

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01L 21/312

C09D183/06 H01L 21/311



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01814521.3

[43] 公开日 2003 年 10 月 8 日

[11] 公开号 CN 1447981A

[22] 申请日 2001.8.20 [21] 申请号 01814521.3

[30] 优先权

[32] 2000. 8. 21 [33] US [31] 60/226,170

[32] 2001. 4. 17 [33] US [31] 60/284,317

[86] 国际申请 PCT/US01/25977 2001. 8. 20

[87] 国际公布 WO02/16477 英 2002. 2. 28

[85] 进入国家阶段日期 2003. 2. 21

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 E·O·谢弗二世 K·E·霍华德

J·J·M·韦特卢斯

J·E·黑茨内尔

P·H·汤森三世 L·K·米尔斯

S·冈巴尔-费特内尔

L·R·威尔逊

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

司

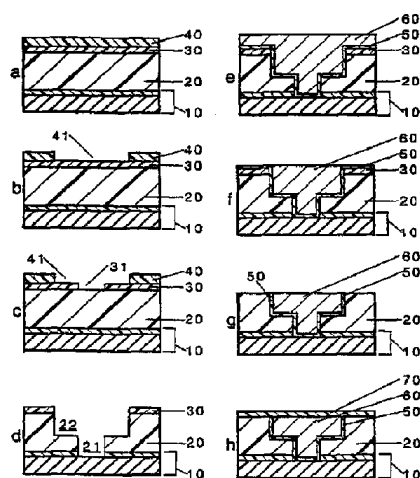
代理人 程伟

权利要求书 4 页 说明书 26 页 附图 2 页

[54] 发明名称 微电子装置制造中用于有机聚合物电介质的硬面层的有机硅酸盐树脂

[57] 摘要

本发明为一种方法，包括提供一种底材，在底材上形成第一层，其中第一层具有小于 3.0 的介电常数且含有一种有机聚合物，在第一层上涂施有机硅酸盐树脂，除去一部分有机硅酸盐树脂以暴露第一层的一部分，然后除去第一层的暴露部分。本发明同时也是一种集成电路制品，包括一个含有晶体管的活性底材和一个含有金属线路模式的电内连接结构，至少部分地被有机聚合物材料构成的层或区域分开，有机聚合物材料具有小于 3.0 的介电常数，并进一步包括在至少一层有机聚合物材料层之上的一层有机硅酸盐树脂。



ISSN 1008-4274

1.一种组合物，其中含有水解的或部分水解的硅烷结合物的产物，  
该结合物包括：

(a) 具有至少一个直接连到硅原子上的烃基的烷氧基硅烷或酸基  
5 硅烷，该烃基含有一个非芳族、不饱和碳碳键，且

(b) 具有至少一个直接连到硅原子上的烃基的烷氧基硅烷或酸基  
硅烷，该烃基含有一个芳环。

2.如权利要求 1 所述的组合物，其中该结合物进一步含有

10 (c) 具有至少一个 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基的烷氧基硅烷或酸基硅烷，该烷基直  
接连到硅原子上。

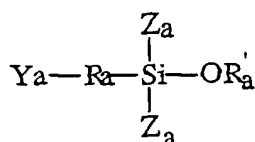
3.如权利要求 1 所述的组合物，其中第一硅烷(a)为乙烯基乙酸基  
硅烷且第二硅烷(b)为芳基烷氧基硅烷。

15

4.如权利要求 1 所述的组合物，其中该结合物包括

(a) 50-95 摩尔%的硅烷，具有分子式

20

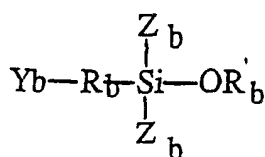


25

其中 Ra 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烃基、亚芳基或一个直接键；  
Ya 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基、C<sub>2-6</sub> 炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、3-甲基丙烯酰  
氧基、3-丙烯酰氧基、3-氨基乙基-氨基、3-氨基、-SiZa<sub>2</sub>ORa' 或-ORa'  
' ; Ra' 在每次单独出现时为一个 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 酰基；Za 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>  
烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基、C<sub>2-6</sub> 炔基、C<sub>6-20</sub> 芳基或-ORa' ,条件是至少一个  
Za 或 Ra-Ya 结合起来含有一个非芳族碳碳不饱和键，

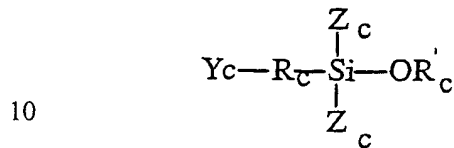
(b) 5-40 摩尔%

30



其中 Rb 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烃基、亚芳基或一个直接键；  
Yb 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基、C<sub>2-6</sub> 炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、3-甲基丙烯  
酰氧基、3-丙烯酰氧基、3-氨基乙基-氨基、3-氨基、-SiZb<sub>2</sub>ORb' 或-ORb'  
'; Rb' 在每次单独出现时为一个 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 酰基; Zb 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>  
5 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基、C<sub>2-6</sub> 炔基、C<sub>6-20</sub> 芳基或-ORb', 条件是至少一个  
Zb 或 Rb-Yb 结合起来含有一个芳环, 和

(c) 0-45 摩尔%



其中 R<sub>c</sub> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烃基、亚芳基或一个直接键；  
Y<sub>c</sub> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基、C<sub>2-6</sub> 炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、3-甲基丙烯  
酰氧基、3-丙烯酰氧基、3-氨基乙基-氨基、3-氨基、-SiZ<sub>c</sub><sub>2</sub>OR<sub>c</sub>' 或-OR<sub>c</sub>'  
15 ' ; R<sub>c</sub>' 在每次单独出现时为一个 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 酰基; Z<sub>c</sub> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>  
烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基、C<sub>2-6</sub> 炔基、C<sub>6-20</sub> 芳基或-OR<sub>c</sub>', 条件是至少一个  
Z<sub>c</sub> 或 R<sub>c</sub>-Y<sub>c</sub> 结合起来含有一个链烯基。

5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的组合物被用作粘合促进剂的用  
20 途。

6. 一种制品, 含有第一层薄膜和与其直接接触的第二层薄膜, 该第  
一层薄膜含有如权利要求 1-4 中任一项所述组合物的硫化产物, 该第二  
层薄膜包括含有芳族基团和非芳族碳碳键的有机聚合物。  
25

7. 一种方法, 包括  
提供一种底材,  
在底材上形成第一层, 其中第一层具有小于 3.0 的介电常数且含有  
一种有机聚合物,  
30 在第一层上涂施有机硅酸盐树脂,  
移除一部分有机硅酸盐树脂以暴露第一层的一部分, 并  
移除第一层的已暴露部分。

8.如权利要求 7 所述的方法, 其中有机硅酸盐树脂是权利要求 1-4 中任一项所述组合物的硫化产物。

5 9.如权利要求 7 所述的方法, 其中第一层的所述部分是通过蚀刻移除的。

10 10.如权利要求 7 所述的方法, 其中除去一部分有机硅酸盐的步骤包括, 在有机硅酸盐上涂施光致抗蚀剂, 将光致抗蚀剂的一部分暴露在活性辐射下, 将光致抗蚀剂显影以显露一部分有机硅酸盐并蚀刻该有机硅酸盐。

15 11.如权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中蚀刻步骤包括 RIE 类型的等离子蚀刻, 使用氧、氮、氦、氩、 $C_zF_y$ 、 $C_xH_yF_z$ 、 $C_xH_y$ 、 $W_xF_y$  或其混合物。

12.如权利要求 7 所述的方法, 进一步包括至少在第一层被除去的一些区域内涂施传导性金属。

20 13.如权利要求 7 所述的方法, 进一步包括在有机硅酸盐树脂上加上具有低于 3.0 的介电常数的第二层, 在第二层上形成组成图案的硬面层并蚀刻第二层。

25 14.如权利要求 13 所述的方法, 其中蚀刻包括穿过第二层蚀刻到有机硅酸盐材料, 且, 该有机硅酸盐已被预先除去, 蚀刻到第一层。

15.如权利要求 13 所述的方法, 其中在除去有机硅酸盐层的一部分的步骤之前涂施第二层并蚀刻。

30 16.如权利要求 7 所述的方法, 其中该底材包括含有晶体管的活性底材。

17.如权利要求 7 所述的方法，其中该有机聚合物是聚芳撑。

18.如权利要求 17 所述的方法，其中有机聚合物是环戊二烯酮官能化合物和乙炔官能化合物的反应产物。

5

19.如权利要求 7 所述的方法，其中第一层是多孔的。

20.如权利要求 7 所述的方法，其中有机硅酸盐树脂是联乙烯基硅氧烷-二-苯并环丁烯单体的硫化反应产物。

10

21.如权利要求 7 所述的方法，其中有机硅酸盐树脂是水解的烷氧基硅烷、水解的酸基硅烷，或它们的结合物的硫化产物。

22.如权利要求 1 所述的方法，其中有机硅酸盐树脂是可光定义的。

15

23.如权利要求 22 所述的方法，其中除去有机硅酸盐树脂的一部分的步骤包括，将有机硅酸盐暴露在活性波长辐射下以引起聚合反应，在该处有基硅酸盐的未暴露部分用适宜的显影剂除去。

20

24.一种集成电路制品，通过权利要求 7-23 中的任一项所述方法制备。

25.一种制造如权利要求 1-4 中任一项所述组合物的方法，包括在水解反应的过程中不断地将组分之一加入到含有其它组分的溶液中，其中被不断加入的组分选自在水解反应中更活泼的组分。

25

26.如权利要求 25 所述的方法，其中在水解反应的过程中也不断地加入水。

## 微电子装置制造中用于有机聚合物电介质的硬面层的有机硅酸盐树脂

5 本发明涉及一种具有有机聚合电介质材料的微电子装置的制造以及，特别是涉及该装置制造中有机硅酸盐树脂作为硬面层(hardmask)（或蚀刻销(etchstop)）的使用。

10 微电子制造业正朝着更小规模装置的方向发展以求降低能量消耗和更快的装置速度。在导体线路日益纤细和紧密的同时，对于这些导体之间的电介质的需求更加迫切。正在研究新型材料，其较之传统使用的电介质材料二氧化硅具有较低的介电常数。在这些电介质材料中，将会达到增长的验受标准的是具有低于大约 3.0 的介电常数的旋转涂  
15 布(spin-on)有机聚合物。聚芳撑，包括聚芳撑醚和 SiLK™ 半导体电介质（来自 Dow 化学公司(The Dow Chemical Company)），是被考虑的主要有机聚合电介质。

回顾一下使用这些新型电介质材料的微电子装置的制造。例如，参见“材料研究会（MRS）公告(Material Research Sosciety(MRS)  
20 Bulletin), 1997 年 10 月，第 22 卷，NO.10”。到今天为止，聚芳撑电介质在传统方式中通常是通过使用无机硬面层在电介质材料上成型图样来形成图案的。特别是，聚芳撑电介质在无机硬面层的汽相淀积后被涂敷到底材并硫化。按照标准的形成图案做法，在无机硬面层中成型图样，例如，光致抗蚀剂（即，软面层）的应用，通过软面层暴露  
25 并显影之后，将图案从软面层转型为硬面层同时移除软面层。典型的硬面层蚀刻是使用基于氟化物的化学试剂。底层聚芳撑电介质即可成样。淀积环境必须精密监控以保证硬面层和聚芳撑薄膜间足够的粘合。

在本申请要求的最初优先权日之后，公开了专利出版物，其中同时论述了微电子装置制造中电介质材料、蚀刻销和硬面层的不同方式  
30 及实施方案。

WO01/18861(2001年3月15日)中,在陈述了已知的作为邻近蚀刻销的层和电介质材料应该具有充分的不同蚀刻选择性的概念后,该申请人指出无机层(定义为不含碳原子)应该作为通路水平(via level)和金属间电介质金属水平使用和无机层之间应该使用有机低介电常数材料作为蚀刻销材料。

WO00/75979(2000年12月14日)中,指出一种结构,该结构具有有机聚合物的第一介电层和一个在第一层之上的第二介电层,该层是用相对复杂合成方式制成的有机氢化硅氧烷。

另外,美国专利6,218,078(2001年4月17日,申请日为1997年9月24日)指出在低介电常数聚合物(仅涉及苯并环丁烯)上使用旋转涂布硬面层(仅涉及氢硅倍半环氧乙烷(hydrogensilsesquioxane))。

最后,美国专利6,218,317(2001年4月17日,申请日为1999年4月19日)指出在聚合层间电介质(ILD)材料之上使用甲基化氧化硬面层。该专利涉及旋转涂布硬面层和ILD的益处。

15

本发明者已经发现一种减少无机硬面层汽相淀积要求的改进方式。依赖于使用特殊的集成线路图,这种减少或消除将会降低成本和提高性能并且由于取消了对于硬面层汽相淀积而要使晶片脱离旋转轨道的要求,当硬面层为嵌入式硬面层(或蚀刻销)时,由于有机硅酸盐较标准无机硬面层的介电常数更低,因而潜在地降低了装置中的有效介电常数,且当硬面层为可光定义(photodefinable)时,潜在进行了附加的工艺改进。

因此,根据本发明第一个实施方案为一种方法,包括提供一种底材,

在底材上形成第一层,其中第一层具有小于3.0的介电常数且含有一种有机聚合物,

在第一层上应用有机硅酸盐树脂,

移除一部分有机硅酸盐树脂以暴露第一层的一部分,并

移除第一层的暴露部分。优选地,有机硅酸盐树脂选自基于联乙烷基硅氧烷二苯并环丁烯类型单体的低聚物和聚合物或水解烷氧基或

酸基硅烷。

随意地，有机硅酸盐树脂可在第一层成像后除去。根据第二种选择，第二层低介电常数有机聚合物被应用于有机硅酸盐层上。在这种结构中，有机硅酸盐作为埋入的蚀刻销在双波纹集成电路图中发挥精确控制沟槽深度的作用。埋入的蚀刻销通过平板印刷术移除一些区域，其中通路将刺入第一层有机聚合物介电层。在涂布第二层有机聚合物之前或之后，埋入的蚀刻销层的蚀刻依赖于选用的集成电路图的类型而发生。

本发明同时也是一种集成电路制品，包括一个含有晶体管的活性底材和一个含有金属线路模式的电连接结构，金属线路至少部分地被层或区域分开，层或区域具有小于 3.0 的介电常数，并含有一种有机聚合物，其中该制品进一步包括在至少一层有机聚合物材料之上的一层有机硅酸盐树脂。

而且，本发明者发现并非所有的有机硅酸盐都与作为中间层电介质的各种有机聚合物电介质等同相容。特别地，在同基于第尔斯-阿尔德化学反应(Diels Alder chemistry)的低电介质有机芳烃聚合物或另外具有不饱和烯的物质一起使用时，下列分子式不论作为硬面层、蚀刻销、或甚至是附着力促进层都是非常有益的。因此，由第三个实施方案本发明为一种组合物，含有水解的或部分水解的反应产物：

(a) 具有至少一个含不饱和乙烯基的烷氧基或酸基硅烷，该乙烯基键连到硅原子上

(b) 具有至少一个含芳环的基的烷氧基或酸基硅烷，该基键连到硅原子上，且

(c) 随意地具有至少一个  $C_1-C_6$  烷基官能团的烷氧基或酸基硅烷，该官能团键连到硅原子上。

由第四个实施方案，本发明为一种制品，包括彼此直接接触的两层，第一层为含不饱和乙烯的芳烃聚合物，第二层为根据第三个实施方案的组合物或该组合物的硫化产物。

图 1 和图 2 为表示使用本发明的硬面层材料的示范集成电路图的横截面。

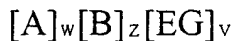
第一层为一种具有低介电常数的材料，主要形成于一种有机聚合



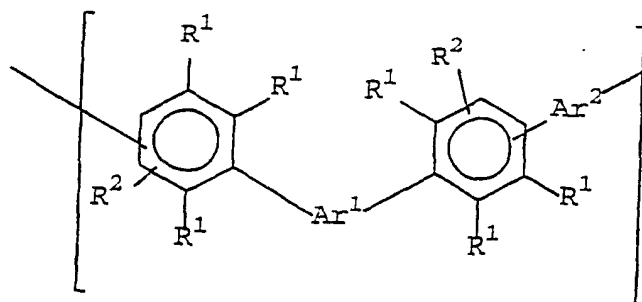
物，至少拼凑为第一层的大部分。此处，“有机聚合物”表示一种聚合物，在聚合物链的骨架上主要为碳，但也可以包括杂原子，如氧（例如，聚芳撑醚）或氮（例如，参见 Hybrid 微电子学国际学会(International Society for Hybrid Microelectronics), 1992, 薄膜多片模量(Thin Film Multichip Modules)), 第 104-122 页中描述的聚酰亚胺)。有机聚合物的骨架上可以含有少量的 Si，但优选为在骨架上不含或本质上不含 Si。第一层可以有孔。这些孔可能有助于进一步降低材料的介电常数。该层也可以含有粘合促进剂（包括含有 Si 的粘合促进剂）、涂布助剂、和/或形成孔之后留下的材料。在第一层中存在的这些附加成分的量优选为相对少量的，例如，低于 10wt.%，优选为低于 1wt.%，最优选为低于 0.1wt.%。

优选地，第一层为多孔或非多孔聚芳撑。聚芳撑的实例包括 SiLK 半导体电介质、如 EP0755957B1 中描述的聚（芳撑醚）（例如，Air Products 的 PAE™ 树脂）、联合信号公司(Allied Signal Corp.)制造的 6/5/99 和/或 Flare™ 树脂(见 N.H.Hendricks 和 K.S.Y Liu, Polym.Prepr. (Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem.)1996,37(1),P.150-1;以及 J.S.Drage, 等人, Material Res.Soc.,Symp.Proc.(1997),第 476 卷,（低介电常数材料 III），第 121-128 页）和美国专利 5,115,082、5,155,175、5,179,188 和 5,874,516 以及 PCT WO91/09081、WO97/01593 和 EP0755957-81 中描述的那些)。也可选择地，如 WO97/10193 中披露的，第一层可用交联聚亚苯基形成。

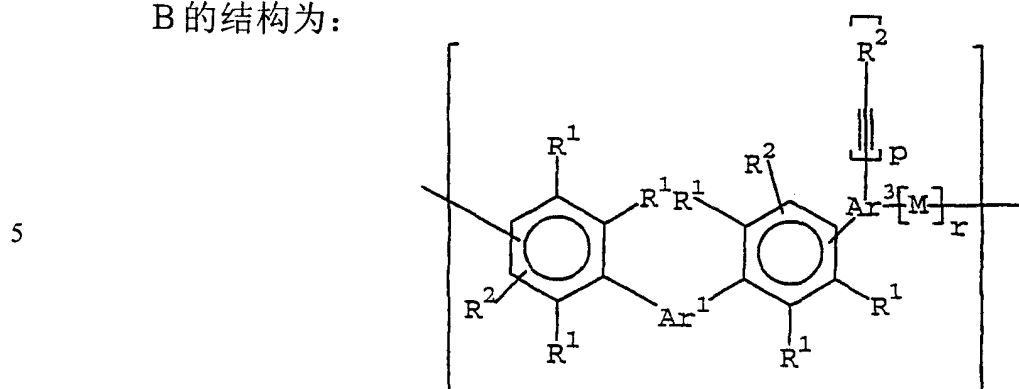
然而，最优选地，聚芳撑为美国专利 5,965,679 中公开的其中之一，此处引作参考。优选的聚芳撑为环戊二烯酮官能和乙炔官能化合物的反应产物。聚合物优选为如下通用分子式的低聚体的硫化或交联产物：



其中 A 的结构为：

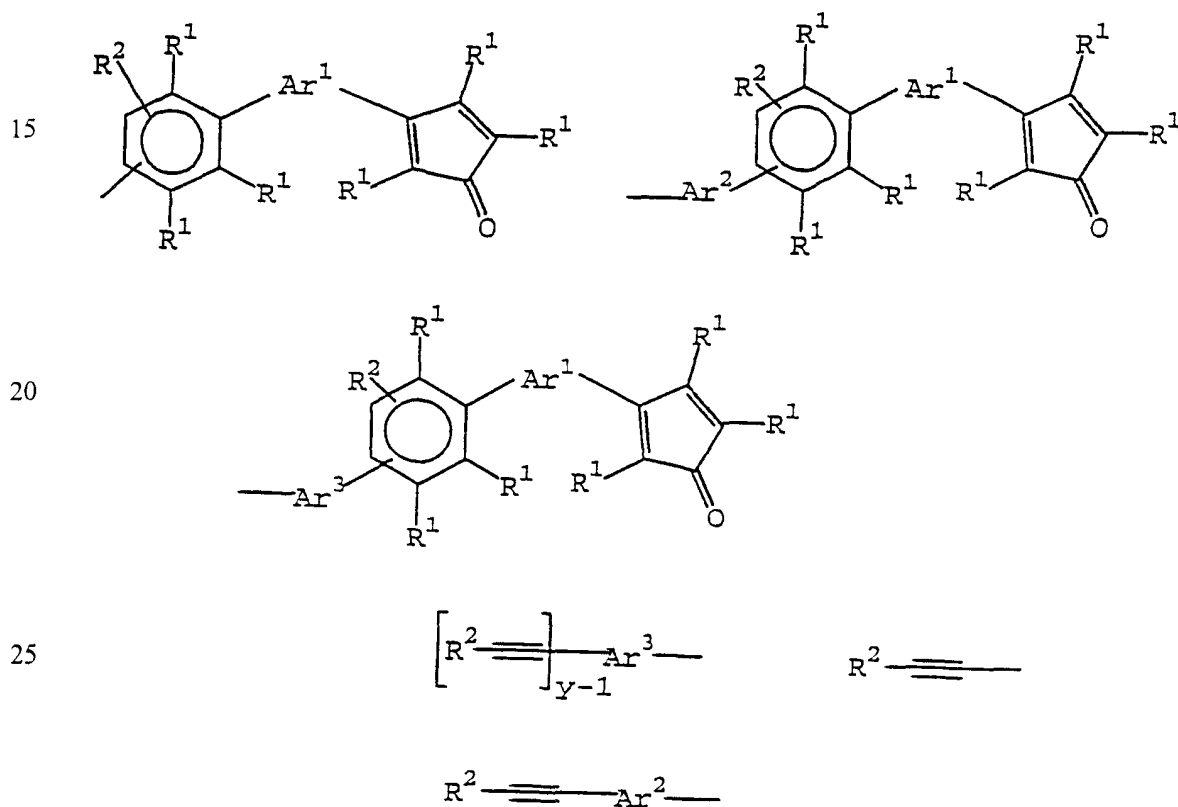


B 的结构为:



其中 EG 是具有一种或多种如下结构的端基:

EG=

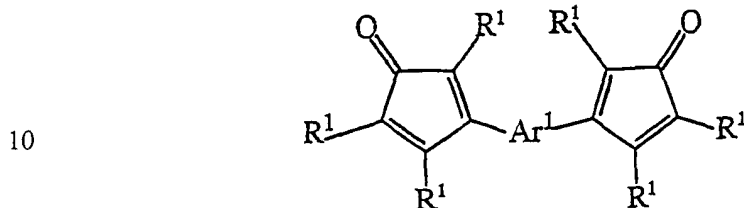


其中  $R^1$  和  $R^2$  独立地是氢或一个未取代或惰性取代的芳族部分， $Ar^1$ 、 $Ar^2$  和  $Ar^3$  独立地是一个未取代的芳族部分或惰性取代的芳族部分， $M$  是键， $y$  是一个 3 或更大的整数， $p$  是在所给基体中未反应的乙炔基的数目， $r$  是一个小于在所给基体中已反应的乙炔基数目的数，并

且  $p+r=y-1$ ， $z$  是一个 1 到 1000 之间的整数； $w$  是一个 0 到 1000 之间的整数， $v$  是一个 2 或更大的整数。

此类低聚物和共聚物可以通过双环戊二烯酮、一种含有三个或多个乙炔基部分的芳族乙炔和任选地一种含有两个芳族乙炔基部分的多官能化合物一起反应制备而得。这样的反应可用具有如下分子式的化合物的反应来表示：

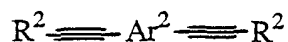
(a) 一种分子式如下的双环戊二烯酮：



(b) 一种分子式如下的多官能乙炔基：

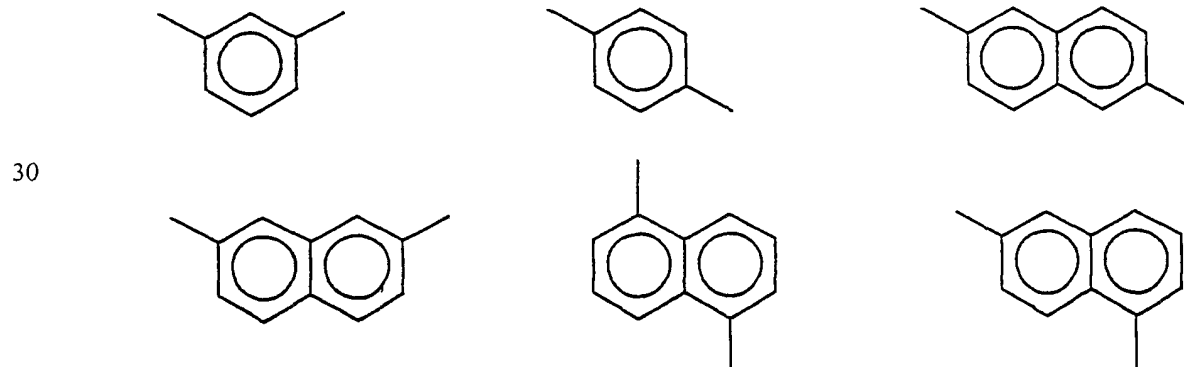


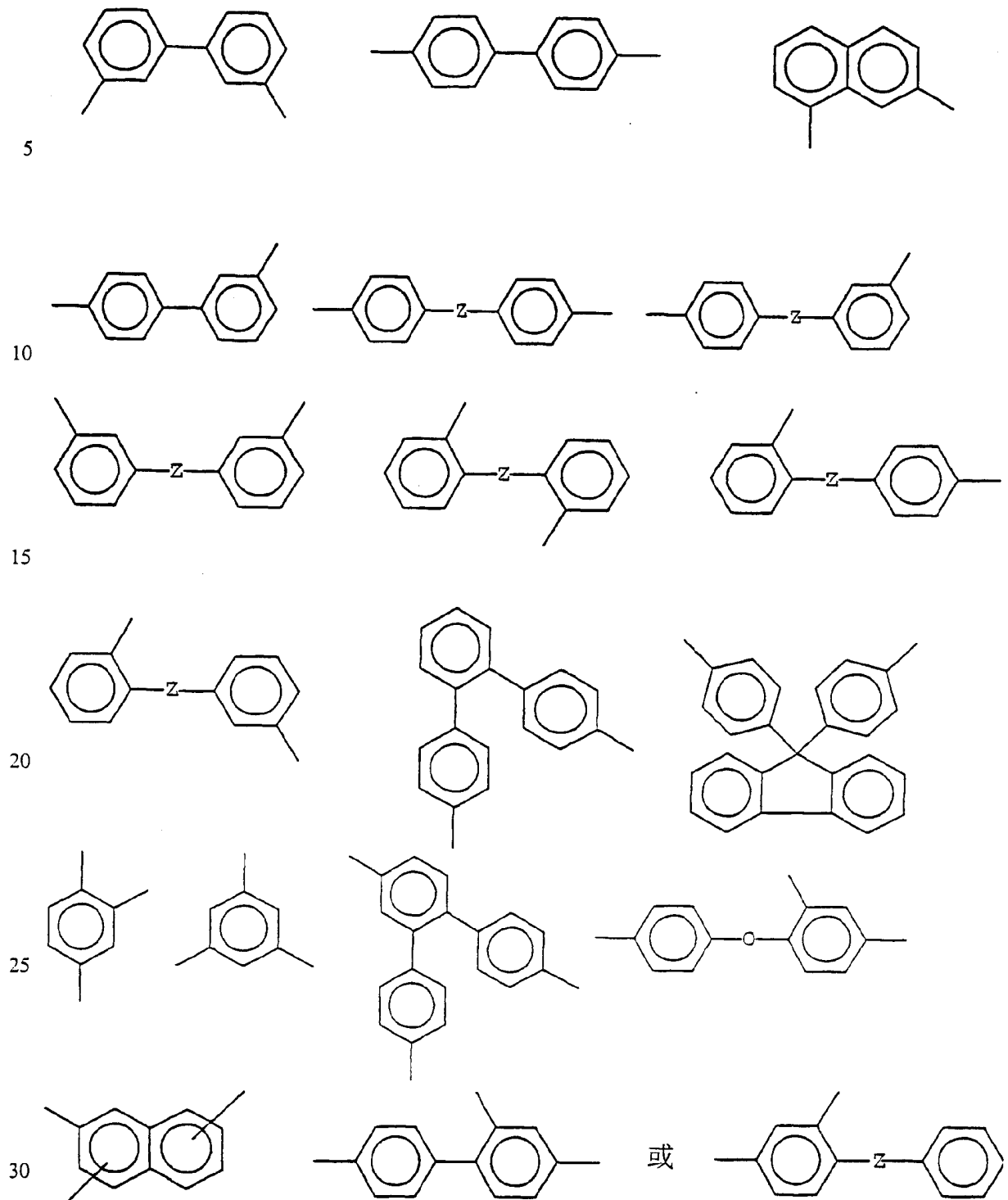
(c) 任选地，一种分子式如下的二乙炔基：



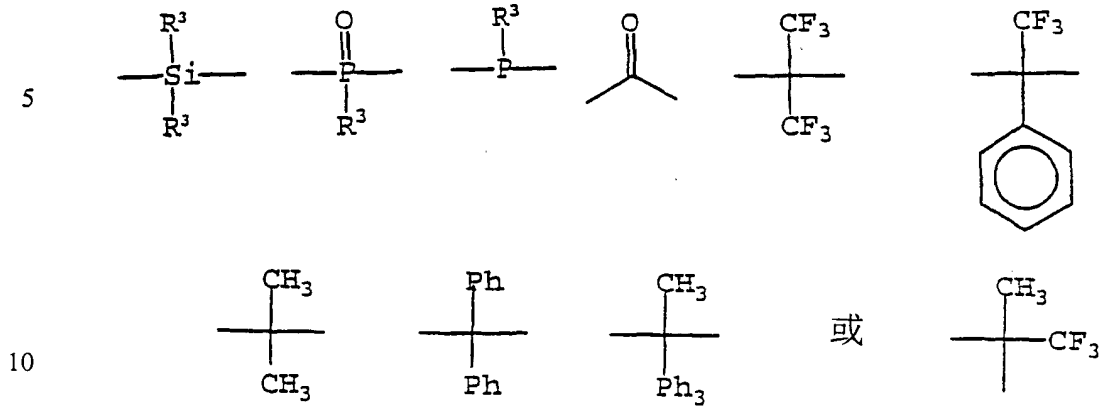
20 其中  $R^1$ ， $R^2$ ， $\text{Ar}^1$ ， $\text{Ar}^2$ ， $\text{Ar}^3$  和  $y$  如前所定义。

芳族部分的定义包括苯基，聚芳烃和熔融的芳族部分。“惰性取代”的意思是取代基团对环戊二烯酮和乙炔的聚合反应，本质上是惰性的；并且在具有环境物种例如水的微电子装置中，取代基团在使用硫化聚合物的条件下不会轻易地反应。此类取代基包括，例如 F，Cl，  
25 Br， $-\text{CF}_3$ ， $-\text{OCH}_3$ ， $-\text{O-Ph}$  和 1 到 8 个碳原子的烷基和 3 到大约 8 个碳原子的环烷基。例如，那些未取代或惰性取代的芳族部分包括：



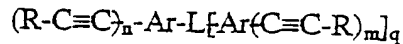


其中 Z 可以是: -O-, -S-, 亚烷基, -CF<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-, -O-CF<sub>2</sub>-, 全氟烷基, 全氟代烷氧基,



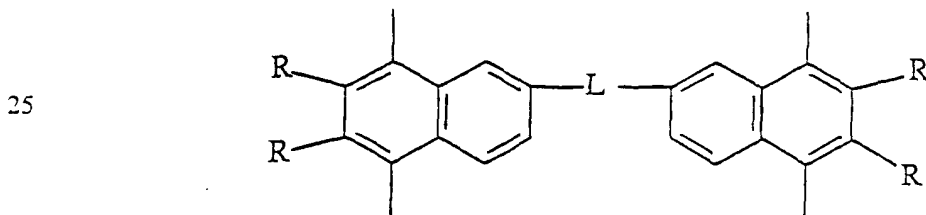
其中每一 R<sup>3</sup> 独立地是 -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 或 Ph。Ph 是苯基。

15 有机聚合物的第二优选类为具有如下分子式化合物的反应产物:



其中, 每一个 Ar 都是一个芳基基团或惰性取代芳基基团, 并且, 每一 Ar 包含至少一个芳环; 每一个 R 都独立地是氢, 烷基, 芳基或惰性取代烷基或芳基基团; L 是一个共价键或一个将一个 Ar 与至少另一个 Ar 连接的基团; n 和 m 是至少为 2 的整数; q 是一个至少为 1 的整数, 并且其中在至少一个芳环上的至少两个乙炔基基团对于另外一个

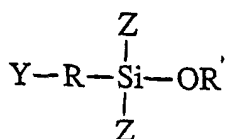
20 是邻位排列的。优选这些聚合物具有下列分子式:



30 有机硅酸盐树脂可以为取代的烷氧基硅烷或取代的酸基硅烷 (参见, 例如, 美国专利 5,994,489 和 WO00/11096) 的水解或部分水解的反应产物或这些硅烷的硫化产物。优选地, 在制造工序中应用水解的反应产物然后硫化。

烷氧基或酸基硅烷的水解产生了未水解的、部分水解的、完全水

解的和低聚的烷氧基硅烷或酸基硅烷的混合物。当水解的或部分水解的烷氧基硅烷或酸基硅烷同另外的烷氧基硅烷或酸基硅烷反应产生水、醇或酸和一个 Si-O-Si 键的时候发生低聚合。此处用到的，术语“水解的烷氧基硅烷”或“水解的酸基硅烷”包括任何程度的水解，部分的或完全的，以及低聚的。水解前的取代的烷氧基或酸基硅烷优选为以下分子式：



10

其中，R 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烃基、亚芳基或一个直接键(direct bond)；Y 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基、C<sub>2-6</sub> 炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、3-甲基丙烯酰氧基、3-丙烯酰氧基、3-氨基乙基-氨基、3-氨基、-SiZ<sub>2</sub>OR' 或 -OR'；R' 在每次出现时为一个独立的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 酰基；Z 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基、C<sub>2-6</sub> 炔基、C<sub>6-20</sub> 芳基或 -OR'。术语“亚烷基”指的是一种附属在相同碳原子上的脂肪族烃基。术语“亚烃基”指的是一种符合分子式-(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)-的基。术语“芳基”指的是一种芳族基，“芳族”是如莫里森(Morrison)和博伊德(Boyd)在有机化学(Organic Chemistry)3rd Ed., 1973 中描述的，定义为含有(4n+2)个电子。术语“亚芳基”指的是一种具有两个附属点的芳基。术语“烷基”涉及饱和脂肪族基团，如甲基、乙基等。“链烯基”涉及含有至少一个双键的烷基，如乙烯、丁烯等。“炔基”涉及含有至少一个碳-碳三键的烷基。“酰基”涉及一种具有 -C(O)R 结构的基团（例如，一个 C<sub>2</sub> 酰基即为 -C(O)CH<sub>3</sub>）。

“酸基”涉及一种具有 -OC(O)R 结构的基团。在前描述的基团也可以含有其它的取代基，如卤素、烷基、芳基和杂基，如醚、肟基、酯、酰胺；或酸或碱部分，例如，羧基的、环氧的、氨基的、磺酸基的或巯基的，只要烷氧基硅烷同涂层组合物的其它组分相容。优选地，所用的硅烷为硅烷的混合物。硅烷可以为烷氧基硅烷、酸基硅烷、三烷氧基硅烷、三乙酸基硅烷、二烷氧基硅烷、二乙酸基硅烷、四烷氧基硅烷或四乙酸基硅烷。一些直接附着到硅原子上的有机基团的实例可

25  
30

以为苯基、甲基、乙基、乙丙烯酰氧丙基(ethacryloxypropyl)、氨基丙基、3-氨基乙基氨基丙基、乙烯基、苄基、双环庚烯基、环己烯基乙基、环己基、环戊二烯基丙基、7-辛-1-烯基、苯乙基、烯丙基或乙酸基。硅烷优选通过无溶剂工序水解或部分水解。硅烷保持有机部分甚至在固化之后一些有机基仍然直接键连到硅原子上。为了在硬面层或蚀刻销层中平衡所需特性，可以使用硅烷的混合物。例如，申请人已经发现将芳基烷氧基或芳基酸基硅烷（例如，苯基三甲氧基硅烷）与具有不饱

5 和碳-碳键基团（例如，链烯基或 alkyidenyl 部分如乙烯基或苯基乙炔基）的烷氧基硅烷或酸基硅烷结合使用，将会为优选的有机聚合物电

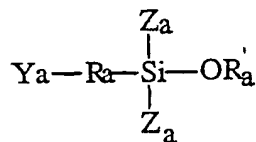
10 介质材料提供优良的润湿、涂覆和粘合性能，特别是那些具有附加碳-碳不饱和键的芳族聚合物。芳族取代硅烷的存在同样提高了单个硅烷体系中的湿度灵敏性和介电常数。而且，已经发现将烷基烷氧基硅烷或烷基酸基硅烷（例如，甲基三甲氧基硅烷或乙基三甲氧基硅烷）与芳基和不饱和取代的硅烷结合使用，能够进一步提高所得的薄膜的湿

15 度保持力/排除力和降低介电常数。而且，一烷氧基、一酸基、二烷氧基、二酸基、三烷氧基、三酸基、四烷氧基硅烷或四酸基硅烷的混合物可以以混合物的状态使用并能够增强蚀刻选择性，分支调节性等等。

这些硅烷混合物的水解反应产物是本发明的一个实施方案。特别地，优选下列组合物，该组合物是混合物的水解或部分水解的产物，

20 该混合物包括

(a) 50-95 摩尔%的硅烷，具有分子式

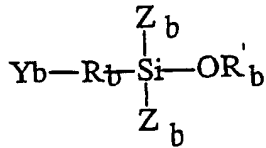


25

其中 Ra 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烃基、亚芳基或一个直接键；Ya 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基、C<sub>2-6</sub> 炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、3-甲基丙烯酰氧基、3-丙烯酰氧基、3-氨基乙基-氨基、3-氨基、-SiZa<sub>2</sub>ORa' 或-ORa'；Ra' 在每次出现时为一个独立的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 酰基；Za 为

30 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基、C<sub>2-6</sub> 炔基、C<sub>6-20</sub> 芳基或-ORa'，只要至少一个 Za 或 Ra-Ya 结合起来含有一个非芳族碳碳不饱和键。

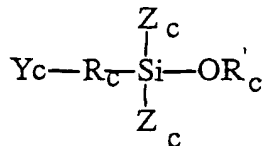
(b) 5-40 摩尔%



5

其中 R<sub>b</sub> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烃基、亚芳基或一个直接键；  
Y<sub>b</sub> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基、C<sub>2-6</sub> 炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、3-甲基丙烯  
酰氧基、3-丙烯酰氧基、3-氨基乙基-氨基、3-氨基、-SiZ<sub>b</sub>OR<sub>b</sub>' 或-OR<sub>b</sub>  
'；R<sub>b</sub>' 在每次出现时为一个独立的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 酰基；Z<sub>b</sub> 为  
10 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基、C<sub>2-6</sub> 炔基、C<sub>6-20</sub> 芳基或-OR<sub>b</sub>'，只要至少一个  
Z<sub>b</sub> 或 R<sub>b</sub>-Y<sub>b</sub> 结合起来含有一个芳环。

(c) 0-45 摩尔%



15

其中 R<sub>c</sub> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 亚烃基、亚芳基或一个直接键；  
Y<sub>c</sub> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基、C<sub>2-6</sub> 炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、3-甲基丙烯  
酰氧基、3-丙烯酰氧基、3-氨基乙基-氨基、3-氨基、-SiZ<sub>c</sub>OR<sub>c</sub>' 或-OR<sub>c</sub>  
20 '；R<sub>c</sub>' 在每次出现时为一个独立的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 酰基；Z<sub>c</sub> 为  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基、C<sub>2-6</sub> 炔基、C<sub>6-20</sub> 芳基或-OR<sub>c</sub>'，只要至少一个  
Z<sub>c</sub> 或 R<sub>c</sub>-Y<sub>c</sub> 结合起来含有一个链烯基。摩尔百分比基于存在的硅烷  
(a)、(b)和(c)的总摩尔数。

25 这些基于混合物的有机硅烷在微电子装置的制造中可以用作硬面  
层、蚀刻销或粘合促进剂，特别是那些可能具有不饱和碳碳的优选有  
机电介质聚合物层。

水解有机硅烷组合物的加工可以通过调节来获得所需性能，例如  
控制分子量，聚合物体系结构（例如，嵌段共聚物，无规共聚物等等）。  
当使用了有机硅烷的结合物且该有机硅烷的其中之一较其它的反应性  
30 明显时，发明人已经发现在水解反应进行过程中优选不断地加入更多的  
反应性种类。这确保了两种类型硅烷的残留物更均一地分布在反应  
生成的低聚体或聚合物中。调节加入速率以提供反应生成的聚合物中

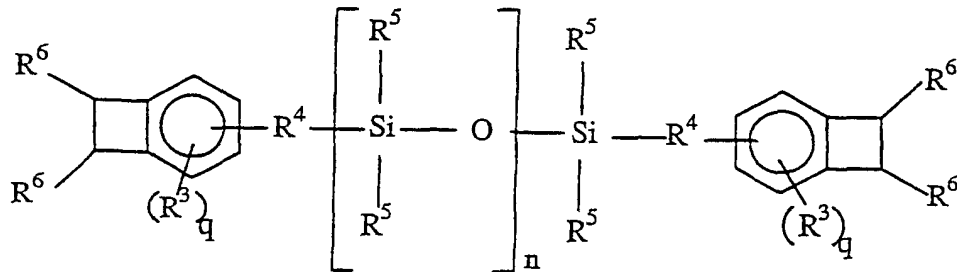


所需的硅烷残留物的混合物。此处，“不断地加入”意味着反应性硅烷的加料不是一次加入而是按几个均分部分加入，或者更优选以理想的加成速率逐渐注入或加入。另外，在水解反应中不断地加入水同样有助于分子量的控制。水解时加入的水的用量也同样重要。如果使用过少的水，可能引起胶凝。如果使用过多的水，可能引起相分离。对于

5 优选的组合物，每摩尔硅烷可加入 1-3 摩尔水，更优选每摩尔硅烷加入 1.5-2.5 摩尔水。

其它适宜的有机硅酸盐树脂是基于苯并环丁烯化学的树脂。优选的有机硅氧烷是由如下分子式的单体制成的：

10



15

其中

每个  $R^3$  独立地为 1-6 碳原子的烷基、三甲代甲硅烷基、甲氧基或氯；优选  $R^3$  为氢；

20 每个  $R^4$  独立地为二价的、烯键不饱和有机基，优选为 1-6 碳原子的链烯基，最优选为  $-\text{CH}_2=\text{CH}_2-$ ；

每个  $R^5$  独立地为氢、1-6 碳原子的烷基、环烷基、芳烷基或苯基；优选  $R^5$  为甲基；

每个  $R^6$  独立地为氢、1-6 碳原子的烷基、氯或氰，优选氢；

25  $n$  为不小于 1 的整数；

每个  $q$  为 0 至 3 的整数。

优选的桥接二苯并环丁烯单体的有机硅氧烷可以通过已披露的方法制备，例如，美国专利 4,812,588；5,136,069；5,138,081 和 WO94/25903。

30 适宜的低聚苯并环丁烯基硅氧烷可购自 Dow 化学公司，商品名 CYCLOTENE<sup>TM</sup>。这些材料本身具有约为 2.65 的低介电常数的优点，因此，可被放置于微电子装置中作为嵌入式硬面层而对装置的性能没有明显的有害影响。前述的水解硅烷同样具有低于 4 的介电常数，这

就是目前通常使用的二氧化硅的介电常数的值。氮化硅同样被普遍使用且具有约为 7 的介电常数。硅烷同样是高度热稳定的，且因此能够承受严格的制备工艺条件。

5 烷基或芳基取代的硅倍半环氧乙烷 (silsesquioxanes) 同样可以作为有机硅酸盐树脂使用。

底材优选为电活性底材，包括，优选为半导体材料，如硅片、绝缘体上的硅、或镓/砷化物。优选地，该底材包括晶体管。底材可以包括在前应用的金属连接层和/或电绝缘材料。如以上讨论的或其它已知的电介质，这些电绝缘材料可以为以上讨论的有机聚合物或其它已知介电质，如二氧化硅、氟化的二氧化硅、氮化硅、硅倍半环氧乙烷等等。在前应用的金属连接层可以具有凸起的部分，在这种情况下，有机聚合物或其前体必须能够填满这些部分之间的空隙。

有机聚合电介质可通过任何已知能够达到所需厚度的方式应用于底材。优选地，有机聚合物的未硫化聚合物或低聚体是由旋转速率为 15 500 至 5000rpm 的溶剂体系旋转涂布的。有机聚合物层的厚度优选为小于 5000nm，更优选约为 50 至 2000nm。适宜的溶剂包括 1,3,5-三甲基苯，吡啶，三乙胺，N-甲基吡咯烷酮 (NMP)，甲基苯甲酸酯，乙基苯甲酸酯，丁基苯甲酸酯，环戊酮，环己酮，环庚酮，环辛酮，环己基吡咯烷酮和醚或羟基醚（如二苄醚，二甘醇二甲醚，三甘醇二甲醚，20 二甘醇乙基醚，二甘醇甲基醚，双丙甘醇甲基醚，双丙甘醇二甲醚，丙二醇苯醚，丙二醇甲基醚，三丙二醇甲基醚），甲苯，二甲苯，苯，双丙甘醇一甲基醚乙酸酯，二氯苯，异丙二醇碳酸酯，萘，二苯醚，丁内酯，二甲基乙酰胺，二甲基甲酰胺和上述物质的混合物。

然后从涂层除去残余液体，低聚体，或未硫化聚合物优选通过加 25 热硫化。优选地，最初的加热步骤是在大气压的氮气下在加热板上进行的，接下来在加热板或炉中高温硫化。优选的聚芳撑的硫化温度，在 U.S.5,965,679 中披露的范围为 50°C 至 600°C，更优选为 100 至 450 °C，持续 0.1 至 60 分钟。在制造多孔的第一层时，需要提供特殊工序以燃烧或除去活性成孔原 (porogen)。例如，见 WO00/31183。

30 在应用（应用步骤可以包括一个烘焙步骤以除去残余溶剂）和随意地，硫化第一层之后，应用有机硅酸盐材料。任何已知的涂布工序

都可以使用，例如单体汽相淀积、旋转涂布、浸渍涂布、喷涂等等。然而，优选低聚体或低分子量的聚合物溶液的旋涂转布。有机硅酸盐层的厚度优选大于 50 埃(5nm)，更优选大于 100 埃。优选地，对于顶部硬面层来说层厚约小于 1000 埃，对于嵌入式面层来说层厚约小于 500 埃。根据第一个实施方案，有机硅酸盐材料的硫化优选在 50 至 500 °C，更优选为 100 至 400 °C，持续 0.1 至 60 分钟。准确的温度将依赖于所选的有机硅酸盐材料。在有机硅酸盐材料上应用光致抗蚀剂。根据传统方式成像并显影光致抗蚀剂，以便除去硬面层上暴露图样的那一部分光致抗蚀剂。然后可以将有机硅酸盐硬面层蚀刻，以便暴露第一层电介质的一部分。有机硅酸盐硬面层的蚀刻可以采用任何方式，例如湿蚀刻（例如，电气化学的、光电化学的或断路蚀刻(open circuit etching)）或干蚀刻（例如，蒸汽、等离子、激光、电子束、离子）技术，如 Etching in Microsystems, Michael Kohler, Wiley-VCH 中所述。光致抗蚀剂可以在蚀刻期间或在一个单独的除去步骤中除去。第一电介质层的暴露部分然后通过如干蚀刻或湿蚀刻的方式蚀刻以形成沟槽、通路或其它所需特征。如果需要，第二有机聚合物层可以在形成图案的有机硅酸盐层上涂施并硫化。任何类型的第二硬面层，优选仍为有机硅酸盐，可以涂施在第二层有机聚合物上并根据标准工序形成图案。有机聚合物然后可被蚀刻在嵌入式硬面层或蚀刻销上，在该处图样在嵌入式硬面层中是敞开的，并向下贯穿第一层有机聚合物。

根据第二个实施方案，可硫化的有机硅酸盐配方（例如，b-步骤的或部分硫化的低聚物或水解的或部分水解的有机硅烷）包括一种光活性剂，如可进一步引发可硫化的聚合物硫化或交联的光引发剂。该化合物的实例包括过氧化物、偶氮化合物和苯偶姻衍生物。光活化剂，基于有机硅酸盐的可旋转涂布的配方 BCB 可从 Dow 化学公司买到，商品名 CYCLOTENE 4000 系列。二者择一地，该体系为包含一种光活性化合物和一种单独溶解抑制剂的体系，或优选为溶解抑制剂，其本身是光活性的。适宜的光敏性溶解抑制剂组合物/化合物的非限制性实例三羟基苯甲酮的磺酰酯（例如，THBP）和枯基苯酚。在此例中，在应用了有机硅酸盐并除去多余溶剂之后，有机硅酸盐硬面层被暴露于激活辐射波长，并进一步在有机聚合物层上显影留下硬面层图样。

结果，光活性剂的使用能够导致或正或负的曝光性能。正意味着在曝光时光引发剂交联，负意味着光引发剂在曝光时断裂了键。工艺上已为人们所知的适宜显影剂包括烃、乙二醇、乙二醇醚、取代的芳香溶剂和它们的混合物。然后将硬面层如第一个实施方案硫化。硫化后，  
5 将暴露的有机聚合物层如第一个实施方案蚀刻。

根据第三个实施方案，在第一有机聚合物电介质层上涂施后，将有机硅酸盐材料硫化，优选在 50 至 500℃，更优选为 100 至 400℃，持续 0.1 至 60 分钟。准确的温度将依赖于所选的有机硅酸盐材料。然后第二有机聚合物电介质层可以前述的任何涂布方式应用，并完成有机  
10 聚合物层的全部或部分硫化。可以使用各种双波纹工序(dual damascene process)，用内含有有机硅酸盐层作为蚀刻销来构成沟槽和通路结构以控制沟槽的均匀、深度和/或形状。然后可以将有机硅酸盐硬面层蚀刻以暴露第一层电介质的一部分。有机硅酸盐硬面层的蚀刻可以采用任何方式，例如湿蚀刻（例如，电化学的、光电化学的或断路  
15 蚀刻）或干蚀刻（例如，蒸汽、等离子、激光、电子束、离子）技术，如 Etching in Microsystems, Michael Kohler, Wiley-VCH 中所述。第一电介质层的暴露部分然后通过如干湿蚀或湿蚀刻的方式蚀刻以形成通路或其它所需特性。

可以使用的一些双波纹工序的实例包括如下：

20 方案 1：使用非牺牲性的硬面层作为嵌入式硬面层，并使用一个单顶硬面层，在通路水平上借助图样。在此方案中，通路水平电介质在应用了嵌入式硬面层和后续涂施及光致抗蚀剂成样之后淀积。铜扩散阻挡层可以应用在电介质层下，此处扩散阻挡层也可以在工序中适当的点被蚀刻来构成对金属通路的连接。该集成过程可以有如下选择来  
25 继续：选择 1：仅蚀刻硬面层；选择 2：完全蚀刻硬面层并部分蚀刻电介质；选择 3：完全蚀刻硬面层和电介质；选择 4：完全蚀刻硬面层、电介质和扩散阻挡层。光致抗蚀剂被除去且沟槽水平电介质在顶部硬面层和光致抗蚀剂应用及成样之后应用。然后该结构被蚀刻向下到底材水平中，其中通路通道已经形成，或向下到嵌入式硬面层中，其中  
30 硬面层还未预先形成图案。

方案 2：在方案 2 中，下列层按顺序被应用于底材：扩散阻挡层、

通路水平电介质、嵌入式硬面层、沟槽水平电介质、沟槽硬面层和已成样的光致抗蚀剂。然后沟槽硬面层被蚀刻为所需沟槽外形。然后涂施通路成样的光致抗蚀剂且通路蚀刻根据下列选择进行：选择 1：通路外形仅蚀刻从沟槽电介质到嵌入式硬面层的顶部，接着蚀刻嵌入式硬  
5 面层，然后蚀刻沟槽和通路；选择 2：通路外形蚀刻从沟槽电介质到嵌入式硬面层，接着蚀刻沟槽和通路；选择 3：通路外形蚀刻一直到底材，接着蚀刻剩下的沟槽外形。

方案 3：在此方案中，下列层按顺序被涂施于底材：扩散阻挡层、通路水平电介质、嵌入式硬面层、沟槽水平电介质、沟槽硬面层和已成  
10 成的光致抗蚀剂。然后沟槽硬面层被蚀刻为所需通路外形。下一个蚀刻步骤可以继续将通路外形向下成型到叠层中任何所需层。然后蚀刻顶部硬面层为沟槽外形并完成剩下的沟槽和通路的蚀刻。

方案 4 同方案 2 类似，除了使用一个双顶硬面层。

方案 5 同方案 3 类似，除了使用一个双顶硬面层。

15 方案 6-8 同方案 1-3 类似，但分别使用了光定义的嵌入式硬面层，如本专利文献中所介绍的。不需要光致抗蚀剂形成嵌入式硬面层。

方案 9 和 10 同方案 4 和 5 类似，但所有硬面层是可光定义的。

方案 11 未使用嵌入式硬面层而使用了双顶硬面层和计时蚀刻形成通路和沟槽。沟槽或通路外形都可以第一个形成。

20 方案 12 同方案 11 相似但双顶硬面层中至少一个使用了光定义的硬面层。

方案 13-24 同方案 1-12 相同，但除去顶部硬面层而不是留在叠层中。

25 在方案 1-24 中，在通路和沟槽形成之后发生金属化，可以包括使用现有技术已知的阻挡层材料。

在本发明中使用 1-24 方案时，硬面层中至少一个是如此处定义的有机硅酸盐且一个电介质层是有机聚合物。使用有机硅酸盐硬面层和有机聚合电介质程序上的变化被认为在本发明的范围之内。例如，在有机聚合电介质中蚀刻一个图样之后，可以通过已知工序加入金属连接。  
30 例如，将铜和衬垫材料内连接，例如，钽、钛、钽基合金、钛基合金和钨基合金可以通过物理蒸汽、热、化学的或等离子支持的汽相

淀积应用。铜颗粒层也可以通过物理、热、等离子支持的蒸汽、无电镀或电镀的淀积应用后，电镀金属铜。如果内连接体系接下来在足够高的温度（大于 200°C）下被退火，基于有机硅酸盐硬面层的苯并环丁烯（BCB）将开始降解且易于用弱酸清除。二者择一地，钨塞可由已知方式在通路中形成。

提高平坦化（planarization）和/或除去表面层或特征的化学机械抛光法（Chemical Mechanical Polishing）也可以根据已知方式使用。除去光致抗蚀剂和其它残留层的洗涤步骤也可以如已知方式使用。

注意由于有机硅酸盐硬面层本身具有低介电常数，它将便于用作嵌入式硬面层，且未被从制品中除去，但最好另外有内连接/电介质层应用在其之上。二者择一地，有机硅酸盐硬面层可以通过任何已知工序除去，例如，氧/溶剂处理、热降解加溶剂洗涤等等。

使有机硅酸盐树脂用作有机聚合物电介质硬面层的一个重要因素在于有机硅酸盐树脂是相对抗用于蚀刻的有机聚合物电介质的化学物品的。蚀刻选择性可被定义为有机聚合物电介质的厚度除以在暴露于相同的蚀刻化学物品时除去的有机硅酸盐的厚度。根据本发明，蚀刻选择性优选为至少是 3，更优选为至少是 5。对于水解硅烷，蚀刻选择性可以更高-在大于 10 等级上，优选大于 20。蚀刻选择性可以通过实施处理工序被提高，例如，暴露在氟化的等离子下，和基于有机硅酸盐的 BCB 上的光或电子束辐射。

在以一些的特殊实例形式考察时，本发明的一些优势变得更加明显。

一种方法是使用一种非牺牲性的（即，不是除去而是使层成为装置上永久的一部分）、非光定义的有机硅酸盐。这允许用低介电常数旋转涂布淀积的硬面层代替汽相淀积的硬面层。仍然应用标准成样惯例。装置中性能的提高是由于多层电介质叠层的组合介电常数的降低来获得的。本发明中旋转涂布硬面层的相对介电常数为 3.2 左右，优选为 3.0 和 1.8 之间，且同标准的汽相硬面层相比，它们具有在 9 和 3.0 之间的相对介电常数。其次，成本的降低是由于旋转涂布电介质本身更低的拥有成本（cost-of-ownership）获得的。

第二种方法是使用一种牺牲性的（即，除去该层）、非光定义的有

机硅酸盐树脂。仍然应用标准成样惯例。在成样步骤后，一种专门的处理步骤包括，例如，氧和溶剂处理被用于除去牺牲性的旋转涂布硬面层。由于除去了此层，就能够获得最低的可能的介电常数。产量和可靠性的提高是由于多层构造中界面数目的降低来获得的。

5 第三种方法是使用一种非牺牲性的、光定义的有机硅酸盐。除第一种方法中指出的优势外，由于工艺所致缺陷的可能性的降低，可以预见产量上的提高。同样，对于光致抗蚀剂和软面层的需要也降低或消除了。

10 第四种方法是使用一种牺牲性的、光定义的有机硅酸盐。在第二种方法中提出的优势仍然适用，另外增加了由于工艺所致缺陷的可能性的降低而获得的产量提高的附加优势，以及由于消除了对光致抗蚀剂或软面层的需要而获得的工序简单化的附加优势。

本发明方法上的其它变化通过下列程序作为示例。

15 参见图 1，在底材 10 上，涂敷聚芳撑 20，例如，SiLK™ 半导体电介质，然后硫化。在硫化的聚芳撑 20 上涂敷有机硅酸盐 30，然后再硫化。在有机硅酸盐 30 上，汽相淀积无机硬面层 40。光致抗蚀剂被涂敷在无机硬面层 40 上并形成图案和显影，然后蚀刻硬面层 40 并洗涤除去剩余的光致抗蚀剂以显露无机硬面层 40 中的沟槽图案 41。涂施第二层光致抗蚀剂，暴露并显影，然后蚀刻有机硅酸盐 30。剩余的光致抗蚀剂再次被除去以显露有机硅酸盐 30 的通路图案 31。参见图 1d，在有机聚合物中蚀刻通路 21，接着将蚀刻化学物品改变为蚀刻有机硅酸盐的化学物品并使用计时蚀刻形成沟槽 22。硬面层 40 可以通过传统的除去方式在此时被除去。在淀积衬垫 50、铜颗粒和电镀的铜 60 到底材上之前，可以使用后蚀刻清洁。铜 60 可以如 1f 所示进行化学机械抛光以平坦化。然后铜可在高温下退火且有机硅酸盐树脂将易于用弱酸净化除去。如需要，帽层 70 可被淀积并重复这些步骤以便提供其它层。

25 参见图 2，在底材 10 上，涂敷聚芳撑 20，然后硫化。光活性有机硅酸盐 32，例如，CYCLOTENE 4022 光定义的 BCB 树脂，被涂施并除去溶剂。光活性有机硅酸盐暴露于活性波长辐射下是成影象的，且未暴露部分被除去以形成通路图样 33。然后硫化剩余的有机硅酸盐 32。涂施第二光活性有机硅酸盐 34，暴露并显影以形成沟槽图样 35，接着

硫化有机硅酸盐 34。可使用无氟气体蚀刻通路 21，接着用氟化气体蚀刻以除去有机硅酸盐硬面层 34 并形成沟槽 22。然后如在图 1 所述，构成金属化步骤。

如在前所述，本发明的工序可以用于双波纹制造。例如，底材为  
5 减式或双波纹内连接结构。涂施汽相淀积无机薄膜 ( $\text{Si}_x\text{O}_y$ 、 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_x\text{C}_y$ 、 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$ )，接着涂施有机聚合物（例如，SiLK 树脂）薄膜，将其烘焙并硫化。可以选择涂施嵌入式蚀刻销层（例如，汽相淀积层或更优选为本专利文献所述有机硅酸盐薄膜，它可随意地为光定义的）。嵌入式面层使用传统技术成样。接着，涂施第二有机聚合物薄  
10 膜，将其烘焙并硫化。在第二有机聚合物薄膜顶部，施行双硬面层策略，其中一层薄膜为有机硅酸盐薄膜且另一层为无机  $\text{Si}_x\text{O}_y$ 、 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_x\text{C}_y$ 、 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$  或金属膜（例如，Ta、TaN、Ti、TiN、TiSiN、TaSiN、WN、WSiN）。这里同样采用四种涂施方法，光定义的、非光定义的、牺牲性的和非牺牲性的有机硅酸盐层。

15 将用于通路和沟槽的抗蚀图或暴露并显影的有机硅酸盐图样转移到有机聚合物薄膜中的顺序可以按照通路优先和沟槽水平、沟槽水平上通路的完全或部分蚀刻优先、沟槽水平的沟槽优先、沟槽水平上沟槽的完全或部分蚀刻、或通路优先，或通路水平上完全或部分蚀刻，依赖于使用的嵌入式硬面层。一旦图样转移到 SiLK 薄膜，应用传统方式  
20 方式进行金属化。

本发明应用于减式制造方式以及波纹方式。对于减式方式，底材由传统技术生产的形成图案的金属特征组成。在填缝形式中，需要有机聚合物树脂（例如，SiLK H 半导体电介质）并通过任何适用技术沉积，经过烘焙和硫化步骤造成溶剂的蒸发和有机聚合物薄膜的稠化。  
25 有机聚合物薄膜可随意地被机械化工抛光或蚀刻（使用抗蚀刻回蚀 (resist etch back)、聚合物回蚀或任何其它相关方法）来获得完全平坦化了的薄膜。最后一步可以延迟。在有机聚合物薄膜上，可通过上述方式淀积有机硅酸盐 (OS) 薄膜。同样的，有机硅酸盐可以完全如下所描述为光定义的、非光定义的、牺牲性的和非牺牲性的：

30 选择 a：有机硅酸盐薄膜是非牺牲性和非光定义的。

在 OS 薄膜上涂施光致抗蚀图且通过干燥蚀刻技术将其转化为 OS



薄膜。接下来，通过在前所述的的传统方法，使用成样了的薄膜作为模板将有机聚合物薄膜成样。

选择 b: 有机硅酸盐薄膜是牺牲性和非光定义的。

在 OS 薄膜上涂施光致抗蚀图且通过干燥蚀刻技术将其转化为 OS 薄膜。接下来，通过在前所述的的传统方法，使用成样了的薄膜作为模板将有机聚合物薄膜成样。在有机聚合物薄膜形成图案后，通过在酸中消溶或干燥蚀刻或化学机械抛光除去 OS 薄膜。

选择 c: 有机硅酸盐薄膜是非牺牲性和光定义的。

如前所述，OS 薄膜被暴露并显影，通过干燥蚀刻技术将此图样转化为 OS 薄膜。接下来，通过在前所述的的传统方法，使用成样了的薄膜作为模板将有机聚合物薄膜成样。

选择 d: 有机硅酸盐薄膜是牺牲性和光定义的。

如前所述，OS 薄膜被暴露并显影，通过干燥蚀刻技术将此图样转化为 OS 薄膜。接下来，通过在前所述的的传统方法，使用成样了的薄膜作为模板将有机聚合物薄膜成样。在有机聚合物薄膜形成图案后，通过在酸中消溶或干燥蚀刻或化学机械抛光除去 OS 薄膜。

如果忽略之前的完全平坦化步骤，现将此步骤引入到流程中。在加工工序中推荐使用此步骤但并非必需的。一旦图样被转移成有机聚合物薄膜，可应用传统的填塞技术制造连接。

20

## 实施例

### 实施例 1-单水平双波纹结构的制造

SiLK-I 半导体树脂被旋转涂布到 200mm 硅底材上以形成约 1 微米厚的层。涂层在加热板上 325°C 下 1.5 分钟并在炉中 400°C 下 30 分钟硫化。接下来，将 CYCLOTENE 4022-35 光定义的 BCB 树脂旋转涂布到 SiLK-I 树脂层上。BCB 在 SiLK-I 涂层上形成均一的优质涂层且没有任何润湿缺陷。然后将 BCB 层暴露在 UV 光源下以使其成样，使用推荐的光定义步骤对 CYCLOTENE 4022-35 BCB 树脂进行显影和硫化。

然后使用基于氮/氧的等离子将定义的图样蚀刻在 SiLK-I 涂层中。蚀刻后，在 SiLK-I 涂层上剩余的 BCB 硬面层显示了相当好的蚀刻选择性。接下来，使用等离子汽相淀积对晶片进行金属化。首先，在溅射

晶片没有 VTAS 覆盖层的那一半被完全蚀刻。然而，有 VTAS 硬面层的 SiLK 树脂完全没有被蚀刻。结果，VTAS 硬面层对于 SiLK 树脂的蚀刻选择性大于 18:1（450nm 或完全除去了 SiLK 树脂/没有完全除去的 24.5nm VTAS）。

#### 5 实施例 4

将另外的晶片用 SiLK-I 550 树脂涂布并按照实施例 3 进行硫化。然后将这些晶片用 10%的 VTAS 溶剂涂布并在氮气下 340℃烘焙 1 分钟。然后第二层 SiLK-I 树脂被旋转涂布。该涂层具有合格的质量。然后将晶片在 400℃下 30 分钟硫化 5 次。在晶片上没有观察到起泡、剥皮或裂纹，因此证明了涂施此材料充分的热稳定性。

#### 10 实施例 5

通过将 3.92g 乙烯基三乙酸基硅烷（VTAS）和 1.13g 苯基三甲氧基硅烷（PTMS）加入到 95.15g Dowanol™PMA 中制备有机硅烷溶液。基于全部硅烷含量的等摩尔量的水被加入到该混合物中并将溶液摇动一整夜。用 0.1um 过滤器过滤溶液。

将约为 3mL 的所得溶液以 750rpm 涂施在 200mm 硅片上。在溶液分配之后立即将晶片以 10000rpm/秒加速至 3000rpm 并干燥 30 秒。干燥后，将晶片在加热板上 180℃烘焙 60 秒。硅烷薄膜的厚度为 152 埃。

将约为 3mL 的 SiLK™I 半导体电介质溶液（150nm 公称薄膜厚度）以 60rpm 涂施在上述制备的硅烷涂布了的晶片上。在分配了低聚物溶液之后立即将晶片以 10000rpm/秒加速至 3000rpm 并干燥 45 秒。干燥后，将低聚物在加热板上氮气层下 320℃进一步聚合 90 秒。在用加热板烘焙后，用肉眼评定晶片的缺陷。观察到极微的缺陷。SiLK 电介质薄膜的厚度约为 1400 埃（1400 A）。堆叠在硅片上的硅烷/SiLK 叠层的粘合力被测为 0.27 MPa-m<sup>1/2</sup>。

接下来的测试，包括蚀刻选择性，是在用与上述制备方式相似的方法制备出的晶片上进行的，且在实例例 6 中，显示了在涂施接下来的上层电介质时，下面的有机硅酸盐薄膜可能会被损坏或部分地除去。避免这种问题的不同方式包括上层电介质旋转配方的溶剂选择、提高有机硅酸盐层交联或均一性的硅烷单体的选择、提高层均一性的有机硅酸盐材料的制造方式（例如，见实施例 10）。

淀积钛的薄层（200A）之后溅射淀积一厚层铜薄膜。此时，模拟典型的铜退火将晶片在 400°C 退火 1 小时。最后，使用柔软的磨光布料（棉）和 1,3,5-三甲基苯溶剂除去 BCB 硬面层表面上剩余的铜和 BCB 硬面层。结果是除去了顶部的 BCB/Ti/铜层但在定义了的特征部分内留下了铜。

### 实施例 2

CYCLOTENE 7200 树脂配方通过 1,3,5-三甲基苯稀释为不同的固体含量水平。然后将其旋转涂布到已固化的 7000 埃（7000A）厚的 SiLK-I 树脂薄膜上。然后使用标准的推荐工序光定义 BCB。然后使用氮/氧等离子蚀刻该部分。结果如表 I 所示，说明了此非最优化蚀刻工序的蚀刻选择性为 8:1。

表 I：Cyclotene（甲基环戊烯醇酮）树脂对 SiLK 树脂的蚀刻选择性

BCB 溶液中的固体%	蚀刻前硬面层厚度, 埃	蚀刻后硬面层厚度, 埃	硬面层蚀刻量 埃	最大蚀刻选择性
10	928	0	928	7.5:1
15	3025	2150	875	8.0:1
20	8618	6550	2068	3.4:1
30	26680	25532	1148	6.1:1

### 实施例 3

将乙烯基三乙酸基硅烷(VTAS)分别以占 3.5wt.%和 10.0wt.%加入到 Dowanol PMA 中。通过按照 1 摩尔 VTAS 加入 1 摩尔水的量加水水解 VTAS。接下来，用两种溶液旋转涂布两个裸露的硅片并在氮气保护层下 340°C 烘焙 1 分钟。VTAS 层的厚度在烘焙后对于 3.5%和 10%的溶液分别约为 24.5nm 和 132nm。

分开地，另外的晶片是通过用 SiLK-I550 电介质树脂旋转涂布 100mm 硅片并在 400°C 下硫化 30 分钟制成的。使用表面光度测定法，SiLK 层的厚度约为 450nm。然后将备用的晶片用低粘性胶带覆盖，致使仅暴露一半晶片。然后旋转涂布 VTAS/PMA 溶液，除去低粘性胶带，并将晶片在加热板上氮气环境下 340°C 放置 1 分钟。结果得到半涂布的晶片，一个使用 3.5%的溶液，另一个使用 10%的溶液。

然后将这些晶片在氮-氧等离子下暴露 1 分钟。在等离子处理后，

### 实施例 6

将 4.9g 0.001N HCL 加入到 15.3g Dowanol PMA 中, 制备有机硅烷溶液。将 PMA 混合物置于冰浴器中并在搅拌时加入 1.7g PTMS。然后将 18.3g VTAS 缓慢加入到溶液中。将硅烷溶液摇动 60 分钟然后通过  
5 将 39.47g 该溶液加入到 93.30g Dowanol PMA 中将其稀释为 14.8wt.% 的有机硅烷。将溶液摇动 5 分钟然后允许将其平衡。通过将 16.90g 14.8% 的备用溶液加入到 33.11g Dowanol PMA 中使溶液进一步稀释为 10wt.% 的有机硅烷。

将约为 3mL 上述制备的硅烷溶液以 750rpm 涂施在 200mm 硅片表面。  
10 在分配了溶液之后立即将晶片以 10000rpm/秒加速至 3000rpm 并干燥 30 秒。干燥后, 将晶片在加热板上 180℃ 烘焙 60 秒。硅烷薄膜的厚度为 310 埃 (310 Å)。

将约为 3mL 的 SiLKI 半导体电介质溶液 (100nm 公称薄膜厚度) 以 60rpm 涂施在上述制备的硅烷涂布了的晶片上。在分配了低聚物溶液之后立即将晶片以 10000rpm/秒加速至 3000rpm 并干燥 45 秒。干燥  
15 后, 将低聚物在加热板上氮气保护层下 320℃ 进一步聚合 90 秒。在用加热板烘焙后, 肉眼评定晶片的缺陷。观察到极微的缺陷。SiLK 电介质薄膜的厚度约为 1080 埃 (1080 Å)。

### 实施例 7

如实施例 5 制备有机硅酸盐溶液, 除了在溶液中不加入 PTMS。仅使用 VTAS 作为硅烷成分。公称的有机硅烷浓度 (100% VTAS) 为  
20 4.5wt.%。

将约为 3mL 上述制备的硅烷溶液以 750rpm 涂施在 200mm 硅片表面上。在分配了溶液之后立即将晶片以 10000rpm/秒加速至 3000rpm 并  
25 干燥 30 秒。干燥后, 将晶片在加热板上 180℃ 烘焙 60 秒。硅烷薄膜的厚度为 240 埃 (240 Å)。

将约为 3mL 的 SiLK<sup>TM</sup>I 半导体电介质溶液 (100nm 公称薄膜厚度) 以 60rpm 涂施在上述制备的硅烷涂布了的晶片上。在分配了低聚物溶液之后立即将晶片以 10000rpm/秒加速至 3000rpm 并干燥 45 秒。干燥  
30 后, 将低聚物在加热板上氮气保护层下 320℃ 进一步聚合 90 秒。在用加热板烘焙后, 肉眼评定晶片的缺陷。可以观察到大量的薄膜缺陷,

特别是反润湿区域和薄膜收缩区域。SiLK 薄膜的厚度约为 1170 埃。

5 然后如上所述制备一系列晶片,除了 SiLK 电介质薄膜厚度在 1170 A 至 10400 A 之间变化以外。用目视等级来表征 SiLK 电介质薄膜的质量特性,其中用 10 表示非常差的薄膜质量(大量的反润湿和/或收缩)和用 1 表示完美的薄膜质量。下表给出了薄膜质量和 SiLK 薄膜厚度。包括了实施例 5 和实施例 6 所述晶片作为比较。这证明了对于薄保护涂层薄膜来说,该涂层与底层的相容性较厚保护涂层薄膜表现得更加敏感。

晶片标识符	有机硅烷薄膜厚度, 埃	SiLK 薄膜厚度, 埃	薄膜质量
A	240	1170	10
B	240	1440	10
C	240	2560	5
D	240	3760	2
E	240	5700	2
F	240	10400	2
实施例 5	150	1440	2
实施例 6	310	1080	2

#### 实施例 8

10 如实施例 7 制备有机硅烷溶液,除了最终有机硅烷浓度为 2.5wt.%。

如实施例 7 所述制备一系列晶片。下表总结了薄膜质量和这些晶片的厚度。包括了实施例 5 和实施例 6 所述晶片作为比较。

晶片标识符	有机硅烷薄膜厚度, A	SiLK 薄膜厚度, A	薄膜质量
A'	120-140	1170	10
B'	120-140	1440	10
C'	120-140	2560	1
D'	120-140	3760	1
E'	120-140	5700	1
F'	120-140	10400	1
实施例 5	150	1440	2

实施例 6	310	1080	2
-------	-----	------	---

### 实施例 9

这是一个制造埋入的蚀刻销层的实施例。

将约为 3mL 来自 Dow 化学公司的 AP4000 粘合剂促进剂以 750rpm 涂施在 200mm 硅片上。在分配了溶液之后立即将晶片以 10000rpm/秒  
5 加速至 3000rpm 并干燥 30 秒。干燥后，将晶片在加热板上 180℃ 烘焙 60 秒。硅烷薄膜的厚度为 152Å。将约为 3mL 的 SiLK I 半导体电介质  
溶液（400nm 公称薄膜厚度）以 60rpm 涂施在上述制备的用粘合剂促进剂涂布了的晶片上。在分配了低聚物溶液之后立即将晶片以  
10 10000rpm/秒加速至 3000rpm 并干燥 45 秒。干燥后，将低聚物在加热板上氮气保护层下 320℃ 进一步聚合 90 秒。然后在真空下 400℃ 硫化  
涂布晶片 30 分钟。

将约为 3mL 实施例 6 中制备的有机硅烷溶液以 750rpm 涂施在硫化了的 200mm 硅片表面上。在分配了溶液之后立即将晶片以 10000rpm/  
秒加速至 3000rpm 并干燥 30 秒。干燥后，将晶片在加热板上 180℃ 烘  
15 焙 60 秒。将约为 3mL 的 SiLK I 半导体电介质溶液（100nm 公称薄膜  
厚度）以 60rpm 涂施在晶片上。在分配了低聚物溶液之后立即将晶片  
以 10000rpm/秒加速至 3000rpm 并干燥 45 秒。干燥后，将低聚物在加  
热板上氮气保护层下 320℃ 进一步聚合 90 秒。在用加热板烘焙后，肉  
眼评定晶片的缺陷。观察不到缺陷。

### 实施例 10

这个实施例证明了将不同硅烷结合使用的优势。

将 0.58g 1N 醋酸加入到 3.19g 苯基三甲氧基硅烷 (PTMS) 中制备  
有机硅烷溶液。将 PTMS 混合物置于水浴中。并在搅拌 PTMS 溶液的  
同时不断地加入 21.13g VTAS 和 3.28g 去离子水。将硅烷溶液搅动 60  
25 分钟然后通过将 26.24g 溶液加入到 133.98g Dowanol PMA 中将其稀释  
为 14.1wt.% 的有机硅烷。将备用溶液摇动 5 分钟然后允许将其平衡。  
通过将 11.66g 14.1% 的备用溶液加入到 29.78g Dowanol PMA 中使溶液  
进一步稀释为 4.2wt.% 的有机硅烷。

将约为 3mL 上述制备的稀释了的硅烷溶液以 750rpm 涂施在  
30 200mm 硅片表面上。在分配了溶液之后立即将晶片以 10000rpm/秒加

速至 3000rpm 并干燥 30 秒。干燥后，将晶片在加热板上 250℃烘焙 60 秒。硅烷薄膜的厚度为 913 埃。

将约为 3mL 的 SiLKI 半导体电介质溶液（100nm 公称薄膜厚度）以 60rpm 涂施在上述制备的用硅烷涂布了的晶片上。在分配了低聚物溶液之后立即将晶片以 10000rpm/秒加速至 3000rpm 并干燥 45 秒。干燥后，将低聚物在加热板上氮气保护层下 320℃进一步聚合 90 秒。在用加热板烘焙后，肉眼评定晶片的缺陷。观察到极微的缺陷。SiLK 电介质薄膜的厚度约为 1080 埃。

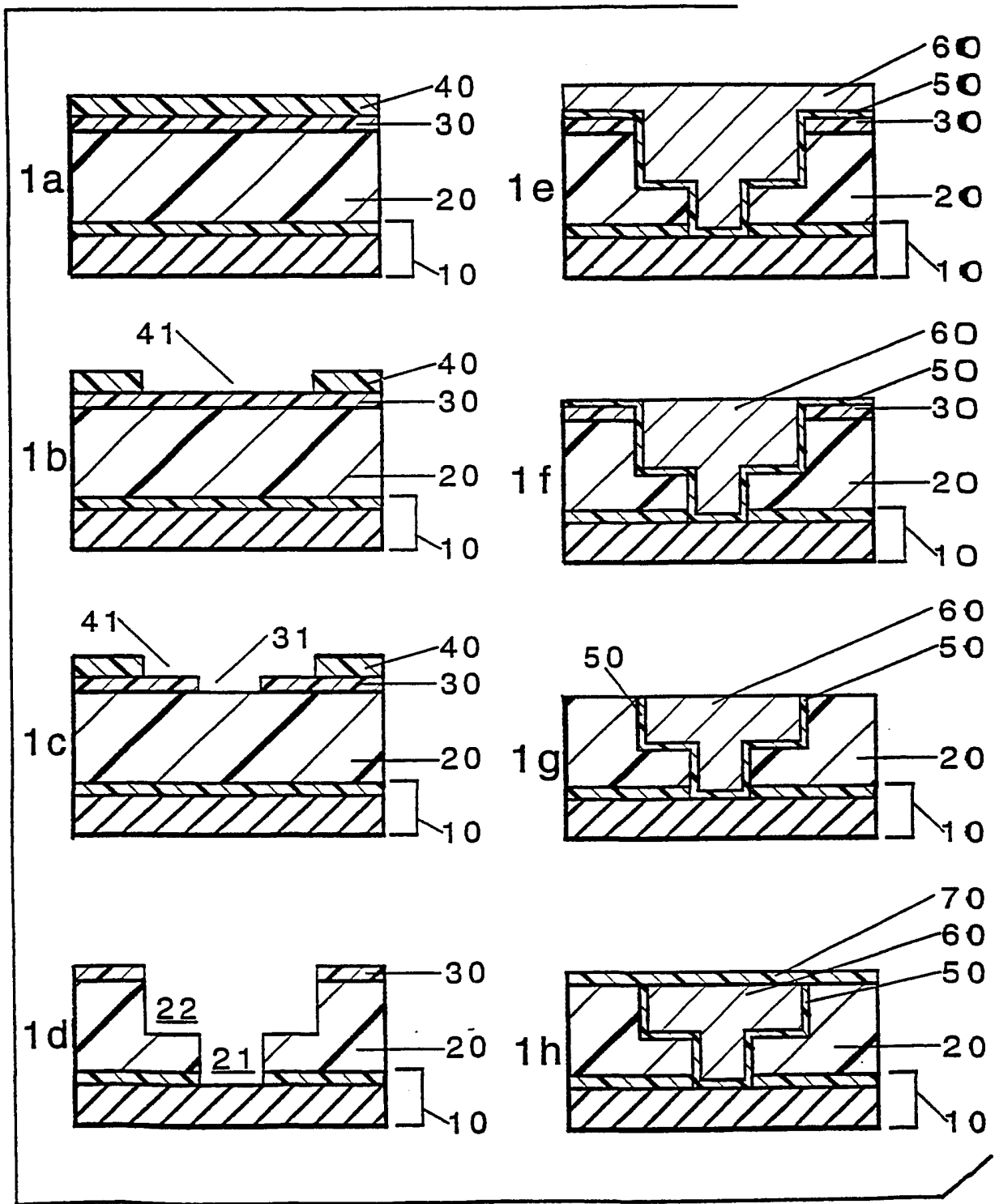


图 1



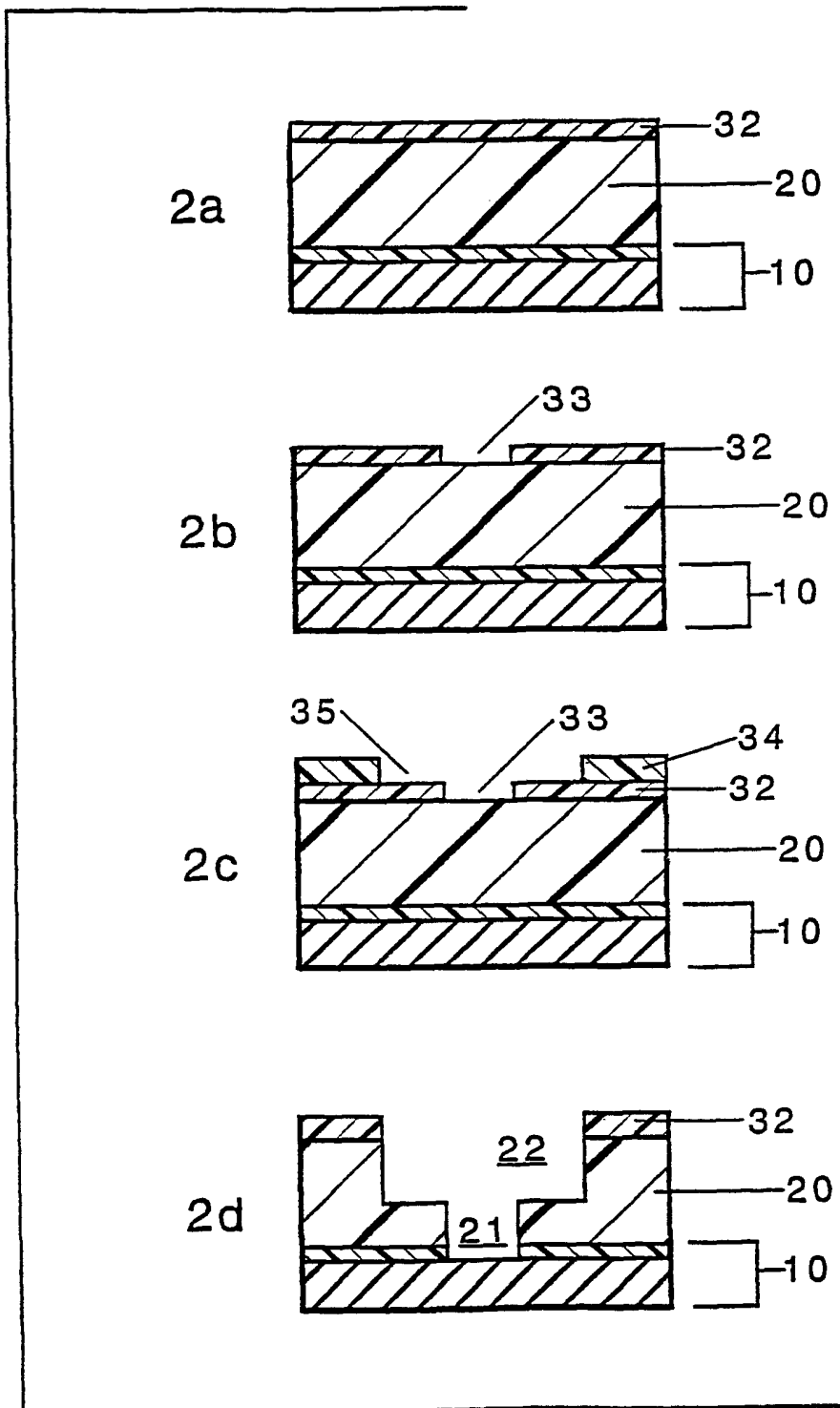


图 2