性薄膜的方法而定。較佳可在多孔性薄膜至少一部分形成之後或甚至期間進行曝光(亦即，硬化)步驟。例如，在一具體例中，可進行電子束曝光，同時以加熱板或類似的方法加熱經塗布的基材俾使該薄膜硬化。該曝光步驟可在各種裝置中進行，例如，但不限於，石英容器、經改質的沈積室、輸送帶加工系統、加熱板、真空室、集束設備(cluster tool)、單晶圓設備、吡次式加工設備或旋轉式轉閘

機(rotating turnstile)。

在特定的較佳具體例中，該離子化輻射源為電子束。用於本發明的方法中之不同電子束方法的實施例包括：S. Chattopadhyay 等人在材料科學期刊，第 36 卷(2001 年)，第 4323 至 4330 頁中發表的；G. Kloster 等人在 IITC 議程中發表的；以及美國專利案第 6,207,555 B1 號、第 6,204,201 B1 號及第 6,132,814 A1 號。該曝光步驟中的電子束可包含單束或群束。在以下的條件之下進行電子束後處理俾自有機矽酸鹽薄膜選擇性移除造原子或具體化學物種及/或改善薄膜性質：該環境可為真空的、鈍性的(例如，氮氣、二氧化碳、貴重氣體(氦、氬、氖、氪、氙)，等等)、氧化性的(例如氧氣、空氣、稀釋的氧氣環境、富含氧氣的環境、臭氧、一氧化氮)或還原性的(例如，稀釋的或濃縮的碳氫化合物、氫氣，等等)。有些具體例中，在鈍性氮氣中進行電子束處理，最好是氦、氬或氮氣氬氣。有些具體例中，在真空底下進行電子束處理，真空的程度介於 133 帕或更低，或較佳為 0.133 至 26.7 帕。底下的基材在電子束曝光期間的溫度介於 25 至 450°C，較佳為 100 至 400°C。在電子束底下曝光的總時間可介於 0.001 至 30 分鐘，較佳為 0.001 至 15 分鐘，更佳為 1 至 5 分鐘，並且可為連續式或脈衝式。

藉由加速電壓介於 0.1 至 50 千電子伏特所示之能量，較佳為 1 至 30 千電子伏特，更佳為 1 至 17 千電子伏特，以 1 至 10,000 微居里/平方公分之輻射劑量，較佳為 10 至

500 微居里/平方公分，在電子束底下曝光。最好使用較低的加速電壓以免損及底下的半導體裝置。

由電子束能量決定電子束穿透深度及最終薄膜的硬化深度。本發明的混合物包含造孔劑俾於硬化之後提供多孔性薄膜。因此，例如，當造孔劑的量充以提供介電常數 2.2 或更低的薄膜時，就可使用較低的電子束加速電壓，亦即，即使最厚的薄膜(3 微米)也僅需要能量低於 17 千電子伏特的電子束。有些具體例中，多孔性薄膜的密度係已知，電子束穿透深度與電子束能量之間的關係可由 Grun 方程式或以下之方程式(5)決定：

$$R_g = (0.046/d)V_a^{1.75} \quad \text{方程式 (5)}$$

方程式(5)中， R_g 為材料(微米)中的電子分布範圍或 Grun 範圍， d 為薄膜密度(克/立方公分)，且 V_a 為加速電壓或電子能量(千電子伏特)。對特定的薄膜厚度而言，具有較低密度的多孔性薄膜要使薄膜硬化需要較低的電子束能量，藉以降低電子束損及底下的半導體裝置之可能性。例如，要使密度為 2.2 克/立方公分之 10,000 埃厚、非多孔性薄膜硬化，可能需要 9.1 千電子伏特的加速電壓，而要使壁密度為 2.2 克/立方公分且空隙分率為 0.65 之相同組成的 10,000 埃厚多孔性薄膜硬化，可能就需要 5.0 千電子伏特的加速電壓。同樣地，要使密度為 2.2 克/立方公分之 5,000 埃厚非多孔性薄膜硬化，可能需要 6.1 千電子伏特的加速電壓，而要使壁密度為 2.2 克/立方公分且空隙分率為 0.65 之相同組成的 10,000 埃厚多孔性薄膜硬化，可能就需要 3.4

千電子伏特的加速電壓。

本發明較佳的介電薄膜為介孔性的。在本文中使用的術語「介孔性」說明介於約 10 埃至約 500 埃的孔隙尺寸，較佳為約 10 埃至約 100 埃，最佳為約 10 埃至約 50 埃。最好該薄膜含有窄小尺寸分布的孔隙，而且最好該孔隙均勻地分布於整個薄膜內。本發明的薄膜較佳具有約 10% 至約 90% 的孔隙度，更佳為約 40% 至約 85%。該薄膜的孔隙度可為閉合孔或開放孔，較佳為開放孔。

在本發明的特定具體例中，該薄膜的繞射圖案在 d 間隔大於 10 埃以上時就沒有繞射峰。該薄膜的繞射圖案可由各種不同的方法獲得，例如，但不限於，中子、X-射線、小角度、掠角入射 (grazing incidence) 及反射率分析技術。例如，利用配合使用 $\text{CuK}\alpha$ 輻射的西門子 D5000 θ - θ 繞射儀等習知的繞射儀可收集到習知的 X-射線繞射數據。

樣品薄膜也可使用，例如，配合旋轉式陽極 X-射線管的 Cu 輻射之 Rigaku ATX-G 高解析繞射系統，以 X-射線反射率 (XRR) 數據加以分析。樣品薄膜也可使用，例如，NIST 中心中子研究用的 30 米 NG7 SANS 設備等系統，以小角度中子散射法 (SANS) 加以分析。

本發明的介電材料在形成於薄膜中時，使該材料能抵抗龜裂並能以化學的方式/機械的方式使該介電材料平坦化。再者，本發明的介電薄膜具有低收縮率。本發明的介電薄膜通常都具有介於 0.05 至約 3 微米之厚度。本發明的介電薄膜可具有介於約 0.5 至約 10 千兆帕之範圍內的彈性

模數，而且通常在 2 與 6 千兆帕之間；介於約 0.2 至約 2.0 千兆帕之範圍內的硬度值，而且通常介於約 0.4 至約 1.2 千兆帕；以及在 633 奈米時測得在 1.1 與 1.5 之間的折射率。該薄膜的介電常數較佳為 2.2 或更低，更佳為 2.1 或更低。

本發明的薄膜能提供優異的絕緣性質及較高的彈性模數。該薄膜亦能提供有利的均勻性、介電常數穩定性、耐龜裂性及表面硬度。本發明之薄膜的適合應用包括 LSI、系統 LSI、DRAM、SDRAM、RDRAM 及 D-RDRAM 等半導體裝置的層間絕緣膜，用於半導體裝置之表面塗膜、用於多層印刷線路板之層間絕緣膜、用於液晶顯示裝置之保護膜或絕緣膜等保護膜。其他的應用包括罩蓋層、硬質遮罩或蝕刻阻擋層。

本發明將參照以下的實施例更詳細地說明，但要瞭解的是咸認為本發明並不會因此而受到限制。

以下的實施例中，除非另加說明，否則所有的性質皆係由旋塗在低阻抗(0.01 歐姆公分)的單晶矽晶圓基材上並鍛燒至 400°C 的樣品薄膜獲得。各薄膜的厚度、薄膜折射率及孔隙率值皆係藉由光譜橢球測量術，使用 Sentech 儀器設備公司製造的 SE 800 型可變角光譜橢偏儀測定，並由 SpectraRay 軟體計算得到。使用均方誤差為 1 或更小，波長範圍介於 400 至 800 奈米的 Bruggemann 等各種模型，模擬該測量而獲得折射率、薄膜厚度及空氣百分比值。對於該厚度值而言，以輪廓曲線儀測量擬態的厚度值與實際薄

膜厚度值之間的誤差通常都低於 2%。

各樣品薄膜的介電常數皆根據 ASTM 標準 D150-98 加以測定。以 Solartron SI 1260 型頻率分析器及 MSI Electronics Hg 401 型單接點水銀探針在 1 百萬赫茲時測得各薄膜的電容-電壓關係。電容測量及水銀電極面積(A)的誤差小於 1%。基材(晶圓)電容(C_{Si})、背景電容(C_b)及總電容(C_T)皆在 +20 與 -20 伏特之間測量，並且以方程式(6)計算薄膜樣品電容(C_s)：

$$C_s = C_{Si} (C_T - C_b) / [C_{Si} - (C_T - C_b)] \quad \text{方程式 (6)}$$

各薄膜的介電常數皆以方程式(7)計算，其中 d 為薄膜厚度， A 為水銀電極面積，而 ϵ_0 為真空時的介電常數：

$$\epsilon = \frac{C_s d}{\epsilon_0 A} \quad \text{方程式 (7)}$$

預期該薄膜的介電常數總誤差小於 6%。

由晶圓中心切出來，並且利用低溫黏著劑，由新澤西州卡特喬谷的 Armco Products 有限公司製造的 CRYSTALBOND®，裝在鋁棒上的 1x0.4 平方公分樣品測得彈性模數。利用材料研究期刊，1992 年，第 7 卷，第 6 冊，第 1564 至 1583 頁中，Oliver 等人發表的「使用荷重及位移感應壓痕實驗測定硬度及彈性模數的改良技術」參考資料，該參考資料以其全文併入本文中以供參考之用，中說明的連續剛度測量(「CSM」)方法，以 MTS 系統股份有限公司製造的 NANOINDENTER®動態接點模組(DCM)配合 ACCUTIP™ Berkovich 鑽石頭進行壓痕試驗。小的振幅

會重疊在主要負載訊號上，藉由特定頻率放大器分析最終的系統回應。整個試驗過程當中都將激發頻率保持固定在 75 赫茲 (DCM) 並且控制此激發振幅使最終得到的位移振幅保持固定在 1 奈米 (DCM)。

由於各壓痕實驗而能連續測量接觸剛性， S 。使用 S 的動態測量，並且建立楊氏模數與硬度的公式 (對二氧化矽而言松泊比 = 0.18，對低 k 薄膜而言松泊比 = 0.25)，由每個個別的壓痕實驗以表面穿透的連續函數之形式產生楊氏模數與硬度。對各樣品完成一整列 5 至 10 個壓痕，而且連續的壓痕之間分開約 20 至 25 微米的距離。檢驗各壓痕實驗的結果並且排除任何「離層」。使用約 5 奈米的離散位移視窗將各樣品壓痕實驗的楊氏模數及硬度對穿透度之間的結果加以平均。然後使用此視窗內的數據，計算各樣品的平均值、標準偏差及信任區間。同樣地以同一統計計算該離散視窗剩餘的部分。獲得硬度結果，並且以相同方法加以平均。將硬度與楊氏模數記為硬度曲線最低處 (約 30 至 50 奈米處) 的硬度測量值以及該模數曲線最低處 (約 30 至 50 奈米處) 的模數測量值。預期該薄膜的模數與硬度誤差小於 10 個百分比。

實施例

藥劑之純化

在加入反應混合物之前，先利用德國不來梅省的 Finnigan 公司製造的高解析感應耦合電漿/質譜光譜儀

(ICP/MS), Finnigan Element 1, 以 ICP/MS 分析以下實驗所用的藥劑。若該藥劑中的金屬不純物含量超過 50 ppb, 就要純化該藥劑。端視其組成而定, 藥劑乃藉由減壓蒸餾或離子交換管柱等標準步驟加以純化, 在離子交換管柱中金屬離子會保留在管柱內並且由該處釋放出氫離子。在取得或經本文說明的純化方法之後, 表 A 提供各種不同藥劑之元素分析。

若該反應混合物包括界面活性劑, 就會以下列方法進行界面活性劑純化步驟。在原先的容器中以高壓液相層析(「HPLC」)級水沖洗大量的 AMBERLITE IR-120 樹脂等界面活性劑, 該樹脂在容器中漂浮約 20 分鐘。視需要多次倒出樹脂並且回填以移除其深沈的顏色。將 2 公斤的樹脂置於 1 加侖寬口 Nalgene 瓶。以 HPLC 水沖洗樹脂, 浸漬約 1 釐時, 然後使用 2 升過濾燒瓶及直徑 7 吋的 Buchner 漏斗配合 Whatman Qualitative 1 濾紙過濾。將經過濾的樹脂漿液置於另一個 1 加侖瓶子中。重複進行該沖洗、浸漬及過濾步驟直到沖洗的水呈現微黃色為止。將樹脂漿液加熱至約 70°C 的溫度。然後過濾經熱處理的樹脂漿液並且重複進行加熱步驟直到濾液中看不到顏色為止。將經熱處理的樹脂漿液置於以約 1.5 升的標準含量乙醇(200 proof ethanol)清洗過的乾燥 1 加侖瓶中。在室溫時浸漬該乙醇樹脂漿液並且過濾如前。重複進行乙醇清洗直到看不到濾液中有顏色殘餘為止。

將乙醇樹脂漿液加至 30 吋離子交換管柱距離頂端約 1

吋處。以乙醇填滿管柱儲存部剩餘部分。蓋住管柱並且倒轉以利用樹脂填充管柱的上儲存部並且利用乙醇置換該管柱管部內的空氣。然後再將管柱倒轉使正確的那一端向上，同時旋轉該管柱以形成急轉乙醇的漩渦。此方法可持續直到所有樹脂都沈入管柱內為止。重複進行填塞步驟直到無法見到有明顯的溝道為止。使該管柱儲存部中的乙醇流入該管柱內。監看流出物流出的顏色。重複以乙醇沖洗直到顯見無顏色為止。以調整開關將流出物的流速設定於35 毫升/分鐘。

以 1 加侖窄口 Nalgene 容器製備乙醇中含 10% 界面活性劑的溶液。使初始量 300 至 500 毫升的溶液通過第一離子交換管柱，並且檢查流出物流出的顏色並加以捨棄。使追加量的溶液通過第一支離子交換管柱，並且將剩餘的流出物收集到另一清潔的 1 加侖窄口容器中。使自該第一支管柱流出的流出物通過第二支離子交換管柱，並且在捨棄前 300 毫升之後收集流出物。將流出物收集在 2 升圓底燒瓶(填充二分之一滿以供旋轉蒸發步驟之所需)或清潔的(以通過離子交換管柱的標準含量乙醇沖洗過)1 加侖窄口瓶。重複進行此方法直到所有的界面活性劑溶劑都通過該二管柱以提供經純化的界面活性劑乙醇溶液為止。

用最慢的旋轉速度及真空管路內微小的縫隙與室溫的水浴，以乾冰與丙酮在濃縮機及真空阱中旋轉蒸發經純化的界面活性劑溶液。將真空程度調整到溶液內的乙醇能夠濃縮且顯然不會發生爆炸的程度。藉著將額外經純化的界

面活性劑乙醇溶液加至燒瓶內經純化的界面活性劑中，在 30°C 的水浴中持續進行旋轉蒸發過程，直到將所有的管柱流出物溶液旋轉蒸發完為止。緩慢地提高浴溫以驅除殘餘的乙醇。之後，將浴溫提高到 60°C ，並且持續旋轉蒸發直到所有乙醇皆已移除為止，俾產生經純化的界面活性劑。使用之前用 ICP-MS 分析小量經純化的界面活性劑之金屬含量。

實施例：以電子束處理二氧化矽為主的低 k 介電薄膜

使用表 I 中提供的藥劑與用量製備四種不同的反應混合物。使用 TAZMO #SW12132HM 型機械，藉由旋轉沈積法在含 150 埃熱氧化物 ($R < 0.02$ 歐姆-公分) 的 200 毫米矽晶圓上沈積此反應混合物當中的每一種。以每分鐘 200 轉 (rpm) 的速度在該晶圓上分配 3 毫升體積的反應混合物，接著以 1800 rpm 旋轉以提供四種薄膜。沈積之後，該薄膜在加熱板上在室壓中，分別以 90°C 、 140°C 和 400°C 的溫度熱硬化 60 秒、60 秒及 180 秒。表 II 中提供各薄膜的厚度、折射率、介電常數及硬度。

使該薄膜在電子束底下進行曝光。電子束曝光的代表性參數如下：使晶圓維持在 100°C 的溫度，電子束曝光的時間為 60 秒，使用劑量為 100 微居里/平方公分的 2 千電子伏特電子束。表 II 中提供各薄膜在電子束曝光之後的厚度、介電常數及彈性模數。使用本文中揭示的方程式 4 並且應用重新組合之後的馬克士威方程式(方程式 1)與基質

的 k 為 4.2，由薄膜的彈性模數(E)與介電常數(k)值決定各薄膜的標準化壁彈性模數(E_0')值。

第 1 圖說明在電子束底下曝光之前與之後，各薄膜的彈性模數與介電常數之間的關係。如表 II 與第 1 圖所示，在電子束底下曝光之後的介電薄膜具有較低的介電常數，而較高的彈性模數則與未施加電子束的多孔性薄膜有關。因此，電子束曝光能改進多孔性薄膜的機械性質。

表 I

實施例	TEOS (克)	MTES (克)	PGPE (克)	Triton X-114(克)	0.1 M HNO ₃ (克)	2.4 重量% TMAH (克)
實施例 1	22.5	22.5	115	16.1	24	1
實施例 2	22.5	22.5	87	5.0	24	1
實施例 3	22.5	22.5	90	6.5	24	1
實施例 4	22.5	22.5	90	9.67	24	1

表 II

實施例	厚度, μm	折射率	介電常數	彈性模數 (GPa)	硬度(GPa)	E_0' (GPa)
實施例 1a: 未 經電子 束曝光	5055	1.191	2.07	2.19 ± 0.08	0.36 ± 0.02	16.1
實施例 1b: 有 經電子 束曝光	4608	1.184	1.9	4.05 ± 0.55	0.64 ± 0.05	42.3

實施例 1c: 有 經電子 束曝光	4608	1.185	1.9	4.43 ± 0.22	0.58 ± 0.04	46.3
實施例 2a: 未 經電子 束曝光	4196	1.277	3.01	6.48 ± 0.46	1.14 ± 0.11	15.1
實施例 3a: 未 經電子 束曝光	4300	1.292	2.88	4	0.7	10.5
實施例 3b: 有 經電子 束曝光	3896	1.269	2.34	9.08 ± 0.17	1.40 ± 0.08	43.4
實施例 3c: 未 經電子 束曝光	4668	1.274	2.68	3.81 ± 0.28	0.60 ± 0.09	12.1
實施例 3d: 有 經電子 束曝光	4269	1.28	2.38	9	1.4	40.7
實施例 4a: 未 經電子 束曝光	4256	1.224	2.24	2.948	0.358	16.3
實施例 4b: 有 經電子 束曝光	3846	1.215	2.17	5.6	0.6 ± 0.2	34.6

圖式簡單說明

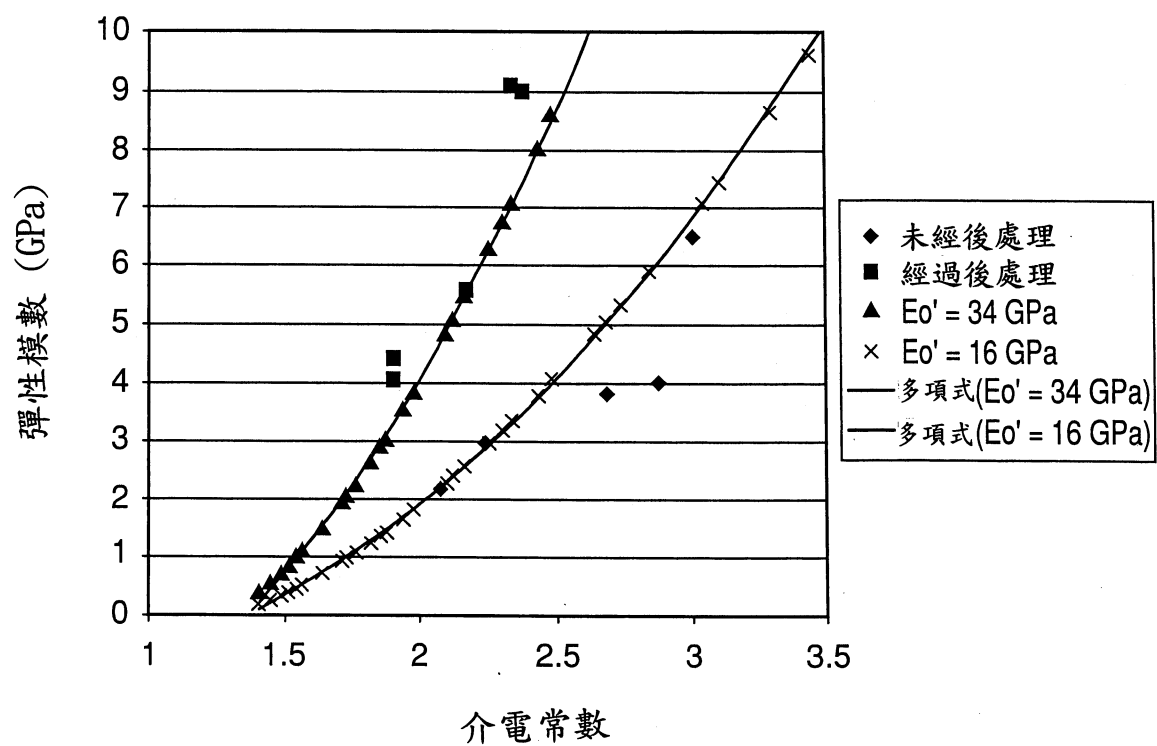
第 1 圖說明與標準化的彈性壁模數(E_0')相比，本發明各種不同的薄膜在電子束輻射底下曝光之前和之後，介電常數與模性模數之間的關係。

伍、中文發明摘要：

經證明低介電材料及含該低介電材料的薄膜在積體電路及製造該低介電材料的方法和混合物中有改進的性能。本發明之具體例提供用以形成多孔性低 k 介電材料的混合物，該混合物包含：含至少一矽原子和接於該矽原子之含碳原子與氫原子的有機基團之至少一二氧化矽來源，其中該有機基團內有至少一氫原子可在離子化輻射源底下曝光而移除；以及至少一造孔劑，其中該至少一造孔劑的重量對於該至少一造孔劑與該至少一二氧化矽來源提供之二氧化矽的重量之比率為 0.4 或更大。該多孔性低二氧化矽為主的材料之機械性質及其他性質可在離子化輻射源底下曝光而獲得改進。

陸、英文發明摘要：

Low dielectric materials and films comprising same have been identified for improved performance when in integrated circuits as well as method and mixture for making same. In one embodiment of the invention, there is provided a mixture for forming a porous, low-k dielectric material comprising: at least one silica source having an at least one silicon atom and an organic group comprising carbon and hydrogen atoms attached thereto wherein at least one hydrogen atom within the organic group is removable upon exposure to an ionizing radiation source; and at least one porogen wherein the ratio of the weight of at least one porogen to the weight of the at least one porogen and SiO₂ provided by the at least one silica source is 0.4 or greater. The mechanical and other properties of the porous, silica-based material are improved via exposure to the ionizing radiation source.

介孔性極低介電常數薄膜的 κ -E

第 1 圖

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾、申請專利範圍：

1. 一種具有介電常數為 2.2 或更低的介電薄膜之形成方法，其包含：

提供包含至少一二氧化矽來源及至少一造孔劑的混合物，該至少一二氧化矽來源含有至少一矽原子及鍵結至該矽原子之有機基團，該有機基團包含碳原子和氫原子，其中該混合物含有 500 ppm 或更少的金屬不純物含量，其中該有機基團對 Si 的莫耳比為 0.2 至 3.0 ；

使該混合物沈積於基材上而形成經塗佈的基材；

利用一或更多能量來源使經塗佈的基材在足以移除至少一部分造孔劑並形成多孔性薄膜之時間與至少一溫度時硬化；以及

使該多孔性薄膜在足以在該多孔性薄膜內從該有機基團移除至少一部分氫原子並提供該介電薄膜的電子束底下曝光，其中該電子束具有 1 至 17kV 的加速電壓及 10 至 500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的照射劑量，及其中在該介電薄膜的 Si-C 鍵對全部 Si 原子的莫耳比為 0.2 至 3.0。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該硬化步驟中的能量來源為至少一選自熱源、 α -粒子、 β -粒子、 γ -射線、x-射線、高能電子、電子束、紫外線、可見光、紅外光、微波、射頻波長、電漿或其混合來源者。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電子束的加速電壓為 10 千伏特或更低。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該硬化步驟在 450°C

或更低時進行。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該硬化步驟在 400°C 或更低時進行。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該硬化步驟進行 30 分鐘或更短的時間。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該硬化步驟進行 15 分鐘或更短的時間。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該硬化步驟進行 6 分鐘或更短的時間。
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該硬化步驟至少有一部分在進行至少一部分曝光步驟之後才進行。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該曝光步驟期間基材的溫度介於 100 至 450°C。