[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 21/316 (2006.01)
H01L 21/3105 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01814550.7

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1279588C

[22] 申请日 2001.6.19 [21] 申请号 01814550.7
[30] 优先权
[32] 2000.6.23 [33] US [31] 60/214,219
[86] 国际申请 PCT/US2001/019466 2001.6.19
[87] 国际公布 WO2002/001621 英 2002.1.3
[85] 进入国家阶段日期 2003.2.24
[71] 专利权人 霍尼韦尔国际公司
地址 美国新泽西州
[72] 发明人 N·P·哈克尔 M·托马斯
J·S·德拉格
审查员 赵 煜

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 郭广迅

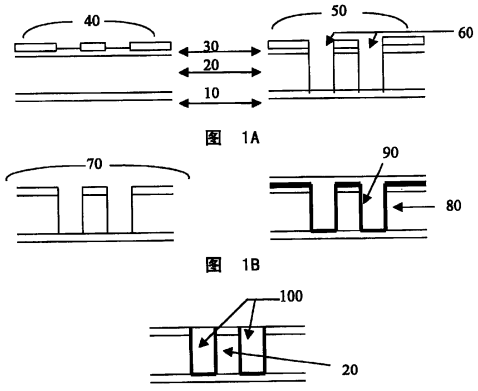
权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 2 页

[54] 发明名称

恢复电介质膜及电介质材料中疏水性的方法

[57] 摘要

二氧化硅电介质膜，不管是纳米孔泡沫二氧化硅电介质还是无孔二氧化硅电介质都易于受到制造方法和能减少或除去电介质表面疏水性的试剂的损伤。 本发明提供了使这些基材上受损二氧化硅电介质膜具有疏水性能的方法。 本发明还提供了使新的或受损的二氧化硅电介质膜具有疏水性的等离子体方法。 还提供了通过本发明工艺制备的半导体设备。



1. 一种使基材上损伤的二氧化硅电介质膜具有疏水性的方法，其中所述电介质膜已经以损坏或除去膜先前存在的疏水性的方式，与至少一种蚀刻剂或灰化剂接触过，该方法包括：

（a） 将损伤的二氧化硅电介质膜与表面改性组合物接触，其浓度和接触时间能有效地使二氧化硅电介质膜疏水；和

（b） 除去未反应的表面改性组合物、反应产物及它们的混合物；

其中表面改性组合物包括至少一种从损伤的二氧化硅电介质膜中除去硅烷醇部分的表面改性剂。

2. 权利要求 1 的方法，其中蚀刻剂损伤的纳米孔二氧化硅电介质膜在步骤(a)前先经受湿式清洁处理。

3. 权利要求 1 的方法，其中表面改性组合物包括至少一种具有选自下述式的化合物：

$R_3SiNHSiR_3$、RxSiCly、RxSi(OH)y、 $R_3SiOSiR_3$、RxSi(OR)y、MpSi(OH)[4-p]、$RxSi(OCOCH_3)y$和它们的混合物，

其中 x 是 1-3 的整数，

y 是 1-3 的整数且满足条件 y=4-x，

p 是 2-3 的整数；

每个 R 都是独立地选自氢和疏水有机部分；

每个 M 都是独立选择的疏水有机部分；并且 R 和 M 可以相同或不同。

4. 权利要求 1 的方法，其中表面改性组合物包括至少一种下述化合物：乙酰氧基三甲基硅烷、乙酰氧基硅烷、二乙酰氧基二甲基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、二苯基二乙酰氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷、六甲基二硅氮烷、2-三甲基甲基硅烷氧基戊-2-烯-4-酮、n-(三甲基甲基硅烷基)乙酰胺、2-(三甲基甲基硅烷基)乙酸、n-(三甲基甲基硅烷基)咪唑、三甲基甲基硅烷基丙酸酯、三甲基甲基硅烷基(三甲基甲基硅烷氧基)-乙酸酯、壬基三硅氮烷、六甲基二硅氧烷、

三甲基硅烷醇、三乙基硅烷醇、三苯基硅烷醇、叔丁基二甲基硅烷醇、二苯基硅烷二醇、三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三氯硅烷和它们的混合物。

5. 权利要求 1 的方法，其中二氧化硅电介质膜是纳米孔的或无孔的。

6. 权利要求 1 的方法，其中二氧化硅电介质膜是甲基氢化硅氧烷膜。

7. 权利要求 4 的方法，其中表面改性组合物包含甲基三乙酰氧基硅烷。

8. 权利要求 1 的方法，其中表面改性组合物包含从酮、醚、酯、烃和它们的混合物中选出的溶剂。

9. 权利要求 1 的方法，其中蚀刻剂是含有原子、离子和/或自由基形式的选自氧、氟、氢、氮和它们的混合物的等离子体。

10. 权利要求 1 的方法，其中蚀刻剂是湿式蚀刻剂，包含至少一种选自酰胺、醇、醇胺、胺、三胺、酸、碱和它们的混合物的试剂。

11. 权利要求 10 的方法，其中酰胺选自 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和它们的混合物。

12. 权利要求 10 的方法，其中醇选自乙醇、2-丙醇和它们的混合物。

13. 权利要求 10 的方法，其中蚀刻剂包括至少一种如下试剂：乙醇胺、乙二胺、三乙基胺、N,N-二乙基乙二胺、二亚乙基三胺、乙二胺四乙酸、乙酸、甲酸、乙酸四甲基铵、硫酸、磷酸、氢氟酸、氟化铵、氢氧化铵、氢氧化四甲基铵、羟基胺、和上述试剂的混合物，前提是这些试剂的混合物不互相中和。

14. 权利要求 1 的方法，其中表面改性组合物以液体、蒸汽或气体及等离子体的状态与损伤的二氧化硅电介质膜接触。

15. 权利要求 14 的方法，其中衍生自硅烷化合物的等离子体用作表面改性组合物。

16. 权利要求 14 的方法，其中表面改性组合物是衍生自选自烃、醛、酯、醚的化合物和它们的混合物的等离子体。

17. 一种使基材上的二氧化硅电介质膜具有疏水性的方法，此方法包括：

（a） 将二氧化硅电介质膜与含有至少一种表面改性剂的等离子体接触，其浓度和接触时间能有效地使二氧化硅电介质膜疏水；和

（b） 除去未反应的表面改性组合物、反应产物及它们的混合物；

其中表面改性组合物包括至少一种从二氧化硅电介质膜中除去硅烷醇部分的表面改性剂。

18. 权利要求 17 的方法，其中衍生自硅烷化合物的等离子体用作表面改性组合物。

19. 权利要求 17 的方法，其中表面改性组合物是衍生自选自烃、醛、酯、醚的化合物和它们的混合物的等离子体。

20. 一种通过含有下述每个步骤至少一次的方法生产的半导体设备：

（a） 在图案化以制造半导体设备的基材上形成疏水二氧化硅电介质膜，

（b） 将上述二氧化硅电介质膜和其它部件与蚀刻剂接触，

（c） 依照权利要求 1 的方法处理上述二氧化硅电介质膜；

其中步骤(c)在步骤(b)之后进行，其中在每个步骤（b）之后重复步骤(c)。

21. 权利要求 20 的半导体设备，它的生产方法中在每个步骤（b）之后和每个步骤（c）之前都进行湿式清洁处理步骤。

22. 一种通过含有下述每个步骤至少一次的方法生产的半导体设备：

（a）将二氧化硅电介质膜与含有至少一种表面改性剂的等离子体接触，其浓度和接触时间能有效地使二氧化硅电介质膜疏水；和

（b）除去未反应的表面改性组合物、反应产物及它们的混合物；

其中表面改性组合物包括至少一种从二氧化硅电介质膜中除去硅烷醇部分的表面改性剂。

恢复电介质膜及电介质材料中疏水性的方法

技术领域

本发明提供了恢复二氧化硅电介质膜表面疏水性的方法和组合物。这些膜用作半导体设备如集成电路("IC")制造中的绝缘材料，来保证膜内低且稳定的介电性能。

背景技术

由于集成电路中的特征尺寸接近 0.25μm 或以下，解决与互连 RC 延迟、能量消耗和信号串扰有关的问题已变得日益困难。相信用于 interlevel 电介质(ILD)和金属间电介质(IMD)的低介电常数材料的集成有助于解决这些问题。虽然先前已努力将低介电常数材料用于集成电路，但本领域内仍长时间需要进一步改进处理方法和最优化这些用于集成电路的材料的介电及机械性能。

二氧化硅电介质膜

一种低介电常数材料为二氧化硅。特别地，二氧化硅可用作泡沫电介质材料。为达到可能最低介电常数值，将空气引入二氧化硅电介质材料中。空气的介电常数为 1，当空气引入到纳米孔或纳米级空隙或孔结构形式的二氧化硅电介质材料中时，就得到了相对低的介电常数("K")。

纳米孔二氧化硅是吸引人的，因为它使用的前体，包括有机取代硅烷，例如，四甲氧基硅烷("TMOS")和/或四乙氧基硅烷("TEOS")，与目前用于旋装玻璃("SOG")和化学气相沉积("CVD")二氧化硅 SiO_2 的前体相似。

纳米孔二氧化硅膜以前通过许多方法制造。简单地通过，例如，合适的硅基前体组合物以及通过除去溶剂形成纳米孔二氧化硅电介质膜的方法，例如描述于下述共同未决美国专利申请中：1998 年 4 月 3 日提交的 09/054,262、1998 年 7 月 7 日提交的 09/111,083、1998 年 8 月 27 日提交的 60/098,068、1998 年 8 月 31 日提交的 60/098,515、1998 年 3 月 20 日提交的 09/044,831、1998 年 3 月 20 日提交的 09/044,798 以及 1999 年 6 月 9 日提交的 09/328,648，在此全部引作参考。

概括地，将具有例如旋装玻璃组合物形式，含有一种或多种可除去的溶剂的前体涂于基材上，然后聚合并用形成含纳米级空隙电介质膜的方法除去溶剂。

在形成此纳米孔膜，例如，其中前体通过旋转涂布涂于基材上的膜时，在初始加热步骤中，膜涂层典型地用酸或碱催化剂和水来催化，引发聚合/凝胶化（陈化）。然后，通过将膜施以一步或几步较高温加热步骤，根据所需除去任何残留溶剂并完成聚合过程来固化膜。其它固化方法包括将膜置于放射能，例如，紫外、电子束、微波能等等中。

1999 年 4 月 14 日提交的共同未决申请序列号 09/291,510 和 09/291,511，在此引作参考，提供了硅基前体组合物和通过降解或蒸发前体组合物中一种或几种聚合物或低聚物来形成纳米孔二氧化硅电介质膜的方法。2000 年 5 月 5 日提交的共同未决申请序列号 09/566,287，提供了硅基前体组合物和通过降解或蒸发前体组合物中一种或几种化合物或聚合物来形成纳米孔二氧化硅电介质膜的方法。美国专利 No. 5,895,263 描述了在基材例如晶片上形成纳米孔二氧化硅电介质膜，是通过涂布含有可分解聚合物和有机聚二氧化硅即包括缩合或聚合硅聚合物的组合物，加热组合物以进一步缩合聚二氧化硅并分解可分解聚合物，来形成多孔电介质层。

将前体涂布到基材上、陈化、固化、平整并使膜具有疏水性的方法描述在例如，1999 年 9 月 9 日提交的共同未决美国申请序列号 09/392,413 中，在 1998 年 4 月 3 日提交的 09/054,262 中，此外，在 1998 年 8 月 27 日提交的 09/140,855 中。

半导体制造工艺除去疏水基团

当二氧化硅-基材料，如这里提到的纳米孔二氧化硅电介质膜，在表面，包括含硅烷醇基的多孔结构表面上形成纳米孔膜时，产生了不合需要的性质。硅烷醇和从空气中吸收的水在电场中是高度可极化的，因而会提高膜的介电常数。

为了使纳米孔膜基本上脱去硅烷醇和水，采用两策略之一。

（A）在一种方法中，有机试剂，即，表面改性试剂，如六甲基二硅烷或甲基三乙酰氧基硅烷，被任选引入到膜孔中以增加有机疏水封端基团，例如，三甲基甲基硅烷基团。

（B）膜由前体组合物生成，前体组合物包含启动试剂或利于不经过进一步处理而生成疏水二氧化硅电介质膜的前体。

这些工艺描述于，例如，1999 年 8 月 23 日提交的共同未决美国申请 09/378,705，1998 年 8 月 27 日提交的 09/140,855，1999 年 1 月 21 日提交的 09/234,609 和 09/235,186，它们公开在此引作参考。

蚀刻和等离子体除去疏水官能团

半导体制造过程中的纳米孔二氧化硅电介质膜的损坏是由向电介质膜内施用腐蚀性等离子体和/或蚀刻剂蚀刻沟槽和孔产生的。等离子体也用于在半导体设备（以后通常称为集成电路或“IC”）的制造中除去光刻胶膜。所用等离子体典型地含有元素氧、氟、氢、氮或它们的混合物（以游离原子、离子和/或自由基的形式）。

在蚀刻沟槽、孔、蚀刻和/或除去光刻胶材料的过程中暴露在等离子体下的电介质膜很容易降解或受损。多孔电介质膜具有很高的表面积因而特别容易受到等离子体的攻击。特别是，具有有机内含物（如与硅原子键合的甲基基团）的二氧化硅-基电介质膜容易被氧等离子体降解。有机基团氧化为 CO_2，硅烷醇或 Si-OH 基团在电介质膜表面有机基团先前存在的位置上保留下来。多孔二氧化硅膜依赖这样的有机基团（在孔表面上）来保持疏水性。疏水性的损失使介电常数提高（这些膜的低介电常数是这些材料所期望的关键性质）。

湿式化学处理也用在 IC 制造中以除去蚀刻沟槽或孔后的残余物。所用化学药品通常有很强的腐蚀性以致于会攻击和除去二氧化硅-基电介质膜，尤其是多孔二氧化硅膜中的有机基团。此外，这种损伤会使膜失去疏水性。湿式化学蚀刻剂包括，例如，酰胺化合物，如 N-甲基吡咯烷二酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和它们的混合物；醇如乙醇、2-丙醇和它们的混合物；醇胺如乙醇胺；胺如三乙胺；二胺如乙二胺和 N,N-二乙基乙二胺；三胺如二亚乙基三胺；二胺酸如乙二胺四乙酸“EDTA”；有机酸如乙酸和甲酸；有机酸的铵盐如四甲基铵乙酸盐；无机酸如硫酸、磷酸、氢氟酸；氢氟酸盐如氟化铵；和碱如氢氧化铵和四甲基氢氧化铵；和羟基胺，以及它们的混合物；为蚀刻后期的湿式清洁处理而开发的商业配方，如 EKC 505、525、450、265、270 和 630（EKC 公司，Hayward CA），以及 ACT-CMI 和 ACT-690（Ashland

Chemical，Hayward，CA），来命名除一些已知工艺外的蚀刻剂。

还需要更快和更有效的方法来确保新生产的二氧化硅电介质膜一开始是疏水性的。迄今，如上所示，所有这些方法都用到了液相或气相表面改性剂。没有等离子体相表面改性剂和/或方法的报导。

发明内容

为解决上述问题并提供其它改进，本发明提供了低介电常数（"K"），例如，典型的 1.5-3.8 范围内的纳米孔二氧化硅电介质膜，还有生产这些电介质膜的新方法。广泛地，本发明提供了在制造半导体或 IC 设备过程中使基材上二氧化硅电介质膜具有疏水性的方法。如下文举例，膜优选地由甲基氢化硅氧烷前体形成，虽然可以使用任何其它已知的硅基前体，如任何商品化旋装玻璃(SOG)。

典型的二氧化硅电介质膜的损伤是以完全损坏或除去膜先前存在的疏水性的方式，由与至少一种蚀刻剂或灰化剂的接触产生的。用于 IC 制造的已知工艺蚀刻剂包括，例如，包含一种或几种如下类型试剂的组合物：酰胺化合物，如 N-甲基吡咯烷二酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺；醇如乙醇和 2-丙醇；醇胺如乙醇胺和乙二胺；胺如三乙基胺；二胺如 N,N-二乙基乙二胺；三胺如二亚乙基三胺；胺酸如乙二胺四乙酸；有机酸如乙酸和甲酸；有机酸的铵盐如四甲基铵乙酸盐；无机酸如硫酸、磷酸、氢氟酸；氢氟酸盐如氟化铵；和碱如氢氧化铵和四甲基氢氧化铵；和羟基胺；为蚀刻后期的湿式清洁处理开发的商业配方，如 EKC 505、525、450、265、270 和 630（EKC 公司，Hayward CA），以及 ACT-CMI 和 ACT-690（Ashland Chemical，Hayward，CA）和它们的组合。灰化剂包括氧衍生等离子体等。

本发明方法包括，并不限于，步骤(a) 将损伤的二氧化硅电介质膜与表面改性组合物接触，其浓度和接触时间能有效地使二氧化硅电介质膜疏水；(b)除去未反应的表面改性组合物、反应产物及它们的混合物。表面改性组合物包括至少一种表面改性剂，即，适合于从受损的二氧化硅电介质膜中除去硅烷醇部分的化合物或它的带电荷衍生物。

任选地，在步骤(a)前，受蚀刻剂损伤的纳米孔二氧化硅电介质膜接受了湿式清洁处理。

在某实施方案中，表面改性组合物包括至少一种具下述式的化合

物：

$R_3SiNHSiR_3$、RxSiCly、RxSi(OH)y、 $R_3SiOSiR_3$、RxSi(OR)y、MpSi(OH)[4-p]、$RxSi(OCOCH_3)y$和它们的混合物，

其中x是1-3的整数，

y是1-3的整数，满足条件y=4-x，

p是2-3的整数；

每个R都是独立地选自氢和疏水有机部分；

每个M都是独立选择的疏水有机部分；R和M可以相同或不同。

在某个特别的实施方案中，表面改性组合物包括至少一种下述试剂或化合物：乙酰氧基三甲基硅烷、乙酰氧基硅烷、二乙酰氧基二甲基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、二苯基二乙酰氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷、六甲基二硅氮烷、2-三甲基甲基硅烷氧基戊-2-烯-4-酮、n-(三甲基甲基硅烷基)乙酰胺、2-(三甲基甲基硅烷基)乙酸、n-(三甲基甲基硅烷基)咪唑、三甲基甲基硅烷基丙酸酯、三甲基甲基硅烷基(三甲基甲基硅烷氧基)-乙酸酯、壬基三硅氮烷、六甲基二硅氧烷、三甲基硅烷醇、三乙基硅烷醇、三苯基硅烷醇、叔丁基二甲基硅烷醇、二苯基硅烷二醇、三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三氯硅烷和它们的混合物。如下面所举例子，表面改性剂是化合物甲基三乙酰氧基硅烷。

有利地，本发明方法易施用于二氧化硅电介质膜，它是纳米孔二氧化硅电介质膜，其它泡沫二氧化硅电介质，或仅仅是无孔二氧化硅电介质。在更近一步的实施方案中，表面改性组合物任选地包含溶剂。合适的溶剂包括，例如，酮、醚、酯、烃和它们的混合物。

表面改性组合物以液体、蒸汽或气体和/或等离子体形式与受损的二氧化硅电介质膜接触。如果是以等离子体形式，等离子体可从硅烷化合物、烃、醚、酯、醚和/或它们的混合物衍生。

还预期本发明的方法包括使基材上的二氧化硅电介质膜，不管是新涂布的膜还是被制造过程或试剂损伤的膜具有疏水性的方法。该方法包括步骤：(a) 将二氧化硅电介质膜与包含至少一种表面改性剂的

等离子体接触，其浓度和接触时间能有效地使二氧化硅电介质膜疏水；(b)除去未反应的表面改性组合物、反应产物及它们的混合物。其中表面改性组合物包含至少一种适合于从损伤的二氧化硅电介质膜中除去硅烷醇部分的表面改性剂。

还提供了使用上述方法和试剂制造的半导体或 IC 设备。

附图说明

图 1A 图解了硅氮化物层上的纳米孔二氧化硅电介质膜的剖面示意图，具有光刻胶花纹（左）和由蚀刻工艺产生的布局（右）。

图 1B 图解了硅氮化物层上的纳米孔二氧化硅电介质膜的剖面示意图，具有铜导体花纹和 Ta 屏蔽（右）。

图 1C 图解了与 1B 相同的花纹，经化学机械抛光后。

图 2 图解了实施例 10 生产的晶片的最表层。

具体实施方式

因而，如在前面背景讨论里提到的，某些试剂和方法已由前述共同未决专利申请描述，用于在膜形成过程中或刚刚形成后提高纳米孔二氧化硅电介质膜的孔表面疏水性。目前意外发现某些表面改性试剂可用于解决新出现的问题，形成半导体设备一部分的纳米孔二氧化硅电介质膜的损伤通过下面的制造步骤和试剂来转化。

为了更好地评价本发明的范围，应了解当使用术语“二氧化硅”时，除非“SiO_2”官能团被特别提出，术语“二氧化硅”在此，例如，涉及到纳米孔电介质膜，意指通过本发明方法由有机或无机玻璃材料制备的电介质膜，例如，任何含有一种或几种硅-基电介质前体的合适的起始材料。还应了解单数词语在此的使用并不意味着这样的限制，而是在适当的地方也包括复数，例如，本发明的实施例工艺可能描述为应用于并生产“一个膜”，但是也可以指通过所描述的、示例的和权利要求的方法生产的多重膜。此处所用关于二氧化硅电介质材料的术语“膜”意指包括任何其它合适的形式或形状，在其中这些二氧化硅电介质材料被任选使用。

此外，术语“陈化”指基材上混合二氧化硅基前体组合物在沉积、诱导之后的凝胶化或聚合，例如，通过暴露于水和/或酸或碱催化剂。凝胶化任选施用于选作形成泡沫的前体，即，纳米孔电介质膜，和/或无孔电介质膜。凝胶化可通过上述交联和/或溶剂蒸发完成。

术语“固化”指凝胶化后膜的硬化和干燥，典型地通过加热，虽然可以使用任意其它已知的固化形式，例如，通过使用电子束、紫外辐射等形式的能量。

术语“agent”或“agents”在此应看作术语“reagent”或“reagents”的同义词，除非另有说明。

A. 电介质膜的制备方法

电介质膜，例如，interlevel 电介质涂层，由涂布到基材上的适当前体通过已知工艺方法制备，包括旋转涂布、浸渍涂布、刷涂、辊涂、喷涂和/或化学气相沉积。前体可以为有机聚合物前体、硅-基前体和/或它们的混合物。然后处理涂层以得到所需类型和硬度的电介质涂层，其中处理步骤的选择要适合于所选前体及所需最后产物。

硅-基电介质膜，包括纳米孔二氧化硅电介质膜，通常由适当的硅-基电介质前体制备，例如，与一种或多种溶剂和/或其它成分混合的旋装玻璃（“S.O.G.”）材料。在涂布基本材料形成电介质膜之前，基材表面任选地通过已知的清洁处理方法预备以进行涂布。

当前体涂布到基材表面上后，涂布的表面任选地与成平面物体接触，即，以压缩工具的形式，在一段时间内有效压力下使任何所需花纹转移到基材表面的电介质涂层或膜上，如 2000 年 4 月 14 日提交的共同未决申请 09/549,659 所详述，在此引作参考。

B. 表面改性方法和试剂

试剂

合适的表面改性组合物包括一种或多种能除去二氧化硅电介质膜表面的硅烷醇基团，以使膜产生疏水性的表面改性剂。例如，表面改性剂是具有选自式 I(1-8)的化合物

（1）$R_3SiNHSiR_3$、（2）RxSiCly、（3）RxSi(OH)y、（4）$R_3SiOSiR_3$、（5）RxSi(OR)y、（6）$MpSi(OH)_{[4-p]}$、（7）$RxSi(OCOCH_3)y$、（8）RxSiHy 及它们的混合物。

此外，x 是 1-3 的整数，y 是 1-3 的整数且满足条件 y=4-x，p 是 2-3 的整数；每个 R 都是独立地选自氢和疏水有机部分；每个 M 都是独立选择的疏水有机部分；R 和 M 可以相同或不同。R 和 M 优选地独立选自包含烷基、芳基和它们的混合物的有机基团部分。

烷基部分是取代的或非取代的且选自包含直链烷基、支链烷基、环烷基和它们的混合物的基团，其中上述烷基部分在 C_1-C_{18} 大小范围内。芳基部分是取代的或非取代的且在 C_5-C_{18} 大小范围内。优选的表面改性剂是乙酰氧基硅烷，或，例如，单体化合物如乙酰氧基三甲基硅烷、乙酰氧基硅烷、二乙酰氧基二甲基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、二苯基二乙酰氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷、六甲基二硅氮烷、2-三甲基甲基硅烷氧基戊-2-烯-4-酮、n-(三甲基甲基硅烷基)乙酰胺、2-(三甲基甲基硅烷基)乙酸、n-(三甲基甲基硅烷基)咪唑、三甲基甲基硅烷基丙酸酯、三甲基甲基硅烷基(三甲基甲基硅烷氧基)-乙酸酯、壬基三硅氮烷、六甲基二硅氧烷、三甲基硅烷醇、三乙基硅烷醇、三苯基硅烷醇、叔丁基二甲基硅烷醇、二苯基硅烷二醇、三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三氯硅烷和它们的混合物。如下面所举例子，一种优选的表面改性剂是甲基三乙酰氧基硅烷。

附加表面改性剂包括如共同未决美国专利申请序列号 09/235,186 详述的多官能表面改性剂，如上所述，在此引作参考。这些多官能表面改性剂可以蒸汽或液态形式使施用，任选地带有或不带有共溶剂。合适的共溶剂包括，例如，酮，如丙酮、二异丙基酮、2-庚酮、3-戊酮和其它，正如 1998 年 7 月 7 日提交的共同未决美国申请序列号 09/111,084 所述，公开在此引作参考。例如，如美国申请序列号 09/235,186 详述，如上引作参考，某些优选的表面改性剂可能具有两个或多个官能团并与表面的硅烷醇官能团反应，同时存在于膜框架结构外部的物质量达到最小化，且包括，例如，合适的硅烷醇如

$$R_1Si(OR_2)_3 \qquad \text{式 II}$$

其中 R_1 和 R_2 是独立选择的部分，如 H 和/或有机部分如烷基、芳基或它们的衍生物。当 R_1 或 R_2 为烷基时，烷基部分任选地为取代或非取代的，可以为直链、支链或环状，且优选为 C_1-C_{18} 大小范围，或更大，更优选为 C_1-C_8。当 R_1 或 R_2 为芳基时，芳基部分优选地包含任选取代或非取代的单芳环，且在 C_5-C_{18} 大小范围内或更大，更优选为

C_5-C_8。更进一步的选择，芳基部分不是杂芳基。

因而，假如至少 R_1 或 R_2 之一为有机基团，则 R_1 或 R_2 独立选自 H、甲基、乙基、丙基、苯基和/或它们的衍生物。在某实施方案中，R_1 和 R_2 均为甲基，且与式 II 对应的三官能表面改性剂为甲基三甲氧基硅烷。

在另一实施方案中，依照本发明的合适硅烷具有通式

$$R_1Si(NR_2R_3)_3 \qquad \text{式 III}$$

其中 R_1、R_2、R_3 是独立的 H、烷基和/或芳基。当 R_1、R_2、R_3 中任何一个是烷基和/或芳基时，R_1 和 R_2 定义如上述式 II。在优选实施方案中，R_1 选自 H、CH_3、C_6H_5，R_2 和 R_3 均为 CH_3。因而，与式 III 对应的三官能表面改性剂包括，例如，三（二甲基氨基）甲基硅烷、三（二甲基氨基）苯基硅烷，和/或三（二甲基氨基）硅烷。

在另一实施方案中，依照本发明的合适硅烷具有通式

$$R_1Si(ON{=}CR_2R_3)_3 \qquad \text{式 IV}$$

其中 R_1、R_2、R_3 是独立的 H、烷基和/或芳基。当 R_1、R_2、R_3 中任何一个是烷基和/或芳基时，它们定义如上述式 II。在某优选实施方案中，R_1 和 R_2 均为 CH_3，R_3 为 CH_2CH_3。因而与式 IV 对应的三官能表面改性剂包括，例如，甲基三（甲基乙基甲酮肟）硅烷。

在另一实施方案中，依照本发明的合适硅烷具有通式

$$R_1SiCl_3 \qquad \text{式 V}$$

其中 R_1 是 H、烷基或芳基。当 R_1 是烷基和/或芳基时，它们定义如上述式 II。在某优选实施方案中，R_1 是 CH_3。因而与式 V 对应的三官能表面改性剂包括，例如，甲基三氯硅烷。

在更优选的实施方案中，封端试剂包括一种或几种具有如下通式的有机乙酰氧基硅烷，

$$(R_1)xSi(OCOR_2)y \qquad \text{式 VI}$$

优选地，x 是 1-2 的整数，x 和 y 可以相同或不同且 y 是 2-3 的整数，或更大。

有用的有机乙酰氧基硅烷包括多官能烷基乙酰氧基硅烷和/或芳基乙酰氧基硅烷化合物，包括，仅仅是举例说明且不限定，甲基三乙酰氧基硅烷（“MTAS”），二甲基二乙酰氧基硅烷(DMDAS)，苯基三乙酰

氧基硅烷和二苯基二乙酰氧基硅烷及它们的混合物。

方法

任选地，表面改性剂与合适的溶剂如 2-庚酮混合，以蒸汽或液态形式施用到纳米孔二氧化硅表面，然后干燥。

在另一实施方案中，表面改性通过将受蚀刻损伤的二氧化硅电介质膜暴露于衍生自任意上述表面改性剂的等离子体中来提供。在典型的程序中，电介质膜置于等离子体发生室中，如等离子体增强化学气相沉积(PECVD)系统；表面改性剂的蒸汽和氩气从等离子体发生室中经过；然后 RF 能量源激活产生等离子体；氩气包含在其中有助于促进等离子体的形成。等离子体包含从表面改性剂衍生的离子碎片；例如，离子碎片 CH_3Si^+由甲基硅烷(CH_3SiH_3)产生。这些碎片与硅烷醇基团反应形成疏水的 $Si-CH_3$ 部分。任何上述表面改性剂都可以用于此等离子体诱导表面处理。最优选的硅烷试剂为甲基硅烷。

其它适合用于等离子体诱导表面改性处理的表面改性剂包括 C_1-C_{12} 的烷烃和芳烃。最优选的烃为甲烷。其它用于等离子体诱导表面改性的试剂包括醛、酯、酰氯和醚。合适的醛包括乙醛和苯甲醛；合适的酯包括乙酸乙酯和苯甲酸甲酯；合适的酰氯包括乙酰氯和苯甲酰氯；合适的醚包括二乙醚和苯甲醚。多种单晶片或多晶片（批）等离子体系统可用于此工艺；这些系统包括下游灰化器，如 Gasonics L3510 光刻胶灰化器，PECVD 电介质沉积系统如 Applied Materials P5000，或反应离子蚀刻(“RIE”)系统。

广泛的等离子体处理条件在如下范围内：发生室温度，20-450°C；RF 功率，50-1000W；发生室压力，0.05-100 torr；等离子体处理时间，5 秒-5 分；表面改性剂流速，100-2000sccm；惰性气体流速（典型的为氩气），100-2000sccm。

技术人员将意识到本发明还包括通过施用上述等离子体表面处理，使多孔和/或无孔二氧化硅电介质膜，不管是否损伤，得到疏水表面的方法。使用这些方法制造的半导体设备或 IC 也是本发明的一部分。

实施例

膜的厚度和折射率：在下面的实施例中，还使用椭圆光度法确定

所生产的膜的厚度及折射率(RI)。

膜的介电常数：在下面的实施例中，介电常数（k）由 20°C 下测量金属-绝缘体-金属(MIM)结构的电容确定。MIM 结构通过将铝喷溅到膜上形成，膜穿过圆形点掩膜涂布在低电阻系数的 Si 晶片（0.25ohms-cm）上。给 MIM 结构施加合适的偏电压，在 1 MHz 时测量穿越此结构的电容（C）。铝点的面积（A）通过显微镜测定（测微法）。铝点附近的膜厚度（Th）由椭圆光度法测定。K 值由 $k=(C*Th)/\varepsilon*A$ 计算，其中 ε 是自由空间的介电常数（$8.86*10^{-14}F/cm$）。

实施例 1

用 MTAS 处理的纳米孔二氧化硅膜的形成

纳米孔二氧化硅前体如 1999 年 1 月 22 日提交的共同未决美国申请序列号 09/235,186 所述合成，在此引作参考。因而，前体通过在圆底烧瓶中共同加入 208mL 四乙氧基硅烷、94mL 三甘醇单甲基醚（TriEGMME）、16.8mL 去离子水和 0.68mL1N 的硝酸来制备。溶液剧烈混合并加热（加热和搅拌同时开始）到 80°C 且回流 1.5 小时，以形成清液。所得溶液冷却到室温然后用乙醇稀释到 25 重量%，并通过 0.1 微米 Teflon®滤器过滤。

大约 2mL 纳米孔二氧化硅前体在 4''硅晶片上沉积然后以 2500rpm 旋转 30 秒。然后膜在真空室内以如下条件凝胶/陈化：

1. 室抽真空到 250torr。
2. 加热 15M 氢氧化铵并在 45°C 保持平衡然后引入室中以提高压力到 600torr 保持 4 分钟。
3. 室中重新充满空气，膜从室中移去以进行表面处理/溶剂交换。

膜的表面处理/溶剂交换使用如下条件进行：

1. 用于表面改性的试剂通过将 5 克甲基三乙酰氧基硅烷、"MTAS"、(Gelest, Tullytown, PA 19007）与 95 克 3-戊酮混合形成无色清液来制备。
2. 陈化膜置于旋转夹盘上以 250rpm 旋转。
3. 大约 30mL 上述 MTAS 溶液在膜上旋转 20 秒不使膜干燥。
4. 然后膜在 2500rpm 旋转干燥 10 秒然后从夹盘上取下膜并经

受下述热处理。

然后将上述处理得到的膜于空气中在 175 和 320°C 加热，每步骤分别 60 秒。然后将它在 400°C 炉中于氮气下固化 30 分钟。如前面所述进行膜性质的测试，所测定的物理性质在下面的实施例 9 中报导。

实施例 2

无孔甲基氢化硅氧烷膜的形成

如 1998 年 3 月 20 日提交的美国专利申请序列号 09/044 798 所述制备前体组合物，此专利申请公开在此引作参考。因而，装备了氮气进气道，干冰冷凝器和机械搅拌器的一升加套反应器装有 1000mL 己烷、80mL 乙醇、25mL 水和 61.3g Amberjet 4200 催化剂（Rohn & haas 公司）。此混合物在 25°C 搅拌下保持平衡 0.5 小时（循环浴）。用蠕动泵将三氯硅烷(14.3mL, 0.142Mol)和甲基三氯硅烷(66.7mL, 0.568Mol)的混合物在 35 分钟内加入到反应器中。加完硅烷后，己烷顺着管抽吸 10 分钟。反应搅拌 23 小时，然后用 Whatman #4 滤器过滤。滤液置于分液漏斗中，除去水/乙醇层。剩下的己烷溶液在 4 Å 分子筛上（170 克）干燥 5 小时然后用 1mm 滤器过滤。己烷用旋转蒸发器除去，得到白色固体产物（23.1g），产率 52%。产物的 GPC，参考聚苯乙烯标准给出重均分子量为 11,885，多分散指数为 6.5。

如 1999 年 1 月 7 日提交的美国专利申请序列号 09/227498 所述，上述前体用于在基材上形成纳米孔二氧化硅电介质膜，此专利申请在此引作参考。因而，甲基异丁酮(MIBK)（63.5g）在 4 Å 分子筛上干燥并与 14g 无孔甲基氢化硅氧烷混合。溶液用 0.2mm 滤器过滤。溶液用传统旋转涂布机涂布到裸露的 4 英寸硅晶片上。大约 3mL 聚合物溶液涂在了晶片上。经 3 秒延迟后，晶片以 2000rpm 旋转 20 秒。涂布的晶片在 3 个连续的加热片上分别以 150°C, 200°C 和 350°C 各烘烤 1 分钟。烘烤后的晶片在氮气氛围下于水平炉中固化，起始温度 300℃，接着以 4℃/分升至 380℃保持 10 分钟，再以 1℃/分的速度升高至 400℃。炉温在 400℃保持 1 小时然后在 2 小时内回降到 300℃。完成的膜的性质（在灰化处理之前，见实施例 9）如下：

	厚度	RI	k	C-H Abs	Si-H Abs
灰化前	4020Å	1.362	2.5	0.20	0.05

实施例 3

光刻胶灰化

将用实施例 1 的纳米孔二氧化硅涂布的晶片置于 Tel 85 DRM L3510 蚀刻机的室内。纯氧以低于 500sccm 流经室。晶片温度为 25℃。RF 等离子体源以 500W 的能量消耗水平激活 1 分钟。在这 1 分钟内膜暴露于衍生自氧的等离子体中。此过程的总压力小于 500 毫乇。此灰化处理前后测量的膜性质为:

表 2

	厚度	RI	k	C-H Abs
前	7050Å	1.165	2.2	0.15
后	6960	1.160	3.8	0.02

付利叶变换红外("FTIR")光谱确定经灰化处理的膜在 3500cm^{-1} 的 O-H 吸收曲线的丰度较未经处理(未灰化)的膜提高了。这证实了灰化处理除去了原始膜中归于甲基基团的绝大部分 C-H 键。先前已证实(例如,见共同未决美国序列号 09/235,186,引作参考)O-H 吸收峰的相对丰度是所得膜的相对 k 值的前兆,其它所有参数相等。

实施例 4

湿式清洁处理

经过了实施例 3 的灰化处理的纳米孔二氧化硅涂布晶片,浸入 70℃的湿式清洁溶液中(EKC 630, EKC 公司(Hayward, CA)的蚀刻后湿式清洁溶液)20 分钟。然后将晶片浸入 2-丙醇中 30 秒,再浸入水中 30 秒。最后,晶片在连续的 175 和 320℃加热片上加热(每个加热片上加热 1 分钟)。此湿式清洁处理前后的膜性质显示在下面表 3 中。

表 3

	厚度	RI	k	C-H Abs
前	6960Å	1.160	3.8	0.02
后	7015	1.172	7.9	0.00
425℃加热 1 小时后	6930	1.159	4.1	0.00
425℃加热一天后	7035	1.167	6.4	0.00

在湿式清洁处理/IPA/水/175℃/320℃处理过程后，较高的 k 值和较大的折射率表明膜吸收了较多水。然后在炉内（氮气氛围）于 425℃加热晶片 30 分钟。经过 425℃处理 1 小时后，k 为 4.1。k 升高到 6.4 显示着膜在接下来一天的 425℃加热步骤中吸收了水。

实施例 5

使用 MTAS 溶液恢复疏水性和低 K 值

依照实施例 1 生产纳米孔二氧化硅膜，同一膜以实施例 3 的灰化工艺处理然后以实施例 4（不包括 425℃炉中的处理）的清洁处理工艺处理。将涂布了此膜的晶片浸入到含有甲基三乙酰氧基硅烷（MTAS），15%重量/重量，和 2-庚酮，85%重量/重量的溶液中；溶液温度为 20℃；浸泡持续 10 分钟。晶片从含有 MTAS 的溶液中移出，然后放置到旋转涂布机上。为消除反应副产物与未反应的 MTAS，晶片以 3000rpm 旋转 1 分钟同时将纯的 2-庚酮分散于晶片中央。在这 1 分钟旋转中总共施用了 30mL2-庚酮。为除去残余的 2-庚酮，晶片连续在 175℃加热片上加热 1 分钟，再于 320℃加热 1 分钟（都在空气氛围中）。膜的测量性能显示在下面表 4 中，如下。

表 4

	厚度	RI	k	C-H Abs
灰化和清洁处理前	7085 Å	1.165	2.2	0.16
灰化和清洁处理后	6960 Å	1.159	9.1	0.00
MTAS 后	7015	1.169	2.2	0.15

低介电常数的恢复通过灰化和清洁处理步骤后进行的 MTAS 溶液处理得到。通过 FTIR 分析 C-H 吸收显示 MTAS 溶液处理回复了膜的甲

基含量，极低的O-H吸收显示膜是疏水性的。K值又到了2.2。

实施例6

使用MTAS蒸汽恢复疏水性和低K值

依照实施例1生产纳米孔二氧化硅膜，同一膜以实施例3的灰化工艺处理然后以实施例4（不包括425℃炉中的处理）的清洁处理工艺处理。涂布了此膜的晶片置于铝圆柱室内（内径225mm，高30mm）。铝室置于化学通风厨内。室的最顶端和室盖之间有合成橡胶垫圈。用绑在室外表面和室盖上的电加热丝加热。有四根不锈钢管（内径1/4英寸）与反应室联接；每根管都有不锈钢阀。某根管与真空泵联接；另一根管与MTAS储蓄池联接；第三根管作为通风管；第四根管与真空测量仪联接。MTAS储蓄池是不锈钢的，体积为1升，圆柱形。后者含有大约100g MTAS；MTAS储蓄池的外表面用加热丝加热到70℃。室也加热到大约70℃。室抽真空至大约1torr然后关闭真空泵的阀门。接着，打开MTAS储蓄池的阀门，这样MTAS蒸汽就进入室内。5分钟后，关闭MTAS室的阀门并打开真空阀。1分钟后，关闭真空阀并打开通气阀让空气进入室内。然后取出晶片并作分析，膜的测量性能显示在下面表5中

表5

	厚度	RI	k	C-H Abs
灰化和清洁处理前	7025 Å	1.167	2.2	0.17
灰化和清洁处理后	6990	1.159	7.5	0.00
MTAS蒸汽后	7060	1.170	2.3	0.17

通过FTIR分析C-H吸收显示MTAS蒸汽处理回复了膜的甲基含量，极低的O-H吸收显示膜是疏水性的。介电常数也再次极低。

实施例7

使用碳-基等离子体恢复疏水性和低K值

依照实施例1生产纳米孔二氧化硅膜，同一膜以实施例3的灰化工艺处理然后以实施例4（不包括425℃炉中的处理）的清洁处理工

艺处理。涂布了此膜的晶片置于 Gasonic L3510 光刻胶灰化器内。将灰化室抽真空至 200 mtorr 并允许甲烷（CH_4）气体在此压力下流经室内。甲烷流速为 500sccm。灰化器保持 20℃。然后激活室的 RF 源；功率设置为 100W，RF 频率为 13.56 MHz。2 分钟后，RF 源关闭，甲烷气流降为零。然后将灰化室通空气，移去晶片以分析膜。下面的表 6 显示了膜的测量性能。

表 6

	厚度	RI	k	C-H Abs
灰化和清洁处理前	7135 Å	1.163	2.2	0.17
灰化和清洁处理后	7045	1.158	10.3	0.00
C-基等离子体后	7090	1.174	2.2	0.20

通过 FTIR 分析 C-H 吸收显示碳-基等离子体处理回复了膜的有机含量。也恢复了低 k 性质和疏水性；FTIR 显示了极低的 O-H 吸收。

实施例 8

使用硅烷-基等离子体恢复疏水性和低 K 值

依照实施例 1 生产纳米孔二氧化硅膜，同一膜以实施例 3 的灰化工艺处理然后以实施例 4（不包括 425℃炉中的处理）的清洁处理工艺处理。涂布了此膜的晶片置于 Applied Meterials P5000 等离子体增强化学气相沉积（PECVD）室内。甲基硅烷（CH_3SiH_3）用作产生疏水孔表面的试剂。氢气用来促进等离子体的产生。RF 等离子体源激活 20 秒。此过程所用条件详列于表 7 中，如下。

表 7

RF 功率：700W，CH_3SiH_3 流速：500sccm，氢气流速：1200sccm，卡盘温度：400℃，室内压力：10torr，

从室内移去晶片然后分析，膜的测量性能提供于表 8 中，如下。

表 8

	厚度	RI	k	C-H Abs
灰化和清洁处理前	7010 Å	1.160	2.1	0.13
灰化和清洁处理后	6930	1.158	6.9	0.00
硅烷等离子体后	7090	1.170	2.2	0.18

通过低 k 值和 FTIR 光谱中极低的 O-H 吸收显示硅烷等离子体处理后的膜是疏水性的，FTIR 中的 C-H 吸收显示膜的有机含量增加了。

实施例 9

使用 MTAS 溶液，恢复无孔倍半硅氧烷的疏水性和低 K 值

如实施例 2，在晶片上形成倍半硅氧烷膜。膜涂布晶片经过实施例 3 和 4 的光刻胶灰化和湿式清洁处理。然后将膜涂布晶片暴露在 MTAS 溶液中以恢复它的疏水性和低 k 性质；使用实施例 5 的 MTAS 溶液处理程序。这些处理前后膜的测量性能显示在表 9 中，如下。

表 9

	厚度	RI	k	C-H Abs	Si-H Abs
灰化前	4020Å	1.362	2.5	0.13	0.05
灰化后	3650	1.410	3.2	0.10	0.025
湿式清洁处理后	3650	1.410	3.2	0.10	0.025
400℃/1 小时后	3600	1.390	3.0	0.1	0.025
MTAS 处理后	3690	1.37	2.6	0.15	0.025

低介电常数的恢复通过灰化和清洁处理步骤后进行的 MTAS 溶液处理得到。FTIR 光谱显示了灰化和湿式清洁处理后的 O-H 吸收，以及降低的 C-H 和 Si-H 吸收；k 值也较高。MTAS 处理后的 k 值为 2.6，十分接近灰化前的原始值；C-H 吸收也较高，这显示 MTAS 中的甲基已加入到膜中；缺少 O-H 吸收显示膜又成为疏水性的。

实施例 10

使用纳米孔二氧化硅制造波形槽结构

本实施例显示了采用本发明工艺制造混合了纳米孔二氧化硅电介质材料的波形槽结构。

本实施例参考图 1A、1B 和 1C 描述。200 mm Si 晶片通过已知工艺方法氧化，在晶片最表面上形成 SiO_2 层（5000 Å）。然后用 PECVD 氮化硅，SiN 层（10）（1000 Å）涂布晶片。接着，纳米孔二氧化硅层（20）（7000 Å）依照实施例 1 的程序（全过程并包括 400℃炉加热步骤）涂布在同一晶片上。然后将另一 PECVD 氮化硅层（30）（500 Å）沉积于纳米孔二氧化硅层上。然后在这一叠电介质层上实施光刻胶涂布或图案化（40），光刻胶用惯常方式处理以形成线条或间隔图案（50）。

然后施用各向异性蚀刻工艺产生沟槽（60），其宽度为 0.13 微米。蚀刻在等离子体蚀刻室内完成，其中 CF_4 是基本蚀刻气体，且其中有足够的偏电压促成各向异性（向下）蚀刻。光刻胶层通过氧-基等离子体处理除去（如实施例 3 中的“灰化”）以生成图 1B 中的结构（70）。正是在此灰化步骤中纳米孔二氧化硅产生了化学变化；氧等离子体活性种通过氧化反应除去了孔表面的甲基基团；所得孔表面成了亲水性的。湿式清洁处理过程也在灰化步骤（如实施例 4）后完成。

接着，钽（Ta）屏蔽内衬膜（250 Å）(80) 沉积在沟槽内的 SiN 最外层上，此沉积使用物理气相沉积（喷溅）技术完成。Cu“种层”，未显示，通过往 Ta 层上喷溅 Cu 而沉积。然后用电镀 Cu（90）充满沟槽。最后一步，通过化学机械抛光除去 SiN 层上多余的 Cu 和 Ta 内衬以形成图 1C 的结构，图 1C 显示了铜线（100）和纳米孔二氧化硅电介质（20）。

图 2 中对晶片最表面的观察显示镶嵌的 Cu 含有图 1C 显示的花纹；此图描述的尺寸与实际结构不成比例。有两个大的方形探测垫（110）（每个 100 微米*100 微米）。每个探测垫均与平行线“梳子”（120）相联接；每条线的宽度为 0.13μm.

两梳子是“交指型”的，即某梳子的一条线位于另一梳子的两条线之间并与之平行。线有 1000μm 长。每个梳子有 101 条线（简便起见图中只显示了 7 条）；在此交指型梳状结构中有 200 个平行的电容器（2*(101-1)=200）。位于铜线间的纳米孔二氧化硅的介电常数（k）

通过下面平行板电容器方程计算:

$$C=k*\varepsilon*A/d$$

C=电容

ε=自由空间的介电常数=$8.86*10^{-14}F/cm$

A=每块平行板的面积=高*长=$0.7\mu m*1000\mu m=700\mu m^2=7*10^{-6}cm^2$

d=两板间的距离=$0.13\mu m=1.3*10^{-5}cm$

为从测得的电容值计算 k，上述方程变形为:

$$k=(C/200)*d/(\varepsilon*A)$$

假设平行板的面积极大，在计算 k 时基材和探测垫对所测电容的影响忽略不记。电容值除以 200 是因为在交指型梳状结构中有 200 个平行板电容器。梳状结构的总电容通过将探测垫与电容计联接然后施加穿过两探测垫的电压来测量。如下表 10 显示了图 1C 和图 2 结构的电容测量的结果，这些结构在湿式光刻胶灰化和清洁处理步骤后用 MTAS 溶液处理以得到疏水性（见实施例 5）。也显示了没有用 MTAS 溶液处理的结构的测量值。

表 10

处理过程	测量电容（法拉第）	计算 k 值
用 MTAS 溶液处理后	$24*10^{-12}$	2.5
未用 MTAS 溶液处理	$60*10^{-12}$	6.3

数据显示测量的线间电容和计算的 k 值几乎比灰化和湿式清洁处理步骤后未接受 MTAS 溶液处理的结构大 3 倍。用 MTAS 处理后的纳米孔二氧化硅和 SiN 电介质复合结构经测量有 2.5 的 k 值。此 k 值比实施例 1 制造的未图案化纳米孔膜的 k 值（2.2）稍高。在本实施例中，所测电容既受厚纳米孔二氧化硅 7000Å 膜的影响又受薄 500Å 氮化硅膜的影响，两者都位于 Cu 线之间。PECVD SiN 的近似 k 值为大约 7.0。因而，复合电介质层（纳米孔二氧化硅和 SiN）的介电常数略高于 2.2。

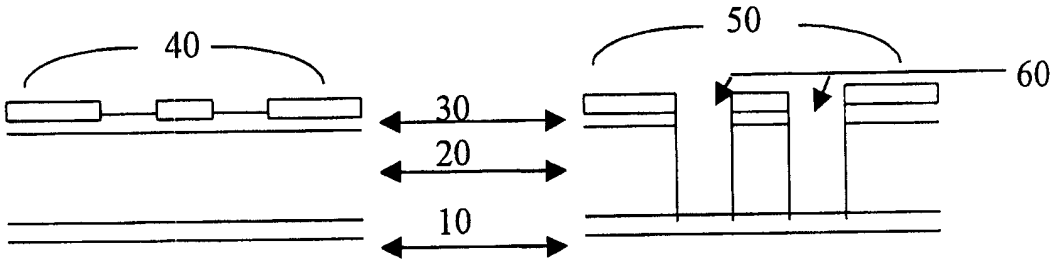


图 1A

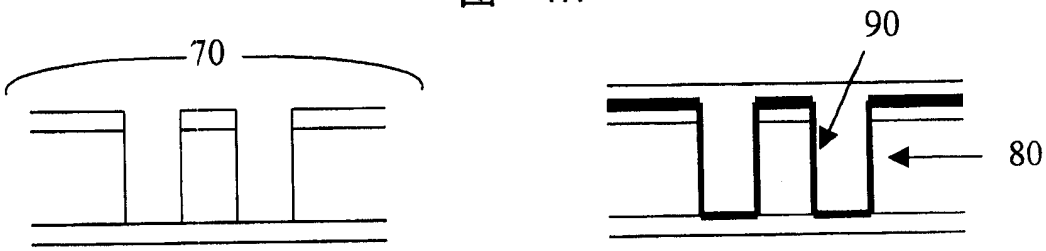


图 1B

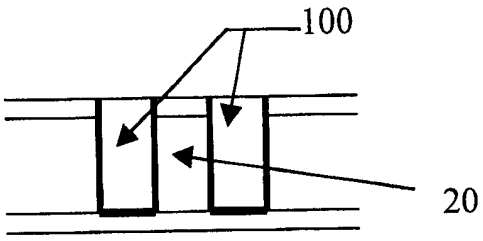


图 1C

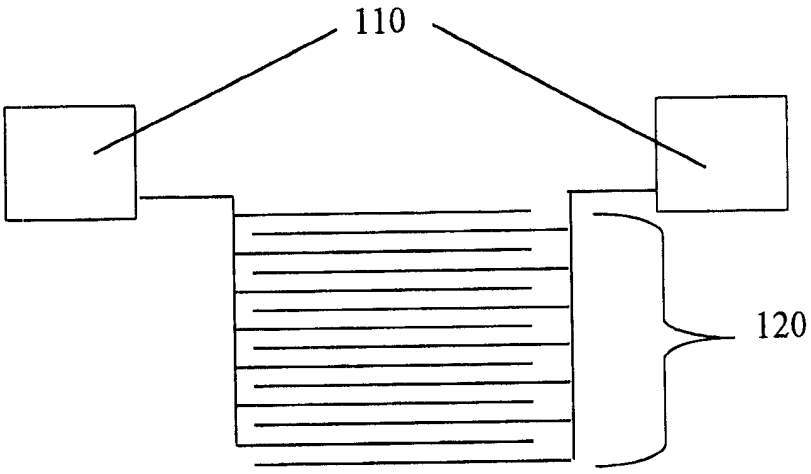


图 2