

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：93105331

※申請日期：93.3.1

※IPC 分類：H01L 21/205

壹、發明名稱：(中文/英文)

藉由 UV 曝光而提昇緻密及多孔有機矽酸鹽材料之機械性質的方法

Mechanical Enhancement of Dense and Porous Organosilicate Materials by UV Exposure

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. 亞倫·史考特·盧卡斯 / Aaron Scott Lukas
2. 馬克·李納德·歐尼爾 / Mark Leonard O'Neill
3. 珍·露蕙茲·文生 / Jean Louise Vincent
4. 雷蒙·尼克勞斯·孟提 / Raymond Nicholas Vrtis
5. 馬克·丹尼爾·比特內爾 / Mark Daniel Bitner
6. 伊真·約瑟·喀瓦奇 / Eugene Joseph Karwacki, Jr.

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國賓州蘭斯達爾·芬赤蘭 107 號

107 Finch Run, Lansdale, PA 19446 USA

2. 美國賓州艾倫鎮·北 30 街 830 號

830 N. 30th Street, Allentown, PA 18104 USA

3. 美國賓州伯利恆·尚可瑞斯特巷 3943 號

3943 Suncrest Lane, Bethlehem, PA 18020 USA

4. 美國賓州奧勒費爾得·蘭帝巷 1510 號

1510 Randi Lane, Orefield, PA 18069 USA

5. 美國賓州拿薩勒·東大道 17 號

17 East High Street, Nazareth, PA 18064 USA

6. 美國賓州奧勒費爾得·斯諾瑞弗特路 5620 號

5620 Snowdrift Lane, Orefield, PA 18069 USA

國 籍：(中文/英文) 1.、3.-6. 美國/U. S. A. ; 2. 加拿大/Canada

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；2003/03/04；10/379,466

2. 美國；2003/07/21；10/624,357

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：

相關申請的交叉引用

本申請是 2003 年 3 月 4 日申請的美國專利申請 10/379,466 的部分繼續申請，其內容在此整個引入作為參考。

發明所屬之技術領域

本發明總體上涉及介電薄膜的製備。更具體地說，本發明涉及介電材料和含該介電材料的具有低介電常數和改善的機械性能的薄膜及其製備方法。

先前技術

在微電子工業中，需要不斷增加多級積體電路器件例如記憶體晶片和邏輯晶片的電路密度，以改善運行速度和降低能量消耗。為了不斷減小積體電路中器件的大小，防止不同金屬塗層之間電容性串音的要求變得越來越重要。這些要求可以概括成表達符號“RC”，其中“R”是導線的電阻，“C”是絕緣介電隔層的電容。電容“C”與線的間隔成反比並且與隔層電介質(ILD)的介電常數(κ)成正比。例如，這種低介電材料用於金屬前(pemetal)介電層或中間介電層是理想的。

已經有數種方法用於製備低介電常數的薄膜。通常用化學氣相沈積(CVD)和旋塗介電(SOD)的方法製備絕緣層的薄膜。其他混合方法也是已知的，例如液體聚合物前驅

物 CVD 和轉移聚合 CVD。通過這些技術沈積的各種低 κ 材料通常按類別進行分類，例如純無機材料、陶瓷材料、基於二氧化矽的材料、純有機材料或無機-有機混合物。同樣的，可以使用各種方法固化這些材料，例如加熱、用電漿、電子束或紫外輻射處理該材料，以進行例如分解和/或除去揮發性組分和充分地對薄膜進行交聯。

人們試圖通過在矽酸鹽網格內引入有機或其他材料，來製備低介電常數的基於二氧化矽的材料。未摻雜的二氧化矽玻璃(SiO_2)(這裏稱為“USG”)的介電常數約為 4.0。然而，通過在矽酸鹽網格中引入端基例如氟或甲基，二氧化矽玻璃的介電常數可以降低到 2.7-3.5。這些材料通常使用類似於製備 USG 薄膜的工藝步驟沈積為緻密的薄膜，並集成在 IC 器件中。

降低材料介電常數的另一種方法可以是引入孔隙，即降低材料的密度。與相對較密的薄膜相比，製成多孔的介電薄膜可以表現出更低的介電常數。可以通過多種不同的方法將孔隙引入低介電材料中。例如，通過分解部分薄膜將孔隙引入薄膜，得到具有孔隙的低密度薄膜。在製備多孔薄膜的過程中可能需要其他製備步驟，最終增加了製備工藝的時間和能量。在製備這些薄膜的過程中，需要盡可能地減少製備的時間和能量；因此發現能夠容易製備的材料或使製備時間最小化的方法是非常有利的。

若不伴隨機械性能（即材料的彈性模數（楊氏模數）、硬度、粗糙度）的降低，材料的介電常數(κ)通常不能降低。

在隨後的工藝步驟中，例如蝕刻、CMP(“化學機械平面化”)和沈積其他層例如銅、銅金屬(“Cu”)的擴散阻擋層和產品的包封層中，需要有一定的機械強度。機械完整性或硬度、壓縮強度和剪切強度可能對維持 CMP 特別重要。現已發現，維持 CMP 的能力可能與材料的彈性模數以及與其他因素包括拋光參數例如向下的力和盤速有關。參見例如 Wang 等人的 “Advanced processing: CMP of Cu/low- κ ”，Solid State Technology，2001 年 9 月；Lin 等人的 “Low- κ Dielectrics Characterization for Damascene Integration”，Interconnect Technology Conference，Burlingame，CA，2001 年 6 月。這些機械性能在包裝最終產品中也是很重要的。因為需要權衡機械性能，使用某些多孔低介電組合物可能不實際。

在製備低介電薄膜過程中，除了機械性能外，還需要考慮的可能是製備 IC 器件的整個熱預算。在文獻中廣泛使用的用於交聯低介電薄膜和/或在薄膜中引入孔隙的方法是熱退火。在退火步驟中，或固化步驟中，通常將薄膜加熱分解和/或除去揮發性組分和充分地交聯薄膜。不幸的是，出於對熱預算的考慮，IC 器件的各種元件例如 Cu 金屬線僅能夠在非常短的時間內處於加工溫度，以免由於不利的擴散過程使它們的性能被破壞。附加的加熱和冷卻步驟也可能顯著地增加器件的整個製備時間，從而降低產量。

熱退火或固化步驟的另一選擇方法是將紫外(“UV”)光與含氧空氣組合以在材料內產生孔隙度和降低介電常

數。參考文獻 Hozumi, A 等人的 “Low Temperature Elimination of Organic Components from Mesoporous Organic-Inorganic Composite Films Using Vacuum Ultraviolet Light” , Chem.Mater. 2000 Vol.12 , pp.3842-47(Hozumi I)和 Hozumi, A 等人的 “Micropatterned Silica Films with Ordered Nanopores Fabricated through Photocalcination” , Nanoletters 2001 , 1(8) , pp. 395-399(Hozumi II)描述了在氧氣存在下使用紫外 (“VUV”) 光(172nm)從四乙氧基矽烷(TEOS)薄膜中除去十六烷基三甲基氯化銨(CTAC)造孔劑。參考文獻 Ouyang , M 等的 “Conversion of Some Siloxane Polymers to Silicon Oxide by UV/Ozone Photochemical Processes” , Chem. Mater. 2000 , 12(6) , pp.1591-96 描述了使用波長為 185nm-254nm 的紫外光就地產生臭氧，以氧化聚(矽氧烷)內的碳側基並形成 SiO_2 薄膜。參考文獻 Clark, T 等人的 “A New Preparation of UV-Ozone Treatment in the Preparation of Substrate-Supported Mesoporous Thin Films” , Chem. Mater. 2000 , 12(12) , pp.3879-3884 , 描述了使用波長低於 245.4nm 的紫外光，產生臭氧和原子氧，以除去 TEOS 薄膜內的有機物質。不幸的是，這些技術通過化學修飾留在材料內的鍵可能會損害所得的薄膜。例如，將這些材料曝露在氧化性氣體環境中可以引起其內碳原子的氧化，這樣對材料的介電性質會產生不利影響。

US4,603,168 描述了在熱量存在下，通過曝露在紫外光

或電子束的照射，交聯鏈烯基-有機聚矽氧烷或有機氫矽氧烷薄膜。該薄膜還包括一種摻雜劑例如光敏劑如苯甲酮，或以低濃度存在的引發和催化交聯反應的鉑催化劑。同樣地，參考文獻 Guo 等人的 “Highly Active Visible-light Photocatalysts for Curing Curing Ceramic Precursor” , Chem. Mater. 1998, 10(2), pp. 531-36, 描述了使用二(β -二酮酸酯)鉑催化劑通過 UV/可見光交聯寡聚(甲基亞甲基)亞甲基和四乙烯基矽烷。在介電薄膜中存在金屬催化劑和發色團是不合適的。

US6,284,500 描述了使用波長為 230nm-350nm 的紫外光，在由 CVD 製備的有機聚合物薄膜或者由旋塗沈積法製備的有機倍半矽氧烷薄膜內，進行光引發交聯反應，以改善薄膜的粘附力和機械性能。US6,284,500 教導了可以用熱退火步驟來穩定交聯的薄膜。

公開的美國專利申請 2003/054115 (‘115 申請) 教導了使用 UV 來固化通過 CVD 或旋塗沈積法製備的多孔介電材料，以製備具有改善的模數和類似介電常數的 UV 固化的多孔介電材料。美國專利申請 2003/054115 表明：在 O_2 氣氛下的 UV 曝光比在 N_2 氣氛下的 UV 曝光更有效。然而，美國專利申請 2003/054115 還教導了 UV 固化可以在多孔介電材料中產生顯著量的極性物質。另外，美國專利申請 2003/054115 表明：在所有的情況中，為了除去通常在 UV 固化過程中產生的 Si-OH 鍵，隨後的或可能同時的退火步驟是必要的。

US6,566,278 教導了通過將薄膜曝露在 UV 輻射來緻密化碳摻雜的二氧化矽 (SiC_xO_y) 薄膜。通過供氧氣體和有機矽烷供矽氣體的化學氣相沈積來沈積碳摻雜的二氧化矽薄膜。然後將薄膜曝露在由激發態的物質例如氬、汞、氙或 KrCl_2 產生的 UV 輻射中。

US5,970,384 和 6,168,980 描述了在 N_2O 、 NH_3 或 N_2H_4 存在下於 300-700°C，將 PVD 或 CVD 沈積的氧化物柵層曝露在 UV 光中。US5,970,384 和 6,168,980 中描述的方法降低了氧化物柵層中的 C 和 H 雜質並且在材料與矽基材的邊界附近引入氮。

因此，在本領域需要提供一種具有低介電常數並具有足夠機械強度的改進介電材料，以及一種製備這樣介電材料的方法和混合物。由於考慮到熱預算，在製備用於積體電路的低介電常數材料時，還需要進行低溫處理。

這裏引用的所有參考文獻整個引入於此作為參考。

發明內容

通過提供一種改善有機矽酸鹽玻璃薄膜的機械性能的方法，本發明滿足本領域的一種（如果不是所有的話）需要。具體地說，在本發明的一個方面，本發明提供一種改善材料硬度和有機矽酸鹽薄膜彈性模數的方法，包括：提供具有第一材料硬度和第一彈性模數的有機矽酸鹽薄膜；在一種非氧化性氣體環境中，將該有機矽酸鹽薄膜曝露在紫外輻射源中，以提供具有第二材料硬度和第二彈性模數

的有機矽酸鹽薄膜，其中第二材料硬度和第二彈性模數至少比第一材料硬度和第一彈性模數高出 10%。

在本發明的另一方面，提供一種化學氣相沈積方法，用來製備式 $\text{Si}_v\text{O}_w\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 的有機矽酸鹽薄膜，其中 $v+w+x+y+z=100\%$ ， v 為 10-35 原子%， w 為 10-65 原子%， x 為 5-30 原子%， y 為 10-50 原子%，和 z 為 0-15 原子%，該方法包括：在真空室中放入一塊基材；將至少一種包含一種選自有機矽烷和有機矽氧烷的結構形成劑前驅物 and 一種造孔劑前驅物的化學試劑引入到真空室中；將能量施加到在真空室的至少一種化學試劑，引起試劑的反應，以在至少基材的一部分上沈積有機矽酸鹽薄膜；以及在一種非氧化性氣體環境中，將有機矽酸鹽薄膜曝露在紫外光源中，其中經過曝光後的有機矽酸鹽材料的材料硬度和彈性模數比曝光前的有機矽酸鹽材料的材料硬度和彈性模數要高，以及其中有機矽酸鹽材料基本上無 Si-OH 鍵。

在本發明的另一方面，提供一種用於沈積有機矽酸鹽薄膜的混合物，該混合物包含至少一種選自有機矽烷和有機矽氧烷的結構形成劑前驅物，其中該至少一種結構形成劑前驅物和/或有機矽酸鹽薄膜在 200-400nm 波長範圍內表現出吸收。

在本發明的又一方面，提供一種用於沈積有機矽酸鹽薄膜的混合物，該混合物包含 5-95% 的選自有機矽烷和有機矽氧烷的結構形成劑前驅物和 5-95% 的造孔劑前驅物，其中至少一種前驅物和/或有機矽酸鹽薄膜在 200-400nm 波

長範圍內表現出吸收。

在本發明的又一方面，提供一種製備介電常數為 2.7 或更小的多孔有機矽酸鹽薄膜的方法，包括：形成一種包含結構形成劑材料和造孔劑材料的複合薄膜，其中該複合薄膜具有第一介電常數，第一硬度和第一材料模數；以及在非氧化性氣體環境下，將該複合薄膜曝露於至少一種紫外光源中，以除去至少一部分包含在其中的造孔劑材料，並產生多孔有機矽酸鹽薄膜，其中多孔有機矽酸鹽薄膜具有第二介電常數，第二硬度和第二材料模數，其中第二介電常數至少比第一介電常數小 5%，第二模數至少比第一模數大 10%，以及第二硬度至少比第一硬度大 10%。

通過下面詳細的說明，本發明的這些和其他方面將會變得明白。

實施方式

本發明涉及製備一種緻密的或多孔的有機矽酸鹽 (OSG) 玻璃材料和具有低介電常數但具有足夠機械性能的薄膜，以使該薄膜適合於用作例如積體電路中的層間絕緣材料。本發明的有機矽酸鹽玻璃薄膜通過至少一種選自有機矽烷或有機矽氧烷的結構形成劑前驅物的化學氣相沈積方法進行沈積。然後將沈積的有機矽酸鹽薄膜曝露在紫外 (UV) 輻射源中，以提高該薄膜的機械性能，即沈積的薄膜的材料硬度和彈性模數 (楊氏模數)，同時基本上保持材料的介電常數。在其中有機矽酸鹽薄膜通過結構形成劑和造

孔劑前驅物的化學氣相沈積進行沈積以提供一種多孔有機矽酸鹽薄膜的實施方案中，進行 UV 曝光後，改善了這種多孔有機矽酸鹽薄膜的機械性能，並且同時降低了介電常數。不像其他方法，UV 曝光步驟在某些情況下可以避免需要進行熱退火。

儘管不打算受理論束縛，但是相信通過化學氣相沈積法製備得到的沈積有機矽酸鹽薄膜包含網格缺陷，例如沒有結合在薄膜網絡中的虛懸基團。在其他有機矽酸鹽薄膜中，這些網格缺陷可以是與二氧化矽骨架鍵合成 Si-H 的氫。在這些薄膜中，Si-H 鍵在將材料加熱至約 525°C 前通常不會被破壞，該溫度超過了有機矽酸鹽薄膜通常可以處於的溫度範圍(即 425°C 或更低)。因此，熱處理這些薄膜以除去 Si-H 也許是不可能的。將有機矽酸鹽薄膜曝露在 UV 光源中，特別是在至少一部分曝光步驟中與熱能或其他能源一起使用，除去至少一部分這些虛懸基團或 Si-H 鍵，可以“完善”該薄膜網格。沈積的薄膜和 UV 曝光處理後的薄膜的組成基本上是相同的。然而，用 UV 曝光過的薄膜的機械性能，例如硬度和彈性模數，比沈積的薄膜的機械性能至少高 10%，優選高 25%，更優選高 100%。另外，UV 曝光的有機矽酸鹽薄膜的介電常數基本上與沈積薄膜的介電常數相同，或者對於多孔有機矽酸鹽薄膜的情況，比沈積薄膜至少低 5%。因此，在相對低的溫度下製得具有改善的機械性能的低介電材料是令人驚奇的和意想不到的。

有機矽酸鹽玻璃材料優選是在至少一部分基材上形成

的薄膜。可以使用的合適基材包括，但不限於，半導體材料例如砷化鎵(“GaAs”)、一硼化氮(“BN”)、矽和含矽組合物例如晶體矽、多晶矽、無定形矽、磊晶矽、二氧化矽(“SiO₂”)、碳化矽(“SiC”)、氧碳化矽(“SiOC”)、氮化矽(“SiN”)、氰化矽(“SiCN”)、有機矽酸鹽玻璃(“OSG”)、有機氟矽酸鹽玻璃(“OFSG”)、氟矽酸鹽玻璃(“FSG”)和其他合適的基材或它們的混合物。基材還可以包括各種層，例如抗反射塗層、光致抗蝕層、有機聚合物、多孔有機和無機材料、金屬例如銅和鋁，或擴散阻擋層例如 TiN、Ti(C)N、TaN、Ta(C)N、Ta、W、WN、TiSiN、TaSiN、SiCN、TiSiCN、TaSiCN 或 W(C)N。本發明的有機矽酸鹽玻璃薄膜優選能夠粘附在至少一種前述材料上，並足以通過常規的拉力試驗，例如 ASTM D3359-95a 帶拉力試驗。

本發明的有機矽酸鹽薄膜可以是緻密的或多孔的薄膜。緻密的有機矽酸鹽薄膜可以具有約 1.5g/cm³-約 2.2g/cm³ 範圍的密度。這些薄膜通常由至少一種結構形成劑前驅物通過沈積得到，優選一種有機矽烷或有機矽氧烷前驅物。

在本發明的其他實施方案中，有機矽酸鹽薄膜是多孔的或複合的薄膜。這些薄膜通常包含至少一種結構形成劑材料和至少一種造孔劑材料，並且通過至少一種結構形成劑前驅物和至少一種造孔劑前驅物進行沈積。該至少一種造孔劑材料可以分散在結構形成劑材料中。這裏使用的術

語“分散”包括造孔劑材料的不連續區域、氣隙(即包含在結構形成劑殼中的相對大面積的造孔劑材料)，或結構形成劑和造孔劑的雙連續區域。儘管不打算受理論束縛，有理由相信，當多孔有機矽酸鹽薄膜曝露在一種或多種能量下時，吸收一定量的能量以能夠從沈積薄膜中除去至少部分造孔劑材料，同時保持結構形成劑材料中的鍵不受影響。造孔劑材料內的化學鍵可以破裂，取決於能源和造孔劑材料的化學性質，這樣有利於其從材料中除去。通過這種方式，造孔劑材料基本上可以從有機矽酸鹽薄膜中除去，從而留下基本上由結構形成劑材料組成的多孔薄膜。當所得多孔有機矽酸鹽薄膜曝露在一種或多種能量源後，與沈積的薄膜相比，可以表現出低密度和低介電常數。

本發明的有機矽酸鹽玻璃(OSG)薄膜包含一種結構形成劑材料，該材料能形成和保持一種內部連接網絡。有機矽酸鹽玻璃薄膜和其包含的結構形成劑的例子包括，但不限於，碳化矽(SiC)、氮化碳化矽(Si:C:H)、氧碳化矽(Si:O:C)、氧氮化矽(Si:O:N)、氮化矽(Si:N)、氟化矽(Si:C:N)、氟矽酸鹽玻璃(Si:O:F)、有機氟矽酸鹽玻璃(Si:O:C:H:F)、有機矽酸鹽玻璃(Si:O:C:H)、類鑽石碳、硼矽酸鹽玻璃(Si:O:B:H)或磷摻雜的硼矽酸鹽玻璃(Si:O:B:H:P)。

在某些優選的實施方案中，結構形成劑材料包括矽石化合物。這裏使用的術語“矽石”是一種具有矽(Si)和氧(O)原子的材料，並可能具有其他的取代基例如，但不限於，

其他元素例如 C、H、B、N、P 或鹵素；烷基；或芳基。在某些優選的實施方案中，結構形成劑材料可以包含式 $\text{Si}_v\text{O}_w\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 的 OSG 化合物，其中 $v+w+x+y+z=100\%$ ， v 為 10-35 原子%， w 為 10-65 原子%， x 為 5-30 原子%， y 為 10-50 原子%， z 為 0-15 原子%。不管結構形成劑在整個發明方法中是否保持不變，這裏使用的術語“結構形成劑”包括本發明整個方法中的任何形式的結構形成試劑或前驅物(或結構形成取代基)和它們的衍生物。

在有機矽酸鹽薄膜是多孔的實施方案中，除了結構形成劑材料外，有機矽酸鹽薄膜至少還包括一種造孔劑材料。造孔劑材料包括一種曝露在一種或多種能量源後能容易地並且優選可以基本上從有機矽酸鹽薄膜中除去的化合物。造孔劑材料還可以稱為生孔劑。這裏使用的“造孔劑”是一種用於在所得薄膜內產生空體積的試劑。不管造孔劑在整個發明方法中是否保持不變，這裏使用的術語“造孔劑”包括本發明中整個方法中出現的任何形式的造孔劑或前驅物(或造孔取代基)和它們的衍生物。合適作為造孔劑使用的化合物包括，但不限於，烴類材料、不穩定的有機基團、可分解的聚合物、表面活性劑、樹狀聚合物、超支化聚合物、聚氧化烯化合物或它們的組合。

前面已經提及，有機矽酸鹽薄膜可以使用各種不同方法由一種前驅物組合物或混合物沈積在至少一部分基材上形成。這些方法可以單獨或聯合使用。可以用來形成有機矽酸鹽薄膜的方法的一些例子包括如下：熱化學氣相沈

積、電漿輔助的化學氣相沈積(“PECVD”)、高密度 PECVD、光子輔助 CVD、電漿-光子輔助 CVD、低溫化學氣相沈積、化學輔助氣相沈積、熱絲化學氣相沈積、光引發化學氣相沈積、液體聚合物前驅物 CVD、從超臨界流體的沈積或轉移聚合(“TP”)。US6,171,945、6,054,206、6,054,379、6,159,871 和 WO 99/41423 提供了一些示範性的 CVD 方法，其可以用於製備本發明的有機矽酸鹽薄膜。在某些優選的實施方案中，沈積在 100-425°C 的溫度範圍內進行，優選 250-425°C。儘管這裏使用的化學試劑有時可以描述成“氣相的”，應該理解，化學試劑可以以氣體直接輸入反應器、或者以蒸發液體、昇華固體和/或通過惰性載氣傳輸將其輸入反應器。

在本發明的優選實施方案中，有機矽酸鹽薄膜通過電漿輔助化學氣相沈積法製備。簡要地說，在 PECVD 方法中，化學試劑流入反應室例如真空室中，電漿能量給化學試劑賦予能量，從而在至少一部分基材上形成一種薄膜。在這些實施方案中，有機矽酸鹽薄膜可以由氣體混合物通過共沈積，或者連續沈積形成，該氣體混合物包含至少一種形成結構形成劑材料的含矽石材料和至少一種形成造孔劑材料的電漿可聚合有機材料，其中含矽石材料優選有機矽材料。在某些實施方案中，賦予化學試劑的電漿能量可以為 0.02-7 watts/cm²，更優選 0.3-3 watts/cm²。每種試劑的流速可以為 10-5000 標準立方釐米/秒(sccm)。對於本發明的 PECVD，在沈積期間真空室中的壓力數值可以為

0.01-600 托，更優選為 1-10 托。然而應當理解的是工藝參數例如電漿能量、流速和壓力可以依賴很多因素而發生改變，例如基材的表面積、所使用的結構形成劑和造孔劑、在 PECVD 中使用的設備等等。

在本發明的某一優選實施方案中，其中有機矽酸鹽玻璃薄膜基本上由 Si、C、O、H 和任選的 F 組成，該薄膜如下製備：將基材放入真空室中；將化學試劑引入真空室中，其中該化學試劑包括至少一種選自有機矽烷和有機矽氧烷的結構形成劑前驅物，和任選包括一種不同於上述至少一種結構形成劑前驅物的一種造孔劑前驅物；給所述真空室中的化學試劑賦予能量，引發試劑反應並在基材上形成薄膜。作為結構形成劑前驅物和造孔劑前驅物使用的化學試劑的例子可以在未審的美國專利申請律師號 06063USA，06274PUSA，06150USA 和 06336PUSA 中找到，它們一起被轉讓給本發明的受讓人，並在此整體引入作為參考。

含矽石化合物例如有機矽烷和有機矽氧烷是優選的形成有機矽酸鹽玻璃薄膜的結構形成劑材料的前驅物。合適的有機矽烷和有機矽氧烷包括例如：(a) 式 $R^1_nSiR^2_{4-n}$ 表示的烷基矽烷，其中 n 是 1-3 的整數； R^1 和 R^2 獨立地為至少一種支化或直鏈的 C_1-C_8 烷基(例如甲基、乙基)、 C_3-C_8 取代或未取代的環烷基(例如環丁基、環己基)、 C_3-C_{10} 部分不飽和的烷基(例如，丙烯基、丁二烯基)、 C_6-C_{12} 取代或未取代的芳基(例如苯基、甲苯基)、相應的含烷氧基的直鏈、支鏈、環狀、部分不飽和烷基或芳基(例如甲氧基、乙氧基、

苯氧基)， R^2 還可以是氫化物(例如甲基矽烷、二甲基矽烷、三甲基矽烷、四甲基矽烷、苯基矽烷、甲基苯基矽烷、環己基矽烷、叔丁基矽烷、乙基矽烷、二乙基矽烷、四乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基二乙氧基矽烷、三乙氧基矽烷、三甲基苯氧基矽烷和苯氧基矽烷)；(b)式 $R^1(R^2_2SiO)_nSiR^2_3$ 表示的直鏈有機矽氧烷，其中 n 是 1-10 的整數，或式 $(R^1R^2SiO)_n$ 表示的環狀有機矽氧烷，其中 n 是 2-10 的整數以及 R^1 和 R^2 如上定義(例如 1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、六甲基環三矽氧烷、六甲基二矽氧烷、1,1,2,2-四甲基二矽氧烷和八甲基三矽氧烷)；以及(c)式 $R^2(SiR^1R^2)_nR^2$ 表示的直鏈有機矽烷寡聚物，其中 n 是 2-10 的整數，或式 $(SiR^1R^2)_n$ 表示的環狀有機矽烷，其中 n 是 3-10 的整數，且 R^1 和 R^2 如上定義(例如 1,2-二甲基二矽烷、1,1,2,2-四甲基二矽烷、1,2-二甲基-1,1,2,2-二甲氧基二矽烷、六甲基二矽烷、八甲基三矽烷、1,2,3,4,5,6-六苯基六矽烷、1,2-二甲基-1,2-二苯基二矽烷和 1,2-二苯基二矽烷)。在某些實施方案中。有機矽烷/有機矽氧烷是環狀烷基矽烷、環狀烷基矽氧烷、環狀烷氧基矽烷，或者在一對 Si 原子之間含有至少一個烷氧基或烷基橋，例如 1,2-二矽烷乙烷、1,3-二矽烷丙烷、二甲基矽雜環丁烷、1,2-二(三甲基矽氧)環丁烯、1,1-二甲基-1-矽雜-2,6-二氧雜環己烷、1,1-二甲基-1-矽雜-2-氧雜環己烷、1,2-二(三甲基矽氧)乙烷、1,4-二(二甲基甲矽烷基)苯、八甲基四環矽氧

烷(OMCTS)或 1,3-(二甲基甲矽烷基)環丁烷。在某些實施方案中，有機矽烷/有機矽氧烷包含一種活潑的側基，選自環氧化物、羧酸酯、炔、二烯、苯基乙炔基、張力環狀基團和可以對有機矽烷/有機矽氧烷產生立體位阻或張力的 C_4-C_{10} 基團，例如三甲基甲矽烷基乙炔、1-(三甲基甲矽烷基)-1,3-丁二烯、三甲基甲矽烷基環戊二烯、三甲基甲矽烷基乙酸酯和二叔丁氧基二乙酸基矽烷。

在某些實施方案中，該至少一種結構形成劑材料還包括氟。優選用於 PECVD 沈積的有機矽酸鹽薄膜的含氟化學試劑不含任何 F-C 鍵(即，鍵合在碳原子上的氟)，其可能作為薄膜末端。因此，優選的含氟試劑包括例如 SiF_4 、 NF_3 、 F_2 、 HF 、 SF_6 、 ClF_3 、 BF_3 、 BrF_3 、 SF_4 、 NF_2Cl 、 $FSiH_3$ 、 $FSiH_2$ 、 $FSiH$ 、有機氟矽烷以及它們的混合物，前提是有機氟矽烷不包括任何 F-C 鍵。其他優選的含氟試劑包括上述提及的烷基矽烷、烷氧基矽烷、鏈狀或環狀有機矽氧烷、鏈狀或環狀有機矽烷寡聚物、環狀或橋連有機矽烷、和具有活潑側基的有機矽烷，前提是一個氟原子取代至少一個矽上的取代基，使其存在至少一個 Si-F 鍵。更具體地說，合適的含氟試劑包括例如氟三甲基矽烷、二氟二甲基矽烷、甲基三氟矽烷、氟三乙氧基矽烷、1,2-二氟-1,1,2,2-四甲基二矽烷或二氟二甲氧基矽烷。

在某些優選的實施方案中，用來製備有機矽酸鹽薄膜的混合物優選包括一種可以形成結構形成劑材料的矽石源。這裏使用的“矽石源”是一種具有矽(Si)和氧(O)，並

可能具有其他的取代基例如，但不限於，其他元素如 H、B、C、P 或鹵素原子；烷基；或芳基的化合物。這裏使用的術語“烷基”包括直鏈、支鏈或環狀烷基，優選包含 1-24 個碳原子，或者更優選 1-13 個碳原子。該術語還適用於包含在其他基團例如鹵代烷基、烷芳基或芳烷基中的烷基部分。術語“烷基”還適用於被取代的烷基部分。這裏使用的術語“芳基”包括具有芳香特徵的 6-12 元碳環。術語“芳基”還適用於被取代的芳基部分。矽石源可以包括具有很大量 Si-O 鍵的材料，但還可以進一步包括 Si-O-Si 橋、Si-R-Si 橋、Si-C 鍵、Si-F 鍵、Si-H 鍵或者部分材料還可以有 C-H 鍵。矽石源的其他例子可以包括例如在 US6,258,407 中描述的氟化矽烷或氟化矽氧烷。矽石源的另一個例子可以包括在除去造孔劑材料過程中產生 Si-H 鍵的化合物。

矽石源的其他例子還包括倍半矽氧烷如氫倍半矽氧烷(HSQ, $\text{HSiO}_{1.5}$)和甲基倍半矽氧烷(MSQ, $\text{RSiO}_{1.5}$, 其中 R 是甲基)。

合適矽石源例子還包括在 US6,271,273 和 EP1,088,868；1,123,753 以及 1,127,929 中所描述的。在優選的實施方案中，矽石源可以是下面所表示的化合物：

$\text{R}_a\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}$ ，其中 R 表示氫原子、氟原子或單價有機基團； R^1 表示單價有機基團；和 a 是 1 或 2 的整數； $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ ，其中 R^2 表示單價有機基團；或

$\text{R}^3_b(\text{R}^4\text{O})_{3-b}\text{Si}-(\text{R}^7)_d-\text{Si}(\text{OR}^5)_{3-c}\text{R}^6_c$ ，其中 R^3 - R^6 可以相同或

不同，各自表示單價有機基團；b 和 c 可以相同或不同，各自表示 0-2 的數； R^7 表示氧原子、亞苯基或式 $-(CH_2)_n$ 表示的基團，其中 n 是 1-6 的整數；d 是 0 或 1；或它們的組合。這裏使用的術語“單價有機基團”涉及與相關元素例如 Si 或 O，通過單個 C 鍵即 Si-C 或 O-C，鍵合的有機基團。

在製備多孔 OSG 薄膜的實施方案中，氣體試劑至少有一種是造孔劑前驅物。造孔劑前驅物優選使用與結構形成劑前驅物相同的方式進行沈積。例如，造孔劑前驅物可以在與結構形成劑前驅物的混合物中進行沈積，與結構形成劑前驅物共沈積，或者以與結構形成劑前驅物交叉的方式進行沈積。在隨後的工藝步驟中，造孔劑前驅物在其被除去的過程中用於在所得多孔薄膜中產生空體積。多孔 OSG 薄膜中的造孔劑可以是與混合物中和/或導入反應室中的造孔劑相同的形式或不同的形式。同樣，造孔劑去除步驟可以從薄膜中釋放出造孔劑或其片斷。本質上，造孔劑試劑(或與前驅物相連的造孔取代基)、有機矽酸鹽薄膜中的造孔劑和被除去的造孔劑可以是相同物質或不同物質，不過優選它們都來源於造孔試劑(或造孔取代基)。

在本發明的某些實施方案中，造孔劑可以是烴化合物，優選具有 1-13 個碳原子。這些化合物的實例包括，但不限於， α -萜烯、檸檬油精、環己烷、 γ -萜烯、蒎烯、二甲基己二烯、乙基苯、降冰片二烯、環戊烯氧化物、1,2,4-三甲基環己烷、1,5-二甲基-1,5-環辛二烯、金剛烷、1,3-丁二烯、取代的二烯， α -蒎烯、 β -蒎烯和十氫化萘。

在本發明的某些實施方案中，造孔劑可以包括不穩定的有機基團。當一些不穩定的有機基團存在於本發明的反應混合物中時，在固化階段，不穩定的有機基團可以包含足夠的氧以轉化為氣體產物。在本發明的又一個實施方案中，薄膜由包含不穩定的有機基團和過氧化物的混合物使用 CVD 法進行沈積，接著進行熱退火。含不穩定的有機基團的化合物的一些例子包括在 US6,171,945 中公開的化合物，其整體引入此處作為參考。

造孔劑還可以是可分解的聚合物。可分解聚合物可以是可輻射分解的。在此使用的術語“聚合物”還包括術語寡聚物和/或共聚物，除非另有相反的說明。可輻射分解的聚合物指在曝露於輻射例如紫外線、X-射線、電子束等等時分解的聚合物。這些聚合物的例子包括具有形成三維結構構造的聚合物，例如，但不限於，嵌段共聚物即二嵌段、三嵌段和多嵌段共聚物；星型嵌段共聚物；徑向二嵌段共聚物；接枝二嵌段共聚物；共接枝共聚物；樹枝狀接枝共聚物；錐形嵌段共聚物；和這些構造的組合物。可分解聚合物的其他例子可以參見 US6,204,202，該文獻整體引入此處作為參考。

造孔劑可以是超支化或樹枝狀的聚合物。超支化和樹枝狀聚合物通常具有低的溶液和熔體粘度、表面官能度導致的高化學活性，以及即使在更高的分子量時都具有改善的溶解性。一些合適的可分解超支化聚合物和樹枝狀聚合物的非限制性例子可以參見“Comprehensive Polymer

Science”，2nd Supplement，Aggarwal，pp.71-132(1996)，其整體被引入此處作為參考。

在本發明的某些實施方案中，單一化合物可以在多孔 OSG 薄膜內同時作為結構形成劑和造孔劑使用。即，結構形成劑和造孔劑前驅物不必要是不同的化合物，在某些實施方案中，造孔劑是結構形成劑前驅物的一部分(例如共價連接)。例如，這些材料的例子可以參見在未審美國專利申請律師檔案號 06150USA 和 06274PUSA，其被一起轉讓給本發明的受讓人，並在此整體引入作為參考。例如，可以以單一物質的形式使用 1-新己基-1,3,5,7-四甲基-環四矽氧烷(“新己基 TMCTS”)，其中分子中的 TMCTS 部分形成基本的 OSG 結構，大體積的烷基取代基新己基是造孔劑物質，其在例如退火過程中被除去。將造孔劑連接到網接在 OSG 結構上的 Si 元素上，對在沈積過程中實現更高效率地將造孔劑結合到膜中可能是有利的。此外，在一種前驅物中，將兩個造孔劑連接到一個 Si 上，例如在二-新己基-二乙氧基矽烷中，或兩個 Si 連接到一個造孔劑上，例如在 1,4-二(二乙氧基甲矽烷基)環己烷中，也是有利的。儘管不算受理論的束縛，但在電漿中 Si-造孔劑鍵的反應可能使第二造孔基團與沈積的薄膜結合。

在單個或多個造孔劑與矽連接的材料某些實施方案中，以這樣的方式設計造孔劑可能是有利的：當薄膜固化形成孔時，一部分造孔劑保持與矽連接，以賦予薄膜疏水性。在合適的條件下，相信這樣會留下末端-CH₃基團與 Si

鍵合，以使薄膜獲得疏水性和相對較低的介電常數。前驅物的例子是新戊基三乙氧基矽烷、新戊基二乙氧基矽烷和新戊基二乙氧基甲基矽烷。

在本發明的某些實施方案中，可以在除去造孔劑的過程中向環境中加入其他試劑例如還原劑。加入其他的試劑可以促進一種或多種造孔劑從有機矽酸鹽薄膜中除去。

圖 1a 至 1c 提供本發明製備多孔 OSG 薄膜方法的一種實施方案的範例。在圖 1a 中，薄膜 100 在至少部分基材 50 上形成。薄膜 100 包括至少兩種材料：至少一種結構形成劑材料 110 和至少一種分散在結構形成劑材料 110 中的造孔劑材料 120。在某些優選的實施方案中，結構形成劑材料 110 是主要包含 Si:O:C:H 的一種化合物，而至少一種造孔劑材料 120 是主要包含 C:H 的一種有機化合物。在圖 1b 中，薄膜 100 曝露在一種或多種能源例如紫外光 130 中。圖 1b 中描述的曝光步驟可以在一種或多種低於 425 °C 的溫度下和較短的時間段內進行，從而盡可能少地消耗基材 50 的總體熱量預算。在圖 1c 中，造孔劑材料 120 基本上從薄膜 100 中除去，留下多孔 OSG 薄膜 140。所得的多孔薄膜 140 具有低的介電常數，至少比在曝光前的沈積膜 100 的介電常數少 5% 或更少，以及具有更高的材料硬度和模數，至少比在曝光前的沈積膜 100 的材料硬度和模數高 10%，優選至少高 25% 或更高。

前面已經提及，將緻密或多孔 OSG 薄膜曝露在一種或多種波長為 200-400 nm 的紫外光源中，以改善薄膜的機械

性能。這種曝光步驟可以代替或者附加於退火步驟。在使用紫外光源對基材進行曝光期間，基材的溫度通常在 25-425°C 之間。經過紫外光源曝光後，結構形成劑材料的介電常數基本不變。

有機矽酸鹽薄膜可以在一種或多種紫外光譜範圍的波長中進行曝光，例如深紫外光(即波長為 280nm 或更小)或真空紫外光(即波長為 200nm 或更小)。紫外光可以是色散的、集中的、連續波、脈衝的或隔離的 (shuttered) 的。紫外光源包括，但不限於，受激準分子雷射器、柵欄放電燈、汞燈、產生微波的紫外燈、鐳射例如在紅外或可見區內的雙倍頻或三倍頻鐳射，或在可見光區從鐳射的兩光子吸收。紫外光源可以放在離有機矽酸鹽薄膜 50 毫英寸至 1,000 英尺的位置。

在某些優選實施方案中，曝光步驟在非氧化性氣體環境中例如惰性氣體環境(例如，氮氣、氬氣、氫氣、氦氣、氖氣、氫氣等)、還原氣體環境(例如 H_2 、CO)或真空中進行。相信曝光步驟中，氧氣的存在可以明顯改變形成薄膜結構的材料和/或增加薄膜的介電常數。另外，相信在製備多孔 OSG 薄膜的實施方案中，氧氣的存在可以妨礙造孔劑前驅物的除去。

有機矽酸鹽薄膜可以曝露在紫外光源範圍內或者更寬波長範圍的一種或多種特定波長中。例如，通過鐳射和/或光學的聚焦光源，將複合薄膜曝露在一種或多種特定的光波長中。在後者的實施方案中，輻射源可以通過光學元件

例如透鏡(例如凸透鏡、凹透鏡、柱面透鏡、橢圓形透鏡、正方形透鏡或拋物線形透鏡)、濾光器(例如 RF 濾光器)、視窗(例如玻璃、塑膠、熔融石英、合成石英、矽酸鹽、氟化鈣、氟化鋰或氟化鎂視窗)或鏡子以提供特定和聚焦光的波長。在這些實施方案中，在至少一部分曝光步驟期間，可以使非活性氣體流過光學元件，以防止在孔形成步驟期間，逸出的氣體在光學元件的表面累積。作為選擇方案，輻射源可不通過任何光學元件。

在某些實施方案中，曝光步驟期間紫外光源通過光學元件，通過將紫外光調節到特定的波長使基材溫度保持相對較低。例如，圖 4 提供了一種沈積薄膜的紫外/可見光吸收光譜和 ATRP 液體的紫外/可見光吸收光譜，其中薄膜由 DEMS 結構形成劑前驅物和 ATRP 造孔劑前驅物沈積。該光譜在 265nm 處出現峰，其與薄膜內的 C-C 鍵的存在有關。給予一個 265nm 波長的聚焦紫外光源，可以在短時間內和較低的基材溫度下除去 ATRP 造孔劑。曝光步驟的具體溫度和時間可以根據用於製備有機矽酸鹽薄膜的化學物質而改變。在某些優選的實施方案中，曝光步驟在低於約 425°C 的溫度下，優選在低於約 300°C 的溫度下，更優選在低於約 250°C 的溫度下進行。曝光時間約 60 分鐘或更少，優選約 10 分鐘或更少，更優選約 10 秒或更少。在本發明的某些實施方案中，OSG 薄膜沈積在其上的基材的溫度在 25—425°C 的溫度範圍內，優選在 250—425°C 的溫度範圍內。在一些實施方案中，基材可以放在熱的平臺、平板等上面。

曝光可以在各種設備中進行，其取決於用於形成有機矽酸鹽薄膜的方法。在至少一部分有機矽酸鹽薄膜形成後或者甚至在形成過程中進行曝光是有利的。曝光可以在各種設備中進行，例如，但不限於，石英容器、改進的沈積室、傳送帶加工系統、熱板、真空室、組工具、單晶片儀器、批量加工儀器或旋轉十字轉門。

對本發明的有機矽酸鹽薄膜還可以進行其他後沈積步驟，例如用一種或多種能源對多孔薄膜進行處理。處理步驟的能源可以包括，但不限於， α -粒子、 β -粒子、 γ -射線、X-射線、高能電子、能量的電子束源、紫外光(波長為 10—400nm)、可見光(波長為 400—750nm)、紅外光(波長為 750— 10^5 nm)、微波頻率($>10^9$ Hz)、射頻($>10^6$ Hz)、熱源；電漿；或它們的聯合。這種處理步驟可以在曝光步驟前、曝光步驟期間、或曝光步驟後進行。優選地，處理步驟可以在至少一部分曝光步驟前、或期間進行。該處理步驟還可以通過例如促進多孔薄膜內交聯而增加材料的機械完整性，穩定多孔薄膜，和/或在至少一部分造孔劑除去過程中，從網絡中除去另外一部分化學物質。

一種或多種能源可以包括這裏公開的任何能源以及熱源，例如熱板、烤箱、爐、RTA(快速熱退火)、紅外輻射源等等。在某些優選實施方案中，該處理步驟在至少一部分紫外光曝光步驟之前和/或期間使用熱源進行。在這些實施方案中，與單獨進行熱退火和/或紫外光曝光相比，薄膜的機械性能可以大幅增加。

在本發明的另一個實施方案中，處理步驟可以使用紫外光進行。該處理步驟與紫外曝光步驟的區別在於：曝光步驟從有機矽酸鹽薄膜中基本上除去造孔劑材料以得到一種多孔薄膜，而處理步驟可以例如改善薄膜的機械性能例如硬度和模數。例如，紫外曝光步驟可以在約 0.1-約 5 分鐘內發生，優選約 0.1-約 1 分鐘，以基本上除去含在其中的造孔劑材料並提供一種多孔 OSG 薄膜；然後紫外處理步驟進行約 1—約 20 分鐘，優選約 5—約 20 分鐘。紫外曝光和紫外處理步驟可以使用相同的燈、吹掃氣體化學物質和/或室進行，以改善加工生產量。在這些實施方案中，也可以進行進一步的後處理步驟，例如用其他能源處理和/或化學處理。

這些處理步驟的進行條件可以變化很大。例如，處理步驟可以在高壓或在真空環境中進行。環境可以是惰性的(例如氮氣、 CO_2 、惰性氣體(He、Ar、Ne、Kr、Xe)等等)、氧化性的(例如，氧氣、空氣、貧氧環境、富氧環境、臭氧、一氧化二氮等等)、或還原性的(稀或濃氫氣、烴(飽和的、不飽和的、直鏈或支鏈的、芳族的)等等)。壓力優選在約為 1 托至約 1000 托，更優選在常壓下。然而，對於熱源以及其他後處理方法，真空環境也是可以的。溫度可以在 25—450°C 的範圍內，優選 200—450°C。溫度的速率斜率可以在 0.1-100°C/分鐘。總的處理時間可以在 0.01 分鐘-12 小時，優選 1—240 分鐘。

在本發明的某些實施方案中，OSG 薄膜可以進行化學

處理，其可以包括例如採取氟化(HF、SiF₄、NF₃、F₂、COF₂、CO₂F₂等等)，氧化(H₂O₂、O₃等等)，化學乾燥，甲基化，或其他化學處理。在這些處理中使用的化學品可以是固體、液體、氣體和/或超臨界流體狀態。在某些實施方案中，可以使用超臨界流體來處理薄膜。流體可以是二氧化碳、水、一氧化二氮、乙烯、SF₆和/或其他類型的化學品。其他化學品可以加入到超臨界流體中以改善該方法。這些化學品可以是惰性的(例如，氮氣、CO₂、惰性氣體(He、Ar、Ne、Kr、Xe)等等)，氧化性的(例如氧氣、臭氧、一氧化二氮等等)，或還原性的(例如稀的或濃的煙、氫氣等等)。溫度優選為環境溫度至 500°C。化學品還可以包括更大的化學物質，例如表面活性劑。總的曝光時間優選為 0.01min-12h。

在 OSG 薄膜用電漿處理的實施方案中，電漿在下面條件下進行：環境可以是惰性的(氮氣、CO₂、惰性氣體(He、Ar、Ne、Kr、Xe)等等)，氧化性的(例如氧氣、空氣、貧氧環境、富氧環境、臭氧、一氧化二氮等等)，或還原性的(例如稀的或濃的氫氣、煙(飽和的、不飽和的、直鏈或支鏈的、芳族的)等等)。電漿功率優選 0-10W/cm³。溫度優選環境溫度至 425°C。壓力優選 10 毫托-大氣壓。總的處理時間優選在 0.01min-12h 的範圍內。

光固化後處理可以在以下條件下進行：環境可以是惰性的(例如，氮氣、CO₂、惰性氣體(He、Ar、Ne、Kr、Xe)等等)，或還原性的(例如稀的或濃的煙、氫氣等等)。溫度

優選環境溫度至 425°C 。功率優選 $0-10\text{W}/\text{cm}^3$ 。波長優選 IR、可見、UV 或深 UV(波長 $<200\text{nm}$)。總的固化時間優選為 $0.01\text{min}-12\text{h}$ 。

微波後處理可以在以下條件下進行：環境可以是惰性的(例如，氮氣、 CO_2 、惰性氣體(He、Ar、Ne、Kr、Xe)等等)，氧化性的(例如氧氣、空氣、貧氧環境、富氧環境、臭氧、一氧化二氮等等)，或還原性的(例如稀的或濃的煙、氫氣等等)。溫度優選環境溫度至 500°C 。功率和波長可以改變並根據具體的鍵進行調節。總的固化時間優選 0.01min 至 12h 。

電子束後處理可以在以下條件下進行：環境可以是真空、惰性的(例如，氮氣、 CO_2 、惰性氣體(He、Ar、Ne、Kr、Xe)等等)，氧化性的(例如氧氣、空氣、貧氧環境、富氧環境、臭氧、一氧化二氮等等)，或還原性的(例如稀的或濃的煙、氫氣等等)。溫度優選環境溫度至 500°C 。電子密度和能量可以改變並且根據具體的鍵進行調節。總的固化時間優選 $0.001\text{min}-12\text{h}$ ，並且可以是連續的或脈衝的。其他關於電子束的一般用法在出版物例如 S.

Chattopadhyay 等人的 Journal of Materials Science, 36(2001)4323-4330; G. Kloster 等人的 Proceeding of IITC, June 3-5, 2002, SF, CA; 和 US6,207,555B1、US6,204,201B1 和 US6,132,814A1 中可以獲得。

在本發明的某些實施方案中，有機矽酸鹽薄膜是多孔的。多孔薄膜內的平均孔徑為約 $1\text{\AA}$ -約 $500\text{\AA}$ ，優選約 $1\text{\AA}$ -

約 $100\text{\AA}$ ，並且最優選約 $1\text{\AA}$ -約 $50\text{\AA}$ 。薄膜優選具有窄尺寸範圍的孔且孔均勻分佈在薄膜中。然而，薄膜的孔隙度不需要在整個薄膜中均勻分佈。在某些實施方案中，存在孔隙度梯度和/或具有不同孔隙度的層。這樣的薄膜可以例如通過在製備多孔有機矽酸鹽薄膜的過程中，調節造孔劑材料與結構形成劑材料的比例而獲得。多孔薄膜可以具有連續的孔或不連續的孔。本發明的多孔薄膜密度優選為 2.0g/cm^3 ，或者作為選擇， 1.5g/cm^3 或更少，或 1.25g/cm^3 或更少。優選地，本發明的多孔薄膜的密度比未曝光的薄膜密度至少小 10%，優選至少小 25%，更優選至少小 50%。

相對於緻密 OSG 材料，本發明的多孔薄膜具有較低的介電常數。緻密 OSG 薄膜的介電常數為 2.7-3.5，而本發明的多孔 OSG 薄膜的介電常數約為 2.7 或更小，優選約 2.4 或更小，更優選約為 2.2 或更小。

在某些實施方案中，本發明的緻密或多孔 OSG 薄膜是熱穩定的，並且具有良好的耐化學腐蝕性。特別地，這些薄膜經過 UV 曝光步驟後，在 N_2 中於 425°C 等溫下，平均重量損失小於 $1.0\text{wt\%/小時}$ 。

該薄膜適合於各種用途。該薄膜特別適合在半導體基材上進行沈積，並且特別適合用作例如絕緣層、夾層電介質層和/或金屬間電介質層。該薄膜可以形成一種共形塗層。這些薄膜表現出來的特性使得它們特別適合於 Al 減 (subtractive) 技術和 Cu 鑲嵌或二重鑲嵌技術。

因為它們改善的機械性能，薄膜與化學機械平板化

(CMP)和各向異性蝕刻是相容的，並且它們能夠粘合在各種基材材料上，例如矽、 SiO_2 、 Si_3N_4 、OSG、FSG、碳化矽、氮化碳化矽、氮化矽、氮化氮化矽、氟化矽、氮化氟化矽、硼氮化物、反射塗層、光致蝕刻劑、有機聚合物、多孔有機和無機材料、金屬例如銅和鋁和擴散阻擋層例如，但不限於，TiN、Ti(C)N、TaN、Ta(C)N、Ta、W 或 WN。

本發明還公開了一種混合物，用於製備具有 3.5 或更小介電常數並且適合進行紫外光曝光的緻密或多孔 OSG 薄膜。OSG 薄膜可以使用各種沈積方法製備，包括 CVD 相關方法和旋塗玻璃法。對於緻密 OSG 薄膜，混合物包括至少一種結構形成劑前驅物，該前驅物和/或所得 OSG 膜在波長 200nm-400 nm 處表現出吸收。對於多孔 OSG 薄膜，混合物可以包括 5%-95%重量的結構形成劑前驅物和 5%-95%重量的造孔劑前驅物，其中至少一種前驅物和/或有機矽酸鹽薄膜在波長 200nm-400 nm 處表現出吸收。混合物可以包括其他添加劑，例如溶劑、催化劑、表面活性劑、水等等，取決於沈積的方法，例如旋塗玻璃沈積。加入到用於旋塗玻璃沈積的混合物中的其他添加劑，可以在例如未審美國專利申請律師檔案號 06336PUSA 中找到，其被一起轉讓給本發明的受讓人，在此全部引入作為參考。

本發明的介電材料和薄膜在組成上基本表現出均一性。組成的均一性表述一種薄膜性質，其中組成相對均一，從薄膜的表面到底部組成的偏差相對較小。在組成表現基本均一的薄膜中可以避免形成“皮層”相關的問題。例

如，在曝光和/或處理步驟期間，使用紫外光或電子束可以形成“皮層”，其在組成上與下面大體積薄膜不同，因為在複合薄膜中足以除去造孔劑材料的輻射也可以改變位於輻射通量最大的表面部位的結構形成劑材料。

爲了能夠進行比較，結果可以用非均一性百分比表示。優選地，非均一性百分比約爲 10% 或更少，更優選約 5% 或更少，最優選約 2% 或更少。例如，組成的均一性可以通過例如電氣測量(如四點探針)、SIMS (二次粒子質譜)、RBS (盧瑟福反向散射光譜)、分光鏡橢圓對稱法和/或高解析度 X 射線繞射(HR-XRD)進行測定。

組成的均一性優選使用 SIMS 穿過沈積了 OSG 薄膜的基材進行測定。在一種優選的方法中，SIMS 測定通過穿過薄膜一定深度進行。對於每一個被考察的元素，由 SIMS 資料測定元素在整個薄膜中的分佈，所得的數值以在檢測器測得的強度表示，該數值與其在薄膜內任何給定的深度的濃度有關。然後將該數值平均化，測定標準偏差。

對於一種給定的 OSG 薄膜，組成的非均一性可以使用標準偏差除以最大和最小測量值的和進行比較，所得結果用百分比表示。例如，對於一種給定的 OSG 薄膜，如果側面的動態 SIMS 深度在單一點進行，碳信號的平均強度是 1.255×10^6 點，標準偏差是 1.987×10^4 ，整個薄膜的最小強度是 1.21×10^6 點，最大強度是 1.3×10^6 點，那麼，組成非均一性是 0.8%，因為最小和最大值之和是 2.51×10^6 點，標準偏差是 1.987×10^4 ， 1.987×10^4 除以 2.51×10^6 等於 0.8%。

組成非均一性的優選數值可以變化，取決於 OSG 薄膜中元素的量。如果元素的量是 1 原子%或更多，含矽薄膜的組成非均一性是約 15%或更少，更優選約 10%或更少，尤其更優選約 5%或更少，最優選約 1%或更少。因此，OSG 薄膜內主要元素，即矽、氧、氫和碳的組成非均一性是約 15%或更少，更優選是約 10%或更少，最優選約 5%或更少。

儘管本發明特別適合提供薄膜，且本發明的產品在此基本上用薄膜進行描述，但是本發明並不限於此。本發明的產品可以以任何形式提供，例如塗層、多層元件和其他類型的不一定是平的或薄的物品，以及很多不一定在積體電路中使用的物品。優選地，基材是半導體。

下面將參考實施例更詳細地闡明本發明，但是應當理解的是，本發明並不被認為是限定於此。

實施例

示範性的緻密和多孔 OSG 玻璃薄膜通過電漿輔助 CVD 方法，採用一種應用材料精密-5000 體系，在安裝有高級能量 200 rf 發生器的 200 mm DxZ 真空室中，由各種不同的化學前驅物和工藝條件製備得到。除非另有闡述，玻璃薄膜沈積在低電阻率 ($R < 0.02 \Omega\text{-cm}$) 矽片。CVD 方法通常包括下面的基本步驟：首先建立和穩定氣流，沈積，和在矽片移出之前，對室進行沖洗/抽真空。每個薄膜的厚度和折射率由折射儀使用標準方法測定。每個薄膜的介電常數使用汞探針電容技術在低電阻率 p-型晶片上 ($R < 0.02$

$\Omega\text{-cm}$)測定。機械強度使用 MTS 納米硬度試驗壓頭測定。透射 FTIR 光譜使用 Thermo-Nicolet 750 分光光度計以 4 cm^{-1} 解析度在高電阻率矽片 ($R > 5\Omega\text{-cm}$) 上進行測定。

熱後處理或退火在一個應用測試體系 (Applied Test Systems) 中進行，公司系列號 3210 的安裝有 4"直徑沖洗石英管的管爐，氮氣沖洗範圍為 2-4 slpm。25-425°C 內的速率斜率是 13°C /分鐘。薄膜於 425°C 下浸濕 240 min。在從爐子中移出之前，該薄膜允許冷卻至低於 100°C。

除非另有說明，UV 曝光使用帶有 1300MB 輻射器元件、P300 電源和一個 "D" 燈泡的熔融 UV F305 型紫外燈

(Fusion UV model F305 ultraviolet lamp) 進行，其提供 200-450 nm 的輻射。輻射器元件的工作面和樣品之間的距離為約 3 英寸。樣品放在一個 2"直徑的石英加工管中，該石英加工管裝備有真空裝置或氮氣沖洗設備。進行紫外曝光的薄膜放在一個 2"直徑的石英玻璃管中，其末端通過氮氣沖洗設備或真空進行密封。對於涉及真空或惰性氣體環境的實施例，在 UV 曝光之前，進行三個周期的抽真空和沖洗，以保證樣品管內任何氧氣濃度均低於 50 ppm。薄膜在 UV 輻射下曝光 0-30 min。

實施例 1：使用二乙氧基甲基矽烷 (DEMS) 和三乙氧基矽烷 (TES) 製備緻密 OSG 薄膜

通過電漿輔助化學氣相沈積法 (PECVD)，以流速為 500 sccm 的 CO_2 作為載氣，將結構形成劑前驅物 DEMS (773

mg/min)和 TES (773 mg/min)進行沈積，在矽片上製備有機矽酸鹽玻璃薄膜。沈積在 6 托、600 W 電漿功率和頂部電極與矽片基材之間的距離為 400 毫英寸(mils)的條件下進行。在沈積過程中，矽片溫度保持在 300℃。薄膜的沈積速率是 540 nm/min。

沈積後(實施例 1a)、熱退火後(實施例 1b)、和曝露在 UV 光源後(實施例 1c)的 OSG 薄膜的性質列於表 1 中。如表 1 所示，薄膜 1b 和 1c 分別進行熱退火和曝露在 UV 光中，相對於實施例 1a 或沈積的薄膜，介電常數表現出輕微的降低。然而，與實施例 1a 的硬度相比，薄膜 1c 在硬度上表現出顯著的增加，或者說硬度增加了約 23%。相反，與實施例 1a 相比，實施例 1b 硬度增加了約 3%。因此，當使用較溫和的工藝條件時，UV 曝光步驟相對於熱後處理顯著地改善了 OSG 玻璃薄膜的機械性能。

實施例 2：使用 1,3-二甲基-1,3-二乙氧基-二矽氧烷(MEDS)製備緻密 OSG 薄膜

通過 PECVD 法，以流速為 250 sccm 的 CO₂ 作為載氣，將結構形成劑前驅物 DEMS (700 mg/min)進行沈積，在矽片上製備有機矽酸鹽玻璃薄膜。沈積在 6 托、600 W 電漿功率、距離為 350 mils 的條件下進行。在沈積過程中，矽片溫度保持在 250℃。薄膜的沈積速率是 1330 nm/min。

沈積後(實施例 2a)、熱退火後(實施例 2b)、和曝露在 UV 光源後(實施例 2c)的 OSG 薄膜的性質(即，厚度、折射

率、介電常數和硬度)列於表 1 中。如表 1 所示，薄膜 2b 和 2c 分別進行了熱退火和曝露在 UV 光中，相對於實施例 2a 或沈積的薄膜，它們的介電常數表現出輕微的增加。然而，與實施例 2a 相比，實施例 2c 的薄膜在硬度上還表現出顯著的增加，或者說硬度增加了約 96%。相反，與實施例 2a 相比，實施例 2b 硬度增加了約 14%。因此，當使用較溫和的工藝條件時，UV 曝光相對於熱後處理顯著地改善了 OSG 玻璃薄膜的機械性能。

實施例 3：使用三甲基矽烷(3MS)製備緻密 OSG 薄膜

通過 PECVD 法，採用 540 sccm 的結構形成劑前驅物 3MS 和流速為 90 sccm 的氧氣，在矽片上製備有機矽酸鹽玻璃薄膜。沈積在 4 托、600 W 電漿功率和距離為 260 mils 的條件下進行。在沈積過程中，矽片溫度保持在 350°C。薄膜的沈積速率是 815nm/min。

沈積後(實施例 3a)和曝露在 UV 光源後(實施例 3b)的 OSG 薄膜的性質(即，厚度、折射率、介電常數和硬度)列於表 1 中。如表 1 所示，相對於實施例 3a 或沈積的薄膜，薄膜 3b 在 UV 光下進行曝光使其介電常數降低了 0.09 或 4%，並增加了 0.59GPa 或 47%的硬度。因此，當使用較溫和的工藝條件時，UV 曝光相對於熱後處理極大地改善了 OSG 玻璃薄膜的機械性能，並且對介電常數沒有消極作用。

表 1：各種緻密 OSG 材料的薄膜性能

實施例	前驅物		厚度損失(%)	折射率	介電常數	硬度 (GPa)
1a	DEMS/TES	沈積	N/A	1.425	3.06	1.85
1b	DEMS/TES	熱	0	1.415	3.03	1.91
1c	DEMS/TES	UV	-3	1.420	2.97	2.27
2a	MEDS	沈積	N/A	1.415	2.79	0.70
2b	MEDS	熱	0	1.371	2.84	0.80
2c	MEDS	UV	-10	1.396	2.85	1.37
3a	3MS	沈積	N/A	1.445	3.07	1.25
3b	3MS	UV	0	1.439	2.98	1.84

實施例 4：使用二甲基二甲氧基矽烷(DMDMOS)製備緻密 OSG 薄膜

通過 PECVD 法，使用 1250 mg/min 的結構形成劑前驅物 DMDMOS，200 sccm 的氮氣載氣和 15 sccm 作為添加劑的 O₂，在矽片上製備有機矽酸鹽玻璃薄膜。沈積在 12 托、300 W 的電漿功率和 300 mils 的間距下進行。沈積期間的矽片溫度保持在 350°C。薄膜的沈積速率在 110 nm/min。

沈積後(實施例 4a)和曝露在 UV 光源後(實施例 4b) OSG 薄膜的性能列於表 II 中。如表 II 所示，UV 後處理使薄膜的介電常數降低了 0.1 或 6%。另外，UV 後處理使薄膜的模數和硬度分別提高了 5.7 GPa 和 0.94 GPa，或分別提高了約 270%和 274%。

實施例 5：使用二甲基二甲氧基矽烷(DMDMOS)製備緻密 OSG 薄膜

通過 PECVD 法，使用 750 mg/min 的結構形成劑前驅物 DMDMOS，200 sccm 的氮氣載氣，在矽片上製備一種有機矽酸鹽玻璃薄膜。沈積在 12 托、500 W 的電漿功率和 300 mils 的間距下進行。沈積期間的矽片溫度保持在 350℃。薄膜的沈積速率在 135 nm/min。

沈積後(實施例 5a)和曝露在 UV 光源後(實施例 5b) OSG 薄膜的性能列於表 II 中。如表 II 所示，UV 光後處理使薄膜的介電常數和硬度都增加了。UV 後處理使薄膜的介電常數增加了 0.32 或 15%，使薄膜的模數和硬度分別增加了約 207%和 170%。這種薄膜硬度的極大改善將伴隨著薄膜介電常數的增加並不意外。雖然薄膜的折射率缺少變化表明，通過 UV 曝光對材料的密度基本上沒有變化，但是人們相信，對薄膜的硬度有促進作用的附加鍵例如 Si-C-Si 鍵可能也會對薄膜的介電常數產生負面作用。

表 II

實施例	前驅物		厚度 損失	折射率	介電 常數	模數 (GPa)	硬度 (GPa)
4a	DMDMOS	沈積	N/A	1.387	2.75	3.36	0.54
4b	DMDMOS	UV	-11%	1.351	2.65	9.06	1.48
5a	DMDMOS	沈積	N/A	1.452	3.07	14.77	2.50
5b	DMDMOS	UV	-8%	1.451	3.39	30.62	4.25

實施例 6：沈積溫度對緻密 DEMS OSG 薄膜的影響

通過 PECVD 法，使用 1500 mg/min 的結構形成劑 DEMS，150 sccm 的氮氣載氣和 250 sccm 作為添加劑的 CO_2 ，在矽片上製備示範性的有機矽酸鹽玻璃薄膜。沈積在 6 托、500 W 的電漿功率和 300 mils 的間距下進行。在沈積期間，矽片溫度從 150°C 變化到 425°C。部分沈積薄膜在氮氣環境下於 375°C、400°C 和 425°C 下熱退火 4h。其他沈積薄膜在真空環境下於紫外光中曝光 15 min。還有其他沈積薄膜各自在氮氣中於 375°C 或 400°C 熱退火 4 h，然後在真空環境下在紫外光中曝光 15 min。

所得薄膜的性能列於表 III 中。在每個沈積溫度時的沈積、熱退火和紫外光曝光的 DEMS OSG 薄膜的硬度和介電常數的關係列於圖 2 中。

在表 III 和圖 2 中，沈積溫度對所得薄膜性能具有重要的影響。薄膜沈積進行時的基材溫度和薄膜的介電常數和硬度之間成正比關係。薄膜溫度還能影響可以被後處理步驟例如熱退火和紫外光曝光影響的薄膜性能的變化大小。例如，在溫度 < 300°C 下沈積的 DEMS OSG 薄膜在經過熱退火後，在介電常數、折射率和硬度方面表現出很大的變化。這可能是由於沈積薄膜在沈積過程中沒有被除去的殘餘烷氧基的原因。在 < 300°C 進行沈積時，熱退火和紫外光曝光後處理都能降低 DEMS OSG 薄膜的介電常數。通常，在溫度 < 300°C 下沈積的薄膜進行紫外光曝光時所得介電常數比進行熱退火後處理時降低的更多。然而，在改善於溫度 <

300°C 下沈積的薄膜的模數和硬度方面，熱退火後處理要比紫外光處理稍微更有效。

在熱退火後，在溫度 > 300°C 下沈積的薄膜在介電常數或硬度方面僅表現出很小的變化。這可能是因為當基材溫度 > 300°C 時，在沈積過程中，熱不穩定物質例如 DEMS 前驅物化學品中的烷氧基被除去。因此，在熱後處理時，這些薄膜的折射率、介電常數或硬度變化很小。然而，紫外曝光在增加這些薄膜的機械強度上仍然有效並同時保持或降低介電常數。圖 2 說明，在溫度 > 300°C 下沈積得到的薄膜在紫外光曝光後，薄膜的模數和硬度有很大的改善。在這點上，在溫度低於 300°C 下沈積得到的薄膜，介電常數和硬度之間沒有表現出正則關係，而在溫度 > 300°C 下沈積得到的薄膜，介電常數和硬度之間表現出線性關係。

當在進行紫外光曝光之前於 400°C 下進行熱退火時，在 OSG 薄膜上觀察到最戲劇性的結果。在這些薄膜中，硬度有更顯著的增加，而介電常數僅有微小的增加。將熱退火的溫度降低至 375°C，硬度的增加降低，但是介電常數保持不變或降低。人們相信，這可能是因為在 375°C - 400°C 的溫度範圍內，烷氧基的大量損失。除去烷氧基可以使薄膜更容易通過紫外光曝光提高硬度。

表 III：緻密 DEMS OSG 薄膜沈積溫度的比較

沈積溫度		厚度損失	折射率	介電常數	模數 (GPa)	硬度 (GPa)
150°C	沈積	N/A	1.433	3.06	3.07	0.48
150°C	熱(375°C)	-1%	1.395	N/A	N/A	N/A
150°C	熱(400°C)	-1%	1.403	N/A	N/A	N/A
150°C	熱(425°C)	-4%	1.384	2.79	5.34	0.94
150°C	熱(375°C) +UV	-16%	1.398	2.82	12.18	1.93
150°C	熱(400°C) +UV	-16%	1.400	2.77	11.97	2.03
150°C	UV	-6%	1.397	2.69	4.49	0.72
200°C	沈積	N/A	1.432	2.96	4.99	0.86
200°C	熱(375°C)	-1%	1.395	N/A	N/A	N/A
200°C	熱(400°C)	-1%	1.403	N/A	N/A	N/A
200°C	熱(425°C)	-2%	1.402	2.81	5.33	0.92
200°C	熱(375°C) +UV	-5%	1.402	2.79	7.48	1.19
200°C	熱(400°C) +UV	-15%	1.411	2.87	15.10	2.49
200°C	UV	-1%	1.417	2.83	4.78	0.80
250°C	沈積	N/A	1.411	3.00	5.55	0.84
250°C	熱(375°C)	-1%	1.414	N/A	N/A	N/A
250°C	熱(400°C)	-1%	1.423	N/A	N/A	N/A
250°C	熱(425°C)	-1%	1.408	2.90	7.42	1.30
250°C	熱(375°C) +UV	-5%	1.395	2.92	8.19	1.33
250°C	熱(400°C) +UV	-15%	1.433	3.03	22.66	3.2

250°C	UV	-1%	1.413	2.85	7.51	1.29
300°C	沈積	N/A	1.433	3.00	10.30	1.80
300°C	熱(375°C)	-1%	1.420	N/A	N/A	N/A
300°C	熱(400°C)	-1%	1.427	N/A	N/A	N/A
300°C	熱	-1%	1.430	3.01	10.90	1.94
300°C	熱(375°C) +UV	-2%	1.420	2.99	11.68	1.90
300°C	熱(400°C) +UV	-12%	1.419	3.21	25.48	3.56
300°C	UV	-1%	1.407	2.99	12.58	2.15
350°C	沈積	N/A	1.440	3.12	15.43	2.65
350°C	熱(375°C)	0%	1.440	N/A	N/A	N/A
350°C	熱(400°C)	0%	1.433	N/A	N/A	N/A
350°C	熱	0%	1.442	3.09	15.93	2.68
350°C	熱(375°C) +UV	-2%	1.442	3.05	18.33	2.87
350°C	熱(400°C) +UV	-8%	1.462	3.28	28.96	4.00
350°C	UV	-2%	1.446	3.05	17.78	2.94
425°C	沈積	N/A	1.479	3.34	26.05	4.17
425°C	熱(375°C)	0%	1.461	N/A	N/A	N/A
425°C	熱(400°C)	0%	1.475	N/A	N/A	N/A
425°C	熱	0%	1.479	3.32	26.61	4.18
425°C	熱(375°C) +UV	-2%	1.472	3.30	31.73	4.54
425°C	熱(400°C) +UV	-3.5%	1.473	3.42	33.50	4.76
425°C	UV	-2%	1.474	3.27	30.09	4.59

實施例 7 和 8：使用 1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷(TMCTS)在各種基材溫度上製備緻密 OSG 薄膜

通過 PECVD 法，使用 750 mg/min 的結構形成劑前驅物 TMCTS，500 sccm 的氮氣載氣，在矽片上製備一種有機矽酸鹽玻璃薄膜。沈積在 6 托、300 W 的電漿功率和 320 mils 的間距下進行。在沈積期間，晶片溫度保持在 350°C 或 425°C。在 350°C 時，薄膜的沈積速率是 990 nm/min，在 425°C 時，薄膜的沈積速率是 710 nm/min。

沈積後(實施例 7a 和 8a)和曝露在紫外光源後(實施例 7b 和 8b)TMCTS OSG 薄膜的性能列於表 IV 中。在沈積過程中，基材溫度對 TMCTS 薄膜的硬度具有正面作用。此外，在更高的基材溫度時獲得較低的介電常數，清楚地表明：隨著基材的溫度提高，基於 TMCTS 的 OSG 材料的總體薄膜性能可以得到改善。在紫外光曝光後(實施例 7b 和 8b)，比較這些相同的薄膜，其介電常數、機械模數和硬度基本上相同。這樣表明 UV 曝光步驟可以改變 OSG 薄膜的化學結構，以使介電常數和硬度之間的關係得到優化。所需重組的程度通過薄膜損失的厚度顯示。當沈積溫度為 350°C 時，曝露在 UV 光時，薄膜損失的厚度為 9%；然而當沈積溫度為 425°C 時，薄膜的厚度僅降低 3%。

OSG 薄膜用作層間絕緣材料時，可以在各種基材上沈積，取決於其用途。因為許多基材例如聚合材料在半導體加工溫度時可能損失它們的材料完整性，或者是由於熱預算原因，將 OSG 薄膜曝露在 UV 中是有利的，因為曝光可

以在相對低的溫度下進行，並能保留介電絕緣特性。表 IV 中的資料表明：，在較低溫度下沈積的層間絕緣材料可以通過將其在 UV 輻射中曝光發生變化，以顯著地改善其總體性能。這種變化在中等溫度下獲得，並且不需要加入化學前驅物，因此可以應用於各種用途。

表 IV：在各種溫度沈積的 TMCTS 緻密 OSG 薄膜在 UV 曝光前後的比較

實施例	前驅物		沈積溫度	厚度損失 (%)	折射率	介電常數	模數 (GPa)	硬度 (GPa)
7a	TMCTS	沈積	350°C	N/A	1.385	3.03	6.75	1.10
7b	TMCTS	UV	350°C	-9	1.396	2.91	10.49	1.78
8a	TMCTS	沈積	425°C	N/A	1.388	2.86	9.07	1.49
8b	TMCTS	UV	425°C	-3	1.402	2.93	10.50	1.74

實施例 9 和 10：使用 1-新己基-1,3,5,7-四甲基-環四矽氧烷 (NH-TMCTS)在各種溫度下製備多孔 OSG 薄膜

通過 PECVD 法，使用 500 mg/min 的結構形成劑/造孔劑前驅物 NH-TMCTS，200 sccm 流速的 CO₂ 載氣，在矽片上製備有機矽酸鹽玻璃薄膜。沈積在 8 托、300 W 的電漿功率和 300 mils 的間距下進行。在沈積期間，晶片溫度保持在 280°C (實施例 9a、9b 和 9c)或 350°C (實施例 10a、10b 和 10c)。在 280°C 時，薄膜的沈積速率是 625nm/min，在 350°C 時，薄膜的沈積速率是 420nm/min。

沈積後(實施例 9a)、熱退火後(實施例 9b)和曝露在 UV 光源後(實施例 9c) OSG 薄膜的性能列於表 V 中。如表 V 所示，薄膜 9b 和 9c 分別進行熱退火和 UV 曝光，相對於實施例 9a，介電常數表現出了變化。相對於實施例 9a，儘管實施例 9c 的介電常數增加了，但是它還在模數和硬度上分別表現出很大的增加，或者約 91%和 137%的增加。相反，與實施例 9a 相比，實施例 9b 的模數和硬度出現下降。因此，當使用較溫和的工藝條件時，UV 曝光步驟相對於熱後處理在 OSG 玻璃薄膜的機械性能上得到顯著的改善。

沈積後(實施例 10a)、熱退火後(實施例 10b)和曝露在 UV 光源後(實施例 9c) OSG 薄膜的性能列於表 V 中。如表 V 所示，相對於實施例 10a，分別進行熱退火和 UV 曝光的薄膜 10b 和 10c 的介電常數都出現了 0.06 的微小增加。然而，相對於實施例 10a，薄膜 10c 的模數和硬度分別表現出顯著的，或者說增加了約 57%和 88%。相反，相對於實施例 10a，實施例 10b 的模數增加了約 4.1%，硬度增加了約 7.8%。因此，當使用溫和的加工條件時，UV 曝光步驟相對於熱後處理在 OSG 玻璃薄膜的機械性能上提供很大的改善。

表 V：在各種溫度沈積的 NH-TMCTS 多孔 OSG 薄膜在 UV 曝光前後的比較(在真空下曝光 15min)

實 施 例	前驅物	沈積 溫度		厚度 損失 (%)	折射 率	介電 常數	模數 (GPa)	硬度 (GPa)
9a	NH-TMCTS	280°C	沈積	N/A	1.406	2.66	3.09	0.41
9b	NH-TMCTS	280°C	熱	-2	1.381	2.54	2.64	0.35
9c	NH-TMCTS	280°C	UV	-14	1.383	2.70	5.90	0.97
10a	NH-TMCTS	350°C	沈積	N/A	1.409	2.63	4.82	0.64
10b	NH-TMCTS	350°C	熱	-3	1.400	2.69	5.02	0.69
10c	NH-TMCTS	350°C	UV	-6	1.399	2.69	7.55	1.20

實施例 11：使用新己基-二乙氧基甲基矽烷(NH-DEMS)製備多孔 OSG 薄膜

通過 PECVD 法，使用 500 mg/min 的結構形成劑/造孔劑前驅物 NH-DEMS，150 sccm 流速的氮氣載氣，在矽片上製備有機矽酸鹽玻璃薄膜。沈積在 10 托、400 W 的電漿功率和 300 mils 的間距下進行。在沈積期間，矽片溫度保持在 250°C。薄膜的沈積速率是 200 nm/min。

沈積後(實施例 11a)、熱退火後(實施例 11b)和曝露在 UV 光源後(實施例 11c) OSG 薄膜的性能列於表 VI 中。熱退火的薄膜的介電常數降低了 0.05 或 3%。同樣，熱退火的薄膜的機械模數和硬度分別降低了 0.62 GPa 或 19%和 0.08 GPa 或 18%。相反，曝露在 UV 光源的薄膜的介電常數增加了 0.07 或 3%，模數增加了 10.03 GPa 或 305%，硬

度增加了 1.97 GPa 或 338%。因此，在較溫和的工藝條件下，UV 曝光使薄膜的機械性能得到很大的提高，並且介電常數僅有很小的增加。

實施例 12：使用新己基-二乙氧基甲基矽烷(NH-DEMS)製備多孔 OSG 薄膜

通過 PECVD 法，使用 500 mg/min 的結構形成劑/造孔劑前驅物 NH-DEMS，150 sccm 流速的氮氣載氣，在矽片上製備有機矽酸鹽玻璃薄膜。沈積在 8 托、500 W 的電漿功率和 400 mils 的間距下進行。在沈積期間，晶片溫度保持在 250°C。薄膜的沈積速率是 240 nm/min。

沈積後(實施例 12a)和曝露在 UV 光源後(實施例 12b) OSG 薄膜的性能列於表 VI 中。如表 VI 所示，UV 後處理後，薄膜的模數和硬度分別提高了約 206%和 236%，而薄膜的介電常數僅增加了 6%。

表 VI：NH-DEMS 多孔 OSG 薄膜在 UV 曝光前後的比較(在真空下曝光 15 min)

實施例	前體		厚度損失(%)	折射率	介電常數	模數 (GPa)	硬度 (GPa)
11a	NH-DEMS	沈積	N/A	1.437	2.61	3.29	0.45
11b	NH-DEMS	熱	-3	1.391	2.56	2.67	0.37
11c	NH-DEMS	UV	-26	1.385	2.68	13.32	1.97
12a	NH-DEMS	沈積	N/A	1.436	2.70	4.88	0.66
12b	NH-DEMS	UV	-23	1.391	2.81	14.93	2.22

實施例 13：使用二乙氧基甲基矽烷(DEMS)、三乙氧基矽烷(TES)和 α -萜烯(ATRP)製備多孔 OSG 薄膜

通過 PECVD 法，使用 210 mg/min 的結構形成劑前驅物 DEMS 和 TES 的 50/50 混合物，490 mg/min 的造孔劑前驅物 ATRP，200 sccm 流速的 CO_2 和 25 sccm 的 O_2 ，在矽片上製備有機矽酸鹽玻璃薄膜。沈積在 8 托、600 W 的電漿功率和 350 mils 的間距下進行。在沈積期間，晶片溫度保持在 300°C。薄膜的沈積速率是 275 nm/min。

沈積後(實施例 13a)、熱退火後(實施例 13b)和曝露在 UV 光源後(實施例 13c) OSG 薄膜的性能列於表 VII 中。如表 VII 所示，熱後處理和 UV 後處理都降低了薄膜的介電常數。然而，UV 後處理介電常數降低約 25%，要比熱後處理降低的程度大，其中熱後處理介電常數降低約 12%。另外，UV 後處理使薄膜的模數和硬度分別增加了約 2%和約 10%，而熱後處理使薄膜的模數和硬度分別降低約 41%和 26%。在溫和的條件下，顯然 UV 曝光步驟處理比熱後處理得到的薄膜的性能更優越。

實施例 14：使用結構形成劑 1,3-二甲基-1,3-二乙氧基-二矽氧烷(MEDS)和造孔劑 α -萜烯(ATRP)沈積多孔 OSG 薄膜

通過 PECVD 法，使用 400 mg/min 的結構形成劑前驅物 MEDS，600 mg/min 的造孔劑前驅物 ATRP，250 sccm 流速的 CO_2 載氣，在矽片上製備有機矽酸鹽玻璃薄膜。沈積在 8 托、600 W 的電漿功率和 350 mils 的間距下進行。在

沈積期間，晶片溫度保持在 300°C。薄膜的沈積速率是 280 nm/min。

沈積後(實施例 14a)、熱退火後(實施例 14b)和曝露在 UV 光源後(實施例 14c) OSG 薄膜的性能列於表 VII 中。如表 VII 所示，UV 後處理使薄膜的硬度增加了約 46%，而相比之下熱退火後處理的薄膜只增加了約 1%。另外，UV 後處理步驟使薄膜的模數增加了約 37%，而熱退火後處理步驟使薄膜的模數降低了約 4%。

圖 3 為每種薄膜的 IR 吸收光譜圖。如圖 3 所示，在 1160-1180 nm 波長處，由 Si-O 鍵產生吸收，從沈積的和熱退火的薄膜的雙峰演變為 UV 曝光的薄膜的具有一小肩峰的單峰。這可能是因為 UV 曝光對多孔 OSG 薄膜的網絡的作用。

表 VII 各種多孔 OSG 材料的膜性能

實施例	前體		厚度損失(%)	折射率	介電常數	模數(GPa)	硬度(GPa)
13a	DEMS/TES/ATRP	沈積	N/A	1.482	3.00	8.17	1.00
13b	DEMS/TES/ATRP	熱	0	1.351	2.77	5.79	0.74
13c	DEMS/TES/ATRP	UV	-8	1.345	2.51	8.30	1.10
14a	MEDS/ATRP	沈積	N/A	1.421	2.76	6.62	1.06
14b	MEDS/ATRP	熱	0	1.397	2.72	6.37	1.07
14c	MEDS/ATRP	UV	-7	1.386	2.75	9.08	1.55

實施例 15: 使用二乙氧基甲基矽烷 (DEMS) 和 α -萜烯 (ATRP) 沈積多孔 OSG 薄膜

通過 PECVD 法，使用 210 mg/min 的結構形成劑前驅物 DEMS，490 mg/min 的造孔劑前驅物 ATRP，200 sccm 流速的 CO_2 載氣和 25 sccm 的 O_2 添加劑，在矽片上製備有機矽酸鹽玻璃薄膜。沈積在 8 托、750 W 的電漿功率和 350 mils 的間距下進行。在沈積期間，晶片溫度保持在 300°C 。薄膜的沈積速率是 460 nm/min。

沈積後(實施例 15a)、熱退火後(實施例 15b)和曝露在 UV 光源後(實施例 15c) OSG 薄膜的性能列於表 VIII 中。如表 VIII 所示，熱後處理和 UV 後處理都降低了薄膜的介電常數，但是 UV 後處理使薄膜的介電常數降低更多。UV 曝光增加了薄膜的模數和硬度，然而熱退火卻降低了薄膜的模數和硬度。因此，在相對較溫和的工藝條件下，UV 曝光顯然比熱退火後的樣品具有更優越的低介電常數和高硬度的組合。

圖 4 為沈積多孔 DEMS/ATRP 薄膜的 UV/可見光吸收光譜圖。如圖 4 所示，該材料在光譜的 190-280 nm 區域具有明顯的吸收。光譜的圖形清楚地表明有兩個最大吸收峰，第一個峰的中心在約 268 nm 處，另一個在 193 nm 處。較低能量吸收可能來自 ATRP 造孔劑前驅物，而更高強度和能量吸收可能來自形成 DEMS 網絡的前驅物。

圖 5 為沈積的多孔 DEMS/ATRP 薄膜(實施例 15a)和曝露在 UV 光源後的薄膜(實施例 15c)的 IR 吸收光譜圖。如

圖 5 所示，在 1160-1180 nm 的波長範圍處，由 Si-O 鍵造成吸收，從沈積和熱退火薄膜的雙峰演變為 UV 曝光薄膜的具有一小肩峰的單峰。這可能是因為 UV 曝光降低了與籠狀結構相關的 Si-O 鍵並引入更高程度的網絡狀 Si-O 鍵，這一點可以從增加了的硬度反映出來。

表 VIII：各種多孔 OSG 薄膜的性能在 UV 曝光前後的比較

實施例	前驅物		厚度 損失	折射率	介電 常數	模數 (GPa)	硬度 (GPa)
15a	DEMS/ATRP	沈積	N/A	1.482	2.98	3.74	0.48
15b	DEMS/ATRP	熱	-2%	1.363	2.55	3.17	0.40
15c	DEMS/ATRP	UV	-11%	1.345	2.29	4.73	0.57

實施例 16 和 17：在 UV 曝光之前和之後進行熱處理的作用

使用 PE-CVD 法，接著在 425°C 下進行熱退火和/或 UV 曝光，沈積基於 DEMS 的多孔 OSG 薄膜。將前驅物 DEMS (210 mg/min)、ATRP (490 mg/min)、O₂ 添加劑 (25 sccm) 和 CO₂ 載氣 (200 sccm) 導入沈積室中，在 600 W 的電漿功率和 350mils 的間距和 8 托的室壓下進行沈積。晶片溫度為 300 °C。沈積速率是 240 nm/min。沈積後(實施例 16a)、熱退火後(實施例 16b)、熱退火然後曝露在 UV 光源後(實施例 16c)、和曝露在 UV 光源後(實施例 16d)薄膜的性能列於表 IX 中。

使用 PE-CVD 法，接著在 425°C 下進行熱退火和/或 UV 曝光，沈積基於 DEMS 的多孔 OSG 薄膜。將前驅物 DEMS

(210 mg/min)、ATRP (490 mg/min)、O₂ 添加劑 (25 sccm) 和 CO₂ 載氣 (200 sccm) 導入沈積室中，在 450 W 的電漿功率、350 mils 的間距和 6 托的室壓下進行沈積。晶片溫度為 300 °C。沈積速率是 175 nm/min。沈積後(實施例 17a)、熱退火後(實施例 17b)、熱退火然後曝露在 UV 光源後(實施例 17c)、曝露在 UV 光源後(實施例 17d)、和 UV 曝光然後熱退火(實施例 17e)薄膜的性能列於表 VI 中。

實施例 1-15 已經表明：在單個的後處理加工步驟中，無論對緻密或多孔 OSG 材料，在降低材料的介電常數和增加材料的硬度方面，UV 曝光優於熱退火。實施例 16 和 17 表明：依次使用熱退火和 UV 光源比單獨使用 UV 曝光能夠更大程度地改善多孔 OSG 薄膜的性能。特別地，應該注意當薄膜單獨進行熱退火時（實施例 16b 和 17b），相對於沈積的薄膜，材料的硬度分別降低了 9% 和 11%。另一方面，相對於沈積的薄膜，實施例 16d 和 17d 的機械硬度分別增加了 5% 和 7%。對實施例 16b 與 16d 和實施例 17b 與 17d 進行比較，再次表明在增加多孔 OSG 薄膜的硬度和降低多孔 OSG 薄膜的介電常數上，UV 曝光是一種優越的方法。

實施例 16c 和 17c 表明：依次使用熱退火和 UV 曝光步驟比單獨使用 UV 曝光可以用來在更大程度上改善材料的性能。結果清楚地表明：熱退火後形成的多孔 OSG 材料依然容許進行 UV 曝光處理以改善材料的性能。相反地，UV 曝光後的薄膜對熱退火是穩定的，這一點從實施例 17d 和 17e 之間的相似性可以看出。

表 IX：各種多孔 OSG 薄膜的性能在 UV 曝光前後的比較

實施例	前驅物		厚度損失(%)	折射率	介電常數	模數 (GPa)	硬度 (GPa)
16a	DEMS/ATRP	沈積	N/A	1.458	2.74	5.87	0.86
16b	DEMS/ATRP	熱	0	1.350	2.48	4.89	0.74
16c	DEMS/ATRP	熱+UV	-10	1.354	2.40	7.42	1.07
16d	DEMS/ATRP	UV	-4	1.338	2.44	6.64	0.90
17a	DEMS/ATRP	沈積	N/A	1.	2.79	4.89	1.05
17b	DEMS/ATRP	熱	0	1.366	2.61	5.87	0.93
17c	DEMS/ATRP	熱+UV	-6	1.348	2.57	3.74	1.55
17d	DEMS/ATRP	UV	-3	1.339	2.56	3.17	1.12
17e	DEMS/ATRP	UV+熱	-4	1.331	2.55	4.73	1.03

實施例 18：使用二乙氧基甲基矽烷 (DEMS) 和 α -萘烯 (ATRP) 沈積多孔 OSG 薄膜

通過 PE-CVD 法，使用 210 mg/min 的結構形成劑前驅物 DEMS，490 mg/min 的造孔劑前驅物 ATRP，200 sccm 流速的 CO_2 載氣和 25 sccm 的 O_2 添加劑，在矽片上製備一種示範性的多孔 OSG 薄膜。沈積在 8 托、750 W 的電漿功率、350 mils 的間距和 675 mg/min 的液流下進行。在沈積期間，晶片溫度保持在 300°C。薄膜的沈積速率是 460 nm/min。

將薄膜在約 5 毫托的真空下 (實施例 18a) 或在環境壓力和流速為 800 sccm 的氮氣環境中 (實施例 18b) 曝露在紫外光中。圖 6a 和 6b 分別是實施例 18a 和 18b 的介電常數和折射率對 UV 曝光時間關係圖。

圖 6a 和 6b 表明：在真空或環境壓力下的氮氣環境下，

在曝光的第一個 2 分鐘內 UV 曝光即除去了造孔劑前驅物 ATRP。這一點由示範性薄膜 18a 和 18b 的介電常數和折射率的下降顯示出來。

觀察圖 9 中的紅外光譜，在進行 UV 曝光的第一分鐘後，可以看到在 2900 cm^{-1} 附近的 C-H_x 吸收區有顯著地下降。然而，在進行 UV 曝光的一分鐘後，在光譜的其他區域可以觀察到微小的變化。另外，在除去造孔劑過程中，可以觀察到很小的薄膜收縮。

圖 7 和表 X 表明：在真空環境中，在進行 UV 曝光的第一個 2 分鐘內，薄膜的機械硬度降低了約 10%。可以觀察到對於該燈的功率和光譜輸出配置，薄膜在 UV 曝光 2 分鐘後的繼續曝光期間或者在除去造孔劑前驅物後開始硬化，在約 15 分鐘後達到飽和。

在圖 8 和 9 中，IR 光譜也證實在除去造孔劑前驅物時，圖 9 中所示的硬化過程。在初始 UV 曝光期間，Si-O 區域從雙峰演變為帶肩峰的單峰。Si-O 區域的兩個位置(1130 cm^{-1} 和 1060 cm^{-1})分別代表籠狀和網絡型的矽酸鹽。前者的增加是矽酸鹽摻雜端基的特點，而後者的增加更表示高度網絡化的氧化物。OSG 薄膜從籠狀演變為網絡型矽酸鹽代表機械強度增加的過程。另外，圖 8 和 9 還顯示甲基的伸縮和彎曲峰的降低以及 Si-H 的損失。

在真空下，在 1 min 和 15 min 曝光後，由 x-射線光電子光譜測得的示範性的 OSG18a 薄膜的化學組成列於表 XI 中。資料表明 UV 曝光第一分鐘內碳濃度降低了 48%，這

與造孔劑前驅物從薄膜中失去相一致。然而，在硬化過程中，儘管硬度和模數增加了 100%，但是薄膜的總體組成卻變化很小。

人們相信，這些增加是薄膜結構發生變化的結果。氫的濃度(未標出)也可以顯著地降低。因此，人們相信，在 UV 曝光 1-15 min 之間產生的大部分氣體物質是含氫物質。

表 X：在 UV 曝光下和真空中，由 DEMS 和 ATRP 沈積得到的示範性 OSG 18a 薄膜的性能變化

時間(秒)	折射率	介電常數	模數(GPa)	硬度(GPa)	厚度損失(%)
0	1.444	2.86	6.91	1.01	N/A
15	1.438	2.73	6.79	1.00	0
30	1.358	2.56	5.88	0.91	0
45	1.344	2.49	6.01	0.96	-1
60	1.344	2.50	6.29	1.02	-2
75	1.344	2.48	7.13	1.16	-3
90	1.350	2.49	6.29	0.92	-4
105	1.342	2.51	6.59	1.03	-4
120	1.350	2.49	8.11	1.27	-4
150	1.347	2.51	7.38	1.16	-4
300	1.363	2.56	9.47	1.52	-9
600	1.360	2.62	8.7	1.42	-9
900	1.373	2.64	12.2	1.9	-12.5
1200	1.380	2.72	11.8	1.9	-12.5

表 XI: 在真空下 UV 曝光 1 分鐘(產生孔隙度後)和 UV 曝光 15 分鐘後(薄膜硬化後)，DEMS/ATRP 薄膜的性能。

	矽	氧	碳	式
沈積的	30.3	38.7	31.8	$\text{SiO}_{1.27}\text{C}$
1minUV	35.3	47.7	17	$\text{SiO}_{1.34}\text{C}_{0.5}$
15minUV	36.4	50	13.6	$\text{SiO}_{1.37}\text{C}_{0.37}$

實施例 19：在 UV 曝光期間，氣體環境對 OSG 薄膜性能的影響

現有技術(US 2003/0054115-A1)提供了在改善多孔 HSQ 和 MSQ 薄膜的機械強度方面，在氧氣環境下進行 UV 曝光更有效的實例。另外，當在氧氣存在下進行 UV 曝光時，對介電常數的不利影響可以忽略。這與由 DEMS 和 DEMS+ATRP 沈積得到的緻密和多孔 OSG 薄膜的實驗有很大的區別。

通過 PE-CVD 法，使用 173 mg/min 的結構形成劑前驅物 DEMS，402 mg/min 的造孔劑前驅物 ATRP，200 sccm 流速的 CO_2 載氣和 25 sccm 的 O_2 添加劑，在矽片上製備一種示範性的多孔 OSG 薄膜。DEMS/ATRP 薄膜的沈積在 8 托、750 W 的電漿功率和 350 mils 的間距下進行。在沈積期間，晶片溫度保持在 300°C 。薄膜的沈積速率是 340 nm/min。

圖 10 和表 XII 顯示了在 UV 曝光期間，氣體環境對介電常數的影響。沈積的 DEMS/ATRP 薄膜的介電常數是 2.8。DEMS/ATRP 薄膜在空氣環境中用 UV 曝光 5 min，得到多孔 DEMS/ATRP 薄膜。在空氣環境中 UV 曝光多孔

DEMS/ATRP 薄膜的介電常數是 4.8。

將由 DEMS 或三甲基矽烷沈積得到的緻密有機矽酸鹽玻璃薄膜在各種不同的氣體環境中進行 UV 光曝光。緻密 DEMS 薄膜按實施例 6 中薄膜的類似方法進行沈積。緻密三甲基矽烷薄膜(3MS)通過 PE-CVD 法，由 600 sccm 的 3MS 和 100 sccm 的 O₂ 沈積在矽晶片上。3MS 薄膜的沈積在 4 托、750 W 的電漿功率和 280 mils 的間距下進行。在沈積期間，晶片溫度保持在 350°C。薄膜的沈積速率是 600 nm/min。3MS 薄膜的介電常數是 3，硬度是 1.3 GPa。UV 曝光的結果列在表 XII 中。

表 XII 顯示：對於 3MS 薄膜或由 DEMS 沈積得到的緻密 OSG 薄膜，隨著曝光時間的增加，介電常數都急劇地增加。然而，在真空 UV 曝光進行 600 秒後，3MS 薄膜的介電常數保持相對恒定。

表 XII：在空氣中曝露在 UV 光時，緻密 OSG 薄膜的性能變化。

薄膜	時間(秒)	氣體環境	折射率	介電常數	厚度損失(%)
DEMS	0	N/A	1.429	2.75	N/A
DEMS	300	空氣	1.421	3.30	0
DEMS	600	空氣	1.423	3.39	0
DEMS	1200	空氣	1.419	3.65	0
3MS	0	N/A	1.445	2.95	N/A
3MS	300	空氣	1.441	3.65	0
3MS	600	空氣	1.448	3.90	0
3MS	1200	空氣	1.435	4.45	0
3MS	600	真空	1.439	2.98	0

表 XIII：當在空氣中曝露在 UV 光時，多孔 OSG 薄膜的性能變化。

薄膜	時間(秒)	氣體環境	折射率	介電常數	厚度損失(%)
DEMS+ ATRP	0	N/A	1.495	2.86	N/A
DEMS+ ATRP	300	空氣	1.525	4.79	-13

實施例 20：DEMS/ATRP OSG 薄膜的組成均一性

通過 PE-CVD 法，使用 210 mg/min 的結構形成劑前驅物 DEMS，490 mg/min 的造孔劑前驅物 ATRP，200 sccm 流速的 CO₂ 載氣和 25 sccm 的 O₂ 添加劑，在矽片上製備一種示範性的多孔 OSG 薄膜。沈積在 8 托、750 W 的電漿功率、350 mils 的間距和 675 mg/min 的液流下進行。在沈積期間，晶片溫度保持在 300°C。薄膜的沈積速率是 460 nm/min。

使用 2.5 keV 的鈹離子槍對沈積並進行 UV 光源曝光 1 min 和 15 min 的 OSG 薄膜進行動態 SIMS 斷面深度分析，以通過檢測在整個薄膜厚度的不同點上的負電物質

(negative species)，來測定各個薄膜上矽、氧、碳和氫的組成非均一性。動態 SIMS 資料示於圖 11a-11c 中。沈積的薄膜、曝露在紫外光中 1 min 後的薄膜和曝露在紫外光 15 min 後的薄膜的厚度分別是 1 微米、980 nm 和 890 nm。沈積後、在紫外光中曝光 1 min 後和在紫外光中曝光 15 min 後的 OSG 薄膜的組成非均一性的百分比示於圖 11a-11c 中。

表 XIV 顯示的組成非均一性百分比是通過對從每個整

體薄膜獲得的各個不同的 SIMS 測量進行標準偏差計算而來的。如圖 11a-11c 所示，其中的矽、氧、碳、和氫元素的基本上平坦的曲線表明：在整個薄膜厚度中，組成基本上是均一的。薄膜底部資料中向上的峰值可歸因於介面效應。

表 XIV：組成非均一性百分數

%均一性	H	C	O	Si
沈積	3.5064	3.2662	6.2764	1.6829
UV 曝光 1min	1.1669	0.8641	1.2081	1.1438
UV 曝光 15min	0.9569	0.7892	0.7610	1.0811

實施例 21：八甲基環四矽氧烷(OMCTS)薄膜的沈積

使用電漿輔助的化學氣相沈積(PE-CVD)方法，由八甲基環四矽氧烷(OMCTS)沈積得到的 OSG 薄膜在 UV 光下曝光不同的時間。在 UV 處理前薄膜的介電常數標定為 3.0。UV 曝光後薄膜的模數和硬度變化列於表 XV 中。資料表明：將由 PE-CVD 法沈積的 OMCTS 薄膜進行 UV 曝光處理後比沈積薄膜材料的硬度增大了 83%。

表 XV：經過表中列出的 UV 曝光時間後的薄膜性能

UV 曝光時間(min)	厚度(nm)	厚度損失(%)	介電常數	模數(GPa)	硬度(GPa)
0	930	-	3.0	13.8	2.3
1	920	-1	N/A	15.4	2.6
5	870	-6.5	N/A	22.0	3.4
10	860	-7.5	N/A	24.6	3.5
15	850	-8.6	N/A	24.4	3.5
30	820	-11.8	N/A	31.3	4.1

本發明已經通過幾個優選實施方案進行闡述，但是本發明的範圍比那些實施方案要寬並且應通過下面的申請專利範圍進行確定。

圖式簡單說明

圖 1a 至 1c 提供本發明的一種實施方案的各種步驟的說明，其中曝露於一種 UV 輻射能量源導致薄膜內孔的形成。

圖 2 比較了在各種工藝溫度下，沈積、熱退火和 UV 曝光的緻密 OSG 玻璃薄膜的硬度和介電常數的關係，其中沈積使用 DEMS 結構形成劑前驅物。

圖 3 提供沈積、熱退火和 UV 曝光的多孔 OSG 玻璃薄膜的 IR 吸收光譜，其中多孔 OSG 玻璃薄膜使用 DEMS 結構形成劑前驅物和 ATRP 造孔劑前驅物進行沈積。

圖 4 提供沈積的多孔 OSG 玻璃薄膜的 UV/V 吸收光譜和 ATRP 液體的 UV/V 吸收光譜，其中多孔 OSG 玻璃薄膜使用 DEMS 結構形成劑前驅物和 ATRP 造孔劑前驅物進行沈積。

圖 5 提供多孔 OSG 玻璃薄膜的 IR 吸收光譜，其中多孔 OSG 玻璃薄膜在 UV 曝光前後使用 DEMS 結構形成劑前驅物和 ATRP 造孔劑前驅物進行沈積。

圖 6a 和 6b 分別提供在真空(5 毫托)和在氮氣環境下使用 DEMS 結構形成劑前驅物和 ATRP 造孔劑前驅物進行沈

積的薄膜的介電常數和折射率對 UV 曝光時間的關係圖。

圖 7 提供使用 DEMS 結構形成劑前驅物和 ATRP 造孔劑前驅物在真空(5 毫托)下進行沈積的薄膜的介電常數和硬度(GPa)對 UV 曝光時間的關係圖。

圖 8 顯示使用 DEMS 結構形成劑前驅物和 ATRP 造孔劑前驅物沈積的多孔 OSG 玻璃薄膜在真空下 UV 曝光 0-20 min，IR 吸收光譜在 $700-1350\text{ cm}^{-1}$ 波長範圍內的變化圖。

圖 9 提供使用 DEMS 結構形成劑前驅物和 ATRP 造孔劑前驅物沈積的多孔 OSG 玻璃薄膜在沈積後、用 UV 光在真空中曝光 1 min 和 15 min 後的 IR 吸收光譜。

圖 10 提供使用 DEMS 結構形成劑前驅物和 ATRP 造孔劑前驅物沈積的多孔 OSG 玻璃薄膜在沈積後和用 UV 光在空氣中曝光 5 min 時的 FT-IR 吸收光譜。

圖 11a、11b 和 11c 分別提供在沈積後、用 UV 光在真空氣體環境中分別曝光 1 min 和 15 min 後，使用 DEMS 結構形成劑前驅物和 ATRP 造孔劑前驅物沈積的多孔 OSG 薄膜中矽、氧、氫和碳的動態 SIMS 斷面深度測量值。

圖號說明

50.. 基材；100.. 沈積膜；110.. 劑材料；120.. 孔劑材料；130.. 紫外光；140.. 多孔膜

伍、中文發明摘要：

一種低介電材料和包含該低介電材料的薄膜，當在積體電路中用作為層間電介質時，具有改善性能，以及製備該材料和薄膜的方法。在本發明的一方面，有機矽酸鹽玻璃薄膜被曝露在紫外光源下，其中該薄膜在曝光後，其機械性能(例如材料硬度和彈性模數)至少比沈積的薄膜要提高 10% 或更多。

陸、英文發明摘要：

Low dielectric materials and films comprising same have been identified for improved performance when used as interlevel dielectrics in integrated circuits as well as methods for making same. In one aspect of the present invention, an organosilicate glass film is exposed to an ultraviolet light source wherein the film after exposure has an at least 10% or greater improvement in its mechanical properties (i.e., material hardness and elastic modulus) compared to the as-deposited film.

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：

50..基 材；100..沈 積 膜；110..劑 材 料；120..孔 劑 材
料；130..紫 外 光；140..多 孔 膜

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

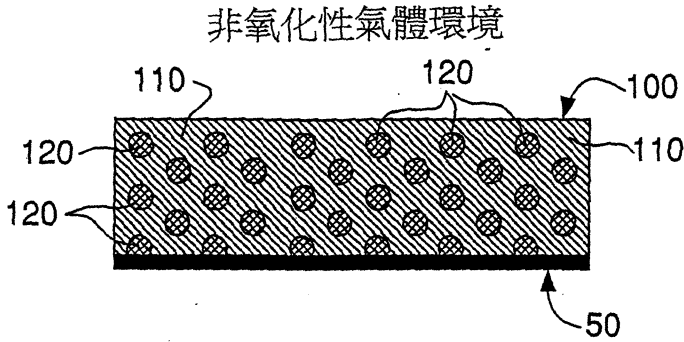


圖 1a

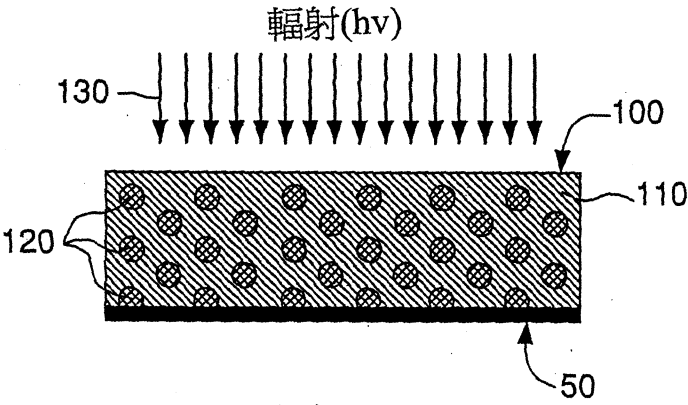


圖 1b

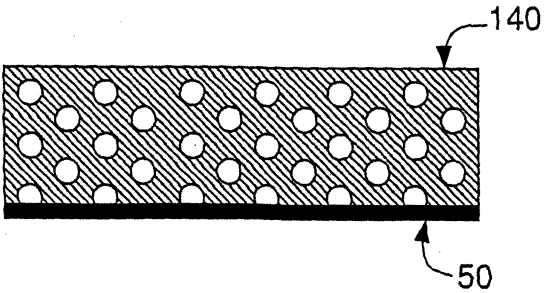


圖 1c

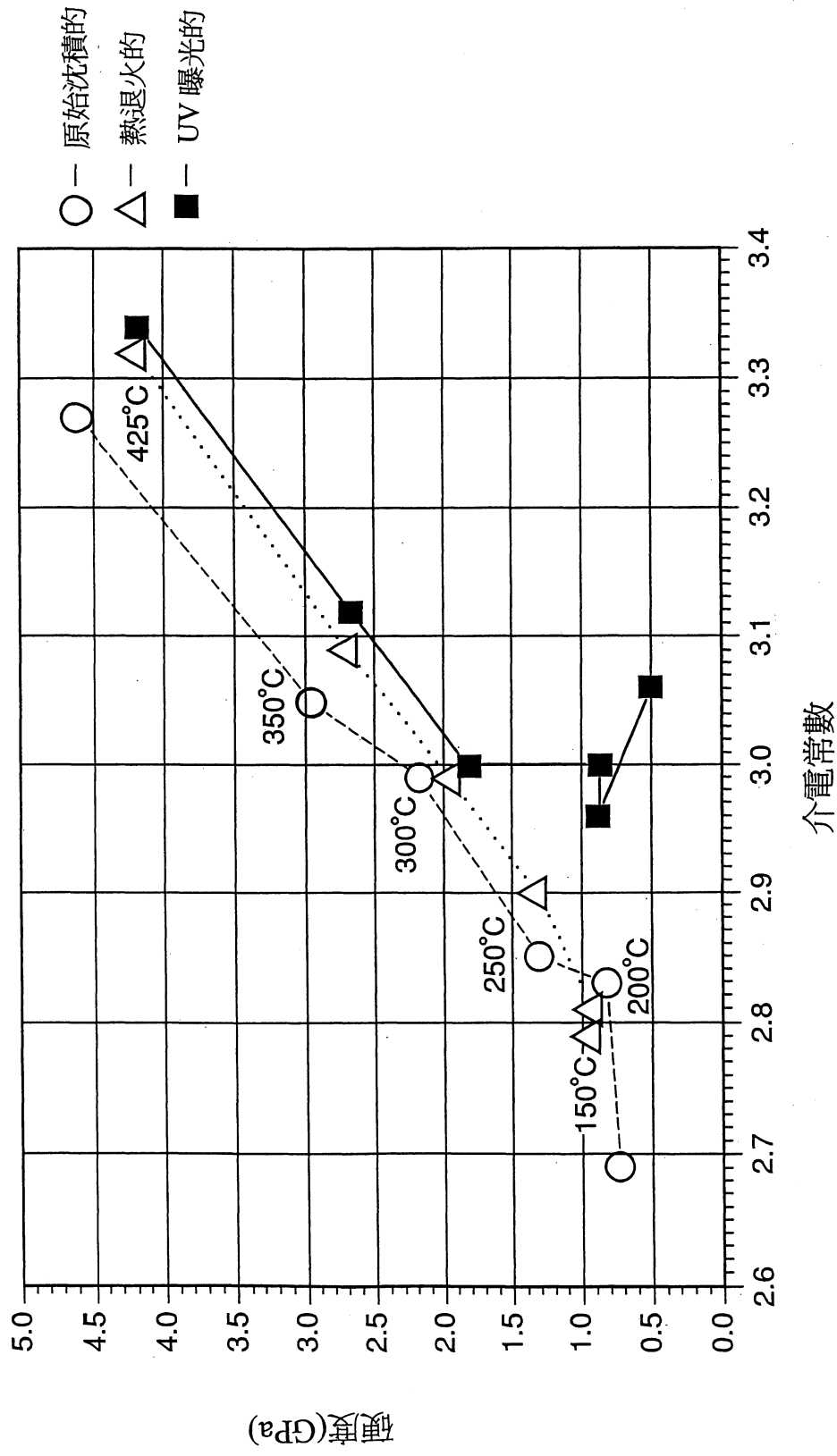


圖 2

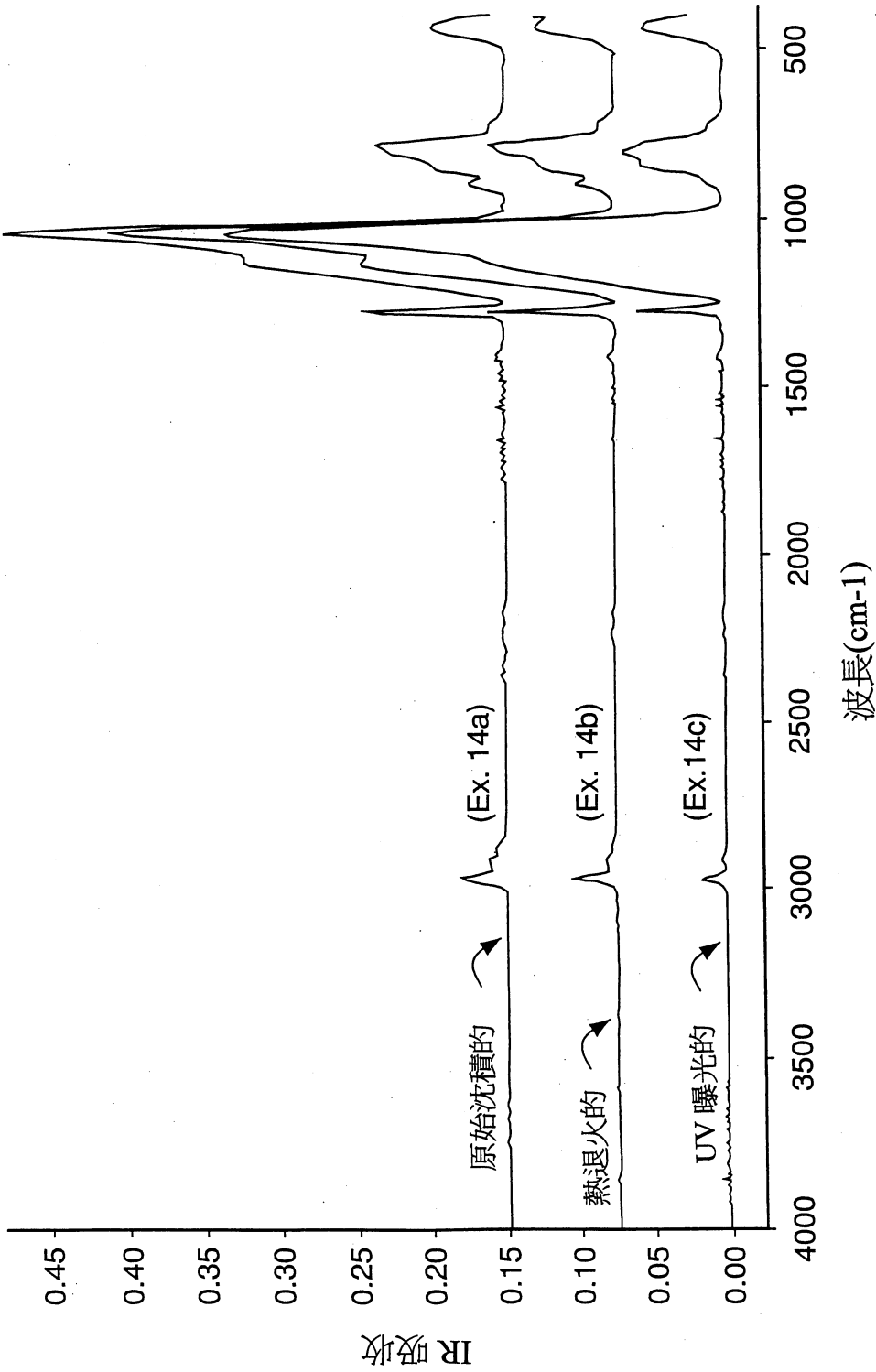


圖 3

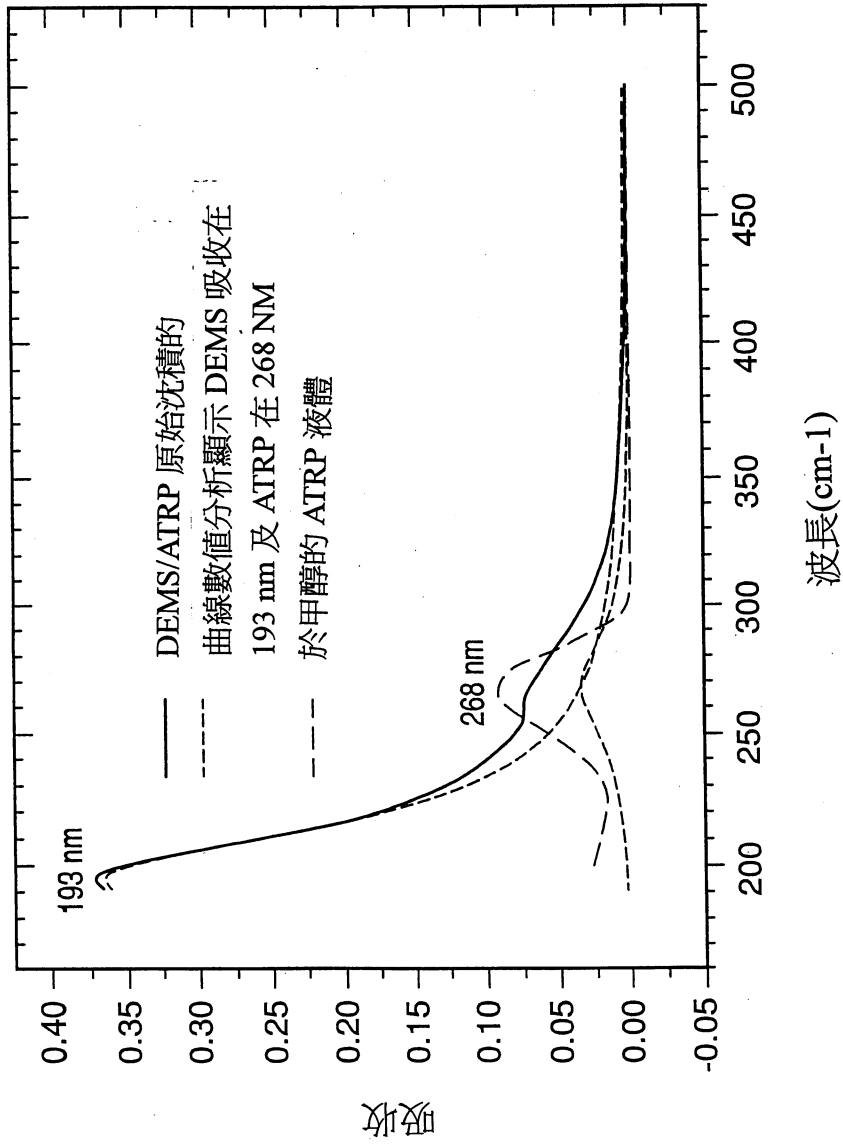


圖 4

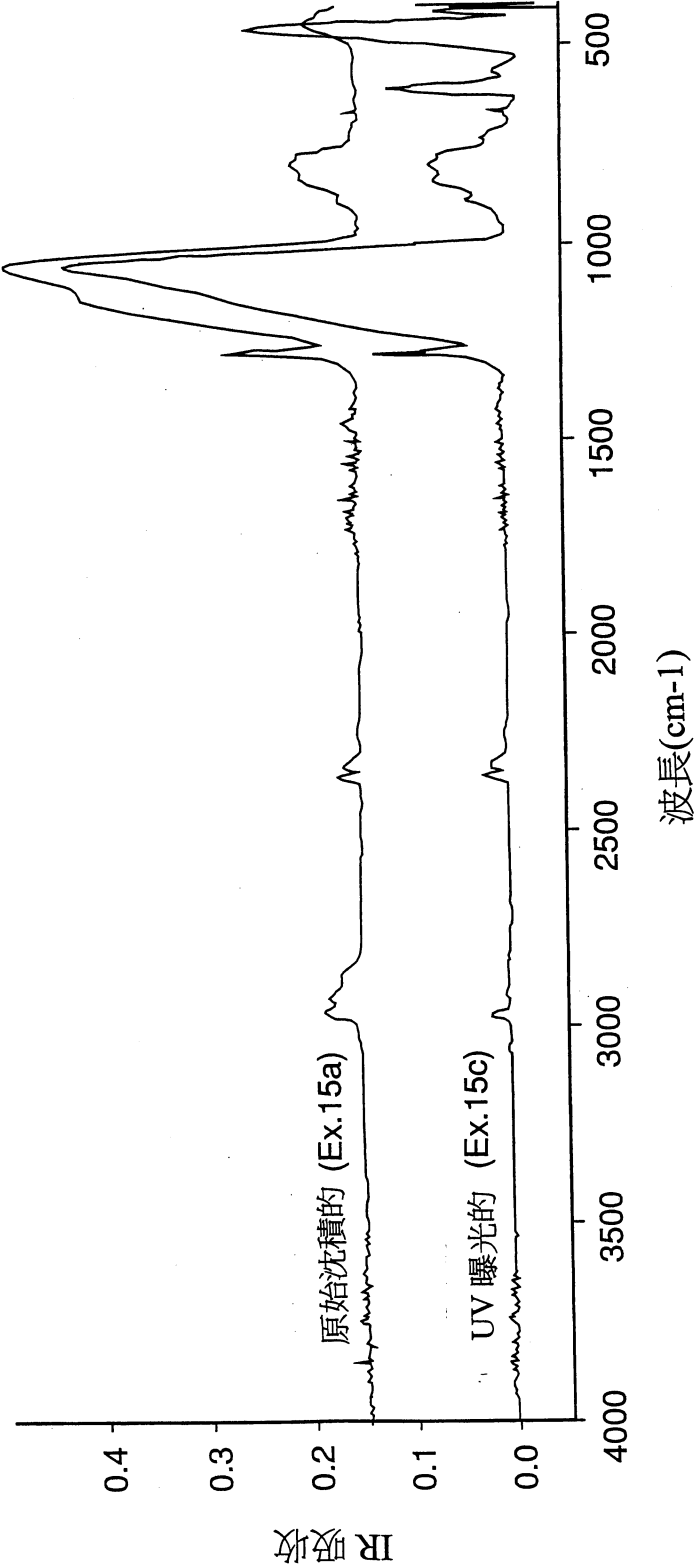


圖 5

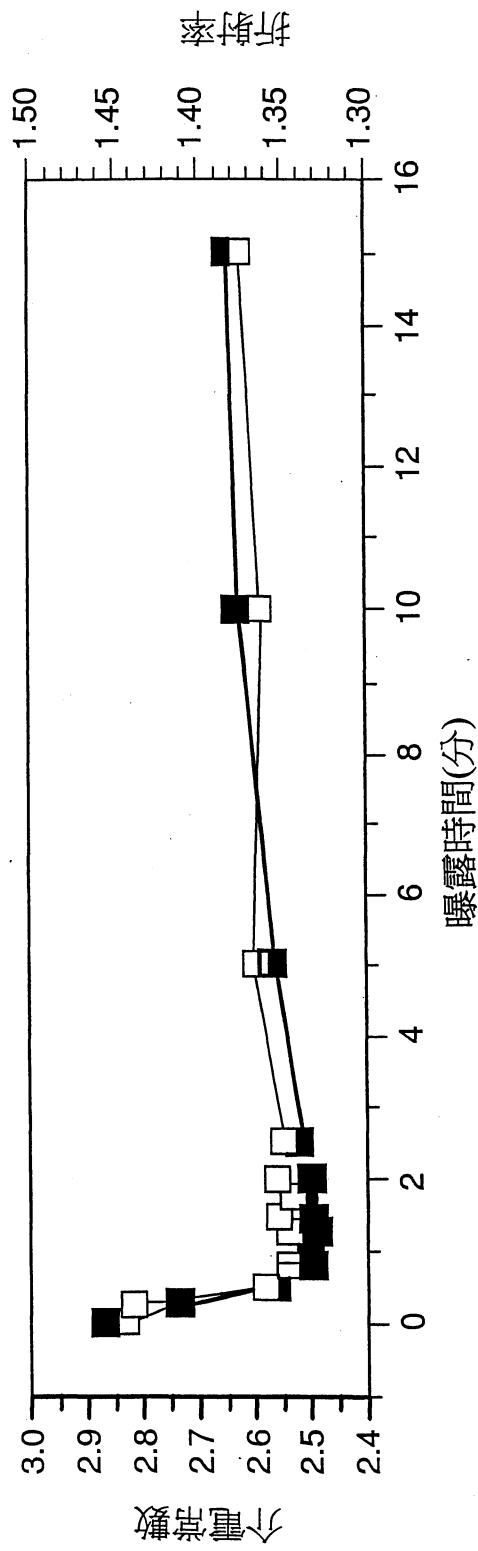


圖 6a

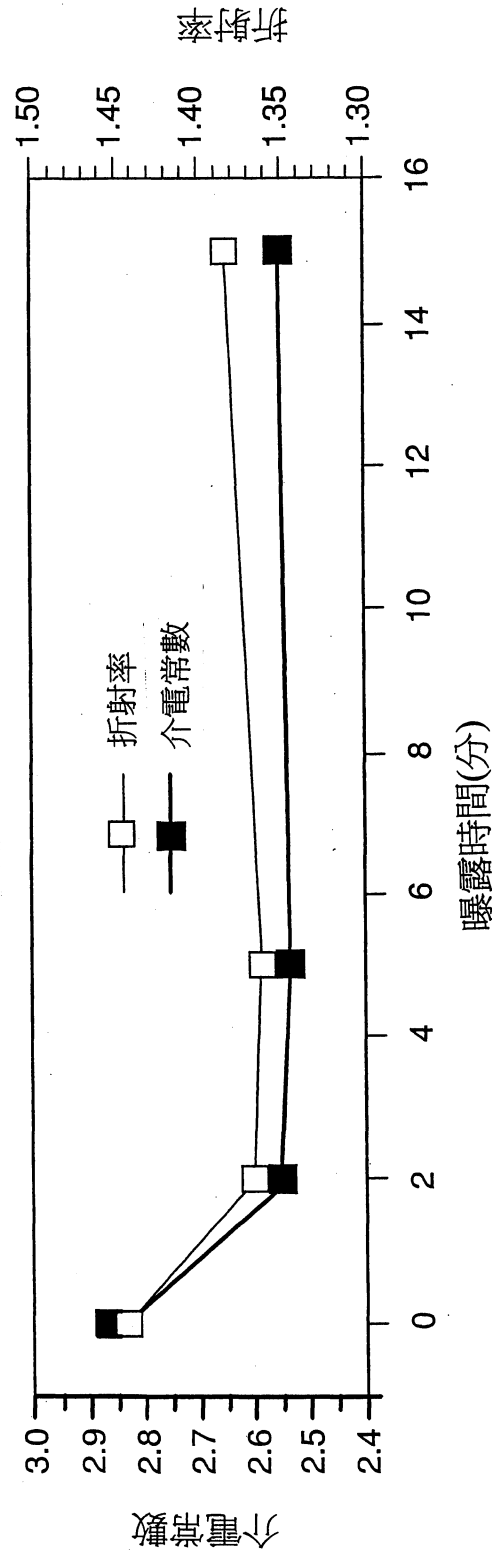


圖 6b

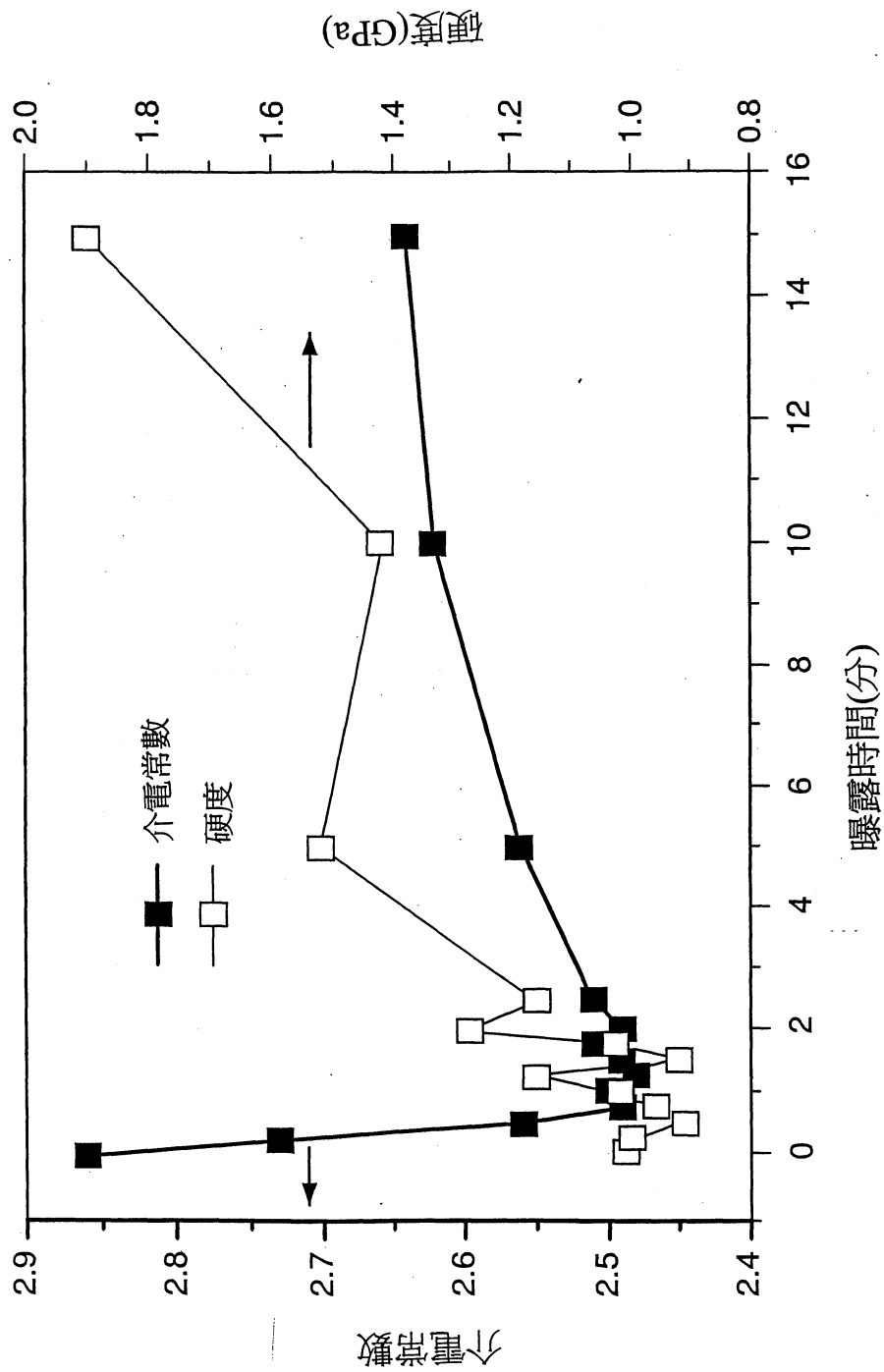


圖 7

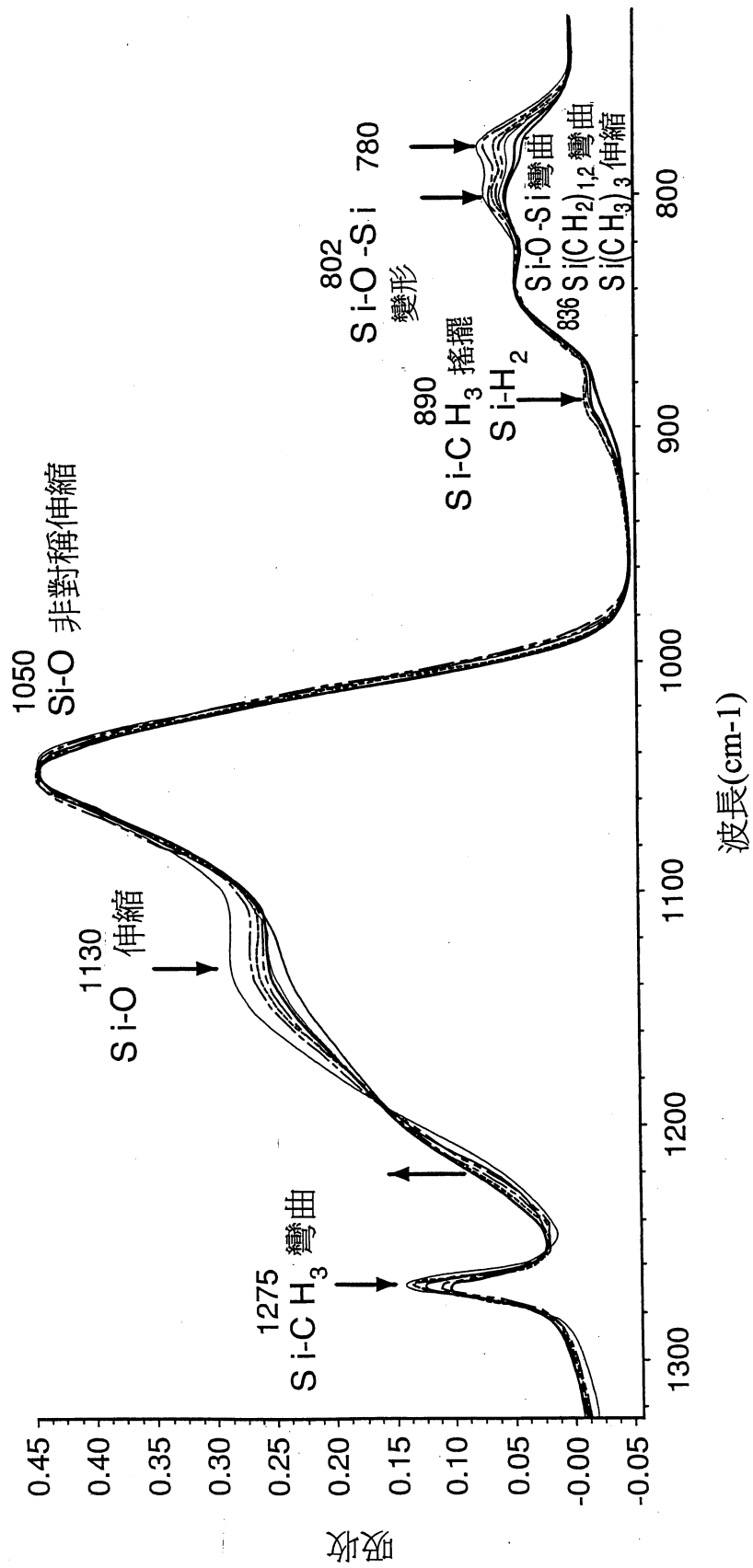


圖 8

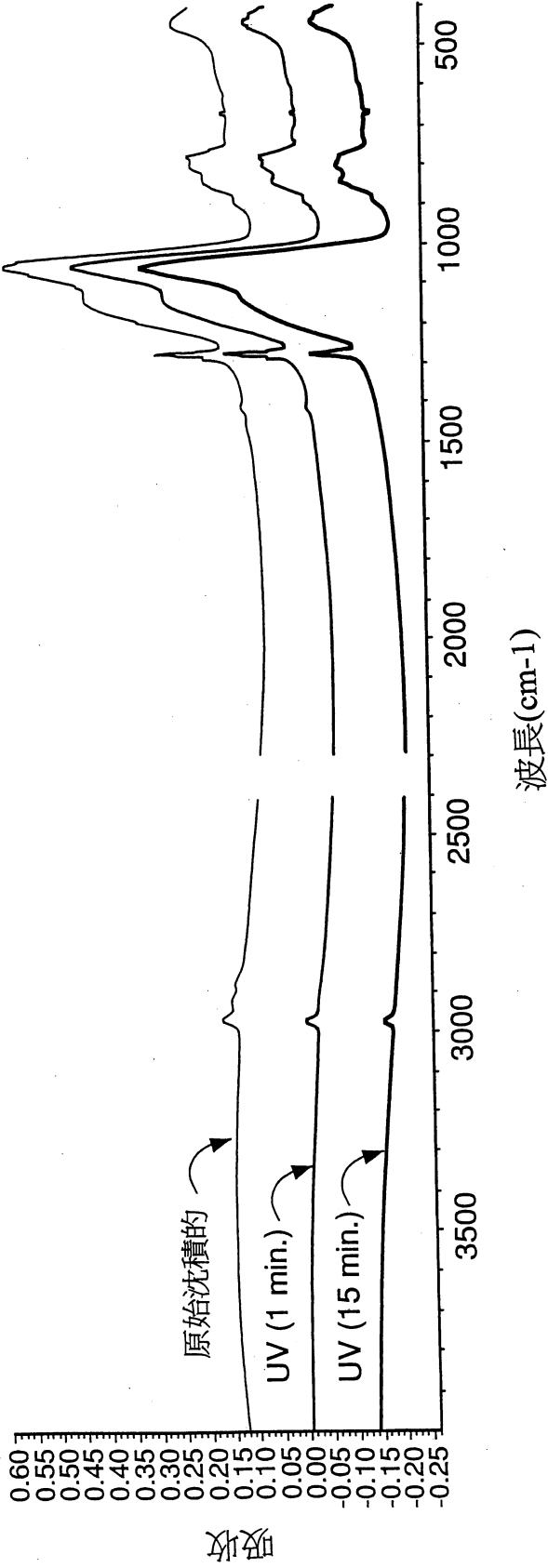


圖 9

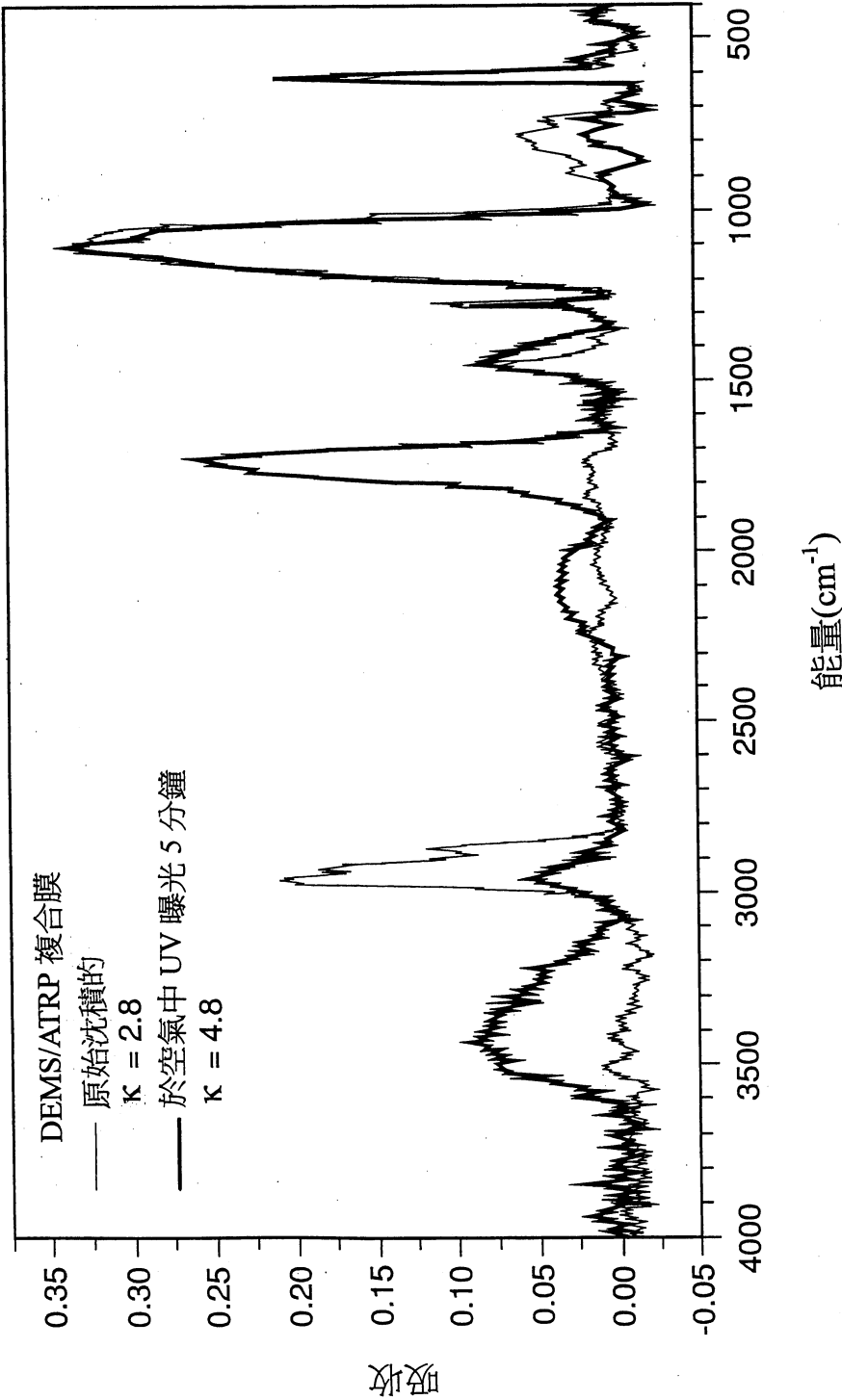


圖 10

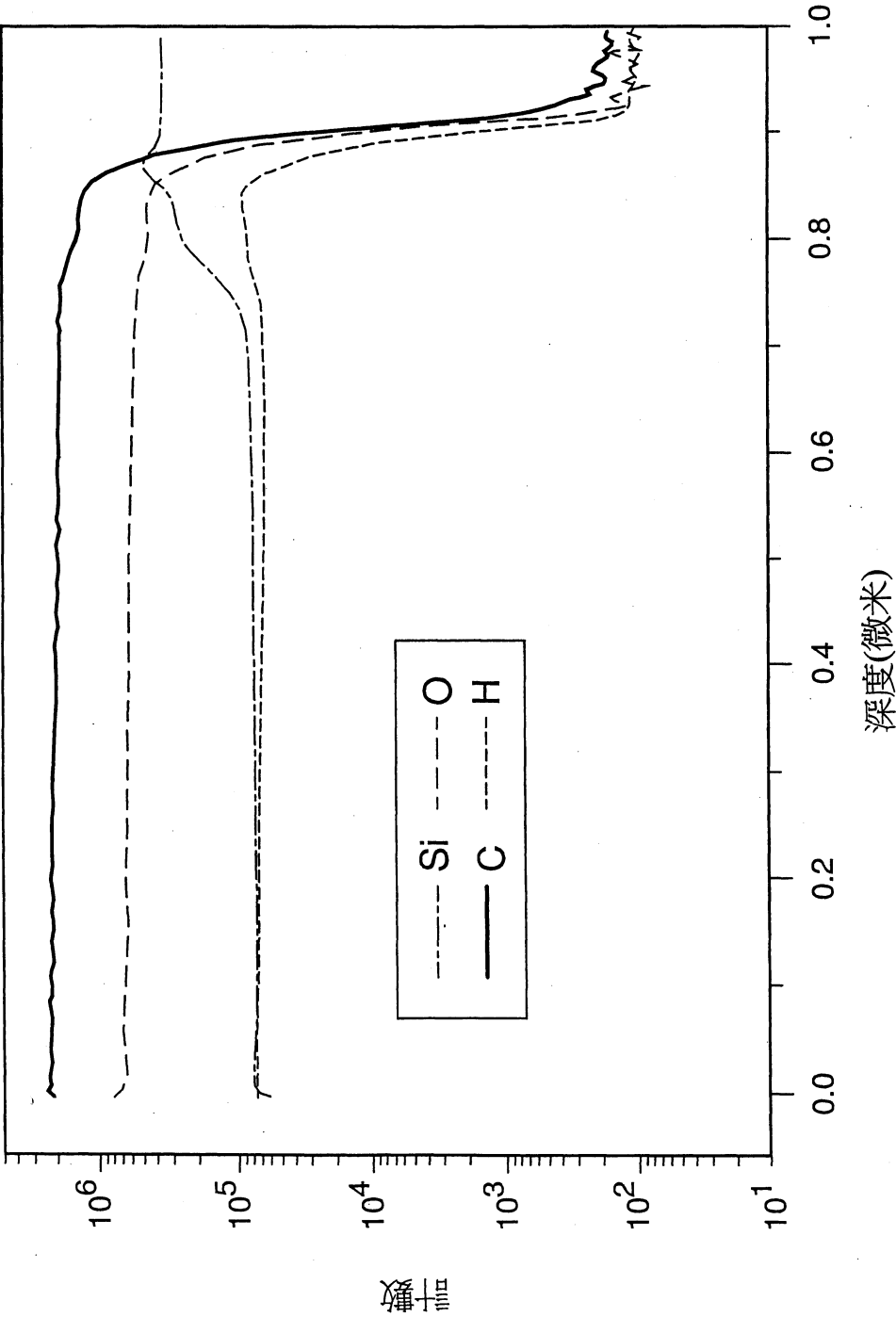


圖 11a

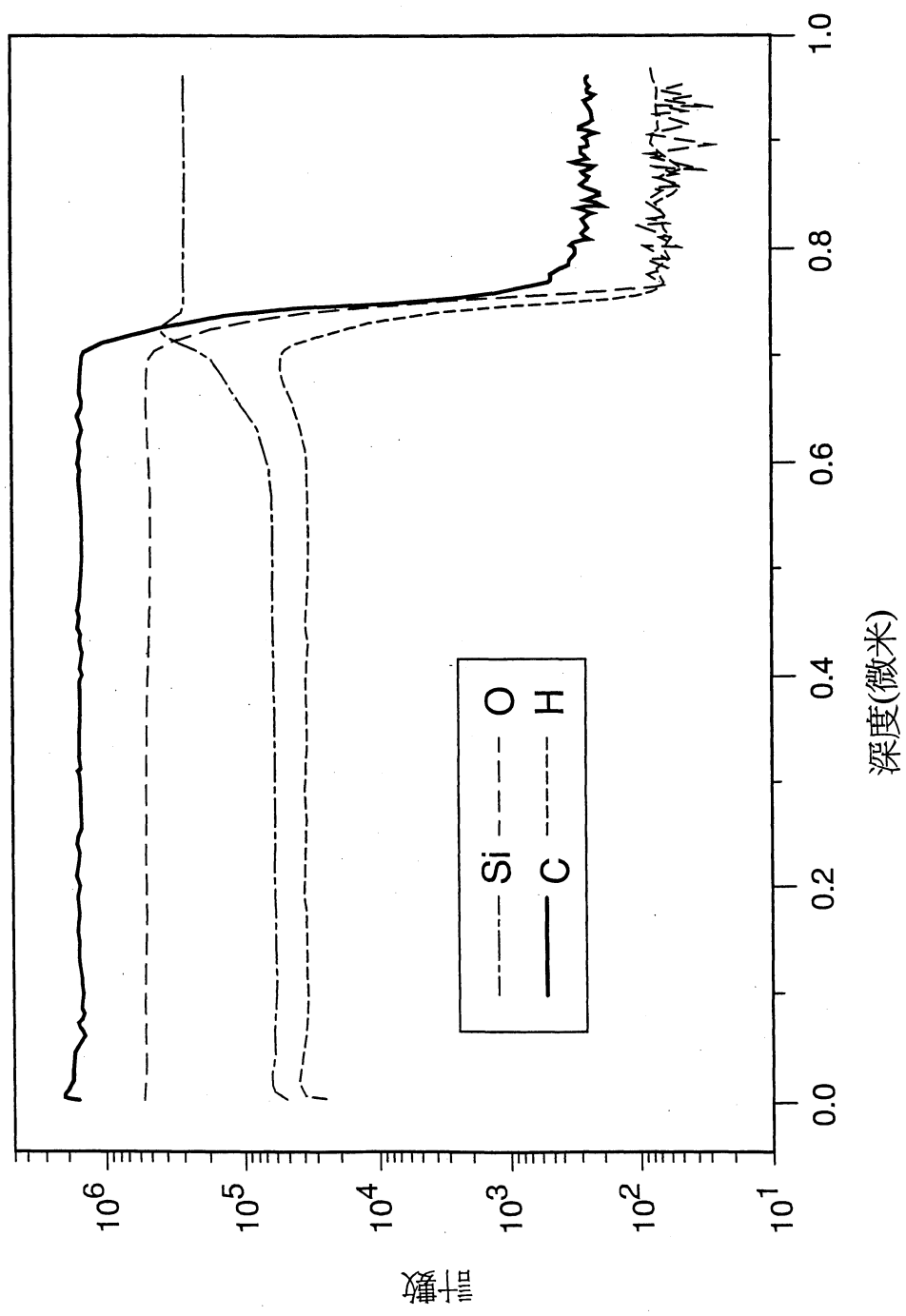


圖 11b

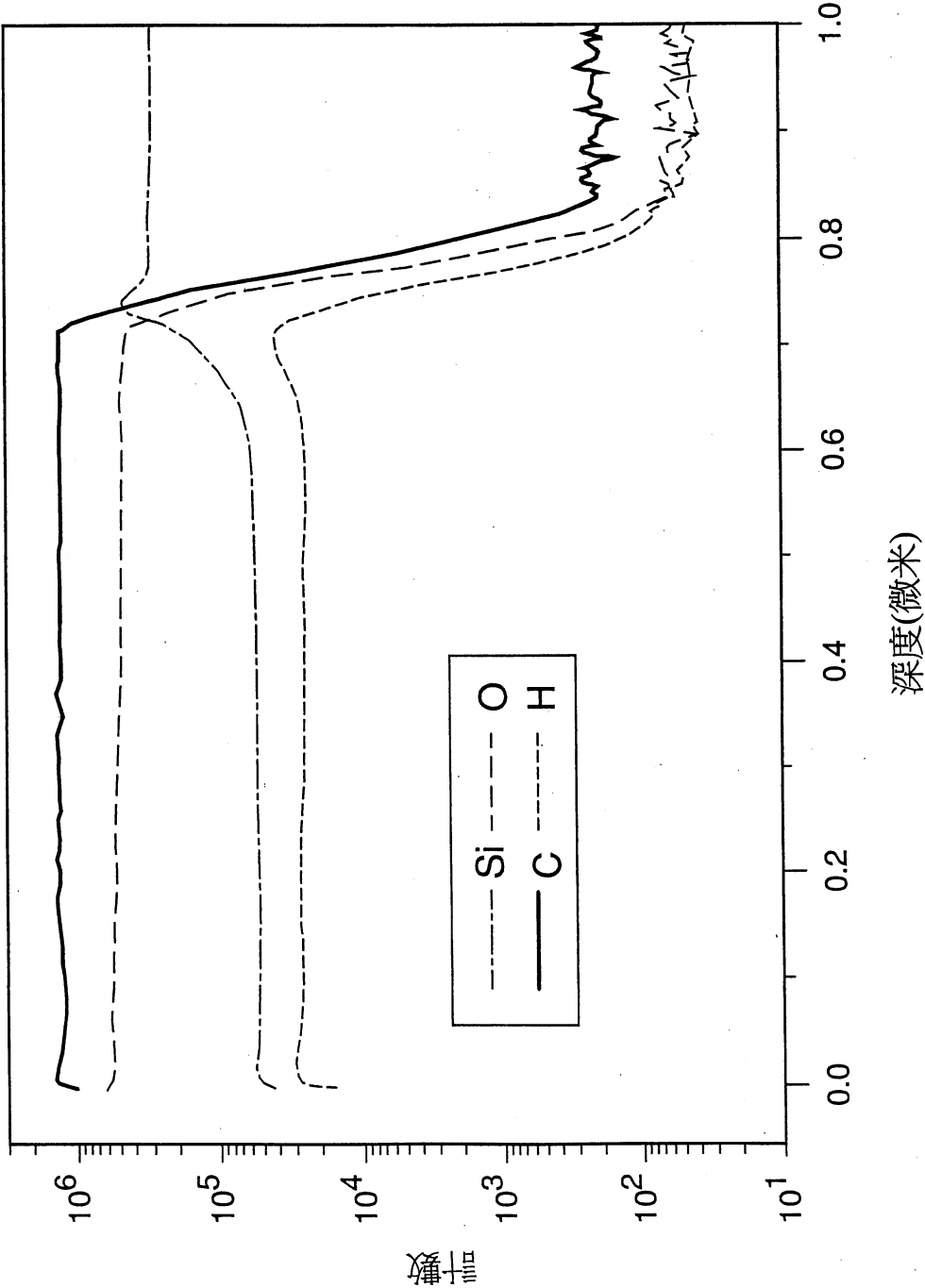
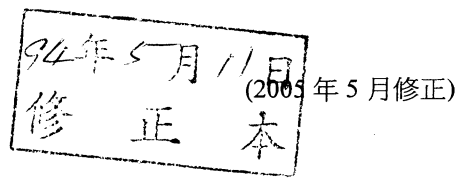


圖 11c



拾、申請專利範圍：

1. 一種改進有機矽酸鹽薄膜的材料硬度和彈性模數的方法，包括：

通過化學氣相沈積，使用至少一種包括結構形成劑前驅物的化學試劑在至少一部分基材上沈積有機矽酸鹽薄膜，以得到具有第一材料硬度和第一彈性模數的有機矽酸鹽薄膜，該結構形成劑前驅物選自有機矽烷，有機矽氧烷和它們的混合所組成的族群；和

在非氧化性氣體環境中，將有機矽酸鹽薄膜曝露在紫外輻射源中，以得到具有第二材料硬度和第二彈性模數的有機矽酸鹽薄膜，其中第二材料硬度和第二彈性模數至少比第一材料硬度和第一彈性模數高 10%。

2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中還包括將有機矽酸鹽薄膜用至少一種能源進行處理。

3. 如申請專利範圍第 2 項的方法，其中在至少一部分曝光步驟期間進行處理步驟。

4. 如申請專利範圍第 2 項的方法，其中所述至少一種能源將有機矽酸鹽薄膜加熱至 25-450°C。

5. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中在沈積步驟期間有機矽酸鹽薄膜的溫度為 25-450°C。

6. 如申請專利範圍第 5 項的方法，其中在沈積步驟期間有機矽酸鹽薄膜的溫度為 250-450°C。

7. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中沈積步驟包括一種或多種選自熱化學氣相沈積、電漿輔助化學氣相沈

積、低溫化學氣相沈積、化學輔助氣相沈積、熱絲化學氣相沈積、光引發化學氣相沈積和它們的組合所組成的族群的方法。

8. 如申請專利範圍第 7 項的方法，其中製備步驟是電漿輔助化學氣相沈積。

9. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中紫外光具有一個或多個 400nm 或更低的波長。

10. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中紫外光具有一個或多個 300nm 或更低的波長。

11. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中紫外光具有一個或多個 200nm 或更低的波長。

12. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中非氧化性氣體環境包括至少一種選自氮氣、氫氣、一氧化碳、二氧化碳、氬氣、氫氣、氖氣、氫氣、氫氣、氫氣和它們的混合物所組成的族群的氣體。

13. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中非氧化性氣體環境包括真空。

14. 如申請專利範圍第 13 項的方法，其中壓力為 0.005 毫托-5000 托。

15. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述至少一種化學試劑還包括一種造孔劑前驅物。

16. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其中有機矽酸鹽薄膜在進行曝光步驟後的介電常數比有機矽酸鹽薄膜曝光前的介電常數至少低 5%。

17. 一種改進多孔有機矽酸鹽薄膜的材料硬度和彈性模數的方法，其中多孔有機矽酸鹽薄膜通過化學氣相沈積製得，用式 $\text{Si}_v\text{O}_w\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 代表，其中 $v+w+x+y+z=100\%$ ， v 為 10-35 原子%， w 為 10-65 原子%， x 為 5-30 原子%， y 為 10-50 原子%，和 z 為 0-15 原子%，該方法包括：

在真空室中放入一塊基材；

將至少一種包含選自有機矽烷和有機矽氧烷所組成的族群的結構形成劑前驅物和一種造孔劑前驅物的化學試劑引入到真空室中；

將能量施加到真空室中的該至少一種化學試劑，引發試劑的反應，以在至少基材的一部分上沈積包括造孔劑和結構形成劑材料的複合膜；和

在非氧化性氣體環境中，將複合膜曝露在紫外光源中以製備多孔有機矽酸鹽薄膜，其中經過曝光步驟後的多孔有機矽酸鹽薄膜的材料硬度和彈性模數比在曝光步驟前複合膜的材料硬度和彈性模數高，且其中多孔有機矽酸鹽薄膜基本上無 Si-OH 鍵。

18. 如申請專利範圍第 17 項的方法，進一步包括加熱多孔有機矽酸鹽薄膜，其中加熱步驟在曝光步驟之前進行。

19. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中有機矽烷是至少一種選自甲基矽烷、二甲基矽烷、三甲基矽烷、四甲基矽烷、苯基矽烷、甲基苯基矽烷、環己基矽烷、叔丁基矽烷、乙基矽烷、二乙基矽烷、四乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基乙氧基矽烷、

甲基二乙氧基矽烷、三乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、三甲基苯氧基矽烷、苯氧基矽烷、二叔丁基矽烷、二乙氧基矽烷、二乙酰氧基甲基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二叔丁基矽烷和其組合所組成的族群的化合物。

20. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中有機矽氧烷是至少一種選自 1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、六甲基環三矽氧烷、六甲基二矽氧烷、1,1,2,2-四甲基二矽氧烷、八甲基三矽氧烷和其組合所組成的族群的化合物。

21. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中造孔劑前驅物是至少一種選自 α -萘烯、檸檬油精、環己烷、1,2,4-三甲基環己烷、1,5-二甲基-1,5-環辛二烯、莖烯、金剛烷、1,3-丁二烯、取代的二烯， γ -萘烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、十氫化萘和其組合所組成的族群的化合物。

22. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中造孔劑前驅物和結構形成劑前驅物是同一化合物。

23. 如申請專利範圍第 22 項的方法，其中所述化合物是至少一種選自 1-新己基-1,3,5,7-四甲基-環四矽氧烷、二-新己基-二乙氧基矽烷、1,4-二(二乙氧基甲矽烷基)環己烷和其組合所組成的族群的化合物。

24. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中在至少一部分曝光步驟期間加熱基材。

25. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中施加能量的步驟在 250°C 或更高的溫度下進行。

26. 一種用來沈積介電常數為 3.5 或更小的有機矽酸鹽薄膜的混合物，其中混合物包括至少一種選自有機矽烷和有機矽氧烷所組成的族群的結構形成劑前驅物和一種造孔劑前驅物，其中至少一種前驅物和/或有機矽酸鹽薄膜在 200-400nm 的波長範圍內表現出吸收。

27. 一種用來沈積有機矽酸鹽薄膜的混合物，其中混合物包括：5-95%重量的選自有機矽烷和有機矽氧烷所組成的族群的結構形成劑前驅物和 5-95%重量的造孔劑前驅物，其中至少一種前驅物和/或有機矽酸鹽薄膜在 200-400nm 的波長範圍內表現出吸收。

28. 一種製備介電常數為 2.7 或更小的多孔有機矽酸鹽薄膜的方法，該方法包括：

在至少一部分基材上形成一種包含結構形成劑前驅物和造孔劑前驅物的複合薄膜，其中該有機矽酸鹽薄膜具有第一介電常數，第一硬度和第一彈性模數，該結構形成劑前驅物選自有機矽烷，有機矽氧烷和它們的混合所組成的族群；和

在非氧化性氣體環境中，將該薄膜曝露於至少一種紫外光源中，以除去至少一部分包含在其中的造孔劑前驅物，並產生多孔有機矽酸鹽薄膜，其中多孔有機矽酸鹽薄膜具有第二介電常數，第二硬度和第二彈性模數，且其中第二介電常數至少比第一介電常數小 5%，第二硬度至少比第一硬度大 10%，以及第二彈性模數至少比第一彈性模數大 10%；和

加熱有機矽酸鹽薄膜，其中加熱步驟在曝光步驟之前進行。

29．如申請專利範圍第 28 項的方法，其中形成步驟在 250°C 或更高的溫度下進行。

30．如申請專利範圍第 28 項的方法，其中有機矽酸鹽薄膜表示為式 $\text{Si}_v\text{O}_w\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ ，其中 $v+w+x+y+z=100\%$ ， v 為 10-35 原子%， w 為 10-65 原子%， x 為 5-30 原子%， y 為 10-50 原子%，和 z 為 0-15 原子%。

31．如申請專利範圍第 28 項的方法，其中有機矽酸鹽薄膜具有一種或多種選自 Si-C 鍵、Si-O 鍵、Si-H 鍵和 C-H 鍵所組成的族群的鍵類型。

32．如申請專利範圍第 28 項的方法，其中有機矽酸鹽薄膜的組成非均一性為 10% 或更小。