

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580036255.2

[51] Int. Cl.

H01L 21/312 (2006.01)

C08G 77/60 (2006.01)

H01B 3/46 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 9 月 26 日

[11] 公开号 CN 101044604A

[22] 申请日 2005.8.31

[21] 申请号 200580036255.2

[30] 优先权

[32] 2004.8.31 [33] US [31] 60/605,553

[32] 2005.1.18 [33] US [31] 60/644,304

[86] 国际申请 PCT/FI2005/000373 2005.8.31

[87] 国际公布 WO2006/024693 英 2006.3.9

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.23

[71] 申请人 西雷克斯有限公司

地址 芬兰埃斯波

[72] 发明人 J·T·兰塔拉 J·波拉萨里

J·凯尔马 T·T·托马南

J·皮蒂凯南 N·哈克

A·哈德兹克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘冬 韦欣华

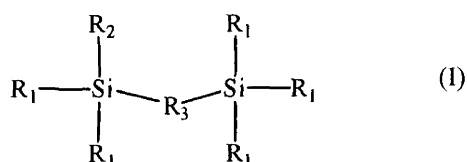
权利要求书 6 页 说明书 22 页 附图 2 页

[54] 发明名称

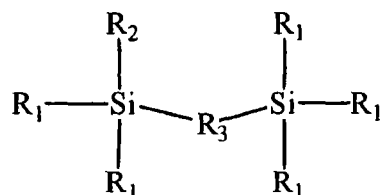
新聚有机硅氧烷介电材料

[57] 摘要

本发明涉及一种薄膜，所述薄膜包含通过聚合具有式(I)的单体(其中 R_1 为可水解基团， R_2 为极化性减小有机基团， R_3 为桥联烃基)以形成硅氧烷材料得到的组合物。本发明也涉及用于制备薄膜的方法。薄膜可用作集成电路装置中的低 k 电介质。新介电材料具有优良的平面化性能，导致在半导体衬底形态顶部良好的局部和全局平面性，这减小或消除在电介质和氧化物衬垫沉积后对化学机械平面化的需要。



1. 一种薄膜，所述薄膜包含通过聚合具有式 I 的单体以形成硅氧烷材料得到的组合物：



其中：

R_1 为可水解基团，

R_2 为极化性减小有机基团，和

R_3 为桥联线形或分支烃基残基。

2. 权利要求 1 的薄膜，其中 R_1 选自卤基、烷氧基和酰氧基， R_2 选自烷基、链烯基和芳基， R_3 选自线形和分支亚烷基、亚链烯基和亚炔基。

3. 权利要求 1 的薄膜，其中组合物包含交联聚有机硅氧烷。

4. 权利要求 1-3 中任一项的薄膜，其中组合物基本上通过具有式 I 的单体均聚合得到。

5. 权利要求 1-3 中任一项的薄膜，其中组合物通过共聚合具有式 I 的其中 R_3 代表第一烃基残基的第一单体与具有式 I 的其中 R_3 代表第二烃基残基的第二单体得到，所述第一和第二烃基残基为不同的。

6. 权利要求 5 的薄膜，其中组合物通过共聚合具有式 I 的其中 R_3 代表线形烃基残基的第一单体与具有式 I 的其中 R_3 代表分支烃基残基的第二单体得到，第一单体与第二单体的摩尔比为 95:5-5:95，尤其是 90:10-10:90，优选 80:20-20:80。

7. 权利要求 5 的薄膜，其中组合物通过共聚合具有式 I 的其中 R_3 代表亚甲基的第一单体与具有式 I 的其中 R_3 代表具有至少 2 个，

优选 2-6 个碳原子的烃基残基的第二单体得到。

8. 权利要求 7 的薄膜, 其中第一单体与第二单体的摩尔比为 50:50-0.1:99.9, 尤其是 30:80-1:99, 优选 20:80-5:95。

9. 权利要求 7 或 8 的薄膜, 其中第二单体包含选自亚乙基、亚丙基、亚异丙基和亚正-、异-和叔-丁基的烃基残基。

10. 前述权利要求中任一项的薄膜, 所述薄膜包含具有 0.01-50 μm , 尤其是 0.5-5 μm , 优选 1-3 μm 厚度的聚有机硅氧烷固化薄层。

11. 前述权利要求中任一项的薄膜, 所述薄膜具有至少 1.2 g/cm^3 , 优选 1.45 g/cm^3 或更多, 更优选 1.60 g/cm^3 或更多, 尤其是高达约 2.5 g/cm^3 的密度。

12. 前述权利要求中任一项的薄膜, 所述薄膜具有以下性能中任何一种或两种:

高于 200 $^{\circ}\text{C}$, 尤其是 400 $^{\circ}\text{C}$ 或更高, 尤其是 500 $^{\circ}\text{C}$ 或更高的玻璃化转变温度, 和

3.5 或更少, 尤其是 2.9 或更少, 优选约 2.5-1.9 的介电常数。

13. 前述权利要求中任一项的薄膜, 所述薄膜具有 12-22 ppm, 优选约 15-20 ppm 的热膨胀系数。

14. 前述权利要求中任一项的薄膜, 所述薄膜包含具有 500-100000 g/mol (重均)分子量的有机硅氧烷材料。

15. 前述权利要求中任一项的薄膜, 所述薄膜包含通过聚合 1-(三氯甲硅烷基)-2-(甲基二氯甲硅烷基)乙烷得到的材料。

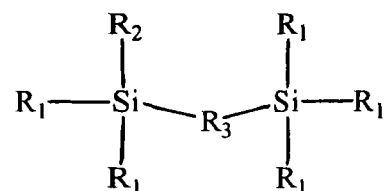
16. 权利要求 1-14 中任一项的薄膜, 所述薄膜包含通过聚合 1-(三甲氧基甲硅烷基)-2-(甲基二氯甲硅烷基)乙烷、2,2,4,4,4-五氯-2,4-二硅杂丁烷或 2,2,4,4,4-五甲氧基-2,4-二硅杂丁烷得到的材料。

17. 权利要求 1-14 中任一项的薄膜, 所述薄膜包含通过共聚合 1-(三氯甲硅烷基)-2-(甲基二氯甲硅烷基)乙烷和 2,2,4,4,4-五氯-2,4-二硅杂丁烷, 或 1-(三甲氧基甲硅烷基)-2-(甲基二氯甲硅烷基)乙烷和 2,2,4,4,4-五甲氧基-2,4-二硅杂丁烷得到的材料。

18. 一种包含低 k 电介质膜的物体，所述膜包含权利要求 1-17 中任一项的材料。

19. 一种形成具有 3.0 或更少介电常数的薄膜的方法，所述方法包括：

均聚合具有式 I 的单体以形成硅氧烷材料：



其中：

R₁ 为可水解基团，

R₂ 为极化性减小有机基团，和

R₃ 为线形或分支桥联烃基；

以薄层形式沉积硅氧烷材料；和

固化薄层形成膜。

20. 权利要求 19 的方法，所述方法包括

在由第一溶剂形成的液体介质中均聚合具有式 I 的单体或共聚合其异构体形成包含硅氧烷材料的水解产物；

在衬底上作为薄层沉积水解产物；和

固化薄层形成具有 0.01-10 μm 厚度的薄膜。

21. 权利要求 19 或 20 的方法，所述方法包括

在由第一溶剂形成的液体介质中均聚合具有式 I 的单体或共聚合其异构体形成包含硅氧烷材料的水解产物；

回收水解产物；

混合水解产物与第二溶剂形成溶液；

在衬底上涂布溶液；

除去第二溶剂以在衬底上作为薄层沉积水解产物；和

固化薄层形成具有 0.01-10 μm 厚度的薄膜。

22. 权利要求 19-21 中任一项的方法, 所述方法包括实施均聚合形成聚合产物的步骤和在 50-425℃ 的温度下固化水解产物的步骤。

23. 权利要求 19-22 中任一项的方法, 所述方法包括
在半导体装置衬底上沉积硅氧烷材料; 和
图案化硅氧烷材料形成半导体装置中的电介质。

24. 权利要求 23 的方法, 所述方法包括
通过在所选择的区域除去硅氧烷材料图案化硅氧烷材料; 和
在所选择的区域沉积导电材料。

25. 权利要求 24 的方法, 其中在沉积导电材料之前在所选择的区域沉积阻挡层。

26. 权利要求 24 的方法, 其中在所选择的区域沉积导电材料而没有阻挡层, 其中导电材料包含铝或铜。

27. 权利要求 19-26 中任一项的方法, 其中在半导体装置衬底上沉积硅氧烷材料, 将硅氧烷材料加热以引起进一步交联, 从而得到在加热后具有少于 10%, 优选少于 5%, 尤其是少于 2% 的收缩率和 425℃ 或更高的热稳定性的膜。

28. 一种用于制备集成电路装置的方法, 所述方法包括:

在半导体衬底上形成许多晶体管;

通过以下步骤形成多层互连:

沉积金属层;

图案化金属层;

沉积第一介电材料;

沉积第二介电材料;

图案化第一和第二介电材料, 将通路填充金属材料沉积到图案化区域;

其中第一介电材料为具有碳:硅比例为 1.5:1 或更多的有机硅氧烷材料。

29. 一种用于制备集成电路装置的方法, 所述方法包括:

在衬底上形成晶体管;

沉积电绝缘或导电材料的一种;

图案化所述电绝缘或导电材料的一种;

沉积电绝缘或导电材料的另一种以在所述晶体管上形成具有电绝缘和导电部分两者的层;

其中电绝缘材料具有碳:硅比例为 1.5:1 或更多。

30. 权利要求 28 或 29 的方法, 其中第一介电材料为有机硅氧烷硅氧烷材料。

31. 权利要求 28-30 中任一项的方法, 其中第一介电材料通过均聚合式 I 单体或共聚合其异构体得到。

32. 一种按照权利要求 28-31 中任一项的方法制备的集成电路装置。

33. 权利要求 32 的集成电路装置, 其中有机硅氧烷材料为旋涂材料。

34. 权利要求 32 或 33 的集成电路装置, 其中有机硅氧烷材料为有机-无机的并具有 12-20 ppm 的热膨胀系数。

35. 权利要求 32-34 中任一项的集成电路装置, 其中有机硅氧烷材料具有 3.0 或更少的介电常数。

36. 权利要求 32-35 中任一项的集成电路装置, 其中所沉积的有机硅氧烷材料具有 400℃或更高, 优选 450℃或更高, 尤其是 500℃或更高的玻璃化转变温度。

37. 权利要求 32-36 中任一项的集成电路装置, 其中有机硅氧烷层具有 2.5 或更少的介电常数。

38. 权利要求 32-37 中任一项的集成电路装置, 其中有机硅氧烷材料具有含键合于主链上的第一有机取代基的重复-M-O-M-O-主链, 所述材料具有 500-100000 g/mol 的分子量, 其中 M 为硅, O 为氧。

39. 权利要求 32-38 中任一项的集成电路装置, 其中分子量为

1500-30000 g/mol。

40. 权利要求 32-39 中任一项的集成电路装置，其中有机硅氧烷材料具有 8.0 GPa 或更多，优选 10.0 GPa 或更多的模量。

41. 权利要求 32-40 中任一项的集成电路装置，其中有机硅氧烷具有 1.2 g/cm³ 或更多，优选 1.45 g/cm³ 或更多，尤其是 1.65 g/cm³ 或更多的密度。

42. 权利要求 32-31 中任一项的集成电路装置，其中导电区域包含铝或铜。

新聚有机硅氧烷介电材料

发明背景

发明领域

本发明涉及适合用作 IC's 中电介质和其它类似用途的薄膜。具体地讲, 本发明涉及包含可通过含硅单体聚合得到的组合物的薄膜, 其得到至少部分交联的硅氧烷结构。本发明也涉及用于通过经单体聚合制备硅氧烷组合物、通过在衬底上以层的形式涂布聚合的组合物和通过固化所述层形成膜制备这样薄膜的方法。另外, 本发明涉及集成电路装置和制造它们的方法。

相关领域描述

基于半导体衬底, 集成电路包含数百万个晶体管和其它器件, 它们相互间和与外部封装材料通过包埋在介电材料中的多个层次的垂直和水平接线电通信。在金属化结构中, “通路” 构成垂直接线, 而“互连” 形成水平接线。制造金属化可包括多层电介质和金属的连续沉积和图案化以实现在晶体管中和与外部封装材料的电连接。给定层的图案化通常通过包括在衬底上进行层沉积、光致抗蚀剂旋涂、光致抗蚀剂暴露、光致抗蚀剂显影、层蚀刻和光致抗蚀剂去除的多步骤方法实施。或者, 金属有时可能通过首先将图案蚀刻入介电材料层, 用金属填充图案, 然后接着将金属化学/机械抛光以致于金属仅包埋在电介质的开口中得到图案化。作为互连材料, 铝由于其高导电性、对 SiO_2 的良好粘附力、已知的加工方法(溅射和蚀刻)和低成本已经使用多年。铝合金也已经被开发多年以与纯铝比较改善熔点、扩散、电迁移和其它特性。跨越连续层的铝、钨已经传统地用作导电通路插塞材料。

在 IC's 中, 具有约 4.0 介电常数的二氧化硅已成为电介质的选择, 多年来与基于铝和基于钨的互连和通路共同使用。

近年来驱动更快速的微处理器和更强大的电子装置已导致很高电路密度和更快的运行速度, 这又要求使用更高导电性金属和与二氧化硅比较显著更低 k 的电介质(优选低于 3.0)。在过去的几年中, VLSI(和 ULSI)方法已经正在发展为铜嵌入式工艺(copper damascene process), 其中铜(或者铜合金)用于导线的较高导电性, 旋压或 CVD 方法用于生成可用于导线周围的绝缘材料的低 k 电介质。为了防止蚀刻问题, 铜与阻挡层金属一起覆盖沉积在由互连和通路开孔组成的凹式电介质结构上并且随后以称作“双嵌入”的加工方法抛光。通路开孔的底部通常为自先前金属层的互连或者在一些情况中为与衬底接触层的顶部。

概述: 除了加工低介电常数以外, 理想的电介质应具有以下性质:

1. 高模量和硬度以使金属互连与通路的迷宫结合在一起, 尤其是在最终芯片封装步骤以及支持化学机械抛光加工步骤。
2. 低热膨胀, 通常少于或等于金属互连的热膨胀。
3. 优良的热稳定性, 通常超过 400℃, 但是更通常甚至超过 500℃。
4. 甚至作为厚膜结构时无裂纹, 优良的填充和平面化性能。
5. 与电介质、半导体、扩散阻挡层和金属材料的优良粘附力。
6. 足够的导热性以自互连和通路消散焦耳加热。
7. 阻止溶剂、水分或反应性气体吸收的材料密度。
8. 在很小的尺寸允许要求的蚀刻分布。
9. 低电流泄漏、高击穿电压和低损耗因数。
10. 在电介质与接触材料之间的稳定界面。

根据需要, 通常在综合权衡的基础上设计制造低 k 材料。

根据介电常数性质, 有机聚合物可分为两种不同的类型。非极

性聚合物包含具有几乎纯共价键的分子。因为它们主要由非极性 C-C 键组成, 仅采用密度和化学组成可估算介电常数。极性聚合物不具有低损耗, 而是含有不同电负性的原子, 这引起不对称电荷分布。因此极性聚合物具有较高的介质损耗和介电常数, 这取决于它们被评价的频率和温度。几种有机聚合物已经开发用于电介质目的。然而, 这些薄膜的适用性由于它们的低热稳定性、柔软性和与对基于 SiO_2 电介质发展的传统技术方法的不相容性而受到限制。

因此大多数当前研制集中在基于 SSQ(硅倍半氧烷或硅氧烷)或二氧化硅的介电材料。对于基于 SSQ 的材料, 硅倍半氧烷(硅氧烷)是基本单元。硅倍半氧烷或者 T-树脂是具有经验式 $(\text{R-SiO}_{3/2})_n$ 的有机-无机杂化聚合物。这些材料的最常见代表包含梯形结构, 含有 8 个位于硅立方体(T_8 立方体)顶点的硅原子的笼式结构可包含氢、烷基、链烯基、烷氧基和芳基。许多硅倍半氧烷由于它们在 Si 上的有机取代而在常用有机溶剂中具有相当良好的溶解性。有机取代基提供低密度和低介电常数母体材料。母体材料的较低介电常数也是因为 Si-R 键与 SiO_2 中 Si-O 键相比较的低极化性。用于微电子应用的基于硅倍半氧烷材料主要为氢-硅倍半氧烷 HSQ 和甲基-硅倍半氧烷 $(\text{CH}_3\text{-SiO}_{3/2})_n$ (MSQ)。MSQ 材料与 HSQ 相比较因为 CH_3 基团的体积较大而具有较低介电常数, 分别为 ~ 2.8 和 $3.0\text{-}3.2$, Si- CH_3 键与 Si-H 相比较具有较低极化性。

基于二氧化硅的材料具有 SiO_2 四面体基本结构。二氧化硅具有其中每一个 Si 原子键合于四个氧原子的分子结构。每一个硅原子位于氧原子的正四面体中心, 即它形成桥接交联。所有纯的二氧化硅具有致密结构和高的化学和优良的热稳定性。例如, 用于微电子技术的无定形二氧化硅薄膜具有 $2.1\text{-}2.2 \text{ g/cm}^3$ 的密度。然而, 它们的介电常数也高, 为 $4.0\text{-}4.2$, 这是由于与 Si-O 键高极化性有关的介电常数高频率分散作用。因此, 有必要用含 C 有机基团(例如 CH_3 基团)替换一个或更多个 Si-O-Si 桥联基团, 这降低 k -值。然而, 由于位阻,

这些有机单元减少桥接交联的程度，也增加分子之间的自由体积。因此，它们的机械强度(杨氏模量 <6 GPa)和化学耐性与四面体二氧化硅相比较得到减小。而且，这些基于甲基的硅酸酯和 SSQ(即 MSQ)聚合物具有相对低的开裂阈值，通常为大约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 或更少。

最近已经作出一些努力以开发增强的 MSQ 聚合物，通过使它们与在硅烷之间含有桥联烷基的乙硅烷类(即双三甲氧基硅烷)共聚合，因此交联密度已经得到增加。然而，这些材料仍然包含显著量基于甲基的硅烷即甲基三甲氧基硅烷作为共聚单体，并且因为甲基共聚物本性仅得到中等杨氏模量和硬度性质，伴随介电常数为约 2.93。

发明概述

本发明的一个目的是消除已知技术解决方法的问题和提供具有优良的机械和热性能的新薄膜。

本发明的另一个目的是在硅晶片上提供电介质层。

本发明的第三个目的是提供制备适用于制备具有优良介电性质薄膜的聚(有机硅氧烷)组合物的方法。

本发明的第四个目的是提供在半导体装置上图案化电介质膜的方法。

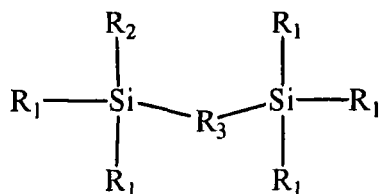
这些和其它目的以及它们超过已知电介质薄膜的优点及其制备方法(这可自随后的说明将变得显而易见)通过本发明实现，如下文所描述和权利要求。

为了达到这些本发明的目的，我们引入基于多硅烷分子聚有机硅倍半氧烷材料用于半导体装置的层间绝缘薄膜。聚合物基于一种前体分子，没有使用共聚单体。

通常，单体包含两个金属原子，它们通过桥联烃基相互连接并且在两个金属原子上显示可水解取代基以及至少一个能够减少自单体形成的聚合物的极化性的有机基团。具体地讲，金属原子为硅原子，桥联基团为使两个硅原子连接在一起的线形或分支烃基。另外，

硅原子之一包含 3 个可水解基团, 另一个硅原子包含 2 个可水解基团和极化性减小有机基团例如烷基、链烯基或芳基有机基团。后者基团可完全或部分氟化。

以下为用于本发明的通式 I 前体:



其中:

R_1 为可水解基团例如卤基、烷氧基或酰氧基,

R_2 为极化性减小有机基团例如烷基、链烯基或芳基, 和

R_3 为桥联基团, 尤其是(二价)线形或分支烃基。

通过水解多硅烷单体的可水解基团, 然后通过缩聚反应方法进一步聚合形成本发明聚合物。

新材料可用作包含例如(硅)晶片的物体的低 k 电介质膜。

本发明也提供了形成具有 3.0 或更小介电常数薄膜的方法, 所述方法包括均聚具有式 I 的单体, 形成硅氧烷材料, 以薄层形式沉积硅氧烷材料并固化薄层形成膜。

最后, 本发明提供了多种用于制备在半导体衬底上包含许多晶体管 and 具有多层互连的集成电路装置的供选实施方案。多层互连通过以下方法形成: 沉积金属层、图案化金属层、沉积具有第一模量和第一 k 值的第一电介质、沉积具有高于第一种材料的第一模量的第二模量和具有低于第一种材料的第一 k 值的 k 值的第二介电材料, 不进行化学机械平面化而图案化第一和第二介电材料, 将通路填充金属材料沉积到图案化区域。第一介电材料优选包含权利要求 1 的材料。

更具体地讲, 本发明新材料特征为权利要求 1 的特征部分中阐述的特征。

本发明物体的特征为权利要求 18 的特征部分中阐述的特征，形成具有 2.9 或更小介电常数薄膜的方法的特征为权利要求 19 的特征部分中阐述的特征。

制备集成电路装置的方法特征为权利要求 28 和 29 中阐述的特征，集成电路装置特征为权利要求 32 中阐述的特征。

通过本发明新材料和通过制备它们的方法得到很多优点。因此，本发明提供了与低-k 电介质聚合物有关的现有问题，更具体地讲机械性能(模量和硬度)、开裂阈值和热性能，尤其是可用于铝回流加工温度(也称作热铝法)的解决方法。同时，由于高交联桥联基团密度，本发明提供了优良的化学耐性和非常低的化学吸附行为。

另一个重要优点是新低-k 介电材料具有优良的平面化性能，导致在半导体衬底形态上优良的局部和全局平面性，这减少或者甚至完全消除电介质和氧化物衬垫沉积后对化学机械平面化的需要。

另外，新材料具有优良的空隙填充性能。

其次，本发明将通过以下详细描述和参照多种工作实例得到更精密检验。

附图简述

图 1 显示实施例 1 中制备的聚合物的 FT-IR 谱；

图 2a 显示本发明加工的钨通路横截面图；和

图 2b 显示通过热铝法形成的通路横截面图。

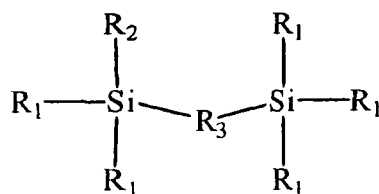
发明详述

本发明提供了可用于形成热和机械稳定、高开裂阈值、致密和低孔体积以及孔径大小电介质膜的低介电常数硅氧烷聚合物。聚合物产生不含水和甲硅烷醇的薄膜，所述薄膜在受到热处理后具有优良局部和全局平面性以及空隙填充并具有优良电性能。由本发明的聚合物制备的薄膜在最终固化后即使受到高于最终固化温度的温度

保持结构、机械和电性能不变。所有这些性能(由于它们优于常规低介电常数聚合物)对克服低介电常数薄膜集成到半导体装置的现有问题是关键的。

本发明提供了仅含有一种在硅原子之间具有至少一个有机桥联基团的组分多硅烷单体单元的均匀低介电常数聚合物。另外,硅原子之一也包含一个极化性减小基团例如烷基、亚烷基或芳基有机基团。硅原子之一包含两个可水解基团和其它三个一旦水解和聚合能够形成连续硅氧烷主链基体的可水解基团例如卤基、烷氧基或酰氧基,但最优选氯基团。

以下为用于本发明的通式 I 前体:



其中:

R_1 为可水解基团

R_2 为极化性减小有机基团, 和

R_3 为桥联基团, 尤其是线形或分支烃基残基。

R_1 优选地选自卤基、烷氧基和酰氧基, R_2 优选地选自烷基、链烯基和芳基, R_3 优选地选自线形和分支亚烷基、亚链烯基(alkenylene)和亚炔基(alkynylene)。

通过基本上均聚合上式的单体, 随后固化以实现交联得到的固化组合物包含交联的有机硅氧烷聚合物即聚(有机硅氧烷)。它可形成薄膜。

如在此使用的“链烯基”包括直链和分支链烯基例如乙烯基和烯丙基。如在此使用的术语“炔基”包括直链和分支炔基, 合适地为乙炔。“芳基”意指取代或未取代的单-、二-或更多环芳族碳环基团, 芳基的实例为苯基和萘基。更具体地讲, 烷基、链烯基或炔基

可为线形或分支的。

烷基优选包含 1-18, 更优选 1-14, 特别优选 1-12 个碳原子。烷基优选地在 α 或 β 位分支, 具有一个和更多个, 优选 2 个 C_1-C_6 烷基, 特别优选卤代的, 尤其是部分或全部氟化的或者全氟化烷基、链烯基或炔基。一些实例为非氟化、部分氟化和全氟化异丙基、叔丁基、丁-2-基、2-甲基丁-2-基和 1,2-二甲基丁-2-基。具体地讲, 烷基为含有 1-6 个碳原子的低级烷基, 任选具有 1-3 个选自甲基和卤素的取代基。尤其优选的是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基。

链烯基优选包含 2-18, 更优选 2-14, 特别优选 2-12 个碳原子。烯属基团(即 2 个碳原子用双键键合)优选地位于相对于分子中的 Si 或 M 原子的 2 位或更高位。分支链烯基优选地在 α 或 β 位分支, 具有一个和更多个, 优选 2 个 C_1-C_6 烷基、链烯基或炔基, 特别优选氟化或全氟化烷基、链烯基或炔基。

炔基优选包含 3-18, 更优选 3-14, 特别优选 3-12 个碳原子。炔属(ethylinic)基团(即 2 个碳原子用三键键合)优选地位于相对于分子中的 Si 或 M 原子的 2 位或更高位。分支炔基优选地在 α 或 β 位分支, 具有一个和更多个, 优选 2 个 C_1-C_6 烷基、链烯基或炔基, 特别优选全氟化烷基、链烯基或炔基。

芳基优选为苯基, 它任选地在环上具有 1-5 个选自卤素、烷基或链烯基的取代基, 或者萘基, 它任选地在环结构上具有 1-11 个选自卤素、烷基或链烯基的取代基, 取代基被任选氟化(包括全氟化或部分氟化)。

“可水解基团”指卤素(氯、氟、溴)、烷氧基(尤其是 C_{1-10} 烷氧基例如甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基)、酰氧基或在聚合反应例如缩聚反应期间可易于自单体裂除的任何其它基团。

烷氧基通常指具有式 R_4O- 的基团, 其中 R_4 表示如以上定义的烷基。烷氧基的烷基残基可为线形或分支的。通常, 烷氧基包括具有 1-6

个碳原子的低级烷氧基例如甲氧基、乙氧基和叔丁氧基。

酰氧基具有通式 R_5O_2- ，其中 R_5 表示如以上定义的烷基。具体地讲，酰氧基的烷基残基可与烷氧基中的相应残基具有相同含义。

在本公开的上下文中，有机基团取代基卤素可为 F、Cl、Br 或 I 原子并且优选为 F 或 Cl。通常，术语“卤素”在此意指氟、氯、溴或碘原子。

在式 I 的单体中，硅原子通过连接体基团相互连接。通常，连接体包含 1-20 个，优选约 1-10 个碳原子。合适连接体基团 R_3 的实例包括亚烷基、亚链烯基和亚炔基。“亚烷基”通常具有式 $-(CH_2)_r-$ ，其中 r 为 1-10 的整数。至少一个单元 $-CH_2-$ 的 1 或 2 个氢可用以下提及的任何取代基取代。“亚链烯基”相当于亚烷基残基，在烃主链上包含至少一个双键。如果存在几个双键，它们优选共轭。而“亚炔基”相当于亚烷基残基在烃主链上包含至少一个三键。

二价连接体残基可为未取代或取代的。取代基优选选自氟、溴、 C_{1-10} -烷基、 C_{1-10} -链烯基、 C_{6-18} -芳基、丙烯酰基、环氧、羧基和羰基。特别有趣的供选方案包括用至少一个烷基，优选低级烷基或 1-4 个碳原子取代的亚甲基。作为取代的结果，得到分支连接体链。分支连接体链例如 $-CH(CH_3)-$ 总共可包含象相应线形例如 $-CH_2CH_2-$ 一样多的碳原子，即使一些碳原子位于侧链，如以下关于工作实例显示的那样。为本发明目的，这样的分子可被认为“同分异构”。

作为尤其优选的式 I 化合物的实例可提及 1-(三氯甲硅烷基)-2-(甲基二氯甲硅烷基)乙烷和 1-(甲基二氯甲硅烷基)-1-(三氯甲硅烷基)乙烷。

本发明提供了可用于形成热和机械稳定、高开裂阈值、致密和低孔体积以及孔径大小电介质膜的低介电常数硅氧烷聚合物。聚合物产生不含水和甲硅烷醇的薄膜，所述薄膜在受到热处理后具有优良局部和全局平面性以及空隙填充并具有优良电性能。由本发明的聚合物制备的薄膜在最终固化后即使受到高于最终固化温度的温度

保持结构、机械和电性能不变。所有这些性能(由于它们优于常规低介电常数聚合物)对克服低介电常数薄膜集成到半导体装置的现有问题是关键的。

聚合合成是基于水解和缩合化学合成技术。聚合反应可在熔融相或液体介质中实施。温度为约 20-200℃, 通常约 25-160℃, 尤其约 80-150℃。通常聚合反应在环境压力下进行, 通过所采用任何溶剂的沸点设定最大温度。聚合反应可在回流条件下进行。不用催化剂或通过采用碱性或尤其是酸性催化剂聚合本发明单体是可能的。

本发明有机硅氧烷材料具有 500-100000 g/mol 的(重均)分子量。分子量可在该范围的较低端(例如 500-10000 g/mol, 或更优选 500-8000 g/mol)或者有机硅氧烷材料可具有在该范围较高端(例如 10000-100000 g/mol 或更优选 15000-50000 g/mol)的分子量。可合乎需要地混合具有较低分子量的聚合物有机硅氧烷材料与具有较高分子量的有机硅氧烷材料。

我们已经发现通过均聚合包含线形或分支连接体基团的式 I 单体可得到合适的聚合物组合物。

然而, 通过共聚合具有式 I 的第一单体(其中 R_3 表示第一烃基残基)与具有式 I 的第二单体(其中 R_3 表示第二烃基残基)也能够得到合适的组合物, 所述第一和第二烃基残基是不同的。这将允许调节组合物机械和电性能。所公开的实施方案包括选择共聚合具有式 I 的第一单体(其中 R_3 表示线形烃基残基)与具有式 I 的第二单体(其中 R_3 表示分支烃基残基), 第一单体与第二单体的摩尔比为 95:5-5:95, 尤其是 90:10-10:90, 优选 80:20-20:80。另一个供选方案是共聚合具有式 I 的第一单体(其中 R_3 表示亚甲基)与具有式 I 的第二单体(其中 R_3 表示具有至少 2 个, 优选 2-6 个碳原子的烃基残基)。在该供选方案中, 第一单体与第二单体的摩尔比为 50:50-0.1:99.9, 尤其是 30:80-1:99, 优选 20:80-5:95。优选地, 第二单体包括选自亚乙基、亚丙基、亚异丙基和亚正-、异-和叔丁基的烃基残基。共聚合两种不同类型式 I 单

体的优点将在以下得到更详细讨论。

如自以下显而易见的，通过聚合 1-(三甲氧基甲硅烷基)-2-(甲基二氯甲硅烷基)乙烷、2,2,4,4,4-五氯-2,4-二硅杂丁烷(disilabutane)或 2,2,4,4,4-五甲氧基-2,4-二硅杂丁烷可得到具有优良性能的薄膜。

通过共聚合 1-(三氯甲硅烷基)-2-(甲基二氯甲硅烷基)乙烷和 2,2,4,4,4-五氯-2,4-二硅杂丁烷或 1-(三甲氧基甲硅烷基)-2-(甲基二氯甲硅烷基)乙烷与 2,2,4,4,4-五甲氧基-2,4-二硅杂丁烷可得到其它有趣的材料。

按照一个优选的实施方案，为了改变性能，将沉积到半导体装置衬底上的硅氧烷材料加热以引起进一步交联，从而得到在加热后具有少于 10%，优选少于 5%，尤其少于 2%的收缩率和大于 425℃的热稳定性的薄膜。

本发明聚合物能够形成低介电膜，所述膜在受到热处理后介电常数为 3.0 或更少、尤其是 2.9 或更少、优选约 2.5-1.9，杨氏模量为至少 8.0，优选 10.0 Gpa 或更多，孔隙率为 5%或更少，开裂阈值为 2 μm 或更多。而且自采用多硅烷组分的聚合物形成的薄膜在使薄膜于 450℃或更少下受到热处理 1 小时或更少后在高达 500℃或更高的温度下于半导体结构上保持稳定。

如以上提及的那样，本发明也提供了制备集成电路装置的方法。这样的方法通常包括以下步骤：

在半导体衬底上形成许多晶体管；

通过以下步骤形成多层互连：

沉积金属层；

图案化金属层；

沉积具有第一模量和第一 k 值的第一介电材料；

沉积具有高于第一材料第一模量的第二模量和具有低于第一材料第一 k 值的 k 值的第二介电材料；和

图案化第一和第二介电材料，并将通路填充金属材料沉积到

图案化区域。

用于第一介电层的本发明材料优选为有机硅氧烷材料，它具有含键合于主链上的第一有机取代基的重复-M-O-M-O-主链，材料具有500-100000 g/mol的分子量，其中M为硅，O为氧。分子量为1500-30000 g/mol，它优选地呈现一种或几种以下性能：

k值为3.0或更少，

CTE为25 ppm或更少，和

密度为1.2 g/cm³或更多。

第一介电材料可为具有碳:硅比例为1.5:1或更多的有机硅氧烷材料。

按照另一个实施方案，本发明提供了用于制备集成电路装置的方法，所述方法包括以下步骤：

在衬底上形成晶体管；

沉积电绝缘或导电材料的一种；

图案化所述电绝缘或导电材料的一种；

沉积电绝缘或导电材料的另一种以在所述晶体管上形成具有电绝缘和导电部分两者的层；

其中电绝缘材料的碳:硅比例为1.5:1或更多。

由于优良的平面化性能，可进行图案化步骤而不进行预先的化学机械平面化步骤。或者，通过对第二介电材料实施化学机械平面化除去第二介电材料总厚度的45%或更少。

通过在由第一溶剂形成的液体介质中聚合式I的单体形成包含硅氧烷材料的水解产物；在衬底上沉积水解产物为薄层；并固化薄层形成具有0.01-10 μm厚度的薄膜，可沉积有机硅氧烷材料。

尽管介电材料之一包括本发明材料，另一种材料可为已知的有机、无机或有机/无机材料，例如在以上描述的引言部分中讨论的种类。

通常，有机硅氧烷材料为旋涂材料。

有机硅氧烷材料为有机-无机的并具有 12-20 ppm 的热膨胀系数。它可具有 2.7 或更少的介电常数。

另外,有机硅氧烷材料具有 3.0 或更少的介电常数。所沉积的有机硅氧烷材料的玻璃化转变温度为 400℃或更高,优选 450℃或更高,尤其是 500℃或更高。

优选的是有机硅氧烷层具有 2.5 或更少的介电常数。模量为 8.0 GPa 或更多,优选 10.0 GPa 或更多。密度为 1.2 g/cm³或更多,优选 1.45 g/cm³或更多,尤其是 1.65 g/cm³或更多。

在本发明集成电路装置中,导电区通常包含铝或铜。

本发明的进一步细节将结合以下工作实施例得到讨论。

试验

实施例 1

将乙烯基三氯硅烷以 142.2 g (0.880 mol)的量和 5 ml (5.55 g, 0.048 mol)甲基二氯硅烷加入到 500 ml 容器中。将溶液加热至 80℃并加入 15 μ l H₂PtCl₆/IPA 催化剂溶液。立即观察到放热反应并关掉加热。在 30 分钟内以~20 ml 份加入剩余的甲基二氯硅烷以致于溶液温度不升高超过 130℃。甲基二氯硅烷的总量为 104.2 g (0.906 mol, 2.9% 过量)。将溶液再次加热至 110℃并搅拌 1 小时。蒸馏得到的溶液。B.p. 为 77℃/10 mbar, 产率为 188 g (77%)。产物 1-(三氯甲硅烷基)-2-(甲基二氯甲硅烷基)乙烷用 GC、¹³C 和 ²⁹Si NMR 分析。

将所合成的分子 1-(三氯甲硅烷基)-2-(甲基二氯甲硅烷基)乙烷 (25.00 g, 0.090 mol)称重并溶于 100 ml 甲基叔丁基醚(MTBE)中。将溶液一滴一滴地转移到含有 100 ml 水和 100 ml MTBE 的溶液中。加入期间,溶液剧烈混合并且溶液温度为-1...-4℃。加入时间为 20 分钟。加入后,溶液在室温下混合 20 分钟。

将 MTBE 相分离并除去。用 25 ml MTBE 提取水相 2 次。用 100 ml 水(pH7)提取 MTBE 相 4 次,然后过滤。用旋转蒸发器(40℃, <10

mbar)并最后用高真空(RT, 1 mbar, $\frac{1}{2}$ h)将得到的溶液干燥至干。结果, 得到 12.6 g 低分子量材料。重均分子量为 7650 g/mol, 分子量分布为 1.28。

使材料溶于含有 0.146 g 三乙胺的 50 g MTBE 中。使溶液回流 60 分钟并冷却至室温。然后, 加入 20 g 的 2% HCl 溶液并搅拌 30 分钟。使 MTBE 相分离并除去。用 20 ml 水(pH7)提取溶液 3 次。接着, 用旋转蒸发器(40 °C, <10 mbar)并最后用高真空(RT, 1 mbar, 1h)将溶液蒸发至干。得到 10.9 g 聚合物(理论产率 87%)。重均分子量为 15400 g/mol, 分子量分布为 1.78。

在此描述的本发明的聚合物合成和聚合方法不限于以上提及的溶剂、催化剂和方法条件, 而且可使用类似的溶剂、催化剂和加工条件。然而, 在本发明中重要的是能够以良好产率自单一桥联多甲硅烷基单体合成和聚合最终产物而除了任选的异构单体以外不使用任何共聚单体, 所述异构单体在连接基团中具有相等的碳数, 即使不在将硅原子连接在一起的链中。

比较实施例 I

将三氯甲硅烷基甲烷(25.00 g, 0.167 mol)称重并溶于 100 ml 甲基叔丁基醚(MTBE)中。将溶液一滴一滴地转移到由 150 ml 水和 100 ml MTBE 形成的溶液中。加入期间, 溶液剧烈混合并且溶液温度保持在 -1...0 °C。加入时间为 10 分钟。加入后, 溶液在室温下混合 20 分钟。

将 MTBE 相分离并除去。用 50 ml MTBE 提取水相 2 次。用 100 ml 水(pH7)提取 MTBE 相 4 次, 然后过滤。用旋转蒸发器(40 °C, <10 mbar)并最后用高真空(RT, 1 mbar, $\frac{1}{2}$ h)将溶液干燥至干。得到 11.3 g 低分子量材料。重均分子量为 4400 g/mol, 分子量分布为 1.08。

使材料溶于含有 0.045 g 三乙胺的 44.7 g MTBE 中。使溶液回流 45 分钟并冷却至室温。加入 22.4 g 的 2% HCl 溶液并搅拌 30 分钟。

使 MTBE 相分离并除去。用 20 ml 水(pH7)提取溶液 3 次。用旋转蒸发器(40℃, <10 mbar)并最后用高真空(RT, 1 mbar, 1h)将溶液干燥至干。得到 10.3 g 聚合物(理论产率 92%)。重均分子量为 6600 g/mol, 分子量分布为 1.27。

然后使两个实施例产物(实施例 I 和比较实施例 I)以各种浓度溶于丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)中, 一旦旋涂到硅晶片上得到不同的公称厚度。仍然常见的稀释浓度为相对于最终聚合物固体含量约 400%重量的 PGMEA 溶剂。另外, 也有其它溶剂可用作加工溶剂或加工共溶剂例如均三甲苯和 GPL, 但是不限于这些。通常, 在溶剂浓缩配制后过滤材料以自旋涂(spin-on)材料除去颗粒。而且在旋涂加工前可加入表面活性剂和润湿剂。通过改变固体含量和溶剂粘度(即溶剂类型), 通过用旋涂沉积方法加工材料, 使它们受到预烘固化和高温退火步骤能够得到以上提及材料的各种厚度。对于材料的薄膜水平特征, 当受到标准加工条件即 2000 rpm 旋转速度、150℃预烘步骤 5 分钟和在 450℃下高温固化 1 小时, 薄膜厚度总是超过 600 nm。然而, 在本发明中, 本发明的材料不限于这些方法条件。

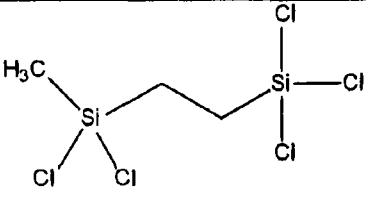
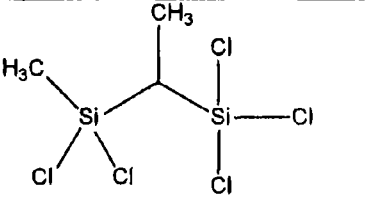
实施例 2

本发明也包括 1-(三氯甲硅烷基)-2-(甲基二氯甲硅烷基)乙烷的异构体。将甲基二氯硅烷(14.9 g, 0.130 mol)、乙烯基三氯硅烷(21.0 g, 0.130 mol)和 100 mg 四(三苯基磷)合钨置于玻璃压力管中并加热至 105℃。~20 分钟后, 发生剧烈放热反应并且溶液变暗。在 74℃/5 mbar 下蒸馏内容物, 得到 32.3 g (0.117 mol, 90%)。经 GC 测定, 纯度为 >99%。生成的单体为 1-(甲基二氯甲硅烷基)-1-(三氯甲硅烷基)乙烷。

实施例 3-用于聚合物的供选方法

实施例 1 和 2 描述了两种单体即 1-(三氯甲硅烷基)-2-(甲基二氯甲硅烷基)乙烷和 1-(甲基二氯甲硅烷基)-1-(三氯甲硅烷基)乙烷的合

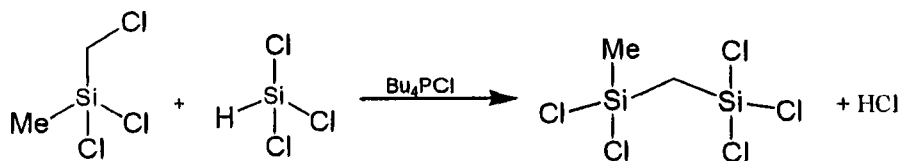
成，它们可用作聚合物的前体。

	
1-(三氯甲硅烷基)-2-(甲基二氯甲硅烷基) 乙烷	1-(甲基二氯甲硅烷基)-1-(三氯甲硅烷基) 乙烷

这些异构体化合物，其中之一包含线形连接体链，另一个包含分支连接体链，可以任何比例使用以形成本发明新电介质硅氧烷聚合物。因此，包含线形连接体分子的单体相对于包含分支连接体分子的相应单体可以 1:100-100:1，优选 80:20-20:80，尤其是 60:40-40:60 的摩尔比使用。

实施例 4-供选前体和聚合物

2,2,4,4,4-五甲氧基-2,4-二硅杂丁烷可用作本发明中的供选前体。它可以单独使用或与以上提及的 1-(三氯甲硅烷基)-2-(甲基二氯甲硅烷基)乙烷和 1-(甲基二氯甲硅烷基)-1-(三氯甲硅烷基)乙烷前体一起使用。即使 2,2,4,4,4-五甲氧基-2,4-二硅杂丁烷不为在实施例 1 和 2 中说明的前体的异构体，它可以类似方式在聚合反应中起作用并因此当以 2,2,4,4,4-五氯-2,4-二硅杂丁烷形式存在时可与在实施例 1 和 2 中说明的单体共聚合。另外，它可作为醇化物衍生物单独或与实施例 1 和实施例 2 中烷氧基形式的前体一起均聚合或共聚合。以下为用于 2,2,4,4,4-五氯-2,4-二硅杂丁烷和 2,2,4,4,4-五甲氧基-2,4-二硅杂丁烷的合成途径。



将 55.10 g (0.337 mol)(ClCH₂)CH₃SiCl₂、132.13 g (0.975 mol)

HSiCl_3 和 7.45 g (0.025 mol) Bu_4PCl 加入到不锈钢压力反应器中。将反应器加热至 180°C 反应 30 分钟。当不再观察到压力形成时使反应器冷却至室温。蒸馏溶液, 得到 58.85 g (66.5%) $\text{MeCl}_2\text{Si-CH}_2\text{-SiCl}_3$ 。B.p. $62^\circ\text{C}/10$ mbar。将 58.85 g (0.224 mol) 2,2,4,4,4-五氯-2,4-二硅杂丁烷以小份加入到含有 120.0 g (1.131 mol) 原甲酸三甲酯的圆底烧瓶中。加入 50 mg 作为催化剂的氯化四丁基磷并在 70°C 下搅拌溶液。反应 48 小时后, 如通过将一小份样品与保持中性的蒸馏水振摇观察到的没有剩余 Si-Cl 键。产物经蒸馏纯化, b.p. $80/2$ mbar。

具体地讲, 2,2,4,4,4-五氯-2,4-二硅杂丁烷和 2,2,4,4,4-五甲氧基-2,4-二硅杂丁烷可用于对介电基质产生进一步的刚度。因此, 如果对介电组合物要求另外的机械刚度例如模量和硬度, 那么优选的是共聚合 2,2,4,4,4-五氯-2,4-二硅杂丁烷或 2,2,4,4,4-五甲氧基-2,4-二硅杂丁烷与其它式 I 前体, 例如与(但不限于)实施例 I 的 1-(三氯甲硅烷基)-2-(甲基二氯甲硅烷基)乙烷。2,2,4,4,4-五氯-2,4-二硅杂丁烷或 2,2,4,4,4-五甲氧基-2,4-二硅杂丁烷的浓度通常可为 5-95%摩尔, 但是更优选少于 35%摩尔。由于 2,2,4,4,4-五氯-2,4-二硅杂丁烷和 2,2,4,4,4-五甲氧基-2,4-二硅杂丁烷的活性基团的相似性和数目以及碳硅烷性质, 它们可很好地共聚合在一起并得到非常均匀的聚合物。

例如以如下方式可进行 1,1,1,3,3-五甲氧基-1,3-二硅杂丁烷的聚合反应。将 1,1,1,3,3-五甲氧基-1,3-二硅杂丁烷 (20 g, 0.083 mol) 和丙酮 (130 mL) 置于 250 mL 圆底烧瓶中。然后加入 0.018 M 硝酸 (20 mL, 1.110 mol) 并在室温下搅拌烧瓶 1 小时, 之后回流 48 小时, 随后于室温下再反应 72 小时。加入蒸馏水 (50 mL) 并减压蒸发溶剂直到溶液的固体含量为 25%, 得到聚合物-水溶液 ~45 mL。

材料特性

如上在衬底上加工和形成的材料经试验以测定所沉积和完全固化即交联材料的各种特性。也测量材料性能例如开裂阈值、介电常

数、杨氏模量和硬度、热稳定性、孔隙率和孔径大小。

本发明介电材料可作为 10 nm 至高达 10 μm (或更多)的非常薄的层沉积。通常,材料以 0.5-3 μm , 优选 1-5 μm 的厚度沉积, 尽管厚度取决于材料的实际用途。通过经分子量控制材料粘度、溶剂含量和旋转速度(如果经旋涂沉积)可控制沉积层厚度。通过调节沉积溶液和转子(如果旋涂沉积)两者的沉积温度也可控制材料厚度。而且, 通过选择溶剂调节溶剂蒸气压和沸点可影响所沉积材料的厚度。旋涂、喷涂、浸涂、液面涂布、丝网印刷和“刮涂”法可用于得到变化厚度的薄膜。用具有高达 3 μm 不同厚度(在固化后测量)的旋转沉积薄膜研究开裂阈值, 在固化(该情况中 450 $^{\circ}\text{C}$ 下 1 小时)后没有观察到本发明聚合物材料裂纹。

致密化材料的另外性能包括至少 1.2 g/cm^3 , 优选 1.45 g/cm^3 或更多、1.60 g/cm^3 或更多或者甚至 1.75 g/cm^3 或更多的密度。最终材料具有高于 200 $^{\circ}\text{C}$, 尤其是 400 $^{\circ}\text{C}$ 或更多, 尤其是 500 $^{\circ}\text{C}$ 或更多的玻璃化转变温度。玻璃化转变温度(并且当然地分解温度)在材料完全固化后应高于半导体衬底此后的加工温度。同时, 介电常数适当地低-易于为 3.0 或更少, 更通常为 2.9 或更少或甚至为 2.5 或更少。另外, 有机硅氧烷材料在形成后具有 12-22 ppm, 通常 15-20 ppm 的热膨胀系数。

聚合物有机硅氧烷材料可例如通过旋涂、喷涂、浸涂等适当沉积。作为薄膜的新聚合物的 CTE 少于 $25 * 10^{-6} \text{ 1/degC}$ 。材料可表征为完全致密材料, 这在本文中尤其指孔隙率低, 通常少于 10%, 优选少于 5%, 尤其是少于 3%(体积), 并且平均孔径少于 3 nm, 优选少于 2 nm, 尤其是少于 1 nm。在本发明中, 用 VASE(variable angle solvent ellipsometry(可变角度溶剂椭圆光度法))采用甲苯作为测试溶剂和 PALS(positronium annihilation life-time spectroscopy(正电子素湮没寿命光谱))试验孔隙率和孔径。

另外, 完全致密介电材料可受到退火或类似的预处理或后处理

加热至第二温度即实际固化温度。例如通过其中材料受到 UV 辐射、DUV 辐射、极度 UV 辐射、IR 辐射、电子束辐射、快速热退火或其组合的方法实施预处理或后处理。然后经处理的薄膜可在空气、氮、氩、形成气体或真空下于升高的温度下受到固化。然而，在本发明中，在实施例 I 中说明的聚合物不需要任何另外的处理以产生在表 I 中概述的性能，但是这些另外的处理可稍微考虑以进一步增强聚合物的薄膜水平性能。

退火和固化(致密化，交联)材料可受到选自金属、阻挡层、衬里或另外电介质层的第二层沉积。

通过总是来自于厚度厚于 600 nm 薄膜的纳米压痕(用 MTS nanointender)试验机械性能、杨氏模量和硬度。本发明桥联聚有机硅氧烷型材料的杨氏模量为 8.0 GPa 或更多，优选 10.0 GPa 或更多。本发明聚有机硅氧烷材料的膜硬度为 1.0 GPa 或更多，更优选 1.5 GPa 或更多。

通过在半导体衬底的狭窄高长径比部件的顶部涂布在实施例 I 中说明的聚合物并使聚合物受到预烘和高温处理，分别为 150℃ 5 分钟和 450℃ 60 分钟，也试验材料的空隙填充。低至 35 nm 伴随长径比高达 10:1 或更多的狭窄空隙结构被用于这些试验并观察到完全空隙填充。而且，在空隙的顶部和底部之间没有得到密度差异。以类似的方式，在隔离和致密的半导体结构上试验局部和全局平面性。观察到局部平面性为 95%或更好，全局平面性为 70%或更好。

材料收缩率(尤其是在加热以促进交联后)为少于 5%，尤其是少于 2%。

采用 HP LCR 计和具有半导体电测试探针台的半导体分析仪自 MIS (金属绝缘体半导体)结构试验电性能。

在本发明实施例 I 中描述的聚合物在高温固化后也不含水和甲硅烷醇，通过薄膜水平 FT-IR 光谱得到证实。如在图 1 中显示的，FT-IR 谱在其中可观察到水和甲硅烷醇吸收峰的约 3200 cm^{-1} -3800 cm^{-1} 不含

吸收峰，因此证明薄膜不含甲硅烷醇。

本发明材料(实施例 I)和比较实施例 I 常规材料的性能显示在表 1 中。

表 1

	实施例 I	比较实施例 I
杨氏模量	10.5 GPa	4.8 GPa
硬度	1.5 GPa	0.6 GPa
介电常数(k)	2.87	2.80
孔隙率	1.5% ± 1.5%	10% ± 2%
孔径(直径)	0.9 nm	1.5 nm
开裂阈值	3000 nm	1000 nm

应该指出，如果按照式 I 的本发明前体与比较实施例 I 的前体或类似的烷氧基衍生物共聚合，那么将不能得到类似于表 1 中实施例 I 的材料性能，而是显著劣质。因此，优选的是共聚合式 I 前体和如在实施例 1-4 中说明的。

高温加工

因为本发明材料在很高温下稳定，它们尤其适合于高温加工。通常，材料可暴露于 450℃或更高或者 500℃或更高的温度而不降解。因此，在沉积和固化后，可在 450℃或更高(或者甚至 500℃或更高)的温度下实施一个或更多个以下方法步骤。作为一个实例，替代钨通路，在沉积本发明硅氧烷材料后可实施热铝(也称作“铝回流法”)通路填充。再作为一个实例，通常，材料在这些甚至可能发生在 500℃或更高下相对短的时间的以下方法步骤需要保持不变，即使在这些以下方法步骤前在 450℃或更低下发生材料实际固化。

在本发明钨通路方法中，如在图 2a 中可见的，在沉积铝层后，铝被图案化在铝层中形成“空隙”。向这些空隙中沉积二氧化硅(经 CVD)，随后沉积硅氧烷(SO)材料以填充空隙。在硅氧烷材料上沉积

另外的二氧化硅，随后进行化学机械平面化(CMP)。通过光刻法和蚀刻下至 TiN_x 停止在铝层上在该二氧化硅层中形成通路。灰化后，湿法净化和脱气，在通路“空隙”中沉积 Ti/TiN_x 阻挡层(这也可作为 SiO_x)，随后沉积钨(在 300°C 下自 WF_6 前体的钨 CVD)。最后在进行下一个金属层前将钨层进行化学机械平面化。

尽管由于与钨相比较铝的成本较低和对 CMP 步骤的较低需要，这是一种合适的用于在此公开材料的方法，有时优选的是自铝形成钨通路，尽管在通路中用铝达到均匀填充要求“热铝”步骤，如果要求，通常在 450°C 或更高，或者甚至 500°C 或更高下沉积铝。在这样的热铝法中，如在图 2b 中可见的，首先沉积和图案化下部铝和 TiN_x (ARC)层以形成“空隙”。向这些空隙中首先沉积 SiO_x 阻挡层，随后为本发明硅氧烷材料。本发明旋涂介电硅氧烷材料(SOD)不仅沉积在铝层(例如约 500 nm 厚 Al 层)中的图案化空隙中，而且沉积在铝层上(例如 300 nm 更高)。在 SOD 材料(这也可经 CVD 沉积)的顶部经 CVD 沉积 SiO_x 层(更具体地讲，这可为 TEOS-原硅酸四乙基酯/四乙氧基硅)。不进行化学机械平面化步骤(或者经平面化除去该 SiO_x /TEOS 层厚度的 45%或更少，或者通常 35%或者甚至 25%或更少)，进行通路光刻法以形成通路直到铝层。灰化后，湿法净化和脱气，沉积阻挡层(例如 Ti/TiN_x)，随后在 450°C 或更高，通常 500°C 或更高的温度下沉积热铝。在进行下一个金属层前将铝进行化学机械平面化。合乎需要地，本发明硅氧烷材料的 k 值或模量没有可检测的变化(或者没有影响硅氧烷材料用于这样方法的能力的实质变化)，硅氧烷材料也不释气，即使暴露于 450°C 或更高，或者 500°C 或更高的温度(或者甚至 525°C 或更高，取决于这样暴露的时间长度)。

提供上述本发明优选实施方案用于举例说明和描述的目的。它不打算穷举或限制本发明于所公开的准确形式。显然，许多修改和变化对本领域专业人员是显而易见的。打算通过以下权利要求和它们的等价物定义本发明范围。

由于本发明材料的热稳定性和优良的空隙填充,它也可用作PMD (pre-metal dielectric(前金属电介质))和 STI(Shallow Trench Isolation(浅沟槽隔离))应用中的介电材料。用于这些应用的电介质通常用 HD-CVD (高密度化学气相沉积)方法沉积。然而, HDP-CVD 不能对 PMD 和 STI 应用中特别需要的很窄和高长径比结构进行良好和均匀的空隙填充。因此, 如先前说明的本发明的材料在性能和成本方面具有超过传统方法的有竞争力的优点。

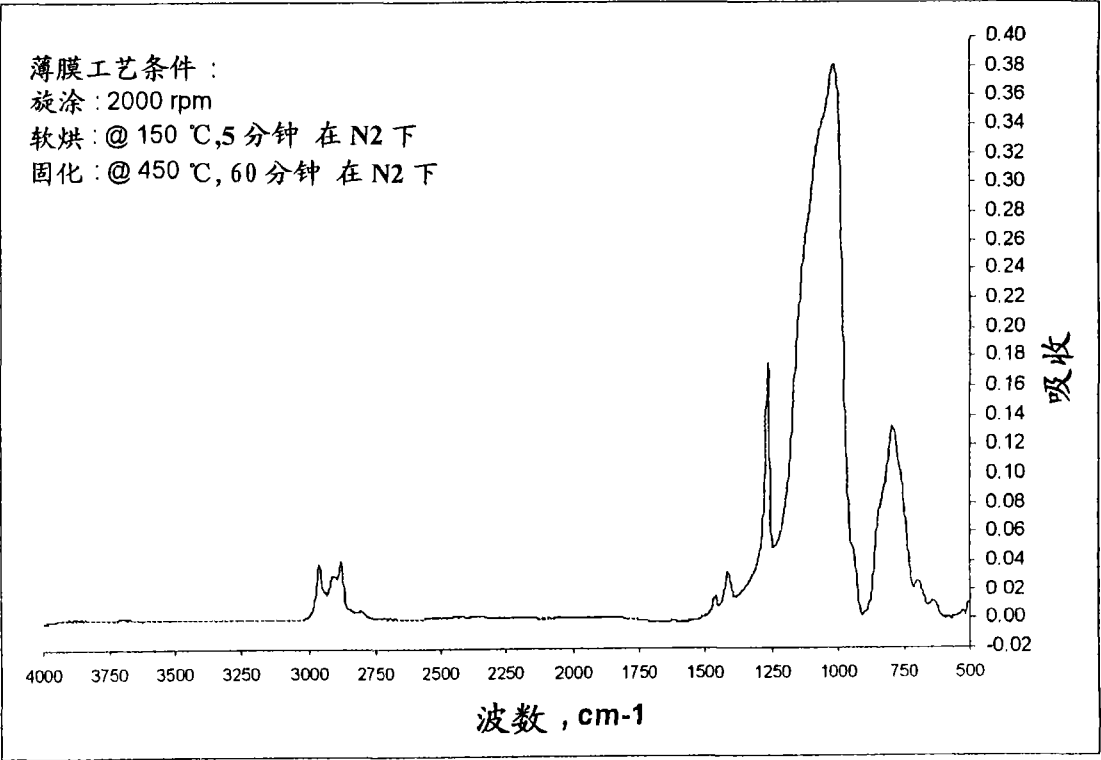


图 1

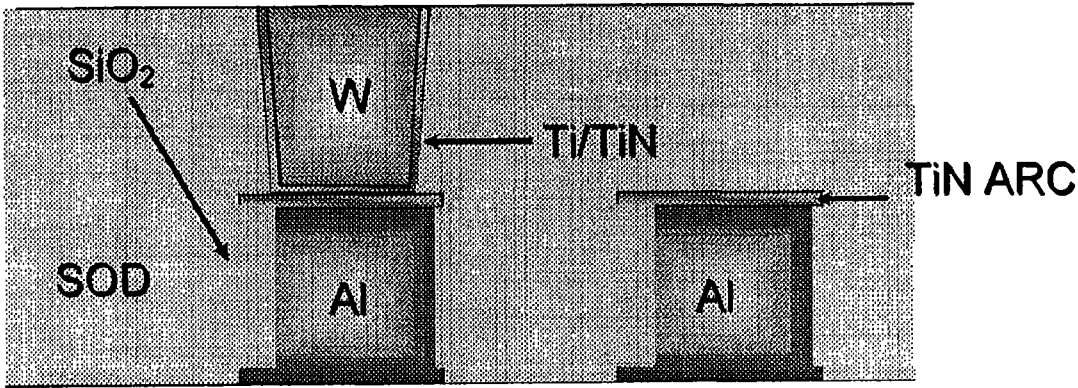


图 2a

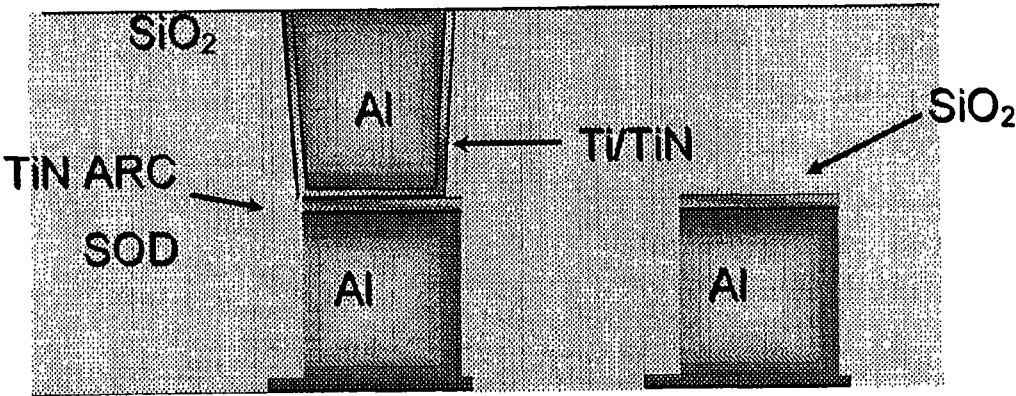


图 2b